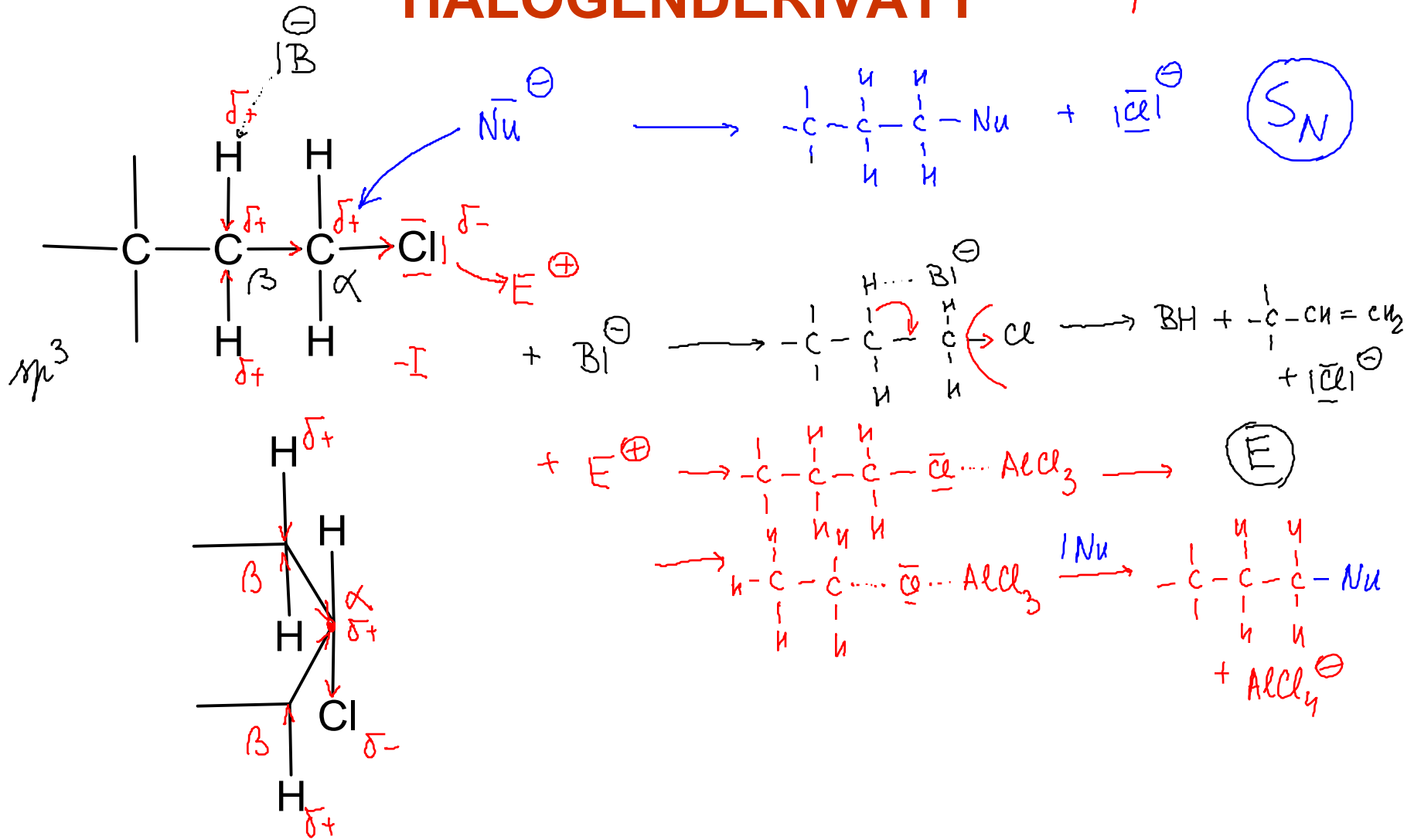
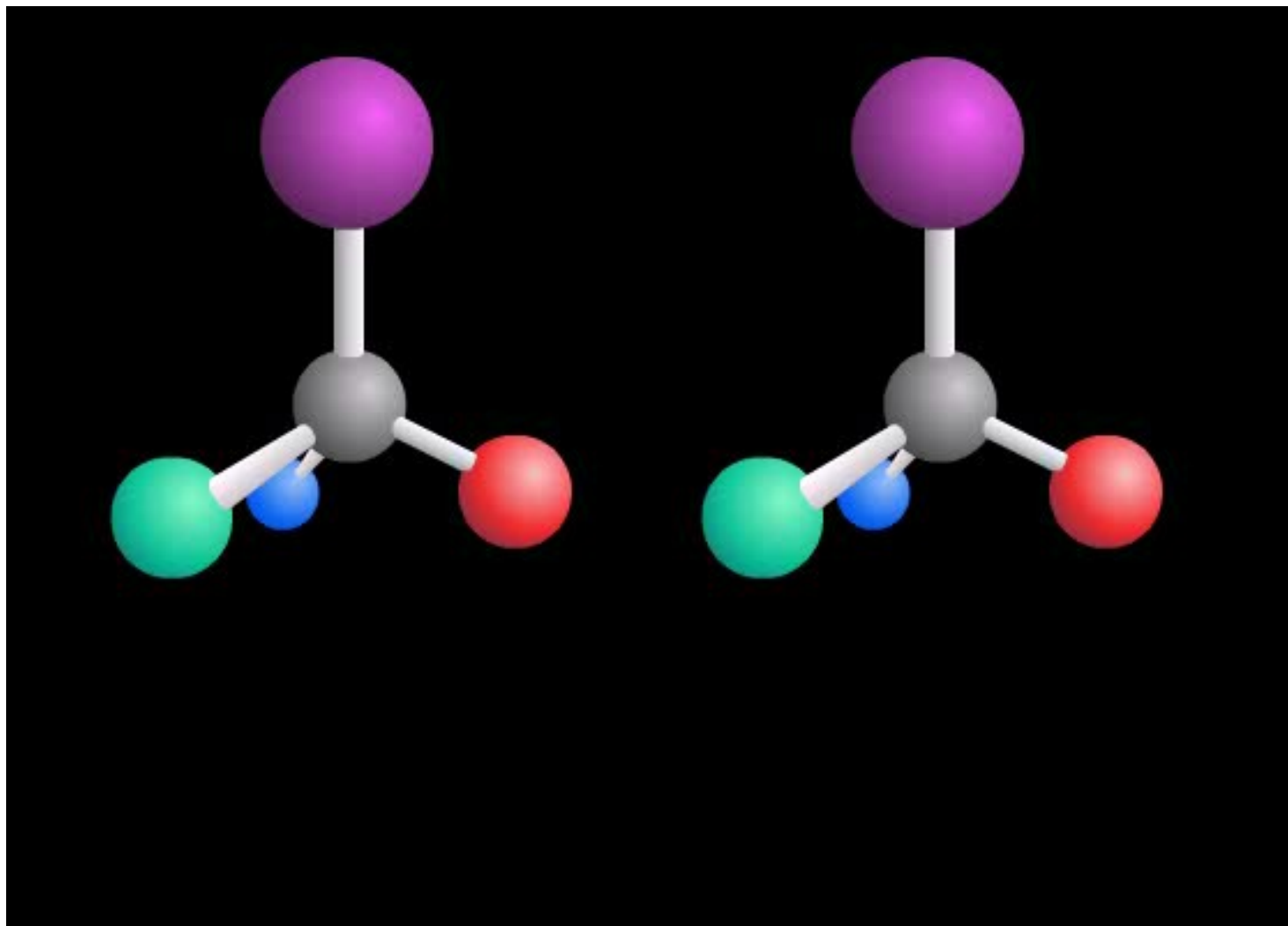


HALOGENERIVÁTÝ

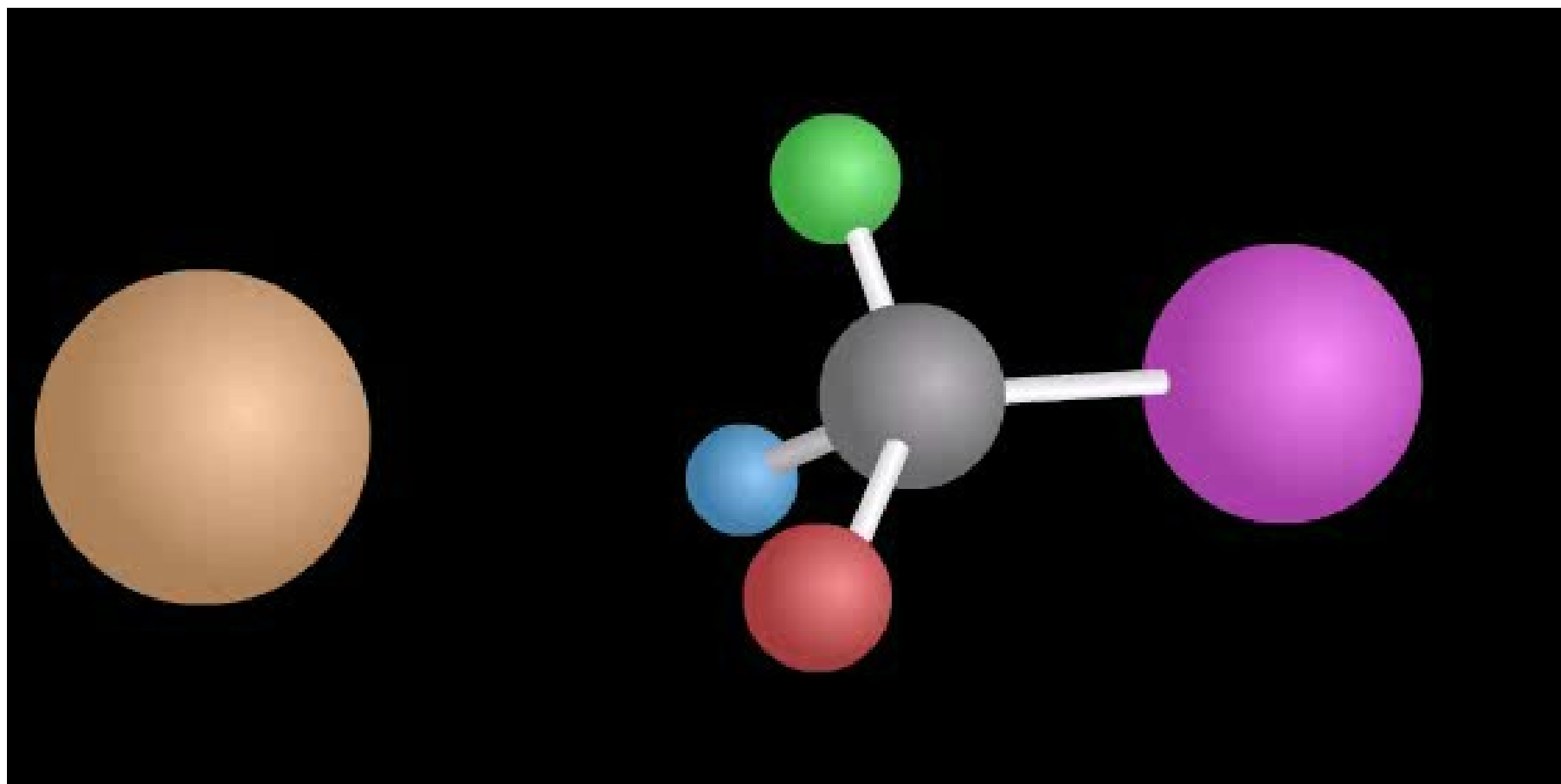
C^{sp^3}



Substitute S_N1

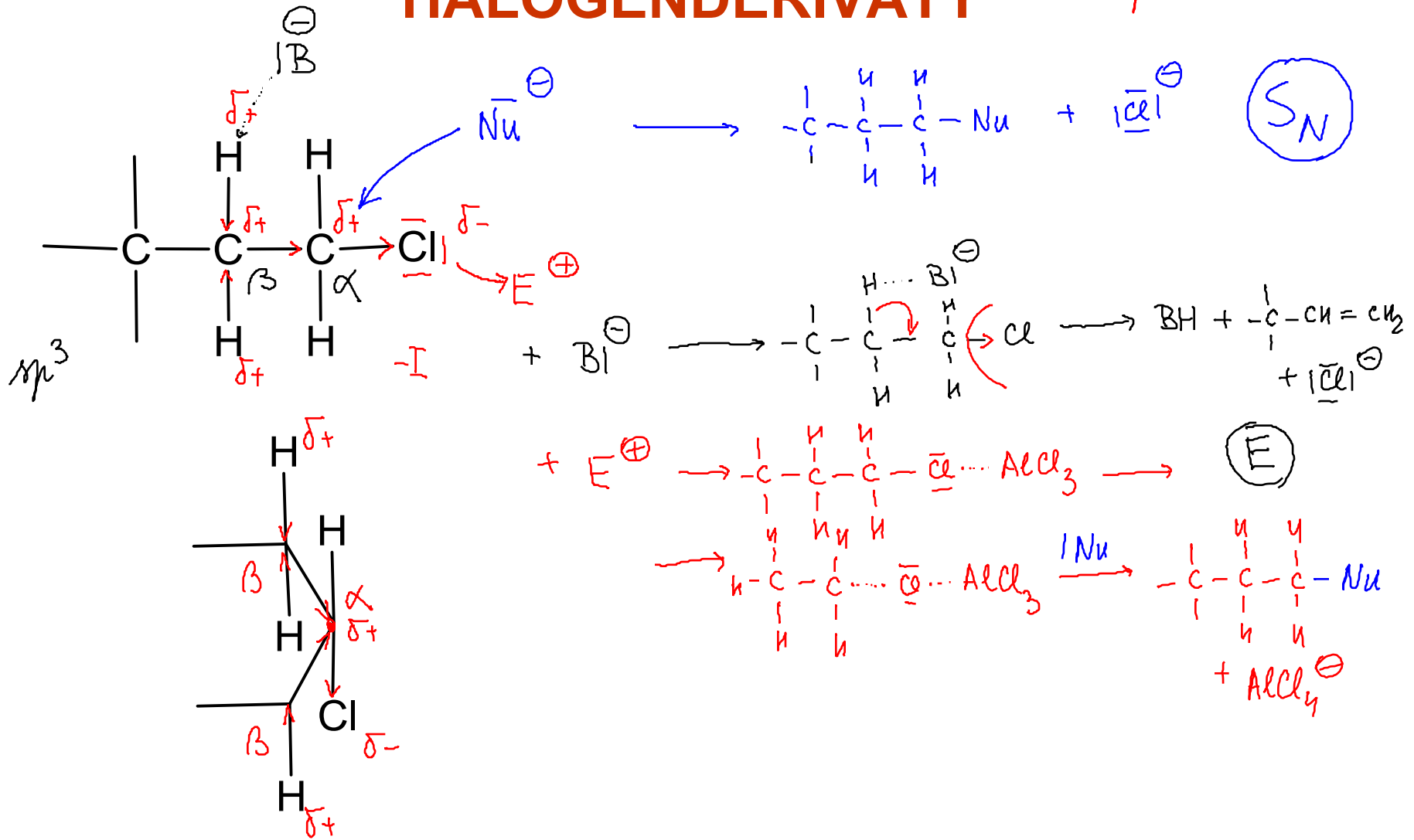


Substituce S_N2

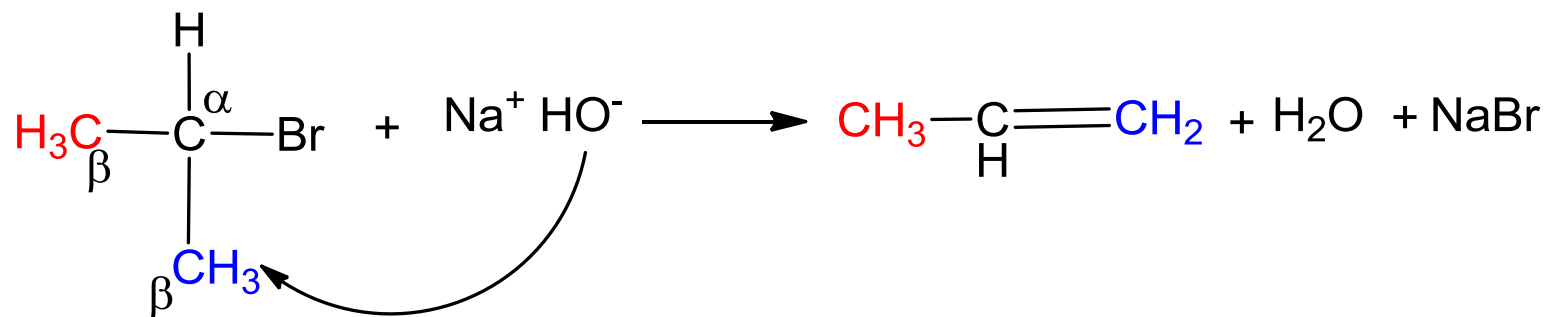
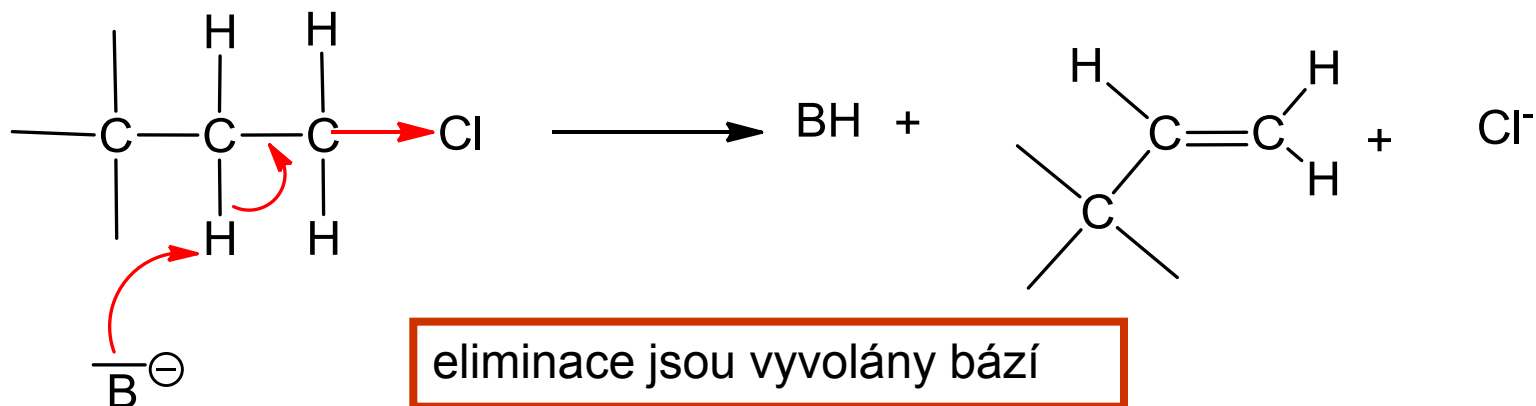


HALOGENERIVÁTÝ

C^{sp^3}



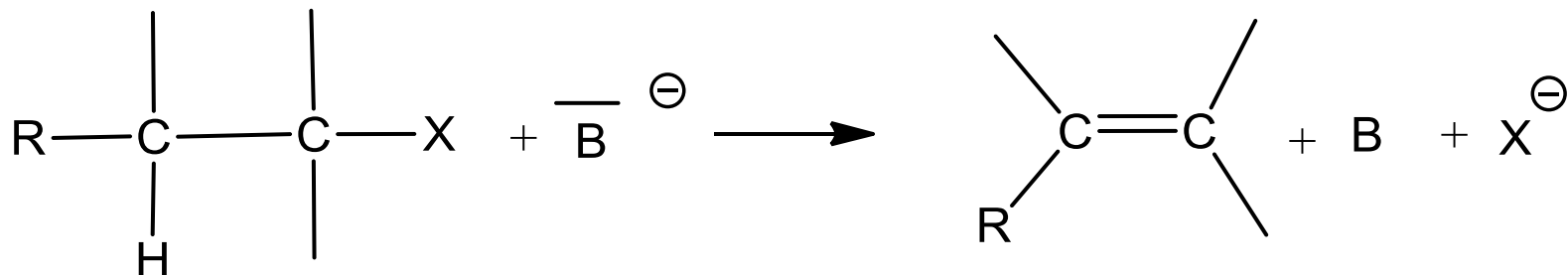
Eliminace



při eliminaci se odštěpuje
halogen a vodíkový atom
na β -C atomu

Eliminace probíhají opět
mechanismem
monomolekulárním (E1) nebo
bimolekulárním (E2)

Eliminace E1



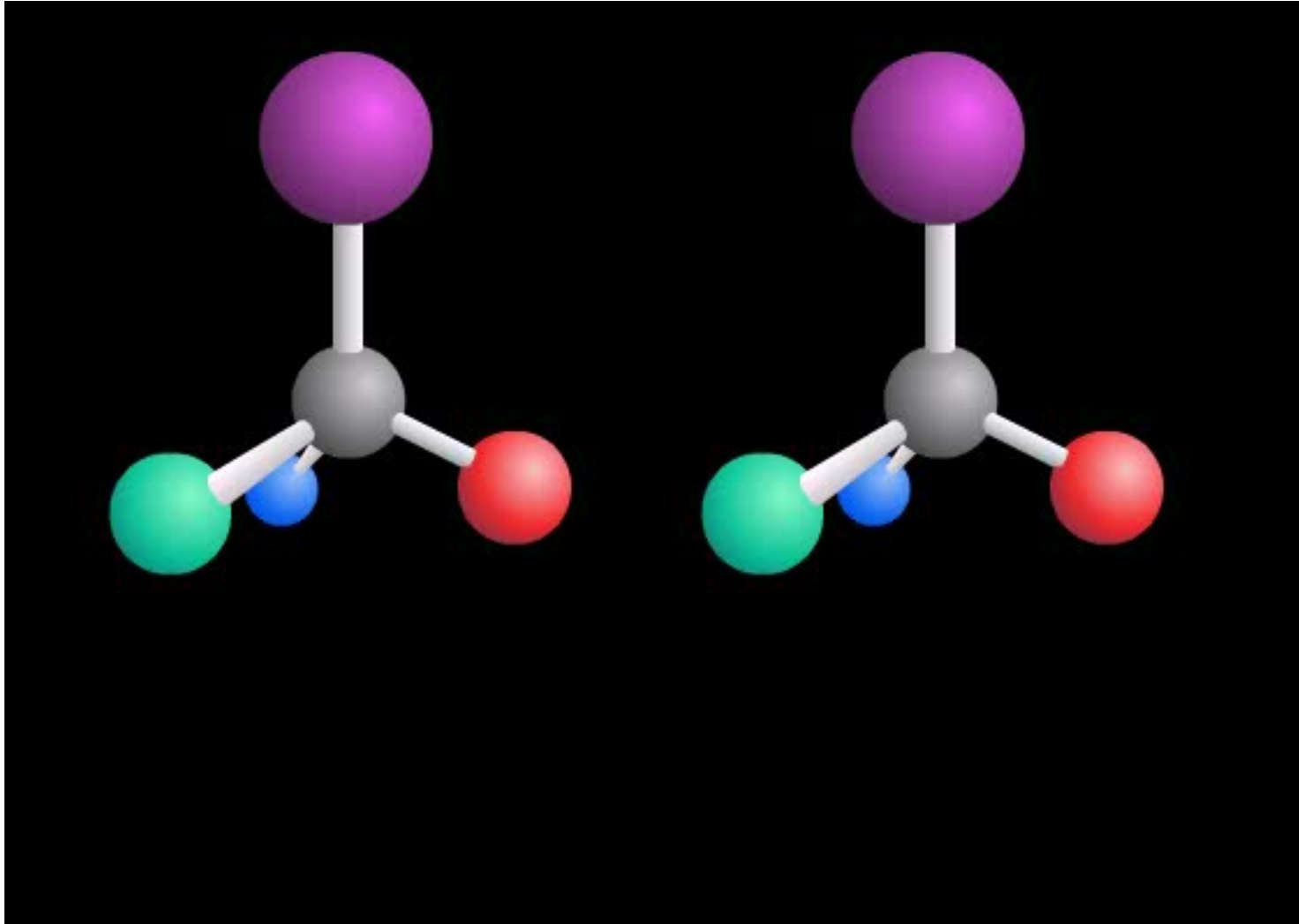
$$v = k \cdot [RX] = - \frac{d[RX]}{dt} = + \frac{d[\text{alken}]}{dt}$$

reakce monomolekulární - eliminace E1

reakce charakteristická pro **rozvětvené halogenderiváty**

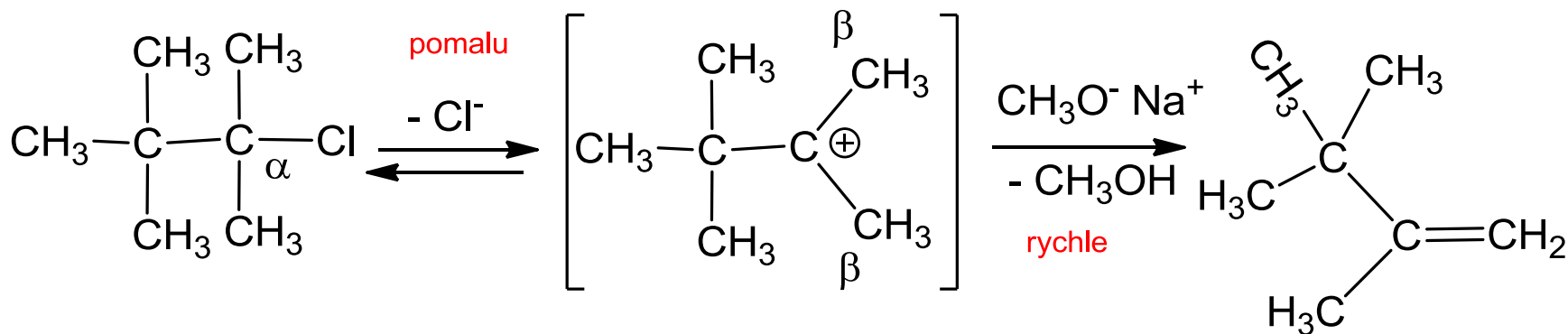
Reakční koordináta

Substituce S_N1 a podobnost s E1



Eliminace E1

Průběh eliminací E1 začíná stejně jako u S_N1 reakcí tvorbou karboniového iontu a je tedy typický pro terciární halogenderiváty

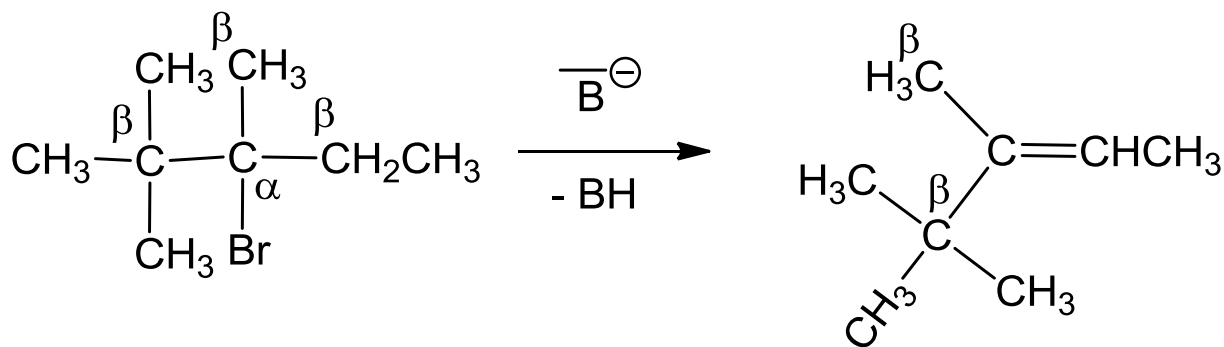


rychlost určující krok

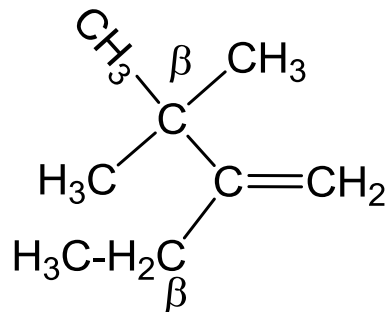
Eliminace E1

U nesymetrických halogenderivátů, kde jsou různé typy β -vodíkových atomů, platí **Zajcevovo pravidlo**:

K eliminaci dochází tak, že vzniká termodynamicky nejstabilnější olefin (odštěpuje se vodíkový atom z takového β -uhlíku, aby vznikal olefin s nejvíce substituovanou dvojnou vazbou)



hlavní produkt

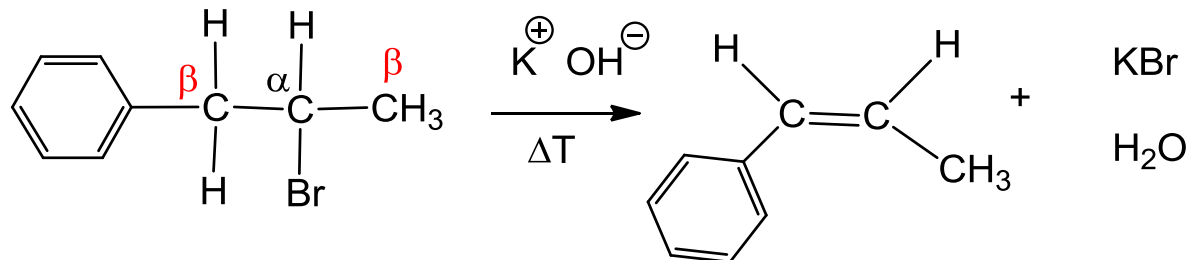
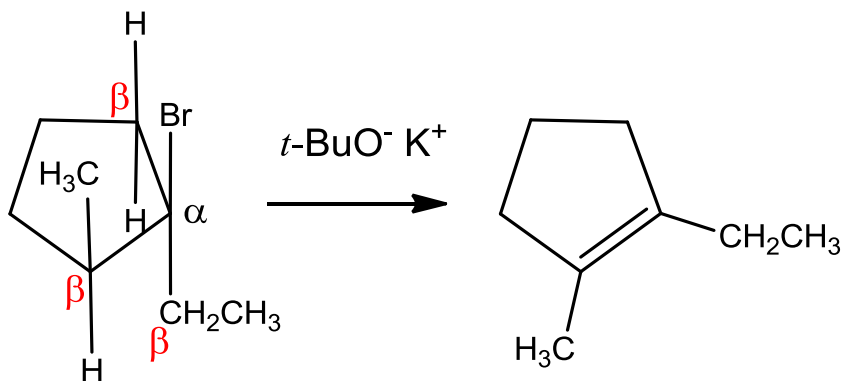


