

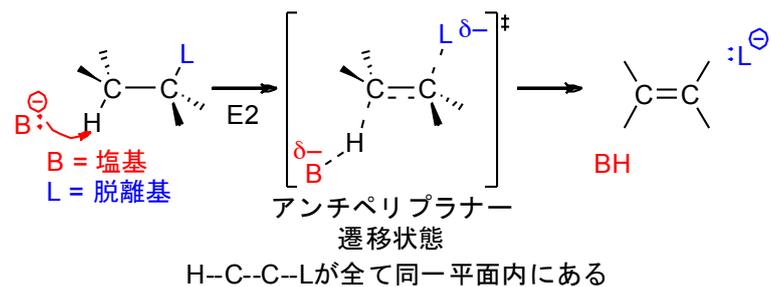
7.0. 脱離反応：第5回の授業プリント最初を参照。

→二つの原子が抜けていくことで多重結合を生成する反応：

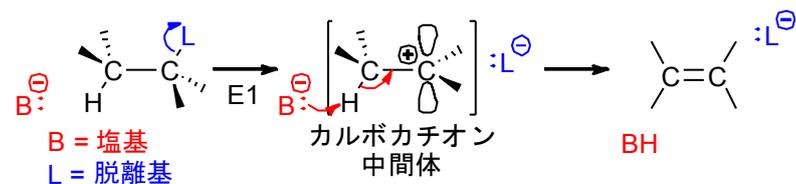
7.1. 脱離反応：E2 反応と E1 反応(B 上 p433-447)

