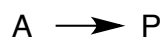


[第2部 反応論]

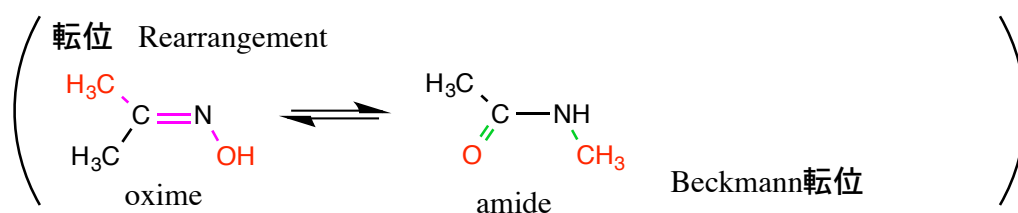
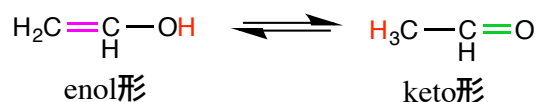
10.有機化学反応の基礎

10.1. 化学反応の分類

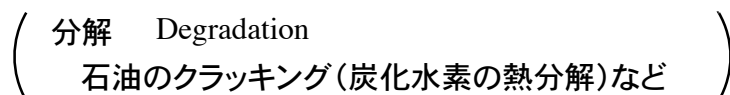
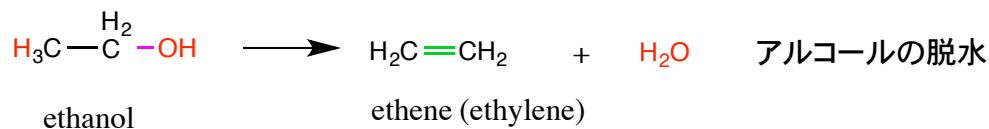
1) 物質レベル(復習)



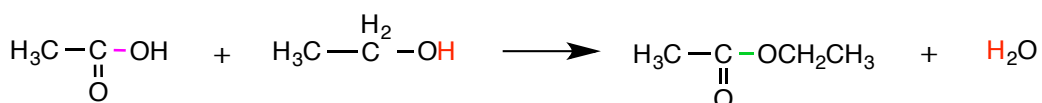
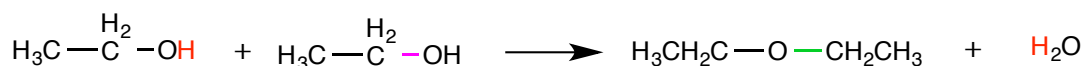
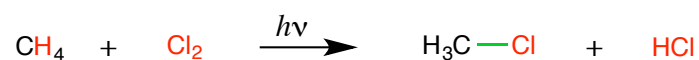
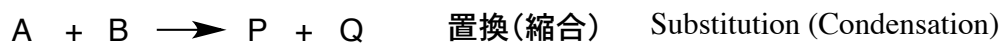
異性化 Isomerization



脱離 Elimination



付加 Addition



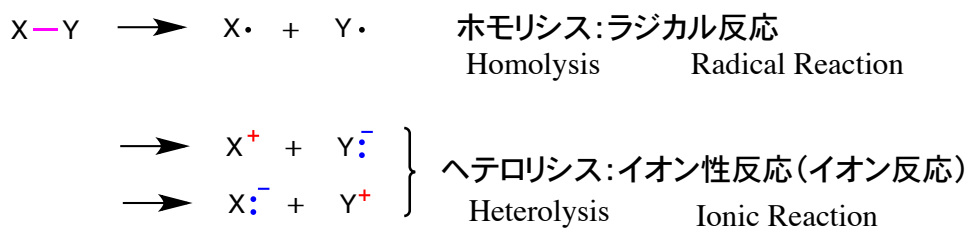
酸化還元反応は?
上のいずれかに含まれる。

2) 分子・結合レベル

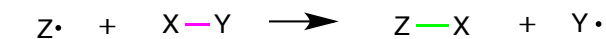
共有結合の組み替え(結合の切断と生成)

Recombination of Covalent Bond (Bond Cleavage and Formation)

結合の切れ方



結合の生成が並行して起こることも多い(アシスト付き)



