

Química Orgânica I
Profa. Dra. Alcení Augusta Werle
Profa. Dra. Tania Márcia Sacramento Melo

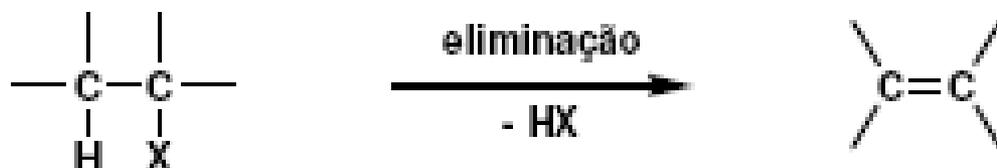
**REAÇÕES DE
ELIMINAÇÃO**

Aula 13



Em uma reação de eliminação uma molécula (HX) é removida (eliminada) de um reagente.

Essa eliminação leva à introdução de um ligação múltipla.



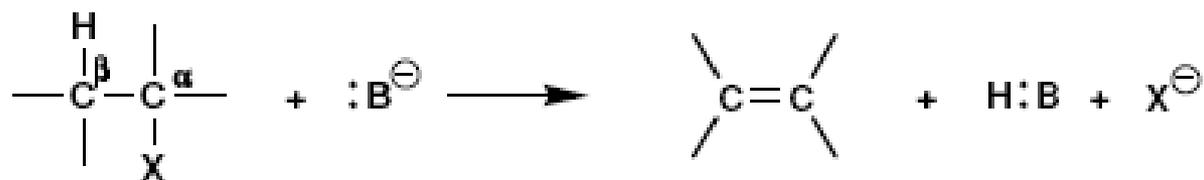
X = Cl, Br, I Desidroalogenação

X = OH Desidratação

e mais outros tipos de eliminações

O hidrogênio que é eliminado está na posição β em relação ao grupo abandonador X, por isto este tipo de reação é chamado de eliminação β .

1) Desidroalogenação



Desidroalogenação



A- Reações de eliminação bimolecular -E₂

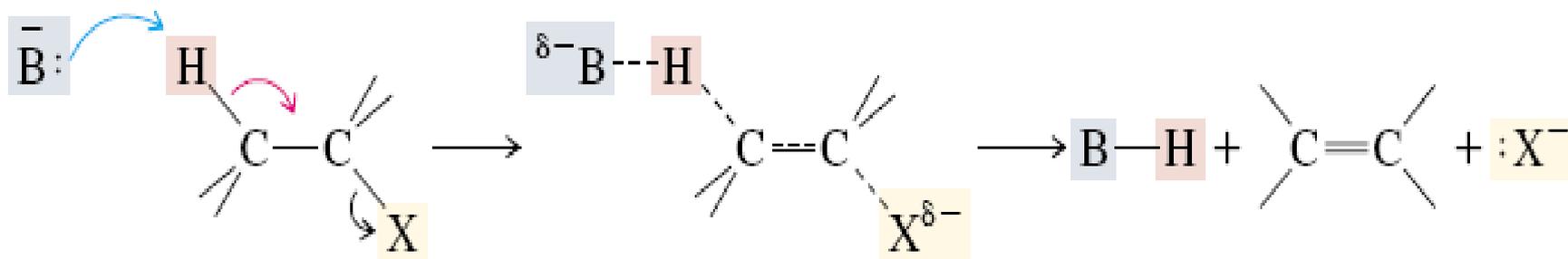
$$velocidade = k \times [RX] \times [Base] \quad (\text{lei de velocidade})$$

Melhores grupos de saída levam a eliminações mais rápidas:



Natureza da base: Nas reações de desidroalogenação, as bases mais utilizadas são o hidróxido de potássio solubilizado em álcool (KOH/álcool) ou alcóxido de sódio/álcool (RO⁻ Na⁺). O álcool atua como solvente.

- Mecanismo bimolecular- geral



ET

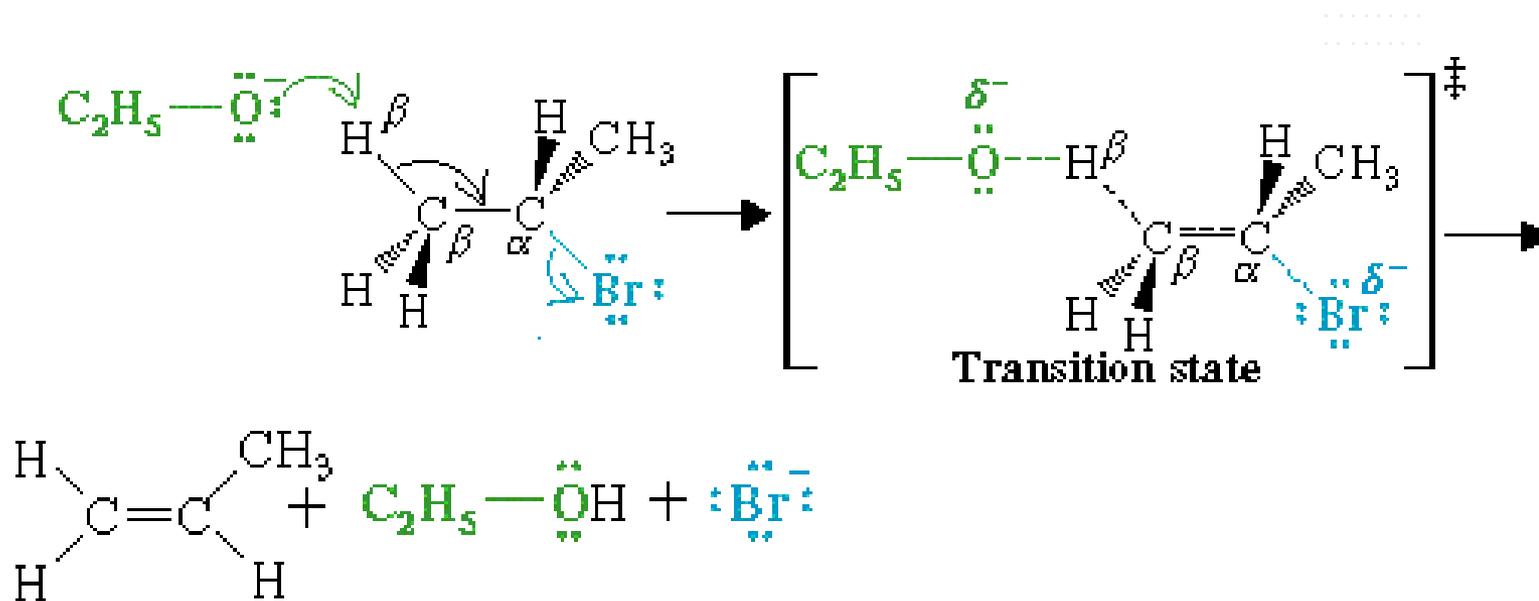
Reação E2 ocorre em uma única etapa (sincronizada) sem intermediários:

- a base começa a abstrair o próton do carbono
- a ligação C-H inicia o rompimento
- uma ligação C=C começa a se formar
- o grupo de saída leva com ele o par de elétrons da ligação C-X

