

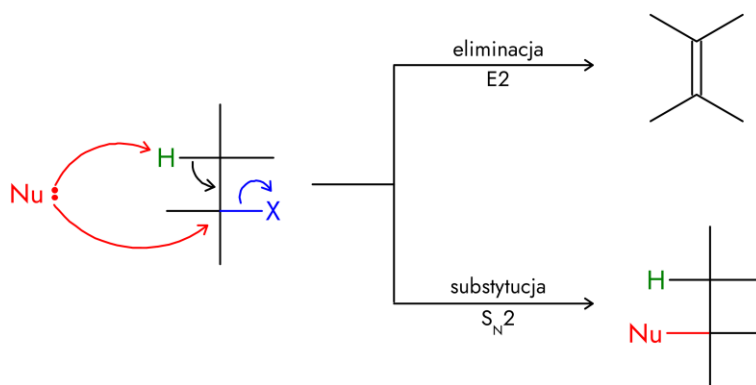
Konkurencyjność reakcji eliminacji i substytucji

Nukleofile i zasady mają wspólną cechę - zawierają wolną parę elektronową, dzięki której mogą atakować elektrofilowe centra. Z tego powodu każda zasada może działać jako nukleofil, a każdy nukleofil jako zasada. To właśnie dlatego reakcje eliminacji i substytucji często ze sobą konkurują. Rozpoznanie, który typ reakcji dominuje w danych warunkach, bywa trudne. W celu ułatwienia tego zadania, zestawiono poniżej najważniejsze czynniki wpływające na mechanizm reakcji i przedstawiono je na przykładach.

S_N2 vs. E2

Obie reakcje (S_N2 i E2) zachodzą najłatwiej w obecności wysokiego stężenia silnych nukleofilów lub zasad.

- Gdy odczynnik atakuje atom wodoru → zachodzi eliminacja (E2).
- Gdy atakowany jest atom węgla z grupą opuszczającą → zachodzi substytucja (S_N2).

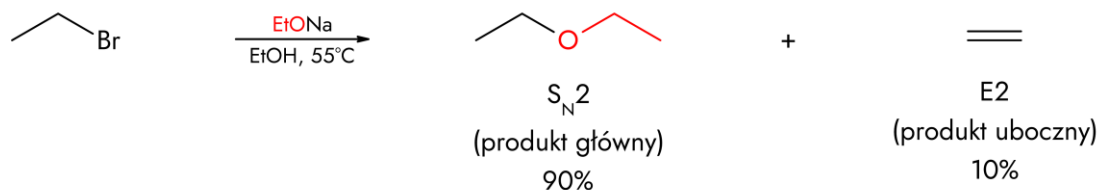


Rysunek 1. Konkurencyjność reakcji substytucji (S_N2) i eliminacji (E2).

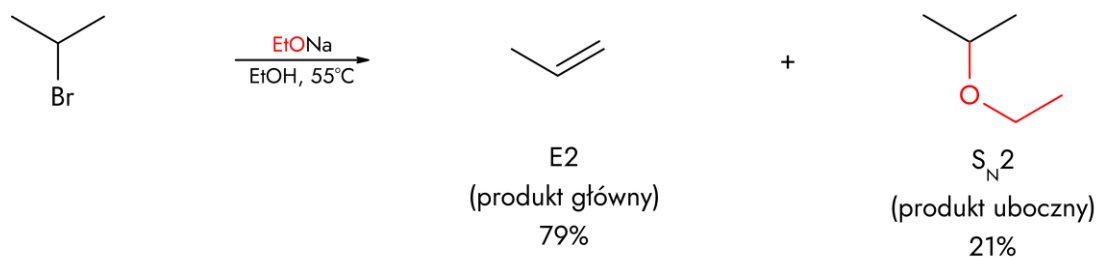
Czynniki decydujące:

1. Struktura substratu (halogenku alkilu):

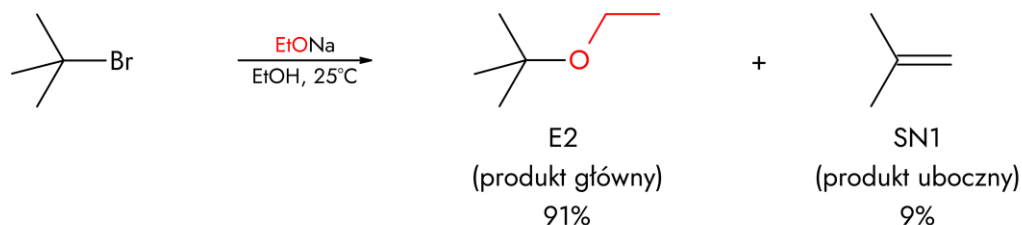
- Pierwszorzędowy halogenek alkilu + mała zasada (np. EtO^-) $\rightarrow$ sprzyja $\text{S}_{\text{N}}2$.



- Drugorzędowy substrat + mocna zasada $\rightarrow$ preferowana eliminacja (E2), bo steryczne utrudnienia hamują $\text{S}_{\text{N}}2$.



- Trzeciorzędowy halogenek alkilu $\rightarrow$ $\text{S}_{\text{N}}2$ praktycznie niemożliwa; dominuje eliminacja E2 (szczególnie przy wyższej temperaturze), a ewentualna substytucja przebiega tylko mechanizmem $\text{S}_{\text{N}}1$.

