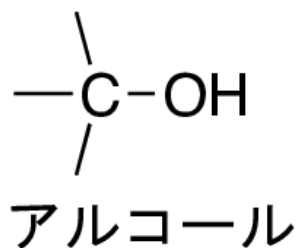


アルコール・エーテルの反応 (1)

アルコール・エーテルの命名法

アルコールを「活性化」する方法は？

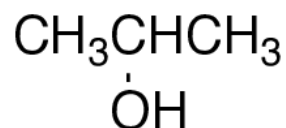
アルコールの命名法



置換
命名法
エタノール
ethanol

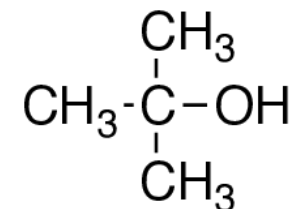
官能種類
命名法

エチルアルコール
ethyl alcohol



2-プロパノール
2-propanol

イソプロピルアルコール
isopropyl alcohol

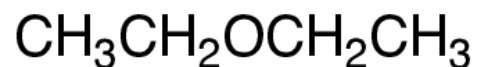


2-メチル-2-プロパノール
2-methyl-2-propanol

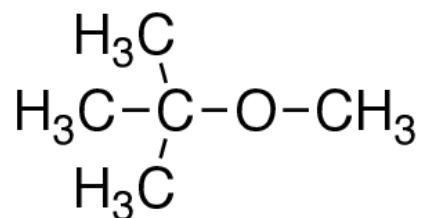
t-ブチルアルコール
t-butyl alcohol

※「イソプロパノール」「*t*-ブタノール」は誤り
(理由：「イソプロパン」「*t*-ブタン」という炭化水素は存在しないため)

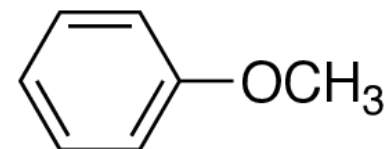
エーテルの命名法



ジエチルエーテル
diethyl ether



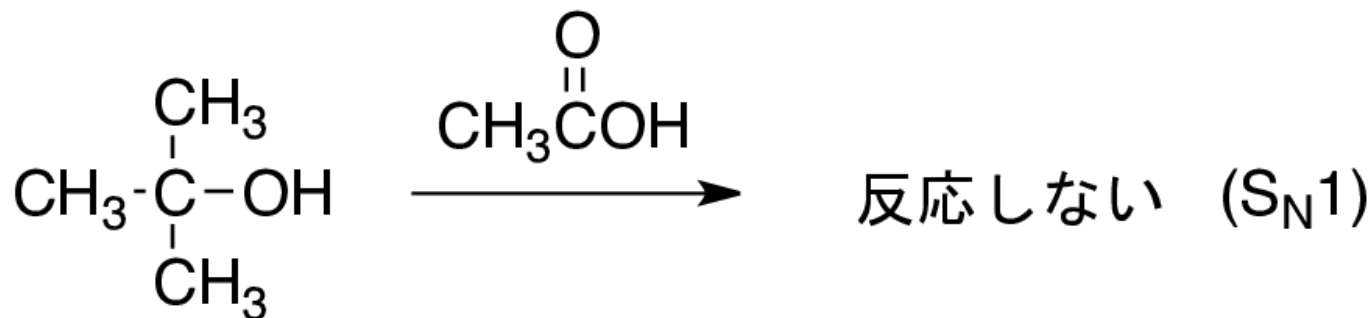
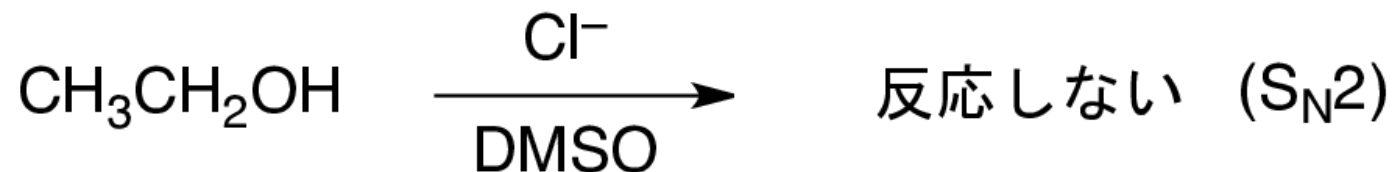
t-ブチルメチルエーテル
t-butyl methyl ether
2-メトキシ-2-メチルプロパン
2-methoxy-2-methylpropane



