

# Reakcje eliminacji halogenków alkilowych



KATEDRA  
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

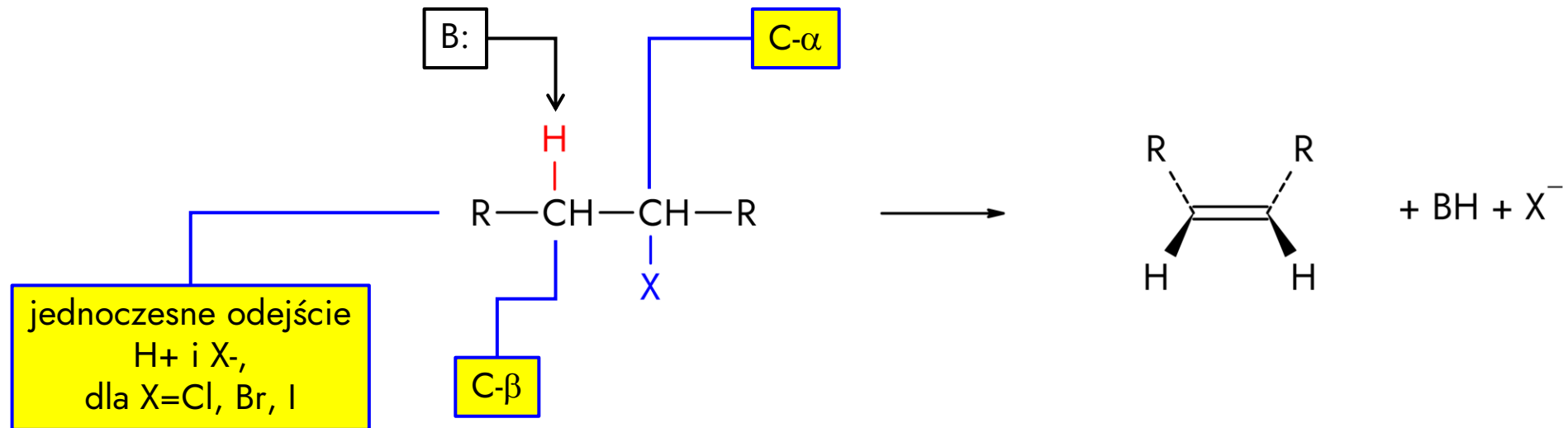
Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

mail: [p\\_niemiec@atar.edu.pl](mailto:p_niemiec@atar.edu.pl)

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

## Eliminacja dwucząsteczkowa – E2

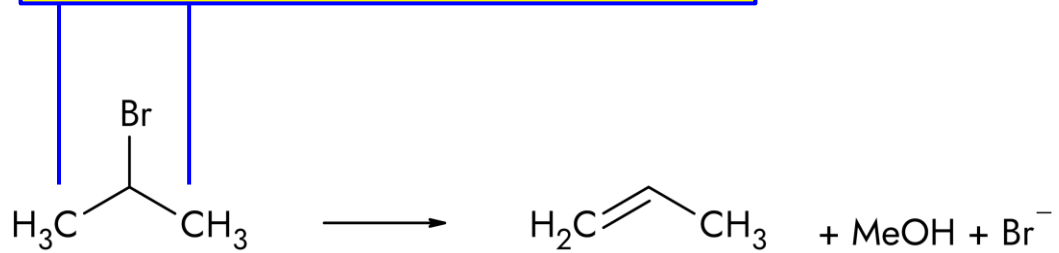


Względna reaktywność halogenków w zależności od:

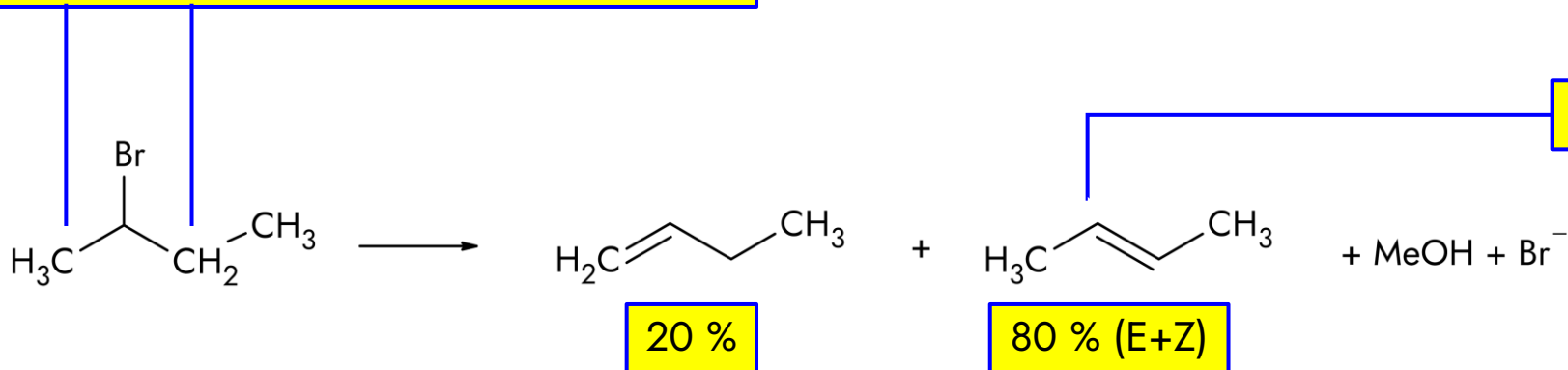
Rodzaju X	RF	RCl	RBr	RI
Rzędowości X	1° (nie reaguje)	2°		3°

