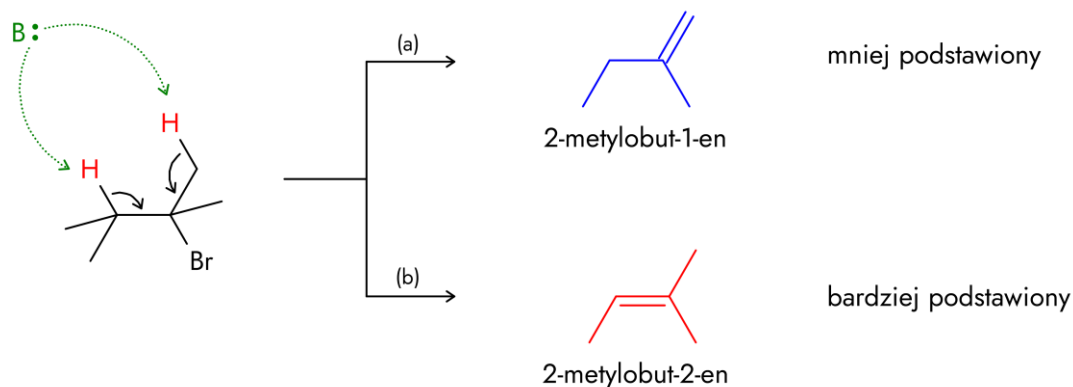


Reguła Zajcewa i Hofmanna

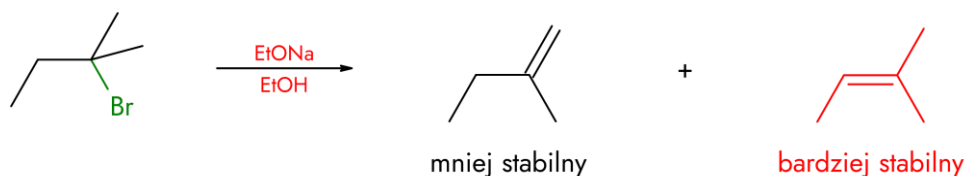
Podczas dehydrohalogenowania halogenków alkilowych często powstaje więcej niż jeden możliwy produkt alkenowy. Przykładowo, w reakcji eliminacji 2-bromo-2-metylobutanu mogą powstać dwa alkeny: 2-metylobut-2-en oraz 2-metylobut-1-en, zależnie od tego, który atom wodoru zostanie usunięty. Odpowiednie ścieżki reakcji pokazano jako (a) i (b).



Rysunek 1. Możliwe produkty alkenowe reakcji eliminacji halogenopochodnych.

Użycie „małej” objętościowo zasady:

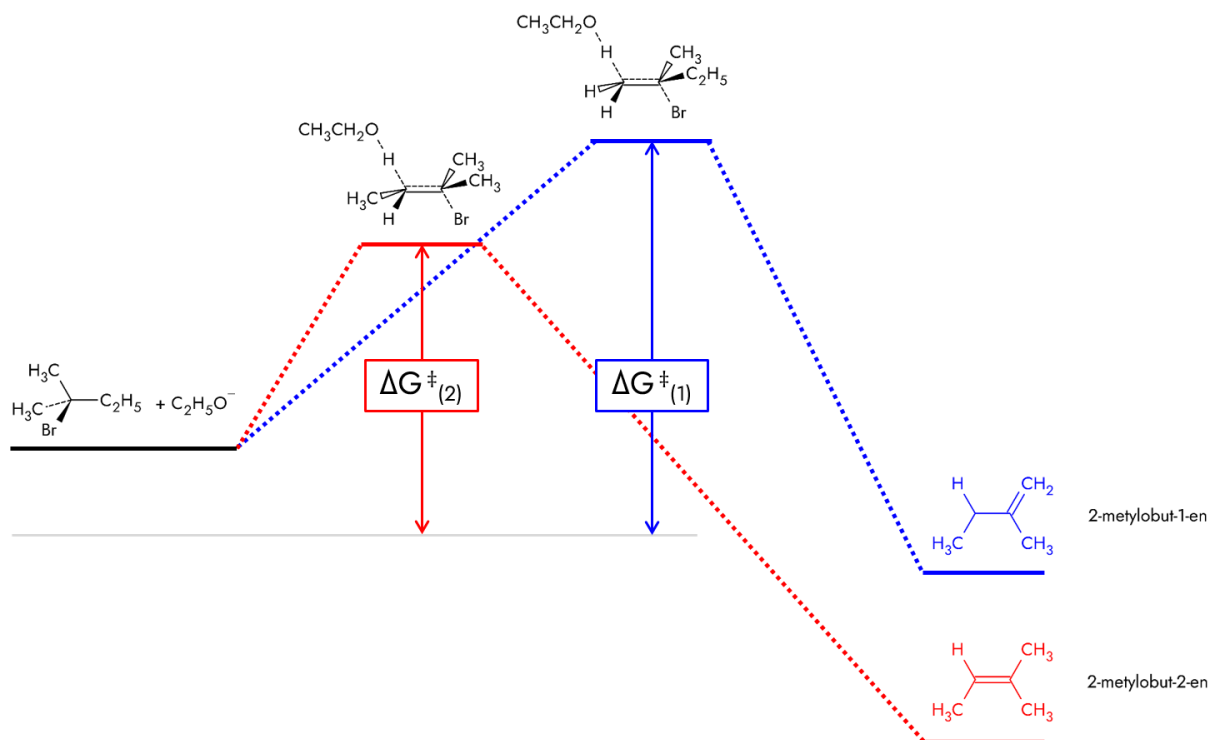
Jeśli jako zasadę zastosujemy małe, mniej sterycznie rozbudowane jony (takie jak etanolan lub jon hydroksylowy), preferowanym produktem będzie ten alken, który jest bardziej podstawiony, a więc bardziej stabilny. W tym przypadku 2-metylobut-2-en, jako trójpodstawiony alken (z trzema grupami alkilowymi przy węglach wiązania podwójnego), jest bardziej stabilny niż 2-metylobut-1-en, który ma tylko dwa podstawienia. Dlatego też 2-metylobut-2-en dominuje jako główny produkt reakcji.



Rysunek 2. W przypadku użycia małej zasady jako produkt główny powstaje alken o większym stopniu podstawienia atomów węgla wiązania podwójnego.

Zjawisko to jest zgodne z **regułą Zajcewa**, która mówi, że w eliminacjach preferencyjnie powstaje bardziej podstawiony (i tym samym stabilniejszy) alken.

Przyczyna tego zachowania jest związana z charakterem podwójnego wiązania, które powstaje w stanie przejściowym dla każdej reakcji:

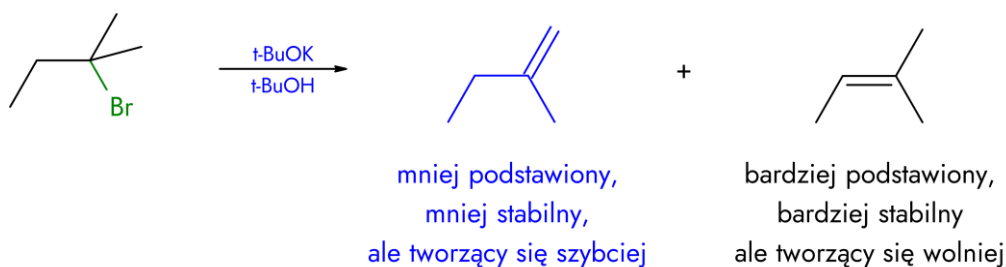


Rysunek 3. Profil energetyczny reakcji eliminacji z możliwym utworzeniem dwóch produktów alkenowych. Stan przejściowy w reakcji (1) jest wyżej energetyczny ponieważ przypomina mniej trwały z możliwych produktów alkenowych, stan przejściowy o niższej energii (reakcja 2) przypomina bardziej trwały możliwy produkt alkenowy.

Powodem tej selektywności jest różnica w stabilności stanów przejściowych. W przypadku powstawania 2-metylobut-2-enu, stan przejściowy już częściowo przypomina bardziej podstawiony alken i jest przez to energetycznie bardziej korzystny - ma niższą energię swobodną. Z kolei stan przejściowy prowadzący do mniej podstawionego 2-metylobut-1-enu jest mniej stabilny. Mniejsza energia stanu przejściowego przekłada się na niższą energię aktywacji i szybsze tempo reakcji - dlatego bardziej podstawiony alken powstaje szybciej. Jest to przykład **kontroli kinetycznej**, gdzie o dominującym produkcie decyduje szybkość jego tworzenia, a nie tylko końcowa stabilność.

