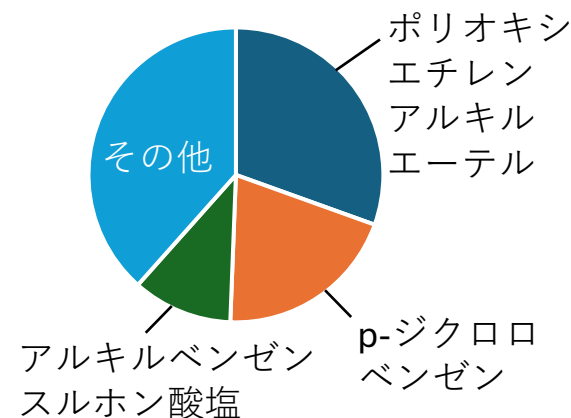


# 第9回 反応性3

## カルボカチオンを中心に

- 9.1 2次反応の置換反応
- 9.2 1次反応の置換反応
- 9.3 1次反応の脱離反応
- 9.4 2次反応の脱離反応
- 9.5 ベンゼンの芳香族求電子置換反応
- 9.6 ベンゼン置換体の芳香族求電子置換反応  
〔発展〕メビウス芳香族性

家庭から環境へ排出される化学物質の中で、排出量第1位はポリオキシエチレンアルキルエーテル、第2位はp-ジクロロベンゼン、第3位は、アルキルベンゼンスルホン酸塩である（埼玉県調べ）。これら化合物の用途はそれぞれ何かを考えてみよう。

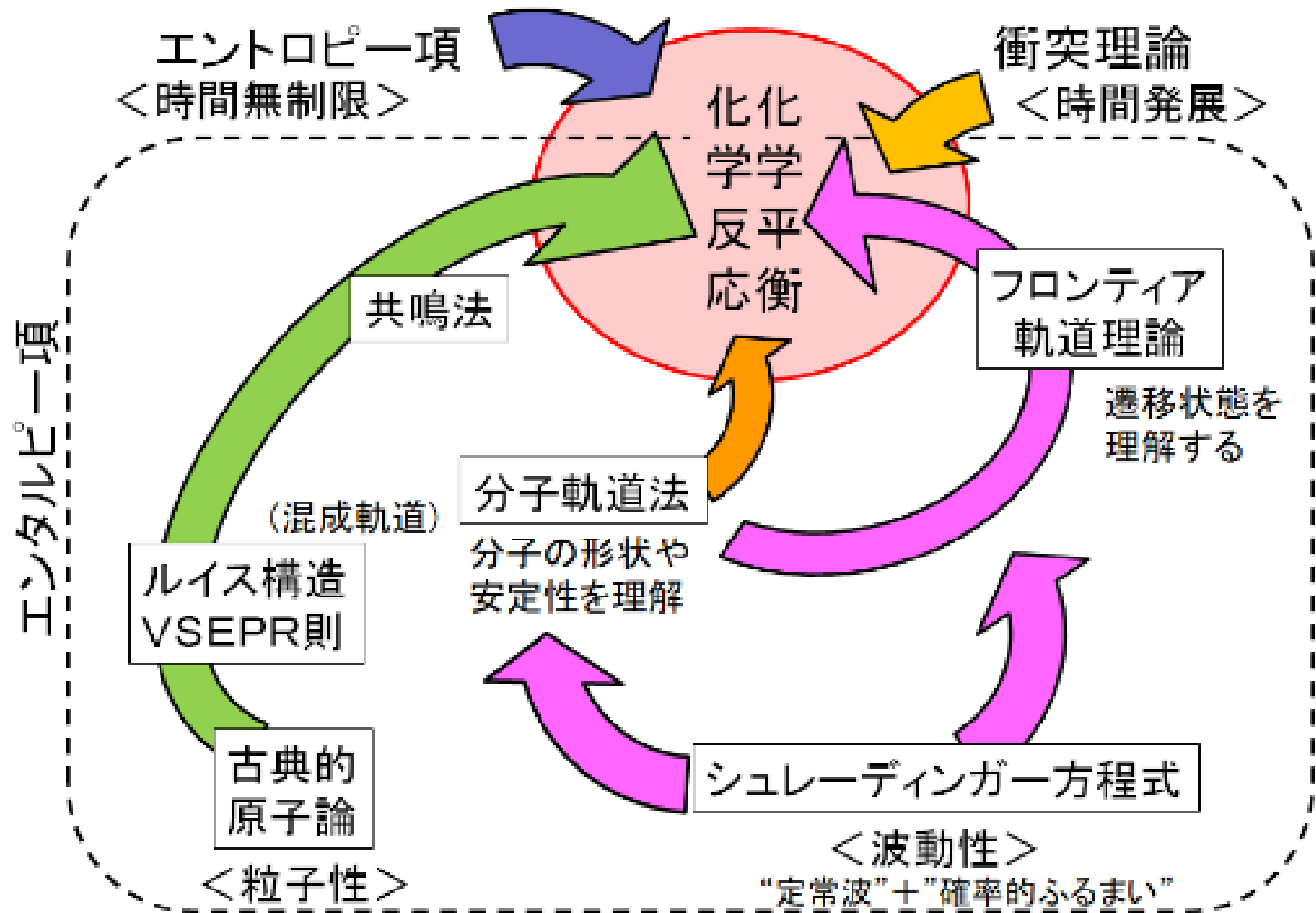


<https://www.pref.saitama.lg.jp/documents/58309/kagaku2024.pdf>



# 化学反応や化学平衡を理解する視点の整理

物性化学ノート2025 p.1欄外



# 9.1 2次反応の置換反応

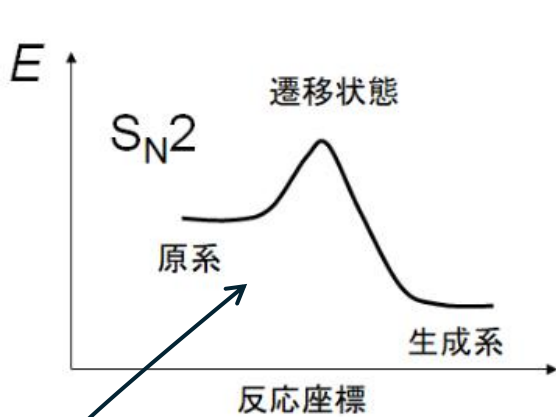
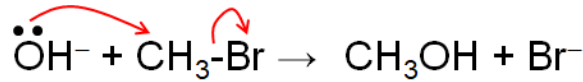
置換反応・・・有機化合物の一つの官能基を別の官能基に置き換える反応

## 2次反応の場合

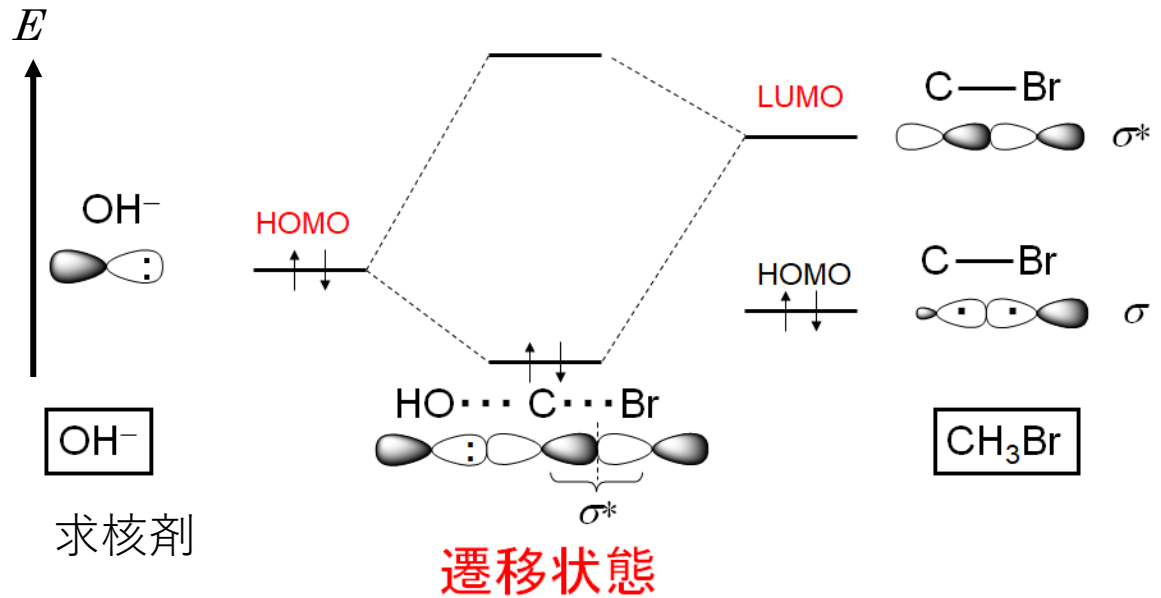
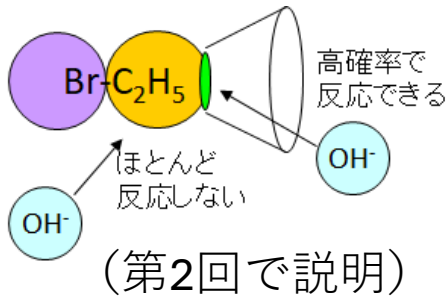
例：臭化メチルのOH<sup>-</sup>による置換反応

