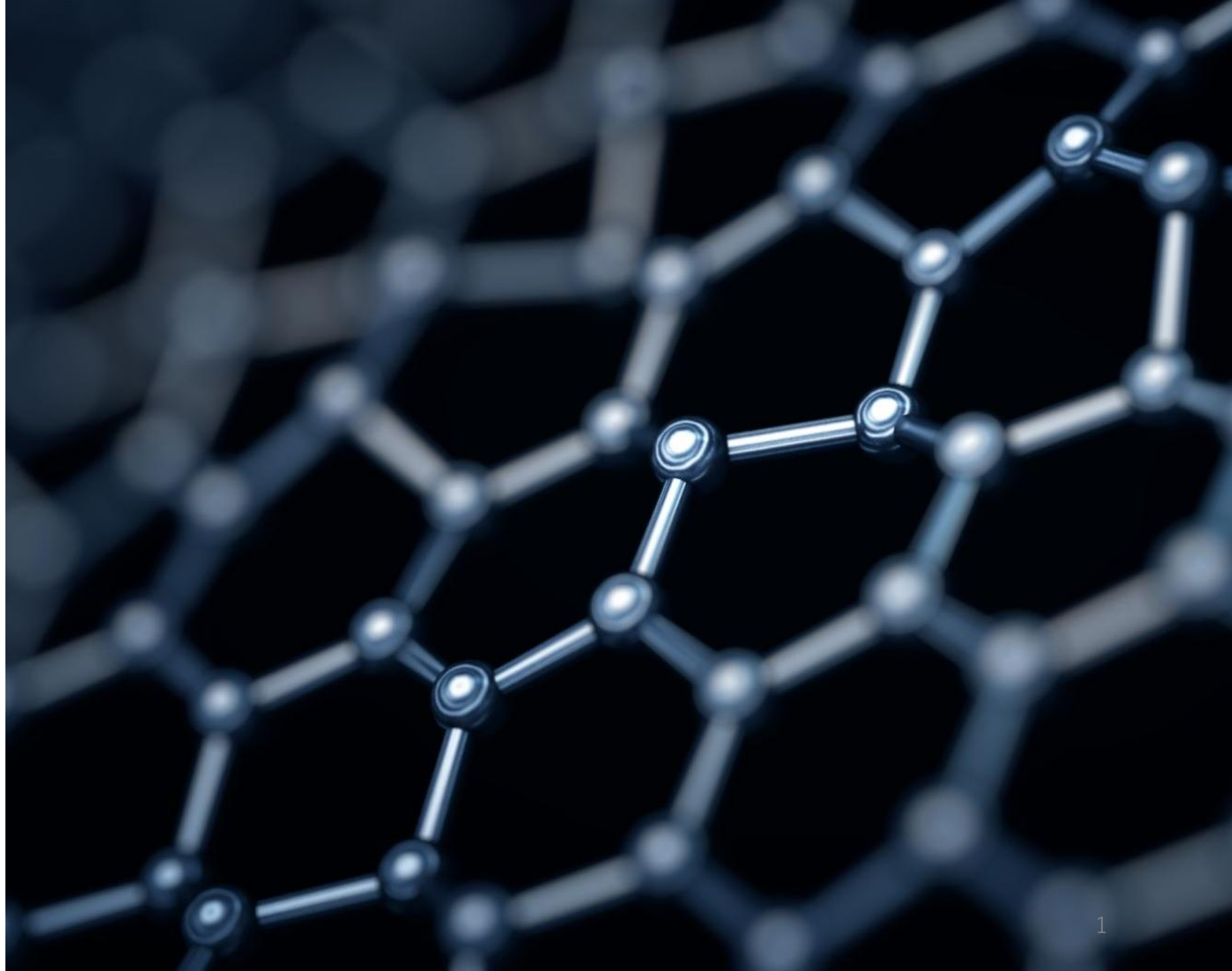


2022年秋学期

化学2 (K2)

第9回目

2022年11月23日(水)

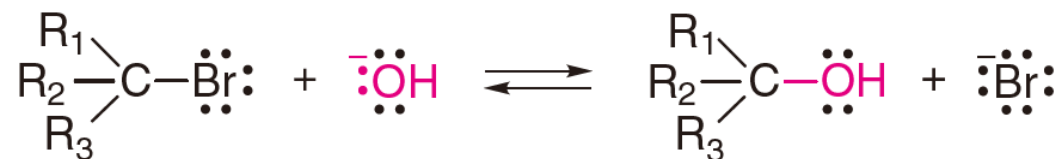


本日の目標

★求核置換反応と脱離反応について学ぶ

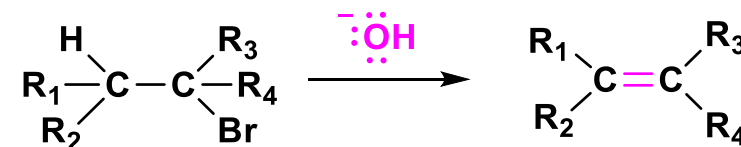
求核置換反応とはどんな反応だろう？

- S_N1反応とS_N2反応
- カルボカチオンの安定性



脱離反応とはどういう反応だろう？

- E1脱離反応とE2脱離反応
- ザイツェフ則 ～安定なアルケンが生成する～



前回の復習

★有機化学反応の種類と反応の進み方を学んだ

- ・ヘテロリシスの結果生じる化学種は ・ である。
- ・ホモリシスの結果生じる化学種は である。
- ・ラジカルは一般に(安定・不安定)であり、反応性が(高い・低い)。
- ・ラジカルは、第 級 > 第 級 > 第 級の順に安定である。

