

# 有機化合物の反応(1)

## 求核置換反応と脱離反応

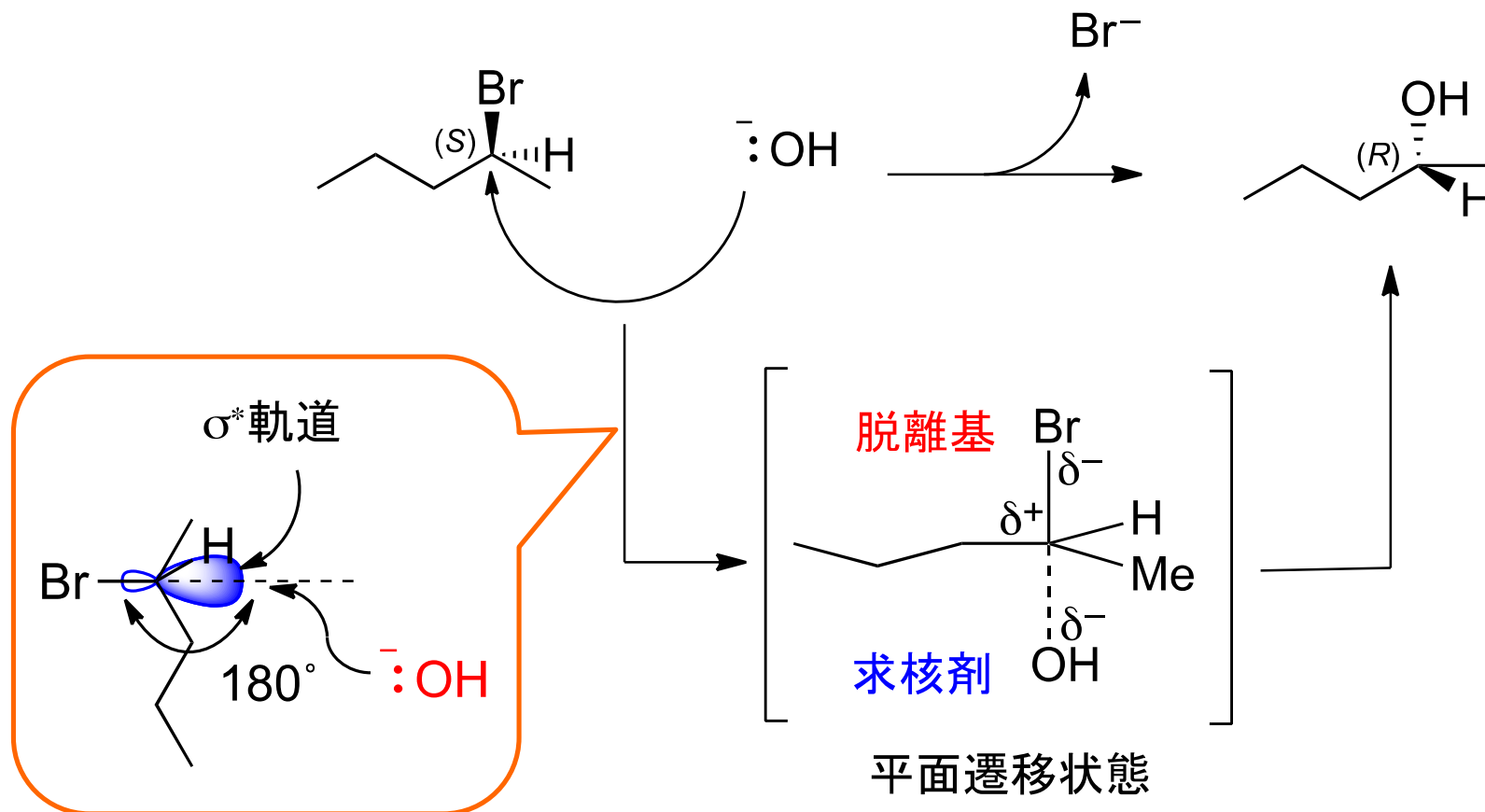
# 求核置換反応

## ○ S<sub>N</sub>2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。

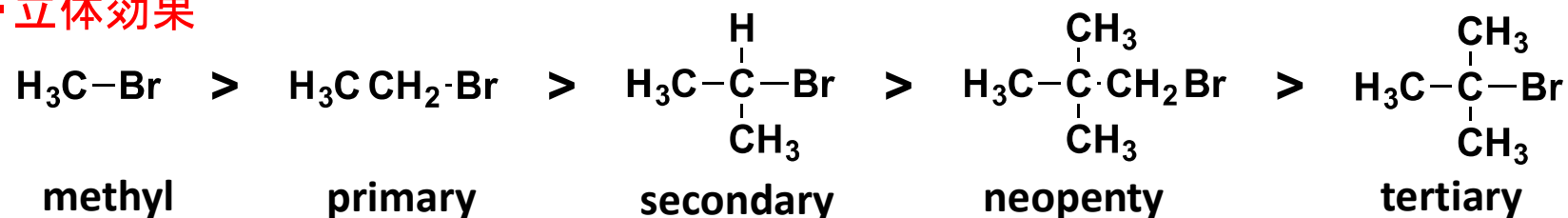
$$v = k [RX] [Nu:^-]$$



# ○ S<sub>N</sub>2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 <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> C(=O)O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
共役酸	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> C(=O)OH	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
p <sub>ka</sub>	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



