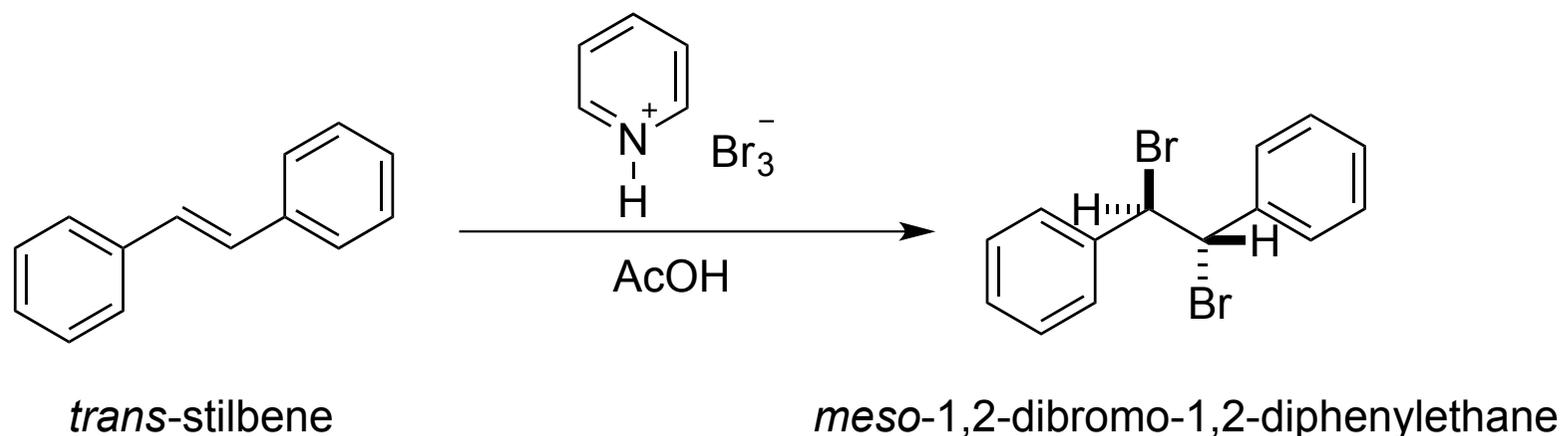


有機化学実験

4-A Addition and Elimination

1. Addition reaction



Reagents

trans-Stilbene (mw = 180.25) (1.0 g, 5.5 mmol)

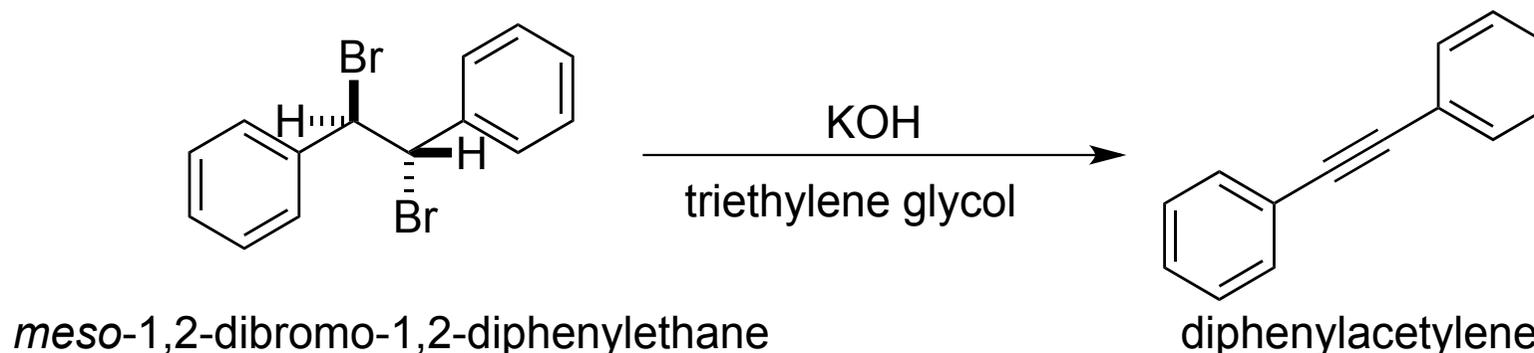
Pyridinium tribromide (mw = 319.82) (2.0 g, 6.2 mmol)

AcOH (20mL)

Preparations

1. *trans*-Stilbene and AcOH were added to 100 mL erlenmeyer flask and the mixture was heated on a steam bath.
2. After completely dissolving of *trans*-Stilbene, the powder of pyridinium tribromide was added to the solution at that temp.
3. The mixture was swirled for 5 min on a steam bath. After that, the mixture was allowed to cool to room temp.
4. The resulting precipitate was collected by filtration and washed with MeOH.

