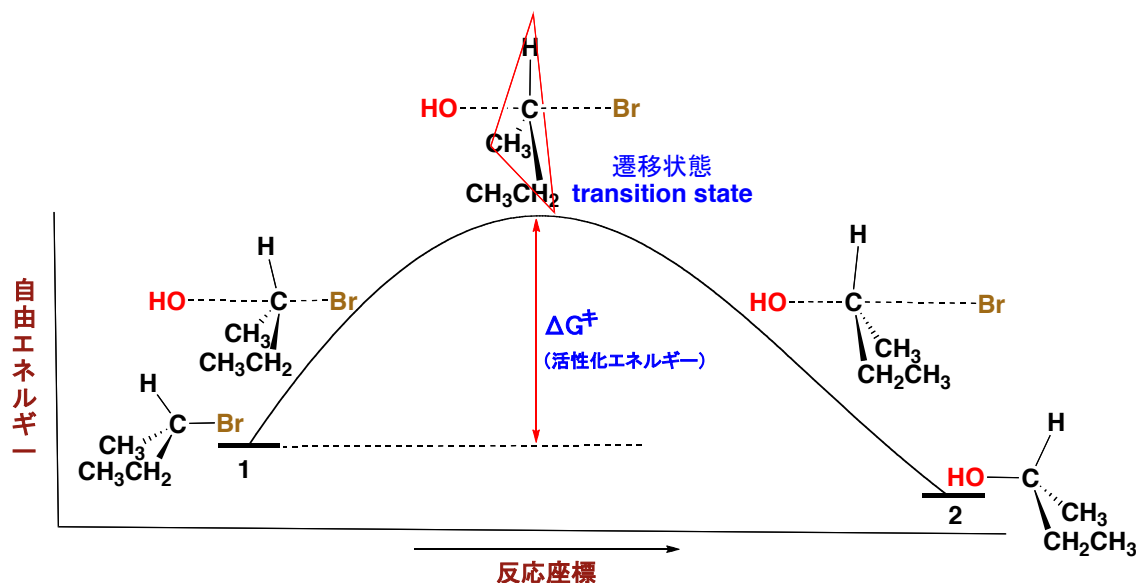


SN2 反応に影響を与える因子

SN2 反応の反応座標図を見て、どのような因子が SN2 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)

4 回目講義資料

2) 求核剤の求核性 (nucleophilicity)

4 回目講義資料

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>			
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{I} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{I}^-$			30,000
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Br}^-$			10,000
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$			200
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{F} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{F}^-$			1

* 脱離基によって速度が大きく変る！

これらの結果から、ハロゲン系の脱離基の脱離能は：



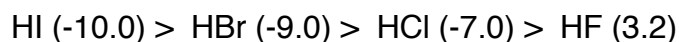
この脱離能は何によって決まるのか？

ハロゲンの原子半径の大きいものほど分極しやすく (= 伸びやすく) 切れやすいと言える (つまり分極して生ずる部分電荷 δ^- の状態

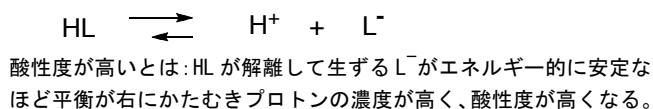
が安定であることを意味する)。また、脱離後の脱離基 (L^-) が安定なほど脱離しやすいと言える。脱離基 (L^-) の安定性は何によって決まるのか。イオン半径が大きいほど電子密度が低くマイナス電荷が分散しているので、安定性が高くなる。以上より、そのような脱離能の序列となる。

