

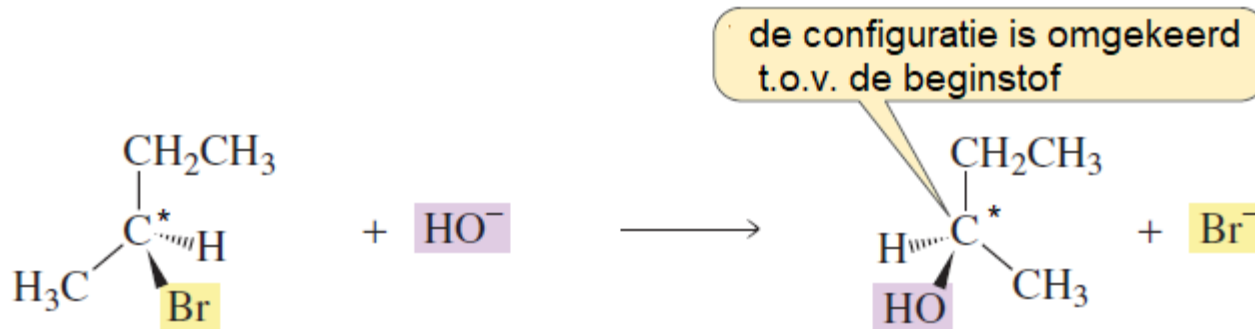


§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Nucleofiele substitutiereacties kort samengevat



één stap $\rightarrow s = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-] \rightarrow$ *chiraliteit* blijft behouden:

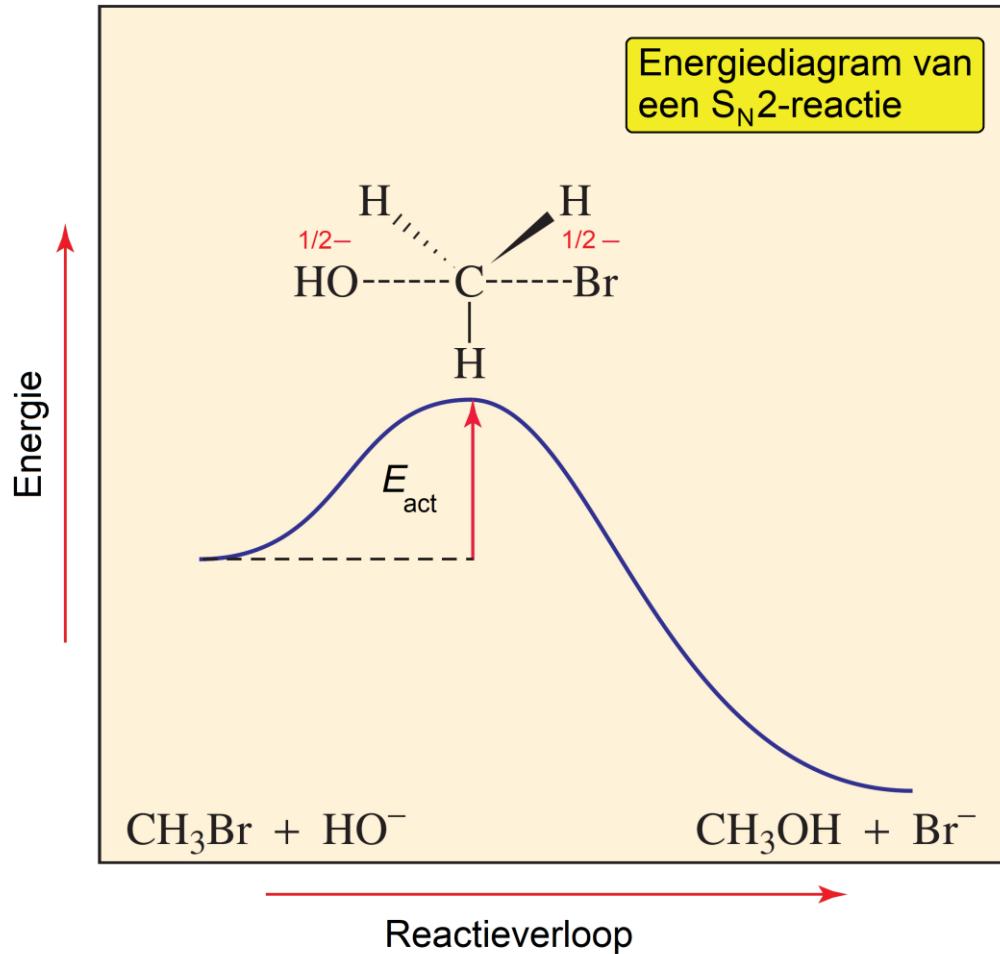


Reactiesnelheid bevordert door:

- sterk nucleofiel (OH^-)
- vertrekkende groep is een zwakke base ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$)
- tamelijk polair oplosmiddel dat geen H-bruggen vormt en zo min mogelijk ion-dipoolinteracties (als de stoffen er maar in oplossen)
- *Afnemende reactiesnelheid:* primair > secundair > tertiair (sterische hindering)



§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties





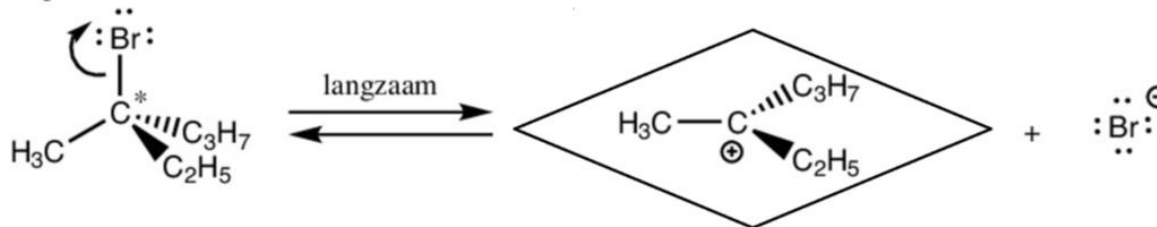
§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

S_N1



twee stappen $\rightarrow s = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$