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

dwa at. C-β symetrycznie podstawione



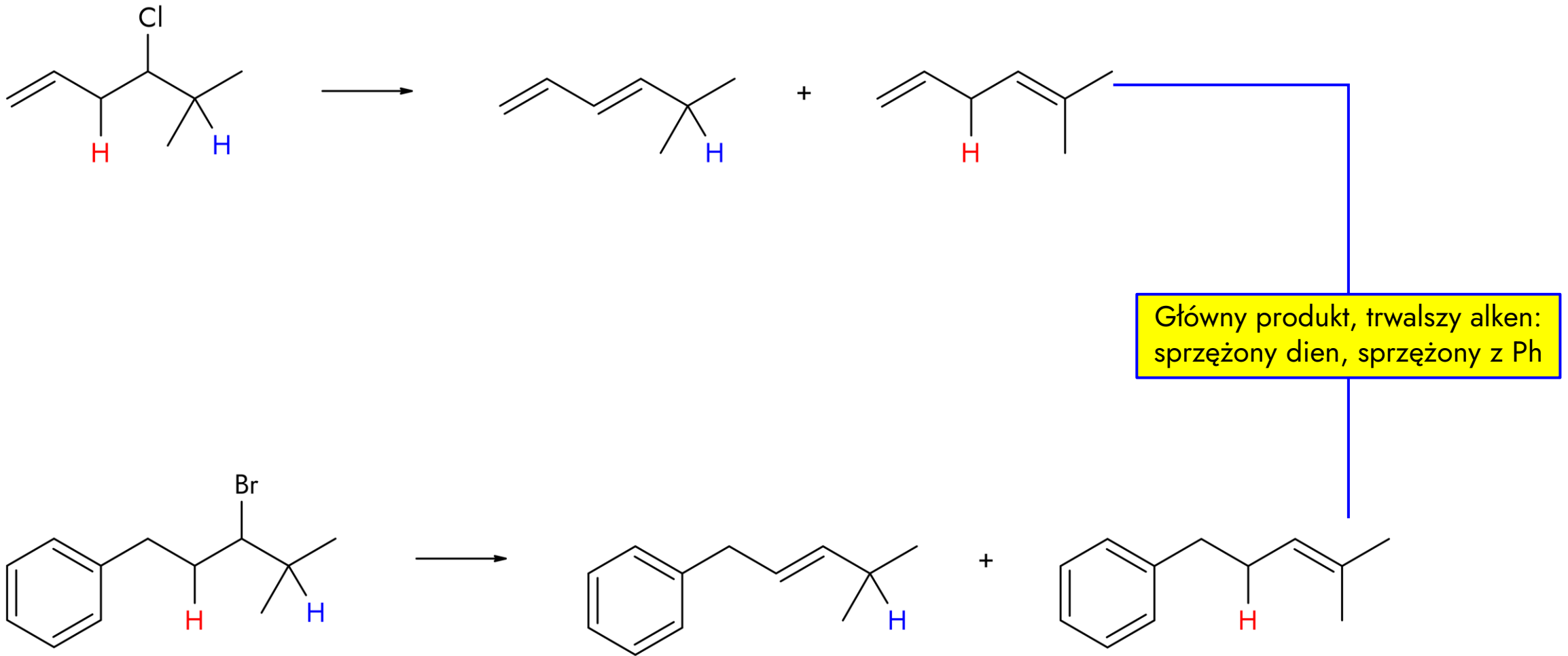
dwa at. C-β niesymetrycznie podstawione



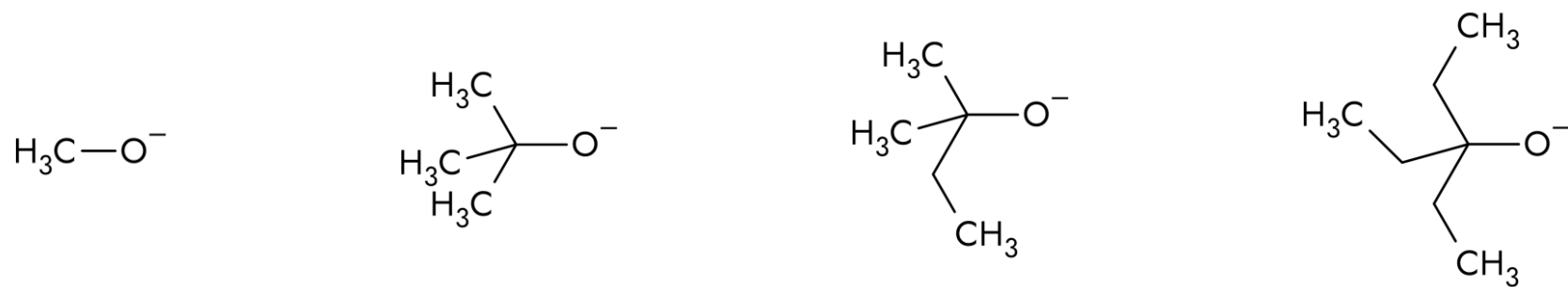
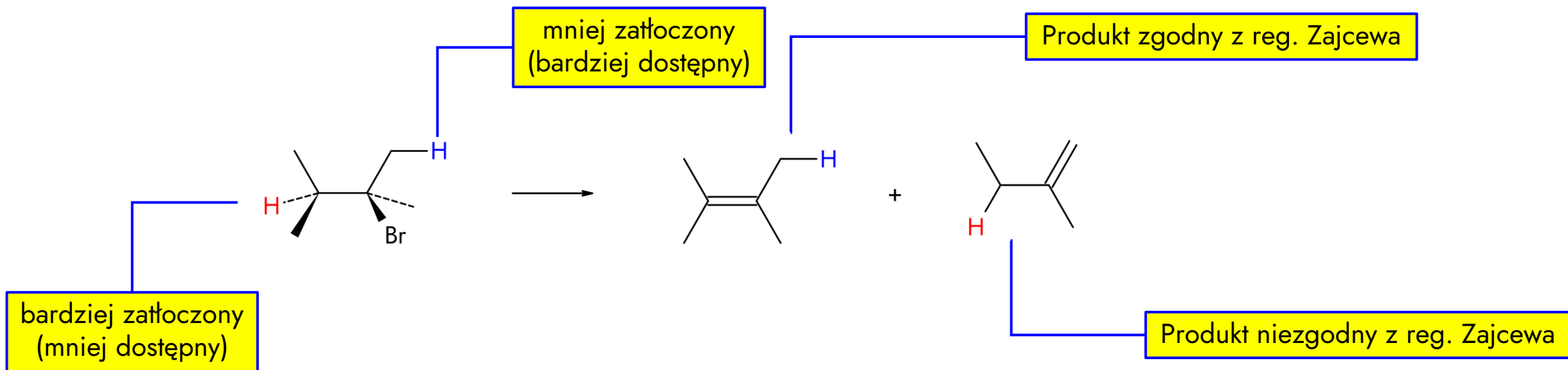
## Reguła Zajcewa:

Głównym produktem E2 niesymetrycznie podstawionego halogenku alkilu jest trwalszy alken

