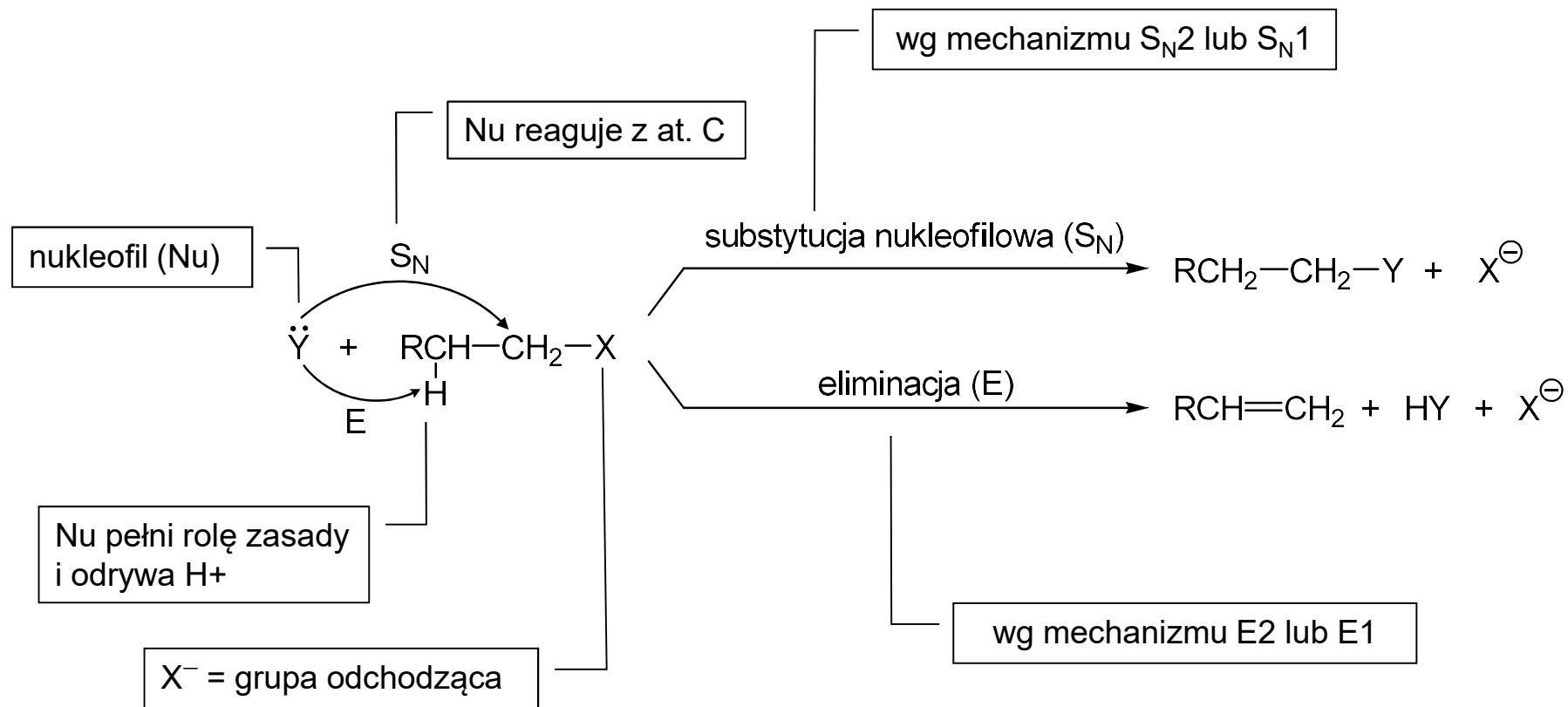
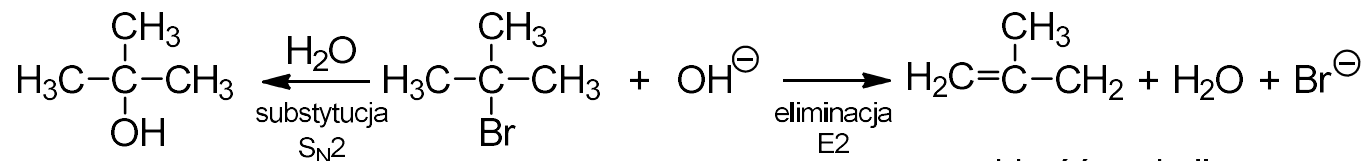


18 i 19. Eliminacja halogenków alkili

Typowe reakcje halogenków alkili

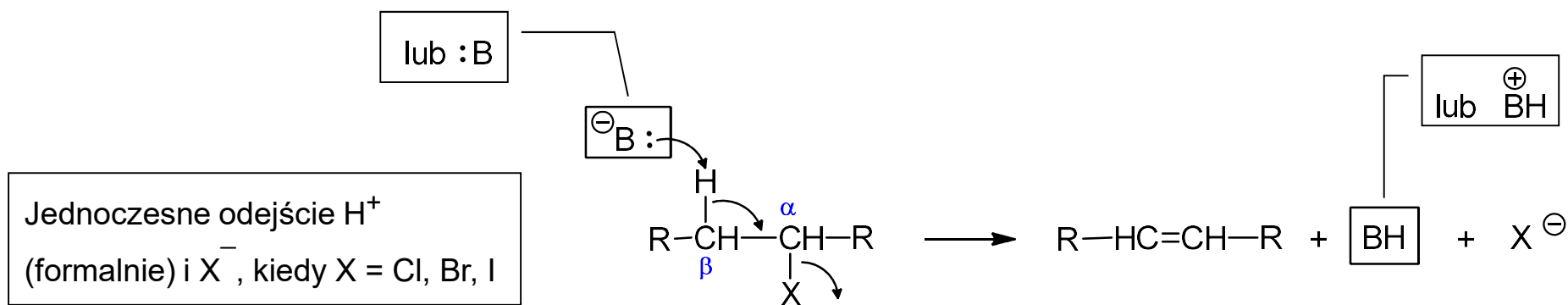


1. Eliminacja dwucząsteczkowa (E2)



szybkość reakcji = $k[\text{RX}]$ [zasada]
eliminacji E2

10.1.1. Eliminacja E2 – mechanizm reakcji (β -eliminacja)

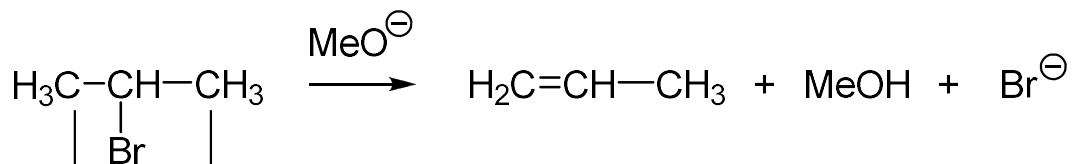


Względna reaktywność halogenków w zależności od:

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

Ponieważ I^- jest słabszą zasadą (czyli lepszą grupą odchodzącą) od F^-

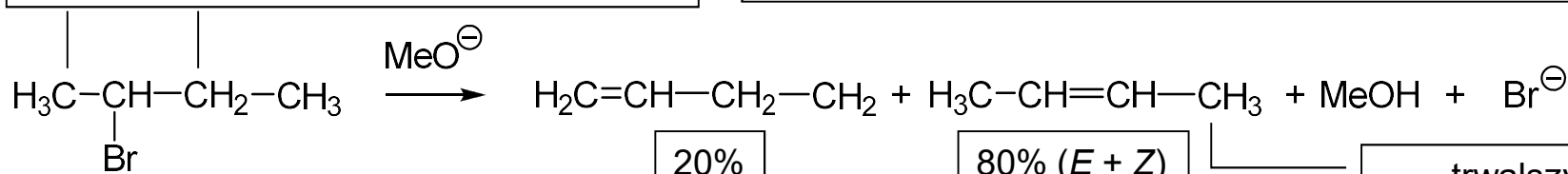
1.1. Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa (X = I, Br lub Cl)



