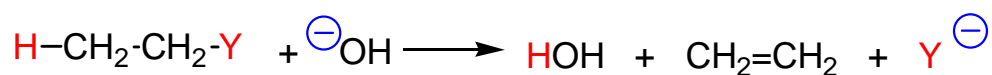


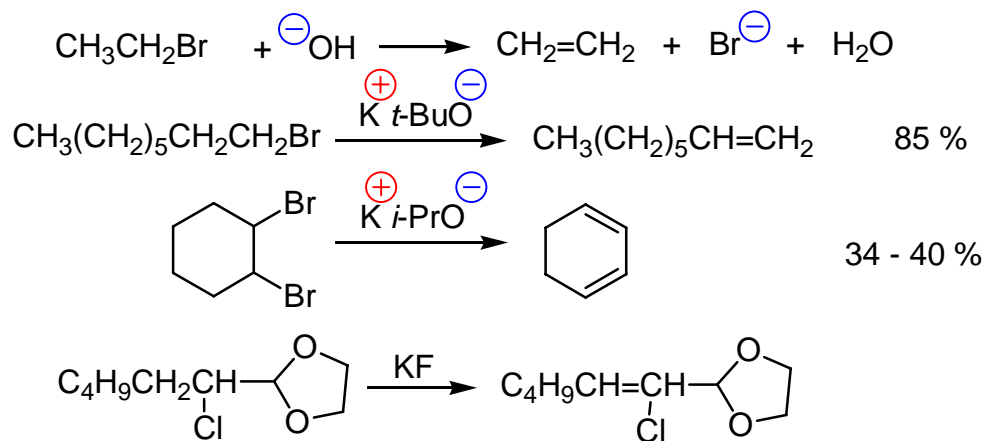
ELIMINAÇÃO NUCLEOFÍLICA (induzida por base)

Eliminação formando C=C

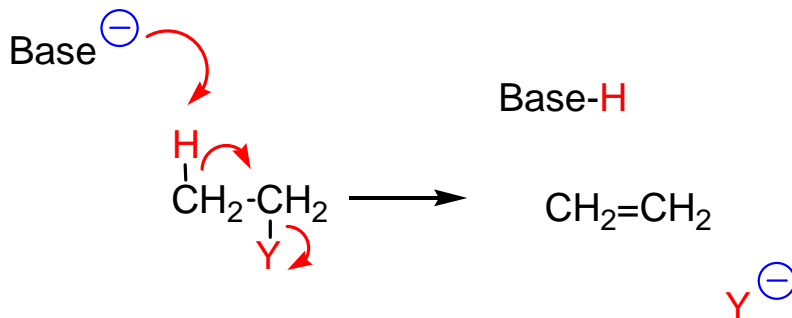
Genericamente:



Exemplos:



O que ocorre?

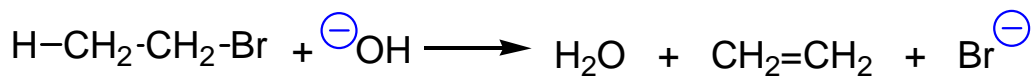


- Como a eliminação de **H** e **Y** ocorre de carbonos vicinais \Rightarrow "eliminação-1,2" ou "eliminação- $\alpha\beta$ " ou " β -eliminação"
- Como a eliminação envolve a quebra de duas ligações: **H-C** e **C-Y**, a seqüência pode ser:

1° quebra	2° quebra	mecanismo
H-C e H-Y	----	E2
C-Y	H-Y	E1
H-C	C-Y	E1cB

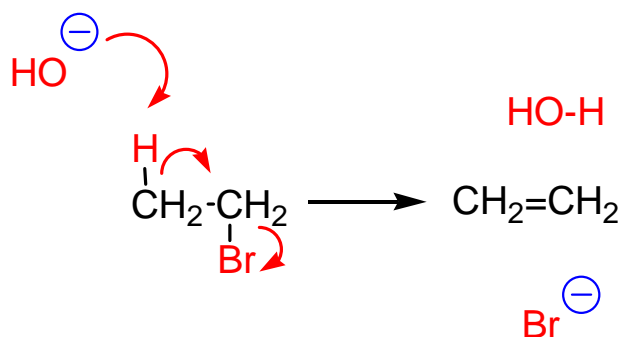
E2

- É o equivalente ao S_N2 da substituição nucleofílica em C sat.
- Para a reação:



$$v = k [\text{H-CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}] [\ominus\text{OH}]$$

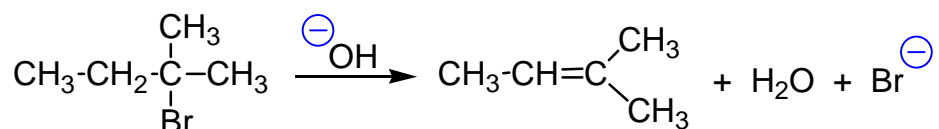
- Portanto, o mecanismo envolve colisões entre os dois reagentes, com quebra simultânea das ligações **C-H** e **C-Y**



- Evidências para esse mecanismo:
 - ⇒ Observa-se efeito isotópico cinético quando se utiliza D_3C-CH_2-Br ∴ a quebra de **C-H** está no passo lento
 - ⇒ Substituindo-se Br por Cl, a velocidade da reação é menor ∴ a quebra de **C-Y** também está no passo lento

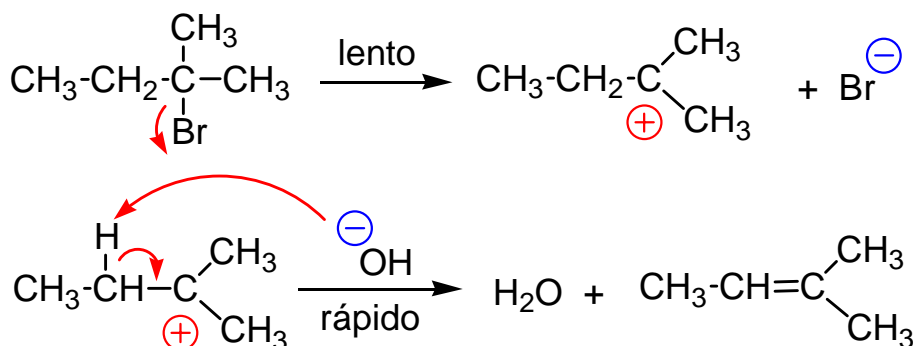
E1

- A quebra de **C-Y** antecede a de **C-H**
- É o equivalente ao S_N1 visto na substituição nucleofílica em C sat.
- Para a reação:

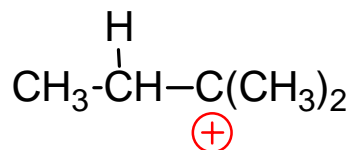


$$v = k [RBr]$$

- A velocidade só depende da conc. de $CH_3-CH_2-C(CH_3)_2Br$
- Passo lento não envolve OH^-
- Assim:



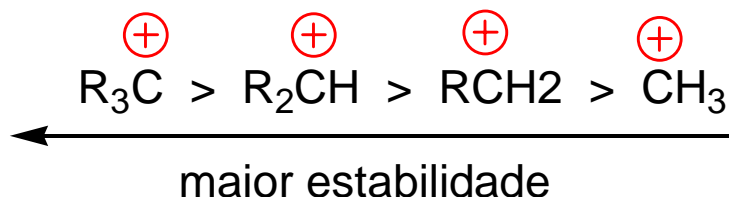
- O carbocátion intermediário



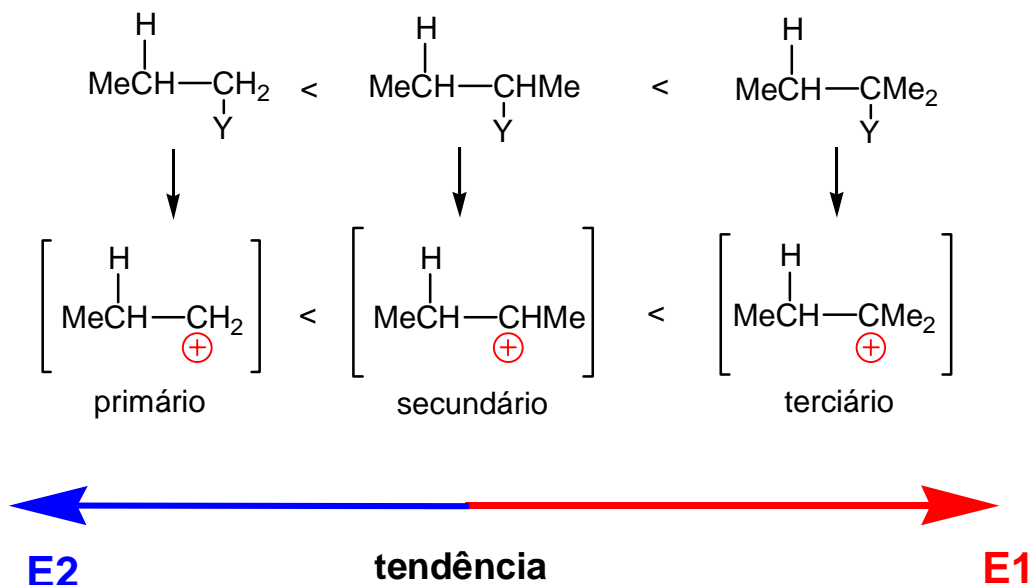
é o mesmo que se forma em reações de substituição S_N1

- A diferença é que na E1, OH^- atua como base e na S_N1 como nucleófilo
- Portanto, são reações concorrentes; muitas vezes temos a formação de misturas, i.é., produto de eliminação + produto de substituição
- Fatores que favorecem um ou outro caminho serão discutidos mais tarde
- Fatores que favorecem E1 em relação a E2:
 - ⇒ Y ser um bom grupo de partida (Y^- ou Y:)
 - ⇒ Solventes que facilitam a ionização (de R-Y) e estabilizam o carbocátion intermediário R^+
 - ⇒ Características estruturais em R que estabilizam o carbocátion intermediário R^+

como já visto:

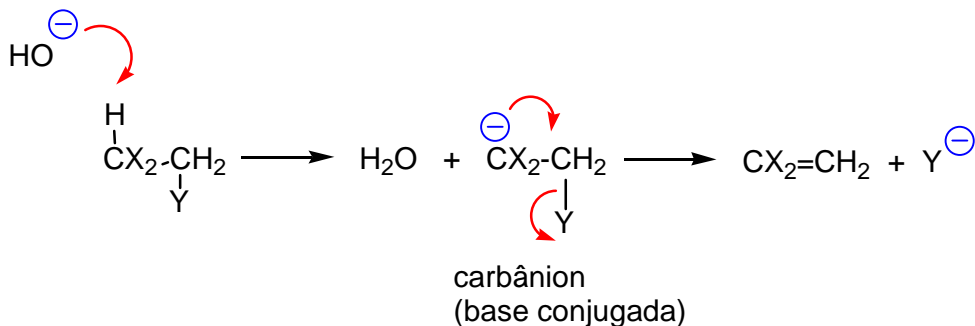


portanto:



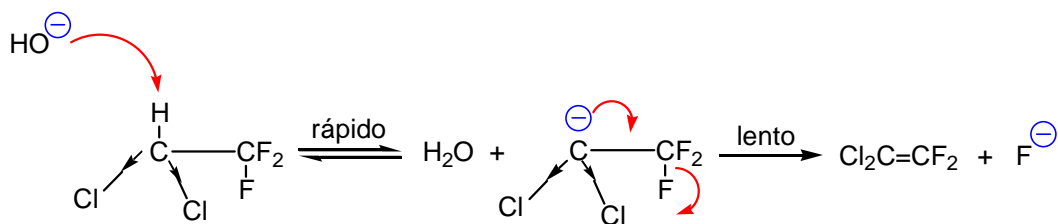
E1cB

- Não é muito comum
- A ligação C-H quebra, formando base conjugada



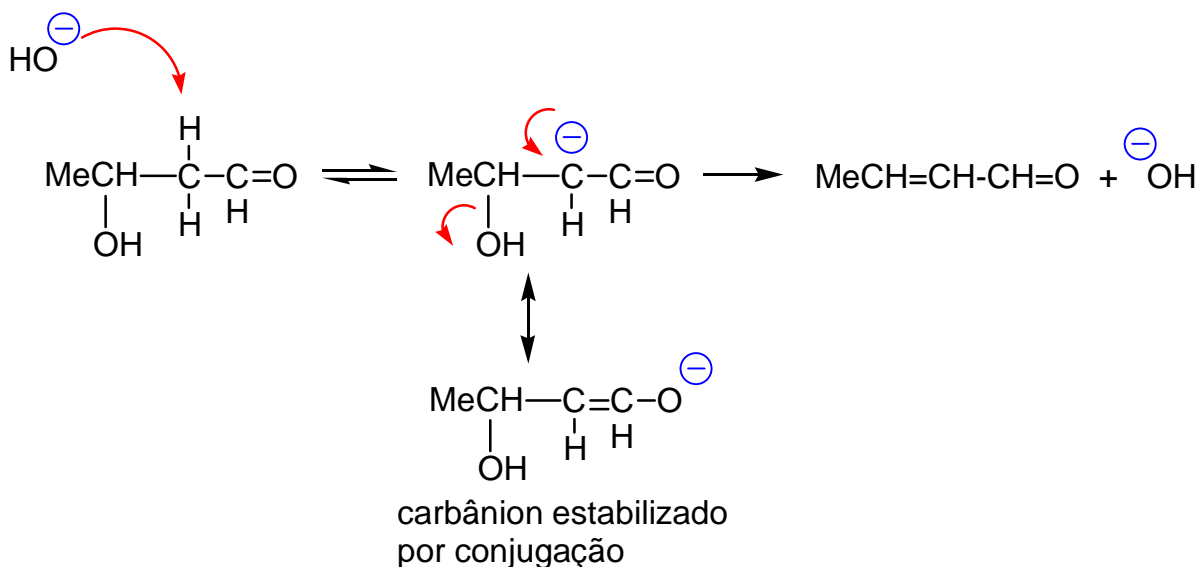
- Esse caminho é favorecido por:
 - ⇒ substituintes (X) que aumentam a acidez do H
 - ⇒ substituintes (X) que estabilizam o carbânion intermediário ∴ grupos atraentes de elétrons

Ex.:

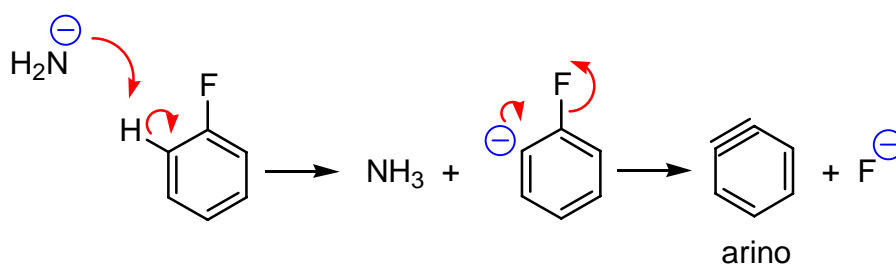


- F^- é um grupo de partida fraco (para não ocorrer E1!)
- Equação da velocidade: $v = k [RY] [^-OH]$ \therefore impossível de distinguir da E2, observando apenas as equações de vel.
- Facilmente distinguíveis por meio de ensaios com bases deuteradas (efeito isotópico)
- Exemplos de algumas reações que seguem por este mecanismo:

a. Desidratação de álcoois induzidos por bases:

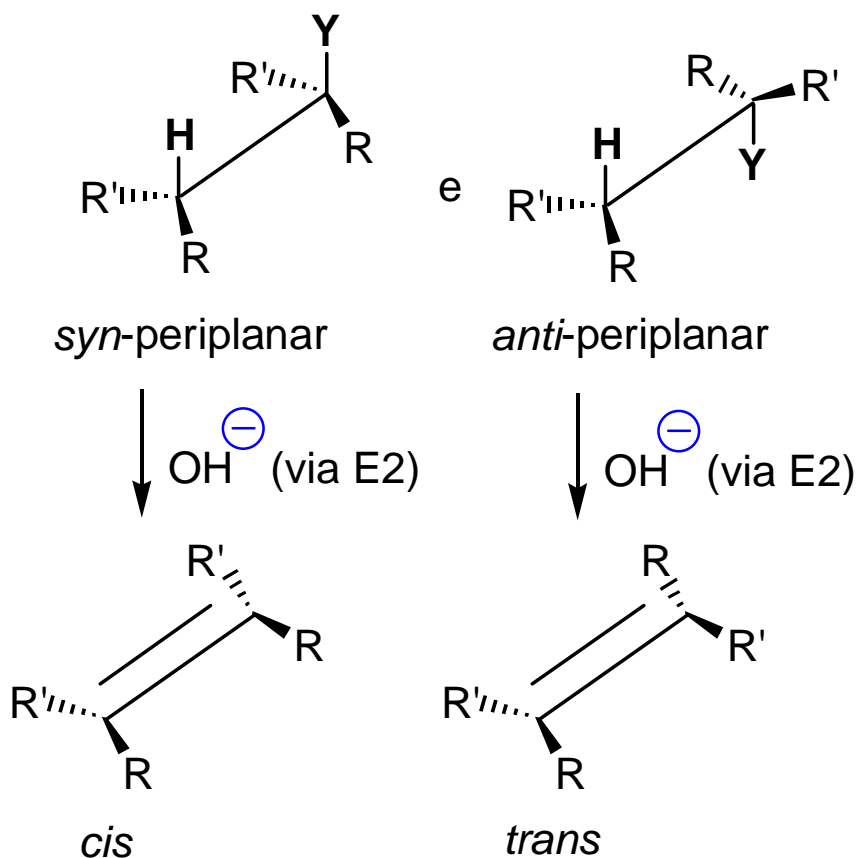


b. Formação de arinos



Estereoquímica da eliminação

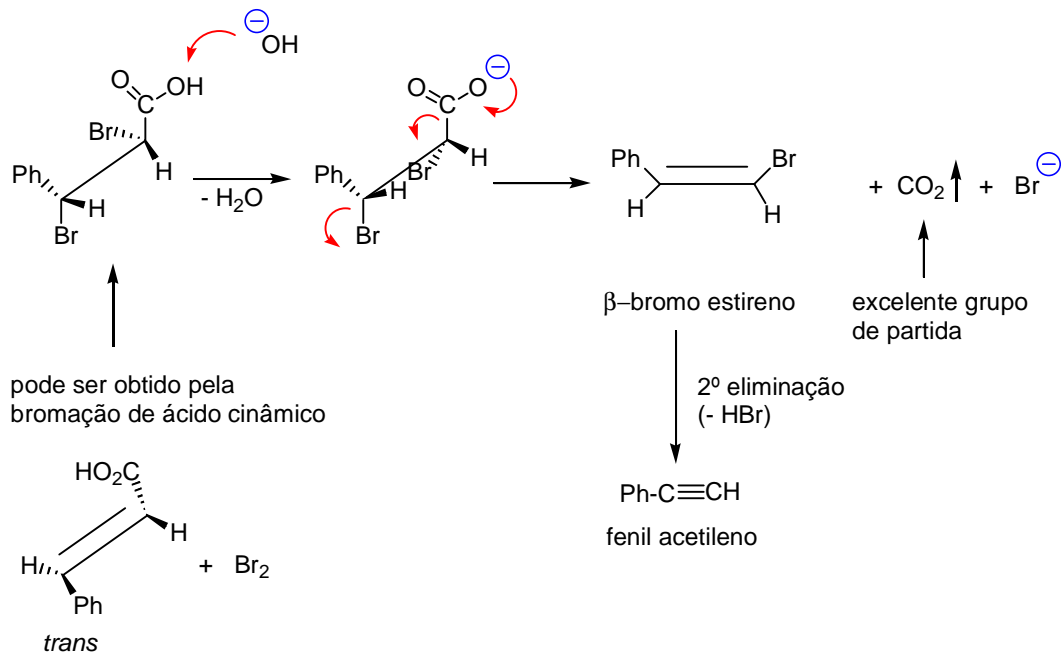
- Considerando $\text{H-CRR}'\text{-CRR}'\text{-Y} \xrightarrow{\text{B}^-} \text{HB} + \text{CRR}'=\text{CRR}' + \text{Y}^-$ para um determinado diastereômero, há somente duas conformações em que H e Y estão no mesmo plano:



- Se obtém quase que exclusivamente o isômero *trans*
- Portanto, a eliminação via E2 ocorre predominantemente a partir do conformero ***anti-periplanar***
 - maior distância entre OH⁻ e Y⁻
 - ataque do par de elétrons ocorre por trás em relação ao Y⁻
- No caso de E1 e E1cB, obtém-se misturas *cis-trans*, pois os intermediários são planares (carbocátion e carbânion, respectivamente)

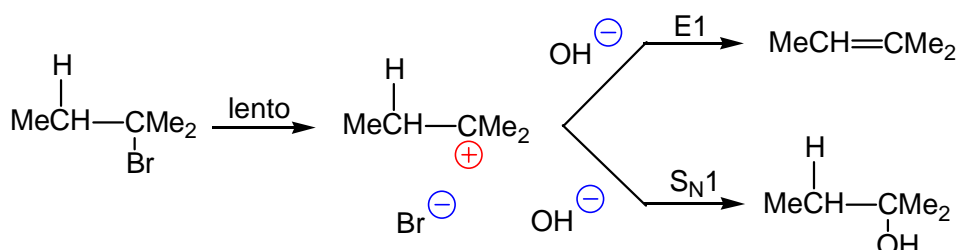
Eliminação de outros grupos diferentes de H-Hal

- Ex.:

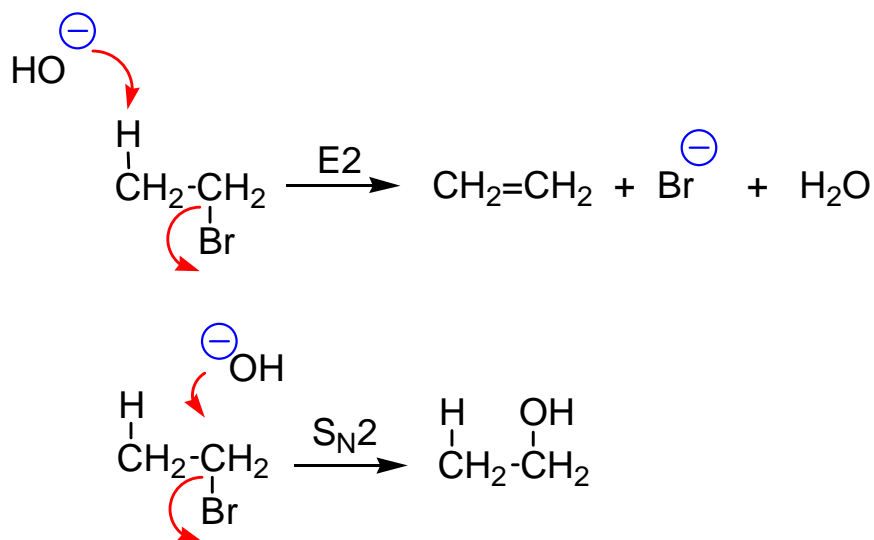


Eliminação vs. substituição

- E1 concorre com S_N1

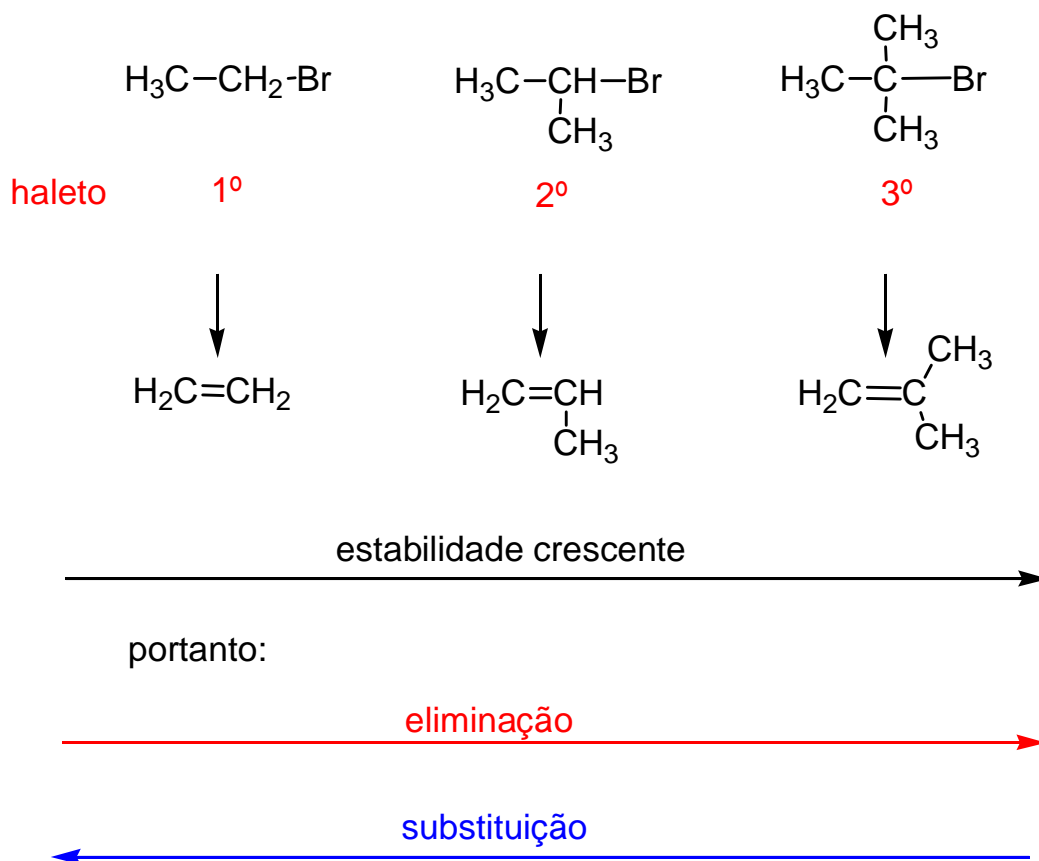


- E2 concorre com S_N2, mas a semelhança é menor:

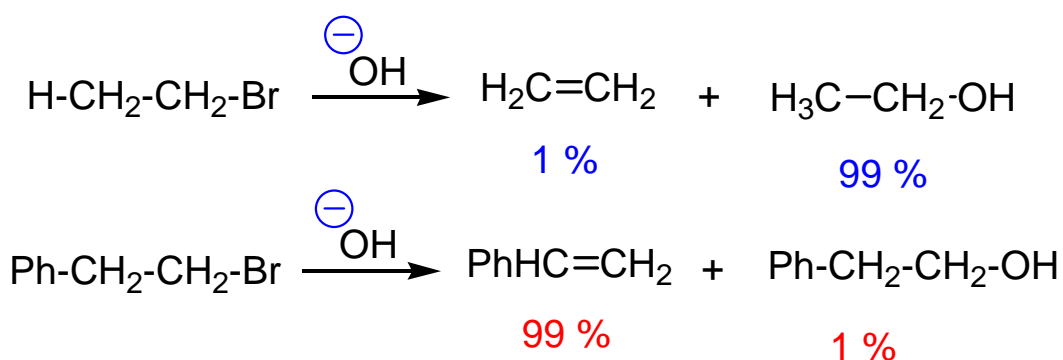


- Há possibilidade das reações ocorrerem pelos dois mecanismos concomitantemente. Obtém-se misturas!
- Os fatores que irão favorecer eliminação ou substituição devem ser levados em conta; Assim:

➤ grupos que estabilizam C=C favorecem eliminação



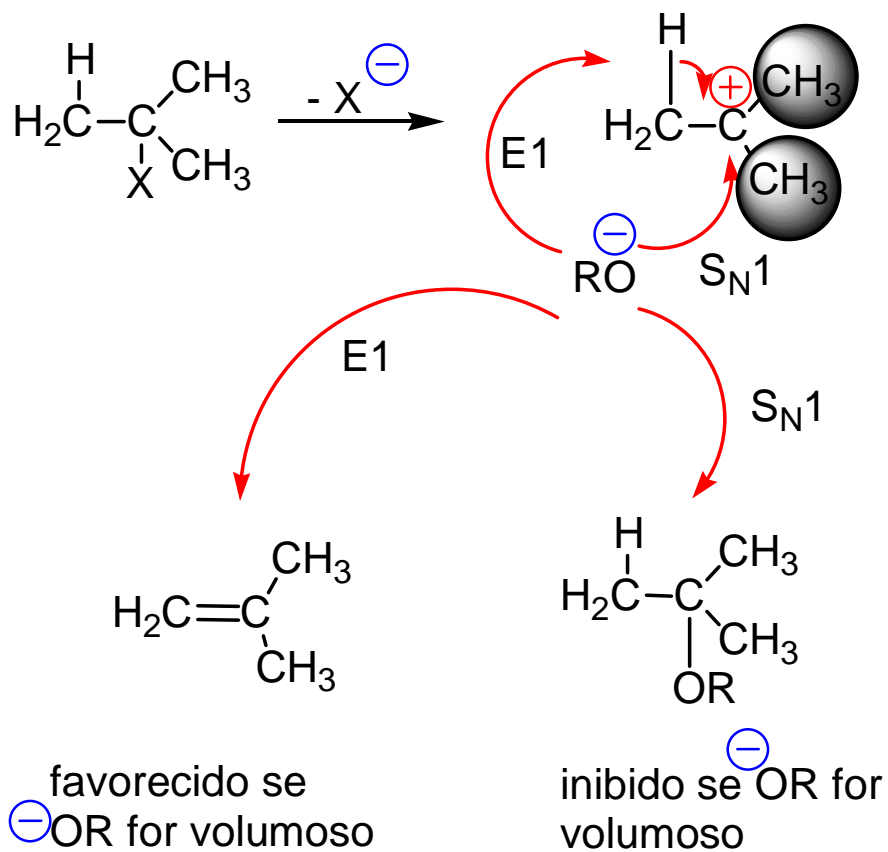
- Um exemplo interessante:



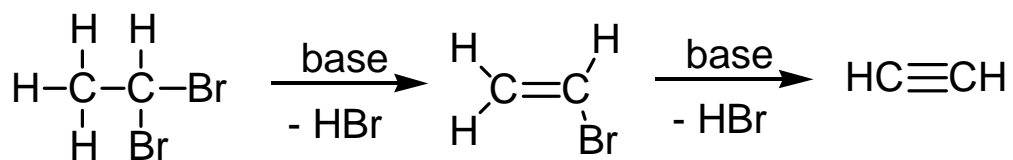
(olefina estabilizada por conjugação com o anel benzênico)

- Nucleófilo/base volumoso favorece eliminação

Ex.:

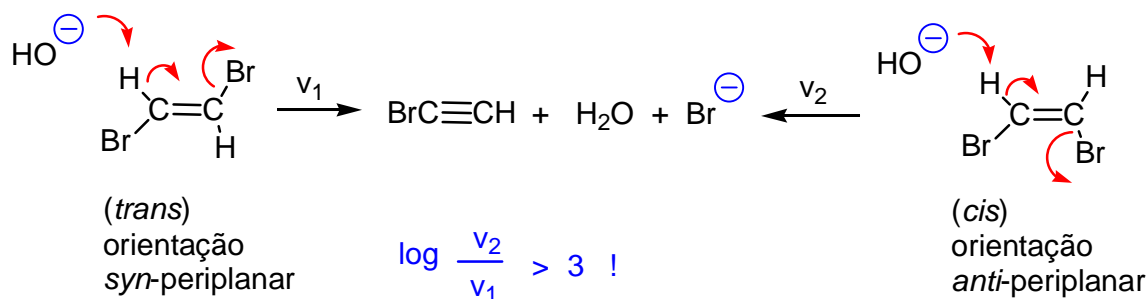


Eliminação para formar $\text{C} \equiv \text{C}$



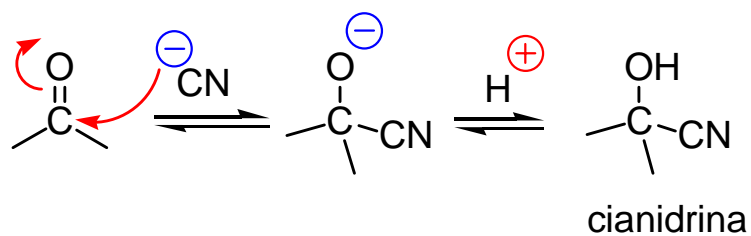
- A segunda base deve ser muito mais forte, p.ex. NH_2^-

- No exemplo:

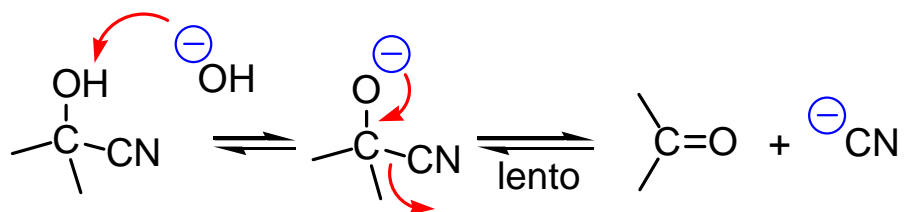


Eliminação para formar C=O

- Foi vista a formação de cianidrinas:



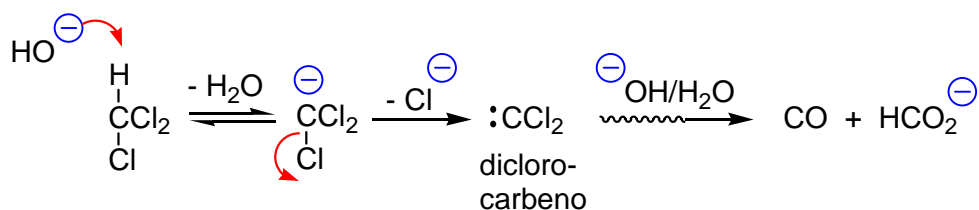
- Na reação inversa:



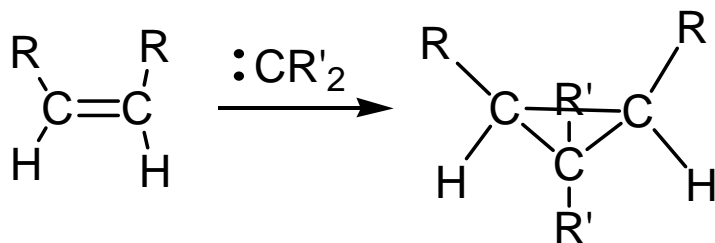
- de modo semelhante ocorrem as reações inversas à hidratação de aldeídos e cetomas e formação de semi-acetais

1,1-(α) Eliminação

- Consiste na eliminação de dois grupos ligados ao mesmo átomo (geminais)
- Ex.: hidrólise de clorofórmio em meio básico
- Estudos cinéticos revelaram que $v = k[\text{HCCl}_3][\text{OH}^-]$



- Notar que se trata de uma E1cB
- Carbenos (:CR_2) são importantes na síntese de ciclopropanos:



- Ex.:

