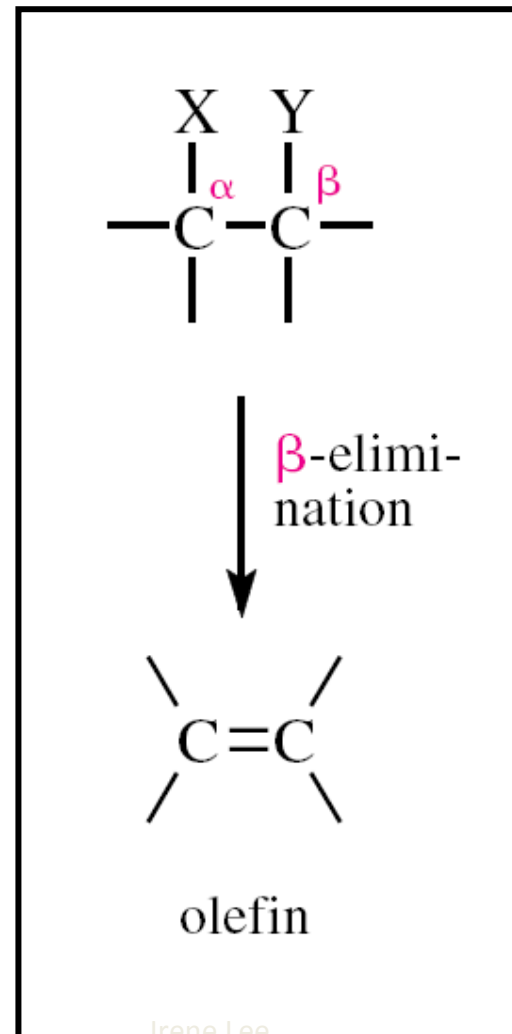


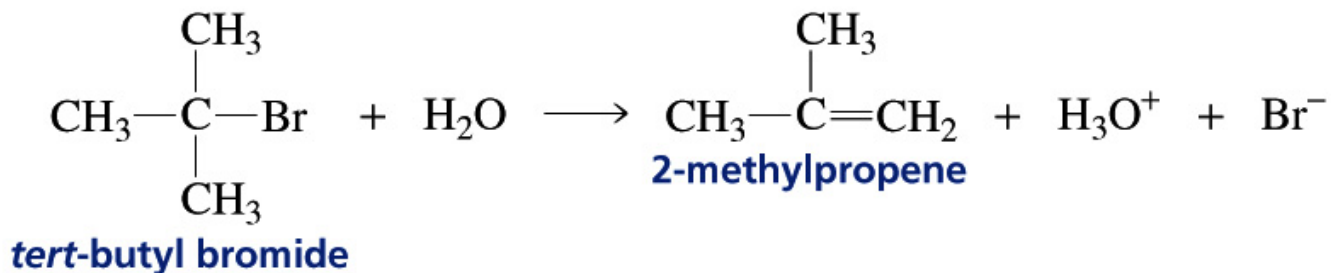
# Reações de Eliminação- $\beta$

Leitura Recomendada:

1. "Organic Chemistry", J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 19.
2. "Organic Chemistry", P. Y. Bruice, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998, cap. 10 e 11.
3. "Organic Chemistry – Structure and Function", K. P. C. Vollhardt e N. E. Schore, 3a ed., Freeman, New York, 2000, cap. 7 e 11.

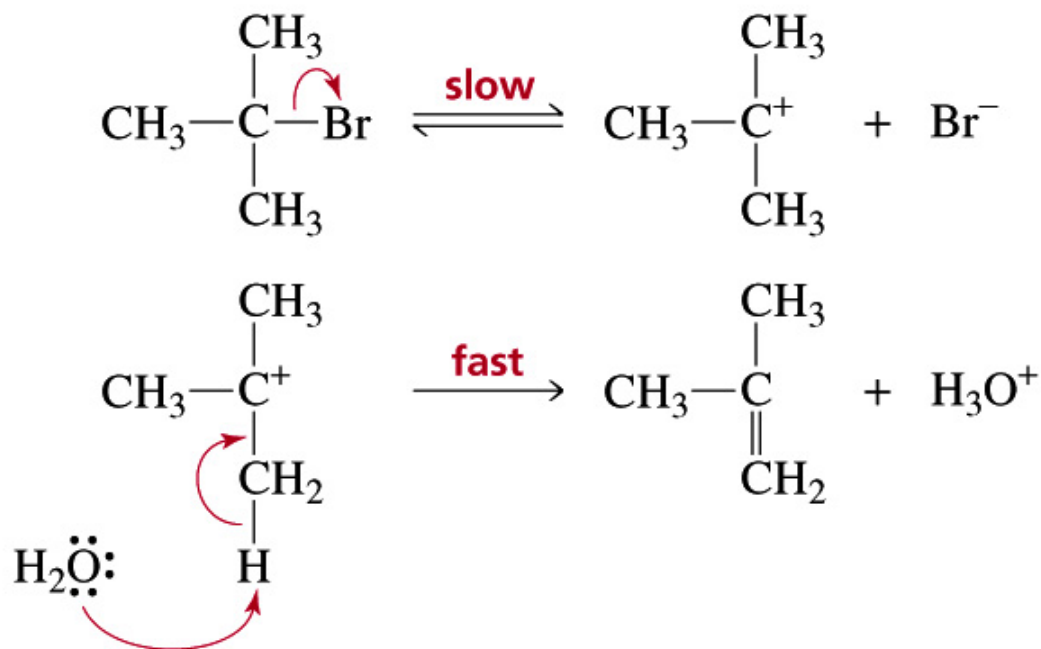


# Reações de Eliminação- $\beta$ Unimoleculares (E1)

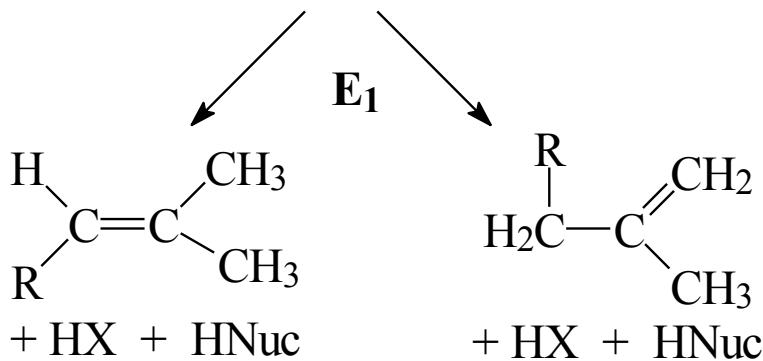
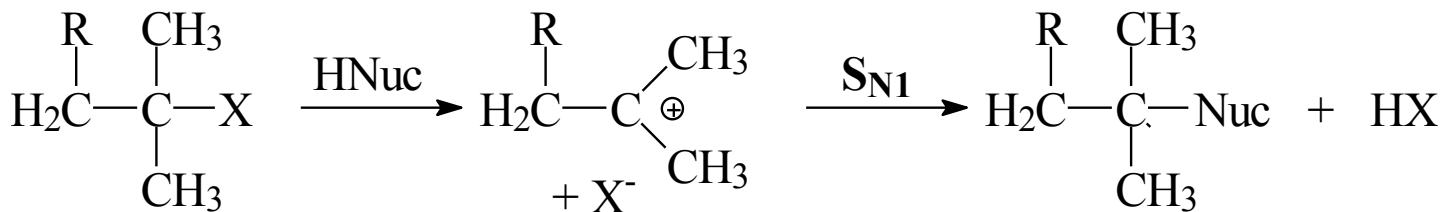


$$\text{rate} = k[\text{alkyl halide}]$$

## Mecanismo da Reação E1:



# Regioquímica da Eliminação-β E1

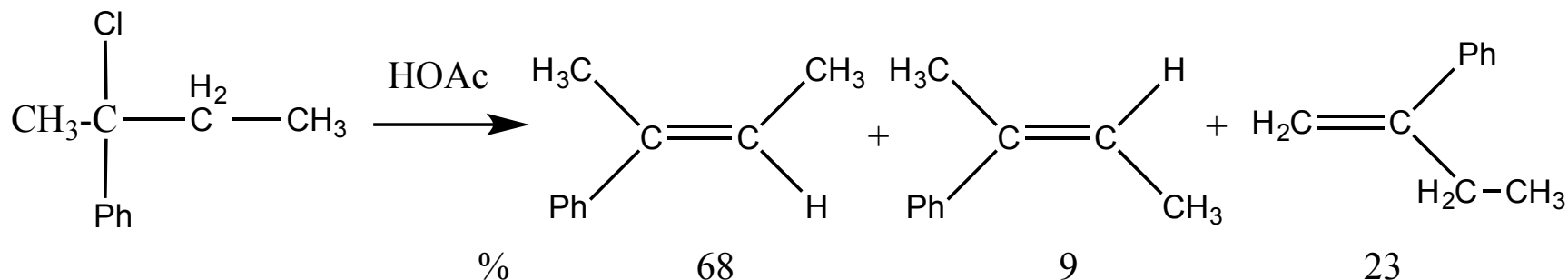


**produto principal**

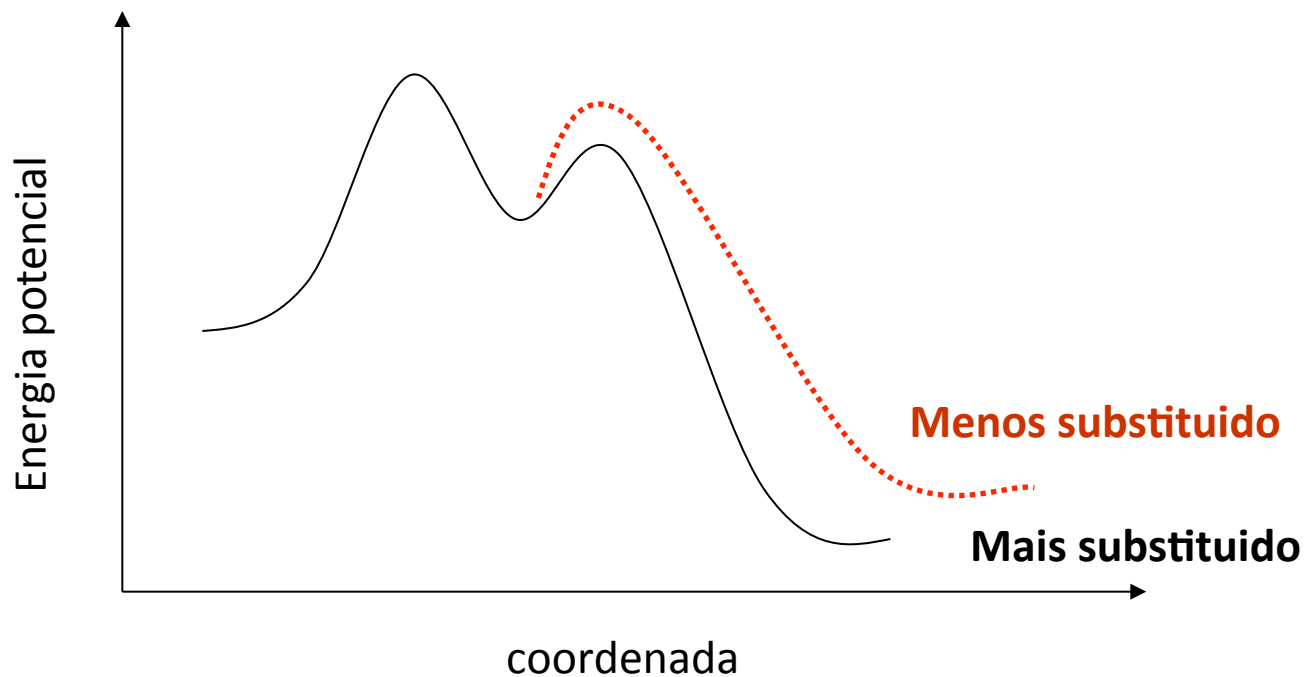
**produto secundário**

- 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;

