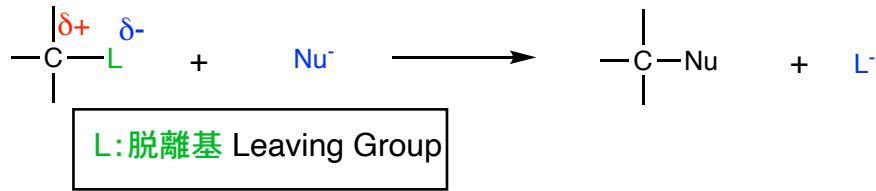


11. 飽和炭素上の求核置換反応 Nucleophilic Substitution

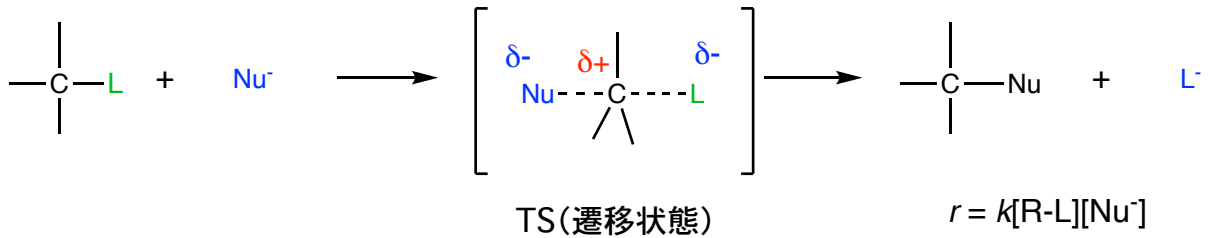


Nu^- : 陰イオン、陰性原子をもつ分子: I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , N_3^- , CN^- , H_2O ,

L : 陰性基、 L^- が安定なもの: TsO , X , $RCOO$, H_2O^+ , R_3N^+ ,

Ts = *p*-toluenesulfonyl (構造は下を参照)

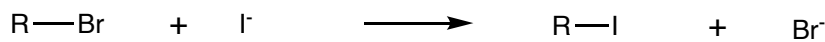
11.1. S_N2 機構



$$r = k[R-L][Nu^-]$$

二分子反応
bimolecular

例) ハロゲン交換反応



(1) アルキル基の影響: 立体効果 Steric Effect

	k_{rel}		k_{rel}	相対速度
CH_3-Br	145			
CH_3CH_2-Br	1	$CH_3CH_2CH_2-Br$	0.82	
$(CH_3)_2CH-Br$	0.0078	$(CH_3)_2CHCH_2-Br$	0.36	
$(CH_3)_3C-Br$	~0	$(CH_3)_3CCH_2-Br$	0.000012	

