

№11.



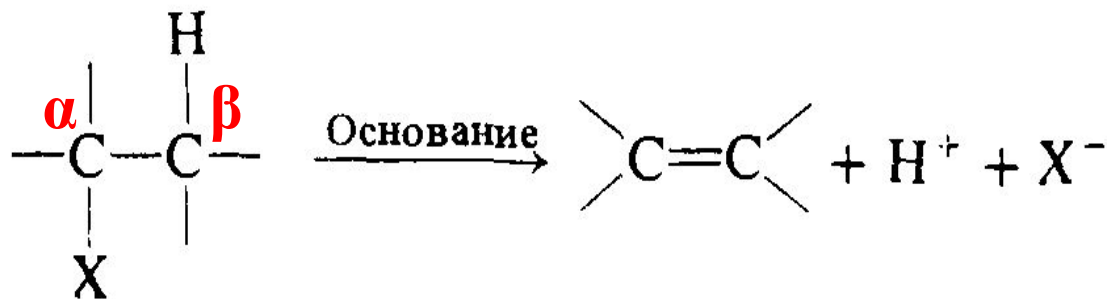
Реакции элиминирования



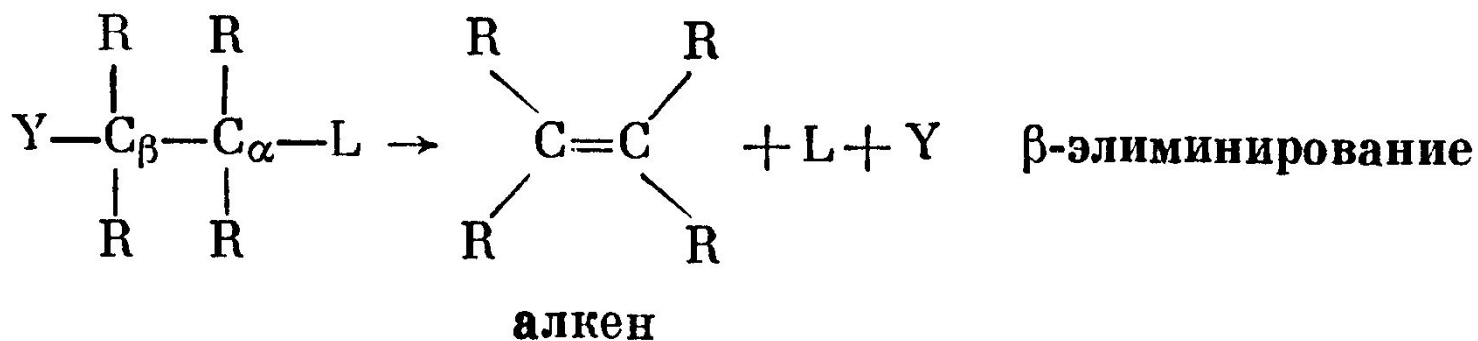


Реакции отщепления (элиминирования, *elimination*), **E** или **E1**

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



Классификация реакций элиминирования



β -элиминирование

Реакции элиминирования

ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

галогенводорода
 HHal

воды
 H_2O

галогена
 Hal_2

водорода
 H_2

Дегидрогалогенирование

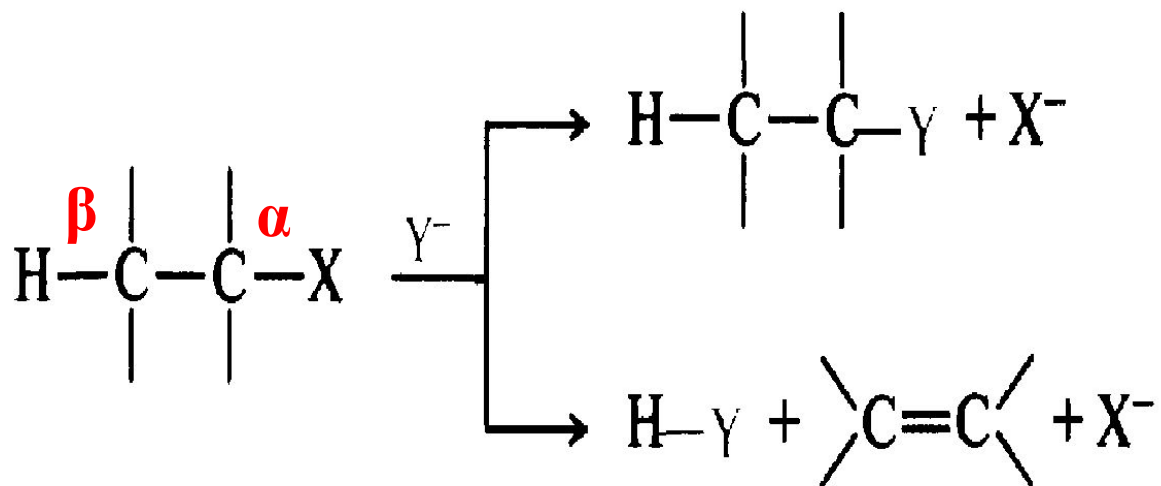
Дегидратация

Дегалогенирование

Дегидрирование



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

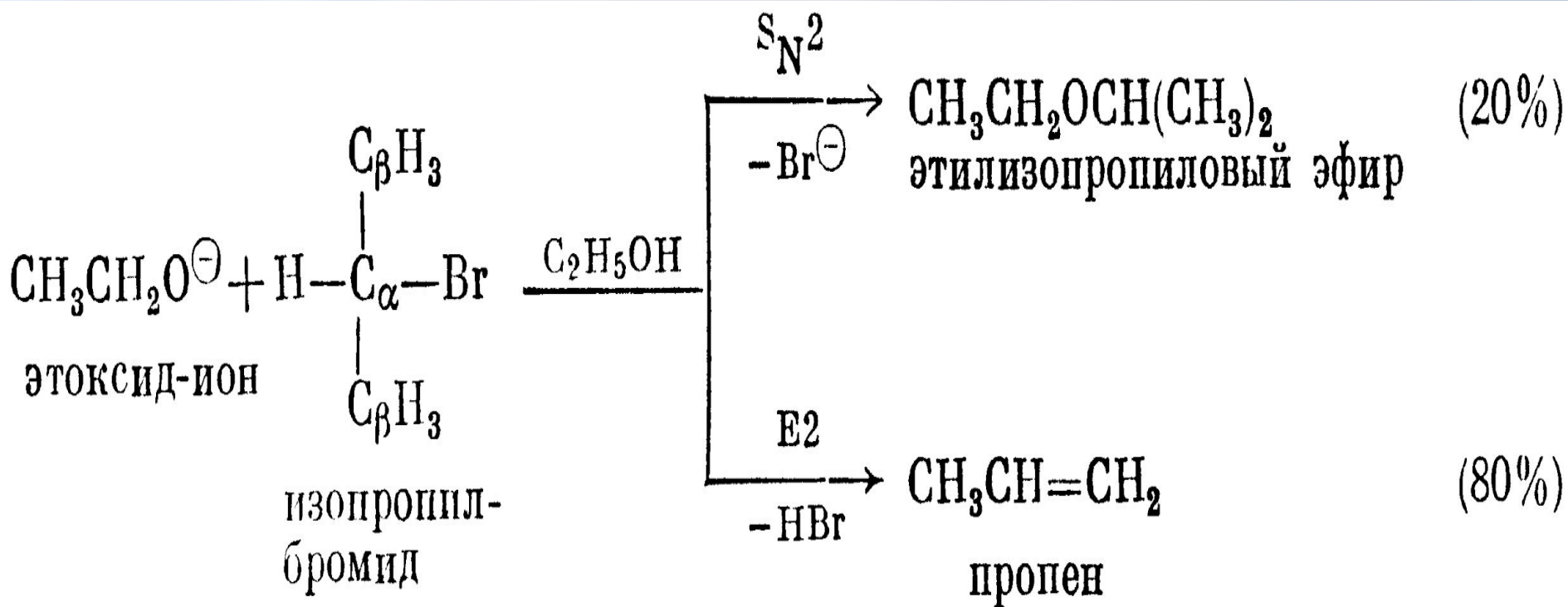


Нуклеофильное
замещение S_N2

Элиминирование $E2$

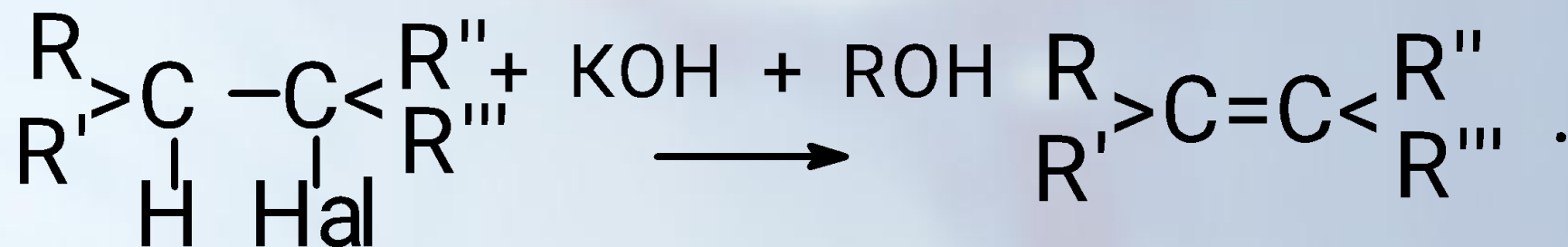


Реакции β -элиминирования и замещения:





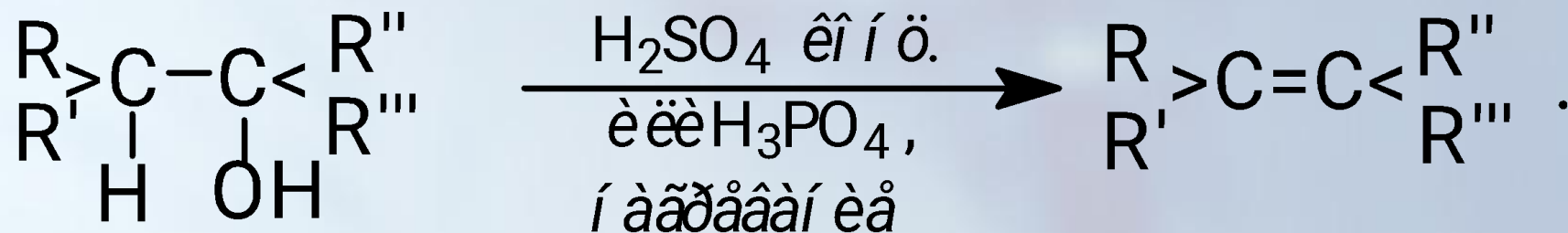
Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (получение алкенов):





Дегидратация спиртов

(получение алкенов):

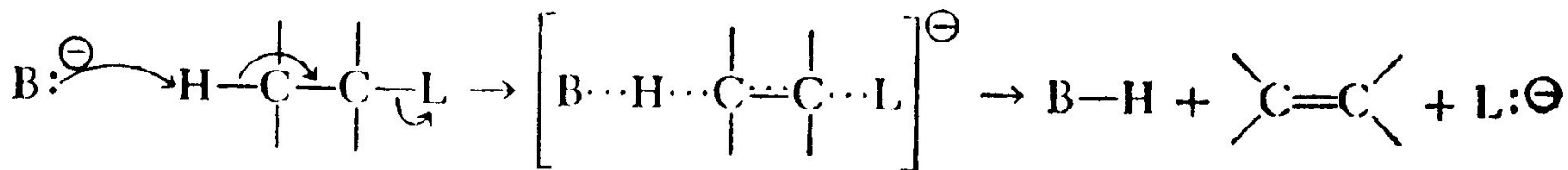


Механизмы элиминирования



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

Бимолекулярное отщепление (элиминирование) E2.



основание

субстрат

активированный
комплекс

алкен





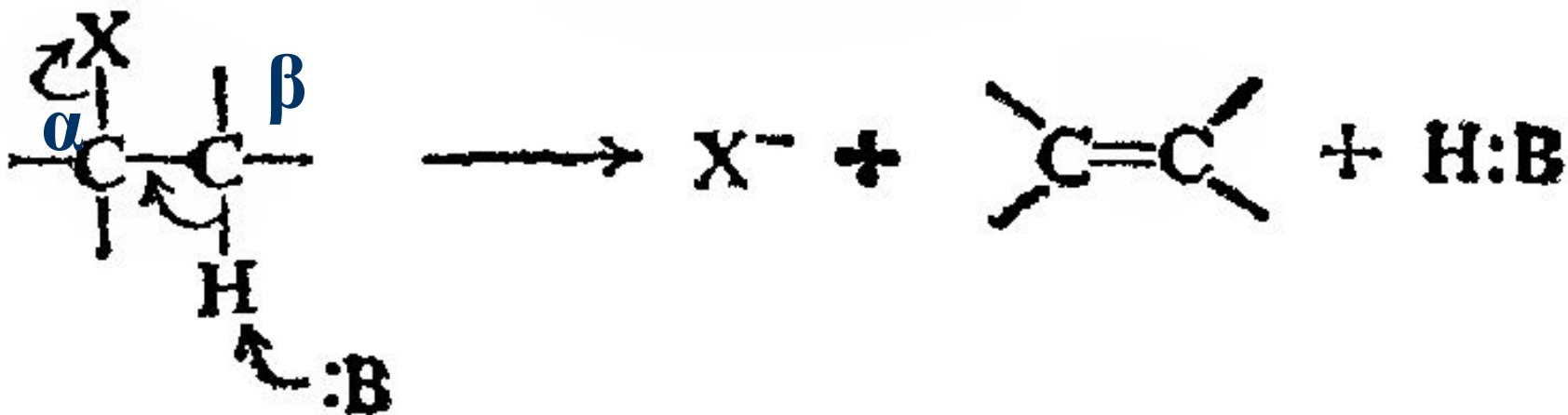
Бимолекулярное отщепление (элиминирование) $E2$.

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*



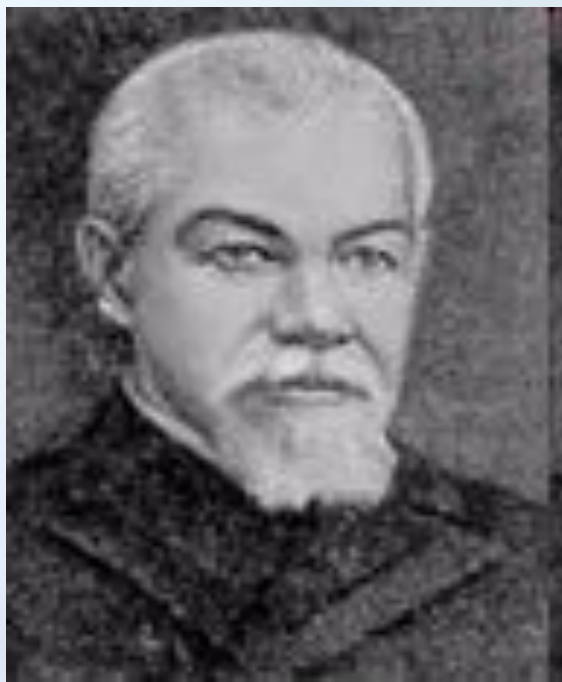
спирты, тиолы, амины



НАПРАВЛЕНИЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Правило Зайцева

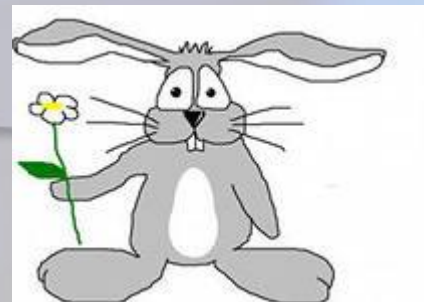
В случае несимметричных алкилгалогенидов отщепление атома водорода происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода с образованием более замещённого алкена



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



Правило Зайцева





Термолиз четвертичных аммониевых оснований, E2



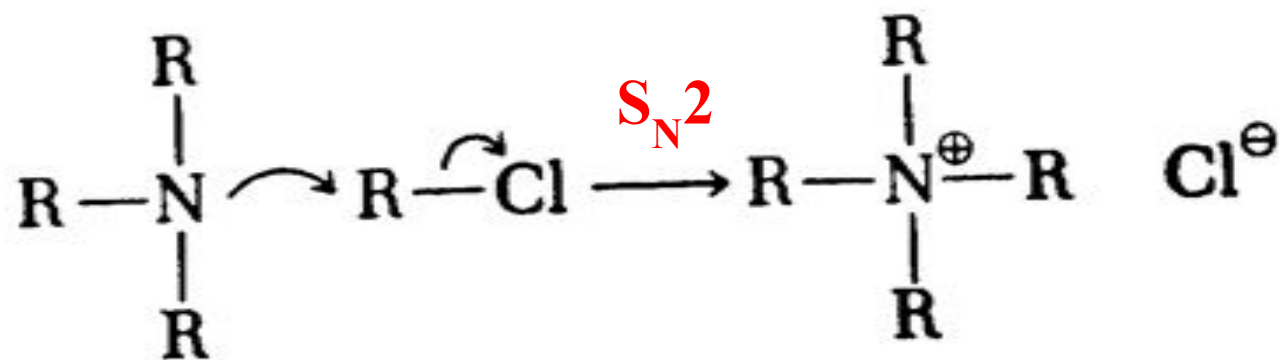
Август-Вильгельм Гофман

(08.04.1818 - 05.05.1892)