dwa at. C-β symetrycznie podstawione

Reguła Zajcewa

Głównym produktem E2 niesymetrycznego halogenku alkilu jest trwalszy alken

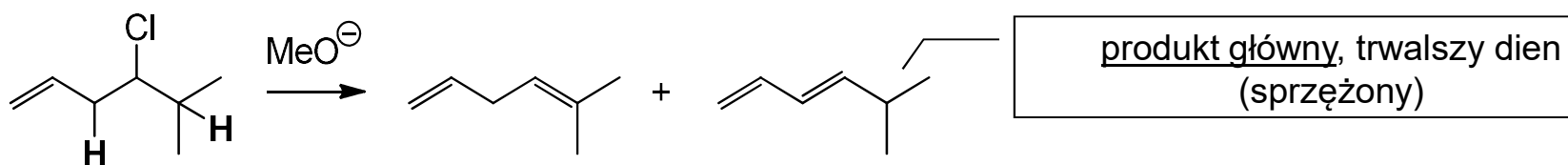


dwa at. C-β niesymetrycznie podstawione

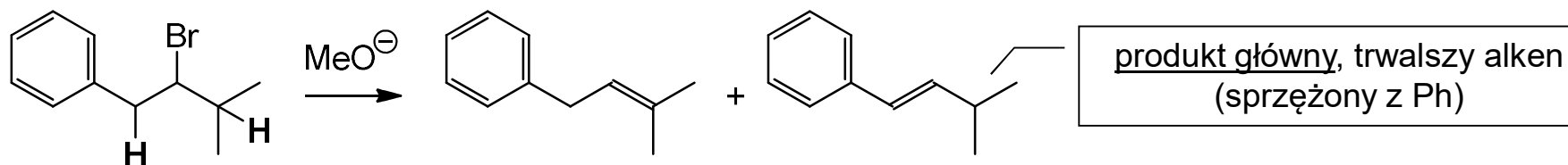
20%

80% (E + Z)

trwalszy alken
(bardziej podstawiony)

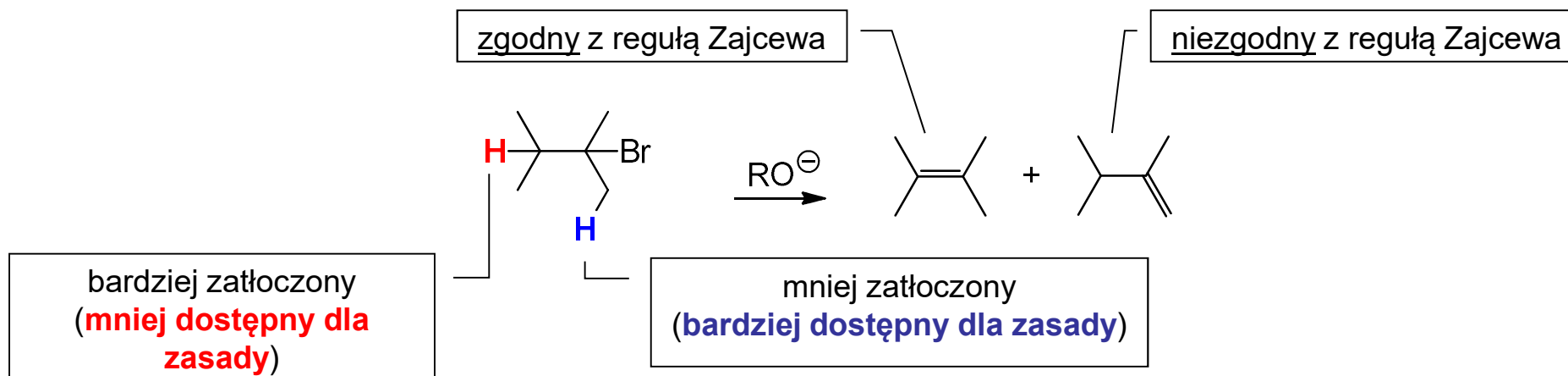



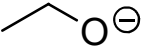

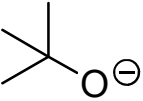
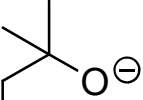
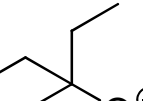
produkt główny, trwalszy dien
(sprzężony)



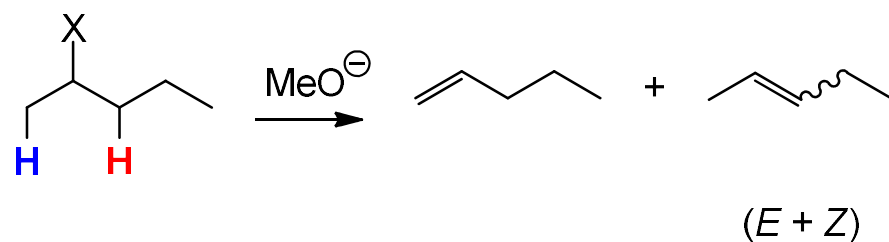
produkt główny, trwalszy alken
(sprzężony z Ph)

1.2. Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rozmiar zasady



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

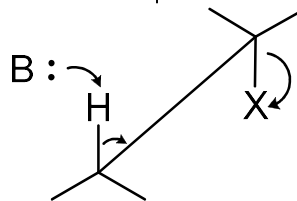
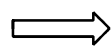
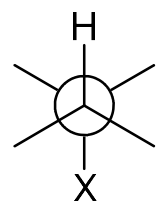
1.3. Regioselektywność E2 – reguła Zajcewa, a rodzaj halogenu



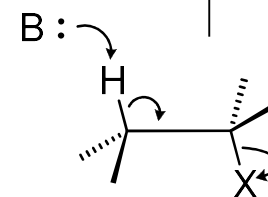
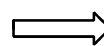
X	HX (pK _a)	moc HX	zasadowość X [⊖]	udział produktu zgodnego z regułą Zajcewa
I [⊖]	HI (-10)			
Br [⊖]	HBr (-9)			
Cl [⊖]	HCl (-7)			

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

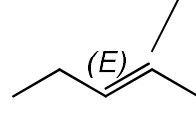
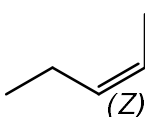
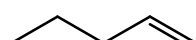
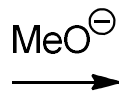
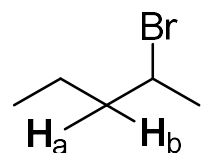
Konformacja antiperiplanarna, warunek konieczny do przebiegu r. eliminacji E2



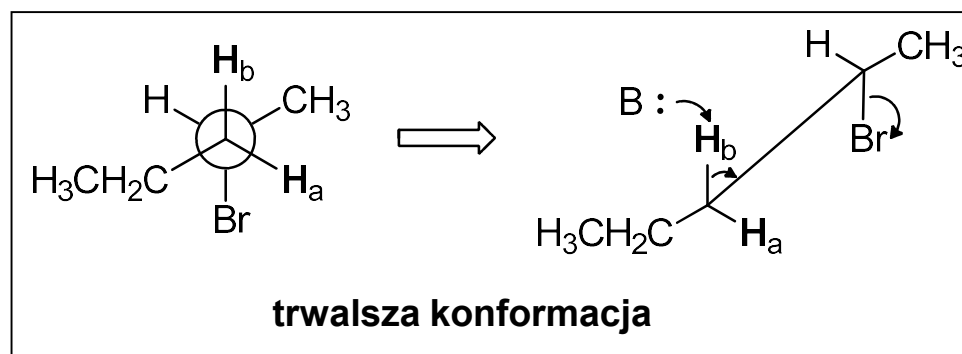
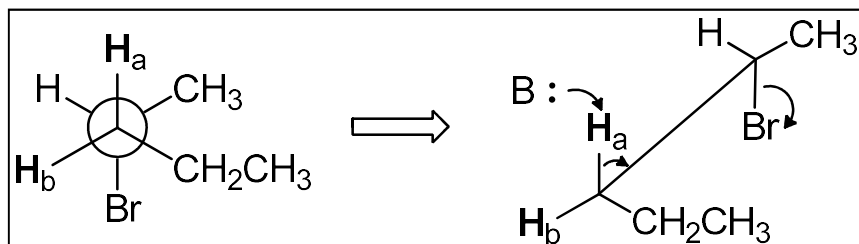
projekcja koziółkowa



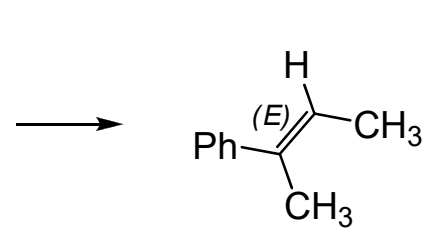
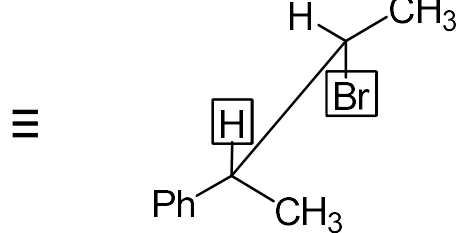
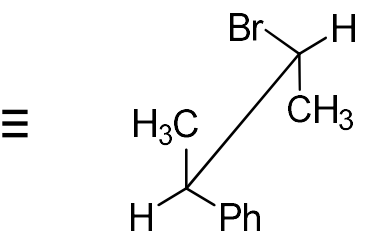
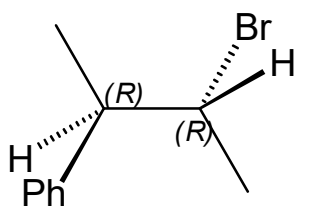
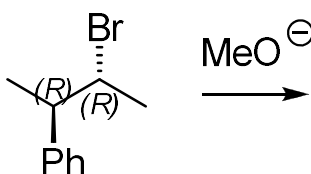
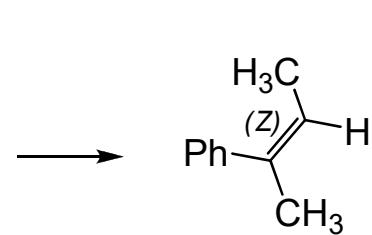
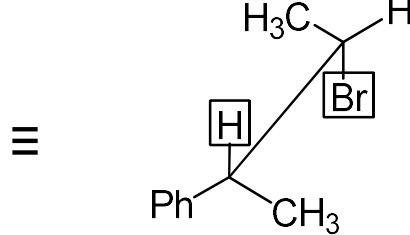
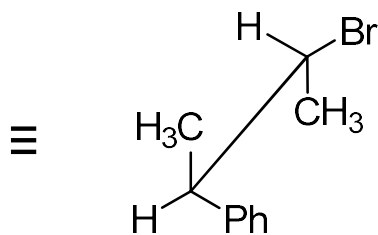
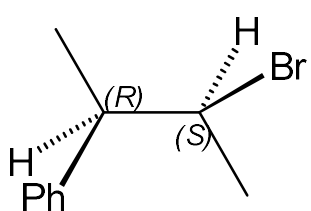
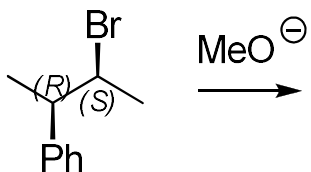
wzór przestrzenny



produkt główny

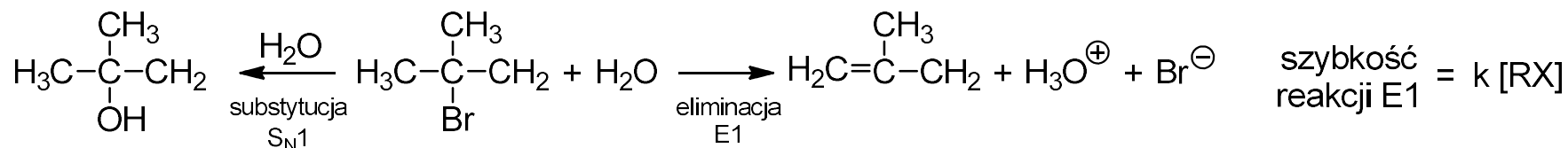


1.5. Stereospecyficzność E2 (*anti*-eliminacja, jeden at. H-β)

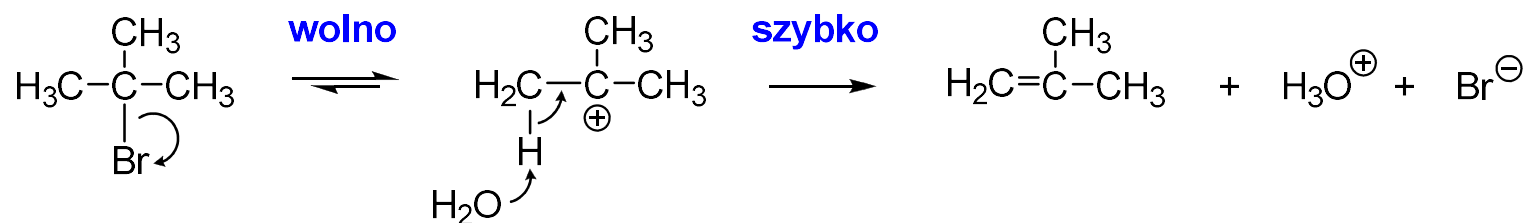


8

2. Eliminacja jednocząsteczkowa (E1)



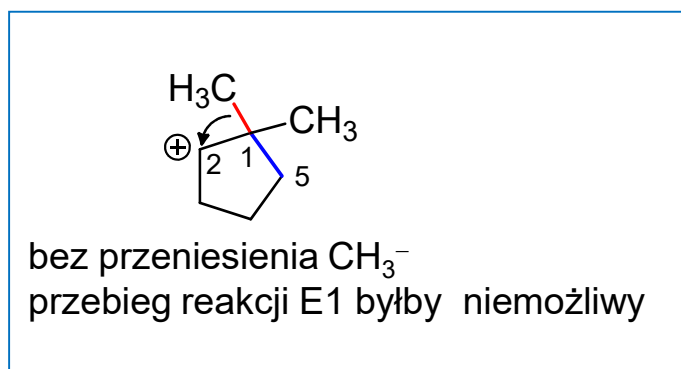
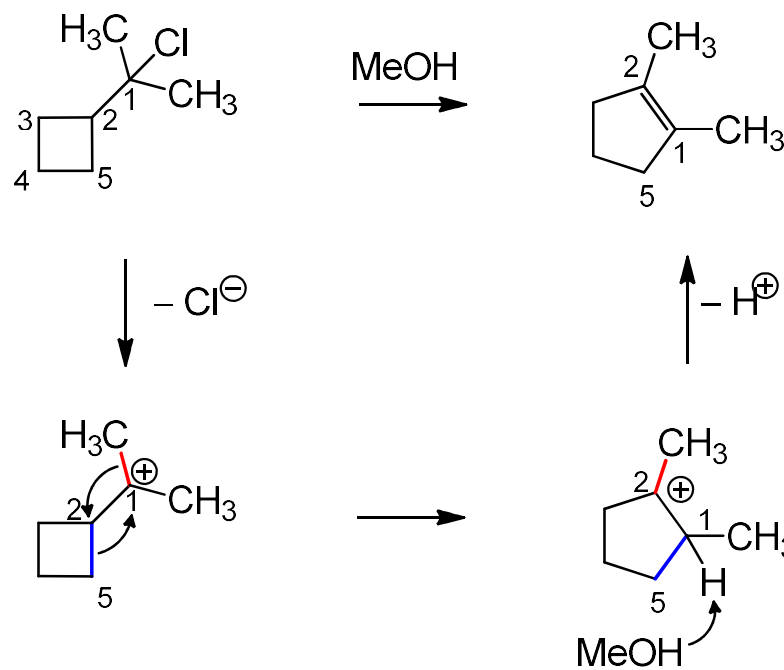
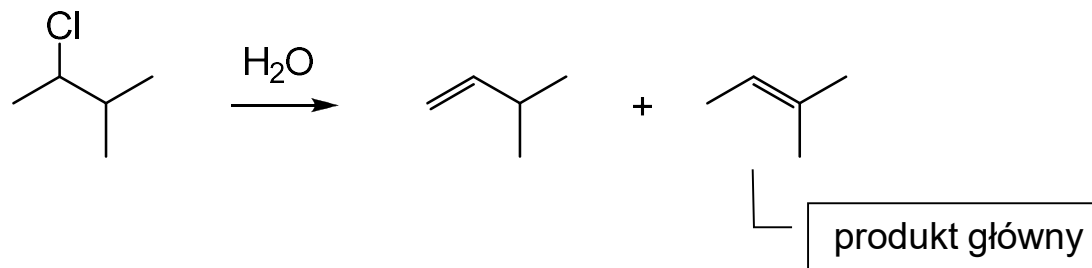
10.2.1. Eliminacja E1 – mechanizm reakcji



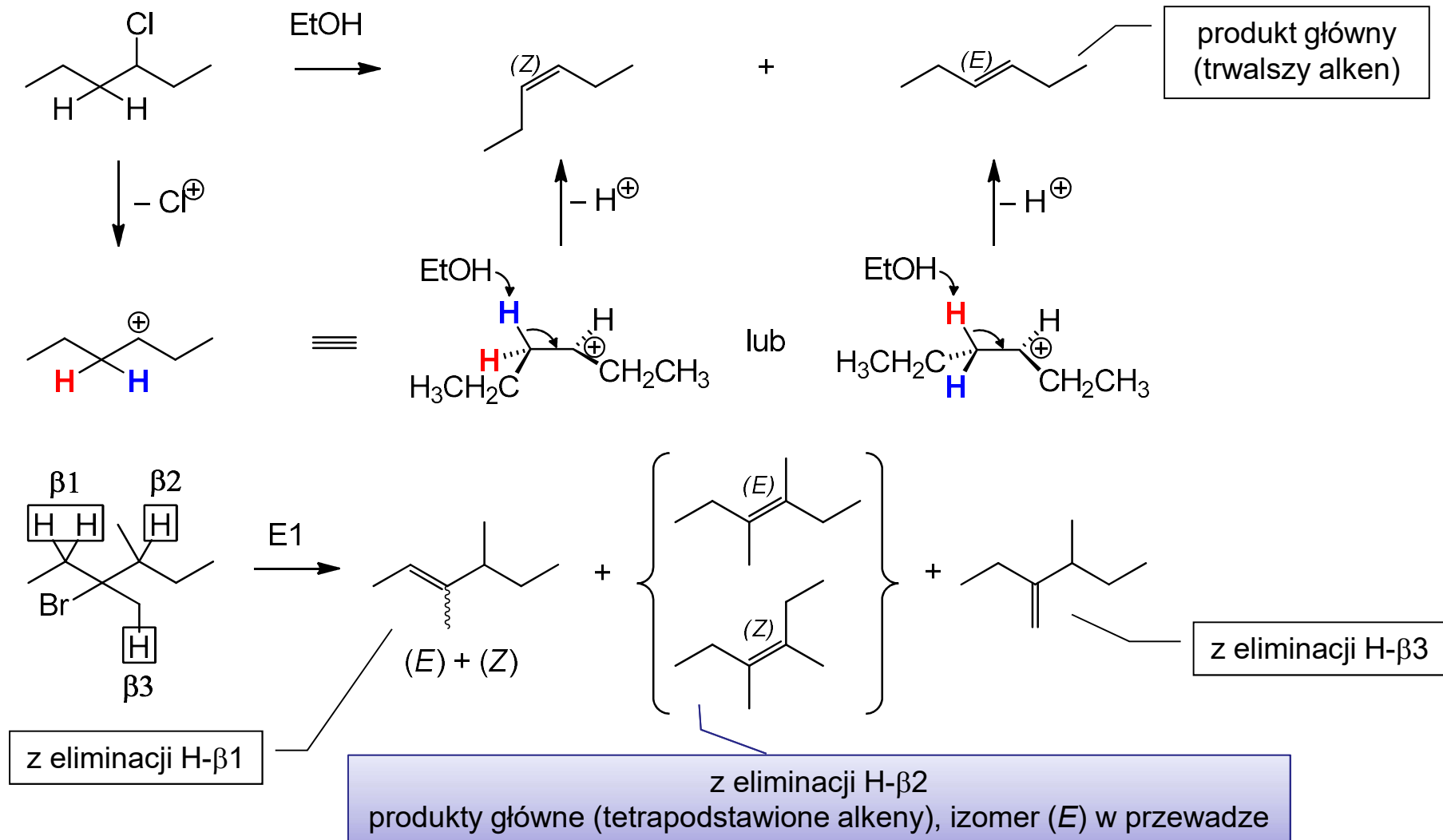
Względna reaktywność halogenków w zależności od:

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

2.1. Regioselektywność E1 – przegrupowanie karbokationu

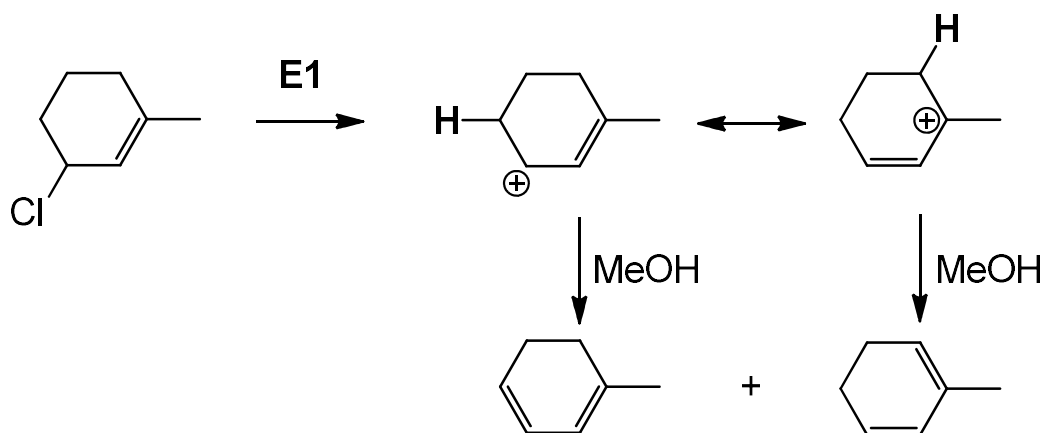
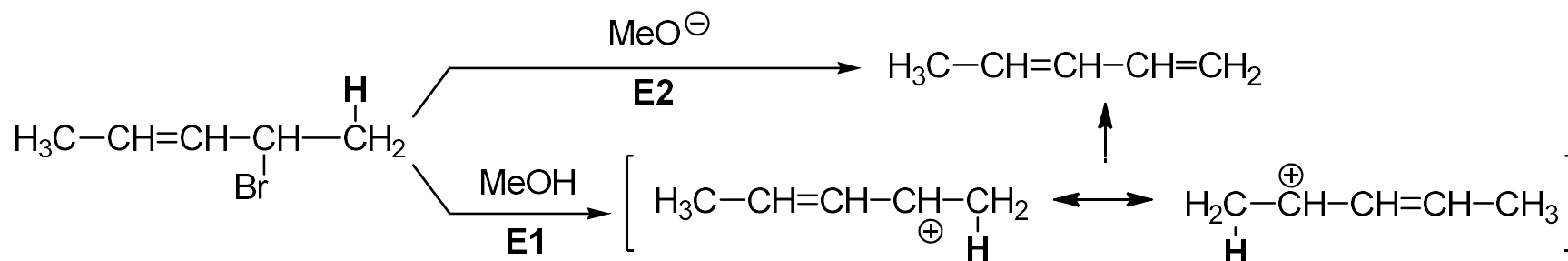
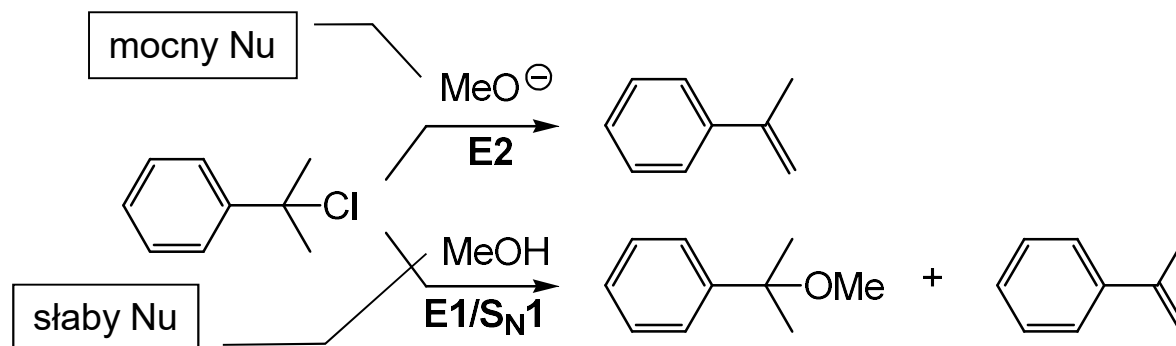