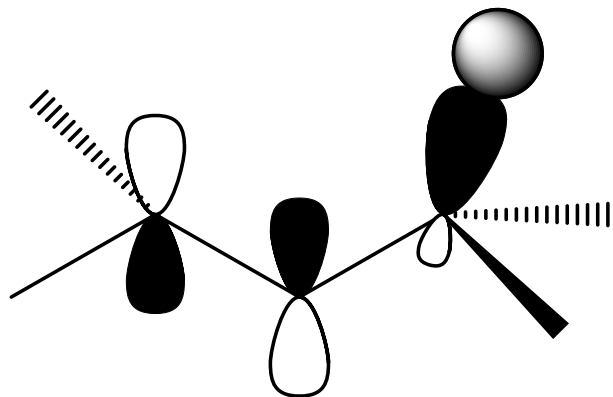
**Exemplo:**



# Regioquímica da Eliminação- $\beta$ E1

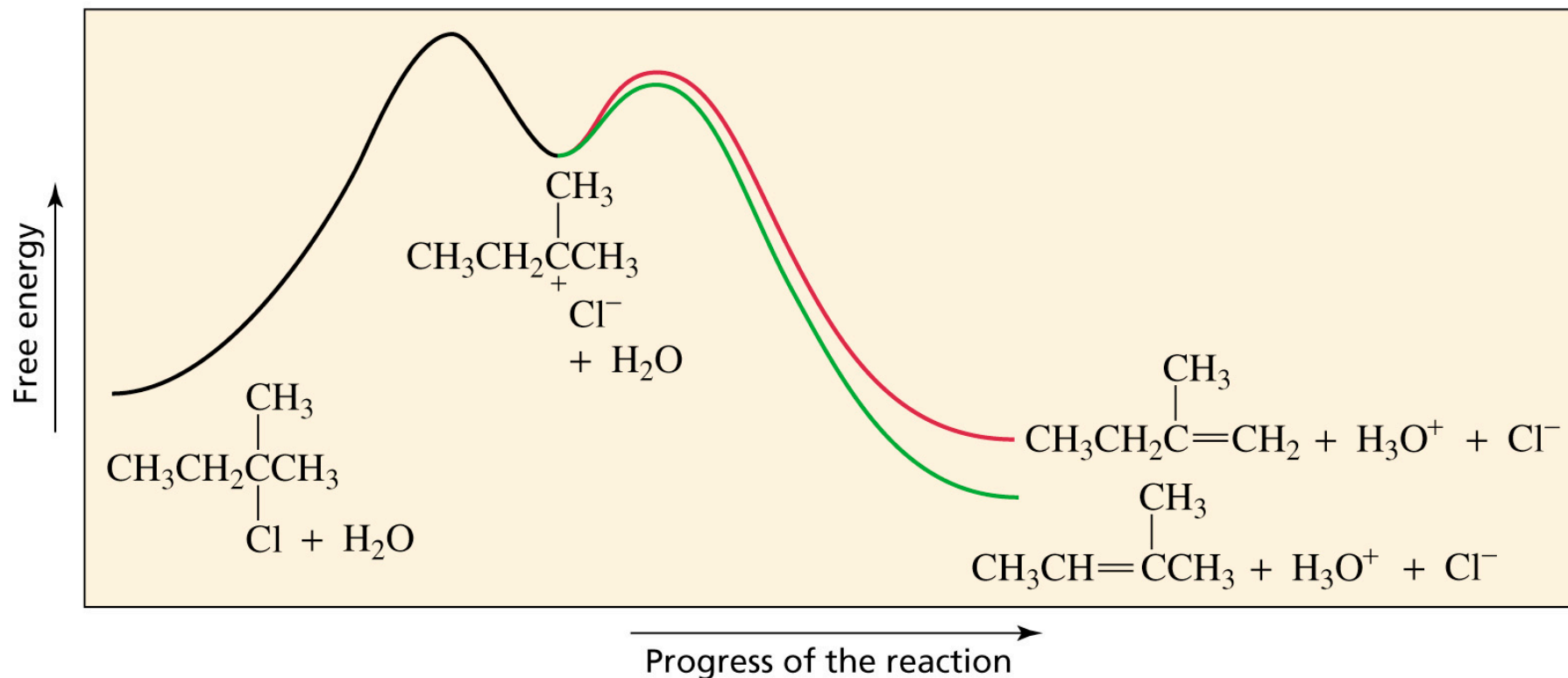


## Estabilização por Hiper-conjugação:

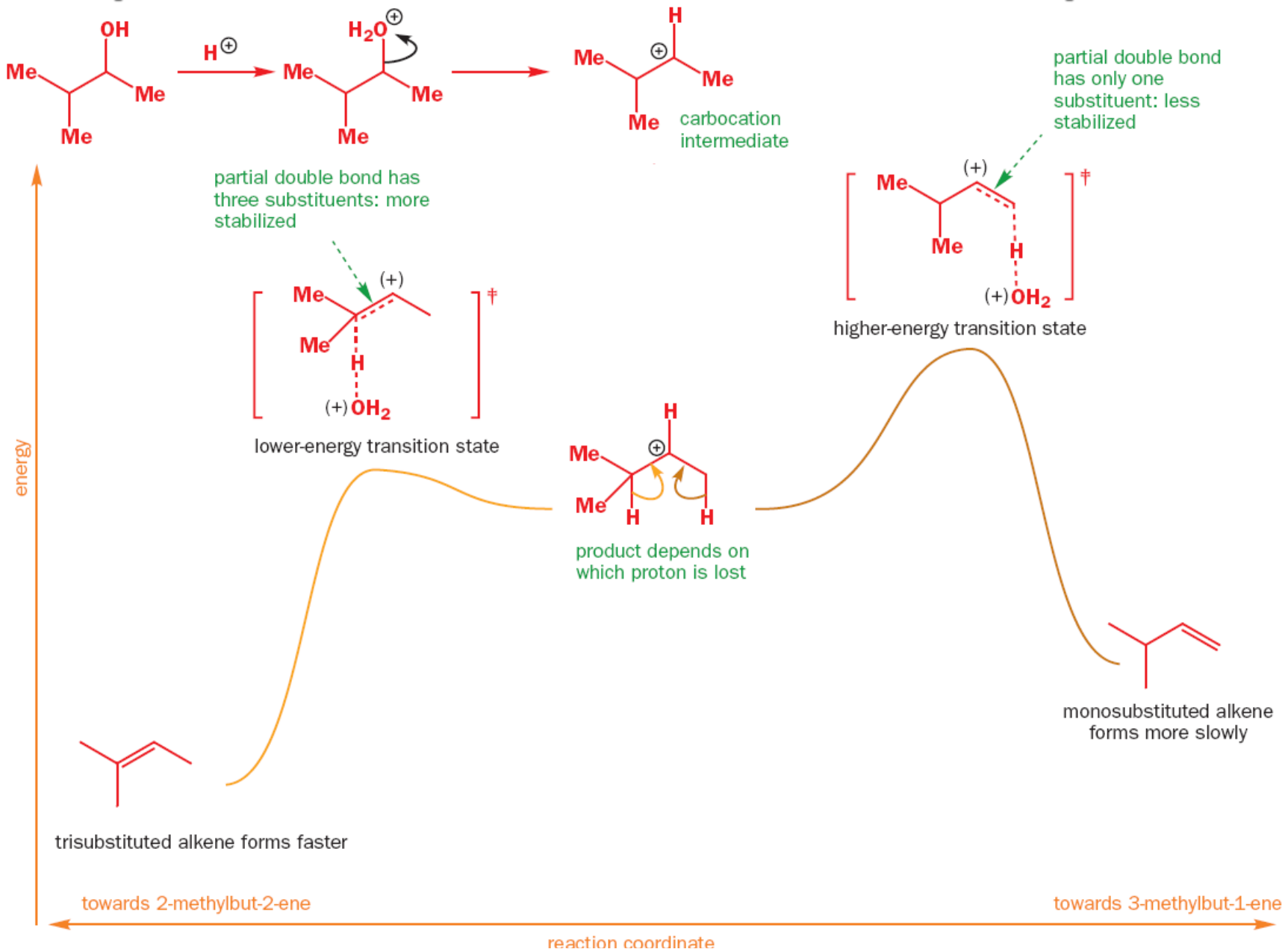


Interação  $\pi^*$  (C=C) com  $\sigma$  (C-H)

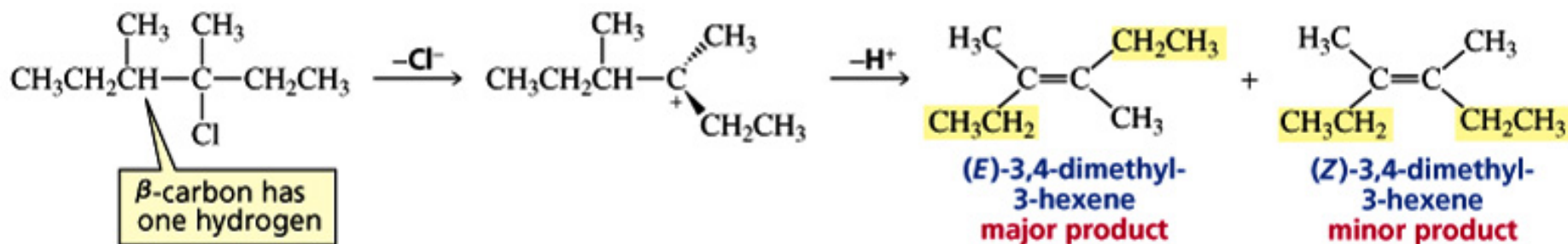
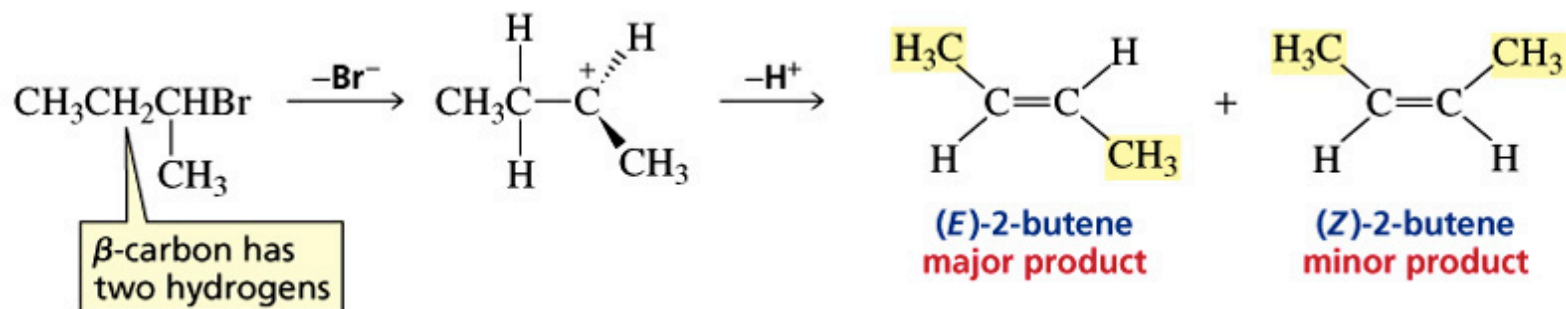
# Diagrama de coordenadas da reação de 2-cloro-2-metilbutano para 2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno por E1



