



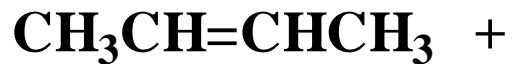
chlorek n-butyly



1-buten



chlorek sec-butyly  
2-chlorobutan



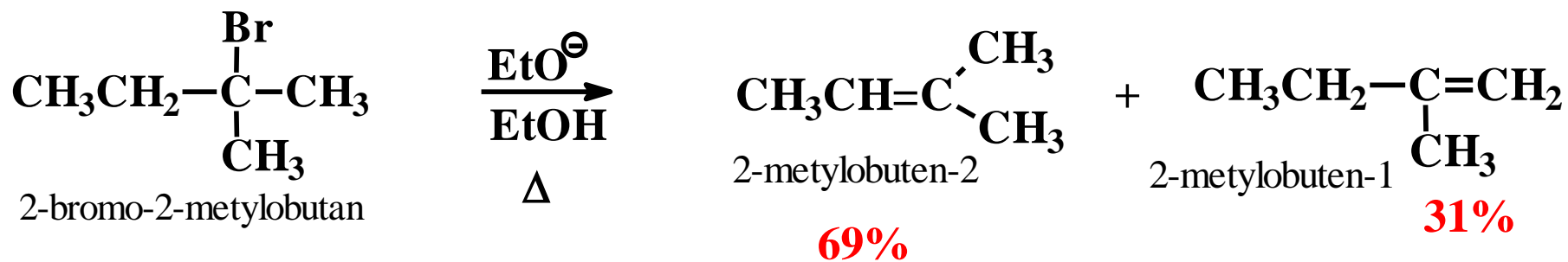
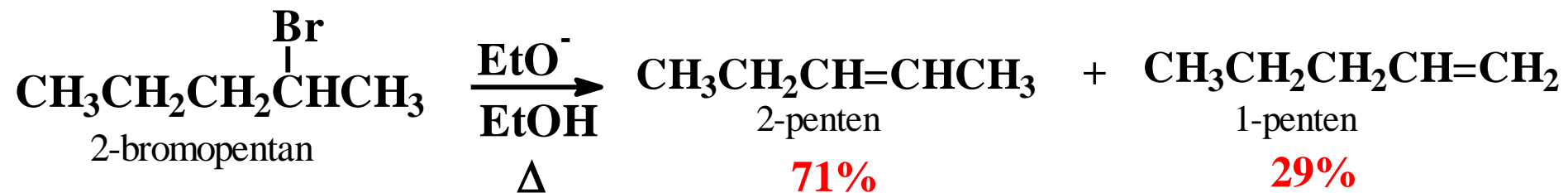
2-buten

**80%**



1-buten

**20%**

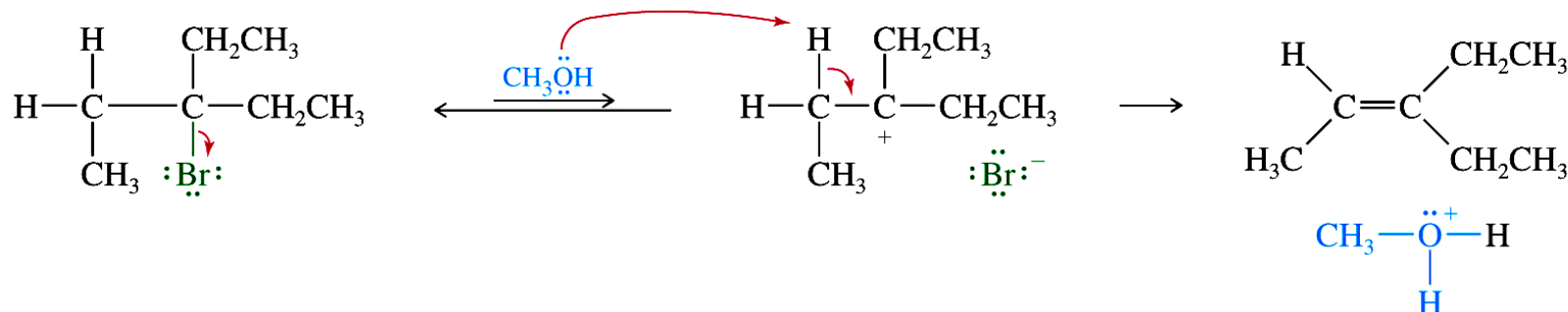


Kierunek reakcji zależy od:

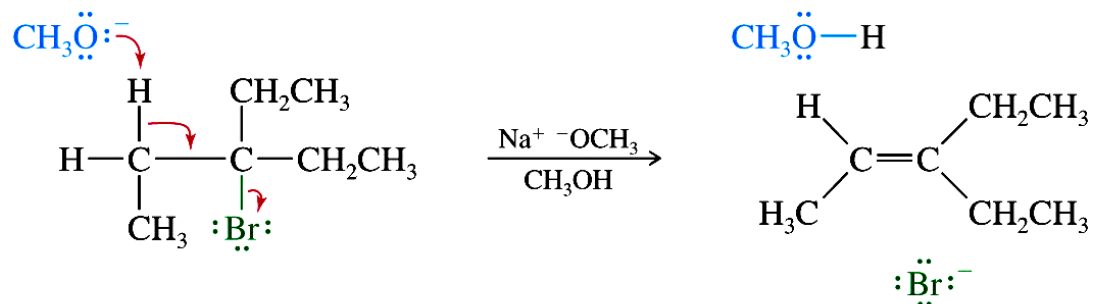
- właściwości *związku organicznego*,
- właściwości odczynnika (mocna zasada **eliminacja**)
- warunków reakcji

mechanizm **dwucząsteczkowego E2** lub **jednocząsteczkowego E1**

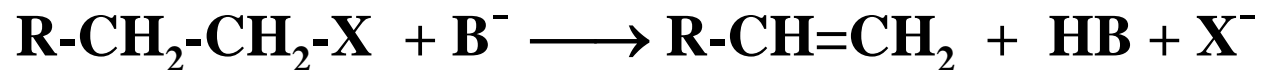
*E1:*



*E2:*



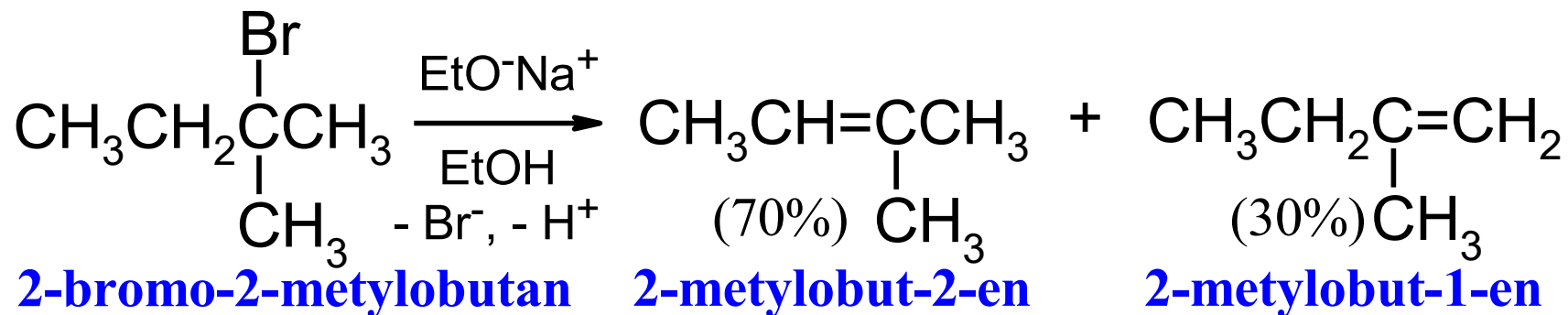
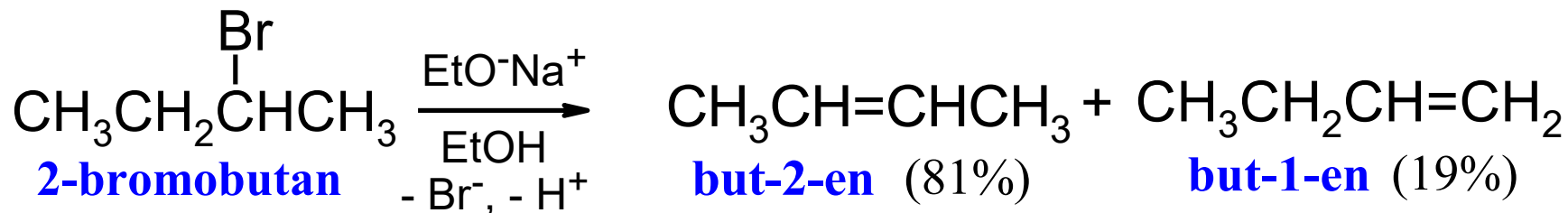
# Reakcje eliminacji typu E2



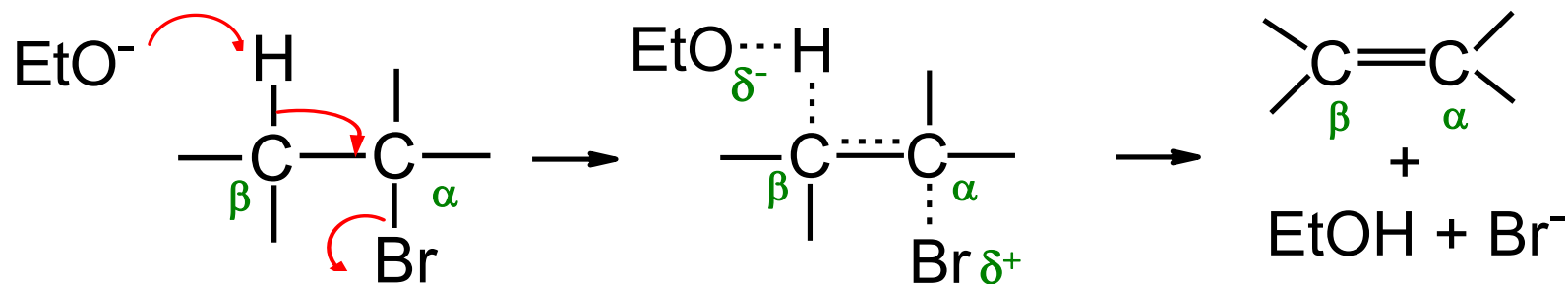
$$v = k[\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}] \cdot [\text{B}^-]$$

## Reguła Zajcewa

Reakcje **eliminacji** są *regiospecyficzne*, a ich kierunek określa *reguła Zajcewa*, : **w produktach reakcji eliminacji halogenowodoru (HX) z halogenków alkilowych przeważa bardziej rozgałęziony alken**

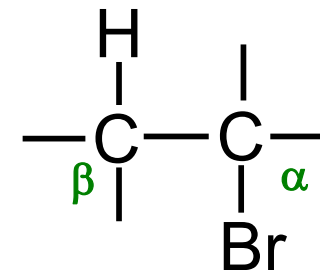


**Reakcje E2 zachodzą pod wpływem silnej zasady;** odrywa ona proton z atomu węgla w pozycji  $\beta$ , do którego przyłączona jest grupa odchodząca



rozluźnienie wiązania pomiędzy  $\text{H-C}_\beta$  i  $\text{C}_\alpha\text{-Br}$  i utworzenia częściowo podwójnego wiązania pomiędzy  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$

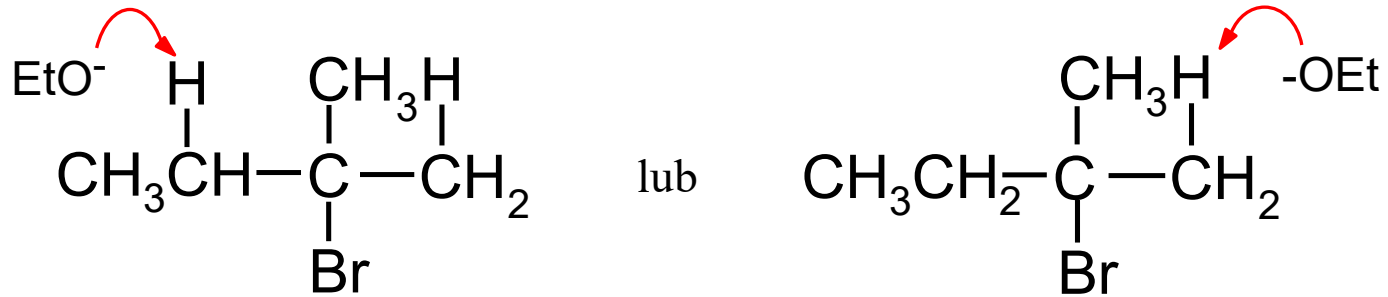
Proton jest odrywany wyłącznie wtedy, gdy znajduje się w pozycji *s-trans* w stosunku do grupy odchodzącej, (**konformacja antyperiplanarna** (naprzemianległa))

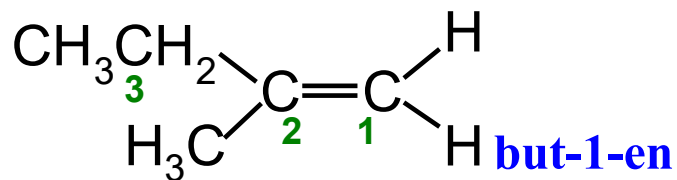
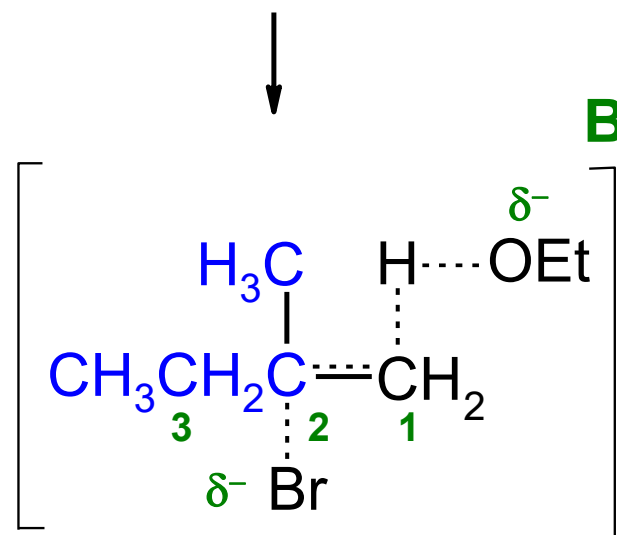
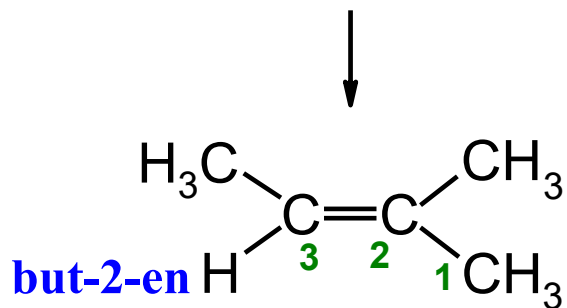
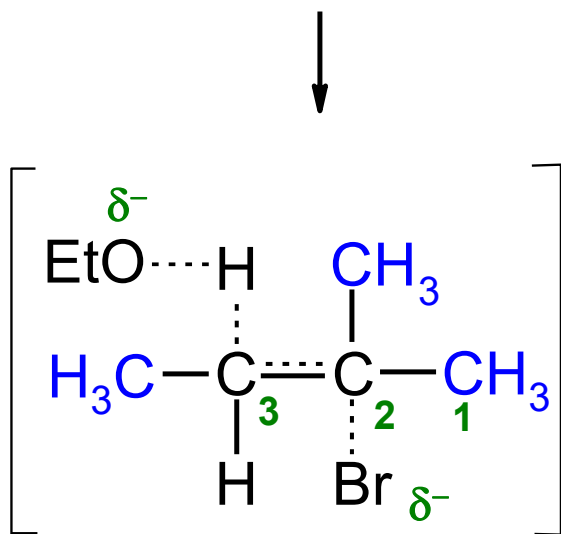
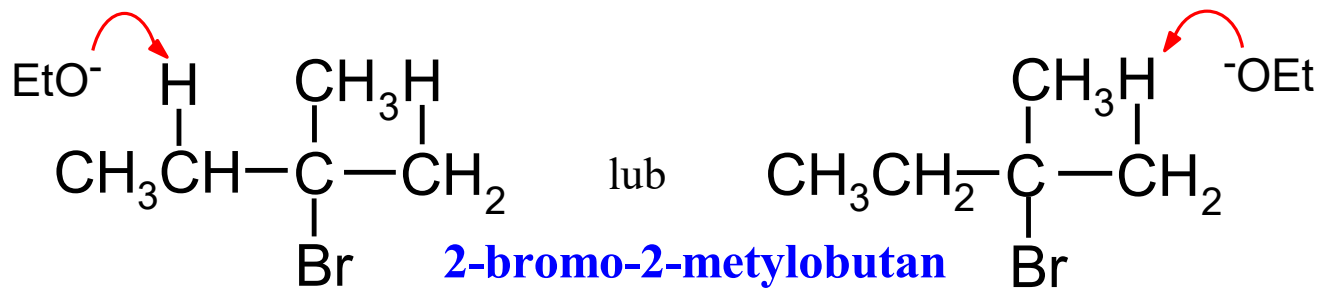