物性化学ノート2025 p.2欄外

物性化学ノート2025 図9-1

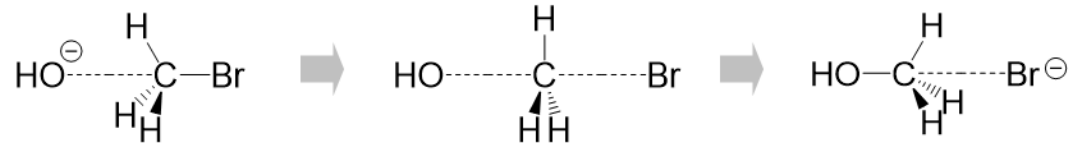


衝突因子が重要



求核剤

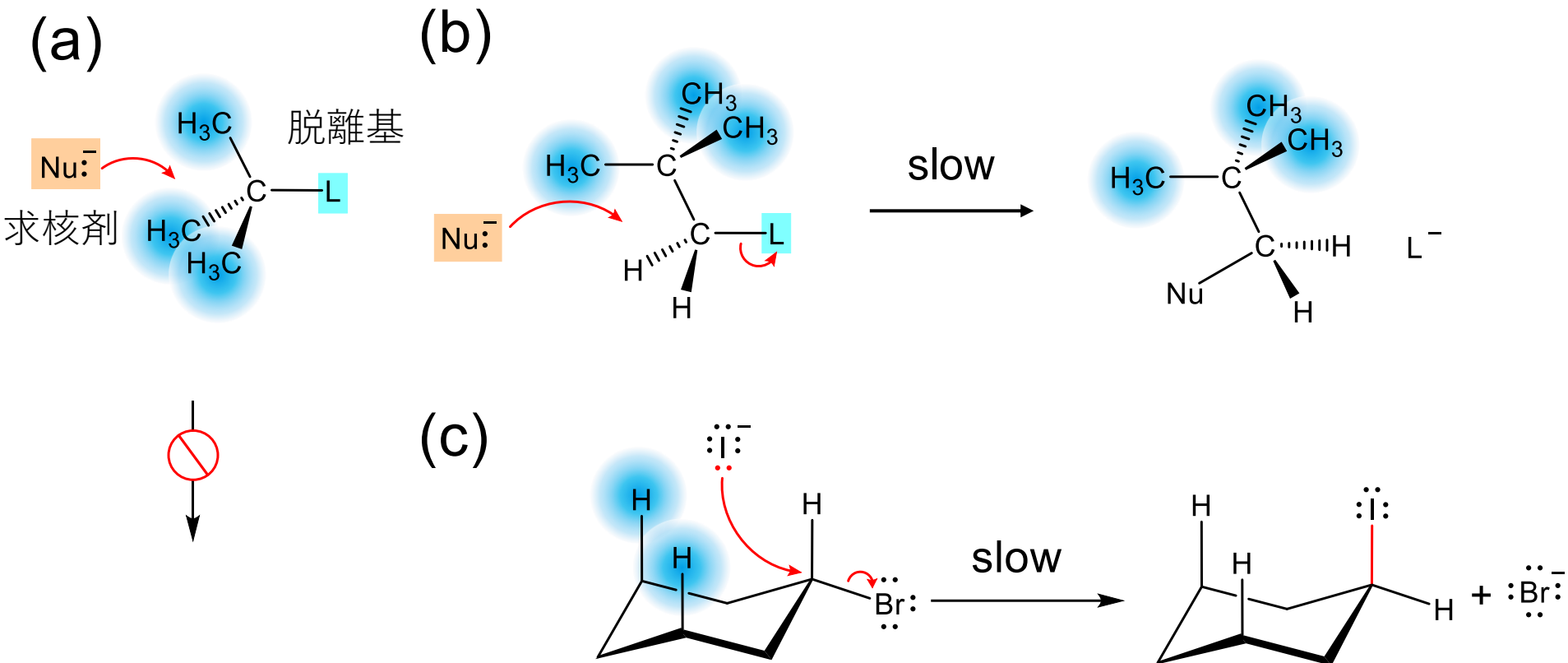
遷移状態



協奏反応

# 反応物による2次反応の置換反応の反応速度の比較

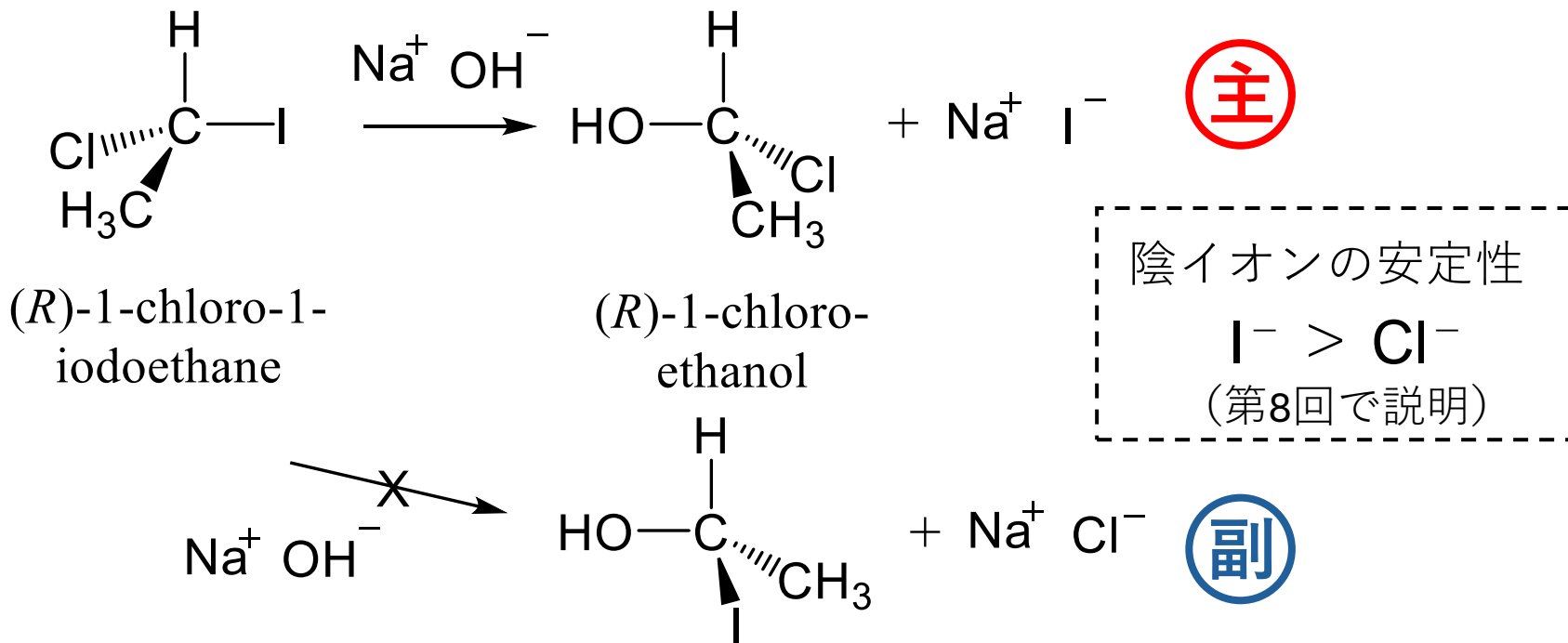
物性化学ノート2025 図9-2



求核剤のHOMOが反応物のLUMOと重ね合う領域が小さい（共鳴積分が小さい）と、遷移状態が安定化されにくく、反応速度が小さくなる

## 2次反応の置換反応では反応物の置換基の立体配置が反転する

例：(R)-1-クロロ-1-ヨードエタンのOH<sup>-</sup>による置換反応

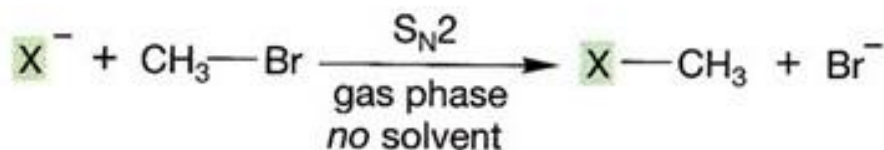
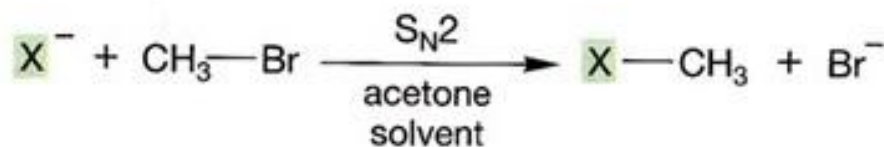
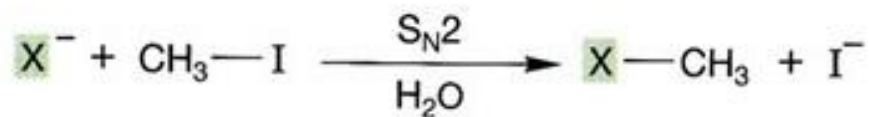


物性化学ノート2025 図9-3

2次の置換反応の進行には、置換後の脱離基の安定性も影響する

# 周囲環境による反応速度の比較

例：ハロゲン化メチルのハロゲン化物イオンによる置換反応



X = halogens

Relative Rates			
I	Br	Cl	F
160	14	1	---
1	5	11	---
---	<0.015	0.02	1

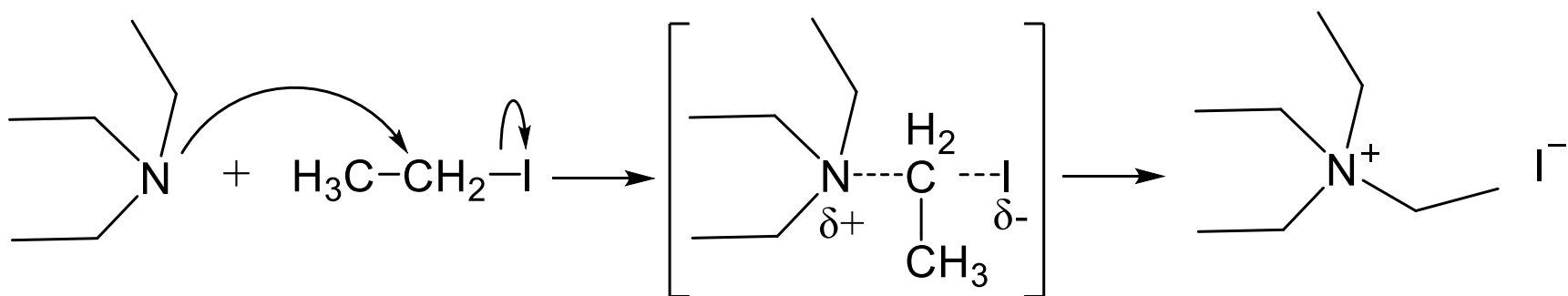
物性化学ノート2025 図9-4

求核剤側の安定性（水和しているか、陰イオンとして安定か）も遷移状態までのエネルギー障壁に影響を与える

# 周囲環境による反応速度の比較の続き

例：トリエチルアミンのヨウ化エチルによる置換反応

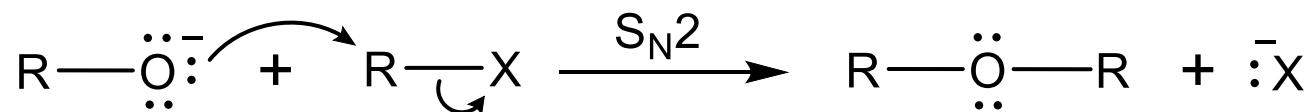
物性化学ノート2025 図9-5



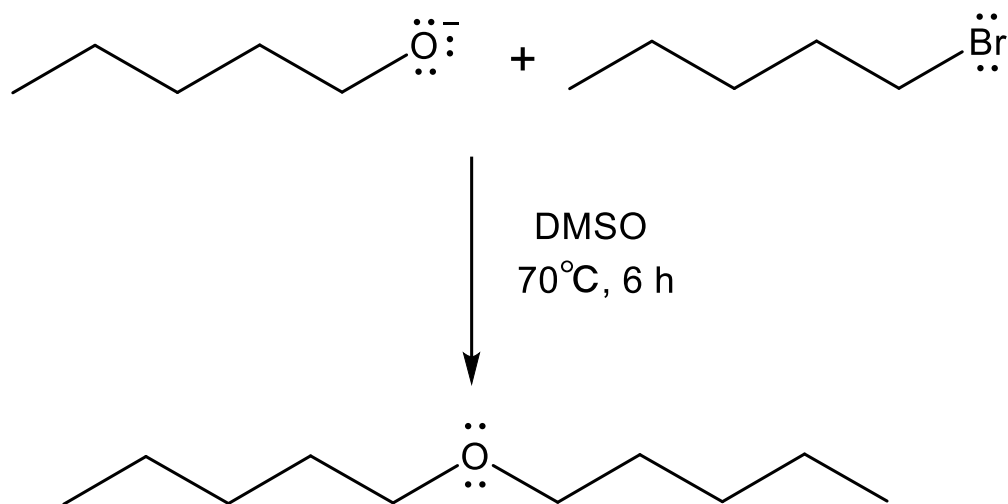
極性の高い溶媒中の反応速度 > 極性の低い溶媒中の反応速度

溶媒による遷移状態の安定化は反応速度を高め、生成物の安定化が置換反応の収率を増大させる

# ウィリアムソンのエーテル合成法

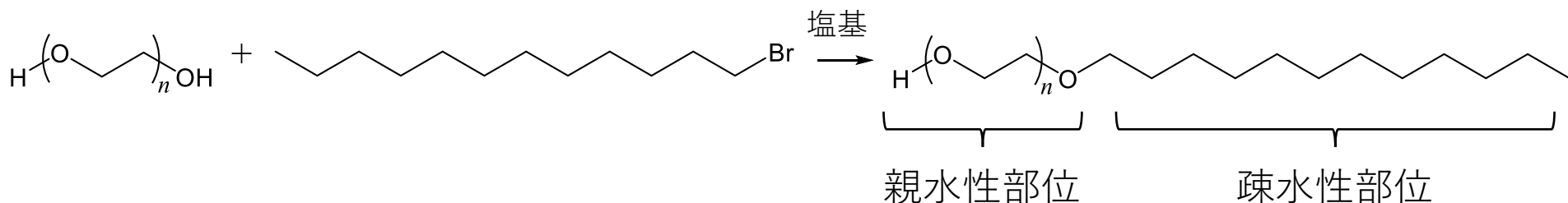


例：ペンタノキシド（ペンタノールのアルコキシド）による臭化ペンタンの置換反応



物性化学ノート2025 図9-6

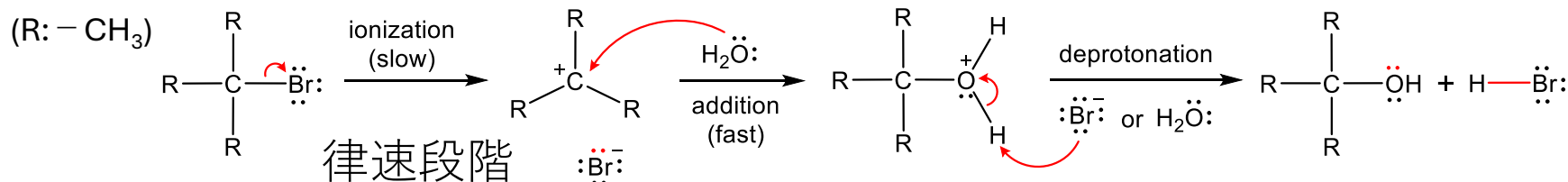
例：ポリエチレンオキシドによる臭化アルキルの置換反応



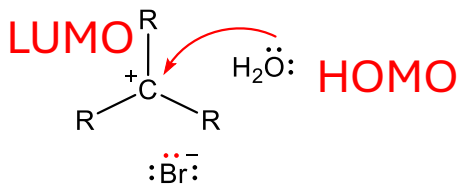


# 9.2 1次反応の置換反応

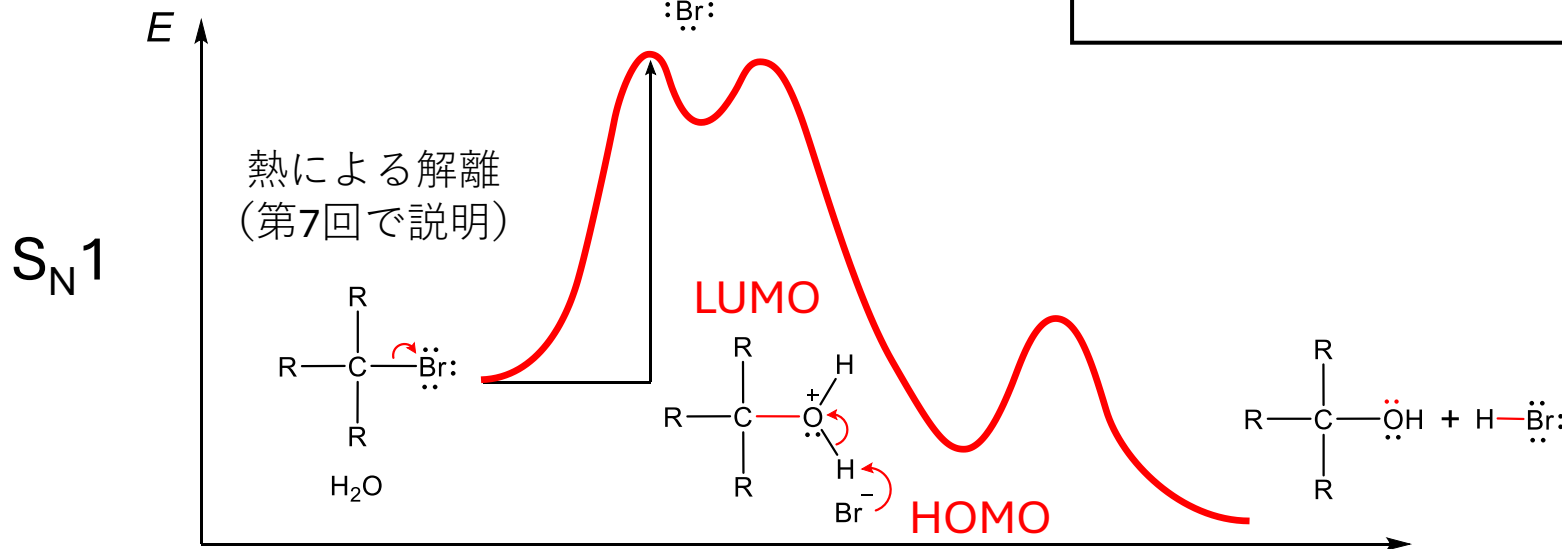
例：臭化 $tert$ -ブチルの水との置換反応



**カルボカチオン**は  
周囲の置換基を  
安定化させる



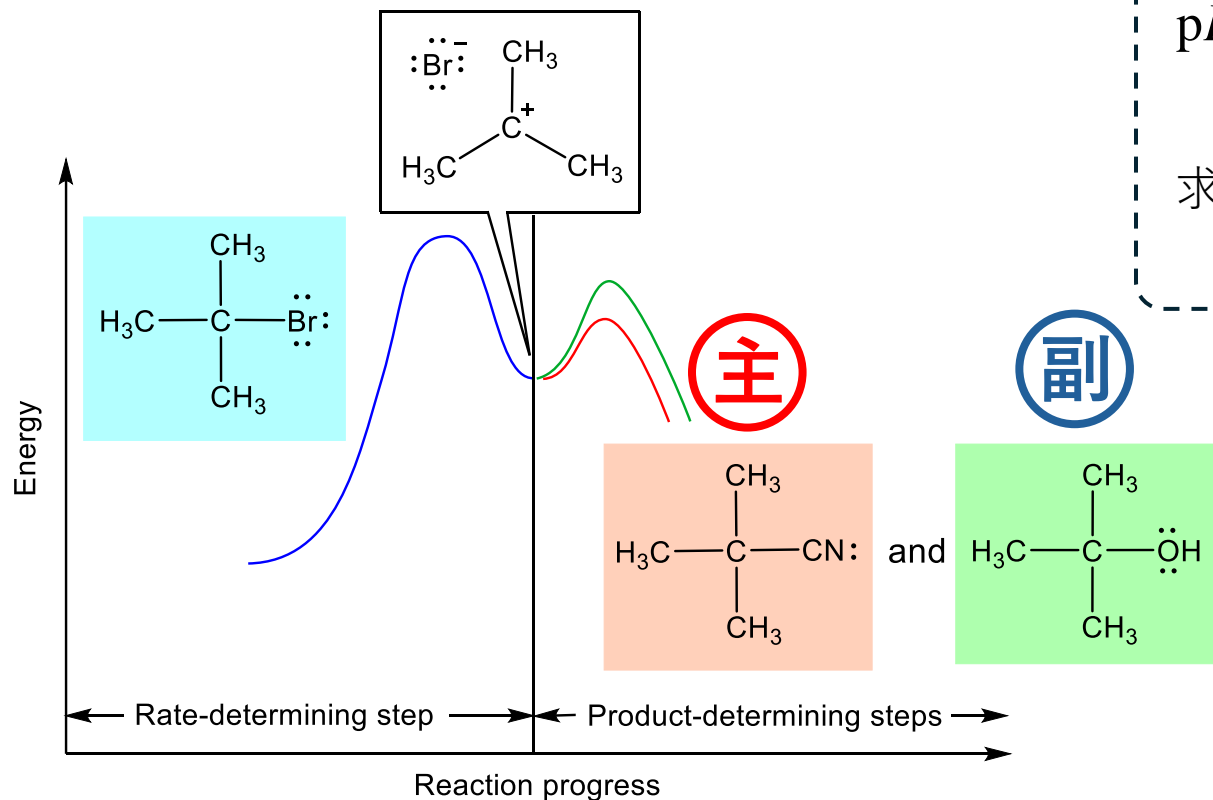
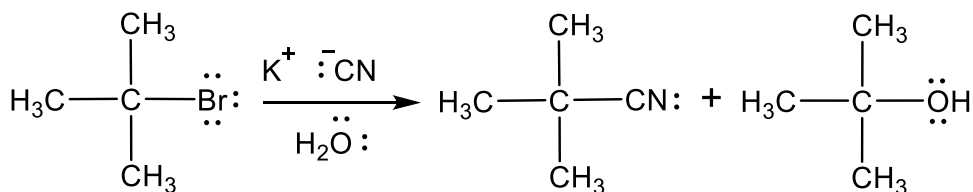
律速段階のある逐次反応  
↓  
(見かけの) 1次反応



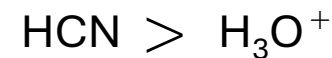
反応座標



# 求核剤が2つ以上ある場合の1次反応の置換反応



pKaの序列



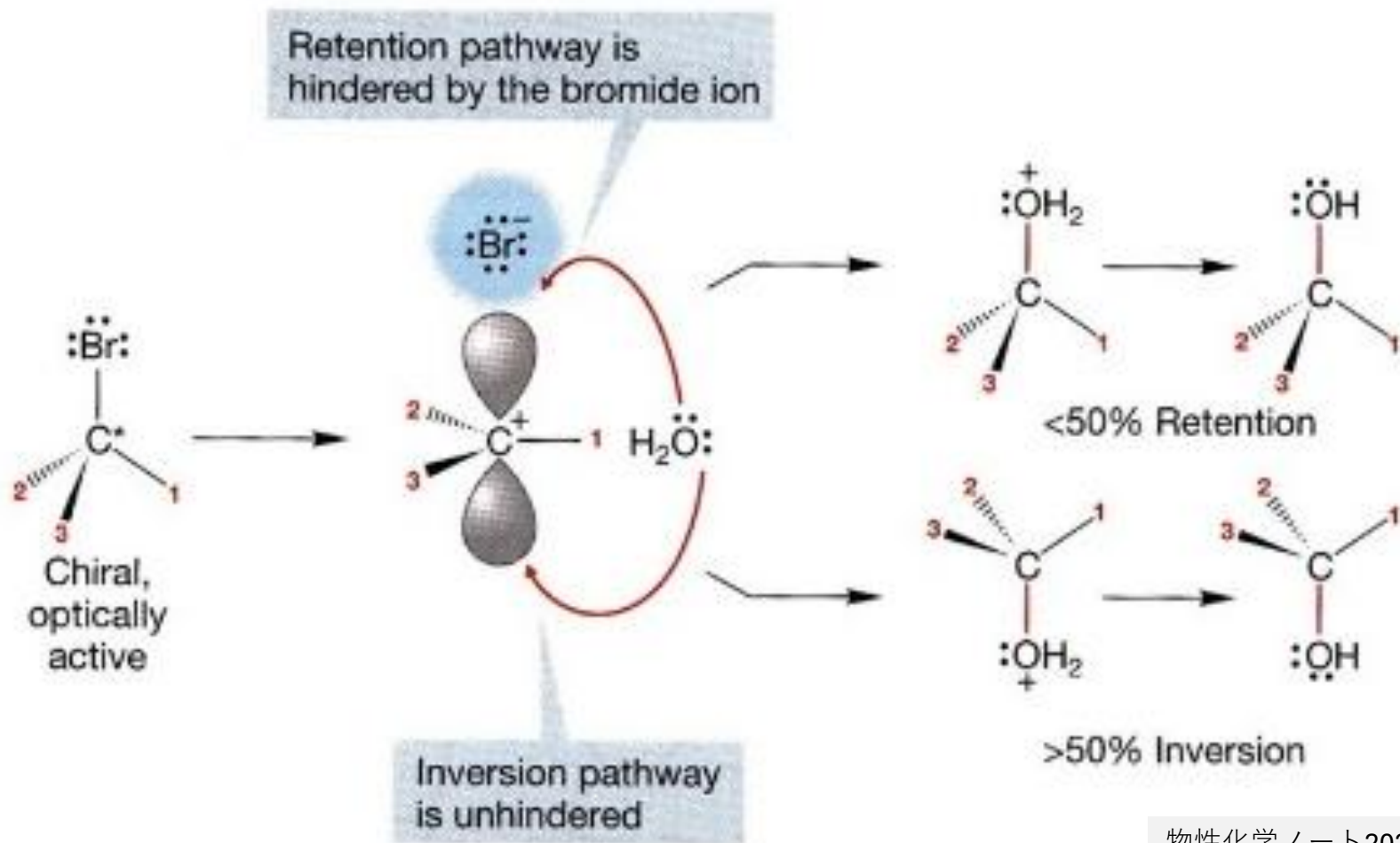
求核剤の優位性



物性化学ノート2025 図9-9

反応中間体までは同じ経路（反応速度は同じ）なので、生成系の安定性が反応の生成量を決める

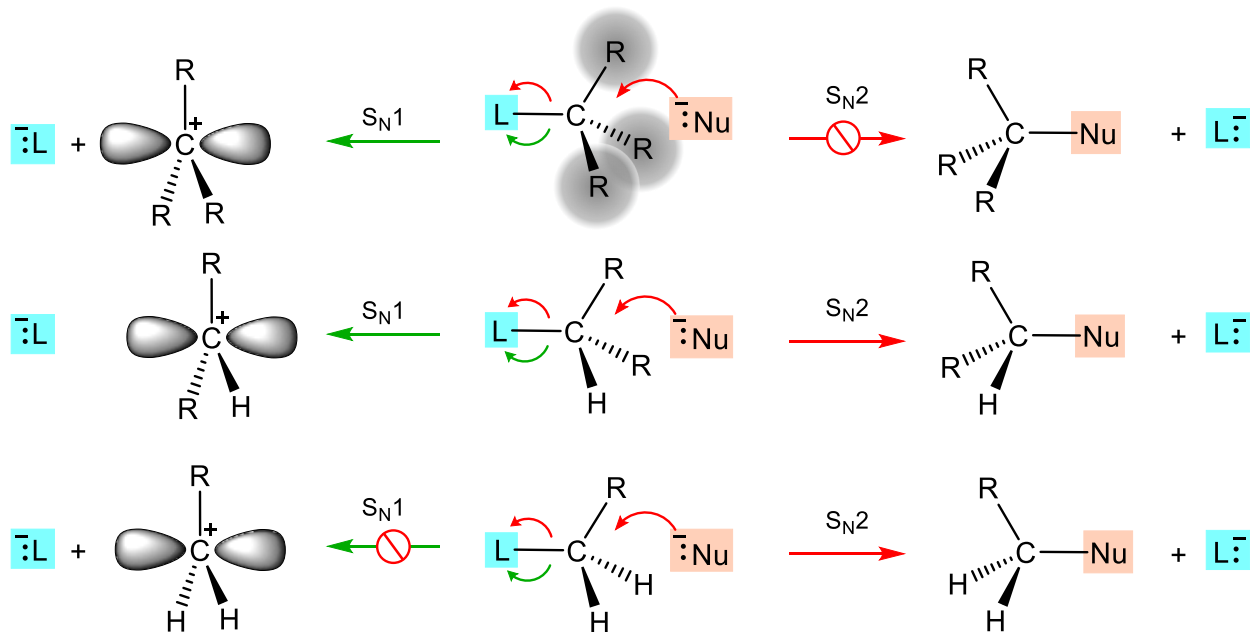
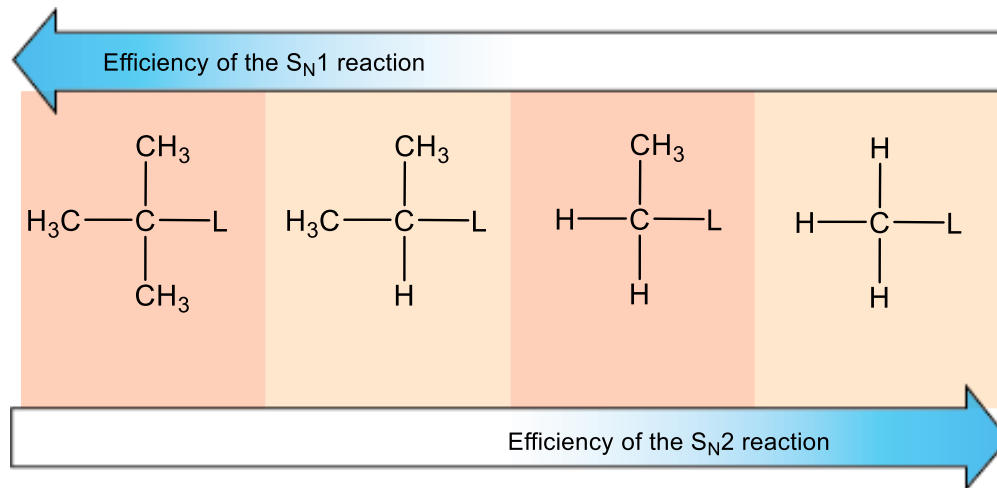
# 1次反応の置換反応では立体保持と反転がほぼ1：1になる



