

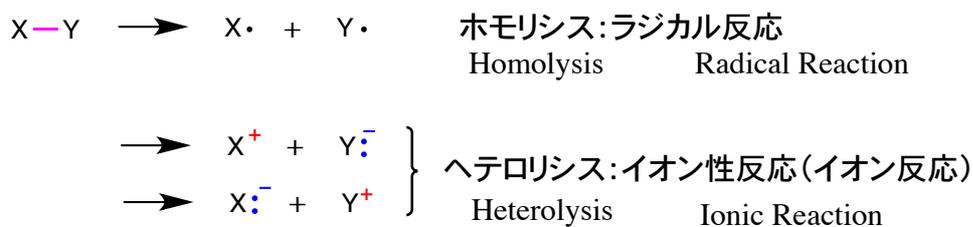


## 2) 分子・結合レベル

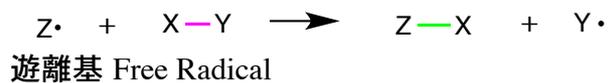
共有結合の組み替え(結合の切断と生成)

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)



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( $\Delta$ )、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

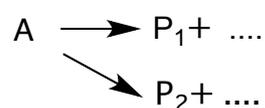
生成物(の一つ)を系外に取り除く

物理的: 沈殿生成、気体発生

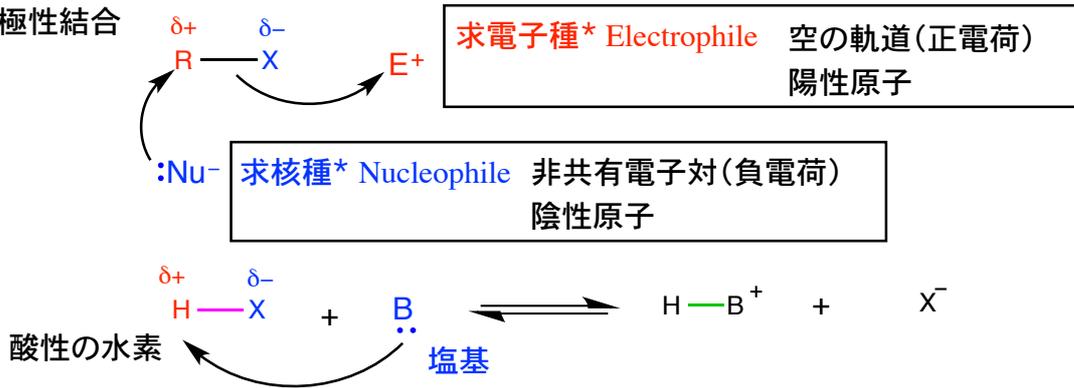
化学的: 次の反応を起こす。



3) 競争(併発)反応 Competetive Reactions



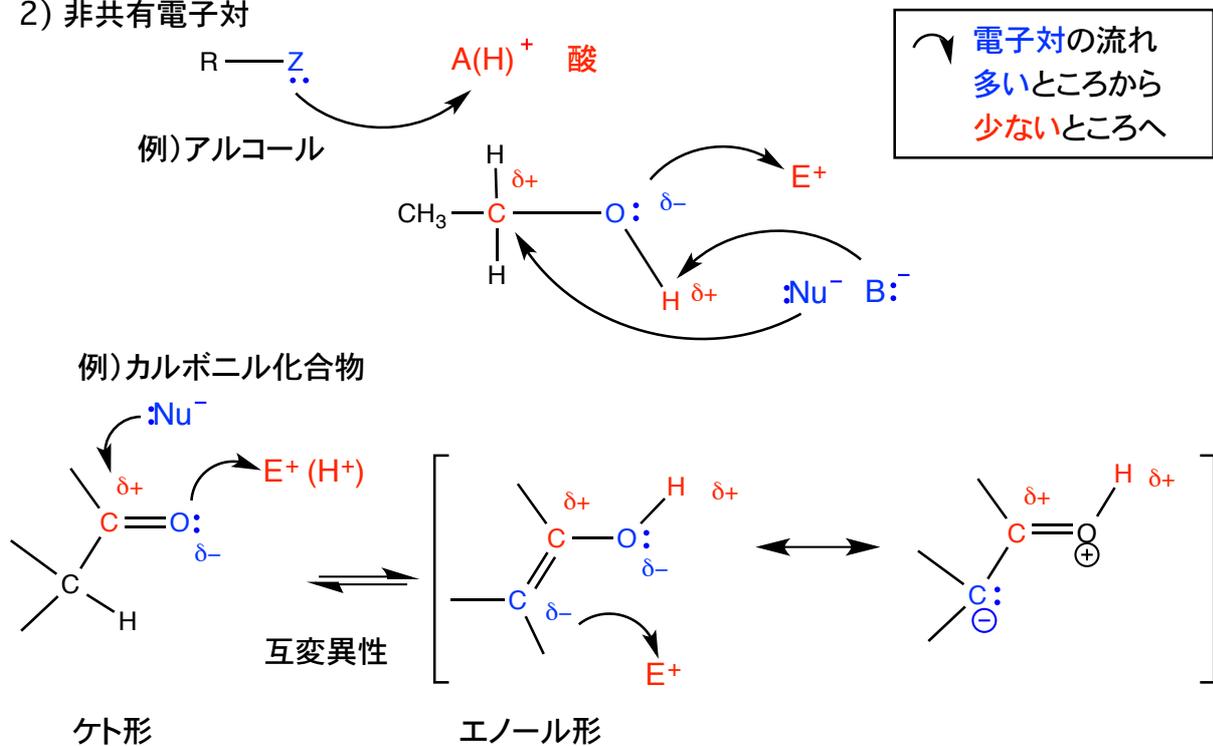
1) 極性結合



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

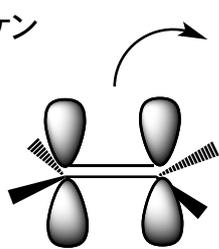
