

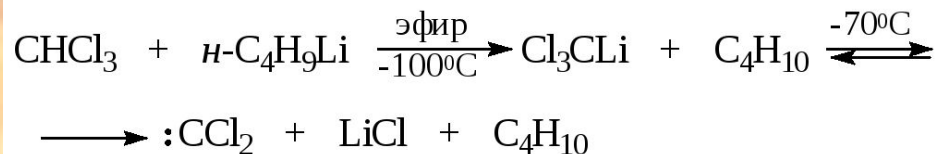
Современные представления о
механизме реакций
отщепления. Спектр
механизмов E1-E2-E1cB.
Диаграммы Дженкса-О'
Феррола.

Доклад
Студента 5 курса
КОХ ФЕН НГУ
Рогового Максима

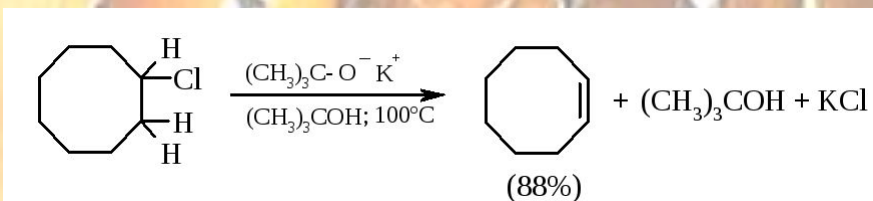
Классификация реакций элиминирования

(α -элиминирование, β -элиминирование, γ -, δ - и т.д.)

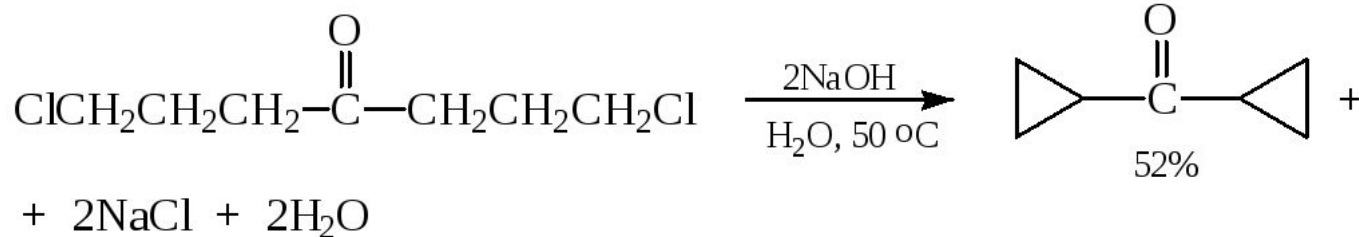
α -
элиминирование:



β -
элиминирование:



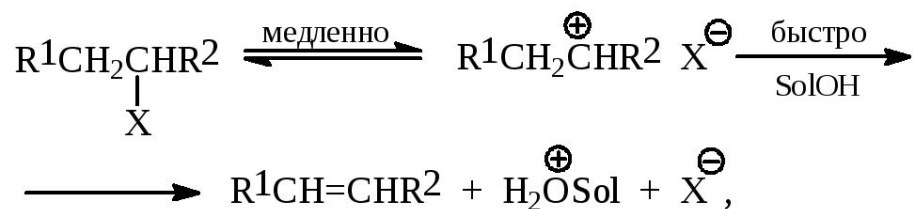
γ -
элиминирование:



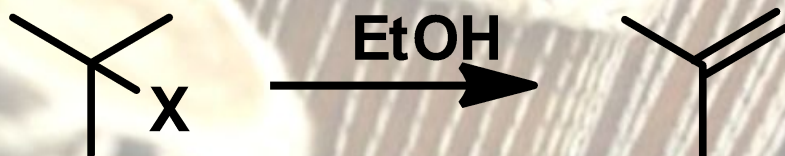
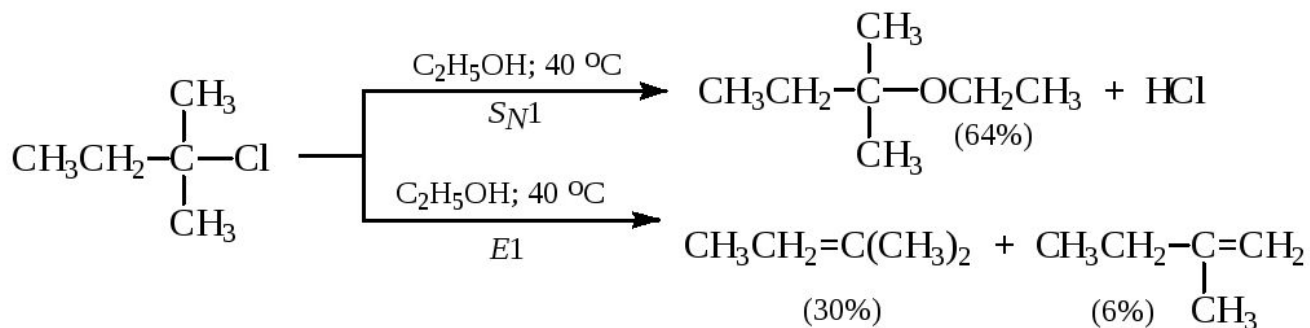
Может происходить, если есть акцепторные
группы
(CN, COOH, NO₂, кетогруппа)

