

# 有機薬化学（後期）

## 各論（官能基別）

- 命名法
- 物理的・化学的性質
- 合成法
- 反応

## 官能基

- アルカン
- ハロアルカン
- アルコール・エーテル
- アルケン

# アルカンの反応

- アルカンは石油から大量に入手可能だが、**官能基を持たない有機化合物**なので一般的には反応性に乏しい。
- しかし、条件によっては他の官能基を持つ化合物に変換することは可能である。

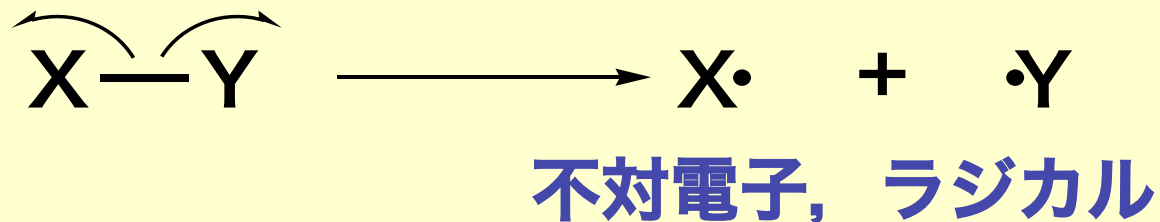
## 官能基化 (functionalization)

- アルカンの数少ない反応としてハロゲン化反応をとりあげる。

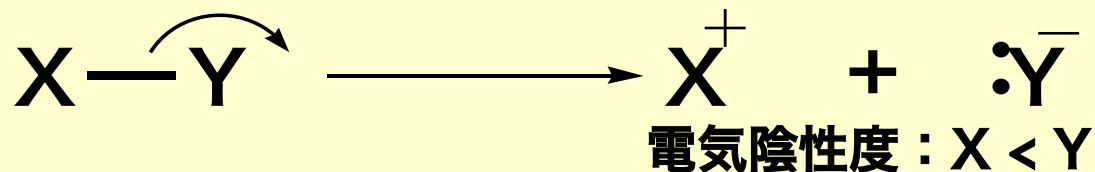


# 結合の開裂様式

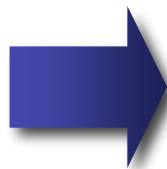
## 1. ホモリシス (homolysis)



## 2. ヘテロリシス (heterolysis)

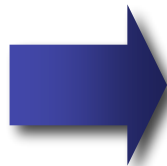


結合の開裂



エネルギーが必要

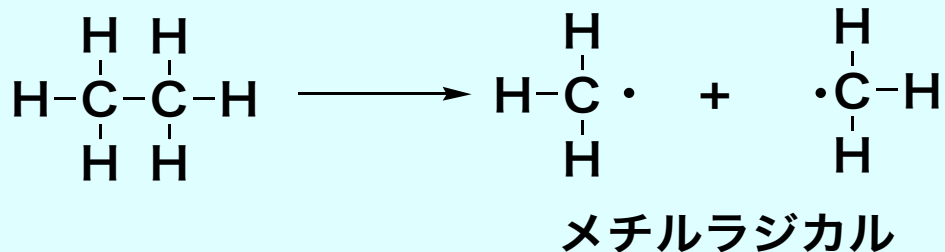
結合の生成



エネルギーが生成

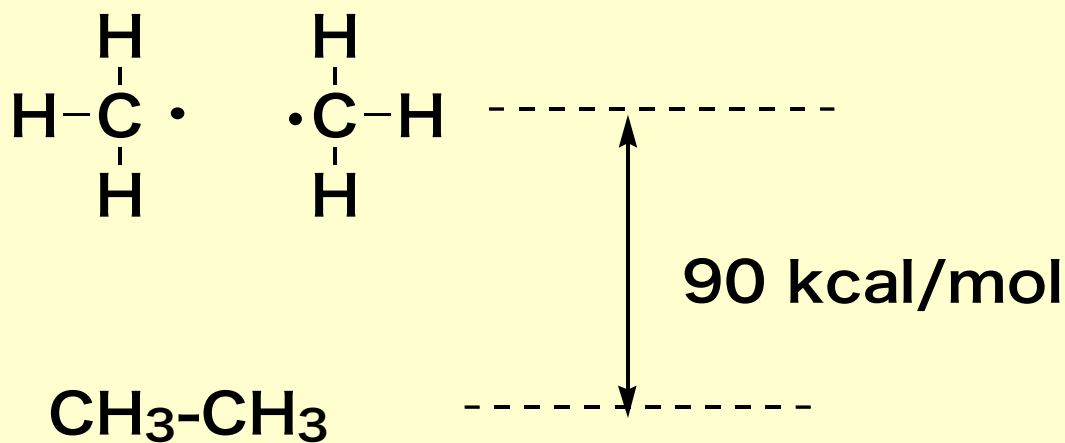
# 結合解離エネルギー ( $DH^\circ$ )

結合を開裂するのに必要なエネルギー

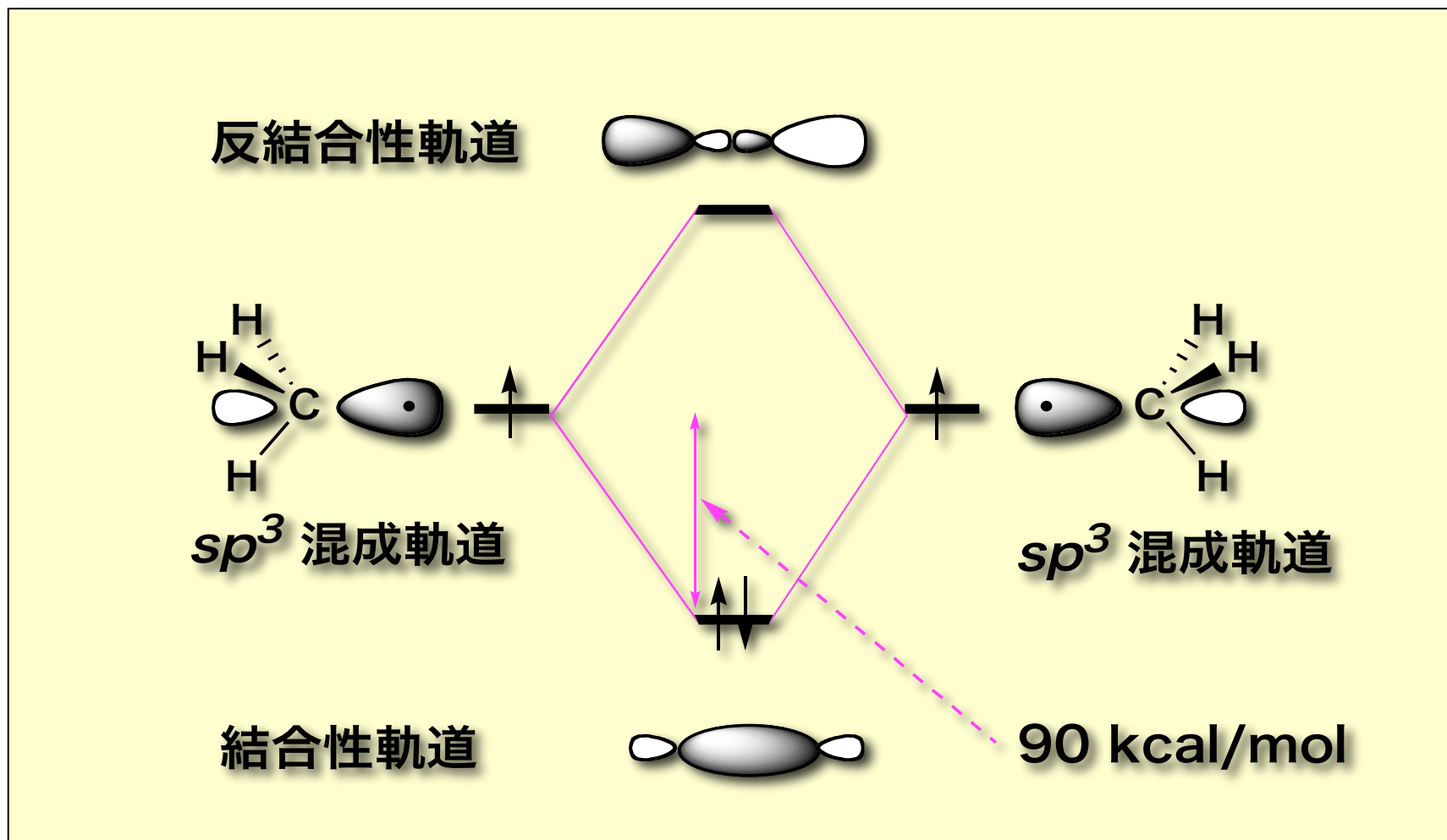


$$DH^\circ = 90 \text{ kcal/mol}$$

エネルギー



# 結合解離エネルギーの軌道論的な考え方



# 結合解離エネルギーの例 (1)

$DH^\circ$

H—F	136 kcal/mol
H—Cl	103 kcal/mol
H—Br	87 kcal/mol
H—I	71 kcal/mol

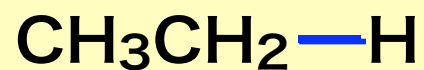
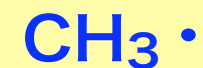
- 軌道の重なりが大きいほど、結合は強固である。
- 周期律表の下位にあるヨウ素などとの結合は弱い。
- 酸性の大きさと混同しないこと。  
酸としての解離はヘテロリシスである。

## 結合解離エネルギーの例 (2)

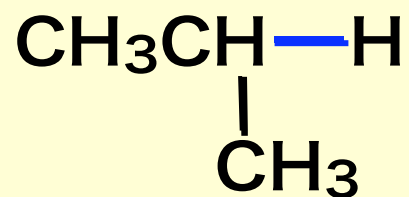
$DH^\circ$



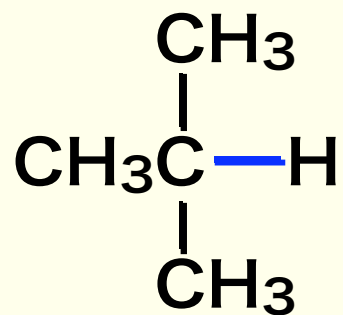
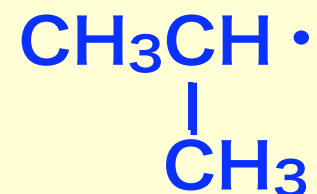
105 kcal/mol



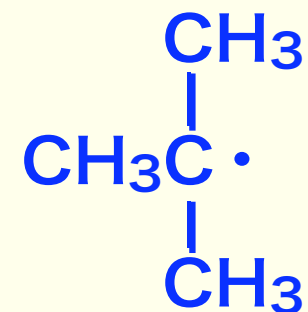
101 kcal/mol

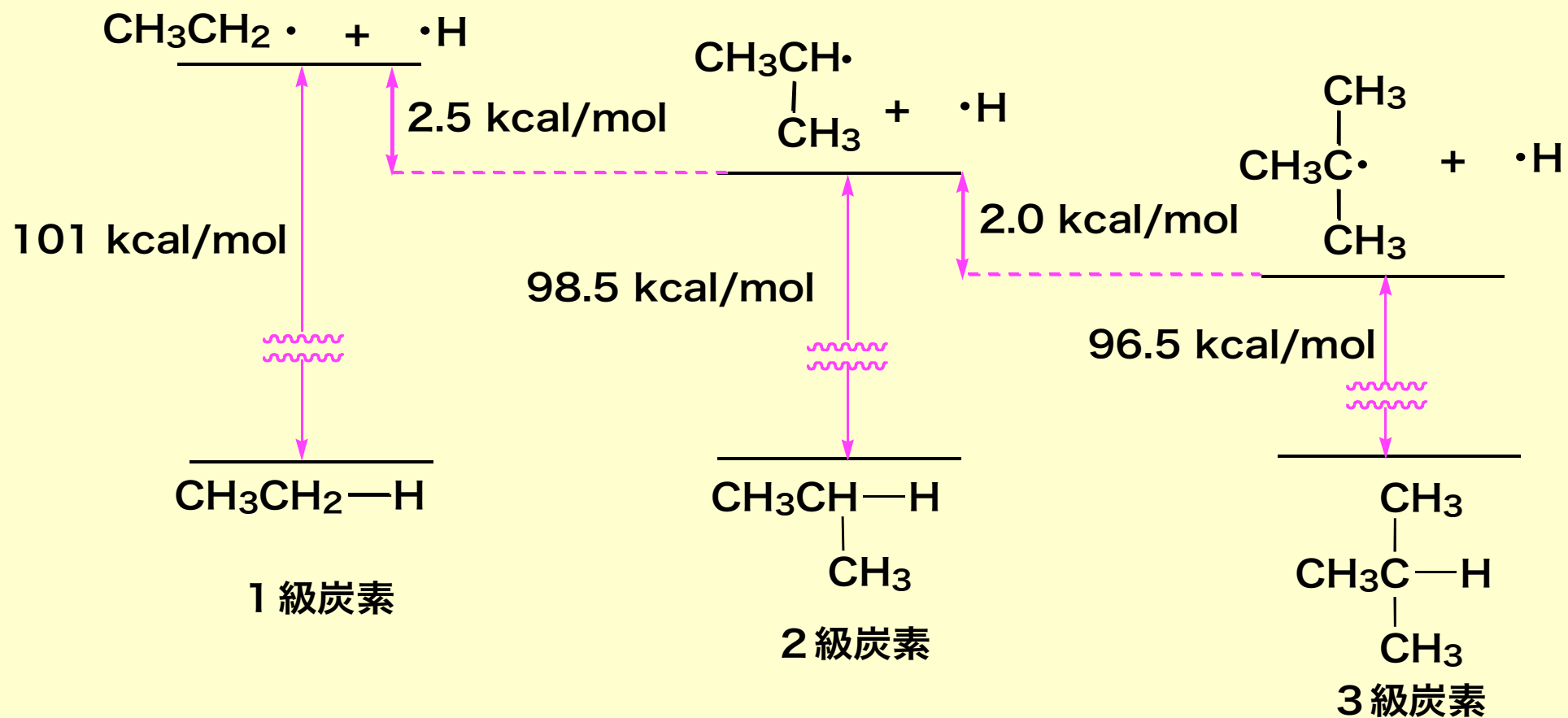


98.5 kcal/mol



96.5 kcal/mol





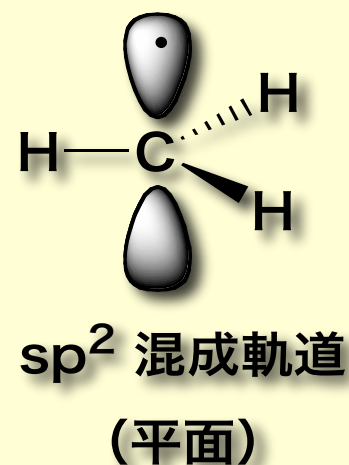
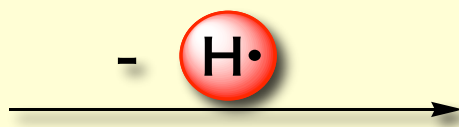
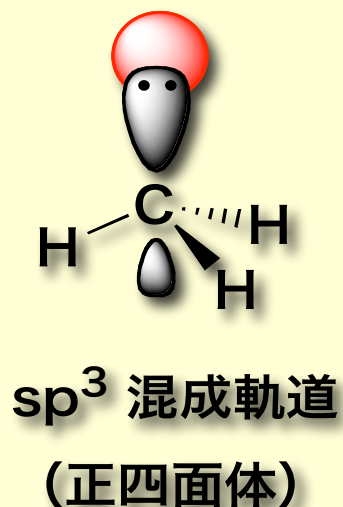
アルキルラジカルの安定性 (3 級 > 2 級 > 1 級)

# なぜ3級ラジカルが安定なのか？

1. 超共役 (hyperconjugation)
2. 立体反発の解消

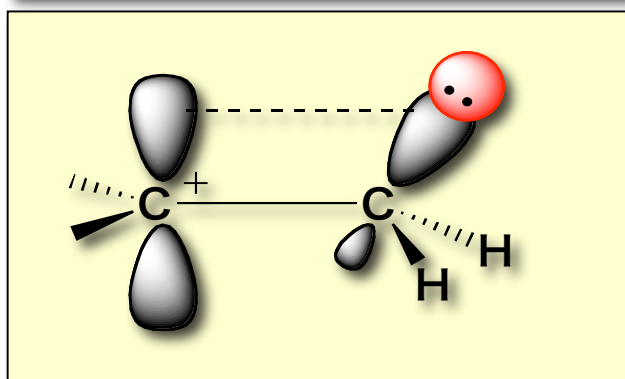
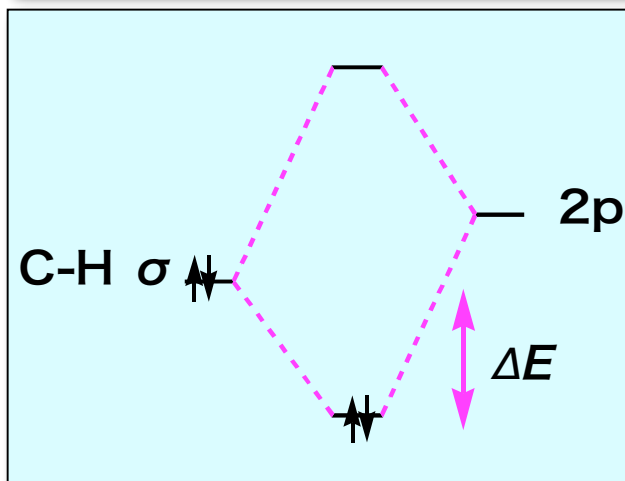
ラジカルの構造

$sp^2$  混成軌道, 平面構造

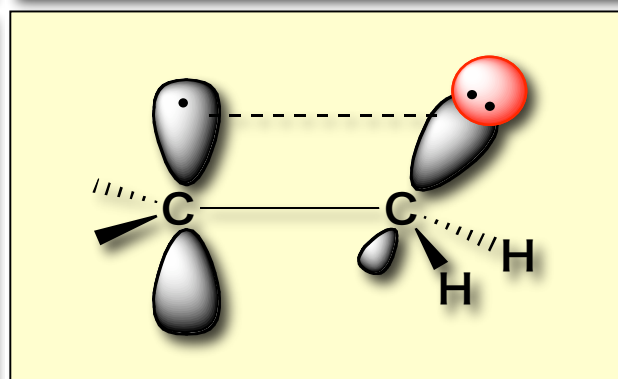
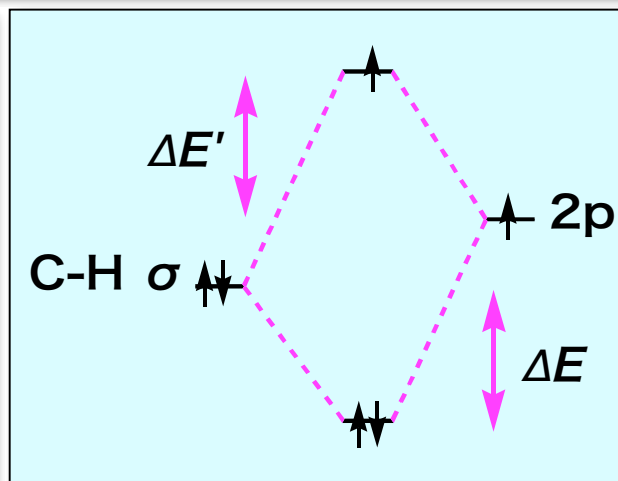


# 超共役 (hyperconjugation)

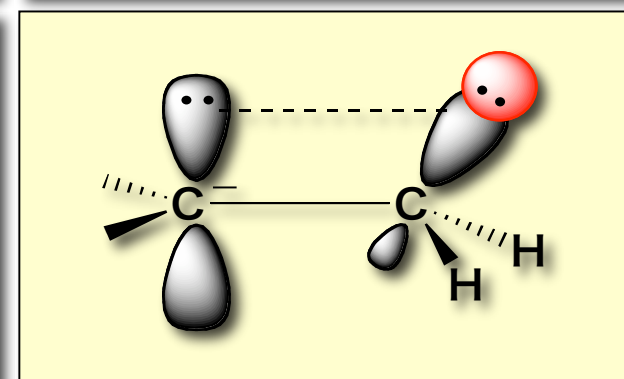
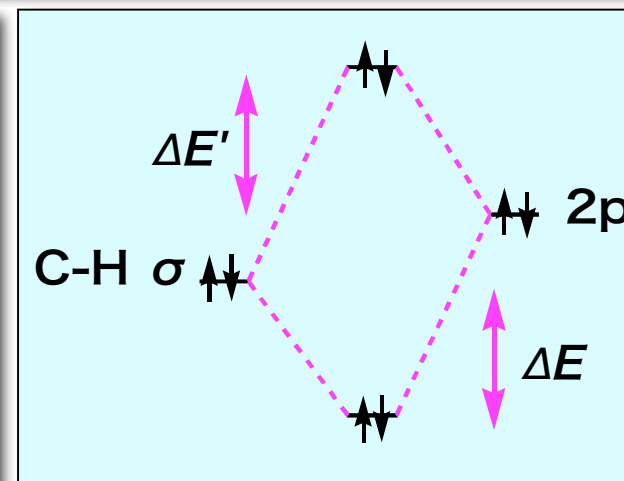
p 軌道と  $\sigma$  結合の重なりによる安定化 (電子の非局在化)



安定化エネルギー  
 $2 \times \Delta E > 0$



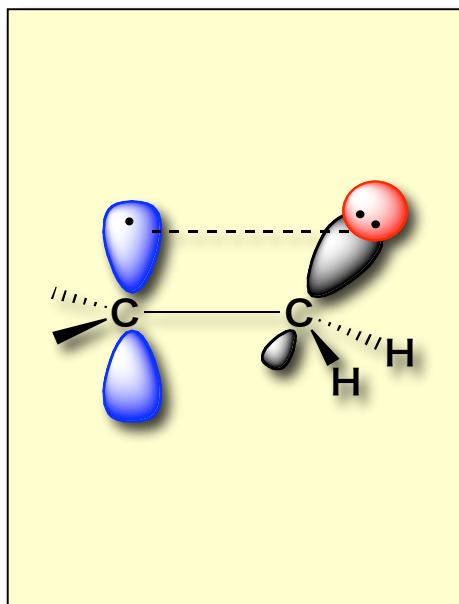
安定化エネルギー  
 $(2 \times \Delta E) - \Delta E' > 0$



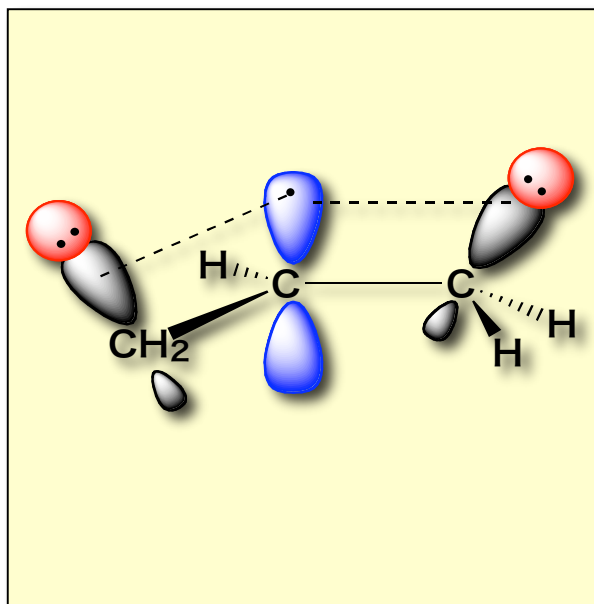
安定化エネルギー  
 $(2 \times \Delta E) - (2 \times \Delta E') < 0$



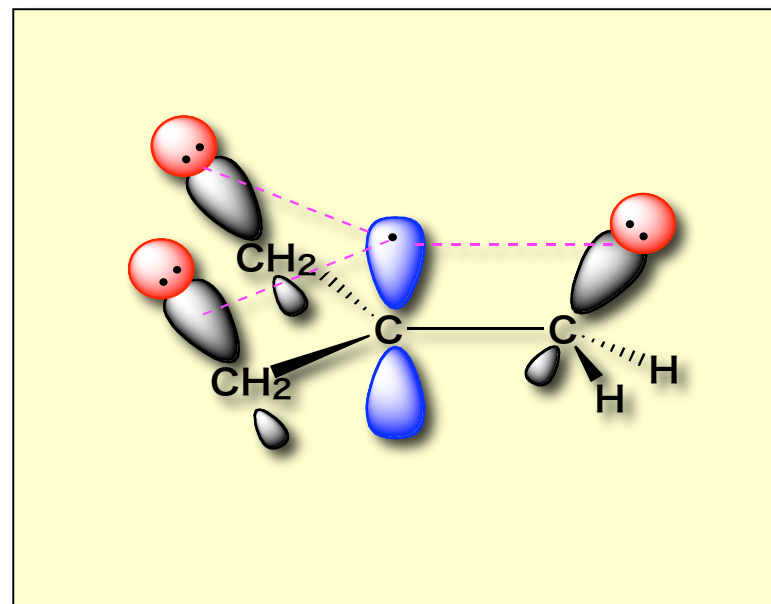
# 超共役による1～3級ラジカルの安定性



1級



2級

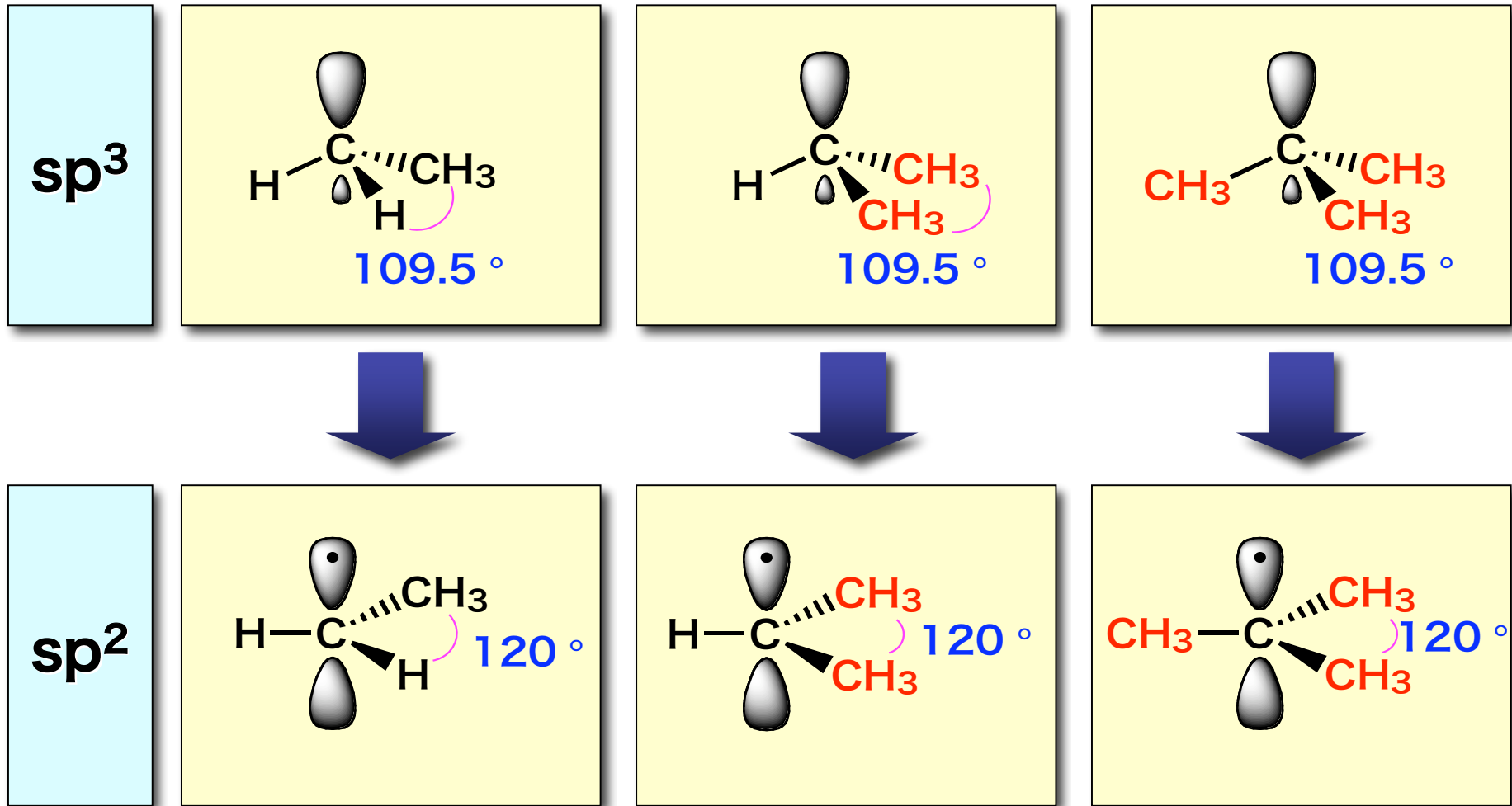


3級

安定

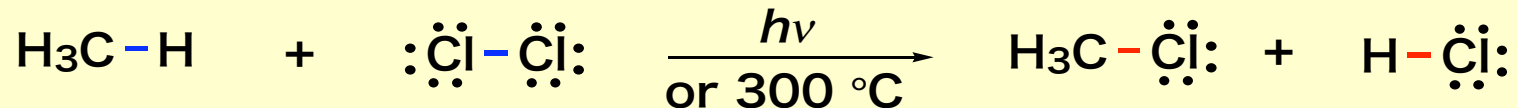
# 混成の変化による立体反発の解消

反発大



反発解消大

# メタンの塩素化



切断される結合

H <sub>3</sub> C-H	105 kcal/mol
Cl-Cl	58 kcal/mol
<hr/>	
	163 kcal/mol

生成する結合

H <sub>3</sub> C-Cl	85 kcal/mol
H-Cl	103 kcal/mol
<hr/>	
	188 kcal/mol

$\Delta H^\circ$   
-25 kcal/mol  
発熱反応

紫外線照射はどのような意味を持つのか？  
なぜ、室温では反応が進行しないのか？

活性化エネルギーが高い → なぜか？  
紫外線照射ではなぜ室温で進行するのか



反応機構を知る必要がある

# 反応機構 (Reaction Mechanism)

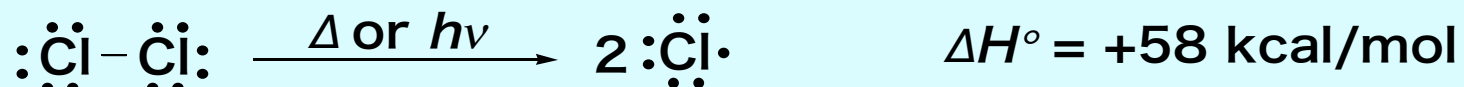
- 反応における、結合形成・切断の順序、エネルギー変化を示したもの。
- 通常、速度論的研究、反応中間体の構造決定などの実験に基づき決定される。
- 反応の理解、新たな反応設計の指針となる。

# メタンの塩素化の反応機構 (1)

## 実験結果 1

反応条件下 (300 °C or  $h\nu$ ) メタンは安定だが、塩素はホモリシスが起こり、塩素原子が生成する。

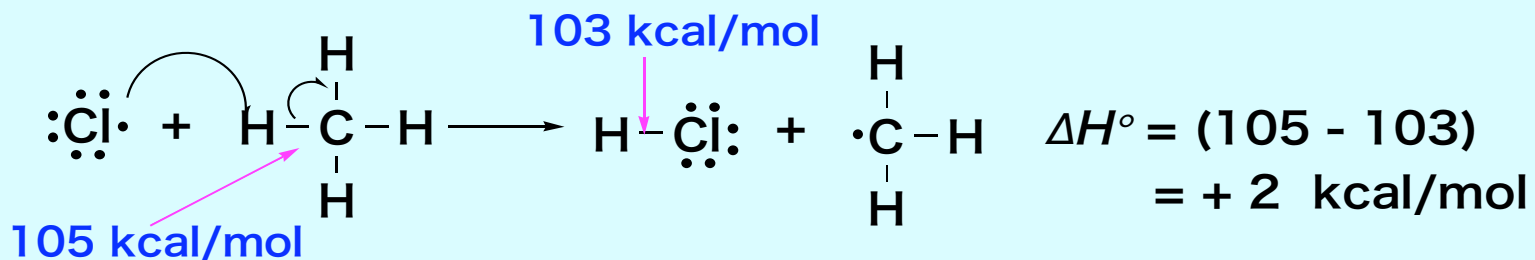
## 開始反応 (initiation)



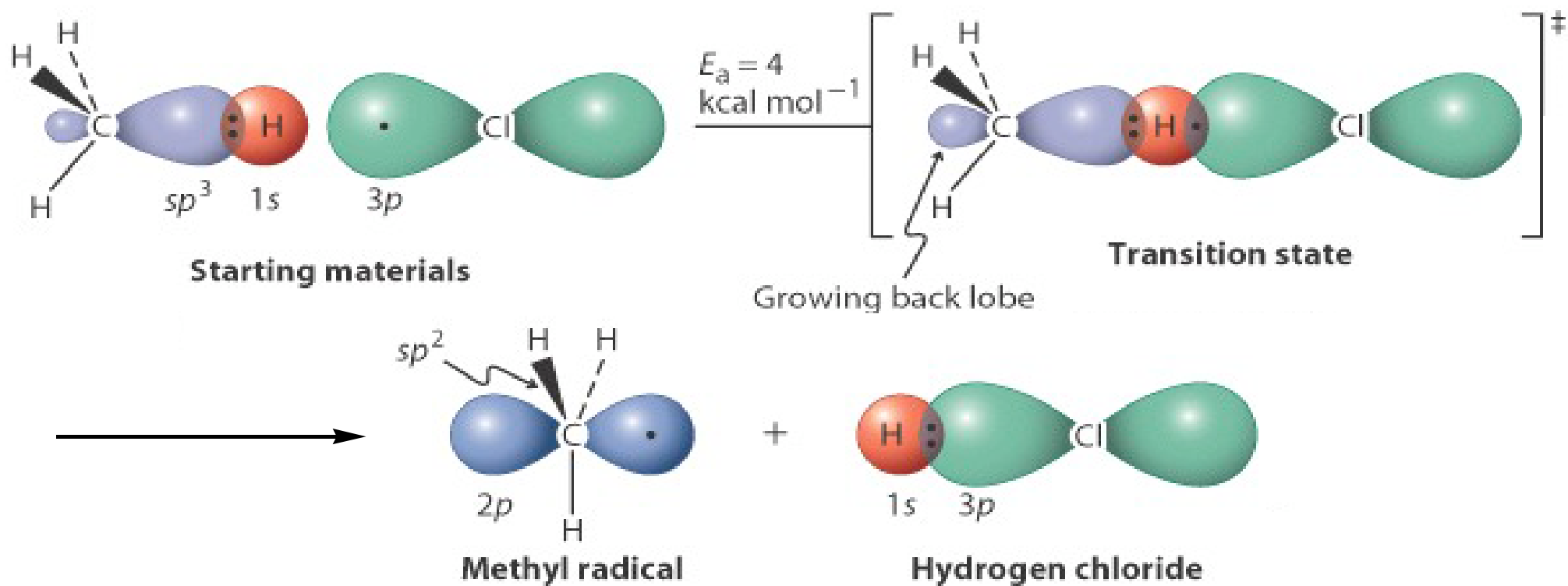
## 実験結果 2

少量の塩素分子のホモリシスが起こりさえすれば  $\text{CH}_3\text{Cl}$  が生成する。

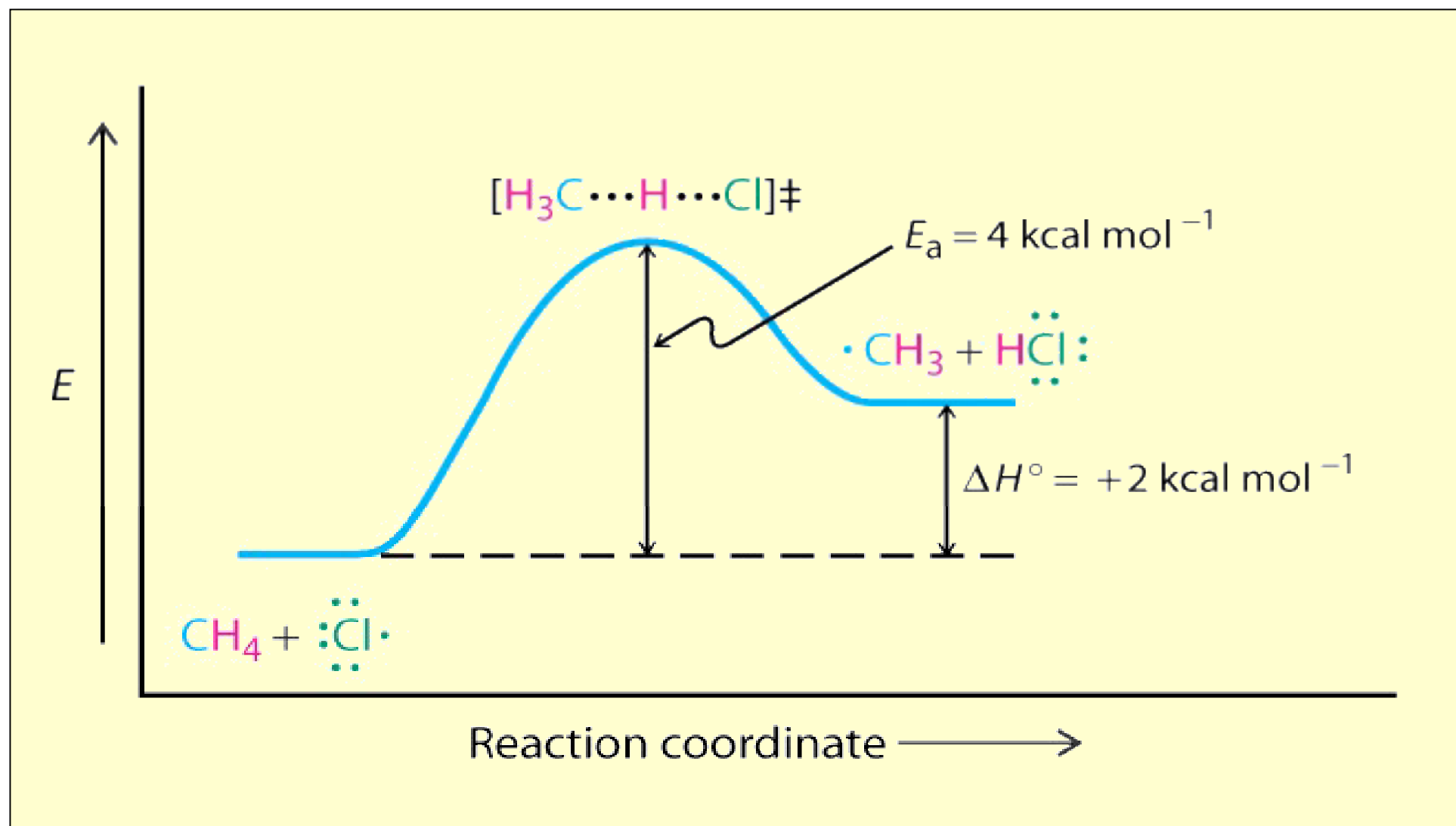
## 伝搬段階 1 (propagation)



# メタンの塩素化の反応機構 (2)

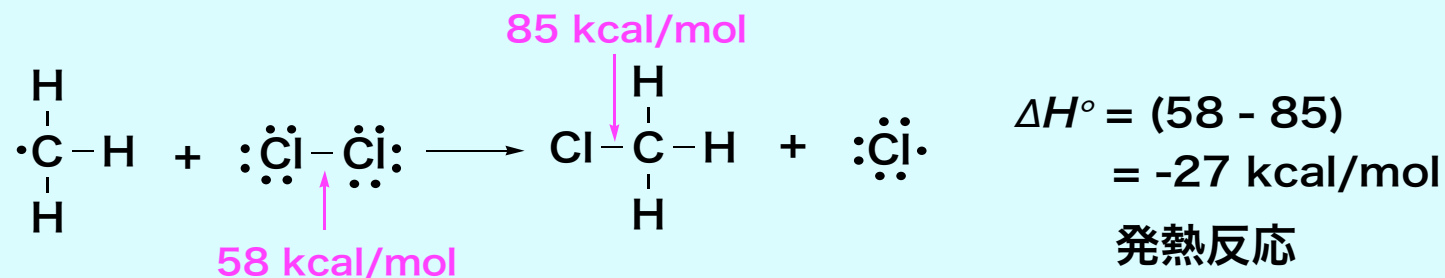


# メタンの塩素化の反応機構 (3)



# メタンの塩素化の反応機構 (4)

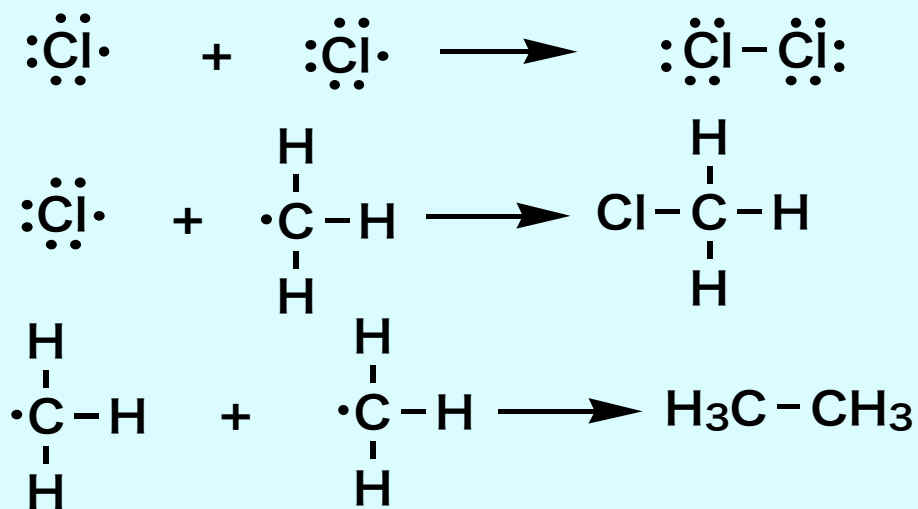
伝搬段階 2  
(propagation)



実験結果 3

生成物中に少量の ethane が検出される。

連鎖停止反応  
(termination)

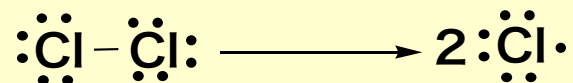




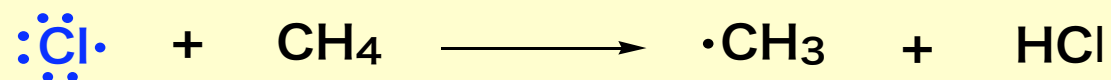
# メタンの塩素化の反応機構 (5)

## ラジカル連鎖機構

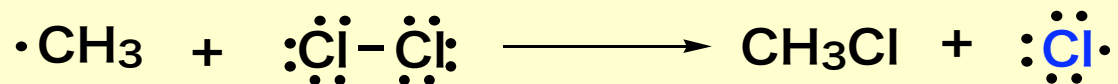
開始反応



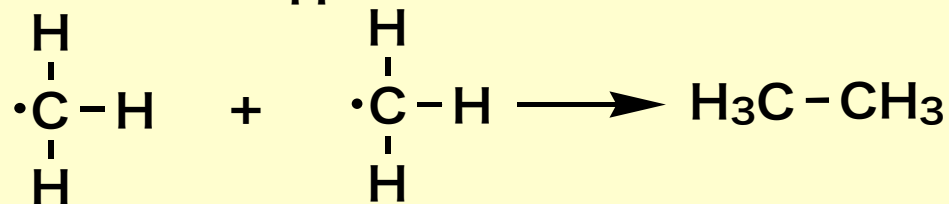
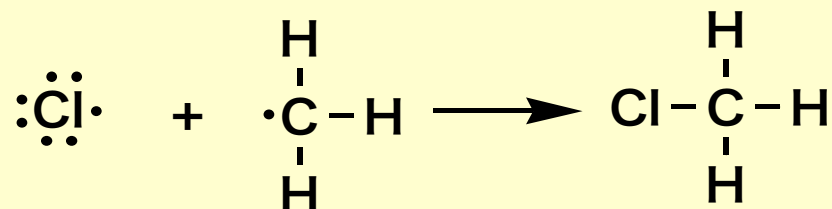
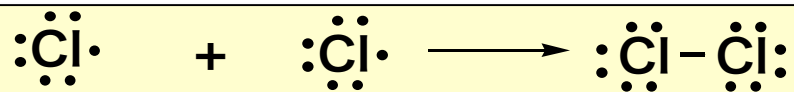
伝搬段階 1



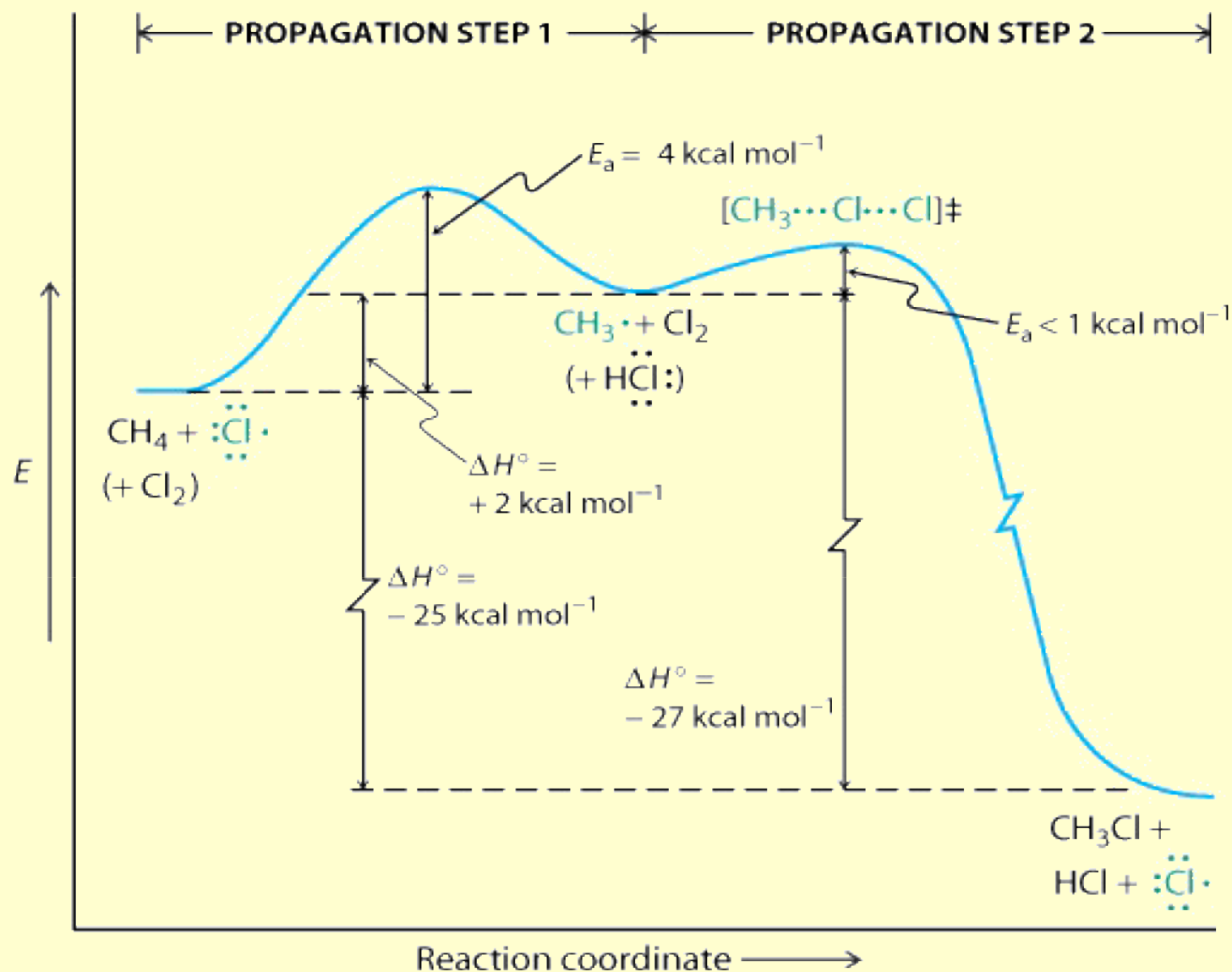
伝搬段階 2



連鎖停止反応



# メタンの塩素化の反応機構 (6)



# 塩素以外のラジカルによるメタンのハロゲン化 (1)

- $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  はメタンと反応するが,  $I_2$  は反応しない.
- $I_2$  の解離エネルギーは  $Cl_2$  より小さいので, 容易に起こる.
- しかし,  $I_2$  の場合,  $H-I$  の結合エネルギーが小さいので, 水素引き抜きの段階が大きな吸熱反応となる.

