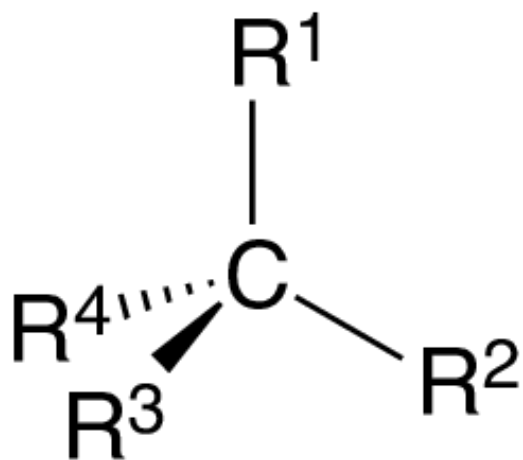
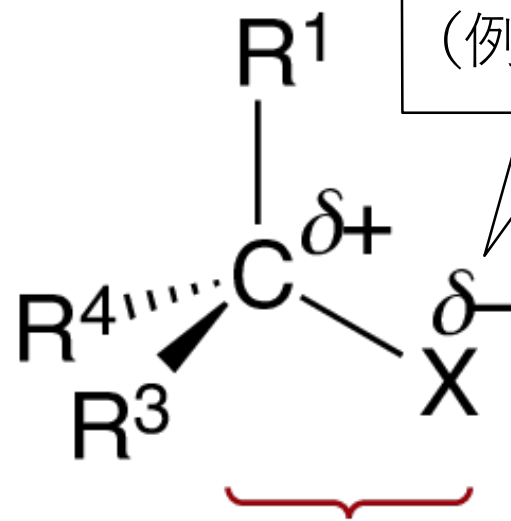


