

# 有機化学 3 第 1 回

アルコールまたはエーテルに関する諸反応と、  
それに関わる基本的概念

# はじめに

- 反応機構などの図や一部の解説は手書きです。  
難読箇所はお問い合わせください。
- より丁寧な解説のため、動画の利用を検討しています。進捗があればお知らせします。
- この資料に関する質問、意見、指摘等は、webサイトのコメント欄またはリンク集のメールアドレスへお願いします。
- この資料は Creative Commons CC0 1.0 Universal ライセンスのもとで提供されています。

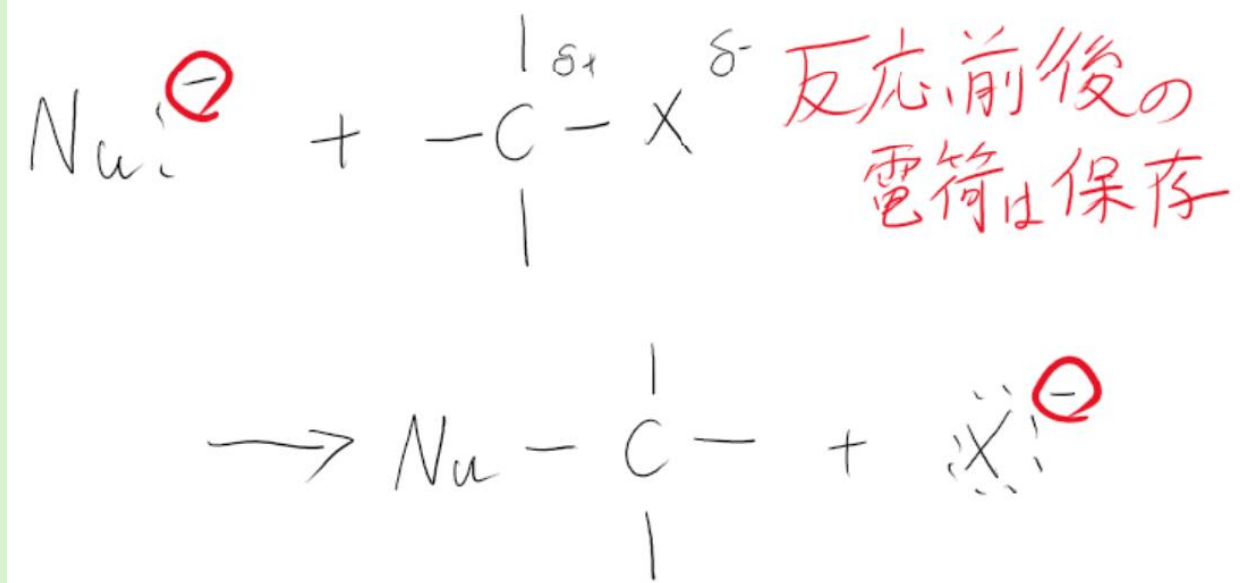
# 目次 1 / 2

- 反応機構の基礎
  - Lewis酸塩基反応
  - 超共役とカルボカチオンの安定性
  - $\text{S}_{\text{N}}1$ ,  $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応
  - 転移
  - $\text{E}1$ 、 $\text{E}2$ 反応
- アルコールに関する反応
  - アルケンの水和
  - アルコール基からハロゲン基への変換
- アルコール誘導体
  - メシラート、トシラート、トリフラートについて

# 目次 2 / 2

- アルコールを用いるエーテル合成
  - 分子間脱水
  - Williamsonエーテル合成
- アルコール基の保護
  - t-ブトキシ基を用いる方法
  - シリル基を用いる方法
- エーテルの反応
  - エーテルの開裂反応
- 余談
  - Hammond仮説とS<sub>N</sub>1反応
  - アルコールの酸化と還元

多くの基礎的な有機化学反応（付加、求核置換、脱離）は、  
 $(\delta)^+$ の電荷を持つ電子対受容体（ルイス酸）と、  
 $(\delta)^-$ の電荷を持つ荷電した電子対供与体（ルイス塩基）の  
 酸塩基反応である。