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

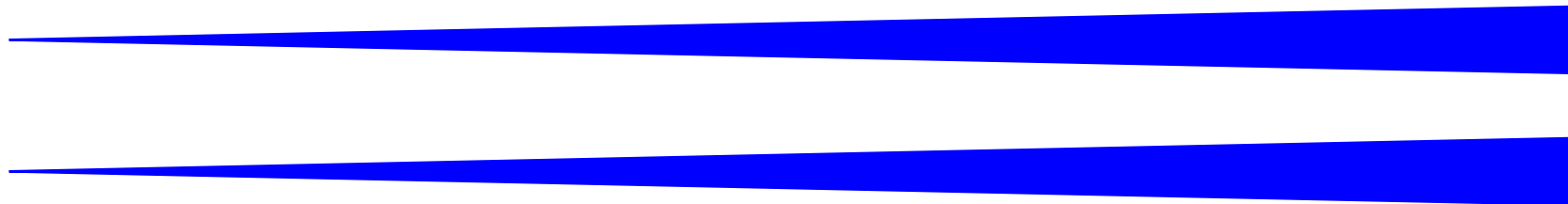


## Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rozmiar zasady

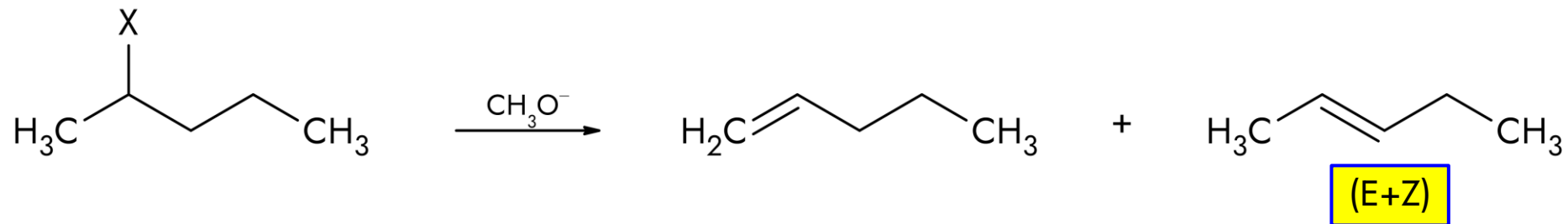


Rozmiar przestrzenny zasady

skłonność do powstania produktu niezgodnego z regułą Zajcewa

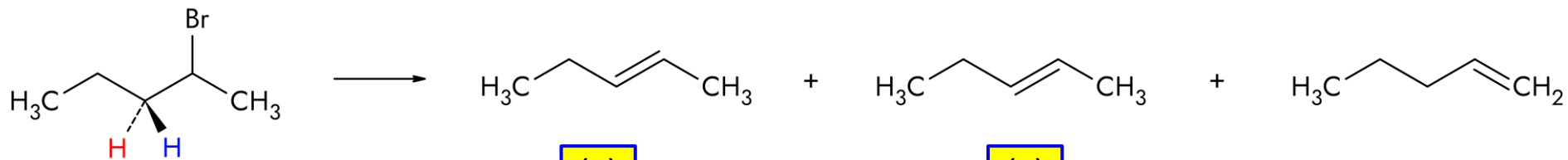


## Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rodzaj halogenu



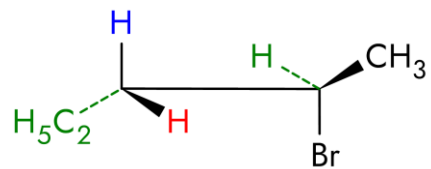
$\text{X}^-$	Cl	Br	I
HX (pKa)	-7	-9	-10
moc HX			
zasadowość $\text{X}^-$			
udział produktu zgodnego z regułą Zajcewa			

# Stereoselektywność E2 (*anti*-eliminacja, dwa atomy H- $\beta$ )

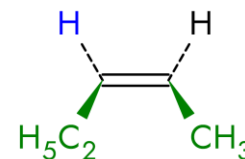
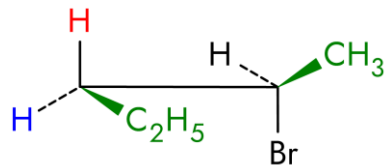
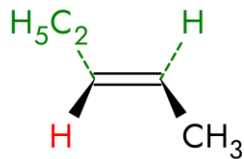


(E)

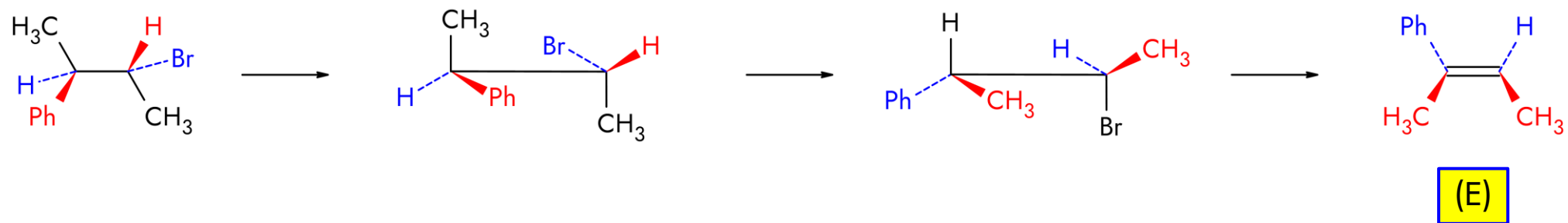
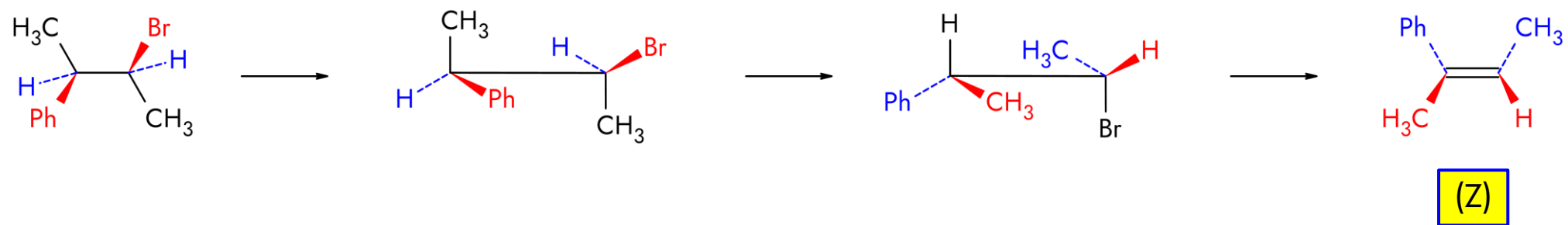
(Z)