\*求電子種は求電子試薬,求電子剤ともいい,求核種は求核試薬,求核剤ともいう

2) 非共有電子対

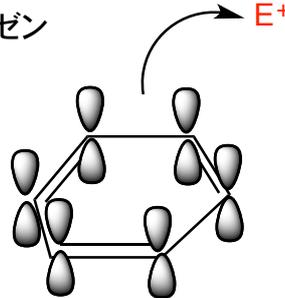


3)  $\pi$ 電子

例)アルケン



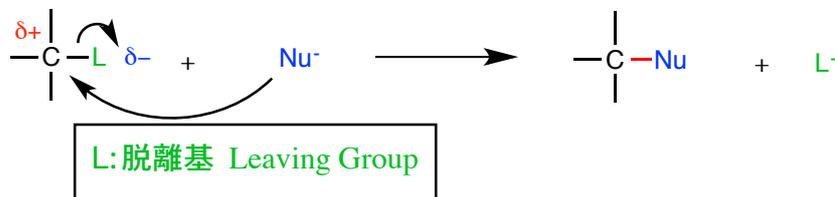
例)ベンゼン



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

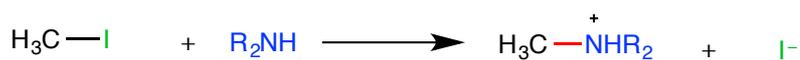
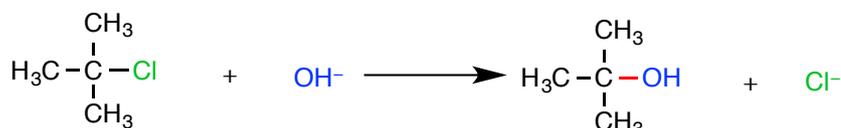


Nu: 陰イオン、陰性原子をもつ分子: I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, NR<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, .....

L: 陰性基、L<sup>-</sup>が安定なもの: X, O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>, O<sup>+</sup>R<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, .....

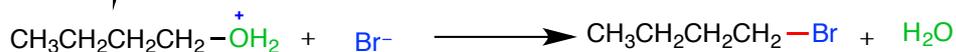
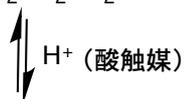
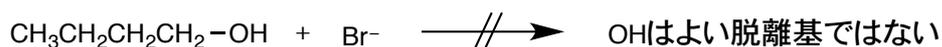
(例)

## ハロゲン化物の反応

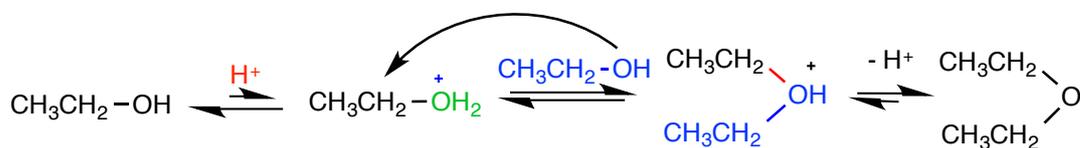


第四級アンモニウムイオン

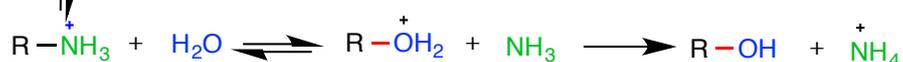
## アルコールの反応



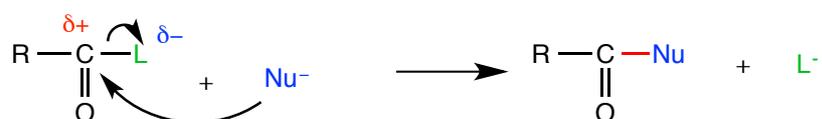
酸触媒によってよい脱離基が生じる



## 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

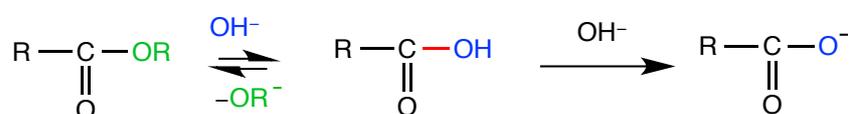


L:  $\text{X}$  (Halogens),  $\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ ,  $\text{HO}^+\text{R}'$ ,  $\text{HN}^+\text{R}'_2$ ,  $\text{OR}'$ ,  $\text{NR}'_2$

(例)

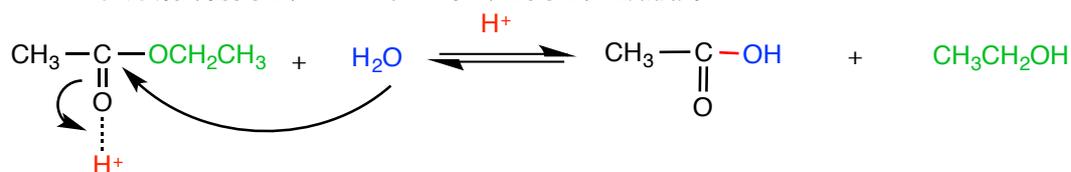
エステル反応

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



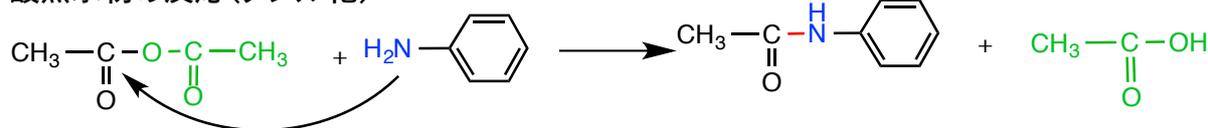
$\text{OH}^-$ : 求核種として働く

加水分解(右向き)とエステル化(左向き): 酸触媒

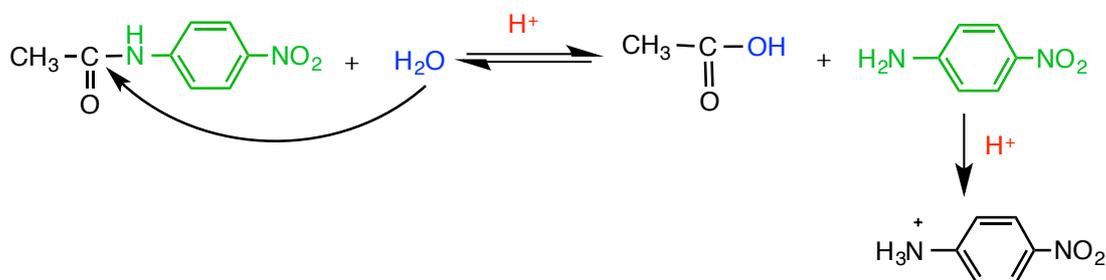


酸により、カルボニル炭素が求核種と反応しやすくなる(立ち上がり)