**teoreticky
možný produkt
nevzniká**

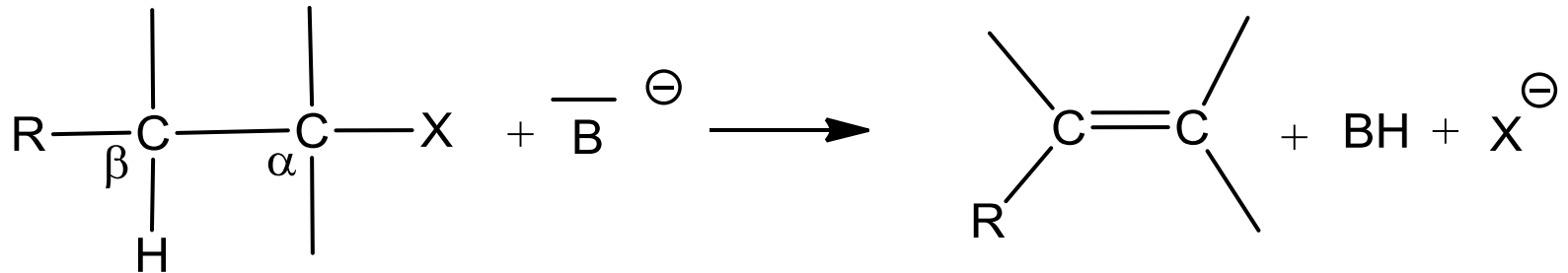
Eliminace – Zajcevovo pravidlo

U nesymetrických halogenderivátů, kde jsou různé typy β -vodíkových atomů, platí **Zajcevovo pravidlo**:

K eliminaci dochází tak, že vzniká termodynamicky nejstabilnější olefin (odštěpuje se vodíkový atom z takového β -uhlíku, aby vznikal olefin s nejvíce substituovanou dvojnou vazbou)



ELIMINACE E2



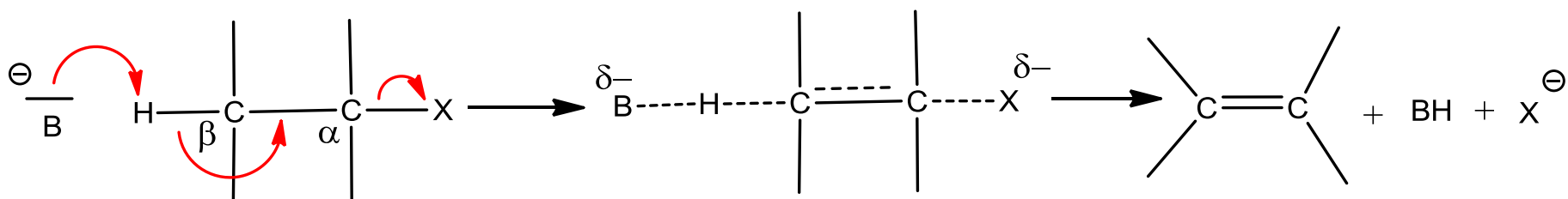
$$v = k \cdot [\text{RX}] \cdot [\text{B}]^{\ominus} = - \frac{d[\text{RX}]}{dt} = + \frac{d[\text{alken}]}{dt}$$

reakce bimolekulární - eliminace E2

reakce charakteristická pro **nerozvětvené halogenderiváty** v přítomnosti bází

E2.exe

MECHANISMUS ELIMINACE E2

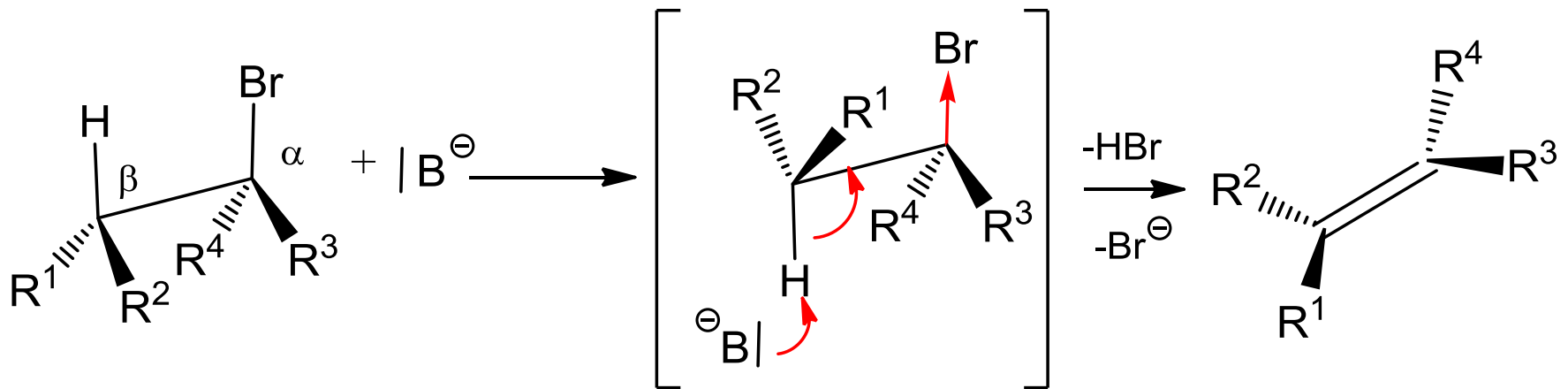


reakční koordináta:

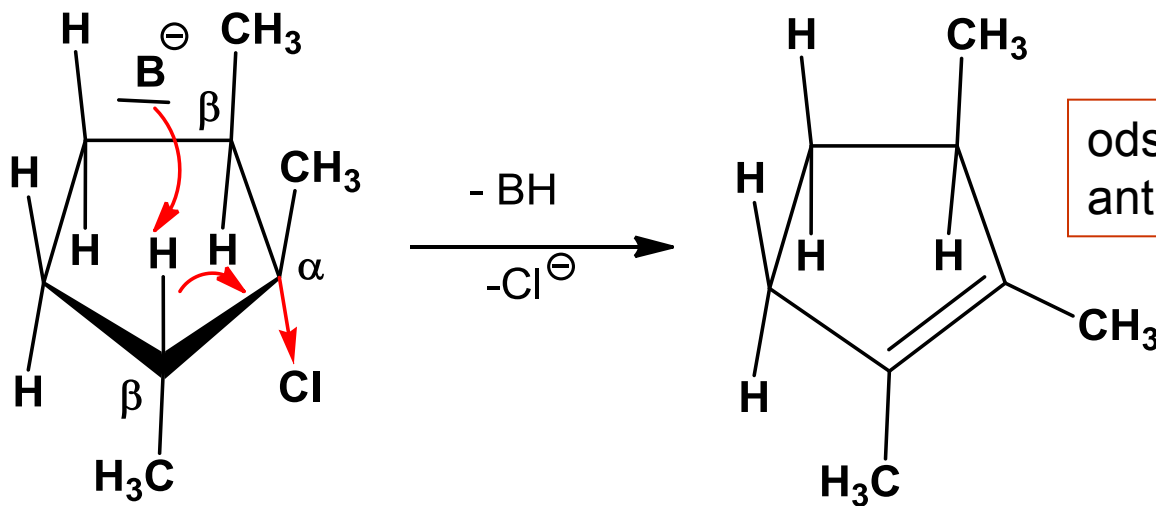
stereochemie E2: reakce probíhají stereospecificky

uspořádání před eliminací – atak vodíkového atomu v **antiperiplanární** konformaci vůči odstupujícímu halogenu tzv. **trans-eliminace**