脂肪族求核置換反応

sp³ 炭素はどのような反応を起こすか

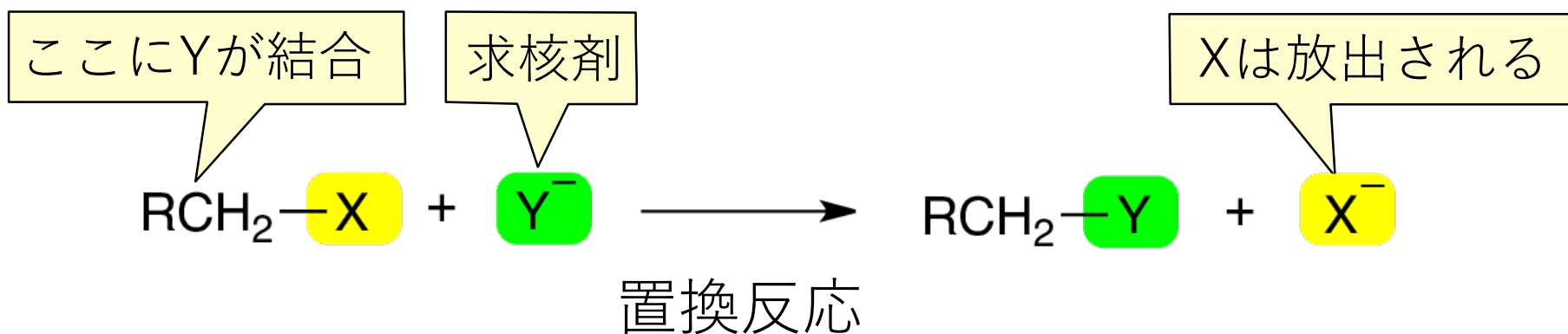


反応性低い

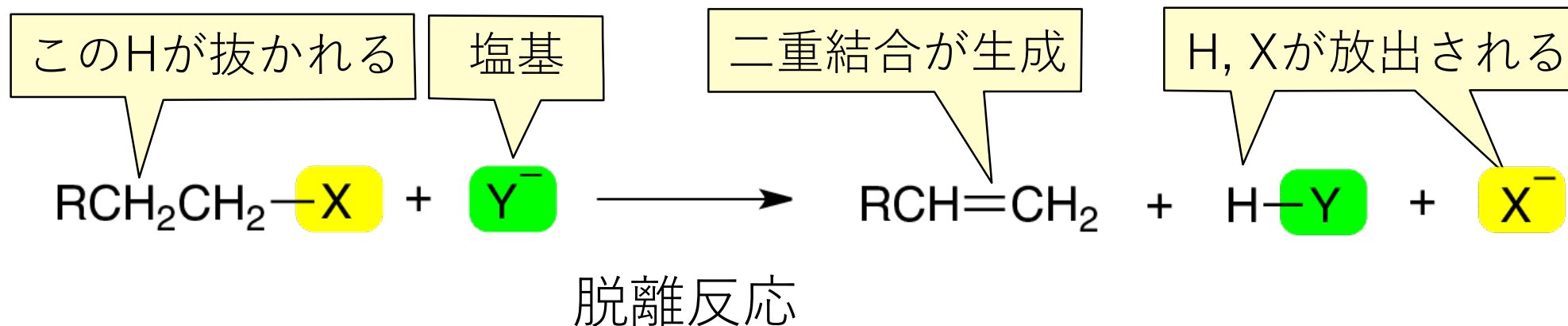


分極した共有結合
→ 極性反応が起きる？

sp³ 炭素上の電気陰性な置換基の反応



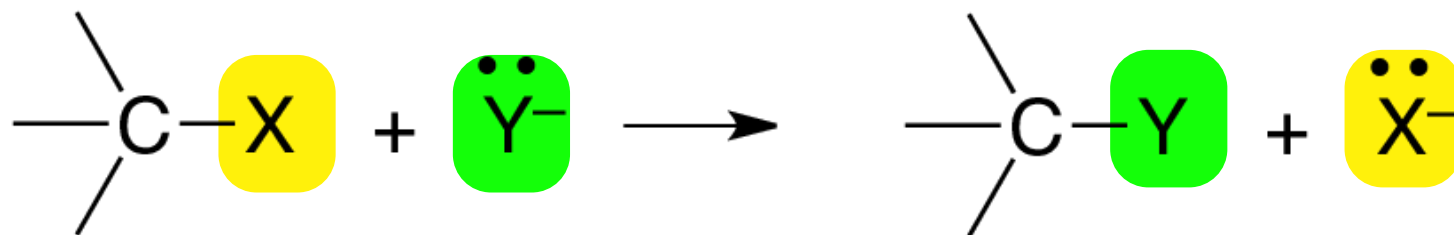
(分子内の置換基が別の置換基と置き換わる反応)



(分子の一部が放出されて多重結合ができる反応)

脂肪族求核置換反応

今回は「置換反応」を取り扱う



sp³ 炭素上の
電氣的陰性な置換基
= 「脱離基」

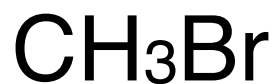
求核剤

X と Y が置き換わる

脂肪族求核置換反応

ハロゲン置換基を一つ持つアルカンの命名法

ハロゲン置換アルカンの命名法



ブロモメタン
bromomethane

臭化メチル
methyl bromide

置換命名法

官能種類命名法

置換基 + アルカン名

官能基名 + アルキル基名

(英語ではアルキル基名
+ 官能基名)

F

Cl

Br

I

置換命名法

フルオロ
fluoro

クロロ
chloro

ブロモ
bromo

ヨード
iodo

官能種類命名法

フッ化
fluoride

塩化
chloride

臭化
bromide

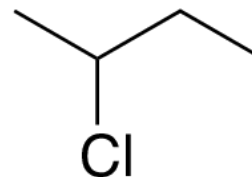
ヨウ化
iodide

ハロゲン置換アルカン（アルケン）の名称の例



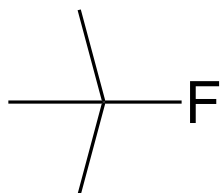
ブロモエタン

臭化エチル



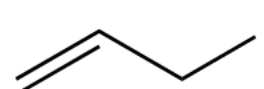
2-クロロブタン

塩化 *s*-ブチル



2-フルオロ-2-メチルプロパン

フッ化 *t*-ブチル



3-ヨード-1-プロペン

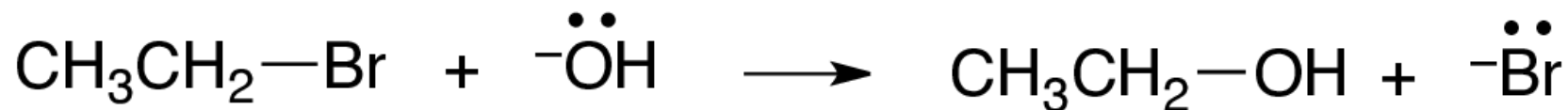
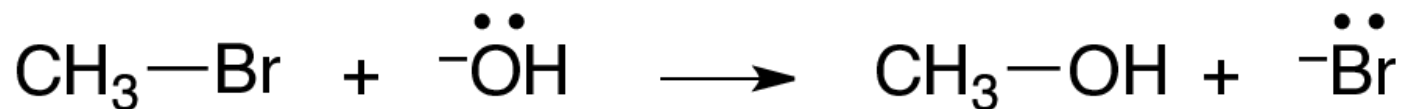
ヨウ化アリル