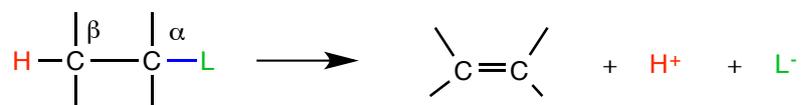
酸無水物の反応(アシル化)



酸アミドの加水分解: 酸触媒



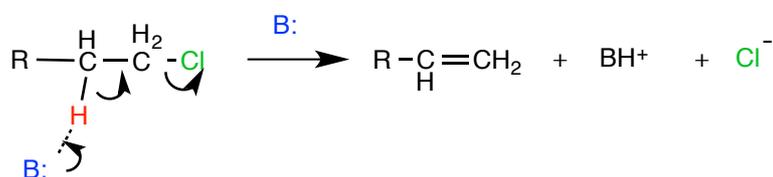
## 3) 脱離反応 Elimination

**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<sup>+</sup>として取れる。  
アルケンが生成。

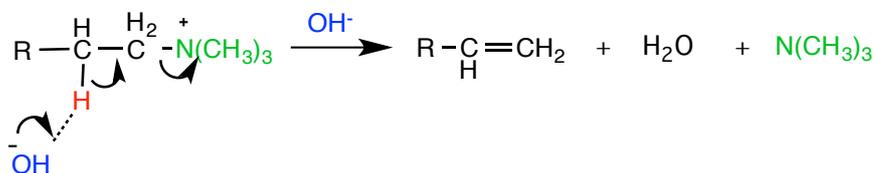
(例)

ハロゲン化物の反応: 塩基触媒(OH<sup>-</sup>, OR<sup>-</sup>, NR<sub>3</sub>,...)

