

№11.



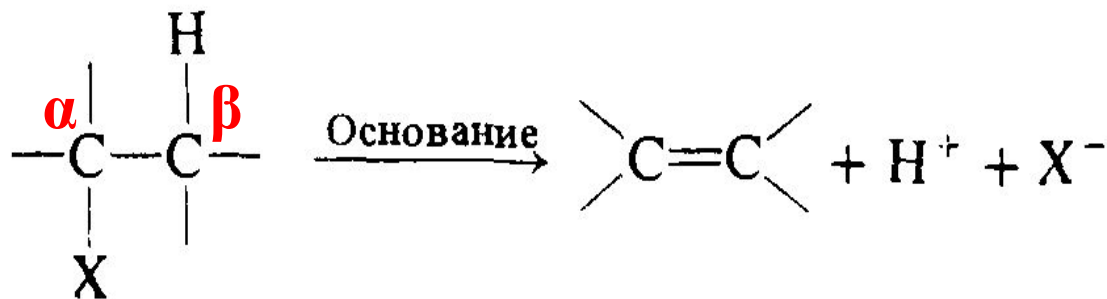
# Реакции элиминирования



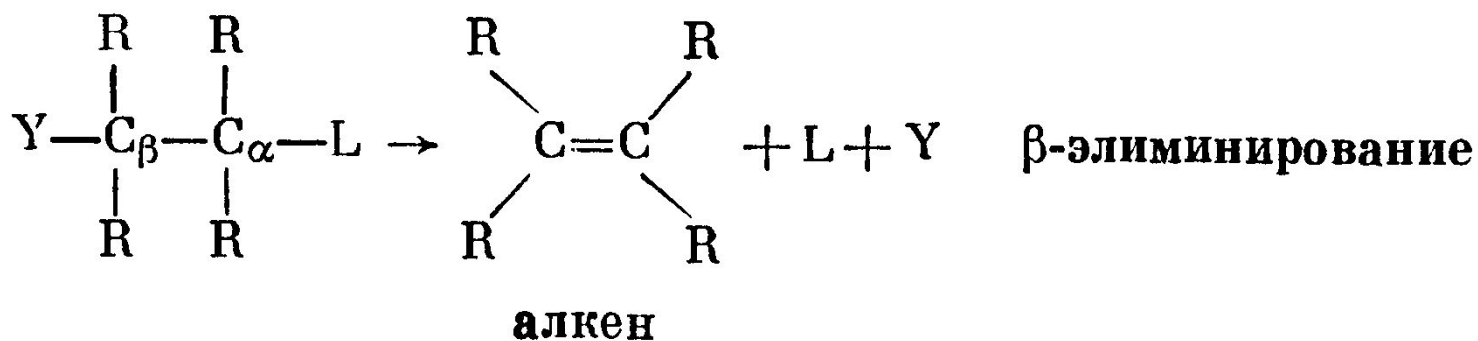


# Реакции отщепления (элиминирования, *elimination*), **E** или **E1**

- реакции, при которых из молекулы удаляются два атома или две группы атомов без замещения их другими атомами или группами.



# Классификация реакций элиминирования



**$\beta$ -элиминирование**

# Реакции элиминирования

## ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

галогенводорода  
 $\text{HHal}$

воды  
 $\text{H}_2\text{O}$

галогена  
 $\text{Hal}_2$

водорода  
 $\text{H}_2$

Дегидрогалогенирование

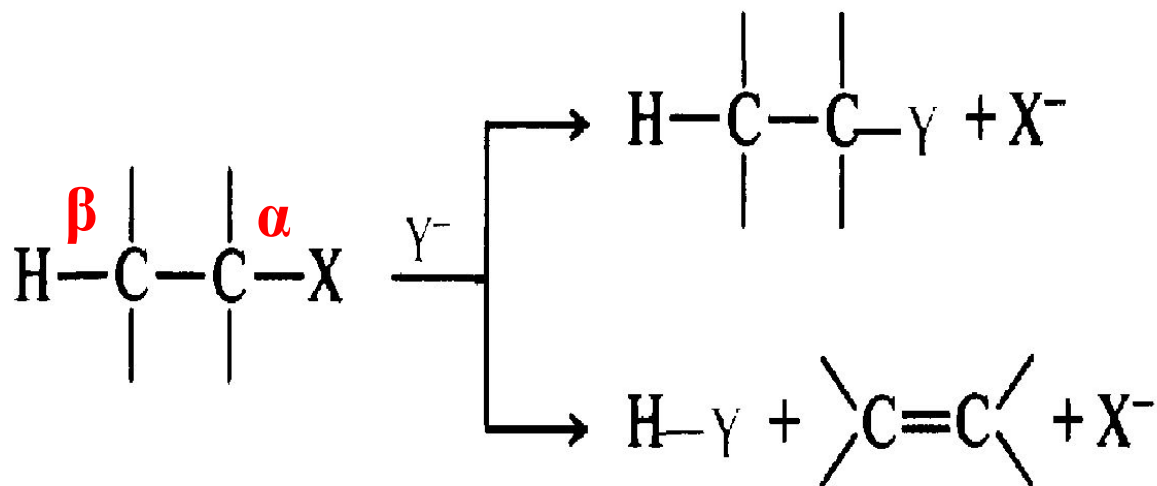
Дегидратация

Дегалогенирование

Дегидрирование



- Реакции замещения всегда в той или иной мере сопровождаются реакциями отщепления

