

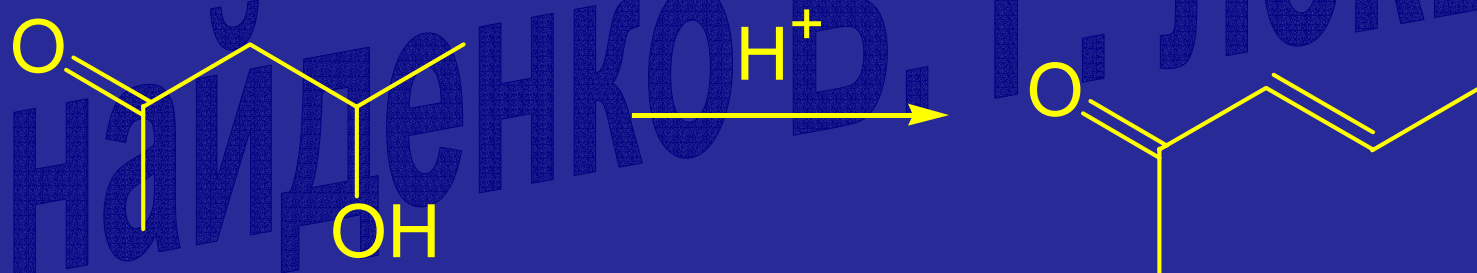
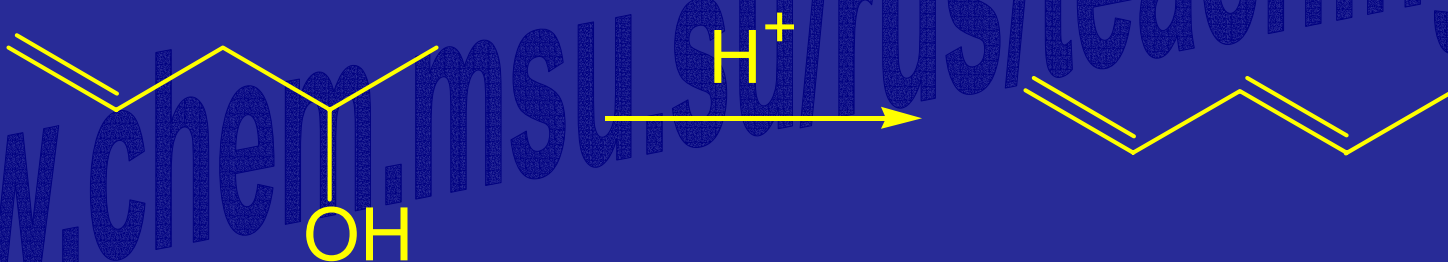
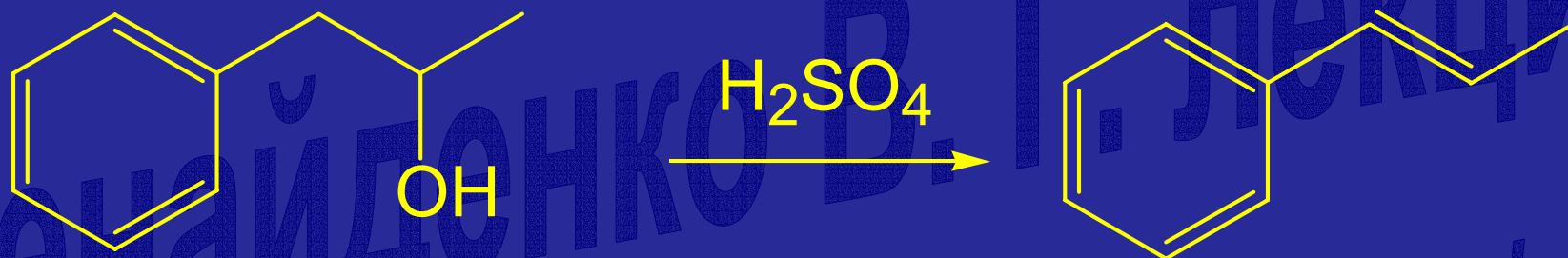
# Лекция 20

## Элиминирование

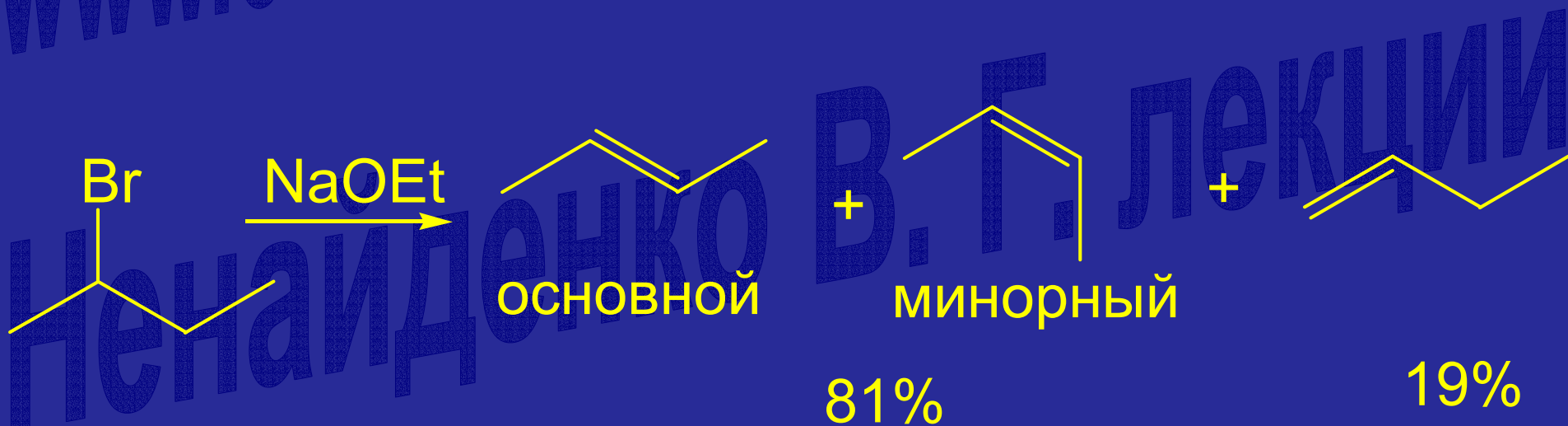
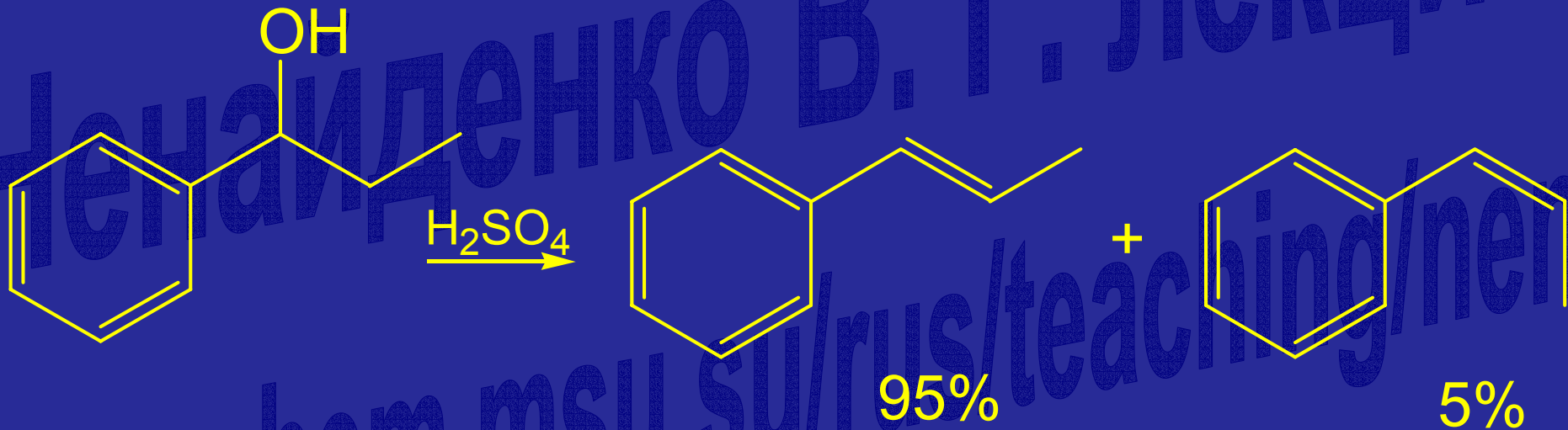
- ◆ Litterae thesaurum est
- ◆ Наука – это сокровище

- ◆ Стереохимия элиминирования: *анти*-элиминирование. Влияние конформационного положения функциональных групп в циклоалканах на их реакционную способность на примере реакций замещения, отщепления.
- ◆ Использование реакций *анти*-элиминирования в галогеналканах для синтеза алкенов, диенов и алкинов.
- ◆ Механизм E1cb, примеры использования, Fmoc-защитная группа, как пример участия в процессе элиминирования E1cb.
- ◆ Примеры син-элиминирования. Термолиз сложных эфиров, ксантогенатов (Чугаев), N-оксидов (Коуп).

