

Школа за подготовка на ученици за олимпиада

доц. д-р Донка Ташева
СУ „Св. Кл. Охридски“
Факултет по химия и фармация

София, 2016 г.

I ЧАСТ

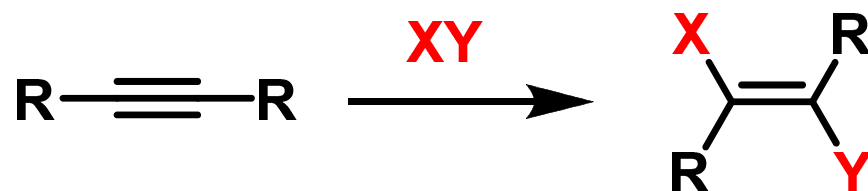
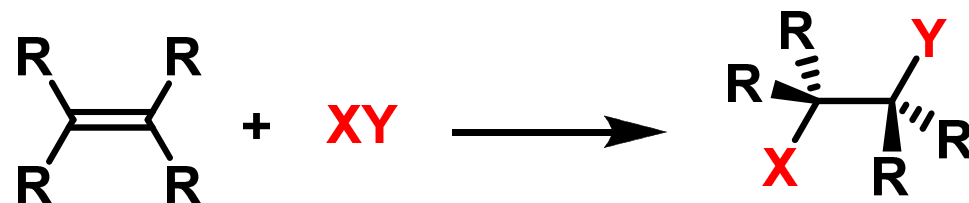
- Реакции на електрофилно присъединяване към сложни връзки въглерод-въглерод
- Реакции на нуклеофилно заместване при sp^3 -хибридизиран въглероден атом
- Реакции на елиминирание

Реакции на електрофилно присъединяване към сложни връзки въглерод-въглерод

- Присъединяване на полярни молекули към алкени и алкини
- Реакции на присъединяване на неполярни молекули към алкени

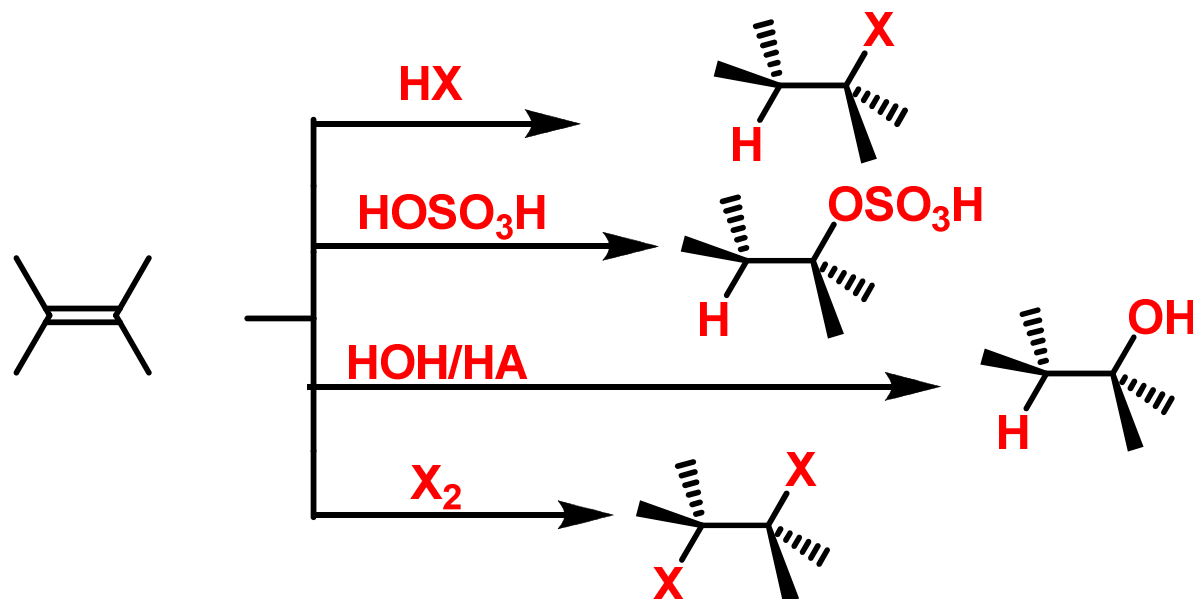
Присъединяване на полярни молекули към алкени и алкини

- При електрофилното присъединяване на молекули XY (X и Y са атоми или атомни групи) към сложни връзки въглерод-въглерод в алкени или алкини се формират съответните карбениеви йони, като междинни продукти, които след това образуват неутрални съединения.



Присъединяване на полярни молекули към алкени

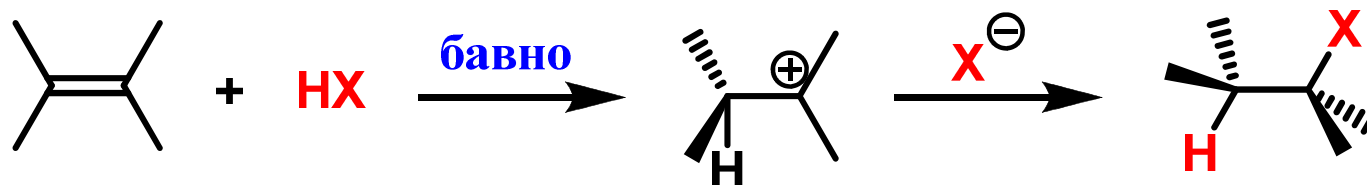
- Алкените участват в реакции на електрофилно присъединяване с различни реагенти:



- В резултат на взаимодействията се получават алкилхалогениди, естери на сярната киселина, алкохоли и дихалогенопроизводни.

Присъединяване на полярни молекули към алкени - МЕХАНИЗЪМ

- При присъединяването на HX към алкени на първия (скоростоопределящ) етап се получава карбениев йон, който на следващия етап взаимодейства с нуклеофила.

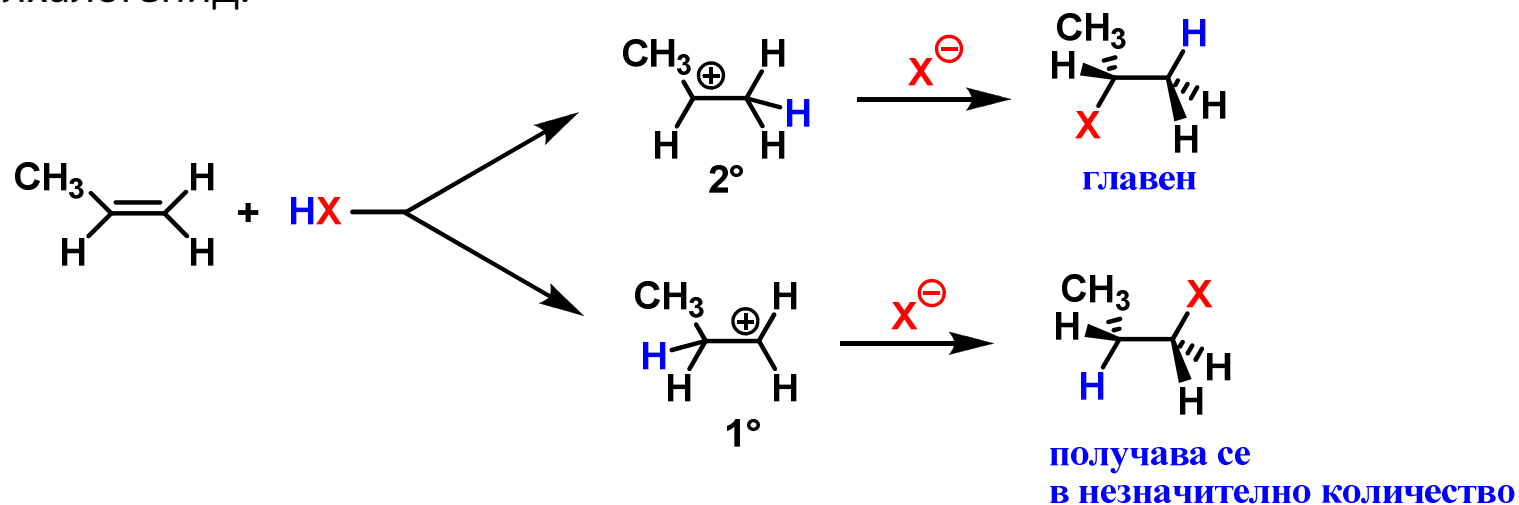


- Кинетични изследвания:
Скоростта на електрофилно присъединяване на халогеноводород към алкени е пропорционална на концентрацията на алкена и на халогеноводорода:
 $v = k[\text{RCH=CHR}'][\text{HX}]$.
- Реактивоспособността на алкени, които съдържат електроноакцепторни групи, е ниска в реакции на електрофилно присъединяване. $\text{X}_2\text{C=CX}_2$ не участват в реакции с HX .

Присъединяване на полярни молекули към алкени

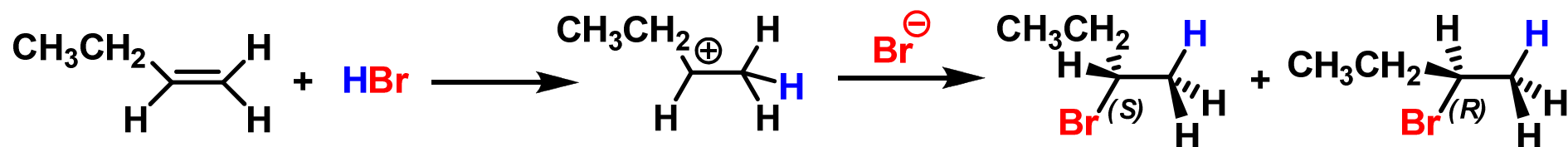
Правило на Марковников

- Взаимодействието на несиметрични алкени с халогеноводород протича с висока региоселективност и като главен продукт се получава по-заместеният алкилхалогенид.



Присъединяване на полярни молекули към алкени - МЕХАНИЗЪМ

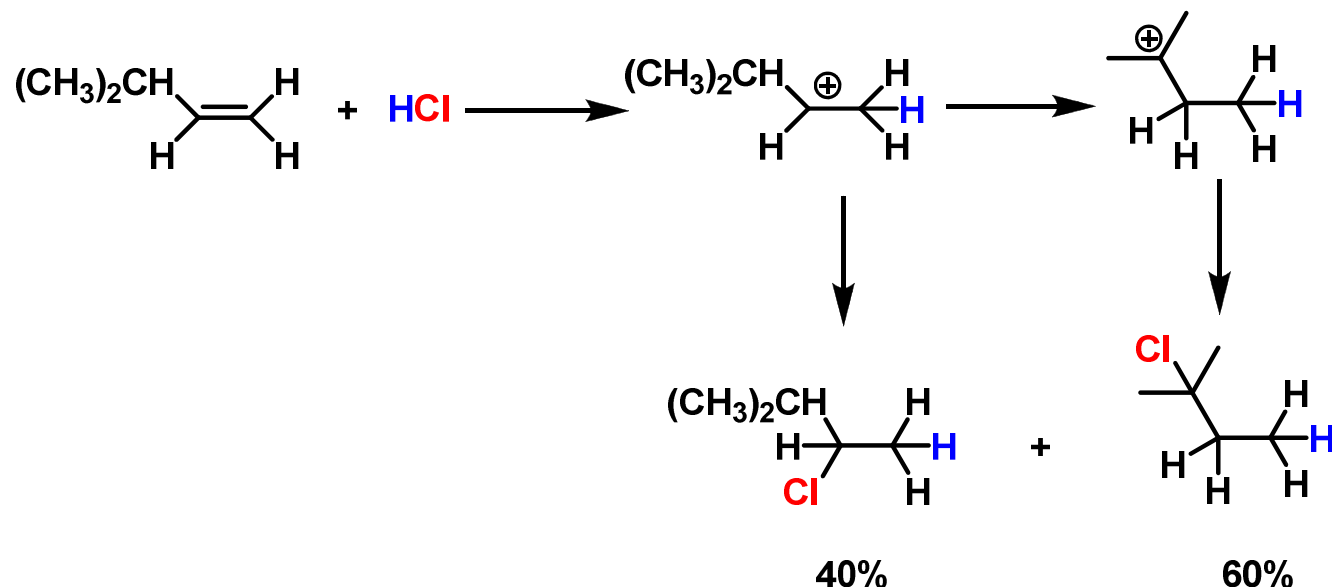
- Ако в резултат на реакцията на присъединяване на халогеноводород към алкени се създава стереогенен център в новосинтезирания алкилхалогенид, то се получава рацемична смес.



