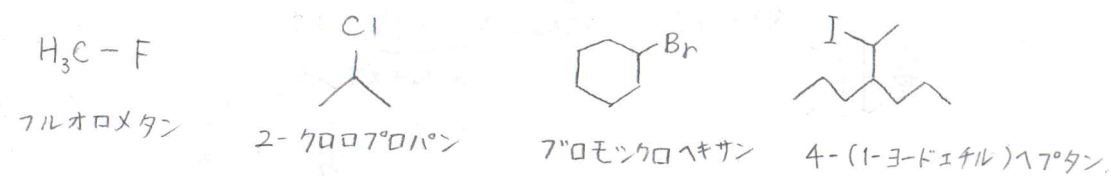


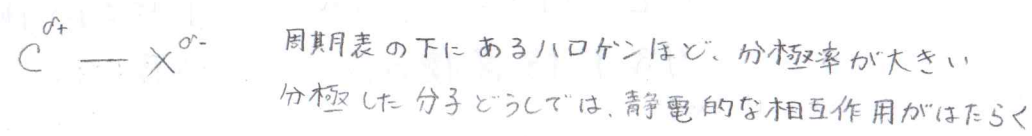
求核置換反応

★ハロアルカン(ハロゲン化アルキル)について

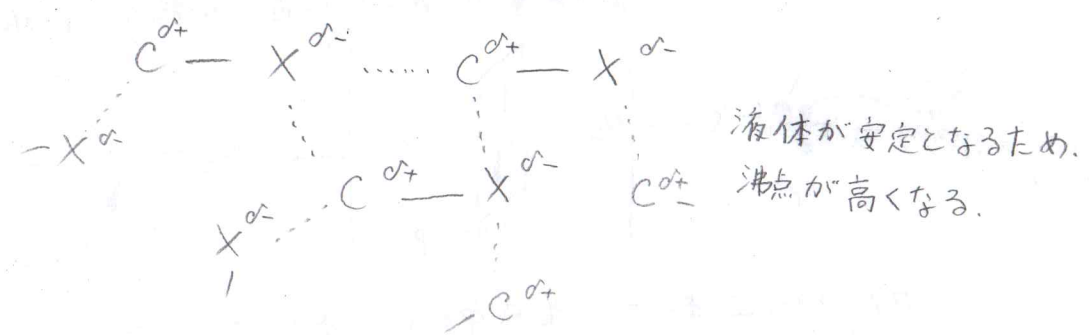
・化合物の例



・物性



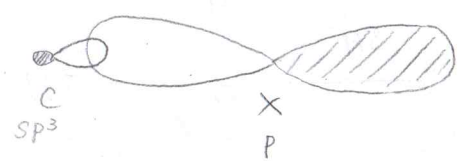
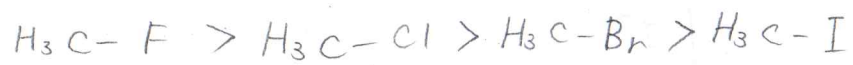
双極子-双極子相互作用



	CH_4	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
沸点/°C	-161.7	-78.4	-24.2	3.6	42.4

・反応性

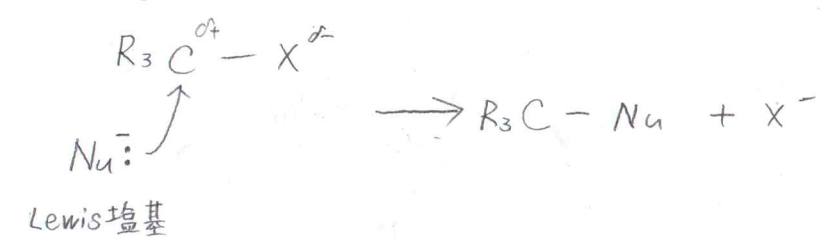
$\text{C}-\text{X}$ 結合の強さ



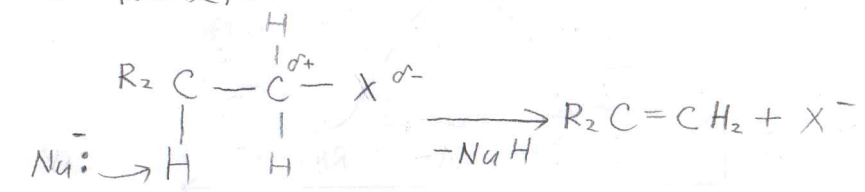
Iの軌道が最も広がり大きく、
 結合距離も長くなる。
 重なりによる安定化が起こりにくい
 ため、結合は弱くなる。

分極がある $\text{C}-\text{X}$ 周辺が反応活性部位となる

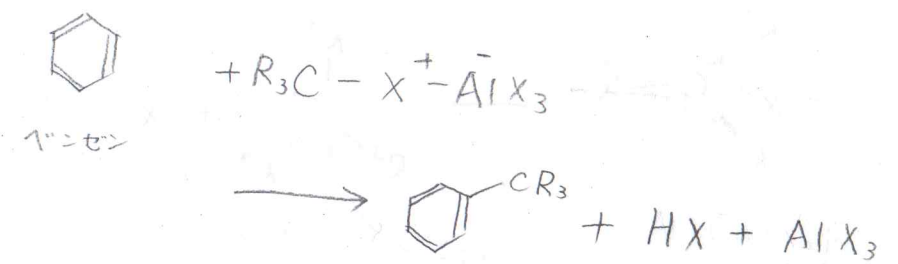
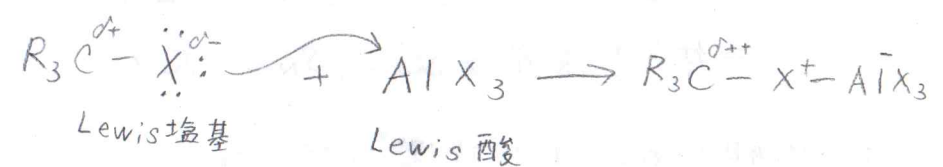
・求核置換反応



・脱離反応

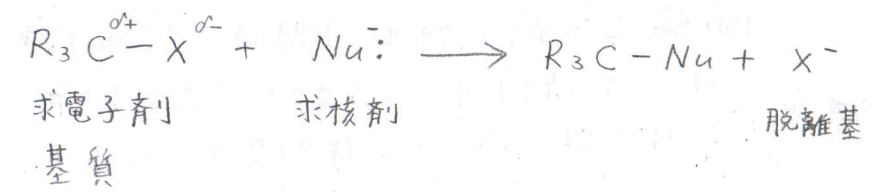


・Friedel-Craftsアルキル化



★求核置換反応

・一般式

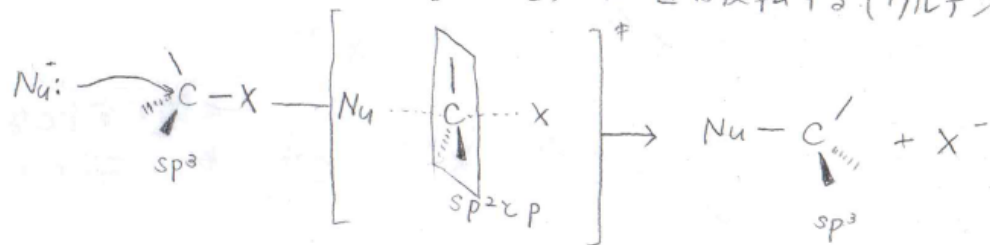


2つの機構

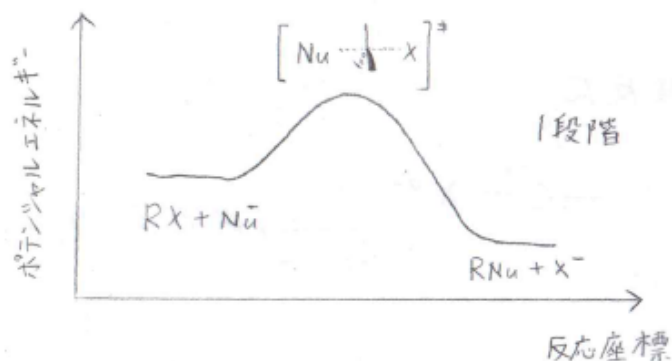
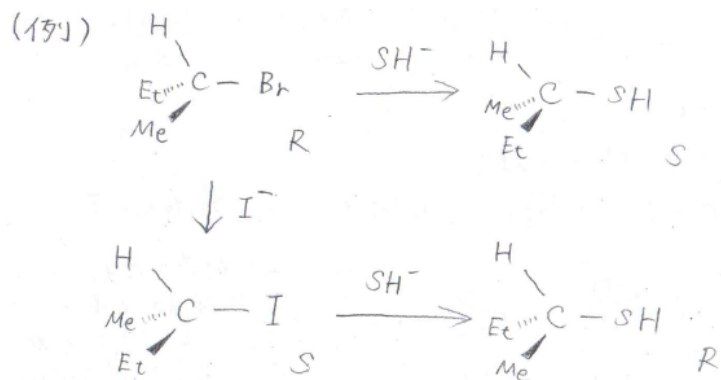
① 求核攻撃と脱離が協奏的に進行する

求核剤は、必ず脱離基の背面から攻撃する。

S_N2 反応により、置換基の絶対配置は反転する(ワルデン反転)

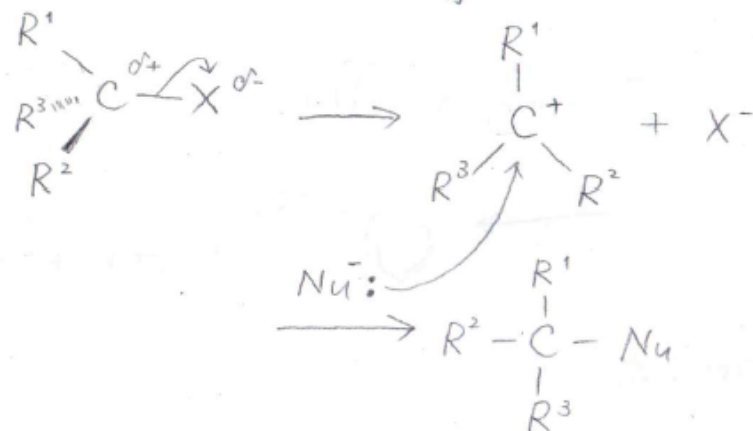


反応物の立体により、生成物の立体が100%決まることを立体特異的であるという。

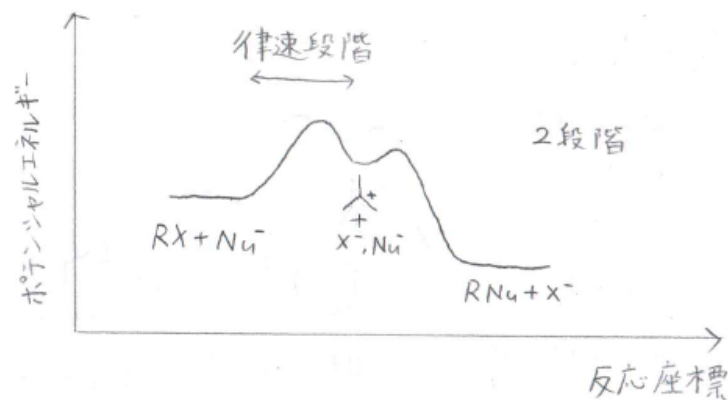


反応速度 $v = k[RX][Nu^-]$ 2次反応
二分子求核置換 (S_N2) 反応

② 脱離後、求核攻撃が起こる



平面構造のカルボカチオン中間体を経由するため、立体は保持されず、生成物が不斉炭素をもつとき、ラセミ体が得られる。(立体特異的でない)



$v = k[RX]$ 1次反応
一分子求核置換 (S_N1) 反応
求核剤の種類、濃度に依存しない

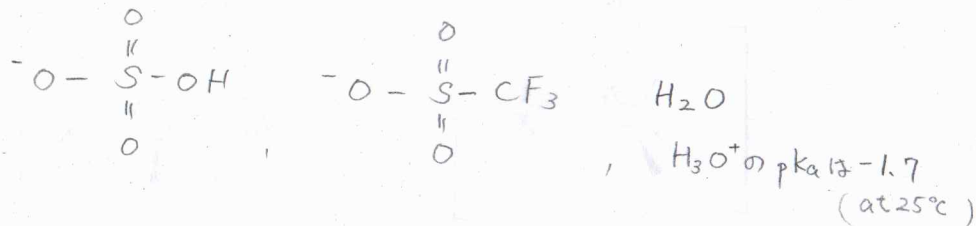
★反応性に影響を及ぼす要因

○ 脱離能



ほとんど脱離しない

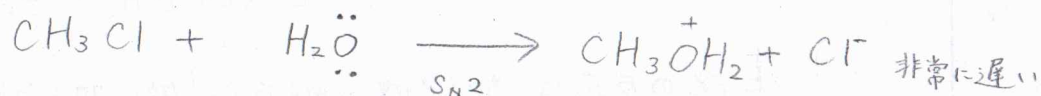
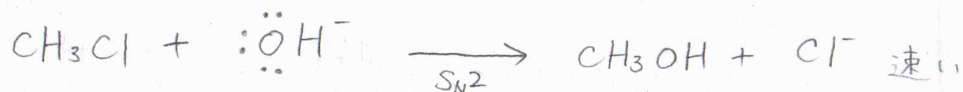
ハロゲン化物イオン以外でも、弱塩基(強酸の共役塩基)は、すぐれた脱離基となる。



CN^- , OH^- , SH^- , NH_2^- , H^- などにはほぼ脱離しない。

○ 求核性 (反応速度に影響するのは S_N2 機構のみ)

・ 負電荷の大きさ



・ 塩基性度



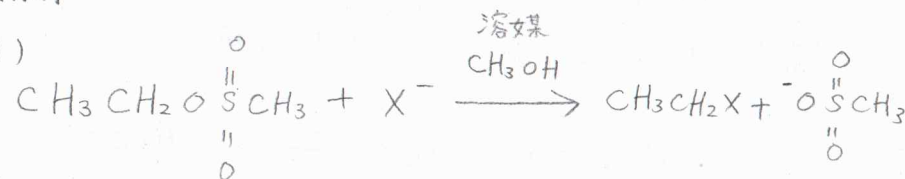
求電子剤と結合を作り安定化する

両方を考慮した求核性の大小関係



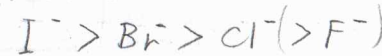
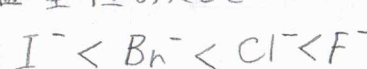
・ 溶媒和

(例)

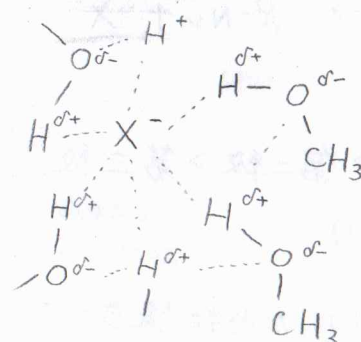


塩基性の大きさ

反応の速さ



F^- はほぼ反応しない

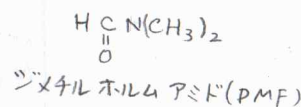


求核剤周辺には、多くの溶媒分子が存在

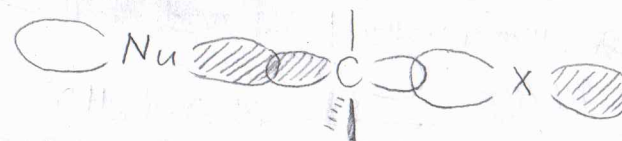
強塩基ほどプロトン性溶媒と強く相互作用し安定化する。

負電荷が広く分布している I^- では、溶媒和による安定化が小さい。

非プロトン性溶媒(エーテル, DMFなど)中では、塩基性が大きいほど求核性が大きくなる。

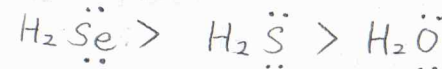


・ 分極率の大きさ



求核剤の電子雲が大きく広がっているほど、遷移状態において効果的な軌道の重なりが起こる。

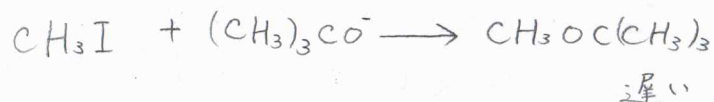
求核性の関係



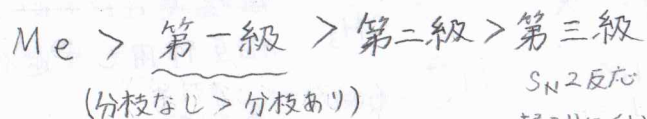
・立体障害

嵩高い求核剤、基質ほど求核置換しにくい

(例)

