

有機反応化学

第6回

2019年5月31日/6月7日

反応速度論/熱力学 概論
脱離反応 (E1反応とE2反応)

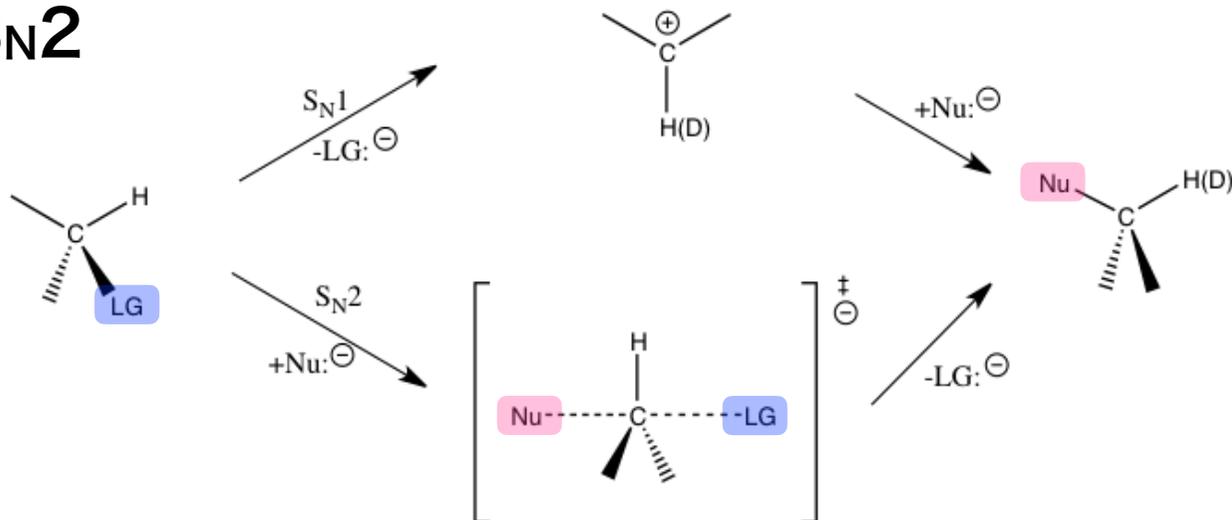
大学院理学系研究科化学専攻
後藤 佑樹

まずは前回の復習！

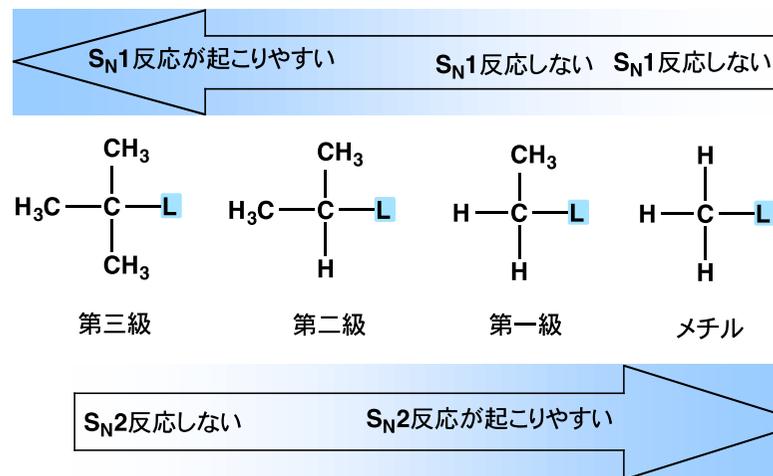
前回は、**求核置換反応**をやった



S_N1とS_N2



**S_N1反応とS_N2反応は
お互いに相補的である。**



前回は、**求核置換反応**をやった



$\text{S}_{\text{N}}1$ と $\text{S}_{\text{N}}2$ について色々学んだが、

どんな試薬が、**求核剤**として働きやすいのか？

脱離基

が特に重要

(今後他の反応にも関連してくる)

求核剤：ルイス塩基性が強いもの

脱離基：強い酸に由来する共役塩基

求核置換反応を題材として、

遷移状態の重要さにも触れた

反応速度や反応の選択性を考える上で、

遷移状態

活性化エネルギー

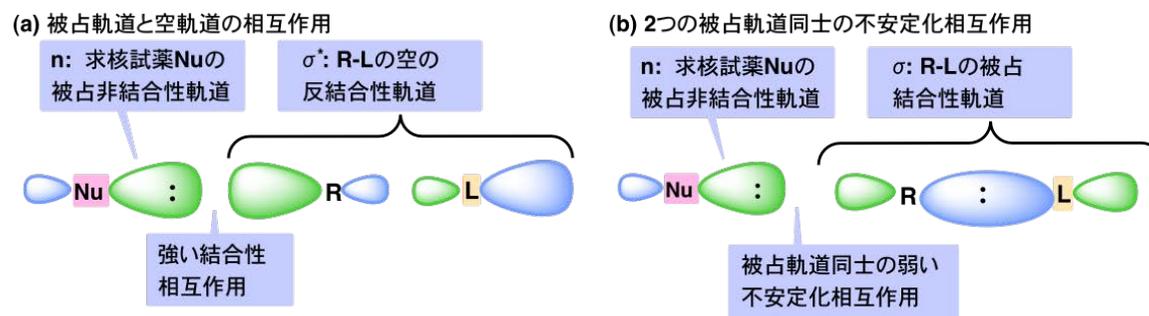
がとても大切。

質問/コメント集 ～求核置換反応～

- S_N2反応が脱離基の反対側から起きるといえるのは、フロンティア軌道論で求核試薬のHOMOと求電子試薬のLUMOが結合すると説明できますか？
相互作用

その通り。前回スライド22参照【発展】。

- 求核剤の非結合性軌道“n”が、基質R-LのRと脱離基Lとの結合に関与している軌道と相互作用する。この被占軌道nは空のR-Lの反結合性軌道σ*と大きく相互作用する。一方で、結合性軌道との相互作用は小さい。



- どうしてS_N2、S_N1のNは小さいのですか？
- S_N2は求核剤が脱離基を追い出し、
S_N1は脱離基を溶媒が取り出して、溶媒和すると考えて良いですか？
**イメージ的には（ちょっと語弊があるかもだけど）OK。
なお、どちらの反応でも脱離後の脱離基は溶媒和されてるよ。**

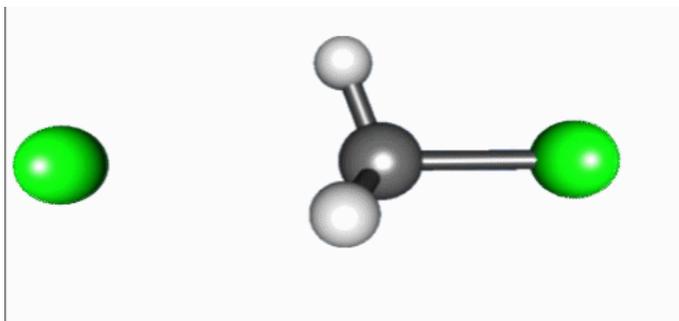
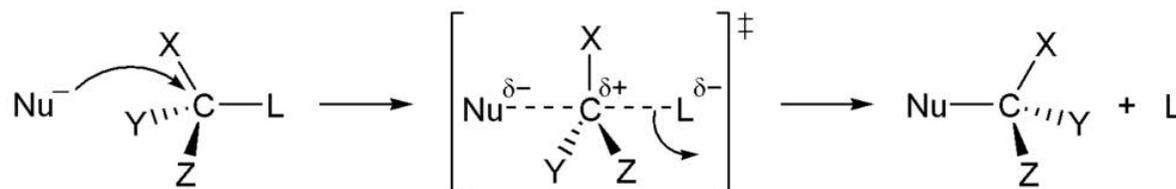
質問/コメント集 ～求核置換反応～

- ・二股の例えは一見ふざけているのかなと思ったが、実態に即していてめちゃくちゃ分かりやすかった。

でしょう。

「遷移状態=修羅場」の例えが秀逸だと自分では思っています。

- ・P.20の映像だとLと離れてからNu⁻とくっついていたので二股していませんでした。「一瞬二股する」とおっしゃっていましたが、二股はするのですか？しないのですか？



0.5重結合のイメージ。

- ・最近では、結婚する人も付き合う人も割合が減って、S_N2もS_N1も反応が起きず、つまりませんね。
- ・S_N2反応・・・二股反応
- ・S_N1反応・・・一途反応

マジレスすると、S_N1も一途ではないです。乗り換えています。

質問/コメント集 ～求核置換反応～

例えば

最後のスライドに關し

$K^+ :I:^-$ と KI は同じ意味ですか? 同じです。

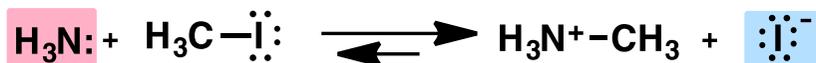
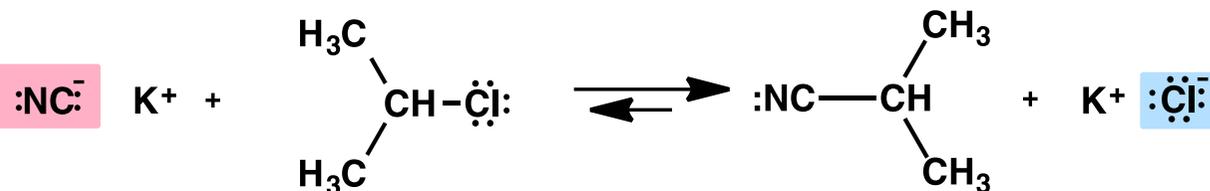
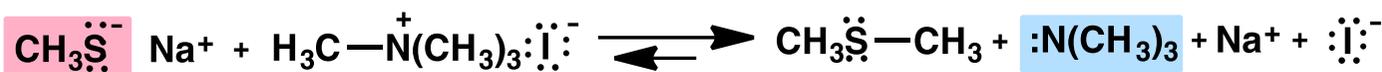
また、 $K^+ :I:^-$ と $Na^+ + :I:^-$ は "+" の有無が違ふと思ふのですが、この差はどこから来ているものでしょうか?

化学的に違いは無いです。

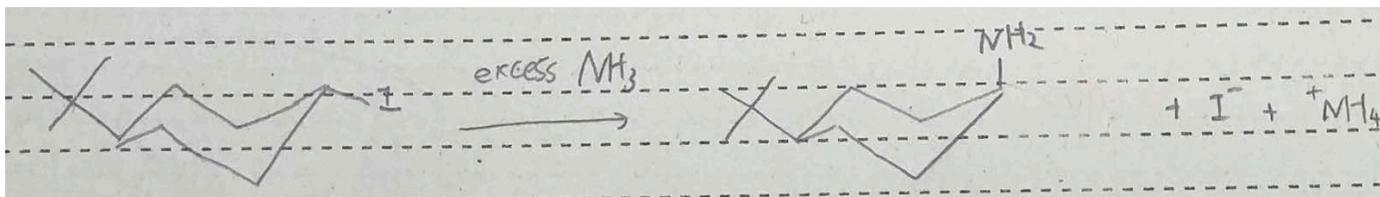
この教科書 (ジョーンズ) では、脱離基や求核剤のカウンターイオンはまとめて書いて、そうでないイオンは単独で書いてるみたいですね。

求核試薬 (Nu:)

脱離基 (:L)



質問/コメント集 ~求核置換反応~



上の式は $\text{I}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4\text{I}$ となりますか？

- 求核剤としても、脱離基としても、どちらでもIが優れていることになっていますが、これはどういうことですか？
脱離しやすいのに、求核しやすいというのはしっくりこないのですが...

求核剤として

求核剤	名 称	相対求核性
NC ⁻	シアン化物イオン	126,000
HS ⁻	チオラートイオン	126,000
I ⁻	ヨウ化物イオン	80,000
優れた求核試薬		
HO ⁻	水酸化物イオン	16,000
Br ⁻	臭化物イオン	10,000
N ₃ ⁻	アジドイオン	8,000
NH ₃	アンモニア	8,000
NO ₂ ⁻	亜硝酸イオン	5,000
劣った求核試薬		
Cl ⁻	塩化物イオン	1,000
CH ₃ COO ⁻	酢酸イオン	630
F ⁻	フッ化物イオン	80
CH ₃ OH	メタノール	1
H ₂ O	水	1

脱離基として

脱離基	名 称	共役酸	pK _a
優れた脱離基			
I ⁻	ヨウ化物イオン	HI	-10
Br ⁻	臭化物イオン	HBr	-9
Cl ⁻	塩化物イオン	HCl	-8
OSO ₂ R ⁻	スルホン酸イオン	HOSO ₂ R	-3
OH ₂	水	H ₃ O ⁺	-1.7
劣った脱離基			
F ⁻	フッ化物イオン	HF	+3.2
SH ⁻	チオラートイオン	H ₂ S	+7.0
CN ⁻	シアン化物イオン	HCN	+9.4
OH ⁻	水酸化物イオン	H ₂ O	+15.7
OCH ₂ CH ₃ ⁻	エトキシドイオン	HOCH ₂ CH ₃	+15.9
OR ⁻	アルコキシドイオン	HOR	+16~+18

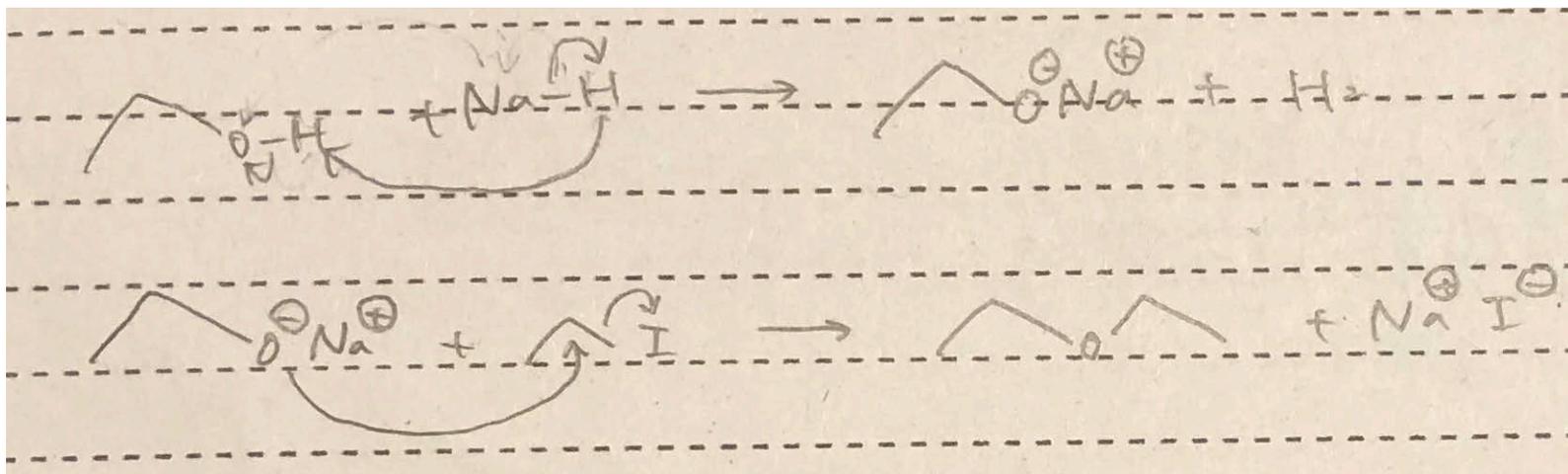
良いところに気付きました。
I⁻は求核性も脱離能も高いのです。

I⁻のこの性質を応用した反応があります。

今回の自習問題の(7)に出したので、興味があれば考えてみて下さい。(★★★★)

質問/コメント集 ～演習問題・電子の矢印の練習～

- ・スライド38の反応、電子の移動合っていますか？



反応機構を考えようとするのは、とっても良いです。

正解です！

(ただし、Na-Hの結合が切れる矢印は書かず、最初からH⁻として存在させることが一般的。
NaHの結合は共有結合ではなく、イオン結合。)

質問/コメント集 ～その他～

- ・長いコメント僕です。手を挙げそびれました…。なんともったいないことをしたんだ…。
- ・特にないです。
- ・中間テストやばいです。
- ・5/31（金）の2限に行く方に挙手していましたが、復習が追いついていないので行けなさそうです。
6/7（金）の1限に行きます。
- ・遅刻したらついていけなくなったので次回は気をつけます。
- ・そろそろ難しく感じてきました。
- ・e-の気持ちが出来てきて楽しいです…！

反応速度論/熱力学 概論

後半の脱離反応をじっくりと説明するため、
コチラについては、★★★★扱いにします。
ただ、内容は決して ちょうむず ではないので、
各自自習してもらえれば理解が進むと思います。
質問があれば、個別に聞きに来て下さい。

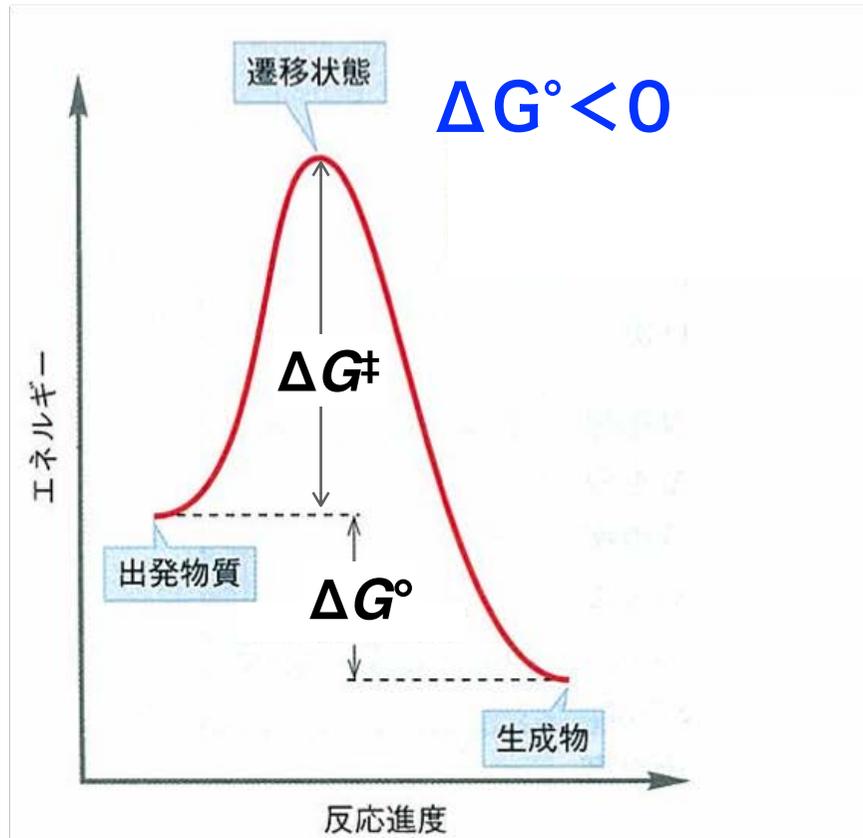
また、1年生夏学期の「化学熱力学」、
1年生秋学期の「化学平衡と反応速度」において、
習ったことの復習的内容になっているはずです。



