

有機物質化学

有機化合物の反応(1)

求核置換反応と脱離反応

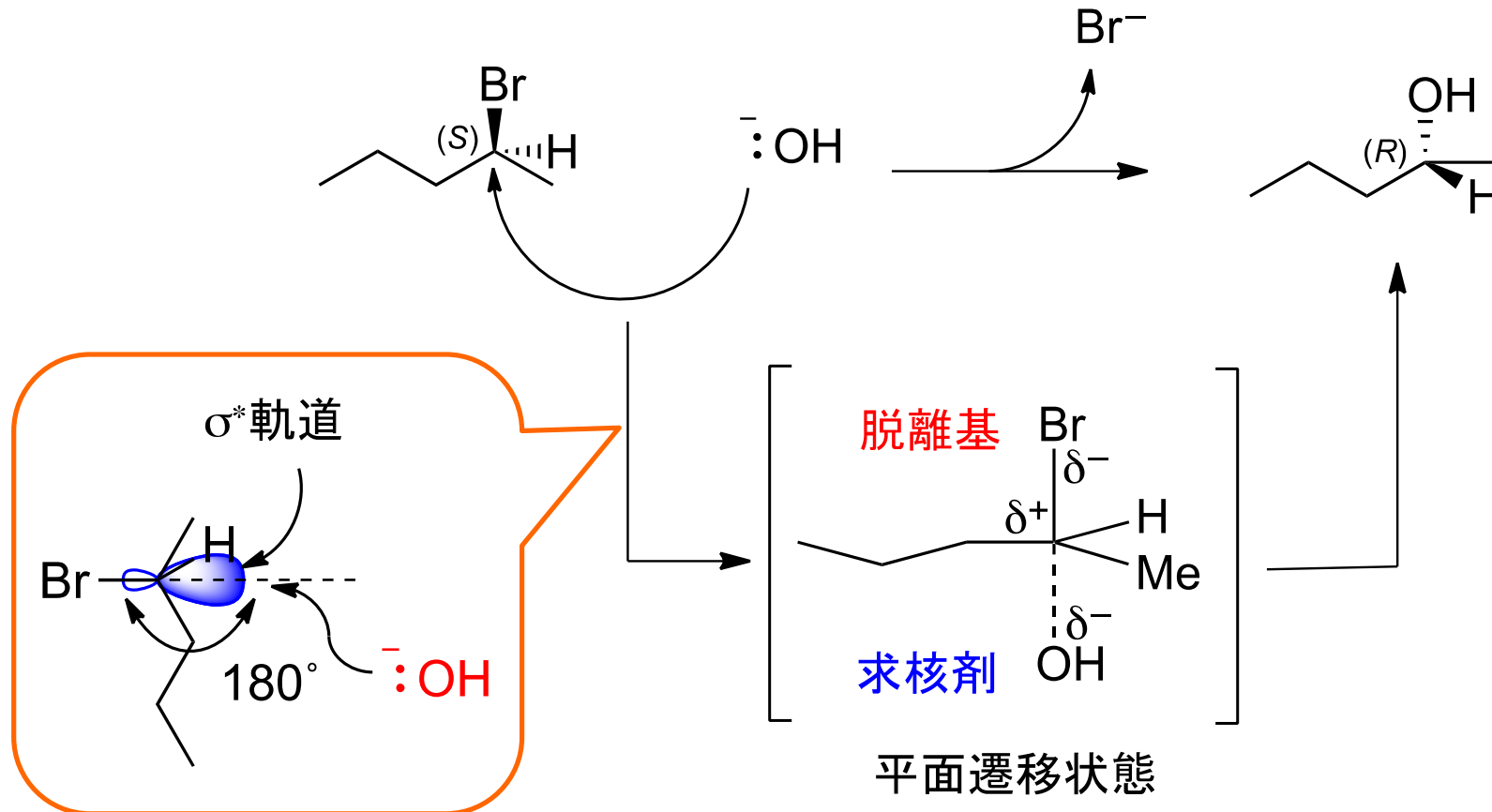
求核置換反応

○ S_N2反応 (Nucleophilic Substitution of Bimolecular)

特徴

- 立体化学が**反転**する。
- 反応次数は**2次式**で表される。

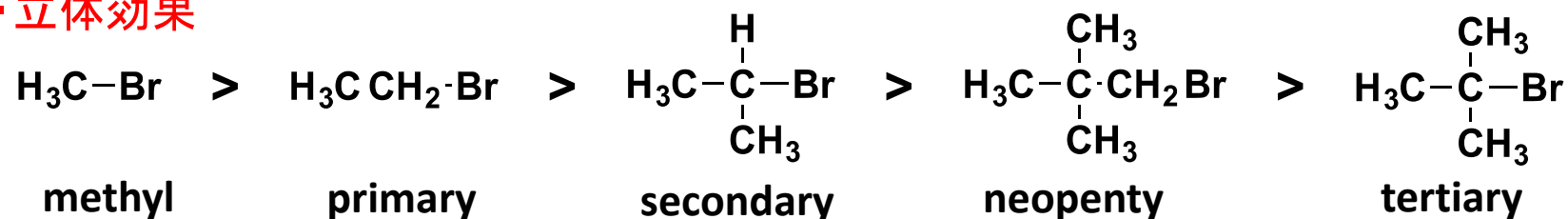
$$v = k [RX] [Nu:]$$



○ S_N2反応 (Nucleophilic Substitution of Bimolecular)

反応性

・立体効果



・求核剤の効果



1: 求核する原子が同じ場合、求核性の高さは求核剤の共役酸の酸性度に反比例する

求核剤	CH ₃ O ⁻	HO ⁻	CH ₃ C(=O)O ⁻	H ₂ O
共役酸	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ C(=O)OH	H ₃ O ⁺
p _{ka}	15.5	15.7	4.7	-1.7
求核性	← 高 → 低			

2: 求核する原子が、周期表の下側に下がればその求核性は向上する



・脱離基の効果



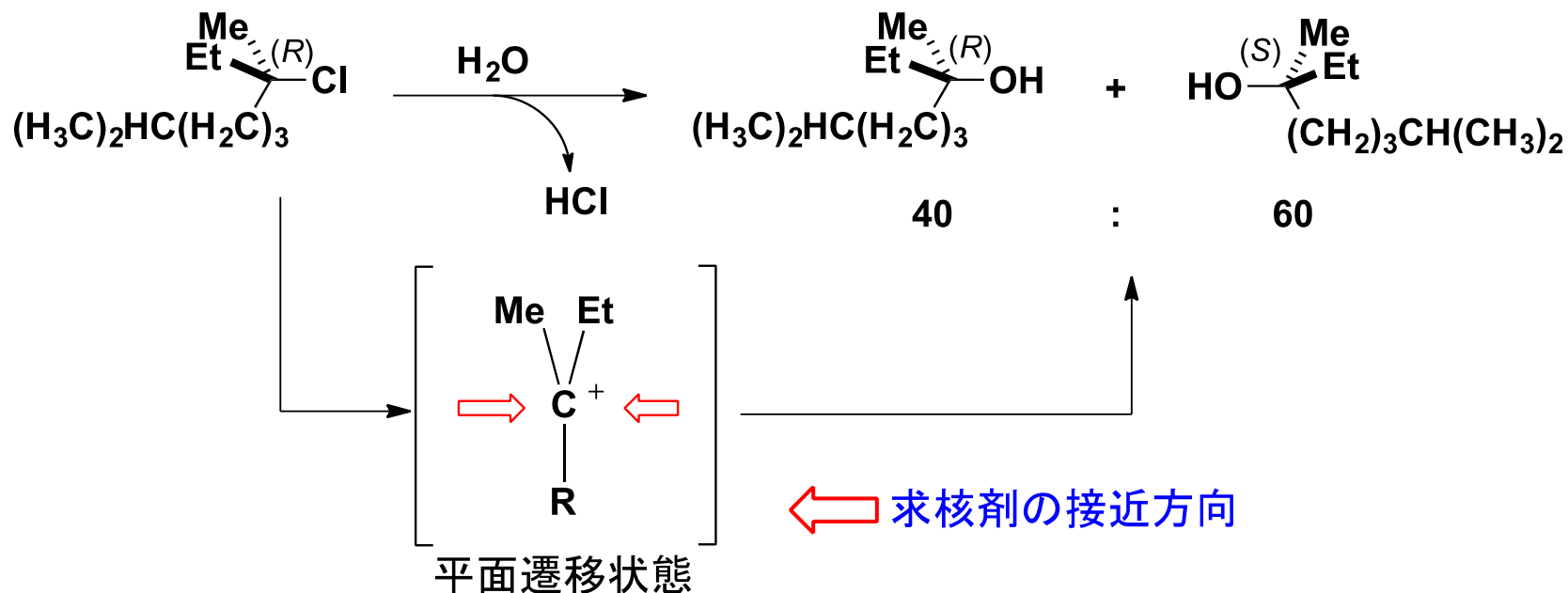
反応性は、脱離基の共役酸の酸性度に比例する

○ S_N1反応 (Nucleophilic Substitution of Unimolecular)

特徴

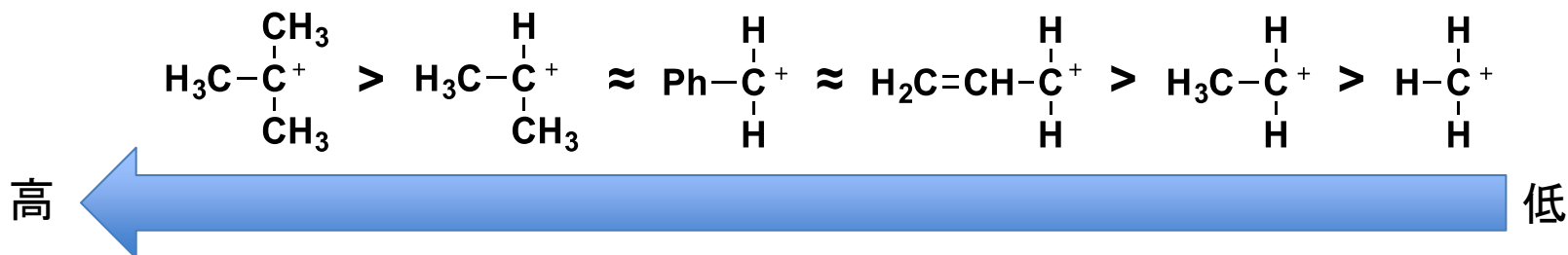
- ・立体化学は**保持されない**。
- ・反応次数は**1次式**で表される。

$$v = k[RX]$$



反応性

- ・**立体効果** (カルボカチオン中間体の安定性によって反応性が左右される)



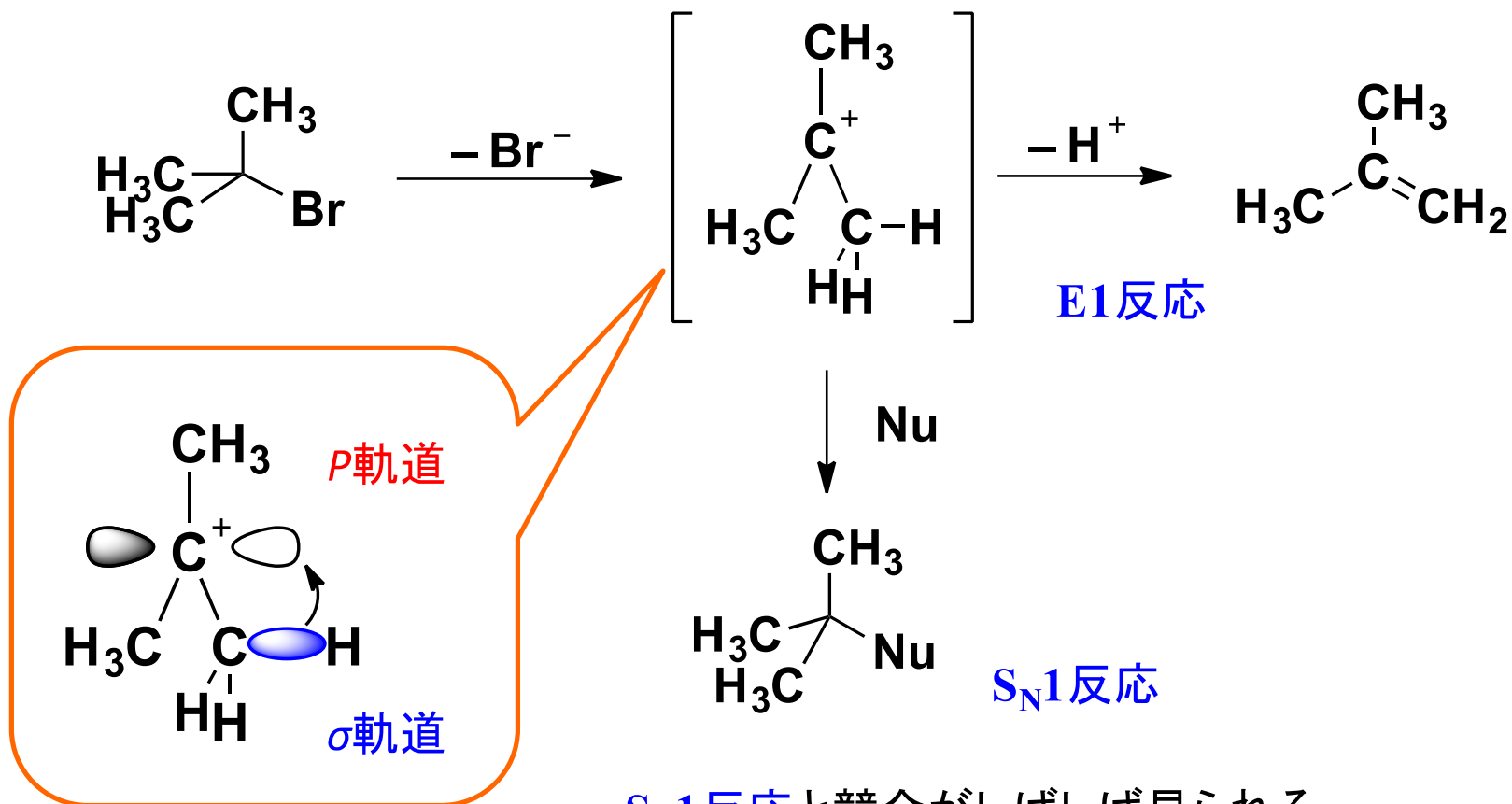
脱離反応

○ E1反応 (Elimination of unimolecular)

