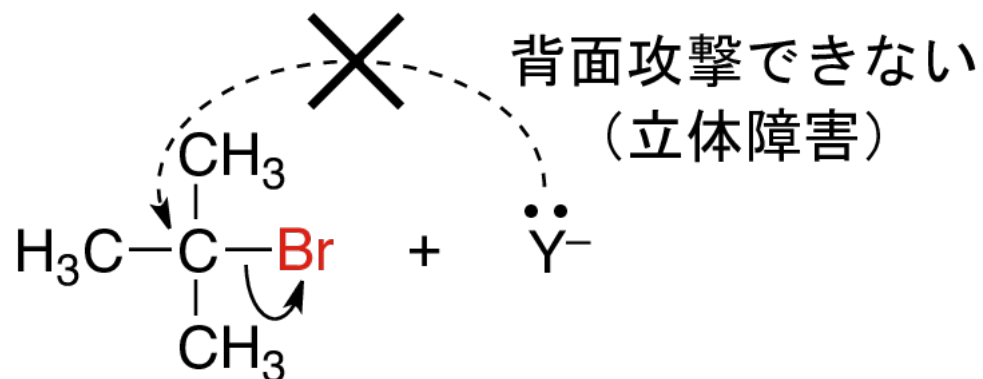


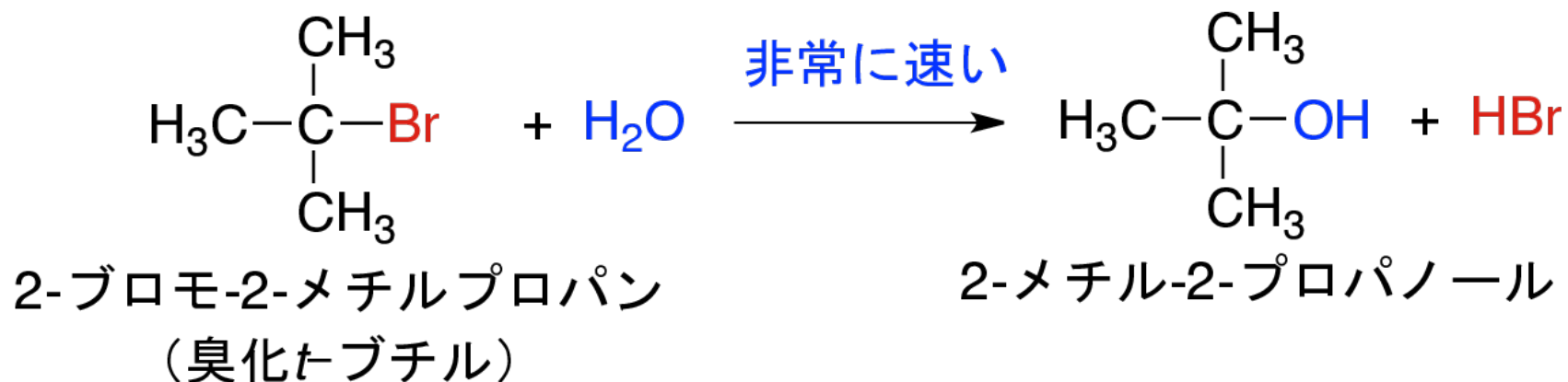
脂肪族求核置換反応：S_N1 反応

三級ハロゲン化アルキルの求核置換反応



SN2 は進行しない

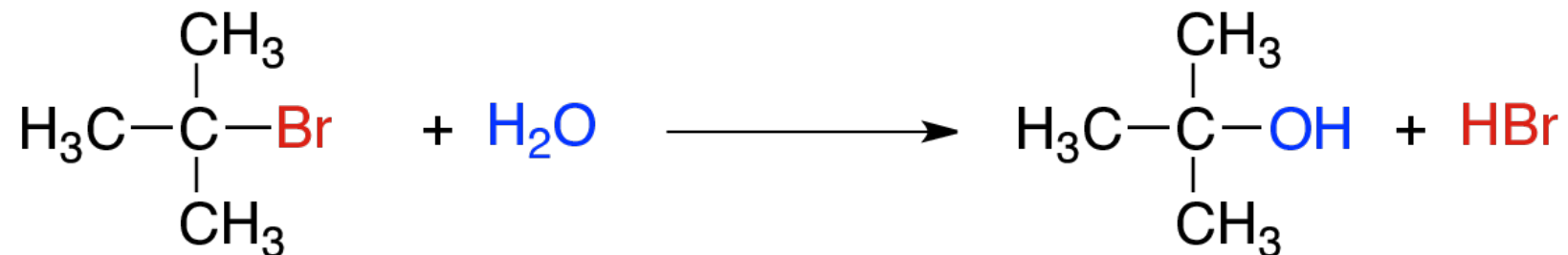
しかし……



SN2 とは違う反応機構がある

(別ルートが存在する)

臭化 *t*-ブチルとH₂Oの反応



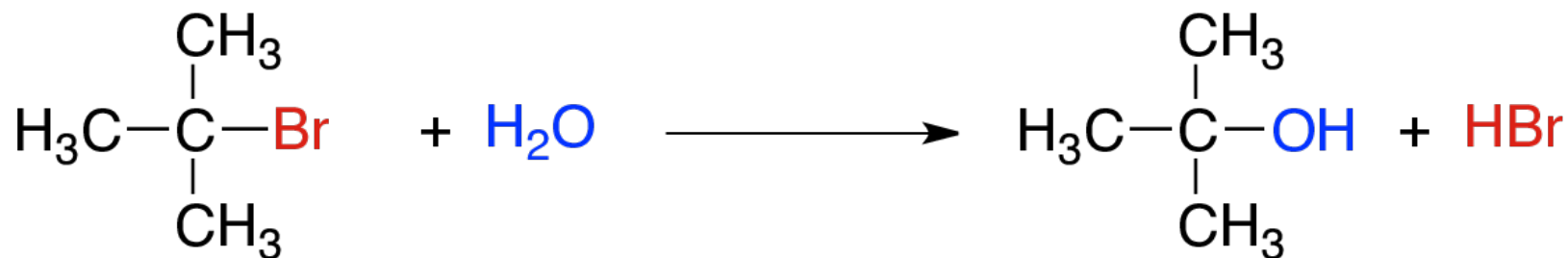
【この反応の特徴は？】

- ・ 反応速度は？
- ・ 立体化学は？
- ・ アルキル基の種類は？

ハロゲン化アルキルとH₂Oの反応：反応速度

【実験事実 (1)】

- ・ 反応速度はハロゲン化アルキルの濃度で決まる



濃度 2 倍

.....→

反応速度 2 倍

濃度 2 倍

.....→

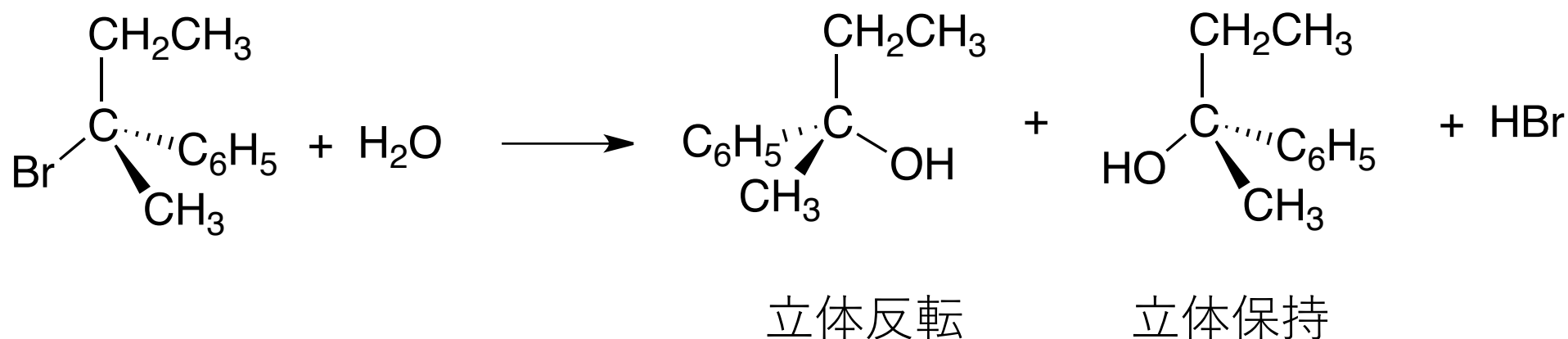
反応速度変わらない

律速段階には H₂O は関与していない
→ 二段階（以上）の反応

ハロゲン化アルキルとH₂Oの反応：立体化学

【実験事実 (2)】

- ・ハロゲンが結合している炭素が不斉炭素の場合、生成物は立体保持・立体反転の両方が得られる



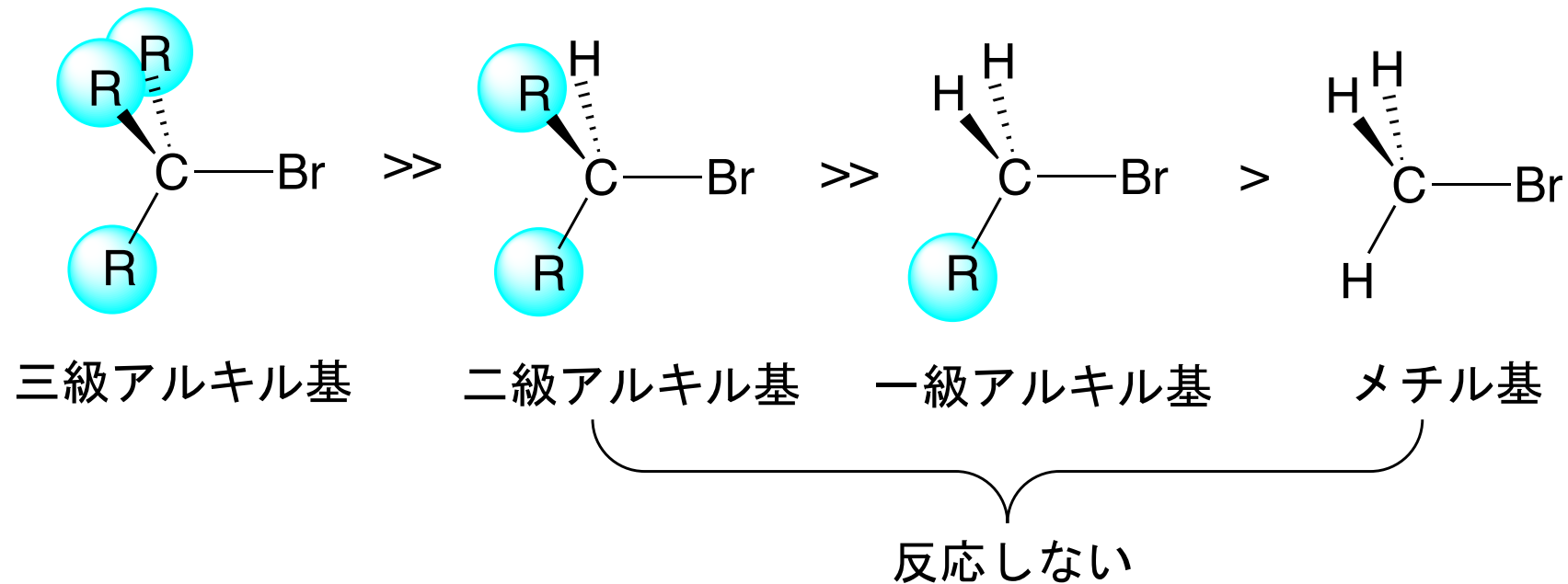
先にハロゲンが切断されて、そのあと求核剤が反応する

(求核剤が反応するタイミングでは、ハロゲンはもう結合していない)

