

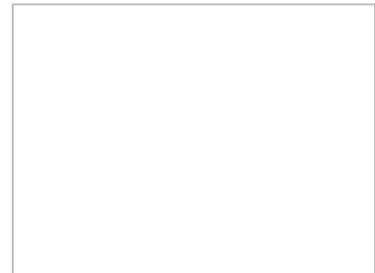


**Instituto de Química – USP**

**QFL 0450**

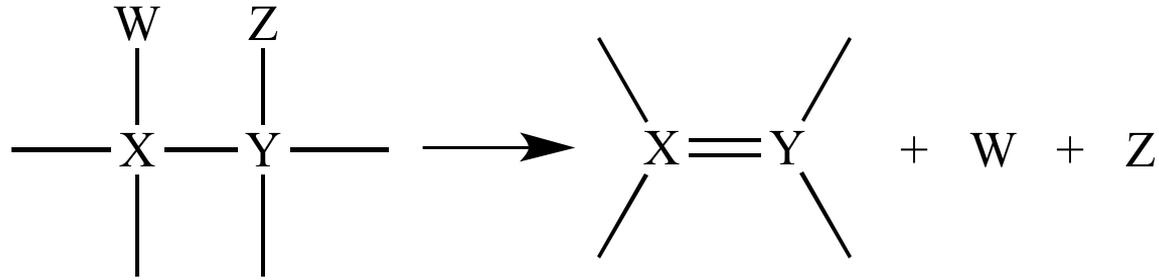
**Química Geral e Orgânica para Biomedicina**

**Reações de Eliminação**

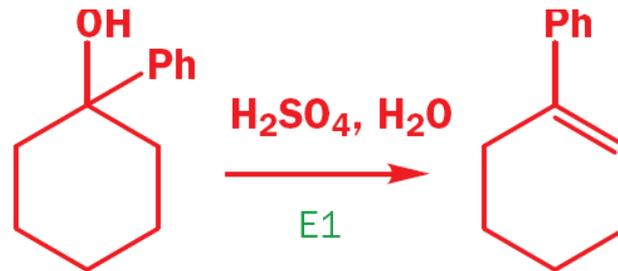




# Reações de Eliminação 1,2



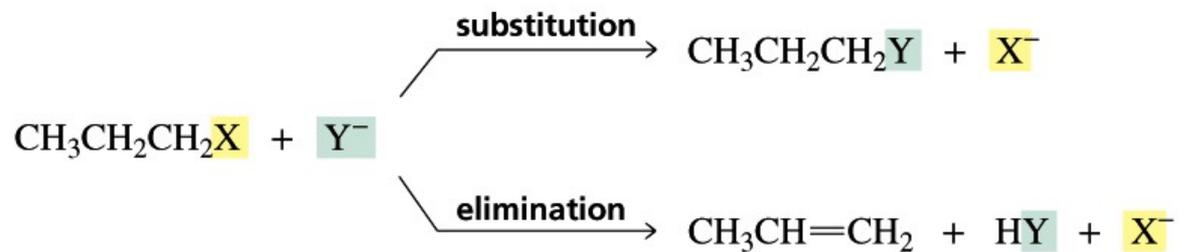
**Ex:**  
**Desidratação**  
**de Alcoóis**





# Eliminação de HX

pode ocorrer uma Reação de Substituição  
ou uma Reação de Eliminação





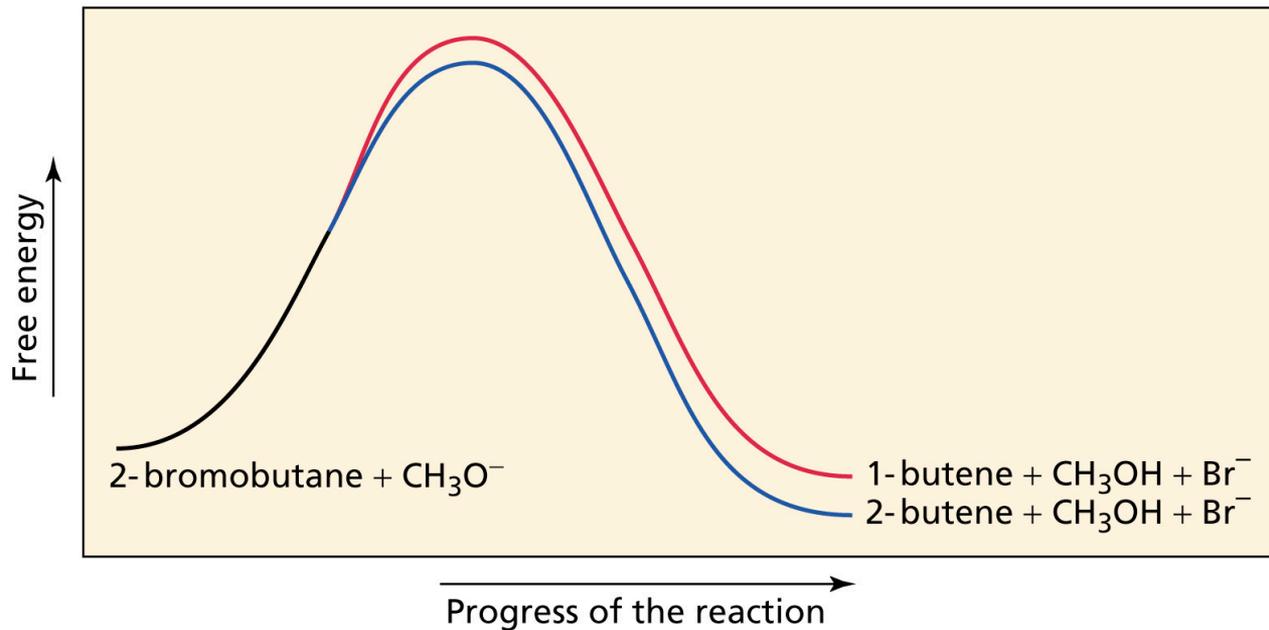
# A regioseletividade da reação E2

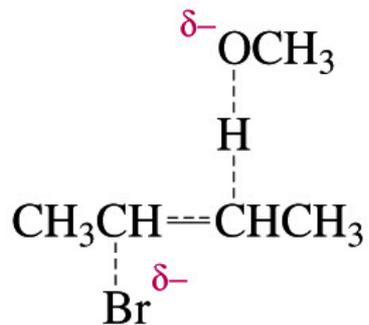


O produto majoritário de uma reação E2 é o alceno mais estável

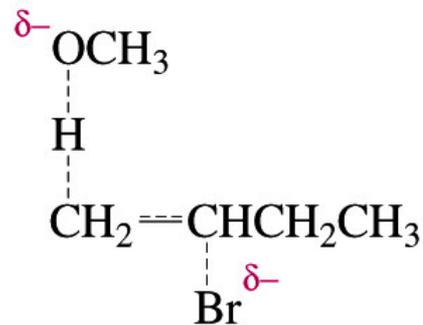
Quanto maior o número de substituintes,  
mais estável é o alceno

## Diagrama da coordenada de reação E2 entre 2-bromobutano e íon metóxido

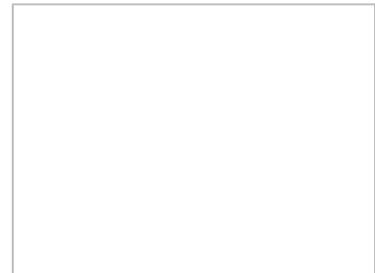




transition state leading to  
2-butene  
**more stable**



transition state leading to  
1-butene  
**less stable**

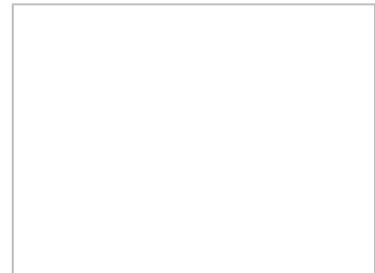




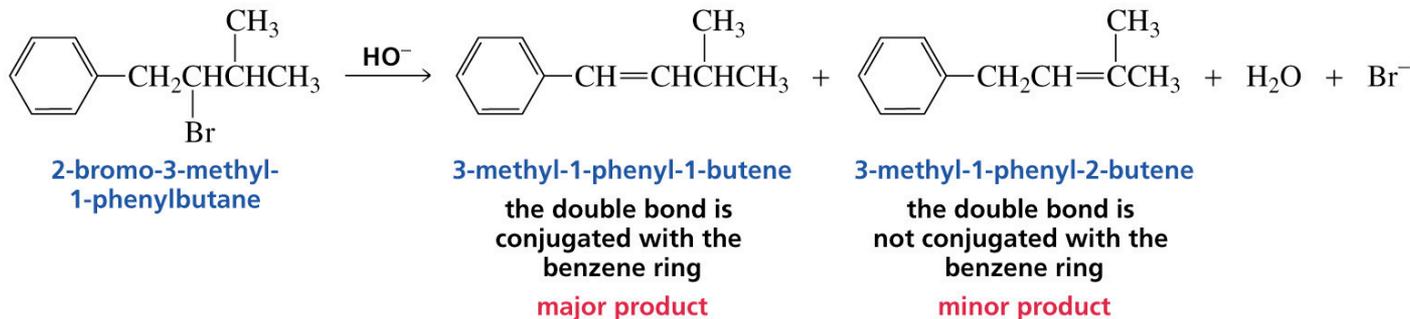
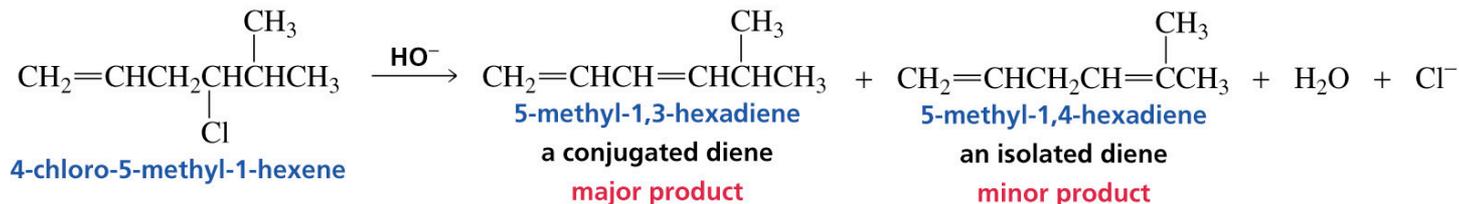
# A regra de Zaitsev