Механизмы β-элиминирования

I. E1-элиминирование

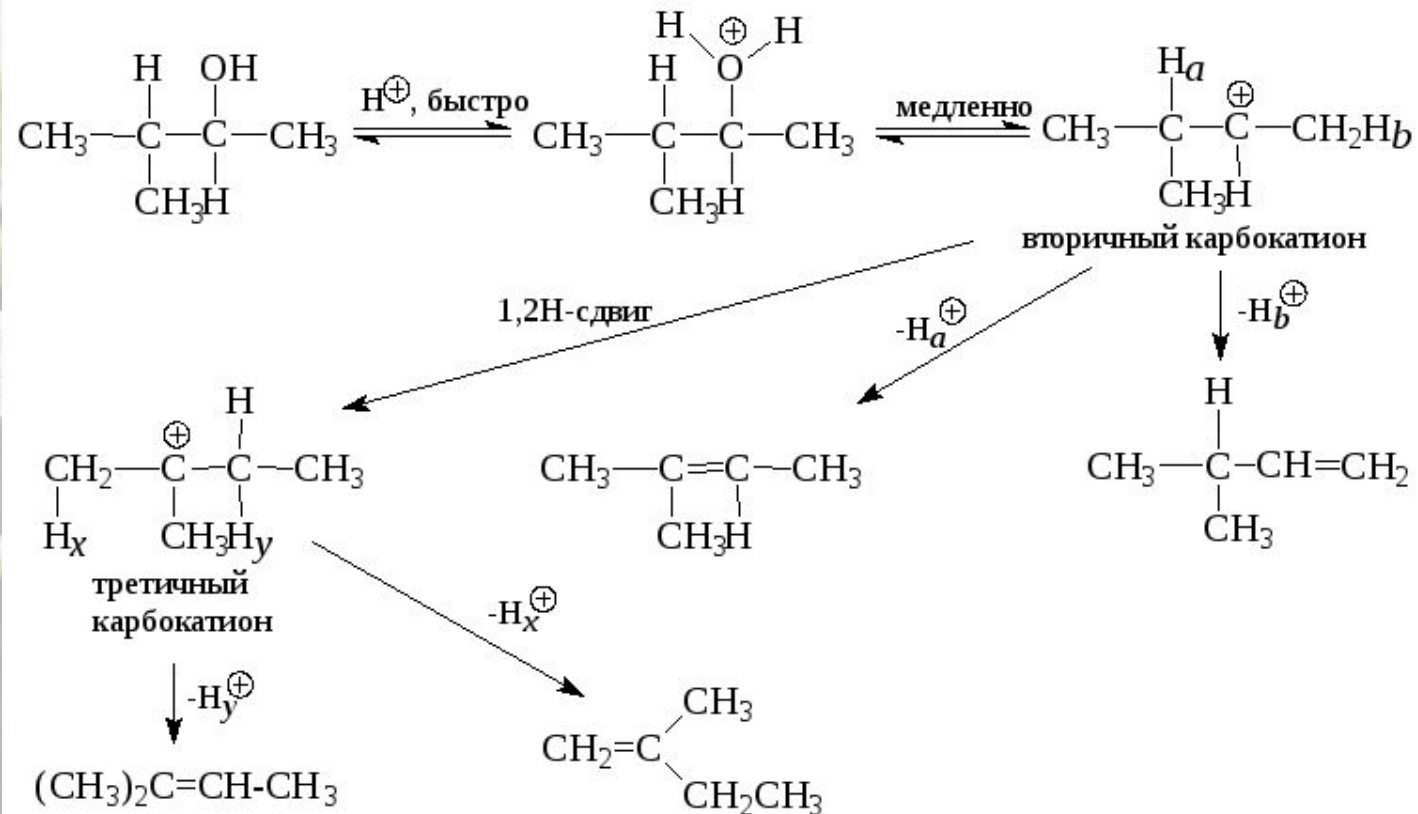


где SolOH - растворитель



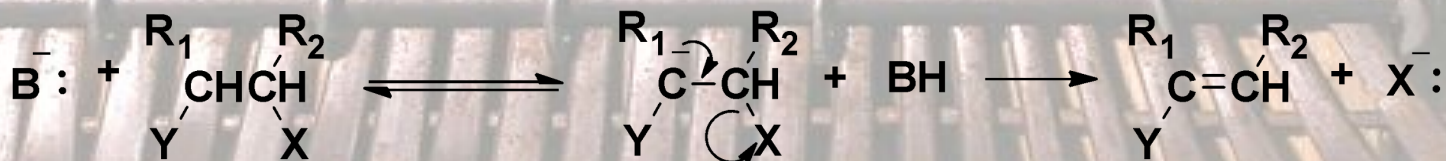
Выход продукта E1 растёт в ряду $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$, Br, Cl

