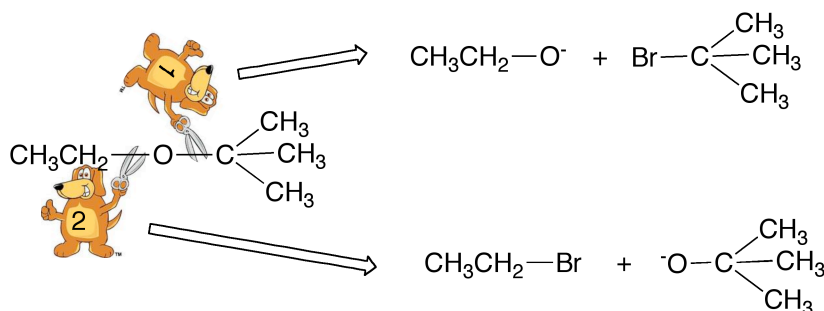
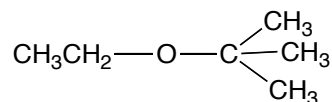


エーテル C—O—C

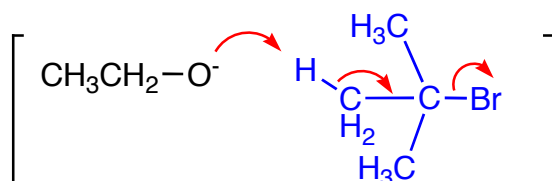
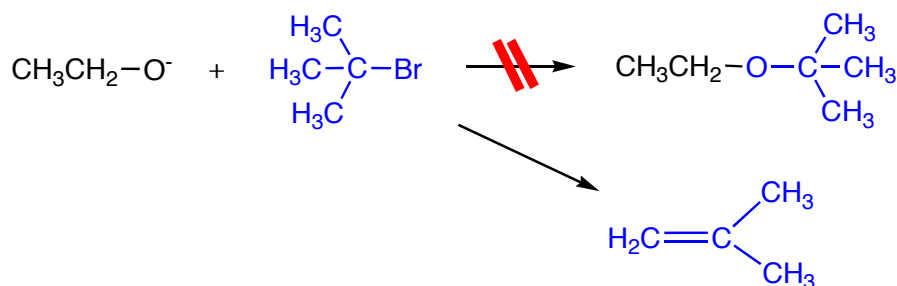
Williamson エーテル合成(前回の続き)

次の *t*-ブチルエチルエーテルを合成する場合はどうだろう。どの箇所で結合させるか、2つのルートが考えられる。



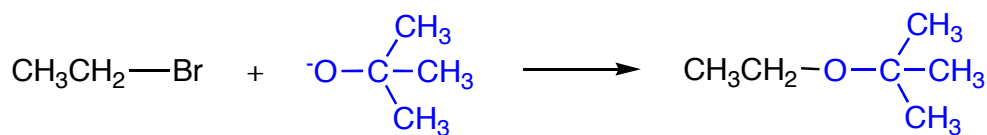
が、1 番目の反応では受手の混みあい具合が大きいのので S_N2 反応は起こらず **脱離反応** が起こる。2 番目の反応は、第一級臭化物であり S_N2 反応が行きやすいので、この方法でエーテル合成をすれば目的物が得られる。

1 の結合形成を行う場合



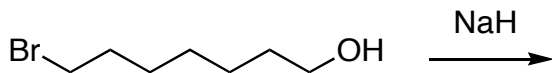
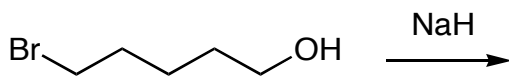
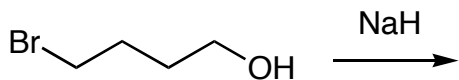
脱離反応の優先

