

Reakcje eliminacji halogenków alkilowych



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

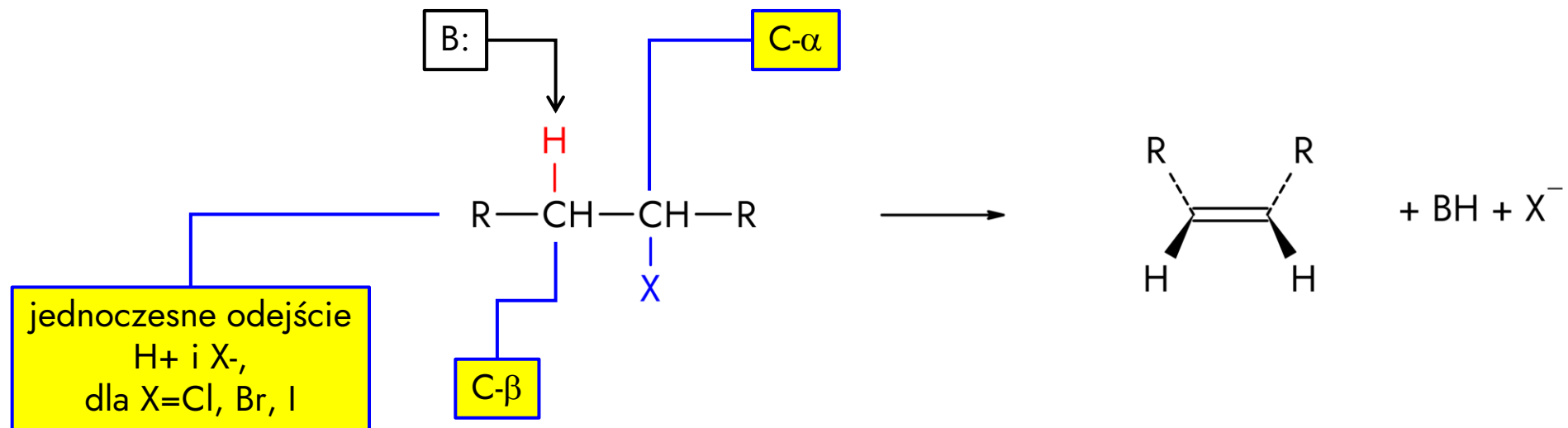
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Eliminacja dwucząsteczkowa – E2

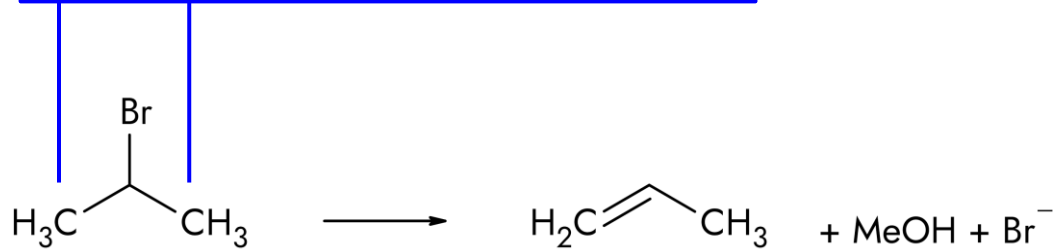


Względna reaktywność halogenków w zależności od:

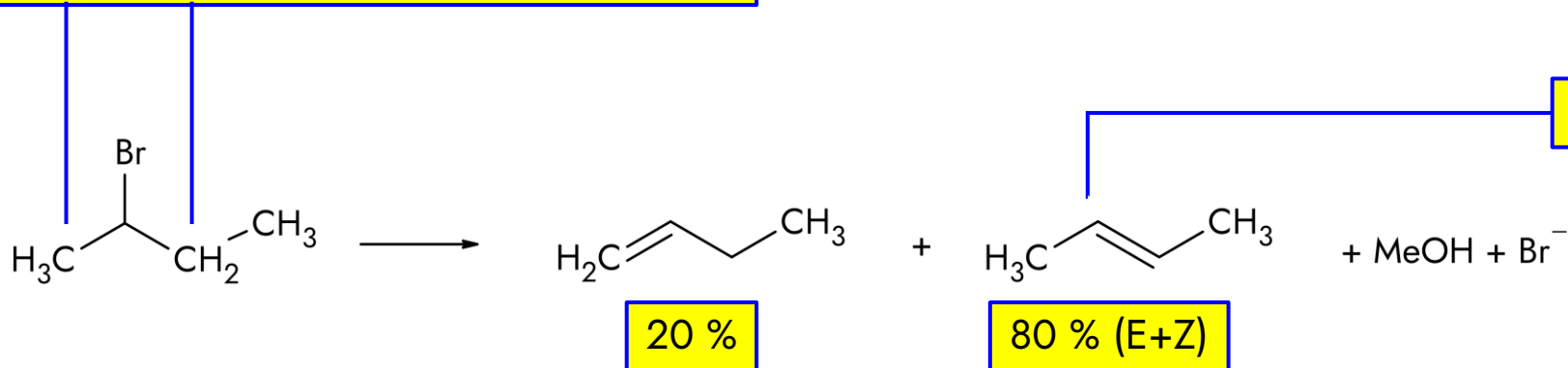
Rodzaju X	RF	RCI	RBr	RI
Rzędowości X	1° (nie reaguje)	2°	3°	

Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa (X = I, Br lub Cl)

dwa at. C-β symetrycznie podstawione



dwa at. C-β niesymetrycznie podstawione

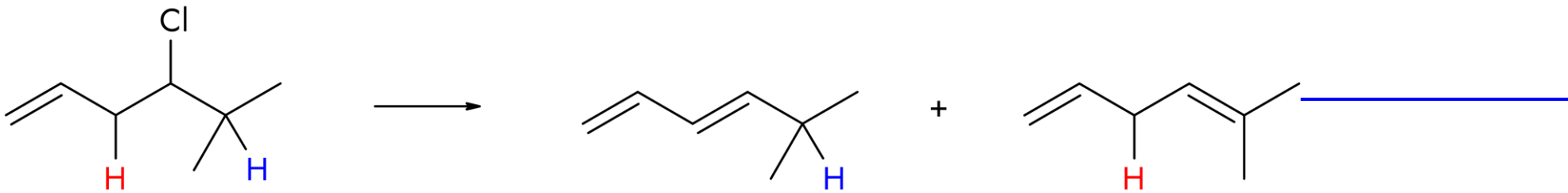


Reguła Zajcewa:

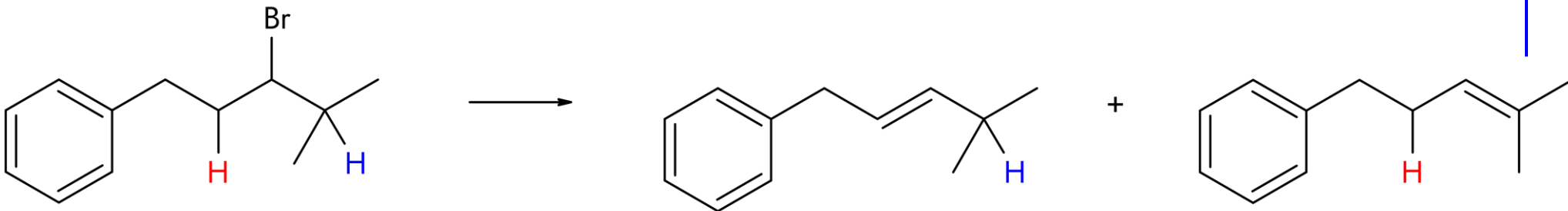
Głównym produktem E2 niesymetrycznie podstawionego halogenku alkilu jest trwalszy alken

Trwalszy alken (bardziej podstawiony)

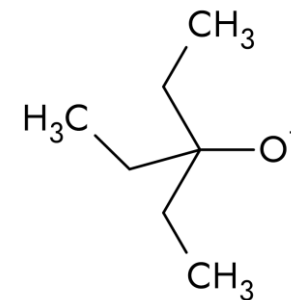
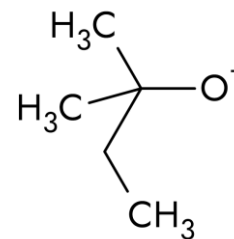
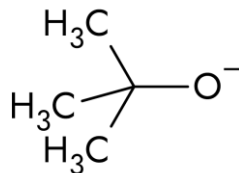
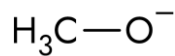
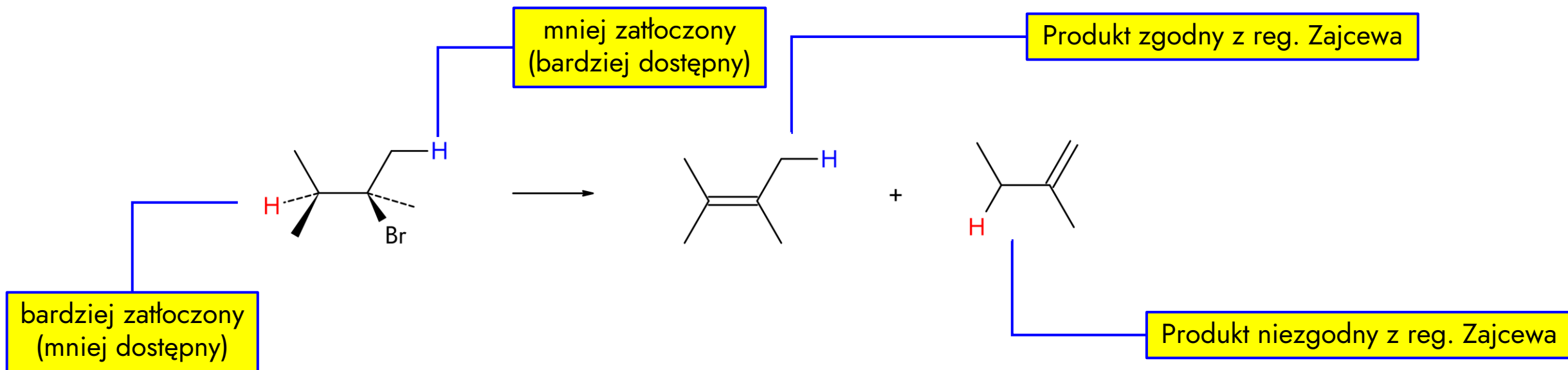
Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa (X = I, Br lub Cl)