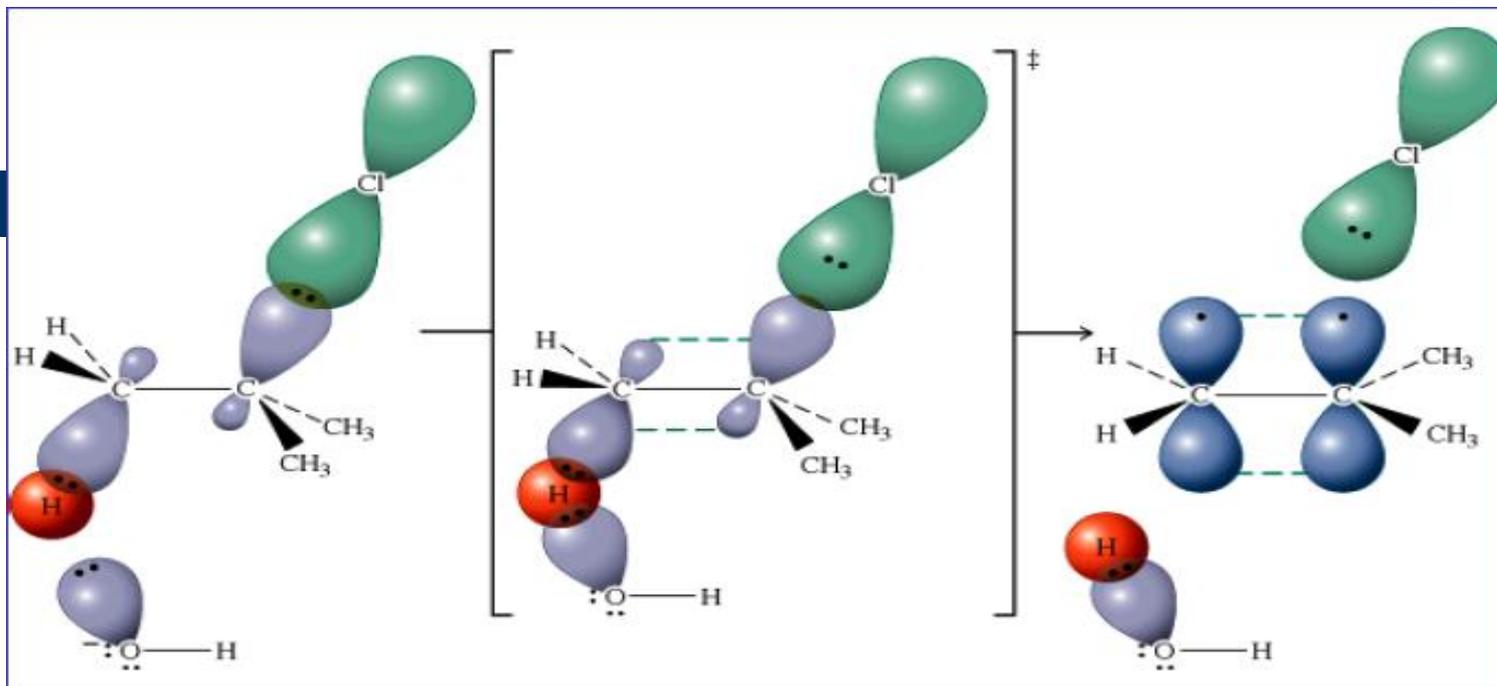
- Eliminação no 2-bromopropano



- Aquecer o haleto de alquila na presença de uma base forte resulta em uma reação (Desidroalogenação).
- As evidências experimentais sugerem a seguinte proposta mecanística para esta reação:



Entrosamento dos orbitais e formação da ligação π .

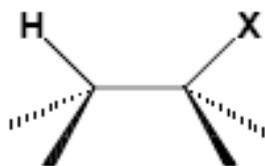


orbitais σ sp^3 das ligações C–H e C–X são transformados em orbitais p e devem se sobrepôr e se tornar orbitais π no alqueno(devem estar periplanar).

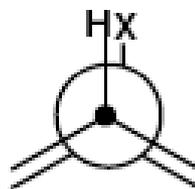
- Em virtude de todas essas transformações serem concomitantes, é necessário uma disposição estérica adequada da base e do grupo abandonador, cujo melhor arranjo é quando esses estão em anti com relação ao plano da molécula: antiperiplanar.

- Estereoquímica das eliminações E₂:

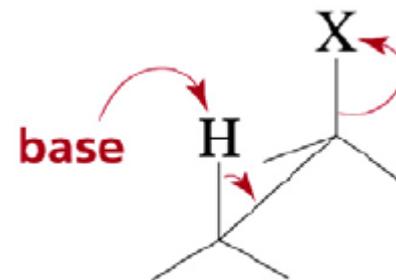
- Reações E₂ sempre ocorrem com geometria **periplanar** todos os átomos envolvidos (H–C–C–X) estão no mesmo plano.
- Geometrias periplanar:
 - a) **periplanar syn**: H e X estão no mesmo lado da molécula



syn periplanar

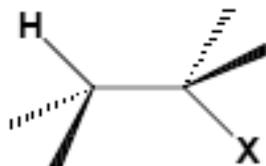


geometria
periplanar syn
(eclipsada, maior energia)

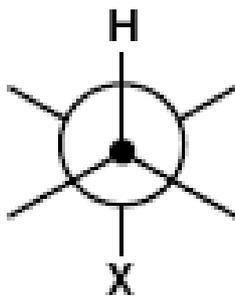


syn elimination

b) **periplanar *anti***: H e X estão nos lados opostos da molécula

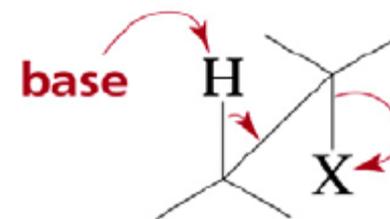


anti periplanar



geometria
periplanar anti

(Alternada, mais estável)



anti elimination

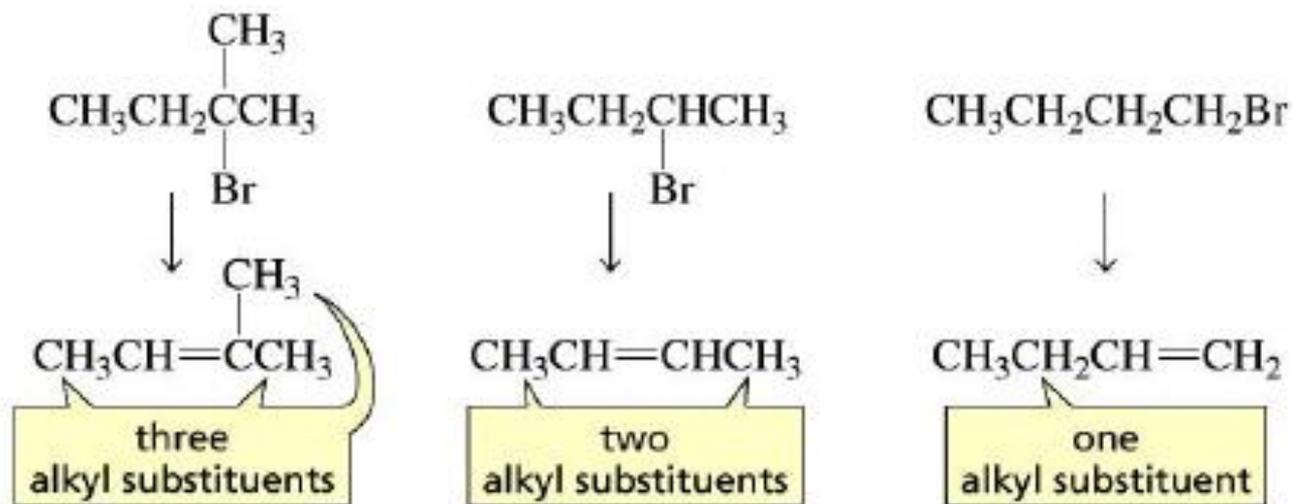
A eliminação anti é favorecida sobre a eliminação sin. Uma melhor sobreposição de orbitais é atingida por um ataque pela face oposta. A eliminação anti evita a repulsão da base rica em elétrons. Por isso o processo de eliminação é *trans*.

- Efeito do solvente sobre a velocidade de E_2

- Em um mecanismo bimolecular, em regra, o aumento da polaridade diminui a velocidade da reação, pois uma intensa solvatação da base dificulta o ataque desta sobre o $H\beta$. Entretanto, é necessário o uso de solventes polar prótico, para estabilizar o estado de transição que têm cargas desenvolvidas, e diminuir a energia de ativação e por consequência aumentar a velocidade da reação. Cada situação deve ser avaliada especificamente, mas é muito comum utilizar sistemas mistos, como etanol/água, metanol/água, entre outros.
- Ordem decrescente de polaridade de alguns solventes:

Água > ácido fórmico > dimetil sulfóxido(DMSO) > N,N-dimetilformamida (DMF) > acetonitrila > metanol > etanol > acetona > ácido acético

- Exemplos de eliminação E₂



O alqueno mais substituído é obtido como produto quando um próton é removido do carbono-β ligado ao menor número de hidrogênios (REGRA de ZAITSEV).

Quanto mais substituído for o alqueno formado, mais rápida será a reação E₂.