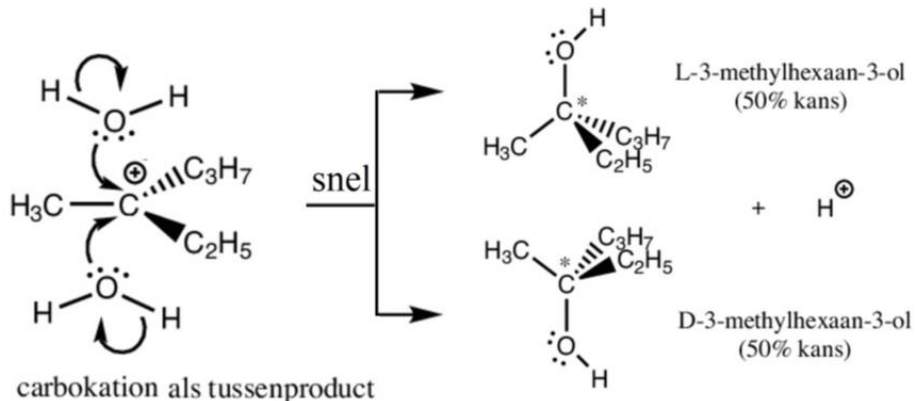
Stap 1



L-3-broom-3-methylhexaan

carbokation als tussenproduct

Stap 2



carbokation als tussenproduct

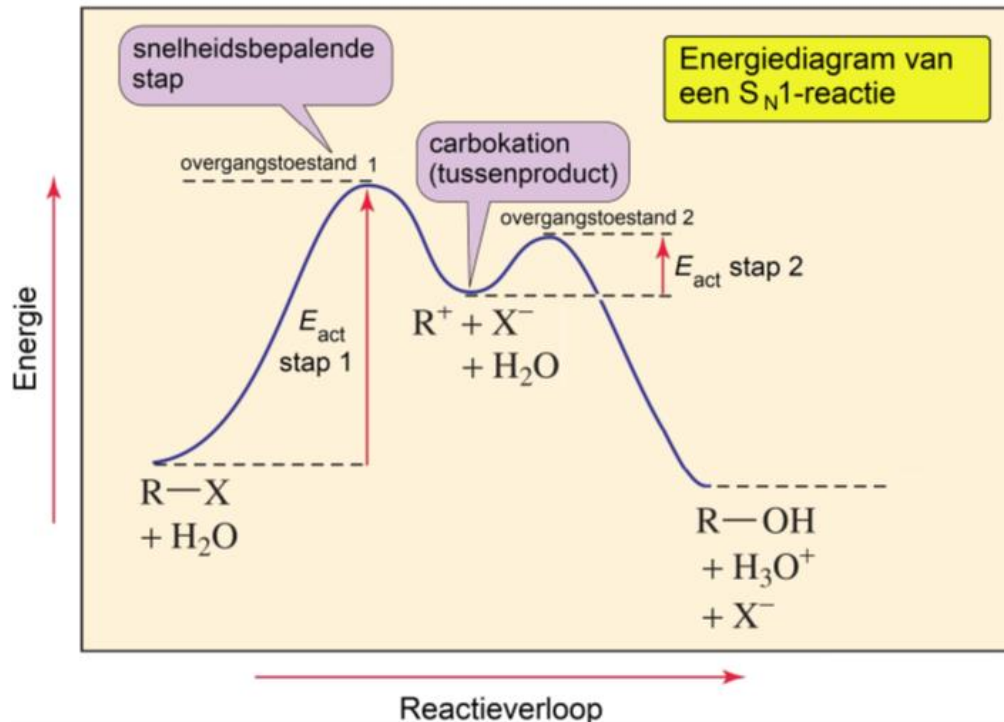
Reactiesnelheid bepaald door eerste stap



§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Reactiesnelheid bevordert door:

- stabiliteit carbokation (zijketens)
- zwak (ongeladen) nucleofiel
- vertrekkende groep is een zwakke base ($I^- > Br^- > Cl^- > F^-$)
- polair oplosmiddel (hydratatie carbokation en trekt vertrekkende groep de oplossing in)





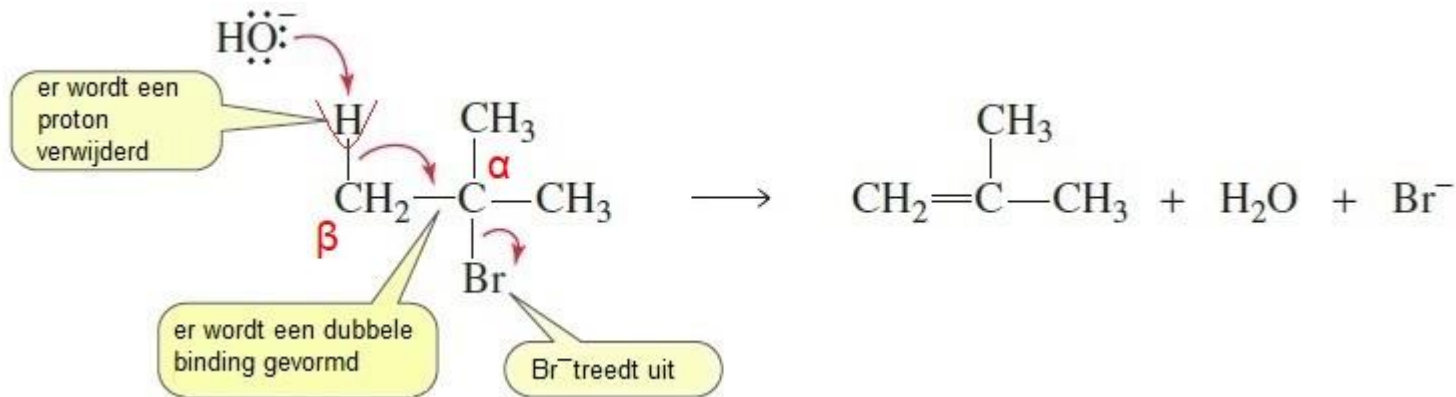
§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Eliminatiereacties zijn reacties waarbij onder invloed van een (sterke) base een dubbele binding ontstaat.

