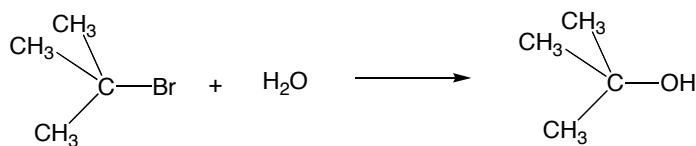


形式の異なる置換反応がある・・・S_N1反応：

次の反応はスムーズに進行するだろうか？



＊ ＊

この反応が S_N2 反応だとすると、反応は進行しない
→表 8.1 を思い出す。

● 次の表の結果から反応の様子を考察してみよう。

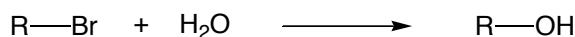
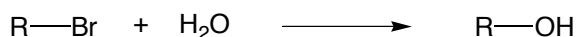


Table 10.4 Relative Rates of S _N 1 Reactions for Several Alkyl Bromides (solvent is H ₂ O, nucleophile is H ₂ O)		
Alkyl bromide	Class of alkyl bromide	Relative rate
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	tertiary	1,200,000
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} - \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	secondary	11.6
CH ₃ CH ₂ -Br	primary	1.00*
CH ₃ -Br	methyl	1.05*
*Although the rate of the S _N 1 reaction of this compound with water is 0, a small rate is observed as a result of an S _N 2 reaction.		

👉 【注】 表 8.1 と比較してみよ：全く逆の結果であることに気付く
でしょう。言ってる事にピンとこなければ、“勇気を持って”
8・1 を見返して。

● 実験結果



この反応において、以下のような結果を得た：

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

一次反応である

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

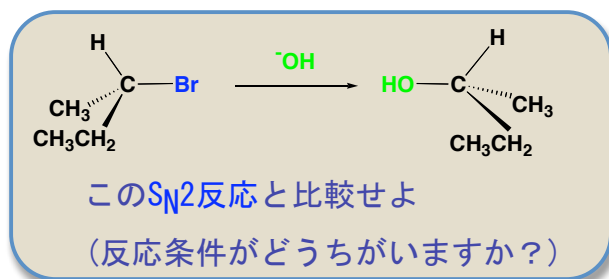
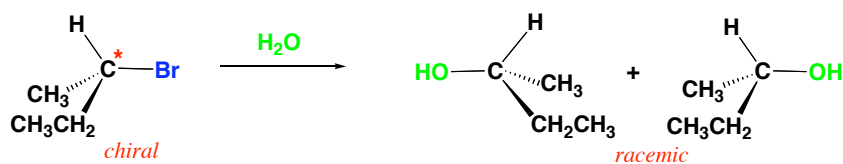
2. The rate of the reaction with a given nucleophile increases with increasing substituents at the reaction center.

混みあった程反応が速く進行する

上の表 (Table 10.4)

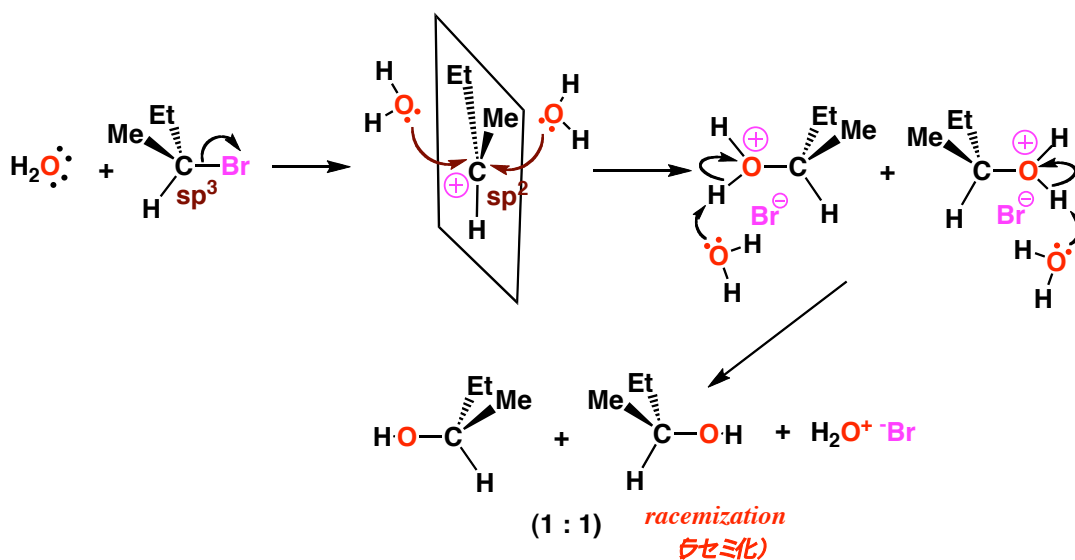
3. The configuration of the substituted product is racemic.

