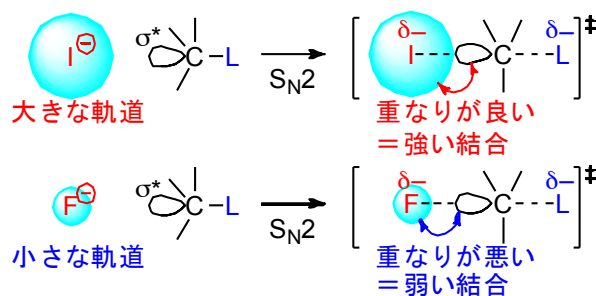


6.1. 求核剤の大きさ(B 上 p394-395)



周期表の下原子はサイズが大きい＝

＝遷移状態において求核剤と炭素の軌道の重なりが良い

＝

※

(例 : $P > N, S > O, I > Br > Cl > F$)

6.2. 求核剤に対する溶媒の効果(B 上 p395-396)

(前回の復習)ハロゲン化物イオン X^- の脱離のしやすさ $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ (電気陰性度を考えるとおかしい)ハロゲン化物イオン X^- の求核性は共役酸の酸性度で決まるのか？

プロトン性溶媒(protic solvent) :

非プロトン性溶媒(aprotic solvent) :

極性非プロトン性溶媒 :

(例) DMF, DMSO など

ハロゲン化物イオンの求核性

非プロトン性溶媒中 : $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ プロトン性溶媒中 : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

→プロトン性溶媒では溶媒和が重要＝水素結合で溶媒がハロゲン化物イオンと相互作用

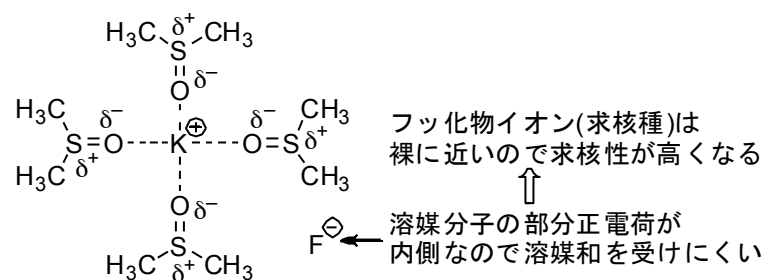
＝

＝

非プロトン性溶媒の溶媒効果

分子の表面に δ^- が存在、 δ^+ は分子の中心付近にある

→



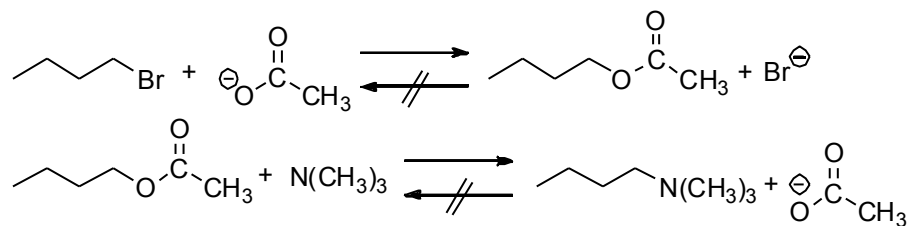
6.3. 脱離能と共役酸(B 上 p398-400, 特に p399 の表 8.3)

(右は p399 の表を一部抜粋)

脱離能

酸	pK_a	共役塩基 (脱離基)
HBr	-9.0	Br^-
$H_3C-C(=O)OH$	4.8	$H_3C-C(=O)O^-$
$H_3C-N^+(H)CH_3$	10.8	$H_3C-N(CH_3)_2$

本質的に S_N2 反応は可逆反応である→脱離能が反応の可否を決める



6.4. S_N1 反応：溶媒との反応について(B 上 p401-406)

加溶媒分解(solvolysis)：

例：ハロゲン化アルキルと水の反応

6.5. S_N1 反応と S_N2 反応の違い：骨格転位による構造異性体の生成(B 上 p406-407)

・カルボカチオンの転位反応 (Wagner-Meerwein rearrangement) (B 上 p194-197)

