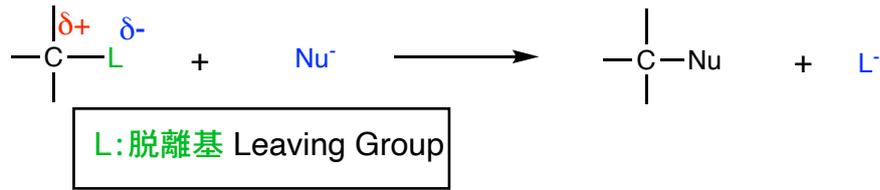


11. 飽和炭素上の求核置換反応 Nucleophilic Substitution

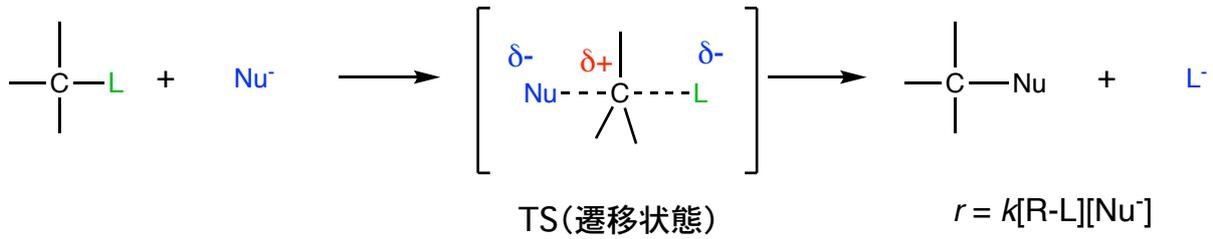


Nu^- : 陰イオン、陰性原子をもつ分子: I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , N_3^- , CN^- , H_2O ,

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

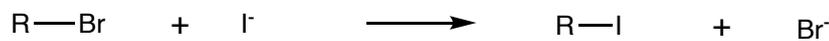
Ts = *p*-toluenesulfonyl (構造は下を参照)

11.1. $\text{S}_{\text{N}}2$ 機構



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			
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$	0.82	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Br}$	0.0078	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{Br}$	0.36	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	~ 0	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-\text{Br}$	0.000012	

立体障害 Steric Hindrance の影響大: 求核種の接近を妨害

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

求め方

反応機構(速度式)が同じなら

$[\text{R}-\text{Br}]_0 = [\text{Et}-\text{Br}]_0$ at $t = 0$

のとき反応開始初期の生成物量から

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

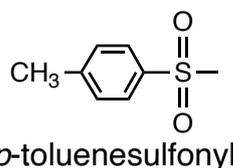
炭化水素基等の略号

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

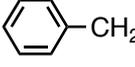
Ph: 

Ar: (芳香族置換基)

Ac: $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$

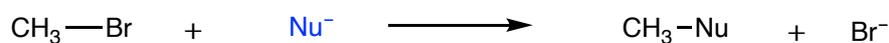
Ts: 
p-toluenesulfonyl

(2) 置換基の影響: 電子効果 Electronic Effect

R	k_{rel}	R	k_{rel}
CH ₃ CH ₂	1	CH ₃ COOCH ₂	100
CH ₂ =CHCH ₂	40	CH ₃ OCH ₂	400
	120		

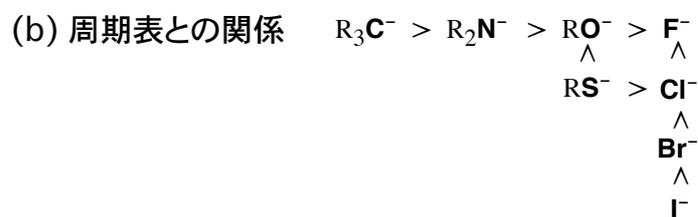
正電荷を非局在化できる基→反応を加速

(3) 求核性 Nucleophilicity: 求核種の影響



Nu ⁻ :	R ⁻ , NH ₂ ⁻	SH ⁻ , CN ⁻	I ⁻	OH ⁻ , RO ⁻	N ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	RSO ₃ ⁻	H ₂ O
k_{rel}		50	40	10		5	1	<0.01		