ハロゲン化アルキルとH₂Oの反応：アルキル基の種類

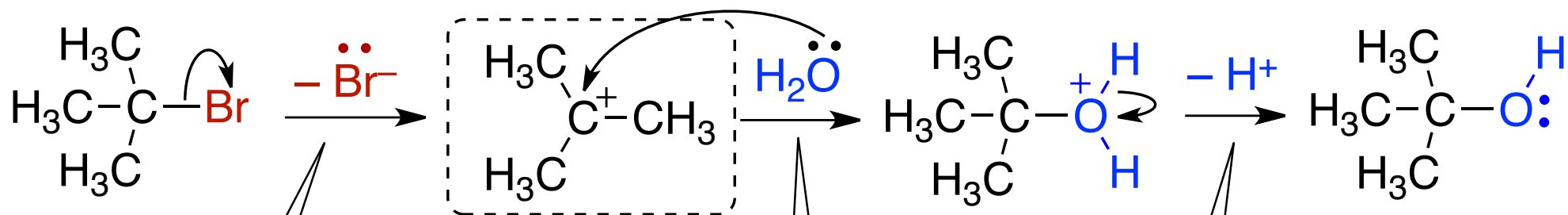
【実験事実 (3)】

- ・ 三級のハロゲン化アルキルが最も速く、二級・一級はほとんど反応しない



中間体は三級のハロゲン化アルキルが最も生成しやすい

カルボカチオン中間体を経由する置換反応



Br⁻が
放出される

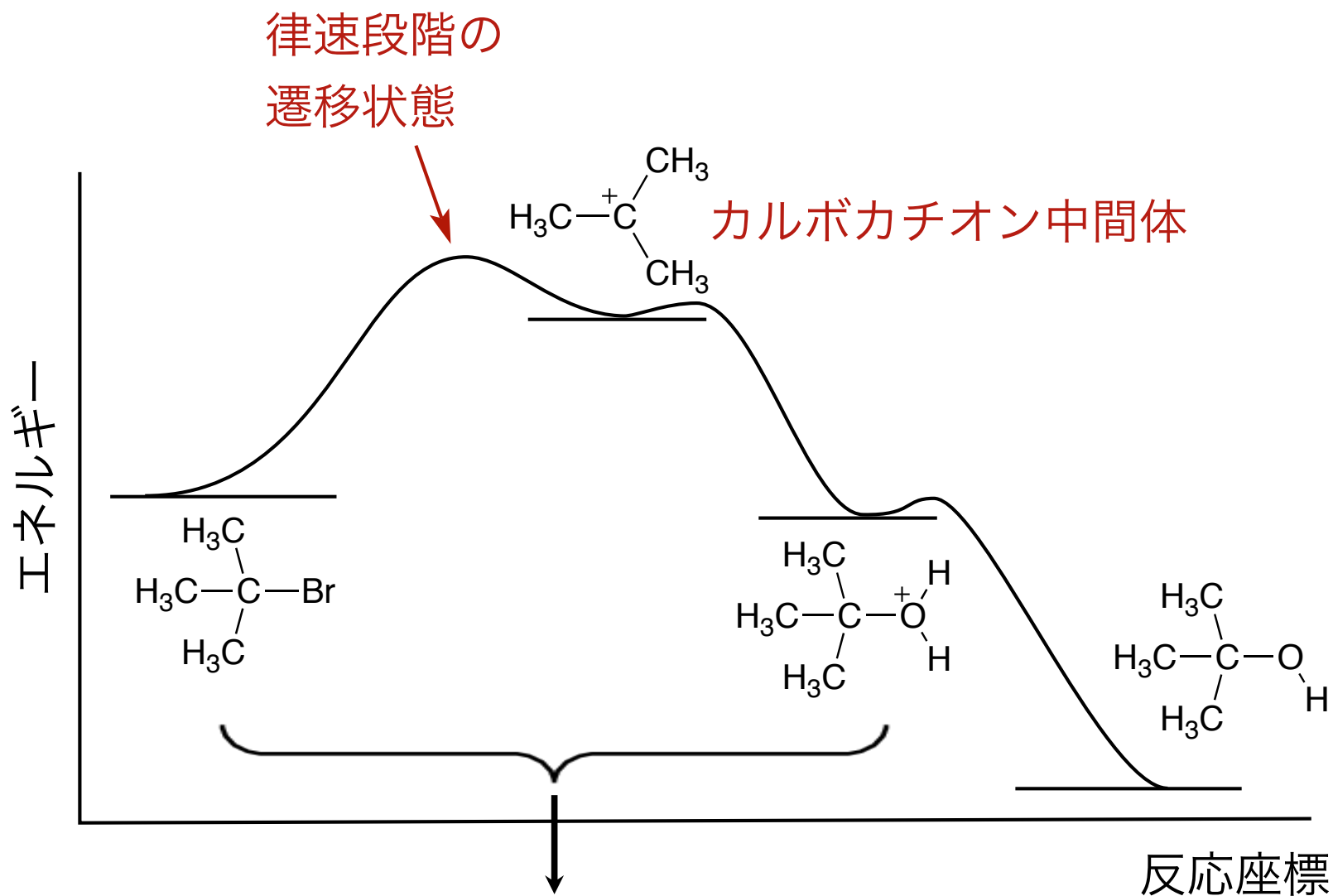
(律速段階)

カルボカチオン
中間体

求核剤が
結合する

H⁺が
外れる

ハロゲン化アルキルとH₂Oの反応：エネルギー図



SN1 反応

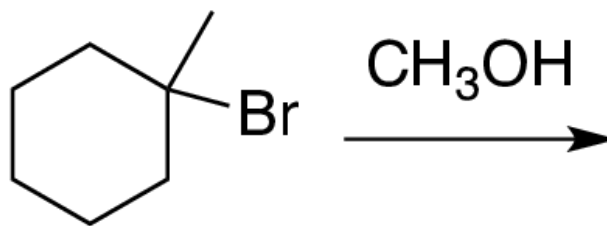
※ N は下付き文字！

S: 置換反応
(substitution)

N: 求核的
(nucleophilic)

1: 一分子反応
(律速段階に一分子のみが関与)