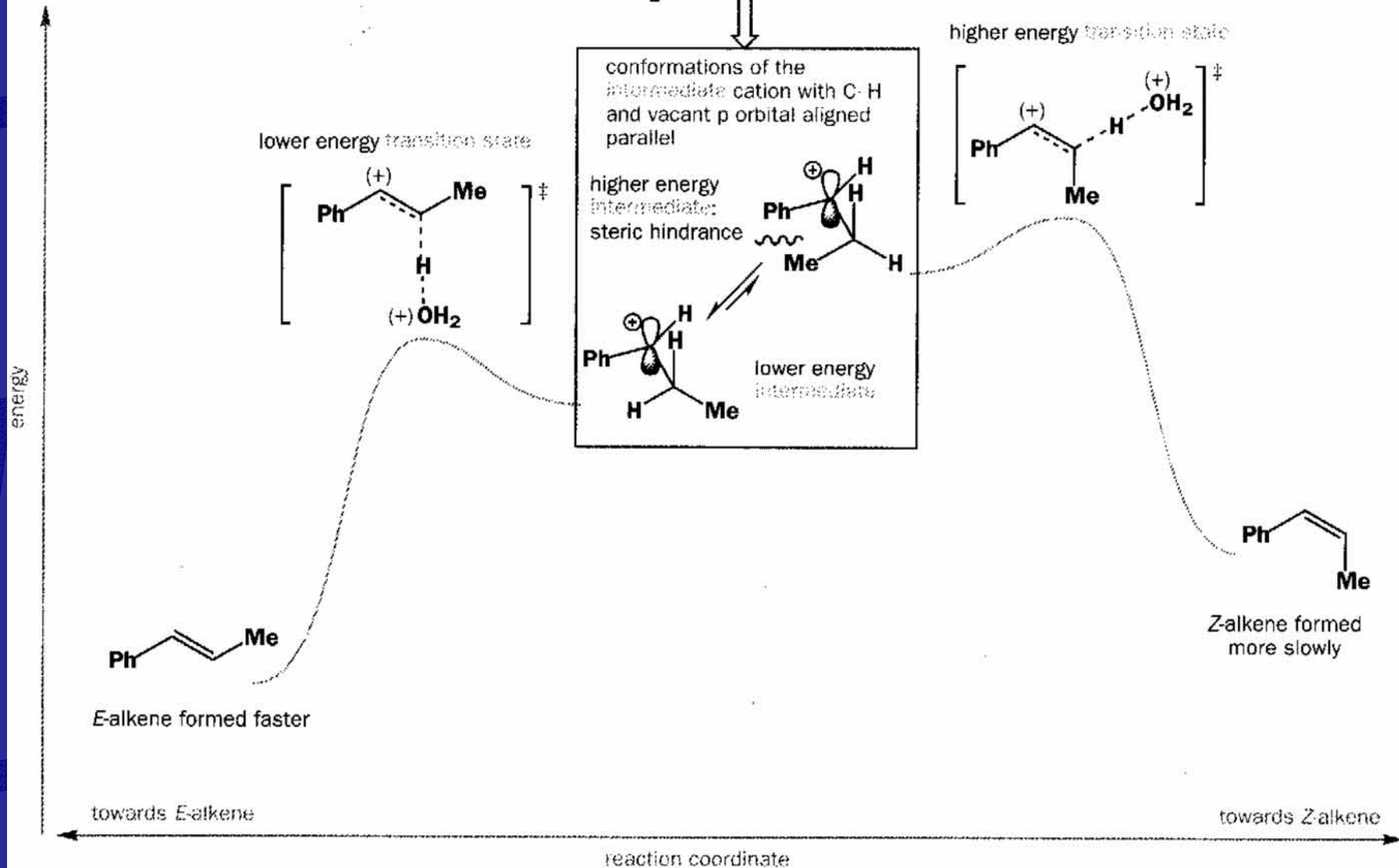
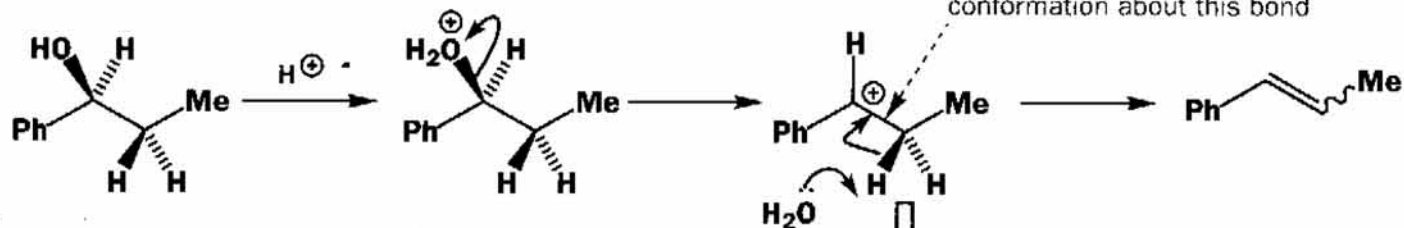
# Наличие сопряжения выгодно

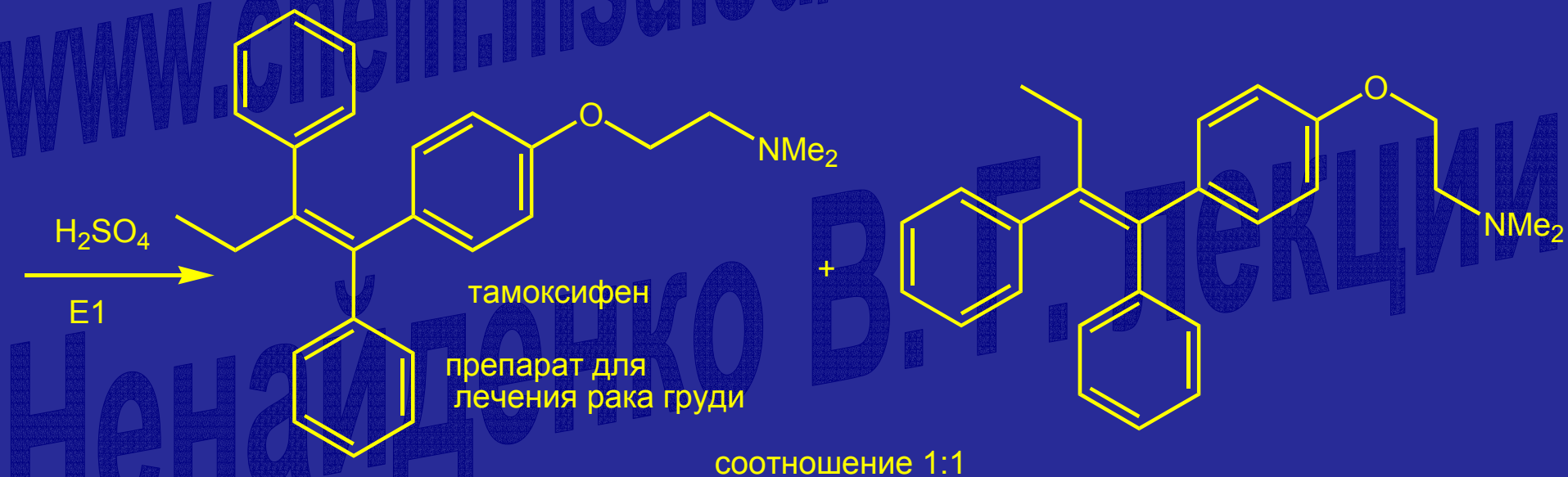
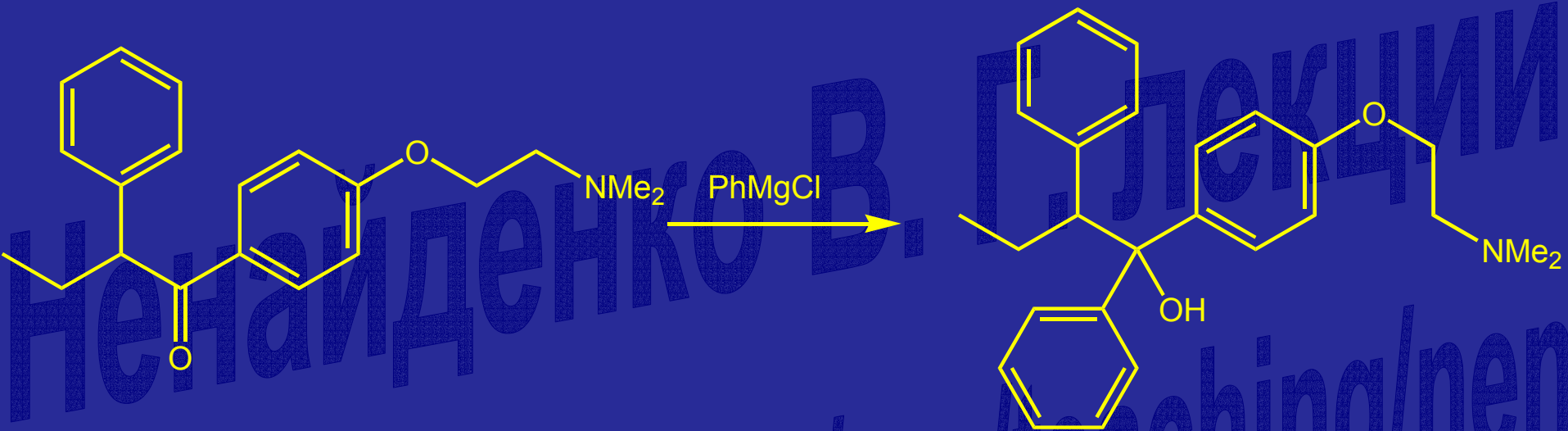