$DH^\circ$ (kcal/mol)		$DH^\circ$ (kcal/mol)	
$F_2$	38	HF	135
$Cl_2$	58	HCl	103
$Br_2$	46	HBr	87
$I_2$	36	HI	71

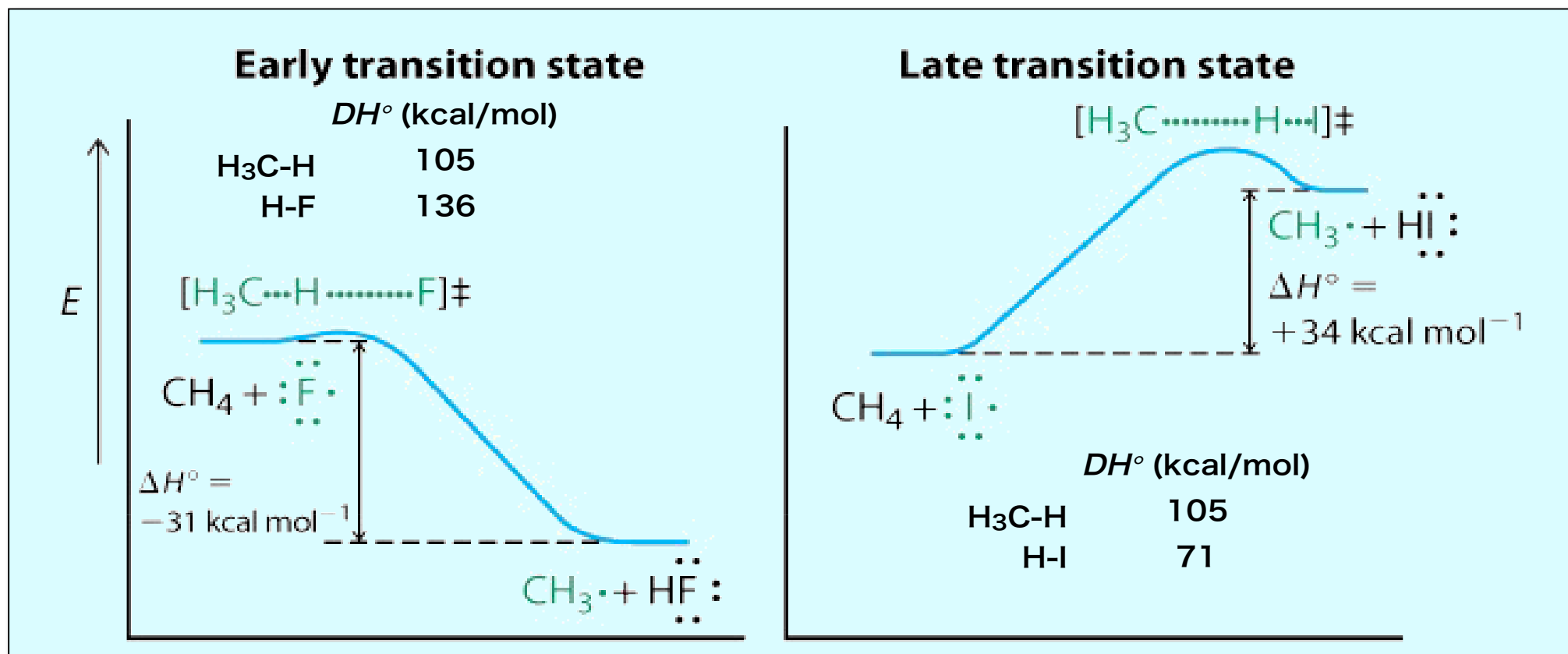
# 塩素以外のラジカルによるメタンのハロゲン化 (2)

		$DH^\circ$ (Kcal/mol)			
		F	Cl	Br	I
開始反応	$:\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow 2 :\ddot{X}\cdot$	+38	+58	+46	+36
伝搬段階 1	$:\ddot{X}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HX}$	-31	+2	+18	+34
伝搬段階 2	$\cdot\text{CH}_3 + :\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + :\ddot{X}\cdot$	-72	-27	-24	-21
<hr/>		<hr/>			
	$\text{CH}_4 + :\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$	-103	-25	-6	+13

# H-X 結合の強さと水素引き抜きの速さとの関係 (1)

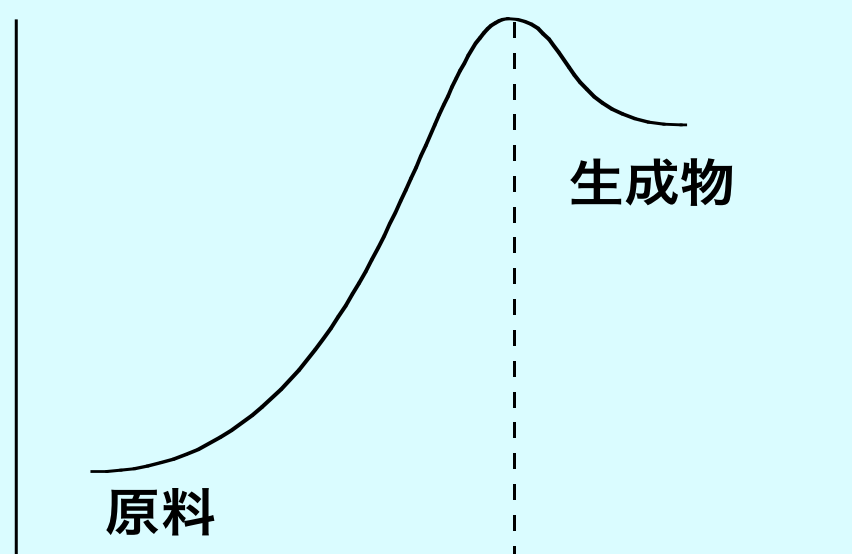
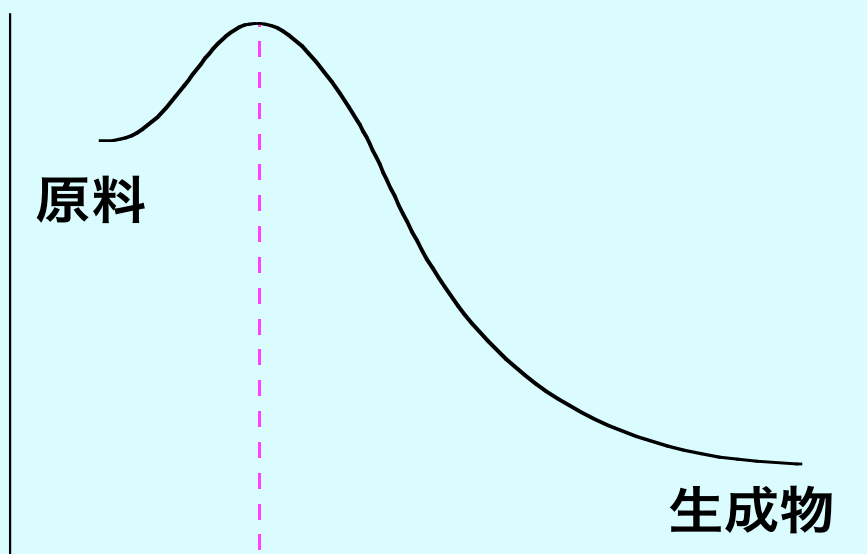
遷移状態では、部分的な結合の切断に要するエネルギーと結合が部分的に生成することにより得られるエネルギーが等しくなる。

H-F のように大きな結合エネルギーの結合が生成する遷移状態においては、C-H 結合に比べて H-F 結合はほんのわずかしかできていない。



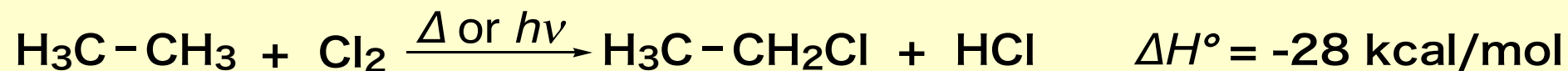
# Hammond の仮説 (Hammond Postulate)

遷移状態の構造は、原料、生成物のうち、よりエネルギーの近い方に似ている。

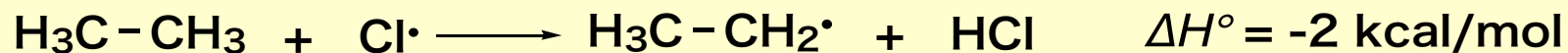


# 高級アルカンの塩素化：相対的反応性と選択性 (1)

## ethane の塩素化

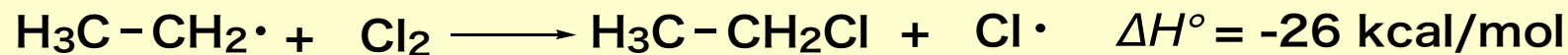


伝搬段階 1



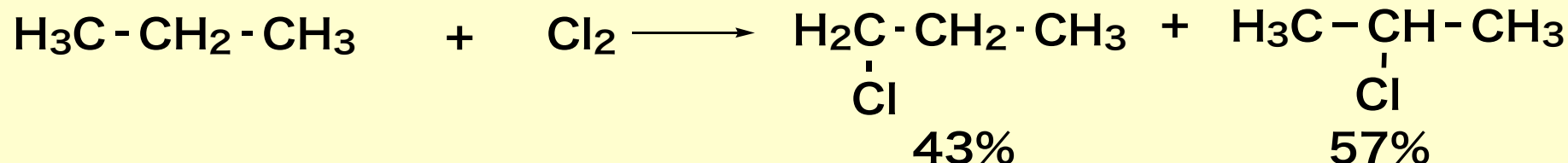
methane は吸熱反応 (+2 kcal/mol) だが, ethane では発熱反応 (メチルラジカルより1級ラジカルの方が安定なので)

伝搬段階 2



# 高級アルカンの塩素化：相対的反応性と選択性 (2)

## propane の塩素化



もし1級と2級とで反応性が等しければ生成比は3 : 1になるはず。

しかし  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  と  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  とでは2級の方が安定。

(101 kcal/mol, 98.5 kcal/mol)

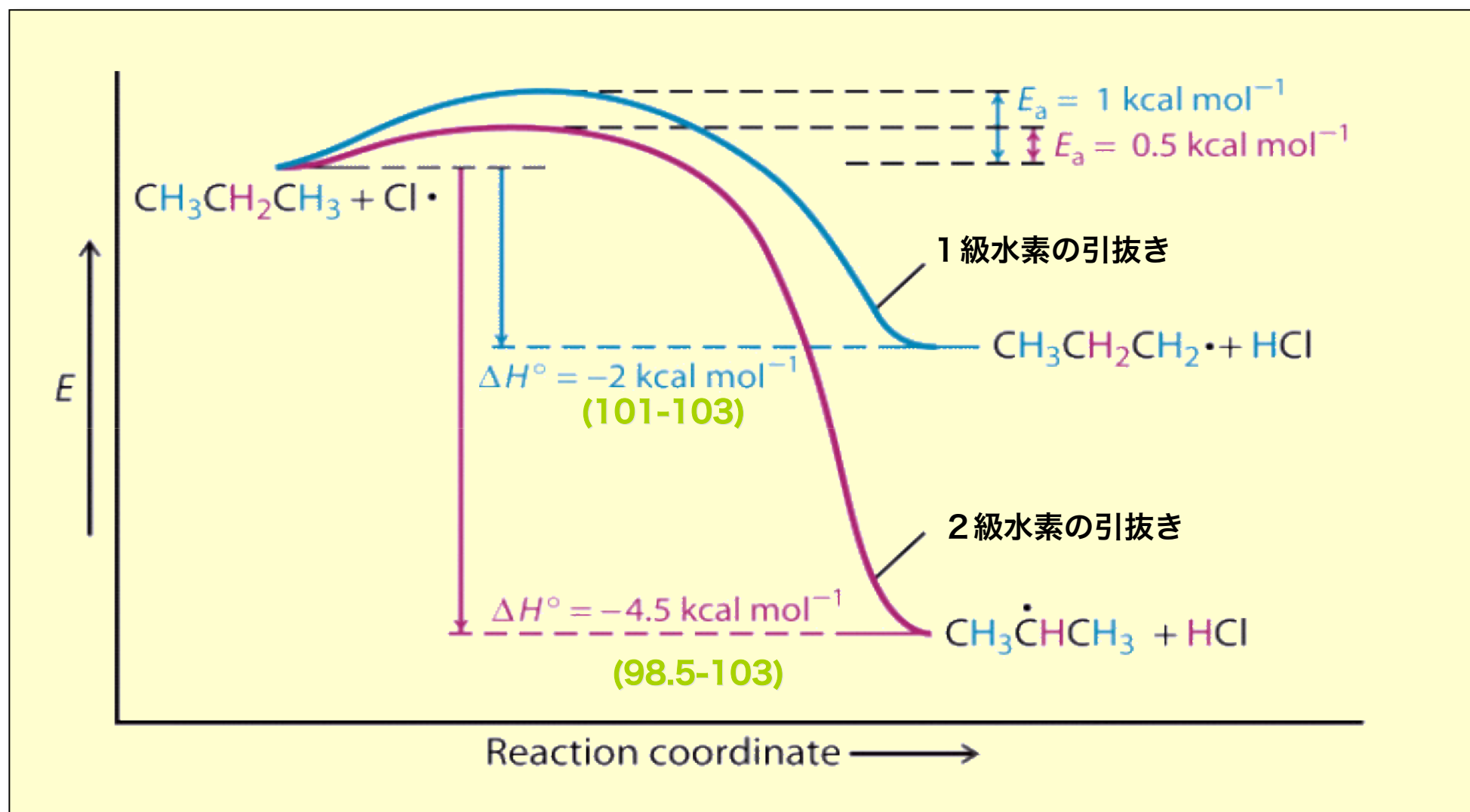
$$\frac{\text{2級水素の反応性}}{\text{1級水素の反応性}} = \frac{\text{2級水素引き抜きによる生成物の収率} / \text{2級水素の数}}{\text{1級水素の引き抜きによる生成物の収率} / \text{1級水素の数}}$$
$$= \frac{57/2}{43/6} = 4$$

propane の2級水素は1級水素に比べて、4倍速く反応する。



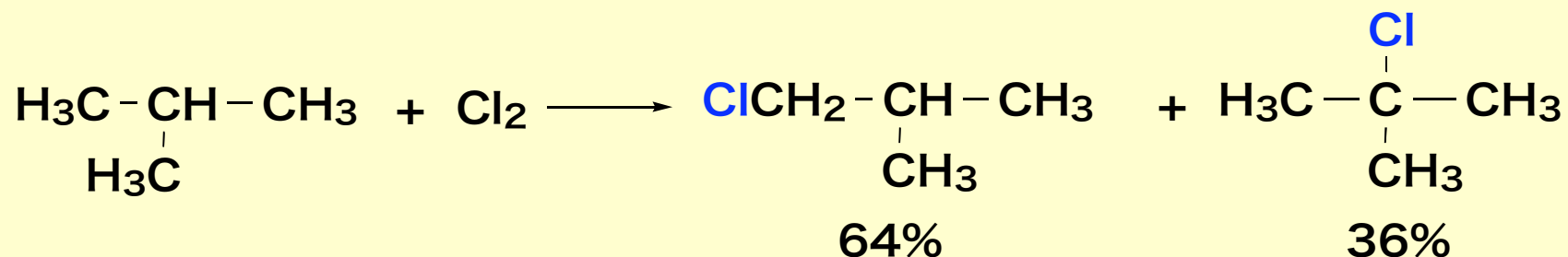
# 高級アルカンの塩素化：相対的反応性と選択性 (3)

## propane の塩素化



# 高級アルカンの塩素化：相対的反応性と選択性 (3)

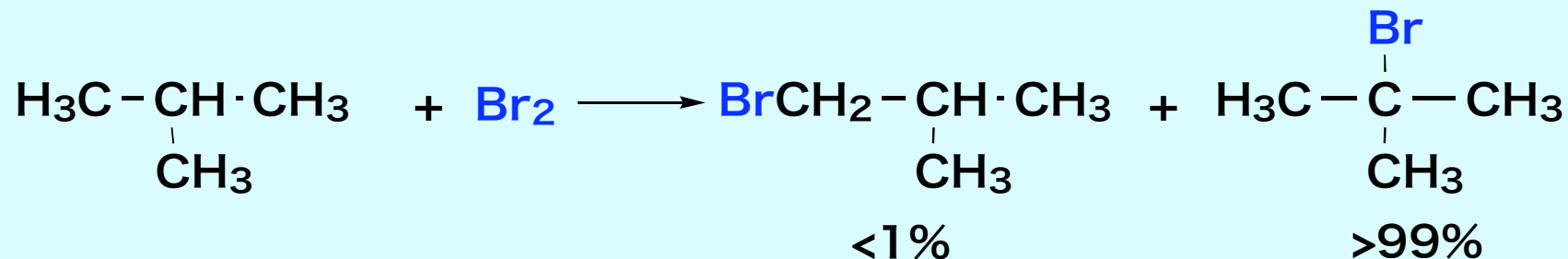
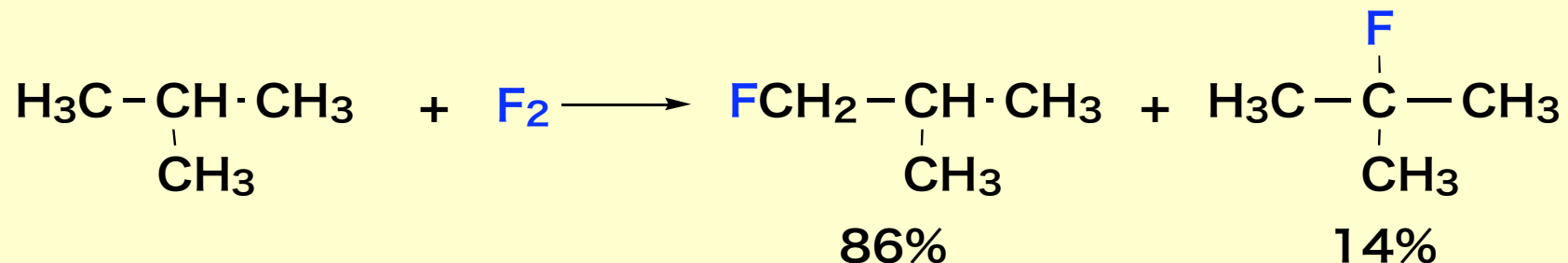
## 2-methylpropane の塩素化



$$\begin{aligned} \frac{\text{3級水素の反応性}}{\text{1級水素の反応性}} &= \frac{\text{3級水素引き抜きによる生成物の収率} / \text{3級水素の数}}{\text{1級水素の引き抜きによる生成物の収率} / \text{1級水素の数}} \\ &= \frac{36/1}{64/9} = 5 \end{aligned}$$

2-methylpropane の3級水素は1級水素に比べて、5倍速く反応する。

## フッ素および臭素によるラジカル的ハロゲン化における選択性



**F**

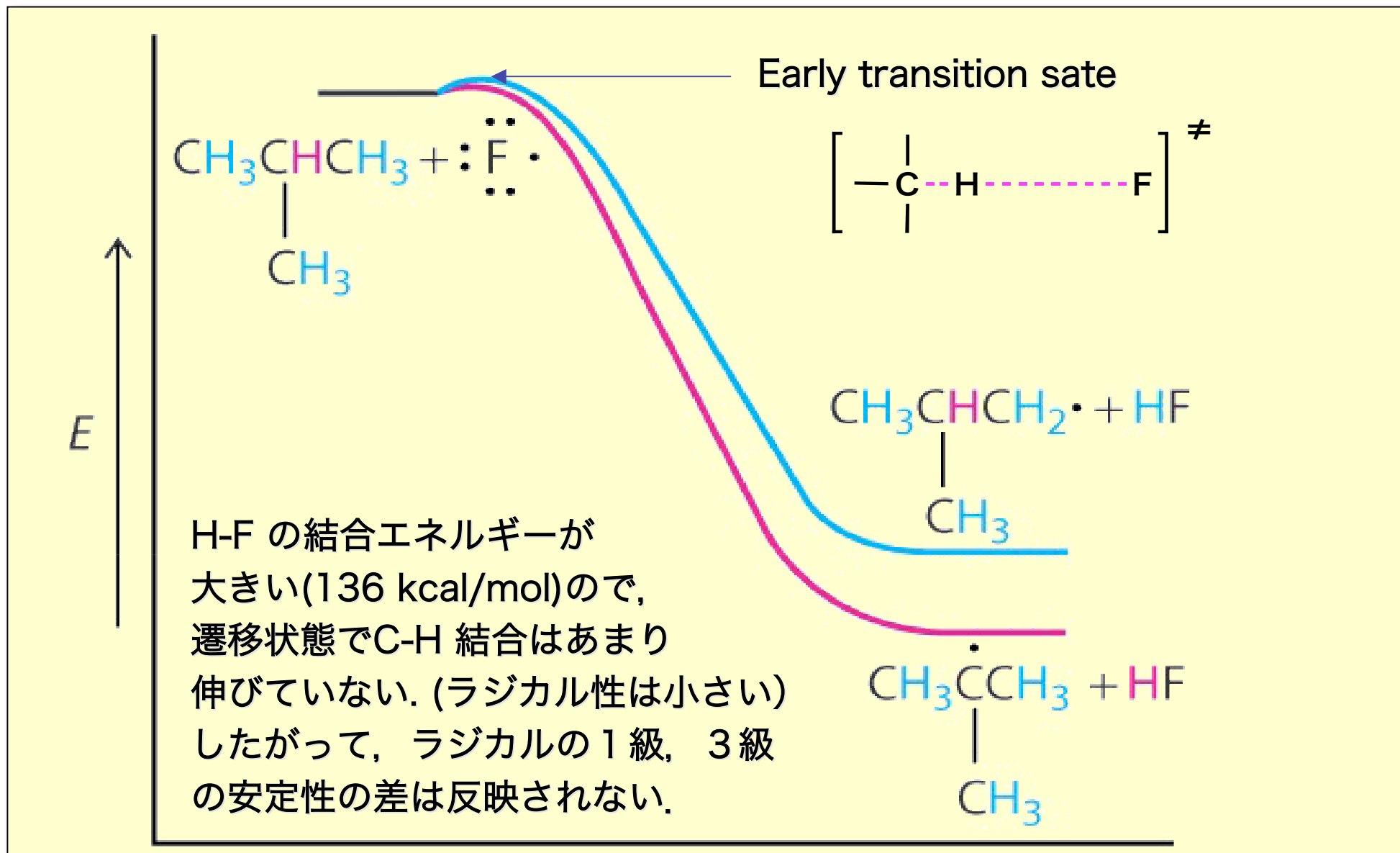
$$\frac{\text{三級水素の反応性}}{\text{1級水素の反応性}} = \frac{14/1}{86/9} = 1.5$$

**Br**

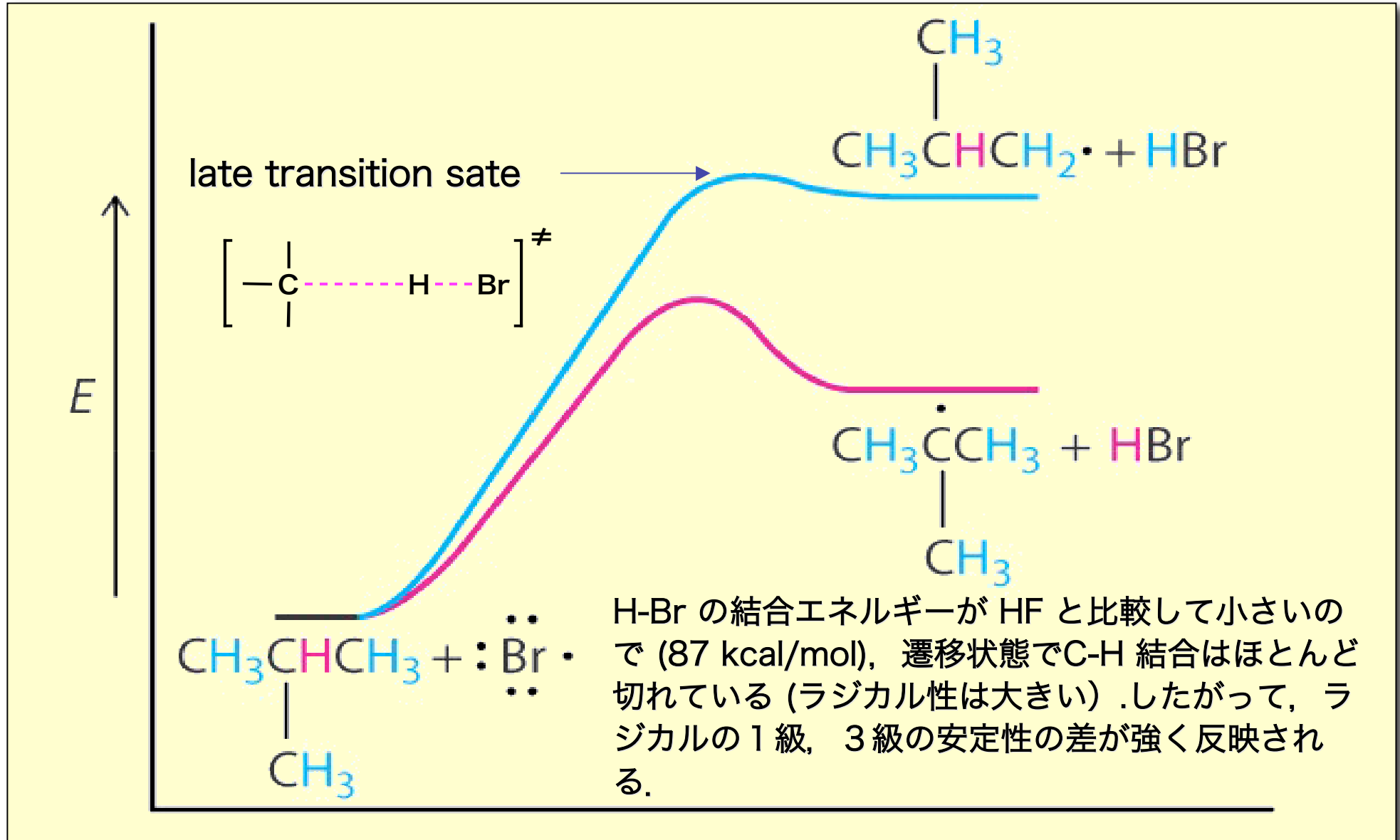
$$\frac{\text{三級水素の反応性}}{\text{1級水素の反応性}} > 1700$$

フッ素と臭素による選択性の違いはどのように説明されるか

# フッ素によるラジカルのハロゲン化における低い選択性



# 臭素によるラジカルのハロゲン化における高い選択性

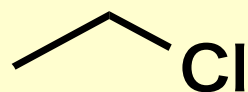


# ハロアルカン (haloalkane)

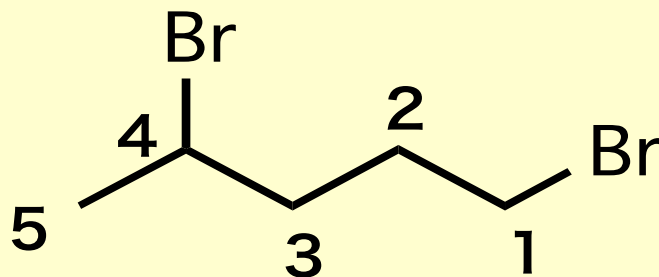
R - X  
(X = F, Cl, Br, I)

命名法: ハロゲンをアルカンの置換基として命名する

chloroethane



1,4-dibromopentane



# ハロアルカンの物理的性質 (1)

C-X 結合  
の強さ

X が大きくなるにつれて減少する。ハロゲンの p 軌道が大きくなり、炭素の  $sp^3$  混成軌道との重なりが小さくなるため

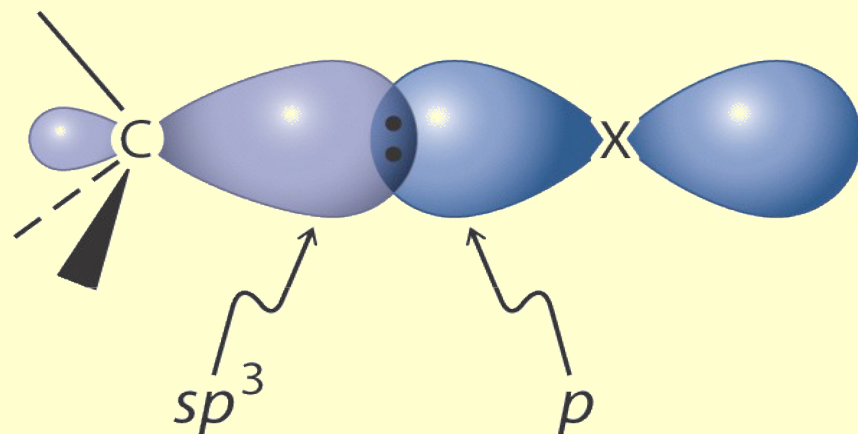


TABLE 6-1

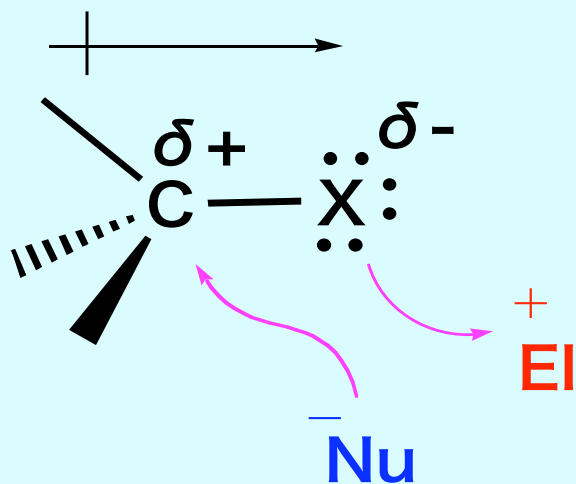
C-X Bond Lengths and  
Bond Strengths in  $CH_3X$

Halo- methane	Bond length (Å)	Bond strength (kcal $mol^{-1}$ )
$CH_3F$	1.385	110
$CH_3Cl$	1.784	85
$CH_3Br$	1.929	70
$CH_3I$	2.139	57

## ハロアルカンの物理的性質 (2)

### C-X 結合 の分極

X は電氣的に陰性なので、電子密度は X の方に偏っている。その結果、炭素は正の部分電荷、X は負の部分電荷を持つ。



### 電気陰性度

F

4.0

Cl

3.2

Br

3.0

I

2.7



# ハロアルカンの物理的性質 (3)

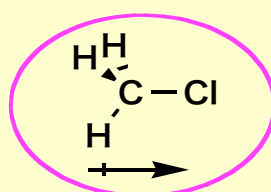
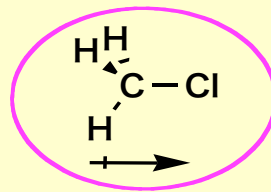
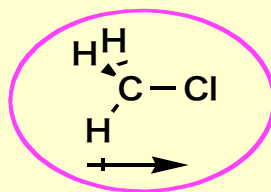
ハロアルカンの  
沸点

双極子-双極子相互作用のため、  
対応するアルカンより高い

TABLE 6-2

Boiling Points of Haloalkanes (R-X)

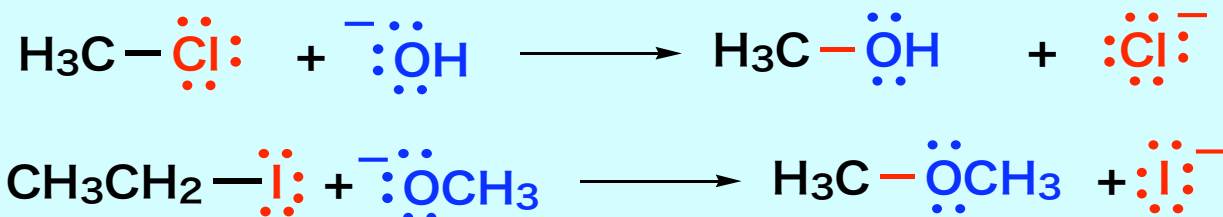
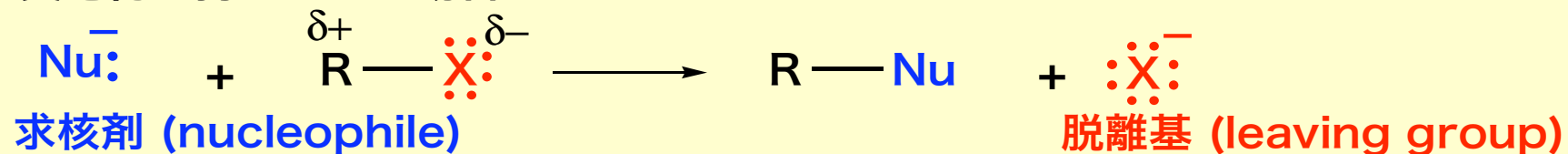
R	X =	Boiling point (°C)				
		H	F	Cl	Br	I
CH <sub>3</sub>		-161.7	-78.4	-24.2	3.6	42.4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>		-88.6	-37.7	12.3	38.4	72.3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		-42.1	-2.5	46.6	71.0	102.5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		-0.5	32.5	78.4	101.6	130.5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		36.1	62.8	107.8	129.6	157.0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>		125.7	142.0	182.0	200.3	225.5



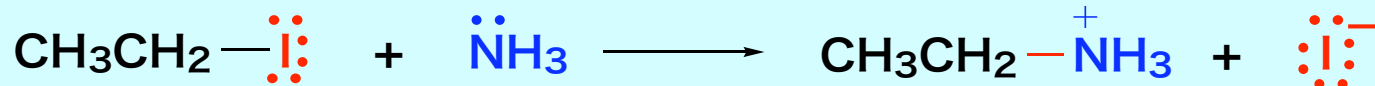
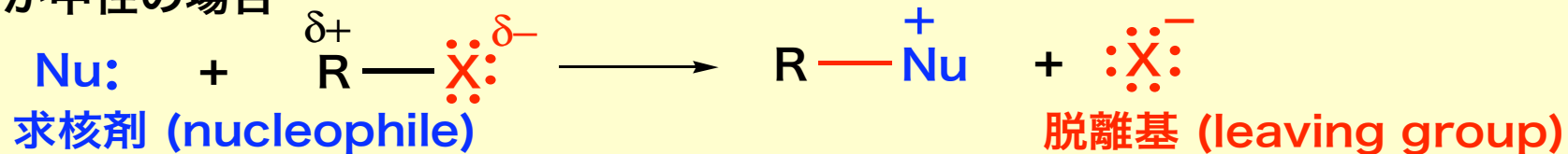
# 求核置換反応

ハロアルカンの炭素原子は、ローンペアーを持った化学種と反応する

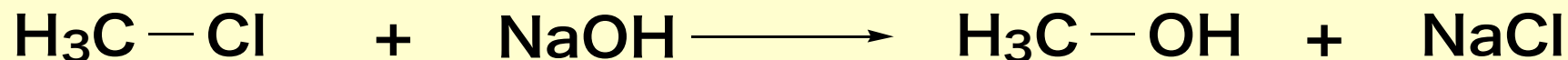
求核剤が負電荷を持っている場合



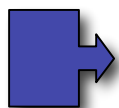
求核剤が中性の場合



## 求核置換反応の反応機構



反応機構を  
決定する方法



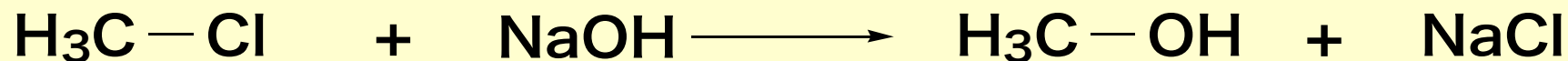
- 反応速度の測定
- 中間体の単離・捕捉
- 同位体の使用
- その他多くの方法を組み合わせる

反応速度の測定

出発物質の消失あるいは生成物の生成の経時変化

$\text{CH}_3\text{Cl}$  と  $\text{NaOH}$  の濃度を変えて反応速度を測定

## 求核置換反応の反応機構 (2)

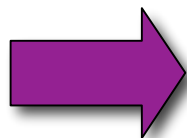


$$\text{反応速度} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][-\text{OH}] \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

### 二次反応

基質, 求核剤の両方の濃度に正比例

遷移状態に含まれる分子数が2つ

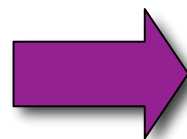


2分子が1段階で相互作用する

$\text{S}_{\text{N}}2$  反応 (2分子求核置換反応) Bimolecular Nucleophilic Substitution

求核剤が攻撃すると同時に脱離基が脱離する, 協奏反応 (concerted reaction)

協奏反応としては, 2種類考えられる

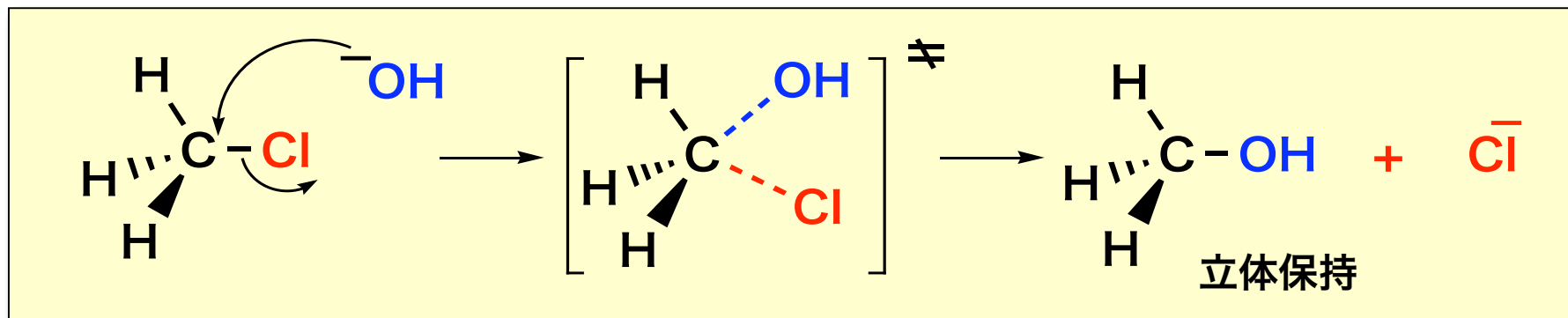


frontside displacement

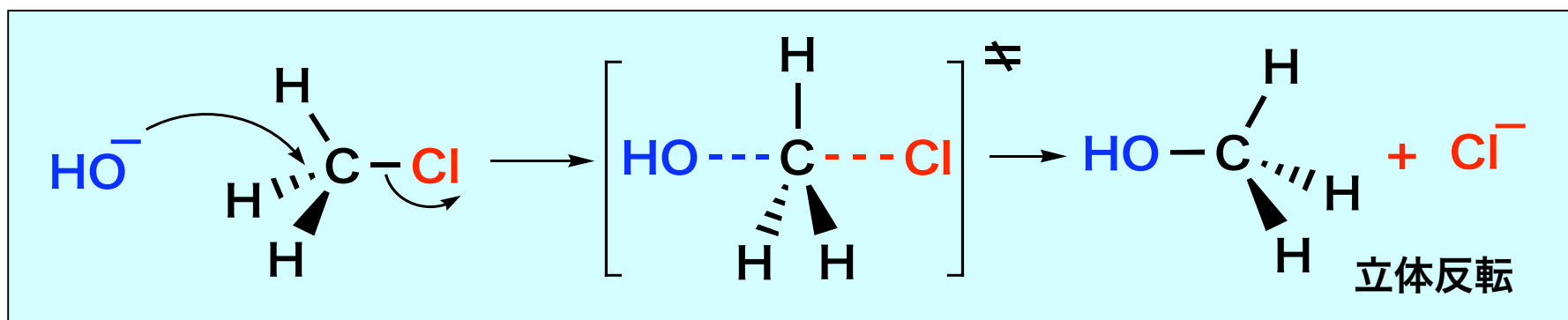
backside displacement

# 求核置換反応の反応機構 (3)

frontside displacement

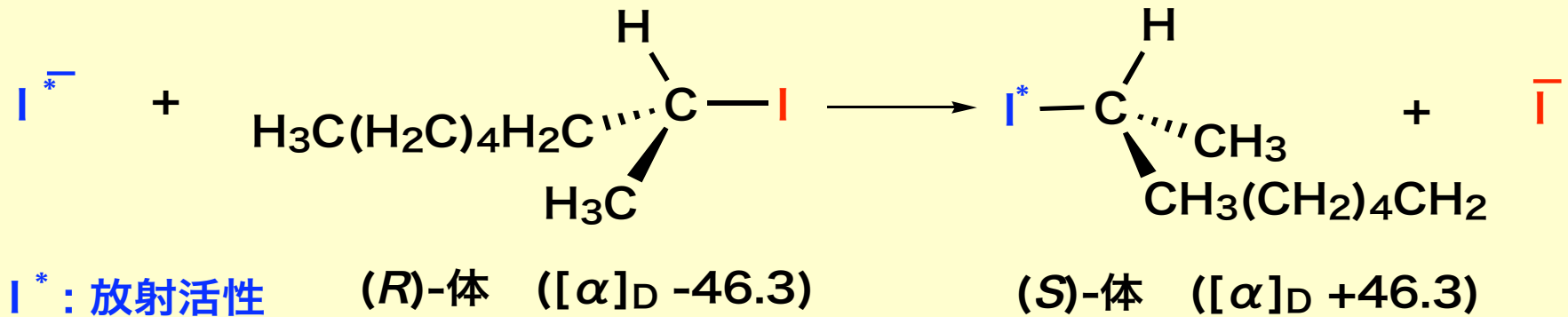


backside displacement

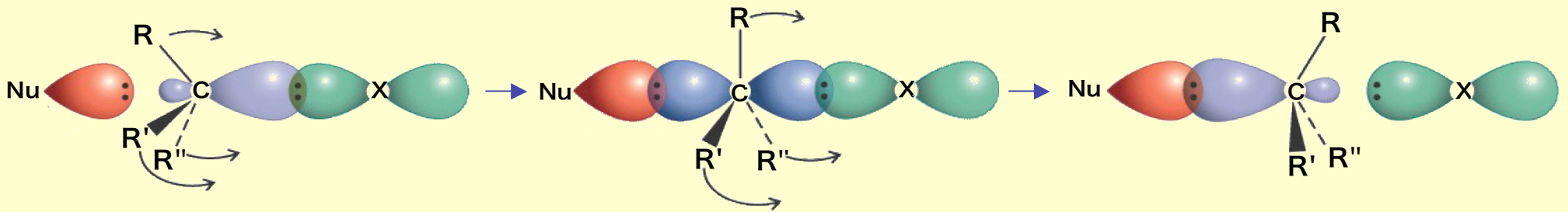


反応の立体化学を調べれば、どちらの機構で進行しているかがわかる

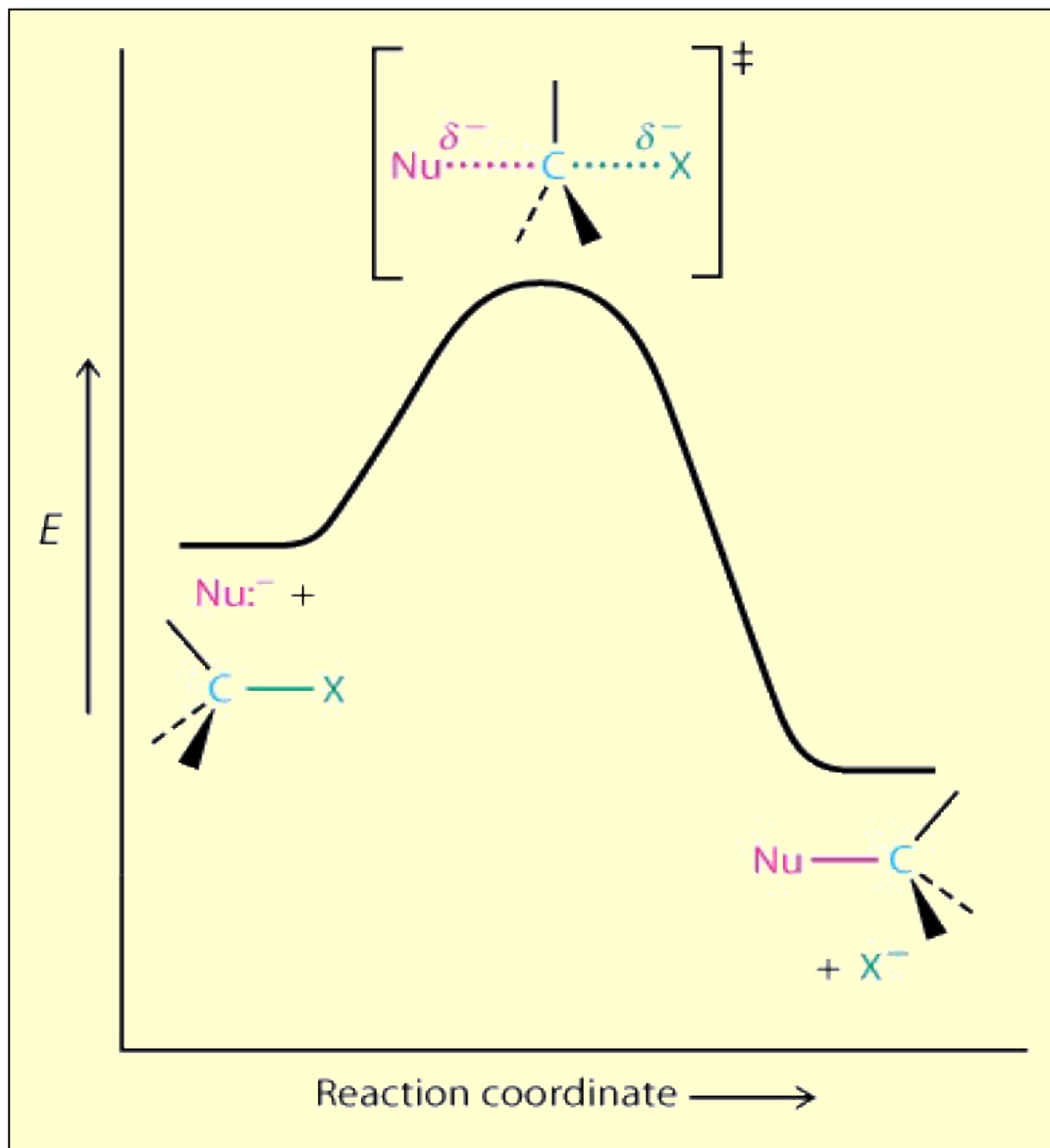
# S<sub>N</sub>2 反応の立体化学の決定



S<sub>N</sub>2 反応においては立体化学は反転する

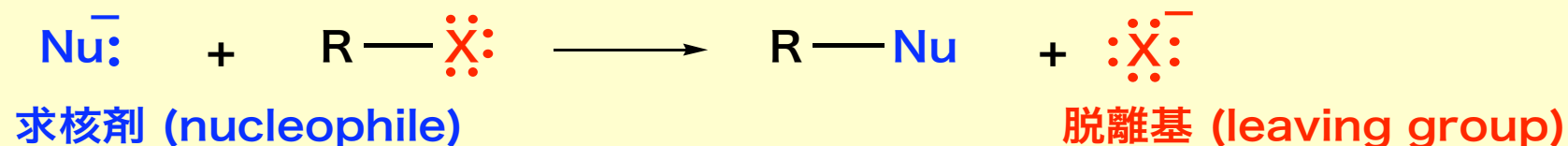


# $S_N2$ 反応の反応機構



- 1 段階の協奏的反応
- Backside Attack
- 立体反転

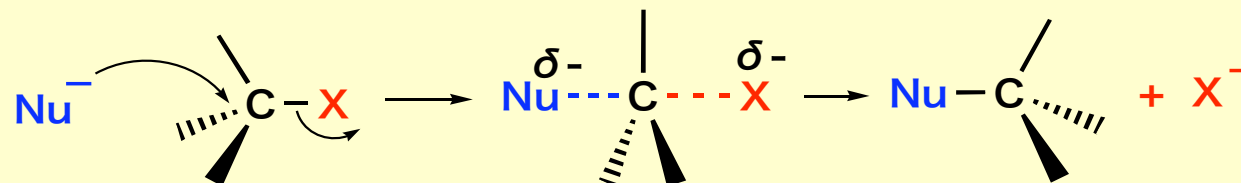
# S<sub>N</sub>2 反応の反応性に及ぼす因子



1. 脱離基 **X** の性質 (脱離能)
2. 求核剤 **Nu** の性質 (求核性)
3. 使用する溶媒による溶媒和
4. 基質 **RX** の構造



# S<sub>N</sub>2 反応の反応性における脱離基の脱離能

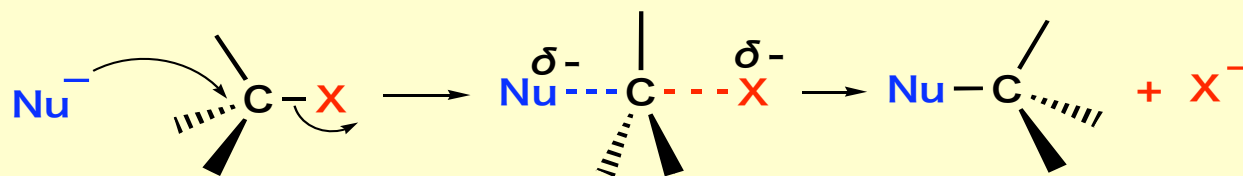


- S<sub>N</sub>2 反応では一般に、遷移状態において脱離基X上に部分負電荷が発生するので、アニオンが安定なものほど脱離能は高い（反応が速い）。
- アニオンの安定性はその共役酸の酸性度と平行である。
- 脱離基の共役酸の酸性度が大きければ大きいほど脱離能は高い。

脱離基	共役酸	pKa	脱離能
F <sup>-</sup>	HF	3.2	↓
Cl <sup>-</sup>	HCl	-7	
Br <sup>-</sup>	HBr	-8	
I <sup>-</sup>	HI	-10	

脱離基	共役酸	pKa	脱離能
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-10	↑
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-1.74	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	4.76	
<sup>-</sup> CN	HCN	9.2	
CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SH	10	
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH	15.5	
<sup>-</sup> OH	H <sub>2</sub> O	15.74	
<sup>-</sup> NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	38	

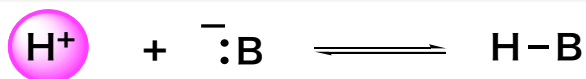
# S<sub>N</sub>2 反応の反応性における求核剤の求核性



## 塩基性と求核性との関係

### 塩基性

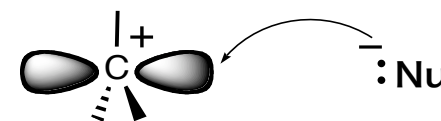
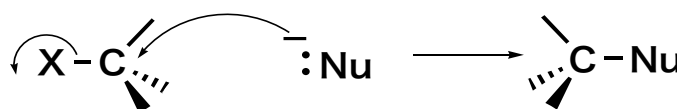
- 熱力学的性質（反応の自由エネルギー）
- 平衡定数の測定によって求められる
- 速度とは無関係，プロトンとの親和性



空の 1s 軌道との親和性

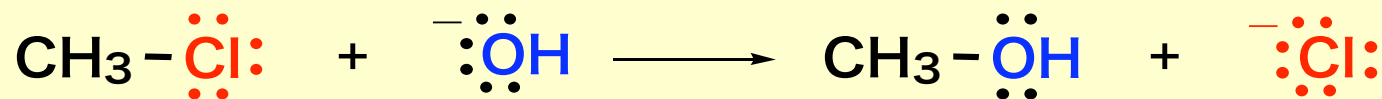
### 求核性

- 速度論的性質（活性化自由エネルギー）
- 反応速度の測定により求められる。
- カルボカチオンに対する親和性

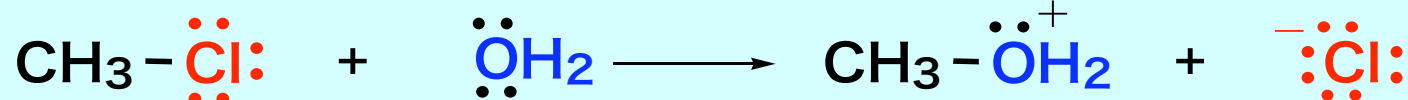


空の炭素 2p 軌道との親和性

# 負電荷の増加とともに求核性は増大する



速い



遅い

塩基性:

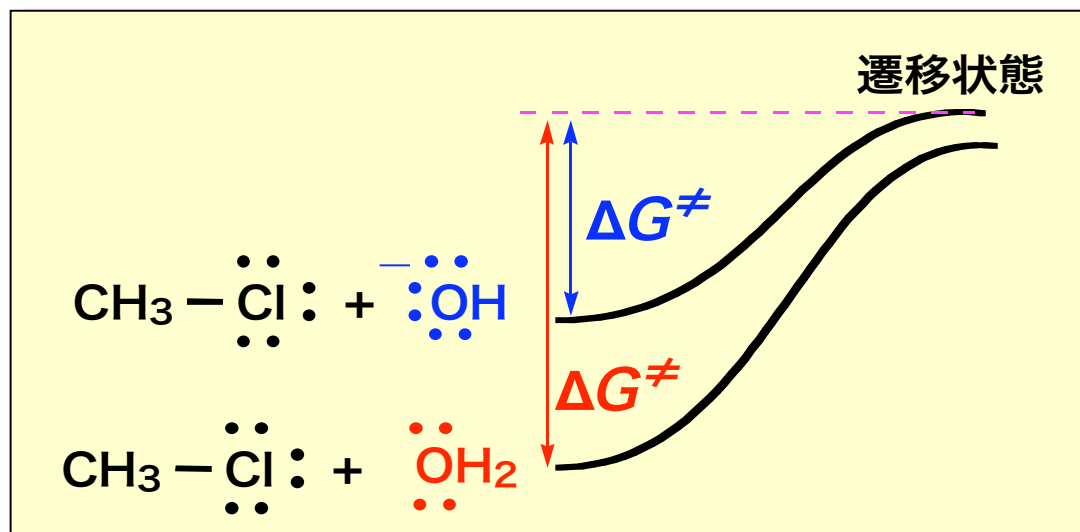


>

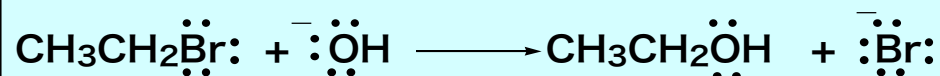
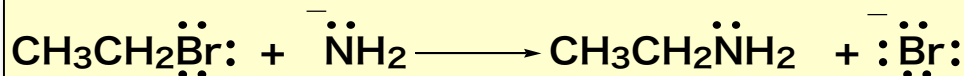
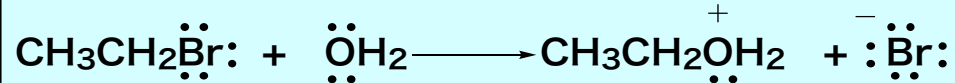
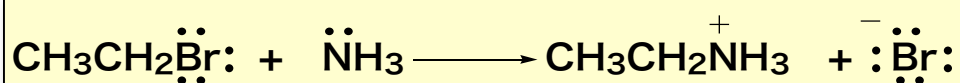


塩基

共役酸



# 同一周期の原子では，右に行くほど求核性は低下する



速い

遅い

塩基性

$\text{NH}_3 > \text{OH}_2$

$\text{-NH}_2 > \text{-OH}$

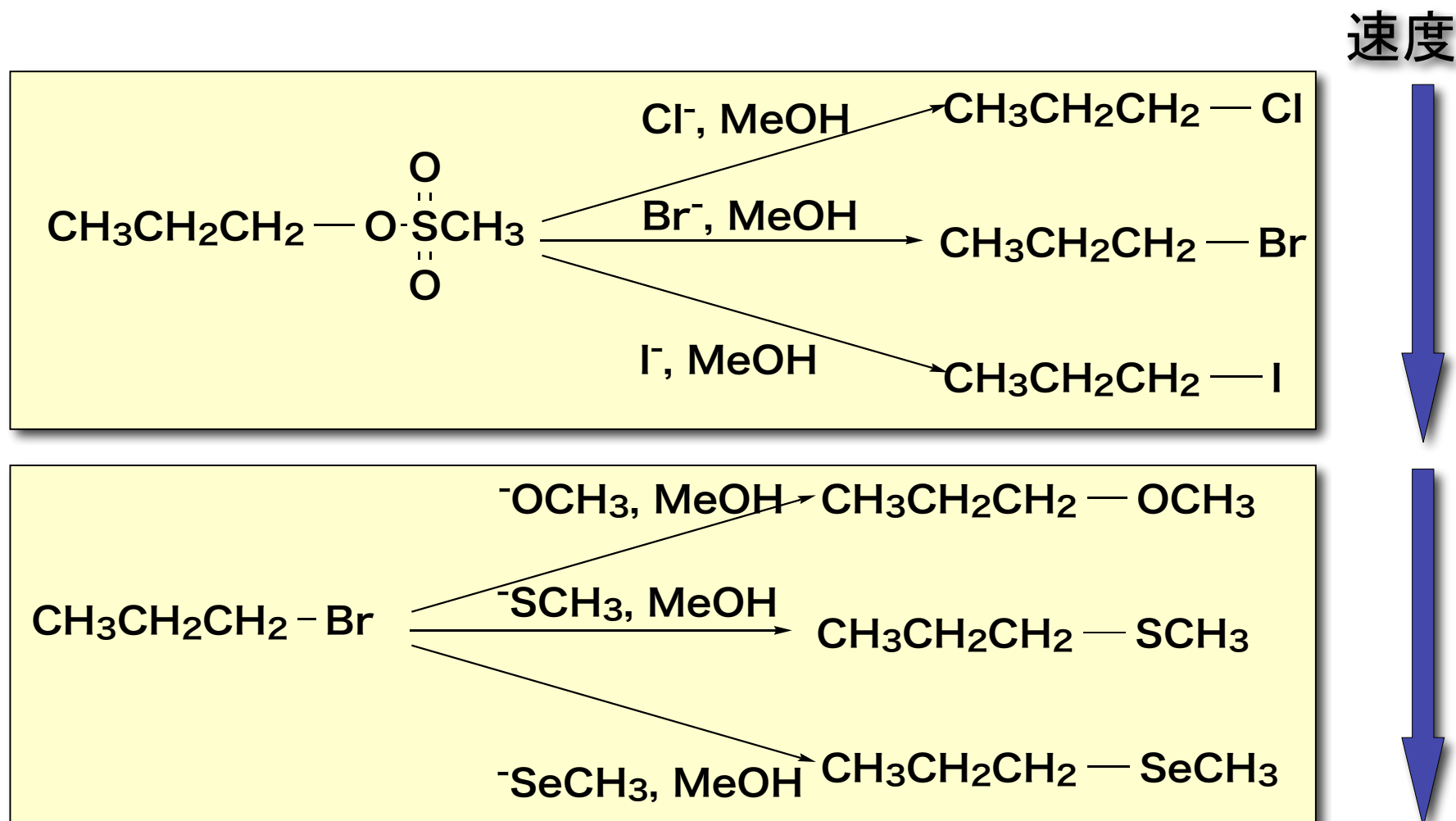
電気陰性度が大きな原子ほど塩基性は小さい

同一周期では，求核性と塩基性の大きさには正の相関

求核性

$\text{-NH}_2 > \text{-OH} > \text{NH}_3 > \text{F} > \text{H}_2\text{O}$

# 同族列の原子の求核性と塩基性との関係(1)



求核性

I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>

塩基性の強さとは逆

## 同族列の原子の求核性と塩基性との関係(2)

求核性は周期律表を下へ降りるにつれて増大する。  
同族列では塩基性と負の相関。

この求核性と塩基性との関係は、**溶媒和**によって説明される。

# 溶媒 (Solvent) の種類と溶媒和 (Solvation) (1)

溶媒和

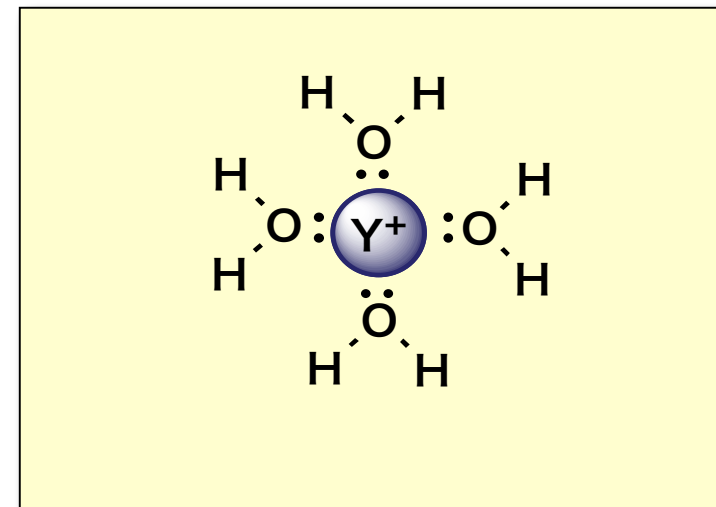
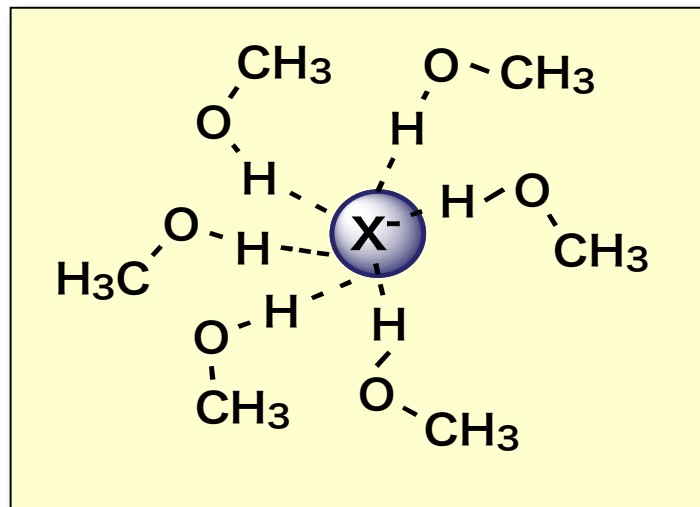
分子やイオンが溶媒によって取り囲まれること

プロトン性溶媒

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

正に帯電した水素原子を持つ溶媒。  
アニオン性の基質と水素結合により溶媒和する。  
カチオン性基質とはローンペアーにより溶媒和する。

$\delta^-$   $\delta^+$   
 $\text{RO}-\text{H}$

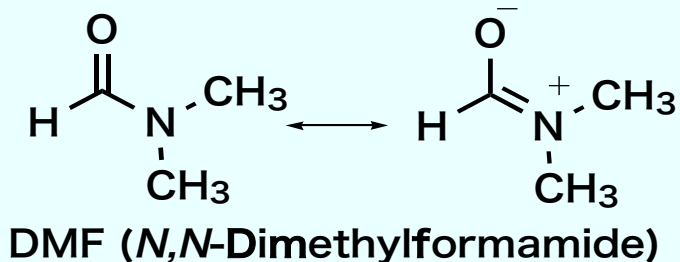
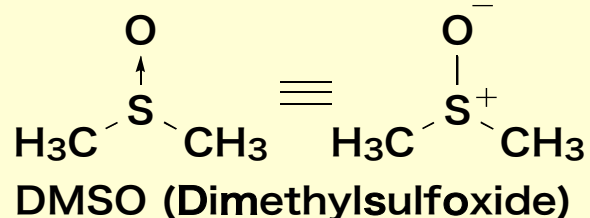
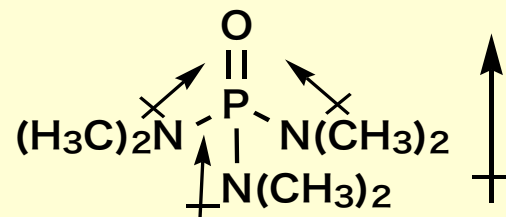
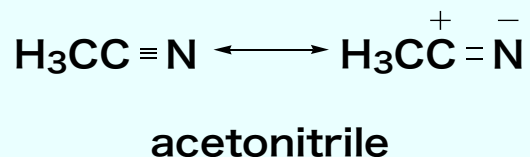