立体障害 Steric Hindrance の影響大: 求核種の接近を妨害

$$\text{相対速度 } k_{rel} = \frac{k_R}{k_{Et}}$$

求め方

反応機構(速度式)が同じなら

$[R-Br]_0 = [Et-Br]_0$ at $t = 0$

のとき反応開始初期の生成物量から

$$\frac{k_R}{k_{Et}} = \frac{[R-I]}{[Et-I]}$$

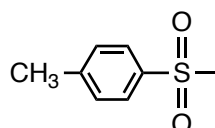
炭化水素基等の略号

Me: CH_3 Et: C_2H_5 Pr: C_3H_7 Bu: C_4H_9

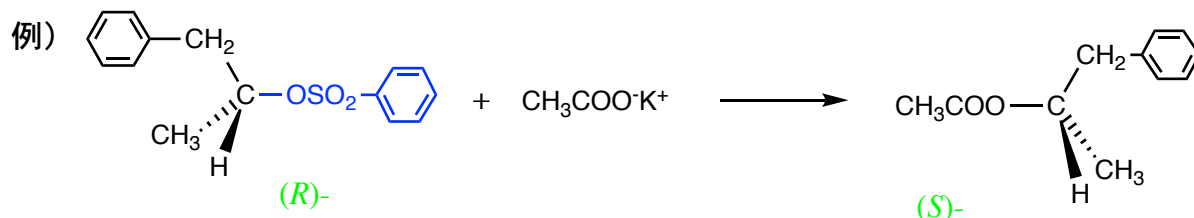
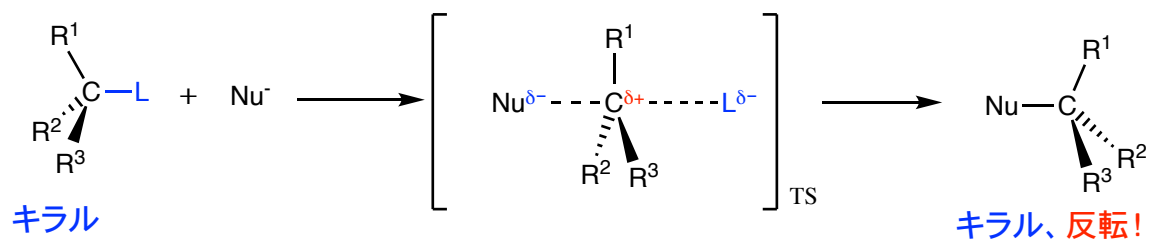
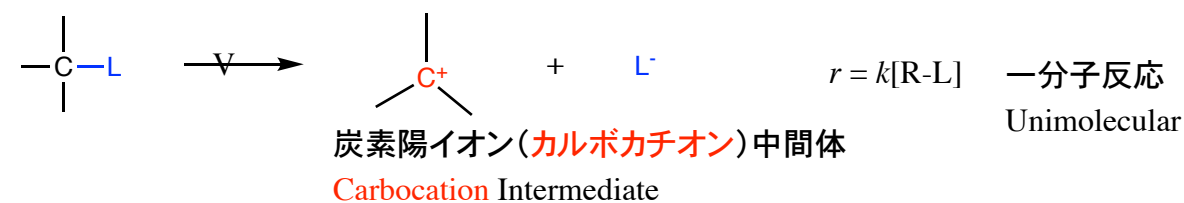
Ph: 

Ar: (芳香族置換基)

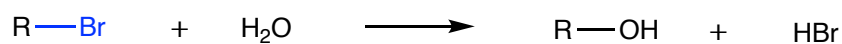
Ac: $CH_3C(=O)-$

Ts: 
p-toluenesulfonyl

(5) 立体化学

11.2. S_N1 機構

例) ハロアルカンの加水分解



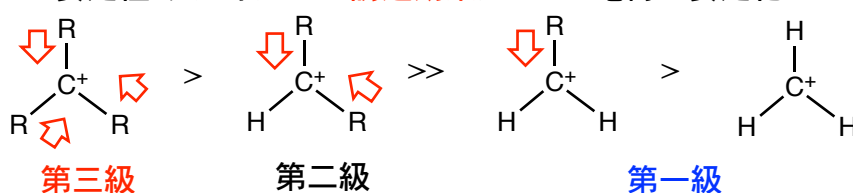
(1) アルキル基の効果

	k_{rel}
CH ₃ —Br	1
CH ₃ CH ₂ —Br	1
(CH ₃) ₂ CH—Br	12
(CH ₃) ₃ C—Br	1.2 x 10 ⁶

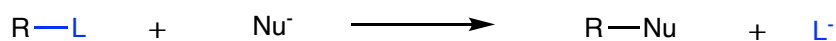
安定なカルボカチオンが生じる場合に起こりやすい

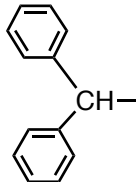
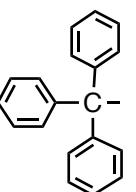
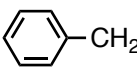
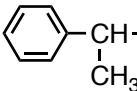
カルボカチオンの安定性: アルキル基の誘起効果による正電荷の安定化

重要!