遊離基 Free Radical



主要な有機化学反応の90%はイオン性反応であり、極性の大きな遷移状態を経て進行する。このために、反応部位の周囲からの電子効果の影響を受けやすい。

10.2. 有機化学反応の特徴

1) 遅い: 反応に必要な時間を短縮するために

加熱(Δ)、触媒

2) 可逆反応 Reversible Reactions

化学平衡に到達するとそれ以上には進まない



右向き反応を進めるために

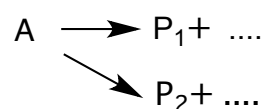
生成物(の一つ)を系外に取り除く

物理的: 沈殿生成、気体発生

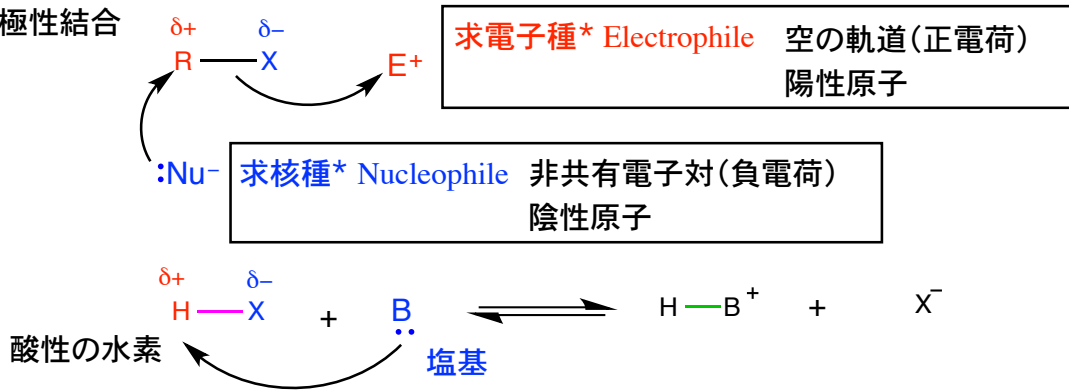
化学的: 次の反応を起こす。



3) 競争(併発)反応 Competetive Reactions



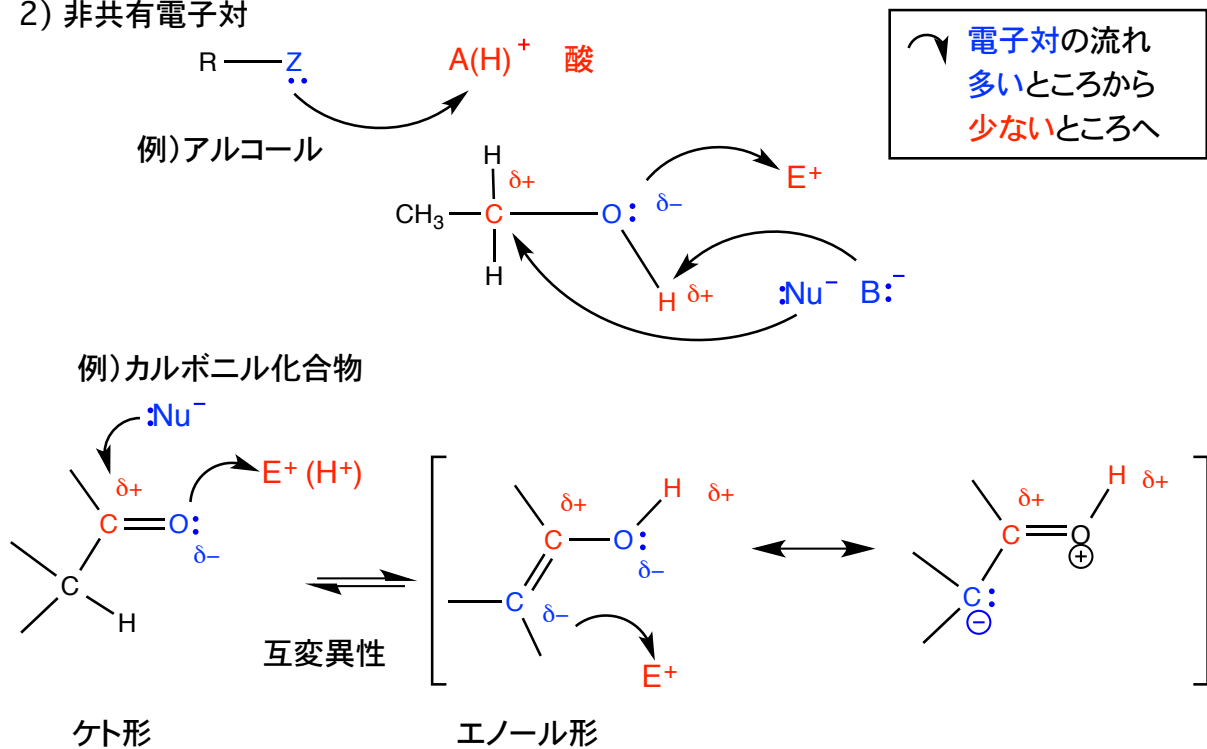
1) 極性結合



化学種(～種)Species (Chemical Species): 原子,分子,イオン,遊離基(フリーラジカル)などの総称

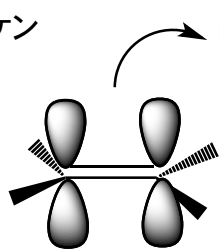
*求電子種は求電子試薬,求電子剤ともいい,求核種は求核試薬,求核剤ともいう

2) 非共有電子対

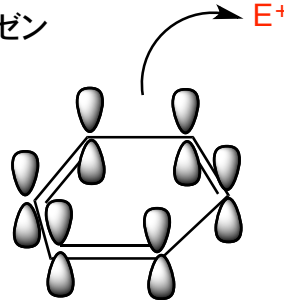


3) π電子

例)アルケン