物性化学ノート2025 図9-10

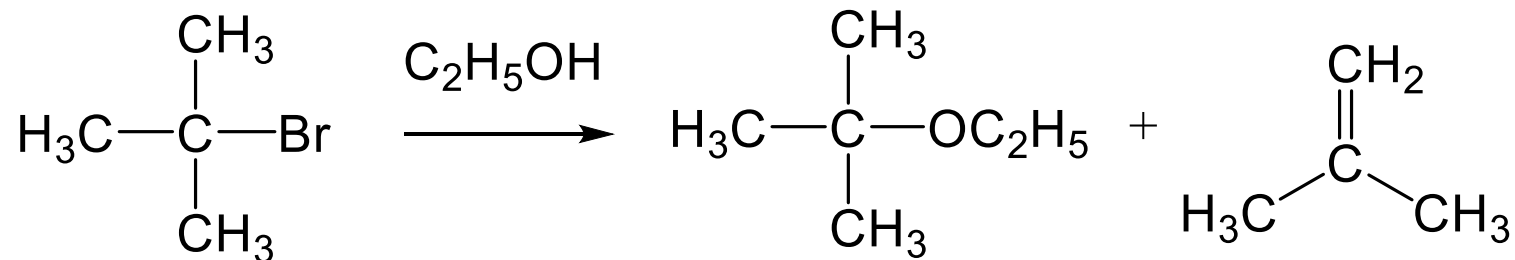
カルボカチオンは平面三角形構造

# 置換反応の反応機構のまとめ

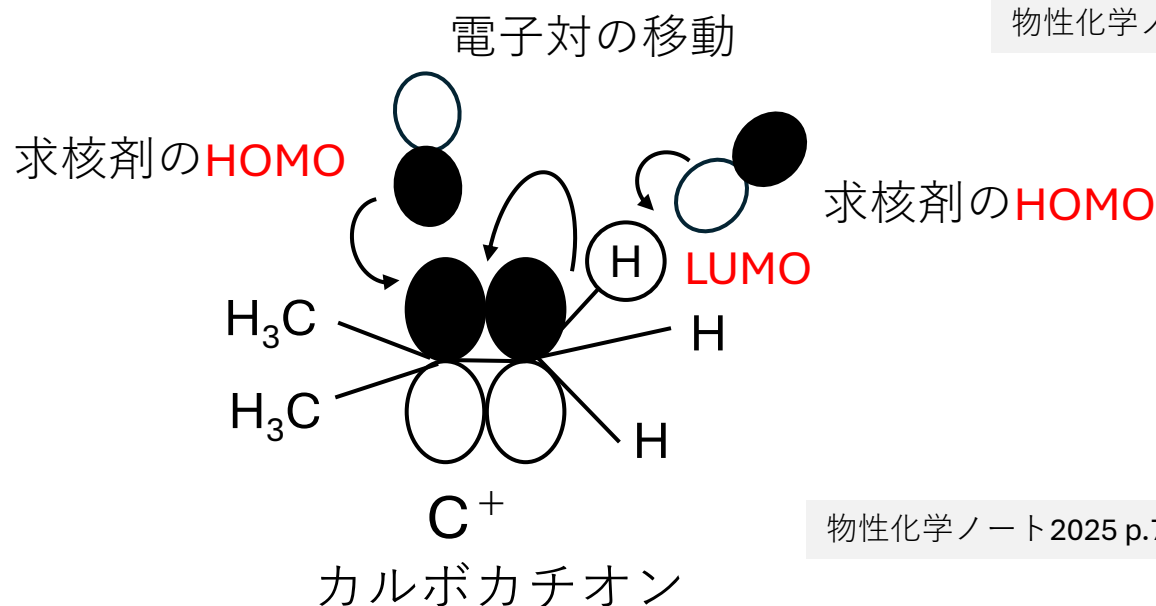


## 9.3 1次反応の脱離反応

例：臭化 $tert$ -ブチルのエタノール中での1次反応の置換反応と脱離反応



物性化学ノート2025 図9-12

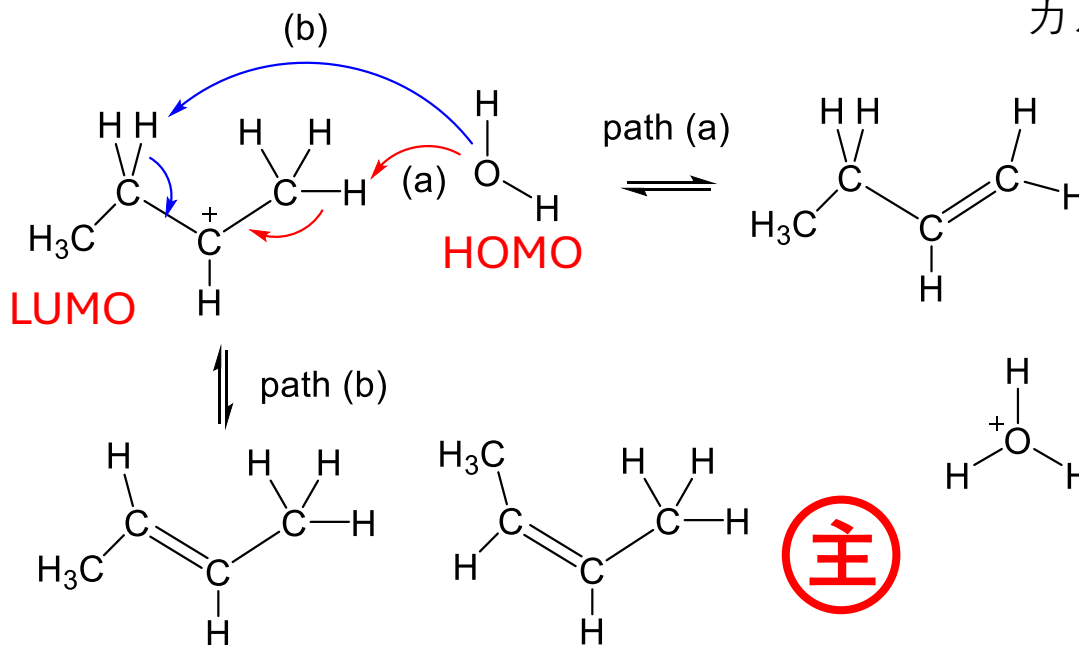
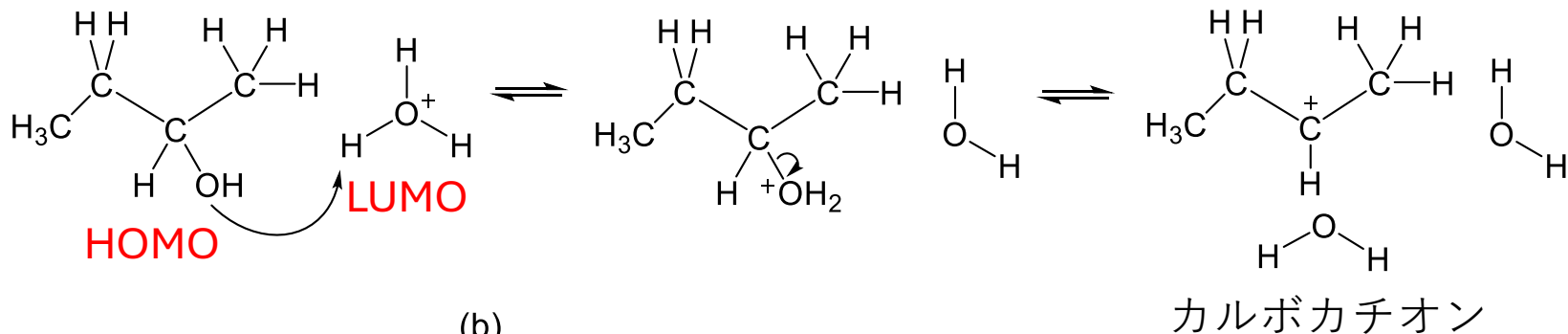


物性化学ノート2025 p.7欄外

# 1次反応の脱離反応の続き

例：酸性条件における2-ブタノールの脱水反応

物性化学ノート2025 図9-13



副

C=C結合は  
周囲の置換基  
で安定化する  
(第7回で説明)

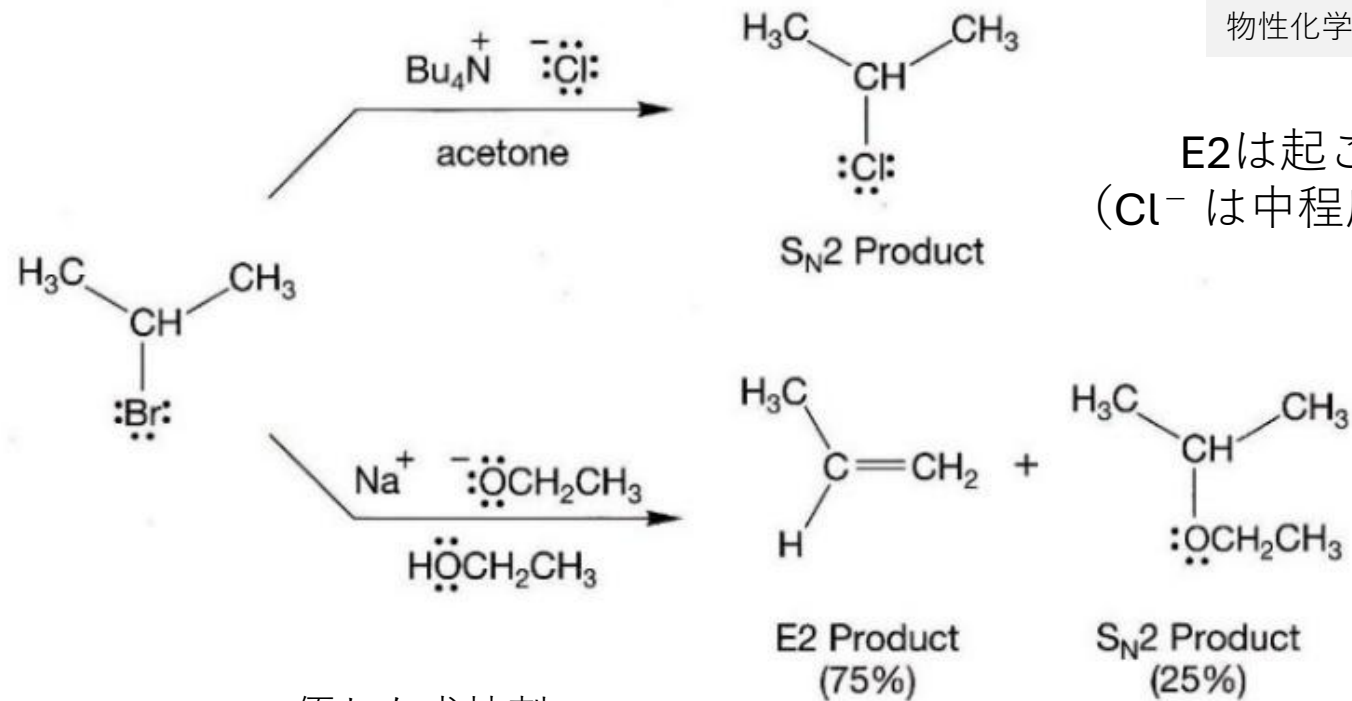
主

*trans*体は*cis*体よりも安定 (第5回で説明)



