

# Реакции $\beta$ -элиминирования

Лекция 10

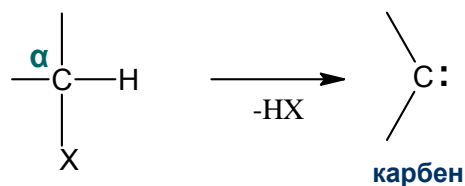


## Реакции элиминирования

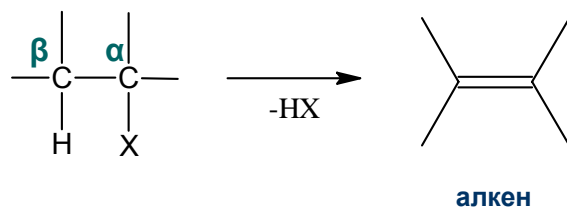
**Реакции элиминирования (отщепления)** – реакции, при которых происходит расщепление тех или иных связей в молекуле с образованием новых устойчивых молекул, стабильных или нестабильных частиц, например, ненасыщенных соединений, циклов, радикалов, бирадикалов и др.

# Типы реакций элиминирования

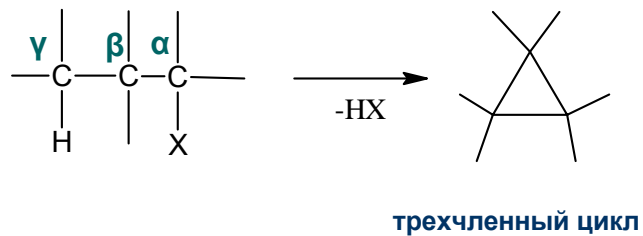
$\alpha$ -Элиминирование



$\beta$ -Элиминирование

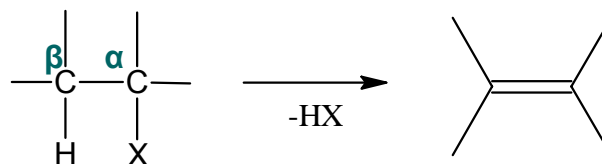


$\gamma$ -Элиминирование



## β-Элиминирование

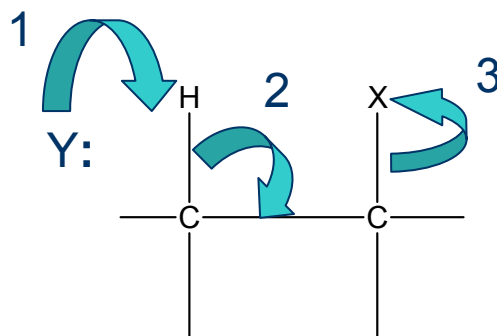
**β-Элиминирование (E)** – отщепление протона и группы  $X^{\ominus}$  от соседних атомов углерода с образованием кратной углерод-углеродной связи



Атом углерода, от которого отщепляется группа  $X^{\ominus}$  - **α-атом**

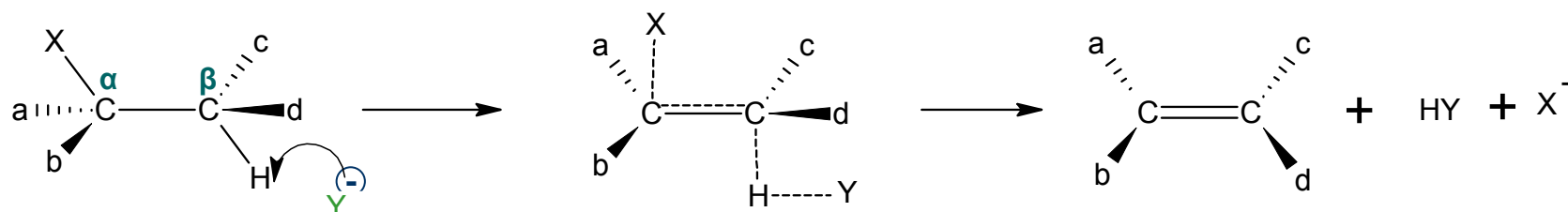
Атом углерода, от которого отщепляется протон – **β-атом**

# Электронные переходы при $\beta$ -элиминировании



- Мономолекулярный механизм E1 – двухстадийный процесс, переход 3 осуществляется раньше переходов 1 и 2
- Бимолекулярный механизм E2 – одновременные электронные переходы
- Мономолекулярное отщепление по сопряженному основанию E1cB – двухстадийный процесс, переход 1 предшествует переходам 2 и 3