2. Elimination reaction



Reagents

meso-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane (mw = 340.06) (ca. 1.7 g, 5.0 mmol)

KOH (mw = 56.11) (ca. 0.85 g, 15 mmol)

Triethylene glycol (7 mL)

Preparations

1. *meso*-1,2-Dibromo-1,2-diphenylethane, KOH, were suspended in 7 mL of triethylene glycol.
2. The mixture was heated at 160–170 °C on a small flame.
3. After 5 min, the mixture was allowed to cool to room temp.
4. After cooled, water (35 mL) was added to the mixture. The resulting precipitate was collected by filtration and recrystallized from MeOH/H₂O.

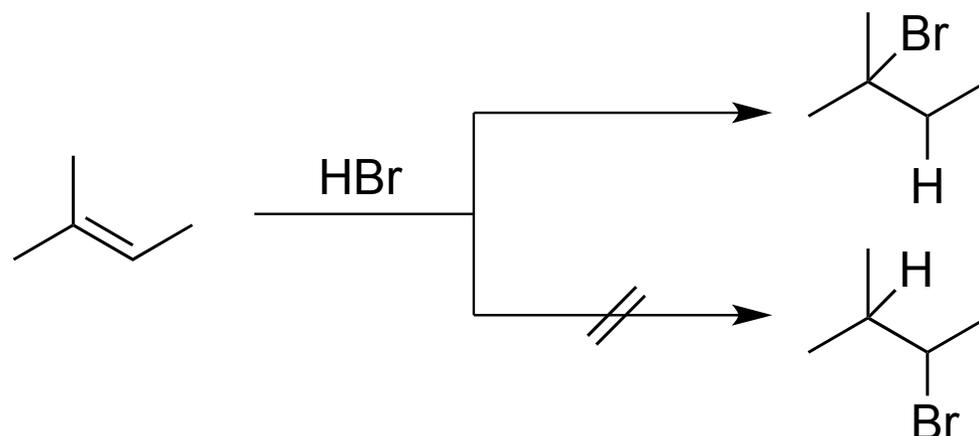
付加反応

○ 求電子付加反応

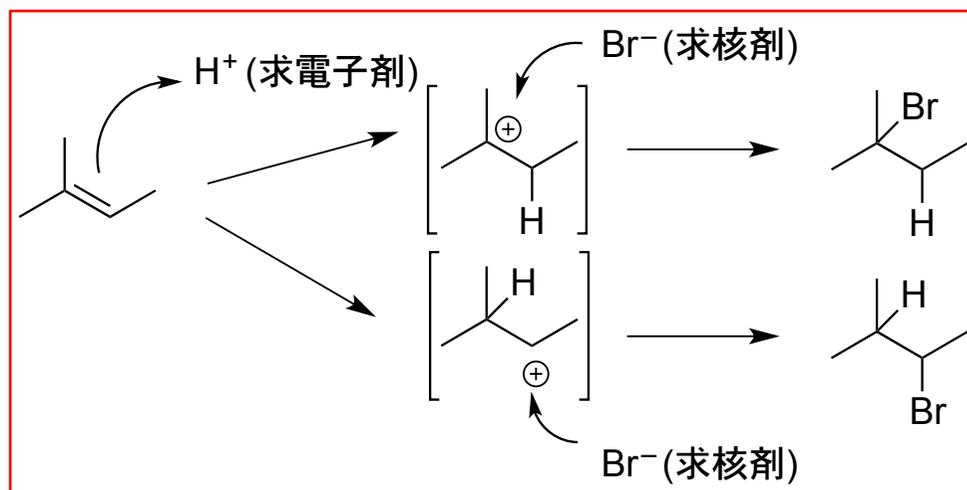
・ π 結合へ求電子剤(E1)剤が作用することで、 π 結合が開裂し新たに2つの共有結合が生成する反応。

(π 結合: 求核剤)