Ordem de reatividade dos haletos de alquila: Haleto de alquila 3° > haleto de alquila 2° > haleto de alquila 1°

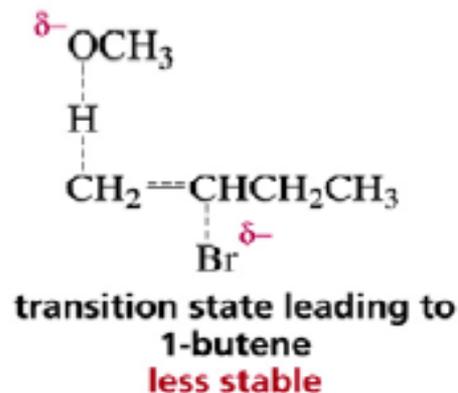
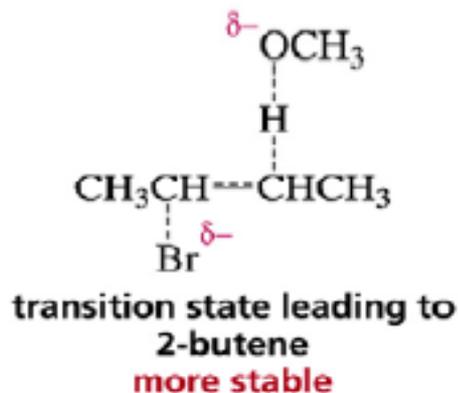
- Eliminação segundo a Regra de Zaitsev

Regiosseletividade das Reações E2



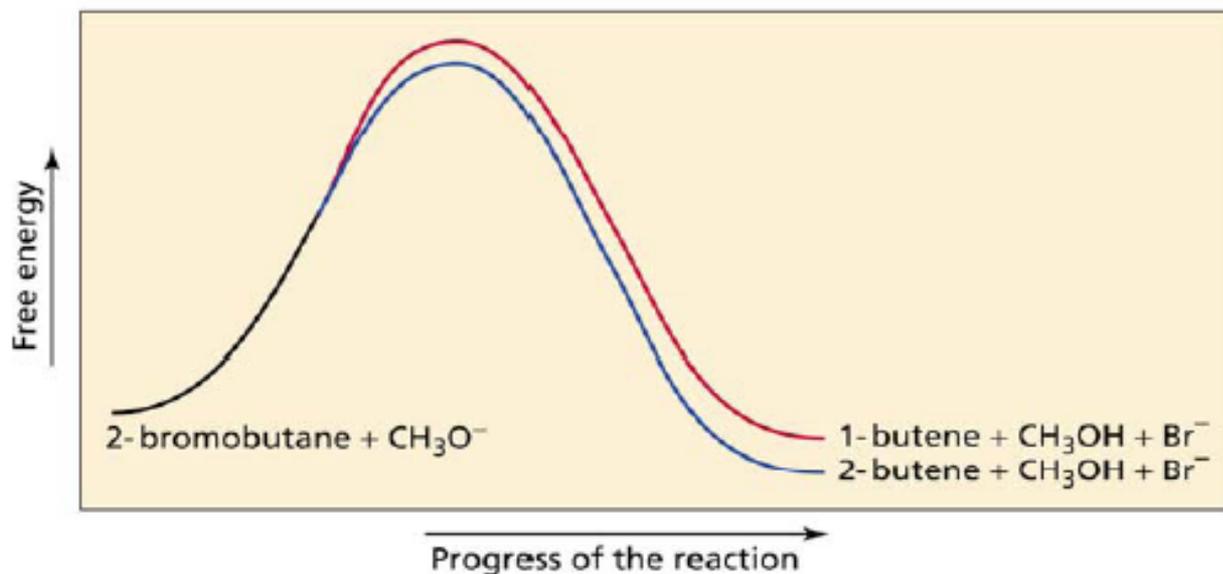
O produto principal de uma reação E2 é o alceno mais estável

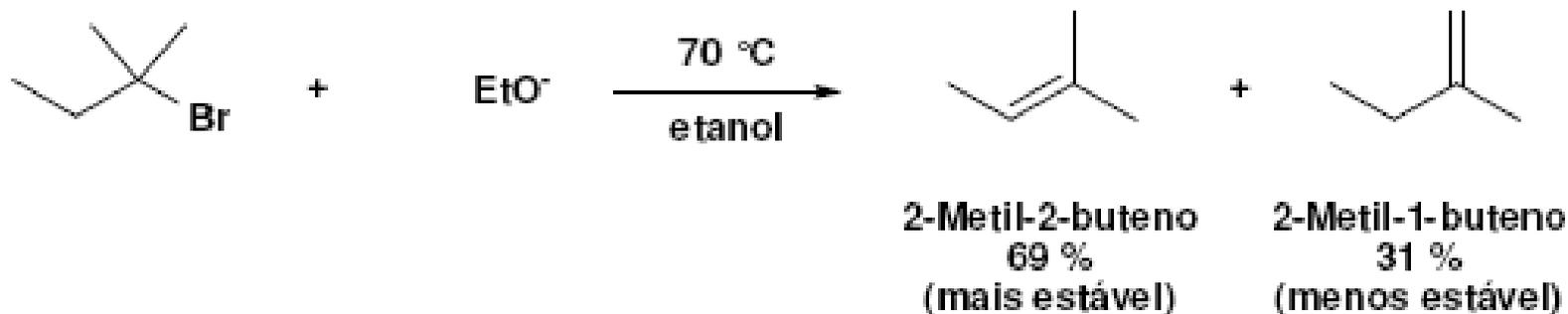
Quanto mais substituído, mais estável o alceno



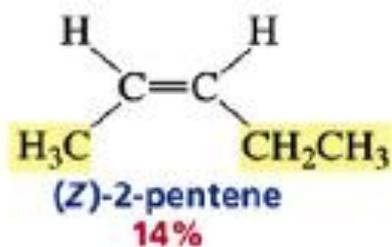
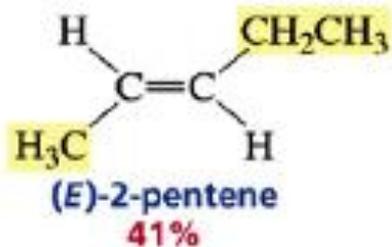
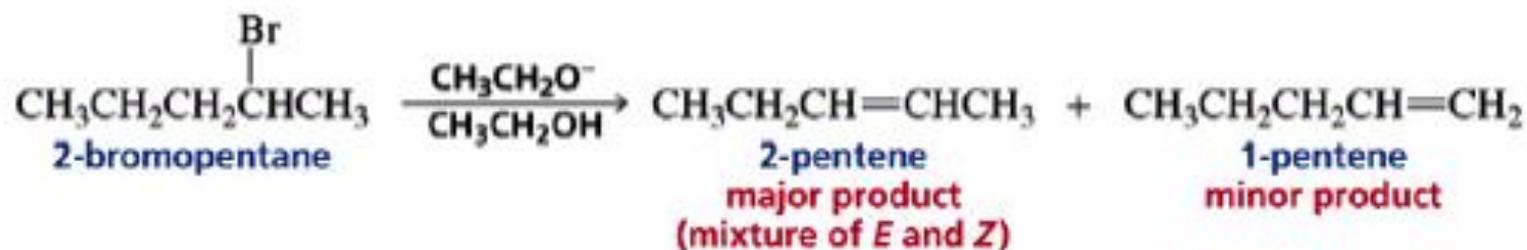
Estas reações apresentam controle cinético

Diagrama da coordenada de reação E2 do íon metóxido com o 2-bromobutano



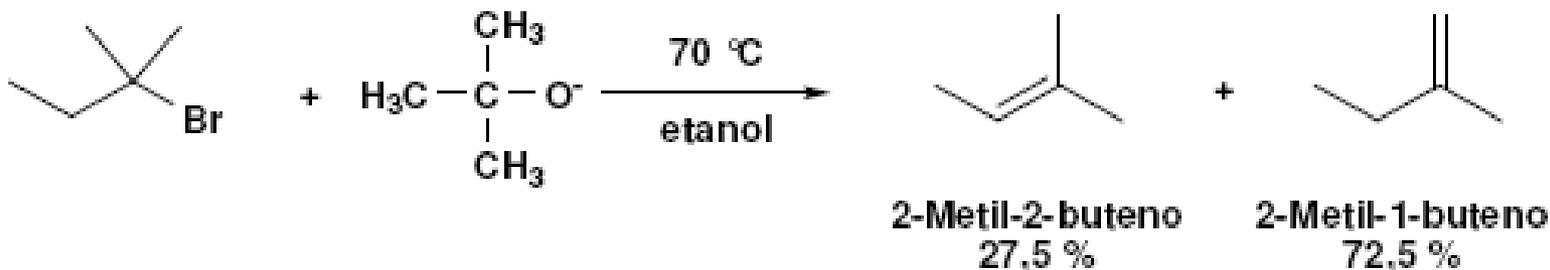


A formação do alqueno mais substituído é favorecida com base pequena, pouco volumosa como: **hidróxido ou etóxido**



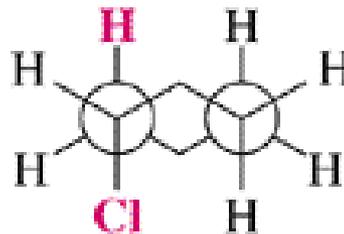
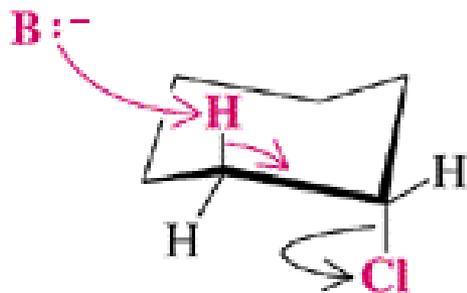
- REGRA DE HOFFMANN:

A formação do alqueno menos substituído (menos estável) é favorecida usando base volumosa, como o t-butóxido



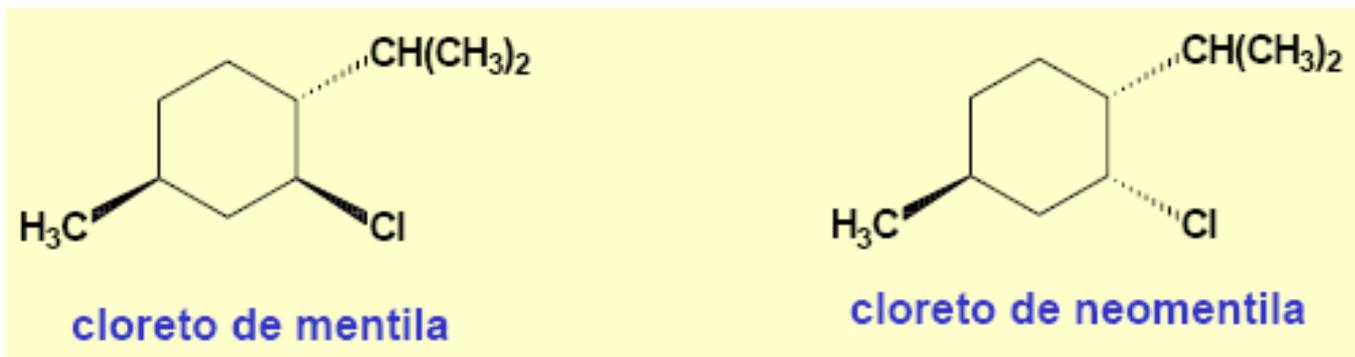
As justificativas para este comportamento parecem estar relacionadas, com o volume estérico da base e ao fato de que no álcool t-butílico a base está associada com as moléculas do solvente e então a tornam ainda maior. Este apreciável volume apresentaria dificuldades para remover um hidrogênio interno da cadeia, o que seria menos complicado em um hidrogênio primário.

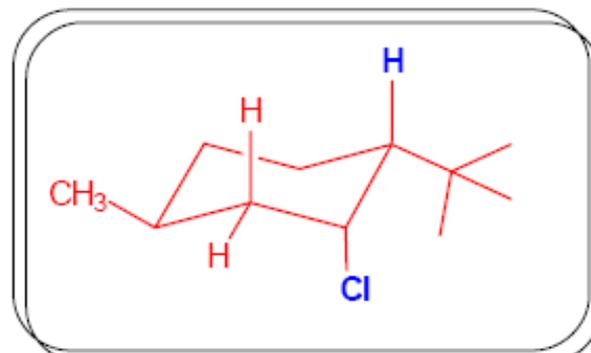
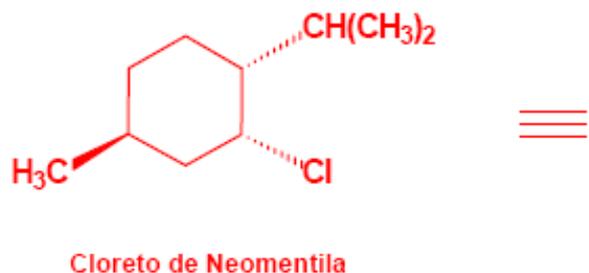
- Eliminação E₂ e a conformação do Cicloexano



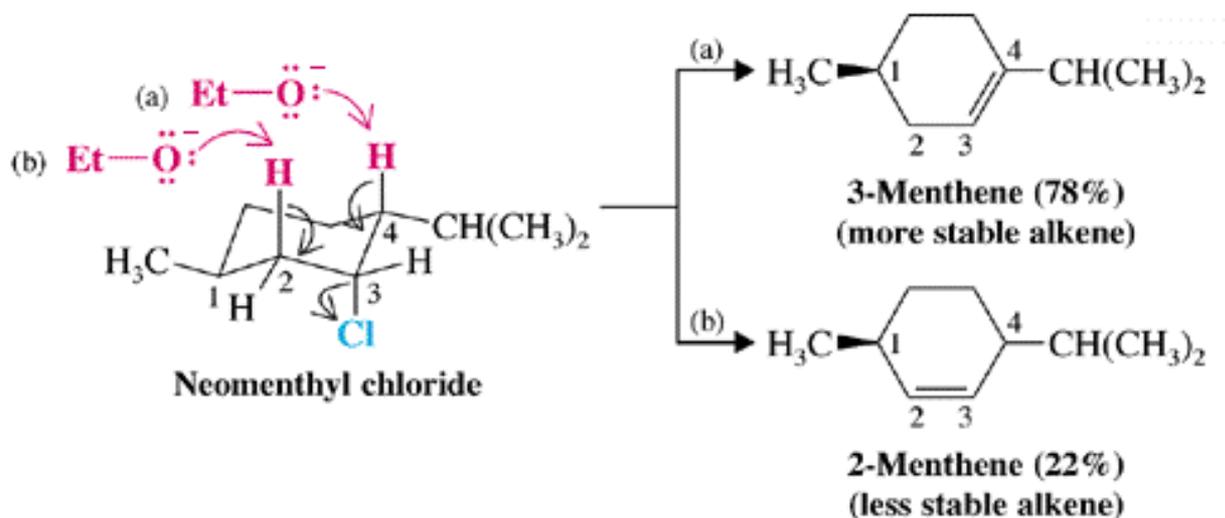
Em um cicloexano monossustituído devemos identificar que a relação antiperiplanar dos H β e o grupo abandonador só é possível quando estes estão em posição axial.

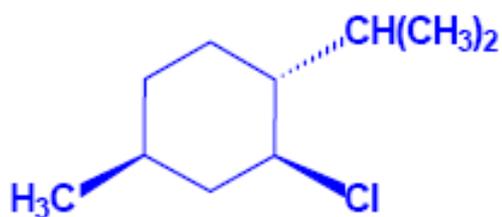
Qual dos seguintes isômeros sofre eliminação sob tratamento com etóxido de sódio em etanol mais rapidamente?



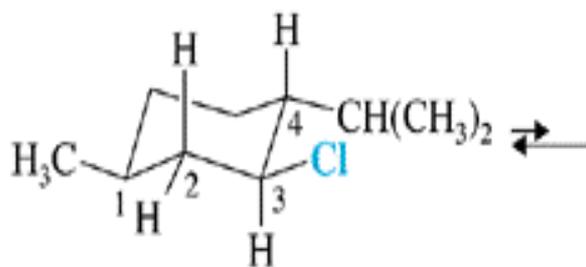
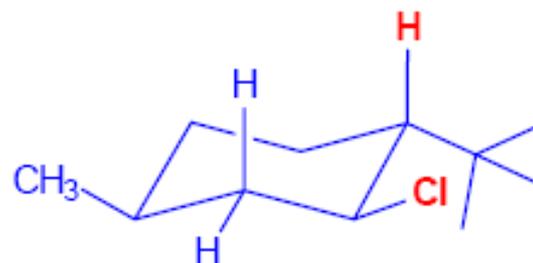


Considerando a conformação mais estável do cloreto de neomentila, isto é, os dois grupos alquila em equatorial, identificamos que os dois hidrogênios β e o grupo abandonador estão em axial, portanto existe a condição de antiplanaridade. Por isso, esta conformação permite eliminação seguindo a regra de Zaitsev.

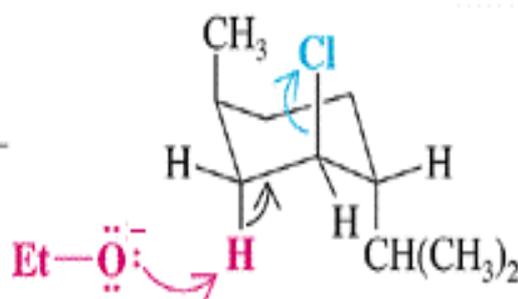




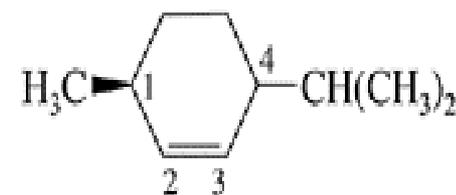
Cloreto de Mentila



Menthyl chloride
(more stable conformation)



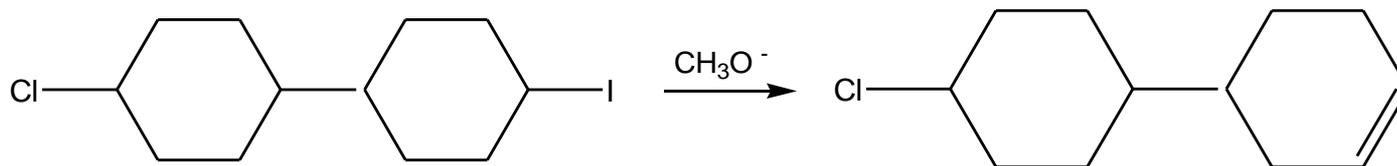
Menthyl chloride
(less stable conformation)



2-Menthene (100%)

A reação de desahalogenação do cloreto de mentila é muito lenta porque apresenta grande energia de ativação, uma vez que nesta é incluída a energia necessária para a mudança conformacional. Como, mesmo com a mudança conformacional, só existe um hidrogênio anticoplanar ao cloro, e o produto formado é de Hofmann.

- **Natureza do grupo abandonador influenciando na orientação da eliminação**



B) Reações de Eliminação Unimolecular - E₁

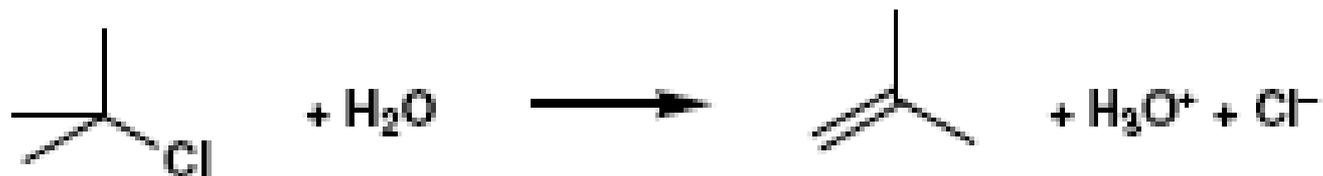
$$v = K [\text{haleta de alquila}]$$

Ordem de reatividade de haletos de alquila

Haleto de alquila 3° > haleto de alquila 2° > haleto de alquila 1°

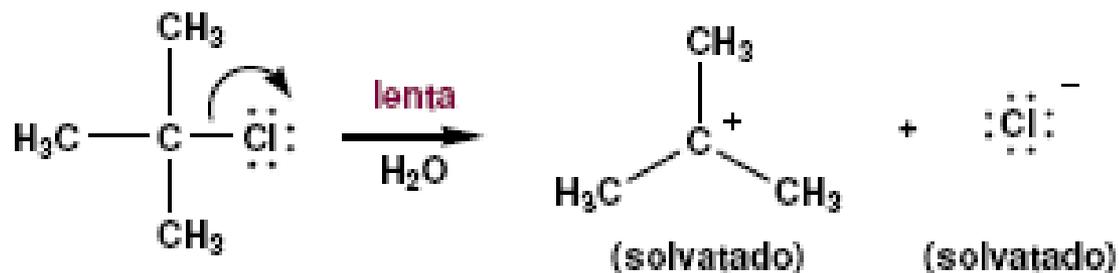
As reações ocorrem por um processo iônico, através da formação de carbocátion como intermediário.

Utilizam-se bases fracas, como água ou álcool.

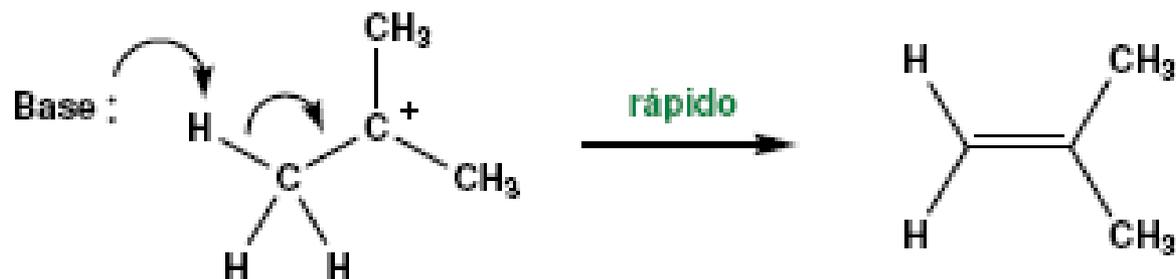


- Proposta mecanística:

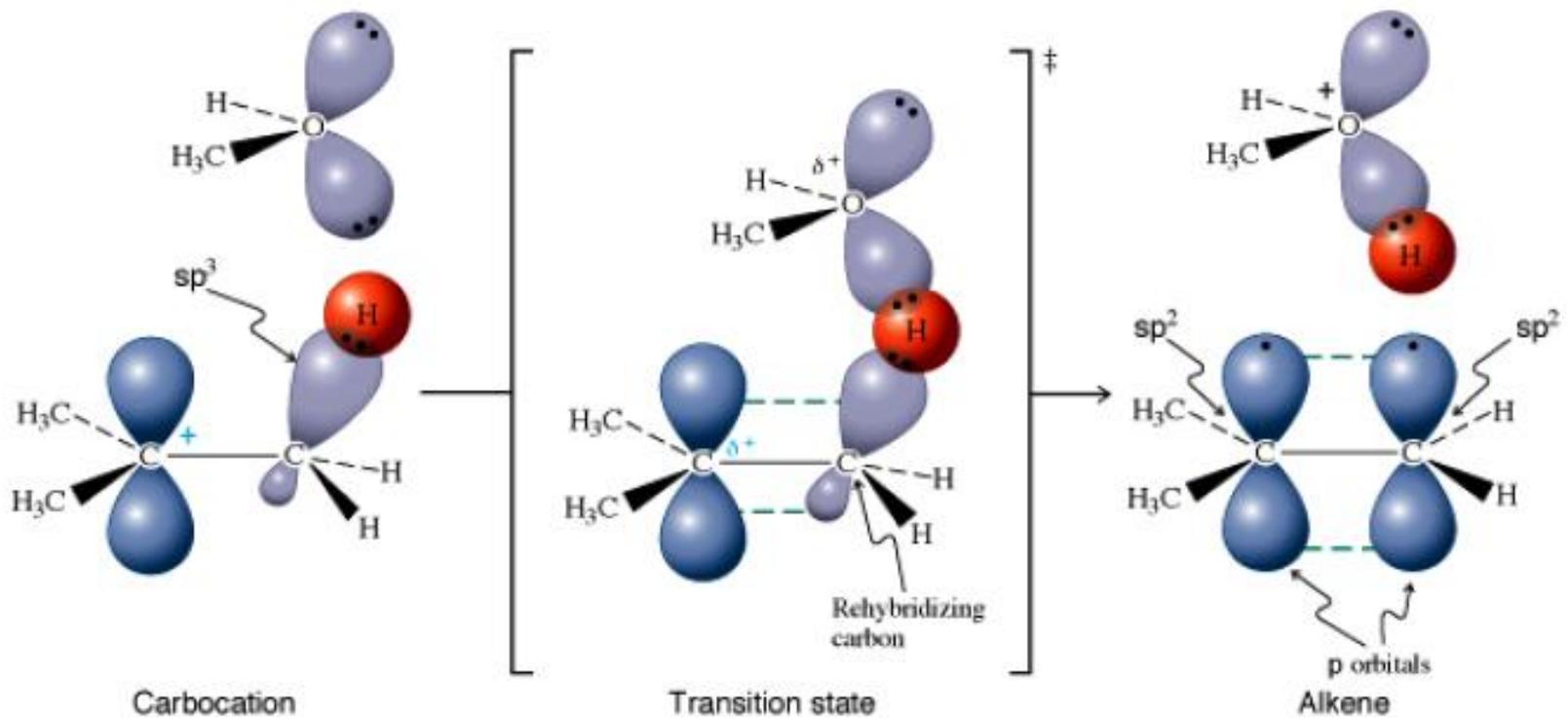
Etapa 1



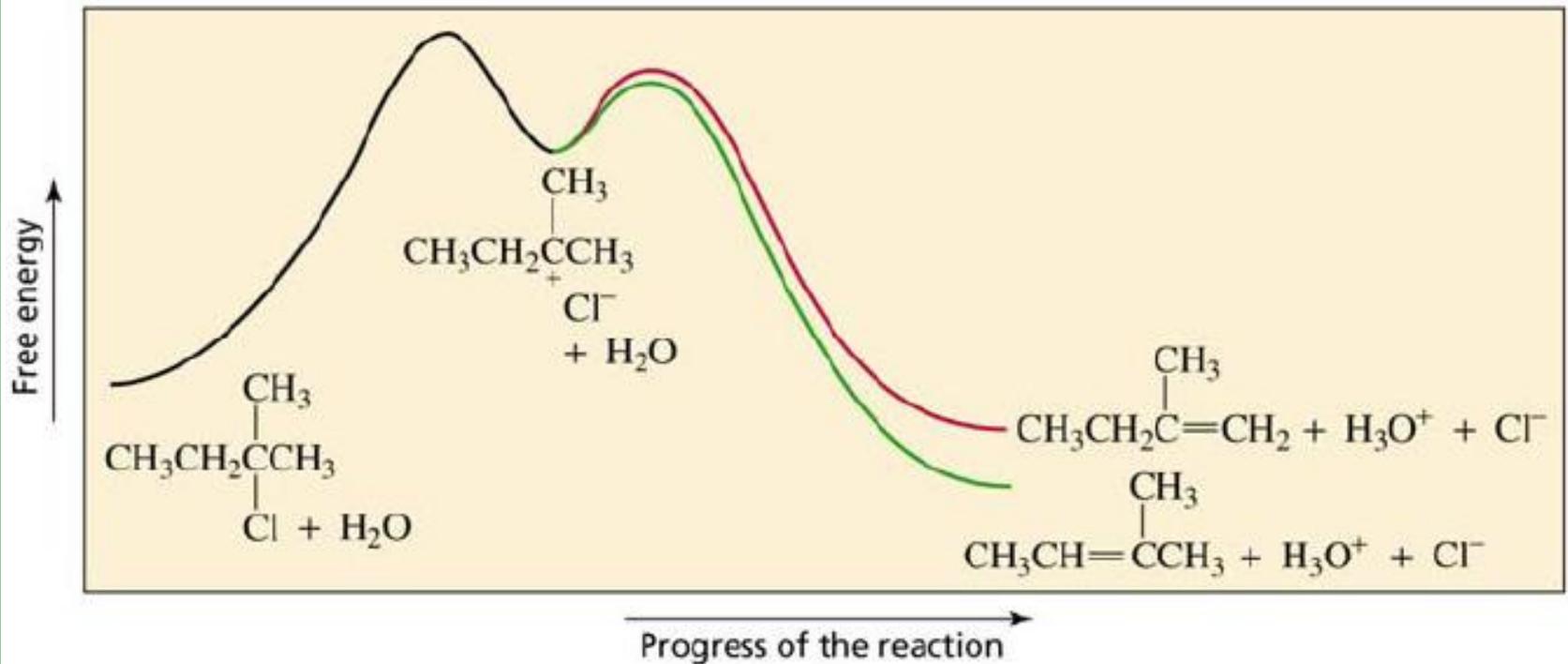
Etapa 2
(eliminação)



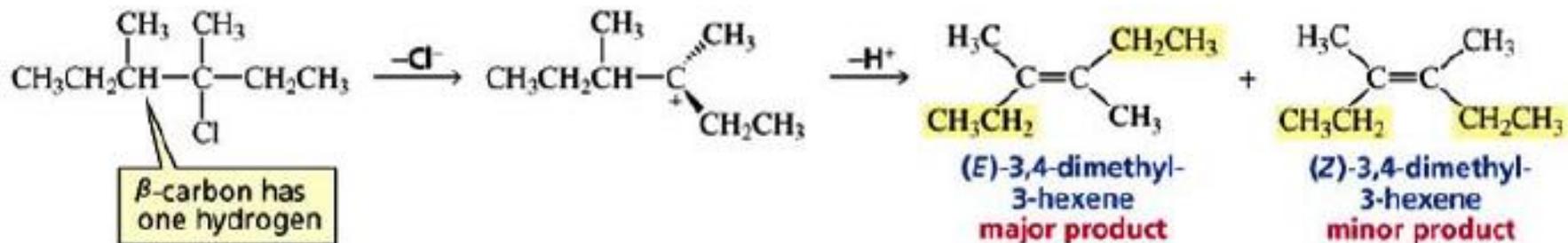
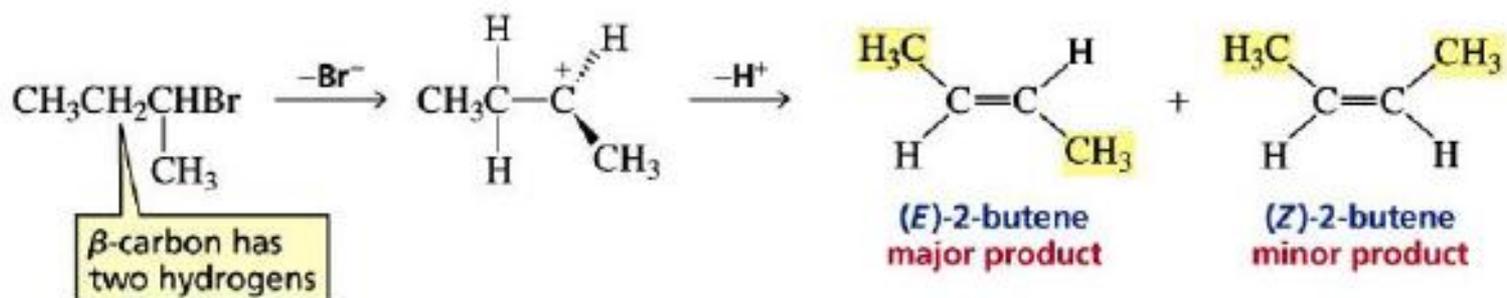
- Entrosamento dos orbitais e formação da ligação π .



- Diagrama da coordenada de reação do 2-cloro-2-metilbutano



- Stereoquímica da reação E₁



- Efeito do solvente sobre a velocidade de E_1 .

- Como o intermediário da reação é uma espécie iônica, fatores que o estabilizam aumentam a velocidade da reação. Por isso, o aumento da polaridade do solvente, em regra, aumenta a velocidade de uma reação que segue um mecanismo E_1 . Por esse motivo é freqüente o uso de solventes binários em E_1 , onde um dos componentes é a água.

2) Desidratação de Álcoois

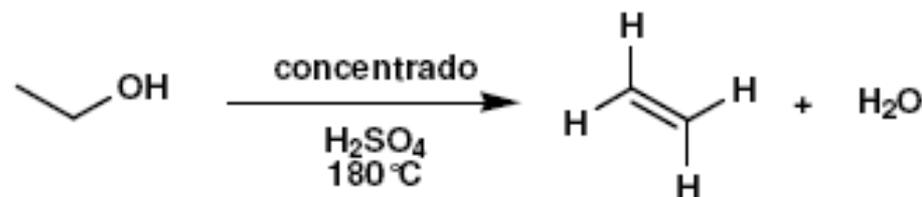


Aquecimento de álcoois com ácido leva à eliminação de uma molécula de água para formar alqueno;

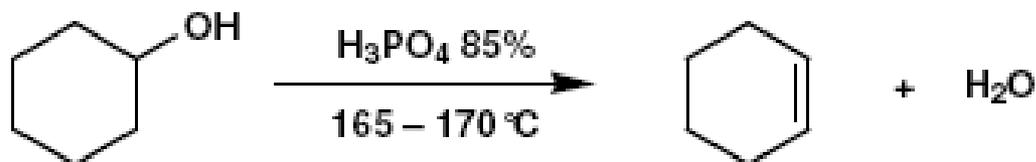
Ácidos mais comuns são ácidos de Bronsted (doadores de prótons): ácido sulfúrico e ácido fosfórico;

Ácidos de Lewis são mais utilizados nas desidratações industriais: alumina (Al_2O_3)

