

反応中間体

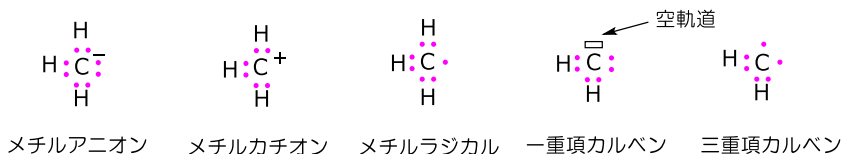
問 25 (国家試験問題) CHECK! □□□

炭素原子の最外殻に収容されている電子数が7である反応中間体はどれか。1つ選べ。

- 1 H_3C^-
- 2 H_3C^+
- 3 $\text{H}_3\text{C}\cdot$
- 4 $\text{H}_2\text{C}:$ (一重項)
- 5 $\text{H}_2\dot{\text{C}}\cdot$ (三重項)

電子が収容されている最も外側の電子殻を最外殻といい、そこに含まれる電子を最外殻電子または価電子という。以下に各選択肢のルイス構造式を示す。


- 1 \times : メチルアニオンの構造である。炭素原子の最外殻に収容されている電子数は8である。
- 2 \times : メチルカチオンの構造である。炭素原子の最外殻に収容されている電子数は6である。
- 3 \bigcirc : メチルラジカルの構造である。炭素原子の最外殻に収容されている電子数は7である。
- 4 \times : 一重項カルベンの構造である。炭素原子の最外殻に収容されている電子数は6である。
- 5 \times : 三重項カルベンの構造である。炭素原子の最外殻に収容されている電子数は6である。



解答 3

.....

【MEMO】

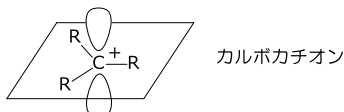
これだけは！おさえておくポイント 

<反応中間体の特徴>

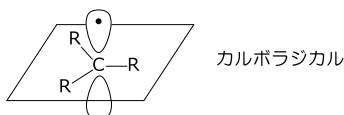
- ①ほとんどの反応中間体は寿命が短く、単離される例はまれである。
- ②カルボアニオン以外はオクテット則（最外殻電子が8個となるような希ガス形電子配置）を満たしていない。
- ③化合物の反応の過程で生成する 경우가多いが、全ての反応で反応中間体が生成するわけではない。

<有機反応における主な中間体とその混成軌道、構造>

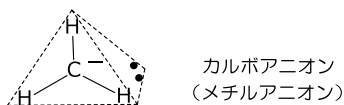
- 1) カルボカチオン：炭素の最外殻電子数が6個で正の電荷をもつ。 sp^2 混成軌道を取り、平面構造をもつ。電子供与基であるアルキル基が多く結合するほど正の電荷が安定するため、カルボカチオンは安定となる。安定性：第3級>第2級>第1級。



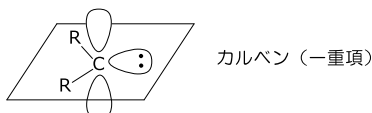
- 2) カルボラジカル：炭素の最外殻電子数が7個で電荷をもたない。 sp^2 混成軌道を取り、平面構造をもつ。電子供与基であるアルキル基が多く結合するほど電子不足が解消されるため、カルボラジカルは安定となる。安定性：第3級>第2級>第1級。



- 3) カルボアニオン（メチルアニオンの場合）：炭素の最外殻電子数が8個で負の電荷をもつ。 sp^3 混成軌道を取り、正四面体構造をもつ。電子求引基が多く結合するほど、マイナスの電荷が分散化されるためカルボアニオンは安定となる。