# Бимолекулярное $\beta$ -элиминирование (E2)



Переходное состояние

переходное состояние

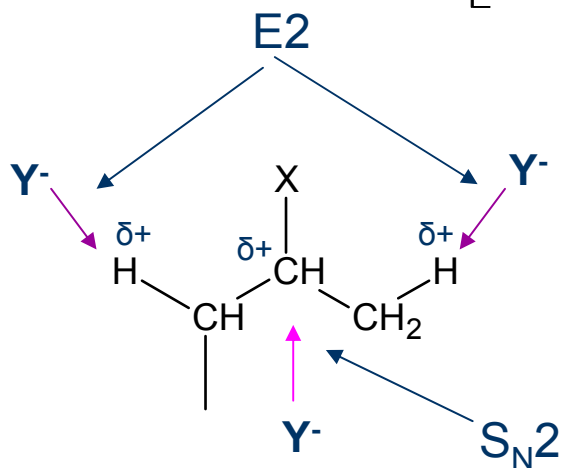
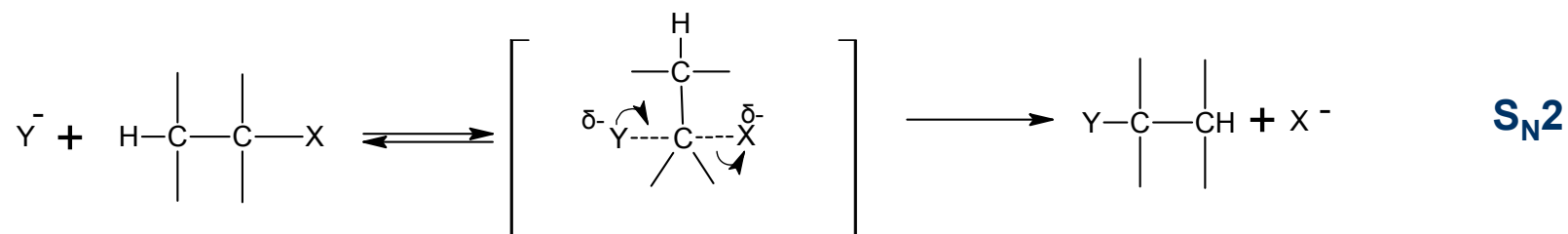
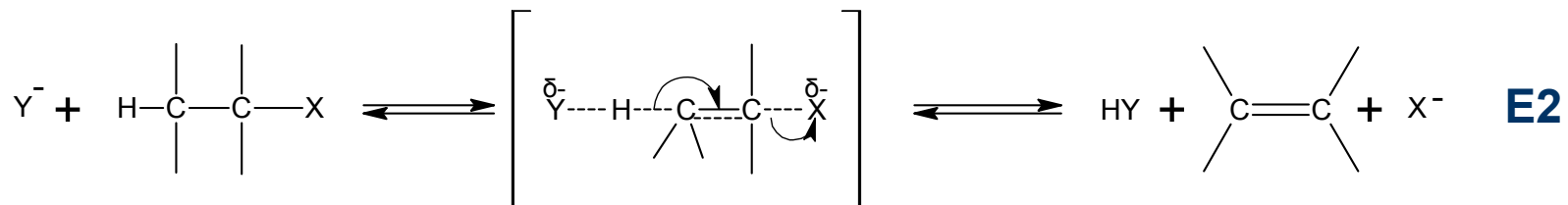
Скорость реакции =  $k[\text{субстрат}][\text{Y}^-]$

↓  
Реакция второго порядка

Характерна для первичных и вторичных галогеноалканов с небольшими по объему заместителями у реакционных центров



# Конкуренция реакций $S_N2$ и E2

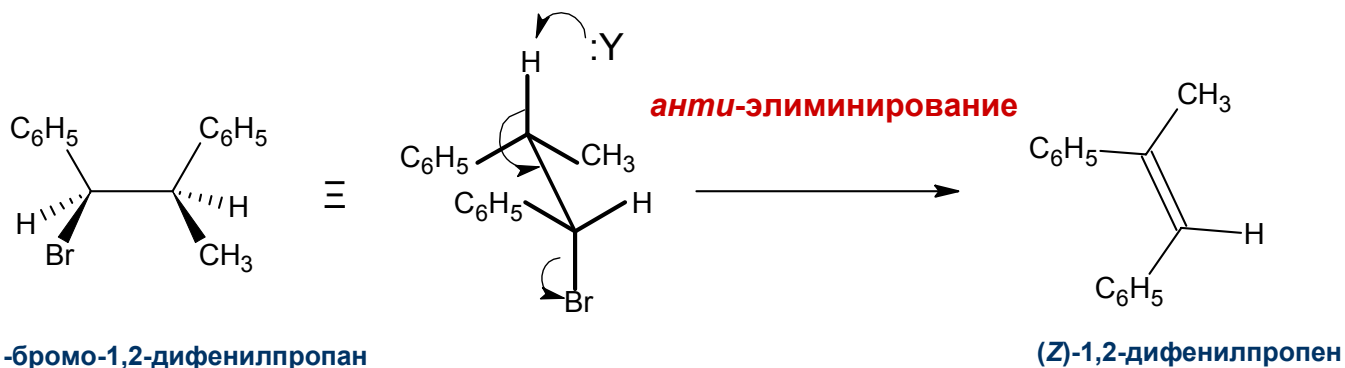


Направление атаки управляется основностью  $Y^-$  - высокая основность благоприятствует элиминированию

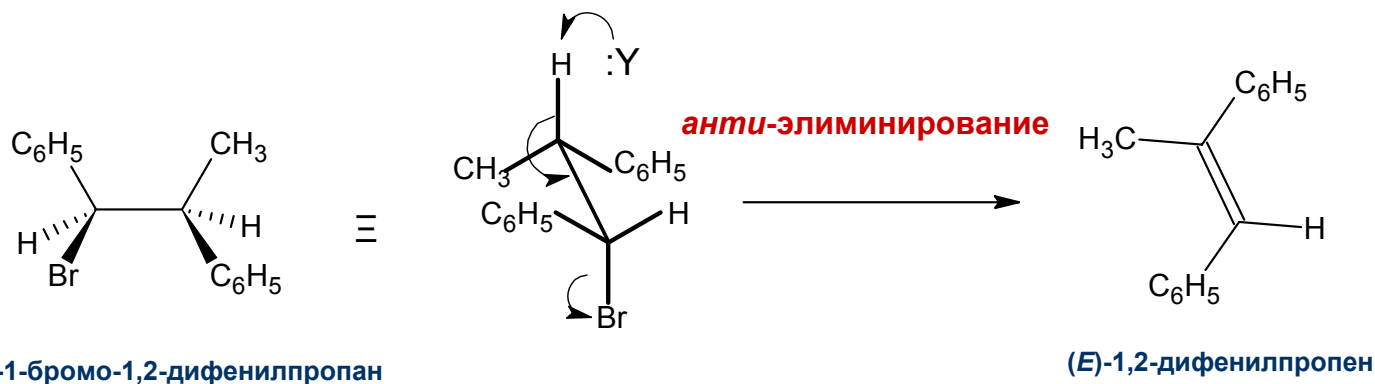
Реагент со свободной парой электронов действует как нуклеофил  $\rightarrow$  реакция  $S_N2$

Реагент со свободной парой электронов действует как основание  $\rightarrow$  реакция E2