Перегруппировки в E1-элиминировании



Механизмы β-элиминирования

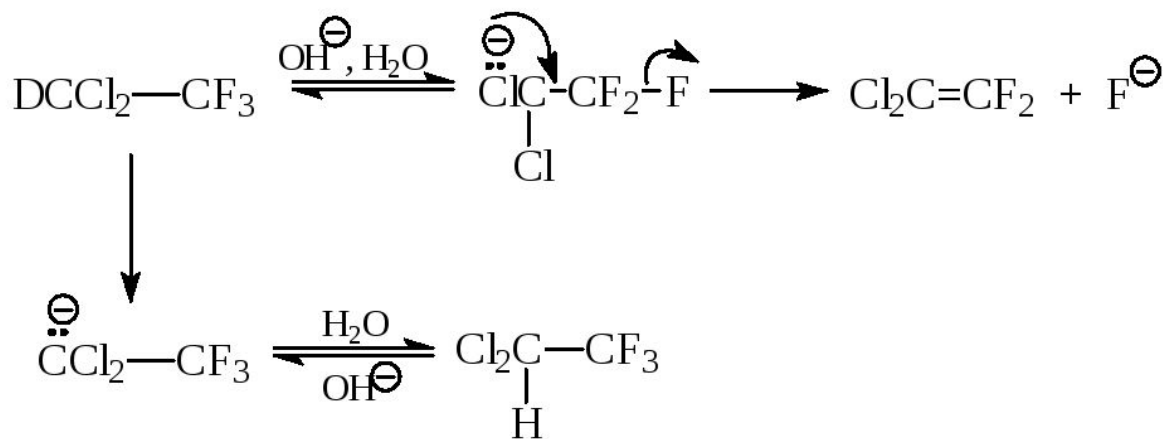
II. E1cB-элиминирование



$$v = k[\text{субстрат}][\text{B}^-]$$

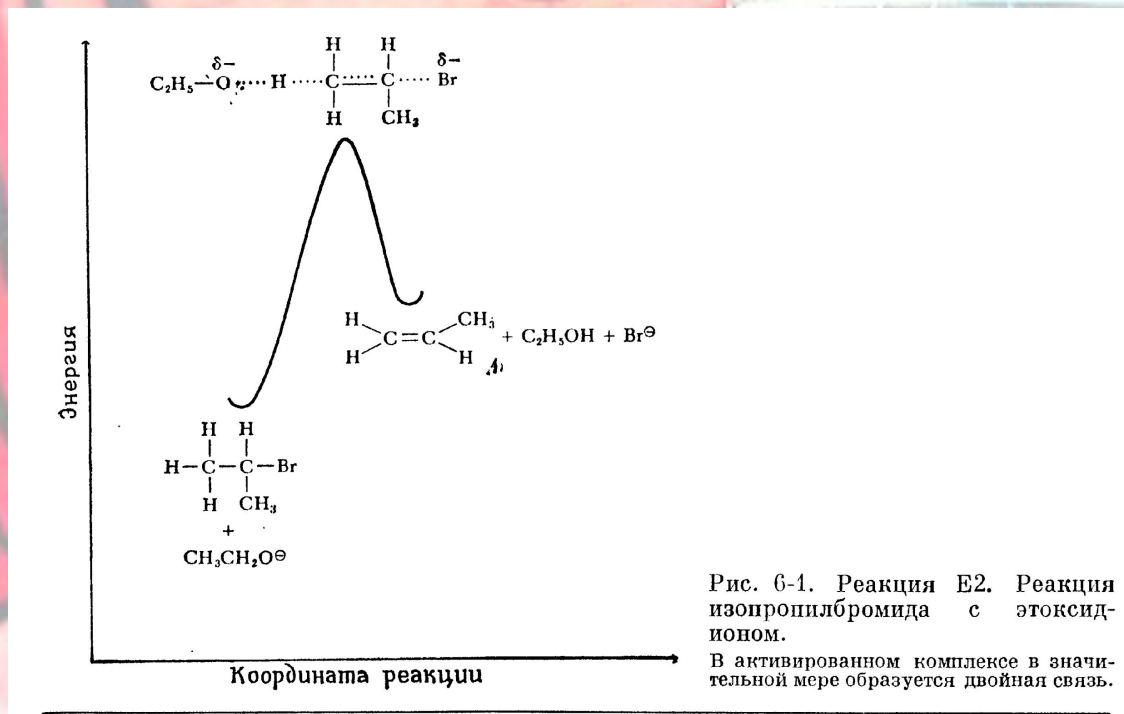
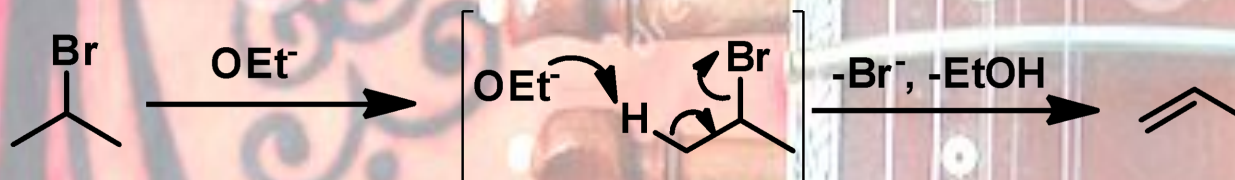
Субстрат содержит CN, NO₂, SO₂R и т.п. в β-положении к уходящей группе

Или ух. группа – F, N⁺(CH₃)₃, OTf

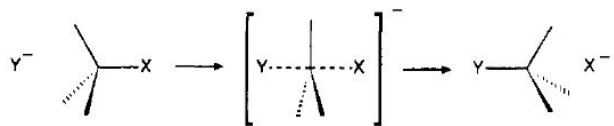


Механизмы β-элиминирования

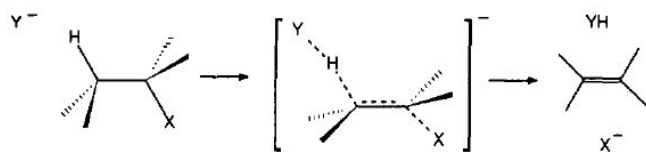
III. E2-элиминирование



$$v \approx [\text{субстрат}][\text{B}^-] - \text{E2/S}_{\text{N}}2$$

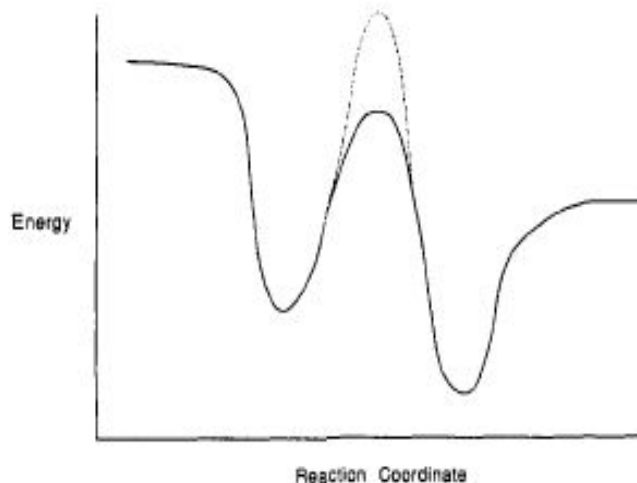


(a)

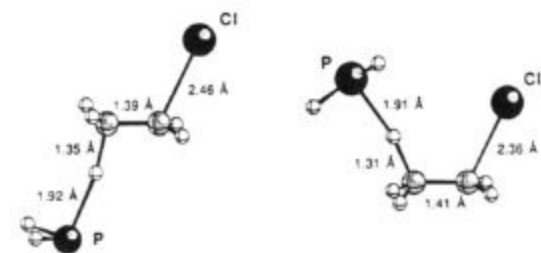
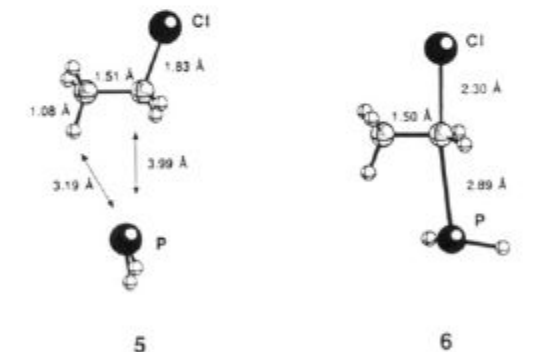
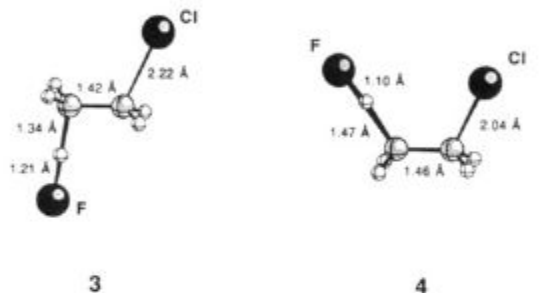
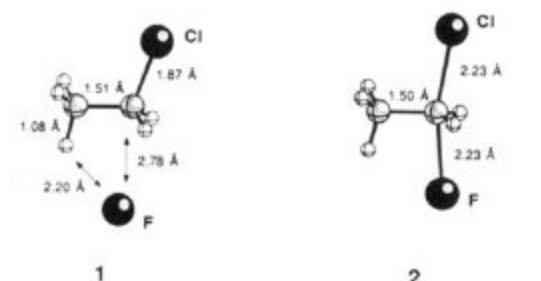
HF/6-31(+) G^*

geometry		HF	
F^-		energies ^a	-99.418 586
PH_2^-	P-H, 1.425 Å H-P-H, 93.46°	proton affinity ^b	374.3
		energies ^a	-341.857 647
HF	H-F, 0.911 Å	proton affinity ^b	367.7
PH_3	P-H, 1.403 Å H-P-H, 95.40°	energies ^a	-100.024 208
		energies ^a	-342.455 031