【練習問題】 次の反応は S_N1 で進行する。反応機構を巻き矢印で示しなさい。

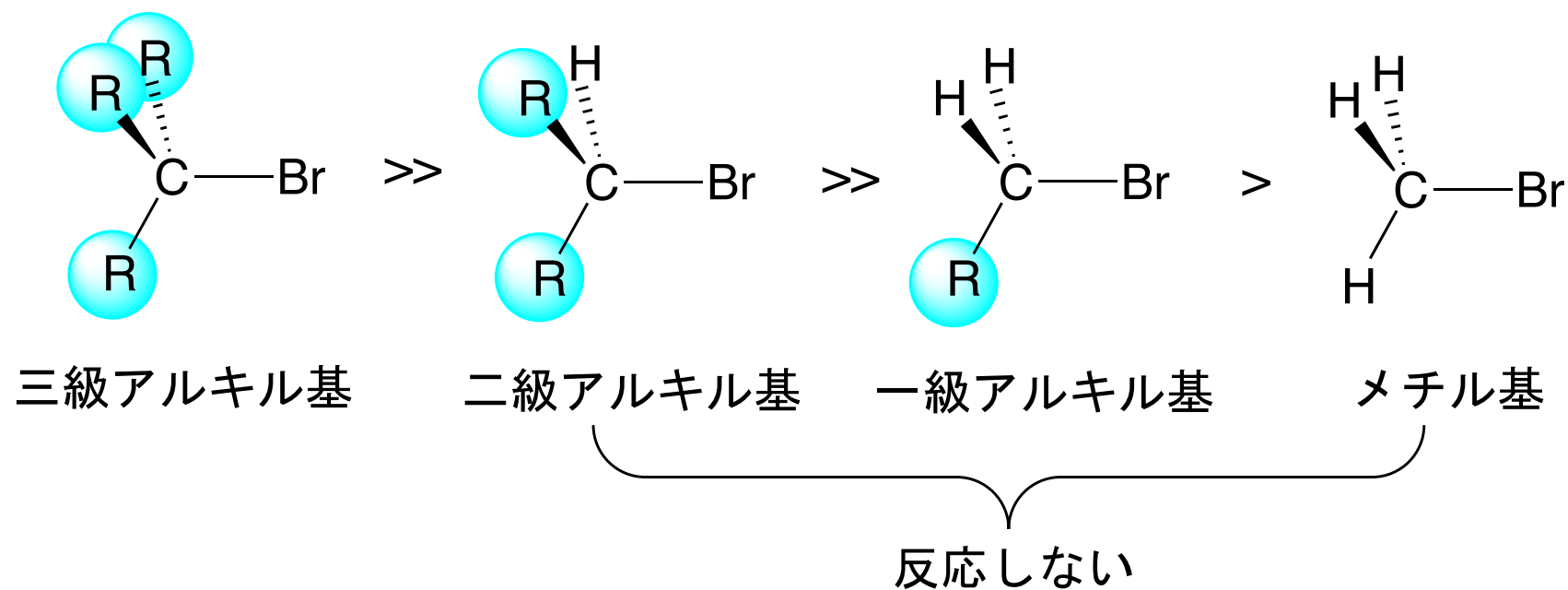


S_N1 反応の特徴

- アルキル基の種類
- 求核剤の種類
- 脱離基の種類

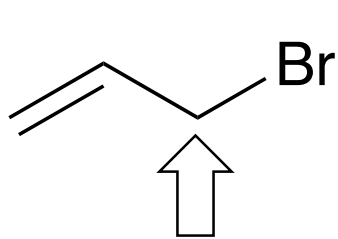
S_N1反応の特徴：アルキル基の種類

カルボカチオンを生成しやすいアルキル基が適する

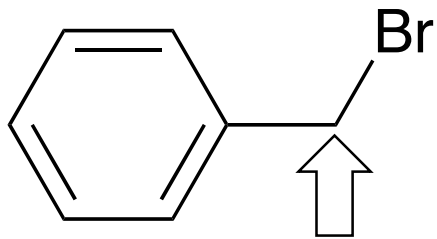


S_N1反応の特徴：二重結合がある場合

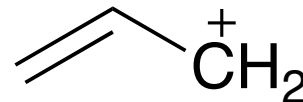
アリル位、ベンジル位のハロゲン→非常に反応しやすい



アリル位



ベンジル位

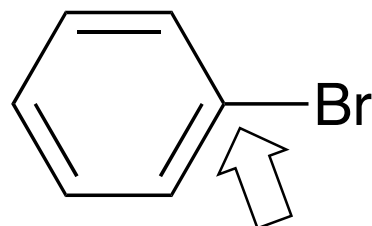


中間体カルボカチオンが安定化されるため

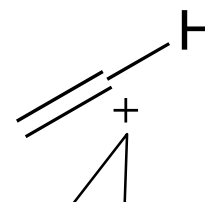