- ・電子が豊富な反応剤が、電子が欠如した基質を攻撃する反応を 反応という。
- ・電子が欠如した反応剤が、電子が豊富な基質を攻撃する反応を 反応という。

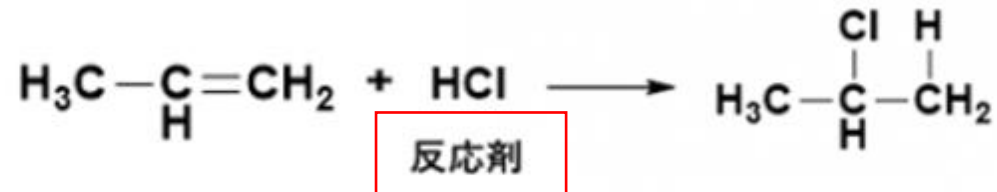
- ・分子の一部が別の原子団(官能基など)で置き換わる反応を 反応という
- ・不飽和結合に別の分子が新たにくっつく反応を 反応という

- ・有機合成反応において、出発物は 状態を經由して反応物になる
- ・遷移状態になるために必要なエネルギーを という
- ・活性化エネルギーが(大きい・小さい)と反応が進みやすい

小テストの解答

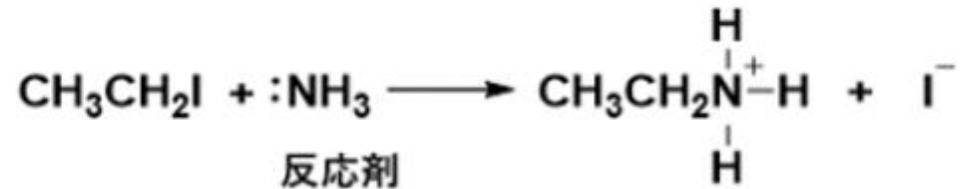
1. 次の反応は、求核付加反応・求核置換反応・求電子付加反応・求電子置換反応のどれか。

(1)



A. 求電子付加反応

(2)