- В хода на взаимодействието се получава плосък карбениев йон, от който при реакцията му с халогенидния йон, се получава рацемичен алкилхалогенид.

Присъединяване на полярни молекули към алкени - механизъм

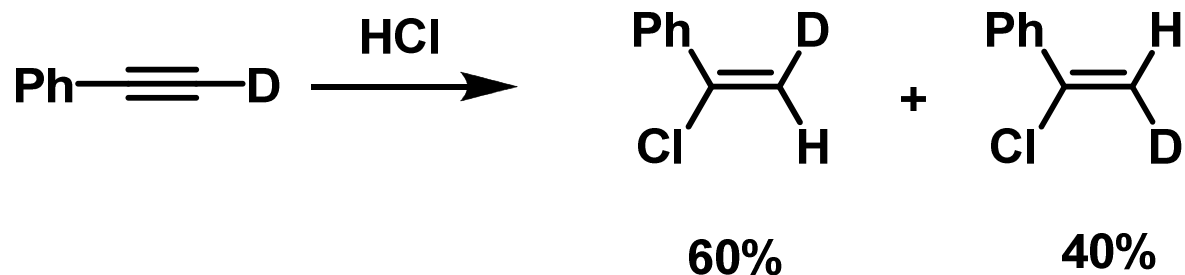
- Допълнително доказателство за йонния механизъм на реакцията на присъединяване на халогеноводород към алкени, е възможността за прегрупировка на междинно получаващия се карбениев йон.



- В първоначално получения вторичен карбениев йон мигрира водороден атом и се получава по-стабилният третичен карбениев йон.

Присъединяване на полярни молекули към алкини - механизъм

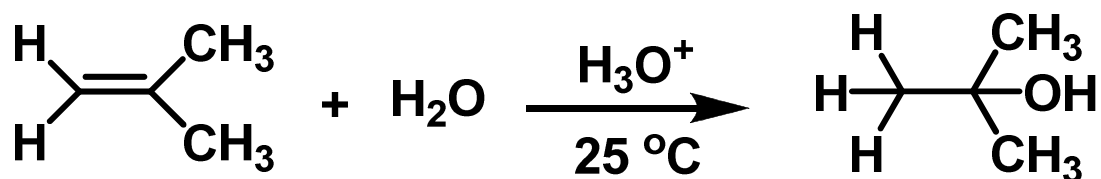
- Алкините са по-слабо реактивоспособни от алкените в реакции на електрофилно присъединяване.
- Електрофилното присъединяване на халогеноводород към алкини протича с региоселективност, аналогична на региоселективността при алкените.



- Стереоселективността е много по-ниска, отколкото при алкените, като се получава и голямо количество от продукта на *syn*-присъединяване.

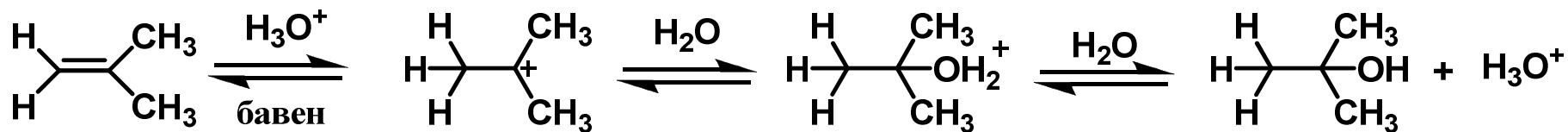
Присъединяване на полярни молекули към алкени – реакция на хидратация

- Хидратацията на несиметрични алкени протича с висока региоселективност и като главен продукт се получава по-заместеният алкохол.



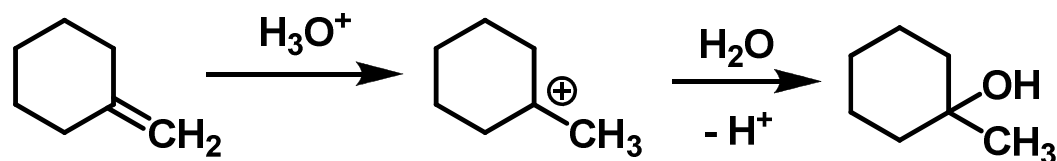
Механизъм

- Механизмът на хидратация е обратен на механизма, по който протича дехидратацията на алкохолите.

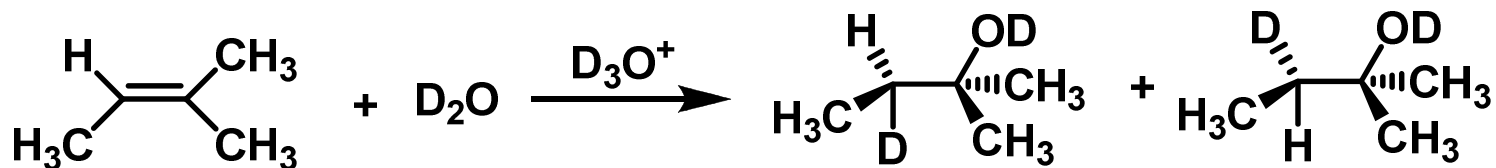


Присъединяване на полярни молекули към алкени – реакция на хидратация

- Хидратацията на алкени има синтетично значение само, ако се образува стабилен карбениев йон:

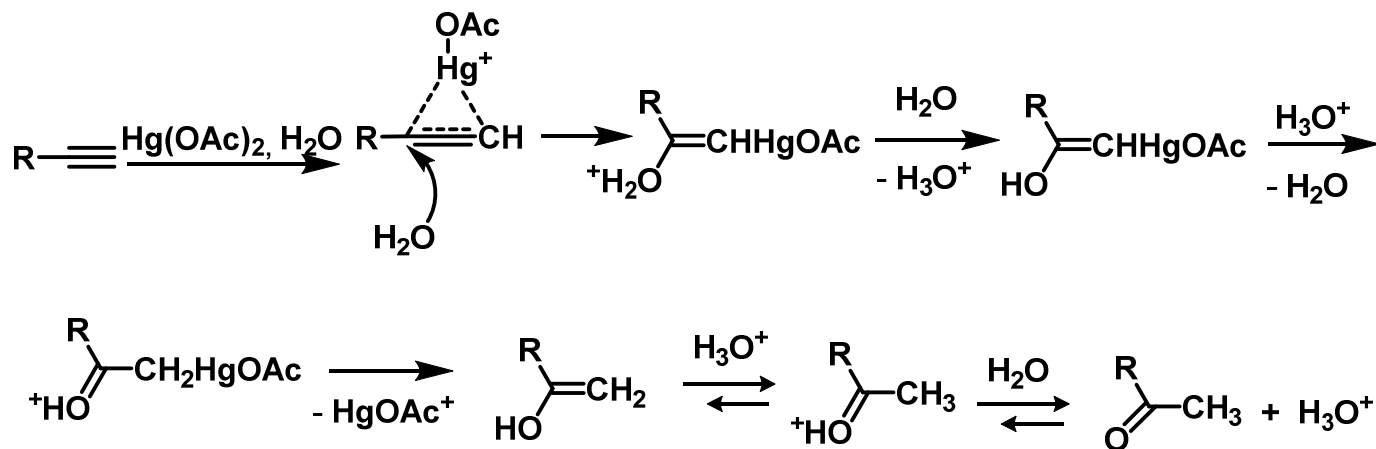


- Ако в хода на взаимодействието се създава стереогенен център, то се получава рацемична смес от продуктите.



Реакция на хидратация на алкини – реакция на Кучеров

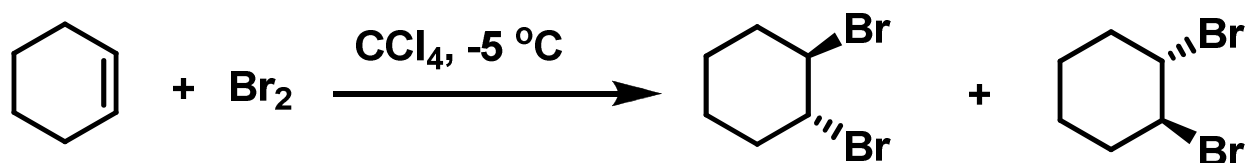
- Реакциите на хидратация на алкини протича по правилото на Марковников.
- При хидратацията на алкини с крайна тройна връзка се получават метилкетони.



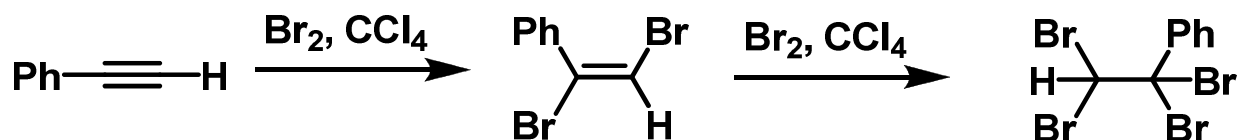
- Реакцията има синтетично значение само при алкини с крайна тройна връзка и при симетрични алкини.

Присъединяване на халогени към алкени

- При присъединяването на халогени към алкени се получават вицинални дихалогенопроизводни.
- Реакциите се провеждат в неполярни разтворители. При използване на циклохексен като субстрат се получава рацемична смес от вициналните *транс*-дихалогенопроизводни.



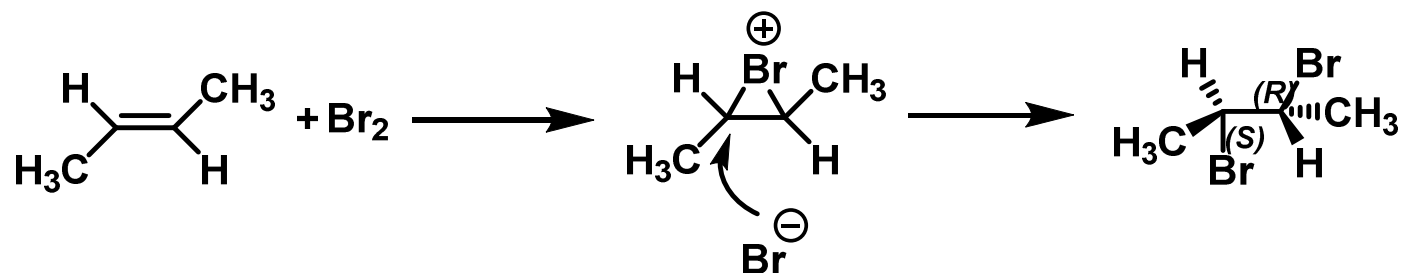
- Присъединяването към алкини протича на етапи – получава се дихалогенопроизводно, от което се получава тетрахалогенопроизводно.



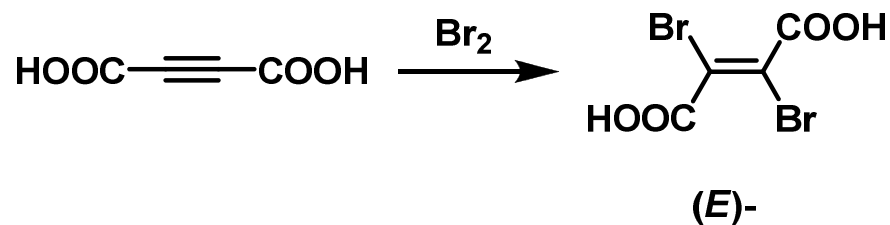
- Тази реакция е качествена за доказване на алкени и алкини.

Присъединяване на халогени към алкени - механизъм

- При присъединяването на бром към алкени се получава цикличен бромониев катион, който на следващия етап взаимодейства с бромидия йон.
- Реакцията протича като *anti*-присъединяване.



- Присъединяването на халогени към алкини протича като *anti*-присъединяване.



Присъединяване на халогени към алкени

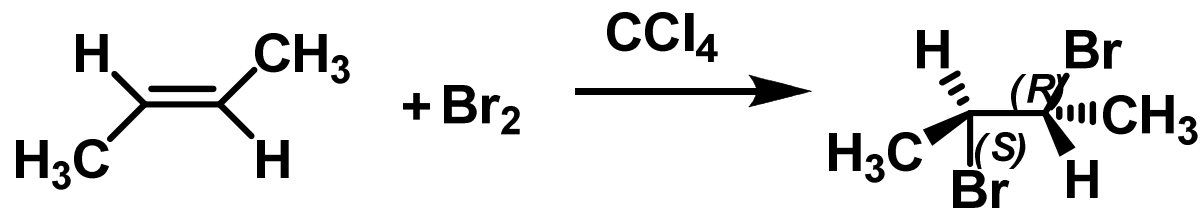
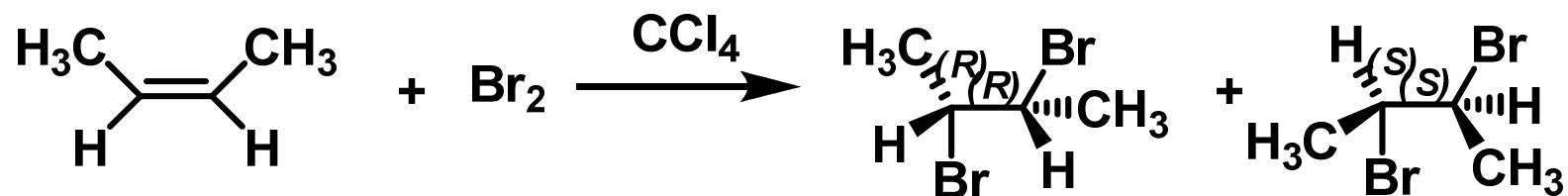
- По-заместените алкени са по-рективоспособни в реакции на халогениране, тъй като междинно получените бромониевите йони са по-стабилни.

Относителни скорости за присъединяване на Br₂
в MeOH, 25 °C

Алкен	k ₂ (относителна)
CH ₂ =CH ₂	1
EtCH=CH ₂	100
Z-EtCH=CHMe	4000
Me ₂ C=CMe ₂	10 ⁶

Присъединяване на халогени към алкени - механизъм

- Реакцията на присъединяване на бром е стереоспецифична – при използване на определен стереоизомер на алкена се получава точно определен диастереомер.



Обобщение:

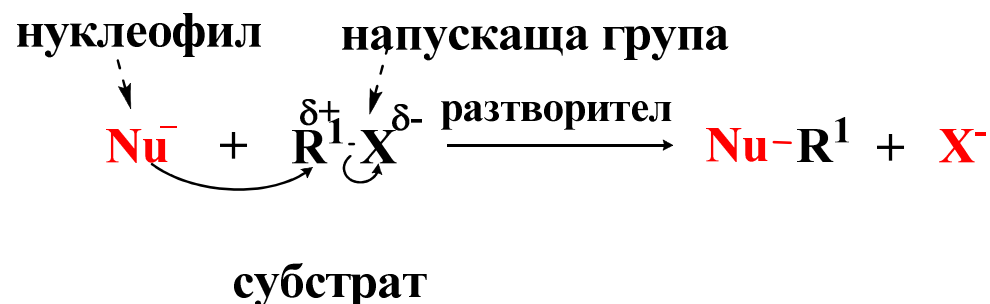
- Алкените участват в реакции на електрофилно присъединяване с различни електрофилни реагенти – халогени, халогеноводороди, вода.
- Реакциите на присъединяване на полярни молекули протича с висока региоселективност по правилото на Марковников.
- Реакциите на присъединяване на халогени протича като *anti*-присъединяване.
- При реакциите на алкени с бром се получават бромониеви йони, които могат да се атакуват от други нуклеофили (вода, алкохоли) или нуклеофилни части на същата молекула (реакции на бромолактонизация).
- Реакциите на хидратация на алкени протичат с висока региоселективност. В зависимост от структурата на субстрата са възможни прегрупировки.
- Реакциите хидратация на алкини протичат с висока региоселективност. Реакцията има синтетично значение при симетрични алкини и при алкини с крайна тройна връзка.

Реакции на нуклеофилно заместване при sp^3 -хибридизиран въглероден атом

- Основни понятия при реакциите на нуклеофилно заместване
- Типове реакции на нуклеофилно заместване
- Бимолекулно нуклеофилно заместване (S_N2) - механизъм и стереохимия.
- Мономолекулно нуклеофилно заместване (S_N1) - механизъм и стереохимия
- Обобщение за реакциите на нуклеофилно заместване при въглероден атом
- Приложение на реакциите на нуклеофилно заместване

Основни понятия при реакциите на нуклеофилно заместване

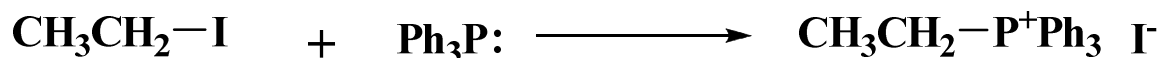
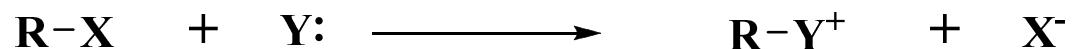
- Реакциите на нуклеофилно заместване протичат с хетеролитично разкъсване на полярна ковалентна връзка.
- Атакуващата частица, която взаимодейства със субстрата, се нарича нуклеофил (анионен или неутрален).
- Отделящата се частица, която се замества от нуклеофила се нарича напускаща група или нуклеофуг (анионен или неутрален).
- Реакциите на нуклеофилно заместване протичат по бимолекулен (S_N2), мономолекулен (S_N1) или смесен механизъм.



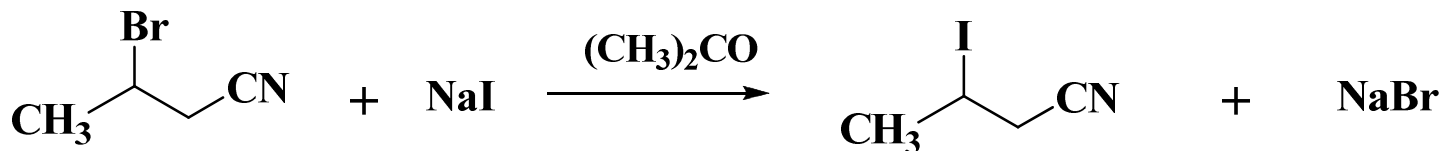
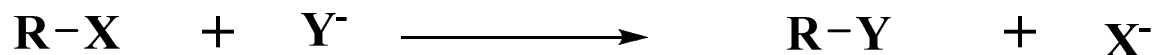
Типове реакции на нуклеофилно заместване

При реакциите на нуклеофилно заместване нуклеофилът атакува електронодефицитен въглероден атом или друг атом. Съществуват четири основни типа реакции на нуклеофилно заместване:

- Взаимодействие между неутрален субстрат и неутрален нуклеофил:

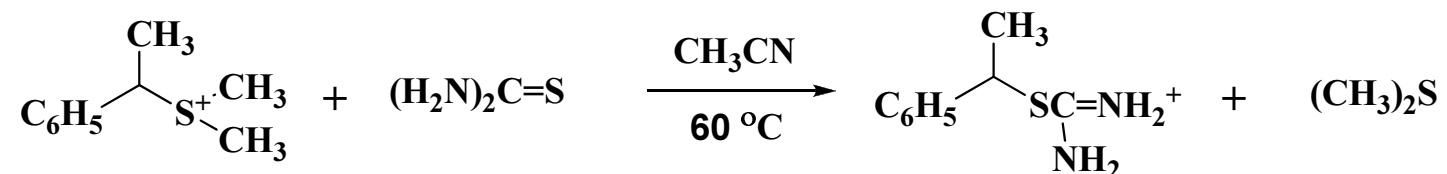


- Взаимодействие между неутрален субстрат и анионен нуклеофил:

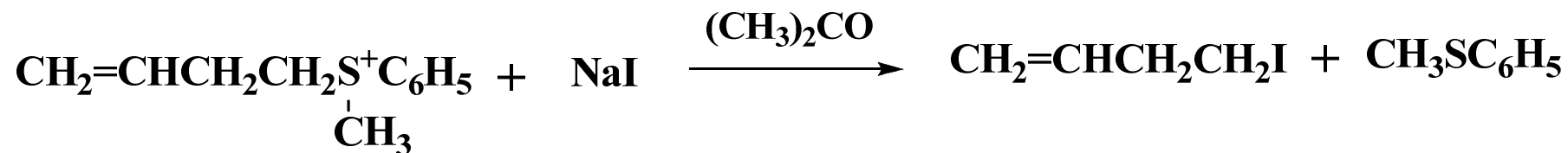
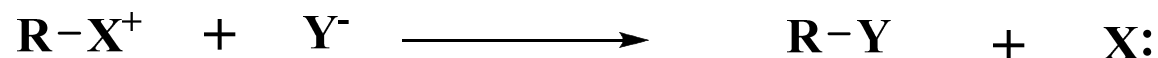


Типове реакции на нуклеофилно заместване

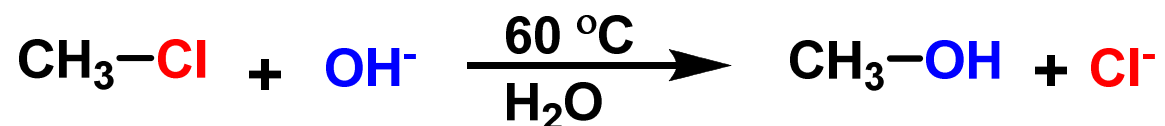
- Взаимодействие между катионен субстрат и неутрален нуклеофил:



- Взаимодействие между катионен субстрат и анионен нуклеофил:



Бимолекулно нуклеофилно заместване (S_N2)