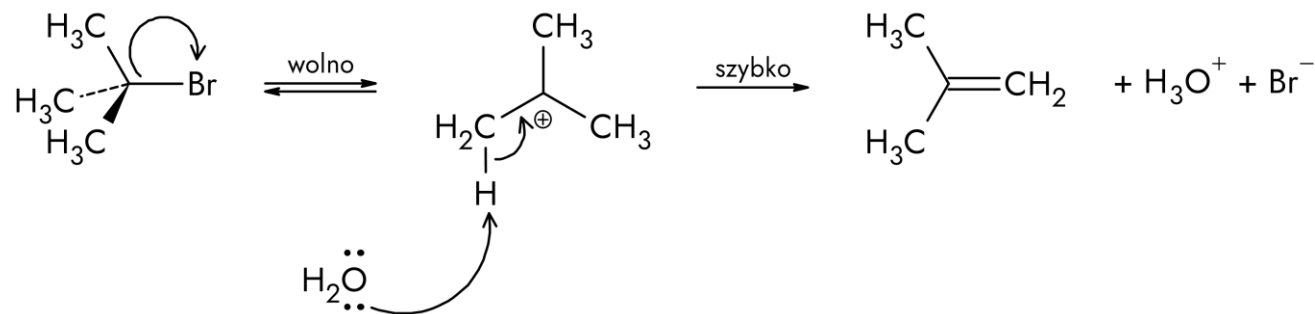
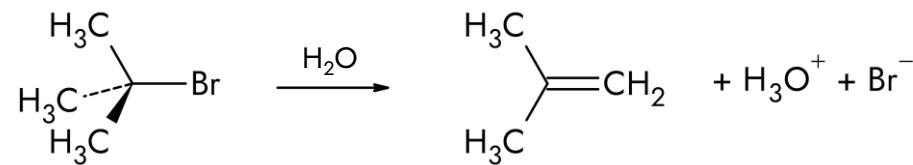
konformacja trwalsza



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



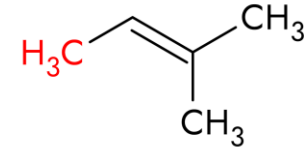
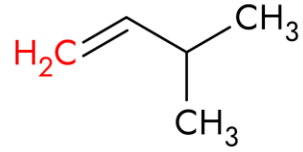
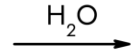
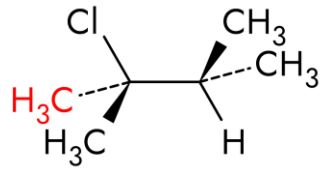
## Eliminacja jednocząsteczkowa E1



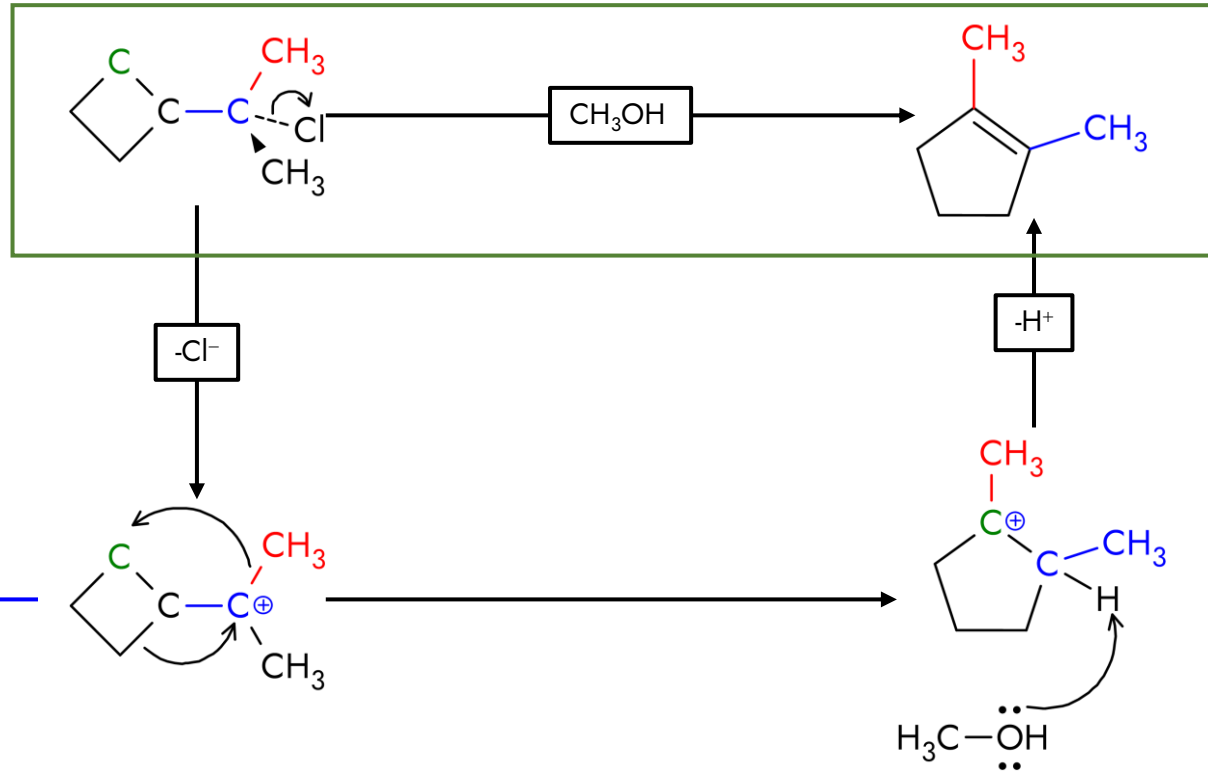
Względna reaktywność halogenków w zależności od:

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

# Eliminacja jednocząsteczkowa E1 – przegrupowanie karbokationu

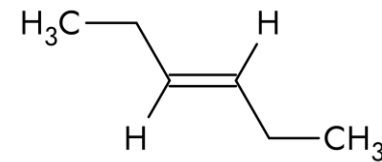
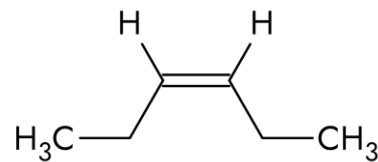
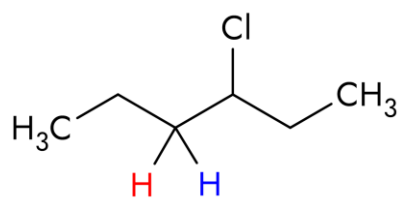


produkt główny  
(trwalszy alken)

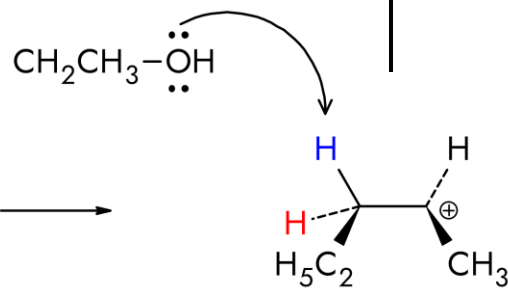
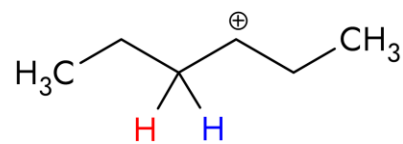


Bez przegrupowania karbokationu przebieg reakcji byłby niemożliwy

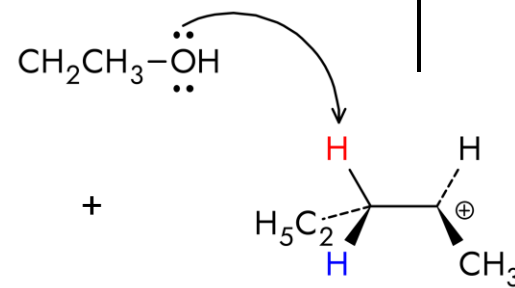
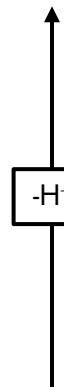
# Stereoselektywność E1



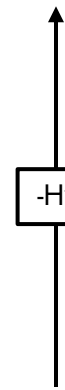
produkt główny  
(trwalszy alken)



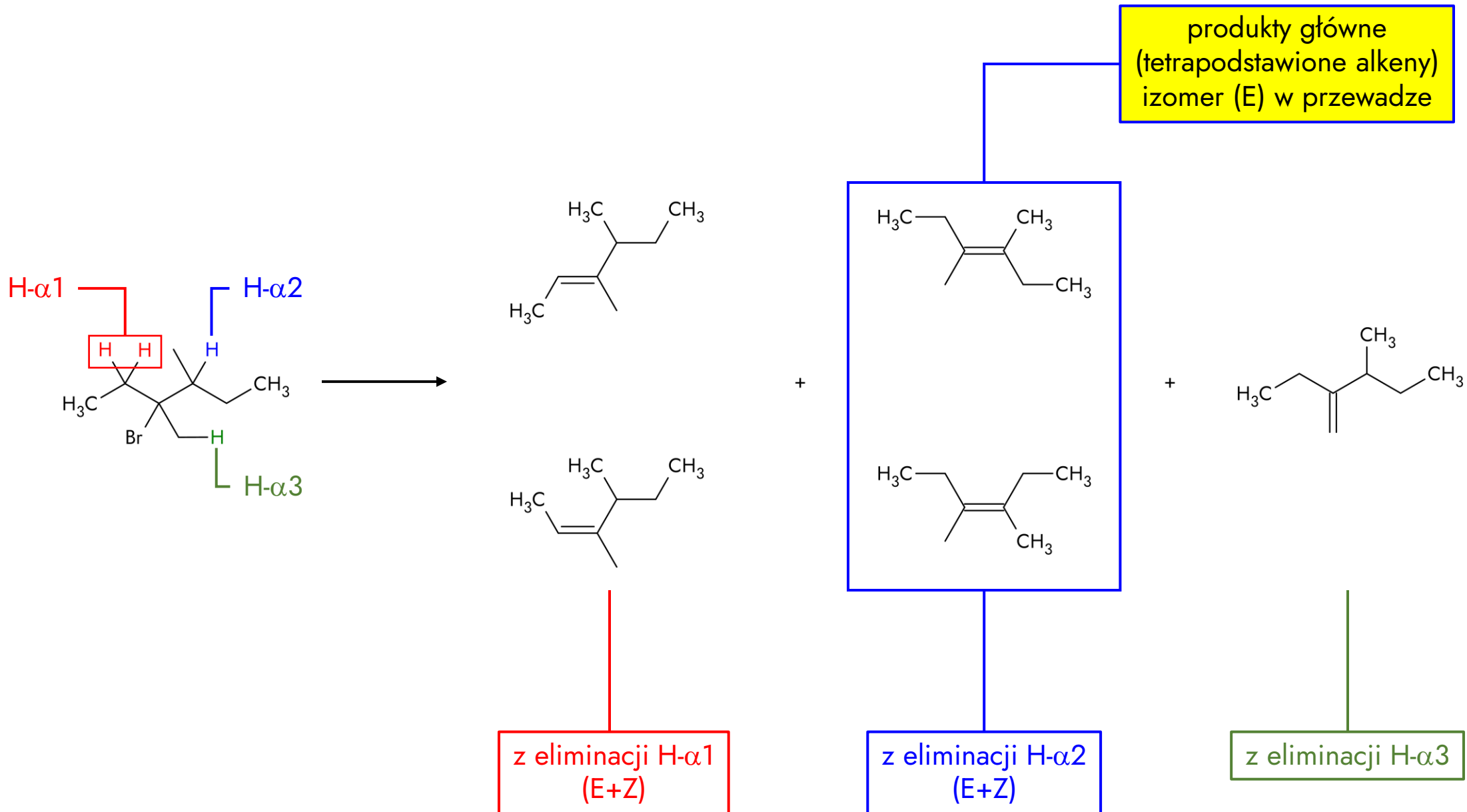
-H<sup>+</sup>



-H<sup>+</sup>



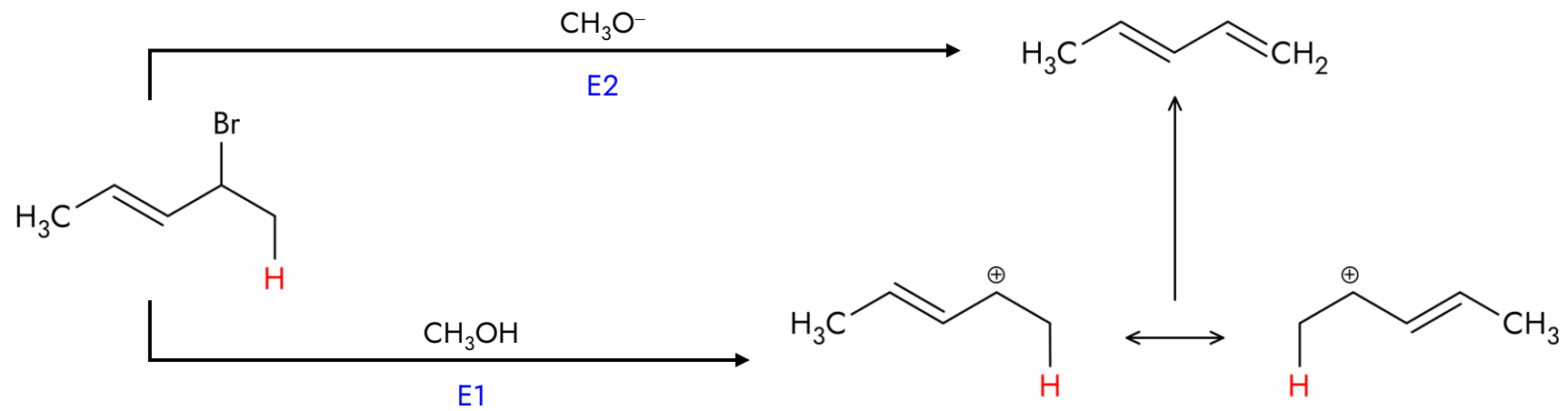
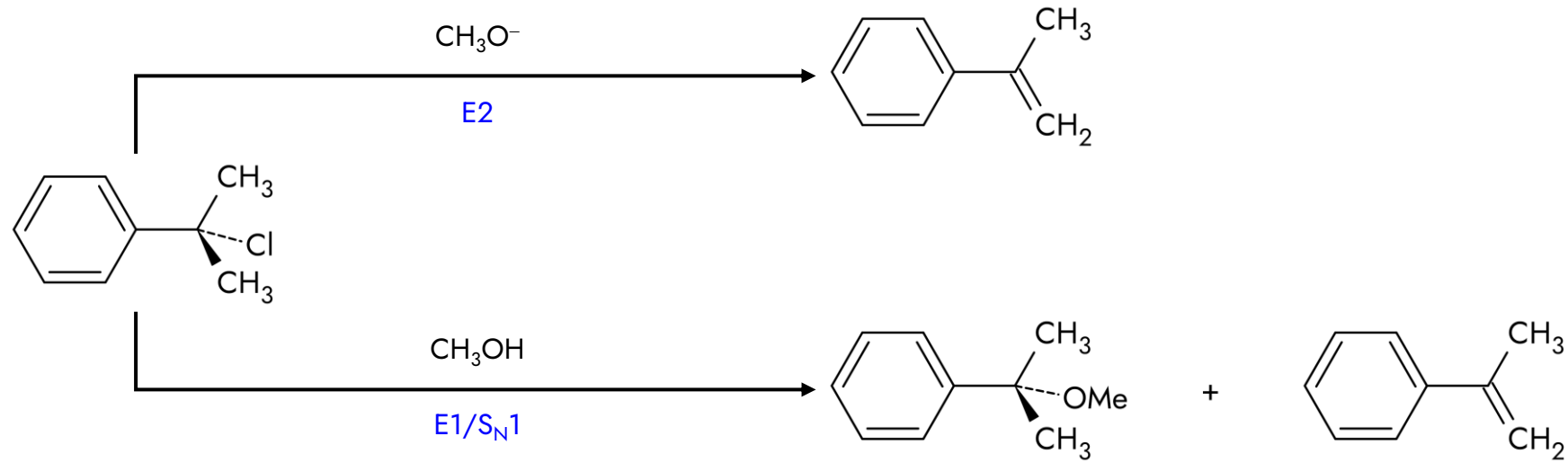
# Stereoselektywność E1



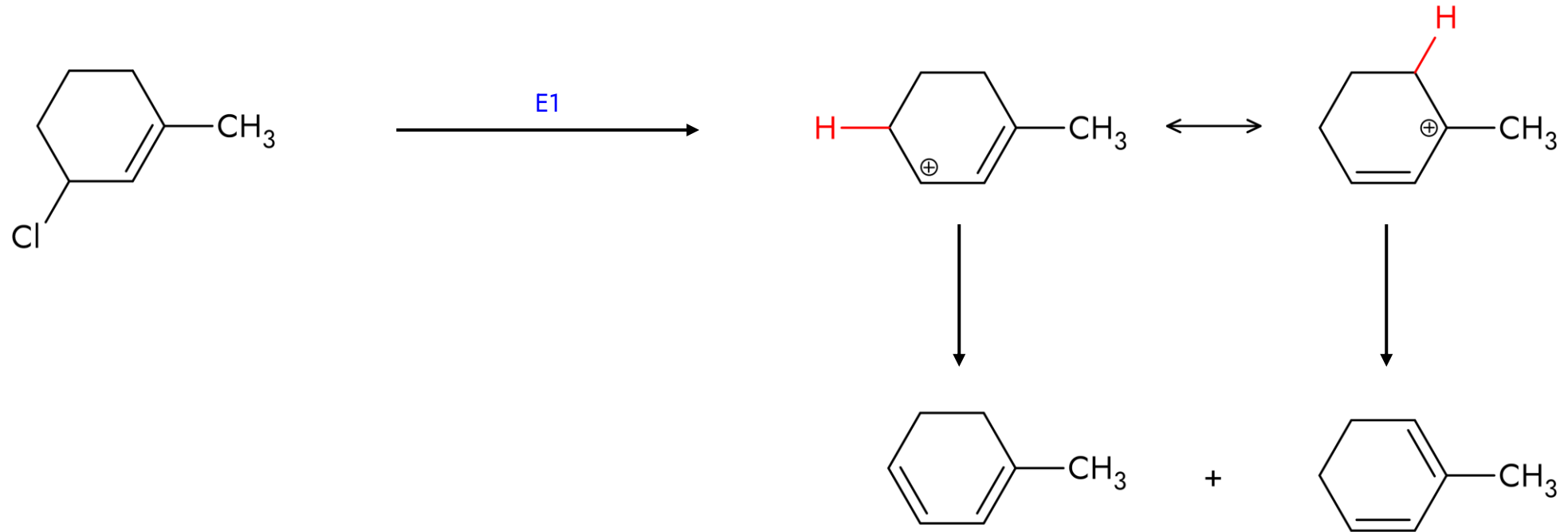
## Stereochemia substytucji nukleofilowej i eliminacji - porównanie

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 przewadze 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 przewadze

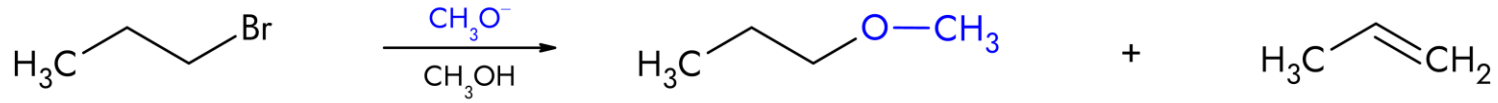
# Eliminacja halogenków benzytowych i allilowych



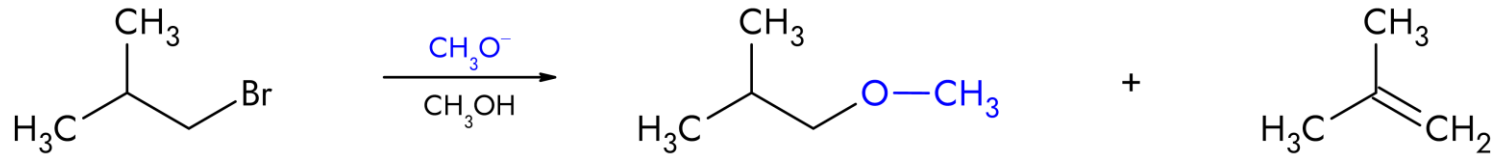
# Eliminacja halogenków benzytowych i allilowych



# Konkurencja SN2/E2

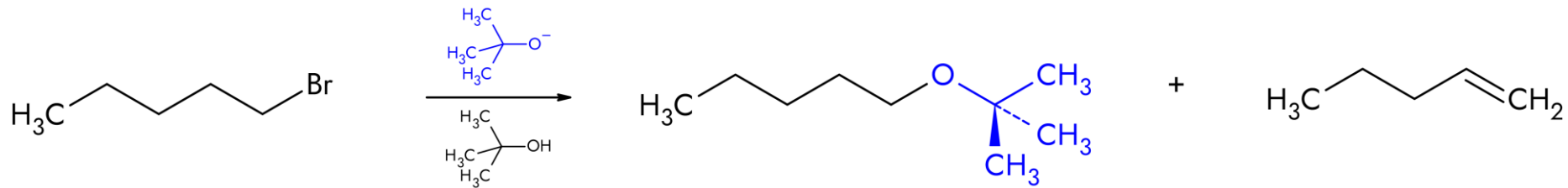


**S<sub>N</sub>2 vs E2**  
S<sub>N</sub>2: 1° > 2° > 3°  
E2: 1° < 2° < 3° (!!)

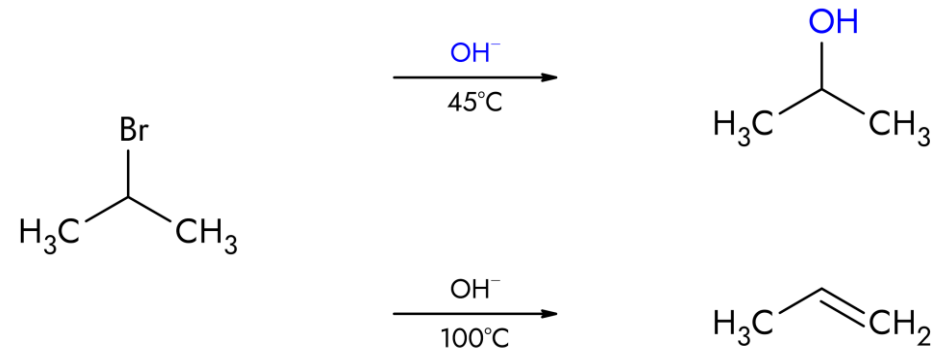


**Eliminacji sprzyja:**

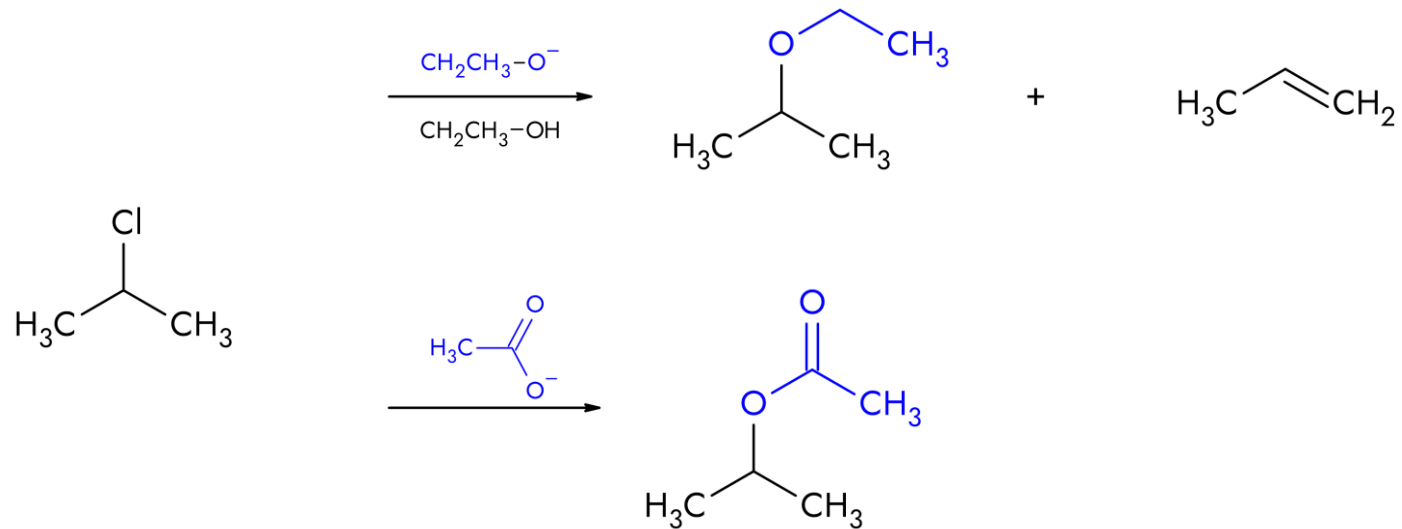
- halogenku rozbudowanego przestrzennie
- zasady rozbudowanej przestrzennie



