

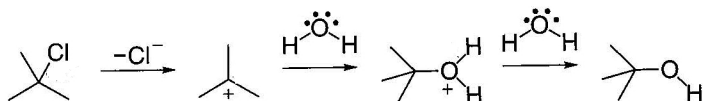
8章

反応機構



有機化学における成功の鍵は反応機構 (reaction mechanism) である。反応機構をマスターできたら、この講義で大変よい成績をとれるだろう。もしできなかったら、成績は落ちるだろう。反応機構とはいったいどんなもので、どうしてそんなに重要なのだろうか。

二つの化合物が反応し、新しいさまざまな生成物をつくるとき、その反応がどのように起こったかを理解しよう。それぞれの反応が、電子密度の流れ——電子が動いて結合を切り、新しい結合をつくる——を含んでいる。反応機構は、ある反応が起こる間に電子がどのように動くかを示す。電子の流れは曲がった矢印で示される。たとえば



これらの矢印は、どのように反応が起こったかをわれわれに示してくれる。有機化学の講義で出合う反応の多くは、その機構がよく理解されている(今日でも論争が続いている反応もいくつかあるけれども)。反応機構を「電子の帳簿」と考えるとわかりやすい。ちょうど会計士が会社のお金の流れ(お金の出入り)を帳簿に記すように、反応機構は電子の流れの帳簿である。

機構を理解するとは、なぜその反応が起こったか、なぜ立体中心が反転したかなどを理解することである。その機構の意味がわからないときは、一つ一つの反応の詳細を暗記しなければならない。君が写真のような記憶力をもっているのであれば、それはとても大変な仕事である。反応機構を理解することによって、有機化学の内容をよりよく理解し、覚えたすべての反応をよりよく整理できるだろう。

本書の初めに習う反応機構が最も重要である。このときが、矢印の押しだしと機構を身につけられるかどうかの大きなチャンスである。もしできなければ、残りの機構すべてと格闘するはめになり、有機化学の学習を悪夢に変えてしまうだろう。絶対に大事なのは、君が習う初めの反応機構をマスターすることである。そうすれば、有機化学で出合うほかの反応機構すべてを理解するのに必要な方法を手にいれることができる。

この章では、知らなければならない機構をすべて学ぶわけではない。むしろ、機構を適切に読み、重要な情報を引き出すための手段に焦点を絞る。反応機構における矢印の押しだしの基本的な考え方をいくつか学び、これらによって、最初に習う機構を征服できるだろう。この章の最後の節では、有機化学の学習を進めながら、反応機構のリストをつくっていくページがとってある。(学習を進めるにつれて埋まってくる)このリストは、鍵となる情報を手元で得られるような、まとまったかたちになり、試験勉強の助けにもなるだろう。

8.1 曲がった矢印

曲がった矢印については、すでに2章の共鳴で多くを学んだ。共鳴構造を書くときの曲がった矢印と、反応機構を書くときのそれとは、大きな違いが一つある。共鳴構造では、電子は実際にはいっさい動かなかった。共鳴構造を書くために、電子があたかも動いているかのように仮定した。これに対して、反応機構で使う曲がった矢印は、実際の電子の動きを表している。電子が動いて結合を切り、つくる(だから化学反応と呼ぶ)。なぜこの違いが強調されるのだろうか。電子の押しだしの規則へ移る前に、矢印が何を示しているかをまず理解しよう。

共鳴構造をどのように書くかを学んだときに、破ってはならない掟を二つ知った。(1)単結合を決して切ってはならない、(2)オクテット(8電子)則を破ってはならない、である。反応機構を書くとは、電子が実際に動いて結合を切ったりつくったりする様子を理解しようとするものである。そこで、単結合を切っても構わない。実際ほとんどすべての反応で、それが起こる。だから反応機構を書くときに、従わなければならない掟はただ一つ、「オクテット則を破ってはならない」である。

原則について触れたので、曲がった矢印と、書くことができるいくつかの種類の矢印を簡単に復習しよう。矢印はすべて頭と尾をもっている。それぞれの矢印について、頭と尾を適切な位置に書くことが重要である。尾は電子がどこからでるかを示し、頭は電子がどこに行くかを示す。



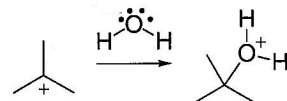
したがって、それぞれの矢印を書くときに間違えてはならないことは、たった二つである。尾を正しい位置に書き、頭を正しい位置に書くことである。電子は、孤立電子対であろうと結合電子であろうと、軌道にあることを思いだしてほしい。だから矢印の尾は、結合か孤立電子対からしか書けない。矢印の頭は、結合をつくるか孤立電子対をつくるようにしか書くことはできない。まとめると四つの可能性が示される。

1. 孤立電子対 → 結合
2. 結合 → 孤立電子対
3. 結合 → 結合
4. 孤立電子対 → 孤立電子対

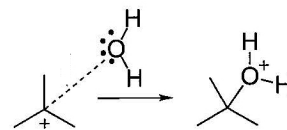
最後の可能性は実際にはない。なぜなら、1対の孤立電子対からもう1対の孤立電子対へ、(少なくとも一段階では)電子を押しだすことはできないからである。だから最初の三つの可能性だけを考える。これから出会う矢印も、この三つの分類のどれかに属している。それぞれの例を見ていこう。