また、脱離した基 (L^-) が安定であるということは、その共役酸 (HL) の酸性度 (表 8.3) が高いと言える。

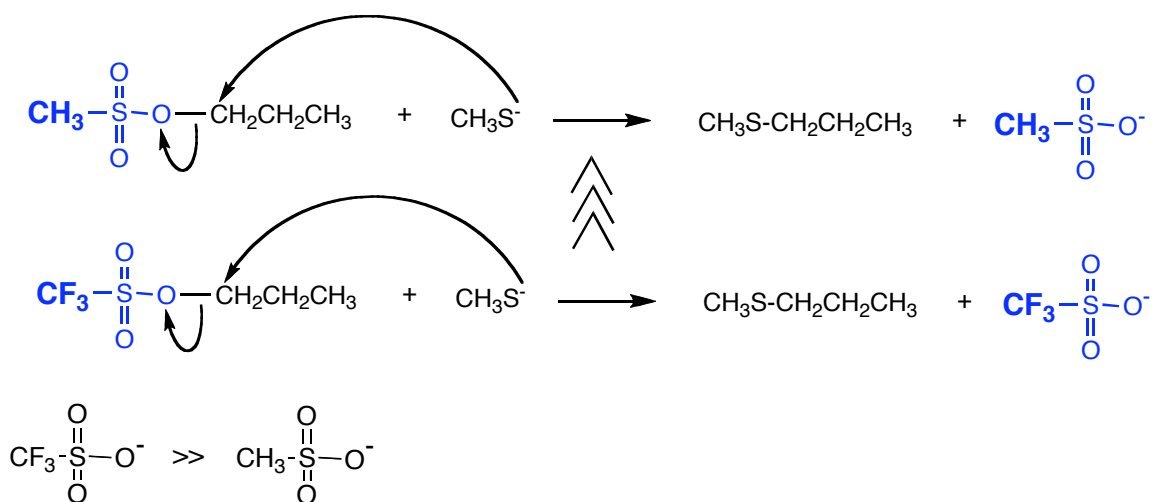
共役酸の酸性度 (pK_a) を比較すると：



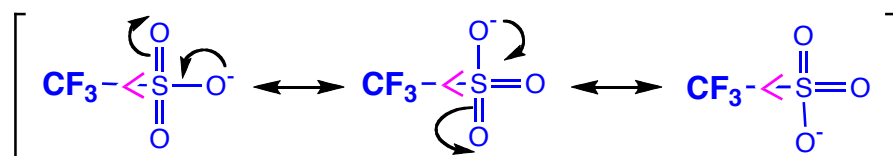
すなわち、共役酸 HL の酸性度は L^- の安定性に関わっており、安定なほど解離しやすく酸性度が高いわけで、脱離能と関係している。



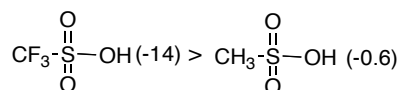
- ・スルホン酸系の脱離基の脱離能 <スキップ：余裕のある人は見て> 反応例)



CF_3 の強力な電子吸引効果でSのプラス性が高いため、より酸素陰イオンが引かれ分散が増し安定性が高い



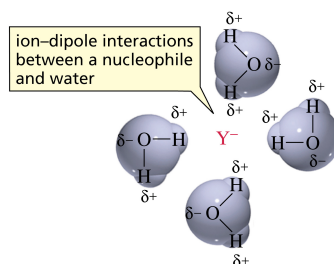
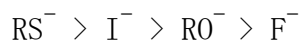
これらの共役酸の酸性度 (pK_a)：



4) 溶媒の影響 <食塩水の溶媒和、THF と Et₂O 溶解度の違い>

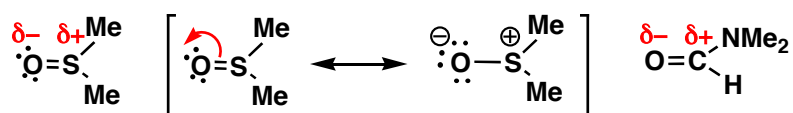
- ・ **溶媒和**によって求核性が変わる (p395)。

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電子密度が低い（部分部分の陰性度が低い）ので溶媒和を受け難く、次のような求核能の序列が説明できる。

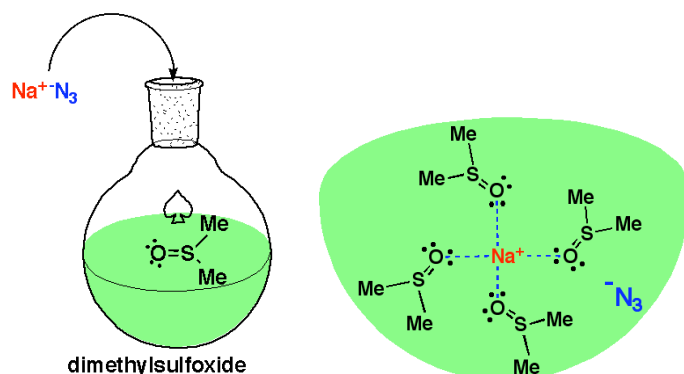


* 求核中心がプロトン性極性溶媒で
溶媒和を受け、求核性が**下がる**。

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 NaN₃）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、N₃⁻) が生成し求核性が増す事になる。