2.2. Stereoselektywność E1

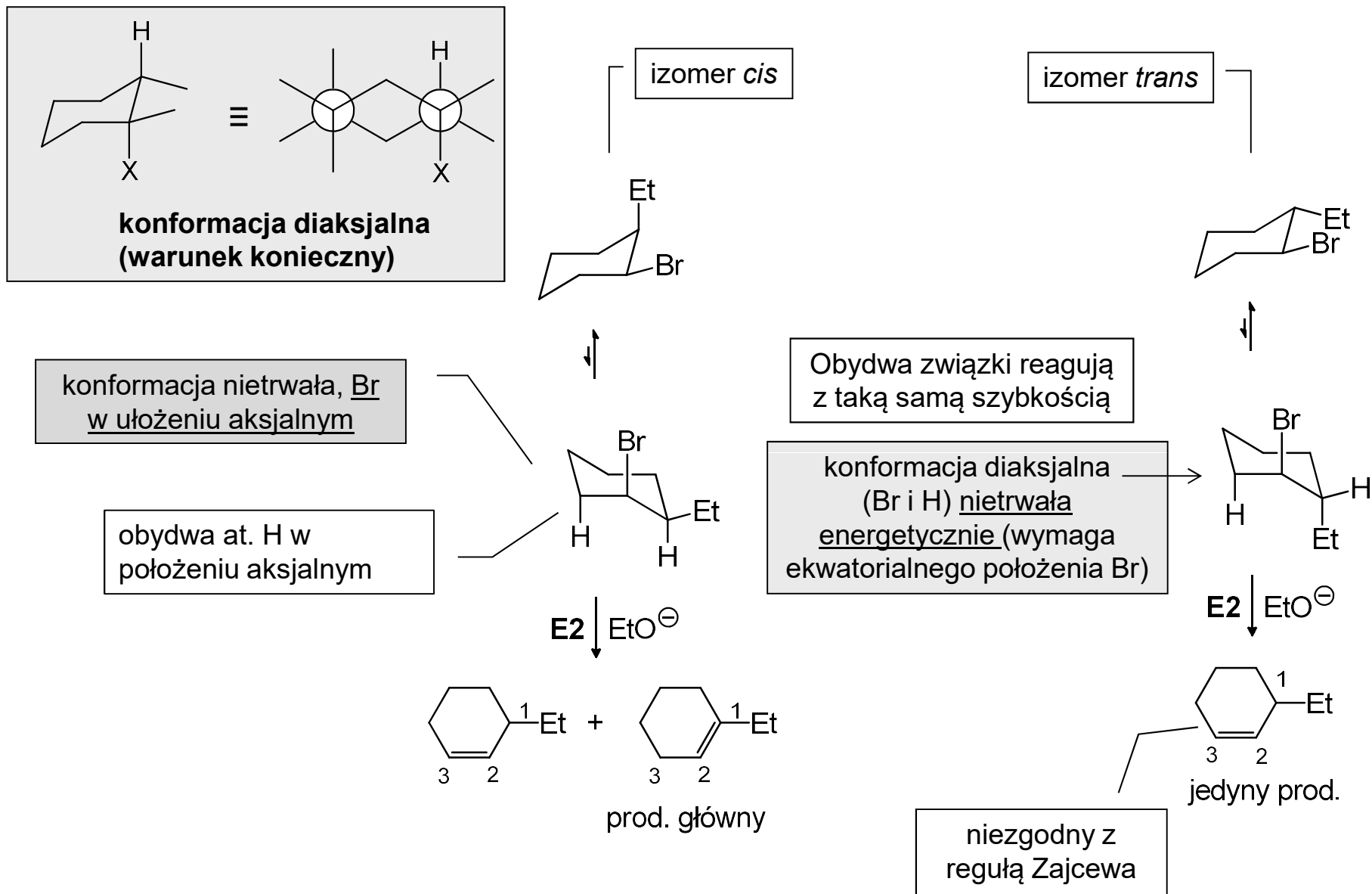


Reakcja E1 nie jest stereospecyficzna. Dlaczego? Wytłumaczenie w uzupełnieniu.

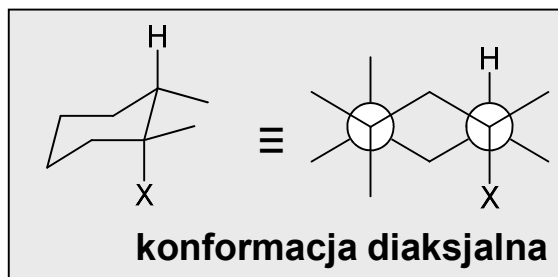
3. Eliminacja halogenków benzytowych i allilowych



4. E2 halogenków cykloheksylowych



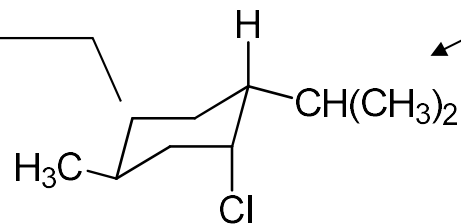
4.1. E2 halogenków cykloheksylowych (do samodzielnego przemyslenia)



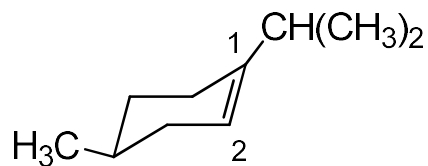
chlorek mentylu
reaguje 200 razy wolniej z EtONa niż
chlorek neomentylu

chlorek neomentylu

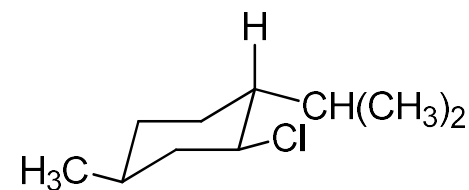
konformacja trwała



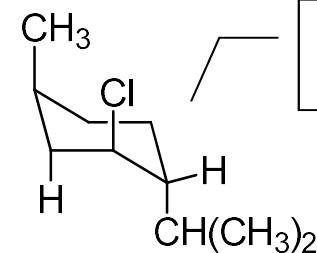
E2 ↓ EtO[⊖]



konformacja diaksjalna (Cl i H)

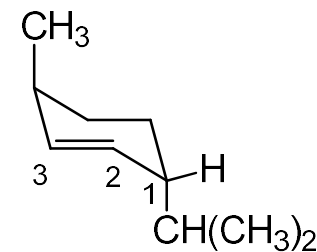


↕

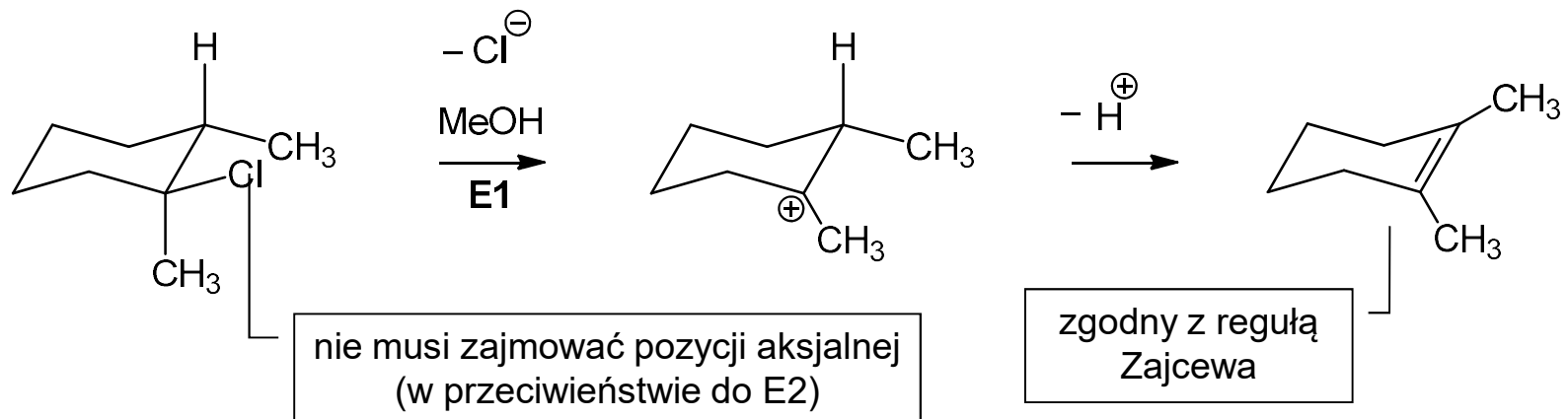


konformacja nietrwała

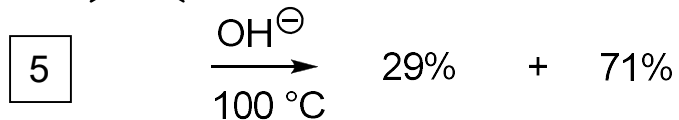
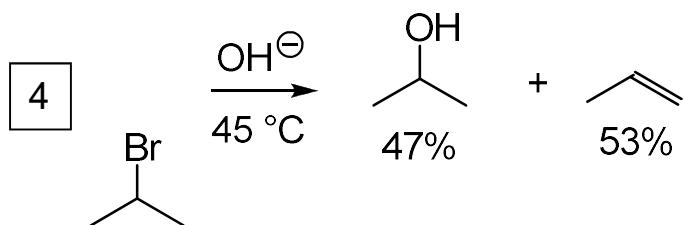
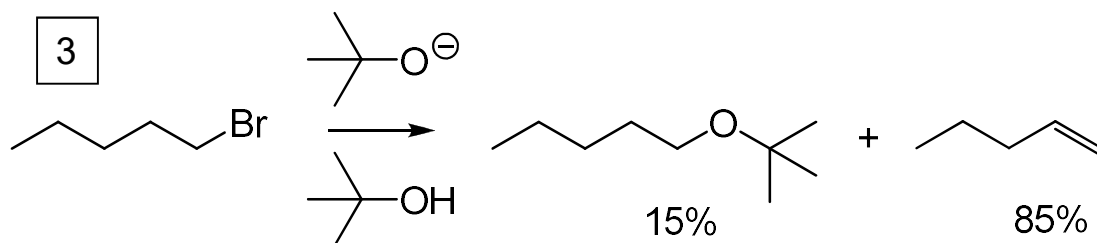
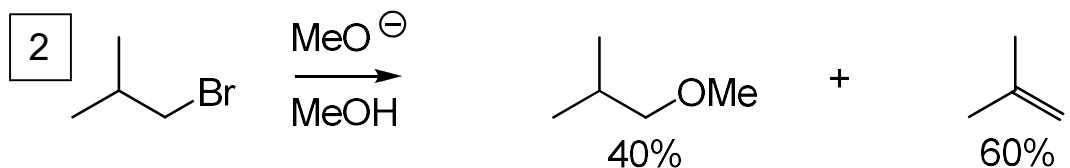
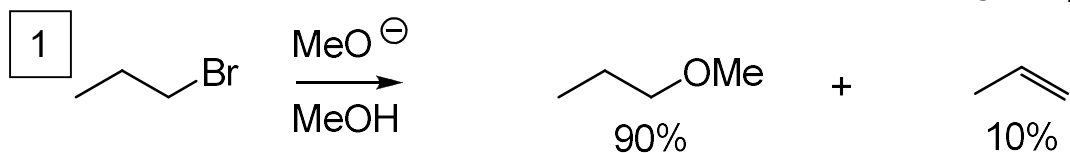
E2 ↓ EtO[⊖]



5. E1 halogenków cykloheksylowych



6. Konkurencja S_N2/E2



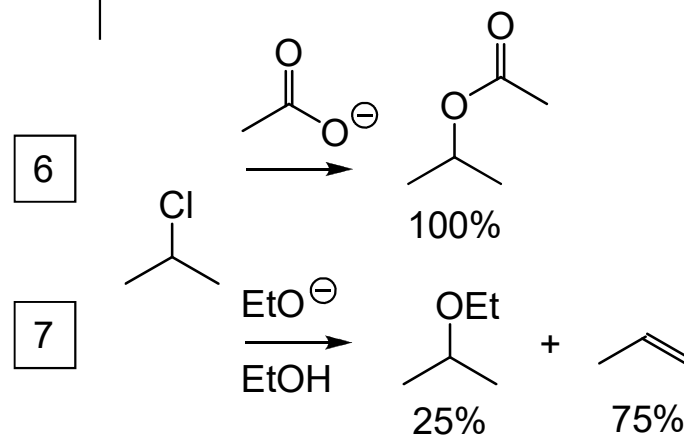
Eliminacji sprzyja wysoka temperatura

halogenek	reakcja	
	S _N 2	E2
1°	100%	0%
2°	~40%	~60%
3°	0%	100%

Eliminacji sprzyja użycie:

- halogenku rozbudowanego przestrzennie
- zasady rozbudowanej przestrzennie

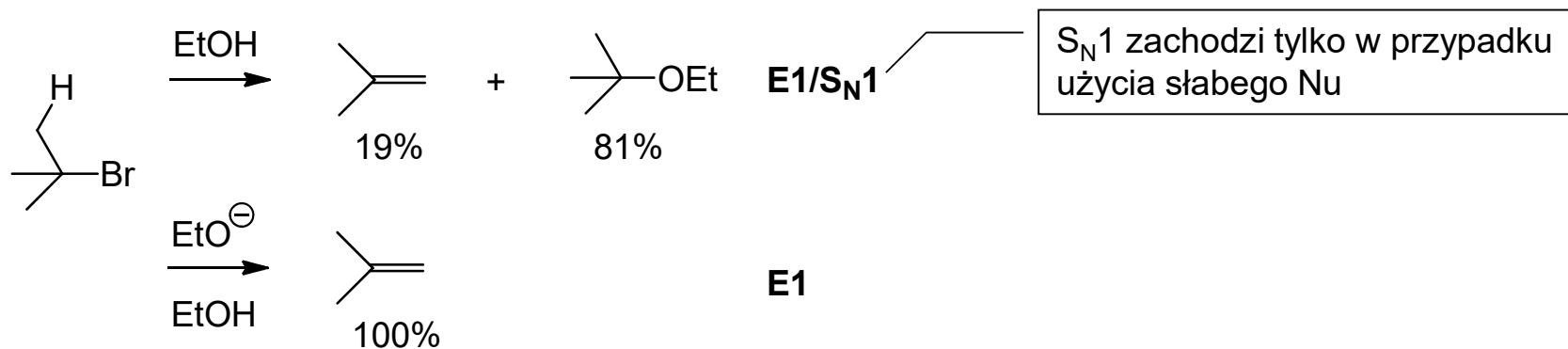
$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) < \text{pK}_a(\text{EtOH})$



