

Organická chemie

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace

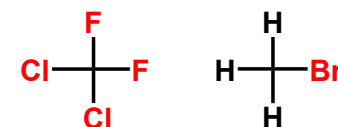
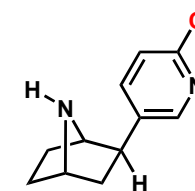
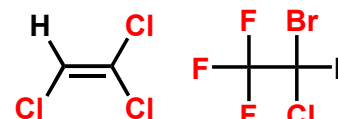


Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno

Halogenalkany - úvod

halogenalkany = alkyhalogenidy



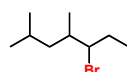
Epipedobates tricolor

2 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

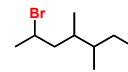


Názvosloví halogenalkanů

- vyhledáme nejdelší uhlíkatý řetězec, který vytvoří kmen názvu,
 - jsou-li přítomny dvojná a trojná vazba, musí v něm být zahrnuty,
- číslování uhlíkatého řetězce začneme od koncového uhlíku, který je nejbližší substituents, nehledě na to, je-li substituentem alkyl nebo halogen,
 - více halogenů stejného druhu, očíslovujeme každý z nich a použijeme násobících prefixů di-, tri-, tetra-, atd.,
 - halogeny různého druhu, očíslovujeme každý podle jeho polohy na uhlíkatém řetězci - při psaní názvu seřadíme všechny substituenty v abecedním pořadí



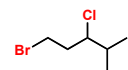
5-brom-2,4-dimethylheptan



2-brom-4,5-dimethylheptan



2,3-dichlor-4-methylhexan



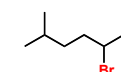
1-brom-3-chlor-4-methylpentan

3 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



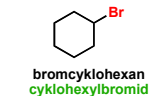
Názvosloví halogenalkanů

- pokud je možné očíslovat správně uhlíkatý řetězec tvořící kmen názvu z obou konců - začínáme číslovat na uhlíku toho konce, který je nejbližší substituents podle abecedy



2-brom-5-methylhexan

Triviální názvy



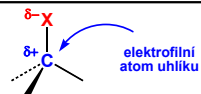
4 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Struktura halogenalkanů

- vazba uhlík-halogen v halogenalkanech se tvoří přerovněm sp^3 -hybridního orbitalu uhlíku s orbitalem halogenu,
- uhlíkový atom má přibližně tetrahedrání geometrii s valenčním úhlem H-C-X, který je blízký 109° ,
- s rostoucím atomovým číslem zvětšují halogeny svůj objem - změna v délce i v energii vazeb uhlík-halogen,
- s rostoucí délkou vazeb C-X se snižuje pevnost vazeb

Halogenmethan	Délka vazby (pm)	Energie vazby ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Dipólový moment (D)
CH_3F	139	452	1,85
CH_3Cl	178	351	1,87
CH_3Br	193	293	1,81
CH_3I	214	234	1,62

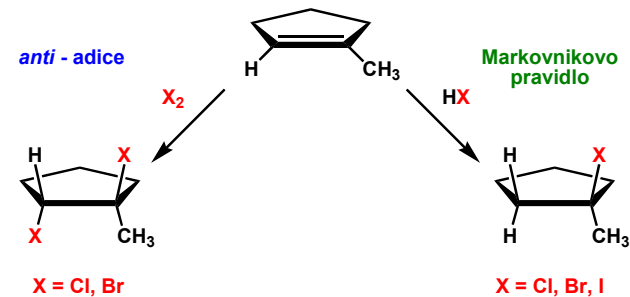


5

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Příprava halogenalkanů



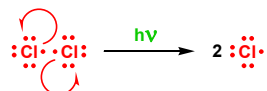
6

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

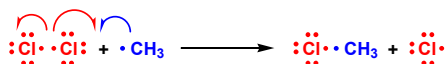
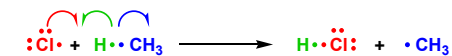


Radikálová halogenace alkanů

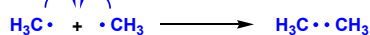
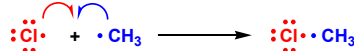
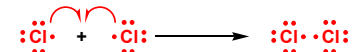
Iniciace



Propagace



Terminace



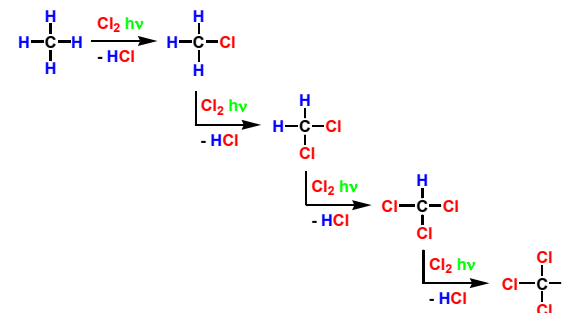
7

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Radikálová halogenace alkanů

Chlorace methanu



8

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Radikálová halogenace alkanů

Chlorace vyšších alkanů

dichlor-
trichlor-
tetrachlor-
.....