## Konkurencja SN2/E2

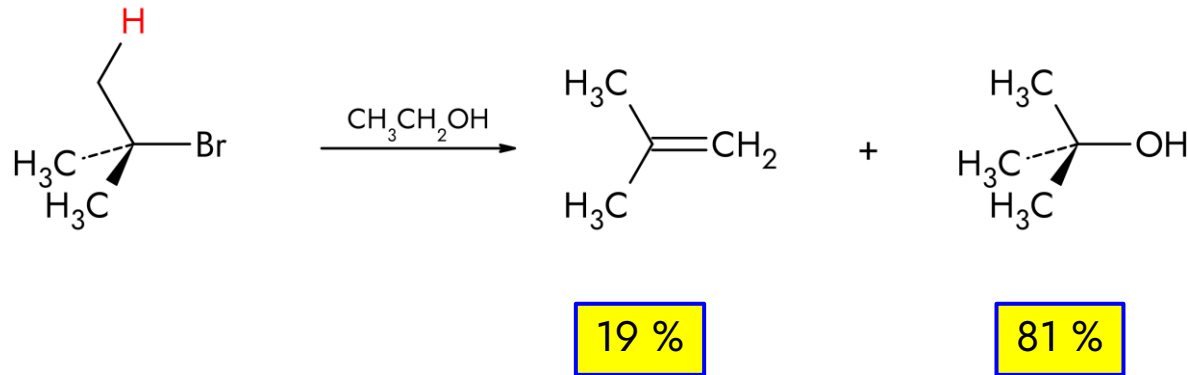


Eliminacji sprzyja wysoka temperatura



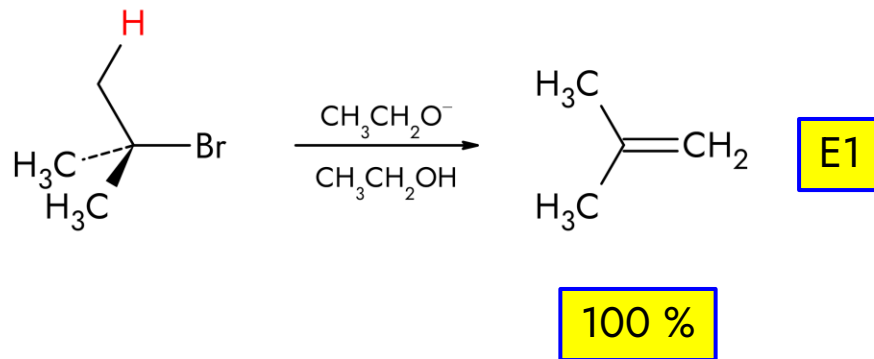
Eliminacji sprzyja użycie mocnej zasady, rozbudowanej przestrzennie

# Konkurencja S<sub>N</sub>1/E1

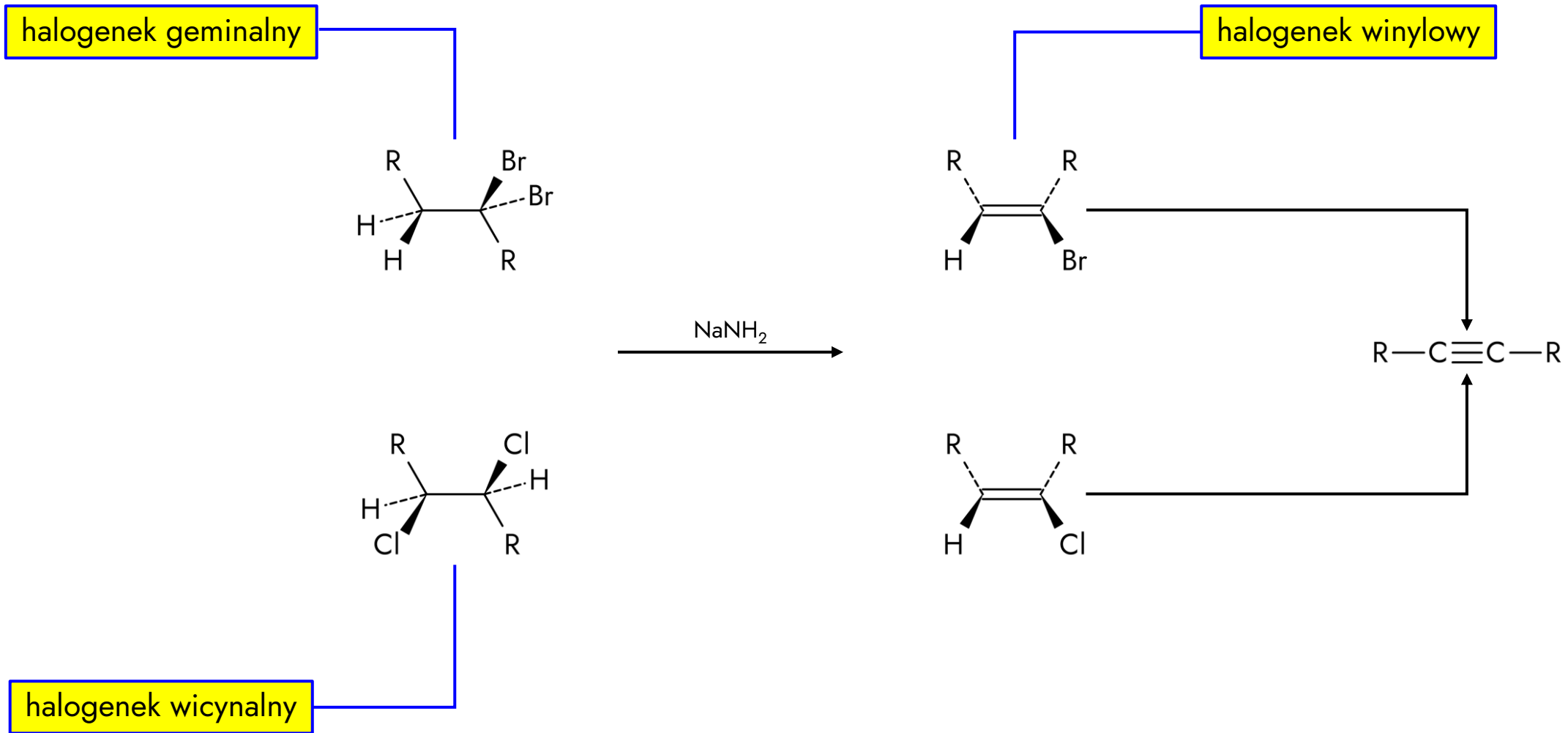


S<sub>N</sub>1/E1

S<sub>N</sub>1 zachodzi tylko w przypadku użycia słabego Nu



# Eliminacja halogenków wicynalnych i geminalnych



## Podsumowanie reakcji substytucji i eliminacji

Typ halogenku	$S_N1$	$S_N2$	E1	E2
$RCH_2X$ ( $1^\circ$ )	Nie zachodzi	Bardzo uprzywilejowana	Nie zachodzi	Zachodzi przy użyciu silnych zasad
$R_2CHX$ ( $2^\circ$ )	Może zachodzić w przypadku halogenków benzylowych i alilowych	Konkuruje z E2	Może zachodzić w przypadku halogenków benzylowych i alilowych	Uprzywilejowana przy użyciu silnych zasad
$R_3CX$ ( $3^\circ$ )	Uprzywilejowana w rozpuszczalnikach hydroksylowych	Nie zachodzi	Konkuruje z $S_N1$	Uprzywilejowana przy użyciu zasad