メチルフェニルエーテル
methyl phenyl ether
メトキシベンゼン
methoxybenzene

アルコールの「OH基」の脱離能

「C-OH」は「C-ハロゲン」と同じように反応するのか？



-OH：強塩基性 → 脱離能が低い

OH基を「脱離能の高い別の置換基」に変える必要がある

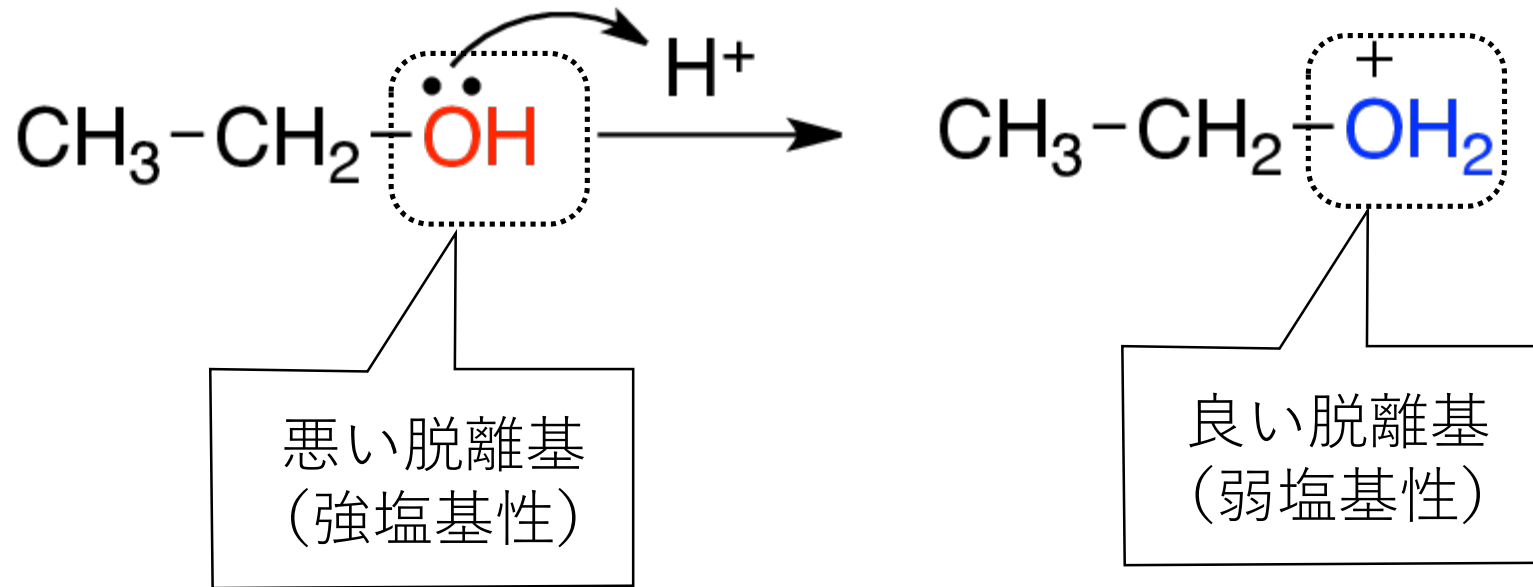
「OH基」の脱離能を高めるための3つの方法

- 酸で OH をプロトン化して「H₂O」に変える
- OH基をスルホン酸エステルに変える
- PBr₃ または SOCl₂ を使ってOH基をハロゲンに変える

活性化方法 1

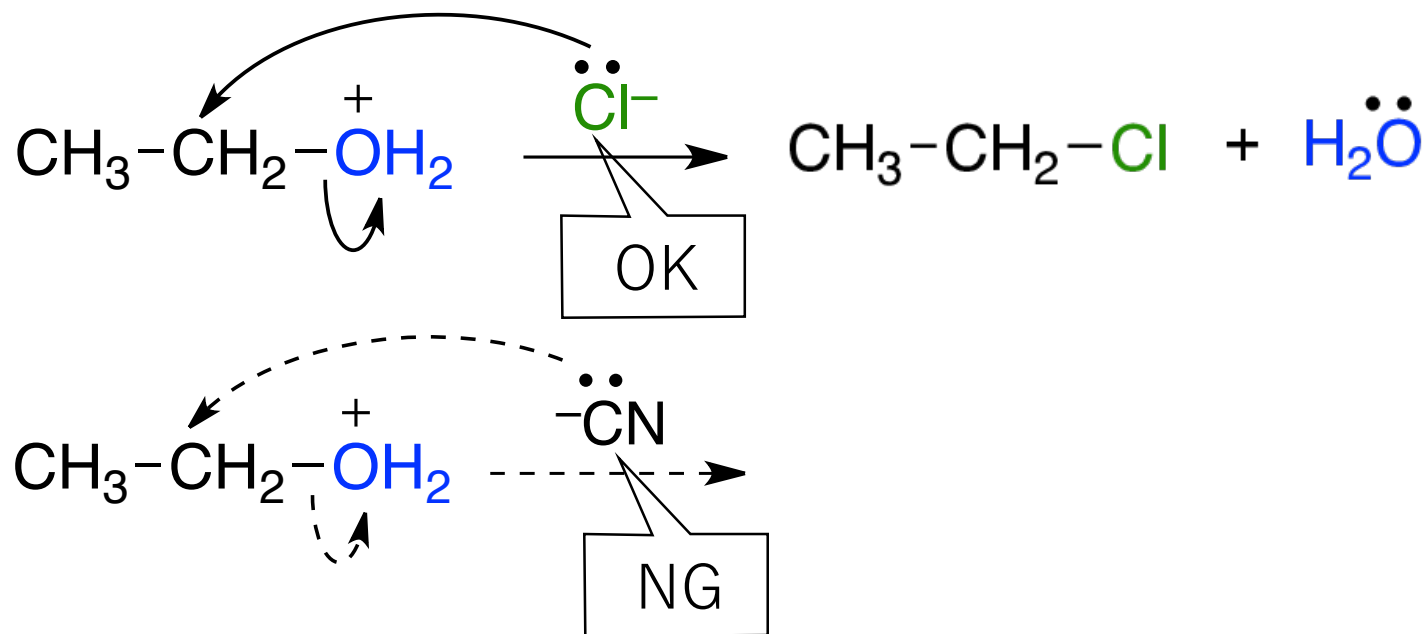
酸で OH 基を「H₂O」に変える

方法 1 : 酸で OH 基をプロトン化する



方法1：酸でOH基をプロトン化する

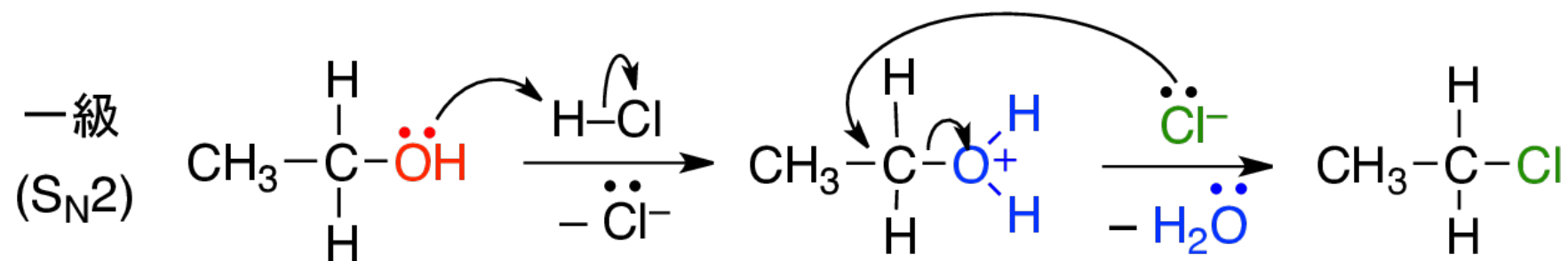
