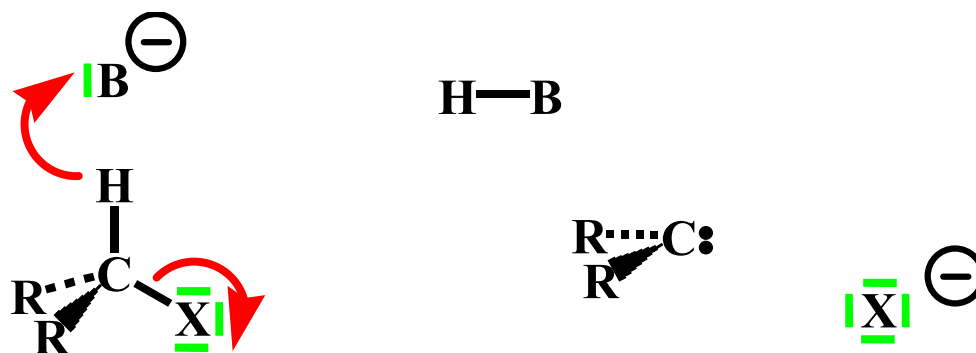


Eliminációs reakciók

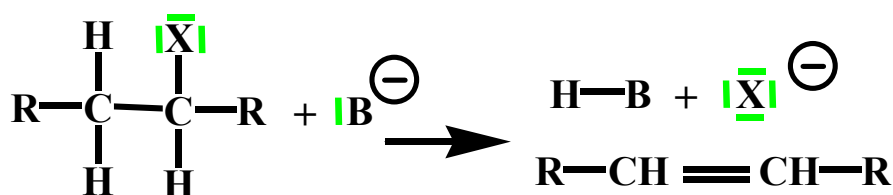
Amennyiben egy szénatomhoz távozó csoport kapcsolódik és ugyanazon a szénatomon egy (az ábrákon „B”-vel jelölt) bázis által protonként leszakítható hidrogén is található, a nukleofil szubsztitúció mellett vagy helyett 1,1-elimináció is lejátszódhat: ennek eredménye karbén intermedier keletkezése. Ez a reaktív intermedier a reakcióközegben azonnal továbbreagál a reakciópartnertől függő termékek keletkezése közben. A karbén intermedier térszerkezete függ attól, hogy elektronjai azonos spinállapotban (triplett karbén 2 párosítatlan elektronnal) vagy ellentétes spinállapotban (szingulett karbén nemkötő elektrópárral).



1,1-elimináció (α -elimináció)

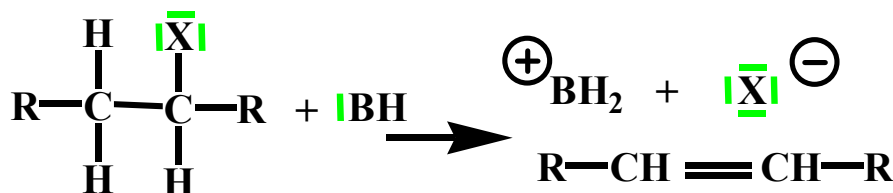
karbén
(reaktív intermedier)

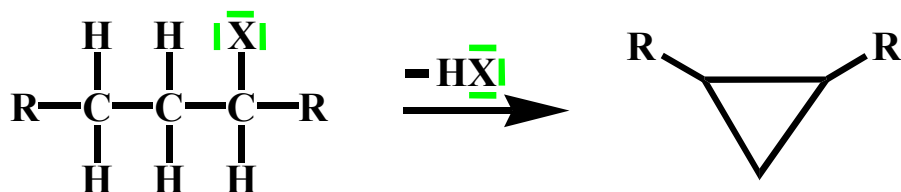
A protonként lehasítható hidrogén a távozó csoporthoz kapcsolódó szénatom melletti szénről (1,2-elimináció), sőt annál távolabbi szénről (lásd pl. 1,3-elimináció) is eltávozhat, így a nukleofil szubsztitúcióknak ezekben az esetekben is konkurens reakciója lehet az elimináció. A proton lehasítását negatív töltéssel rendelkező bázis és magányos elektrópáros semleges molekula egyaránt végezheti. A reakció eredményeként 1,2-elimináció esetében többszörös kötés (a kiválasztott példákban olefinkötés), 1,3-elimináció esetében pedig 3-tagú gyűrű alakulhat ki.



