

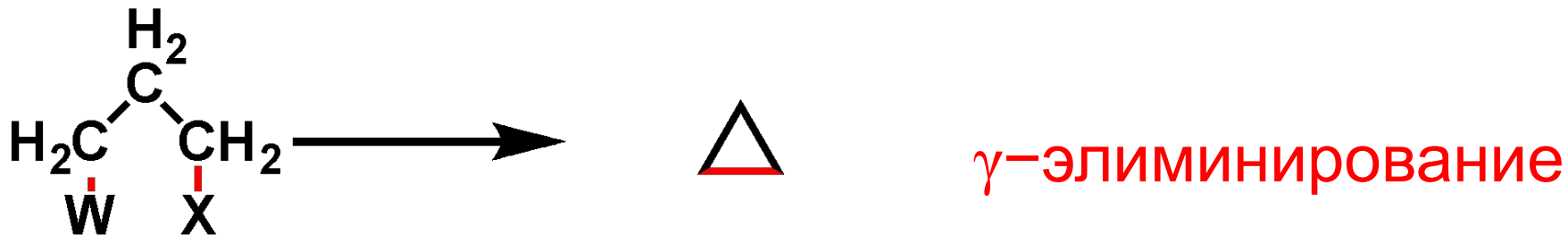
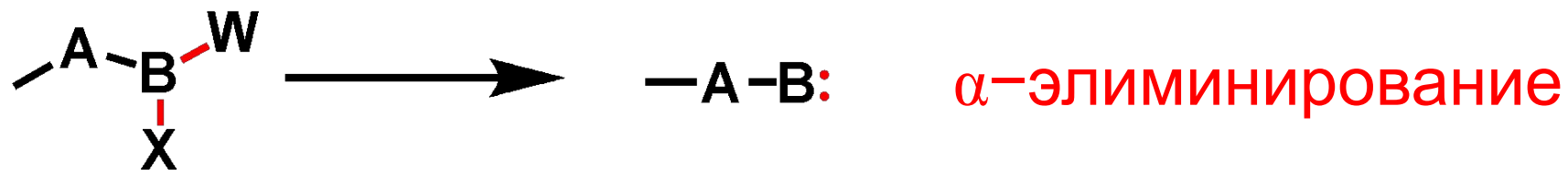
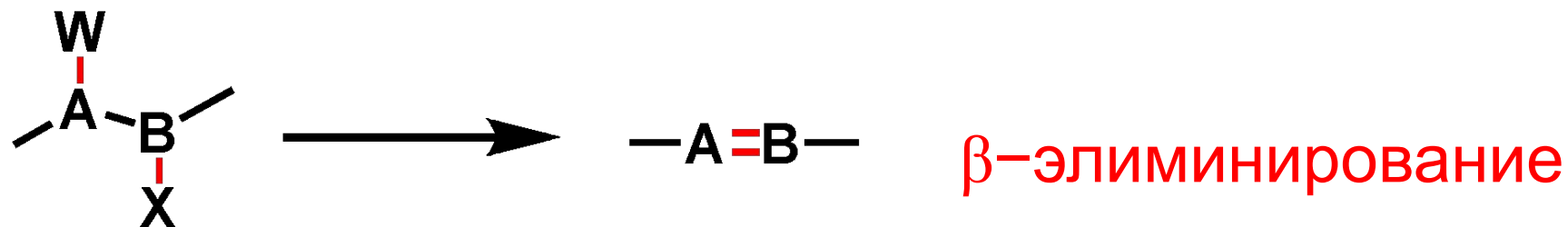
# Теоретические основы органической ХИМИИ

## Реакции элиминирования

Лекция 33  
(электронно-лекционный курс)

Проф. Бородкин Г.И.

