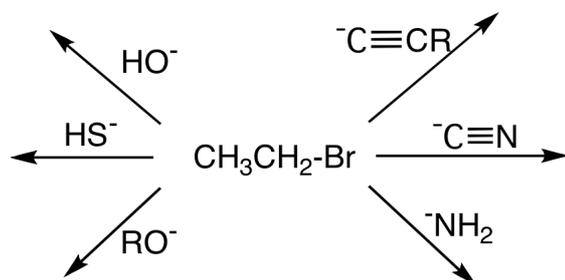


求核置換反応の具体例

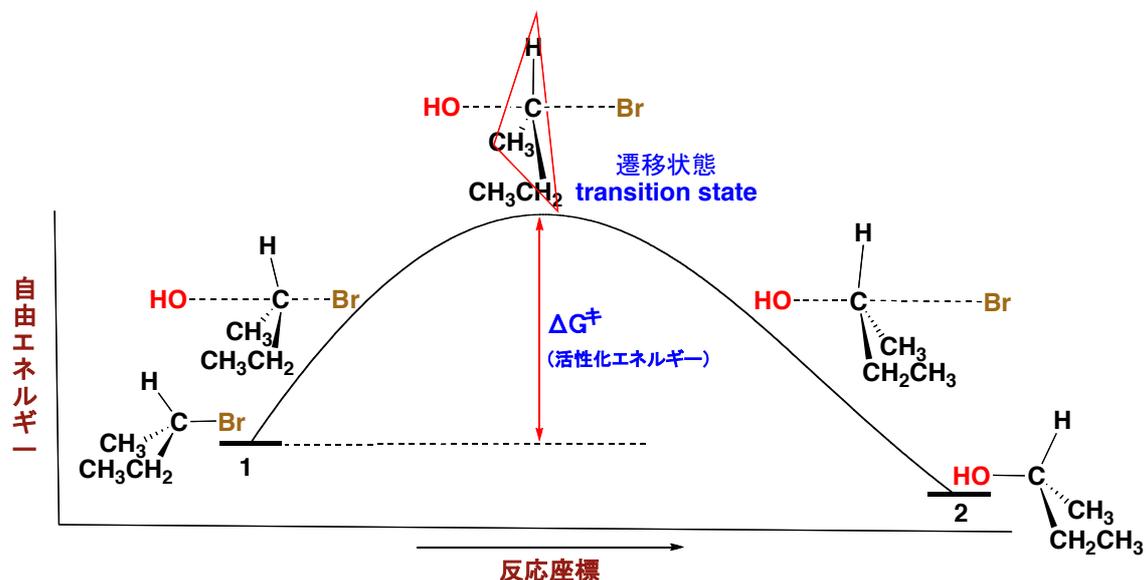
以下の反応の生成物とその一般名称（アルコールやカルボン酸などの名称のこと）が書けるようにしましょう。：



このように、ハロゲン化物を原料にして様々な求核剤を作用させると、種々の化合物誘導できる（2回目の講義で示した化合物の誘導図と同じ反応です。）。

S_N2 反応に影響を与える因子

S_N2 反応の反応座標図を見て、どのような因子が S_N2 反応に影響を与えるか、考えてみよう。



1) 反応中心のかさ高さ（立体障害：steric hindrance）

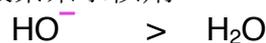
反応中心の炭素上の置換基の数が増えたり大きくなると立体障害が大きくなり、求核剤が接近しにくくなる（表 8.1 参照）。置換基がメチルからエチル基に変わるだけでも反応速度が変わる（rel. rate: 40>16>1=iPr-Br）！

2) 求核剤の求核性 (nucleophilicity)

