



Elimination: *elimináció, (ki)ürítés, elszabadulás*

Science and medicine

Elimination reaction, an organic reaction in which two functional groups split to form a product

Bodily [waste](#) elimination, discharging feces, urine, or foreign substances from the body via defecation, urination, and emesis

Drug elimination, [clearance](#) of a drug or other foreign agent from the body

Elimination, the destruction of an [infectious disease](#) in one region of the world as opposed to its eradication from the entire world

Logic and mathematics

[Elimination theory](#), the theory of the methods to eliminate variables between polynomial equations.

[Disjunctive syllogism](#), a rule of inference

[Gaussian elimination](#), a method of solving systems of linear equations

[Fourier–Motzkin elimination](#), an algorithm for reducing systems of linear inequalities

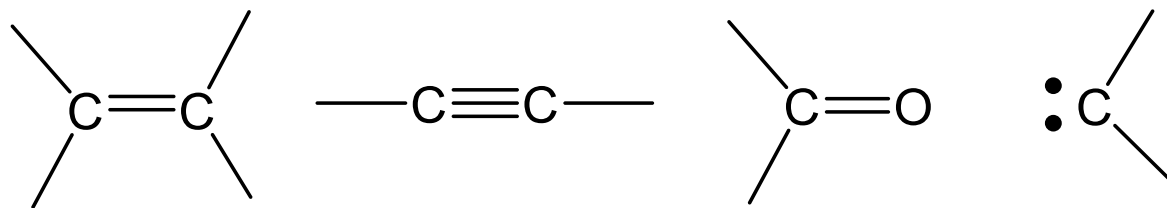
VI. Bázissal (nukleofillal) kiváltott elimináció (E)

definíció: Az elimináció során egy molekula két, vagy több szubsztituensét úgy **távolítjuk el**, hogy azok helyére új szubsztituens **nem kerül**. A két szubsztituens eltávolítása az addíció „fordítottja”.

leírás: Az elimináció leggyakrabban az egymással **szomszédos** két szénatomon következik be, minek eredményeként C=C kettős kötés alakul ki. Az elimináció gyakran egy **hidrogénatom elvesztésével indul**, amely folyamatot elektrondús, bázisos tulajdonságú ágensek okoznak.

típusai:

- **szén-szén kettős kötés** kialakulását eredményező elimináció,
- **szén-szén hármass kötés** kialakulását eredményező elimináció,
- **szén-oxigén kettős kötés** kialakulását eredményező elimináció,
- **1,1-(α)** elimináció.



kisszótár:

nukleofil: olyan szénen és heteroatomon (N, S,..) támadó reagens, amely nemkötő elektronpárt tartalmaz.

bázis: ugyanaz mint a nukleofil, csak hidrogénen támad (ne feledjük hogy a H^- sohasem nukleofil!)

erős bázis, de rossz nukleofil: H^- , NH_2^- (azonnal támad egy hidrogént és H_2 -t, NH_3 -at eredményez)

közepes bázis, közepes nukleofil: OH^- , OEt^- , OMe^- , SEt^- ,

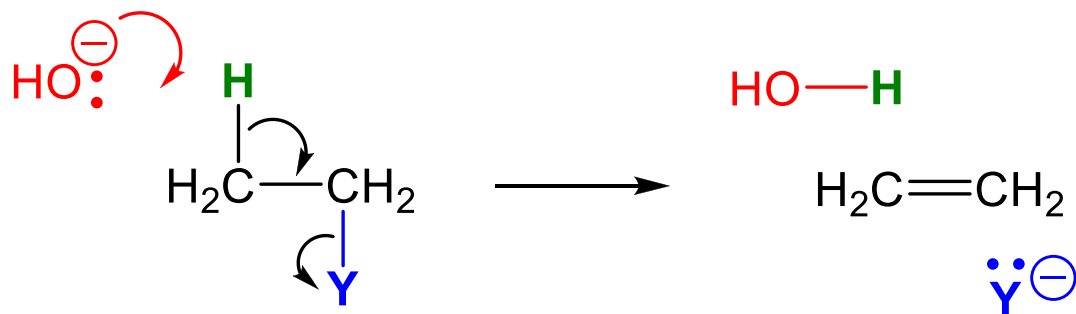
gyenge bázis, de jó nukleofil: F^- , Cl^- , Br^- , I^-

a $HI = H^+ + I^-$ egyensúly el van tolódva jobbra (nem kell a proton, avagy a HI sav erős)

Szén-szén kettős kötés kialakulását eredményező elimináció

kérdés: Lehet-e szelektíven eltávolítani a szénláncról egy **H** és **Y** szubszt., ha azok **vicinális** helyzetűek?

válasz: Igen, ha **Y** például halogén (mondjuk **Br** atom):

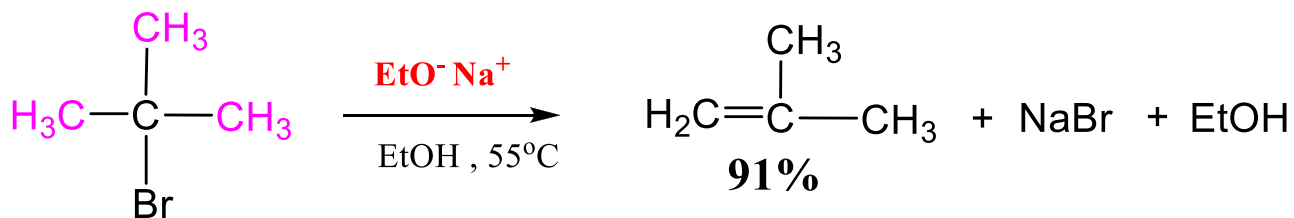
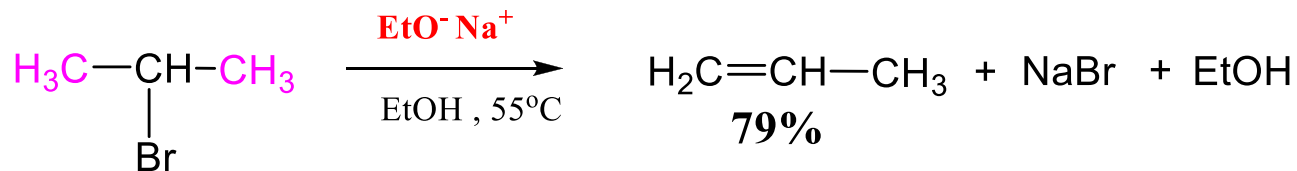


kísérlet: Etil-bromid (tehát **Y:= Br**) reakciója **lúgban**.

leírás: **H** és **Y** eltávolítása **vicinális** helyzetből történik:

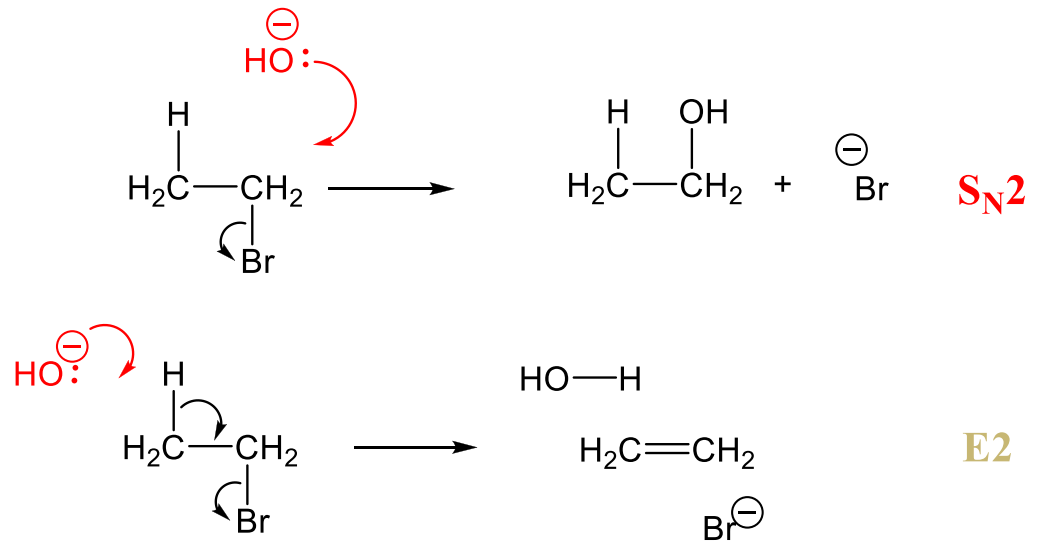
ezért 1,2- vagy α,β - (röviden β -) eliminációról beszélünk.

példa: A **Na-etilát (EtO⁻ és Na⁺)** mint **közepesen erős bázis** hatására könnyedén megy végbe az elimináció:



memo: Hasonló módon megy a megfelelő alkilklorid (R-**Cl**) vagy alkilfluorid (R-**F**) kiindulási anyagok esetében is az elimináció.

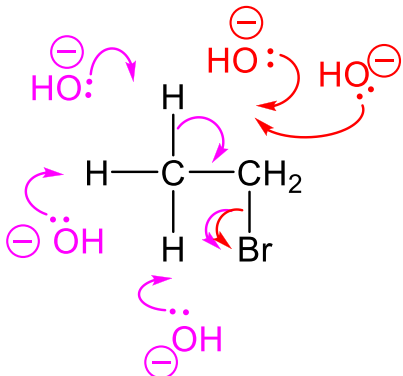
memo: Már láttuk olyan reakciót, amikor az HO^- kölcsönhatásba lépett egy **alkil-halogeniddel** (pl. EtBr-dal egy $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakció során). **Ott** az OH^- mint **nukleofil**, **itt** mint **bázis** fejt ki hatását:



kérdés: Honnan tudja az OH^- hogy mikor **nukleofil** és mikor **bázis**?

válasz: **Nem tudja!** A különbségtétel a **szubsztrátum** (EtBr) oldalán, illetve a **reakciók** kinetikai paramétereiben keresendő.

Az OH^- az EtBr-ot „kerülgeti mint macska a forró kását”



példa: $\text{EtCl} + \text{OH}^-$ főleg EtOH (99%) és csak kevés (1%) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ eredményez, a domináns reakció itt tehát az $\text{S}_{\text{N}}2$
 $^i\text{PrCl} + \text{OH}^-$ kevés $^i\text{Pr-OH}$ -t (20%) és főleg (80%) $\text{CH}_3\text{-CH}_2=\text{CH}_2$ eredményez, így itt a jellemző reakció az **E2**

kérdés: Az eliminációs reakció egy vagy esetleg több lépésben zajlik?

válasz: Elvben lehet

- **egylépéses** (szimultán hasad H-C és Y-C) \Rightarrow **E2**

- **kétlépéses**

amelynek során először hasad Y-C és azután H-C \Rightarrow **E1**

amelynek során először hasad H-C és azután Y-C \Rightarrow **E1cB**

memo: alább látunk példát mindegyik mechanizmusra.

Az E2 erős bázissal kiváltott reakciót (bimolekuláris elimináció)

kérdés: egyformán befolyásolja-e mind a reagens mind a szubsztrátum koncentrációja a reakciót?

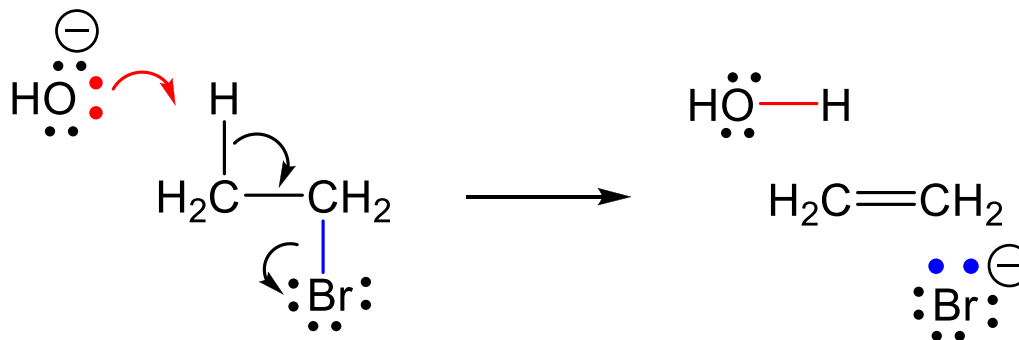
válasz: igen

módszer: mint az S_N reakció során, most is megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az **idő függvényében**.

tapasztalat: **mind a reagens (OH⁻) mind a szubsztrátum (C₂H₅Br)** moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz

$$d[\text{CH}_2=\text{CH}_2]/dt = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{OH}^-]$$

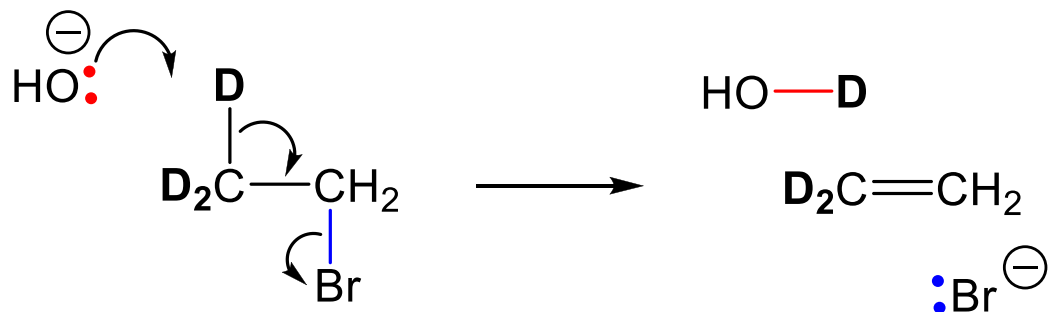
(ez egy **másodrendű** reakció sebességi egyenlete, ahol *k* a reakció sebességi-együtthatója)



kérdés: hogyan lehet bizonyítani, hogy a bázis hatására a reakció során egyszerre hasadnak el a H-C és az Y-C (pl. Br-C) kötések?

módszer: deutérium-helyettesítés okozta **kinetikus izotóp effektus**

fontos háttér információ: azonos molekuláris környezetben a C–D erősebb mint a C–H kötés



A megfigyelés során több tapasztalatra is szert tehetünk:

1. tapasztalat: D jelenléte miatt (nehezebb izotóp) a reakció lassabban megy:

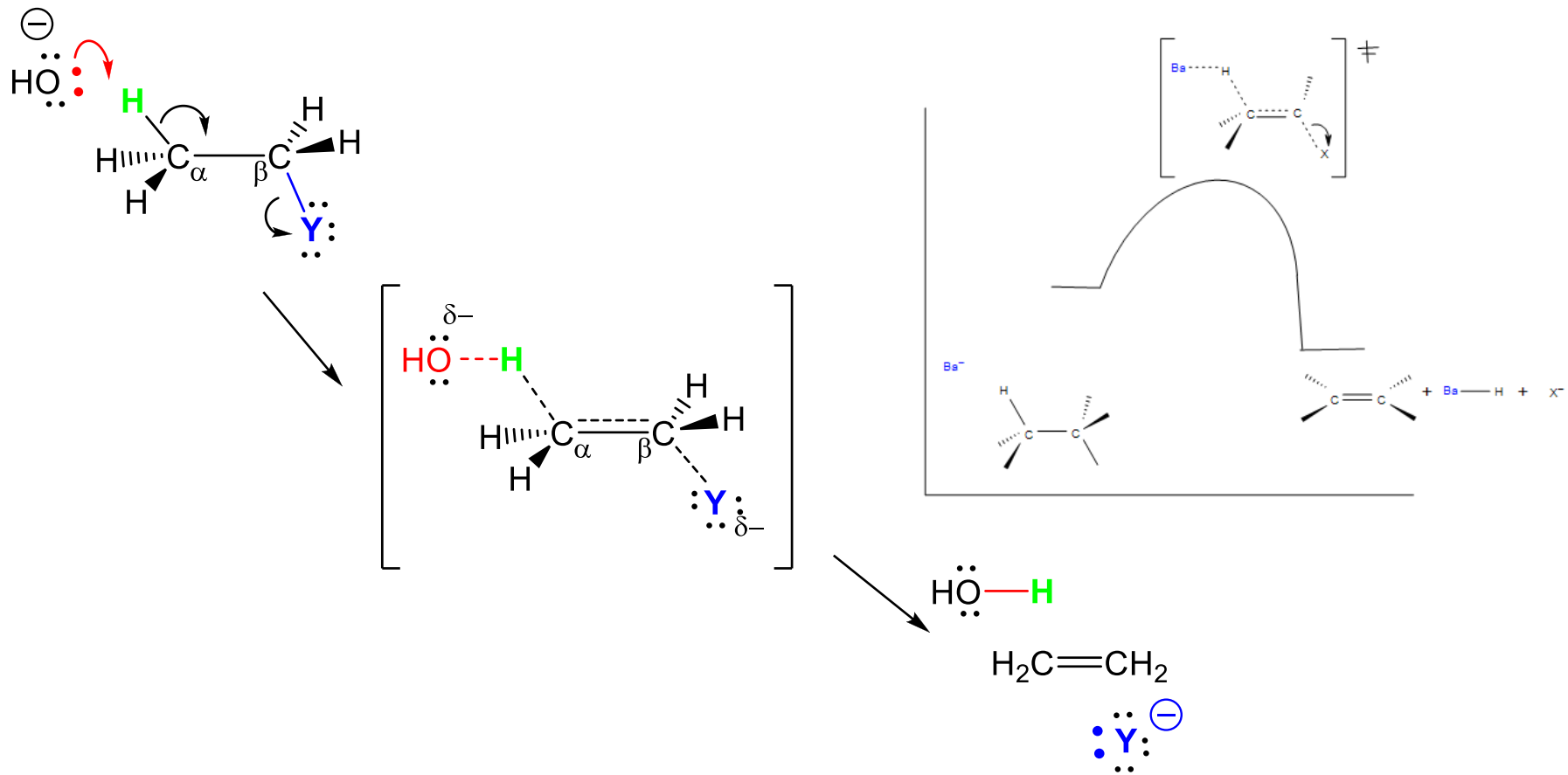
$$d[\text{D}_2\text{C}=\text{CH}_2]/dt = k[\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_3\text{Br}][\text{OH}^-] < d[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]/dt = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{OH}^-]$$

következtetés: a C–D kötéshasadás része a **sebességmeghatározó** lépésnek,

2. tapasztalat: ha a Br-ot más távozó csoportra cseréljük (pl. -Cl) az **is** befolyásolja a reakciósebességet.

végkövetkeztetés: tehát a kinetikusan mérhető lépés során egyszerre megy végbe, azaz **egyszerre zajlik mindkét** (H-C és Y-C) **kötéshasadás**.

mechanizmus: a folyamat bimolekuláris (**szinkronizált**) a hiroxidion mint bázis (Ba^-) egyik nemkötő-elektronpárja **elkezd** leszakítani a C^α egyik hidrogénjét, s ezen nemkötő-elektronpár segítségével kovalens kötés kialakulása kezdődik az HO^- (Ba^-) és a **H**-atom között.



Közben a szakadó H-C kötés során **felszabaduló elektronpár** megkezd a π kötés **kialakítását**. Minek hatására a távozó csoport „távozni kezd”.

A köztitermékben az **elektronsűrűség** mintegy **áramlik** a bázis felől a távozó csoport felé, amely folyamat **egyetlen lépése alatt** kialakul **egy π -kötés** és elhasad **két darab σ -kötés**.

Summary of E2:

E2 is a **single step** elimination, with a **single transition** state.

Typically undergone **by primary** substituted **alkyl halides**, but is **possible with** some secondary alkyl halides and other compounds.

Second order **bi**molecular reaction: the **reaction rate** is proportional to both the **alkyl halide** and the **base** concentration.

E2 typically uses a **strong base**, it must be strong enough to **remove a weakly acidic H**. In order for the **π -bond** to be created, the hybridization of carbons need to be lowered from sp^3 to sp^2 .

The **C-H bond** is **weakened** in the rate determining step and therefore a primary **deuterium isotope effect** much **larger than 1** (commonly 2-6) is observed.

E2 **competes** with the S_N2 reaction mechanism **if** the **base** can also act as a **nucleophile** (true for many common bases).

Because E2 mechanism results in **formation of a π -bond**, the two leaving groups (often a hydrogen and a halogen) need to be **antiperiplanar**.

memo:

- an **antiperiplanar** transition state has **staggered** conformation with **lower** energy than,
- a **synperiplanar** transition state which is in **eclipsed** conformation with **higher energy**.

memo2: The reaction mechanism involving staggered conformation is more favorable for E2 reactions (unlike E1 reactions).

Az E1 reakcióút

(unimolekuláris elimináció amit nem bázis hanem a megfelelő oldószer vált ki)

kérdés: ugyanazzal a mechanizmussal megy erős bázis jelenlétébe az **etil-bromid** mint a **terc-butil-bromid**?

válasz: Nem kell hozzá **OH⁻**, már a **vízzel** önmagában is megy a reakció.

magyarázat: elimináció kapcsán **nincs sztérikus gátlás**, hiszen nem a szénatomon megy a reakció, mert akkor szubsztitúció volna-, **hanem a „külső” protonon**.

módszer: mint az E2 reakció során, most is megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

tapasztalat: csak a szubsztrátum (^tBuBr) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz

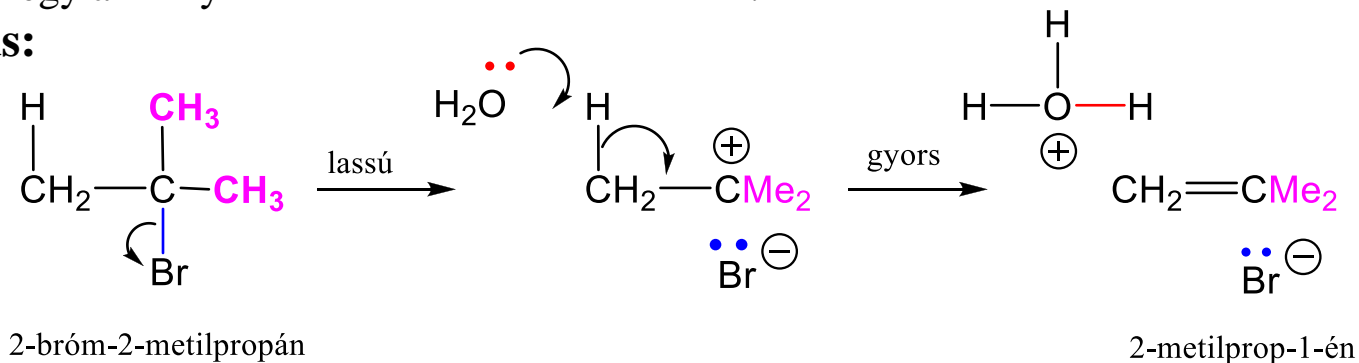
$$d[\text{CH}_2=\text{CMe}_2]/dt = k[\text{CH}_3\text{-CMe}_2\text{Br}]$$

(elsőrendű reakció sebességi egyenlete, ahol k a reakció sebességi együtthatója)

(A sebességmeghatározó lépés az ionizáció (a karbokation képződése))

E1 „csináld magad”, amit az oldószer (jelen esetben a víz) vált ki. Miután lehasadt az anion, és kialakul a **karbokation**, az úgy stabilizálódik, hogy lead egy protont egy a környezetében levő víz molekulának.

mechanizmus:

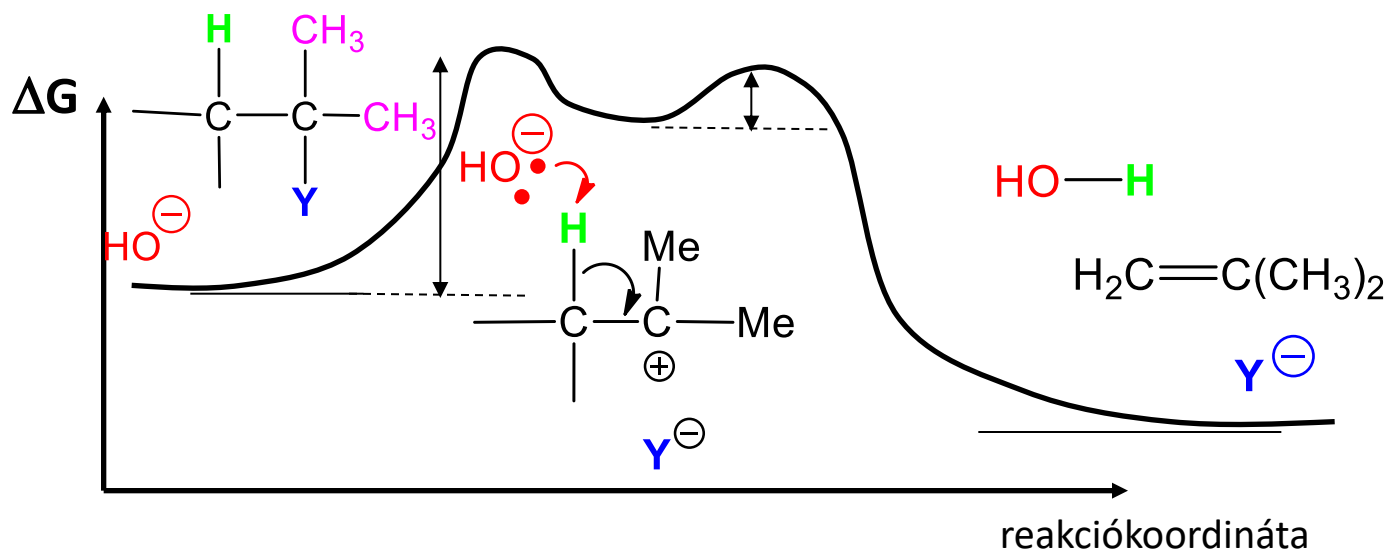


következtetés: A víz koncentrációja irreleváns [H₂O] (mint az S_N1-nél). A bróm lehasadása (1. lépés) és így a **karbokation képződése** lesz a **sebességmeghatározó** lépés.

memo: Megint itt a talány, hogy honnan tudja az H₂O, hogy mikor **nukleofil** és hogy mikor a szerepe **csupán szolvólízis, mint most?**
Nem tudja, ezért is kapunk gyakran „**vegyes**” terméket.

példa: ^tBuCl vizes alkoholban 17% izobutilén és 83% ^tBuOH eredményez.

A **2.** lépésben dől el hogy a víz a **karbokationra** vagy a **H β** -ra támad.

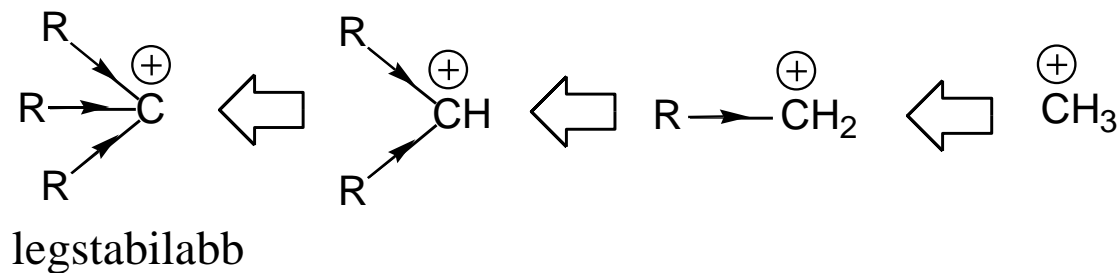


kérdés: mitől függ hogy az eliminációs lépés **E1-** vagy **E2-**mechanizmus szerint megy?

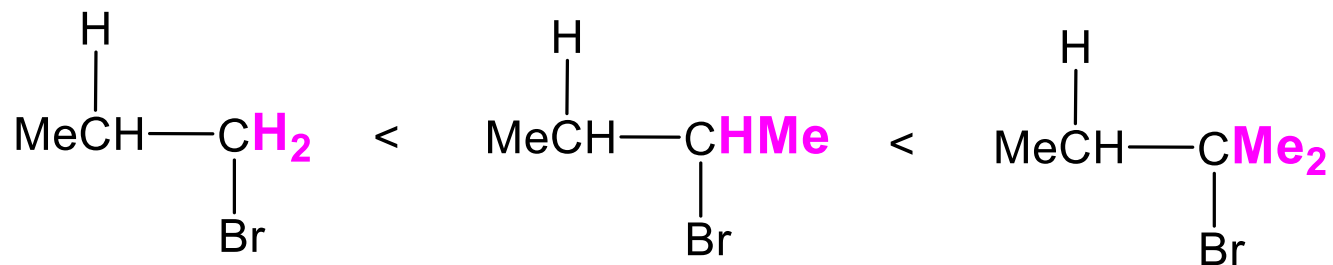
tapasztalat: **E1** lesz a mechanizmus, ha valami segíti a C-Y kötés heterolitikus **hasadását**, azaz ha:

- Y jó **távozócsoport**,
- az ionos szerkezetet stabilizáló **oldószerben** kivitelezük a reakciót,
- az oldószer **szolvatációval** elősegíti a C-Y heterolitikus hasadást,
- az alkil-csoport **konstitúciója kedvező**.

memo: karbokationok stabilitása a rendűséggel fokozatosan nő:



példa: A következő alkil-halogenid sorban **balról jobbra nő** az E1-mechanizmusú **reakció sebessége**:



Summary of E1 mechanism

E1 stands for **unimolecular elimination** and has the following specificities.

It is a **two-step process** of elimination: **ionization** and **deprotonation**:

- **ionization**: the carbon-halogen bond breaks to give a **carbocation intermediate**.
- **deprotonation** of the carbocation.

E1 typically takes place with **tertiary alkyl halides**, but possible with some secondary ones.

The **reaction rate** is influenced

by the concentration of the **alkyl halide only**

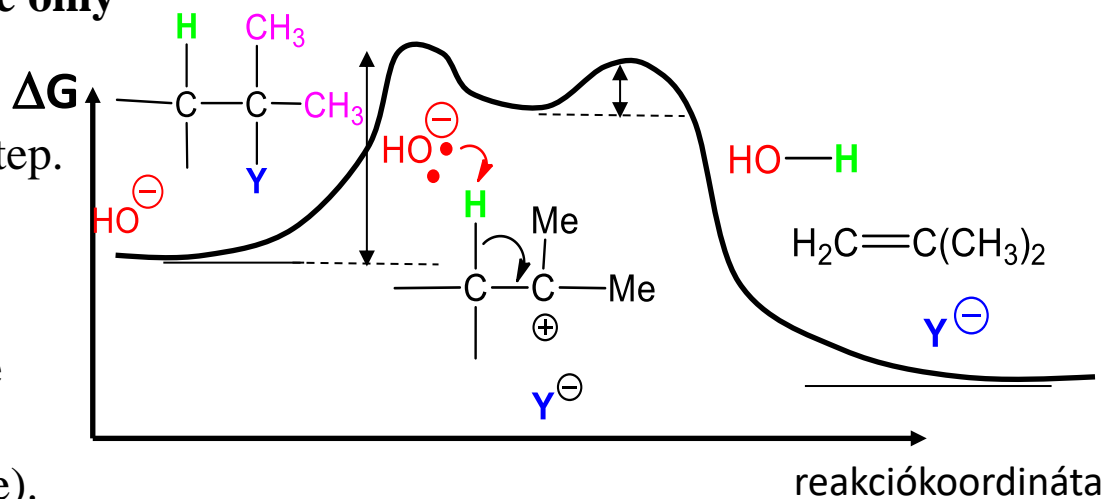
because carbocation formation is the slowest step aka rate-determining step.

Thus, **first-order kinetics apply**, it is a **unimolecular** reaction.

Reaction occurs in the **absence of base** or presence of only a weak base (acidic conditions and high temperature).

E1 reactions are in **competition with S_N1** because they share a **common carbocationic intermediate**.

A secondary deuterium isotope effect of **just slightly larger than 1** (1 - 1.5) is observed.



Az E1cB reakcióút

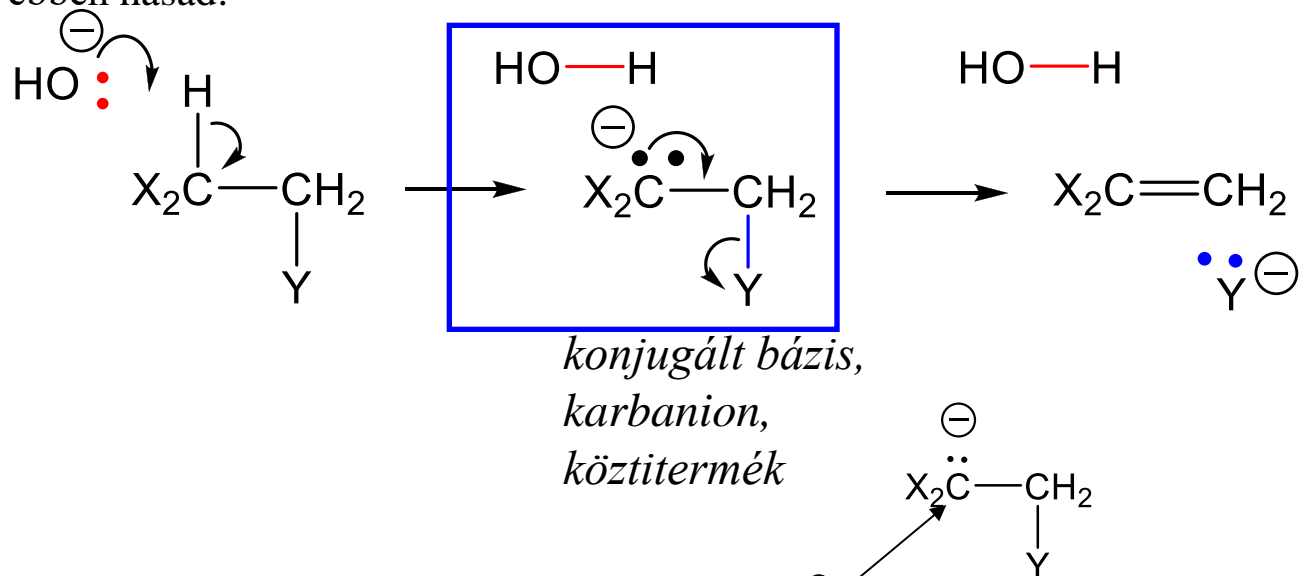
(*e*liminatio *v*ia *c*onjugated *b*ase)

kérdés: a monomolekuláris elimináció (E1) során mindig az **Y-C kötés** kell **először elhasadjon** ?

válasz: **nem**, van amikor a **H-C kötés hasad először** (bár ez a ritkább eset).

memo: a H-C kovalens kötés heterolitikus hasadása után visszamaradó anion a **C-sav konjugált bázisa**.

Ha ez viszonylag stabilis (pl. elektronos vagy sztérikus faktorok révén), akkor a C-sav erősebb lesz, azaz a H-C kötés könnyebben hasad:



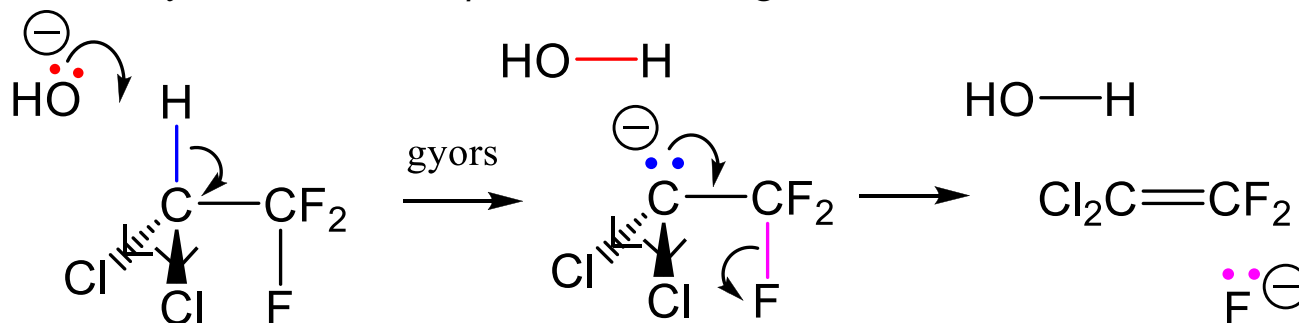
kérdés: mi stabilizálja a kialakult konjugált bázist (a karbaniont)? β

válasz: megfelelő szubsztitúció a β -szénatomon, azaz ha

- ezáltal nő a **H-atom savanyú** karaktere,
- a visszamaradó **konjugált bázis stabilitása** fokozódik.

megoldás: elektronszívó szubsztituens (pl. X = Cl)

kísérlet: két geminális helyzetű klóratom a β -szénen már elegendő:



leírás: igen, mert a két geminális klór hatására elsőként **lehasadó proton** (gyors lépés), visszahagy egy olyan karbaniont, (konjugált bázist), amely egy F^- leadásával **stabilizálódik** a megfelelő alkén formájában.

memo: Vegyük észre hogy a gyenge távozócsoport (F^-) ellenére is végbemegy az elimináció!

kérdés: mono- vagy bimolekuláris-e az E1cB reakció mechanizmusa?

módszer: megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

tapasztalat:

mind a reagens (OH^-), **mind** a szubsztrátum ($\text{H}-\text{CX}_2-\text{CH}_2\text{Y}$) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz

$$d[\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2]/dt = k[\text{H}-\text{CX}_2-\text{CH}_2\text{Y}][\text{OH}^-]$$

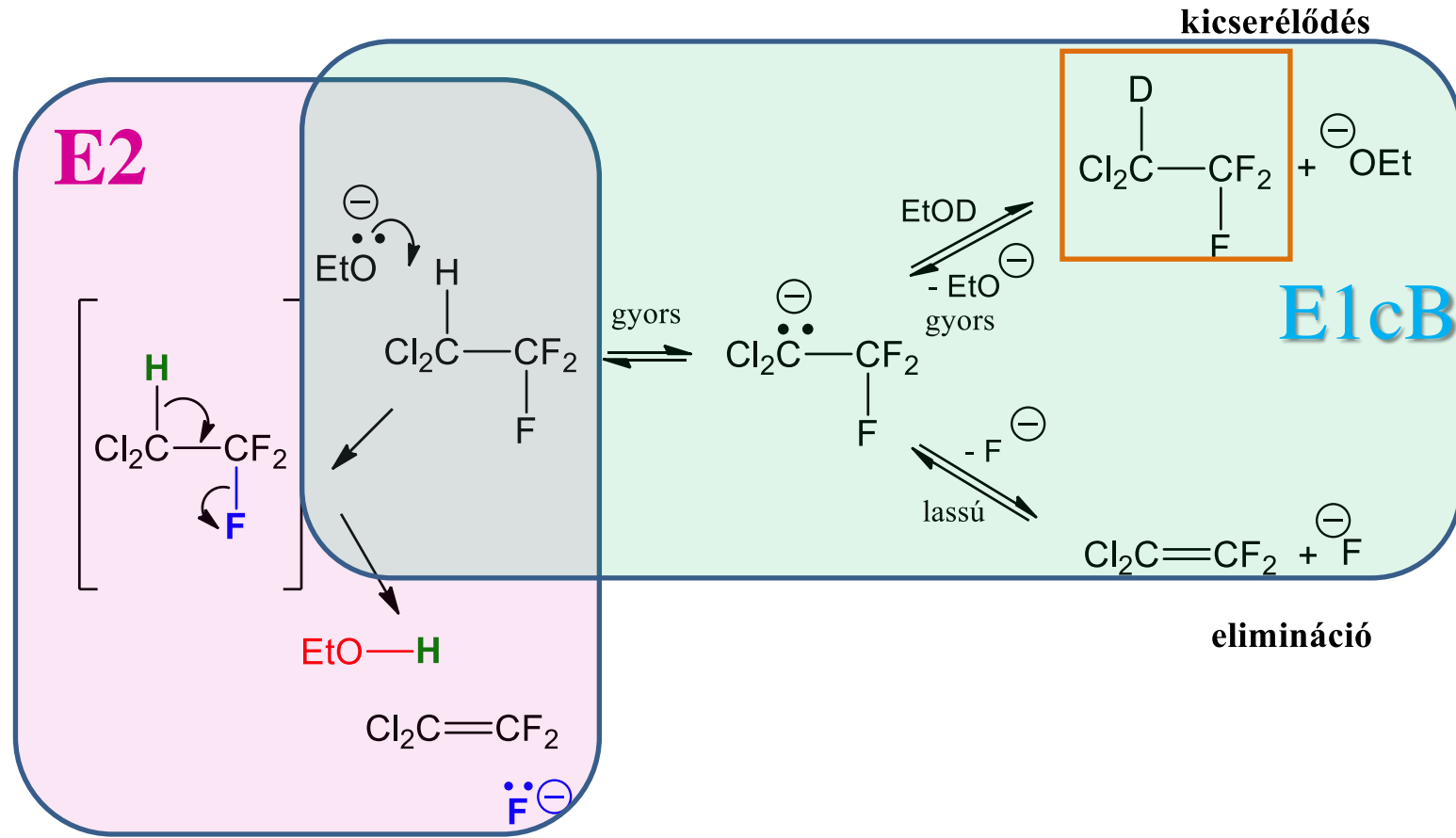
(**másodrendű** reakció sebességi egyenlete, ahol k a reakció sebességi együtthatója)

válasz: Tehát az **E1cB** az **E2**-höz hasonlít, azaz **bimolekuláris az elimináció!**

kérdés: hogyan tudnánk **különbséget tenni** az **E1cB** és az **E2** mechanizmusok között?

módszer: reakciókinetikai mérés

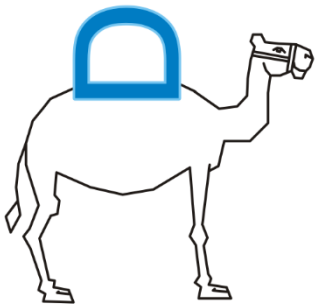
kísérlet: reagens: EtO^- , szubsztrát: $\text{H-CCl}_2\text{-CF}_3$ (1,1,1-triflór-2,2-diklóretán) oldószer EtOD



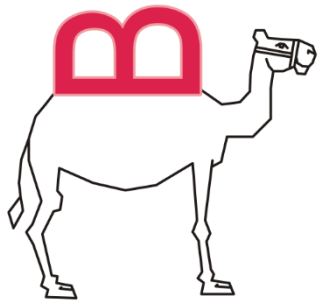
kivitelezés: indítsuk el a reakciót, de állítsuk le az elimináció **teljessé válása előtt!**

A termékanalízis során látjuk hogy bőven képződött a **D-CCl₂-CF₃** (1,1,1-triflór-2,2-diklór-2-deuteroetán)

következtetés: Tehát az elimináció **nem egy lépésben megy**, hiszen akkor **DCCl₂-CF₃** nem lenne a rendszerben, tehát nem E2 a mechanizmus.

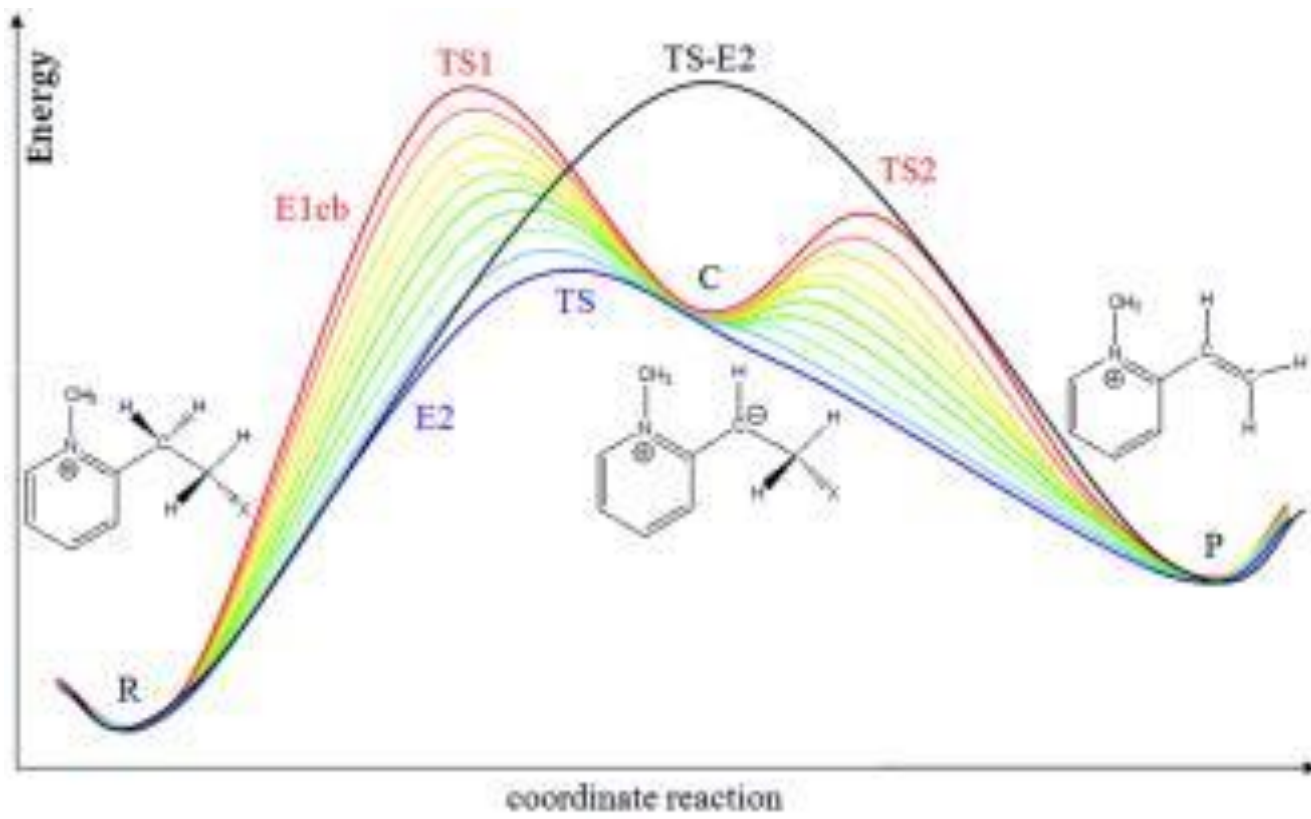


Dromedary

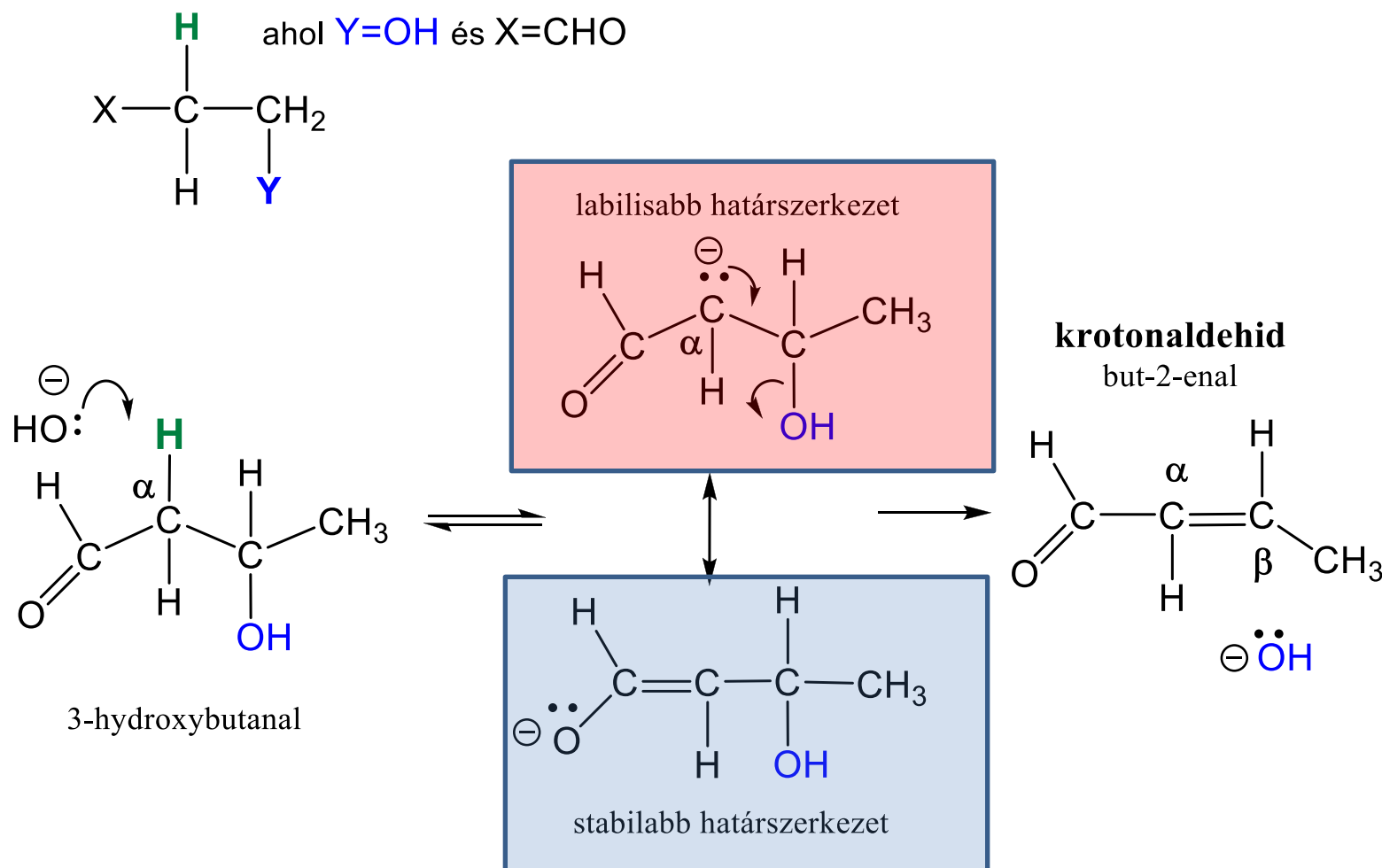


Bactrian

©Kirsty McAllister



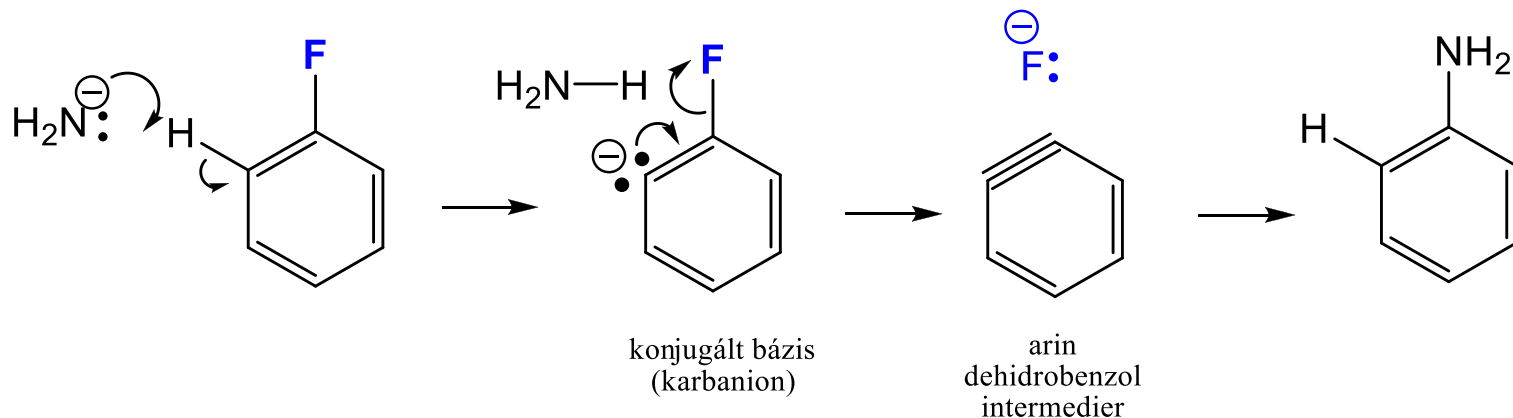
1. memo profiknak: E1cB mechanizmussal megy végbe az alábbi α,β -telítetlen aldehid (a krotonaldehid) képződése: a megfelelő „alkohol” (3-hidroxi-butanal) dehidratálódik, mely folyamat első lépése az **α -H atom** protonként való lehasadása, s így egy karbanion keletkezése:



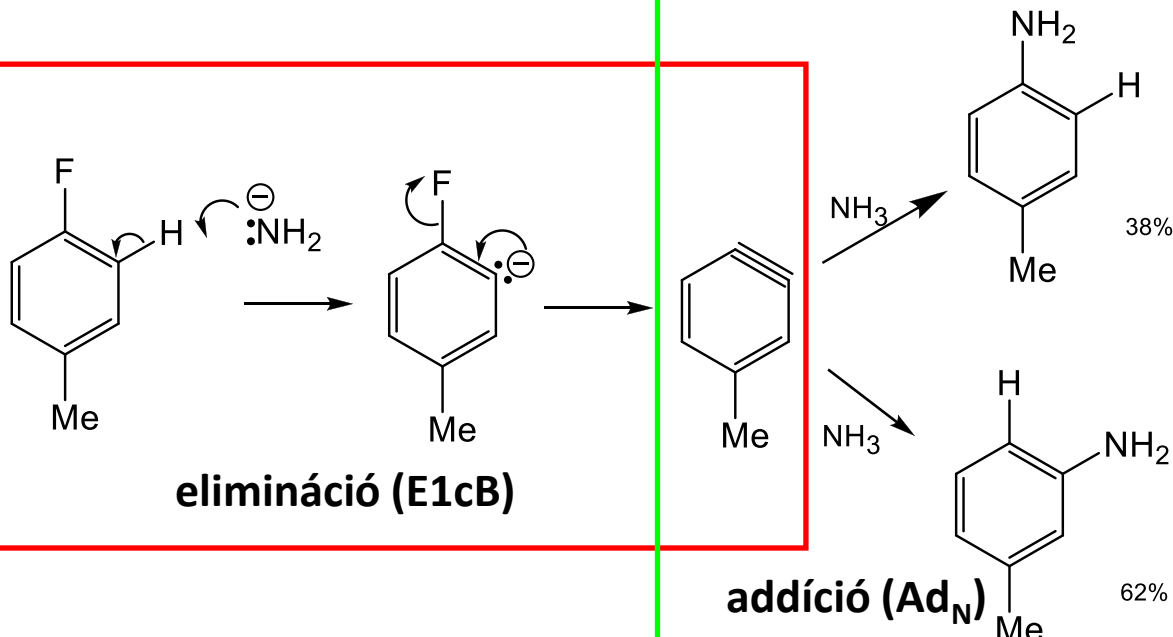
memo: a kialakuló konjugált bázis negatív töltése az α -szénről delokalizálódhat az oxigénre, amely egy stabilabb határszerkezet. Ám a végtermék (az α,β -telítetlen aldehid) képződése csak a **labilisabb határszerkezet** figyelembevételével értelmezhető. Vegyük észre továbbá, hogy a stabilabb határszerkezetben 4 elektron 3, míg a végtermékben 4 e. 4 centrumra delokalizálódik. Utóbbi esetben a 2 kettőskötés konjugálódik, ami további stabilizációt jelent.

2. memo profiknak: E1cB mechanizmussal képződik az arin

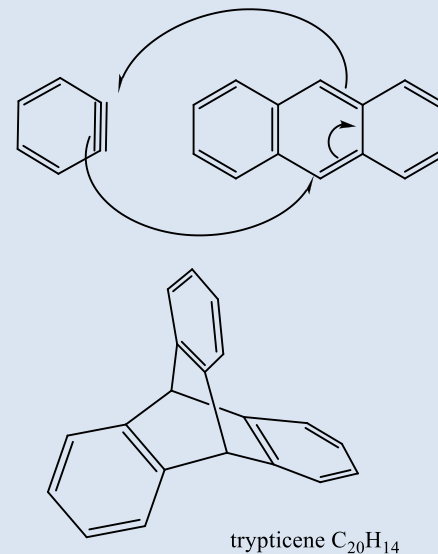
ahol $Y=F$ de lehetne Cl is



memo: az amid (mint bázis) előbb lehasítja a protont, s NH_3 -lesz belőle s kialakul a konjugált bázis, majd F anionként távozva kialakul az arin köztitermék, amely cseppfolyós NH_3 -ban ($-33^\circ C$) azonnal anilinné alakul át. Vegyük észre hogy a formális $F \rightarrow NH_2$ szubsztitúciós reakció egy elimináció (E1cb) és egy addíció lépésből tevődik össze.



memo: az aryn rövid életidejű de létezését bizonyítja az antracénnel való reakció után kapott tripticén.

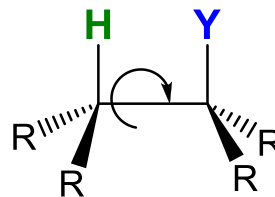


Az E2 elimináció sztereokémiája

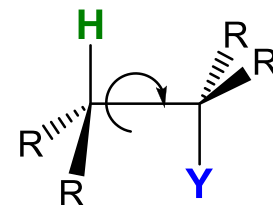
memo: az α,β -diszubsztituált alkán C-C kötése mentén szabad a rotáció, de a konformerek (minimális energiájú térszerkezetek) nem egyforma valószínűségűek:

A **H** és **Y** **azonos** (*szin*) vagy **ellentétes** (*anti*) **oldalon** helyezkedik el.

(periplanáris: a **H-C-C-Y** atomok egy síkban vannak)



szin-periplanáris konformáció



anti-periplanáris konformáció

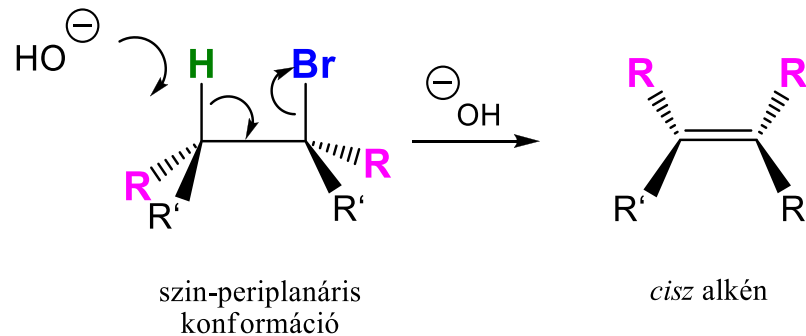
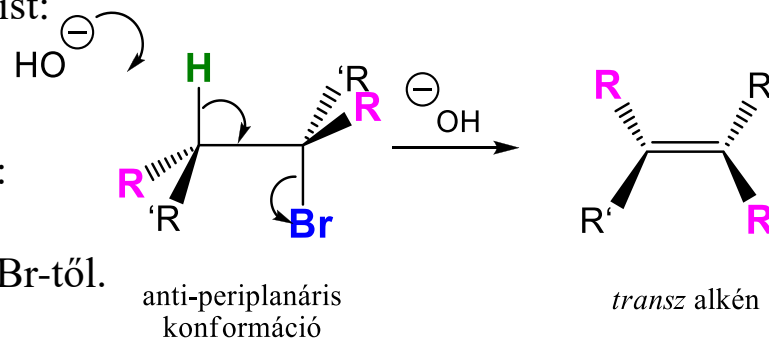
kérdés: a periplanaritást feltételezve a *szin* vagy az *anti* térszerkezetből indul-e ki az elimináció?

lehetőségek: legyenek a kiindulási molekulában az **R** és **R'** szubsztituensek megkülönböztethetőek, majd végezzük el a termékanalízist:

érvelés: az OH^- *anti*-periplanáris támadása mellett szól:

1) az OH^- ilyenkor van a **legmesszebb** a nagy térigényű Br-től.

2) a karbanion nemkötő (magános) elektronpárja (amely még mindig *anti*-periplanáris) ebben az esetben tudja hátulról leszorítani a távozó csoportot.



memo: nyilván mindez a sztereokémia az E2 egy lépéses mechanizmusra igaz.
(Hasonlóan mint az S_N2 és S_N1 reakciók sztereokémiájánál.)

konkluzió: E₂ **transz** termék keletkezik túlsúlyban
E₁ cisz és transz termék **vegyesen** képződik
E₁cB cisz és transz termék **vegyesen** képződik

Summary of E2, E1 stereochemistry

Because E2 mechanism results in **formation of a π -bond**, the two leaving groups (often a hydrogen and a halogen) need to be **antiperiplanar**.

memo:

- an **antiperiplanar** transition state has **staggered** conformation with **lower** energy than,
- a **synperiplanar** transition state which is in **eclipsed** conformation with **higher energy**.

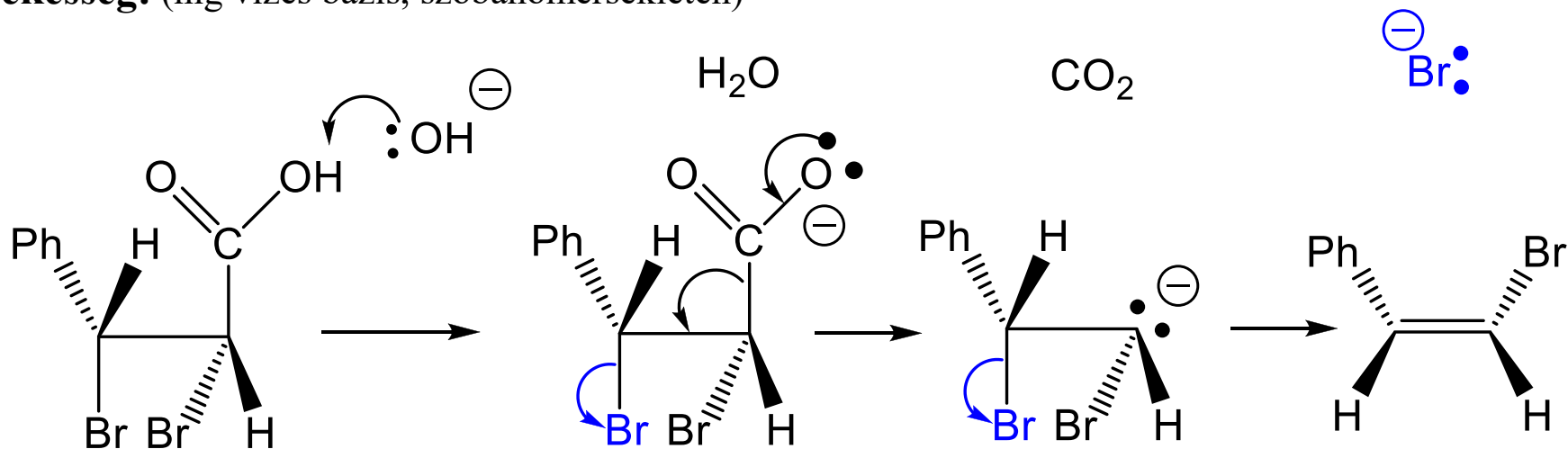
memo2: The reaction mechanism involving staggered conformation is more favorable for E2 reactions (unlike E1 reactions).

E1 reactions need not to be antiperiplanar.

kérdés: lehet-e mást mint hidrogén-halogenidet (HX-et) eliminálni?

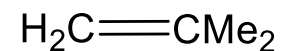
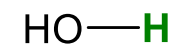
válasz: igen, ha **X** helyett **más megfelelően jó távozócsoport** van jelen (pl. R_3N eliminálható a $[H-CH_2-CH_2-NR_3]^+$ molekulából)

érdekesség: (híg vizes bázis, szobahőmérsékleten)

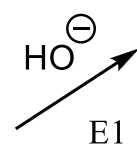


leírás: a bázis hatására keletkező konjugált bázis dekarboxileződés után veszi fel a „szokásos” karbanion formát. Ezután már a „normális úton” lehasad a bromid anion.

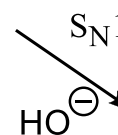
2-metilprop-1-én



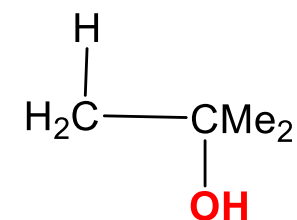
elimináció 17%



gyors



2-metilpropan-2-ol

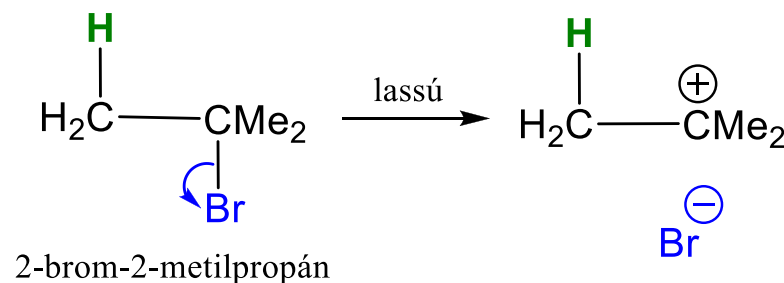


szubsztitúció 83%

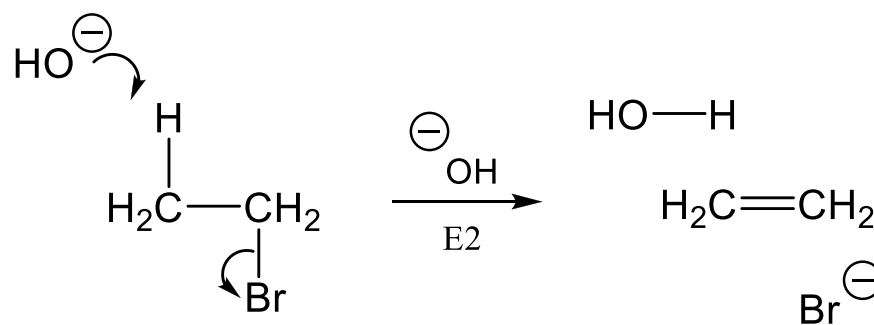
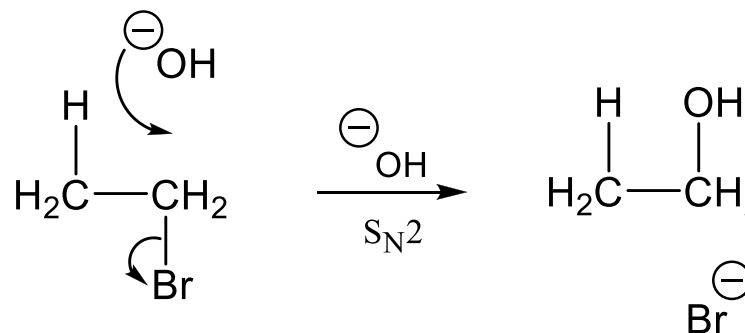
szubsztitúció
S_N2

kérdés: honnan lehet tudni,
hogy **elimináció** vagy **szubsztitúció** fog bekövetkezni ?

memo: mind az E1 mind az S_N1 reakció során előbb ugyanaz
a karbokation alakul ki, s majd csak a
rákövetkező (gyors) lépésben dől el a végeredmény:



memo: az E2 és az S_N2 reakciók
összevetése során
nagyobb különbség adódik:

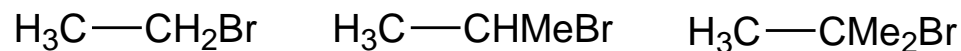


kérdés: hogyan lehet **befolyásolni** azt, hogy a kívánt típusú reakció menjen végbe?

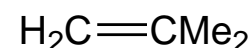
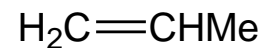
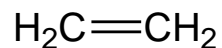
válasz: 1. minden **szubsztituens** az α - és/vagy β -szénatomon, az **eliminációt kedvezményezi**, ezért „E2-körülmények között” az elimináció kerül előtérbe a szubsztitúció rovására.

(**memo:** nem fér könnyedén a szénhez mint nukleofil, ezért leszakítja a protont mint bázis.)

2. „E1-körülmények között” az **alkilcsoportok növekvő száma** fokozza a **szubsztitúció** esélyét:



(**memo:** egyre stabilabb a karbokation és a reakció töltéskontrolált.)



primer

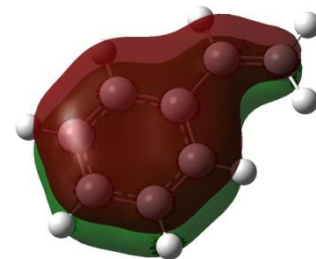
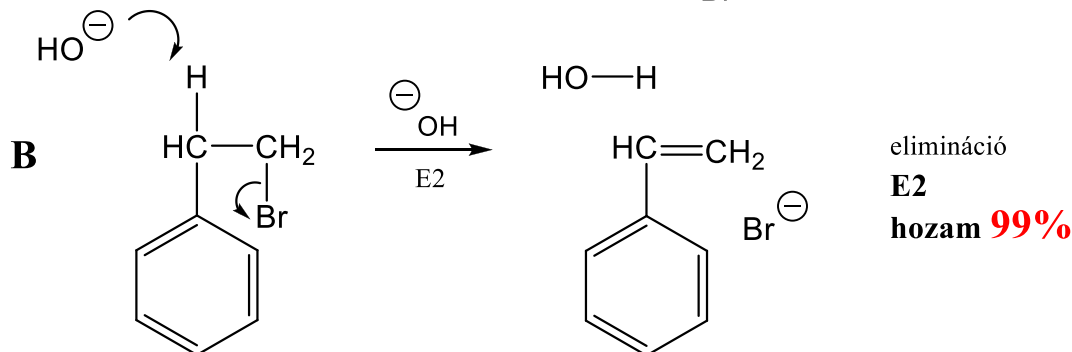
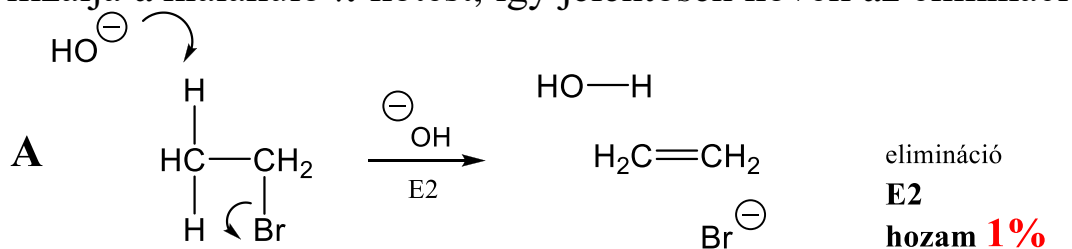
<

szekunder

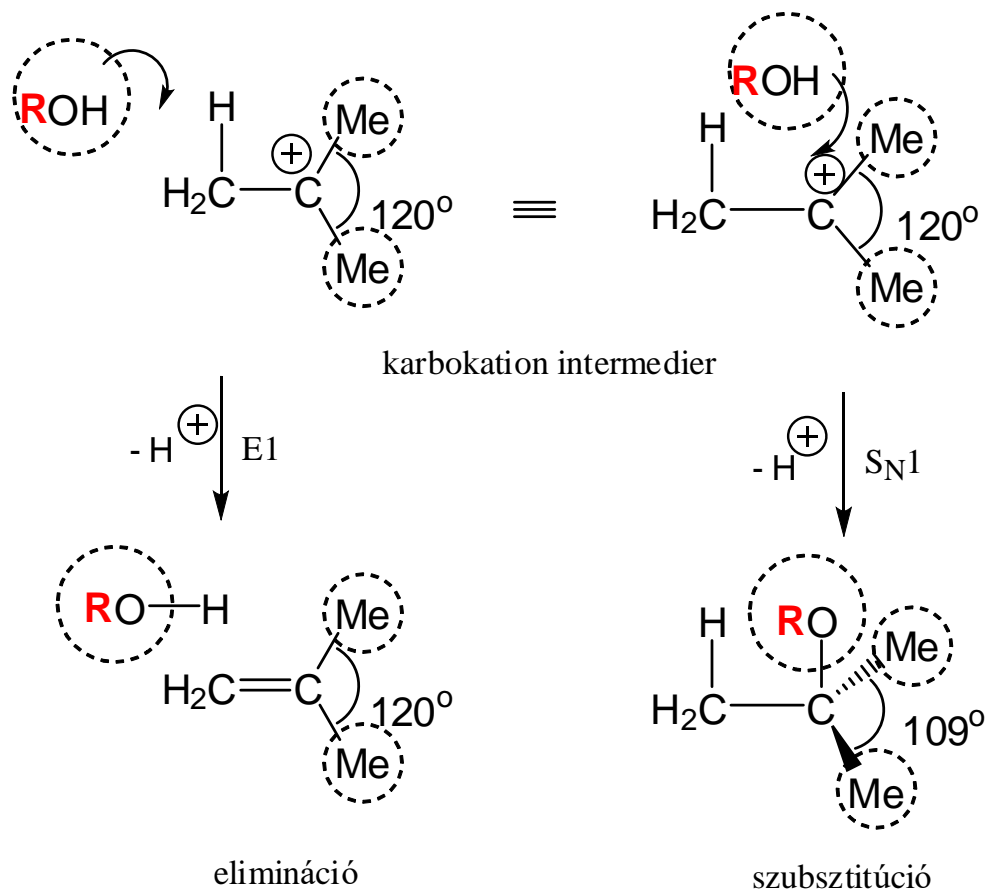
<

tercier

3. Primer alkil-bromid esetében a β -szénatomhoz fűződő **arilcsoport konjugáció** révén (**B** eset) stabilizálja a kialakuló π -kötést, így jelentősen növeli az elimináció esélyét.



