

3610. 脱離反応—E1 反応

分子から原子あるいは原子団の脱離を伴う反応は多種ありますが、特に分子からその一部を分子の形で除かれる反応を**脱離反応 (elimination reaction)**といいます。脱離反応には、一分子脱離反応 (E1)、二分子脱離反応 (E2)、および E1cB とよばれる反応があります。それらの違いを以下に示します。L は脱離基、R はアルキル基を指します。

E1 反応

E1 反応は 2 段階を経る反応で、そのポテンシャルエネルギー曲線は図 1 のようになります。

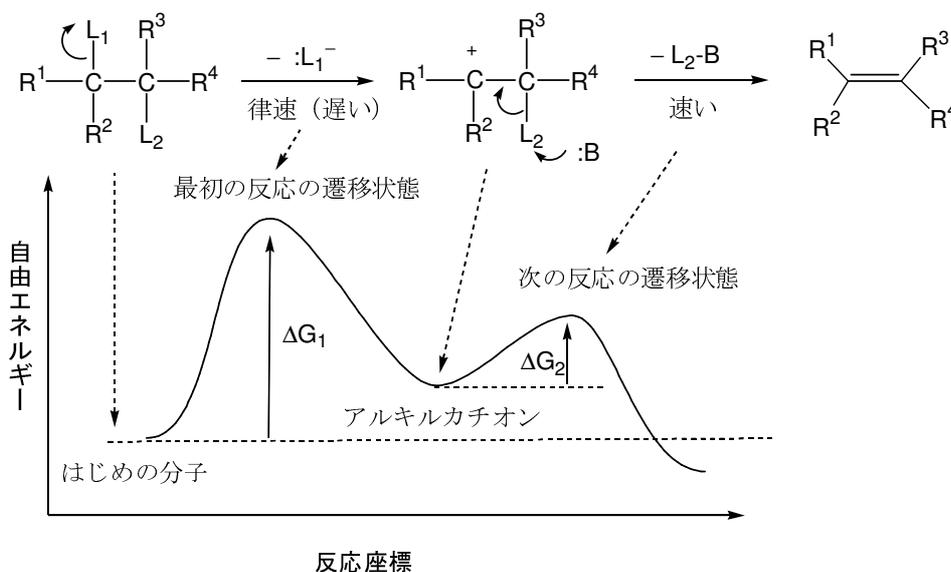


図 1. E1 反応のポテンシャルエネルギー曲線。最初の反応 (:L_1^- の脱離する反応) の遷移状態を通過するときの自由エネルギーが次の反応の遷移状態を通過するエネルギーより高いため、反応速度は最初の反応の活性化自由エネルギー (ΔG_1) により決定される。そのため、この反応速度ははじめの分子の濃度に比例することになり一分子反応となる (塩基 (:B) の濃度は関係ない)。なお、一般にカルボカチオンから L_2 (多くの場合、 $\text{L}_2=\text{H}$ である) が脱離する反応は非常に速い。

E1 反応は、安定なアルキルカチオンを与える場合多く見られます。E1 反応は、第一級ハロゲン化アルキルでは起こらず、第三級ハロゲン化アルキルに多く見られます。E1 反応の中間体であるアルキルカチオンではアルキル基または H の転位が容易に起こります。そのため脱離反応の成績体 (アルケン) は Zaitsev (Saytzeff, Saytzev, ザイツェフ, セイチエフ等いろんなスペルや読み方があることに注意) 則に従います。

Zaitsev 則とは、脱離化学反応で複数の異性体を与えるとき安定な生成物 (つまりもっとも多く置換基を持つ脱離体) がより多くなるという規則です。Zaitsev 則は、多くの化学反応は、より安定な生成系への活性化 (自由) エネルギーがより低くなるという事実に基づきます。

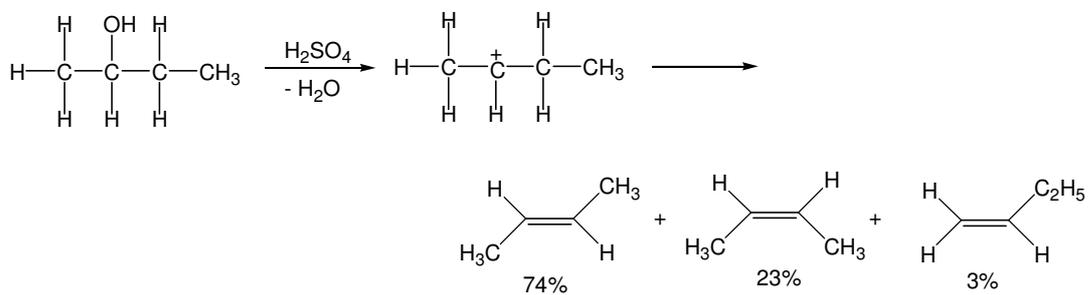


図 2. Zaitsev 則の例. 二重結合により多くの置換基が付くとより安定, シス配位よりトランス配位のほうがより安定 (アルケンの安定性の原則)