Główny produkt, trwalszy alken:
sprzężony dien, sprzężony z Ph

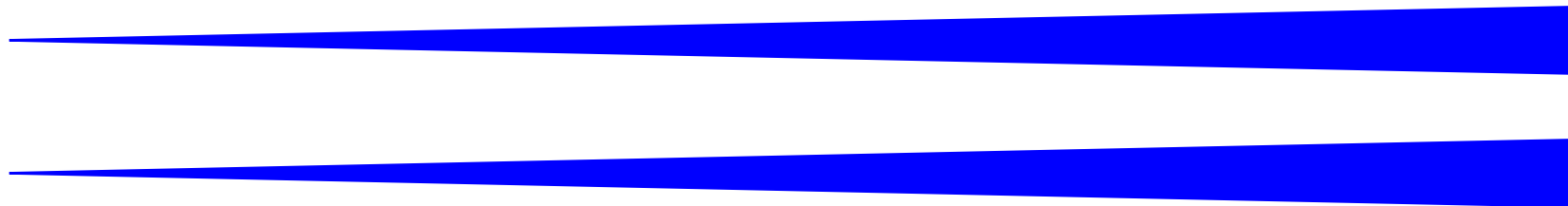


Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rozmiar zasady

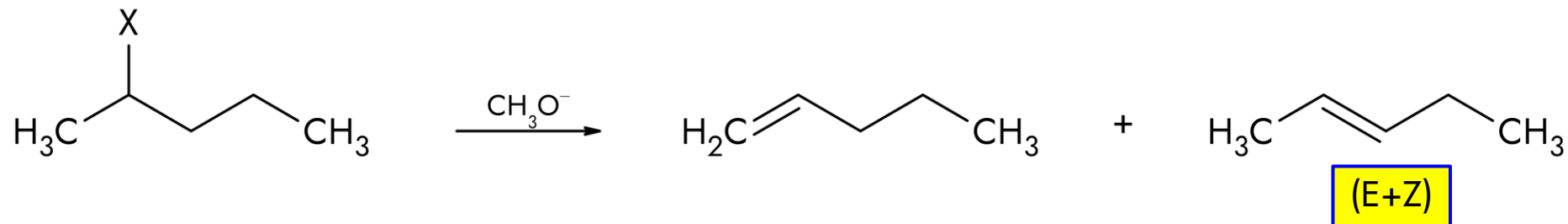


Rozmiar przestrzenny zasady

skłonność do powstania
produktu niezgodnego
z regułą Zajcewa

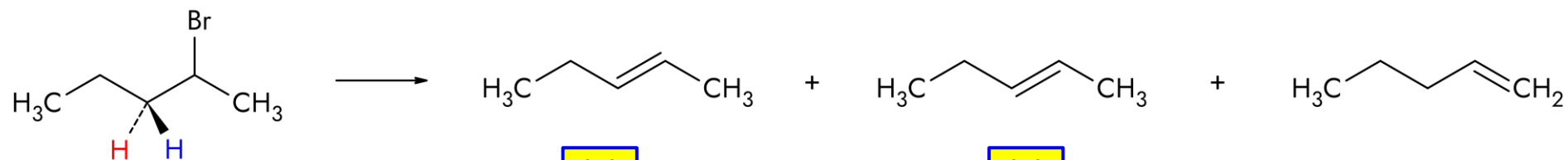


Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rodzaj halogenu



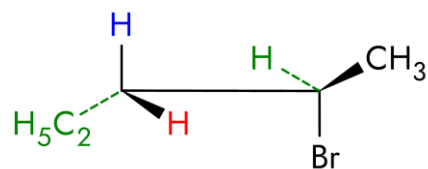
X^-	Cl	Br	I
HX (pKa)	-7	-9	-10
moc HX			
zasadowość X^-			
udział produktu zgodnego z regułą Zajcewa			

Stereoselektywność E2 (*anti*-eliminacja, dwa atomy H-β)

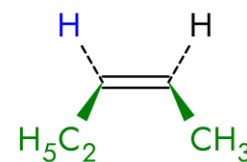
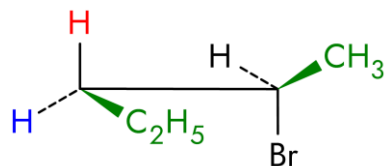
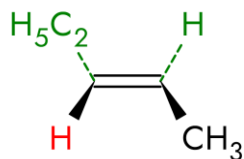


(E)

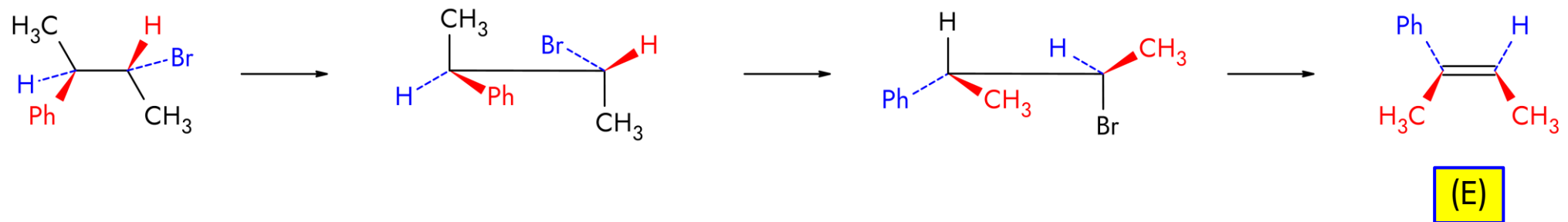
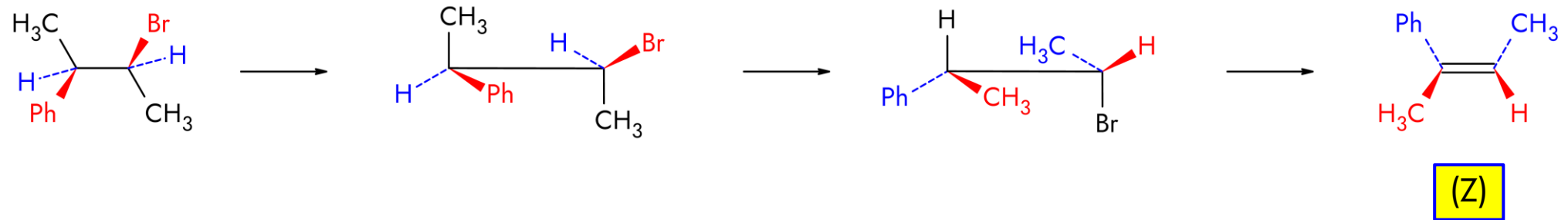
(Z)