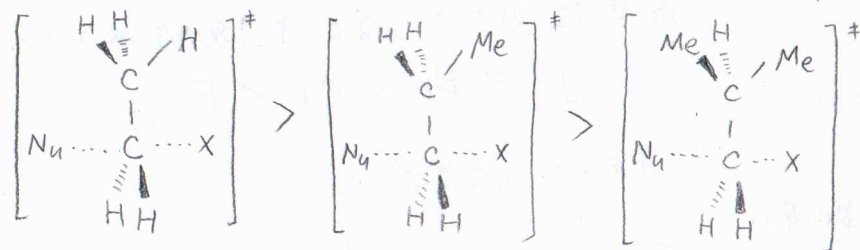


反応速度



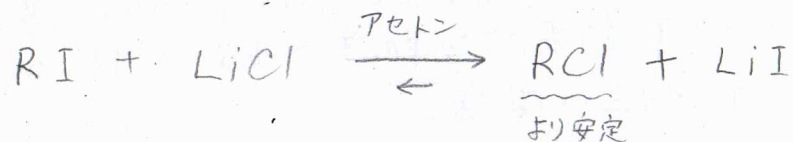
$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応
起こりにくい

第一級の中でも、直鎖状か分枝構造かで
反応速度が変化する。

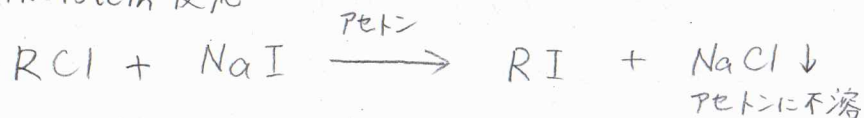


・可逆反応の制御

Cl^- , Br^- , I^- はすぐれた求核剤であり、すぐれた脱離基でもある。



Finkelstein 反応



・中間体の安定性 ($\text{S}_{\text{N}}1$ 反応のみ)

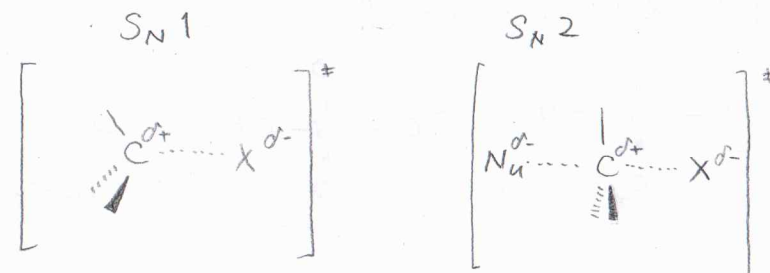
カルボカチオンの安定性



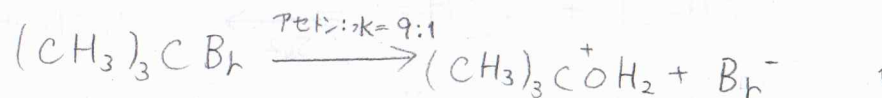
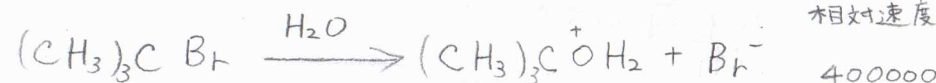
アルキル基による超共役

$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応
ほぼ起こさない

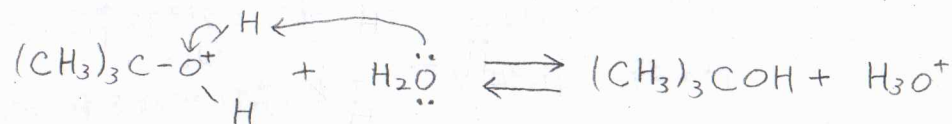
・溶媒の極性



$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の遷移状態は、比較的大きな双極子モーメントを
もっており、溶媒の極性が高いほど、ポテンシャルが低くなる。



上記の反応は、加溶媒分解反応 (特に加水分解) の一種。
最終生成物は、アルコールとハロゲン化水素。



全体の反応