孤立電子対 → 結合

この反応機構を考えよう。そこでは単結合ができる。



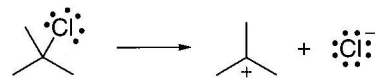
矢印の尾は酸素原子上の孤立電子対からでており、頭は酸素と炭素の間の結合をつくろうとしている。矢印の頭が原子上に置かれているので、電子は孤立電子対から孤立電子対へと動いているように見えるかもしれない。しかし、それは違う。電子は酸素原子上の孤立電子対からでて、炭素原子との結合をつくる。もしこれが気にいらなければ、もっとはっきりとした矢印の書き方が別にある。



破線は、つくろうとしている結合を示し、その破線に向けて矢印を書けばよい。この書き方なら、矢印の頭が結合をつくろうとしていることがはっきりとわかる。最初の書き方で記された矢印を見たときに、その矢印が結合をつくるというより、むしろ原子に向かって見えるように見えるからといって、混乱してはいけない。その矢印は、実際には結合をつくろうとしている。

結合 → 孤立電子対

この反応機構の最初の段階を考えよう。そこでは単結合が切れている。



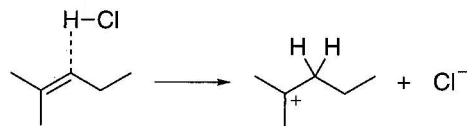
矢印の尾は結合上にあり、頭は塩素原子上に孤立電子対をつくろうとしている。炭素と塩素の間の結合では、2個の電子が共有されていた。しかしいま、2個の電子は塩素原子に向かっている。だから炭素が電子を1個失い、塩素が電子を1個獲得した。これが、炭素に正電荷が生じ、塩素が負電荷を得た理由である。

ところで、負電荷をもつ塩素原子は塩化物イオン(chloride ion)と呼ばれる(-ideは負電荷を意味する)。だからこの反応で、塩化物イオンは分子から立ち去り、カルボカチオン(carbocation, 正電

荷をもつ炭素)をつくる。

結合 → 結合

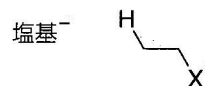
次の例の最初の矢印を考えよう。そこでは π 結合(2章参照)の電子がプロトン(H^+)を攻撃し、 Cl^- をはじきだしている。



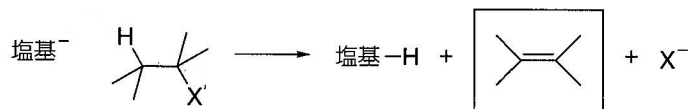
最初の矢印は π 結合上に尾があり、頭は、炭素とプロトンとの間に結合をつくるように書かれている。

上の例では2本の矢印がある。最初の矢印は結合から結合へと向かっている。しかし、第二の矢印は結合から孤立電子対をつくるように向かっている。つまり、一段階の反応機構でも2種類以上の矢印がある場合がある。

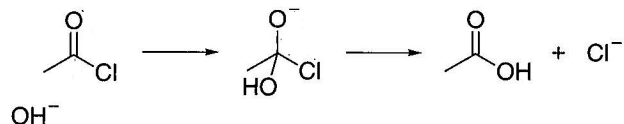
実際、一段階の反応機構であっても、3種類の矢印を含むことがある。次の例を考えよう。



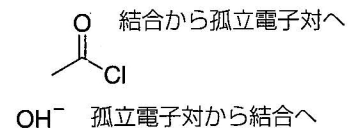
3本の矢印で書かれた、電子密度の長い流れがある。この例では塩基上の矢印の尾からスタートする。なぜなら、そこが電子の流れの始まりだからである。この矢印は孤立電子対から結合の形成へと向かう。第二の矢印は結合から結合の形成へ、第三の矢印は結合からX上の孤立電子対の形成へと向かう。この種の反応は脱離反応と呼ばれる。 H^+ と X^- が脱離して二重結合ができるからである。



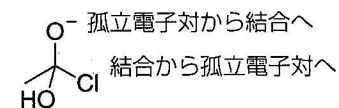
矢印はすべて分子の一端から他端へと向かっていることに注意しよう。決して矢印どうしを反対向きに書いてはならない。それは理に適っていない。この意味するところを理解するために、次の例を考えよう。



この種の反応は、有機化学の講義のずっと後にでてくる。しかし、いまはこれを例として使う。この反応機構は二段階であることに注意しよう。最初の段階には2本の矢印がある。孤立電子対から結合の形成へ、そして結合から孤立電子対の形成へと向かう矢印である。



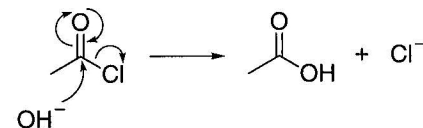
第二段階にも2本の矢印がある。孤立電子対から結合の形成へ、そして結合から孤立電子対の形成へと向かう矢印である。