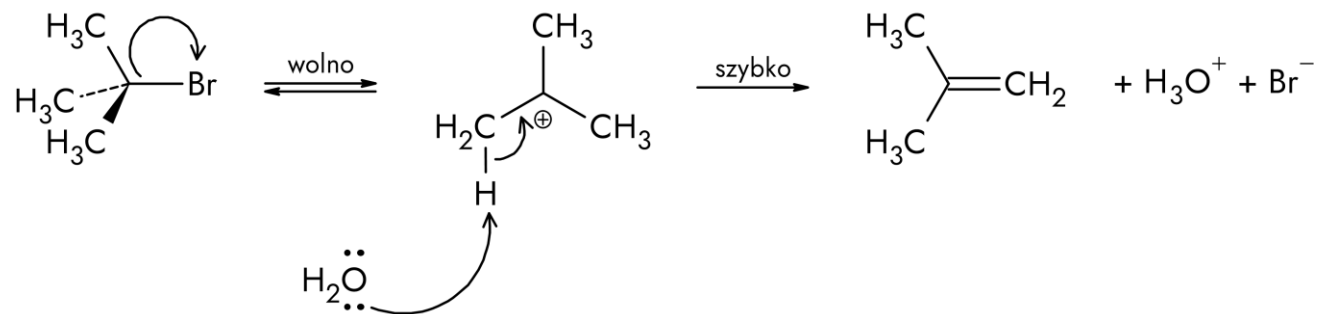
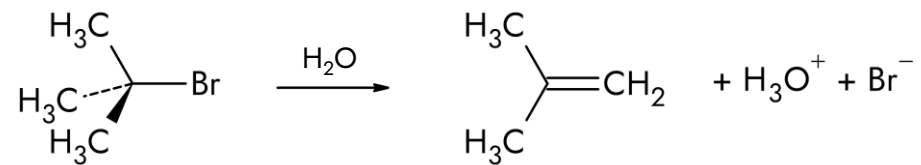
konformacja trwalsza



Stereoselektywność E2 (*anti*-eliminacja, jeden atom H- β)



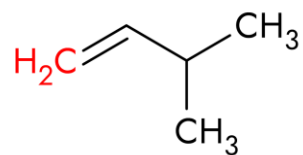
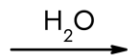
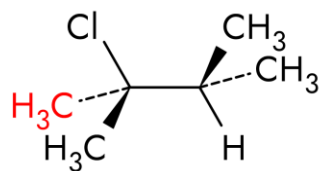
Eliminacja jednocząsteczkowa E1



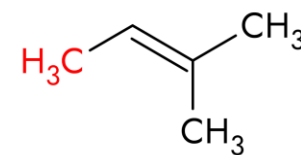
Względna reaktywność halogenków w zależności od:

Rodzaju X	RF	RCI	RBr	RI
Rzędowości X	1°	2°	3°	

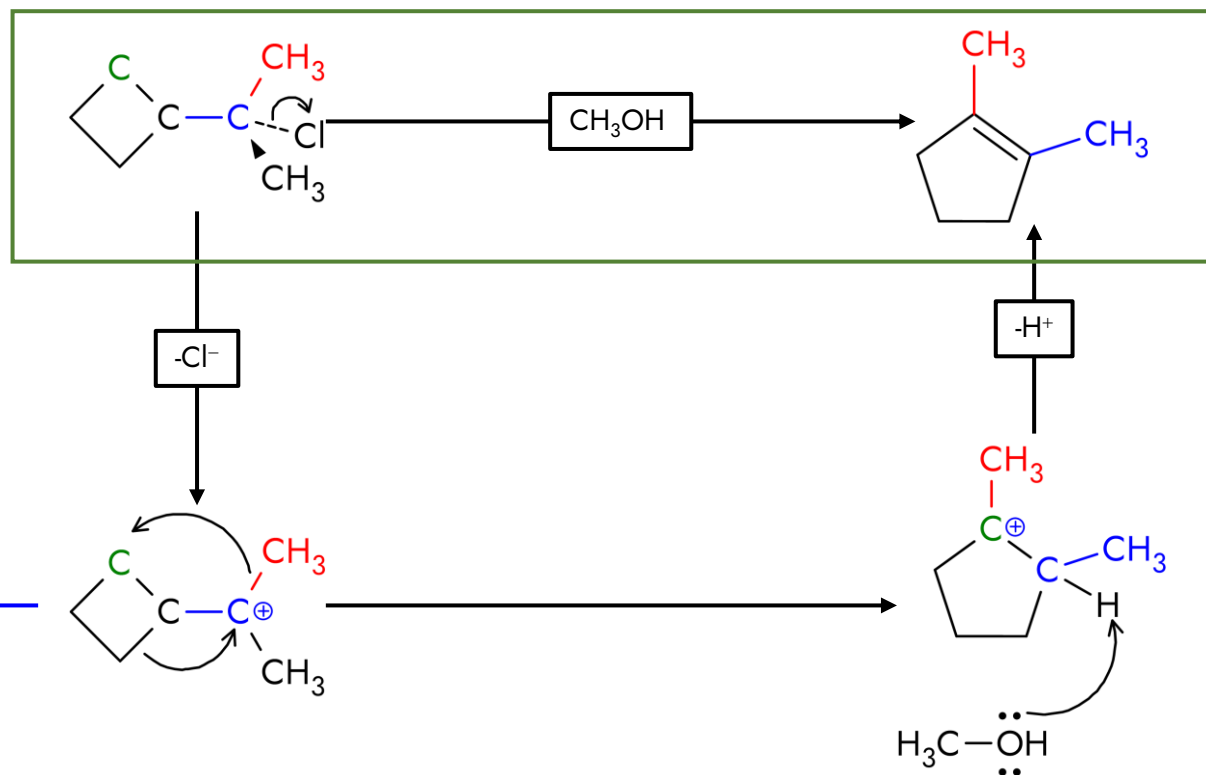
Eliminacja jednocząsteczkowa E1 – przegrupowanie karbokationu