Użycie „dużej” objętościowo zasady:

Jednakże, sytuacja zmienia się, gdy do eliminacji użyjemy zasady o dużych rozmiarach przestrzennych, takiej jak *tert*-butanolan potasu (*t*-BuOK), rozpuszczony w alkoholu *tert*-butylowym. W takich warunkach głównym produktem okazuje się mniej podstawiony alken, czyli 2-metylobut-1-en.



Rysunek 4. W przypadku użycia dużej zasady jak produkt główny powstaje alken o mniejszym stopniu podstawienia atomów węgla wiązania podwójnego, czyli alken o stabilności mniejszej.

Dlaczego tak się dzieje?

Ponieważ duża zasada ma trudności z dostępem do bardziej wewnętrznych (drugorzędowych 2°) atomów wodoru z powodu przeszkód sterycznych. Zamiast tego łatwiej usuwa jeden z bardziej odstępionych (pierwszorzędowych, 1°) protonów z grupy metylowej. Dodatkowo w rozpuszczalniku, jakim jest *t*-BuOH, zasada tworzy uwodnione lub związane struktury, co jeszcze bardziej zwiększa jej rozmiar efektywny.

W przypadku, gdy reakcja prowadzi do mniej podstawionego alkenu jako produktu głównego, mówimy, że eliminacja przebiega zgodnie z **regułą Hofmanna**.

Związek reguły Zajcewa i Hofmanna z kontrolą kinetyczną i termodynamiczną:

Element	Reguła Zajcewa	Reguła Hofmanna
Preferowany produkt	Bardziej podstawiony alken (np. trójpodstawiony)	Mniej podstawiony alken (np. jednopodstawiony)
Stabilność produktu	Większa alken bardziej podstawiony = bardziej termodynamicznie stabilny	Mniejsza alken mniej podstawiony = mniej stabilny

Halogenopochodne

Element	Reguła Zajcewa	Reguła Hofmanna
Stan przejściowy	Stabilniejszy bardziej rozbudowany alken już zaczyna się formować	Często mniej stabilny (duże przeszkody steryczne, gorsze ułożenie orbitalne)
Rodzaj kontroli	Zazwyczaj kontrola termodynamiczna wybierany jest bardziej stabilny produkt końcowy	Zazwyczaj kontrola kinetyczna wybierany jest szybciej powstający produkt, nawet jeśli mniej stabilny
Rodzaj zasady	Mała zasada (np. EtO^-, OH^-) może dotrzeć do mniej dostępnych atomów H	Duża zasada (np. t-BuOK) ma łatwiejszy dostęp tylko do bardziej odsonionych atomów H
Typowe warunki	Wyższa temperatura, dłuższy czas = sprzyjają osiągnięciu równowagi	Niższa temperatura, krótszy czas = decyduje szybkość reakcji

- **Kontrola kinetyczna:** liczy się szybkość reakcji - produkt powstaje szybciej, nawet jeśli jest mniej stabilny.
- **Kontrola termodynamiczna:** liczy się stabilność produktu - nawet jeśli powstaje wolniej, to ostatecznie dominuje dzięki niższej energii.
- W eliminacjach E2 dobór zasady i warunków pozwala sterować, który z produktów (Zajcewa vs. Hofmanna) będzie preferowany.

Podsumowanie:

- Reguła Zajcewa: przy użyciu małych zasad powstaje głównie bardziej podstawiony i stabilniejszy alken (np. 2-metylobut-2-en) - kontrola termodynamiczna (równowagowa).
- Reguła Hofmanna: duże, sterycznie rozbudowane zasady (np. t-BuOK) sprzyjają tworzeniu mniej podstawionego alkenu (np. 2-metylobut-1-en), ponieważ łatwiej im oderwać bardziej dostępny atom wodoru - kontrola kinetyczna (szybkość i dostępność atomów wodoru, nie równowagowa).
- Kluczowe czynniki decydujące o produkcie: rozmiar zasady, dostępność atomów wodoru, stabilność stanu przejściowego i energia aktywacji.