# Реакции элиминирования



# Механизм E1

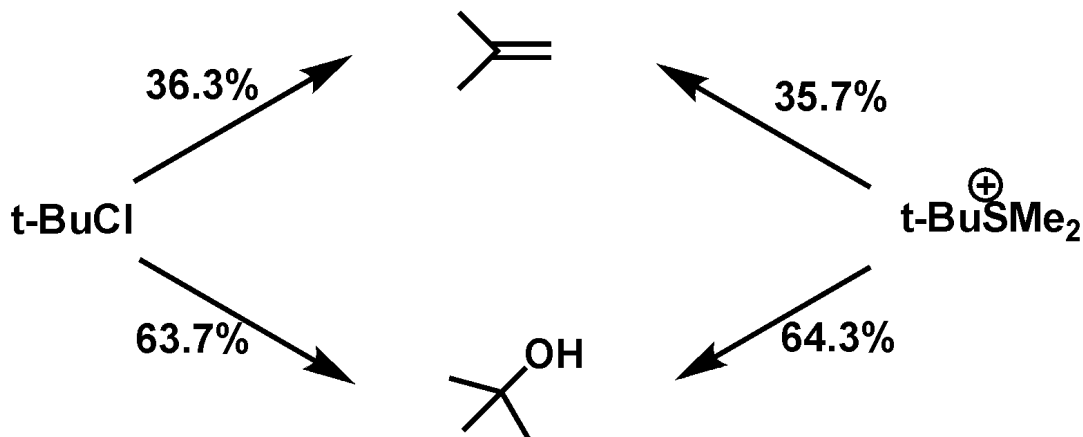


# Доказательства механизма E<sub>1</sub>

1. Кинетика: первый порядок по субстрату

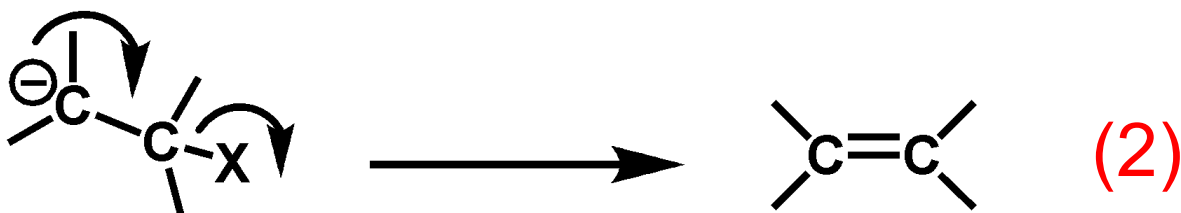
$$w = k_1 [RX]$$

2. Отсутствие влияния природы уходящей группы



3. Склонность возникающего карбокатиона к перегруппировкам

# Механизм E1cB



Различают три крайних случая:

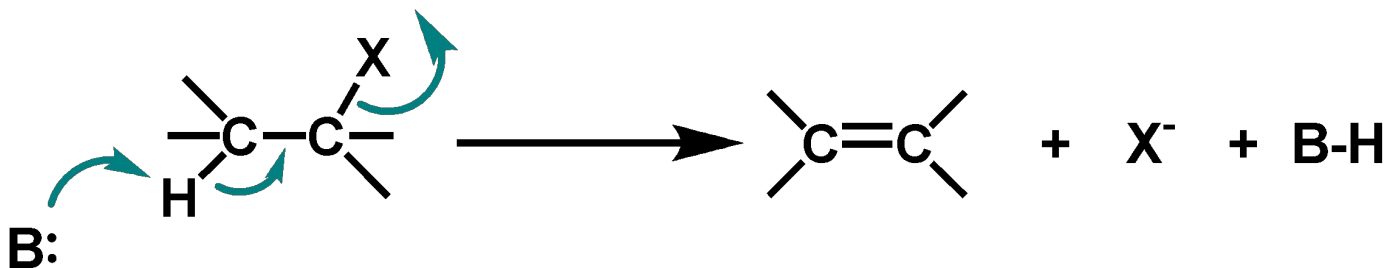
1. **(E1cB)<sub>R</sub>**, карбанион превращается в исходное соединение быстрее, чем в продукт; стадия 1 обратима.
2. **(E1cB)<sub>I</sub>**, стадия 1 самая медленная; образование продукта происходит быстрее, чем возврат карбаниона в исходное состояние. В этом случае стадия 1 по существу необратима.
3. **(E1)<sub>анион</sub>**, стадия 1 быстрая, карбанион медленно превращается в продукт. Это характерно для устойчивых карбанионов.

## Доказательства E1cB

1. Природа субстрата: слабый нуклеофуг **Z** и наличие кислого атома водорода
2. Природа **Z** сильно влияет на скорость реакции



# Механизм E2

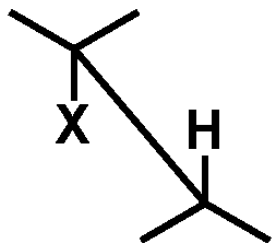


1. Кинетика второго порядка

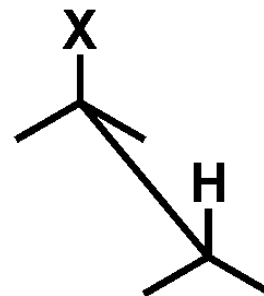
$$w = k [\text{субстрат}] [B^-]$$

2. Кинетический изотопный эффект  $k_H/k_D$   
(3 – 8)

3. Стереоспецифичность реакции

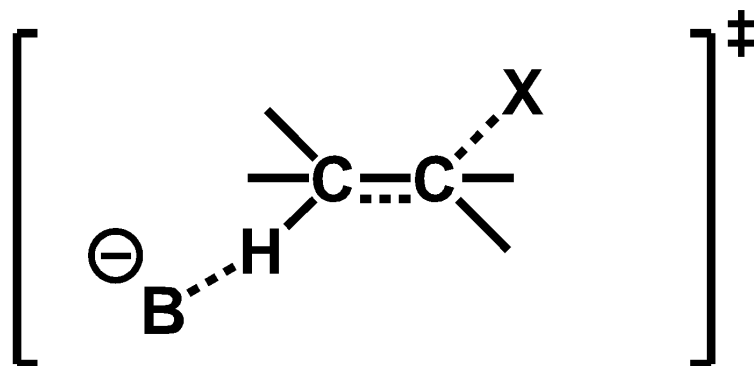


А) *анти-перипланарная* конформация, при таком расположении групп происходит *анти-элиминирование*, H и X уходят в противоположных направлениях