+

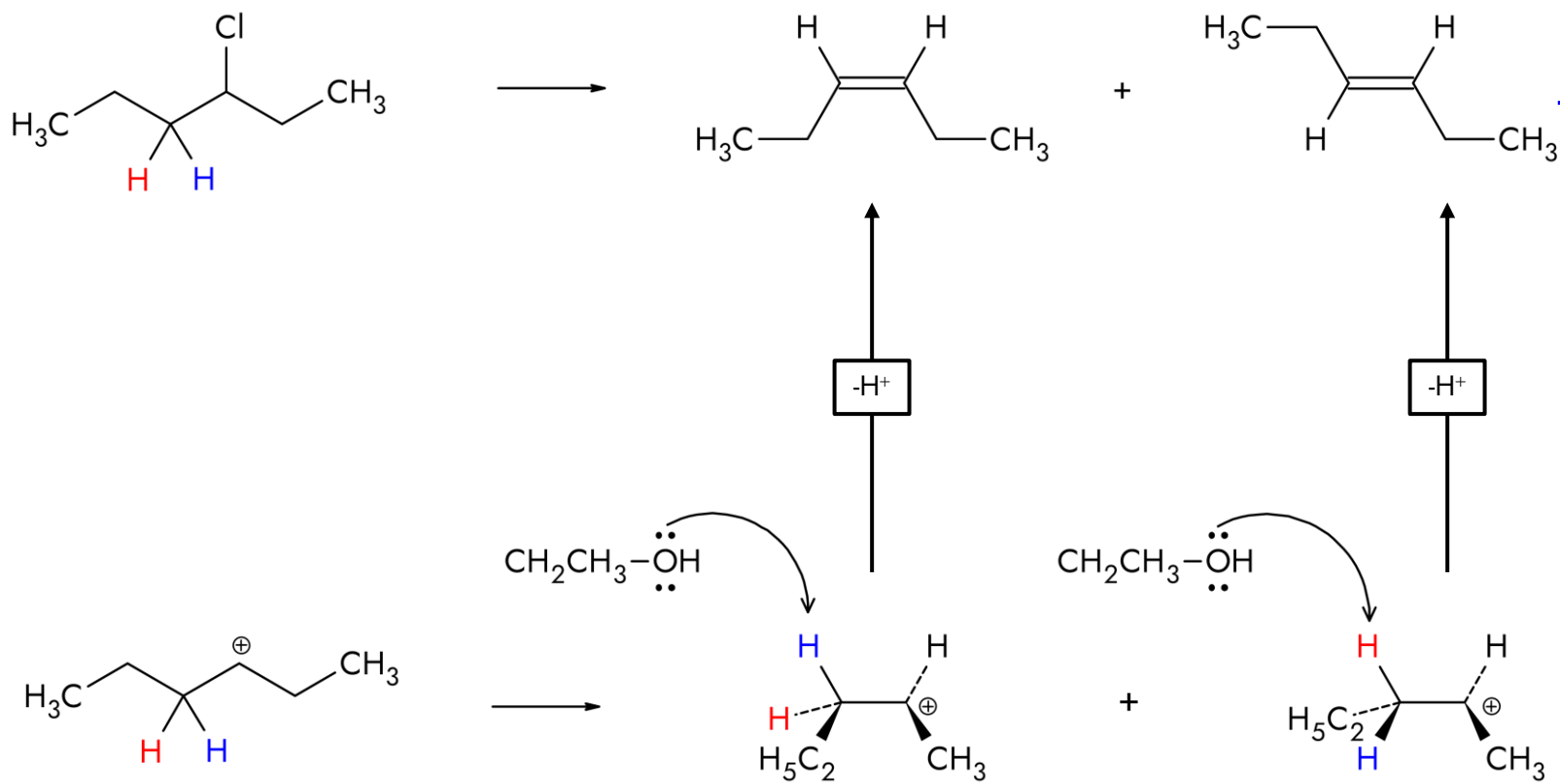


produkt główny
(trwalszy alken)

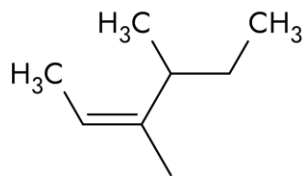
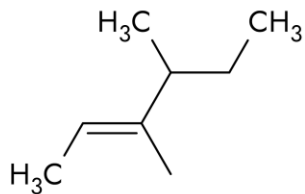
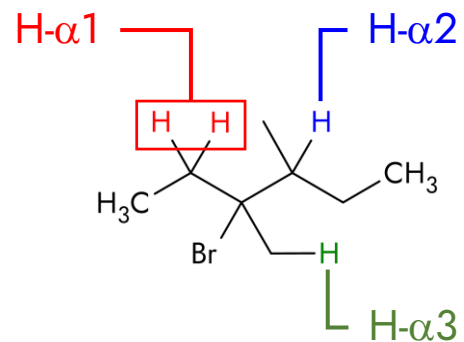


Bez przegrupowania karbokationu
przebieg reakcji byłby niemożliwy

Stereoselektywność E1

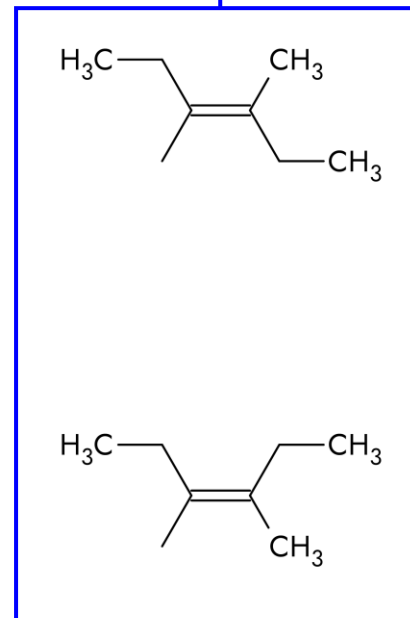


Stereoselektywność E1



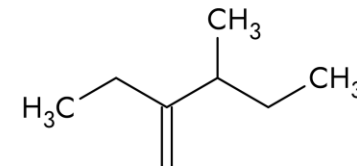
z eliminacji $H-\alpha1$
(E+Z)

+



z eliminacji $H-\alpha2$
(E+Z)

+



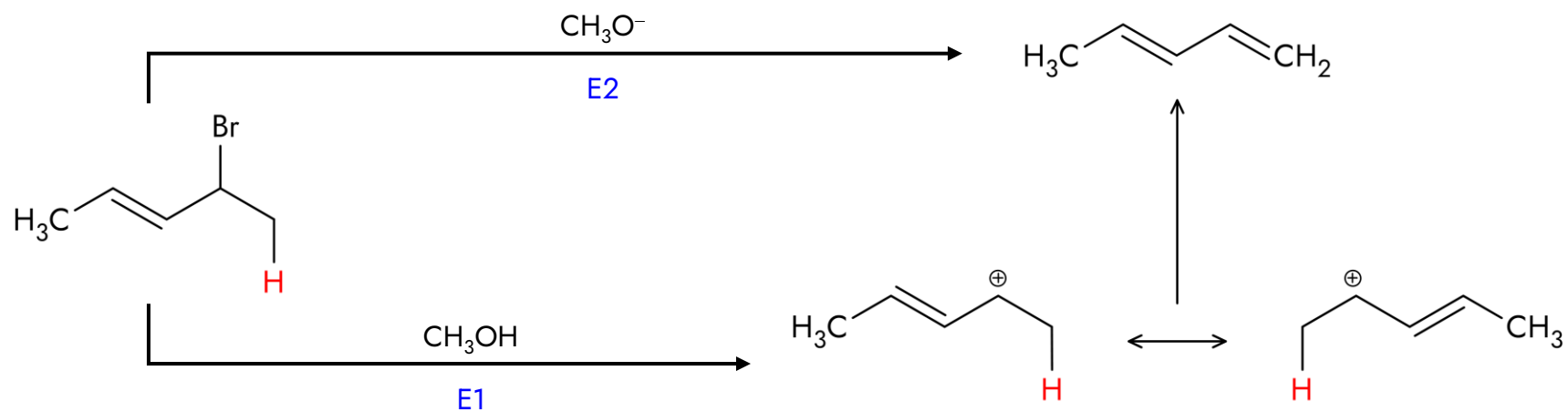
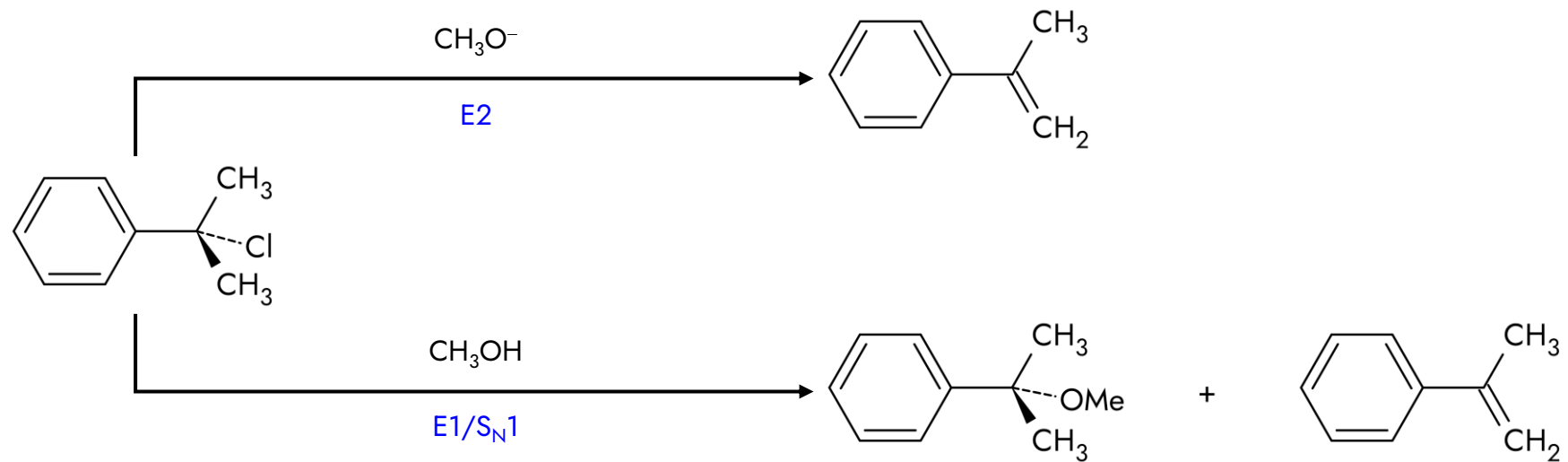
z eliminacji $H-\alpha3$

produkty główne
(tetrapodstawione alkeny)
izomer (E) w przewadze

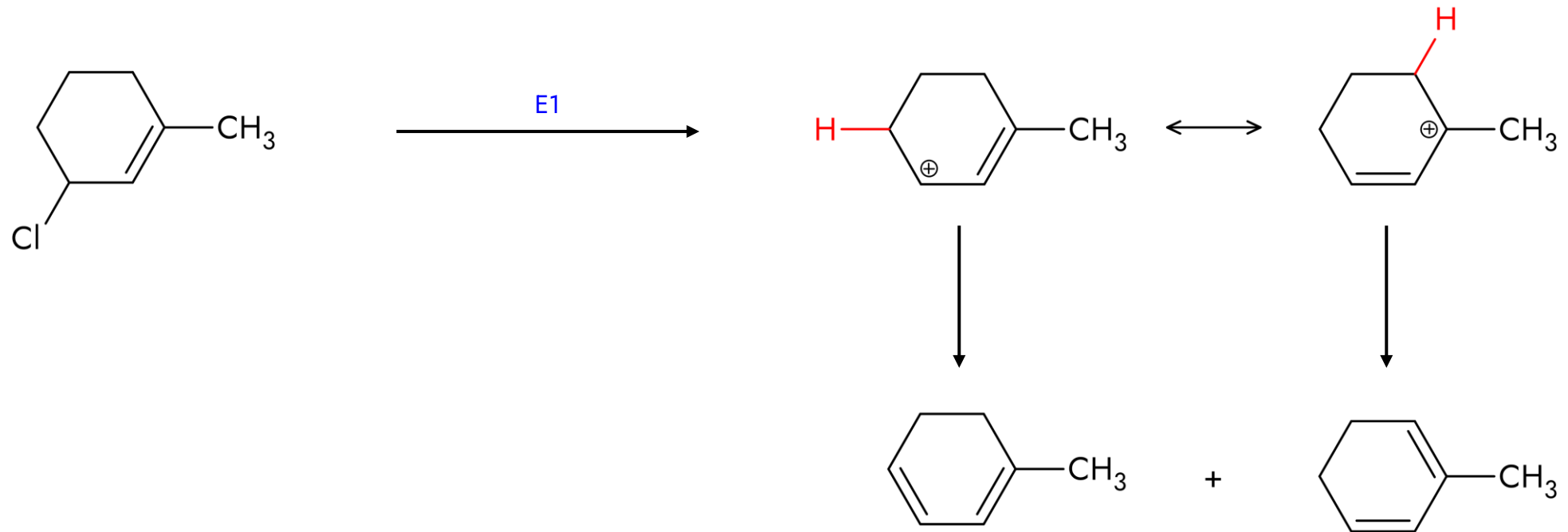
Stereochemia substytucji nukleofilowej i eliminacji – porównanie

Reakcja	Produkt(y)
S_N2	Jeden produkt o przeciwnej konfiguracji względem konfiguracji substratu
$E2$	2° at C-β: alkeny (E) i (Z); izomer (E) w przewodzie 3° at C-β: jeden alken o konfiguracji zależnej od konfiguracji absolutnej substratu
S_N1	Izomery (R) i (S) – racemat
$E1$	Alkeny (E) i (Z); izomer (E) w przewodzie

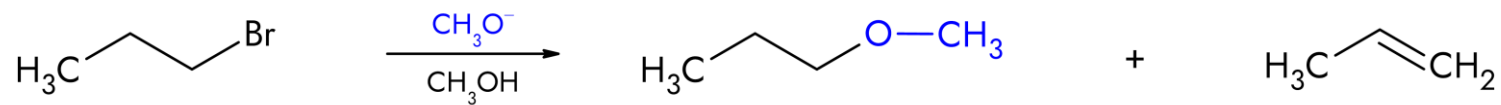
Eliminacja halogenków benzytowych i alilowych



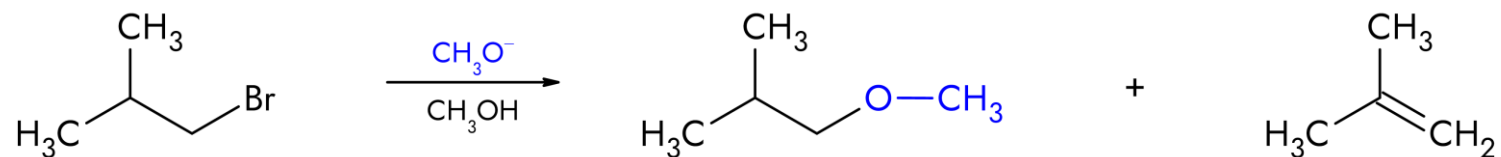
Eliminacja halogenków benzytowych i alilowych



Konkurencja S_N2/E2

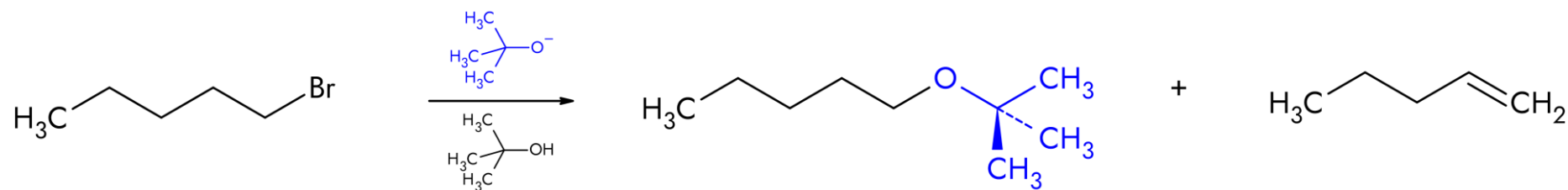


S_N2 vs E2
S_N2: 1° > 2° > 3°
E2: 1° < 2° < 3° (!!)

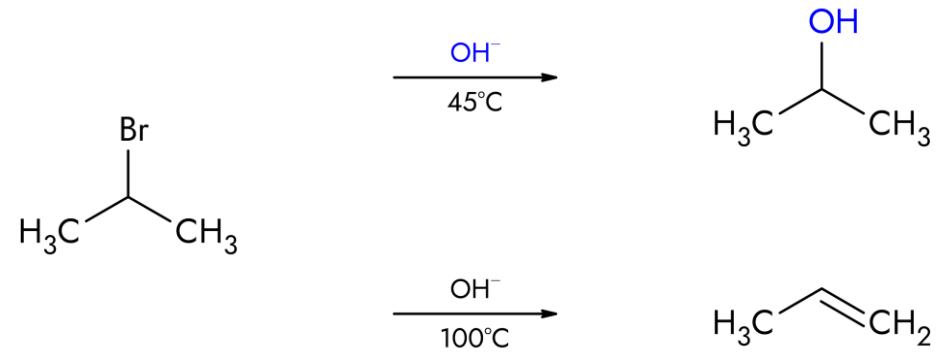


Eliminacji sprzyja:

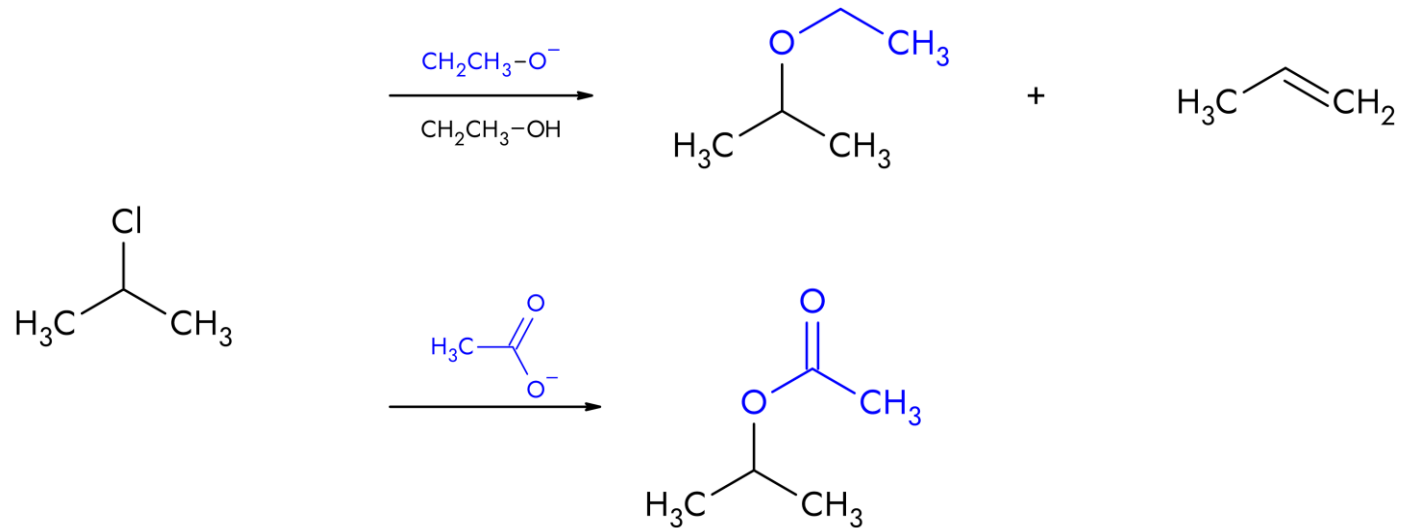
- halogenku rozbudowanego przestrzennie
- zasady rozbudowanej przestrzennie



Konkurencja SN₂/E₂

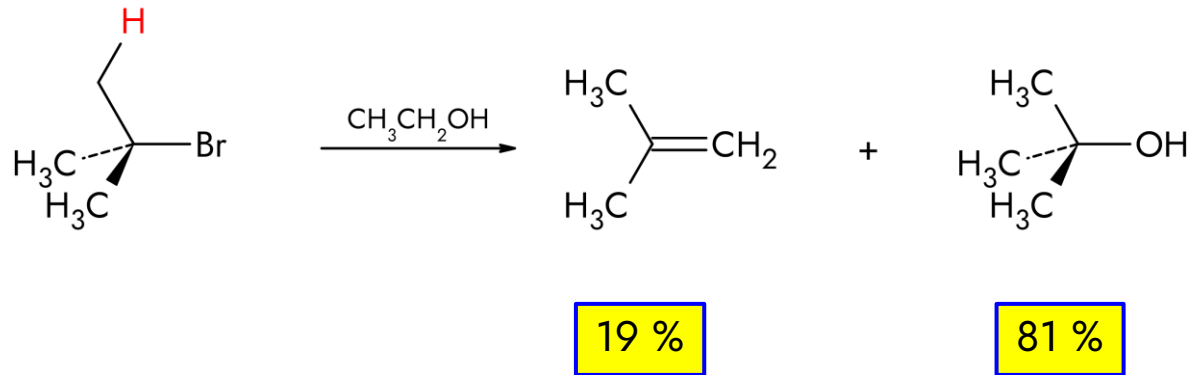


Eliminacji sprzyja wysoka temperatura

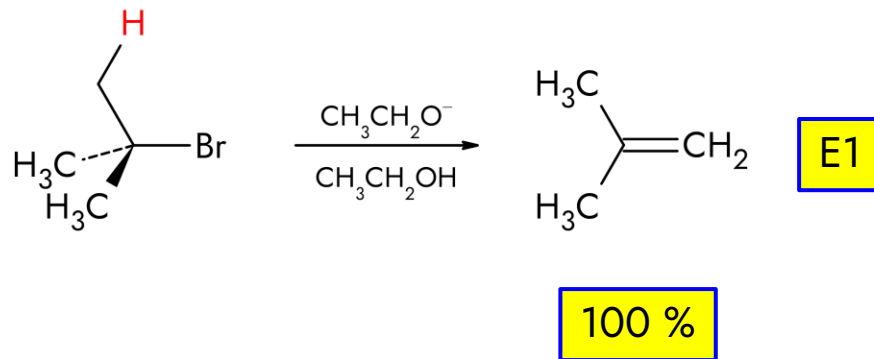


Eliminacji sprzyja użycie mocnej zasady, rozbudowanej przestrzennie

Konkurencja S_N1/E1

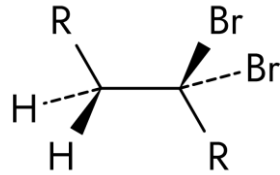


S_N1 zachodzi tylko w przypadku użycia słabego Nu



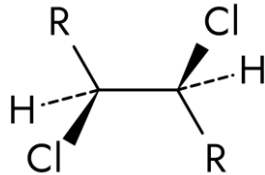
Eliminacja halogenków wicynalnych i geminalnych

halogenek geminalny

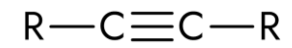
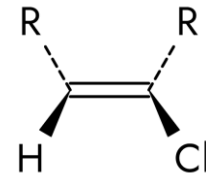
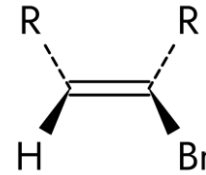


NaNH_2

halogenek wicynalny



halogenek winylowy



Podsumowanie reakcji substytucji i eliminacji

Typ halogenku	S_N1	S_N2	E1	E2
RCH_2X (1°)	Nie zachodzi	Bardzo uprzywilejowana	Nie zachodzi	Zachodzi przy użyciu silnych zasad
R_2CHX (2°)	Może zachodzić w przypadku halogenków benzytowych i allylowych	Konkuruje z E2	Może zachodzić w przypadku halogenków benzytowych i allylowych	Uprzywilejowana przy użyciu silnych zasad
R_3CX (3°)	Uprzywilejowana w rozpuszczalnikach hydroksylowych	Nie zachodzi	Konkuruje z S_N1	Uprzywilejowana przy użyciu zasad