O alceno mais substituído é produzido quando um próton é removido do carbono  $\beta$  que contém o menor número de hidrogênios

O alceno mais estável é geralmente (mas não sempre) o alceno mais substituído

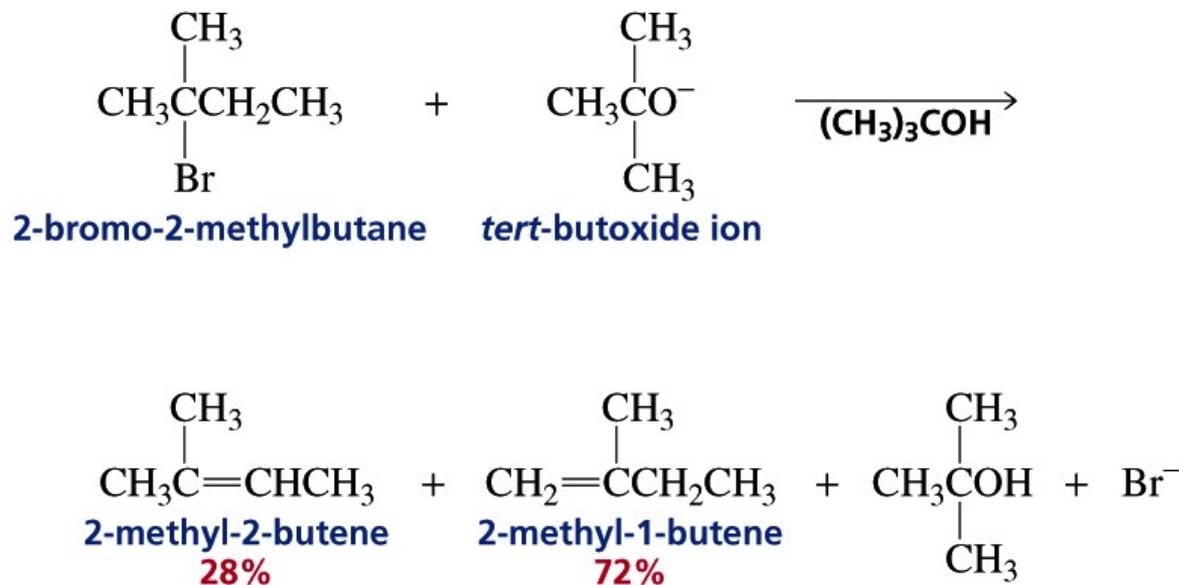


## Alcenos conjugados são produzidos preferencialmente a alcenos mais substituídos



Não use a regra de Zaitsev para prever o produto majoritário nestes casos

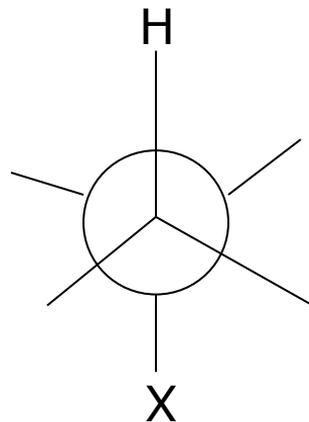
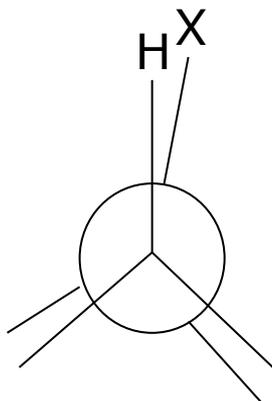
Impedimento estérico também afeta a distribuição de produtos





# Estereoquímica da reação E2

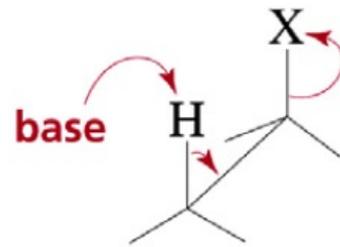
As ligações dos grupos a serem eliminados (H e X) devem estar no **mesmo plano**



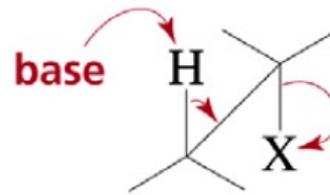
Conformação mais estável

A eliminação anti é favorecida em relação à eliminação syn

# Estereoquímica da reação E2



**syn elimination**



**anti elimination**

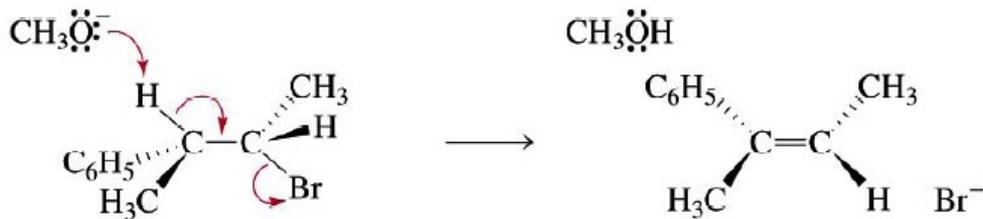
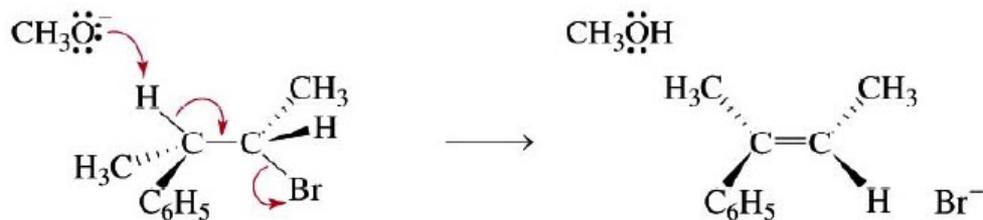
A eliminação anti é favorecida sobre a eliminação sin

Uma melhor sobreposição de orbitais é atingida por um ataque pela face oposta

A eliminação anti evita a repulsão da base rica em elétrons

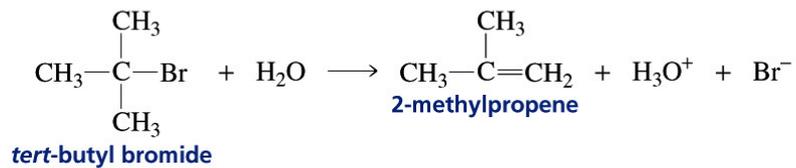
# Estereoquímica da reação E2

O alceno formado depende da configuração absoluta do reagente



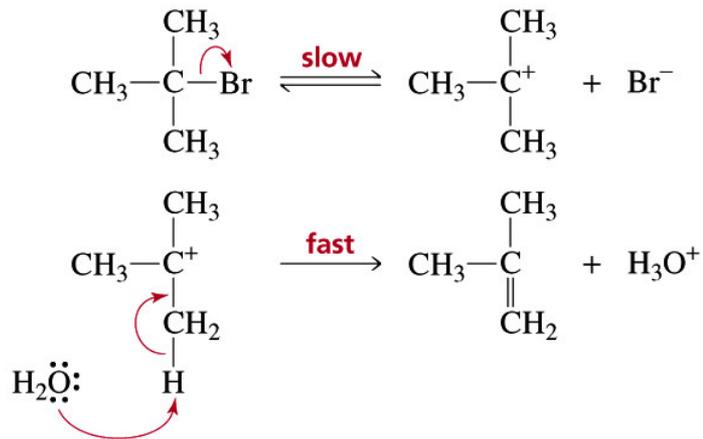


# O mecanismo E1

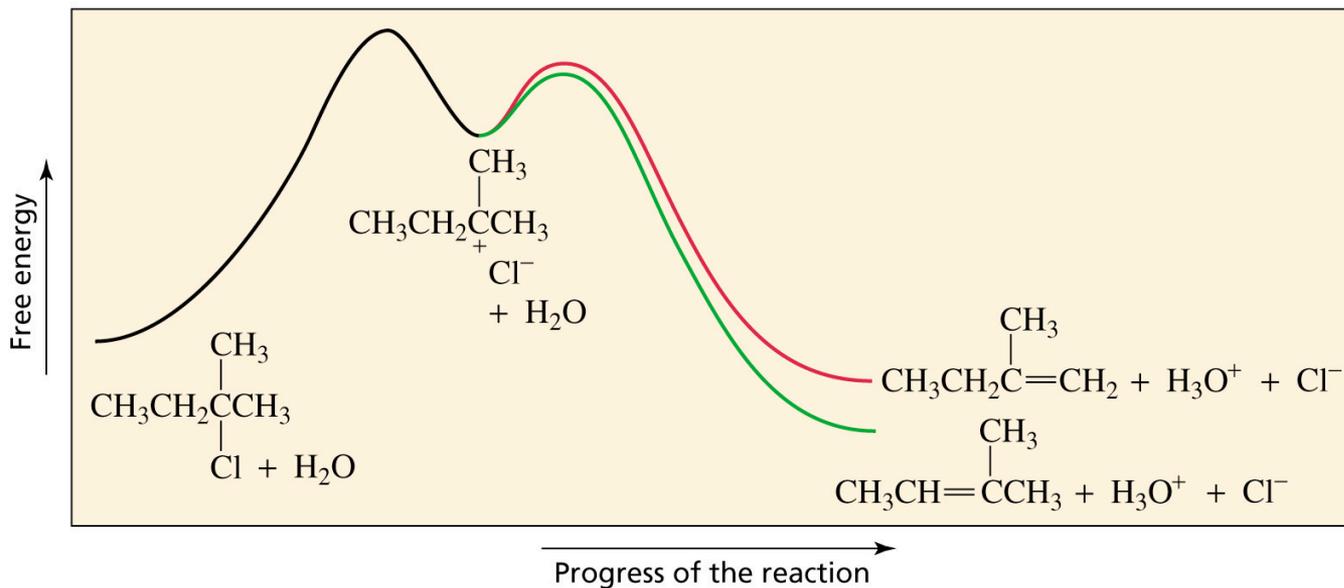


$$\text{rate} = k[\text{alkyl halide}]$$

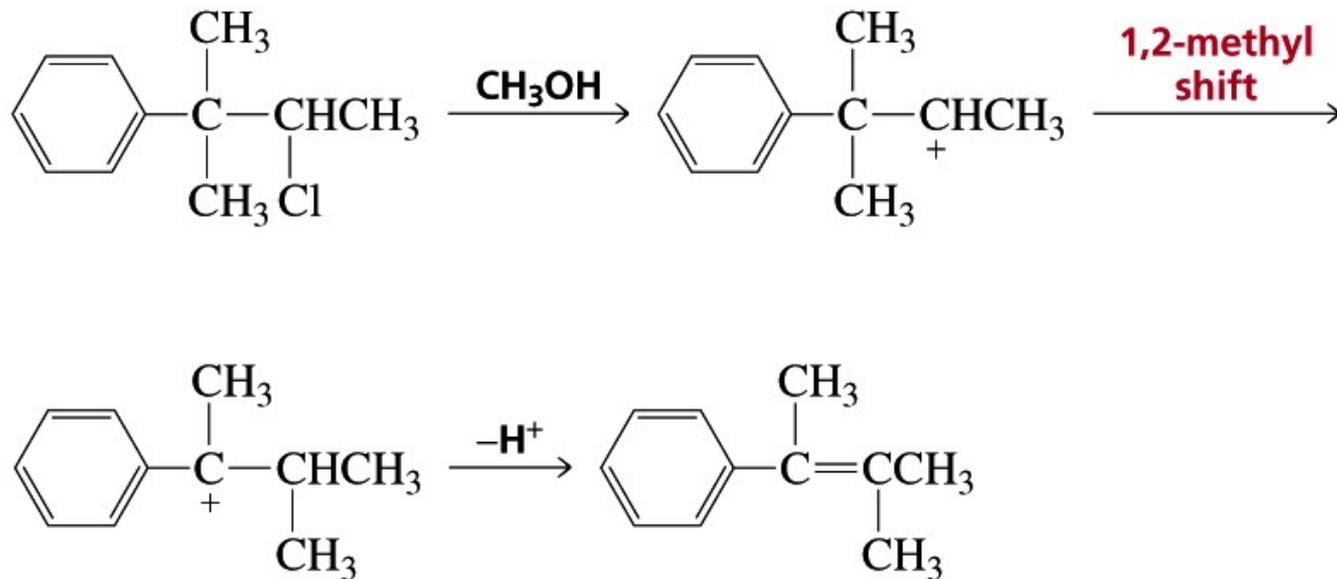
mechanism of the E1 reaction



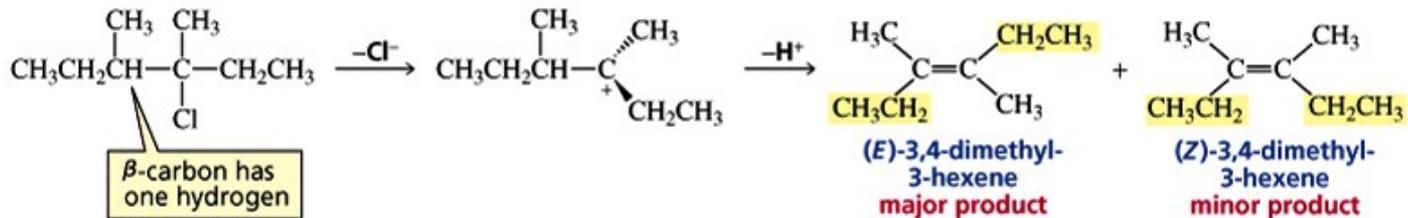
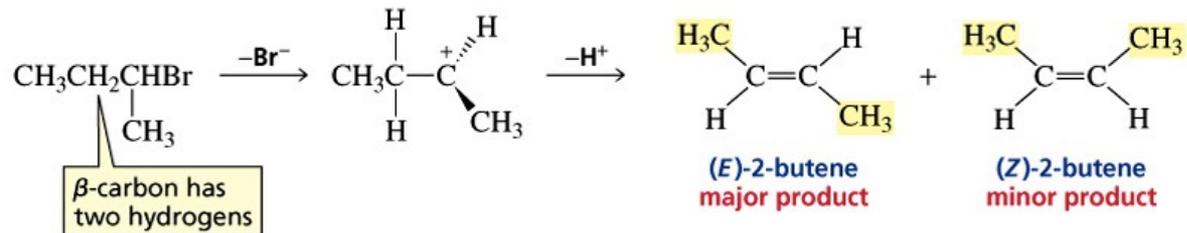
# Diagrama da coordenada da reação E1 do 2-cloro-2-metilbutano