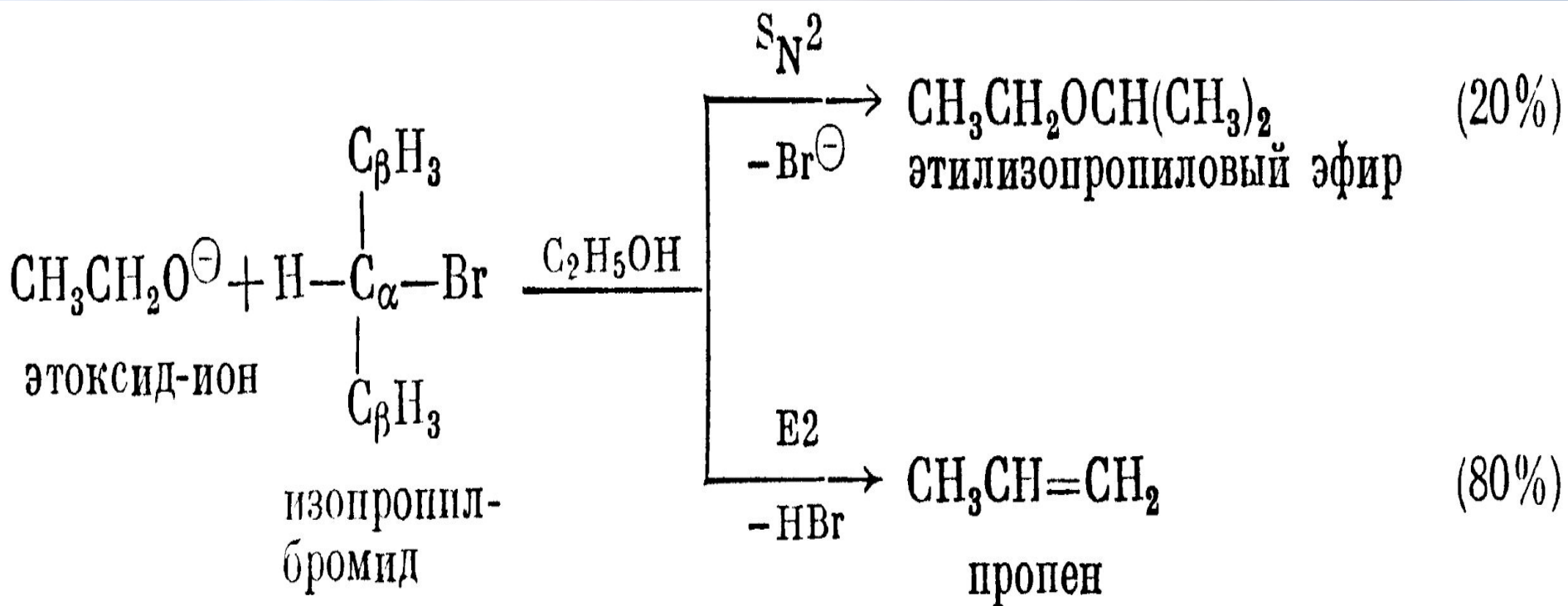


Нуклеофильное  
замещение  $S_N2$

Элиминирование  $E2$

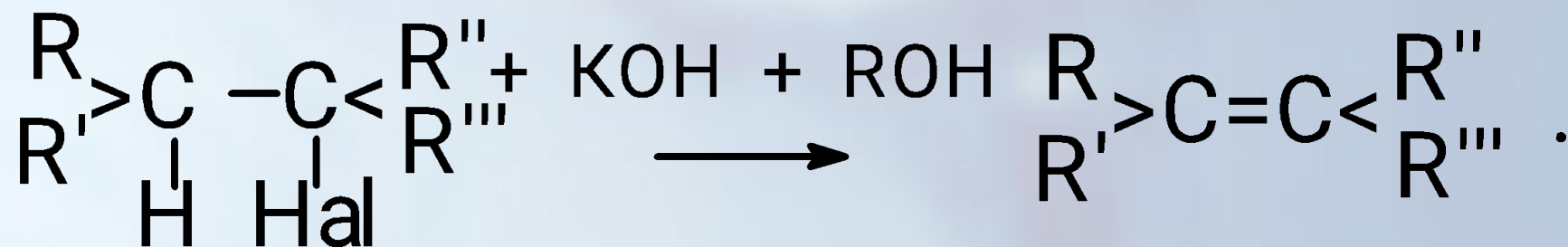


# Реакции $\beta$ -элиминирования и замещения:





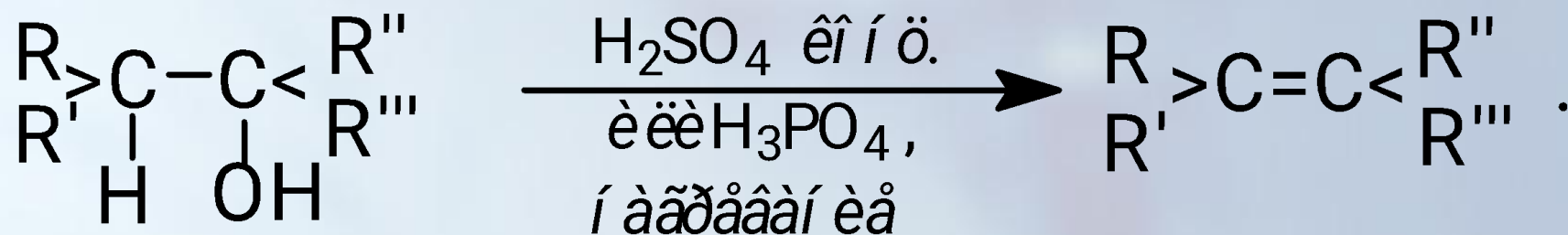
# Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (получение алкенов):





# Дегидратация спиртов

(получение алкенов):



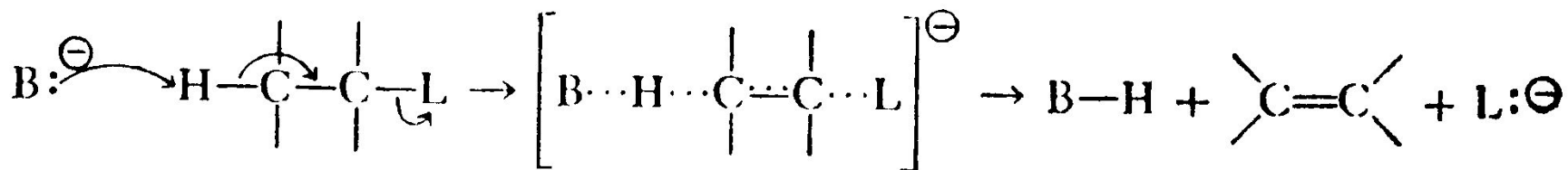


# Механизмы элиминирования



Реакции отщепления могут протекать как по мономолекулярному, так и по бимолекулярному механизму.

## Бимолекулярное отщепление (элиминирование) E2.



основание

субстрат

активированный  
комплекс

алкен





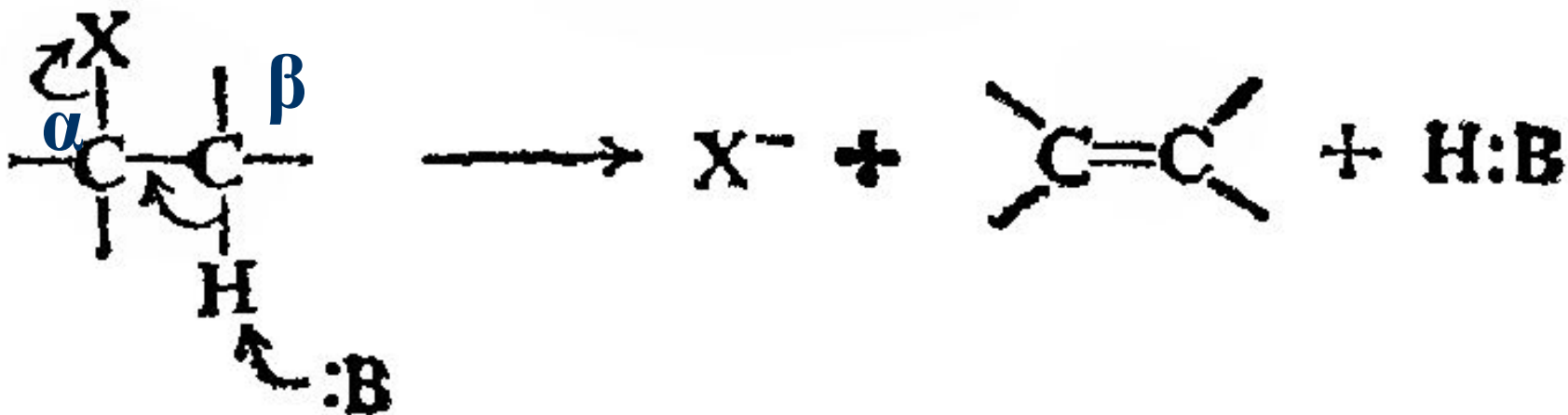
## Бимолекулярное отщепление (элиминирование) $E2$ .

Скорость этого процесса выражается уравнением

$$v = k' [B^{\ominus}] [H - \underset{\textstyle |}{\overset{\textstyle |}}{C} - \underset{\textstyle |}{\overset{\textstyle |}}{C} - L],$$

# РЕАКЦИИ E2

**E2**  
*бимолекулярное  
элиминирование*



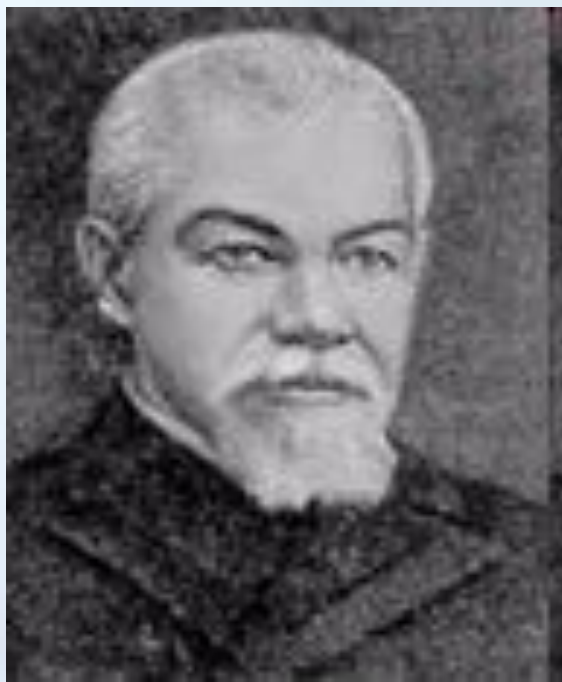
*спирты, тиолы, амины*



# НАПРАВЛЕНИЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

## Правило Зайцева

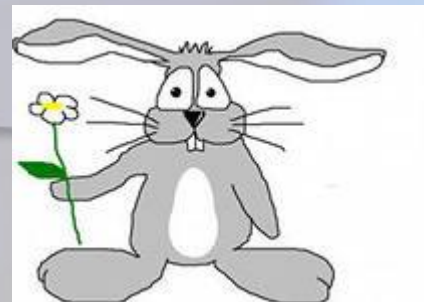
В случае несимметричных алкилгалогенидов отщепление атома водорода происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода с образованием более замещённого алкена



*ЗАЙЦЕВ Александр  
Михайлович (Россия)  
(2.VII.1841 - 1.IX.1910)*



# Правило Зайцева





# Термолиз четвертичных аммониевых оснований, E2



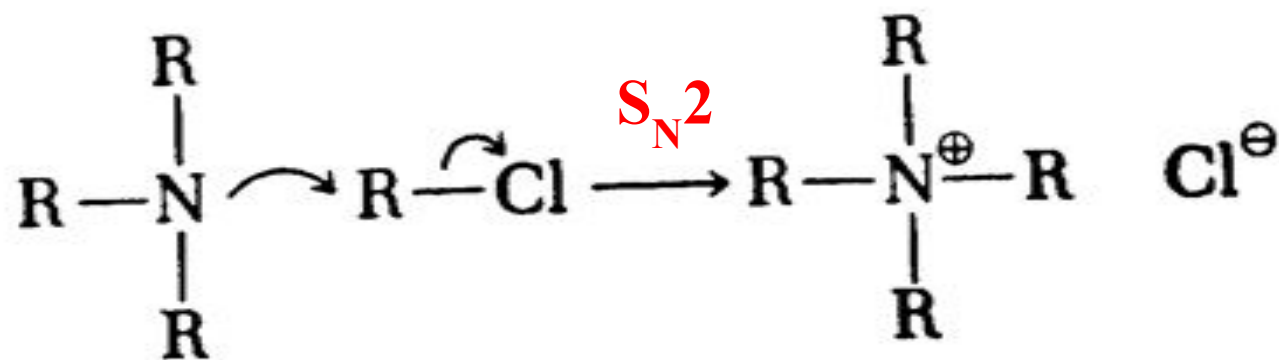
Август-Вильгельм Гофман

(08.04.1818 - 05.05.1892)