# Стереоселективность элиминирования



stereoselective formation of an *E*-alkene





две конформации  
с сопланными H и X

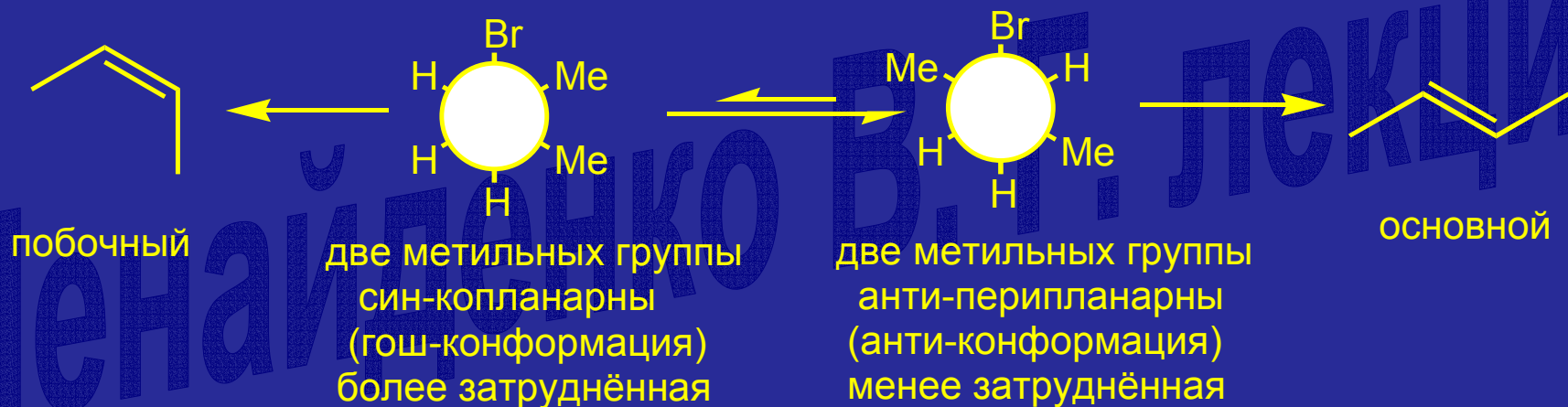


син-перипланарная  
конформация  
(заслонённая)

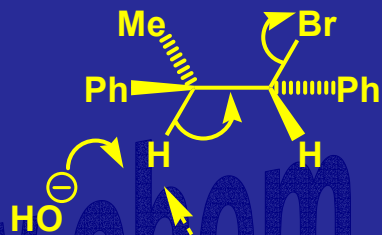
связи C-H и C-X параллельны



анти-перипланарная  
конформация  
(заторможенная)



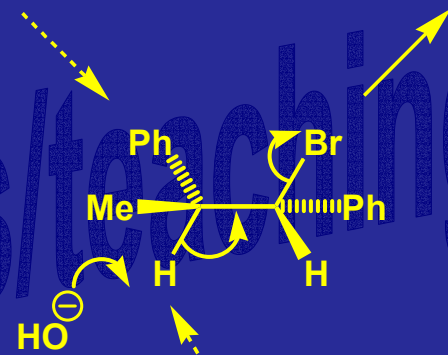
этот диастереомер при  
элиминировании даёт *E*-алкен



только этот протон  
может быть атакован  $\text{HO}^-$



этот диастереомер при  
элиминировании даёт *Z*-алкен



только этот протон  
может быть атакован  $\text{HO}^-$

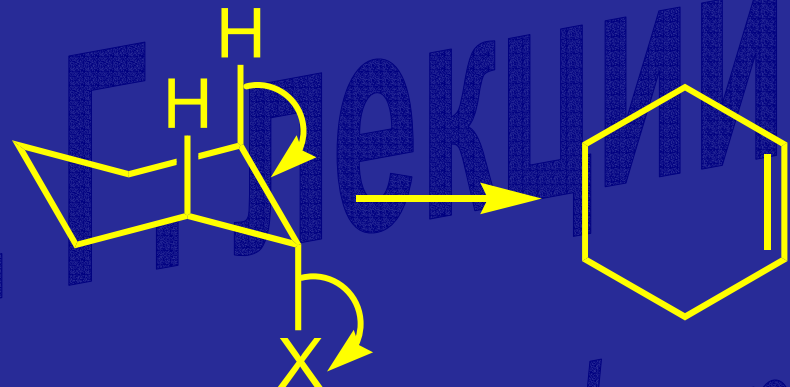




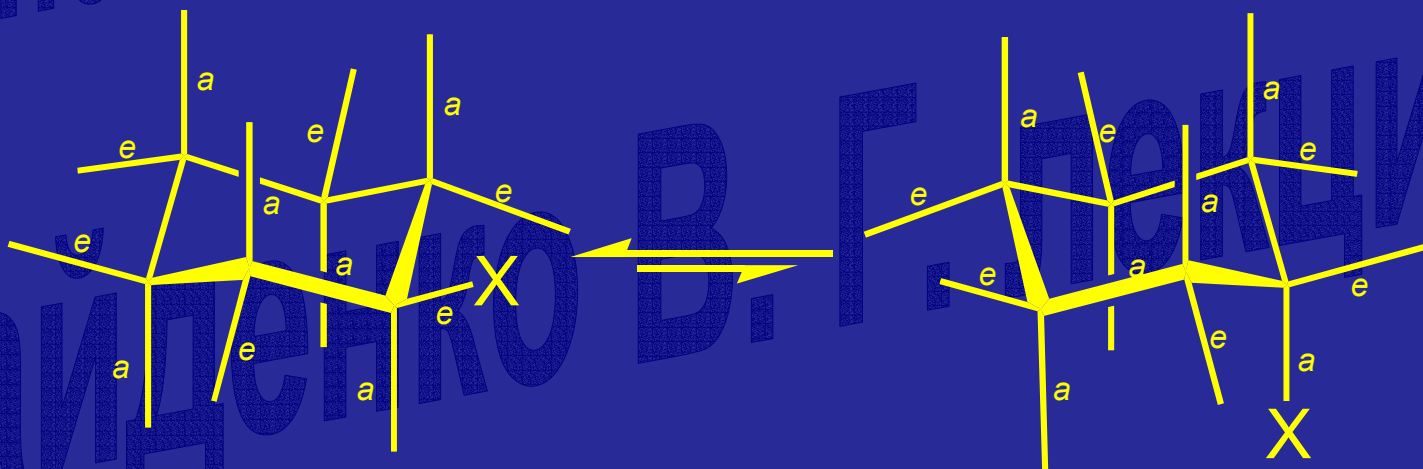
инверсия кольца



экваториальный X  
*анти*-перипланарен  
только C-C связям  
и не может отщепиться  
по E2 механизму



