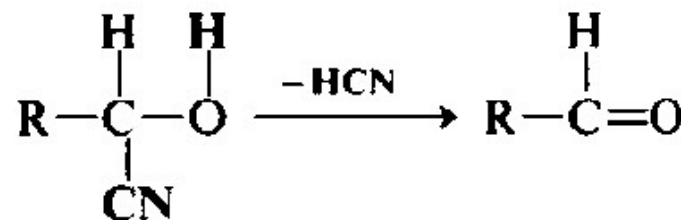
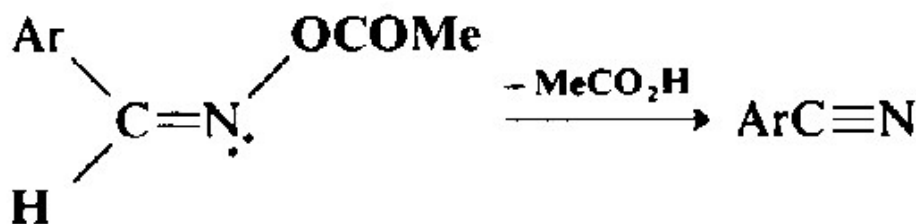
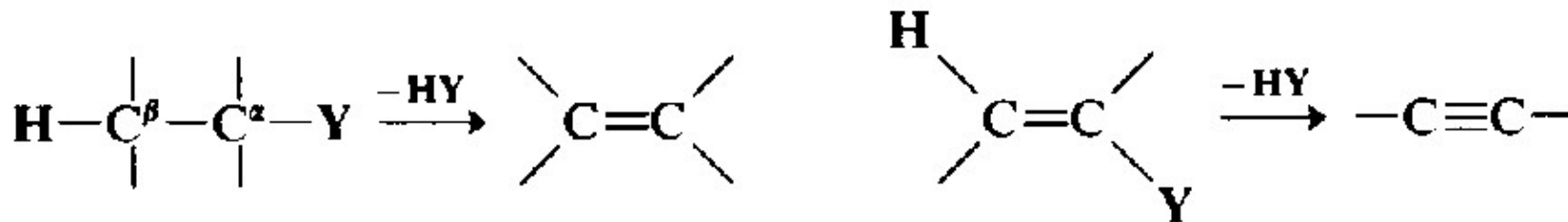


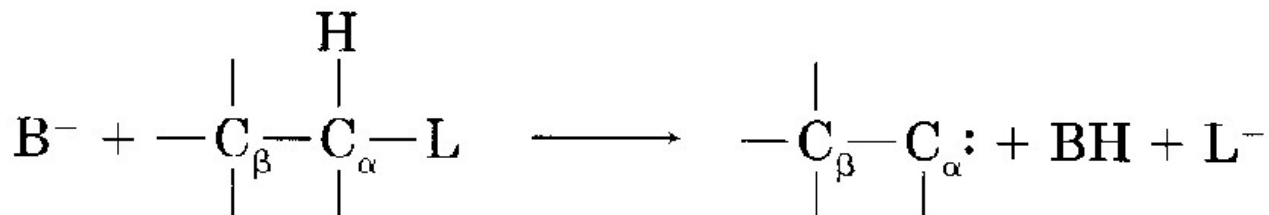
Reações de Eliminação

A reação envolve eliminação de dois átomos ou grupos de uma molécula, sem serem substituídos. A reação de eliminação mais comum é 1,2- ou α,β - (simplesmente eliminação β), na maioria elimina-se HX ou H₂O de carbono, embora existam eliminações a partir de outros átomos.

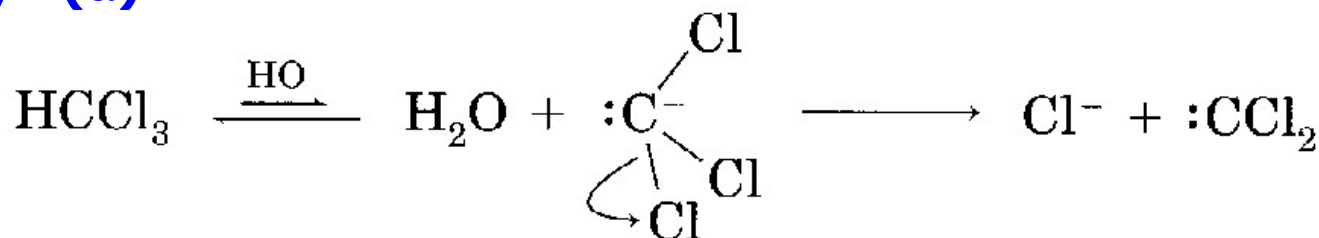


Reações de Eliminação 1,2 e 1,1 (β e α)

Eliminação-1,2 (β)



Eliminação-1,1 (α)



Para a eliminação-1,2 existem 3 possibilidades mecânicas:

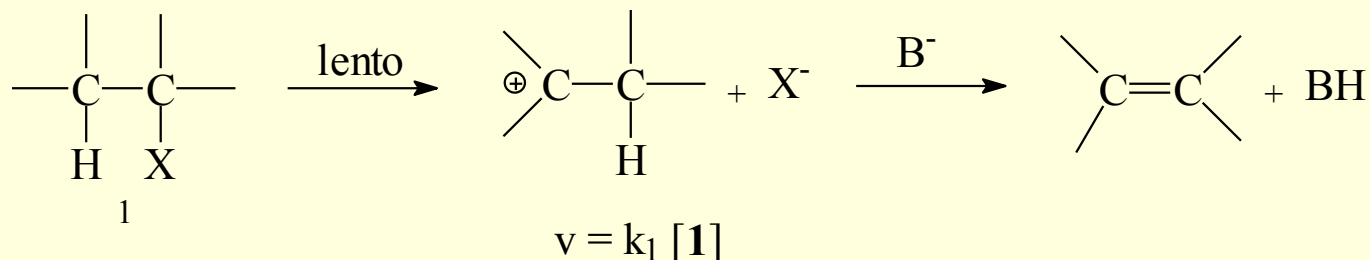
E1: *Eliminação unimolecular*, parecido com $\text{S}_{\text{N}}1$, com carbocátion como intermediário;

E2: *Eliminação bimolecular*, relacionada com $\text{S}_{\text{N}}2$, uma etapa, sem intermediário;

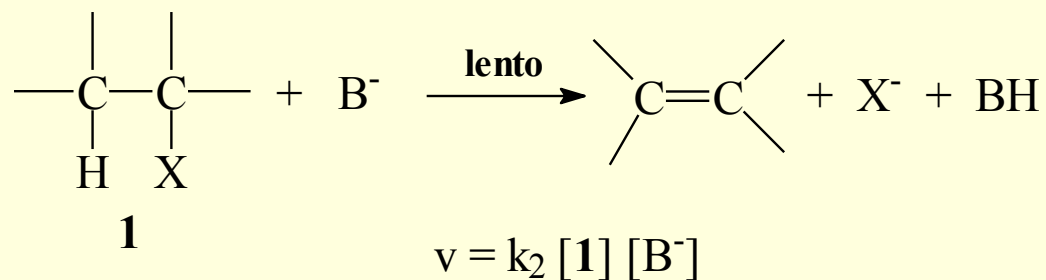
E1cB: Eliminação da base conjugada, com carbânio como intermediário (raro, ocorre somente com certos reagentes).

Mecanismos da Eliminação 1,2

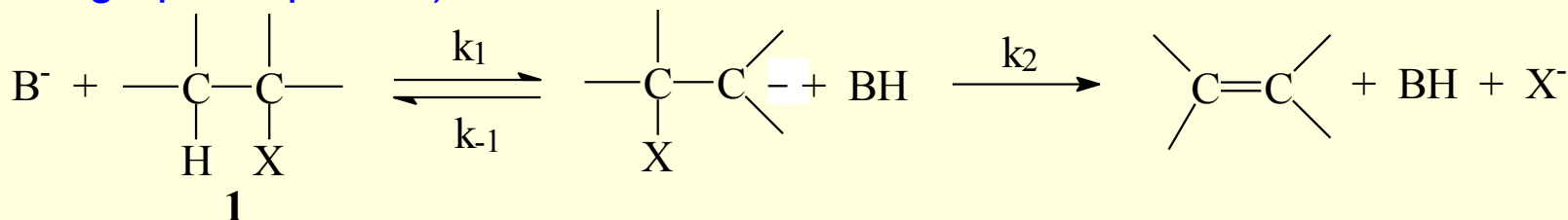
E1: eliminação **unimolecular**: no passo limitante somente a saída do grupo de partida



E2: eliminação **bimolecular**: no passo limitante abstração de próton e saída do grupo de partida:



E1cB: eliminação **unimolecular via base conjugada** ('conjugated base': CB): no passo limitante (ou em um *pré-equilíbrio rápido*) abstração de próton (antes da saída do grupo de partida).



Estados de Transição para os Mecanismos de Eliminações-1,2

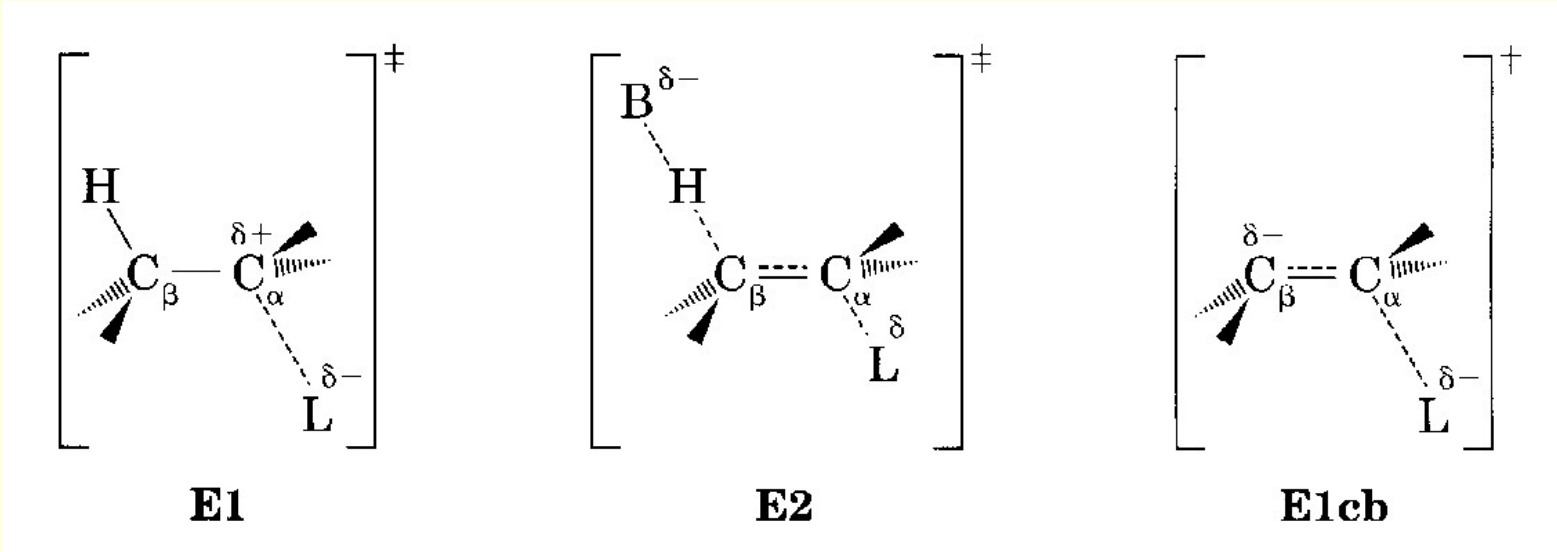


Diagrama bidimensional de coordenada de reação de More O'Ferrall-Jencks para os Mecanismos de Eliminações-1,2

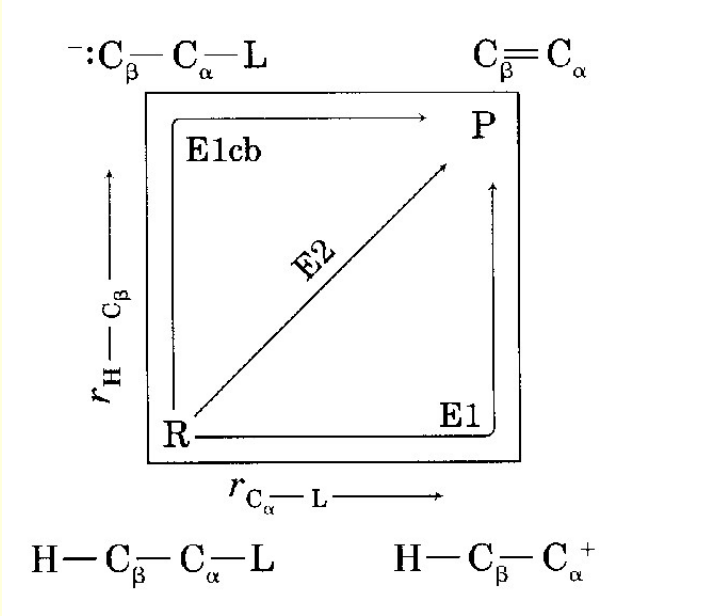
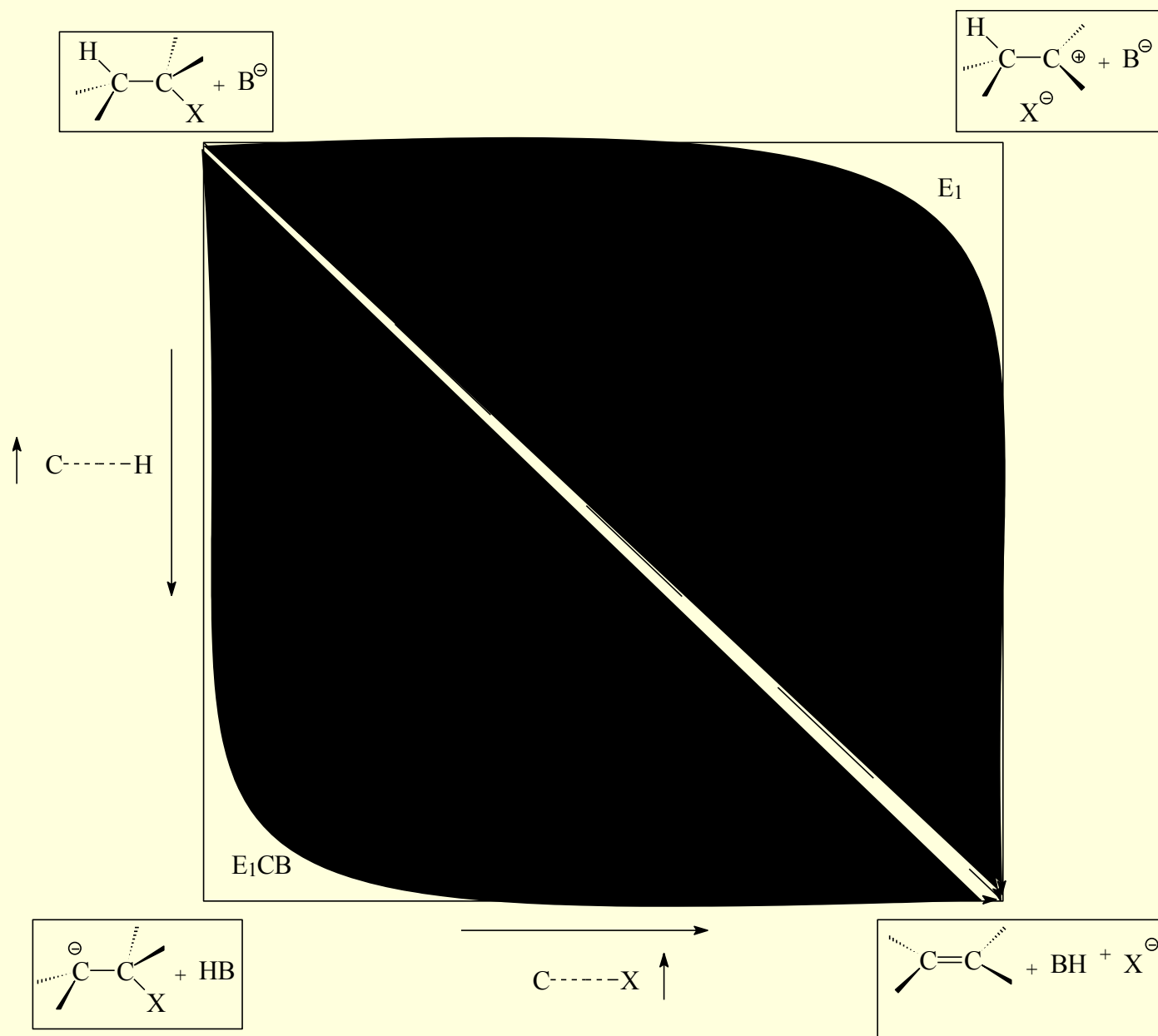
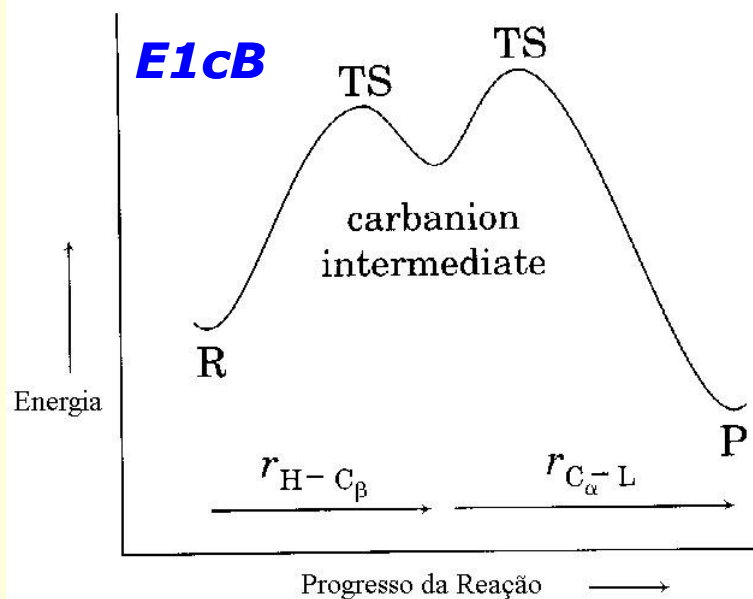
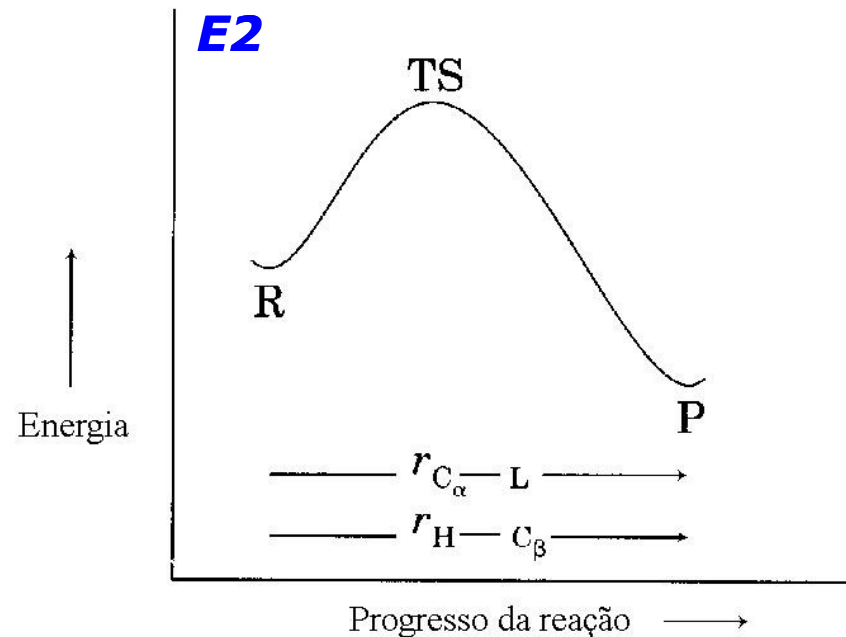
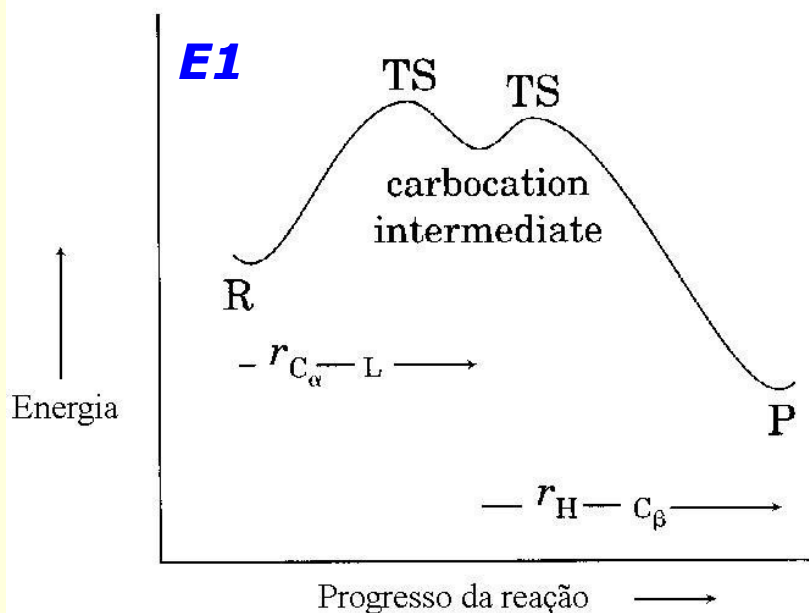


Diagrama bidimensional da reação: More O'Ferrall - Jencks

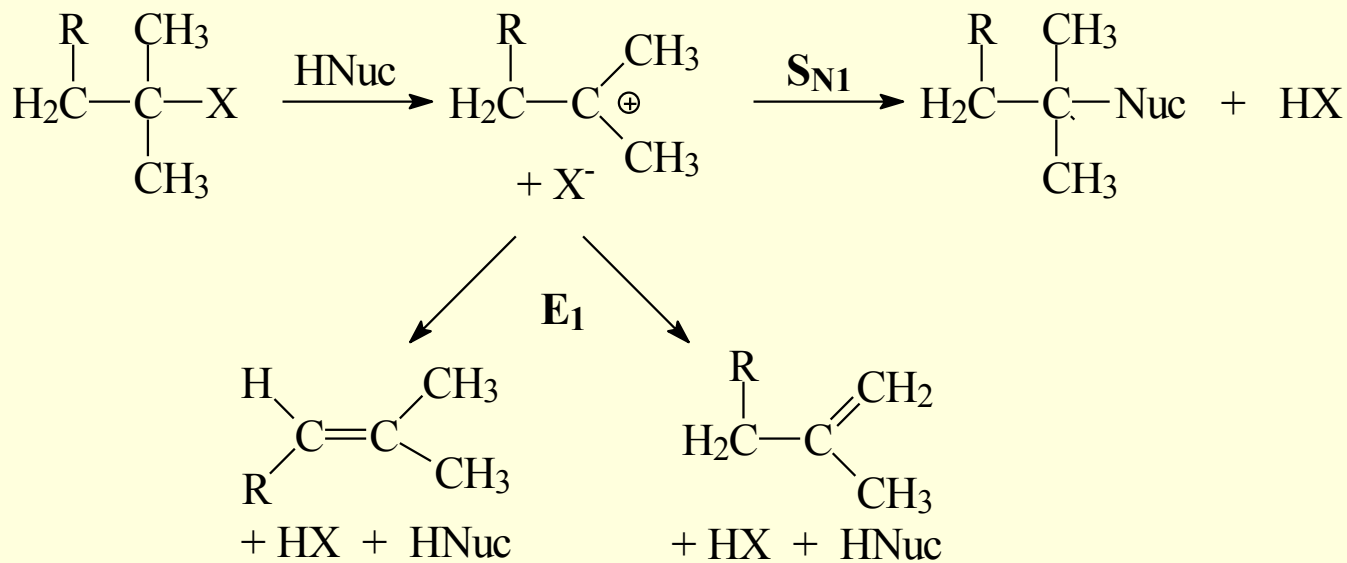


Diagramas de Energia Potencial da Reação



Reações pelo Mecanismo E1

E_1 e S_N1 ocorrem pelo mesmo intermediário carbocátion: **concorrência**:



A relação entre $S_{\text{N}}1$ / E_1 é determinada pela:

- basicidade / nucleofilicidade de HNuc; tamanho de HNuc;
- estrutura do substrato (ramificação; impedimento estérico, acidez do substrato);

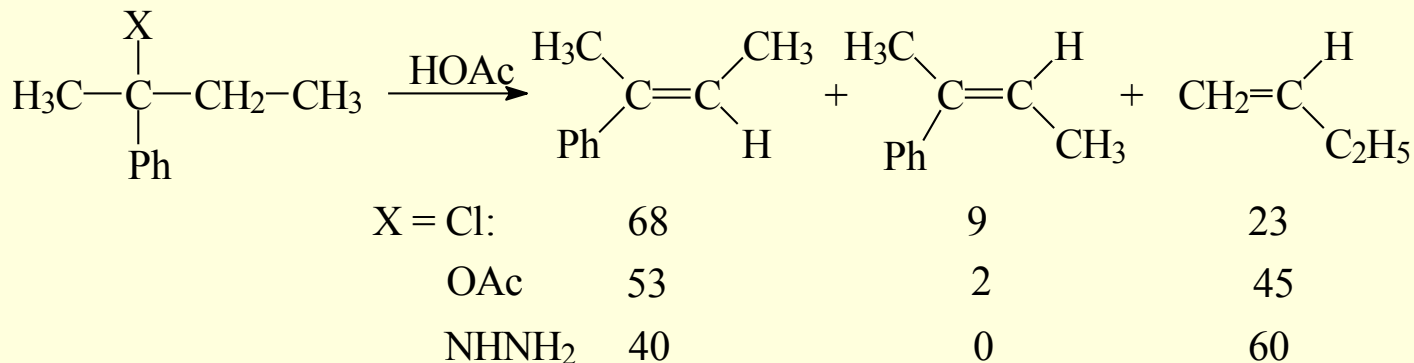
E_1 aumenta com a ramificação:



Orientação da Eliminação:

Regioquímica

- saída do próton não ocorre no passo limitante, porém, observa-se comumente a orientação **Saytzeff** (formação da dupla mais substituída);
- caráter de C=C no ET da saída do próton;
- porém: em solventes pouco polares, carbocátion não é 'livre'; par iônico íntimo: orientação determinada pela acidez do próton (orientação **Hofmann**);



basicidade:

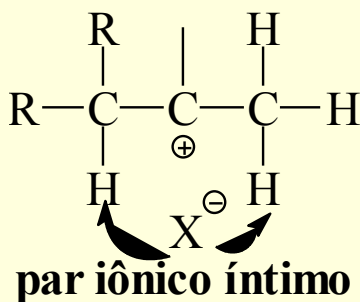
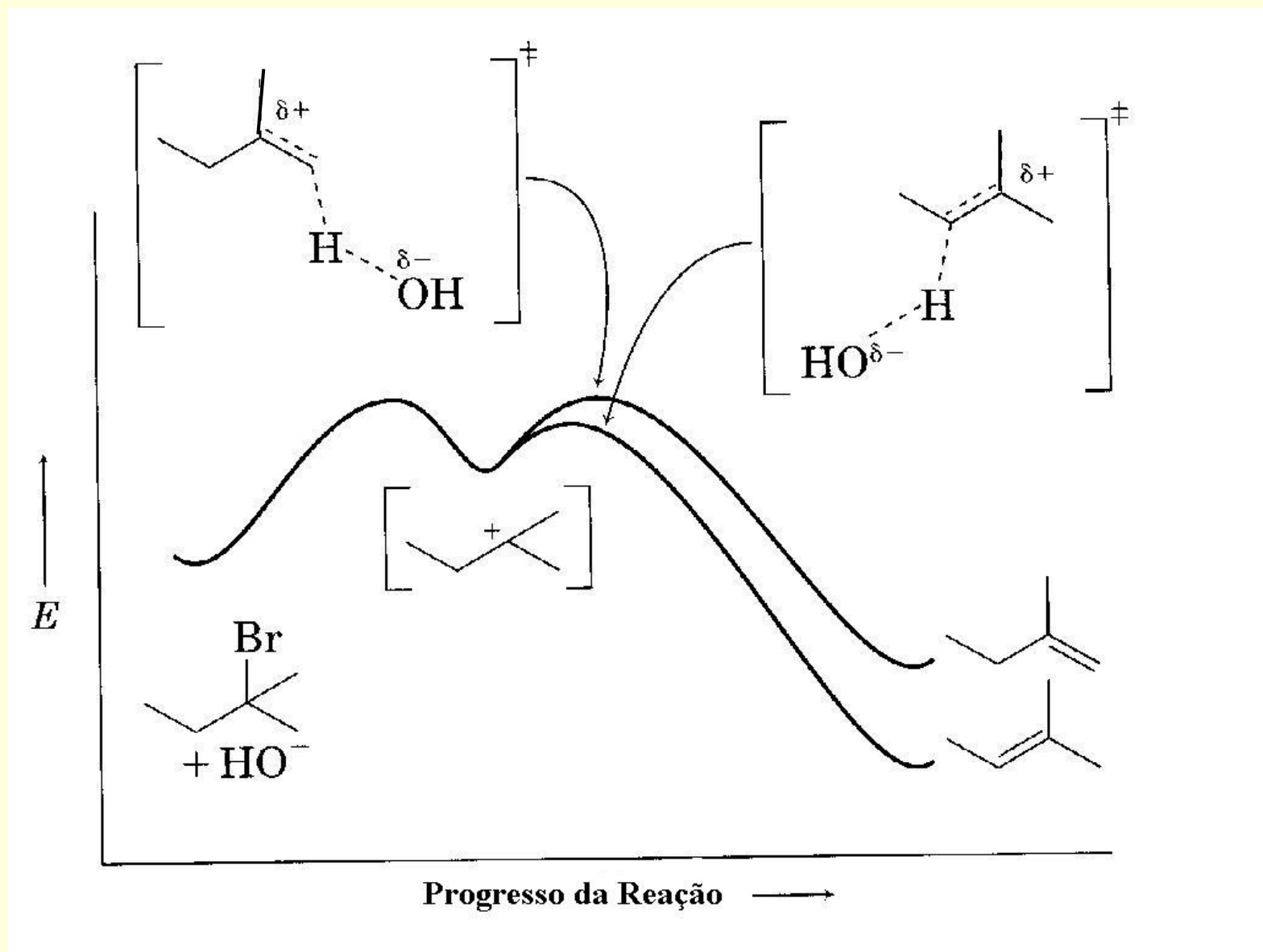
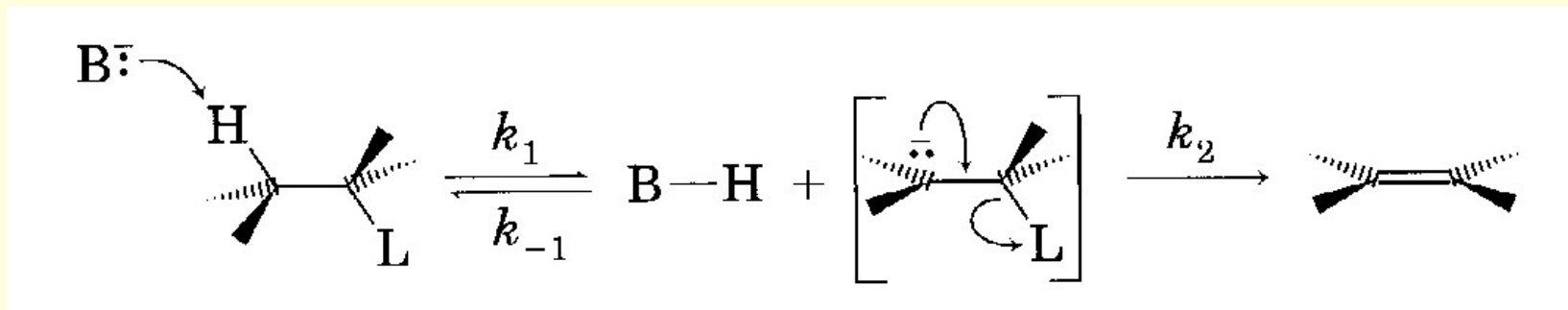
$$\text{Cl} < \text{OAc} < \text{NHNH}_2;$$


Diagrama de coordenadas da reação de 2-bromo-2-metilbutano para 2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno por E1



Reações pelo Mecanismo E1cB



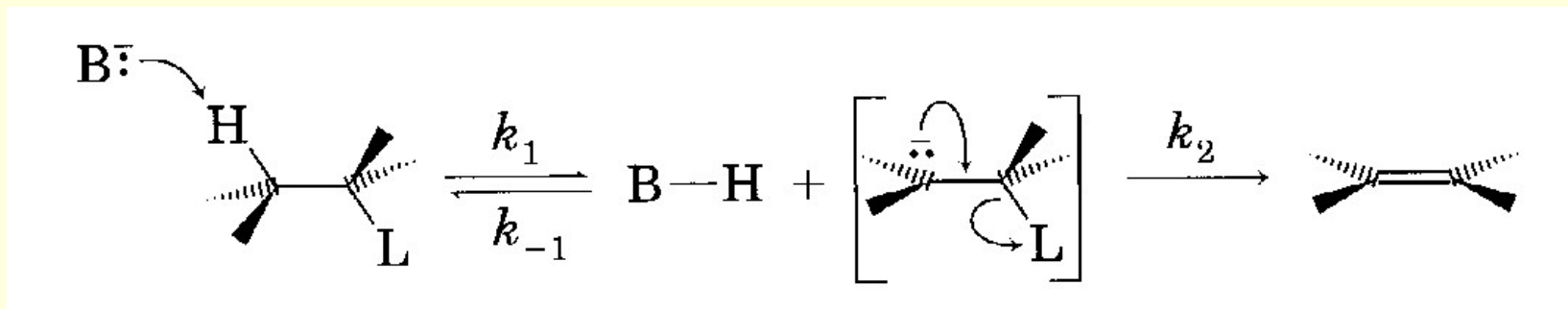
Orientação:

- determinada pela acidez do próton, não pela estabilidade da $C=C$;
- A orientação **Hofmann** (dupla **menos substituída** é preferencial):
 - (i) Diminuição da acidez por substituintes alquilas;
 - (ii) Impedimento estérico.