4. minél nagyobb az alkalmazott **bázis/nukleofil térigénye**, annál nagyobb az elimináció valószínűsége a szubsztitúcióhoz képest.



E1/S_N1 reakcióknál a „nagy méretű” bázis eltérő helyen támad:

- E1 esetben a nem zsúfolt részen
- S_N1 esetben a sztérikusán zsúfolt szénen (ahova nehezen fér).

Tehát a „nagy méretű” bázis az eliminációt segíti elő:

- Me₃CO⁻ [terc-butoxid] méretesebb mint a CH₃O⁻ [metoxid]
- R₃N [trialkil-amin] bár nem túl erős bázis, mégis E1-et indukál

Összefoglalás: az alkil halogenid rendűségének függvényében a helyzet a következő:

metil- CH_3X $\text{S}_{\text{N}}2$ eredményez.

primer $\text{R}-\text{CH}_2\text{X}$ Csak bimolekuláris reakció, tipikusan $\text{S}_{\text{N}}2$.
Kivéve ha erős és térgátolt a bázis (pl. ${}^t\text{BuO}^-$), mert akkor E2.

szekunder $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{CHX} \end{array}$ Gyenge bázis (pl. I^- , CN^- , RCO_2^-) esetén főleg $\text{S}_{\text{N}}2$,
erős bázis esetén (pl. RO^-) főleg E2.

tercier $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{CX} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ soha nem megy végbe.
Szolvolízis az $\text{S}_{\text{N}}1/\text{E}1$ -t, míg alacsony hőmérséklet az $\text{S}_{\text{N}}1$ -et kedvezményezi.
Erős bázis esetén E2.

E2 and E1 elimination final notes

The **reaction rate** is influenced by **halogen's reactivity**:

- **iodide** and **bromide** being **avored**,
- **fluoride** is not a good leaving group, thus eliminations with $-F$ as the leaving group have **slower rates** than other halogens.

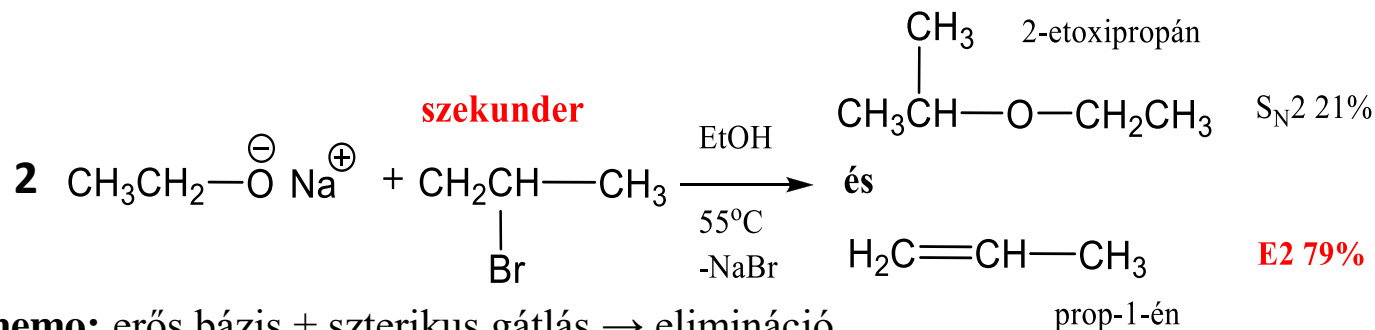
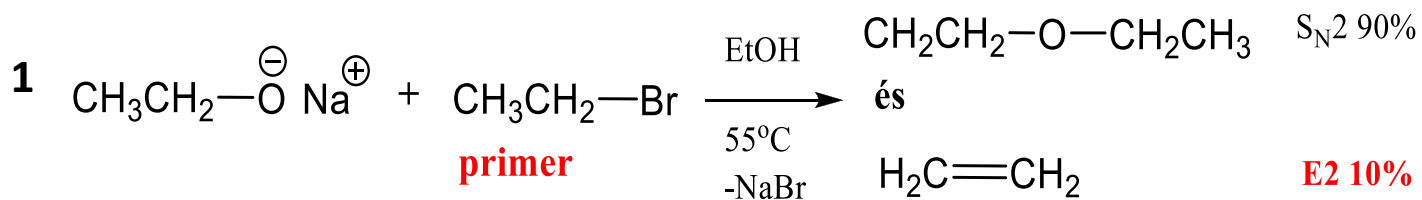
There is a certain level of competition between **elimination reaction** and **nucleophilic substitution**:

- competitions between **E2** and **S_N2** and also between **E1** and **S_N1**.
- **S_N** generally predominates and **E** occurs only during precise circumstances.

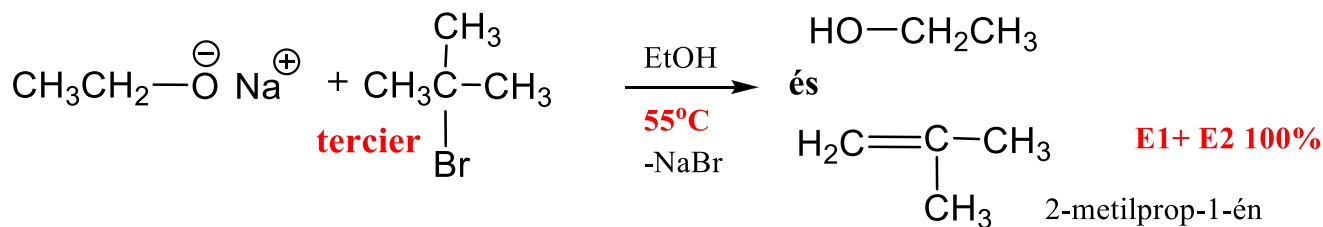
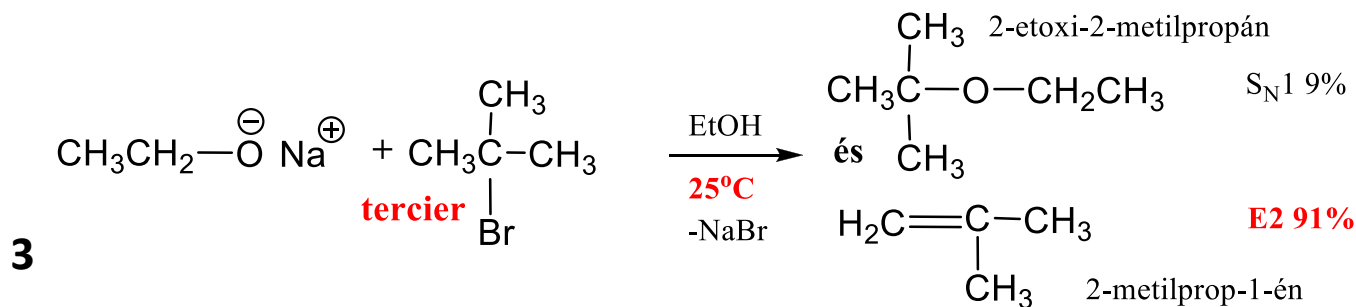
E favored over **S_N** when:

- **steric hindrance** around the α -carbon increases,
- a **stronger base** is used,
- **temperature** increases (by increasing **entropy**)
- if the base is a **poor nucleophile**,
- if the bases is steric bulk, (e.g. **Potassium tert-butoxide**).

Példák:



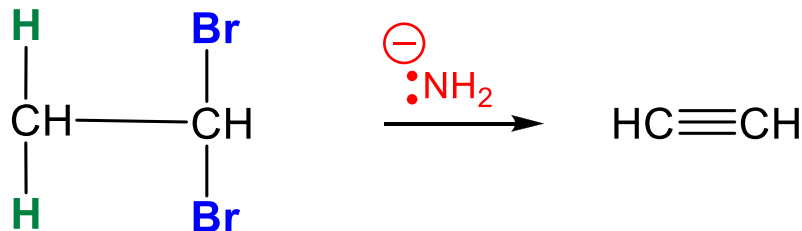
memo: erős bázis + szterikus gátlás → elimináció



Szén-szén hármás kötés kialakulását eredményező elimináció

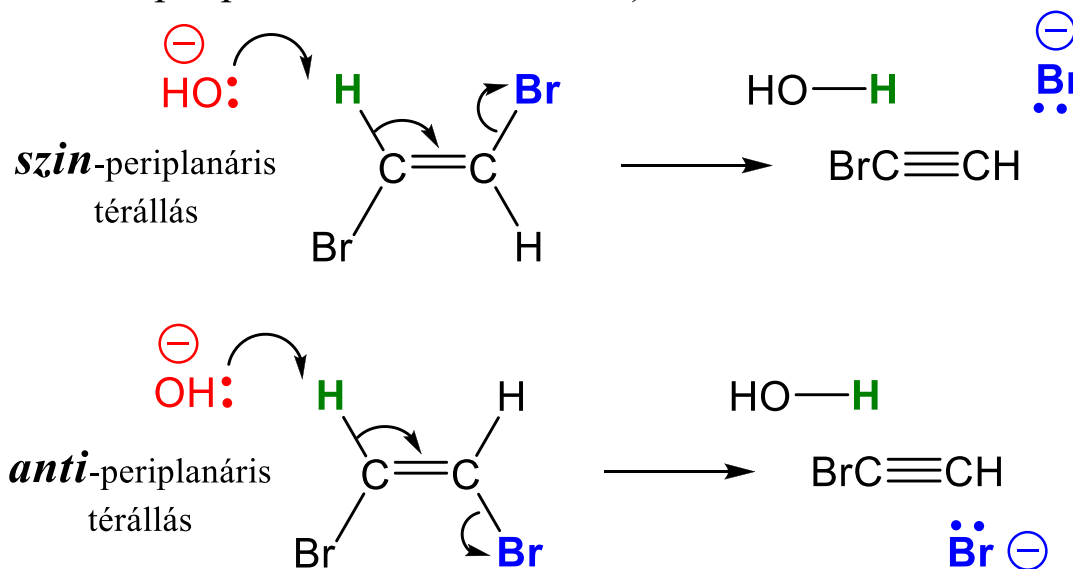
kérdés: El tudunk-e szelektíven távolítani ugyanarról a két szénatomról akár két H/Y szubsztituenspárt is, ha azok vicinális helyzetűek?

válasz: Igen, ha Y mondjuk halogén (pl. 2 Br), valamint igen **erős bázist** használunk:



megjegyzés: az első HBr még könnyen, ám a második HBr a molekuláról már csak erős bázis hatására eliminálható.

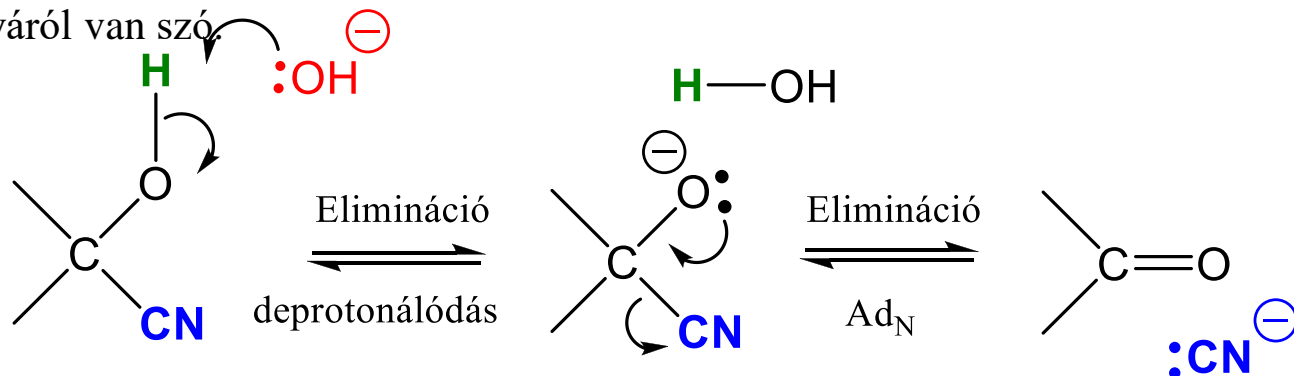
kérdés: Függ-e egy CHBr=CHBr molekulából eliminálódó H/Br kinetikája az alapmolekula szerkezeti izomériájától? (*szin-* illetve az *anti*-periplanáris elrendeződések)



konklúzió: ahogy azt várjuk, az **anti** esetben **gyorsabb az** elimináció (a különbség több ezerszeres!)

Szén-oxigén kettős kötés (C=O) kialakulását eredményező elimináció

memo: Az Ad_N reakciónál láttuk azok reverzibilis jellegét, azaz hogy addíciós és eliminációs reakciópár egyensúlyáról van szó.



leírás: A bázis a cianohidrint oxianionná alakítja (az elimináció első lépése a deprotonálódás), majd a cianid, mint jó távozó csoport lehasad, s hátramarad a karbonil vegyület.

kérdés: Milyen körülmények között lehet eliminálni a H-t és a CN-t ?

válasz: Az egyensúlyt kell célszerűen eltolni: **savas közegben az Ad_N ,**
bázisos környezetben az E preferált.

IV. 1,1-(α) elimináció

memo: Idáig az eliminációk rendre vicinális (1,2-) helyzetű 2 szubsztituenst érintett.

kérdés: El tudunk-e távolítani **egyazon** szénről (**geminális** vagy 1,1- helyzetből) egy H-t és Y-t?

válasz: Igen, például **kloroformból erős bázis** hatására.

figyelem: csak **1 db C-atom** van, ezért nem alakulhat ki kettőskötés, mégis eliminációról beszélünk!

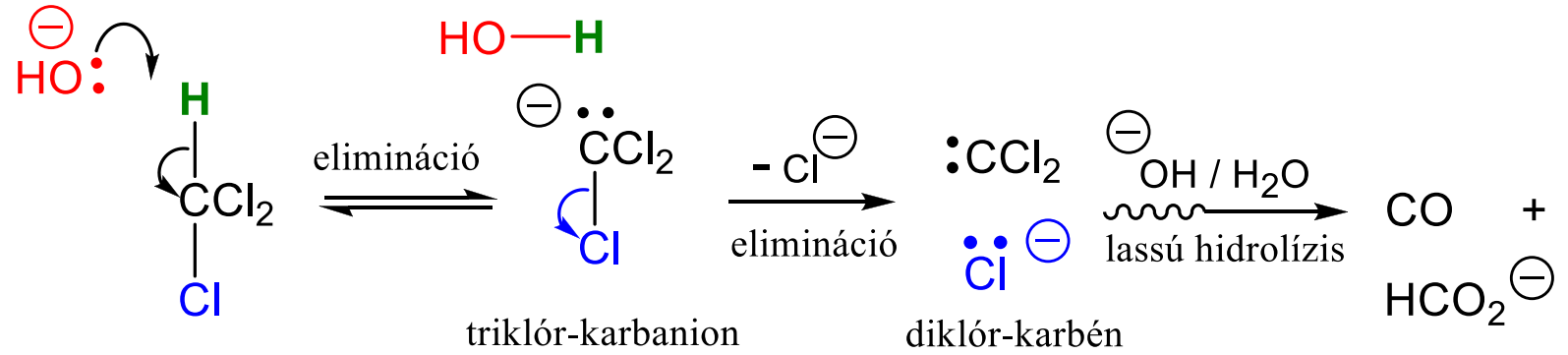
tapasztalat: mind a reagens (OH^-) mind a szubsztrátum ($CHCl_3$) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet. Azaz: $d[CCl_2]/dt = k[CHCl_3][OH^-]$

másodrendű reakció sebességi egyenlete, ahol k a reakció sebességi együtthatója

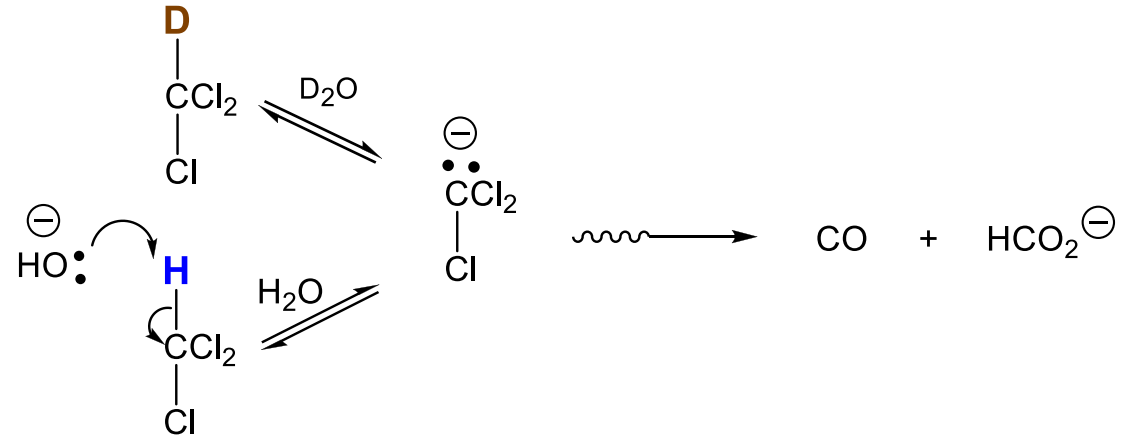
mechanizmus:

Az erős bázis hatására (egyensúlyi reakcióban) képződő karbanion kloridion veszteséssel stabilizálódik diklórkarbéné, amely az ezt követő lassú lépések során szén-monoxiddá és formiát-anionná hidrolizál.

Noha 1 C-atomon zajlik, mégis E1cb mechanizmusnak mondjuk ezt a reakciót:



kérdés: Bizonyítható-e a karbanion létezése (s ezáltal az α-elimináció mechanizmus)?
válasz: Igen, ha a reakciót D₂O-ban végezzük és leállítjuk annak **teljessé válása előtt**.



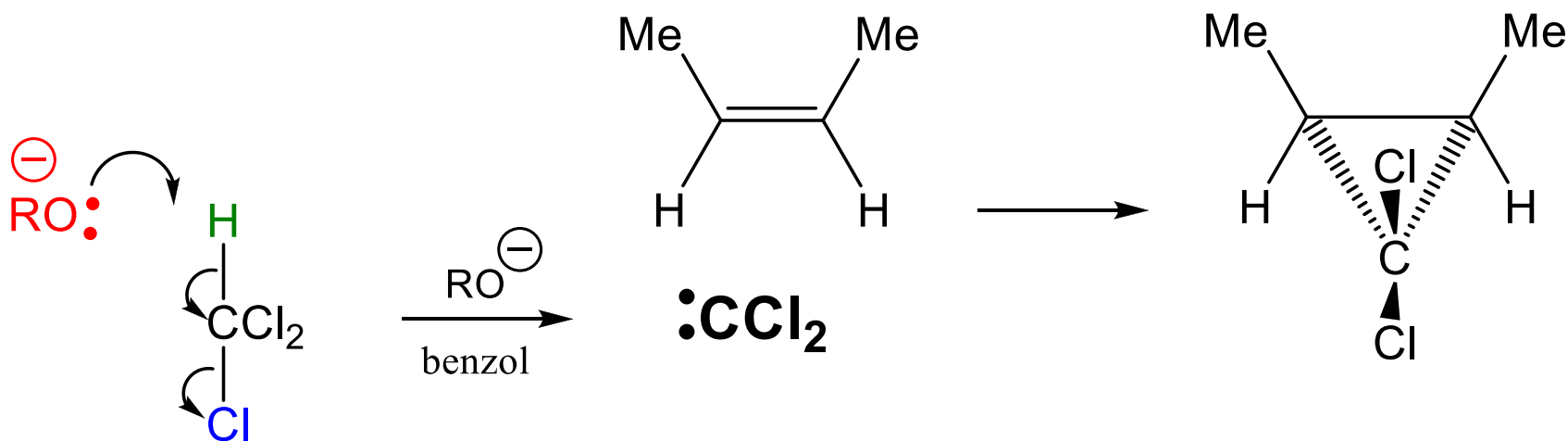
memo: nyilván DCCl₃ csak a karbanion intermedieren keresztül képződhet

kérdés: Milyen molekula a diklórkarbén?

válasz: Elektronhiányos (oktett helyett **csak sextett** van a C vegyértékhéján!).

kérdés: Hogyan bizonyíthatjuk a diklórkarbén létezését?

válasz: Vigyük *in situ* reakcióba egy elektronban gazdag reakció partnerrel, pl. egy alkalmas alkénnel (but-2-én):



megjegyzés: a reakció nem vizes közegben kell menjen a but-2-én miatt, ezért nem lúgot, hanem alkalmas alkoxid aniont használunk. Ez a reakció általános, tehát megy karbénekkel általában, nem csak a diklórkarbénnel.

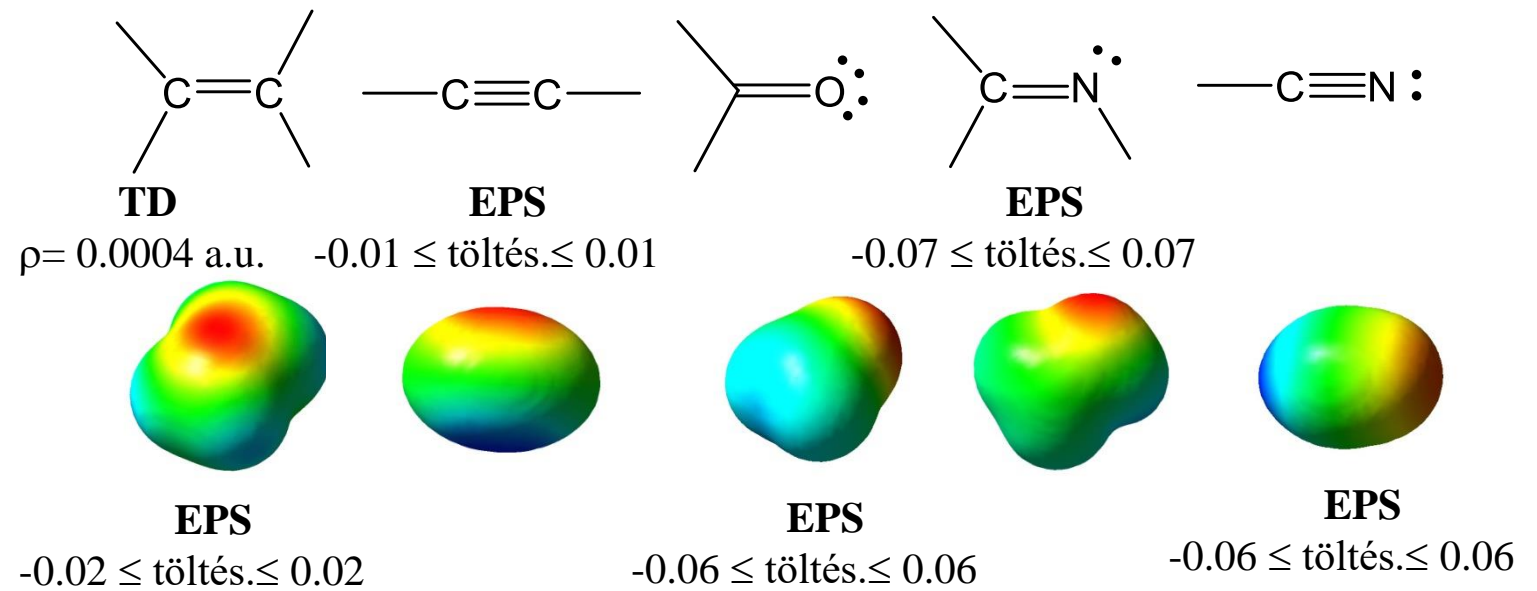
VII. Savval-kiváltott (elektrofil) elimináció (E)

definíció: A molekula két szubsztituensét sav közreműködésével úgy távolítjuk el, hogy azok helyére új szubsztituens nem kerül.

leírás: A folyamat leggyakrabban egymással szomszédos két szénatomon következik be, aminek eredményeként C=C kettős kötés alakul ki. Az eliminációt itt nem bázis, vagy bázisos oldószer hanem **sav** iniciálja.

típusai:

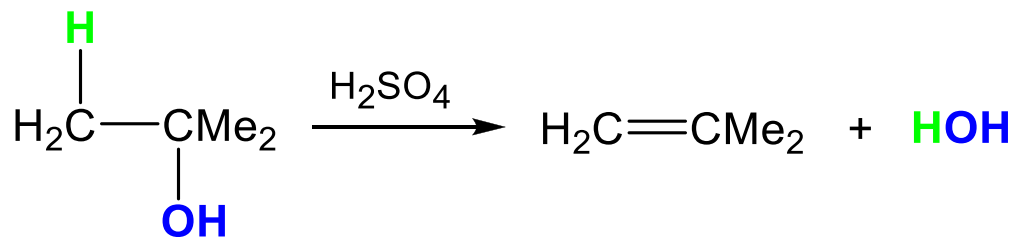
- **szén-szén kettős kötés** kialakulását eredményező elimináció
- **szén-szén hármass kötés** kialakulását eredményező elimináció
- **szén-oxigén kettős kötés** kialakulását eredményező elimináció
- **szén-nitrogén kettős kötés** kialakulását eredményező elimináció
- **szén-nitrogén hármass kötés** kialakulását eredményező elimináció



Szén-szén kettős kötés kialakulását eredményező elimináció

kérdés: El tudunk-e szelektíven távolítani a szénláncról egy **Y** és egy **H** szubsztituenst savkatalízissal, ha azok vicinális helyzetűek?

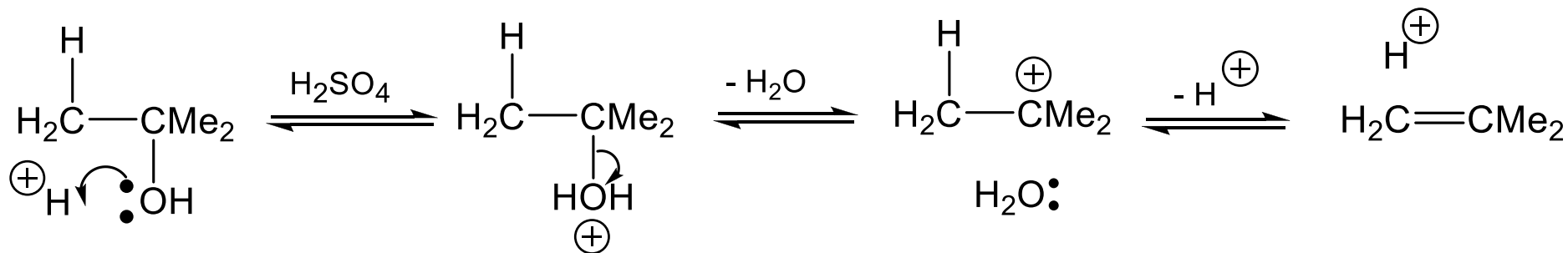
válasz: Igen, ha **Y** pl. **hidroxilcsoport**



kísérlet: Tekintsük az etanol savas oldatát.

leírás: Y és H eltávolítása most is vicinális helyzetből történik. Ezért itt is **1,2-** vagy **α,β** (röviden csak **β**) eliminációról beszélünk.

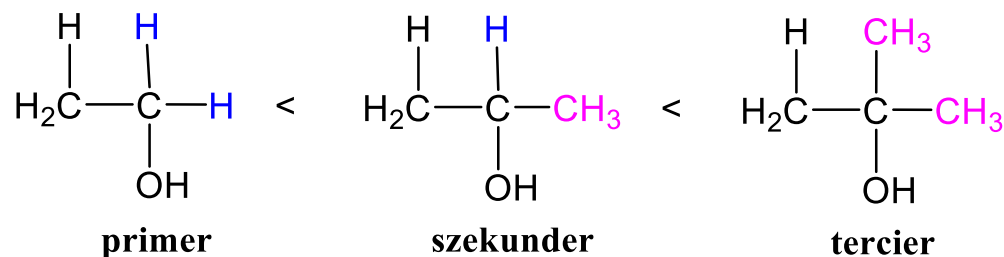
mechanizmus: a protonálódó hidroxilcsoport ($-\text{OH}_2^+$) víz formájában távozik, hátrahagyva egy karbokationt, amely protonleadással stabilizálódik:



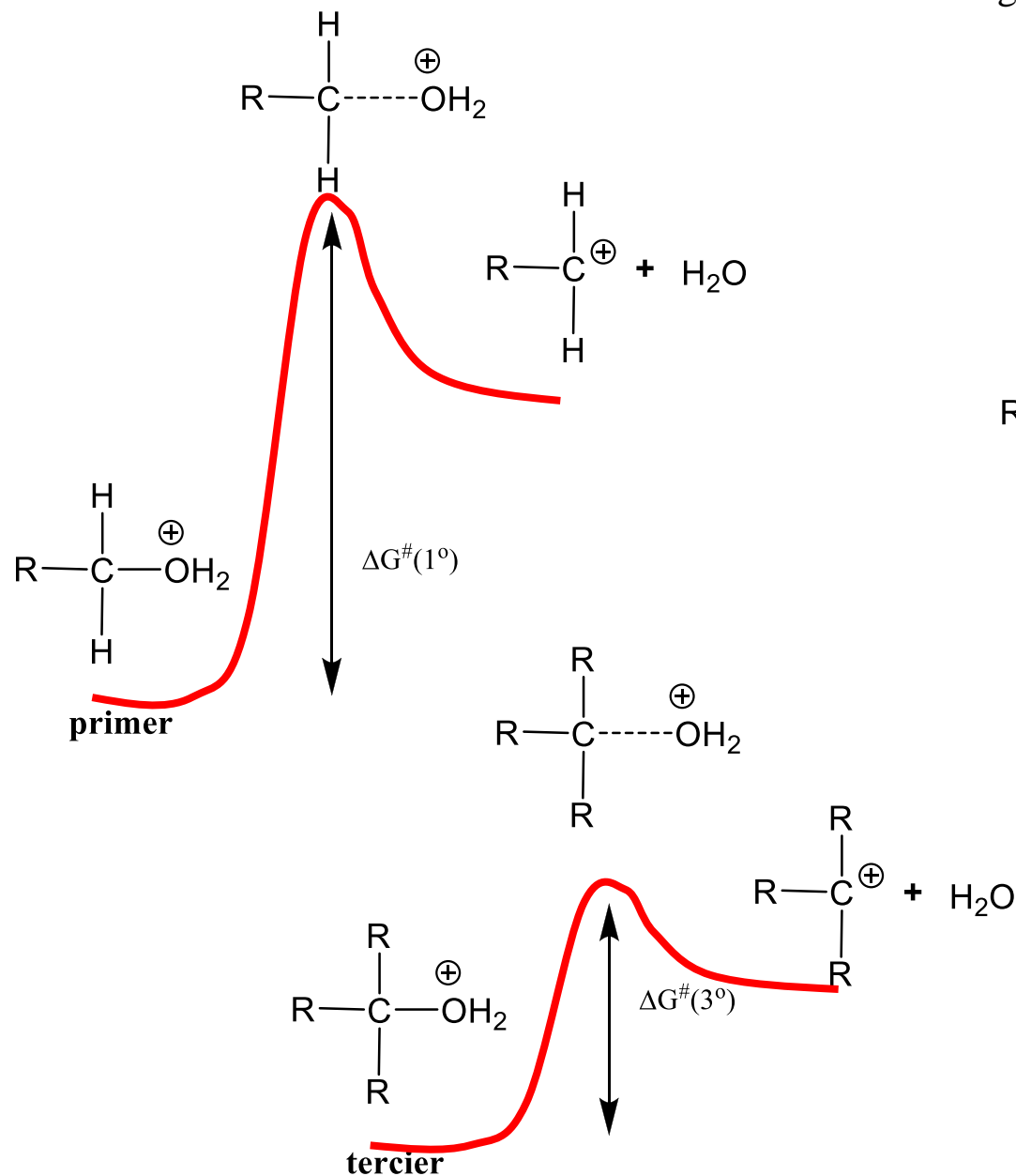
memo: a sav **csak katalizátora** az eliminációnak, tehát nem fogy el a reakció során!

példa: Az alkohol rendűségével nő az elimináció sebessége éppen úgy mint azt a oldószerrel kiváltott

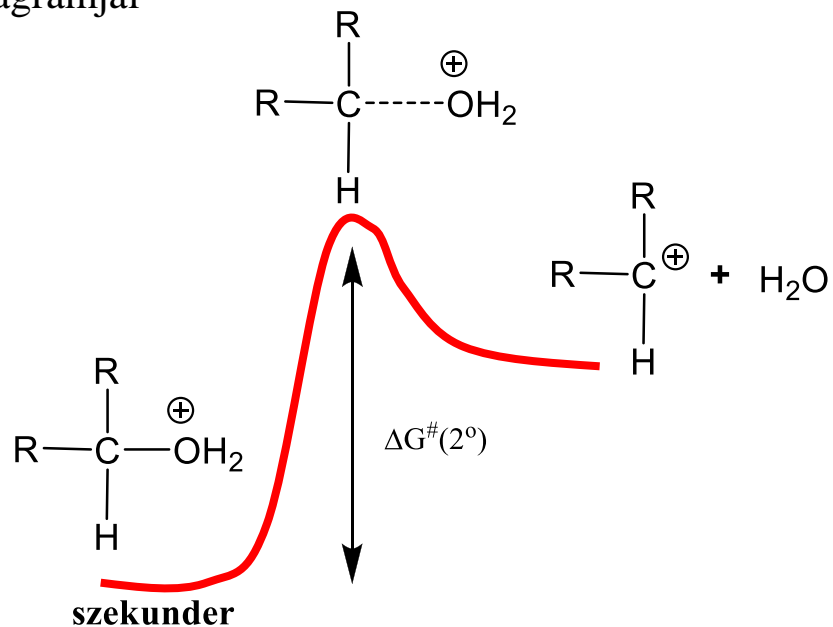
E1- mechanizmus során láttuk:



Az aktivációs szabadentalpia érték (ΔG^\ddagger) a **primer alkohol** esetében a **legnagyobb**, mivel az itt keletkező **karbokation stabilitása a legkisebb**.

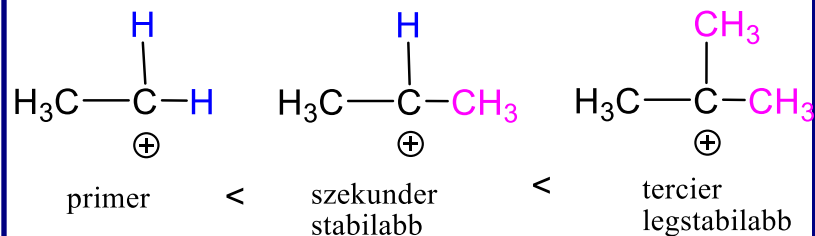


A protonált alkoholokból képződő különböző rendű karbokationak képződésének szabadentalpia diagramjai



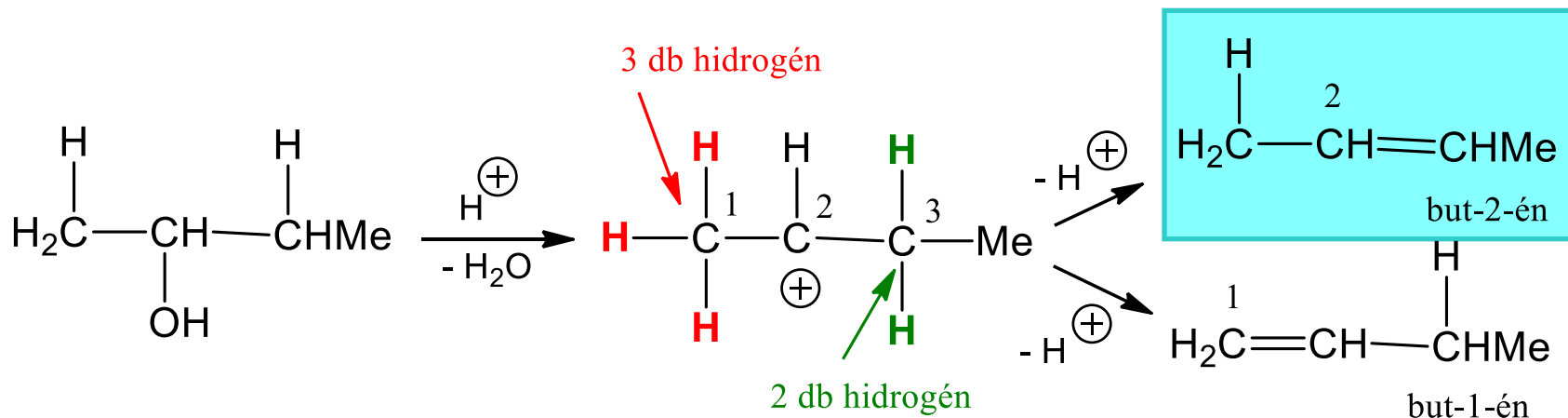
Magyarázat lényege : a különböző rendű karbokationok különböző stabilitásúak

memo: tehát az alkohol rendűségével nő az elimináció sebessége :



kérdés: **Honnan** „választ” partnert a savkatalizált E1 során a hidroxilcsoport, **ha kétféle vicinális** helyzetű (megkülönböztethető) proton közül választhat? (jelen esetben „piros” és „zöld” H-nek közül választhat.)

példa:



magyarázat: A but-1-én magasabb energiájú (labilisabb) mint a **but-2-én** amely **stabilabb**:

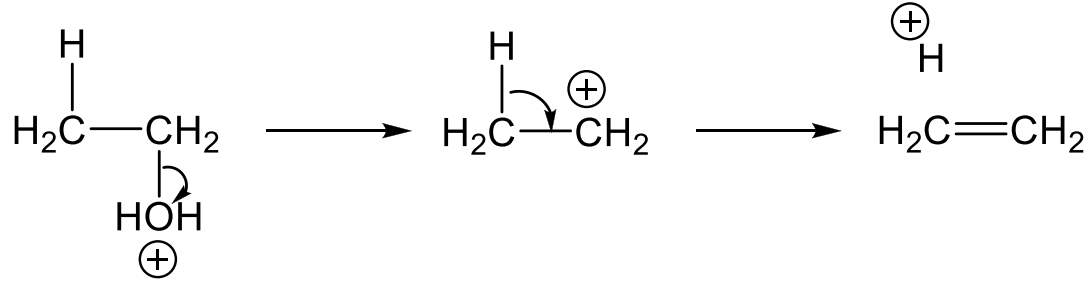
$\Delta\Delta G_{\text{B3LYP/6-31Gd}} = \Delta G_{\text{but-2-én}} - \Delta G_{\text{but-1-én}} = -3.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. E stabilitáskülönbség magyarázható a két szerkezeti izomer eltérő hiperkonjugációs képességével: a but-2-én molekulában a 2 metilcsoport nagyobb hiperkonjugációt tud biztosítani a π -elektronok számára, mint egy etil csoport a but-1-énben. **memo:** π -elektron a dobozban, ahol a but-2-én esetében a „doboz hosszabb”.

válasz: Az a kettős kötés fog kialakulni, amelyikhez **több** alkilszubsztituens kapcsolódik. Jelen esetben tehát a but-2-én lesz a kedvezményezett reakciótermék.

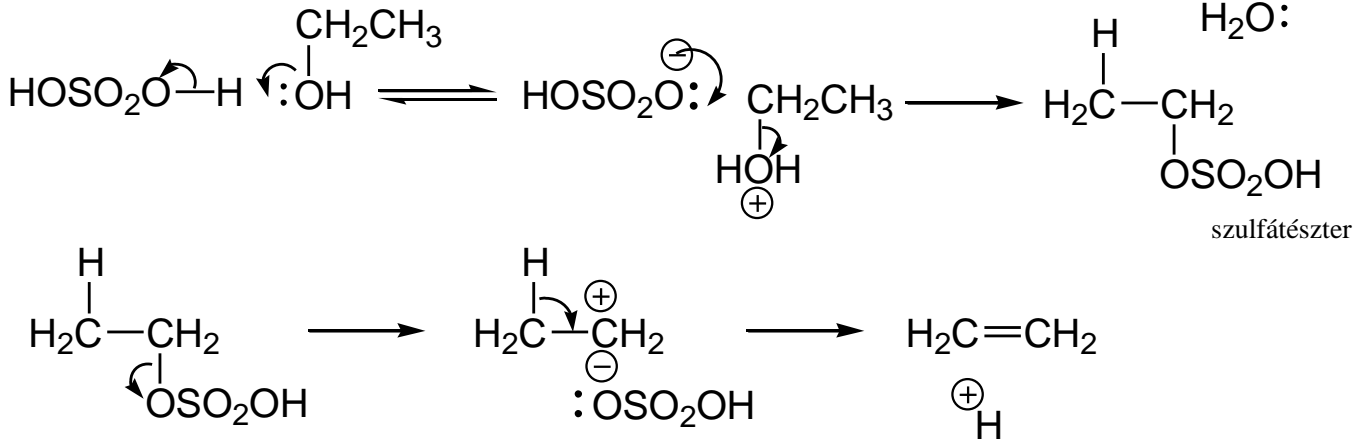
memo: ez a **Zajcev-szabály:** akinek van annak adnak [Markovnyikov szabály] akinek nincs attól még azt is elveszik [Zajcev-szabály]
(Mk 4,21-25)

kérdés: El tudunk-e szelektíven távolítani a szénláncról egy OH-t (és egy H) szubsztituenst úgy, hogy a **hidroxilcsoportot előzőleg** átalakítottuk?

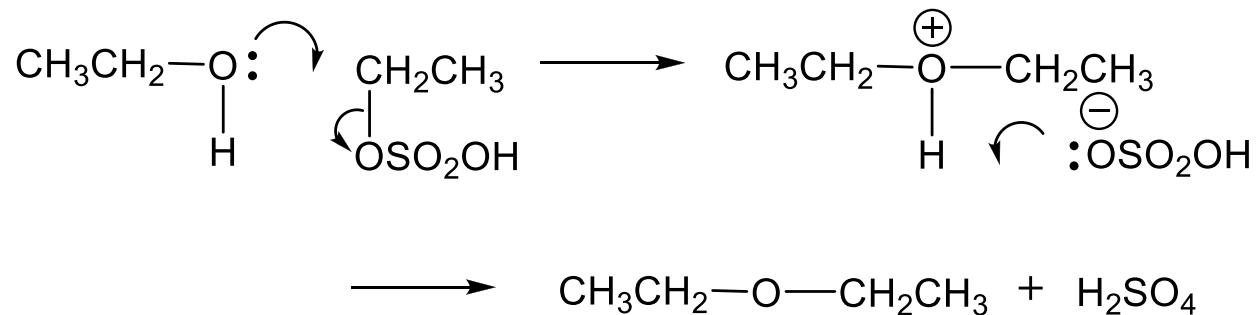
memo: a protonált hidroxilcsoport ($-OH_2^+$) eltávolítása nehéz, mert a víz rossz távozócsoport, mivel elég jó nukleofil (tehát **erélyesebb körülményeket** igényel)



válasz: Igen, pl. az alkoholt kénsav-monoészterre alakítjuk és az $(\text{OSO}_2\text{OH})^-$ avagy (HSO_4^-) csoportot elimináljuk, mivel ez utóbbi jobb távozó csoport:

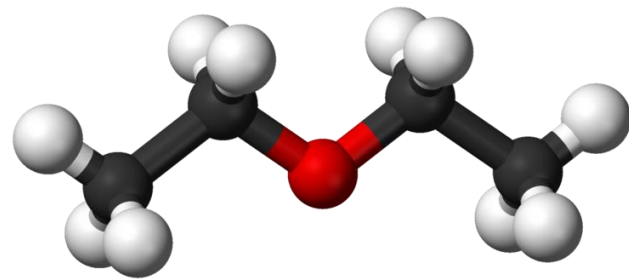
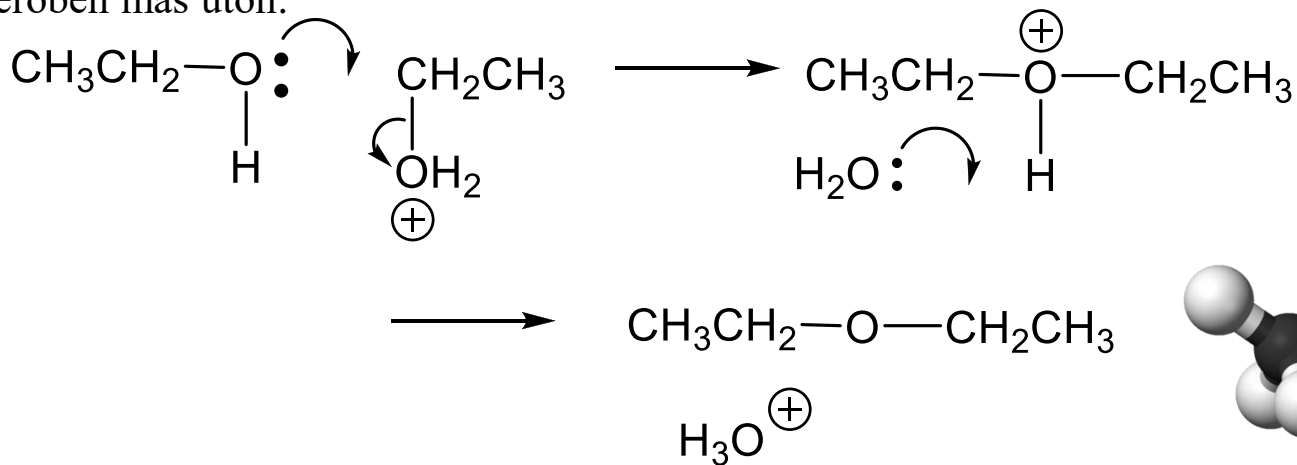


kérdés: Mi történik ha a kénsav-monoészter **nem spontán** hasad, hanem egy másik nukleofil alkoholmolekulával reagál?



válasz: Ekkor **nem elimináció, hanem szubsztitúció** történik. (A termék a dietil-éter lesz.)

memo: Ez a mellékreakció (éter képződés) a kénsav-monoésztertől függetlenül is bekövetkezik egy merőben más úton:



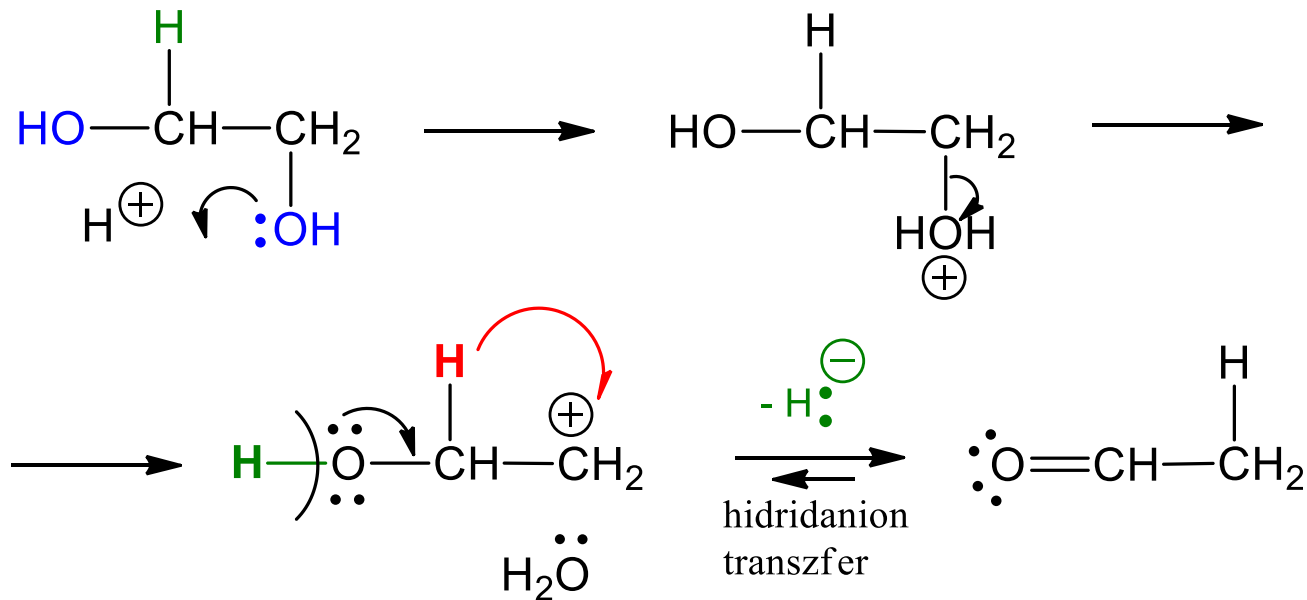
kérdés: Hogyan befolyásolható a **termékarány**? Milyen kísérleti körülmények kedveznek az egyik és milyen a másik reakciónak?

válasz: Az eliminációnak kedvez a **magasabb hőmérséklet**, illetve az alkoholhoz viszonyított **magasabb savkoncentráció**.

Szén-szén hármás kötés kialakulását eredményező elimináció (karbonilképző elimináció)

kérdés: El tudunk-e szelektíven távolítani **két** vicinális **hidroxilcsoportot** alkin kialakításával?

válasz: A báziskatalizált eliminációnál tapasztaltaktól eltérően (lásd korábban) itt nem válik be az elgondolás:



memo: A várt **hármás kötés helyett** C=O kettős kötés lesz.

leírás: Az első hidroxilcsoport protonkatalizált eliminációja egy **karbokationhoz** vezet, amely **hidridtranszferrel** stabilizálódik acetaldehid képződése közben.

memo: Emlékezzünk arra hogy a legegyszerűbb telítetlen alkohol, a vinilalkohol instabil!

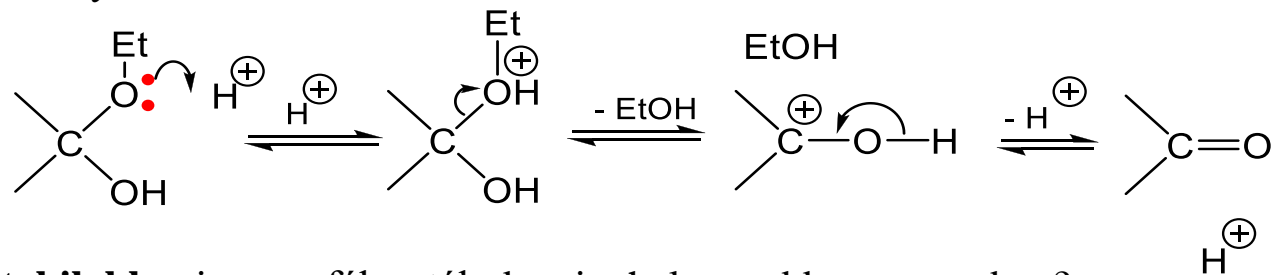
memo: lásd még szteránváz bioszintézise (terpenoid cikláz 10. fejezet)

Szén-oxigén kettős kötés kialakulását eredményező elimináció

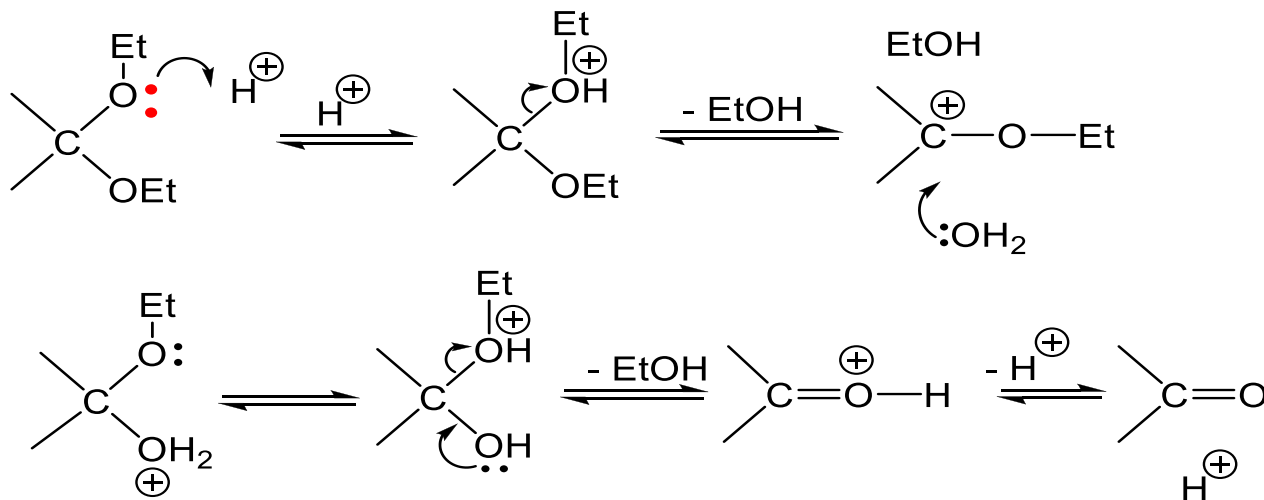
memo: Elvileg a korábban leírt Ad_N reakciók megfordításával, azaz eliminációs reakcióval **karbonilvegyületeket állíthatunk elő.**

kérdés: **Megfordítható-e** a félacetál- illetve acetál képző reakció, hiszen az a karbonil-csoport visszaalakulását eredményezheti?

válasz: Elvileg egy **félacetál** eléggé **labilis** ahhoz, hogy izolálás során spontán elbomoljon, és karbonilvegyületet eredményezzen:



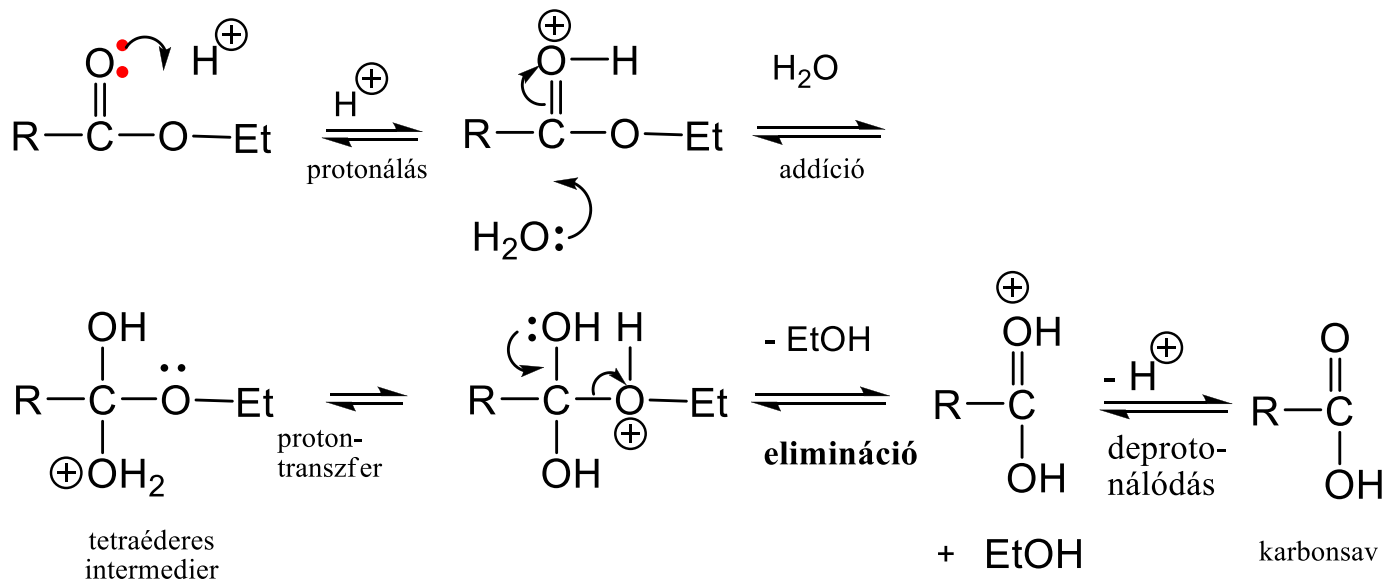
kérdés: Egy **acetál** már jóval **stabilabb** mint egy félacetál, de mi a helyzet ebben az esetben?



válasz: Híg vizes savval egy **acetál visszaalakítható** karbonil csoportot tartalmazó vegyületté. Tehát így nyerhetünk eliminációval $C=O$ csoportot tartalmazó vegyületet.

memo: Pontosan ez a **reverzibilitás** ($Ad_N \rightleftharpoons E$) teszi lehetővé, hogy az acetálképzés a karbonilcsoport védelmére szolgáljon.

memo: Észterek savkatalizálta hidrolízisének „prototípus” reakciója során az első addíciós lépést (Ad_N reakció C=O-ra), egy eliminációs lépés követi:



leírás: A protonálódást követő vízaddíció során kialakul a tetraédres szerkezetű szénatom ($sp^2 \Rightarrow sp^3$). Ez utóbbi egy közttermék (három heteroatom geminális helyzetben egyetlen szénen!), ha ez az alkoholt elimináció során (két lépésben) elveszíti, akkor visszaalakul az eredeti karbonil csoport ($sp^3 \Rightarrow sp^2$). A reakció minden lépése **reverzibilis!**

kísérlet: A sav- és vízfelesleg a **hidrolizist** (Ad_N + E irányt), az alkoholfelesleg (és vízmentes sav) az **észterképződést** (E + Ad_N irányt) segíti.

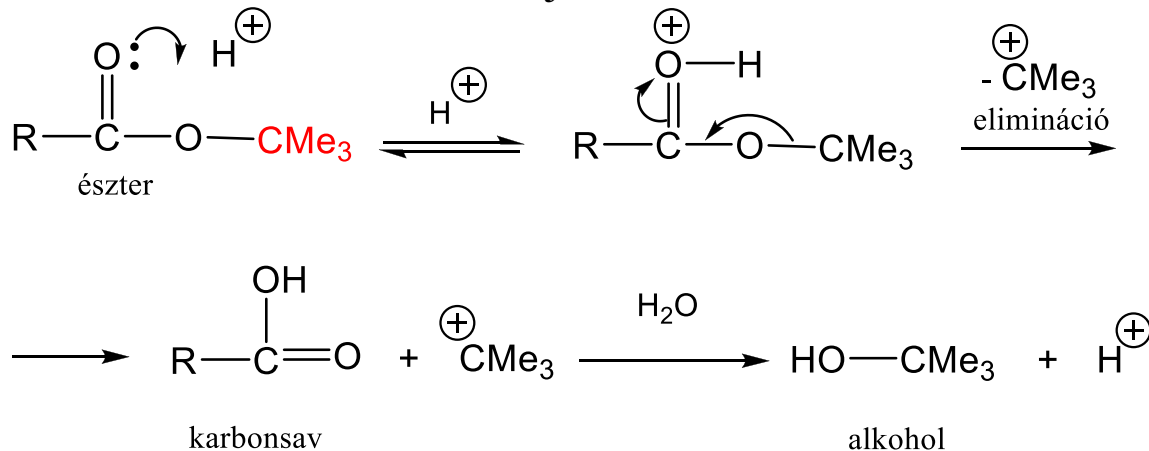
memo: Észterek lúgos hidrolízise az utolsó lépés miatt nem reverzibilis (lásd korábban).

konklúzió: Észterek (**RCO-OQ**) savas hidrolízisével (ahol van eliminációs lépés is) kaphatunk karbonil vegyületeket, **de** mind **R** mind **Q** befolyásolja a végkifejletet!

kérdés 1: Hogyan befolyásolja **-Q** (az **észterező csoport**) jellege a hidrolízist?

válasz: Az Q-csoport **típusa döntő** a mechanizmusra nézve.

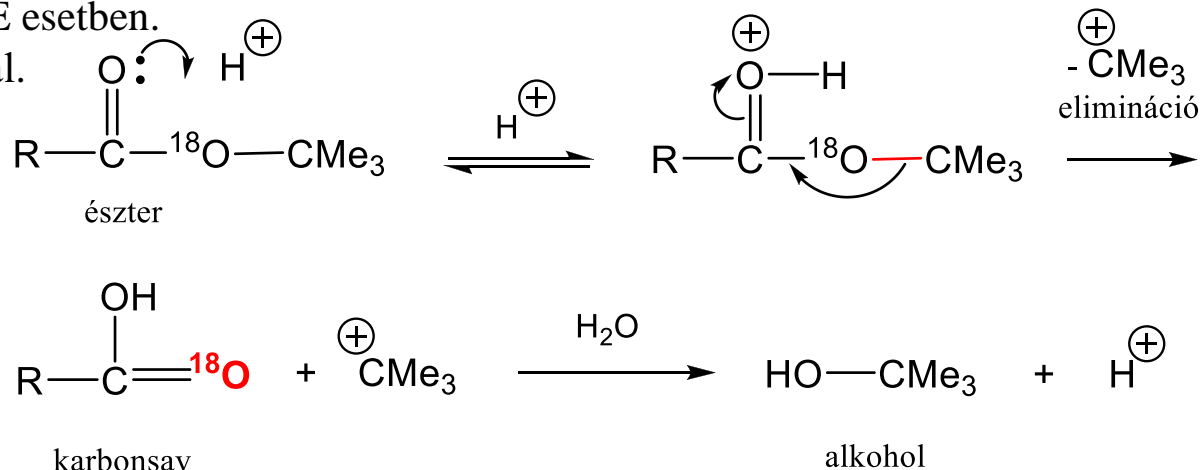
memo: Ha **Q alifás** és a képződő alkohol **szekunder** vagy **tercier**, akkor a reakció protonkatalizált eliminációval indul és a víz addíciója csak a karbokation köztiterméket érinti (E + Ad_N):



leírás: Vízfelvétel nélkül, pusztán a C=O protonálódása miatt, **a relatíve stabil karbokation eliminációja bekövetkezik.**

kérdés: Lehet-e ezt a mechanizmust **igazolni**? Azaz, hogy ebben az észterben az O-C(-alkil) és nem az O-C(-acil) **kötés hasad**, mint Ad_N + E esetben.

válasz: Igen, **¹⁸O-észter** alkalmazásával.



memo: alkil-O-hasadás

kísérlet: analizáljuk a végtermékeket!

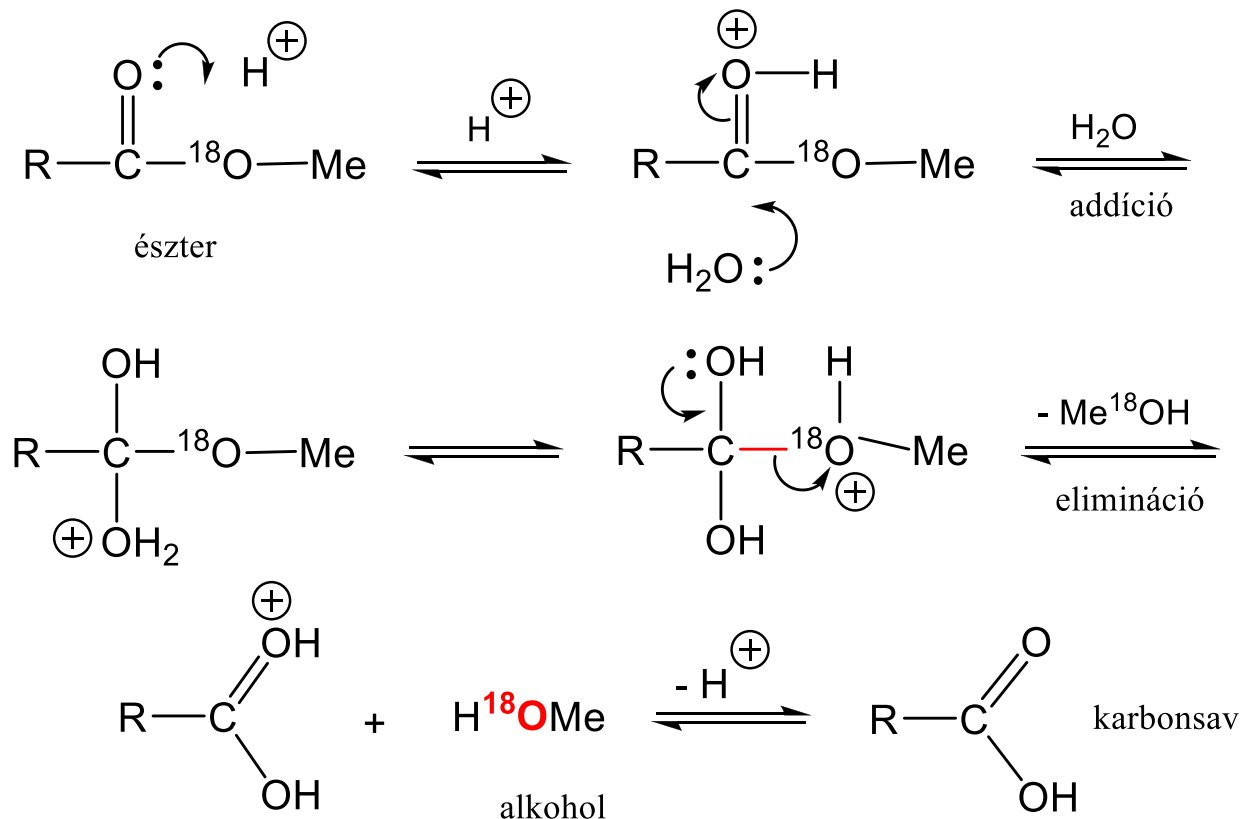
megfigyelés: az **alkoholban** csak **könnyű oxigén**, míg az **összes nehéz oxigén (¹⁸O)** a savban jelenik meg.

kérdés 2: Hogyan befolyásolja -Q jellege a hidrolízist, ha -Q **alifás** és a képződő alkohol **primer** (pl. MeOH)?

tapasztalat: Ad_N+E -mechanizmus

esetén minden **nehéz oxigén (¹⁸O)** az alkoholban jelenik meg.

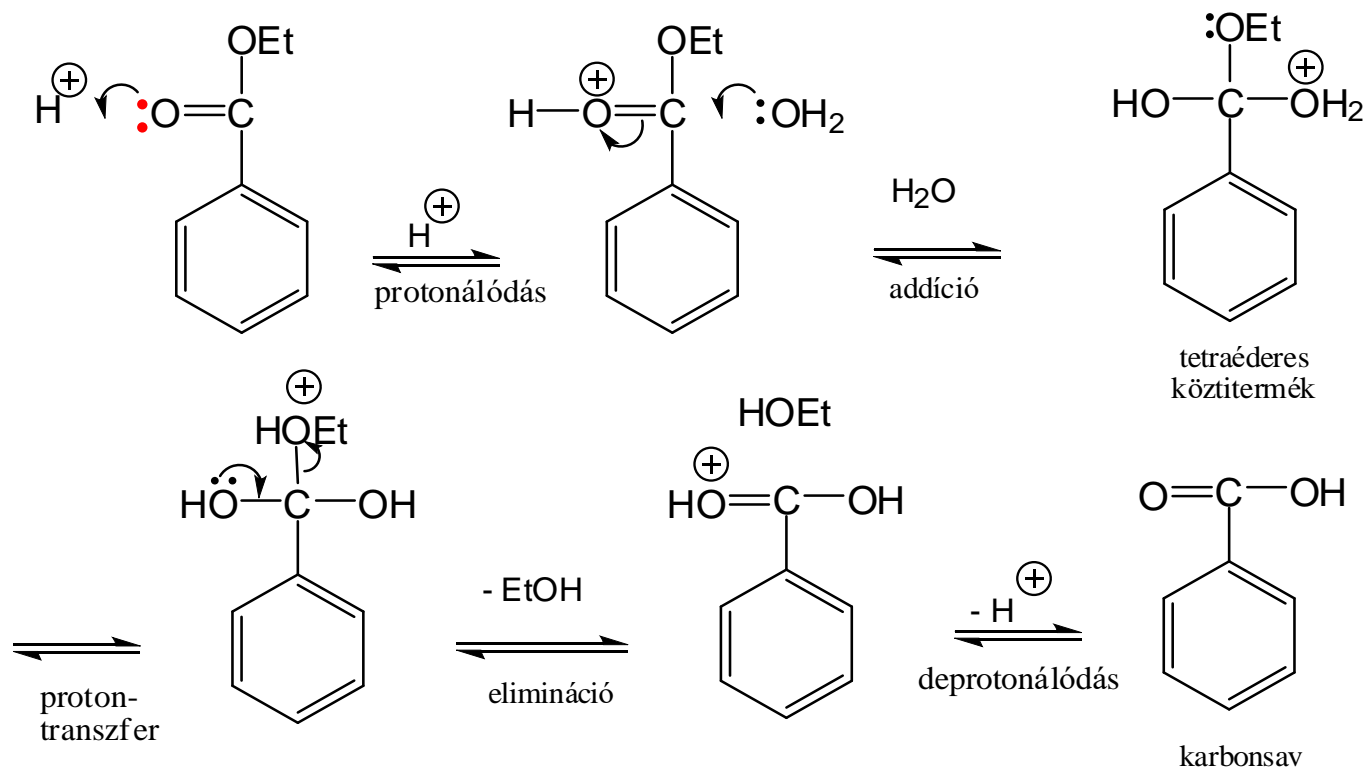
(Polányi-Szabó 1934) (Bruckner I/1 616)



kérdés 3: Hogyan befolyásolja **-R** (az acil-csoport) jellege a hidrolízis menetét?

memo: Ha **R- aromás** akkor a hidrolízis a szokásos Ad_N+E – mechanizmus szerint lejátszódhat:

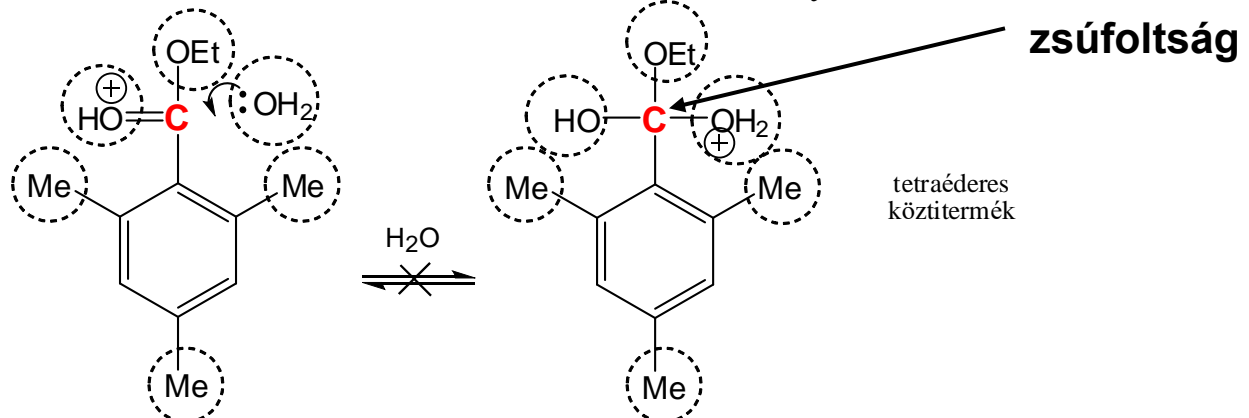
kísérlet: Etil-benzoát, híg vizes savban, melegítéssel.



tapasztalat: Noha R-aromás, a sav katalizálta hidrolízis a **szokásos módon** megy végbe (lásd prototípus reakció)

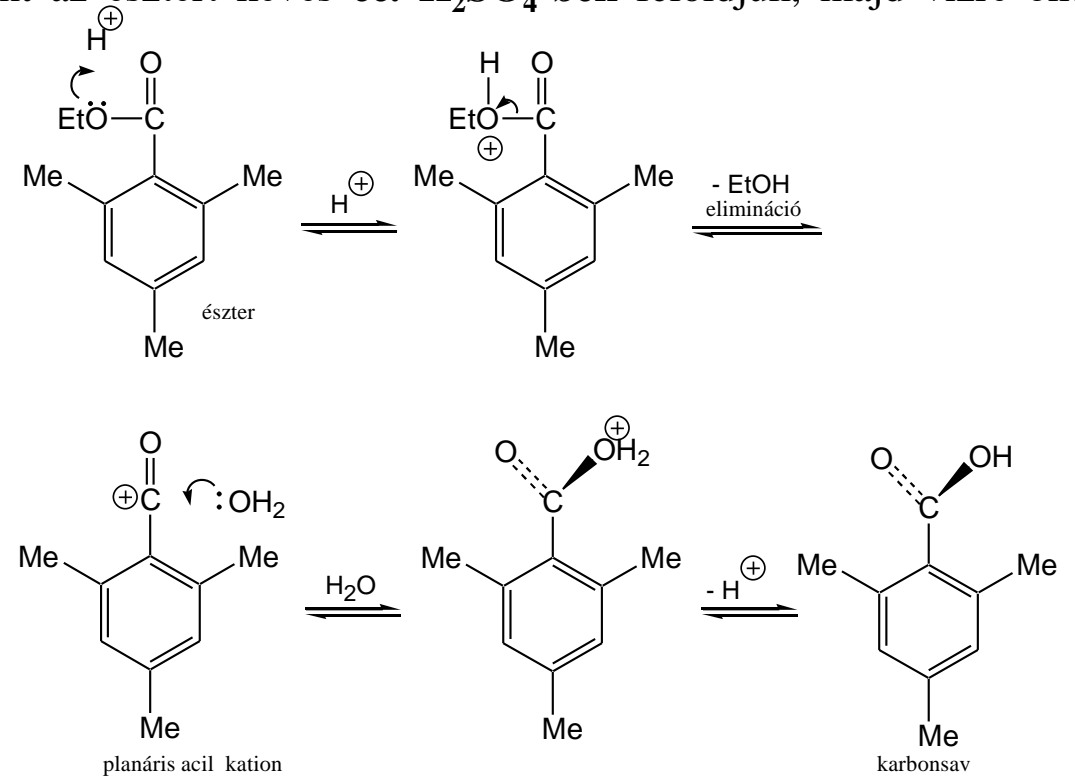
megfigyelés: Ha etil-(2,4,6-trimetilbenzoát)-ot híg vizes savban napokig forralunk, akkor sem következnek be hidrolízis. Miért?

válasz: Ha tehát az R-csoport aromás és az **acil-szénatom** szterikusan árnyékolt, akkor a reakció nem következik be:



leírás: Nem tud szterikus okok miatt kialakulni a tertaédres köztitermék, mert nem fér oda a víz!

megfigyelés: Ha viszont az észtert kevés **cc. H₂SO₄-ben** feloldjuk, majd vízre öntjük, a reakció azonnal végbemegy.



kérdés: Hogyan lehetséges ez?

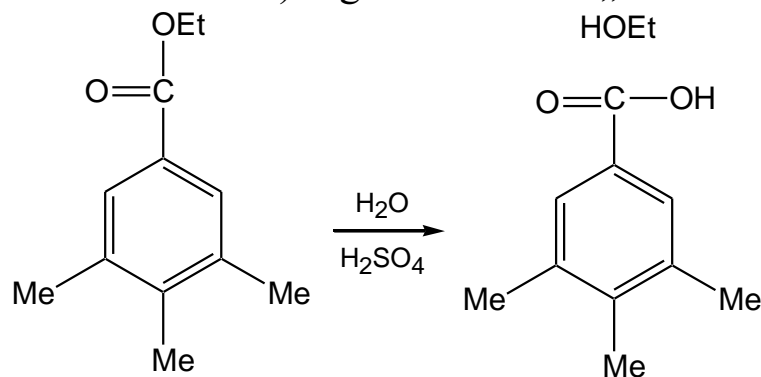
válasz: más a mechanizmus, amelyben ismét nincs kezdeti addíciós lépés.

értelmezés: mivel az etoxi-csoport eliminációja miatt **megszűnik a zsúfoltság** az acilszén körül, a hidrolízist többé nem gátolják az *orto*-helyzetű szubsztituensek.

következtetés: az acilkation lineáris geometriájú kell legyen, amelyet szinte bárhonnán támadhat egy vízmolekula. Ezért ilyen gyors a reakció!

kérdés: Tényleg a két *orto*-helyzetű **szubsztituens** okozza a „galibát”?

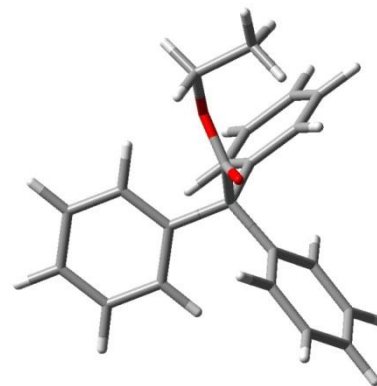
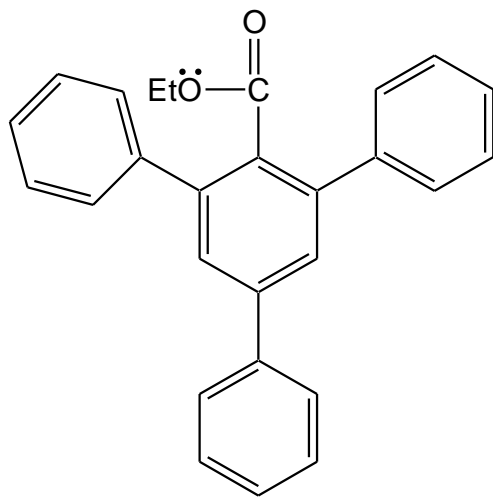
válasz: igen, hiszen a etil-(3,4,5-trimetilbenzoát) híg vizes savban „normálisan” hidrolizál:



kérdés: Hogyan lehetne bizonyítani hogy az acilkation **lineáris** geometriájú?

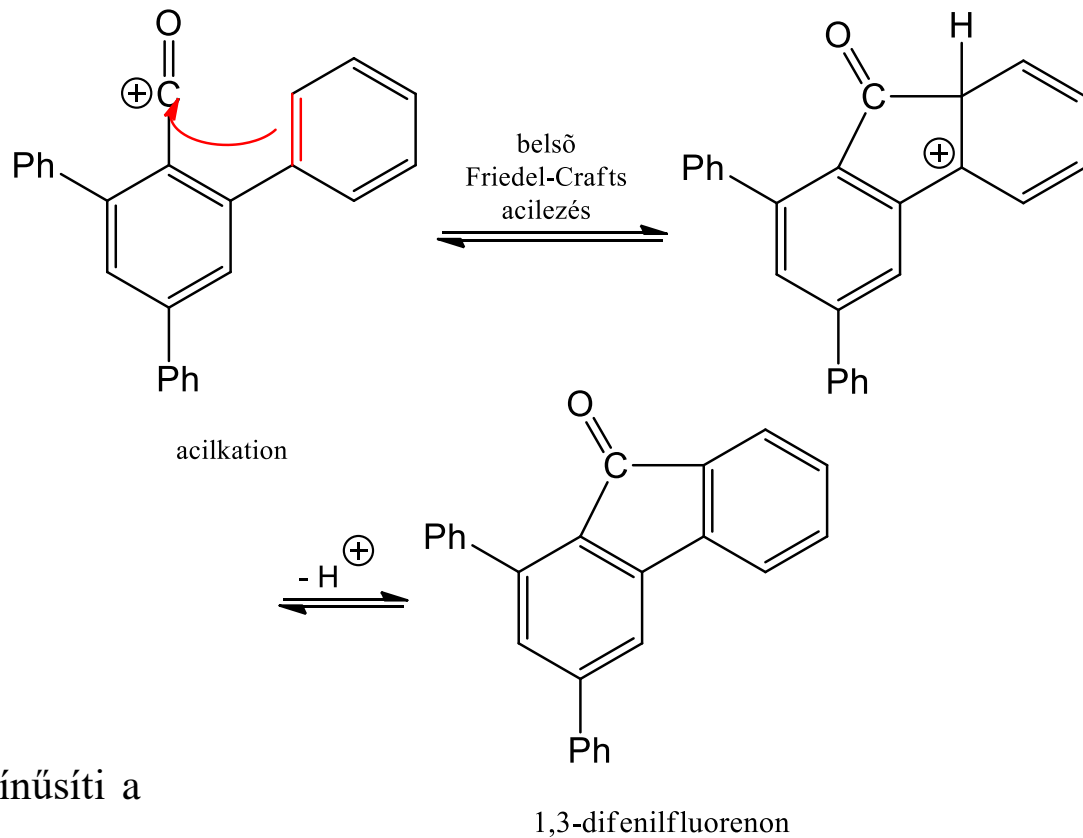
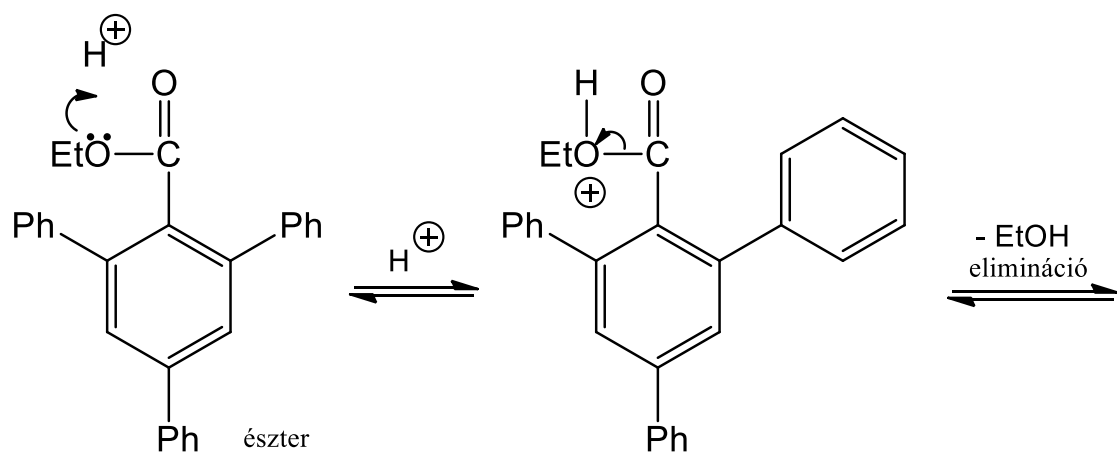
válasz: növeljük a sztérikus gátlást:

→ a három metilcsoport helyett szerepeljen három fenilcsoport:



tapasztalat: az etil-(2,4,6-trifenilbenzoát)-ot tömény kénsavban feloldva egy színes oldatot kapunk. Ha vízre öntjük, az oldat elszíntelenedik.

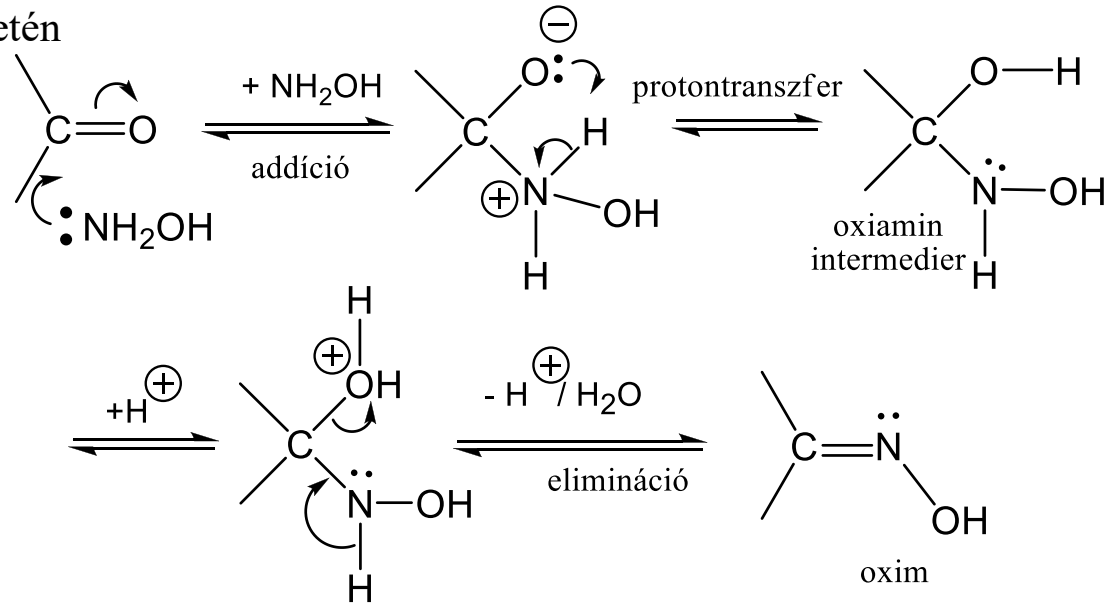
megfigyelés: nem kapjuk a várt savat, hanem egy belső Friedel-Crafts-acilezési reakcióval egy fluorénvázás vegyületet kapunk.
(Befogtuk az acilkationt!)



következtetés: a befogott acilkation valószínűsíti a mechanizmust és a lineáris acilkationt.

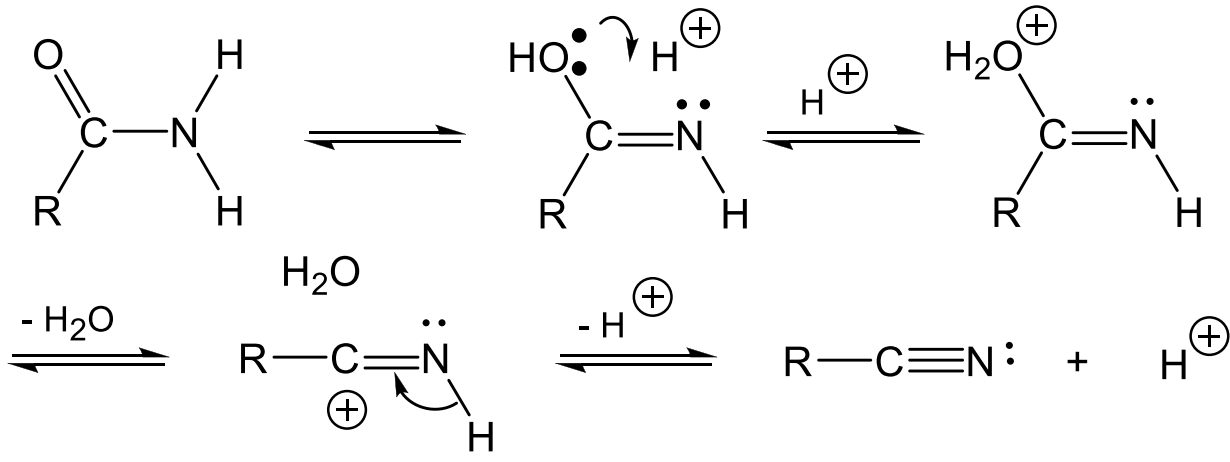
Szén-nitrogén kettős kötés kialakulását eredményező elimináció

memo: Rámutattunk korábban arra, hogy az oximképződés hidroxilaminnal erősen függ a pH-tól. Ad_N+E - mechanizmus pH 4-5 esetén



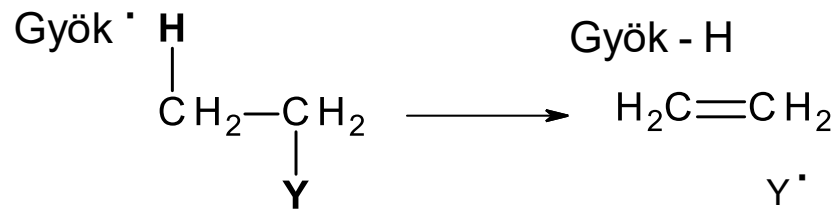
Szén-nitrogén hármas kötés kialakulását eredményező elimináció

megfigyelés: savamidok kénsav katalizálta eliminációja
leírás: a savamid enol-formája protonáldóik, majd víz eliminálódik
memo: vízmegkötésre P₂O₅ használata szükséges



Gyökös mechanizmusú eliminációs reakciók

C=C kettős kötés kialakítása



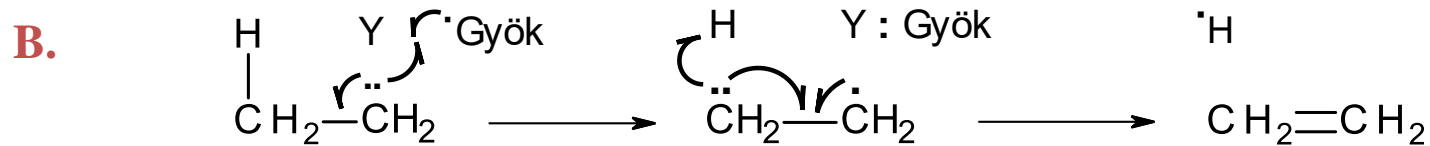
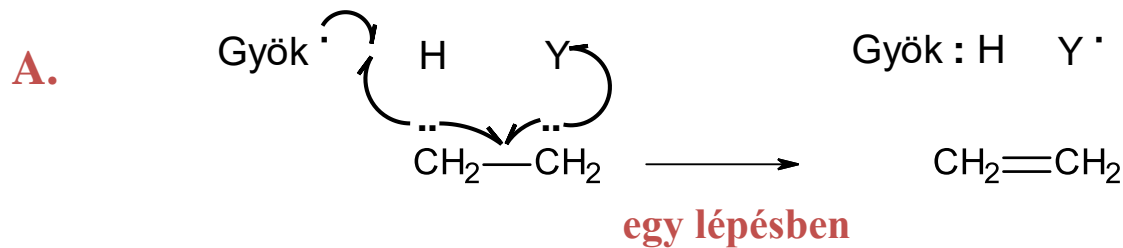
Gyökkeltés:

- termolízis
- fotolízis
- oxidációs/redukciós reakciók

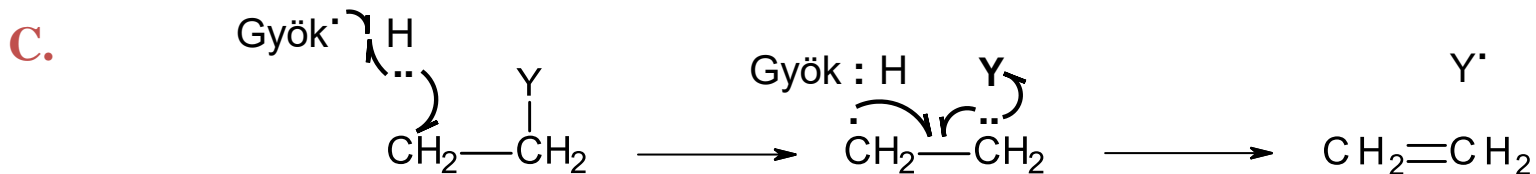
Gyökös mechanizmust elősegítő reakciókörülmények:

- apoláris oldószerek
- elektrofil / nukleofil hiánya

lehetséges mechanizmusok:

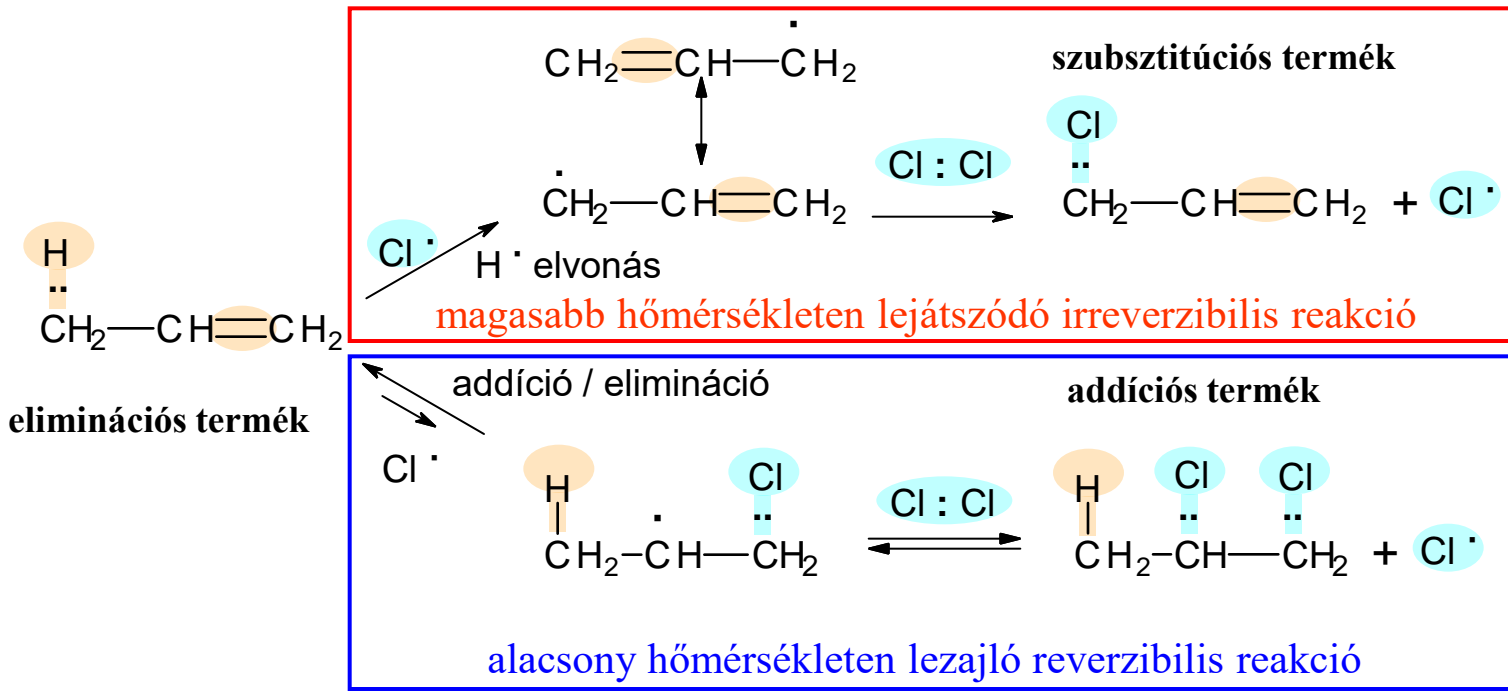


két lépésben: Y elimináció, majd H elimináció

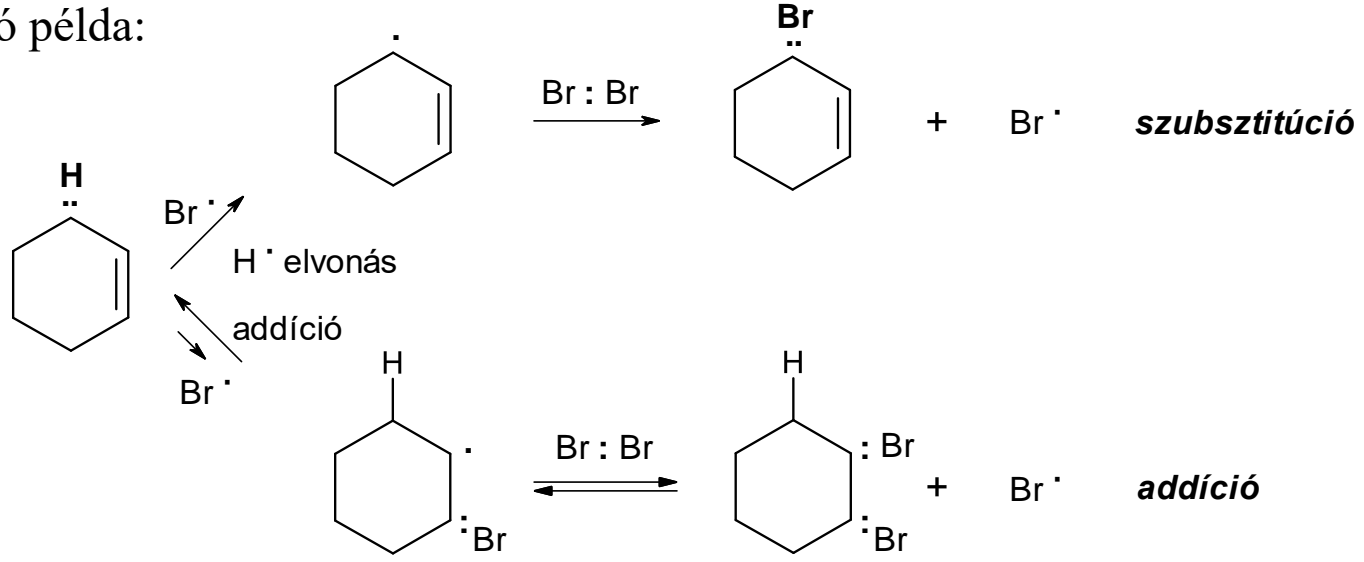


két lépésben: H elimináció, majd Y elimináció

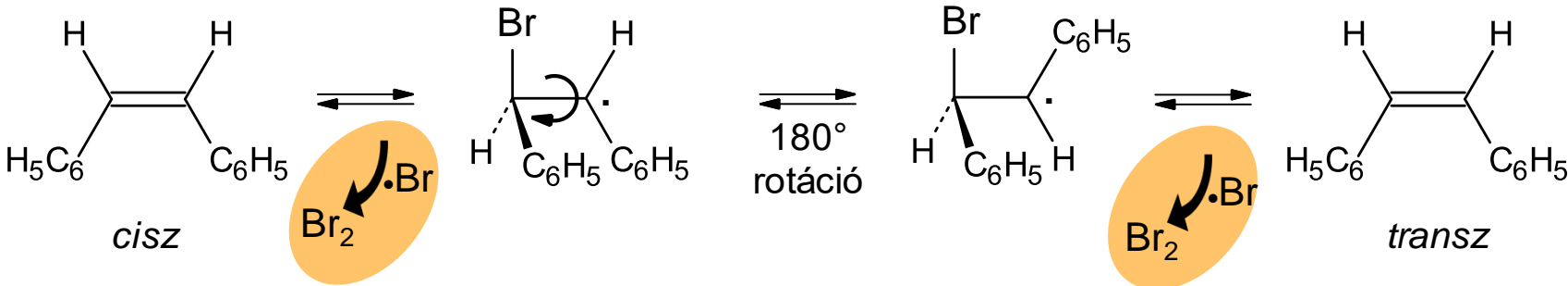
1. Halogén elimináció (halogén addíció visszafordítása):



Hasonló példa:



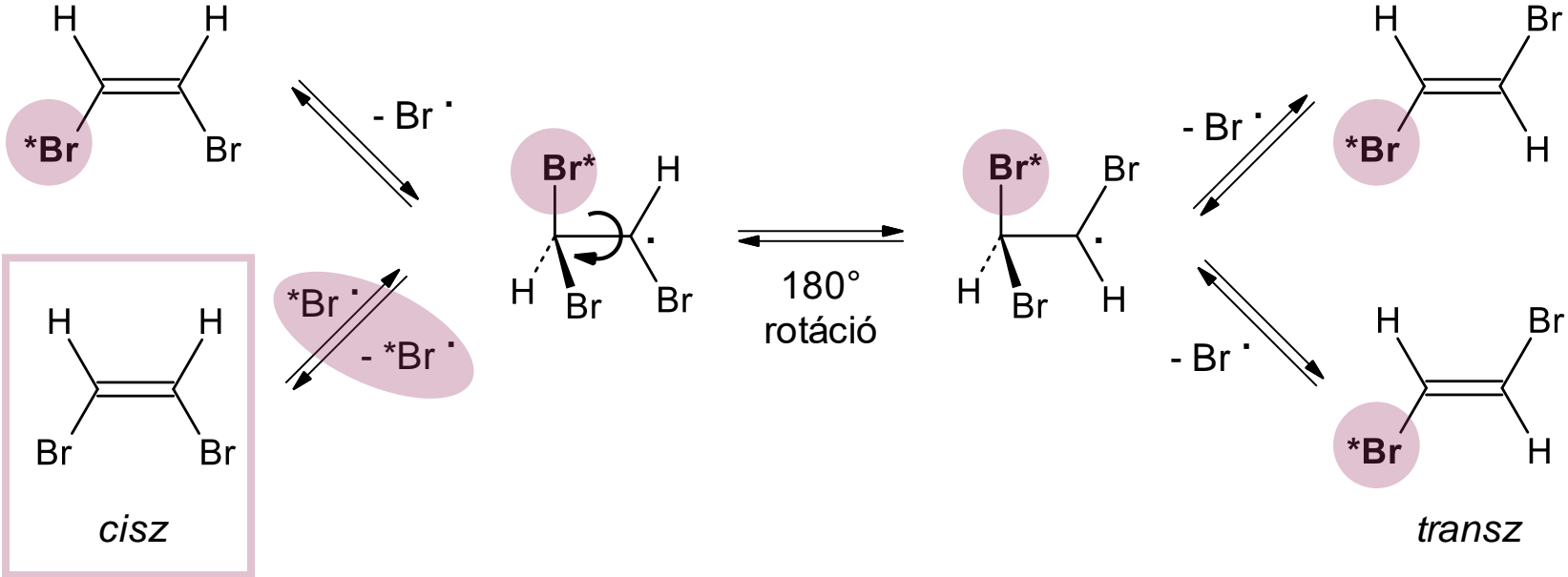
Egy speciális eset – telítetlen molekulák *cisz* ↔ *transz* konverziója:



termék-elegyet kapunk, mely eloszlásában a *cisz* és a *transz* forma relatív stabilitását tükrözi

mechanizmus igazolása:

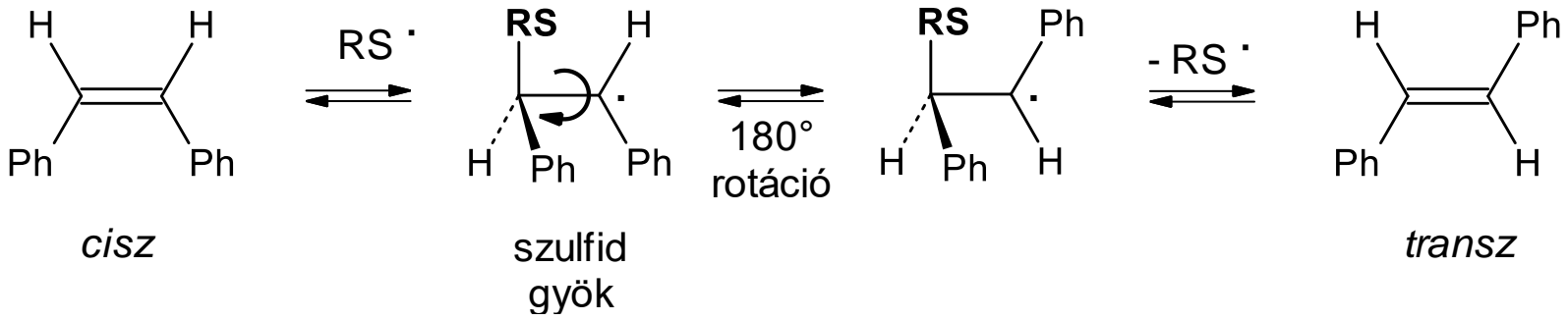
radioaktív Br izotópot (Br*) tartalmazó Br₂ molekula addíciója / eliminációja *cisz*-1,2-dibrómetén-re:



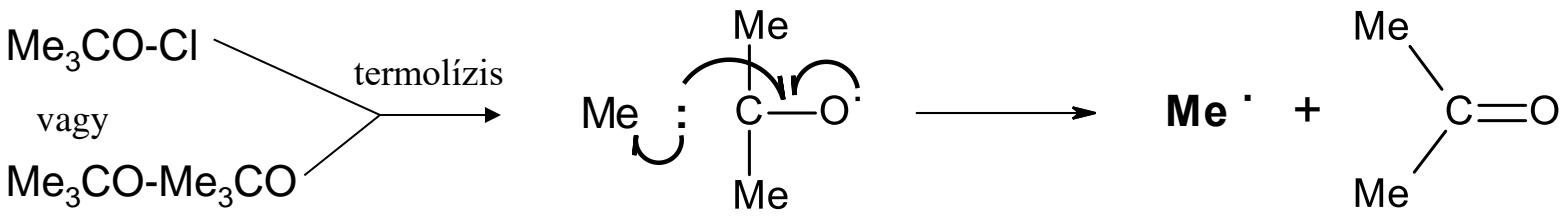
radioaktív Br* minden lehetséges pozícióban megjelenik – köztitermék szabad rotációját támasztja alá

2. Fragmentációs reakciók:

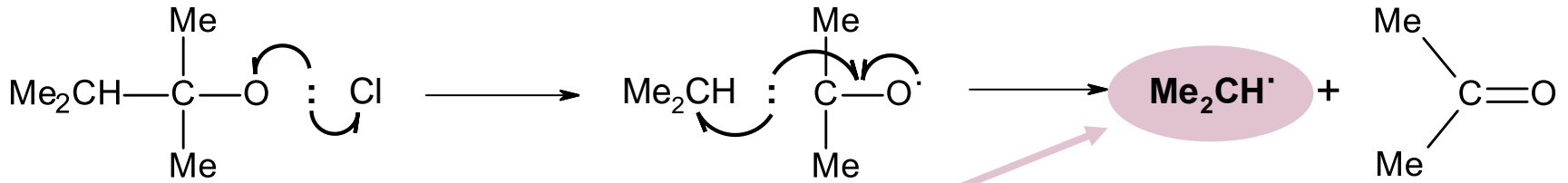
2.1 Kéntartalmú gyökök képződése:



2.2 Alkoxi-gyökök képződése (RR'R''CO•) és elbomlása:



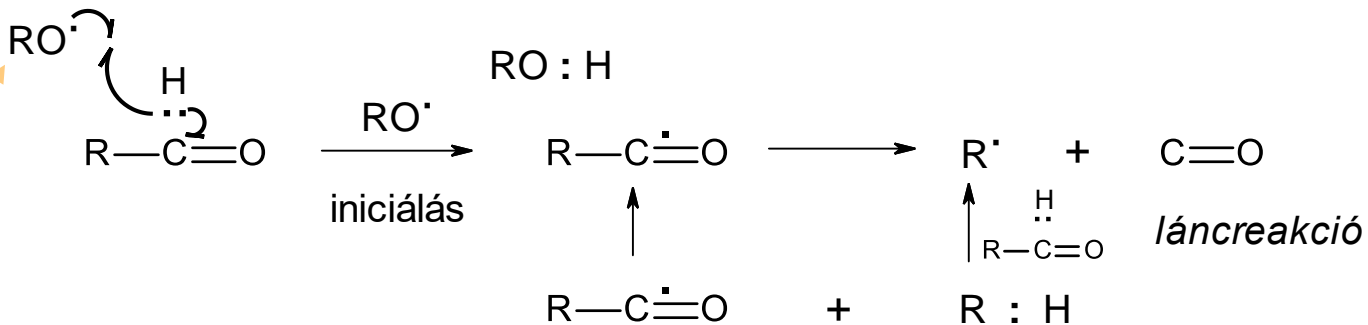
a képződő alkil gyökök stabilitása rendűséggel nő:



szekunder gyök könnyebben lép ki mint a primer, tercier a legstabilabb

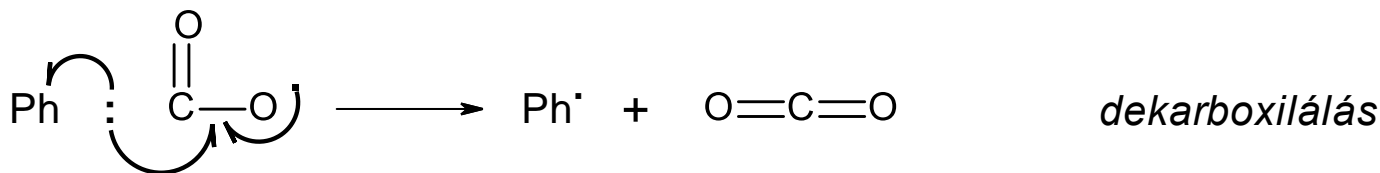
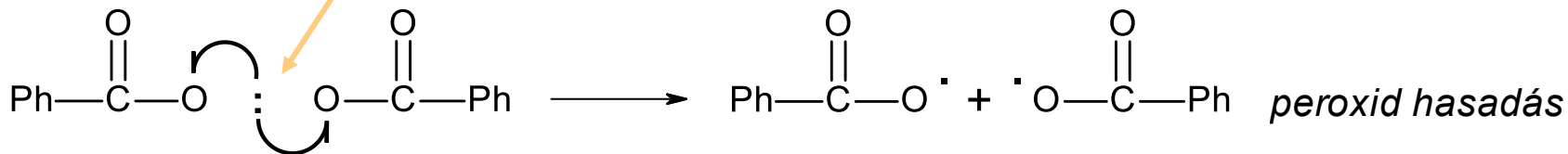
2.3 Acil-gyökök képződése (RCO•) és elbomlása – alifás aldehidek dekarbonilezése:

fény vagy hő hatására keletkező peroxid gyök

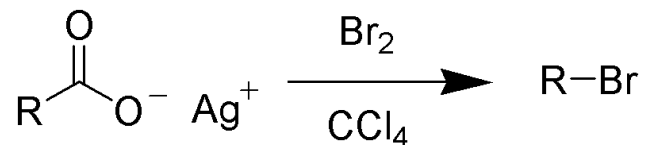


2.4 Aciloxi-gyökök képződése (RCO₂•) és elbomlása – peroxid származékok dekarboxilezése:

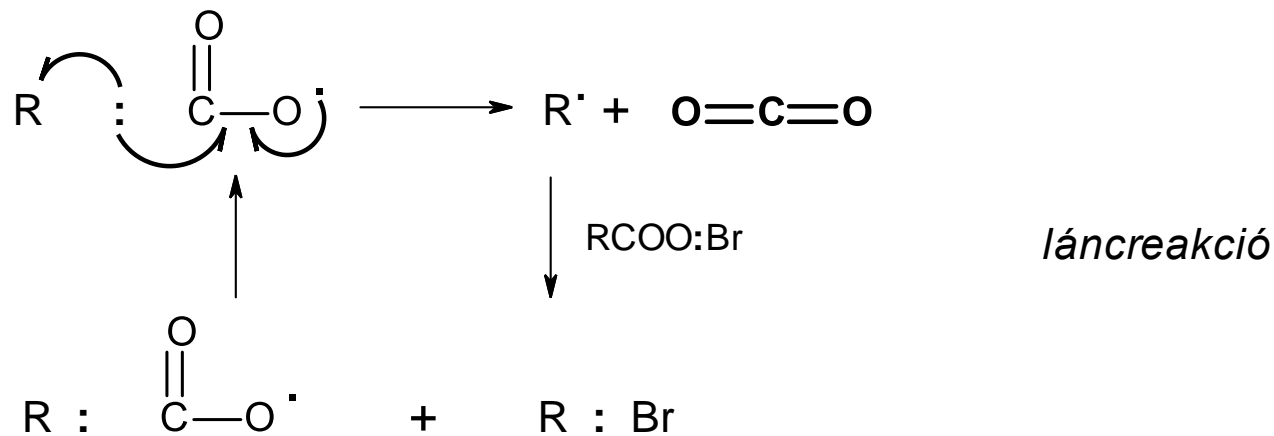
könnyen hasadó -O-O- kötés



Preparatív célokra is felhasználható dekarboxilálás: **Hundsdiecker reakció** alkil-halogenidek szintézise karbonsavakból

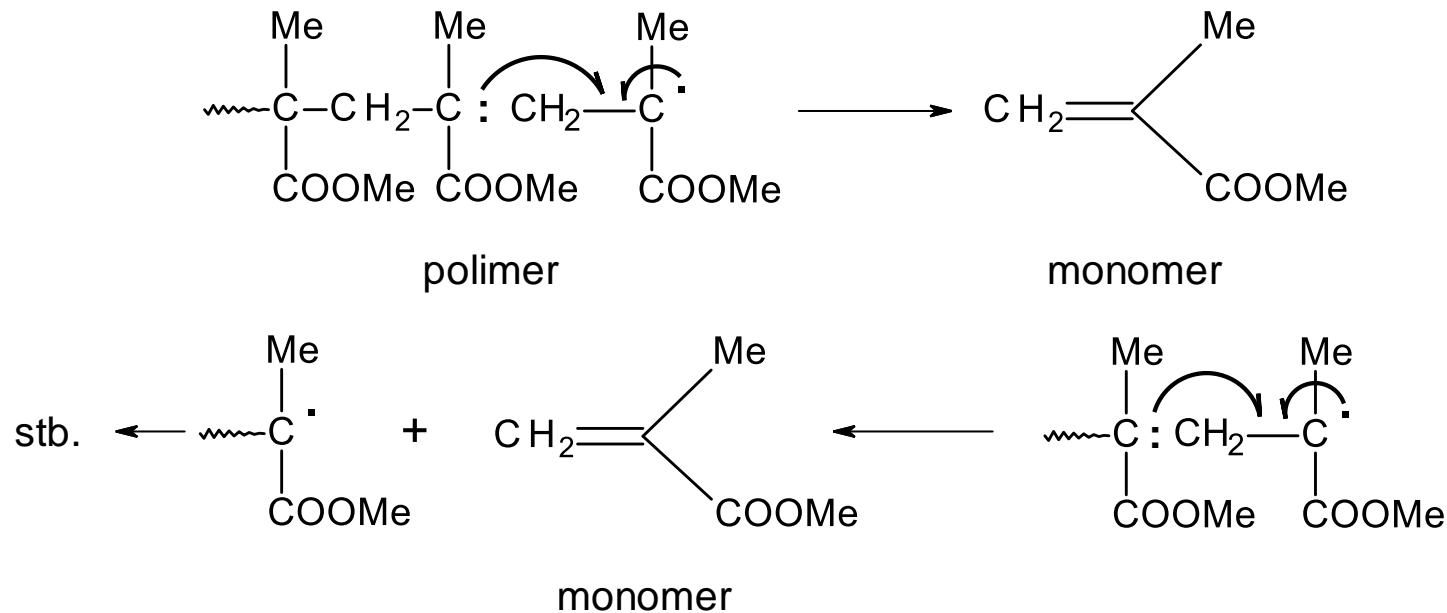


Heinz Hundsdiecker; Claire Hundsdiecker (1942). "Über den Abbau der Salze aliphatischer Säuren durch Brom".
Chemische Berichte 75 (3): 291.

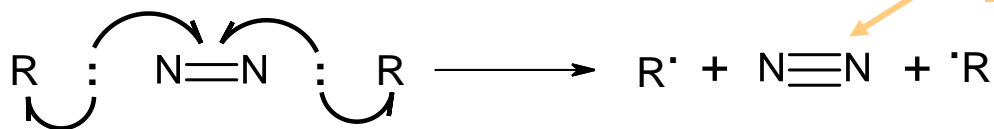


2.4 Depolimerizáció:

hőmérséklet növelésével polimer láncolatok gyökös mechanizmusú felbomlása idézhető elő : „plafon hőmérséklet” felett a lánchossz tovább nem növelhető



2.5 Azoalkánok (R-N=N-R) fragmentációja – N₂ elimináció:

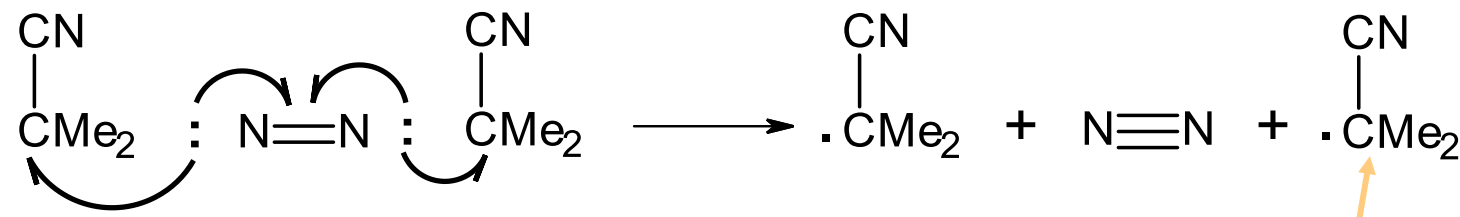


kiemelkedően jó távozó csoport

Reakcióhajlam a keletkező R gyökös stabilitásától függ:

- amíg MeN=NMe ~400°C-on fragmentálható,
- Ph₂CHN=NCHPh₂ már 65°C-on.

Az azoalkán fragmentáció *in situ* gyökkeltésre ad módot:

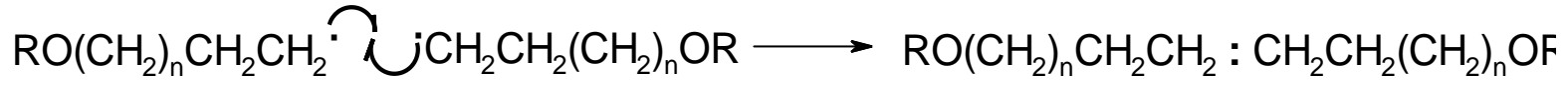


AIBN (azo-bisz-izobutiro-nitril)

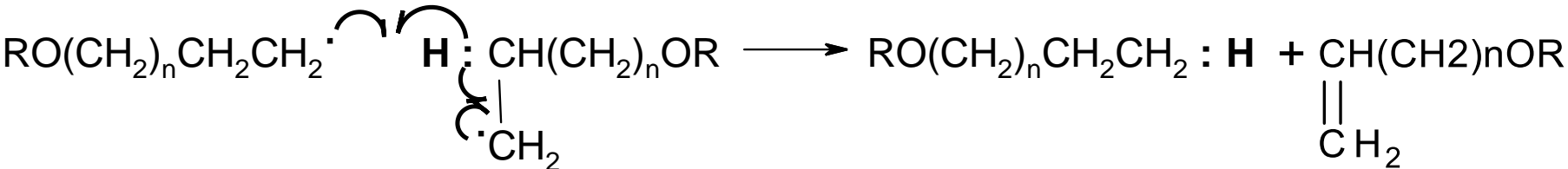
delokalizáció által (-C ≡ N részletre)
stabilizált gyök
„lágyabb”, könnyebben
kontrollálható iniciátor gyök
pl. vinil-polimerizáció indításához.

3. Diszproporciós reakciók:

Polimerizációs reakciók lánczáródása nem csak úgy játszódhat le, hogy a szabad gyökök egymással elreagálnak egy dimerizációs lépésben, pl.:



hanem egy eliminációs lépés során is amely telítetlen láncvég kialakulásához vezet:



Ezt a reakciót **diszproporcionak** nevezzük:

szimultán képződik egy alkán molekula addíció által, és egy alkén molekula elimináció által.

Dimerizáció/diszproporció arányt leginkább sztérikus faktorok befolyásolják, nagy térigényű csoportok jelenléte a diszproporciós reakciónak kedvez:

