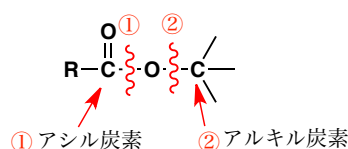


## ノート 9.1 エステル加水分解の別の反応機構

エステル加水分解はアシル置換反応の一つであり、通常は四面体中間体を経る付加-脱離機構で進行する。しかし、いくつかの例外がある。これらの例外も最初は仮説としてあげられていたすぎないが、酸素同位体標識の実験によって、通常のエステル加水分解機構とは異なることが確認された。

エステルからカルボン酸とアルコールが生成するとき切断する C-O 結合は、求核攻撃を受ける炭素によって決まる。

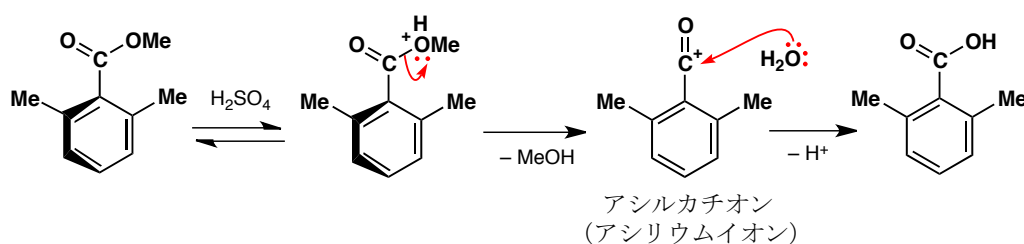


### エステル加水分解における求核攻撃の位置と結合切断

通常は結合切断がアシル C-O 結合①であることから、反応がアシル炭素①で起こっていることが提案され、アシル付加-脱離機構が支持された。

それでは、アシル C-O 結合①の切断が起こる可能性として、このアシル炭素（すなわち  $sp^2$  炭素）における直接置換 ( $S_N2$  機構) や脱離が先に起こる可能性 ( $S_N1$ ) は考えられないのだろうか。これらの機構は酸素同位体交換の観測によって否定されるが、酸性条件で求核性が低く、カルボニル付加が立体障害を受け、安定なアシルカチオン（アシリウムイオン）を生成するような場合には、 $S_N1$  反応が知られている。

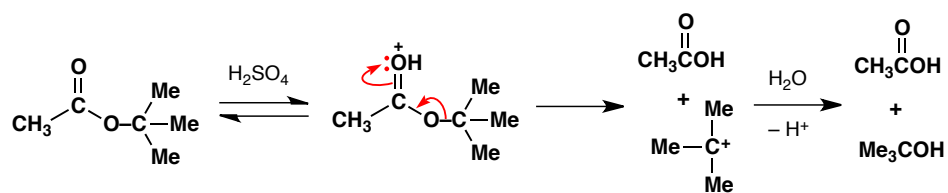
アシル炭素における  $S_N1$  機構：



$sp^2$  混成のアシル炭素における  $S_N2$  反応の可能性も根強く研究されており、そのような反応を発見したと主張する論文も発表されているが、一般的には認められていない。これらは、12章で学ぶ飽和炭素での求核置換反応の機構における  $S_N1$  と  $S_N2$  機構に相当するものである（このノートは12章を勉強したあとで見直せば、もっと理解が深まるだろう）。

アルキル炭素②における  $S_N1$  反応も、酸性条件で安定なアルキルカチオンが生成できる場合には起こり得る。

アルキル炭素における  $S_N1$  機構：



アルキル炭素における  $S_N2$  反応は、求核種がカルボニル炭素よりも  $sp^3$  炭素への攻撃を選択することによって起こる。一般的に優先的に起こることはないが、つねに数パーセントの割合で副反応として起こっているといわれている。四員環のエステルである  $\beta$ -ラク톤の加水分解は、 $sp^3$  炭素の立体反転で起こる。この例では、環ひずみの解消がこの  $S_N2$  反応機構を有利にしている。

アルキル炭素における  $S_N2$  機構：