# 溶媒 (Solvent) の種類と溶媒和 (Solvation) (2)

非プロトン性極性溶媒

CH<sub>3</sub>CN, DMF, DMSO, HMPA

極性は高いが正に帯電した水素原子を持たない。  
双極子モーメントにより塩を溶解できるが、  
水素結合は形成しないのでアニオン種とは溶媒和しない。

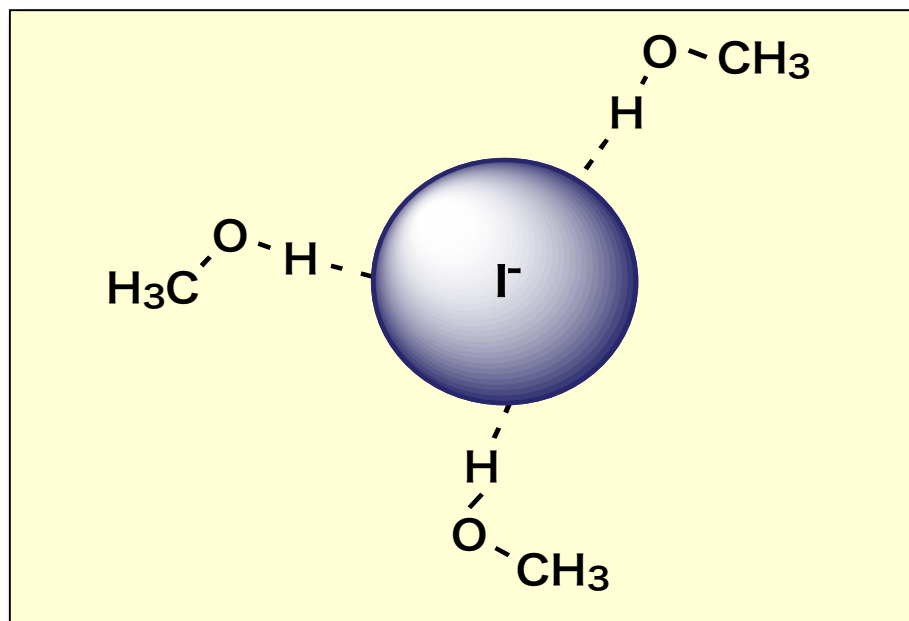
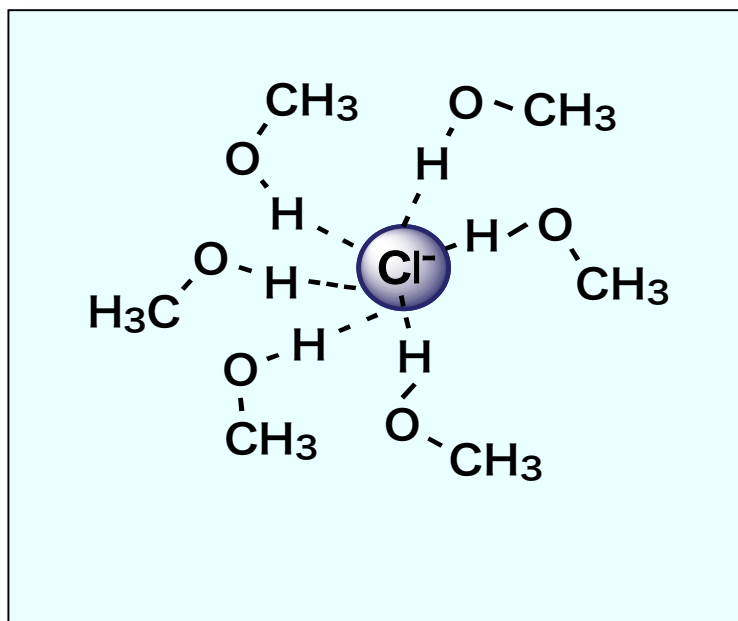




## 溶媒 (Solvent) の種類と溶媒和 (Solvation) (3)

分子やイオンは、溶媒和を受けると求核攻撃が妨害され、その結果求核性は低下する。

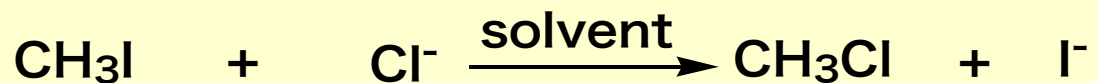
溶媒和の度合は小さなアニオンほど大きい。



I<sup>-</sup>よりCl<sup>-</sup>の方が塩基性は大きいですが、Cl<sup>-</sup>の方が小さいためより強く溶媒和を受け求核攻撃が妨害される (速度が遅くなる)。

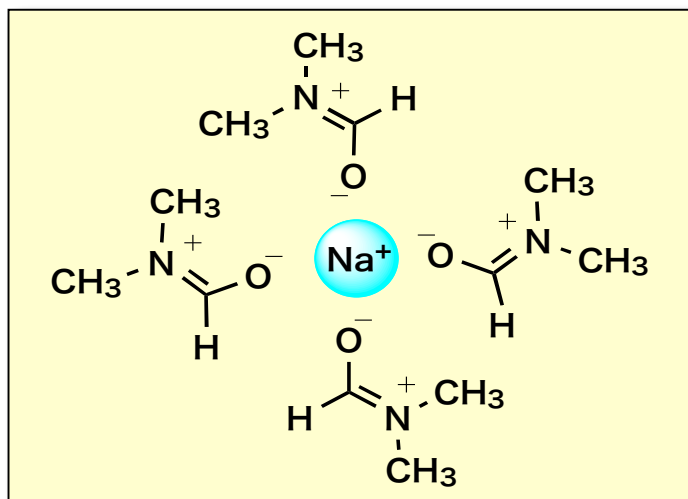
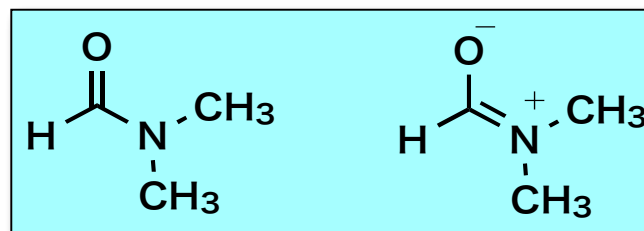
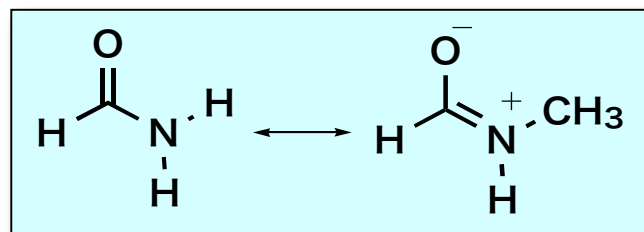
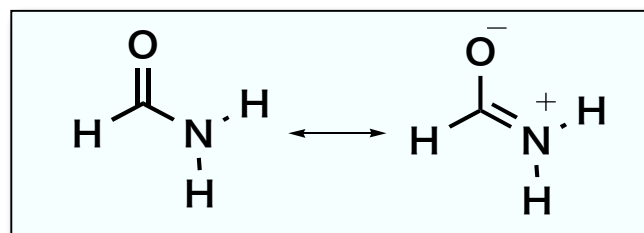
その結果、I<sup>-</sup>の方が求核性は大きくなる

# 種々の溶媒中におけるS<sub>N</sub>2反応の相対反応速度 (1)



分極の度合い  
(カチオンの溶媒和) 大

	相対速度
CH <sub>3</sub> OH	1
HCONH <sub>2</sub>	12.5
HCONHMe	45.5
HCONMe <sub>2</sub>	1,200,000



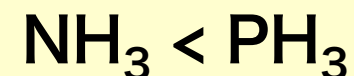
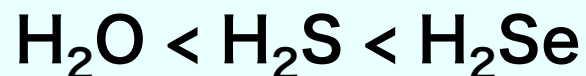
## 種々の溶媒中におけるS<sub>N</sub>2反応の相対反応速度 (2)

	I	Br	Cl	F
$X^- + H_3C-I \xrightarrow{H_2O} X-CH_3 + I^-$	160	14	1	-
$X^- + H_3C-Br \xrightarrow{\text{acetone}} X-CH_3 + Br^-$	1	5	11	-
$X^- + H_3C-Br \xrightarrow{\text{気相}} X-CH_3 + Br^-$	-	< 0.015	0.02	1

- 水中では、小さなCl<sup>-</sup>が最も強く溶媒和される。
- 非プロトン性極性溶媒であるアセトン中では、溶媒和が少ないので、塩基性の強さと相関がある。
- 気相では、溶媒和が全く存在しないので、本来の求核剤の強さの順番になる。

# 電荷を持たない求核剤の求核性

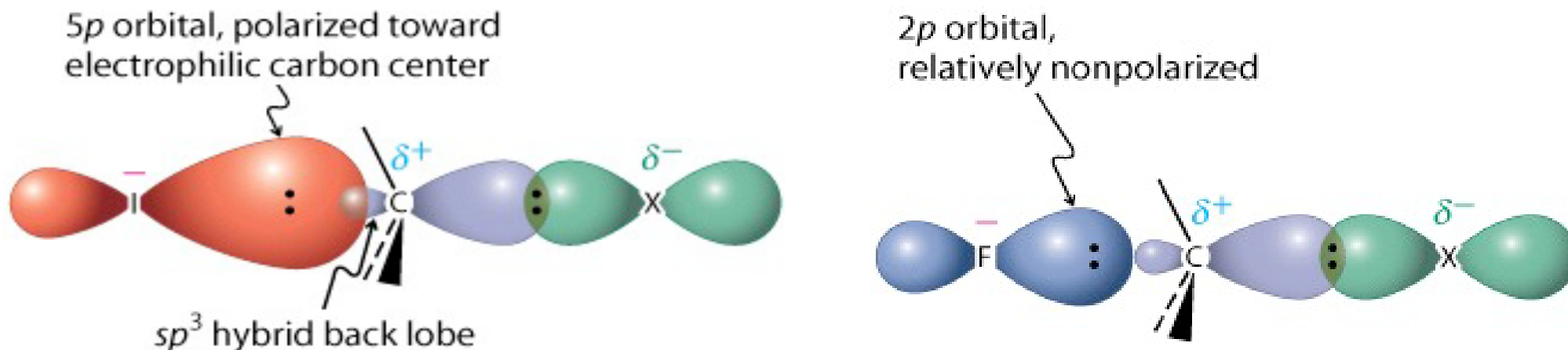
電荷を持たない  
求核剤の求核性



電荷を持たない場合，溶媒和の効果は小さいので，周期律表の下の原子が求核性が大きい結果は説明ができない。

分極率の違い  
による説明

周期律の下の原子の方が，軌道が大きくより分極している。その結果，遷移状態においてより軌道の重なりが大きくなり，遷移状態のエネルギーが下がる。



# メタノール中における求核剤とCH<sub>3</sub>Iとの相対的反応速度

TABLE 6-7

Relative Rates of Reaction of Various Nucleophiles with Iodomethane in Methanol

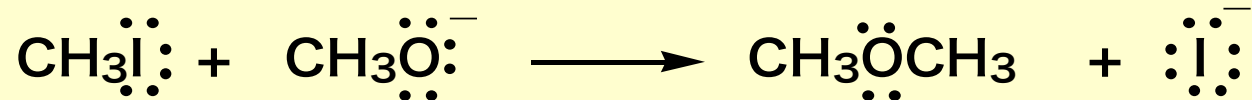
Nucleophile	Relative rate
CH <sub>3</sub> OH	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	~32
F <sup>-</sup>	500
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CO}^- \end{array}$	20,000
Cl <sup>-</sup>	23,500
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	219,000
NH <sub>3</sub>	316,000

TABLE 6-7

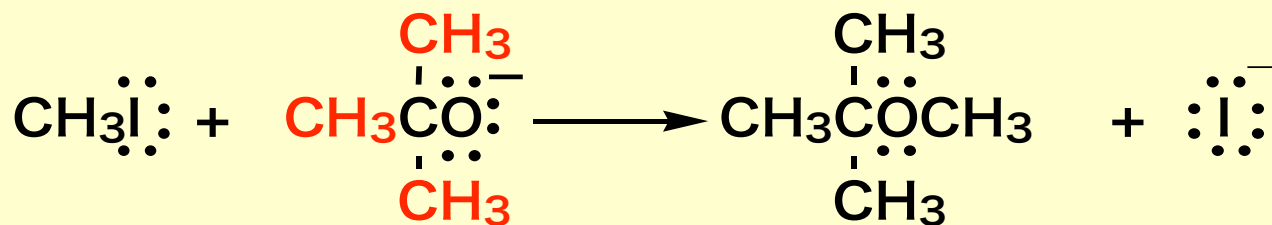
Relative Rates of Reaction of Various Nucleophiles with Iodomethane in Methanol

Nucleophile	Relative rate
NH <sub>3</sub>	316,000
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	347,000
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	603,000
Br <sup>-</sup>	617,000
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	1,950,000
CH <sub>3</sub> SeCH <sub>3</sub>	2,090,000
CN <sup>-</sup>	5,010,000
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> As	7,940,000
I <sup>-</sup>	26,300,000
HS <sup>-</sup>	100,000,000

# 求核剤の立体的嵩高さとS<sub>N</sub>2反応の反応性



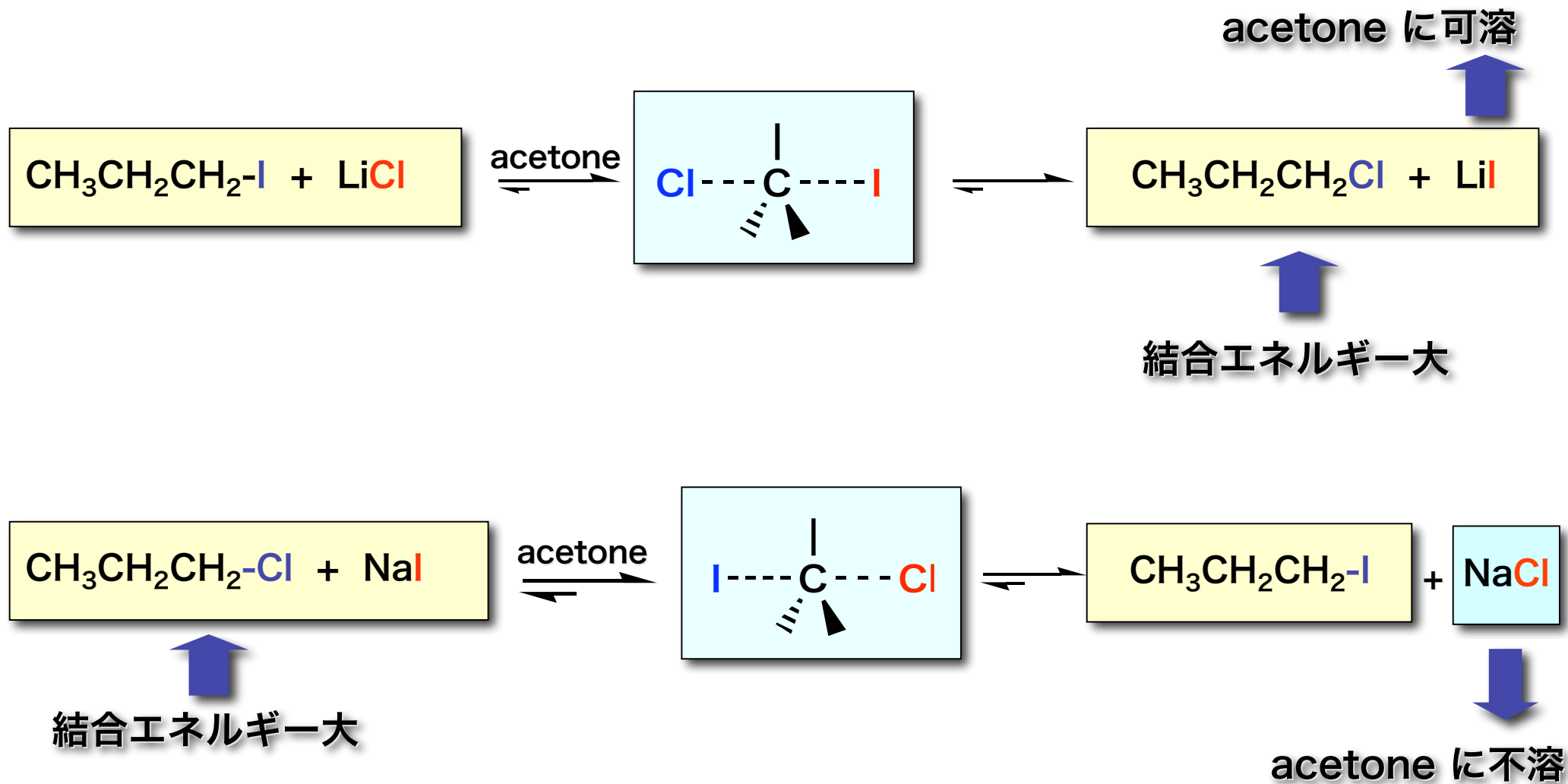
速い



遅い

求核剤の立体障害（嵩高さ）が大きくなるにつれて  
反応速度は低下する

# S<sub>N</sub>2反応の可逆性



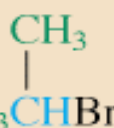
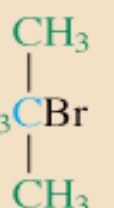
Acetone への溶解性 : LiX >> NaI > NaBr > NaCl

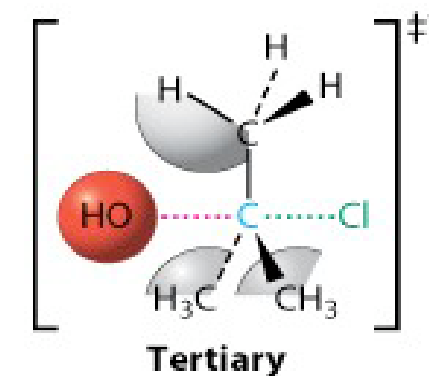
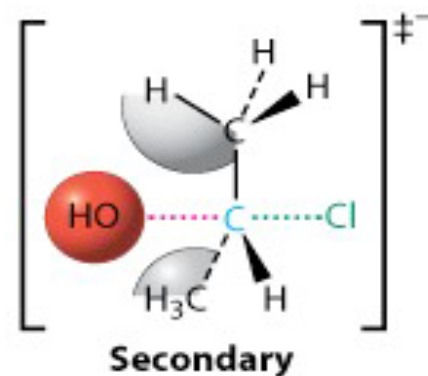
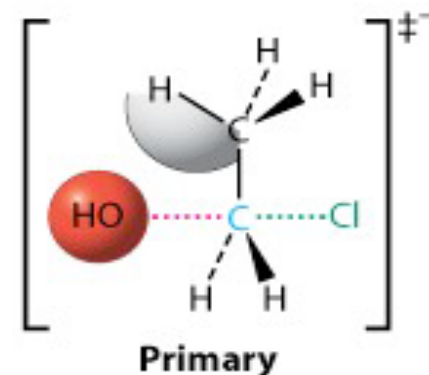
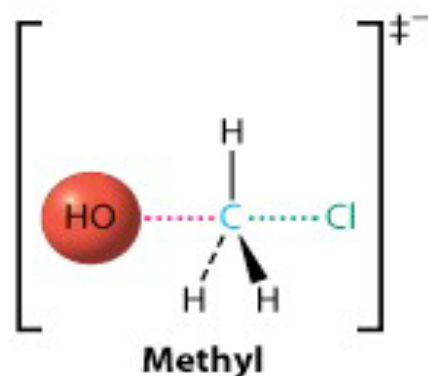
# 基質の構造とS<sub>N</sub>2反応の反応性 (1)

反応する炭素上での枝分かれば S<sub>N</sub>2 反応を減速する

TABLE 6-8

Relative Rates of S<sub>N</sub>2  
Reaction of Branched  
Bromoalkanes with Iodide

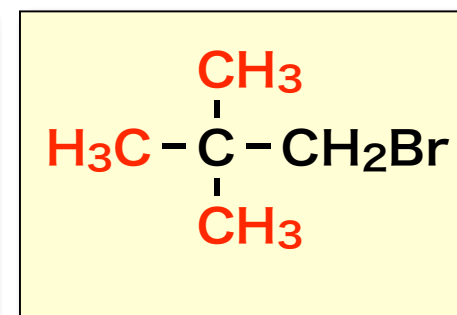
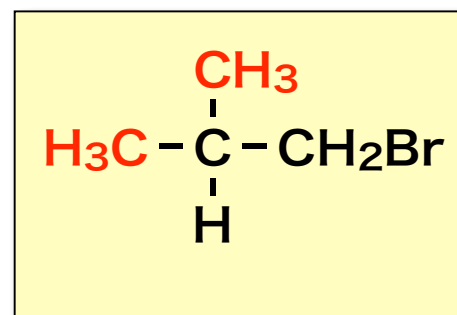
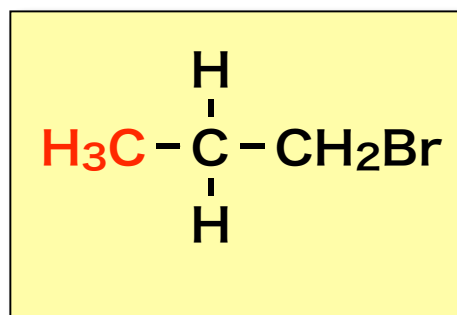
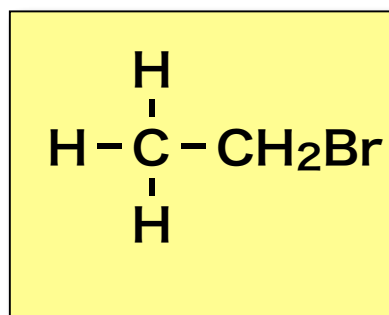
Bromoalkane	Rate
CH <sub>3</sub> Br	145
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	1
	0.0078
	Negligible



メチル > 一級 > 二級 > 三級



# 基質の構造とS<sub>N</sub>2反応の反応性 (2)



$k_{\text{rel}}$

1

0.8

0.3

$1.3 \times 10^{-5}$

# 一分子求核置換反応 (S<sub>N</sub>1)

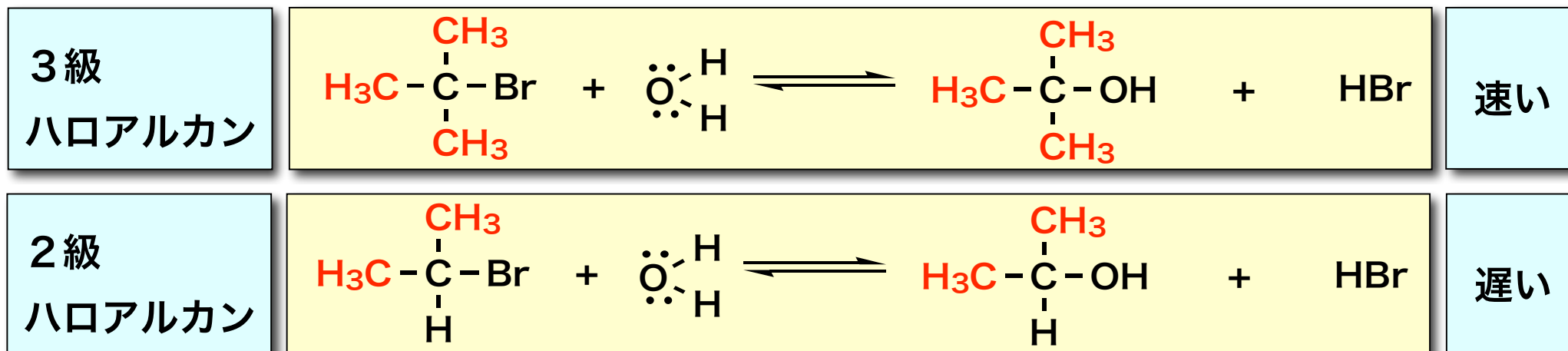


TABLE 7-1

Relative Reactivities of Various Bromoalkanes with Water

Bromoalkane	Relative rate
CH <sub>3</sub> Br	1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr	12
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBr	1.2 × 10 <sup>6</sup>

基質の構造と反応性

メチル < 1級 < 2級 < 3級

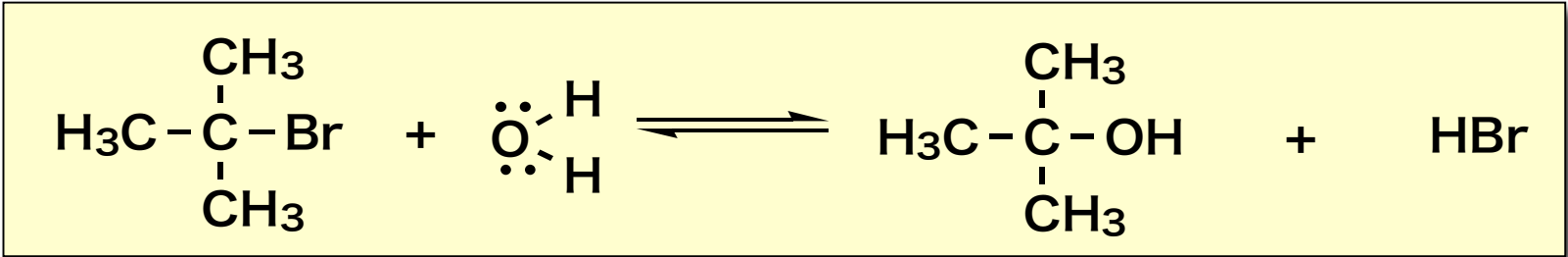
S<sub>N</sub>2 反応とは逆の傾向

S<sub>N</sub>2 反応の反応性

メチル > 1級 > 2級 > 3級

反応する炭素上での枝分かれば S<sub>N</sub>2 反応を減速する

どのような反応機構で進行しているのか？



### 速度論

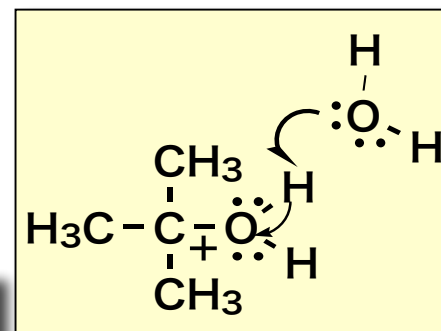
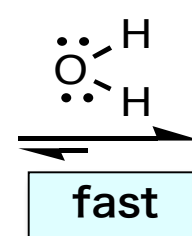
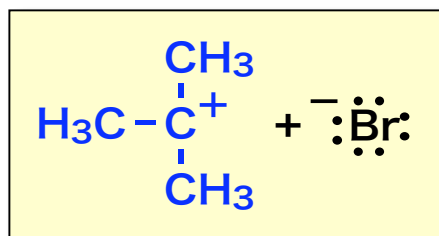
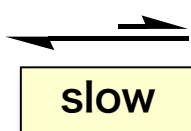
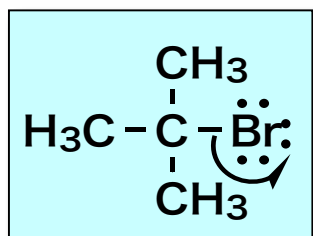
$$\text{反応速度} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \text{ mol/L} \cdot \text{sec}$$

ハロアルカンの濃度にも依存し，求核剤の濃度には比例しない。

一次反応  $\longrightarrow$  遷移状態に含まれる分子数が1つ



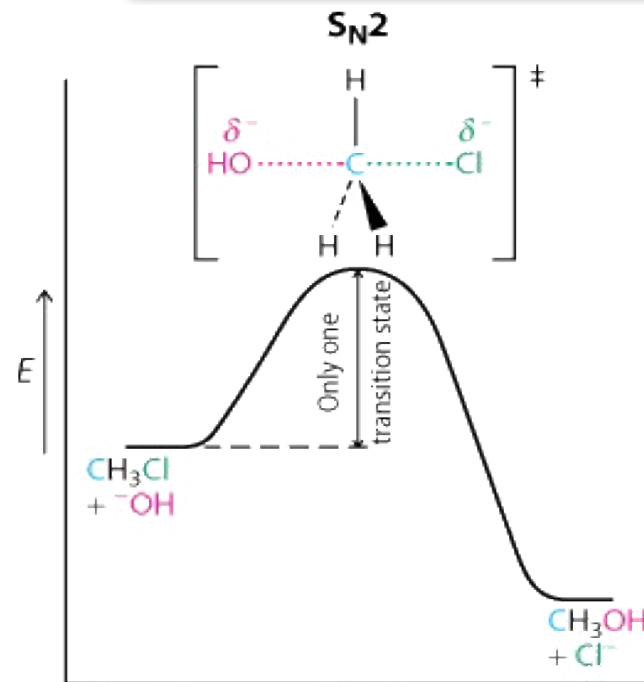
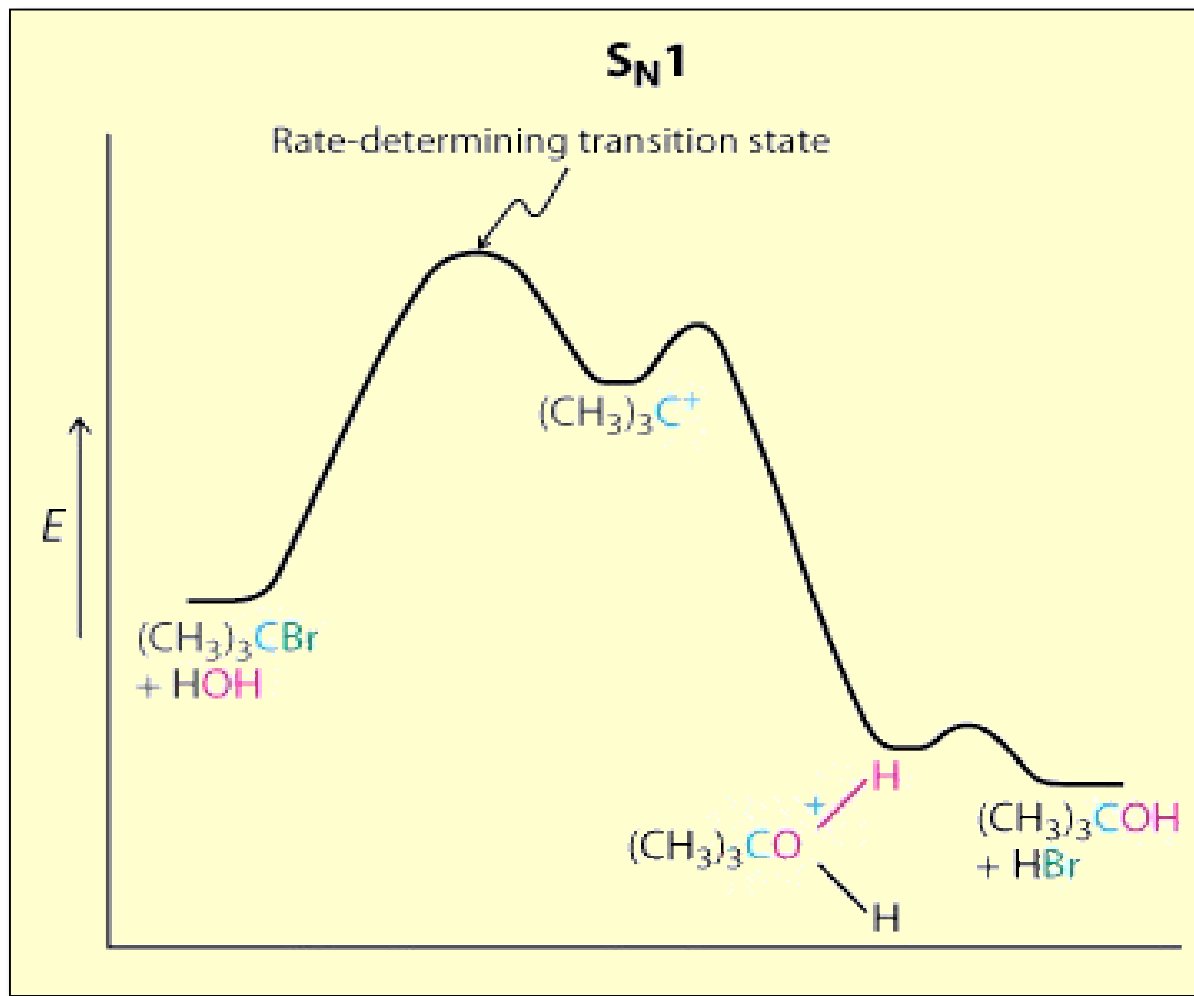
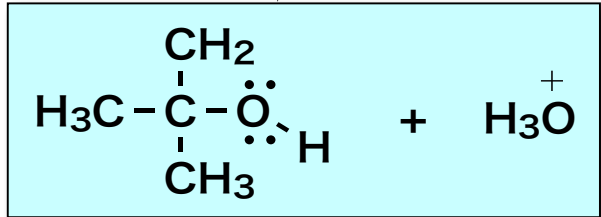
- ハロアルカン単独で中間体に変化し，この段階の反応が遅い（律速段階）
- 求核剤による攻撃は律速段階の遷移状態に含まれない



カルボカチオンの生成

水による求核攻撃

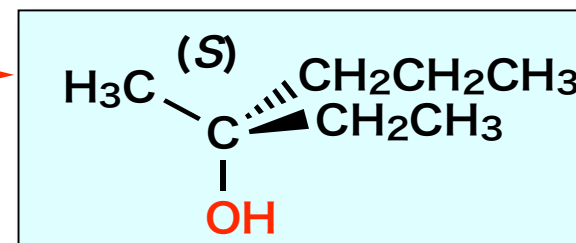
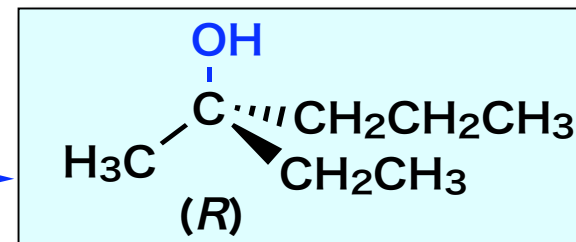
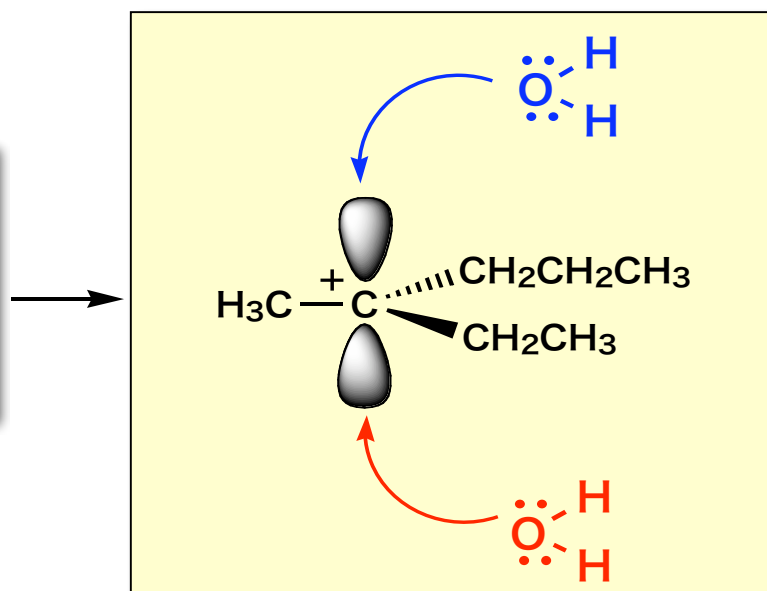
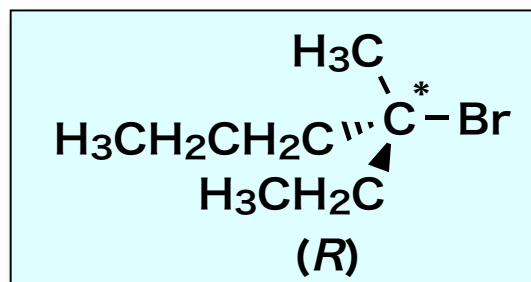
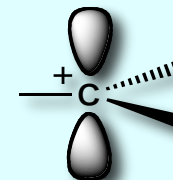
脱プロトン化



# S<sub>N</sub>1 反応の立体化学

中間体のカルボ  
カチオンの構造

sp<sup>2</sup>混成軌道（電子の反発を最小にする）  
三方型平面構造



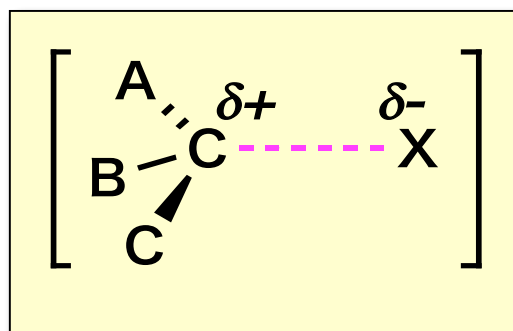
ラセミ体が生成

# **S<sub>N</sub>1 反応の反応性に影響を及ぼす因子**

- 1. 溶媒効果**
- 2. 脱離基**
- 3. 求核剤**
- 4. ハロアルカンの構造**

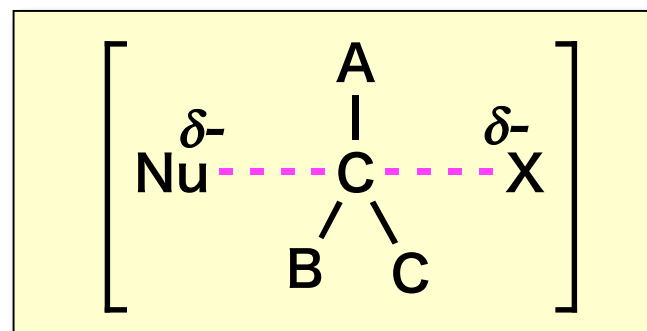
# S<sub>N</sub>1 反応に対する溶媒効果 (1)

S<sub>N</sub>1 及び S<sub>N</sub>2 反応の律速段階の遷移状態



S<sub>N</sub>1

強く分極



S<sub>N</sub>2

電荷が分散

S<sub>N</sub>1 反応は溶媒の極性の増大とともに速くなる

# S<sub>N</sub>1 反応に対する溶媒効果 (2)



溶媒

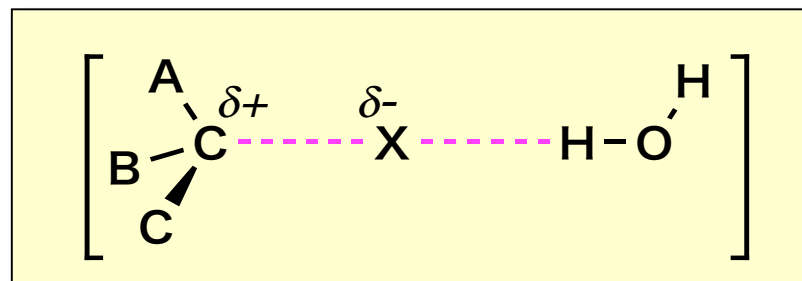
H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>O:acetone  
(10:90)

$k_{\text{rel}}$

400,000

1





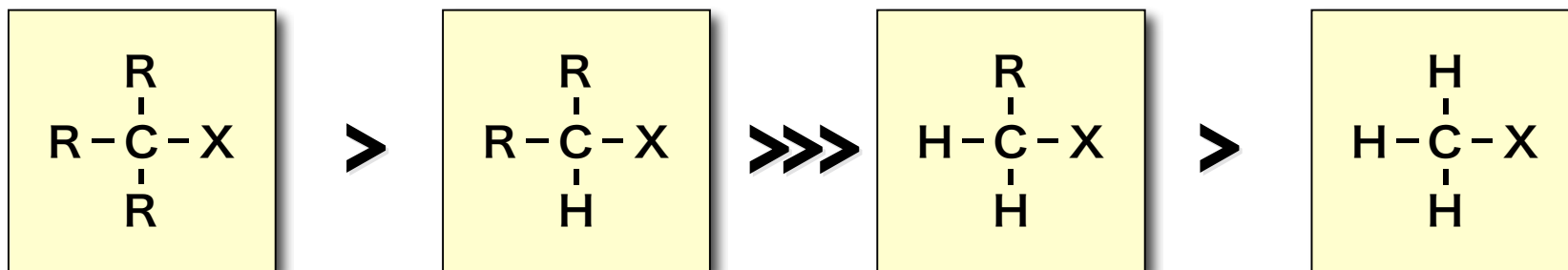
# $S_N1$ 反応に対する脱離基および求核剤の効果

脱離基の効果



律速段階に求核剤は含まれないので、速度には影響を及ぼさない。

# S<sub>N</sub>1 反応に対するハロアルカンの構造の効果

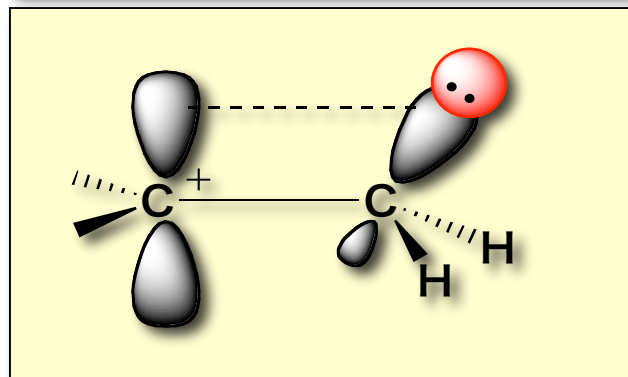
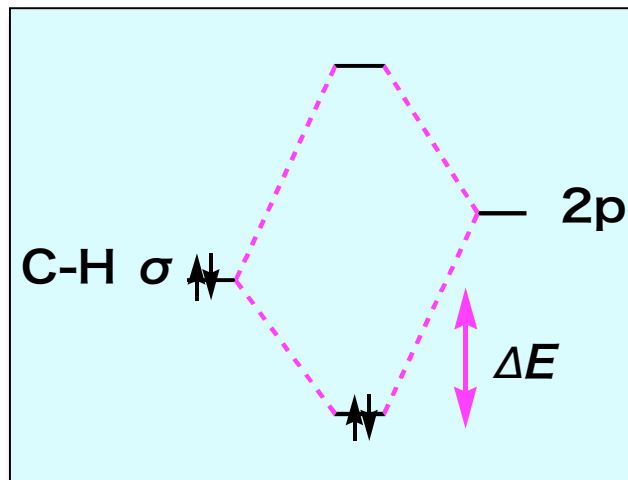


アルキル置換基が多くなるにつれて、カルボカチオンが安定化される。

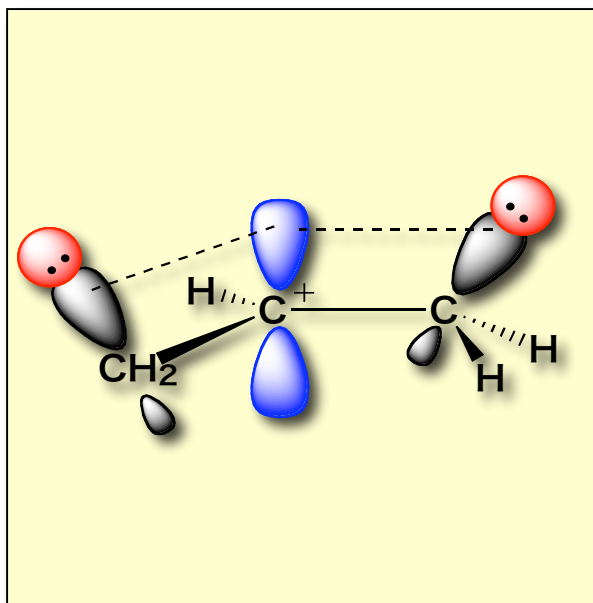
カチオン	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
$^+\text{CH}_3$	261.3
$^+\text{CH}_2\text{CH}_3$	215.6
$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	211
$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	203
$\text{CH}_3^+\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	183
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	190.9
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	165.8

気相のデータ

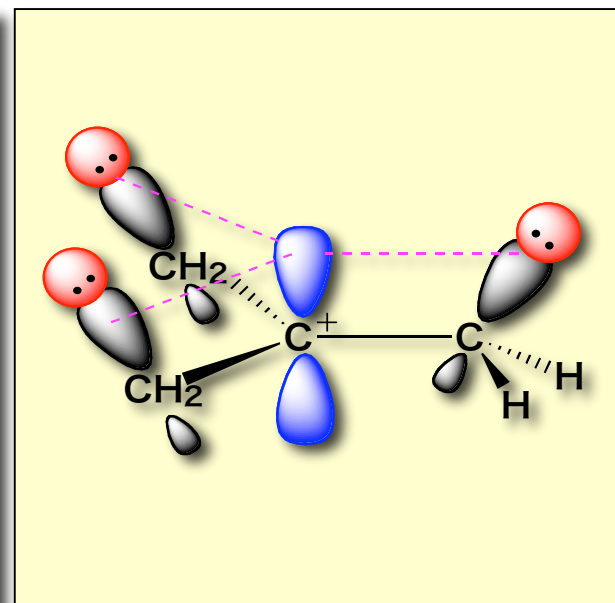
# 超共役によるカルボカチオンの安定化



安定化エネルギー  
 $2 \times \Delta E > 0$



2級



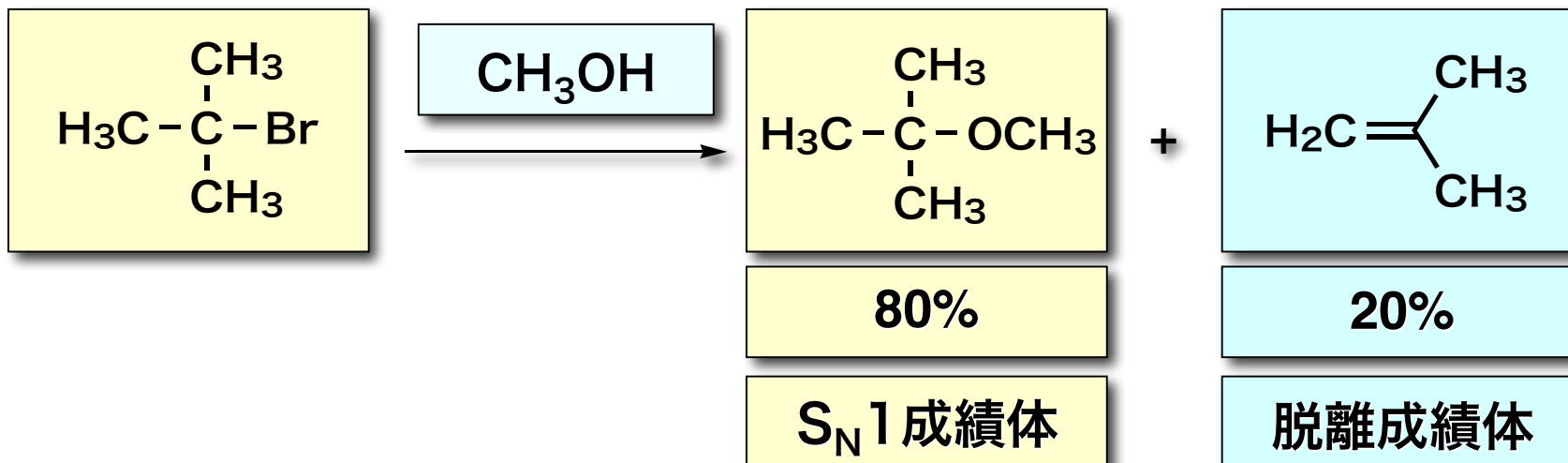
3級

安定

# ハロアルカンの構造と $S_N1$ , $S_N2$ 反応との関係

ハロアルカン	$S_N1$	$S_N2$
メチル	観測されない	良く見られる
1 級	観測されない	良く見られる
2 級	比較的遅い	比較的遅い
3 級	良く見られる	極端に遅い

# 一分子脱離反応：E1反応



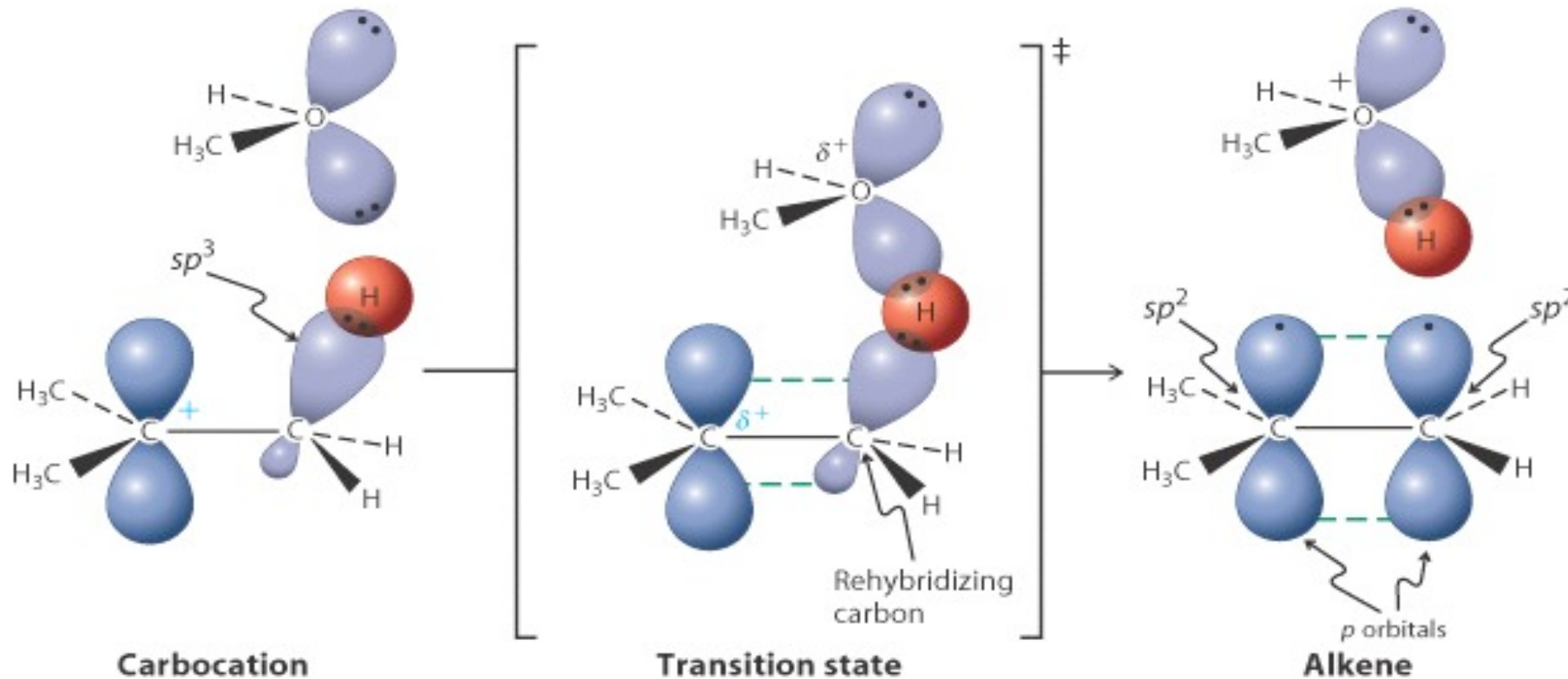
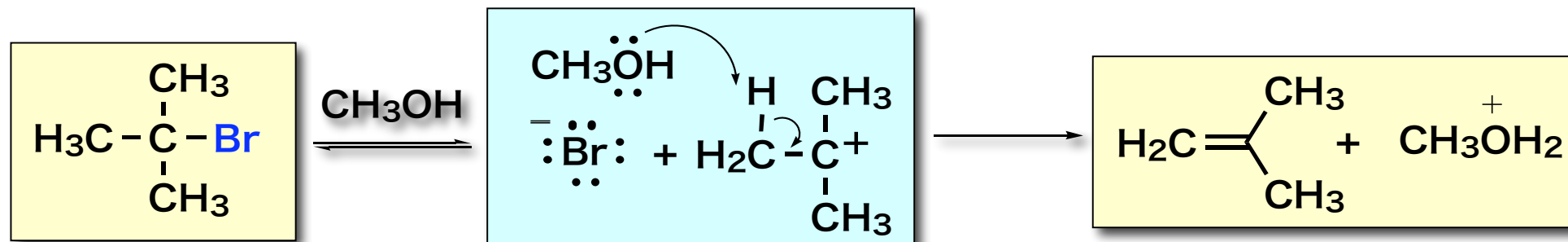
速度論

反応速度 =  $k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \text{ mol/L} \cdot \text{sec}$

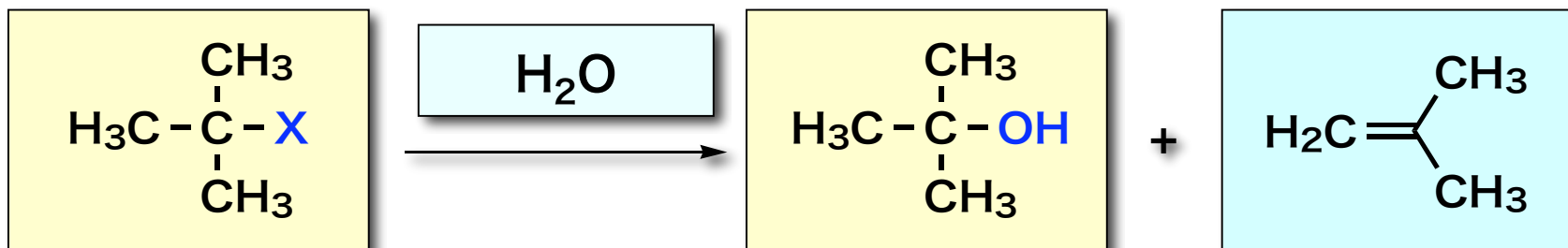
律速段階は、カルボカチオンの生成

E1: Elimination unimolecular

# E1 反応の反応機構



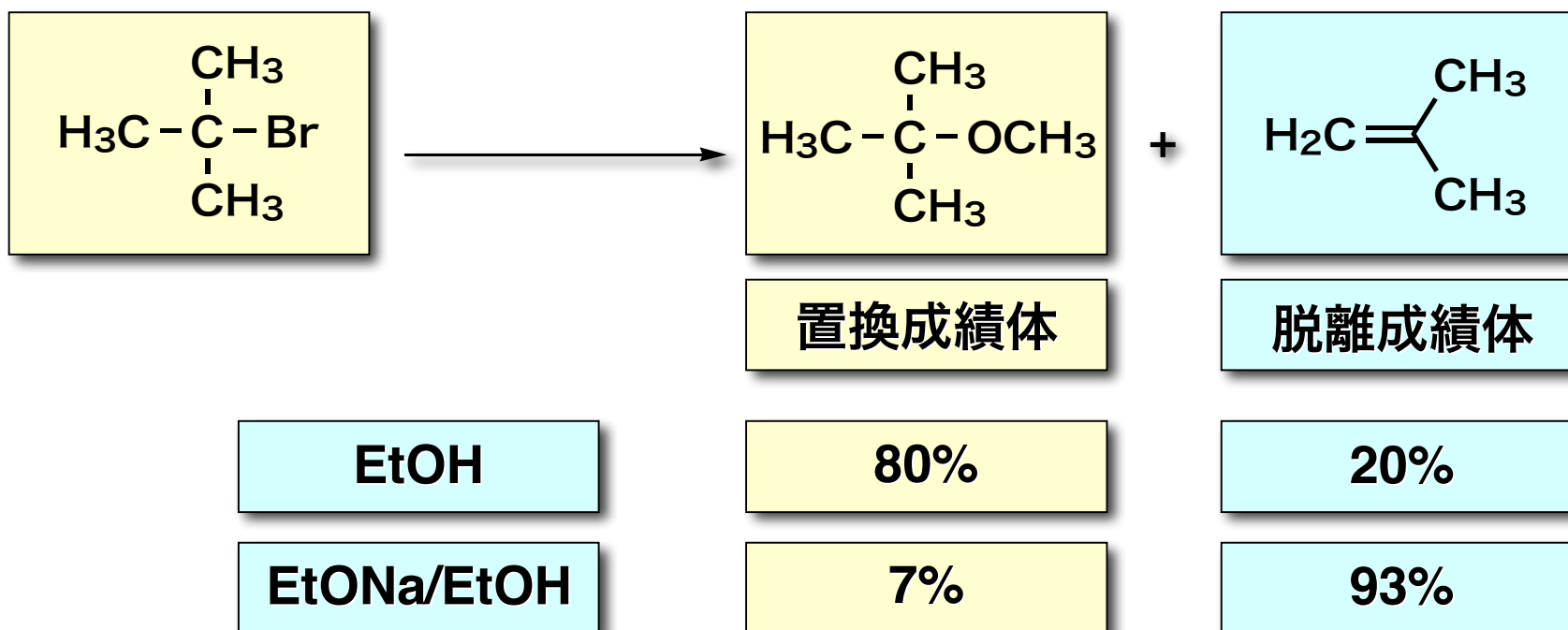
# E1反応の生成物分布に対する脱離基の影響



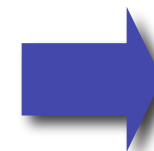
X	$\text{S}_{\text{N}}1$	:	E1
Cl	95	:	5
Br	95	:	5
I	95	:	5