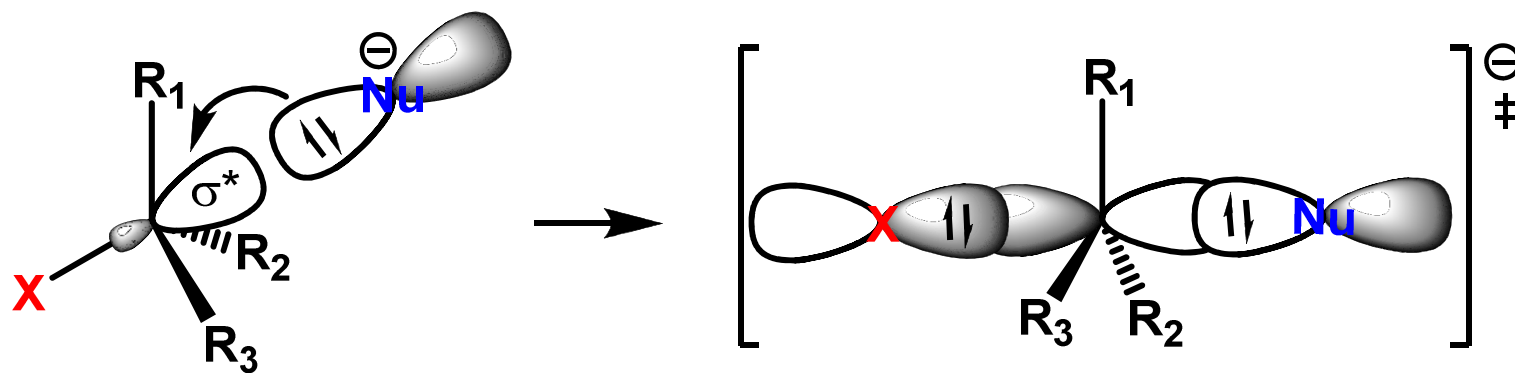
- Кинетични изследвания:

За тази реакция скоростта е пропорционална на началната концентрация на алкилхалогенида и на нуклеофила: $v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$

експеримент	начална концентрация, [CH ₃ Cl]	начална концентрация, [OH ⁻]	начална скорост (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0.0010	1.0	4.9x10 ⁻⁷
2	0.0020	1.0	9.8x10 ⁻⁷
3	0.0010	2.0	9.8x10 ⁻⁷
4	0.0020	2.0	19.6x10 ⁻⁷

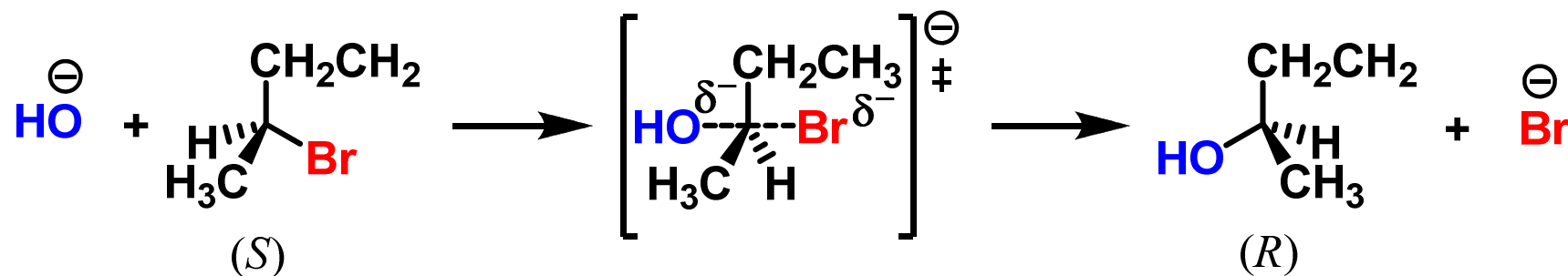
Механизъм на S_N2 реакцията

- S_N2 реакциите протичат с тилна атака (спрямо напускащата група) на нуклеофила към въглеродния атом. Осъществява се взаимодействие на НОМО орбиталата на нуклеофила с антисвързващата орбитала на разкъсваната връзка.
- Протичат през пентакоординирано преходно състояние.

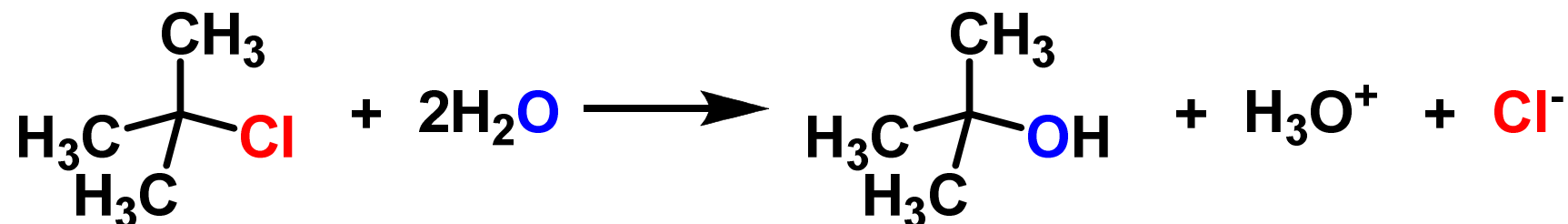


Механизъм и стереохимия на S_N2 реакцията

- Когато реакцията се осъществява с оптичноактивен субстрат, тя протича с обръщане на конфигурацията (Валденово обръщане).



Мономолекулно нуклеофилно заместване (S_N1)



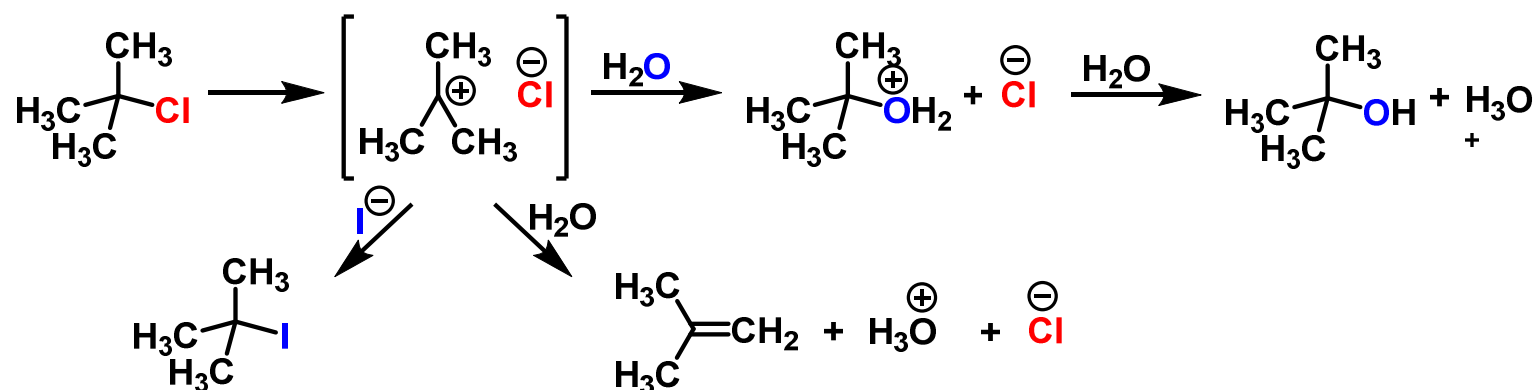
- Кинетични изследвания:

За тази реакция скоростта е пропорционална на началната концентрация на алкилхалогенида: $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ и не зависи от концентрацията на нуклеофила.

- Обикновено нуклеофил е полярният разтворител – това са реакции на солволиза.

Механизъм на S_N1 реакцията

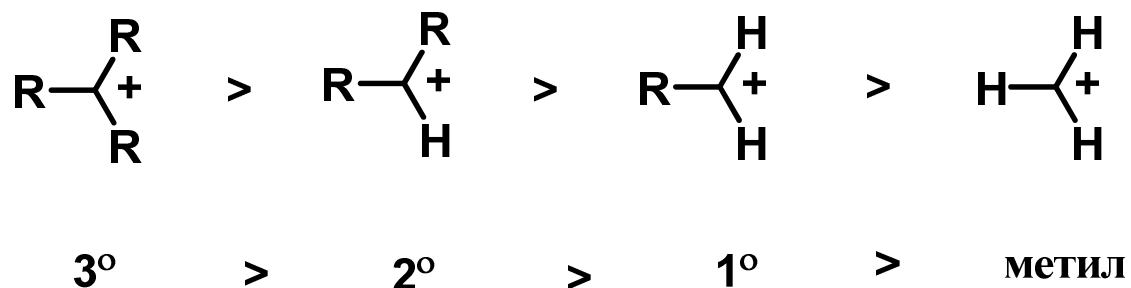
- Първата стъпка е скоростопределящият етап на реакцията, тъй като се образува нестабилен йонен интермедиат.
- На първата стъпка молекулите на водата стабилизират образувания катион.



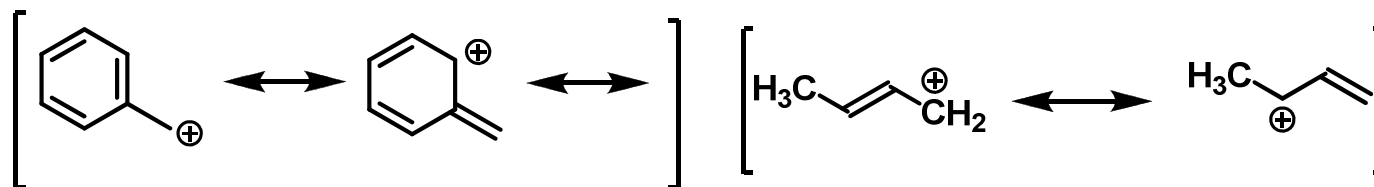
- На втората стъпка молекулите на нуклеофила (вода) атакуват плоския карбениев йон.
- На последния етап се образува електронеутралният продукт.
- Ако в реакционната смес присъства и друг нуклеофил (NaI), то ще се получи и друг продукт на заместване - (CH₃)₃CI.
- Като страничен продукт може да се получи и продукт на елиминиране (алкен).

Механизъм на S_N1 реакцията

- Карбениевите йони притежават само 6 електрона и вакантна p орбитала.
- Колкото е по-заместен карбениев йон, толкова е по-стабилен.

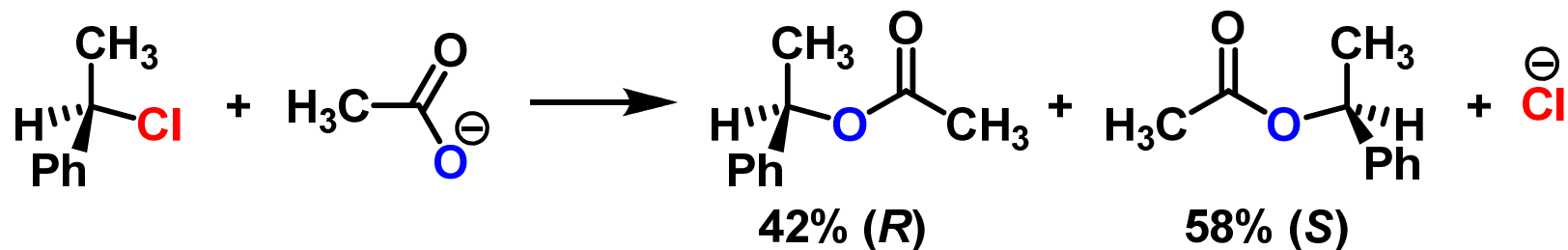
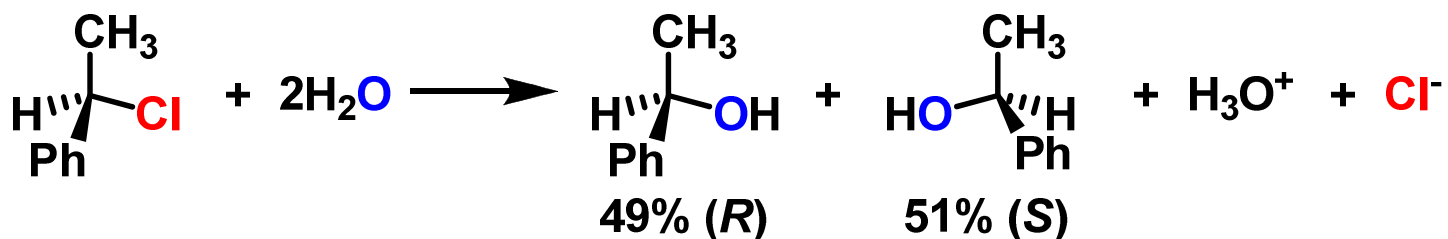


- Стабилни карбениеви йони са бензиловите и алиловите катиони, при които стабилността се дължи на резонансна стабилизация.