Получение гидроксидов четвертичного аммония

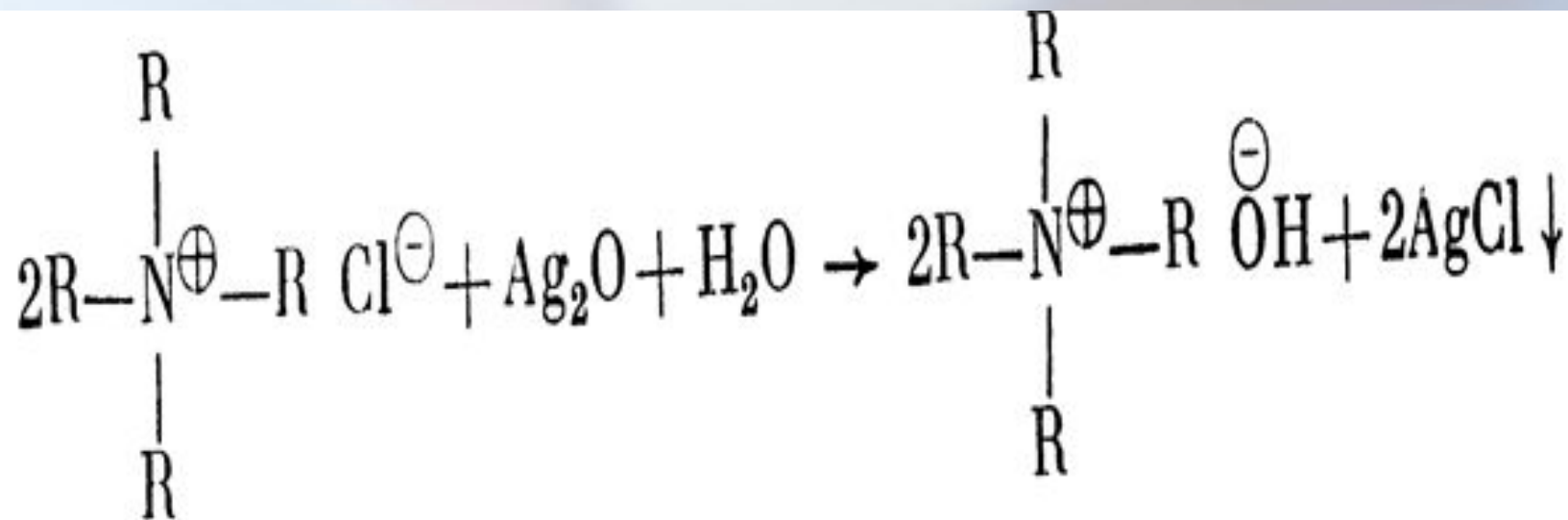
■ 1 стадия





Получение гидроксидов четвертичного аммония

■ 2 стадия

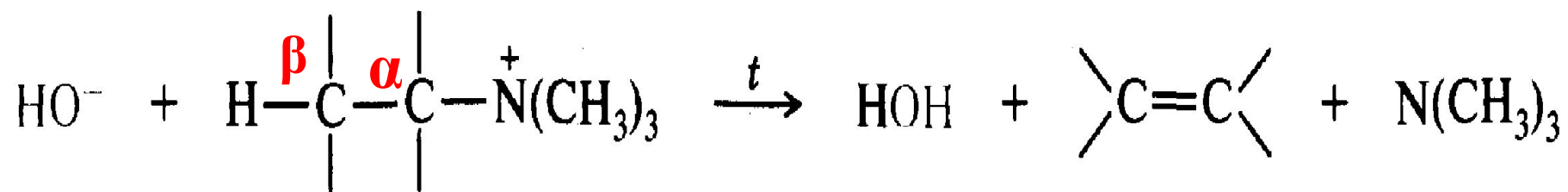




Правило Гофмана

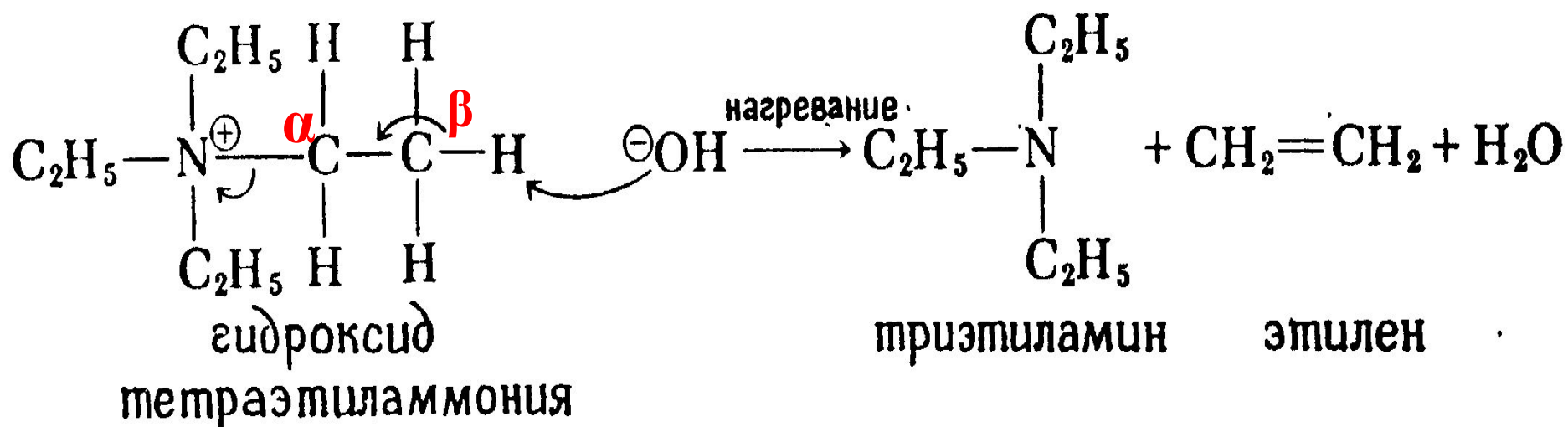


■ При термоллизе четвертичных аммониевых оснований преимущественно образуются менее замещённые алкены.