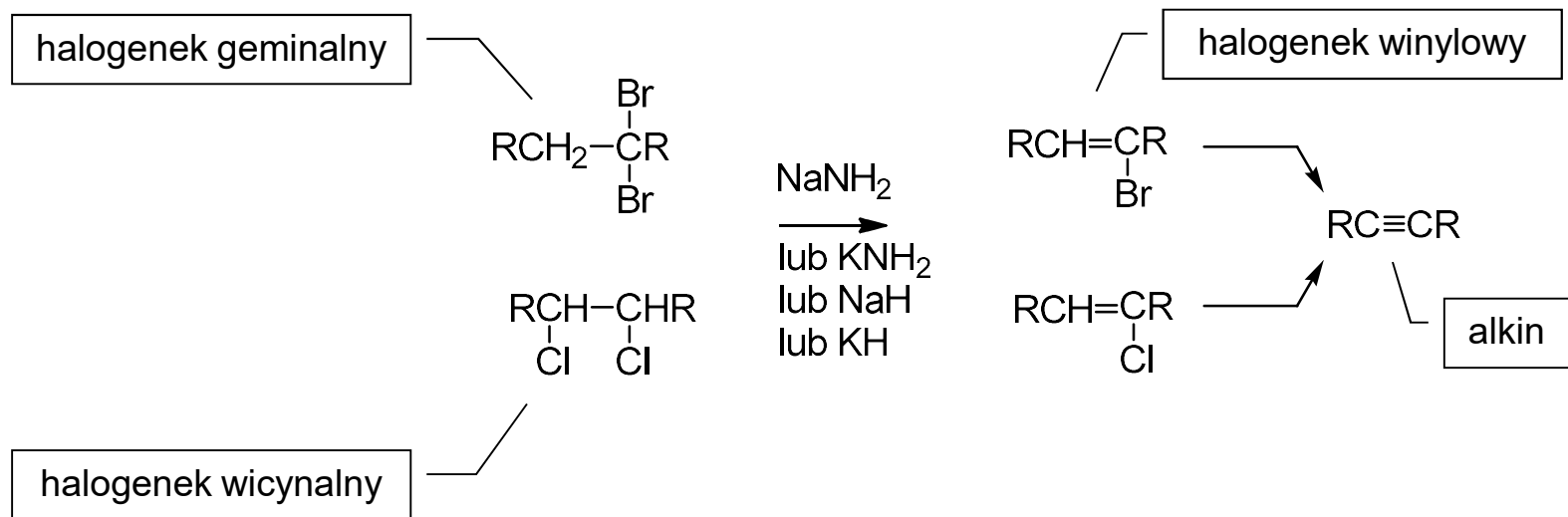
Eliminacji sprzyja użycie zasady:

- mocnej
- rozbudowanej przestrzennie

7. Konkurencja S_N1/E1



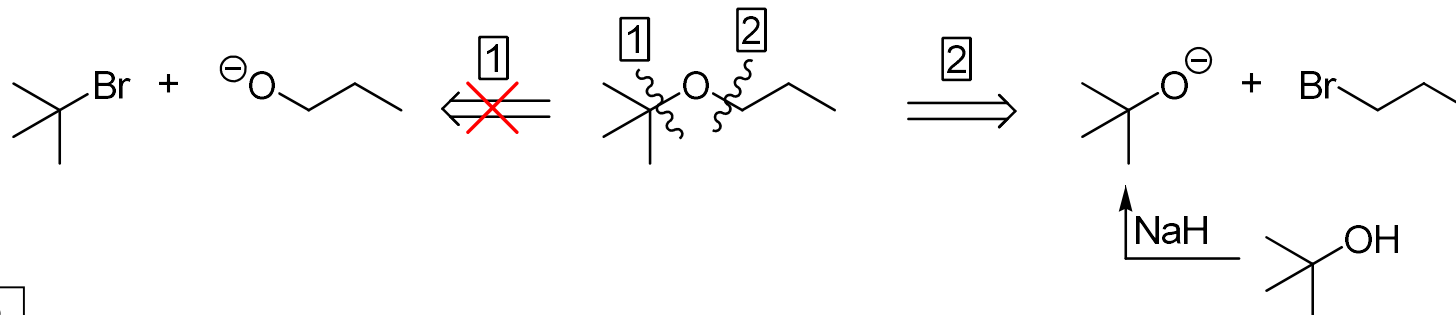
10.8. Eliminacja halogenków wicynalnych i geminalnych



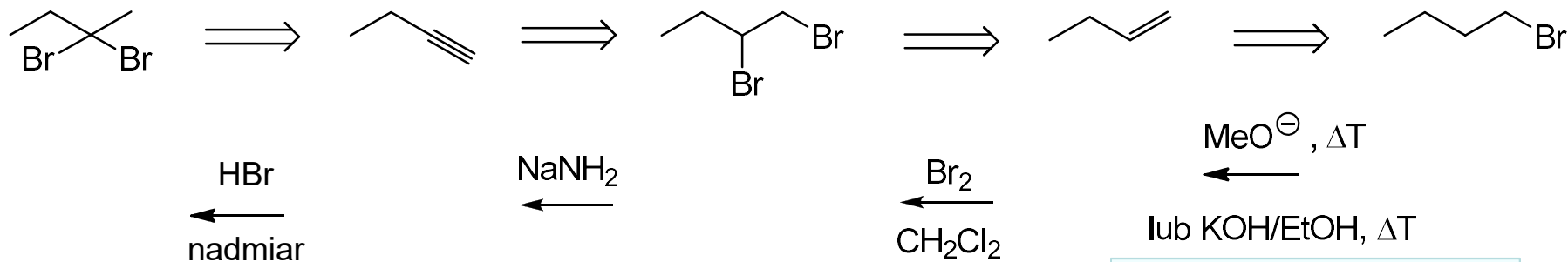
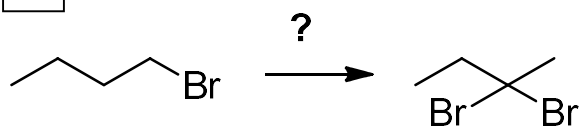
8. Planowanie syntezy

1

Synteza Williamsona



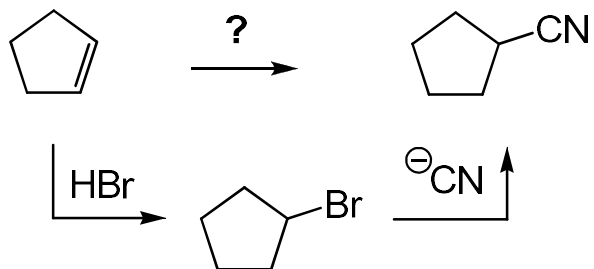
2



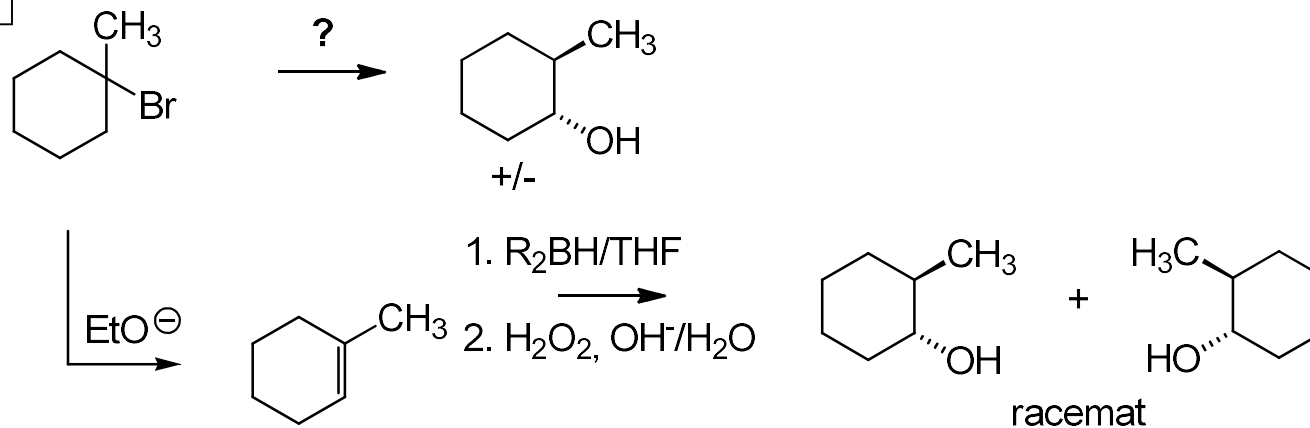
KOH, EtOH, ΔT – warunki reakcji przeznaczone do intencjonalnego przeprowadzenia E2

