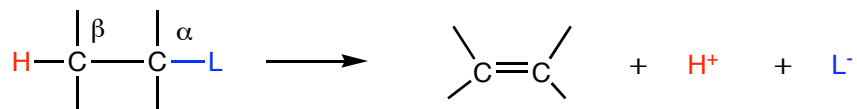
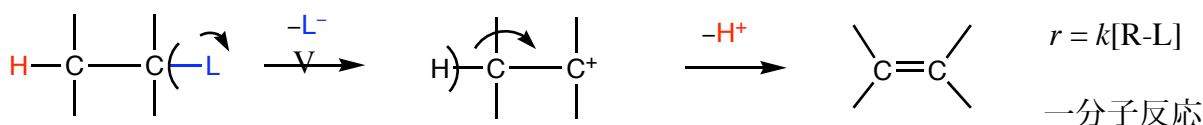


12. 脱離反応 Elimination

12.1. β 脱離

脱離基 (L) の結合している炭素 (α 位) の隣 (β 位) の水素が H^+ として取れる。

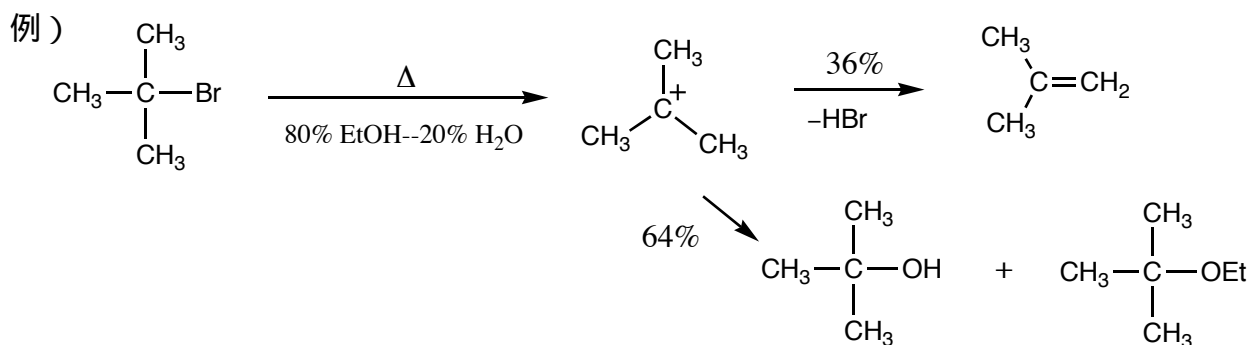
12.2. E1機構



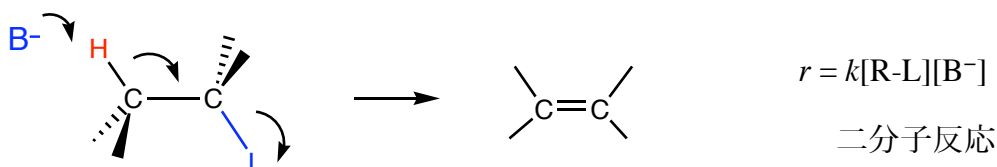
要件：炭素陽イオンが安定であること (二級または三級アルキル)
よい脱離基があること

常に $\text{S}_{\text{N}}1$ と競争

E1が有利な条件：よい Nu^- がないこと
高温



12.3. E2機構



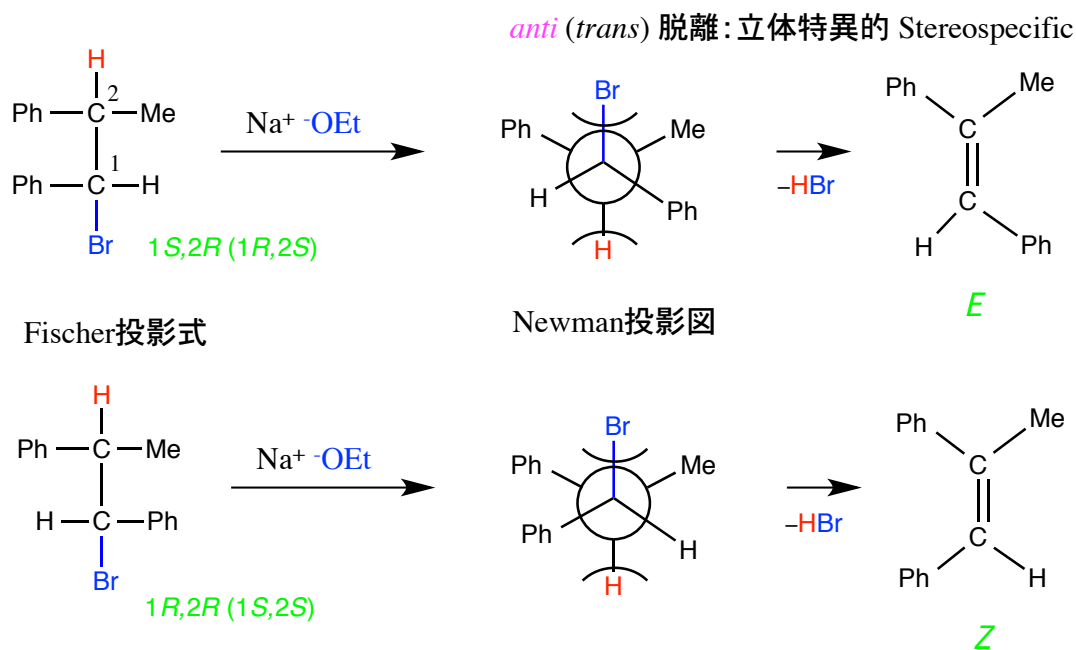
anti (trans) 脱離

要件：中程度以上のBaseがあること
脱離基があること

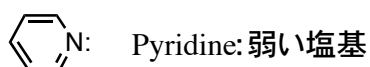
Baseが Nu^- でもある場合、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応と競争

E2が有利な条件：強いBase、弱い Nu^-
高温

12.4. E2反応の立体化学



(補足) 塩基



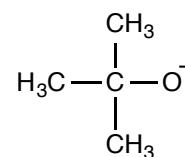
R_3N : (Et_3N): Trialkylamines: 中程度の塩基。しばしば配位結合に関与

OH^- : 強い塩基。中程度～弱い求核試薬でもある。

RO^- ($\leftarrow ROH + Na \text{ or } K$) Alkoxide: OH^- よりも強い塩基。

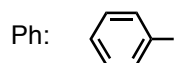
EtO^- : S_N2 反応では弱い求核試薬でもある。

$(CH_3)_3CO^-$ ($t\text{-BuO}^-$): 求核性ほとんどなし

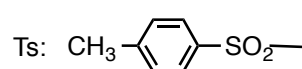
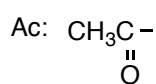


示性式の略号

Me: CH_3 Et: C_2H_5 Pr: C_3H_7 Bu: C_4H_9



Ar: (芳香族置換基)

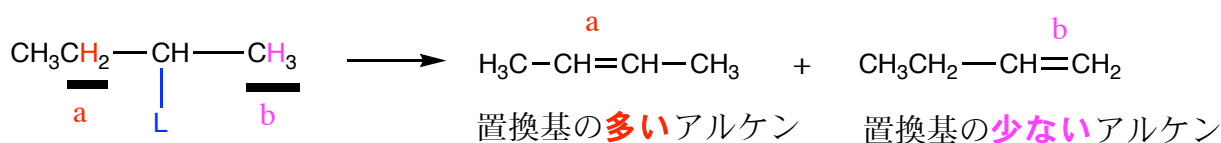


Aryl

Acetyl

p-Toluenesulfonyl

12.5. E2反応の脱離の方向



どちらのHが脱離するか？
Lによって決まる

| | | |
|-------------------------------|---------|-----------|
| | a : b | |
| L = Br | 80 : 20 | Saytzeff型 |
| NMe ₃ ⁺ | 5 : 95 | Hofmann型 |

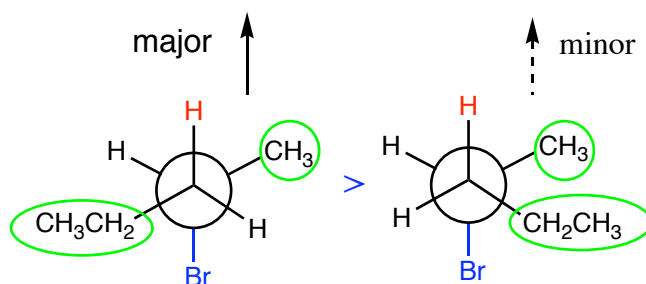
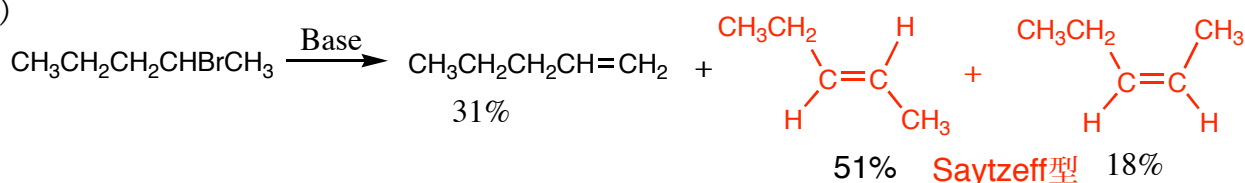
電荷のないL : X (ハロゲン), OTs, OCOR, ...

Saytzeff則

正電荷をもつL : N⁺Me₃, S⁺Me₂, ...

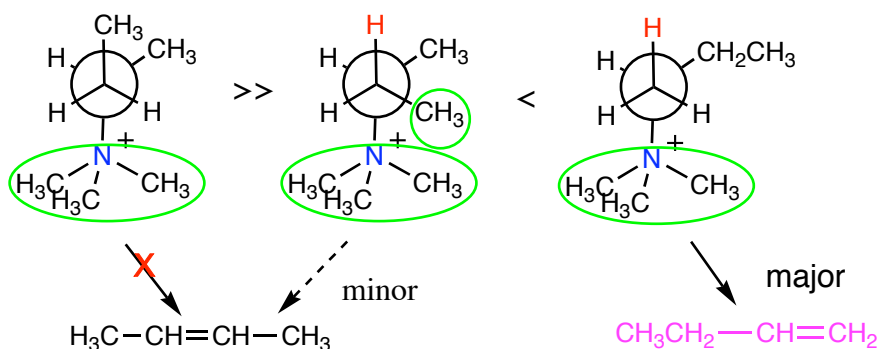
Hofmann則

例)

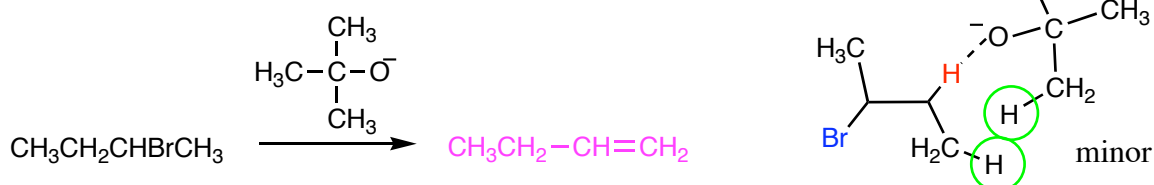


E2反応は立体障害の影響を受けやすい (S_N2反応と類似)