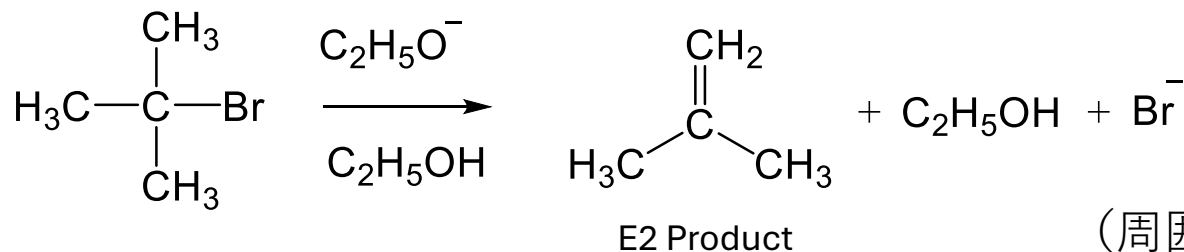
## 9.4 2次反応の脱離反応

例：2-ブロモプロパンや臭化 $tert$ -ブチルの2次反応の置換反応と脱離反応



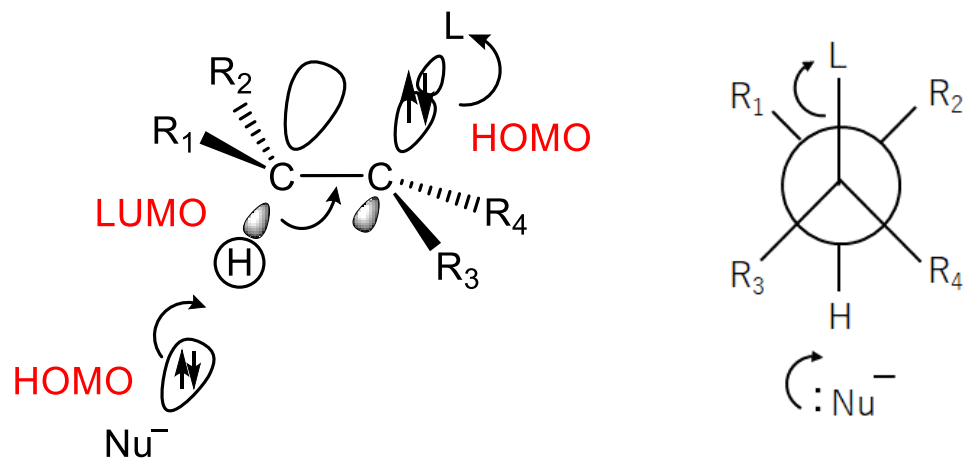
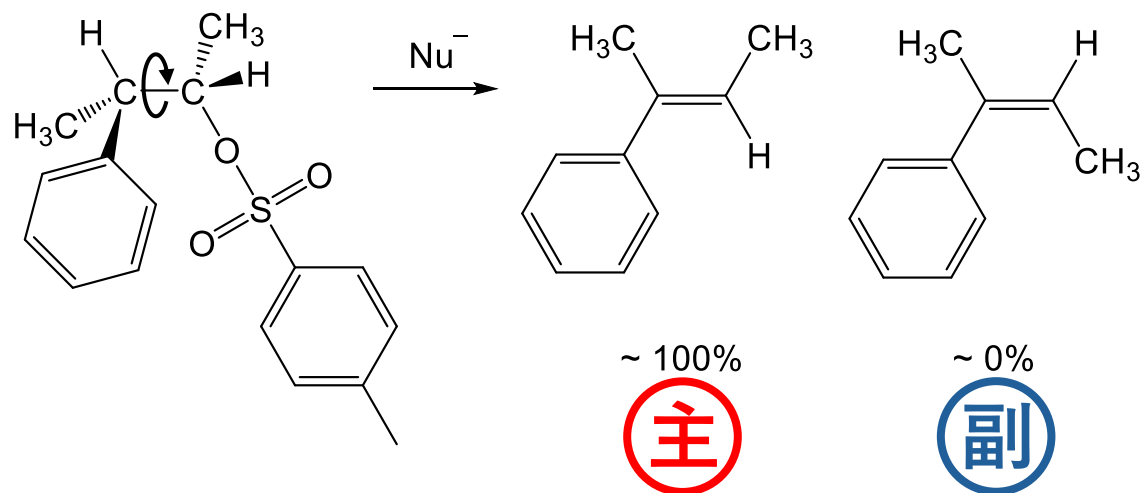
E2は起こらない  
( $\text{Cl}^-$  は中程度の求核剤)

優れた求核剤



$\text{S}_{\text{N}}2$ は起こらない  
(周囲の置換基が立体障害)

# アンチペリプラナー配座



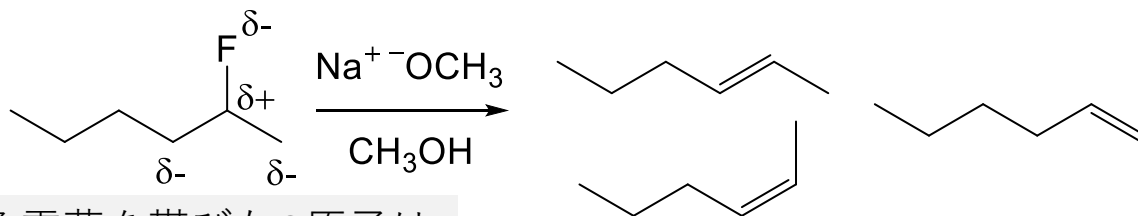
物性化学ノート2025 図9-16,17



# C=C結合の周囲の置換基が少ない生成物に偏る場合

例：2-フルオロペンタンのE2反応

物性化学ノート2025 図9-19



負電荷を帯びたC原子は  
周囲に置換基が少ない  
ほど安定となる

(30%)

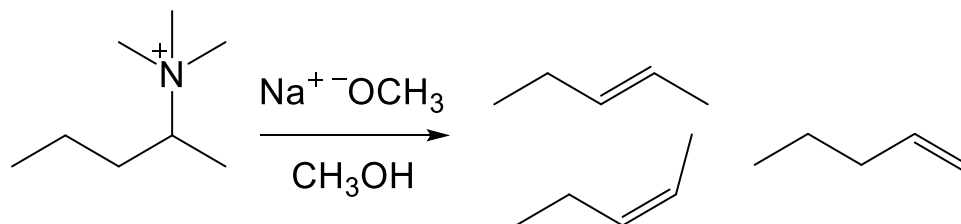
副

(70%)

主

例：2-トリメチルアンモニオペンタンのE2反応

物性化学ノート2025 図9-20

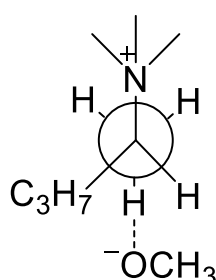
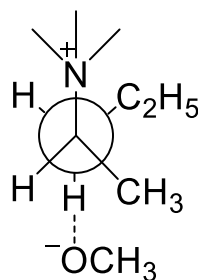


(2%)

副

(98%)

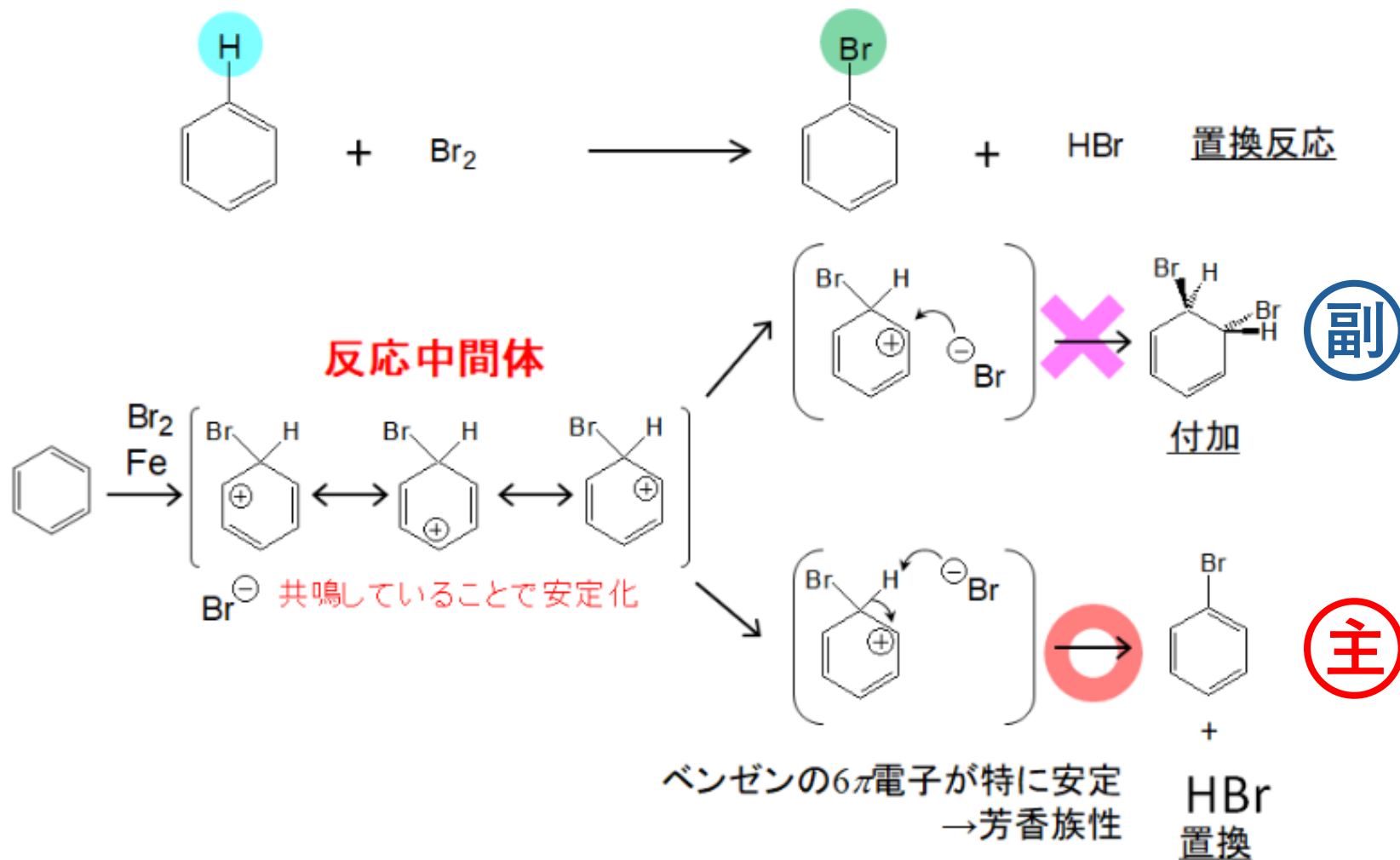
主



アンチペリプラナー配座となるときに  
嵩高い脱離基と置換基との間に立体障害  
がはたらかない方が安定な遷移状態となる

# 9.5 ベンゼンの芳香族求電子置換反応

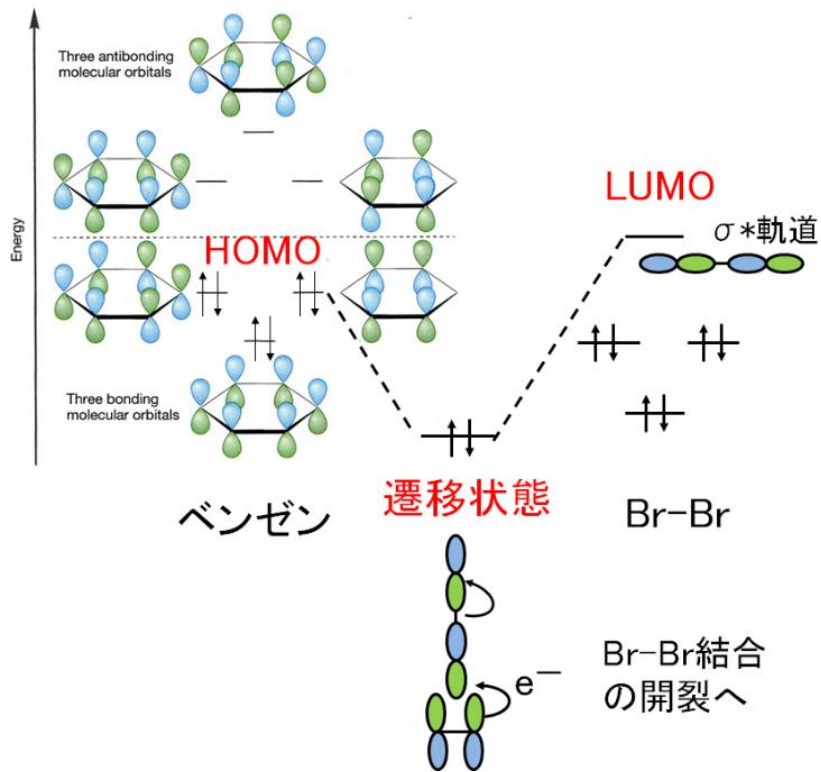
例：ベンゼンの臭素による芳香族求電子置換反応



# 芳香族求電子置換反応の遷移状態と反応中間体

遷移状態

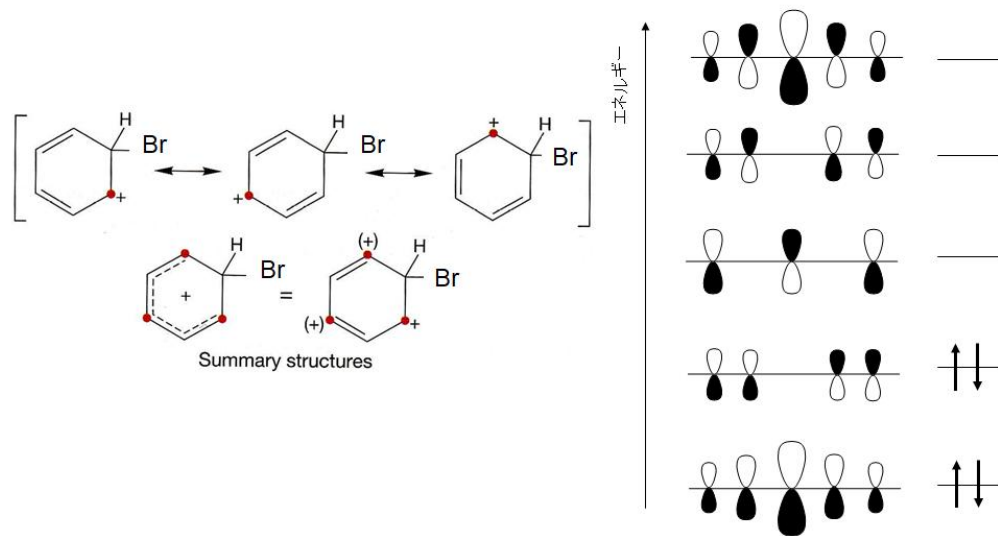
反応中間体



シクロヘキサジエニルカチオン

共鳴法

ヒュッケル分子軌道法



物性化学ノート2025 図9-24

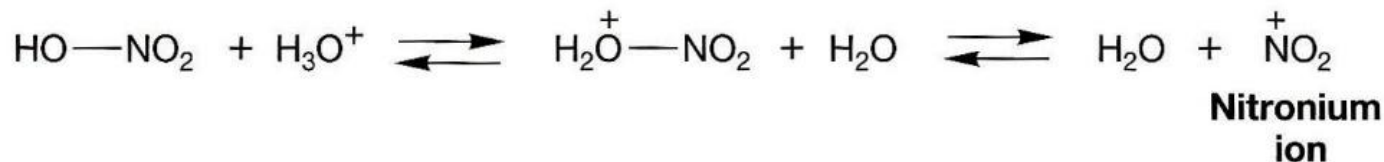
物性化学ノート2025 図9-23



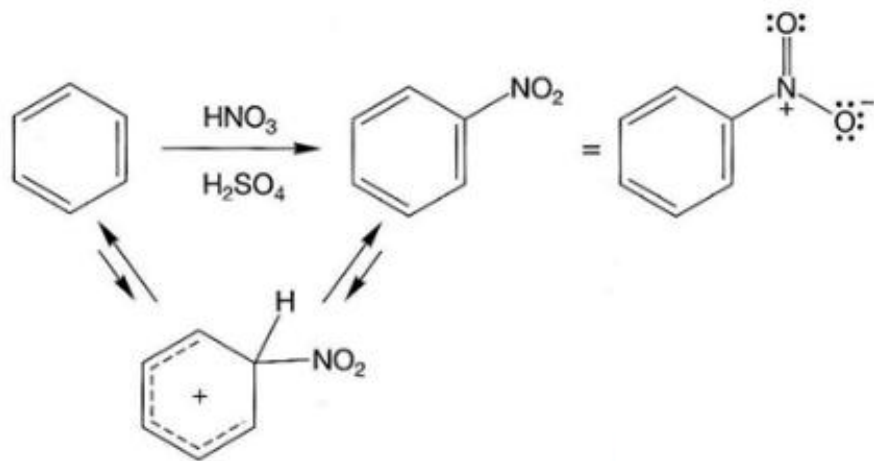
# ベンゼンのニトロ化

混酸での反応（硫酸による硝酸の脱水反応）

物性化学ノート2025 図9-26



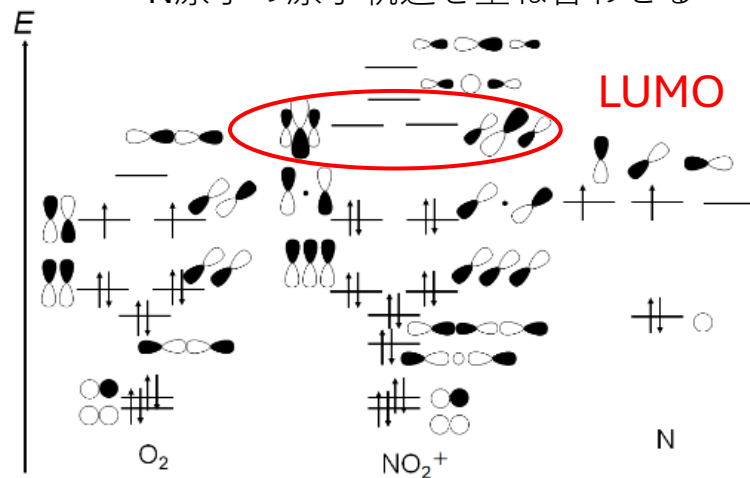
ベンゼンとニトロニウムとの反応



物性化学ノート2025 図9-27

ニトロニウムイオンの分子軌道

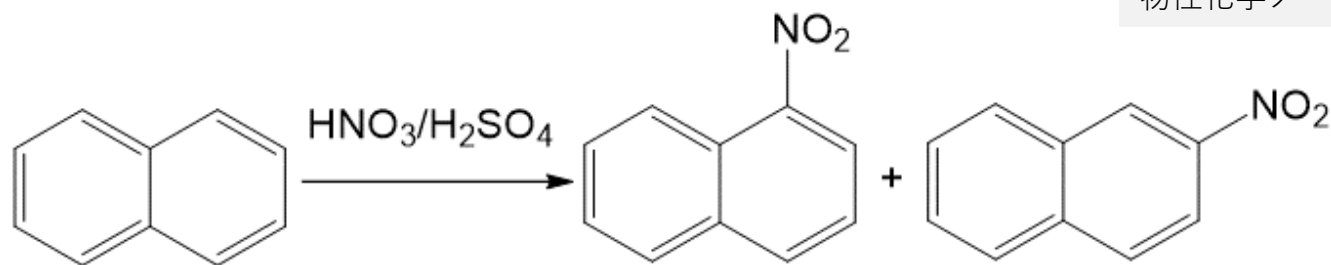
O<sub>2</sub>分子の分子軌道の中央に  
N原子の原子軌道を重ね合わせる



物性化学ノート2025 p.14欄外

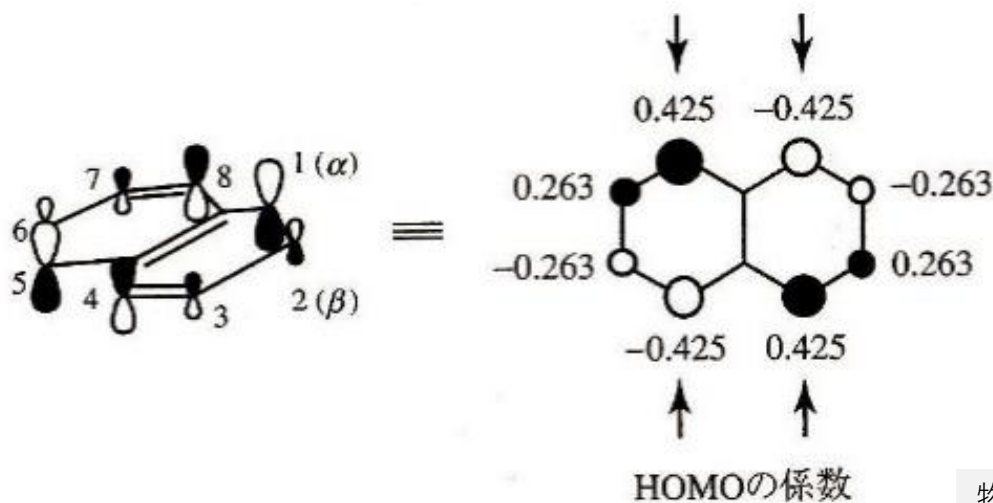
# ナフタレンのニトロ化

物性化学ノート2025 図9-28



95% (主)

~5% (副)

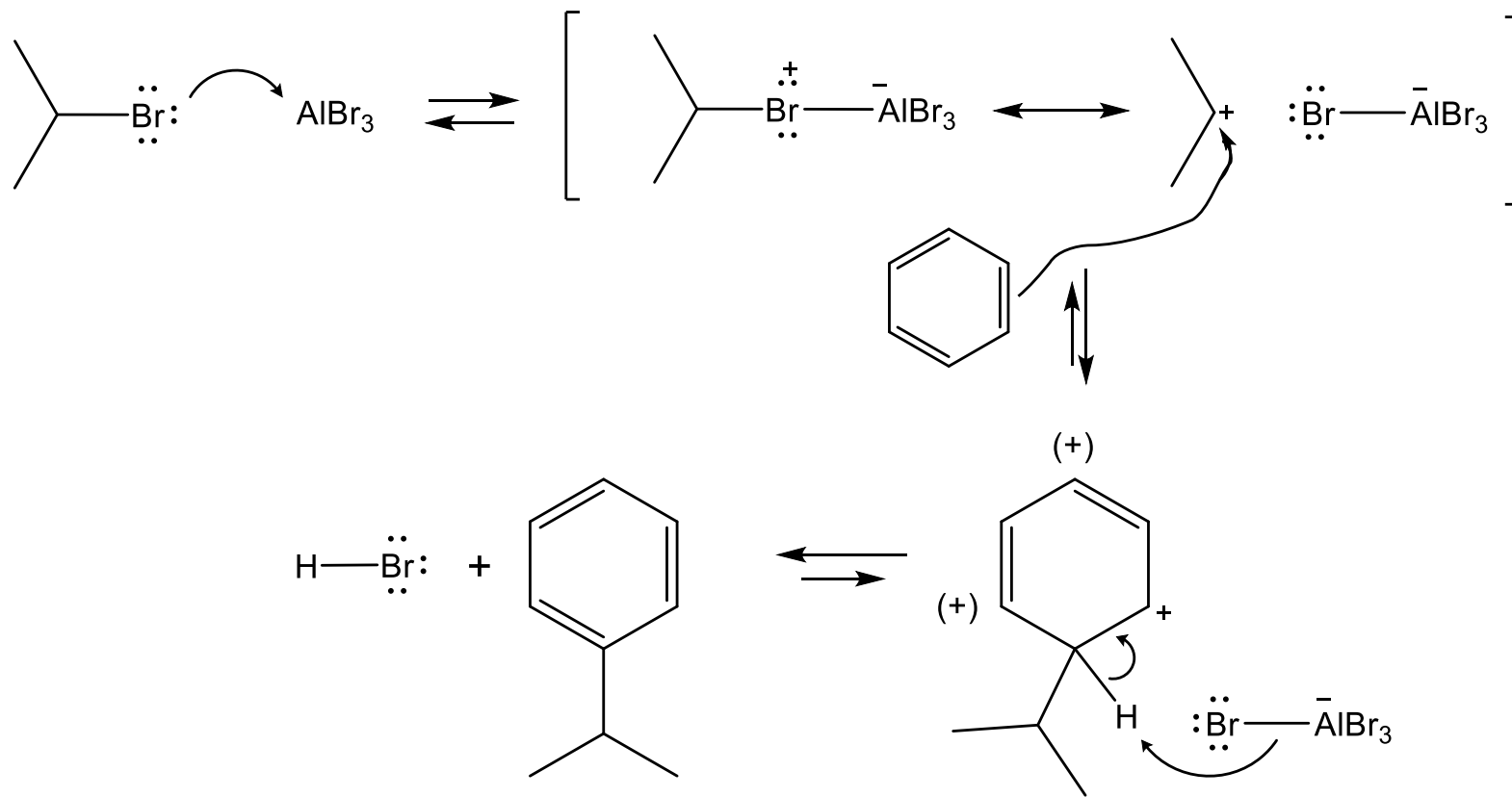


物性化学ノート2025 p.15欄外

ナフタレン側の $\pi$ 電子のHOMOにおける原子軌道の係数の大きい箇所がニトロニウムイオンとの遷移状態を安定化する

# フリーデルクラフツのアルキル化

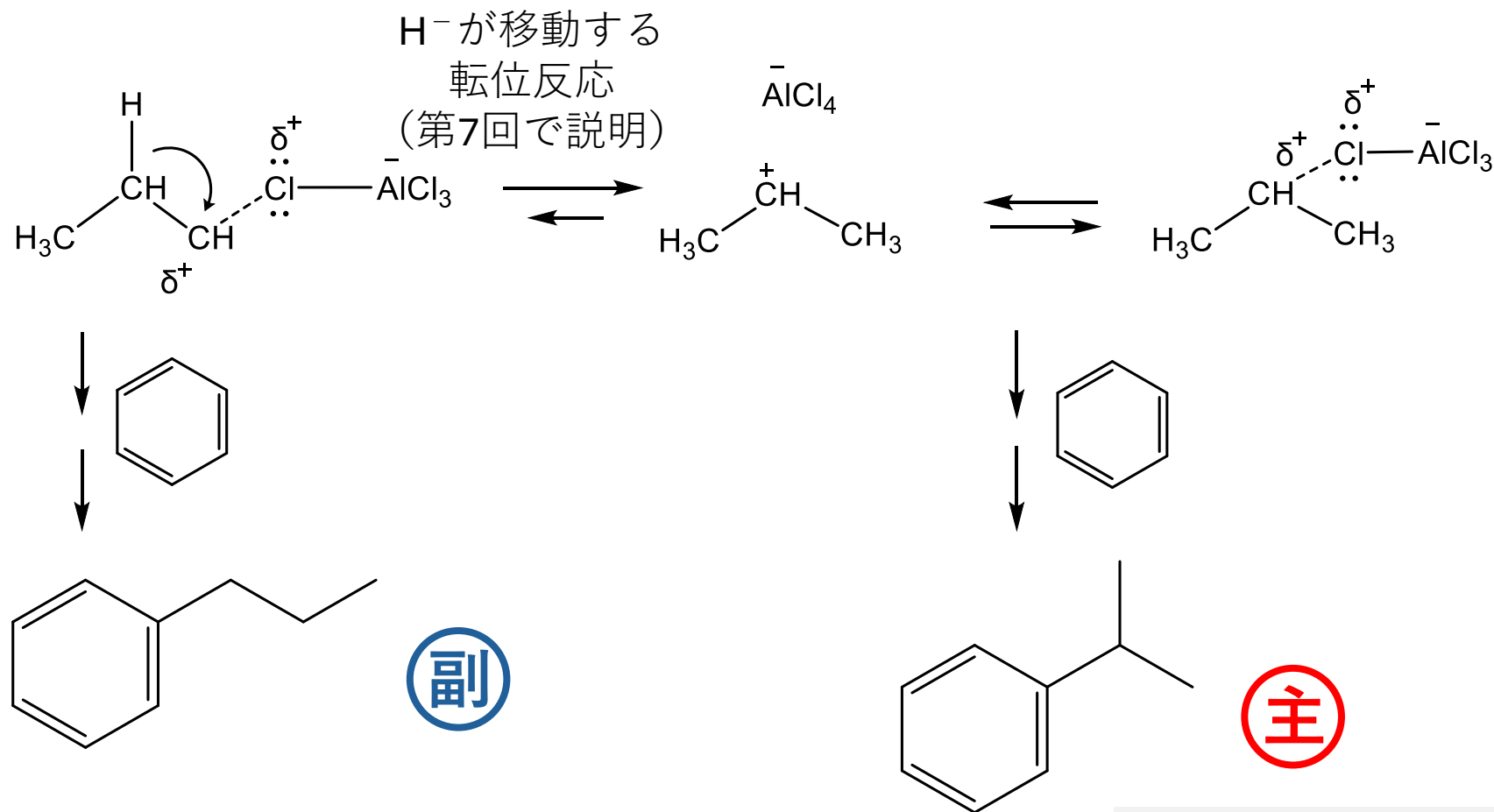
例：臭化アルミニウム存在下での2-ブロモプロパンによるベンゼンの芳香族求電子置換反応



物性化学ノート2025 図9-29

# フリーデルクラフツのアルキル化の続き

例：塩化アルミニウム存在下での1-クロロプロパンによるベンゼンの芳香族求電子置換反応

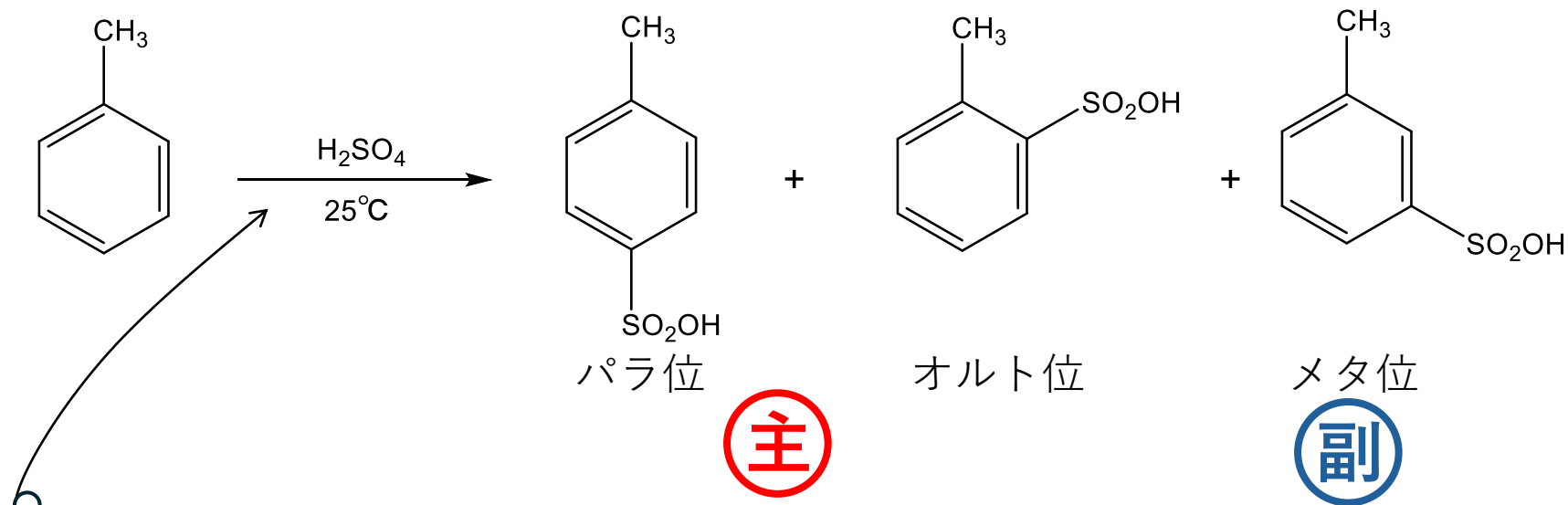


物性化学ノート2025 図9-30

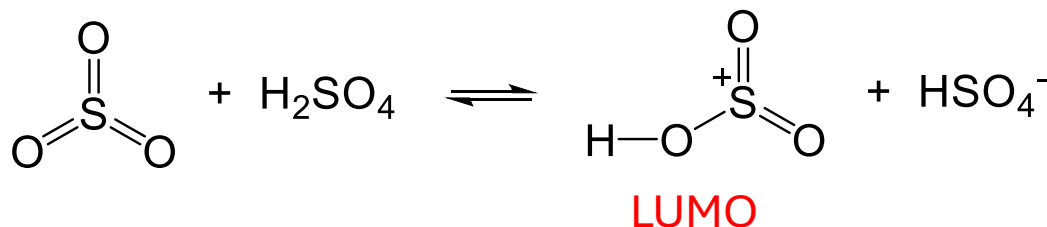
## 9.6 ベンゼン置換体の芳香族求電子置換反応

例：トルエンのスルホン化

物性化学ノート2025 図9-32



濃硫酸または発煙硫酸（三酸化硫黄（SO<sub>3</sub>）の硫酸溶液）から求電子剤が生じる



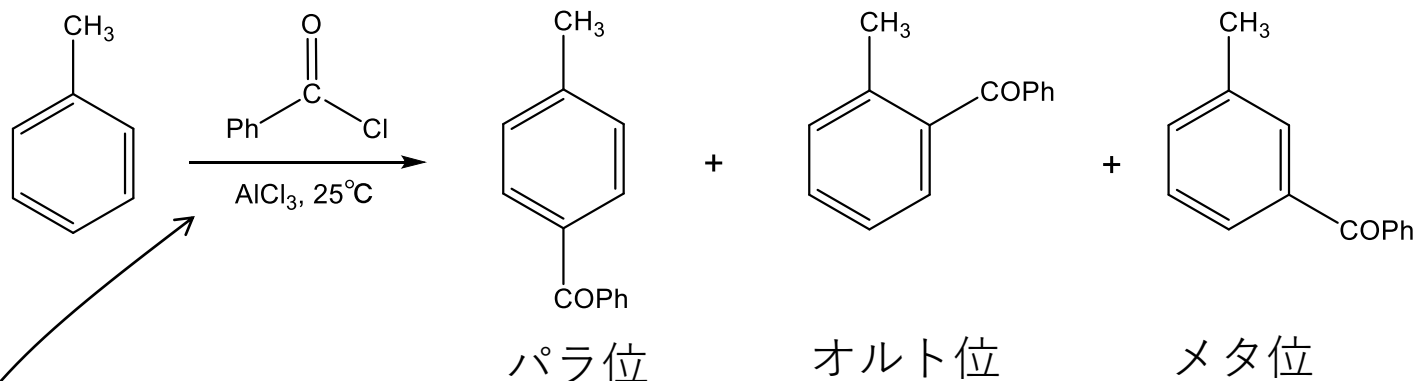
物性化学ノート2025 p.17欄外



# ベンゼン置換体の芳香族求電子置換反応の続き

例：トルエンのフリーデルクラフツのアシル化

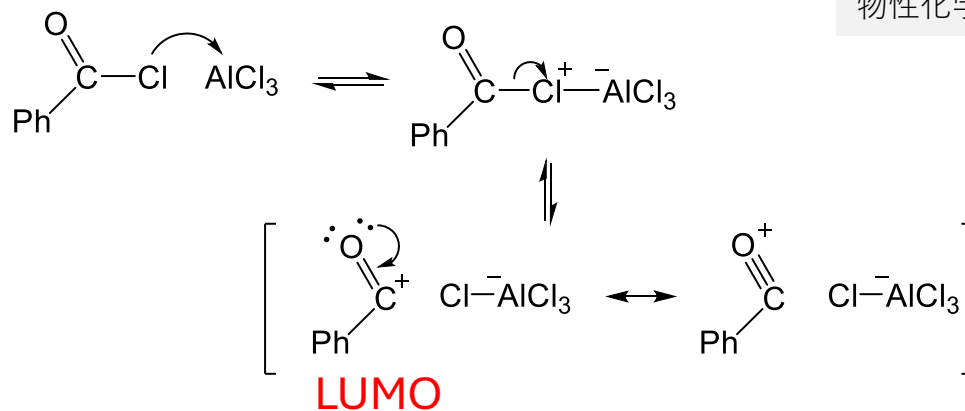
物性化学ノート2025 図9-32



主

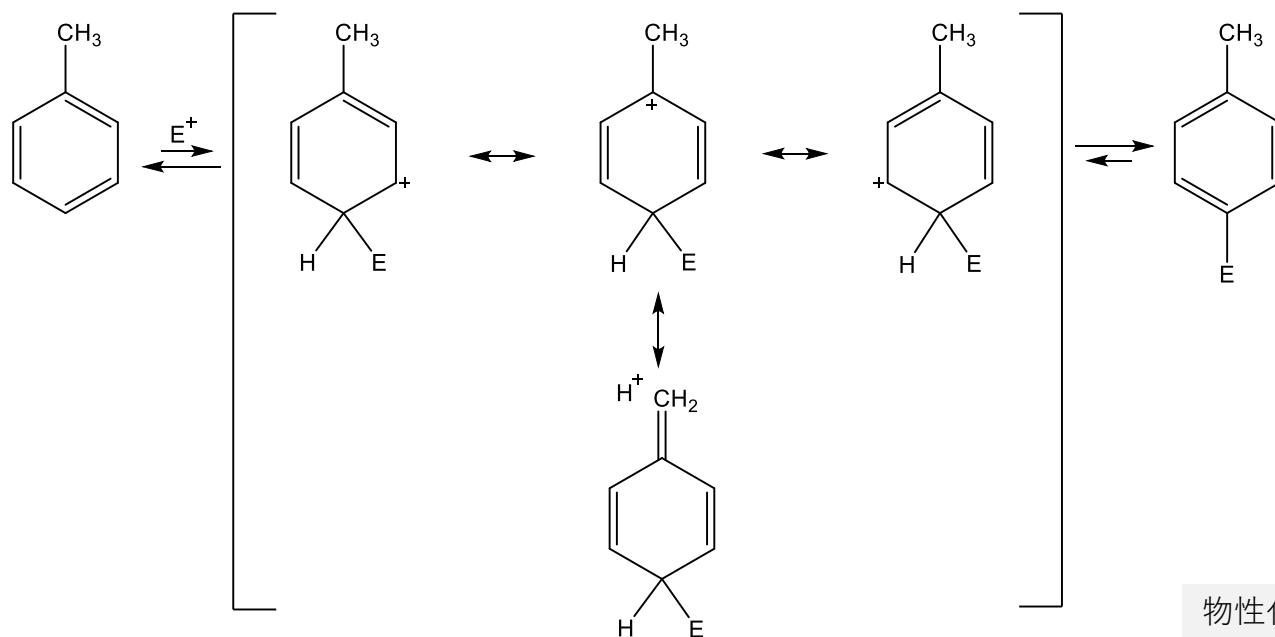
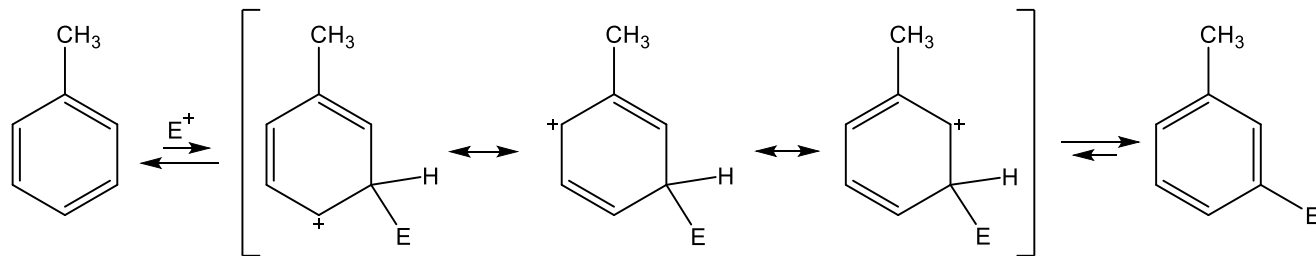
副