sp²炭素上に結合したハロゲン→反応しない



ビニル位



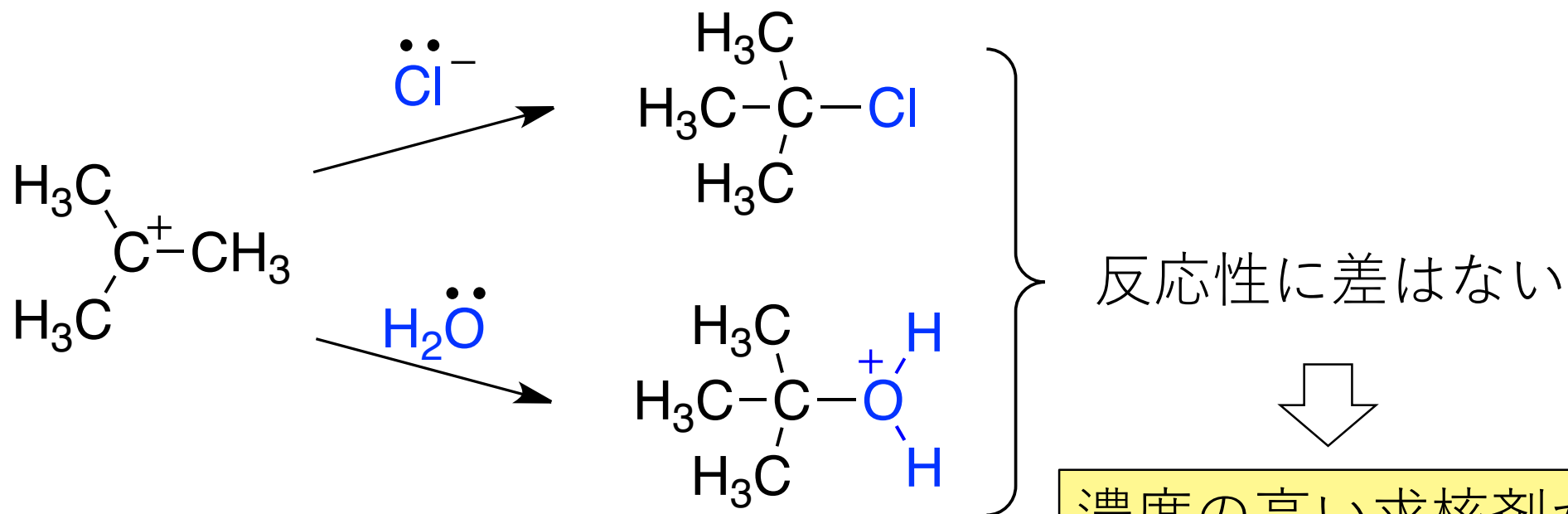
芳香環に直接結合



ビニル型カチオンは不安定なため

S_N1 の特徴：求核剤の種類

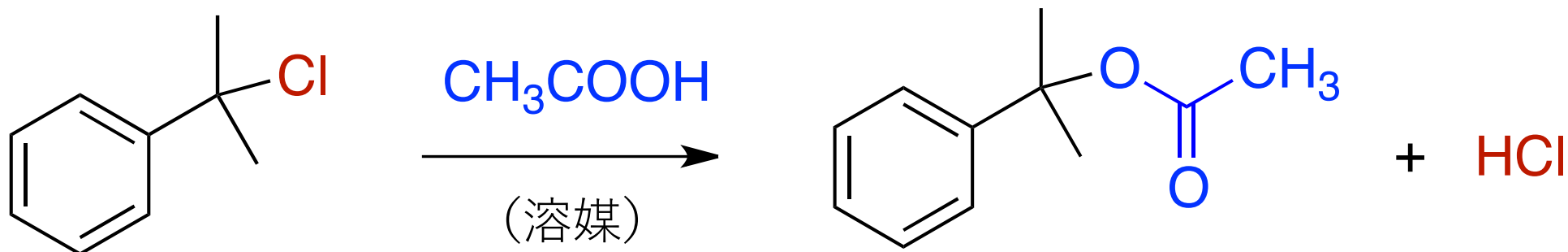
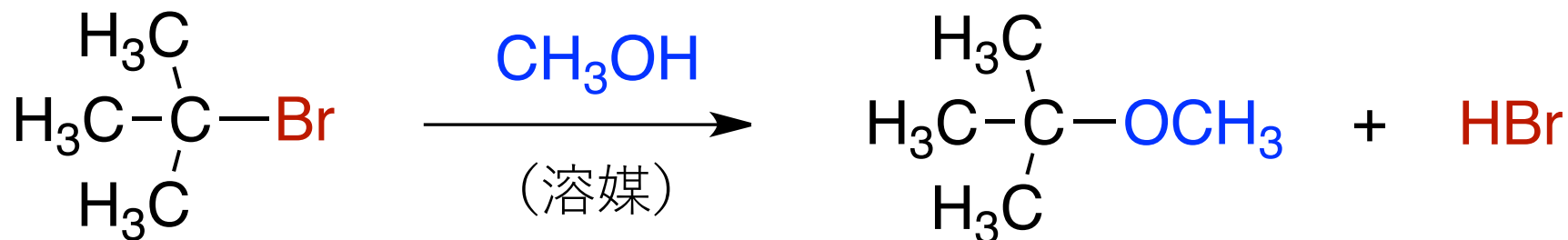
カルボカチオン中間体は反応性が高い



濃度の高い求核剤が優先する

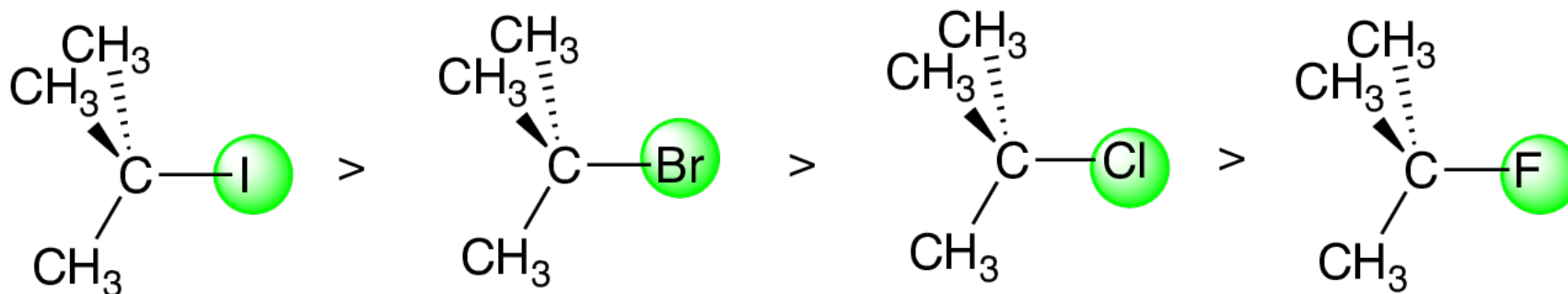
S_N1 の特徴：求核剤の種類

求核剤を溶媒として使う



- ・ 強い求核剤はむしろ避ける
(脱離反応 = 副反応が起こりやすい)

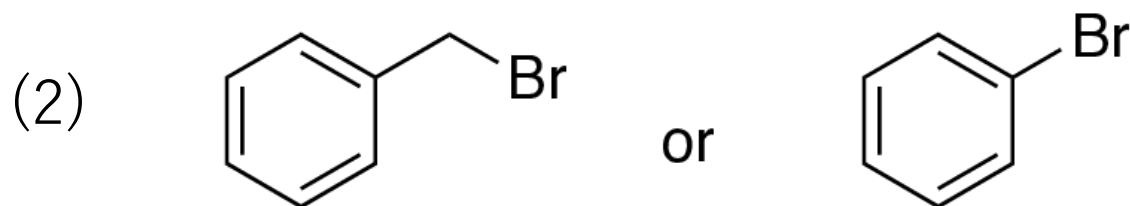
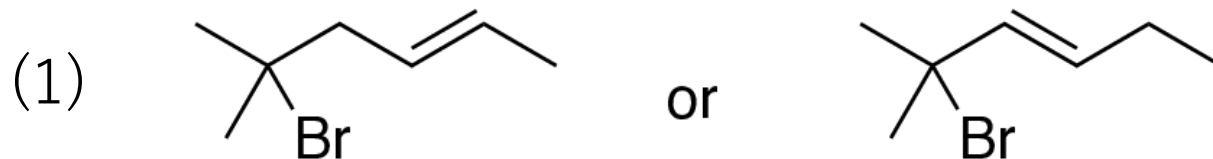
S_N1 の特徴：脱離基の種類



塩基性が低いほど脱離能が高い

(S_N1反応の場合は、Clで十分)

【練習問題】 次の化合物のうち、 S_N1 の反応性が高いのはどちらか。



S_N1 反応の溶媒効果

溶媒の分類 (復習)

プロトン性極性溶媒 = 水素結合できるH原子を持つ

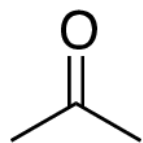
CH₃OH
メタノール

CH₃CH₂OH
エタノール

CH₃COOH
酢酸

H₂O
水

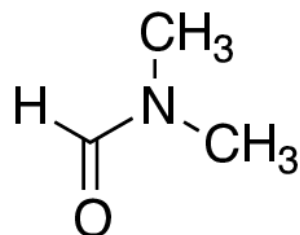
非プロトン性極性溶媒 = 水素結合できるH原子を持たない



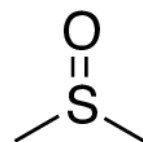
アセトン

CH₃CN

アセトニトリル



N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)

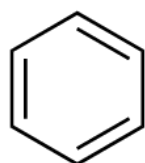


ジメチルスルホキシド (DMSO)

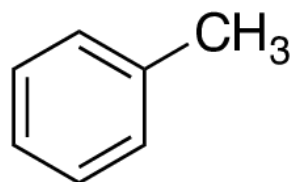
非極性溶媒 = 強く分極した結合を持たない

CH₃(CH₂)₄CH₃

ヘキサン



ベンゼン

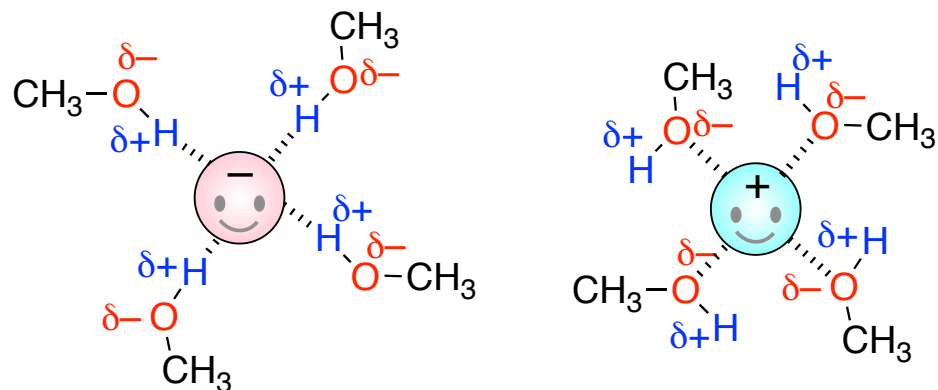


トルエン

溶媒の分類 (復習)

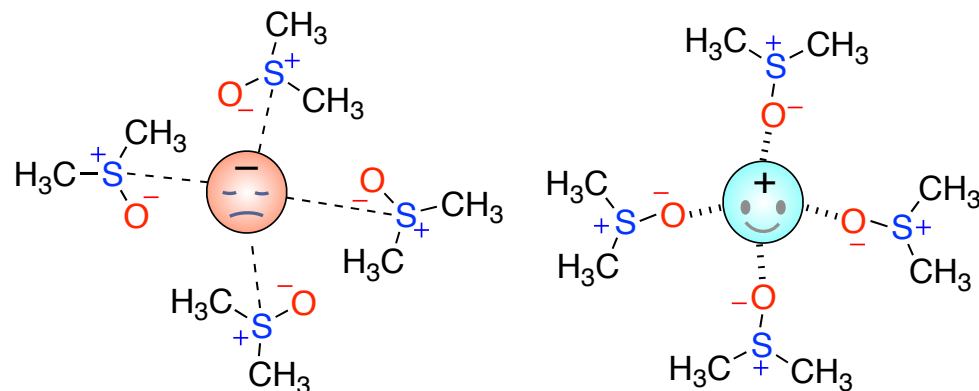
プロトン性極性溶媒

アニオン・カチオンを
ともに安定化



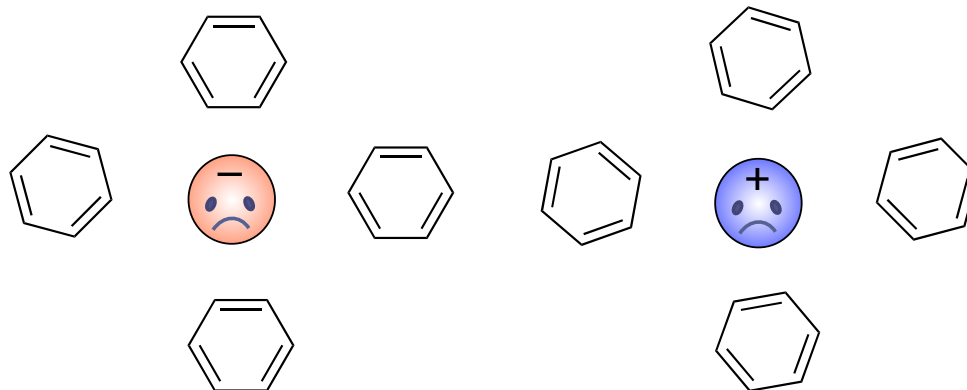
非プロトン性極性溶媒

カチオンを安定化

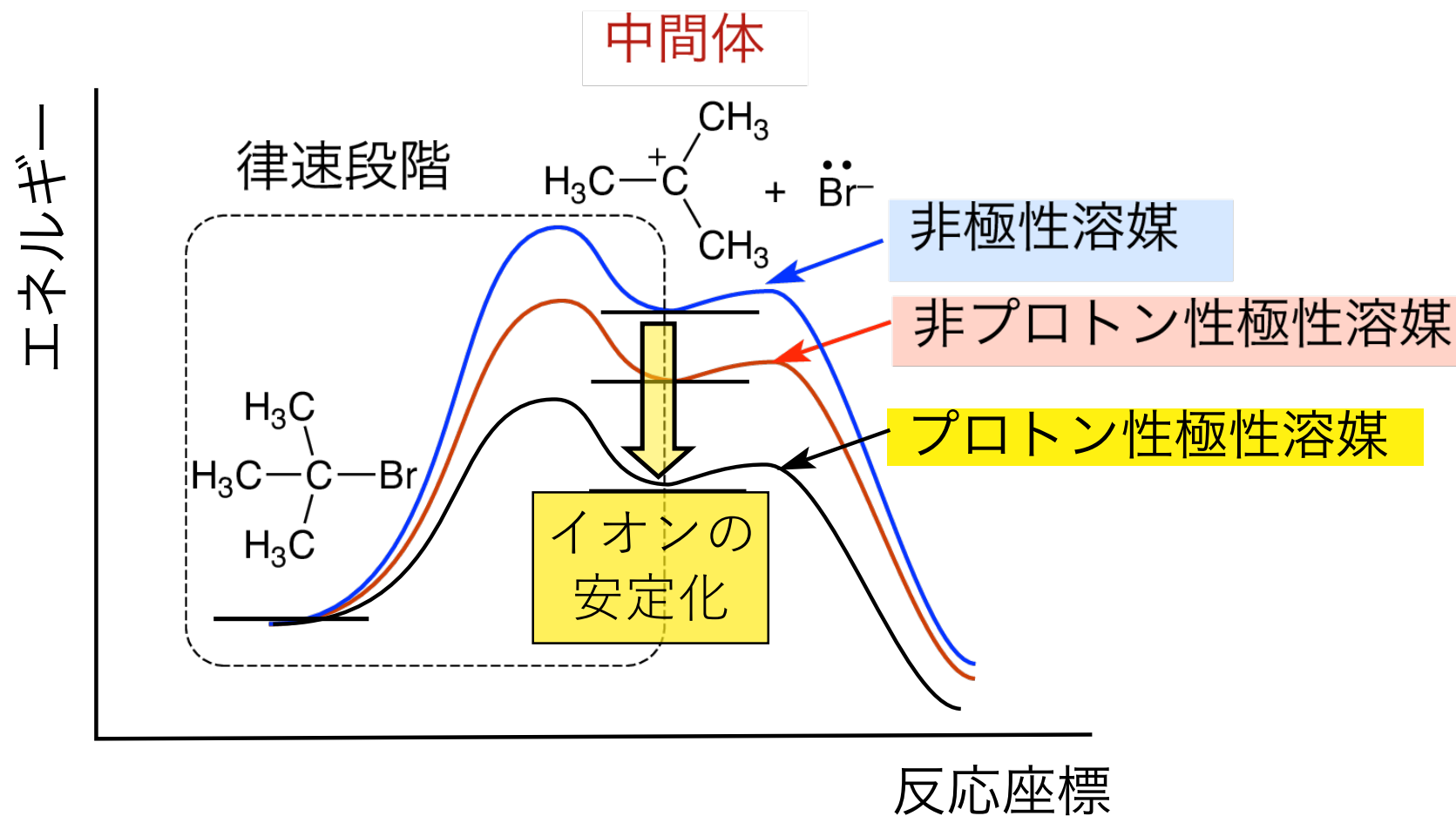


非極性溶媒

イオンを安定化しない



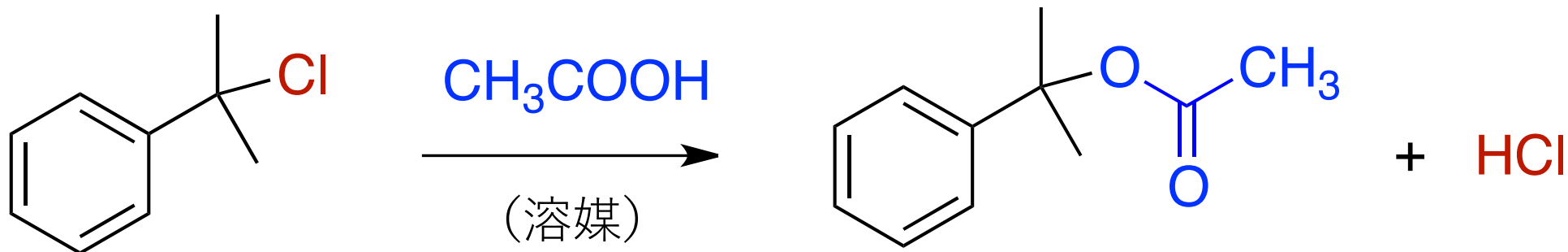
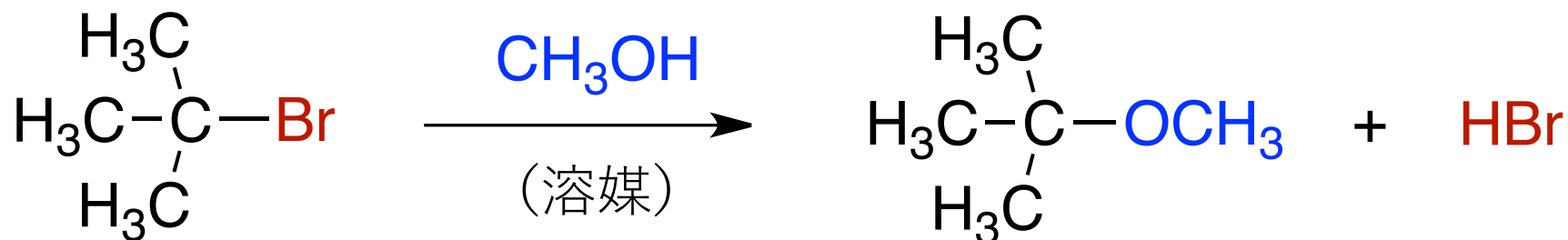
S_N1反応の溶媒効果