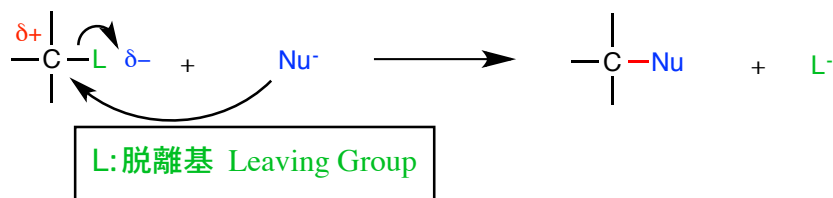
例)ベンゼン



化学反応は電子の分布に偏りのある位置で
電子がスムーズに流れるように起こる。

10.4. 有機化学反応の実例

1) 飽和炭素上の求核置換反応 Nucleophilic Substitution on the Saturated Carbon

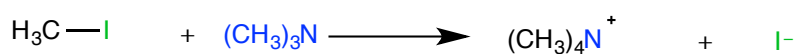
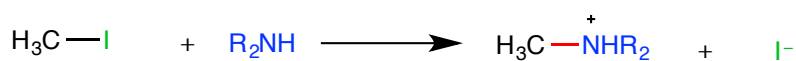
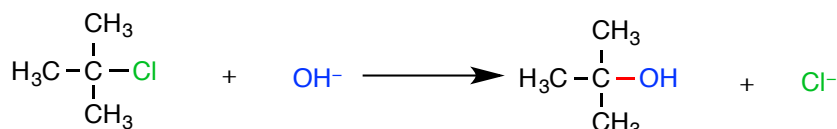


Nu: 陰イオン、陰性原子をもつ分子: I⁻, Br⁻, Cl⁻, OH⁻, NR₃, CN⁻, H₂O,

L: 陰性基、L⁻が安定なもの: X, O⁺H₂, O⁺R₂, N⁺R₃,

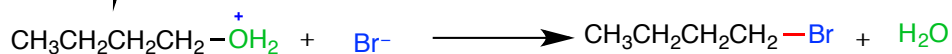
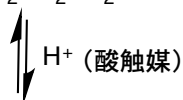
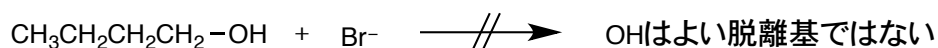
(例)

ハロゲン化物の反応

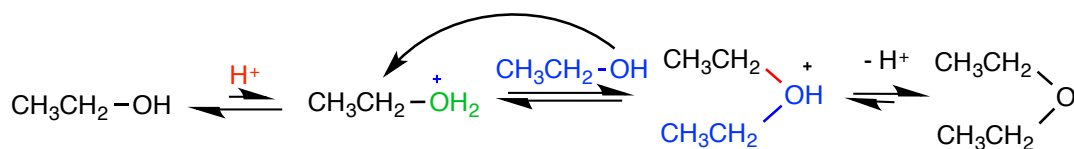


第四級アンモニウムイオン

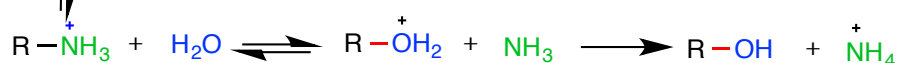
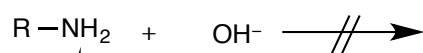
アルコールの反応