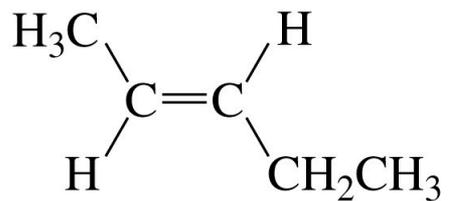
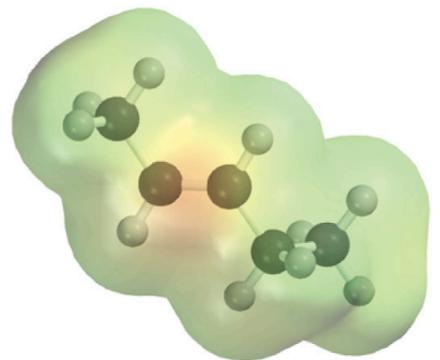


Uma vez que a reação E1 forma um carbocátion intermediário é necessário considerar a possibilidade de rearranjos

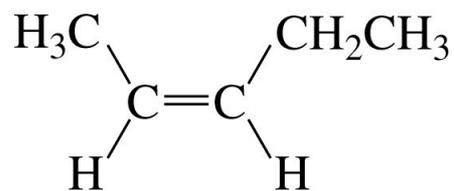
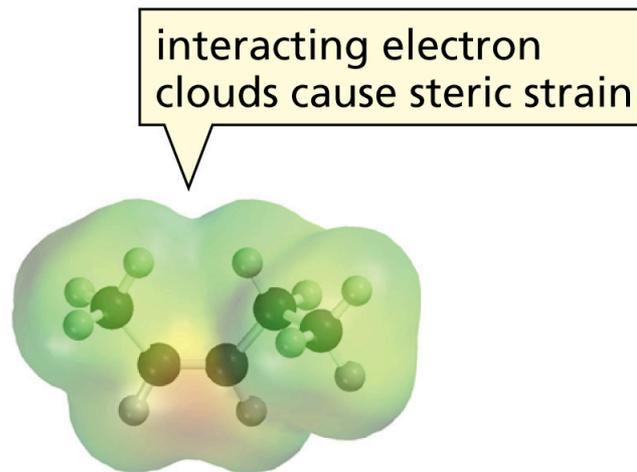


# Estereoquímica da reação E1



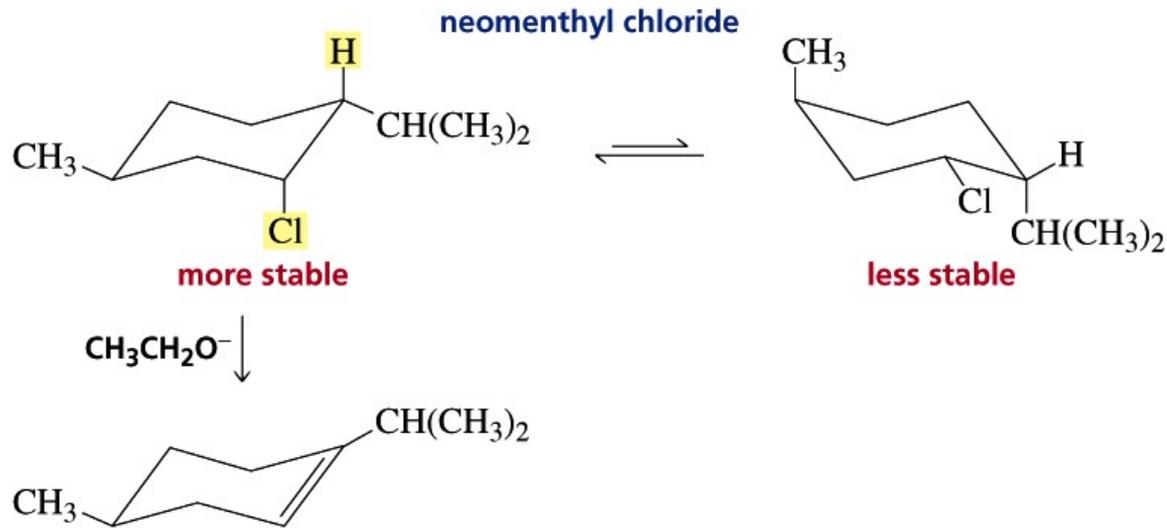


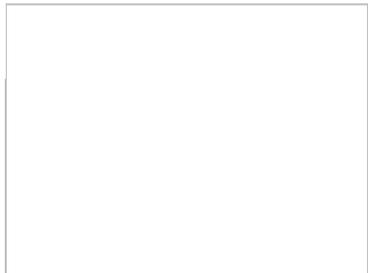
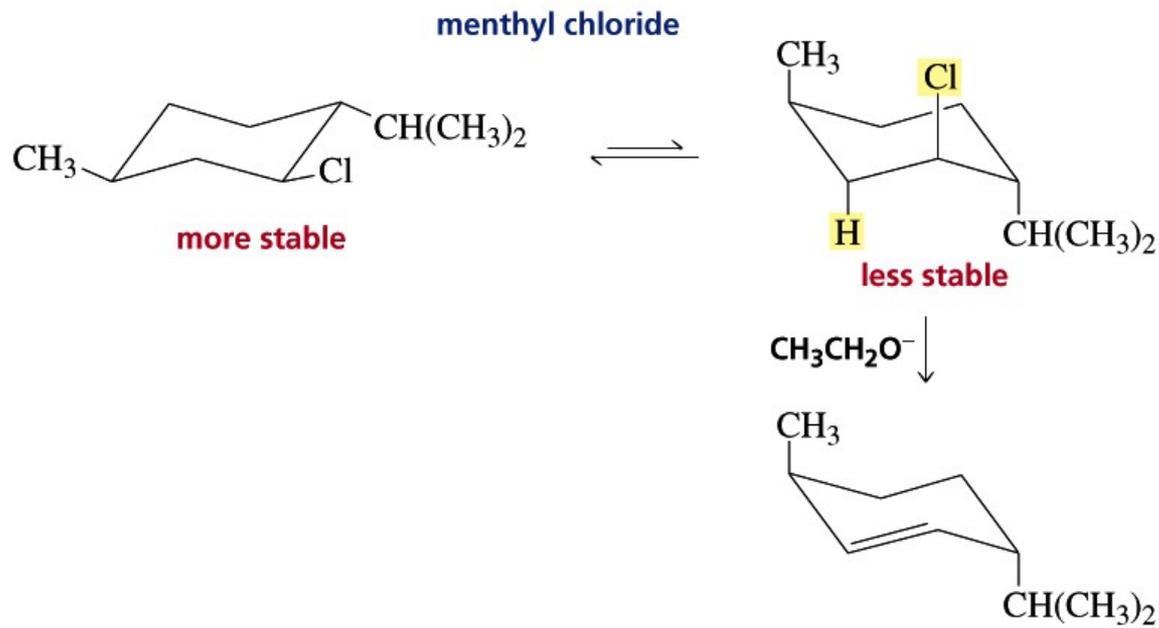
**(E)-2-pentene**



