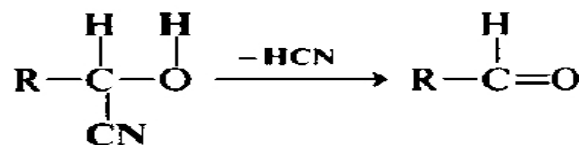
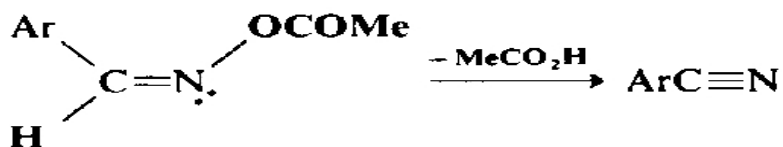
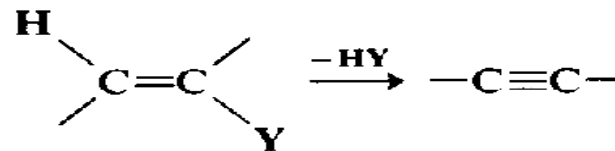
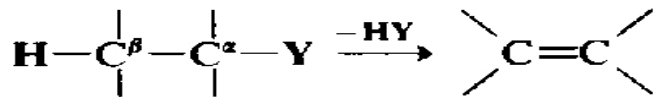
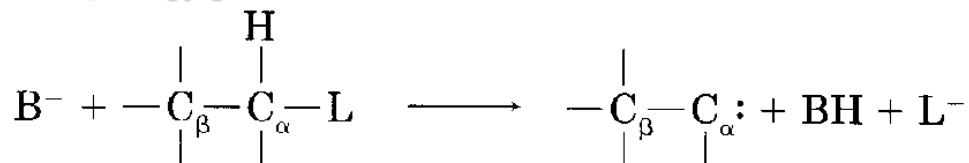


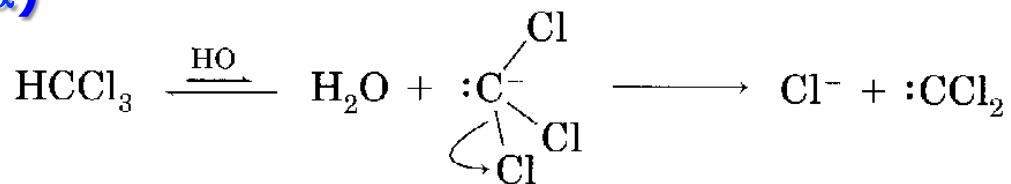
Reações de Eliminação



Eliminação-1,2 (β)

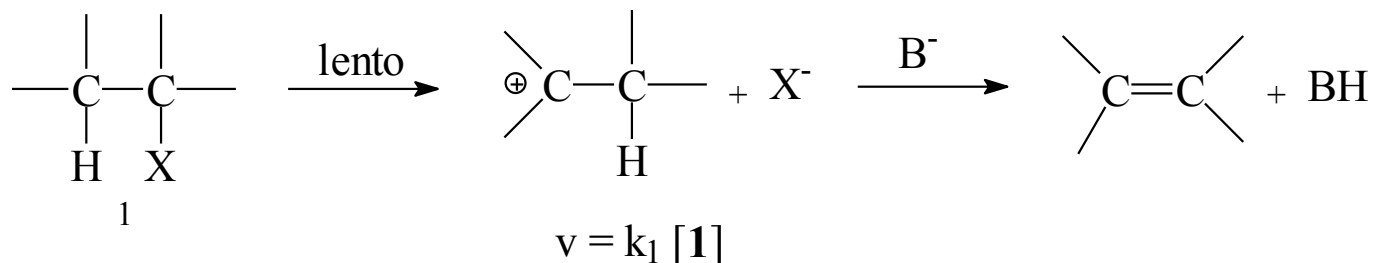


Eliminação-1,1 (α)

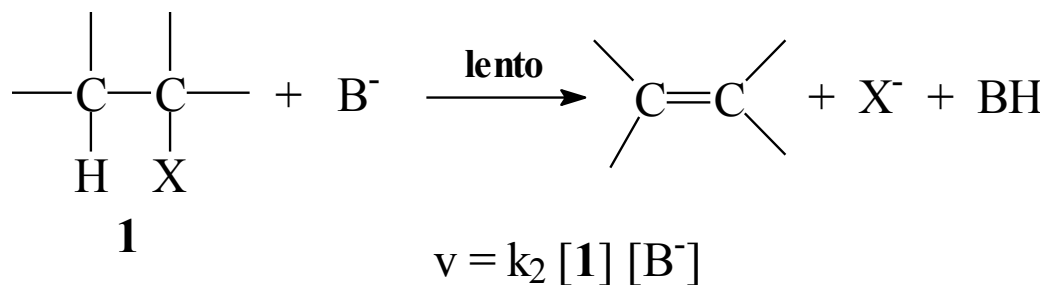


Mecanismos da Eliminação 1,2

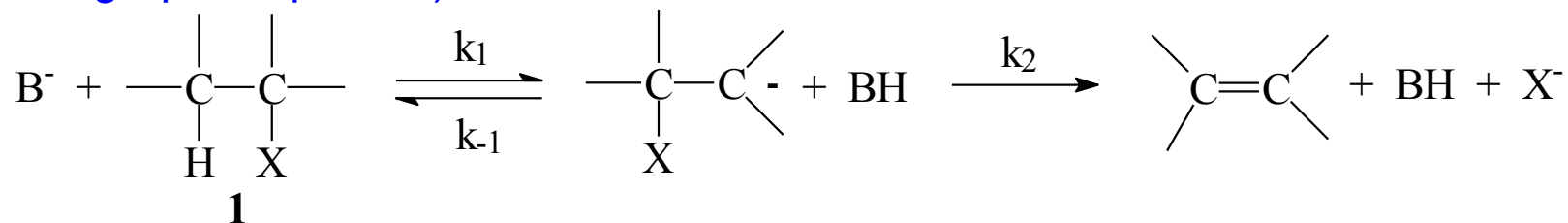
E1: eliminação **unimolecular**: no passo limitante somente a saída do grupo de partida



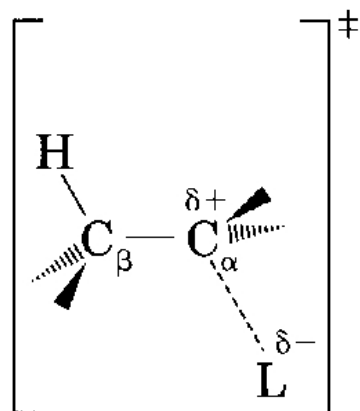
E2: eliminação **bimolecular**: no passo limitante abstração de próton e saída do grupo de partida:



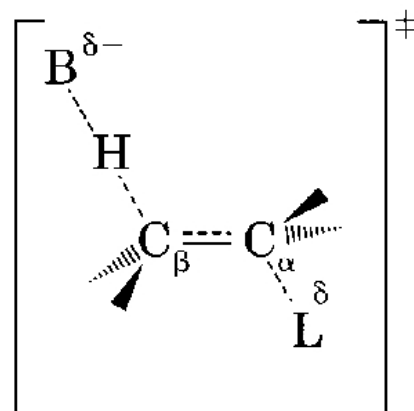
E1cB: eliminação **unimolecular via base conjugada** ('conjugated base': CB): no passo limitante (ou em um pré-equilíbrio rápido) abstração de próton (antes da saída do grupo de partida).