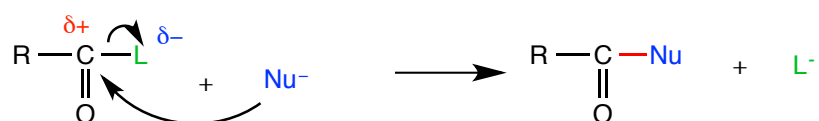
酸触媒によってよい脱離基が生じる



アミンの反応



2) カルボニル炭素上の求核置換反応 Nucleophilic Substitution on the Carbonyl Carbon

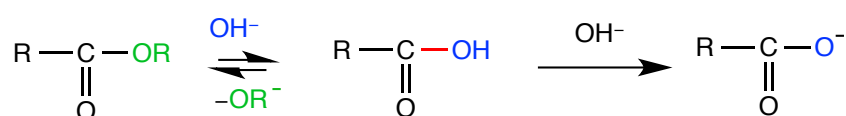


L: X (Halogens), $\text{OC}(=\text{O})\text{R}$, $\text{HO}^+\text{R}'$, $\text{HN}^+\text{R}'_2$, OR' , NR'_2

(例)

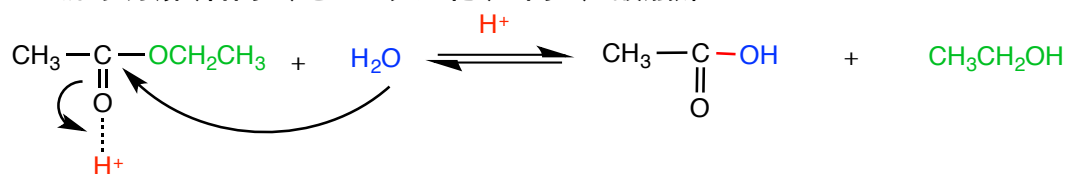
エステル反応

塩基との反応(加水分解とは違う) Reaction with Base (Not Hydrolysis?)



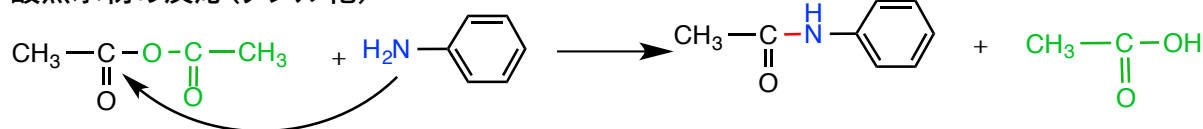
OH^- : 求核種として働く

加水分解(右向き)とエステル化(左向き): 酸触媒

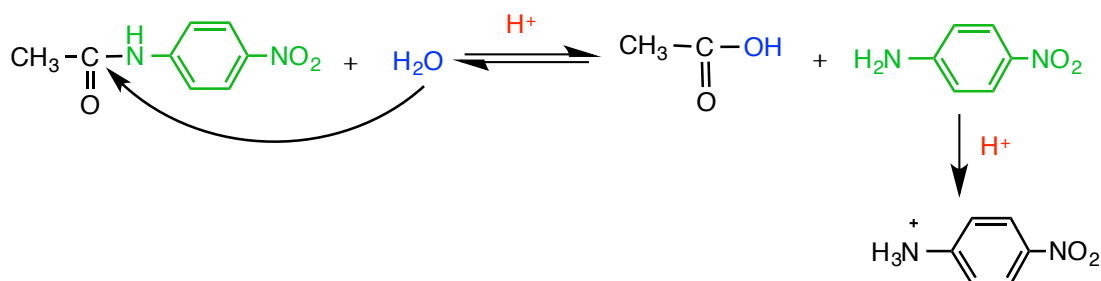


酸により、カルボニル炭素が求核種と反応しやすくなる(立ち上がり)

