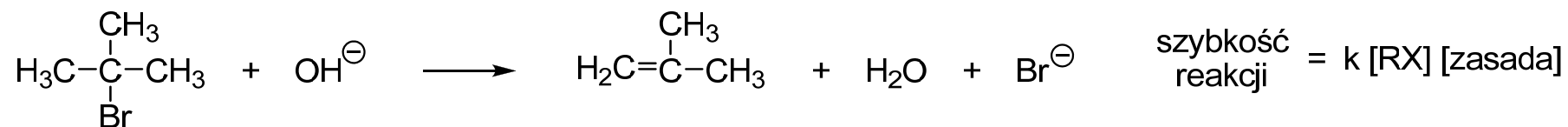
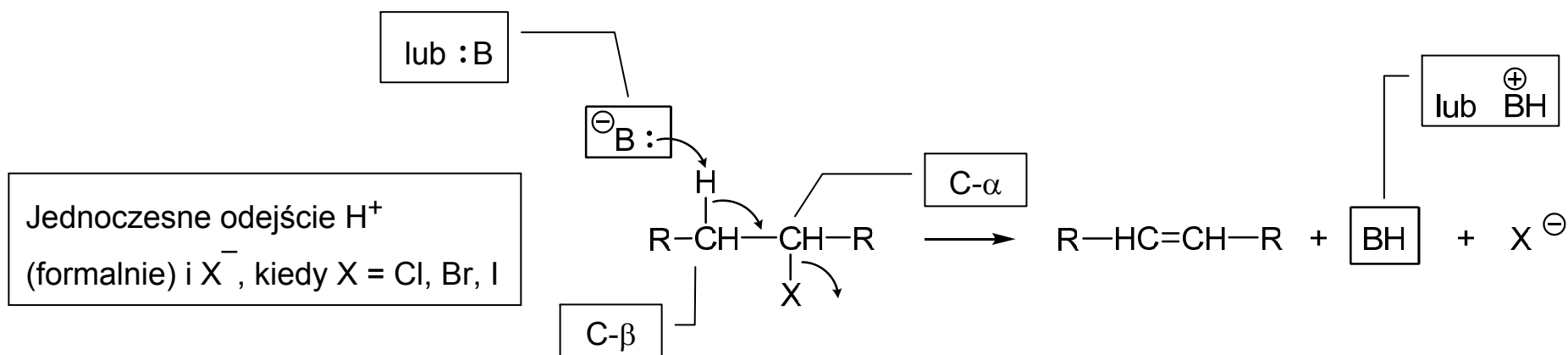


20 i 21. Eliminacja halogenków alkili

10.1. Eliminacja dwucząsteczkowa (E2)



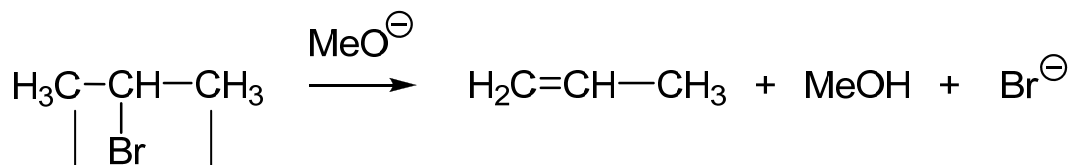
10.1.1. Eliminacja E2 – mechanizm reakcji



Względna reaktywność halogenków w zależności od:

rodzaju X	RF	RCI	RBr	RI
rzędowości X	3°	2°	1°	

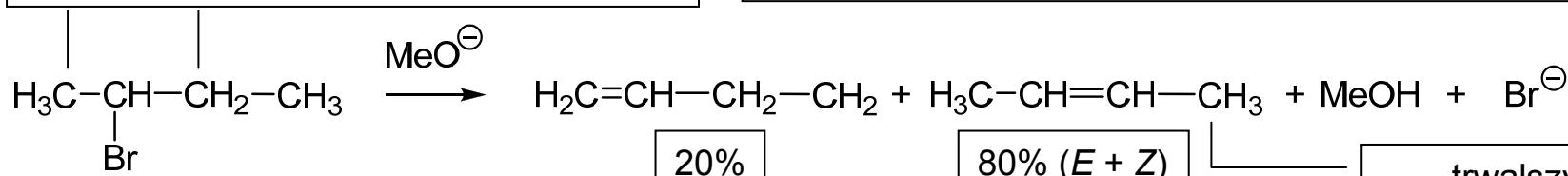
10.1.1. Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa (X = I, Br lub Cl)



dwa at. C-β symetrycznie podstawione

Reguła Zajcewa

Głównym produktem E2 niesymetrycznego halogenku alkilu jest trwalszy alken

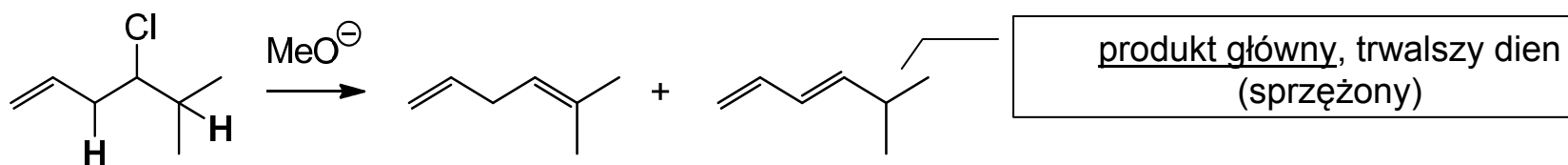


dwa at. C-β niesymetrycznie podstawione

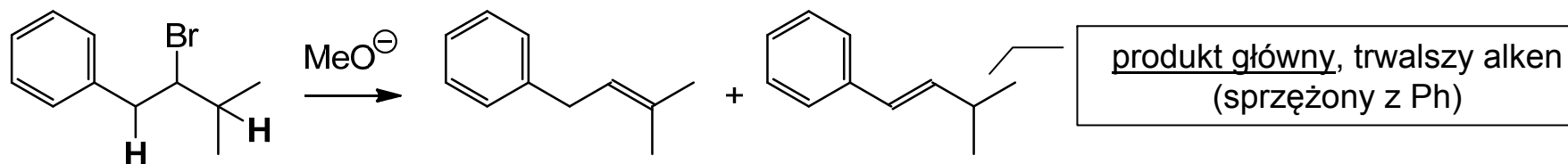
20%

80% (E + Z)

trwalszy alken
(bardziej podstawiony)

