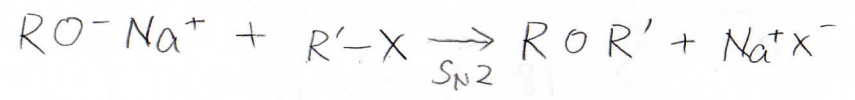
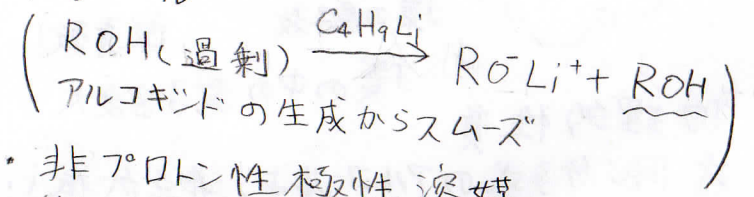


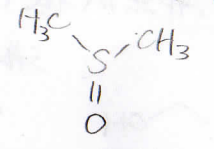
Williamson エーテル合成法



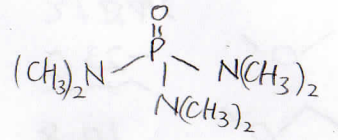
★ 溶媒・アルコール



・ 非プロトン性極性溶媒

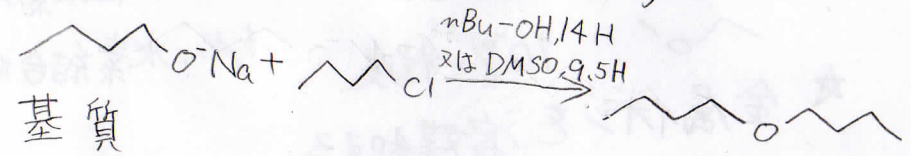


ジメチルスルホキシド (DMSO)



ヘキサチルリン酸 トリアミド (HMPA)

ここのほうが速い場合が多い



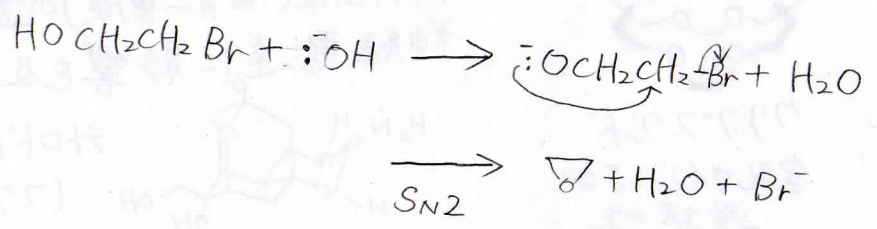
★ 基質

立体障害のない第一級アルキル化剤

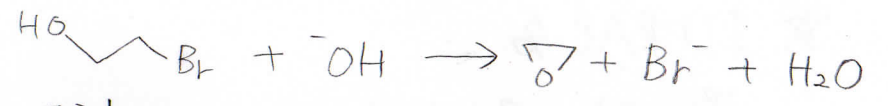
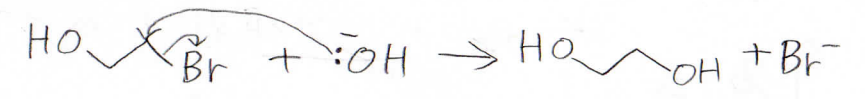
RO<sup>-</sup>は強塩基なので、それ以外だとE2が進行

★ 分子内 Williamson 合成法

1,6-アルコール → 環状エーテル



・ 分子間反応との競合



エントロピー的には、分子数増加が起こる分子内有利

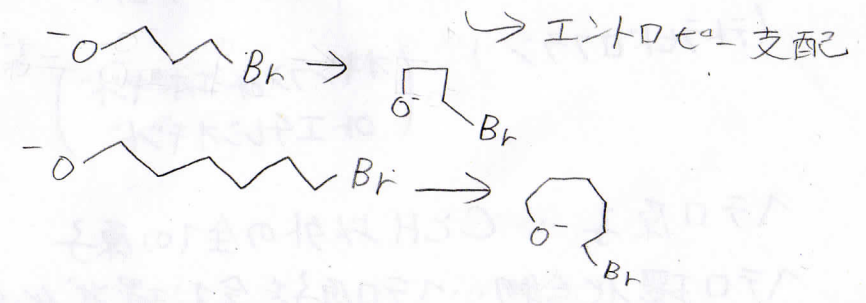
速度論的に見ても -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br は遷移状態に近い構造なので速い

↓  
 分子内のほうが有利 (高希釈条件で特に)  
 ・ 環の大きさと生成速度

反応速度  $k_n$ , 環の原子数  $n$  として  
 $k_3 \geq k_5 > k_6 > k_4 \geq k_7 > k_8$

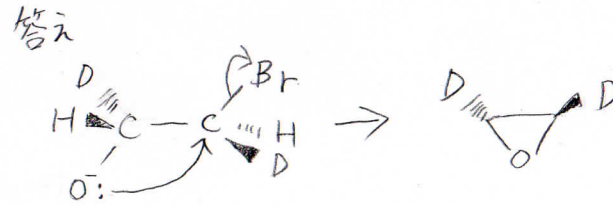
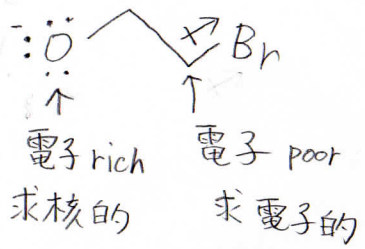
エンタルピー的に考えると、三員環が最も歪みが大きく不安定なため、遅いはず

エントロピー的に考えると、長いほどOと標的との距離があるため、きれいに整列する必要があり不利になる

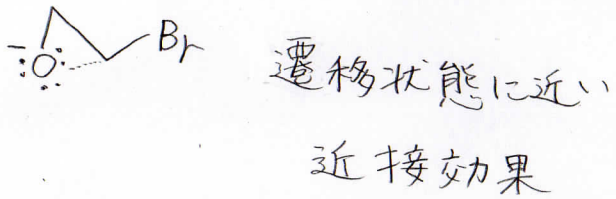


## 第二のエンタロピー効果

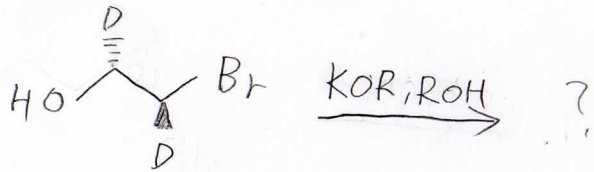
△の生成にのみ顕著



2-ハロピルコキッドの最安定(基底)状態



## 練習問題



D: 重水素(2H)