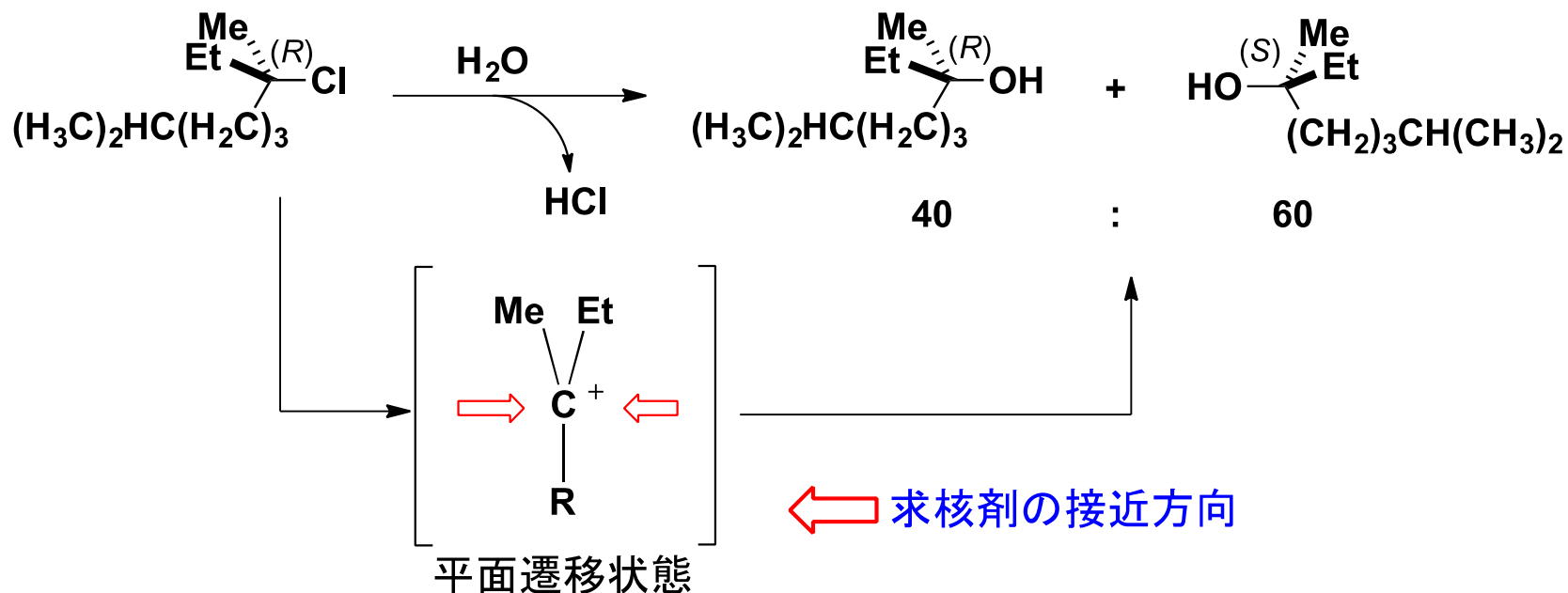
反応性は、脱離基の共役酸の酸性度に比例する

# ○ S<sub>N</sub>1反応 (Nucleophilic Substitution of Unimolecular)

特徴

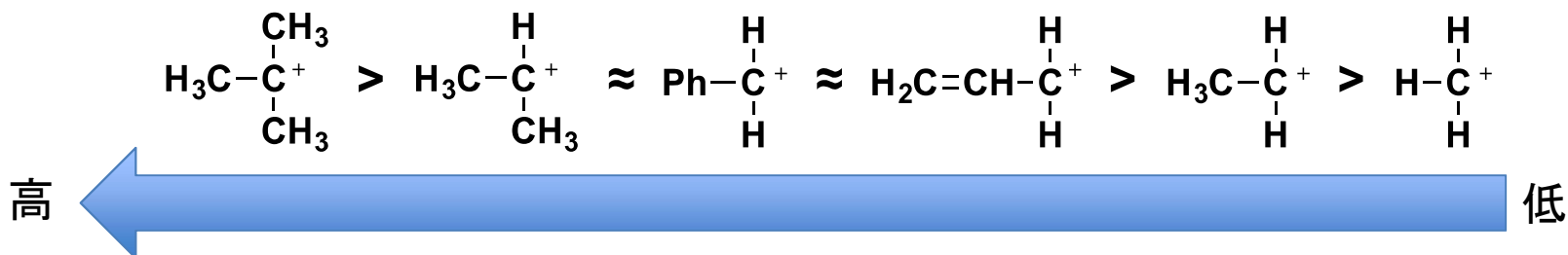
- ・立体化学は**保持されない**。
- ・反応次数は**1次式**で表される。

$$v = k[RX]$$



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)



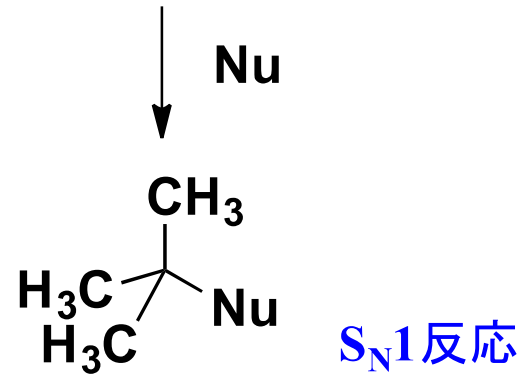
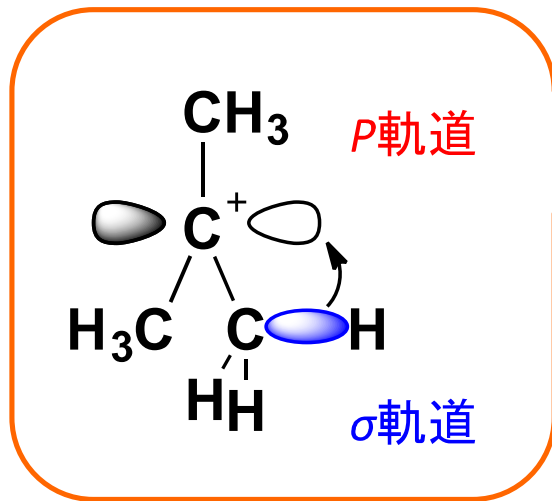
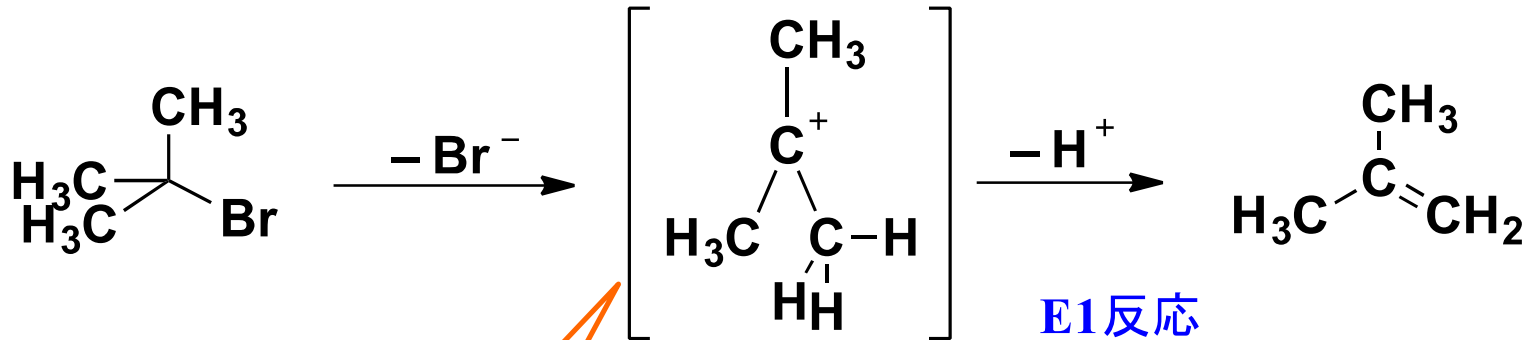
# 脱離反応

## ○ 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。

$$v = k[RX]$$



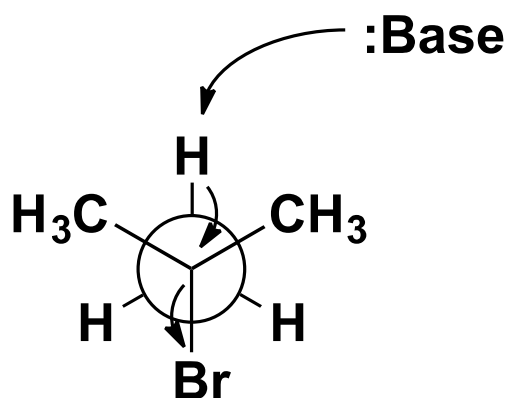
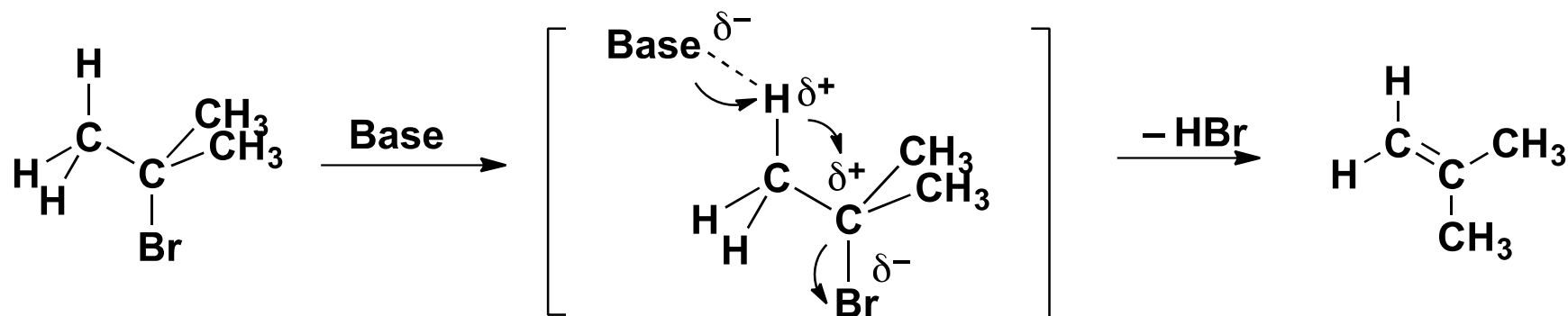
SN1反応と競合がしばしば見られる

## ○ E2反応 (Elimination of Bimolecular)

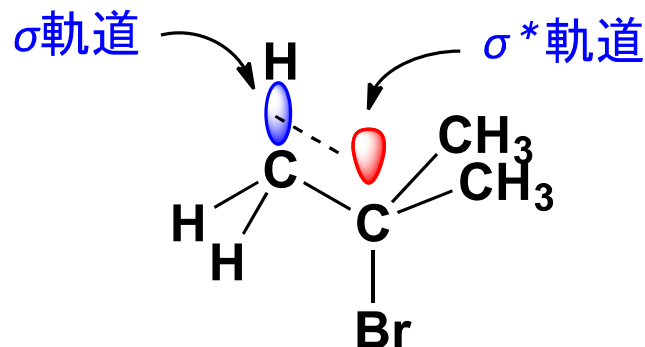
特徴

- ・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 <sub>N</sub> 1反応	S <sub>N</sub> 2反応	E1反応	E2反応
R-CH <sub>2</sub> -X (primary)	×	◎	×	△ (with strong base)
R <sub>2</sub> -CH-X (secondary)	Ar-CHR-X CH <sub>2</sub> =CH·CHR-X	E2反応との 競合	Ar-CHR-X CH <sub>2</sub> =CH·CHR-X	○ (with strong base)
R <sub>3</sub> -C-X (tertiary)	◎	×	S <sub>N</sub> 1反応との 競合	○ (with base)