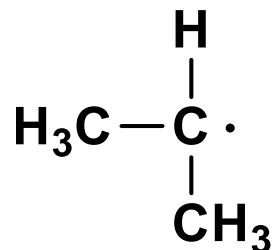


A. 求核置換反応

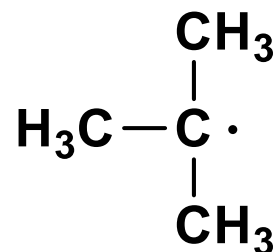
小テストの解答

2. 次のラジカルを安定な順に記号で答えよ。

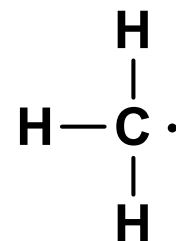
A



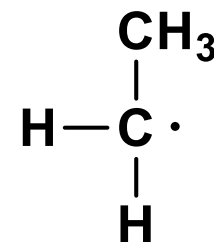
B



C



D



ラジカルはあと1電子欲しい(電子不足)状態。アルキル基は電子を押し出す効果があるので、アルキル基が多いほどラジカルの安定性は高くなる。

答え： B > A > D > C

本日の内容

①求核置換反応とはどんな反応だろう？

- S_N1 反応と S_N2 反応
- カルボカチオンの安定性

②脱離反応とはどういう反応だろう？

- E1脱離反応とE2脱離反応
- ザイツェフ則　～安定なアルケンが生成する～

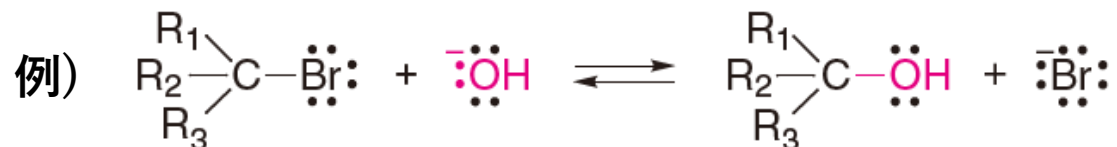
置換反応と付加(脱離)反応

…反応の前後でどのような変化が起こったか？

置換反応



AとBが置き換わる反応

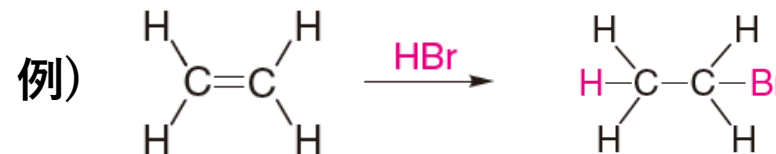


付加(脱離)反応

不飽和結合にAとBがくっつく



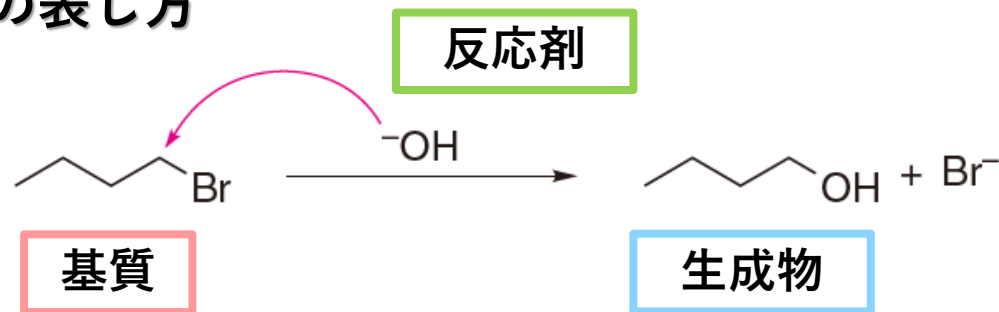
AとBが外れて不飽和結合ができる



求核反応と求電子反応

…反応剤がどのように基質を攻撃したか？

有機化学反応の表し方



求核剤
= 電子が豊富



E^+ 電子が不足している
部位をもつ



求核反応

求電子剤
= 電子が不足

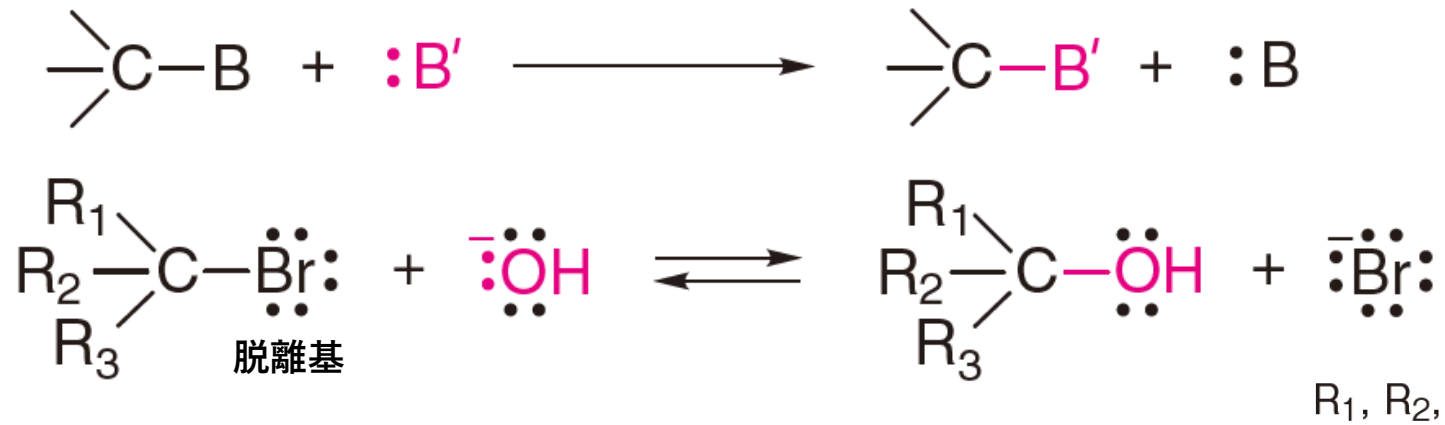


電子が豊富な
部位をもつ



求電子反応

求核置換反応とは？



求核剤(電子が豊富)が、電子不足部位を攻撃して、原子団の置換を起こす反応

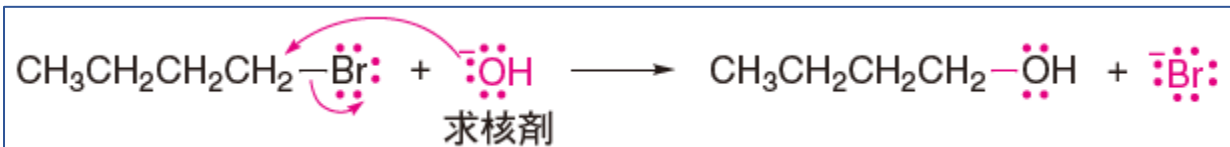
◆ S_N1反応とS_N2反応がある

S_N (Nucleophilic Substitution)
求核 置換

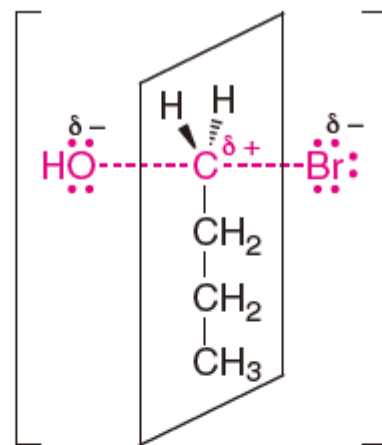
1…1分子反応 (1分子の影響で反応速度が決まる)

2…2分子反応 (2分子の影響で反応速度が決まる)

