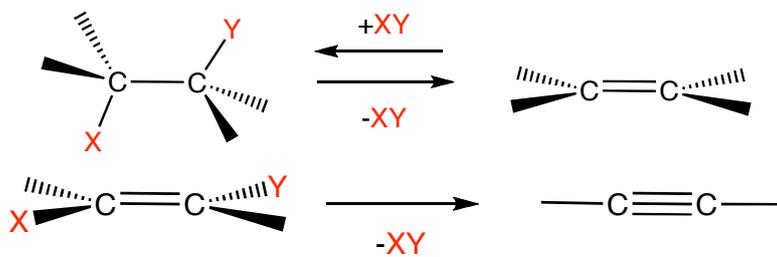


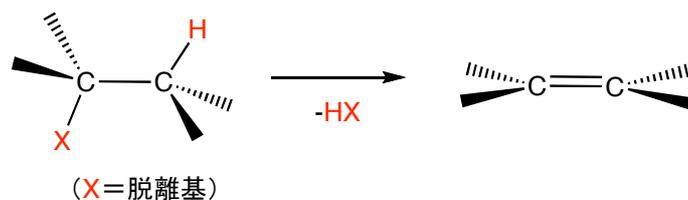
# 脱離反応

$\pi$ 結合が形成される反応を脱離反応とよぶ。この場合隣りどおしから脱離するので、1,2-脱離あるいは $\beta$ -脱離とよばれる。ちなみに、逆向きの反応は付加反応(addition reaction)である。



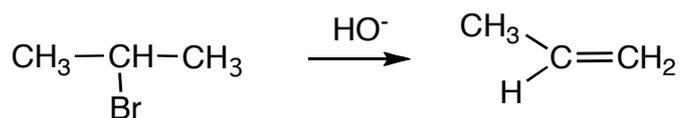
脱離反応(elimination reaction)

ここでは、次のような脱離反応のみを取り扱う。

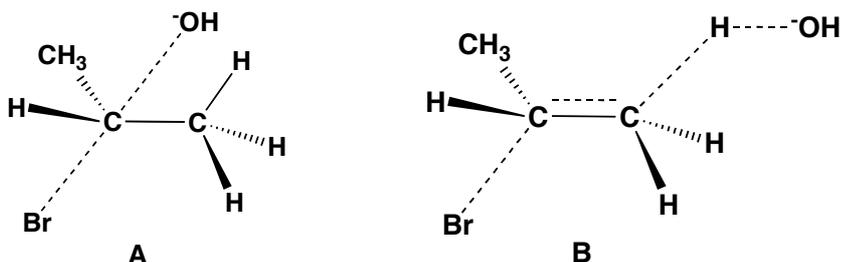


## E2 反応

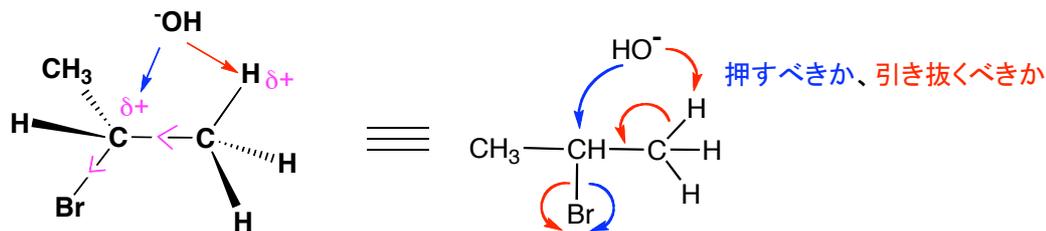
まず、次の脱離反応について見てみよう。



水酸化物イオンは、強い求核性をもつ求核剤であり  $S_N2$  反応を起こす条件である。つまり 2 分子反応が誘発され A のような遷移状態となることが予測される。しかし、第二級臭化物の求核中心は比較的混みあっているのでその炭素を攻撃する他に (押すべきか)、強い塩基としてその隣りの水素を引き抜く遷移状態 B (引き抜くべきか) も考えられる。



何故後者が起こるのか？下図に示すように、臭素のひっぱる誘起効果によって隣りの水素が少し酸性に傾いていることで塩基によって引き抜かれやすくなっている事に起因している。そのため同じく2分子反応で脱離反応が進行してアルケンを与える。