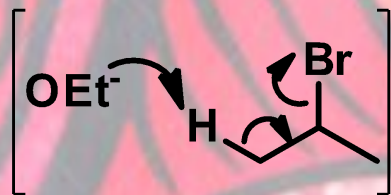
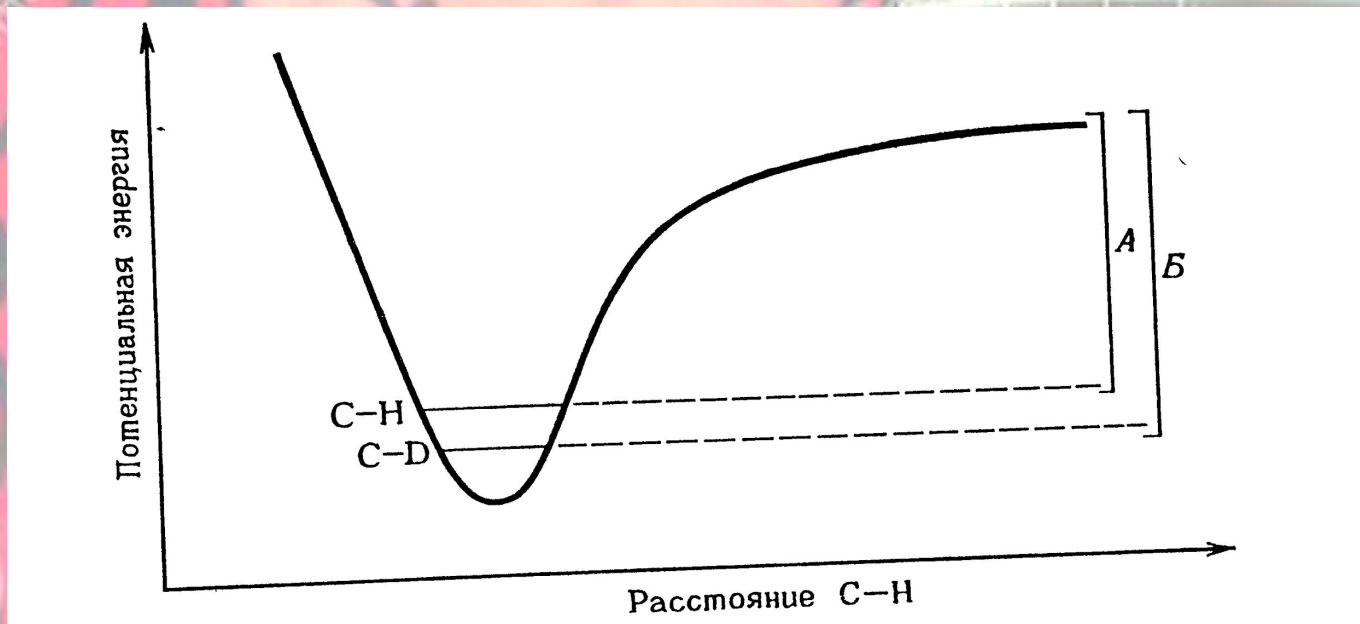
structure	6-31(+) G^*
	HF
1	-637.578 78 (-15.4)
2	-637.567 83 (-10.6)
3	-637.550 79 (-3.5)
4	-637.528 17 (+10.0)
5	-879.997 63 (-7.3)
6	-879.975 51 (+6.5)
7	-879.943 96 (+22.9)
8	-879.925 22 (+34.9)
CH_3CH_2Cl	-538.132 48



Gronert S. //Journal of the
American Chemical Society. – 1991.
– T. 113. – №. 16. – C. 6041-6048.



КИЭ в механизме E2



$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.7$$



Спектр E1cB-E2-E1

