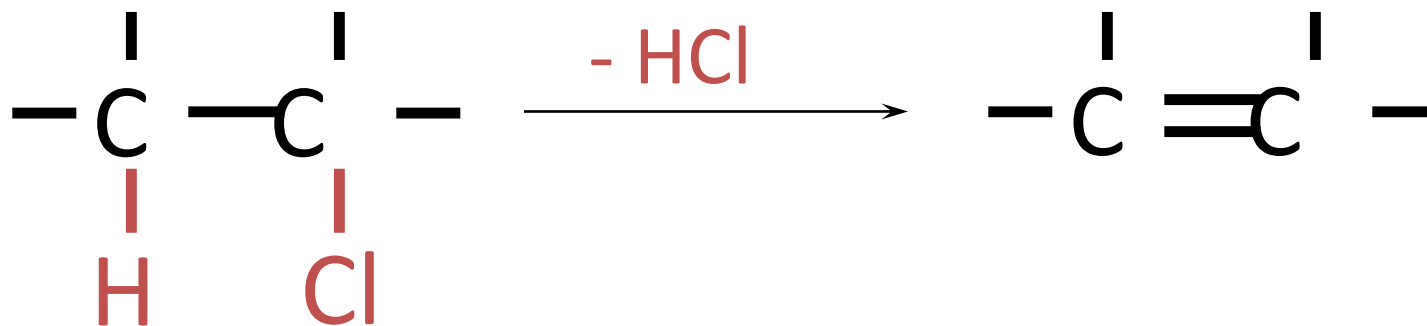


# REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

## REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

Uma reação de eliminação é quando o substrato perde os substituintes de uma molécula pequena como HCl, H<sub>2</sub>O ou Cl<sub>2</sub> durante o curso da reação para formar o produto.

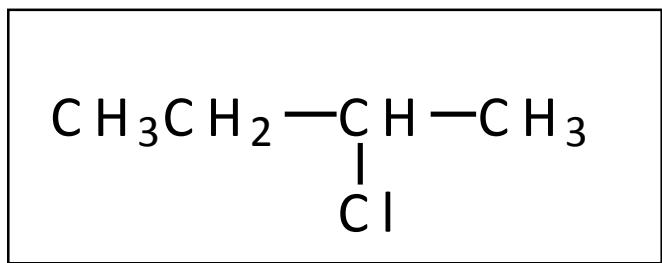


# ELIMINAÇÃO É O INVERSO DA ADIÇÃO

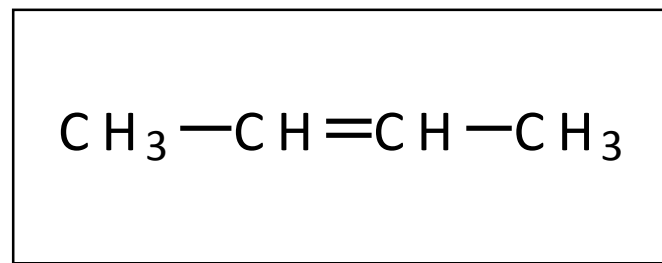
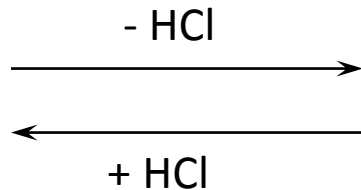
Interconversão de haletos de Alquila em alcenos

condições básicas + calor

NaOH +  $\Delta$



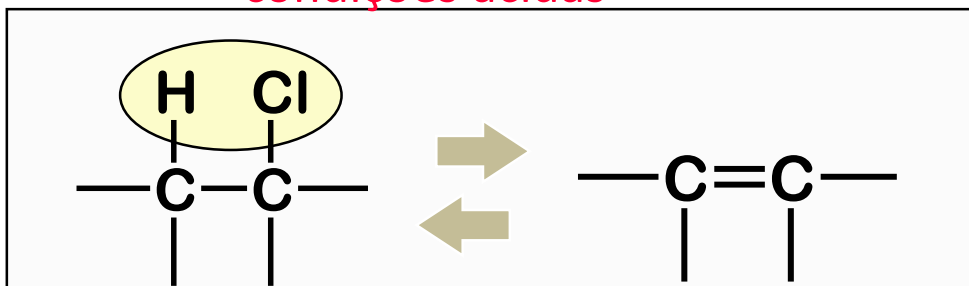
HALETO DE ALQUILA



ALCENO

conc. HCl

condições ácidas

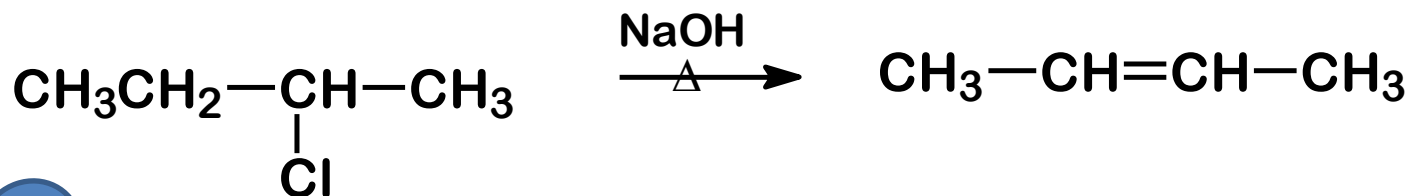
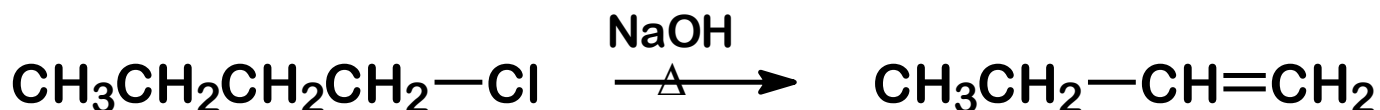


## REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

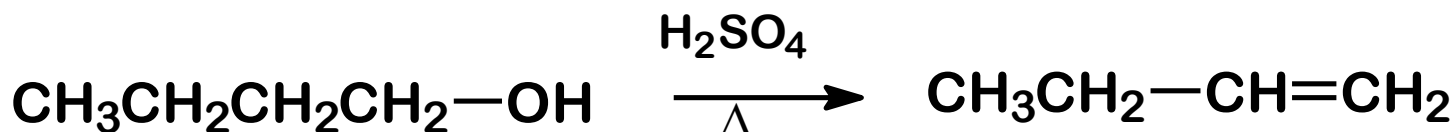
## DOIS EXEMPLOS

Haletos de alquila + base forte e calor

PERDE HCl



Álcool + ácido forte e calor

PERDE H<sub>2</sub>O



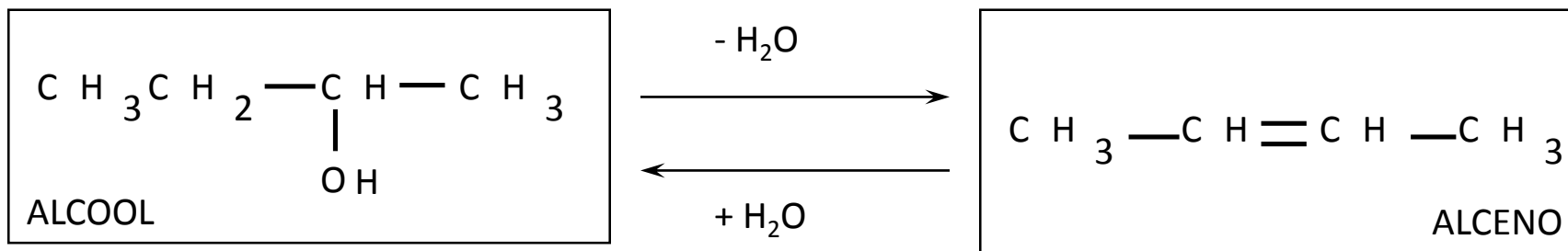


# ELIMINAÇÃO É O INVERSO DA ADIÇÃO

Interconversão de álcoois e alcenos

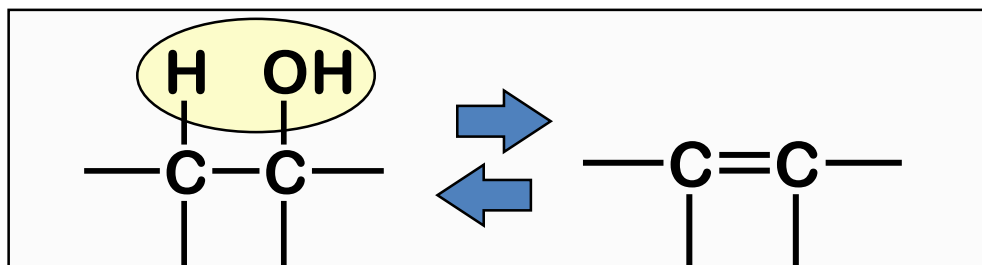
condições: ácido forte, aquecimento ( $\Delta$ )

conc.  $H_2SO_4$

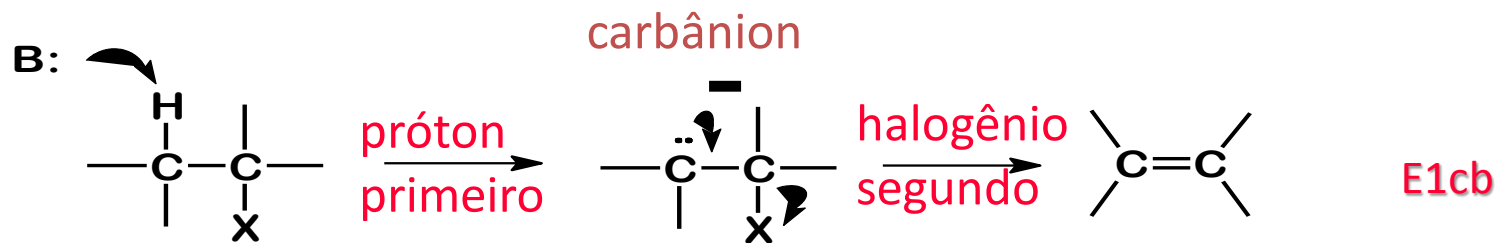
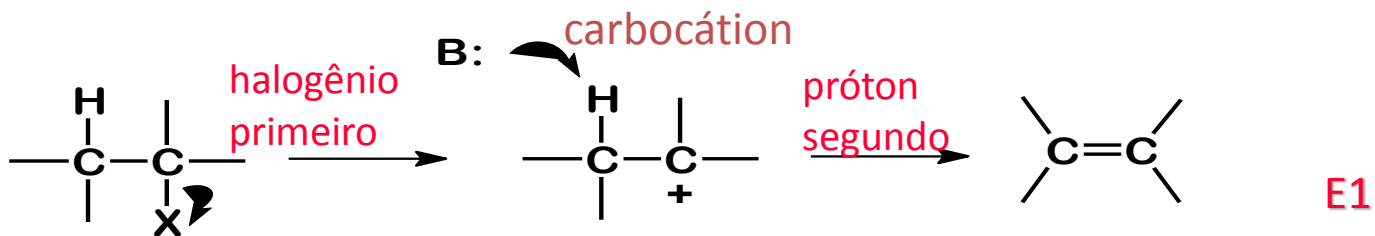
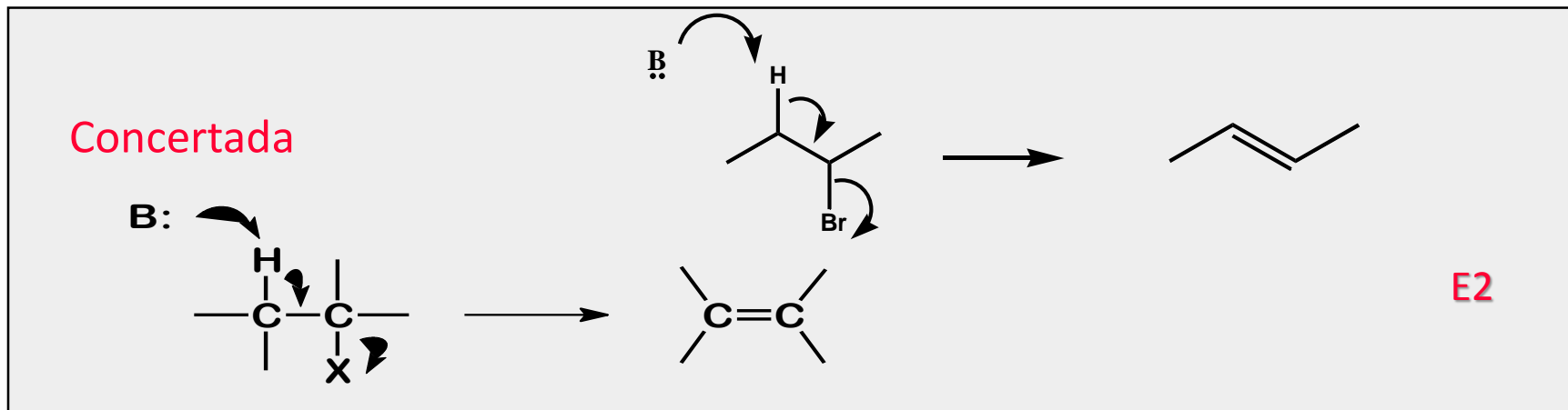


< 5 M  $H_2SO_4$

Condições: Sol. Aquosa ácida diluída



# Três tipos de Reação de ELIMINAÇÃO



# BASES FORTES

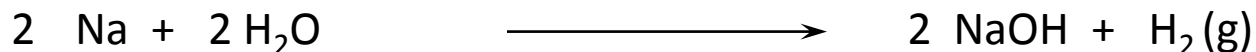
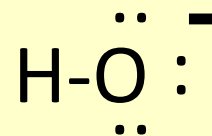
O QUE É UMA BASE FORTE

## O QUE SÃO BASES FORTES?

NaOH

hidróxido de sódio

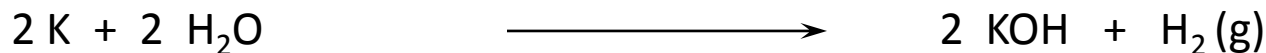
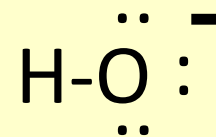
usado H<sub>2</sub>O como solvente,  
mas a maioria de RCl são insolúveis em H<sub>2</sub>O



KOH

hidróxido de potássio

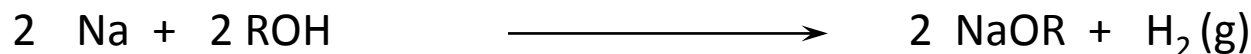
solúvel em H<sub>2</sub>O, metanol ou etanol,  
a maioria dos RCl são solúveis em metanol e etanol



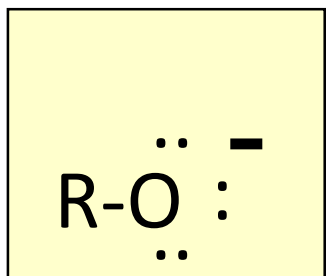
## BASES fortes (continuação)

NaOR

alcóxidos de sódio  
sempre usado com o álcool do pai como solvente,  
a maioria dos haletos de alquila são solúveis  
sempre usado com o álcool do pai como solvente, a maioria dos  
haletos de alquila são solúveis



exemplos:



Hidróxidos são  
Bases fortes  
Por que?

metóxido de sódio



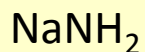
Etóxido de sódio



t-Butóxido de sódio

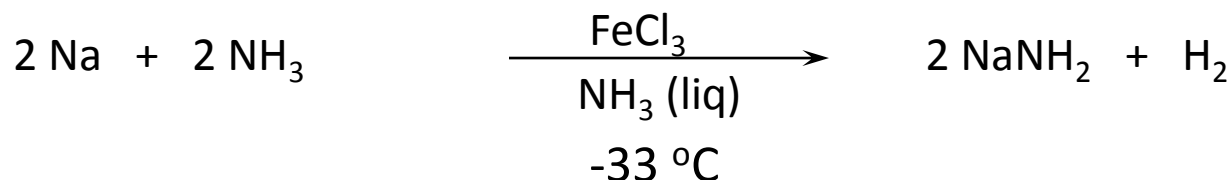
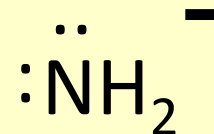


## BASES fortes (continuação)



amideto de sódio

Usar amônia líquida como solvente



NH <sub>3</sub>	gás a temperatura ambiente	
	<b>amonia</b>	
	PE -33.4 °C	← liquefaz
	PF -77.7 °C	← solidifica

base mais forte do que os hidróxidos ou os alcóxidos.... Por que?

## BASES FORTES

### USADO PARA REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

<i>Base</i>	<i>Solventes</i>
NaOH	água
KOH	Água, MeOH, EtOH
NaOR	ROH (mesmo grupo R)
NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> (liq.) -33° C

Haleto (RX) são solúveis em água, mas solúveis na maioria dos álcoois, por conseguinte, KOH ou alcóxidos de sódio em álcool são geralmente usados.

GUARDE ISSO!

A FÓRMULA PARA UMA REAÇÃO DE DESIDROALOGENAÇÃO

HALETO DE ALQUILA + BASE FORTE  
+ AQUECIMENTO ( $\Delta$ )

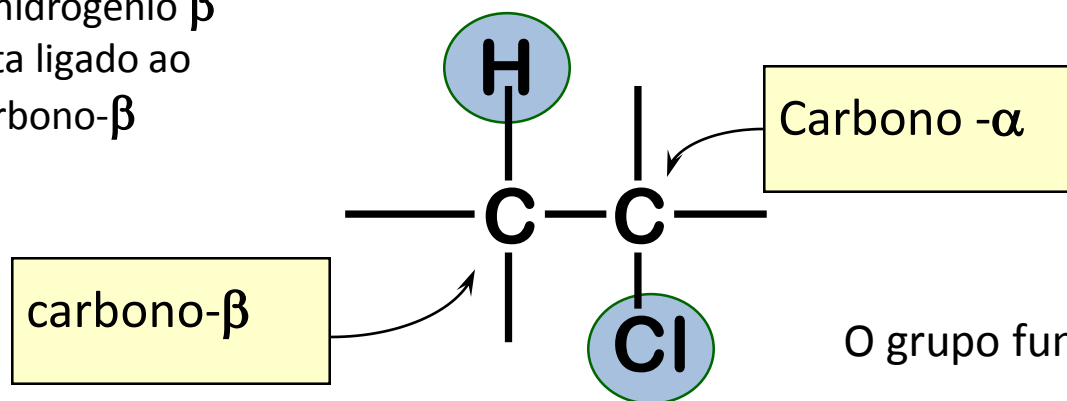
designação abreviada  
para este tipo de reação

**E2**



## A reação é uma $\beta$ -eliminação

O hidrogênio  $\beta$   
Esta ligado ao  
carbono- $\beta$



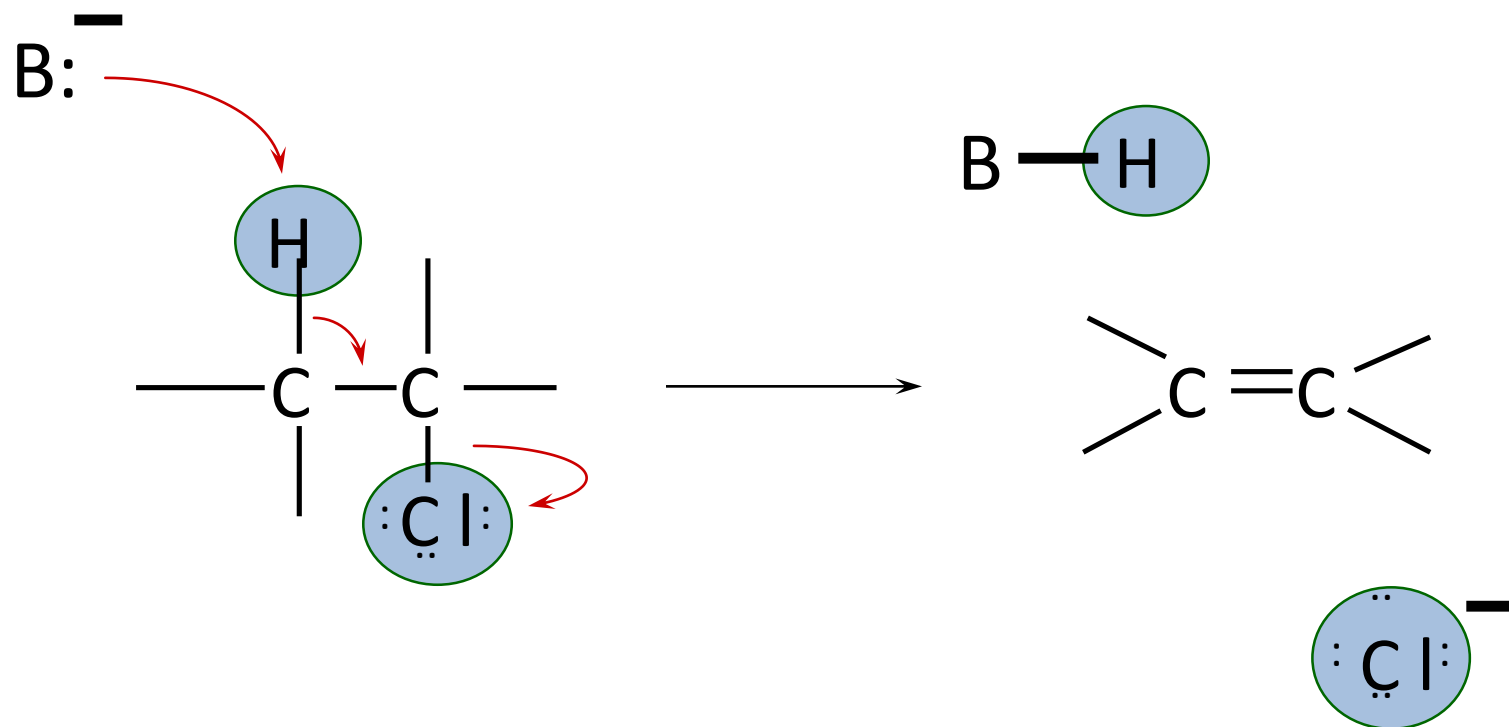
O grupo funcional  
esta ligado ao Carbono - $\alpha$ .

Como o hidrogênio- $\beta$  é eliminado, a reação é denominada de  $\beta$ -eliminação.

Reagente = base forte

## MECANISMO

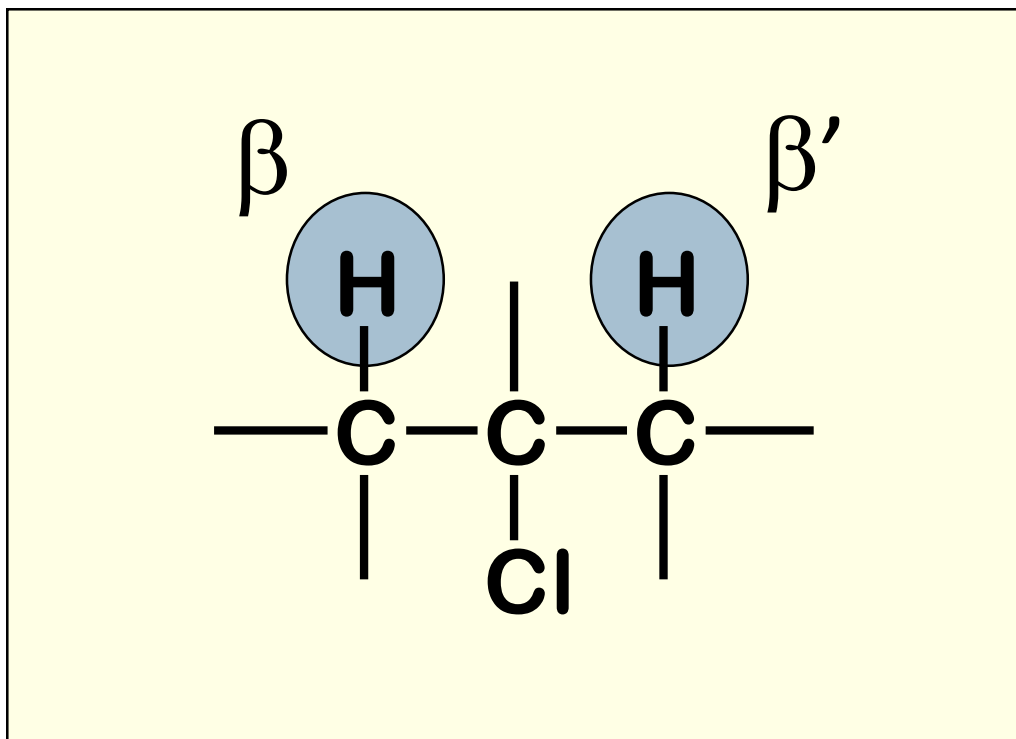
A BASE retira o hidrogênio - $\beta$



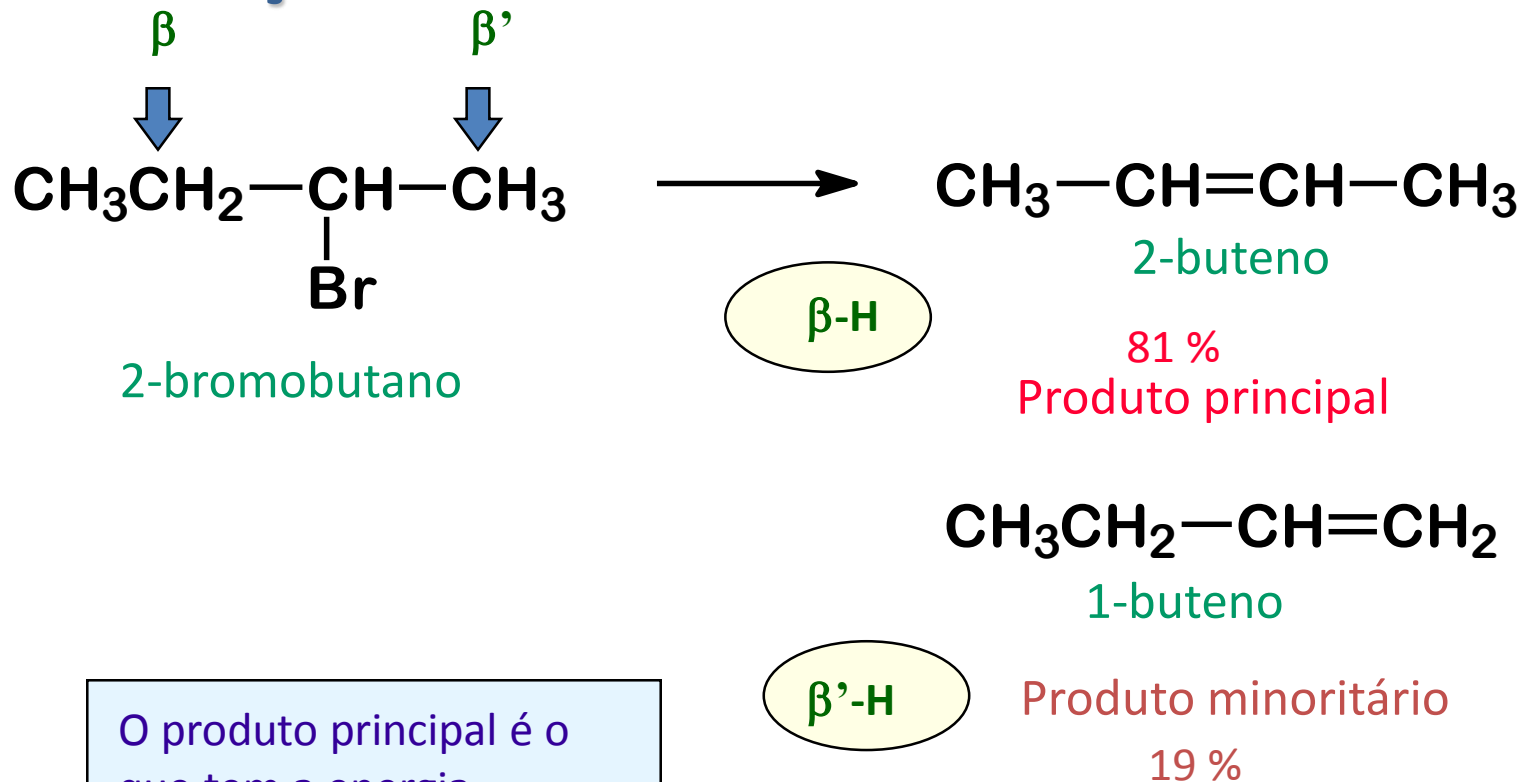
## HALETO DE ALQUILA + BASE FORTE (E2)

# REGIOSELETIVIDADE

# O que acontece se houver mais de um hidrogênio $\beta$ ?

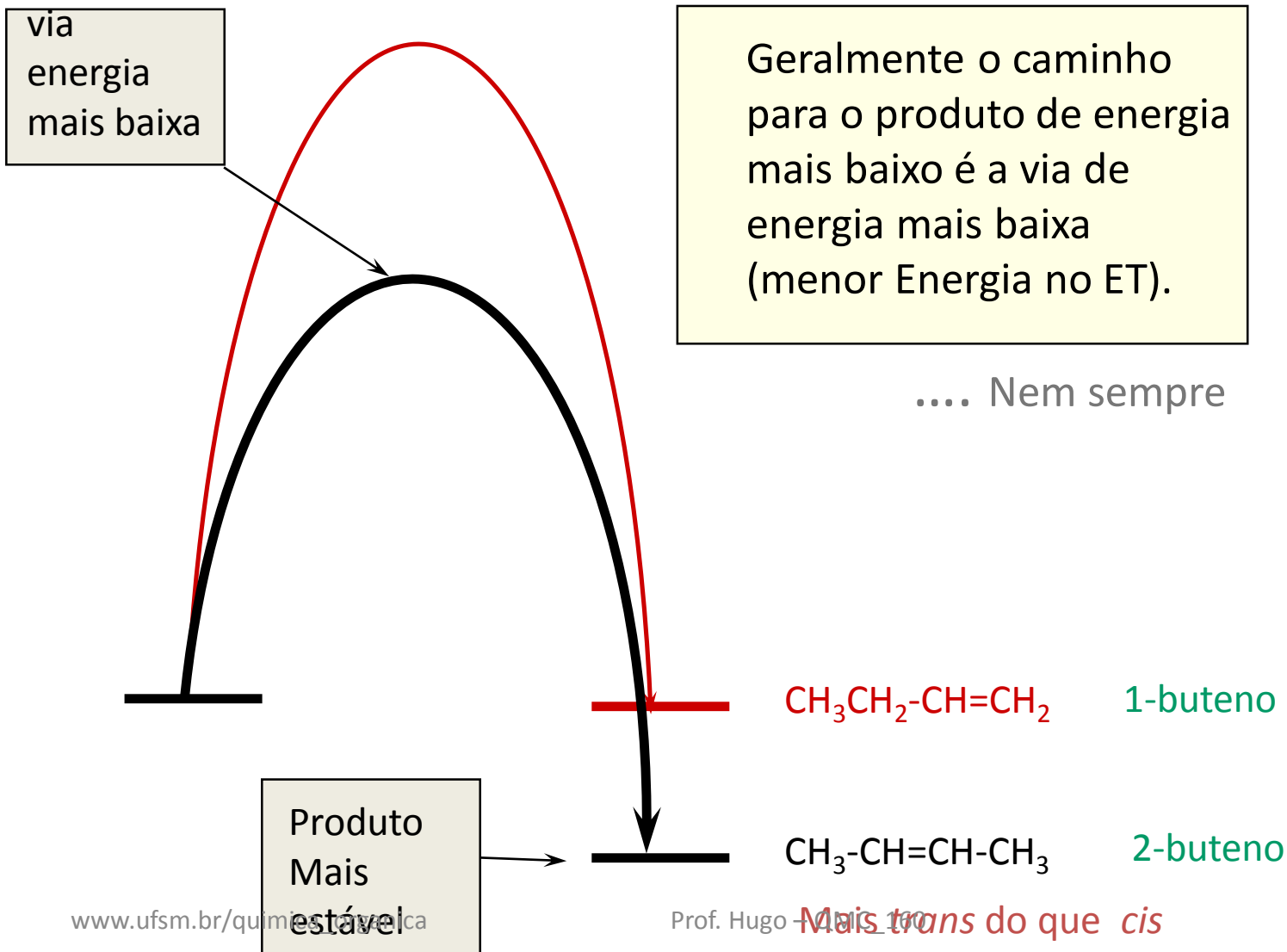


## ELIMINAÇÃO É REGIOSELETIVA

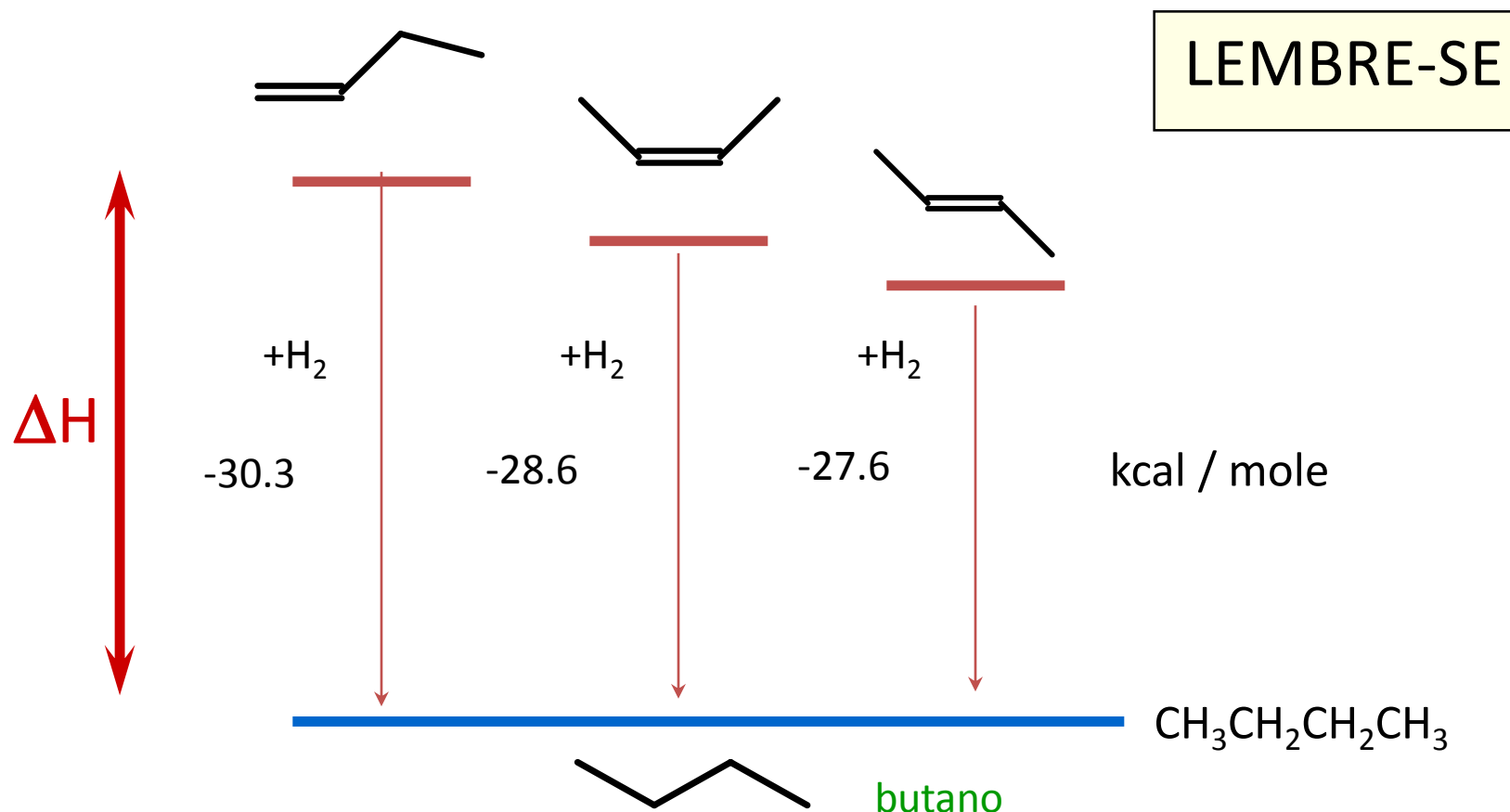


O produto principal é o que tem a energia mais baixa.  
Dupla mais estável

# POSTULADO DE HAMMOND



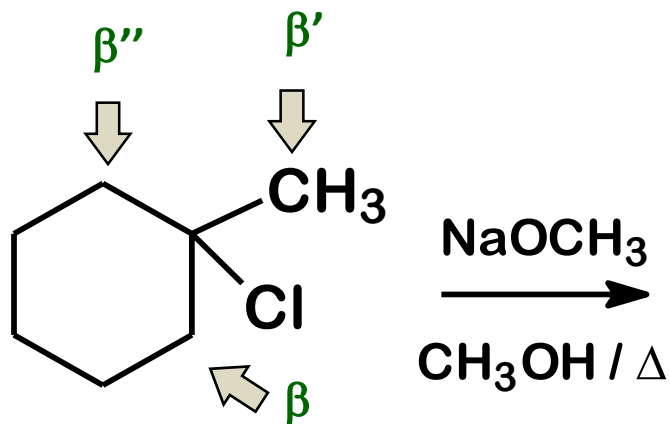
# BUTENO ISÔMEROS - CALORES DE HIDROGENAÇÃO



Todos são hidrogenados ao mesmo produto, portanto, suas energias podem ser comparadas.