2 の結合形成を行う場合

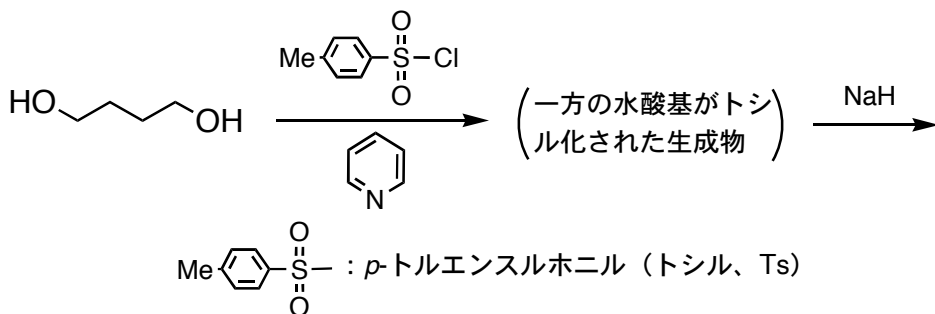
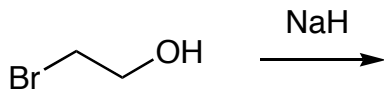


以下の反応ではどのような生成物が得られるか、考えよう。

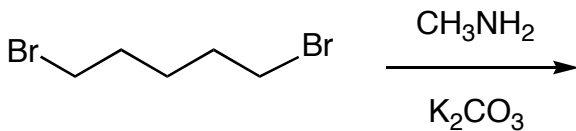
分子内反応 (8章 p423) の例



(分子内反応は起こり難い。8員環は形成し難いからです。)

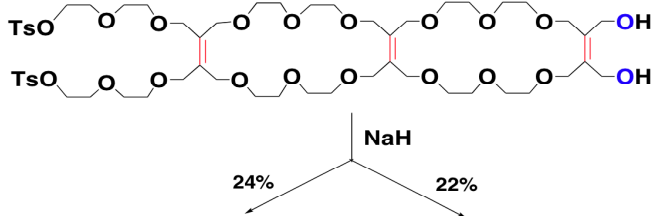


 次はどうか :



分子内反応は分子間反応より有利なことが多い。特に5員環、6員環化合物は生成しやすい。

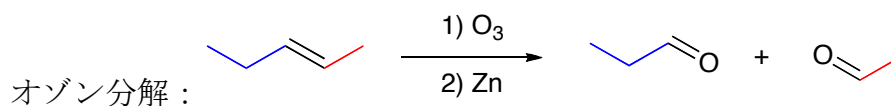
【問】 次の反応の生成物を予測しなさい。



TsO (p-toluenesulfonyloxy) = 

(2種類の分子内反応生成物が得られる)