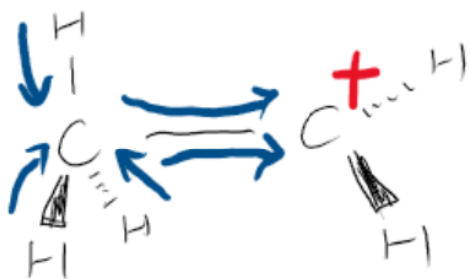


誘起効果： $\sigma$ 結合を通じて、電気陰性度の差によって電子密度の偏りが生じる現象。

共鳴とは異なり、 $\sigma$ 結合が続いていたとしても、遠くの原子には影響しない。

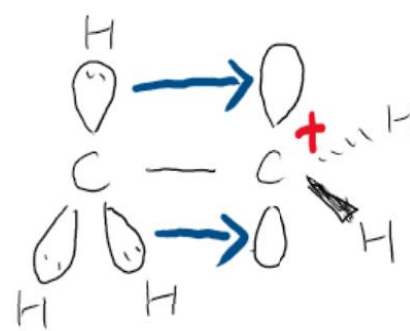
超共役： $\sigma$ 結合電子が、近くの空のp軌道と微かに重なり、電子を供与する現象。

誘起効果



電気的な力で、  
電子はC<sup>+</sup>に引かれる。

超共役

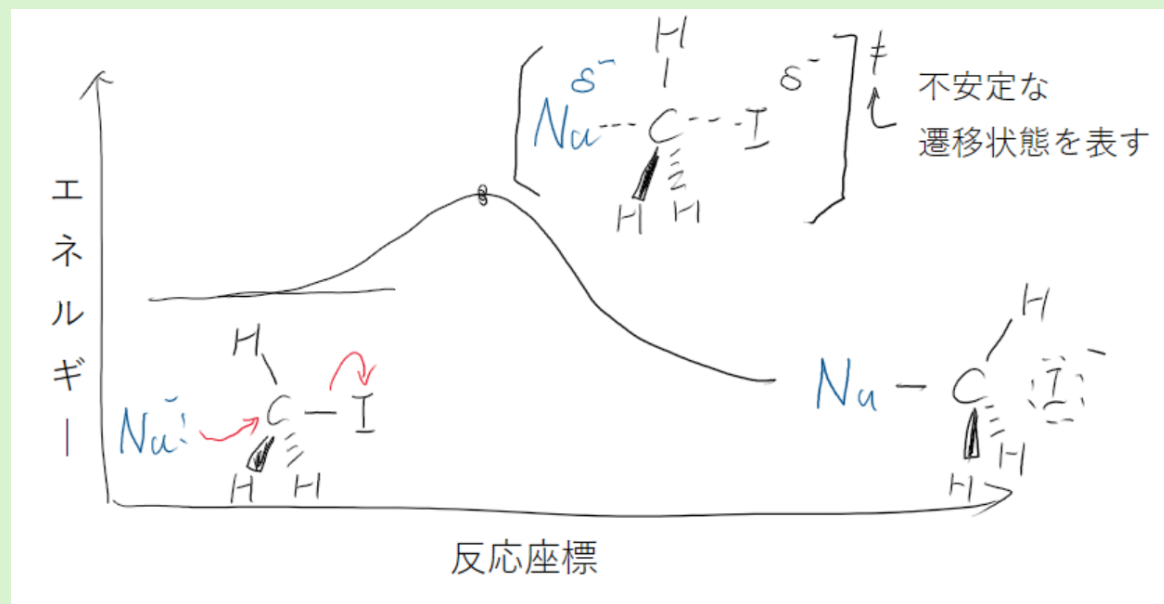


C<sup>+</sup>の電子不足は、  
軌道論的に安定化される

S<sub>N</sub>2反応：求核剤が基質の正電荷を攻撃し、同時に脱離基が脱離することで起こる一段階の協奏反応。

反応速度はそれぞれの衝突確率によるため、両物質の濃度に依存する。

また、求核剤が溶媒和されないよう、非プロトン性溶媒で行われる。

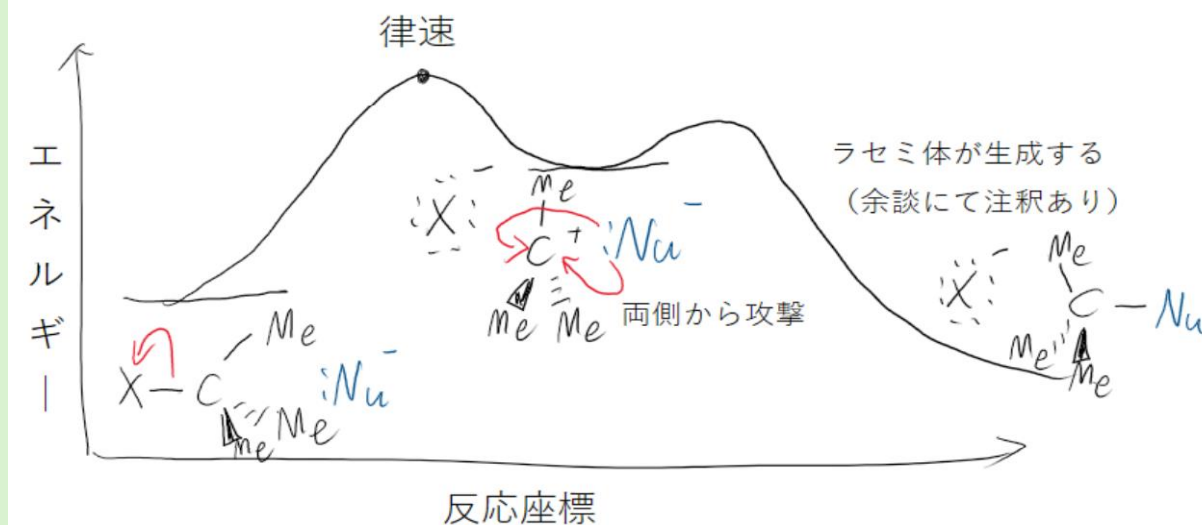


左の機構から、反応は明らかに立体反転を伴う。(Walden反転)

Sn1反応：先に脱離基が脱離し、生成したカルボカチオンに求核剤が付加することで起こる二段階の反応。

カルボカチオンの生成が律速（遅い反応）であるため、

反応速度は基質の濃度のみ依存する。  
また、脱離基の溶媒和を助けるため、  
反応速度は溶媒の濃度にも依存する。



※Meはメチル基を表す。  
Sn1反応は第三級炭素で  
有利なため導入した。



メチル炭素：立体障害がなく、カルボカチオンが生成しないので、S<sub>N</sub>2が支配的。

第一級炭素：立体障害が小さく、カルボカチオンが生成しにくいので、S<sub>N</sub>2反応が有利。

第二級炭素：立体障害が大きく、カルボカチオンはやや不安定。条件によって反応は変化する。

第三級炭素：立体障害が非常に大きく、カルボカチオンは安定。S<sub>N</sub>1が支配的。

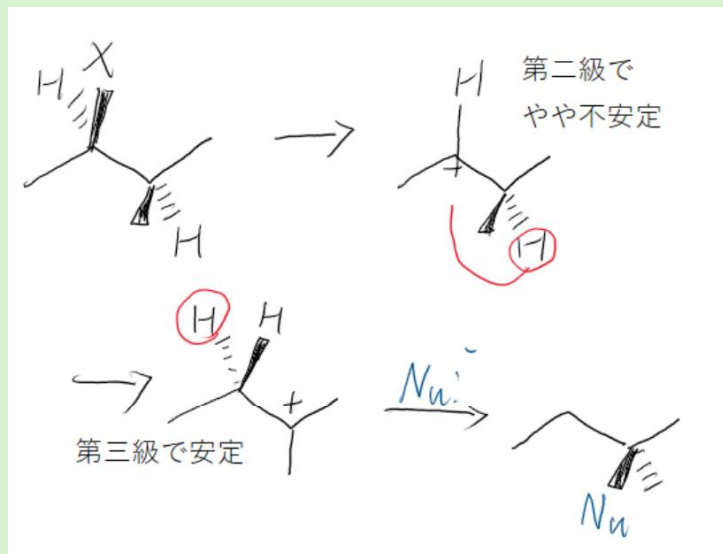
第二級炭素における条件の例：求核剤が強い→S<sub>N</sub>2

置換基が大きいの→S<sub>N</sub>1

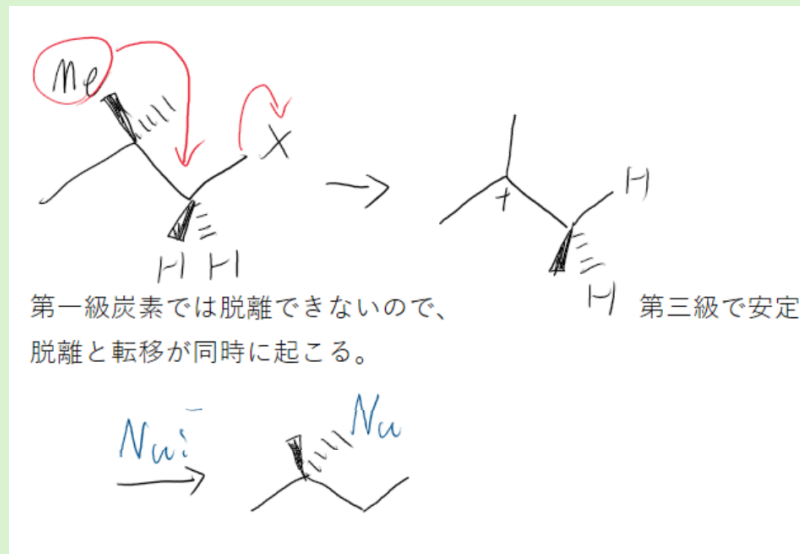
第二級炭素における $S_N1$ 反応では、転移が起こることがある。

転移：カルボカチオンがより安定になるよう、  
分子内の水素（ヒドリド移動）やMe基（メタニド移動）  
が隣接原子に移動すること。

ヒドリド移動