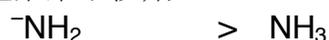
i) 求核中心がマイナス電荷をもつものが相手に電子を与えやすいの

で、求核性が高い（求核攻撃する原子が同じ場合の比較）。

酸素系求核剤



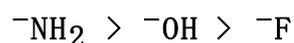
窒素系求核剤



ii) 求核中心の原子が異なる場合

（求核中心の原子が同周期の場合）

その電気陰性度の小さいものの方が陰電荷の束縛が小さいので外に向かって電荷を出しやすく求核性が高い。

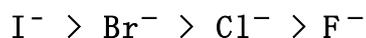


iii) 求核中心の原子の大きさが大きく異なる場合（求核中心の原子の周期が異なる場合）

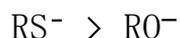
大きい原子の方が最外殻電子の束縛が少なく分極しやすいので相手に電子を与えやすい。すなわち、求核性は高い。イチゴ大福

ハロゲン系の求核性の序列（プロトン性溶媒*中での求核性）：

*水素結合の供与体となりうる溶媒



硫黄系と酸素系の求核剤では：



ホスフィンとアミンの求核性は：



Pの原子半径はNに比べて大きくローンペアが大きいので求核性に大きな差がみられる。

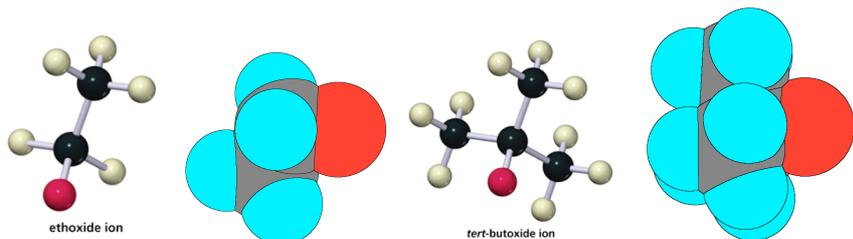
※問題12と関連。この問題で K_2CO_3 がどんな役割をしているか、考える事。

☞ 表 8.2 の求核剤の求核性の比較 (MeOH 中の反応)。

Table 10.2 Relative Nucleophilicity Toward CH ₃ I in Methanol	
RS ⁻ > I ⁻ > ⁻ C≡N > CH ₃ O ⁻ > Br ⁻ > NH ₃ > Cl ⁻ > F ⁻ > CH ₃ OH	

iii) 求核剤のかさ高さ

立体的に嵩高い求核剤は求核性が落ちる。



3) 脱離基の脱離能

各ハロゲン化物と水酸化物イオンの置換反応の相対速度を比較する (p392)。

	<u>relative rates of reaction</u>
HO ⁻ + RCH ₂ I → RCH ₂ OH + I ⁻	30,000
HO ⁻ + RCH ₂ Br → RCH ₂ OH + Br ⁻	10,000
HO ⁻ + RCH ₂ Cl → RCH ₂ OH + Cl ⁻	200
HO ⁻ + RCH ₂ F → RCH ₂ OH + F ⁻	1

*** 脱離基によって速度が大きく変わる！**

これらの結果から、ハロゲン系の脱離基の脱離能は：

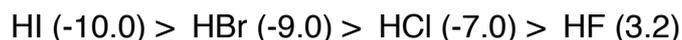


この脱離能は何によって決まるのか？

ハロゲンの原子半径の大きいものほど分極しやすく切れやすいと言える。また、脱離後の脱離基 (L⁻) が安定なほど脱離しやすいと言える。脱離基 (L⁻) の安定性は何によって決まるのか。イオン半径が大きいほど電子密度が低くマイナス電荷が分散するので、安定性が高くなる。以上より、そのような脱離能の序列となる。

また、脱離基 (L⁻) の共役酸 (HL) の酸性度 (表 8.3) が高いほど脱離能が高いと言える。

共役酸の酸性度 (pKa) :

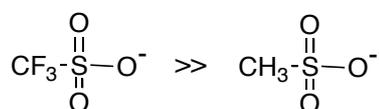
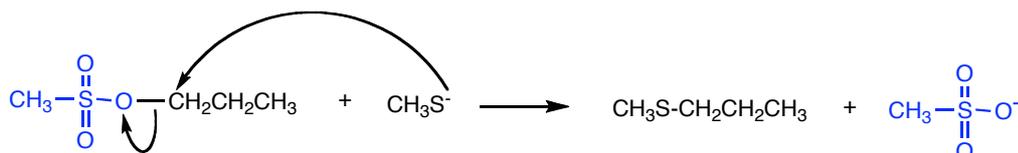


すなわち、共役酸 **HL** の酸性度は **L⁻** の安定性に関わっており、安定なほど解離しやすく酸性度が高いわけで、脱離能と関係している。

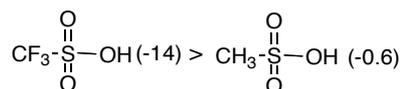


酸性度が高いとは: HL が解離して生ずる **L⁻** がエネルギー的に安定なほど平衡が右にかたむきプロトンの濃度が高く、酸性度が高くなる。

- スルホン酸系の脱離基の脱離能
反応例)



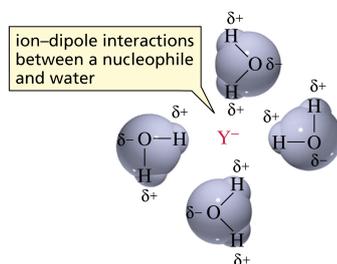
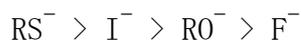
これらの共役酸の酸性度 (pKa) :



4) 溶媒の影響 <食塩水>

- 溶媒和**によって求核性が変わる (p395)。

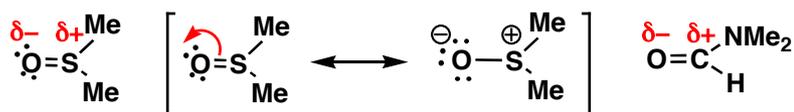
プロトン性極性溶媒 (H₂O や MeOH, EtOH など) 中の求核剤は“イオン-双極子相互作用”により溶媒和を受ける。イオン半径の大きいアニオンの方が溶媒和を受け難く、次のような求核能の序列が説明できる。



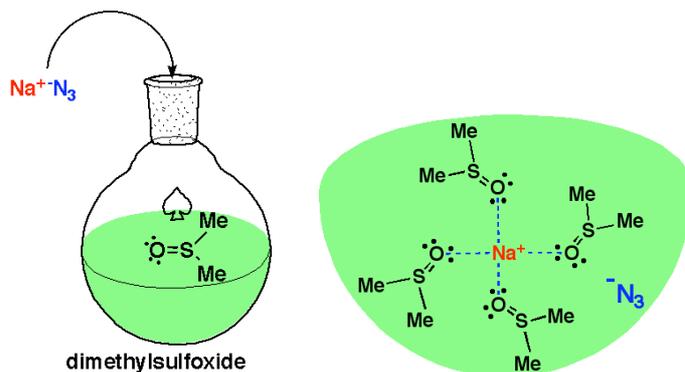
- * 求核中心がプロトン性極性溶媒で溶媒和を受け、求核性が**下がる**。

非プロトン性極性溶媒 (ジメチルスルホキシド (dimethylsulfoxide, **DMSO**) やジメチルホルムアミド (*N,N*-dimethylformamide, **DMF**) など) は次のよう

な極性をもっている。



この陰性部分が求核剤（次の例では NaN_3 ）のカチオン部 (Na^+) を溶媒和することによって“裸の”アニオン種 (naked anion、 N_3^-) が生成し求核性が増す事になる。

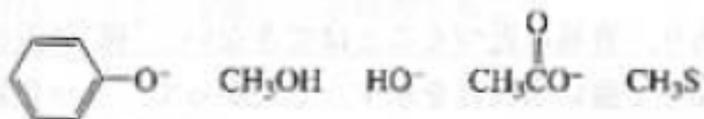


👉問題 1～問題 1 3 まで、各自で解答して下さい。納得する答えが出るまで決して解答をみないこと。

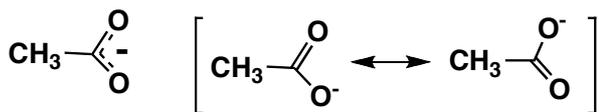
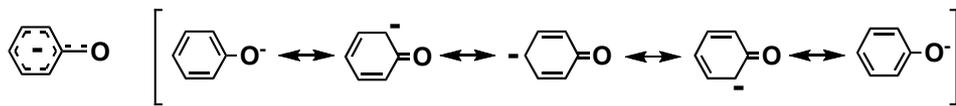
【注】教科書には求核性と塩基性を関係付けて解説されている部分が散見されるが、混同しやすい。そのため、問題 5 は無視すればよい。

【問 7】(p397) のコメント

次の化学種を、水溶液中における求核性の強いものから順に並べよ。

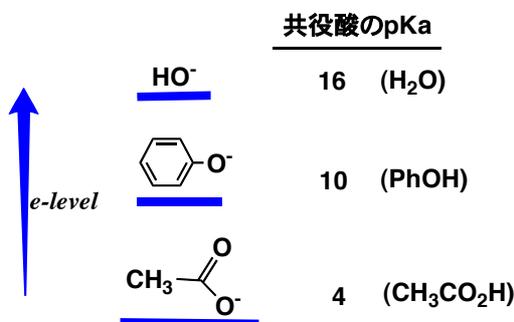


*教科書の解答の注釈：求核性の比較はいかに相手に電子を与えやすいかを考察すればよい。酸素原子よりイオウ原子の方が原子半径が大きく、分極しやすいので（電子を与えやすく）メタンチオレートの求核性が最も強い。チオレートでは電荷がより分散されているので水による溶媒和を受け難いということも求核性の強い要因である。他の酸素系求核剤のうち、電荷を持っていないメタノールが最も求核性が低い。残り 3 種では、アニオン種の安定性を比較する。水酸化物イオンは共鳴構造式が書けない（すなわち、電荷の分散がない）ので、一番エネルギー的に高い。すなわち、一番不安定で反応性に富んでいるので求核性が一番高い。フェノラート (phenolate、フェノキシド) とアセタート (acetate) は下の様に共鳴構造式が書けるが、同形の混成体からなる後の方が安定性が高い。よって、求核性はフェノラート > アセタートとなる。



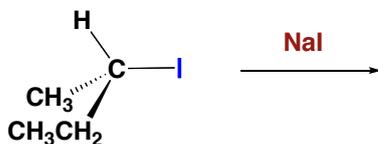
以上の解説が解答となるが、教科書の解答と違って塩基性にも共役酸にも触れていない。しかし、上の解説で求核剤の安定性を比較している内容は、共役酸の酸性度を比較する際に考察するのと同じ内容である。すなわち、共役酸の酸性度を比較する時は、その解離型のアニオンの安定性を考察する。また、求核性を比較する時にも同じアニオンの安定性を比較する。

アニオンの安定性と共役酸の酸性度：

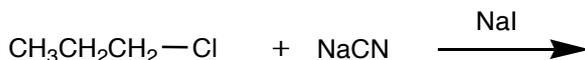


以下に新たに問題を集めている。教科書の問題を解いてからトライしてください。

- 👉【問題】光学活性ヨウ化物に NaI を作用させると、どのようなことが起こるか、説明しなさい。



- 👉【問題】次の反応で、ヨウ化ナトリウムはどのような役割を担っているか。NaI が共存しない場合と速度がどのように変わるか。また、生成物を書きなさい。



- 👉【問題】次の反応では、全て当モル量の反応剤が混合される。優先して生成するものを示しなさい。

