

まとめ 有機化学反応の考え方

反応物質、触媒、試薬や反応条件を与えられたときに、何から考えればいいのか。

(1) 酸、塩基は存在するか？

中和反応以外に、酸や塩基の主な役割は、反応物や試薬を活性化することである。

酸の働き

酸、特に H^+ の反応は例外なく速く、速やかに平衡に達する。酸があるときにはその結合位置、すなわちローンペアをもつ原子に注目する。

(1.1) 酸はよい脱離基を生み出す。

(例) ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基はあまりよい脱離基ではないが、酸性下で H^+ が結合すると、よい脱離基になる。

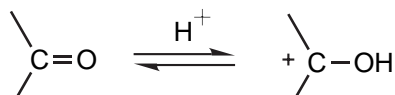


(1.2) 酸はよい求電子試薬を生み出す。

(例) 芳香族求電子置換反応の求電子試薬は強いプロトン酸やルイス酸により生み出される（「芳香族求電子置換反応」の章を参照）。

(1.3) 酸は反応物を活性化させる。

(例) カルボニル化合物では、 H^+ が酸素に結合し、カルボニル炭素への求核試薬の反応が起こりやすくなる（カルボニル基の「立ち上がり」）。

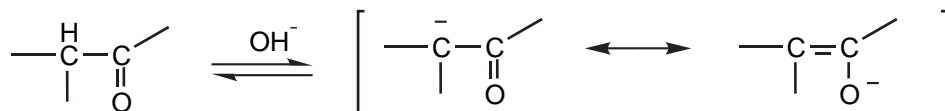


塩基の働き

塩基が H^+ と結合する反応もほとんどの場合は速く、速やかに平衡に達する（ほとんど唯一の例外はE2反応で、強塩基による H^+ の引き抜きが律速段階である）。塩基があるときには酸性を示す水素に注目する。

(1.4) 塩基はよい求核試薬を生み出す。

(例) カルボニル化合物の α 炭素に結合している水素は、強塩基によって引き抜かれて、求核試薬であるエノラート・アニオンを生成する。



(2) どのような試薬が存在するか？

(2.1) 酸化剤、還元剤はあるか？

酸化剤：求電子試薬として働く

還元剤：求核試薬として働く

(2.2) 求電子試薬・求核試薬はあるか？

(3) 試薬が反応しそうな場所はどこか？（一般的な順序）

(3.1) 求電子試薬がある場合

- (1) 陰イオン（それほど安定でないもの）
- (2) π 電子系
- (3) 電子密度の大きな原子

(3.2) 求核試薬がある場合

- (1) 陽イオン（それほど安定でないもの）
- (2) 電子密度の小さな原子
- (3) 電子求引基が結合している π 電子系

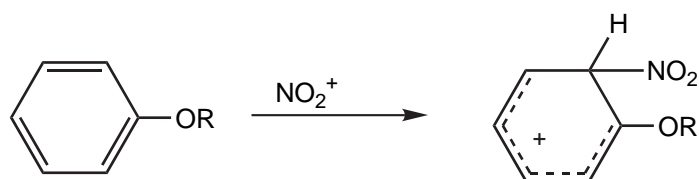
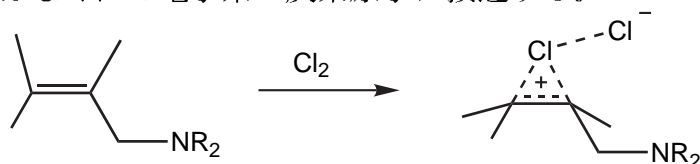
(4) どんな反応が進行しそうか？

反応しそうな場所が2ヶ所以上考えられる場合には、どの場所での反応が実際に起こりそうかを判断する必要がある。これには、反応の進行に応じて、次の3つの基準がある。

(4.1) 反応の出発点：試薬と安定な結合を生じるか？

試薬の反応中心の原子と反応しそうな原子との間の結合の、結合エネルギーが大きいほど試薬が接近するのに有利。

(例) ハロゲンや窒素原子が中心にある求電子試薬は、陰性の窒素原子や酸素原子ではなく、 π 電子系の炭素原子に接近する。

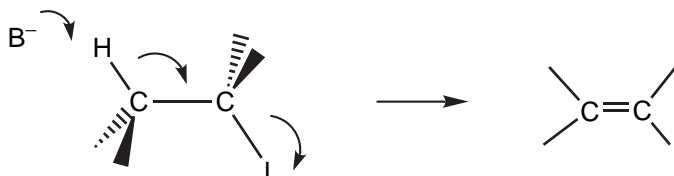


など

(4.2) 反応の経路：電子の流れはスムーズか？

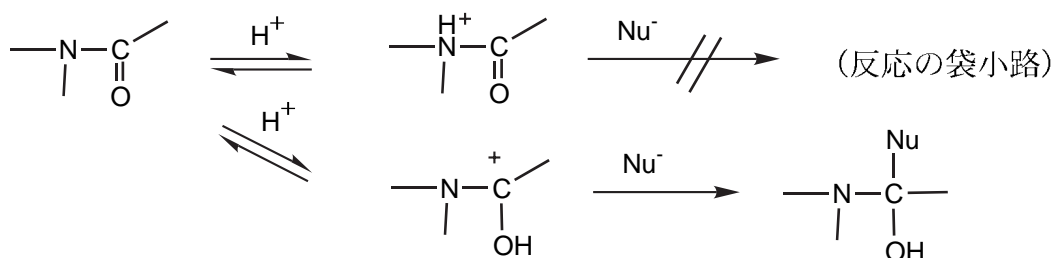
イオン性反応では、電子の余っている場所から、不足している場所への電子の流れが必ず起こる。この流れがスムーズで、安定な遷移状態または中間体を経由しているほど、反応は容易に進行する。

(例) E2反応



安定そうな中間体を生じて、その後スムーズな電子の流れが望めない場合には、反応はその方向には進行しない（反応の袋小路）。このような場合には別の中間体からの反応の可能性を検討する。

(例) 酸アミドの酸性下での反応では、アミド窒素へのプロトン化が起こりやすそうだが、プロトン化した中間体からは、電子がスムーズに流れそうな経路が見つかからない。一方、カルボニル酸素にプロトン化すると、炭素原子上の正電荷が増加し、求核試薬の攻撃が起こりやすくなる。



(4.3) 反応の終点：生成物は安定か？

安定な生成物を与える反応ほど起こりやすい。不安定な生成物は、いったん生成したとしても、逆反応で原料に戻ったり、さらに次の反応を起こして、より安定な生成物へと変化する。

(例) アルデヒドやケトンとアルコールとの酸性下の反応では、ヘミアセタールが生成しそうに見える。しかし、ヘミアセタールはあまり安定でないために、より安定な原料またはアセタールへとさらに変化する。