ラセミ化する (光学活性体を用いると)

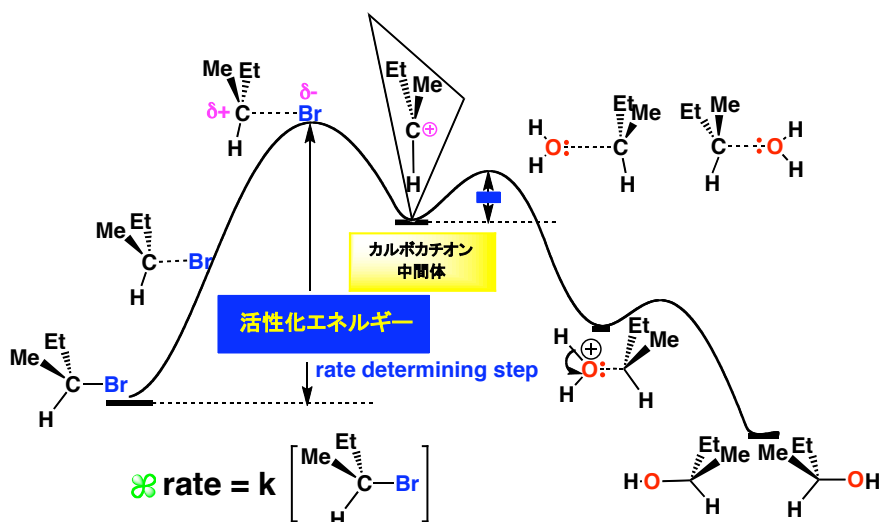


これらの実験事実から、S_N1反応のメカニズムは以下のように説明される。

一般式で表すと以下のようなになる。



この反応座標図は次のように表される。



このように“カルボカチオン中間体を通して一次反応で進行する求核置換反応を S_N1 反応と呼ぶ。”

反応速度に反映する活性化エネルギーの最も大きい段階を律速段階 (rate determining step) と呼ぶ。

👉問題 14、15 を解いてみる。14 では一番反応性の高いものについて、メタノールとの反応を化学変換式で書いてみよう。

S_N1 反応に影響を与える因子

- 1) カルボカチオンの安定性・・・カルボカチオンの安定性が大きいほど S_N1 反応が速くなる。
- 2) 脱離基の脱離能・・・脱離能が高いほどカルボカチオンが出来やすいので、 S_N1 反応が速くなる。
- 3) 溶媒の影響はどうか・・・溶媒の極性が大きいと、電荷が増した遷移状態からカルボカチオン中間体を安定化するので活性化エネルギーが低くなり S_N1 反応が速くなる。

 の各種溶媒系での S_N1 反応

溶媒系	相対速度
100% H_2O	1200
80% H_2O /20% EtOH	400
50% H_2O /50% EtOH	60
20% H_2O /80% EtOH	10
100% EtOH	1

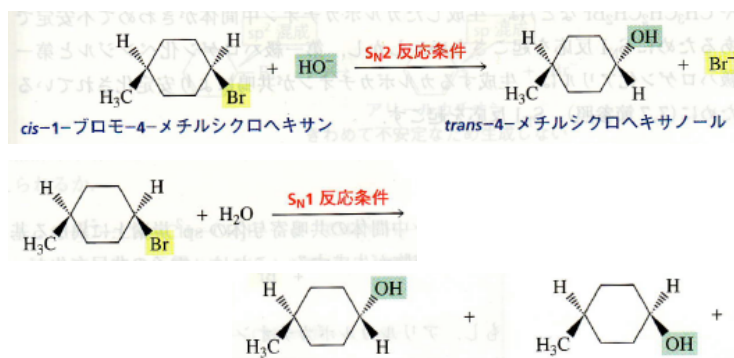
誘電率 H_2O : 79、EtOH : 25

* 求核剤の強さはどうか・・・ S_N1 反応は求核剤の濃度に依存しないので強さは関係しない。

むしろ：

● S_N1 反応は、求核性の低い求核剤の場合に起こりやすい(じれったい求核剤のアタックを待ちきれないで、はじける！？**草食系求核剤??では、役立たず!**)。

* p409/427 の *cis*-1-bromo-4-methylcyclohexane の2つの様式の求核置換反応を比較し (イス型の構造式を書いて反応を進めてみる)、解説できること (“ S_N2 反応条件” と “ S_N1 反応条件” の違いはどこかを認識すること)。

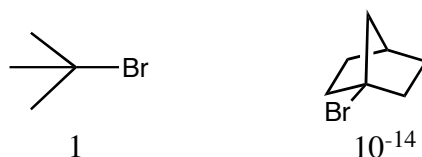


👉 問題 16、18 を解答しよう。

(問題 18 は下で説明するアリルカチオン、ベンジルカチオンの説明 (p428-429/410-411 参照) を理解しておく必要がある)

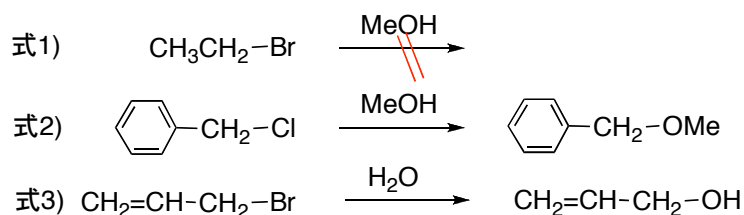
👉 問題 19、25 が解けること (自分で解答できるまで、答えをみないこと)

👉 【問題】 次の $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応 (25°C 、 $80\%\text{EtOH-H}_2\text{O}$ での反応) の相対反応速度の違いを説明しなさい。また、その生成物を示しなさい。



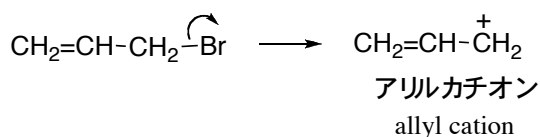
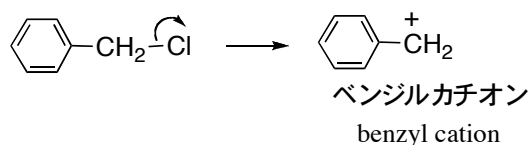
ベンジルカチオン、アリルカチオンの特殊性

次に示すように、一般の第1級ハロゲン化物は $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応を起こさない (式1)。一方、式2、3に示すものも第1級ハロゲン化物であるが、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応が容易に進行する。これはどうしてか！?



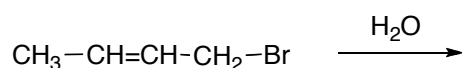
どれも同じ第1級ハロゲン化物だが、式2)、3)のみ反応が進行する

$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応は、カルボカチオンが安定で生成しやすいほど進行しやすいことから、式2、3ではそのような中間体ができやすいということになる。それらカルボカチオン中間体をそれぞれ、**ベンジルカチオン**、**アリルカチオン**といい、共鳴構造式が書けるように安定なカルボカチオンである。このため特別な名前と呼ばれる。

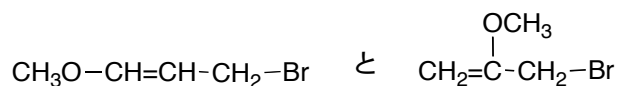


共鳴構造式が書けるようにしましょう。

👉 次の反応の生成物とメカニズムを書こう。2つの生成物が得られる。



次の2つのハロゲン化物の $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応における反応性の高さは、中間に生成するカルボカチオンの安定性で比較できる。



* カルボカチオン中間体の安定性を共鳴構造によって比較をすることで、反応性の違いを説明できる。

👉 この解答指針を理解の上、各自で問題 20 の解答をしてください。また、問題 18 を解いてみよう。

👉 問題 21-23 を各自で解いて下さい(講義で触れていないものも少し出てきます。要考察、願考察)。

👉 問題 24、26、問題 25 にもトライしましょう。

👉 章末問題は 33-46、48-54、56-57 をやりましょう。48, 51 は不適