色々な反応をエネルギーの観点から見ていこう

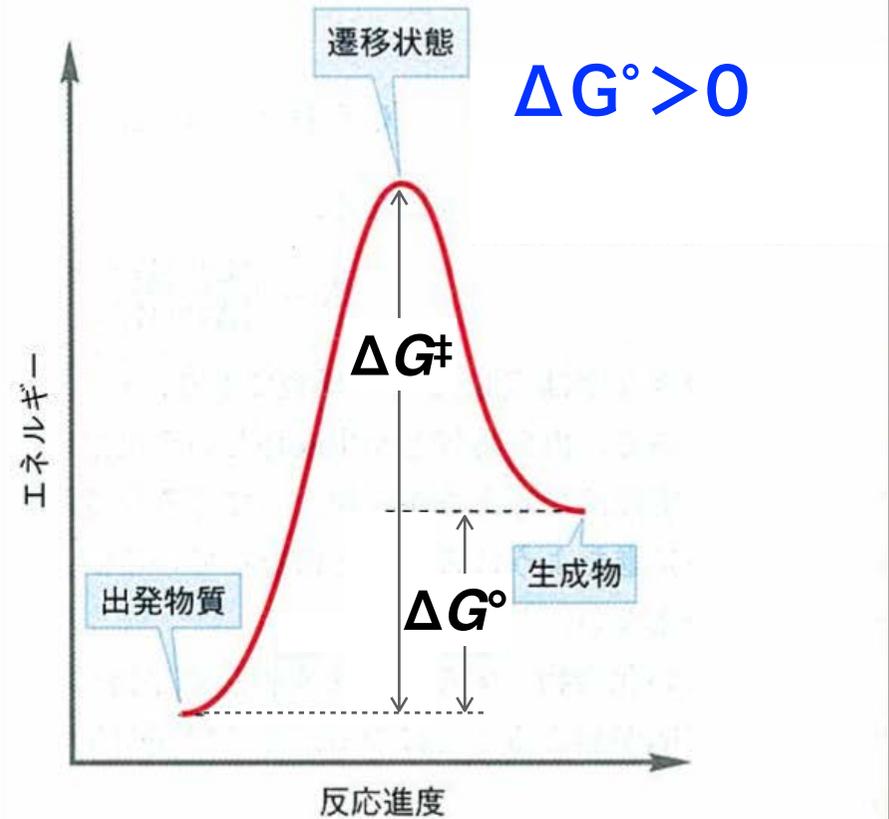
発熱反応

生成物がより安定



吸熱反応

出発物質がより安定



ΔG° : ギブズ自由エネルギー変化
 ΔG^\ddagger : 活性化エネルギー

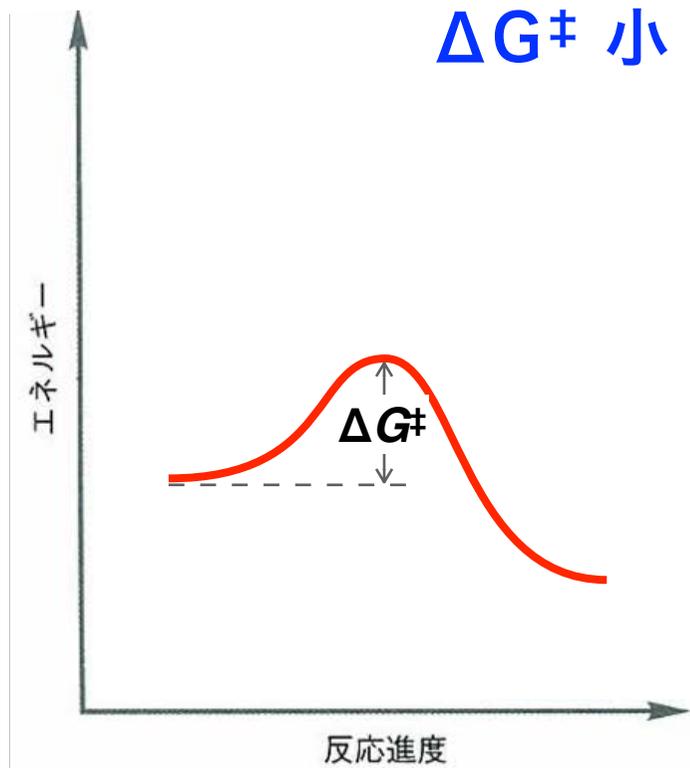
より安定な方向に反応が進むとは限らない
(吸熱反応では生成物がより不安定)



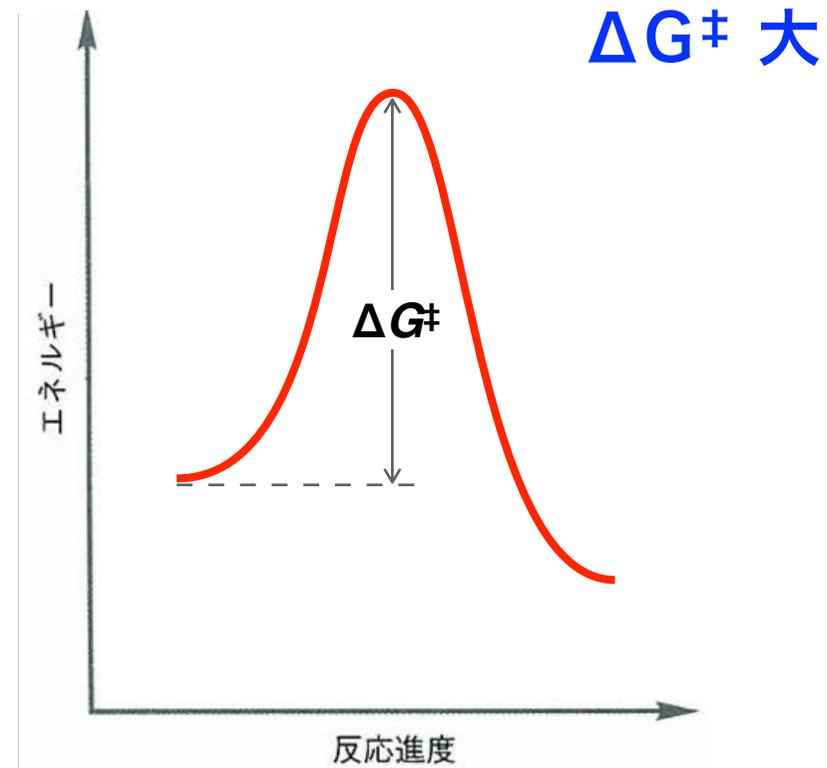
反応速度は活性化エネルギー/遷移状態に依存する

安定な生成物を与える発熱反応 = 早い反応 **ではない**

早い反応

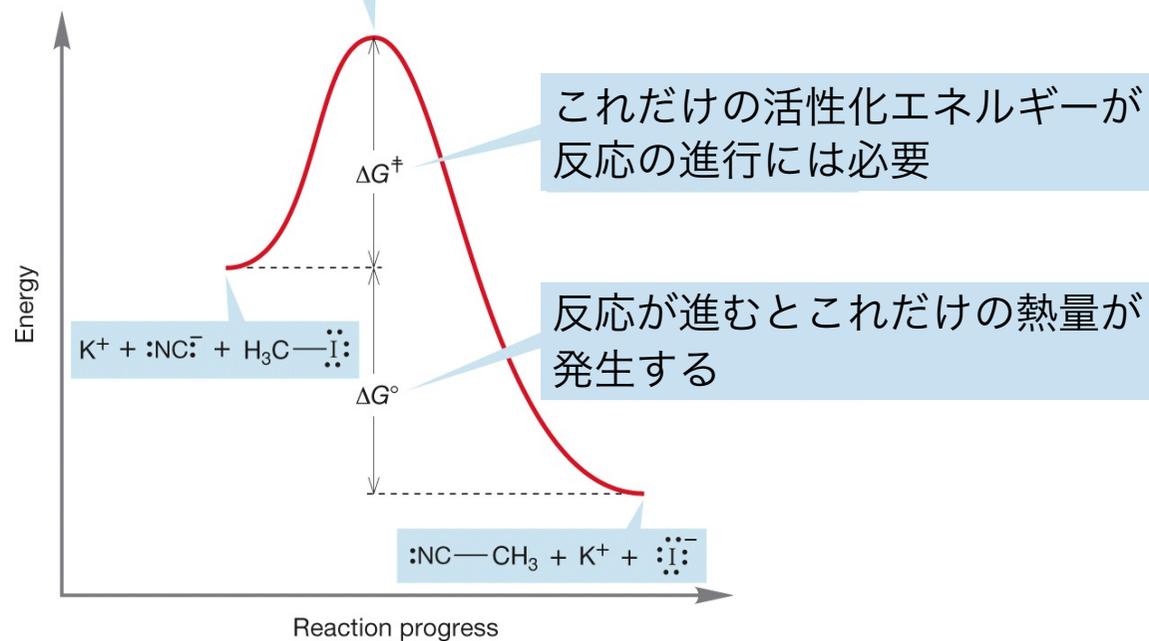
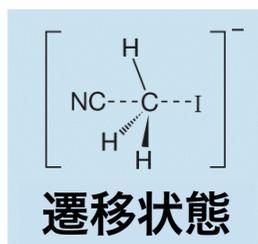
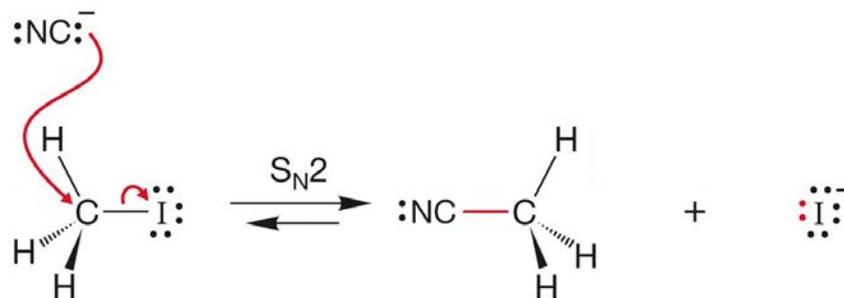


遅い反応





S_N2をエネルギー図で示すと… (復習)

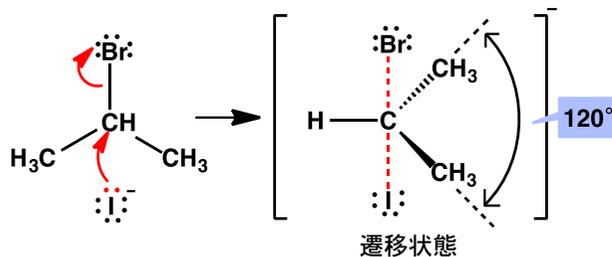




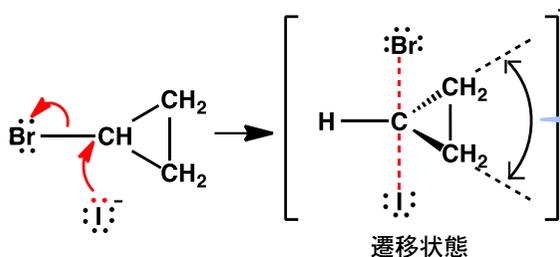
エネルギー図が反応の理解に役立つ例-1 (復習)

より小さな環上では、 S_N2 反応の反応速度は遅い

イソプロピルでは…



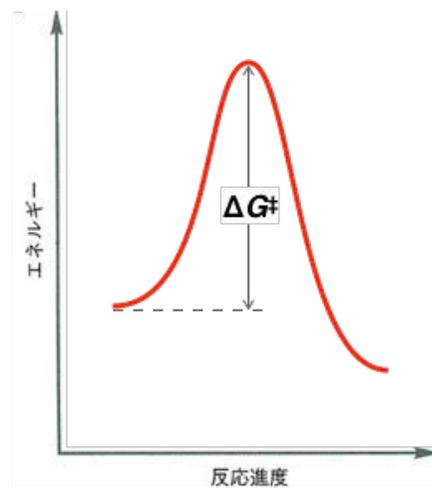
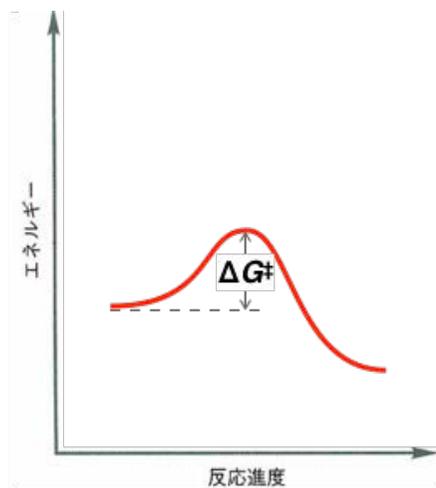
シクロプロピルでは…



遷移状態に注目!

←非常に不安定な遷移状態

活性化エネルギー大のため
反応速度は遅い

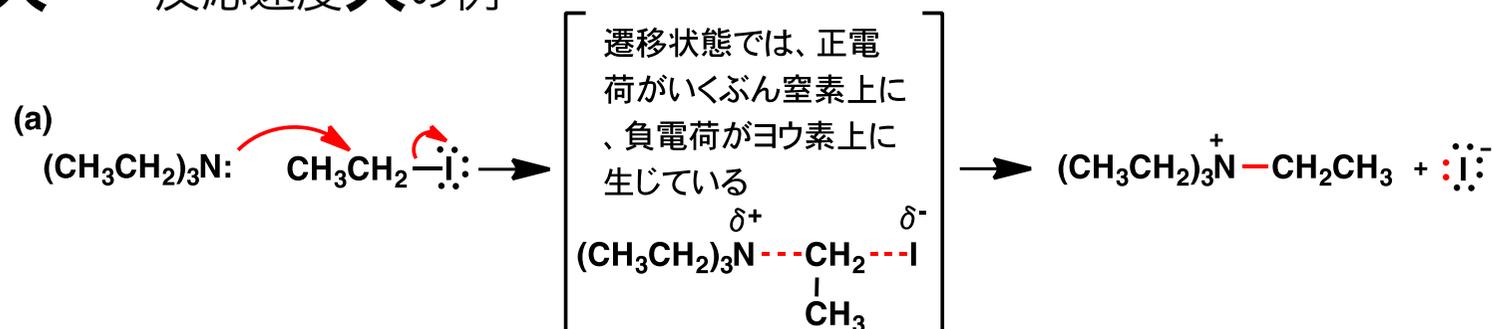




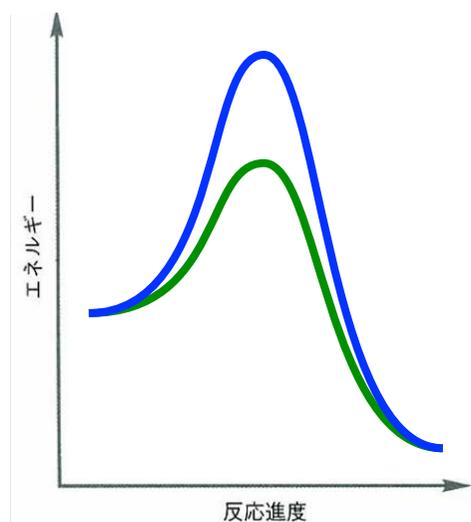
エネルギー図が反応の理解に役立つ例-2 (復習)

溶媒の極性によって、反応速度が速くなったり遅くなったり

溶媒の極性大 → 反応速度大の例



この遷移状態は、**高極性溶媒中**ではより安定
低極性溶媒中ではより不安定



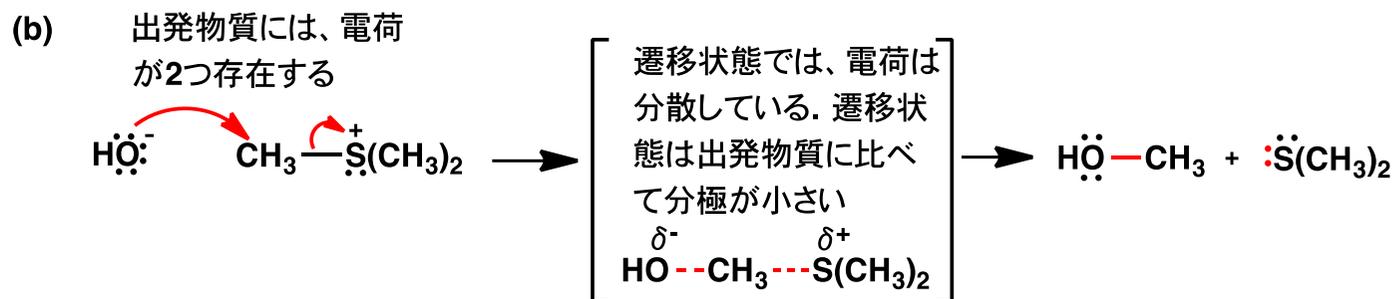
溶媒による遷移状態の安定化が変わるため、
溶媒が違うと ΔG^\ddagger は変わる



エネルギー図が反応の理解に役立つ例-3 (復習)

溶媒の極性によって、反応速度が速くなったり遅くなったり

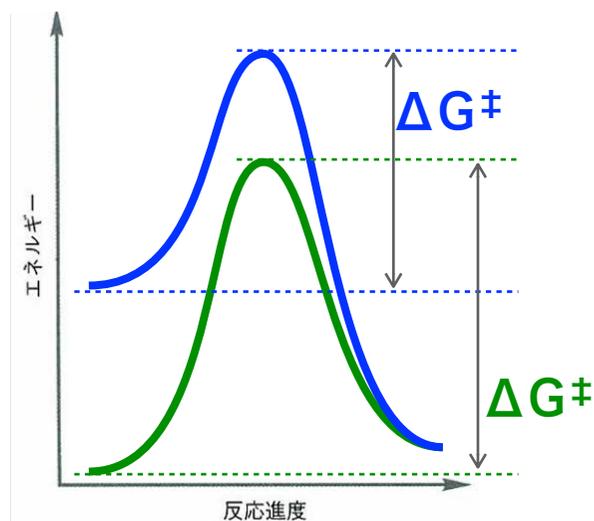
溶媒の極性**大** → 反応速度**小**の例



遷移状態が、**高極性溶媒中**ではより安定・**低極性溶媒中**ではより不安定なのは前ページと一緒に。

出発物質も、**高極性溶媒中**ではより安定

低極性溶媒中ではより不安定



溶媒による出発物質 (と遷移状態) の安定化が変わるため、
溶媒が違くと ΔG^\ddagger は変わる

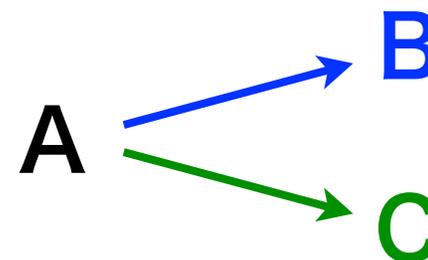
溶媒の極性変化が、遷移状態の安定性よりも、
出発物質の安定性により大きく影響するため、
この例では 溶媒極性大 → 反応速度小 となる



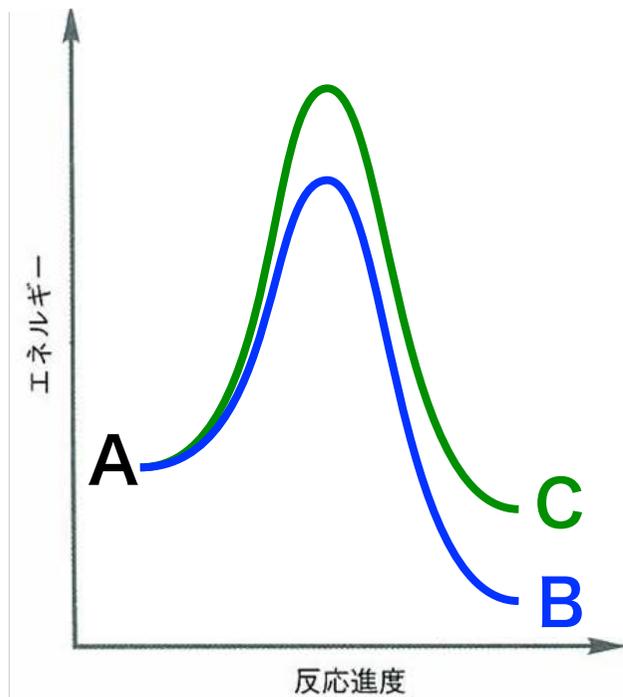
ここで、**複数の反応が起こりうる際の選択性**について

出発物質Aが、
BおよびCを与える2種類の反応を
起こしうる場合を考えよう

この時、どちらが優先して進行するかを
エネルギーの観点から説明する



反応のエネルギーがこんな場合、



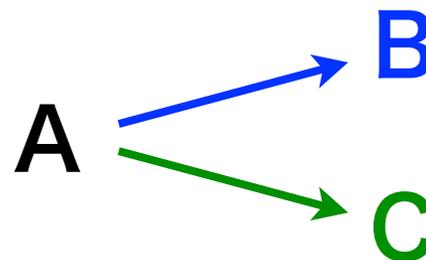
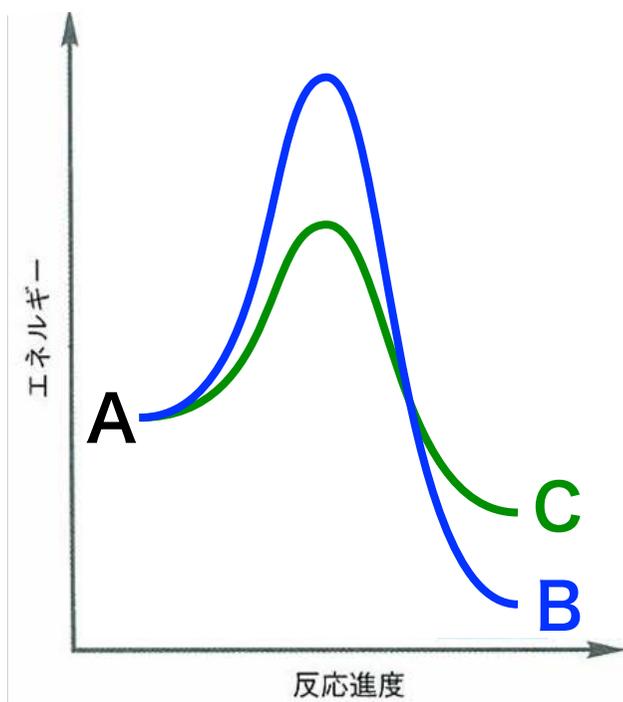
話は簡単。

速くてかつ安定な生成物を与える
A→Bの反応が優先する



ここで、複数の反応が起こりうる際の選択性について

では、こんな場合は？



安定な生成物を与えるけど遅い、 $A \rightarrow B$

速いけど不安定な生成物を与える、 $A \rightarrow C$

のせめぎ合い

(極端な状況で説明すると)

この反応が平衡の場合、より安定なBがより多く得られる

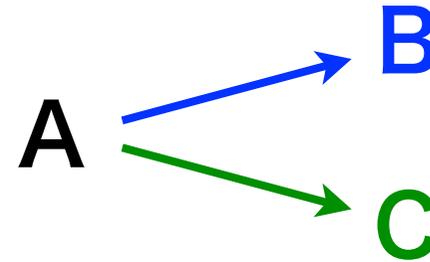
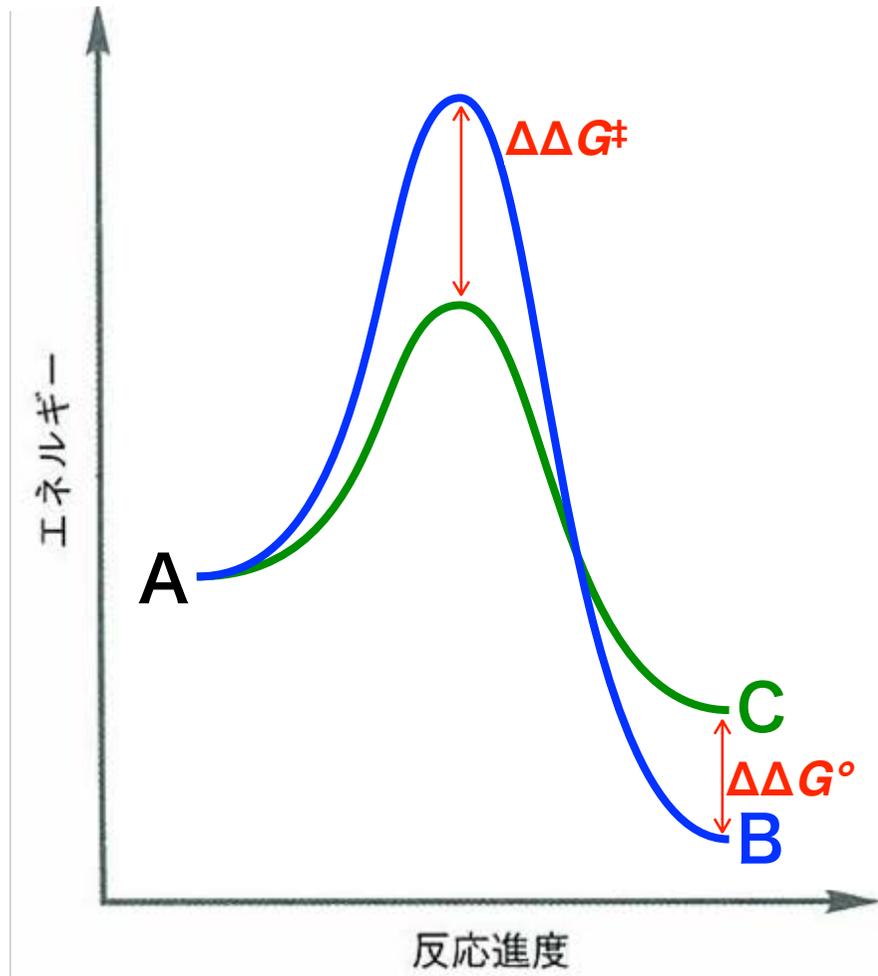
熱力学支配

この反応が不可逆反応の場合、より速く生成するCがより多く得られる

速度論支配



ここで、複数の反応が起こりうる際の**選択性**について



BとCの生成比率は、

熱力学支配の反応では、 $\Delta\Delta G^\circ$ に影響され、

速度論支配の反応では、 $\Delta\Delta G^\ddagger$ に影響される



反応速度論/熱力学 概論のまとめ

- 反応が起こるか？
- 反応速度は速いか？
- どのような生成物が優先するか？

を議論するには、

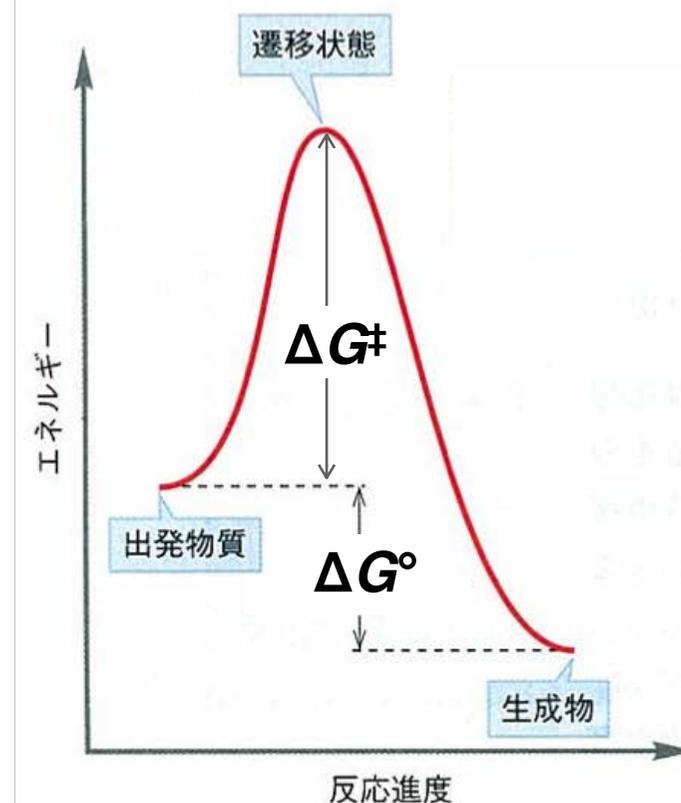
反応のエネルギーを考えることが重要

特に、

反応速度は遷移状態にのみ依存するということに注意

生成物が安定だから速いという訳ではない！

より詳細には…、「化学熱力学」・「化学平衡と反応速度」にて



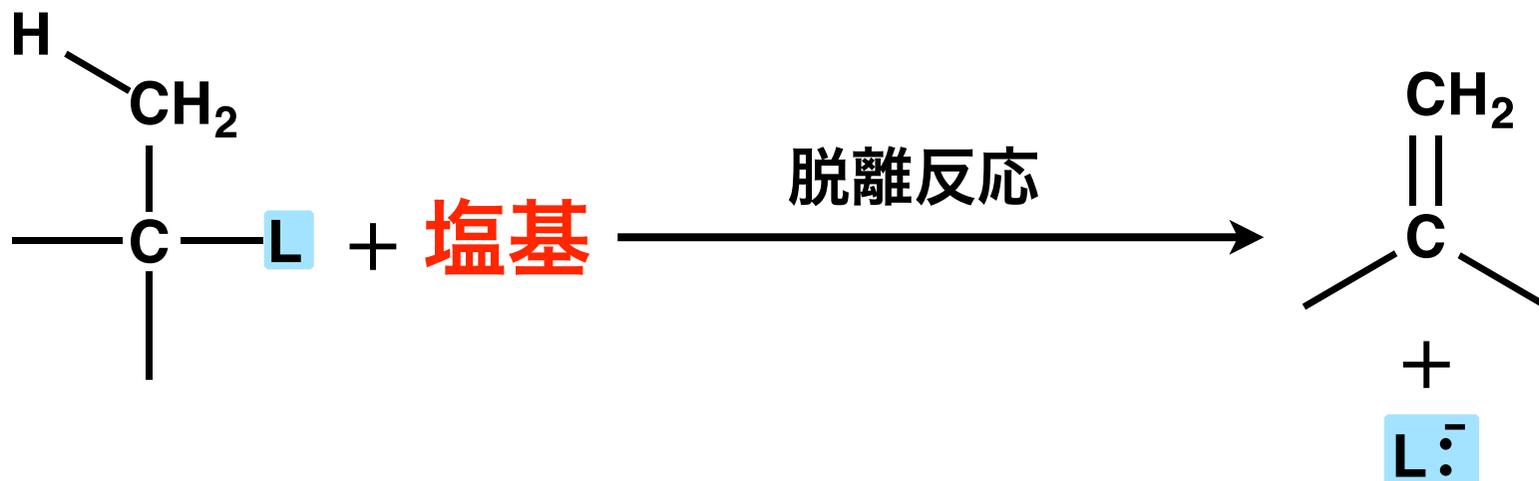
発熱 (または発エルゴン) 反応

脱離反応

(E1 反応とE2反応)



