

5.0. 有機化学反応の形式：付加反応・脱離反応(B 上 4 章・6 章)と求核置換反応(B 上 8 章)

付加反応(addition reaction)：

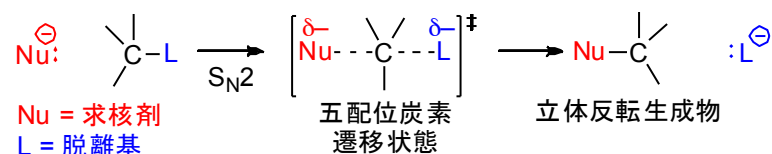
脱離反応(elimination reaction)：

求核置換反応(nucleophilic substitution reaction)：

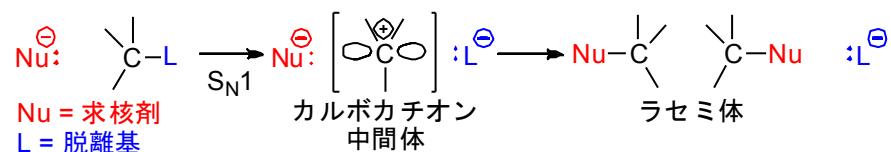
5.1. 求核置換反応：S_N2 反応と S_N1 反応(B 上 p385,386)

5.1.1. 反応機構による分類

S_N2 反応 = 二分子求核置換反応 (bimolecular nucleophilic substitution reaction)



S_N1 反応 = 一分子求核置換反応(unimolecular nucleophilic substitution reaction)

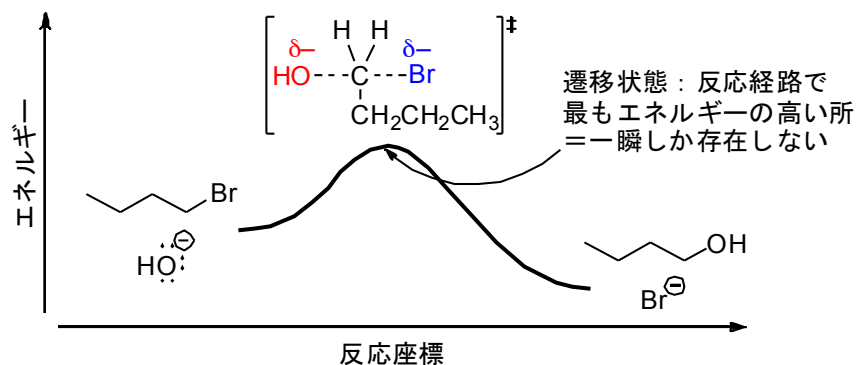


求核剤(nucleophile)：

脱離基(leaving group)：

5.1.2. S_N2 反応：反応例とその特徴(B 上 p387-392)

反応のエネルギー図

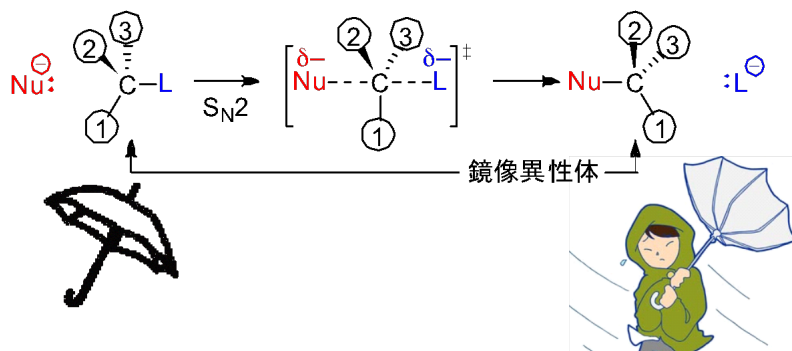


反応座標：反応の進行具合を表す＝正方向が反応の進む方向

反応速度式：反応物と求核剤の濃度の積に比例・比例定数＝速度定数 k (大きいと反応速い)

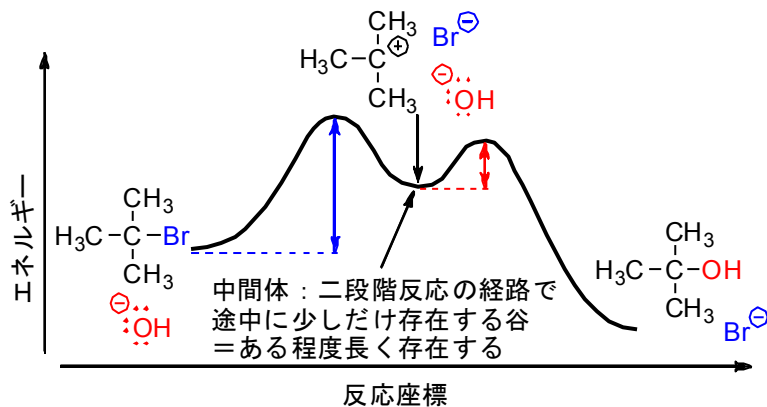
S_N2 の名前の由来：二次の求核置換反応(second-order nucleophilic substitution)

炭素のキラリティー[下図の Nu^- と L を優先順位④として炭素の立体を R,S (B 上 p231-237)で表してみよ]



5.1.3. S_N1 反応：反応例とその特徴(B 上 p401-405)

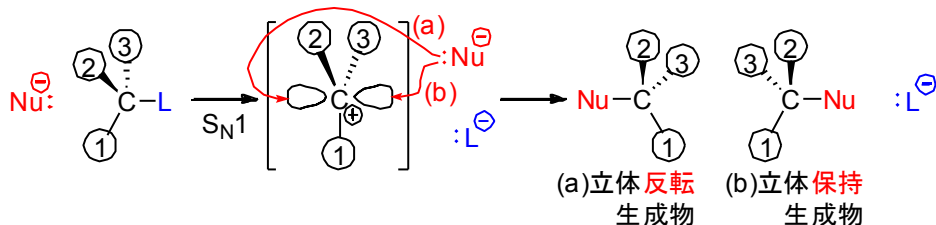
反応のエネルギー図



反応速度式：ハロゲン化アルキルの濃度のみに比例・比例定数＝速度定数 k (大きいと反応速い)

S_N1 の名前の由来：一次の求核置換反応(first-order nucleophilic substitution)

炭素のキラリティー



5.2. 求核置換反応を支配する因子

5.2.1. 中心の炭素(脱離基と結合した炭素) (B 上 p388-391,401-405)

・ S_N2 反応は置換基が少ない方が有利 :

・ S_N1 反応は置換基が多い方が有利 :

・ 2 級炭素→

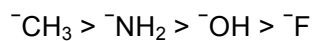
5.2.2. 脱離基(leaving group) (B 上 p392-393)

例 : ハロゲン化アルキルの反応性

	相対反応速度	HXのpK _a	
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{-F} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{-OH} + \text{F}^-$	1	3.2	加速 ↓ = 不安定な共役塩基
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{-Cl} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{-OH} + \text{Cl}^-$	200	-7	
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{-Br} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{-OH} + \text{Br}^-$	10000	-9	
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{-I} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{-OH} + \text{I}^-$	30000	-10	

5.2.3. 求核剤(nucleophile) (B 上 p393-398)

例 : ハロゲン化アルキルに対する第2周期元素の求核性



共役酸の強さ

塩基の強さ

電気陰性度

= ほぼ同じサイズの原子の求核性は塩基性と同じ序列

他にも

・
・
・