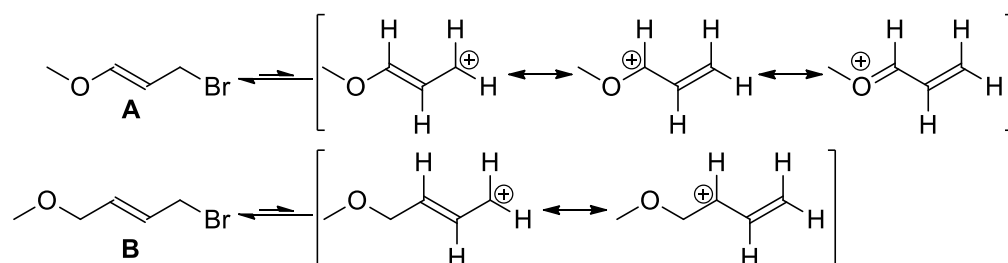
→ S_N1 反応のカルボカチオン中間体でも観測される

6.6. 特殊なハロゲン化炭化水素 (B 上 p410-412)

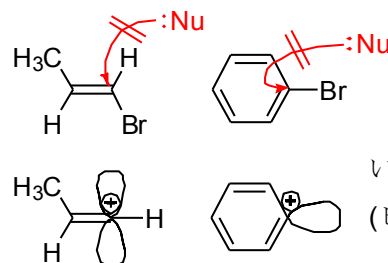
6.6.1. ハロゲン化ベンジルとハロゲン化アリル

→どちらも S_N2, S_N1 共に起こる (ただし3級になったら S_N1 のみ)

特殊例：



6.6.2. ハロゲン化ビニルとハロゲン化アリール



いずれも脱離基を持つ炭素の p 軌道に入っている π 電子が邪魔になり、脱離基の反対側から近づけない

→

いずれもカルボカチオンが不安定→

(ビニルカチオンとアリールカチオン)

6.7. S_N1 反応と S_N2 反応の競争：どちらが起こるのか？(B 上 p413-423)

ハロゲン化アルキル **RX** の構造によっては、**S_N1** と **S_N2** 共に起こりうる。

どちらが起こるのかを決める要因は3つだが、二つのグループに分類可能

6.7.1. S_N2 反応の速度の増減

要因(1) 求核剤の濃度

$$\text{反応速度(S}_{\text{N}}1) = k_1 [\text{RX}]$$

$$\text{反応速度(S}_{\text{N}}2) = k_2 [\text{RX}] [\text{求核剤}]$$

→

要因(2) 求核剤の反応性

律速段階に関わる求核剤の反応性向上→

→求核剤の反応性が落ちると、

→求核剤の反応性が落ちても、

※

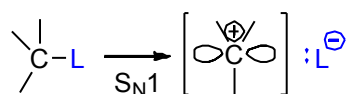
※

6.7.2. 反応全体のエネルギーの増減

要因(3) 溶媒の極性

※極性溶媒は電荷を帯びた状態を安定化する

(a) S_N1 反応の律速段階(カルボカチオン生成)

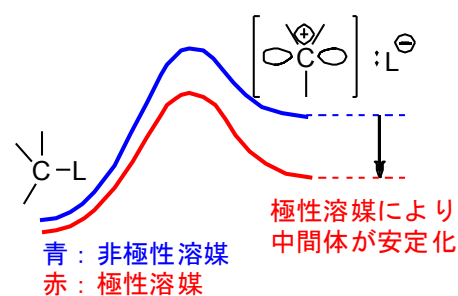


中性の原系から電荷を持つ中間体が発生

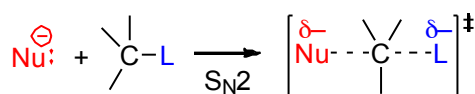
→

→

→



(b) S_N2 反応の律速段階 (5 配位炭素遷移状態)



アニオン性の原系から電荷が分散した遷移状態が発生

→

→

→