ハロゲン化アルキルの求核置換反応

ハロゲン化メチル・ハロゲン化一級アルキルと
水酸化物イオンの反応

ハロゲン化アルキル（メチル・一級）と -OH の反応

ハロゲン化メチルまたはハロゲン化一級アルキルと、
水酸化物イオンの反応



ハロゲン化
アルキル

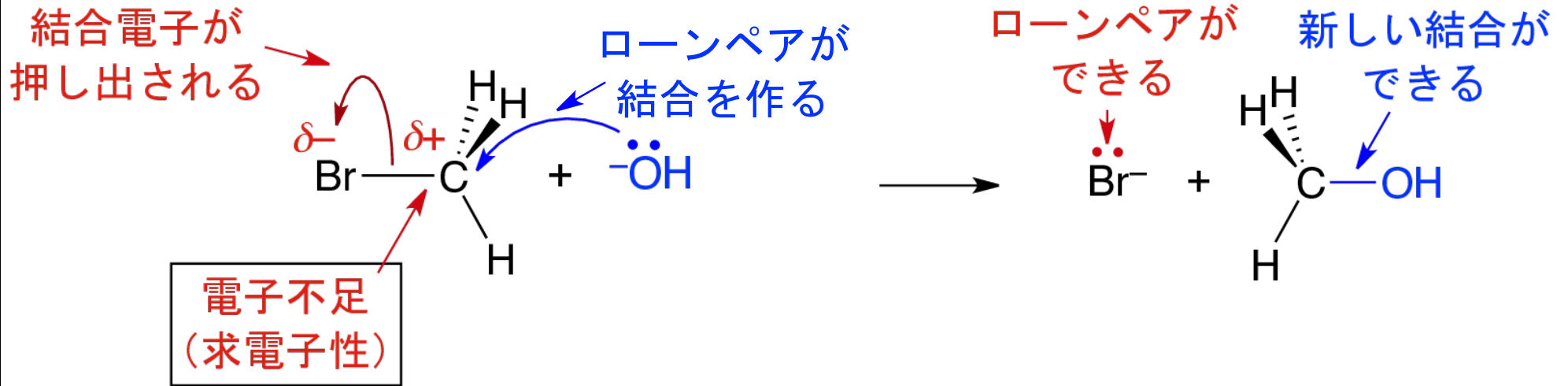
求核剤

ハロゲンが
OHで
置き換わる

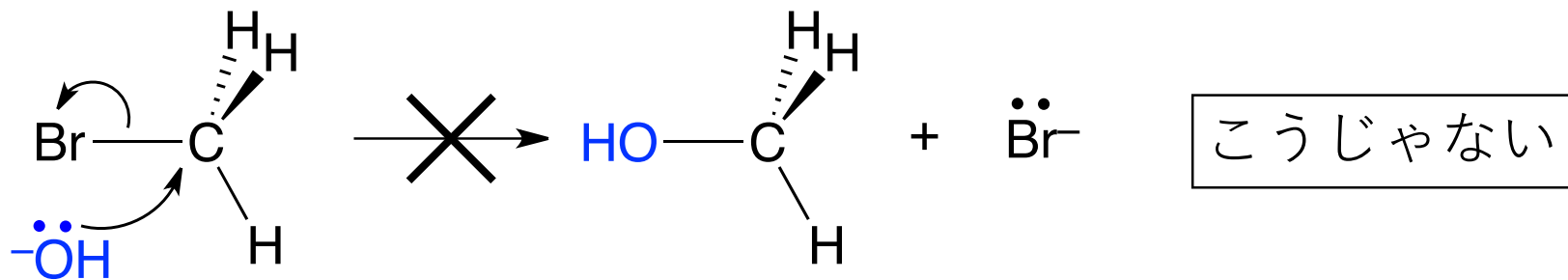
ハロゲンは
陰イオンとして
放出される
(脱離基)