ELIMINACE E2 - stereochemie

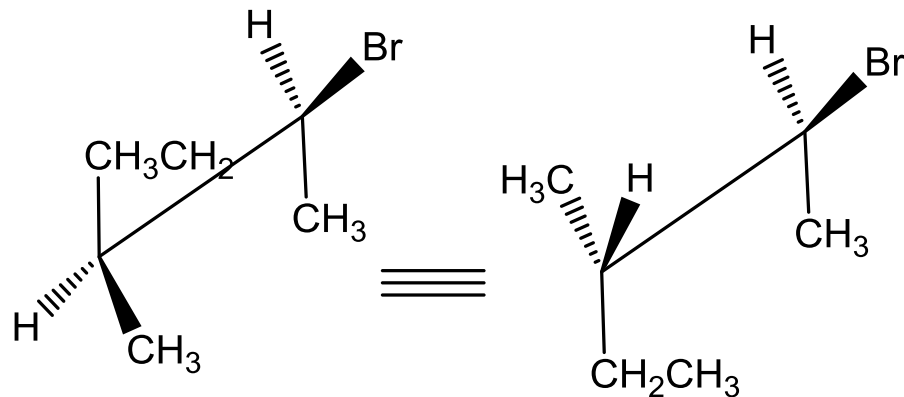
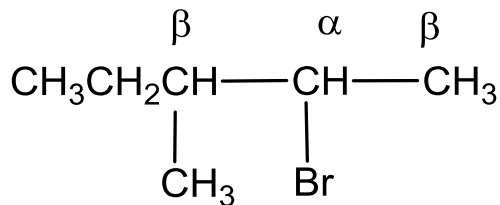


trans-eliminace

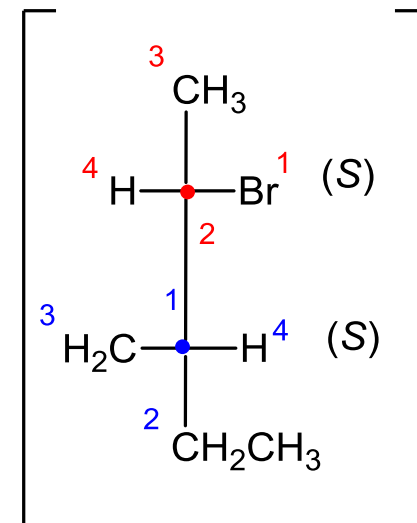
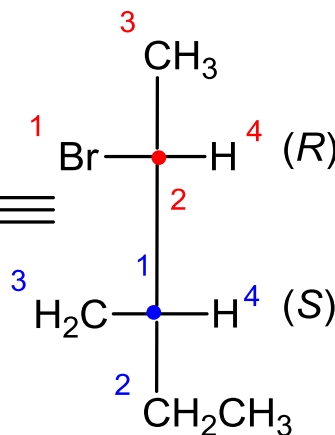
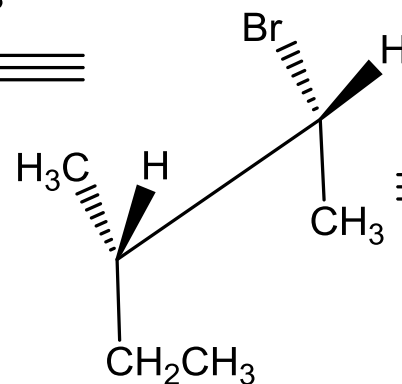
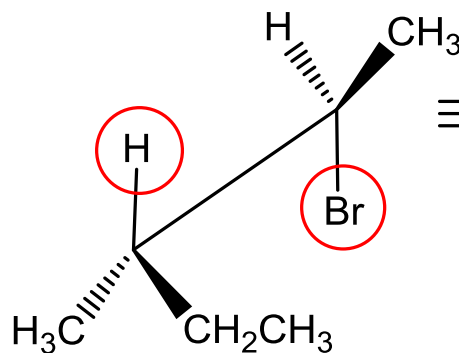


odstupující skupiny jsou v antiperiplanární konformaci

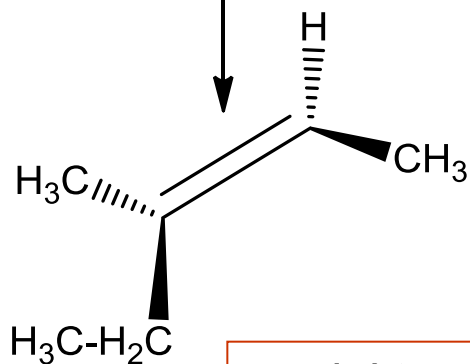
(2*R*,3*S*)-2-brom-3-methylpentan



1. napsat správný vzorec
2. zobrazit ve Fischerově projekci
3. určit správně stereochemii
4. najít podle Zajceva odstěpující se proton



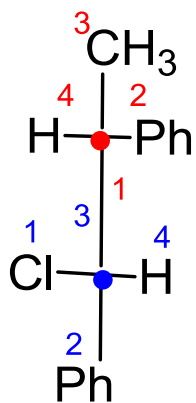
trans-



Eliminace probíhá stereospecificky trans.

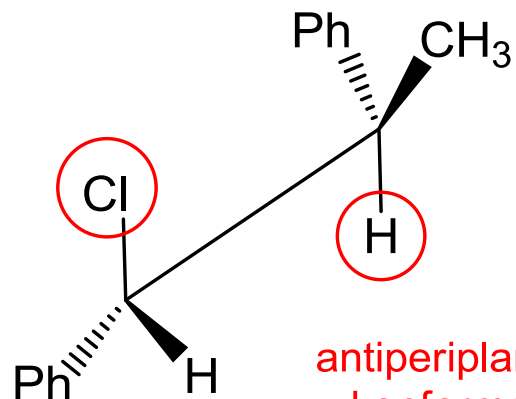
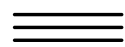
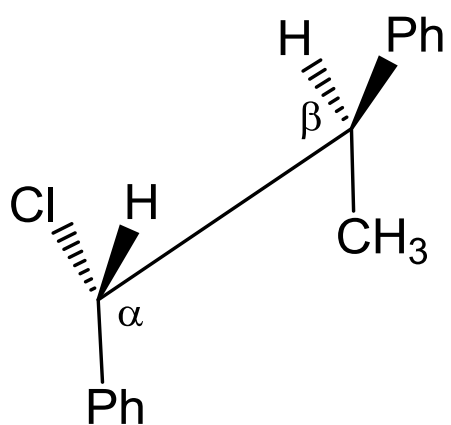
5. orientovat odstupující skupiny do antiperiplanární konformace
6. odstěpit odcházející skupiny a správně pojmenovat

produktem reakce je **(Z)-3-methylpent-2-en**



(*R*)

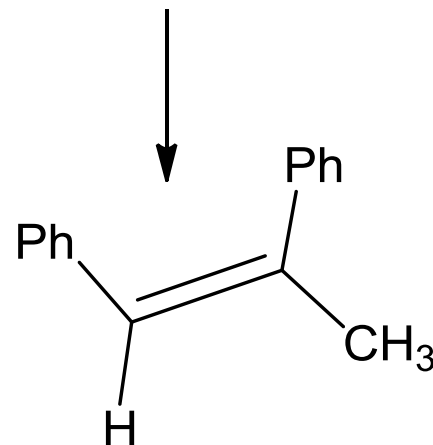
(*R*)