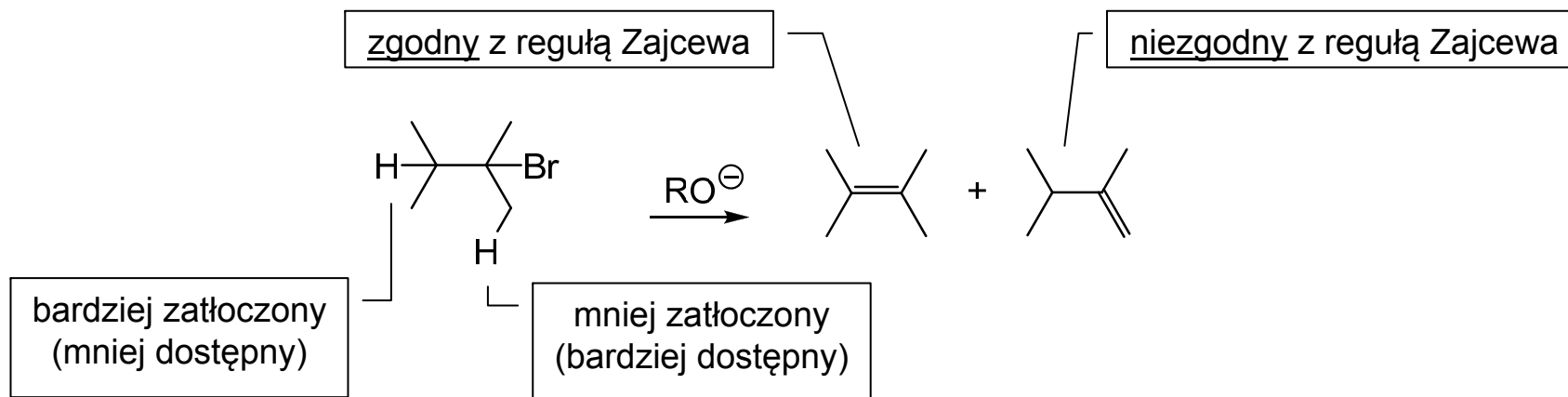


produkt główny, trwalszy dien
(sprzężony)



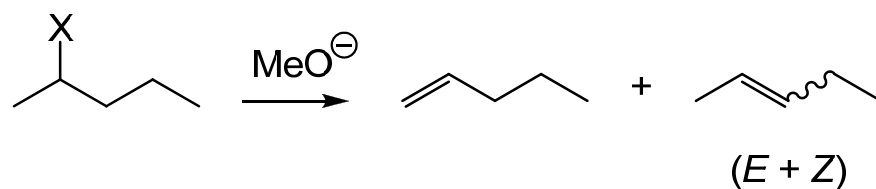
produkt główny, trwalszy alken
(sprzężony z Ph)

10.1.2. Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rozmiar zasady



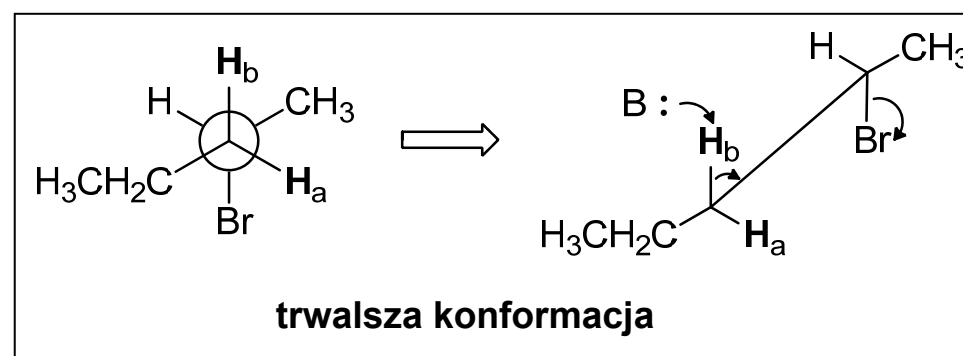
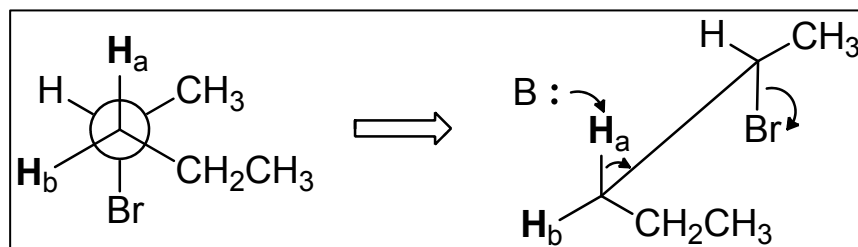
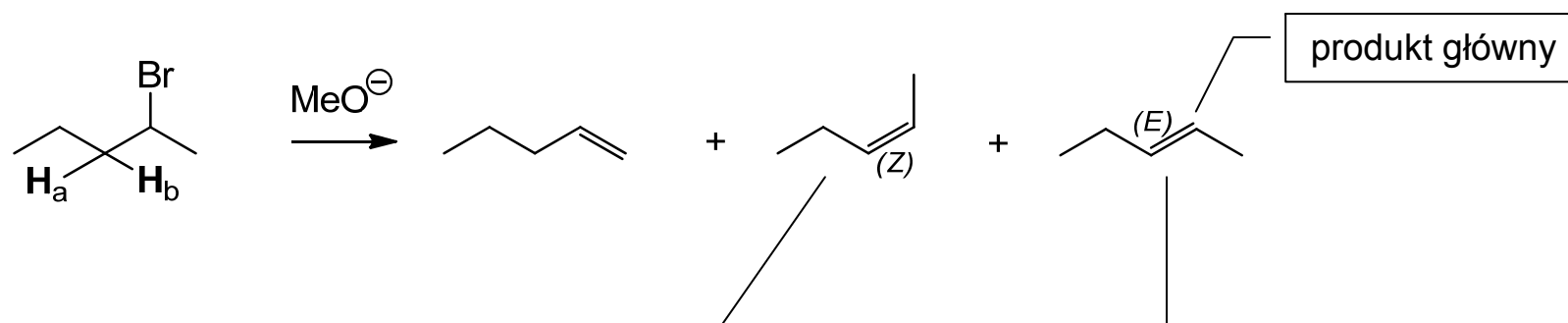
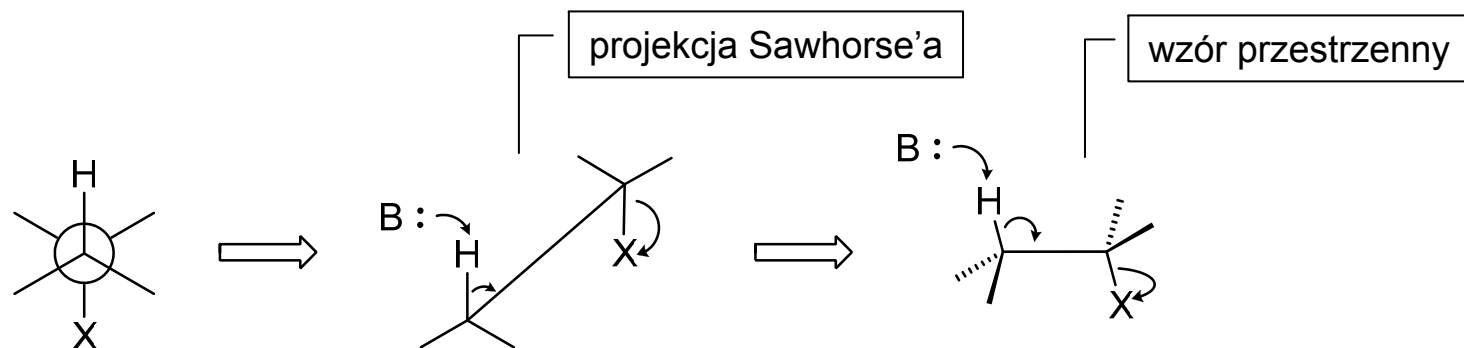
rozmiar przestrzenny zasady	RO^\ominus	skłonność do powstawania produktu niezgodnego z regułą Zajcewa

10.1.3. Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rodzaj halogenu

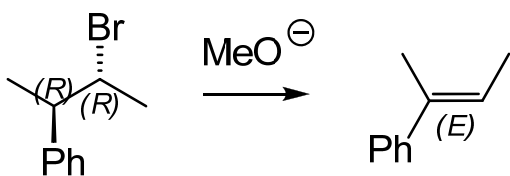
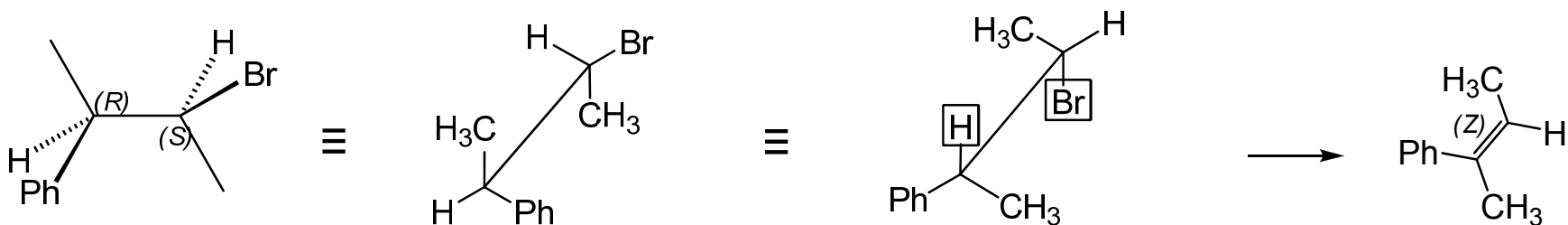
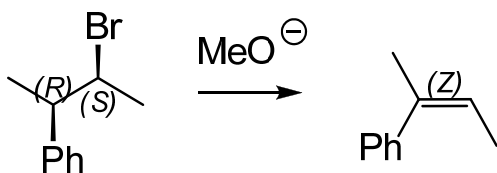


X	HX (pK _a)	moc HX	zasadowość X [⊖]	udział produktu zgodnego z regułą Zajcewa
I [⊖]	HI (-10)			
Br [⊖]	HBr (-9)			
Cl [⊖]	HCl (-7)			

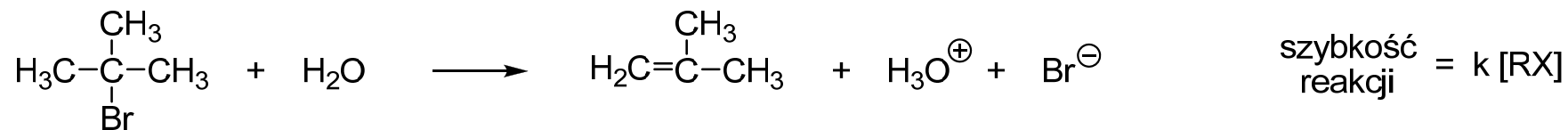
10.1.4. Stereoselektywność E2 (*anti*-eliminacja, dwa at. H-β)



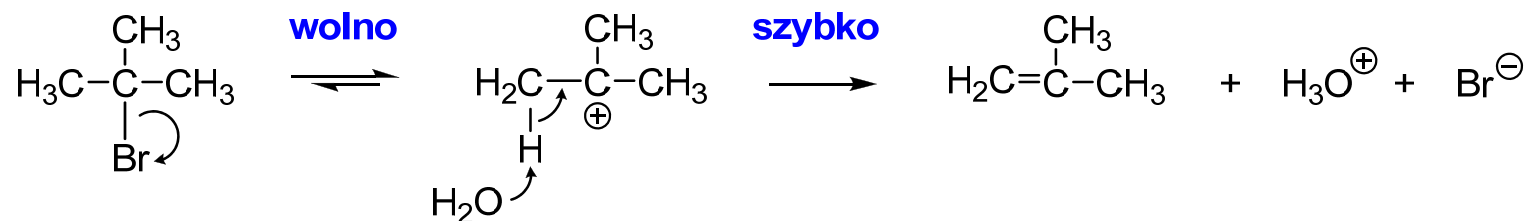
10.1.5. Stereoselektywność E2 (*anti*-eliminacja, jeden at. H-β)



10.2. Eliminacja jednocząsteczkowa (E1)



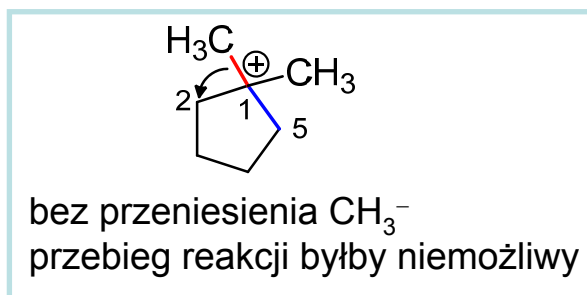
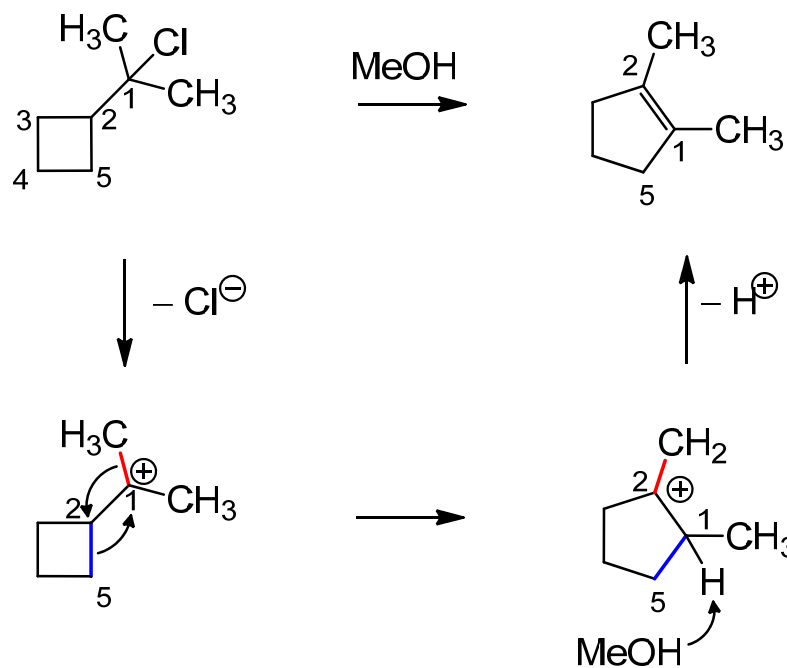
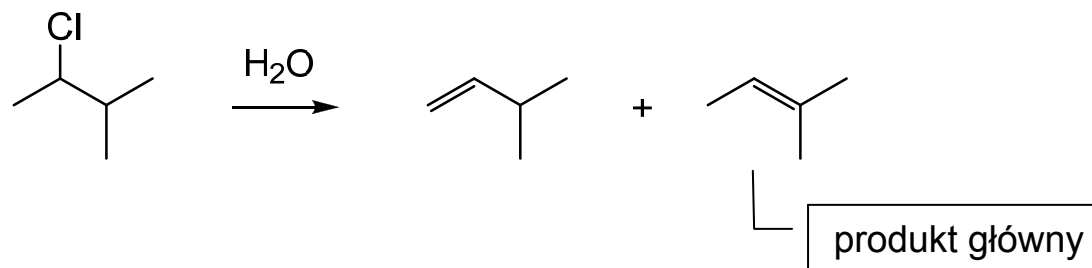
10.2.1. Eliminacja E1 – mechanizm reakcji