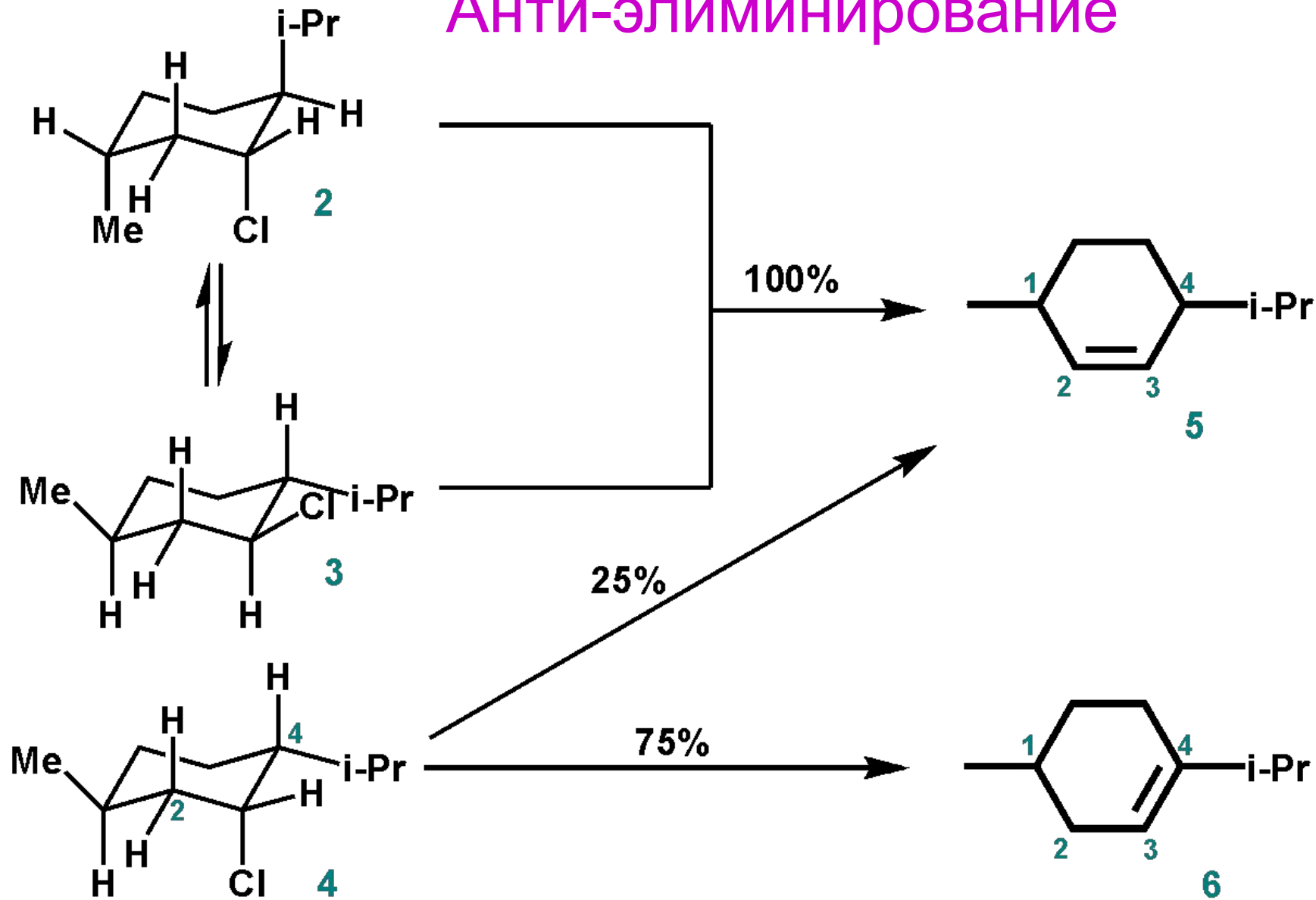
Б) *син-перипланарная* конформация, при таком расположении групп происходит *син-элиминирование*, H и X уходят в одном и том же направлении

Для образования  $\pi$ -связи атомы В, Н, С=С, Х должны лежать в одной плоскости:



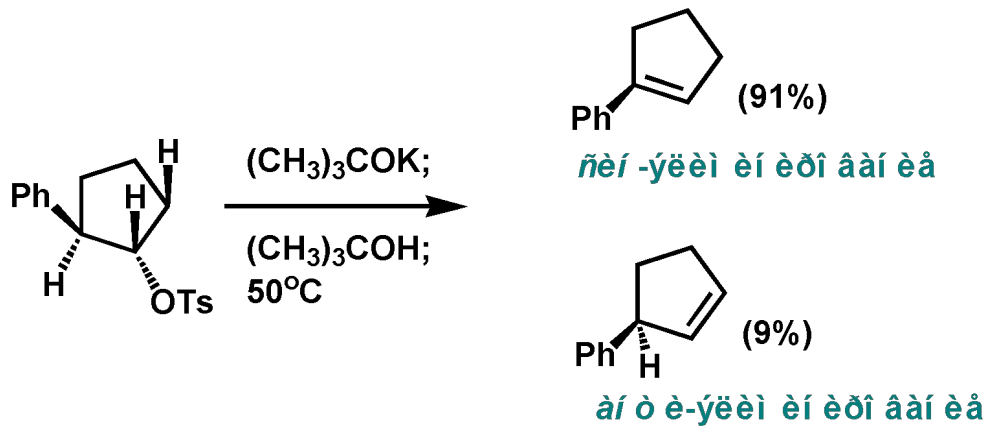


# Анти-элиминирование

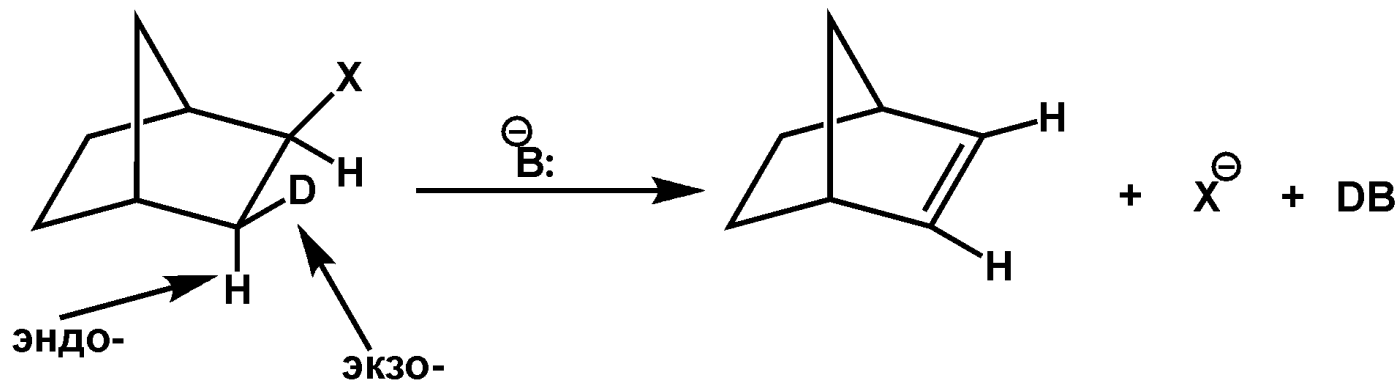


# Син-элиминирование

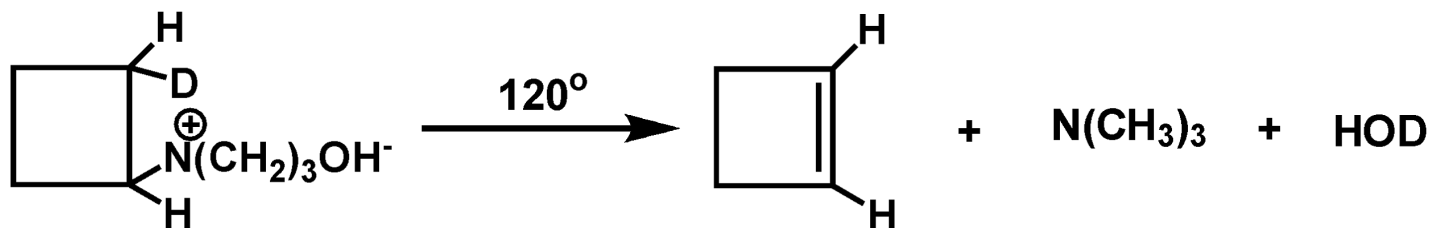
1.



2.

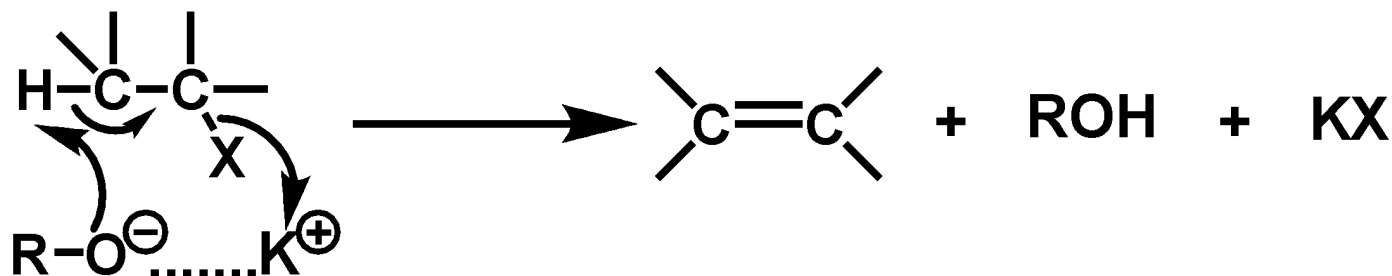


3.



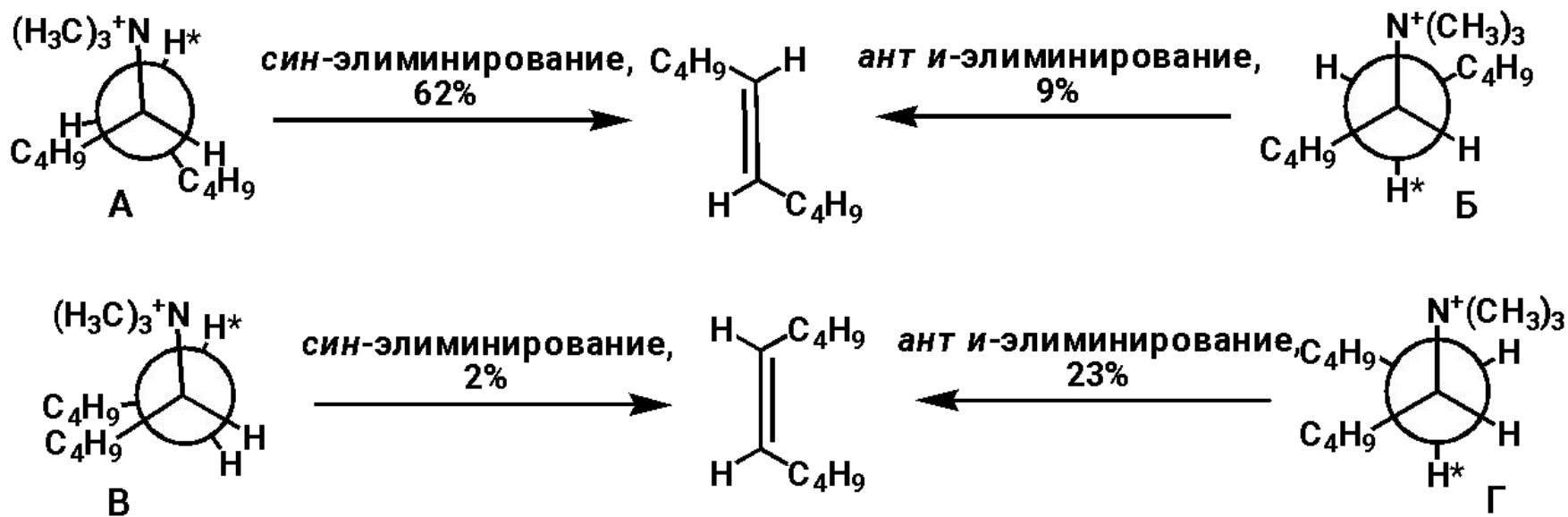
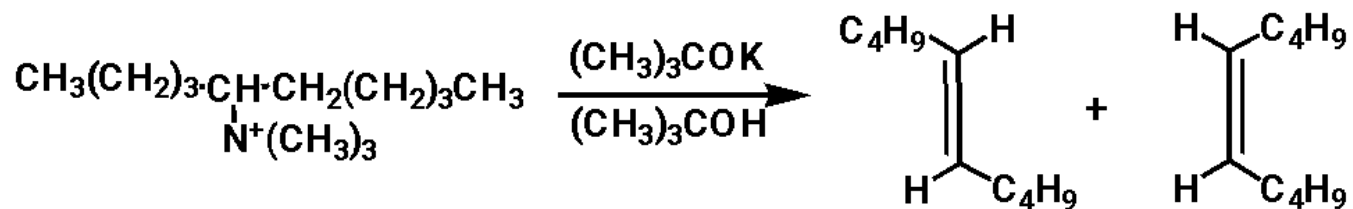
# Соотношение син- и анти-элиминирования

1. Образование агломератов ионных пар способствует син-элиминированию

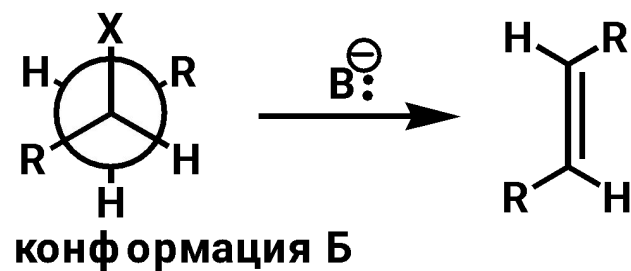
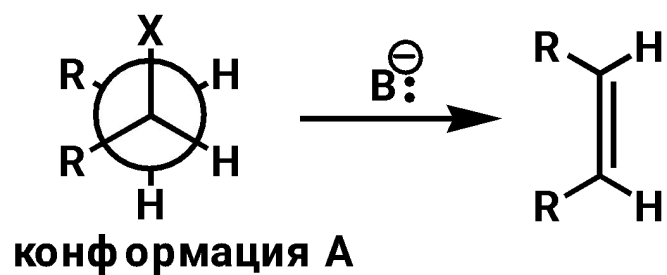


2. Син-элиминирование преимущественно реализуется в случае электроотрицательных уходящих групп ( $F$ ,  $R_3N^+$  и др.) и при использовании в качестве основания сильных оснований ( $t-BuOK$  и др.)