1,2-elimináció (β -elimináció)

olefin

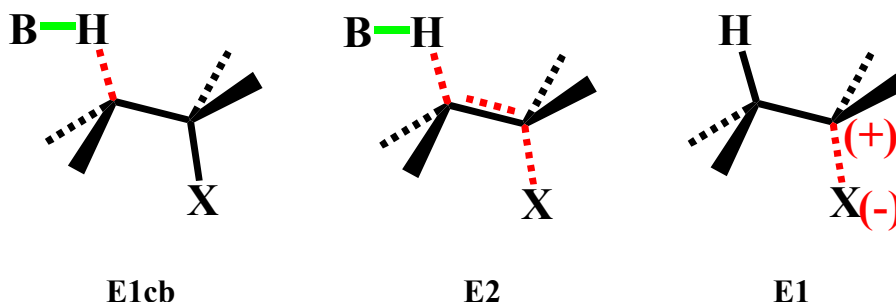




1,3-elimináció (γ -elimináció)

gyűrűs vegyület

Az igen elterjedt 1,2-eliminációnak több változata ismert (ezek határesetként tekintendők, nem mindig érvényesülnek tisztán):

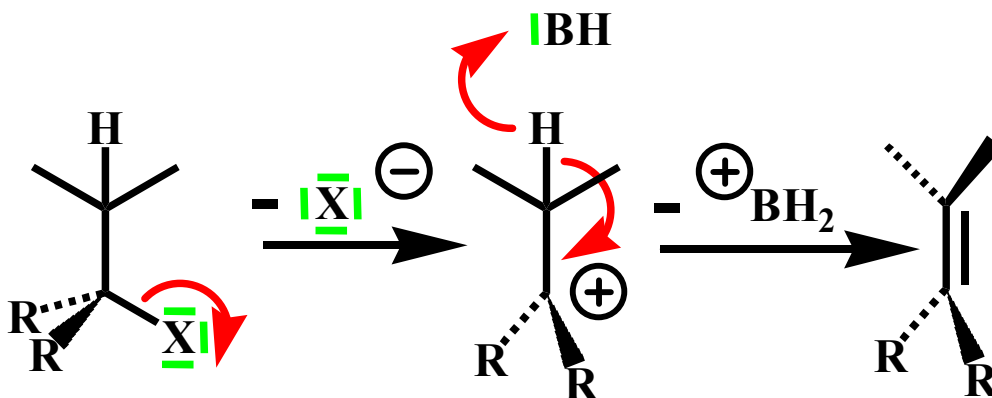


E1cb

E2

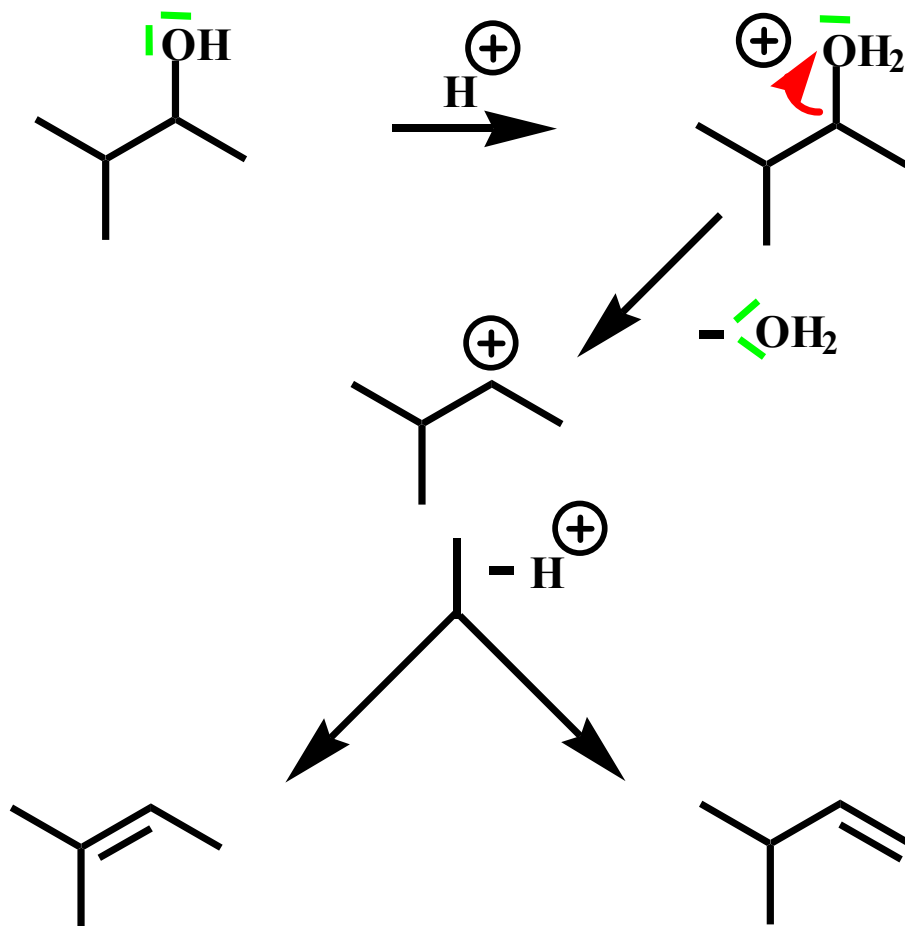
E1

Az **E1** elimináció során a sebességmeghatározó lépés a távozó csoport lehasadása (jobb oldali ábra, az elhasadó kötés piros szaggatott vonallal jelölve), ami gyakorlatilag egy heterolitikus disszociációnak felel meg. A kinetikai egyenletben csak a disszociáló molekula (RX) koncentrációja szerepel ($v = k [RX]$).