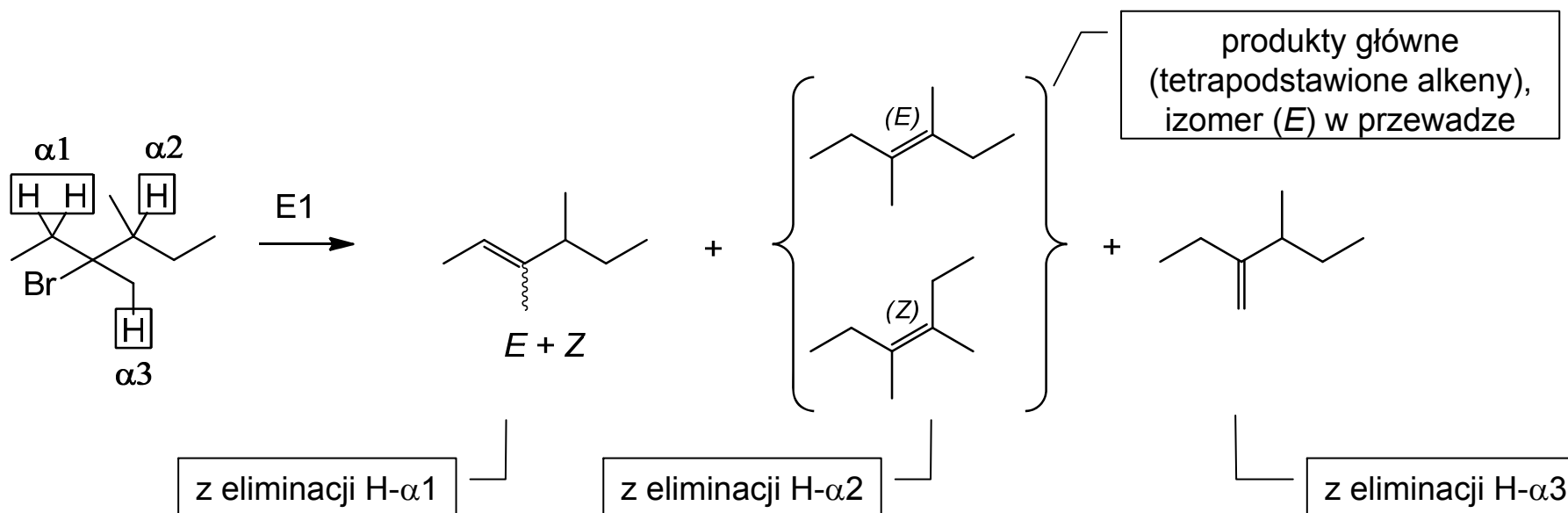
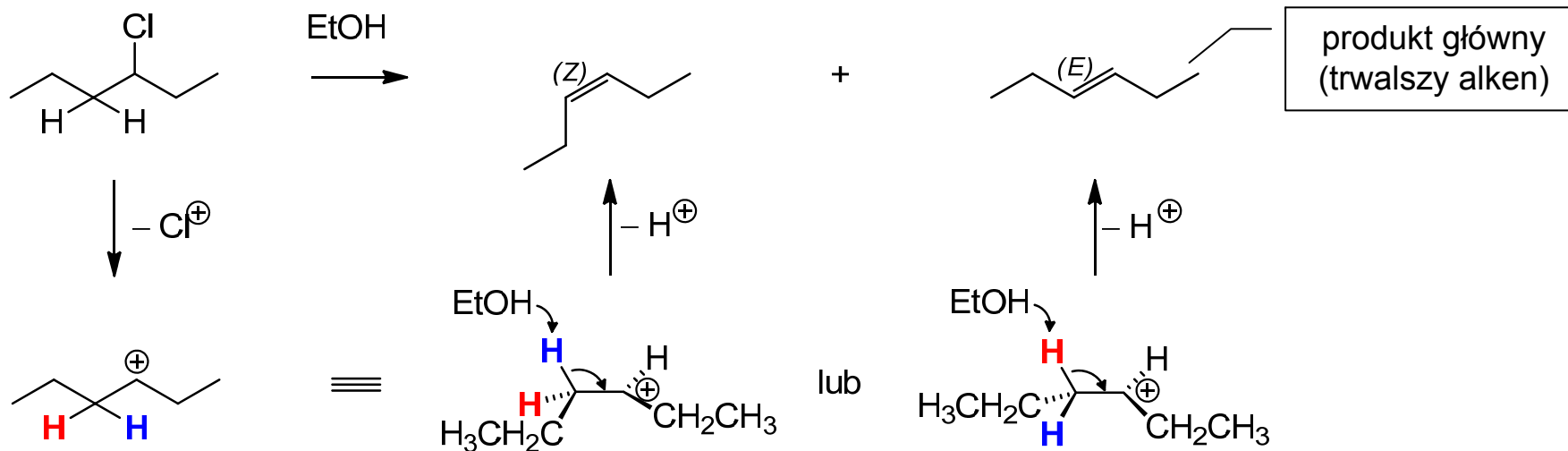
Względna reaktywność halogenków w zależności od:

rodzaju X	RF RCl RBr RI	
rzędowości X	3° 2° 1°	nie reaguje

10.2.1. Regioselektywność E1 – przegrupowanie karbokationu



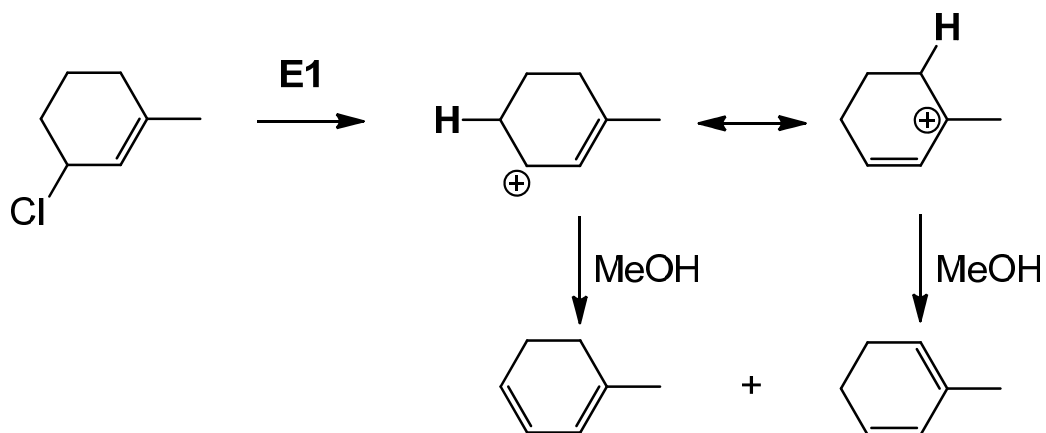
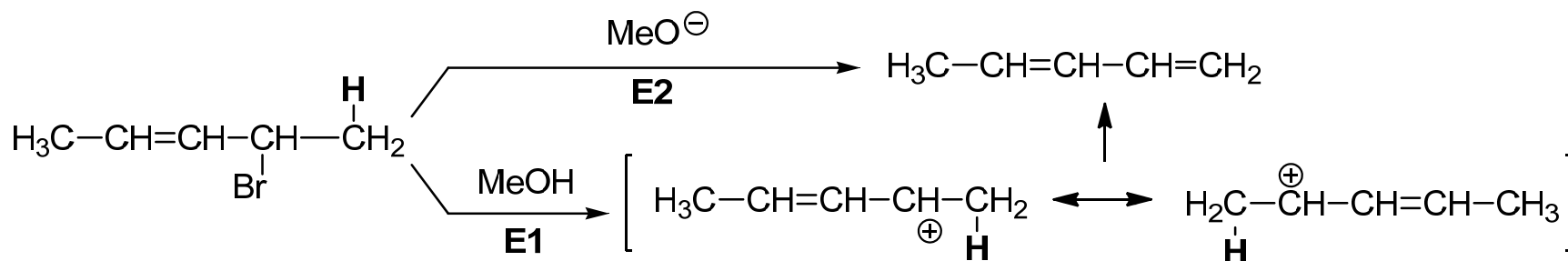
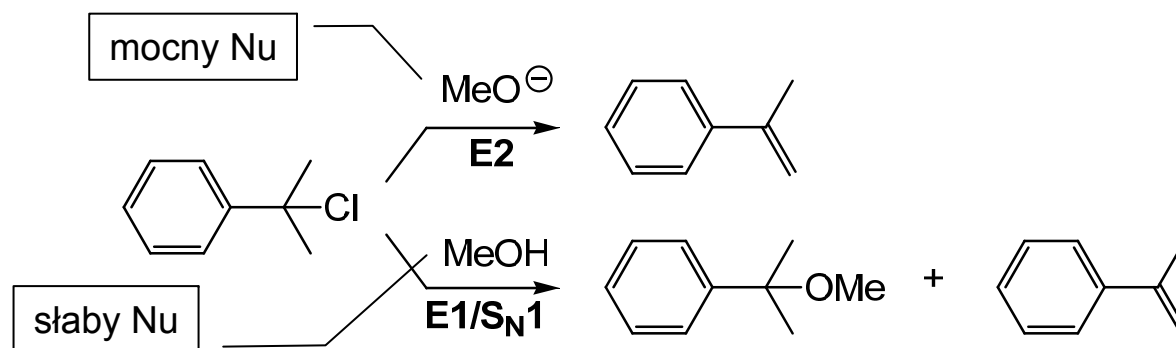
10.2.2. Stereoselektywność E1



