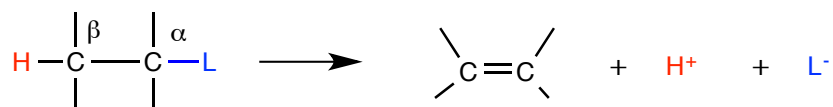
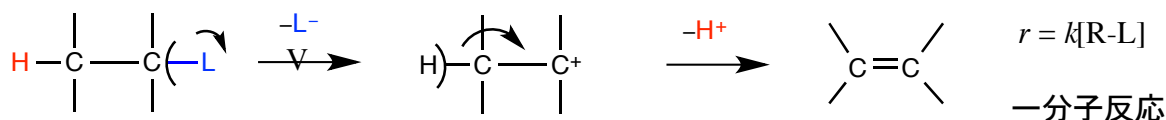


12. 脱離反応 Elimination

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。

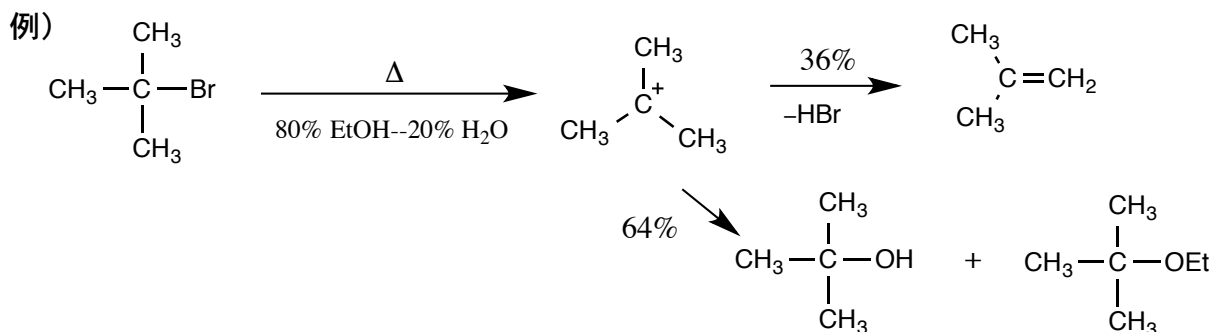
12.2. E1機構



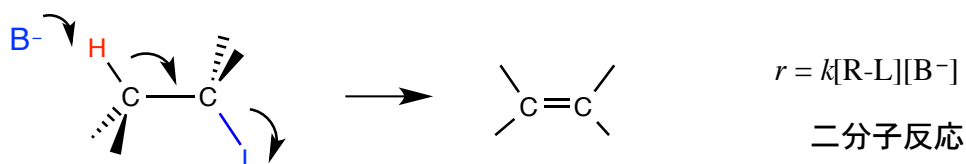
要件: **カルボカチオンが安定**であること(二級または三級アルキル)
よい**脱離基**があること

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



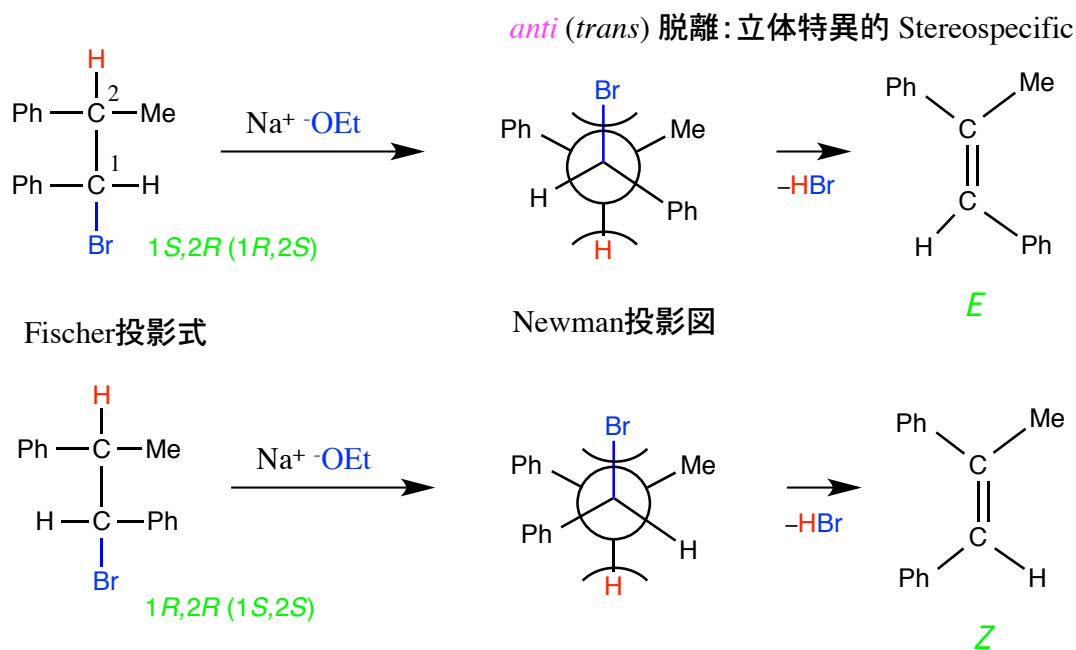
anti (trans) 脱離

要件: **中程度以上のBase**があること
よい**脱離基**があること

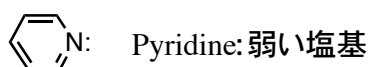
Baseが Nu^- でもある場合、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応と競争

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



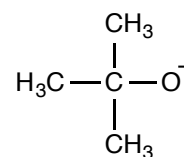
R_3N : (Et_3N): Trialkylamines: 中程度の塩基。しばしば配位結合に関与

OH^- : 強い塩基。中程度～弱い求核種でもある。

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

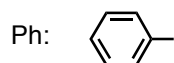
EtO^- : S_N2 反応では弱い求核種でもある。

$(CH_3)_3CO^-$ ($t-BuO^-$): 求核性ほとんどなし

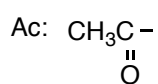


示性式の略号

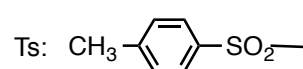
Me: CH_3 Et: C_2H_5 Pr: C_3H_7 Bu: C_4H_9



Ar: (芳香族置換基)

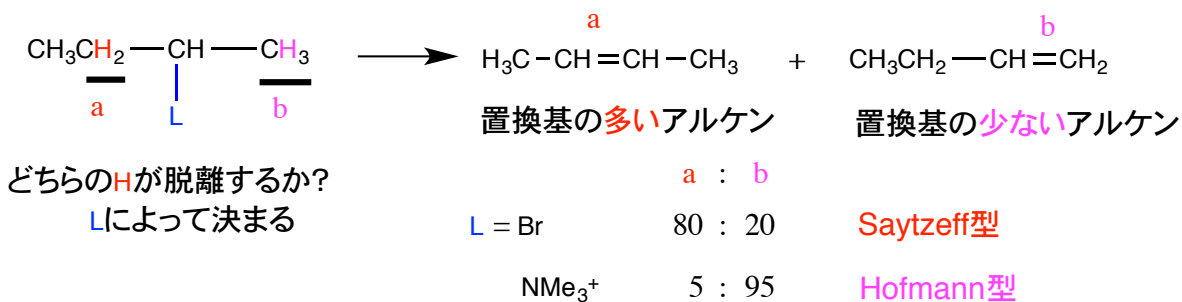


Acetyl



p-Toluenesulfonyl

12.5. E2反応の脱離の方向



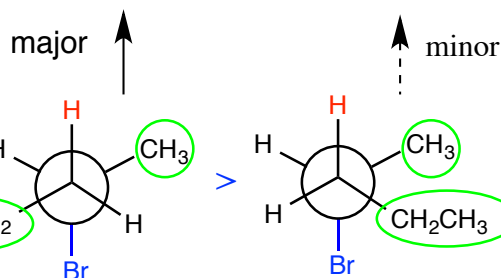
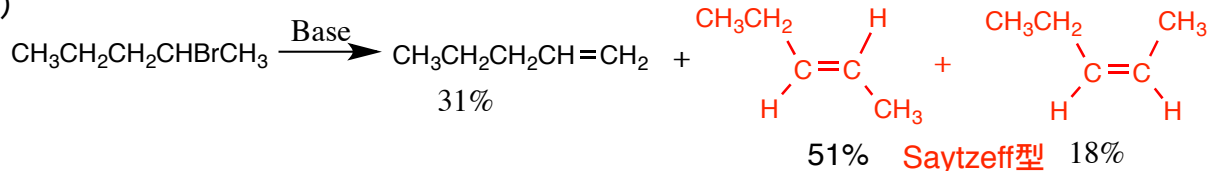
電荷のないL: X (ハロゲン), OTs, OCOR, ...

Saytzeff則

正電荷をもつL: N⁺Me₃, S⁺Me₂, ...

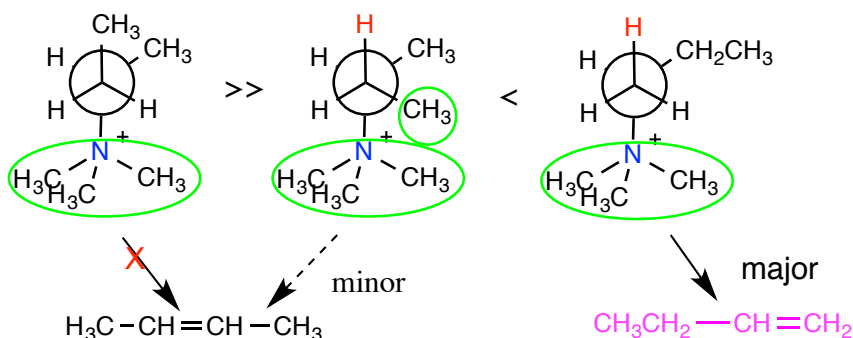
Hofmann則

例)

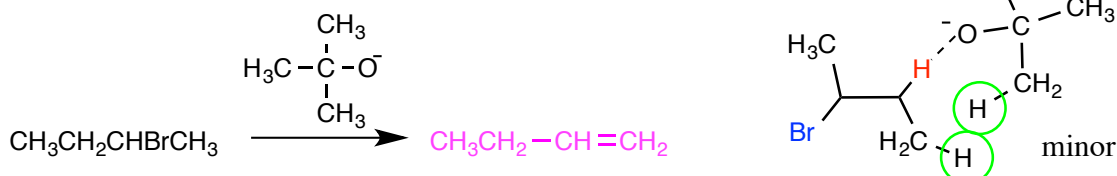


E2反応は立体障害の影響を受けやすい (S_N2反応と類似)

Hofmann型: 立体障害でSaytzeff型が不利な場合に起こる



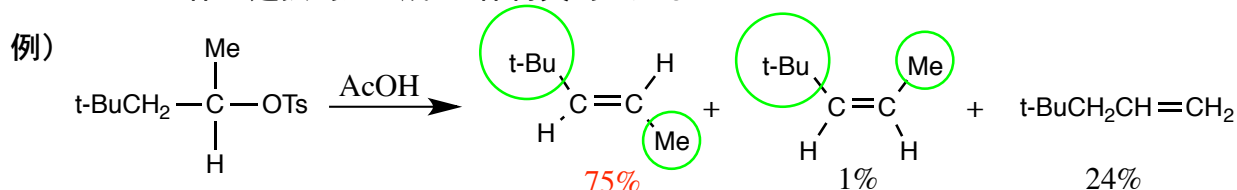
例)ハロゲン脱離基でも塩基が大きいと立体障害が起こる



(参考)なぜ Saytzeff 型が有利?

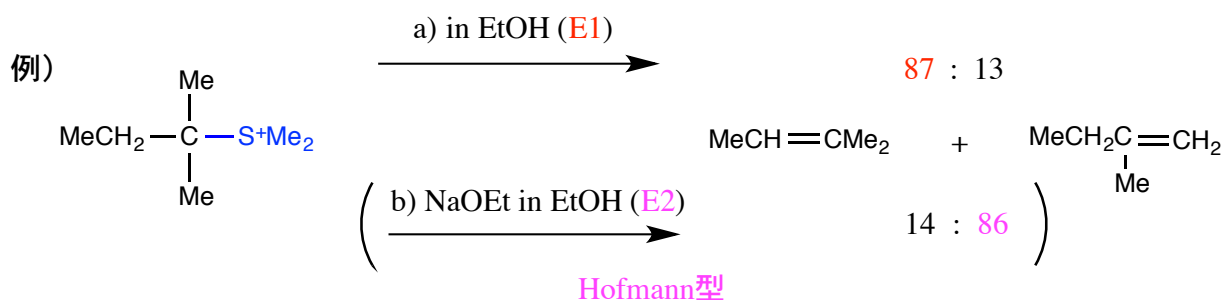
・置換基の多いアルケンのほうが一般に安定(「フォックス有機化学I」p. 68-72)

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	+	+
よい求核種	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