Exemplo típico: Eliminação de Hofmann de sais de amônio.

Formação do produto Hofmann explicada pela abstração do próton mais ácido (do carbono menos substituído).

Cinética da Reação E1cB



Aplicação da aproximação do estado estacionário (para o ânion):

$$v = k_1 k_2 [\text{RL}][\text{B}^-] / (k_{-1} [\text{BH}] + k_2)$$

Lei de velocidade depende dos valores relativos de k_1 , k_2 , k_{-1} , $[\text{B}^-]$ e $[\text{BH}]$.

(i) $k_1 \gg k_{-1}$ e k_2 , e se $[\text{B}^-] \gg [\text{RL}]$: todo RL transformado no ânion

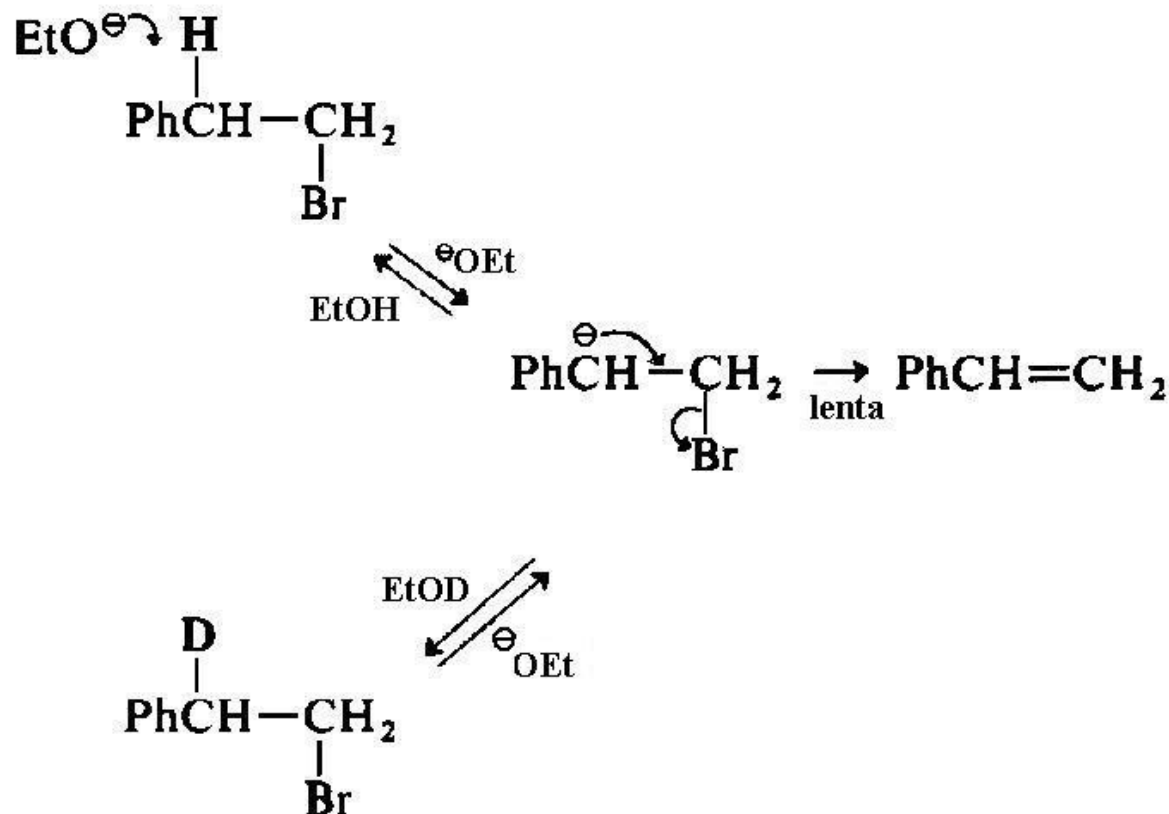
$v = k_{\text{obs}} [\text{RL}]$, v não depende da $[\text{B}^-]$; indistinguível da E1.

(ii) $k_2 \gg k_{-1}$: $v = k_{\text{obs}} [\text{RL}][\text{B}^-]$, indistinguível da de E2.

- No último caso, a distinção pode ser feita pelo uso de isótopos?

- É possível usar o Efeito Isotópico Cinético de D para distinguir entre E2 e E1_{cB}?

Reação de Eliminação de HBr com Etóxido

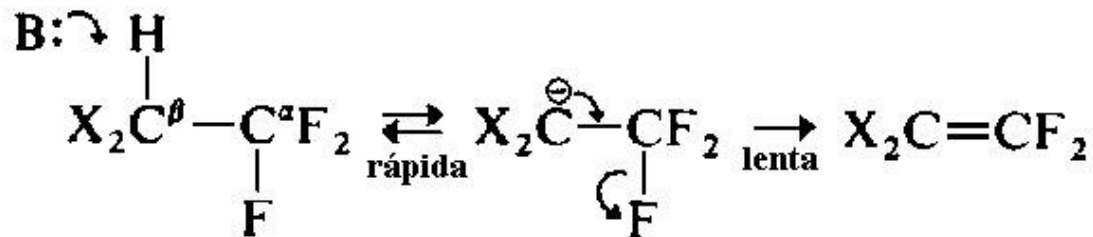


Não ocorre a incorporação de deutério do solvente no haleto de partida ('que não reagiu'). Este resultado indica E2 ou E1cB?

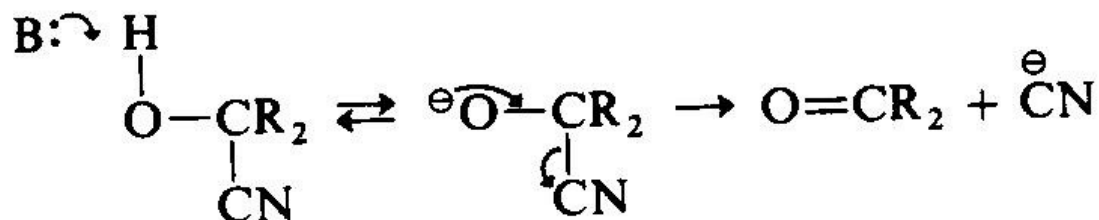
São poucas as reações que ocorrem pelo mecanismo E1_{cB} porque $\Delta H^\ddagger (\text{E1cB}) > \Delta H^\ddagger (\text{E2})$ por 7-14 kcal/mol. (porque isso?)

Reações que Ocorrem pelo Mecanismo E1cB

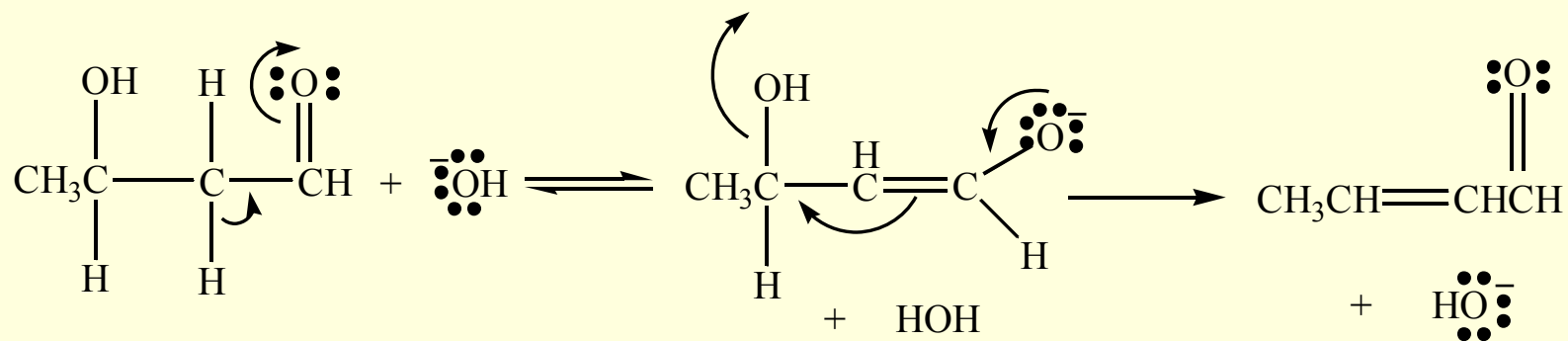
Eliminação de HF de Perfluoroalcanos:



Eliminação de HCN de Ciano-Hidrinas: Eliminação α

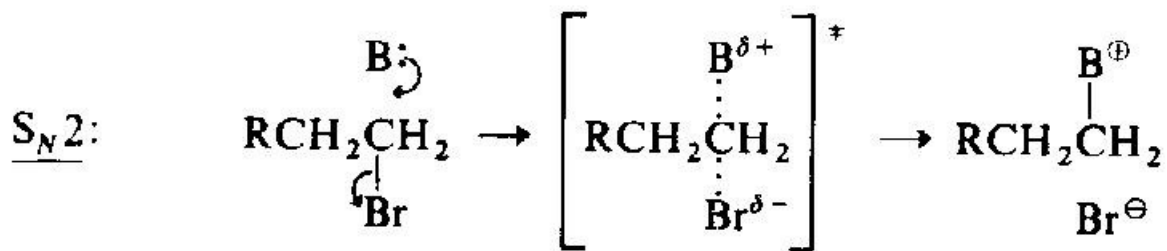
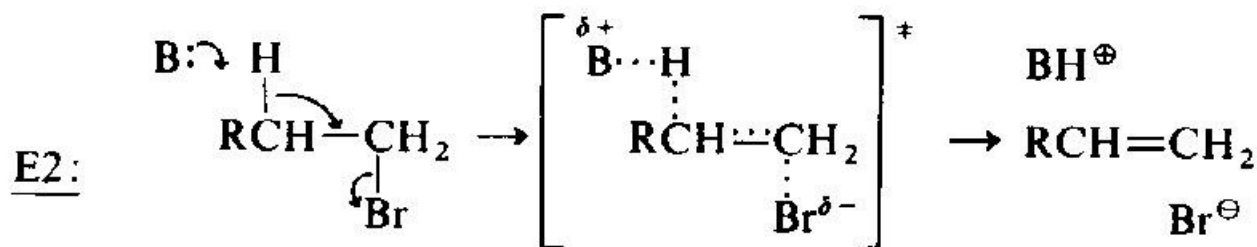


Eliminação de Água de Aldois: via enolato



Reações pelo Mecanismo E2

Este é o mecanismo mais comum de eliminação-1,2. A equação é cineticamente indistinguível da S_N2 , e a ordem de reatividade depende do pK_a , não da nucleofilicidade: $^-NH_2 > ^-OR > ^-OH$. Para a mesma base a % E2 aumenta em solventes apróticos polares devido a dessolvatação da base.

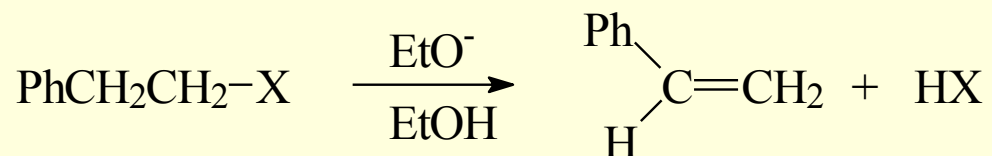


Reatividade em Reações E2

Lei de velocidade: $v = k_2 [\text{substrato}] [\text{base}]$

Basicidade: $\text{NH}_2^- > \text{OR}^- > \text{OH}^-$

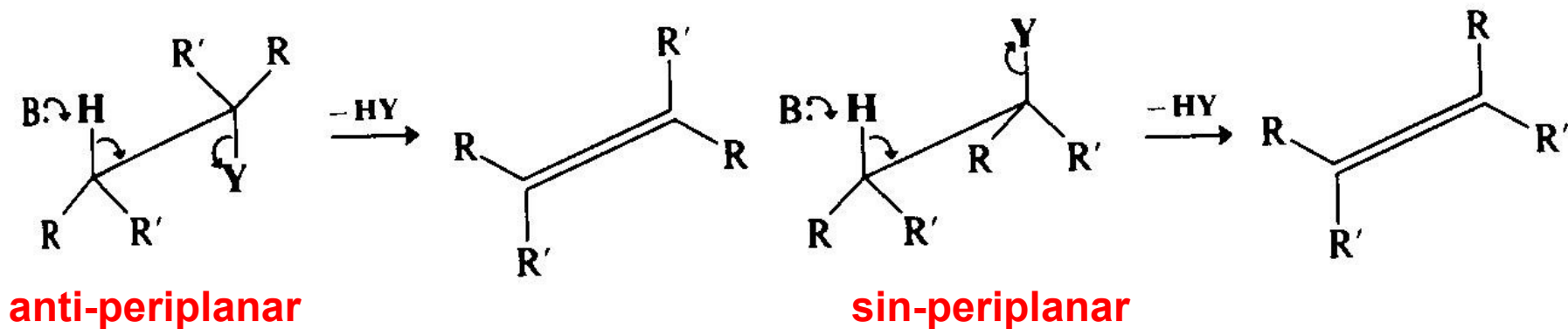
Qualidade do GP:



X =	F	Cl	Br	I
k _{rel} =	1	70	4000	30000

Solvente: solvatação da base, solvatação do GP, solvatação do ET;

Estereoquímica da Reação E2

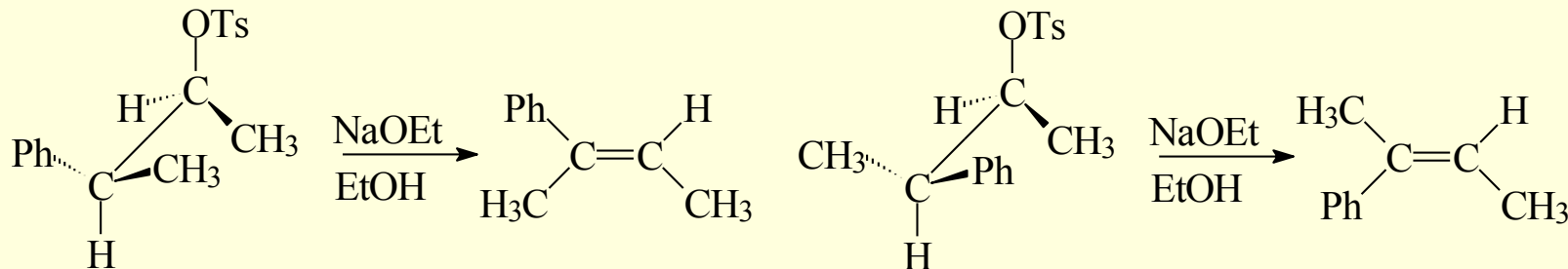


Eliminação **periplanar** (sin ou anti) favorecida, com H, C β , C α e Y no mesmo plano, pois os orbitais **p** que estão se formando no C β , C α estão **paralelos**, com **sobreposição eficiente** para formar a ligação π .

Conformação **antiperiplanar** favorecida: (i) eliminação ocorre a partir da conformação **escalonada**, de menor energia; os orbitais de B $^-$ e de Y $^-$ são afastados o máximo. O par de elétrons que se forma no C α ajuda deslocar Y $^-$ pelo lado oposto. **Geralmente E2 ocorre anti.**

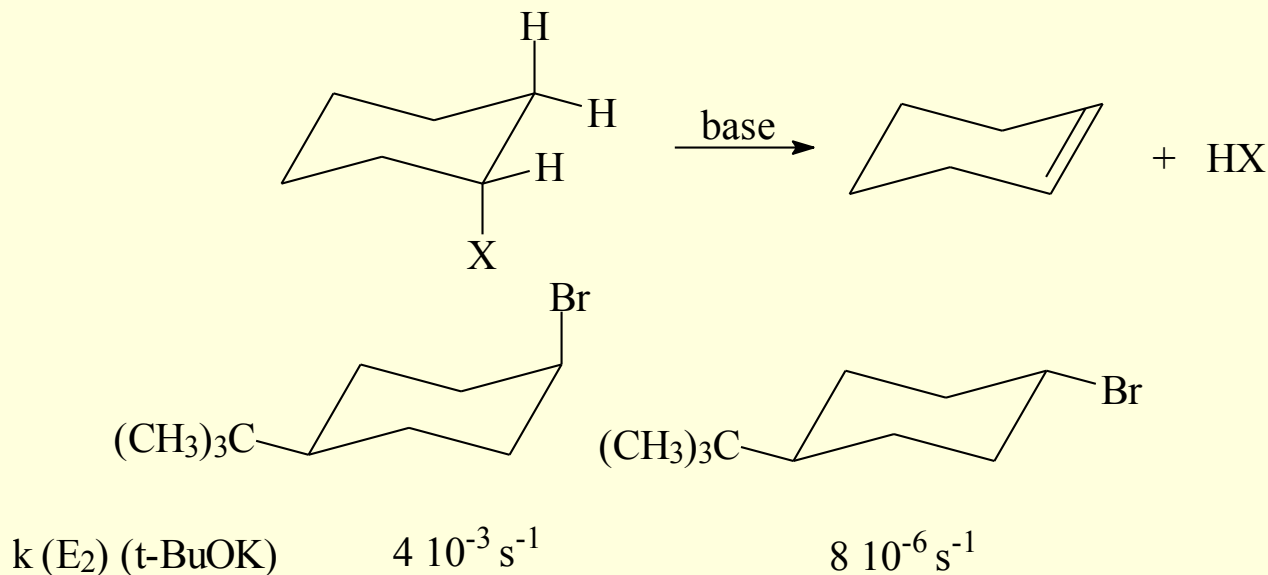
Estereoquímica da Eliminação E2: ANTI

Eliminação **ANTI** a partir de tosilato de 3-fenil-2-butila (processo estereo-específico):



Eliminação **ANTI** é preferencial com bons grupos de partida; com GP fracos (fluoreto, trimetilamina) a eliminação **SIN** pode ser preferencial.

Eliminação **ANTI** a partir de aneis ciclo-hexila:

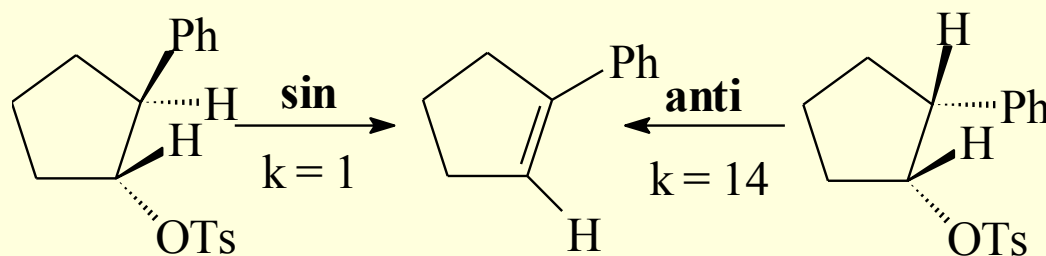


Eliminação E2 SIN e ANTI em Sistemas Cíclicas

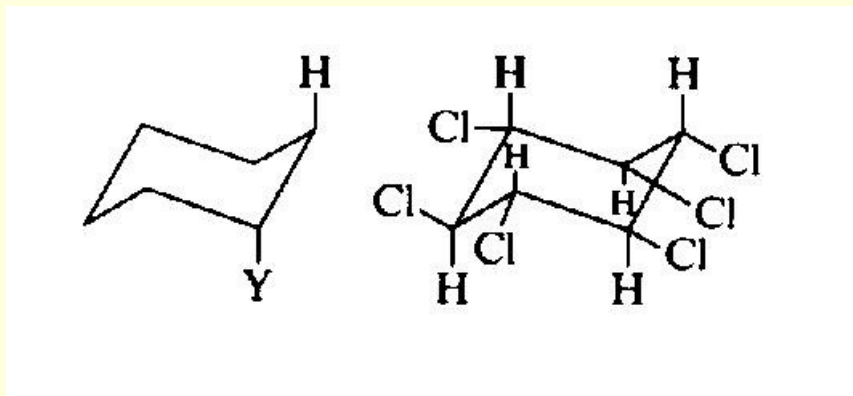
Participação da eliminação SIN em sistemas cíclicas:

Ciclo-butilo:	90 % SIN
Ciclo-pentilo:	46 % SIN
Ciclo-hexilo:	04 % SIN
Ciclo-heptilo:	37 % SIN

Determinado pela diferença de energia das conformações *sin*- e *anti*-**periplanar**;

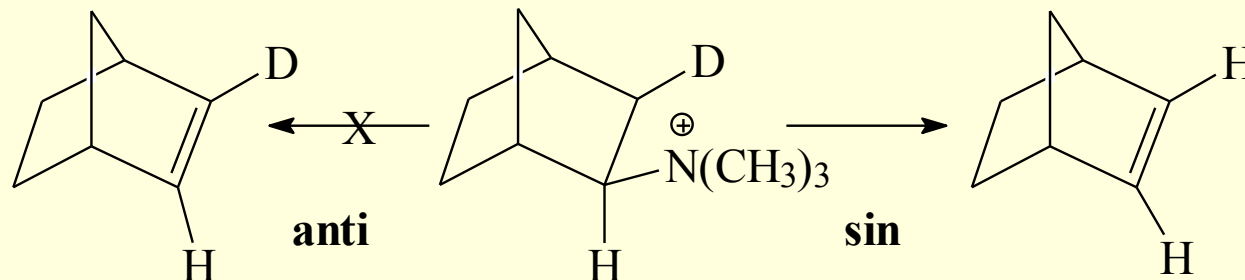


Um exemplo da preferência de ciclo-hexano para eliminação *anti* (conformação trans-diaxial) é que o estereoisômero do 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclo-hexano mostrado abaixo reage muito mais lento *que todos os outros isômeros* de $C_6H_6Cl_6$.



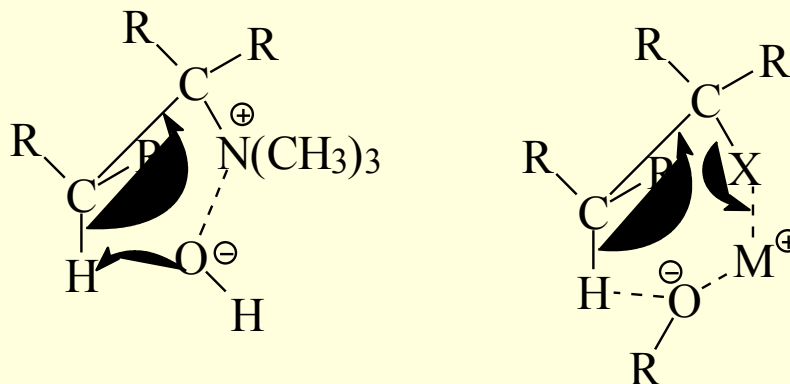
Eliminação E2 com Preferência para SIN

Sistemas bicíclicos:



- aqui a eliminação **SIN** é preferencial devido à conformação **sin-periplanar**;

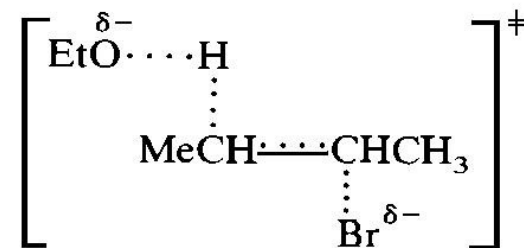
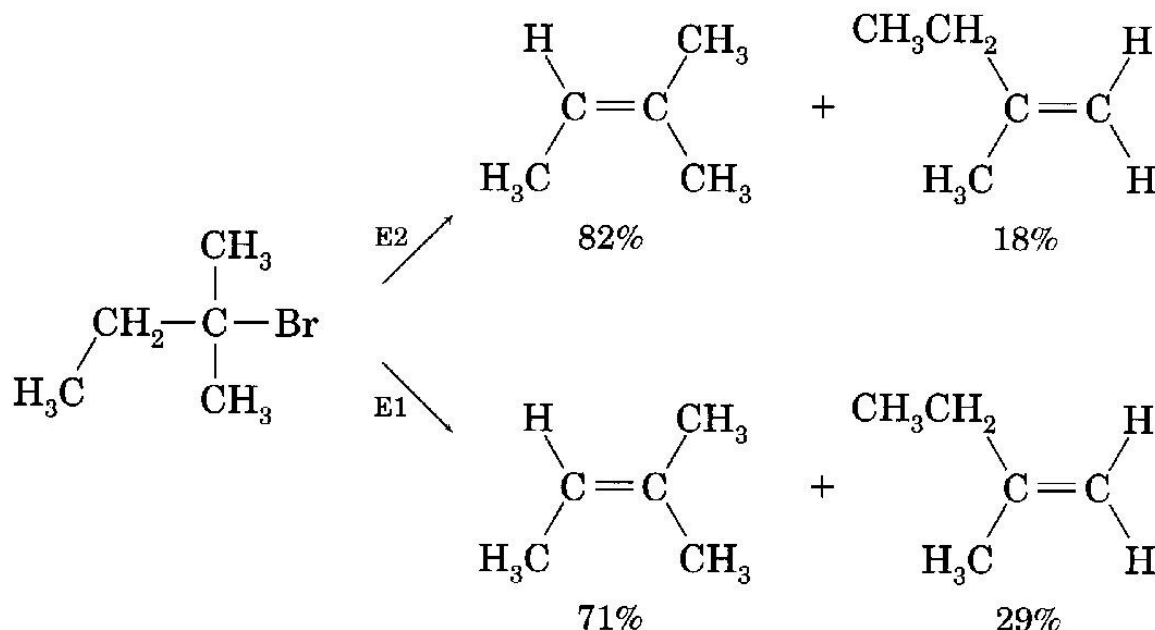
Eliminação SIN em sistemas acíclicos:



- Coordenação da base com o grupo de partida favorece eliminação **sin-periplanar**;

Regioquímica da Eliminação E2: Orientação Saytzev *versus* Hofmann

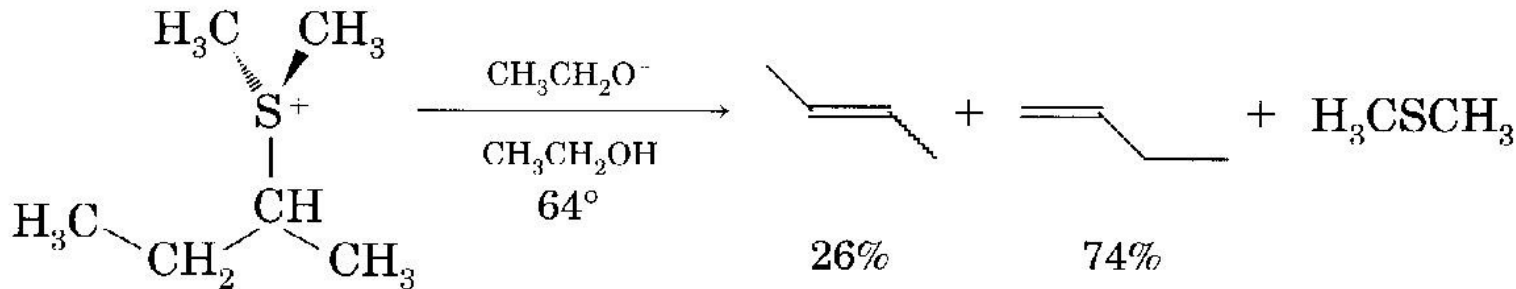
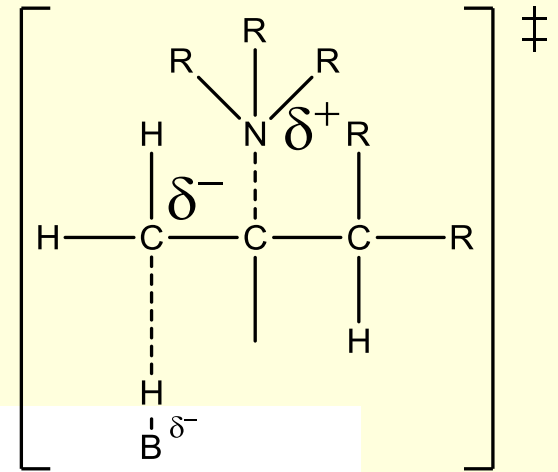
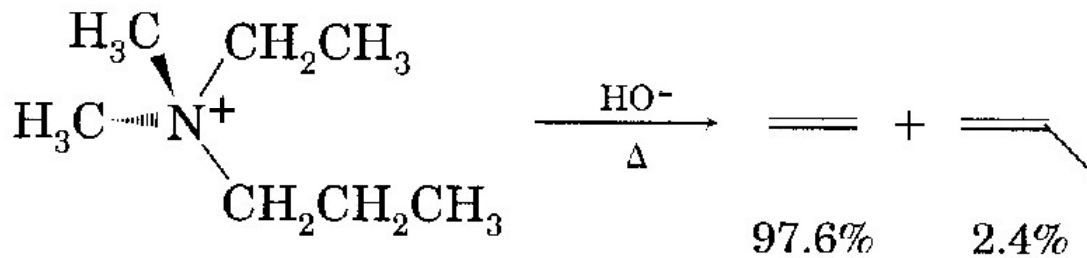
A regra de Saytzeff indica a formação do alceno mais substituído (mais estável) e é válida para E1 e E2, o que pode ser explicado pelo postulado de Hammond (vide transparência 9 para E1):



A **orientação Saytzeff** ocorre com Y neutro (Br, tosilato) com complexo ativado com bastante caráter de C=C, produzindo a C=C mais estável, ou mais substituída.

Regioquímica da Eliminação E2: Orientação Saytzev *versus* Hofmann

Degradação de Hofmann: formação do alceno **menos** substituído



A **orientação Hofmann** ocorre para Y positivo, o que aumenta a acidez dos prótons vizinhos, conseqüentemente, há bastante **quebra da ligação C-H** no estado de transição. Este tem caráter de **carbânio**, e é **menos estável** para carbono **mais substituído** (**E2 com caráter de E1cB**).

Regioquímica da Eliminação E2:

Dependência com a força da base

Formação de 1-alceno a partir de $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ com piridina e EtONa:

<i>R</i>	<i>1-Alceno (%) Piridina</i>	<i>1-Alceno (%) EtONa</i>
Me	25	30
Et	32	50
i-Pr	44	54
t-Bu	70	86

- base mais forte aumenta orientação Hofmann;
- tamanho do substituintes R maior leva a mais 1-alceno (impedimento estérico no 2-alceno).

Regioquímica da Eliminação E2:

Dependência com o grupo de partida

Eliminação de H-GP de derivados 2-pentila:

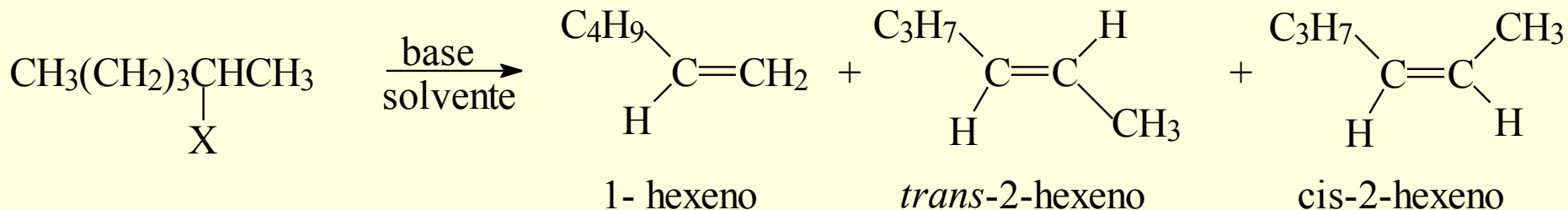
GP	% 1-penteno	% <i>cis</i>-2-penteno	% <i>trans</i>-2-penteno
Br	31	18	51
OTs	48	18	34
(CH ₃) ₂ S ⁺	87	5	8
(CH ₃) ₃ N ⁺	98	1	1

Eliminação de HX de 2-halo-hexanos por NaOMe:

X	% 1-hexeno	% <i>trans</i>-2-hexeno	% <i>cis</i>-2-hexeno	Saytzeff/ Hofmann	trans/cis 2-hexeno
F	69.9	21.0	9.1	0.43	2.3
Cl	33.3	49.5	17.1	2.0	2.9
Br	27.6	54.5	17.9	2.6	3.0
I	19.3	63.0	17.6	4.2	3.6

Regioquímica da Eliminação E2:

Dependência com a qualidade do GP e o tamanho da base



Eliminação de HX de 2-halo-hexanos por MeO⁻ e t-BuO⁻:

Substrato	Base/solvente	1-hexeno	<i>trans</i> -2-hexeno	<i>cis</i> -2-hexeno
X = I	MeO ⁻ /MeOH	19	63	18
Cl		33	50	17
F		69	21	9
I	<i>t</i> -BuO ⁻ / <i>t</i> -BuOH	78	15	7
Cl		91	5	4
F		91	1	1

Regioquímica da Eliminação E2:

Dependência com a qualidade do GP e a força base

Eliminação de HGP de hexanos 2-substituídos por diferentes bases

Base (sal de K)	pK	1-buteno de 2-iodobutano	1-buteno de 2-butiltosilato
p-nitrobenzoato	8,9	5,8	*
benzoato	11,0	7,2	*
Acetato	11,6	7,4	*
Fenolato	16,4	11,4	30,6
metóxido	29,0	17,0	*
etóxido	29,8	17,1	56,0
t-butóxido	32,2	20,7	58,5

***não foram feitos experimentos nestas condições;
valores de pK em DMSO.**

- produto Hofmann aumenta com a basicidade do catalisador;
- iodeto melhor grupo de partida que tosilato, obtendo-se menor quantidade do produto Hofmann com 2-iodobutano.

Concorrência entre Eliminação e Substituição

E1 e S_N1 tem o mesmo intermediário, o carbocátion, e são reações competitivas. E2 e S_N2 são reações competitivas também.

Fatores que influenciam a razão E1/ S_N1 e a razão E2/ S_N2; e fatores que levam E1/ S_N1 para E2/ S_N2.

A mudança de mecanismo unimolecular para bimolecular pode ser provocada por:

(i) uso de solvente menos polar, (ii) uso de base / nucleófilo mais forte e (iii) em concentração alta.

Explicar: A solvólise de Me₃CBr e EtMe₂CBr por etanol produz 19 e 36%, respectivamente do alcenos. Em presença de 2.0 M NaOEt os rendimentos de alcenos são 93 e 99% , respectivamente.

Concorrência entre Eliminação e Substituição

As razões E *versus* S_N dependem da **estrutura do reagente**:

A ordem de eliminação (E1 e/ou E2) é: 3° > 2° > 1°:

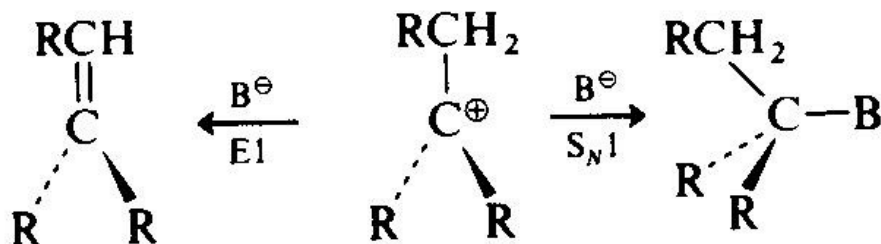
- (i) maior estabilidade do carbocátion (E1);
- (ii) aumento na estabilidade do alceno (E2);
- (iii) diminuição na velocidade de substituição (impedimento estérico).

O papel de **grupo fenila** é importante: sob condições comparáveis,

EtBr → **1% alceno**

PhCH₂CH₂Br → **99% alceno**

Concorrência entre Eliminação e Substituição



Para $\text{E1/S}_{\text{N}}1$, aumento do volume favorece a eliminação, porque não há mudança na hibridização entre o carbocation e o alceno (sp^2).

Aumento do volume da base também favorece eliminação, assim Me_3CO^- é melhor que EtO^- para a obtenção do produto de eliminação.

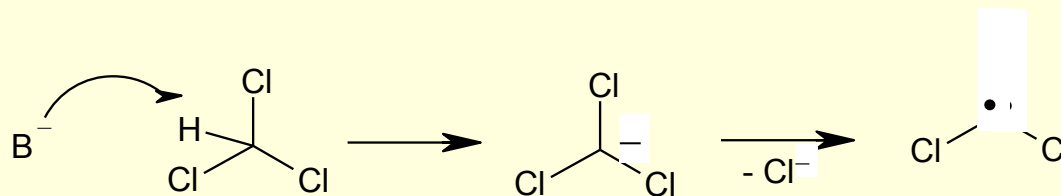
O efeito do grupo abandonador é maior para $\text{E1/S}_{\text{N}}1$ (quebra total C-LG) que para $\text{E2/S}_{\text{N}}2$ (quebra parcial), a ordem é:

$\text{Me}_3\text{N}^+ > \text{Me}_2\text{S}^+ > \text{Br} > \text{Tos}$ para a obtenção do produto de eliminação

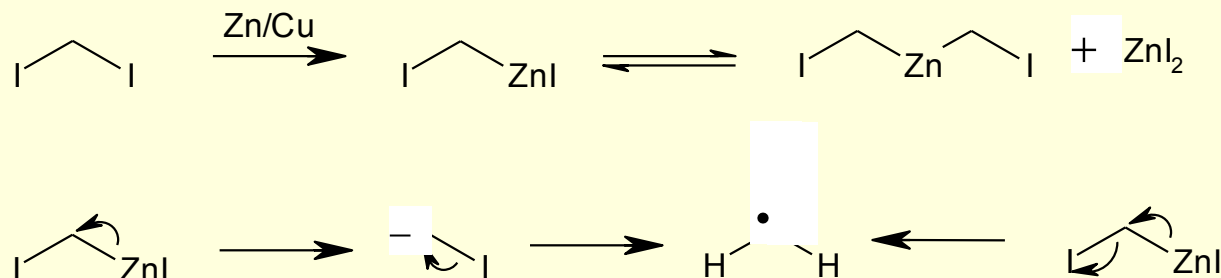
Finalmente, o uso de bases que são Nu fracos (Et_3N , piridina) favorece reações de eliminação.

Reações de Eliminação- α : Formação de Carbenos

Eliminação- α a Partir de Clorofórmio

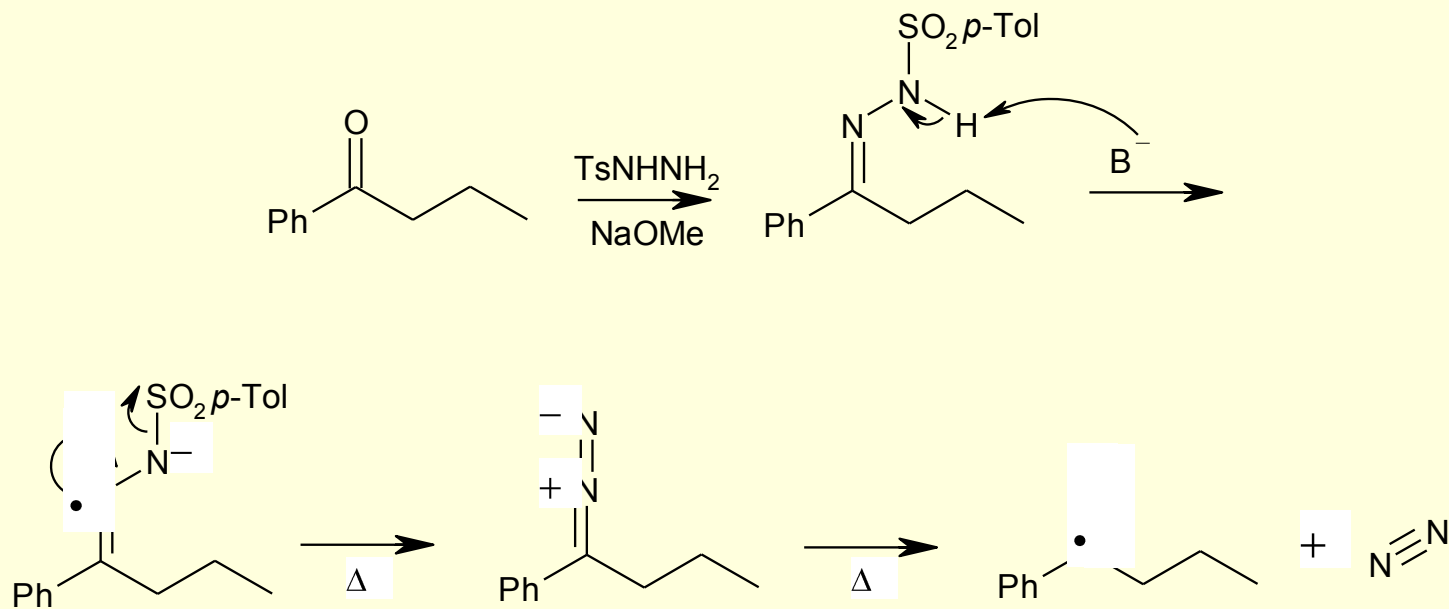


Reação de Simmons-Smith:

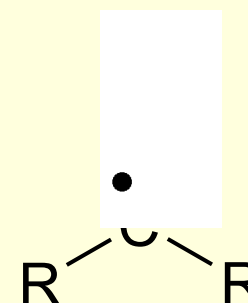
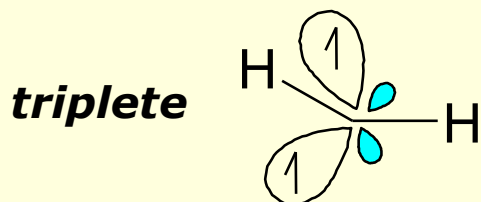
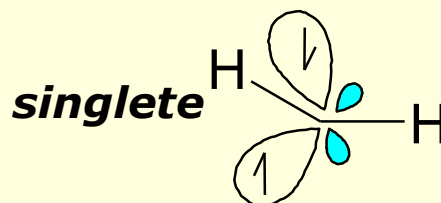
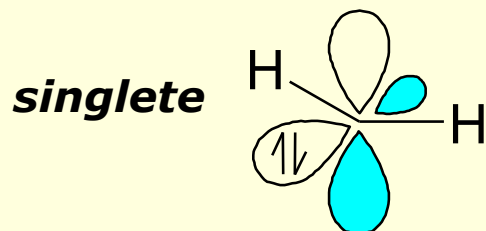


Reações de Eliminação- α : Formação de Carbenos

A Partir de Tosil-hidrazonas



Propriedades de Carbenos



**6 e⁻ de valência
espécies neutras**

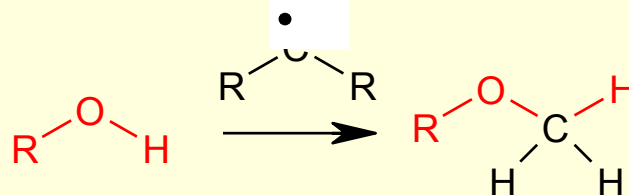
triplete: similar a um radical (possui dois elétrons não emparelhados);

singlete: nucleofílico e eletrofílico (possui um par de elétrons e um orbital vazio).

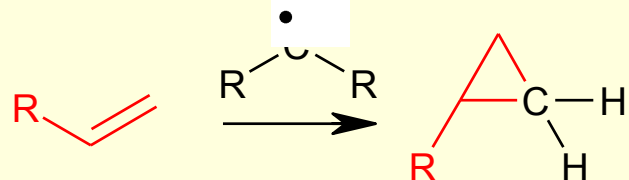
Reações de Carbenos

Reação de Inserção em ligações σ ou π :

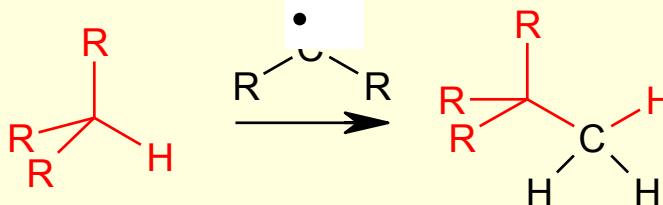
Inserção em ligação O-H



Inserção em ligação C=C



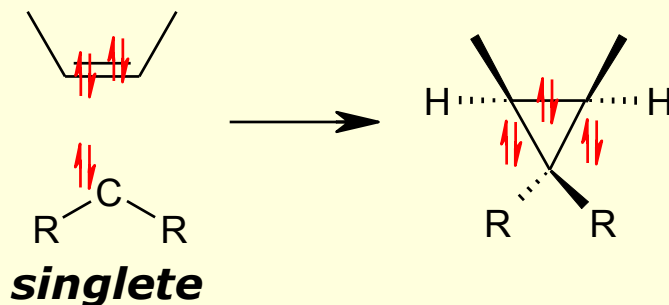
Inserção em ligação C-H



Reações de Carbenos: Inserção em Ligações C=C

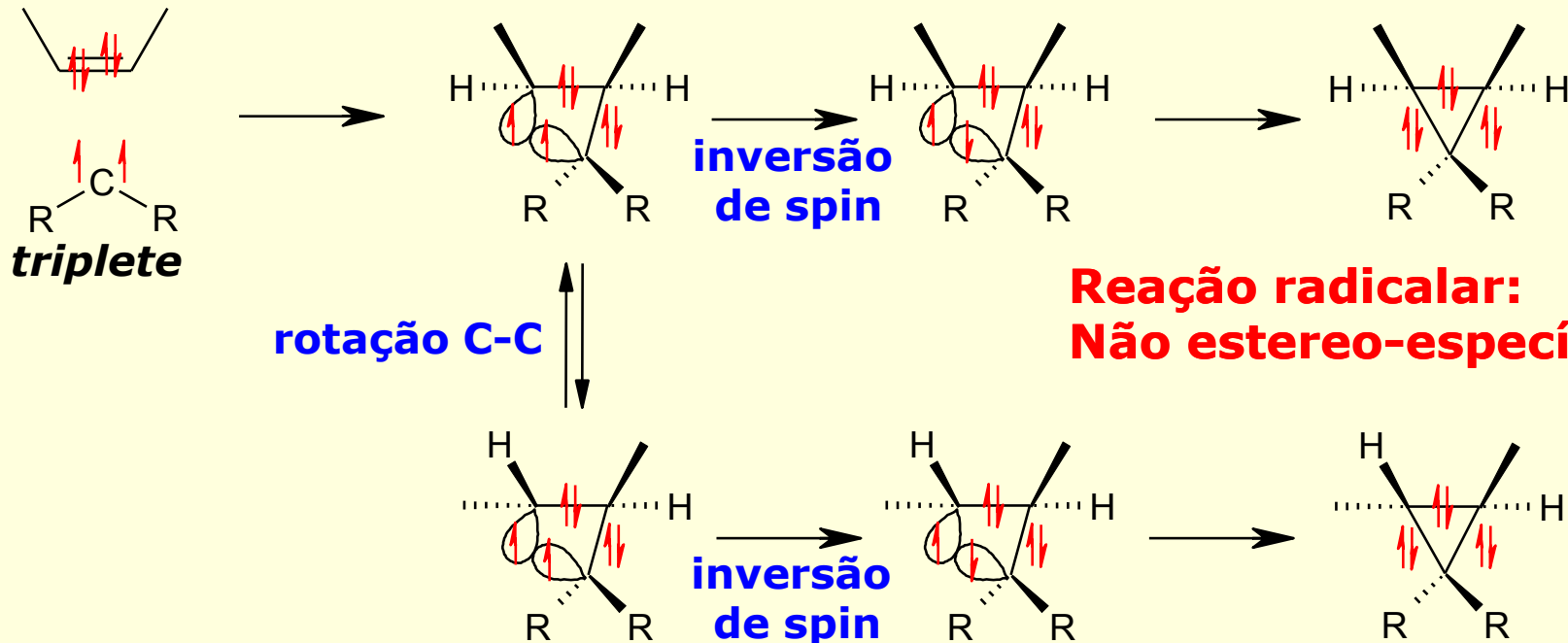
Formação de Ciclopropanos

Reação de Carbeno Singlete com Alcenos: Cicloadição 1,2



**Reação concertada:
Estereo-específica**

Reação de Carbeno Triplete com Alcenos: Cicloadição 1,2

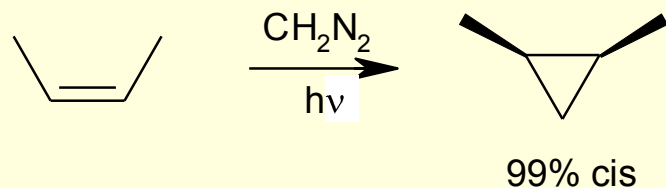


**Reação radicalar:
Não estereo-específica**

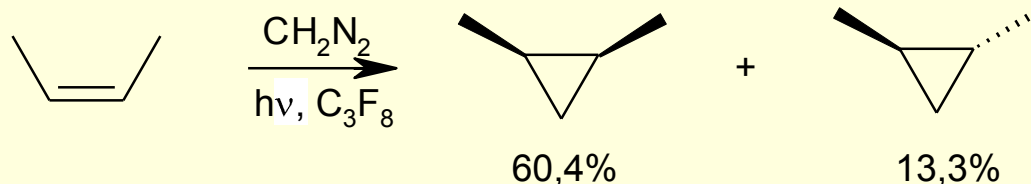
Reações de Carbenos: Inserção em Ligações C=C

Formação de Ciclopropanos

Cicloadições 1,2:



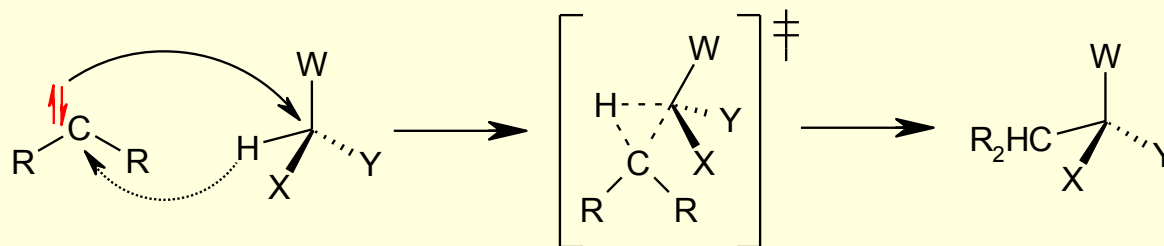
Reação estereoespecífica do carbeno singlete



Menor estereoespecificidade: reação do carbeno triplete

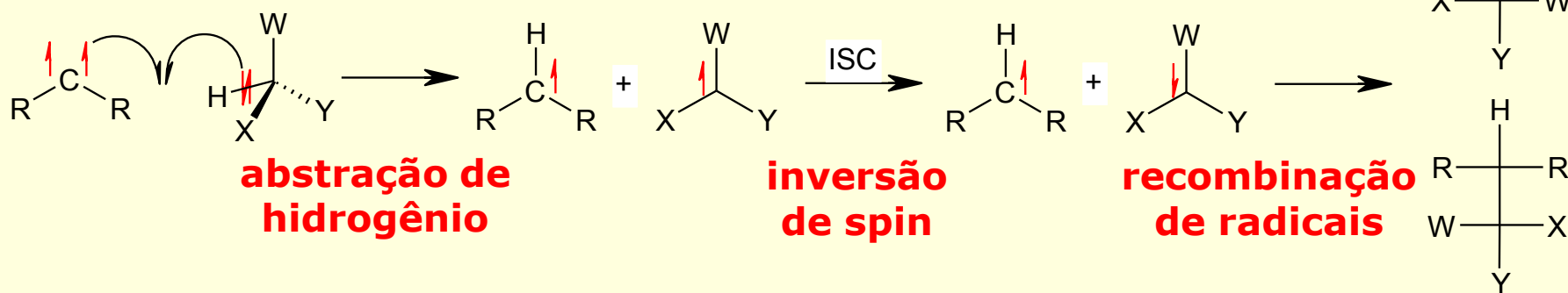
Reações de Carbenos: Inserção em Ligações C-H

Inserção do carbeno singlete:



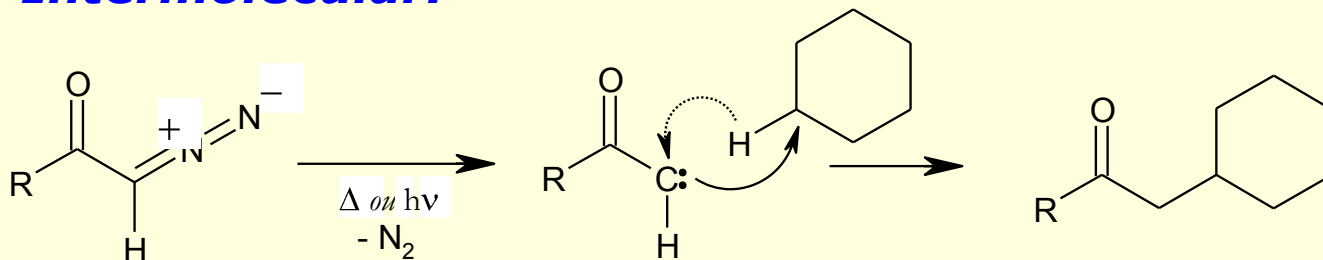
**Inserção
concertada**

Inserção do carbeno tripleto:



Reações de Carbenos: Inserção em Ligações C-H

Inserção Intermolecular:



Inserção Intramolecular:

