

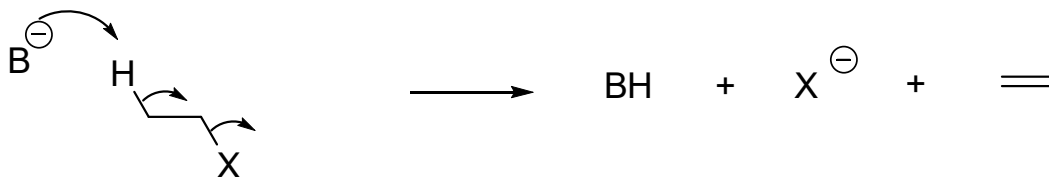
ELIMINAZIONI

a) β -eliminazioni. Formazione di un legame insaturo "generalmente un alchene". Queste reazioni decorrono con un meccanismo E2, E1, E1cb

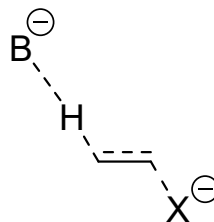
b) α -eliminazioni con formazione di specie instabili che reagiscono ulteriormente

Processi bimolecolari (Basi Forti e substrati che contengono buoni gruppi uscenti).

L'eliminazione avviene per attacco della base sull'atomo di idrogeno e contemporanea eliminazione del gruppo uscente (base debole). La reazione presenta un forte effetto isotopico $k_H/k_D =$ circa 7



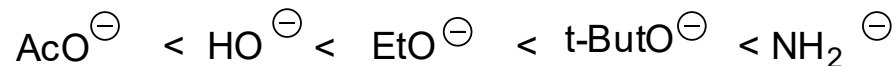
Lo stato di Transizione è:



SOMIGLIA all'ALCHENE

Le caratteristiche del processo sono:

a) La velocità della reazione aumenta all'aumentare della forza della base es:



b) La velocità aumenta con la facilità di espulsione del gruppo uscente.

Cioè quanto è più debole il gruppo uscente come base più veloce è la reazione.

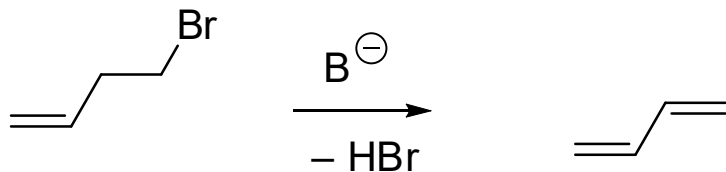
Così la E2 per quanto riguarda gli alogenuri alchilici segue l'ordine: $-\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F}$

c) L'ordine di reattività dei gruppi alchilici è: terziario > secondario > primario

Infatti la stabilità termodinamica di un sistema alchenico AUMENTA all'aumentare del numero dei sostituenti presenti sul doppio legame

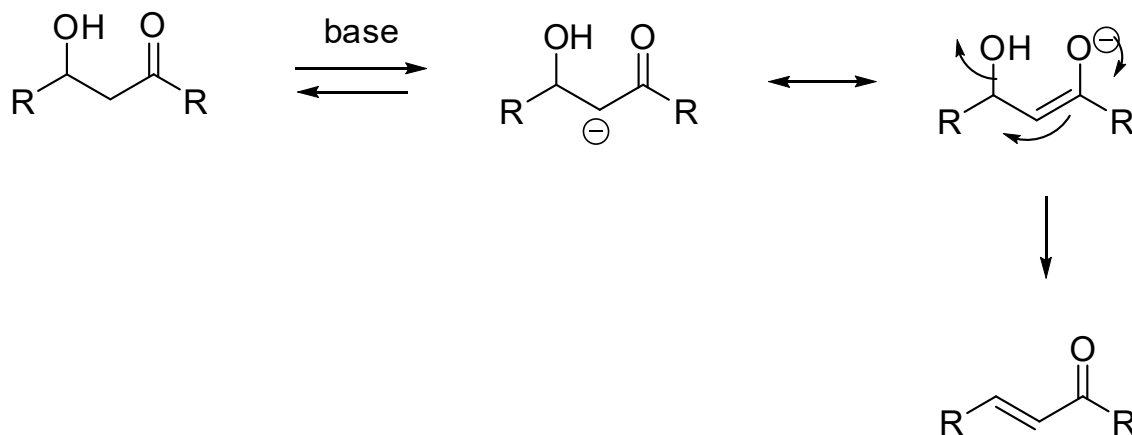
d) L'eliminazione avviene più facilmente quando il doppio legame diventa coniugato

