

材料の化学 2

第14回講義

担当 菊池明彦
kikuchia@rs.tus.ac.jp

1

1

~~到達度評価試験の概要~~

- ~~1. LETUSを用いたオンラインでの試験を実施予定:~~
- ~~2. 問題をLETUS表示（小テスト形式）、解答はLETUS上で入力~~
- ~~3. 試験日：9月10日（金）8:50am~9:30am~~
- ~~4. 解答の提出方法：LETUS上で入力する場合は、入力完了後に受付~~
- ~~5. 成績評価：シラバス記載の通り、講義時の課題と到達度評価試験の結果を総合的に判断する~~

~~逐次情報をアップデートするので定期的にLETUSの情報を確認すること~~

2

2

第14回 官能基をもつ有機化合物4

有機ハロゲン化合物
置換反応と脱離反応の競合
第三級ハロゲン化物
第一級ハロゲン化物
第二級ハロゲン化物

3

3

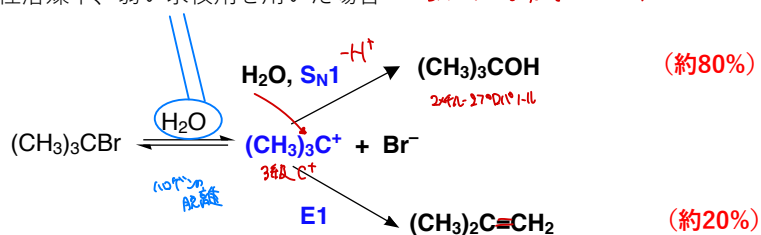
置換反応と脱離反応の競合 ハロゲン化アルキルの構造別に議論

第三級ハロゲン化物

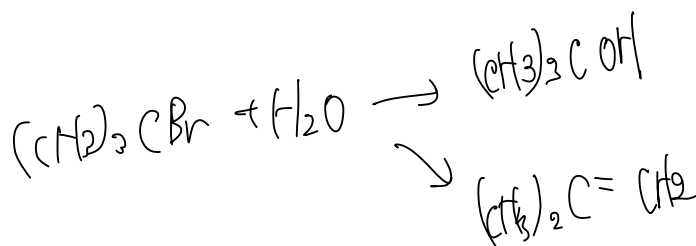
置換反応： S_N1 機構のみ（立体障害のため S_N2 機構は起こらない）

脱離反応： $E1$ 機構、 $E2$ 機構のどちらも起こる

極性溶媒中、弱い求核剤を用いた場合 S_N1 が優勢（両方ある）



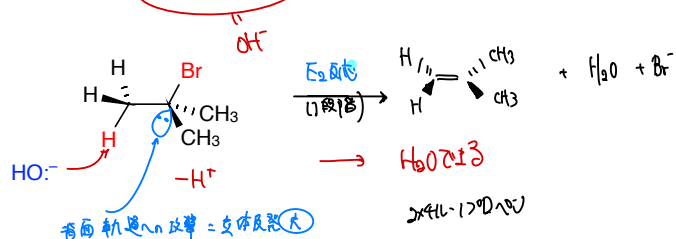
4



4

第三級ハロゲン化物

極性の低い溶媒中、強力な求核剤を用いた場合



第三級炭素は 強い求核剤によるS_N2反応を受けるには立体障害が大きすぎる
 → 置換反応は脱離反応に競合するほど起こらない

置換 NG

5

5

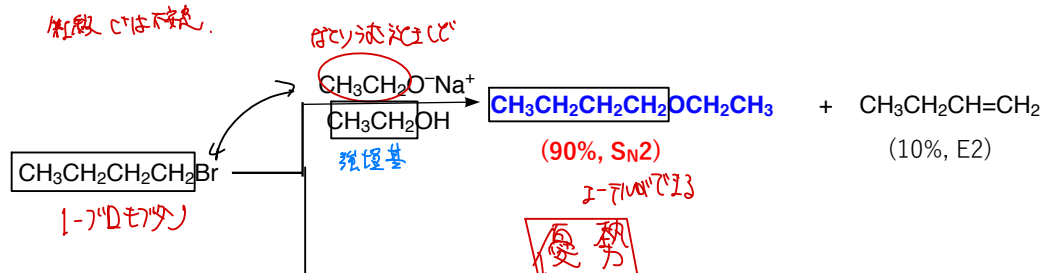
第一級ハロゲン化物

置換反応：S_N2機構

脱離反応：E2機構

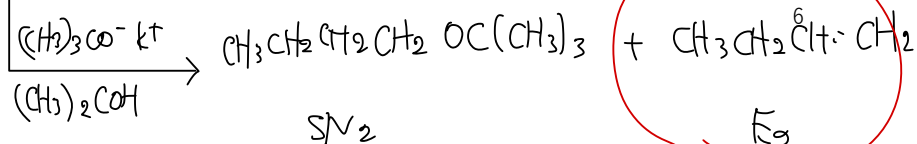