酸塩化物から求電子剤が生じる



物性化学ノート2025 p.17欄外

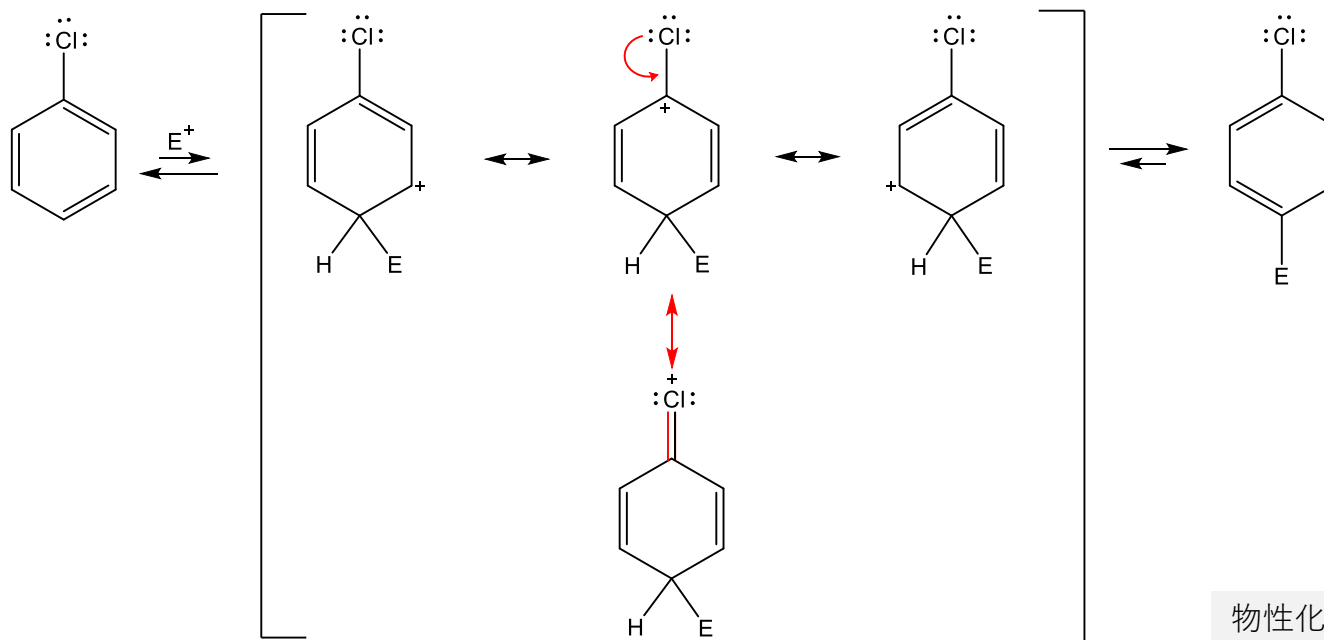
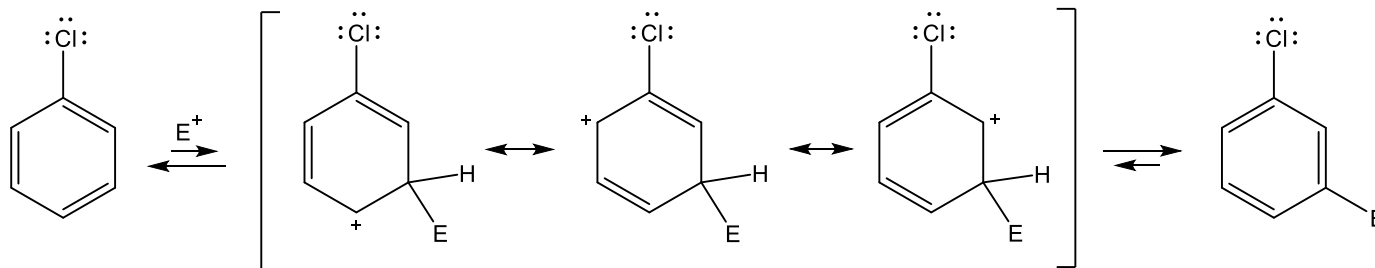
# トルエンから生じるシクロペンタジエニルカチオン



物性化学ノート2025 図9-33

トルエンの芳香族求電子置換反応： オルト・パラ配向  
ベンゼンの芳香族求電子置換反応よりも速い

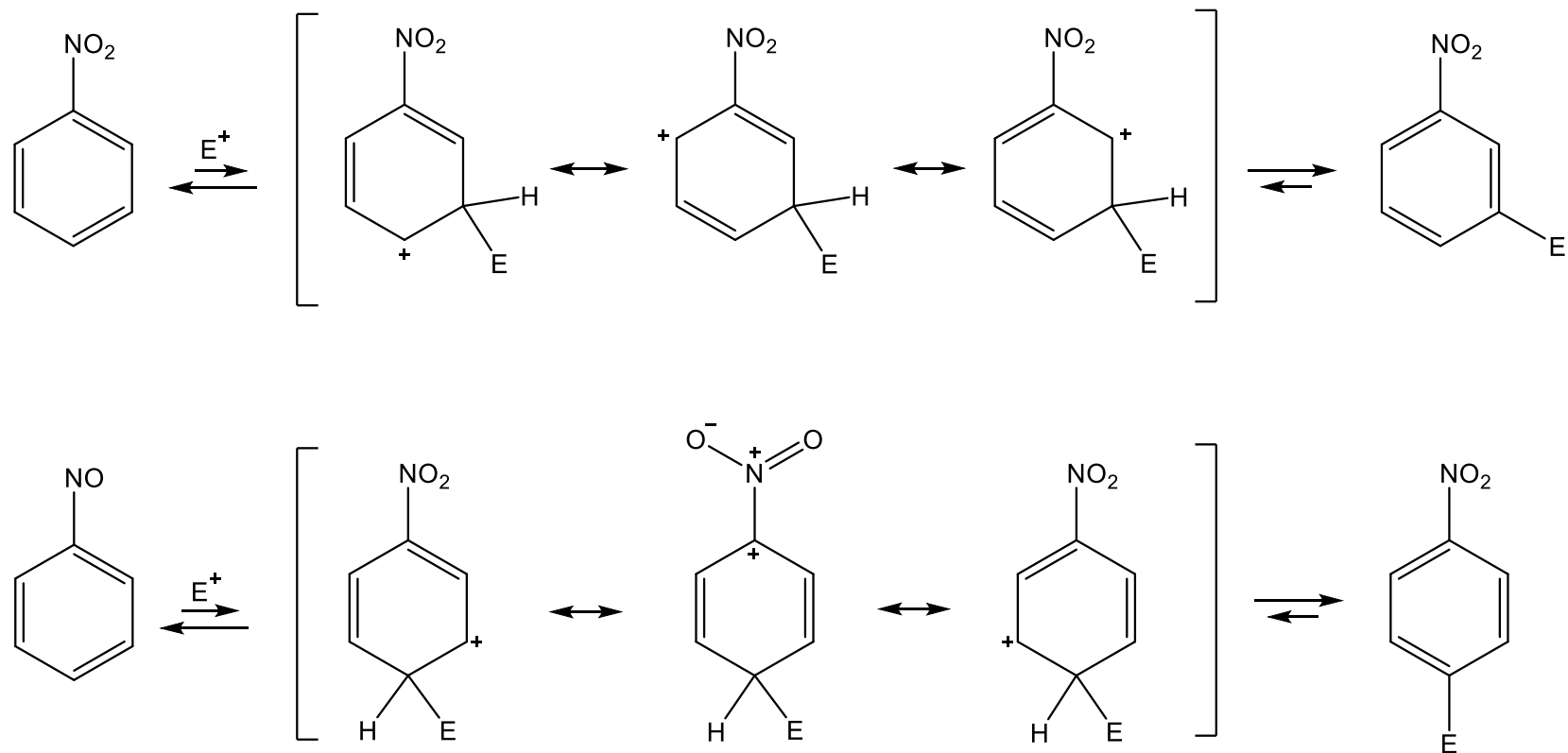
# クロロベンゼンから生じるシクロペンタジエニルカチオン



物性化学ノート2025 図9-34

クロロベンゼンの芳香族求電子置換反応： オルト・パラ配向  
ベンゼンの芳香族求電子置換反応よりも遅い

# ニトロベンゼンから生じるシクロペンタジエンルカチオン



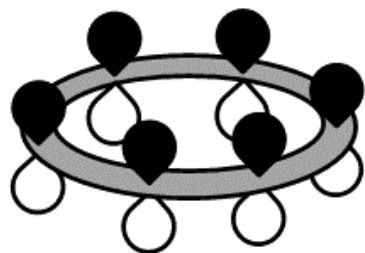
この極限共鳴式  
は寄与しない

物性化学ノート2025 図9-35

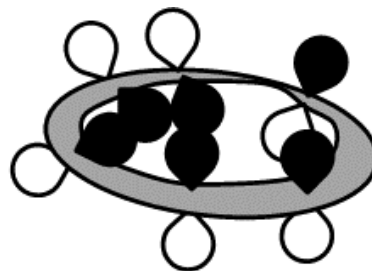
ニトロベンゼンの芳香族求電子置換反応： メタ配向

ベンゼンの芳香族求電子置換反応よりも遅い

# 〔発展〕 メビウス芳香族性



通常の芳香族性  
( $4n+2$ 個の $\pi$ 電子で安定)

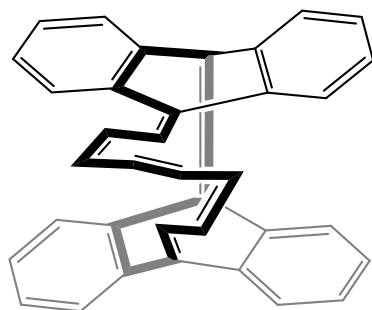


メビウス芳香族性  
( $4n$ 個の $\pi$ 電子で安定)

物性化学ノート2025 図9-36

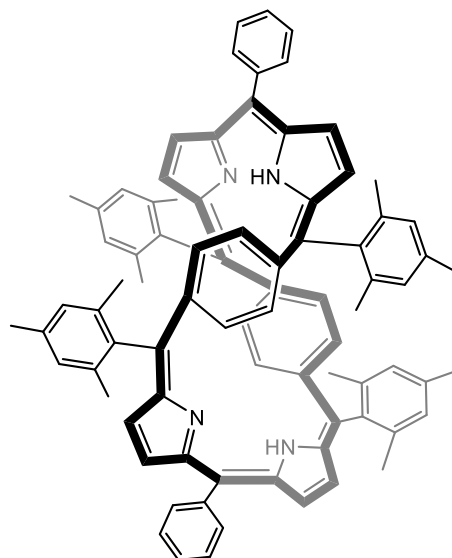
反転した $\pi$ 共役系の  
最初の合成例

(a)



メビウス芳香族性をもつ  
化合物の最初の合成例

(b)



物性化学ノート2025 図9-37

# 今回のチェックリスト

- 有機化合物の官能基が反応物のそれと置き換わった化学反応を置換反応とよぶ。芳香族化合物以外の場合、電子供与性の反応試薬は[ a ] 剤とよばれ、C原子に結合する結果、結合していた官能基が脱離する（脱離基とよぶ）。2次反応のもの（ $S_N2$ ）と1次反応のもの（ $S_N1$ ）があり、前者は[ b ] 状態の安定性、後者は反応中間体である[ c ] の安定性が反応機構を支配する。
- 反応物から官能基が脱離してC=C結合が生じる化学反応を脱離反応とよぶ。求核剤が反応物のH原子と結合する結果、H原子に結合していたC原子が隣接C原子と2重結合をつくり、隣接C原子から官能基が脱離する。2次反応のもの（E2）と1次反応のもの（E1）があり、前者は[ b ] 状態の安定性、後者は反応中間体である[ c ] の安定性が反応機構を支配する。脱離反応は[ d ] 反応と同時に進行しやすい。
- ベンゼンおよびベンゼン置換体の置換反応では、電子受容性の[ e ] 剤が反応する（芳香族求電子置換反応 $S_EAr$ とよぶ）。反応中間体である[ f ] の安定性が反応機構を支配する。複数の生成物が生じるベンゼン置換体の置換反応では、一個目の置換基によって、オルト・パラ配向とメタ配向という生成物量の傾向の違いが生じる。