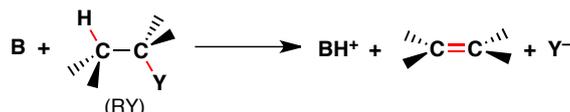


ノート 13.1 More O’Ferrall の反応地図

7章では反応のエネルギー変化を二次元で反応エネルギー図として表したが、その場合には反応座標として反応に伴う構造変化のパラメーターを一次元で表していた。しかし、実際の反応では、通常二つ（以上）の結合変化が関係しており、たとえばRYの脱離反応ではC-HとC-Yの結合切断が起こる。

脱離反応：



13.3節では、E2脱離反応の遷移構造が図1に示のように連続的に変化する可能性を説明した。

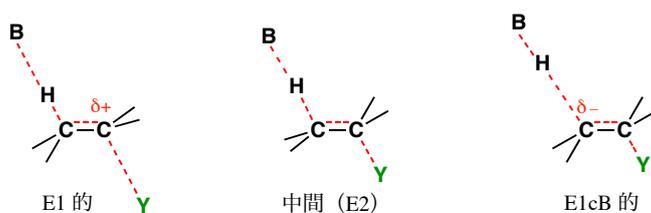


図1. E2脱離反応の遷移構造の連続的变化

この反応における構造変化とエネルギーの関係を表すためには、二つの結合が切断するので二つのパラメーターが必要になる。二つの結合C-HとC-Yの結合次数(bond order)を二つのパラメーターとして用いると、結合次数1~0を変数として三次元のポテンシャルエネルギー面をつくることができる。すなわち、図2aのようなエネルギー面が得られる。等エネルギー線を平面にプロットして図2bのように表してもよい。このようにして得られるエネルギー面はあたかも地形図のようであり、等エネルギー線図は地図のようにみえるので、**反応地図**(reaction map)、あるいは提案者の名前をとって**More O’Ferrall**(モア・オフエラル)エネルギー図ともよばれる。この反応地図は反応の遷移構造を考察するときには便利であり、よく使われる。

このエネルギー図では左下(出発物)から右上(生成物)の対角線に沿って谷間があり、一つの有利な経路になっている。この反応経路では同時にC-HとC-Yの結合切断が進んでおり、遷移構造TSは図1の中間的E2に示すような構造になっている。すなわち、対角線上の反応経路は理想的なE2脱離を示している。

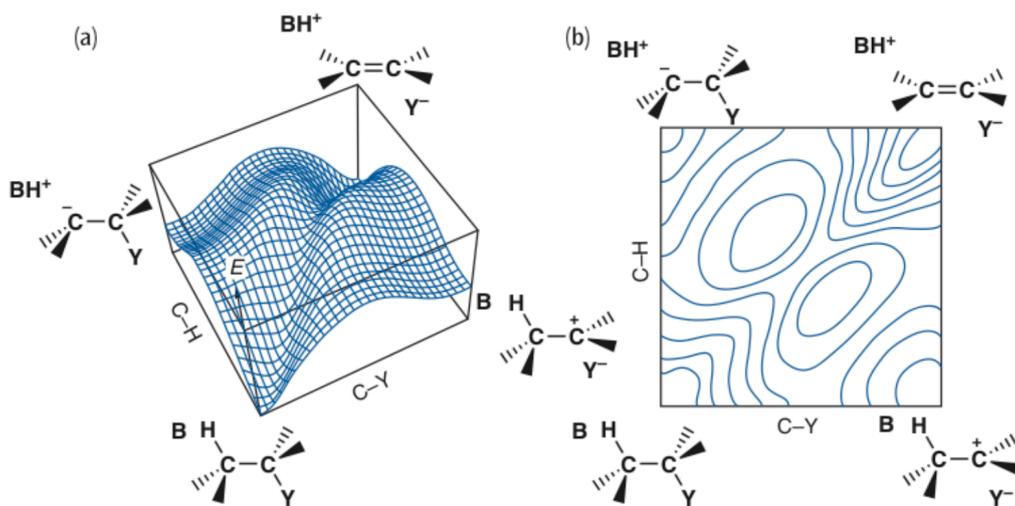
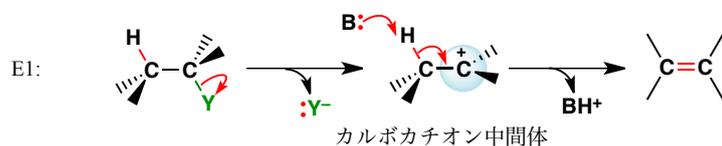