また、これらの生成物をオゾン分解（オゾンを作用させた後、 Zn で処理）するとどのような生成物が得られるだろうか？

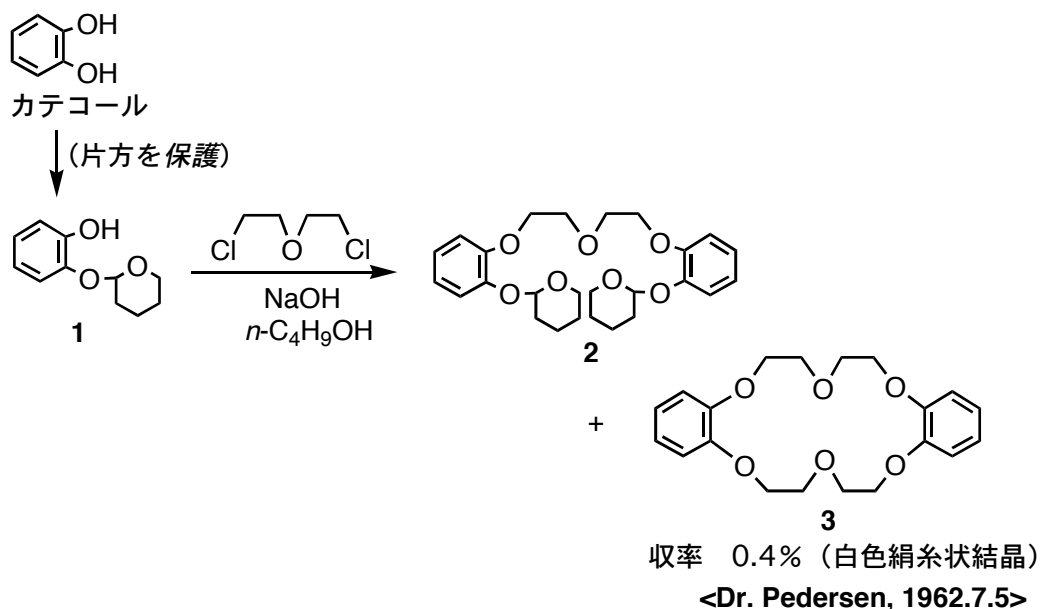


クラウンエーテル

Dr. Pedersen (Du Pont) の研究 (1962 年 7 月 5 日の話)

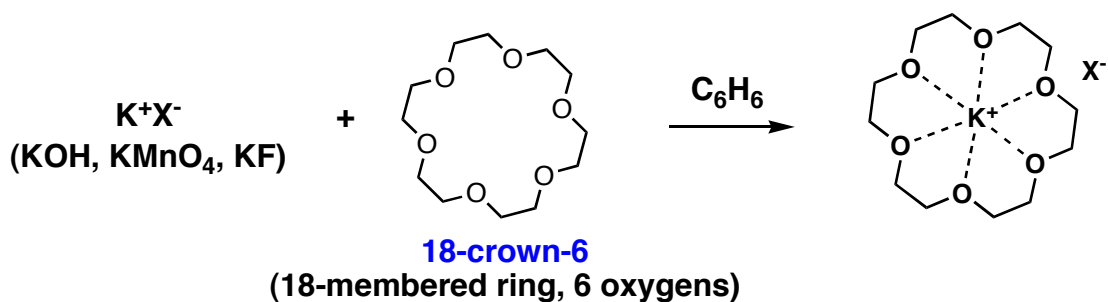
化合物 **1** に塩基の存在下に 1/2 モル当量の二塩化物を作用させると、目的物 **2** が収率よく得られた (Williamson エーテル合成)。他に、0.4%の収率で副生成物 **3** を得た。

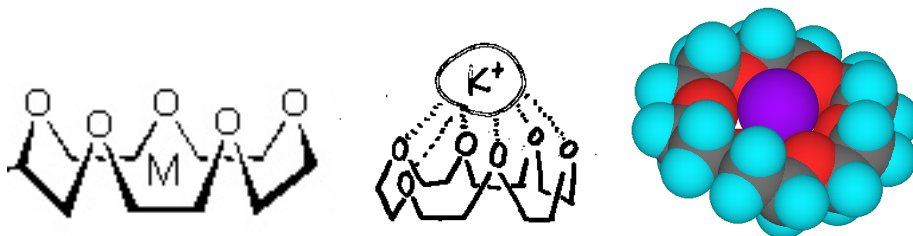
👉 目的物の生成機構を解説できること。また、副生成物 **3** がどのようにしてできるかも解説出来ること。



Pedersen はこれに目を引かれた。すなわち、水にしか溶解難い無機物 (KOH, KMnO_4 , KF など) が、**3** を存在させることで有機溶媒に溶解するようになることを発見したのである！

何故溶けるか・・・次のように説明される。すなわち、カチオンを包み込み脂溶性となることで、有機溶媒に溶けるようになったのです。





配位した状態がクラウンに似ているためクラウンエーテルと命名される。18-crown-6 は K^+ が丁度納まる大きさをもっている。カリウムイオンより小さい Na^+ を取り込むには 15-crown-5 が適している。



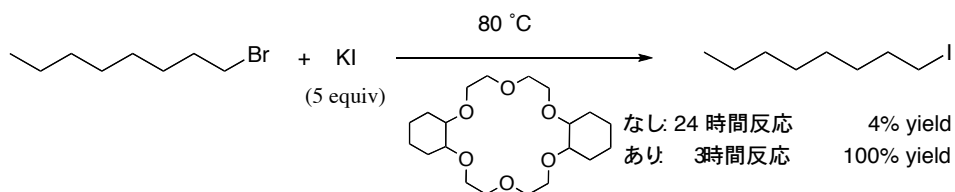
67年に来日の際、福岡市で撮影と
＝前列中央がペダーセンさん夫妻

Pedersen の母親は日本人。

この複合体（コンプレックス）を見て、何か思い浮かびませんか？

そう！溶媒和です。有機溶媒に溶けるようになるだけでなく、 X^- がカチオンから離らかされることで、求核性が高くなることが推測されるでしょう。

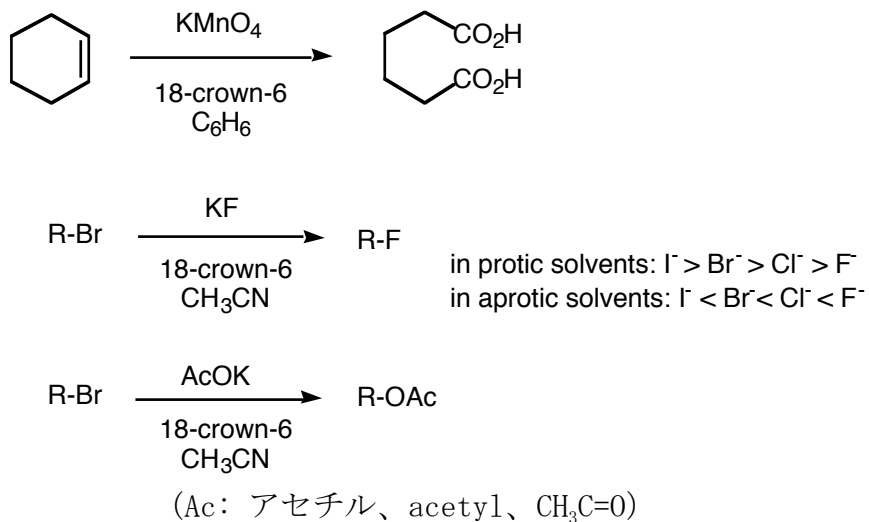
実際、その性質がうまく反応に活かされて、合成に利用されるのです。一例を次に示します。



[Sam & Simmons, *JACS*, **96**, 2252 (1974).]

有機溶媒系に水溶性の試薬を溶かし込んで化学反応が容易に行えるようになった（それ以前は水中で長時間の加熱を必要とした）。次の例がそれです。

KMnO₄ がベンゼンに溶ける！・・・purple benzene



クラウンエーテルの発見とその新しい性質こそが、今日の超分子化学に結実する・・・ナノの世界に繋がる

彼の思いがけない発見がノーベル賞に繋がっていった (Pedersen と下の写真の 2 人が受賞)。

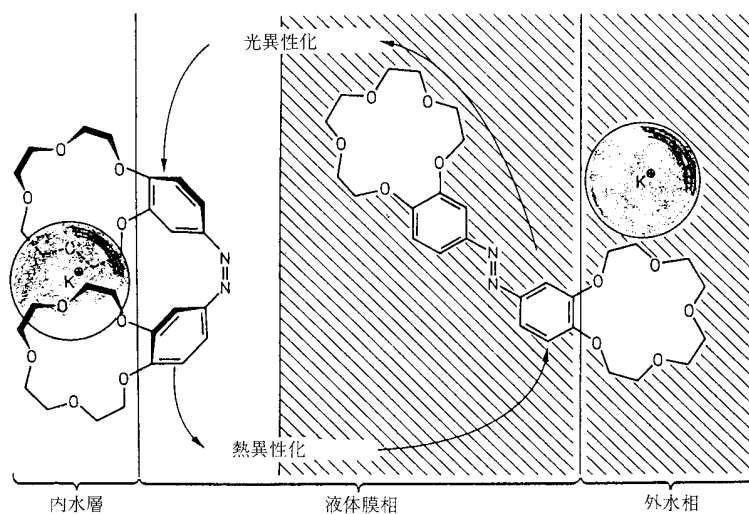
NOBEL PRIZES: U.S., French chemists share award

The road to the 1987 Nobel Prize in Chemistry began in the 1960s when organic chemist Charles J. Pedersen, 3 and now retired from Du Pont, invented a series of cyclic polyethers and named them crown ethers to reflect their conformation. Organic chemistry professors Jean-Marie Lehn of Louis Pasteur University, Strasbourg, France, and Donald J. Cram of the University of California, Los Angeles, later contributed significantly to this new field of research.



Cram (above) and Lehn are two of three chemists sharing the 1987 Nobel Prize in Chemistry.

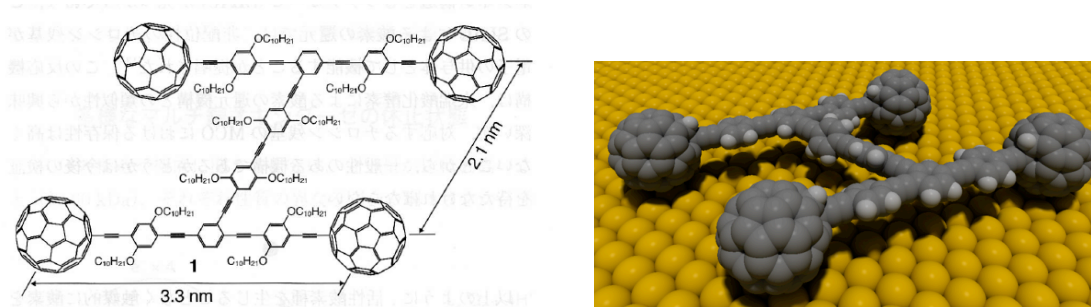
“化学道具”



アゾ基のシストランス異性化を利用してクラウンによるイオン輸送システムが考案された。ピンセットの役割をしている・・・“化学道具”

ナノの世界

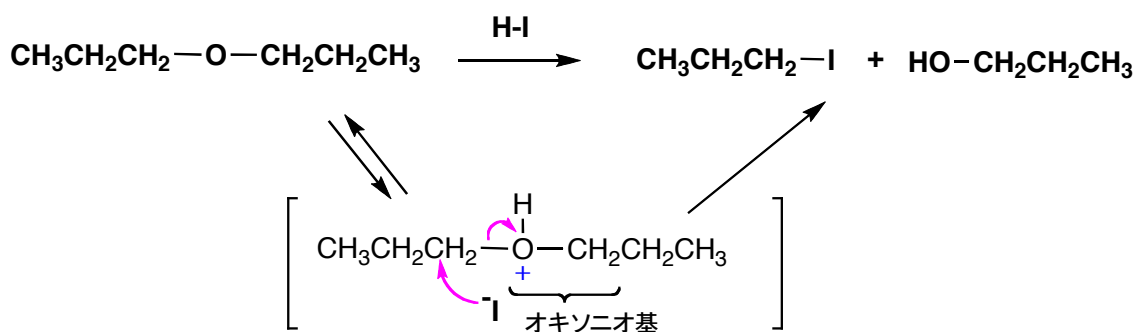
おまけ（次の“分子”は何に見えますか?!）:



車の形をした分子が、車輪を回転させながら、ガラスのスライドの上を時速およそ 1 万 4500 ナノメートルで走り回っている「ナノカー」。

エーテルの求核置換反応（p 497）

エーテルはアルコールと同様強酸によりプロトン化を受けオキソニウムイオンを生成する。これには脱離しやすいオキソニオ基 $R'O^+H$ があり、求核攻撃を受けて置換反応が完結する。生成するアルコールは、HI によってさらにヨウ化物へ変換されるだろう。



つぎのような場合、どのようなことが起こるだろう。メカニズムとともに生成物を示しなさい。