S_N2反応



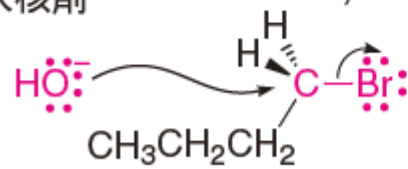
②



平面遷移状態

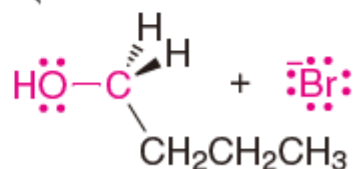
①

求核剤



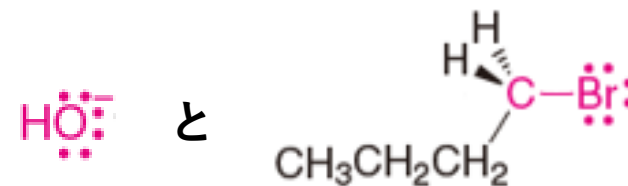
立体的に込みあっていない
裏側からの背面攻撃

③



立体化学の反転

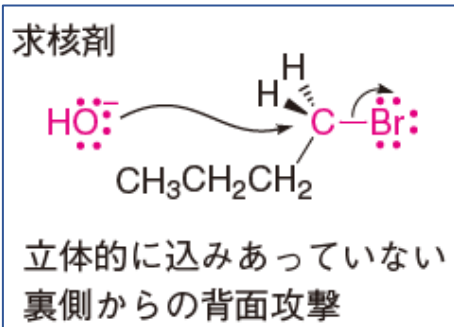
S_N2反応の進行は



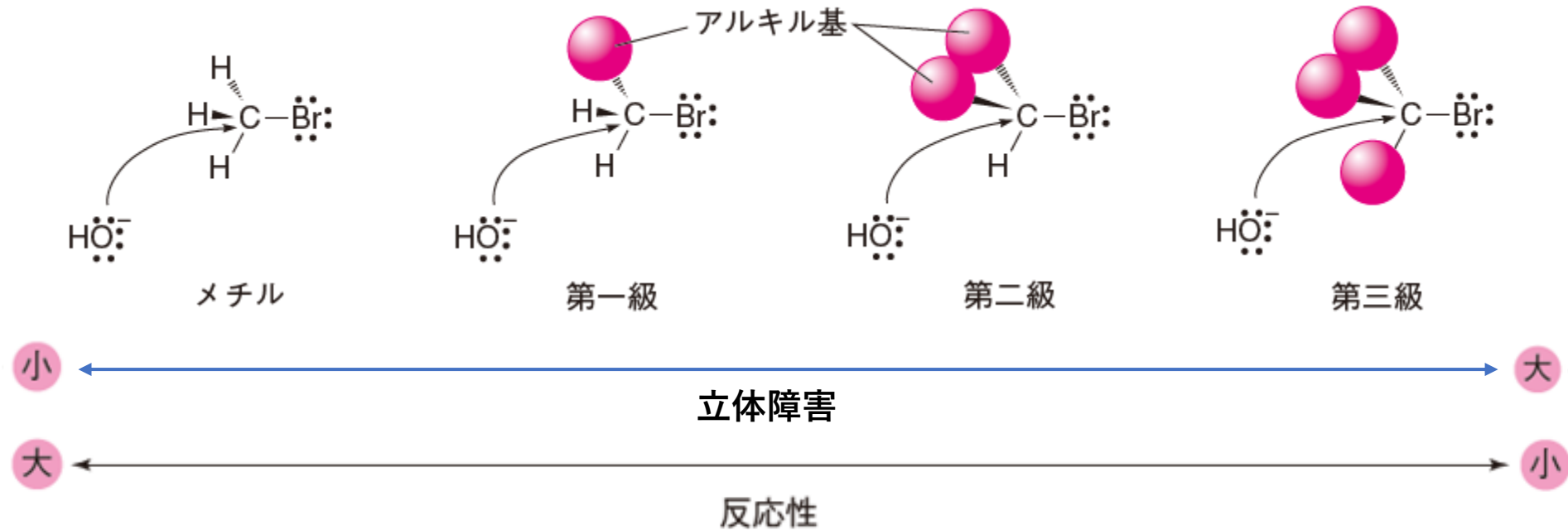
求核剤が基質を攻撃して起こる
= 2分子が関わっている

↓
2分子反応

S_N2反応



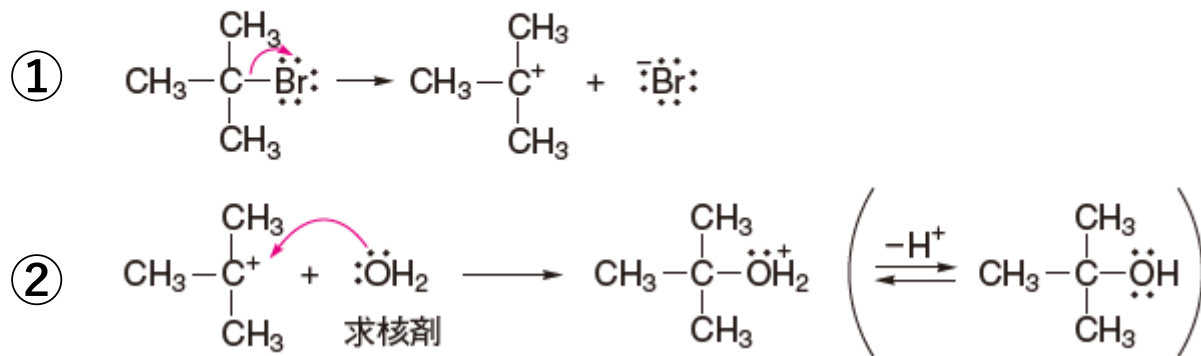
S_N2反応では、脱離基の反対から求核剤が攻撃するので、求核剤が分子に近づくスペースがあることが求められる



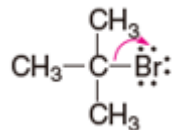
立体障害が小さいほどS_N2反応は進みやすい

S_N1反応

S_N1 反応の反応機構



S_N1反応の進行は



カルボカチオンが生成
 することで起こる

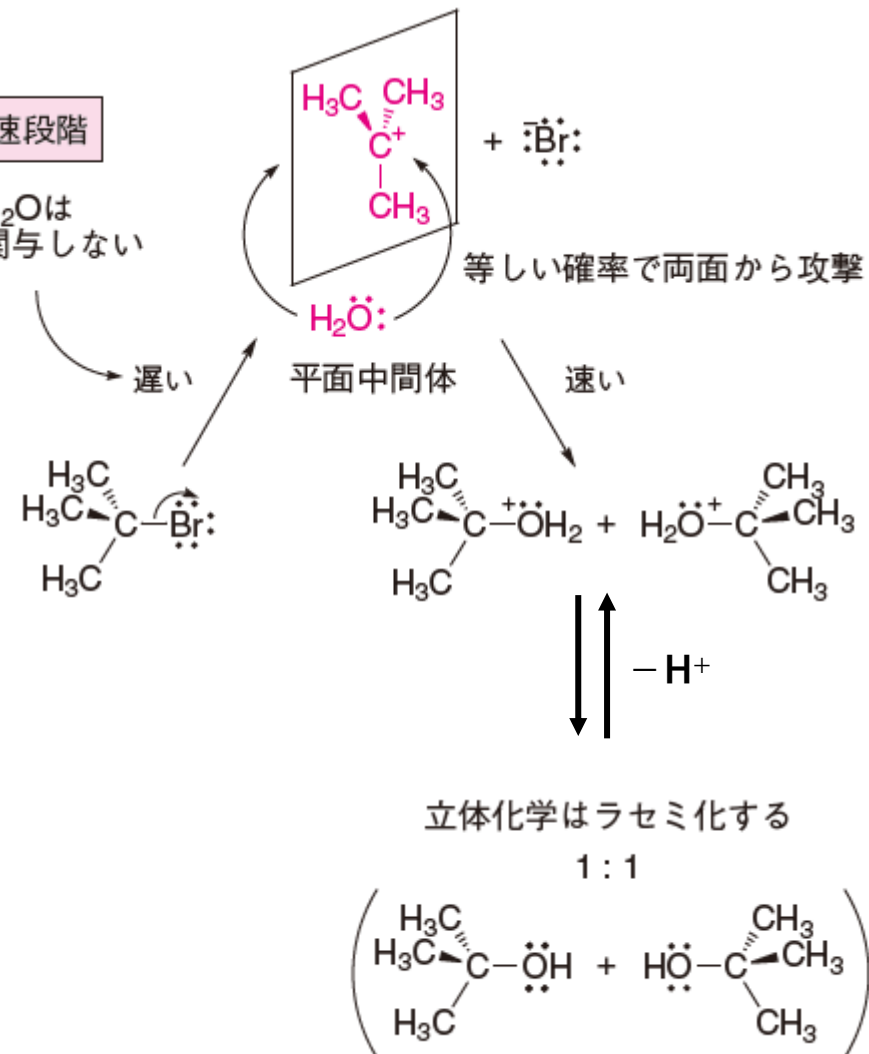
= 1 分子が関わっている

↓

1 分子反応

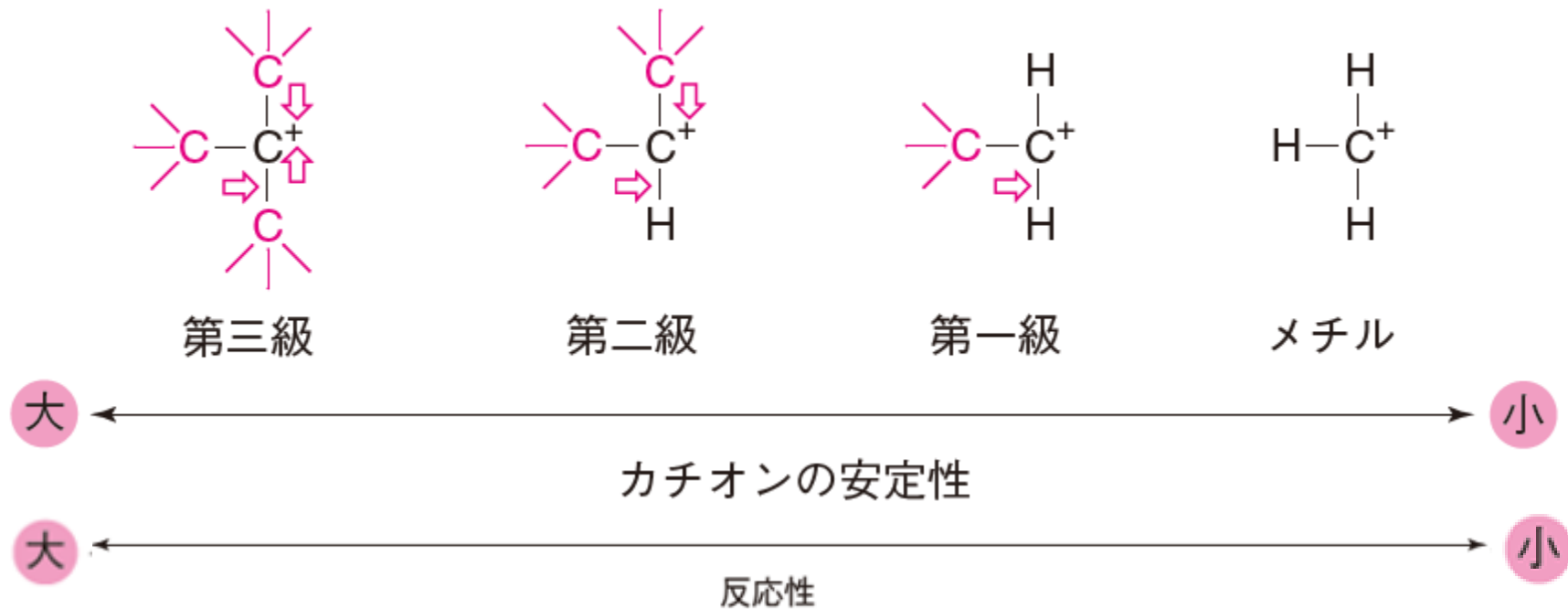
律速段階

H₂Oは
 関与しない



S_N1 反応

S_N1 反応では、中間体としてカチオンが生じるので、生じるカチオンの安定性が高いと反応が進みやすい

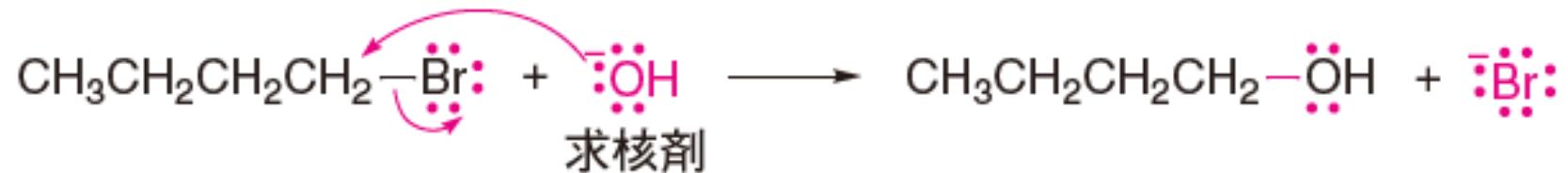


生じるカチオンが安定なほど S_N1 反応は進みやすい

S_N1反応とS_N2反応のまとめ

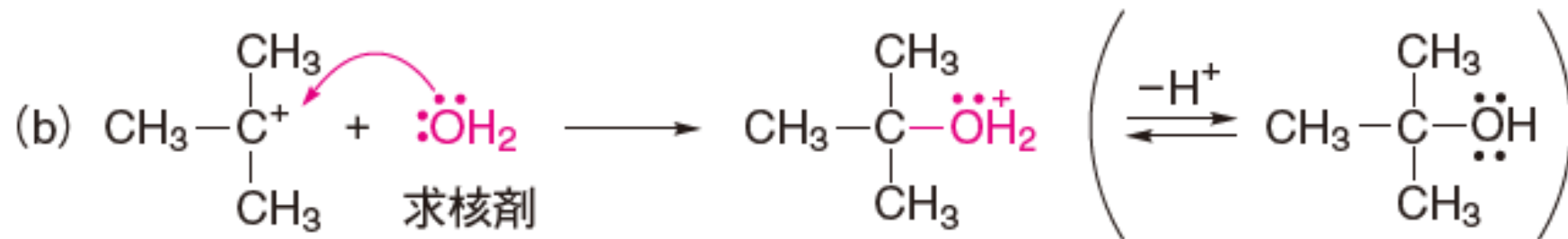
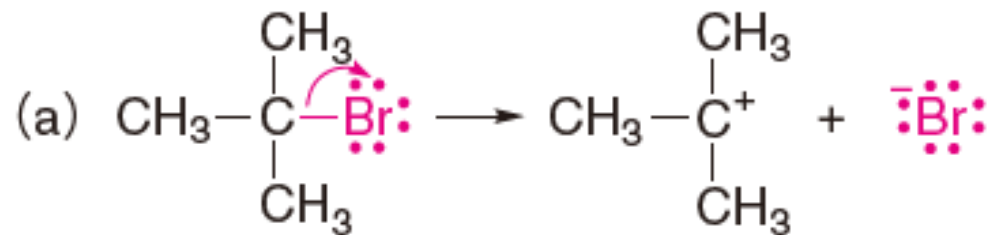
S_N2 反応 (一段階反応)

脱離基の反対側から攻撃/立体化学が反転



S_N1 反応 (二段階反応)

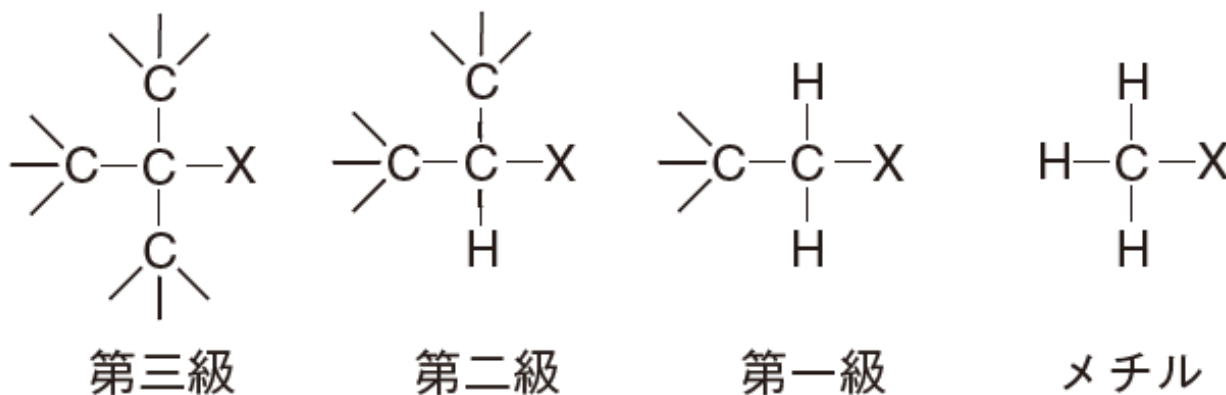
カルボカチオンが生成/ラセミ体が生成



S_N1反応とS_N2反応のまとめ

S_N1反応とS_N2反応のどちらが起こるのだろう？

立体効果(反応点への近づきやすさ) S_N2 優先



S_N1 優先

電気的効果(カルボカチオンの安定性)