$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{H}$ $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{H}$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\cdot$

primární < sekundární < terciární primární < sekundární < terciární
 1,0 3,5 5,0 420 kJ.mol⁻¹ 401 kJ.mol⁻¹ 390 kJ.mol⁻¹

reaktivita → stabilita →

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Bromace alkenů v allylové poloze

Allylová poloha – na uhlíku vedle dvojné vazby

(NBS)
cyklohexen N-bromosukcinimid 3-bromocyklohexen sukcinimid

allylový radikál

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Bromace alkenů v allylové poloze

Hodnoty energií vazeb

$\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}\cdot$ $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\cdot$ $\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}\cdot$

vinylový < methylový < primární < sekundární < terciární < allylový

méně stabilní stabilita → stabilnější

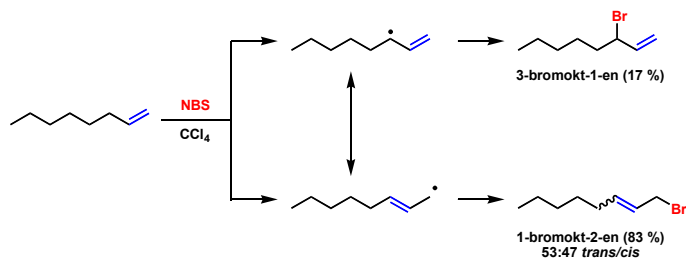
11. 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Stabilita allylového radikálu: opět rezonance

- tříatomové seskupení s násobnou vazbou má dvě rezonanční struktury,
- (*) – p-orbital obsahuje 0, 1 nebo 2 elektrony

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Stabilita allylového radikálu: opět rezonance

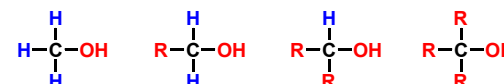


13 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Příprava halogenalkanů z alkoholů

Základní a obecná metoda



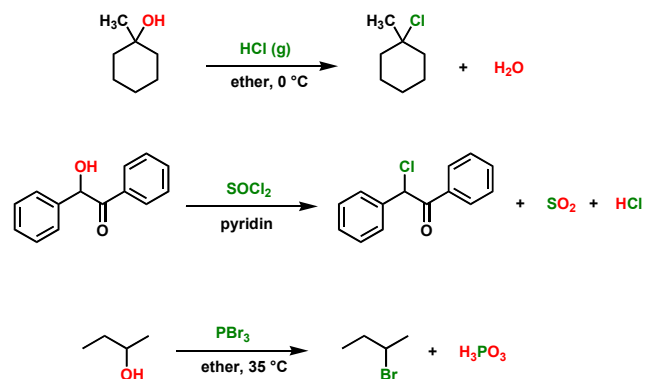
methyl < primární < sekundární < terciární

reaktivita

14 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Příprava halogenalkanů z alkoholů

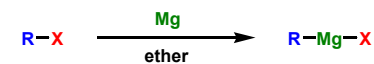


15 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



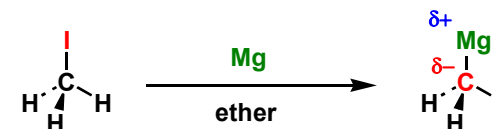
Reakce halogenalkanů: Grignardova činidla

Organovonové sloučeniny – Grignardova činidla



X = Cl, Br, I R = alkyl primární, sekundární, terciární alkenyl aryl

- atom uhlíka – nukleofilní a bazický charakter



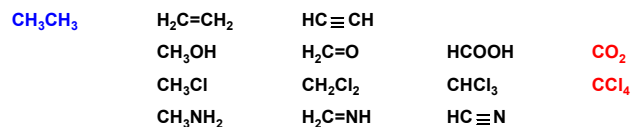
16 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Oxidace a redukce v organické chemii

Oxidace – v organické chemii – dochází k **poklesu elektronové hustoty** na atomu uhlíku – tvorba vazeb s elektronegativnějším atomem (O, N, Cl, ...) – zánik vazeb s elektro pozitivnějším atomem (H),