図2 脱離反応のポテンシャルエネルギー面 (a) と反応地図 (b)

一方、左下の出発物から横軸に沿って右にいくと C-Y 結合が切れてカルボカチオンが生成することになる。ついで、縦軸に沿って右上までたどると C-H 結合が切れて脱離生成物になる。この経路は、右下のカルボカチオンを中間体として進んでいることになり、これは E1 機構に相当する。すなわち、横軸に沿って C-Y 結合だけが切れて (C-H 結合はそのまま) カルボカチオンが生成し、ついで縦軸に沿って H⁺が外れていくとアルケンが生成する。



一方、左上のカルボアニオン中間体を経ていく経路も可能であり、これは E1cB 機構に相当する。この経路では、まず縦軸に沿って C-H 結合が切れていきカルボアニオンが生成する。次に横軸に沿って進むと C-Y が切れてアルケンが生成する。

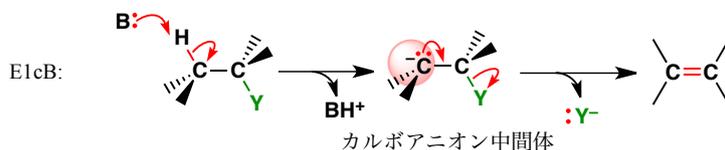


図1で、E2反応の範疇にあっても E1 的 TS や E1cB 的 TS をとる反応が連続的に可能になることを説明した。その様子を簡略化した反応地図 (図3) に示している。これらは反応地図の上では対角線から右下寄り (b: E1 的) か、左上寄り (c: E1cB 的) の経路をとる反応に相当する。

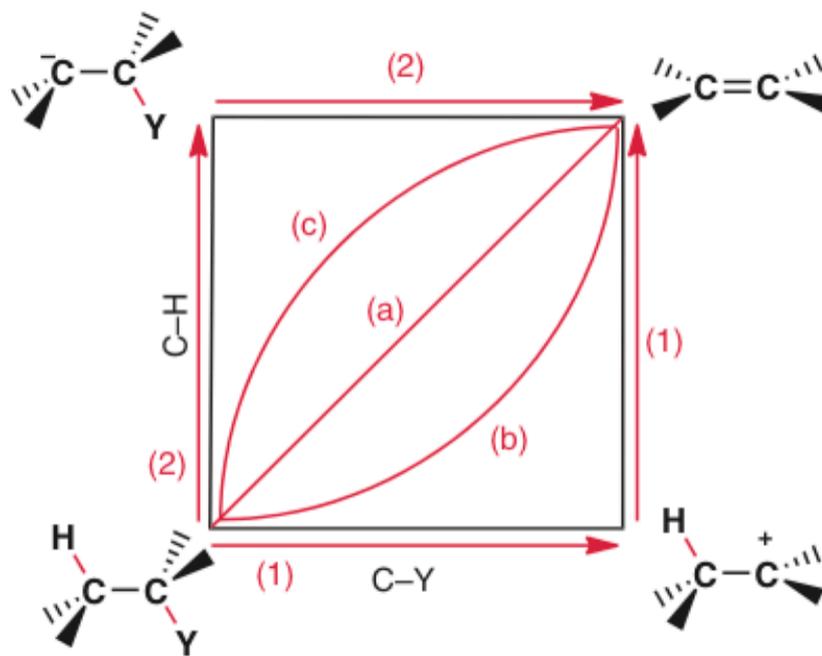


図3 簡略化した反応地図

(a) が理想的な E2 機構, (1) が E1, (2) が E1cB 機構の経路である.