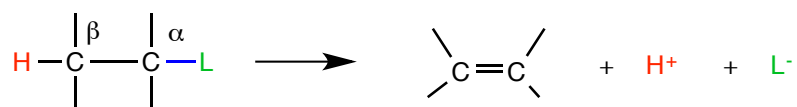
酸無水物の反応(アシル化)



酸アミドの加水分解: 酸触媒



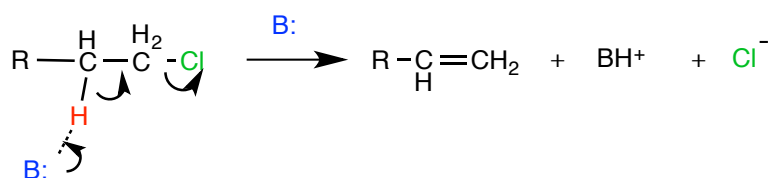
3) 脱離反応 Elimination

**β脱離**

脱離基(L)の結合している炭素(α位)の隣(β位)の水素がH⁺として取れる。
アルケンが生成。

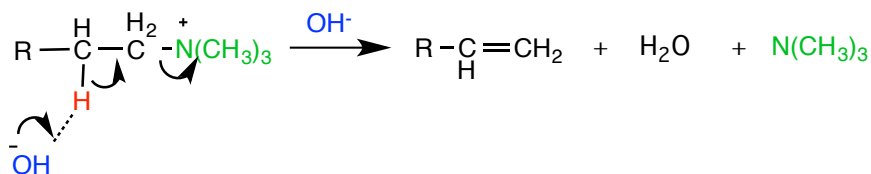
(例)

ハロゲン化物の反応: 塩基触媒(OH⁻, OR⁻, NR₃, ...)

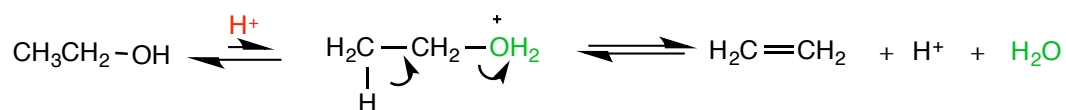


塩基触媒がH⁺を取れやすくする

第四級アンモニウム塩の分解: 塩基触媒



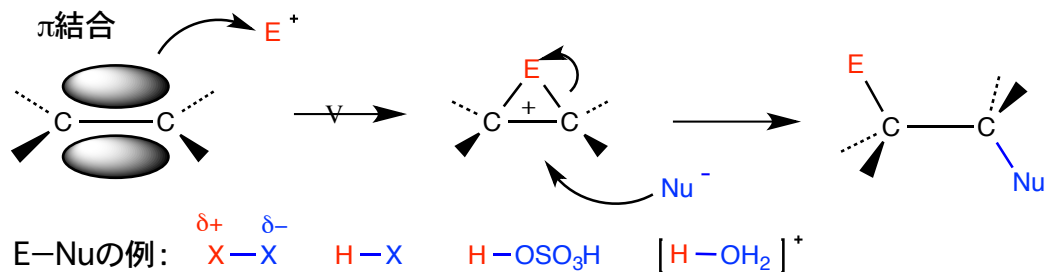
アルコールの脱水: 酸触媒



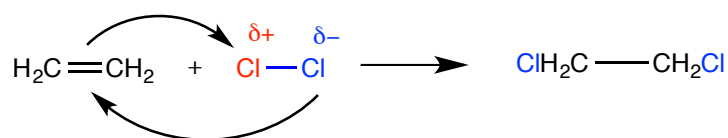
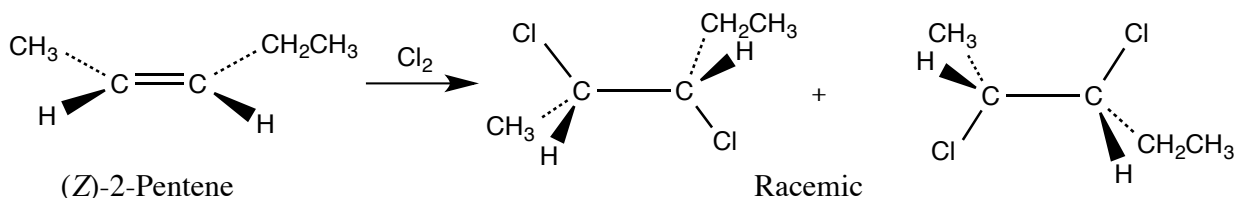
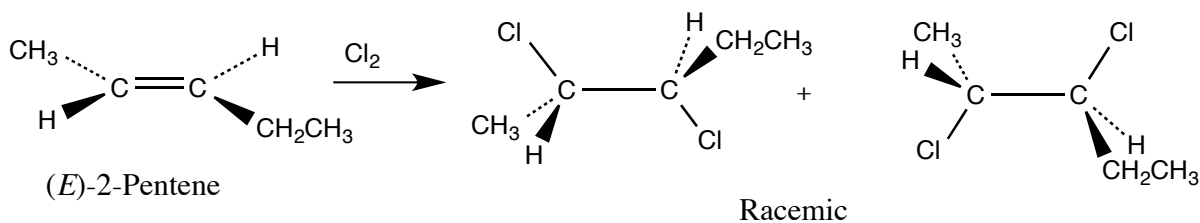
酸触媒によってよい脱離基が生じる