Механизъм на S_N1 реакцията

- Тъй като реакцията протича с образуване на карбениев йон, който е плосък, то с оптичноактивни субстрати реакцията протича с рацемизация.

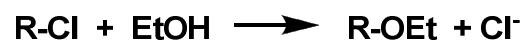


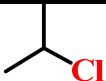
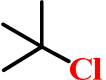
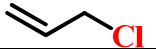
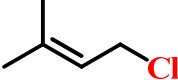
Механизъм на S_N1 реакцията

Фактори, които влияят върху скоростта на S_N1 реакцията:

I. Структура на субстрата:

Относителна скорост на етанолиза на алкилхлориди, проведена при 50 °C



Алкилхлорид	Относителна скорост	Коментар
	0.07	първичен (най-вероятно S _N 2)
	0.12	вторичен (не е реактивоспособен в S _N 1)
	21000	третичен (реактивоспособен в S _N 1)
	1	алилов (реактивоспособен в S _N 1)
	130000	алилов тип (реактивоспособен в S _N 1)
	7700	алилов и бензиловтип (реактивоспособен в S _N 1)

Механизъм на S_N1 реакцията

Фактори, които влияят върху скоростта на S_N1 реакцията:

II. Влияние на разтворителя:

- Полярни протонни разтворители – отлични разтворители за S_N1 реакцията
- Полярни протонни разтворители – стабилизират преходното състояние, което води до получаване на катиона
- Най-често използваните разтворители са H₂O-EtOH H₂O-MeOH.

III. Вид на нуклеофила:

- Скоростта на реакцията не зависи от концентрацията на нуклеофила
- Слаби Люисови основи, неутрални молекули, молекули на полярен разтворител (солволиза)

•IV. Вид на нуклеофуга:

- Аналогично на S_N2 реакциите, добрите напускащи групи са слаби бази, които са относително стабилни; при халогенидните йони: I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ >> F⁻ (противоположен на базичността)
- Други добри напускащи групи: RSO₃⁻; ROSO₃⁻; TsO⁻

Обобщение за реакциите, протичащи по S_N1 и S_N2 механизъм

Реакции на заместване при алкилхалогениди:

реактивоспособност: $RI > RBr > RCl$ (S_N1 , S_N2)

ФАКТОР	S_N1	S_N2
СУБСТРАТ	R_3CX	$CH_3X > RCH_2X > R_2CHX$
НУКЛЕОФИЛ	слаба Люисова основа	
РАЗТВОРИТЕЛ	полярен протонен	полярен апротонен
НАПУСКАЩА ГРУПА	$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ (S_N1 , S_N2)	

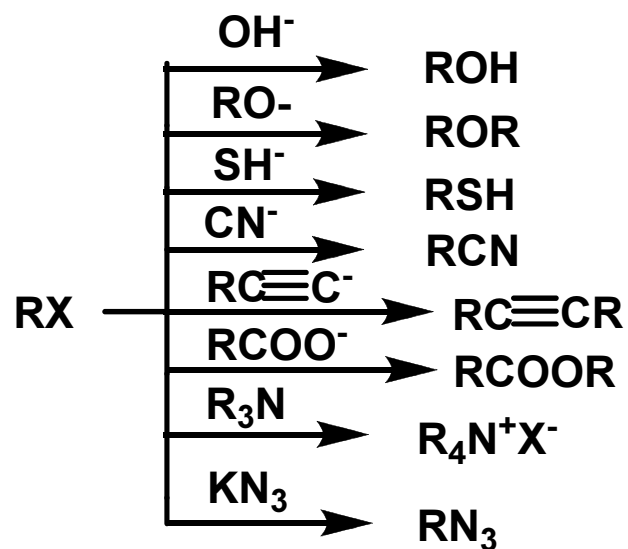
Обобщение за реакциите, протичащи по S_N1 и S_N2 механизъм

- Разтворители, използвани в реакциите на нуклеофилно заместване и стойности на диелектричните им константи

Полярен разтворител	Диелектрична константа, ϵ	Апротонен разтворител	Диелектрична константа, ϵ
H ₂ O	78.3	HCONHCH ₃	182
HCOOH	58.5	HCONH ₂	111
CH ₃ OH	32.3	H ₃ CSOCH ₃	46.5
CF ₃ CH ₂ OH	26.1	HCON(CH ₃) ₂	36.7
CH ₃ CH ₂ OH	24.6	CH ₃ CN	35.9
CH ₃ COOH	6.2	CH ₂ Cl ₂	8.9

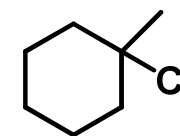
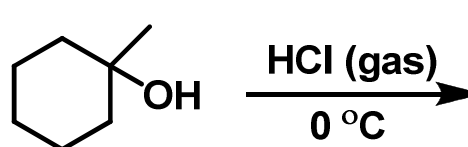
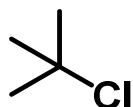
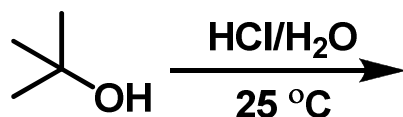
Приложение на реакциите на нуклеофилно заместване

- Реакциите на нуклеофилно заместване намират широко приложение в органичния синтез.
- Алкилхалогенидите се превръщат в органични съединения, съдържащи други функционални групи.



Приложение на реакциите на нуклеофилно заместване

- Различните видове алкохоли могат да се превърнат в алкилхалогениди.

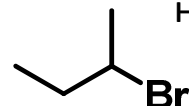
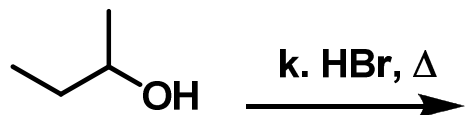


- Водоразтворим с ниска маса

Водонеразтворим с ниска маса

Водонеразтворимите първ. и вторични алкохоли

не реагират в тези условия



(k. HI)

Водоразтворими с ниска маса

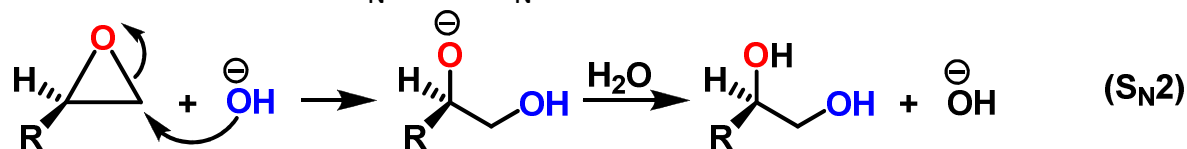


(k. HI)

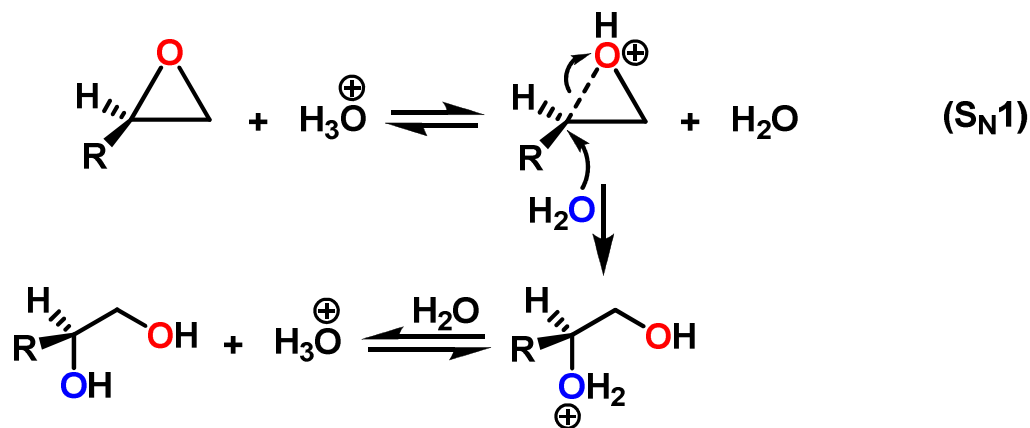
Приложение на реакциите на нуклеофилно заместване

- **Реакции на оксирани**

- В зависимост от условията, заместените оксирани могат да участват в реакции на нуклеофилно заместване по S_N1 или S_N2 механизъм.



Нуклеофилът атакува най-малко запрещения вълероде атом.



След протониране на кислородния атом в оксирановия пръстен, нуклеофилът атакува по-заместения вълероден атом.

Обобщение:

- Метилхалогенидите и първичните алкилхалогениди участват в реакции на бимолекулно нуклеофилно заместване.
- Третичните алкилхалогениди участват в реакции на мономолекулно нуклеофилно заместване.
- Полярните протонни разтворители са подходящи за реакции, протичащи по S_N1 механизъм, а биполярните апротонни разтворители – за реакции, протичащи по S_N2 механизъм.
- Алкилхалогенидите могат да бъдат превърнати в съединения с различни функционални групи.
- В подходящи условия алкохолите участват в реакции на нуклеофилно заместване с HX .
- Оксираниите са подходящи субстрати за реакции на нуклеофилно заместване. В зависимост от условията отваряне на оксирановия пръстен се осъществява по S_N1 или S_N2 механизъм.

Реакции на елиминирание

- Основни понятия при реакциите на елиминирание
- Видове елиминирание
- *Syn*- и *anti*-елиминирание
- Реакции на елиминирание, при които се получават алкени

Основни понятия при реакциите на елиминирание

- Реакции на елиминирание – реакции, при които два атома или атомни групи се отстраняват от дадено съединение.

В зависимост от броя атоми между напускащите групи, които се елиминират различаваме няколко вида елиминирание:

- **α -Елиминирание** (1,1-елиминирание), при което двете групи, които се елиминират са разположени при един и същи атом.