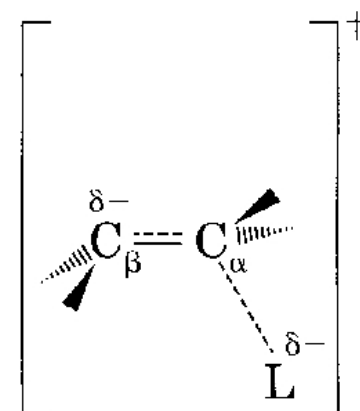
Estados de Transição para os Mecanismos de Eliminações-1,2



E1



E2



E1cb

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

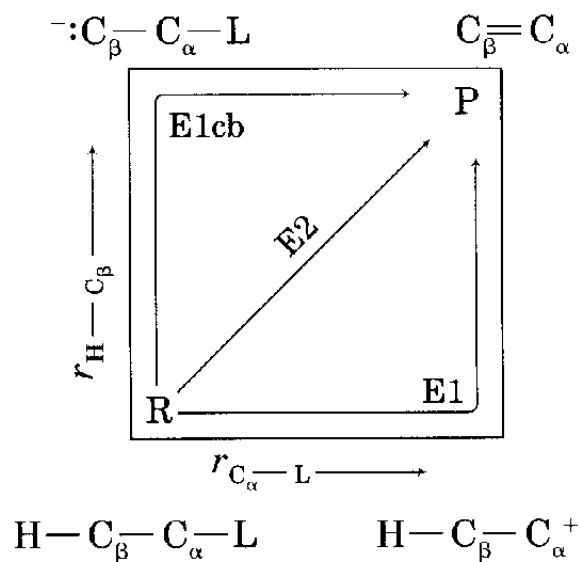
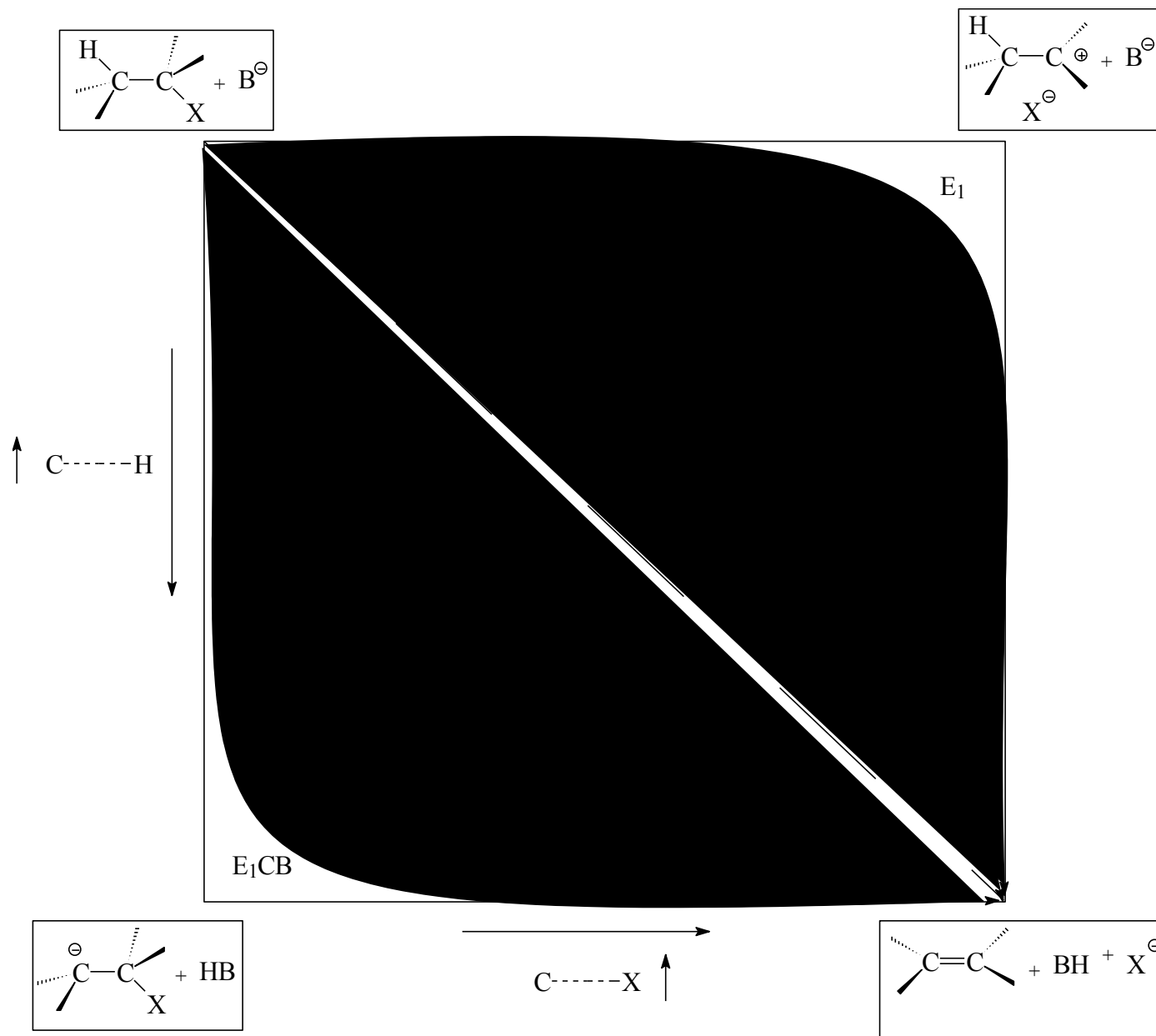
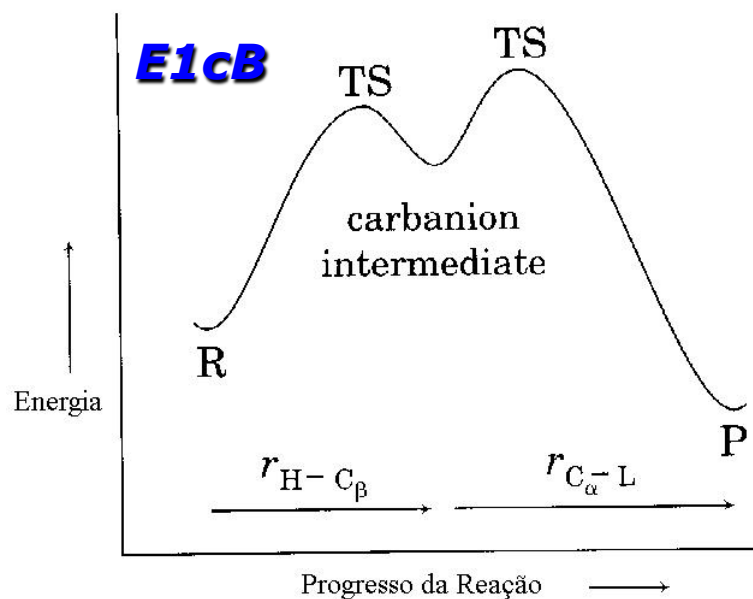
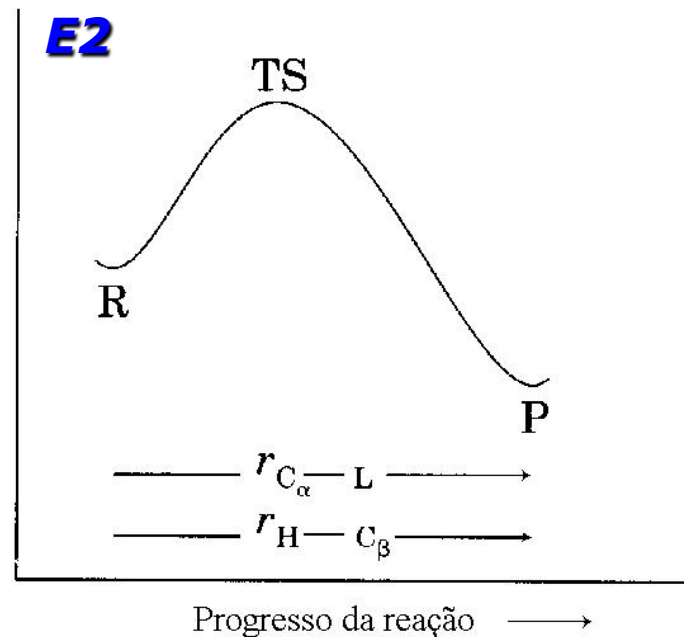
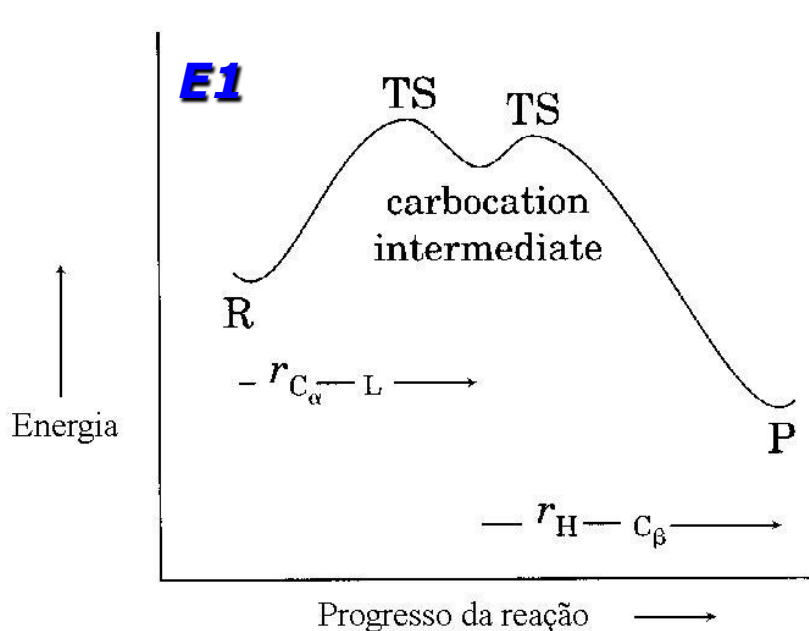


Diagrama bidimensional da reação: More O'Ferrall - Jencks

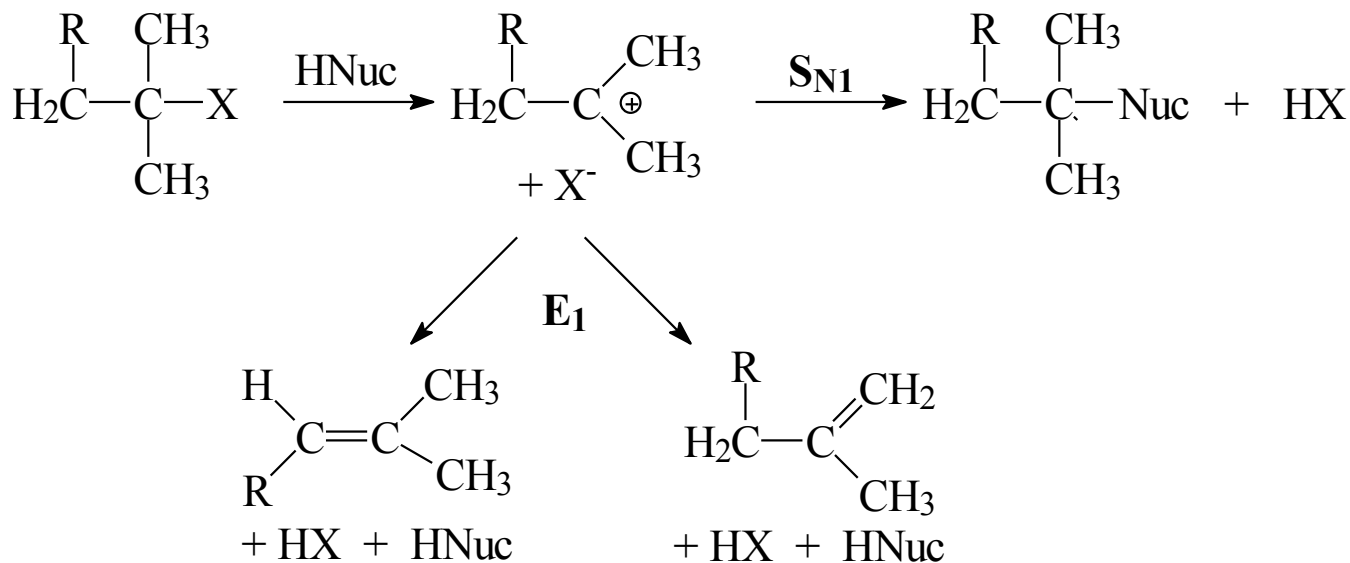


Diagramas de Energia Potencial da Reação



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);

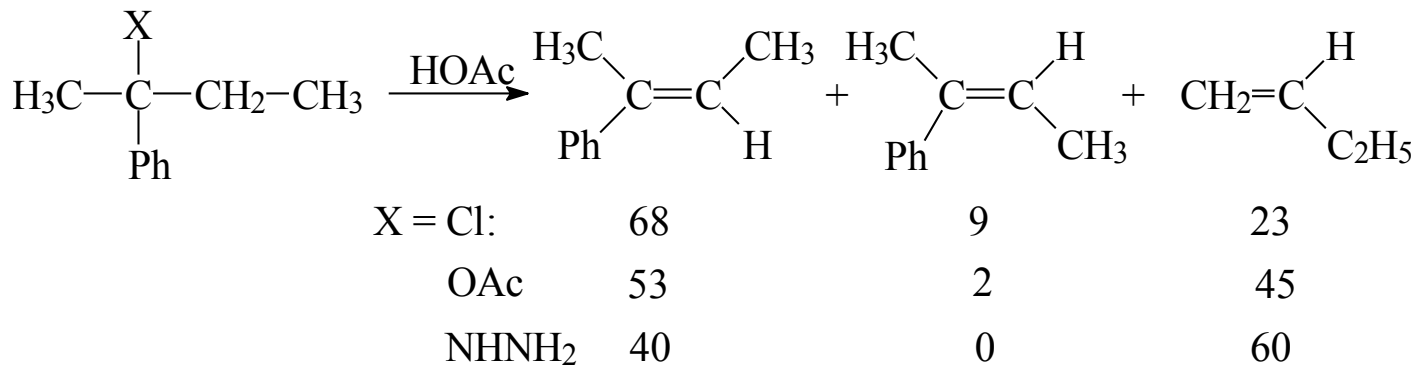
E_1 aumenta com a ramificação:



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:

Cl < OAc < NHNH₂;

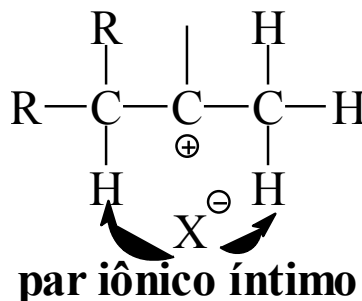
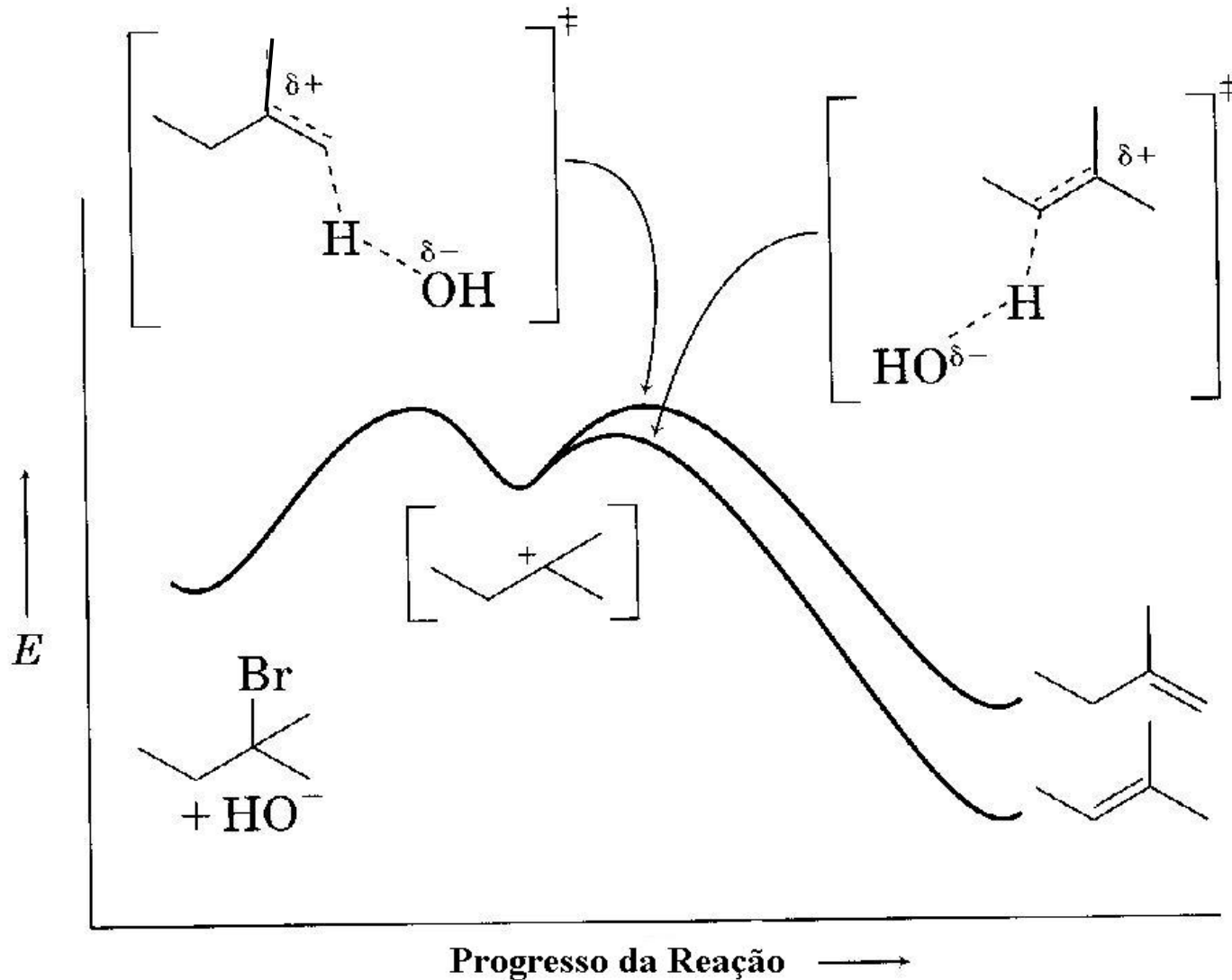
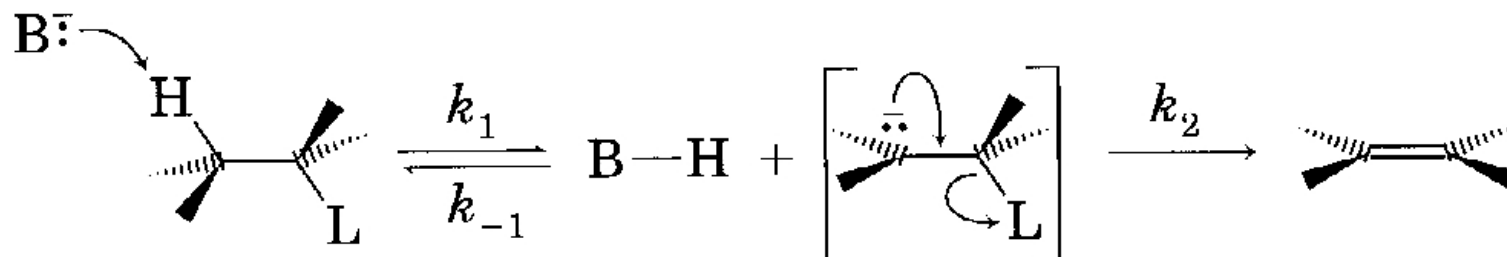


Diagrama de coordenadas da reação de 2-bromo-2-metilbutano para 2-metil-1-buteno e 2-metil-2-buteno por E1



Reações pelo Mecanismo E1cB



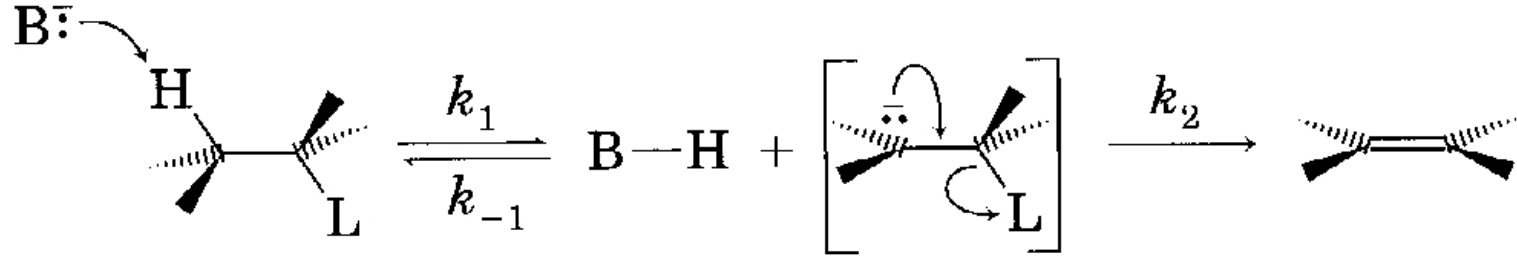
Orientação:

- 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 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).