Tylko w tej konformacji jest możliwość nakładania się orbitali wiążących atomu  $\text{H}$  oraz grupy odchodzącej i utworzenia wiązania częściowo podwójnego, co znacznie zmniejsza energię stanu przejściowego

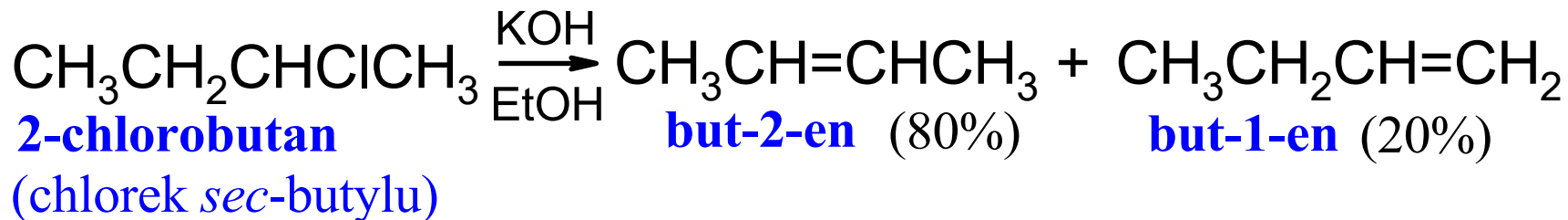
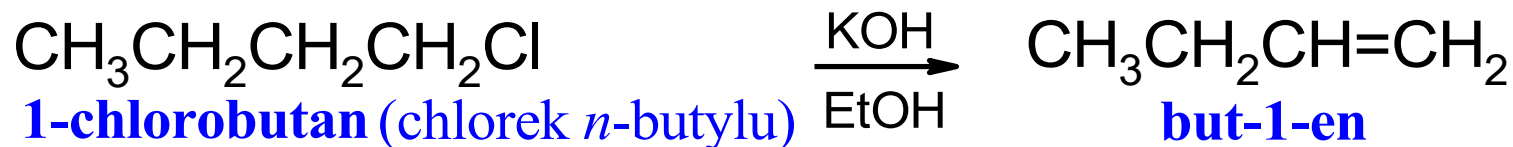
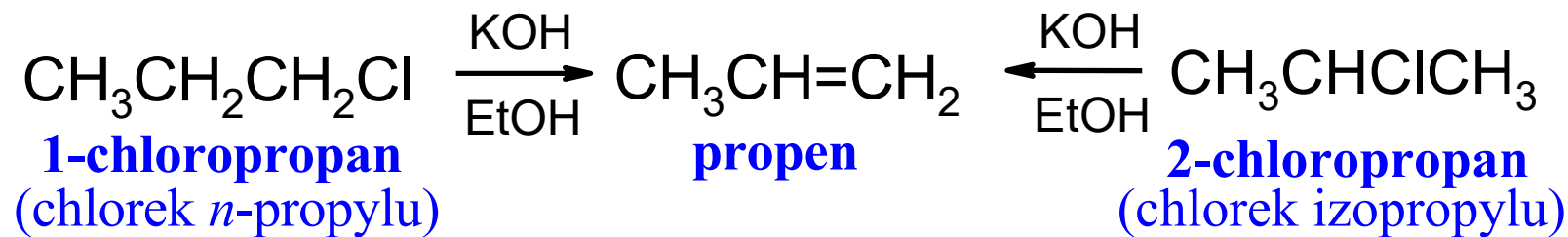
W stanie przejściowym osie orbitali  $\pi$  tworzącego się wiązania podwójnego muszą znaleźć się w jednej płaszczyźnie z osiami orbitali  $sp^3$  wiązania atomu wodoru i grupy odchodzącej

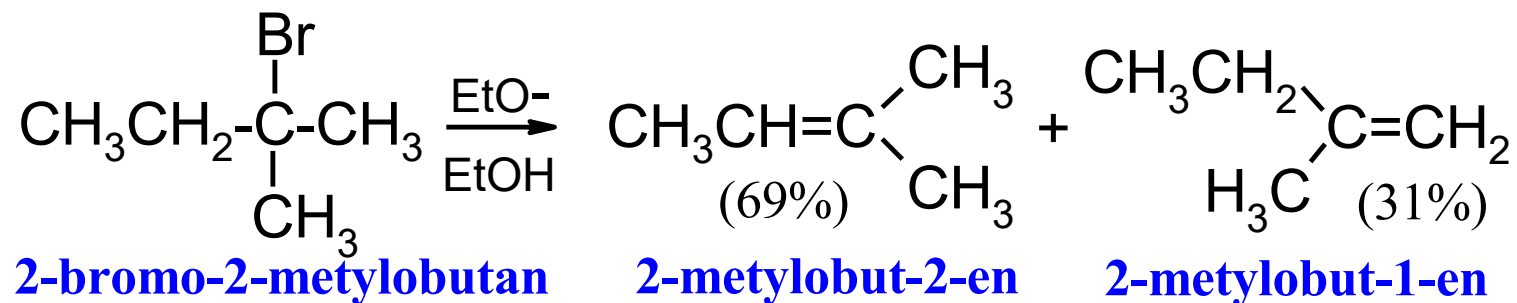
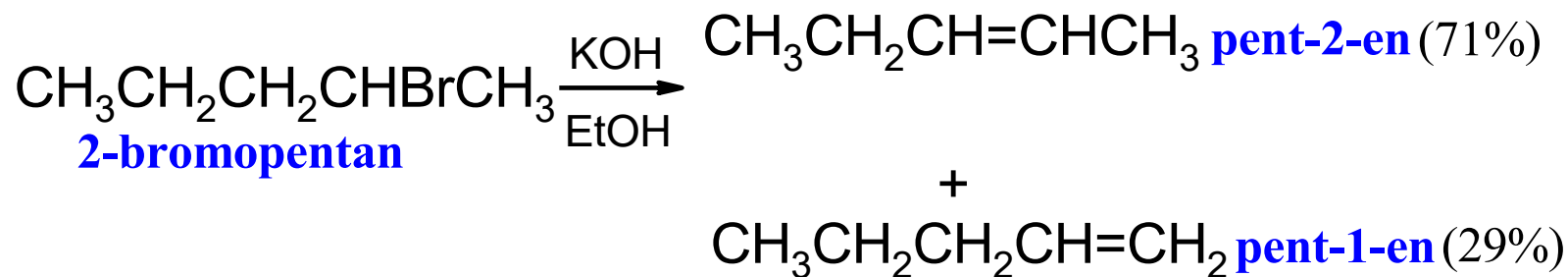
2-bromo-2-metylobutanu z etanolanem sodu  
daje dwie struktury stanu przejściowego

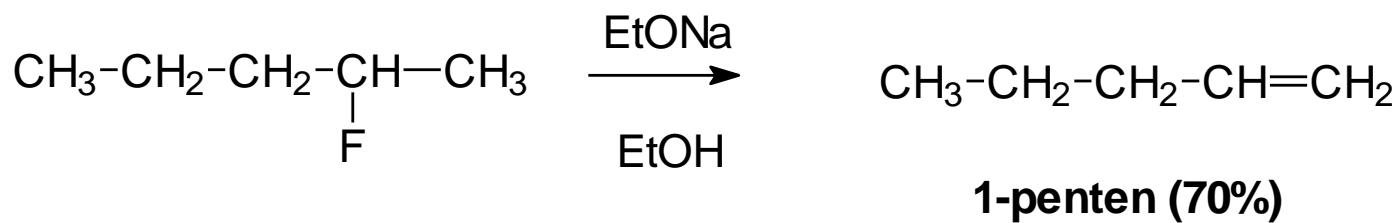
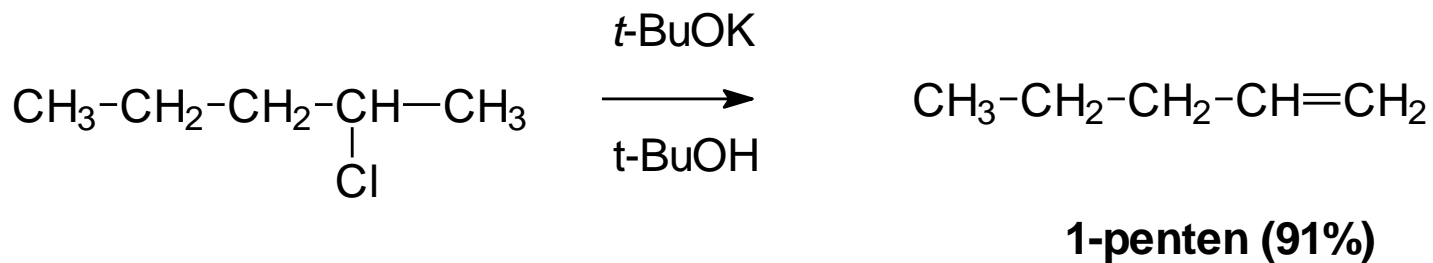




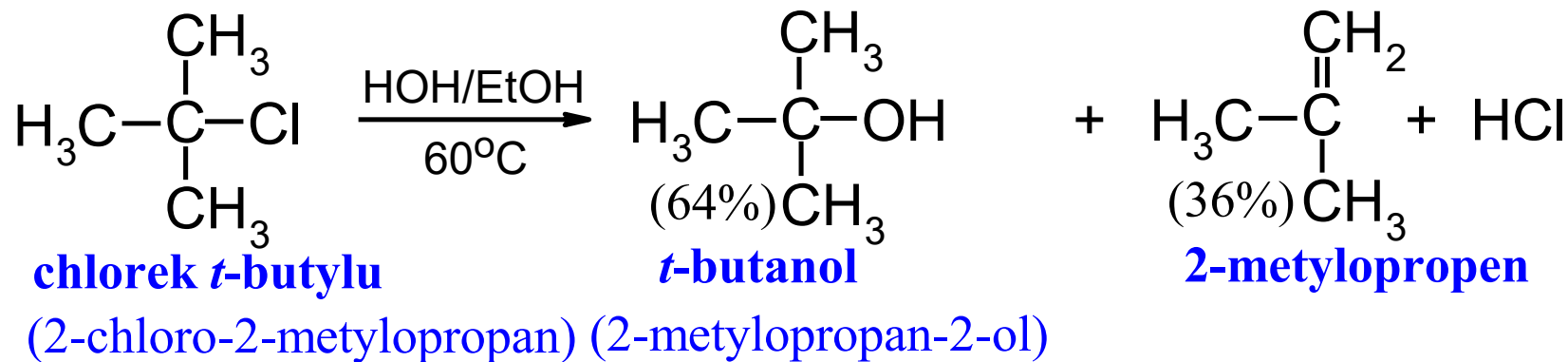
## orientacja reakcji dehydrohalogenacji