# Diagrama de coordenadas da reação de 3-metil-2-butanol para 3-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno por E1



# Estereoquímica da Eliminação-β E1



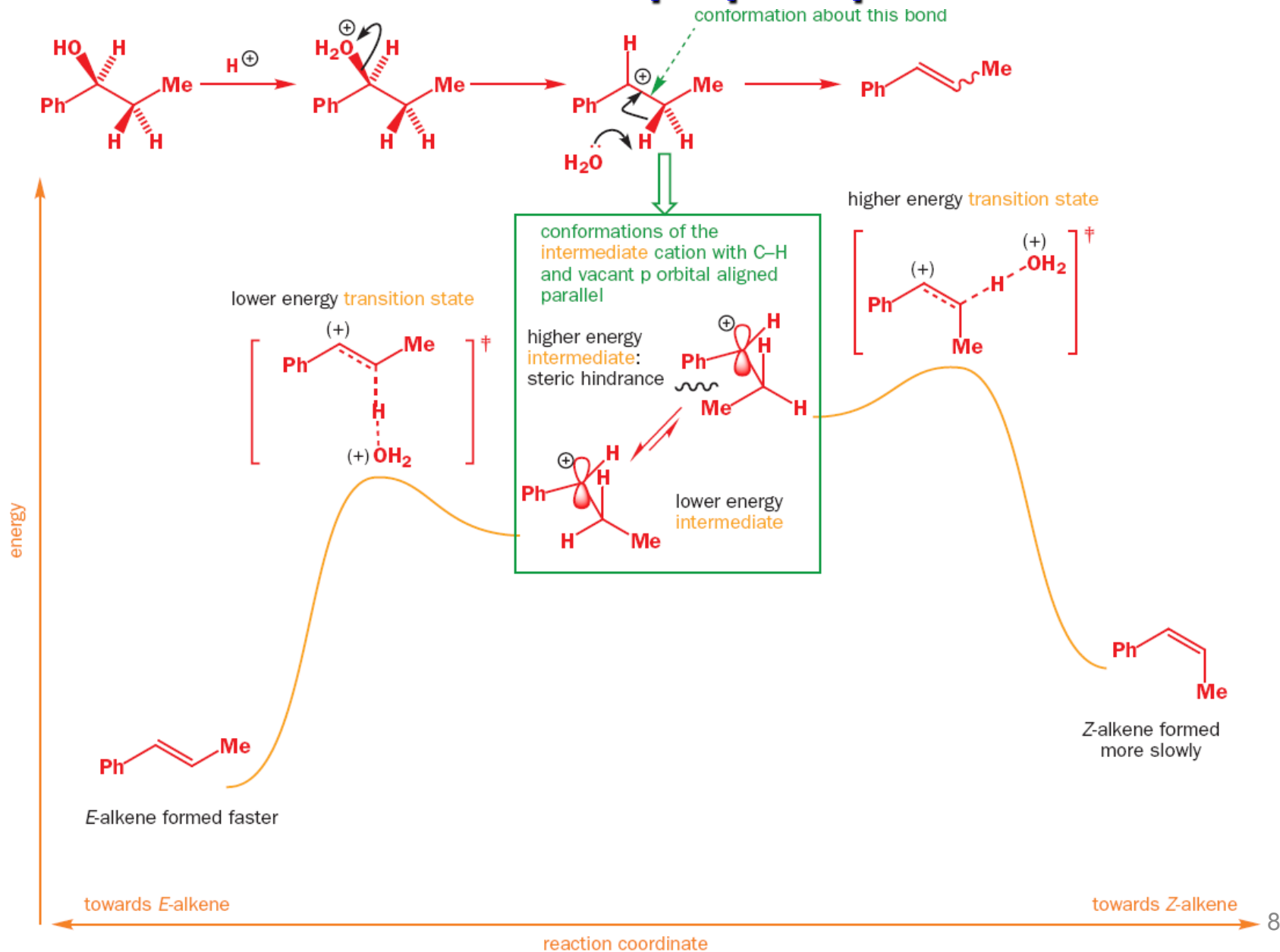
Sempre ocorre a formação da olefina mais estável como produto, independentemente da estereoquímica do reagente. Exemplo de uma reação **ESTEREOSELETIVA**

**Porque se forma este produto? Se trata do produto cinético ou termodinâmico?**

O produto depende da estereoquímica do reagente?

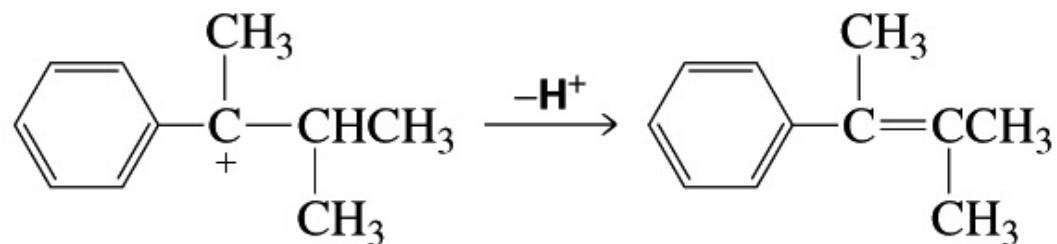
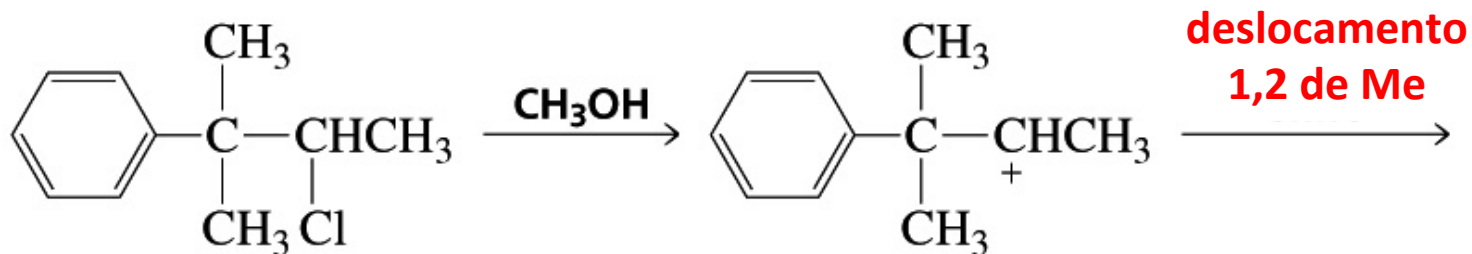
**Diferença entre reações estereoespecíficas e estereosseletivas.**

# Estereosseletividade na reação de 1-fenil-1-propanol para E- e Z-1-fenil-1-propeno por E1

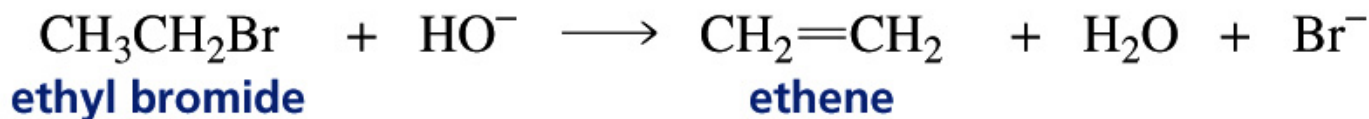
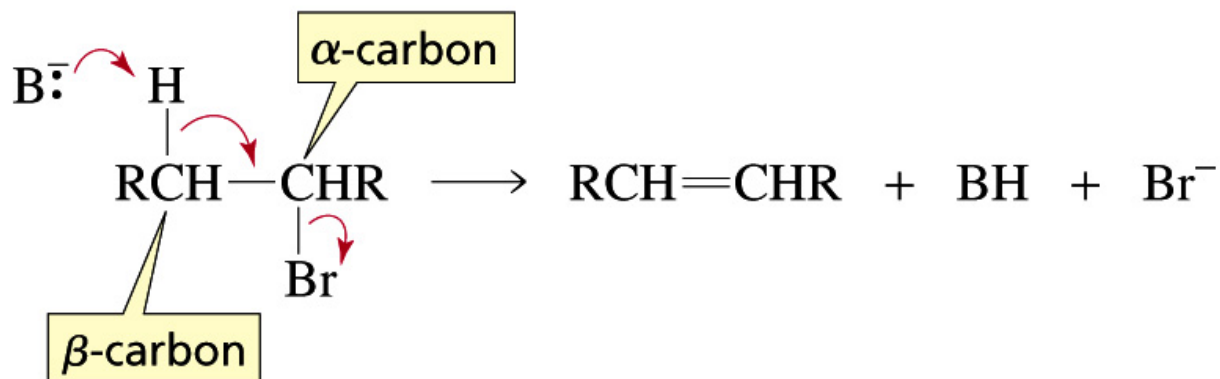




# Eliminação E1: Ocorrência de Rearranjos

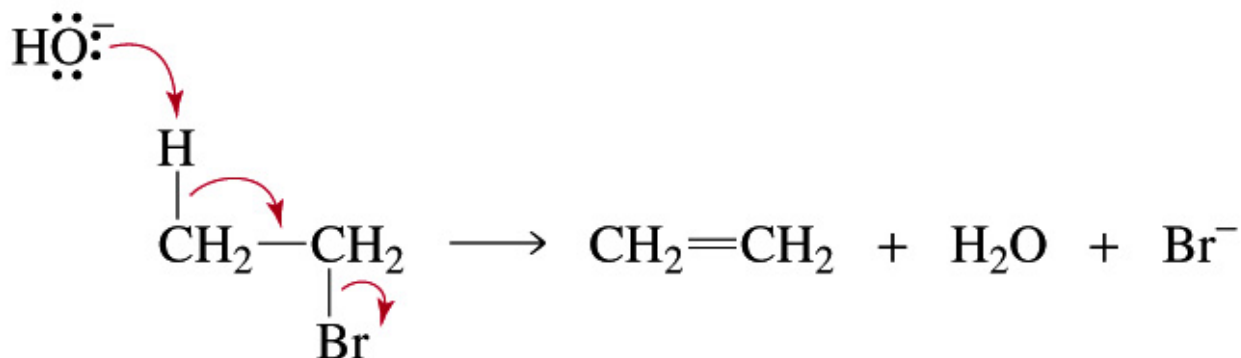


# Reações de Eliminação- $\beta$ Bimoleculares (E2)

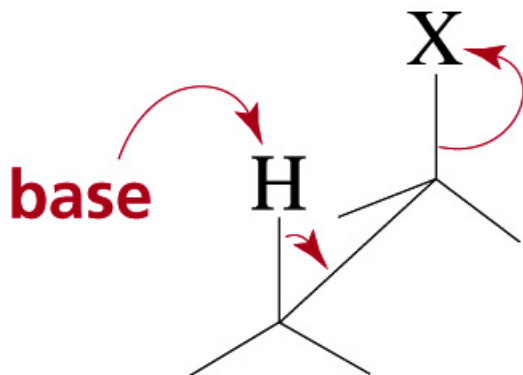


$$\text{rate} = k[\text{alkyl halide}][\text{base}]$$

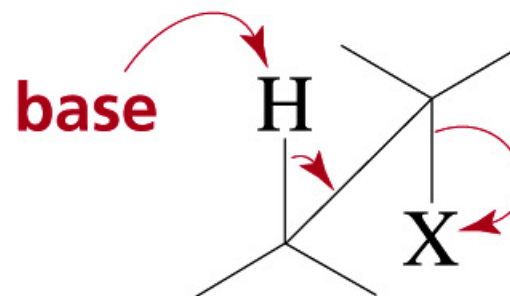
mechanism of the E2 reaction



# Estereoquímica da Eliminação E2



**Eliminação SIN**



**Eliminação ANTI**

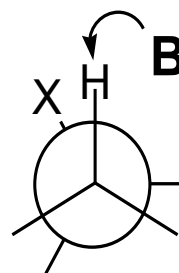
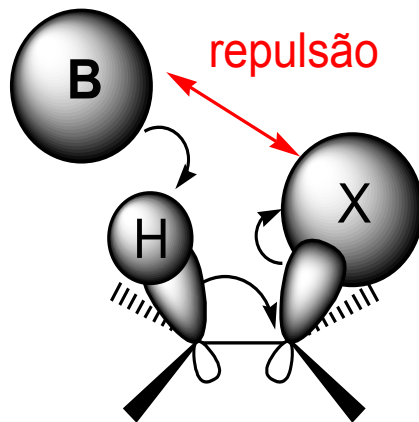
Eliminação ocorre a partir de conformação que permite a sobreposição dos orbitais das ligações quebradas.

A eliminação anti é favorecida sobre a eliminação sin.

Uma melhor sobreposição de orbitais é atingida quando a eliminação ocorre de maneira **anti-periplanar**.

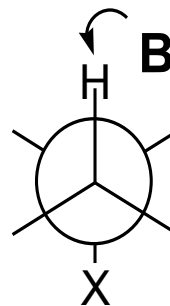
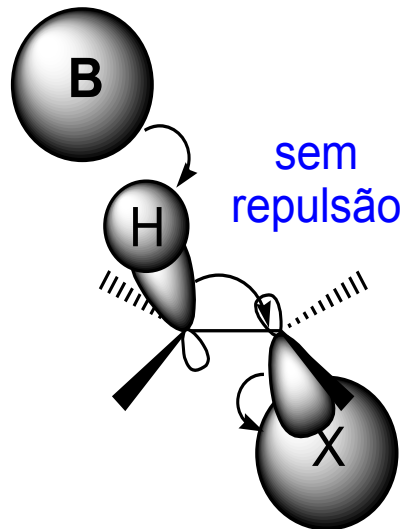
# Estereoquímica da Eliminação E2

Estado de transição sin-coplanar: *maior energia*



**eclipsado**

Estado de transição anti-coplanar: *menor energia*

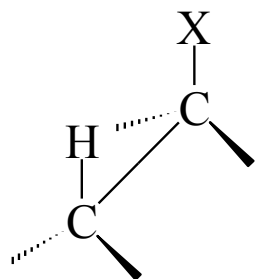


**alternado**

# Estereoquímica da Eliminação E2

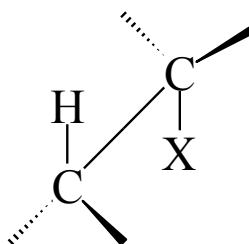
## Reagentes com 'estereoquímica definida'

SIN



eclipsado

ANTI

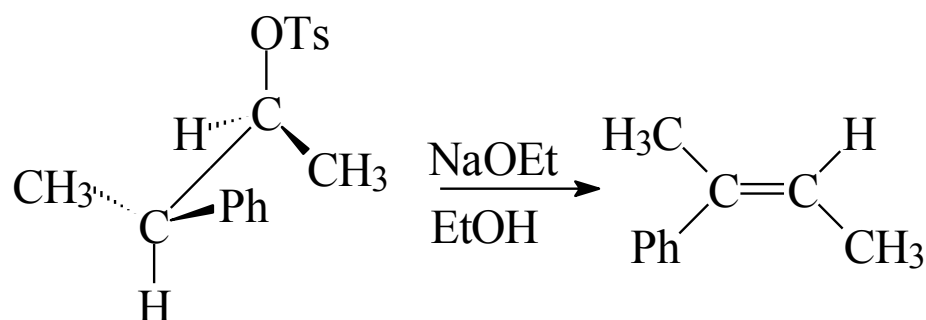
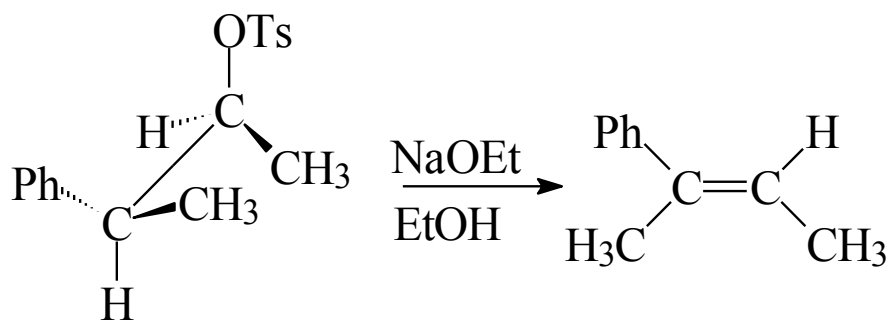


em oposição ('staggered')

Conformações preferenciais para a eliminação E2: sobreposição dos orbitais  $sp^3-p$  para formação da  $C=C$ .

Eliminação a partir de tosilato de 3-fenil-2-butila:

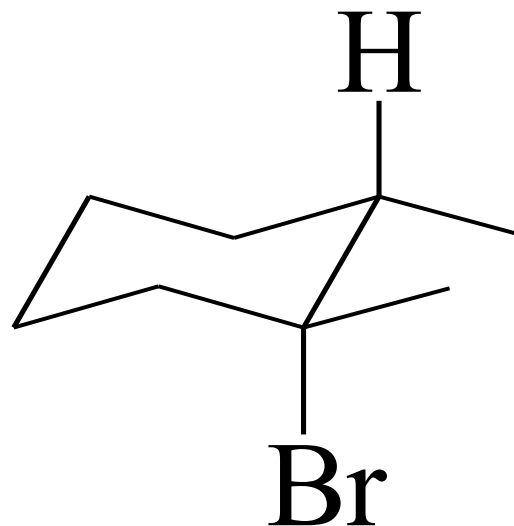
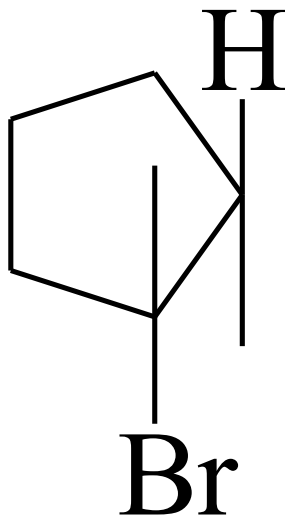
estereoespecífica ANTI



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

# Estereoquímica da Eliminação E2

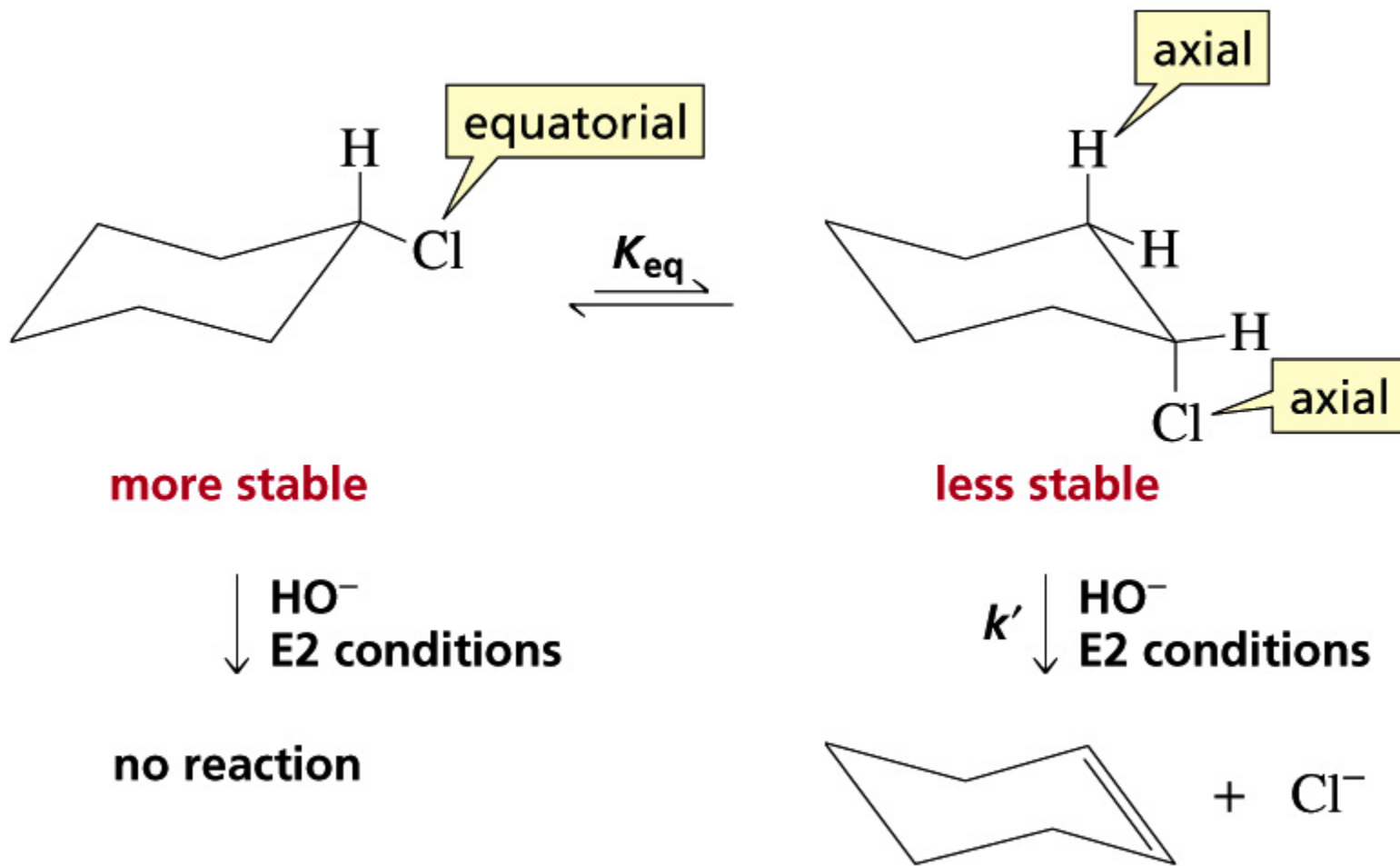
## Eliminação de Sistema Cíclicos



Em uma reação E2, os grupos que serão eliminados devem ser *trans* em relação com o outro. No caso do anel ciclo-hexano, a posição dos dois substituintes deve ser trans – diaxial (anti-periplanar).