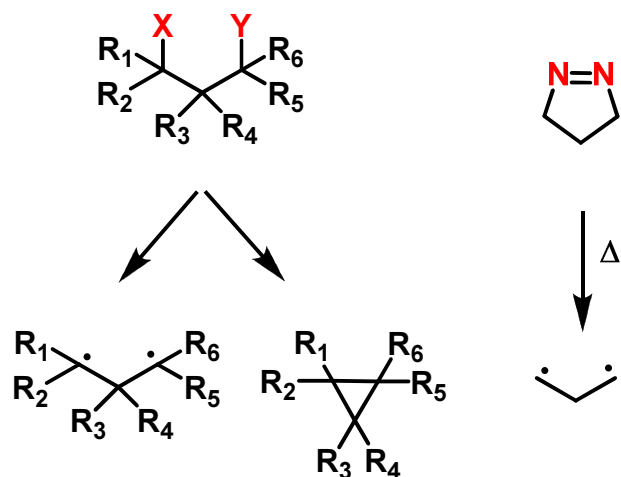


- **β -Елиминирание** (1,2-елиминирание), при което двете групи, които се елиминират са разположени при съседни атоми.

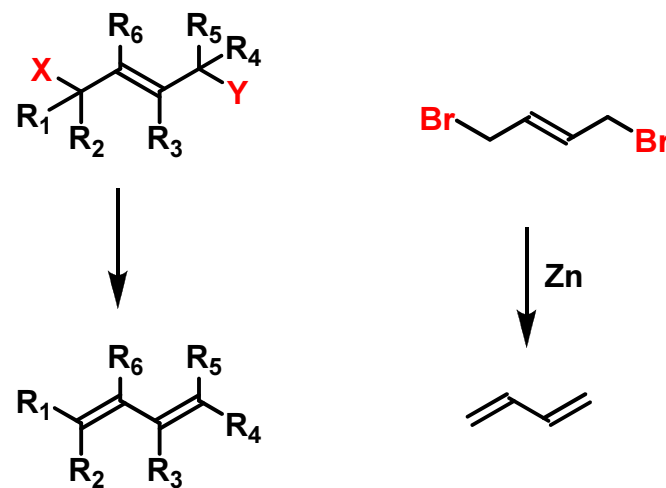


Основни понятия при реакциите на елиминирание

- **1,n-елиминирание** - при което двете групи, които се елиминират са разделени с n атома.



1,3-елиминирание

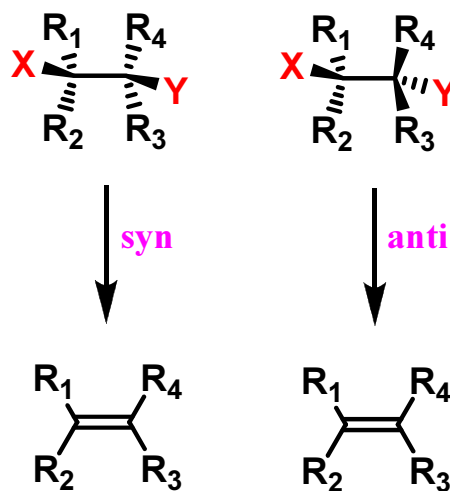


1,4-елиминирание

Основни понятия при реакциите на елиминирание

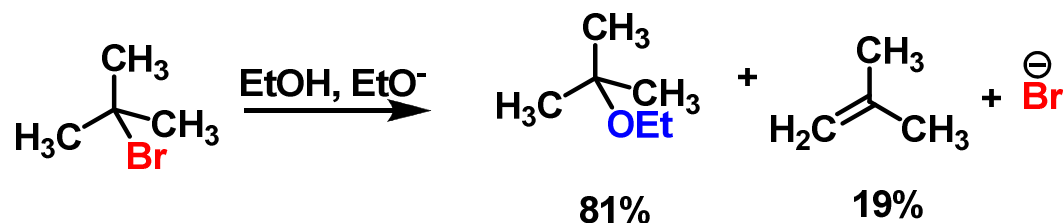
- **Syn- и anti-елиминирание**

- Ако напускащите групи **X** и **Y** напускат от една и съща страна на новообразуваната двойна връзка, елиминирането е **syn**.
- Ако напускащите групи **X** и **Y** напускат от различни страни на новообразуваната двойна връзка, елиминирането е **anti**.



Реакции на елиминирание, при които се получават алкени

Мономолекулно елиминирание (E1) при алкилхалогениди



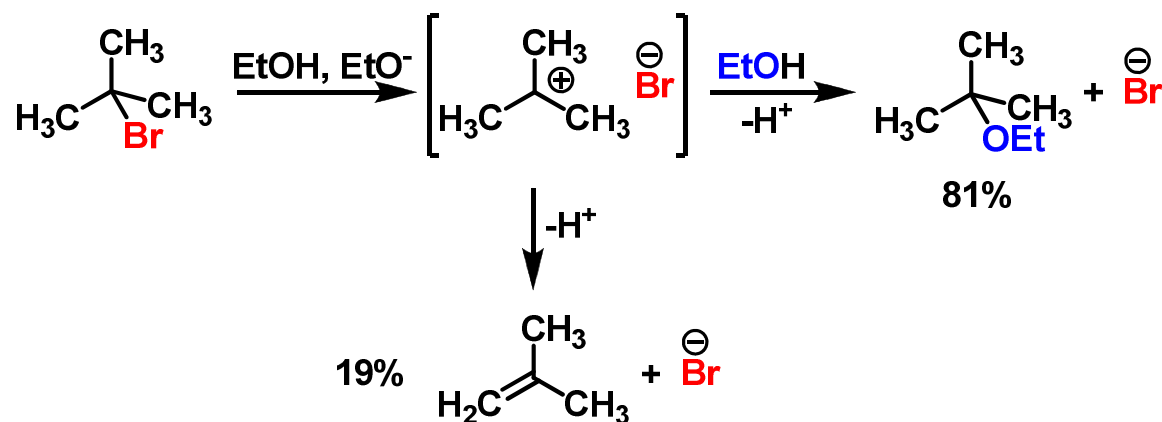
- Провеждането на взаимодействието в етанол, съдържащ каталитични количества етоксидни йони, води до получаване на посочената смес от продукти – на заместване и на елиминирание.
- Кинетични изследвания:

За тази реакция скоростопределящ е първият етап. Скоростта на елиминирание е пропорционална на началната концентрация на алкилхалогенида: $v = k_{\text{набл}}[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ и не зависи от концентрацията на нуклеофила. $k_{\text{набл}} = k_{\text{зам}} + k_{\text{елим}}$

Стойностите на $k_{\text{зам}}$ и $k_{\text{елим}}$ се определят от съотношението на продуктите на заместване и елиминирание.

Механизъм на E1 реакцията

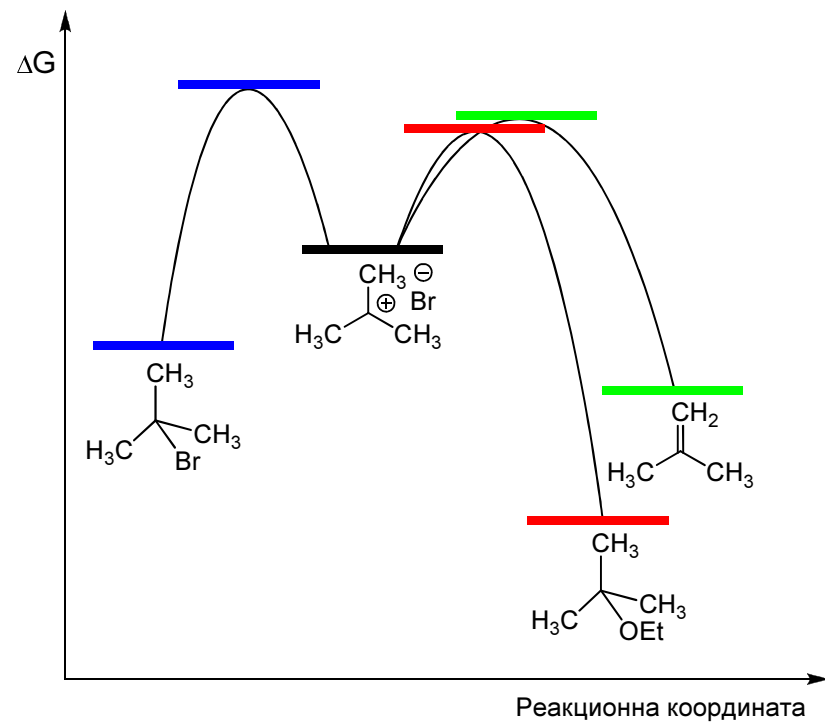
- Първата стъпка е скоростопределящият етап на реакцията, при която се образува йонен интермедиат.



- На втората стъпка протичат конкурентните процеси на заместване и елиминирание. Установено е, че реакцията протича в условията на кинетичен контрол. Продуктът на заместване е преобладаващ, тъй като реакцията за получаването му има по-нисък енергетичен бариер.

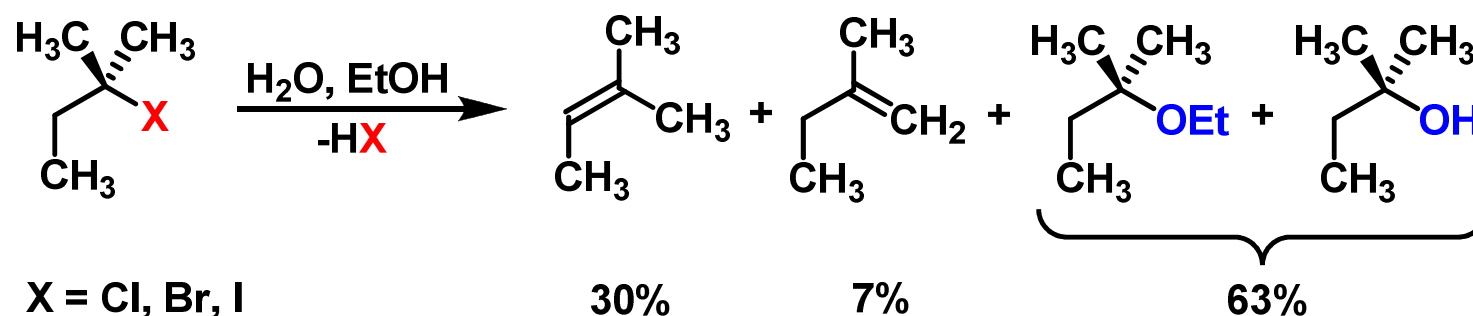
Механизъм на E1 реакцията

- Енергетична диаграма, която показва съотношението между продуктите на нуклеофилно заместване и елиминирание



Механизъм на E1 реакцията

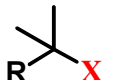
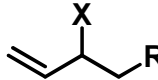
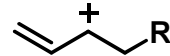
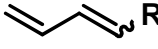
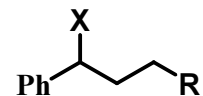
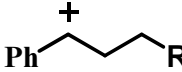
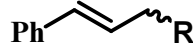
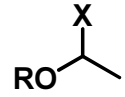
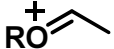
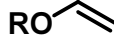
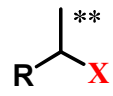
Анализ на продуктите:



- Скоростите на реакциите са различни при различните напускащи групи.
- Съотношението на продуктите на заместване и елиминирание, както и съотношението между продуктите на елиминирание (преобладава по-заместеният алкен) не се променя при различните напускащи групи. Нуклеофугът се отделя от субстрата на първия етап и образуваният карбениев йон участва в различните направления на реакцията.