Redukce – v organické chemii – dochází k **nárůstu elektronové hustoty** na atomu uhlíku – zánik vazeb s elektronegativnějším atomem (O, N, Cl, ...) – tvorba vazeb s elektro pozitivnějším atomem (H)



nizký oxidační stupeň



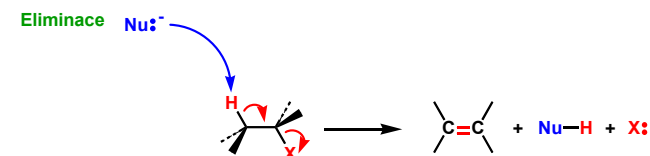
vysoký oxidační stupeň

17

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – sterický průběh



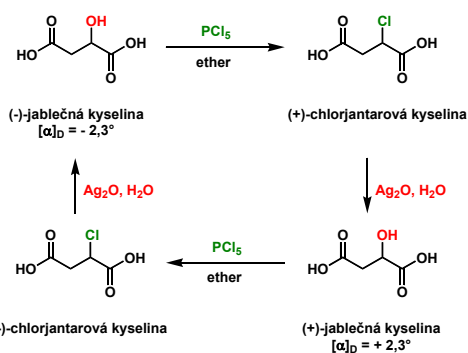
18

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – sterický průběh

Paul Walden (1896) – (+)- a (-)-jablečné kyseliny – proměna vlivem série jednoduchých reakcí

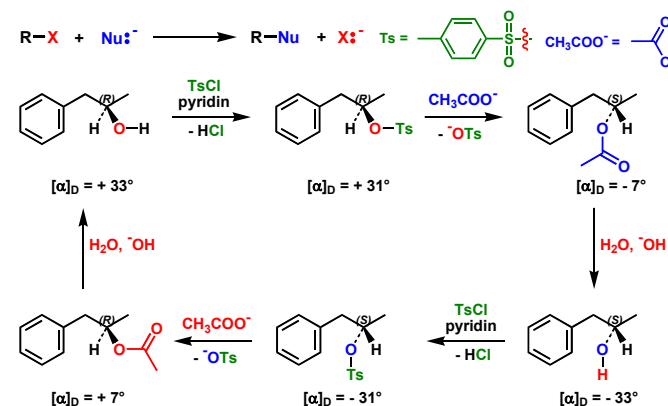


19

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – sterický průběh



20

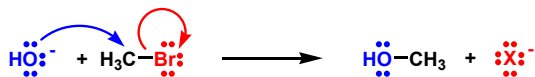
9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Kinetika nukleofilní substituce

Kinetika – reakční rychlost v

$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$



Reakce druhého řádu



$$v = k [\text{RX}] [\text{Nu}]$$

21

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N2

- reakce probíhá vždy s inverzí konfigurace na stereogenním atomu uhlíku,
- reakce vykazuje kinetiku druhého řádu a řídí se následujícím vstahem:

$$v = k [\text{RX}] [\text{Nu}]$$

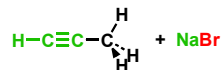
- mechanismus vysvětlil E. D. Hughes & C. Ingold (1937) - S_N2
- *substituce nukleofilní, bimolekulární*

22

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N2

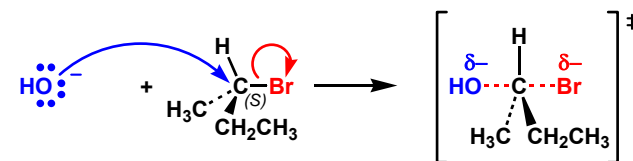


23

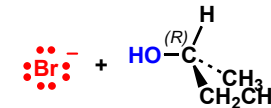
9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N2



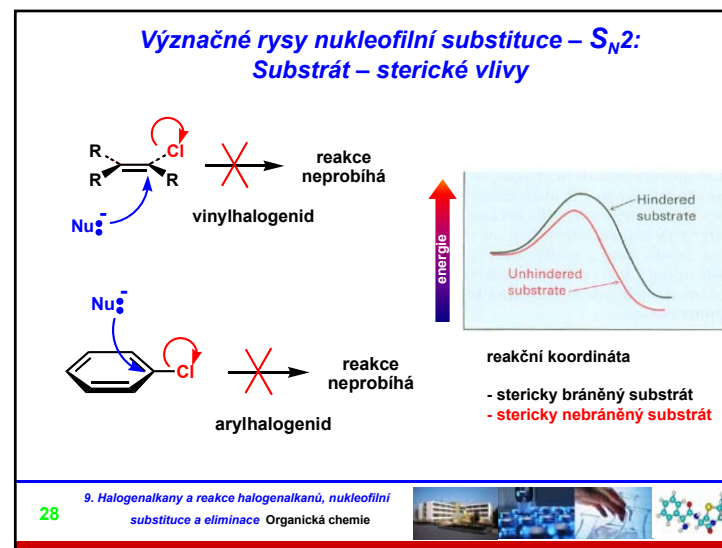
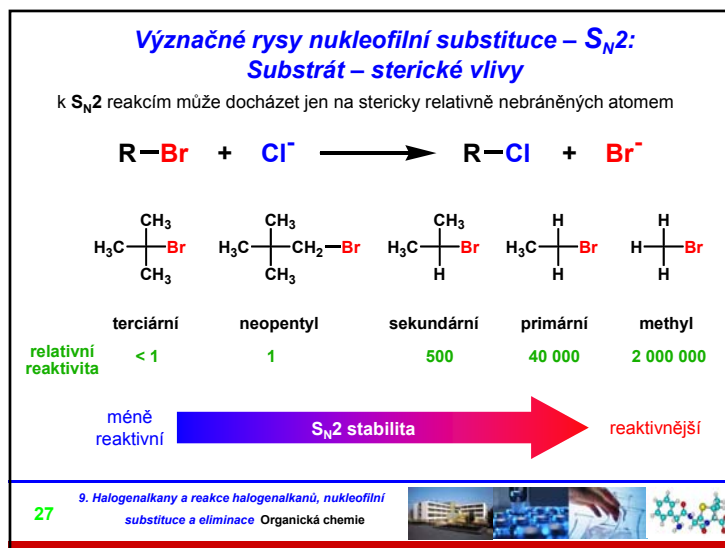
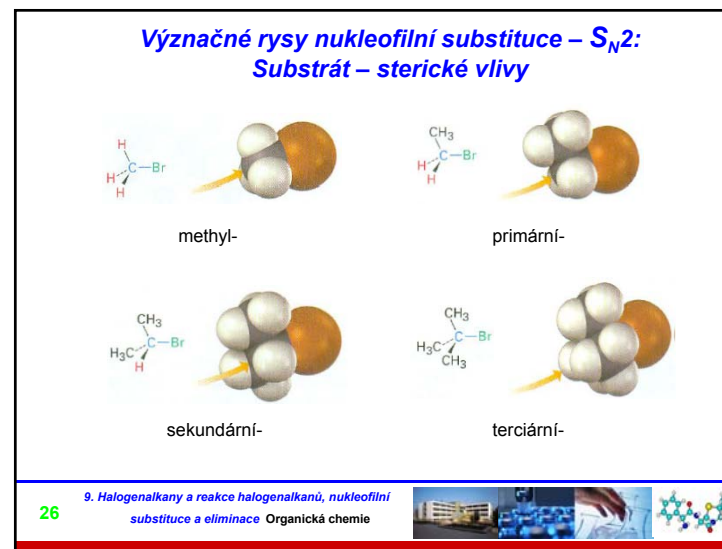
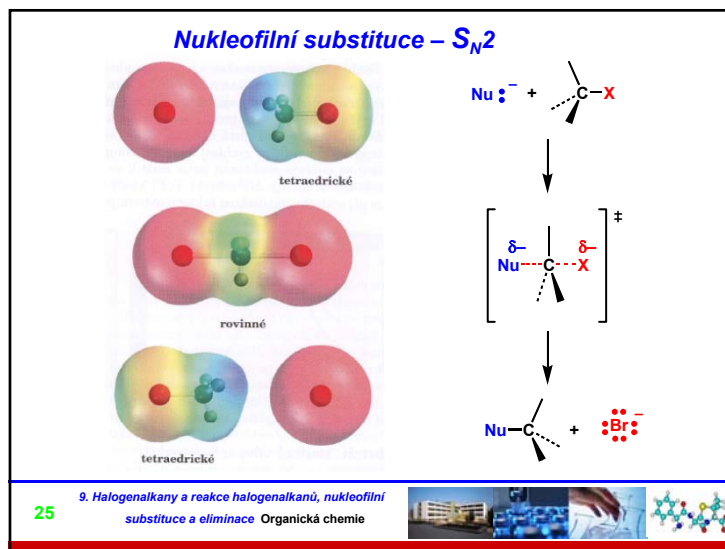
Waldenův obrat



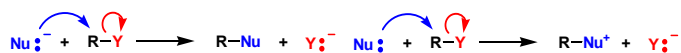
24

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie





Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Nukleofil



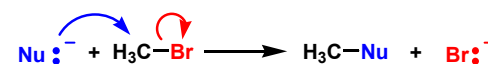
Nucleophile		Product		Relative rate of reaction
Formula	Name	Formula	Name	
H ₂ O	Water	CH ₃ OH ₂ ⁺	Methylhydronium ion	1
CH ₃ CO ₂ ⁻	Acetate	CH ₃ CO ₂ CH ₃	Methyl acetate	500
NH ₃	Ammonia	CH ₃ NH ₃ ⁺	Methylammonium ion	700
Cl ⁻	Chloride	CH ₃ Cl	Chloromethane	1,000
HO ⁻	Hydroxide	CH ₃ OH	Methanol	10,000
CH ₃ O ⁻	Methoxide	CH ₃ OCH ₃	Dimethyl ether	25,000
I ⁻	Iodide	CH ₃ I	Iodomethane	100,000
⁻ CN	Cyanide	CH ₃ CN	Acetonitrile	125,000
HS ⁻	Hydrosulfide	CH ₃ SH	Methanethiol	125,000