# Стереоспецифичность реакций E2



Антиперипланарная  
конформация субстрата

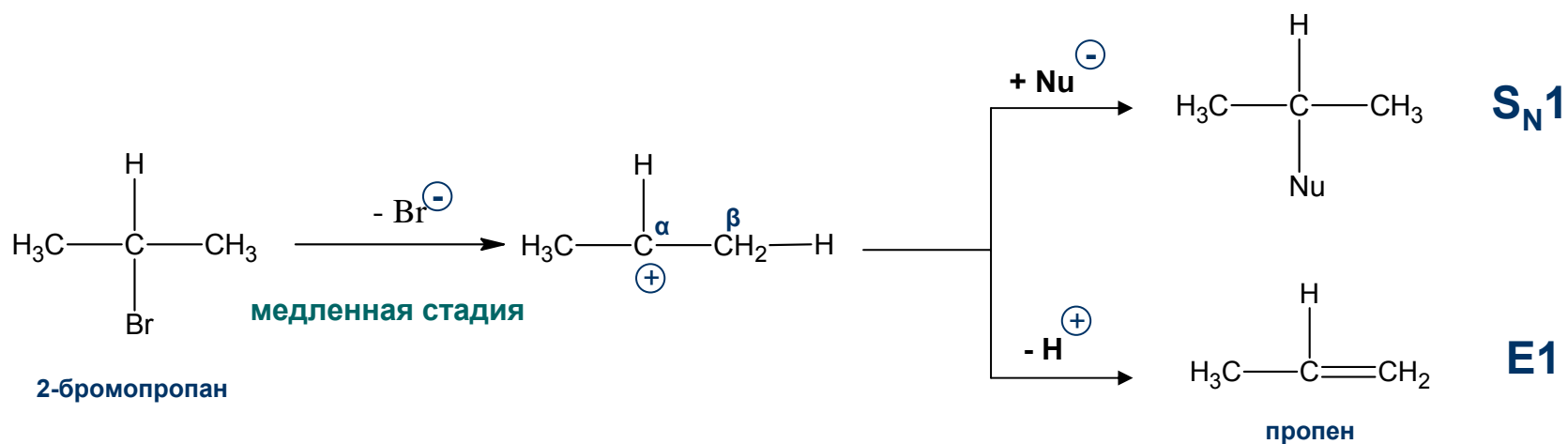
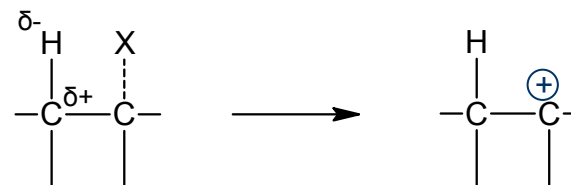
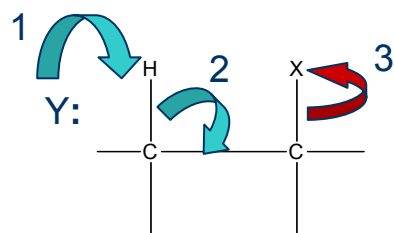


Переходное состояние более затруднено, чем исходное. Скорость реакции E2 уменьшается при увеличении объема заместителей.

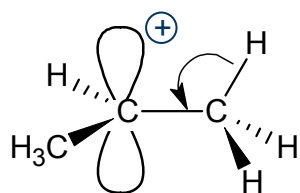


# Мономолекулярное $\beta$ -элиминирование (E1)

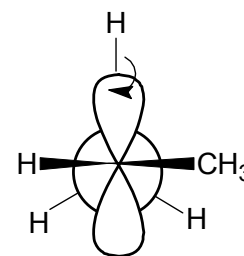
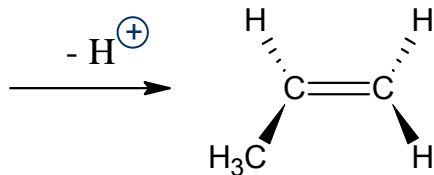
Двухстадийная реакция с промежуточным образованием карбокатиона



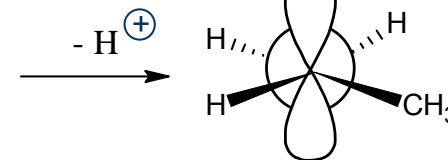
# Механизм образования пропена из 2-бромпропана



Вид сбоку

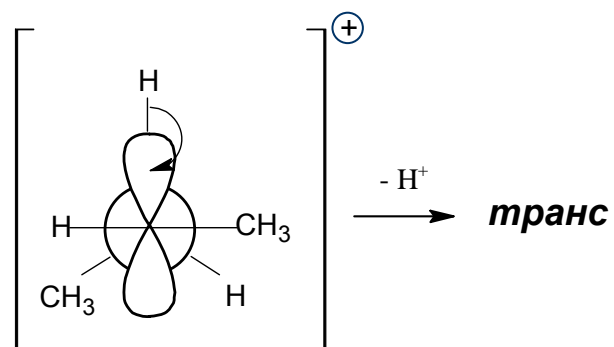
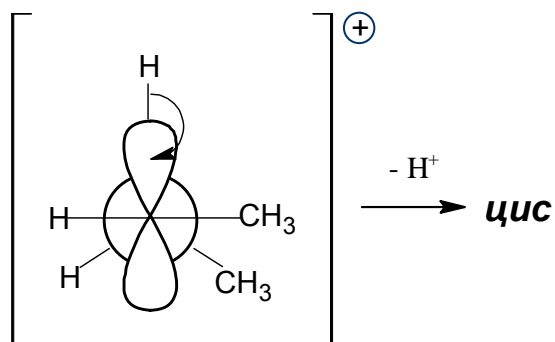
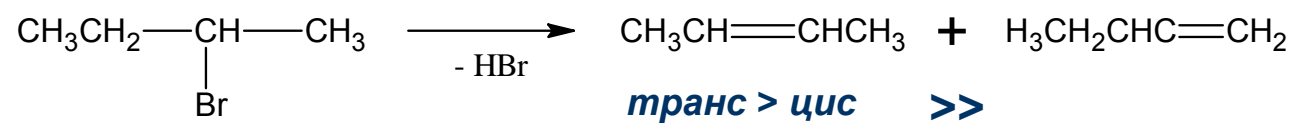


