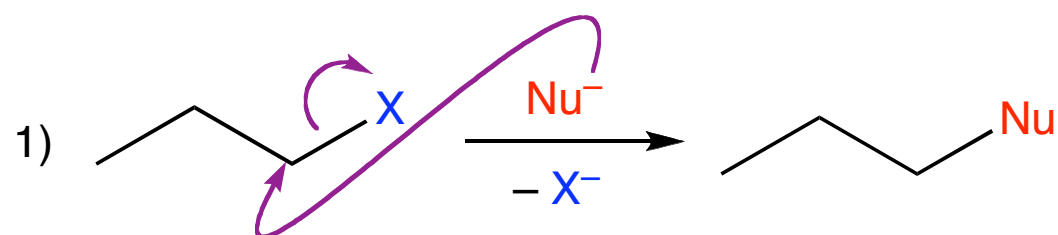


【問題】 次の各組において、 S_N2 反応の反応性が大きい順に並べよ。

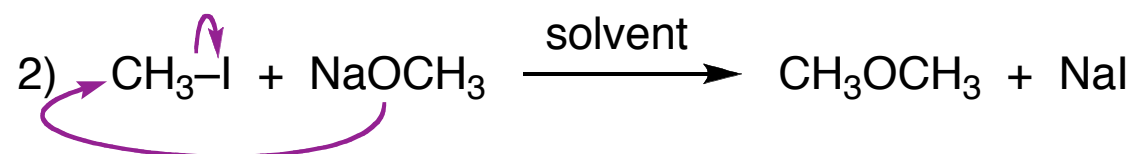
(1) a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$; (2) CH_3I と NaOCH_3 の反応の溶媒としてa) DMF, b) CH_3OH

(3) a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, b) $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHI}$, c) $(\text{CH}_3)_3\text{CI}$



答え c) > b) > a)

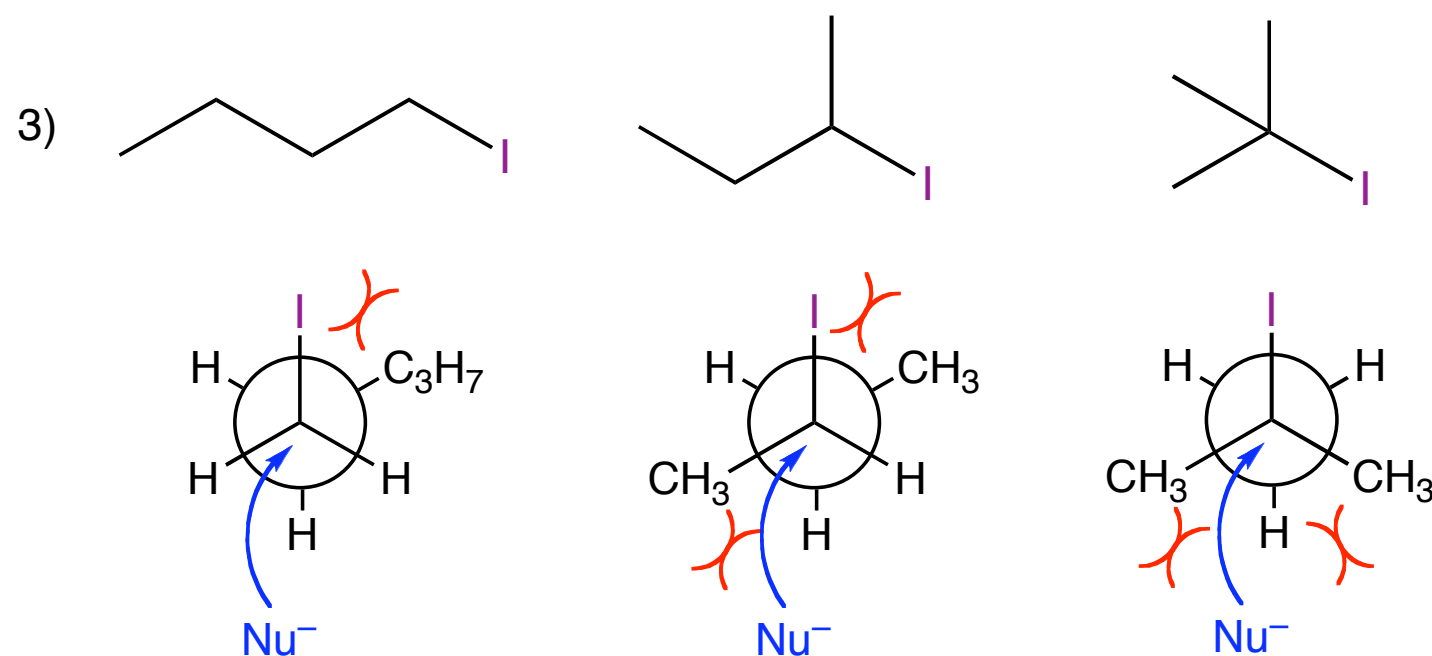
脱離能: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ ($\text{pK}_a: \text{HI} < \text{HBr} < \text{HCl}$)



答え a) > b)

DMFは非プロトン性極性溶媒であり、求核剤のカチオンを強く溶媒和するが、アニオン部分は弱くしか溶媒和しない。これにより、求核性の高い“裸”のアニオンが生成する。

(メタノールは、アニオン部分も水素結合により強く溶媒和する。)



答え a) > b) > c)

c)は第3級基質であり、求核剤と置換基（メチル基）の立体反発が最も大きく、 S_N2 反応は進行しない。次に立体障害が大きいのは、第2級基質のb)である。第1級基質のa)は、問題なく S_N2 反応を起こす。