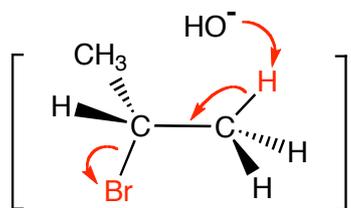
結果として、次ぎように脱離反応が優先して進行する。



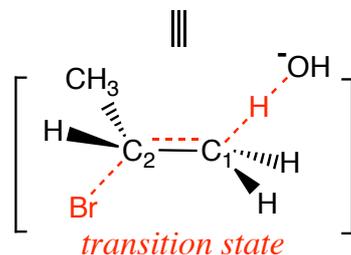
このような反応を **2分子脱離反応 (E2 反応)** と呼ぶ。反応速度式は  $S_N2$  反応と同様、次のように表される。

$$\text{rate} = k[\text{bromide}][\text{hydroxide}]$$

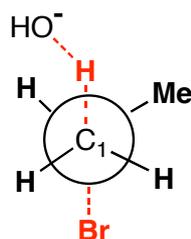
メカニズムの詳細は次のようになる。



抜けるHとBrが同一平面に位置する配座 (**アンチペリプラナー配座 anti-periplanar conformation**) をとり、塩基が水素を引き抜きながら同時に臭素原子も脱離していく。この一連の電子移動 (赤矢印) は次のようにも描ける。



切れかける結合と出来かける結合が点線として表されている。これが遷移状態にあたる。 $S_N2$  反応と似ているだろう。また、C1-C2が二重結合性 (1.5 重結合) となっている。

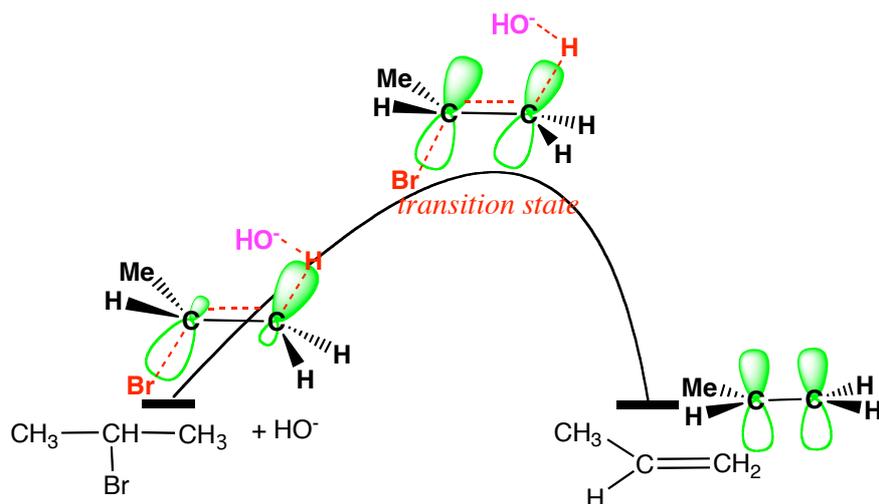


アンチペリプラナー遷移状態

遷移状態を横から観ると (C1-C2 軸の延長線上から観る) Newman 投影式でこのように表せる。H-C1-C2-Br が同一平面にある **アンチペリプラナー形** 遷移状態が見て取れる。

以上を、反応座標図では次のように示される。関与する炭素原子の軌道の変遷

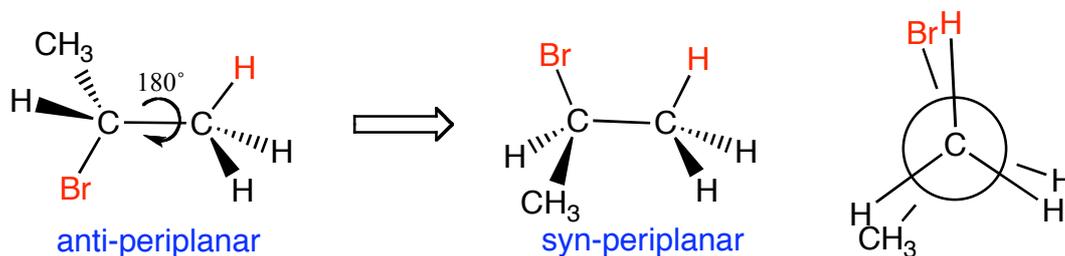
も合わせて示してある。なぜ**アンチペリプラナー配座**から脱離が始まるのか、軌道の重なりを考えれば理解できる。



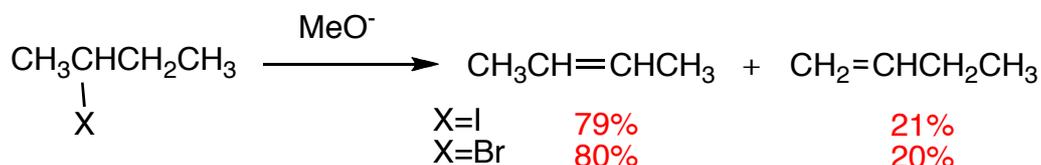
(遷移状態では生成物の二重結合に近い1.5重結合がみられるので、遷移状態の位置が生成物側に寄っている)