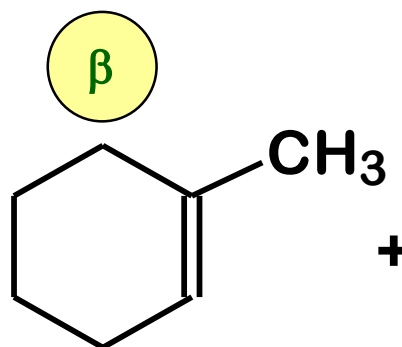
# REGIOSELETIVIDADE

1-cloro-1-metilcicloexano



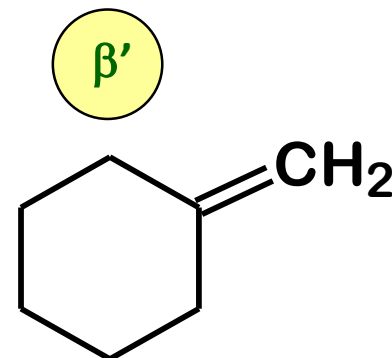
três possibilidades para  
Perder hidrogênios  $\beta$

metilcicloexano

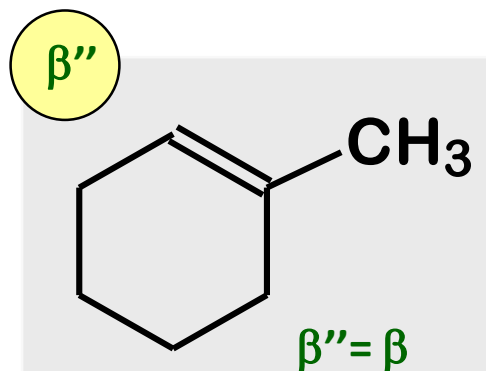


Produto principal

metilenociclohexano



Produto secundário

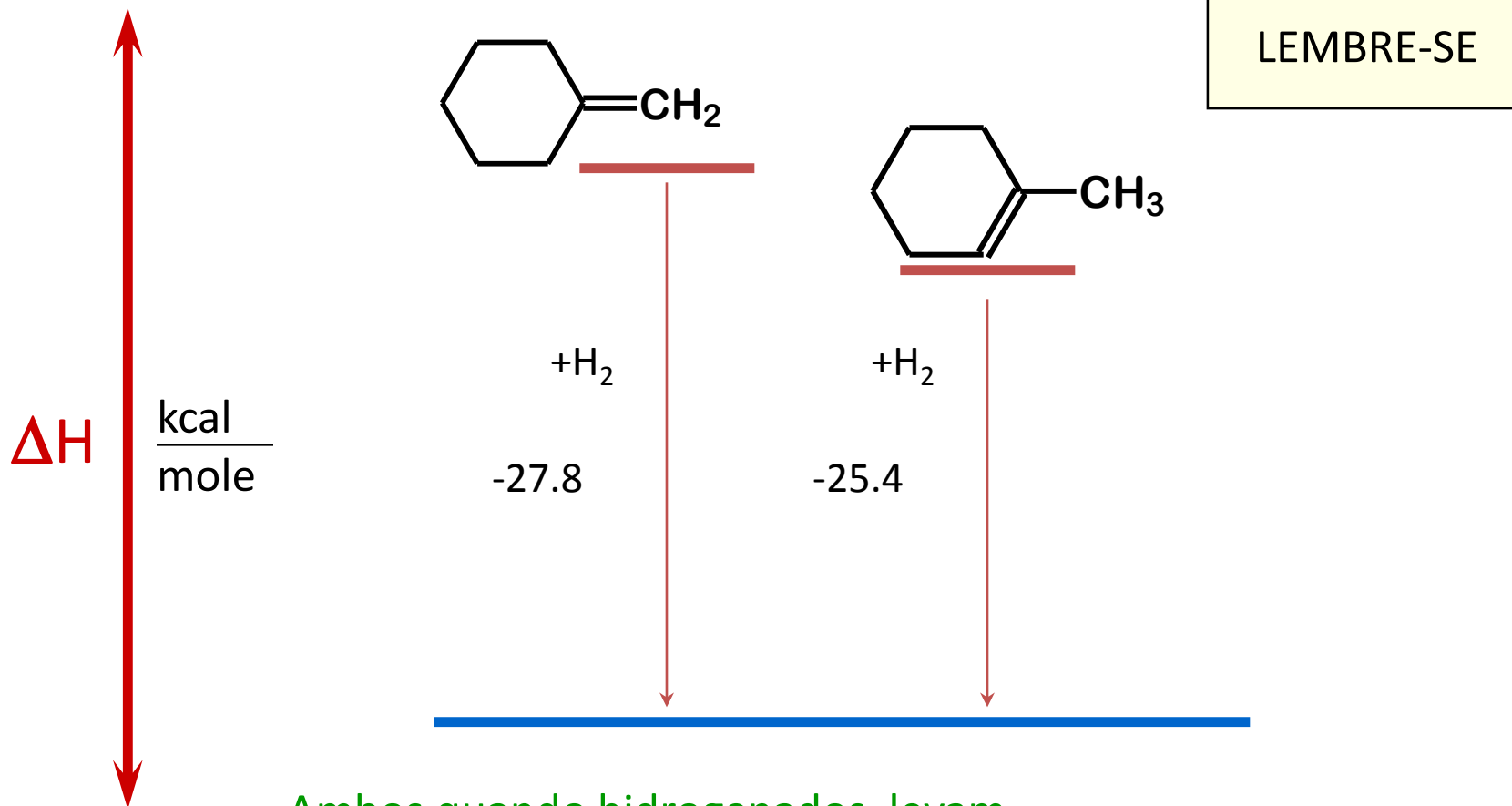


1-metilciclohexeno

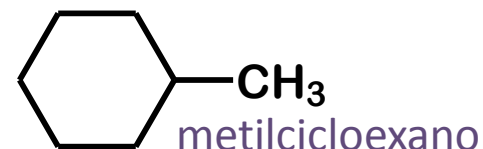
Idêntico ao  
produto  $\beta$



## ISÔMEROS DO METILCICLOHEXENO



Ambos quando hidrogenados levam ao mesmo produto, portanto, suas energias podem ser comparadas.



Zaitsev

Tsayseff

saysev

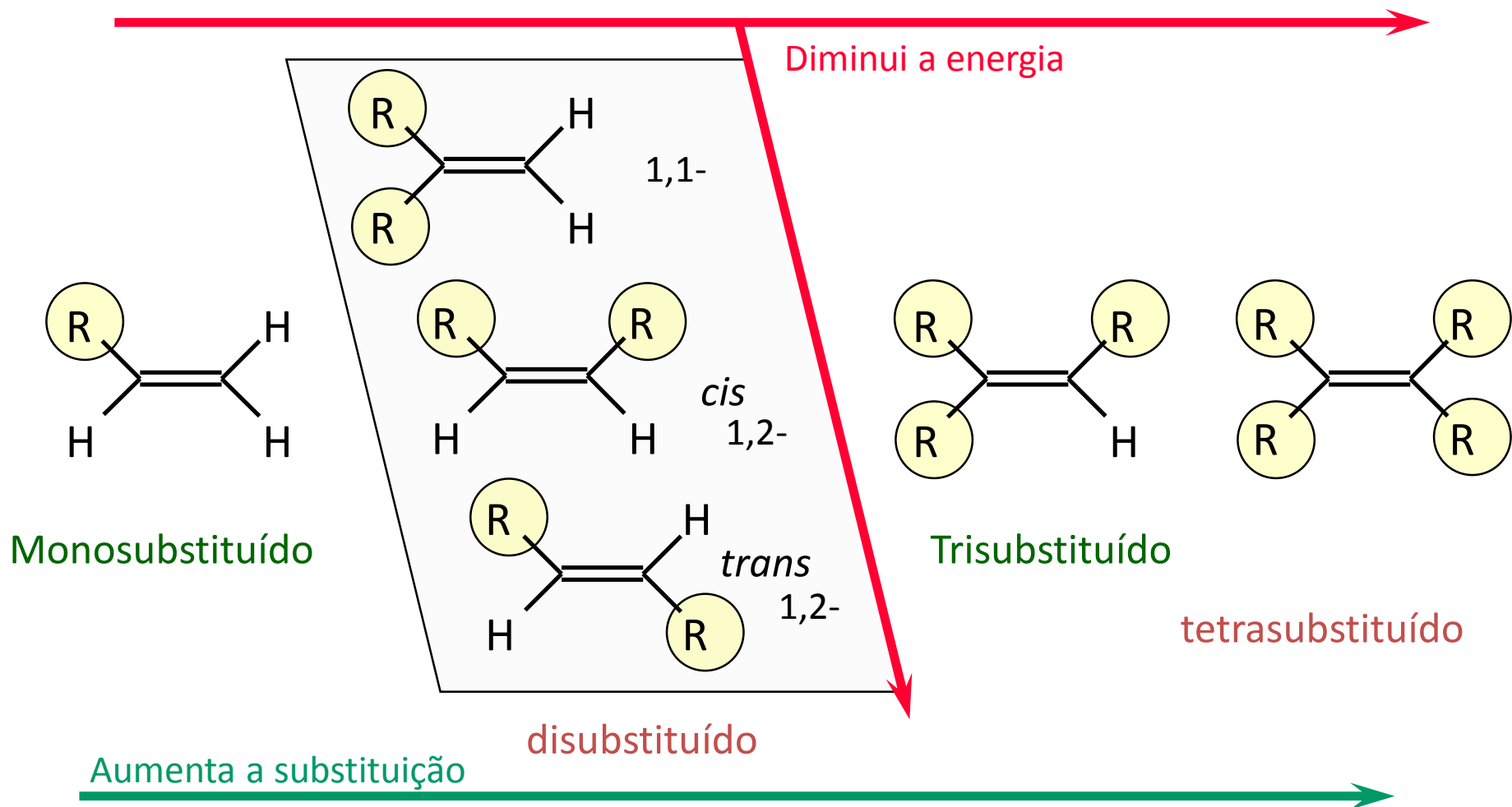
etc.

## REGRA DE SAYTZEV

A reação forma a dupla mais altamente-substituídos (menor energia)  
Sendo este alceno o produto principal.

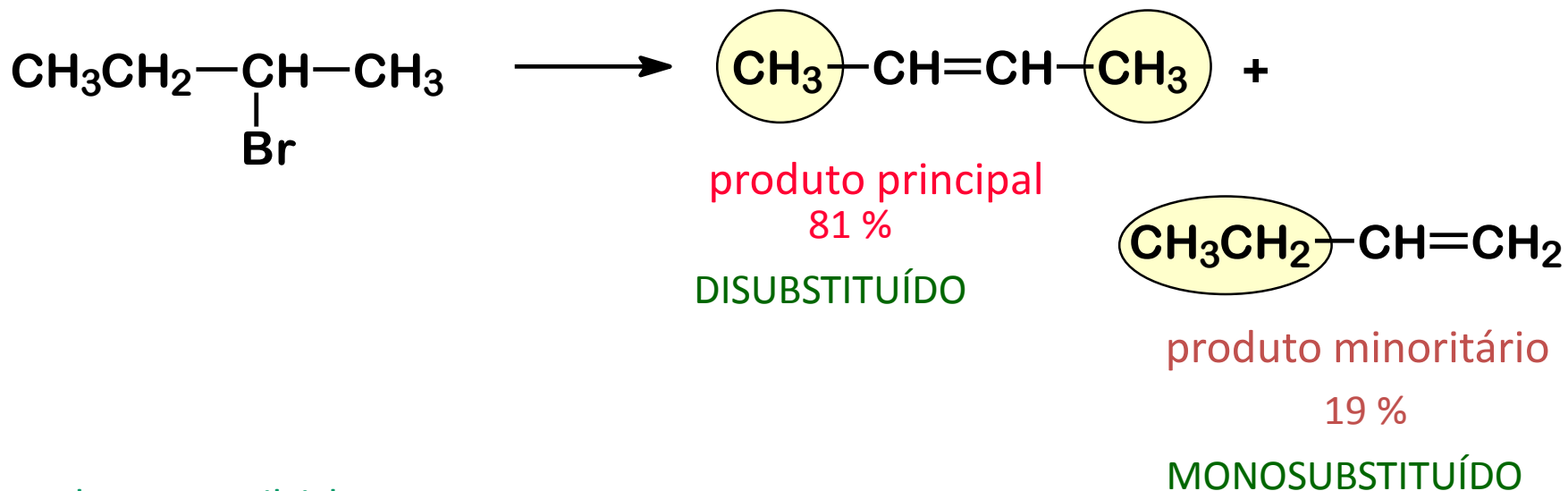
# ALCENOS ISOMEROS

- O ISÔMERO MAIS SUBSTITUÍDO É O MAIS ESTÁVEL

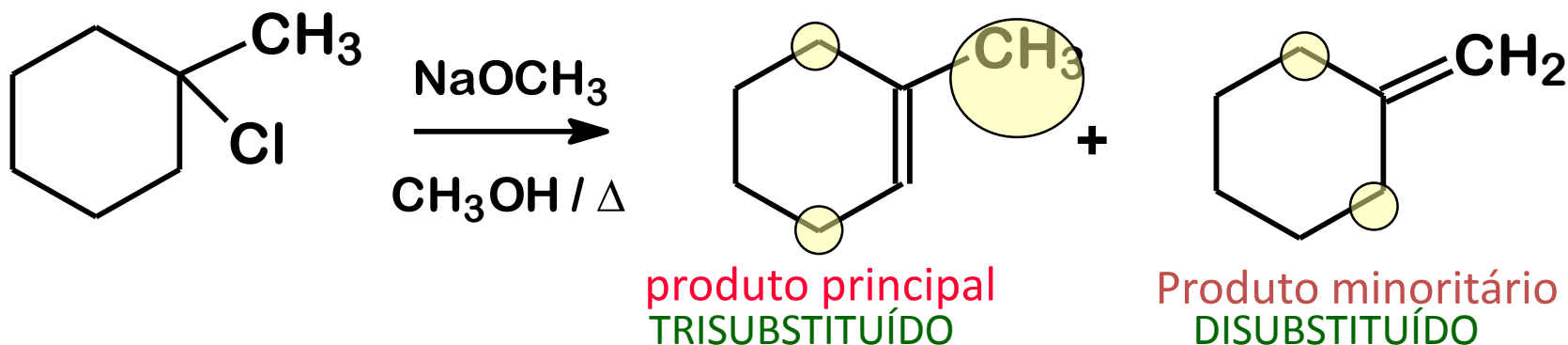


2-bromobutane

## APLICAÇÕES DA REGRA ZAITZEV



1-cloro-1-metilcicloexano

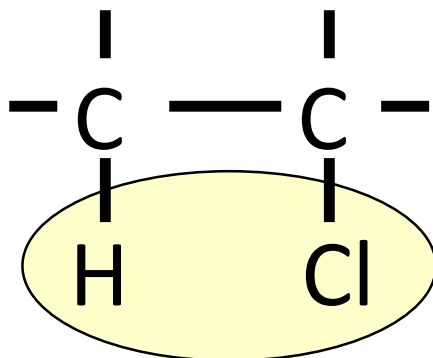
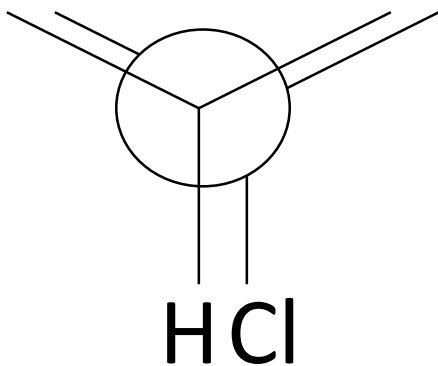


## HALETO DE ALQUILA + BASE FORTE (E2)

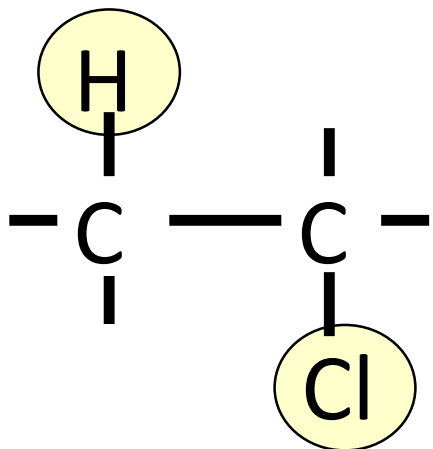
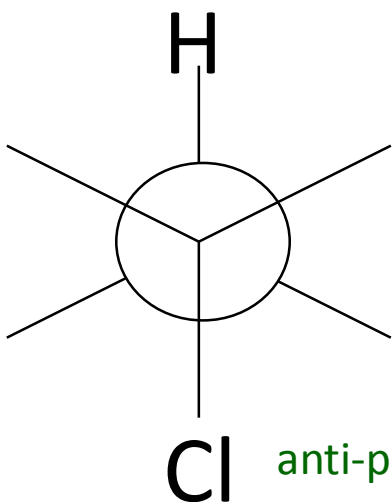
# ESTEREOQUÍMICA DA REAÇÃO

## ESTEREOQUÍMICA

## DUAS POSSIBILIDADES EXTREMAS PARA O PROCESSO DE ELIMINAÇÃO

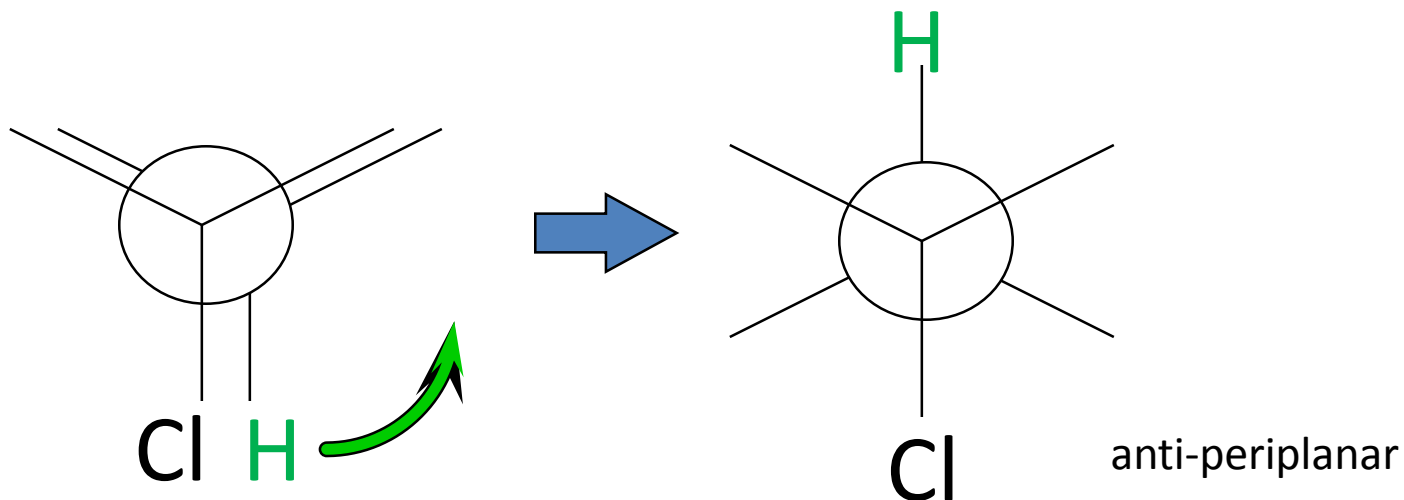
eliminação *syn*

não comum

Eliminação *anti*observado  
frequentemente

## HALOGENETOS ACÍCLICOS

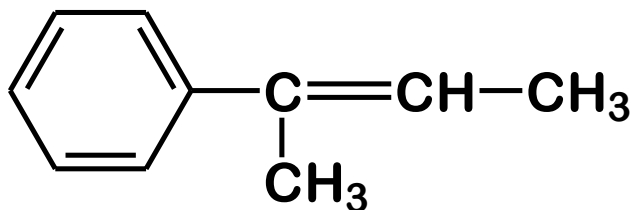
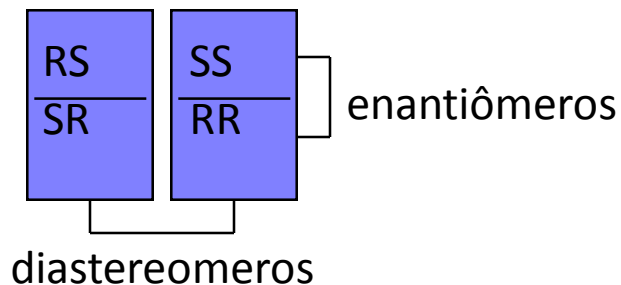
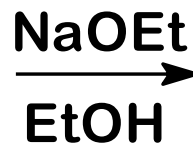
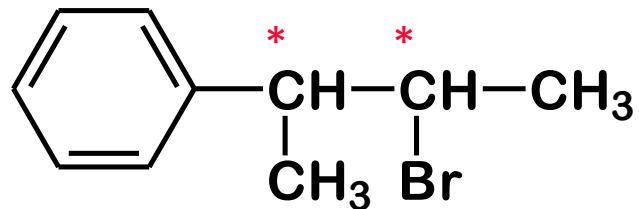
# MOLÉCULAS ACÍCLICAS PODEM TER QUE GIRAR PARA REAGIR



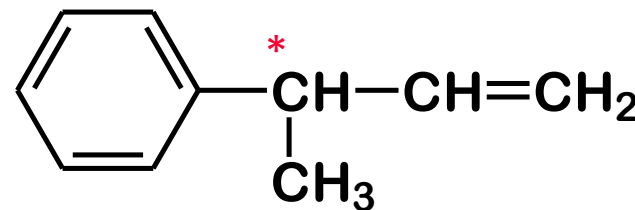


## 2-Bromo-3-fenilbutano

dois estereocentros



+

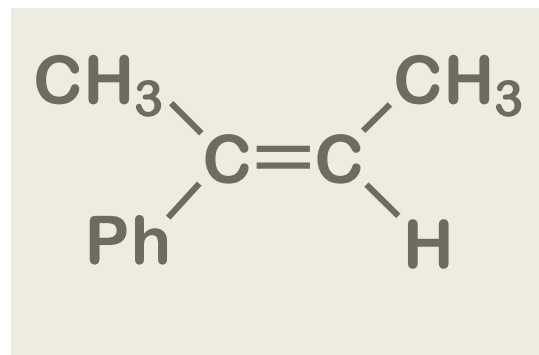
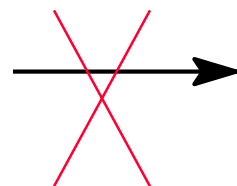
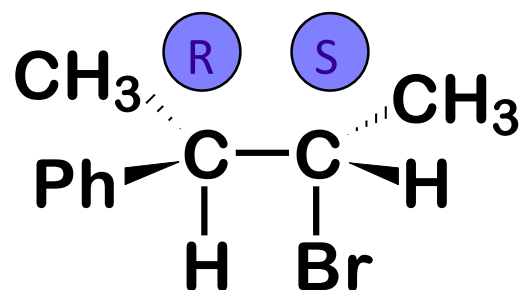


Produto principal  
Zaitsev

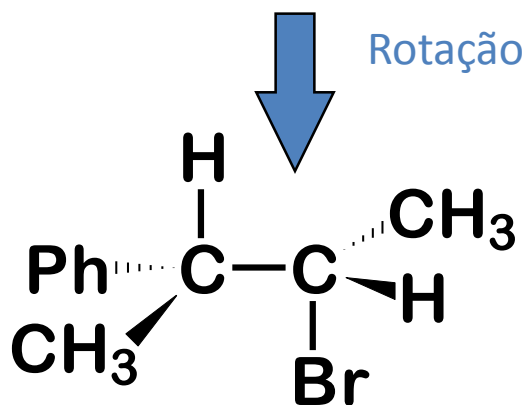
Produto minoritário

*cis ou trans? A Estereoquímica é importante?*

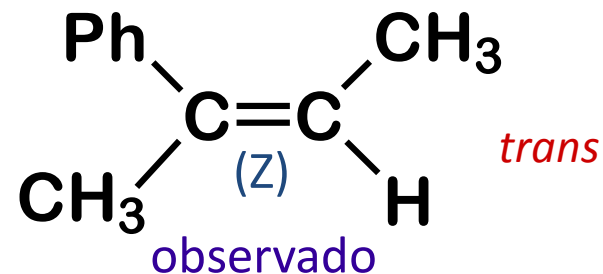
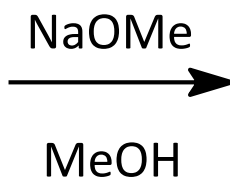
## 2S, 3R-DIASTEREOISÔMERO



não observado



anti-periplanar

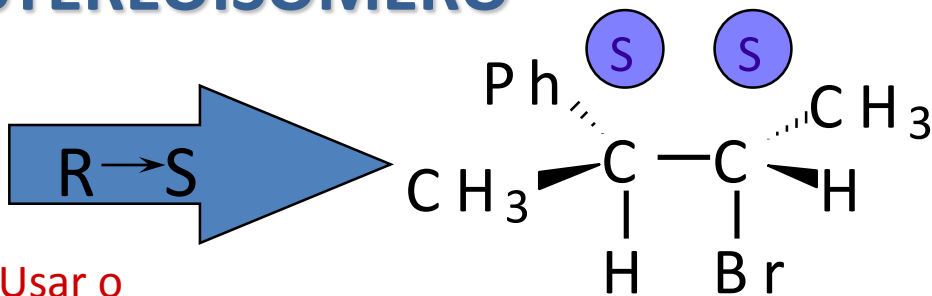
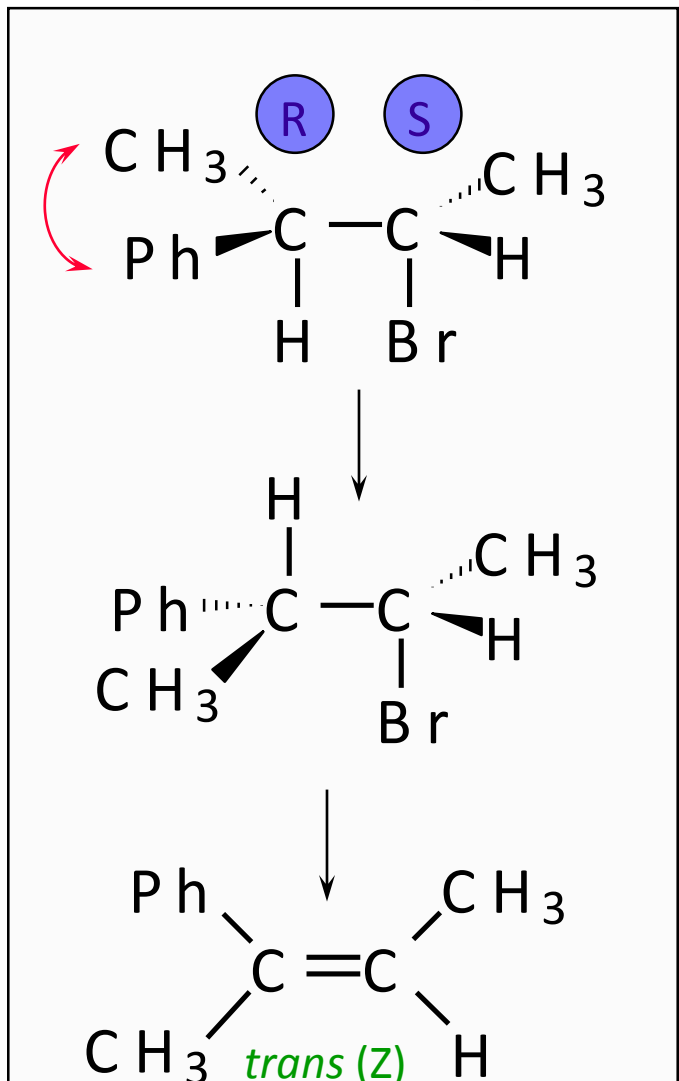


observado

Produto principal  
(mais 1-butene)

*trans*-2-fenil-2-buteno (CH<sub>3</sub>)

# USANDO o 2S, 3S-DIASTEREOISÔMERO



Usar o diastereoisomero

( trocar um estereocentro )

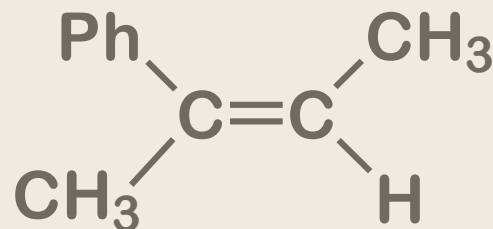
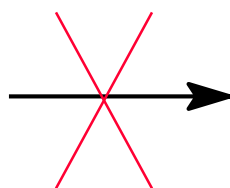
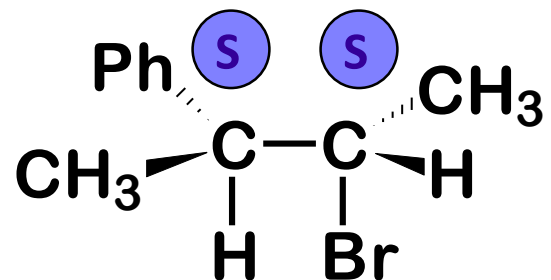


cis or trans?