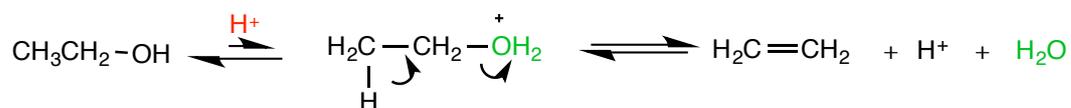


塩基触媒がH<sup>+</sup>を取れやすくする

第四級アンモニウム塩の分解: 塩基触媒



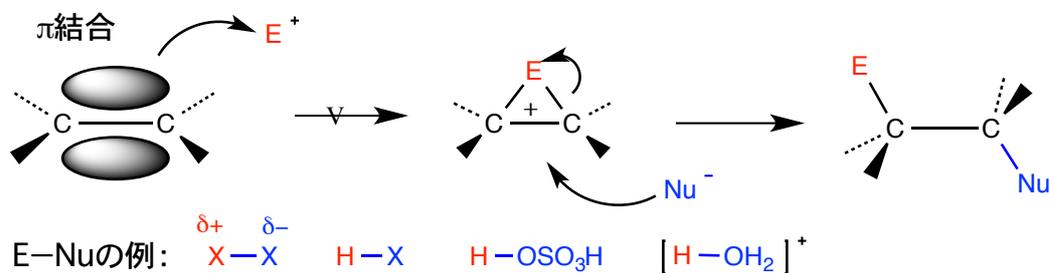
アルコールの脱水: 酸触媒



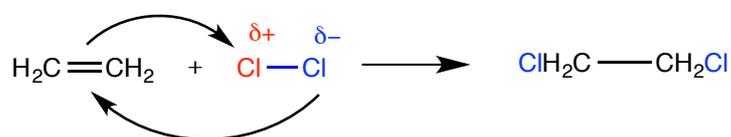
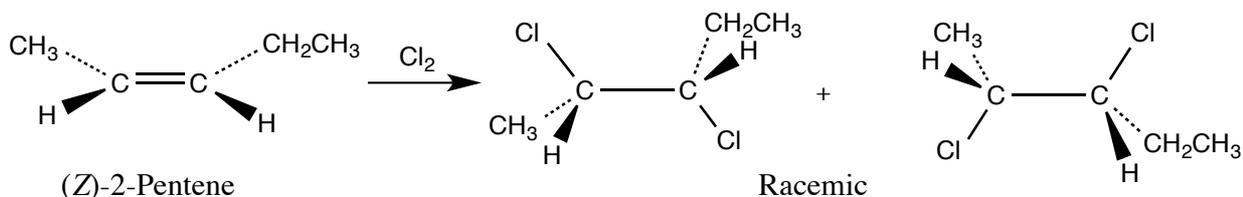
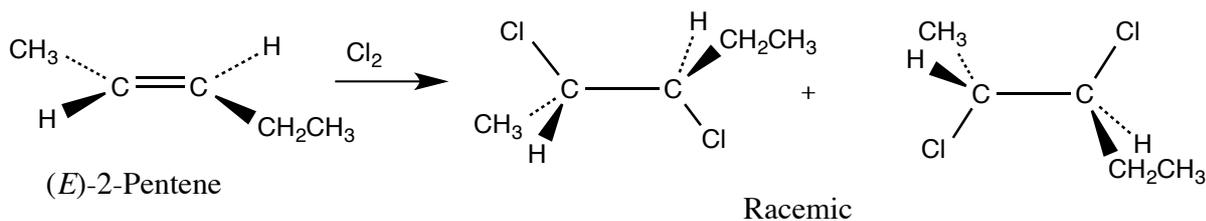
酸触媒によってよい脱離基が生じる

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

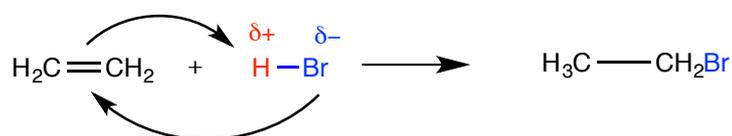
## 4.1) 求電子付加反応 Electrophilic Addition



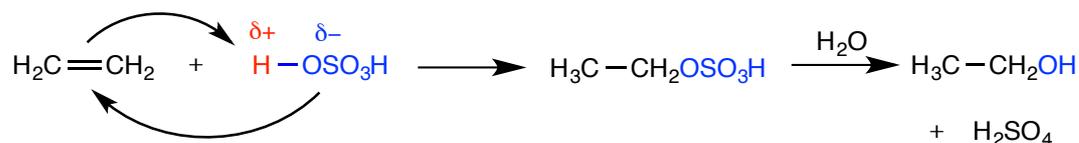
(例)

ハロゲンの付加:  $\text{Cl}_2 \longrightarrow \overset{\delta+}{\text{Cl}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$  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

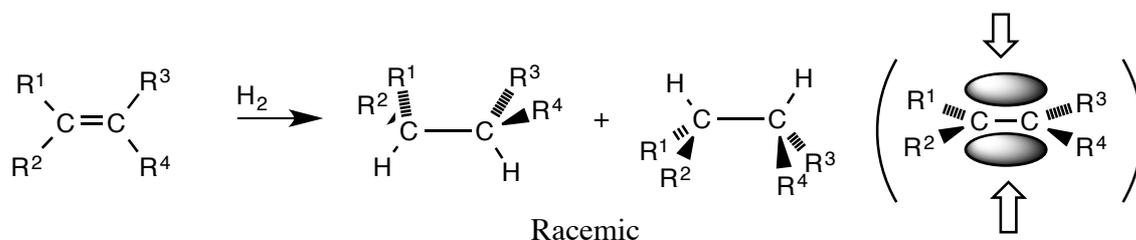
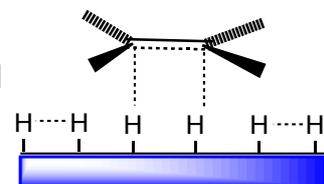
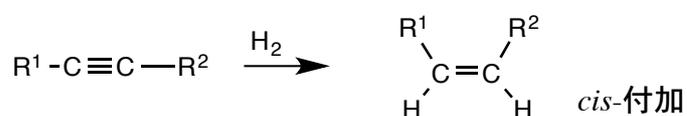