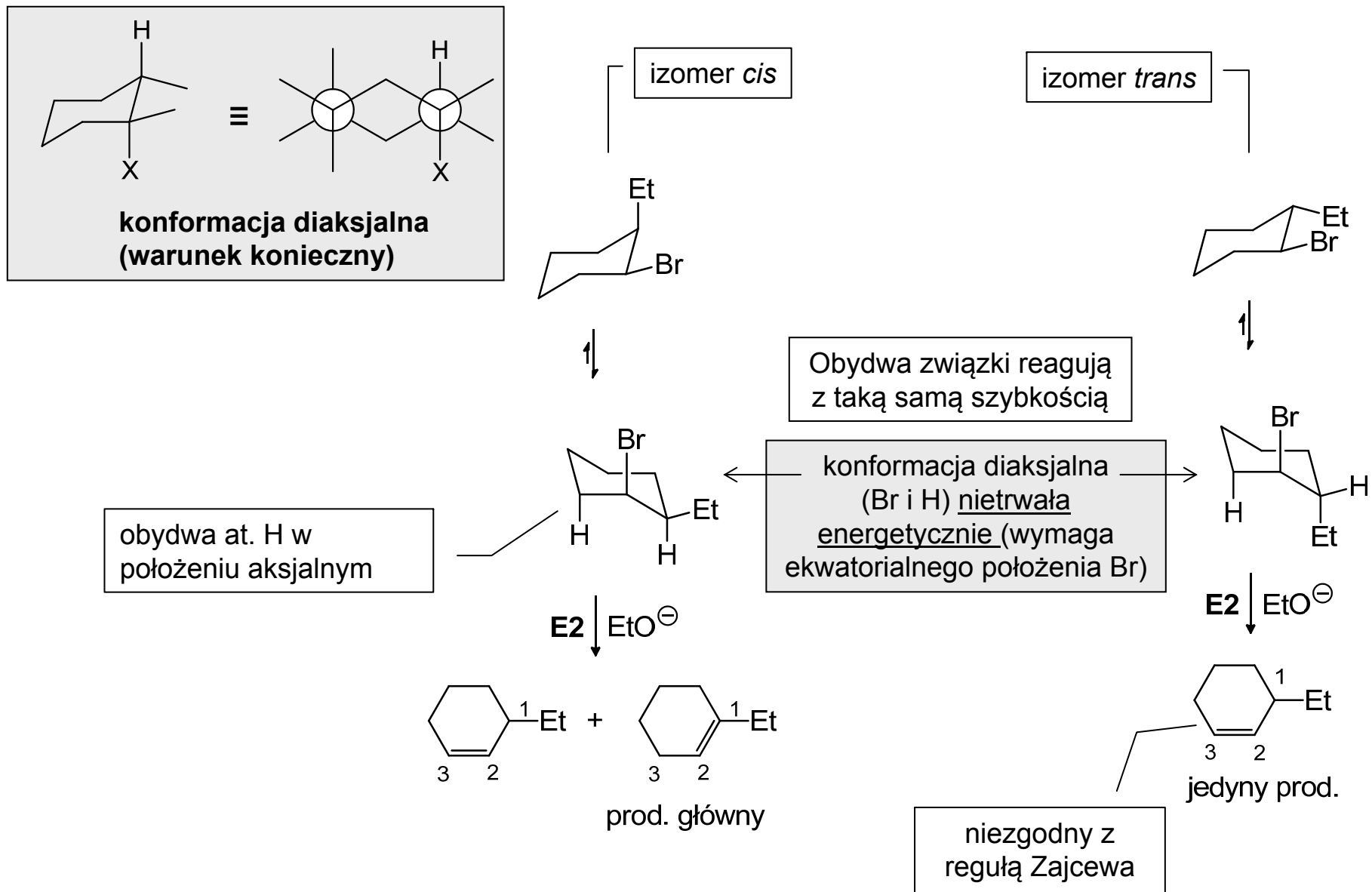
10.3. Stereochemia substytucji nukleofilowej i eliminacji - porównanie

Reakcja	Produkt(y)
S _N 2	Jeden produkt o odwrotnej konfiguracji względem konfiguracji substratu
E2	<u>2° at. C-β</u> : alkeny (<i>E</i>) i (<i>Z</i>); izomer (<i>E</i>) w przewodzie <u>3° at. C-β</u> : jeden alken o konfiguracji zależnej od konfiguracji absolutnej substratu
S _N 1	Izomery (<i>R</i>) i (<i>S</i>) - racemat
E1	Alkeny (<i>E</i>) i (<i>Z</i>); izomer (<i>E</i>) w przewodzie