同じカルボカチオン中間体を経るので、  
脱離基の脱離能は反応性に影響を与えない。

# 二分子脱離反応：E2反応



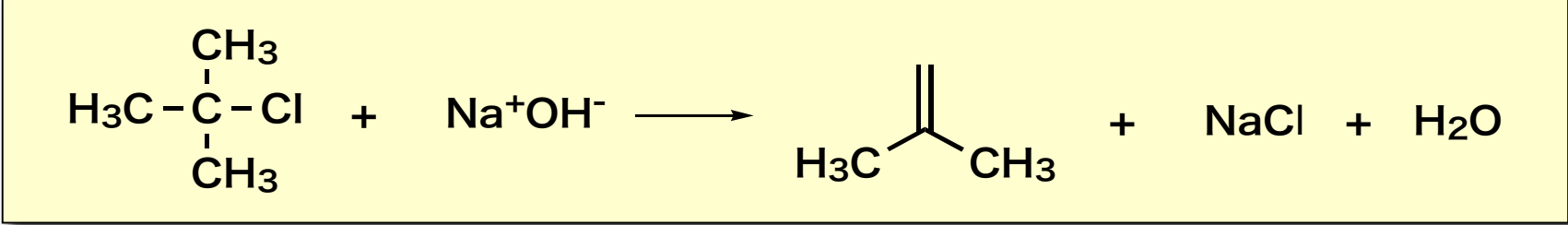
$\text{S}_{\text{N}}1$  反応の基質において、強塩基の濃度が高くなると、脱離反応の割合が劇的に増加する



反応機構  
が変化



# E2反応の反応機構 (1)



反応速度

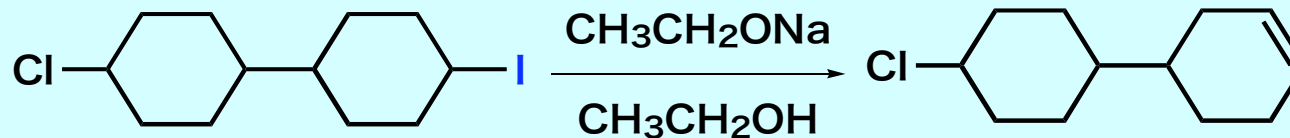
$$\text{反応速度} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}][\text{OH}^-]$$

二次反応

ハロアルカンと塩基のそれぞれについて一次

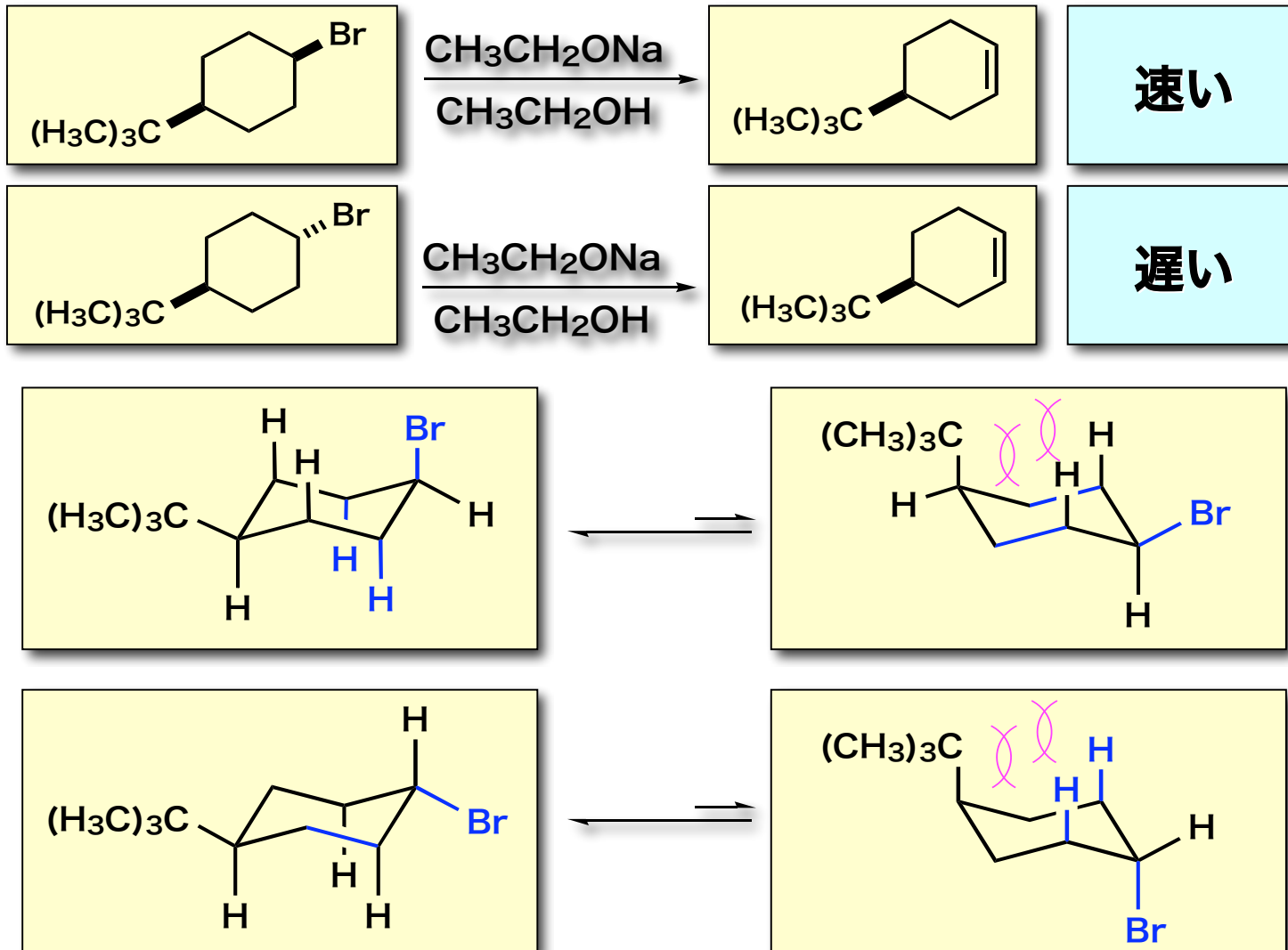
脱離基の影響

脱離能の大きな基質で反応速度が増大



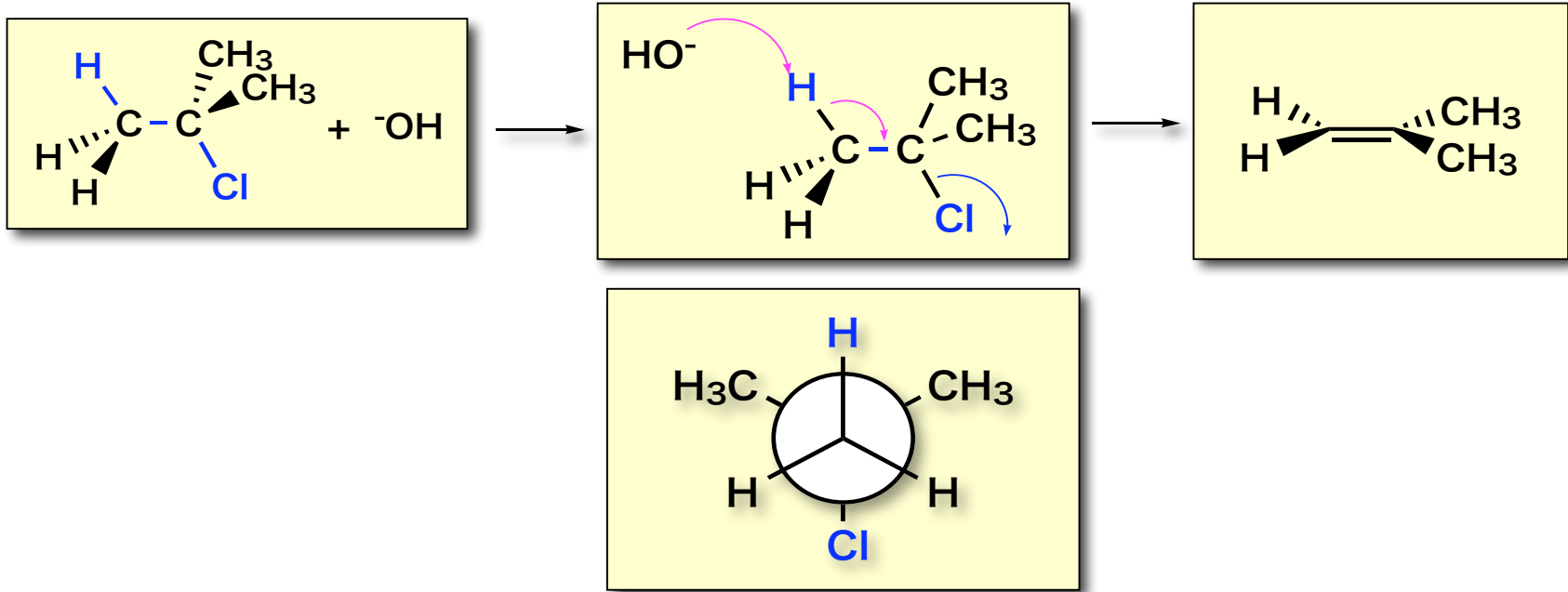
# E2反応の反応機構 (2)

切断される C-H 結合と C-X結合との立体化学的關係



# E2反応の反応機構 (3)

切断される C-H 結合と C-X 結合は antiperiplaner (アンチ共平面)



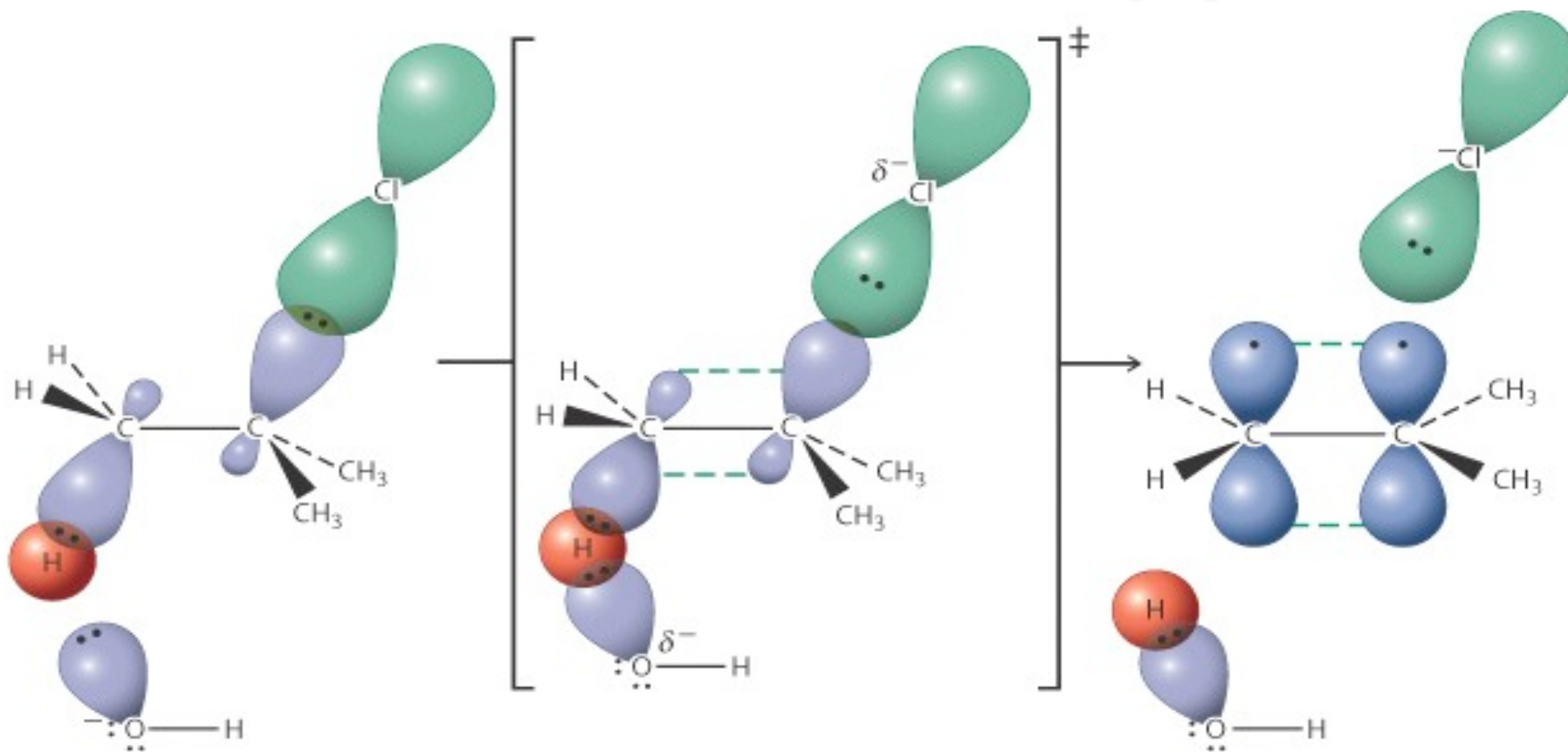
E2 反応は 1 段階の反応

塩基による脱プロトン化  
脱離基の脱離  
二重結合の形成

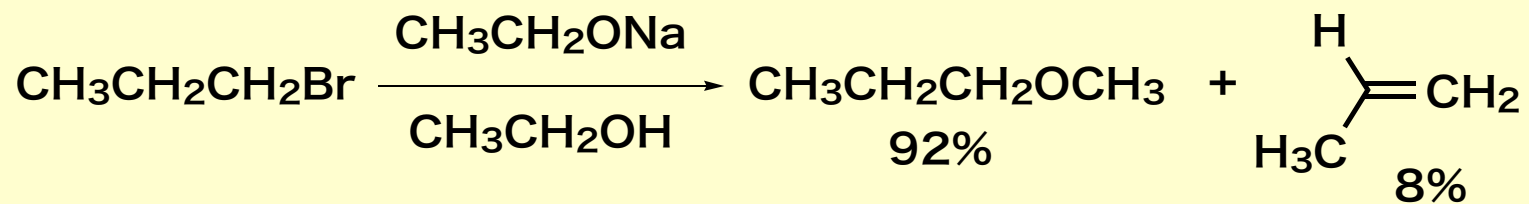


協奏的に起こる

# E2反応の反応機構 (4)



1級や2級のハロアルカンでも E2 反応は起こる



# 置換反応と脱離反応の競合(1)

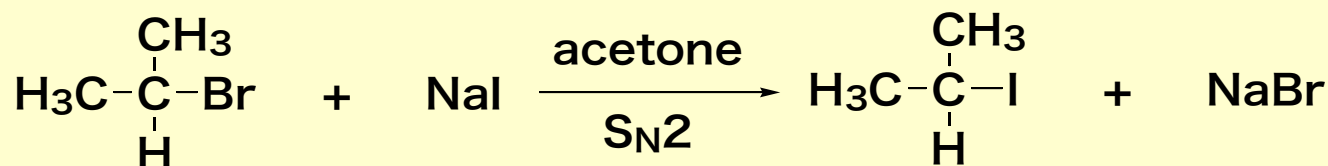
考慮すべき要因

溶媒, 求核剤の種類・塩基性, 塩基および基質の立体的嵩高さ

塩基性の弱い求核剤は置換反応が優先する

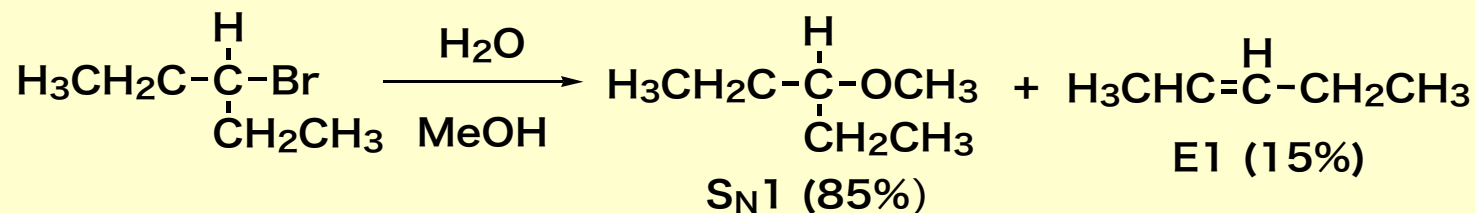
I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, RS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>

塩基性が弱く求核性が高い



H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH

塩基性も求核性も弱い



# 置換反応と脱離反応の競合(2)

塩基性が強い求核剤は、嵩高さが増すにつれて脱離反応が有利

塩基

H<sup>+</sup> を攻撃

立体障害が小さい

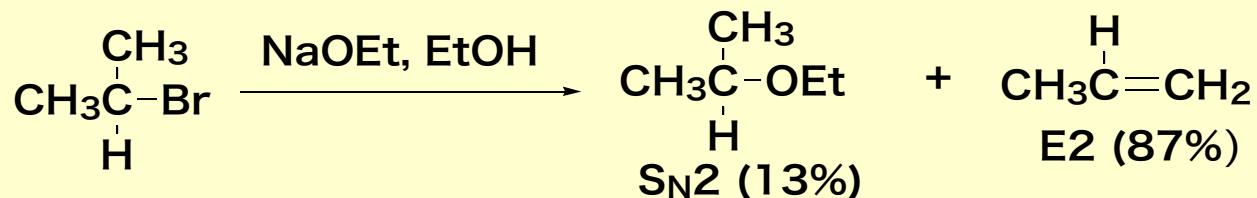
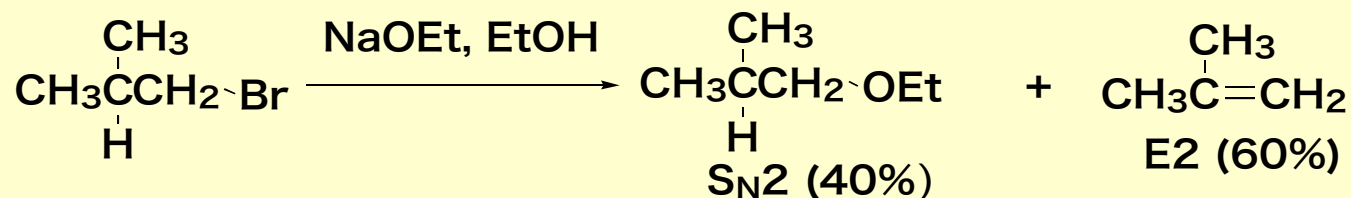
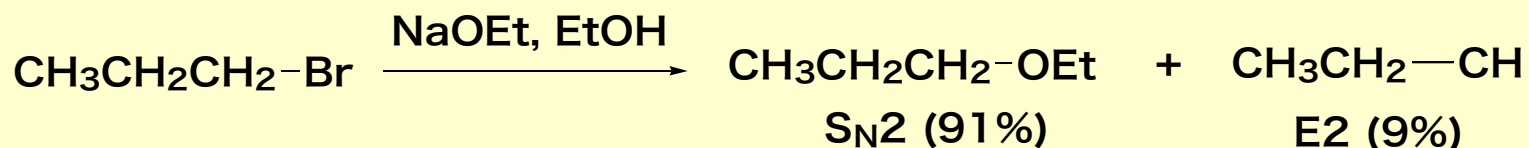
求核剤

C<sup>δ+</sup>あるいはC<sup>+</sup>を攻撃

立体障害が大きい

脱離基の  
周囲の嵩高さ

脱離  
生成体

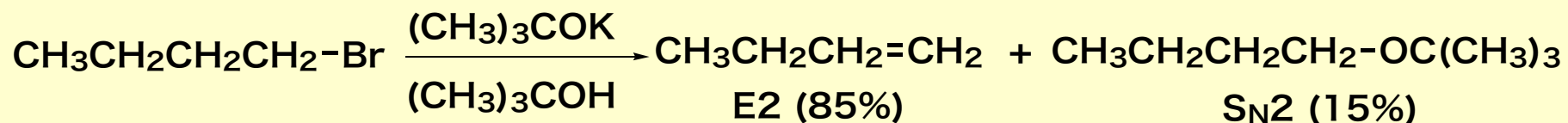


増大

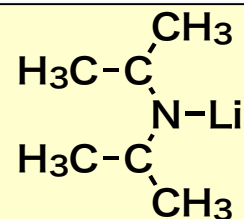
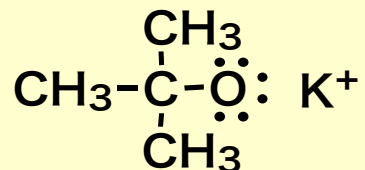
多

# 置換反応と脱離反応の競合(3)

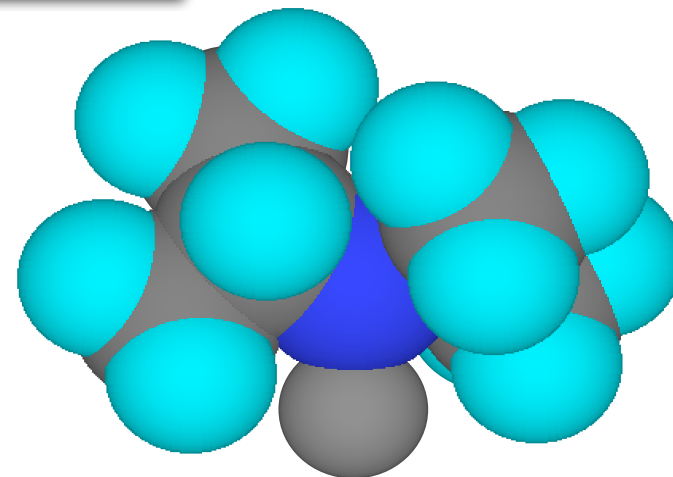
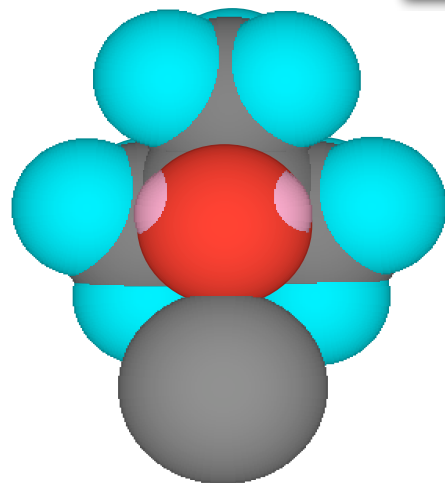
立体障害が大きく塩基性が強い求核剤は、脱離反応が有利



立体障害の大きな塩基



LDA (Lithium diisopropylamide)



# 置換反応と脱離反応のまとめ

**TABLE 7-4**

**Likely Mechanisms by Which Haloalkanes React with Nucleophiles (Bases)**

Type of haloalkane	Type of nucleophile (base)			
	Poor nucleophile (e.g., H <sub>2</sub> O)	Weakly basic, good nucleophile (e.g., I <sup>-</sup> )	Strongly basic, unhindered nucleophile (e.g., CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> )	Strongly basic, hindered nucleophile (e.g., (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup> )
Methyl	No reaction	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2
Primary				
Unhindered	No reaction	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	E2
Branched	No reaction	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
Secondary	Slow S <sub>N</sub> 1, E1	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
Tertiary	S <sub>N</sub> 1, E1	S <sub>N</sub> 1, E1	E2	E2



# アルコールの命名法

アルコールの命名

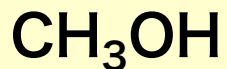
-e

-ol

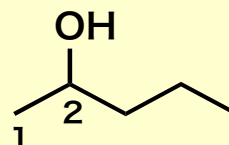
alkane



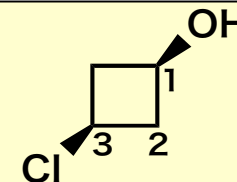
methane



methanol



2-pentanol



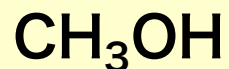
*cis*-3-chlorocyclopropanol

慣用的命名法

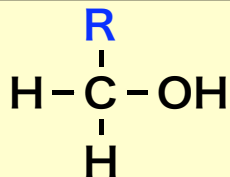
アルキル基の名称

+

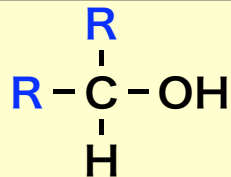
alcohol



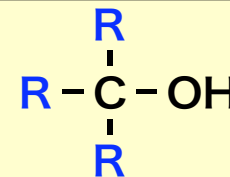
methyl alcohol



1級アルコール

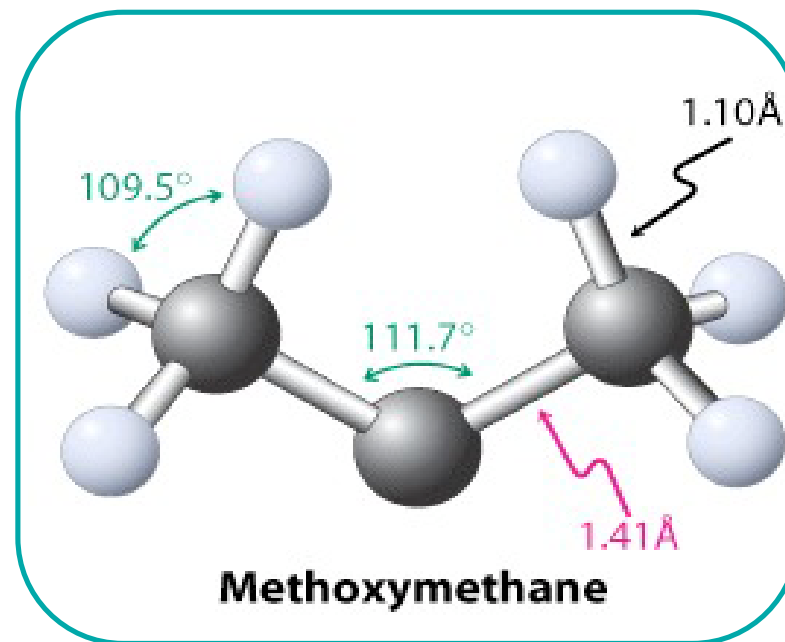
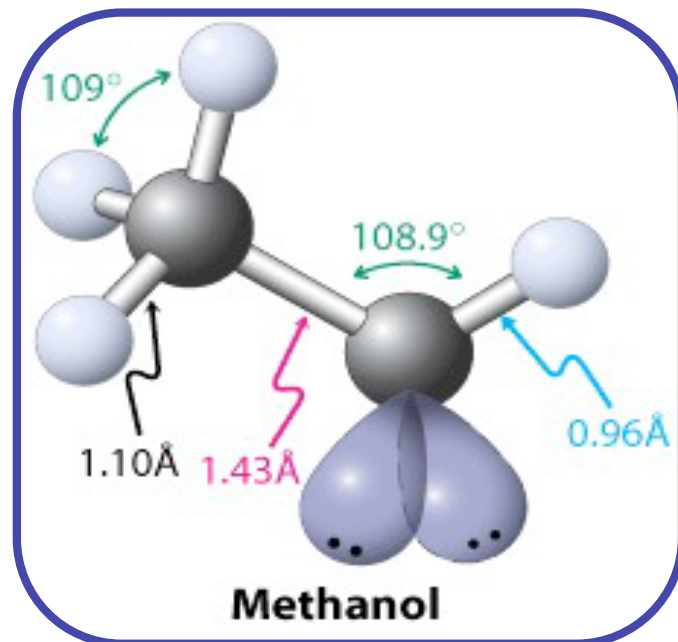
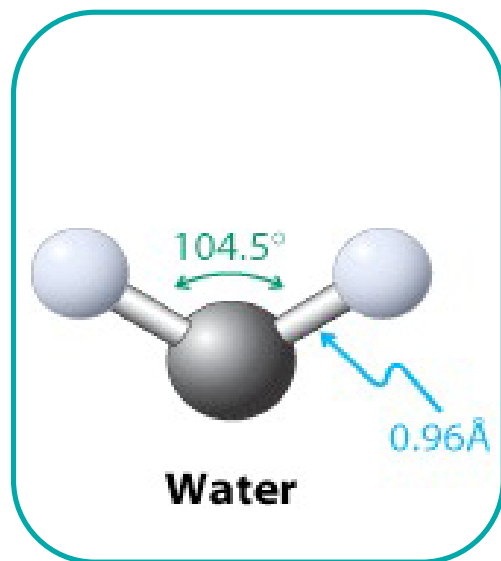


2級アルコール



3級アルコール

# アルコールの構造



酸素原子

$sp^3$ に近い混成

$DH^{\circ}_{O-H}$

104 kcal/mol

$DH^{\circ}_{C-H}$

98 kcal/mol

# アルコールの物理的性質

沸 点

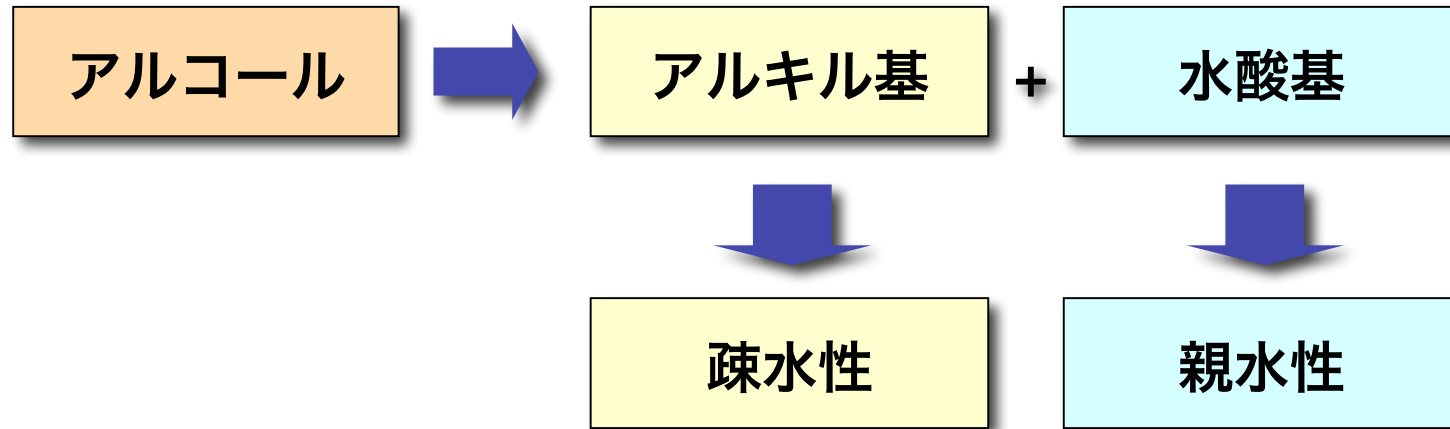
水素結合により上昇

TABLE 8-1

Physical Properties of Alcohols and Selected Analogous Haloalkanes and Alkanes


Compound	IUPAC name	Common name	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Solubility in H <sub>2</sub> O at 23°C
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	Methyl alcohol	-97.8	65.0	Infinite
CH <sub>3</sub> Cl	Chloromethane	Methyl chloride	-97.7	-24.2	0.74 g/100 mL
CH <sub>4</sub>	Methane		-182.5	-161.7	3.5 mL (gas)/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Ethanol	Ethyl alcohol	-114.7	78.5	Infinite
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Chloroethane	Ethyl chloride	-136.4	12.3	0.447 g/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Ethane		-183.3	-88.6	4.7 mL (gas)/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Propanol	Propyl alcohol	-126.5	97.4	Infinite
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Propane		-187.7	-42.1	6.5 mL (gas)/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-Butanol	Butyl alcohol	-89.5	117.3	8.0 g/100 mL
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1-Pentanol	Pentyl alcohol	-79	138	2.2 g/100 mL

# アルコールの疎水性と親水性



- アルキル基部分が大きければ大きいほど、水に対する溶解性は低下し、非極性溶媒に対する溶解度を増加させる。

# 酸・塩基としてのアルコール（1）

	pKa	
H <sub>2</sub> O	15.7	アルコールの酸性度の違い
CH <sub>3</sub> OH	15.5	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9	 <ul style="list-style-type: none"><li>• 溶媒和の立体的障害 (<i>t</i>-BuO<sup>-</sup> &gt; EtO<sup>-</sup> &gt; MeO<sup>-</sup>)</li><li>• 誘起効果 (ハロゲン置換アルコール)</li></ul>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	18.0	
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	12.4	
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	14.6	

# アルコールの塩基性

pKa



MeOH

$\text{MeOH}_2^+$

-2.2

EtOH

$\text{EtOH}_2^+$

-2.4

*i*-PrOH

*i*-PrOH<sub>2</sub><sup>+</sup>

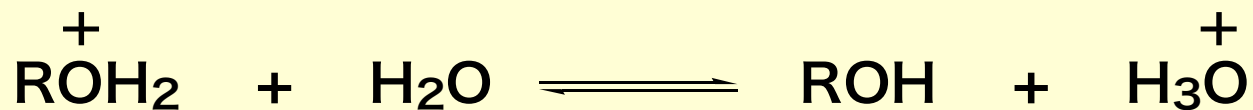
-3.2

*t*-BuOH

*t*-BuOH<sub>2</sub><sup>+</sup>

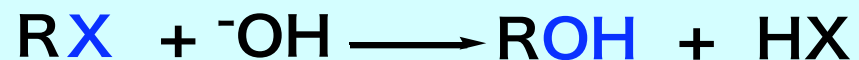
-3.8

塩基性小

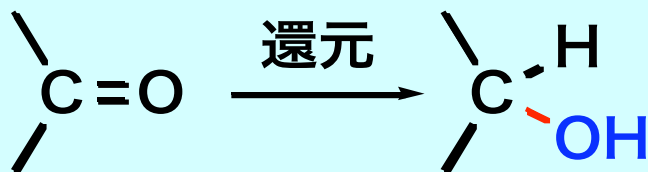


# アルコールの合成 (1)

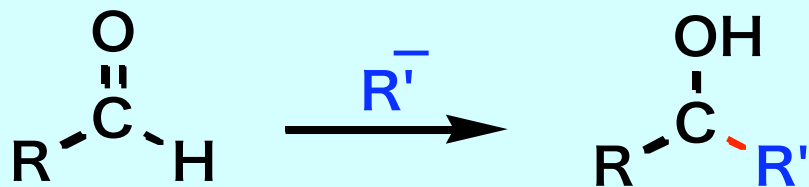
## 1. 求核置換反応



## 2. カルボニル化合物の還元

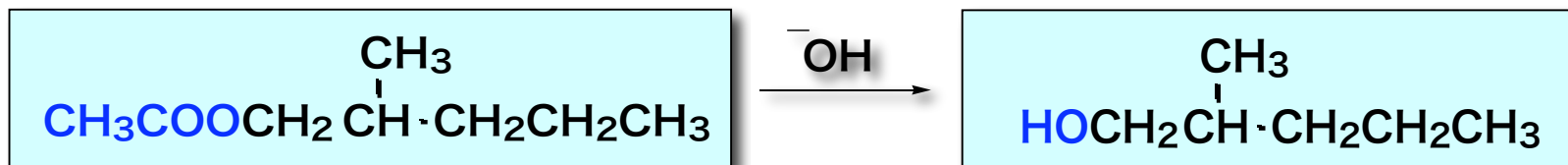
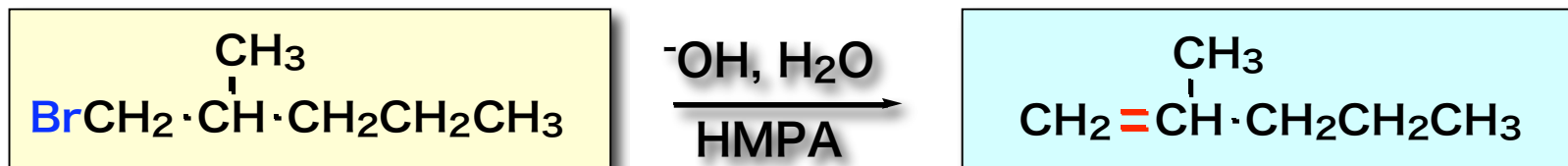
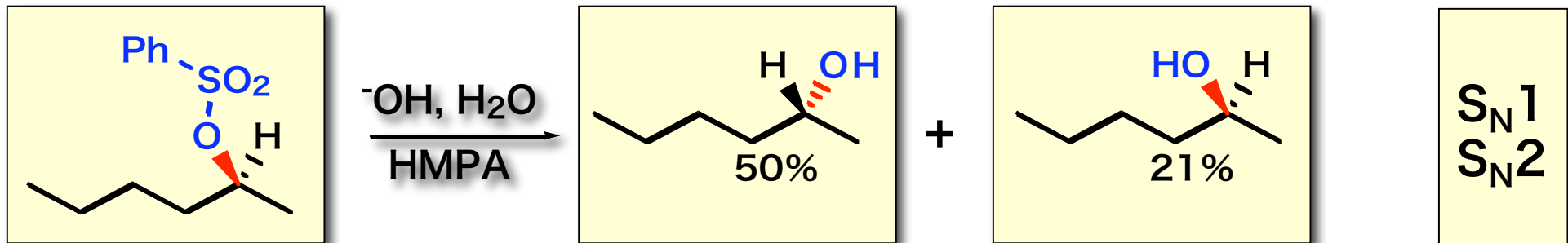
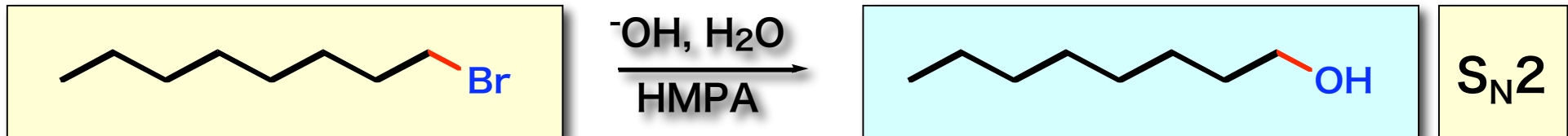


## 3. 有機金属反応剤を用いるアルコール合成



# アルコールの合成 (2)

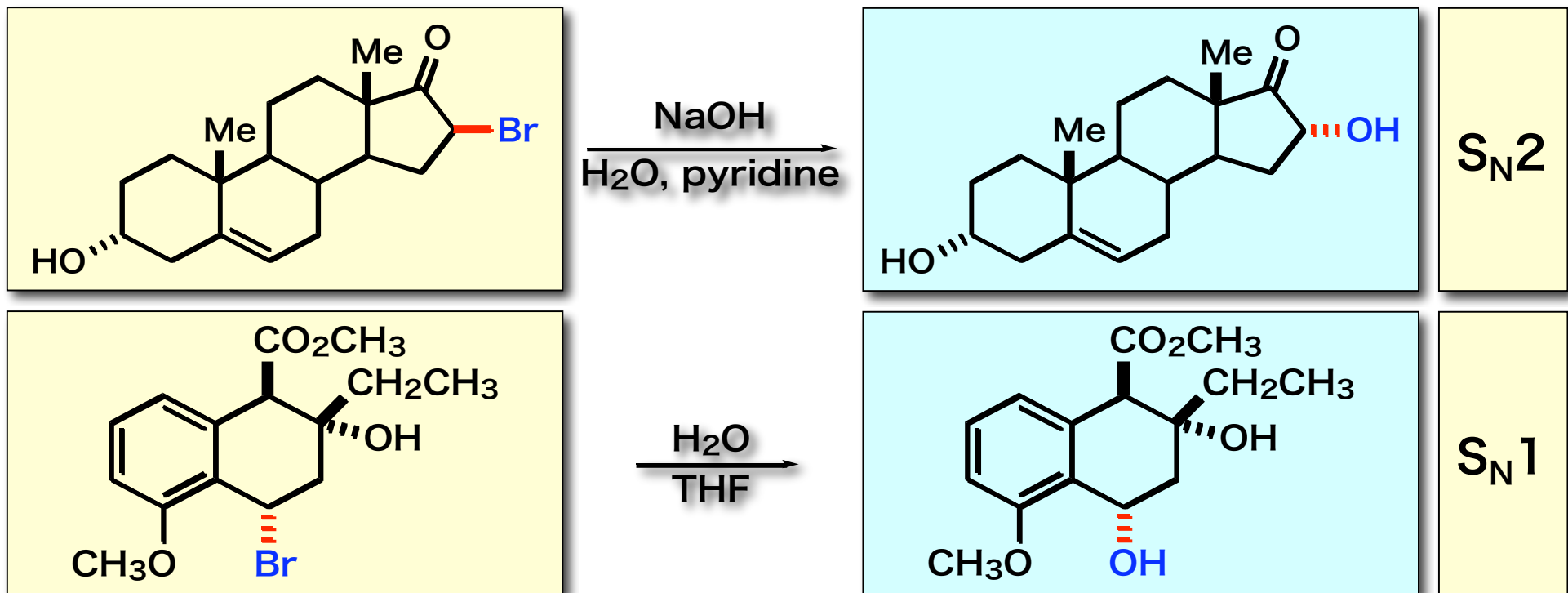
## 1. 求核置換反応





# アルコールの合成 (3)

## 1. 求核置換反応



置換反応の原料であるハロアルカンはアルコールから合成されることが多いので、この方法の使用は限定されている

# アルコールの合成 (4)

## 2. カルボニル化合物の還元

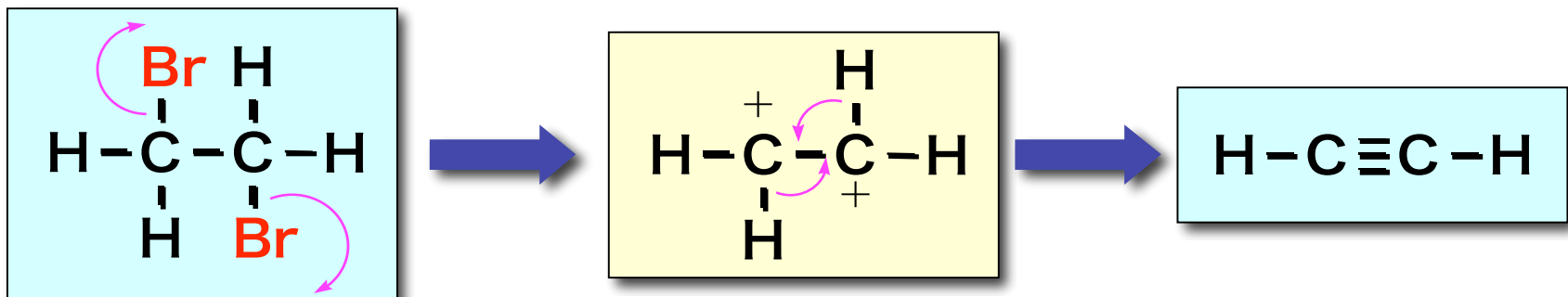
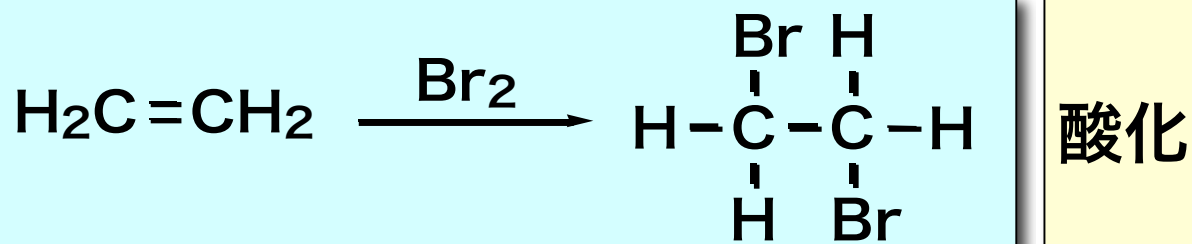
### 有機化学における酸化と還元

酸化

ハロゲン，酸素などの電氣的に陰性の原子の付加，水素の除去

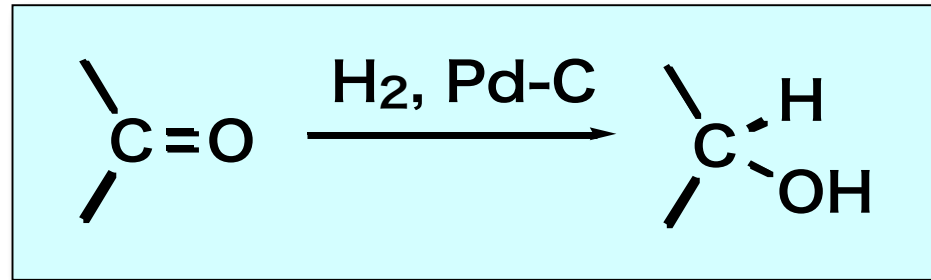
還元

ハロゲンや酸素の除去，水素の付加



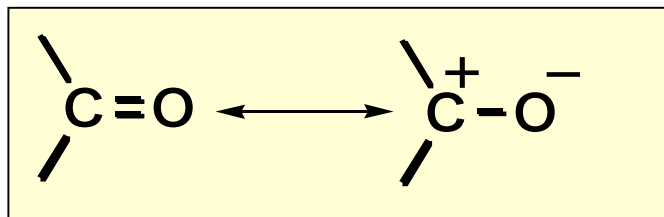
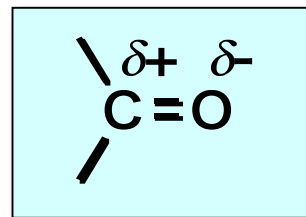
# アルコールの合成 (5)

## 触媒的水素化



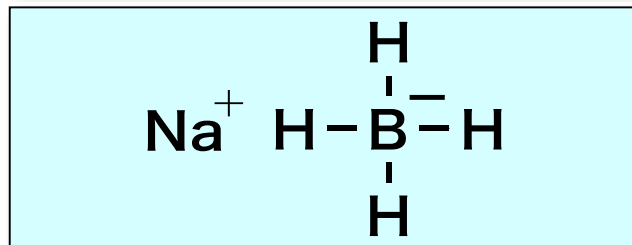
触媒  
Pd, Pt, Ni

## ヒドリド還元

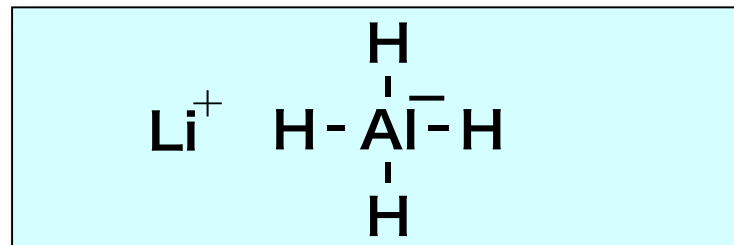


H<sup>-</sup>  
ヒドリド  
(hydride)

水素化ホウ素ナトリウム  
NaBH<sub>4</sub>



水素化アルミニウムリチウム  
LiAlH<sub>4</sub>



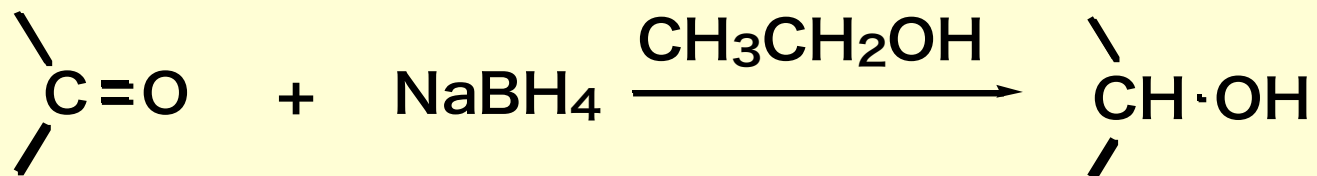
電気陰性度

B: 2.0

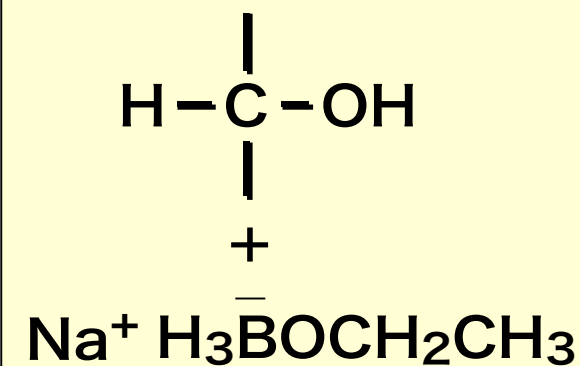
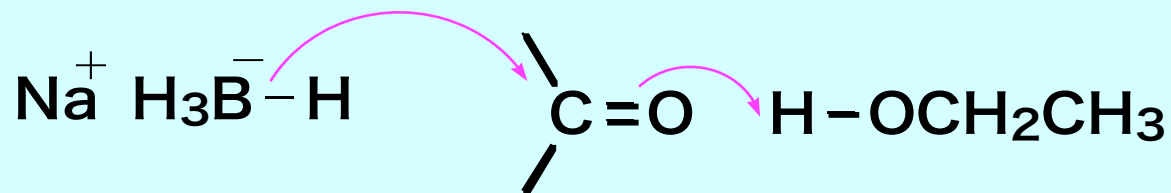
Al: 1.6

# アルコールの合成 (6)

水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>)

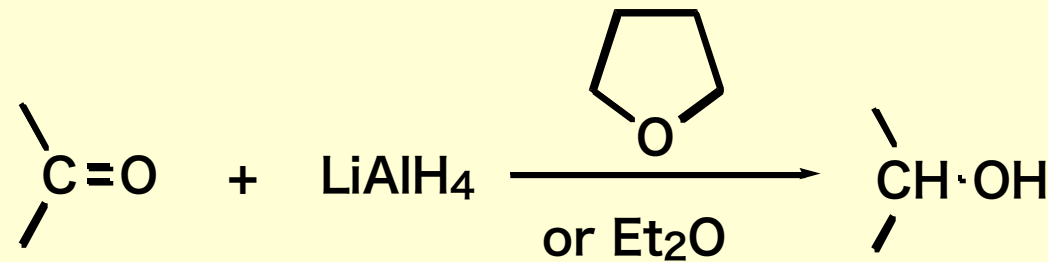


エタノールなどのアルコールを溶媒として反応を行う

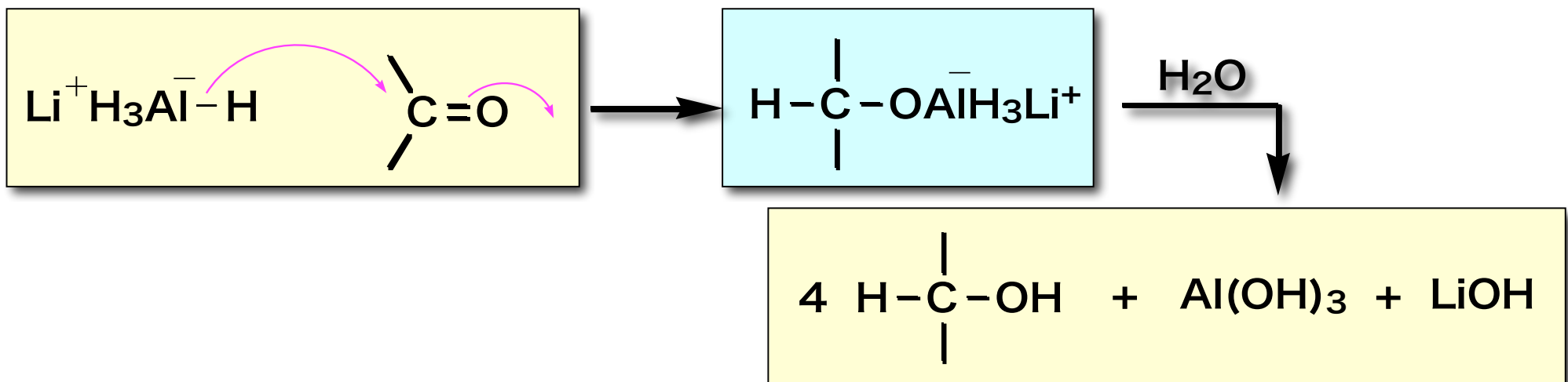
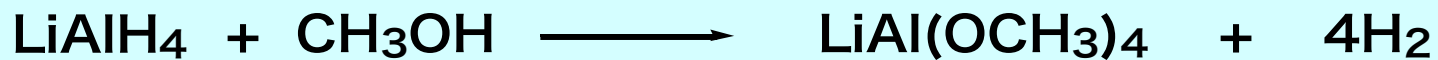


# アルコールの合成 (7)

水素化アルミニウムリチウム (LiAlH<sub>4</sub>)

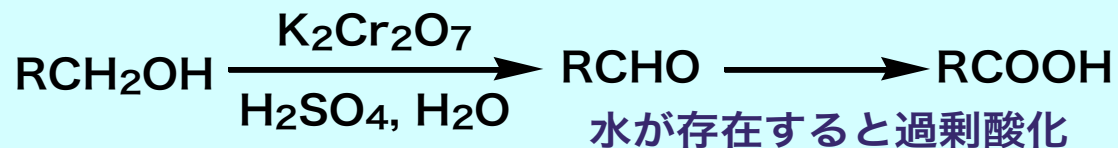
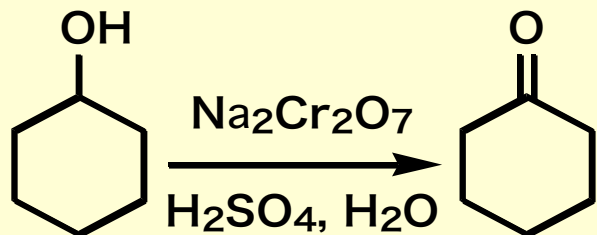
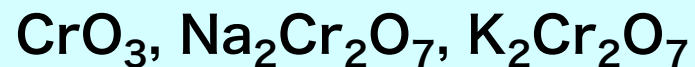


溶媒として、非プロトン性の Et<sub>2</sub>O やテトラヒドロフラン (THF) を用いる。  
水やアルコールとは激しく反応し、発火する



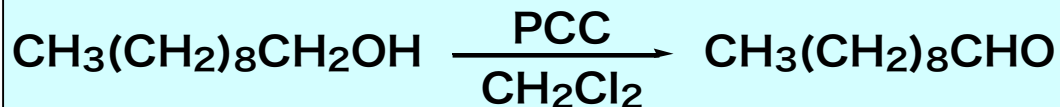
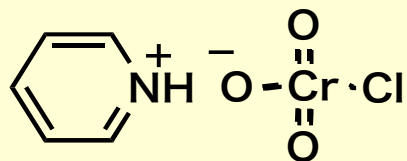
# アルコールの酸化