29 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Nukleofil

Nukleofilita – míra afinity nukleofilu vůči atomu uhlíku při S_N2 reakci



Nu =	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	NH ₃	Cl ⁻	OH ⁻	CH ₃ O ⁻	I ⁻	CN ⁻	HS ⁻
relativní reaktivita	1	500	700	1 000	16 000	25 000	100 000	125 000	125 000

méně reaktivní reaktivnější

30 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Nukleofil

- nukleofilita přibližně koreluje s bazicitou (OH bazičtější než CH₃COO⁻),
- nukleofilita zpravidla roste s rostoucím atomovým číslem v daném sloupci periodické tabulky (-SH nukleofilnější než -OH, I⁻ > Br⁻ > Cl⁻),
- Nu se záporným nábojem jsou obvykle reaktivnější než nukleofily neutrální

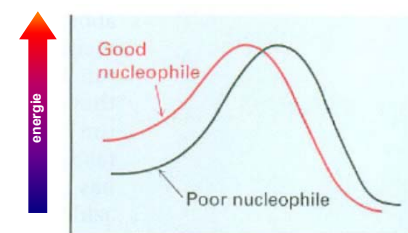
Korelace bazicity a nukleofility

nukleofil	CH ₃ O ⁻	HO ⁻	CH ₃ COO ⁻	H ₂ O
rychlost S _N 2 reakce s CH ₃ Br	25	16	0,5	0,001
pK _a konjugované kyseliny	15,5	15,7	4,7	-1,7

31 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Nukleofil



reakční koordináta

- slabý nukleofil
- silný nukleofil

32 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2:
Odstupující skupina (nukleofug)

relativní reaktivita	<< 1	1	200	10 000	30 000	60 000
	⁻ OH, ⁻ NH ₂ , ⁻ OR	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	TsO ⁻

méně reaktivní → reaktivnější

reaktivita odstupující skupiny

přechodový stav

33 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2:
Odstupující skupina (nukleofug)

R-F R-OH R-OR' R-NH₂

nereagují při S_N2 reakcích

reakční koordináta

- špatně odstupující skupina
- dobře odstupující skupina

34 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2:
Rozpouštědlo

Rozpouštědla

- nepolární (alkany, chlorované uhlovodíky, ...)
- polární - protická (voda, alkoholy, ...) – solvatace anionů – H vazby
- aprotická (DMSO, DMF, CH₃CN, HMPA, ...) – solvatace kationů kovů

DMF

CH₃CN

solvatovaný anion (snížená nukleofilita způsobená zvýšenou stabilitou základního stavu)

DMSO

HMPA

35 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2:
Rozpouštědlo

CCCCBr + N3- -> CCCC[N3] + Br-

rozpouštědlo	CH ₃ OH	H ₂ O	DMSO	DMF	CH ₃ CN	HMPA
relativní reaktivita	1	7	1 300	2 800	5 000	200 000

reakční koordináta

- polární protická rozpouštědla - polární aprotická rozpouštědla

36 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Souhrn

- Substrát:** sterická zábrana zvyšuje energii přechodového stavu – zvyšuje ΔG^\ddagger a snižuje reakční rychlost,
- Nukleofil:** reaktivní nukleofily jsou méně stabilní a mají vyšší energii základního stavu – snižují ΔG^\ddagger a zvyšuje reakční rychlost,
- Odstupující skupina:** dobře odstupující skupiny (stabilnější anionty) snižují energii přechodového stavu – snižují ΔG^\ddagger a zvyšují reakční rychlost,
- Rozpouštědlo:**
- protická rozpouštědla solvatují nukleofil, snižují energii základního stavu – zvyšují ΔG^\ddagger a snižuje reakční rychlost,
 - polární aprotická rozpouštědla nesolvatují nukleofil (solvatují kation), zvyšují energii základního stavu – snižují ΔG^\ddagger a zvyšuje reakční rychlost

37

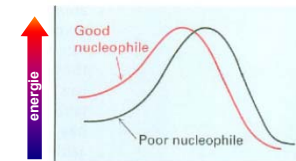
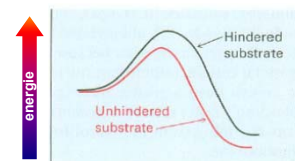
9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Souhrn

Substrát:

Nukleofil:



reakční koordináta

reakční koordináta

- stericky bráněný substrát
- stericky nebráněný substrát

- slabý nukleofil
- silný nukleofil

38

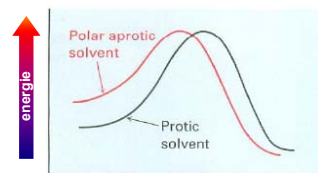
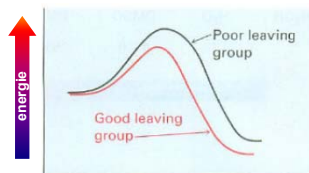
9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N2: Souhrn

Odstupující skupina:

Rozpouštědlo:



reakční koordináta

reakční koordináta

- špatně odstupující skupina
- dobře odstupující skupina

- polární protická rozpouštědla
- polární aprotická rozpouštědla

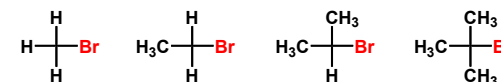
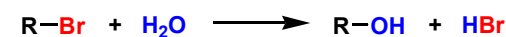
39