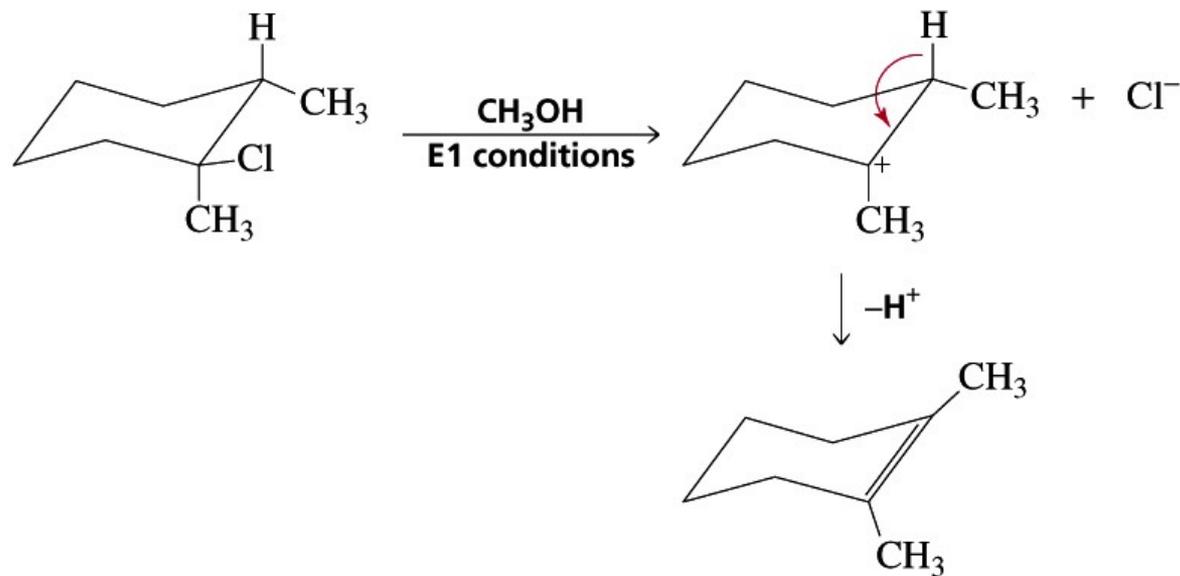
**(Z)-2-pentene**

# Eliminação em compostos cíclicos: E2





# Eliminação em compostos cíclicos: E1

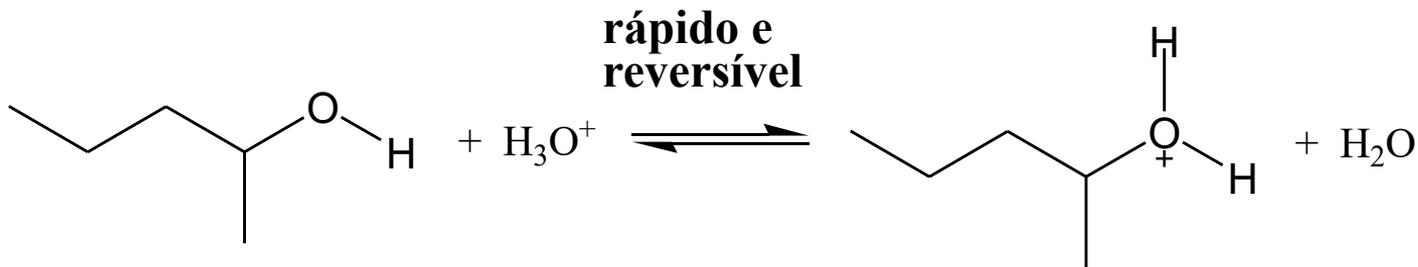


Uma reação E1 envolve igualmente  
eliminação syn e anti

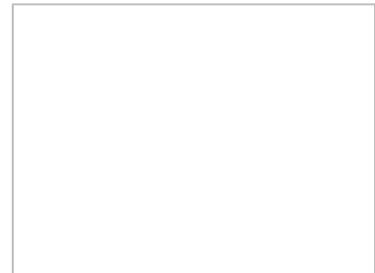


# Desidratação de ROH

Passo 1: transferência de próton de  $\text{H}_3\text{O}^+$  para o grupo  $-\text{OH}$   
para formar um íon oxônio



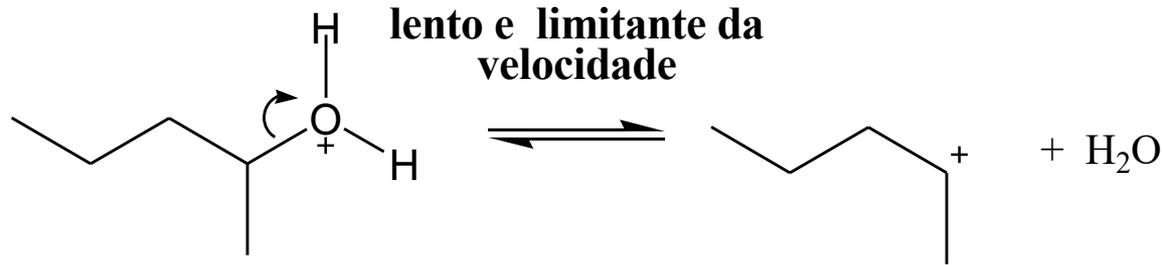
**Um íon oxônio**





# Desidratação de ROH

Passo 2: a ligação C-O é quebrada e água é perdida,  
dando intermediário carbocátion

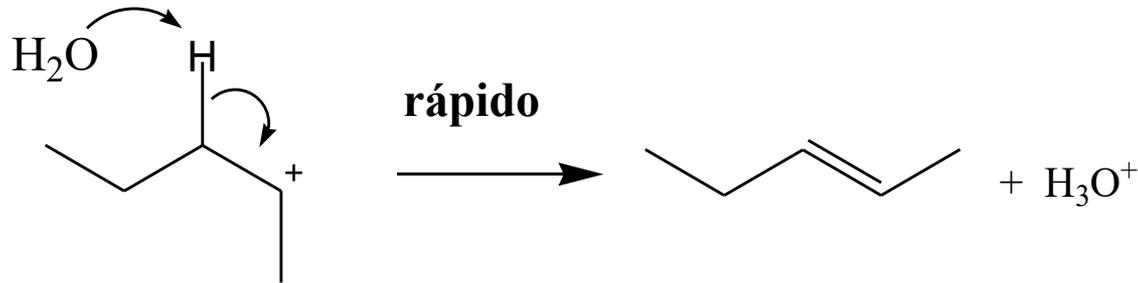


**Um carbocátion 2º**



# Desidratação de ROH

Passo 3: transferência de  $H^+$  de um carbono adjacente à um carbono carregado positivamente para água. Os elétrons sigma da ligação C-H tornam-se os elétrons  $\pi$  da ligação dupla C-C





# Desidratação de ROH

**Álcoois primários** com **poucas ramificações** em  $\beta$   
seguem um mecanismo diferente

Passo 1: transferência de próton de  $\text{H}_3\text{O}^+$  para OH para formar um íon oxônio





# Desidratação de ROH

Passo 2: Perda **simultânea** de H do carbono- $\beta$  e  $\text{OH}_2$  do carbono- $\alpha$