酸化剤

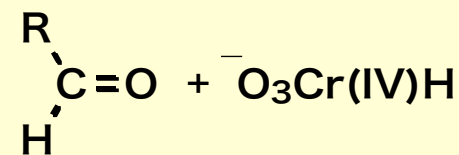
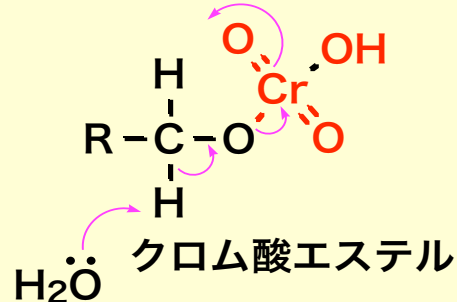
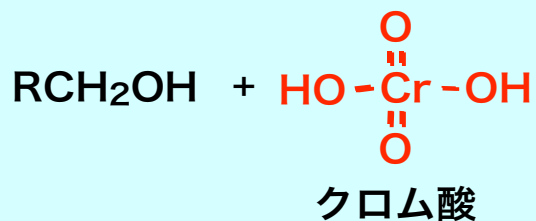


PCC (pyridinium chlorochromate)

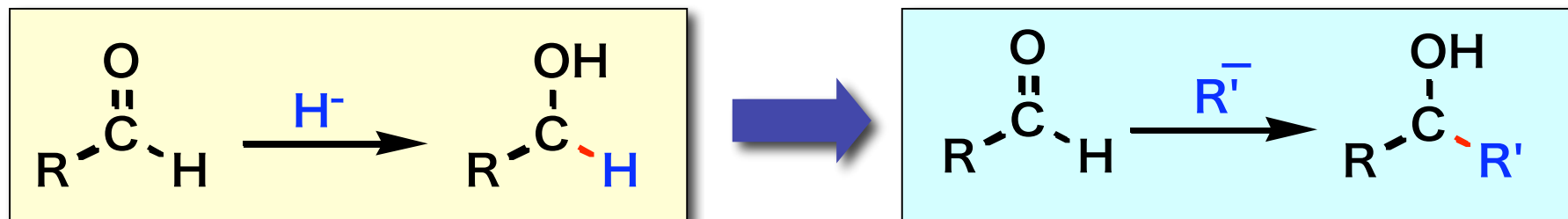
水の無い系で酸化が可能



クロム酸酸化の反応機構



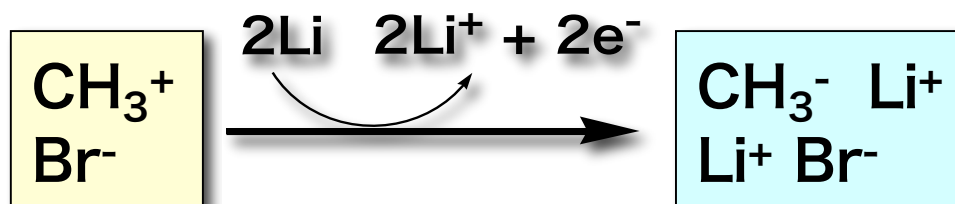
# 有機金属反応剤を用いるアルコールの合成



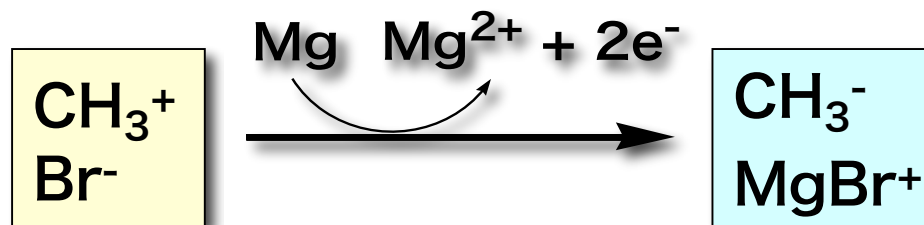
アルキルリチウムおよびアルキルマグネシウム反応剤



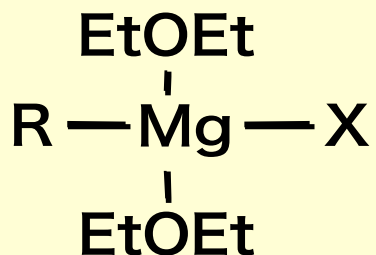
考え方



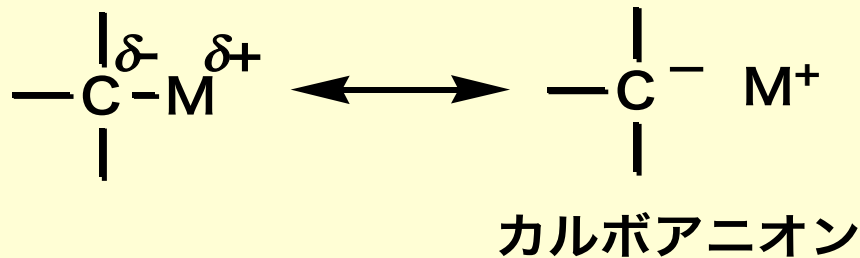
考え方



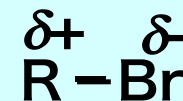
# RLi および RMgX の構造と性質



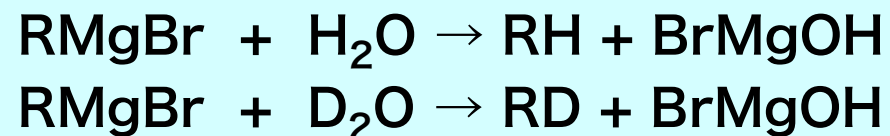
溶媒が配位することにより安定化した  
が、調製は THF やジエチル  
エーテル (Et<sub>2</sub>O) 中で行う



←  
逆分極

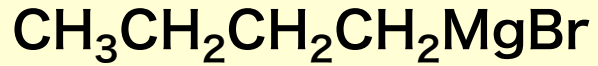


カルボアニオンは強い塩基で  
水アルコールと瞬時に反応

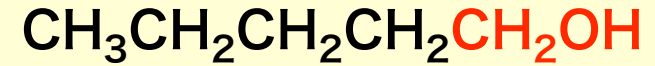
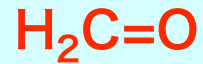




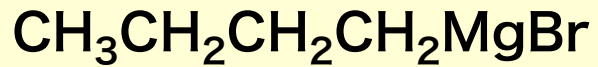
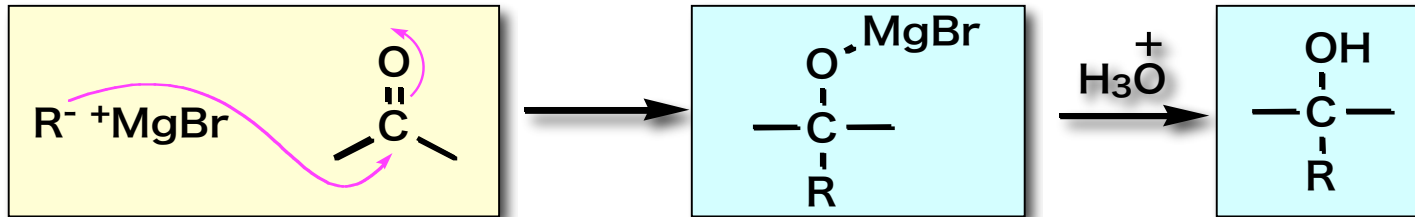
# RLi および RMgX によるアルコールの合成



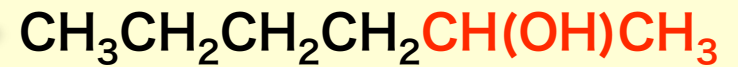
+



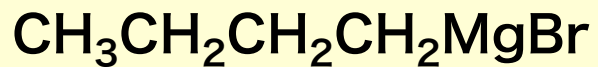
炭素鎖が1個伸びたアルコール



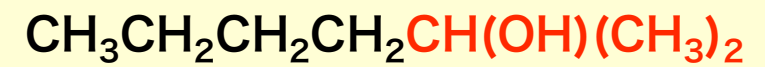
+



2級アルコール



+

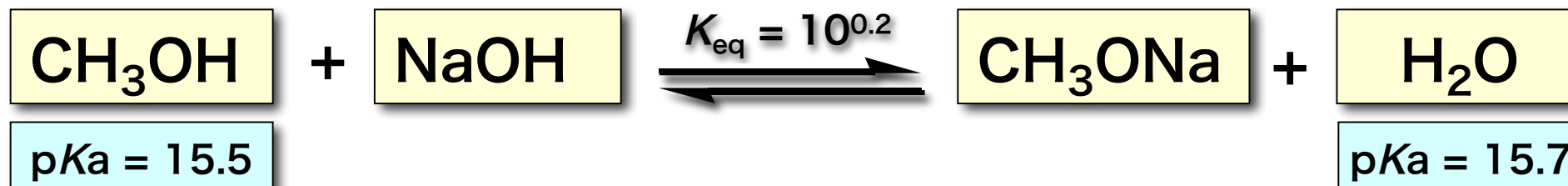
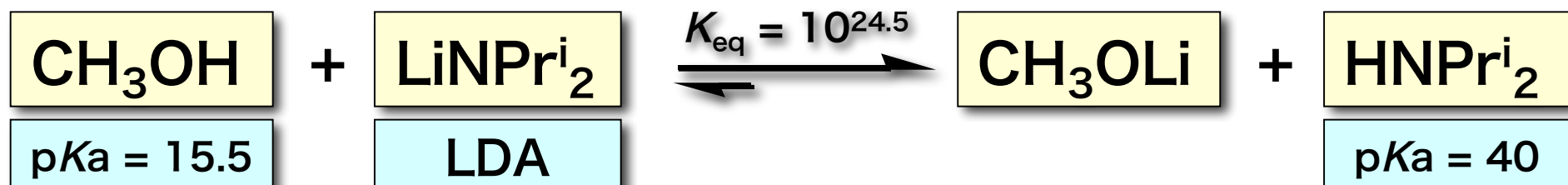


3級アルコール

# アルコールの反応

1. 塩基との反応
2. アルカリ金属との反応
3. 強酸との反応
4. カルボカチオンを経る転位反応

# 塩基との反応

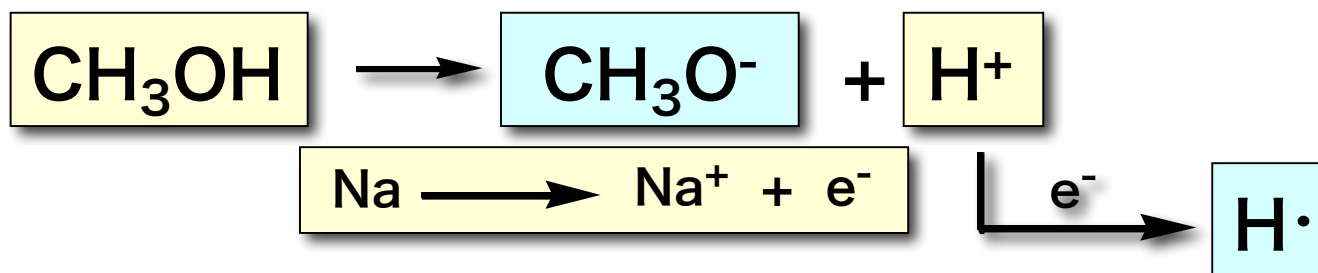


# アルカリ金属との反応



Li, K, Cs でも同様の反応が起こる  
水との反応の方が激しい

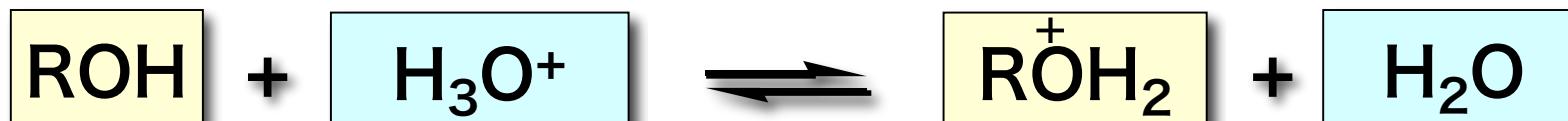
考え方



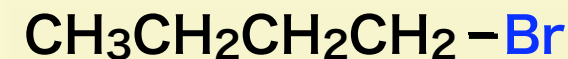
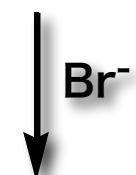
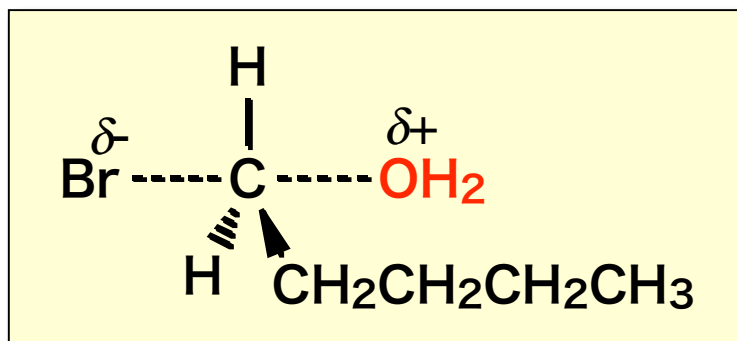
反応性

Me > 一級 > 二級 > 三級

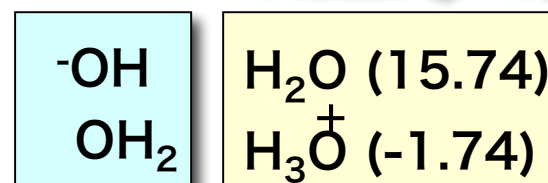
# 強酸との反応：1級アルコール (S<sub>N</sub>2)



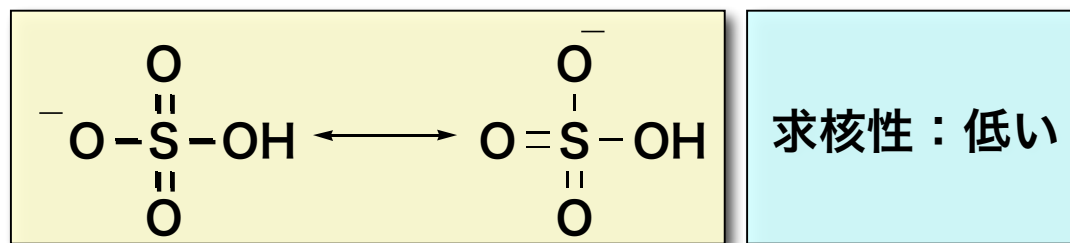
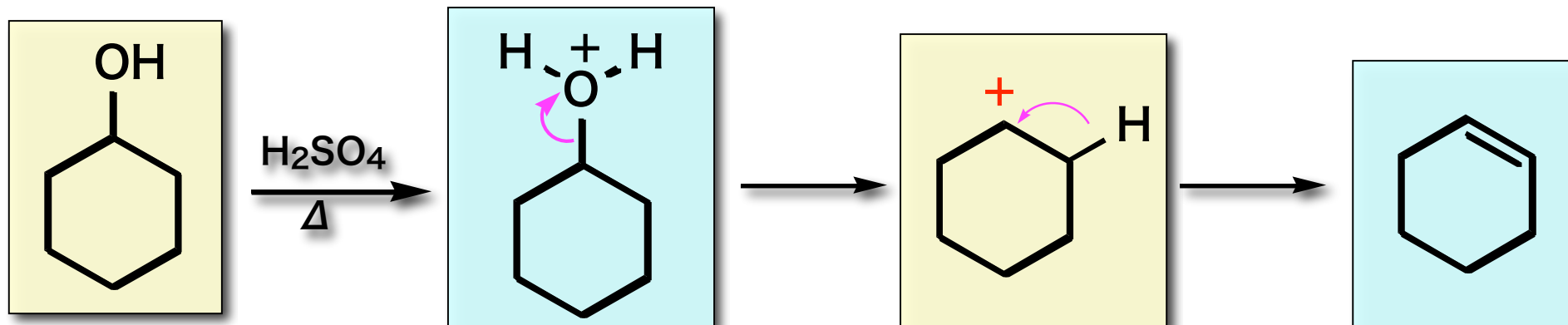
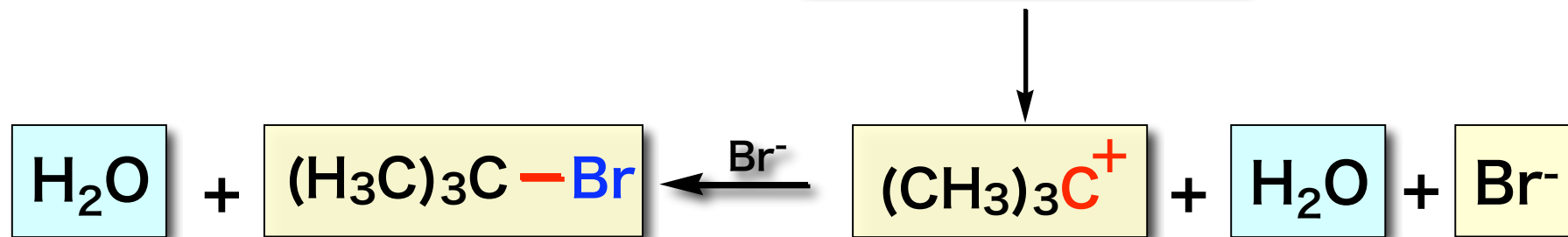
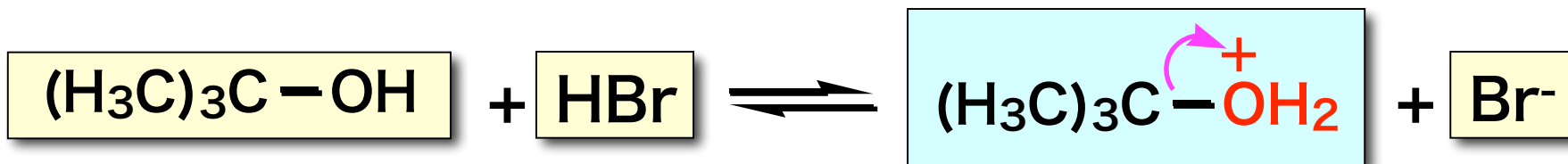
水酸基はプロトン化により良い脱離基になる



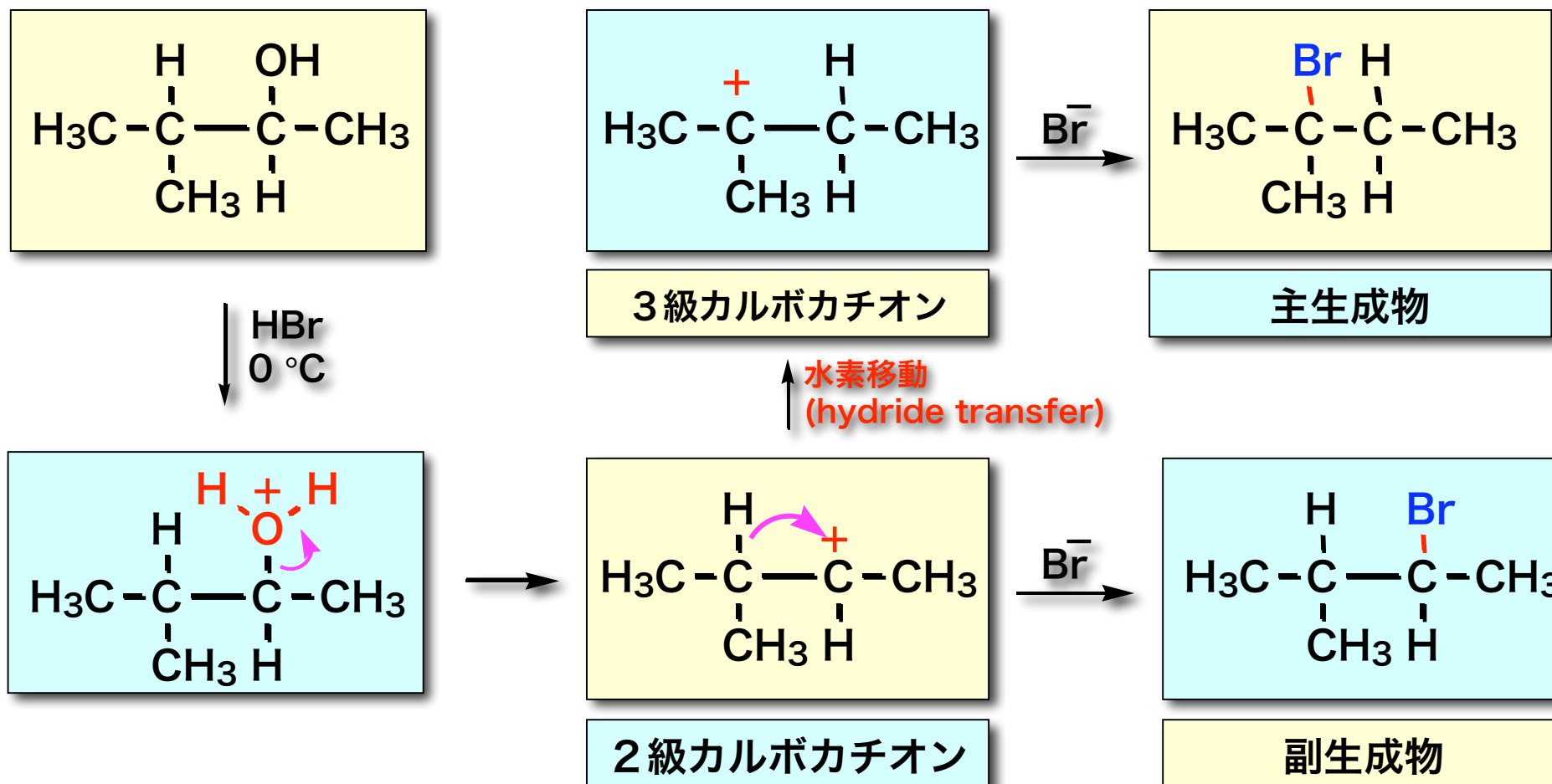
共役酸 (pKa)



# 強酸との反応：3級アルコール (S<sub>N</sub>1, E1)

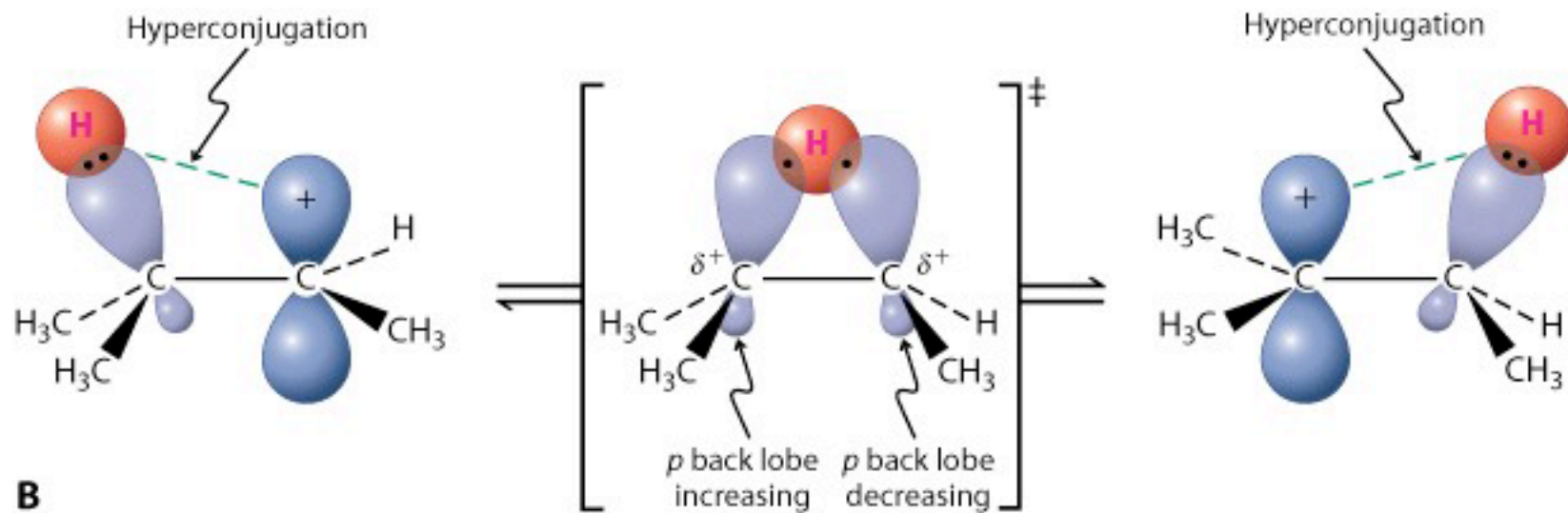
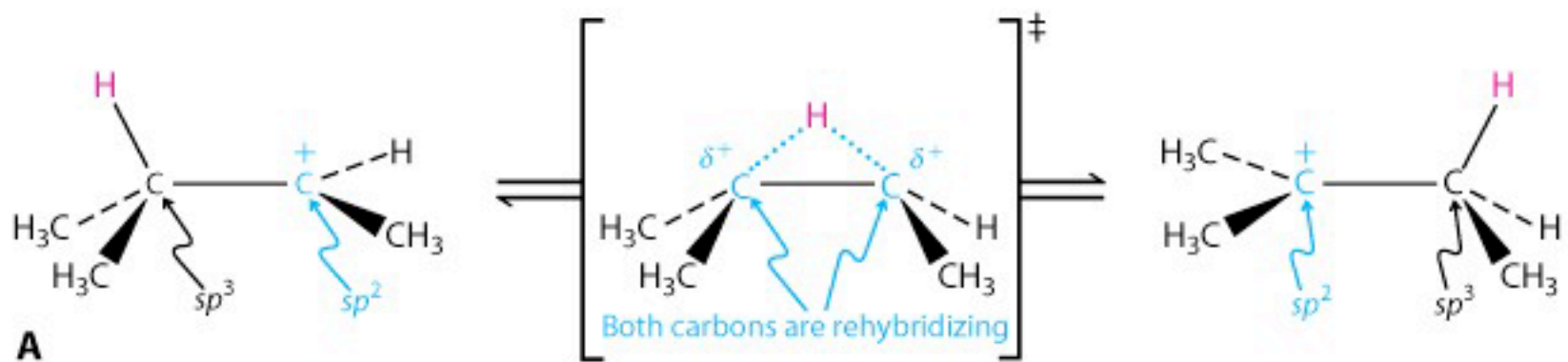


# カルボカチオンを経る転位反応 (1)



カルボカチオンへの水素移動は, S<sub>N</sub>1 や E1 より速い

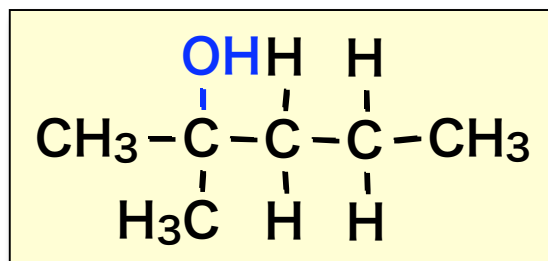
# カルボカチオンを経る転位反応 (2)



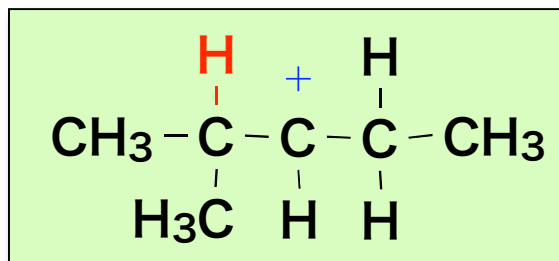
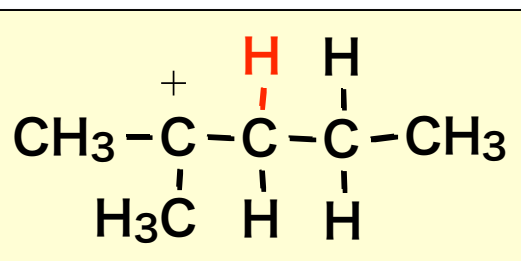


# カルボカチオンを経る転位反応 (3)

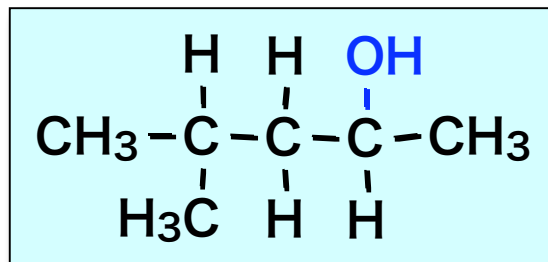
E1 生成物を与える例



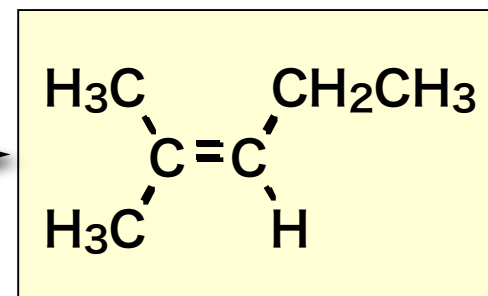
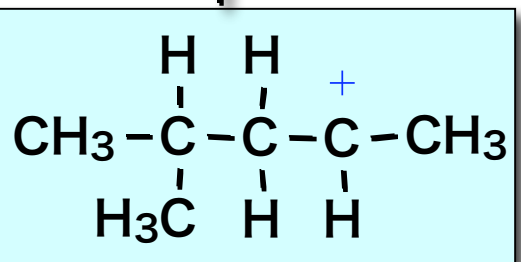
2-methyl-2-pentanol



水素移動  
(hydride transfer)

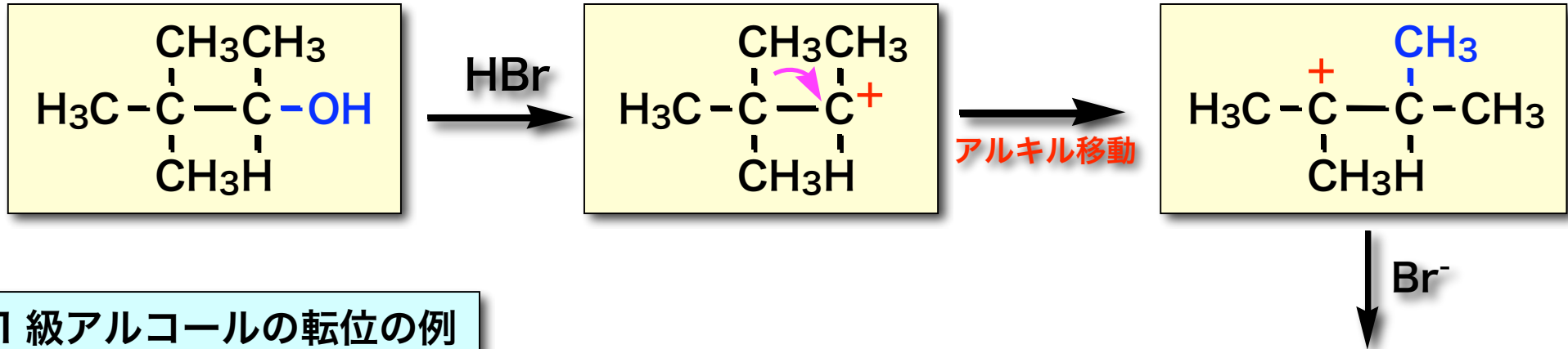


4-methyl-2-pentanol

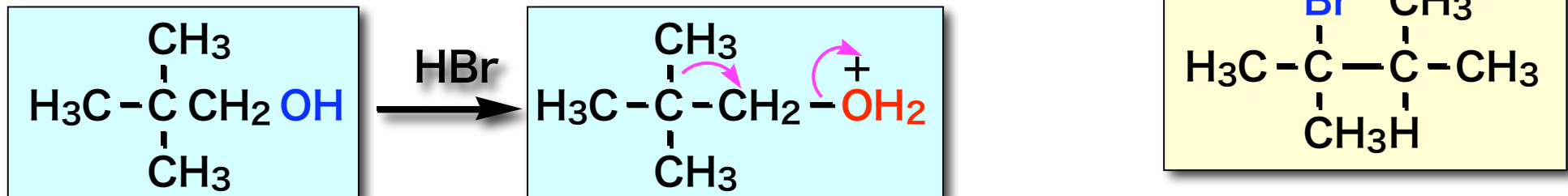


# カルボカチオンを経る転位反応 (4)

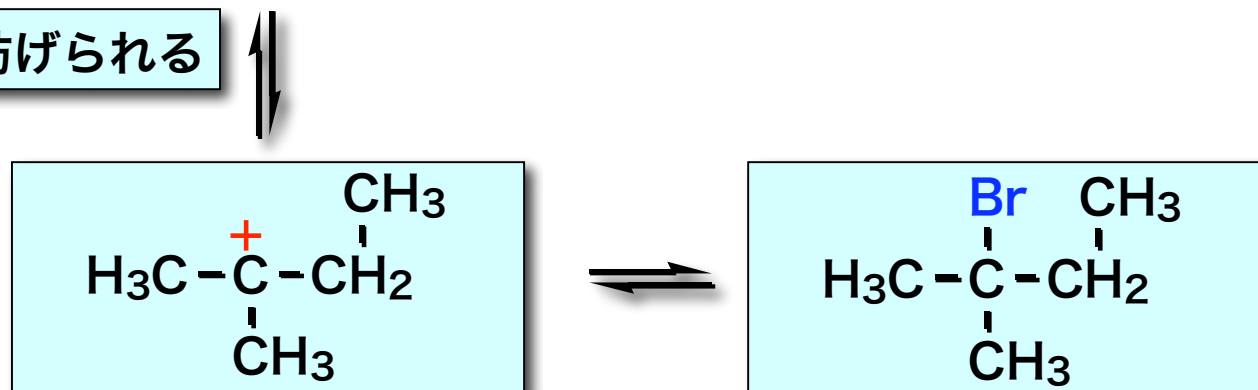
アルキル移動を伴うカルボカチオンの転位反応



1級アルコールの転位の例

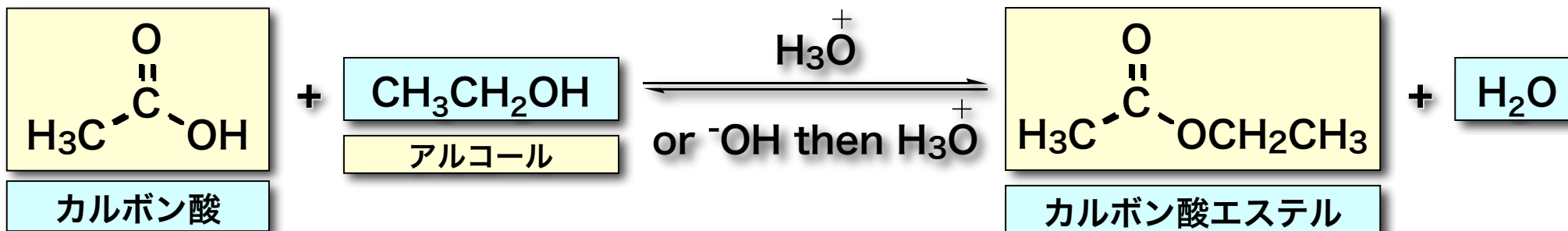


立体障害によりBrの攻撃が妨げられる

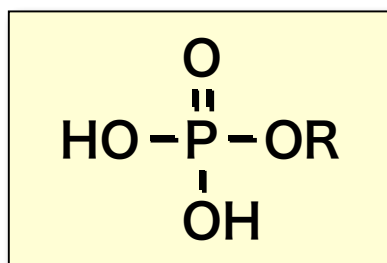


# アルコールの有機酸エステルと無機酸エステル

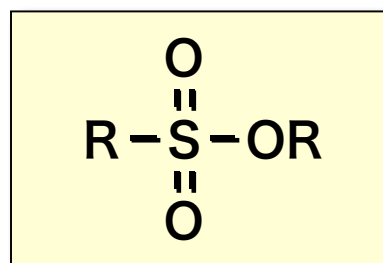
アルコールと有機酸で有機酸エステルが生成



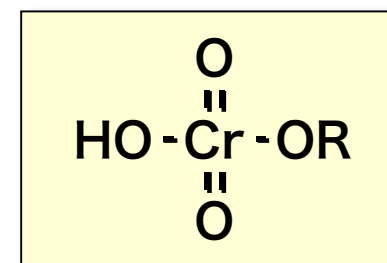
アルコールと無機酸で無機酸エステルが生成



リン酸エステル

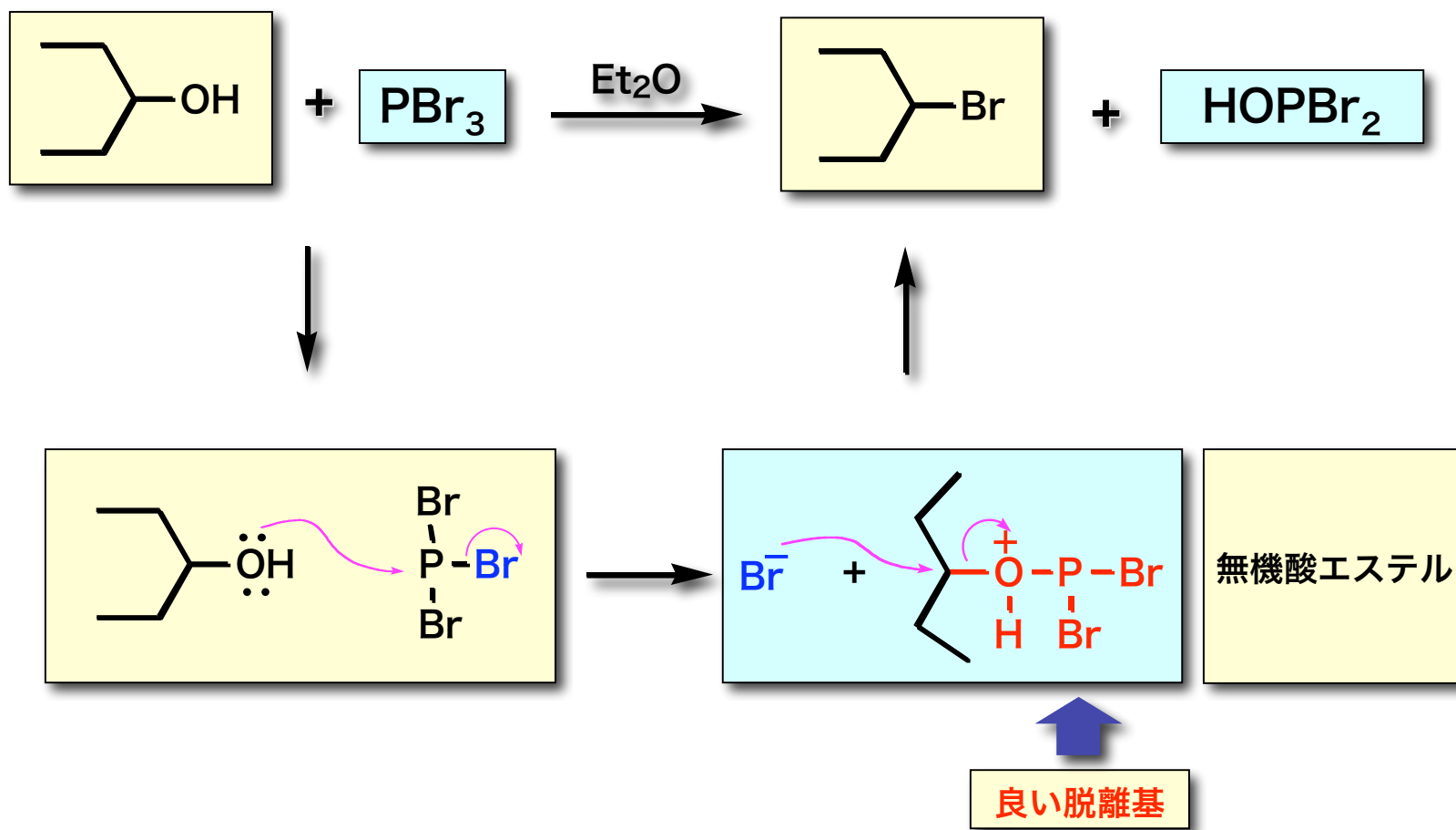


スルホン酸エステル

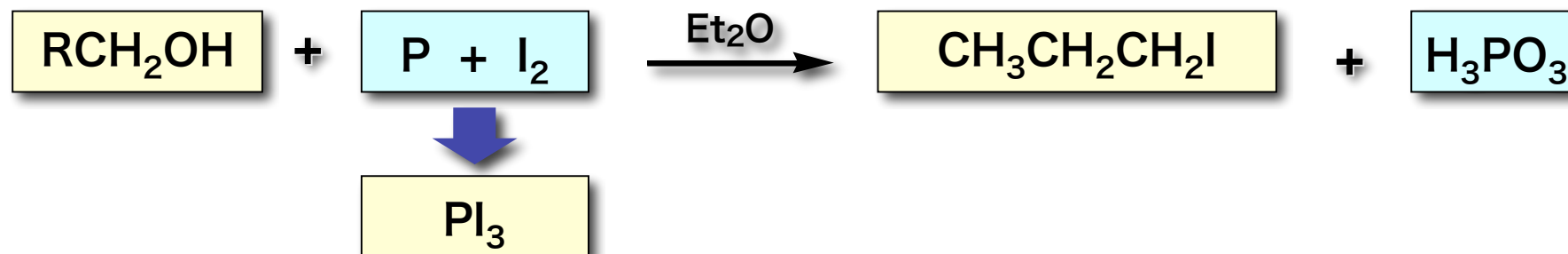
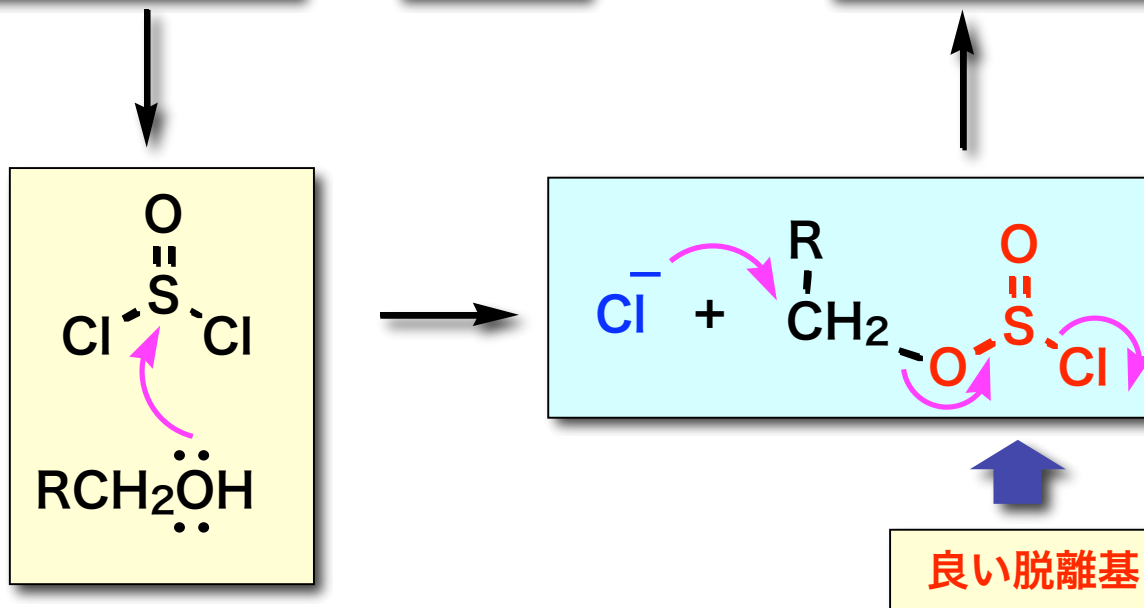
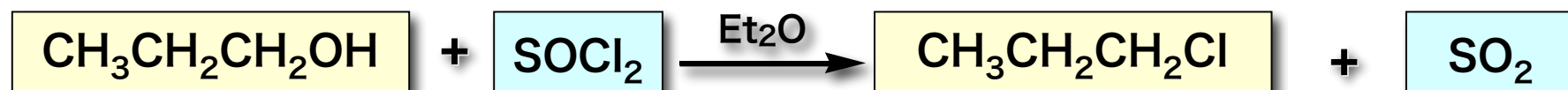


クロム酸エステル

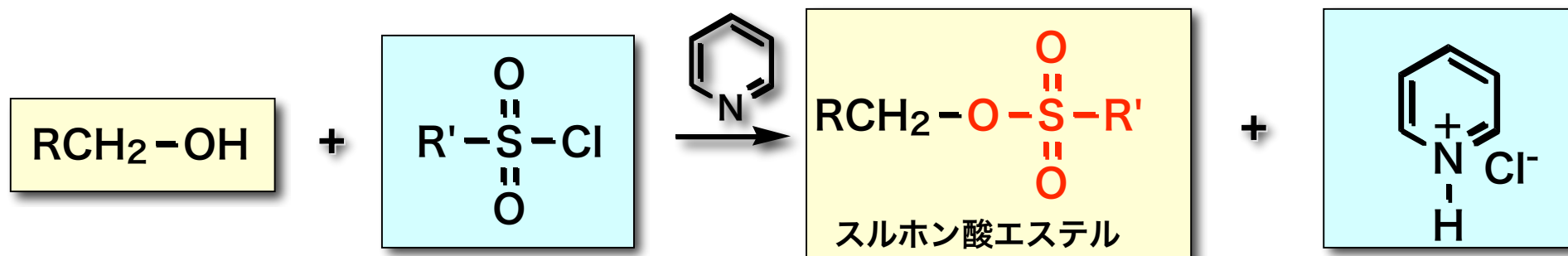
# 無機酸エステル経由のハロアルカンの合成(1)



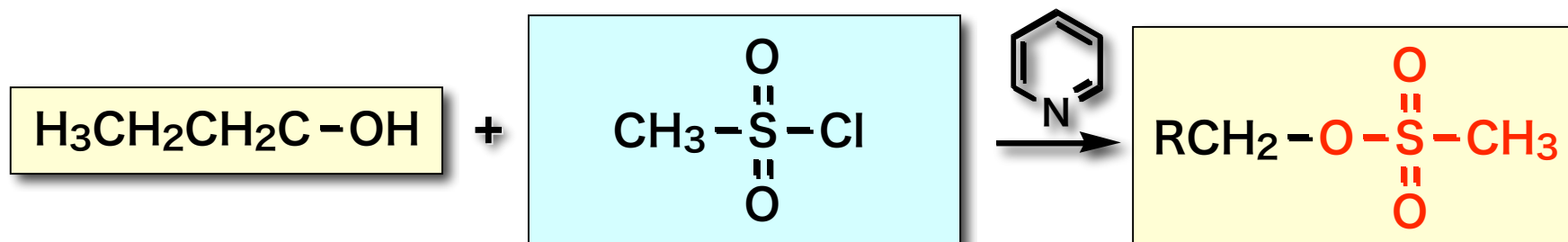
## 無機酸エステル経由のハロアルカンの合成(2)



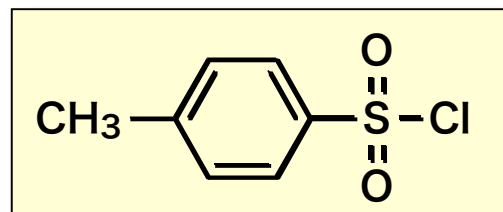
# 置換反応の基質としてのスルホン酸アルキル



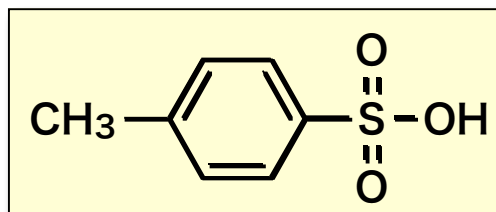
良い脱離基



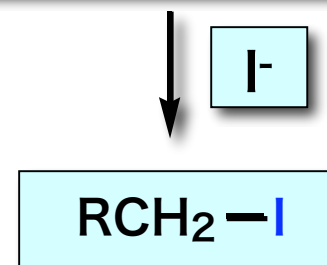
Methanesulfonyl chloride  
Mesityl chloride (MsCl)



*p*-toluenesulfonyl chloride  
Tosyl chloride (TsCl)



pKa -6.5



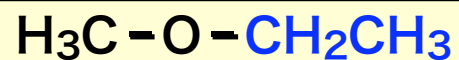
# エーテル



## 命名法

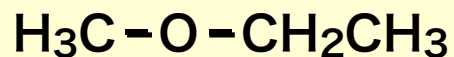
### 体系的命名法

アルコキシ置換アルカンとして命名する。大きい方が主鎖

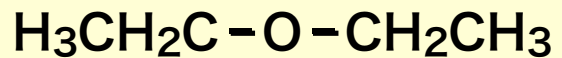


methoxyethane

### 慣用的名



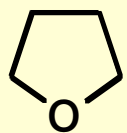
ethyl methyl ether



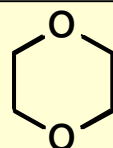
diethyl ether

### 環状エーテル

oxacycloalkane 誘導体として命名



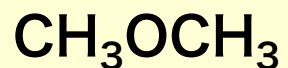
oxacyclopentane  
tetrahydrofuran (THF)



1,4-dioxacyclohexane  
1,4-dioxane

# エーテルの物理的性質 (1)

- アルコールとは異なり，水素結合をしない
- 対応するアルコールと比較して低沸点
- 水と混じりにくい



bp:  $-23.0\text{ }^\circ\text{C}$

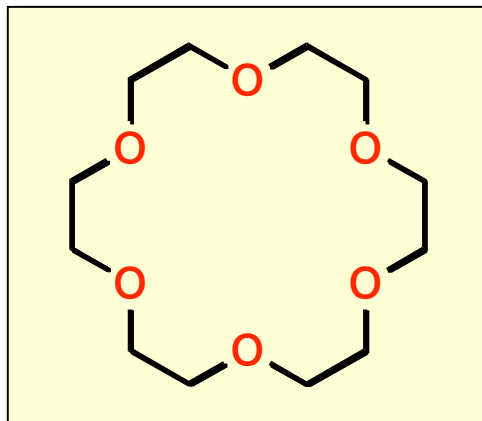


bp:  $78.5\text{ }^\circ\text{C}$



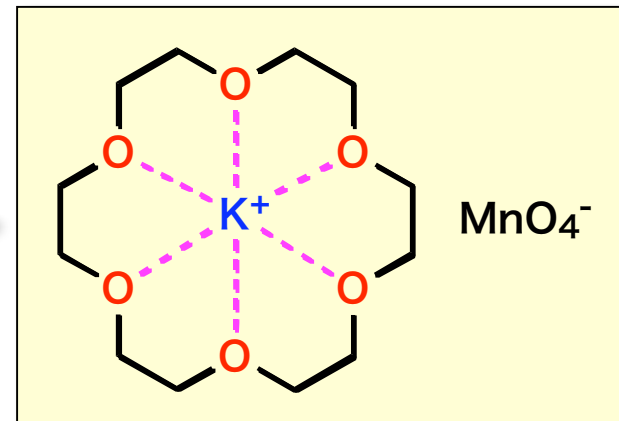
## エーテルの物理的性質 (2)

ポリエーテルは金属イオンを溶媒和する



クラウンエーテル  
18-crown-6

KMnO<sub>4</sub>, benzene

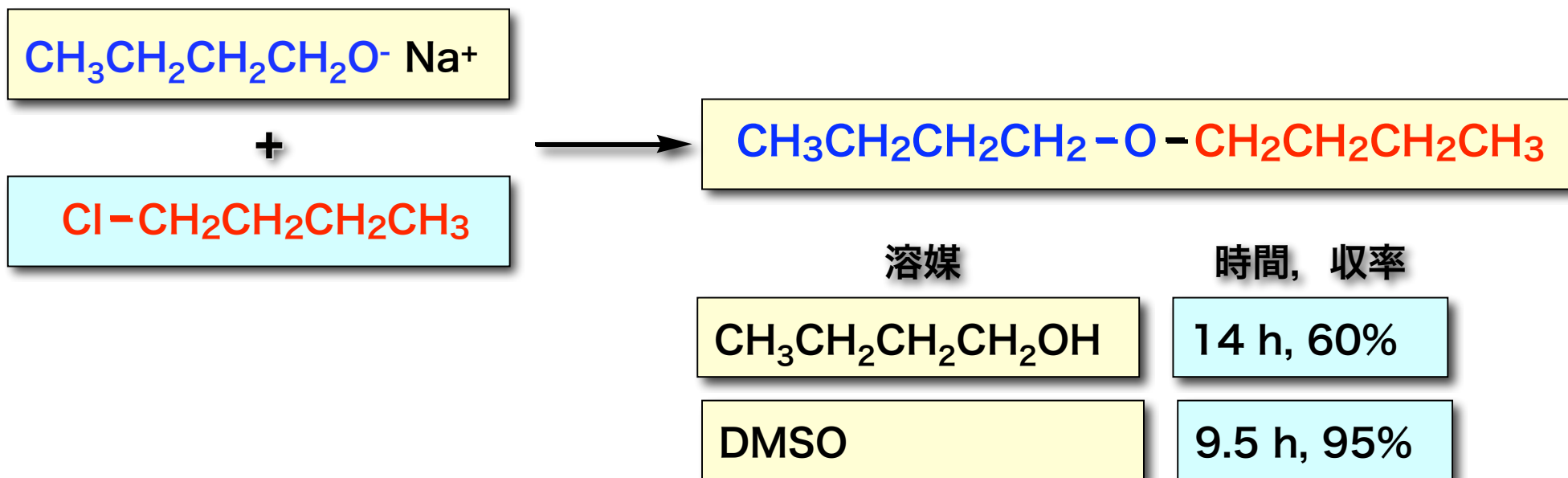


ベンゼンに溶解

# エーテルの合成

1. Williamson のエーテル合成
2. アルコールと無機酸によるエーテルの合成
3. ハロアルカンなどのアルコリシス

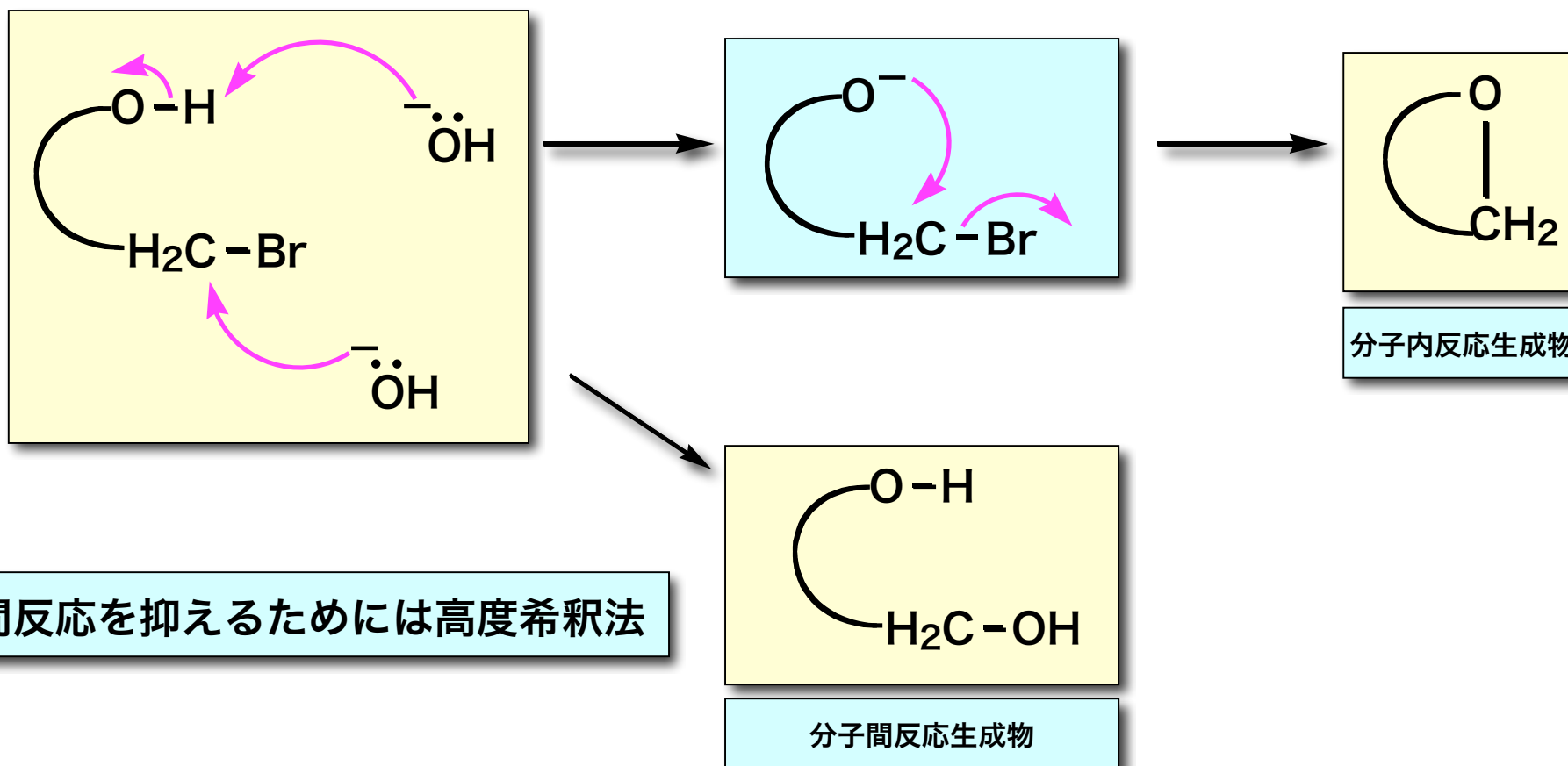
# Williamson のエーテル合成 (1)



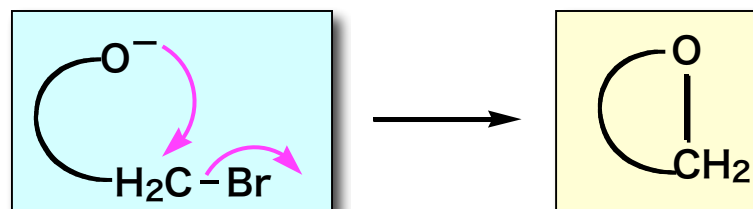
1 級ハロアルカン以外は E2 反応生成物が副生する

# Williamson のエーテル合成 (2)

分子内反応による環状エーテルの合成

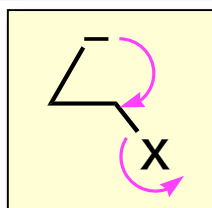


# 環状エーテルの生成速度

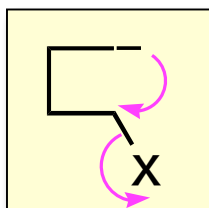


3員環  $\geq$  5員環 > 6員環 > 4員環  $\geq$  7員環 > 8員環

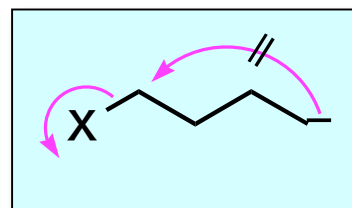
## エントロピーの効果



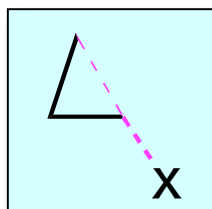
三員環



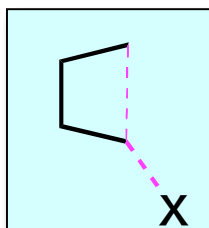
四員環



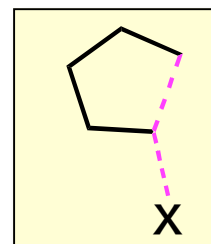
## エンタルピーの効果 (環のひずみ)



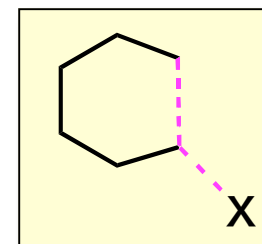
三員環



四員環

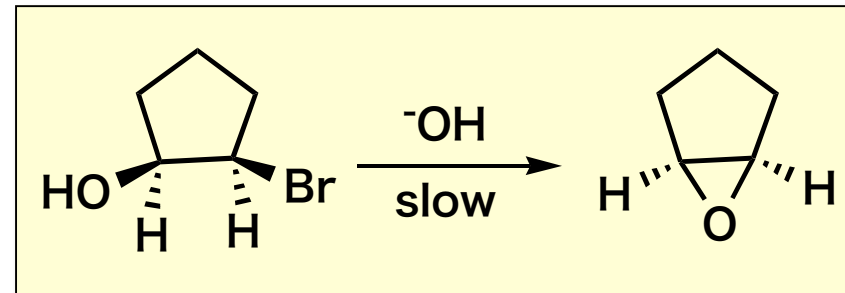
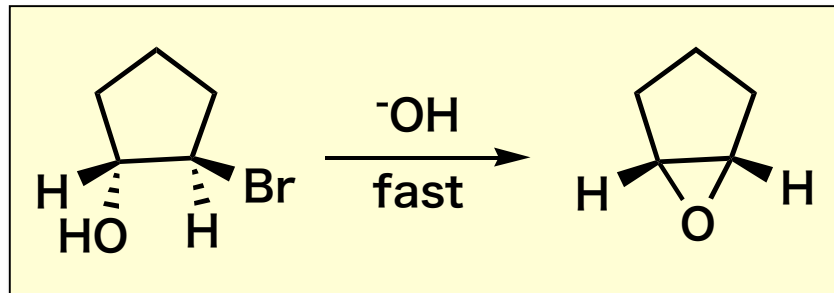
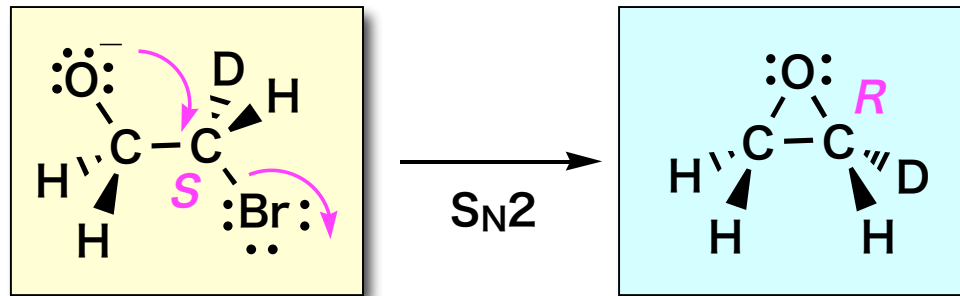


五員環



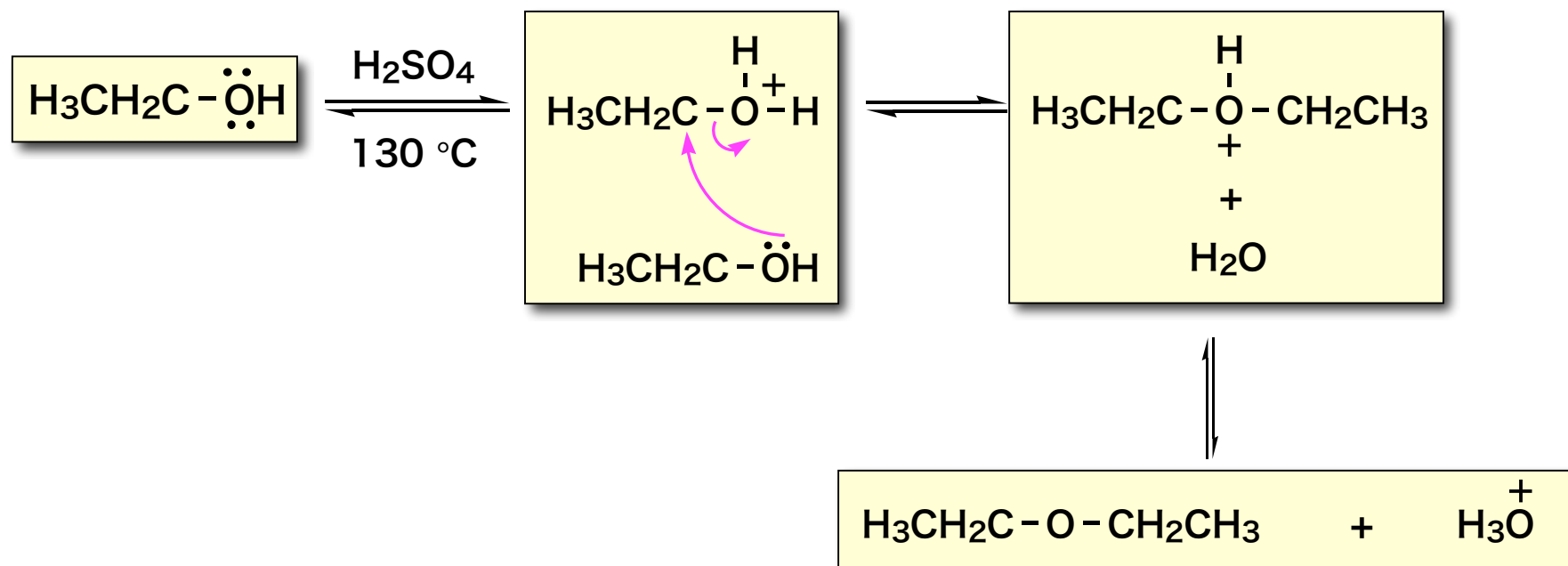
六員環

# 環状エーテルの生成における立体化学

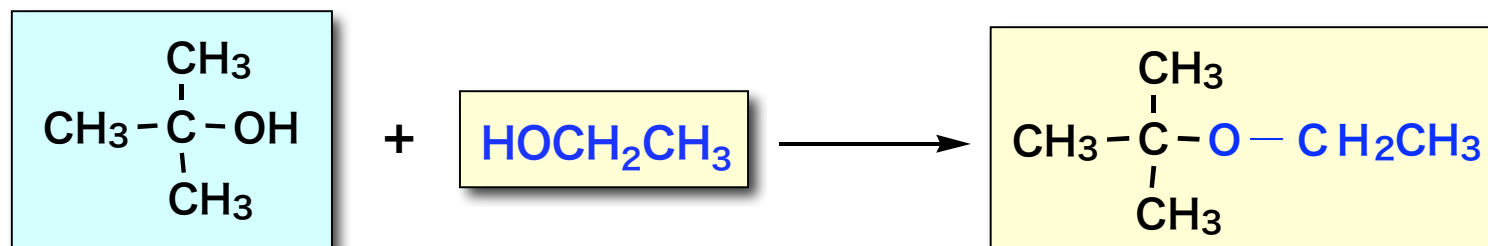


## 2. アルコールと無機酸によるエーテルの合成

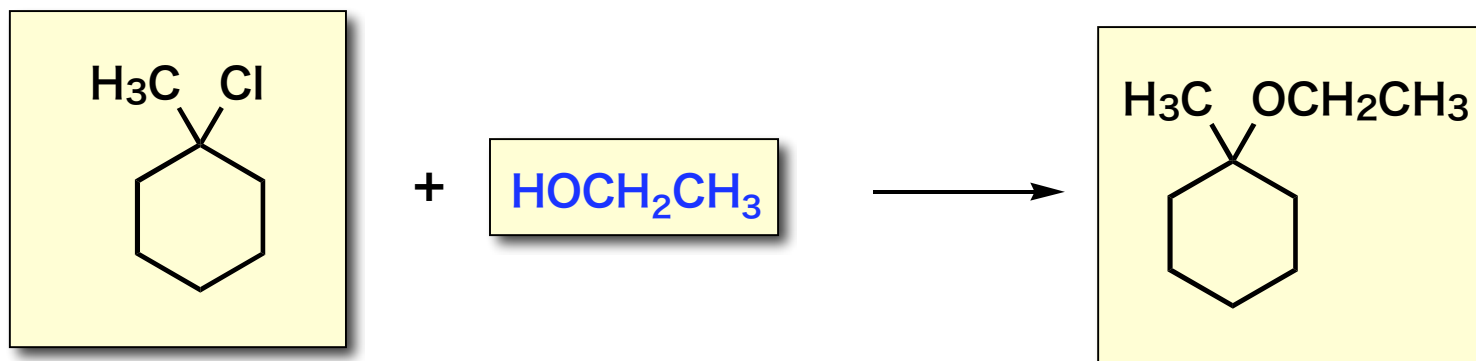
### 対称エーテルの合成



### 混合エーテルの合成



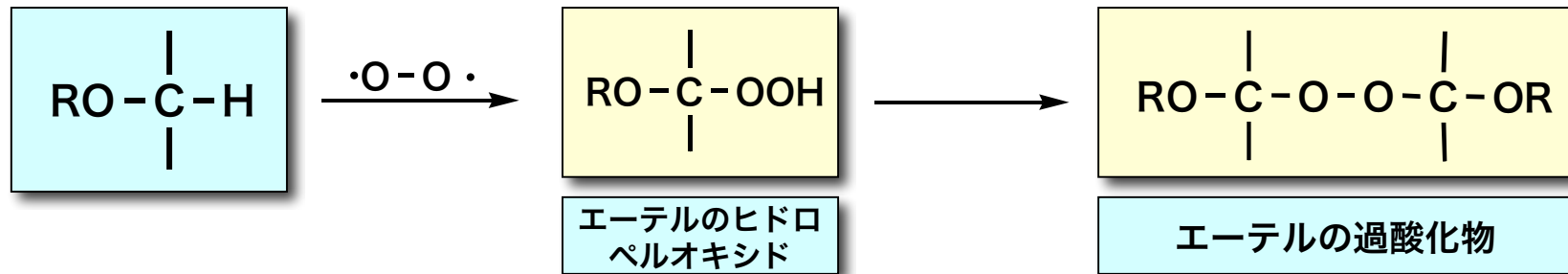
### 3. ハロアルカンなどのアルコリシス



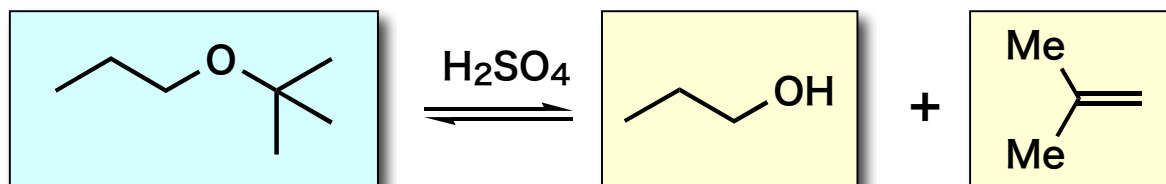
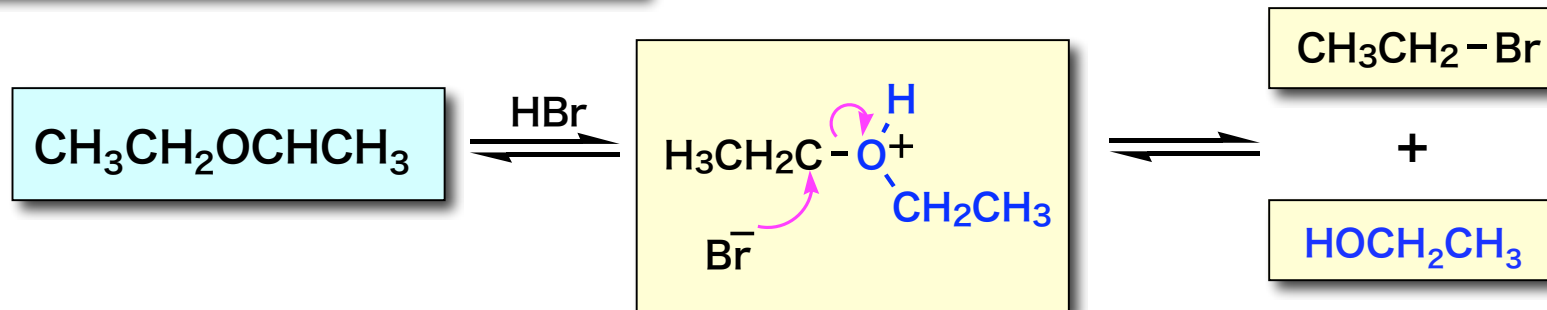


# エーテルの反応

## 1. 過酸化物の生成

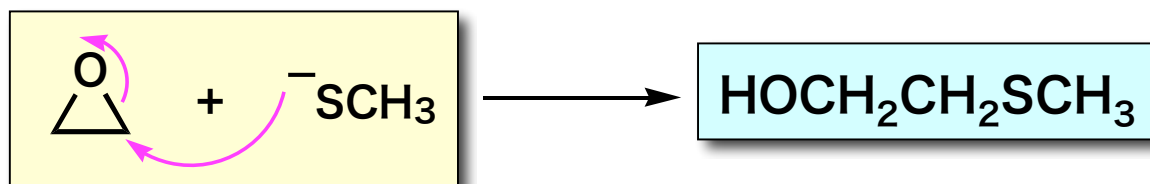


## 2. 強酸によるエーテル結合の開裂

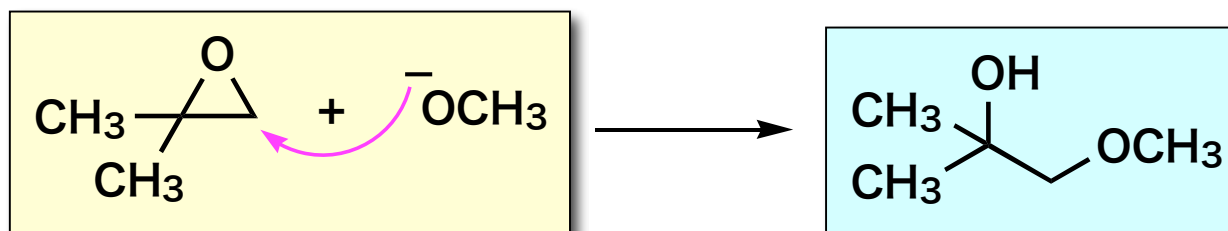


# オキサシクロプロパンの反応(1)

## 1. 求核的開環反応



脱離能は低いが ( $\text{RO}^-$ ) , 三員環の歪みにより加速される

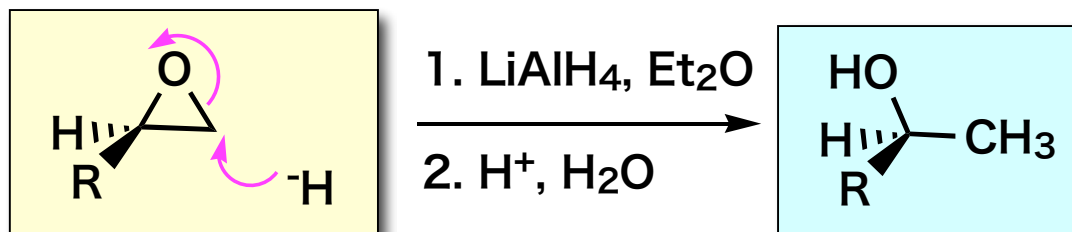


位置選択的

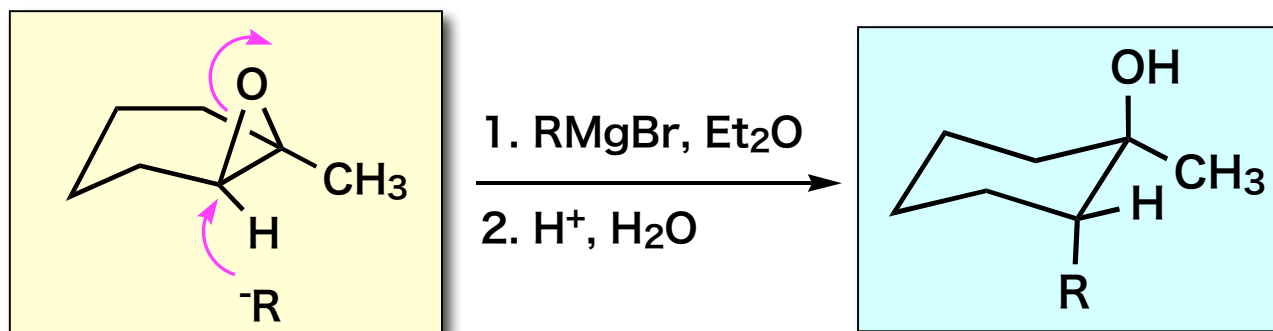
置換基の少ない方から

# オキサシクロプロパンの反応(2)

## 2. ヒドリド反応剤や有機金属反応剤との反応

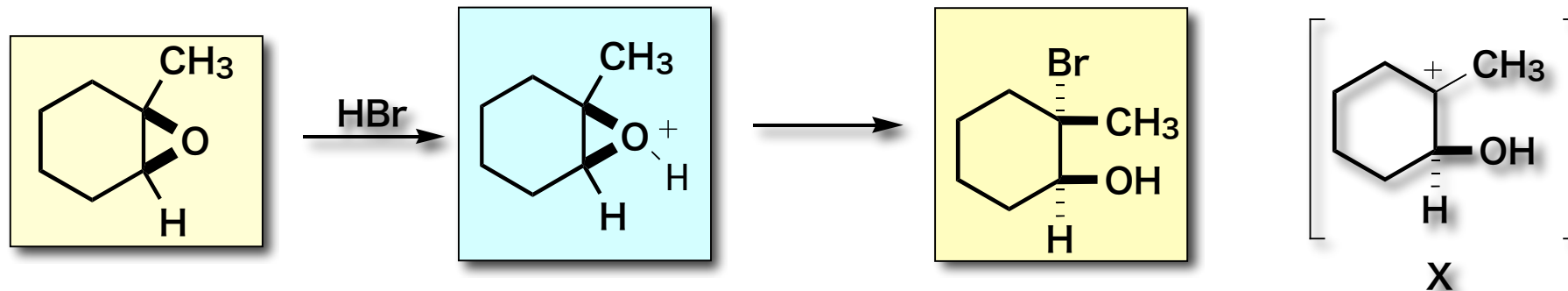
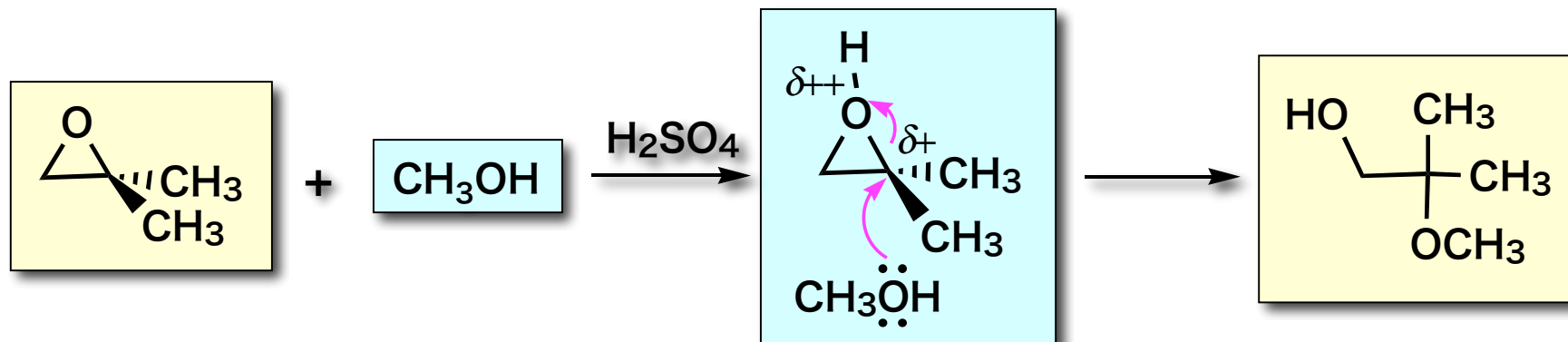
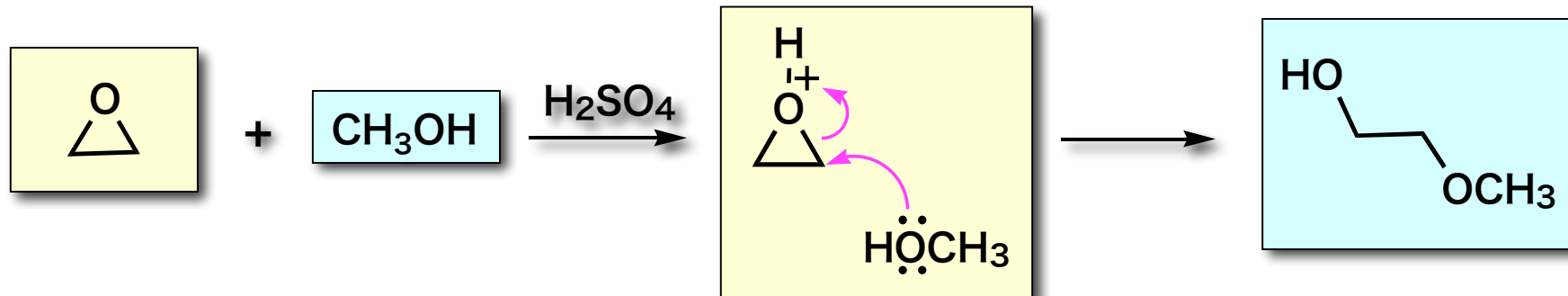


立体障害がより小さな置換基の少ない側からの攻撃が優先する



# オキサシクロプロパンの反応(3)

## 2. 酸触媒による開環



# アルケン (Alkene)

## アルケンの命名

### 体系的命名法

-ane

alkane

-ene

alkene

$\text{CH}_3\text{CH}_3$

ethane

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$

ethene

### 慣用的命名法

-ane

alkane

-ylene

$\text{CH}_3\text{CH}_3$

ethane

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$

ethylene

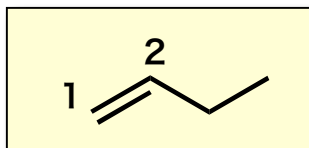
# アルケン (Alkene)

## 規則 1

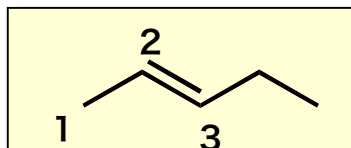
二重結合を形成している二つの炭素を含む最長鎖を主鎖とする

## 規則 2

二重結合に近い炭素鎖末端を 1 とする



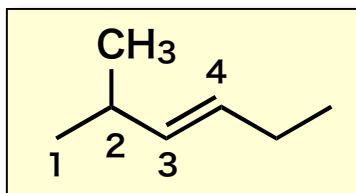
1-butene



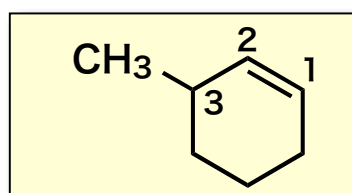
2-pentene

## 規則 3

置換基ができるだけ小さい番号になるようにする



2-methyl-3-pentene

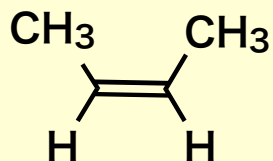


3-methylcyclohexene

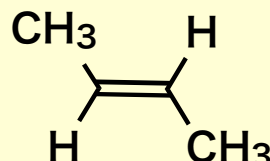
# アルケン (Alkene)

規則 4

シス, トランス異性体



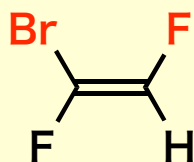
*cis*-2-butene



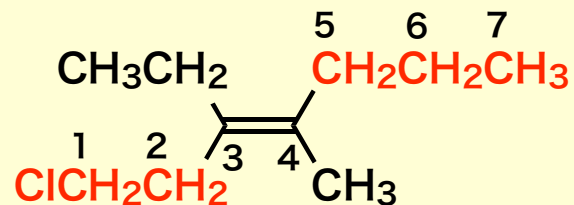
*trans*-2-butene

規則 5

*E,Z* 表記法



(*Z*)-1-bromo-1,2-difluoroethene



(*E*)-1-chloro-3-ethyl-4-methyl-3-heptene

*Z* (zusammen: 一緒に)

優先順位 (*R,S*表記法)の高い原子が同じ側

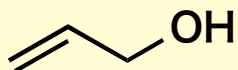
*E* (entgegen: 反対の)

優先順位 (*R,S*表記法)の高い原子が反対側

# アルケン (Alkene)

規則 6

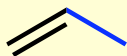
二重結合とアルコールを持つ化合物の場合、ヒドロキシ基に優先順位



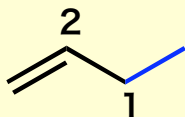
2-propen-1-ol

規則 7

二重結合を含む基を置換基として命名する場合、alkenyl を使用する



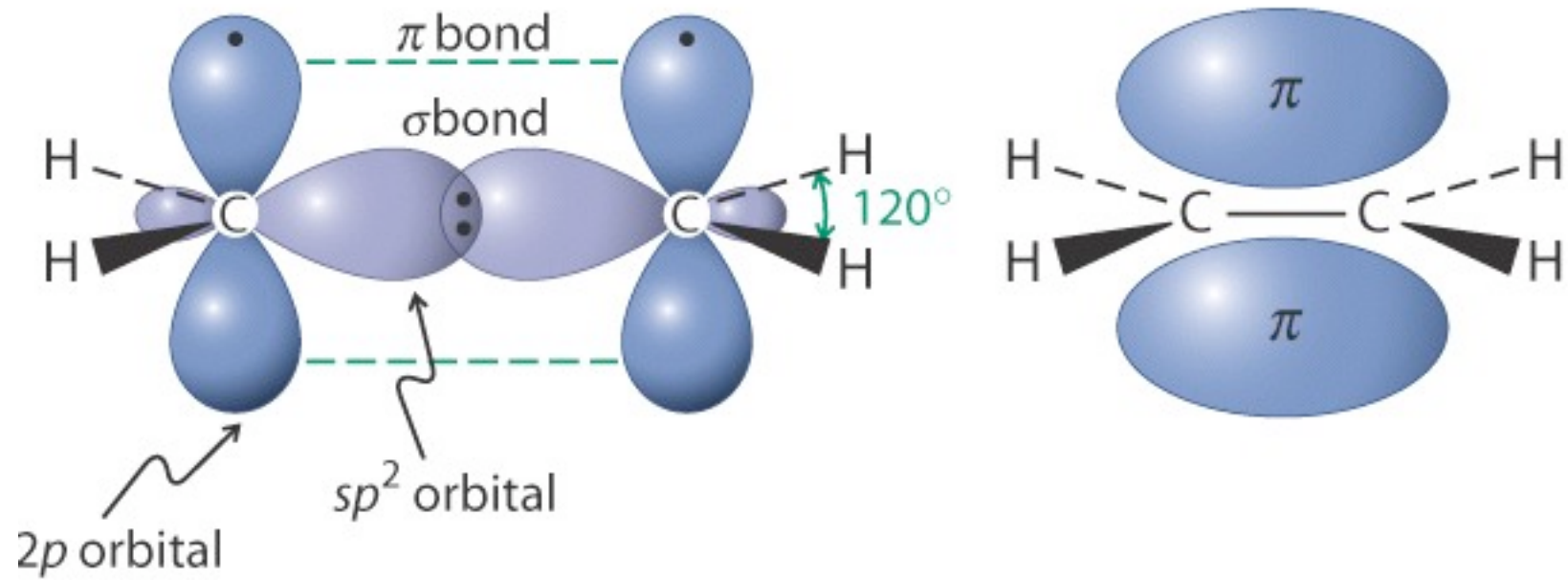
ethenyl

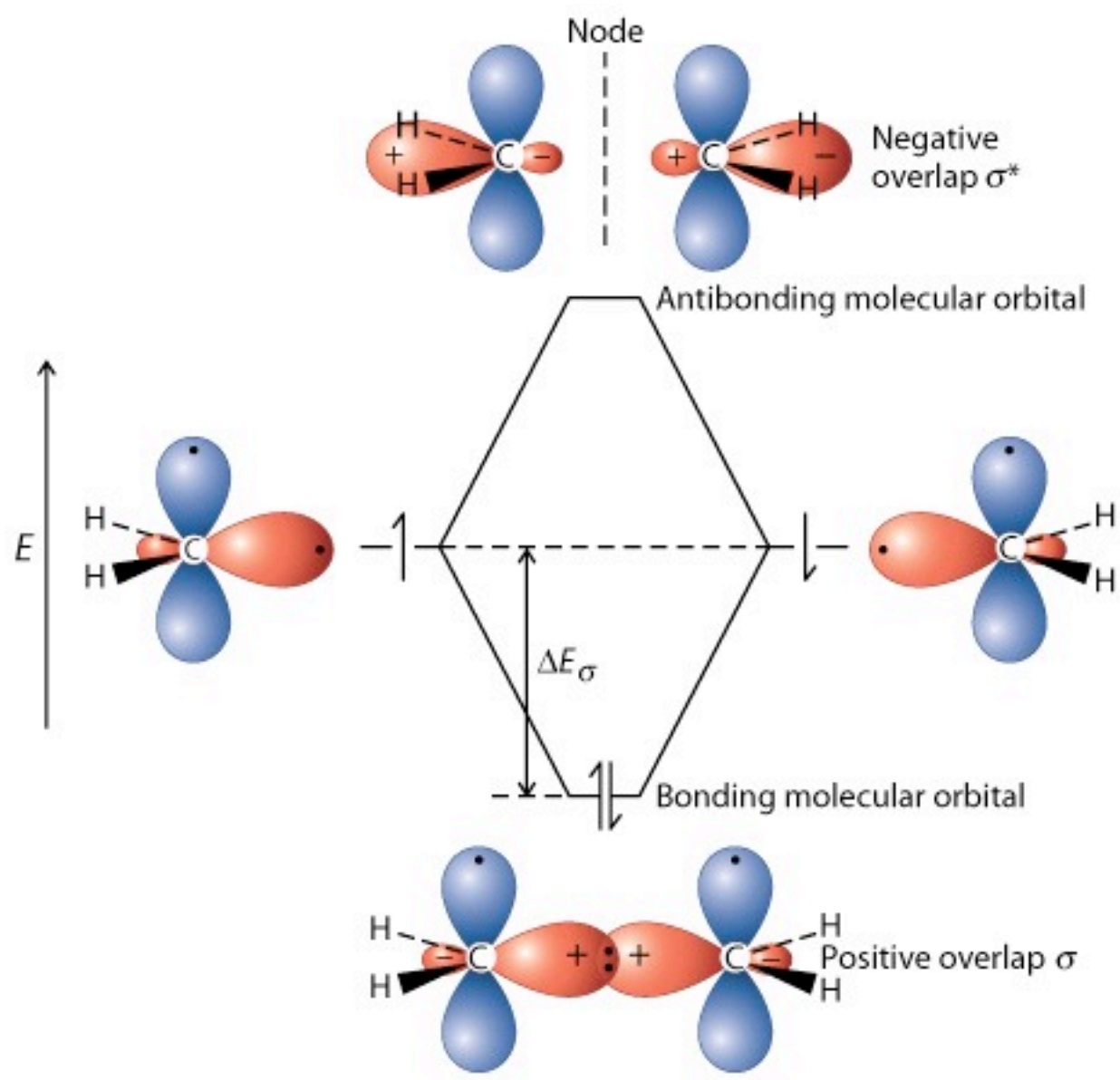


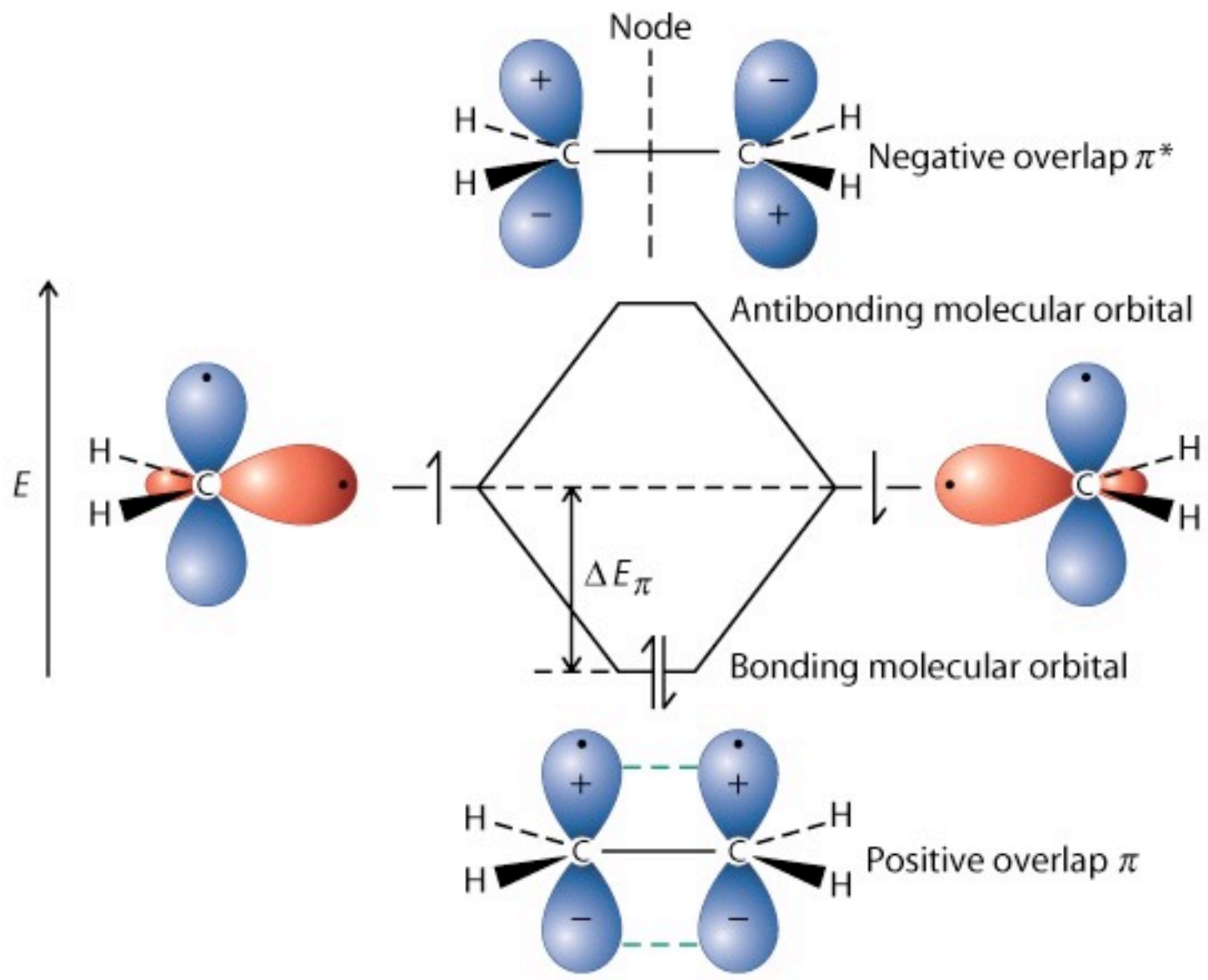
2-propenyl



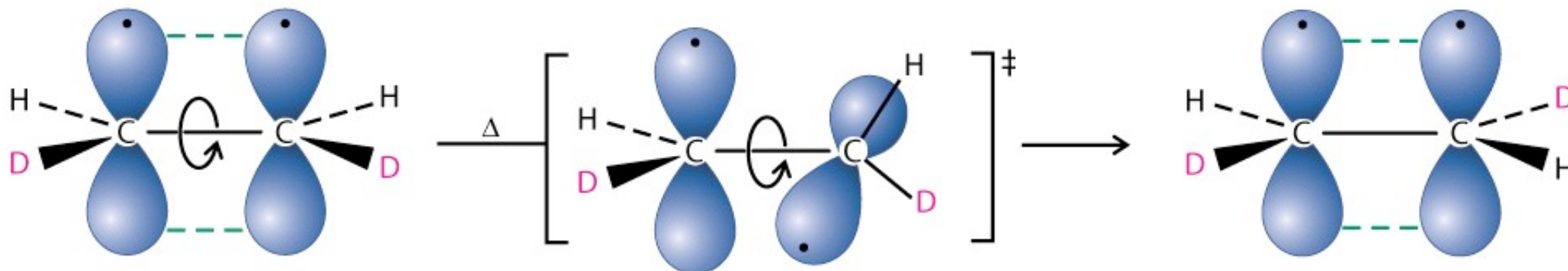
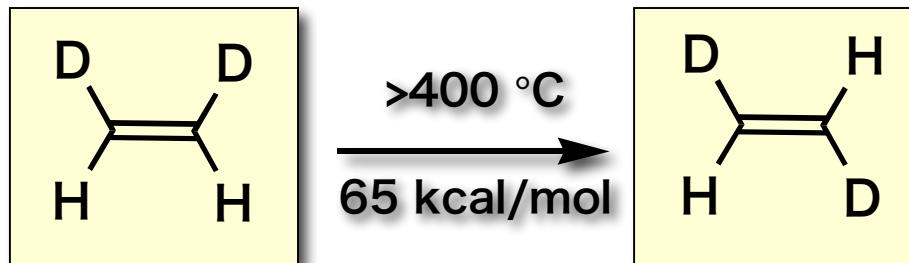
# アルケンの構造



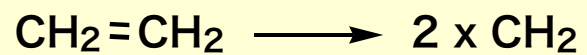




# π 結合の強さ



173 kcal/mol



65 kcal/mol

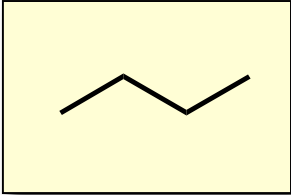
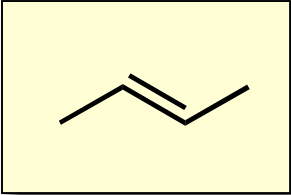
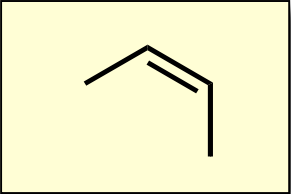
π 結合の強さ

108 kcal/mol

σ 結合の強さ

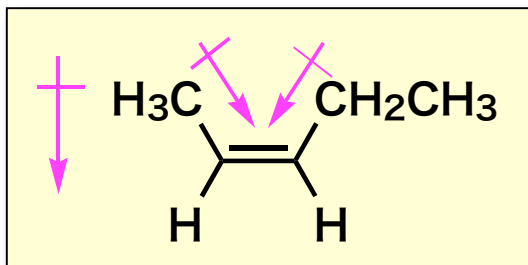
# アルケンの物理的性質

## 沸点・融点

			
沸点	-0.5 °C	1 °C	3.7 °C
融点	-138 °C	-106 °C	-139 °C

シス体はU字型構造により充填が妨げられ融点が低下する

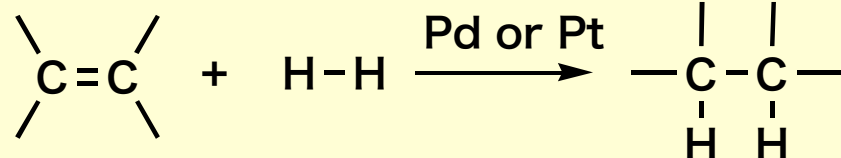
## 双極子モーメント



sp<sup>2</sup> 炭素は s-性が sp<sup>3</sup> 炭素より高いため、弱い電子吸引性となる

# 二重結合の安定性

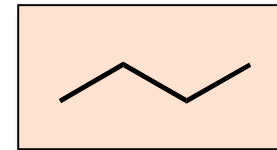
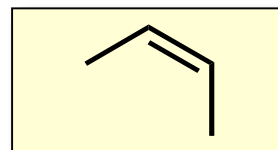
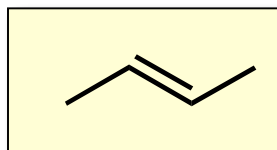
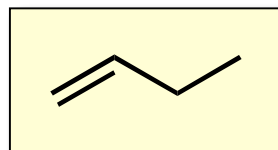
置換様式の違いによる二重結合の熱力学安定性の相違



$$\Delta H^\circ \approx -30 \text{ kcal/mol}$$

水素加熱

水素加熱が二重結合の安定性の尺度になる



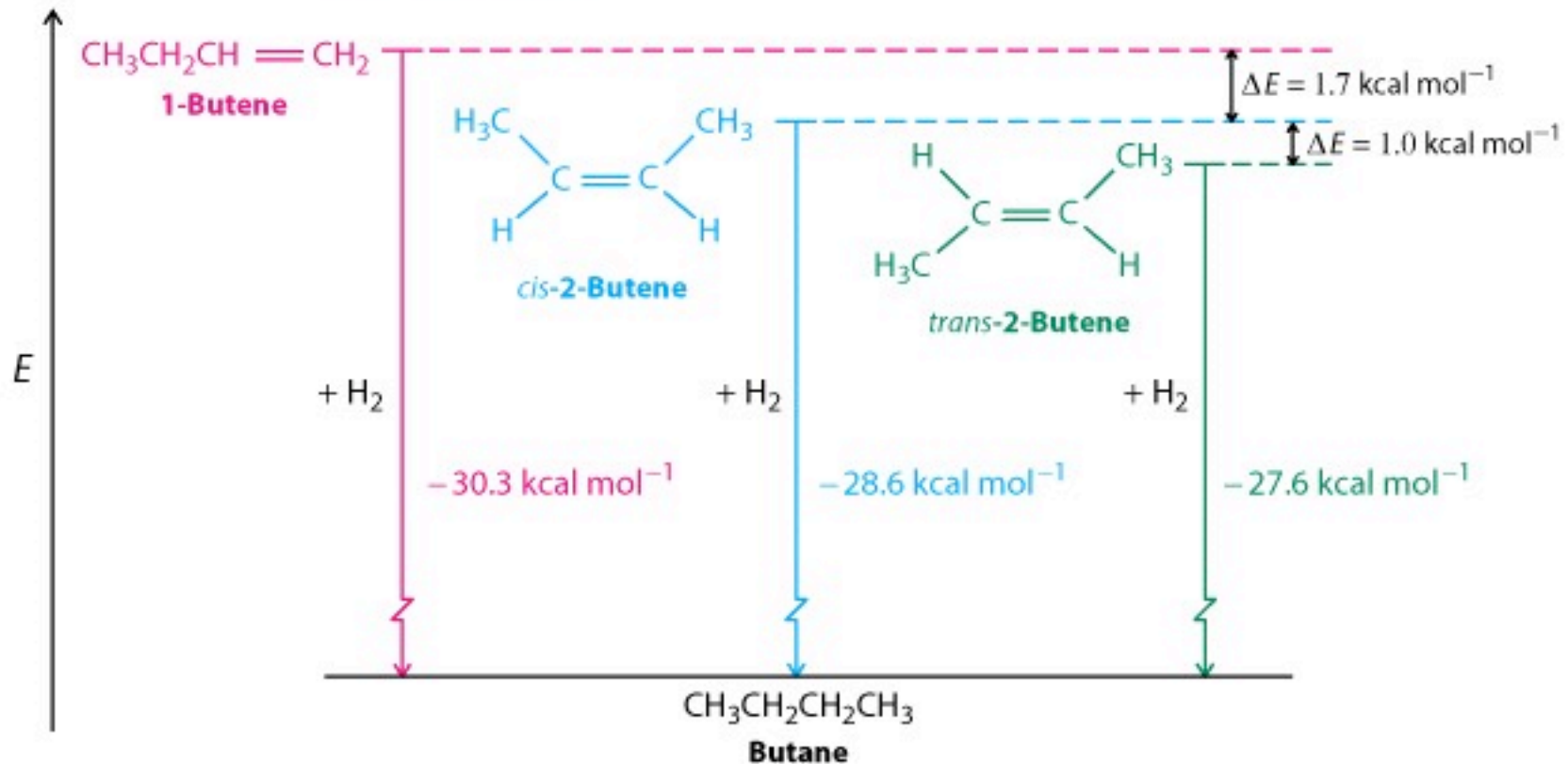
水素加熱 (kcal/mol)

-30.3

-27.6

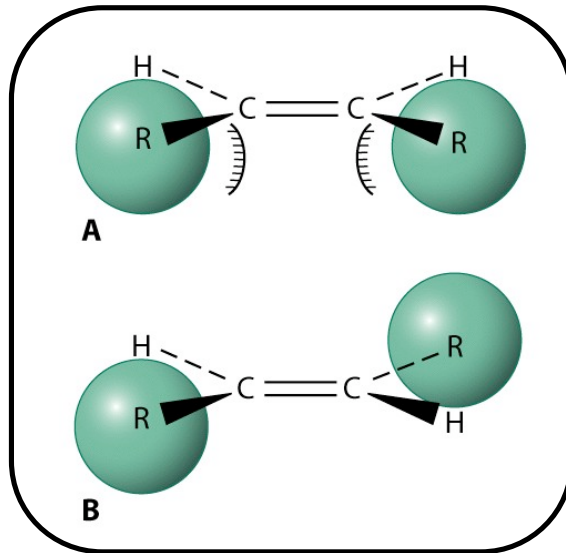
-28.6

# Butene の水素加熱



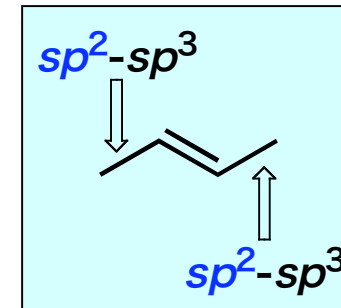
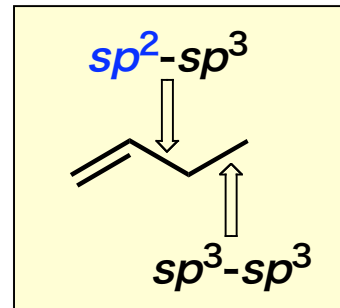
# アルケンの相対的な安定性

1. トランス体はシス体より安定
2. 置換基が多いほど安定



置換基間の立体反発

- 超共役
- 異なる種類の  $\sigma$  結合の存在



$\sigma$ -結合

結合距離

$sp^3-sp^3$

1.53 Å

$sp^3-sp^2$

1.51 Å

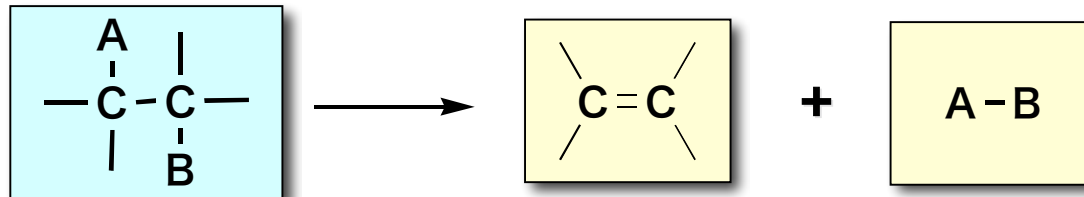
$sp^2-sp^2$

1.48 Å

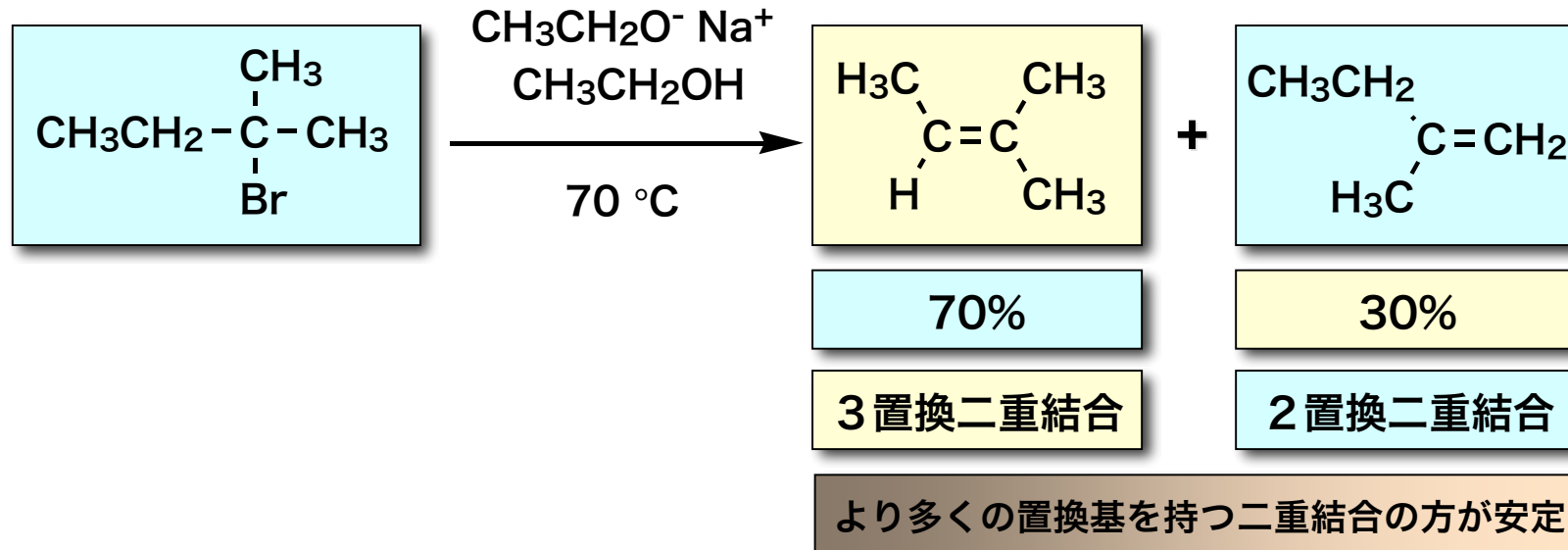


# アルケンの合成

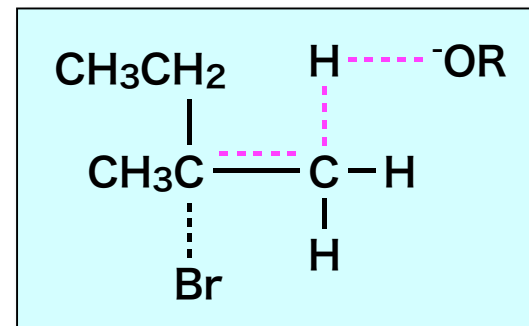
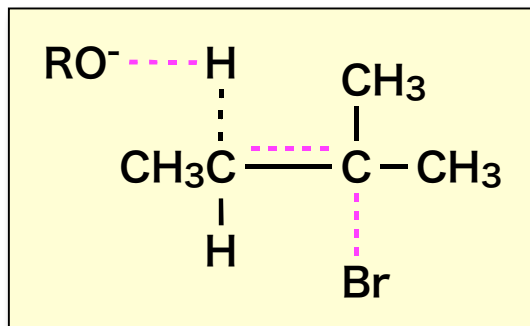
1. ハロアルカンおよびスルホン酸アルキルのE2反応
2. アルコールの脱水



# ハロアルカンおよびスルホン酸アルキルのE2反応 (1)



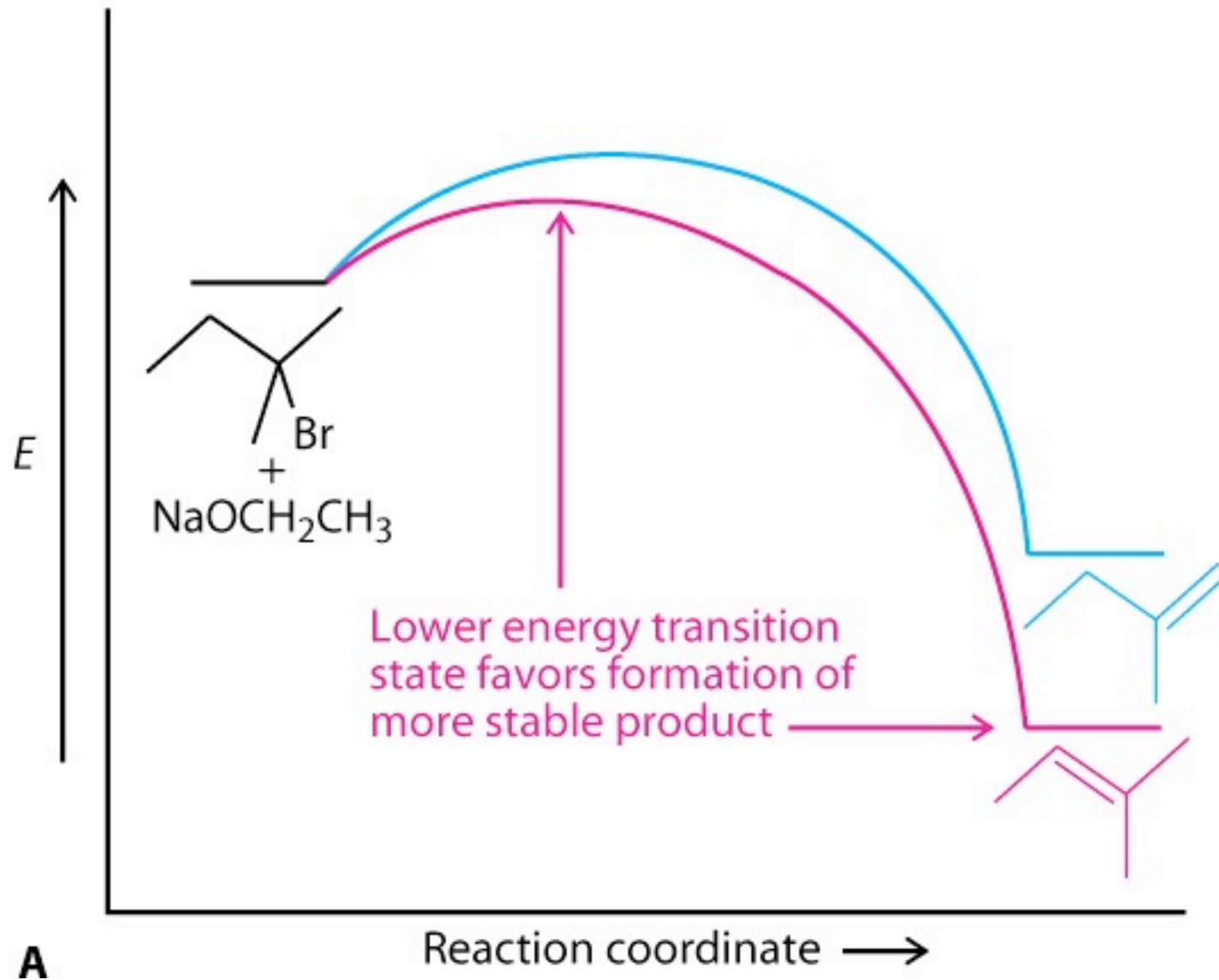
遷移状態では C-H, C-Br 結合が部分的に切断され, 二重結合が部分的に形成



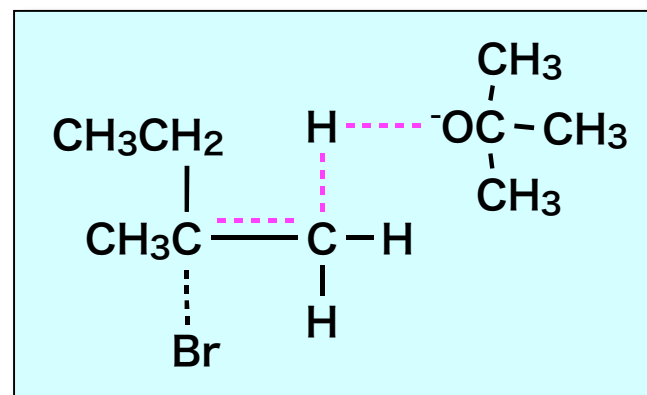
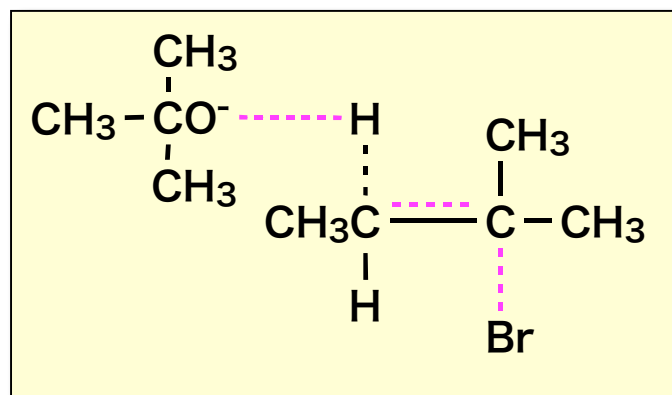
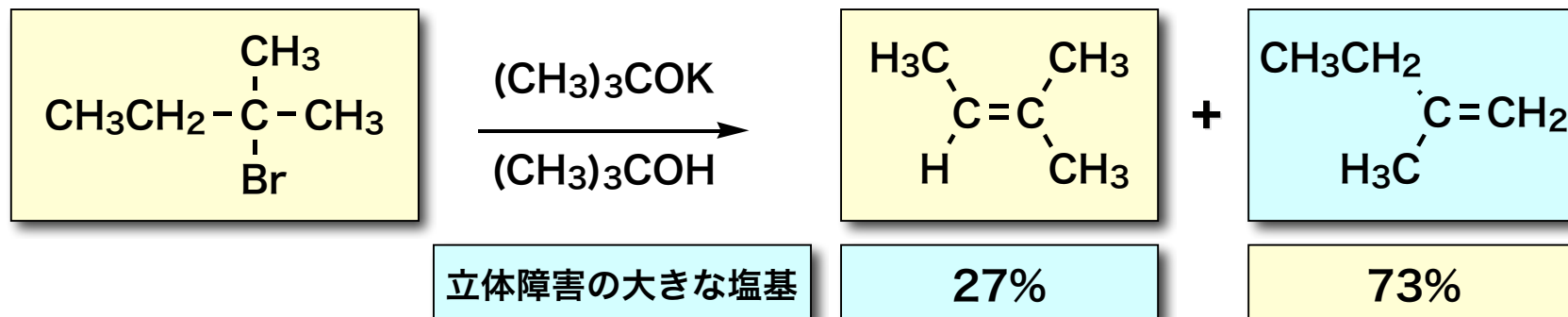
より置換基の多いアルケンが優先して生成する

Saytzev (ザイツェフ) 則

# ハロアルカンおよびスルホン酸アルキルのE2反応 (2)



# ハロアルカンおよびスルホン酸アルキルのE2反応 (3)

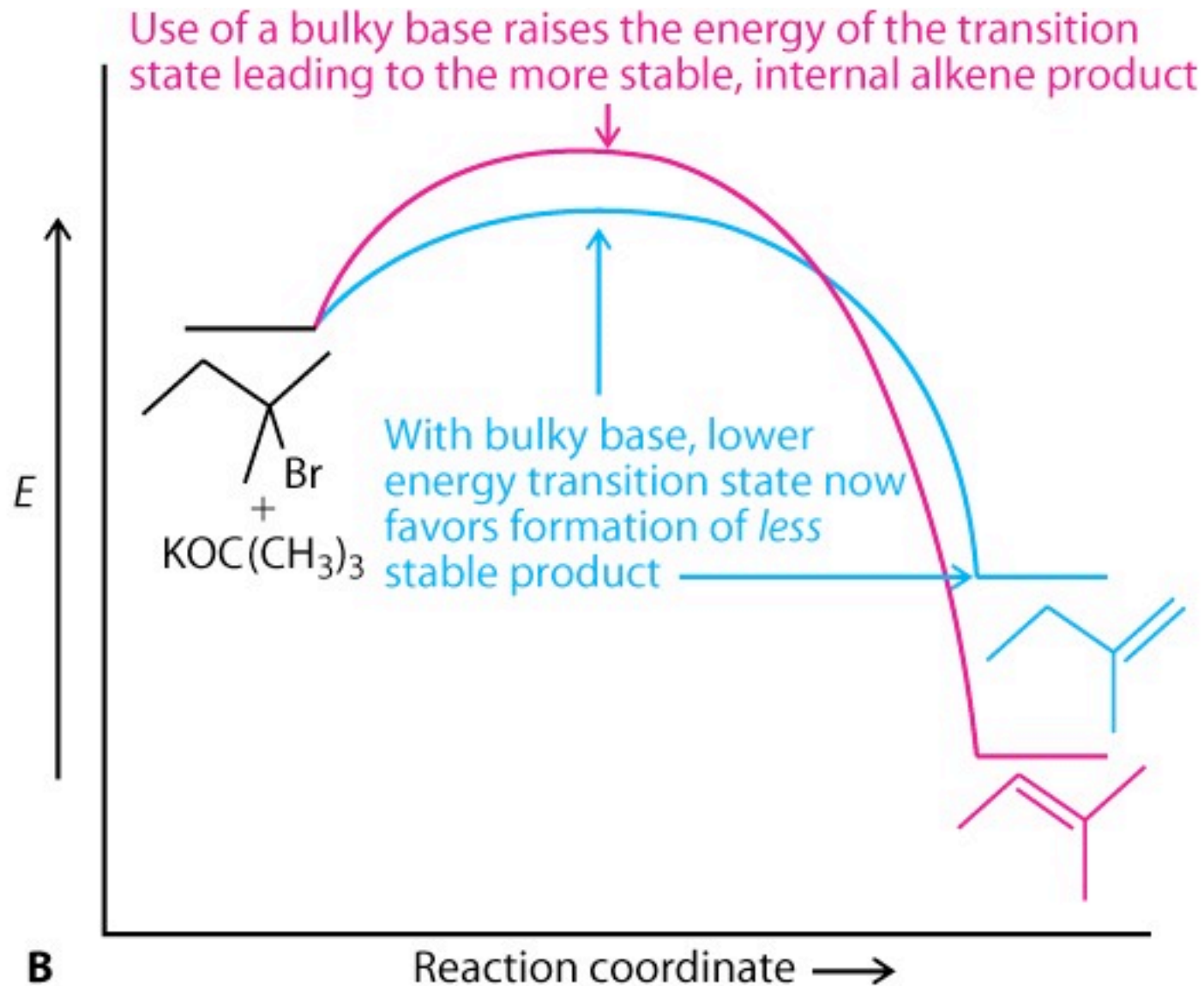


1級水素の引き抜きより2級水素の引き抜きの方が立体障害の大きな塩基の場合、立体反発のため遅い

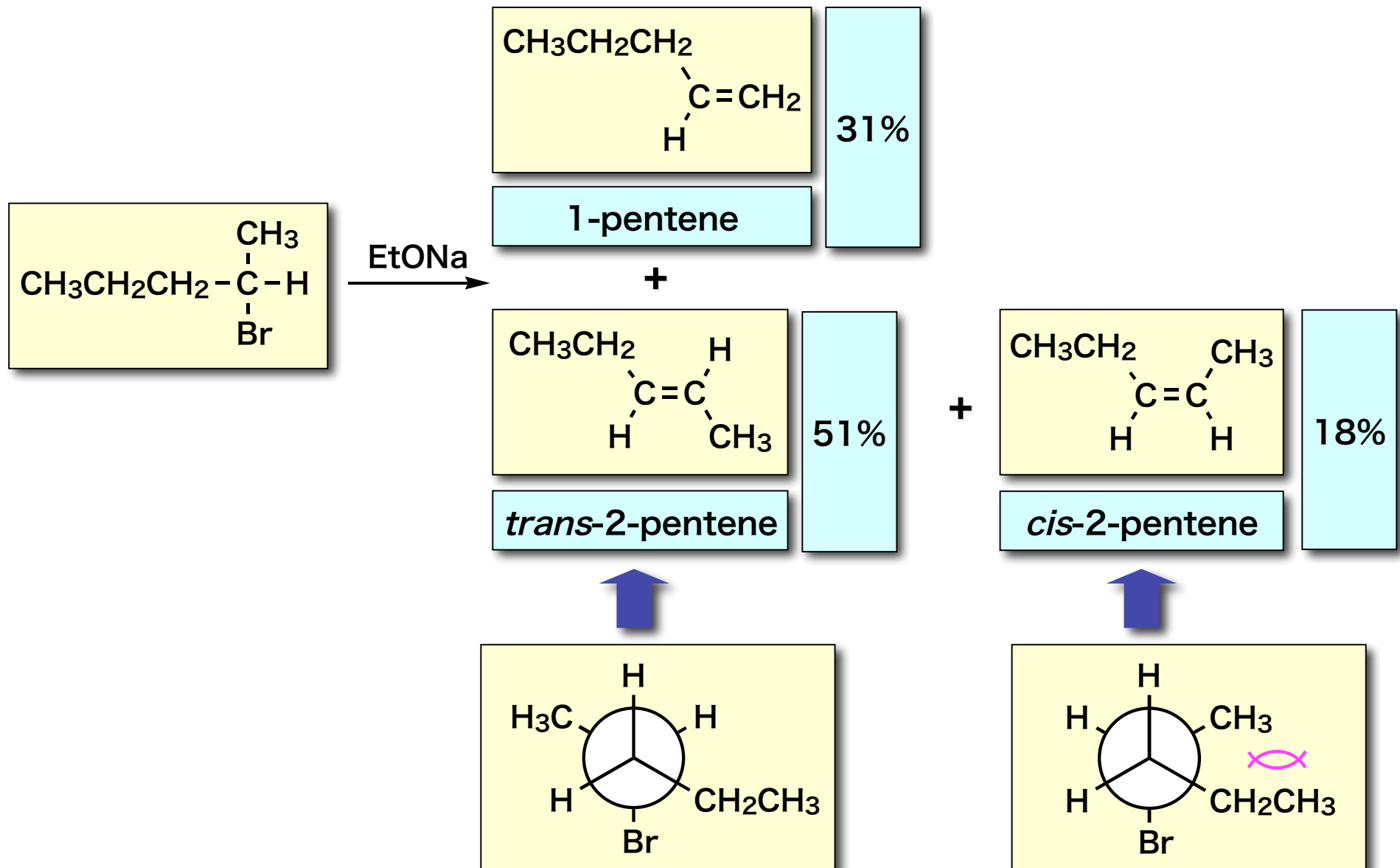
より置換基の少ないアルケンが優先して生成する

Hofmann (ホフマン) 則

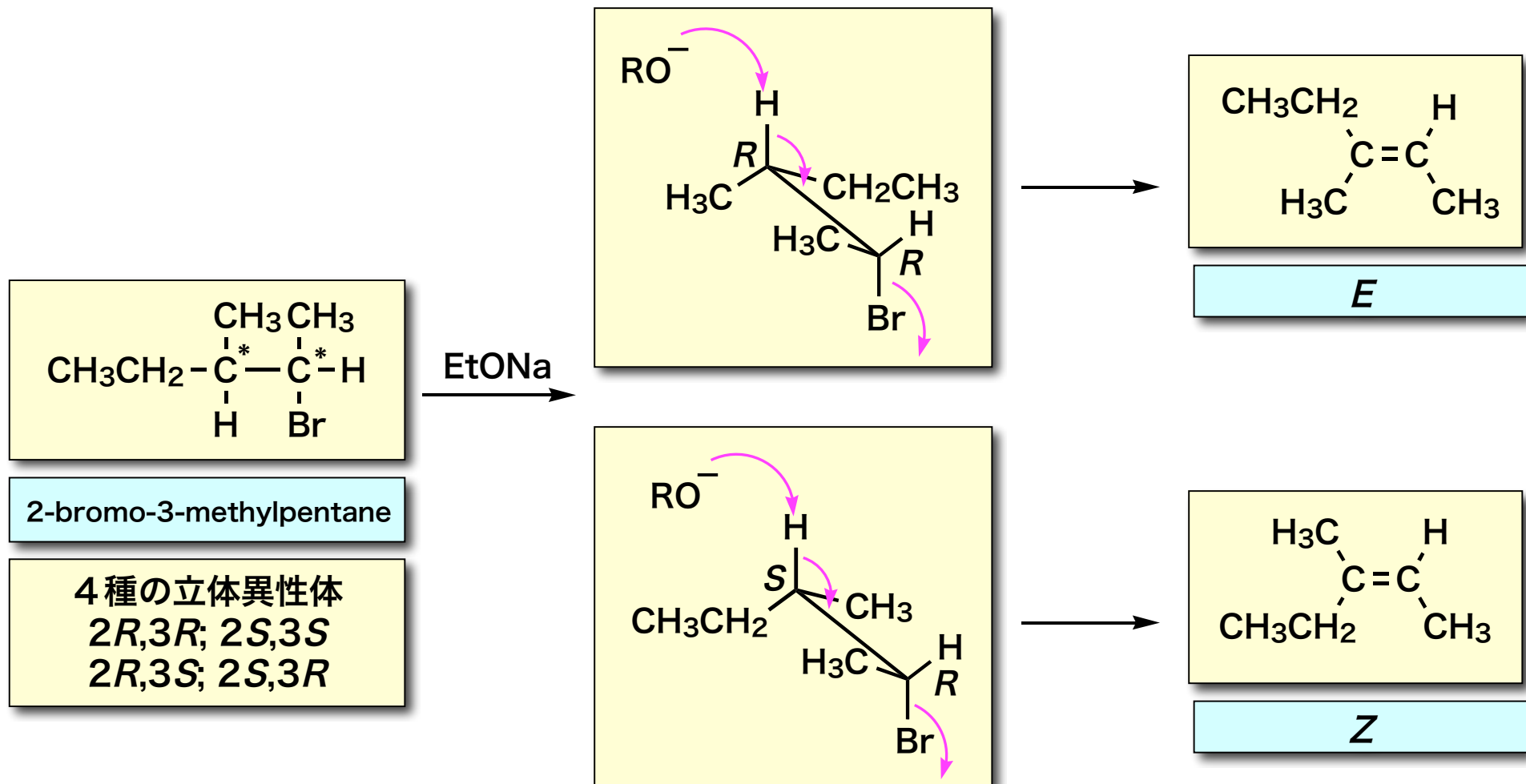
# ハロアルカンおよびスルホン酸アルキルのE2反応 (4)



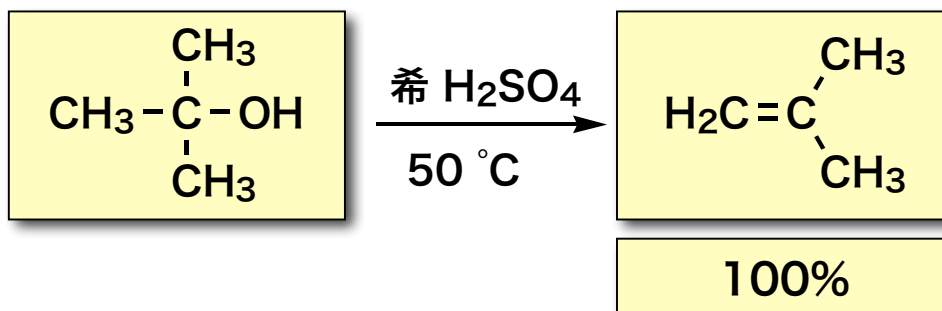
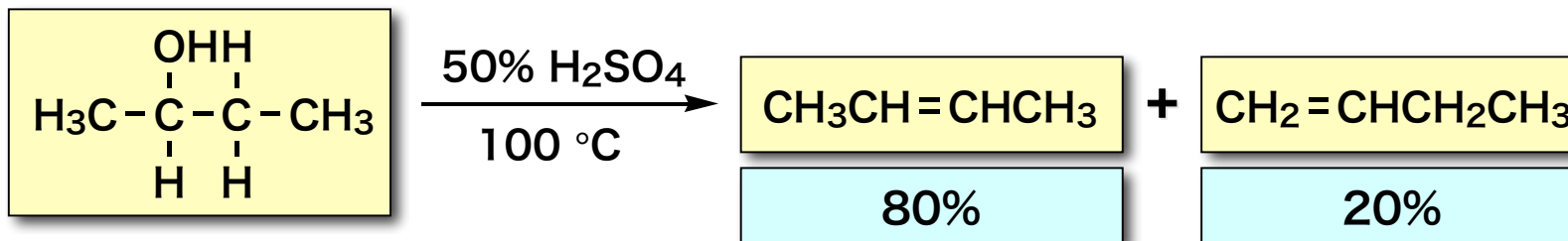
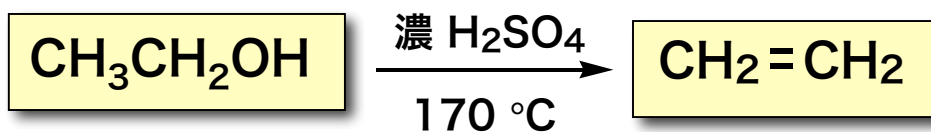
# E2反応によるアルケン生成の立体化学 (1)



## E2反応によるアルケン生成の立体化学 (2)



# アルコールの脱水反応によるアルケンの合成

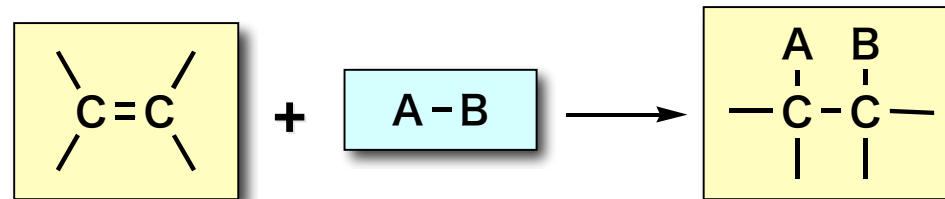




# アルケンの反応

1. 付加反応
2. 酸化反応

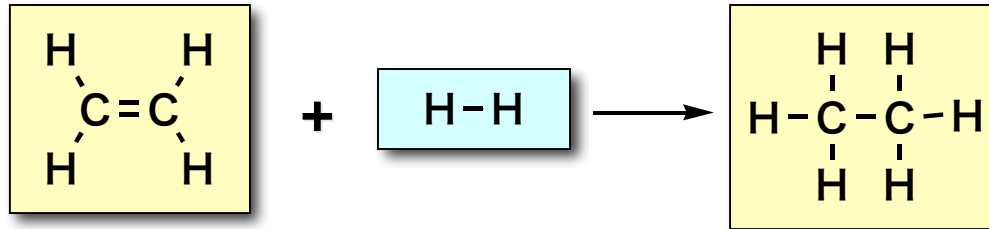
付加反応



反応が起こるかどうか

切断される $\pi$ 結合の結合解離エネルギーと、生成するC-A, C-B 結合の結合解離エネルギーに依存する

# アルケンの水素化 (1)



切断される結合

C=C

65 kcal/mol

H-H

104 kcal/mol

169 kcal/mol

生成する結合

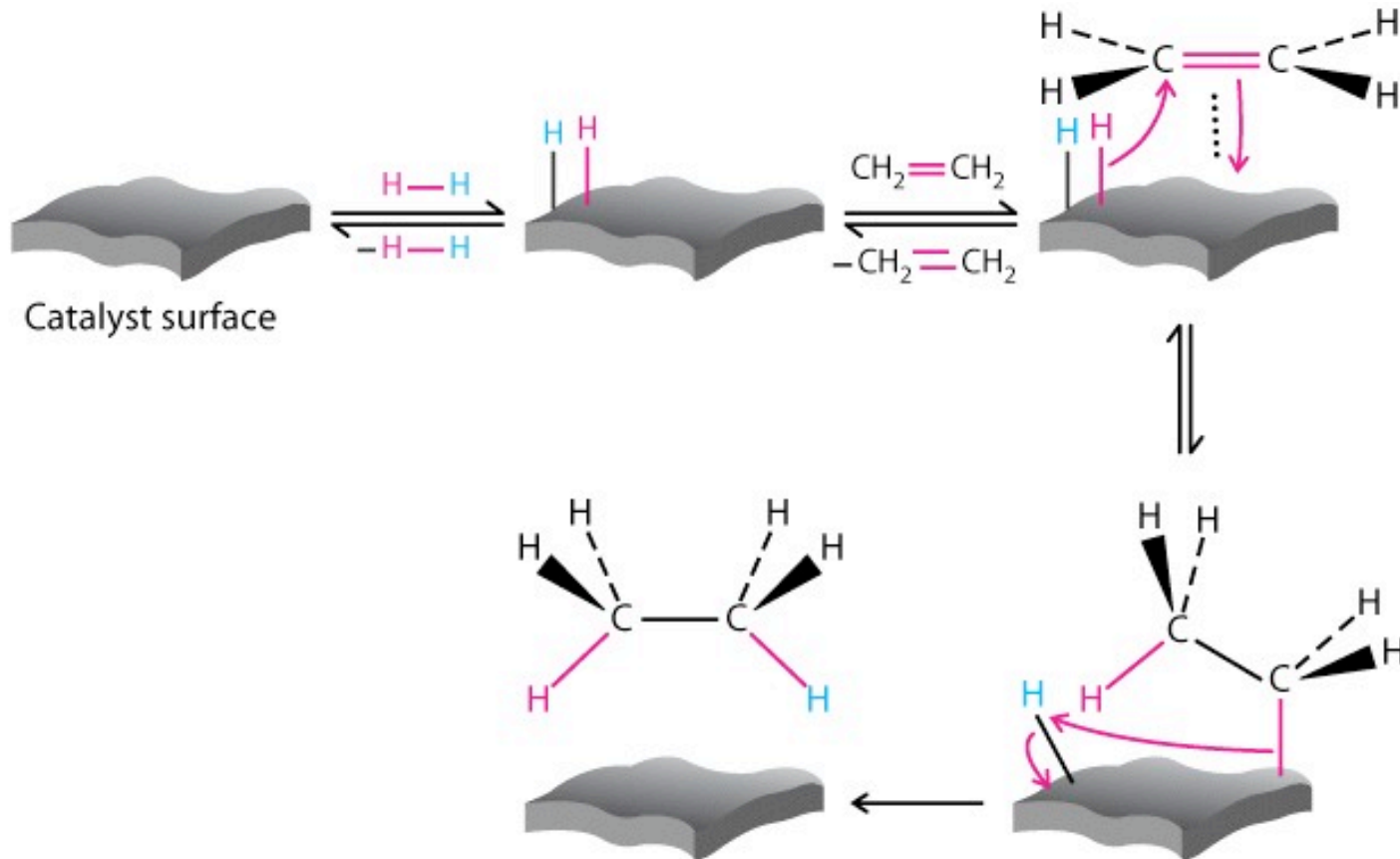
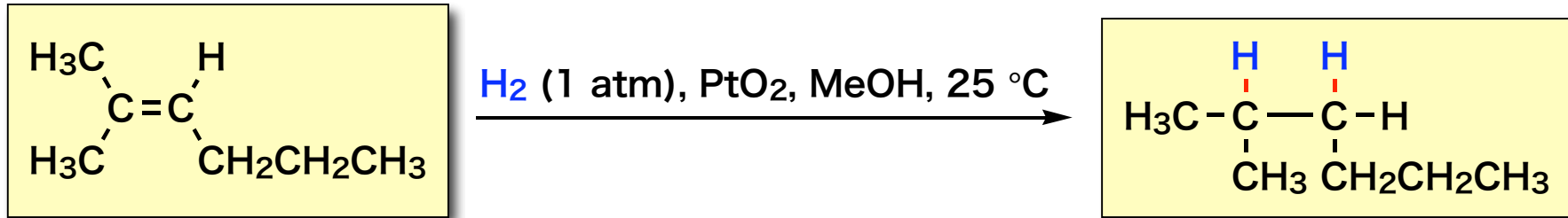
C-H

98 x 2 = 196 kcal/mol

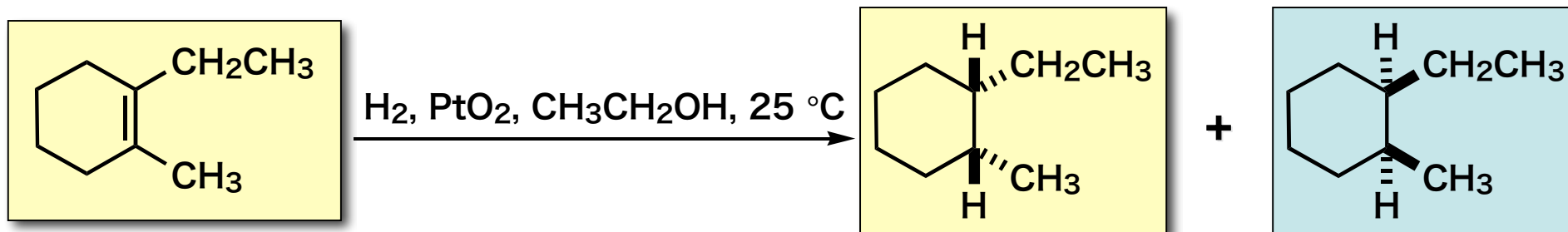
$$\Delta H^\circ = 169 - 196 = -27 \text{ kcal/mol}$$

- 発熱反応だが室温では進行しない  
(H-H 結合の結合解離エネルギーが大きいため)
- Pd, Pt, Niなどの触媒を用いて水素を活性化することにより室温でも進行するようになる。

# アルケンの水素化 (2)



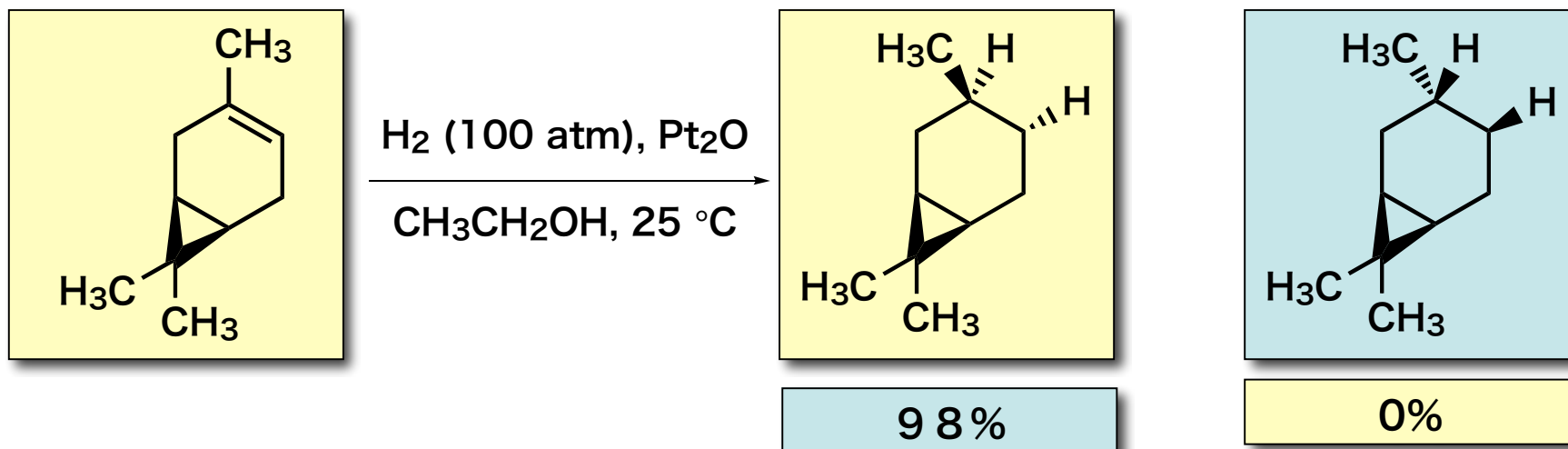
# アルケンの水素化反応の立体選択性



syn 付加

二重結合の同じ面から攻撃する

1 : 1 (ラセミ体)

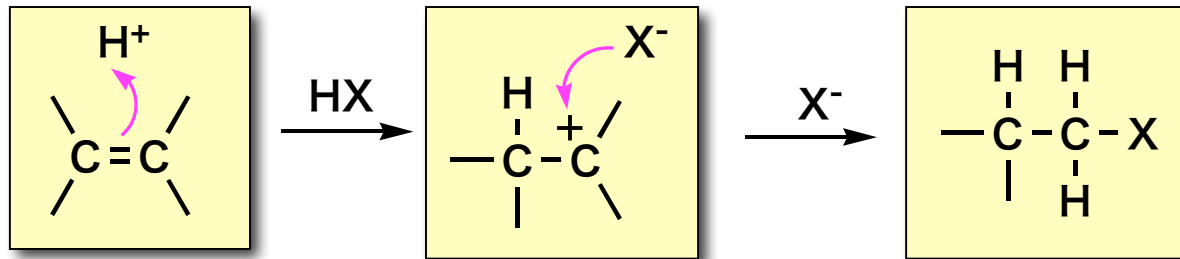


98%

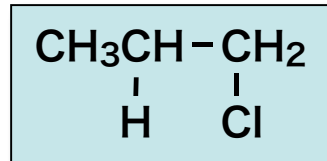
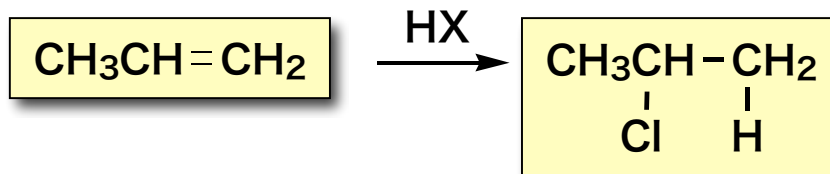
0%

立体障害の少ない面から攻撃

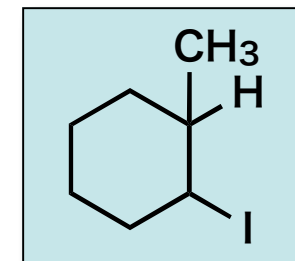
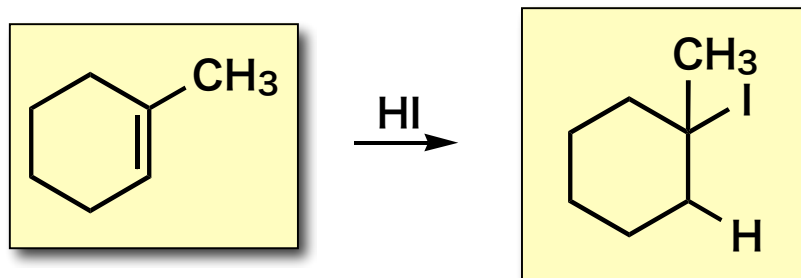
# ハロゲン化水素の求電子付加



## 非対称オレフィンとの反応

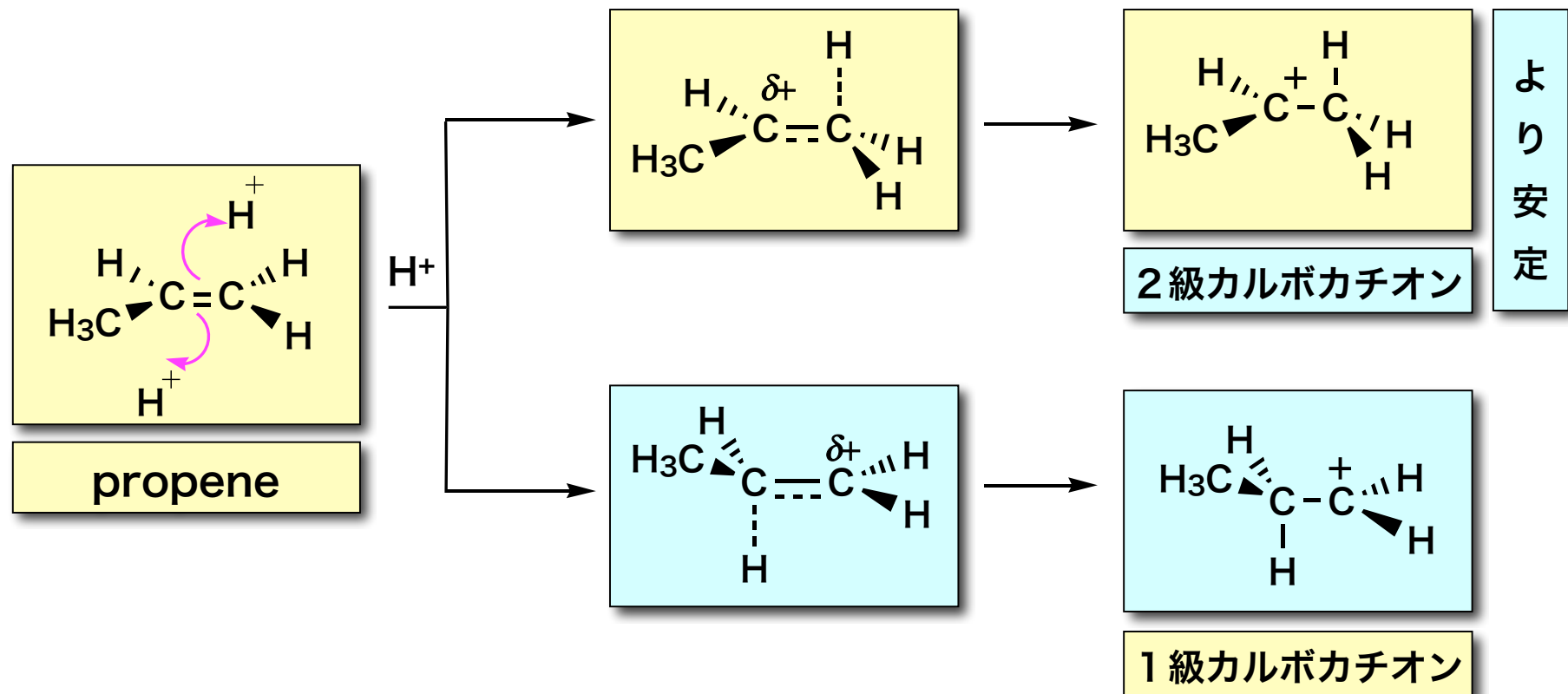


生成しない



生成しない

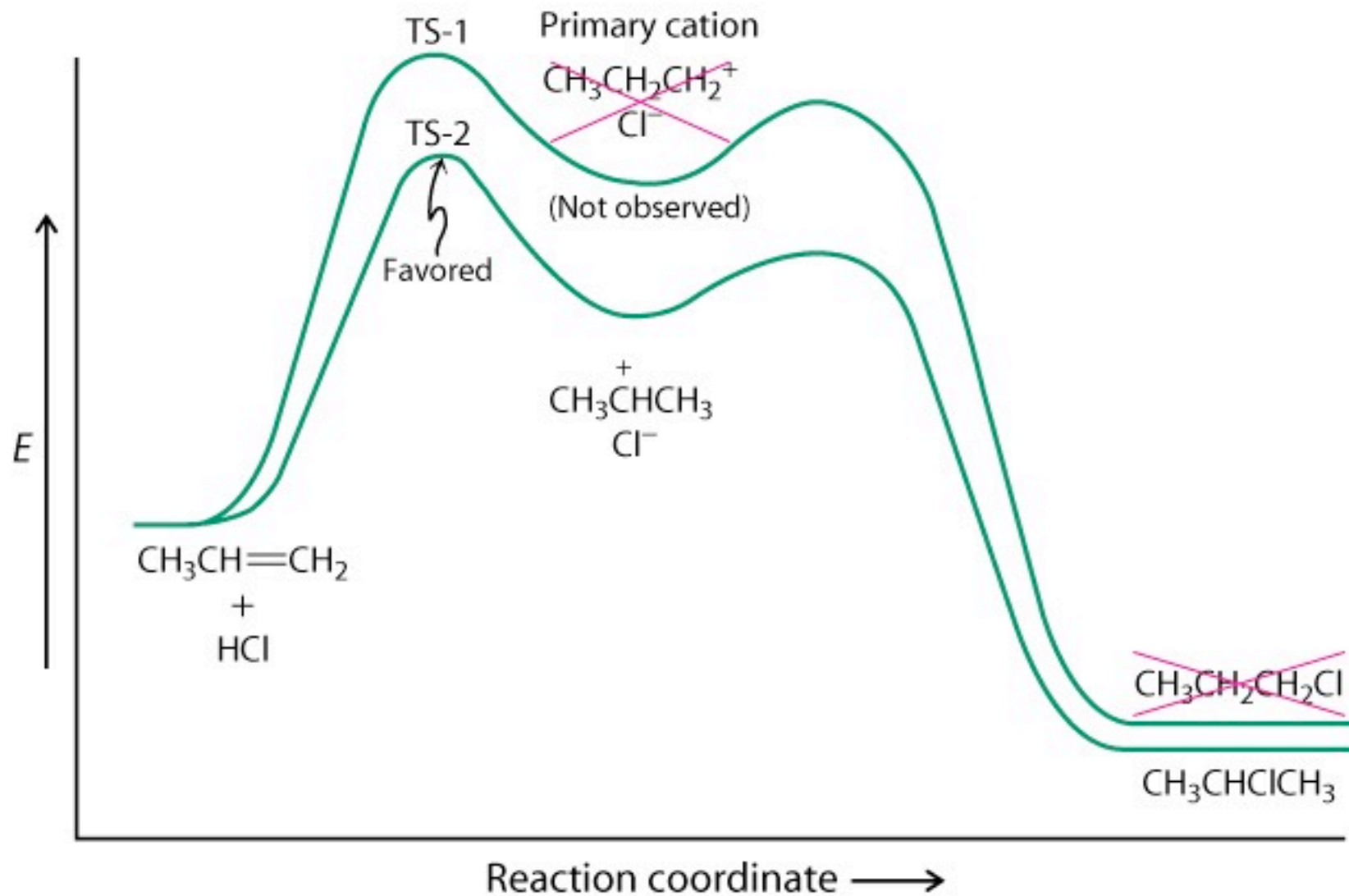
# ハロゲン化水素の求電子付加の位置選択性 (1)



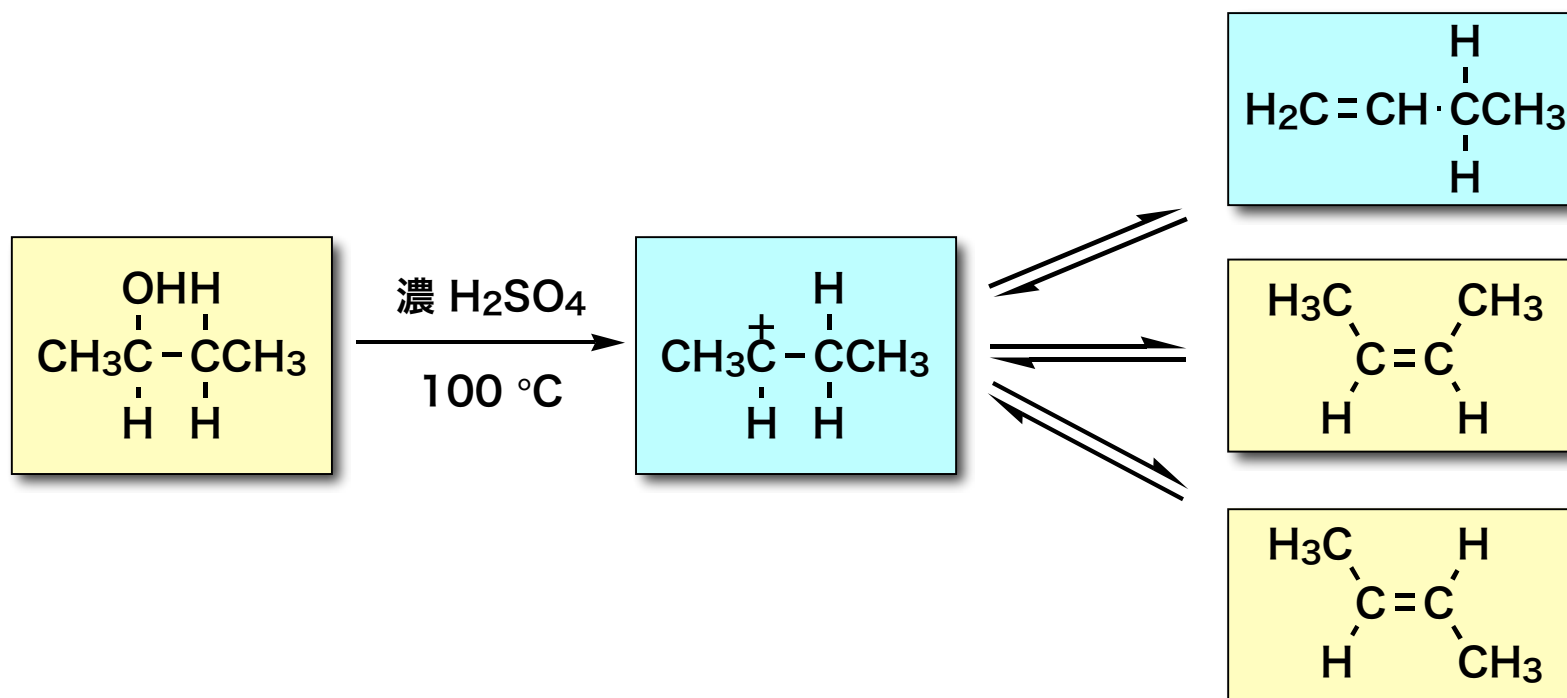
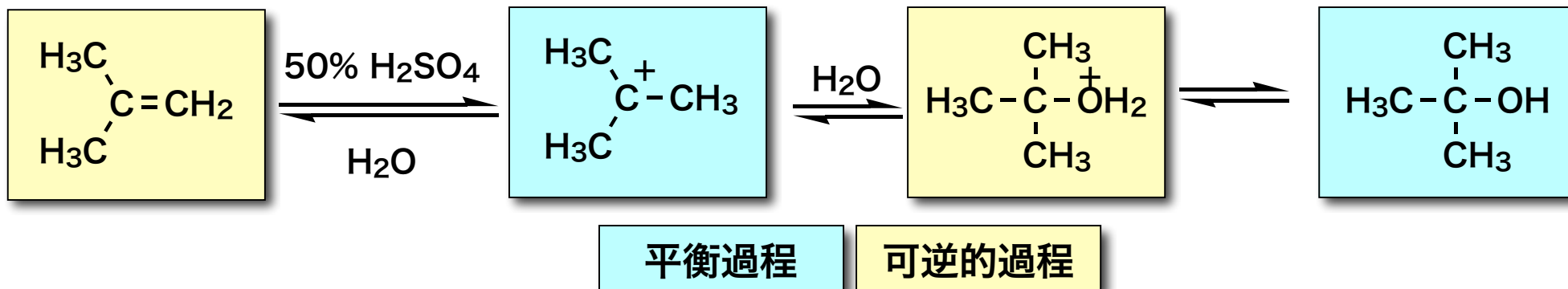
Markovnikov 則  
(マルコフニコフ則)

ハロゲン化水素のプロトンは置換基の少ない炭素に結合し、結果的にハロゲンは置換基の多い炭素に結合する。

## ハロゲン化水素の求電子付加の位置選択性 (2)

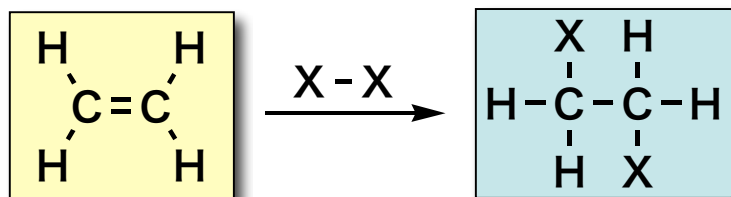


# 求電子水和反応によるアルコールの合成





# アルケンに対するハロゲンの求電子付加反応 (1)



X = Br

65 kcal/mol  
46 kcal/mol

111 kcal/mol

70 kcal/mol x 2

140 kcal/mol

-29 kcal/mol

X = I

65 kcal/mol  
36 kcal/mol

101 kcal/mol

56 kcal/mol x 2

112 kcal/mol

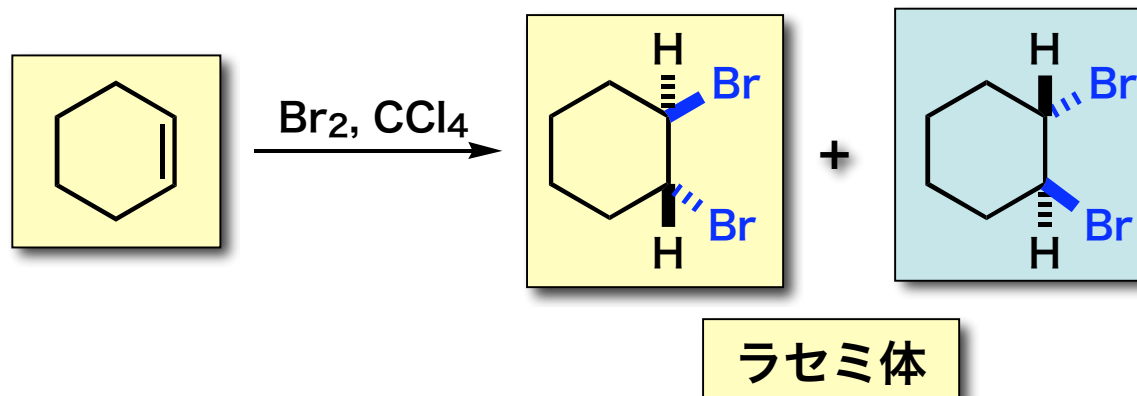
-11 kcal/mol

	$DH^\circ$ (kcal/mol)		$DH^\circ$ (kcal/mol)
F <sub>2</sub>	38	C-F	111
Cl <sub>2</sub>	58	C-Cl	84
Br <sub>2</sub>	46	C-Br	70
I <sub>2</sub>	36	C-I	56

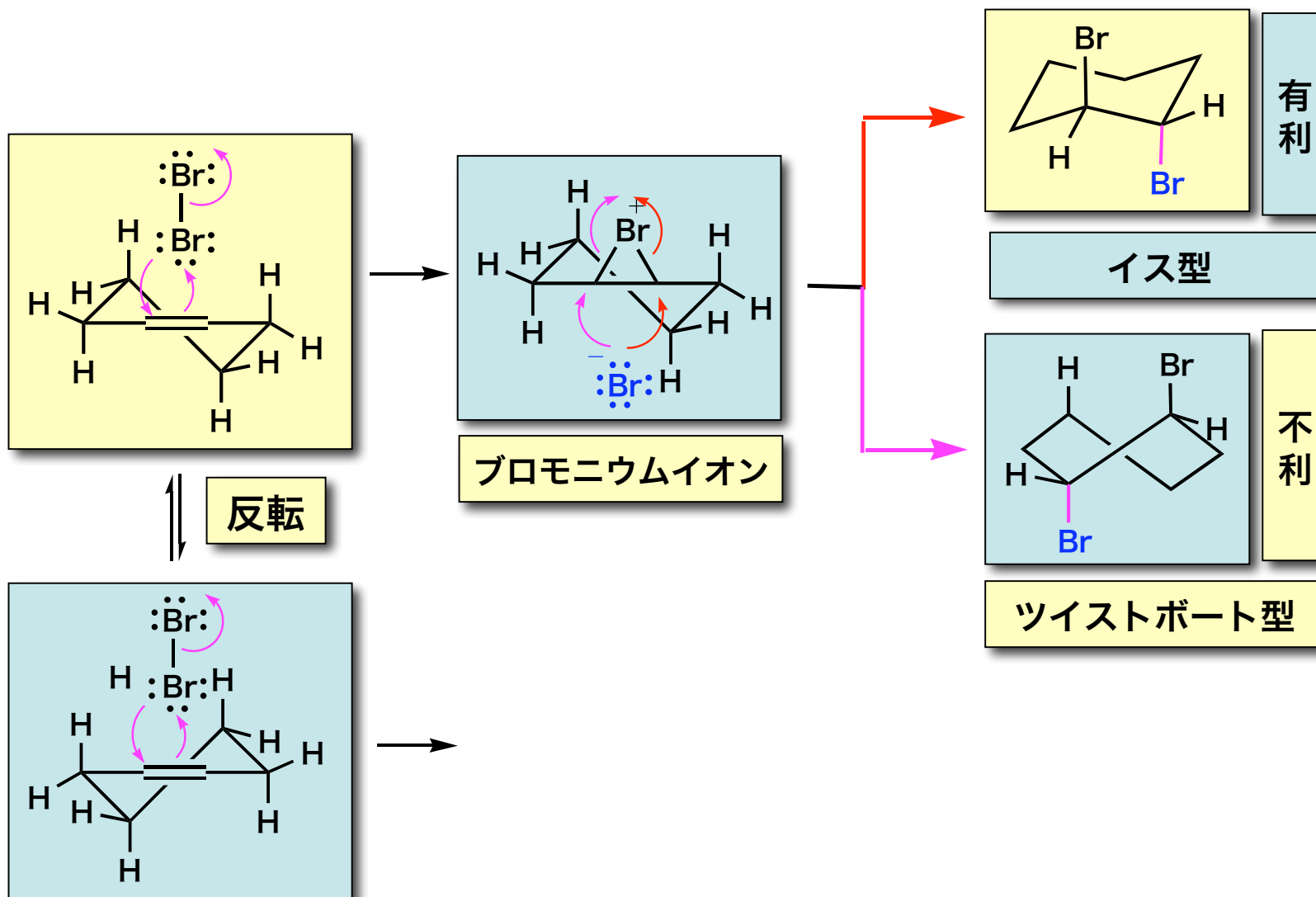
# アルケンに対するハロゲンの求電子付加反応 (2)

臭素化の機構

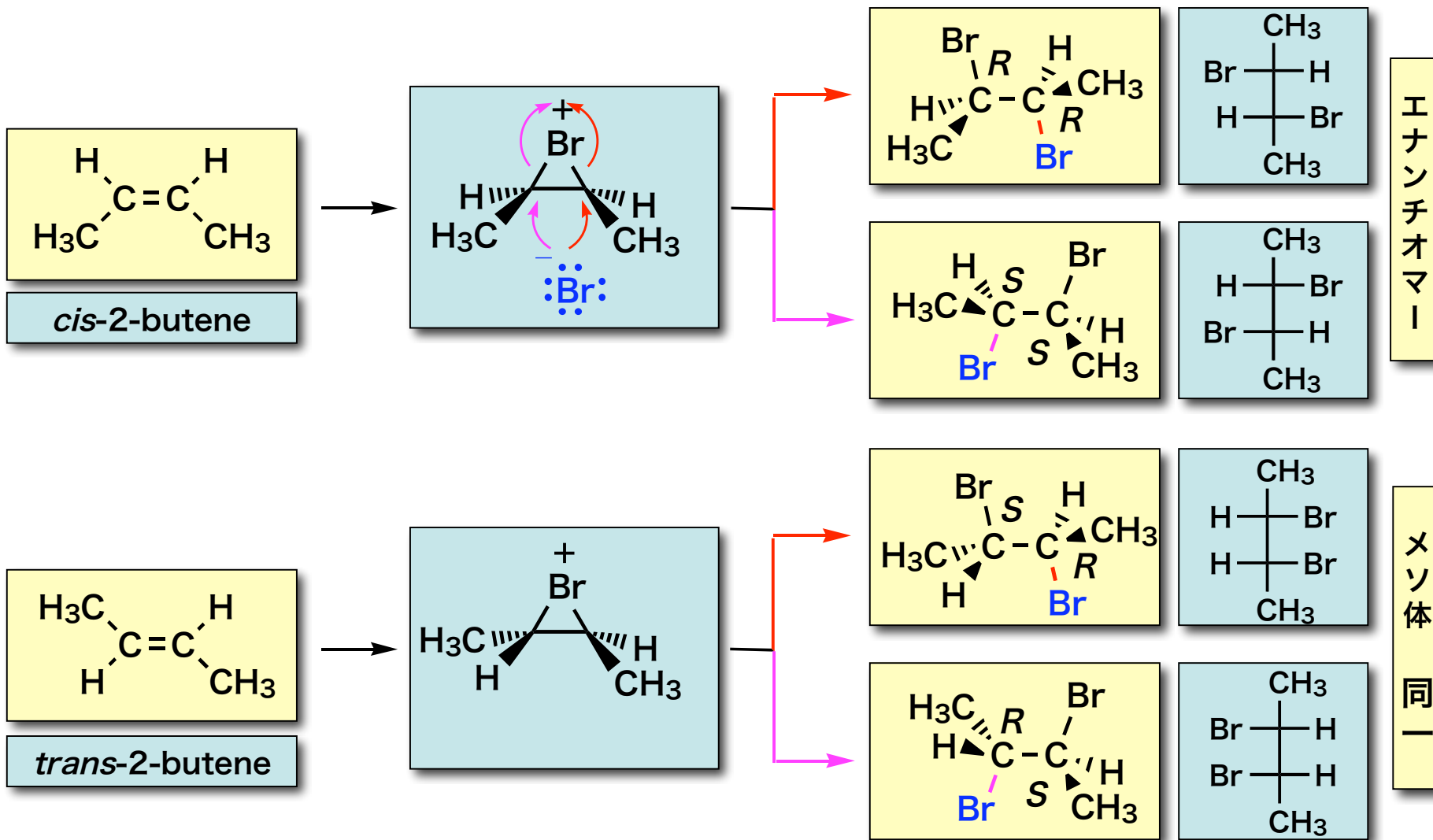
アンチ付加



# アルケンに対するハロゲンの求電子付加反応 (3)



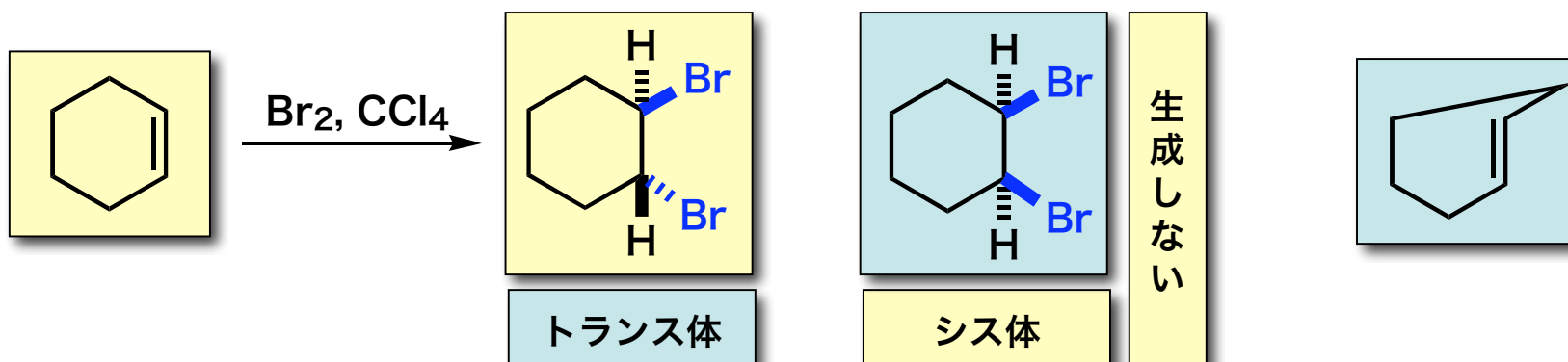
# アルケンに対するハロゲンの求電子付加反応 (4)