# Estereoquímica da Eliminação E2

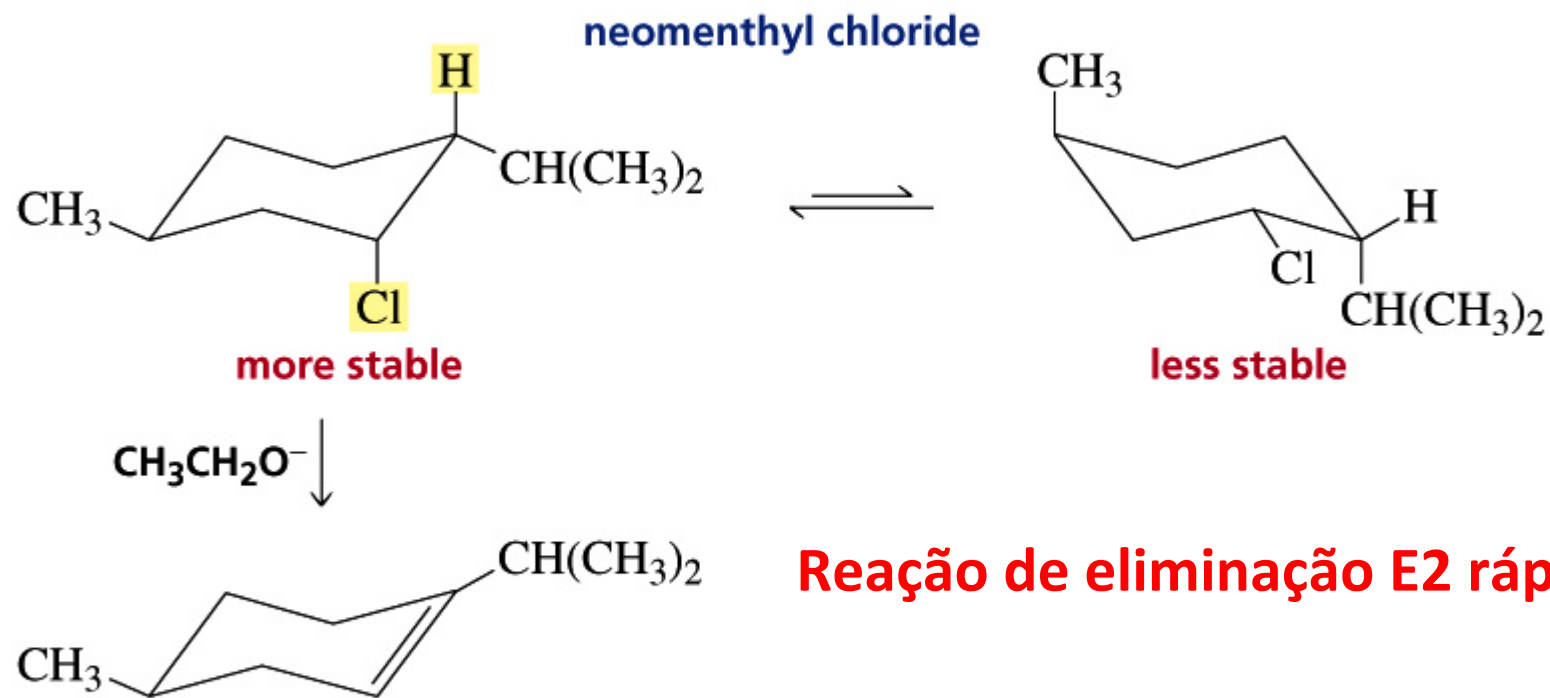
## Eliminação de Sistema Ciclo-Hexânicos



**Eliminação somente de substituintes AXIAIS**

# Estereoquímica da Eliminação E2

## Eliminação de Sistema Ciclo-Hexânicos

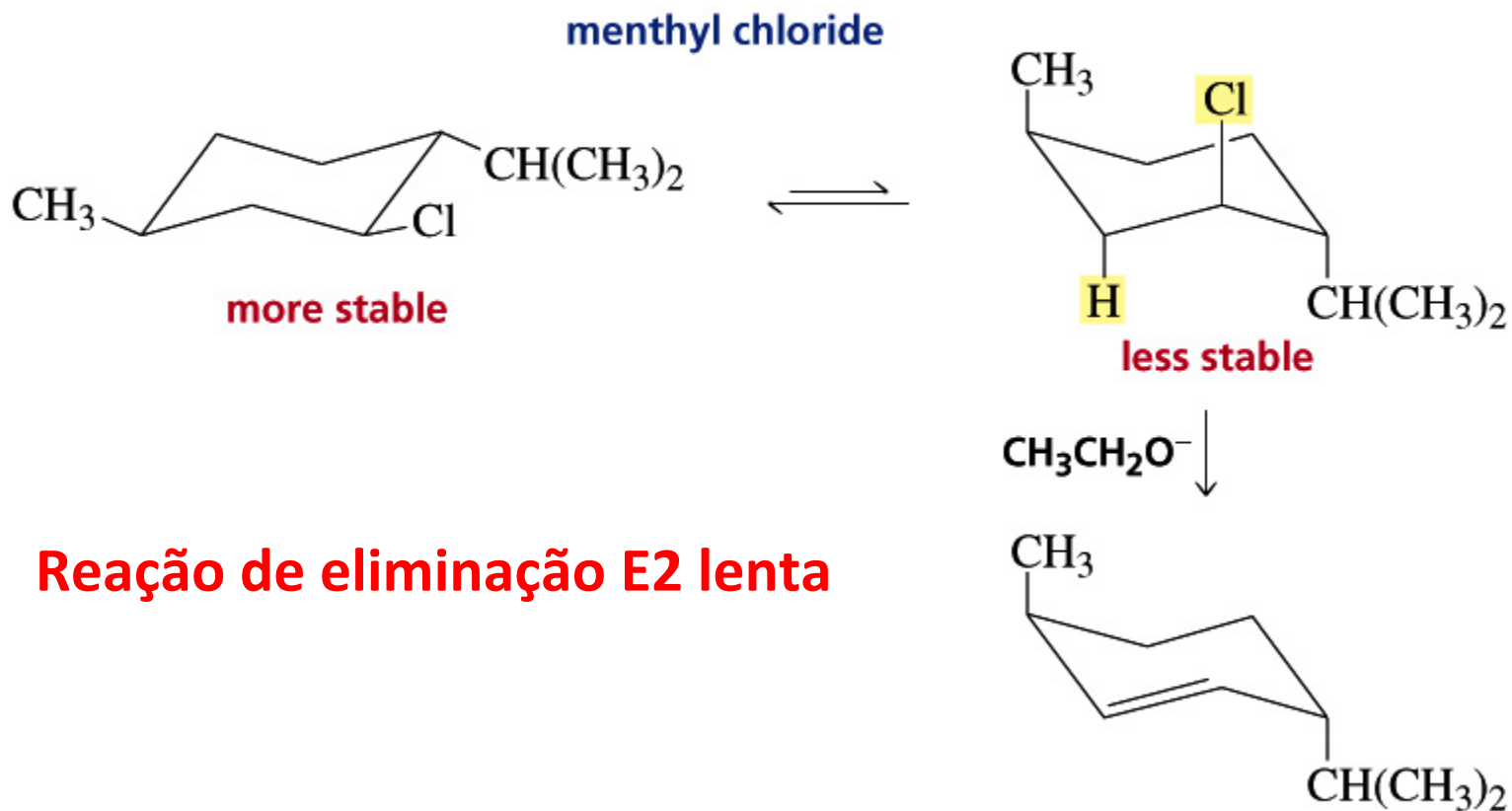


**Reação de eliminação E2 rápida**



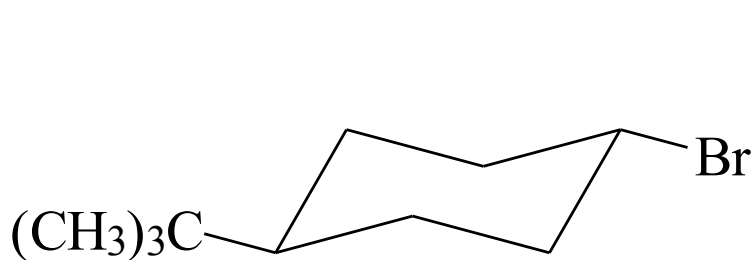
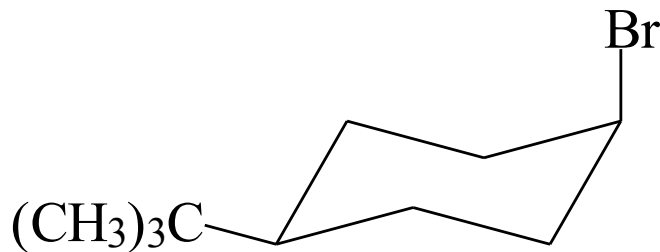
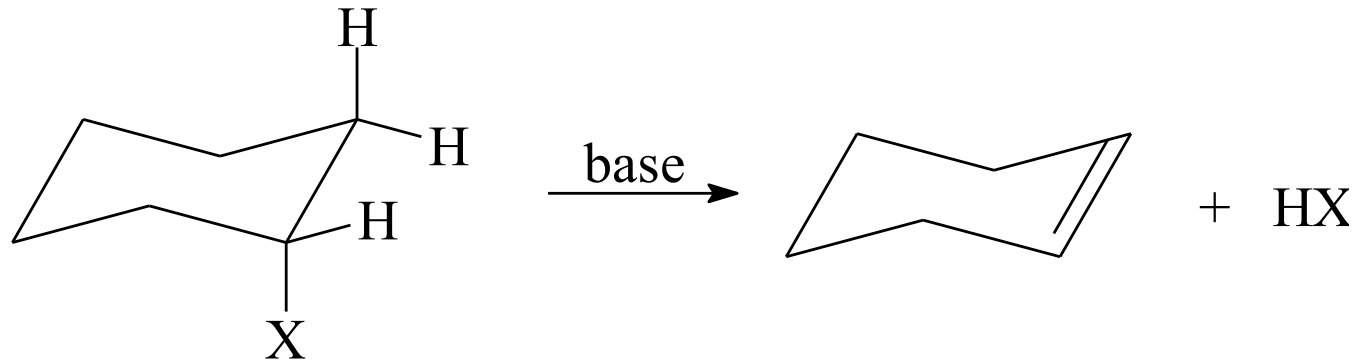
# Estereoquímica da Eliminação E2