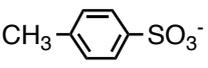
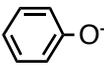
(a) 塩基性との関係: なし



負電荷が非局在化するほど求核性小さい

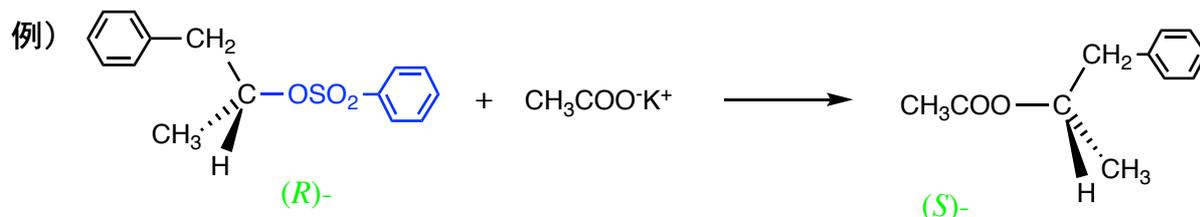
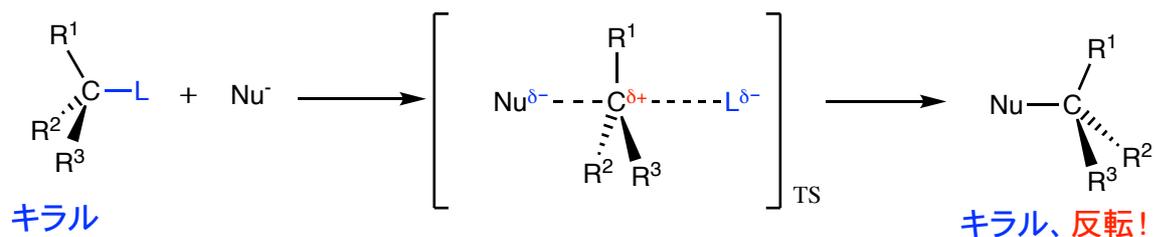
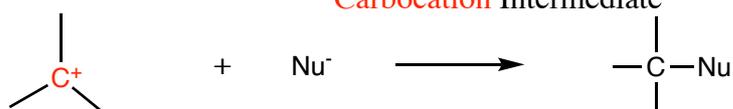
(4) 脱離能: 脱離基の影響 Effect of Leaving Group



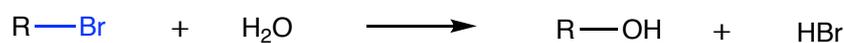
L ⁻	脱離能	HLのpK _a
 I ⁻ Br ⁻ Cl ⁻ (CH ₃) ₂ S: H ₂ O:	よい	<0
CH ₃ COO ⁻ :NH ₃  :NR ₃	普通	5~10
CH ₃ O ⁻ OH ⁻	よくない	>15

HLの酸性が強い ⇨ -Lは脱離しやすい

(5) 立体化学

11.2. S_N1 機構

例) ハロアルカンの加水分解



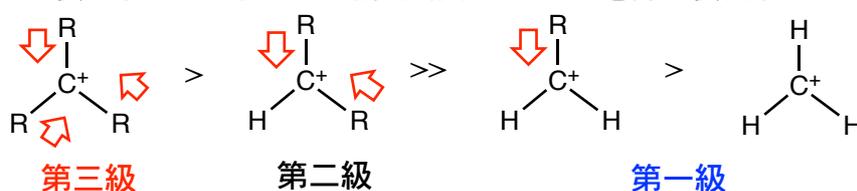
(1) アルキル基の効果

	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

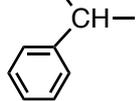
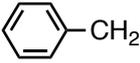
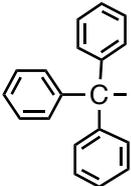
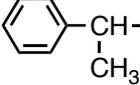
カルボカチオンの安定性: アルキル基の誘起効果による正電荷の安定化

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		

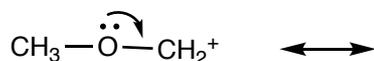
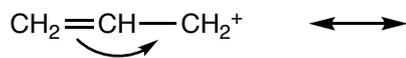
S_N1 反応のほうが顕著: 正電荷をもつ反応中間体に対する安定化の影響が大きい

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

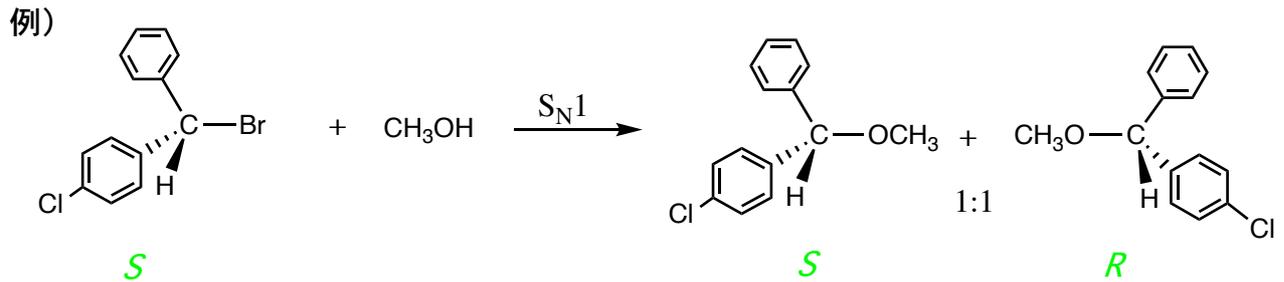
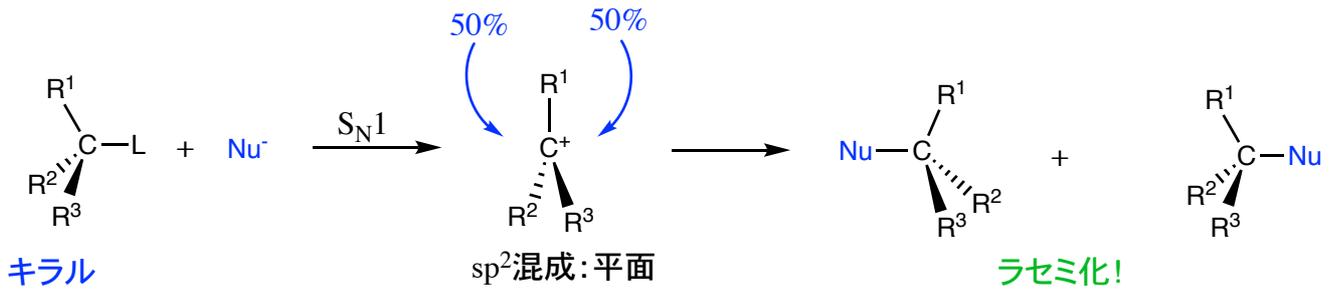
S_N2 反応と同じ傾向

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. $\text{S}_{\text{N}}1$ か $\text{S}_{\text{N}}2$ か?

重要!

$\text{S}_{\text{N}}1$: 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: $\text{R}_3\text{C}^+ > \text{R}_2\text{CH}^+ \gg \text{RCH}_2^+$

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

$\text{S}_{\text{N}}2$: $\text{S}_{\text{N}}1$ 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: $\text{RCH}_2 > \text{R}_2\text{CH} \gg \text{R}_3\text{C}$

立体化学: 立体配置の反転

(問) 次の各反応は $\text{S}_{\text{N}}1$ か $\text{S}_{\text{N}}2$ か?

