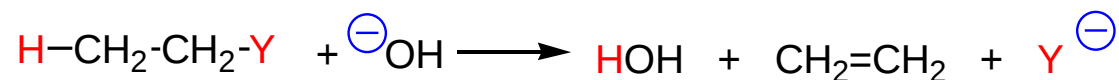


ELIMINAÇÃO NUCLEOFÍLICA

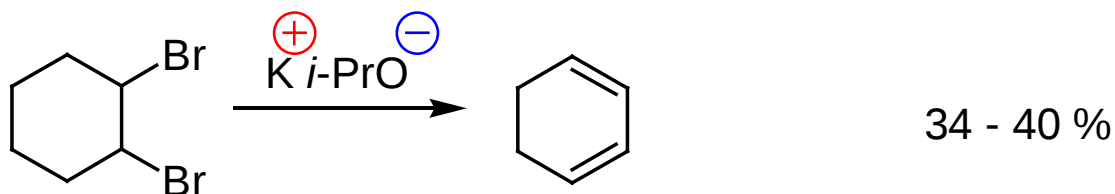
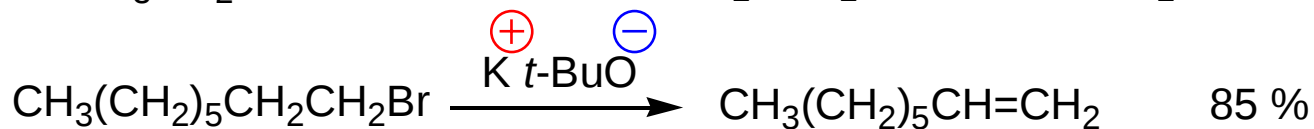
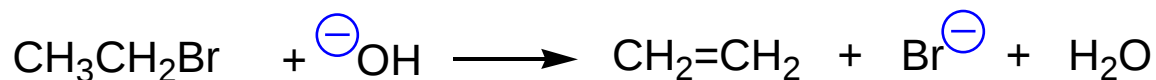
(induzida por base)

Eliminação formando C=C

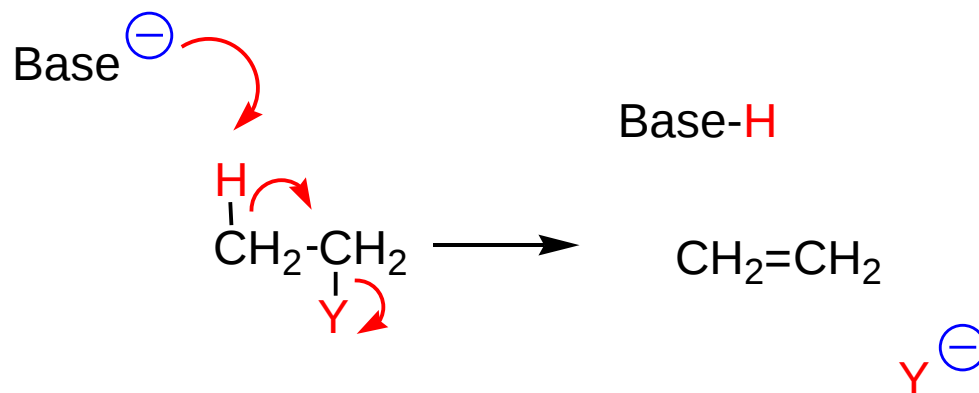
Genericamente:



Exemplos:



O que ocorre?

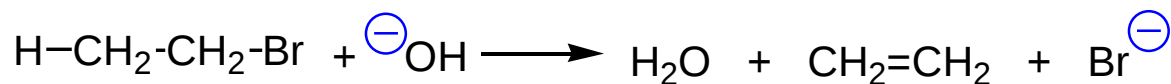


- Como a eliminação de **H** e **Y** ocorre de carbonos vicinais ⇒ “**eliminação-1,2**” ou “**eliminação-αβ**” ou “**β-eliminação**”
- Como a eliminação envolve a quebra de duas ligações: **H-C** e **C-Y**, a seqüência pode ser:

1º Quebra	2º Quebra	Mecanismo
H-C e C-Y	...	E2
C-Y	H-C	E1
H-C	C-Y	E1cb

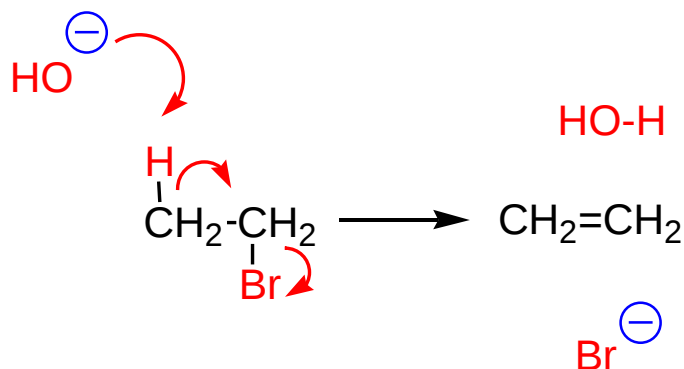
E2

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



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

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



- Evidências para esse mecanismo:

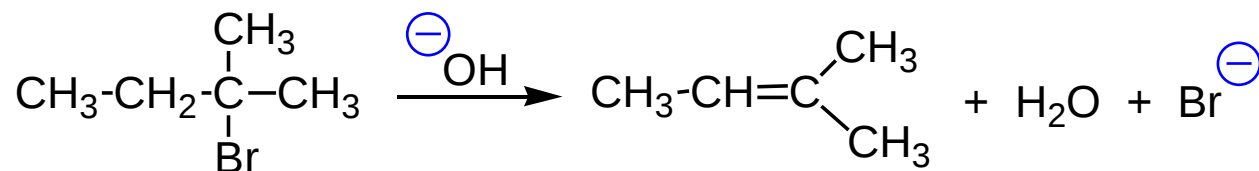
⇒ Observa-se efeito isotópico cinético quando se utiliza $\text{D}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$ $\therefore$ a quebra de **C-H** está no passo lento

⇒ Substituindo-se Br por Cl, a velocidade da reação é menor $\therefore$ 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 $\text{S}_{\text{N}}1$ visto na substituição nucleofílica em C sat.