ハロゲン化アルキル（メチル・一級）と $-OH$ の反応

反応機構

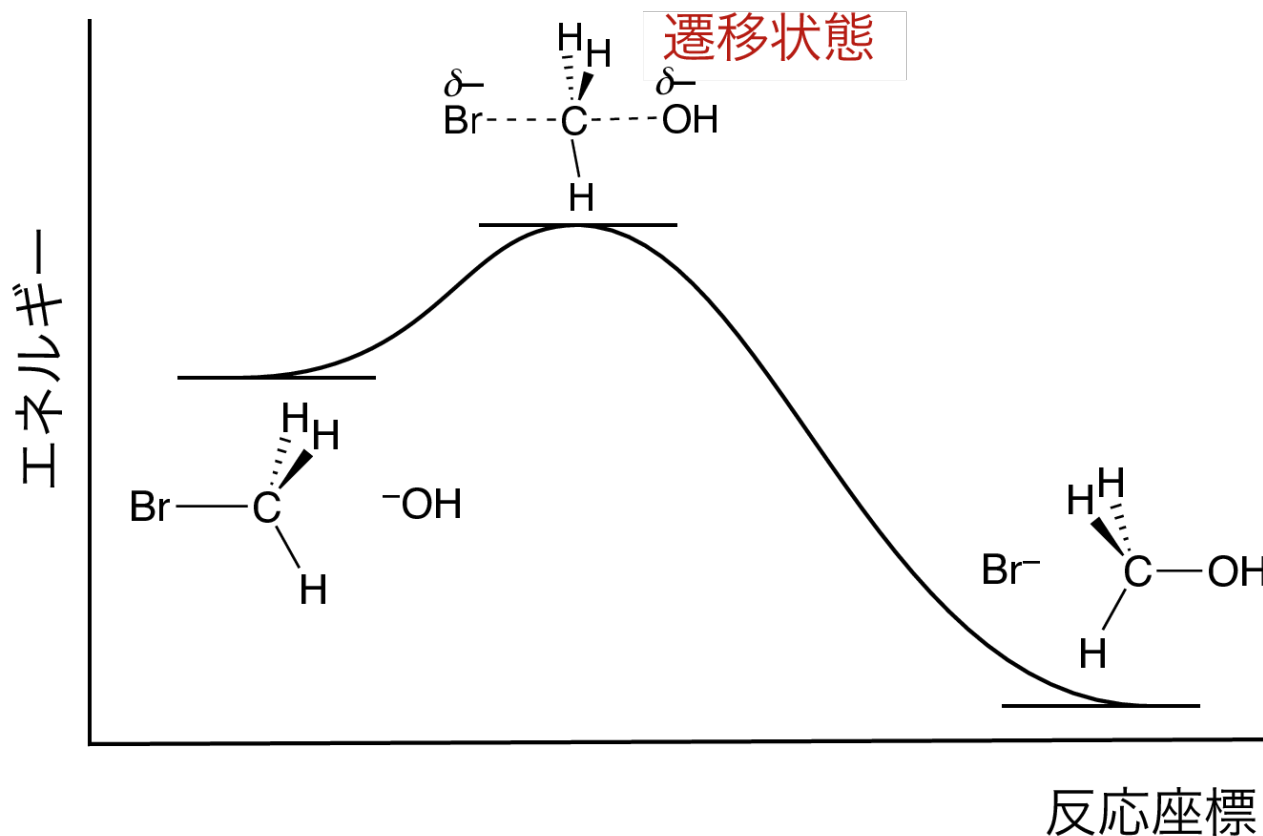


$-OH$ は Br の反対側から炭素原子に近づく (背面攻撃)



ハロゲン化アルキル（メチル・一級）と -OH の反応

反応のエネルギー図



$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応

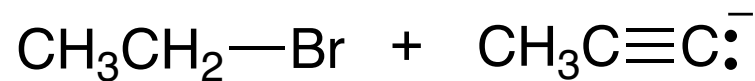
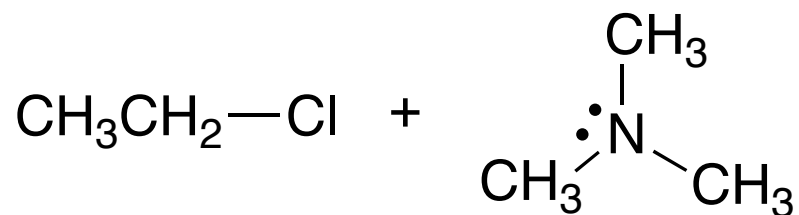
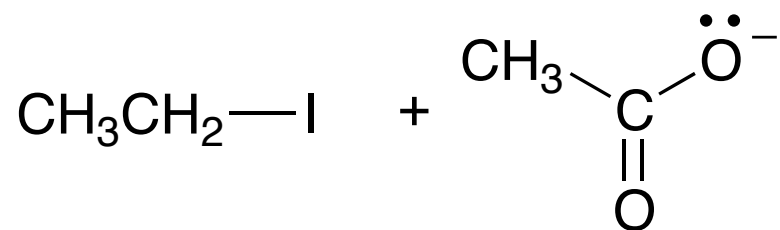
※ N は下付きの大文字！