基質の立体障害と
基質のカチオン安定性
の兼ね合いで
S_N1反応/S_N2反応が
進むかが決まる

< 参考 >

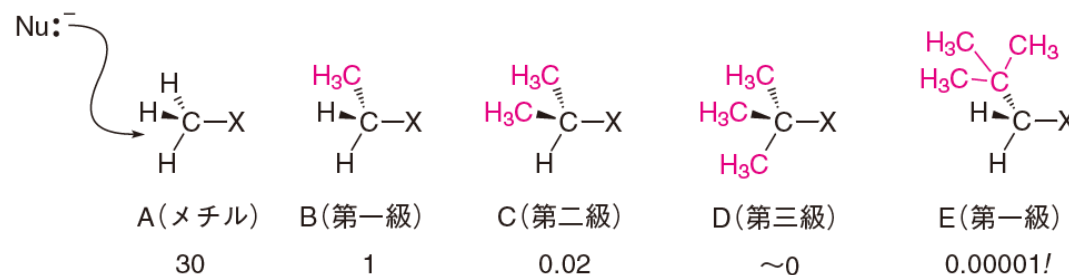


図 10-9 S_N2 反応の相対反応速度

本日の内容

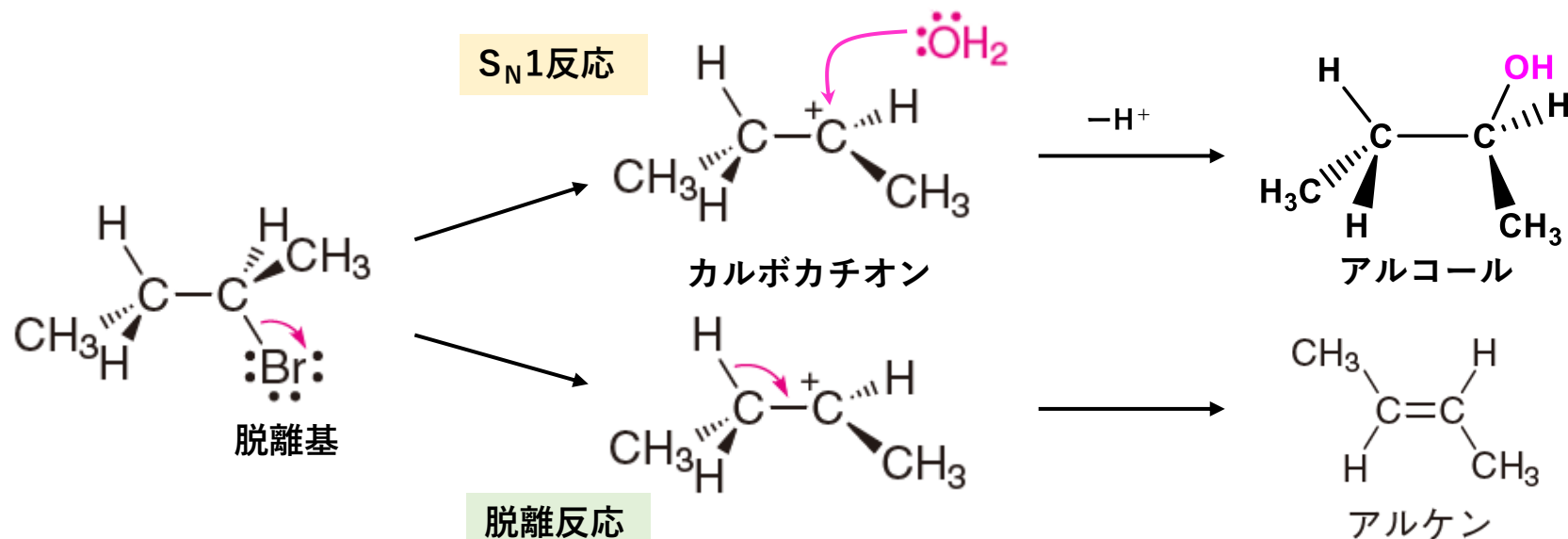
①求核置換反応とはどんな反応だろう？

- S_N1 反応と S_N2 反応
- カルボカチオンの安定性

②脱離反応とはどういう反応だろう？

- E1脱離反応とE2脱離反応
- ザイツェフ則　～安定なアルケンが生成する～

脱離反応とは？



カルボカチオンができた後、
2つの反応が考えられる！

求核置換反応のときに
副生成物として脱離生成物
ができることがある

脱離反応：隣接する炭素から **2つの原子が外れる** ことで**不飽和結合が生成する**

◆ E1反応とE2反応がある

E
(Elimination)
脱離

1…1分子反応 (1分子の影響で反応速度が決まる)

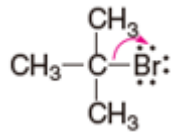
2…2分子反応 (2分子の影響で反応速度が決まる)

E1反応



図 10-11 E1 脱離反応

E1反応の進行は



カルボカチオンが生成
することで起こる

= 1 分子が関わっている

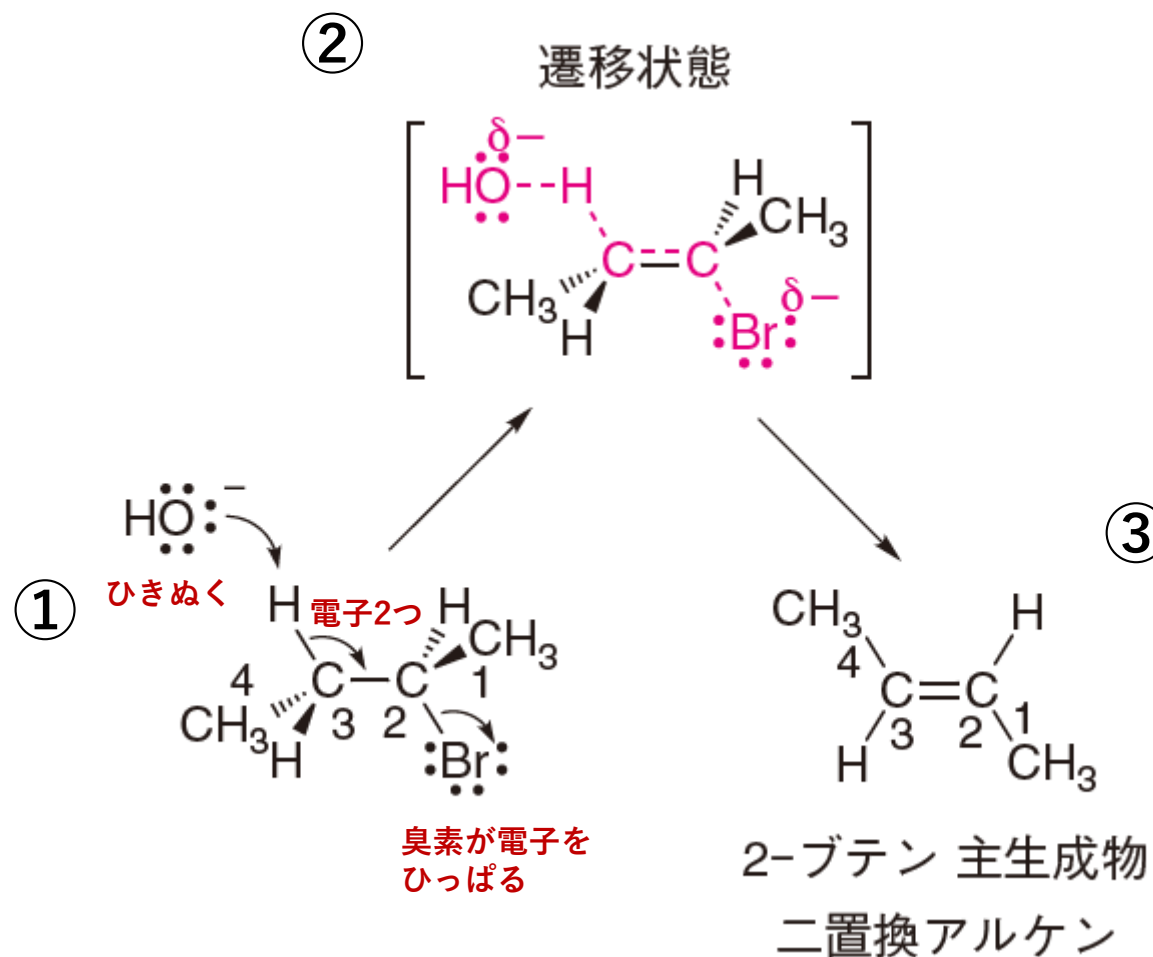
↓

1 分子反応

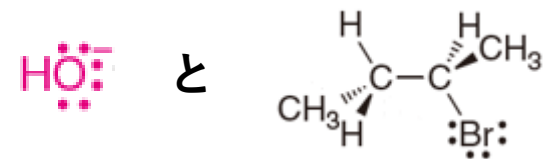
Point:

Brが自発的に脱離し、
カルボカチオンが生じる

E2反応



E2反応の進行は



求核剤が基質の水素を引き抜いて
余った電子が基質のBrへ流れていく

= 2分子が関わっている

↓
2分子反応

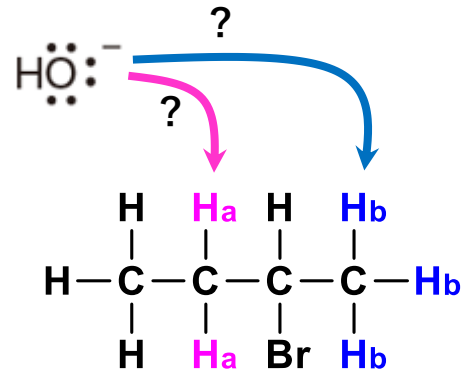
Point:

OH^- によるHの引き抜きと
 Br^- の脱離が同時に起こる

協奏反応…複数の結合の形成・切断が一気に行われる反応のこと

ザイツェフ則

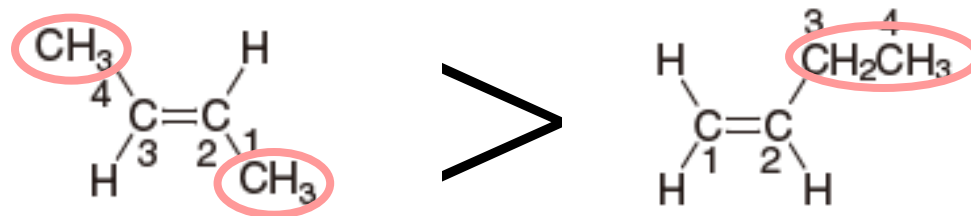
OH⁻が水素を引き抜いて、隣のBrが脱離してアルケンが生じるE2反応について考えてみよう。



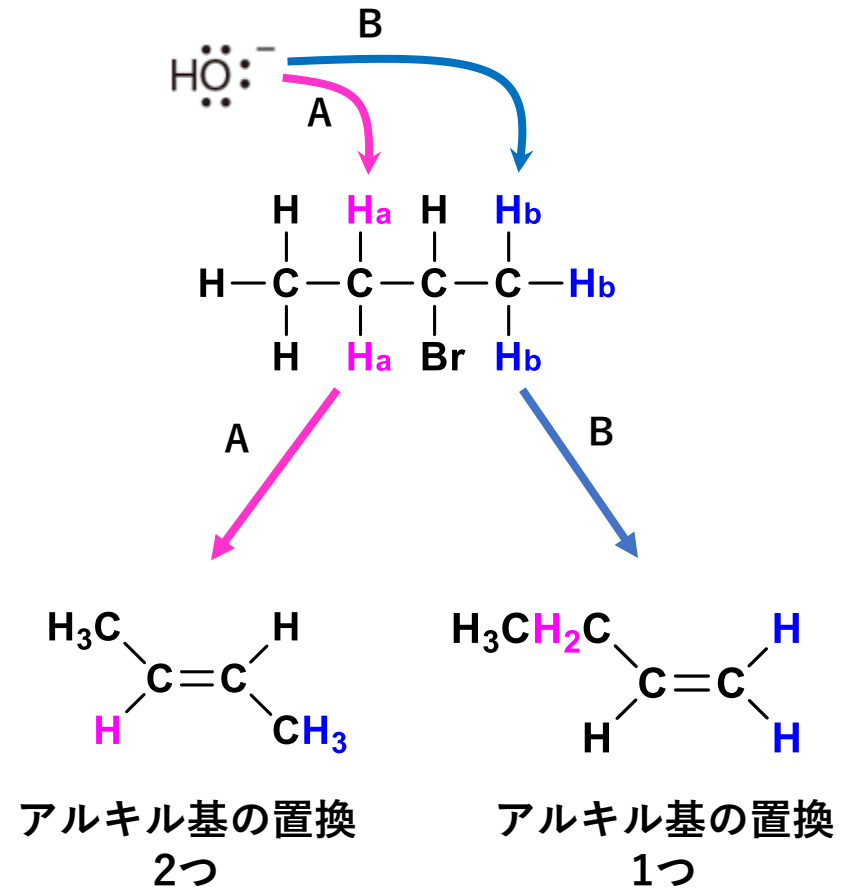
H_aとH_b、どちらが
引き抜かれやすいだろう？

→ ザイツェフ則

→ E2反応ではアルキル基置換数が多いアルケンが優先的に生成する

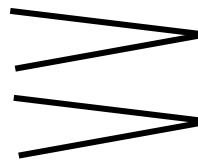


ザイツェフ則



安定性：

生成しやすさ：



本日のまとめ

- S_N1 反応と S_N2 反応は、**求核置換反応**である。
- **S_N2 反応**は求核剤が電子不足部分を攻撃することで起こる。
- S_N2 反応では**立体の反転**が起こる。
- **S_N1 反応**では、脱離により生じた**中間体(カチオン)**を求核剤が攻撃する。
- S_N1 反応では生成物は**ラセミ体**となる。
- カルボカチオンは**3級 > 2級 > 1級**の順に安定である。

- 求核置換反応の際、副反応として**脱離反応**が起こる。
- 脱離反応には**E1反応**と**E2反応**がある。
- E1反応では、脱離により**中間体(カチオン)**が生じる。
- E2反応では、水素の引き抜きと脱離基の脱離が**協奏的**・同時に起こる。
- E2反応では**ザイツェフ則**に従った生成物が有利に得られる。
- ザイツェフ則によると、E2反応では**アルキル基の置換基が多いアルケン**ほど生成しやすい。