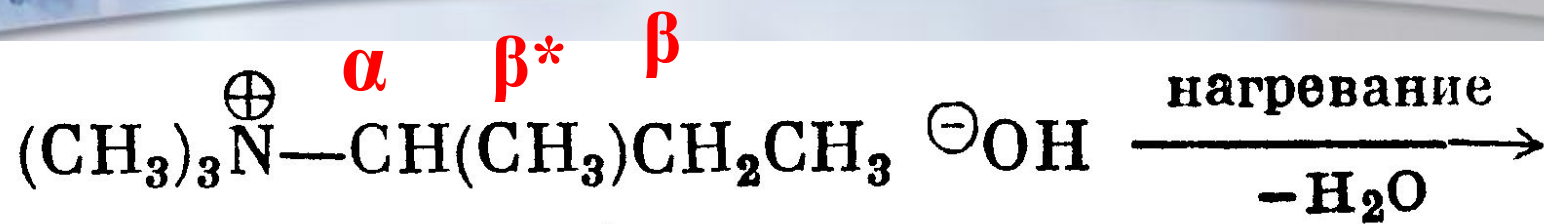


Гофмановское расщепление, реакция Гофмана

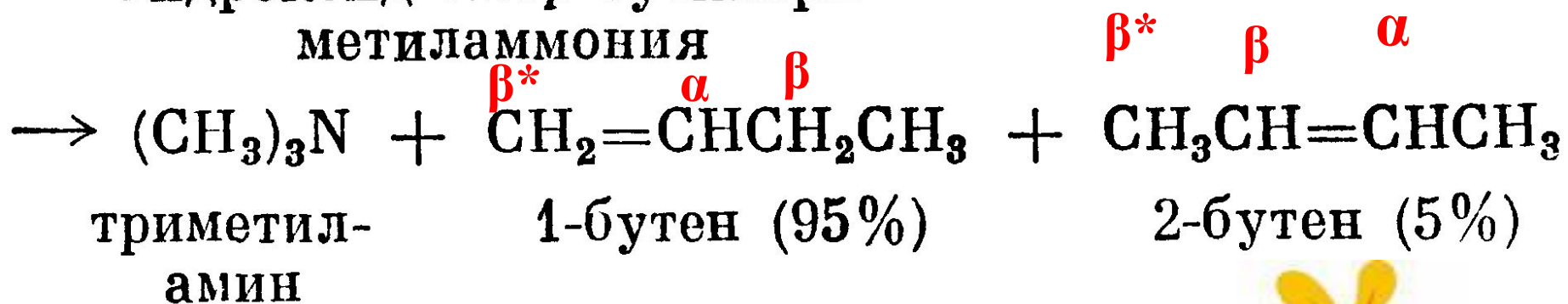




Реакция Гофмана



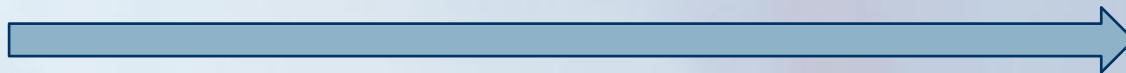
гидроксид *втор*-бутилтри-
метиламмония





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

1. Увеличение объёма основания

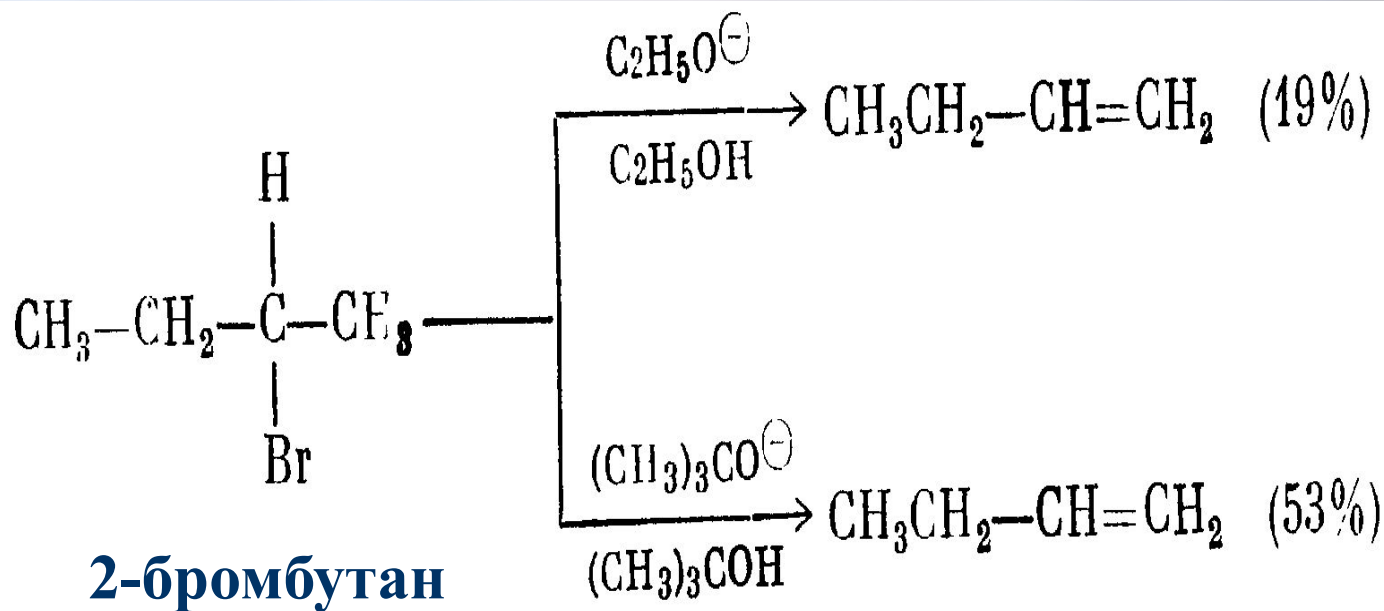


Продукт элиминирования по Гофману



Увеличение объёма основания

ЭТОКСИ-АНИОН



влияние изменения
размера основания

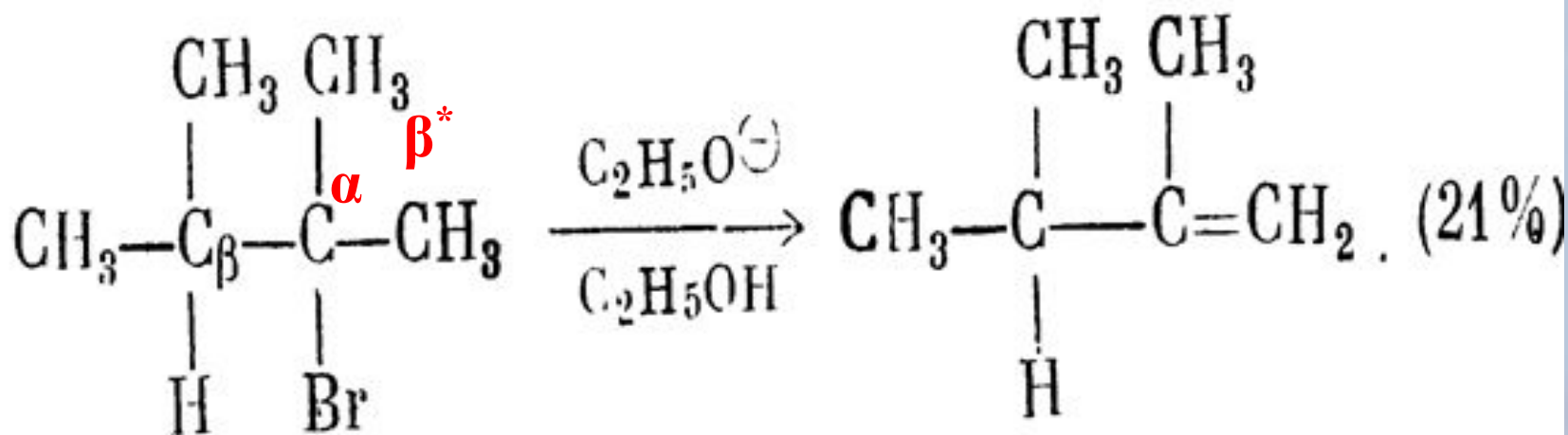
трет.бутокси-анион

Продукт элиминирования по Гофману

2. Размер заместителей при C β

влияние варьирования заместителей при C β

2-бром-2,3-диметилбутан

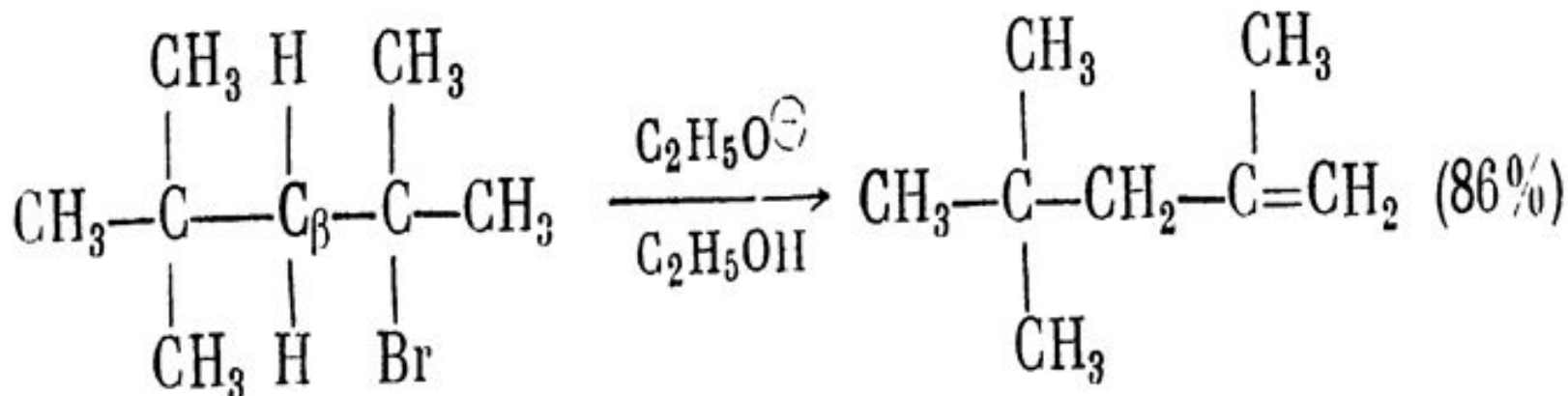


(две метильные группы связаны с C β)

Продукт элиминирования по Гофману

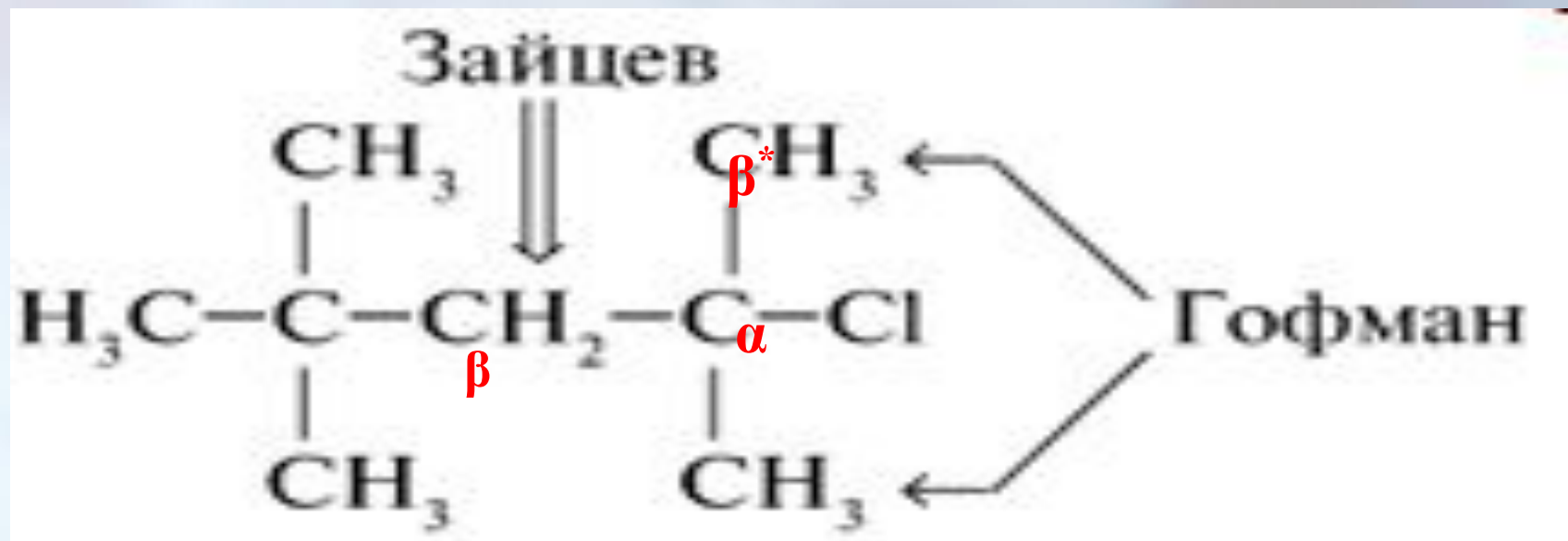
2.Размер заместителей при C^β

2-бром-2,4,4-триметилпентан



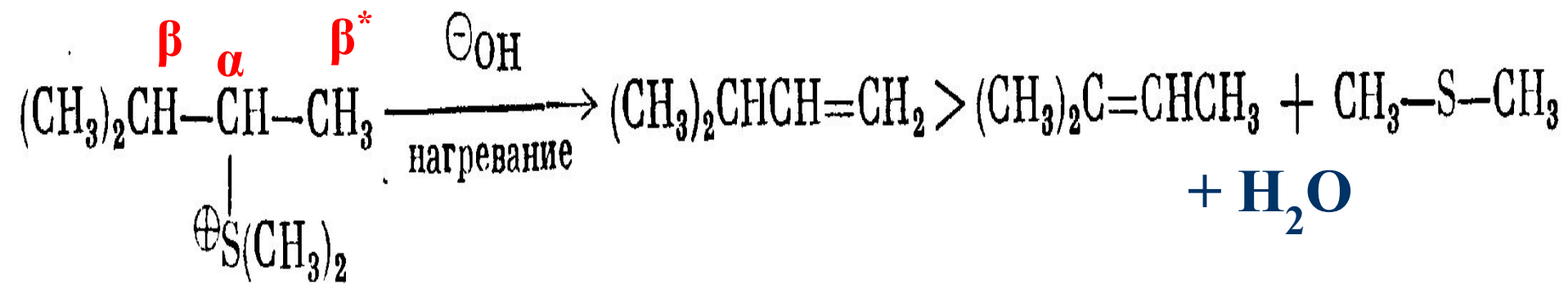
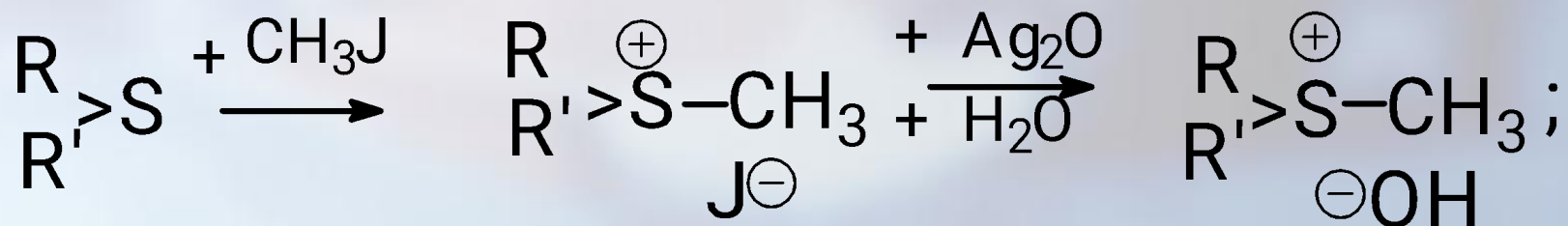
(трет-бутильная группа связана с C_β)

Продукт элиминирования по Гофману



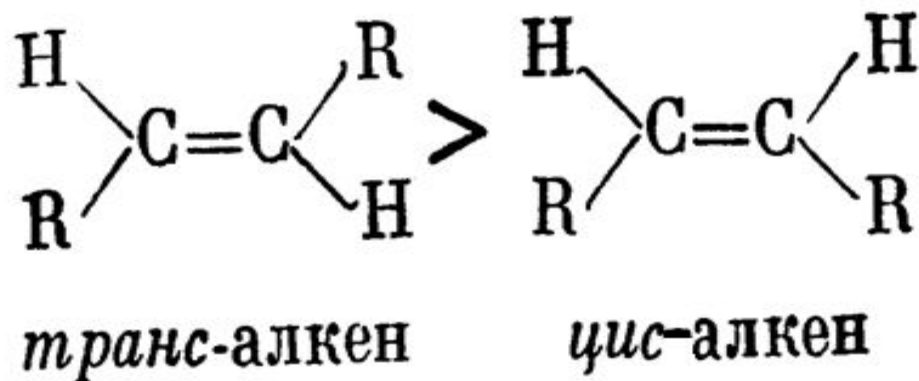


Расщепление сульфониевых солей:



распадаются в соответствии с правилом Гофмана

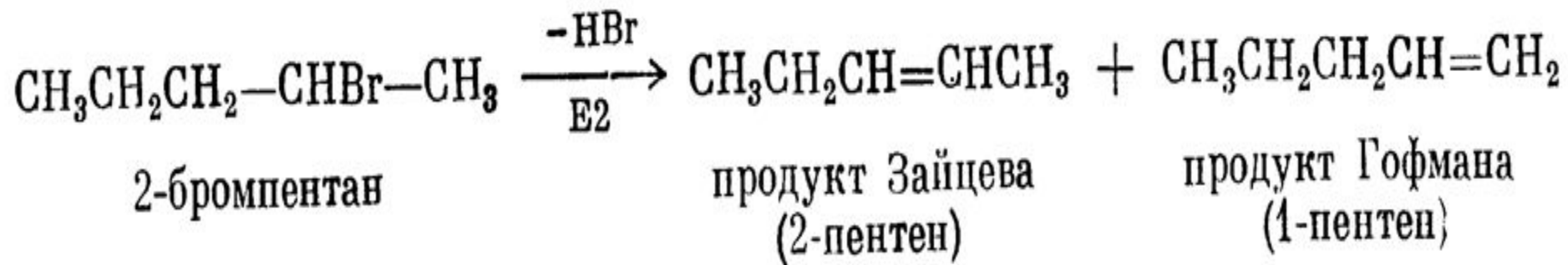
Какой из геометрических изомеров образуется ?



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.

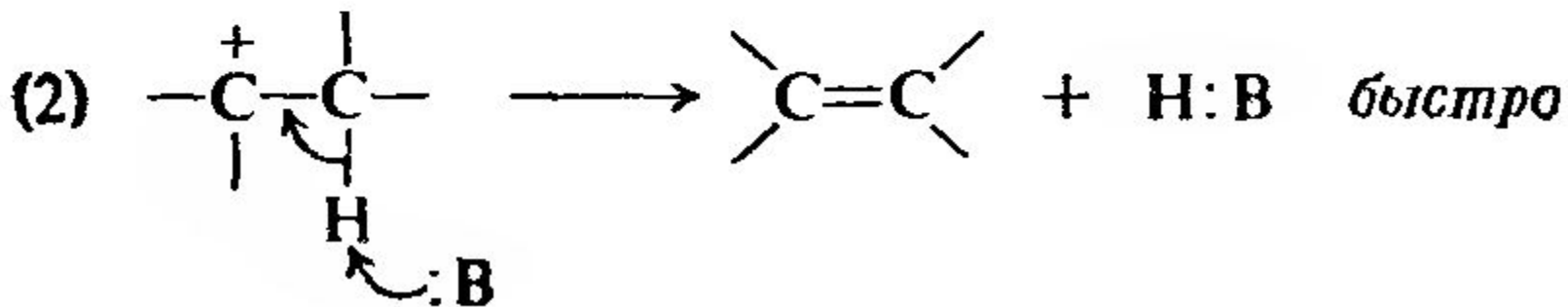
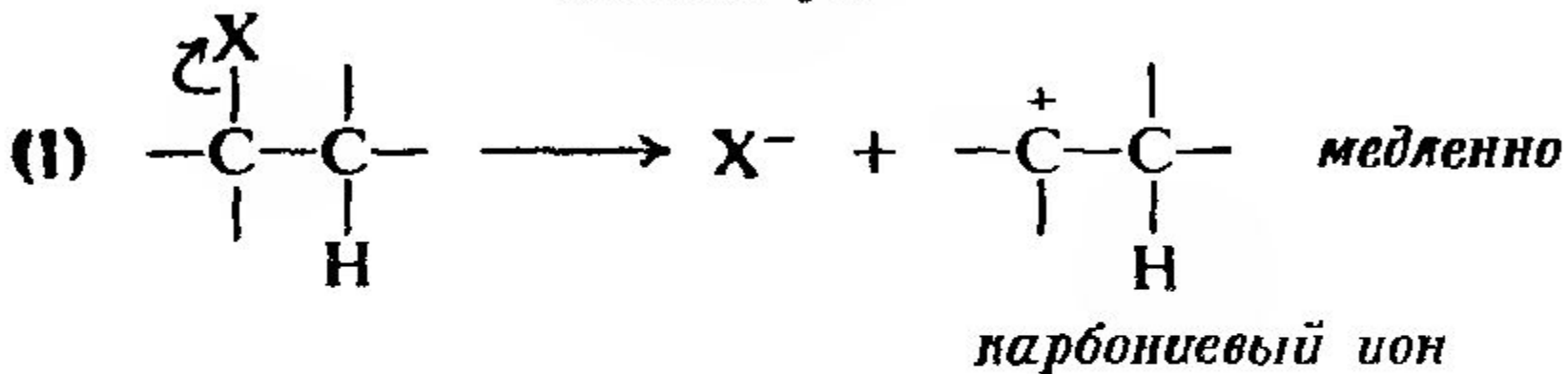
Мономолекулярное отщепление представляет собой реакцию, скорость которой определяется только концентрацией субстрата .



Механизм E1

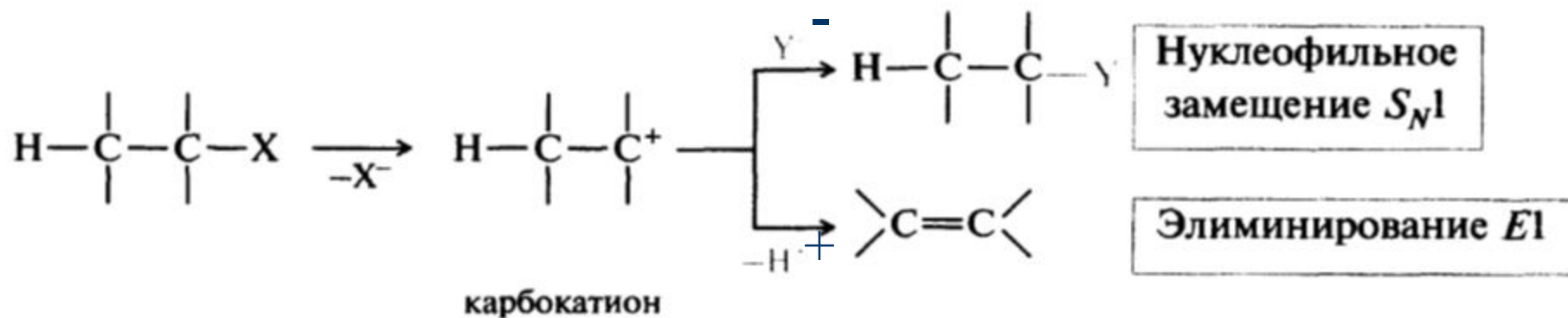
E1

**мономолекулярное
элиминирование**



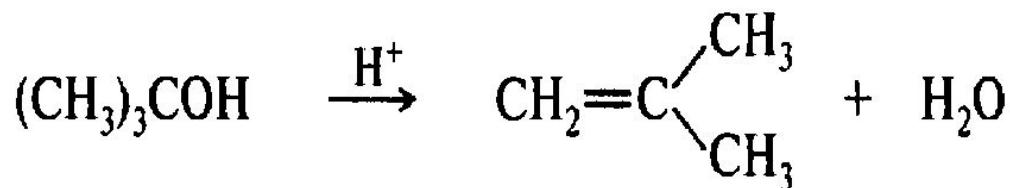


⚠ Процессы S_N1 и $E1$ имеют общую стадию образования карбокатиона.



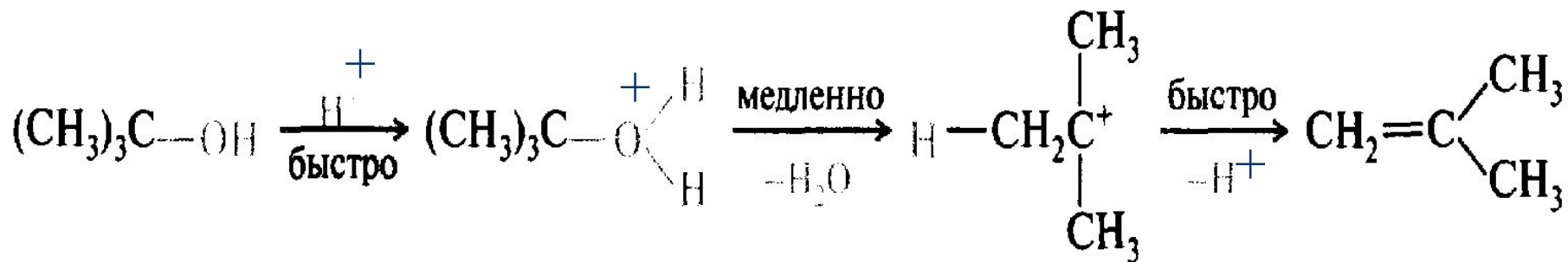


Дегидратация третичных спиртов, E1

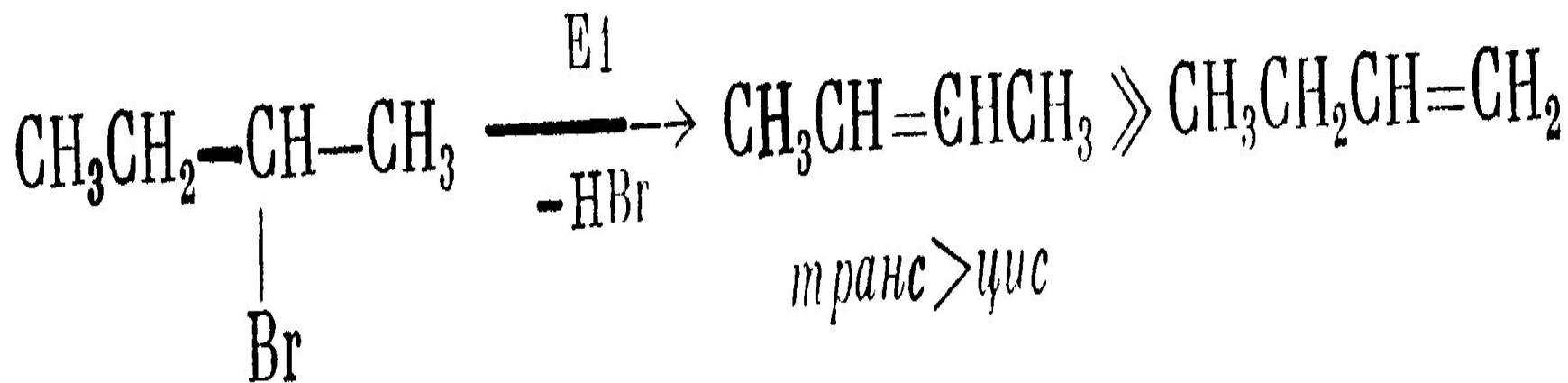


трет-бутиловый
спирт

2-метилпропен
(изобутилен)

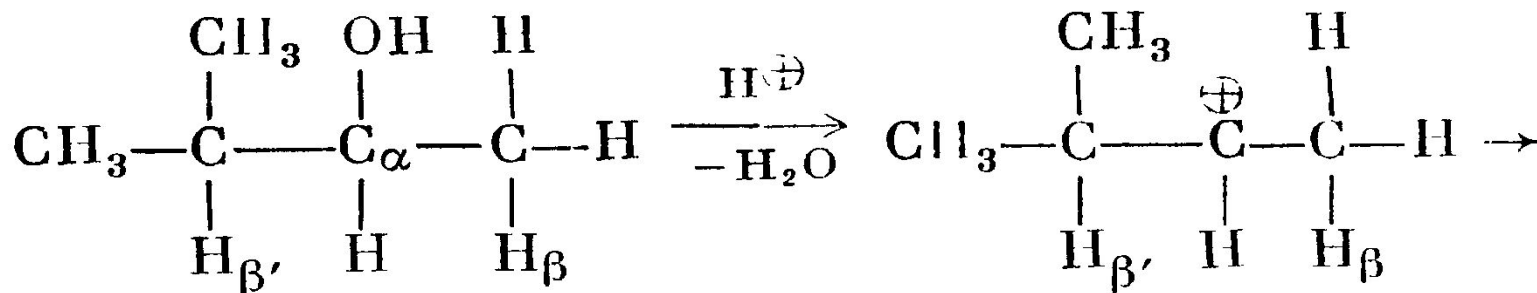


Реакции E1 протекают по правилу Зайцева



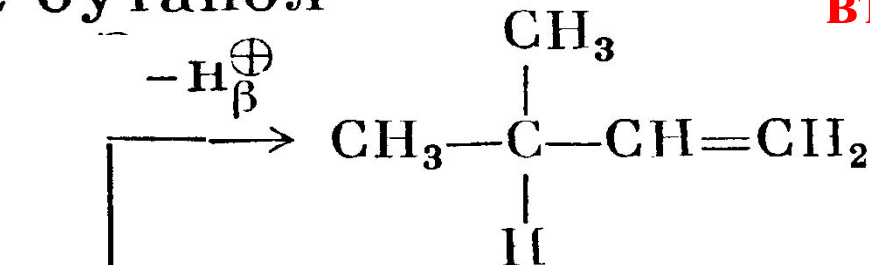


Перегруппировки могут сопровождать реакции E1

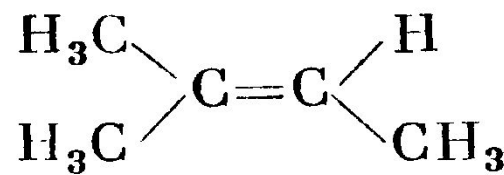


3-метил-2-бутанол

втор.



3-метил-1-бутен

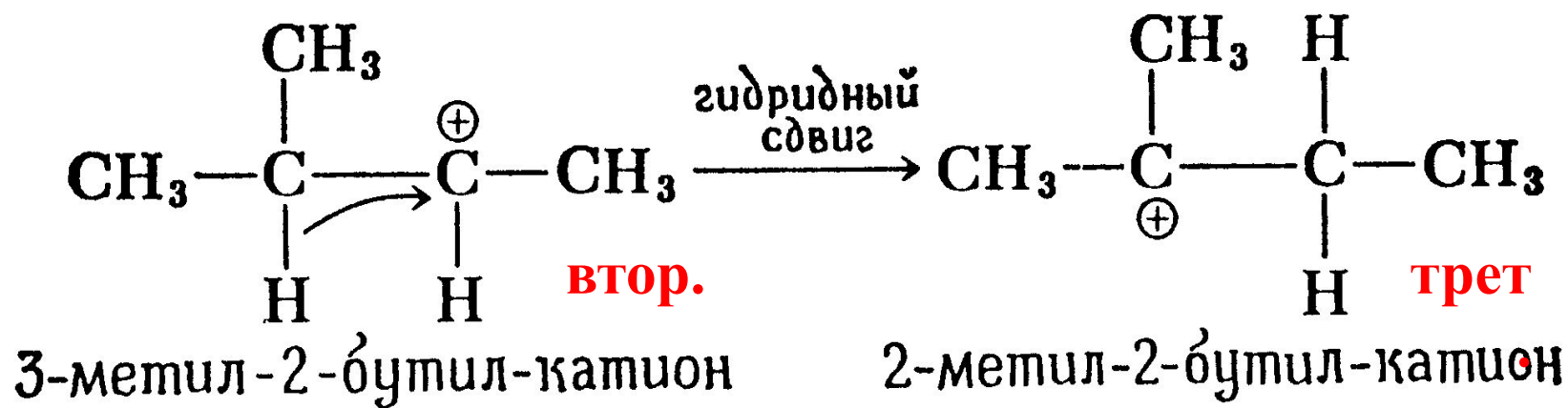


2-метил-2-бутен

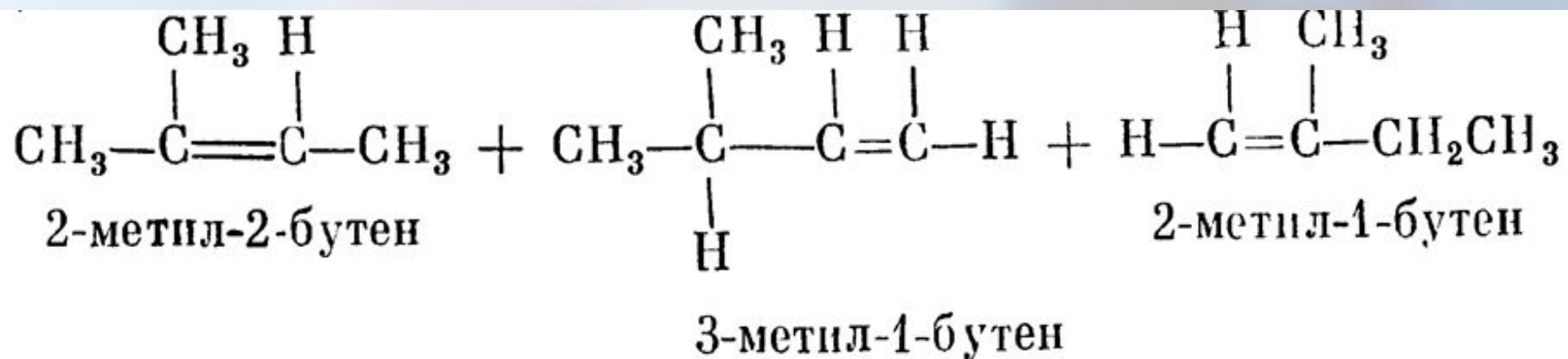
НО!



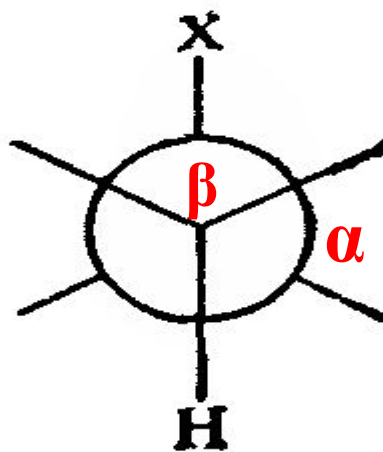
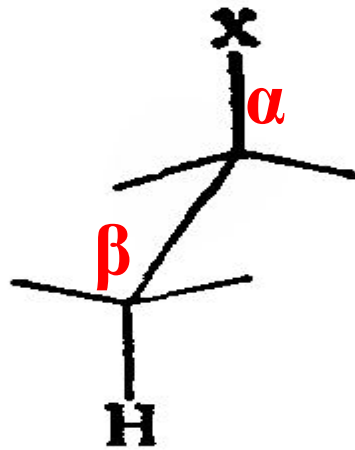
1.2 – гидридный сдвиг



