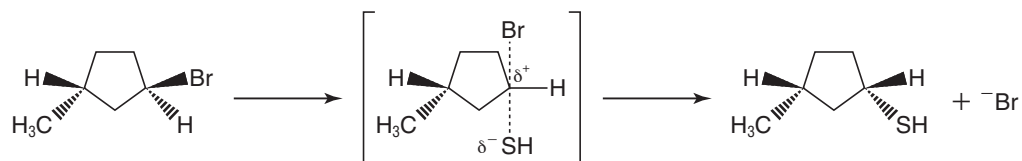
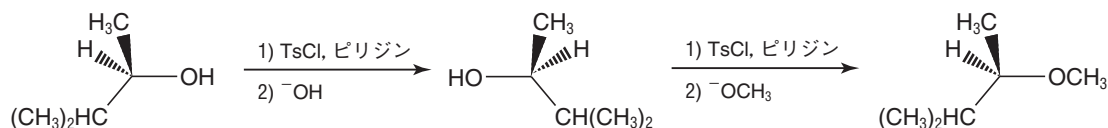


第 6 章 解 答

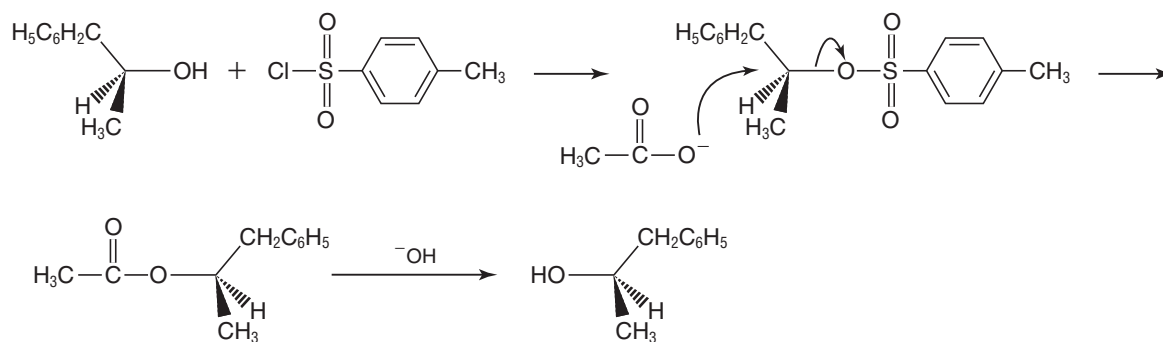
6・1 ^-SH はよい求核試薬なので、 S_N2 で反応が進行する。



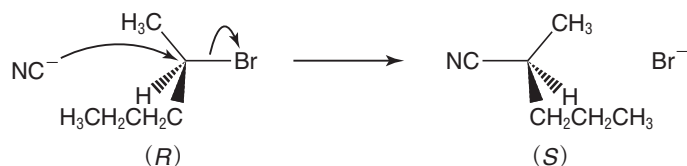
6・2 【解答例】 R 体から R 体への変換なので、 S_N2 反応を 2 回行う。



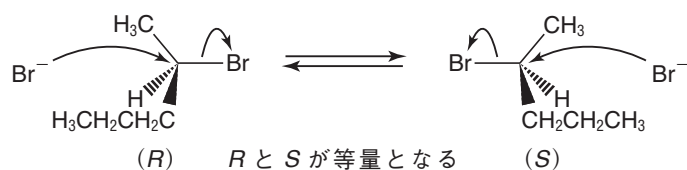
6・3



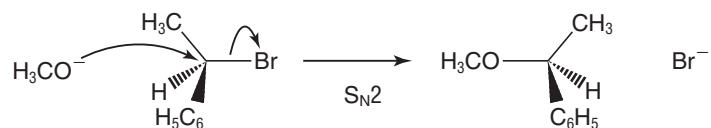
6・4 a)



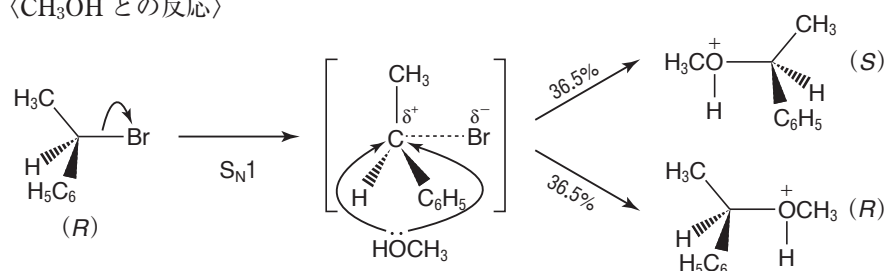
b)