4) 炭素-炭素多重結合への付加反応 Addition to C-C Multiple Bond

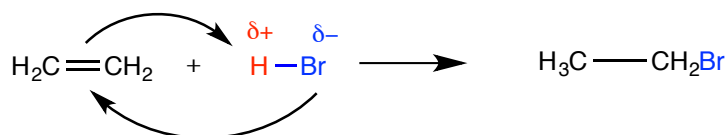
4.1) 求電子付加反応 Electrophilic Addition



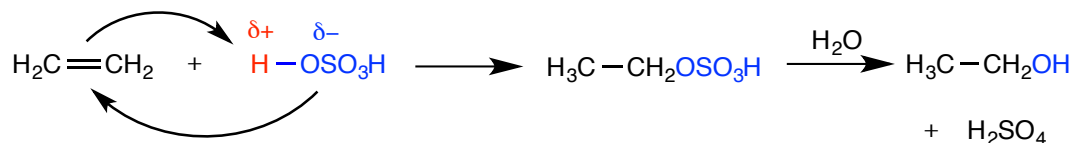
(例)

ハロゲンの付加: $Cl_2 \longrightarrow \overset{\delta+}{Cl}-\overset{\delta-}{Cl}$ と考える反応の立体化学: *trans* 付加

ハロゲン化水素の付加



硫酸の付加→加水分解

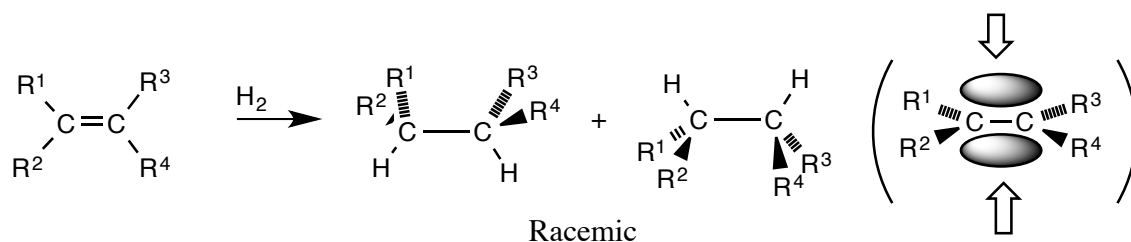
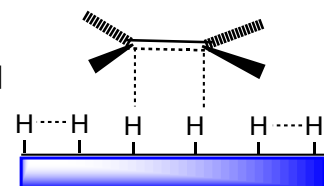
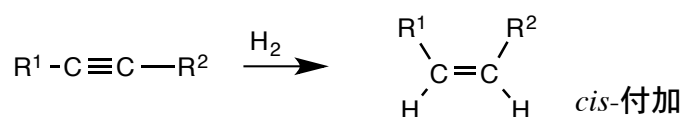


最終的には水が付加したと考えられる生成物が得られる

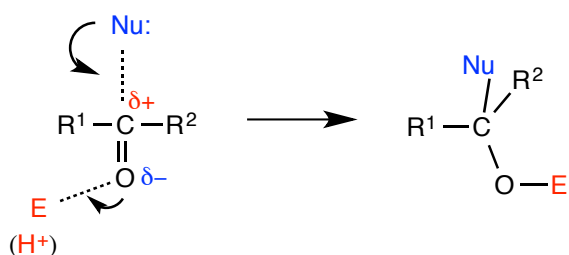
4.2) 接触水素化 Catalytic Hydrogenation

触媒 Catalyst: Pd, Pt, Ni, etc.

