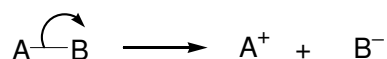


3440：解離（開裂）反応（ヘテロリシス）

（ヘテロリシスの機構はホモリシスとは全く異なります）

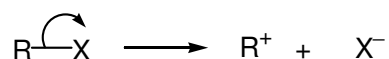
キーポイント：溶媒和；ヘテロリシスは生成するイオンが安定性なほど起こりやすい

ヘテロリシスは、酸-塩基反応、一分子脱離反応、一分子置換反応に見られます。



ヘテロリシスで正・負のイオン対（ペア）が生成します。それらのイオンは溶媒と分子間力で結合します。この現象を**溶媒和 (solvation)** といい、溶媒和によってエネルギーが放出されます。この放出エネルギーがヘテロリシスを促進します。

A-B が酸（HA で表します）の場合はすでに述べたように、生成する A⁻の安定性が酸の強さを決めます。一方、A-B がハロゲン化アルキル（R-X）の場合、R と X の種類により特徴的な傾向が見られます。X が同一ハロゲンの場合、



反応の起こりやすさは、R が次の順となります。

ベンジルカチオン > アリルカチオン > 第三級アルキルカチオン > 第二級アルキルカチオン > 第一級アルキルカチオン > CH₃⁺

R が同一である場合、生成する X⁻がより安定なとき、反応は起こりやすくなります。起こりやすさは、

ヨウ素 (I) > 臭素 (Br) > 塩素 (Cl) >> フッ素 (F)

です。この順番は電気陰性度と逆になります。電気陰性度が大きいほど電子を引く力が強いので、生成するイオンもそれに準じて安定になると考えられますが、事実は逆です。理由は、溶媒和によるイオンの安定化がイオン自体の安定性より重要であることを示しています。これに関する説明は、ハロゲン化水素の酸強度 (3470) のところで説明します。

R としてアリル基 (CH₂=CHCH₂-)、ベンジル基 (C₆H₅-CH₂-) の場合は、R⁺が非常に安定となるためヘテロリシスは起こりやすい。つまり、酸の場合と異なり、陽イオンの安定性がヘテロリシスの起こりやすさを決めます。さらに、X としてメシル基 (CH₃SO₃-)、トシル基 (CH₃-C₆H₄-SO₃-)、スルホン基 (C₆H₅-SO₃-) の場合は、酸の場合と同様に、生成するアニオンが安定なためヘテロリシスは起こりやすくなります。