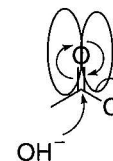
この反応全体を考えると、 Cl^- と OH^- が置き換わっていることに気づく。電子がどのように流れたかを見れば、そのすべてが、攻撃する OH^- の負電荷からスタートしたことがわかるだろう。この電荷は第一段階でいったんカルボニル基の酸素原子上に流れ、ついでその電荷はもどって Cl^- をはじきだす。



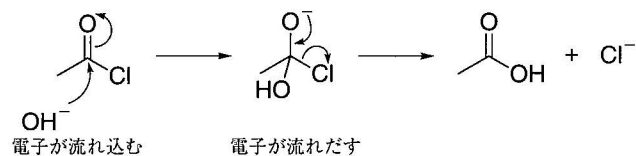
反応全体で電荷がどのように流れるかを考えるとき、次のように一段階ですべてを書いてみたくなるかもしれない。



しかし、これはまずい。2本の矢印が反対方向を向いているからである。



決して反対向きに矢印を書かないようにしよう。そうすると電子が同時に反対方向に流れることになる。それはありえない。この反応では、まず電子は上に向かって流れ、それから下向きに流れた。だから二段階に書かなければならない。



矢印を書く前に、まず3種類の矢印を区別できるようにならなければならない。これは重要である。なぜならそれが、書いてもよい矢印の種類を判断できることにつながるからである。

例題 8.1 下の例で、2本の矢印が次の3種類のどれにあてはまるかを考えなさい。

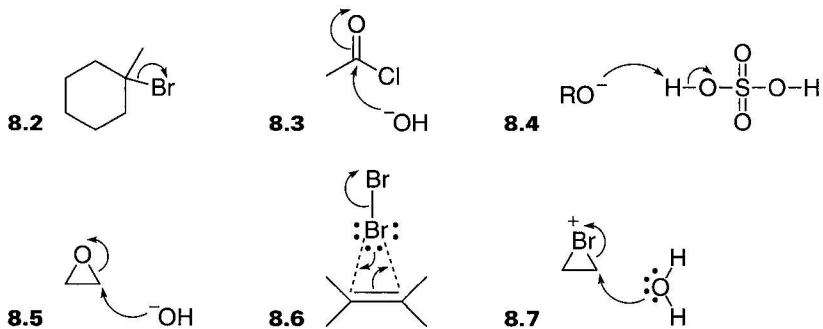
1. 孤立電子対 → 結合
2. 結合 → 孤立電子対
3. 結合 → 結合



解答 最初の矢印は酸素上の孤立電子対から炭素へと向かっていて、酸素と炭素の間に結合ができる。だから、矢印は1番目の孤立電子対から結合へというタイプである。

次の矢印は、結合から孤立電子対の形成へと向かっている。2番目の結合から孤立電子対へというタイプである。

練習問題 次のそれぞれの例について、各矢印がわれわれの議論した3種類のどれにあてはまるかを考えなさい。

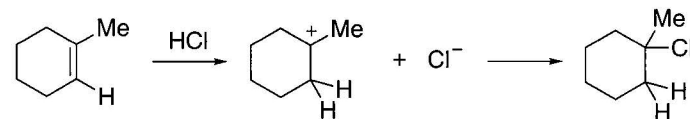


8.2

矢印の押しだし

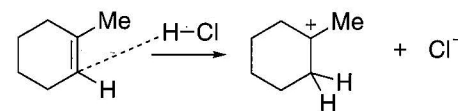
これまでに、どのような矢印が受けいられるのかわかった。そこで、矢印を書く(あるいは矢印を「押しだす」)練習を始める。矢印を書けるようになるには、反応機構の各段階を分析する方法を身につけ、孤立電子対と結合のすべてを探しだせるようになる必要がある。すべての矢印は孤立電子対あるいは結合から、孤立電子対あるいは結合へ向かうといってきた。だから、反応機構の各段階を見て、どの結合と孤立電子対が変化しているかを決定できることが重要である。

例題 8.8 次の反応について、各段階に適切な矢印を書いて反応機構を完成させなさい。

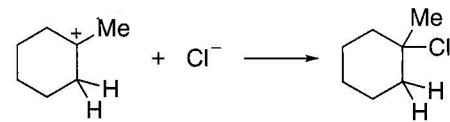


解答 結合と孤立電子対に関するすべての変化を探さなければならない。第一段階では二重結合がなくなり、その二重結合の炭素原子の1個がプロトン(H⁺)と新たな結合をつくり、H-Cl結合が切れてCl⁻が取り除かれる。つまり、2本の結合(C=CとH-Cl)が切れ、1本の結合(C-H)と1対の孤立電子対が生じる。そのため、2本の矢印が必要である。どこから始めたらいだろうか。