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N1

- alternativní mechanismus substituce



relativní reaktivita

< 1

1

12

1 200 000

méně reaktivní

reaktivita

reaktivnější

40

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N1 : Kinetika



- ve vztahu pro reakční rychlost jenom koncentrace substrátu ne nukleofilu:

$$v = k [RX]$$

- rychlost určující krok,

- *substituce nukleofilní, monomolekulární*

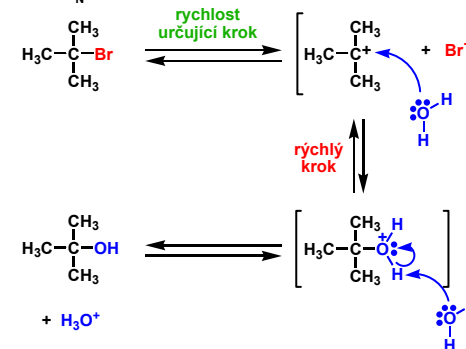
41

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N1 : Kinetika

Mechanismus S_N1 :

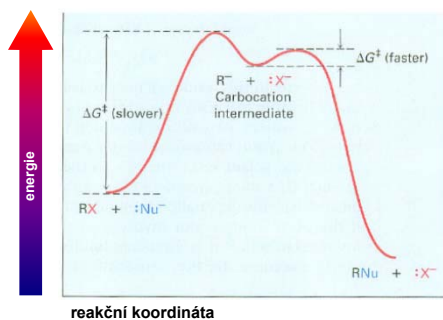


42

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N1 : Kinetika



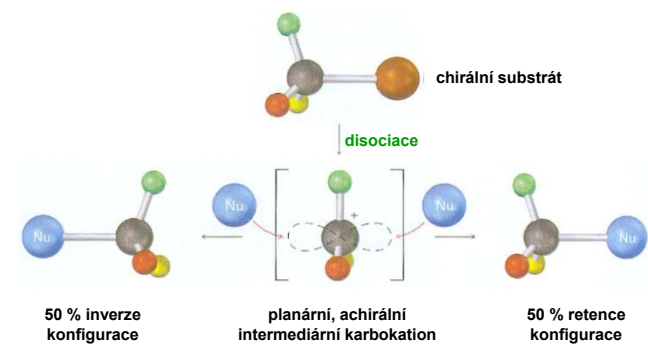
43

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Nukleofilní substituce – S_N1 : Sterický průběh

- karbokation – planární a achirální - racemizace



44

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



**Nukleofilní substituce – S_N1 :
Sterický průběh**

- racemizace (ne vždy úplná) – existence iontových párů

strana přístupná k útoku strana bráněná vůči útoku

chirální substrát iontový pár volný karbokation

inverze racemizace

45 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

**Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1 :
Substrát**

- čím stabilnější karbokation vzniká, tím má reakce S_N1 vyšší rychlost,
- terciární alkyl-, allyl- a benzylové karbokationy - nejstabilnější,

allylový karbokation

benzylový karbokation - 4 rezonanční struktury

46 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

**Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1 :
Substrát**

methyl < primární < allylový \cong benzylový \cong sekundární < terciární

méně stabilní stabilita karbokationů stabilnější

338 kJ.mol⁻¹ 289 kJ.mol⁻¹ 293 kJ.mol⁻¹

47 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

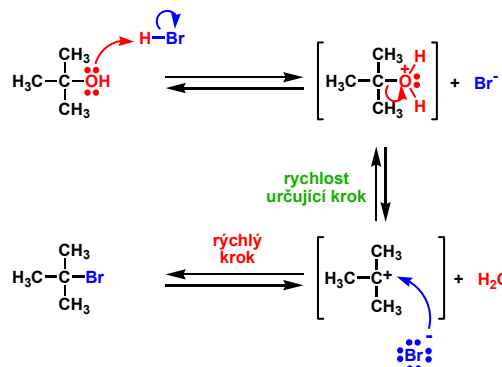
**Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1 :
Nukleofil**

- nukleofil – nemá zásadní úlohu,
- neutrální nukleofily jsou stejně účinné jako nukleofily nesoucí záporní atom,
- reakce probíhají v neutrálním i kyselém prostředí

stejná rychlost pro (X = Cl, Br, I)

48 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1: Nukleofil



49 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1: Odstupující skupina (nukleofug)

Obdobně jako u S_N2:



méně reaktivní \rightarrow reaktivita odstupující skupiny \rightarrow reaktivnější

- často v kyselém prostředí – může vznikat neutrální molekula (H₂O)

50 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1: Rozpouštědlo

- rozpouštědla snižují nebo zvyšují energii přechodového stavu,
- **solvatace** – stabilizace karbokationtu – interakcí s molekulami rozpouštědla,
- solvatace souvisí s polaritou – **relativní permitivita ϵ_r** – míra schopnosti rozpouštědla působit jako izolátor elektrického náboje

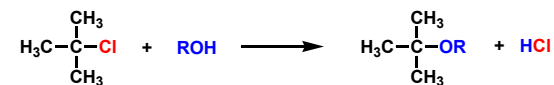
Aprotická rozpouštědla	Relativní permitivita ϵ_r
hexan	1,9
benzen	2,3
diethylether	4,3
chloroform	4,8
HMPA	30
DMF	38
DMSO	48
Protická rozpouštědla	
CH ₃ COOH	6,2
ethanol	24,3
methanol	33,6
HCOOH	58,0
voda	80,4

51 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1: Rozpouštědlo

- polární rozpouštědla urychlují reakce – stabilizují intermediární karbokation,



	ethanol	40 %voda/60 %ethanol	80 %voda/20 %ethanol	voda
relativní reaktivita	1	100	14 000	100 000

méně reaktivní \rightarrow reaktivita v závislosti na rozpouštědle \rightarrow reaktivnější

52 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Význačné rysy nukleofilní substituce – S_N1:

Souhrn

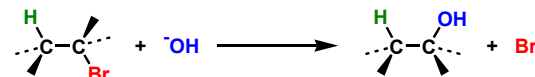
Substrát:	čím stabilnější karbokation vzniká, tím má reakce vyšší rychlost – terciární alkyl-, allyl- a benzyhalogenidy,
Nukleofil:	neovlivňuje rychlost reakce, nesmí být bazický, aby nedocházelo ke konkurenční eliminaci HX – dobře reagují neutrální nukleofily,
Odstupující skupina:	dobře odstupující skupiny (stabilnější anionty) zvyšují reakční rychlost – snižují potenciální energii přechodového stavu na cestě k tvorbě kationtu,
Rozpouštědlo:	polární rozpouštědla urychlují reakce – stabilizují intermediární karbokation

53 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie

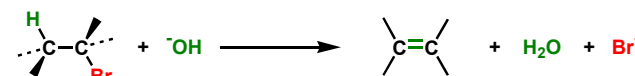


Eliminační reakce halogenalkanů – Zajcevovo pravidlo

Substituce



Eliminace



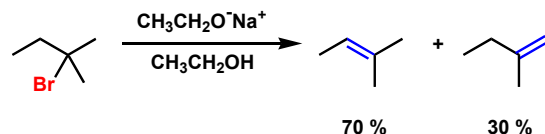
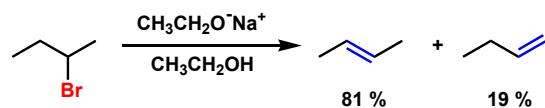
Eliminační reakce – složitější než substituční – **regioselektivita** – směsí alkenů

54 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce halogenalkanů – Zajcevovo pravidlo

- eliminační reakce – **Zajcevovo pravidlo** (1875) – vzniká alken s větším počtem alkylových substituentů na atomech uhlíku dvojné vazby,
- při eliminaci HX z halogenalkanu převládá v produktech více substituovaný alken

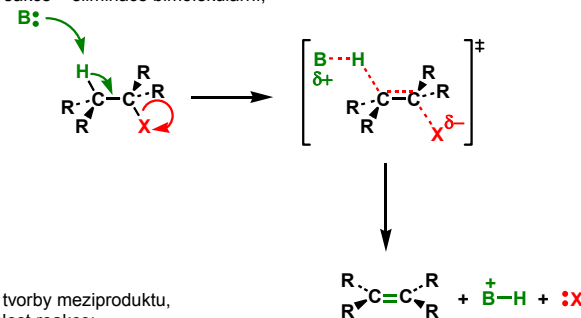


55 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce – E2

- různé mechanismy – **E1** a **E2**,
- **E2** reakce – eliminace bimolekulární,



- bez tvorby meziproduktu,
- rychlost reakce:

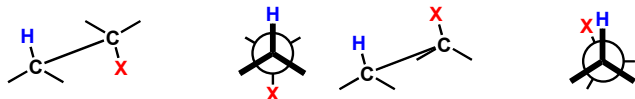
$$v = k [\text{RX}] [\text{báze}]$$

56 9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituce a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce – E2 – sterický průběh

- rovinné uspořádání všech čtyř reagujících atomů
- teoreticky: **synperiplanární** a **antiperiplanární**,



antiperiplanární konformace

synperiplanární konformace

- sp^3 orbitály σ -vazeb C-H a C-X výchozí látky se mají překrýt a vytvořit v produktu p-orbitály a vazbu π , musí k částečnému překryvu dojít již v přechodovém stavu

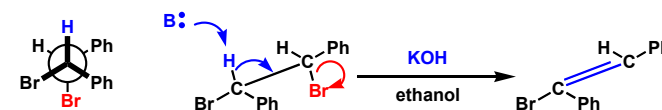
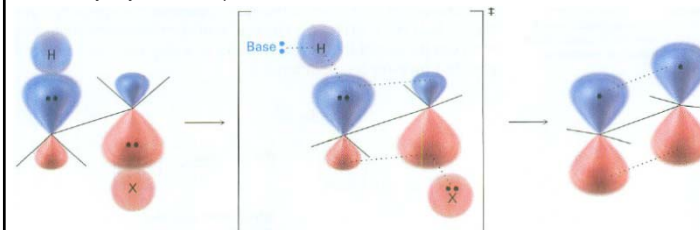
57

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce – E2 – sterický průběh

- antiperiplanární uspořádání,

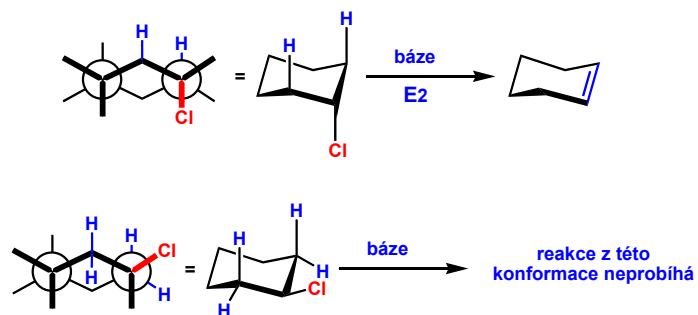


58

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce a konformace cyklohexanu

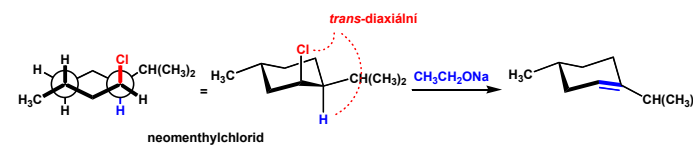


59

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce a konformace cyklohexanu

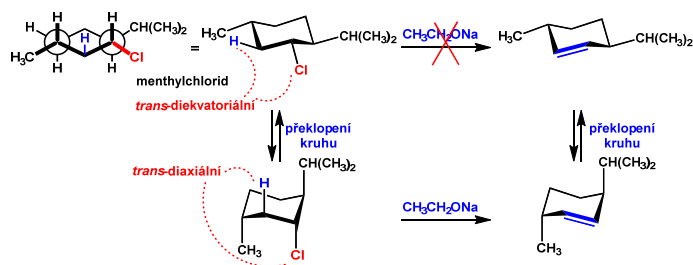


60

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce a konformace cyklohexanu



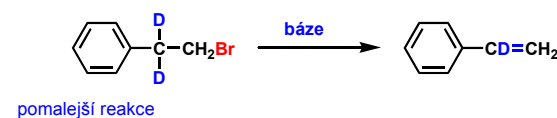
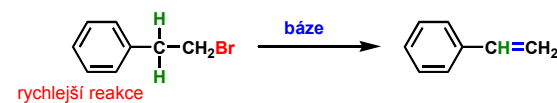
61

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce – deuteriový izotopový efekt

- vazba C-H je asi o 5 kJ.mol⁻¹ slabší jako vazba C-D(2H),
- štěpení C-H je rychlejší než C-D,
- štěpení v rychlost určujícím kroku (7,11x rychlejší)



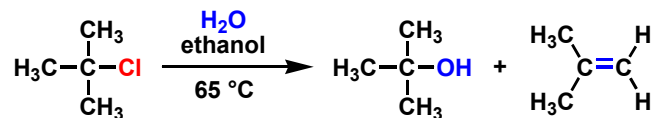
62

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce – E1

- E1 reakce – eliminace monomolekulární,
- eliminace začíná samovolným štěpením vazby C-X v halogenalkanu,
- po disociaci – odštěpení H⁺,
- většinou spolu s S_N1 mechanismem,
- slabě bazický nukleofil v protickém prostředí,
- nejsou žádné nároky na geometrii,
- podle Zajceva pravidla



- rychlost reakce:

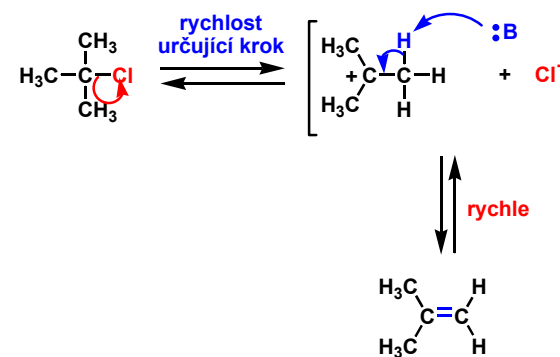
$$v = k [\text{RX}]$$

63

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



Eliminační reakce – E1



64

9. Halogenalkany a reakce halogenalkanů, nukleofilní substituční a eliminace Organická chemie