7.1.1. 反応機構による分類

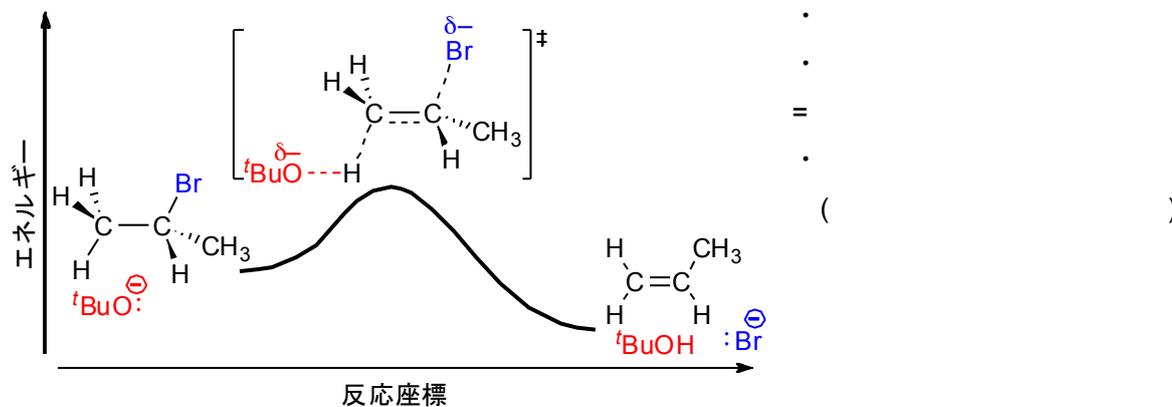
E2 反応 =



E1 反応 =

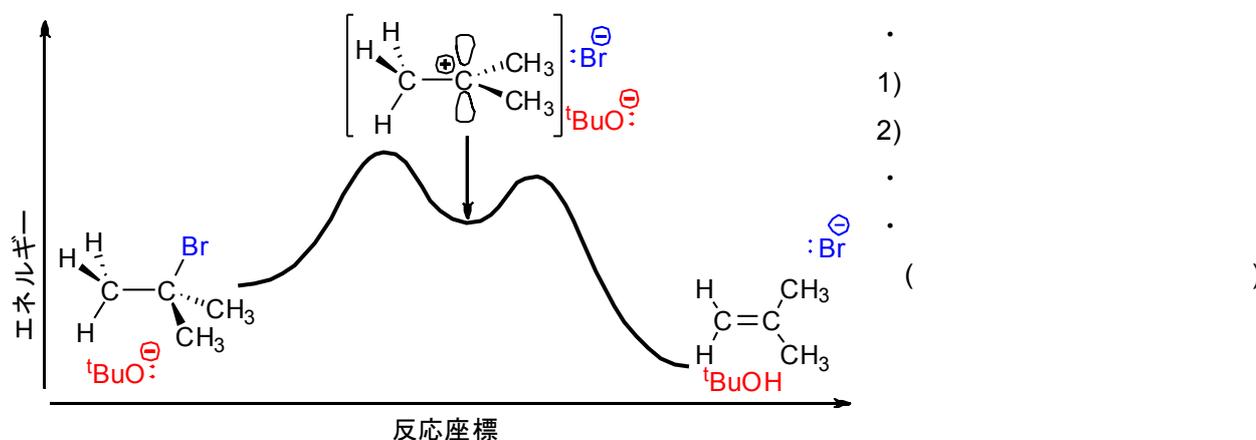


7.1.2. E2 反応：反応例とその特徴



反応速度式

### 7.1.3. E1 反応：反応例とその特徴



反応速度式

$$\frac{d[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

## 7.2. 生成物の構造

### 7.2.1. 生成するアルケンの幾何異性体の違い

#### E2 反応

- ・アンチペリプラナー配座になったときのみ反応する

→

→

- ・プロトンが脱離して余る電子が C-Br 結合の  $\sigma^*$  軌道に入ることで二重結合を形成

注：配座異性体(B 上 p115)

※くさびを使った図と Newman 投影図(B 上 p113-117)を駆使して考えると理解できる

例：左の化合物はより不安定な右の配座にならないと水素と臭素がアンチペリプラナーの関係にならない=E2 反応は遅い

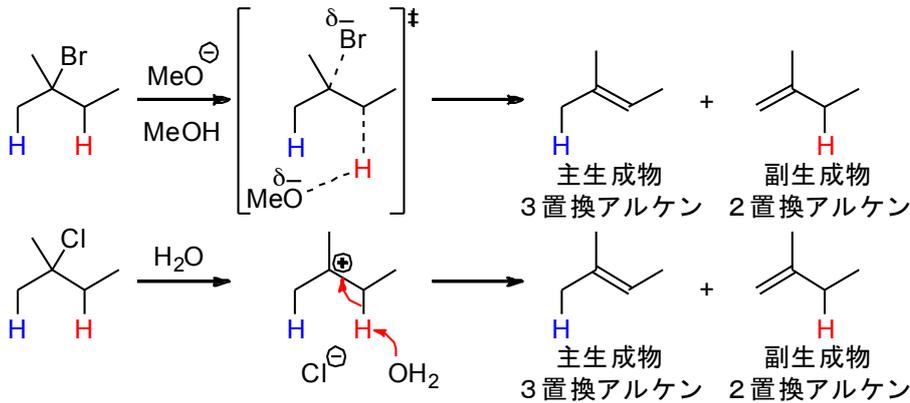
#### E1 反応

- ・プロトンが脱離して余る電子がカルボカチオンの p 軌道に入ることで二重結合を形成

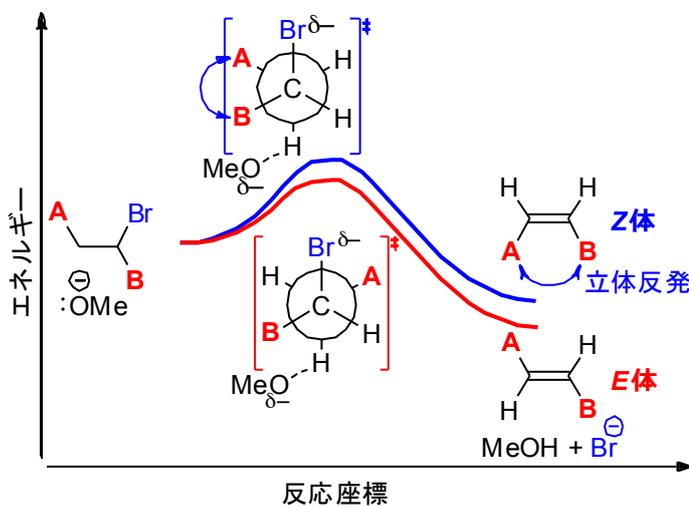
・

### 7.2.2. 脱離する水素の位置選択性

Zaitsev(ザイツェフ)則：



通常は E2, E1 とともに立体障害の小さな E 体が得られる。



### 7.3. 脱離反応の速度を支配する因子

#### 7.3.1. 中心の炭素(脱離基と結合した炭素)による反応速度の違い (B 上 p438,444-445)

- E2: 級数の高い化合物からの遷移状態の方が多置換アルケン生成物に似ているため
- E1: 級数の高い化合物からできるカルボカチオン中間体がい安定なため→1級はほとんど反応しない
- ベンジルやアリルカチオンが発生する場合は反応性が上がる

#### 7.3.2. 溶媒 (B 上 p447)

E2 反応では S<sub>N</sub>2 反応と同様に、非プロトン性極性溶媒と高濃度の強塩基が反応を加速する

E1 反応では S<sub>N</sub>1 反応と同様に、プロトン性極性溶媒と弱塩基を用いた際に起こる

#### 7.3.3. 脱離基 (B 上 p438,445)

基本的には S<sub>N</sub>2, S<sub>N</sub>1 と同じ

→ハロゲン化物イオンは