

材料の化学 2

第12回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

第12回 官能基をもつ有機化合物 2

有機ハロゲン化合物
求核置換反応の反応機構
S_N1反応の機構
S_N1とS_N2反応機構の比較

2

2

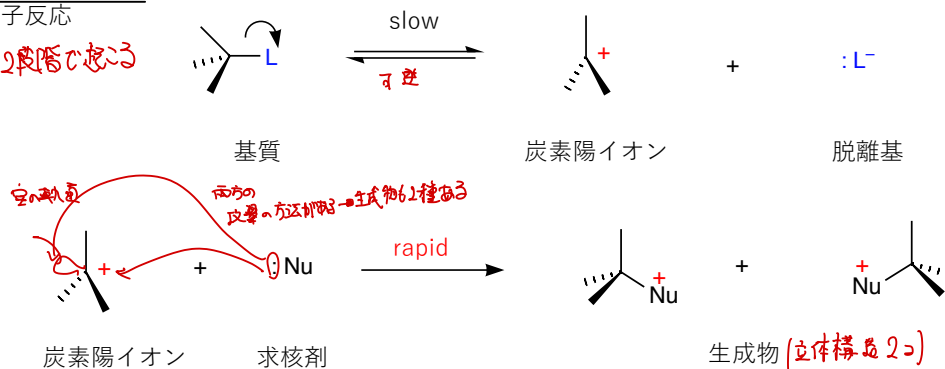
S_N2 は2段階で成る1段階反応

求核置換反応の反応機構

S_N1 反応機構 (S_N1 reaction mechanism)

2段階で反応進行
1分子反応

S_N1 は1段階で2段階で成る



求核剤が水やアルコールの場合、第3段階でプロトン脱離
-OH
-OR

- ・第1段階：反応速度遅い 反応基質のみ関与し1分子で反応 炭素陽イオン生成
- ・第1段階の活性化エネルギー>>第2段階の活性化エネルギー → 第1段階が律速段階

3

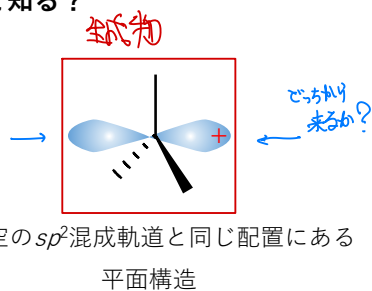
3

ある求核剤と反応基質とが S_N1 反応機構で反応することをどうやって知る？

1. 反応速度は求核剤濃度に依存しない
炭素陽イオンの生成段階が律速段階である
 S_N2 は濃度と比例して反応が速く進行する

2. 脱離基の結合している炭素が不斉中心の場合、生成物はラセミ化
求核剤は炭素陽イオンのどちらからでも攻撃可能
立体構造(R,S体)
成でいる 成い成

S_N2 反応との違い



3. R-Lが S_N1 反応機構で進行するときの反応速度
基質のアルキル (R) 基が第三級アルキル基で最大
第一級アルキル基で最小

(脱離基が外れたら)

炭素陽イオンの安定性はどの順番だった？

第三級>第二級>第一級

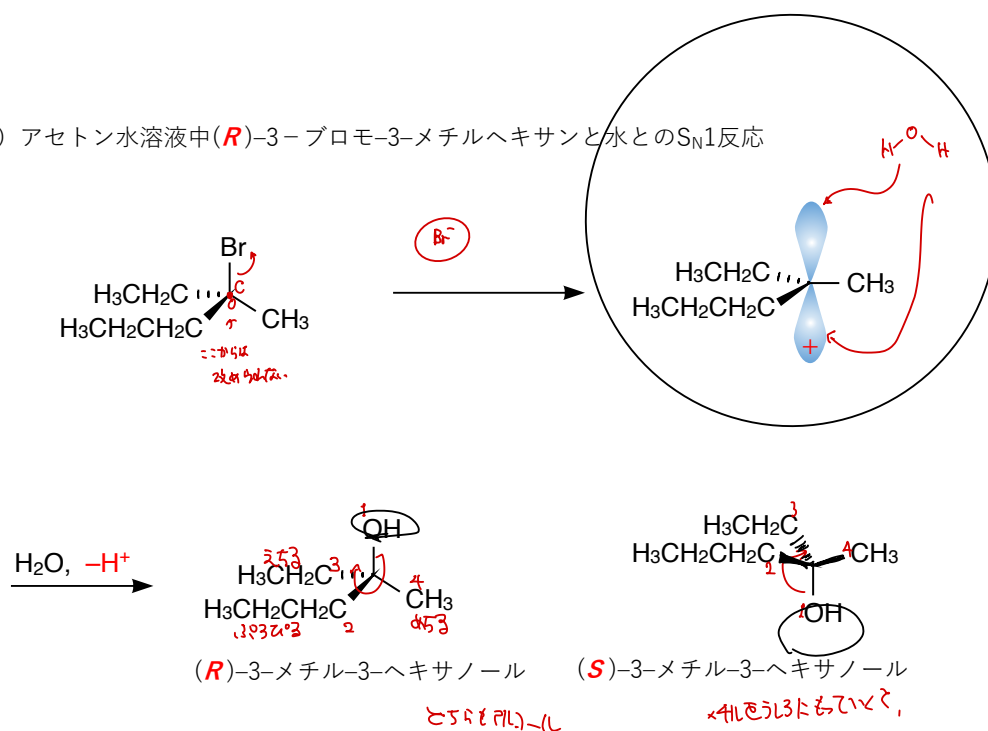
S_N1 反応機構

- ・2段階反応
- ・ハロゲン化第三級アルキルのとき最も起こりやすい
- ・ハロゲン化第一級アルキルのときこの反応機構で反応しない
- ・反応の結果ラセミ化が生起
- ・反応速度は求核剤濃度に影響を受けない

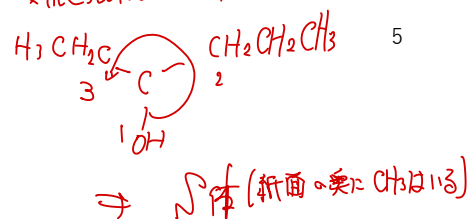
4

4

例) アセトン水溶液中(**R**)-3-ブromo-3-メチルヘキサンと水とのS_N1反応



5



5

S_N1とS_N2反応機構の比較

表6.2 S_N2およびS_N1置換反応の比較 (教科書p. 207)

プロトン性極性溶媒
(polar protic solvent)
水、アルコールなど、プロ
トンを供給できる溶媒

S_N1反応の第一段階：イ
オンの発生

↑ 極性溶媒の溶媒和

→ S_N1反応の加速

H₂O -OH₂⁺
求核剤の非共有電子対へ
の極性溶媒の溶媒和

S_N2反応速度は求核剤
の強さに依存

→ S_N2反応の抑制 #

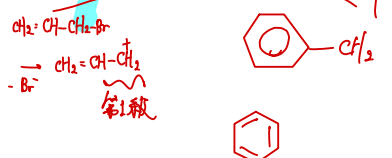
影響を及ぼす因子	S _N 2	S _N 1
ハロゲン化物の構造		
第一級またはCH ₃	起こりやすい	ほとんど起こらない*
第二級	ときどき起こる	ときどき起こる
第三級	ほとんど起こらない	起こりやすい
立体化学	反転	ラセミ化
反応溶媒	極性のプロトン性溶媒の 使用により反応は抑制	反応中間体がイオンのた め極性溶媒の使用によ って反応速度は著しく加速
求核剤	反応速度は求核剤の濃度 に依存 求核剤がアニオンのとき 起こりやすい	反応速度は求核剤に依存 しない 求核剤が中性のとき起 こりやすい

*アリル (CH₂=CHCH₂-)、ベンジル (C₆H₅-CH₂-) は例外

非プロトン性溶媒 (アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド) はカチオンに溶
媒和しアニオンは非溶媒和されるため、求核性が高まりS_N2反応を加速

6

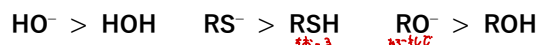
6



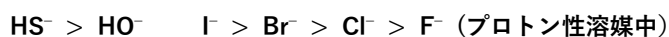
S_N1とS_N2反応機構の比較～その2

強い求核剤を用いるとS_N2反応は優勢 → では求核剤の強さはどのように判定する？

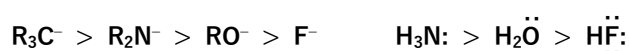
1. 強い求核力と高い電子供与力： 陰イオン > 中性分子



2. 同族元素間では周期表下方のものほど求核力高い



3. 同一周期にある元素間では電気陰性度の大きな元素ほど求核力弱い (電子を引き付ける力が強い) ※自側



これらを制御することで特定の置換反応の特徴を予想できる

7

7



例題1 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3 + \text{HBr}$ はS_N1、S_N2どちらの反応機構で反応するか。

- 有機ハロゲン化合物はハロゲン化第三級アルキルである
- この化合物からハロゲンが脱離すると安定な第三級炭素陽イオンを生成
- 求核剤であるメタノールはプロトン性極性溶媒のため、炭素陽イオンに溶媒和し、安定化
S_N1反応を有利に進行する

例題2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{NaI}$ はS_N1、S_N2どちらの反応機構で反応するか。

- 有機ハロゲン化合物はハロゲン化第一級アルキルである
- 求核剤であるシアン化ナトリウムからシアン化物イオンが生成するが、これは強力な求核剤である
- 上記2点から考えるとこの反応はS_N2反応機構で反応すると考えられる

では、具体的に課題でそれぞれの反応を理解しよう

8

8

第12回講義 まとめ

有機ハロゲン化合物
求核置換反応の反応機構
S_N1反応の機構
S_N1とS_N2反応機構の比較

第12回講義を終了します。

LETUSに掲載した第12回講義課題をダウンロードし、
手書きで解答後、PDFに変換したファイル（ファイル名は学籍番号氏名）を指定期日までにアップロードしてください。