S: 置換反応
(substitution)

N: 求核的
(nucleophilic)

2: 二分子反応
(律速段階を作る反応に
二分子が関与)

【練習問題】 次の反応はいずれも S_N2 機構で進行する。
反応機構を巻き矢印で書き、生成物を示しなさい。



S_N2 反応の反応機構

反応機構はどのような実験結果から導かれるのか？

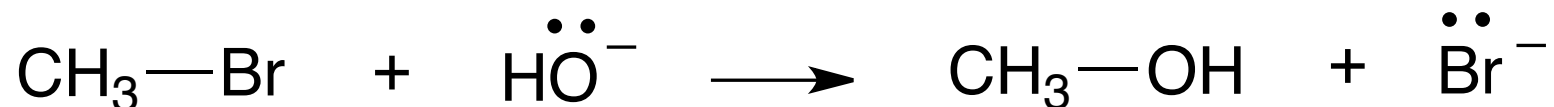
反応機構は実験事実から導かれる

化学の「反応機構」：どうやって導いた？

= 多くの「実験事実」を集め、それらと矛盾しない法則を発見する

(数学の定理や物理の法則の証明とは性格が異なる)

(= 多くの原子・分子の挙動を扱うため、厳密な理論化が困難)

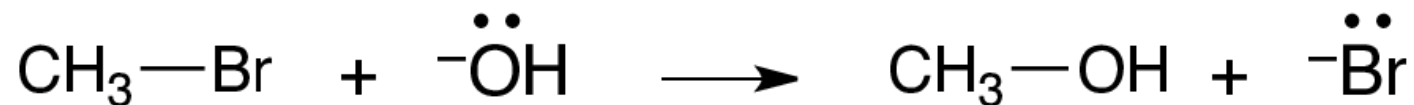


$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の機構はどのような「実験事実」から導かれたのか？

ハロゲン化アルキルと -OH の反応：実験事実 (1)

【実験事実 (1)】

反応速度はハロゲン化アルキルと -OH の濃度の積に比例する



	濃度 2 倍→	反応速度 2 倍
濃度 2 倍	→	反応速度 2 倍
濃度 2 倍	濃度 2 倍→	反応速度 4 倍

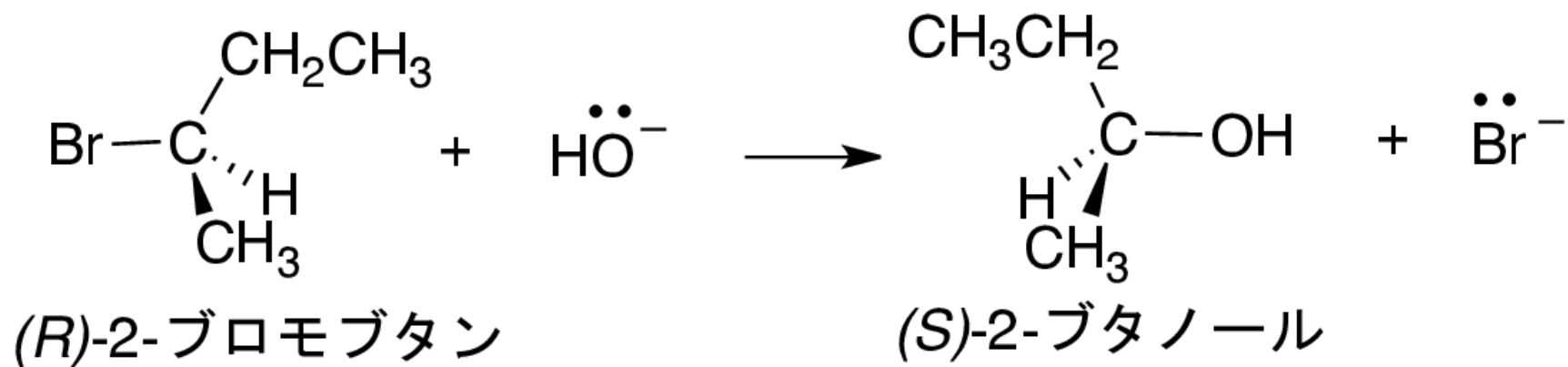
律速段階はハロゲン化アルキルと -OH が出会う過程を含む

(二分子反応)

ハロゲン化アルキルと OH^- の反応：実験事実 (2)

【実験事実 (2)】

ハロゲンが不斉炭素に結合している時、立体配置が反転する (Walden 反転)

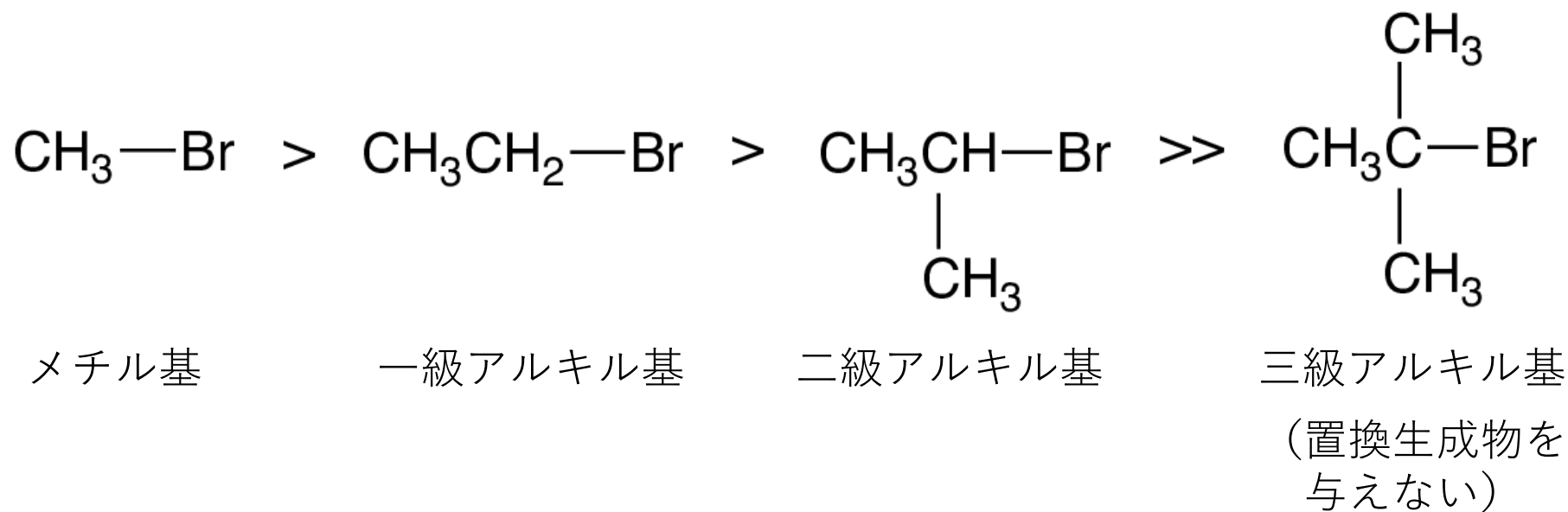


脱離基の放出と求核剤の結合は同時に進行する
求核剤は背面攻撃する

ハロゲン化アルキルと -OH の反応：実験事実 (3)

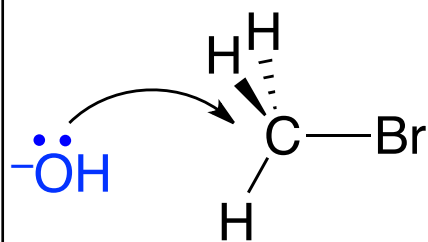
【実験事実 (3)】

ブロモメタンの H を CH_3 で置き換えると、反応が遅くなる

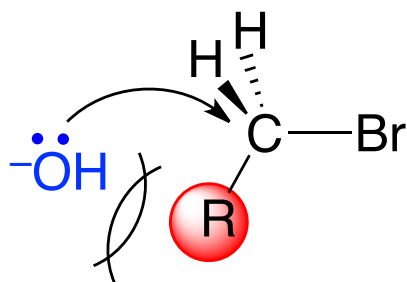


求核剤は背面攻撃する

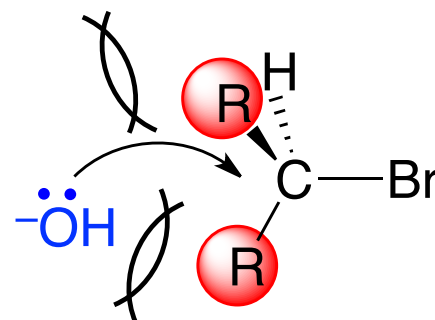
S_N2 反応：背面攻撃の際の立体障害



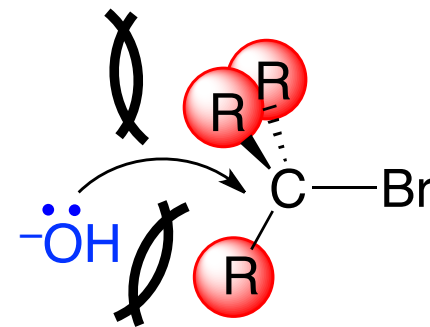
メチル基



一級アルキル基



二級アルキル基



三級アルキル基
(置換生成物を
与えない)

置換基が空間を占有することによる反応への影響 = 「立体効果」
(反応が遅くなる場合「立体障害」)

【練習問題】 次の S_N2 反応の生成物を示しなさい。反応機構を巻き矢印で示すこと。

(1) (*R*)-2-クロロペンタンと水酸化物イオン

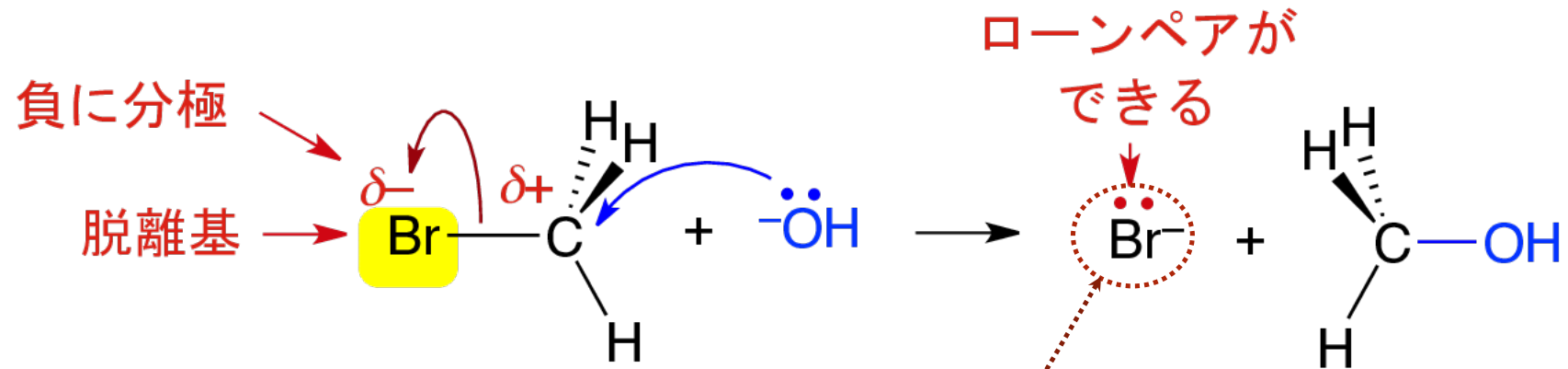
(2) *cis*-1-ブロモ-4-メチルシクロヘキサンと水酸化物イオン

S_N2 反応の特徴

- ・ 脱離基の種類
- ・ 求核剤の種類

(それぞれ「適するもの」「適さないもの」がある)

脱離基

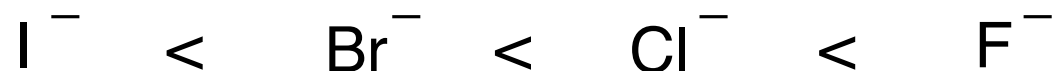


この状態が安定であるほど
脱離しやすい
(脱離能が高い)

塩基性が低いほど脱離能は高い

脱離能と塩基性

塩基性の順序



ハロゲン化アルキルの
反応性



フッ化アルキルは $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応には適さない

ヨウ化・臭化・塩化アルキルは $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応に適する

(ヨウ化アルキルが最も反応性高い、塩化アルキルが最も安価)