(2) 置換基の影響: 電子効果 Electronic Effect



R	$k_{rel} (S_N1)$	R	$k_{rel} (S_N1)$
CH ₃ CH ₂	1		3x10 ⁶
CH ₂ =CHCH ₂	350		
	700		3x10 ¹⁰
	10 ⁴		
CH ₃ OCH ₂	10 ¹³		

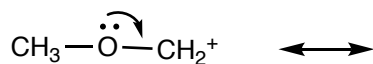
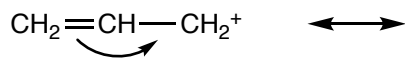
S_N1 反応のほうが顕著: 正電荷をもつ反応中間体に対する安定化の影響が大きい

(3) 脱離能: 脱離基の影響 Effect of Leaving Group

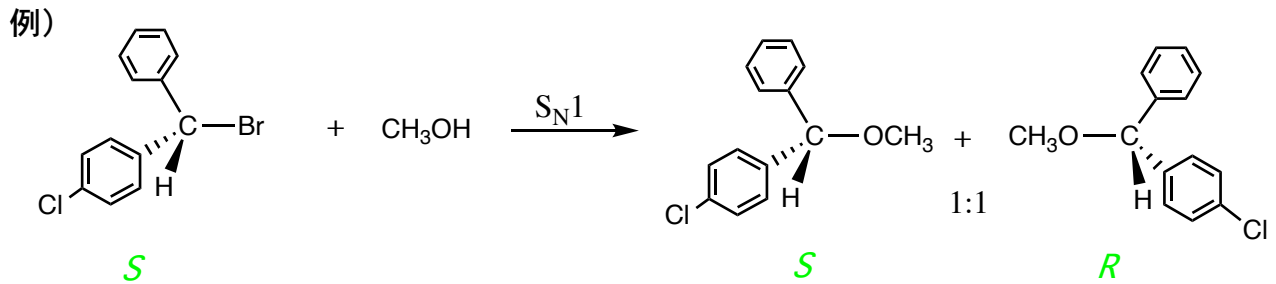
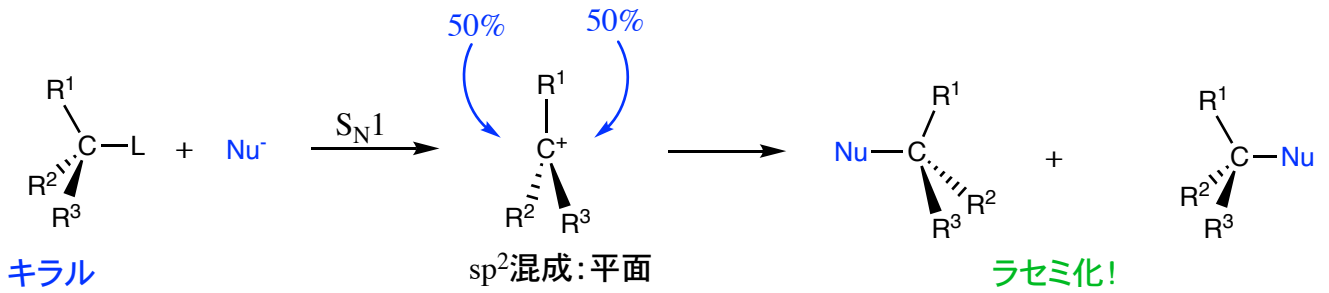
S_N2 反応と同じ傾向

S_N1 反応のほうが顕著: 反応中間体で完全に脱離しているため

(復習) カルボカチオンの非局在化による安定化(空白を自分で埋めよ)



(4) 立体化学

11.3. S_N1 か S_N2 か?

重要!

S_N1 : 律速段階はカルボカチオン $\begin{array}{c} | \\ \text{C}^+ \\ | \end{array}$ の生成

アルキル基の場合: $R_3C^+ > R_2CH^+ \gg RCH_2^+$

反応性は反応物(R-L)の構造に依存するが求核種には依存しない

立体化学: ラセミ化

S_N2 : S_N1 反応が不利な場合に起こる

求核種の攻撃(律速段階)により開始

反応中心に対する立体障害により妨害される

アルキル基の場合: $RCH_2 > R_2CH \gg R_3C$

立体化学: 立体配置の反転

(問) 次の各反応は S_N1 か S_N2 か?