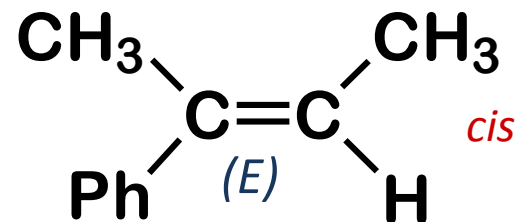
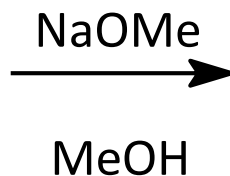
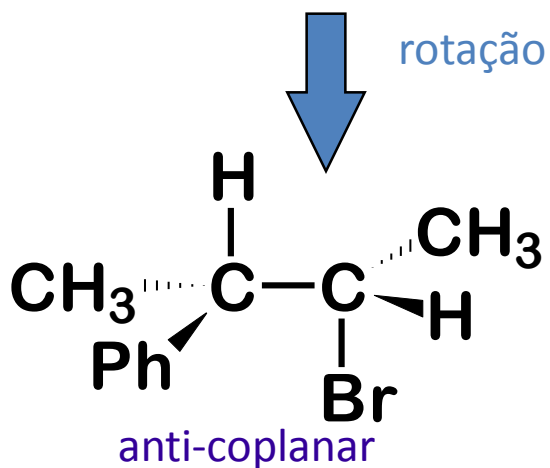
Que Você Pensa?

Pode o 2S,3S-Diastereoisômero dar o mesmo produto que o 2S, 3R Diastereoisômeros?

## 2S, 3S-DIASTEREOISÔMERO



Não observado



observado

produto principal

*cis*-2-fenil-2-buteno

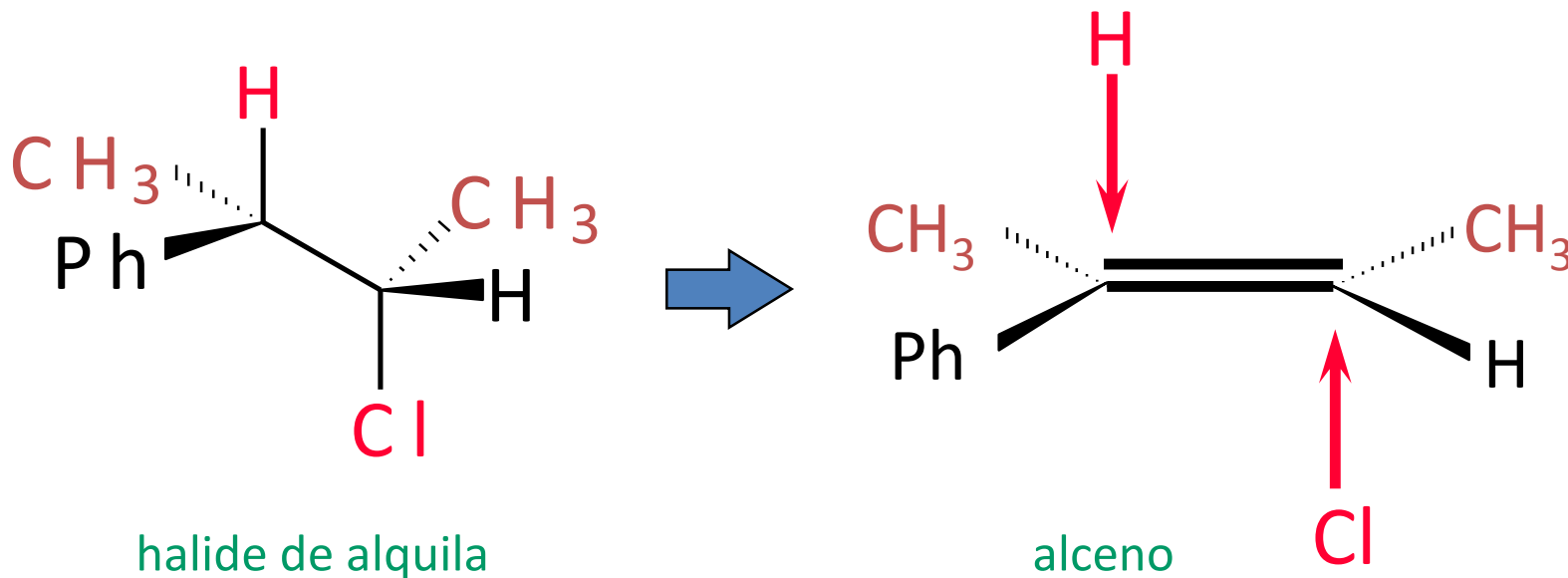
(mais 1-buteno)

**NÃO**

UM PRODUTO DIFERENTE É  
FORMADO DO QUE COM A 2S, 3R!

# CONVERTENDO O HALETE DE ALQUILA EM UM ALCENO

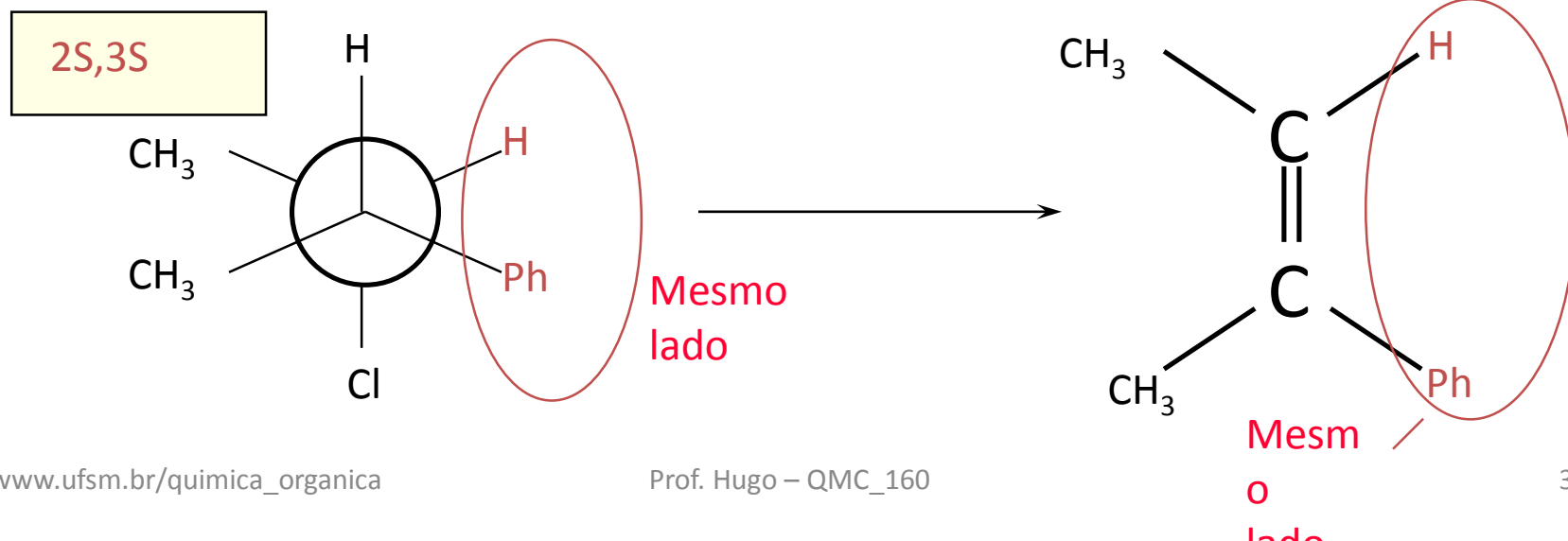
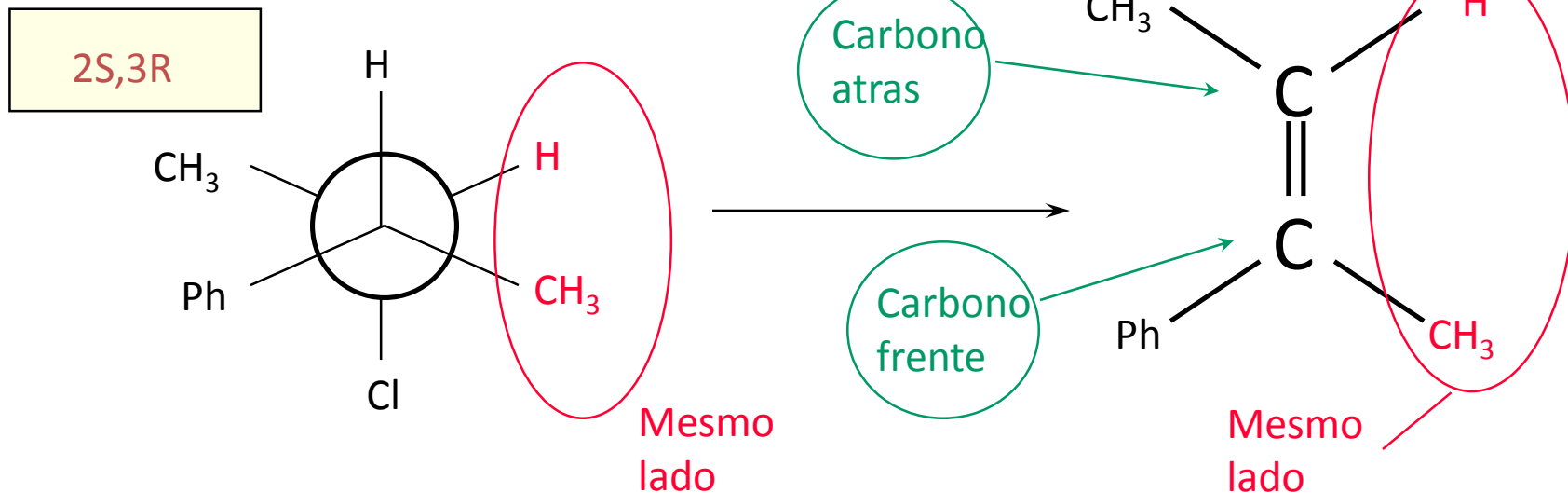
VISUALIZANDO O PRODUTO QUE SE FORMA



Os grupos metilo (vermelho) estão atrás do plano em ambas as estruturas.

O fenil e o hidrogênio (preto) estão a frente do plano em ambos.

# OUTRA VISUALIZAÇÃO DA REAÇÃO

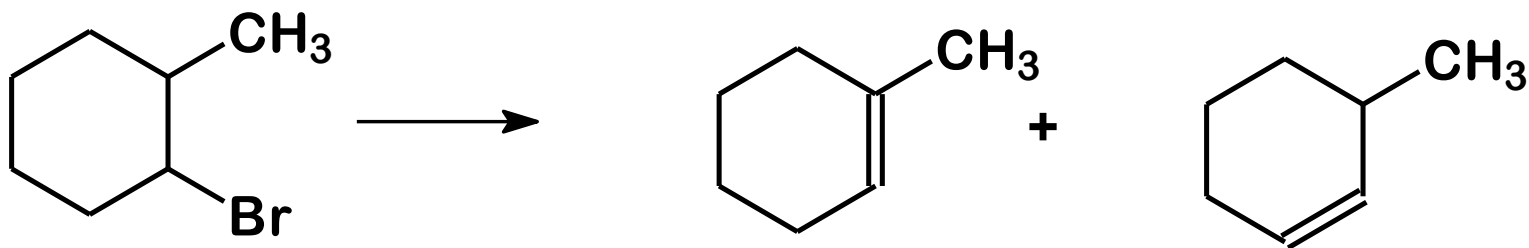


# HALETOS CÍCLICOS

ESTEREOQUÍMICA MOSTRA SUA CARA NOVAMENTE!

# 1-Bromo-2-metilcicloexano

O resultado esperado (ingênuo):



estrutura desenhado  
sem estereoquímica

produto principal  
Zaitsev

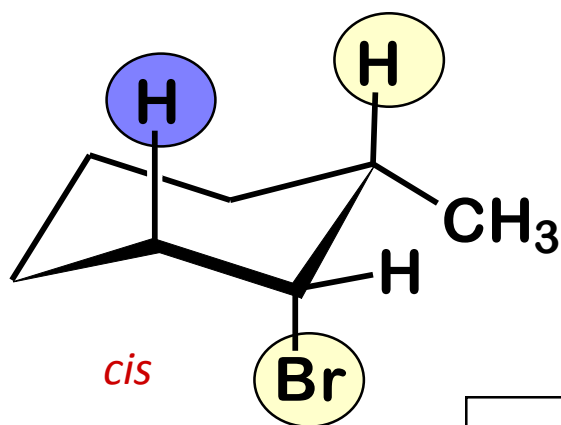
minoritário

O resultado depende, na verdade, da estereoquímica do reagente (cis ou trans).

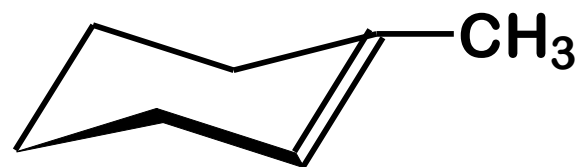


# O ESTEREOISÔMERO CIS

A eliminação precisa ter H e Br anti-coplanar

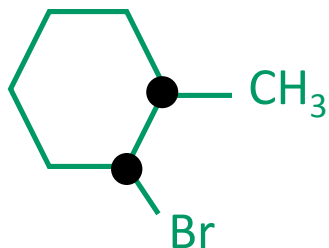
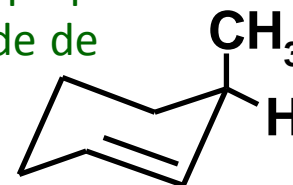


produto principal (Zaitsev)



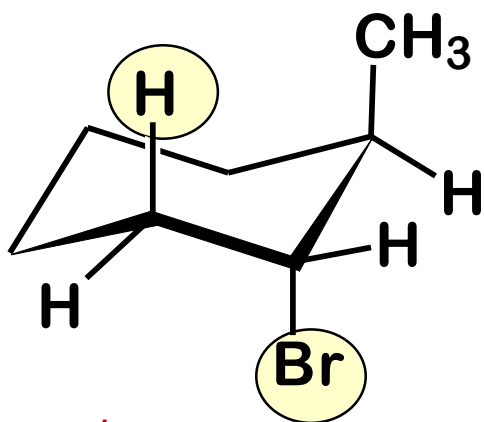
A outra conformação  
Não vai funcionar.  
Por que?

Mais uma pequena  
quantidade de

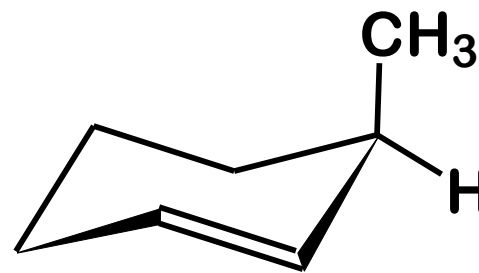


*Trans ?*

## O ESTEREOISÔMERO TRANS

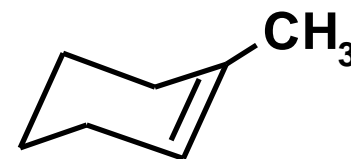
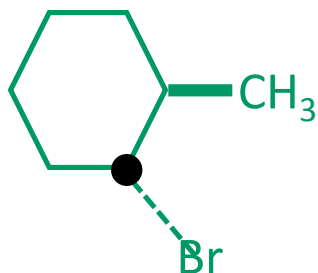


*trans*



apenas um produto

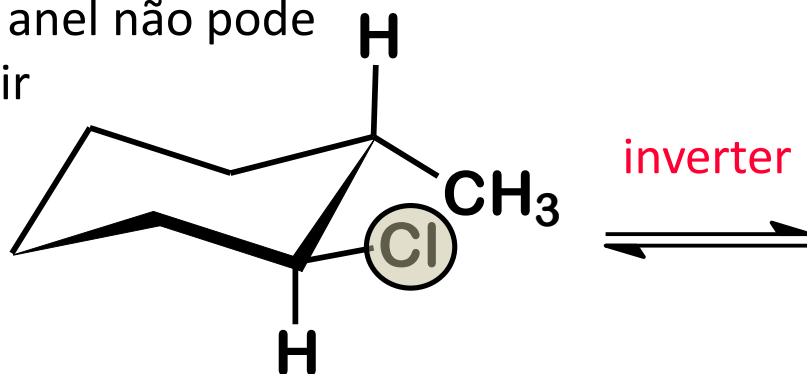
A outra conformação em  
cadeira não vai funcionar.  
Por que?



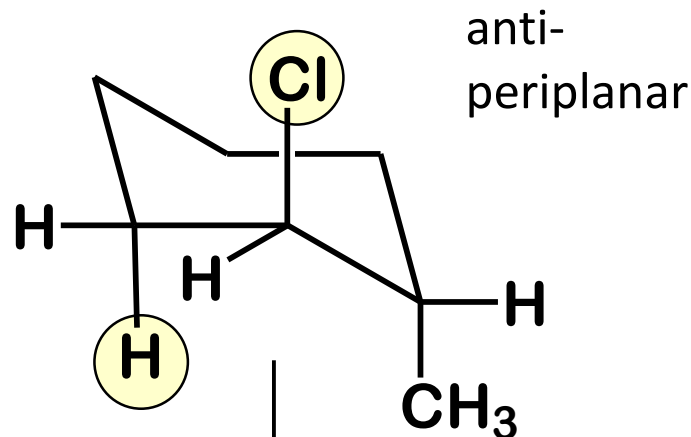
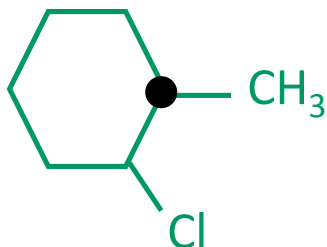
Não é formado  
metilcicloexeno

# O ANEL PODE TER QUE INVERTER PARA REAÇÃO

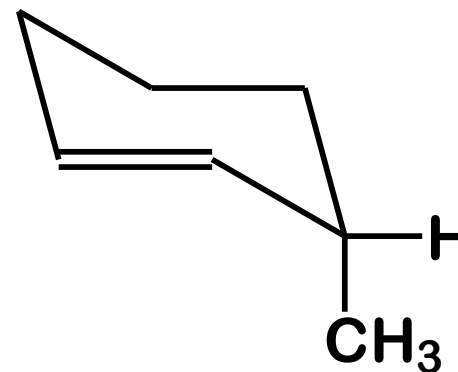
Este anel não pode reagir



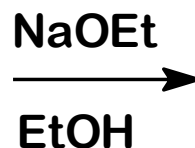
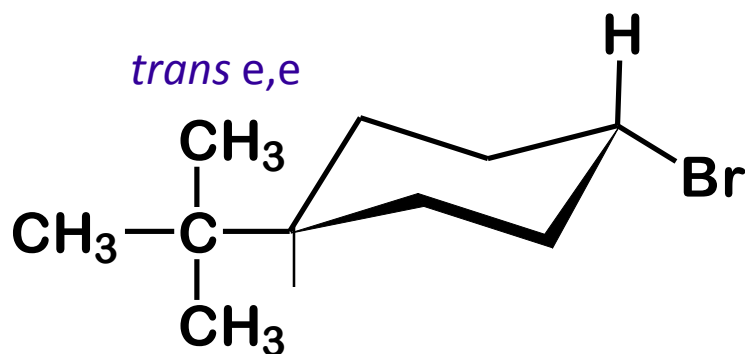
o cloro não é anti-periplanar a nenhum hidrogênio



KOH / EtOH

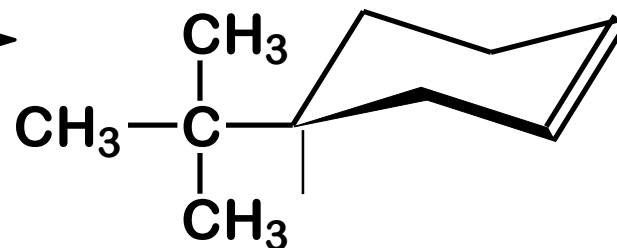
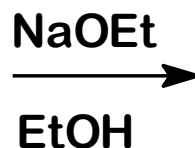
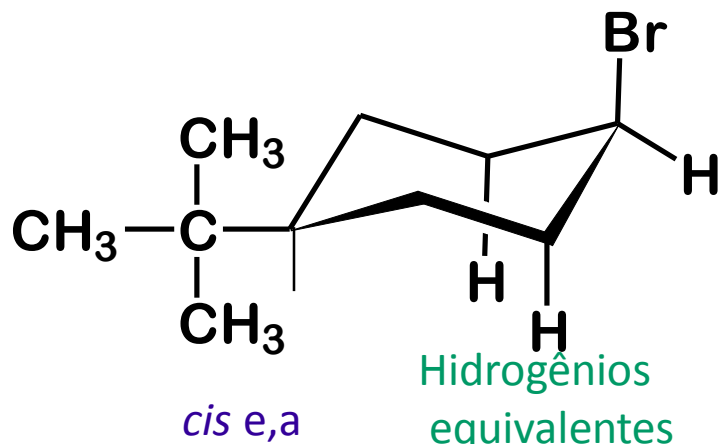


# REAÇÃO NÃO OCORRER FACILMENTE SE NÃO TIVER A GEOMETRIA ANTI-PERIPLANAR



Não reagem

Br não é axial, nem  
anti-periplanar ao H



ESTES ANÉIS NÃO IRÃO TER CONFORMEROS  
( Por que não? )

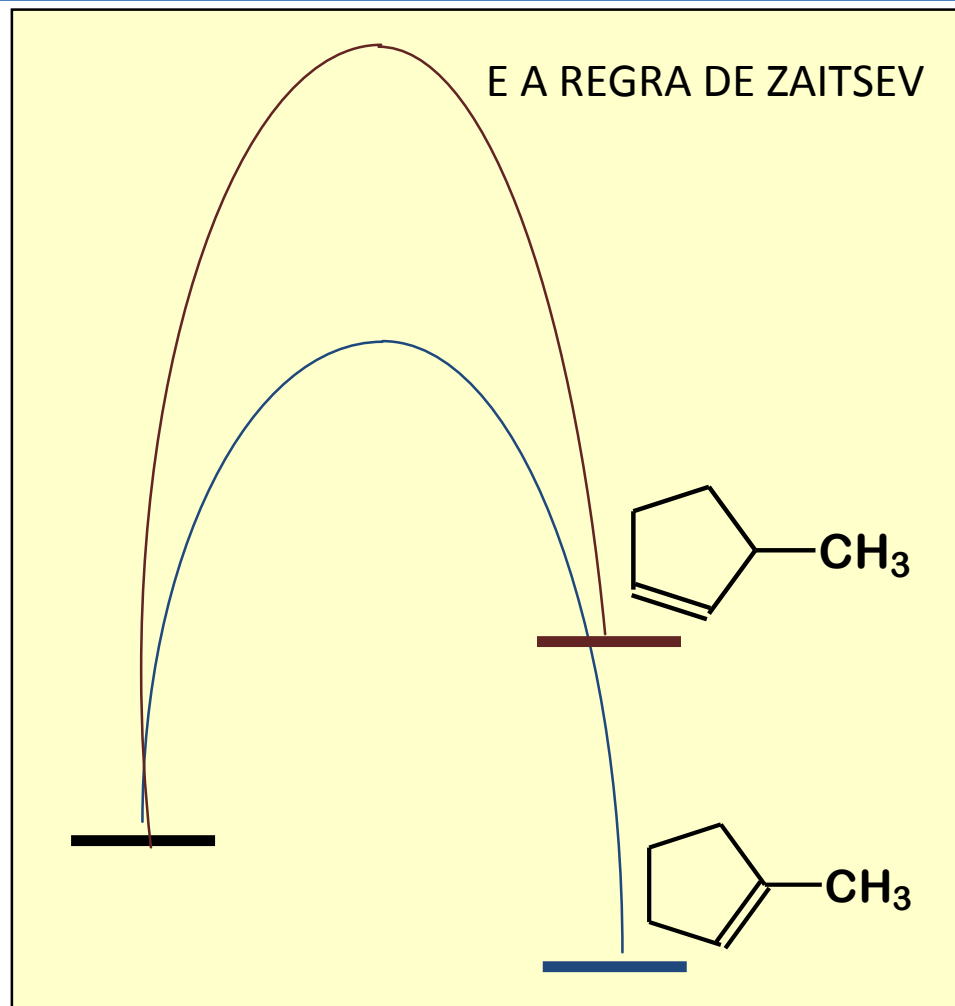
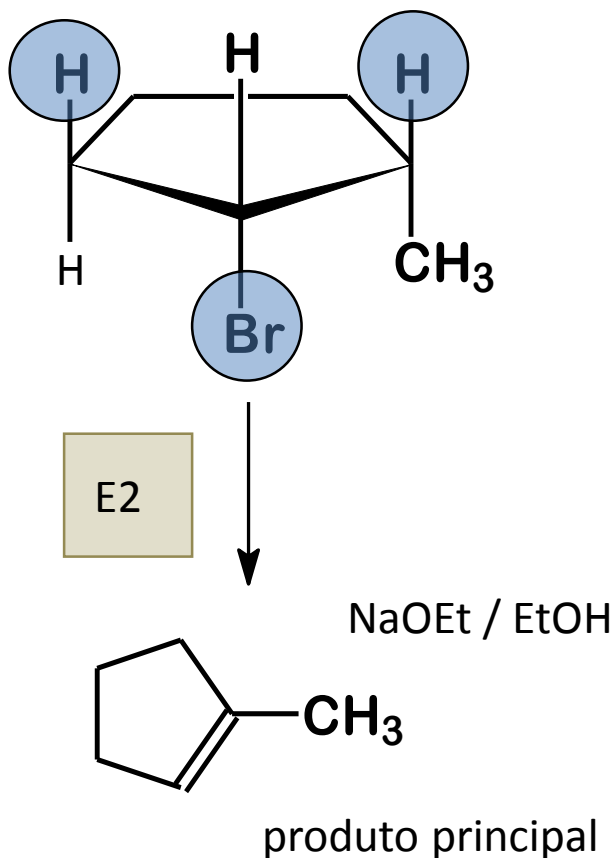
1

CASO QUE SEGUE O POSTULADO DE HAMMOND

# POSTULADO DE HAMMOND

A energia de ativação, levando ao produto de menor energia será menor do que a energia de ativação, que leva ao produto de maior energia ..... a menos que a estereoquímica ou algum outro fator importante interfira.

SEGUE O POSTULADO DE HAMMOND \*



\* A energia de ativação, que leva ao produto de menor energia será menor do que a energia de ativação, que leva ao produto de maior energia.

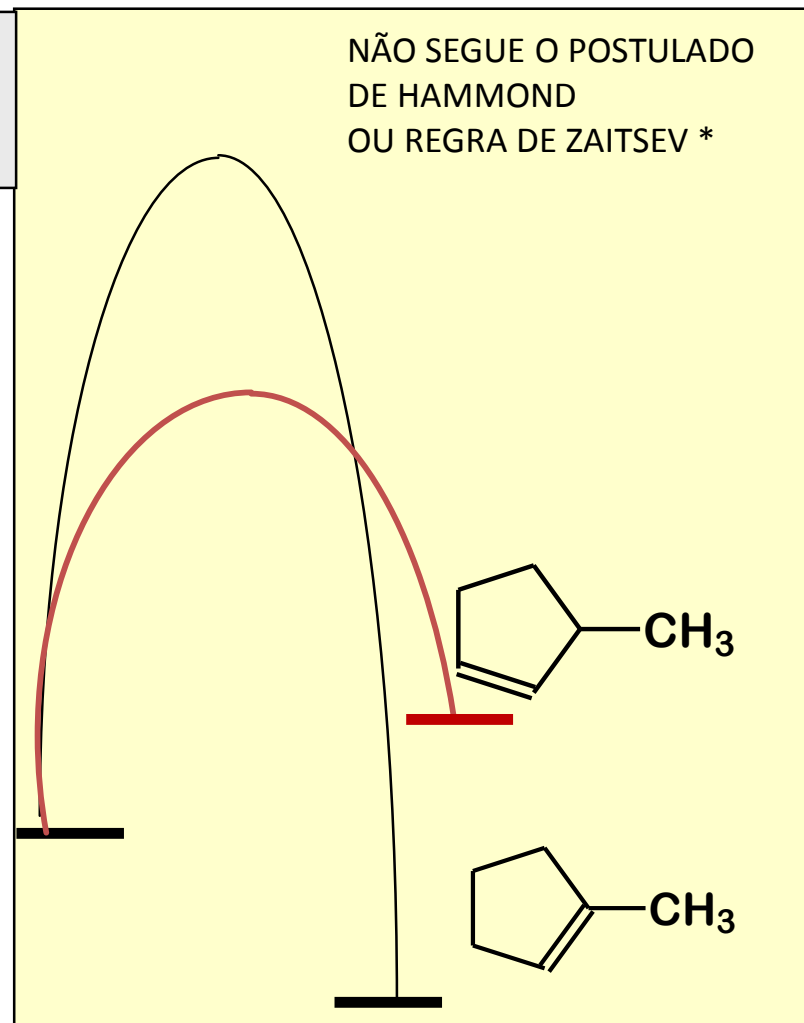
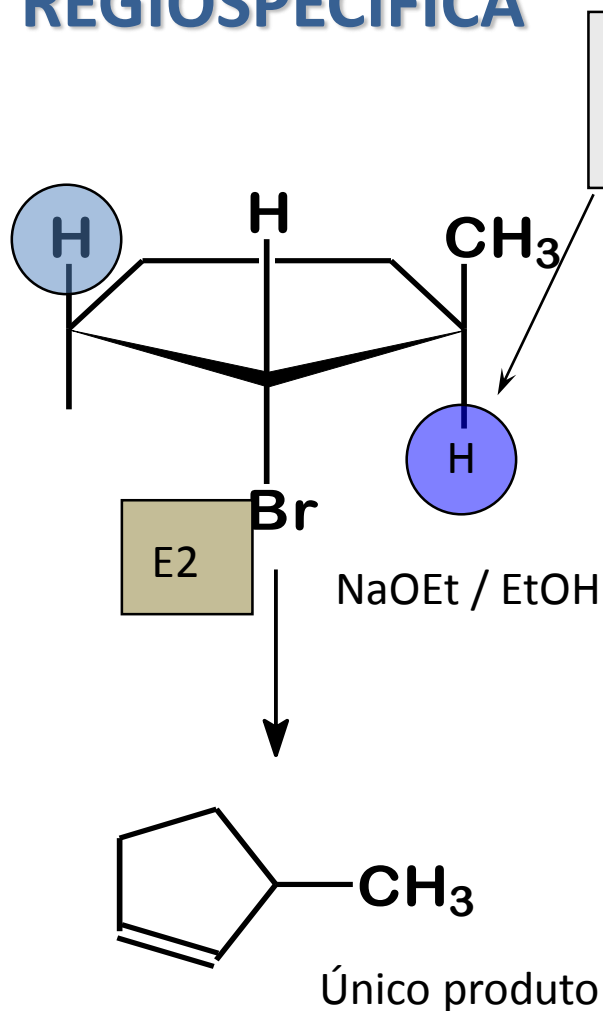
2

CASO QUE NÃO PODE SEGUIR O POSTULADO DE HAMMOND

# POSTULADO DE HAMMOND

OU... ESTEREOQUÍMICA MOSTRA A SUA CARA!

# REGIOSPECIFICA



\* Devido a complicações de estereoquímica.



# E2

HALETOS DE ALQUILA + BASE FORTE + CALOR

..... continuação

## RESUMO

# REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO DOS HALETOS DE ALQUILA

BASE forte

necessária

Calor

Geralmente requer

### REGIOSELETIVIDADE

Segue a regra de Zaitsev (a menos que impedida)  
- favorece o alceno mais substituído

### ESTEREOSPECÍFICA

$\beta$ -H e X devem ser ANTI-PERIPLANAR

- acíclicos pode exigir conformação específica - anéis podem ter que sofrer inversão

# CINÉTICA DA REAÇÃO

Análise da velocidade muitas vezes ajuda a entender o mecanismo.

A velocidade é determinada experimentalmente.

## VELOCIDADE



expoentes

cte. de velocidade"

Na verdade vai mudar com a temperatura e solvente, a molécula específica, etc..

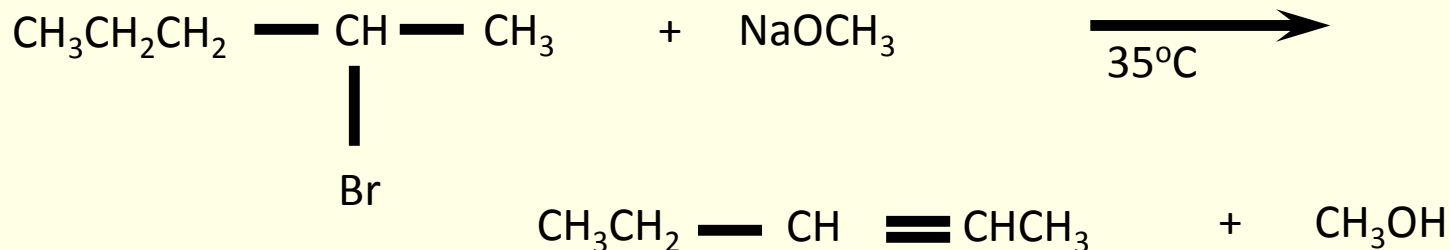
as concentrações dos reagentes A e B em moles / litro

ORDEM de reação = soma de EXPOENTES =  $n + m$

Nem todos os reagentes necessariamente aparecerão na equação de velocidade.

Ordens Fracionárias de reação são possíveis:  $\text{RATE} = K [A]^{3/2} [B]^2$

# CINÉTICA



Velocidade

v	[RBr]	[OCH <sub>3</sub> ]
x1	x1	x1
x2	x2	x1
x2	x1	x2
x4	x2	x2
x8	x4	x2
x9	x3	x3

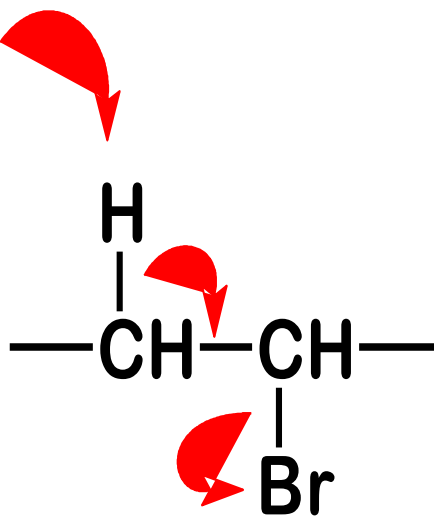
**Segunda ordem**

$$v = + \frac{d \left( \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CHCH}_3 \right)}{dt}$$

Esta equação explica o comportamento :

$$\text{velocidade} = K [\text{RBr}] [\text{OCH}_3]$$

## MECANISMO

Base forte **B:**

Haleto de alquila

Eliminação

Bimolecular

E 2

**CONCERTADO** = apenas uma etapa, todas as ligações são quebradas e formadas sem a formação de quaisquer intermediários.

Ordem de reação

Soma dos expoentes dos termos concentração na expressão de taxa.

Molecularidade

Número de espécies que atuam na etapa determinante da velocidade (ET).

Etapla determinante da velocidade

O passo (ET) mais lento na sequência de reação.

Estado de transição

A maior energia envolvida no perfil E de uma reação.

Complexo ativado

A espécie que existe no estado de transição.

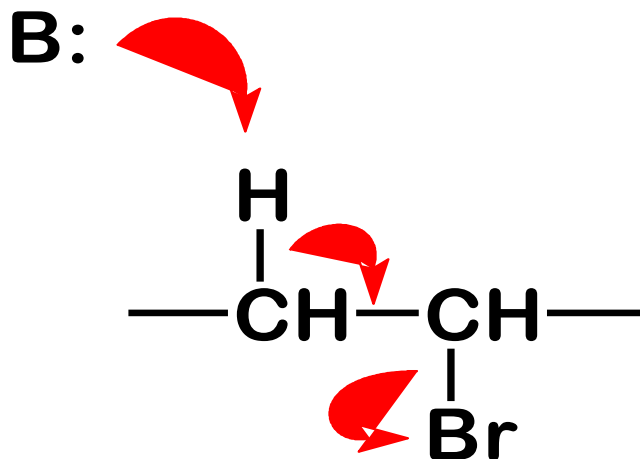
# E2

## REAÇÃO CONCERTADA

Um passo - sem intermediários

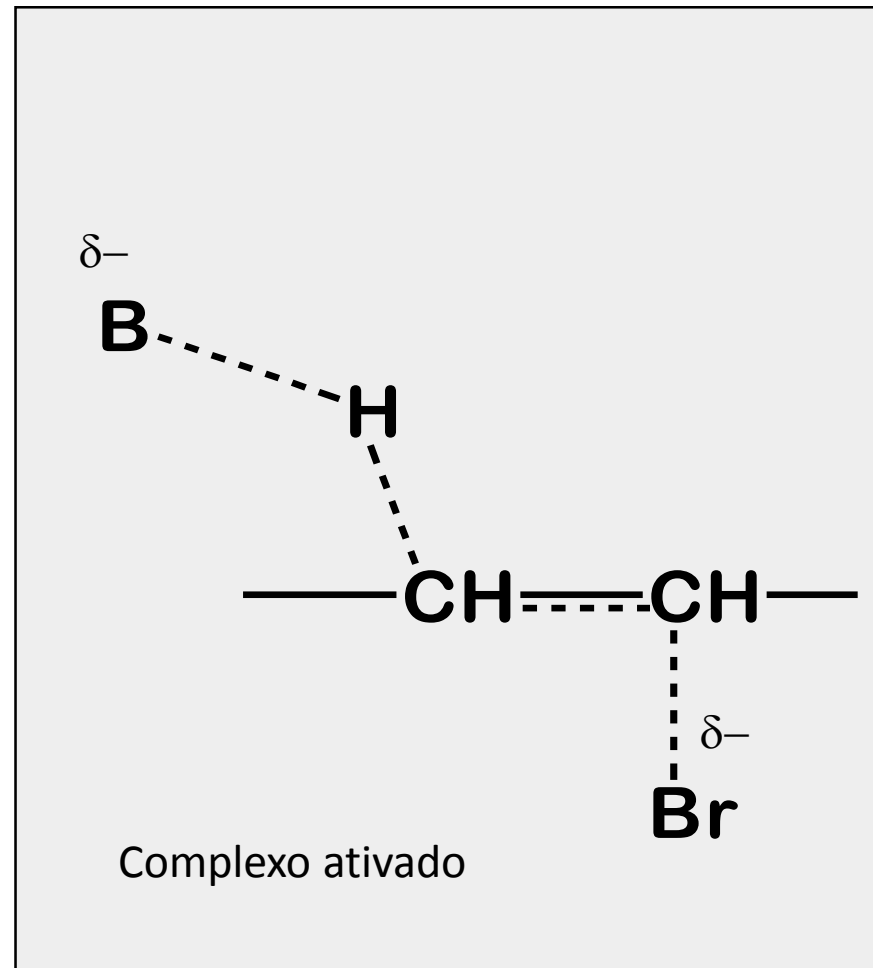


## E2 ELIMINAÇÃO

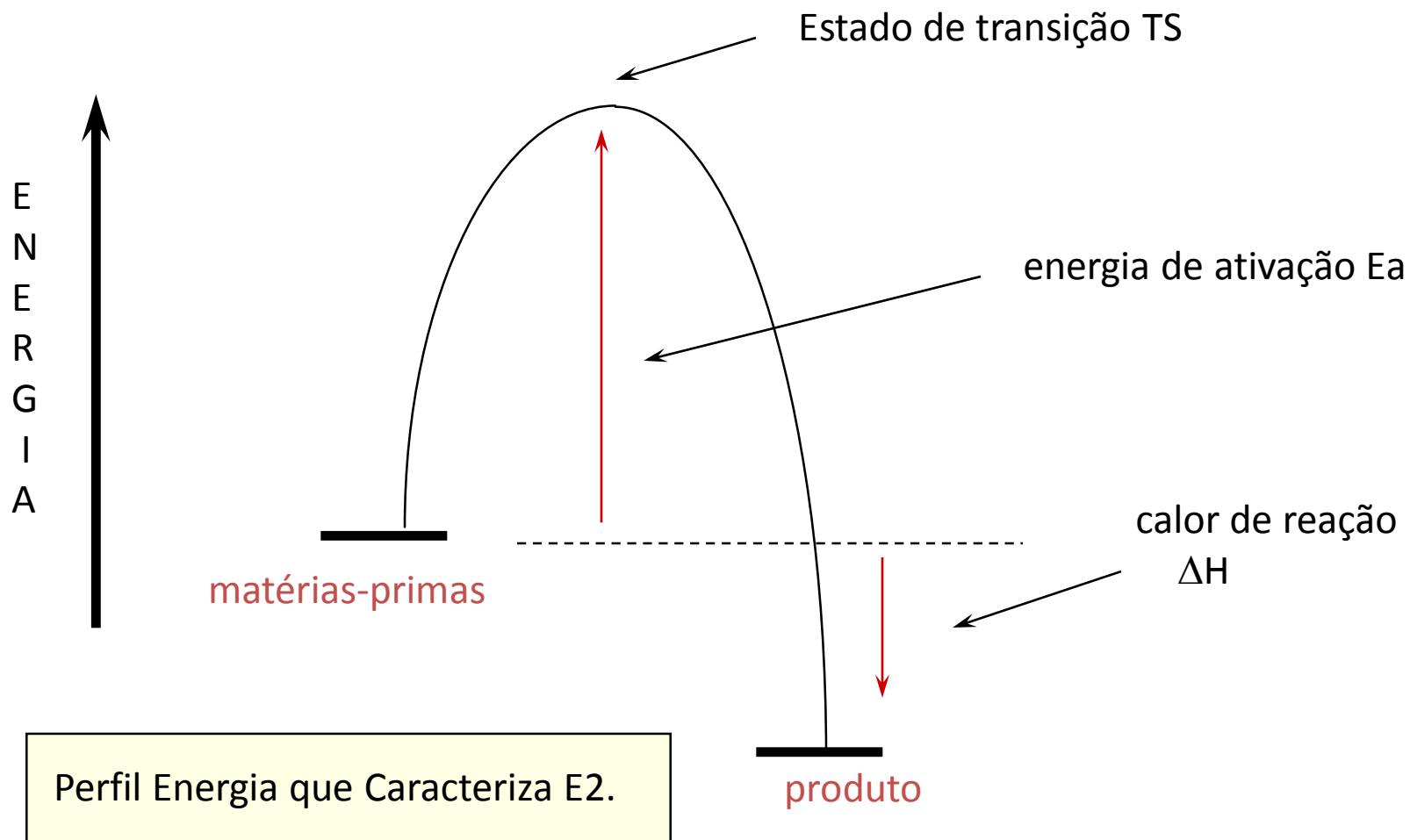


mecanismo

Concertado: tudo acontece de uma vez com qualquer intermediários.



# Reação concertada de (um passo)



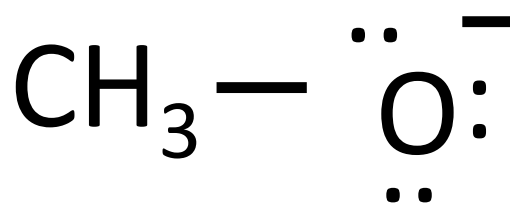
## ALINHAMENTO de ORBITAL

EM REAÇÕES CONCERTADAS OS ORBITAIS FICAM PRÉ-ALINHADO  
PARA UMA PROGRESSÃO SUAVE DE EVENTOS

O arranjo anti-periplanar do H- $\beta$  e o haleto (grupo abandonador X) coloca os orbitais que envolvidos em um alinhamento perfeito.

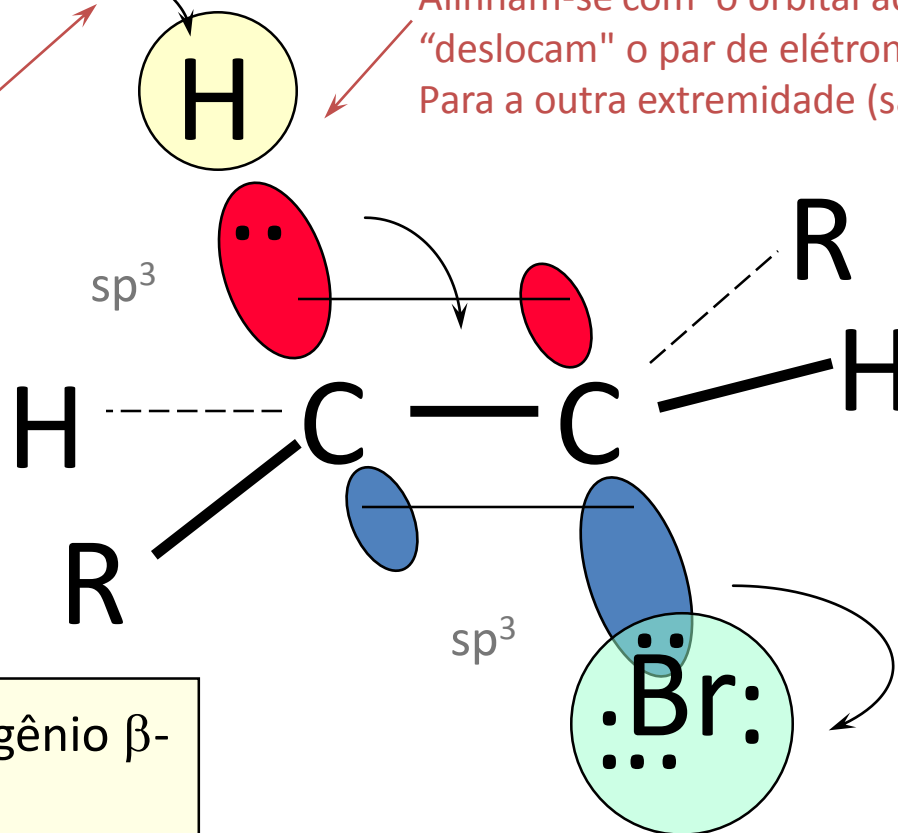
O arranjo anti-periplanar (*anti*) permite um movimento contínuo de elétrons de uma extremidade do sistema para o outro, parecido com uma pilha de dominós. Onde empurrando um este afeta o próximo.

Os dois orbitais que formarão a ligação pi devem ser paralelos (anti-periplanares), para que a ligação forme-se facilmente.



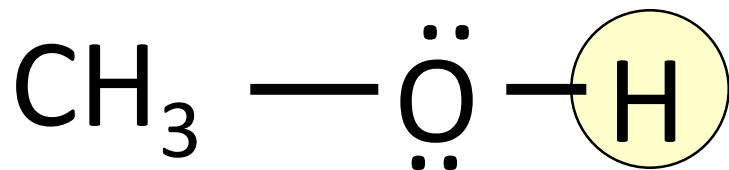
O evento crítico é a remoção do H-β.

Quando os elétrons Alinham-se com o orbital adjacente "deslocam" o par de elétrons da ligação Para a outra extremidade (saída do Br).

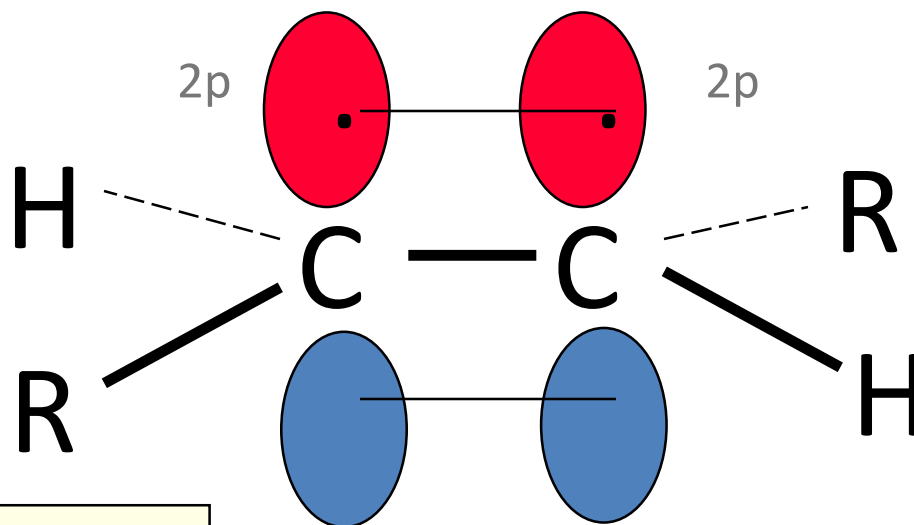


O ataque da base ao hidrogênio β- começa a reação.

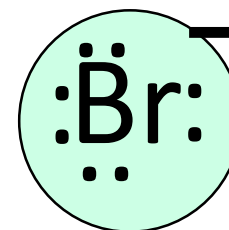
Observe o alinhamento paralelo dos dois orbitais sp<sup>3</sup>.



Observe os orbitais  
paralelos na ligação pi.



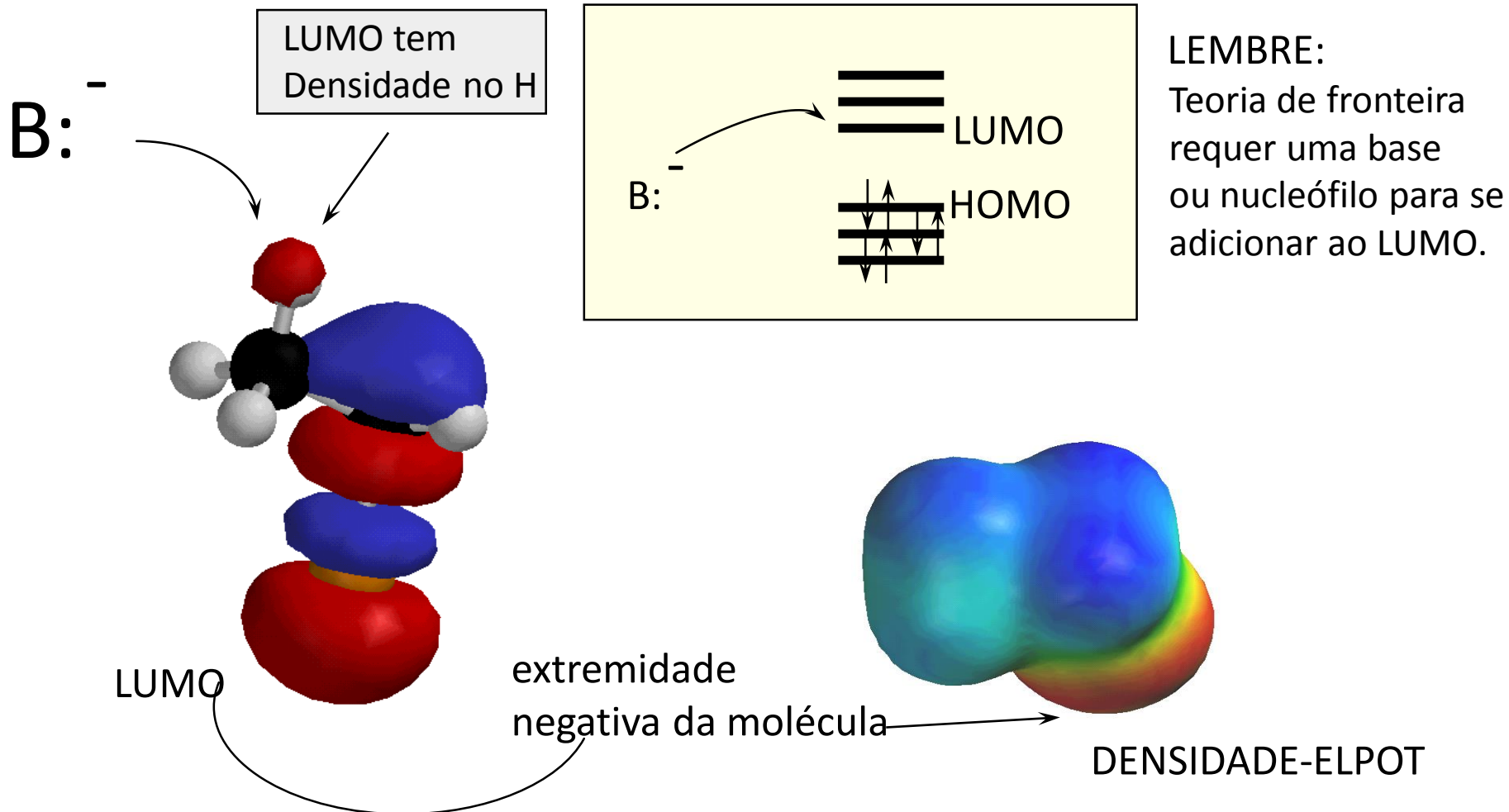
A formação da ligação dupla e a perda de brometo são concertadas.



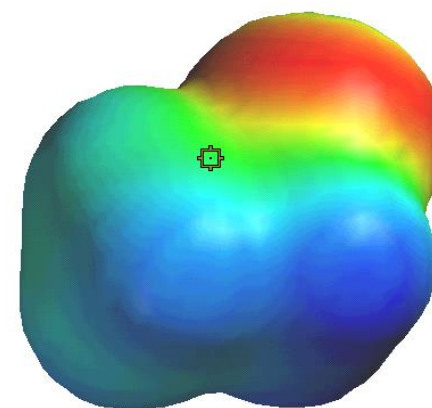
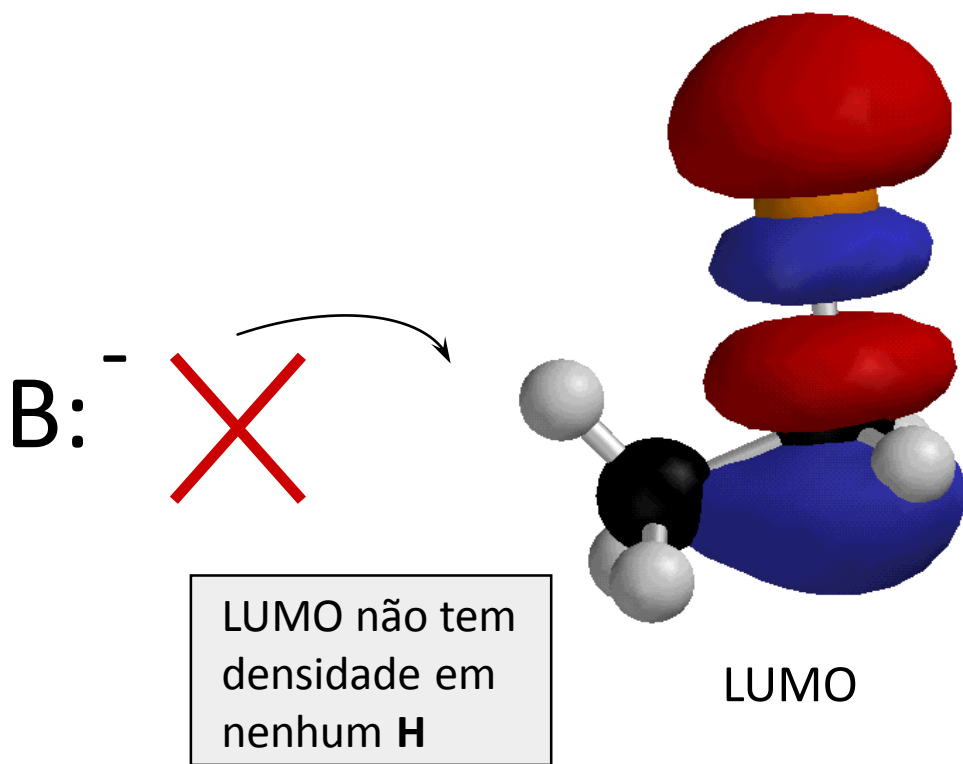
# TEORIA DE “OM” DE FRONTEIRA

O LUMO está presente em  $H\beta$ - só no arranjo anti-periplanar.

## ANTI-CONFORMAÇÃO



# CONFORMAÇÃO *SYN*



DENSIDADE -ELPOT



# OUTROS MECANISMOS DE ELIMINAÇÃO

# E1

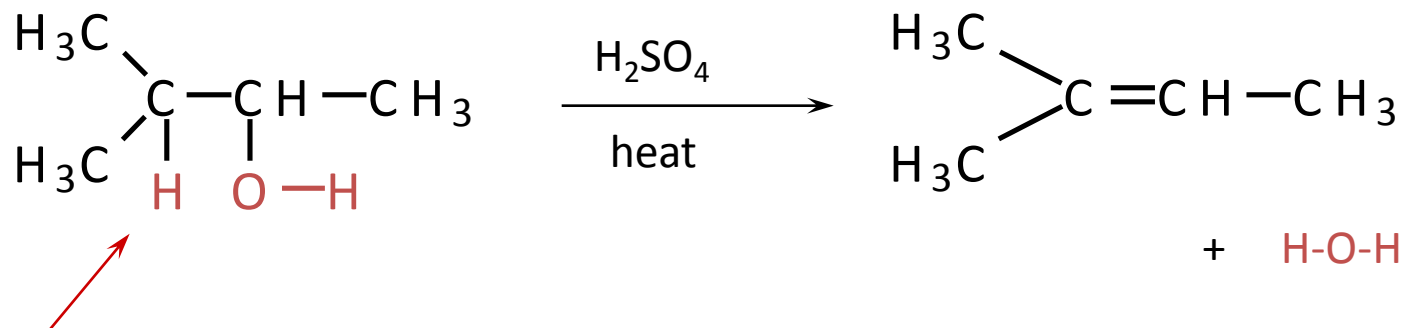
## ÁLCOOIS COM ÁCIDO SULFÚRICO

E1 - "Ácido-assistida"

Carbocátion rearranjos

# DESIDRATAÇÃO DE UM ÁLCOOL

Um álcool pode ser "desidratado" por tratamento com ácido sulfúrico concentrado.

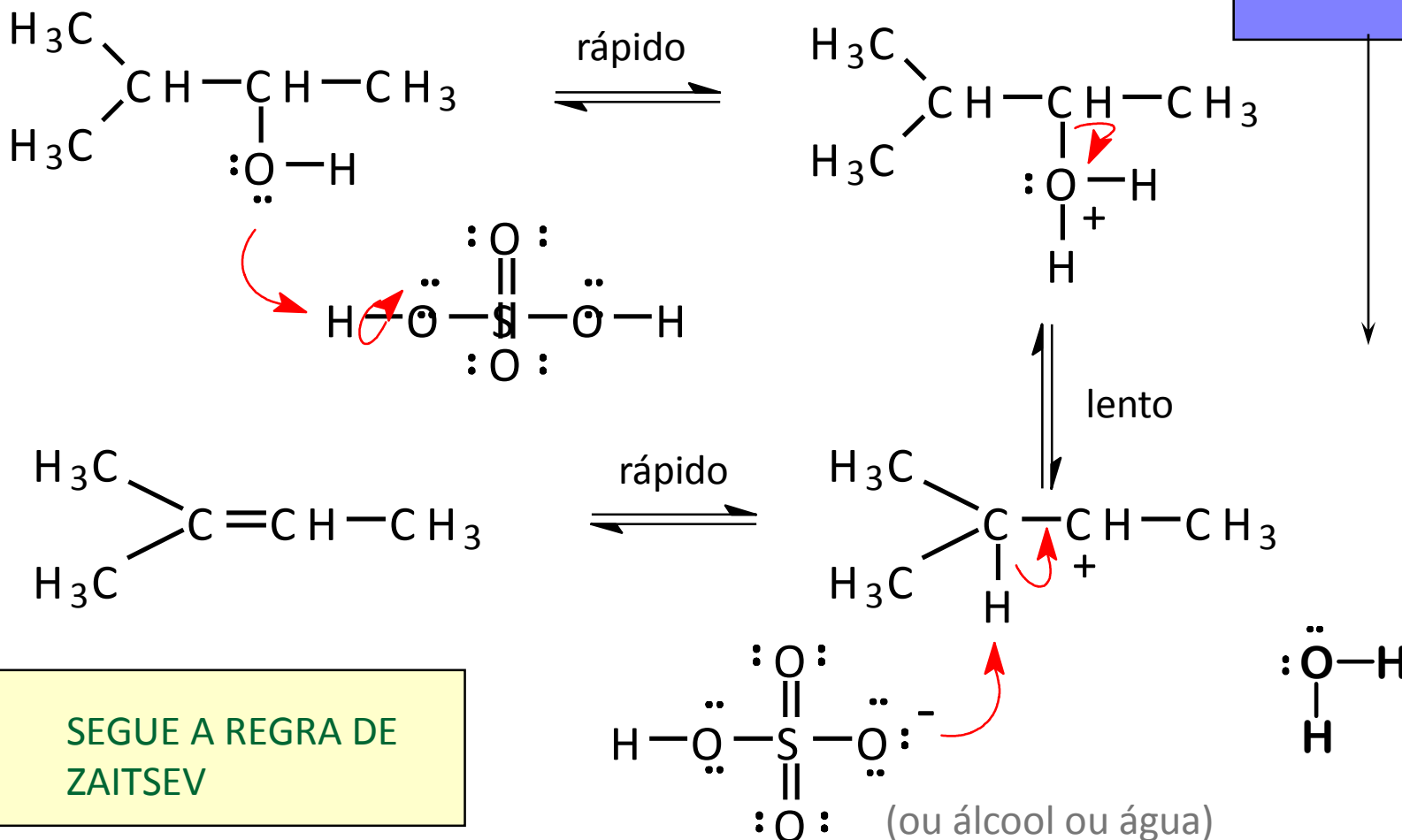


$\beta$ -hydrogen

Esta é uma reação de beta-eliminação, semelhante à perda de HCl, mas exigindo condições ácidas, ao invés de uma base forte.

# E1 ELIMINAÇÃO ASSISTIDA POR ÁCIDO

COMO E1

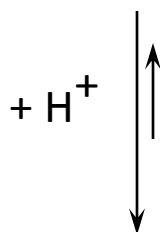
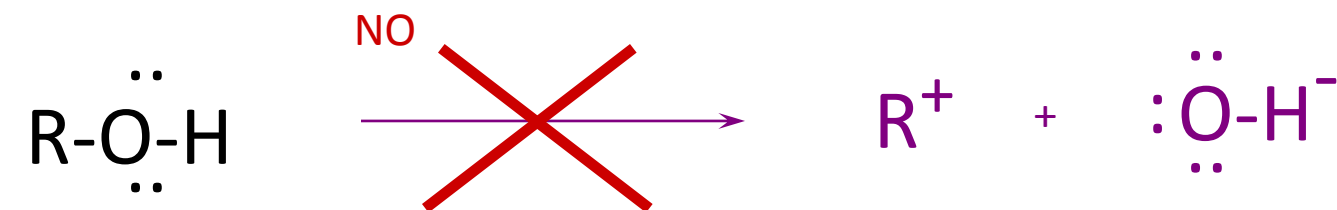


SEGUE A REGRA DE  
ZAITSEV

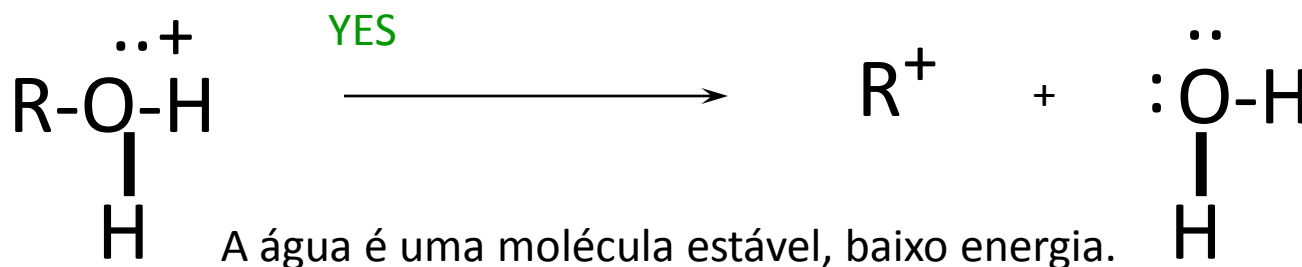
# PAPEL DO ÁCIDO

“assistido por Ácido”

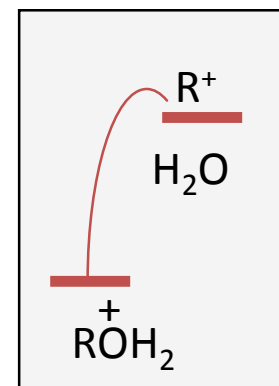
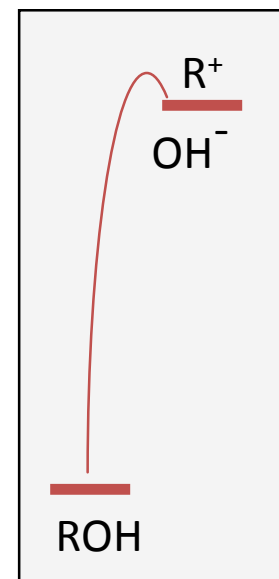
Álcoois não ionizar porque  $\text{OH}^-$  é uma base forte (ou seja,  $\text{OH}^-$  tem uma alta energia).



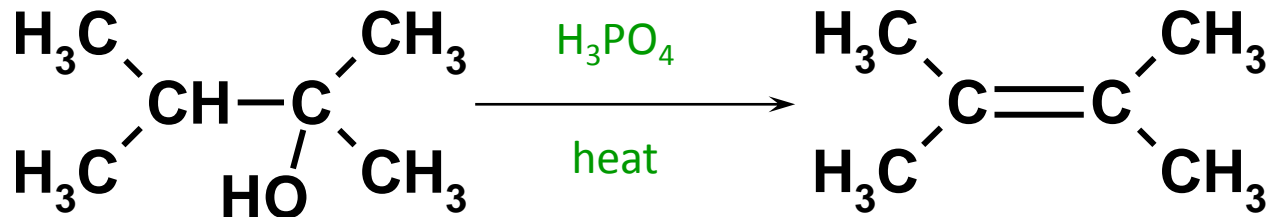
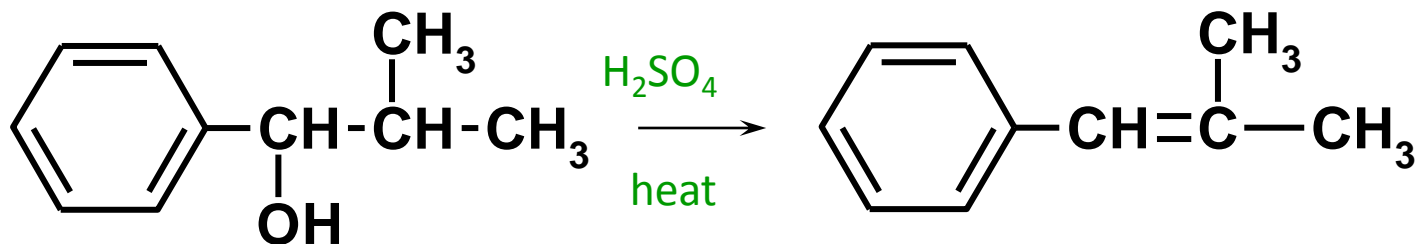
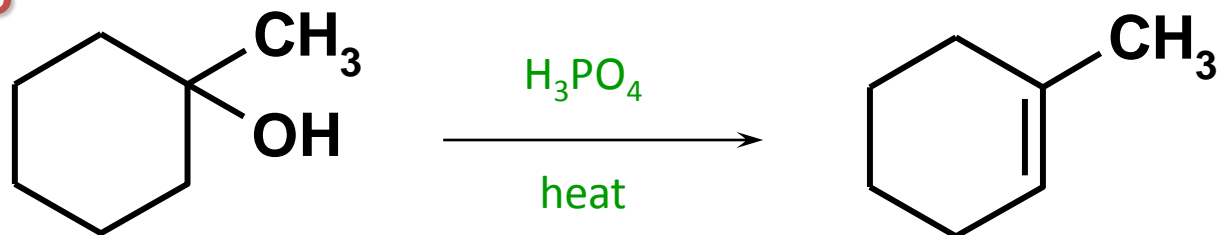
No entanto, se você protonar o grupo OH, a água sai.



A água é uma molécula estável, baixo energia.

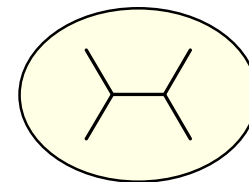
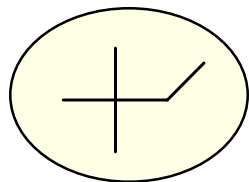
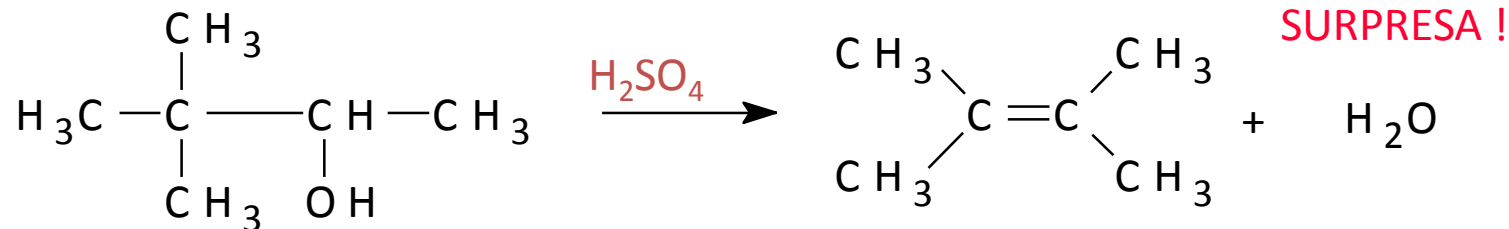


## EXEMPLOS



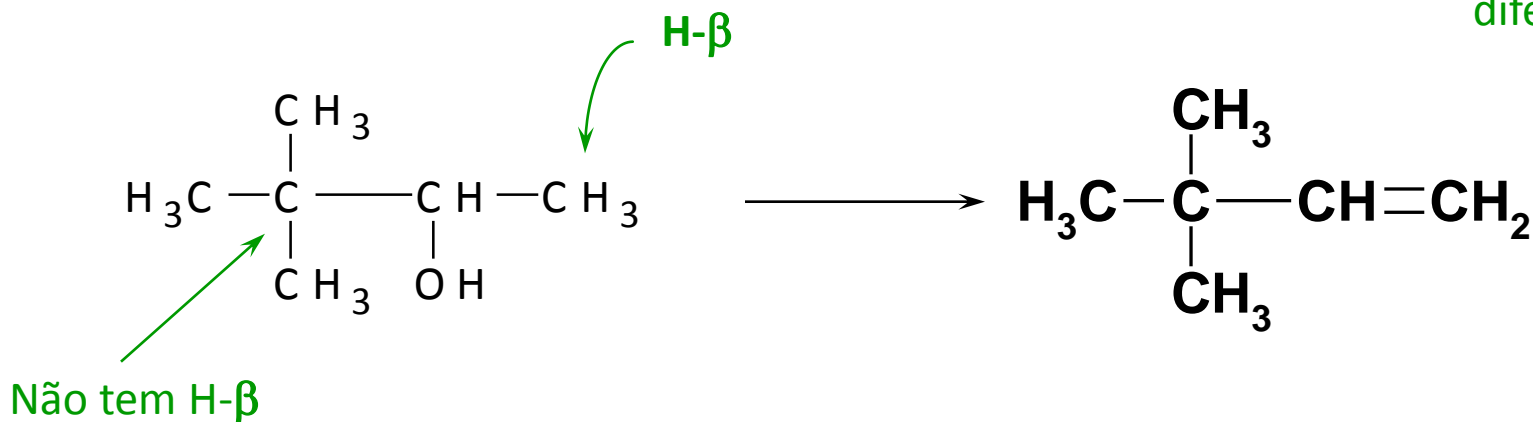
# CARBOCÁTION - REARRANJOS -

## REARRANJO DO CARBOCÁTION



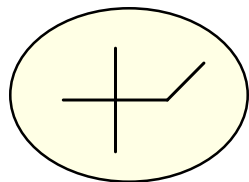
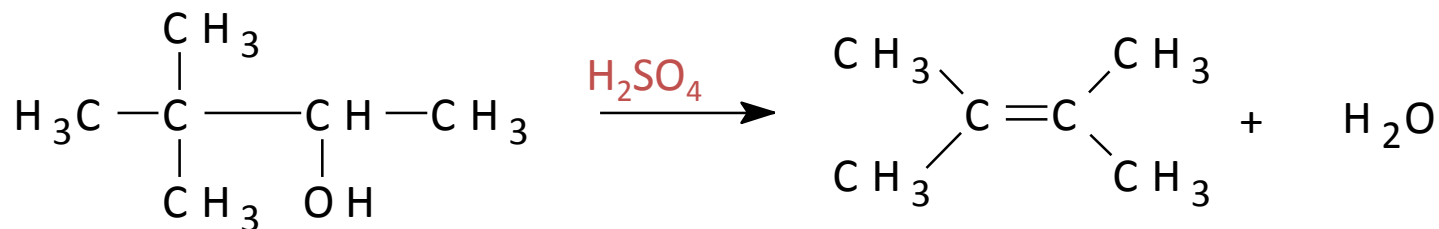
Por que não?

cadeia  
diferente!

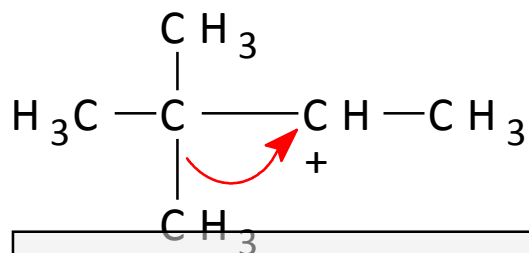




# REARRANJO DO CARBOCÁTION

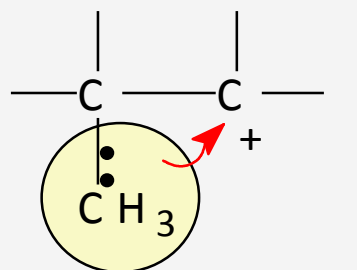


Protonação e  
perda de água

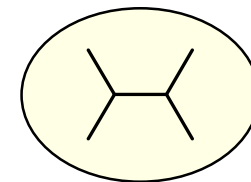


REARRANJO

Metila migra com  
Seu par de elétrons

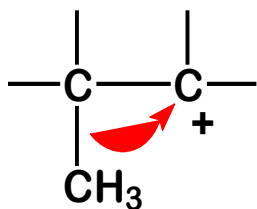


perde H<sup>+</sup>



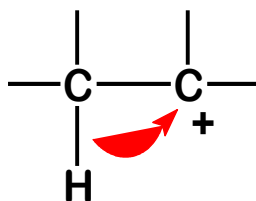
cadeia  
Diferente !

## TIPOS DE REARRANJOS DE CARBOCÁTION



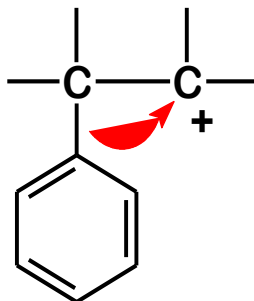
Migração 1,2-metila

Migra metila



Migração hidreto

Migra hidrogenio

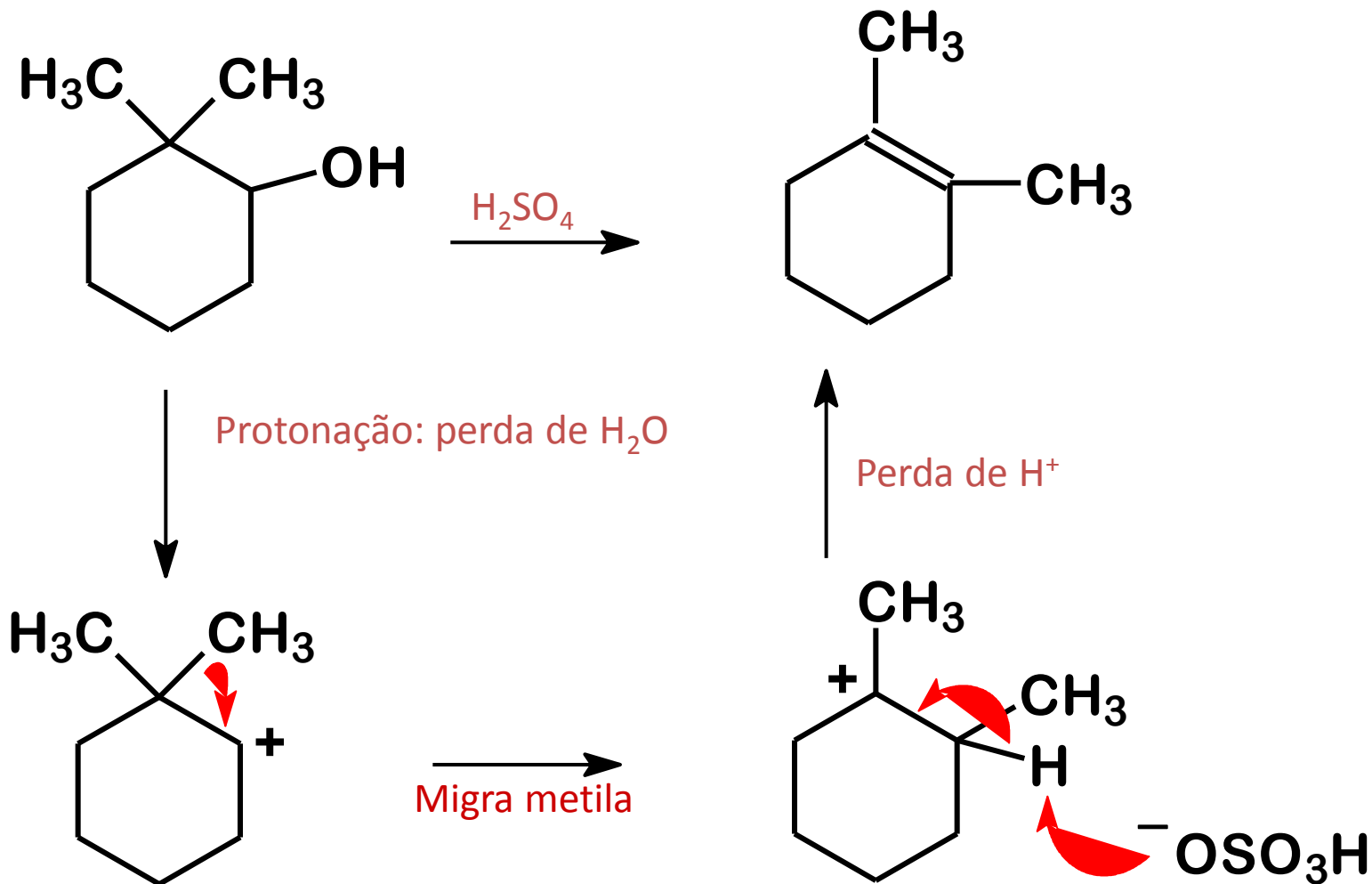


1,2-phenyl shift

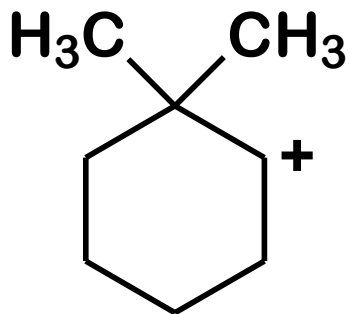
Migra fenil

grupos migram com seus pares de elétrons

## REARRANJO - MIGRAÇÃO 1,2-METIL



## POR QUE ELES SE REORGANIZAR?

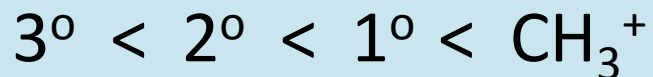


íon secundário

REARRANJO DE CARBOCÁTIONS  
PARA ALCANÇAR UMA ENERGIA MAIS  
BAIXA – MAIOR ESTABILIDADE

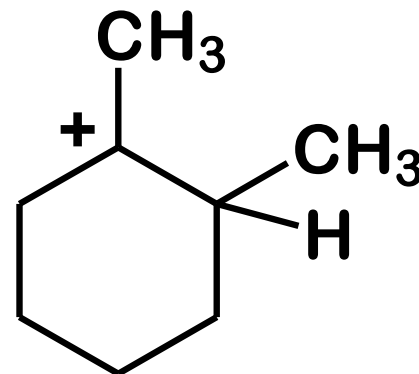
diminuição de energia

Energias do carbocátion



Menor

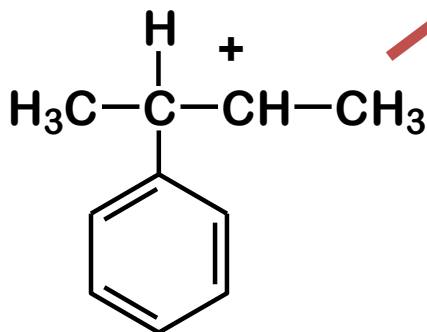
Maior



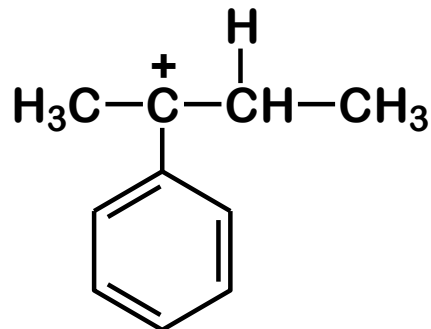
íon terciário

# QUAL GRUPO MIGRA?

Competição  
H, Me ou Ph?

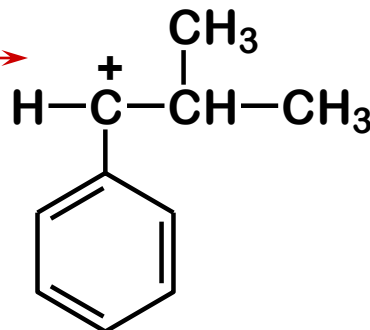


SIM



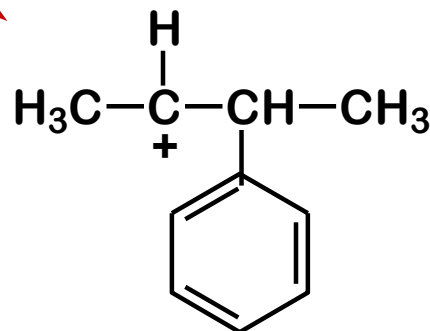
terciário benzílicos

Não



secundário benzílicos

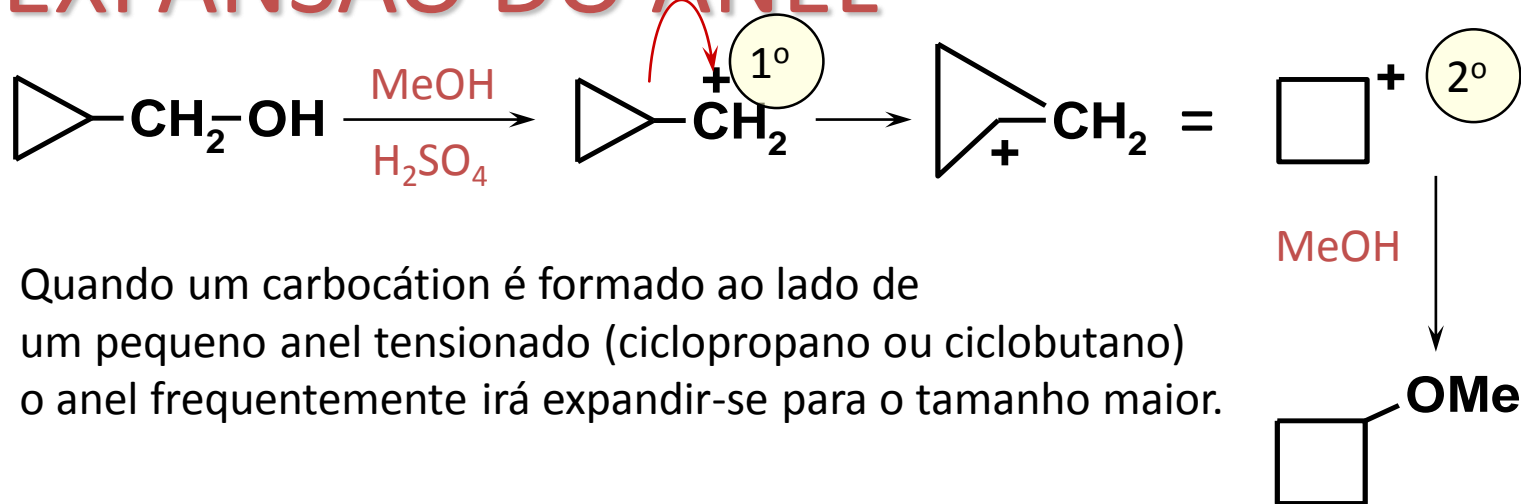
Não



secundário

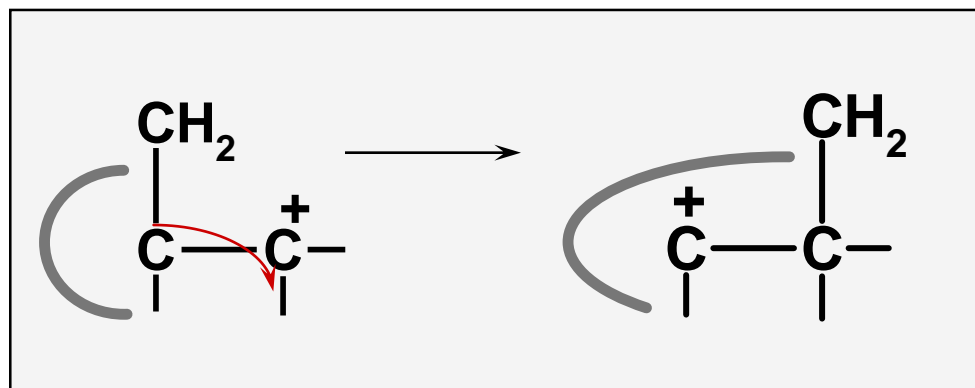
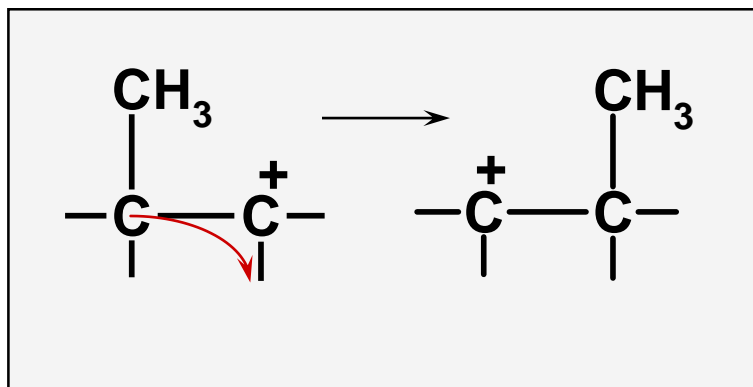
O grupo que forma o carbocátion  
Mais estável será aquele que migra.

## EXPANSÃO DO ANEL



Quando um carbocátion é formado ao lado de um pequeno anel tensionado (ciclopropano ou ciclobutano) o anel frequentemente irá expandir-se para o tamanho maior.

Isto permite o alívio de alguns da estirpe.



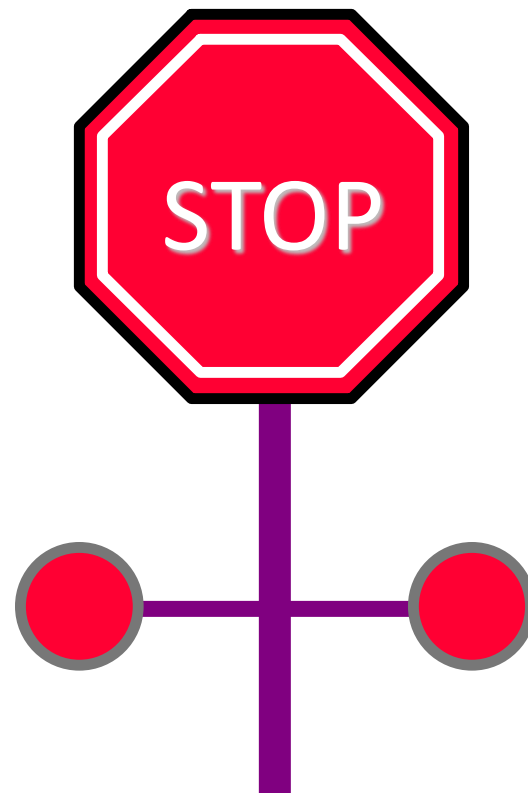
COMO UMA MIGRAÇÃO DE METILA!

# TENDO UM CARBOCÁTION?

*SEMPRE*

PARE - OLHE - PENSE

AVALIE POSSÍVEL  
REARRANJO

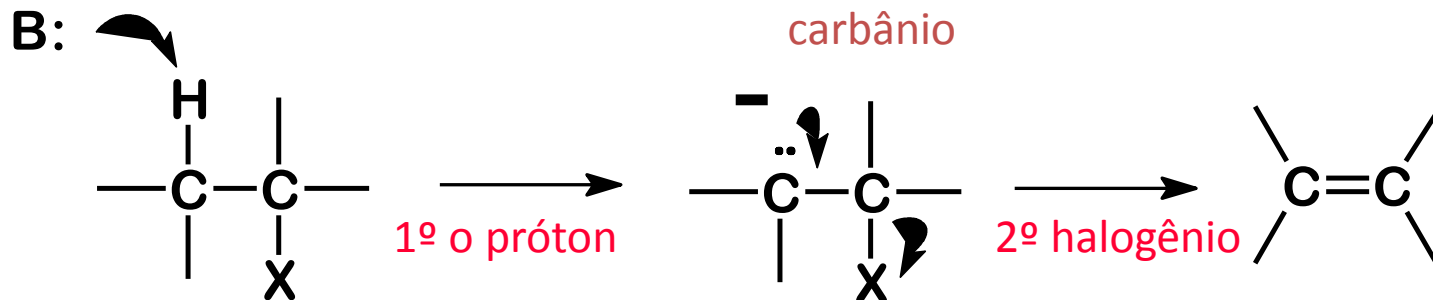


PODE FORMAR UM CARBOCÁTION MAIS ESTÁVEL?

# O Mecanismo E1cb



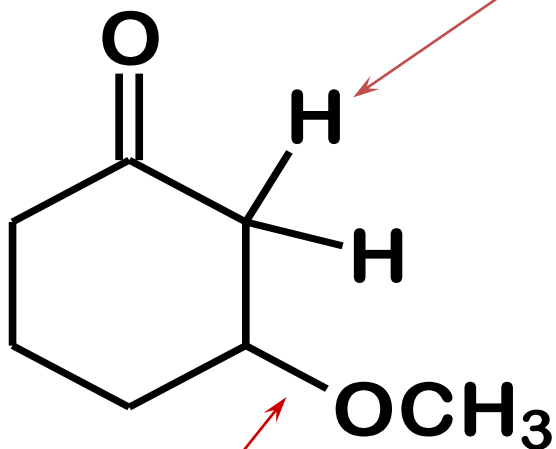
# O Mecanismo E1cb



Esse mecanismo é raro, pois exige características especiais para o substrato:

1. O próton deve ser fácil de remover (muito ácido).  
Isso geralmente requer a estabilização da base conjugada por ressonância na
2. O grupo abandonador deve ser pobre LG.  
Isso geralmente requer uma base forte, ou ter uma forte ligação com o carbono.

# Um exemplo de um substrato para E1cb

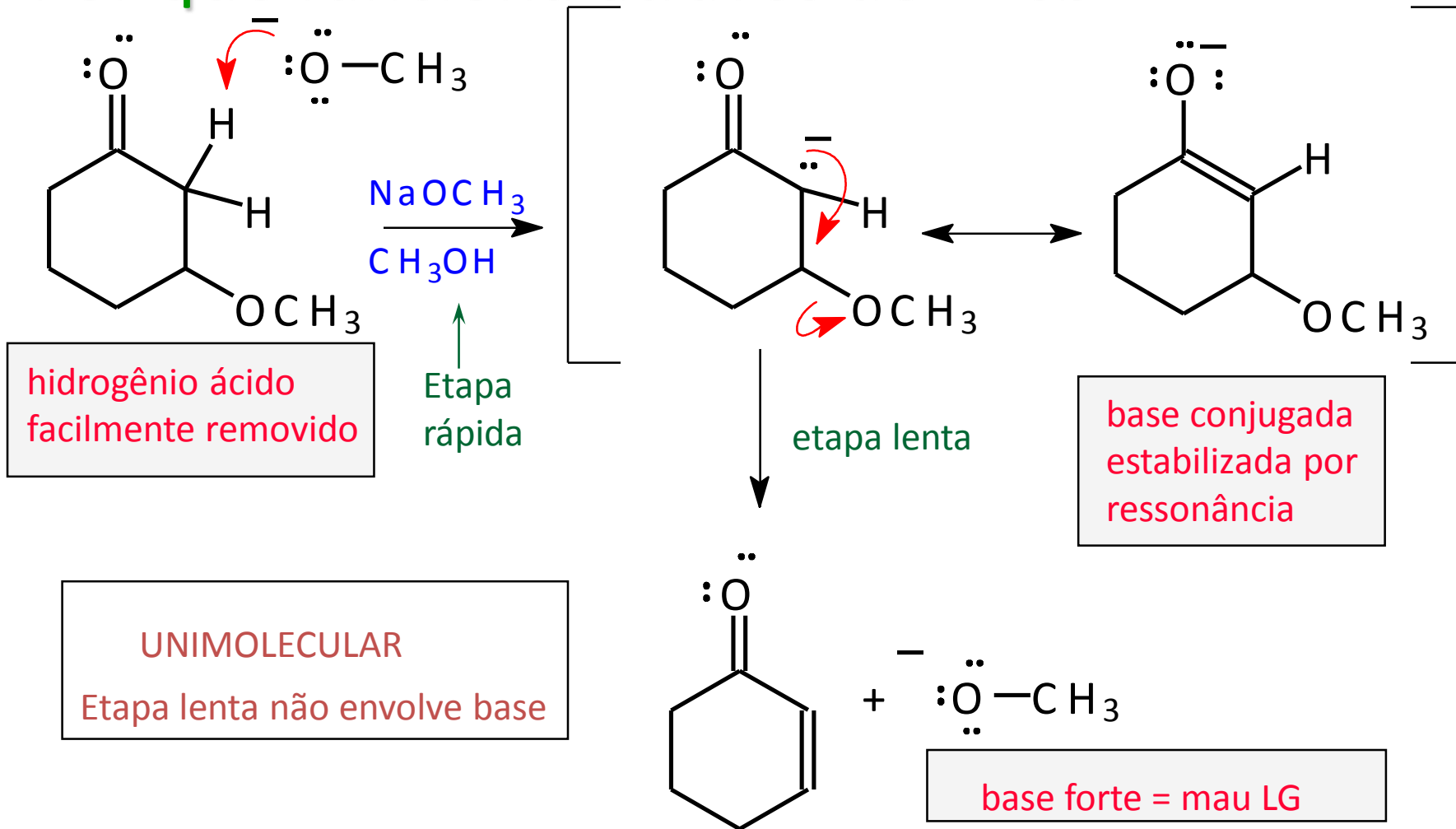


H ácido, porque o grupo carbonila adjacente fornece base conjugada estabilizada Por ressonância

metóxido, o LG (leaving-group) é uma base forte

Forte ligação om o carbono

# Por que funciona através de E1cb



## RESUMO

# DIFERENTES MECANISMOS PARA A $\beta$ -ELIMINAÇÃO

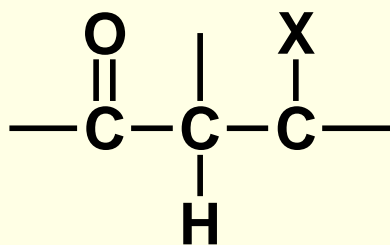
## COMPARAÇÃO: Mecanismos de $\beta$ -eliminação

Especial	Haletos		Álcoois
E1cb	E2	E1	E1
base forte	base forte	base fraca	neutro
intermediário carbânio	Concertado	intermediário – carbocátion	ácido
Caso especial - não comum	estereoespecifica anti-periplanar	“solvólise”	não estereoespecifica
requer: H ácido e pobre LG	Zaitsev se Estereoquímica permitir	Zaitsev	Zaitsev
		rearranjo de carbocátion	

haleto de alquila + base forte + calor = E2

haleto de alquila + solvente + calor (solvólise) = E1

álcool + ácido forte + calor = E1 (ácido assistido)



situação típica para E1cb

H $\alpha$  a C = O (fácil de remover)

X = base forte (difícil de quebrar a ligação)

Somente as reações E1 tem rearranjos (carbocátion)

Somente as reações E2 exigem  $\beta$ -hidrogênios anti-periplanar

# REAÇÃO DE HOFMANN

E2 ?

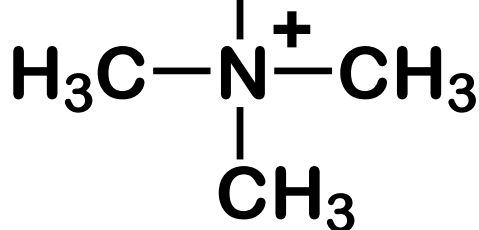
## REGRA DE HOFMANN

Quando você tem um grupo volumoso como  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  o alceno menos-substituído será o produto principal.

**VOLUMOSOS** = Ramificação no átomo ligado à cadeia

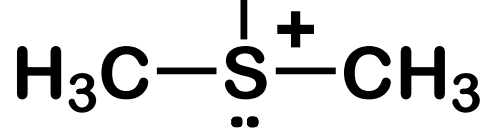
Grande não é o mesmo que volumoso.

Cadeia



Trimetil  
Amônio

Cadeia



Dimetil  
Sulfônio

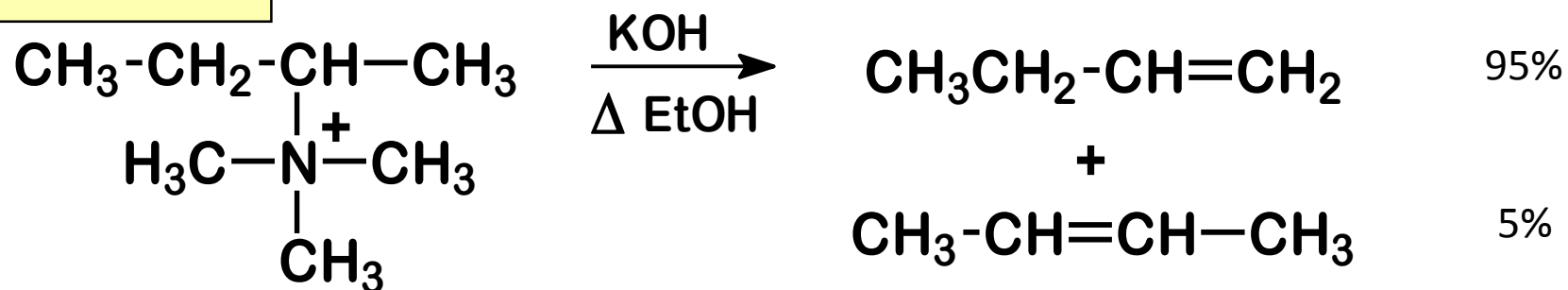
OUTROS GRUPOS QUE SEGUEM A REGRA DE ZAITSEV



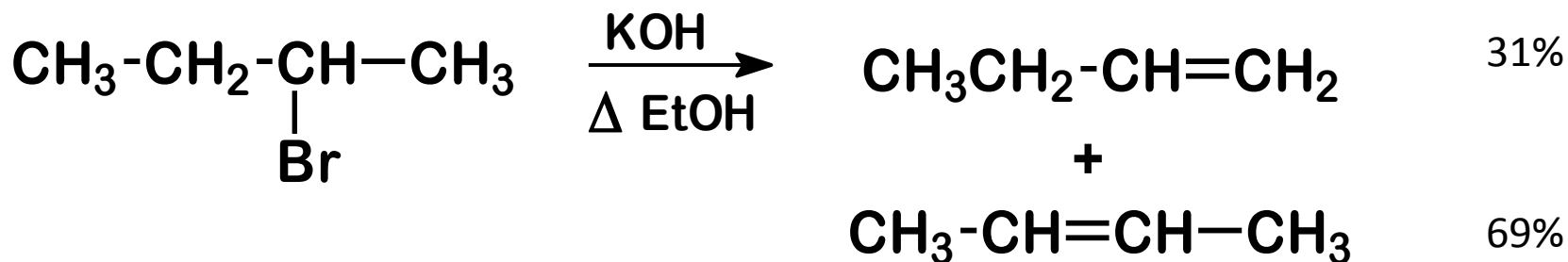
# ELIMINAÇÃO DE HOFMANN

Hoffman encontrou que o grupo  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$  em reações de eliminação E2 formam o alceno menos-substituídos.

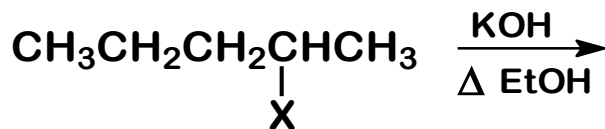
## Hofmann



## Zaitsev



# EFEITO DO IMPEDIMENTO ESTÉRICO DE SUBSTITUINTES

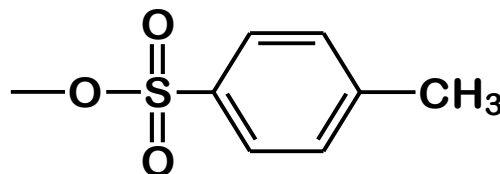
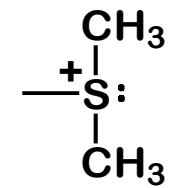
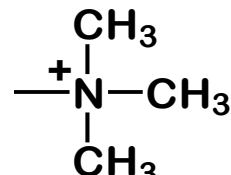


(cis + trans)

E2

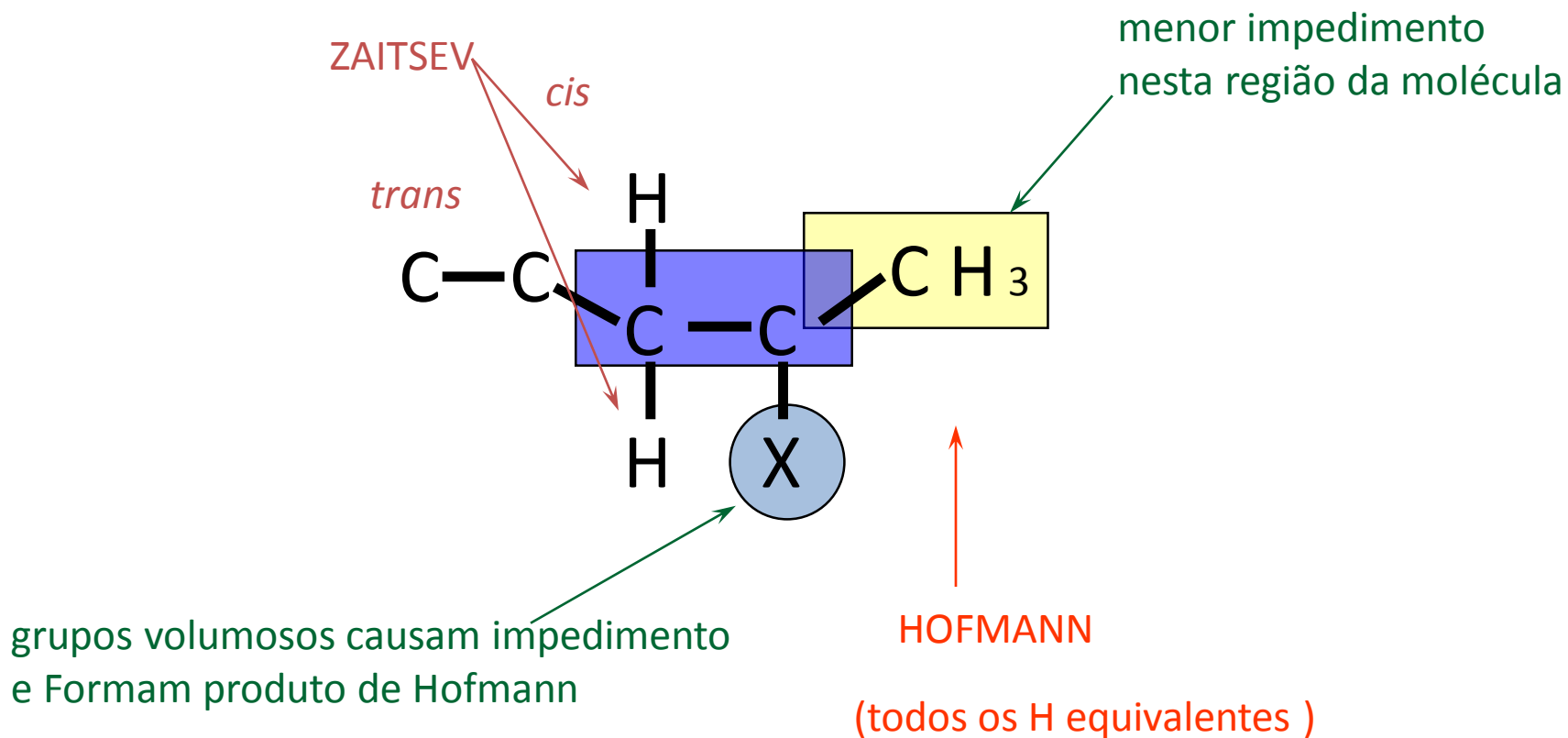
X

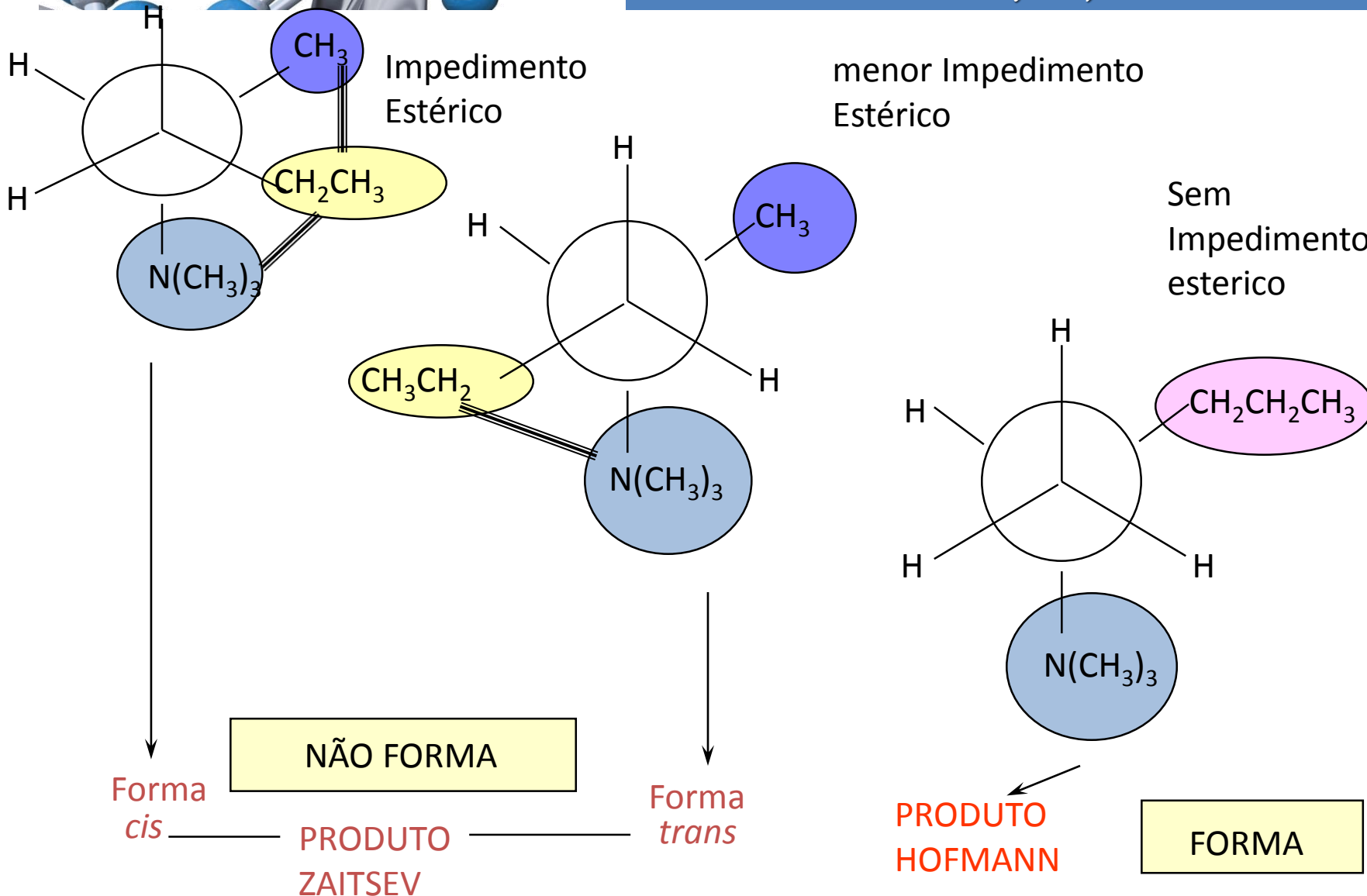


—Br	31%	69%
—I	30%	70%
	48%	52%
	87%	13%
	98%	2%

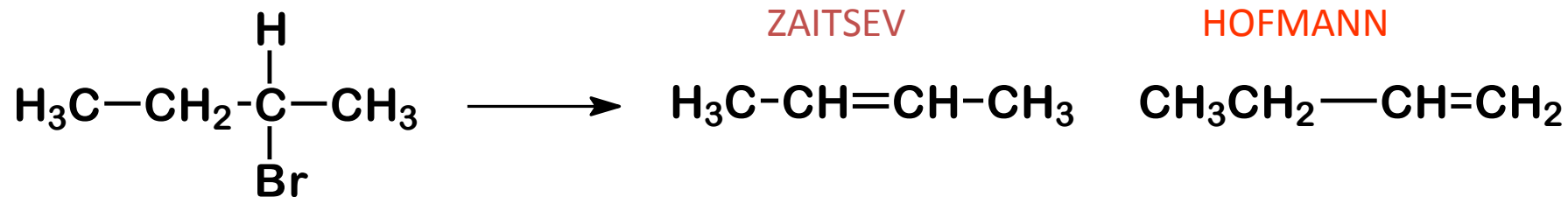
Grande não é o mesmo que volumoso.

ANÁLISE DA ELIMINAÇÃO DE PENTANO 2-SUBSTITUÍDOS





## BASES IMPEDIDAS FAVORECEM PRODUTO DE HOFMANN

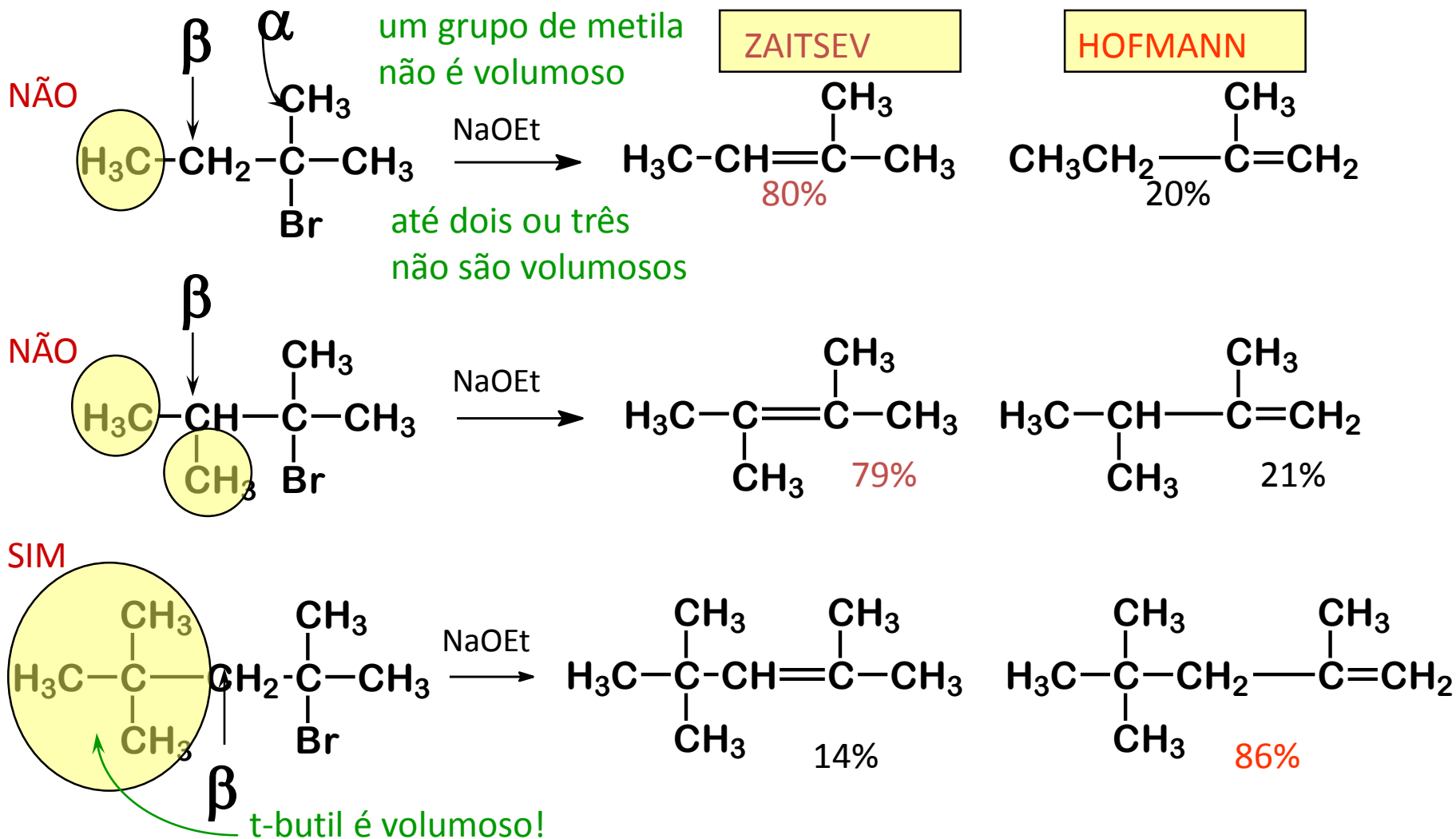


metóxido	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}^-$	81%	19%
<i>t</i> -butoxide	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	47%	53%

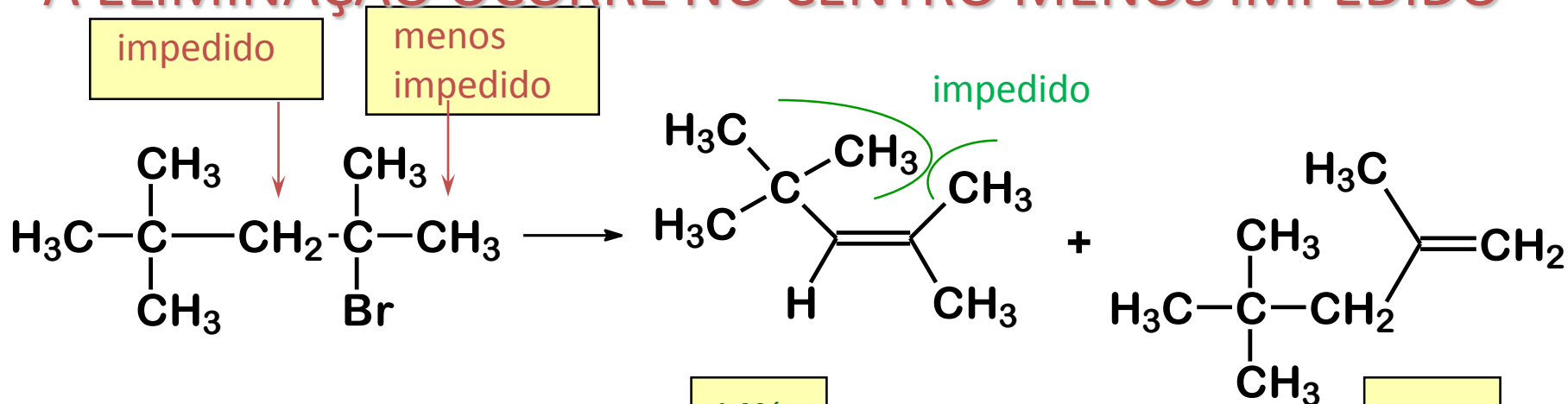
Base  
impedida

# β-SUBSTITUINTES VOLUMOSOS

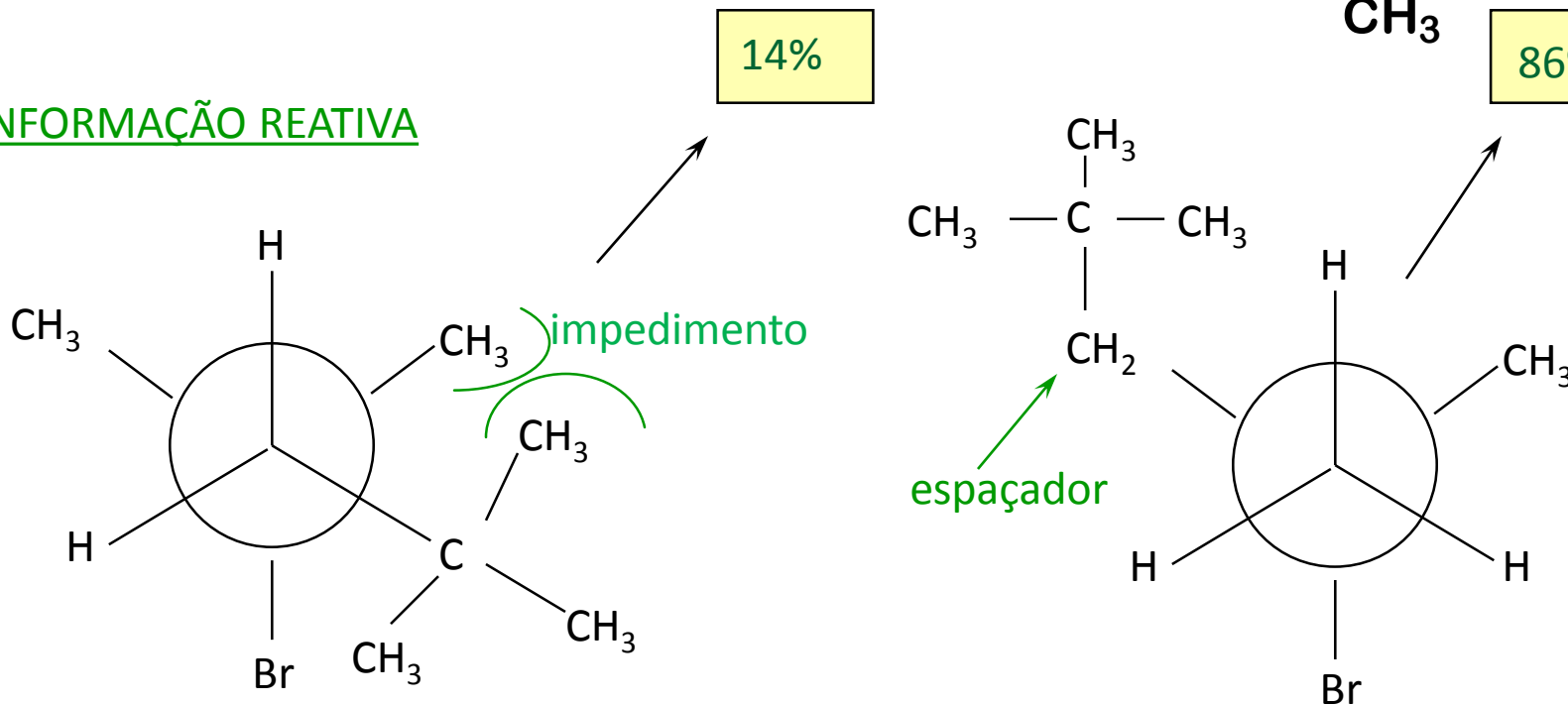
O Que é o volumoso ?



# A ELIMINAÇÃO OCORRE NO CENTRO MENOS IMPEDIDO



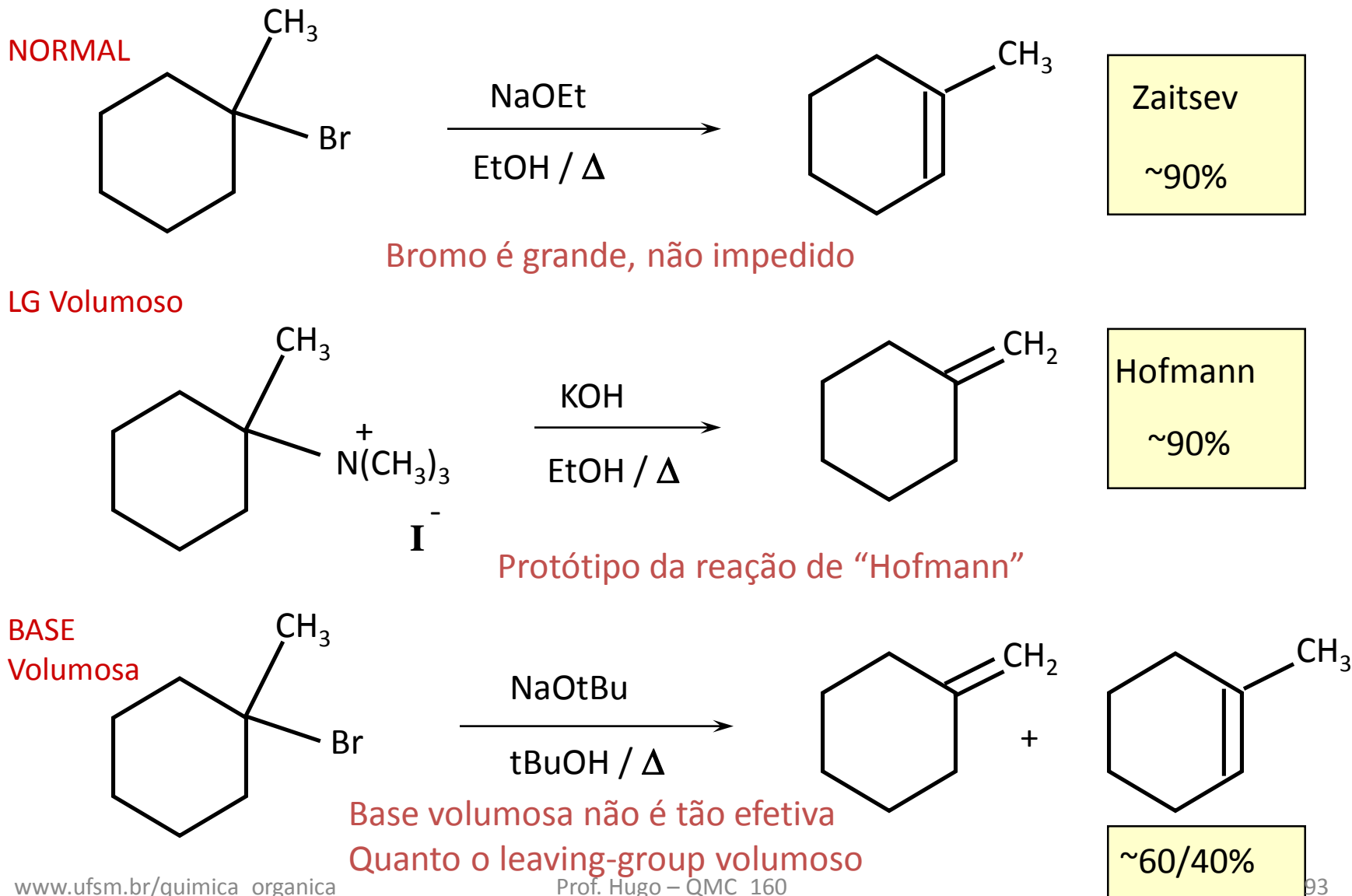
## CONFORMAÇÃO REATIVA



# EXEMPLOS

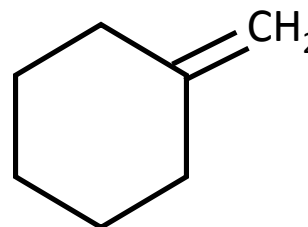
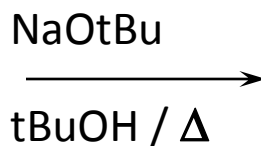
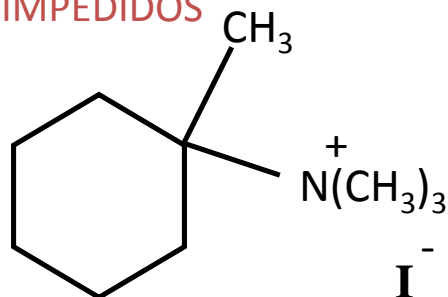


## FATORES QUE AFETAM O RESULTADO



# FATORES QUE AFETAM O RESULTADO ( CONTINUAÇÃO )

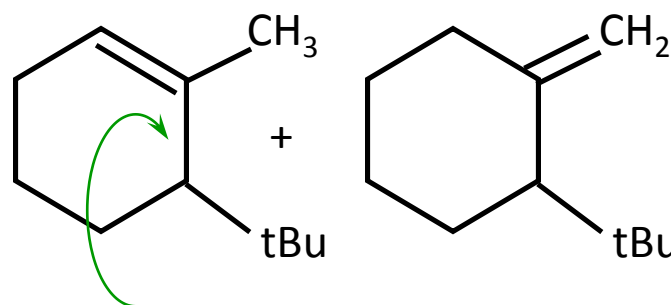
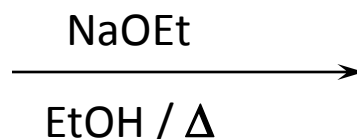
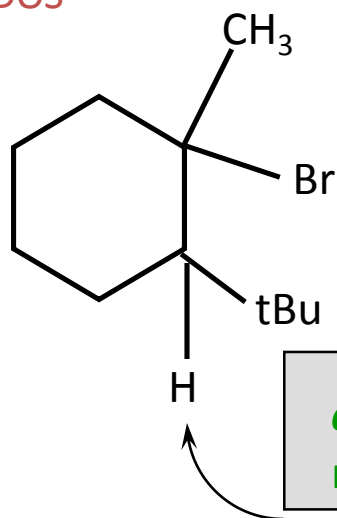
BASE & LEAVING  
GROUP IMPEDIDOS



Hofmann  
~100%

Dupla ação !  
base + leaving group impedidos

$\beta$ -SUBSTITUINTE  
IMPEDIDOS



*cis* ou *trans* ao Br -  
mesmo resultado

não forma dupla  
Ligação aqui

Favorece produto de Hofmann  
Usando uma base impedida ...

## E2 REAÇÕES DESVIO DA REGRA DE ZAITSEV

1. Se o  $\beta$ -**hidrogênio** não puder ficar com geometria anti-periplanar
2. Se a ligação dupla formar posição cabeça de ponte.
3. Se tiver **leaving-group** impedido.
4. Se usar uma **base** impedida.
5. Se tiver  $\beta$ -**substituente** impedido

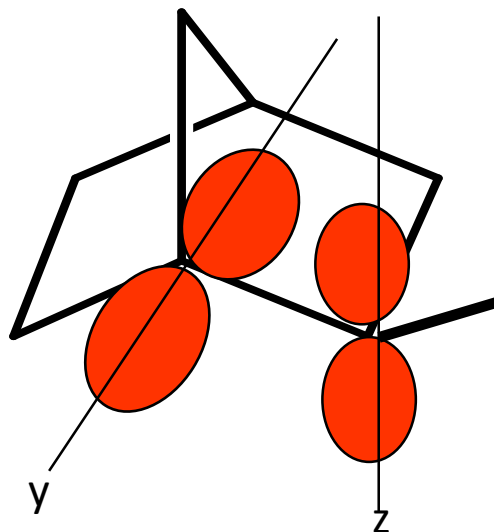
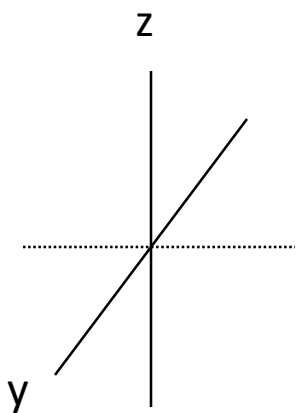
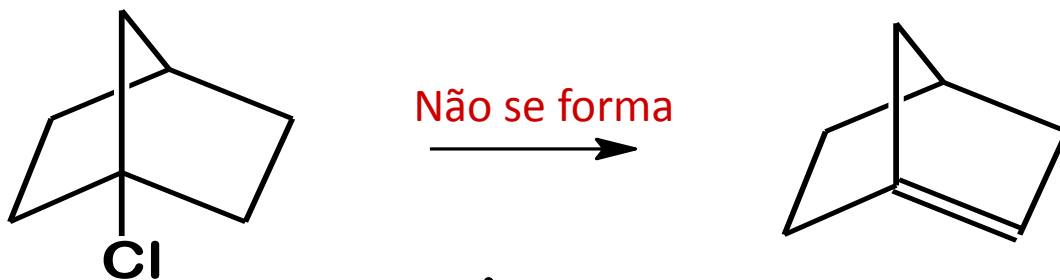
(a seguir.....)