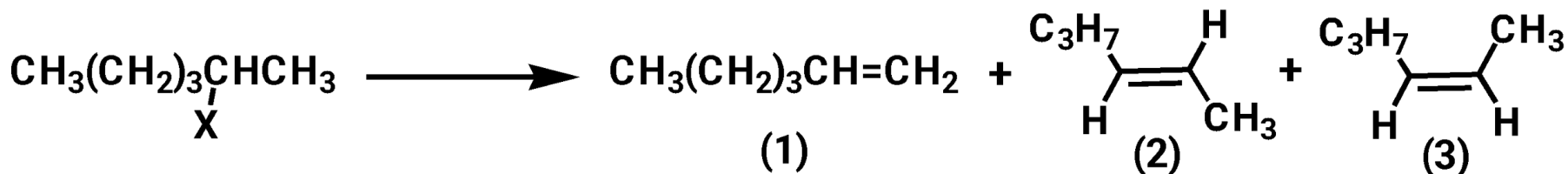
# Син-, анти-дихотомия



# Влияние стерических эффектов заместителей R в исходной конформации



# Природа уходящей группы и основания



$\text{CH}_3\text{OK}, \text{CH}_3\text{OH}, 60^\circ\text{C}$

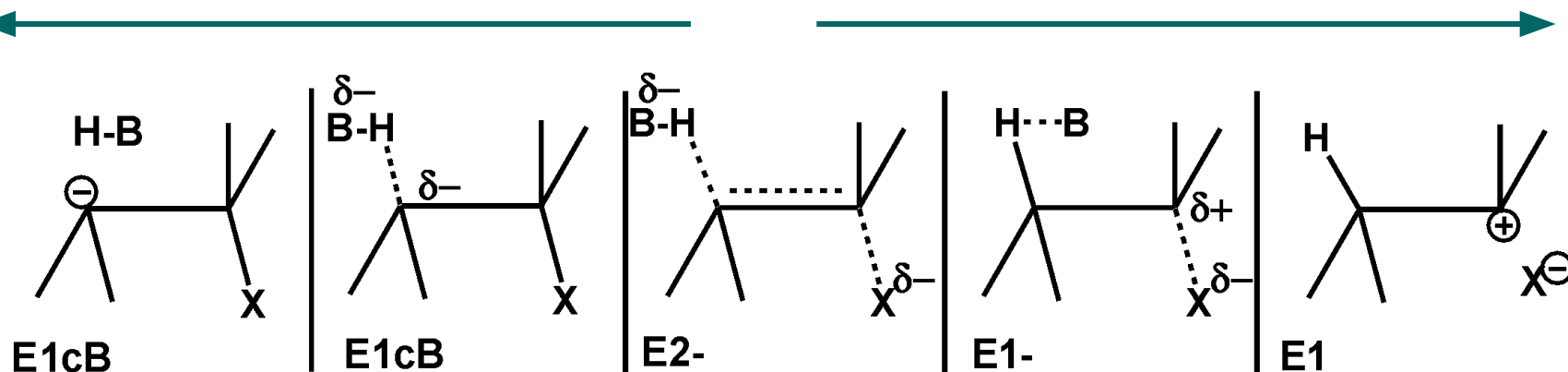
$(\text{CH}_3)_3\text{COK}, (\text{CH}_3)_3\text{COH}$

	(1)	(2)	(3)
<b>X=I</b>	19%	63%	18%
<b>X=Br</b>	27%	56%	17%
<b>X=Cl</b>	33%	50%	17%
<b>X=F</b>	69%	21%	10%

	(1)	(2)	(3)
<b>X=I</b>	78%	15%	7%
<b>X=Br</b>	91%	5%	4%
<b>X=Cl</b>	96%	1%	3%
<b>X=F</b>	83%	3%	14%

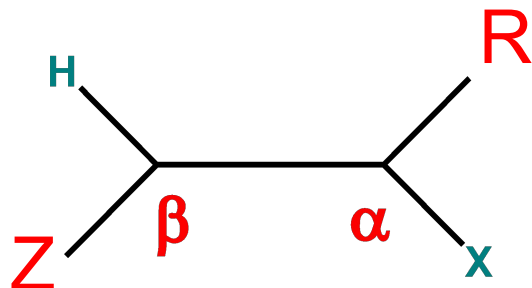
# Спектр механизмов E1-E2-E1cB

Увеличение карбанионного характера      Увеличение карбокатионного характера



E2 – переходные состояния

# Влияние структуры субстрата на E1-E2-E1cB



Стабилизация карбокатиона и переходного состояния



Стабилизация карбаниона;  
увеличение силы основания



# Влияние растворителя и температуры на E1-E2-E1cB и тип реакции

1. Более полярное окружение повышает скорость реакции, которая идет по механизму, включающему **ионные интермедиаты**. При наличии нейтральных уходящих групп ожидается, что реакциям E1 и E1cB будет способствовать повышение полярности растворителя и его ионной силы.