Hofmann型

 : 立体障害でSaytzeff型が不利な場合が起こる


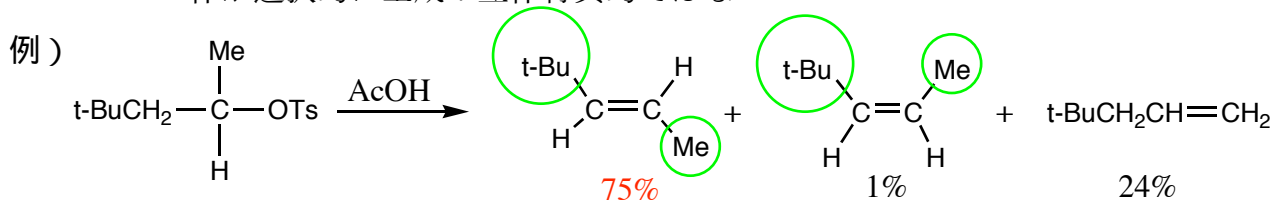
例) ハロゲン脱離基でも塩基が大きいと立体障害が起こる



(参考) なぜSaytzeff型が有利？

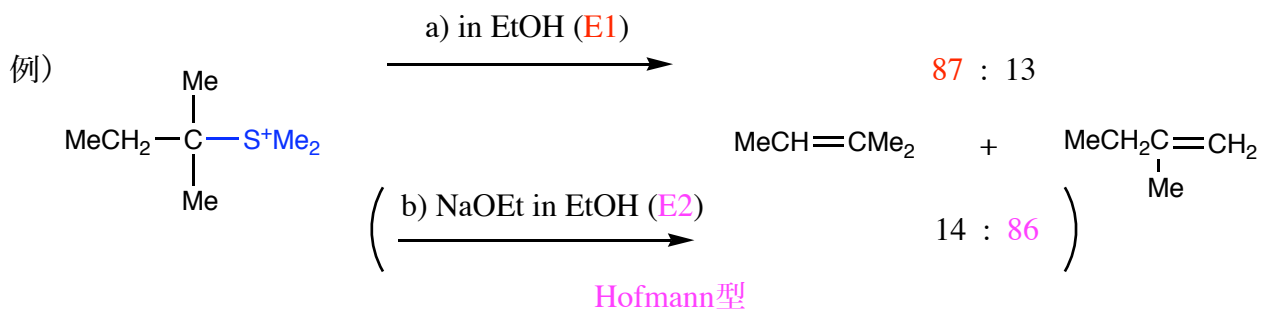
- 置換基の**多い**アルケンのほうが一般に安定 (「フォックス有機化学 I」 p. 68-72)

12.6. E1反応の立体化学

trans-体が選択的に生成：立体特異的ではない

12.7. E1反応の脱離の方向

Saytzeff型

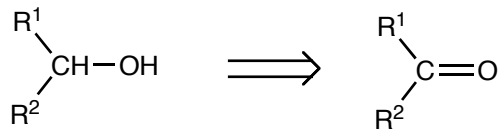
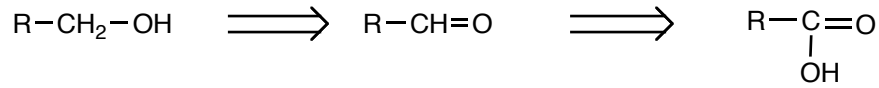
12.8. S_NおよびE反応のまとめ **重要!**

| 因子 | E1 | S _N 1 | S _N 2 | E2 |
|--------------|----|------------------|------------------|----|
| 安定な炭素陽イオン | o | o | x | - |
| よい脱離基 | o | o | + | + |
| よい求核試薬 | xx | - | o | x |
| 強い塩基 | xx | xx | - | oo |
| 脱離基のまわりの立体障害 | - | o | xx | - |
| 高温 | o | - | - | o |

oo: 必須 o: 有利 +: やや有利 -: 無関係 x: 不利 xx: あってはならない

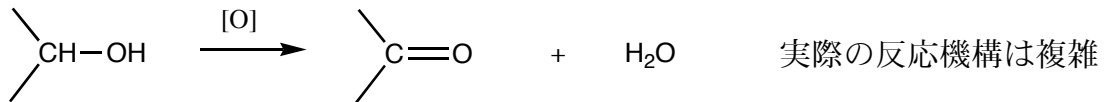
12.9. その他の脱離反応

(1) アルコールの酸化反応



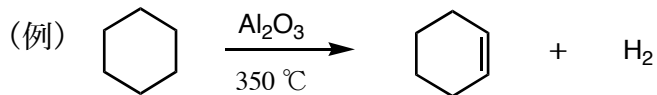
アルデヒドも酸化される（置換反応）

酸化剤：クロム酸塩： CrO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 酸性
 過マンガン酸塩： KMnO_4 - 中性または塩基性



(参考)

(2) アルカンの脱水素反応



鎖状アルカンでは生成物は多種類になる