ラジカルの還元反応: 金属表面に結合したHのπ電子系への付加

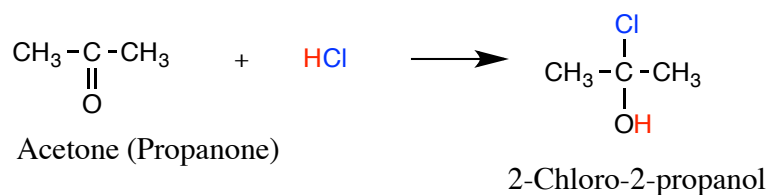


5) カルボニル基への求核付加反応 Nucleophilic Addition to the Carbonyl Group

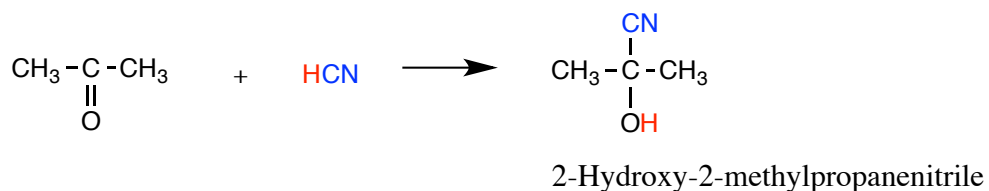


(例)

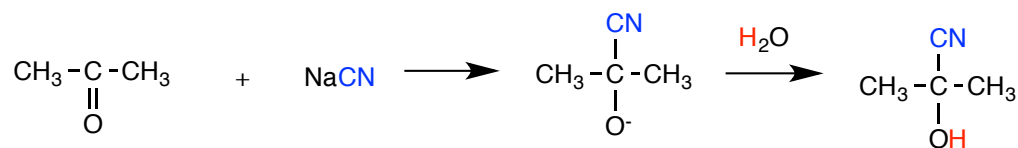
ハロゲン化水素の付加



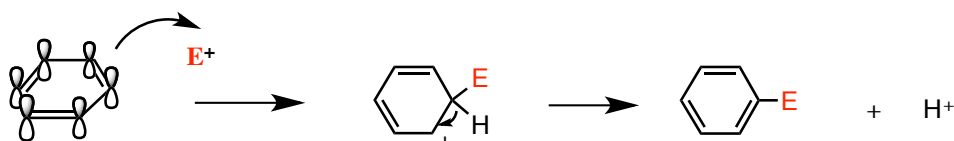
シアン化水素の付加



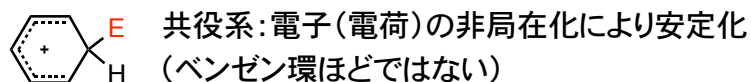
(工業的には気体より扱いやすいシアン化物イオンを用いる)



6) 芳香族求電子置換反応 Electrophilic Aromatic Substitution



ペンタジエニル陽イオン中間体



ベンゼン環: π 電子の非局在化による安定化が大きい

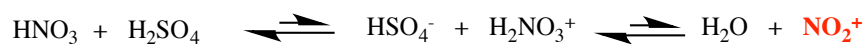
・強力な **求電子種** が必要

・付加反応ではなく、 H^+ との置換反応が起こる

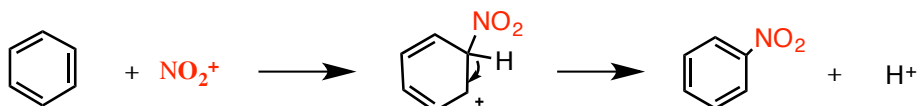
求電子種 Electrophiles をどうやって発生させるかがポイント

(例)

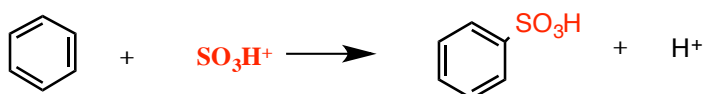
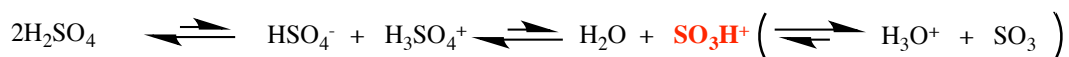
ニトロ化



混酸



スルホン化



ハロゲン化 (Cl, Br)