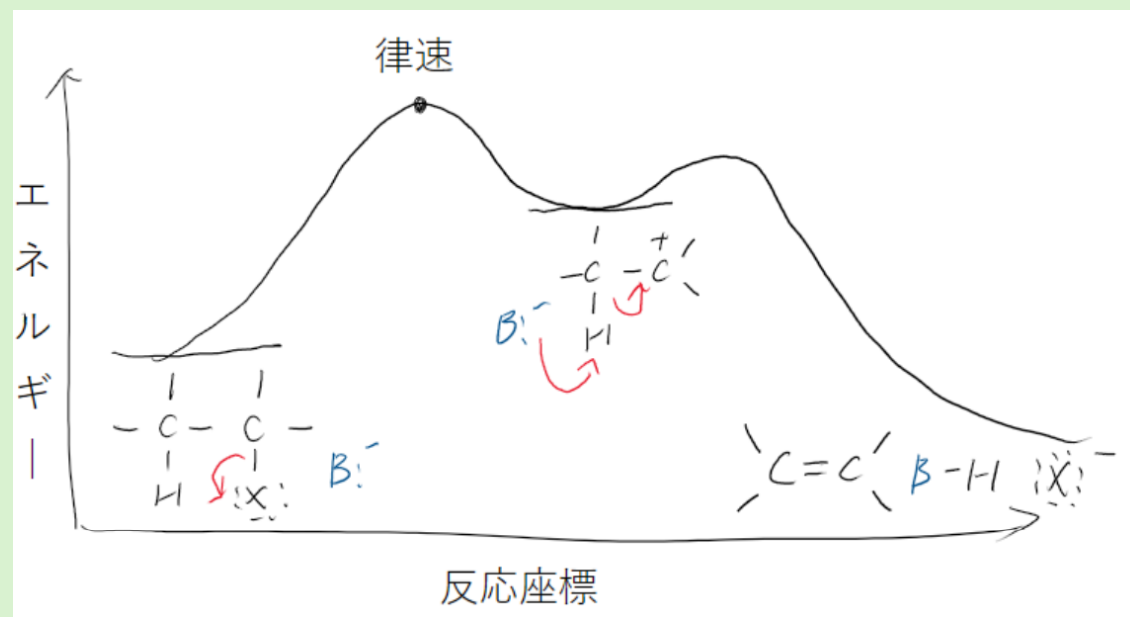


メタニド移動



E1反応：まず $S_N1$ と同様にカルボカチオンが生成（律速）し、隣接炭素上のHを塩基（通常は溶媒）が引き抜いて二重結合が生成する二段階の反応。

カルボカチオンを生成するので、転移が起こり得る。  
反応速度は基質濃度에만依存する。



常により多置換のアルケンが生成する。（Zaitsev則）

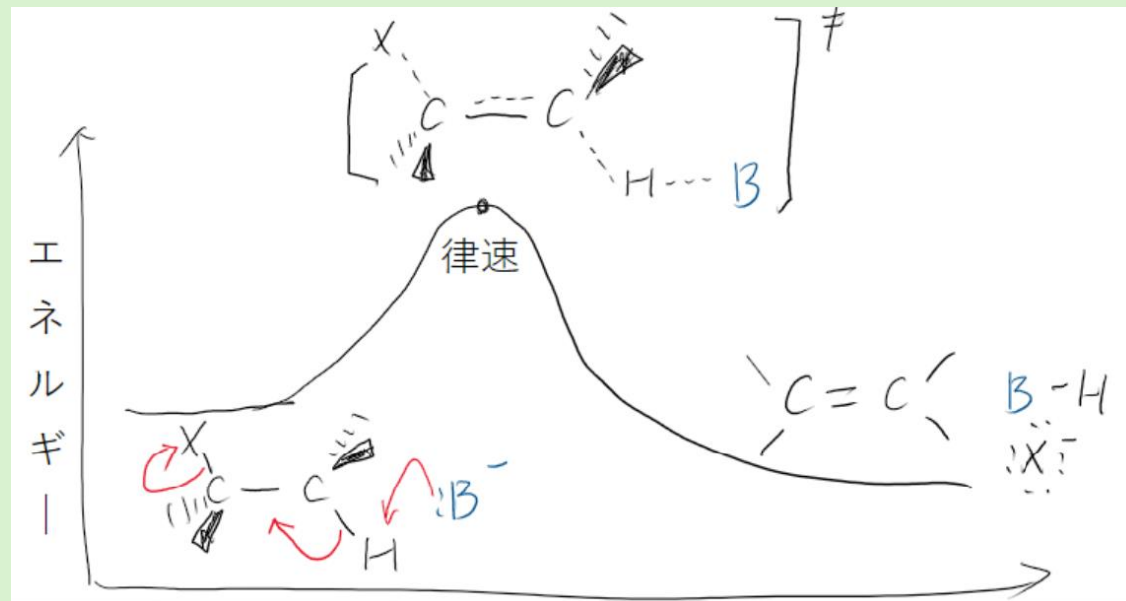
E1反応は常に $S_N1$ 反応と競合する。

高温ではエントロピー効果でE1が有利。

E2反応：脱離基が脱離すると同時に塩基が隣接炭素のHを引き抜く一段階の協奏反応。

強塩基が必要だが、第一級基質でも反応できる。

反応速度は、基質と塩基両方の濃度に依存する。



反応はZaitsev則に従うが、  
大きい塩基を用いると  
Hoffmann則に従って  
少置換アルケンを生成する。

また、脱離基と隣接Hが  
同一平面上にあることが必

(Anti-periplanar配座)

## 求核置換、脱離反応簡略フローチャート

基質のカルボカチオンは安定か？

├ Yes → 系は高温か？ ─ Yes → E1反応  
└┐ No → S<sub>N</sub>1反応

└ No → 反応剤は？ ─ 強い求核剤 → S<sub>N</sub>2反応  
└┐ 強い塩基 → E2反応

基質の立体構造や溶媒等によって例外は存在する。