

3530 : 脂肪族二分子求核置換反応 (SN2)

CH₃Br 等, SN1 反応の起こりにくいハロゲン化アルキルも塩基性条件で加水分解を起します. 反応速度を観測すると, ハロゲン化アルキルの濃度と OH⁻の濃度の積に比例しますので二分子反応であることがわかります. このような 2 つの分子の濃度の積に比例する求核置換反応を SN2 反応とよびます. SN2 のポテンシャルエネルギー曲線は次のようになります.

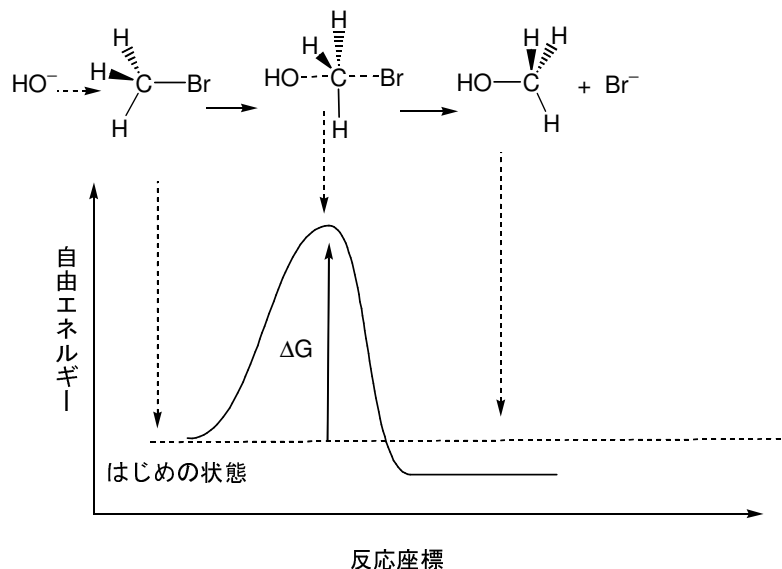


図 1. SN2 反応のポテンシャルエネルギー曲線

立体特異的な化合物が SN2 反応すると, 図 2 に示すように立体配位が変わります. これを **ワルデン反転 (Walden inversion)** といいます. ハロゲン化アルキルの置換反応では, 一般に, 脱ハロゲンイオン (X⁻) で生成するカルボカチオンが不安定なほど SN2 の割合が多くなります. これは, 結合の解離と生成が同時に起こり活性化エネルギーが小さくなるためです.

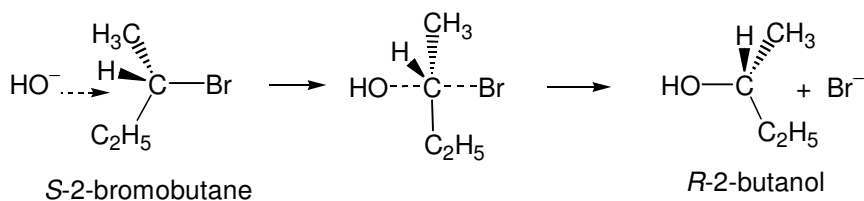


図 2. ワルデン反転

注意すべき点は, ハロゲン化アルキルの SN2 反応は前述の SN1 反応と後述の脱離反応とも競合し, 一般にはそれらの反応が混合します.

SN2 反応と分子軌道

図2の反応を例にSN2のメカニズムを、分子軌道の考え方から眺めてみましょう。分子軌道は分子全体に広がっていますが、構造で特定される結合たとえばC—Br結合では、Cの2s軌道とBr原子に向かう2p軌道とBr原子の3p軌道の係数の値（絶対値で）おおきくなります。つまり、局所的にC原子の混成軌道とBrの3p原子軌道がその結合に大きく関与します。個々の結合性分子軌道にはそれぞれに対応する反結合が存在します。C—Brの反結合性軌道は、C—Brの方向とは逆方向に現れます。

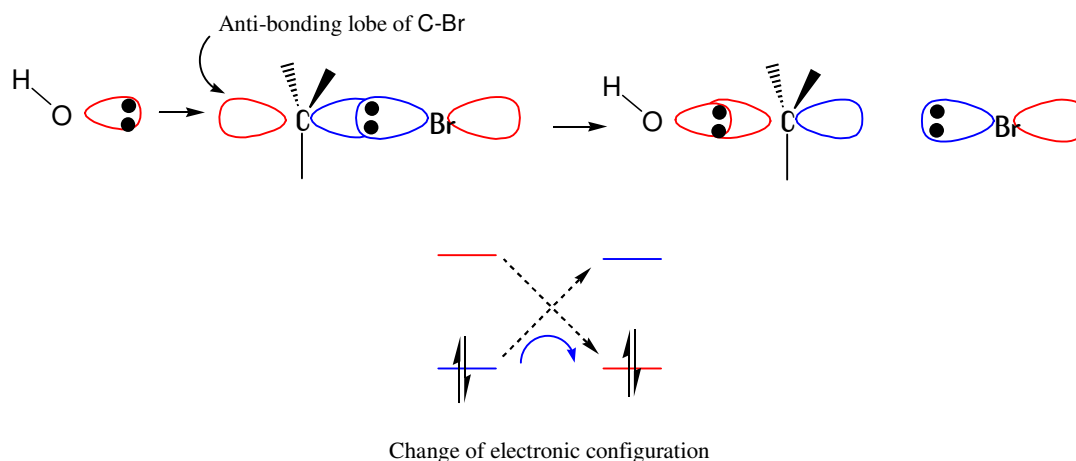


図3. SN2反応の分子軌道の考え方による解釈（lobeの赤、青は位相の違い（波動関数の係数の正負）を表します）。

OH⁻はC—Br結合の反結合性軌道へ近づき結合を形成します。結合性軌道とその反結合性軌道相補的な関係にありますので、反結合性軌道で結合形成されると同時にもともとのC—Br結合は弱くなり、最終的に新たに生成したO—C結合の反結合性軌道となり、Brの放出を伴い開裂します。