es: l'eliminazione di HBr sul 4-bromo-1-butene si verifica più facilmente dell'eliminazione sul 2-bromobutano

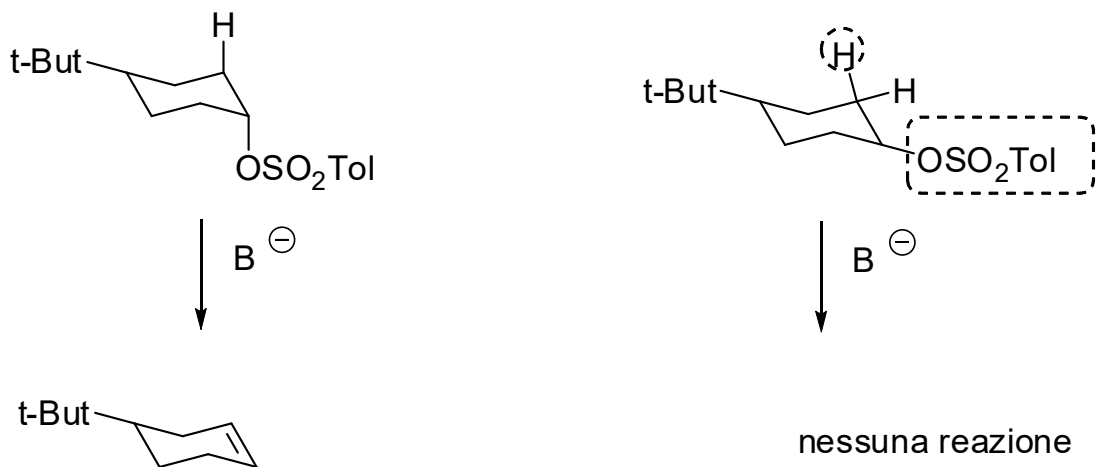


Un gruppo -M facilita l'eliminazione; Il Meccanismo comincia a decorrere via E1Cb