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

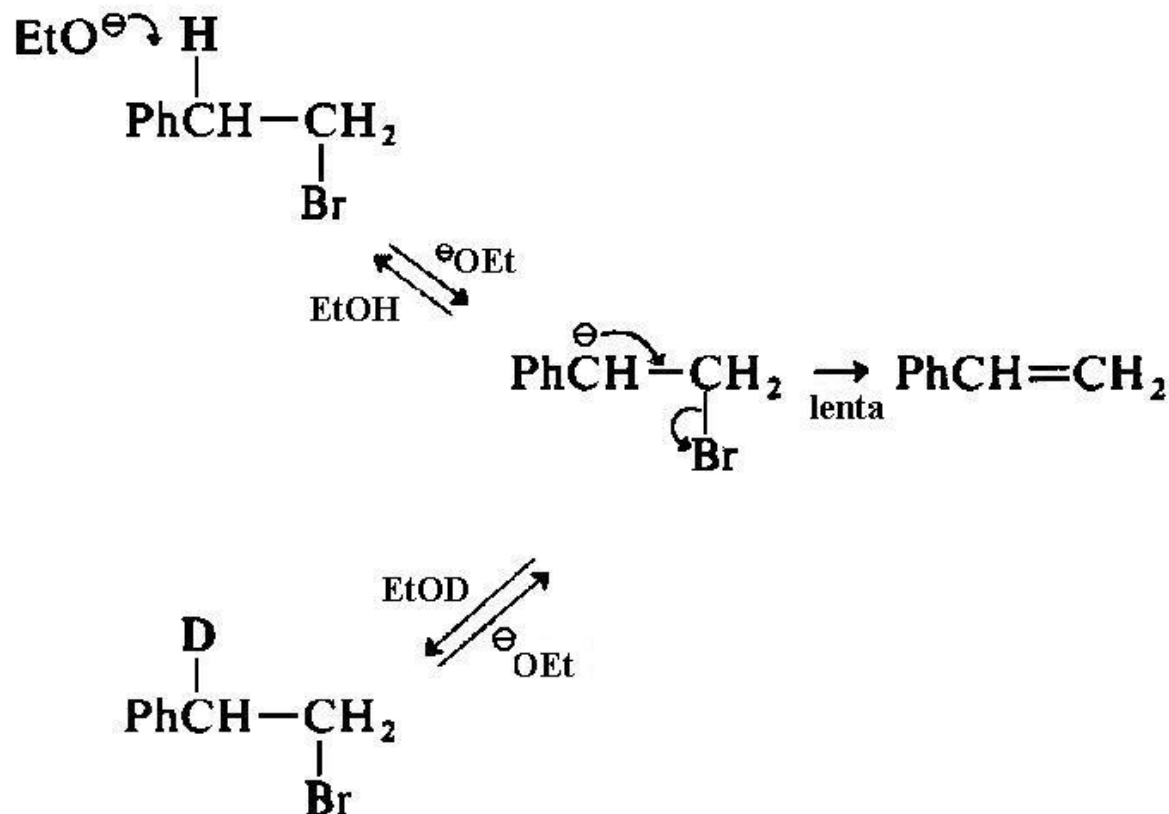
$v = k_{\text{obs}} [\text{RL}]$, v não depende da $[\text{B}^-]$; indistinguível da E1.

(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 E1cB?

Reação de Eliminação de HBr com Etóxido

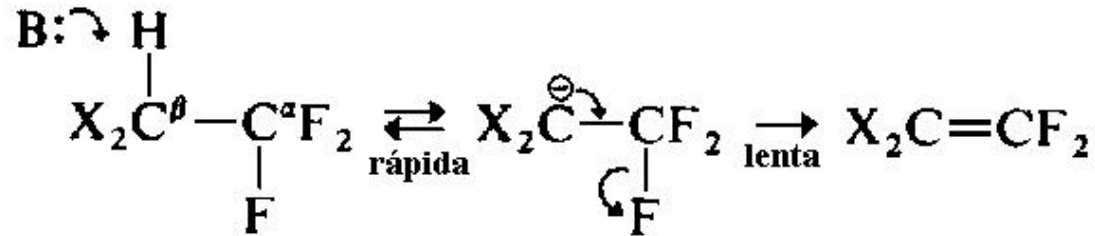


Não ocorre a incorporação de deutério do solvente no haleto de partida ('que não reagiu'). Este resultado indica E2 ou E1cB?

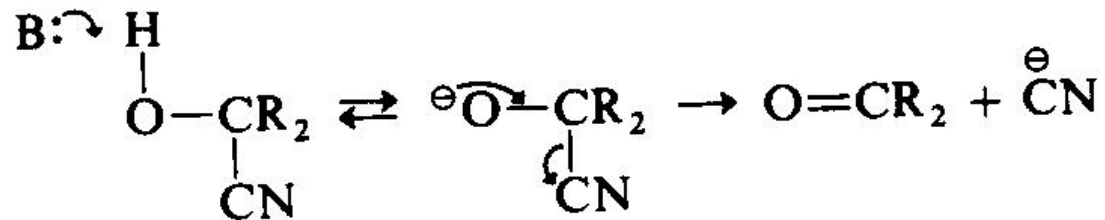
São poucas as reações que ocorrem pelo mecanismo E1cB porque $\Delta H^{\ddagger}(\text{E1cB}) > \Delta H^{\ddagger}(\text{E2})$ por 7-14 kcal/mol. (porque isso?)

Reações que Ocorrem pelo Mecanismo E1cB

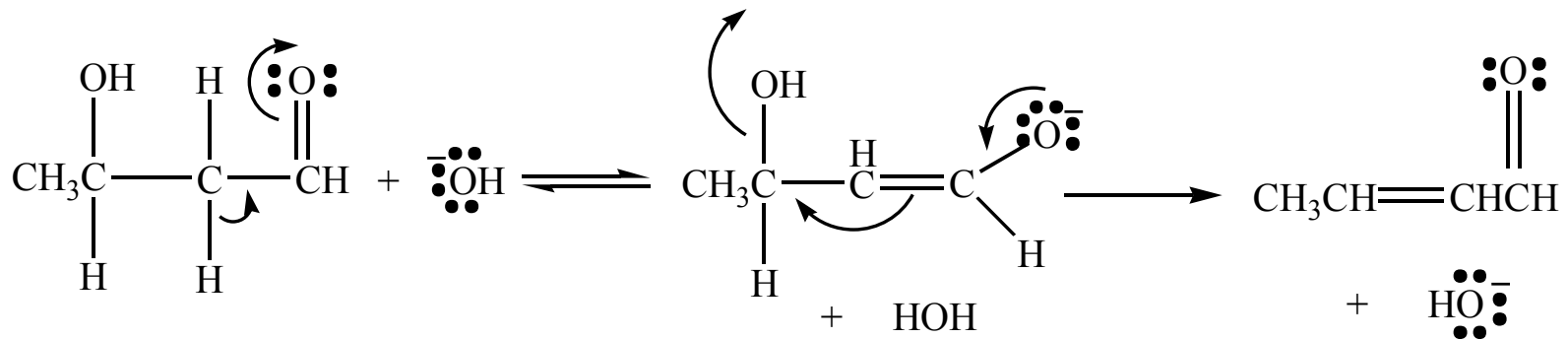
Eliminação de HF de Perfluoroalcanos:



Eliminação de HCN de Ciano-Hidrinas:

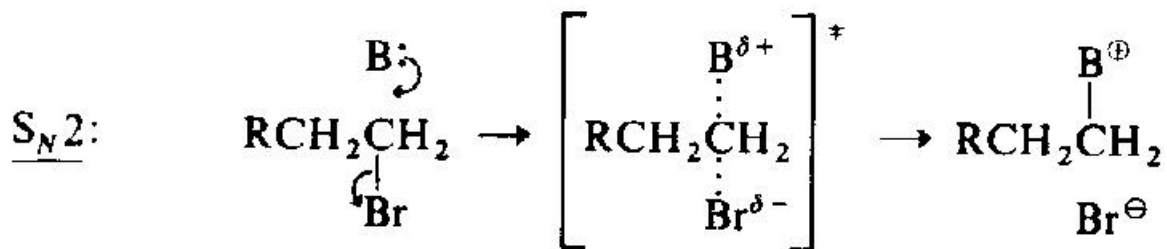
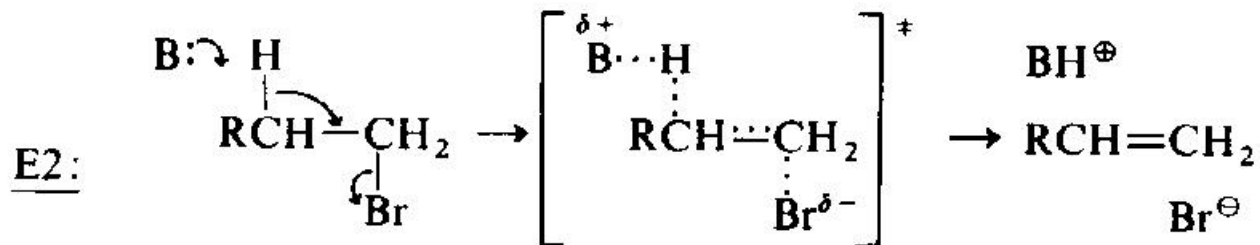


Eliminação de Água de Aldois: via enolato



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: $^-NH_2 > ^-OR > ^-OH$.

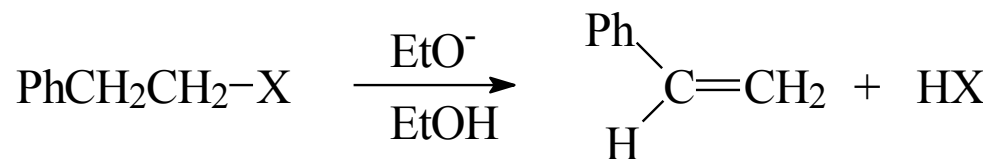


Reatividade em Reações E2

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

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

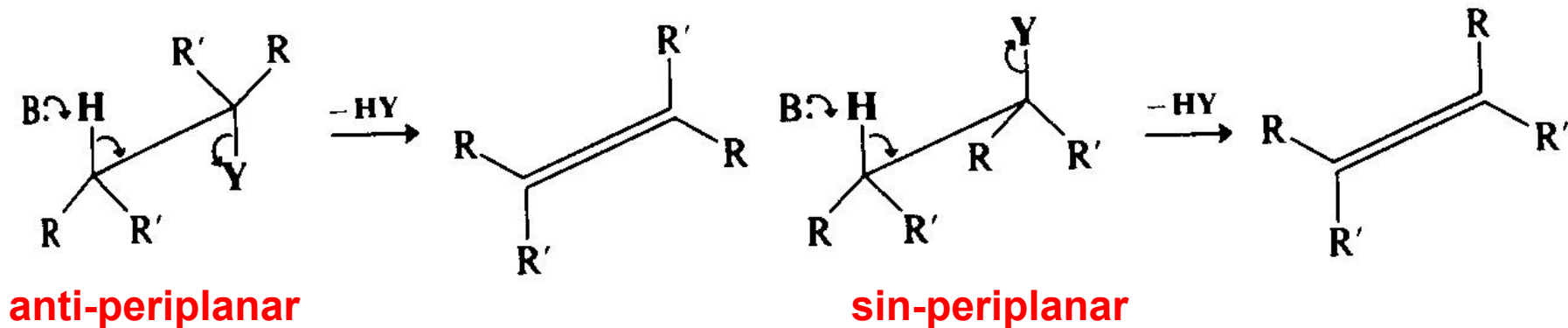
Qualidade do GP:



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

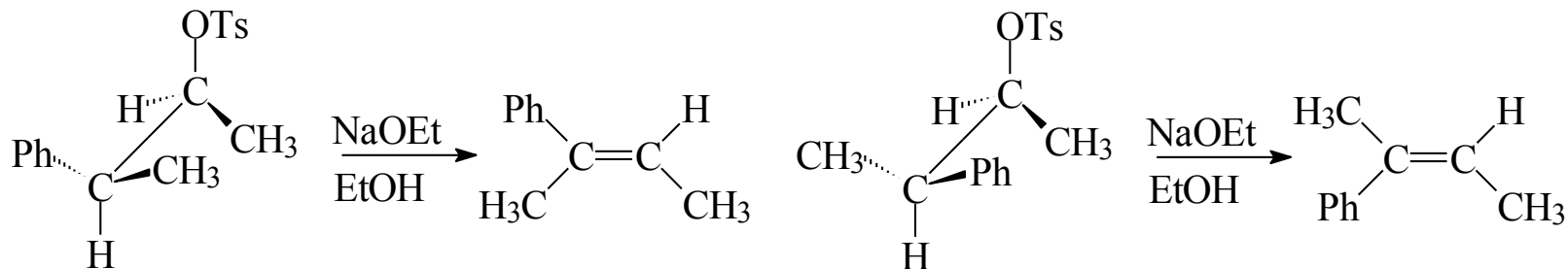


Eliminação **periplanar** (sin ou anti) favorecida, com H, C^β, C^α e Y no mesmo plano, pois os orbitais **p** que estão se formando no C^β, C^α estão **paralelos**, com **sobreposição eficiente** para formar a ligação π.

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.**

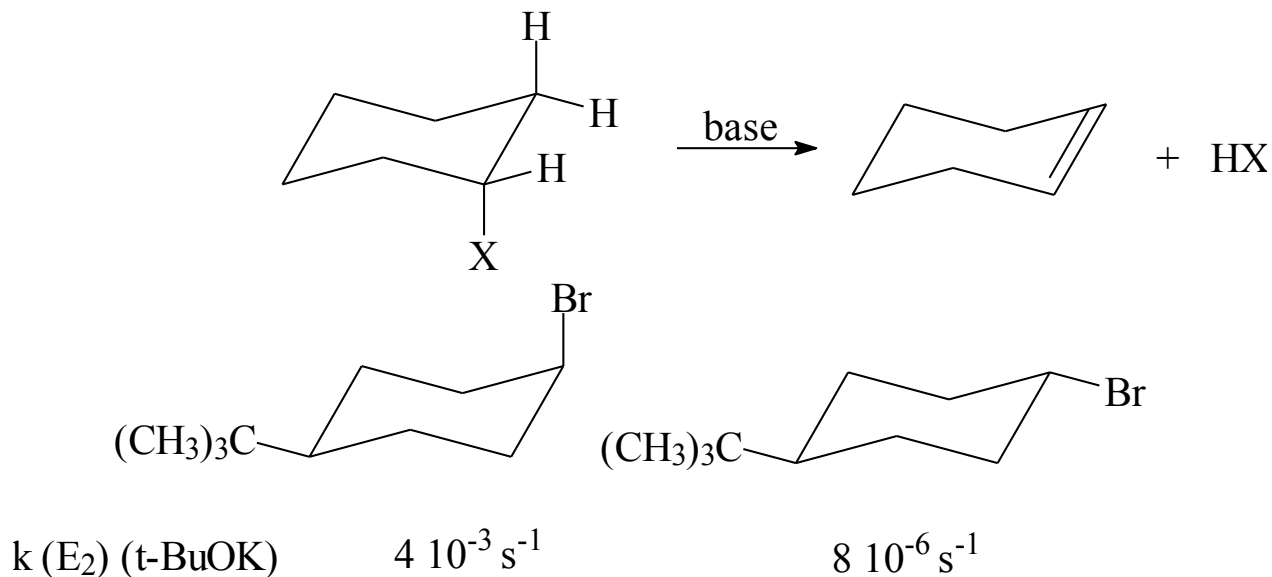
Estereoquímica da Eliminação E2: ANTI

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



Eliminação **ANTI** é preferencial com bons grupos de partida.

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

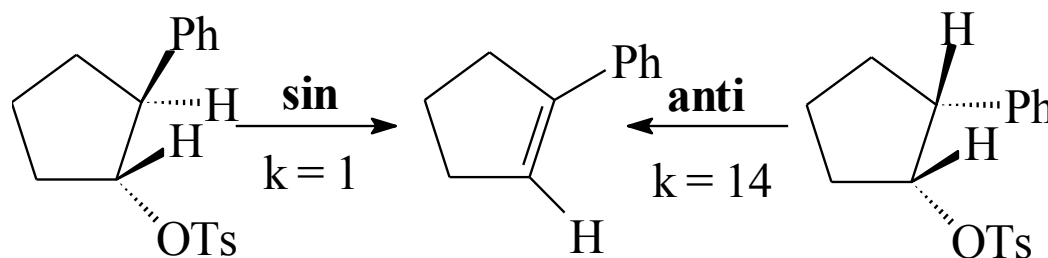


Eliminação E2 SIN e ANTI em Sistemas Cíclicas

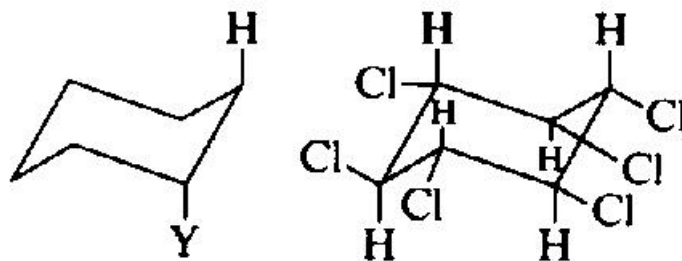
Participação da eliminação SIN em sistemas cíclicas:

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**;

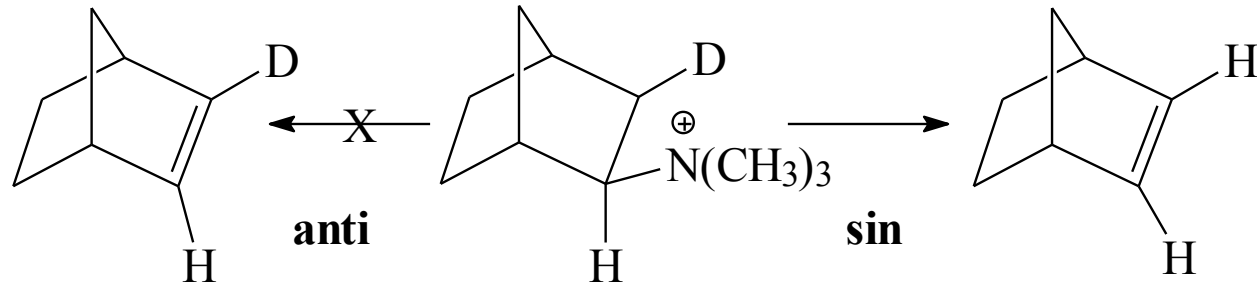


Um exemplo da preferência de ciclo-hexano para eliminação *anti* (conformação trans-diaxial) é que o estereoisômero do 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclo-hexano mostrado abaixo reage muito mais lento *que todos os outros isômeros* de C₆H₆Cl₆.



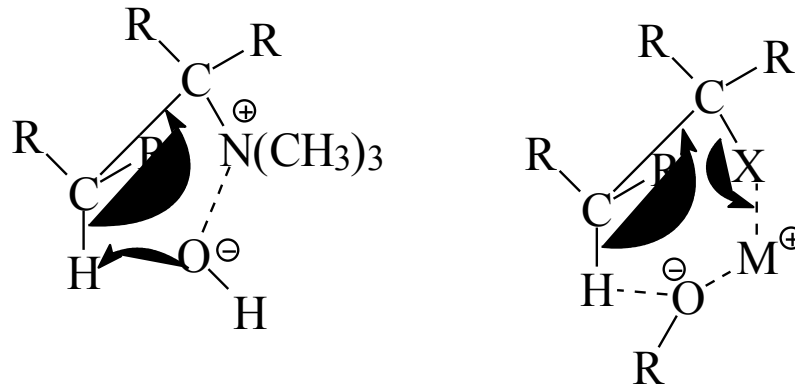
Eliminação E2 com Preferência para SIN

Sistemas bicíclicos:



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

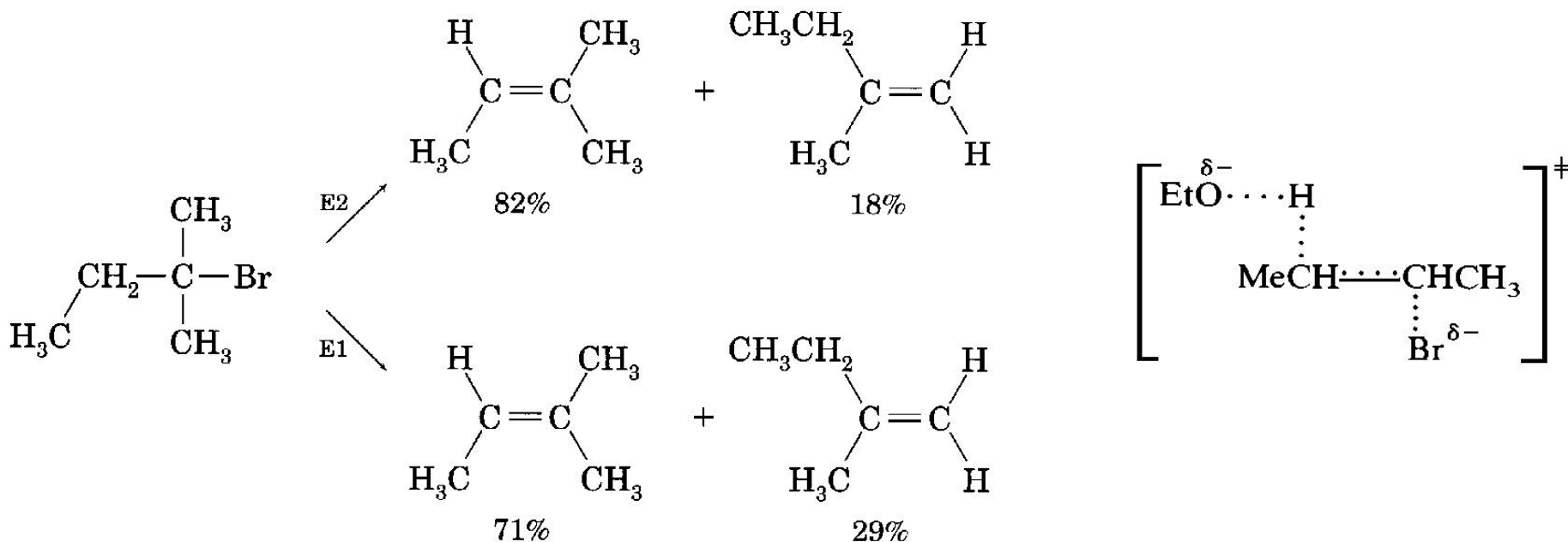
Eliminação SIN em sistemas acíclicas:



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

Regioquímica da Eliminação E2: Orientação Saytzev versus Hofmann

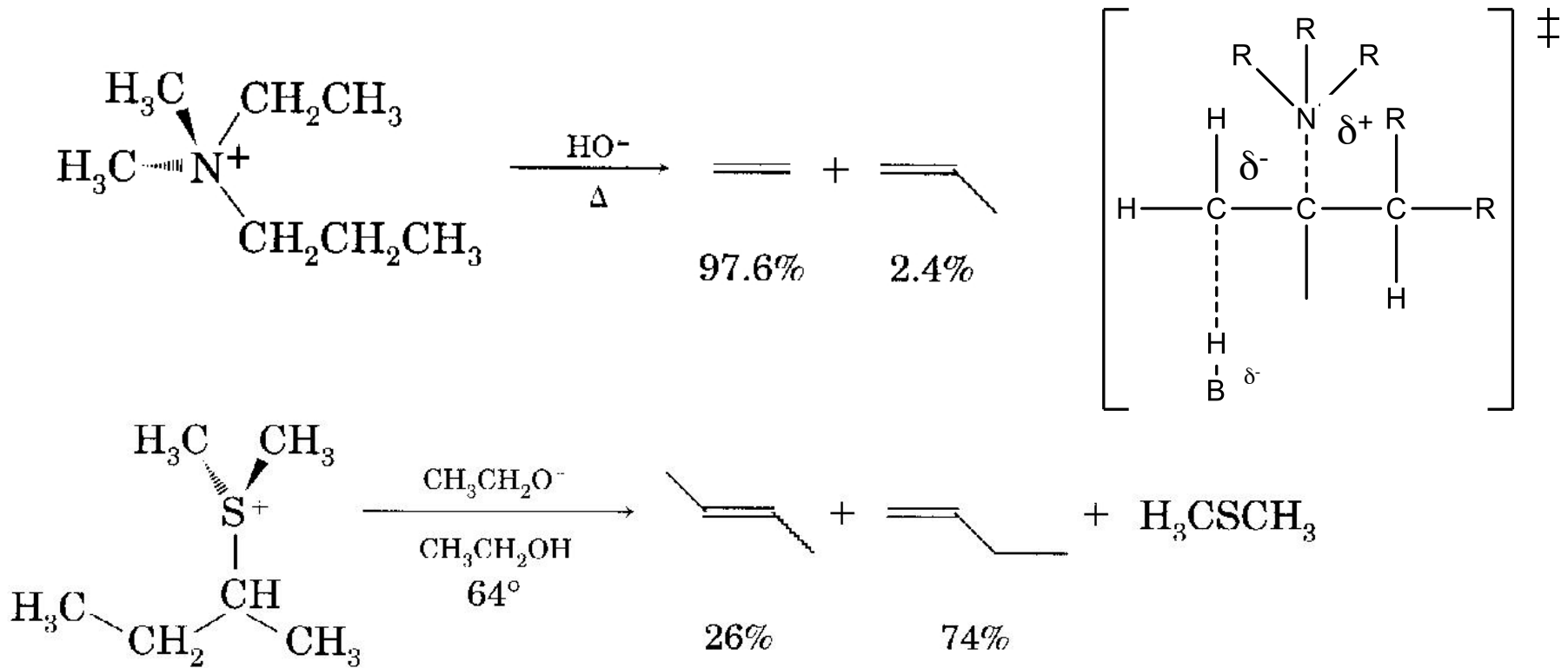
A regra de Saytzeff indica a formação do alceno mais substituído (mais estável) e é válida para E1 e E2, o que pode ser explicado pelo postulado de Hammond (vide transparência 9 para E1):



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 $RCH_2C(CH_3)_2Br$ com piridina e EtONa:

R	1-Alceno (%) Piridina	1-Alceno (%) EtONa
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:

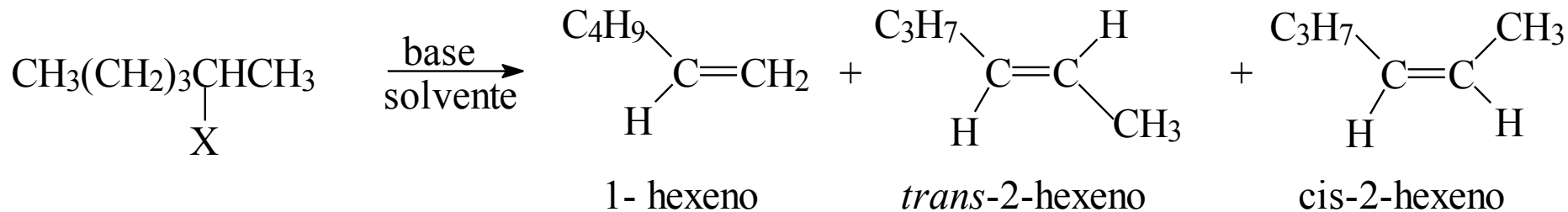
GP	% 1-penteno	% <i>cis</i>-2-penteno	% <i>trans</i>-2-penteno
Br	31	18	51
OTs	48	18	34
(CH ₃) ₂ S ⁺	87	5	8
(CH ₃) ₃ N ⁺	98	1	1

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		70	21	9
I	<i>t</i> -BuO ⁻ / <i>t</i> -BuOH	78	15	7
Cl		91	5	4
F		98	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*

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.

Exemplo: A solvólise de Me_3CBr e EtMe_2CBr 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.

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

A ordem de eliminação (E1 e/ou E2) é: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$:

(i) maior estabilidade do carbocátion (E1);

(ii) aumento na estabilidade do alceno (E2);

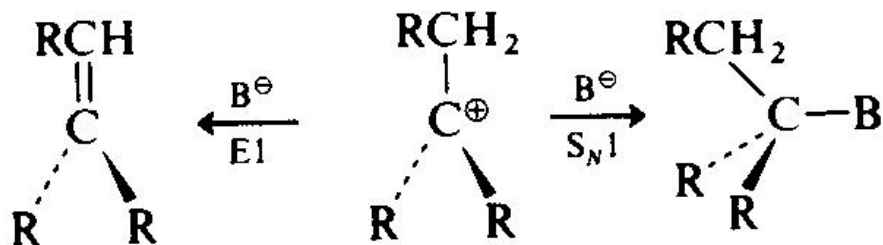
(iii) diminuição na velocidade de substituição (impedimento estérico).

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

EtBr \rightarrow 1% alceno

PhCH₂CH₂Br \rightarrow 99% alceno

Concorrência entre Eliminação e Substituição



Para E1/S_N1, aumento do volume favorece a eliminação, porque não há mudança na hibridização entre o carbocátion e o alceno (sp²).

Aumento do volume da base também favorece eliminação, assim Me₃CO⁻ é melhor que EtO⁻ para a obtenção do produto de eliminação.

O efeito do grupo de partida (GP) sobre a velocidade das reações E1 e S_N1 é maior (quebra total C-GP) que para as reações E2 e S_N2 (quebra parcial).

Porém, o grupo de partida pode influenciar a relação entre E2 e S_N2 e não de E1 e S_N1. A concorrência entre substituição e eliminação ocorre somente após formação do carbocátion e a saída do GP.

Para a concorrência entre E2 e S_N2: Me₃N⁺ > Me₂S⁺ > Br > Tos para a obtenção do produto de eliminação

O uso de bases que são Nuc fracos (Et₃N, piridina) favorece reações de eliminação. E o uso de bons Nuc que são bases fracas favorece a substituição.