Eliminaties en nucleofiele substituties vinden tegelijkertijd plaats.

E2-reacties

Bij een E2-reactie zijn drie elektronenparen betrokken; bij een S_N2-reactie twee.



Hierdoor is dat de activeringsenergie van een E2-reactie groter is dan van een S_N2-reactie.

Gevolg: bij lagere temperaturen (kamertemperatuur) heeft de S_N2-reactie de overhand; bij hogere temperaturen (> 110 °C) E2-reactie.



§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Een E2-reactie vindt plaats in één stap $\rightarrow s = k[\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}][\text{OH}^-]$ (vergelijk $\text{S}_{\text{N}}2$)

Geen tussenproduct (wel een overgangstoestand); al deze elektronenverplaatsingen verlopen tegelijkertijd.

Geen sterische hindering (aanval is aan buitenkant).

Toename reactiviteit: primair < secundair < tertiair

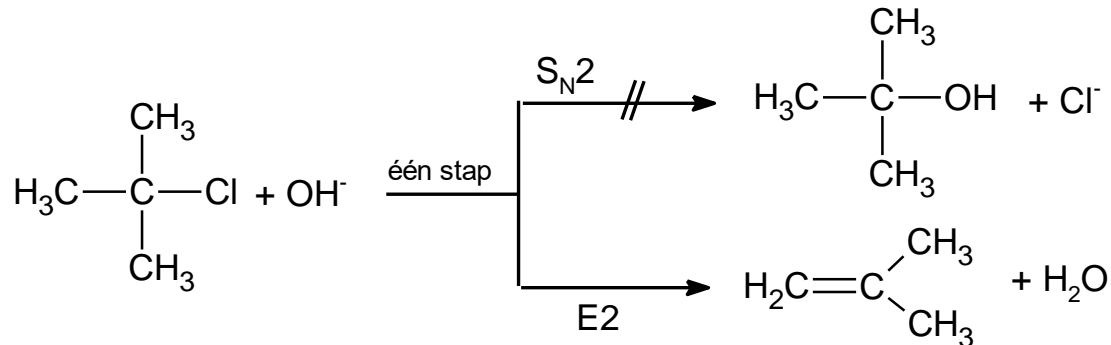
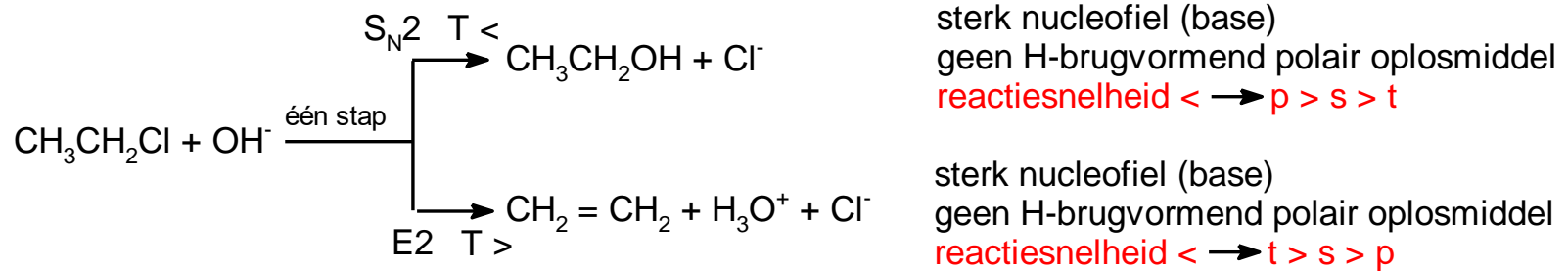
(bij $\text{S}_{\text{N}}2$ toename reactiviteit: tertiair < secundair < primair)

Conclusies:

- prim. en sec. alkaanhalogenides kunnen $\text{S}_{\text{N}}2$ - en E2-reacties ondergaan;
- tert. halogeenalkanen ondergaan feitelijk geen $\text{S}_{\text{N}}2$ -, maar wel E2-reacties, immers geen sterische hindering)