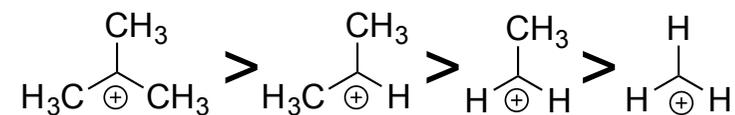
例) 3-methylbut-2-eneへのHBr(ハロゲン化水素)の付加



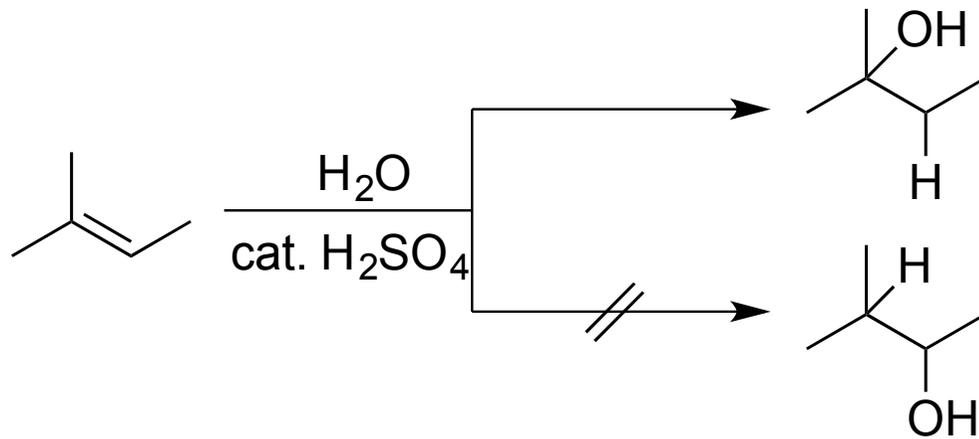
反応は専ら多置換側にヘテロ原子(Br)が付加するように付加反応が進行する。
(Markovnikov則: 水素原子は水素が多い方に付加する)



カルボカチオン中間体を経る2段階にて進行する。
(カルボカチオン中間体の安定性によって位置選択性が決まっている)

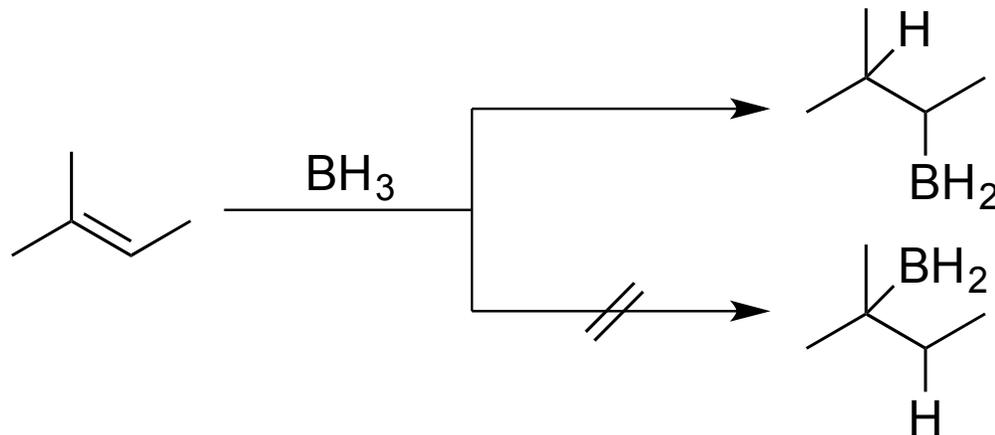


例) 3-methylbut-2-eneへのH₂O(水)の付加

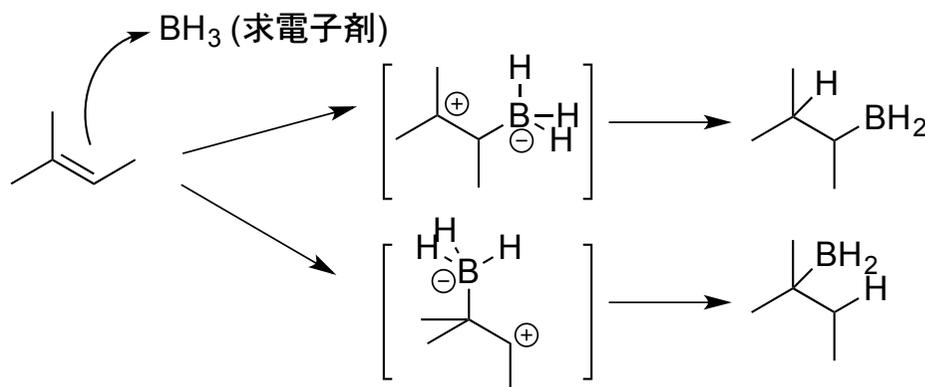


反応は専ら多置換側にヘテロ原子(OH)が付加するように付加反応が進行する。
(Markovnikov則)

例) 3-methylbut-2-eneへのBH₃の付加(オレフィンのヒドロボレーション)



反応は専ら多置換側に水素原子(H)が付加するように付加反応が進行する。
(anti-Markovnikov則)

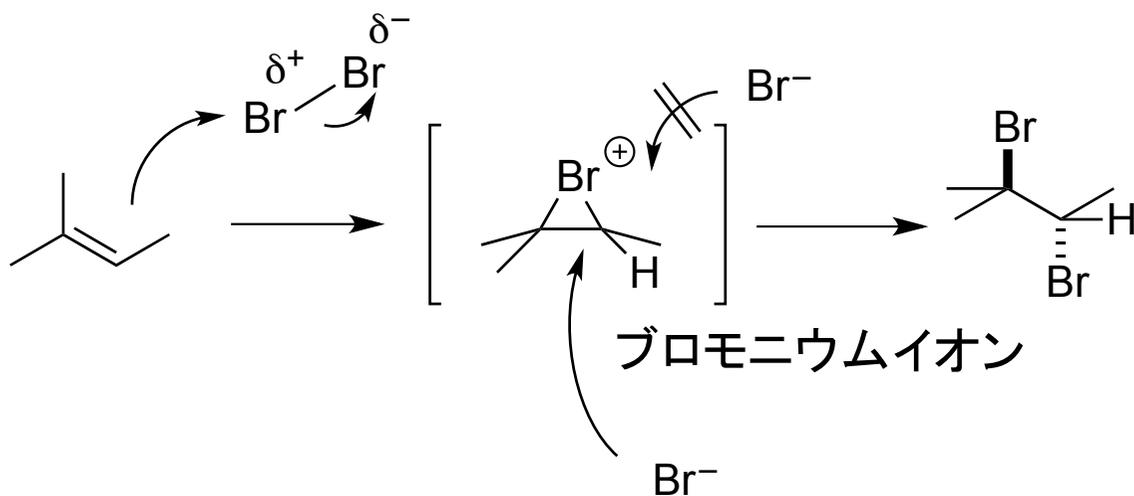
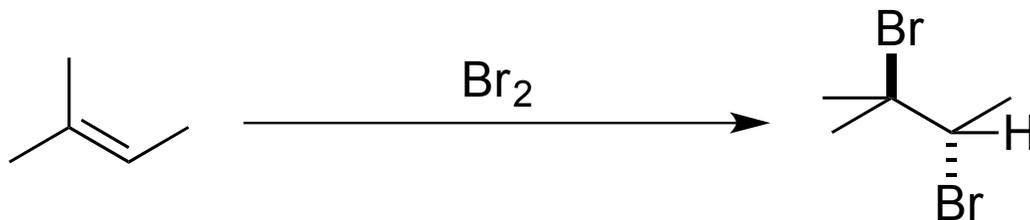


ヒドロボレーションでは、水素は求電子剤として作用しない

○ Anti付加反応

- ・ π 結合へ求電子剤(E1)剤が作用することで、 π 結合が開裂し新たに2つの共有結合がもとのアルケン面に対して反対側に生成するもの
(π 結合: 求核剤)

例) 3-methylbut-2-eneの Br_2 (ハロゲン)の付加



歪んだ3員環構造を有する
ブロモニウムイオンの炭
素-臭素結合の反結合性
軌道(σ^* 軌道)に対してブロ
モイオンが攻撃を行なう。
よって、生成物はAnti付加
体となる。

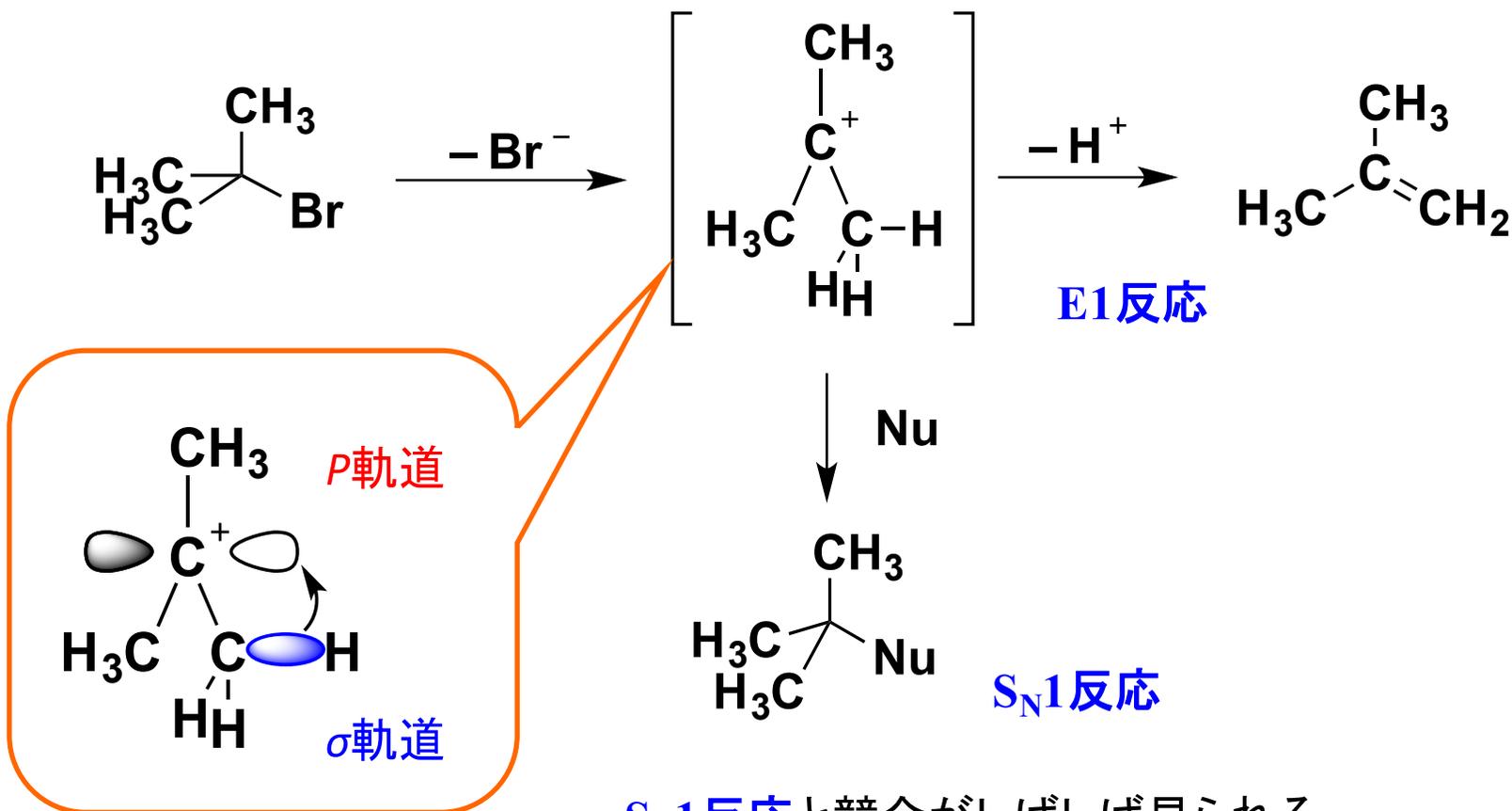
脱離反応

○ E1反応 (Elimination of unimolecular)

特徴

- ・立体化学が**保持されない**。
- ・反応次数は**1次式**で表される。

$$v = k[RX]$$



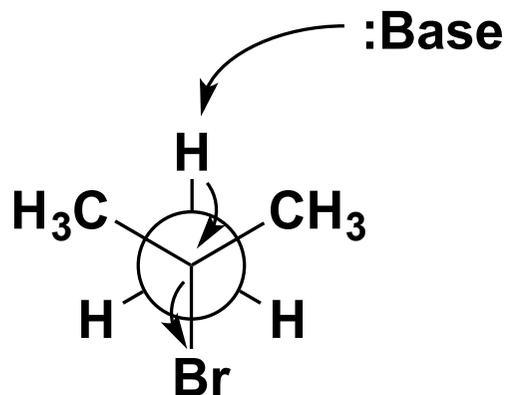
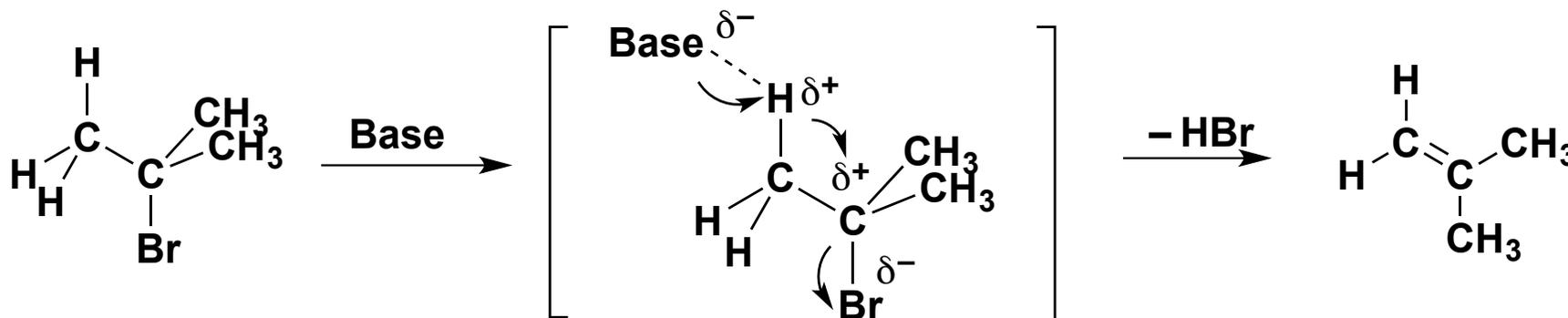
S_N1反応と競合がしばしば見られる

○ E2反応 (Elimination of Bimolecular)

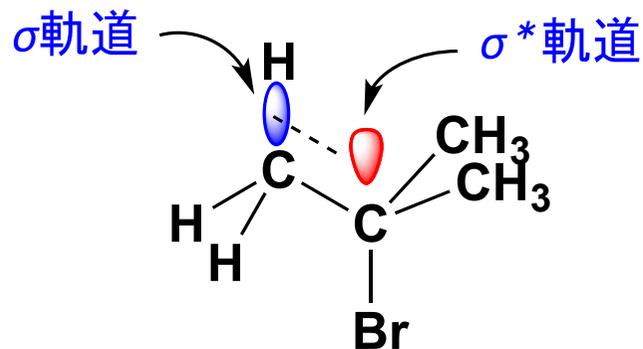
特徴

- ・立体化学が**保持されない**。
- ・反応次数は**2次式**で表される。

$$v = k[\text{RX}][\text{Base}]$$



Newman投影図

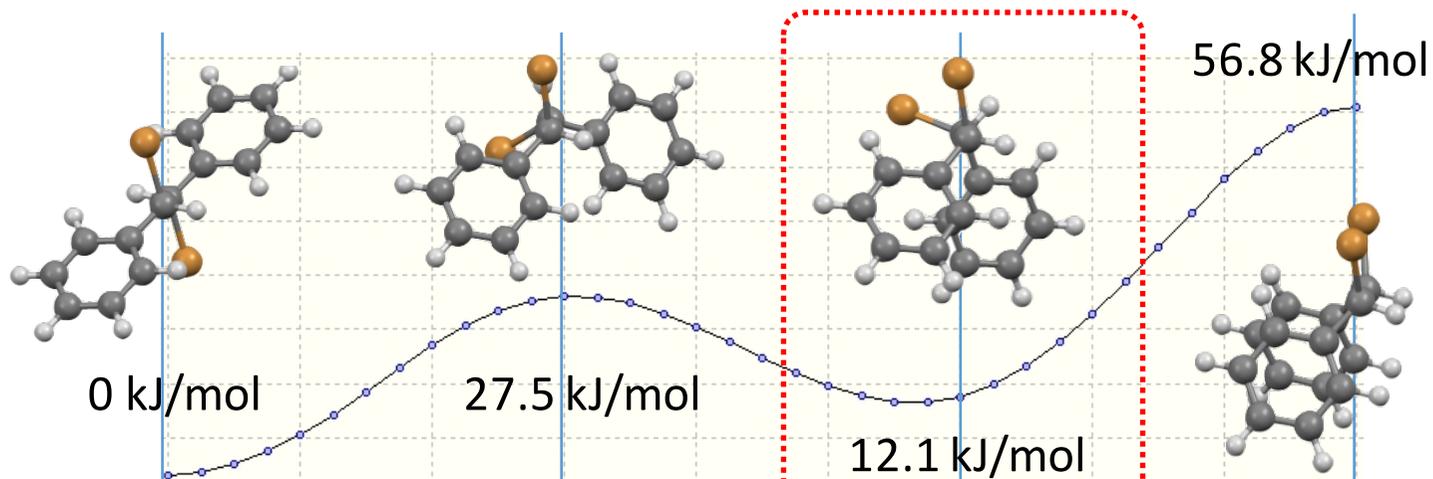
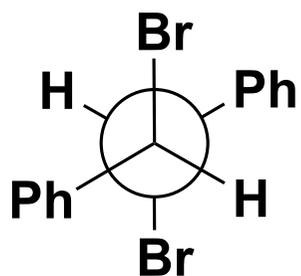


軌道相互作用が有利な
antiperiplanar配座から
反応が進行する

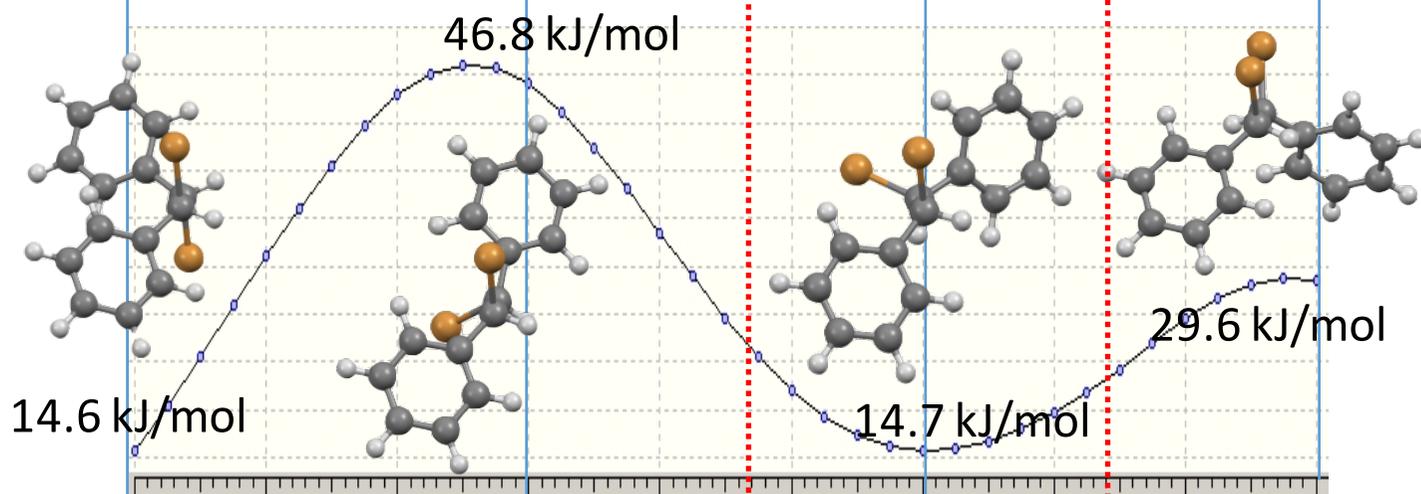
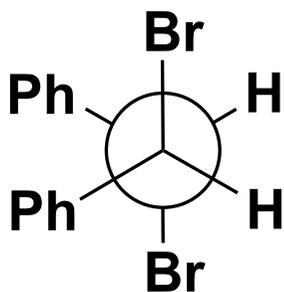
參考資料

回轉障壁 (calcd: DFT analysis with B3LYP, 6-311G++(d,p))

From *trans*-stilbene



From *cis*-stilbene



180°

120°

60°

0°

antiperiplanar