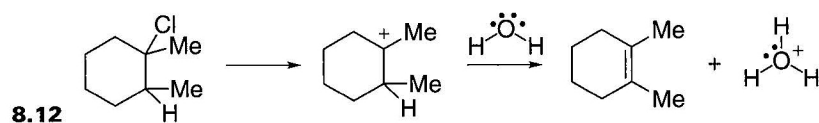
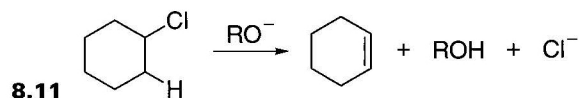
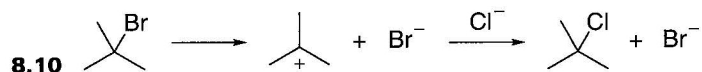
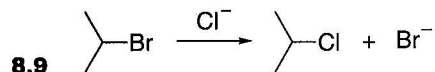
電子密度はいつも一方向にのみ移動することを忘れてはならない。この例では、どの方向に移動するかを理解できる。なぜなら、最終的に、一方に正電荷があり塩素に負電荷があるからである。その情報を使えば、矢印をどちら向きに書いたらいいかがわかる。最初の矢印は二重結合がプロトンとの結合をつくるように示す必要がある(結合から結合へ)、2番目の矢印はH-Cl結合から塩素上に負電荷が生じるように示す必要がある(結合から孤立電子対へ)。



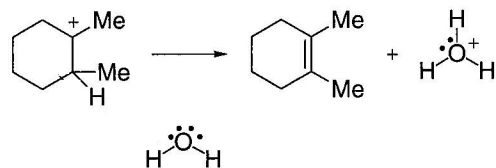
第二段階でも、再び結合と孤立電子対に関するすべての変化を探す。塩素は1対の孤立電子対をもつのをあきらめて、炭素(C⁺)と結合をつくる。したがって矢印は1本だけで必要で、孤立電子対から結合へと書く。



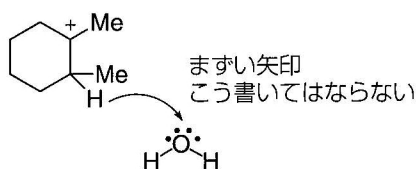
練習問題 次のそれぞれの反応について、適切な矢印を書いて反応機構を完成させなさい。



問題 8.12 の第二段階を考えよう。酸素からの孤立電子対はプロトンを引きはがし、二重結合をつくる。



矢印は電子の流れを示していることを思いだそう。矢印は、原子がどこにいったかは示していない。だが、多くの学生は誤って次のように書いてしまうことがある。



学生はよくこの間違いをする。水素がどこへいくかを示したがるのである。しかし、これは誤りである。矢印は電子の動きを示しているのであり、原子の動きを示しているのではないことを忘れてはならない。電子が酸素からきて水素を捕まえるからこそ、その水素は動くことができる。

8.3 中間体を書く

これまで、いくつかの種類の矢印とその書き方を学んできた。ここでは、矢印が与えられたときに、中間体(intermediate)を書く練習をする。中間体とは、さらに反応が進む前に、ごく短時間存

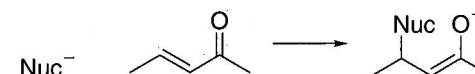
在する化合物である。たとえ話をしよう。君は山に登ろうとしているが、非常に寒い(氷点下)。防寒のために帽子をかぶっているが、ゆるくてずれてしまう。友人がかわりの帽子をもってきてくれたので、君はそれを借りる。そのとき、古い帽子を脱いで、新しい帽子と交換しなければならない。もし君が帽子をとった瞬間に誰かが写真をとったら、その写真は非常に奇妙なものに見えるだろう。凍りつく寒さのなかで、君は帽子をかぶっていないのだ。それがわずか3秒間のことであっても、誰かが写真をとるには十分な時間である。反応の中間体はそのようなものである。

中間体は、出発物から生成物へと変化する際の中間の構造である。それは長くは存在しないし、単離し、瓶に保存することはめったにできない。ごく短時間それは存在する。しかし、その構造はしばしば、反応の次の段階を理解するのに非常に重要になる。たとえにもどろう。帽子をかぶっていない君の写真を見たときに、山の上がいかに寒いかを知っていれば、写真がとられたすぐ後に、君が帽子をかぶることを予想できるだろう。これはすぐにわかる。なぜなら、居心地の悪い状況をすぐに特定できるからである。そして、その問題を緩和するためにどんなことが起こるか予想できるだろう。同じことが中間体にもあてはまる。中間体を見て、どの部分が不安定であるか決めることができ、その不安定性を緩和する選択肢も知っていれば、中間体の解析を元に反応の生成物を予測できる。そのことが反応機構の重要な理由である。

そこで中間体を書く練習をしてみよう。ある反応機構のすべての段階をきっちりと見れば、矢印が中間体の書き方を正確に教えてくれる。君は矢印を3種類に区別する方法を知っている(前節で習った)、反応中間体を書くためのロードマップとして、それぞれの矢印を読むことができるだろう。次がその例である(Nuc は求核剤、次節参照)。



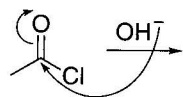
矢印を読んでみよう。最初の矢印は、孤立電子対から結合の形成に向かっている。その矢印は、(電子密度が高い任意の)求核剤上の孤立電子対の電子が、炭素原子と結合をつくる様子を示している。第二の矢印は結合から結合へと向かっている。第三の矢印は結合から孤立電子対をつくる方向に向かっている。全体として、これらの矢印は中間体を書くためのロードマップになってくれる。



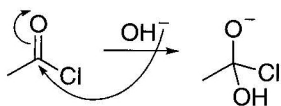
最も迷うのは、形式電荷を正しく与えるところである。ここでつまずくようなら、1章と2章にもどり、形式電荷に関する節を復習しなければならない。形式電荷を与えることは、中間体を書くうえで非常に重要である。形式電荷なしに構造を書くことは、先ほどのたとえ話で、雪をすべて除外した写真をとるようなものである。雪がなければ、寒いかどうかわからない。そうすると、写真をとったすぐ後に帽子をかぶることを予測できない。中間体が不安定な理由を書かなければ、それが何の役に立つのだろうか。

上の例のように、いくつかの矢印が電子の流れを示しているときは、ある技がその反応を理解する助けとなる。形式電荷のただ一つの変化は、電子が流れている系の最初と最後の原子にあることに注目しよう。上の例では、求核剤は孤立電子対を使って炭素原子と結合をつくり、マイナス1の形式電荷を失う。その系の終わりでは、結合が酸素原子上の孤立電子対に転換され、酸素原子はマイナス1の形式電荷を獲得している。電荷の保存則に注意しよう。反応の初めで全形式電荷がマイナス1であるなら、反応の終わりでもマイナス1であるはずである。もし出発物が形式電荷をもたなければ、最後はプラス1の形式電荷とマイナス1の形式電荷に分かれるだろう。なぜなら全電荷は保存されるからである。

例題 8.13 次の矢印を見て、矢印を押しだした後に得られる中間体を書きなさい。

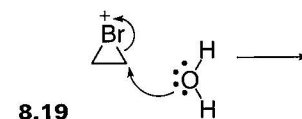
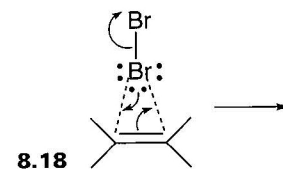
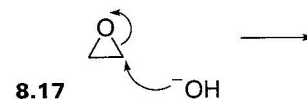
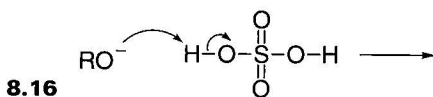
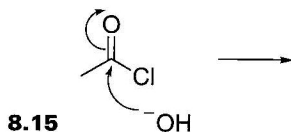
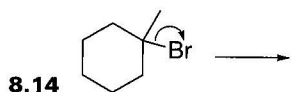


解答 われわれは矢印をロードマップのように読み解く必要がある。最初の矢印はOH⁻上の孤立電子対からでて、C=Oの炭素と結合をつくるように向かっている。第二の矢印はC=Oからでて、酸素上に孤立電子対をつくるように向かっている。この情報を使って生成物を書く。



難しいのは形式電荷をどこに置くかである。2本の矢印が一方方向を向いていることに注意しよう。初めにマイナス1の形式電荷があったので、最後もマイナス1の形式電荷をもっていなければならない。その形式電荷は最初の原子から矢印の向きにスタートし、矢印の最後の原子(酸素)にたどり着く。

練習問題 次のそれぞれの問題について、矢印を押しだした後に得られる中間体を書きなさい。

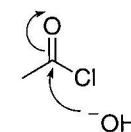


8.4

求核剤と求電子剤

ある化合物が自分の電子を使ってほかの化合物を攻撃するとき、攻撃する側を求核剤 (nucleophile)、攻撃される側を求電子剤 (electrophile) と呼ぶ。求核剤と求電子剤を区別するのは、とても簡単である。矢印を見るだけで、どちらの化合物が他方を攻撃しているかがわかる。求核剤はいつも電子密度の高い領域(孤立電子対または結合)を使い、求電子剤(定義では、攻撃されうる電子密度の低い領域をもつ)を攻撃する。これは重要な項目なので、求核剤と求電子剤を特定する方法を確実にしよう。

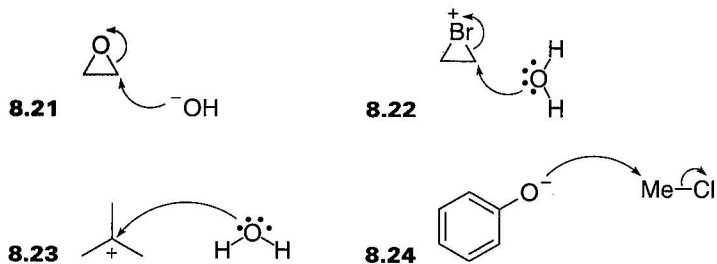
例題 8.20 次の反応において、どちらが求核剤で、どちらが求電子剤であるか決めなさい。



解答 OH が C=O 結合を攻撃しているので、OH が求核剤であり、もう一方が求電子剤である。



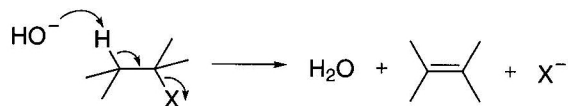
練習問題 次のそれぞれの反応において、どちらが求核剤で、どちらが求電子剤であるか決めなさい。



8.5 塩基と求核剤

学生はしばしば、塩基と求核剤の違いがあいまいになる。ほとんどの反応機構が塩基と求核剤を含むので、その違いをはっきりさせることには意味がある。

水酸化物イオン(OH^-)を考えよう。あるときは塩基として作用し、ほかの化合物からプロトンを引き抜く。

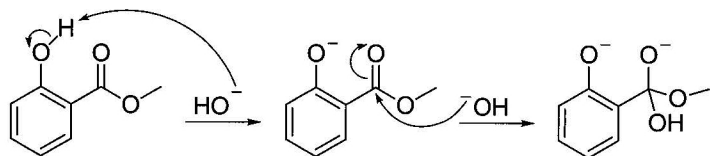


別のときは求核剤として作用し、ほかの化合物を攻撃する(その化合物の原子と新しい結合をつくる)。



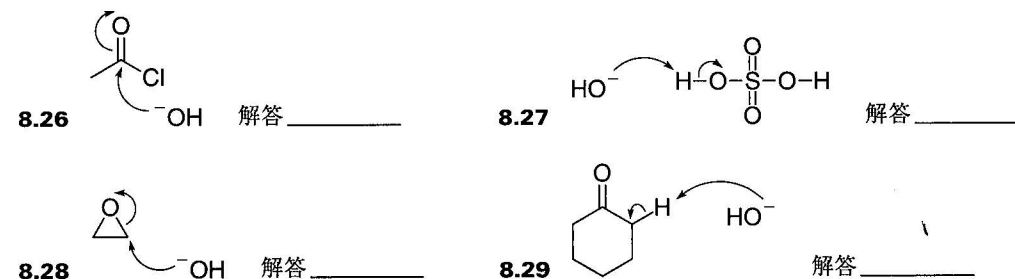
塩基性と求核性の違いは、作用の違いである。いいかえると、水酸化物イオンは2通りの方法で作用できる。塩基として(プロトンを引き抜き、そのプロトンとともに立ち去る)、あるいは求核剤として(化合物に食いつく)である。ある場合には水酸化物イオンはたいてい塩基として作用するかもしれないし、別の状況ではたいてい求核剤として作用するかもしれない。反応機構をよく理解するために、二つの役割を区別できるのは重要なことである。例を見てみよう。

例題 8.25 次に二つの反応機構がある。それぞれの段階で、水酸化物イオンは求核剤として作用しているか、それとも塩基として作用しているか決めなさい。



解答 最初の段階では、水酸化物イオンはプロトンを引き抜いているので、塩基として作用している。次の段階では、 $\text{C}=\text{O}$ を攻撃してその化合物に結合しているの、求核剤として作用している。

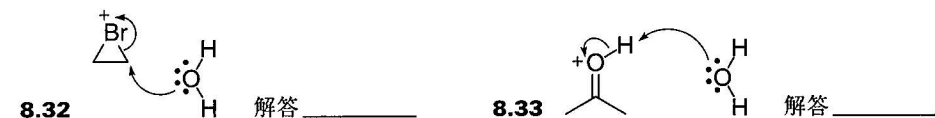
練習問題 次のそれぞれの段階で、水酸化物イオンは求核剤として作用しているか、それとも塩基として作用しているか決めなさい。



練習問題 次のそれぞれの段階で、メトキシドイオン(MeO^-)は求核剤として作用しているか、それとも塩基として作用しているか決めなさい。



練習問題 次のそれぞれの段階で、水は求核剤として作用しているか、それとも塩基として作用しているか決めなさい。



ここで、求核剤と塩基の間にある別の微妙な違いを述べておく。それは有機化学で共通のテーマだからである。求核性と塩基性を定義することで、その違いを理解できる。

ある試薬が求核剤として作用しているとわかると、次にそれがいかに速く作用しているかを測定する。これを求核性という言葉で表す。求核性とは、ある試薬がほかの化合物をいかに速く攻撃するかを示す尺度である。たとえば、すでに見たように、水はその孤立電子対が化合物を攻撃しているので、求核剤として作用している。しかし明らかに、水酸化物イオンのほうが求核性が高い——負電荷をもっており、それがより速く化合物を攻撃するはずである。

塩基性とは、平衡の位置によって塩基の強さ(その塩基がいかに不安定であるか)を示す尺度であ

る。塩基性という言葉は、いかに速く平衡に達したかを表してはいない。平衡は1秒以内で達成されたかもしれないし、あるいは数時間を要したかもしれない。だが、そんなことは関係ない。なぜなら、反応の速さを測っているのではないからである。こちらは安定性と平衡の位置を測っている。