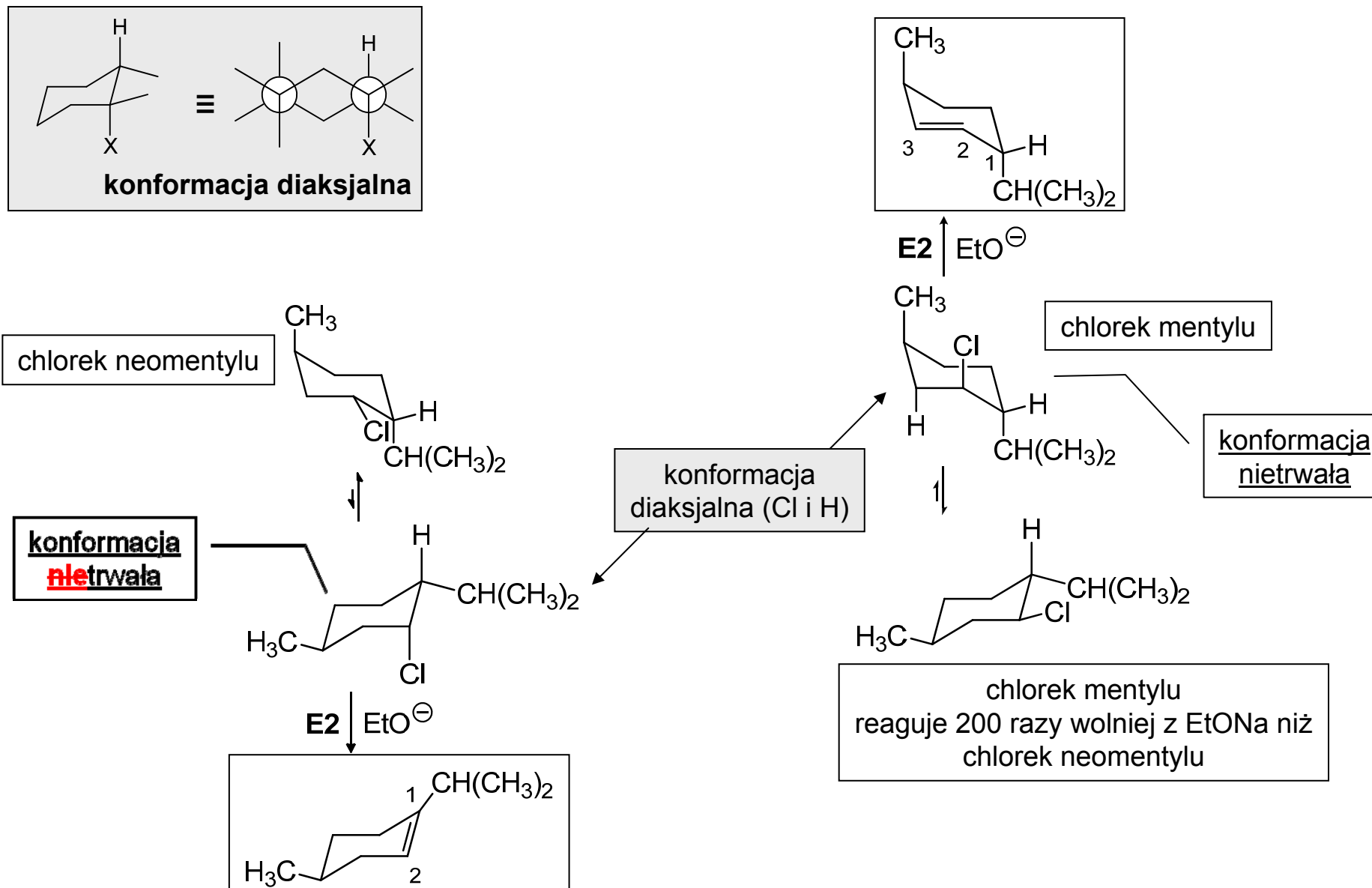
10.4. Eliminacja halogenków benzytowych i allilowych



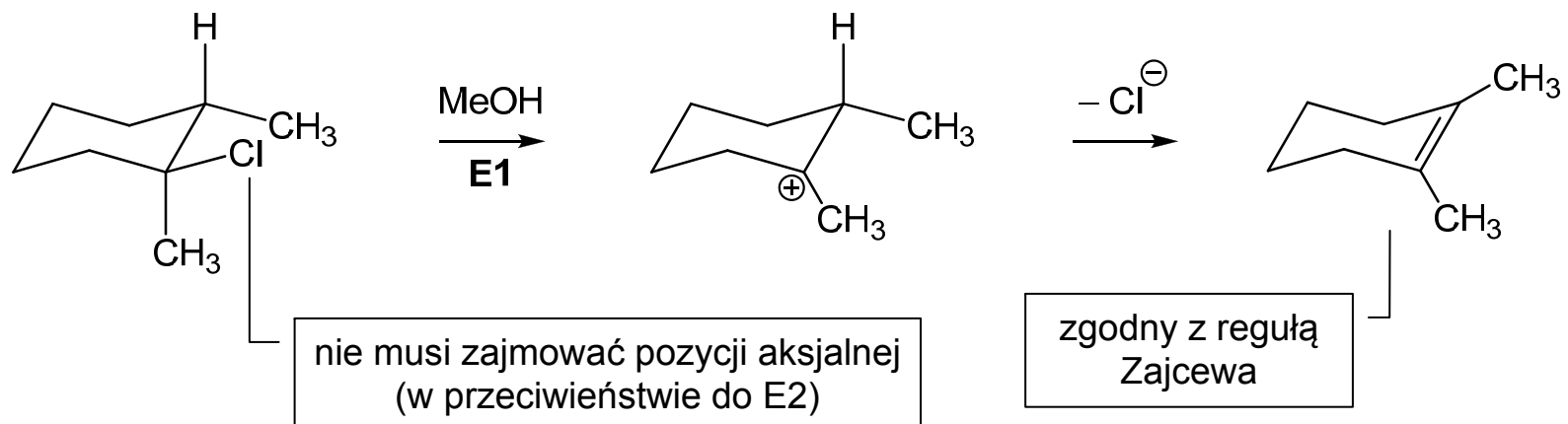
10.5. E2 halogenków cykloheksylowych



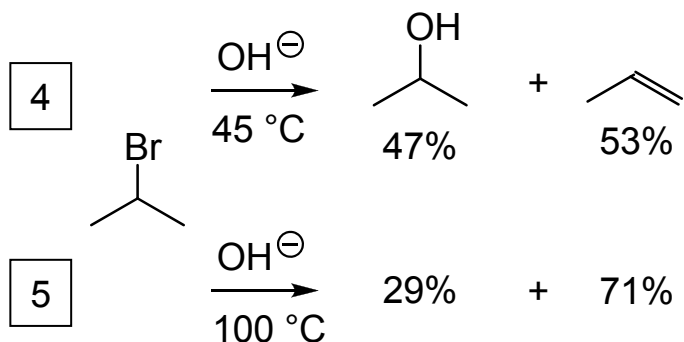
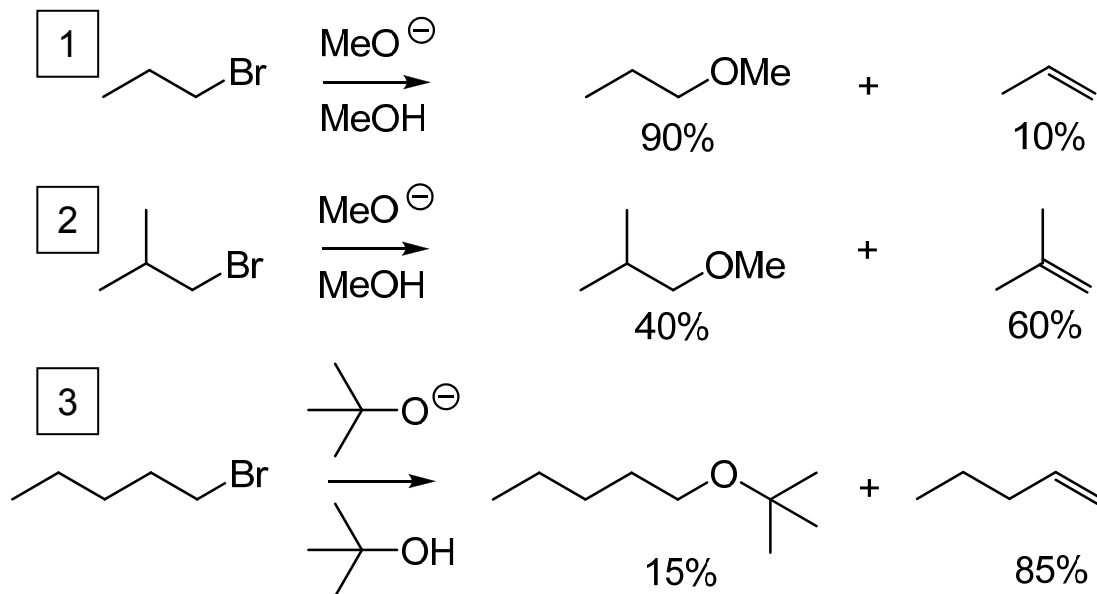
10.5.1. E2 halogenków cykloheksylowych (do samodzielnego przemyslenia)