Дегидратация, E1



Геометрия E2 элиминирования

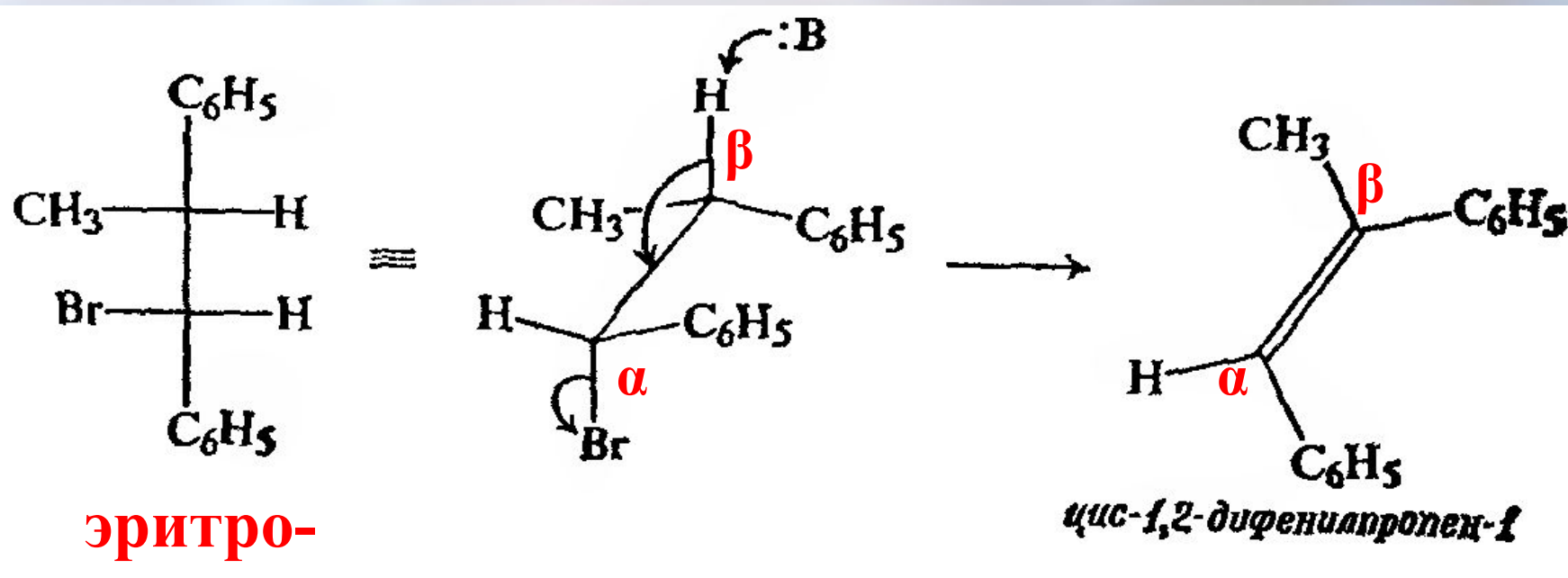


ТРАНС (АНТИ)-элиминирование



Сtereoхимия реакций отщепления

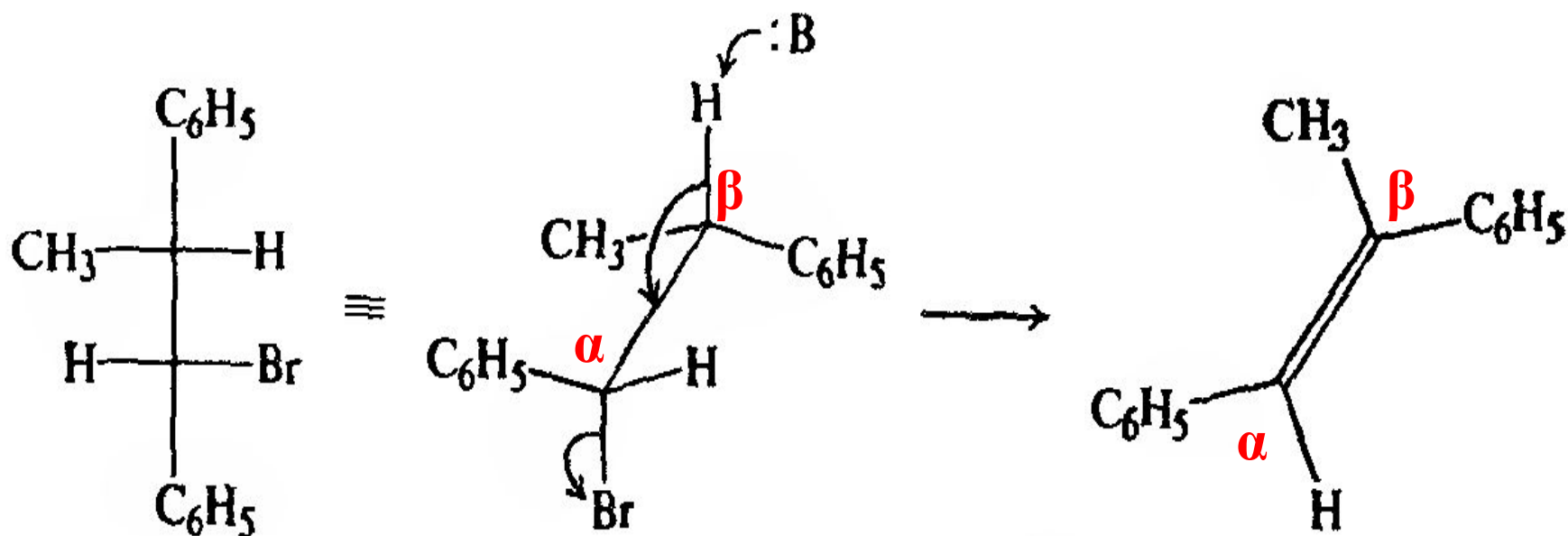
реакция протекает как *транс*-элиминирование:



1-бром-1,2-дифенилпропан

Z

Сtereoхимия реакций отщепления



транс-1,2-дифенилпропен-1

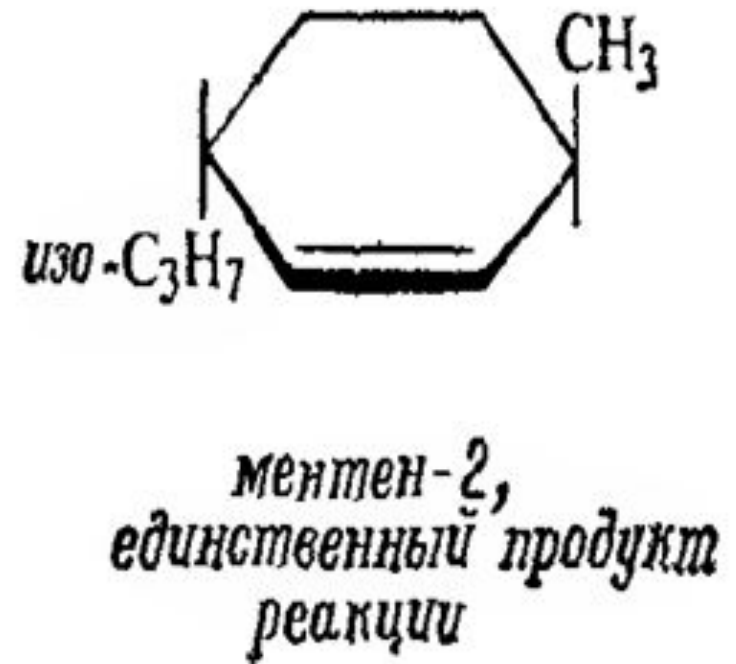
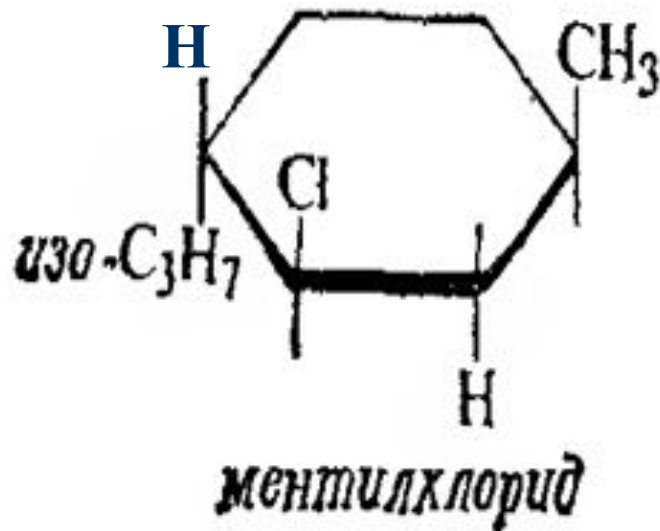
•трео-

III

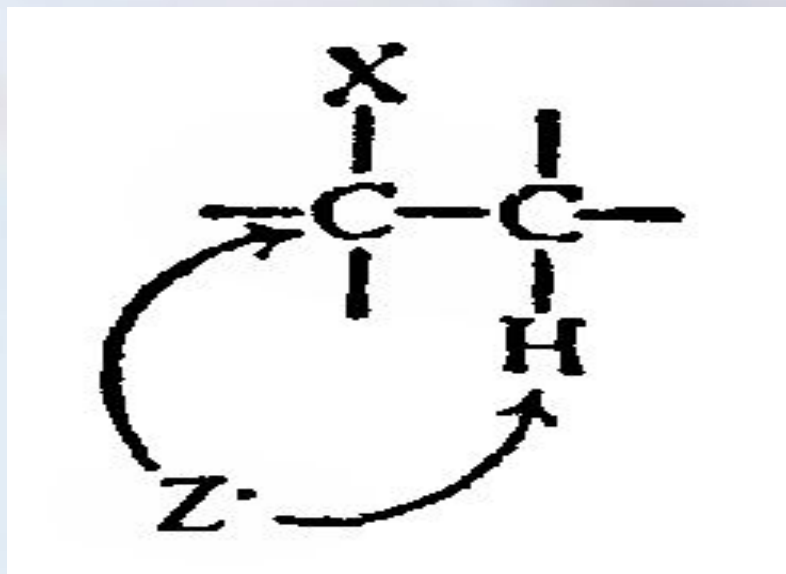
1-бром-1,2-дифенилпропан

E

Реакция E2 полностью стереоспецифична



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





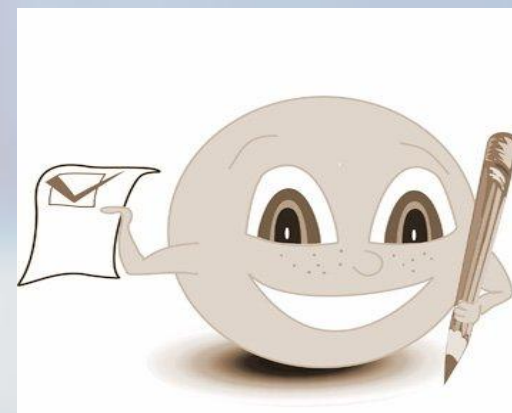
Процент элиминирования возрастает
→
RX = первичный, вторичный, третичный
←
Процент замещения возрастает


Элиминирование (E2)
и замещение (S_N2)





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!