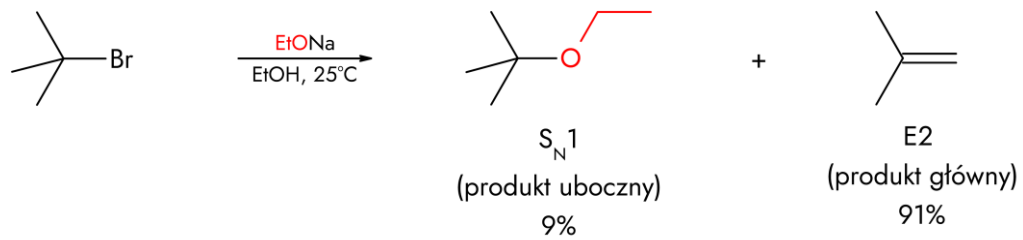


2. Temperatura:

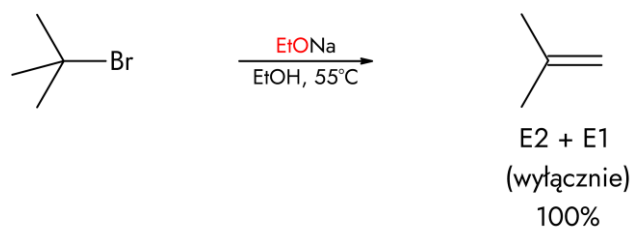
Reakcje eliminacji zachodzą łatwiej w wyższych temperaturach. Mają one większe energie aktywacji, ale są entropowo korzystniejsze niż substytucje. Zgodnie z równaniem Gibbsa ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), wzrost temperatury faworyzuje reakcje E.

Halogenopochodne

- Bez ogrzewania:

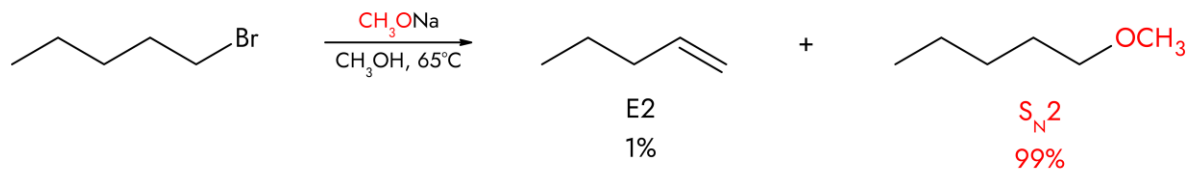


- Z ogrzewaniem:

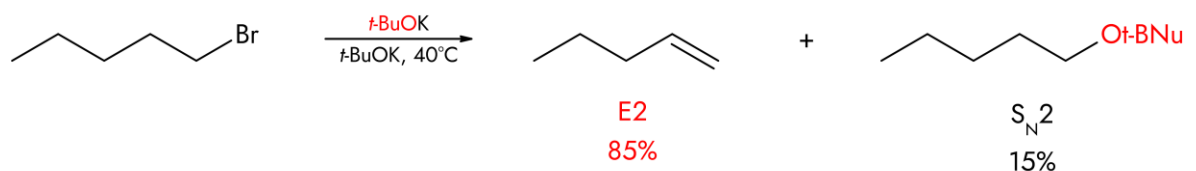


3. Wielkość zasady/nukleofila:

- Mała zasada (np. EtO^-) $\rightarrow$ możliwa S_N2 .



- Duża, rozbudowana zasada (np. $t\text{-BuO}^-$) $\rightarrow$ preferowana eliminacja (E2), ponieważ nie może podejść do węgla z grupą opuszczającą.



4. Zasadowość i polaryzowalność:

- Silne, mało polaryzowalne zasady (OH^- , NH_2^- , $t\text{-BuO}^-$) $\rightarrow$ sprzyjają eliminacji (E2).
- Słabe, polaryzowalne nukleofile (Cl^- , I^- , RS^- , CH_3COO^-) $\rightarrow$ sprzyjają substytucji (S_N2).

S_N1 vs. E1 (reakcje z udziałem karbokationu):

- Obie reakcje przebiegają przez ten sam etap pośredni - karbokation.
- Trzeciorzędowe halogenki łatwo tworzą karbokationy - sprzyjają zarówno S_N1, jak i E1.
- Stosowanie słabych nukleofilów i rozpuszczalników polarnych ułatwia te procesy.
- W niższych temperaturach częściej zachodzi substytucja (S_N1), natomiast eliminacja (E1) zyskuje na znaczeniu przy wyższych temperaturach.
- W praktyce jednak S_N1 rzadko jest używana do syntez - halogenki trzeciorzędowe zbyt łatwo ulegają eliminacji.

Jeśli celem jest otrzymanie produktu eliminacji z substratu trzeciorzędowego, należy zastosować silną zasadę (np. $t\text{-BuO}^-$), aby przejść mechanizmem E2, omijając S_N1/E1.

Podsumowanie:

Reakcje substytucji i eliminacji nukleofilowej konkurują ze sobą, ponieważ zachodzą z udziałem tych samych reagentów (nukleofilów/zasad). Wybór dominującego mechanizmu zależy od:

- Budowy substratu (im większa przeszkoda steryczna, tym bardziej faworyzowana eliminacja),
- Rodzaju zasady/nukleofila (duża i silna sprzyja eliminacji),
- Polaryzowalności i zasadowości (silne, niepolaryzowalne - eliminacja; słabe, polaryzowalne - substytucja),
- Temperatury reakcji (wyższa temperatura promuje eliminację),
- Mechanizmu reakcji (S_N2/E2 - dwucząsteczkowe; S_N1/E1 — jednocząsteczkowe z karbokationem).

Przemysłany dobór tych czynników pozwala kontrolować, czy dominować będzie reakcja substytucji, czy eliminacji.