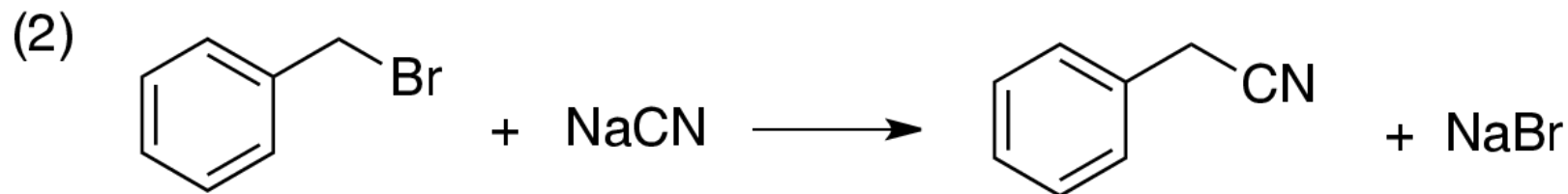
反応が速い順 = 活性化エネルギー（山の高さ）が低い順

プロトン性極性溶媒 > 非プロトン性極性溶媒 > 非極性溶媒

S_N1反応の溶媒効果



【練習問題】 下の反応は、メタノール中と DMF 中でどちらが速く進むか。



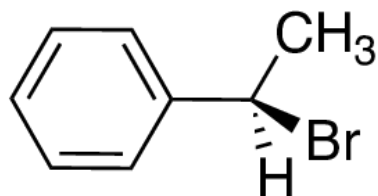
S_N1 反応と S_N2 反応の競争

アルキル基の構造と S_N1/S_N2 の反応性

アルキル基の種類	S _N 1	S _N 2
メチル・一級・二級	×	○
三級	○	×
アリル・ベンジル (一級・二級)	○	○
アリル・ベンジル (三級)	○	×
ビニル・アリアル (芳香環に直結)	×	×

両方起きる = 競争反応

競争反応：どちらが優先する？（求核剤の視点）



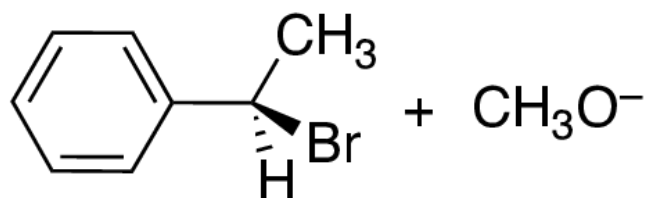
二級でベンジル位：S_N1 も S_N2 も可能

視点 1：求核剤の反応性で区別

S_N1 の反応速度：求核剤の反応性・濃度に依存しない

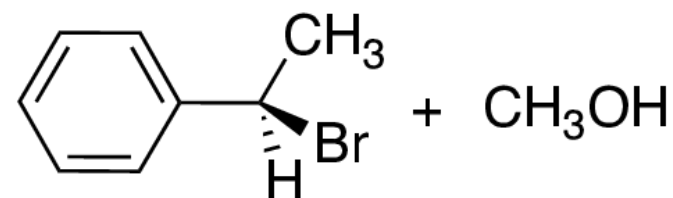
S_N2 の反応速度：求核剤の反応性・濃度に依存する

S_N2 条件



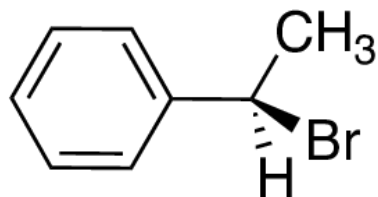
強い求核剤
(高濃度で)

S_N1 条件



弱い求核剤

競争反応：どちらが優先する？（溶媒の視点）



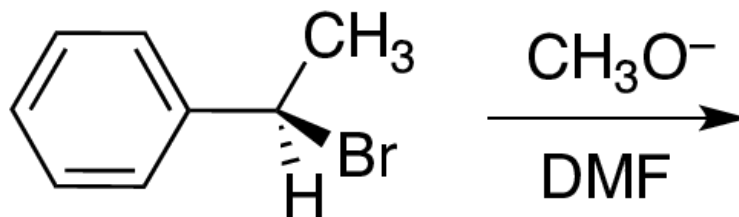
二級でベンジル位：S_N1 も S_N2 も可能

視点 2：溶媒効果を考慮

S_N1：プロトン性極性溶媒が有利

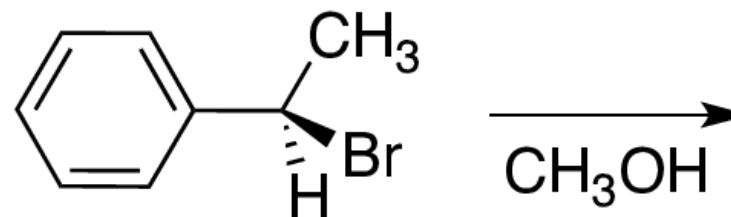
S_N2：非極性溶媒、非プロトン性極性溶媒が有利

S_N2 条件



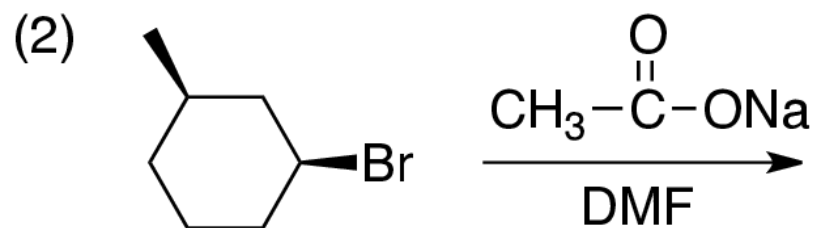
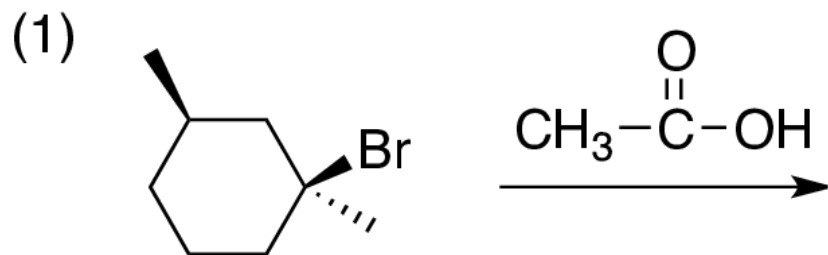
アニオン性求核剤
非プロトン性極性溶媒

S_N1 条件



プロトン性極性溶媒
(求核剤を兼ねる)

【練習問題】 下の反応の生成物を書きなさい。立体化学に注意すること。



【練習問題】 下の化合物を合成するのに適した反応物と溶媒を書きなさい。