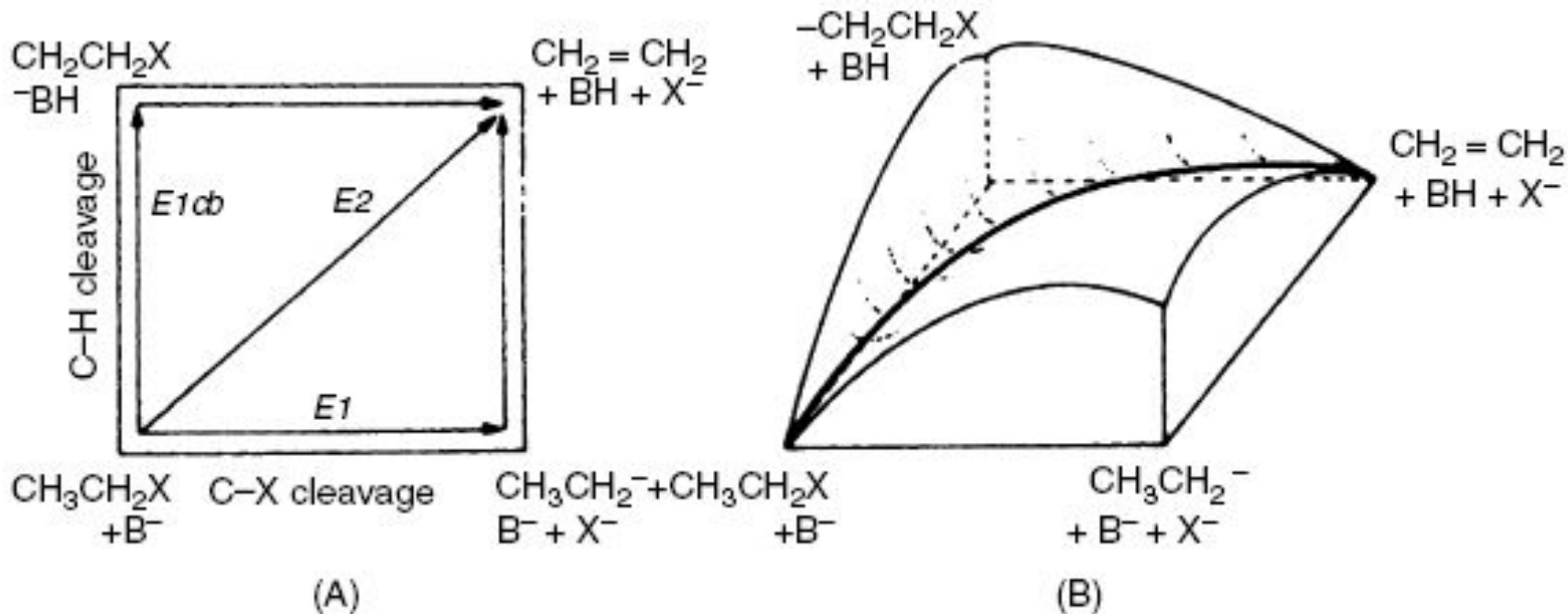
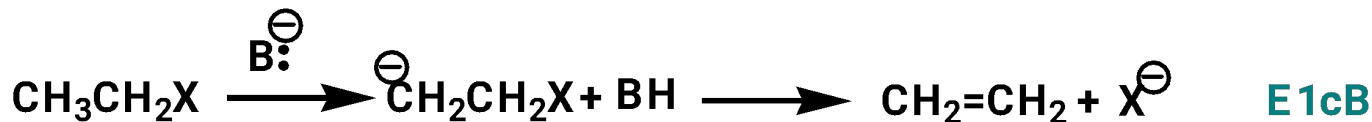
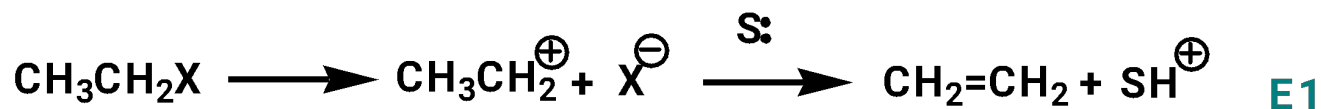
2. *Влияние растворителя на соотношение **элиминирование/замещение***

Увеличение полярности растворителя благоприятствует механизму  $S_N2$  и уменьшается «доля E2». В большинстве полярных растворителей  $S_N1$  преобладают над E1.

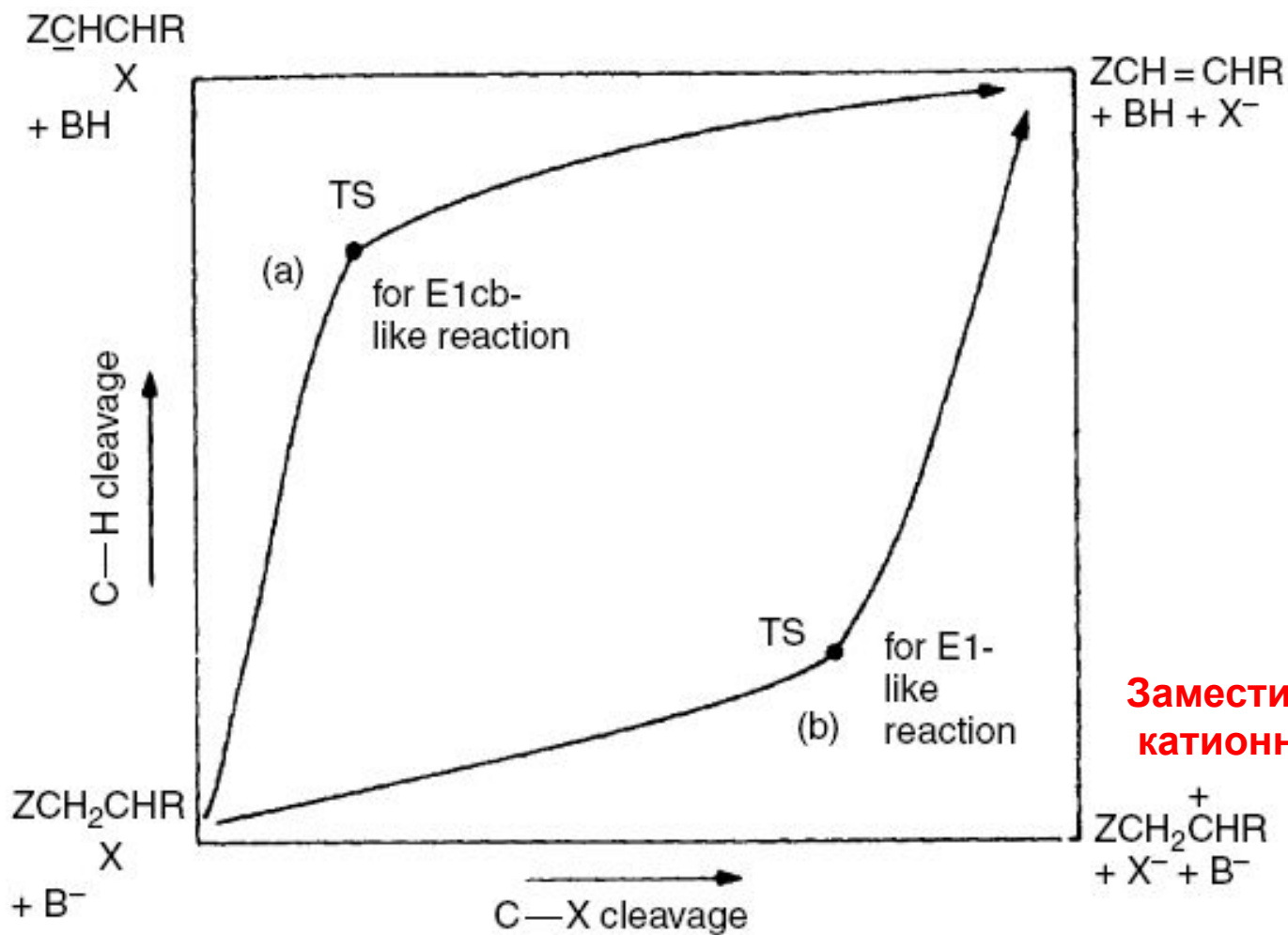
3. *Влияние **температуры***

При повышении температуры элиминирование преобладает над замещением. Это связано с тем, что энергия активации реакций элиминирования обычно выше, чем реакций замещения.

# Диаграммы Дженкса-О'Феррола

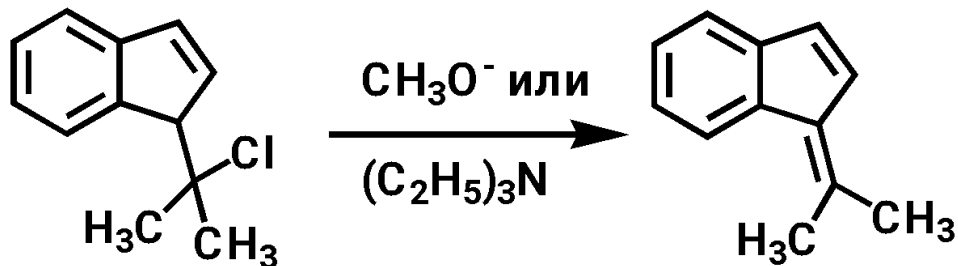


**Заместитель Z стабилизирует карбанионный характер E1cb-like TS**



**Заместитель R стабилизирует катионный характер E1-like TS**

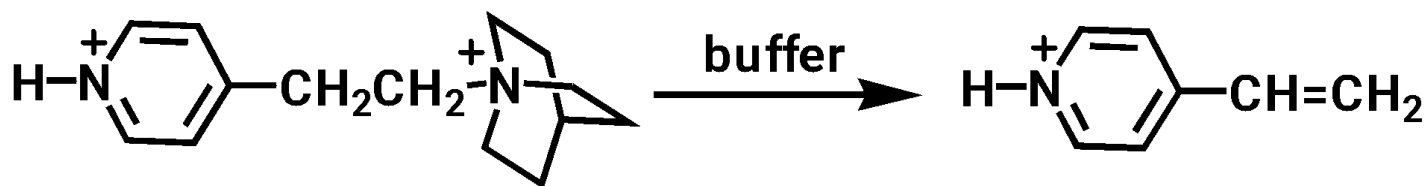
## Методы установления механизма (примеры)



E2: исходя из СН и Сl кинетических изотопных эффектов

$k_H/k_D = 7.1$  (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>); 8.4 ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)

$k^{35}\text{Cl}/k^{37}\text{Cl} = 1.0086$  (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>); 1.0101 ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)



E1cB: на основании наблюдений обмена между СН и растворителем и наличие изотопного эффекта растворителя