のみ

S_N1、E1機構に必要な炭素陽イオンの生成反応が起こらない



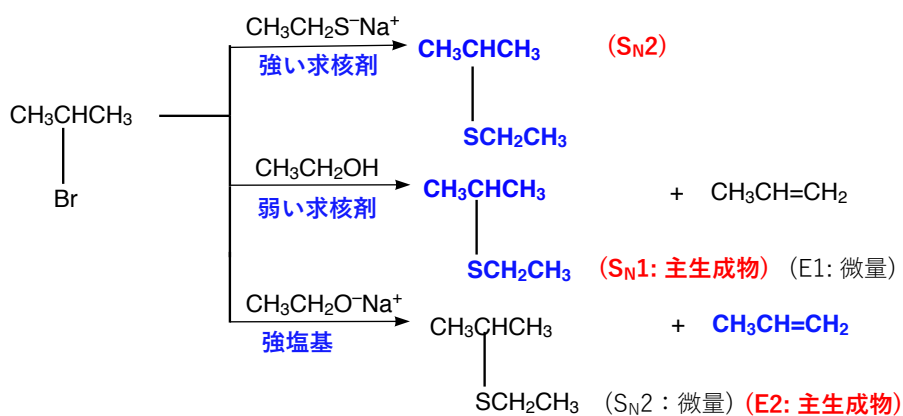
第一級ハロゲン化物はほとんどの求核剤と反応し、主としてS_N2反応生成物を与える
 求核剤が高塩基性求核剤を用いた場合のみ 主としてE2反応生成物を与える

立体障害
大きい



6

第二級ハロゲン化物



4つの機構すべてが起こる可能性：求核剤の求核力と塩基性、溶媒や反応温度の影響

塩基性のあまり強くない良好な求核剤： S_N2

極性溶媒のような弱塩基： S_N1 優勢

強塩基：E2優勢

7

7

例題

1-ブromo-1-メチルシクロヘキサンと次の試薬を反応させ得られる生成物の構造は？

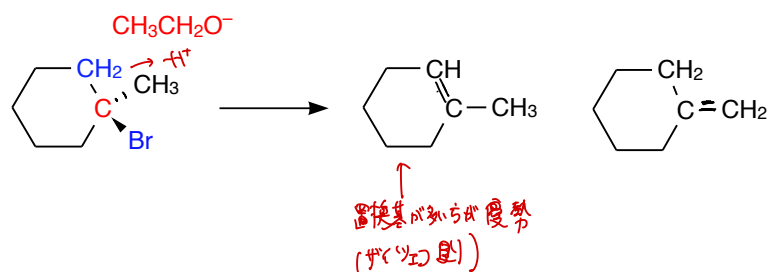
(a) エタノール中のナトリウムエトキシド

(b) 煮沸したエタノール

(a) ナトリウムエトキシド: 強塩基 強い脱水剤

反応基質：第三級ハロゲン化アルキル

→ E2反応が主反応



8

8

例題

1-ブロモ-1-メチルシクロヘキサンと次の試薬を反応させ得られる生成物の構造は？

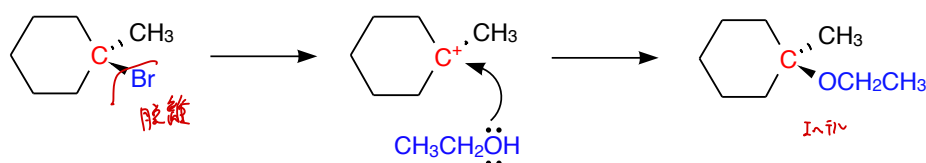
- (a) エタノール中のナトリウムエトキシド (b) 煮沸したエタノール

(b) エタノール： 中性で弱い 求核剤、極性溶媒

温度はさうでもない？

反応基質： 第三級 ハロゲン化アルキル イオン化を経る反応が生起

→ S_N1 反応が主、 $E1$ 反応が副反応



9

9

第14回講義 まとめ

有機ハロゲン化合物
置換反応と脱離反応の競合
第三級ハロゲン化物
第一級ハロゲン化物
第二級ハロゲン化物

第14回講義を終了します。

LETUSに掲載した第14回講義課題をダウンロードし、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_第14回.pdf）を指定期日までにアップロードしてください。

10

10