аксиальный X  
*анти*-перипланарен  
C-H связям  
так что элиминирование  
по E2 механизму возможно



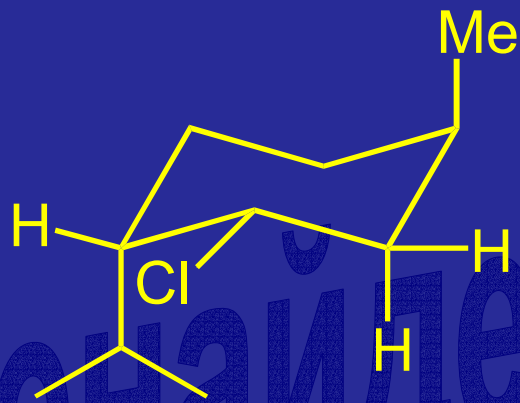
Элиминирование неоментилхлорида



Элиминирование ментилхлорида

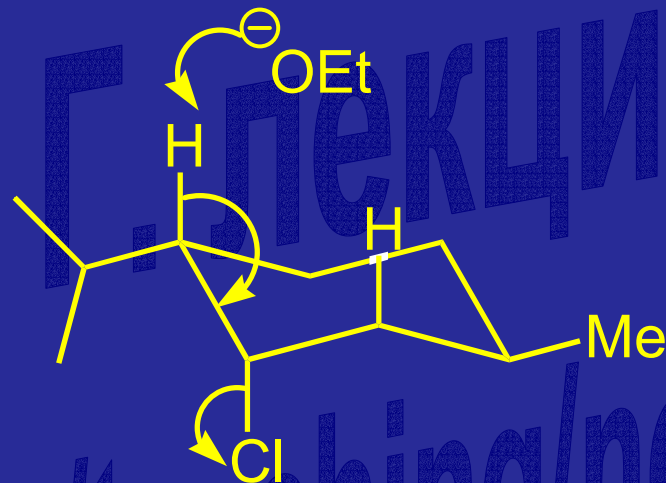


основная конформация неоментилхлорида



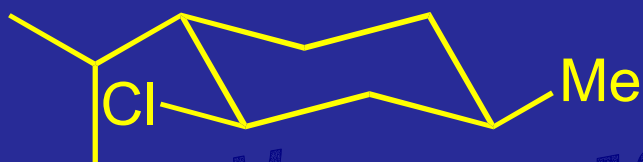
не подходит, т.к. нет анти-перипланарной C-H связи

инверсия кольца



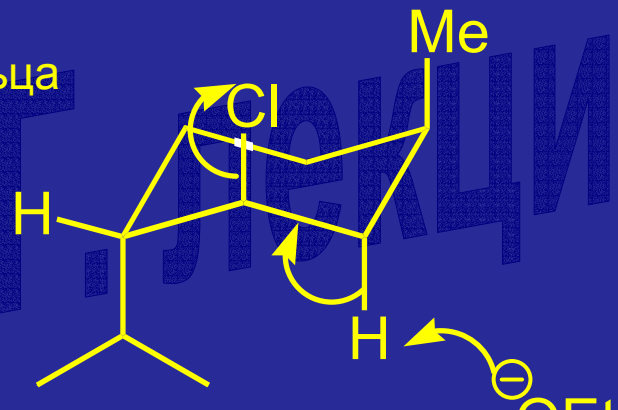
две анти-перипланарные C-H связи; элиминирование может давать разные продукты

основная конформация ментилхлорида



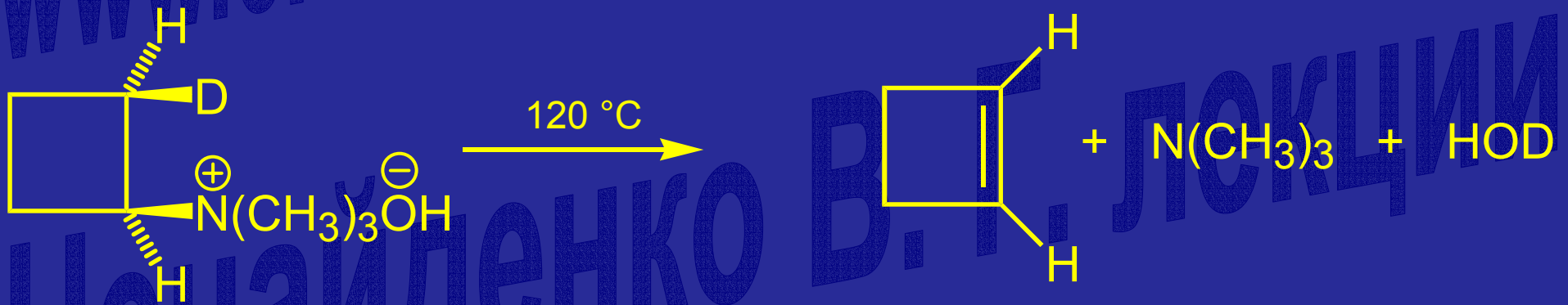
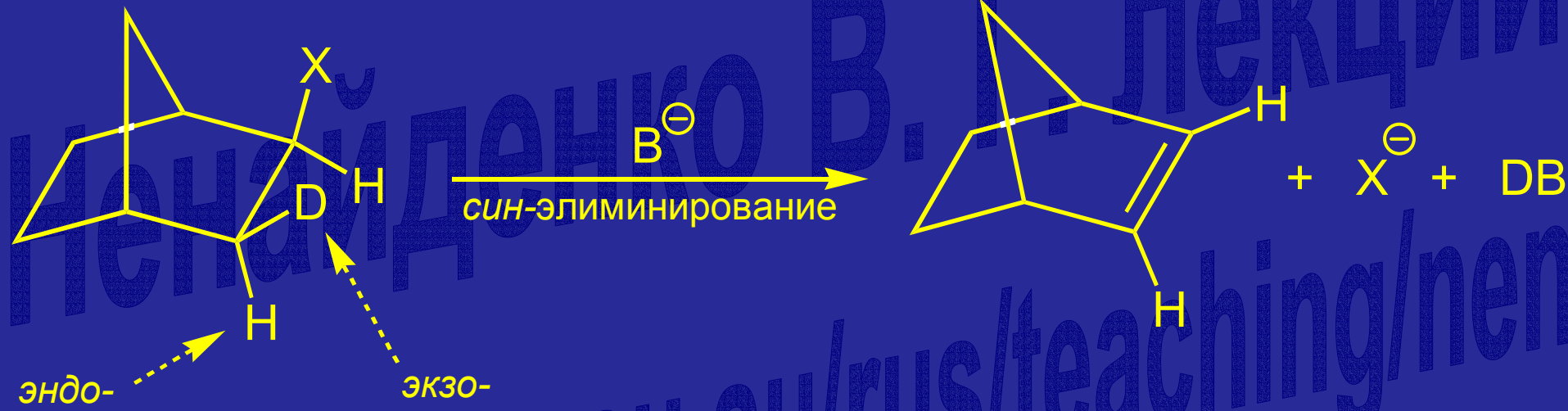
не подходит - нет анти-перипланарной C-H связи