8.-cd. Planowanie syntezy

3



4

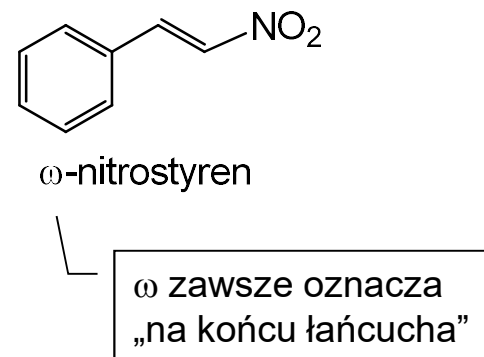
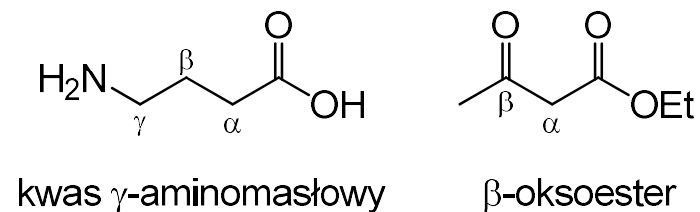
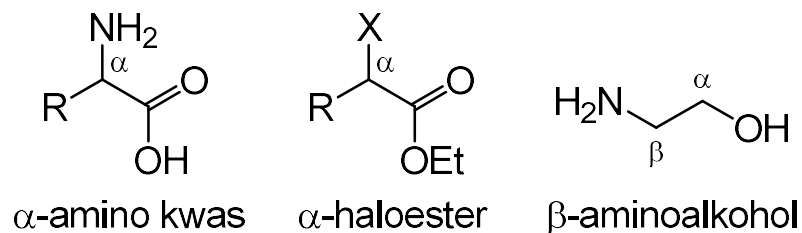
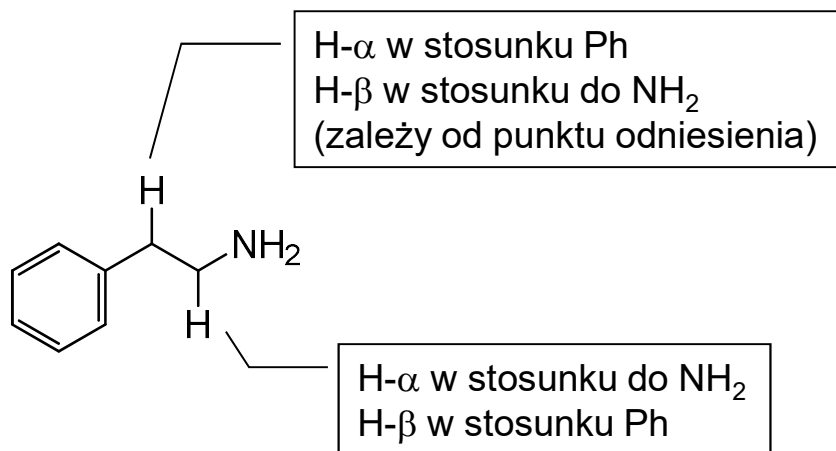
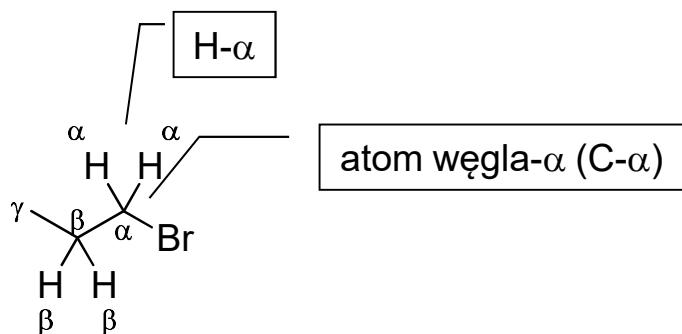


UZUPEŁNIENIE

Nazewnictwo zwyczajowe

The carbon atoms are called the α -, β -, γ -carbons, starting with the atom nearest the functional group.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology Gold Book 2012.



Stereochemia substytucji nukleofilowej i eliminacji - porównanie

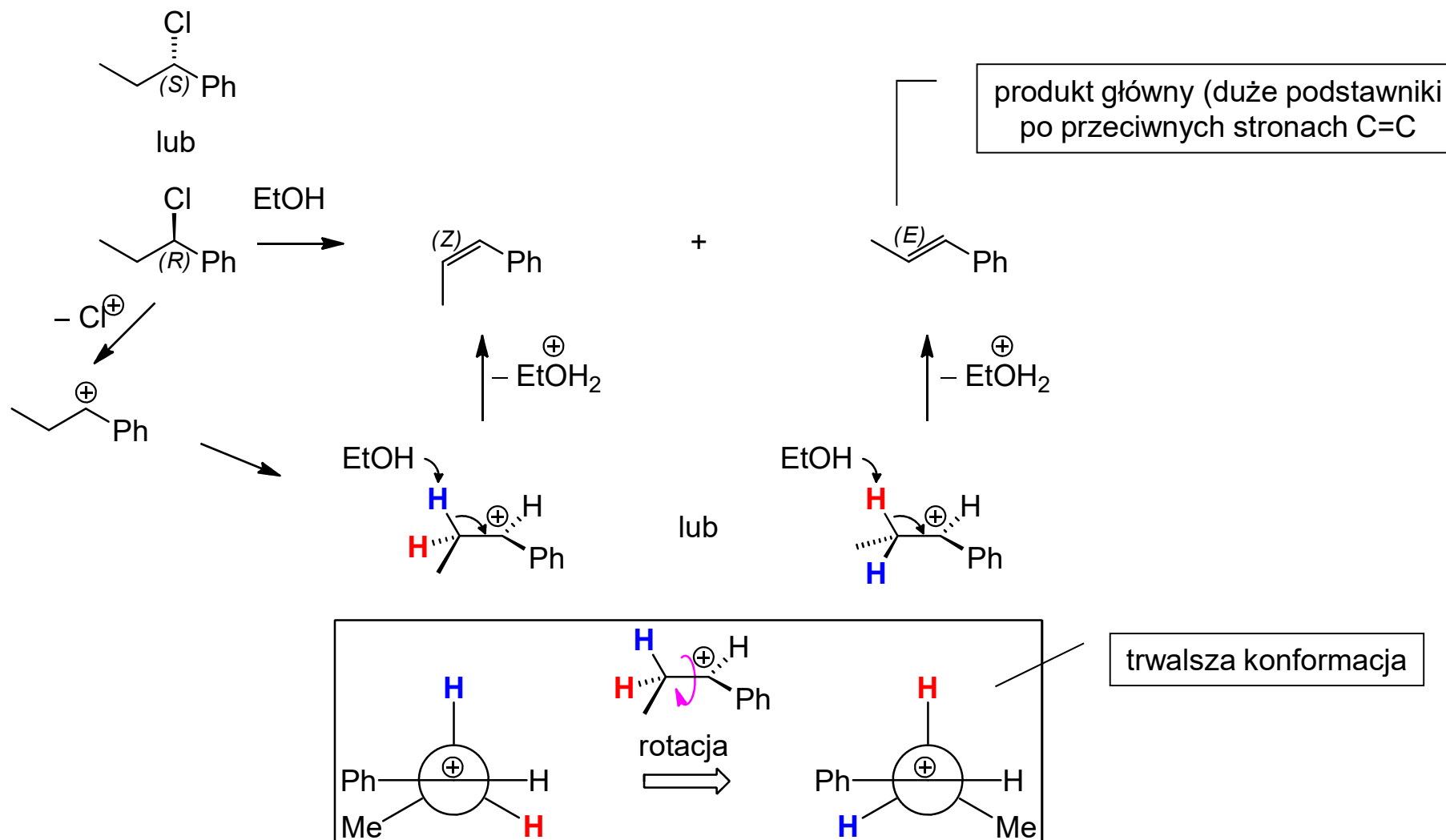
Reakcja	Produkt(y)
S_N2	Jeden produkt o odwróconym ułożeniu przestrzennym wiązań wokół asymetrycznego atomu węgla w porównaniu z ułożeniem w substracie (najczęściej konfiguracja absolutna produktu jest odwrotna do konfiguracji substratu, chociaż nie zawsze – patrz slajd 19 w wykładzie „18 i 19. Substytucja nukleofilowa w halogenkach alkili)
$E2$	<u>2° at. C-β</u> : alkeny (<i>E</i>) i (<i>Z</i>); izomer (<i>E</i>) w przewadze (stereoselektywność) <u>3° at. C-β</u> : jeden alken o konfiguracji zależnej od konfiguracji absolutnej substratu (stereospecyficzność)
S_N1	Izomery (<i>R</i>) i (<i>S</i>) - racemat
$E1$	Alkeny (<i>E</i>) i (<i>Z</i>); izomer (<i>E</i>) w przewadze (stereoselektywność)

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

Dlaczego reakcja E1 nie jest reakcją stereospecyficzną?



Dlaczego reakcja E1 nie jest reakcją stereospecyficzną?