10.6. E1 halogenków cykloheksylowych



10.7. Konkurencja S_N2/E2



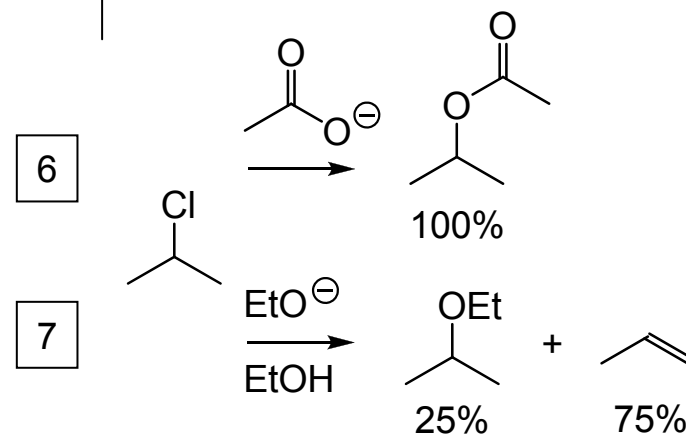
Eliminacji sprzyja wysoka temperatura

halogenek	reakcja	
	S _N 2	E2
1°		
2°		
3°		100%

Eliminacji sprzyja użycie:

- halogenku rozbudowanego przestrzennie
- zasady rozbudowanej przestrzennie

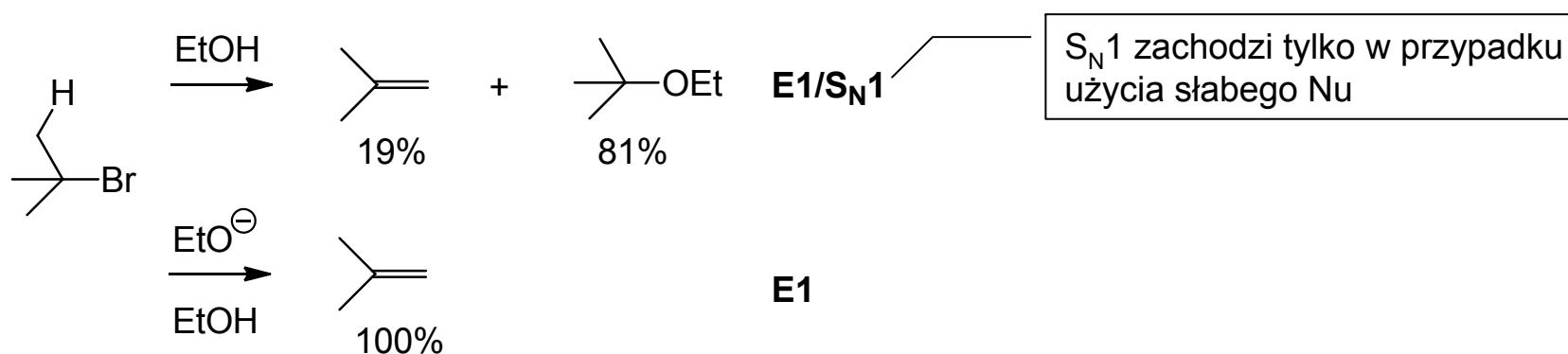
$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) < \text{pK}_a(\text{EtOH})$



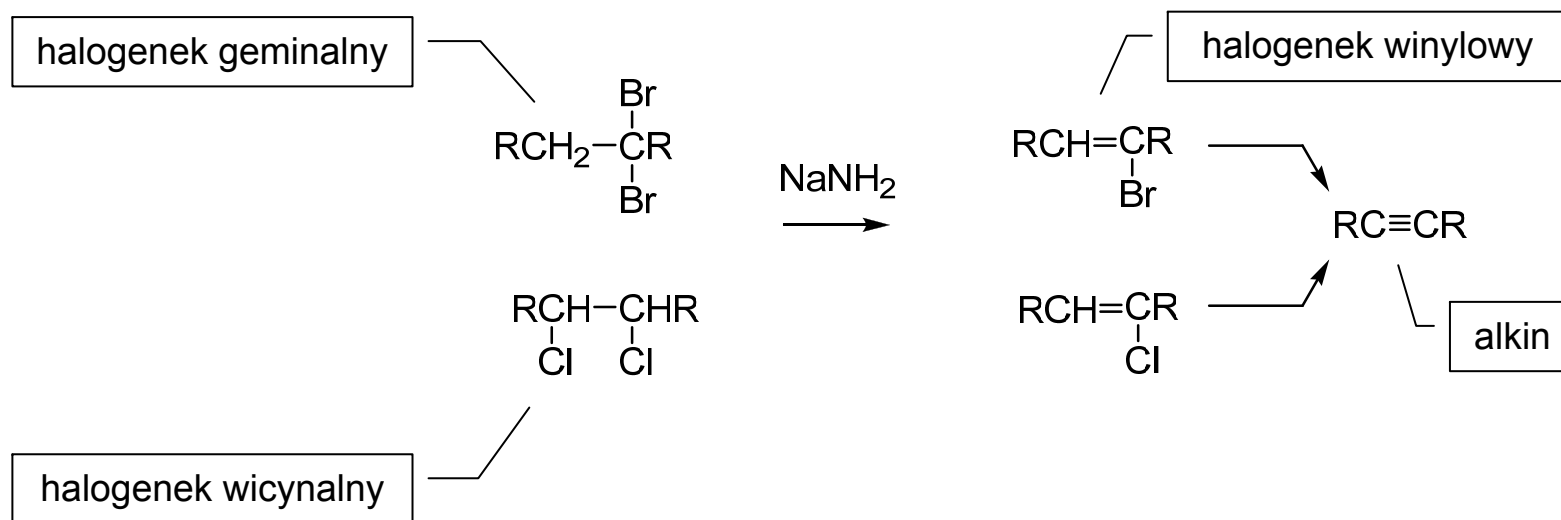
Eliminacji sprzyja użycie zasady:

- mocnej
- rozbudowanej przestrzennie

10.8. Konkurencja S_N1/E1

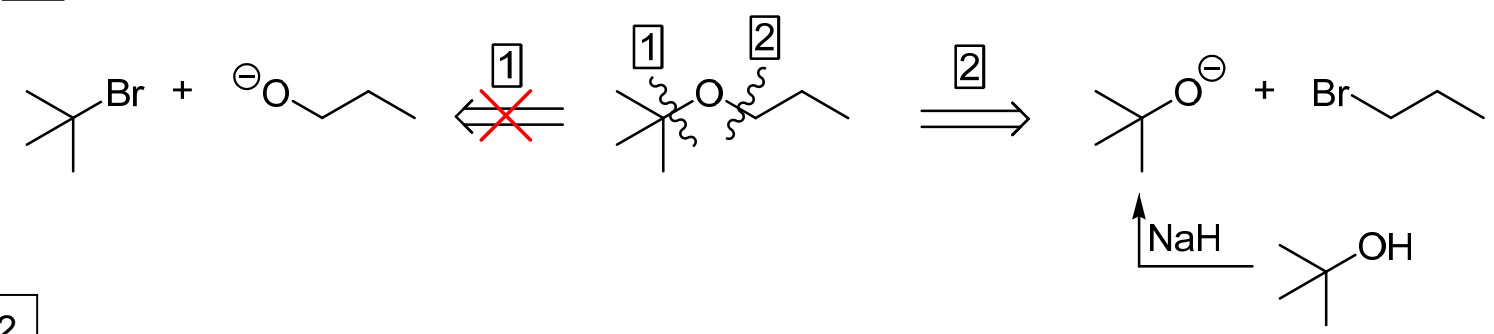


10.9. Eliminacja halogenków wicynalnych i geminalnych

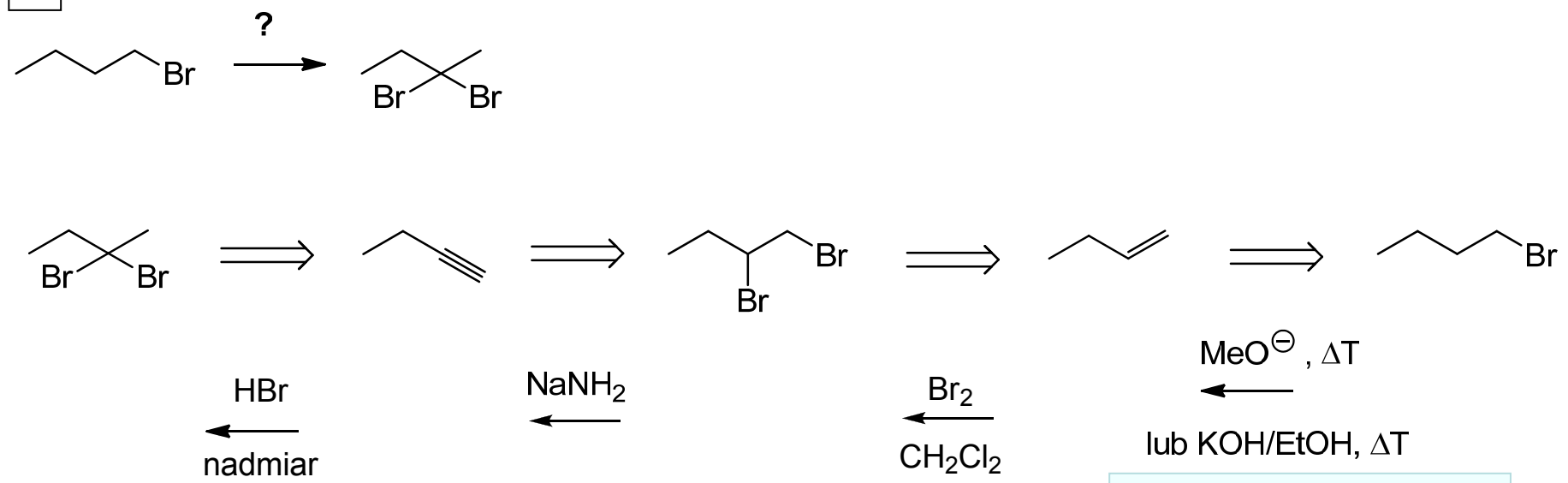


10.9. Planowanie syntezy

1 Synteza Williamsona



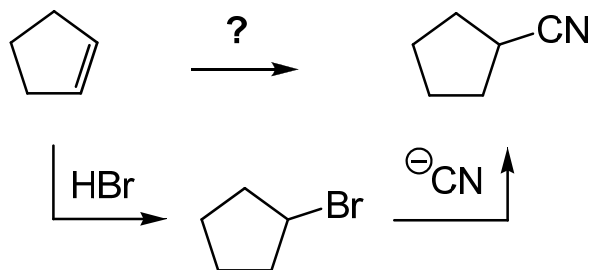
2



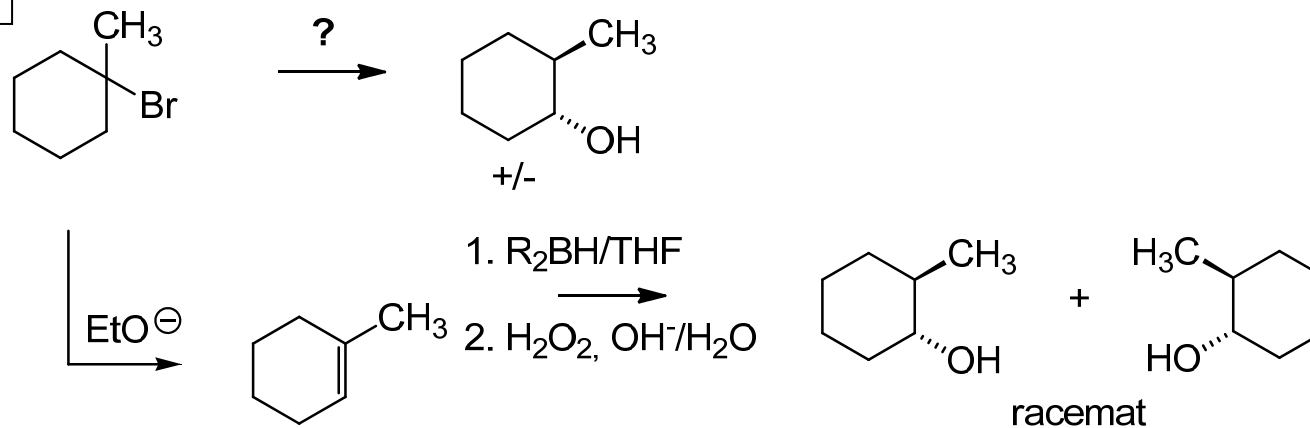
KOH, EtOH, ΔT – warunki reakcji przeznaczone do intencjonalnego przeprowadzenia E2

10.9. Planowanie syntezy

3



4



Uzupełnienie: Podsumowanie reakcji substytucji i eliminacji

Typ halogenku	S _N 1	S _N 2	E1	E2
RCH ₂ X	nie zachodzi	bardzo uprzywilejowana	nie zachodzi	zachodzi przy użyciu silnych zasad
R ₂ CHX	może zachodzić w przypadku halogenków benzylowych i allilowych	Konkuruje z reakcją E2	może zachodzić w przypadku halogenków benzylowych i allilowych	uprzywilejowana przy użyciu silnych zasad
R ₃ CX	uprzywilejowana w rozpuszczalnikach hydroksylowych	nie zachodzi	konkuruje z reakcją S _N 1	uprzywilejowana przy użyciu zasad

na podstawie: McMurry rozdział. 11.15