- Para a reação:

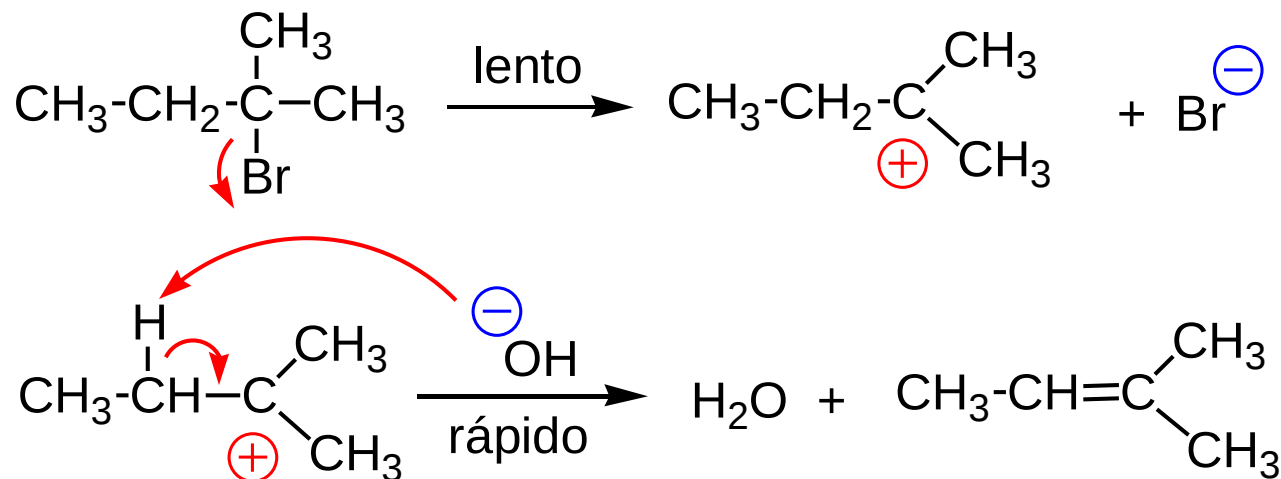


$$v = k [\text{RBr}]$$

- A velocidade só depende da conc. de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{Br}$

- Passo lento não envolve OH^-

- Assim:



- O carbocátion intermediário $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$

é o mesmo que se forma em reações de substituição $\text{S}_{\text{N}}1$

- A diferença é que na E1, ^-OH atua como base e na $\text{S}_{\text{N}}1$ 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

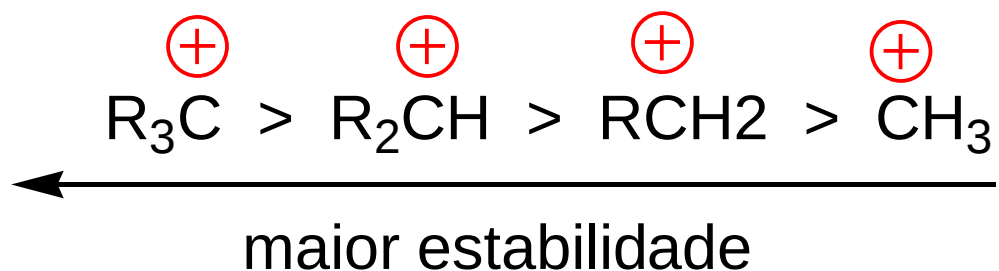
- Fatores que favorecem E1 em relação a E2:

⇒ Y ser um bom grupo de partida (Y^- ou $Y:$)

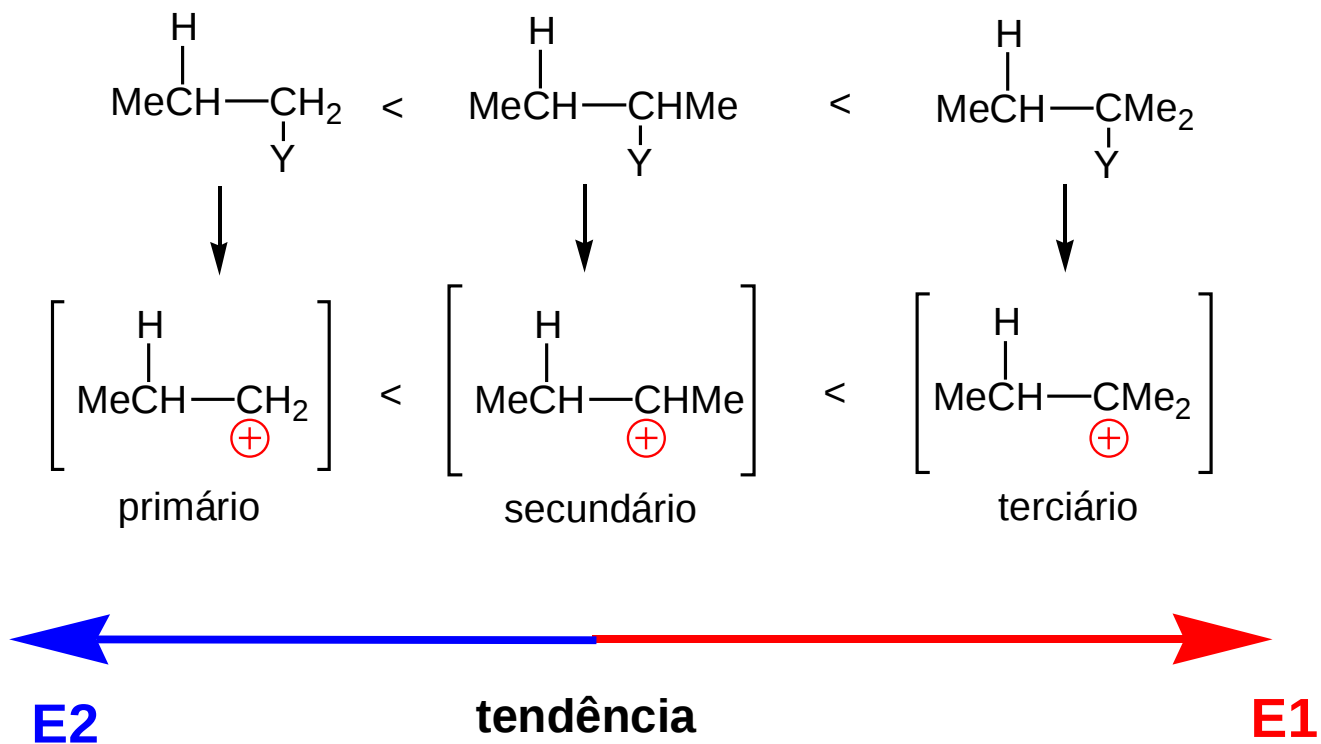
⇒ Solventes que facilitam a ionização (de R-Y) e estabilizam o carbocátion intermediário R^+

- Características estruturais em R que estabilizam o carbocátion intermediário R^+

como já visto:

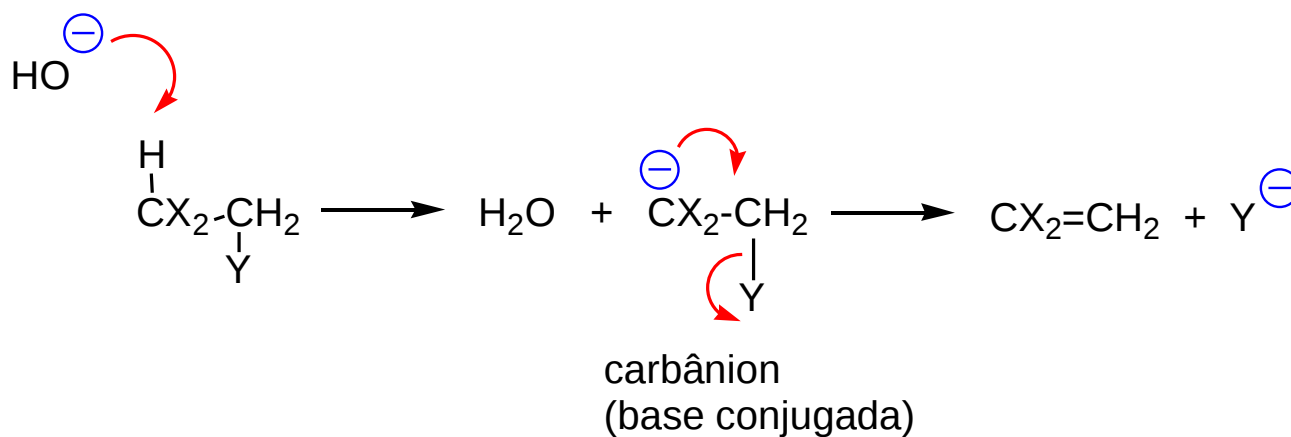


portanto:



E1cB

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

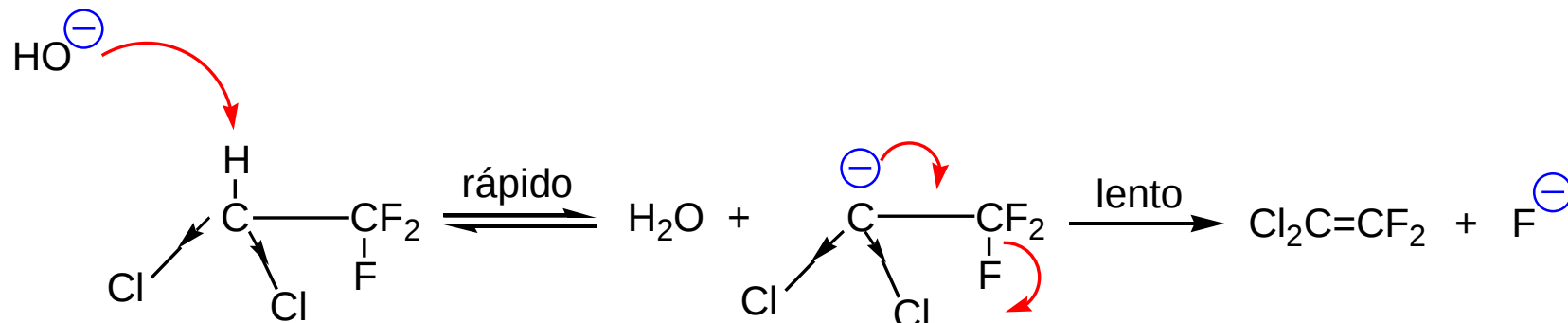


- Esse caminho é favorecido por:

⇒ substituintes (X) que aumentam a acidez do H

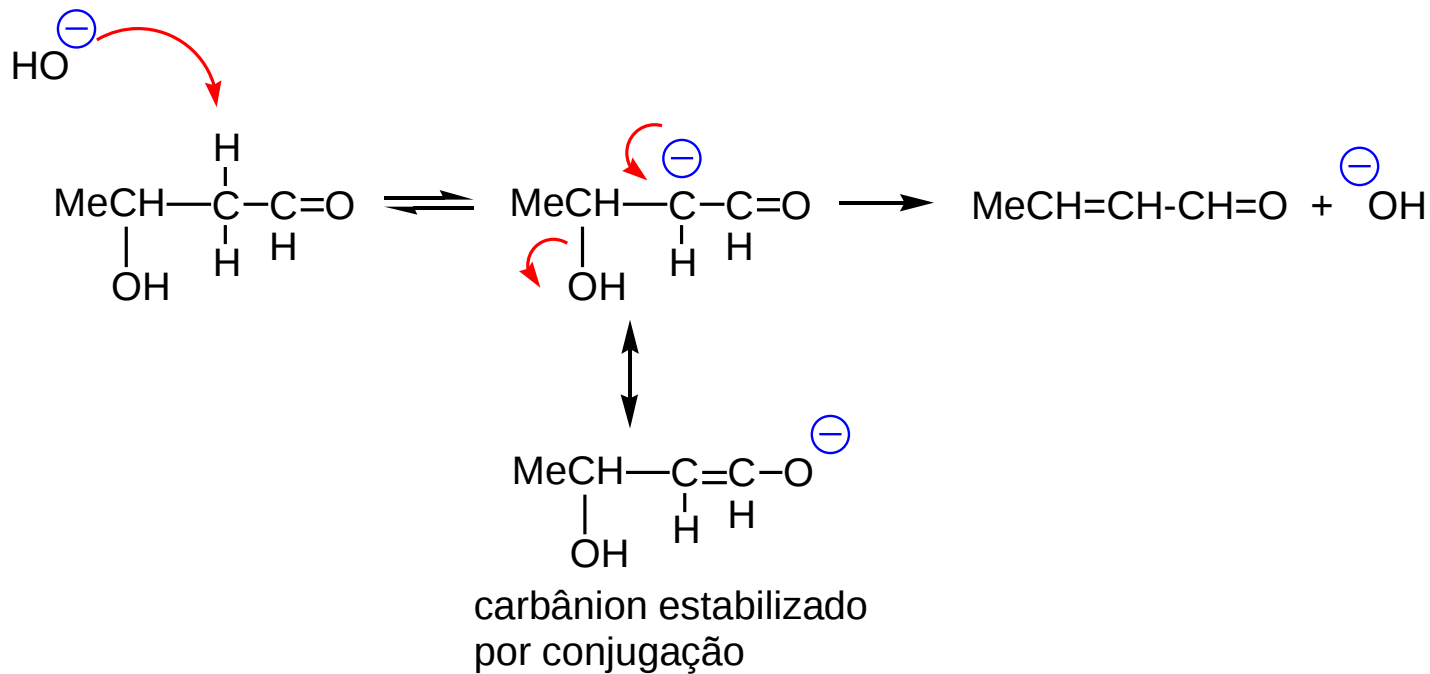
⇒ substituintes (X) que estabilizam o carbânion intermediário ∴ grupos atraentes de elétrons

Ex.:

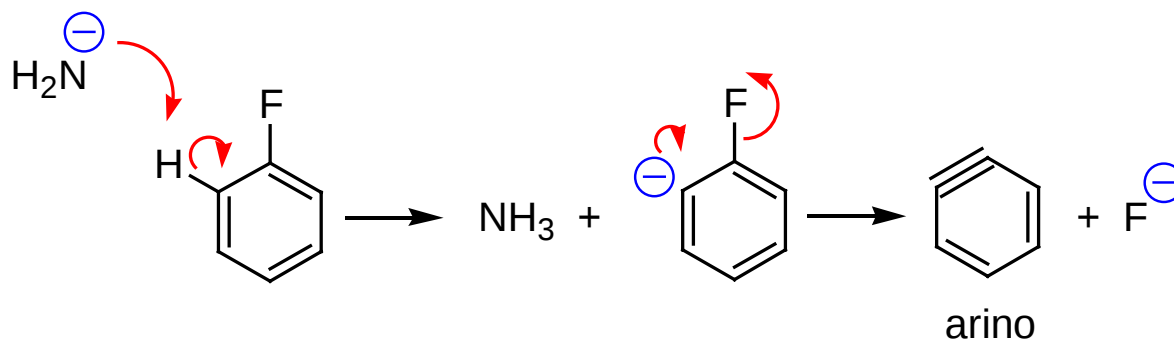


- F^- é um grupo de partida fraco (para não ocorrer E1!)
- Equação da velocidade: $v = k [\text{RY}] [\text{OH}^-] \therefore$ impossível de distinguir da E2, observando apenas as equações de vel.
- Facilmente distinguíveis por meio de ensaios com bases deuteradas (efeito isotópico)
- Exemplos de algumas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

a. Desidratação de álcoois induzidos por bases:



b. Formação de arinos

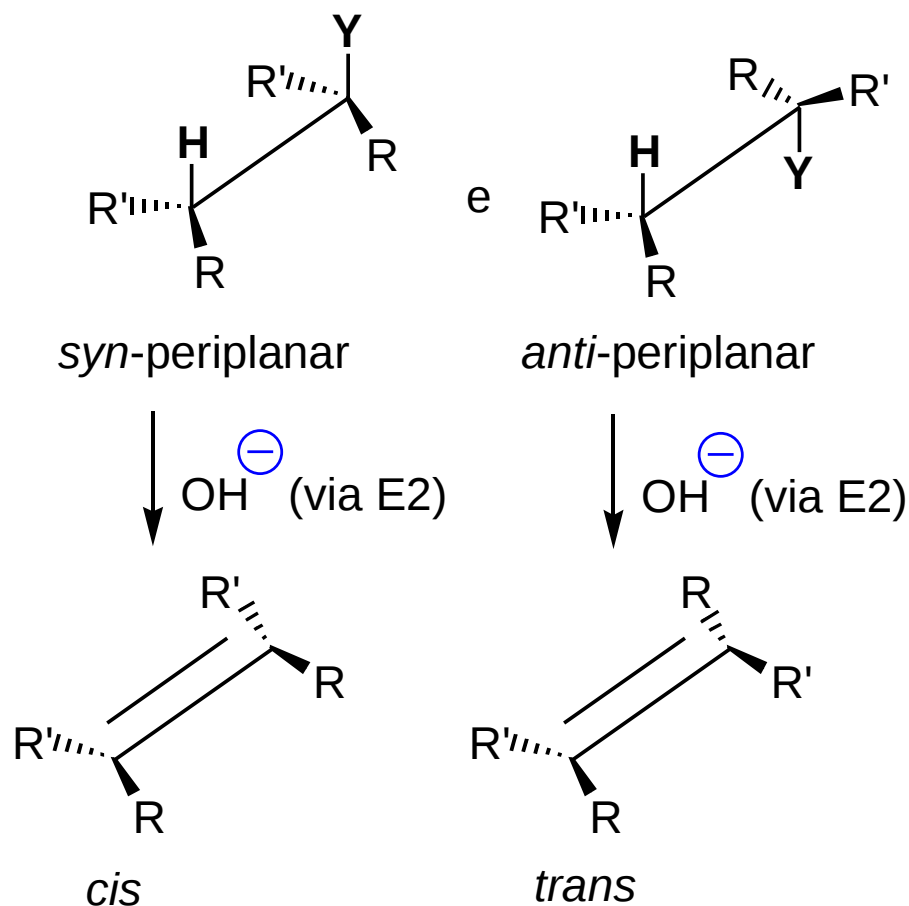


Estereoquímica da eliminação

- Considerando



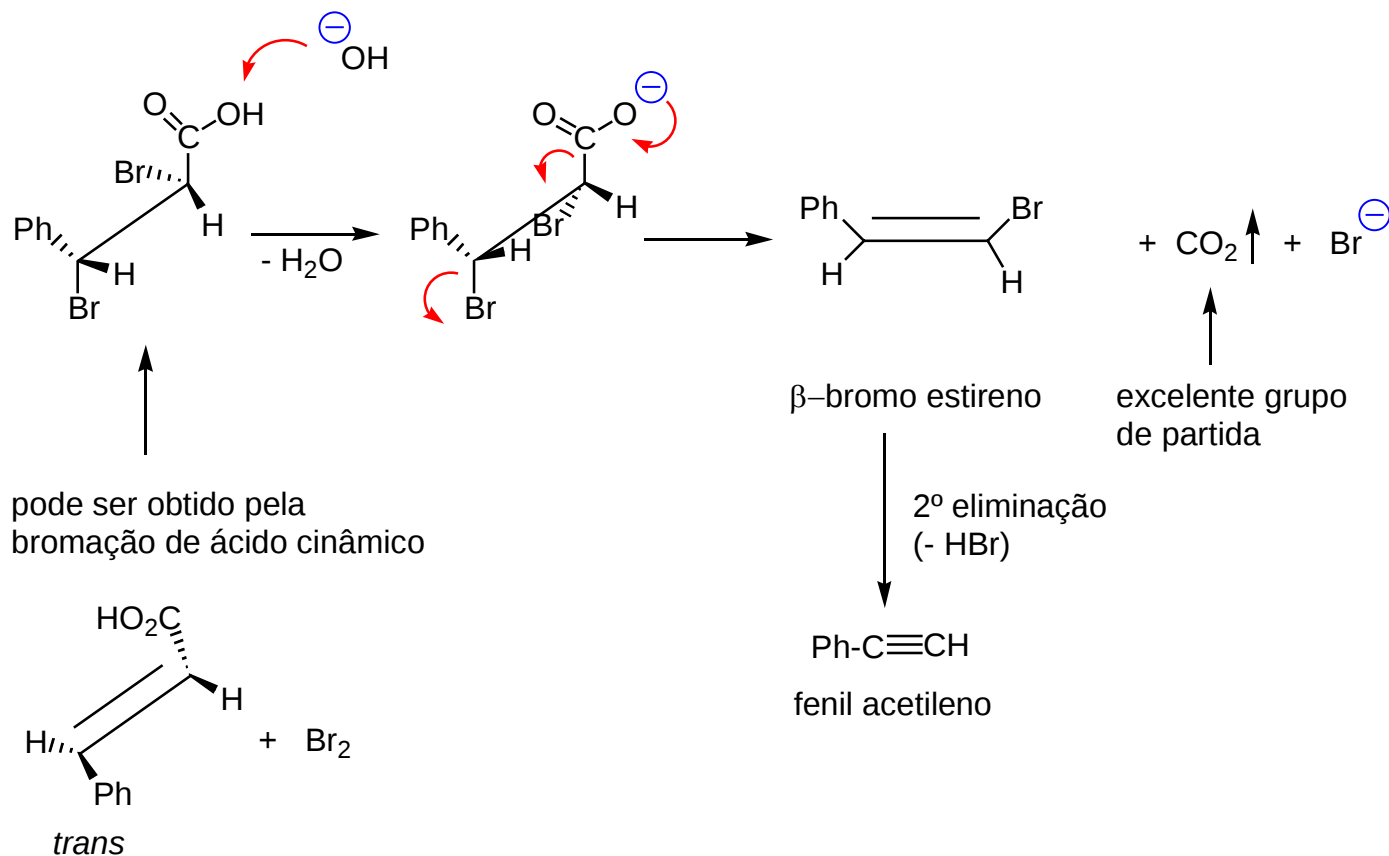
para um determinado diastereômero, há somente duas conformações em que **H** e **Y** estão no mesmo plano:



- Obtém-se 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)

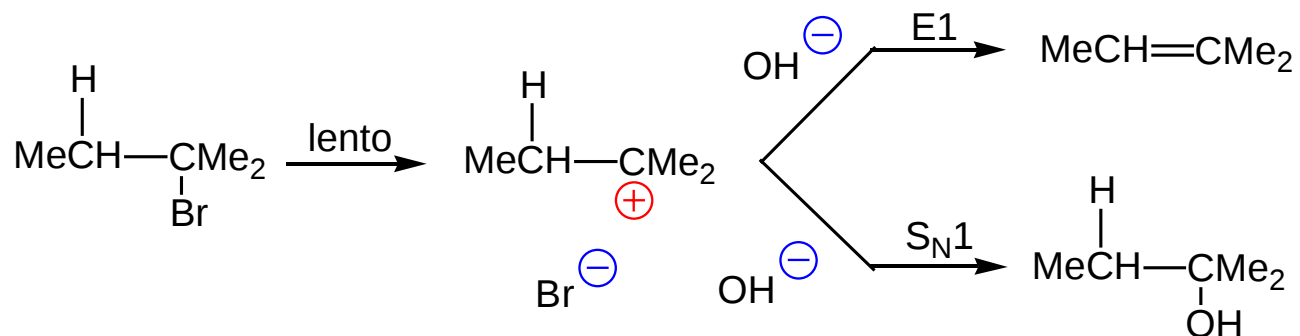
Eliminação de outros grupos diferentes de H-Hal

• Ex.:

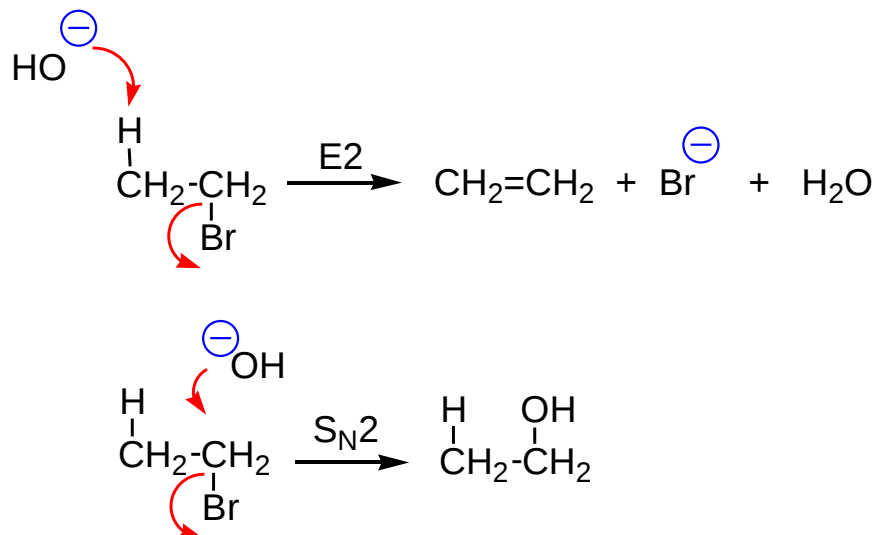


Eliminação vs. substituição

- E1 concorre com S_N1

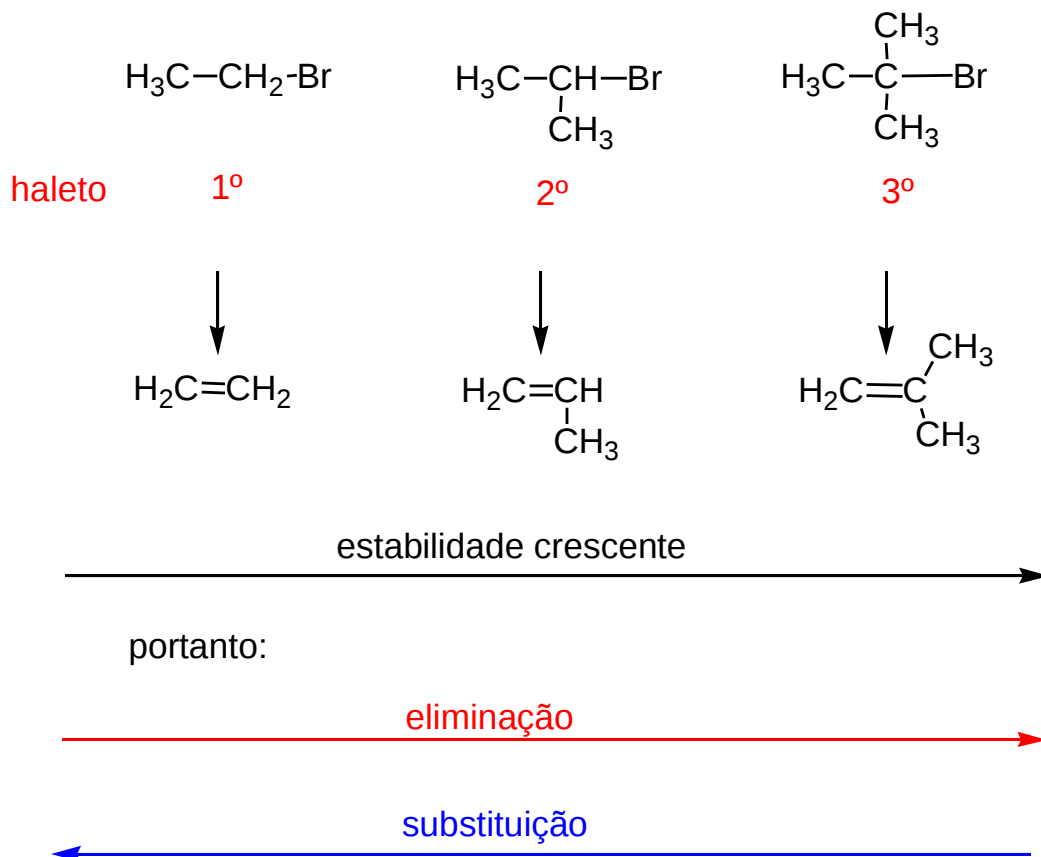


- E2 concorre com S_N2, mas a semelhança é menor:

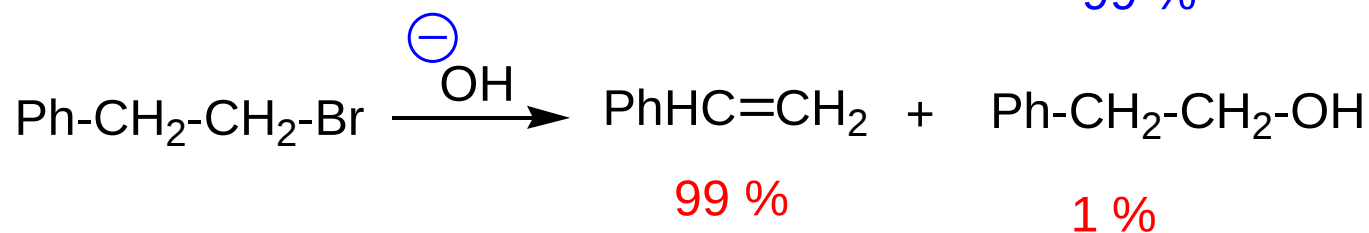
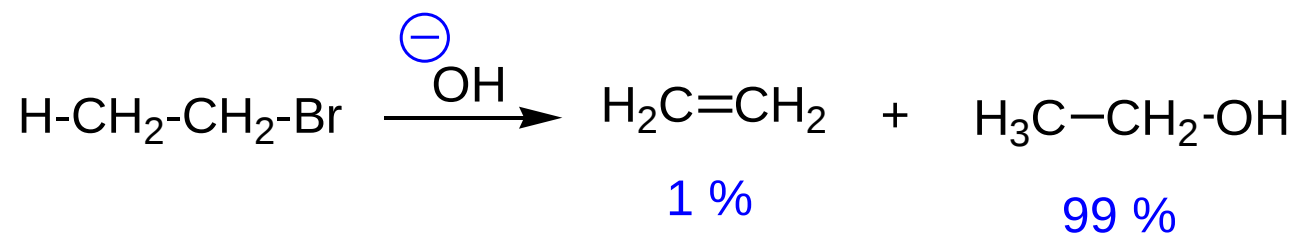