アンチペリプラナー配座をとるのは、軌道の重なりを最大にし最後には非混成p軌道の重なりによる二重結合を形成するためである。また、**遷移状態は生成物に似ている**点に注意を払って欲しい。すなわち、**遷移状態のエネルギーレベルの高低は生成物のエネルギー的安定性で推測できる**。言い換えれば、生成物が安定なものの遷移状態のエネルギーレベルの方が低いため、安定な脱離体が優先して生成することになる。また、遷移状態が生成物に近いので、トップが生成物側に偏っていることがみてとれる。

もし、アンチペリプラナー配座ではなくシンペリプラナー配座から脱離反応が進行するとどうなるだろう。図のように重なり型配座 (eclipsed conformation) となり、そのような配座をとるのは不利であり、アンチペリプラナー配座からの脱離が起こることになる。



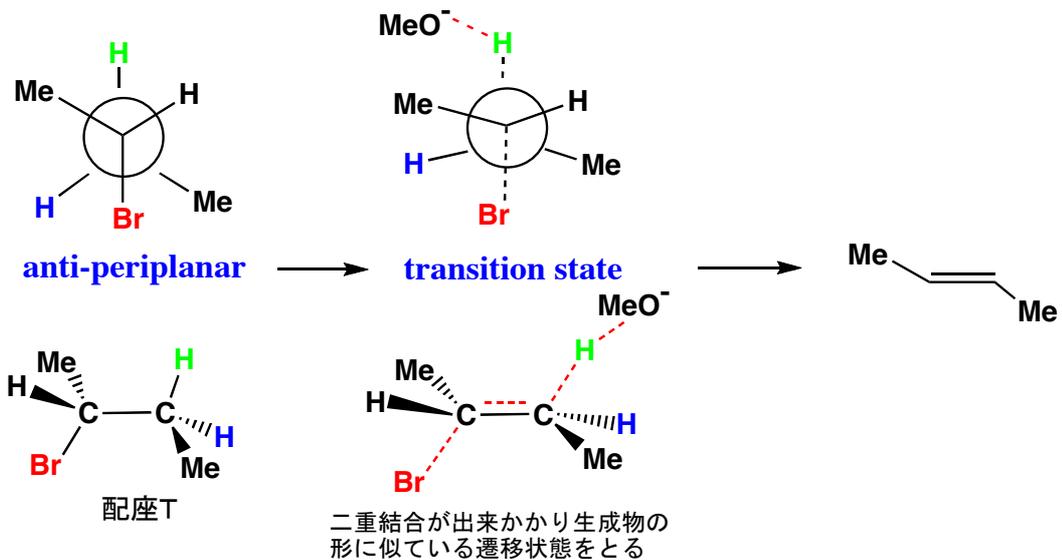
\* これまでの解説に基づいて、次の反応の結果を説明できるだろうか。



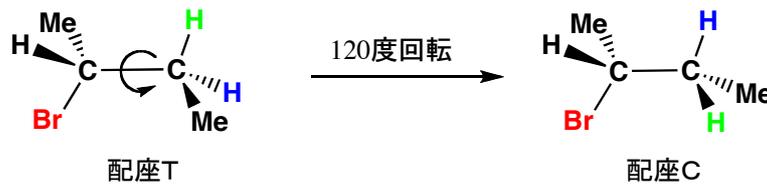
## 解説

### トランス-2-ブテンに誘導されるアンチペリプラナー配座と遷移状態

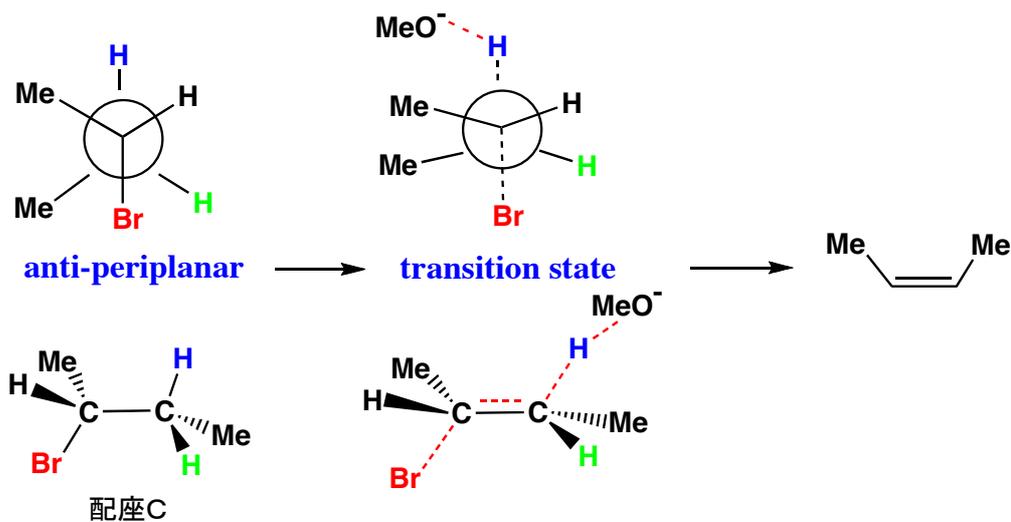
配座 T の状態から遷移状態に至るとトランス体を生成する。



配座 T の C-C 軸を 120 度回転させると配座 C となり、この状態から遷移状態に至るとシス体を生成する。



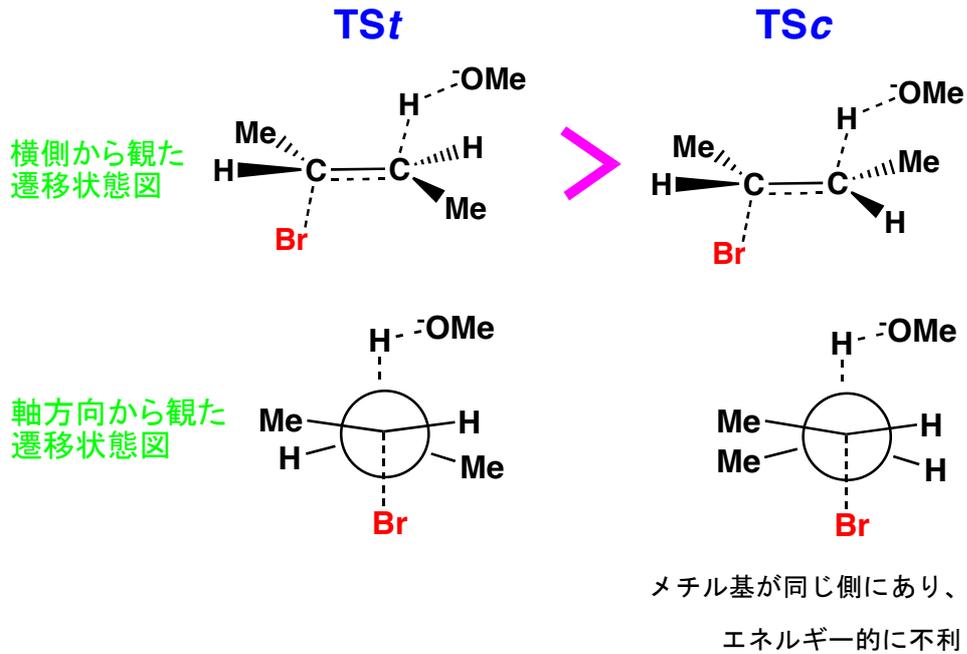
### シス体に誘導されるアンチペリプラナー配座と遷移状態



このように脱離の遷移状態は二重結合に近い状態であり、遷移状態のエネルギーの高低は生成物の二重結合の安定性で推測できる。すなわち；

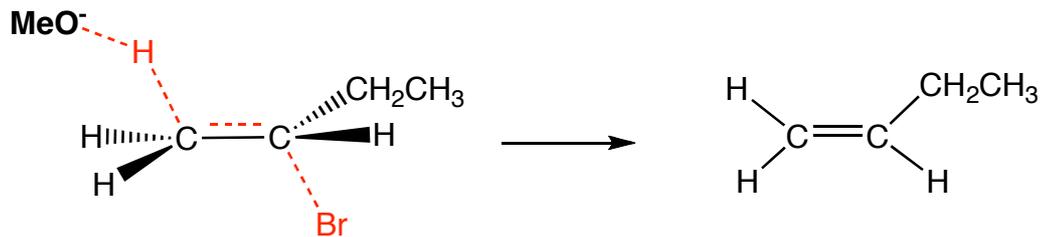
トランス体に至る遷移状態 (TS<sub>t</sub> = Transition State *trans*) の方が Me 同士の

立体反発がなくエネルギー的に低く、トランス体が優先して生成する。



末端オレフィン（20%ほど生成している）生成の遷移状態とエネルギーレベル

末端のメチルプロトンが塩基により引き抜かれる遷移状態は次のように描ける。



末端オレフィンに誘導される遷移状態

このエネルギーレベルは、先の内部オレフィンを生成する遷移状態のエネルギーレベルと比べて高いだろうか低いだろうか。1.5重結合をもつ遷移状態は対応する脱離体と似ているので、脱離体のポテンシャルエネルギーの高低から遷移状態のエネルギーレベルが推し量れる。すなわち、アルケンは二重結合につく置換基の数が多きほどエネルギー的に安定であり、生成する3種の脱離体の安定性は次のようになる（エネルギーレベルの低いものから並べてある）。これに基づいて、末端オレフィンに誘導される遷移状態が一番高いエネルギーレベルにあると考えられ、生成割合も一番低い。