今日は、**脱離反応**をやります



多くの塩基は求核剤として働くことを思い出そう
良い求核剤 = 強いルイス塩基

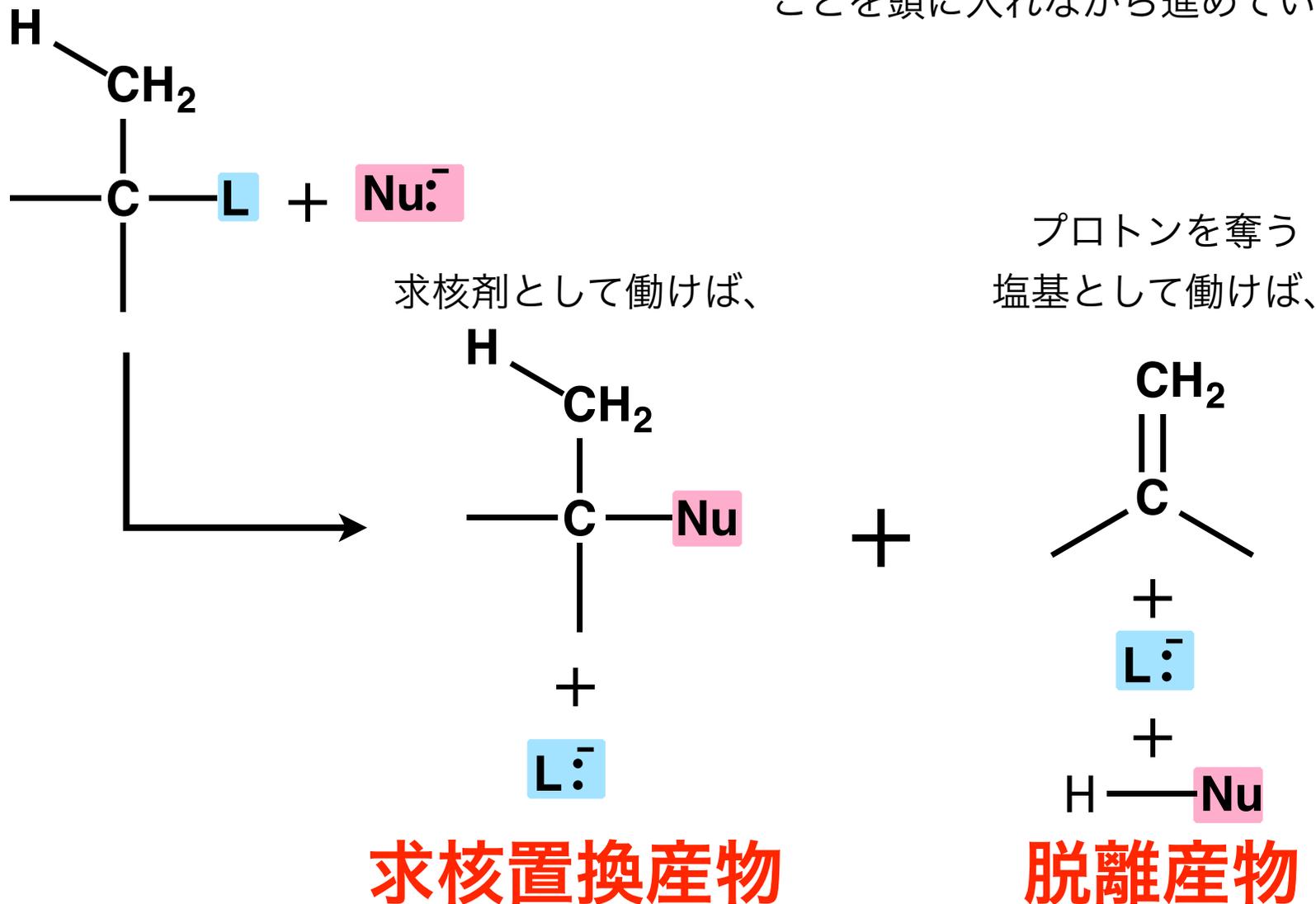




今日は、脱離反応をやります

ということで、脱離反応と求核置換反応は互いに競合しうる

ことを頭に入れながら進めていこう

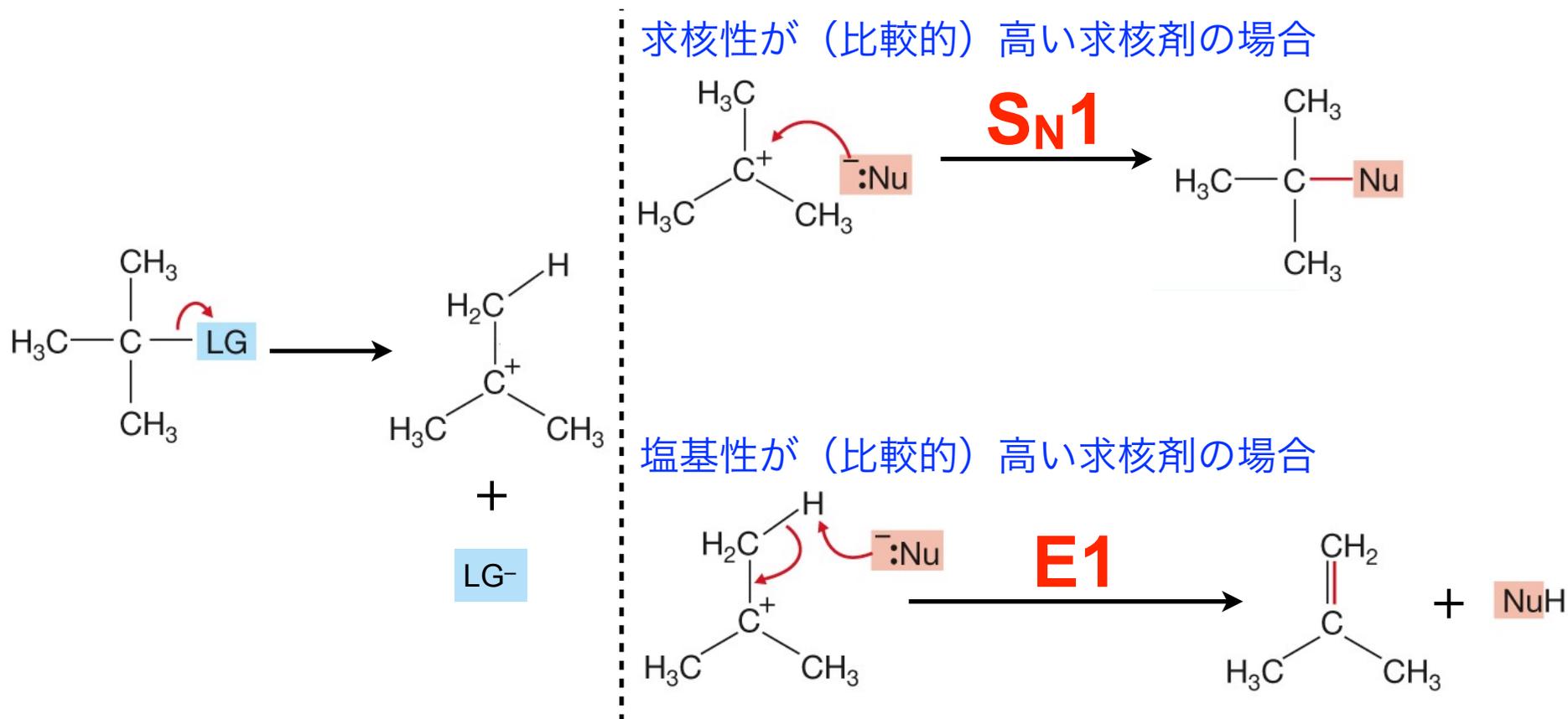


E1 反応

★★

まずは、E1反応（1分子脱離反応）を題材に

【反応機構】 E1反応は、S_N1反応と途中までは同じ。



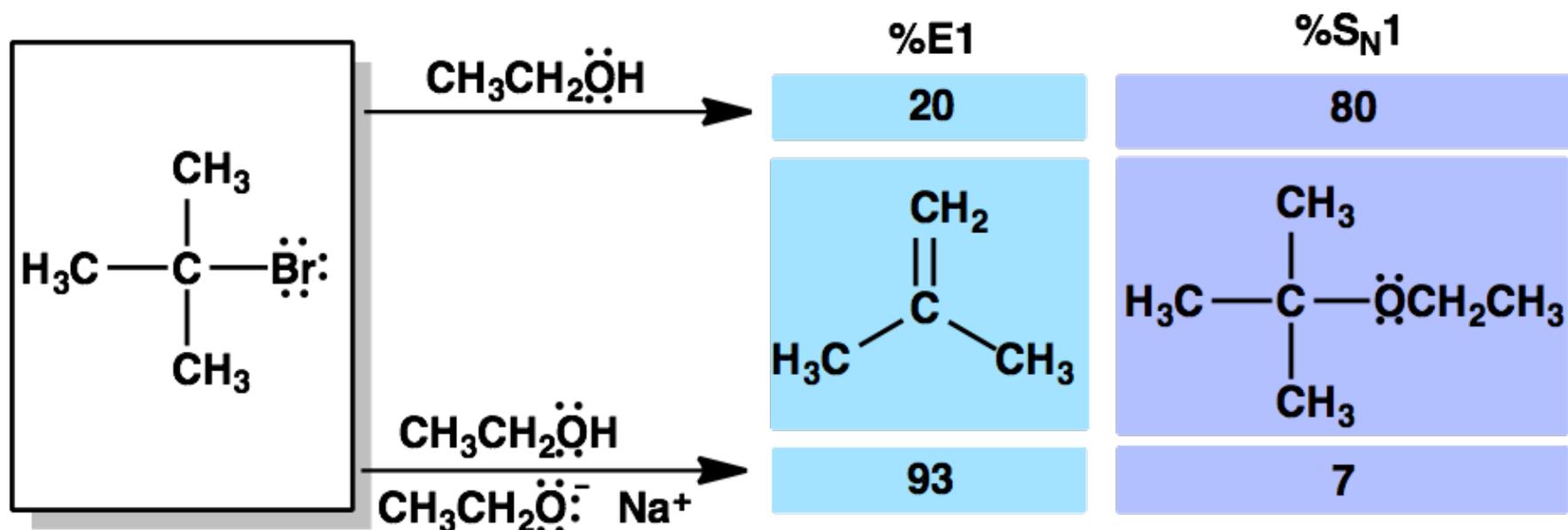
クイズ それぞれの反応における求核剤を酸/塩基として捉えると、
それぞれ何の機能であるか？

ブレンステッド酸/ブレンステッド塩基/ルイス酸/ルイス塩基



E1 反応とS_N1 反応の実例

E1 反応とS_N1 反応は、それぞれどういった条件で優先的に起こるか

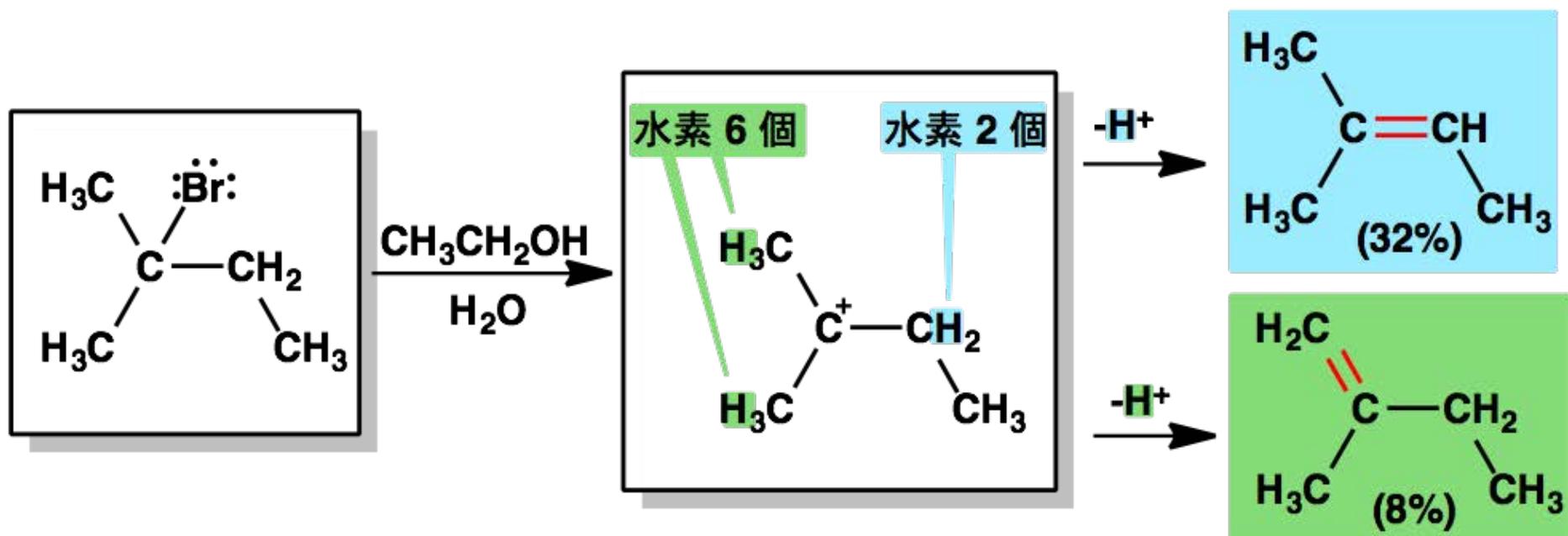


純粋なエタノール中では、E1 生成物である2-メチルプロペンと S_N1 生成物であるt-ブチルエチルエーテルの生成比は1:4 である。はるかに強塩基であるナトリウムエトキシドが存在すると、この生成比は 13:1 に増大する。



E1 反応における位置選択性

位置選択性： とある反応が分子内の複数の位置で起こりうる場合に
(regioselectivity) そのどれが優先するか

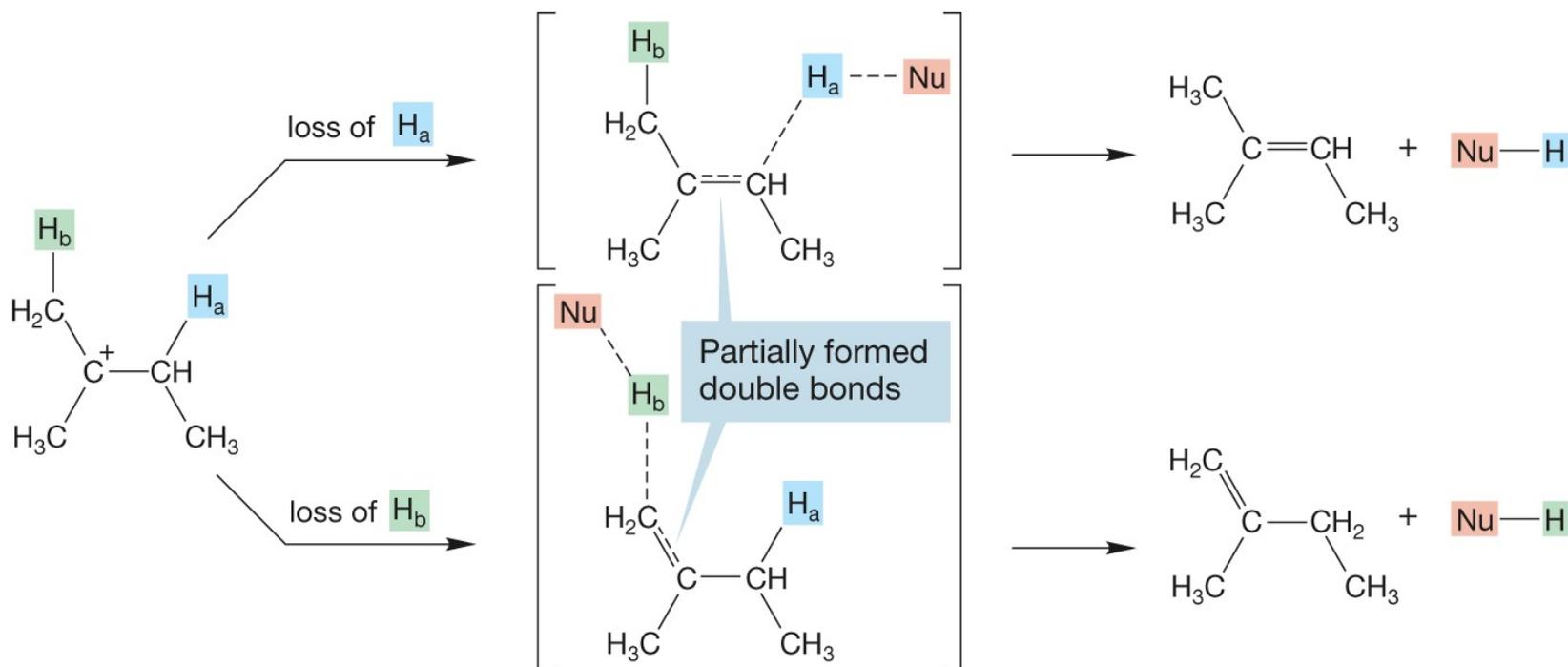


E1 反応においてカルボカチオン中間体から脱離しうる水素が複数存在する場合、より置換基の多いアルケンが非常に優先して生成する (Saytzeff 則)。



Saytzeff則 なぜか？

遷移状態がより安定だから、この選択性。



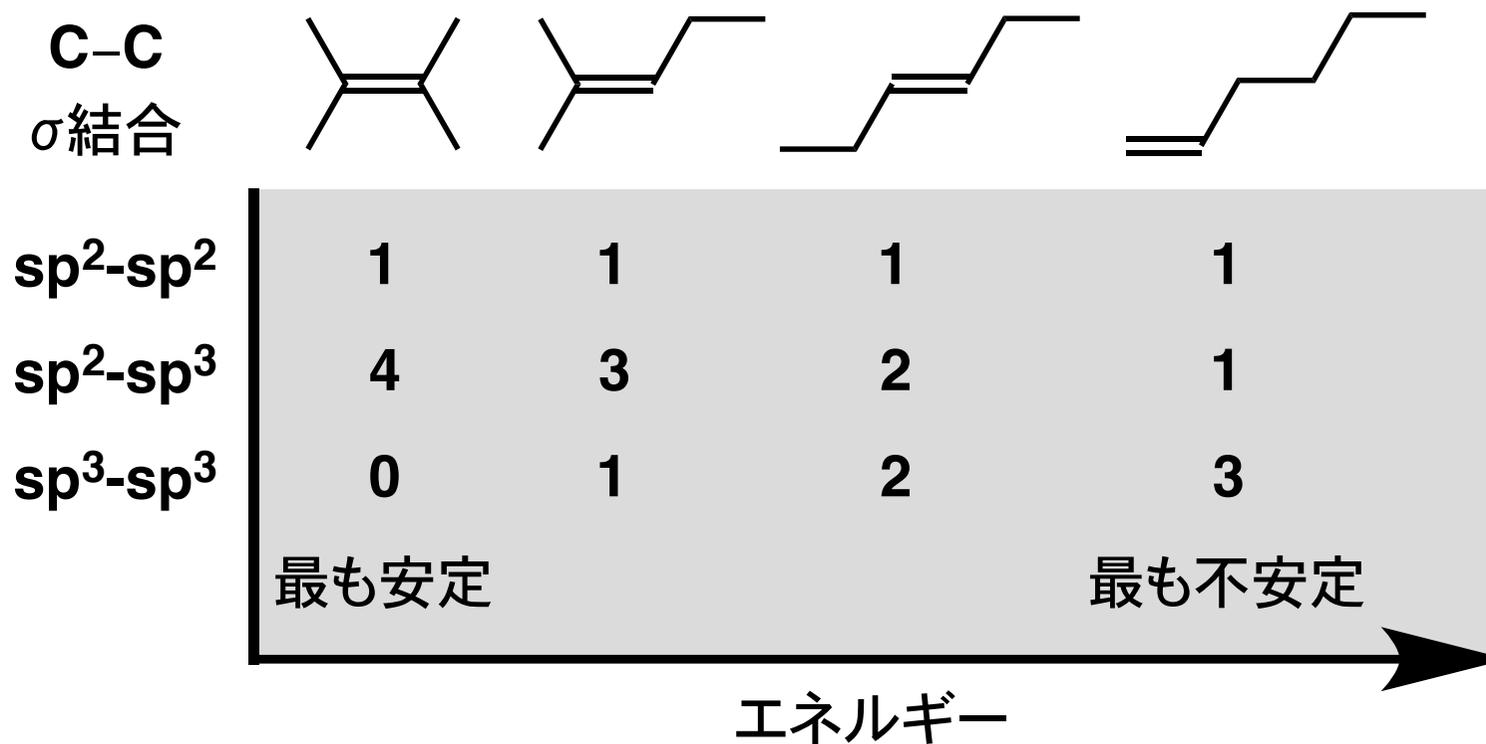
アルケンでは、多置換アルケンの方が安定である。【第二回のスライド69～71で少し触れた】

遷移状態では二重結合が形成し始めている。より安定な多置換アルケンを生成する (H_a が脱離) 遷移状態の方が、より置換基の少ないアルケンを与える (H_b が脱離) 遷移状態よりもエネルギーが低い。



【発展】多置換アルケンがより安定な理由

2s軌道にある電子は2p軌道にある電子よりもエネルギーが低いから、軌道のs性が多いほど、その軌道にある電子の安定化は大きい。ヘキセン類の異性体の中で、炭素-炭素二重結合に結合する置換基が多いほど、相対的にエネルギーの低い（より強い） sp^2-sp^3 結合が多く、置換基が少ないアルケンでは相対的にエネルギーの高い（より弱い） sp^3-sp^3 が多い。強い結合が多いほど、その分子は安定である。

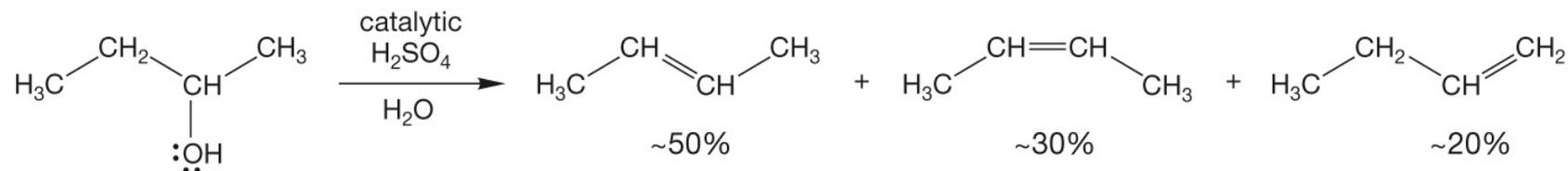




E1反応の例：アルコールの脱水反応

高校でも習った、アルコールの脱水反応

これは、E1反応で進行



この反応機構を考えよう。

演習問題

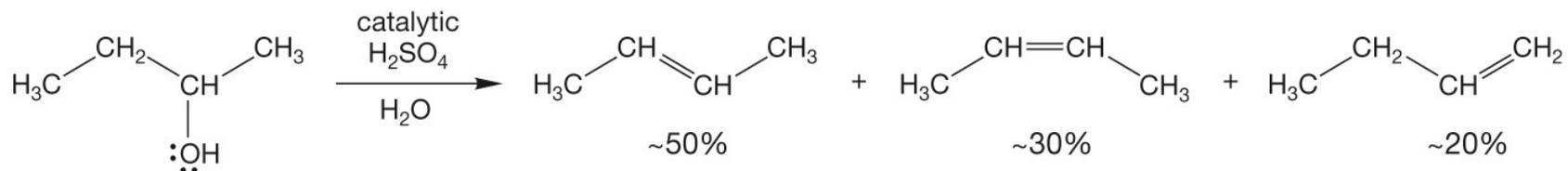
1. 上の反応の反応機構を電子の矢印を用いて記せ。
(主生成物を与える反応機構だけ記せばよい)
2. 後で出します
3. 授業の感想や質問などをどうぞ。



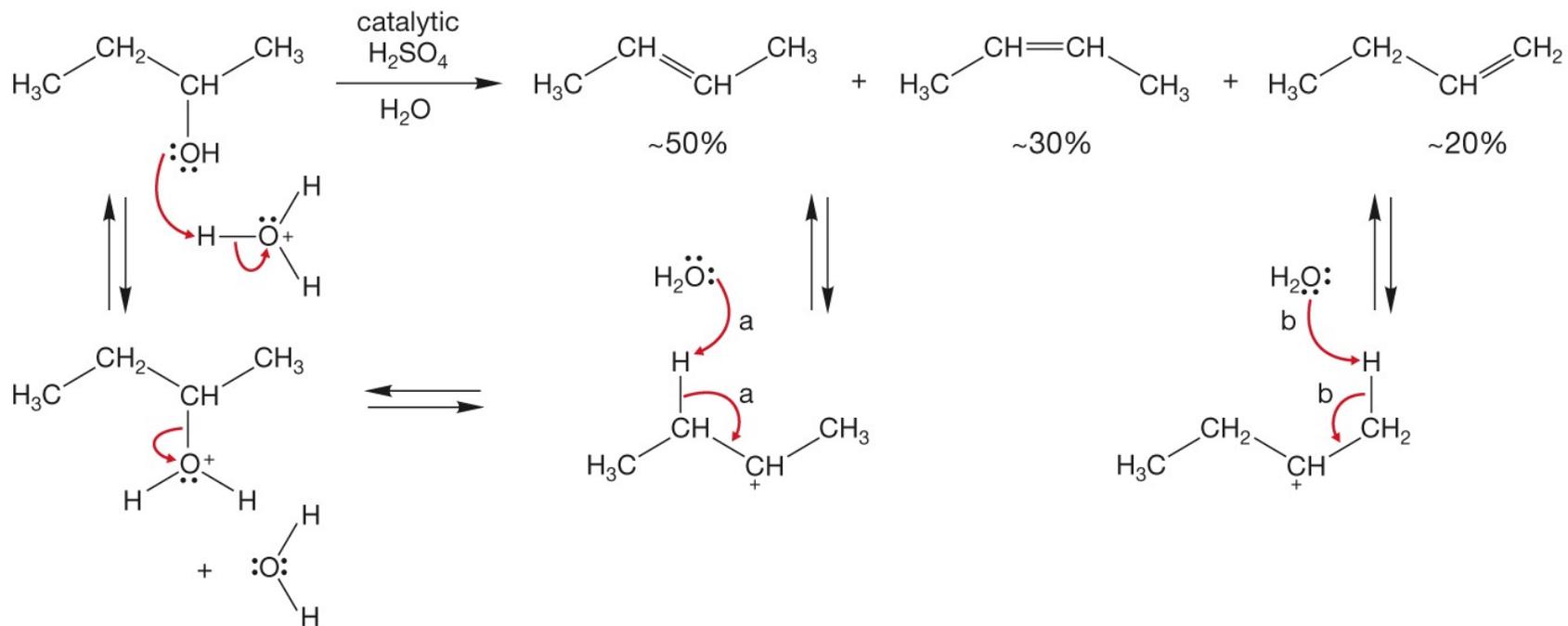
E1反応の例：アルコールの脱水反応

高校でも習った、アルコールの脱水反応

これは、E1反応で進行



この反応機構を考えよう。

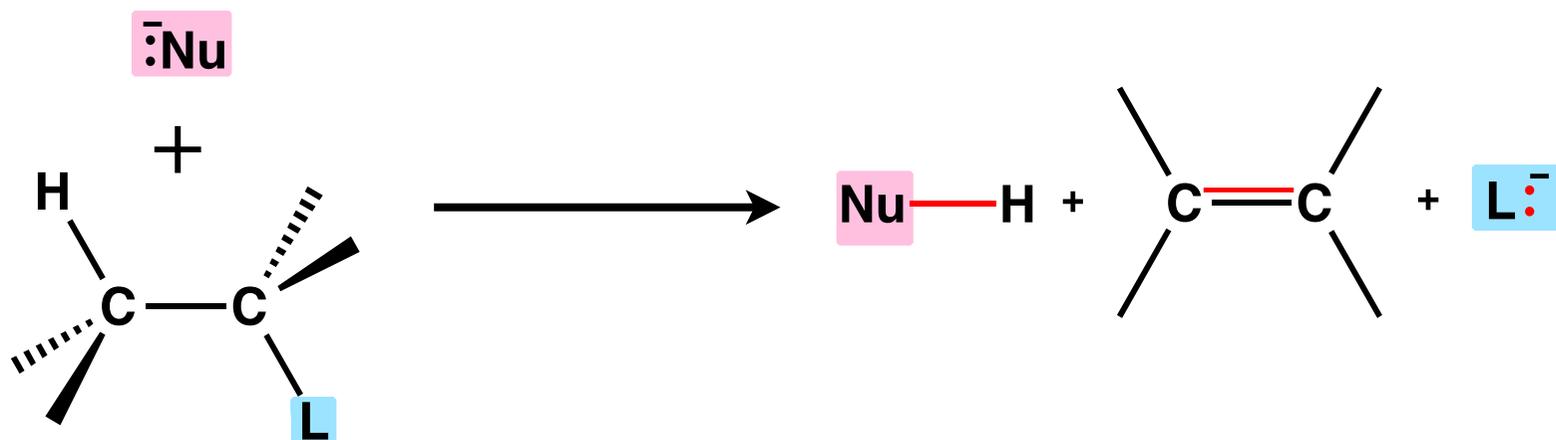


E2反応



E2反応 (2分子脱離反応) もある

E2反応 (E2 reaction; bimolecular elimination reaction) :
脱離基が結合している炭素の隣の炭素上の水素を, 求核試薬
が攻撃することによって進行する。

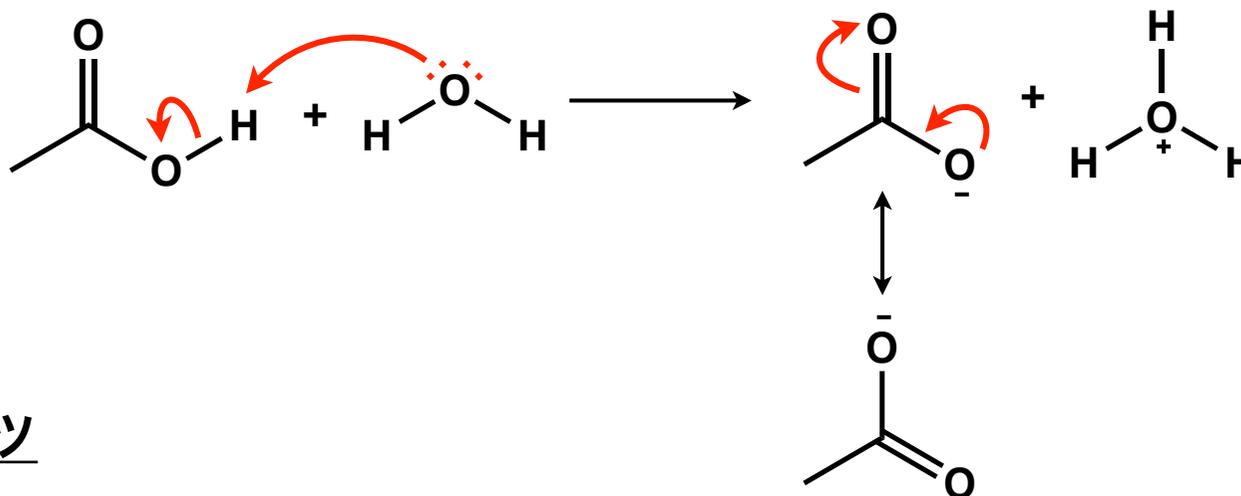


クイズ

この反応の電子の矢印を書いてみよう。
(回答は次のページにて)



まず始めに、**電子の矢印の復習**から

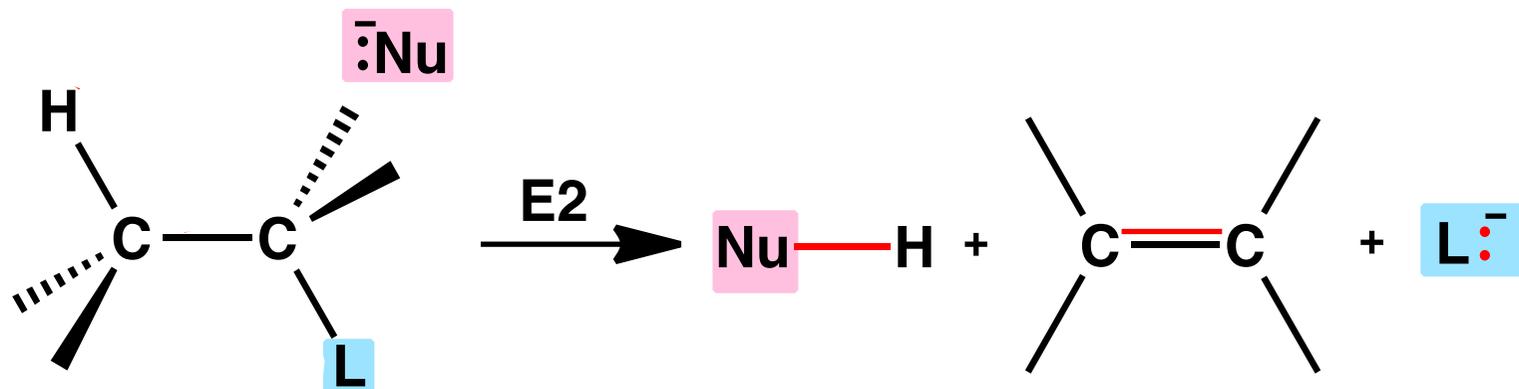


ルールとコツ

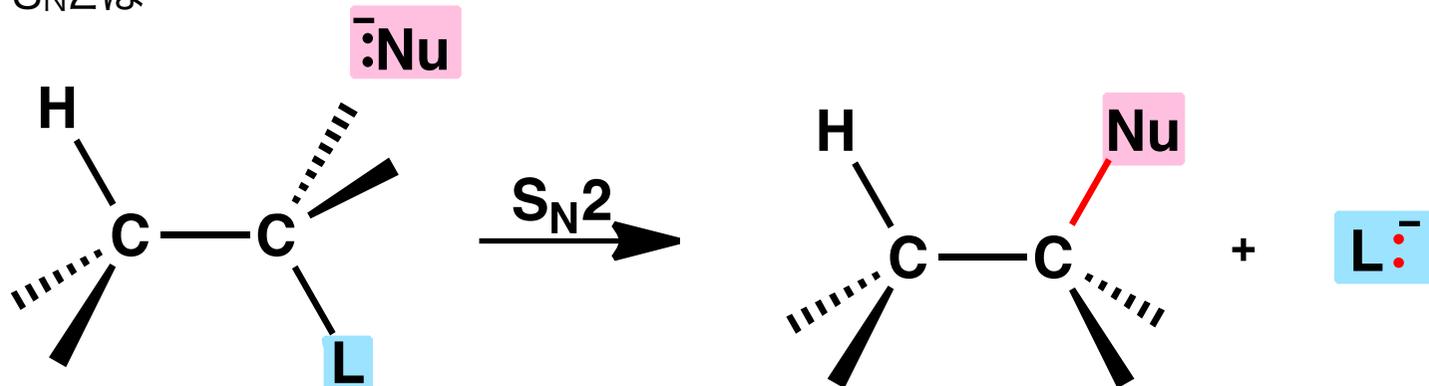
- 矢印のスタートは、**電子対 or 結合**
- 矢印のゴールは、**原子 or 結合** (or 原子間の空間 【発展】)
 - スタートが結合の場合 = **結合が解裂 or 結合の多重度が減る**
 - スタートが原子の場合 = その原子の**電荷が一段階正に**
 - (スタートは電子対でも結合でも) ゴールが既にある結合の場合 = **結合が一段階多重に**
 - (スタートは電子対でも結合でも) ゴールがこれまで結合してなかった原子の場合 = **結合が形成**
 - (スタートが結合で) ゴールが分子内の原子の場合 = その原子の**電荷が一段階負に**
- 矢印を1つ書いてみた後の状態が不自然な場合、さらに次の矢印を書いていく。



E2反応とS_N2反応の比較



ちなみに、S_N2は…



E1反応とS_N1の関係と同じく、

E2反応とS_N2反応は競争的に起こる。

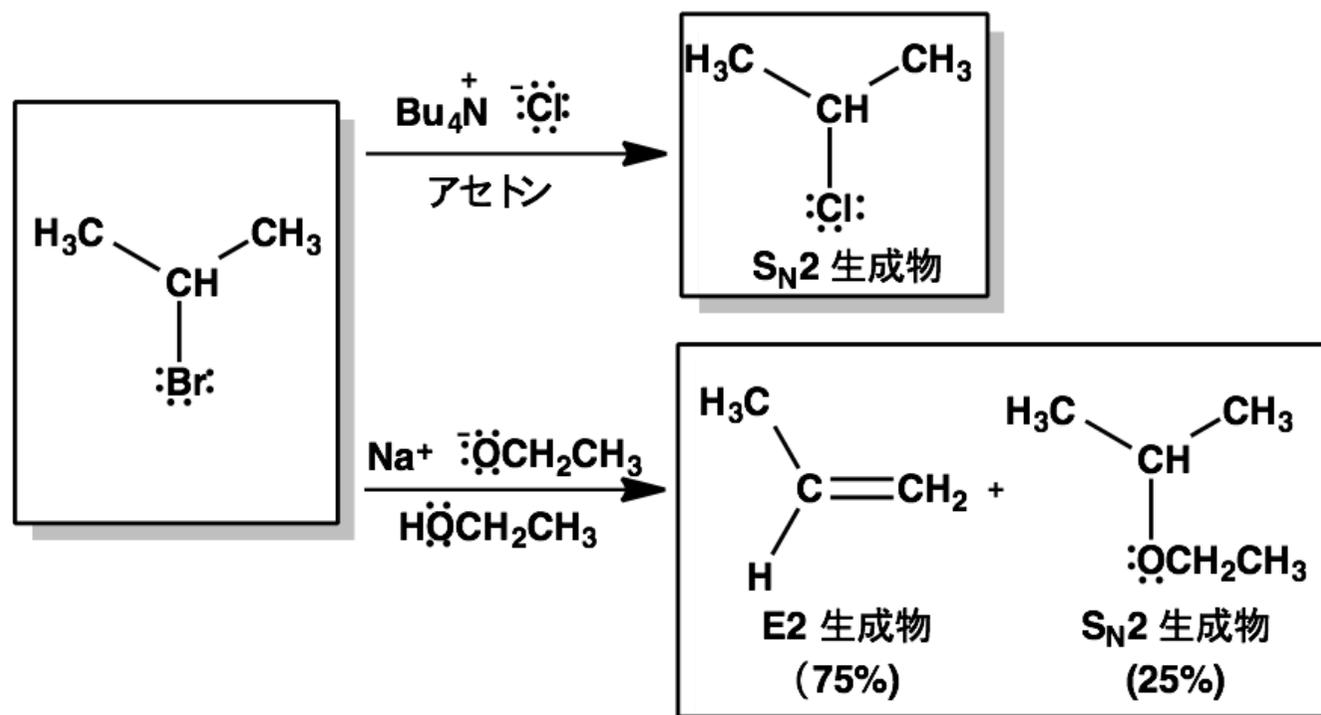


E2反応 vs S_N2反応 その1

E2反応とS_N2反応は、それぞれどういった条件で優先的に起こるか

E1反応とS_N1の関係と同じく、

強いブレンステッド塩基を用いるとE2反応が起こりやすく、
強い求核試薬を用いるとS_N2反応が優先する。



例えば、

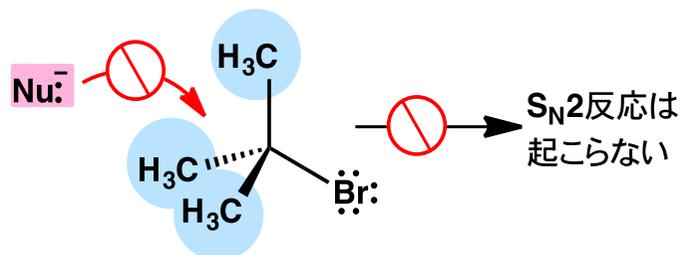
比較的優れた求核試薬である塩化物イオンとの反応ではS_N2生成物のみを与えるのに対し、塩基性の強いエトキシドイオンとの反応ではE2反応生成物を多く与える。



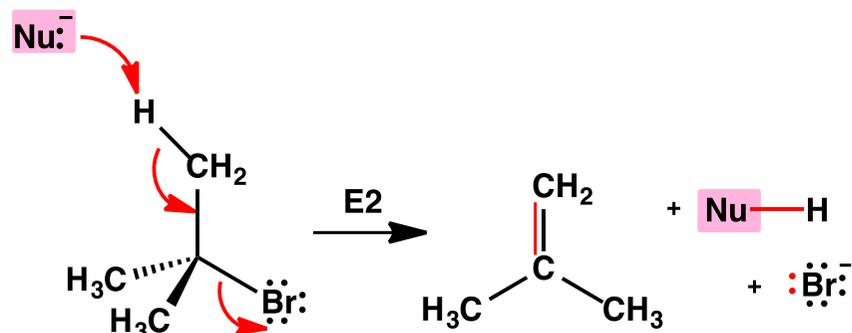
E2反応 vs S_N2反応 その2

基質の枝分かれが大きいと、S_N2よりもE2が優先される

第三級化合物 E2が優先

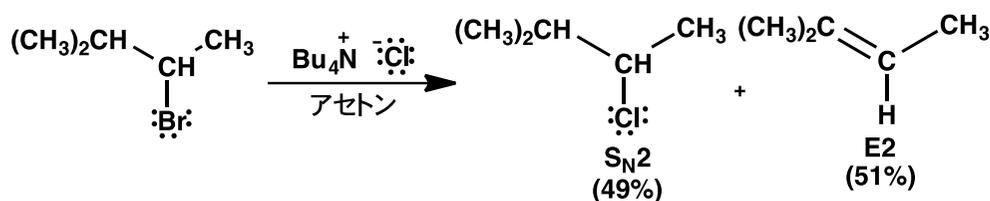


第三級化合物では立体障害のため
S_N2反応は進行しない



第三級化合物でもE2反応における
立体障害は少ない

第二級化合物



第二級化合物ではE2とS_N2が競合する

第一級化合物



第二級化合物ではS_N2が優先する

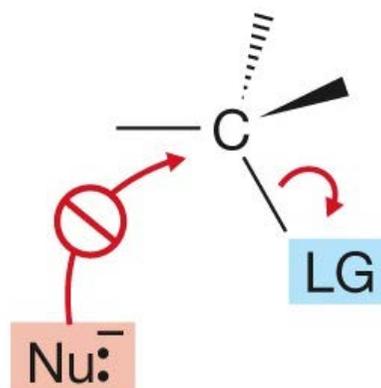


塩基がかさ高いと、やはりS_N2よりもE2が優先される

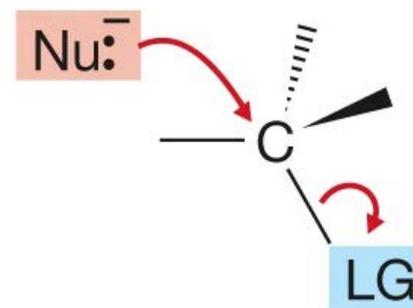
tert-ブトキシドなど

★
ここで、**E2反応**における**立体化学**を考える

その前に、**S_N2反応**における立体化学を復習



脱離基と同じ側からの
求核は起こりにくい



脱離基と反対側からの
求核は起こりやすい

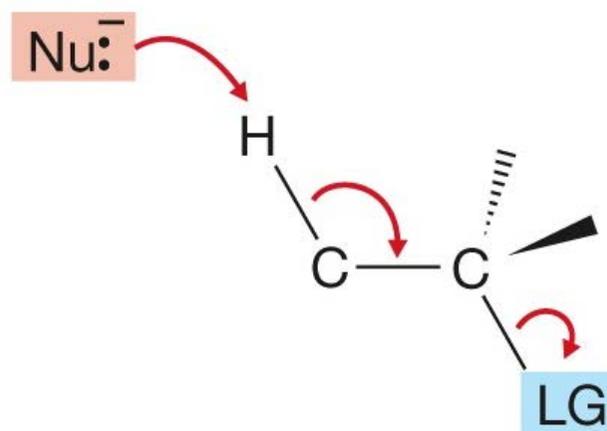
その結果、**S_N2反応**の前後では、**立体が反転**する



ここで、**E2反応**における**立体化学**を考える

結論を先に言っちゃおうと…

E2反応は、一般的にアンチ脱離形式で進行する



アンチ脱離
(anti)

この、脱離する水素と脱離基の立体的な位置関係を**アンチペリプラナー**と言う
(antiperiplanar)

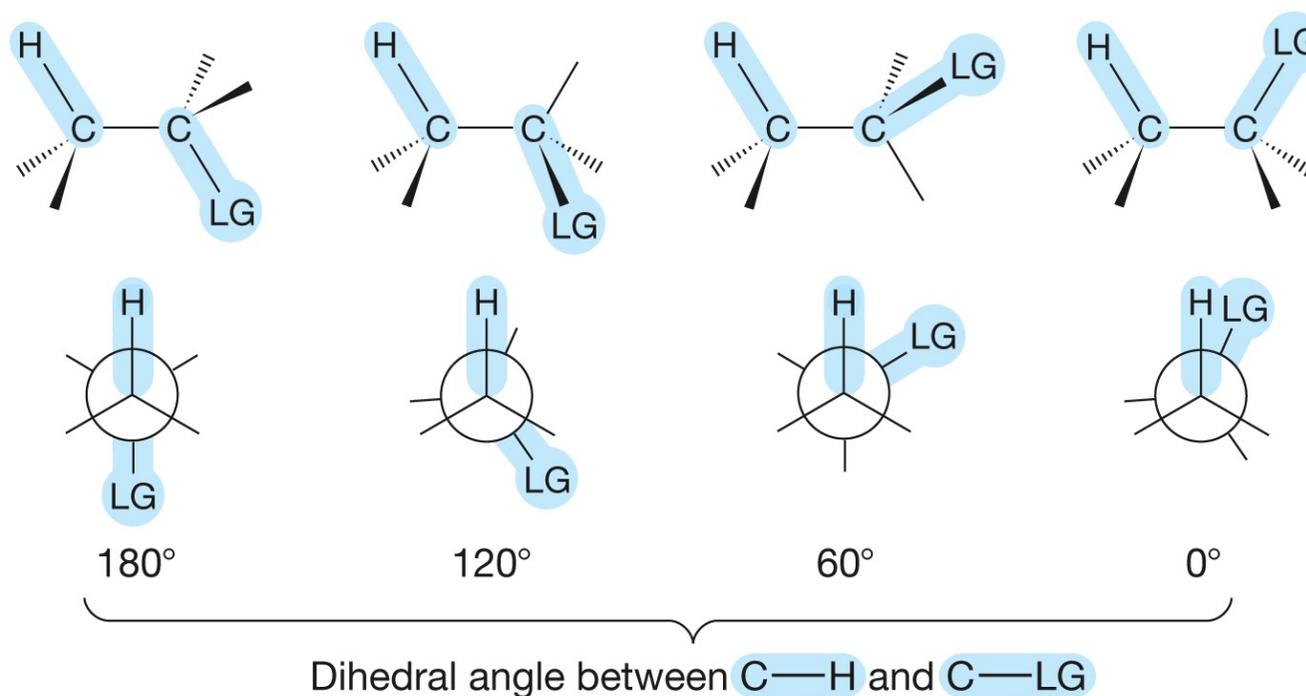
一部、例外もある (次ページ)



ここで、E2反応における立体化学を考える

基質の配座がどうなっているときにE2反応が起こるのか？

基質（脱離反応をうける化合物）の配座は大きく分けて4種類が考えられる



復習ポイント！
Newman投影図

実際には、二面角が180°もしくは0°の状態でのみE2反応が起こる

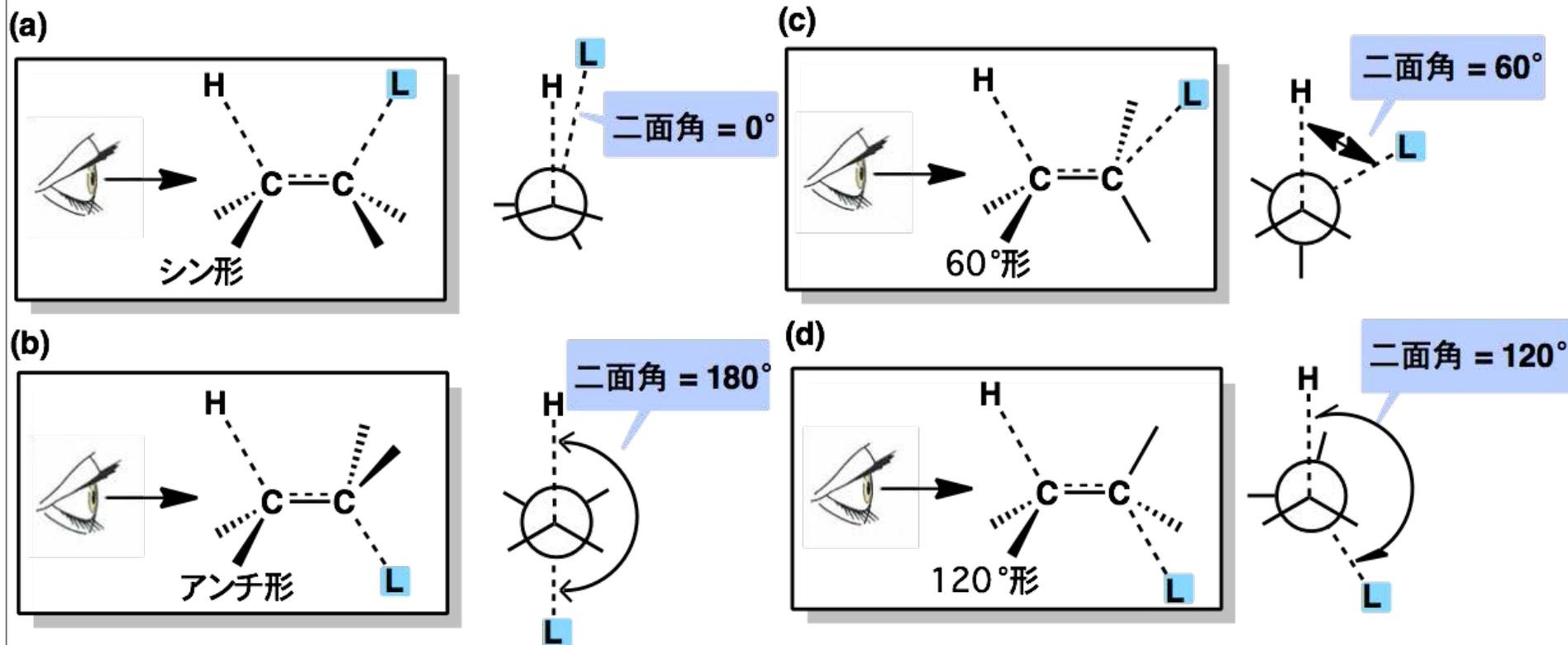


ここで、E2反応における立体化学を考える

実際には、二面角が 180° もしくは 0° の状態でのみE2反応が起こる
なぜか？ ここでも遷移状態を考える

復習ポイント！
アルケンの構造

E2反応が起こる時の基質（脱離反応をうける化合物）の配座は大きく分けて4種類



部分的に形成しつつある π 結合を考えたとき、
 0° および 180° の反応では比較的安定な配座であるが、
 60° および 120° の反応では、ねじれている。

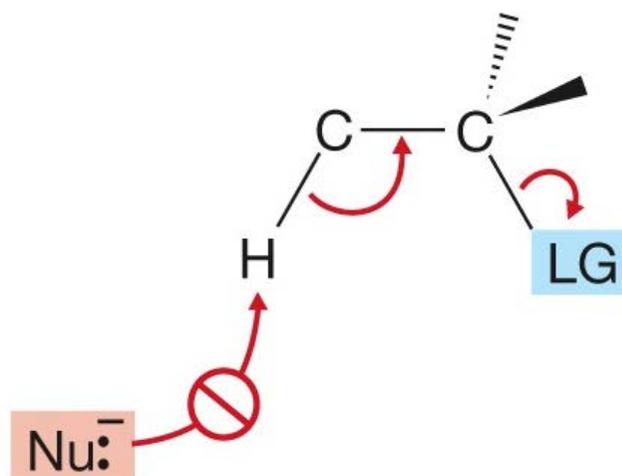
つまり、左2つの遷移状態が
より安定

★★

ここで、**E2反応**における**立体化学**を考える

二面角：

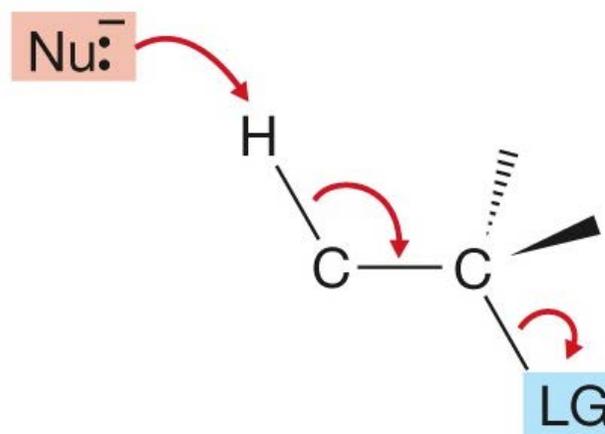
0°



それぞれの脱離形式を

シン脱離
(syn)

180°



アンチ脱離
(anti)

と呼ぶ

クイズ

では、シン脱離とアンチ脱離ではどちらが起こりやすいか？

ヒント：遷移状態（前ページ）を考える

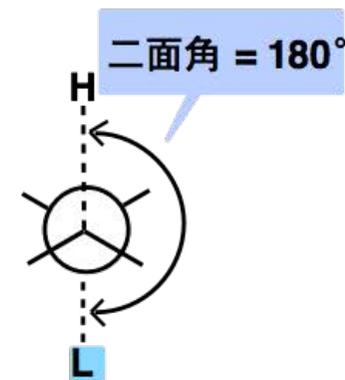
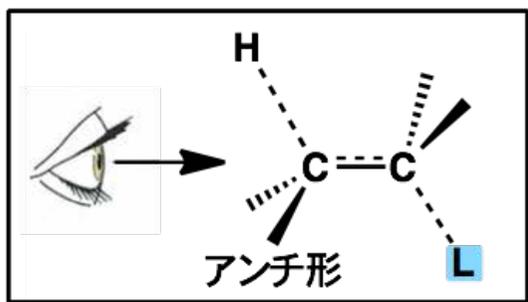


シン脱離とアンチ脱離

なぜアンチ脱離が有利なのか？ やはり遷移状態を考える

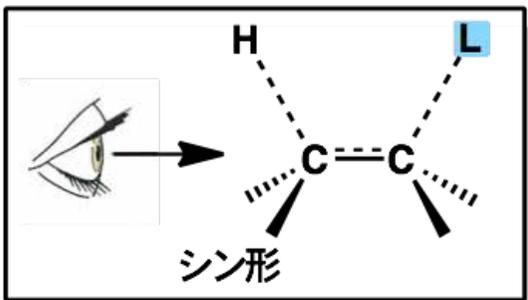
アンチ脱離の遷移状態

(b)



シン脱離の遷移状態

(a)



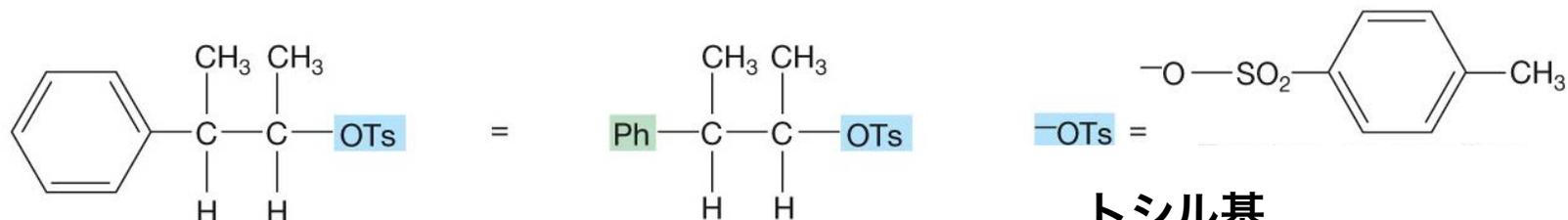
シン脱離の遷移状態にはねじれひずみが大きく、
アンチ脱離の遷移状態の方が安定（活性化エネルギーが低い）



シン脱離とアンチ脱離、どっちでも一緒ではない

場合により、シン脱離とアンチ脱離は異なる生成物を与える

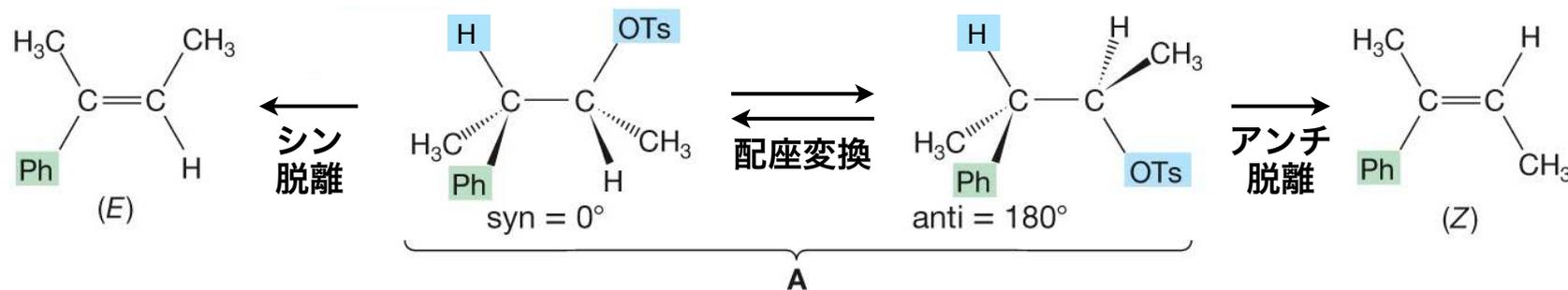
この光学活性化合物のE2脱離を考える



トシル基

非常に優れた脱離基
(pKaを確認してみよう)

Aで示した立体構造の場合、



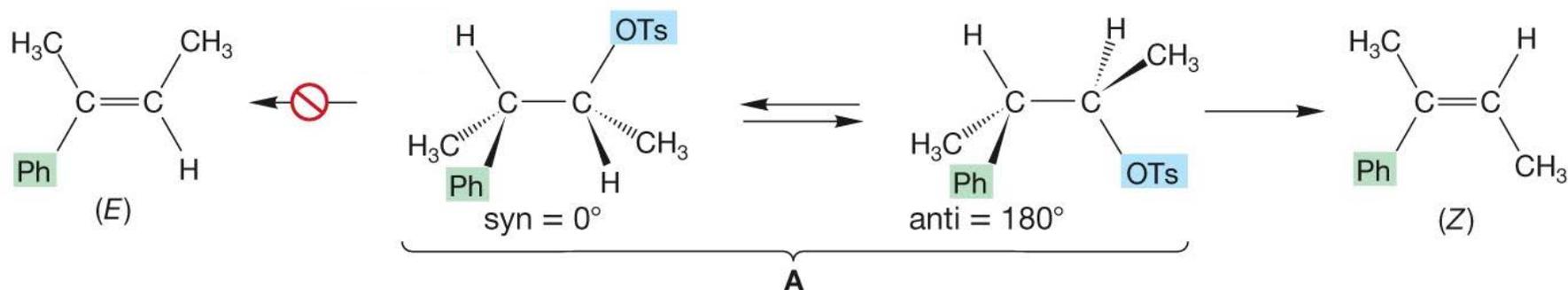
もしシン脱離形式でE2反応が起きれば、E体のアルケンが、
もしアンチ脱離形式でE2反応が起きれば、Z体のアルケンが生成する



シン脱離とアンチ脱離、どっちでも一緒ではない

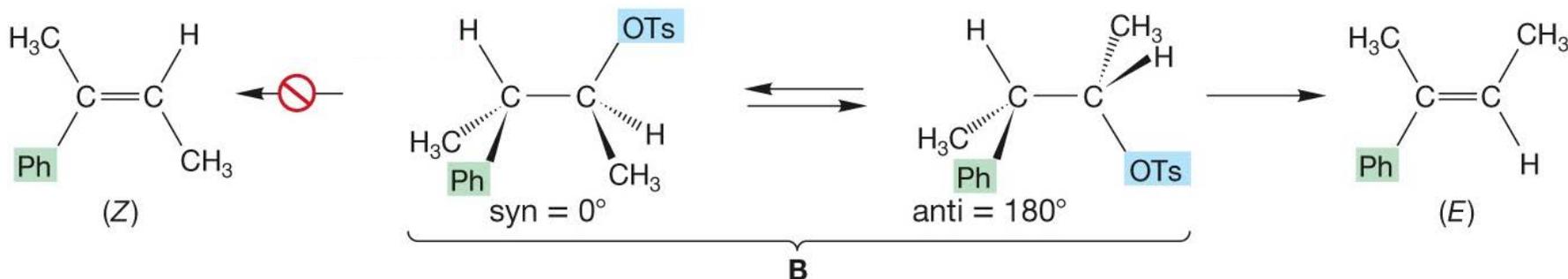
場合により、シン脱離とアンチ脱離は異なる生成物を与える

実際には、**アンチ形式の脱離**が起こり、Z体のアルケンが得られる。



ちなみに、Bで示した別の立体異性体の場合には、

(同じくアンチ脱離が起こり)、E体のアルケンが得られる。



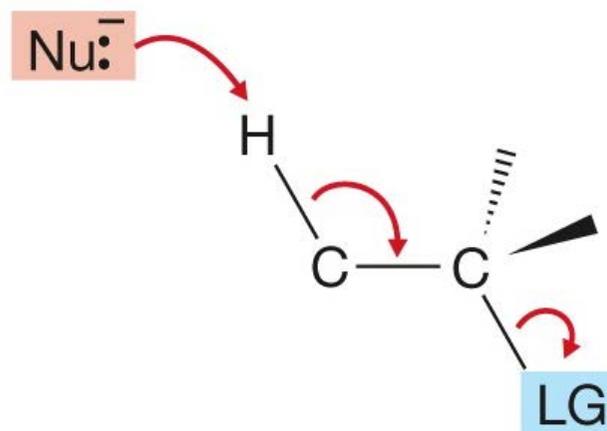
クイズ A及びBの立体異性体における2つのキラル中心について、その絶対配置をそれぞれR/Sで示せ

復習ポイント！
エナンチオマー
R/S表記法



E2反応における立体化学 まとめ

E2反応は、一般的にアンチ脱離形式で進行する



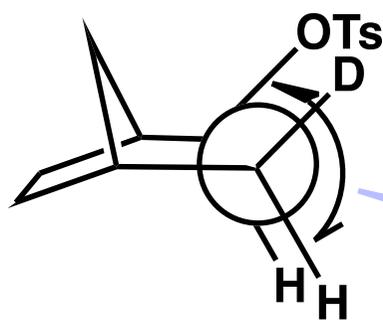
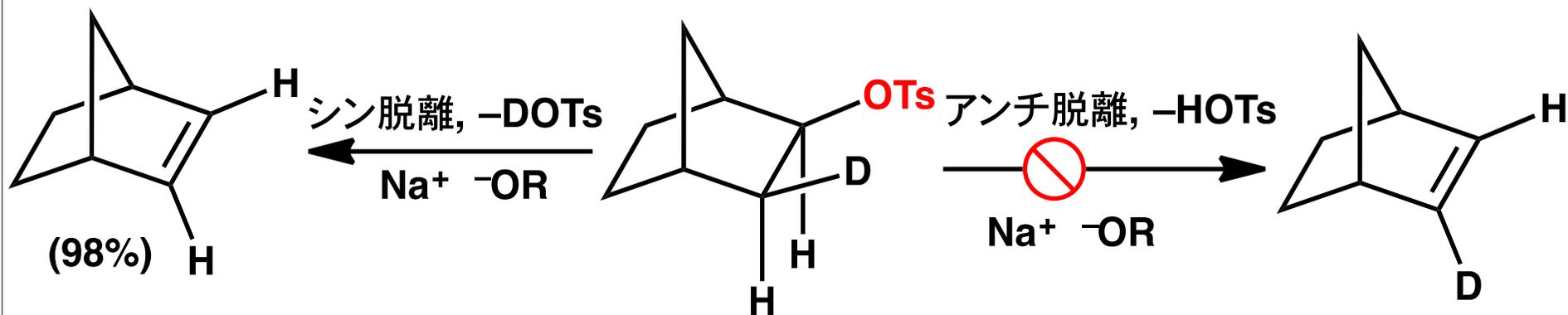
アンチ脱離
(anti)

この、脱離する水素と脱離基の立体的な位置関係を**アンチペリプラナー**と言う
(antiperiplanar)

一部、例外もある (次ページ)

★★★★ シン脱離型のE2反応が起こるケース

【発展】



シン脱離では、
DとOTsの角度
は完全に 0°

HとOTsの二面角は 120° 。ア
ンチ脱離に理想的な 180° から
ずれている

→ シン脱離が優先

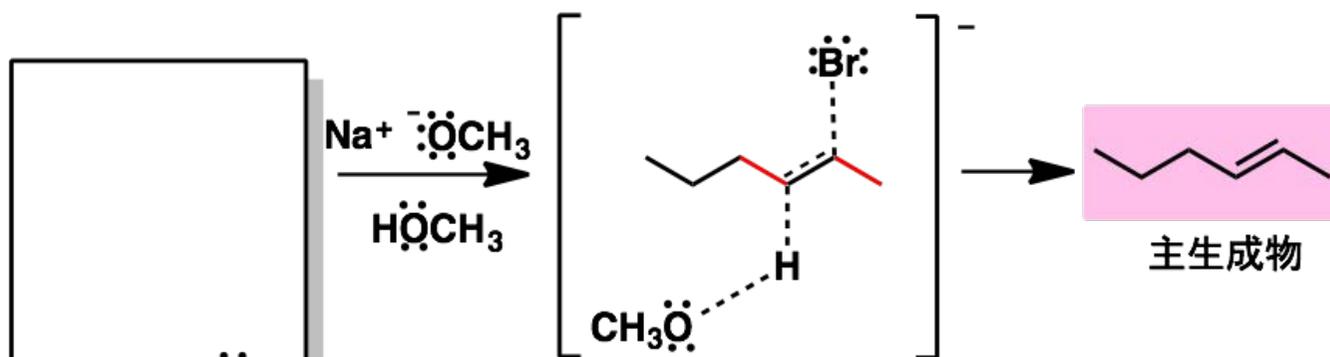


E2反応における位置選択性

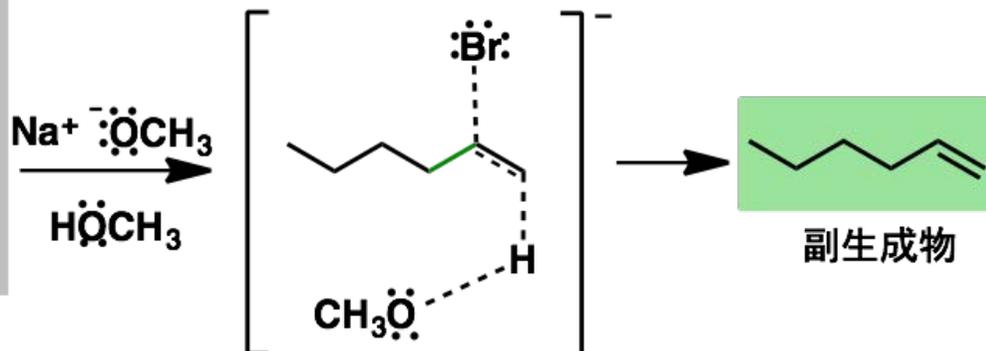
E1反応の時と同様に基本的にSaytzeff則に則る。

(多置換の最も安定なアルケンが生成する。)

より安定な遷移状態を経由して反応が進行する



主生成物を与える遷移状態では、二置換
二重結合が部分的に生成している

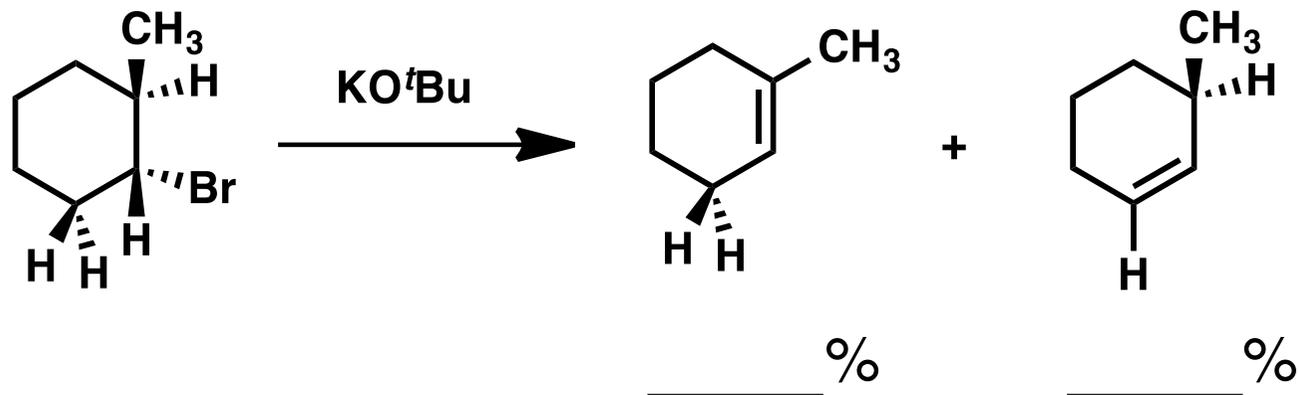


副生成物を与える遷移状態では、一置換
二重結合が部分的に生成している



Saytzeff則に沿わないE2反応の例 その1

環状化合物上での脱離



クイズ Saytzeff則に沿うとすると、どちらが優先するはずか？

クイズ なぜ、この反応選択性は上記のようになるか、考えよ。

ヒント：原料の化合物の立体構造をイス型で書いてみよ。
(次のページを使って)

演習問題

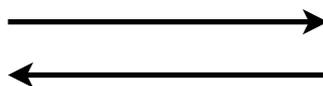
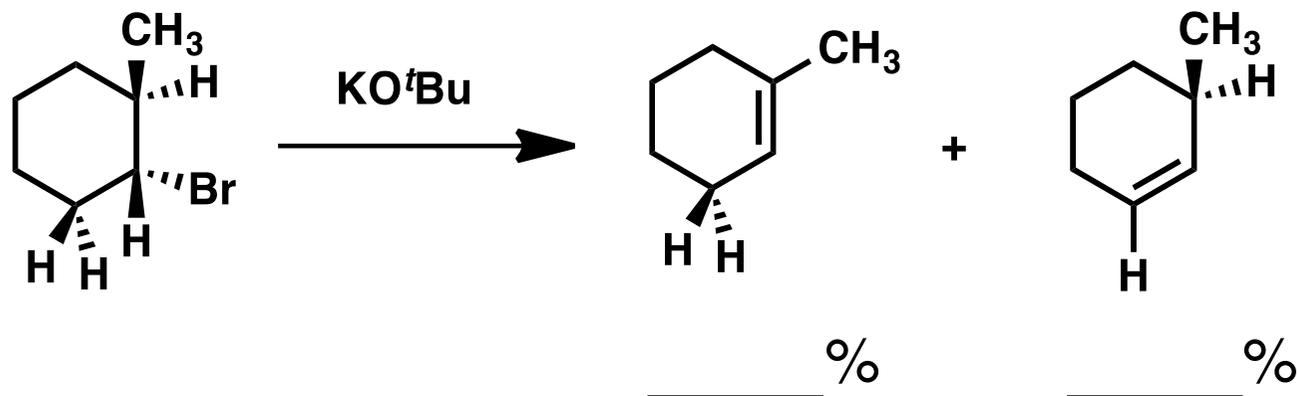
2. 後のクイズを解け。
3. 授業の感想や質問などをどうぞ。

復習ポイント！
シクロヘキサン環の書き方のコツ
アキシアル/エクアトリアル



Saytzeff則に沿わないE2反応の例 その1

環状化合物上での脱離



ヒント E2反応時に脱離できうる水素はどちらの配座のどの水素か？

復習クイズ より安定な立体配座はどちらか？

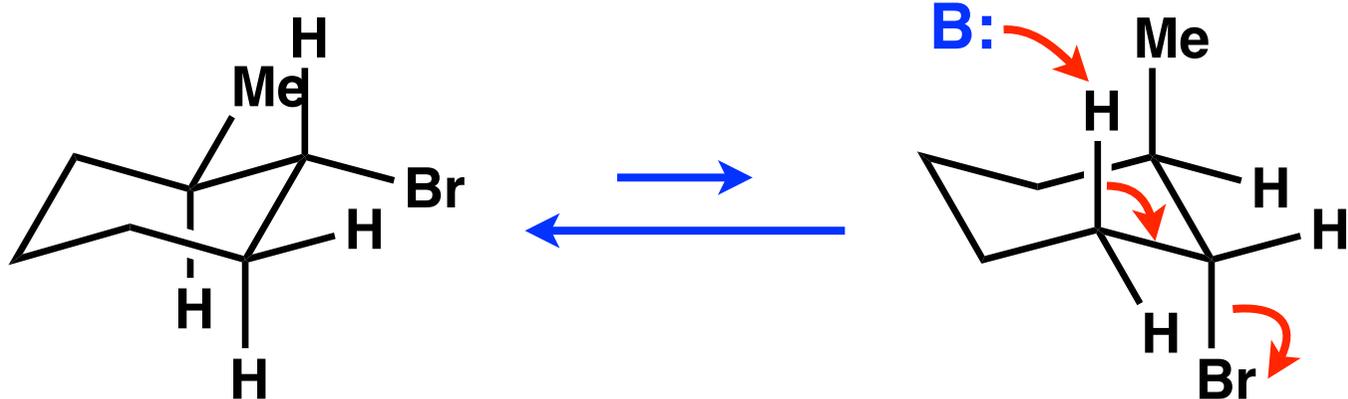
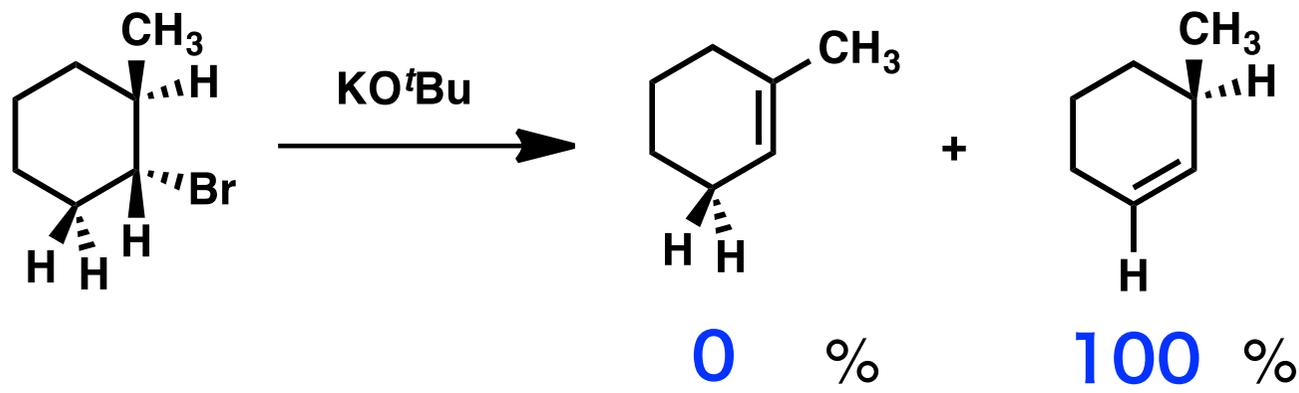
まとめ：環状化合物上などで、Saytzeff生成物を与える

アンチペリプラナー水素がない場合、Saytzeff則に沿わない



Saytzeff則に沿わないE2反応の例 その1

環状化合物上での脱離



ヒント E2反応時に脱離できうる水素はどちらの配座のどの水素か？

復習クイズ より安定な立体配座はどちらか？

まとめ：環状化合物上などで、Saytzeff生成物を与える

アンチペリプラナー水素がない場合、Saytzeff則に沿わない



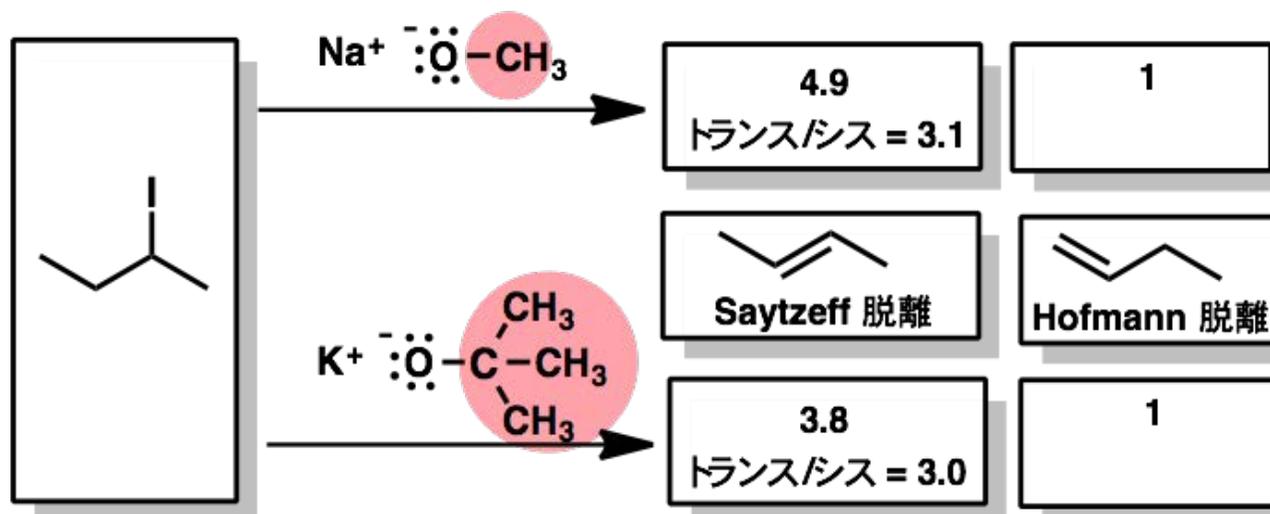
Saytzeff則に沿わないE2反応の例 その2

Hofmann脱離：より不安定なアルケンを生成する脱離反応
特定の脱離基や塩基を使った場合に見られる。

Hofmann脱離をおこす

塩基の例

かさ低い塩基



分子中央部の水素に対する塩基の接近には、立体効果が大きい。

そのため、かさ高い塩基は少置換アルケンを生成しやすい。

塩基のかさ高さが増すと、僅かながらより不安定なHofmann生成物の割合が増す。

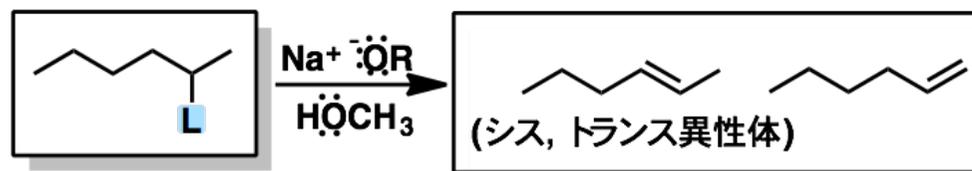


Saytzeff則に沿わないE2反応の例 その2

Hofmann脱離：より不安定なアルケンを生成する脱離反応
特定の脱離基や塩基を使った場合に見られる。

Hofmann脱離をおこす

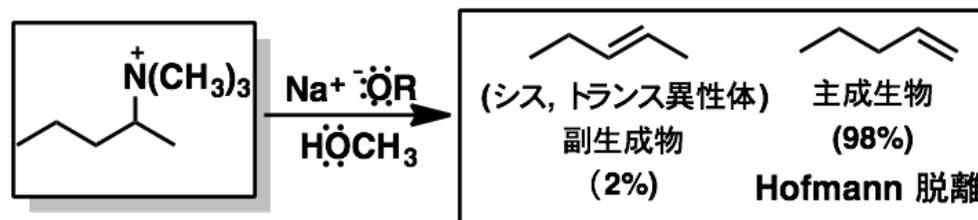
脱離基の例



フッ化イオン

L	2-アルケン (%)	1-アルケン (%)	
I	81	19	Saytzeff 脱離が主
Br	72	28	Saytzeff 脱離が主
Cl	67	33	Saytzeff 脱離が主
F	30	70	Hofmann脱離が主

アンモニウムイオン



他に、スルフィドなど

なぜこうなるか？、は次スライド以降に



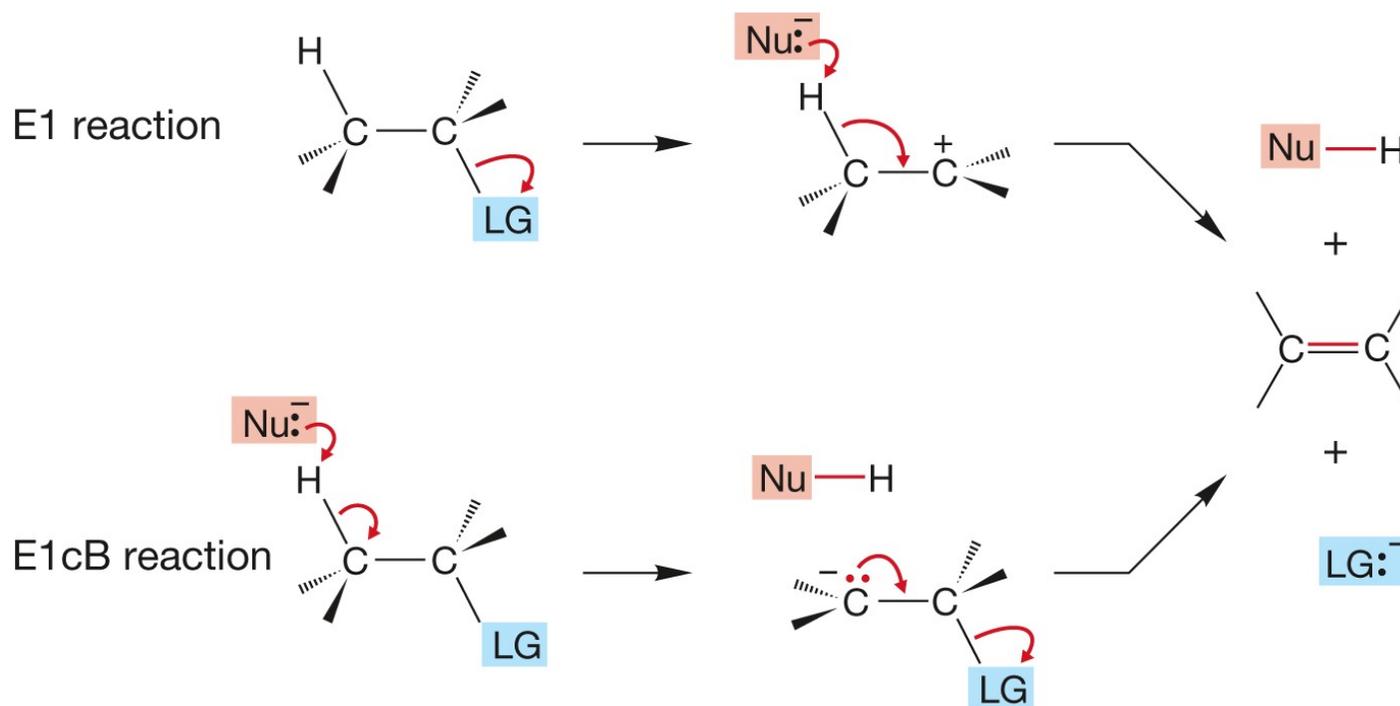
Hofmann型の脱離反応で何が起きているか？

これを理解するためには、E1でもE2でもない別の脱離形式を知る必要がある

E1cB反応

(Elimination, unimolecular, conjugate base)

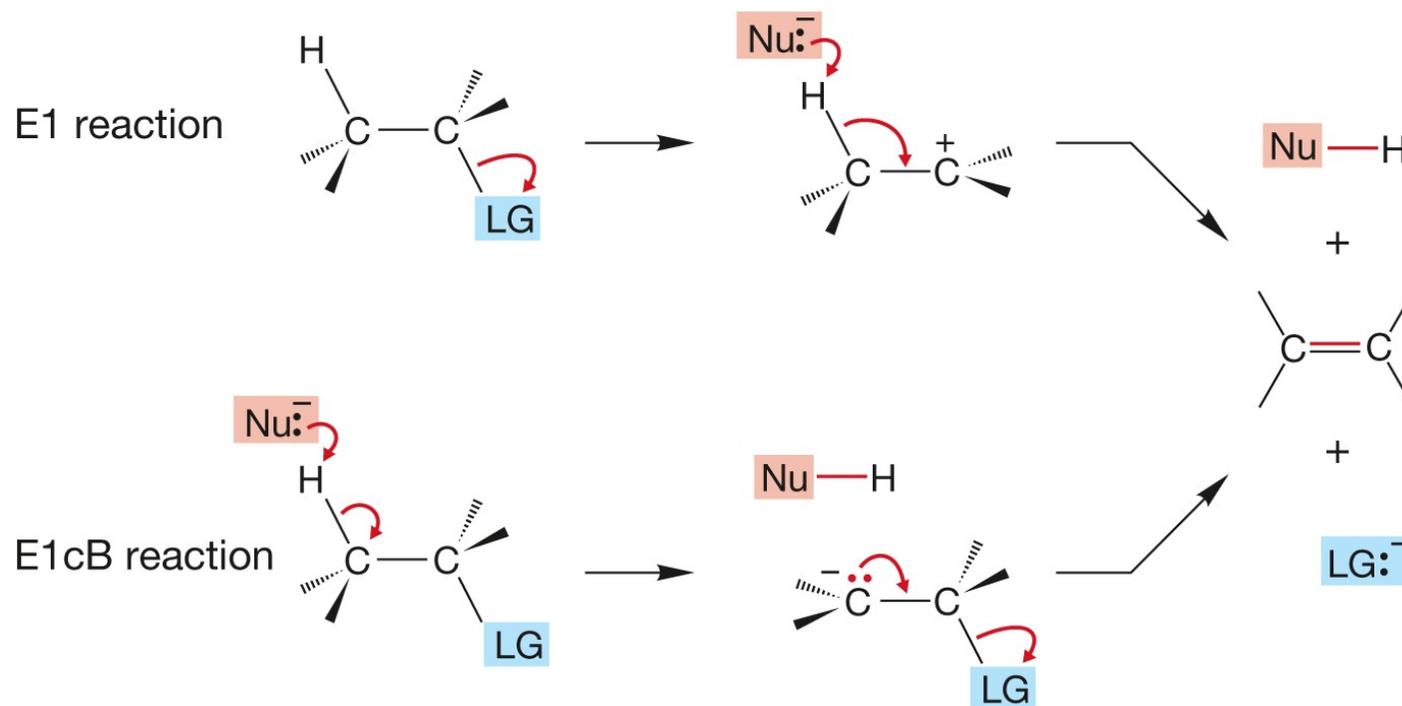
E1とは逆に、一段階目が塩基によるプロトンの引き抜き。
で、カルボアニオンが中間体として生成する。





E1cB反応が起きやすい条件

1. 脱離基の脱離能が比較的低い
2. 脱離基の隣の炭素上の水素が酸性度が高い



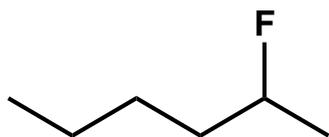


E1cB反応が起きやすい条件

1. 脱離基の脱離能が比較的低い
2. 脱離基の隣の炭素上の水素が酸性度が高い

Hofmann脱離型のE2反応をおこす脱離基の例

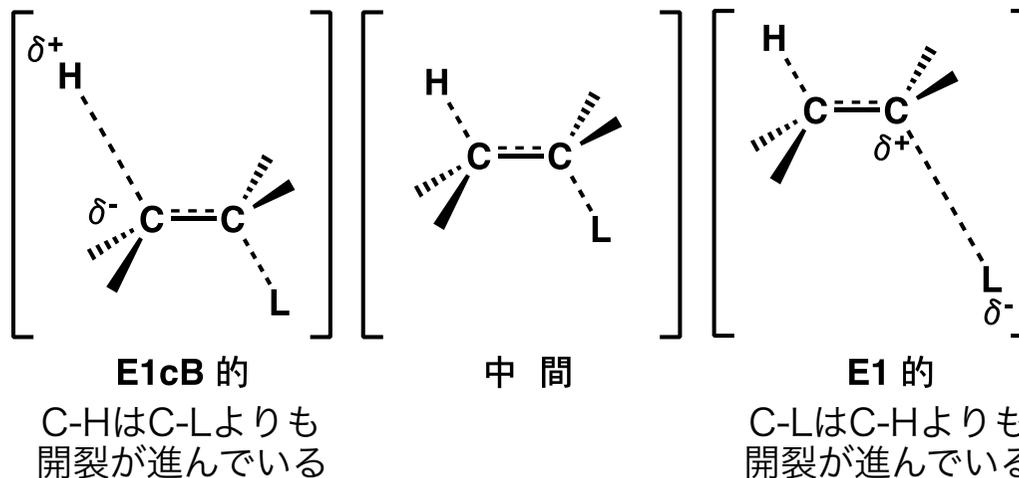
フッ化物イオン



注意：

この化合物のE2反応は、あくまでもE2であって、E1cB型で進行する訳ではない。

ただし、E2の中でも『E1cB的』な遷移状態をとる。





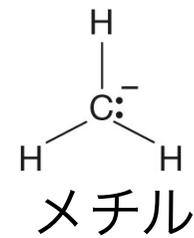
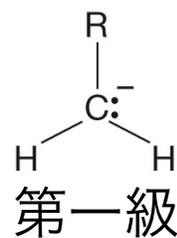
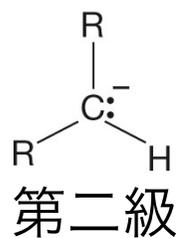
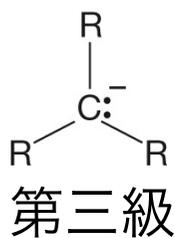
カルボアニオンの安定性

カルボカチオンの安定性

第三級 > 第二級 > 第一級 > メチル

とは逆で、

カルボアニオンの安定性は

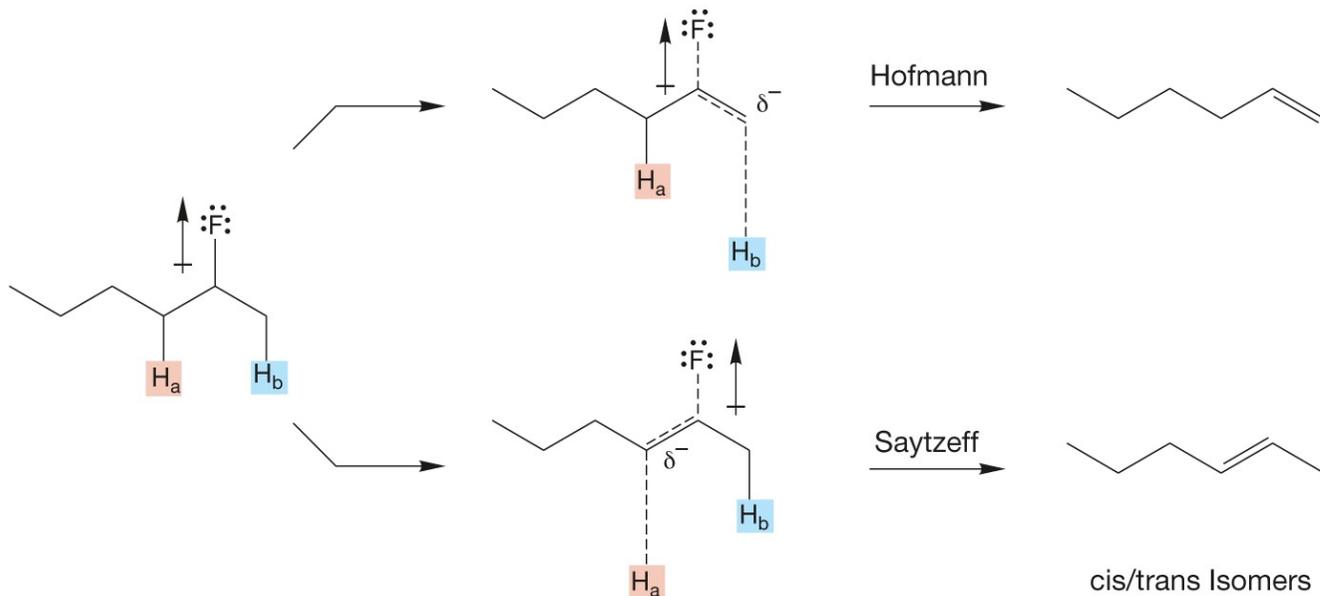


Carbanion stability



Hofmann型の脱離反応で何が起きているか？

この遷移状態では、
第一級炭素上に
部分的な負電荷が発生



より安定な遷移状態
より不安定な生成物

より不安定な遷移状態
より安定な生成物

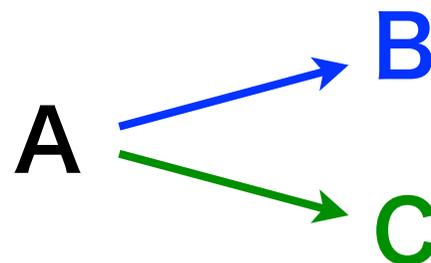
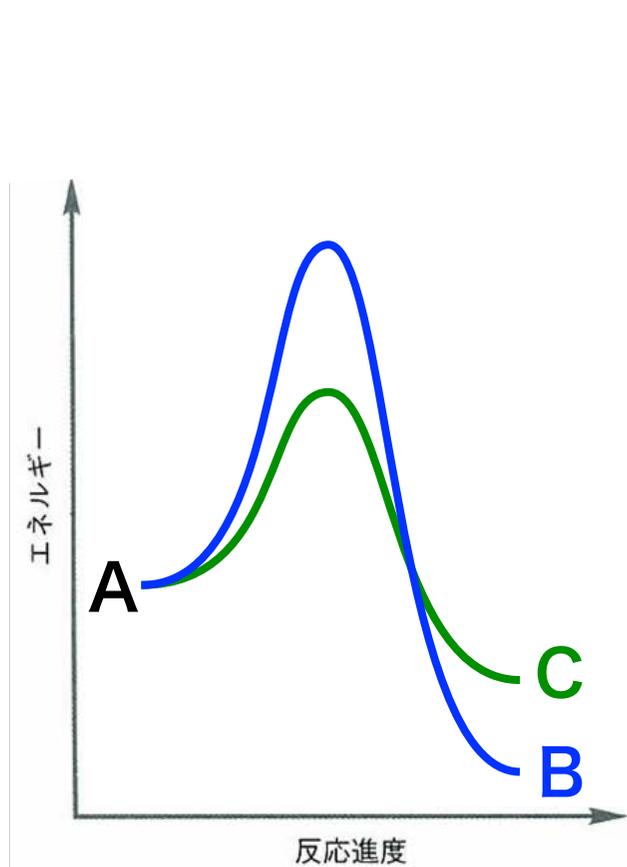
この遷移状態では、
第二級炭素上に
部分的な負電荷が発生

より遷移状態が低い反応の方が早く進行するため、
Hofmann生成物が相当量得られる。



E2脱離の選択性をエネルギー図の観点から

Hofmann脱離 vs Saytzeff脱離はまさにこのパターンであることに留意



安定な生成物を与えるけど遅い、 $A \rightarrow B$

速いけど不安定な生成物を与える、 $A \rightarrow C$

Hofmann

のせめぎ合い

この反応が平衡の場合、より安定なBが得られる

熱力学支配

この反応が不可逆反応の場合、より速く生成するCが得られる

速度論支配



E2/E1とS_N2/S_N1の総まとめ

4つとも、**脱離基を持つ化合物**と**塩基**との間の反応

つまり、この4種類の反応は、**互いに競合しあう**

どんな時にどの反応が優先するかを以下の表にまとめた

脱離基を持つ化合物

注：あくまでこれは指標に過ぎない

		第一級	第二級	第三級
塩基	強力な求核剤 (RS ⁻ , CN ⁻ , I ⁻ , N ₃ ⁻ など)	S _N 2	S _N 2	E2 E1 S _N 1
	かさ高い求核剤 (tert-ブトキシドなど)	E2	E2	E2
	強力な塩基 (RO ⁻ , OH ⁻ など)	E2 S _N 2	E2 S _N 2	E2
	プロトン性極性溶媒 (ごく弱い塩基) (水, アルコール, 酢酸など)	-	S _N 1 E1	S _N 1 E1