- Há possibilidade das reações ocorrerem pelos dois mecanismos concomitantemente. Obtém-se misturas!
- Os fatores que irão favorecer eliminação ou substituição devem ser levados em conta; Assim:

➤ grupos que estabilizam C=C favorecem eliminação



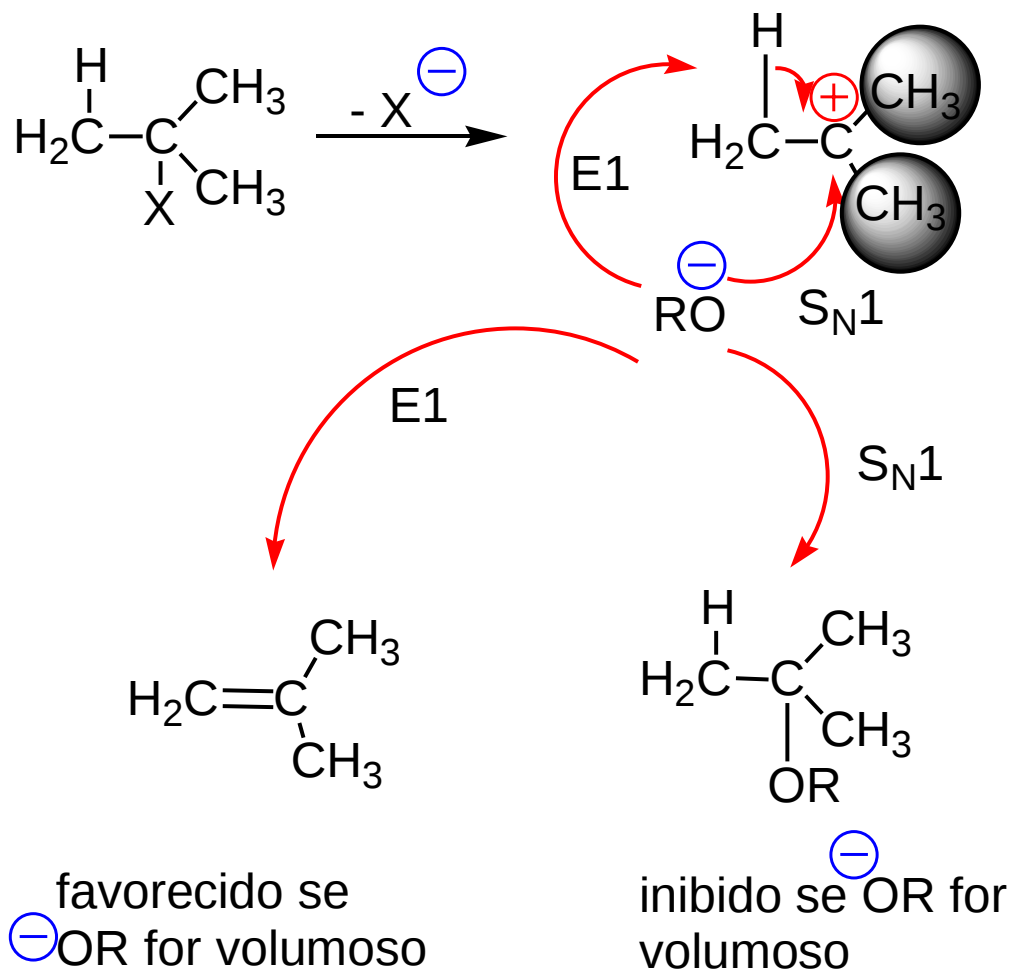
- Um exemplo interessante:



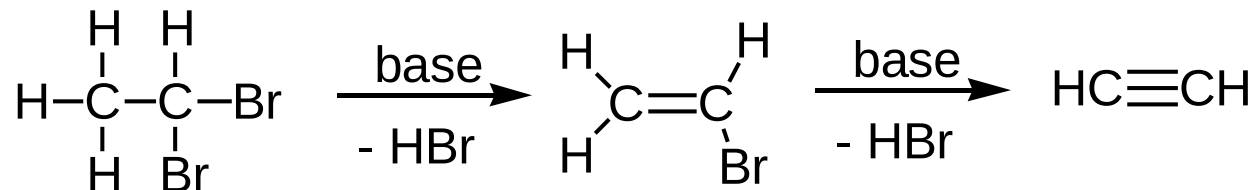
(olefina estabilizada por
conjugação com o anel
benzênico)

- Nucleófilo/base volumoso favorece eliminação

Ex.:

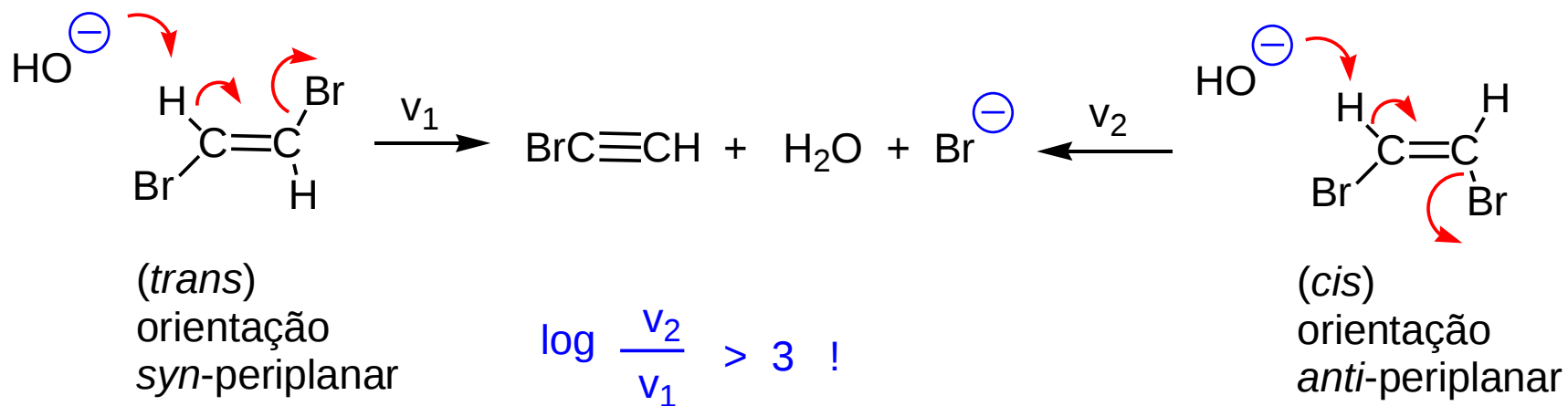


Eliminação para formar $C \equiv C$



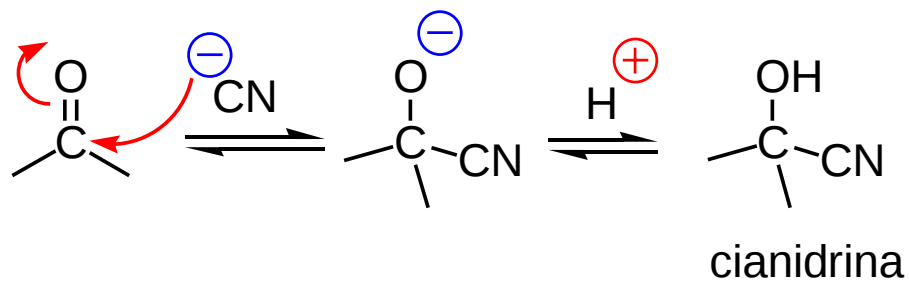
- A segunda base deve ser muito mais forte, p.ex. -NH_2

No exemplo:

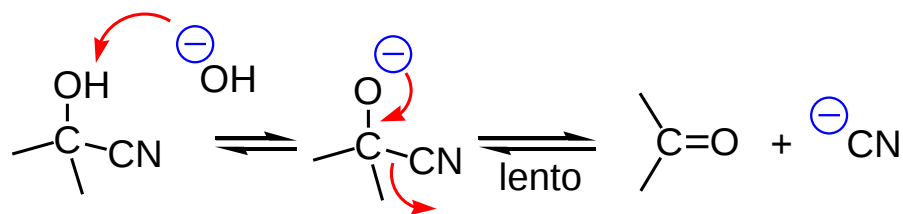


Eliminação para formar C=O

- Foi vista a formação de cianidrinas:



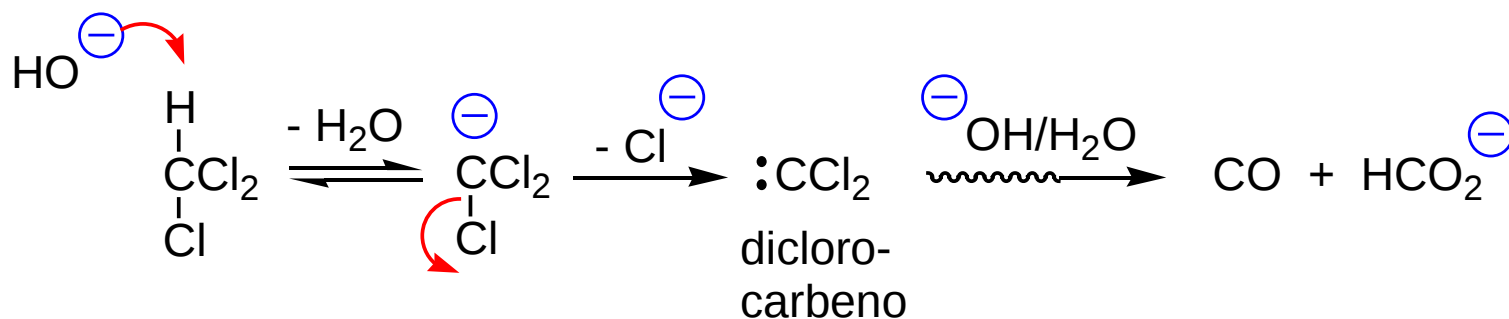
- Na reação inversa:



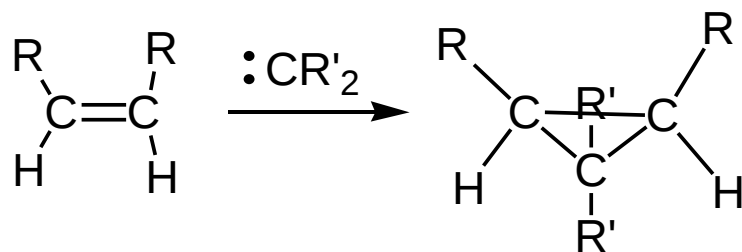
- de modo semelhante ocorrem as reações inversas à hidratação de aldeídos e cetonas e formação de semi-acetais

1,1-(α) Eliminação

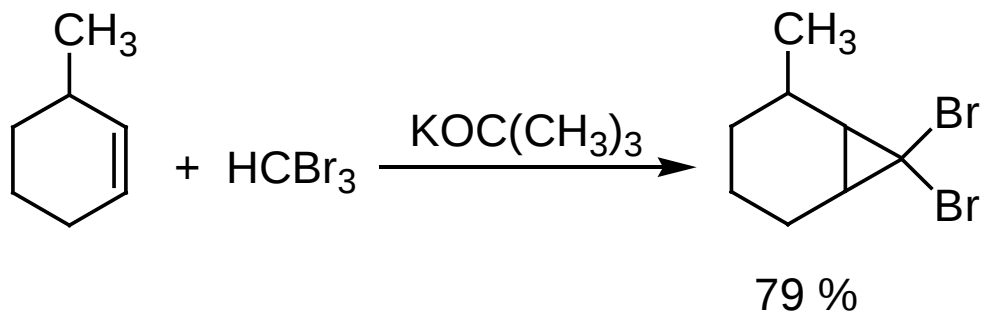
- Consiste na eliminação de dois grupos ligados ao mesmo átomo (geminais)
- Ex.: hidrólise de clorofórmio em meio básico
- Estudos cinéticos revelaram que $v = k[\text{HCCl}_3][\text{OH}^-]$



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



- Ex.:



FIM