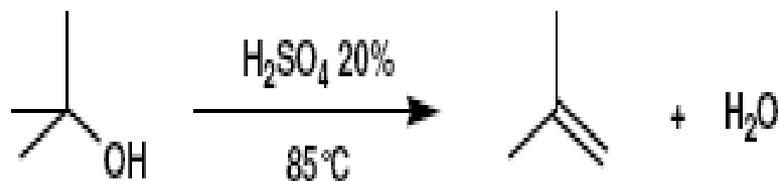
- Ordem de reatividade dos álcoois



álcoois primários:
ácido concentrado, temperatura alta

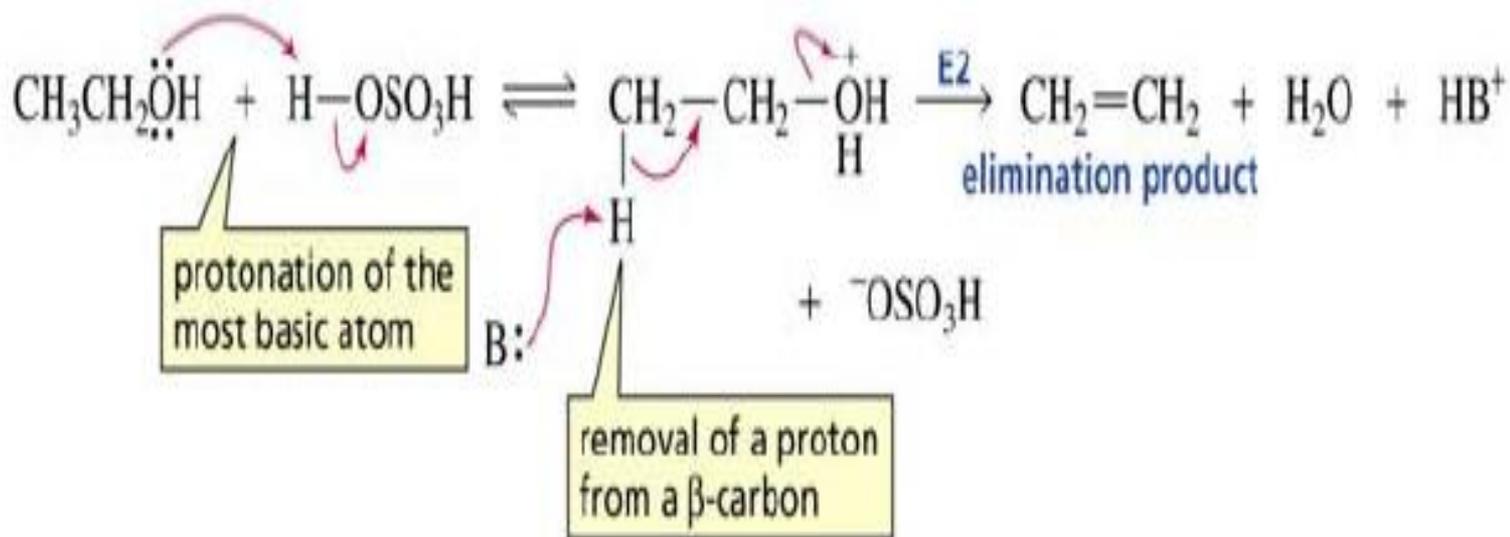


álcoois secundários:
condições amenas

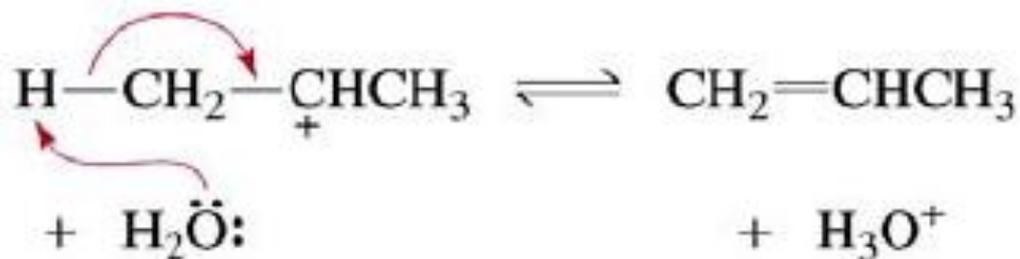
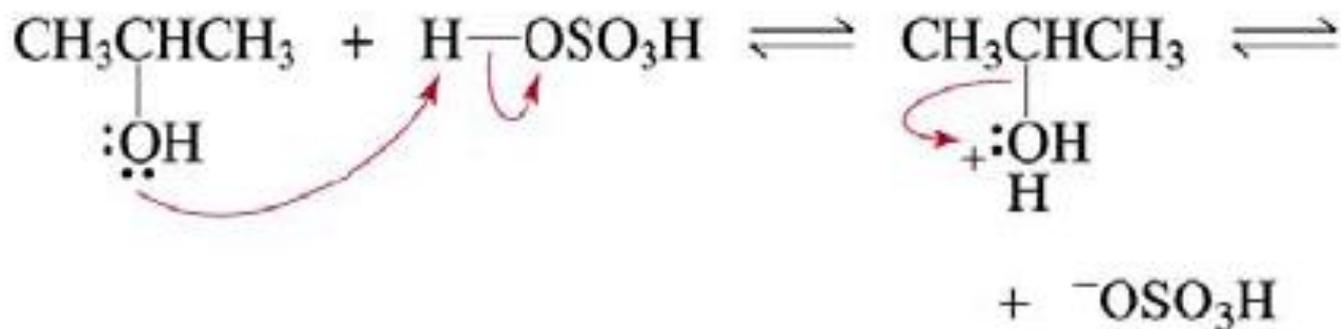


álcoois terciários:
desidratação fácil, condições extremamente amenas

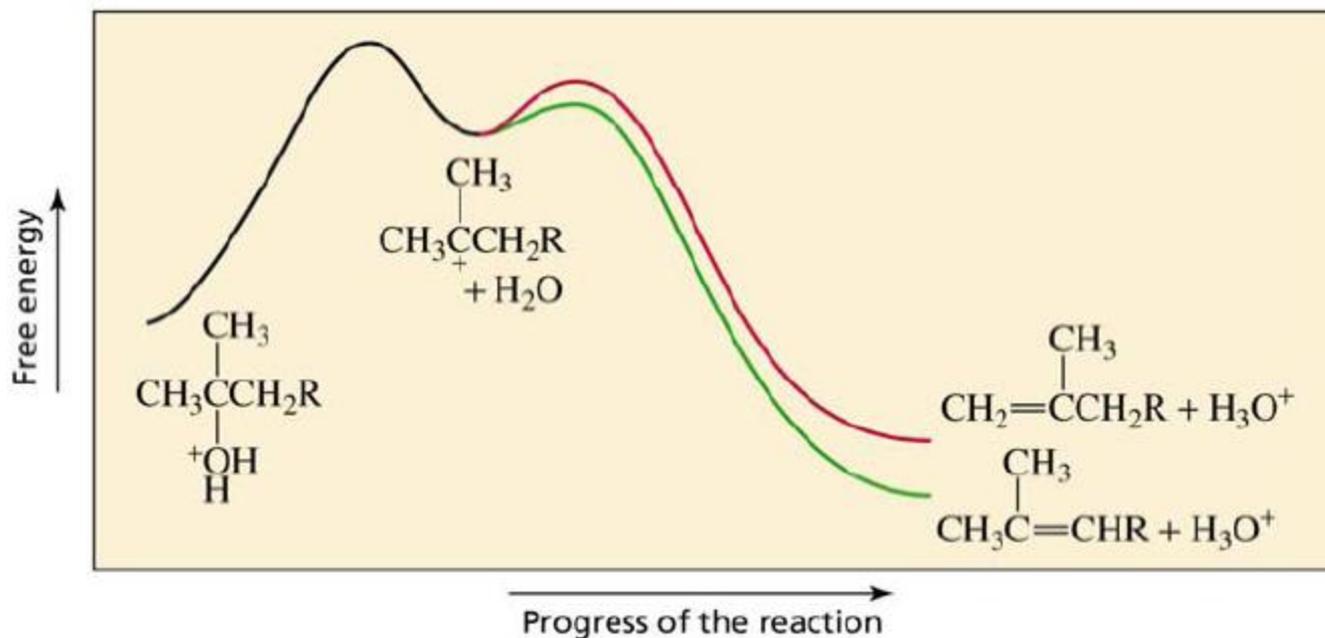
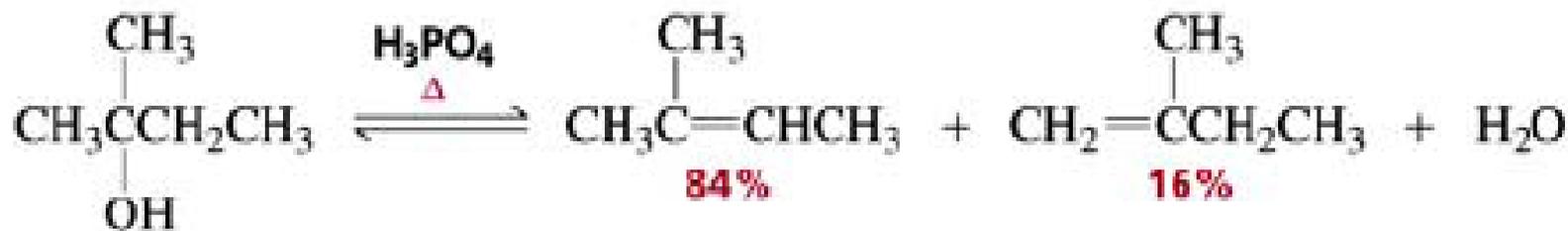
- Álcoois primários sofrem desidratação por um mecanismo E₂