特徴

- ・立体化学が**保持されない**。
- ・反応次数は**1次式**で表される。

$$v = k[RX]$$



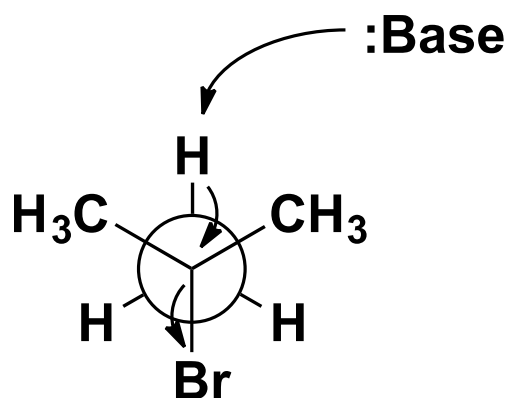
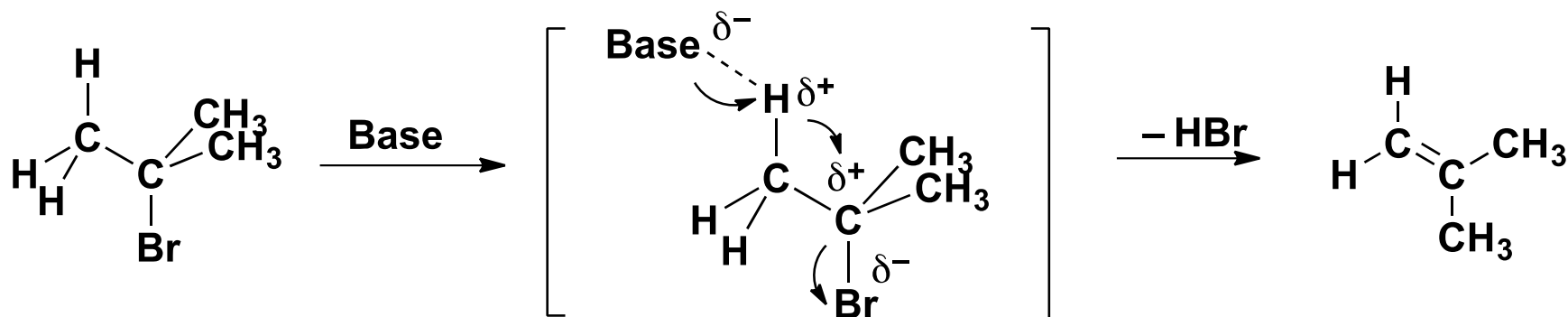
S_N1 反応と競合がしばしば見られる

○ E2反応 (Elimination of Bimolecular)

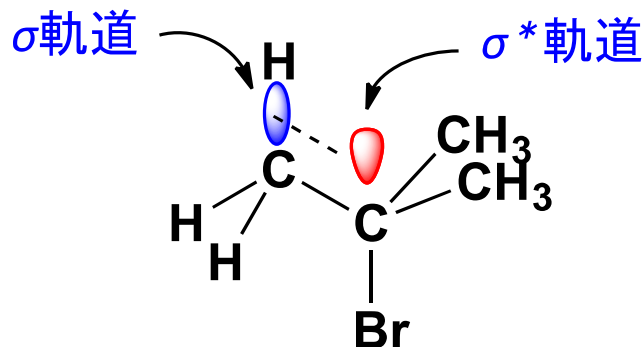
特徴

- ・立体化学が**保持されない**。
- ・反応次数は**2次式**で表される。

$$v = k[\text{RX}][\text{Base}]$$



Newman投影図



軌道相互作用が有利な
antiperiplanar配座から
反応が進行する

置換反応と脱離反応

求電子剤 (R-X)	S _N 1反応	S _N 2反応	E1反応	E2反応
R-CH ₂ -X (primary)	×	◎	×	△ (with strong base)
R ₂ -CH-X (secondary)	Ar-CHR-X CH ₂ =CH-CHR-X	E2反応との 競合	Ar-CHR-X CH ₂ =CH-CHR-X	○ (with strong base)
R ₃ -C-X (tertiary)	◎	×	S _N 1反応との 競合	○ (with base)