後続の置換反応では、弱い求核剤のみ使用可能



強酸性条件なので、強い求核剤は H^+ と結合して求核性を失う



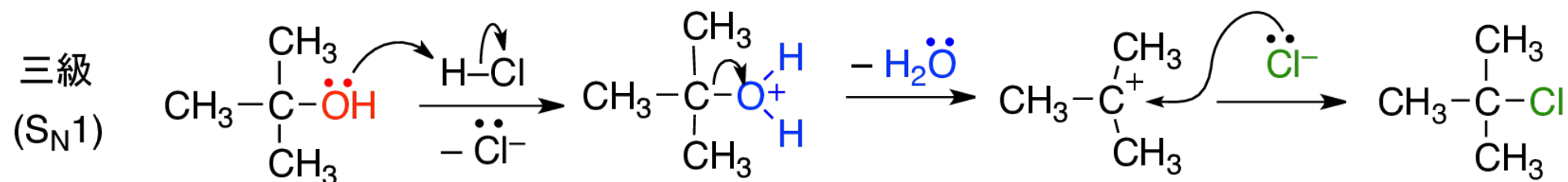
一級アルコールとハロゲン化水素の反応：S_N2



Cl⁻ は強酸性でも存在する（弱塩基だから）

ただし、反応は遅い（通常は加熱が必要）

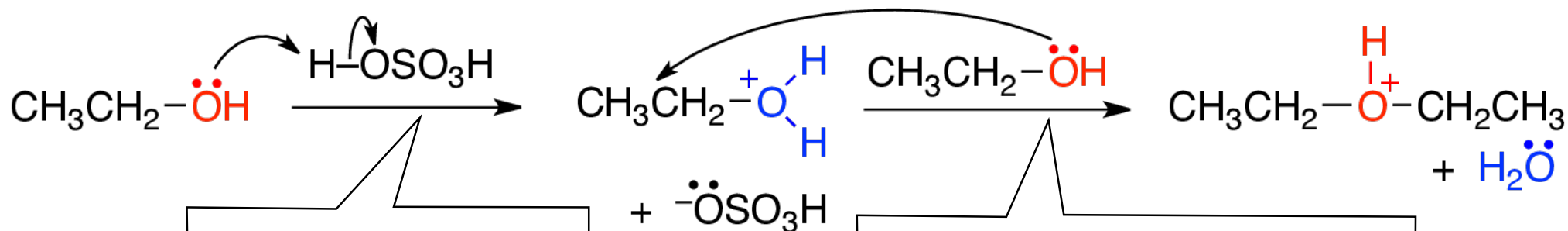
三級アルコールとハロゲン化水素の反応：S_N1



三級アルコールの酸性条件での S_N1 は室温でも進行する

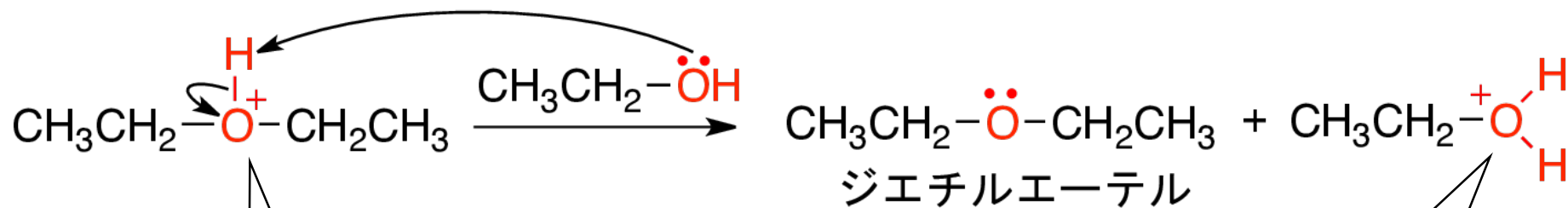
【練習問題】 (1) 1-オクタノールを HBr と加熱すると 1-ブロモオクタンが得られる。反応機構を巻き矢印で書きなさい。
(2) 1-オクタノールと NaBr を加熱しても反応は起こらない。理由を説明しなさい。

酸触媒によるアルコールの S_N2 反応：エーテルの生成



触媒量の酸による
プロトン化

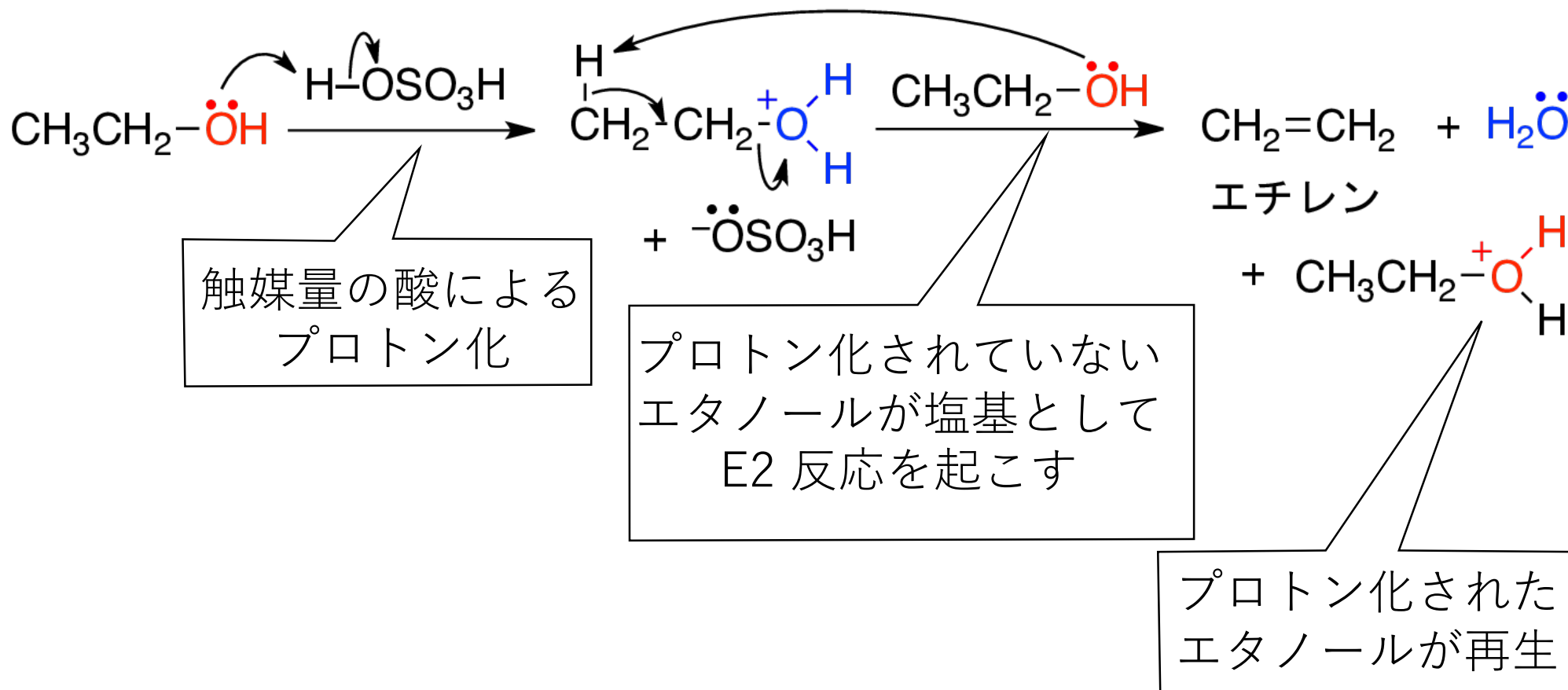
エタノールを求核剤
とする S_N2



O⁺ から H⁺ が外れる

プロトン化された
エタノールが再生

酸触媒によるアルコールの E2 反応：アルケンの生成



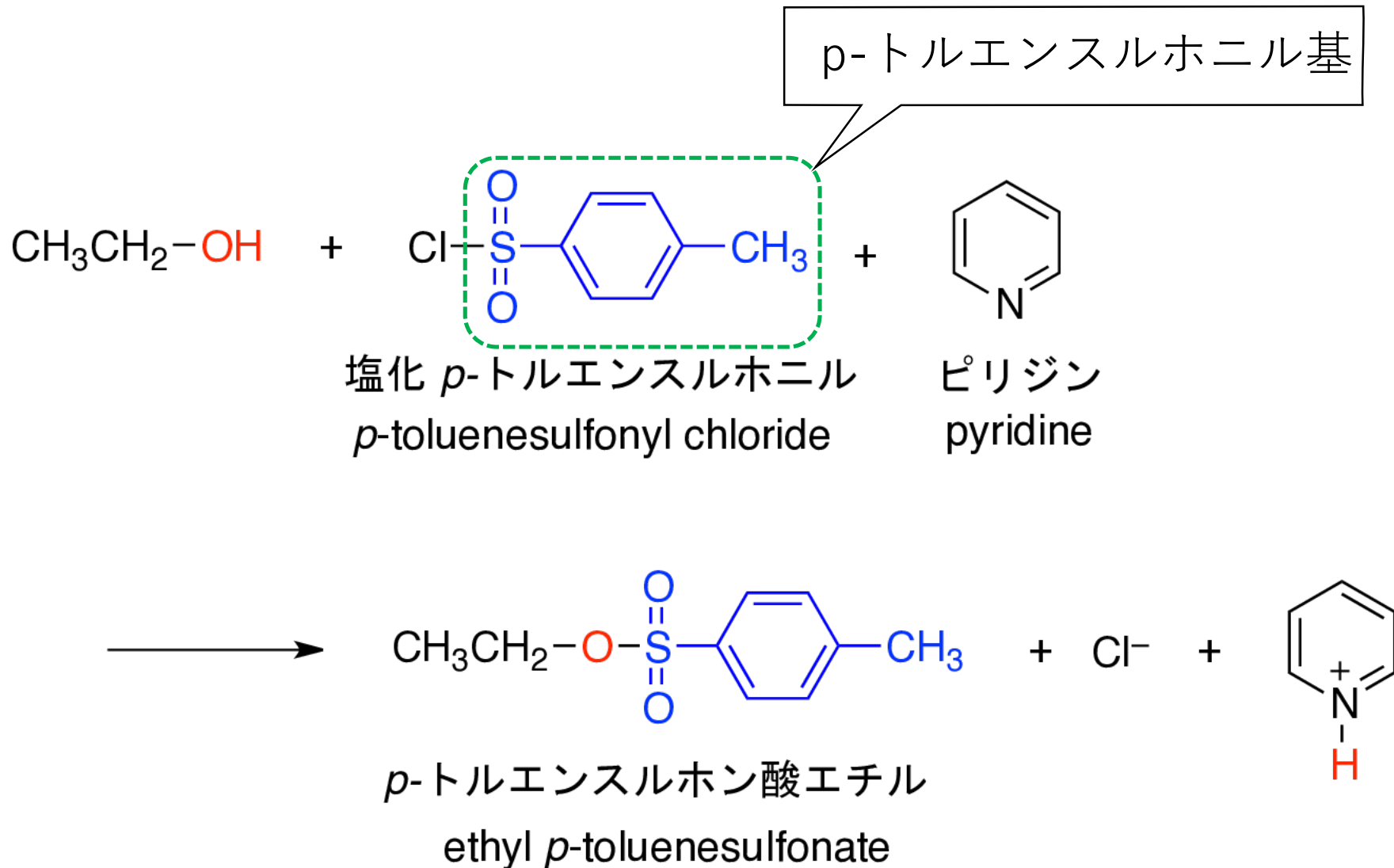
※ 温度が高いと E2, 低いと $\text{S}_{\text{N}}2$ が優先する

【練習問題】 1,4-ブタンジオールを酸触媒で分子内脱水した。
生成物を書き、巻き矢印で反応機構を示しなさい。

活性化方法 2

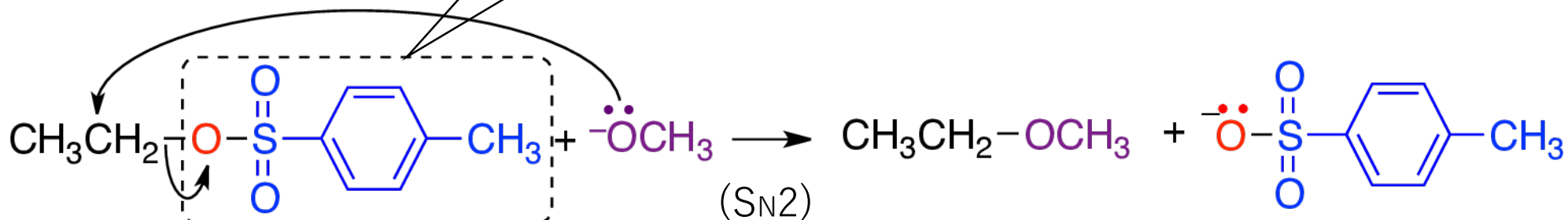
OH基をスルホン酸エステルに変える

方法 2 : OH 基をスルホン酸エステルに変える

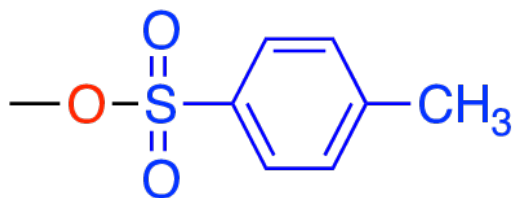


「スルホニルオキシ基」は良い脱離基

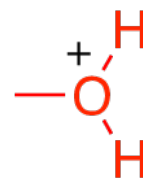
p-トルエンスルホニルオキシ基



良い脱離基
(弱い塩基)



-2.8



-1.7



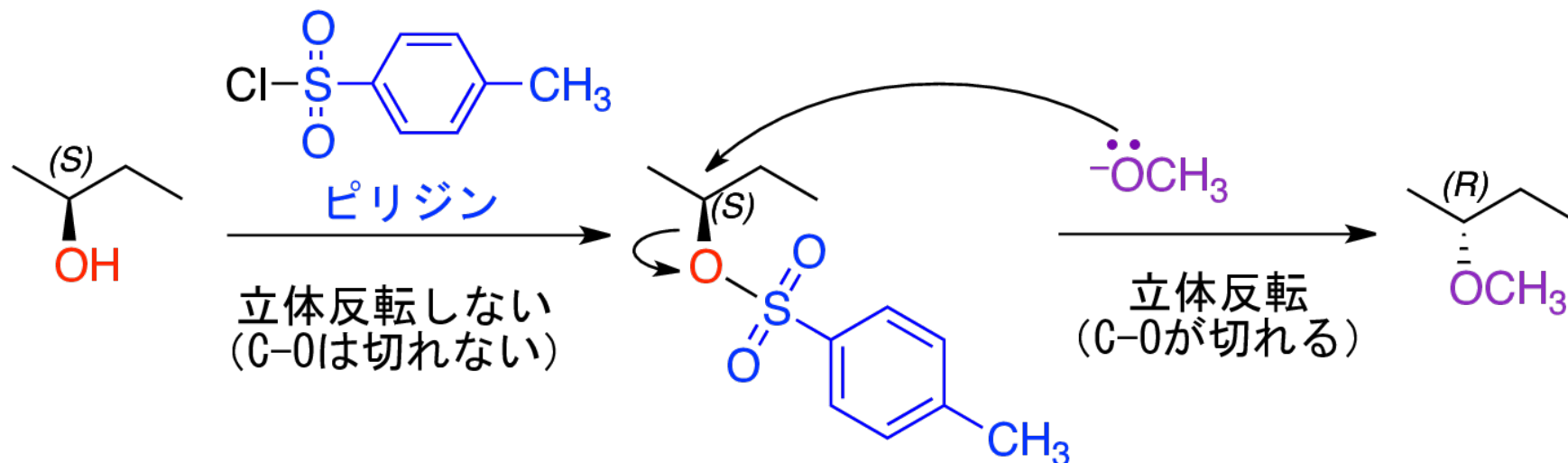
15.7

共役酸の pK_a

(弱い塩基
= 良い脱離基)

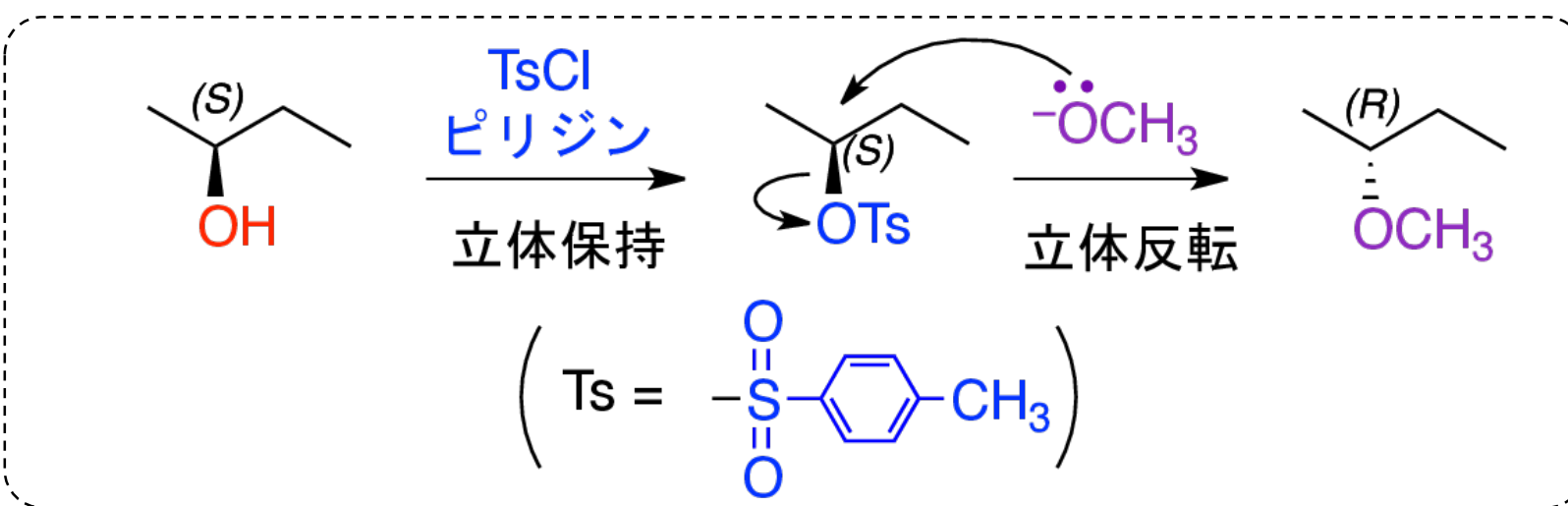
(強い塩基
= 悪い脱離基)

スルホン酸エステルを経由する S_N2：立体化学

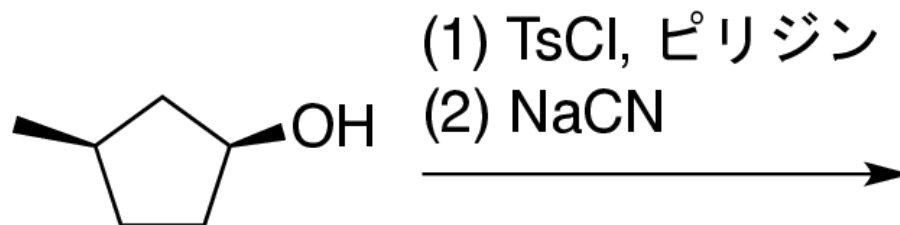


省略記号「Ts」を使って書く

(Ts = *p*-トルエンスルホニル基)



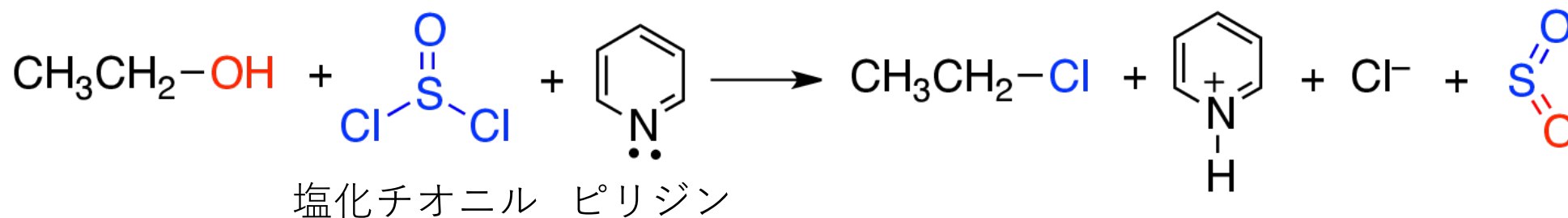
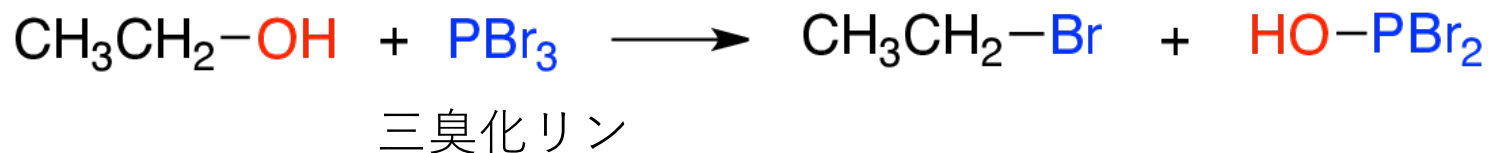
【練習問題】 次の反応の生成物を書きなさい。また、立体選択性について説明しなさい。



活性化方法 3

OH基をハロゲンに変える

方法 3 : PBr₃, SOCl₂ で OH 基をハロゲンに変える



共役酸の pK_a

—Br

-9

—Cl

-7

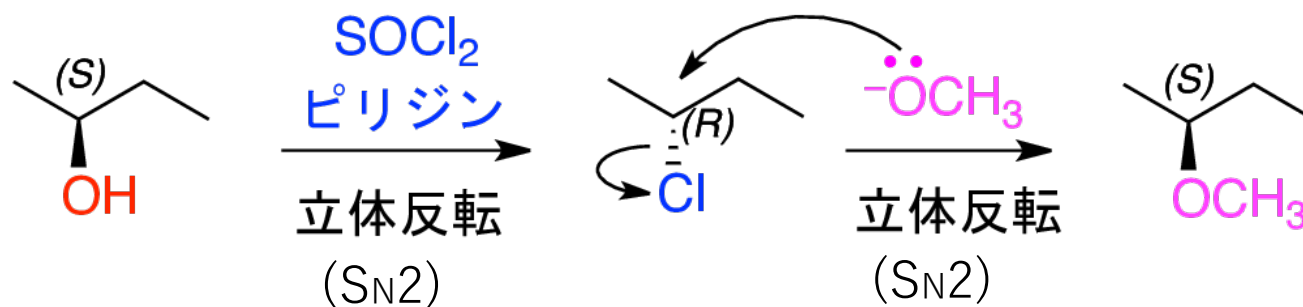
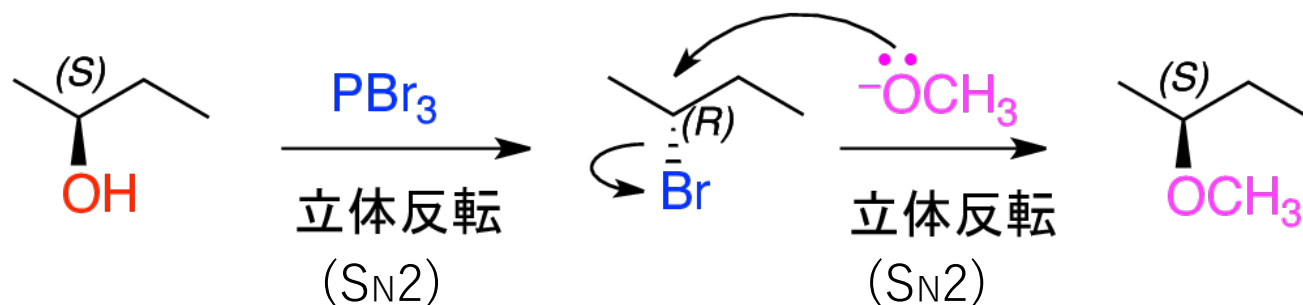
—OH

15.7

(弱い塩基
= 良い脱離基)

(強い塩基
= 悪い脱離基)

ハロゲン化アルキルを経由する S_N2：立体化学



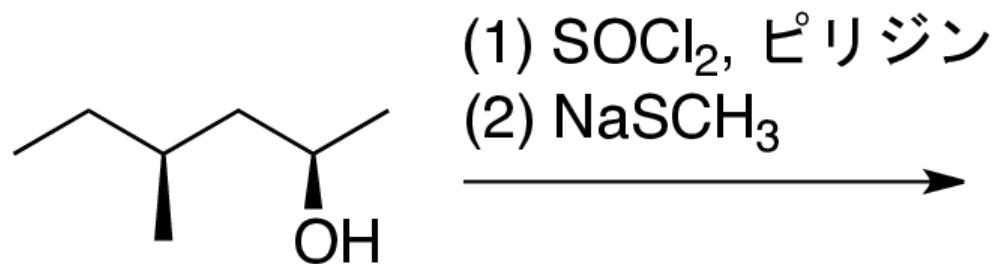
TsCl を使った場合の立体化学と見比べること

アルコールの活性化法：まとめ

活性化法	反応式	脱離基	活性化生成物の立体配置	S _N 2生成物の立体配置
プロトン化	$\text{R-OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R-OH}_2^+$	H ₂ O	—	—
スルホン酸エステル	$\text{R-OH} \xrightarrow[\text{ピリジン}]{\text{TsCl}} \text{R-OTs}$	TsO ⁻	保持	反転
PBr ₃ による臭素化	$\text{R-OH} \xrightarrow{\text{PBr}_3} \text{R-Br}$	Br ⁻	反転	保持
SOCl ₂ による塩素化	$\text{R-OH} \xrightarrow[\text{ピリジン}]{\text{SOCl}_2} \text{R-Cl}$	Cl ⁻	反転	保持

※ 立体配置は「出発物質のアルコール」に対して示したものの

【練習問題】 次の反応の生成物を書きなさい。また、立体選択性について説明しなさい。



【練習問題】左のアルコールから化合物 A, B を合成する方法を提案しなさい。