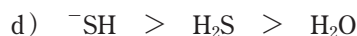
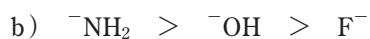
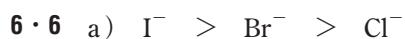


6・5 〈 $NaOCH_3$ との反応〉

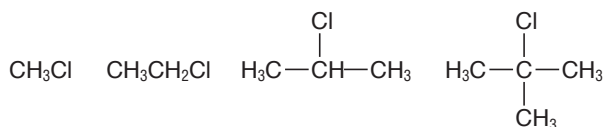


〈 CH_3OH との反応〉

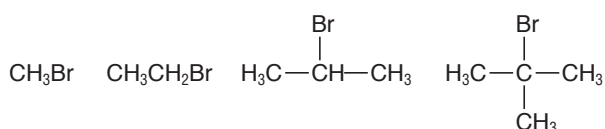




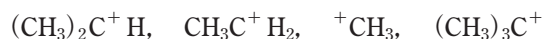
6・11



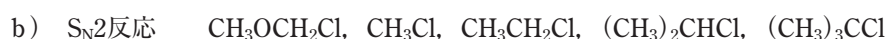
6・12



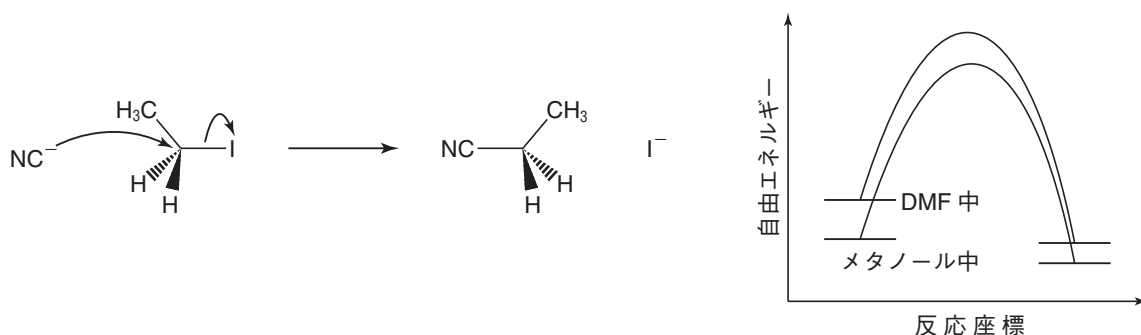
6・13 それぞれの構造式は,



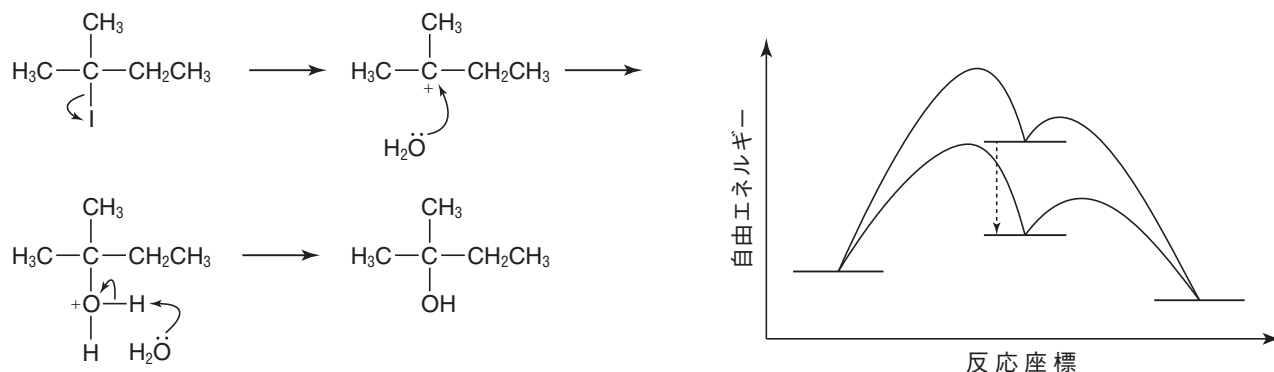
メチル基の電子供与性誘起効果でも, その一部は説明できるが, さらに説明するために超共役を利用する. メチルカルボカチオンには空の p 軌道があり, これにはまったく安定化はない. しかし, メチルカルボカチオンの中心炭素にメチル基のついたエチルカルボカチオンでは, 空の p 軌道の隣に電子がつまった σ 軌道があり, 同一平面上に並んだときには, σ 軌道から空の p 軌道に電子が流れ込むことが考えられる. これが超共役であり, 置換基の数が多いほどこの超共役に関与できる σ 結合数が増えて, カルボカチオンに結合するメチル基の数が多くなるほど安定性が大きい. よって, 安定性の順番は下記ようになる.