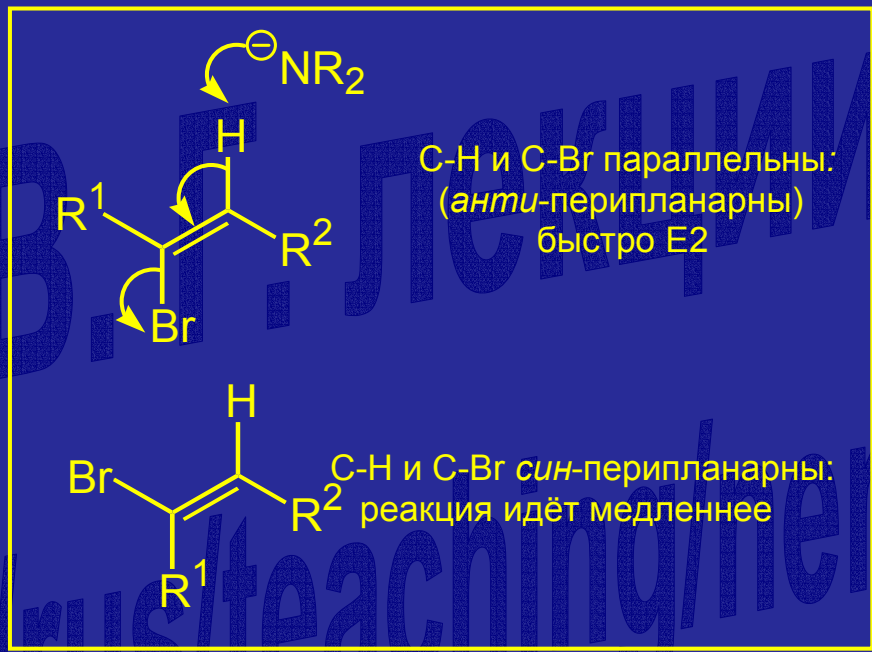
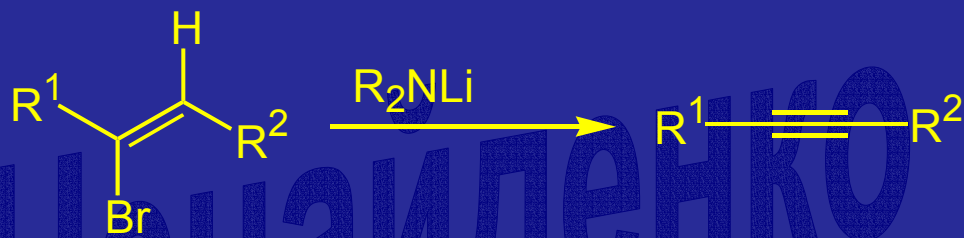
инверсия кольца



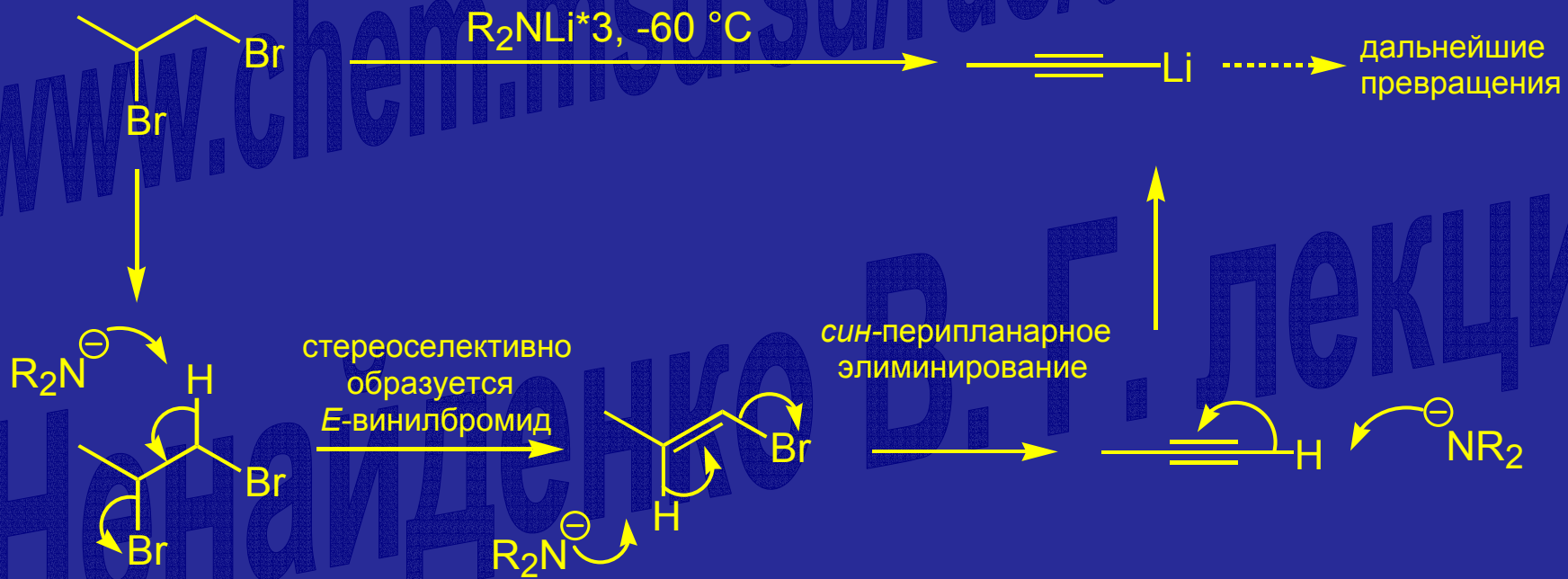
одна анти-перипланарная C-H связь - образуется один алкен

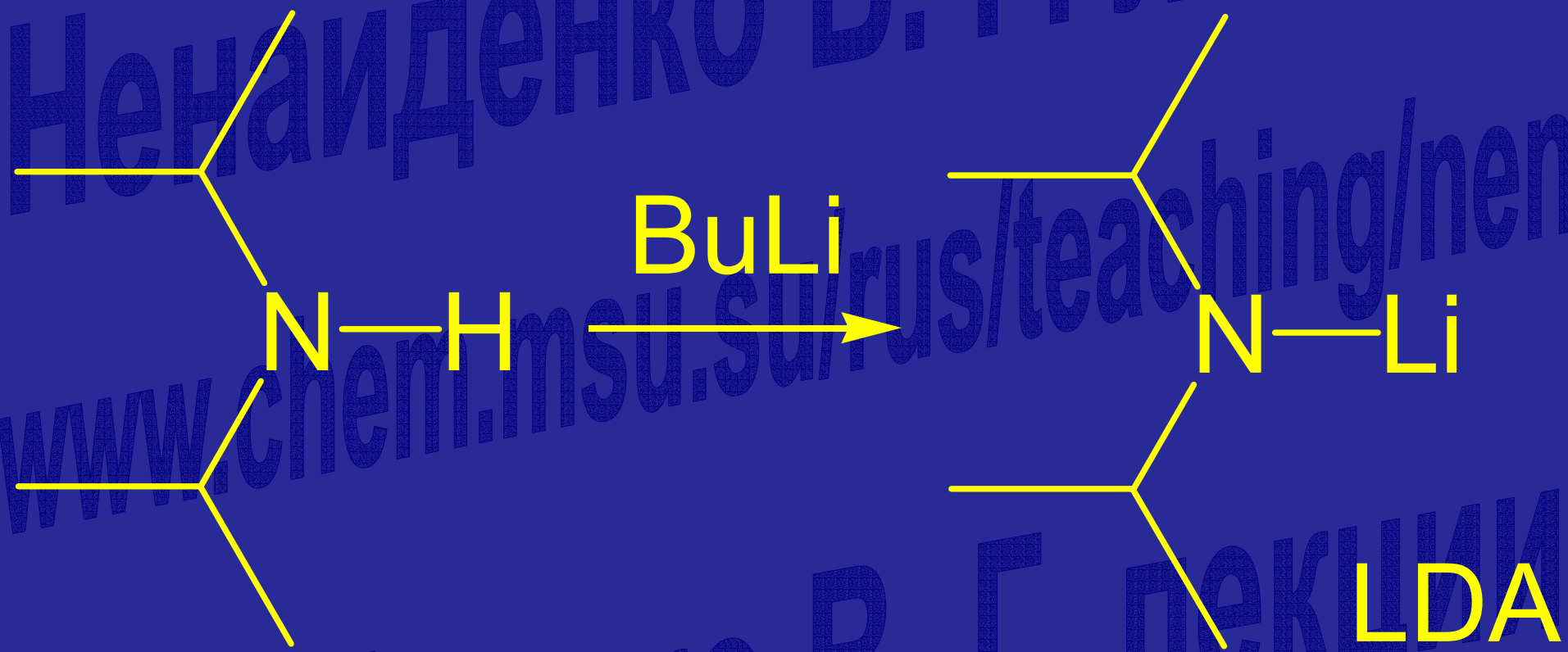
менее предпочтительна

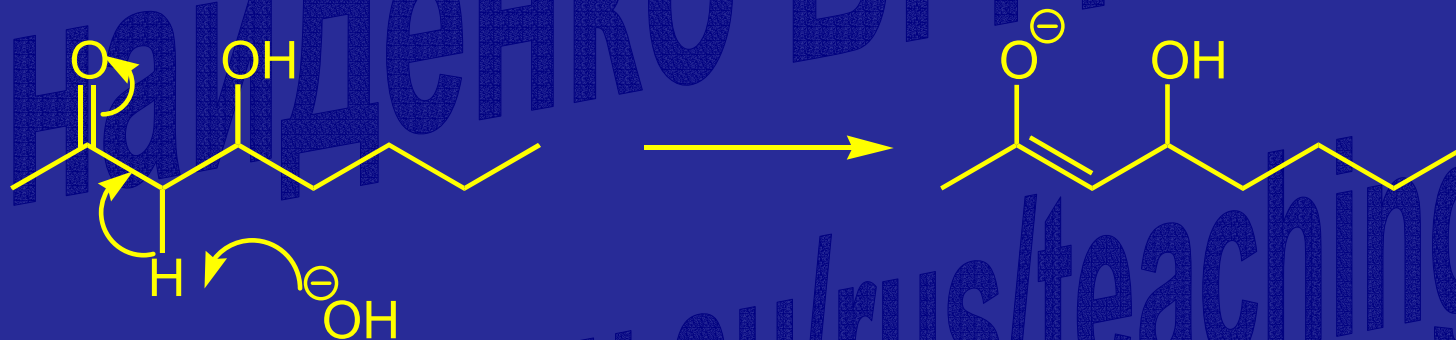




Получение алкина из 1,2-дибромпропана



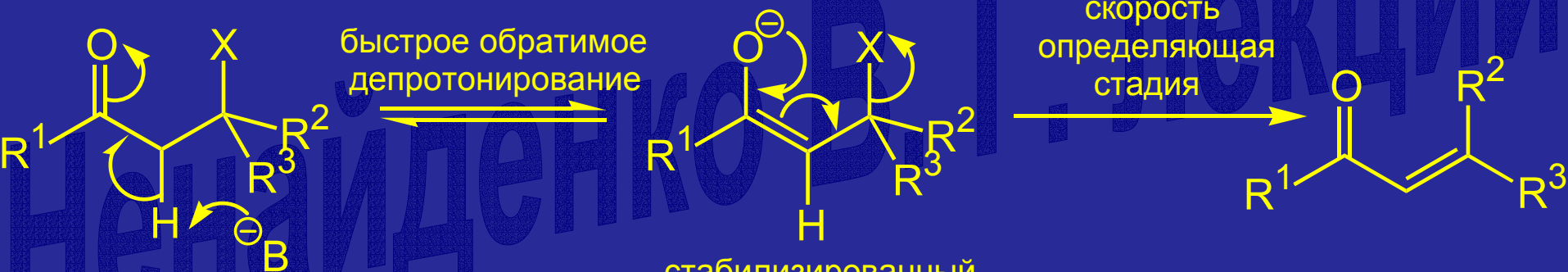




протон более кислый ( $pK_a \approx 20$ ) за счёт соседней карбонильной группы

заряд аниона делокализован между атомами углерода и кислорода

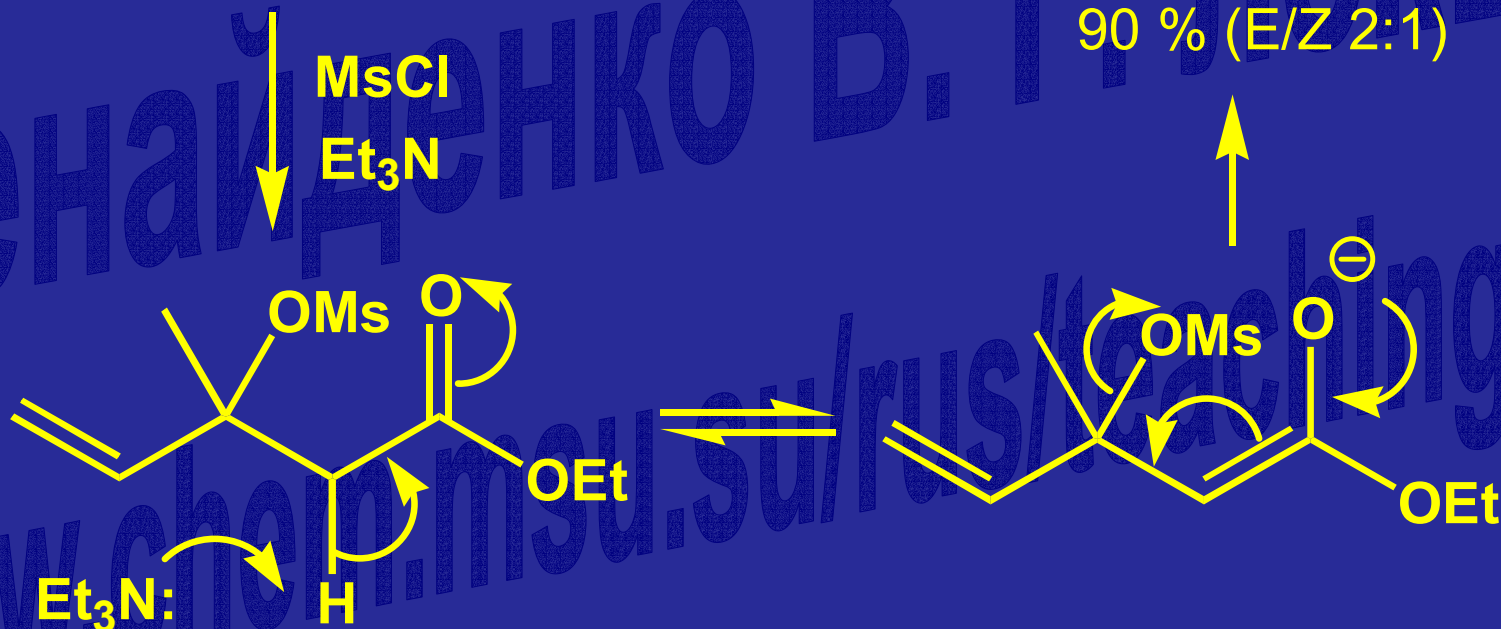
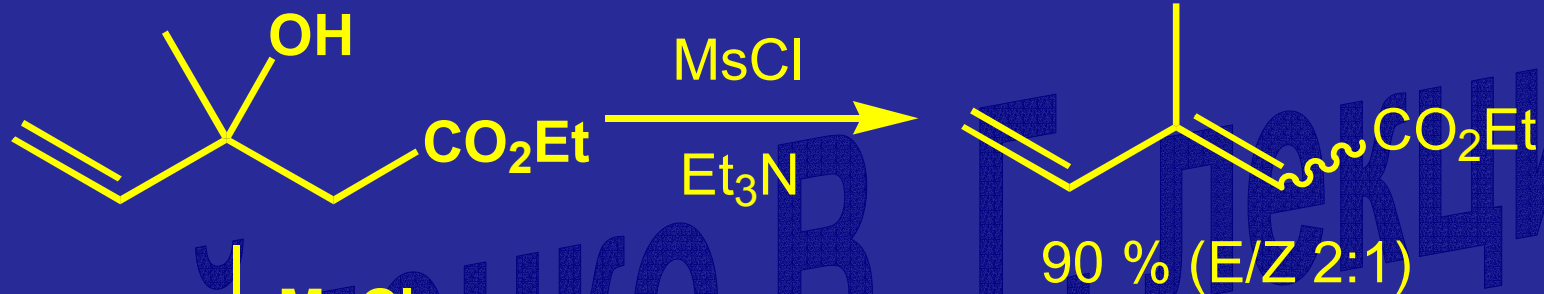
## Механизм $E_{1cB}$



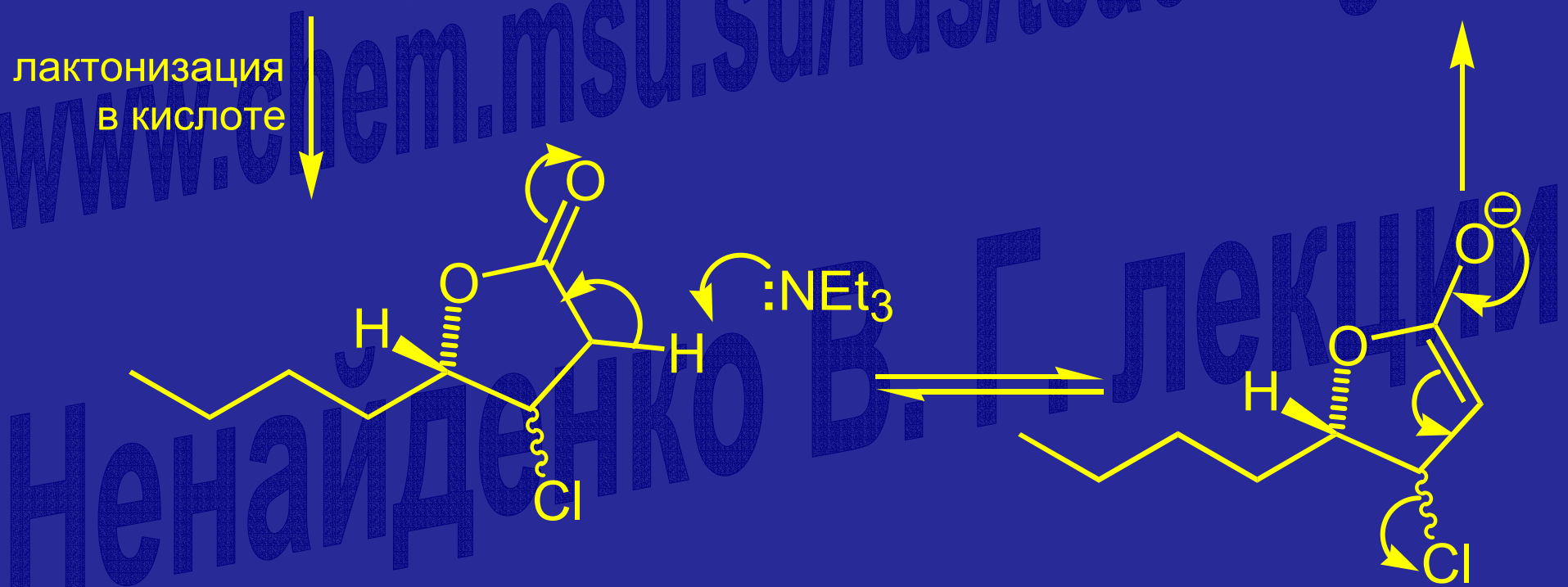
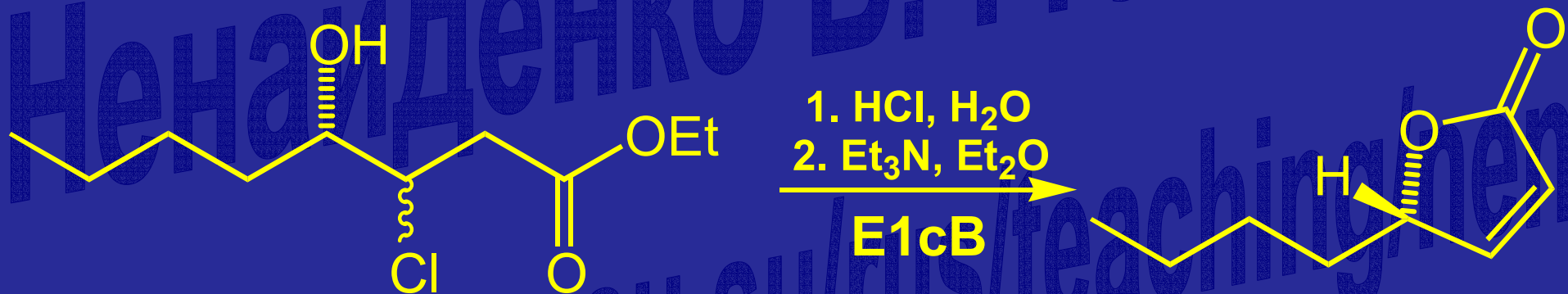
быстрое обратимое депротонирование

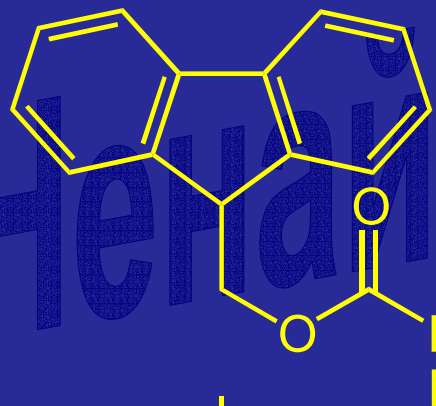
скорость определяющая стадия

стабилизированный анионный интермедиат



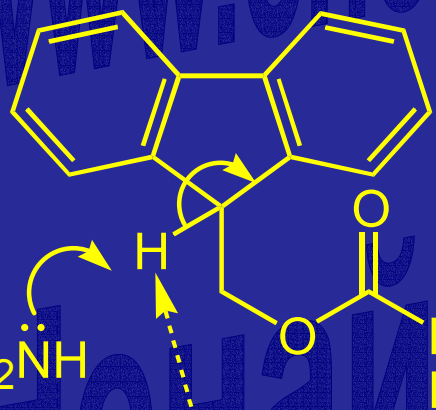
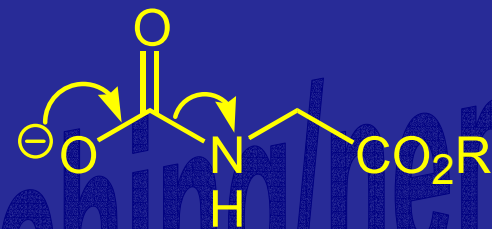
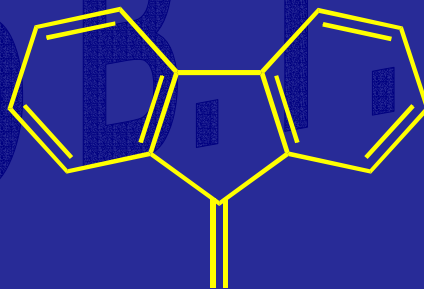




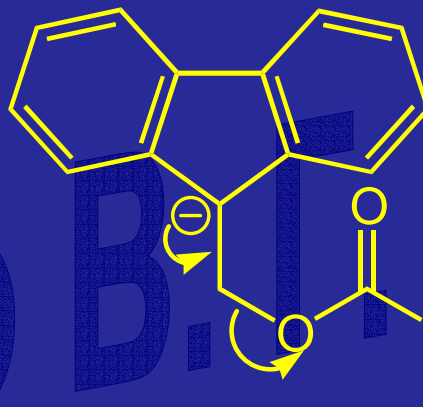


основание

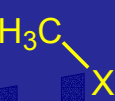

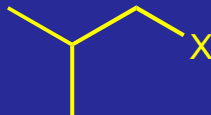

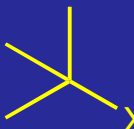
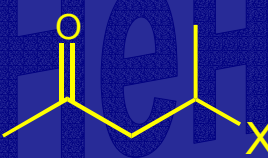
E1cB



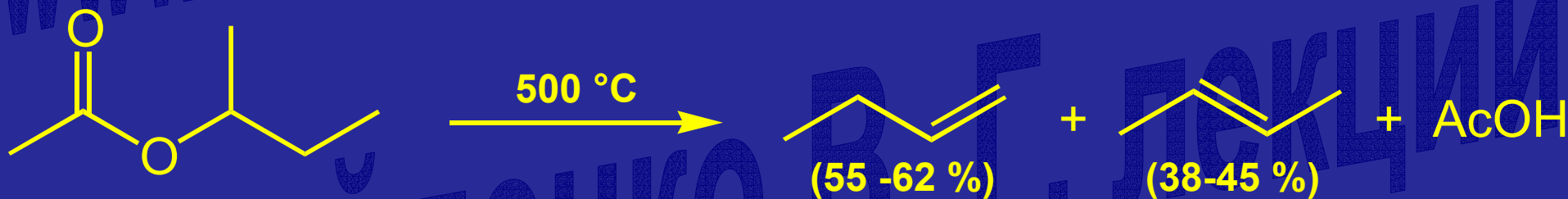
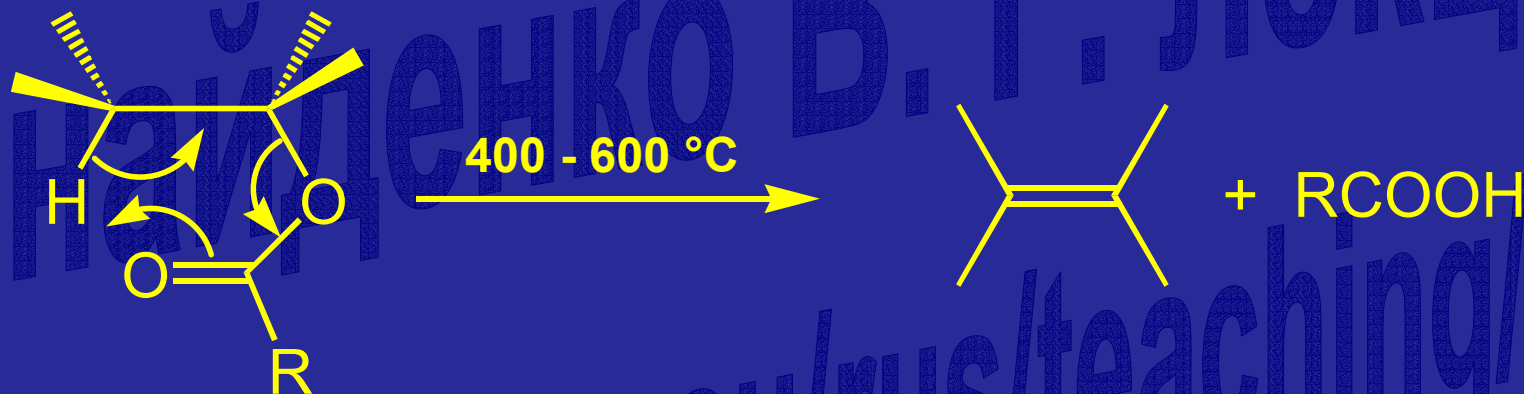
$\text{pK}_a$  25



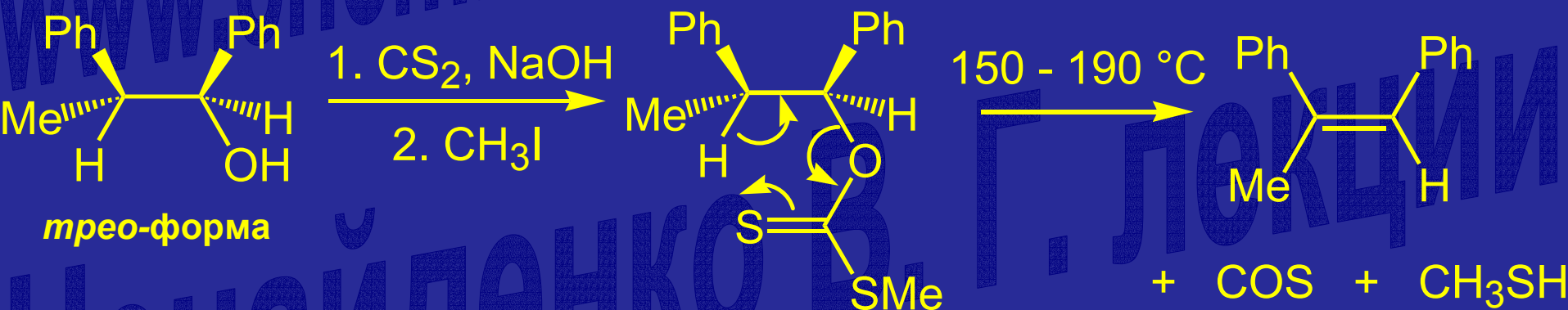
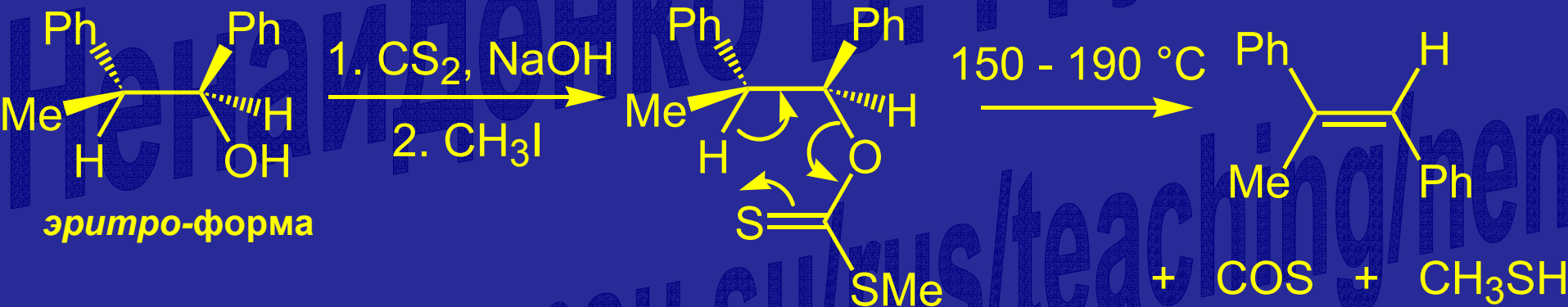
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$   
декарбоксилирование  
приводит к амину

	Слабый нуклеофил (H <sub>2</sub> O, ROH)	Слабоосновный нуклеофил (I <sup>-</sup> , RS <sup>-</sup> )	Сильноосновный незатруднённый нуклеофил (RO <sup>-</sup> )	Сильноосновный затруднённый нуклеофил (DBU, DBN, t-BuO <sup>-</sup> )
метил 	нет реакции	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2
первичный незатруднённый 	нет реакции	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	E2
первичный затруднённый 	нет реакции	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
вторичный 	S <sub>N</sub> 1, E1 (медленно)	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
третичный 	E1 или S <sub>N</sub> 1	S <sub>N</sub> 1, E1	E2	E2
стабилизированный β-карбонильной группой 	E1cB	E1cB	E1cB	E1cB

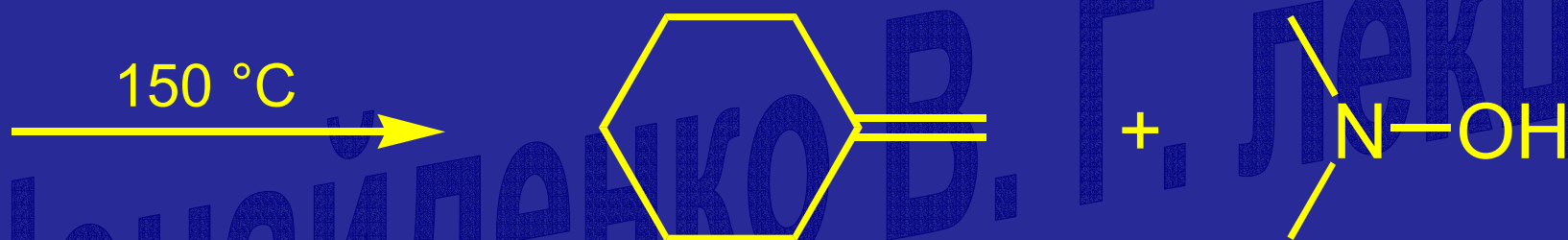
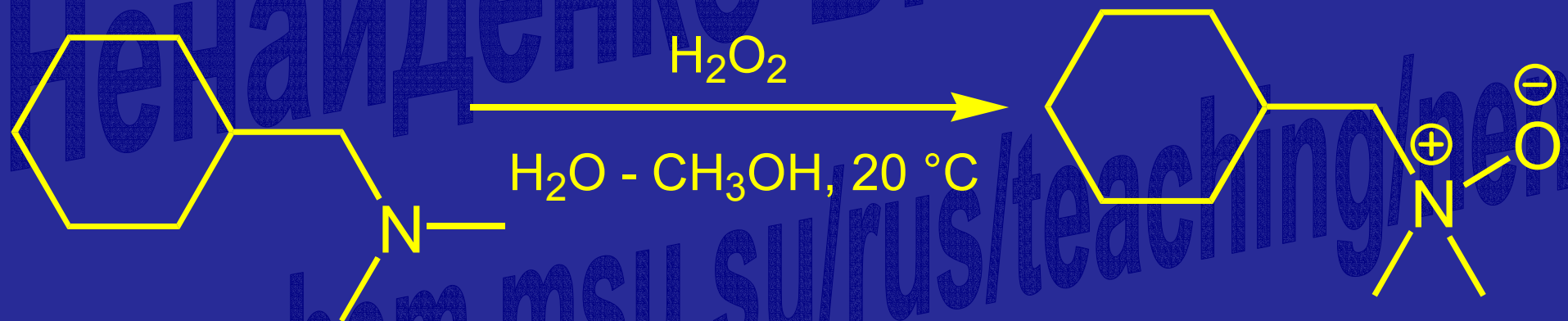
# Пиролиз сложных эфиров (термическое син-элиминирование)



# Термолиз ксантогенатов (Чугаев)



# Элиминирование по Коупу



(80 - 88 %)