最終的には水が付加したと考えられる生成物が得られる

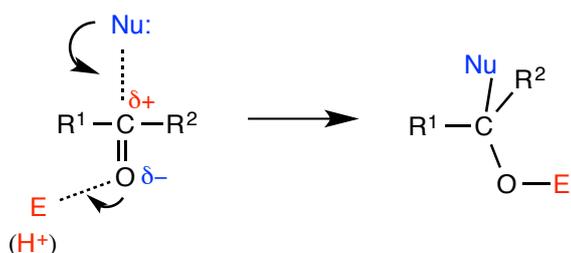
## 4.2) 接触水素化 Catalytic Hydrogenation

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

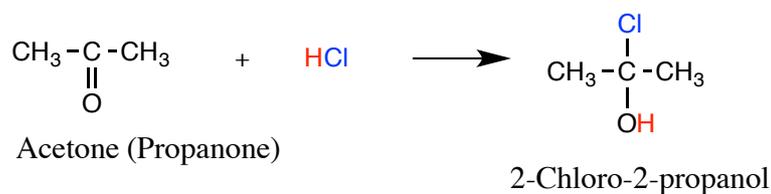


## 5) カルボニル基への求核付加反応 Nucleophilic Addition to the Carbonyl Group

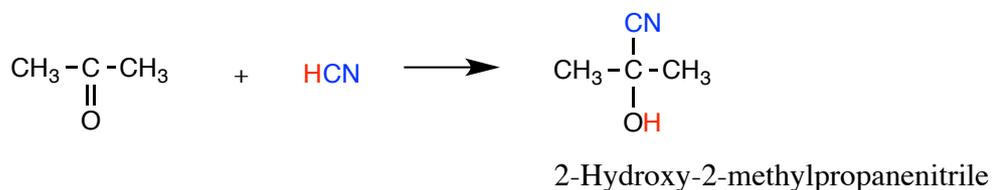


(例)

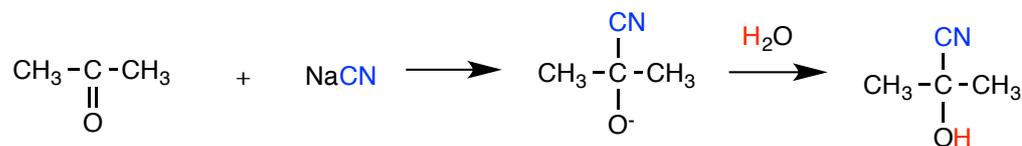
ハロゲン化水素の付加



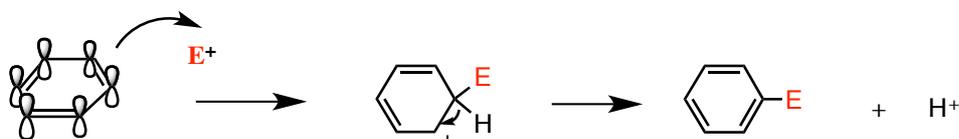
シアン化水素の付加



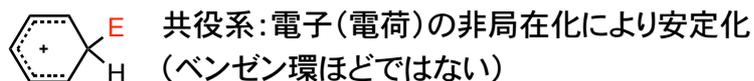
(工業的には気体より扱いやすいシアン化物イオンを用いる)



## 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:  $\pi$ 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

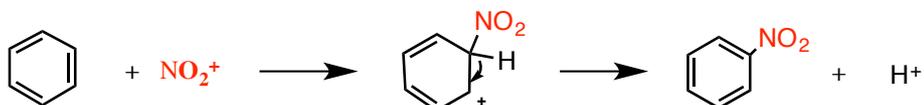
**求電子種 Electrophiles** をどうやって発生させるかがポイント

(例)

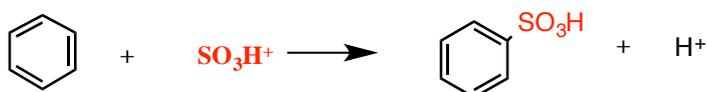
ニトロ化



混酸



スルホン化



ハロゲン化 (Cl, Br)