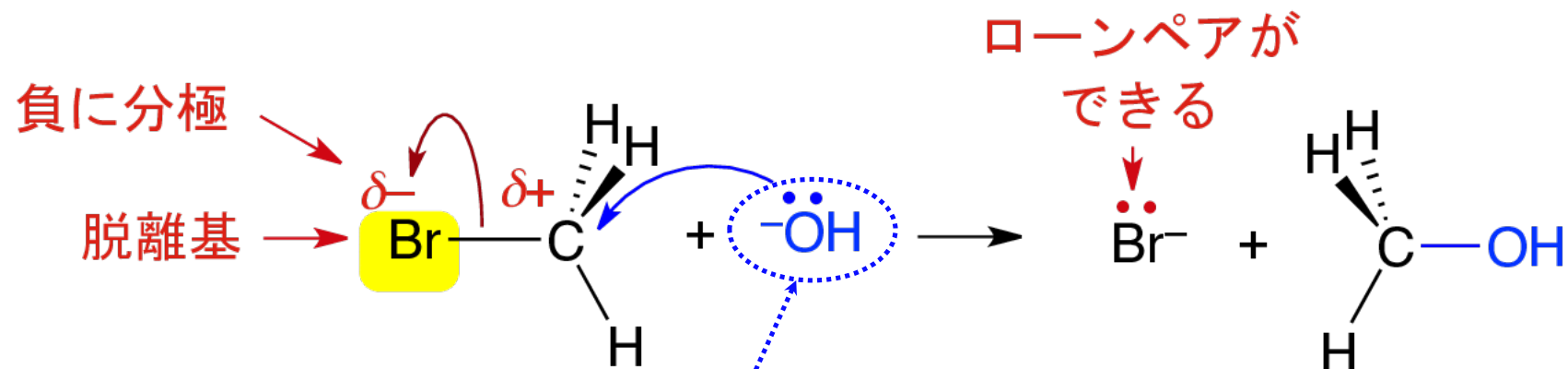
求核剤の種類

求核剤：ローンペアを持つ化学種は（原理的には）
すべて求核剤になり得る

ローンペアを持つ原子	負電荷を持つもの	電荷を持たないもの
酸素	$-\text{OH}, -\text{OR}, \text{RCOO}^-$	$\text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RCOOH}$ (※)
イオウ	$-\text{SH}, -\text{SR}$	$\text{H}_2\text{S}, \text{RSH}$ (※)
窒素	$-\text{NH}_2, \text{RNH}^-, \text{R}_2\text{N}^-$	$\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$
炭素	$-\text{C}\equiv\text{N}, \text{RC}\equiv\text{C}^-$	(なし)
ハロゲン	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	(なし)

(※) の求核剤はハロゲン化アルキルとの $\text{S}_{\text{N}}2$ を通常起こさない
(求核性が低いため)

求核剤の反応性



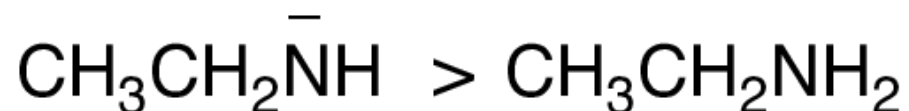
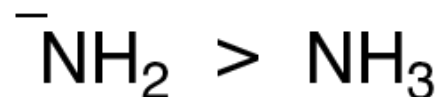
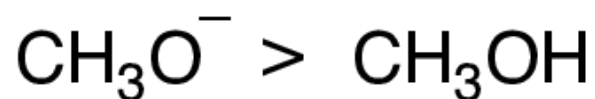
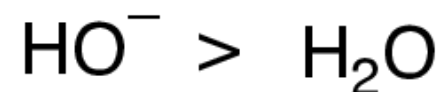
この状態のエネルギーが
高いほど反応しやすい
(求核性が高い)

塩基性が高いほど求核性は高い

(ただし、プロトン性溶媒中ではもう少し複雑)

求核剤の反応性：電荷の影響

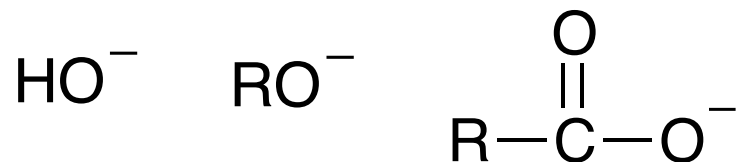
負電荷を持つ求核剤は、電荷を持たない求核剤よりも反応性が高い（塩基性の順序と同じ）



（電子間反発によりローンペアのエネルギーが高くなるため）

S_N2反応に適する求核剤

ハロゲン化アルキルのS_N2反応に適する求核剤



(酸素 = 負電荷が必要)



(イオウ = 負電荷が必要)



(窒素 = 電荷なしでよい)



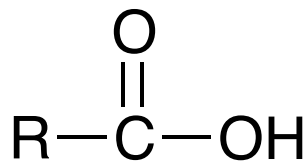
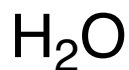
(炭素 = 負電荷が必要)



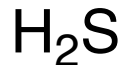
(ハロゲン = 負電荷が必要)

S_N2 反応に適さない求核剤

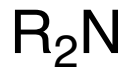
ハロゲン化アルキルの S_N2 反応に適さない求核剤



(求核性が低すぎる)



(求核性が低すぎる)



(塩基性が高すぎて副反応が起きる)

【練習問題】 次のそれぞれの化合物の対について、 S_N2 反応により適したものを選び、ブロモメタンとの S_N2 反応の生成物を書きなさい。