## Eliminação de Sistema Ciclo-Hexânicos



# Estereoquímica da Eliminação E2

## Eliminação de Sistema Ciclo-Hexânicos

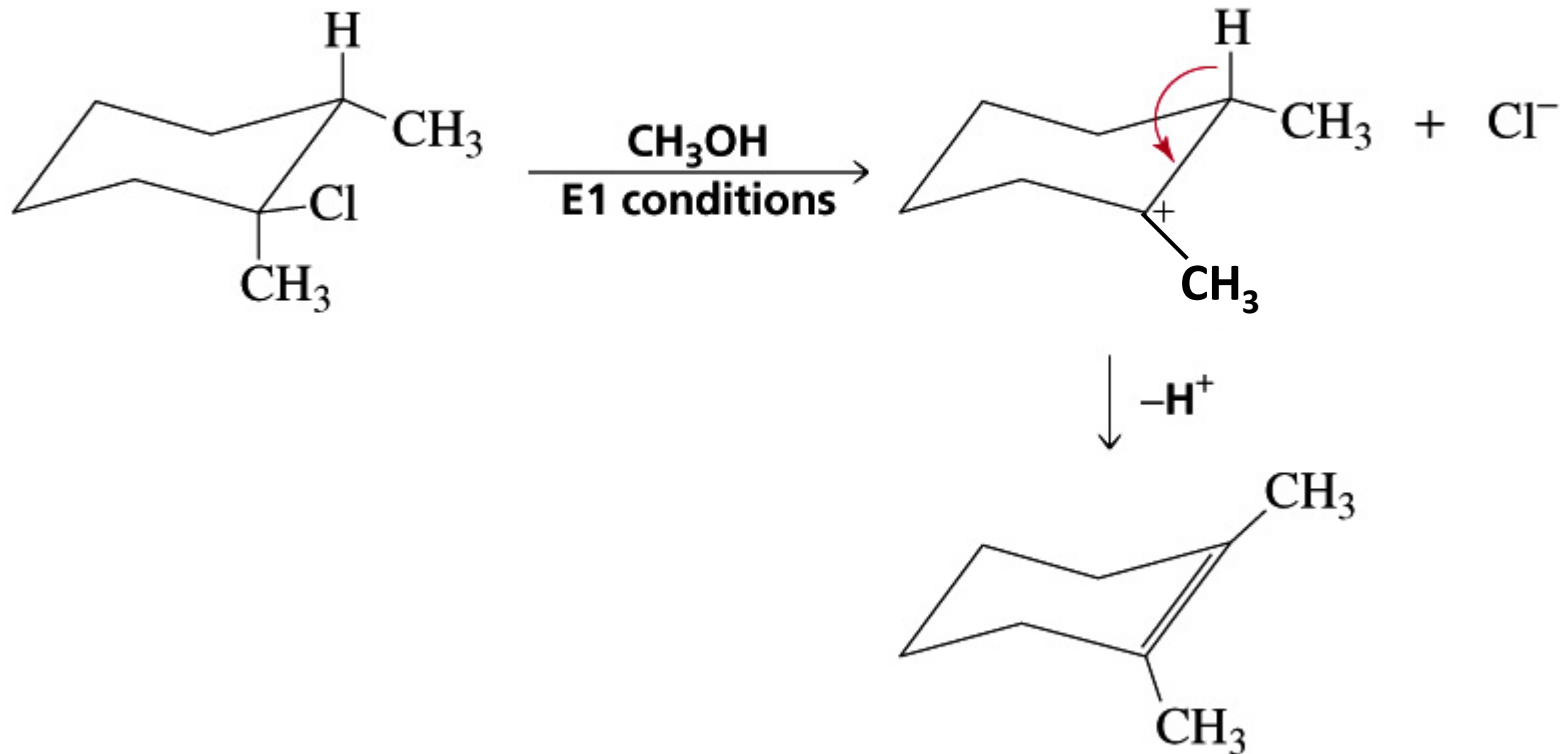


$k(\text{E}_2) (\text{t-BuOK}) \quad 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

# Estereoquímica da Eliminação E1

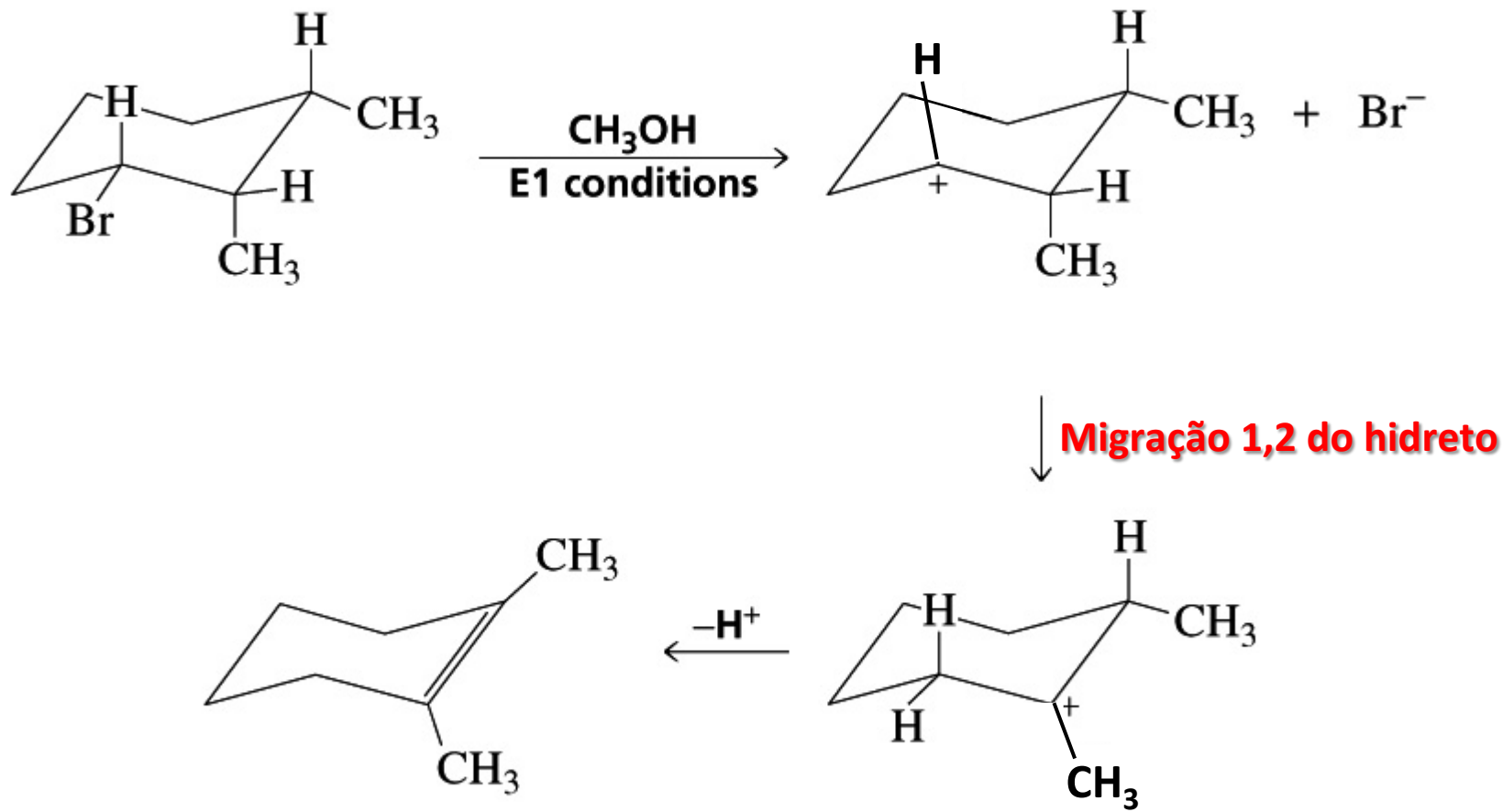
## Eliminação de Sistema Ciclo-Hexânicos



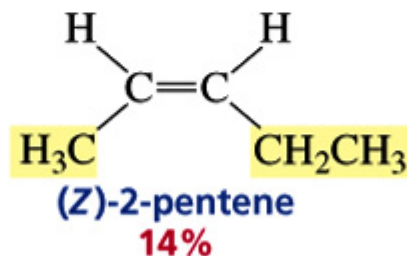
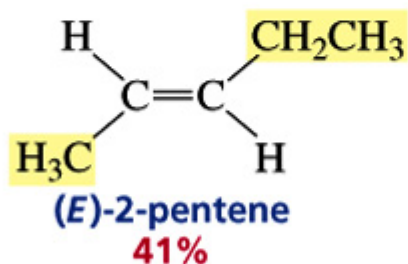
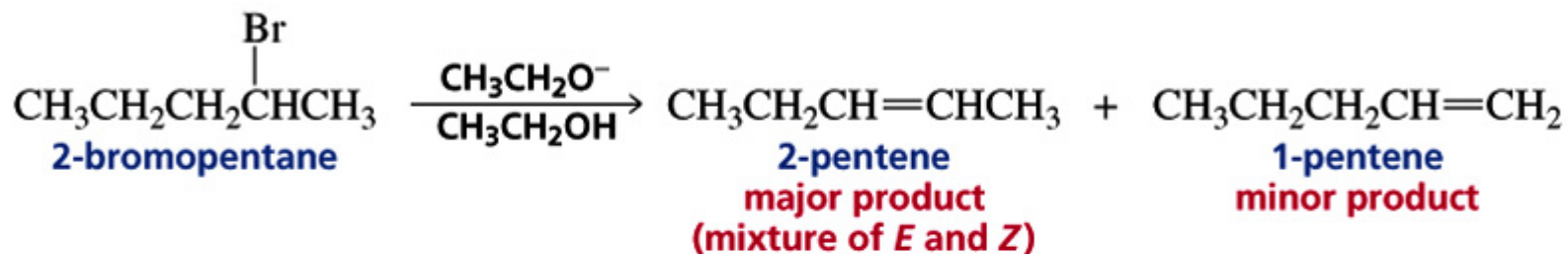
**A reação E1 envolve eliminação anti e sin.**

# Eliminação de Sistema Ciclo-Hexânicos

## Possibilidade de Rearranjos



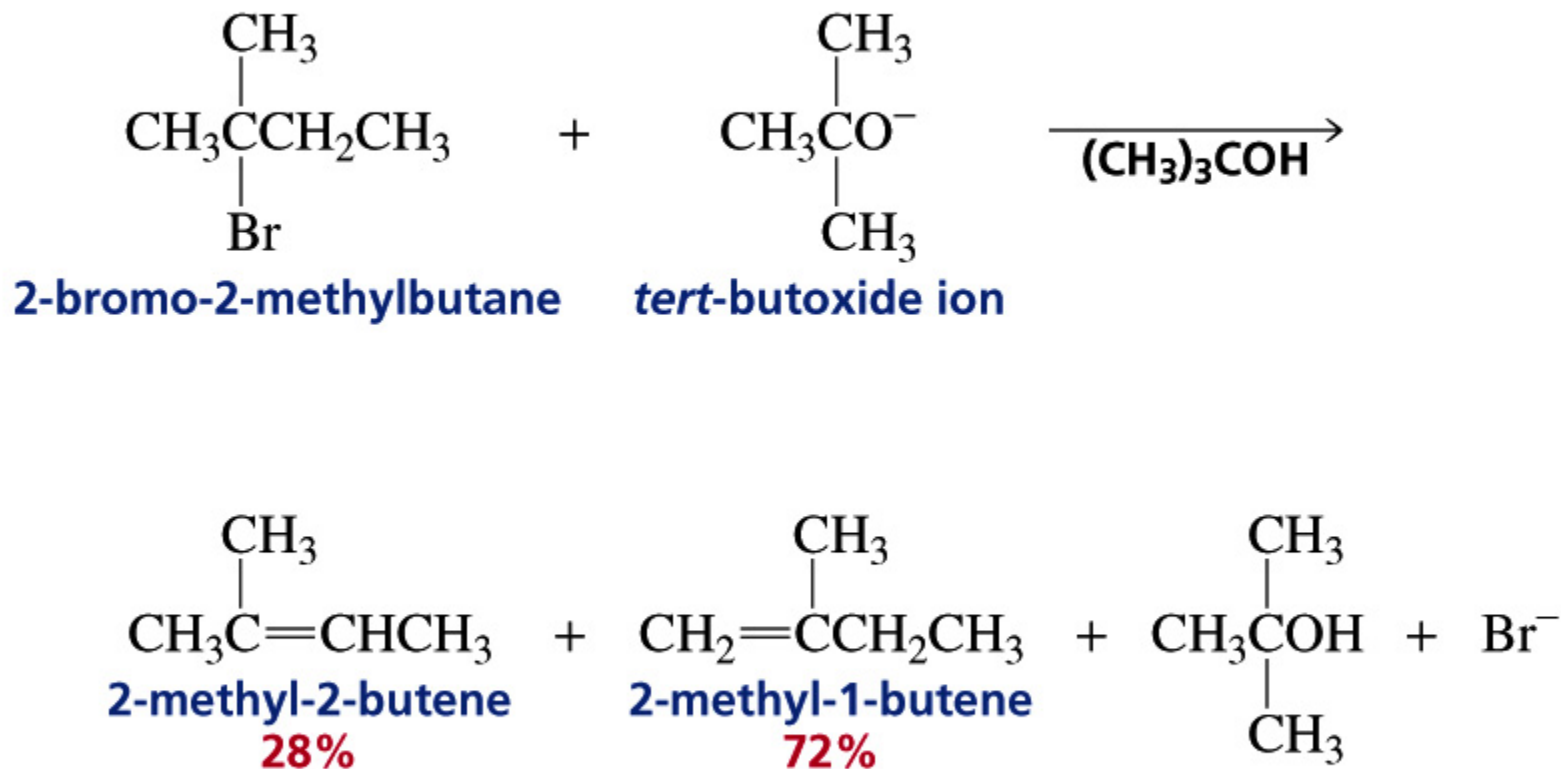
# Regioquímica da Eliminação E2



(i) O alqueno mais estável, mais substituído (hiperconjugação) é formado preferencialmente: estabilização maior da ligação C=C parcial no estado de transição: **Regra de Saytzev**

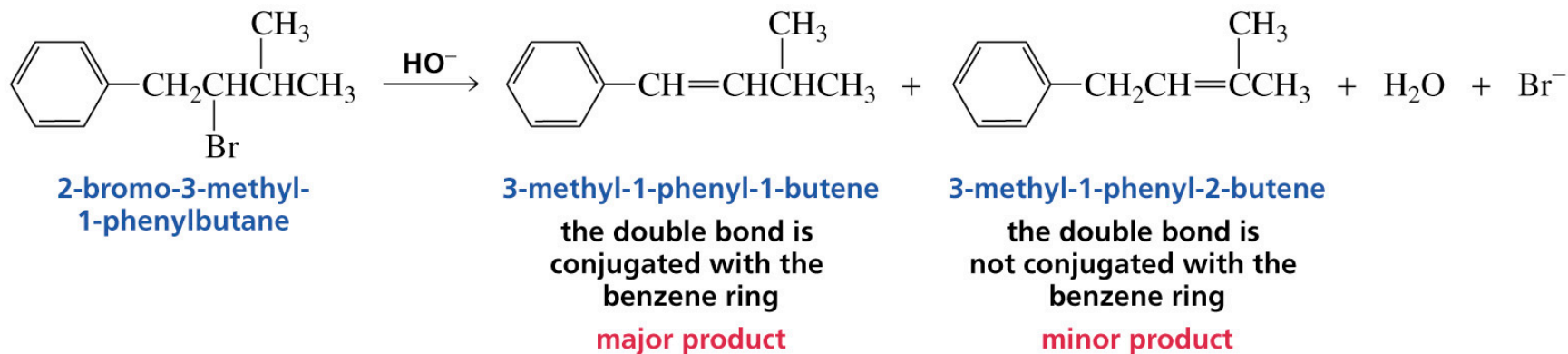
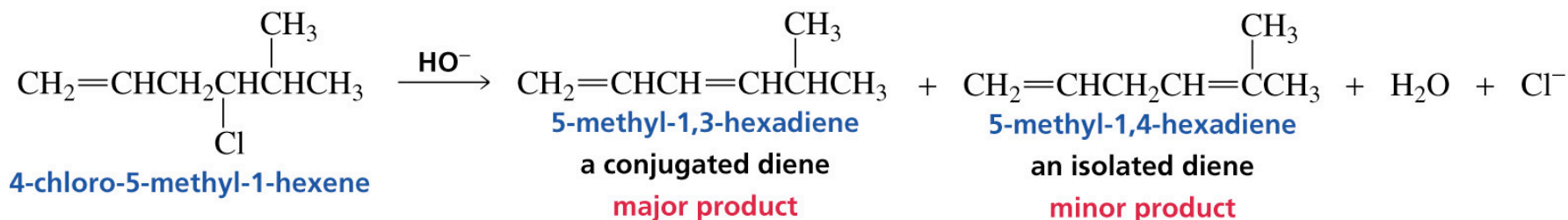
(ii) forma-se maior quantidade da olefina com os grupos mais volumosos em lados opostos (**trans, E**);

## Regioquímica da Eliminação E2



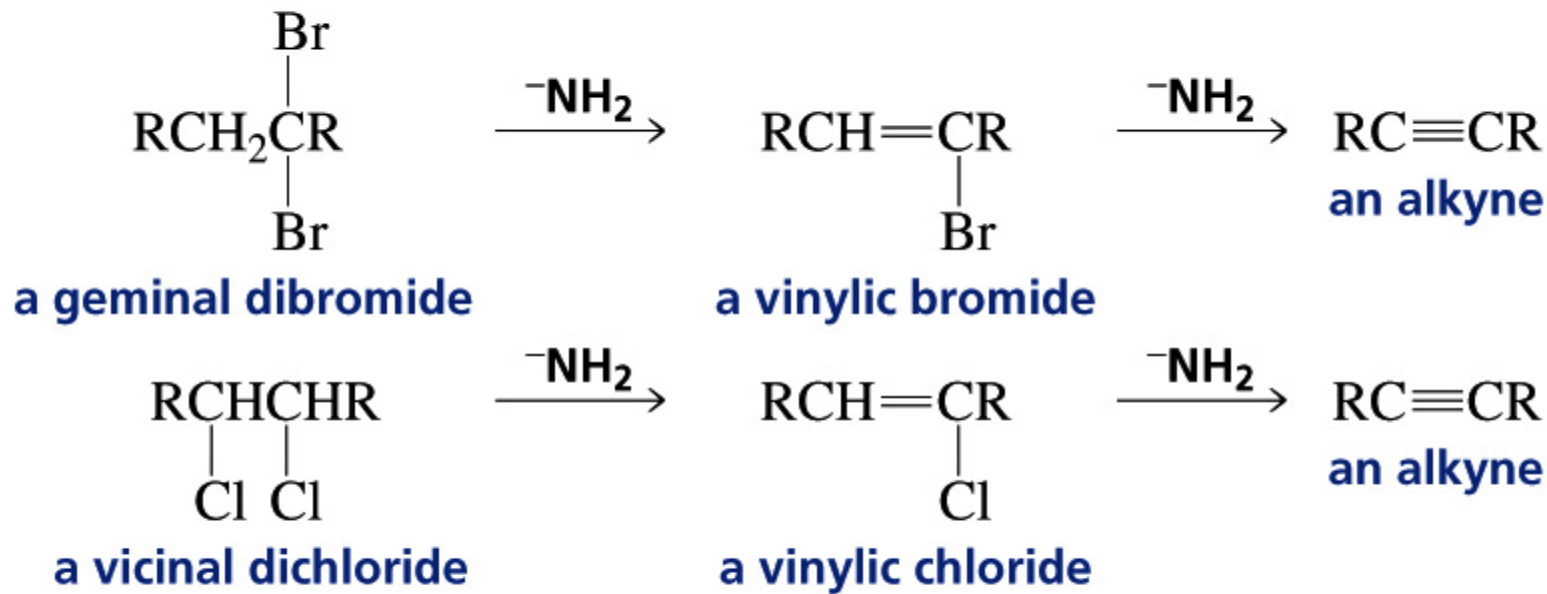
Utilizando-se base com impedimento estérico se obtém mais do produto com dupla menos substituída (Produto Hofmann)

# Regioquímica da Eliminação E2



**Alquenos conjugados são preferidos ao invés de alquenos mais substituídos. Porque? Estabilidade?**

# Eliminação E2 consecutiva: **Formação de Alquinos**



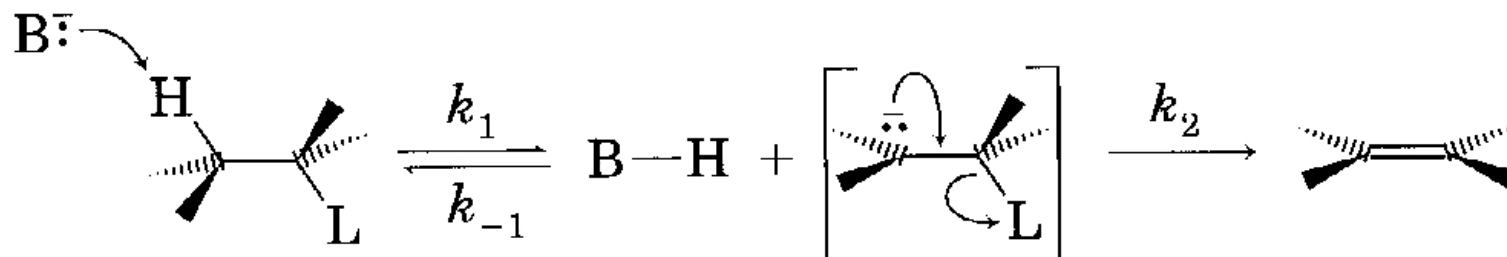


# Regioquímica e Estereoquímica das Reações de Eliminação E1 e E2

- (i) Tanto na E1 quanto na E2 ocorre a formação da olefina mais estável; alqueno mais substituído e *trans*, ou conjugado;
- (ii) Na E1 ocorre esta regioseletividade Saytzev apesar do fato de que se tratar no segundo passo do passo não limitante para a velocidade da reação;
- (iii) O uso de bases impedidas estericamente pode levar à formação preferencial do alqueno menos substituído;
- (iv) As reações E1 e E2\* são **estereosseletivas** para formação de alquenos *trans* (mais estáveis);
- (v) As reações de eliminação E2 podem ser **estereoespecíficas** (eliminação anti), as eliminações E1 não

**\*para reações E2 isso aplica para substratos sem definição estereoquímica.**

# Reações pelo Mecanismo E1<sub>CB</sub>



## Orientação:

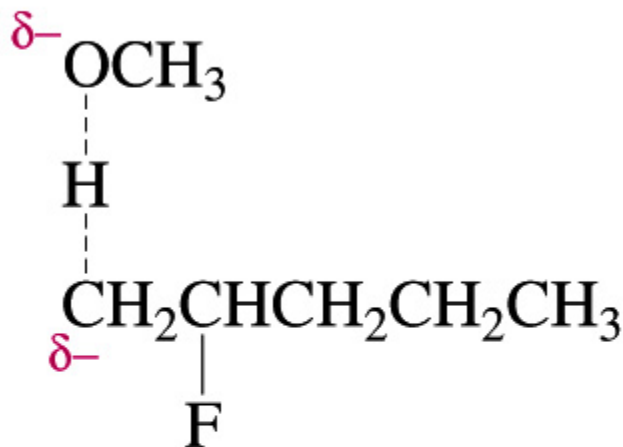
- determinada pela acidez do próton, não pela estabilidade da C=C;
- A orientação **Hofmann** (dupla **menos substituída** é preferencial):
  - (i) Diminuição da acidez por substituintes alquila;
  - (ii) Impedimento estérico.