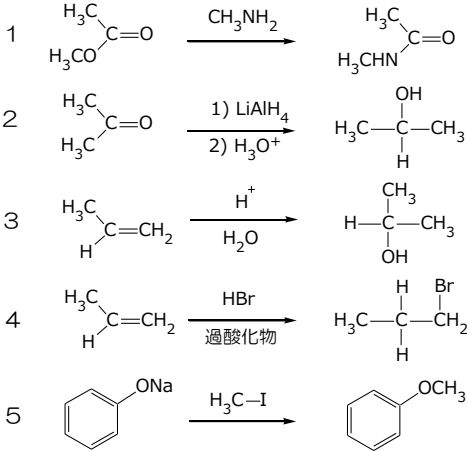
- 4) カルベン：炭素の最外殻電子数が6個で電荷をもたない。カルベンには、ピラジカル構造をもつ三重項カルベンとローンペアと空軌道をもつ一重項カルベンがある。合成化学的に利用されるのは一重項カルベンの方が多い。一重項カルベンは sp^2 混成軌道を取り、混成軌道の中にローンペアを収容し、空のp軌道をもつ。



■■■ 関連問題 ■■■

問 26 (オリジナル問題) CHECK! □□□

以下の反応において、カルボカチオン中間体を生成する反応はどれか。1つ選べ。



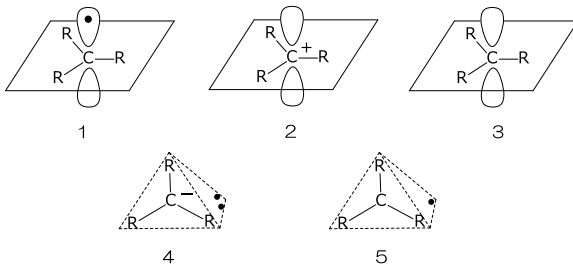
問 27 (オリジナル問題) CHECK! □□□

炭素原子の最外殻電子がオクテット則を満たしている反応中間体はどれか。1つ選べ。

- 1 カルベン (一重項)
- 2 カルベン (三重項)
- 3 カルボカチオン
- 4 カルボラジカル
- 5 カルボアニオン

問 28 (オリジナル問題) CHECK! □□□

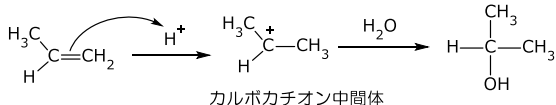
カルボラジカルの構造と電荷を正しく表しているのはどれか。1つ選べ。ただし、●は電子が1つ存在することを表している。



■■■ 解答 ■■■

問 26 解答：3

- 1 ×：エステルに対するアミンの求核置換反応である。カルボカチオン中間体は生成しない。
- 2 ×：カルボニル化合物に対するヒドリド (H^-) の求核付加反応である。本反応では、カルボカチオン中間体は生成しない。
- 3 ○：アルケンに対する H^+ の求電子付加反応である。本反応の第一段階での付加で、水素は水素の多い炭素に結合し（マルコフニコフ則）、カルボカチオン中間体が生成する。



- 4 ×：アルケンに対するラジカル付加反応である。カルボラジカル中間体が生成する。
- 5 ×：ヨウ化メチルに対するフェノキシドイオンの求核置換 ($\text{S}_{\text{N}}2$) 反応である。1 段階反応のため、カルボカチオン中間体は生成しない。

問 27 解答：5

最外殻電子が 8 個となるような希ガス形電子配置をオクテット則という。

- 1 ×：炭素原子の最外殻電子は 6 個のため、オクテット則を満たしていない。
- 2 ×：炭素原子の最外殻電子は 6 個のため、オクテット則を満たしていない。
- 3 ×：炭素原子の最外殻電子は 6 個のため、オクテット則を満たしていない。
- 4 ×：炭素原子の最外殻電子は 7 個のため、オクテット則を満たしていない。
- 5 ○：炭素原子の最外殻電子は 8 個のため、オクテット則を満たしている。

問 28 解答：1

カルボラジカルは平面構造の sp^2 混成軌道を取り、2p 軌道に電子を 1 つ収容し電荷をもたない。従って、選択肢 1 がカルボラジカル構造である。選択肢 2 は平面構造の sp^2 混成軌道を取り、2p 軌道に電子をもたず正の電荷をもつためカルボカチオンの構造である。選択肢 4 は正四面体構造の sp^3 混成軌道を取り、混成軌道の 1 つにローンペアを収容し、負の電荷をもつためカルボアニオンの構造である。