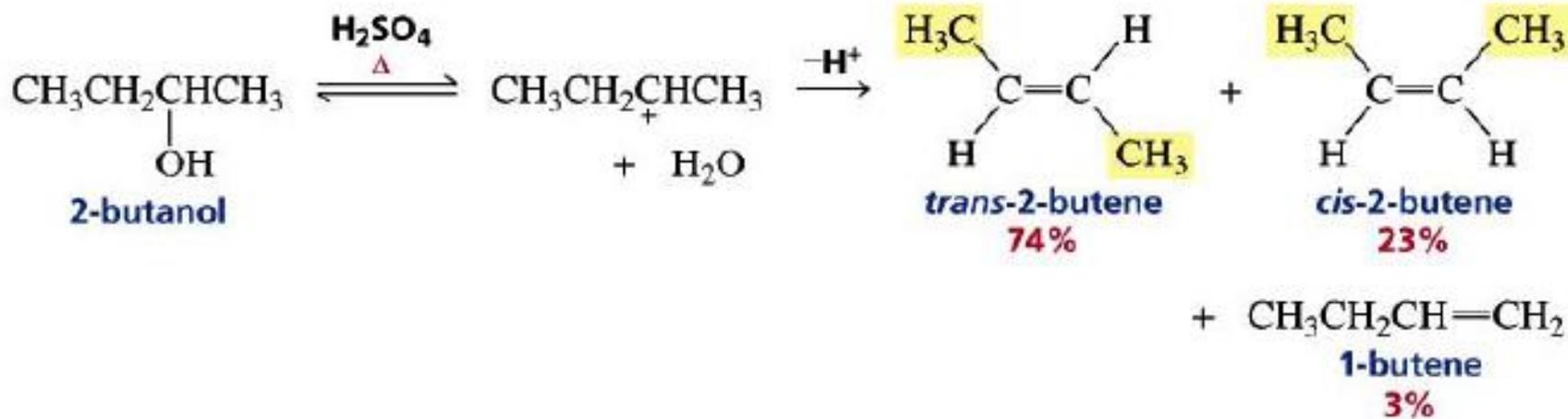


- Álcoois secundários e terciários sofrem desidratação por um mecanismo E₁

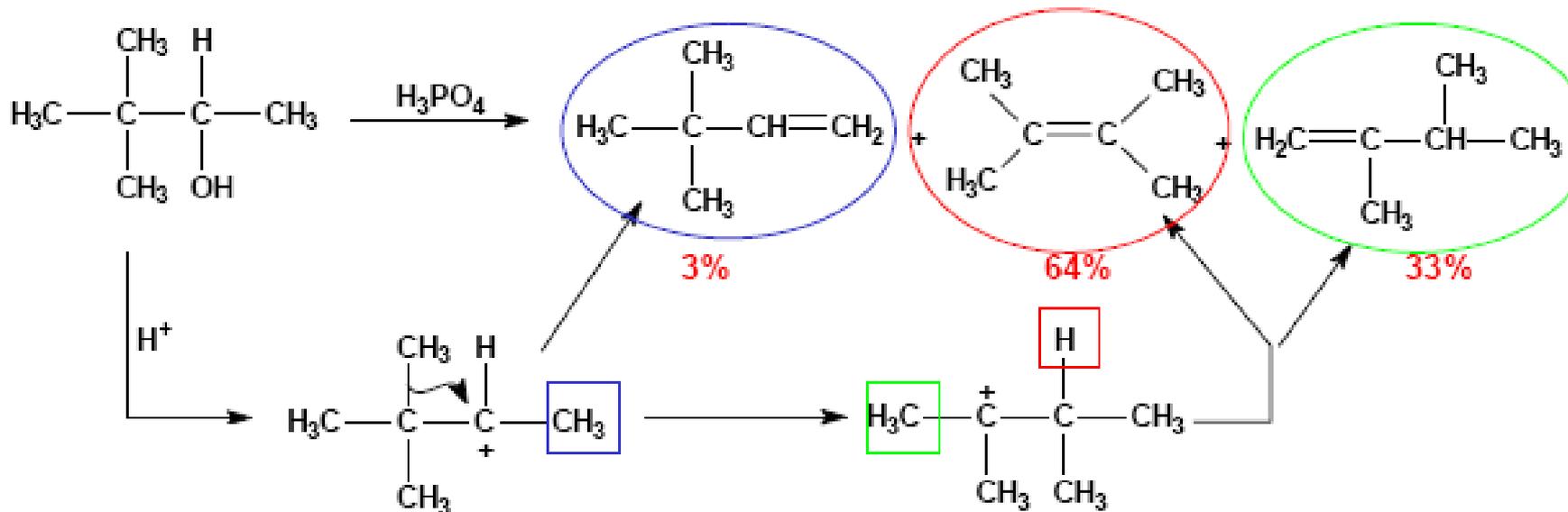


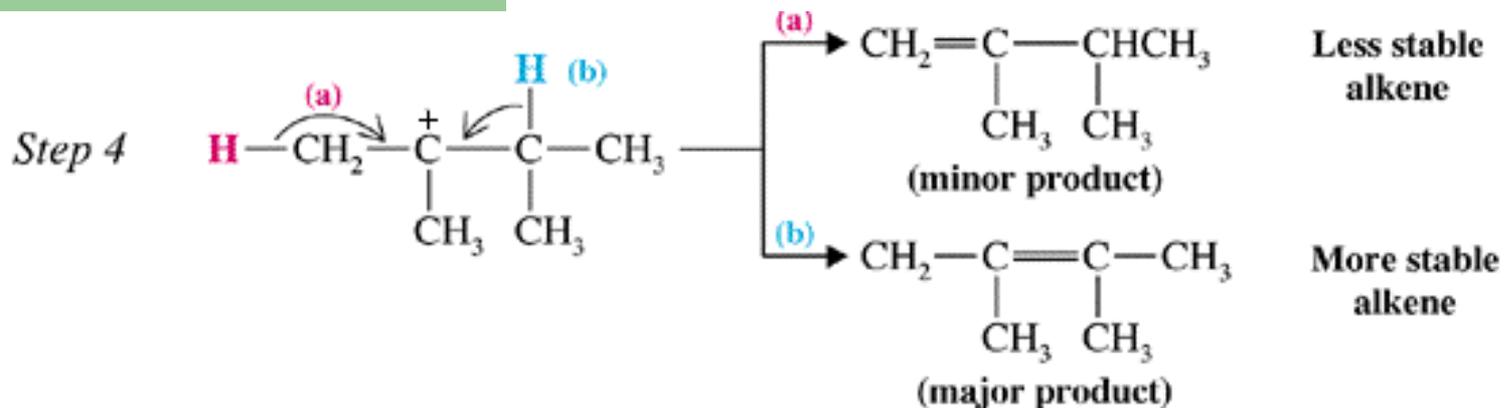
- Regioselectividade





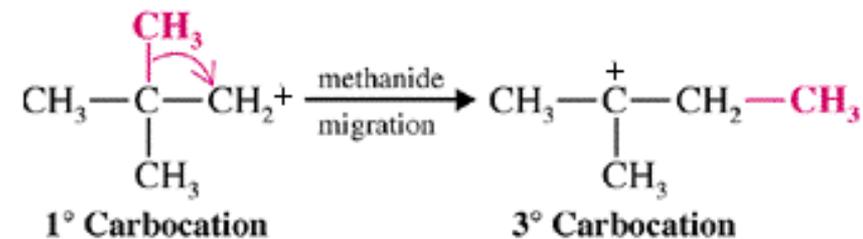
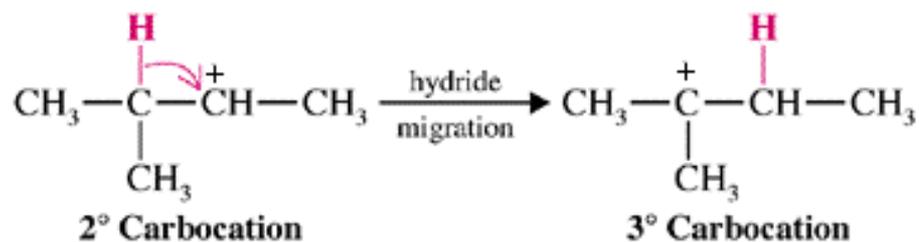
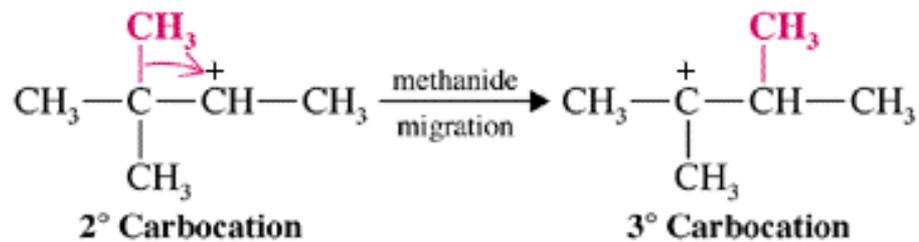
- Estabilidade de carbocátions e rearranjos:





Outros rearranjos:

O rearranjo pode se processar via migração de um grupo metila,, ou de outros grupos, bem como de hidrogênio (hidreto).



- Expansão de anel via rearranjo de carbocátion:

