

有機化学Ⅱ 問題集

2025

静岡県立大学薬学部 眞鍋 敬

第1回

イントロダクション

今回の練習問題は、ごく簡単な復習である。有機化学Ⅱの勉強を始めるにあたって、これらの用語は押さえておこう。

【問1】炭素-炭素間の二重結合は2種類の結合からなる。それらは何と何か。

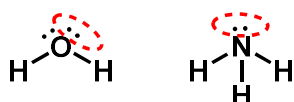
【解答】

σ 結合と π 結合

【解説】

σ は「しぐま」。ギリシア文字に慣れておこう。

【問2】水の酸素原子や、アンモニアの窒素原子がもつ電子対（点線で囲んだもの）を何と呼ぶか。



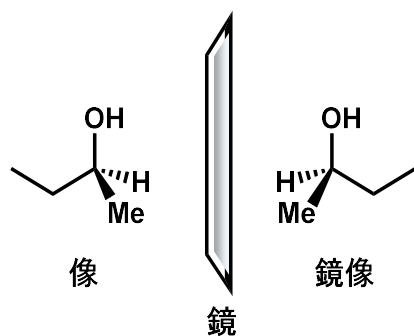
【解答】

非共有電子対

【解説】

「孤立電子対」または「ローンペア」ともいう。どの呼び方も知っておきたい。

【問3】立体異性体のうち、像と鏡像の関係にある異性体を何と呼ぶか。また、そのような異性体をもちうる性質のことを何というか。



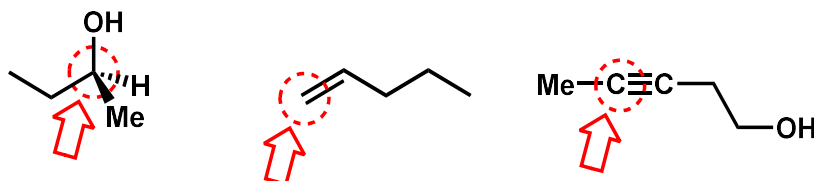
【解答】

エナンチオマー、キラル

【解説】

エナンチオマーは、「鏡像異性体」あるいは「光学異性体」ともいう。キラルの反対語は「アキラル」である。

【問 4】それぞれの炭素の混成は何か。



【解答】

左から、 sp^3 、 sp^2 、 sp

【解説】

sp^3 混成軌道は、s 軌道（炭素の場合は 2s 軌道）1 つと p 軌道（炭素の場合は 2p 軌道）3 つから、合計 4 つ作られる軌道であり、いわゆる“四面体形炭素”を形作る。そのような炭素原子を「 sp^3 混成の炭素」、あるいはもっと短く「 sp^3 炭素」と呼ぶこともある。

sp^2 混成軌道は、s 軌道（炭素の場合は 2s 軌道）1 つと p 軌道（炭素の場合は 2p 軌道）2 つから、合計 3 つ作られる軌道であり、いわゆる“平面形炭素”を形作る。そのような炭素原子を「 sp^2 混成の炭素」「 sp^2 炭素」と呼ぶこともある。炭素の 2p 軌道はもともと 3 つあるので、 sp^2 混成軌道が作られても、まだ 2p 軌道が 1 つ余る。その余った 2p 軌道は、“平面”に対して垂直な向きに立っている。これが二重結合の π 軌道を作り出すのに使われることになる。

sp 混成軌道は、s 軌道（炭素の場合は 2s 軌道）1 つと p 軌道（炭素の場合は 2p 軌道）1 つから、合計 2 つ作られる軌道であり、いわゆる“直線形炭素”を形作る。そのような炭素原子を「 sp 混成の炭素」「 sp 炭素」と呼ぶこともある。炭素の 2p 軌道はもともと 3 つあるので、 sp 混成軌道が作られても、まだ 2p 軌道が 2 つ余る。その余った 2p 軌道は、“直線”に対してそれぞれ直交する向きになる。これが三重結合の π 軌道をそれぞれ作り出すのに使われることになる。

とても基礎的かつ重要なポイントなので、教科書 39～45 ページを読んで思い出しておこう。

第2回

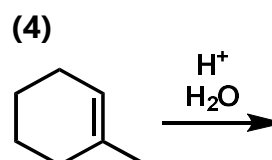
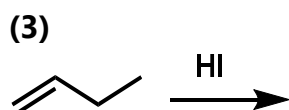
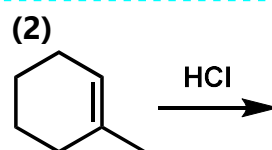
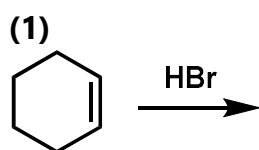
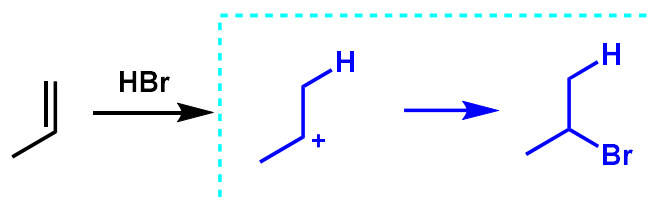
HX の付加

今回は、アルケンの代表的な付加反応である「HX の付加」について紹介する。HX とは、HCl や HBr などの酸を包括的に意味する言い方である。

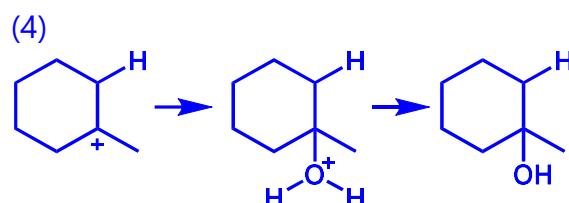
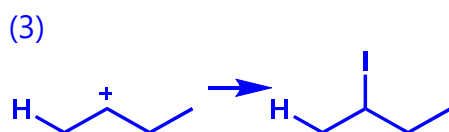
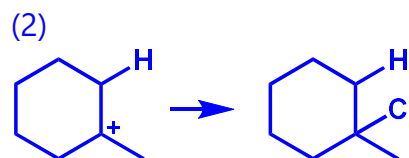
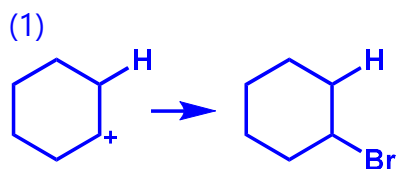
「HX の付加」に関するキーワードは「Markovnikov (マルコフニコフ) 則」である。

【問 1】以下の反応の中間体および生成物を予想せよ。

例：



【解答】



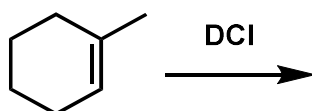
【解説】

問題としては簡単だが、炭素原子“C”や水素原子を省略した構造式の書き方にも慣れておくことは重要。解答例では、付加反応によって新たに導入された水素に関しては省略せずに書いてある。もちろん省略してよい(OHの水素は省略してはいけない)。

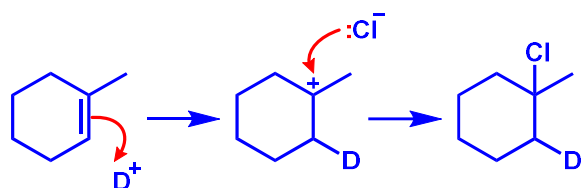
(2)～(4)は Markovnikov 則に基づいて位置選択性が決まる。「マルコフニコフ」は舌を噛みそうだが、何回も口ずさんで、流暢に言えるようにしたい。Markovnikov 則は、中間体のカルボカチオンの安定性と密接に関連している。アルキル置換基が多い炭素がカチオンを安定化するのは、アルキル基の「超共役」のせいである。カルボカチオンの安定性や超共役については、教科書 333 ページを読んで思い出そう。

(4) 二重結合だった部分に“H”と“OH”（あわせて H_2O ）が付加した形の生成物となる。これを「水和（すいわ）反応」という。中間体であるカルボカチオンに、非共有電子対（孤立電子対）をもつ水分子の酸素原子部分が攻撃する。アニオンが攻撃すれば生成物は中性化合物となるが、今回は中性分子である水が攻撃しているので、直後にできる生成物には正電荷（+）がある。この場合の正電荷は、“手”が 3 本の酸素原子上に置く。最後に H^+ （プロトン）が取れて、中性化合物である最終生成物（アルコール）となる。

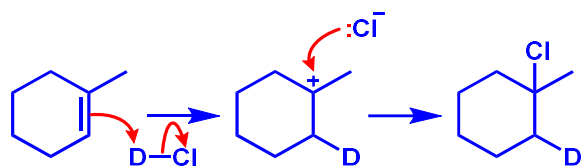
【問 2】下に示した反応の機構を、中間体の構造式も示しながら、電子の流れを表す矢印（曲がった矢印）を用いて示せ。ただし、立体化学については考慮しなくてよい。（ヒント：DCI は重塩化水素であり、塩化水素 HCl の水素原子が重水素原子（ ^2H ）に置き換わったものである。）



【解答】



参考:もう 1 つの書き方（どちらの書き方でもよい）



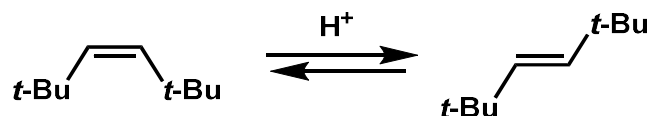
【解説】

Markovnikov 則に基づく付加反応。D は H と同様に考えればよい。

「 $\cdot$ 」は塩化物イオンがもつ非共有電子対（のうちの1つ）を表している。ここでは非共有電子対が反応に関与することを強調するために書いているが、特に書かなくてもよい。

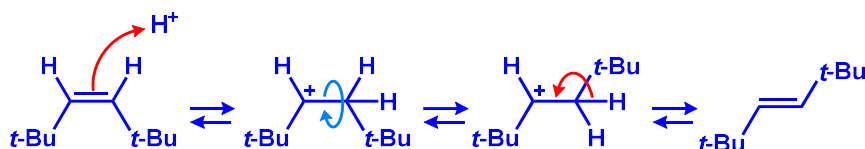
【問 3】 下に示したシス体とトランス体との間の平衡反応は、酸によって加速される。なお、 $t\text{-Bu}$ は $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (*tert*-ブチル基。「ターシャリーブチル基」と読む)を表す。

- (1) 反応機構を示せ。(ヒント：可逆的なプロトン化が起こる。)
 (2) この平衡は、左辺と右辺のどちらに偏るか。



【解答】

(1)



(上記の解答では、右向き反応に関してのみ機構を示しているが、左向き反応の機構も、同様に考えることができる。)

(2) 右辺に偏る。

【解説】

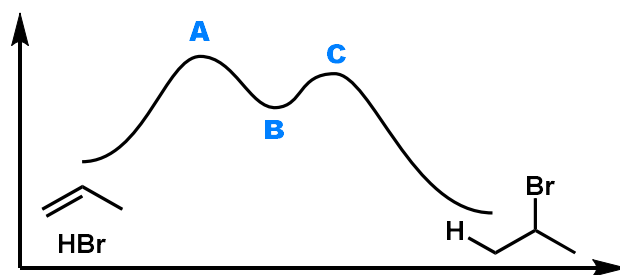
(1) 二重結合へのプロトン化（第一段階）によりカルボカチオンが生成したのち、炭素-炭素単結合の回転が起こり（青色矢印、第二段階）、プロトンが取れ（脱プロトン化、第三段階）、二重結合が復活する。二重結合のときは回転できなかった結合が、一時的に単結合になることで回転できるようになることがポイント。

(2) 左辺のシス体は、 $t\text{-Bu}$ 基同士の立体障害が著しいため、熱力学的に不安定である。より安定なトランス体（右辺）の方へ平衡は偏る。

$t\text{-Bu}$ 基は立体的に大きい置換基の代表的なものである。化学の世界では、立体的に大きいことを「嵩高い（かさだかい）」と言うことが多い。

ちなみに、「ターシャリーブチル」を「ターシャルブチル」と言い間違える人が多い。「ターシャル」ではなく「ターシャリー」である。

【問 4】 以下に示した図は、 HBr のアルケンへの付加反応の反応座標-エネルギー相関図である。この反応の中間体（カルボカチオン中間体）は A~C のどこに相当するか。



【解答】

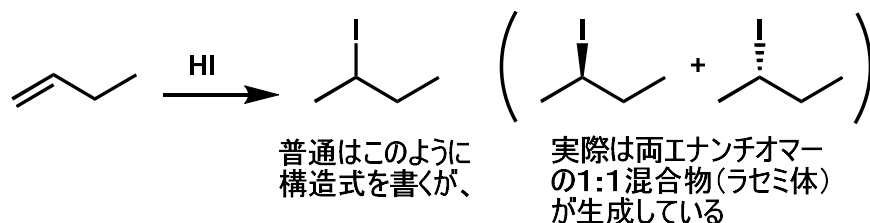
B

【解説】

中間体は不安定であるが、エネルギー的には“極小点”である。一方、遷移状態とは、山の頂上（極大点）のことであり、上の例では **A** や **C** が遷移状態である。

【参考】反応の生成物の表し方に関する「暗黙の了解事項」について

有機化学の反応を構造式で表す場合、暗黙の了解事項となっていることがある。例えば下の HI の付加反応では、普通は生成物を、単純な線を使った構造式で書く。しかしこの生成物は不斉炭素原子を 1 つもつので、実際には一対のエナンチオマーが存在するはずである（下のカッコ内の分子）。そしてこの付加反応では、実際にこの一対のエナンチオマーが 1:1 の割合で生成する。つまり、ラセミ体として生成する（一対のエナンチオマーの 1:1 混合物のことをラセミ体という）。



一般に、次のような法則が成り立つ。（この法則はあまりにも当然のことだと考えられているため、あえて声高に語られることがない。）

「アキラルな出発物質からキラルな生成物ができるような反応において、何の工夫もしなければ、生成物は必ずラセミ体となる。」

そこで、上に示した例のような、アキラルな出発物質からキラルな生成物ができるような反応で何の工夫もしていない場合、生成物がラセミ体であることは当然のことなので、わざわざラセミ体であることを言わなくても（表現しなくても）よい、ということが暗黙の了解事項となっている。

つまり、不斉炭素原子を 1 つだけもつような生成物の場合、くさび形結合を使って 2 つのエナンチオマーの両方を書かなくても、普通の線を使った構造式を 1 個書くだけでよい。（もちろんくさび形結合を使って両方のエナンチオマーを並べて書いてもよいが、通常は面倒くさいので、そうはしない。）

生成物が 2 つ以上の不斉炭素原子をもつ場合、事態は多少複雑になる。それについてはまた後の回に述べる。

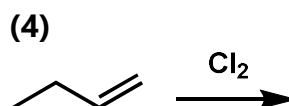
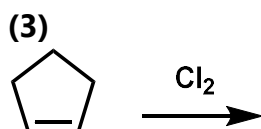
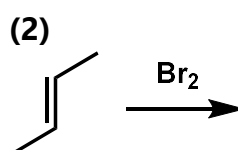
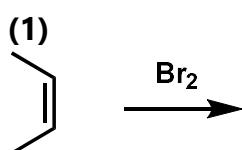
なお、上で述べた法則中の「何の工夫も」とはどういう意味かというと、逆に言えば、ある特別な工夫をすれば片方のエナンチオマーを優先して合成できる（つまりラセミ体ではなく、光学活性体として合成できる）ということでもある。そのような工夫がなされた化学合成を「不斉合成」といい、有機化学の重要な領域になっている。不斉合成については、内容が専門的すぎるので、学部の授業ではあまり扱われない。

第3回

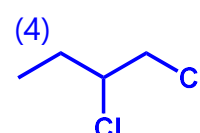
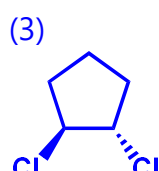
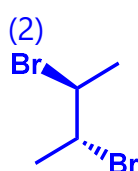
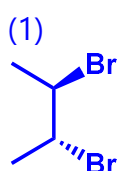
臭素化

今回はアルケンの「臭素化（および塩素化）」についてである。これに関するキーワードは「ブロモニウムイオン」と「アンチ付加」である。

【問1】以下の臭素化および塩素化に関し、予想される主生成物の構造式を記せ。



【解答】

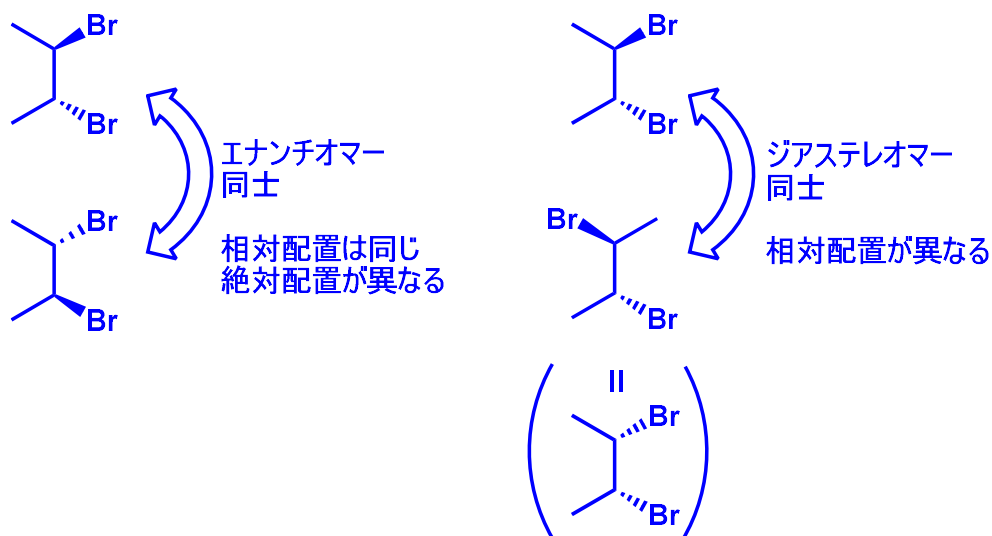


【解説】

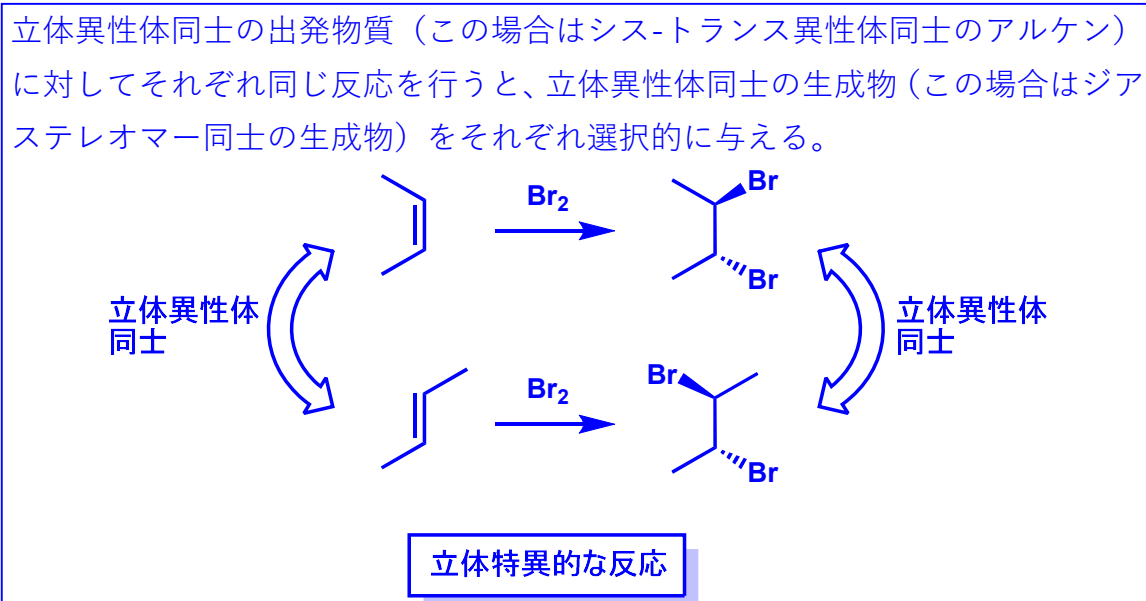
(1) この臭素化では、互いにエナンチオマー（鏡像異性体）の関係にある2つの化合物が生じる（ちょうど1:1の割合で生じる）。解答例では、その2つのエナンチオマーのうち、片方だけが書いてある。「もう片方のエナンチオマーも同量生成している（つまりラセミ体として生成している）」ということは当然のことなので、“暗黙の了解事項”として片方のエナンチオマーだけが書いてあっても、問題ない。

しかし注意が必要な点として、生成物中に不斉炭素原子が2つある、ということが挙げられる。そのためその相対的な立体配置（相対配置）が異なる立体異性体「ジアステレオマー」について考慮しなければならない。ジアステレオマーの関係にある2つの化合物は「相対配置」が異なる。一方、エナンチオマーの関係にある2つの化合物は「絶対配置」が異なる、ということになる。この練習問題で重要なのは「相対配

置」である。「相対配置（絶対配置ではなく）」は明確に構造式で示しておきたい。そのためラセミ体であっても、相対配置を表現するためにくさび形結合を使って構造式を書き表す必要が出てくる。



(2) ここで得られる生成物は、(1)の生成物の立体異性体（この場合はジアステレオマー）である。(1)と(2)の出発物質を比べると、アルケンのシス-トランス異性体同士の関係にある。シス-トランス異性体というのは立体異性体の一種である。つまり臭素化では以下のような関係が成り立っていることが分かる。

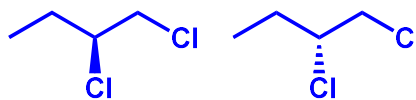


このようなタイプの反応を「立体特異的な反応」と呼ぶ。

(3) 塩素化も、臭素化と同様に反応が進行する。反応途中に生じる中間体の名前は「クロロニウムイオン」である。ブロモニウムイオンと同様に三員環（できれば“三角形”とは言わないようにしよう）の構造をしている。

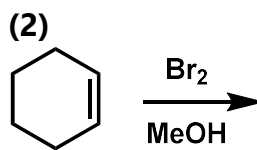
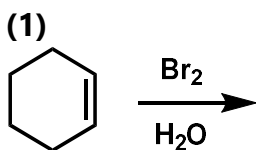
この解答例でも、その2つのエナンチオマーのうち片方だけを書いてある。「もう片方のエナンチオマーも同量生成している」ということは当然のことなので、“暗黙の了解事項”として片方のエナンチオマーだけを書いてあっても、問題ない。

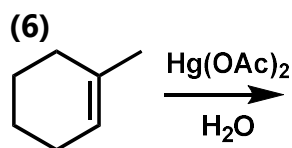
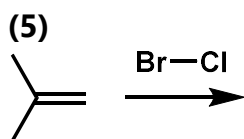
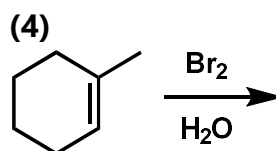
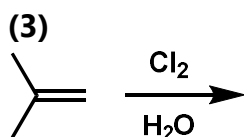
(4) 解答例で太い結合（くさび形結合）あるいは点線結合を使っていないのは、以下のような理由による。実際には下に示した互いにエナンチオマーの関係にある2つのものが同量生成する（つまりラセミ体）。これは当然のことなので、わざわざ2つの構造式を両方とも書く必要はない。ならば、片方のエナンチオマーを書けばいいのではないかと（つまり太いくさび形結合か、または破線のくさび形結合を使った構造式を書けばいいのではないかと）思うかもしれない。なぜ解答例では、太くもなく破線でもない、普通の線で構造式を書いているのだろうか。それは、2つのエナンチオマーが両方できるのは当然のことなので、わざわざ太い結合も破線結合も使わなくても、“暗黙の了解事項”として両方とも生成していることを意味できるからだ。すると今度は次のような疑問が湧いてくるかもしれない。なぜ(1)～(3)の解答では太い結合と破線結合を使ったのだろうか、このときだって2つのエナンチオマーができるのは“暗黙の了解事項”だったんじゃないのか、という疑問だ。その答えは、(1)～(3)の解答では「相対配置」を表現する必要があったから、ということだ。つまり太い結合と破線結合は、相対配置を表すために使われている（これらは不斉炭素原子を2つもっているので、相対配置が異なる異性体が存在しうる）。一方、(4)の生成物には、不斉炭素原子が1つしかいないため、相対配置を表す必要がない。したがって、普通の線だけで表現可能である。もし逆に、(4)において太い結合（あるいは破線結合）を使って片方のエナンチオマーだけを書いた場合、今度は「絶対配置」を表現しようとしている、と受け取られる。つまり、片方のエナンチオマーだけが生成する、という意味に取られてしまうのだ。まとめとして、不斉炭素原子を1つしかもたない化合物のラセミ体（2つのエナンチオマーの1:1混合物）を表現する場合は、普通の線で構造式を書けばよい。



なお、不斉炭素原子を2つ以上もつ化合物でも普通の線を使って構造式を書くことがある。そのときのメッセージは、「炭素の立体配置については特に考慮しないよ」ということ。

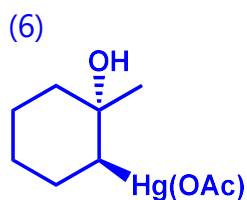
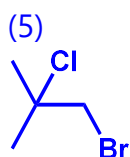
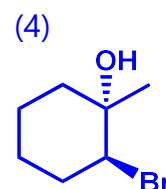
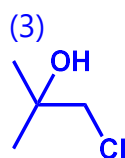
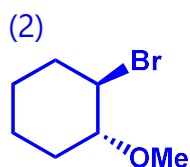
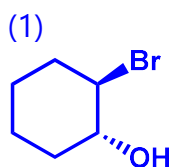
【問 2】以下の反応に関し、予想される主生成物の構造式を記せ。なお、 H_2O や MeOH （メタノール）は大過剰に存在する。





ヒント：(6) Ac = アセチル基。Hg(OAc)₂ は酢酸水銀(II)。臭素化時の三員環ブROMONIUMイオンの Br⁺ 部分の代わりに、Hg⁺(OAc)を含む中間体（三員環マーキュリニウムイオン）を経由して反応する。

【解答】

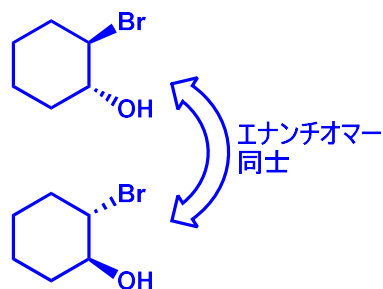


【解説】

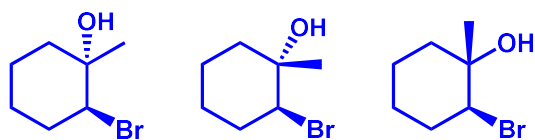
求核剤存在下での臭素化と、その類似反応である。

(1) (2) (4) (6)はアンチ付加。(3) (4) (5) (6)は拡張された Markovnikov 付加。

(1) しつこいようだが、この解答例では、その2つのエナンチオマーのうち片方だけが書いてある。「もう片方のエナンチオマーも同量生成している」ということは当然のことなので、“暗黙の了解事項”として片方のエナンチオマーだけが書いてあっても、問題ない。ただし、相対配置はきっちり示したので、くさび形結合を使って表現する必要がある。

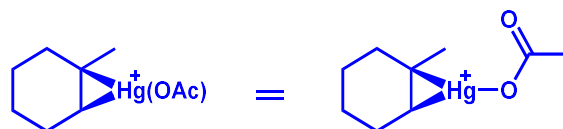


(4) 構造式の書き方はいろいろありうる。以下に示した例はすべて同じ化合物を表している。

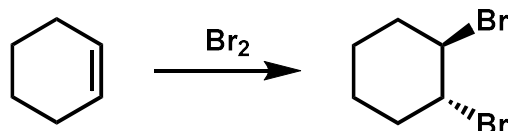


(5) 三員環ブロモニウムイオンを経由する。ハロゲンでは周期表の下方の元素の方がカチオンになりやすいので、クロロニウムではなくブロモニウムを経由する。このタイプの反応剤の例が、教科書 650 ページの表 12-2 に挙げられている。

(6) 中間体は下に示したマーキュリニウムイオン。ちなみに、(6)の反応は「オキシ水銀化」という。

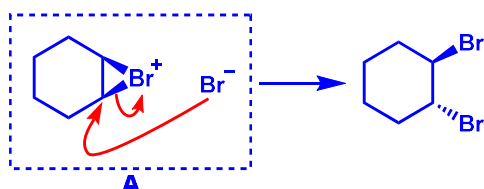


【問 3】以下の臭素化反応がアンチ付加で進行する理由を、反応機構に言及しながら説明せよ。



【解答】

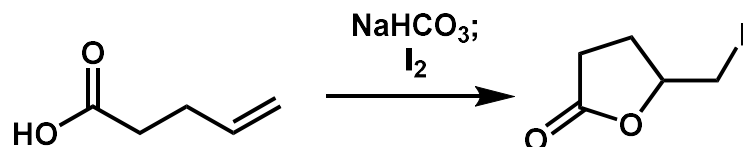
まず、ブロモニウム塩 **A** が生じる。そののち Br^- が、ブロモニウムの三員環の Br^+ の反対側から炭素に攻撃する。そのため、攻撃された炭素では立体配置の反転が起こる。その結果、アンチ付加となる。



【解説】

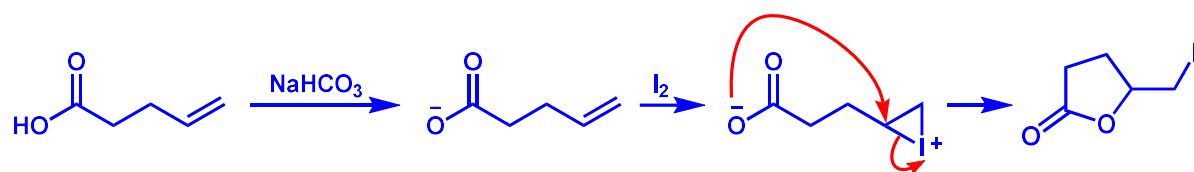
この感動的な反応機構は重要なので、おさえておきたい。キーワードは「ブロモニウム」「反転」などである。

【問 4】次の反応の機構を示せ。



ヒント： NaHCO_3 のあとの「；(セミコロン)」は、 NaHCO_3 の添加と I_2 の添加との間にタイムラグがあることを示す。つまり、 NaHCO_3 を出発物質のカルボン酸とまず反応（中和反応）させ、その後、 I_2 を加えて反応させている。

【解答】



【解説】

求核剤存在下での臭素化の発展形。

ここで示したような反応を一般に「ヨードラクトン化」という。「ヨード」はヨウ素、「ラクトン」は環状エステルのことである。中間体として、ヨウ素を含む三員環構造（ヨードニウムイオン）を経由する。つまり反応は、ヨードニウムイオン生成 → ラクトン化というように段階的に進行する。

第4回

ヒドロホウ素化、水素化

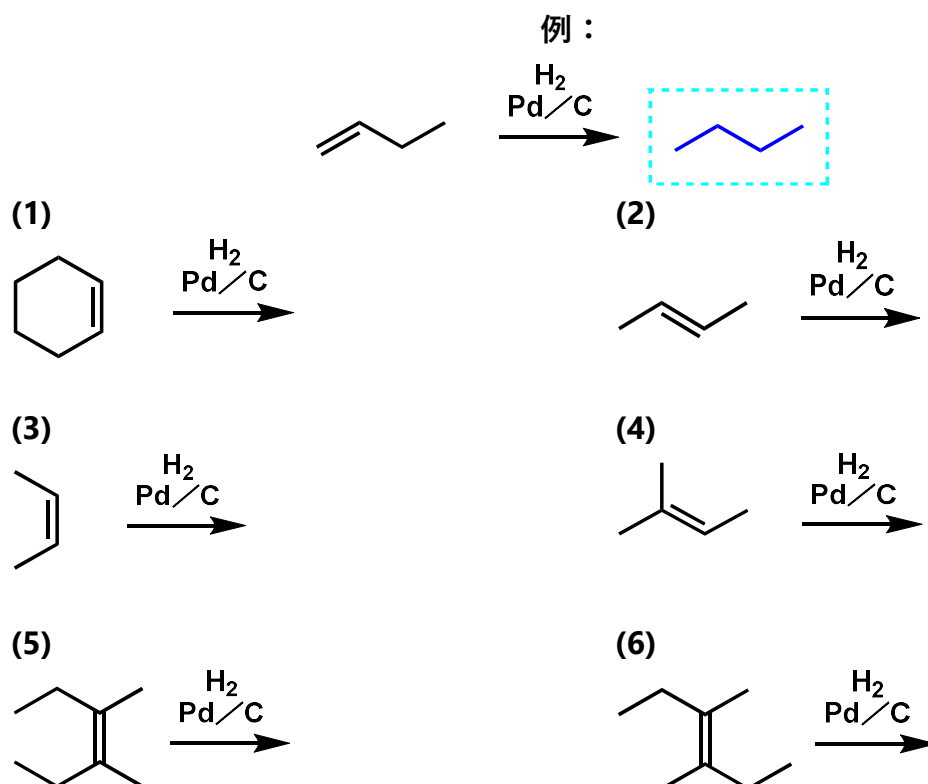
今回は「ヒドロホウ素化」と「水素化」についてである。共通するキーワードは「シン付加」である。

ヒドロホウ素化に関しては「逆 Markovnikov 付加」というキーワードもある。

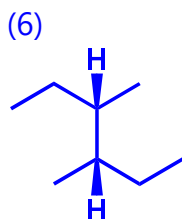
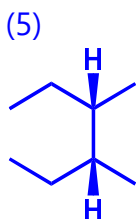
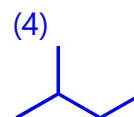
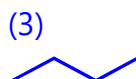
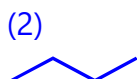
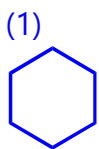
ヒドロホウ素化を発展させた研究者である H. C. Brown 博士は、主にこの業績によってノーベル賞を受賞した。この反応になぜそのような価値があるかというと、この反応が、アルケン類からアルコール類を化学合成する有用な方法だからである。

水素化がなぜシン付加で進行するのか、という理由は実は複雑である。興味のある人は、教科書の 631 ページ（図 12-1）を参照。

【問 1】以下の水素化反応に関し、予想される主生成物の構造式を記せ。



【解答】

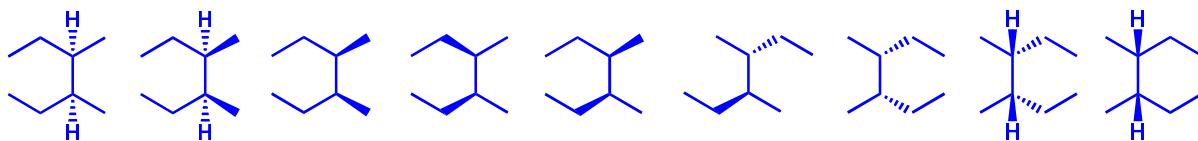


【解説】

問題としては簡単だが、炭素原子“C”や水素原子“H”、C-H 結合を省略した構造式の書き方にも慣れておくことは重要。省略されている水素原子がどこにいくつ結合しているのか判別できるようにしておこう。

パラジウム炭素は、上記のように「Pd/C」と書く場合もあれば、「Pd-C」のように書く場合もある。どちらでもよい。

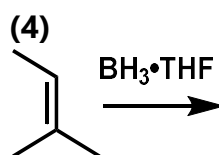
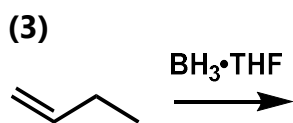
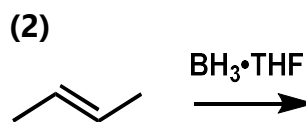
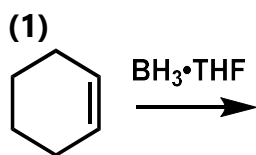
(5) 水素化はシン付加で進行するため、元のアルケン平面の同じ側から水素原子2つが導入される。そのことを示すために解答例ではあえて水素原子2つを省略せずに書き入れているが、他の書き方でももちろんよい。例を下に示す（これらはすべて同一の化合物である）。



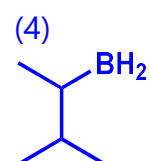
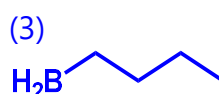
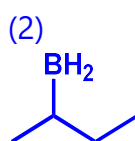
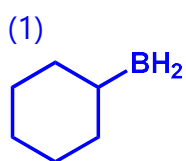
(6) この生成物は、(5)の生成物とは異なる化合物である。その立体異性体に相当する。不斉炭素原子が2つ以上あり、その相対的な立体配置（相対配置）が異なる立体異性体なので、「ジアステレオマー」に相当する。なお、この水素化の場合、互いにエナンチオマー（鏡像異性体）の関係にある2つの化合物が1:1の割合で生じる（つまりラセミ体）。解答例では、その2つのエナンチオマーのうち、片方だけが書いてある。「もう片方のエナンチオマーも同量生成している」ということは当然のことなので、“暗黙の了解事項”として片方のエナンチオマーだけが書いてあっても、問題ない。教科書 631 ページの最後の 4 行を参照。

ジアステレオマーの関係にある2つの化合物は「相対配置」が異なる。エナンチオマーの関係にある2つの化合物は「絶対配置」が異なる。ここで重要なのは「相対配置」である。

【問2】 以下の反応に関し、予想される主生成物（アルキルボラン）を構造式で記せ。なお、 BH_3 は 1 当量以上使用している。



【解答】

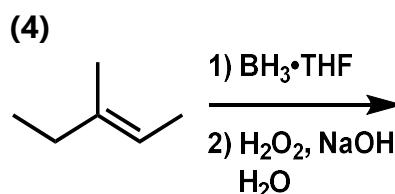
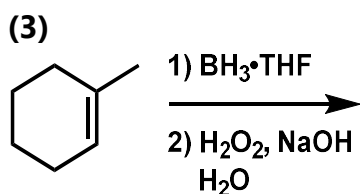
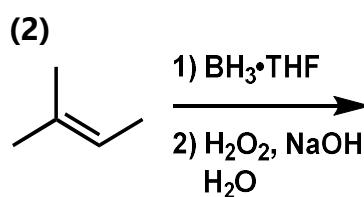
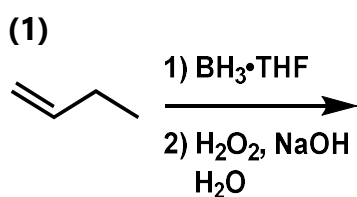


【解説】

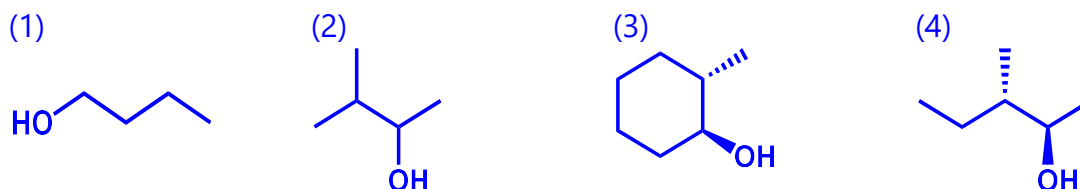
反応式に書かれている $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ は、ボラン (BH_3) と THF (主に溶媒として使用される) との錯体のことである。錯体は容易に解離して BH_3 を生じる。反応式に「 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 」と書かずに、単に「 BH_3 」とだけ書いてある場合もある。教科書では「 BH_3 」とともに、溶媒としての「THF」を併記したスタイルで書かれている。

(3) (4) 逆 Markovnikov 付加で反応は進行する。置換基が少ない側に BH_2 が、多い側に H が導入される。

【問 3】 予想される主生成物（アルコール）を構造式で記せ。



【解答】

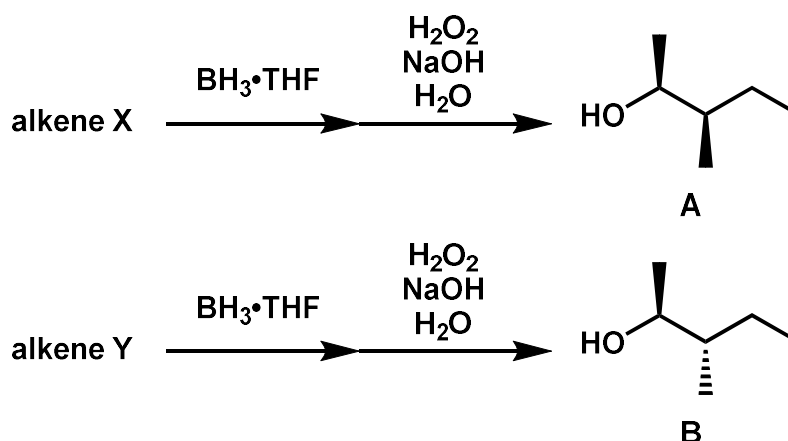


【解説】

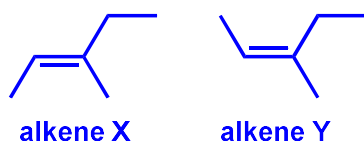
ヒドロホウ素化-酸化によるアルコールの合成。

(3) (4) 逆 Markovnikov かつシン付加を考慮。分かりにくければ、省略されている水素（破線のメチル基の根元に結合している）を書き込んで考えよ。(3) (4)で太い結合と破線結合を使って構造式を書いている理由は、相対配置を明確に示す必要があるからだ（不斉炭素原子が2個以上あるので、相対配置を気にする必要がある）。一方、(1) (2)では相対配置を気にする必要が無いので、普通の線だけで構造式を書ける。

【問4】次に示した化合物 **A** および **B** を、アルケンのヒドロホウ素化-酸化反応によって主生成物として得たい。それぞれどのようなアルケンを出発物質として使えばよいか。ただし、化合物 **A** および **B** ともにラセミ体である。



【解答】

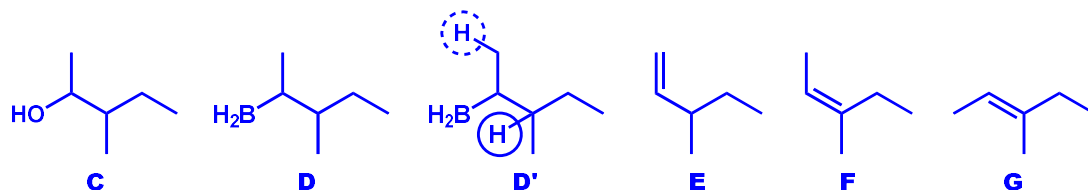


【解説】

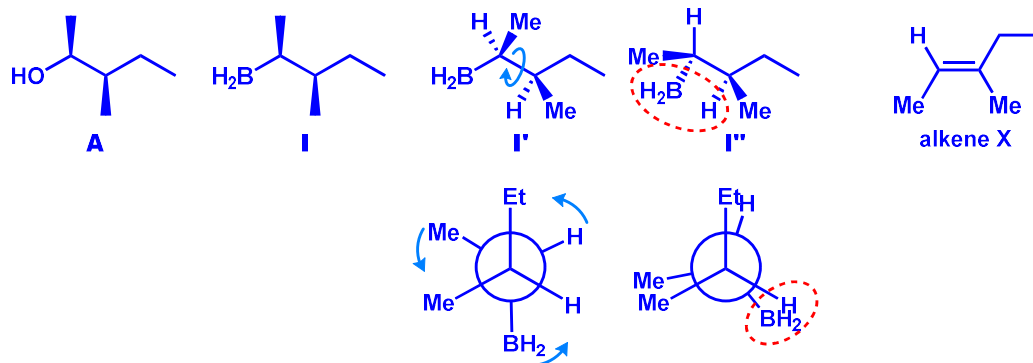
この問題が解ければ、ヒドロホウ素化についてはほぼマスターしたと考えてよいだろう。

まず、立体化学を無視して考えてみる。**A** も **B** も、立体化学を無視すると、下の **C** のように書ける。酸化反応によって **C** が生成するためには、その直前の有機ホウ素化合物（アルキルボラン）は **D** のようなものでなければならない。 BH_3 を用いるヒドロホウ素化では“ BH_2 ”と“ H ”がアルケンに付加することになるが、今回のヒドロホウ素化で付加した“ H ”はどの H だろうか。2つの可能性を **D'** に示した。もし点線で囲んだ

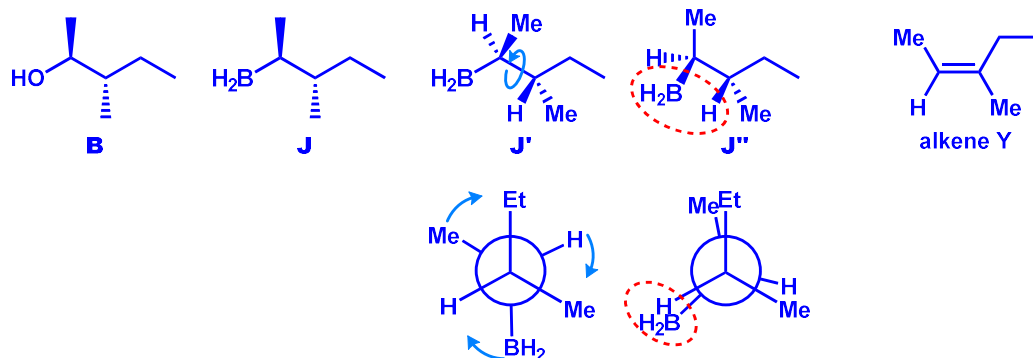
H が BH_3 由来なら、出発物質のアルケンハ **E** である。しかし **E** から **D** が生成する反応では、ヒドロホウ素化の一般的傾向である「逆 Markovnikov 付加」にならない。したがって、ヒドロホウ素化で付加した“H”は、**D'** の実線で囲んだ H であり、出発物質のアルケンハ **F** のようなものであるはずだ。だが、もう一歩踏み込んで考えてほしい。**F** には、シーストランス異性体である **G** が存在する。**G** も出発物質のアルケンの候補となりうるはずである。ここまでで、出発物質の候補は **F** と **G** に絞られた。



次に、立体化学を考慮に入れて考える。**A** の一段階前は **I** である。 BH_2 から OH への変換は立体保持で進行するため、不斉炭素原子の立体配置はそのままよいからだ。**I** の不斉炭素原子に結合している水素を書き込んだのが **I'** である。ヒドロホウ素化はシン付加で進行するので、付加した“ BH_2 ”と“H”がシンになるように構造式を書き換えた方が分かりやすい。**I'** の炭素-炭素結合を少し回転させ、**I''** のように書き換えてみた。“ BH_2 ”と“H”が両方とも下向きになった。このまま“ BH_2 ”と“H”を取り除いてそこに二重結合を作ると、答えの alkene X になる。**I'** と **I''** の Newman 投影式を下に示してある。alkene X の二重結合においてシスの関係にある 2 つのメチル基が、**I''** の Newman 投影式を見ると重なっているようになっているのが分かる。



B についても同様に考えると、alkene Y が出発物質であることが分かる。

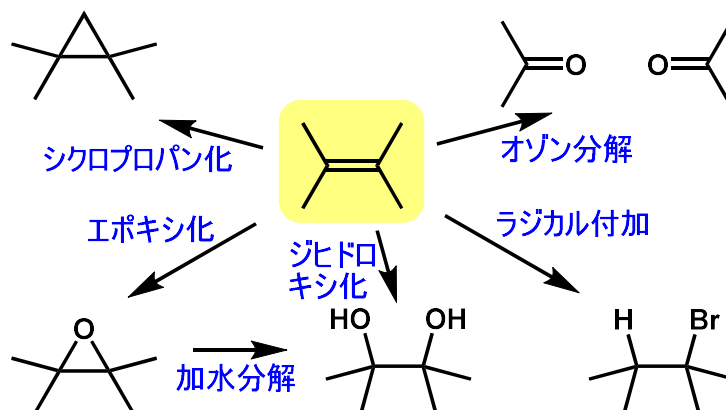


「Newman 投影式」を忘れてしまったひとは、教科書 106 ページで思い出そう。

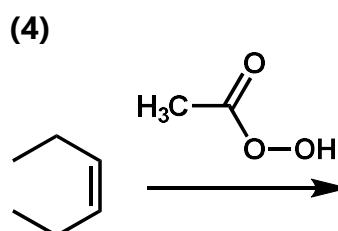
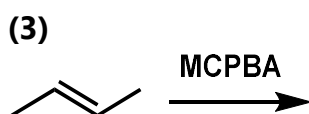
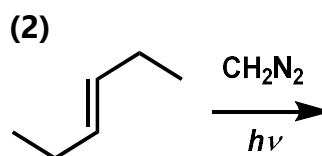
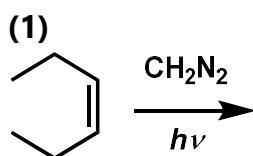
第5回

アルケンを原料とする種々の合成反応

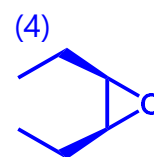
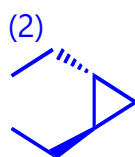
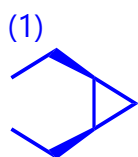
今回は「アルケンを原料とする種々の合成反応」についてである。ここで紹介する反応を下図に簡単にまとめた。



【問 1】 予想される主生成物を構造式で記せ。「 $h\nu$ 」は、強い光を照射しながら化学反応を行うことを意味する。



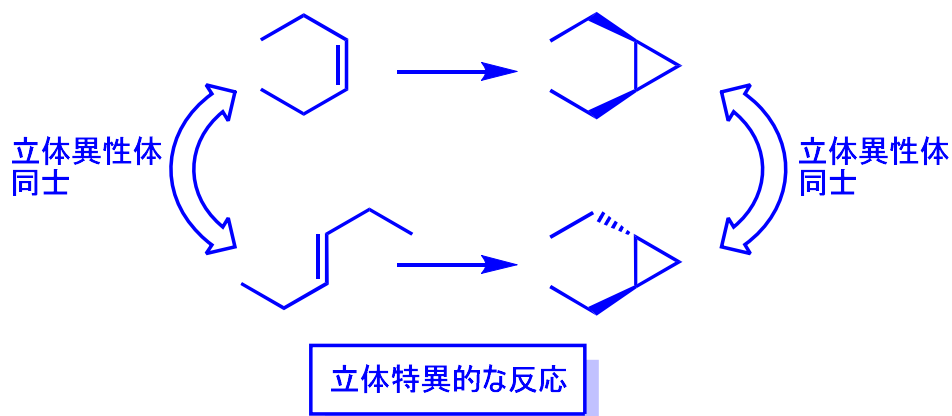
【解答】



【解説】

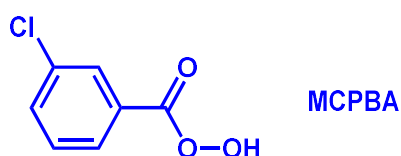
(1) (2) シクロプロパン化の例。 CH_2N_2 はジアゾメタンである。「 $h\nu$ 」は「エイチニュー」と読み、光のエネルギーを与えることを表している。「 h 」はプランク定数、「 ν （バイではない。ギリシア文字のニューである）」は振動数を表している。

立体異性体同士の出発物質（この場合はシス-トランス異性体同士のアルケン）がそれぞれ反応すると、立体異性体同士の生成物（この場合はジアステレオマー同士の生成物）をそれぞれ選択的に与えている。臭素化のときにも解説したが、このようなタイプの反応を「立体特異的な反応」と呼ぶ。

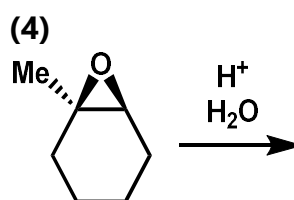
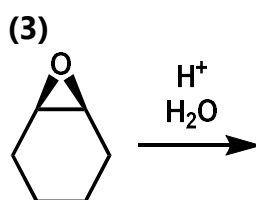
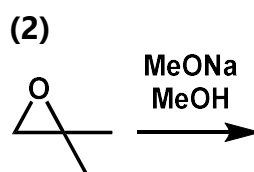
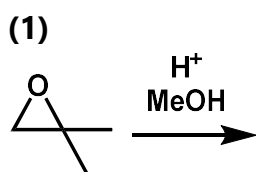


(3) (4) エポキシ化の例。エポキシ化も立体特異的な反応になりうる。なお、このような三員環エーテルのことを教科書では「オキサシクロプロパン」と呼んでいるが、以下の解説では、より一般的な名称である「エポキシド」の方を使う。なお、もうひとつ「オキシラン」という呼び方もある。

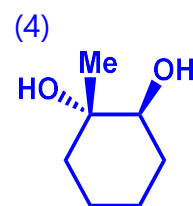
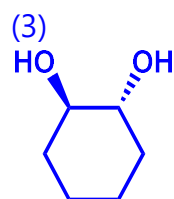
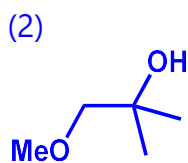
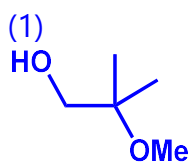
「MCPBA」は代表的なエポキシ化反応剤なので、この略語は覚えよう。



【問 2】 予想される主生成物を構造式で記せ。



【解答】



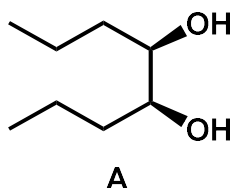
【解説】

エポキシドの加水分解における位置選択性は、通常は立体障害の少ない方に求核剤が攻撃する。ただし、酸性条件で且つ第三級の炭素があるときは、置換基の多い（第三級の）方に求核剤が攻撃する（拡張 Markovnikov 型）。

(3) トランスのジオールが生成する。

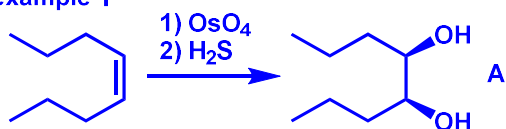
(4) 酸性条件で且つ第三級の炭素があるので、反応は拡張 Markovnikov 型で進行している。メチル基の根元の炭素原子で S_N2 型の反転が起こるので、下向きだった（破線結合）メチル基が上向き（太い結合）になっている。

【問 3】化合物 **A** をアルケンから合成する方法を、2 通り考案せよ。



【解答】

example 1



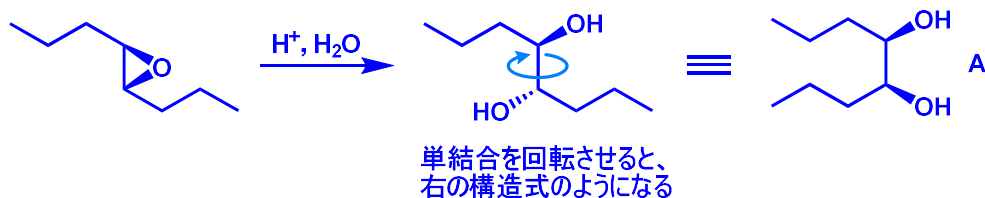
example 2



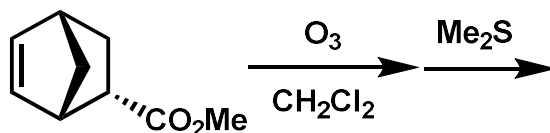
【解説】

これら以外の方法もありうるが、ここには代表的な例を挙げた。出発物質のシス-トランス異性体を使い分けることがポイント。OsO₄（四酸化オスミウム）は「し・さんか・お・す・み・う・む」である。（「よん・さんか」ではない。）

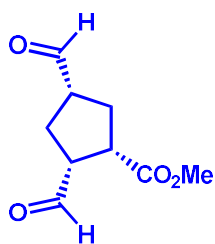
example 2 のエポキシドから **A** への立体化学が分かりにくいかもしれない。下に考え方を示しておいた。



【問 4】 次の反応の主生成物を予想し、構造式で記せ。ヒント： CH_2Cl_2 （ジクロロメタン）は溶媒。



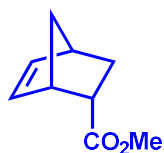
【解答】



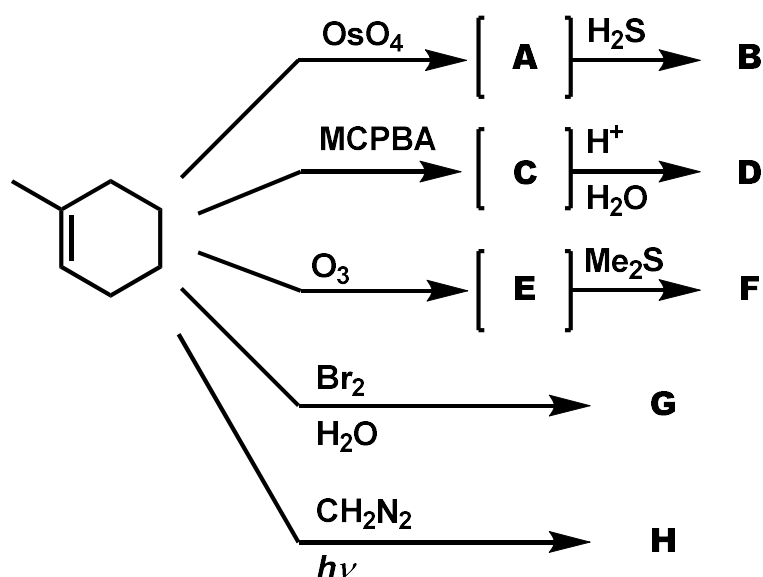
【解説】

オゾン分解の例である。炭素-炭素間の二重結合のところを“ブチっと”切ってカルボニル基にすると生成物を書ける。ジメチルスルフィドは Me_2S と SMe_2 と書ける。

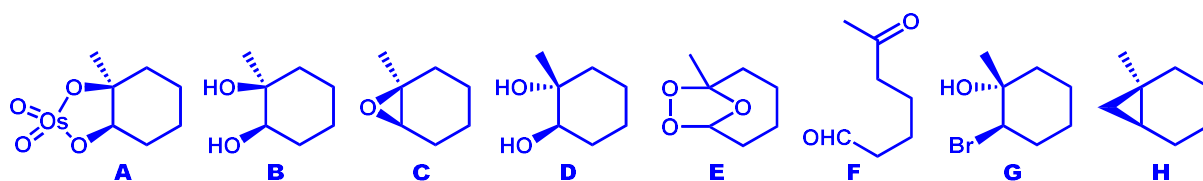
ちなみに出発物質を“斜め上の方向”から見ると下図のように書ける。このような書き方も今後たびたび出てくるので、慣れておこう。



【問 5】 以下の各反応の主生成物 A～H として予想される化合物を構造式で記せ。（反応溶媒については省略してある。）



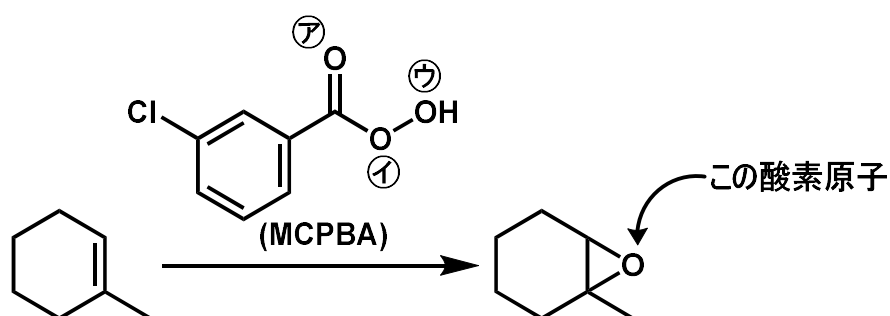
【解答】



【解説】

オゾン分解で生成する **E** のような化合物を一般にオゾニドと呼ぶ。どこがどう反応したらアルケンからオゾニドが生成するのか、不思議に感じる人も多いと思う。教科書 668 ページに、あっと驚く反応機構が示されている。

【問 6】以下の反応生成物の矢印で示した酸素原子は、㉖～㉗のどの酸素原子から来たものか。

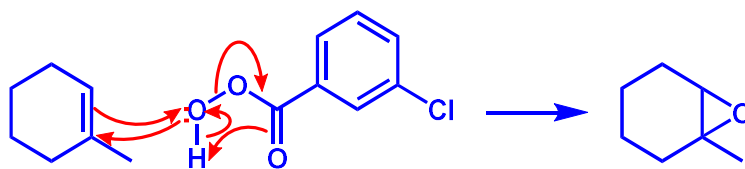


【解答】

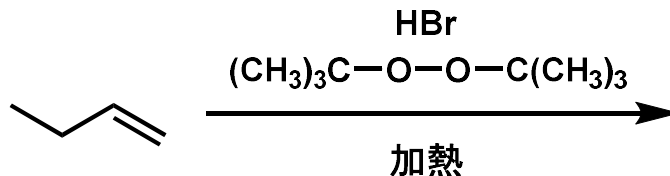
㉗

【解説】

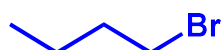
以下のような反応機構でエポキシ化が起こる。矢印の動きは複雑だが、どの酸素原子がアルケンに移るかは把握してほしい。



【問 7】以下の反応の主生成物として予想される化合物を構造式で記せ。



【解答】



【解説】

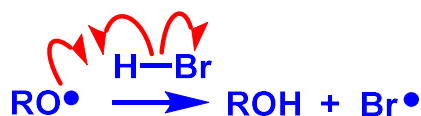
HBr のラジカル付加の例。通常の HX の付加のときは Markovnikov 則に基づいた位置選択性となるが、ラジカル開始剤が存在すると、ラジカル付加が素早く進行し、生成物は逆 Markovnikov 型となる。過酸化物のような酸素-酸素間の単結合をもつ化合物は、ホモリシス開裂しやすく、ラジカル開始剤として機能する。ラジカル開始剤のあるなしで、位置選択性が逆になってしまうので厄介だ。

反応は、以下に示した①～④の 4 段階からなるラジカル連鎖機構で進行する。

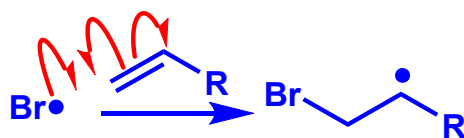
①ホモリシス開裂・・・熱により弱い酸素-酸素結合が切れ、ラジカル種を生成する。ここでの過酸化物の役割は、ラジカル連鎖反応を開始させるので、「ラジカル開始剤」である。この①の段階が唯一、非ラジカル種からラジカル種が生成する段階である。



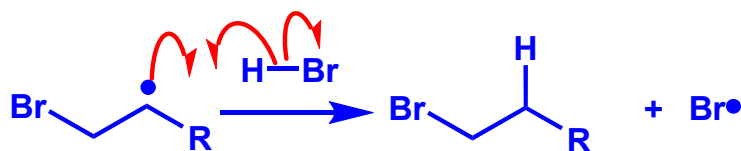
②水素引き抜き・・・①で生成した $\text{RO}\cdot$ が HBr から水素を引き抜き、 $\text{Br}\cdot$ が生成する。このようにラジカル種が非ラジカル種と反応すると、必ずなんらかのラジカル種が生成する。



③付加・・・②で生成したラジカル種である $\text{Br}\cdot$ が、非ラジカル種であるアルケンに付加して、新たなラジカル種を生成する。このときに、より安定なラジカルを生じる位置選択性で反応が起こる（ラジカルの安定性の順：第三級＞第二級＞第一級）。今回は、第一級ではなく第二級ラジカルが生じるように $\text{Br}\cdot$ が付加している。



④水素引き抜き・・・③で生成したラジカルが HBr から水素を引き抜き、最終生成物ができると同時に、Br•が生成する。ここで生じた Br•は、再びアルケンと反応する (③)。



上記の①と②の段階は、反応が始まるときにだけ起こり、一旦③④の過程に進んでしまえば、あとは③→④→③→④→③→④→……と連鎖的に進んでいく。

なお、ラジカル反応での電子の流れを表す矢印（上図では赤で示した）は、通常の矢印ではなく、“矢の先端”が片方しか無い矢印（片羽矢印ともいう）を使う。1電子ずつ動いていることを意味する。



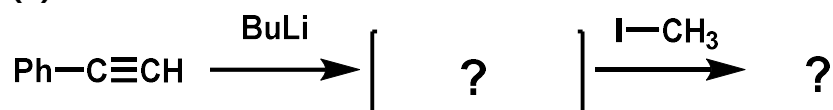
第6回

アルキン

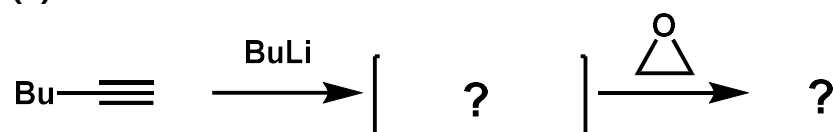
今回はアルキンについてである。アルキンは三重結合をもっているが、多くの点で、二重結合をもつアルケンと共通している。

【問1】予想される主生成物（および中間体）を構造式で記せ。ただし、反応は適切に後処理してある。

(1)

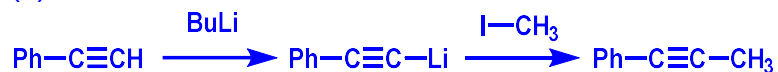


(2)

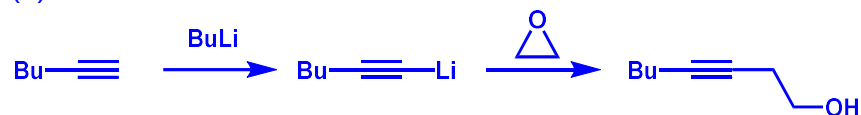


【解答】

(1)



(2)



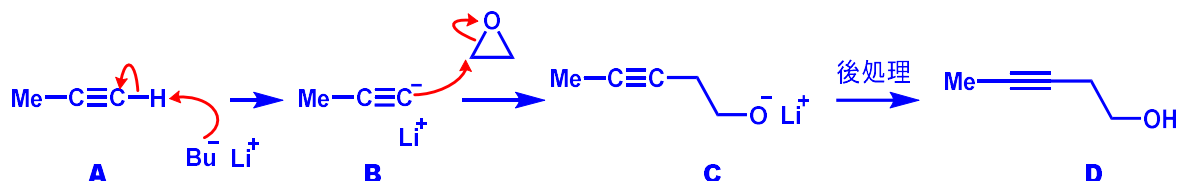
【解説】

末端アルキン（三重結合を形成する2つの炭素のうち少なくとも1つの炭素に水素が結合しているアルキン）の末端水素を強塩基で引き抜くことで（プロトンとして引き抜く）、反応性の高い炭素アニオンを作らせて活性化し、次の反応（アルキル化など）を可能にする方法である。

ちなみに、末端アルキンでないアルキンは「内部アルキン」である。

アルキンの構造式は、水素を省略して書くと一見分かりにくい、(2)の出発物質も末端に水素があることに注意。

BuLi（ブチルリチウム）は、ブチルアニオン（ Bu^- ）とリチウムイオン（ Li^+ ）からなると考えることができる。 Bu^- は強塩基としてはたらし、末端アルキン **A**（下図）の水素をプロトンとして引き抜いて、自身はブタンとなる。生じた末端アルキンのリチウム塩は、構造式では炭素-リチウム単結合を書いて表現することもできるが、炭素アニオンの性質をもっており、下図の **B** のようにも考えることができる。このアルキンの炭素アニオンが求核剤としてエポキシドに攻撃し、リチウムアルコキシド（アルコールのリチウム塩）**C** となる。



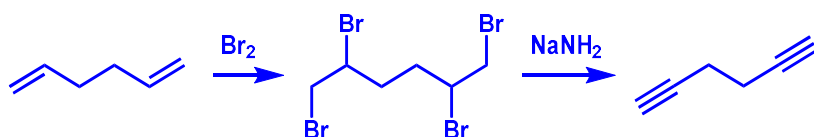
さて、問題文には「適切に後処理してある」と書いてあるが、この「後処理（あとしより）」をしないと、生成物は **C** の状態にとどまる。アルコールのリチウム塩である **C** を、通常アルコールの状態（**D**）に変換する過程が「後処理」である。具体的には、反応液に大量の水や弱酸性水溶液などを加えることにより、アルコキシドとアルコールとの間の平衡をアルコール側に大きく偏らせる操作である。なぜわざわざ後処理を行うかという、リチウムアルコキシドのような塩のままだと、その後の単離精製操作が難しくなることが多いからである。イオン性でない有機化合物（この場合はアルコール **D**）に変換しておいた方が、一般に単離精製は容易となる。

上記のような後処理の工程を行うことは反応操作において一般的である。あまりにも一般的すぎるので、後処理を行うということが“暗黙の了解事項”となっていることも多い。そのため、多くの反応式で、「後処理を行った」という記述が省略されていることも多い。今後は、「反応は適切に後処理してある」という記述がない場合でも、後処理を行って得られる化合物を想定できるようにしておこう。

【問2】下に示した分子変換を実現するには、どのような反応剤を使えばうまくいくと予想されるか。反応式および反応剤を記せ。ただし、いくつかの反応を組み合わせた多段階分子変換を考えてよい。



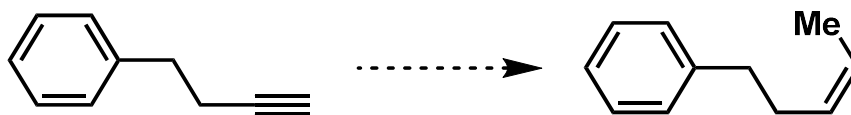
【解答】



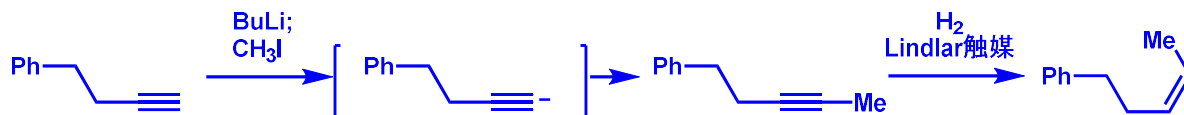
【解説】

解答はあくまで一例である。反応式には特に書かれていないが、反応剤は変換に必要な十分量を用いることが前提となっている。後処理については省略しているが、実際は二段階目の最後に後処理が必要となる。後処理する直前では、末端アルキンのナトリウム塩の状態になっている。

【問 3】いくつかの反応を組み合わせた多段階分子変換により以下の分子変換を収率良く実現するには、どのような反応剤を用いて行えばよいと考えられるか。1つの合成スキーム例を、各段階の生成物および各段階で使用する反応剤とともに示せ。



【解答】



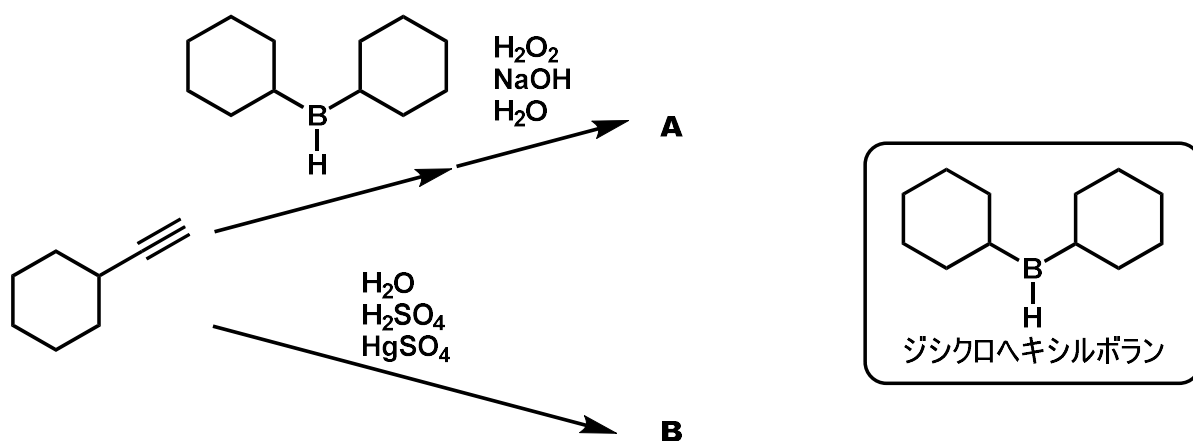
【解説】

上記の解答はあくまで一例に過ぎない。他にいい方法を考え出せた人もいるかもしれない。なお「Ph」はフェニル基である。

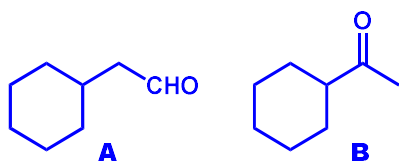
一段階目の反応矢印上の「BuLi」のうしろに「; (セミコロン)」が付いていることに注意。セミコロンは、BuLi の添加と CH₃I の添加との間にタイムラグがあることを示す。つまり、まず BuLi を出発物質のアルキンと混ぜ、ある一定時間が過ぎた後に (BuLi がアルキンと反応し終わった後に)、引き続き CH₃I を加えて反応させている。そのため、BuLi と CH₃I とが反応容器内で共存した状態になることはない。

アルキンの水素化によりシスアルケンを合成していることが重要なポイント。Lindlar 触媒を使うことにより、水素化をアルケンの段階で止めることができる。

【問 4】次の反応の主生成物 A および B を予想し、構造式で記せ。

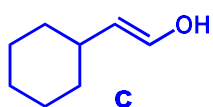


【解答】



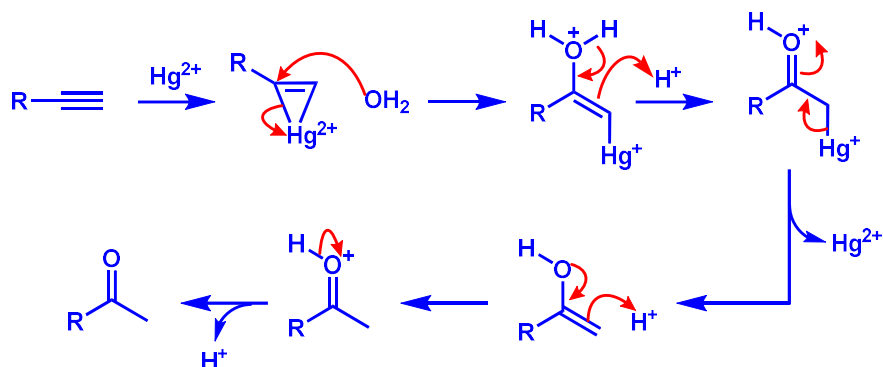
【解説】

ジシクロヘキシルボランは、ボランと同様に、逆 Markovnikov 型のヒドロホウ素化を起こす。**A** は、エノール **C** の互変異性化（ケト-エノール平衡）を経由して生成

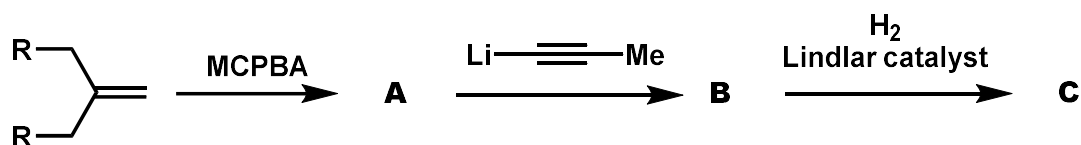


する。なお、「ケト-エノール平衡」であって「ケトン-エノール平衡」ではない。化合物の名称としては「ケトン」だが、ケト-エノール平衡のときは「ケト」という表現を使う。

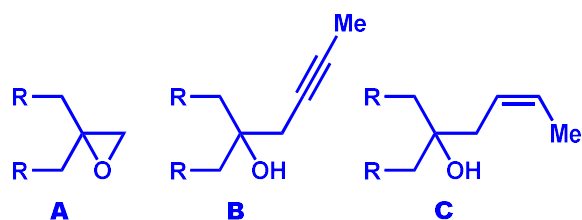
水銀触媒を用いる酸性条件下での水和反応の機構は以下の通り。エノールからケトンへの互変異性化が含まれている。



【問 5】 下の合成スキーム中（反応溶媒や後処理過程は省略）の化合物 **A**～**C** として予想されるものを構造式で記せ。



【解答】



【解説】

Lindlar catalyst = Lindlar 触媒。

一段階目はエポキシ化。

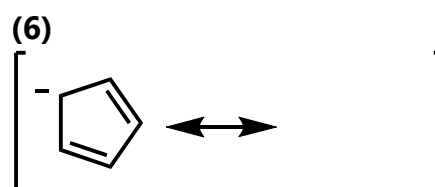
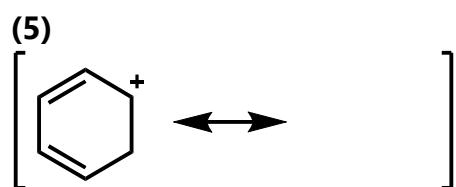
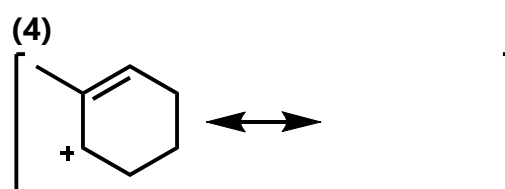
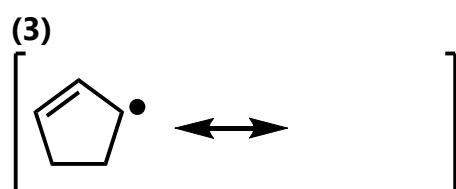
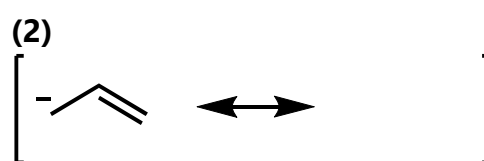
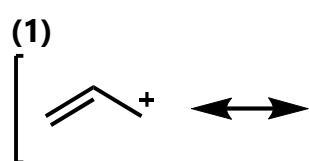
二段階目は、アルキン由来のアニオンが、三員環の2つの炭素のうち、置換基が少ない方の炭素に攻撃する。塩基性条件でのエポキシドの加水分解と同じ位置選択性である。

第7回

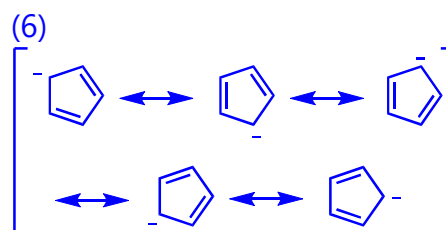
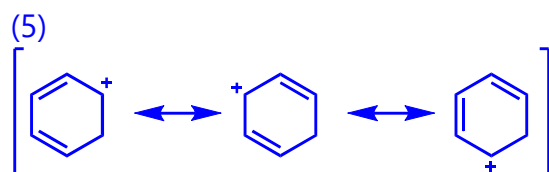
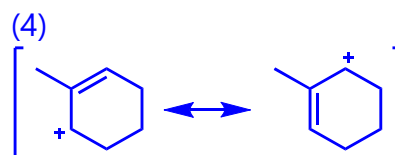
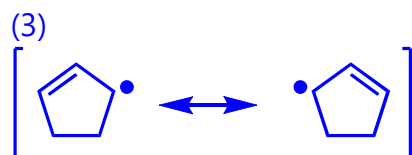
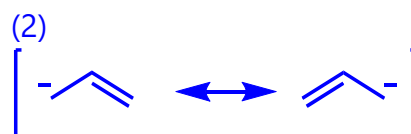
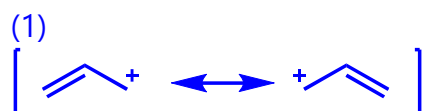
アリル

今回は「アリル」についてである。少し分かりにくいと感じるトピックかもしれないが、不安に思う必要はない。

【問1】以下の共鳴構造式を完成させよ。



【解答】

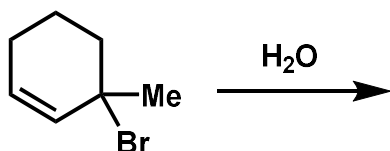
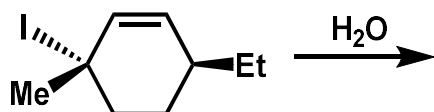


【解説】

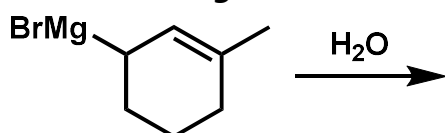
問題としては難しくないが、「共鳴」と「平衡」は概念も表記も異なることを確認しよう。共鳴構造式では「原子の位置は動かない」というのが鉄則。

本来は、1つの分子を1つの構造式で表現したい。しかし、ときとして1つの構造式ではうまく性質を表現しきれない場合がある。この「1つの構造式では表現しきれない」という悩みを解消するために生み出された表現方法が、共鳴構造式である。共鳴構造式は、線とアルファベット（と幾つかの記号）で分子を表現しようという大発明である「構造式」の、表現方法としての可能性をさらに広げた功労者だ。

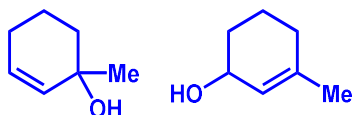
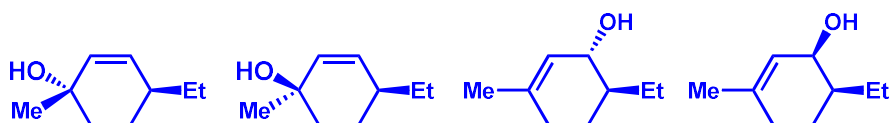
【問 2】以下の反応で予想される生成物を構造式として記せ（1つとは限らない）。エナチオマーの存在は無視してよい。

(1) S_N1 反応(2) S_N1 反応

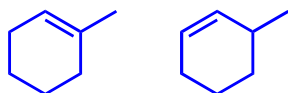
(3) アリル Grignard 反応剤の反応



【解答】

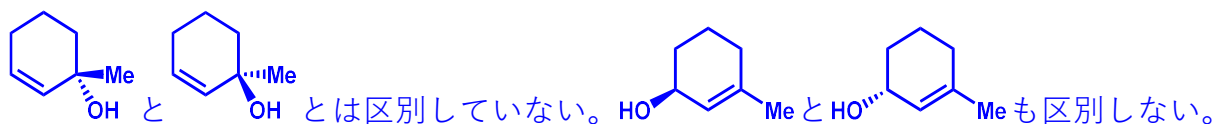
(1) S_N1 反応(2) S_N1 反応

(3) アリル Grignard 反応剤の反応

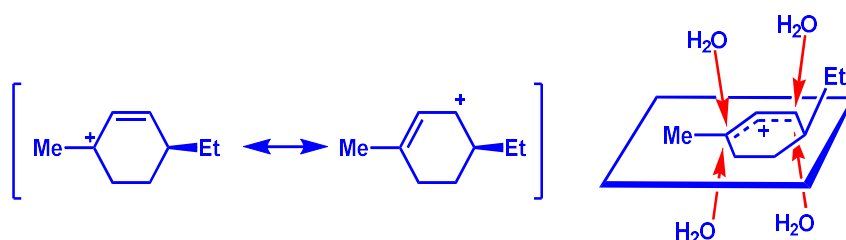


【解説】

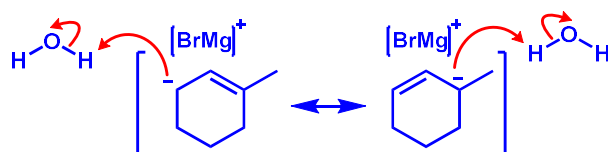
(1) 問題文に「エナンチオマーの存在は無視してよい」とあるので、



(2) アリルカチオン中間体に対して、平面の上下両面から水が攻撃しうるので、ジアステレオマーも生じる。

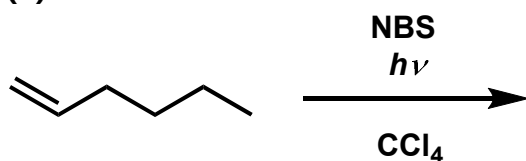


(3) アリル Grignard 反応剤は、アリルアニオンと等価であると考えることができる。

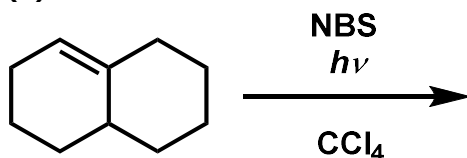


【問3】下の化合物のアリル位を臭素化しようとする、どのようなモノ臭素化体ができると考えられるか。ただし生成物は一種類とは限らない。立体異性体は無視してよい。
CCl₄ は溶媒である。

(1)

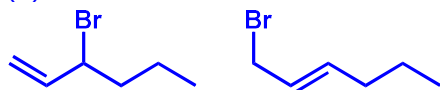


(2)

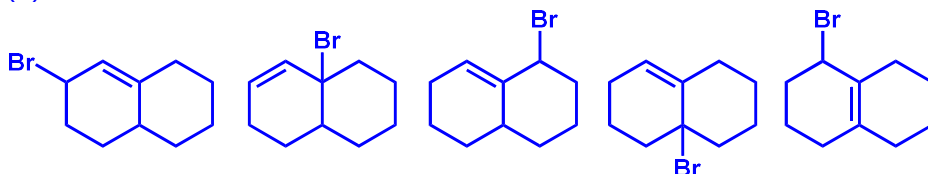


【解答】

(1)



(2)



【解説】

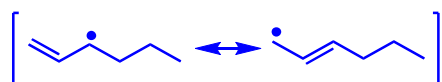
「モノ臭素化体」とはもちろん、臭素原子が1つだけ入った分子のことである。

「NBS」が何を意味するのは、その構造式とともに覚えておこう。ラジカル的なアリル位の臭素化でよく使われる反応剤である。NBSが溶けにくい四塩化炭素(CCl_4)をわざと溶媒として使用することで、NBSから生成する Br_2 が少しずつ溶液中に提供されるようにしている。

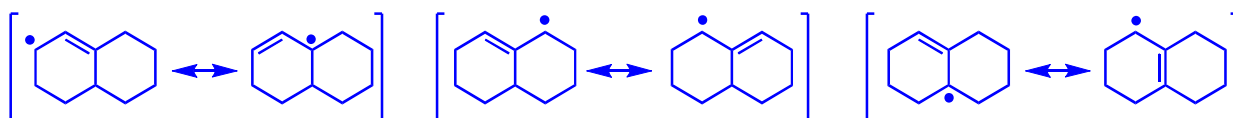
以前にも述べたが、「 $h\nu$ 」は光のエネルギーを与えることを表している。「 ν 」はアルファベットのブイではない。ギリシア文字のニューである。

(1) 「立体異性体は無視してよい」とあるので、内部アルケンのシス-トランス異性は無視している（解答例ではトランス体のみ記載）。

中間体のアリルラジカルを下に示した。



(2) 中間体のアリルラジカルは3種類あり（出発物質にはアリル位の炭素が3つある！）、それぞれ共鳴構造式が書ける。それぞれのラジカルの位置に臭素を書き入れれば6種類できるが、真ん中の2つからできるもの2種類は、ひっくり返せば同じものなので、生成物は合計6種類ではなく、5種類になる。なお「立体異性体は無視してよい」とあるので、ジアステレオマーもエナンチオマーも考慮していない。



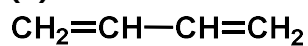
第8回

ジエン

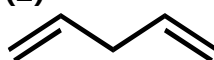
今回はジエンについてである。ジエンの「ジ」は“2つ”を意味し、「エン」は“炭素-炭素間の二重結合”を意味している。つまりジエンとは、二重結合を2つもつ化合物のことである。

【問1】以下のうち、共役ジエンはどれか。

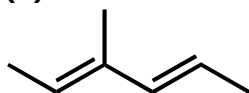
(1)



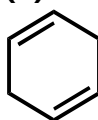
(2)



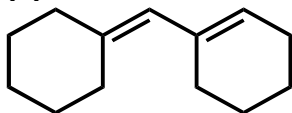
(3)



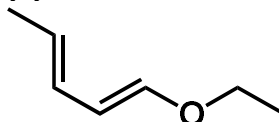
(4)



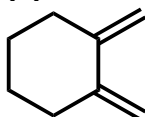
(5)



(6)



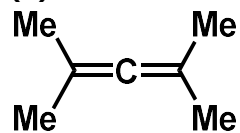
(7)



(8)



(9)



(10)



【解答】

(1) (3) (5) (6) (7)

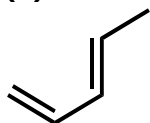
【解説】

「共役」は「きょうやく」と読む。「きょうえき」ではない。

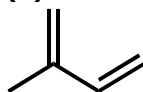
【問2】各共役ジエンが、下に描かれているような立体配座をとるとき、2つの二重結合

部分が *s*-シス形配座になっているものはどれか。また、*s*-トランス形配座になっているものはどれか。

(1)



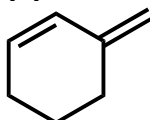
(2)



(3)



(4)



(5)



(6)



【解答】

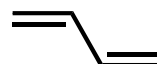
s-シス形配座 (1) (2) (5) (6)

s-トランス形配座 (3) (4)

【解説】

「*s*-シス」や「*s*-トランス」の「*s*」とは何かというと、single bond (単結合) の single の頭文字の「*s*」である。「シス」「トランス」という用語は多くの場合、二重結合に関する異性体 (シス-トランス異性体) 同士を区別するのに使われるので、それと混同しないように「*s*」を付ける。つまり「*s*-シス」や「*s*-トランス」とすることで、単結合に関する異性体 (この場合は配座異性体) だよ、ということを明確にしている。なお、「*s*-シス」「*s*-トランス」の読み方は「エスシス」「エストランス」である。

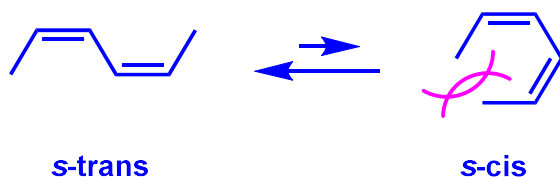
【問 3】(2*Z*,4*Z*)-hexa-2,4-diene は、buta-1,3-diene と比べて、*s*-シス形配座の割合が極めて低い。その理由は何か。

(2*Z*,4*Z*)-hexa-2,4-diene

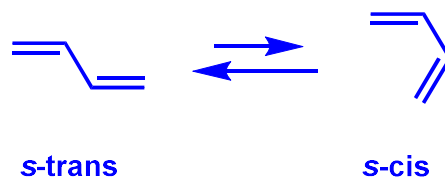
buta-1,3-diene

【解答】

(2*Z*,4*Z*)-hexa-2,4-diene は buta-1,3-diene と比べて、*s*-シス形配座をとったときに、両末端の間での立体障害が大きい。そのため *s*-シス形配座が著しく不安定となり、平衡が *s*-トランス形配座に大きく偏る。したがって *s*-シス形配座の割合が極めて低い。

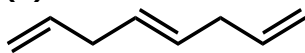
(2*Z*,4*Z*)-hexa-2,4-diene*s*-trans*s*-cis

buta-1,3-diene

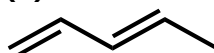
*s*-trans*s*-cis

【問 4】 以下のうち、共役トリエンはどれか。

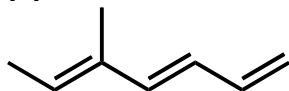
(1)



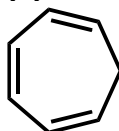
(2)



(3)



(4)



【解答】

(3) (4)

【解説】

トリエンの「トリ」は“3つ”を意味する。4つなら「テトラ」、5つなら「ペンタ」である。

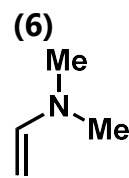
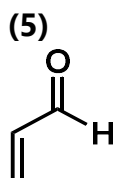
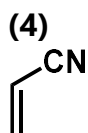
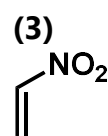
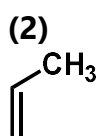
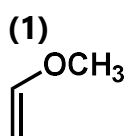
第9回

Diels-Alder 反応

今回は Diels-Alder 反応についてである。この反応は、人名反応（人の名前を冠した反応）の中でも超有名な反応である。実はこの反応も「付加反応」の1つに分類される。Diels-Alder 反応は、 π 電子を4個もつジエンと、 π 電子を2個もつアルケンとの反応なので、[4+2]環化付加（「よんぷらすにかんかふか」あるいは「ふぉーぷらすつかんかふか」）とも呼ばれる。ジエンと反応する相手方のアルケンのことを「求ジエン体」と呼ぶ。有用化合物の中には六員環をもつ化合物がいっぱいあり、六員環を形成する Diels-Alder 反応は、さまざまな化学合成の現場で利用されている。

Diels-Alder 反応は非常に重要なので、教科書 774～787 ページはぜひ読んでおこう。

【問1】以下の化合物の炭素-炭素間二重結合の π 電子部分は、エチレンと比較して電子豊富になるか、電子不足になるか。



【解答】

(1) 電子豊富

(2) 電子豊富

(3) 電子不足

(4) 電子不足

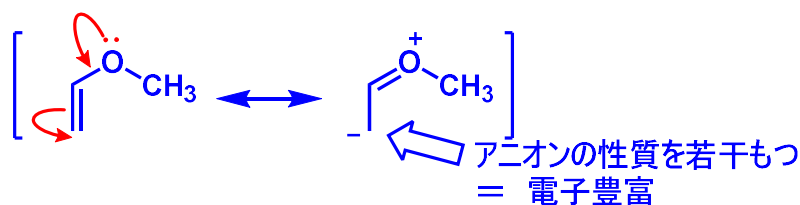
(5) 電子不足

(6) 電子豊富

【解説】

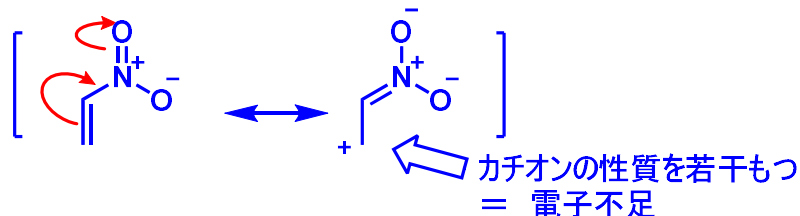
一般に置換基の効果には「誘起効果」と「共鳴効果」の2つがあるが、ここでは共鳴効果が大きく効いている。ざっくり言うと、誘起効果は σ 結合を介した効果であり、共鳴効果は π 結合が関与する効果である（場合がほとんどである）。共鳴効果は、共鳴構造式を書くことによって理解できる。この問題でのそれぞれの置換基の効果は、以下のような共鳴がカギとなる。

(1) 電子供与性の共鳴効果

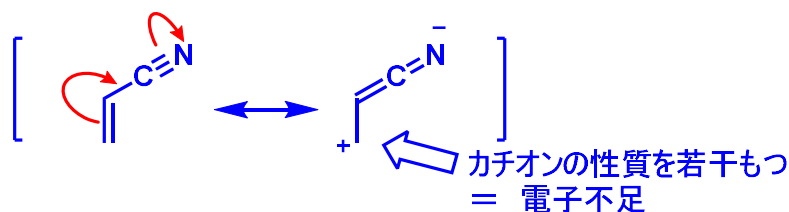


(2) メチル基の超共役（電子供与性）

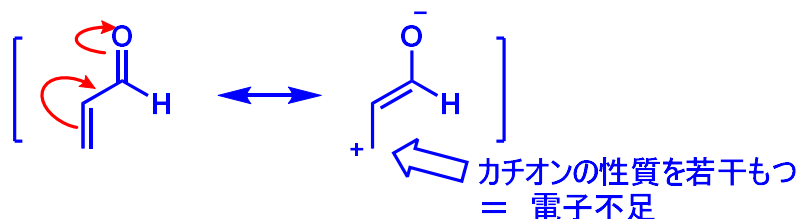
(3) 電子求引性の共鳴効果



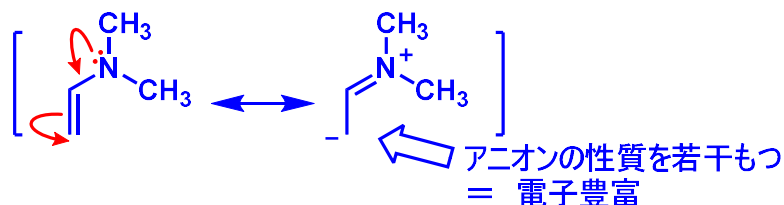
(4) 電子求引性の共鳴効果



(5) 電子求引性の共鳴効果

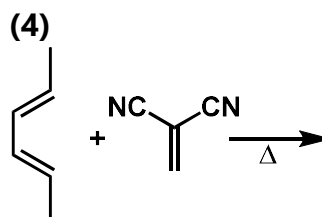
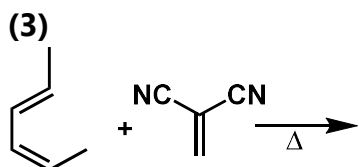
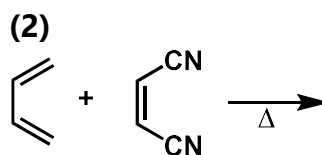
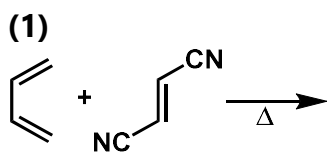


(6) 電子供与性の共鳴効果

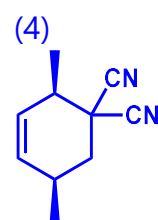
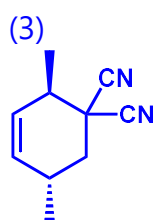
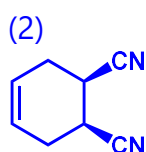
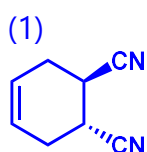


+と-をもつ構造式の寄与により、元の二重結合部分（特に末端の炭素部分）に電子分布の偏りが生じる。アニオンの性質を帯びれば「電子豊富」となり、カチオンの性質を帯びれば「電子不足」となる。非共有電子対をもつ酸素原子や窒素原子が二重結合に直結している化合物では、非共有電子対からの“電子の押し出し”により、二重結合部分が電子豊富となる。(3)のニトロ基は、二重結合に窒素原子が直結しているが、窒素原子上に非共有電子対が無いので、“電子の押し出し”はできない。

【問 2】 以下の Diels-Alder 反応により生成する主生成物を構造式で記せ。式中の Δ は「加熱」を意味する。



【解答】

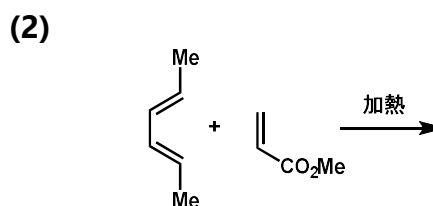
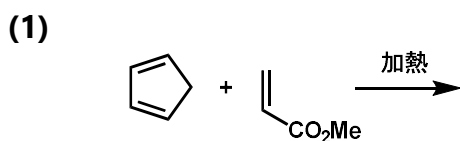


【解説】

以下の解説中の「シス」「トランス」という用語は、二重結合におけるシス-トランスと、環状構造の置換基に関するシス-トランスという、2つの別の意味で使われていることに注意。

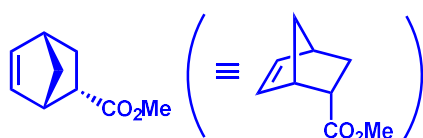
- (1) 求ジエン体にて2つの置換基がトランス → 六員環においてトランスになる。
- (2) 求ジエン体にて2つの置換基がシス → 六員環においてシスになる。
- (3) ジエンにて2つの置換基が“外-内” → 六員環においてトランスになる。
- (4) ジエンにて2つの置換基が“外-外” → 六員環においてシスになる。

【問3】以下の Diels-Alder 反応により生成するエンド体およびエキソ体を、それぞれ構造式で記せ。

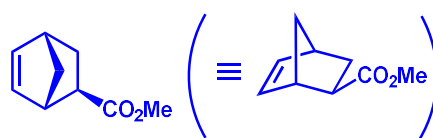


【解答】

(1)
エンド体

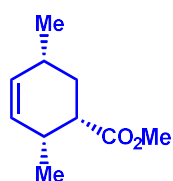


エキソ体



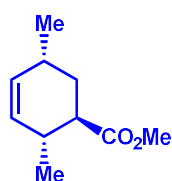
(2)

エンド体



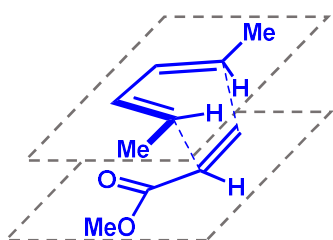
【解説】

エキソ体

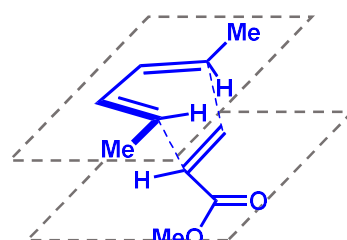


(2) エンド体、エキソ体を与える遷移状態はそれぞれ下のようになる。

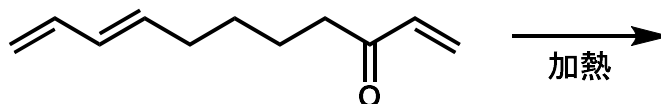
エンド体を与える遷移状態



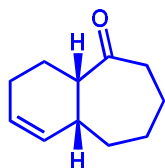
エキソ体を与える遷移状態



【問 4】下に示した化合物は、加熱すると、エンド則に従う「分子内 Diels-Alder 反応（同一分子内のジエン部分と求ジエン体部分との間で起こる Diels-Alder 反応のこと）」を起こし、六員環と七員環とが縮合した構造をもつ主生成物を与える。予想される主生成物を構造式で記せ。

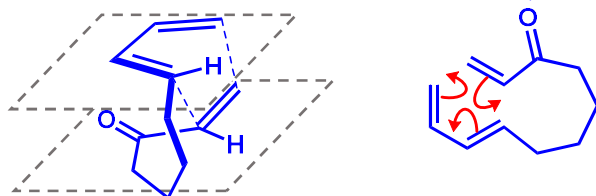


【解答】

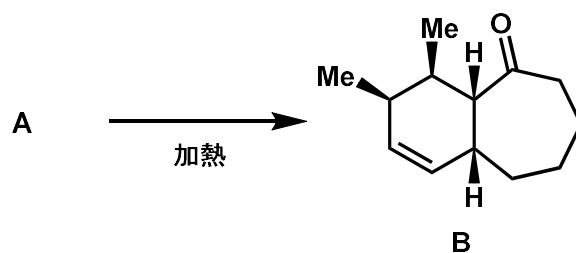


【解説】

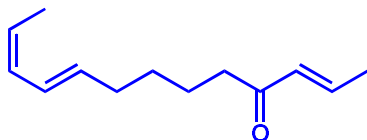
エンド則に従うということなので、エンド体を与える遷移状態を考える。



【問 5】化合物 A がエンド則に従う分子内 Diels-Alder 反応を起こし、化合物 B が主生成物として生じた。化合物 A として予想できるものを構造式で記せ。

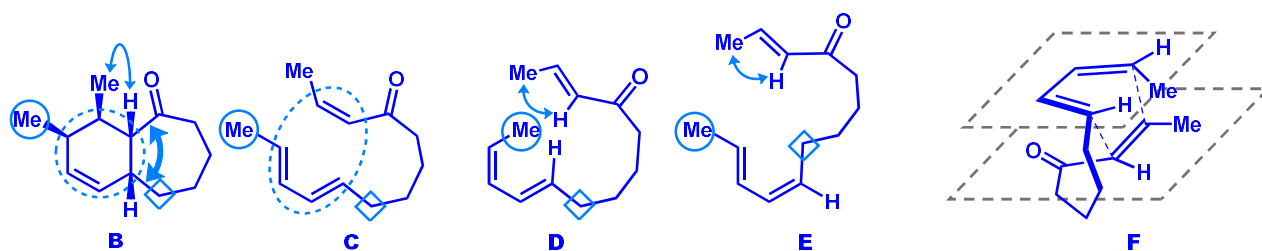


【解答】



【解説】

難問である。まず、Diels-Alder 反応で生じたシクロヘキセン環を見つける（下図 **B** の点線で囲んだ部分）。この部分をジエンと求ジエン体とに分断した構造式を取り合えず書いてみる（**C**）。**C** の点線で囲んだ部分が反応して六員環を形成したことになる。**C** の構造式は取り合えず書いてみただけのものであり、重要なことが考慮されていない。それは二重結合部分のシス-トランス異性である。



そこで次にもう一度 **B** の構造式に戻ってみよう。**B** の細線両矢印で示した Me と H は、両方とも太いくさび形結合で書かれている。つまり六員環に対して同じ方向（六員環においてシス）に出ている。したがって、【問 2】(2)の問題で練習したように、この Me と H は、求ジエン体の二重結合においてシスの関係にあったということがわかる（構造式 **D** の細線両矢印で示したように）。次に **B** の実線○で囲んだ Me と、その向かいにある置換基（実線◇で囲んだ）を見てみると、六員環においてトランスになっている。したがって反応前のジエンの段階では、これらの置換基は“外-内”だったはずである。**C** の構造式ではこれらの置換基が“外-外”になっているので、書き直す必要がある。書き直したものが **D** および **E** である（“外-内”には 2 通りあるので、**D** および **E** の 2 つがありうる）。このどちらかが正解のはず。最後に「エンド則に従い」というフレーズに着目する。エンド則に従うとき、【問 3】で見たように、カルボニル基とその隣の置換基（【問 3】ではメチル基）とが六員環においてシスとなっており、その置換基はもともとのジエンでは“外”に位置していた。さて **B** を見てみると、カルボニル基と実線◇で囲んだ置換基とがシスになっている（太線両矢印の部分）。したが

って、この実線◇で囲んだ置換基が、もともとのジエンでは“外”に位置していたはずである。その結果、**D** が答えとなる。参考までに遷移状態を **F** に示した。

第10回

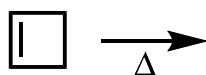
電子環状反応

今回は電子環状反応についてである。電子環状反応は、有機反応の中でも理解しづらい反応の1つである。

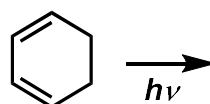
キーワードは「同旋的」「逆旋的」だ。“回転様式の表”を覚えておこう。

【問1】以下の電子環状反応の生成物を構造式で記せ。

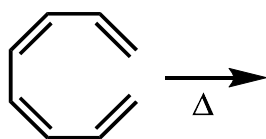
(1) 4電子系 開環



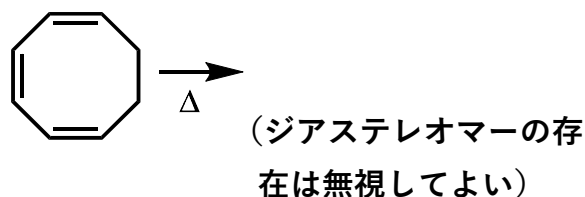
(2) 6電子系 開環



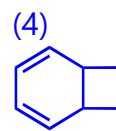
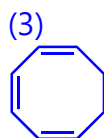
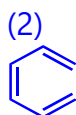
(3) 8電子系 閉環



(4) 6電子系 閉環



【解答】



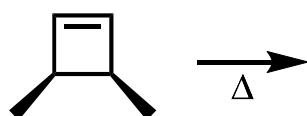
【解説】

あえて何回も言うが、「 $h\nu$ 」は「エイチニュー」と読み、光のエネルギーを表している。「 ν 」はブイではない。ギリシア文字のニューである。

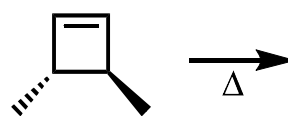
(4) “6電子系 閉環”とあるので、開環反応ではなく、閉環反応を考えなくてはならない。出発物質がさらに閉環して、2つの環（六員環と四員環）が縮合している化合物となる。

【問2】以下の電子環状反応の生成物を構造式で記せ。

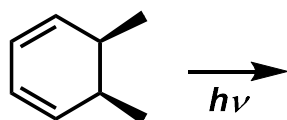
(1) 4電子系 開環



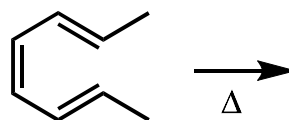
(2) 4電子系 開環



(3) 6 電子系 開環

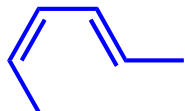


(4) 6 電子系 閉環

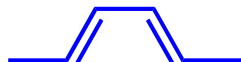


【解答】

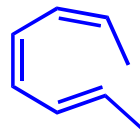
(1)



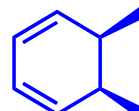
(2)



(3)



(4)



【解説】

電子環状反応における立体化学は分かりづらいかもしれない。教科書 789 ページの図 14-10 と 790 ページの図 14-11 をよく見て、イメージをつかんでおこう。

(1) 偶数・熱→同旋的

四員環において“上-上”だった 2 つの置換基が、生成物のジエンでは“内-外”に。

(2) 偶数・熱→同旋的

四員環において“下-上”だった 2 つの置換基が、生成物のジエンでは“外-外”に。

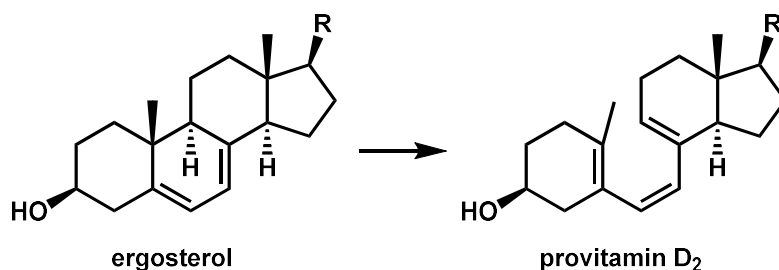
(3) 奇数・光→同旋的

六員環において“上-上”だった 2 つの置換基が、トリエンでは“内-外”に。

(4) 奇数・熱→逆旋的

トリエンにおいて“外-外”だった 2 つの置換基が、六員環では“上-上”に。

【問 3】下の電子環状反応は、同旋的か、逆旋的か。また、熱と光のどちらで進行するか。



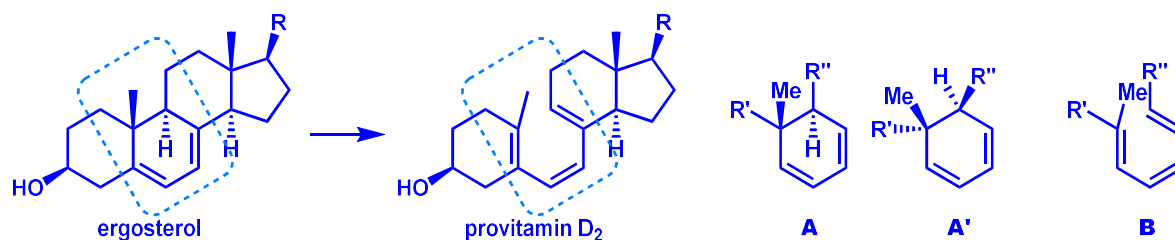
【解答】

同旋的。光で進行する。

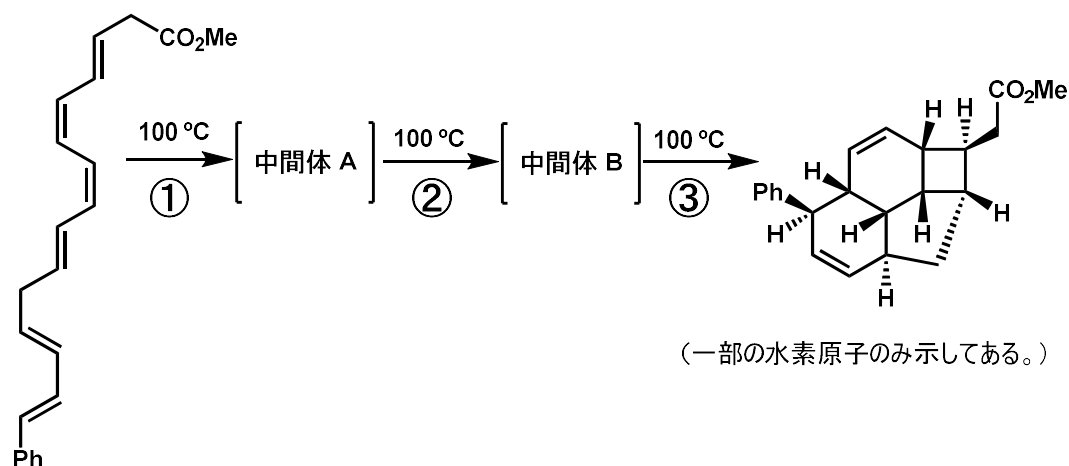
【解説】

下図に示した ergosterol および provitamin D₂ の点線で囲んだ部分だけに注目すると、それぞれ **A** および **B** のように書ける。**A** を少し変えて書いたものが **A'** である (**A** と **A'** は同じ分子を表している)。**A'** の六員環においてトランスになっている R' と R'' が、**B** においては“外-外”になっており、反応が同旋的に進行したことが分

かる。6 電子系の開環が同旋的に進行しているので、光による反応である。日光を浴びないと vitamin D₂ が不足するというわけだ。

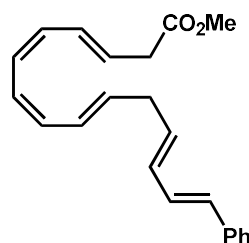


【問 4】 次の反応は、K. C. Nicolaou 教授らによって報告された、ある化合物の全合成の一部である。中間体 A および B として予想される化合物を構造式で記せ。ただし、下記反応の段階①は 8 電子系の同旋的閉環、段階②は 6 電子系の逆旋的閉環、段階③は分子内 Diels-Alder 反応(この場合はエキソ体が優先している)が起こっている。

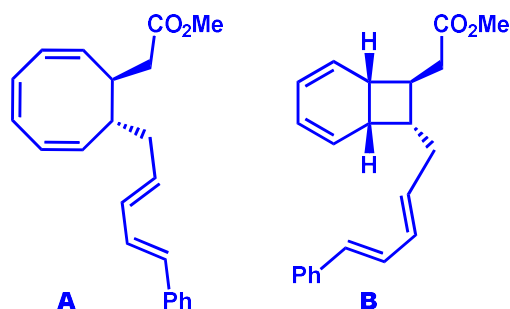


(一部の水素原子のみ示してある。)

ヒント：出発物質の構造式は右のようにも書ける。



【解答】

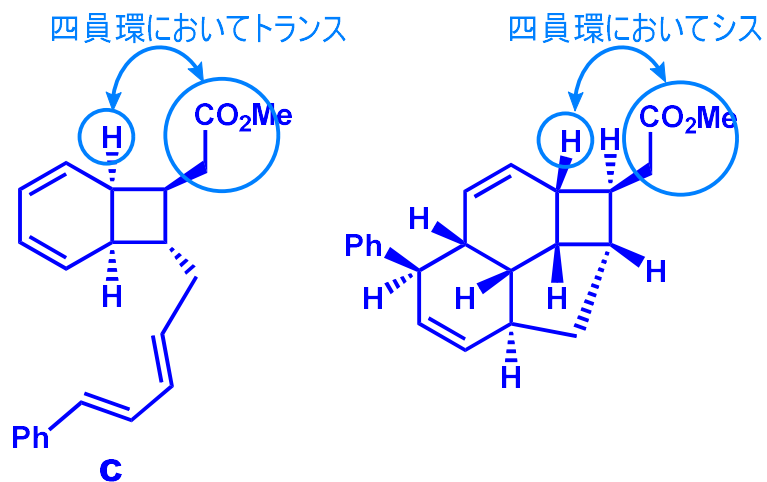


【解説】

分子が大きいのでビビるかもしれないが、その必要はない。

【問 1】 の(3) (4)を参照。段階②では、**B** の他にも、立体異性体の **C** (下図) が生成する可能性があるかもしれない。しかし最終生成物の立体化学(丸で囲んだ部分に注

目) から、中間体は **C** ではないと考えることができる。なぜ **C** ではなく **B** が生じるのか、という理由は簡単には説明できない。微妙な立体障害の違いによって考えられる。



第 11 回

芳香族性

今回から教科書もいよいよ下巻に入る。今回のキーワードは「芳香族性」である。「芳香族」という言葉はもともとは香りをもつ化合物と関係があったが、現在の定義では、臭いとは全く関係ない。

まず、種々のベンゼン誘導体について学ぶ。化合物名としては【問2】に示したような「慣用名」をもつものが多いが、どれも重要な化合物名なので覚える必要がある。

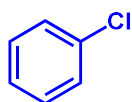
なお、ベンゼンの六員環部分を表すのに「ベンゼン環（べんぜんかん）」という言い方がある。便利な表現なので、使いこなしてほしい。

【問1】以下の化合物の構造式を記せ。

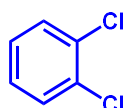
- (1) クロロベンゼン (2) 1,2-ジクロロベンゼン (3) 1,4-ジクロロベンゼン
(4) *o*-ジブロモベンゼン (5) *m*-ジブロモベンゼン (6) *p*-ジブロモベンゼン

【解答】

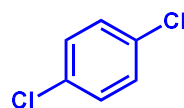
- (1) クロロベンゼン



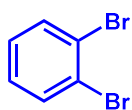
- (2) 1,2-ジクロロベンゼン



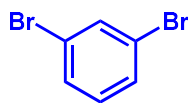
- (3) 1,4-ジクロロベンゼン



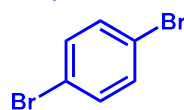
- (4) *o*-ジブロモベンゼン



- (5) *m*-ジブロモベンゼン



- (6) *p*-ジブロモベンゼン



【解説】

(4) (5) (6)の“*o*” “*m*” “*p*” をオー、エム、ピーと読まないように。オルト、メタ、パラと読む。

1,2-などの数字を使う命名法と、*o*- などの記号を使う命名法があるが、どちらを使ってもよい。

【問2】以下の化合物の構造式を記せ。

- (1) トルエン (2) フェノール (3) アニソール

(4) アニリン

(5) 安息香酸

(6) ベンズアルデヒド

(7) *o*-キシレン

(8) *p*-キシレン

(9) サリチル酸

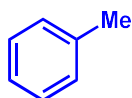
(10) ナフタレン

(11) アントラセン

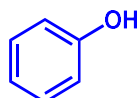
(12) フェナントレン

【解答】

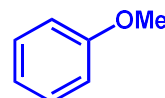
(1) トルエン



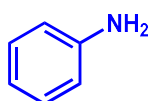
(2) フェノール



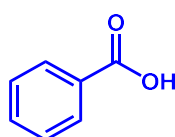
(3) アニソール



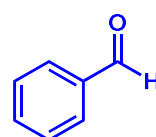
(4) アニリン



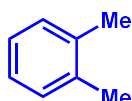
(5) 安息香酸



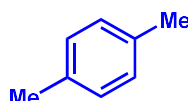
(6) ベンズアルデヒド



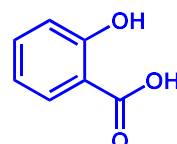
(7) *o*-キシレン



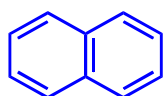
(8) *p*-キシレン



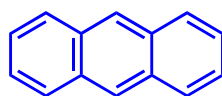
(9) サリチル酸



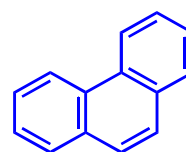
(10) ナフタレン



(11) アントラセン



(12) フェナントレン



【解説】

単なる暗記になってしまうが、よく出てくる化合物なので全部覚えてしまおう。

【問3】以下の化合物は、芳香族か、反芳香族か、非芳香族か。

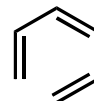
(1)



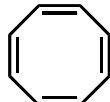
(2)



(3)



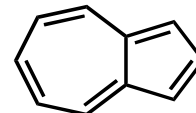
(4)



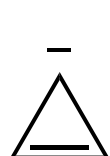
(5)



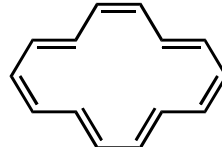
(6)



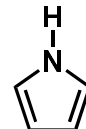
(7)



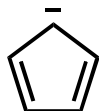
(8)



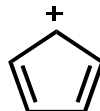
(9)



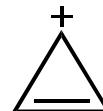
(10)



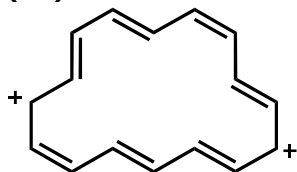
(11)



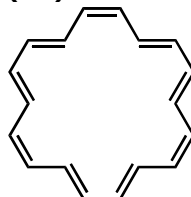
(12)



(13)



(14)



【解答】

(1)

反芳香族

(2)

非芳香族

(3)

非芳香族

(4)

非芳香族

(5)

非芳香族

(6)

芳香族

(7)

反芳香族

(8)

芳香族

(9)

芳香族

(10)

芳香族

(11)

反芳香族

(12)

芳香族

(13)

芳香族

(14)

芳香族

【解説】

(2) メチレン (CH_2) の部分で共役が途切れているので、「環状共役系」ではない。

(4) 平面構造にならないので、反芳香族ではなく、非芳香族である。この八員環の化合物（シクロオクタテトラエン）が平面構造をとらないという事実は、知っておく必要がある。

(6) π 電子 10 個と考える。

(9) 窒素上の孤立電子対も含めて 6π 。有機化学Ⅳの授業で詳しく学ぶ。

(11) π 電子 4 個と考える。

(12) π 電子 2 個と考える。Hückel 則での π 電子数の数え方「 $4n + 2$ 」の、 $n = 0$ のケースがこれだ。

(13) このようなジカチオン（正電荷を 2 つもつ）でも芳香族になり得る。 π 電子 14 個と考える。

第12回

芳香族求電子置換反応

今回は芳香族求電子置換反応についてである。

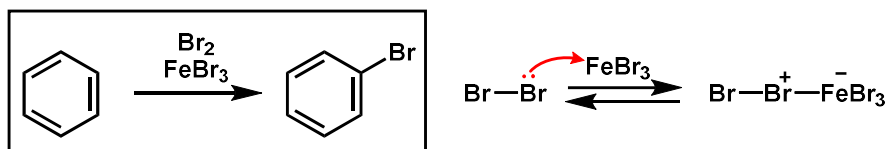
芳香族求電子置換反応とは「芳香族化合物の芳香環に結合した原子（多くの場合は水素）を求電子剤によって置換させる反応」という意味である。芳香族求電子置換反応に分類される反応はいろいろあるが、ここでは以下の反応について学ぶ。

- ◆ 臭素化
- ◆ ニトロ化
- ◆ スルホン化
- ◆ Friedel-Crafts アルキル化
- ◆ Friedel-Crafts アシル化

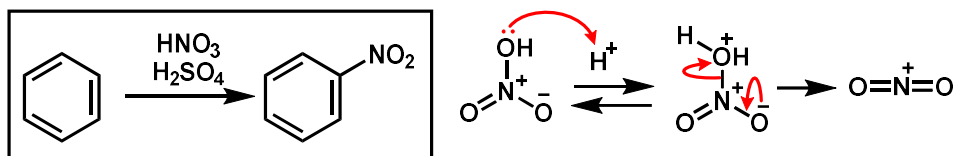
Friedel-Crafts アルキル化と Friedel-Crafts アシル化は似ているが、カルボニル基の有無によって区別される。2つ合わせて Friedel-Crafts 反応と呼ぶこともある。

【問 1】枠内の反応の機構を示せ。ヒントとして右側に、反応剤の活性化機構を示した。

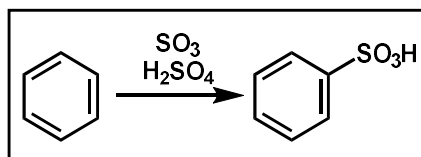
(1) 臭素化



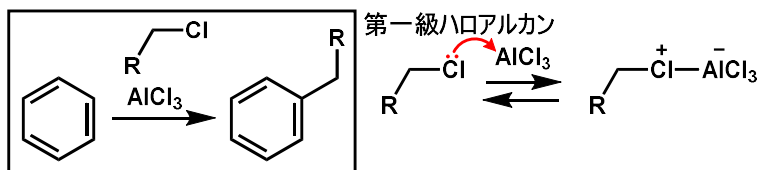
(2) ニトロ化



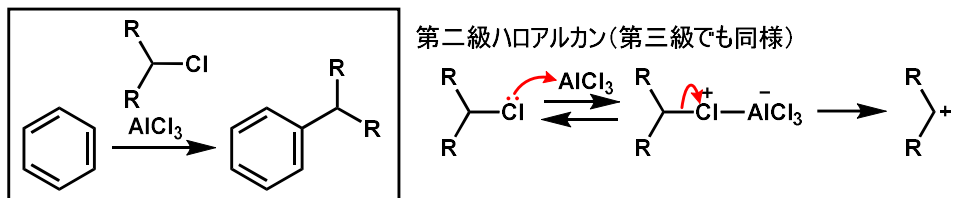
(3) スルホン化



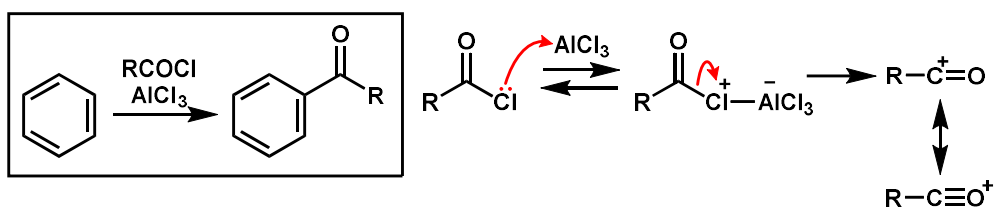
(4) Friedel-Crafts アルキル化 (第一級ハロアルカンを用いる場合)



(5) Friedel-Crafts アルキル化 (第二級または第三級ハロアルカンを用いる場合)

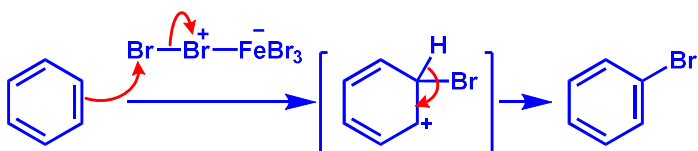


(6) Friedel-Crafts アシル化

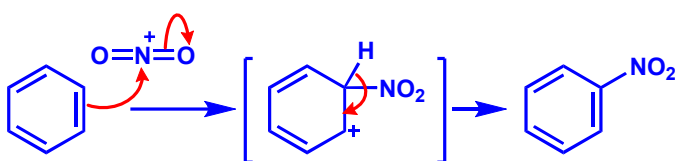


【解答】

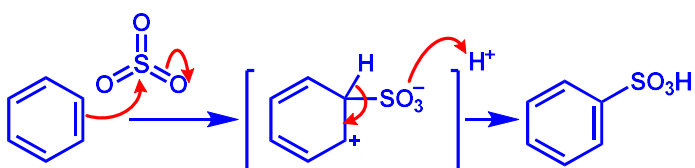
(1) 臭素化



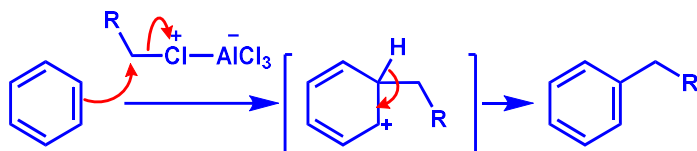
(2) ニトロ化



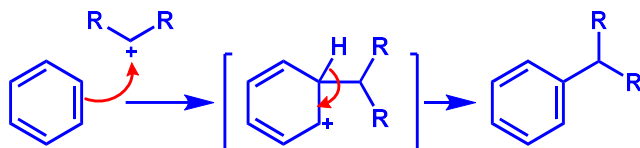
(3) スルホン化



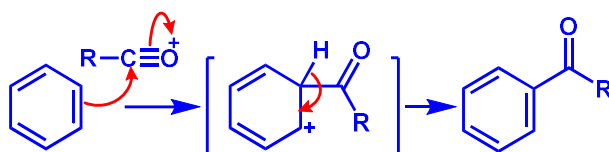
(4) Friedel-Crafts アルキル化 (第一級ハロアルカン)



(5) Friedel-Crafts アルキル化 (第二級または第三級ハロアルカン)

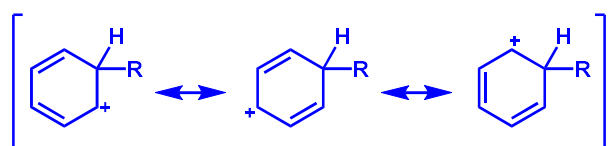


(6) Friedel-Crafts アシル化



【解説】

置換反応の中間体であるカルボカチオンには以下のような共鳴がある。解答例では1つの構造式しか書いていないが、3つのうちどの構造式を書いても良い。



反応剤である「求電子剤」は、「電子を求める性質」をもつので、電子を受け入れやすい状態（つまり電子不足な状態）になればなるほど、反応性が高くなる。求電子剤をもっと電子不足な状態にするために、ルイス酸などの活性化剤を添加する。

(1) ベンゼンの反応では、 Br_2 だけでは反応せず、ルイス酸である FeBr_3 による、 Br_2 の活性化が必要である。活性化により、 Br_2 の求電子性が上がる。 Br_2 の活性化の機構における電子の流れ（曲がった矢印で示した）に注目。 Br_2 から電子がルイス酸の方へ流れ、 Br_2 がより電子不足な状態になる。

なお、反応性が高いベンゼン類縁体（例えばフェノール）の反応では、ルイス酸による活性化は不要で、 Br_2 だけでも反応が十分に進行する。

(2) 強酸である硫酸によって硝酸分子が活性化され、活性種であるニトロニウムイオン (NO_2^+) が生じる。

(3) SO_3 は硫酸に溶けた状態で使われる。 SO_3 が溶けている硫酸を「発煙硫酸」という。

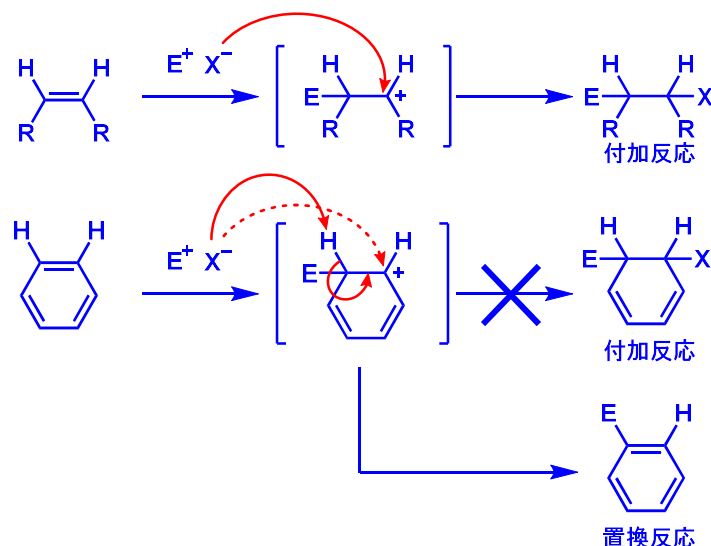
反応機構のもうひとつの可能性として、プロトン化された SO_3 がベンゼンと反応するというものも提唱されている。活性種がカチオン (SO_3H^+) となるので、 SO_3 自体よりも速く反応すると考えられる。

(4)(5)(6) 「Friedel-Crafts」は「フリーデル-クラフツ」と読む。ルイス酸 (AlCl_3 のほか様々なものが使われる) によってハロアルカンあるいは塩化アシル (酸塩化物ともいう) が活性化されて反応する。(6) の Friedel-Crafts アシル化では反応終了後に、ルイス酸を生成物から引き剥がすために「後処理 (あとしやり)」が通常は必要となるが、反応式ではそれを省略してある。



炭素-炭素間の二重結合は、「求電子剤」と反応するケースが多い。つまり「求電子反応」が多い。ただ、同じ求電子反応でも、アルケンと芳香族 (ベンゼンなど) とではパターンが異なる。アルケンは「求電子付加」を起こしやすく、芳香族は「求電子置換」を起こしやすい (下図を見よ)。ともに二重結合をもつ化合物であるアルケンと芳香族とで、なぜこのようにパターンが異なるのだろうか。

それは、芳香族性による安定化エネルギーが大きいからだ。芳香族の場合は、求電子剤 (E^+) が反応した直後にできるカチオン中間体が (この中間体は一時的に芳香族性を失っている)、付加反応を起こすよりも、脱プロトン化により置換反応を起こして芳香族性を復活させた方が、はるかに安定な化合物に行き着くのだ。



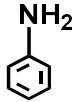
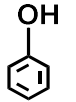
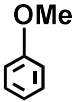
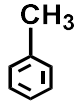
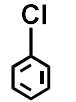
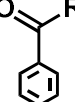
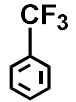
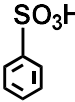
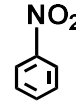
「アルケンにおける付加反応」と「芳香族化合物における置換反応」という2つの反応パターンの違いをぜひ理解しておこう。

第13回

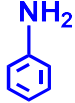
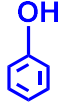
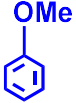
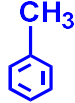
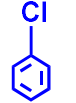
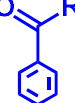
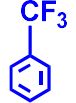
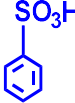
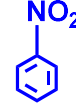
芳香族求電子置換反応における置換基効果

今回は、芳香族求電子置換反応における「置換基効果」についてである。芳香族求電子置換反応の反応性や反応位置は置換基によって大きく影響を受ける。それを学んでいこう。

【問1】各置換基の誘起効果および共鳴効果に関して、それぞれ電子求引性か、電子供与性か。太線枠内に「引」「与」を書き入れよ。なお、R はここではアルキル基だけでなく OH（つまりカルボキシ基）なども含んでいる。

									
誘起効果									
共鳴効果									

【解答】

									
誘起効果	引	引	引	与	引	引	引	引	引
共鳴効果	与	与	与	与	与	引		引	引

【解説】

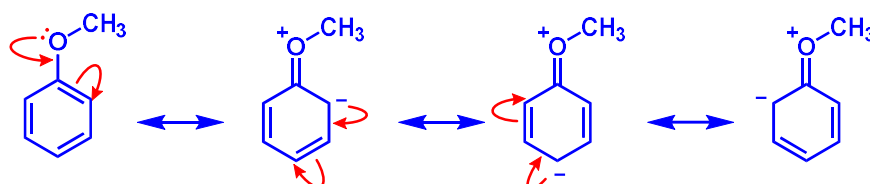
この表の下にさらに「求電子置換反応に対して活性化するか、不活性化するか」「求電子置換反応においてオルト-パラ配向性を示すか、メタ配向性を示すか」を書き加えてみてほしい。ほとんどの置換基では以下の傾向がみられる。

- ◆ 活性化する置換基・・・オルト-パラ配向性
- ◆ 不活性化する置換基・・・メタ配向性

例外はハロゲン（クロロ基やブロモ基など）であり、この場合は、不活性化するけれども、オルト-パラ配向性を示す。「ハロゲンは例外」と記憶にとどめておこう。

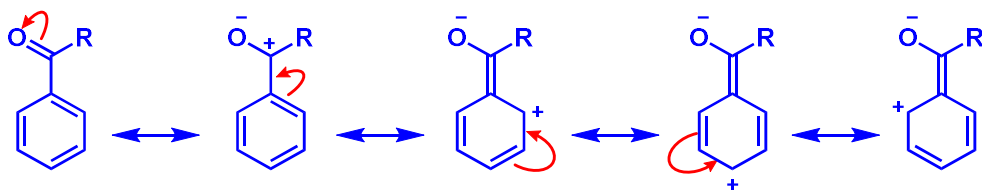
置換基の共鳴効果については Diels-Alder 反応のときにも述べたが、ここでは代表的な電子供与性置換基であるメトキシ基と、電子求引性置換基であるカルボニル基について、共鳴構造式を示しておこう。

◆メトキシ基



酸素原子の孤立電子対（非共有電子対）からの“電子の押し出し”により、アニオンの性質がオルト位とパラ位に存在することに注目。つまり、オルト位とパラ位が電子豊富になっており（活性化され）、その位置で求電子剤（電子を求めている！）と反応しやすくなることが推測される。

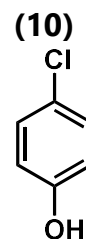
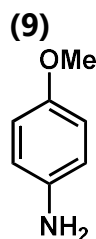
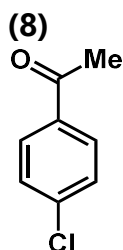
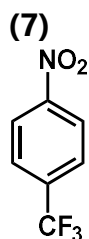
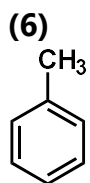
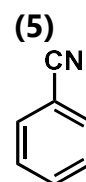
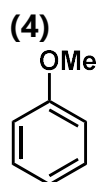
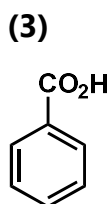
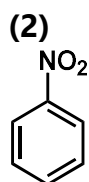
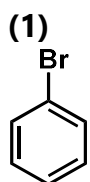
◆カルボニル基



カチオンの性質がオルト位とパラ位に存在することに注目。つまり、オルト位とパラ位が電子不足になっており、その位置で求電子剤と反応しにくくなっている（不活性化されている）。その結果、反応するとしたらメタ位で反応するほうがマシ、と推測される。

上記の共鳴と配向性（オルト-パラか、メタか）に関する説明では、置換ベンゼンそのものの共鳴構造を使って考えた。一方、求電子置換反応における配向性に関して、置換ベンゼンそのもの（反応の出発物質）ではなく、反応の中間体を使って考えることもできる。教科書の 961～975 ページでは、中間体を使った考え方が述べられている。この考え方は非常に重要なので、ぜひ習得してほしい。

【問 2】 次の各化合物は、無置換ベンゼンに比べて、芳香族求電子置換反応に対して活性化されているか、不活性化されているか。



【解答】

(1)
不活性化

(2)
不活性化

(3)
不活性化

(4)
活性化

(5)
不活性化

(6)
活性化

(7)
不活性化

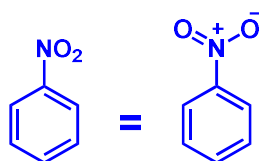
(8)
不活性化

(9)
活性化

(10)
活性化

【解説】

(2) (7) ニトロ基 (NO_2) は、非常に強い電子求引性置換基である。ニトロ基もアミノ基 (NH_2) も、窒素原子がベンゼン環に直結しているという共通点はあるが、置換基効果は大きく異なる。孤立電子対を窒素上にもつアミノ基は、孤立電子対からの“電子の押し出し”により強い電子供与性を示す。一方、構造式をきちんと書くと分かるように、ニトロ基の窒素は孤立電子対をもたず、窒素上にはプラスの電荷がある。そのため、アミノ基のような電子供与性は示さない。

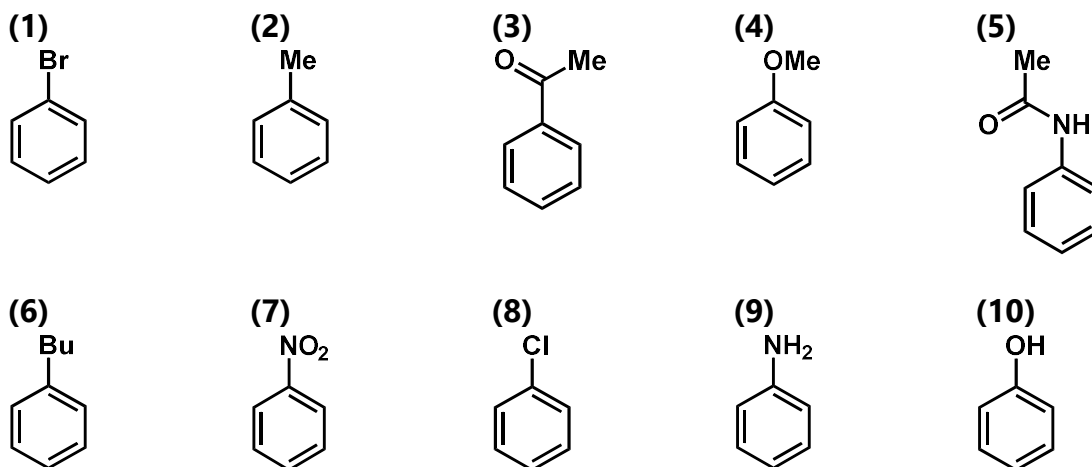


(3) CO_2H は「カルボキシ基」。COOH と書いてもよい。

(5) CN は「シアノ基」。C と N の間は三重結合である。誘起効果・共鳴効果ともに電子求引性。

(10) OH による活性化が、Cl による不活性化を大きく上回る。

【問 3】 次の化合物は、芳香族求電子置換反応の際にオルト-パラ配向性を示すか、メタ配向性を示すか。(Bu はブチル基)



【解答】

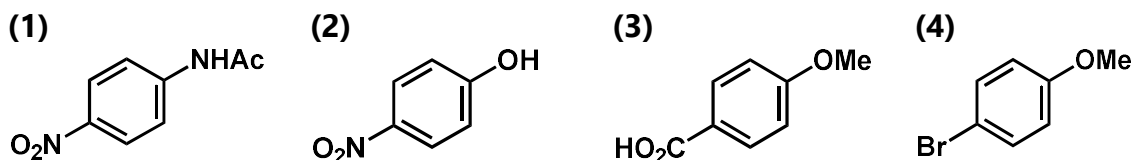
- | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| オルト-パラ | オルト-パラ | メタ | オルト-パラ | オルト-パラ |
| (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
| オルト-パラ | メタ | オルト-パラ | オルト-パラ | オルト-パラ |

【解説】

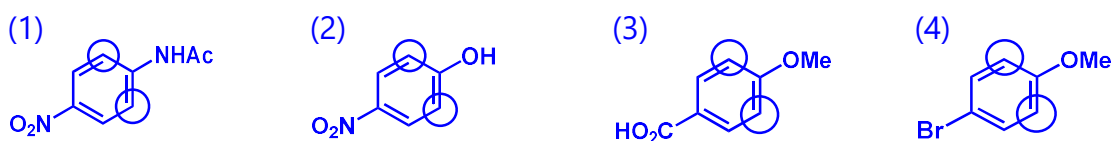
なぜそれぞれの置換基がオルト-パラ配向性あるいはメタ配向性を示すのか、に関する考え方を学ぶことは重要である。考え方をすることによって、“単なる暗記”から“理論に基づく理解”に変わる。

(5) この化合物の名前はアセトアニリド。アニリンのアミノ基がアセチル化された化合物である（N の先についてる部分が「アセチル基」）。アミノ基ほど強くはないが電子供与性であり、オルト-パラ配向性を示す。

【問 4】以下の化合物の芳香族求電子置換反応に関して、優先的に置換が起こると予想される炭素を○で囲め。ヒント：2つ置換基がある場合は、活性化能の強い置換基で決まる。（Ac はアセチル基）



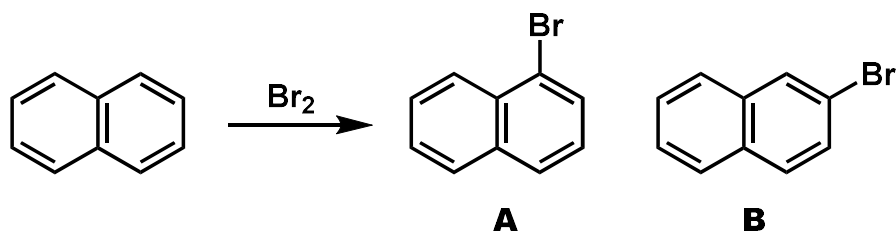
【解答】



【解説】

どれも対称な分子なので、○で囲んだ2か所の反応点は、同じ確率でどちらかがまず反応する。

【問5】ナフタレンの臭素化で優先的に得られるのはAとBのどちらか。



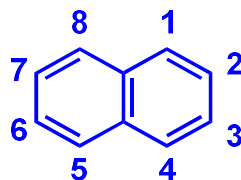
【解答】

A

【解説】

ナフタレンの求電子置換反応では、2つの異性体（1位置換体と2位置換体）が生じる可能性があるが、主として1位置換体（上の問題では**A**）が得られる。1位置換体が優先する理由は、教科書 987～988 ページに簡潔にまとめられているので、チェックしておこう。

なお、ナフタレンの番号のつけ方を下に示した。



第14回

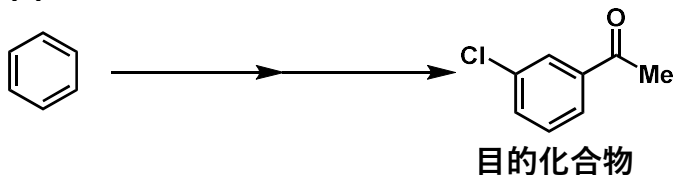
置換ベンゼンの合成戦略

今回は、置換ベンゼンの合成戦略についてである。

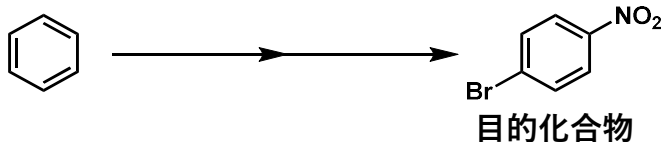
複数個の置換基をもつベンゼンを化学合成する場合に、どのような順序で、どのような反応剤で置換基を導入していったら効率的な合成法となるかを考える。前回学んだ置換基効果が、合成戦略を考える鍵となる。

【問1】 ベンゼンから二段階で目的化合物を合成するには、どのような反応剤を用いればよいか。一段階目の生成物とともに示せ。

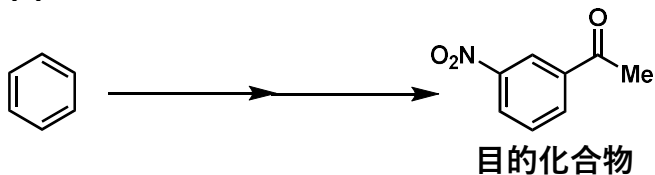
(1)



(2)

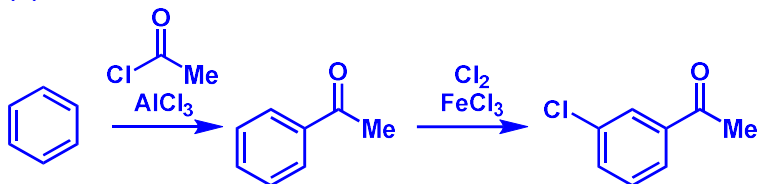


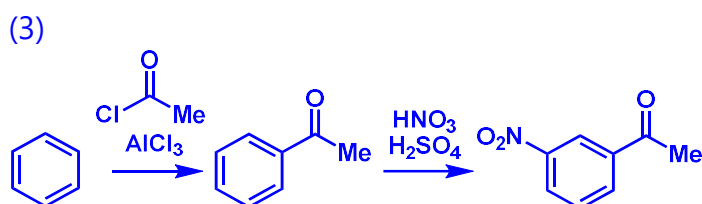
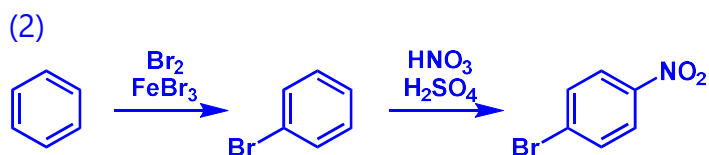
(3)



【解答】

(1)





【解説】

使用している反応剤は、あくまで一例である。他の反応剤もありうる。

2つの置換基をベンゼンに導入していく順番が大事。各置換基の配向性を頭に入れておこう。

クロロ基、ブロモ基、などのハロゲン・・・オルト-パラ配向性

アセチル基、ニトロ基・・・メタ配向性

(1) 先にクロロ基を入れてしまうと、オルト-パラ配向性なので、メタ位にアセチル基が入らなくなってしまう。

(2) 先にニトロ基を入れてしまうと、メタ配向性なので、パラ位にブロモ基が入らなくなってしまう。二段階目のニトロ化は、オルト位でも多少は起こるが、立体障害の少ないパラ位の方が優先的に起こる。

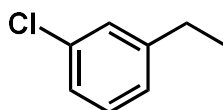
(3) アセチル基もニトロ基も両方ともメタ配向性なので、どちらを先に入れてもよさそうだ。しかし「Friedel-Crafts 反応の求電子剤は強く不活性化されたベンゼン環を攻撃しにくい」という一般的な傾向があり（教科書 982 ページを参照）、先にニトロ基を入れてしまうと、強く不活性化されたベンゼン環をもつニトロベンゼンとなるため、次の Friedel-Crafts アシル化が進行しづらくなってしまう。

【問 2】 次の出発物質から、数段階で目的化合物を収率良く合成するには、どのような反応剤を用いればよいか。一つの合成戦略例を、各段階の生成物とともに示せ。

(1)

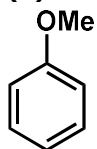


出発物質

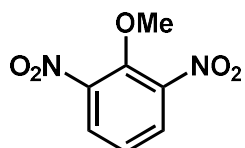


目的化合物

(2)



出発物質

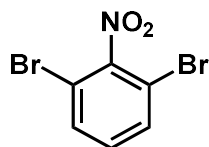


目的化合物

(3)



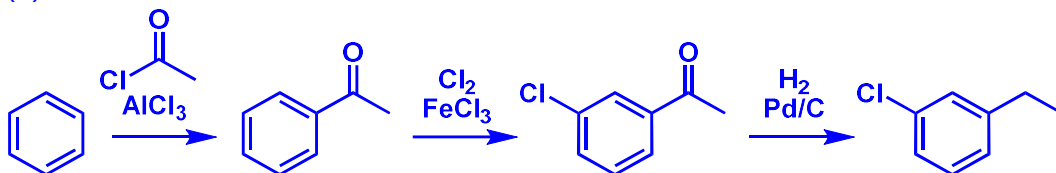
出発物質



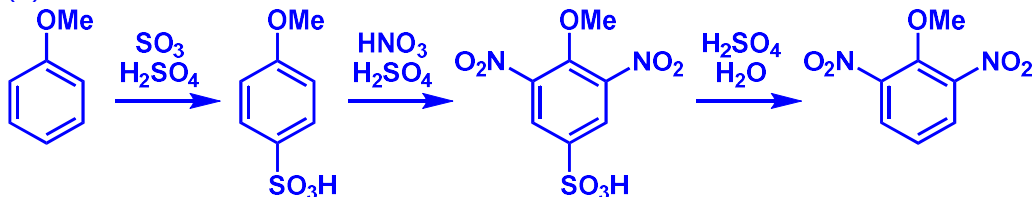
目的化合物

【解答】

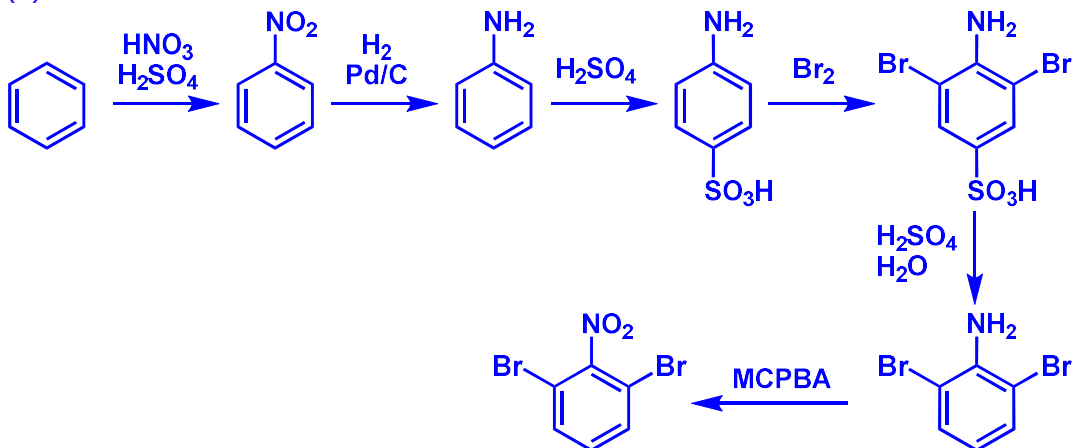
(1)



(2)



(3)



【解説】

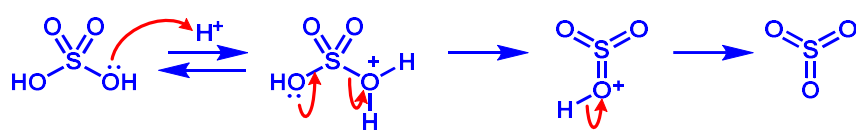
上記の解答は、あくまで一例である。その他のいい合成法があるかもしれない。

(1) 目的化合物のクロロ基もエチル基もともにオルト-パラ配向性なので、そのままではメタ体が得られない。メタ配向性のアセチル基を導入することによって、クロロ基をメタ位に入れることができる。

(2) 出発物質をいきなりニトロ化しようとする、メトキシ基 (OMe) のパラ位にもニトロ基が入ってしまう。そこで、スルホ基 (SO_3H) をパラ位に一時的に導入しておき、パラ位をブロックしておく。スルホ基が後で取り除けることを利用している。メトキシ基はオルト-パラ配向性だが、立体障害の少ないパラ位でのみ反応させることはできる。

(3) アミノ基はベンゼンに直接導入しづらいので、ニトロ基を入れてからアミノ基に変換している。また、アミノ基のオルト-パラ配向性を利用してブロモ基を導入後（その前にパラ位をスルホ基で一時的にブロック）、最後に酸化することでニトロ基に戻している。アミノ基は電子供与性が強いので、スルホン化のときは硫酸のみでも、臭素化のときはルイス酸なしでも、反応は進行する。（それぞれ、スルホン化の際に発煙硫酸、臭素化の際にルイス酸あり、と解答しても間違いではない。）

なお、 SO_3 を含む発煙硫酸ではなく、硫酸のみでスルホン化をする場合、 SO_3 は以下のように硫酸から生じる。



付録

模擬試験

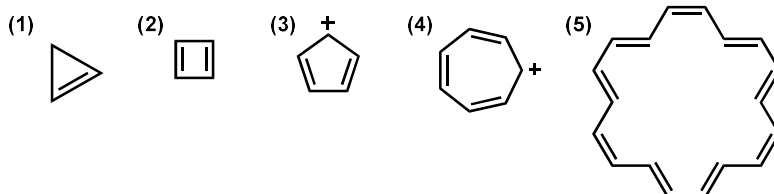
有機化学Ⅱ 試験

学籍番号

氏名

以下の問1～9に答えよ。答えは解答欄(枠内)に記せ。(問題中のキラルな化合物はラセミ体である。また、答えがラセミ体になると予想される場合は、片方のエナンチオマーのみ示せばよい。)

問1 次の(1)～(5)の化合物は、芳香族か、反芳香族か、非芳香族か。解答欄には、芳香族の場合は「芳」、反芳香族の場合は「反」、非芳香族の場合は「非」と記せ。



(1)

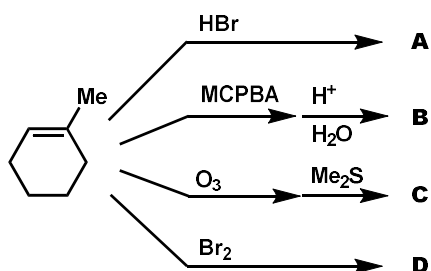
(2)

(3)

(4)

(5)

問2 以下の各反応の主生成物 A～D として予想される化合物を構造式で記せ。必要に応じて、立体化学を明確にした構造式として記すこと。



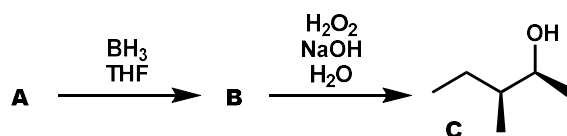
A

B

C

D

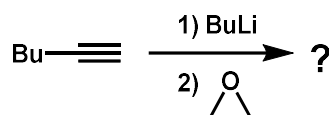
問3 アルケン A のヒドロホウ素化-酸化反応によって、化合物 C を主生成物として得た。アルケン A、および途中段階で得られるアルキルボラン B を、立体化学(シス-トランス異性あるいは相対配置)を明確にした構造式として記せ。



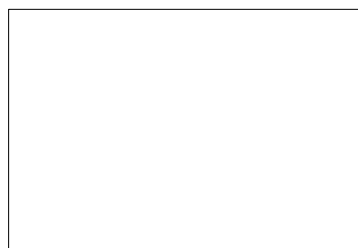
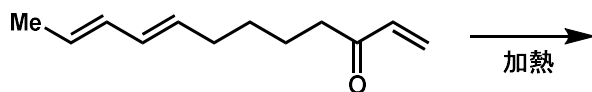
A

B

問4 下に示した反応の機構を、中間体の構造式も示し、かつ電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。また、予想される主生成物を構造式で記せ。ただし、2)の反応のあとは適切に後処理してある。

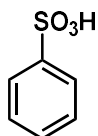


問5 下に示した化合物は、加熱すると、エンド則に従う分子内 Diels-Alder 反応を起こし、六員環と七員環とが縮合した構造をもつ主生成物を与える。予想される主生成物を、立体化学を明確にした構造式として記せ。

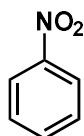


問6 次の(1)～(5)の化合物は、無置換ベンゼンと比べたとき、芳香族求電子置換反応に対して活性化されているか、不活性化されているか。活性化されている場合は「活」、不活性化されている場合は「不」と記せ。

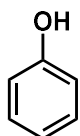
(1)



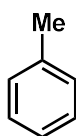
(2)



(3)



(4)



(5)

安息香酸

(1)

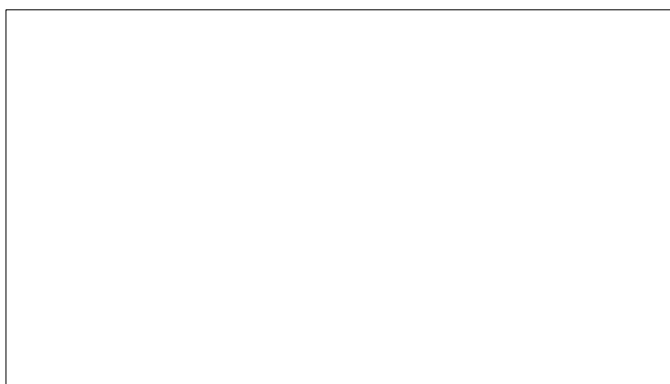
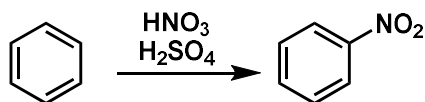
(2)

(3)

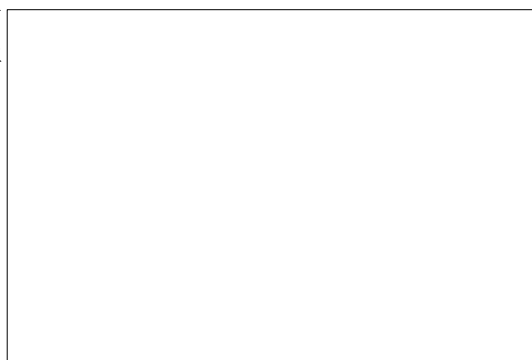
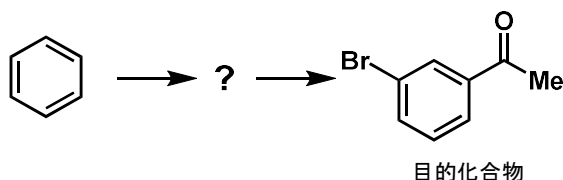
(4)

(5)

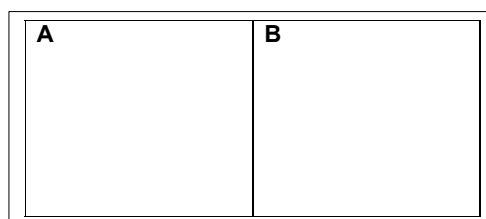
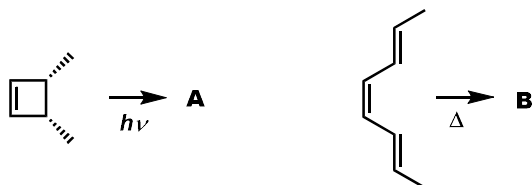
問7 下に示した反応の機構を、中間体の構造式も示し、かつ電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。反応剤の活性化段階の機構も示すこと。(H₂SO₄はH⁺として考えてよい。)



問8 ベンゼンから二段階で目的化合物を効率的に合成するには、どのような反応剤を用いればよいか。一段階目の生成物の構造式とともに示せ。(反応の後処理過程は示さなくてよい。)



問9 下の反応の主生成物として予想される化合物AおよびBを、立体化学を明確にした構造式として記せ。なお、化合物Aが生成する反応は4電子系の開環、化合物Bが生成する反応は6電子系の閉環である。



全体を通じた注意事項

- ① 炭素の数をまちがえないように。数える。
- ② 二重結合の書き忘れ注意。
(単結合になってしま...)。

模擬試験解答例

有機化学Ⅱ 試験

学籍番号

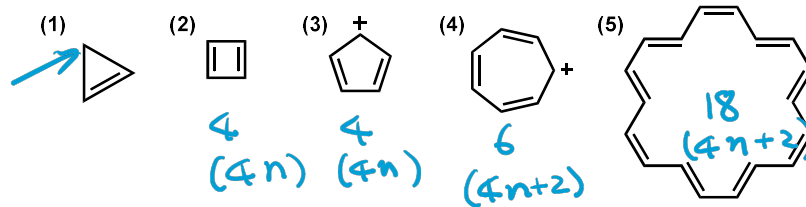
氏名

解答例とは逆のエナンチオマーで書いても、もちろん OK

以下の問1～9に答えよ。答えは解答欄枠内に記せ。(問題中のキラルな化合物はラセミ体である。また、えがらセミ体になると予想される場合は、片方のエナンチオマーのみ示せばよい。)

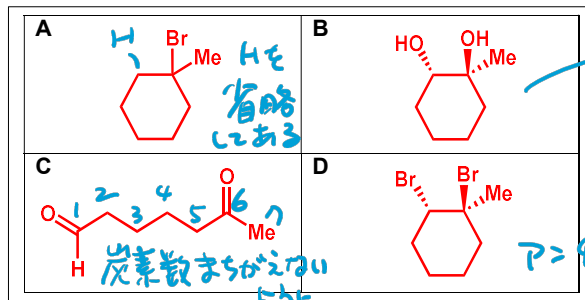
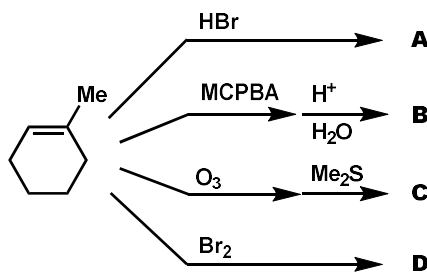
問1 次の(1)～(5)の化合物は、芳香族か、反芳香族か、非芳香族か。解答欄には、芳香族の場合は「芳」、反芳香族の場合は「反」、非芳香族の場合は「非」と記せ。

炭素数
7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100

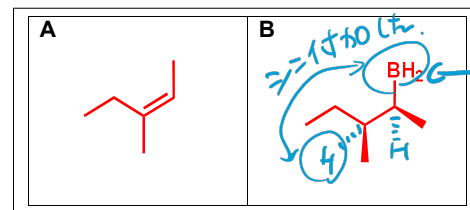
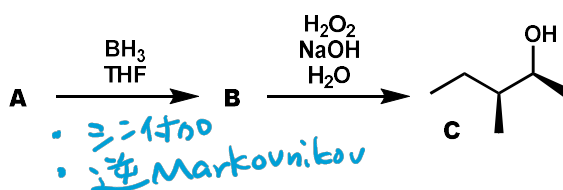


(1)	非
(2)	反
(3)	反
(4)	芳
(5)	芳

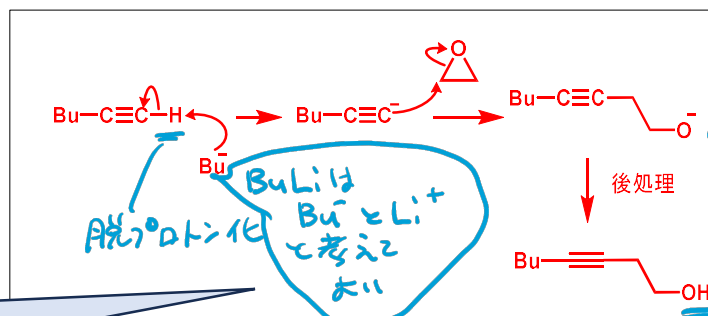
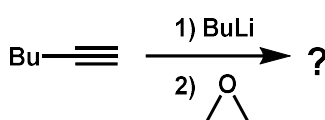
問2 以下の各反応の主生成物 A～D として予想される化合物を構造式で記せ。必要に応じて、立体化学を明確にした構造式として記すこと。



問3 アルケン A のヒドロホウ素化-酸化反応によって、化合物 C を主生成物として得た。アルケン A、および途中段階で得られるアルキルボラン B を、立体化学 (シス-トランス異性あるいは相対配置) を明確にした構造式として記せ。

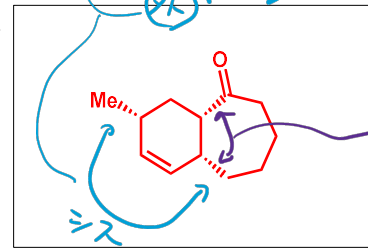
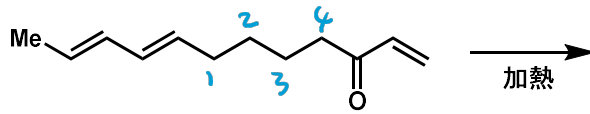


問4 下に示した反応の機構を、中間体の構造式も示し、かつ電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。また、予想される主生成物を構造式で記せ。ただし、2)の反応のあとは適切に後処理してある。



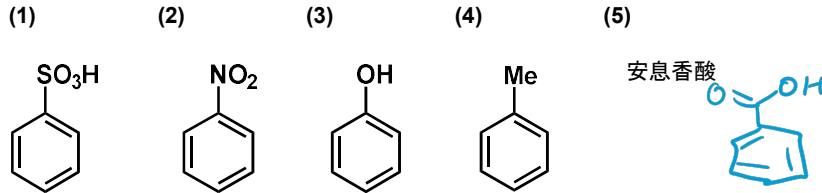
Li が書き入れてあっても、もちろん OK

問5 下に示した化合物は、加熱すると、エンド則に従う分子内 Diels-Alder 反応を起こし、六員環と七員環とが縮合した構造をもつ主生成物を与える。予想される主生成物を、立体化学を明確にした構造式として記せ。



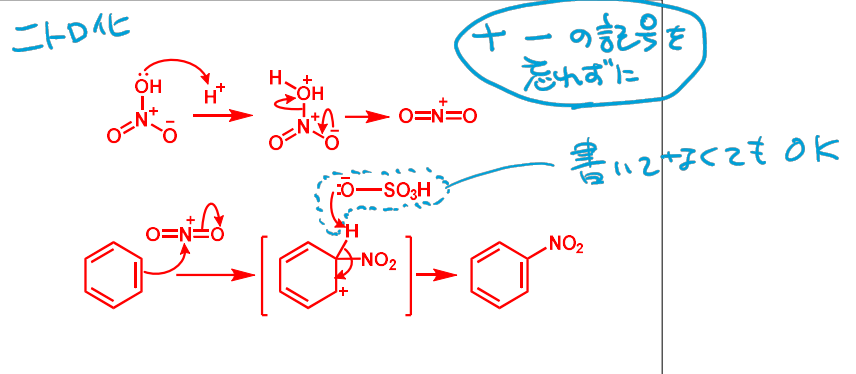
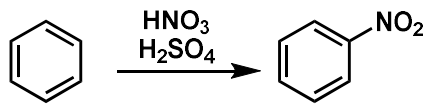
④にあった置換基とカルボニルがシス = endo体

問6 次の(1)～(5)の化合物は、無置換ベンゼンと比べたとき、芳香族求電子置換反応に対して活性化されているか、不活性化されているか。活性化されている場合は「活」、不活性化されている場合は「不」と記せ。

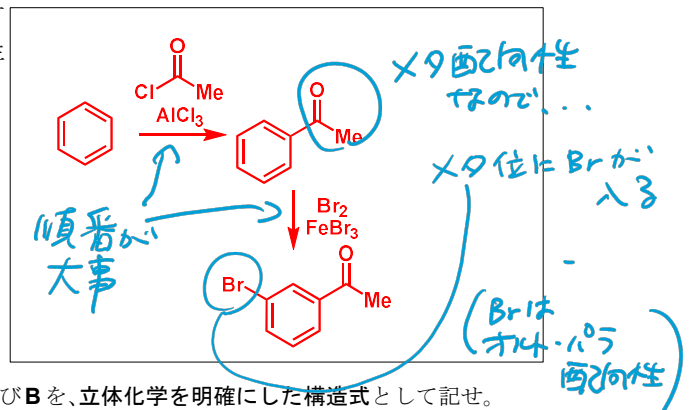
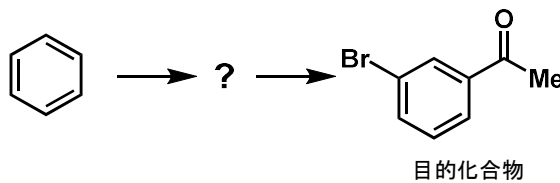


(1)	不
(2)	不
(3)	活
(4)	活
(5)	不

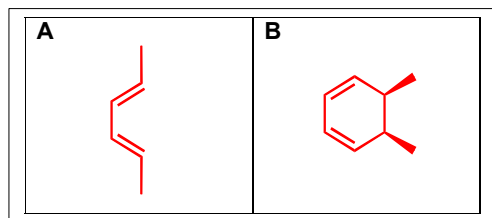
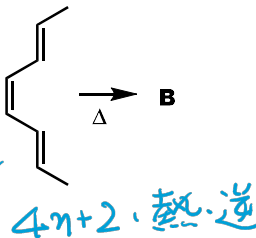
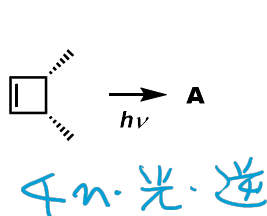
問7 下に示した反応の機構を、中間体の構造式も示し、かつ電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示せ。反応剤の活性化段階の機構も示すこと。(H₂SO₄はH⁺として考えてよい。)



問8 ベンゼンから二段階で目的化合物を効率的に合成するには、どのような反応剤を用いればよいか。一段階目の生成物の構造式とともに示せ。(反応の後処理過程は示さなくてよい。)



問9 下の反応の主生成物として予想される化合物AおよびBを、立体化学を明確にした構造式として記せ。なお、化合物Aが生成する反応は4電子系の開環、化合物Bが生成する反応は6電子系の開環である。



イコール (単結合も回転しただけ)