# Получение гидроксидов четвертичного аммония

## ■ 1 стадия

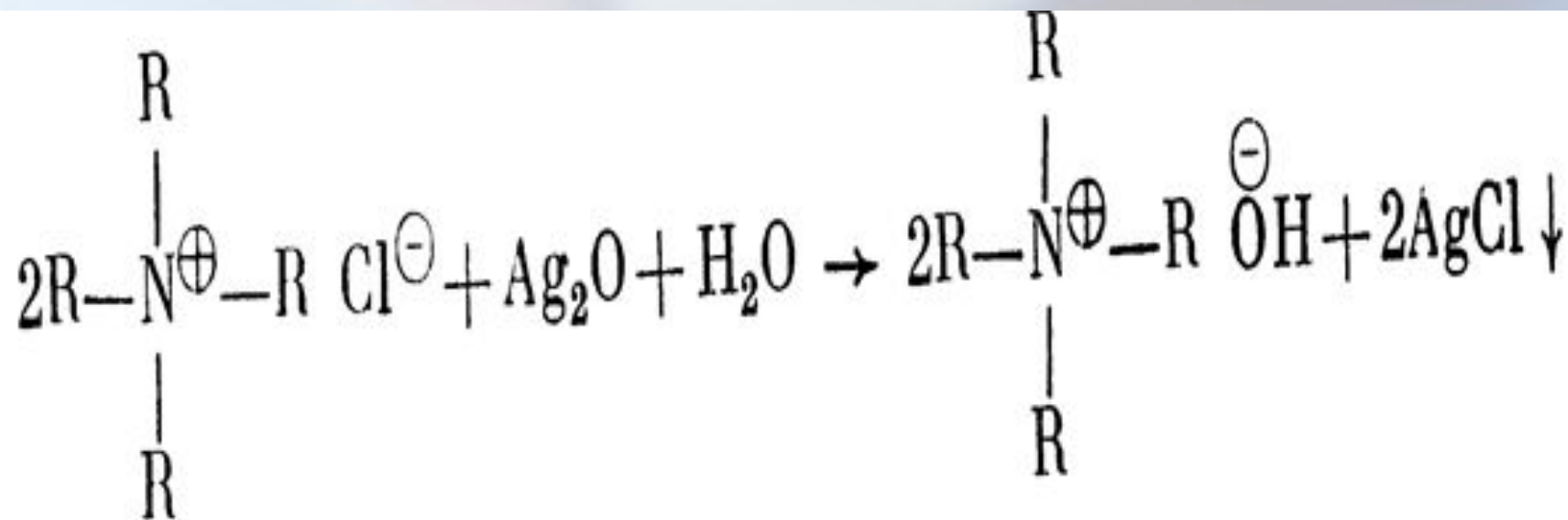






# Получение гидроксидов четвертичного аммония

## ■ 2 стадия

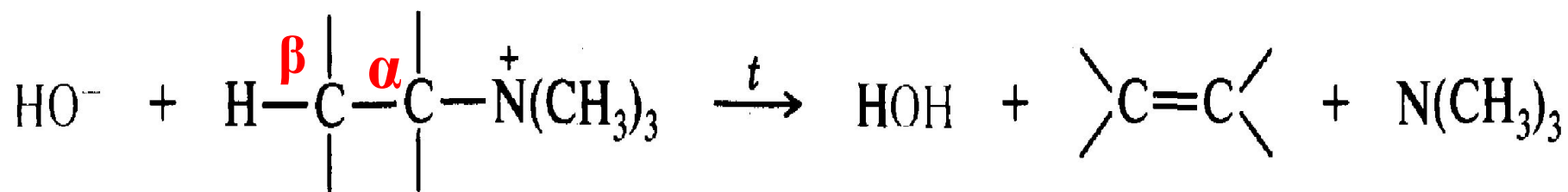




# Правило Гофмана

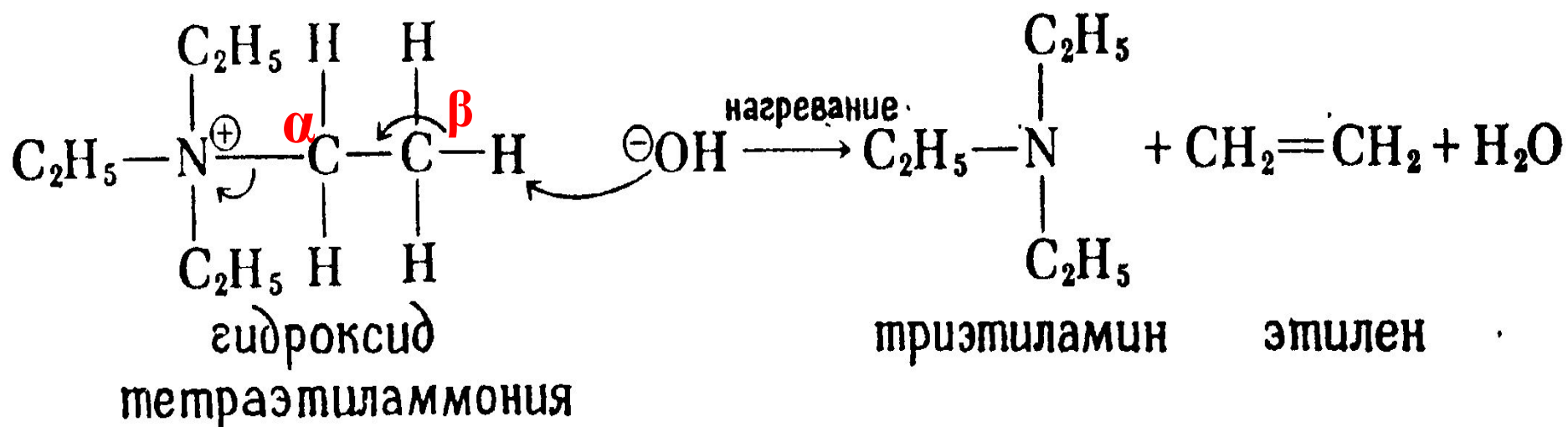


■ При термоллизе четвертичных аммониевых оснований преимущественно образуются менее замещённые алкены.



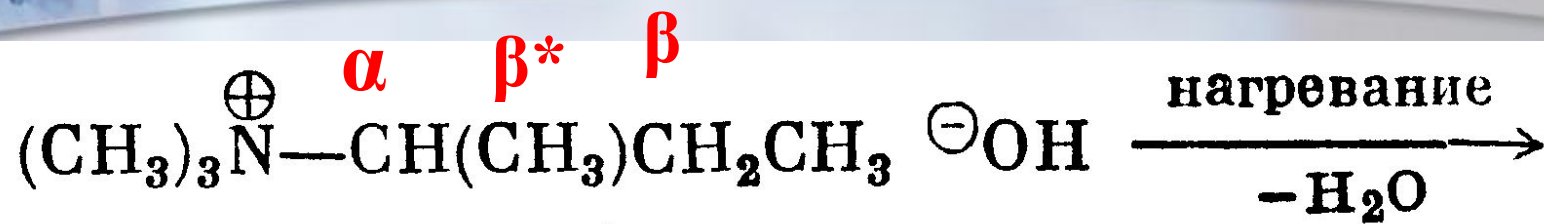


# Гофмановское расщепление, реакция Гофмана

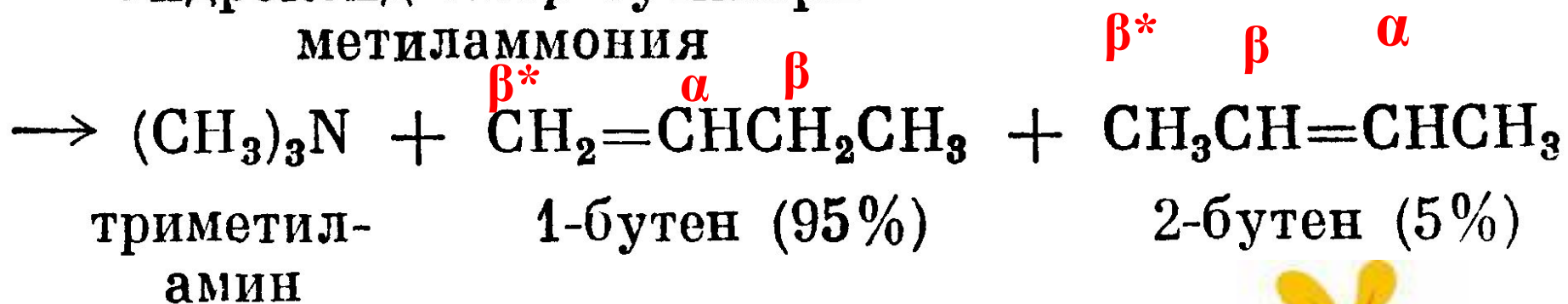




# Реакция Гофмана



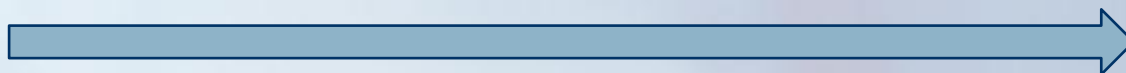
гидроксид *втор*-бутилтри-  
метиламмония





# Факторы, влияющие на % содержание продуктов отщепления по пр. Гофмана

## 1. Увеличение объёма основания

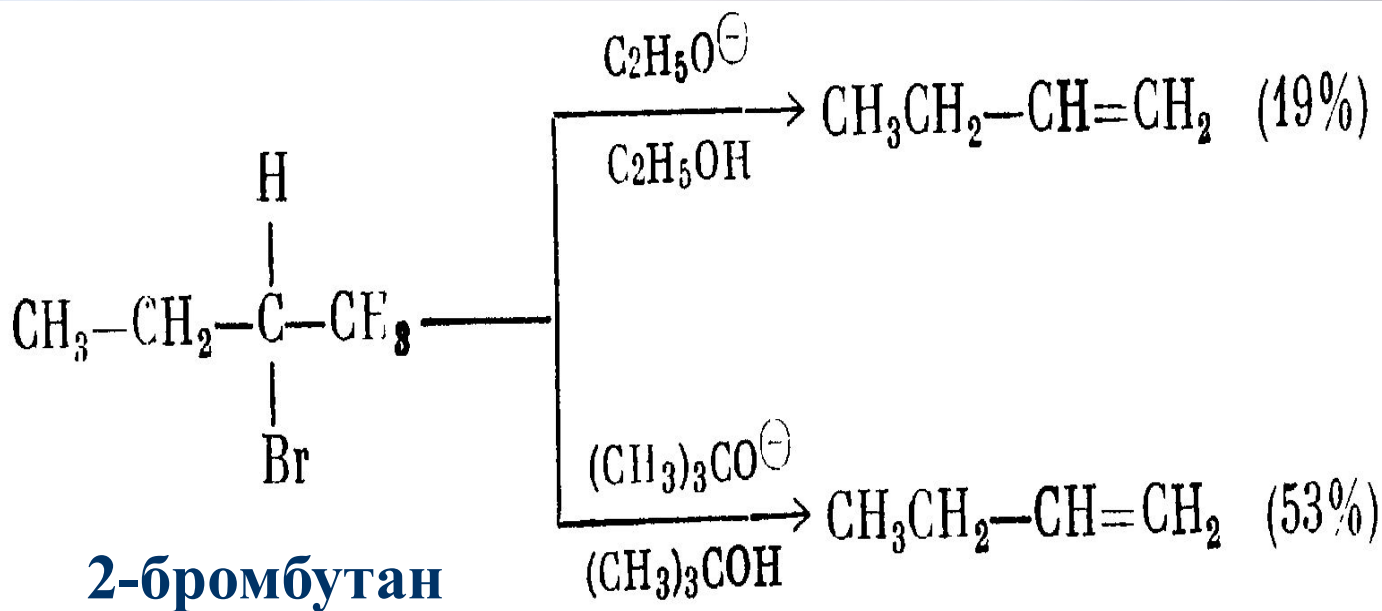


Продукт элиминирования по Гофману



# Увеличение объёма основания

## ЭТОКСИ-АНИОН



влияние изменения  
размера основания

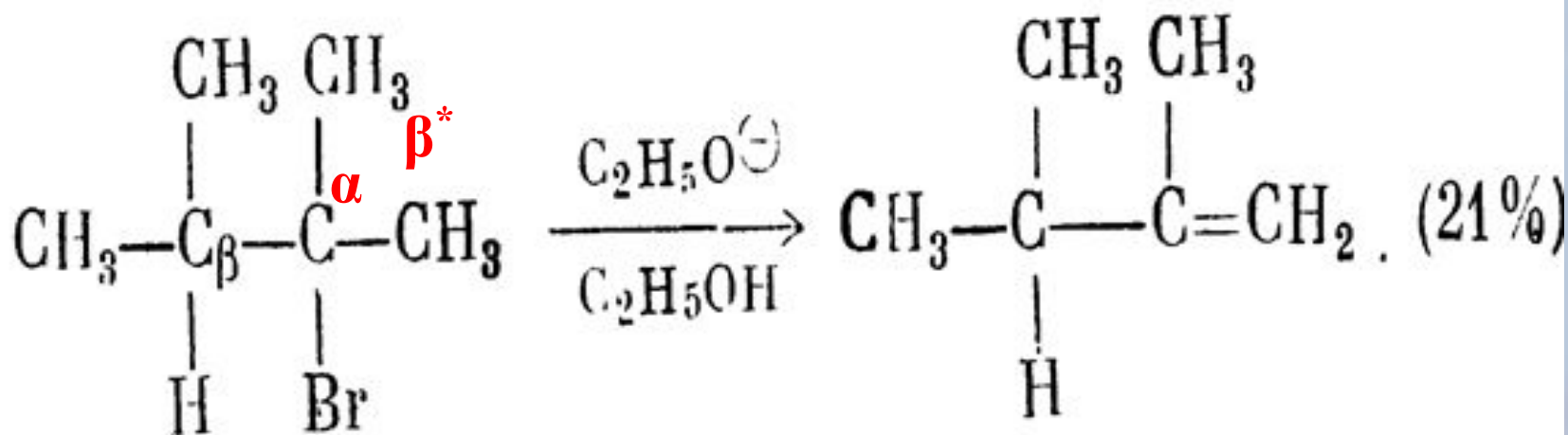
## трет.бутокси-анион

Продукт элиминирования по Гофману

## 2. Размер заместителей при C $\beta$

влияние варьирования заместителей при C $\beta$

### 2-бром-2,3-диметилбутан

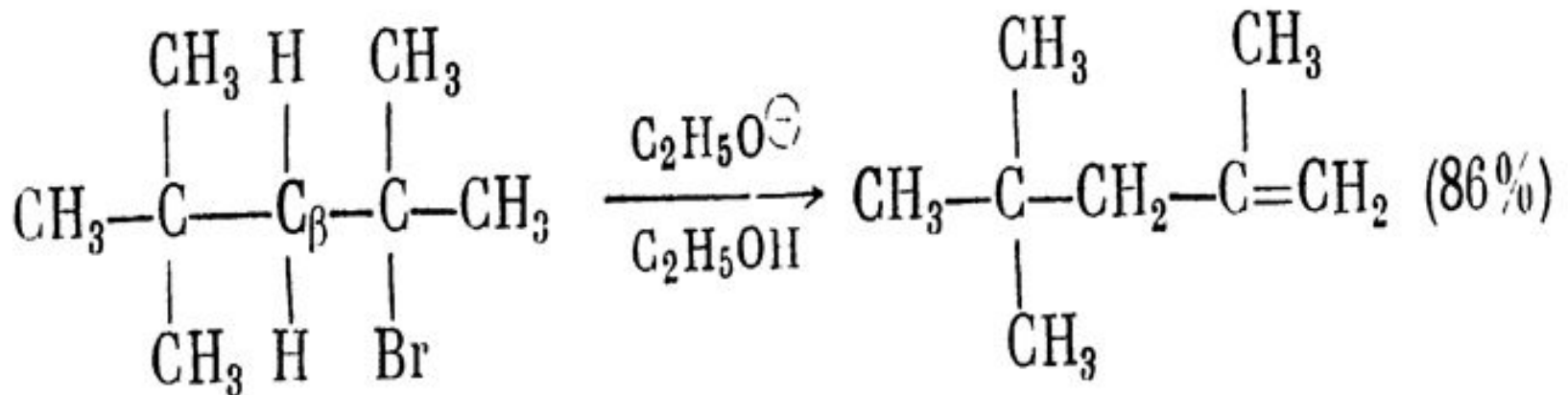


(две метильные группы связаны с C $\beta$ )

**Продукт элиминирования по Гофману**

## 2.Размер заместителей при C<sup>β</sup>

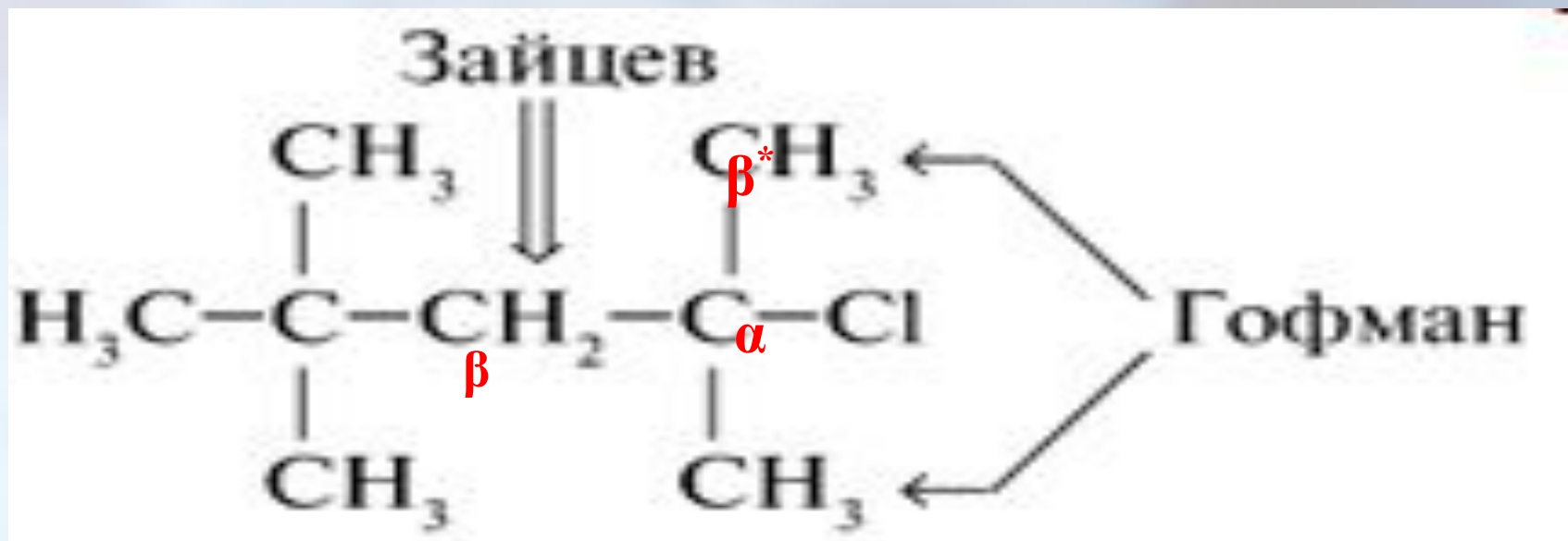
### 2-бром-2,4,4-триметилпентан



(трет-бутильная  
группа связана с C<sub>β</sub>)

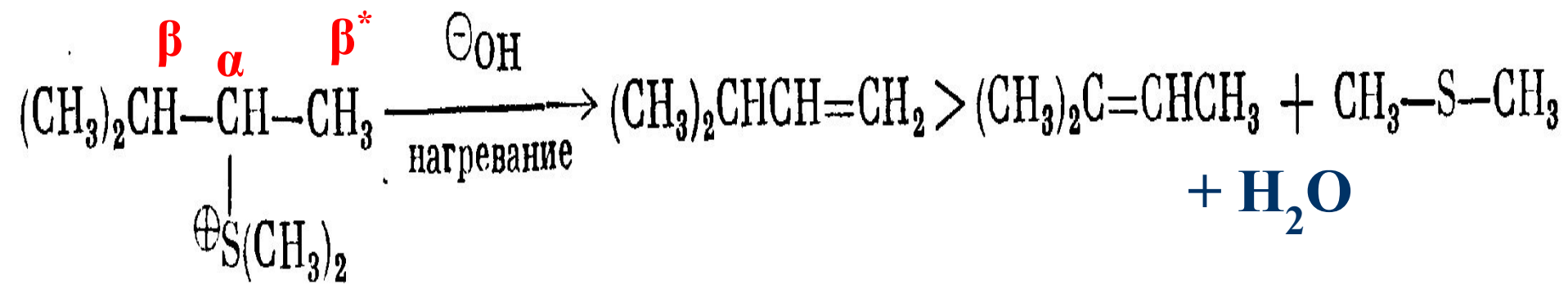
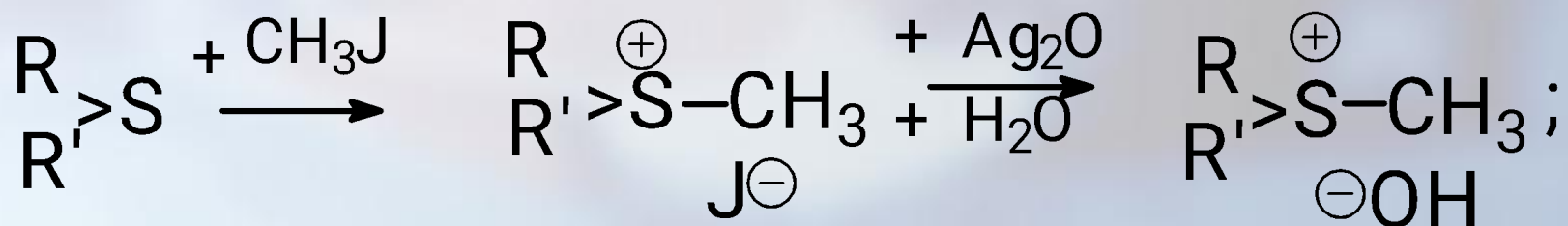
**Продукт элиминирования  
по Гофману**







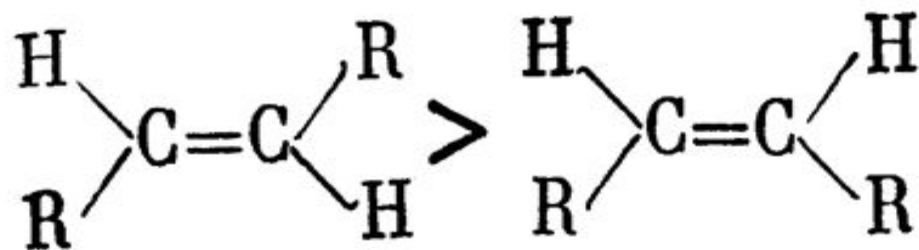
## Расщепление сульфониевых солей:



**распадаются в соответствии с правилом Гофмана**



# Какой из геометрических изомеров образуется ?



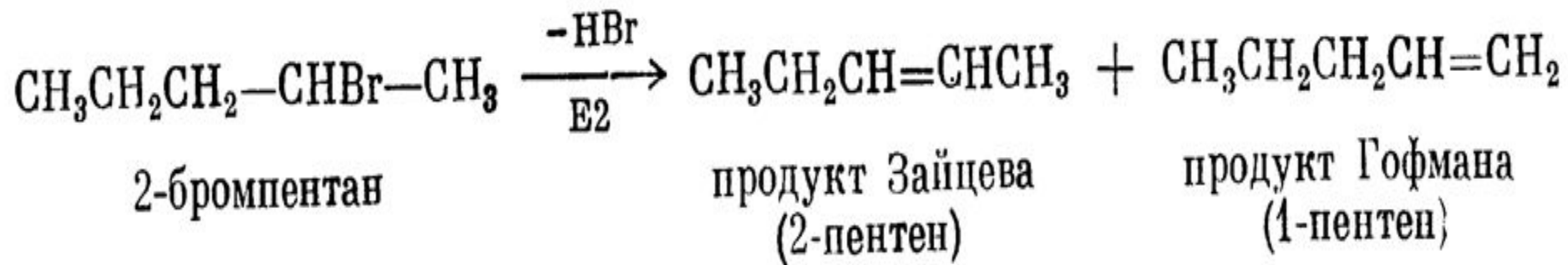
*транс-алкен*

*цис-алкен*

порядок стабильности

*Транс-изомера обычно образуется больше, чем цис-изомера вследствие большей термодинамической выгодности первого.*

# Дегидробромирование



цис-2-пентен : транс-2-пентен = 1 : 3



# Мономолекулярное отщепление (элиминирование) $E1$ .

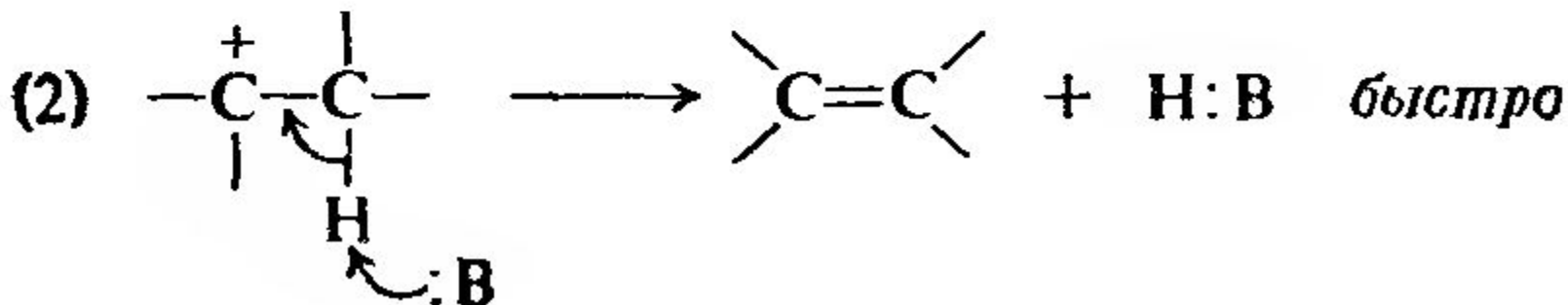
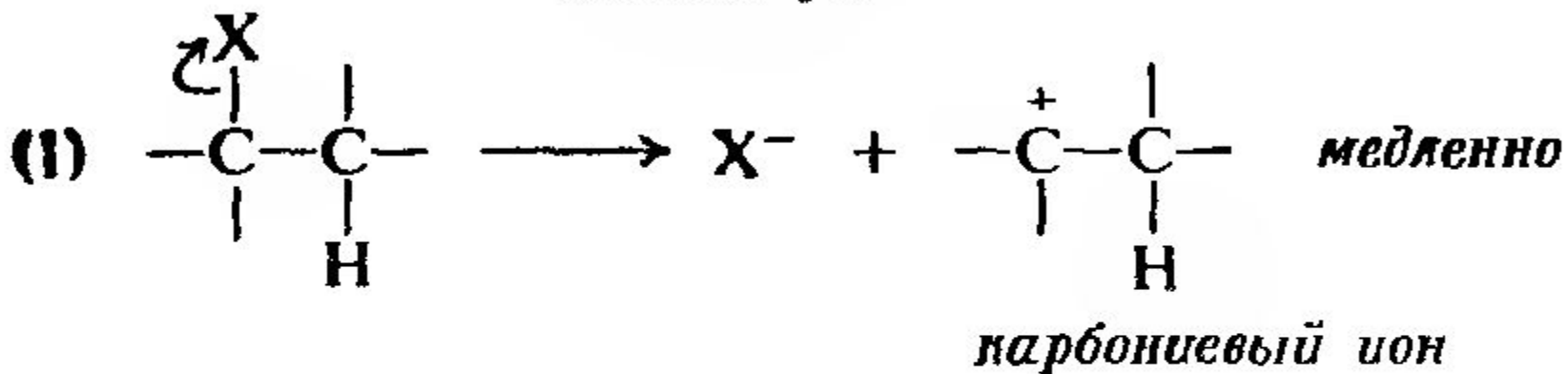
*Мономолекулярное отщепление* представляет собой реакцию, скорость которой определяется только концентрацией субстрата .



# Механизм E1

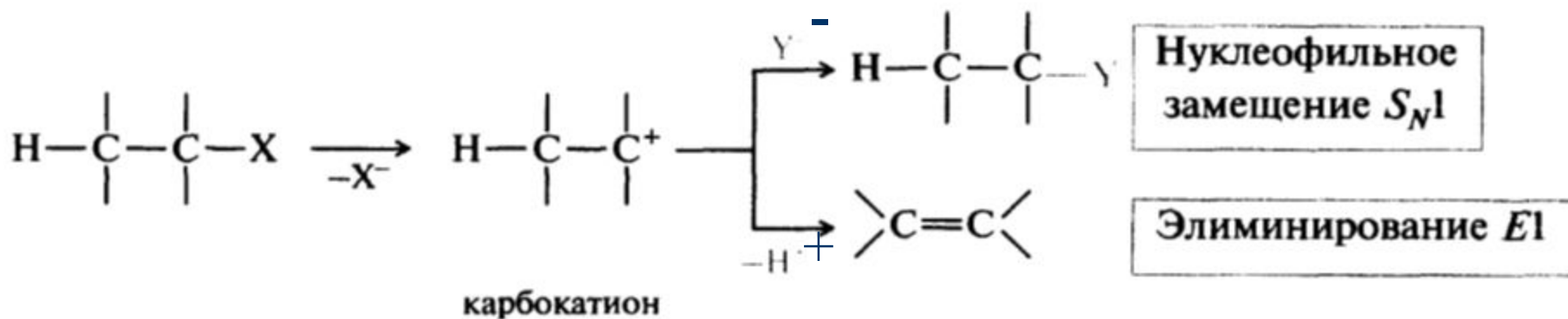
**E1**

**мономолекулярное  
элиминирование**



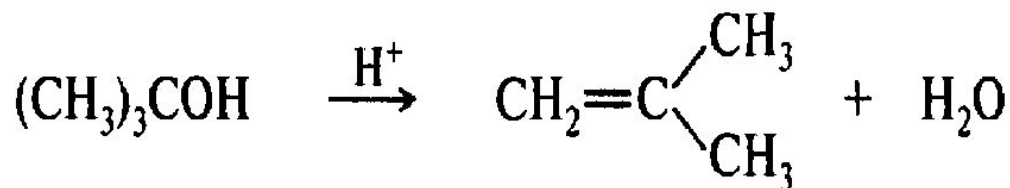


⚠ Процессы  $S_N1$  и  $E1$  имеют общую стадию образования карбокатиона.



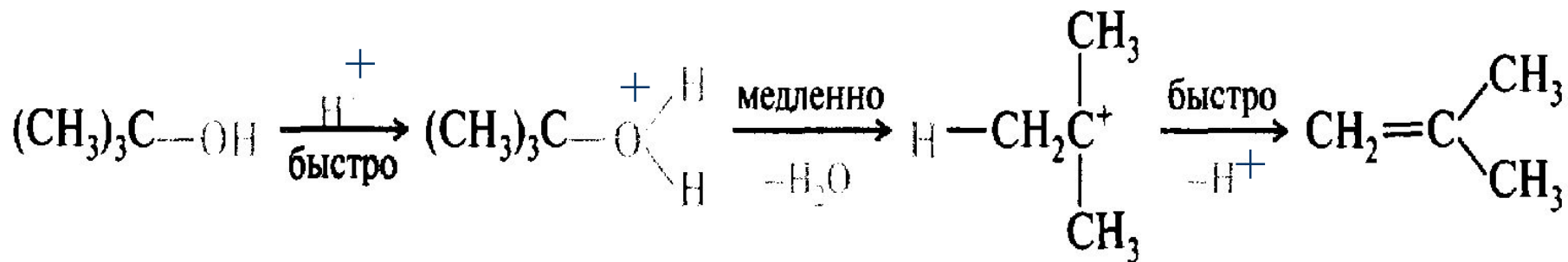


# Дегидратация третичных спиртов, E1



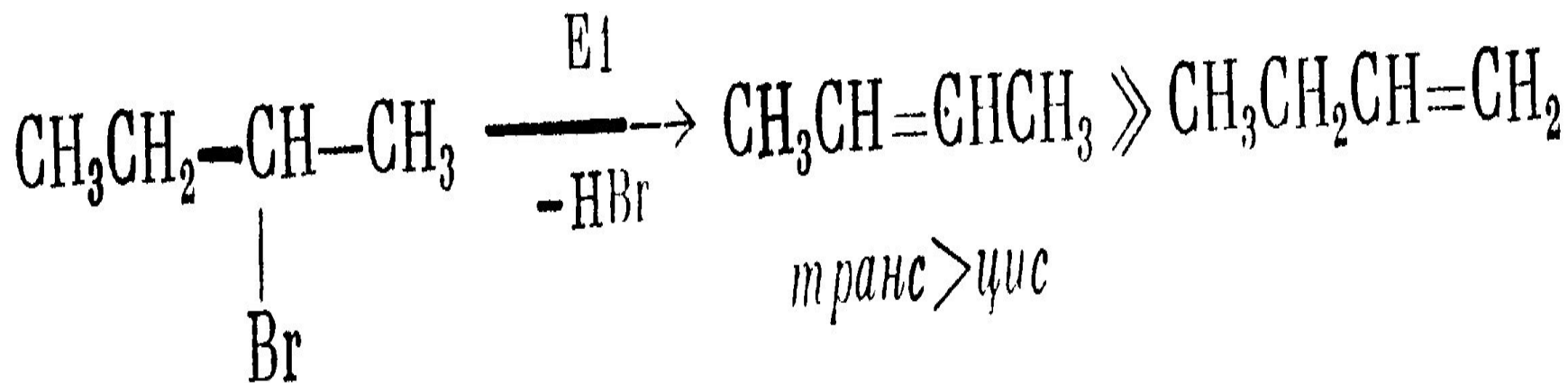
трет-бутиловый  
спирт

2-метилпропен  
(изобутилен)



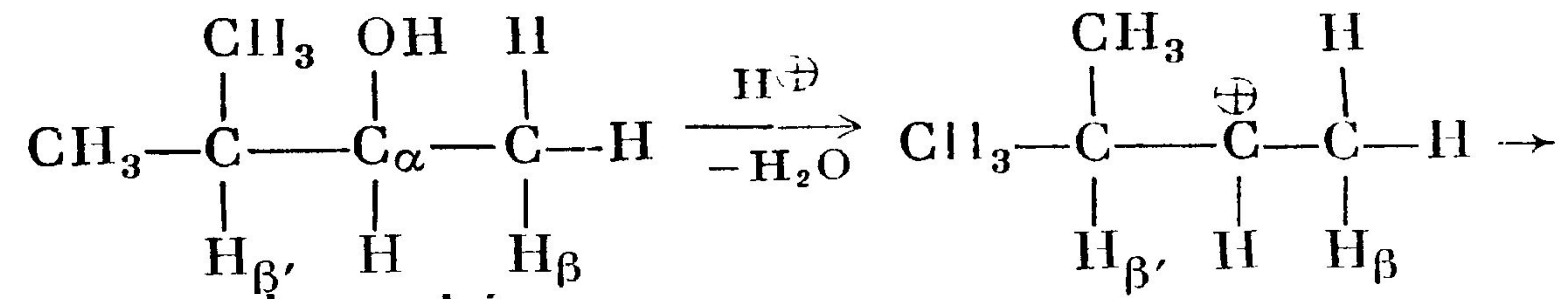


# Реакции E1 протекают по правилу Зайцева



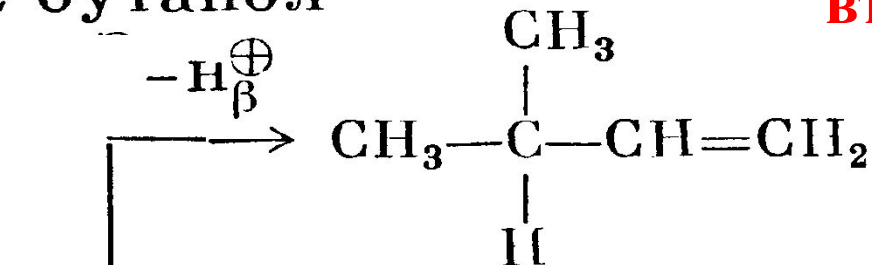


# Перегруппировки могут сопровождать реакции E1

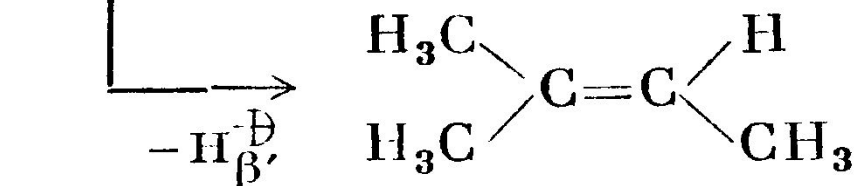


3-метил-2-бутанол

**втор.**



3-метил-1-бутен

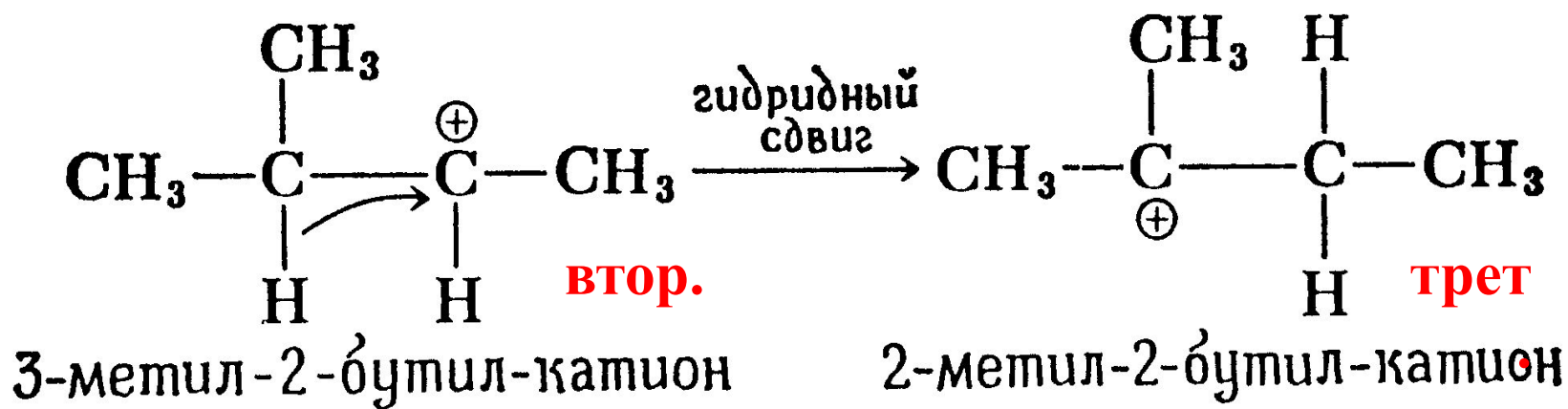


2-метил-2-бутен

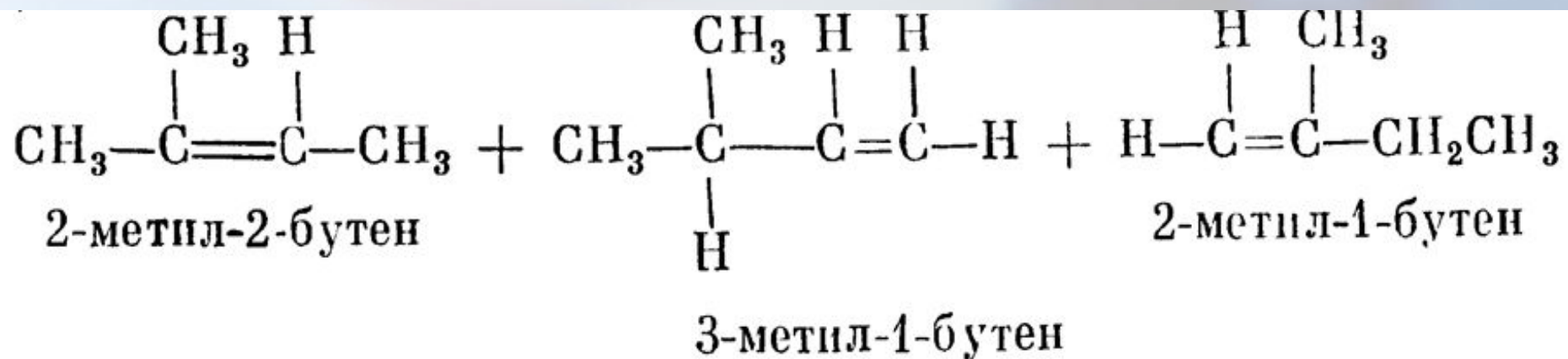
**НО!**



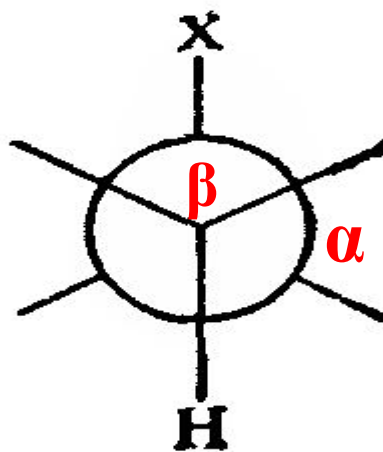
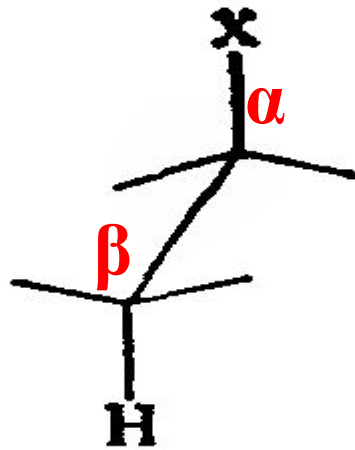
## 1.2 – гидридный сдвиг



# Дегидратация, E1



# Геометрия E2 элиминирования

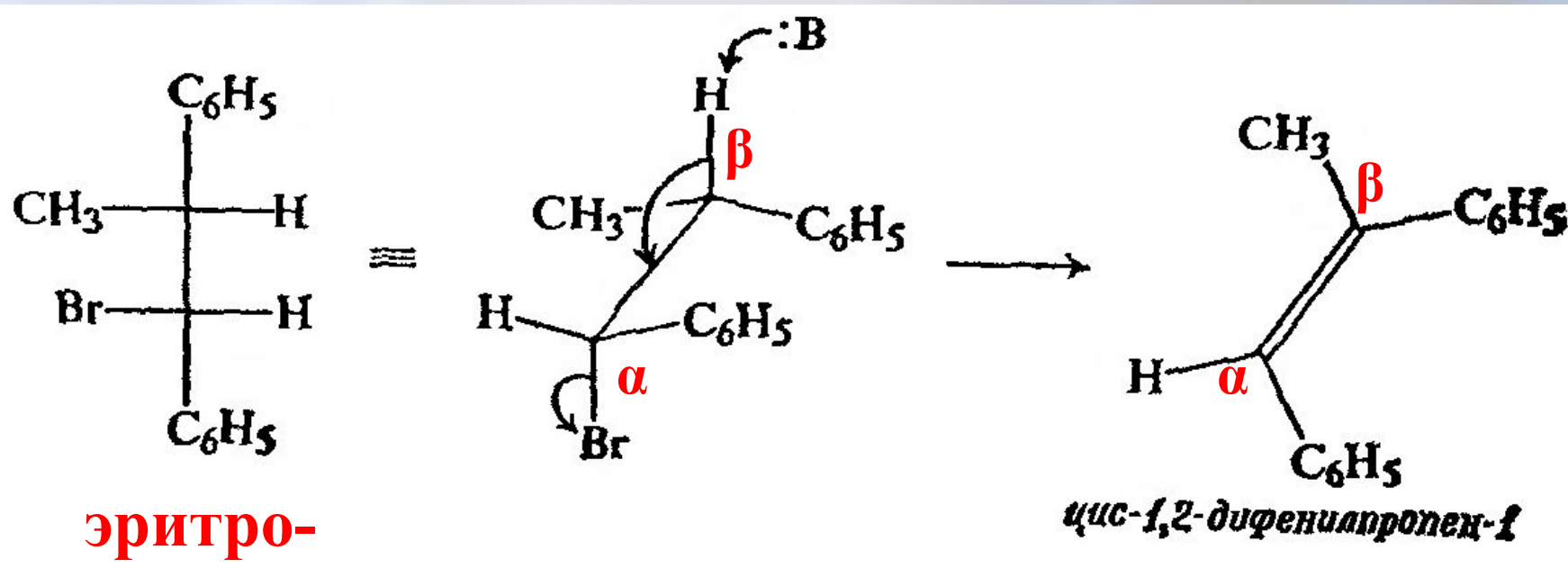


**ТРАНС (АНТИ)-элиминирование**



# Сtereoхимия реакций отщепления

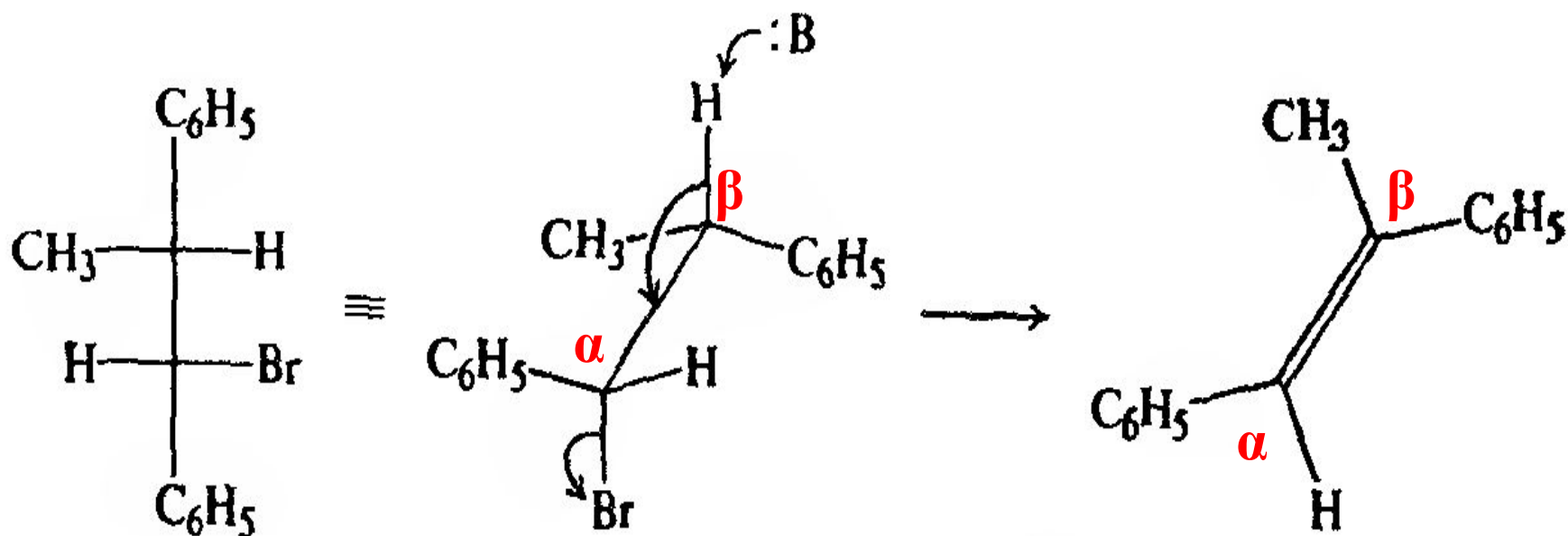
реакция протекает как *транс*-элиминирование:



**1-бром-1,2-дифенилпропан**

**Z**

# Сtereoхимия реакций отщепления



*транс-1,2-дифенилпропен-1*

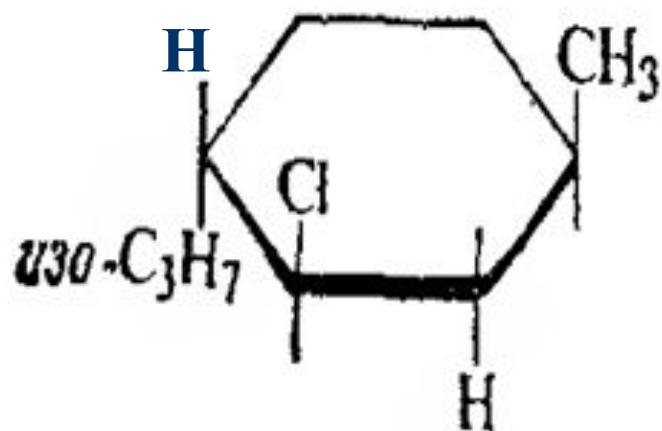
**•трео-**

III

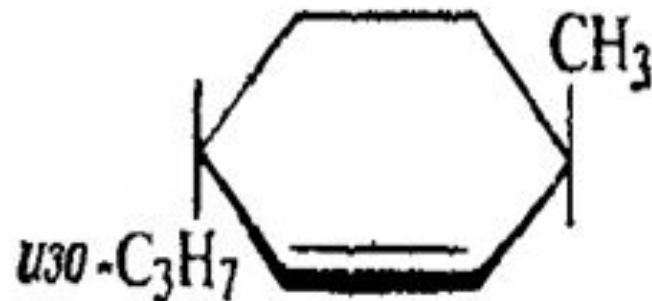
**1-бром-1,2-дифенилпропан**

**E**

# Реакция E2 полностью стереоспецифична



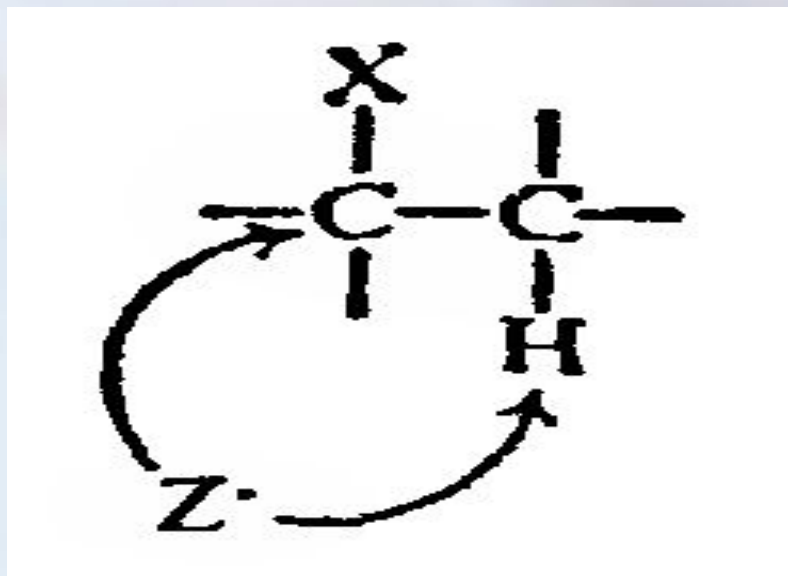
ментилхлорид



ментен-2,  
единственный продукт  
реакции



# Сравнение реакций элиминирования и замещения





# Сравнение реакций элиминирования и замещения

Порядок изменения реакционной способности алкилгалогенидов в реакциях E2- и E1-элиминирования одинаковый.

Реакционная способность  
в реакциях E2- и E1-эли-  
минирования:

третичный > вторичный > первичный





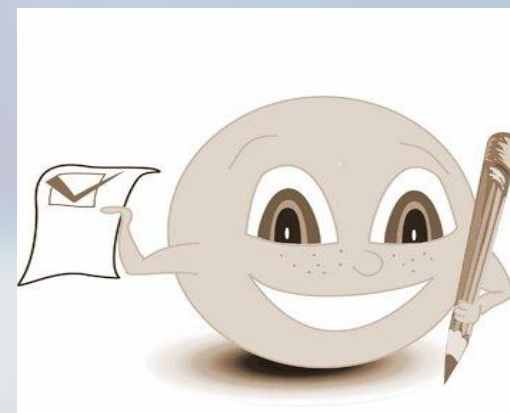
Процент элиминирования возрастает  
→  
RX = первичный, вторичный, третичный  
←  
Процент замещения возрастает


Элиминирование (E2)  
и замещение (S<sub>N</sub>2)





В более полярных растворителях предпочтительно протекают реакции  $S_N2$ -типа по сравнению с  $E2$ -реакциями. Так, в  $E2$ -реакциях используется спиртовой раствор  $KOH$ , а в  $S_N2$ -реакциях — водный раствор  $KOH$ .





# Реакции элиминирования и замещения – некоторые закономерности

Повышение температуры всегда увеличивает степень элиминирования за счет замещения.





**\*\*\* спасибо \*\*\***

**за внимание!**