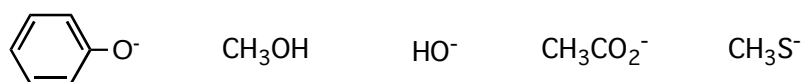


👉問題 1 ～問題 13 まで、各自で解答して下さい。納得する答えが出るまで決して解答をみないこと。

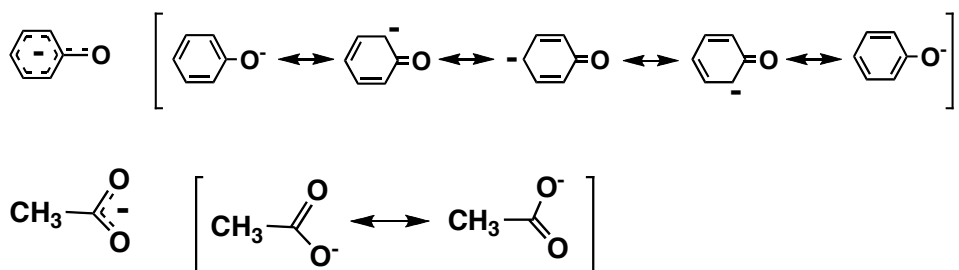
【注】教科書には求核性と塩基性を関係付けて解説されている部分が散見されるが、混同しやすい。そのため、問題 5 は無視すればよい。

【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

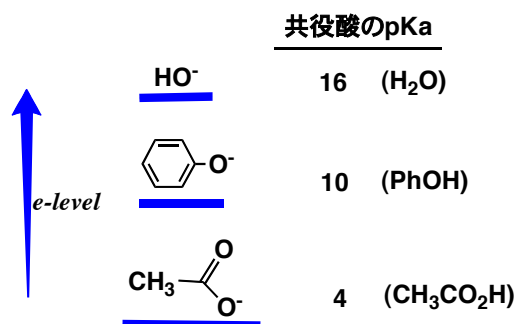


*教科書の解答の注釈：求核性の比較はいかに相手に電子を与えやすいかを考察すればよい。酸素原子よりイオウ原子の方が原子半径が大きく、分極しやすいので（電子を与えやすく）メタンチオレートの求核性が最も強い。チオレートでは電荷がより分散されているので水による溶媒和を受け難いということも求核性の強い要因である。他の酸素系求核剤のうち、電荷を持っていないメタノールが最も求核性が低い。残り 3 種では、アニオン種の安定性を比較する。水酸化物イオンは共鳴構造式が書けない（すなわち、電荷の分散がない）ので、一番エネルギー的に高い。すなわち、一番不安定で反応性に富んでいるので求核性が一番高い。フェノラート（phenolate、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



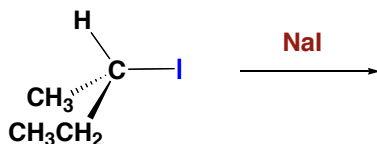
以上の解説が解答となるが、教科書の解答と違って塩基性にも共役酸にも触れていない。しかし、上の解説で求核剤の安定性を比較している内容は、共役酸の酸性度を比較する際に考察するのと同じ内容である。すなわち、共役酸の酸性度を比較する時は、その解離型のアニオンの安定性を考察する。また、求核性を比較する時にも同じアニオンの安定性を比較する。

アニオンの安定性と共役酸の酸性度：

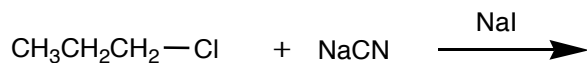


以下に新たに問題を集めている。教科書の問題を解いてからトライしてください。

- 👉【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。

