

3520 : 脂肪族一分子求核置換反応 (SN1)

一分子置換反応は、カルボカチオンの生成とカルボカチオンへの求核試薬の付加の 2 段階を経ます。律速段階は、カルボカチオンの生成のところですが、*ter*-butyl bromide はエタノール中、速やかに反応して 2-ethoxy-2-methylparopane を与えます。この反応速度は *ter*-butyl bromide の濃度に比例するので一分子反応です。なぜ一分子反応となるのでしょうか？

この反応は、ハロゲン化アルキルからの Br⁻イオンの脱離と、生成するカルボカチオンへのエタノール分子の付加からなり、最初の段階の活性化（自由）エネルギーが高いため、反応を律速するのです。

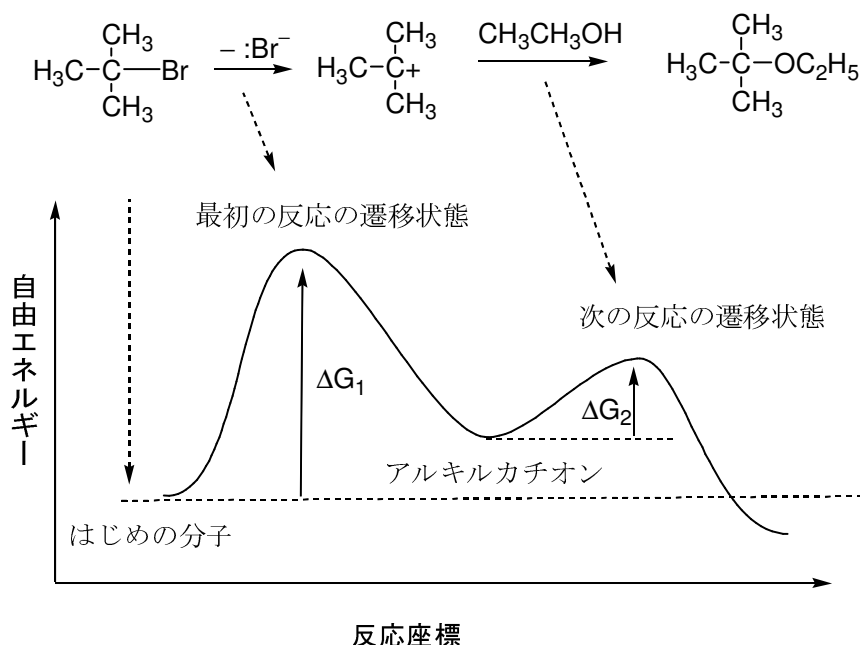


図 1. 一分子置換反応のポテンシャルエネルギー曲線。

脂肪族 SN1 の難易は生成するカルボカチオンの安定性に依存します¹⁾。アルキルカルボカチオンの安定性の原則により、 CH_3^+ は不安定であるため、 CH_3Br では SN1 反応は起こりません。第二級カルボカチオンを与える $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ では、SN1 は起こりますがその速度は *ter*-butylbromide より遅くなります。一般に、SN1 反応は後に述べる SN2 や脱離反応と競合します。

ラセミ体の生成 : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$ の加水分解反応は、中間体として安定なベンジルカチオン誘導体を与えるため、主として SN1 反応となります。図 2 に示すように、 H_2O 発生する OH⁻の付加の方向は a, b の 2 つあり確率は同等ですので、光学活性な原料($\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$)を用いても生成物のアルコールは R 体と S 体の、ほぼ同等な混合物となります²⁾。

R 体と S 体の当量混合物はラセミ体 (racemic form, racemic mixture) といいます。上

の反応では、後に述べる S_N2 も加わるため、完全な当量混合物とはなりません。ラセミ体には光学活性はありません。

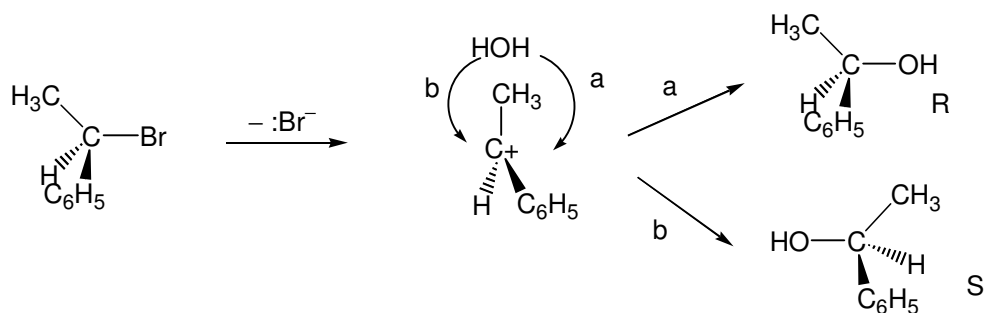


図 2. 不斉炭素を含む化合物の S_N1 反応はラセミ体を与える。

- 1) アルキルカルボカチオンの安定性の原則. 安定性は、第三級 > 第二級 > 第一級 > CH_3^+ の順です. 正電荷の原因である電子の入っていない軌道は p 軌道です. その軌道に置換基の $C-H$ または $C-C$ の共有結合の電子が流れ込みます. この現象を **超共役 (hyperconjugation)** といいます. したがって、空の p 軌道を持つ炭素原子への置換基が多いほど、カルボカチオンは安定化します.
- 2) R 体, S 体および化合物の光学活性については説明しません. 他の参考書を参照してください.