Вид с конца молекулы



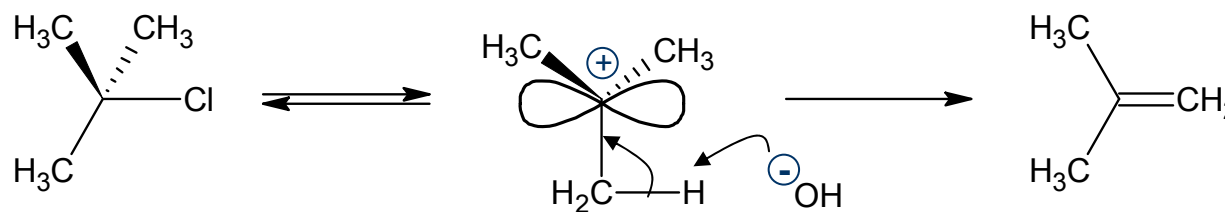
Свободная орбиталь положительно заряженного атома углерода и расщепляемая связь С-Н должны находиться в одной плоскости

# Стереоспецифичность реакций E1



CH<sub>3</sub>-группы сближены,  
большая энергия *цис*-  
комплекса

# Энергетическая диаграмма реакции E1

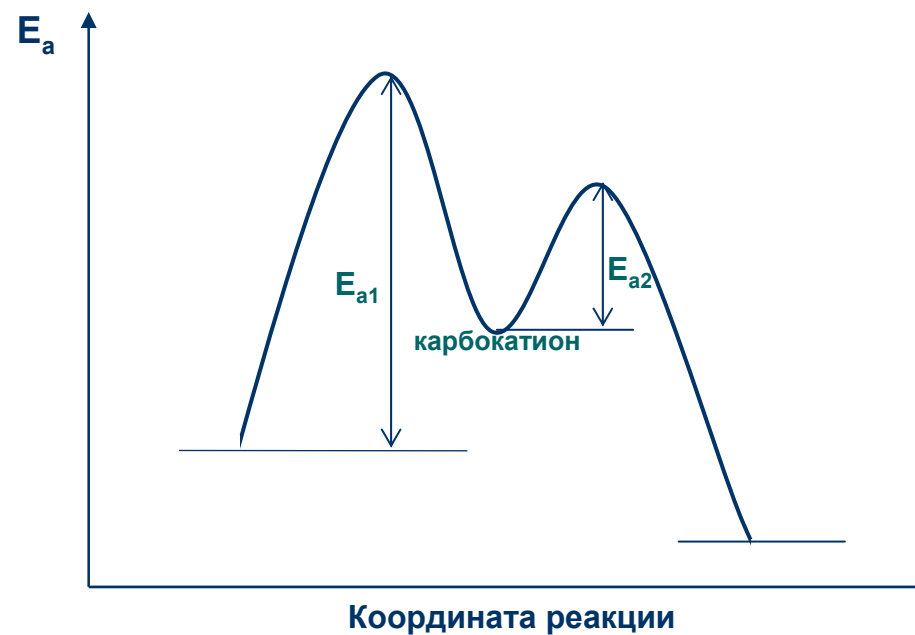


Скорость реакции =  $k[\text{субстрат}]$



Реакция первого порядка

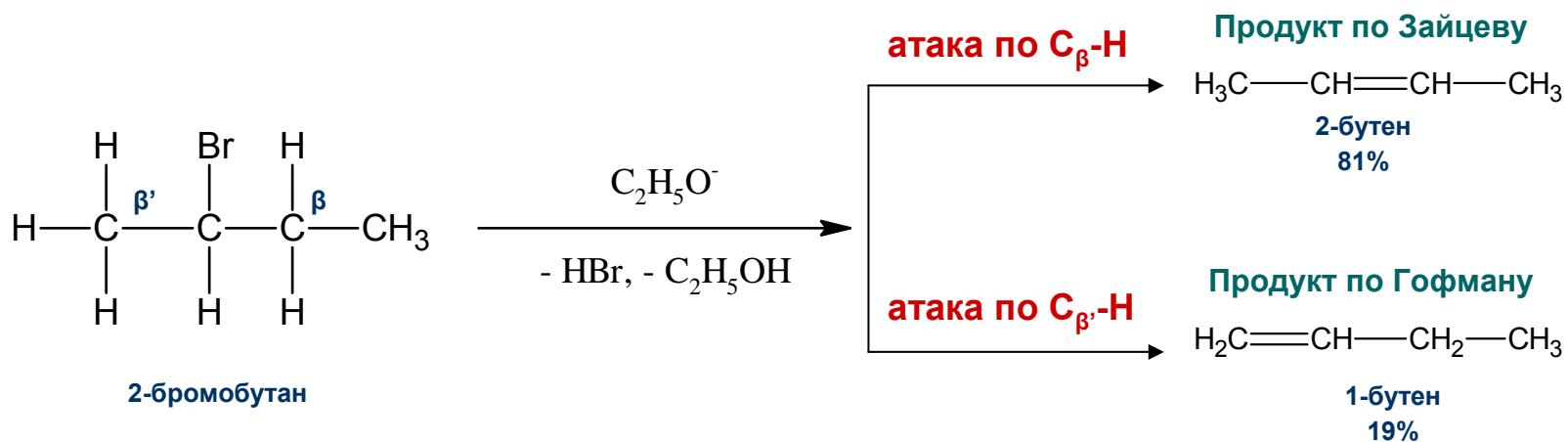
Скорость реакции не зависит от концентрации основания



# Региоспецифичность реакций $\beta$ -элиминирования I

## Правило Зайцева:

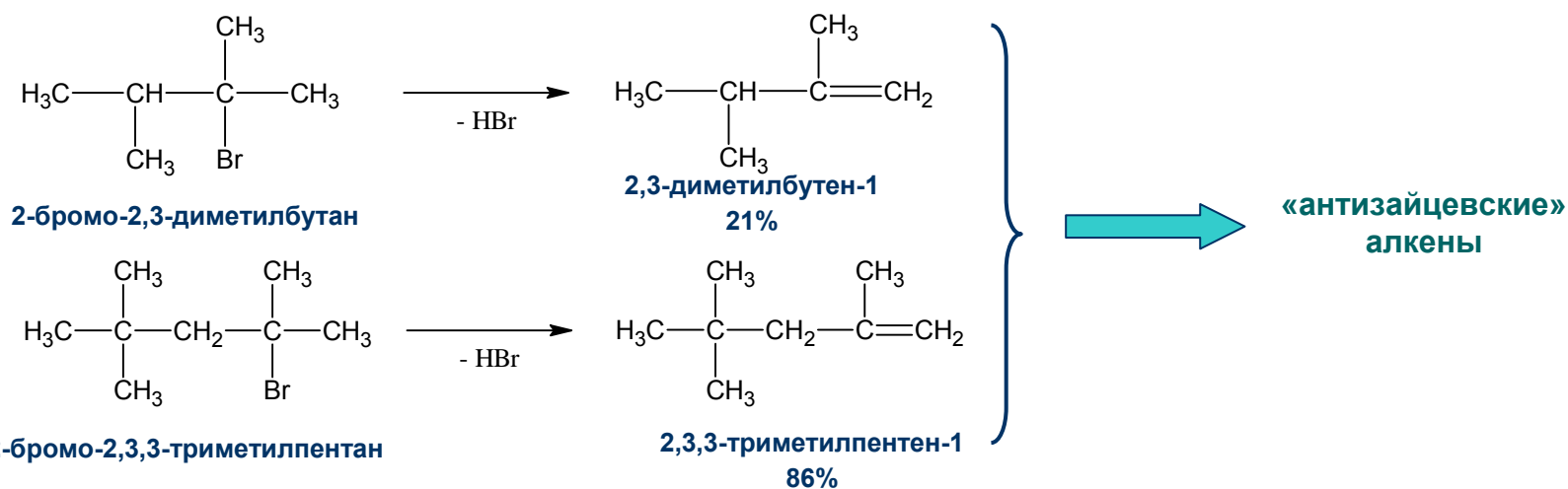
В большинстве реакций дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода



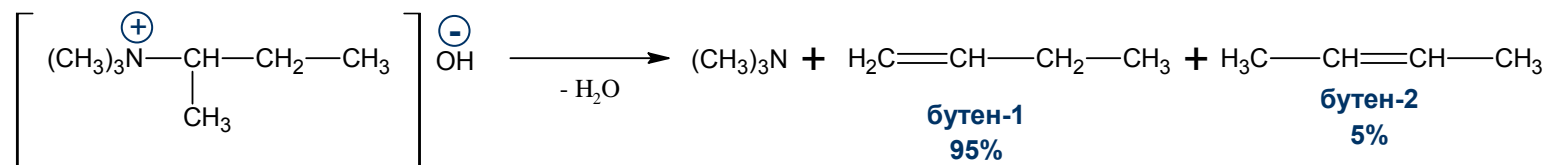
Увеличение числа алкильных групп при двойной связи повышает ее стабильность. Поэтому в тех случаях, когда выполняется правило Зайцева, следует ожидать образования наиболее замещенного алкена

# Региоспецифичность реакций $\beta$ -элиминирования I

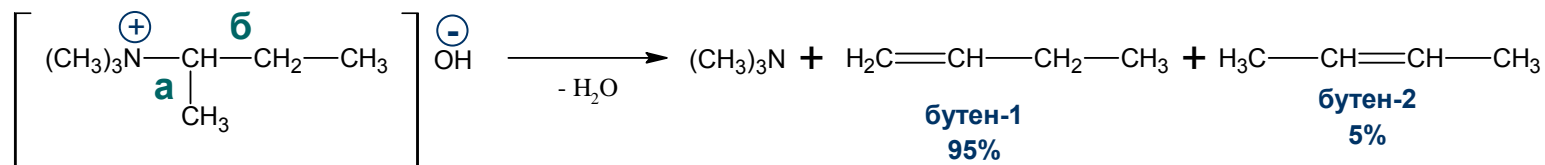
## 1) Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов



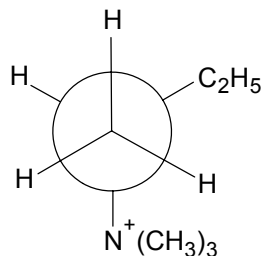
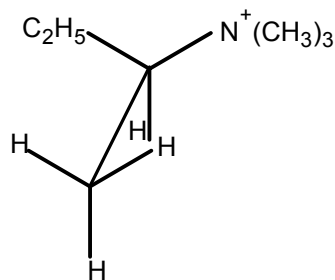
## 2) Элиминирование третичного амина из четвертичных аммониевых солей



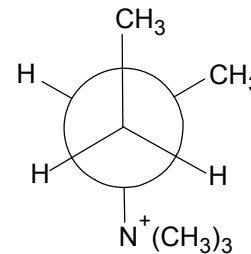
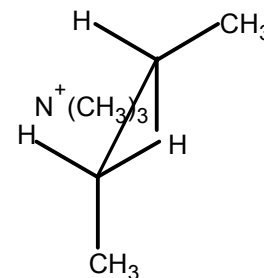
# Элиминирование третичного амина из четвертичных аммониевых солей: элиминирование по Гофману



Для связи «а»



Для связи «б»

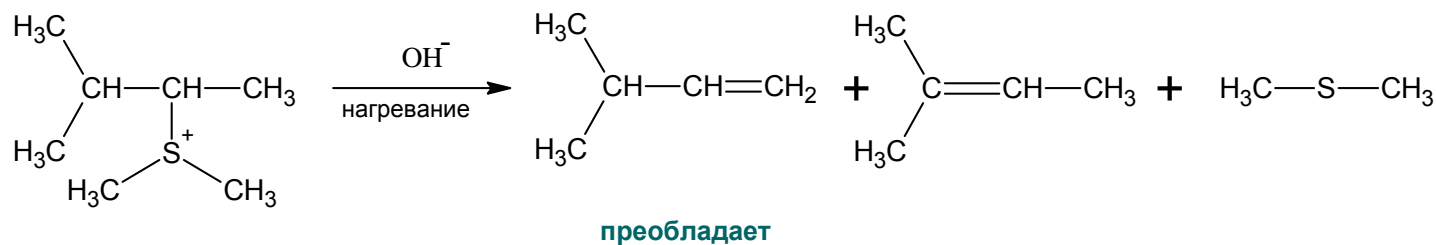


не существует выгодной конформации с «трансоидным» расположением фрагментов, поэтому **элиминирование по правилу Зайцева не идет**

# Региоспецифичность реакций $\beta$ -элиминирования IV

## Правило Гофмана:

При разложении аммониевых, сульфониевых, фосфониевых и т.п. солей с наибольшим выходом образуется наименее замещенный алкен

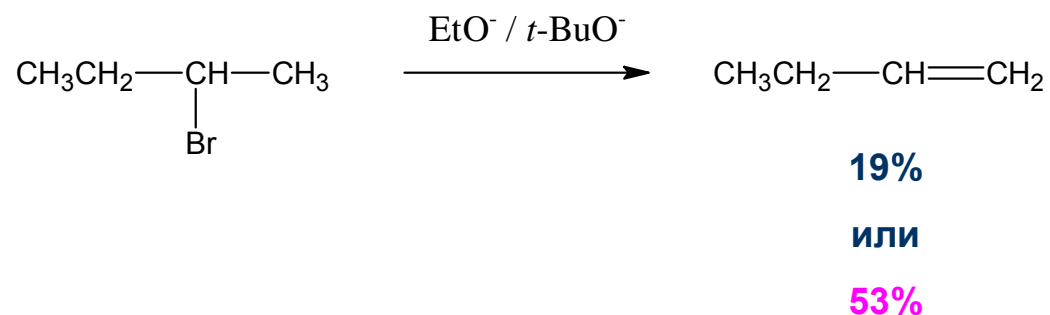


Реакция протекает по правилу Гофмана с соединениями, в которых уходящая

группа положительно заряжена ( $\text{-NR}_3^+$ ,  $\text{-SR}_2^+$ )



# Региоспецифичность реакций $\beta$ -элиминирования: влияние размера основания

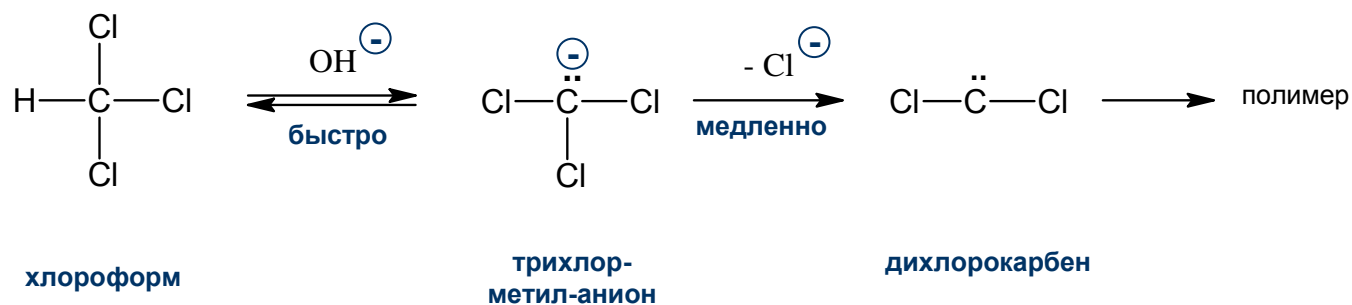


Увеличение объема основания приводит к увеличению доли наименее замещенного алкена в продуктах дегидрогалогенирования

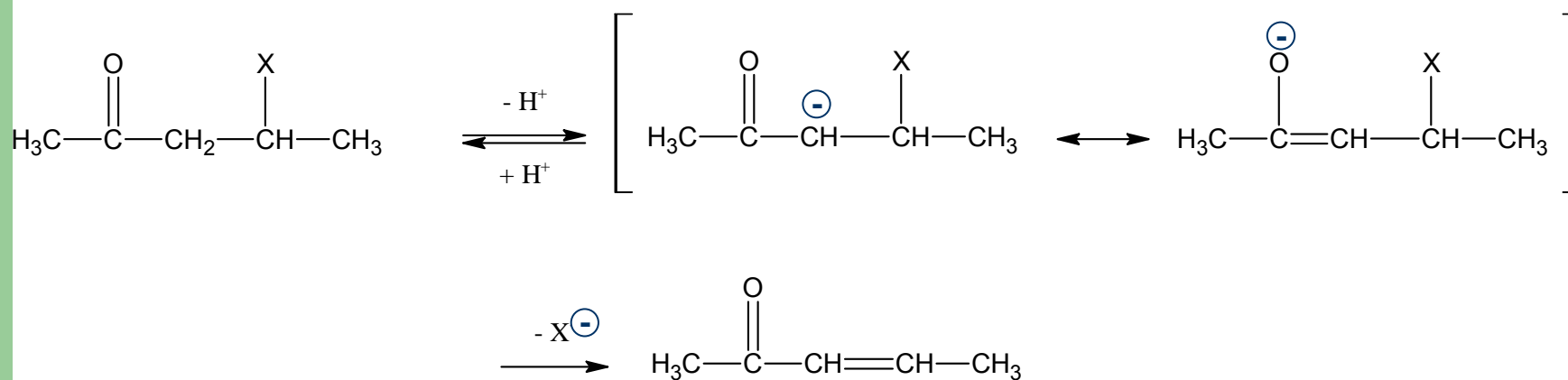
# Мономолекулярное элиминирование по сопряженному основанию E1cB



**α-элиминирование** (образование галогенкарбенов из полигалогеналканов)



## Региоспецифичность реакций E1cB



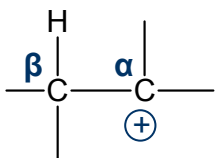
В реакциях E1cB образуется алкен, двойная связь которого сопряжена с двойной связью стабилизирующей группы (обладает –M-эффектом)

## Факторы, влияющие на скорость реакций $\beta$ -элиминирования

- 1) Строение субстрата
- 2) Свойства уходящей группы
- 3) Свойства основания
- 4) Полярность растворителя

# Влияние строения субстрата на скорость $\beta$ -элиминирования

## 1) Реакции E1

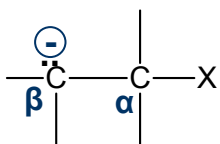


Заместители с +I при C $\alpha$  или C $\beta$  ускоряют E1

Заместители с +M при C $\alpha$  ускоряют E1

Заместители с +M при C $\beta$  замедляют E1 (не могут сопрягаться с вакантной p-орбиталью карбокатиона и дестабилизируют карбокатион)

## 2) Реакции E1cB

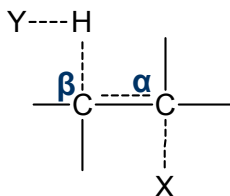


Заместители с -I (особенно при C $\beta$ ) ускоряют E1cB

Заместители с -M при C $\beta$  сильно ускоряют E1cB (сопряжение со свободной электронной парой карбаниона)

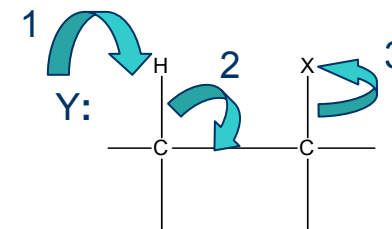
Заместители с -M при C $\alpha$  слабо ускоряют E1cB

## 3) Реакции E2



Карбокатионный характер переходного состояния см. E1

Карбанионный характер переходного состояния см. E1cB



# Влияние уходящей группы и основания на скорость $\beta$ -элиминирования

## 1) Влияние уходящей группы

Чем легче отщепляется уходящая группа X (т.е. чем слабее основание  $X^-$ ), тем быстрее протекают реакции  $\beta$ -элиминирования.

Ускорение уменьшается в ряду механизмов:



## 2) Влияние основания

**E1:** не зависит от природы и концентрации основания (не участвует в скорости лимитирующей стадии реакции)

**E2:** ускорение при увеличении силы основания

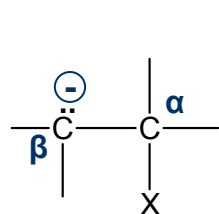
**E1cB:** варьирование (от сильной (самая медленная стадия – первая) до слабой (скорости обеих стадий близки между собой))

# Влияние полярности растворителя на скорость $\beta$ -элиминирования

Если в переходном состоянии заряды более локализованы, чем в исходном, то увеличение полярности растворителя ускоряет реакцию

| Механизм | Исходное состояние          | Переходное состояние  | Локализация зарядов | Влияние полярности растворителя |
|----------|-----------------------------|---|---------------------|---------------------------------|
| E2       | $Y^{\ominus} + RX$          | $\delta^- \begin{array}{c} Y \cdots H \cdots C \cdots C \cdots X \\ \delta^- \end{array}$ | Уменьшение          | Слабое замедление               |
| E2       | $Y + RX$                    | $\delta^+ \begin{array}{c} Y \cdots H \cdots C \cdots C \cdots X \\ \delta^- \end{array}$ | Увеличение          | Сильное ускорение               |
| E2       | $Y^{\ominus} + RX^{\oplus}$ | $\delta^- \begin{array}{c} Y \cdots H \cdots C \cdots C \cdots X \\ \delta^+ \end{array}$ | Уменьшение          | Сильное замедление              |
| E2       | $Y + RX^{\oplus}$           | $\delta^+ \begin{array}{c} Y \cdots H \cdots C \cdots C \cdots X \\ \delta^+ \end{array}$ | Уменьшение          | Слабое замедление               |
| E1       | $RX$                        | $\delta^+ \begin{array}{c} R \cdots X \\ \delta^- \end{array}$                            | Увеличение          | Сильное ускорение               |
| E1       | $RX^{\oplus}$               | $\delta^+ \begin{array}{c} R \cdots X \\ \delta^+ \end{array}$                            | Уменьшение          | Слабое замедление               |

# Резюме. Спектр механизмов реакций $\beta$ -элиминирования: E1, E2, E1cB

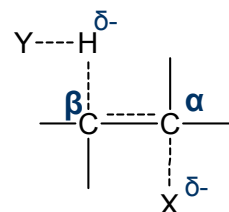
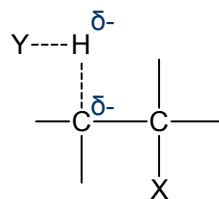


**E1cB**

две стадии ← увеличение карбанионного характера

Условия преобладания

- Группы, стабилизирующие анионы
- Ионизирующие растворители

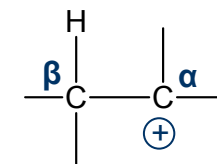
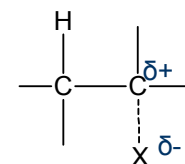


**E2**

согласованный процесс

Условия преобладания

- Первичные алкильные субстраты
- Сильные основания
- Хороший нуклеофуг



**E1**

увеличение карбокатионного характера → две стадии

Условия преобладания

- Стабильность катиона ( $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ )
- Хороший нуклеофуг ( $-\text{OH}_2^+$ ,  $-\text{N}_2^+$ )
- Ионизирующие растворители



# Реакции нуклеофильного замещения и $\beta$ -элиминирования в сравнении

1) Элиминированию благоприятствуют высокая температура и сильные основания

(например,  $\text{-NH}_2^{\oplus}$ ). Предпочтительным оказываются E2 и E1cB механизмы.

2) Замещению благоприятствуют хорошие нуклеофуги:  $\text{RSO}_3^{\ominus}$

3) В более полярных растворителях предпочтительно протекают реакции  $\text{S}_{\text{N}}2$  по сравнению с E2: в E2-реакциях используют спиртовой раствор KOH, в  $\text{S}_{\text{N}}2$  – водный раствор KOH

4) Карбокатионы неизменно дают большее количество продукта замещения, чем элиминирования ( $\text{S}_{\text{N}}1 > \text{E1}$ ), и это соотношение нельзя изменить путем замены растворителя

5) Замещение при  $\text{C}_{\alpha}$  способствует реакции E2 в большей степени, чем  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Замещение при  $\text{C}_{\beta}$  способствует элиминированию. Электроноакцепторные группы (например, Br и CN) в положении повышают кислотность водорода, связанного с  $\text{C}_{\beta}$  и способствуют протеканию реакций E2 (E1cB).

# Сравнение условий протекания реакций $S_N$ и E

| Субстрат                 | Уходящая группа   | Нуклеофил                                  | Основная реакция               |
|--------------------------|---|--|--------------------------------|
| $RCH_2-L$<br>(R = алкил) | $X^\ominus, OSO_2R^\ominus$                                       | $OH^\ominus, OR^\ominus, CN^\ominus, NH_3$ | $S_N2$                         |
|                          | $X^\ominus, OSO_2R^\ominus$<br>$-OH_2^\oplus$ б<br>$-NR_3^\oplus$ | $HO-H, RO-H$<br>$X^\ominus$                | а<br>$S_N2$                    |
| $R_2CH-L$<br>(R = алкил) | $X^\ominus, OSO_2R^\ominus$                                       | $OH^\ominus, OR^\ominus, CN^\ominus, NH_3$ | $S_N2 > E2$ в                  |
|                          | $X^\ominus, OSO_2R^\ominus$<br>$-OH_2^\oplus$<br>$-NR_3^\oplus$   | $HO-H, RO-H$<br>$X^\ominus$                | $S_N1 > S_N2$<br>$S_N1 > S_N2$ |
| $R_3C-L$<br>(R = алкил)  | $X^\ominus, OSO_2R^\ominus$                                       | $OH^\ominus, OR^\ominus, CN^\ominus, NH_3$ | E2                             |
|                          | $X^\ominus, OSO_2R^\ominus$<br>$-OH_2^\oplus$<br>$-NR_3^\oplus$   | $HO-H, RO-H$<br>$X^\ominus$                | $S_N1$<br>$S_N1$               |
|                          |   | $OH^\ominus, OR^\ominus, CN^\ominus, NH_3$ | E2                             |

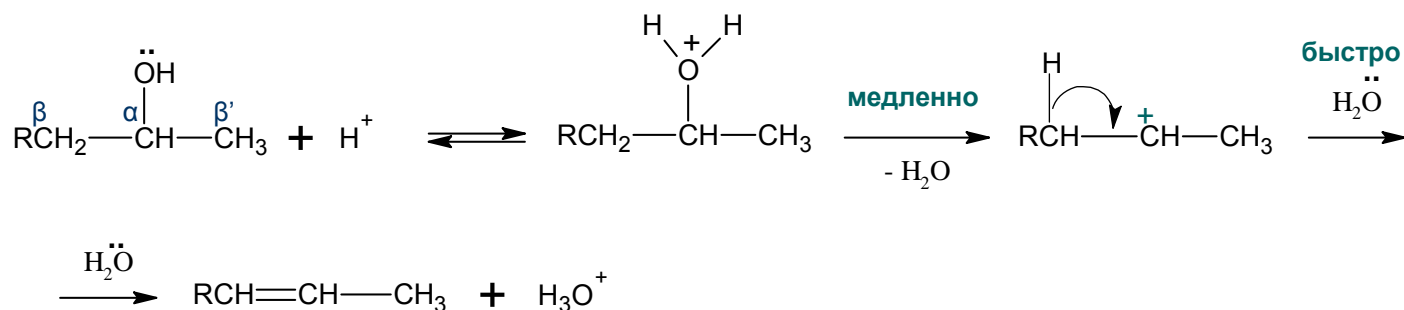
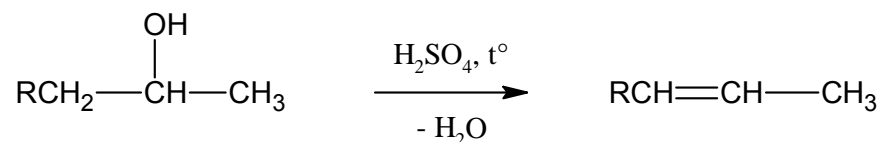
а – реакции с таким сочетанием протекают слишком медленно, чтобы иметь практическое значение

б – обозначение протонированного спирта

в – повышение температуры способствует протеканию реакции E2

# Важнейшие реакции $\beta$ -элиминирования

## 1) Дегидратация спиртов

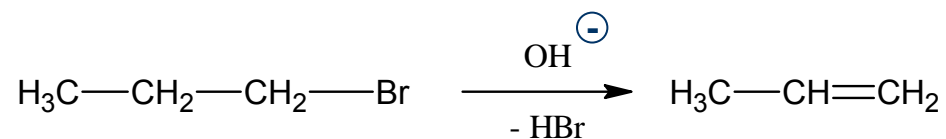


Дегидратация вторичных и третичных спиртов: E1

Дегидратация первичных спиртов: E1. Для спиртов с доступным для атаки  $\alpha$ -атомом углерода не исключен E2.

# Важнейшие реакции $\beta$ -элиминирования

## 2) Дегидрогалогенирование



## 3) Расщепление четвертичных аммониевых оснований по Гофману

