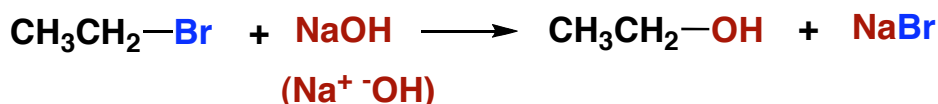


8 章 ハロゲン化アルキルの置換反応

求核置換反応 Nucleophilic substitution

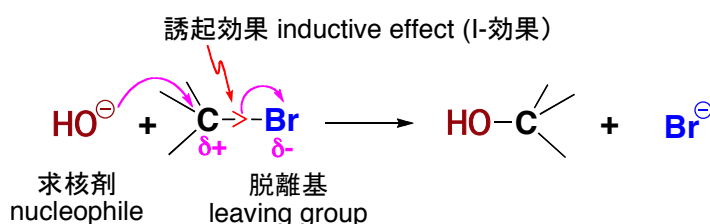
次の反応についてみてみよう。



Br が OH に置き換わる（**置換 Substitution**）反応

^-OH が炭素核を攻撃して（**求核攻撃 Nucleophilic attack**）進む反応であり、**求核置換反応**と呼ばれる。

👉 何故このような置換反応が起こるのか、考えましょう。



臭素原子の高い電気陰性度により C—Br 結合に**分極**が生じる。これを臭素の**誘起効果 (I-効果、inductive effect)**という。即ち、“臭素の強い誘起効果”によって C—Br 結合を形成している電子は臭素側に偏り（これを“**分極する**”という）、プラス性 ($\delta +$) となった炭素が攻撃の的となる。そこに電子を放出しやすい化学種（**求核剤、nucleophile**）が攻撃をして臭素原子が脱離し（**脱離基、leaving group**）反応が完結する。

●二分子求核置換反応 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応、Bimolecular nucleophilic substitution)

次の3つの実験結果に基づいて二分子求核置換反応 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応) の反応機構が提唱された。

1. The rate of the reaction is dependent on the concentration of the alkyl halides and the nucleophile



$$\text{Rate} = k[\text{alkyl halide}][\text{nucleophile}]$$

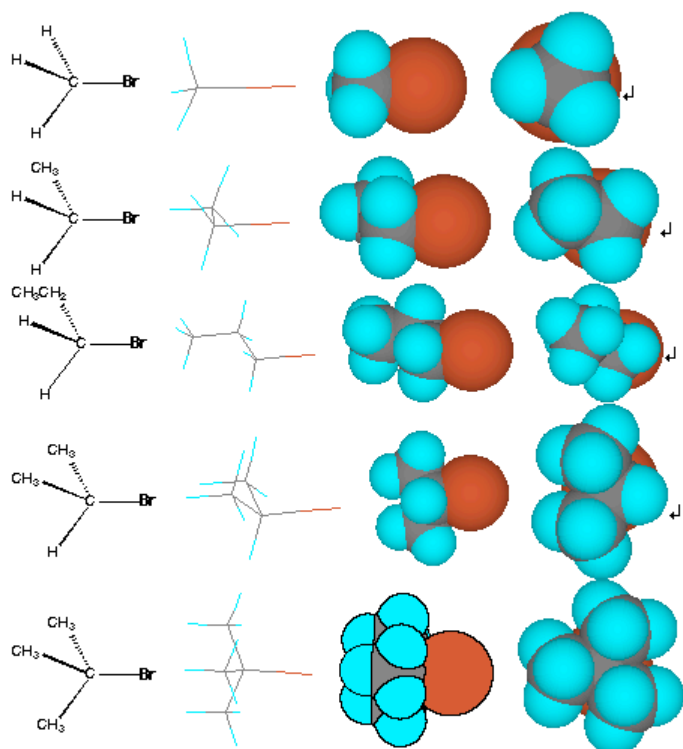
反応速度は両者の濃度に比例する(2次反応)

k: 比例定数→速度定数

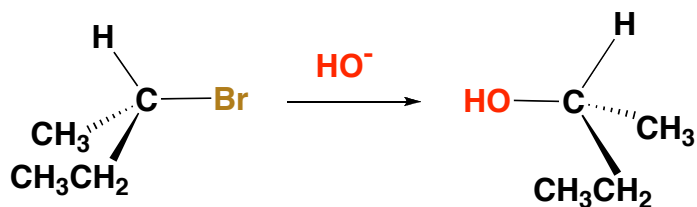
2. The rate of the reaction with a given nucleophile decreases with increasing size of the alkyl halides

$\text{R}-\text{Br} + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{S}_{\text{N}}2} \text{R}-\text{Cl} + \text{Br}^-$		
Alkyl halide	Class of alkyl halide	Relative rate
CH ₃ —Br	methyl	1200
CH ₃ CH ₂ —Br	primary	40
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —Br	primary	16
CH ₃ CH—Br	secondary	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{Br} \end{array}$	tertiary	too slow to measure

表中の臭化アルキルの立体構造

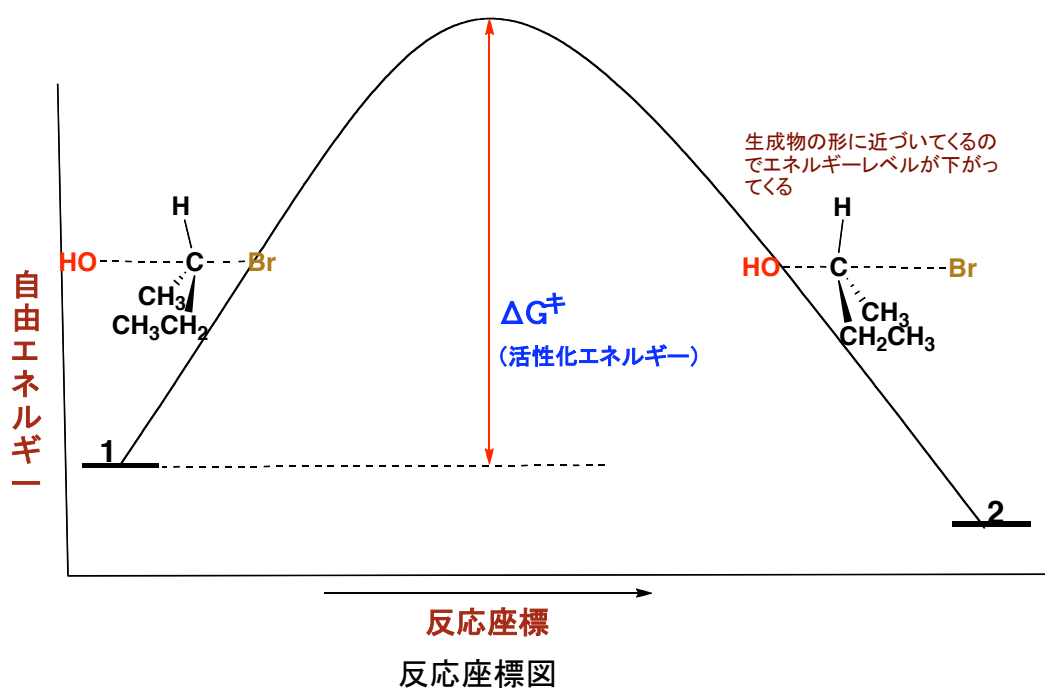
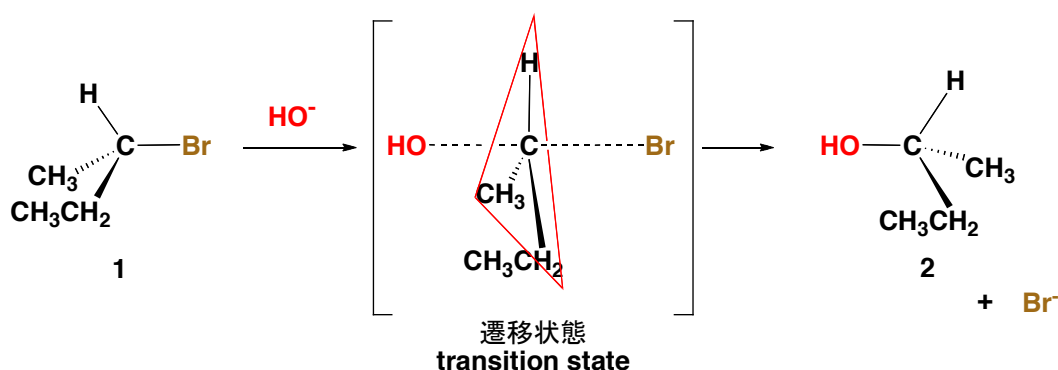


3. The configuration of the substituted product is inverted compared to the configuration of the reacting chiral alkyl halide



立体配置 (configuration) が反転 (inversion) したことをWalden (ワルデン) 反転とよぶ

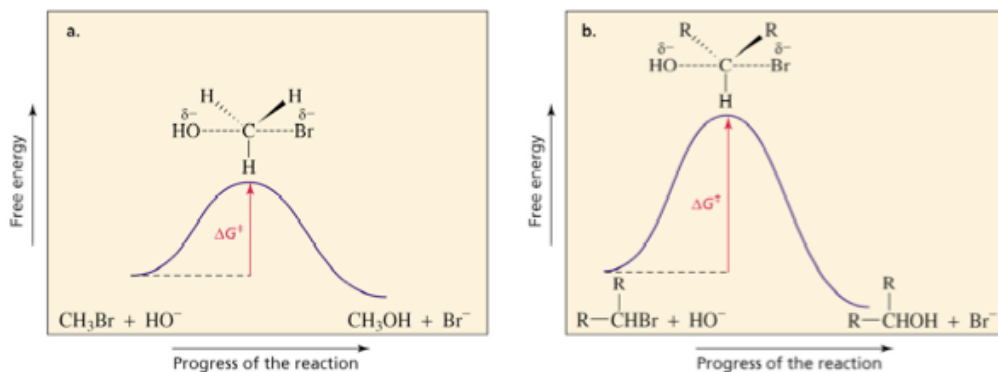
以上のような実験データから、次のような反応機構が提唱された。



(注) p 391 の下の方の同様の反応例で、分子の立体化学の表現の仕方は、実際の反応の様子を反映していないので誤解をまねきやすい。この資料に示した表現のし方を踏襲することを勧める。

【問】 化合物 1 を 90 度回転させ、これに求核剤が攻撃した時の反応の様子を図示せよ。

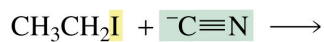
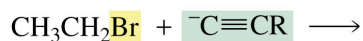
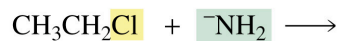
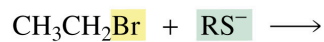
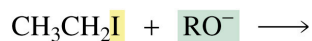
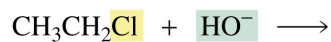
表8.1のデータから分かるように、ハロゲン化物の置換基の違いによって反応速度が大きく変わる。これは活性化エネルギーの違いによるもので、次の2つの反応の反応座標図を比較してその違いを知ろう。



👉 問題 1, 2, 3, 4 を解く (p 387, 392)

● 求核置換反応の具体例を少しみてみましょう。

生成物とその一般名称（アルコールやカルボン酸などの名称のこと）が書けるようにしましょう。:



.....

このように、ハロゲン化物を原料にして様々な化合物が合成できる。