# REGRA DE BREDT

A ligação dupla não pode se formar em cabeça de ponte.

## REGRA DE BRETT

Uma ligação dupla não pode se formar em cabeça de ponte em um sistema bicíclico em pequenos anéis.



orbitais p não podem  
tornar-se coplanares

Use modelos !

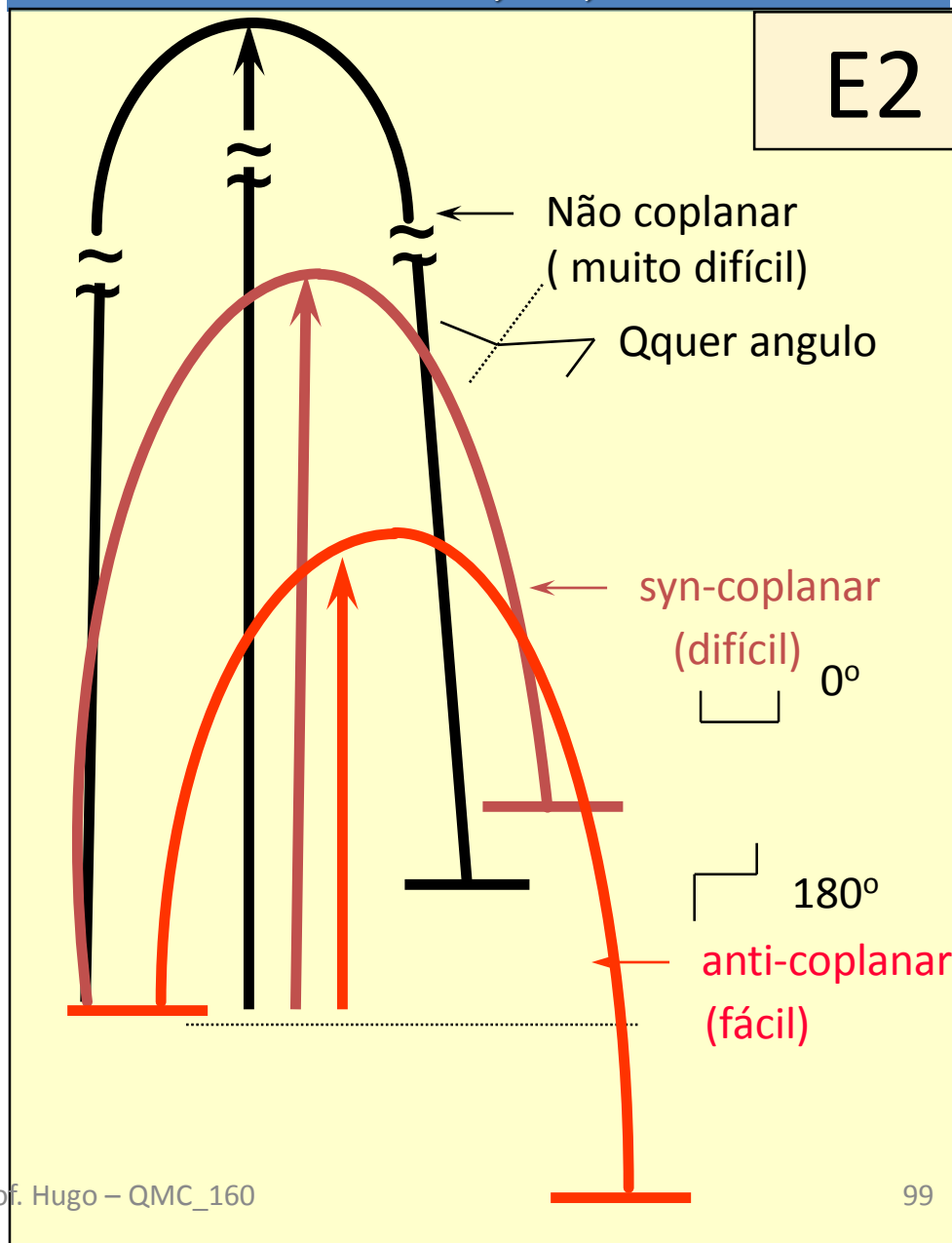
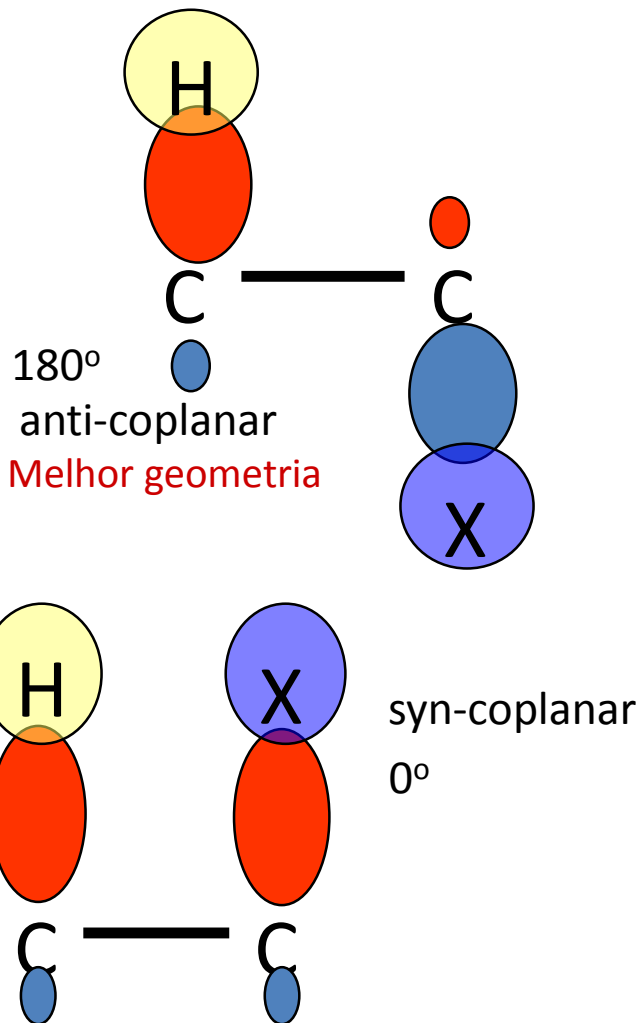
# ELIMINAÇÃO *SYN*

Mais difícil do que a eliminação anti-periplanar,  
mas ocorre em algumas circunstâncias.

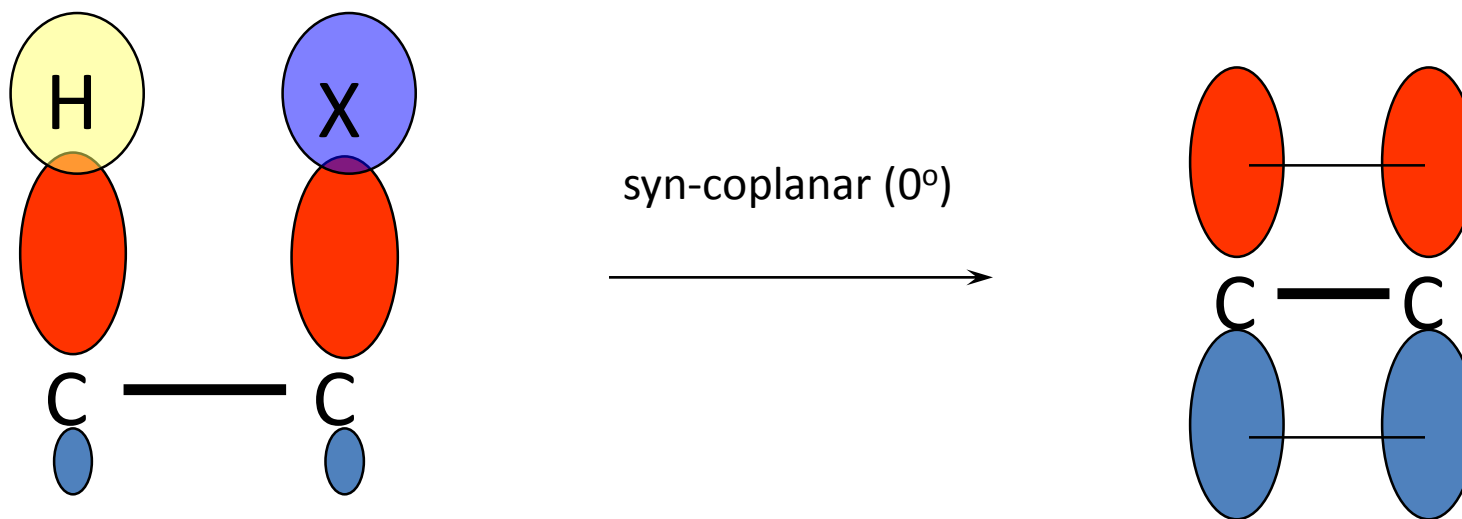
( Geralmente requer condições drásticas  
- calor e pressão. )

# ARRANJOS COPLANARES

E2



# ELIMINAÇÕES SYN-COPLANAR EXIGEM CONDIÇÕES FORÇADAS

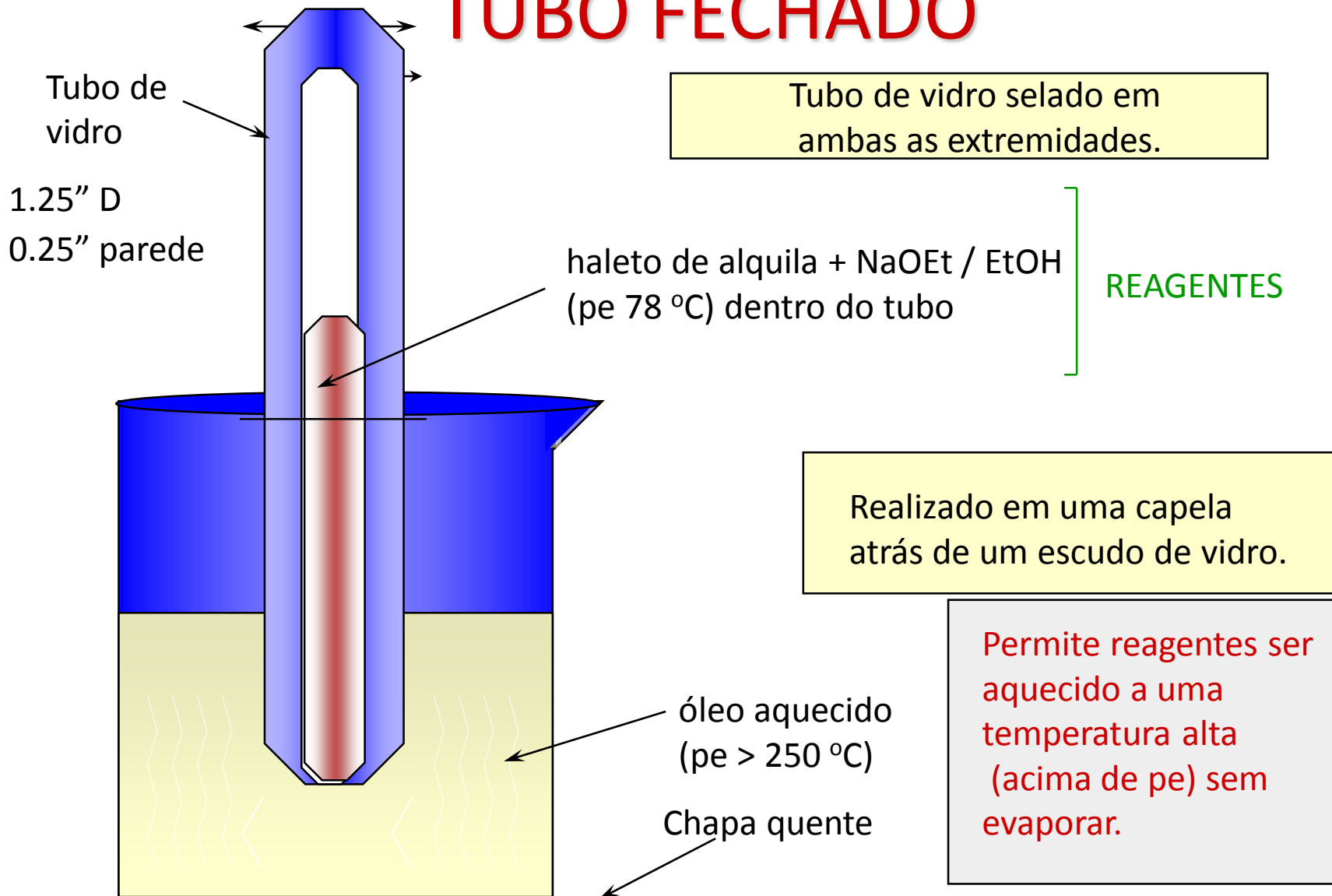


Isso muitas vezes requer aquecimento acima do ponto de ebulição do solvente em um tubo selado.

Temperaturas acima de 100 oC são comuns.

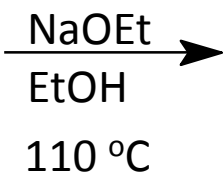
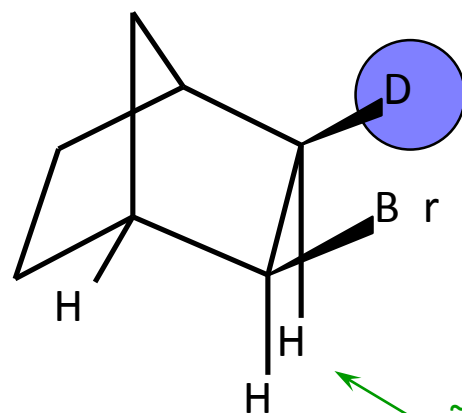
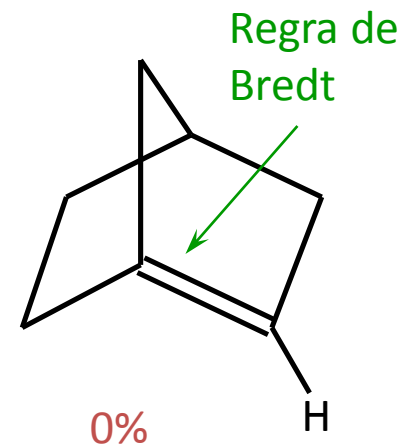
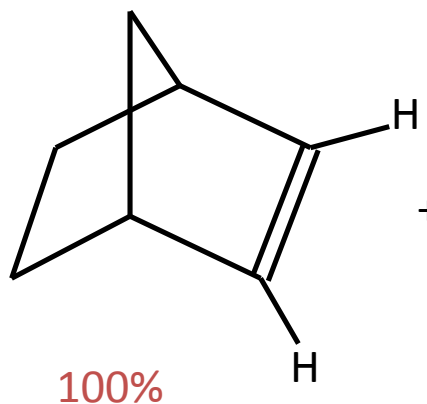
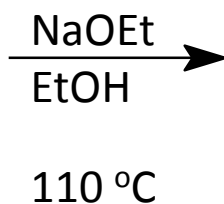
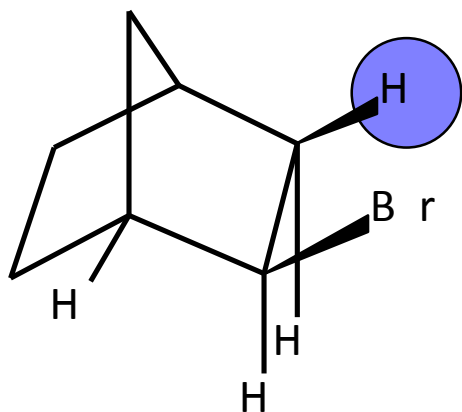


# TUBO FECHADO



# ELIMINAÇÃO SYN

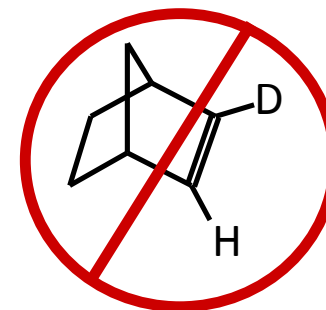
SYN eliminação ocorre porque  $\beta$ -H  
Não podem ser ANTI-COPLANAR



mesmo produto

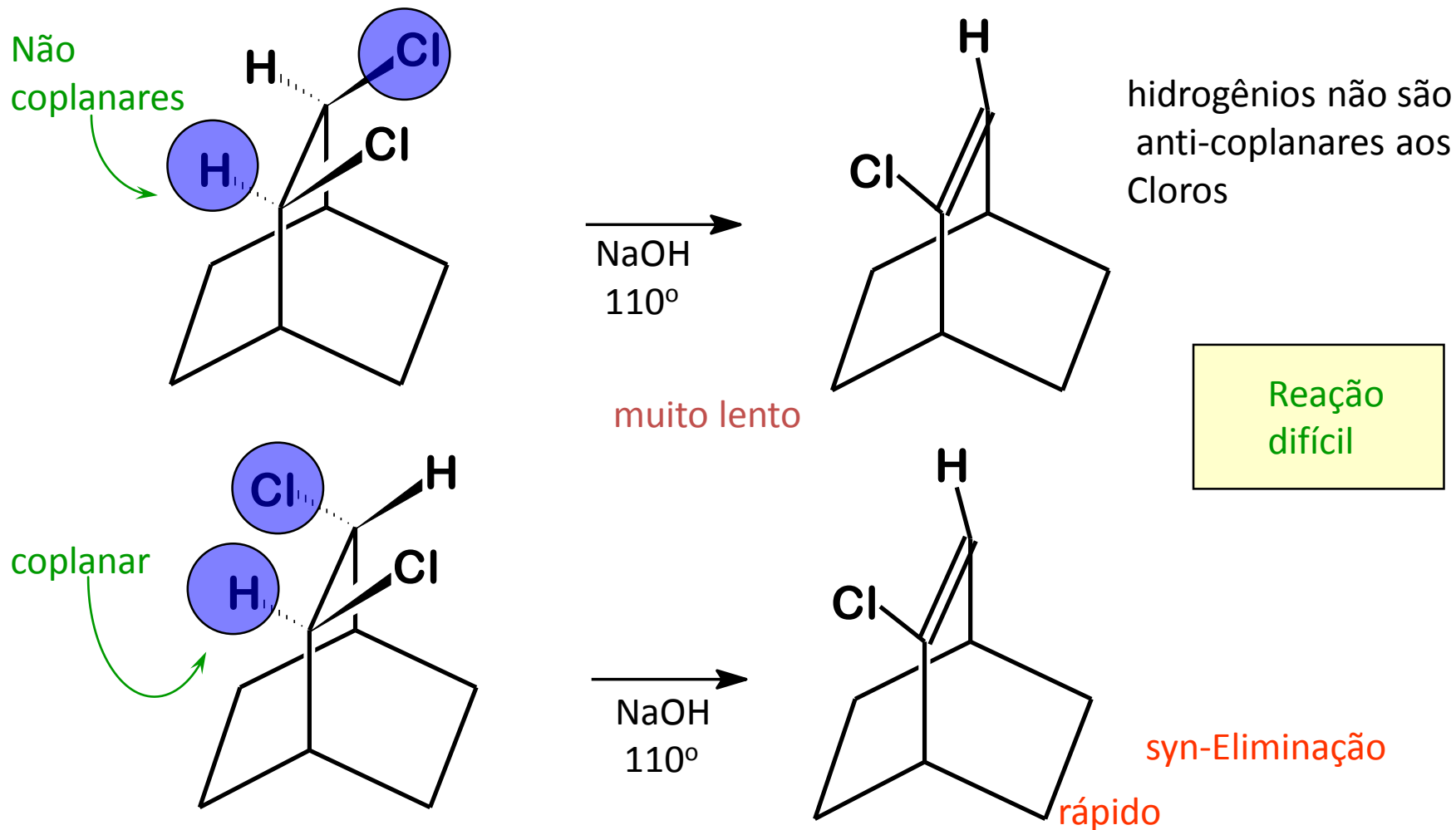
**DEUTÉRIO-Br**

prova que o substituinte  
syn é removido



não é este

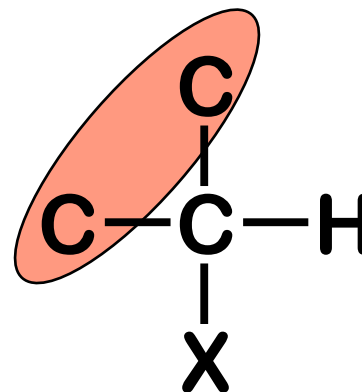
## ELIMINAÇÃO SYN OCORRE QUANDO ANTI-COPLANARES É IMPOSSÍVEL



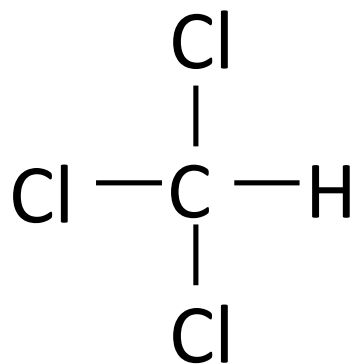
# $\alpha$ -ELIMINAÇÃO

ocorre quando o substrato  
não tem **H- $\beta$**

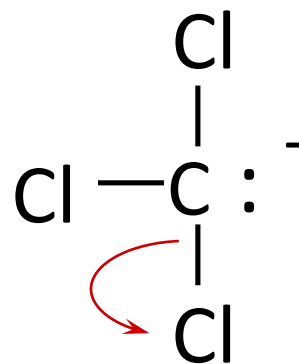
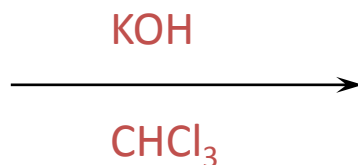
A estes átomos de carbono



# $\alpha$ -ELIMINATION



sem  $\beta$ -hidrogenios



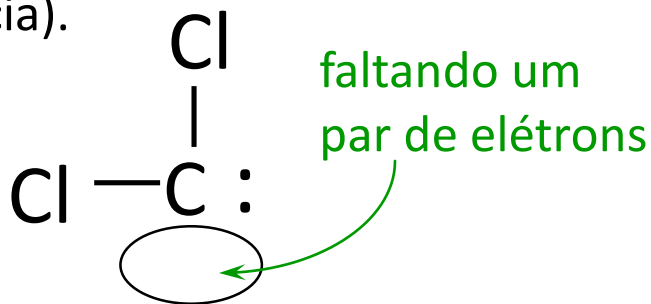
$\alpha$ -eliminação

muito  
 reativo

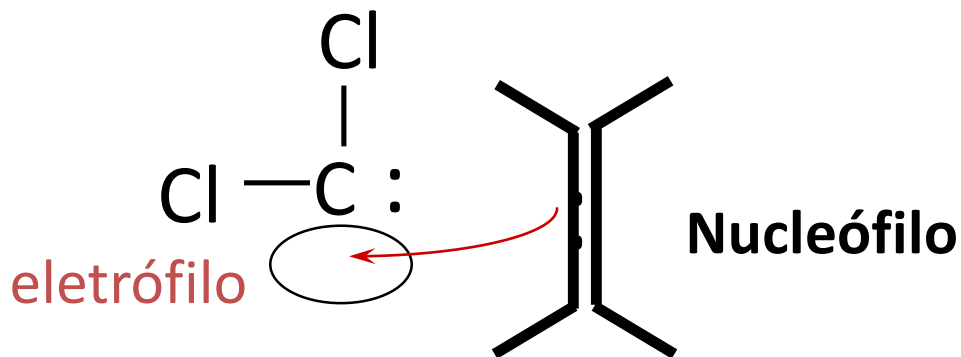


# CARBENOS SÃO ELETRÓFILOS !

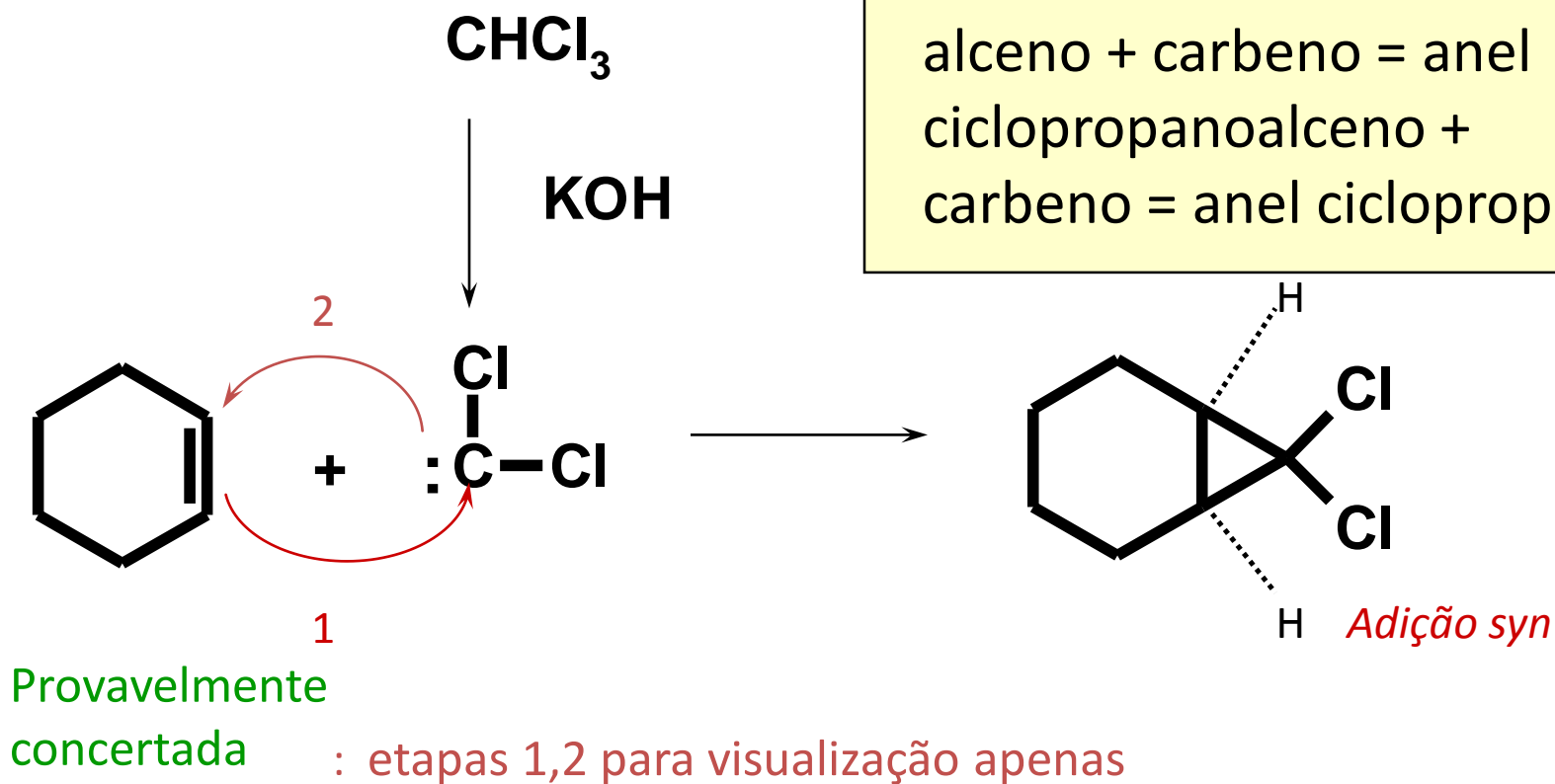
Por causa do octeto incompleto carbenos são eletrofílicos (precisa de elétrons para completar sua camada de valência).



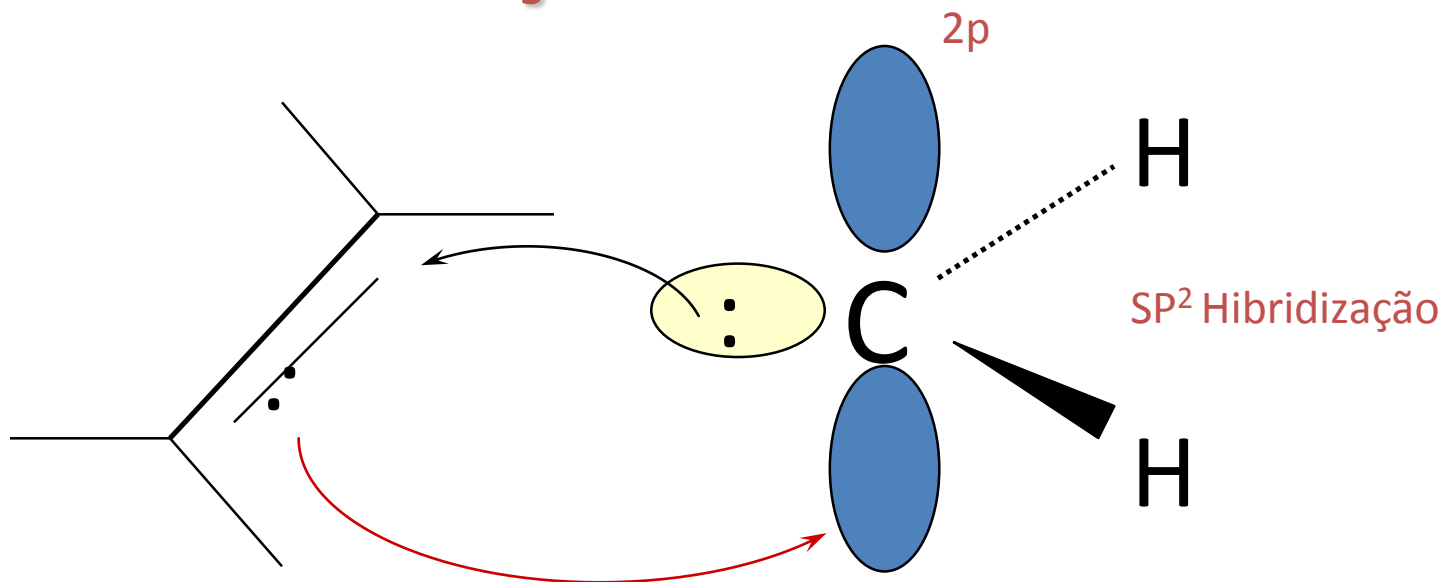
Carbenos podem reagir com alcenos (doador de par de elétrons).



# ADIÇÃO DE CARBENOS A DUPLALIGAÇÃO

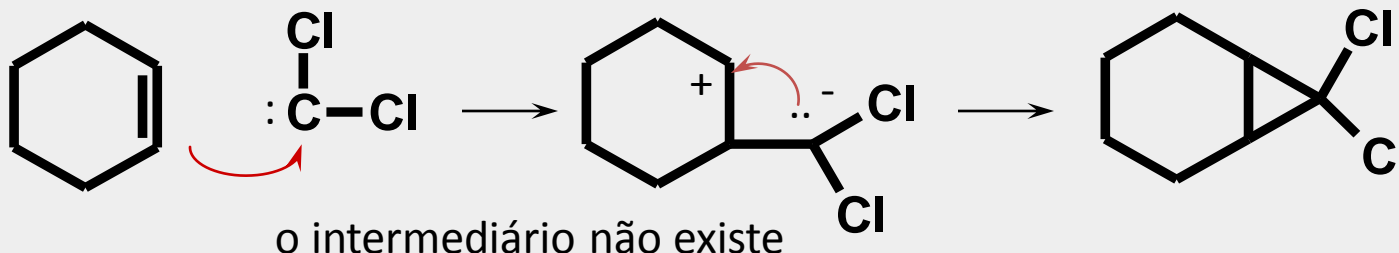


# ANÁLISE DA ADIÇÃO



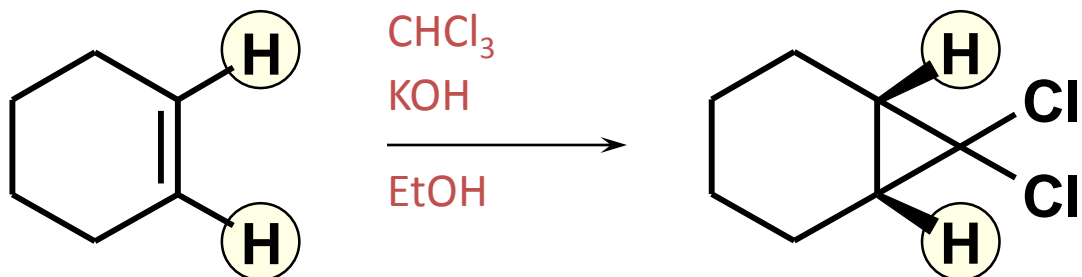
análise em etapas do processo concertado

*syn* adição

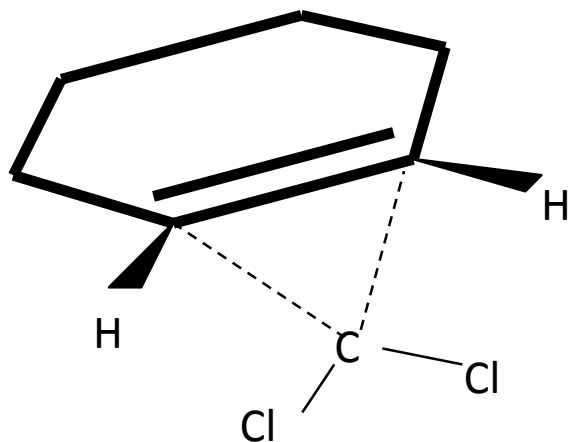




# SYN ADIÇÃO

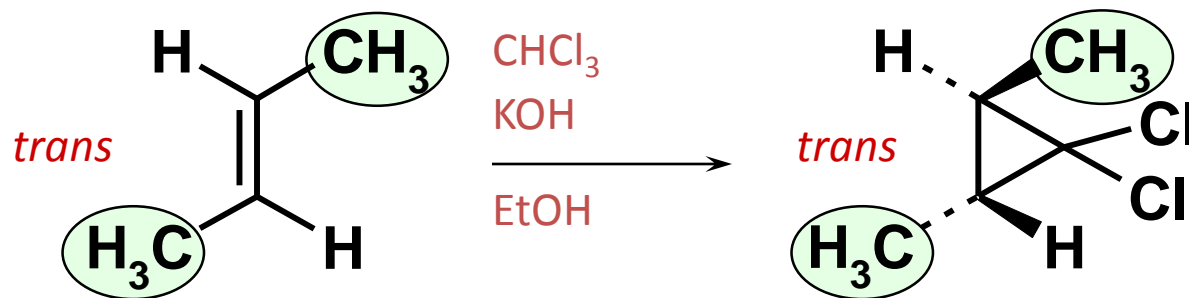
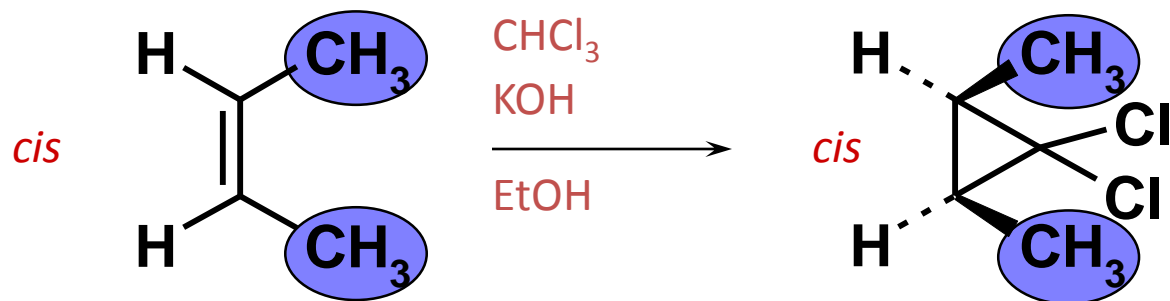


AS DUAS NOVAS  
LIGAÇÕES DO ANEL  
OCORRE DO MESMO  
LADO DA LIGAÇÃO DUPLA



Estereoespecifica

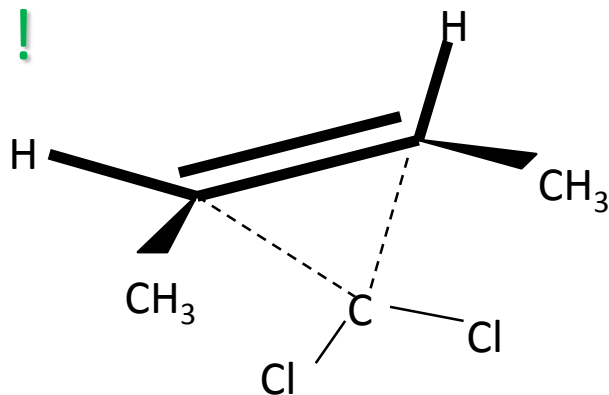
# PROVA DE ESTEREOESPECIFICIDADE A REAÇÃO CONCERTADA



SUBSTITUINTES SOBRE  
A LIGAÇÃO DUPLA  
RETÊM SEUS  
RELACIONAMENTOS  
CIS OU TRANS  
ORIGINAL NO NOVO  
ANEL

# ESTEREOSPECÍFICA = CONCERTADA

SIM !

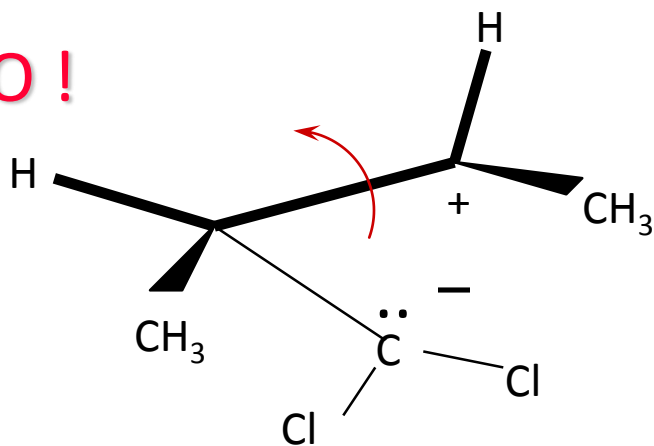


Concertada.

Ambas as ligações se formam do mesmo lado

Estereoespecífica !

NÃO !

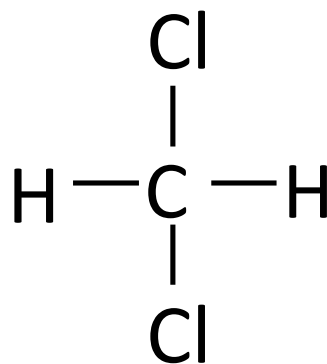
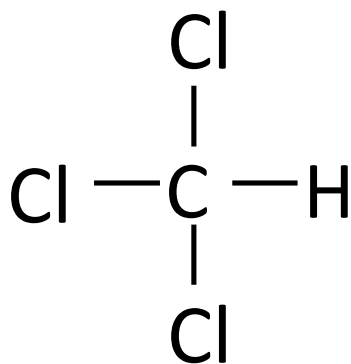
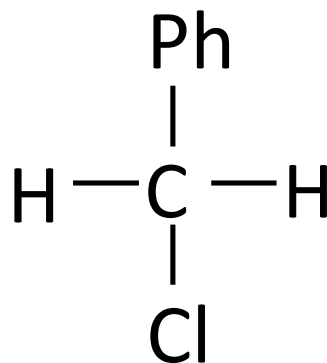
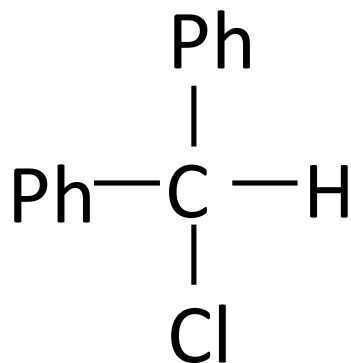


Um intermediário iria permitir a rotação.  
Isso não acontece.

Não seria estereoespecífica.

# COMPOSTOS SEM H- $\beta$

Não é um composto comum!

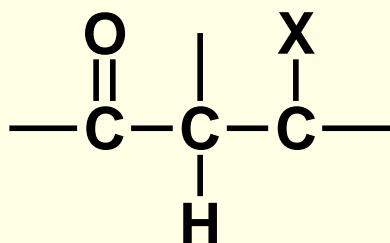


# ELIMINAÇÃO: RESUMO

haleto de alquila + base forte + calor = E2

haleto de alquila + solvente + calor (solvólise) = E1

álcool + ácido forte + calor = E1 (ácido assistido)



situação típica para E1cb

H $\alpha$  a C = O (fácil de remover)

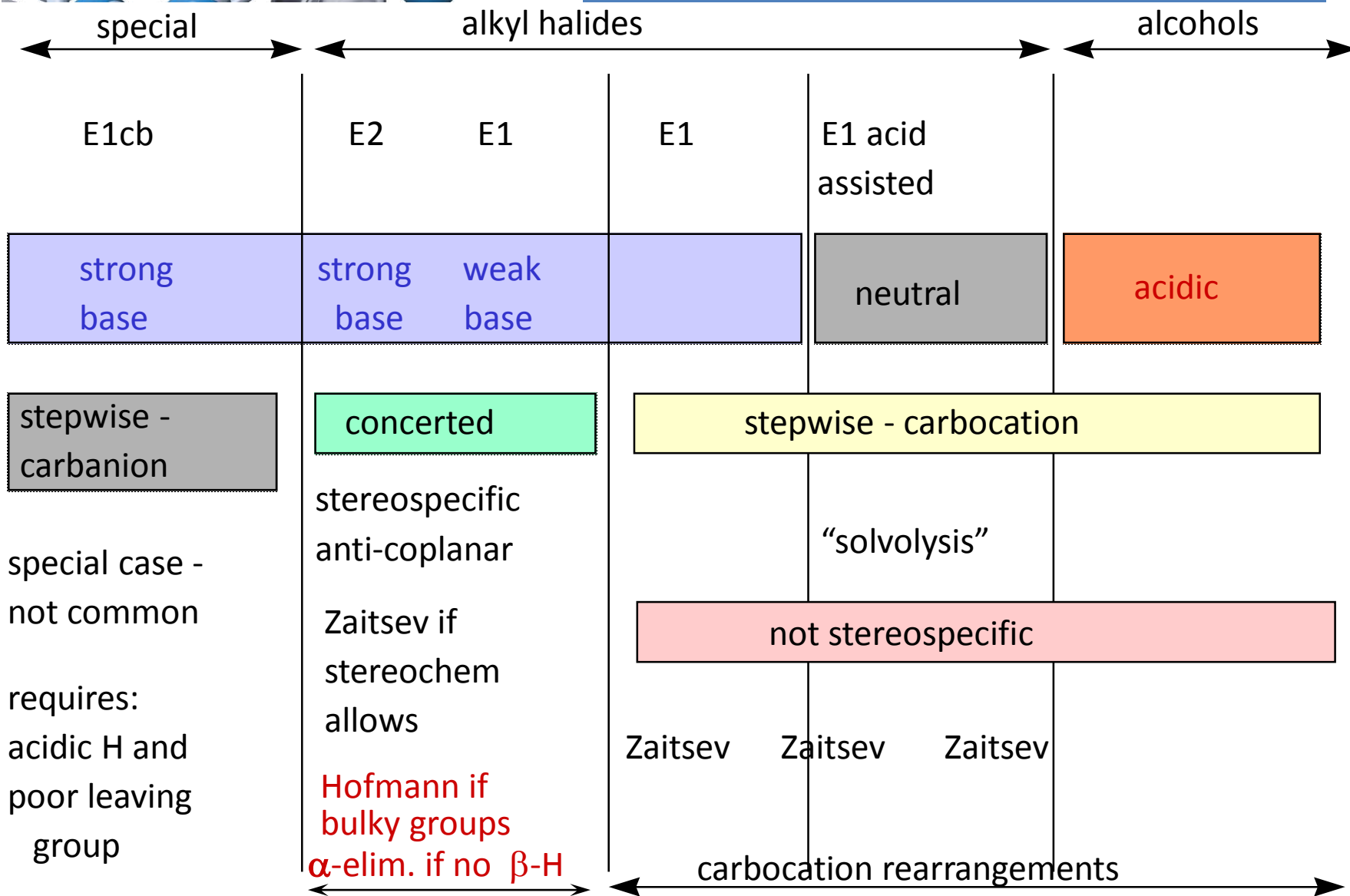
X = base forte (difícil de quebrar a ligação)

Somente as reações E1 tem rearranjos (carbocátion)

Somente as reações E2 exigem  $\beta$ -hidrogênios anti-periplanar

## COMPARAÇÃO: Mecanismos eliminação

Especial	Haletos		Álcoois
E1cb	E2	E1	E1
base forte	base forte	base fraca	neutro
intermediário carbânio	Concertado	intermediário – carbocátion	ácido
Caso especial - não comum	estereoespecífica anti-periplanar	“solvólise”	
requer: H ácido e pobre LG	Zaitsev se Estereoquímica permitir	não estereoespecífica	
	Hofmann c/ Gr. volumosos	Zaitsev	Zaitsev
	$\alpha$ -elim. sem $\beta$ -H	Zaitsev	Zaitsev
		rearranjo de carbocátion	





# OBTENDO ALCINOS

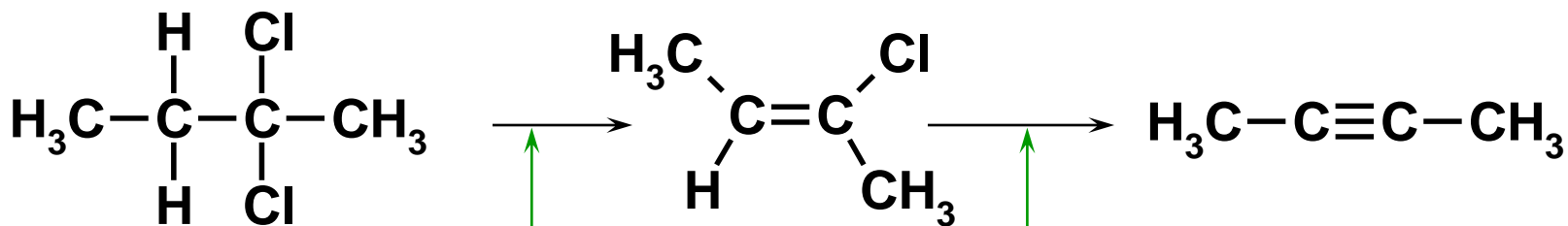
“DUPLA ELIMINAÇÃO”

# COMPOSTOS DIHALOGENADOS

Se você tem um composto com dois halogênios pode reagir duas vezes (duas eliminações de E2).

Se ambos os halogênios são no mesmo carbono, é produzido um alquino.

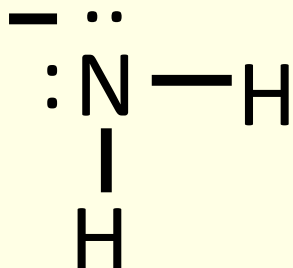
A segunda eliminação é mais difícil do que o primeiro - requer uma base mais forte.



a maioria das bases  
REAGEM POR E2

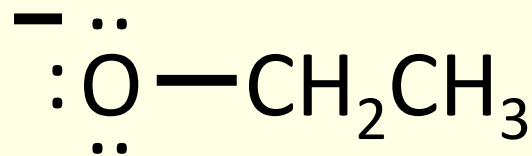
mais difícil, requer uma base  
mais forte como  $\text{NH}_2^-$

# AMIDA x ETOXIDO



mais básico (N é menos  
Eletronegativo que O)

O reagente usual é a amida  
de sódio em amônia líquida (-33°C):



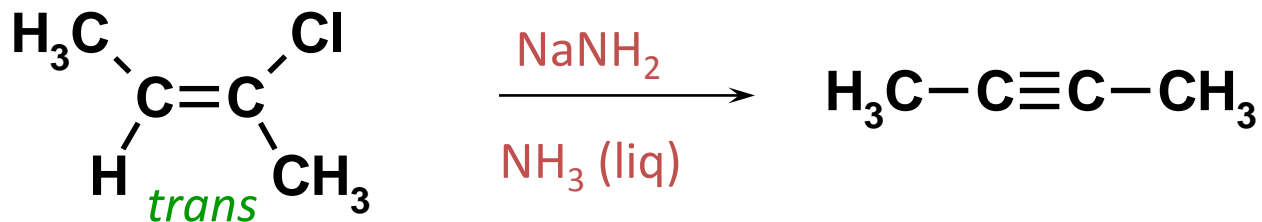
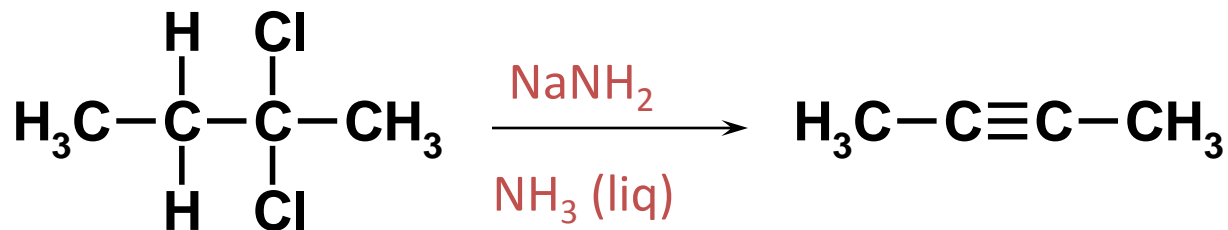
Menos básico  
(O acomoda melhor a carga)

O reagente usual é o Etóxido  
de sódio em etanol:



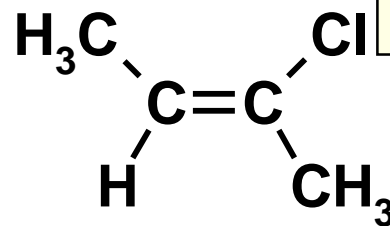
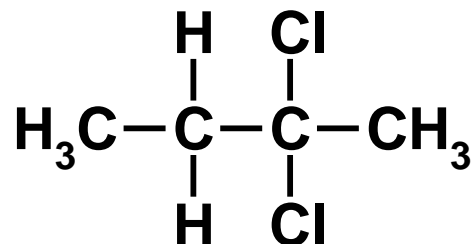
Ambos são obtidos pela adição de sódio metálico ao solvente.

## EXEMPLOS



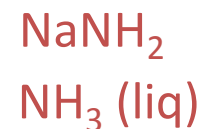
(a reação é mais difícil para cis)

## A REAÇÃO DEVE SER FEITA EM DUAS ETAPAS



Pára aqui com  
Etóxido de sódio

predominantemente o  
isômero *trans*  
(produto de menor energia)

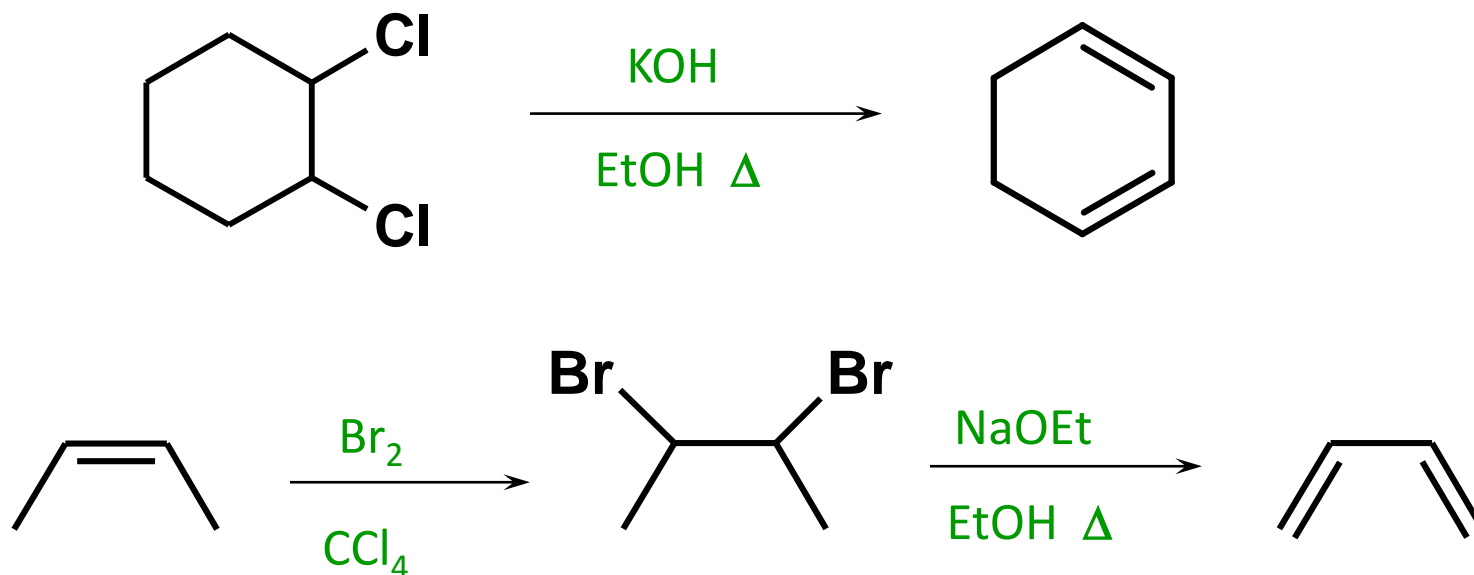


base mais forte  
Ocorre a segunda etapa

# COMPOSTOS COM DOIS HALOGÊNIOS

Se você tem um composto com dois halogênios pode reagir duas vezes ] (duas eliminações de E2).

Se os halogênios são em carbonos diferentes, um dieno normalmente é produzido.



# EFEITO CINÉTICO ISOTÓPICO

A reação diminui se a  $\beta$ -H é substituído por D.

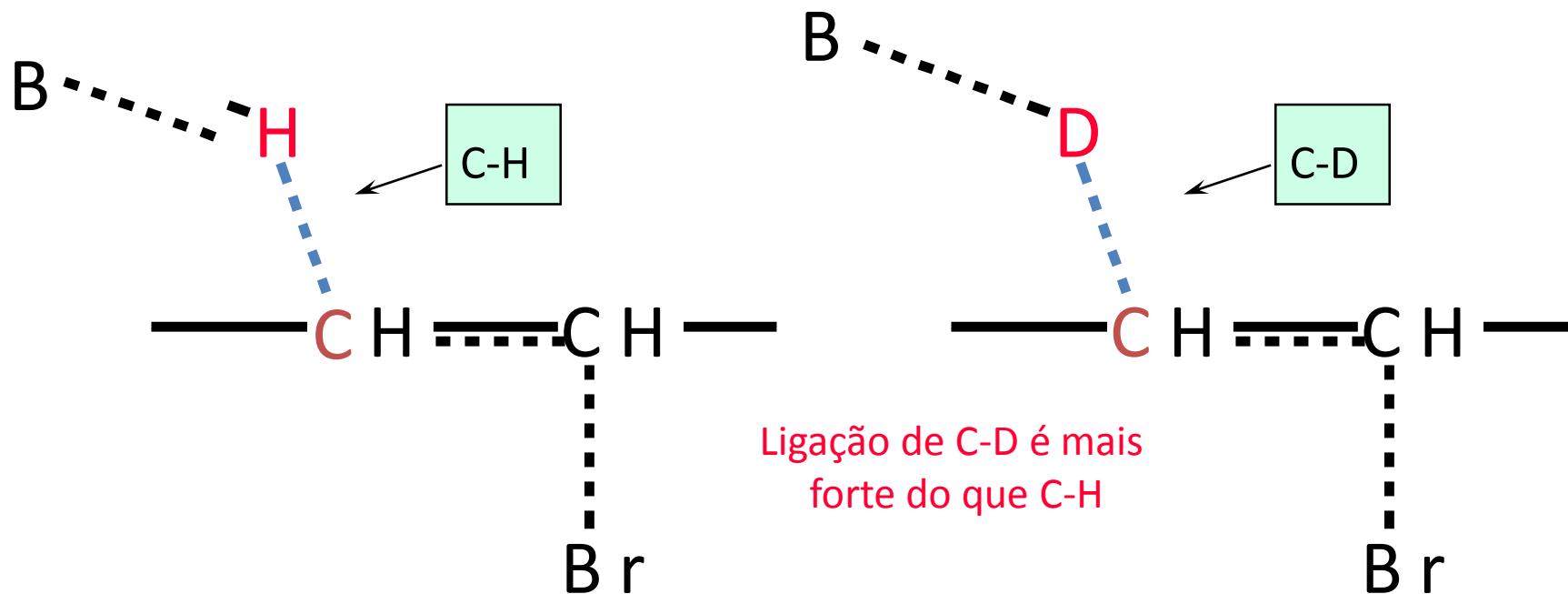
Este "efeito isótopo cinético" mostra que quebrar a ligação C-H  $\beta$  é a etapa determinante da velocidade.

# ISÓTOPOS DE HIDROGÊNIO

NOME	SIMBOLO	MASSA	COMPOSIÇÃO
PRÓTON 99.985%	H	1	1 próton + 1 elétron
DEUTÉRIO 0.015%	D	2	1 próton + 1 nêutron + 1 elétron
TRÍTIO radioativo ( $\beta^-$ ) 12.26 anos	T	3	1 prótons + 2 nêutrons + 1 elétron



## EFEITO ISOTÓPICO



$$\frac{k_H}{k_D} \text{ aprox. } 5-8$$

Para efeito isotópico

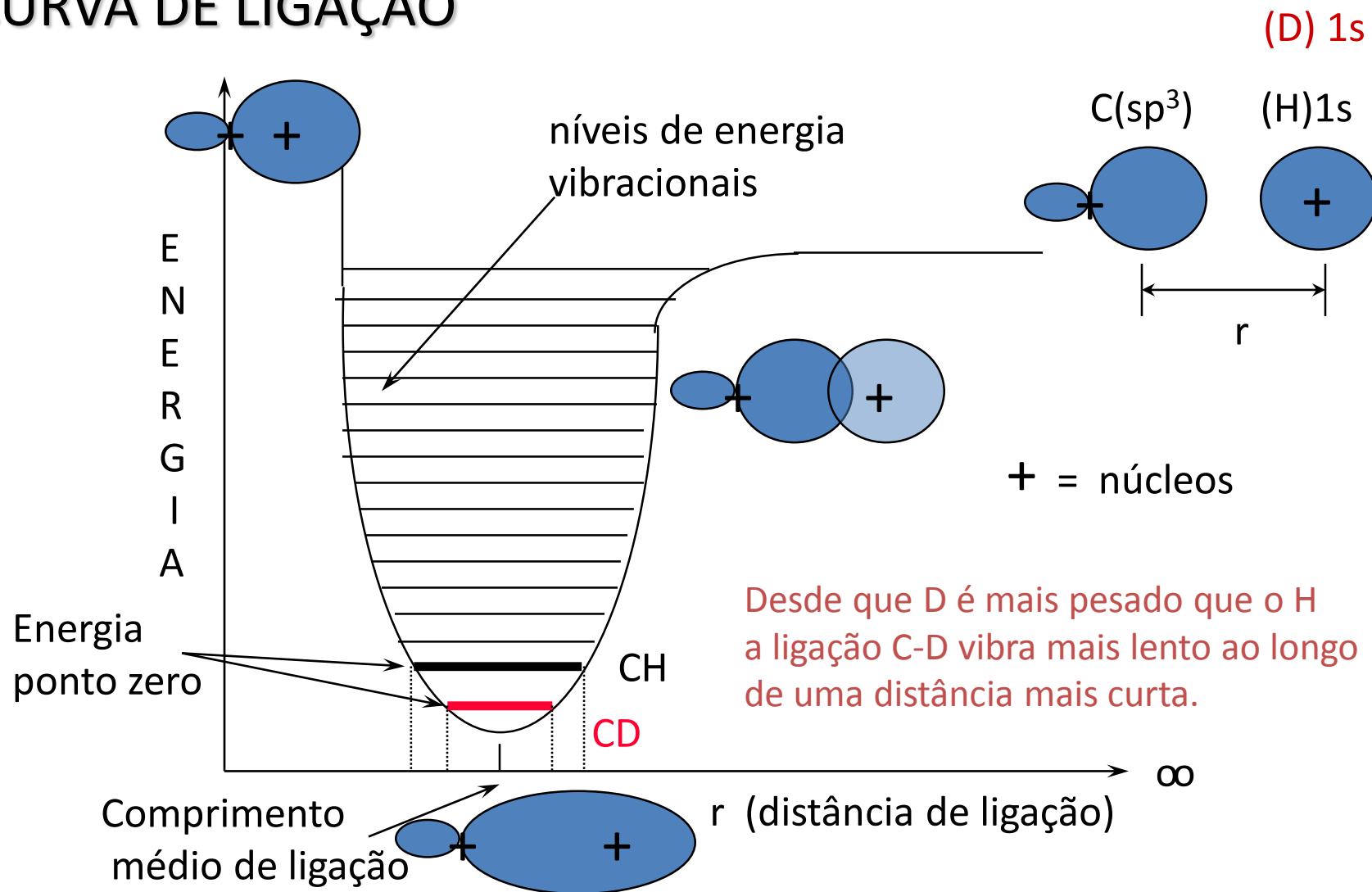
Retarda a reação

Se quebrar este ligação pois é a etapa determinante da velocidade.

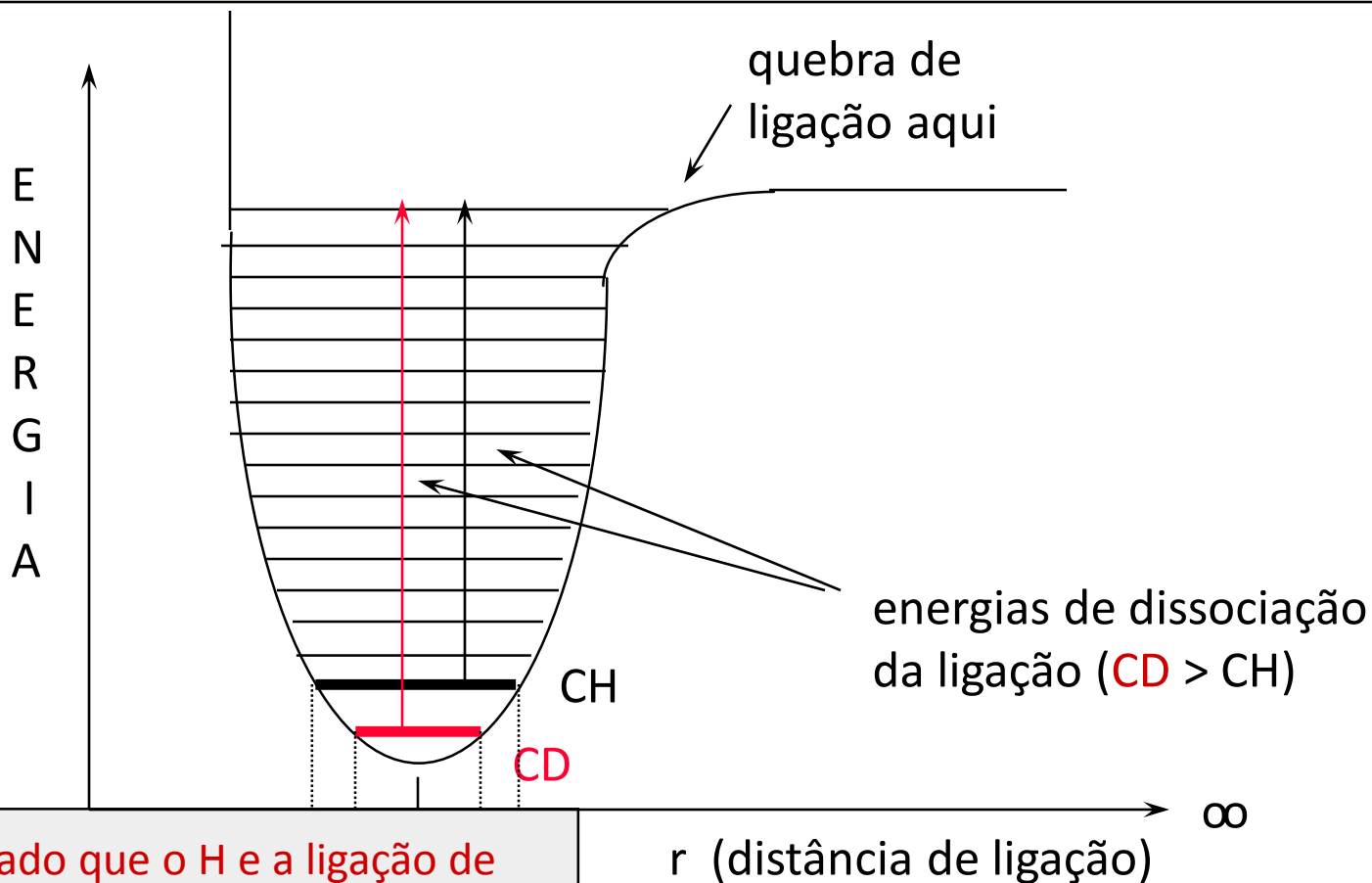
# ORIGEM DO EFEITO ISÓTOPO

O efeito é devido às diferenças nas forças de ligação de C-D e C-H.

# CURVA DE LIGAÇÃO



LIGAÇÃO C-D SÃO MAIS FORTES QUE LIGAÇÕES C-H



D é mais pesado que o H e a ligação de C-D vibra mais lentamente a uma distância menor do que o CH.