これで求核性と塩基性の違いを理解できる。求核性はいかに速く反応が起こるかの尺度であり、速度論(kinetics)と呼ばれる。塩基性は、安定性と平衡の位置の尺度であり、熱力学(thermodynamics)と呼ばれる。有機化学の講義を通じて、速度論的な概念によって生成物が決められる反応を数多く見るだろうし、熱力学的な概念によって生成物が決められる反応も数多く見るだろう。実際には多くの場合にこの二つの要素が競合しており、速度論と熱力学のどちらが勝っているか選択しなければならない。

だから、求核剤と塩基の違いは作用の違いである。そしていま、求核性が速度論的現象(反応速度)の尺度であり、塩基性は安定性(熱力学的現象)の尺度であることをわれわれは認識できた。

8.6

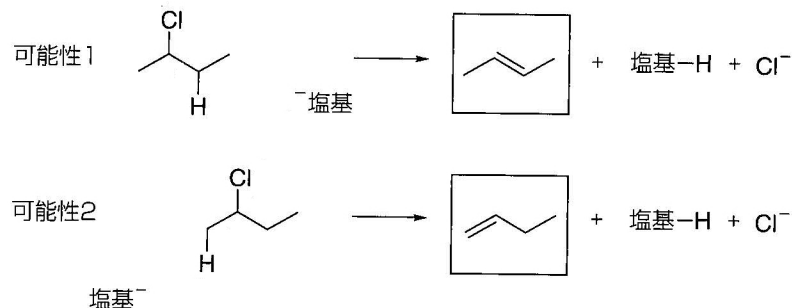
位置選択性は反応機構で説明される

位置選択性(regiochemistry)は、反応がどこで起こるかを示す。分子のどの位置で反応が起こっているか、である。異なる種類の反応で、この例を見ていこう。さまざまな反応を習う過程で、いくつかの新しい用語を導入することになる。

脱離反応を考えよう。HとXが脱離するとき(Xは、ClやBrのような、負電荷を帯びて離れる脱離基である)、さまざまな位置に二重結合ができる可能性がある。次の化合物を考えよう。



この化合物は二つの脱離反応を受ける可能性がある(通常のケクレ構造式では水素原子を書かないが、よりわかりやすくするために、それぞれの場合に脱離される水素を書いている)。



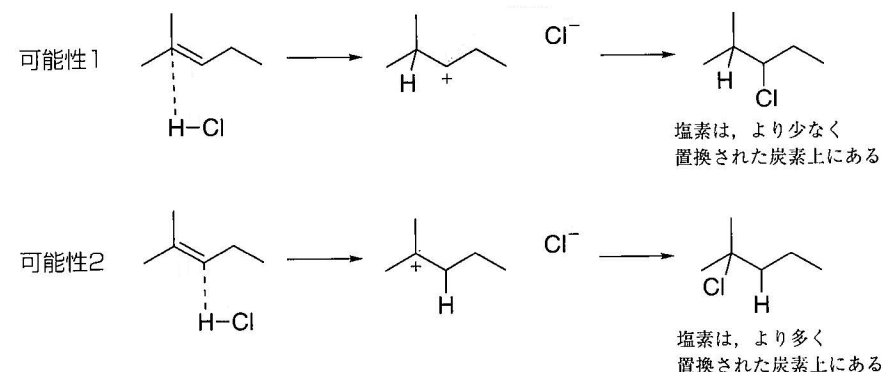
二重結合はどこにできるだろうか。これは位置選択性の問題である。それぞれの二重結合に基がいくつ結合するかによって、この二つの可能性を区別する。二重結合には1~4個の基が結合する可

能性がある。



だから上の反応を振り返ると、一置換あるいは二置換の二重結合をもつ二つの生成物を得る可能性がある。1本の二重結合をもつ化合物が2種類以上生じうる脱離反応では、どちらがより置換基が多いか、少ないかに基づいて、それぞれの生成物を命名する。より置換基が多いものをザイツェフ生成物(Zaitsev product)、より少ないものをホフマン生成物(Hoffman product)と呼ぶ。通常得られるのはザイツェフ生成物であるが、特定の条件下ではホフマン生成物を得られる。教科書の脱離反応を扱うところで、詳細に学ぶことになるだろう。いまは、これが位置選択性の問題であることを理解するだけでいい。ザイツェフ生成物とホフマン生成物の違いは、どこに二重結合ができるかに関係する。これが位置選択性である。

まったく異なるタイプの反応について、位置選択性の別の例を見てみよう。二重結合に対するHCl付加反応を考える。

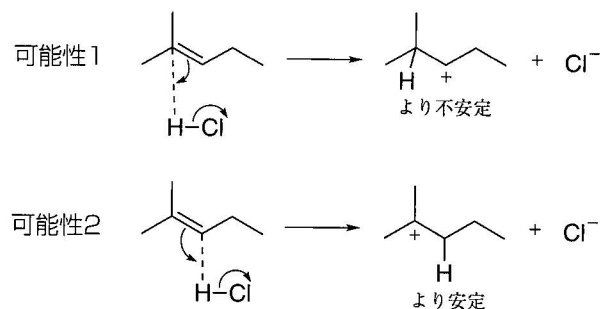


HとClが付加する方向には二つの可能性がある。どちらの生成物を得られるだろうか。

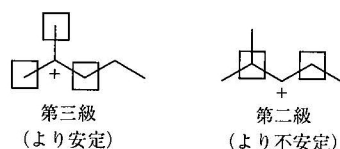
一つの可能性は、Clを、より少なく置換された(ほかの2個の炭素原子と結合している)炭素に結合するものであり、別の可能性は、Clを、より多く置換された(ほかの3個の炭素原子と結合している)炭素に結合するものである。もし塩素が、より多く置換された炭素に結合するなら、これをマルコウニコフ付加(Markovnikov addition)と呼ぶ。もし塩素が、より少なく置換された炭素に結合するなら、これをアンチマルコウニコフ付加(anti-Markovnikov addition)と呼ぶ。マルコウニコフ付加とアンチマルコウニコフ付加のどちらが起こるか、どのようにしてわかるだろうか。これが位置選択性の問題である。

上の反応における二つの生成物を分析しよう。いずれの場合も、最初の段階では二重結合の電子がHClのプロトンを攻撃し、カルボカチオン(正電荷をもつ炭素)を形成する。二つの可能性の違

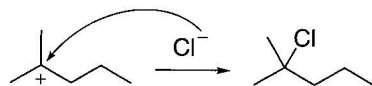
いは、カルボカチオンがどこにできるかである。



アルキル基が電子供与性であることを思いだそう。そうすれば、可能性2のカルボカチオン(三つのアルキル基をもつので第三級と呼ばれる)のほうが、可能性1のカルボカチオン(二つのアルキル基しかもたないので第二級と呼ばれる)より安定だろう。



そのため、可能性2のほうがよりよい反応機構である(なぜなら、より安定な中間体を含むからである)。可能性2の反応機構をさらに続ければ、Clはカルボカチオンのあるところ、つまりより多く置換された炭素に結合するだろう。



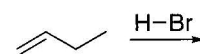
塩素の最後の位置は、中間体であるカルボカチオンの安定性によって決定される。これは、この反応機構を先に進めるにつれ、よりはっきりとわかる。塩素がより多く置換された炭素に結合するので、これをマルコウニコフ付加と呼ぶ。この反応機構が位置選択性を説明する。

位置選択性が問題にならないことがある。たとえば、二重結合に2個の水素が付加するなら、どの炭素が最初の水素と結合し、どの炭素が二番目の水素と結合するかは関係しない。いずれにしろ、それらの炭素は水素と結合する。同じように、二つのOH基が二重結合に付加するときも、位置選択性は問題にならない。二つの同じ基が二重結合に付加するときは、位置選択性を心配する必要はない。

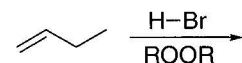
ここで反応機構にもどろう。ザイツェフ脱離反応とホフマン脱離反応のいずれが起こるか、あるいはマルコウニコフ付加反応とアンチマルコウニコフ付加反応のいずれが起こるかを考えているとき、それぞれの反応の位置選択性は反応機構によって説明される。反応機構を完全に理解していれば、位置選択性がなぜそのようなになるかを理解できるだろう。反応機構を理解すれば、それぞれの反応の位置選択性を暗記する必要はない。君が出会うすべての反応について、それぞれの位置選択性を考え、その説明となる反応機構に注目するべきである。

練習問題 君がとっている有機化学の講義で、以下の反応機構はいずれ学ぶことになる。ところで、以下のそれぞれの問題では、答えるために必要な位置選択性に関する情報が与えられる。これらの問題は、位置選択性の意味を君が理解しているかを確かめるためのものである。

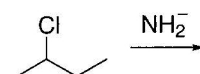
8.34 次の反応を考えなさい。HBrが二重結合に付加するなら、生成物は何になるだろう。マルコウニコフ付加を想定しなさい。



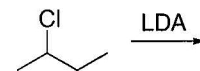
8.35 上と同じ反応を過酸化物(R-O-O-R)の存在下で行うとき、HBrは二重結合にアンチマルコウニコフ付加をする。この反応の生成物を書きなさい。



8.36 強塩基を使った次の脱離反応を考えなさい。生成物は二重結合をもつ。この反応では二つのザイツェフ付加体ができる。一つはシス体であり、もう一つはトランス体である。これらの生成物を書き、どちらがシスで、どちらがトランスであるか決めなさい。



8.37 立体的に混んだ強塩基(lithium diisopropylamide, LDA)を使った次の脱離反応を考えなさい。生成物は二重結合をもつ。この反応ではホフマン生成物ができる。この生成物を書きなさい。



8.7

立体化学は反応機構で説明される

立体化学(stereochemistry)とは、立体中心の立体配置(*R*か*S*)と二重結合の立体配置(*E*か*Z*)に関するものである。立体中心ができる反応では、ラセミ混合物が得られるか(*R*と*S*が等量)、いずれか一方の立体配置のものが得られるか、その理由とともに確かめる必要がある。また二重結合ができるときも、*E*と*Z*の異性体が両方得られるか、いずれかの異性体のみが得られるか、その理由とともに確かめなければならない。