# 立体選択的 (stereoselective) と立体特異的 (stereospecific)

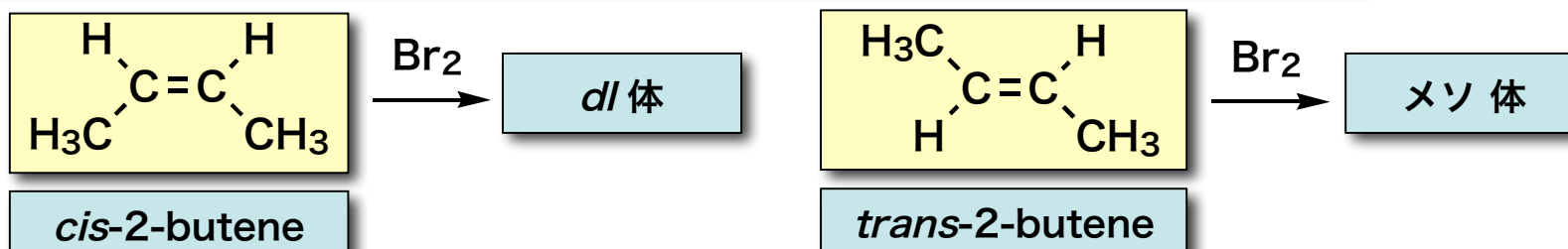
## 立体選択的反応

複数の立体異性体が生成可能な反応で、  
一つだけが選択的（優先的）に得られる反応



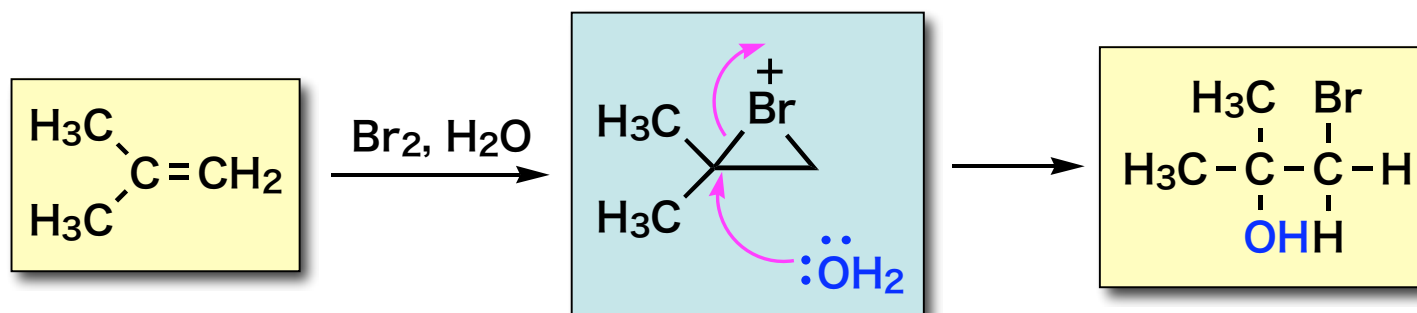
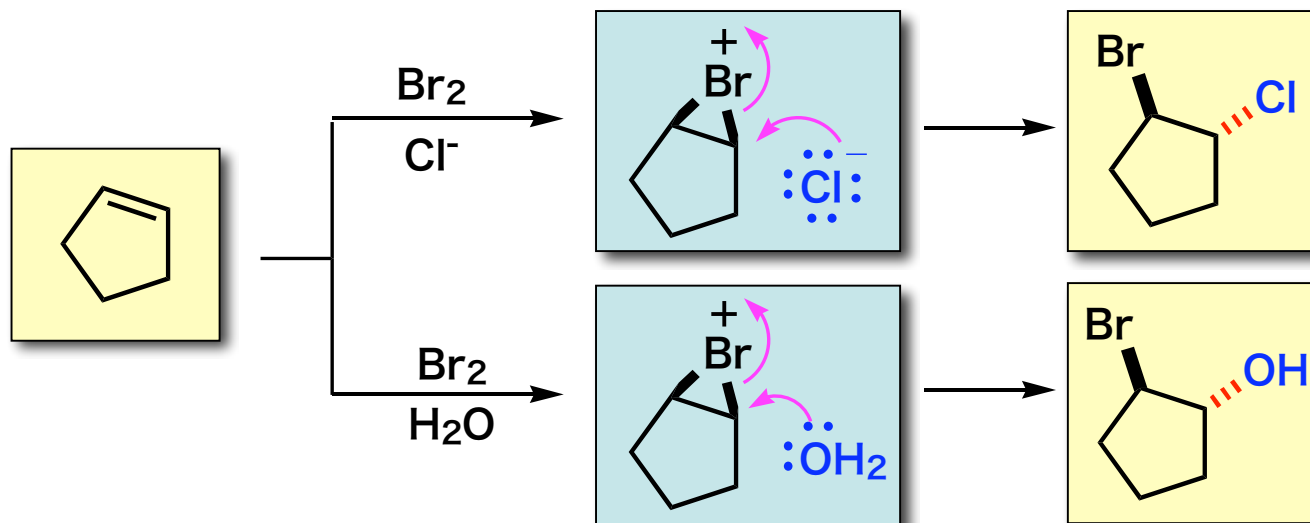
## 立体特異的反応

異なる立体異性体が異なる立体異性体の生成物を与える反応

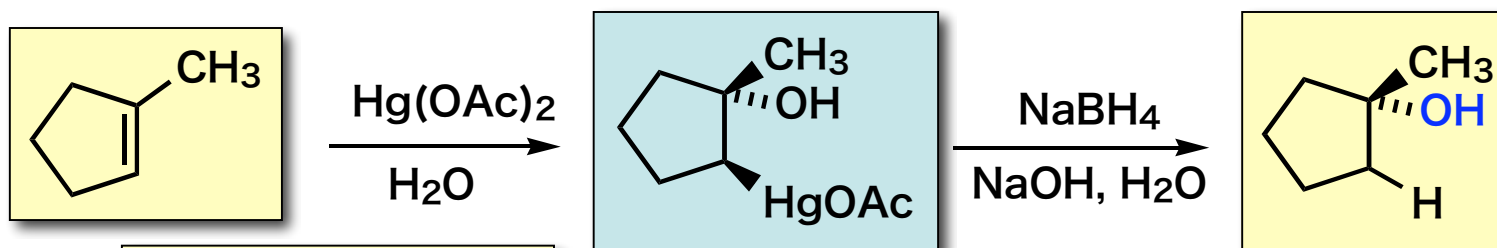


# アルケンに対するハロゲンの求電子付加反応 (5)

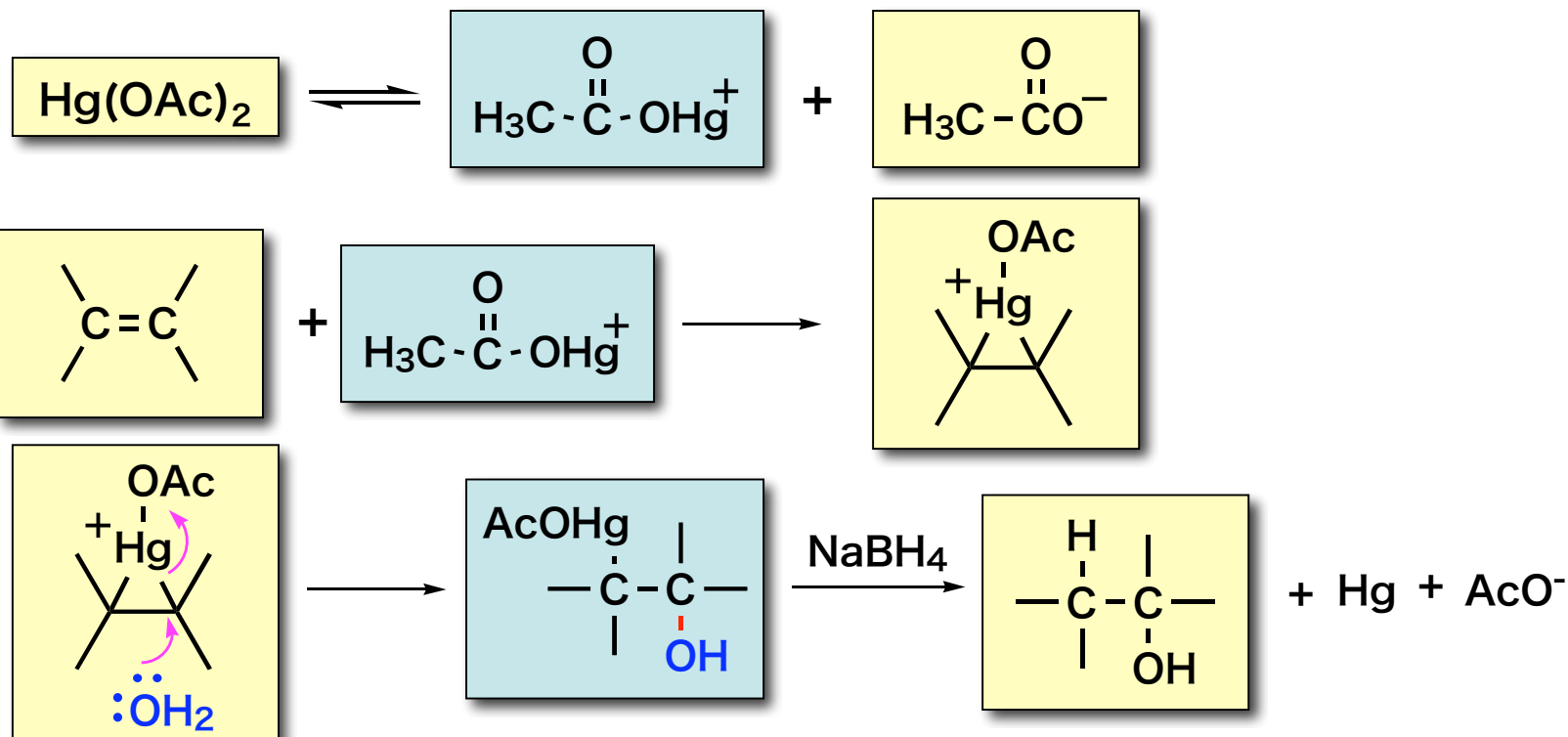
ブロモニウムイオンの臭化物イオン以外の求核剤による捕捉



# オキシ水銀化-脱水銀化 (Oxymercuration-Demercuration)

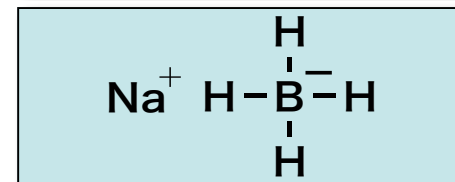
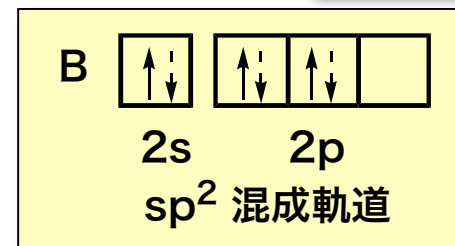
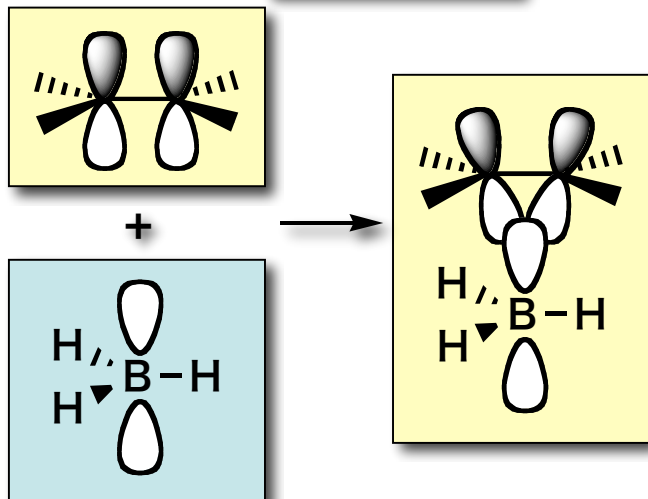
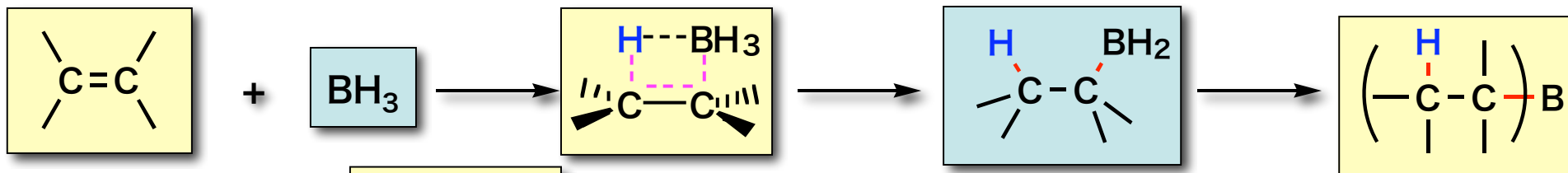


位置選択的アンチ付加

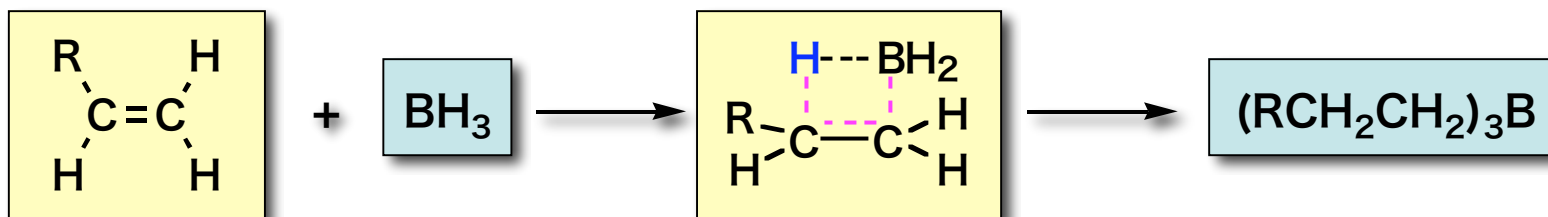


カルボカチオン中間体を経由しないので、酸触媒水和反応において見られた転位は反応は起こらない。

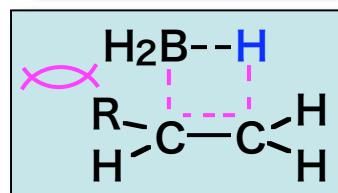
# ヒドロホウ素化-酸化：立体特異的逆 Markovnikov 水和反応 (1)



位置選択的



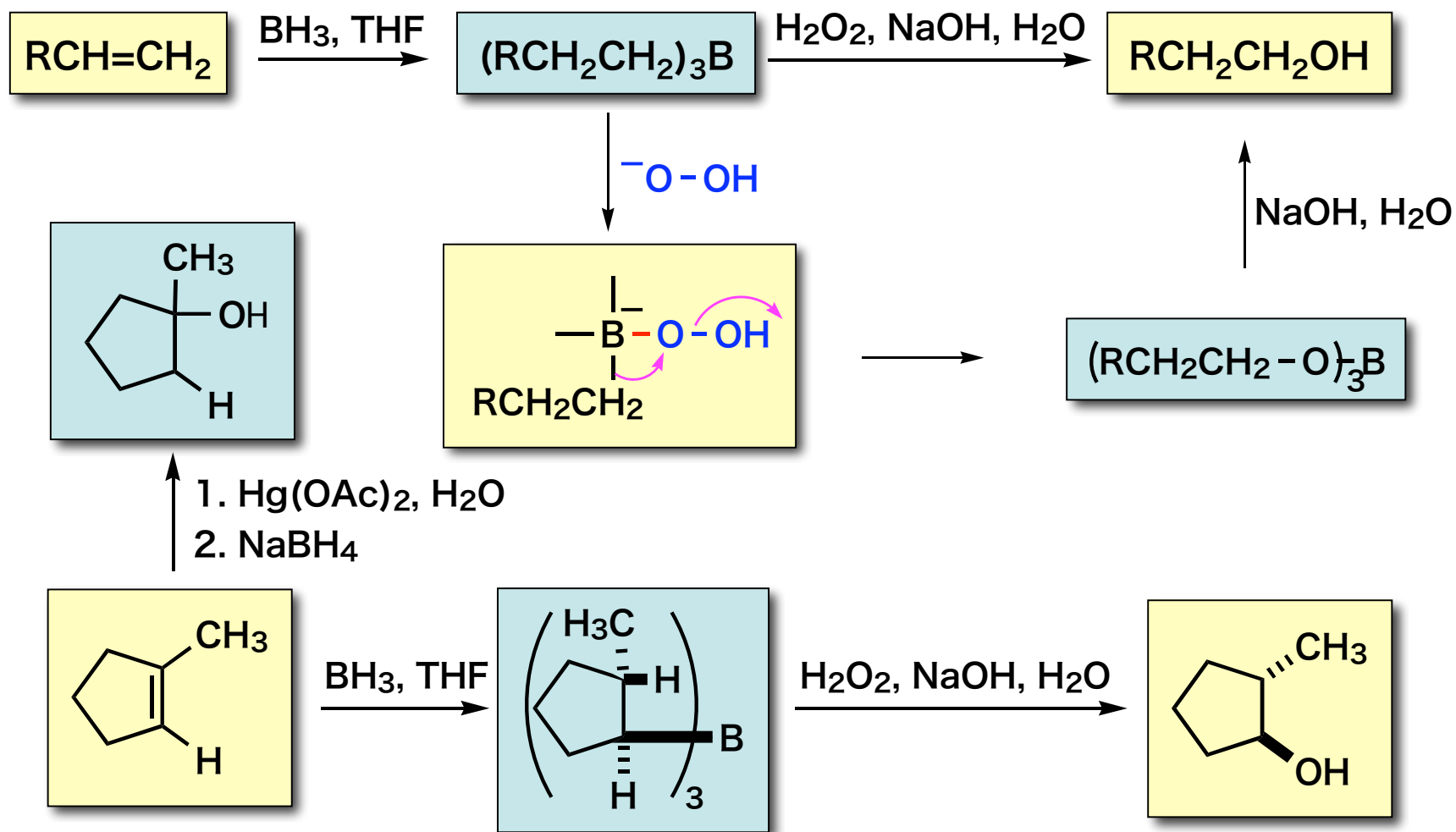
ホウ素は立体障害のより小さな炭素原子と結合



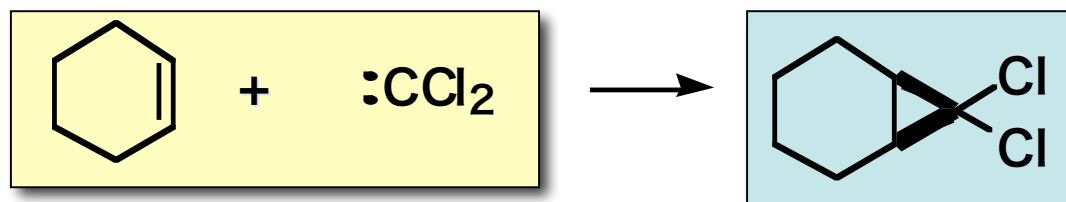
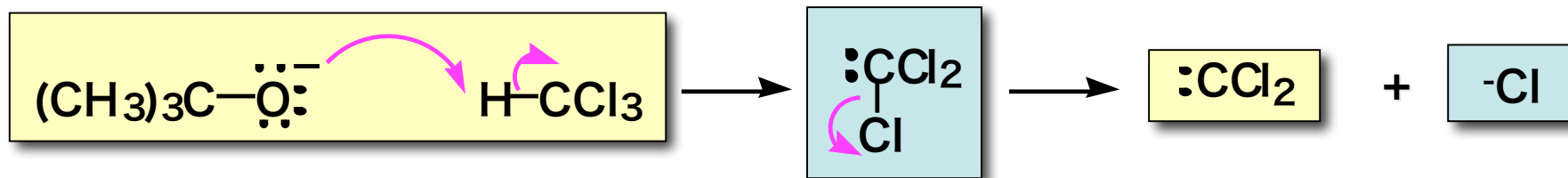
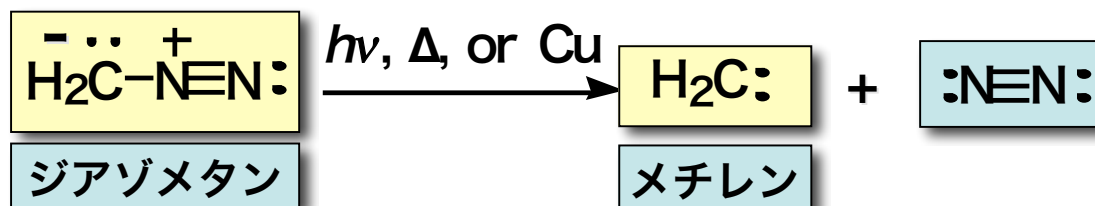
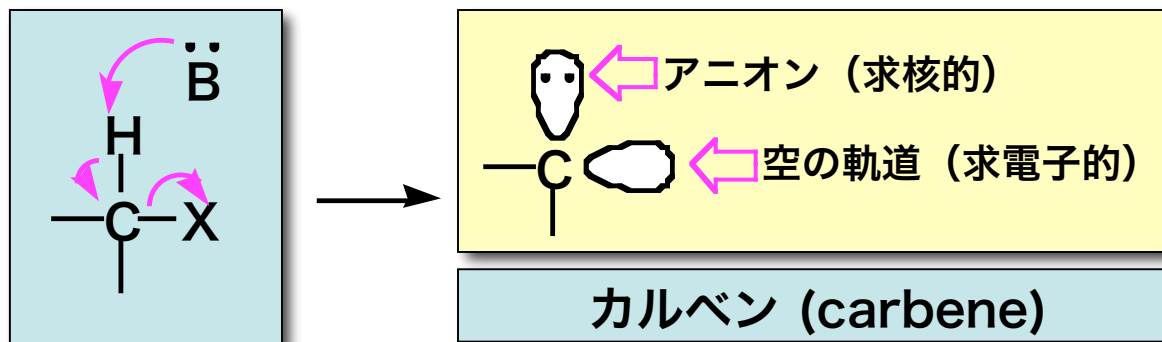


# ヒドロホウ素化-酸化：立体特異的逆 Markovnikov 水和反応 (2)

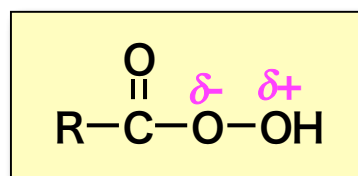
アルキルボランの酸化によるアルコールの生成



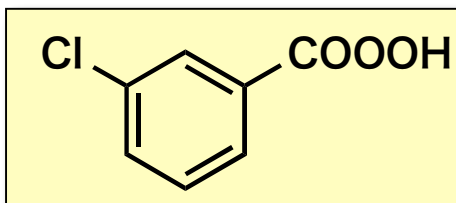
# ジアゾメタン：カルベンとシクロプロパンの合成



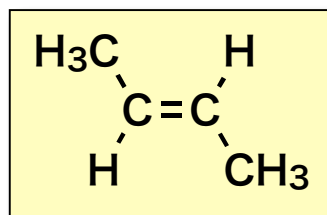
# オキサシクロプロパンの合成 ペルオキシカルボン酸（過オキシ酸）による酸化



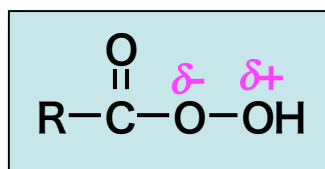
ペルオキシカルボン酸



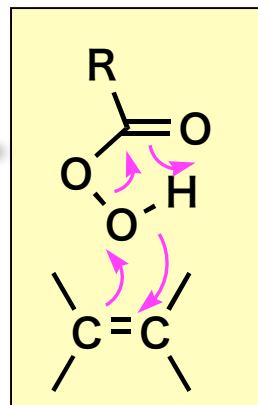
*m*-クロロペルオキシ安息香酸



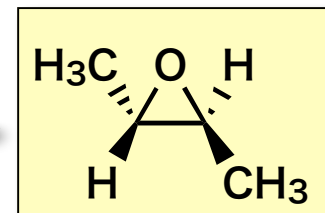
+



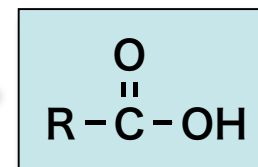
→



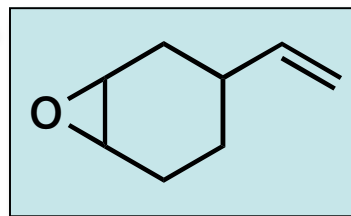
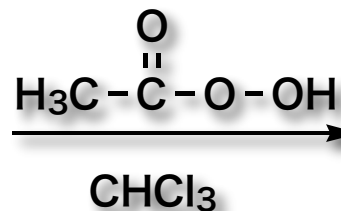
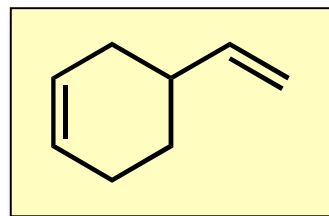
→



+



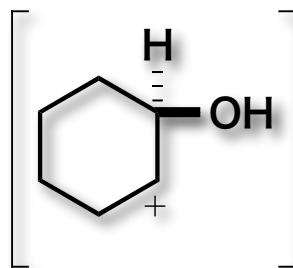
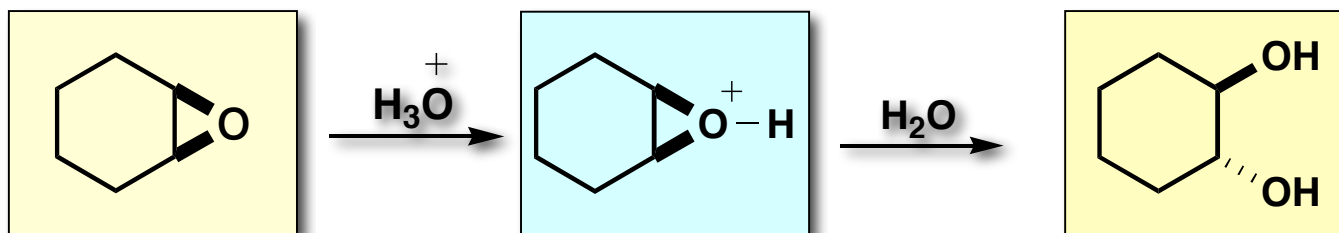
立体特異的反応で二重結合の立体化学が保持される



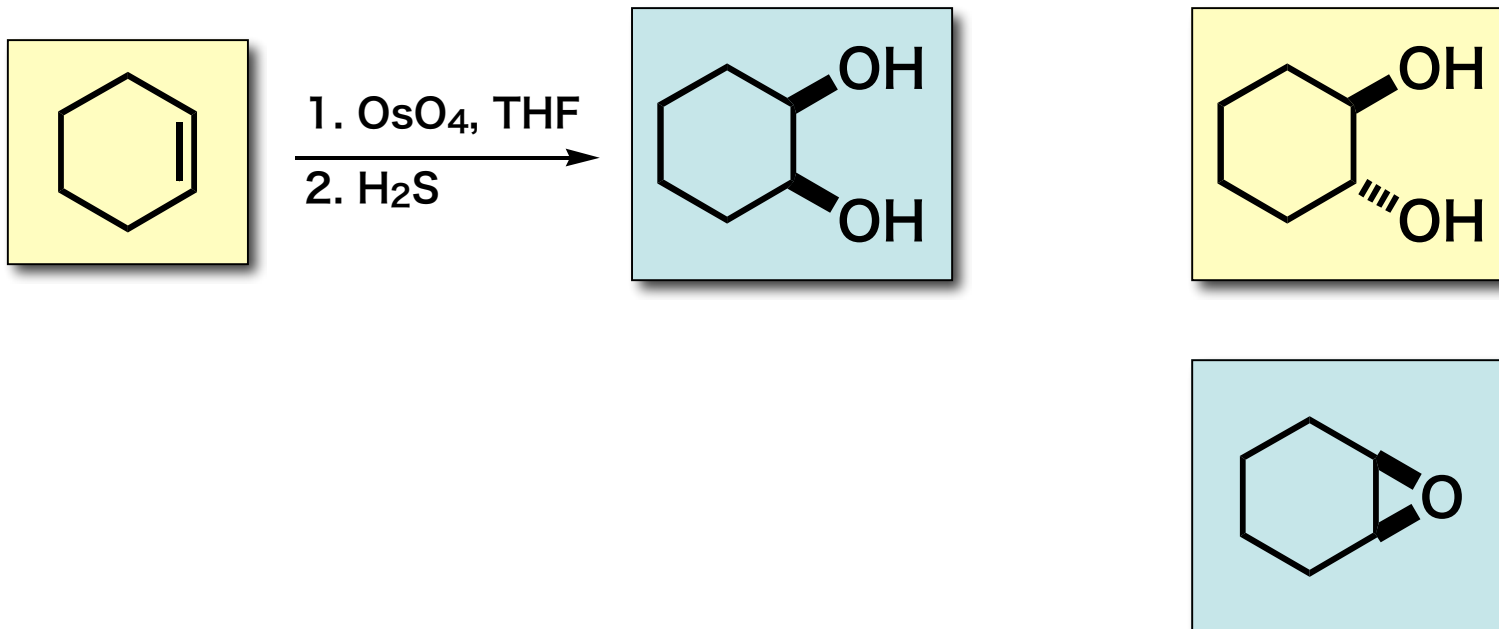
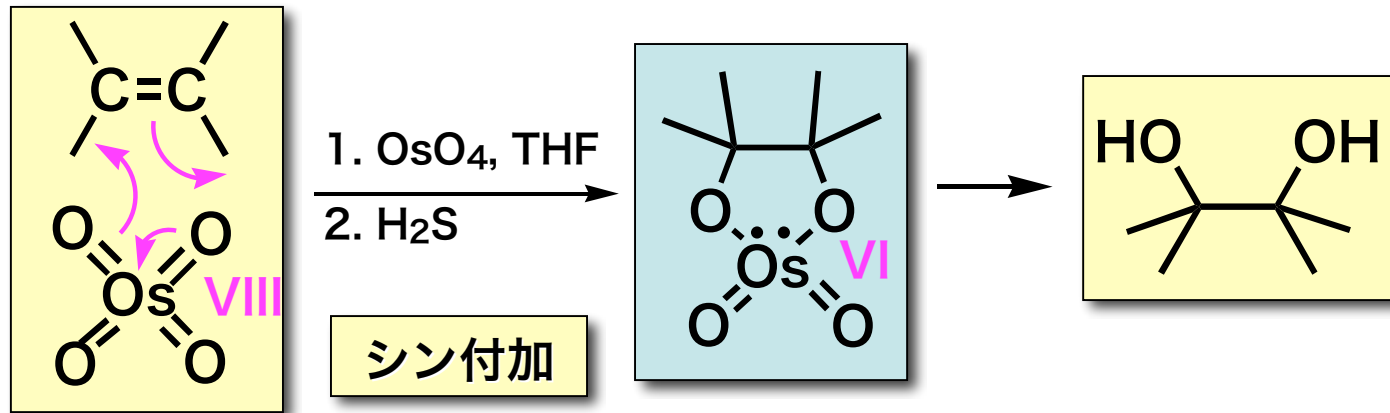
ペルオキシカルボン酸から見ると求電子的反応なので、電子密度大きな二重結合ほど反応性は高い。したがって、置換基が多い二重結合ほど反応性は高い。

# オキサシクロプロパンの加水分解

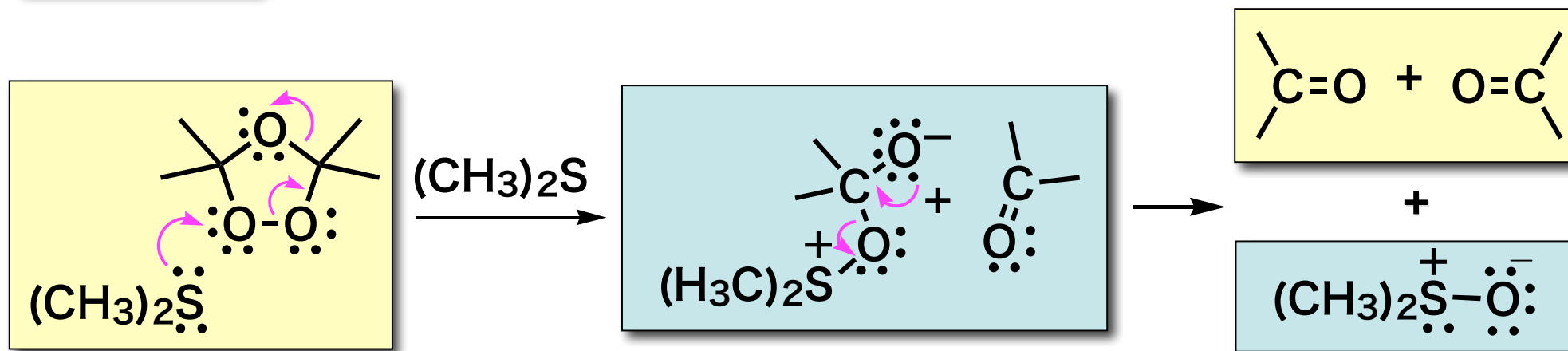
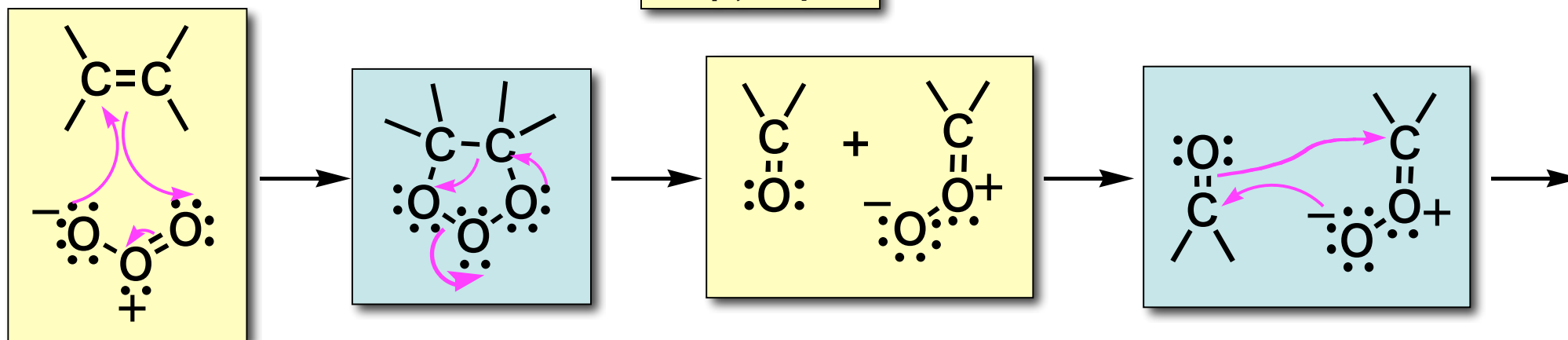
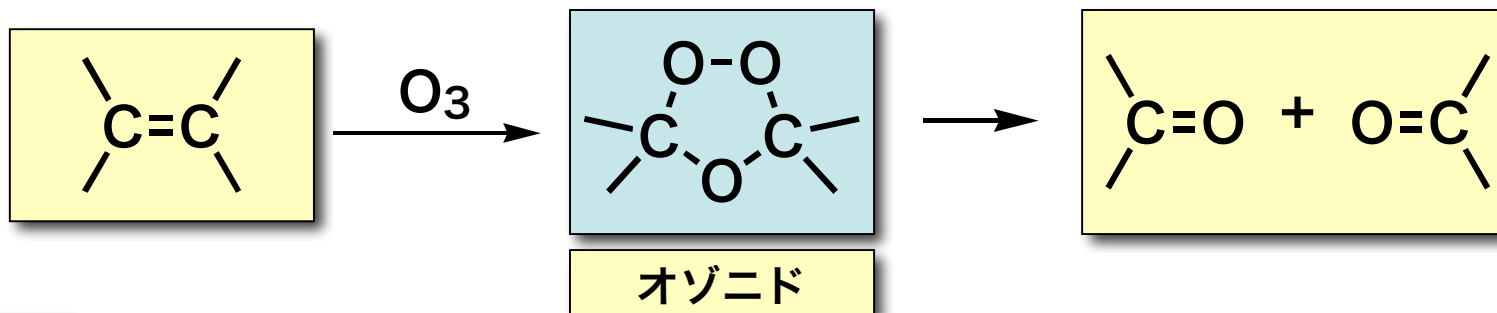
アンチジヒドロキシ化



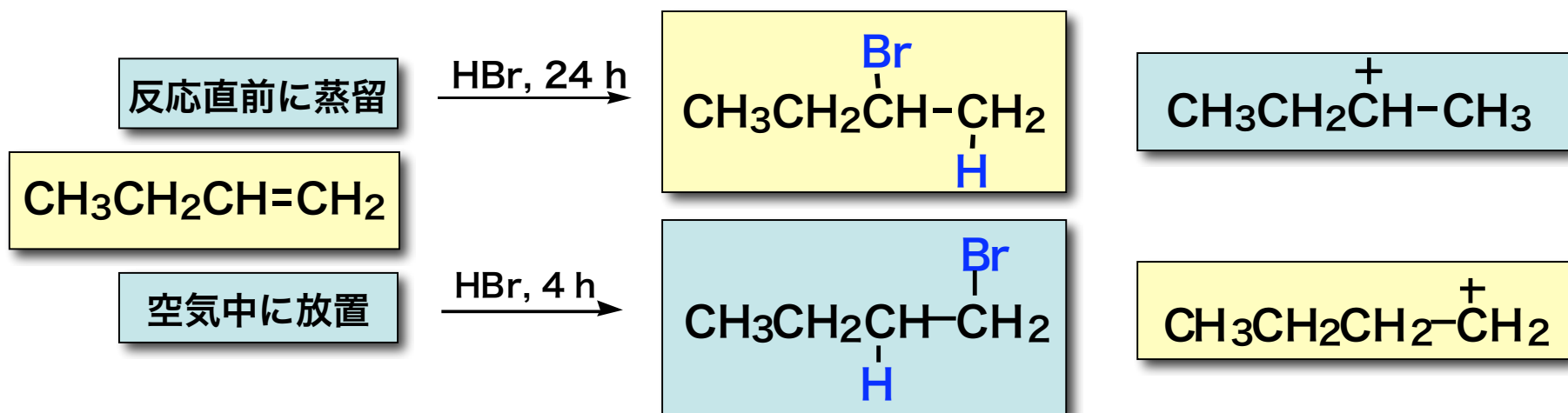
# 四酸化オスミウムによる隣接シンジヒドロキシ化



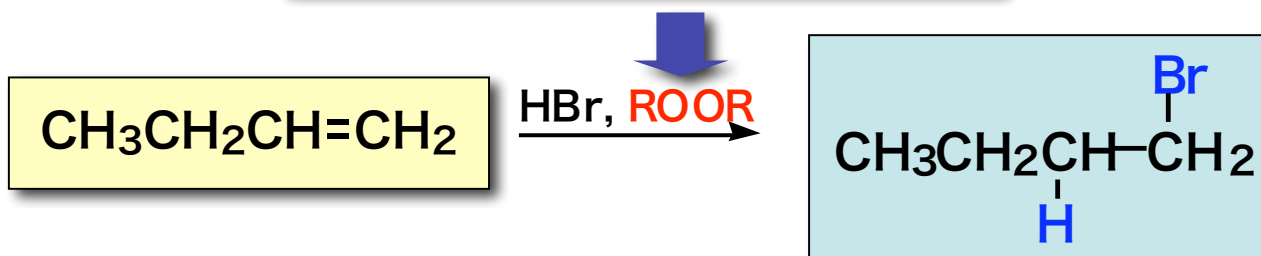
# 酸化的開裂反応：オゾン分解



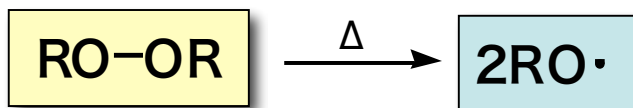
# ラジカル的付加反応：逆 Markovnikov 付加体の生成 (1)



アルケンを空気中に放置すると発生



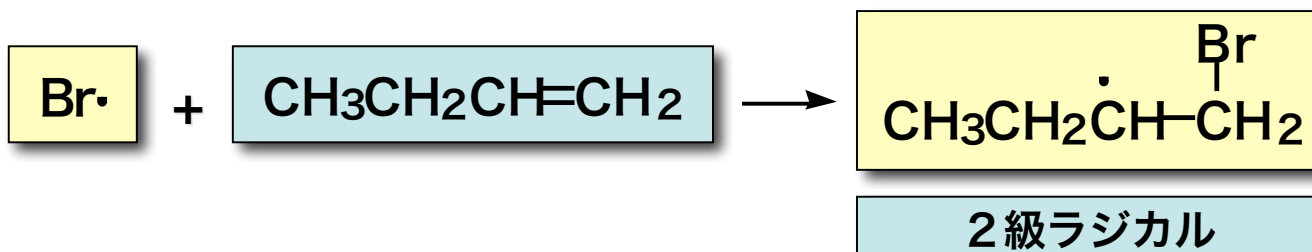
# ラジカルの付加反応：逆 Markovnikov 付加体の生成 (2)



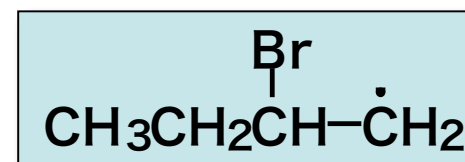
$$\Delta H^\circ = +39 \text{ kcal/mol}$$



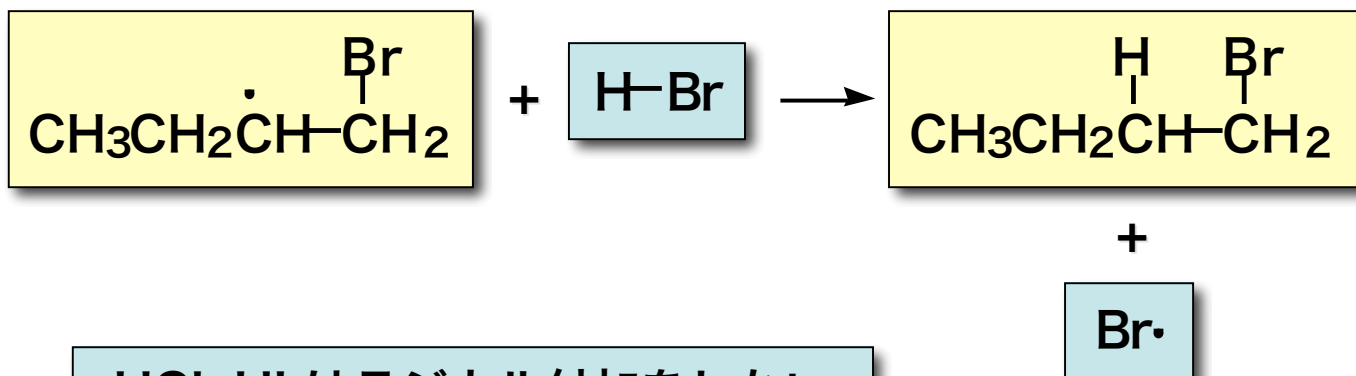
$$\Delta H^\circ = -17 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = -3 \text{ kcal/mol}$$



1級ラジカル



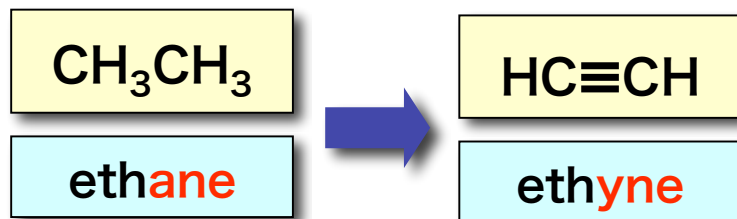
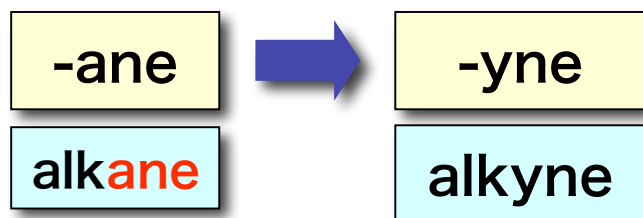
$$\Delta H^\circ = -7.5 \text{ kcal/mol}$$

HCl, HI はラジカル付加をしない

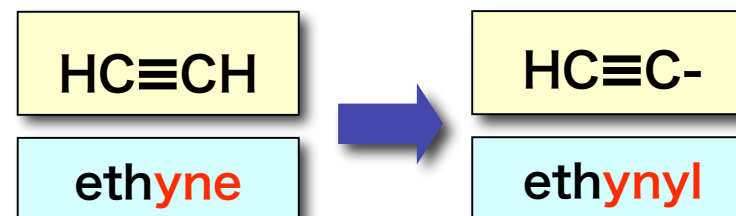


# アルキン (Alkyne)

## アルキンの命名

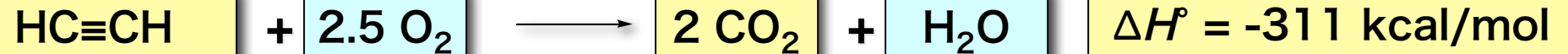


## 置換基としての命名



# アルキンは高いエネルギーを持つ化合物

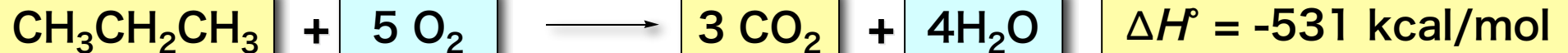
## 大きな燃焼熱



2500 °C以上の高温

大きなエネルギーが3分子の生成物に分配されるから

炎の温度は燃焼熱と燃焼によって排出される気体の量に依存する。



ガラス細工

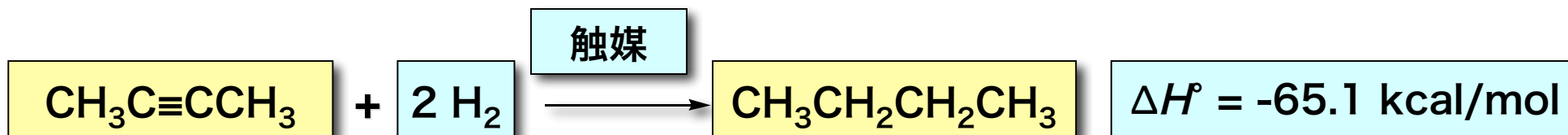
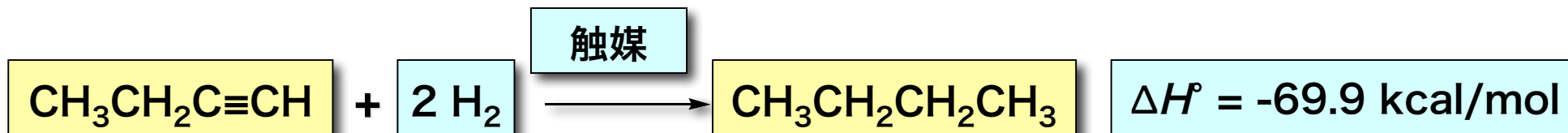
天然ガス（プロパンが主成分）

金属の溶接

アセチレンガス

# アルキン安定性

## アルキンの水素加熱

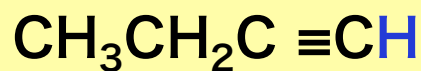


内部アルキンの方が安定

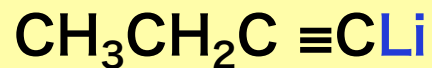
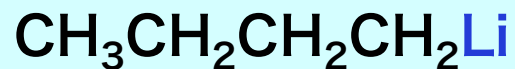
# 末端アルキンの酸性度

		pKa
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{sp}^3$	50
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{sp}^2$	44
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{sp}$	25

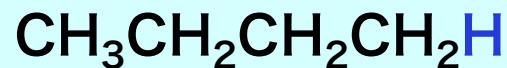
$\text{NaNH}_2$ ,  $\text{RLi}$ ,  $\text{RMgBr}$  などでアルキニルアニオンになる



+

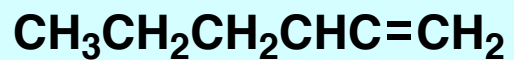
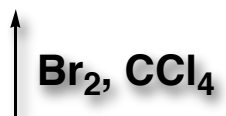
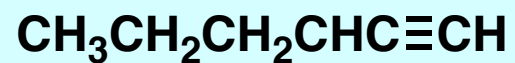
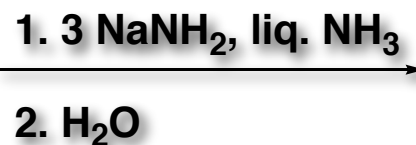
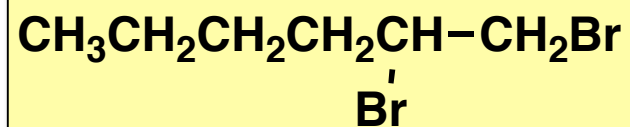
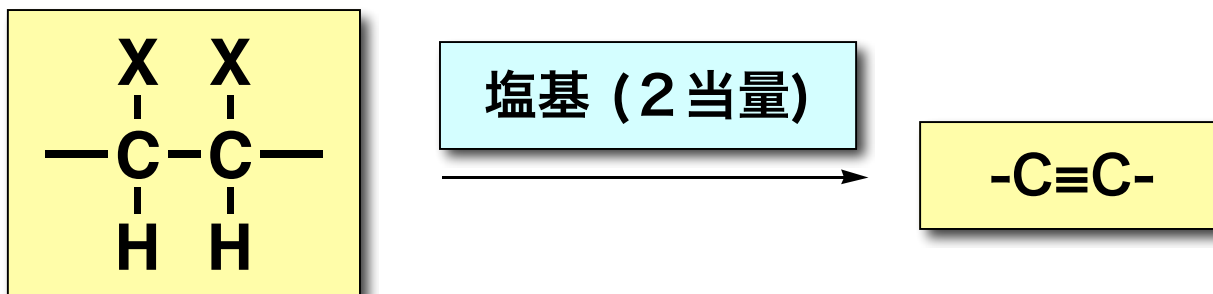


+



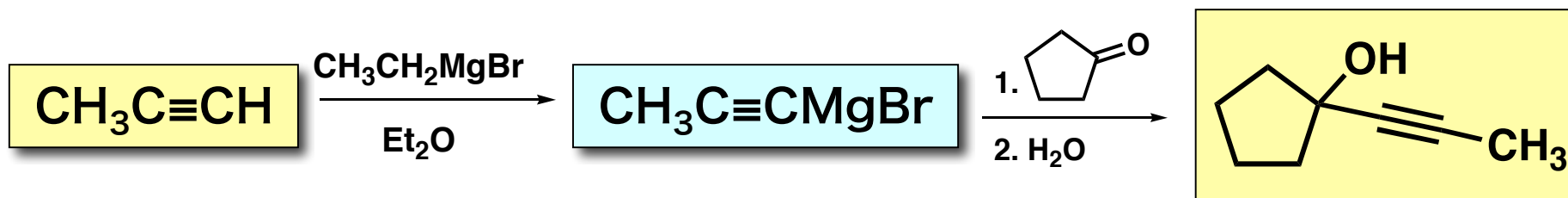
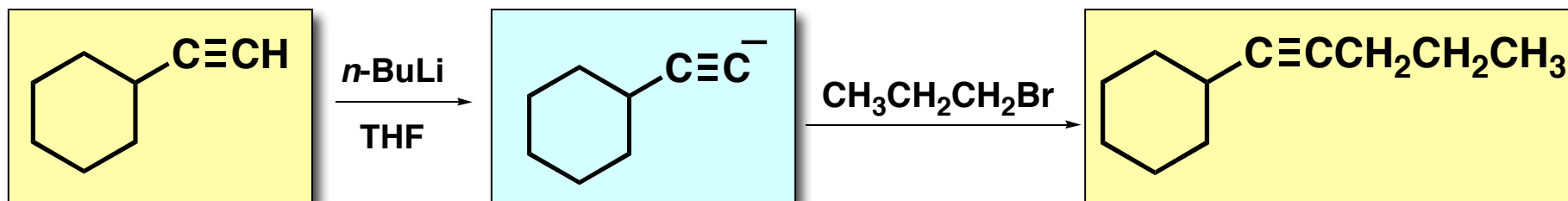
# アルキンの合成 (I)

## 1. ジハロアルカンの脱離 (E2)



## アルキンの合成 (II)

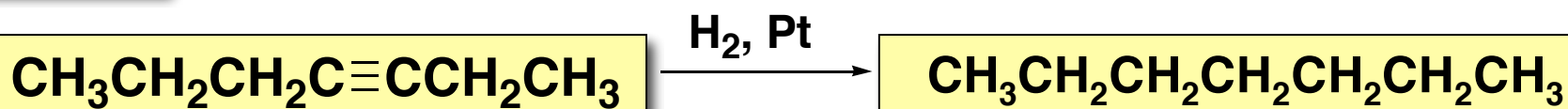
### 2. アルキニルアニオンのアルキル化



# アルキンの反応 (I)

## 1. アルキンの還元

### 触媒的水素化

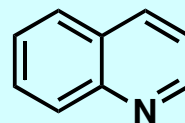


### シスアルケンの合成法



### Lindler 触媒

5% Pd-CaCO<sub>3</sub>  
Pb(OAc)<sub>2</sub>

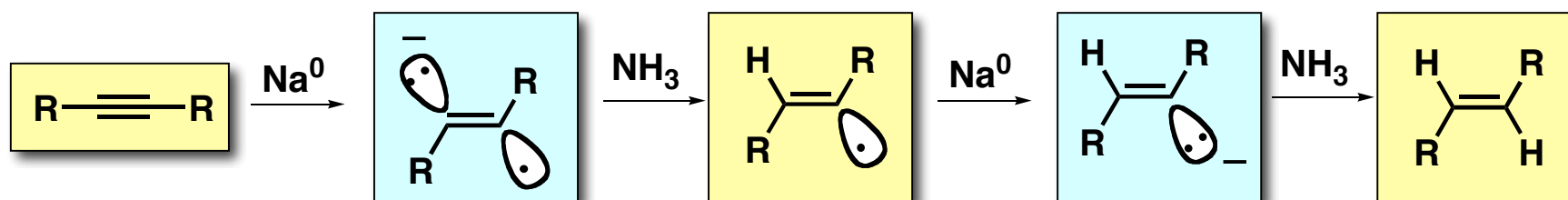
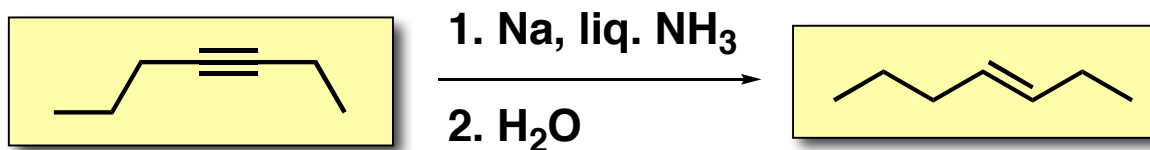


# アルキンの反応 (II)

## 1. アルキンの還元

金属還元

トランスアルケンの合成法



立体的に込み合っていない