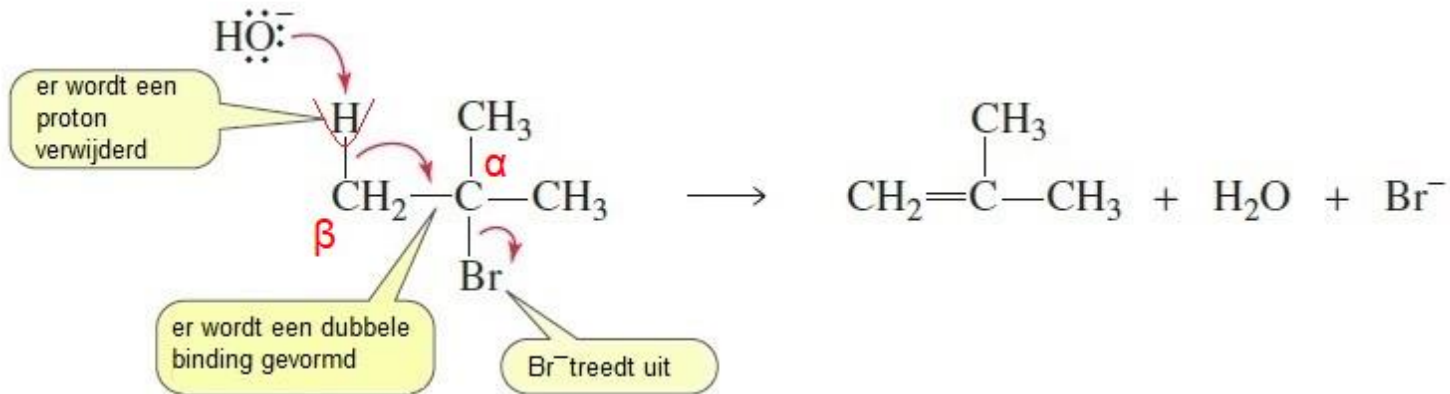


§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

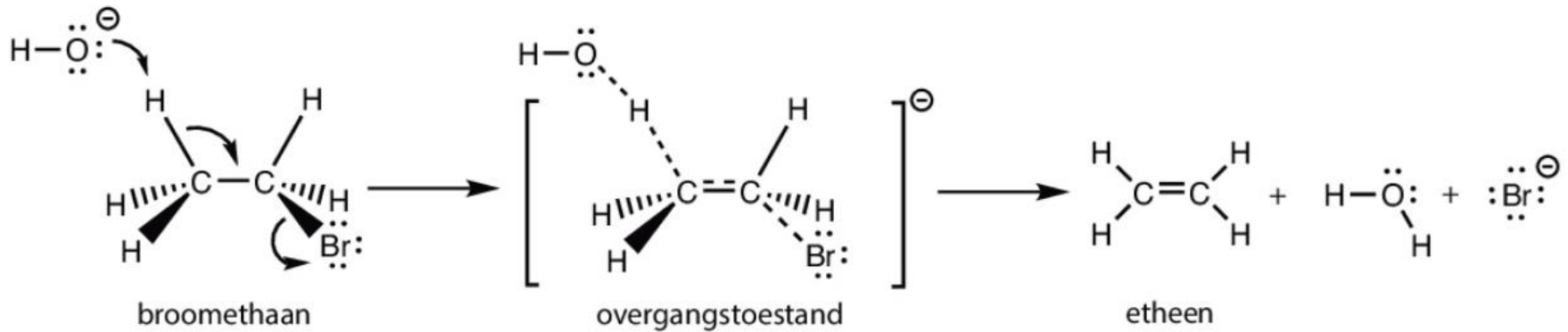




§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties



Weergave boek:

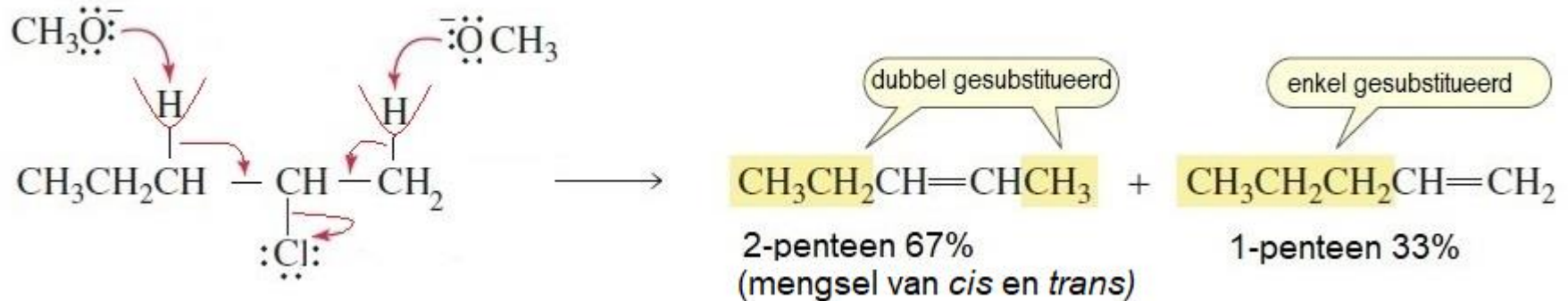




§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Regel van Zaitsev

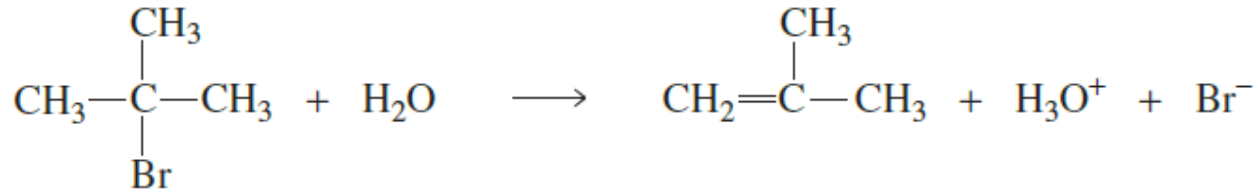
stelt dat wanneer bij een eliminatiereactie **verschillende alkenen** kunnen ontstaan, hoofdzakelijk het **meest gesubstitueerde** (uit het stabielste carbokation) alkeen **wordt gevormd** (oftewel: het alkeen met het minste aantal waterstofatomen aan een C-atoom van de C = C):



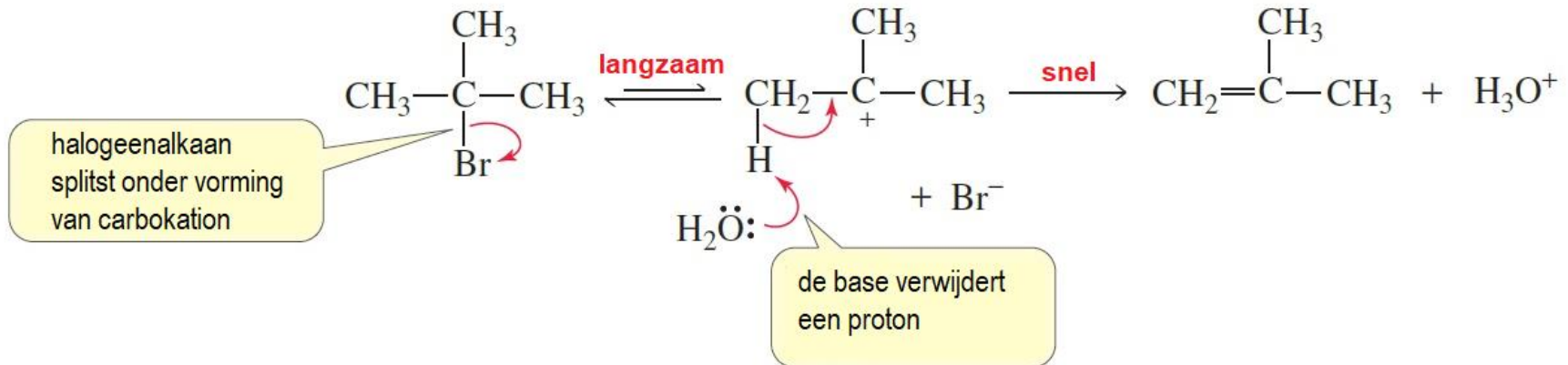


§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

E1-reacties

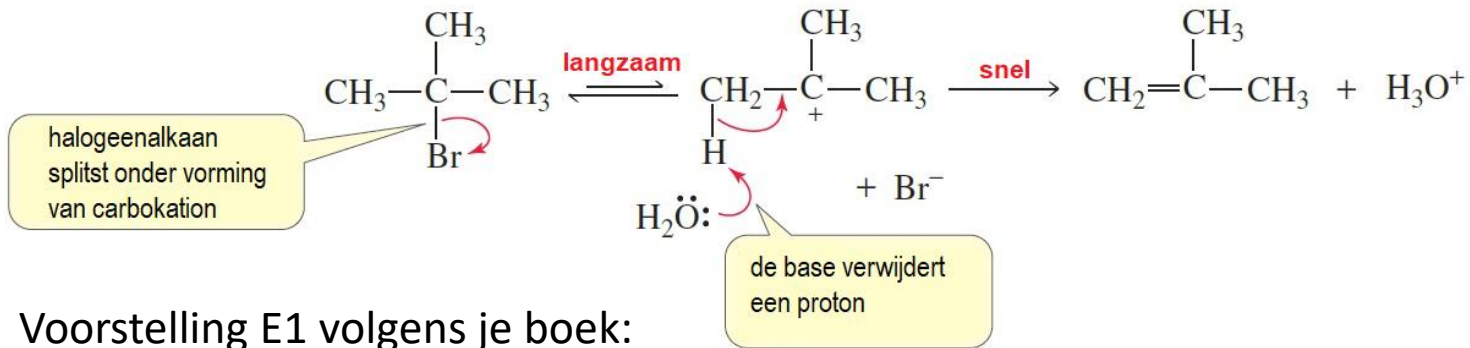


De **reactiesnelheid** hangt alleen af van de **concentratie** van het **haloogeenalkaan**:
 $s = k[\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}]$ (vergelijk $\text{S}_{\text{N}}1$ -mechanisme)

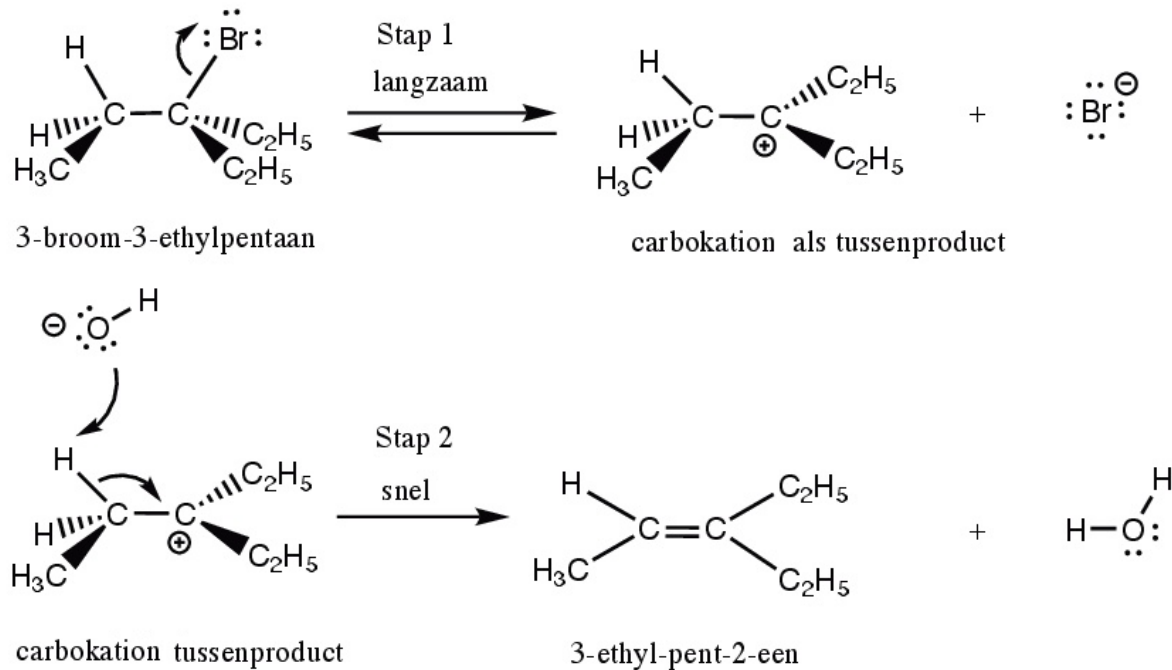




§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties



Voorstelling E1 volgens je boek:





§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Uit het voorgaande volgt:

tertiaire halogeenalkanen ondergaan E1-reacties, omdat ze stabiele carbokationen vormen.

Ze ondergaan ook E2-reacties (geen sterische hindering; aanval buitenkant!)

Ook bij eliminatiereacties geldt: hoe zwakker de vertrekkende base hoe sneller de reactie.

Analoog aan S_N2- en S_N1-reacties geldt voor E2-reacties dat ze het beste verlopen met:

- een sterke base
- in een tamelijk polair oplosmiddel dat geen H-bruggen vormt en zo min mogelijk ion-dipoolinteracties;

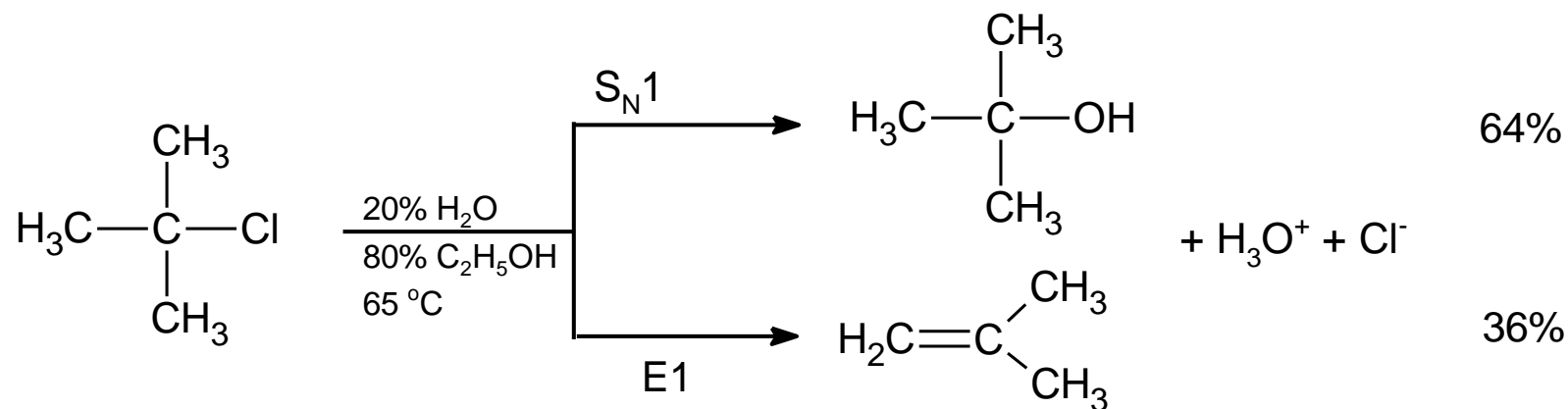
en

- E1- reacties het beste met een zwakke base en een H-brugvormend oplosmiddel. (Bruice, P.Y., *Organic Chemistry*, 8 ed. Pearson, 2016)



§11.4 Nucleofiele eliminatiereacties

Veel sec. en tert. halogeenualkanen ondergaan zowel E1- als S_N1-reacties in neutrale of zwak zure oplossingen. Hieronder het voorbeeld uit het boek op blz. 195.



Deze sheets vind je op <https://www.wilddewolf.nl/lessen/vwo-6>