6・16 メタノール中では求核試薬の ^-CN が溶媒和により安定化されるため、反応は大きく減速する。



6・17 中間体カルボカチオンは、プロトン性極性溶媒中でより大きく安定化するため、反応は加速する。



6・18 a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + ^-\text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3 + ^-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

安息香酸イオンの方が弱塩基であり、よい脱離基であるため。ただし、カルボン酸エステルのエステル交換反応として進んでいるため、第6章の問題としては不適である。

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{I} + \text{NaNH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{NaI}$

アミドイオンの方が電気陰性度が低いので求核性が高いため

c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

立体障害が小さいため

d) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{HBr}$

$\text{S}_{\text{N}}1$ で反応が進行するため、生成する中間体カルボカチオンがより安定なため

6・19 a) ① $\text{S}_{\text{N}}1$ 生成する中間体カルボカチオンが安定なため

b) ② $\text{S}_{\text{N}}2$ 出発物質の立体障害が小さいため

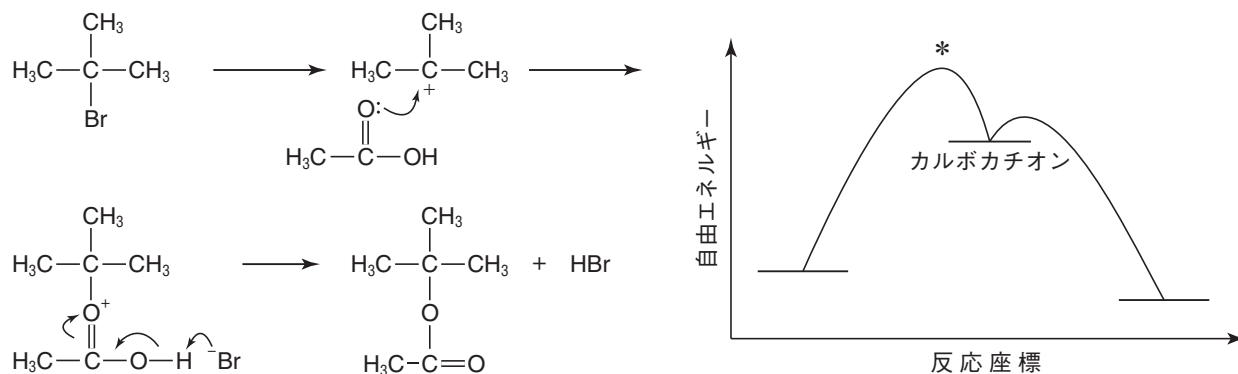
c) ② $\text{S}_{\text{N}}2$ 非プロトン性極性溶媒であるため