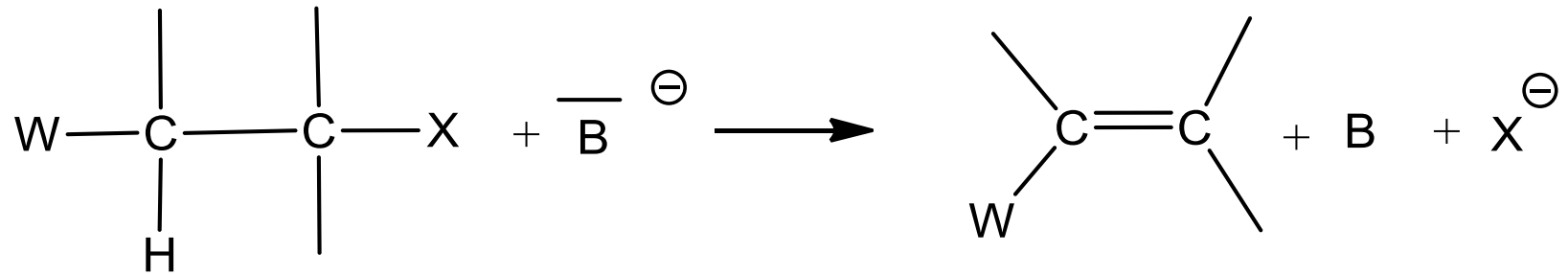
antiperiplanární
konformace

produkt:

(*Z*)-1,2-difenypropén



Eliminace E1cB



$$v = k \cdot [\text{RX}] = - \frac{d[\text{RX}]}{dt} = + \frac{d[\text{alken}]}{dt}$$

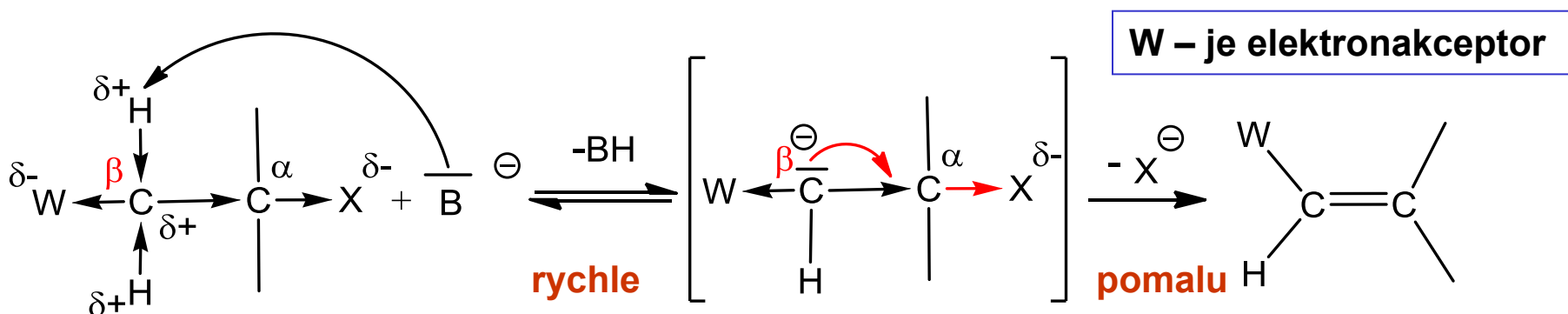
W – je elektronakceptor

eliminace monomolekulární katalyzovaná bází

reakce charakteristická pro halogenderiváty s kyselým vodíkem, který je primárně odštěpen bází a pak v pomalém kroku odstupuje halogenid. anion

Reakční koordináta

Eliminace E1cB - mechanismus



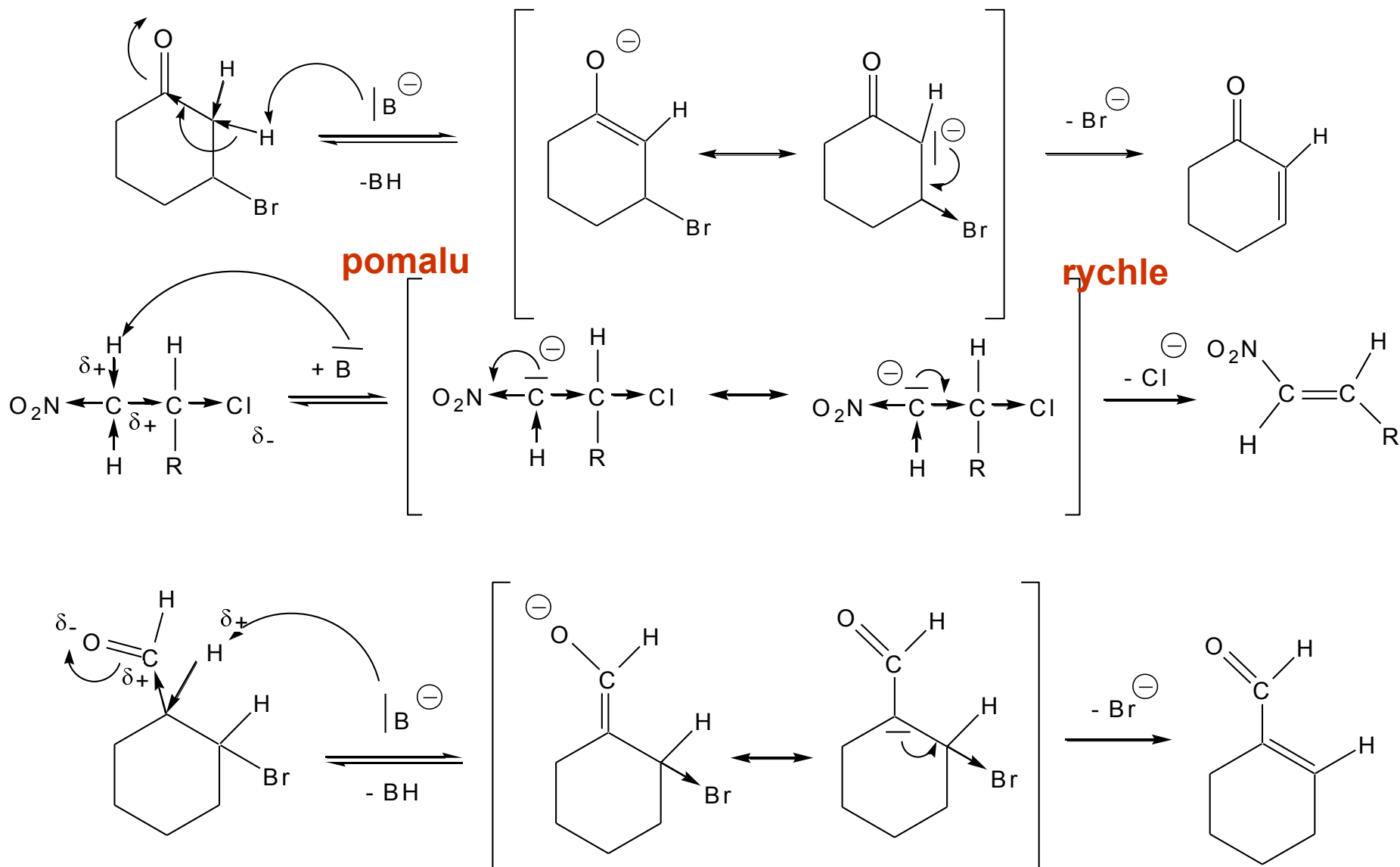
$$v = k \cdot [RX] = - \frac{d[RX]}{dt} = + \frac{d[\text{alken}]}{dt}$$

eliminace monomolekulární katalyzovaná bází

reakce charakteristická pro halogenderiváty s kyselým vodíkem, který je primárně odštěpen bází a pak v pomalém kroku odstupuje halogenid. anion

Reakční koordináta

Příklady E1cB eliminací



Vlivy faktorů na substituci a eliminaci

(výběr podmínek k usměrnění reakcí)

	S_N1 / S_N2	$E1 / E2$	S / E
Teplota	-	-	preferuje E
Efekt báze			
- koncentrace báze (zvýšení)	preference S_N2	preference E2	preference E
-objemnost	S_N1	E2	E
-síla báze (zvýšení)	S_N1	E2	E
Efekt nukleofilu	S_N2	E2	S
Efekt struktury substrátu			
- vzrůst α -větvení	S_N1	E1	E
- vzrůst β -větvení	S_N1	E2	E

Běžné typy eliminací

Eliminace halogenovodíků
vody
halogenů

- dehydrohalogenace
- dehydratace
- dehalogenace

sulfonových
kyselin

terciárních
aminů

- Hofmannova eliminace kvarteních
amonium hydroxidů

kyseliny octové

- pyrolýza acetátů

COS + MeSH

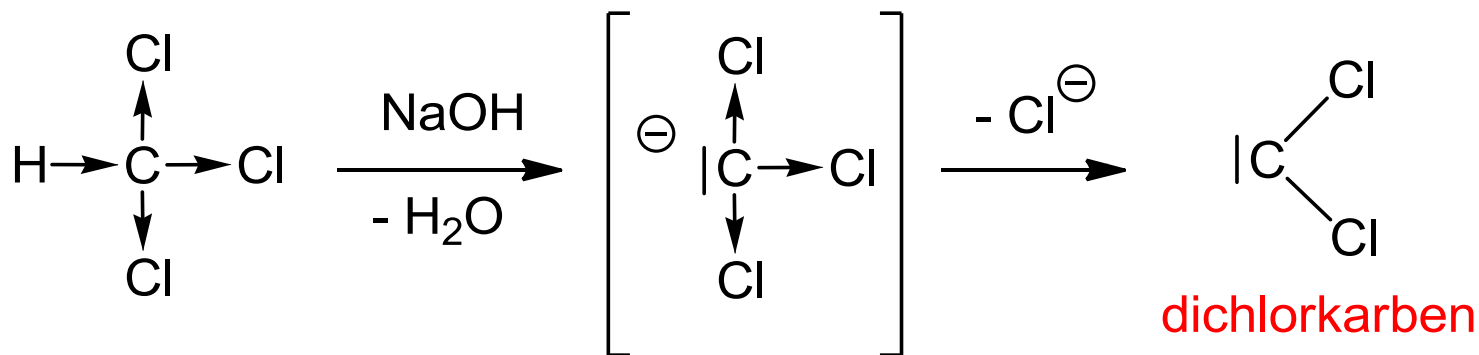
- Čugajevova reakce

hydroxylaminu

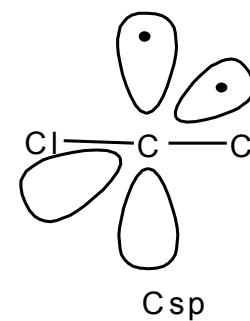
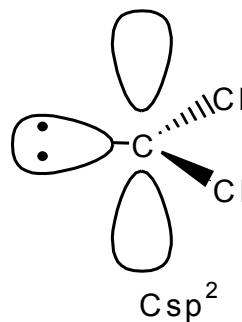
- Copeho eliminace aminoroxidů

Eliminace 1,1- (α -eliminace)

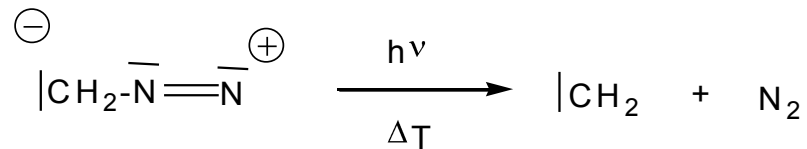
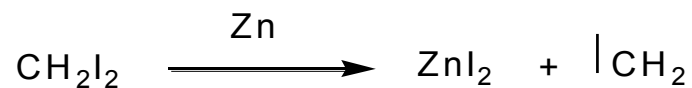
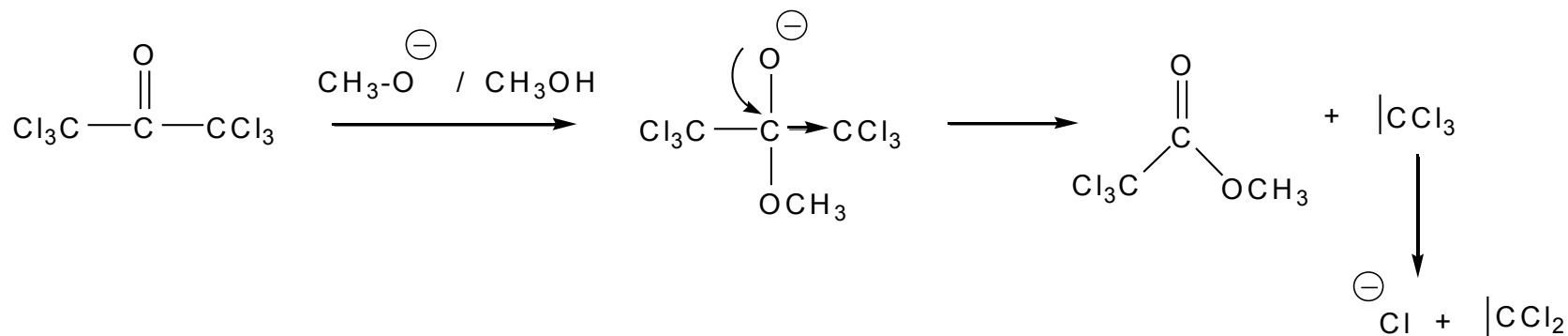
α -eliminace jsou spojeny s přípravou reaktivních struktur elektrofilního charakteru – **karbenů**



tvorba karbenů probíhá u systémů, kde není β -vodík

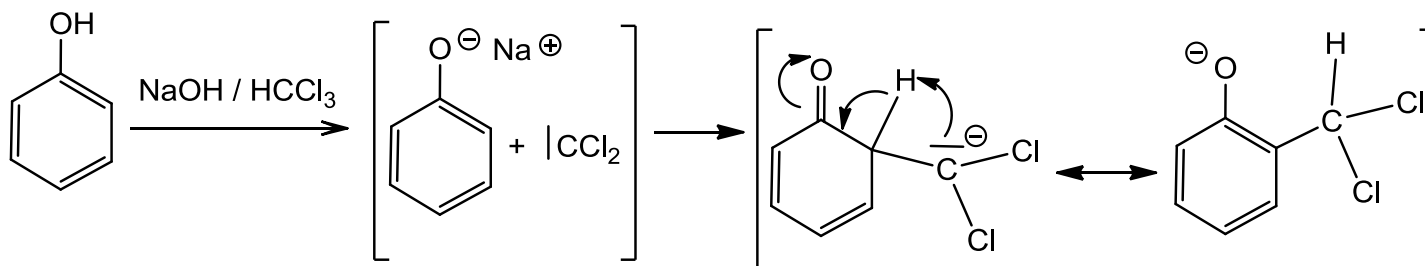
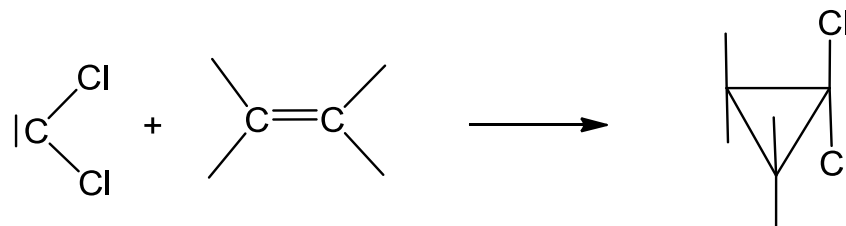


Jiné metody přípravy karbenů



Karbeny a jejich vlastnosti

typickou vlastností karbenů je **elektrofilita** – reakce se systémy elektrondonorními



Reimerova – Tiemannova reakce