## Exemplo típico: Eliminação de Hofmann de sais de amônio.

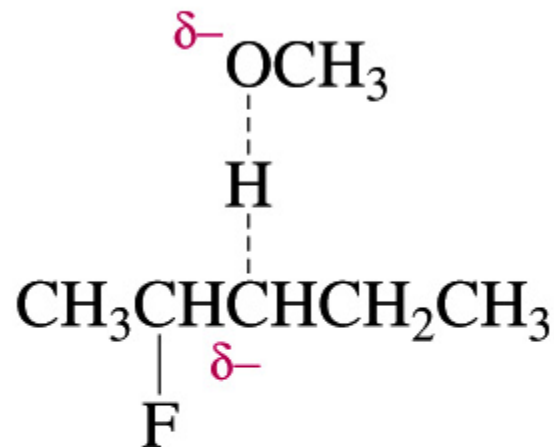
Formação do produto Hofmann explicada pela abstração do próton mais ácido (do carbono menos substituído).

# Mecanismo de Eliminação E1<sub>CB</sub>

## Regio-seletividade: Estabilidade do Estado de Transição



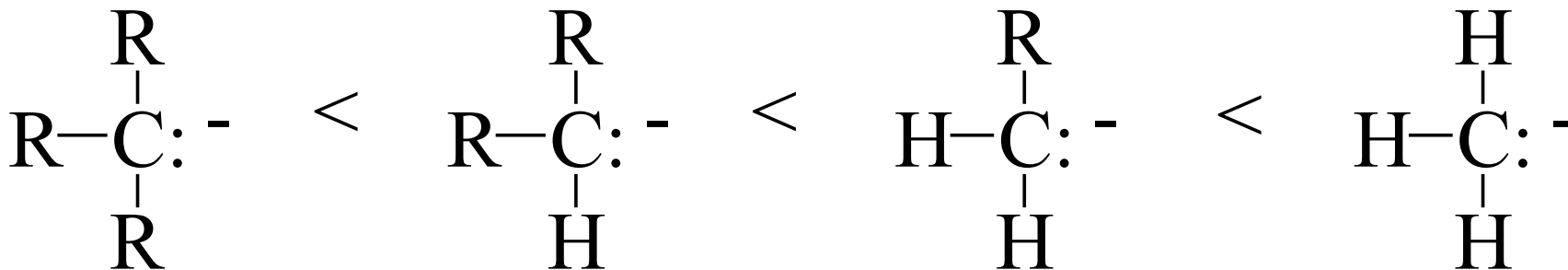
transition state leading to  
1-pentene  
more stable



transition state leading to  
2-pentene  
less stable

Estado de transição da E1<sub>CB</sub> envolve formação de carbânion.

# Estabilidade Relativa de Carbânions



**Carbânion terciário**

**Carbânion secundário**

**Carbânion primário**

**Carbânion metila**

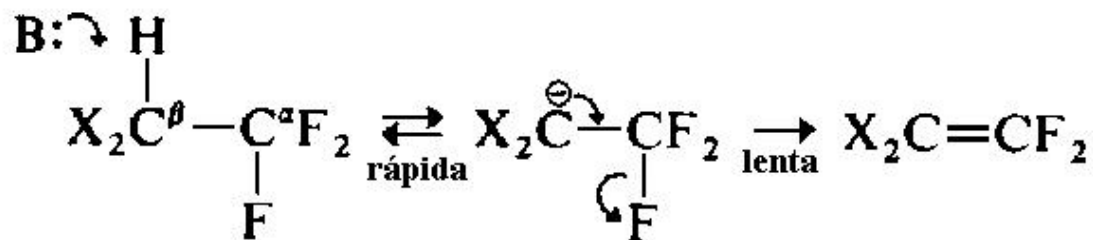
**Menos estável**

**Mais estável**

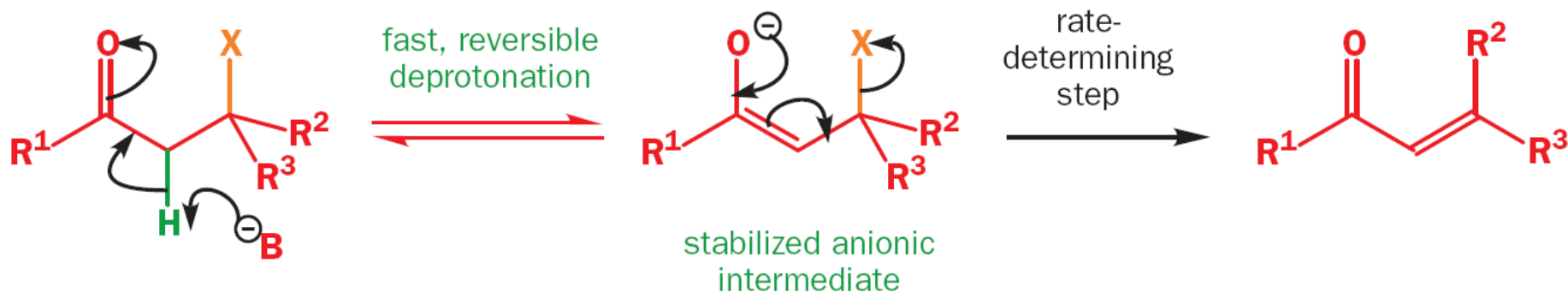
$E1_{cB}$  acontece quando o grupo abandonador é ruim e a base é forte.

# Reações que Ocorrem pelo Mecanismo E1<sub>CB</sub>

## Eliminação de HF de Perfluoroalcanos:



## Formação de compostos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados: **via enolato**



## Eliminação de água a partir de um 'aldol'



### Mecanismo:



best representation of anion adjacent to C=O delocalized on to oxygen

green proton acidified ( $\text{pK}_a$  ca. 20) by adjacent carbonyl group

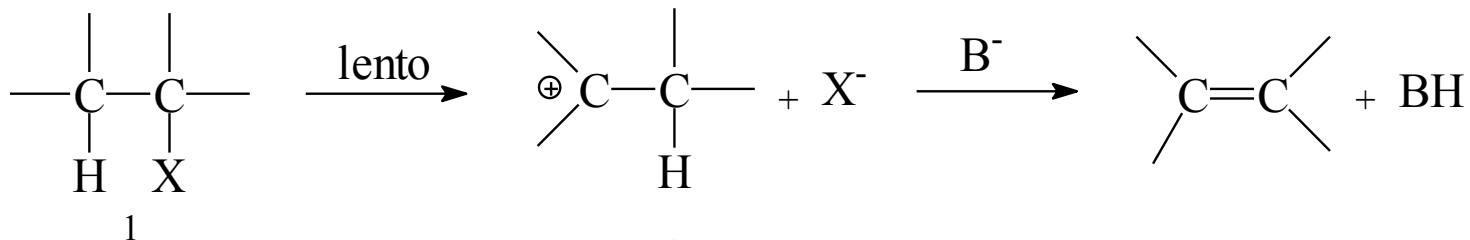


**Regiosseletividade:** a localização da ligação dupla é definida pelo hidrogênio mais ácido.

# Mecanismo de Eliminação E1, E2 e E1<sub>CB</sub>

**E1: eliminação unimolecular:**

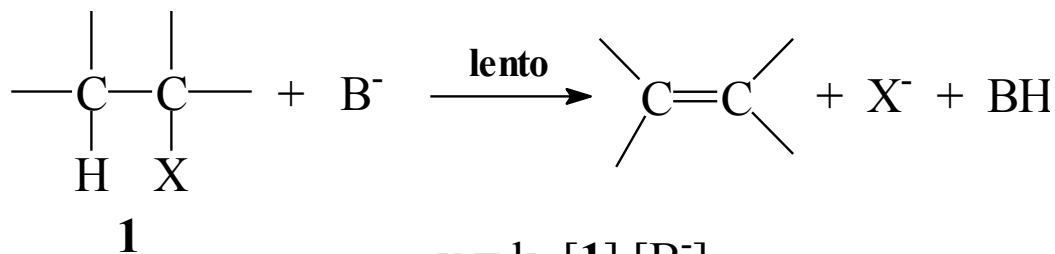
no passo limitante somente a saída do grupo de partida.



$$v = k_1 [\mathbf{1}]$$

**E2: eliminação bimolecular:**

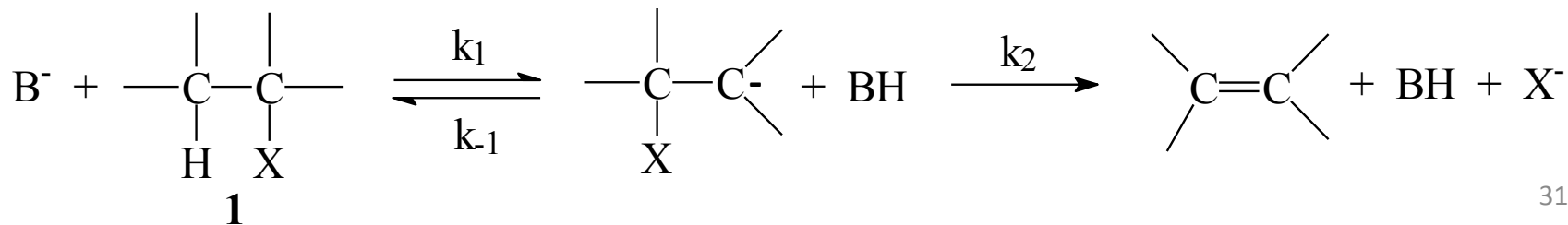
no passo limitante abstração de próton e saída do grupo de partida.



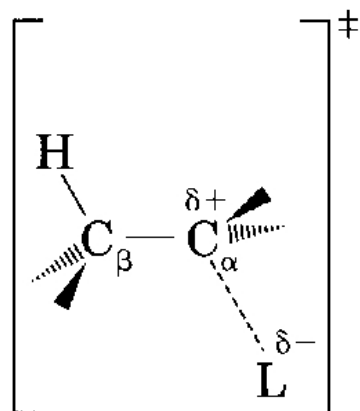
$$v = k_2 [\mathbf{1}] [\text{B}^-]$$

**E1<sub>CB</sub>: eliminação unimolecular *via* base conjugada:**

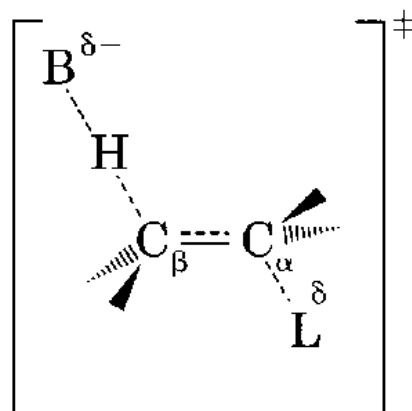
no passo limitante abstração de próton (antes da saída do grupo de partida).



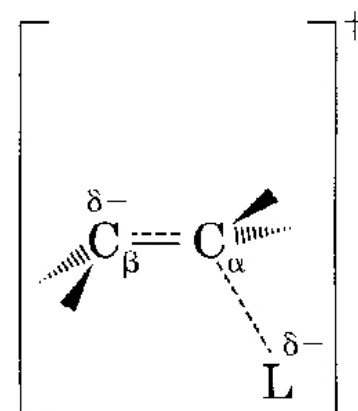
# Estados de Transição para os Mecanismos de Eliminações



**E1**



**E2**



**E1cb**



# Diagramas de Energia Potencial da Reação