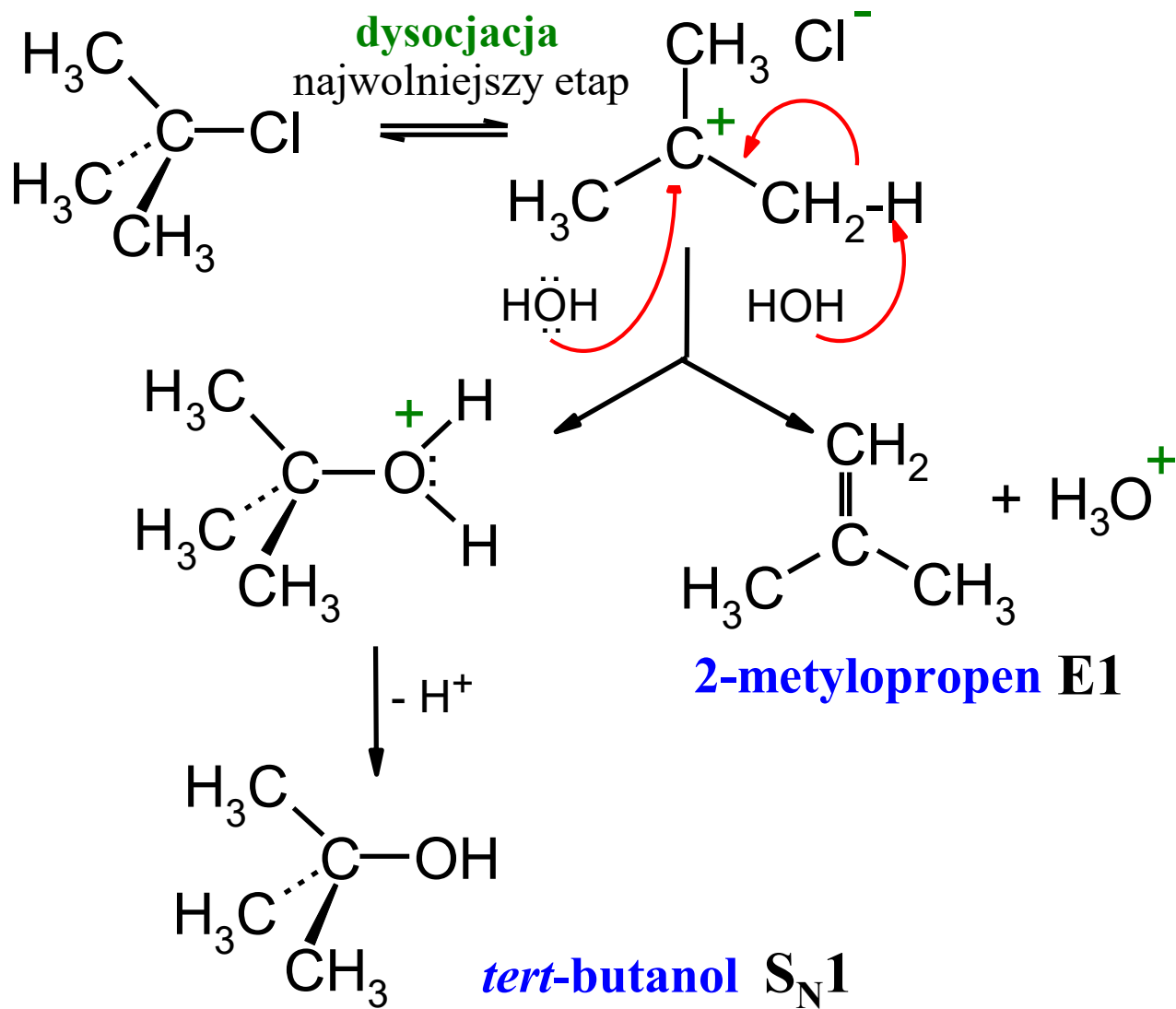


# Reakcje eliminacji typu E1



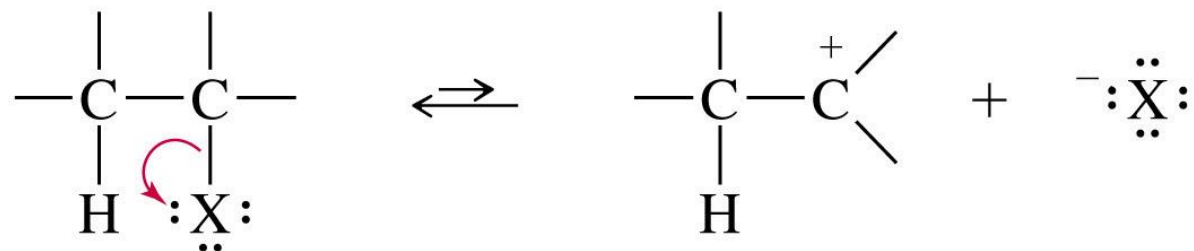
$$v = k[\text{R-X}]$$

**Mechanizm  
reakcji:**

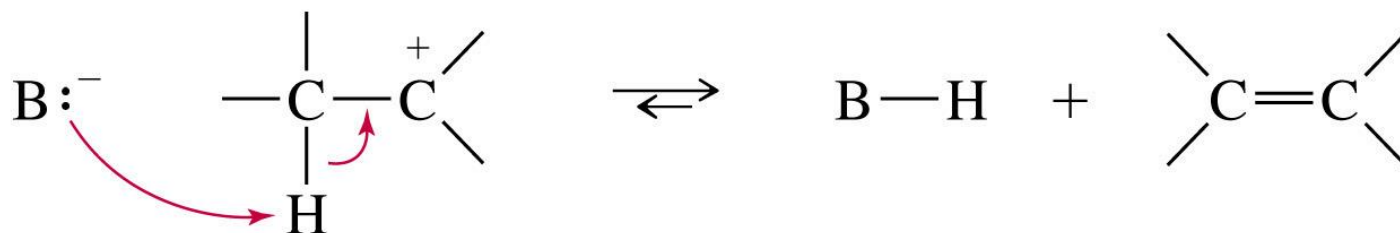


# Mechanizm E1

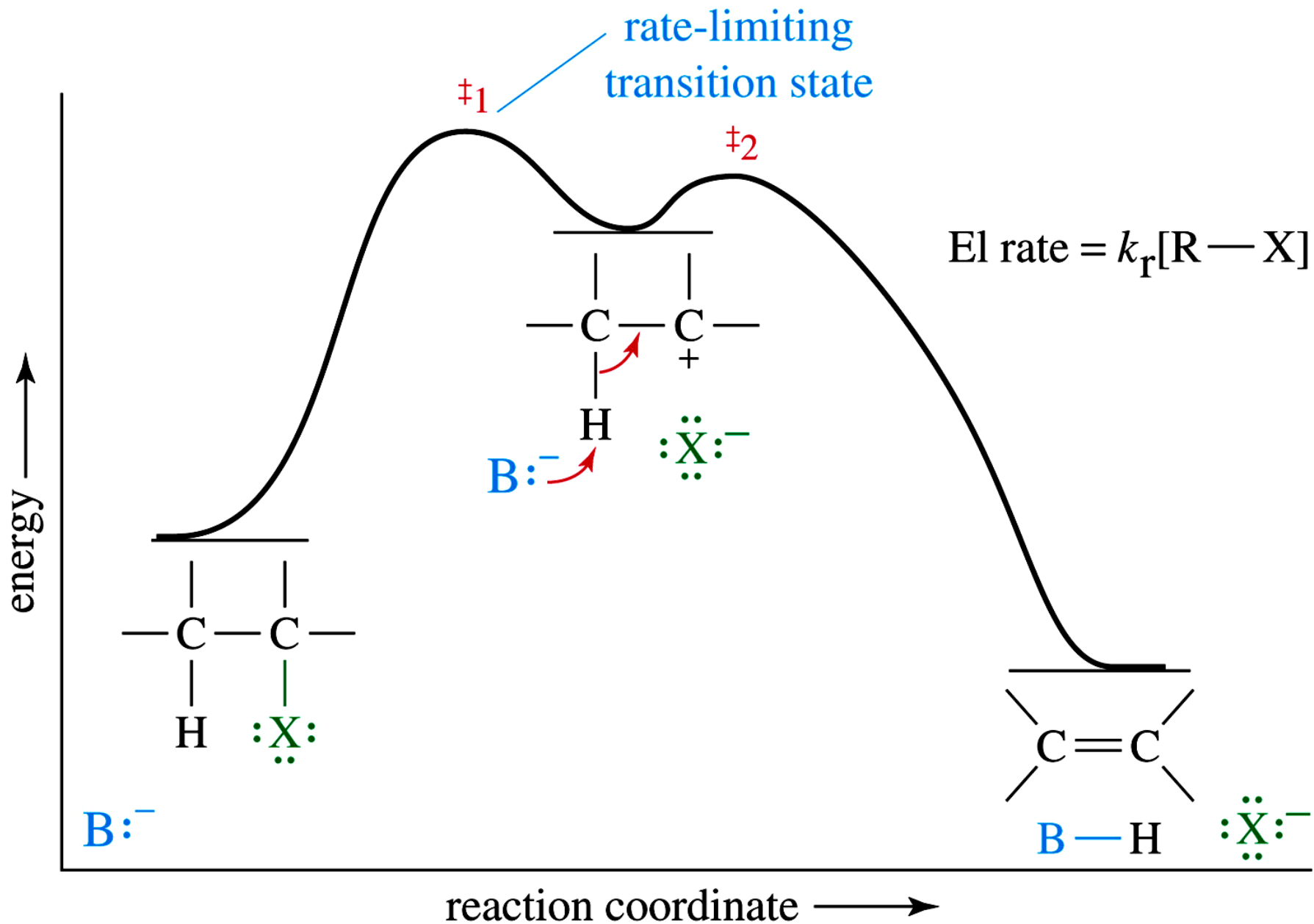
*Step 1:* Utworzenie karbokationu (etap najwolniejszy)



*Step 2:* Zasada odrywa proton (etap szybki)



# Profil energetyczny dla reakcji E1

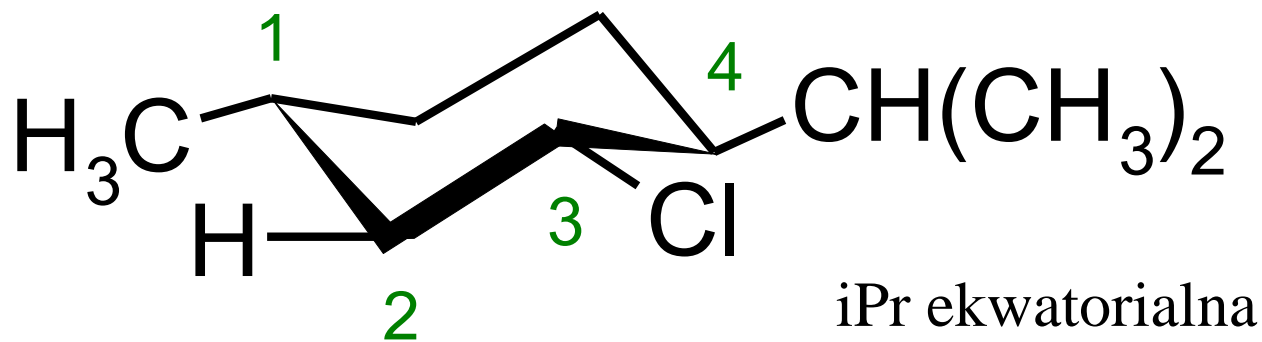


Do **eliminacji** typu **E1** dochodzi w środowisku niezbyt zasadowym, a ulegają jej przede wszystkim halogenki **3°**, wolniej, ale również **2°**

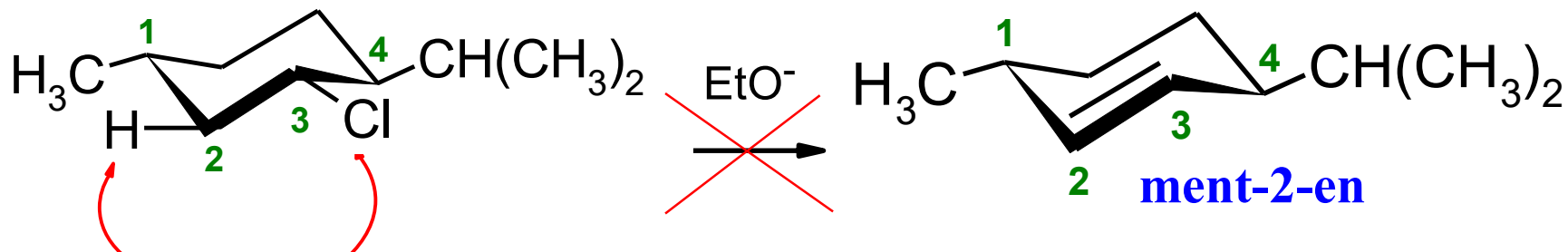
W obecności silnych zasad **2°** halogenki ulegają także **E2**, pod warunkiem, że spełniają wymogi stereochemiczne, czyli możliwość ułożenia się atomu **H** i grupy odchodzącej w *konformacji antyperiplanarnej*

# przykład

chlorek mentylu

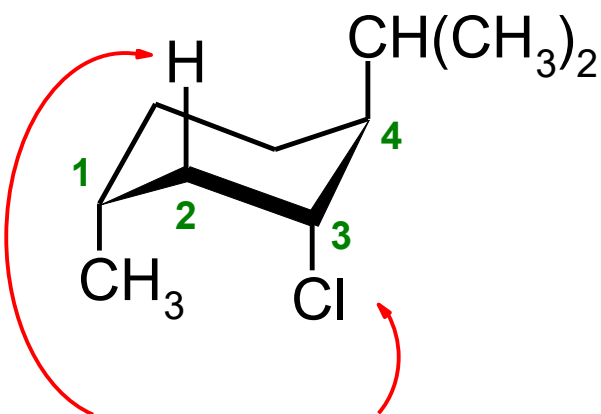


## chlorek mentylu



ułożenie *trans*-diekwatorialne

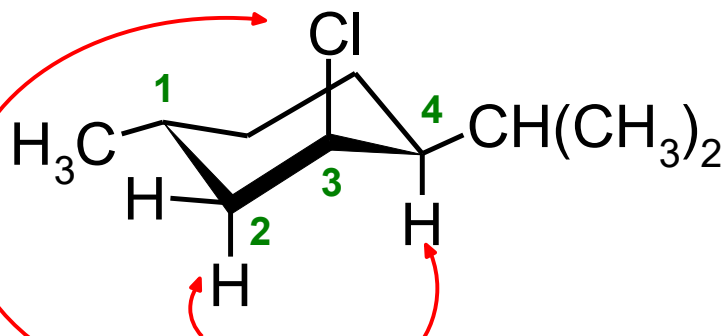
100°C  $\updownarrow$  b. wolno



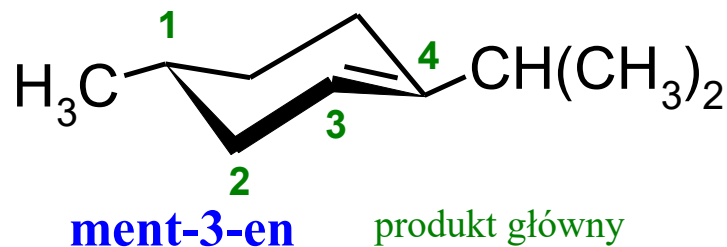
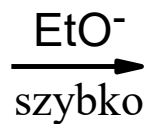
ułożenie *trans*-diaksjalne (antyperyplanarne)

**Eliminacja HCl** z **chlorku mentylu** pod wpływem stężonej zasady zachodzi wg **E2** i biegnie bardzo wolno, ponieważ możliwa jest tylko dla niekorzystnej energetycznie konformacji

## chlorek neomentylu

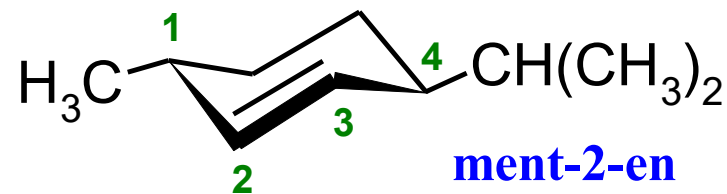


ułożenie *trans*-diaksjalne  
(antyperyplanarne)



ment-3-en

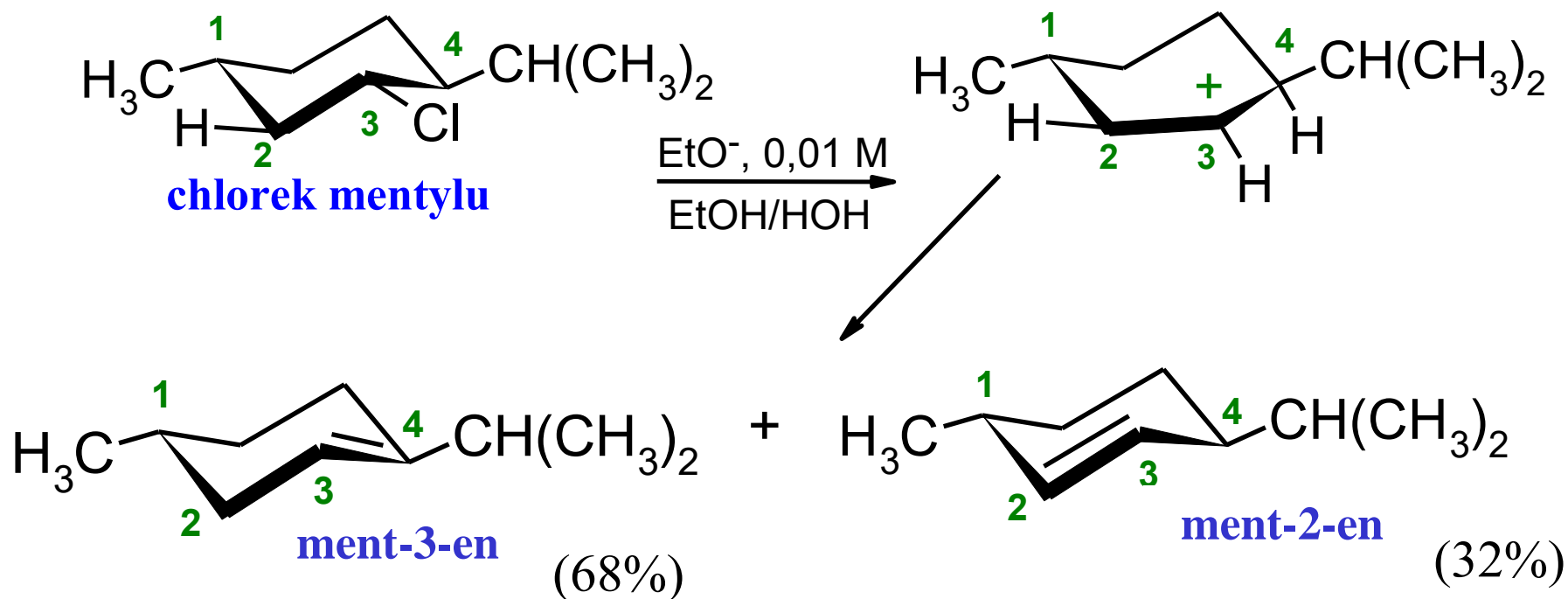
produkt główny



ment-2-en

**Eliminacja** cząsteczki **HCl** z **chlorku neomentylu** będzie szybko mechanizmem **E2**

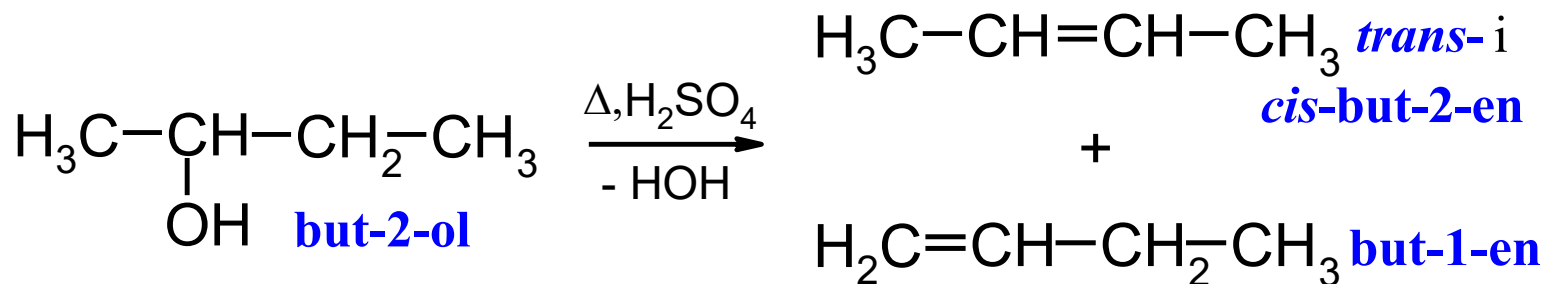
W lekko zasadowym środowisku **eliminacja** chlorku mentylu zachodzi w/g **E1**



atom **H** przy **C4** (**3°**) jest bardziej ruchliwy (b. kwaśny)  
głównym produktem, zgodnie z **regułą Zajcewa**, jest **ment-3-en**



## Reakcja dehydratacji



Równowaga reakcji **dehydratacji** jest najczęściej przesunięta na korzyść *alkoholi*, ale poprzez usuwanie wody lub *alkenu* (w zależności od temperatury wrzenia reagentów) można otrzymywać *alkeny* z dużą wydajnością

Często w takiej reakcji wykorzystuje się stężony kwas siarkowy lub fosforowy, które wiążą wodę

# Porównanie reakcji substytucji nukleofilowej i eliminacji

Reakcje  $S_N$  i  $E$  są reakcjami konkurencyjnymi

Znaczący wpływ na kierunek reakcji ma moc użytej zasady – im silniejsza zasada, tym większy udział **eliminacji**

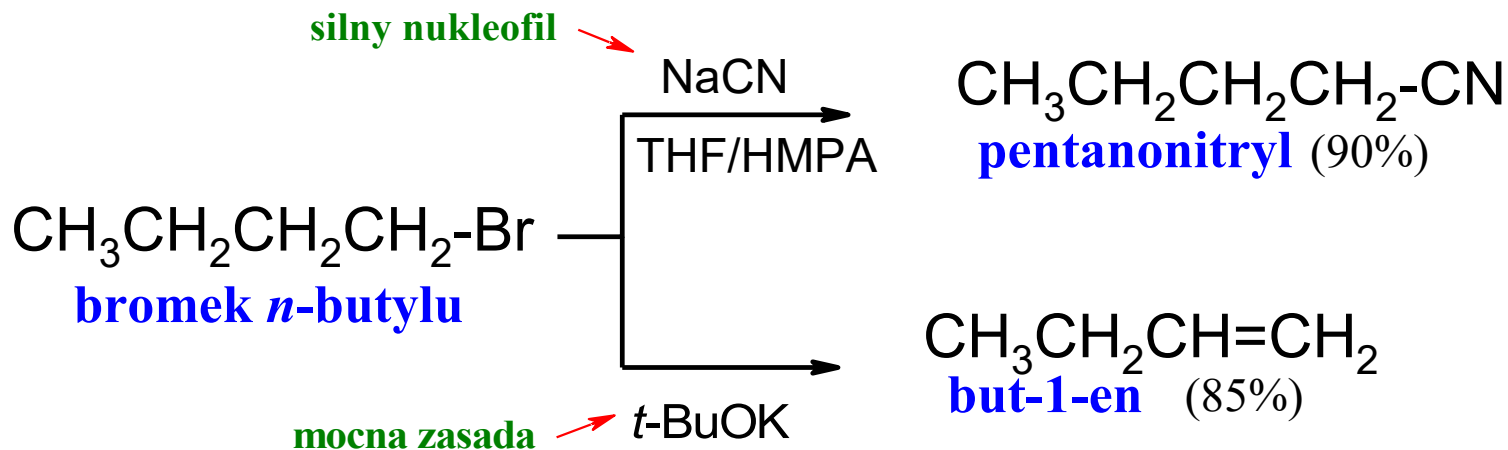
Ponadto o kierunku reakcji decyduje:

*budowa* związku organicznego (*rzędowość atomu C* w centrum reakcji),  
*właściwości odczynnika reagującego* (*nukleofilowość/zasadowość*),  
*rodzaj rozpuszczalnika*

*1° halogenki alkilowe* reagują głównie wg mechanizmu  $S_N2$  i  $E2$  ponieważ:

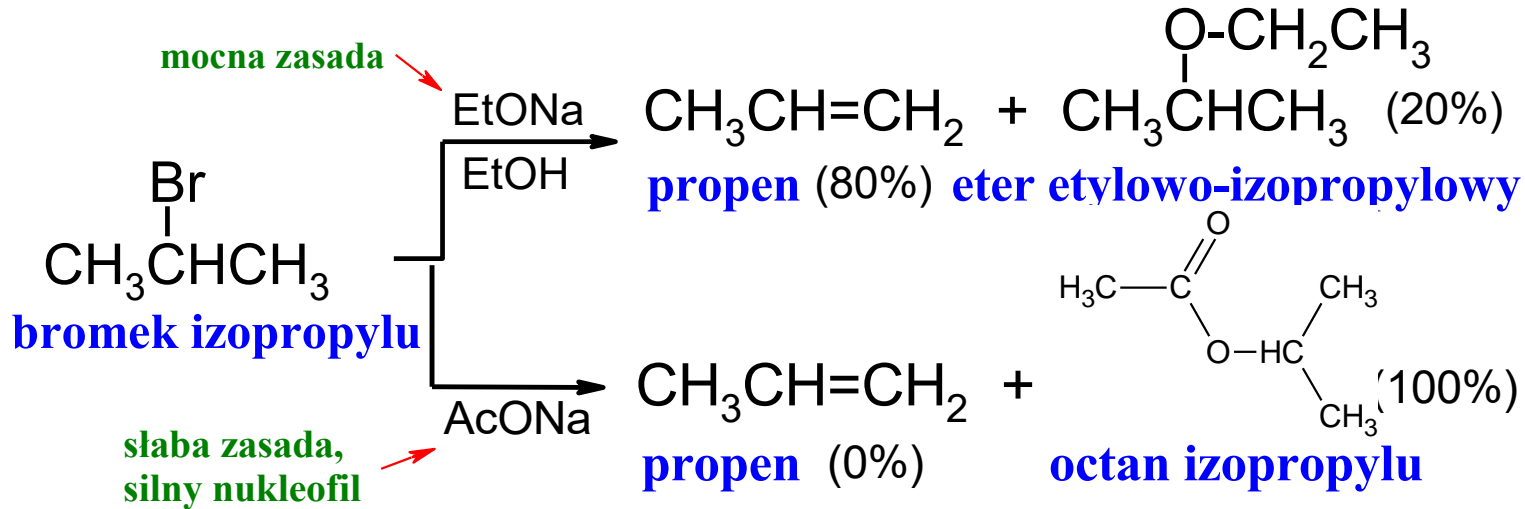
w ataku odczynnika przeszkadzają duże podstawniki;  
trudno ulegają dysocjacji do karbokationu

Na kierunek reakcji decydujący wpływ ma nukleofilowość odczynnika; z silnie nukleofilowymi dochodzi głównie do **substytucji**, a silne zasady wymuszają **eliminację**



**Bromek *n*-butylu** w zależności od reagenta ulega reakcji **S<sub>N</sub>2** z **NaCN** (z silnym nukleofilem) lub **E2** z ***t*-BuOK** (z silną zasadą)

**2° halogenki alkilowe** ulegają **S<sub>N</sub>2** i **S<sub>N</sub>1** oraz **E2** i **E1**,  
mają pośrednie właściwości pomiędzy halogenkami **1°** i **3°**



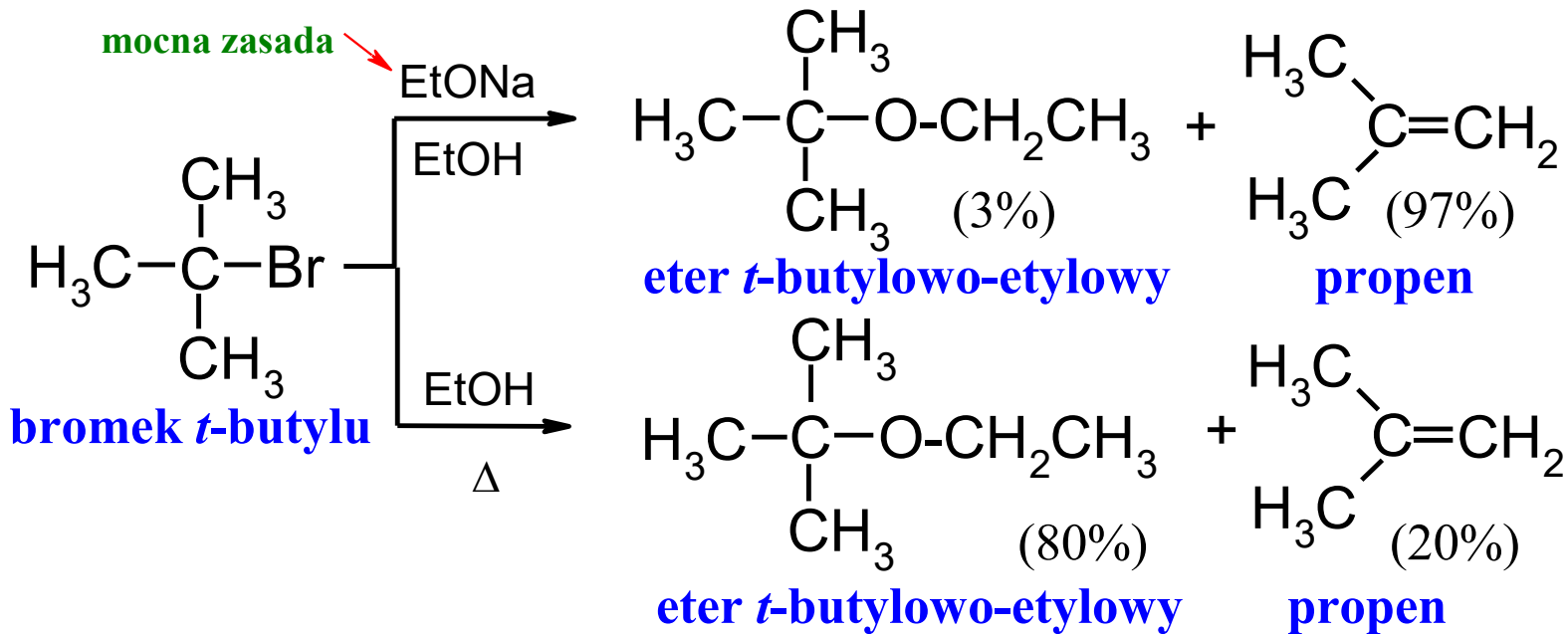
**Bromek izopropylu** w reakcji z **etanolanem sodu** (silnej zasady, ale słabszej od **t-BuOK**) ulega głównie **eliminacji**, a w mniejszym stopniu **substytucji** do **eteru**, natomiast z silnym nukleofilem, jakim jest **octan sodu** zachodzi wyłącznie **substytucja**

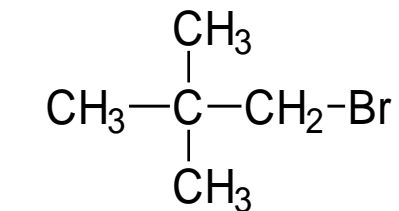
**3° halogenki alkilowe** w zależności od reagentów i warunków ulegają **substytucji S<sub>N</sub>1** lub **eliminacji**, przy czym może to być **eliminacja E1** lub **E2**

Objętościowo duże zasady, np. ***t*-BuOK**, ułatwiają **eliminację** typu **E2**, a utrudniają **substytucję S<sub>N</sub>2**

W reakcji **eliminacji 3° halogenków** nie przeszkadza zawada przestrzenna przy atomie **C** związanym z halogenem, ponieważ zasada odrywa proton z sąsiedniego atomu węgla

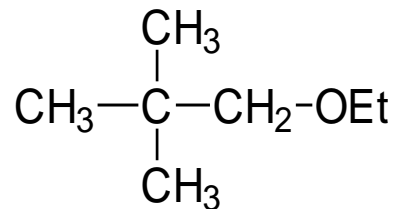
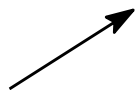
Silne zasady w reakcji z **3° halogenkami alkilowymi** wymuszają **eliminację**, przy czym biegnie ona zarówno wg mechanizmu **E1**, jak i **E2**; im silniejsza zasada tym większy udział **eliminacji** typu **E2**



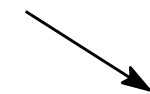


bromek neopentylu

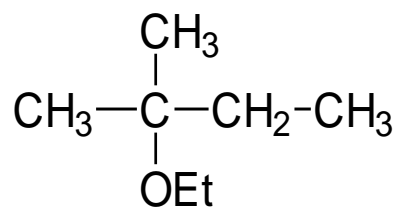
EtONa



**S<sub>N</sub>2**

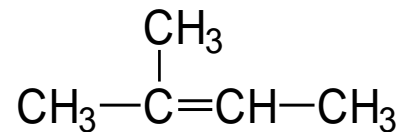


EtOH



**S<sub>N</sub>1**

+



**E1**

produkty przegrupowania