Механизъм на E1 реакцията

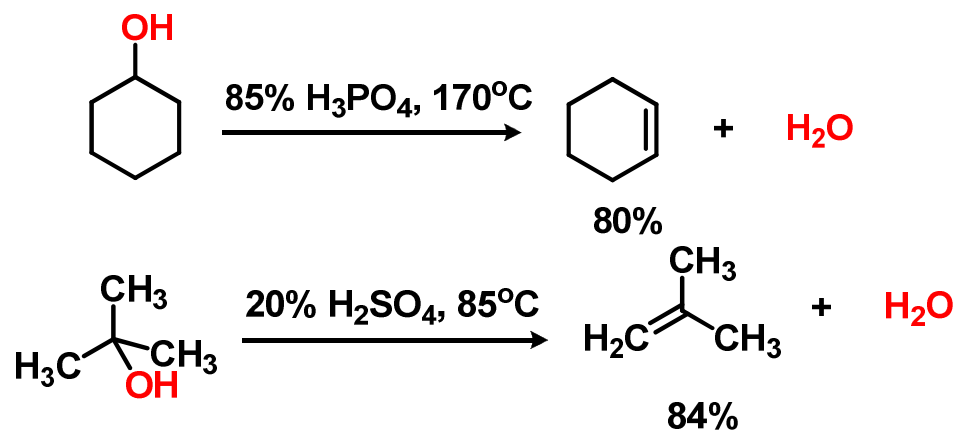
Алкилхалогениди, които са реактивоспособни субстрати в реакции на E1 елиминирание

Алкилхалогенид	Карбениев йон	Продукт
		
		
		
		
		

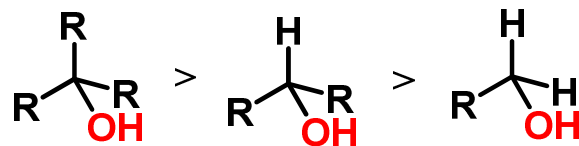
- **Вторичните алкилхалогениди биха могли да участват в реакция на елиминирание по E1 механизъм.

E1 елиминирание при алкохоли

- Вторичните и третичните алкохоли участват в реакции на дехидратация, извършена в кисела среда. Взаимодействията протичат по механизма на E1 елиминирание.

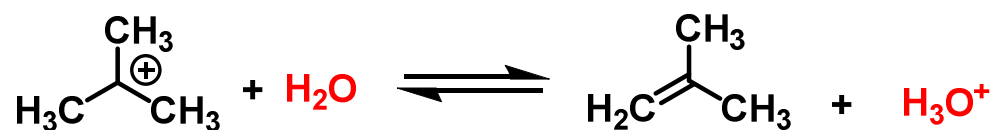
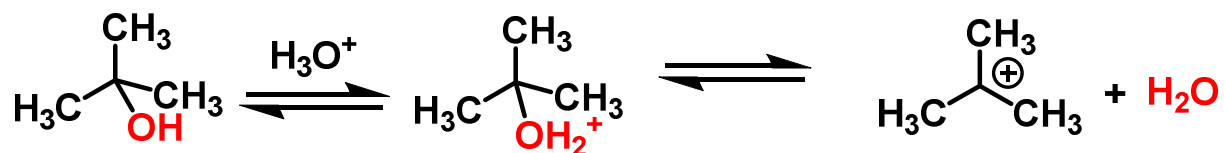


- Реактивоспособността на алкохолите в реакции на елиминирание се променя в реда:



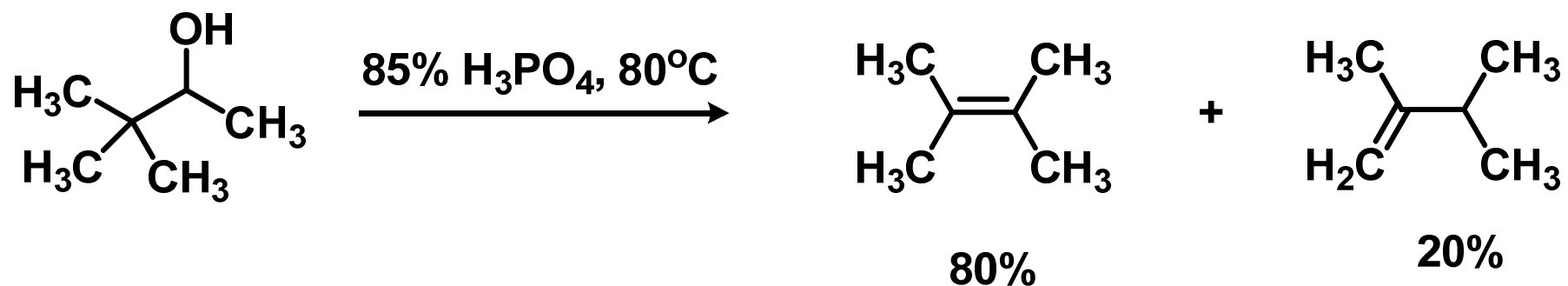
E1 елиминирание при алкохоли - механизъм

- Реакцията на елиминирание при алкохоли протича на няколко стъпки:
 - I. Протониране на хидроксилната група.
 - II. Отцепване на молекула вода и образуване на карбениев йон.
 - III. Отцепване на протон от β -въглеродния атом в карбениевия йон и образуване на алкен.



E1 елиминирание при алкохоли - механизъм

- Допълнително доказателство за механизма е осъществяването на прегрупировки с междинно образуваните карбениеви йони:



В посочения пример първоначално полученият вторичен карбениев йон претърпява миграция на метиловата група и се получава по-стабилен третичен карбениев йон. Като резултат главният продукт е по-заместеният алкен.

Реакции на елиминирание, при които се получават алкени

Бимолекулно елиминирание (E2) при алкилхалогениди

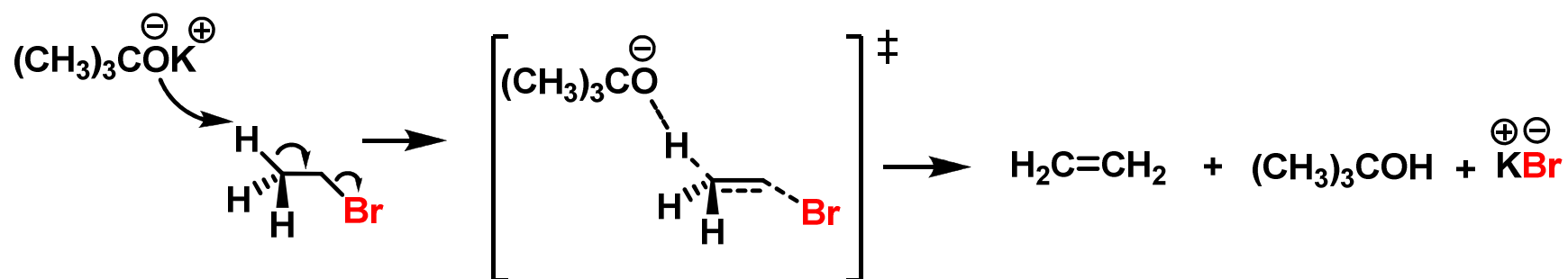


- Провеждането на взаимодействието в *трет*-бутанол, съдържащ калиев *трет*-бутоксид, води до получаване на продукта на елиминирание.
- Кинетични изследвания:

Скоростта на елиминирание е пропорционална на концентрацията на алкилхалогенида и на използваната база: $v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}][\text{t-BuO}^-]$.

Механизъм на E2 реакцията

- Активираният комплекс е образуван с участието на алкилхалогенида и на базата.

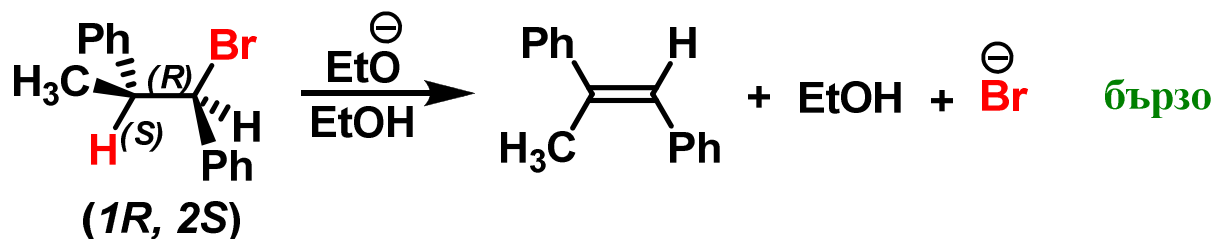
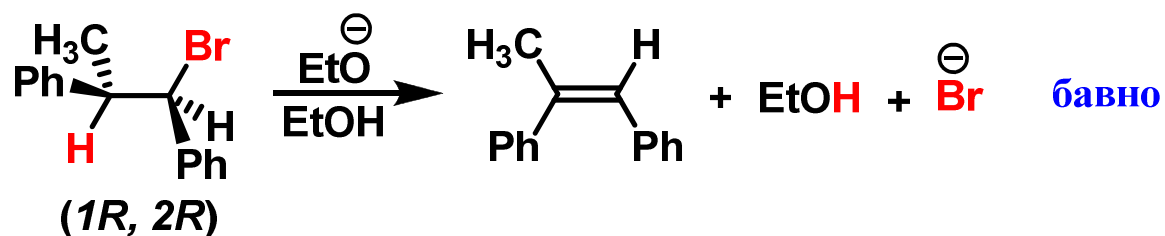


- В преходното състояние двойната връзка е частично образувана.
- Напускащата група и β -водородният атом са в антиперипланарно положение един спрямо друг.

Механизъм на E2 реакцията

Сtereoхимия на реакцията на E2 елиминирание

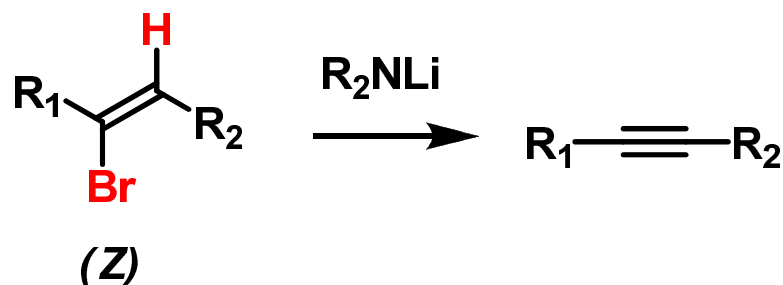
- Реакцията на E2 елиминирание е стереоспецифична.



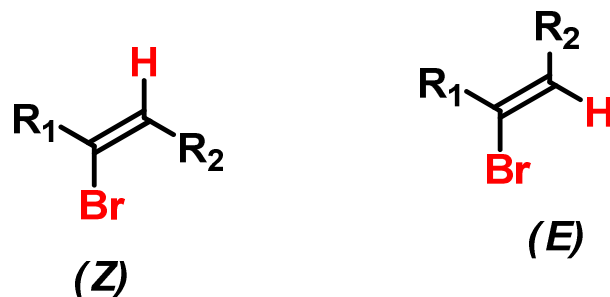
- Различните диастереомери реагират с различна скорост.

E2 елиминирание при винилхалогениди

- Винилхалогенидите участват в реакции на елиминирание, като се получават съответните алкини. Взаимодействията се извършват под действието на силни бази (LDA, диалкиламиди).



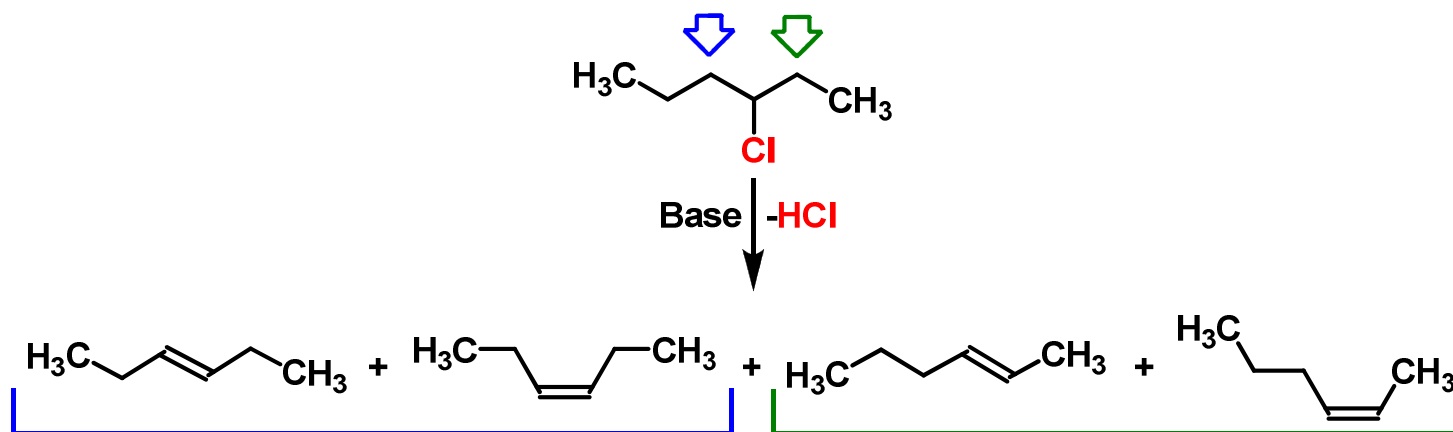
- В (Z)-изомерите халогенният атом и β-водородният атом са в антиперипланарно положение един спрямо друг и реакцията на елиминирание протича с по-висока скорост, отколкото при (E)-изомерите, при които двете напускащи групи са в синклинално положение.



Региоселективност на E2 реакцията

Правило на Зайцев

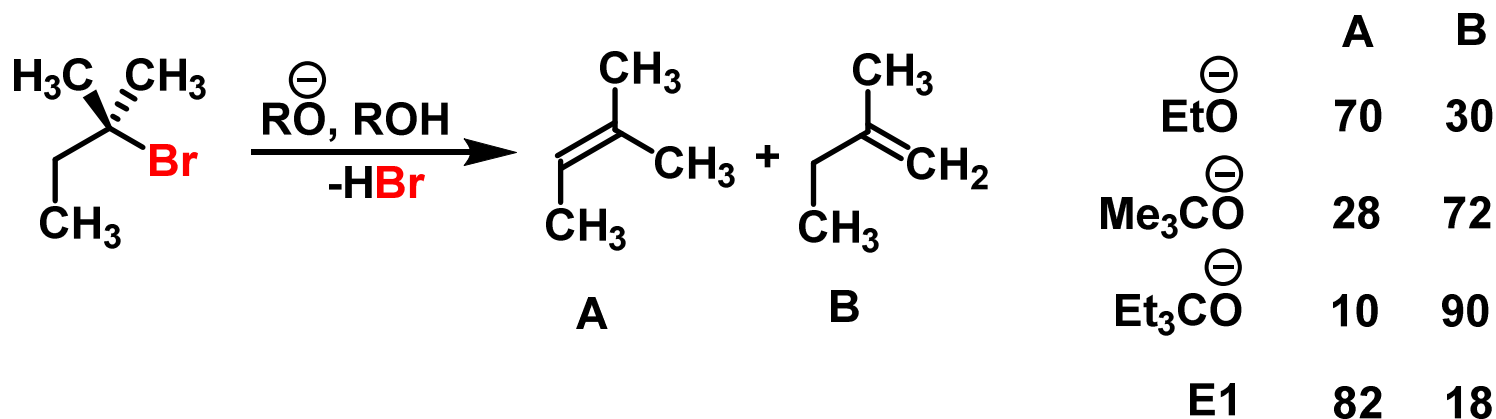
- Когато в алкилхалогенида има нееквивалентни β -водородни атоми, то се получава смес от продукти на елиминирание, като преобладава по-заместеният алкен, тъй като преходното състояние, което води до неговото получаване е с по-ниска енергия. И в двата случая (*E*)-изомерите се получават в по-голямо количество от (*Z*)-изомерите.



Региоселективност на E2 реакцията

Правило на Хофман

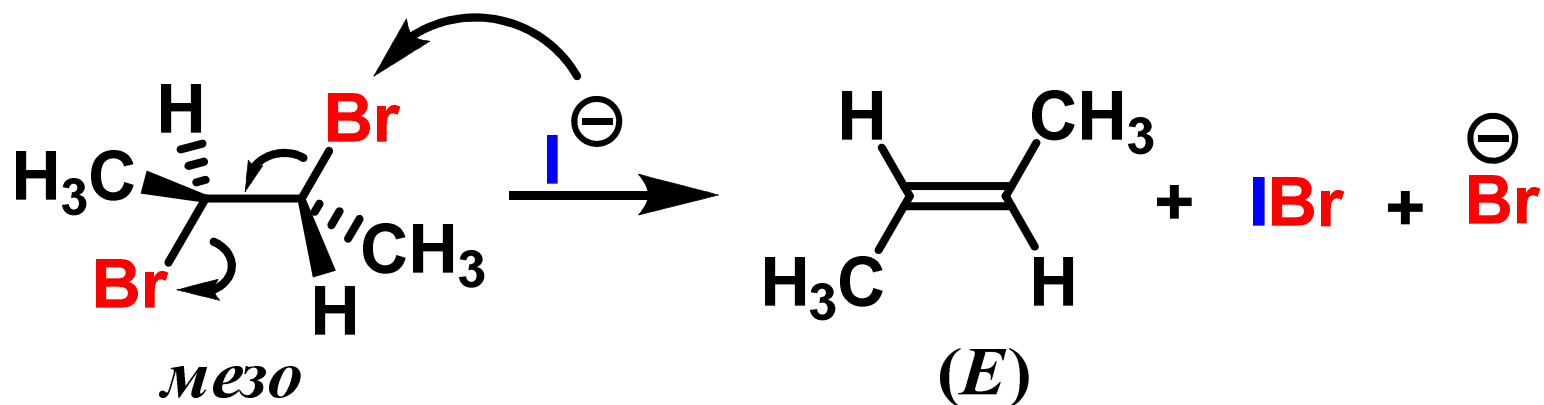
- Провеждането на реакциите на елиминирание при запречени алкилхалогениди при използване на различни бази, води до различна региоселективност:



- Докато при използване на натриев етоксид (по-малка по обем база) преобладава по-заместеният алкен (продукт по Зайцев), то при използване на по-обемисти бази преобладава по-малко заместеният алкен (по Хофман).

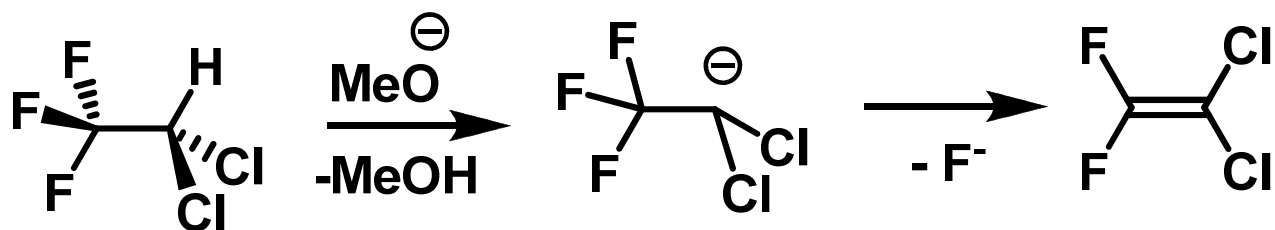
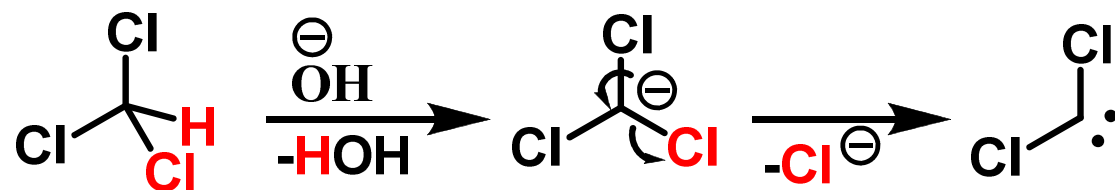
Реакции на дехалогениране

- Реакциите на дехалогениране при вицинални дихалогеноалкани протича аналогично на разгледания E2 механизъм. Тъй като напускащите групи са двата халогенни атома, то позицията на новосъздадената двойна връзка е предварително определена. Реакцията протича като стереоспецифично *анти*-елиминирание.



Реакции на елиминирание, протичащи по E1cB механизъм

- При реакциите, протичащи по механизма E1cB, на първия етап се отцепва протон и от образувания анион на следващия етап се отцепва напускащата група.
- По този механизъм протичат както реакции на α -елиминирание (получаване на дихлорокарбен), така и реакции на β -елиминирание.



Фактори, влияещи върху механизма и реактивоспособността в реакциите на елиминирание

Реакциите на елиминирание протичат в конкуренция с реакциите на заместване. Чрез регулиране на различните условия е възможно взаимодействията да се насочат преимуществено към единия или другия вид реакции.

- **Влияние на вида на разтворителя**

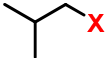
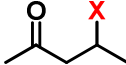
- В по-полярни разтворители предпочетено протича S_N2 в сравнение с E2 (за елиминирание се използва KOH/EtOH, а за заместване - KOH/H₂O).

- **Влияние на температурата**

- Повишаването на температурата благоприятства елиминирането за сметка на заместването.

Фактори, влияещи върху механизма и реактивоспособността в реакциите на елиминирание

- Влияние на структура на субстрата и вида на използваната база:

Субстрат	Слаб нуклеофил, (H ₂ O, ROH)	Слабобазичен нуклеофил, (I ⁻ , RS ⁻)	Силнобазичен нуклеофил незапречен, (RO ⁻)	Силнобазичен нуклеофил запречен, (DBU, DBN, <i>t</i> BuO ⁻)
CH ₃ -X	не протича	S _N 2	S _N 2	S _N 2
	не протича	S _N 2	E2	E2
	не протича	S _N 2	E2	E2
	S _N 1, E1	S _N 2	E2	E2
	S _N 1 или E1	S _N 1, E1	E2	E2
	E1cB	E1cB	E1cB	E1cB

Обобщение:

- Реакции на елиминирание – реакции, при които два атома или атомни групи се отстраняват от дадено съединение. В зависимост от броя атоми между напускащите групи, които се елиминират различаваме няколко вида елиминирание: α -, β -, (1,n)-елиминирание.
- Реакциите на елиминирание протичат по три основни механизма: E1, E2, E1cB в зависимост от структурата на субстрата, използваната база и реакционните условия.
- Реакциите на E2 елиминирание протичат като стереоспецифично *anti*-елиминирание.
- Реакциите на E2 елиминирание при алкилхалогениди протичат региоселективно и се получават продуктите на елиминирание по Зайцев.
- Реакцията на дехалогениране се използва за получаване на алкени.
- При дехидрохалогенирането на винилхалогениди се получават алкини.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!

за контакт:

доц. д-р Донка Ташева

СУ „Св. Кл. Охридски“

Факултет по химия и фармация

Катедра Органична химия и фармакогнозия

e-mail: dtasheva@chem.uni-sofia.bg тел: 028161 437