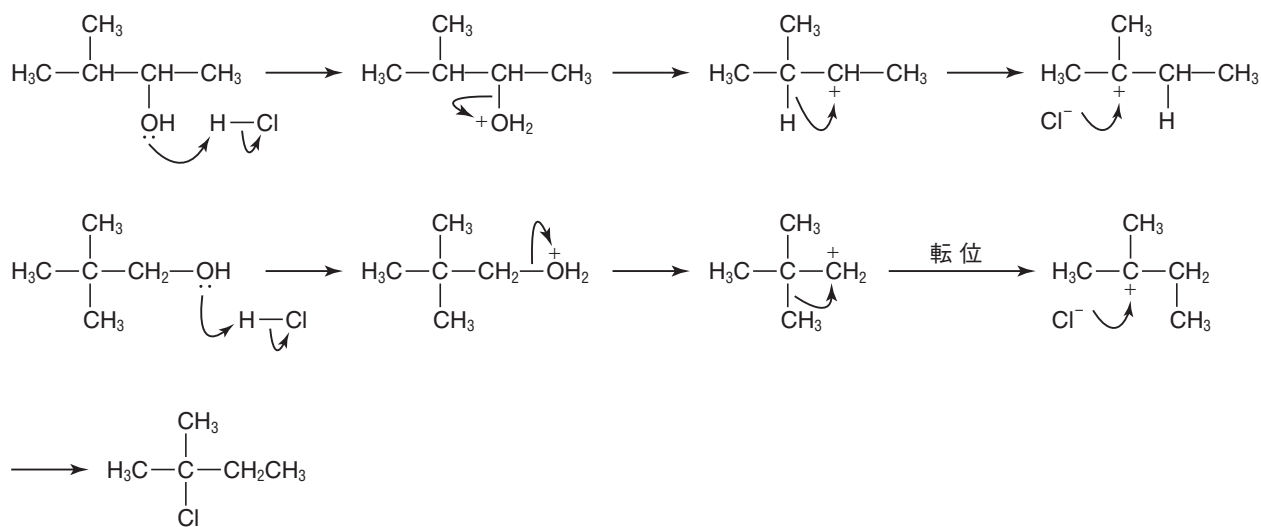
d) ① $\text{S}_{\text{N}}2$ 求核性が高いため

e) ② $\text{S}_{\text{N}}2$ 求核性が高いため

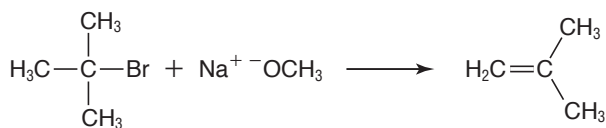
6・20 (第7章で詳しく学ぶ)

a)



$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + ^-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{Br}^-$$


a)


$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}}-\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{CH}_3-\text{Br} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$$

c)

$$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}-\text{Br} \longrightarrow \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\overset{+}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Br}^-$$

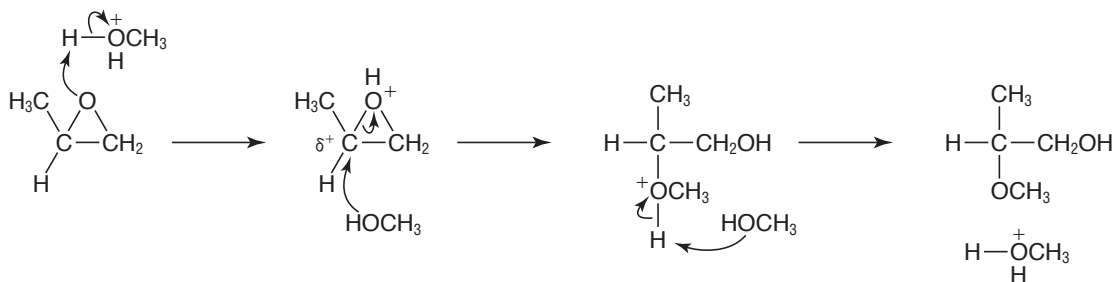
$$\text{Br}^- + \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\overset{+}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{OH}_2^+ + \text{H}-\text{Br} \longrightarrow \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{Br} + \text{H}^+$$

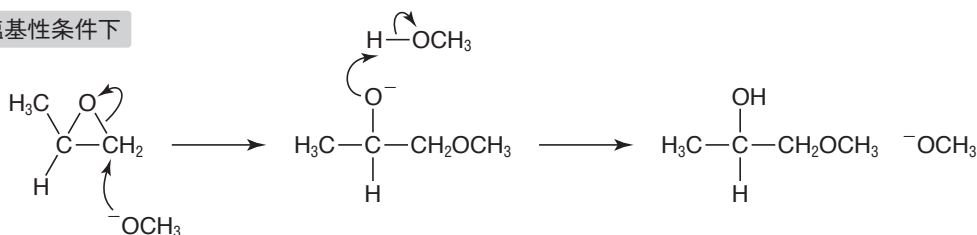
33

6・23 酸性条件下では、酸素がまずプロトン化される。オキソニウムイオンに隣接する炭素のうち、より多くのアルキル基で置換した炭素の部分的正電荷が安定化されるため、求核試薬のメタノール酸素はジメチル基のついた炭素をおもに攻撃する。ジメチル体（本文 p.151, 152）とは異なり、塩基性条件下での生成物も副生成物として生じる。塩基性条件下では、 S_N2 反応によるため、立体的に空いている CH_2 炭素を攻撃する。

酸性条件下



塩基性条件下



6・24 第一段階では、脱離基の後方から酸素が攻撃する。この反応は分子内 S_N2 反応で遷移状態類似の配座であり容易に反応が進行する。ついで、不安定中間体の三員環構造のアモニウムイオンに結合した炭素を求核試薬が攻撃する。この反応はひずみのある環構造で、よい脱離基となるため容易に反応が進む。もう一つのクロロエチル基でも同様の反応が起こり、2分子の求核試薬が置換して結合する。これらの求核試薬がDNA中の塩基、特にグアニンのN7位であるときにはDNA鎖のクロスリンクが起こり、がん細胞の場合にはDNAを不活性化してがん細胞を死滅させる。