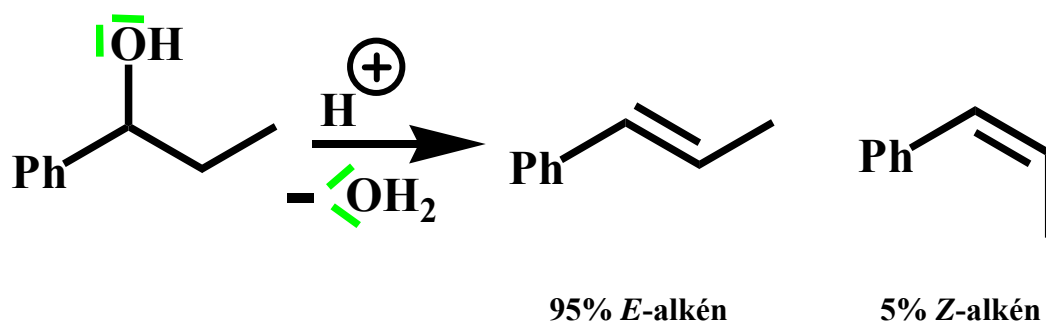
E1 elimináció akkor játszódik le könnyen, ha a heterolízis eredményeképpen stabilis karbénium ion (pl. terciér, allil, benzil) keletkezhet: ez szükséges, de nem elégséges feltétel. Terciér halogenidek esetében például (amelyeknél a nukleofil szubsztitúció csak S_N1 mechanizmust követhet), az 1,2-elimináció erős bázisokkal (pl. etoxid anion) **E2** mechanizmus szerint is lejátszódhat, míg gyengébb bázisok alkalmazása (pl. etanol, hidrogénszulfát ion) az **E1** mechanizmusnak kedvez. Szekunder halogenidek is reagálhatnak esetenként **E1** mechanizmus szerint, viszont a primer halogenidekre ez nem jellemző.

Az **E1** eliminációs reakciókban gyakran figyelhető meg regioszelektivitás: ha erre lehetőség van, a reakcióban a több elágazást tartalmazó stabilisabb alkén keletkezik fő termékként.

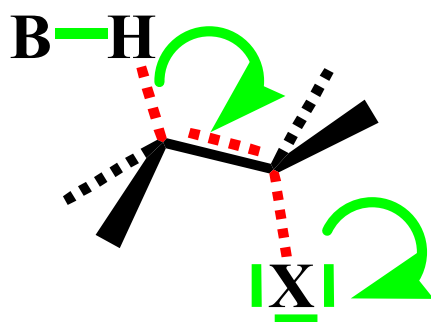


stabilisabb alkén: fő termék

Az E1 eliminációs reakcióban sztereoselektivitást is megfigyeltek. Az alábbi példában a stabilisabb sztereoizomer *E*-alkén keletkezett nagy szelektivitással. (Vigyázat: tetszőleges szubsztituensek esetében nem mindig az *E*-izomer a stabilisabb!)



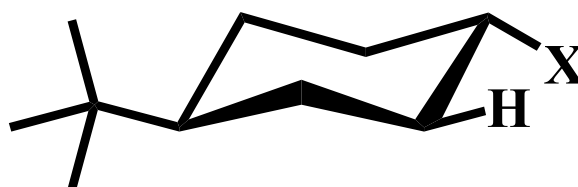
Az E2 mechanizmusú elimináció kinetikai egyenlete másodrendű, a bázis koncentrációja is szerepel benne: ($v = k [RX] [B^-]$). A folyamat egyetlen átmeneti állapoton keresztül, egy lépésben játszódik le: a bázis kapcsolatba lép a hidrogénnel és a kötések átrendeződése szimultán játszódik le.



Amennyiben ki tud alakulni egy olyan konformáció a molekulában, amelyikben a lehasadó hidrogén és az „X” csoport tökéletesen anti-periplanáris állásúak, az E2 elimináció könnyen lejátszódik és *anti*-sztereomechanizmust követ. Ez valósul meg bizonyos ciklohexánszármazékok esetében:

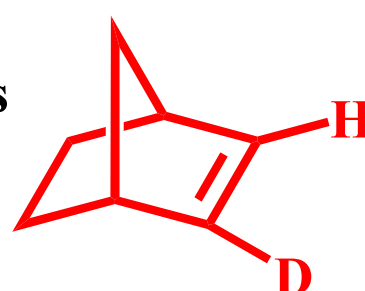
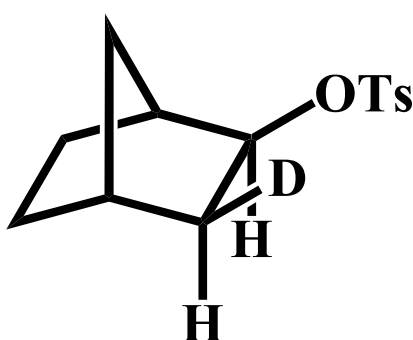
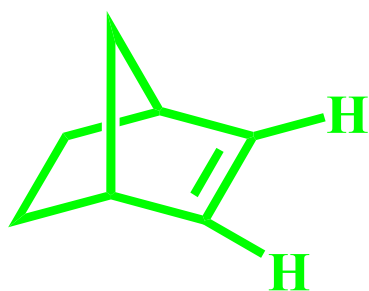


cis-1-X-4-terc-butil-ciklohexán
„H” és „X” anti-periplanáris
E2 elimináció 500 x gyorsabb,
mint a *transz*-izomer esetében

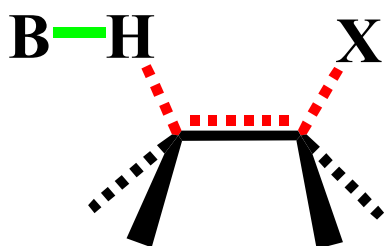


transz-1-X-4-terc-butil-ciklohexán

Amennyiben a molekula szerkezete nem engedi meg olyan konformáció kialakulását, amelyben a két kilépő csoport anti-periplanáris állású, az elimináció gyakran *szin*-sztereomechanizmus szerint játszódik le. Az alábbi áthidalt gyűrűs deuterált alkohol toluolszulfonsavval alkotott észterében a hidrogének és a toziloxicsoprt nem kerülhetnek anti-periplanáris helyzetbe. A kísérletek azt mutatták, hogy az eliminációs reakcióban 98%-ban a zölddel jelölt, bal oldali olefin képződik, ami a „D” és „OTs” *szin*-sztereomechanizmusú eliminációjára utal.



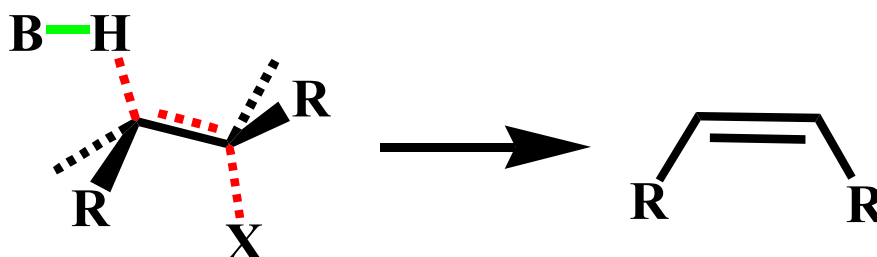
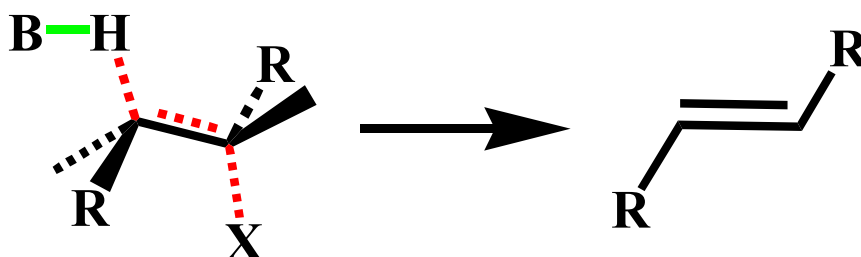
98%-ban ez képződik



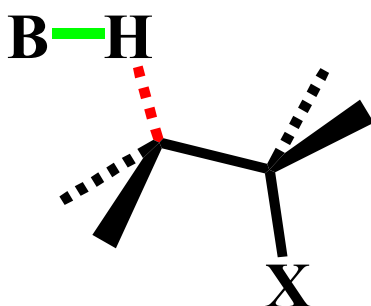
szin-sztereomechanizmusú E2

Az **E2** elimináció regioszelektivitásáról annyit mondhatunk, hogy – hasonlóan az **E1** eliminációhoz – gyakran vezet a stabilisabb, több elágazást tartalmazó alkénhoz, azonban nagy térigényű bázisok esetén a termékarány eltolódhat a kevésbé stabilis, kevesebb elágazást tartalmazó alkén irányába (a nagy térigényű bázis a zsúfoltabb szénatomon lévő hidrogénhez kevésbé fér hozzá).

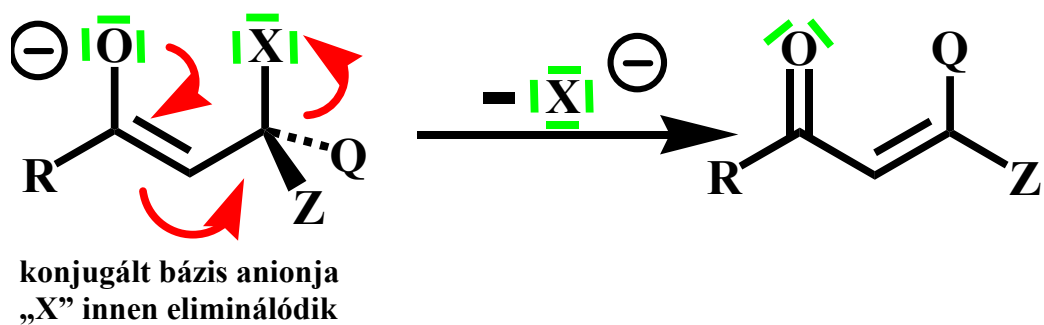
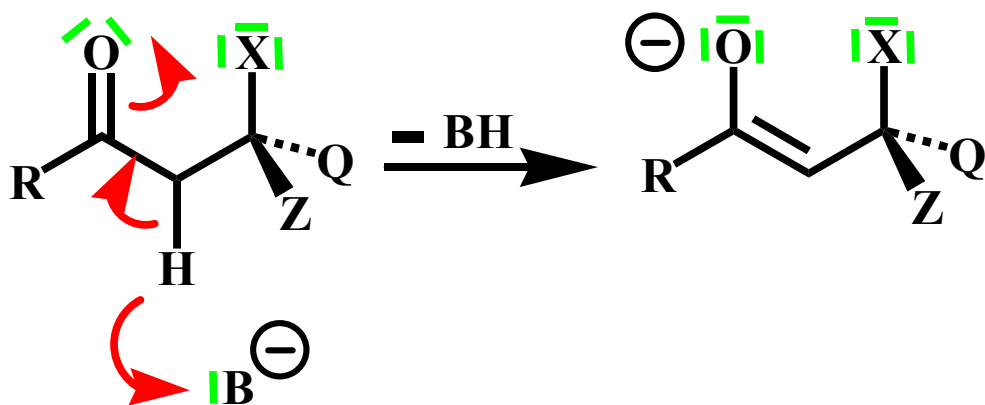
Az **E2** elimináció lehet sztereospecifikus, amennyiben az átmeneti állapotban csak egyetlen konformációban kerülhet hidrogén a távozó csoporthoz képest kedvező térhelyzetbe (lásd az alábbi példákat). Ilyenkor a csoportok a végtermékben megőrzik az átmeneti komplexben elfoglalt relatív térhelyzetüket.



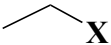
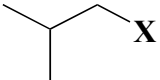
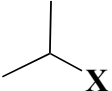
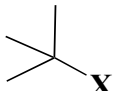
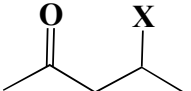
Az **E1_{cb}** mechanizmusú elimináció sebességmeghatározó lépése sokban hasonlít az **E1** sebességmeghatározó lépéséhez, bár az **E1_{cb}** kinetikai egyenlete bonyolultabb és tartalmazza a bázis koncentrációját is. A reakció lényege, hogy a (gyors, megfordítható) deprotonálás eredményeképpen a kiindulási molekula konjugált bázisának anionja keletkezik és az elimináció ezen játszódik le (**cb**: **conjugate base**).



Ez a mechanizmus akkor valósul meg könnyen, ha pl. a távozó hidrogén melletti szénatomhoz (nem az „X” szénatomjáról van szó) oxocsoport kapcsolódik.



A következő oldalon található táblázat különböző szubsztrátumok nukleofilekkel lejátszódó reakcióinak várható kimeneteléről ad tájékoztatást.

| Szubsztrátum | Gyenge nukleofil pl. H ₂ O, ROH (savas közeg) | Gyengén bázikus nukleofil pl. I ⁻ , RS ⁻ | Erősen bázikus kis térigényű nukleofil pl. CH ₃ O ⁻ | Erősen bázikus nagy térigényű nukleofil pl. t-BuO ⁻ |
|---|--|--|--|---|
| metil- CH ₃ —X | nincs reakció | S _N 2 | S _N 2 | S _N 2 |
| primer-  | nincs reakció | S _N 2 | S _N 2 | E2 |
| térgátolt primer-  | nincs reakció | S _N 2 | E2 | E2 |
| szekunder-  | S _N 1, E1 (lassú) | S _N 2 | E2 | E2 |
| tercier-  | E1, S _N 1 | S _N 1, E1 | E2 | E2 |
| β-oxo  | E1cB | E1cB | E1cB | E1cB |