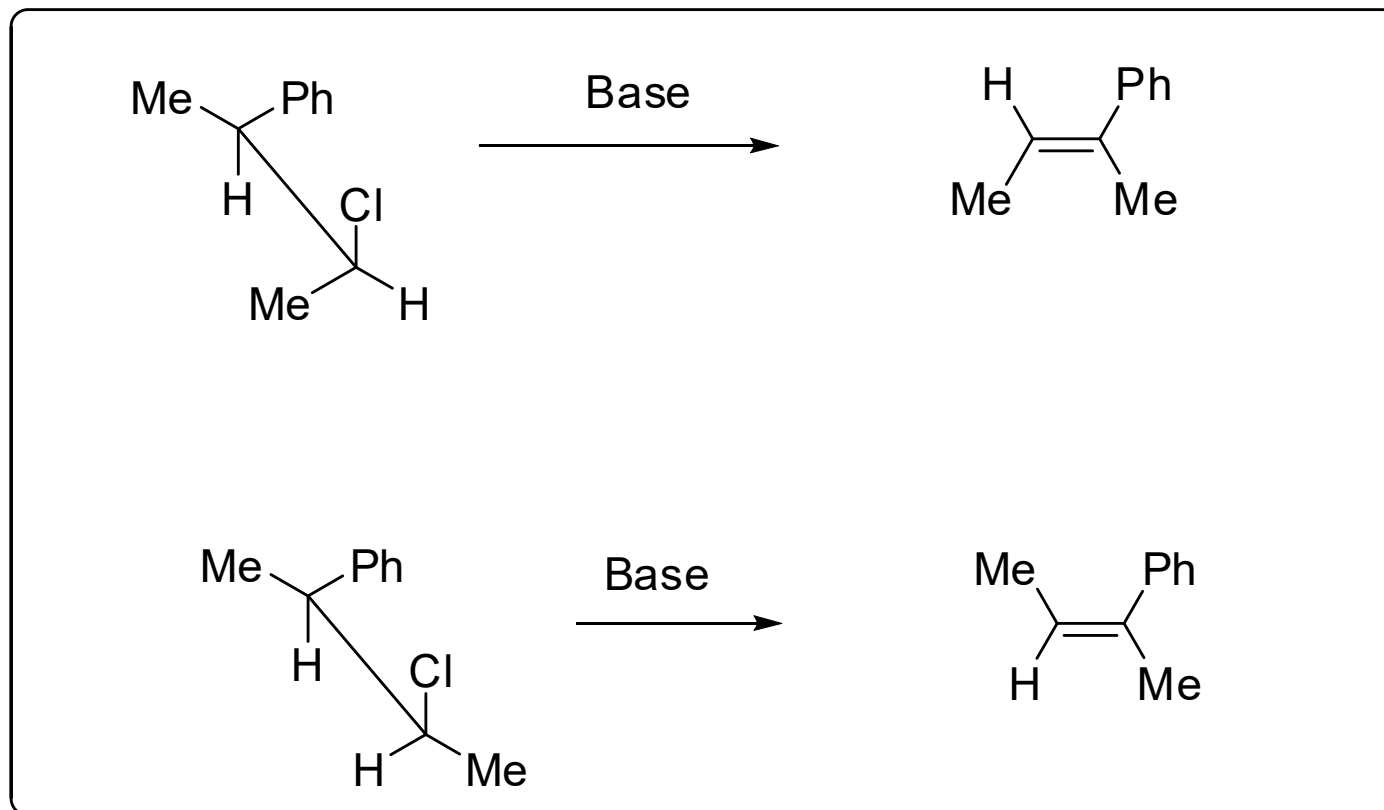
es:



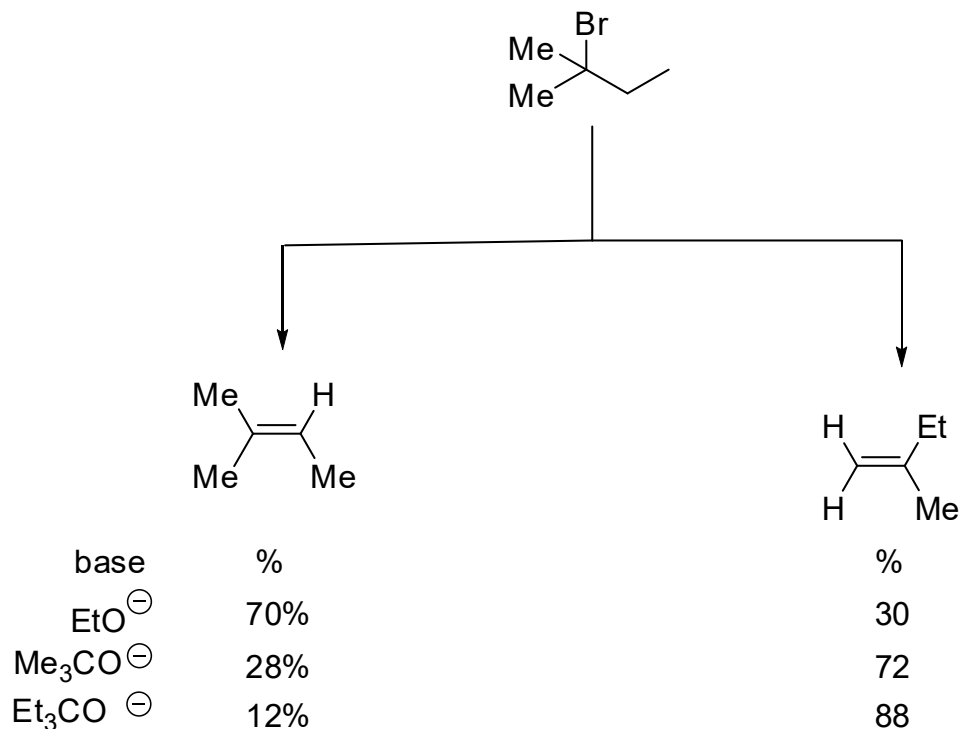
e) La reazione decorre ancora più facilmente quando i due gruppi uscenti sono in ANTI e possiedono una disposizione coplanare insieme agli atomi di carbonio che li collegano:



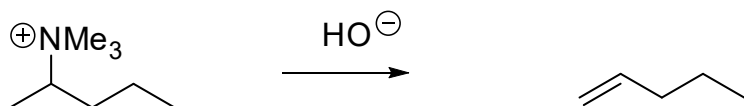
La reazione a causa di una disposizione antiperiplanare è **STEREOSPECIFICA** es:



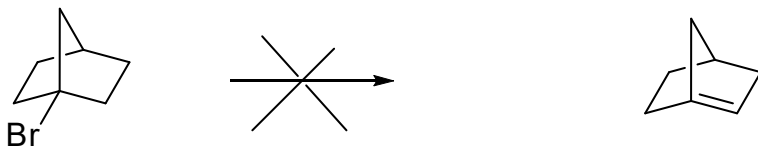
f) L'impiego di una base stericamente impedita può formare l'alchene meno sostituito come composto prevalente (Anti-Saytzeff)



In particolare l'eliminazione di sali d'ammonio quaternari porta all'alchene meno sostituito " **Eliminazione di Hofmann**" (ST ANTICIPATO)

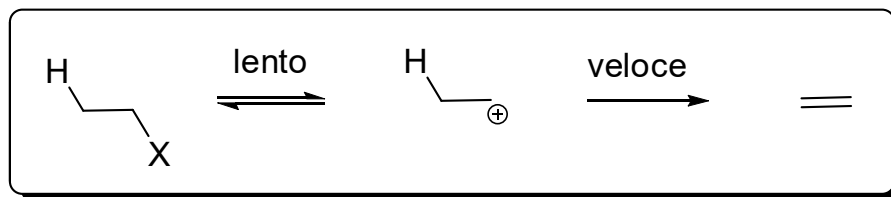


g) NON E' POSSIBILE La Eliminazione su sistemi ciclici ponte " Regola di Bredt.



Eliminazione E1: Processo monomolecolare

La reazione può avvenire senza la partecipazione di una base. Essa avviene in due tempi, in cui il primo stadio è il processo lento e porta dopo eterolisi del legame alla formazione del carbocatione. Nel secondo passaggio si ha deprotonazione e formazione del doppio legame.

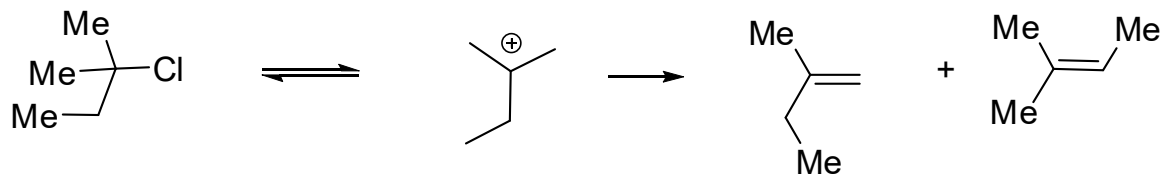


a) La reattività dei gruppi alchilici è $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Giustificato dal fatto che il passaggio lento della reazione è la FORMAZIONE DEL CARBOCATIONE

($\text{Ph}_3\text{C} > \text{Ph}_2\text{CH} > \text{Me}_3\text{C} > \text{PhCH}_2 > \text{Me}_2\text{CH} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 > \text{CH}_2=\text{CMe} > \text{RCH}_2 > \text{Ph} > \text{Me} > \text{HC}\equiv$)

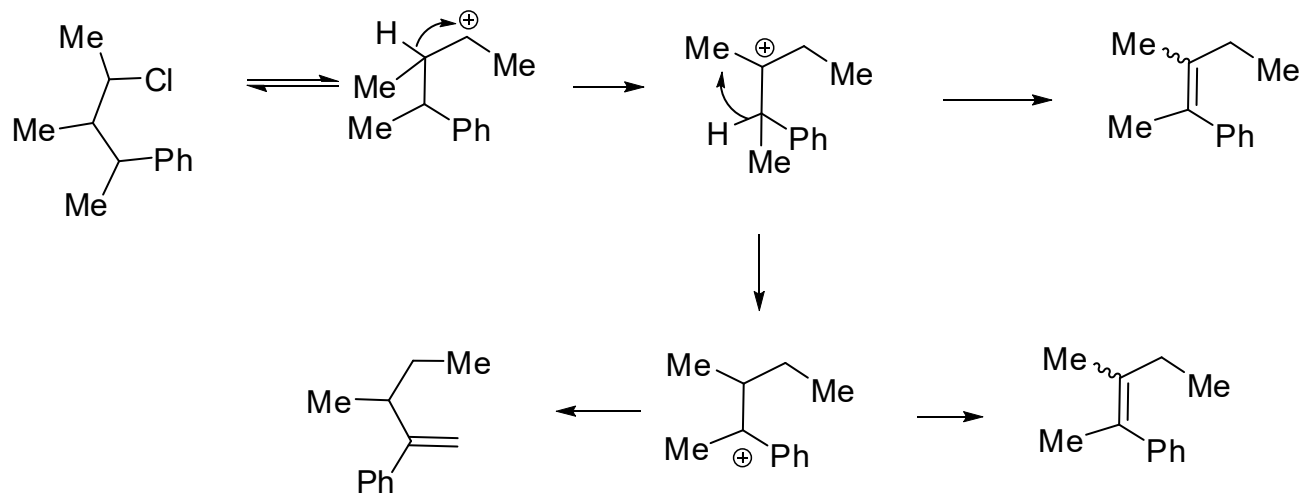
b) La reazione come la E2 presenta effetto elemento: Gli ioduri sono più reattivi dei $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F}$

c) La deprotonazione di norma porta all'alkene di tipo Saytzeff.

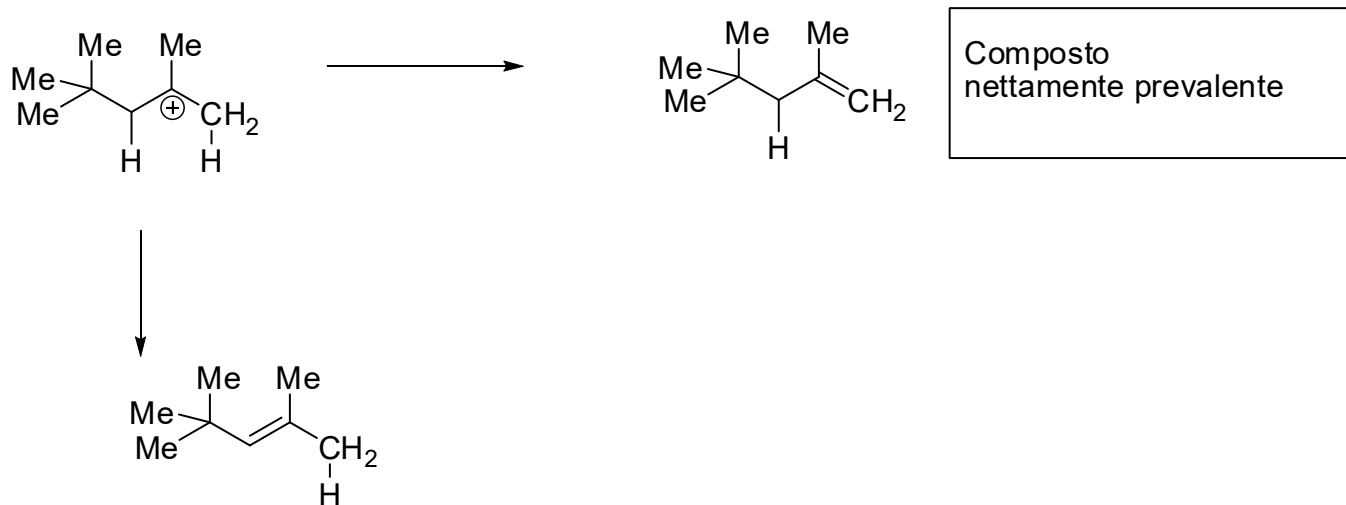


1:4

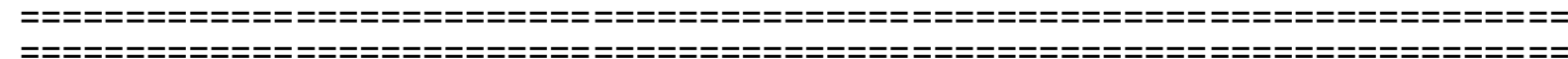
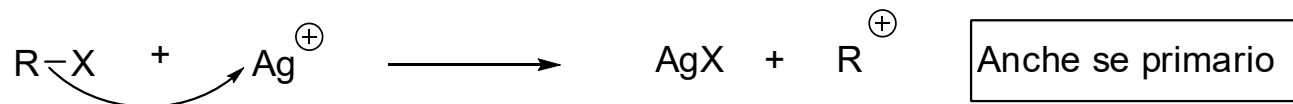
Il carbocatione non soltanto può subire eliminazione, ma anche trasposizione e sostituzione



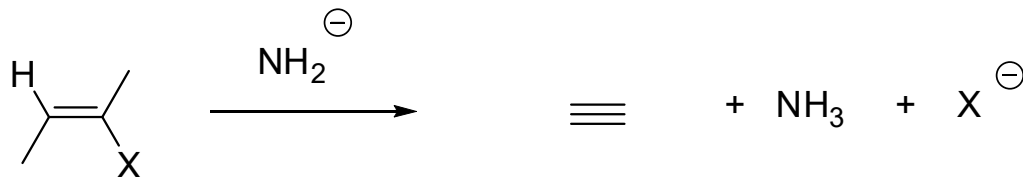
d) Si può per deprotonazione del carbocatione ottenere anche l'alchene meno stabile. Questo si verifica quando l'espulsione del protone deve avvenire su un sito molto ingombro:



e) Gli acidi di Lewis, come lo ione Argento aumentano la reattività degli alogenuri



L'eliminazione può avvenire, anche, su alogenuri vinilici. Le basi da impiegare devono essere forti



α -Eliminazioni: Usualmente avvengono su di- e trialoalcani. Vedi la sintesi degli alchini terminali e dei di-alocarbeni.

Per quanto riguarda la stabilità dei di-alocarbeni i difluorocarbeni sono più stabili degli altri carbeni, perchè è l'effetto + M che ne governa la stabilità.

Si fa presente che la capacità coniugativa è $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.