

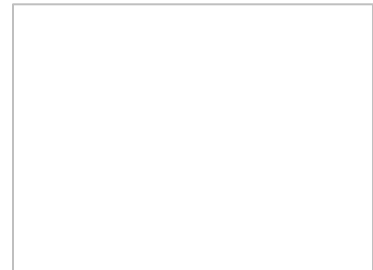


Instituto de Química – USP

QFL 0450

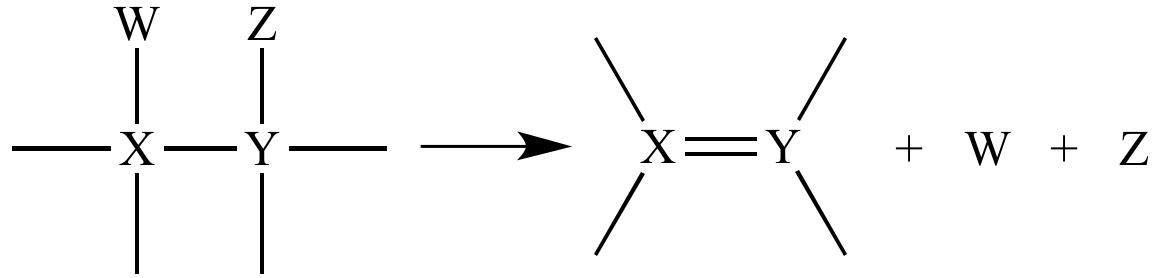
Química Geral e Orgânica para Biomedicina

Reações de Eliminação

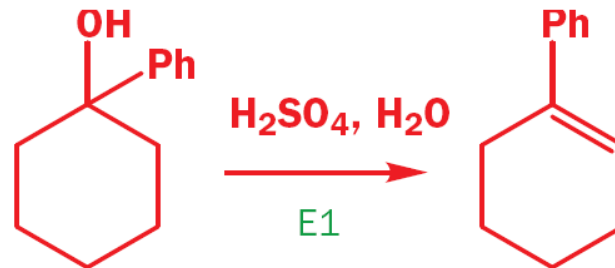




Reações de Eliminação 1,2



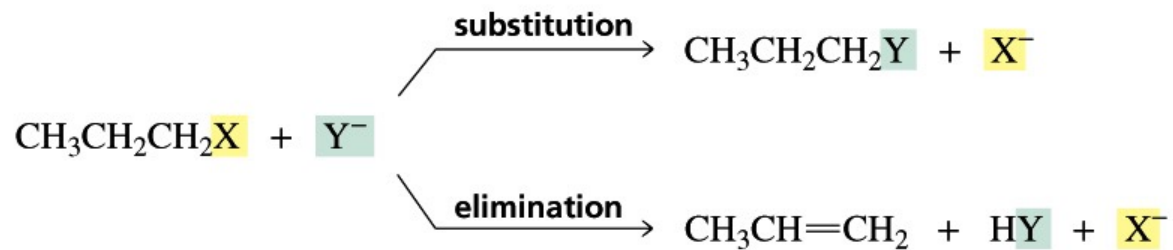
Ex:
Desidratação
de Alcoóis





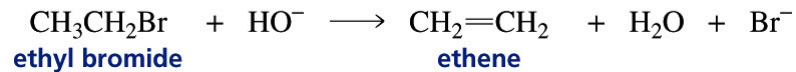
Eliminação de HX

pode ocorrer uma Reação de Substituição
ou uma Reação de Eliminação



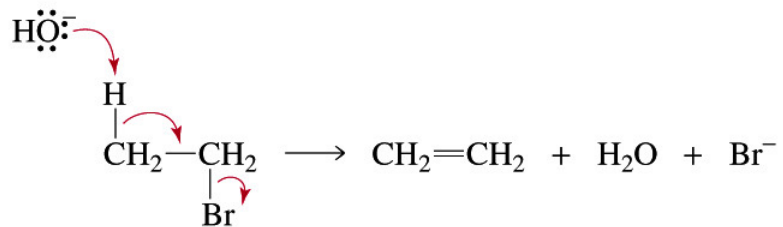


O mecanismo E2



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

mechanism of the E2 reaction



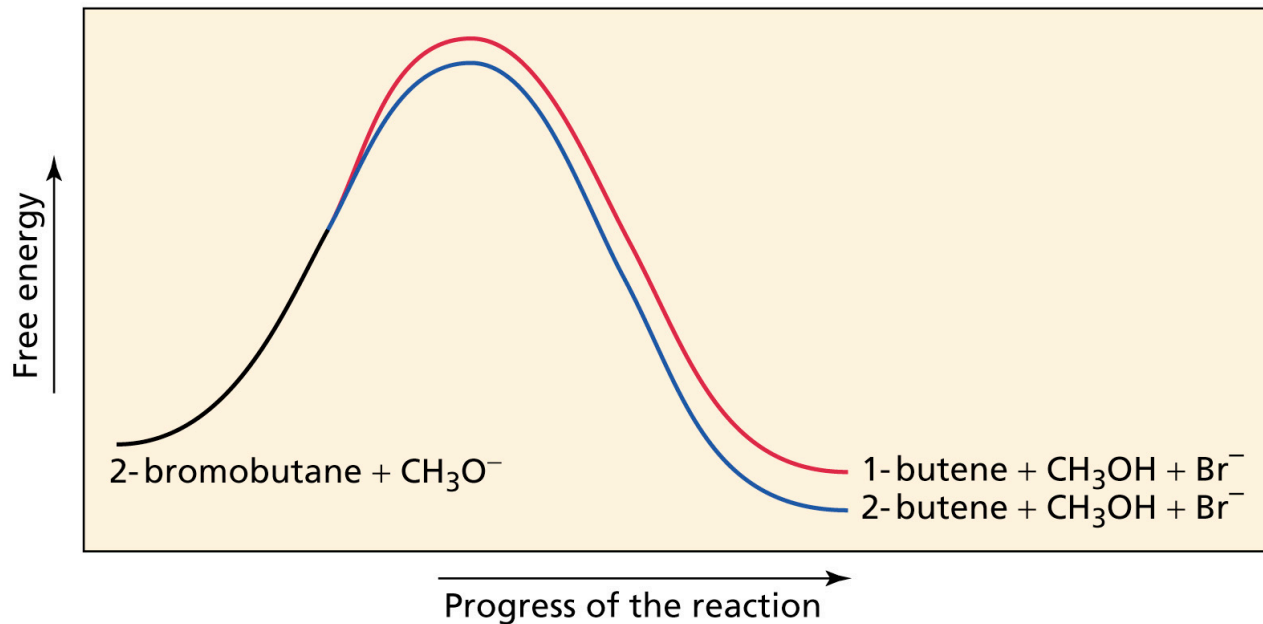
A regioseletividade da reação E2

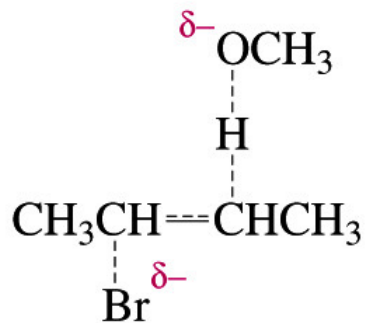


O produto majoritário de uma reação E2 é o alceno mais estável

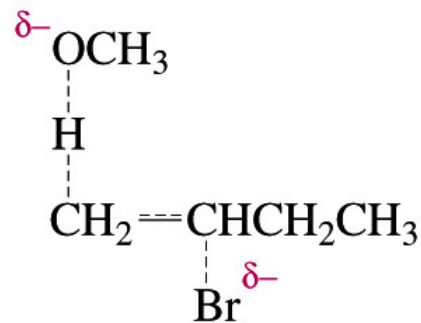
Quanto maior o número de substituintes,
mais estável é o alceno

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

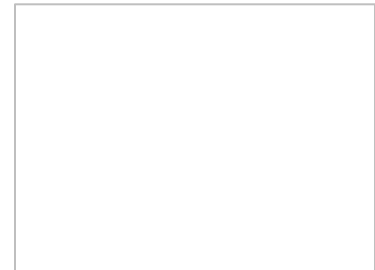




transition state leading to
2-butene
more stable



transition state leading to
1-butene
less stable

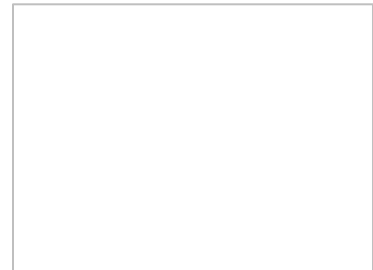




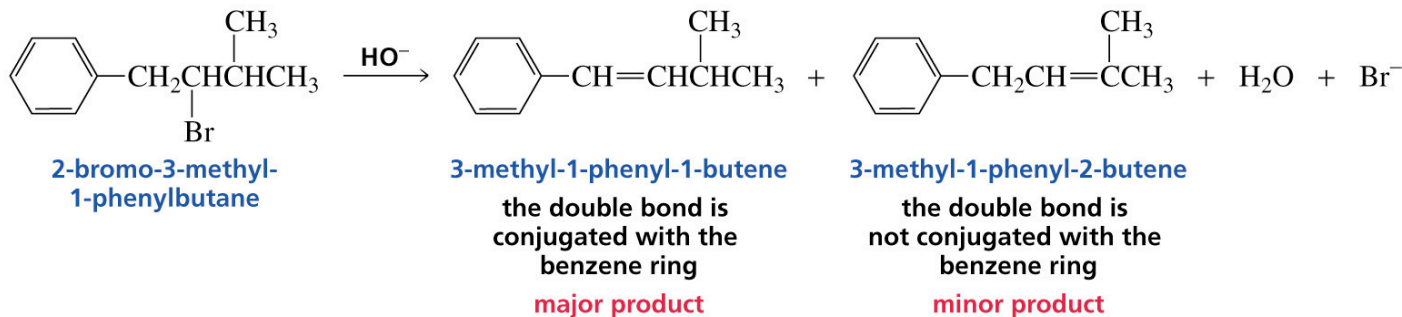
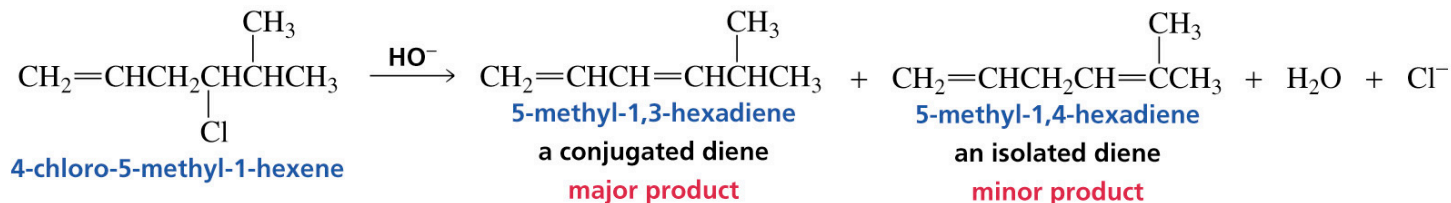
A regra de Zaitsev

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

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

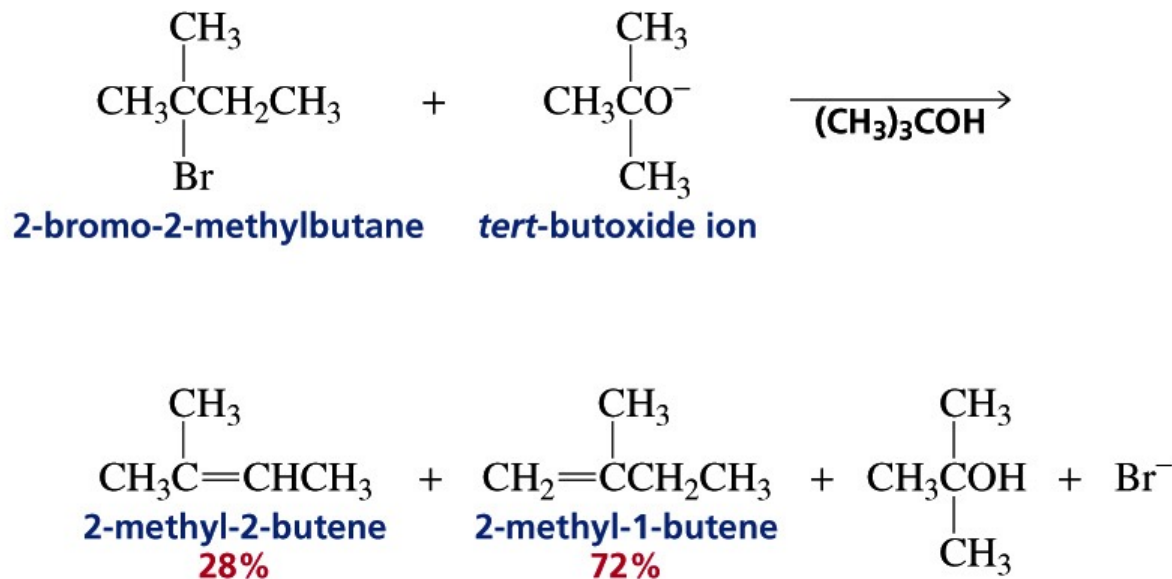


Alcenos conjugados são produzidos preferencialmente a alcenos mais substituídos



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

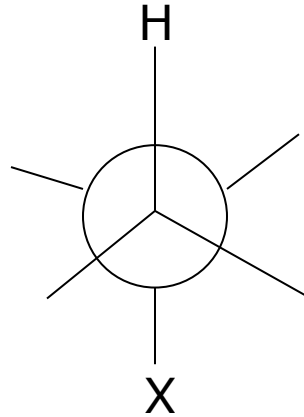
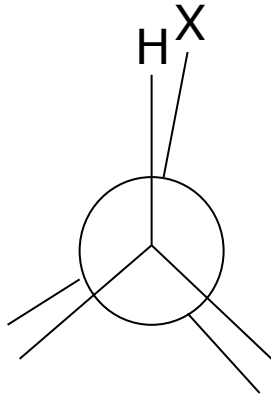
Impedimento estérico também afeta a distribuição de produtos





Estereoquímica da reação E2

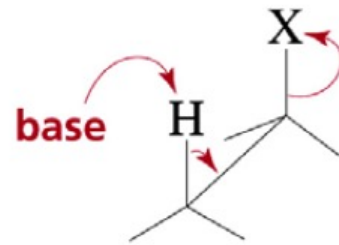
As ligações dos grupos a serem eliminados (H e X) devem estar no **mesmo plano**



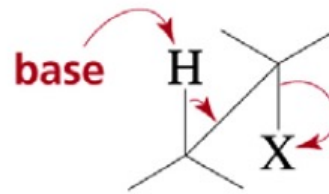
Conformação mais estável

A eliminação anti é favorecida em relação à eliminação syn

Estereoquímica da reação E2



syn elimination



anti elimination

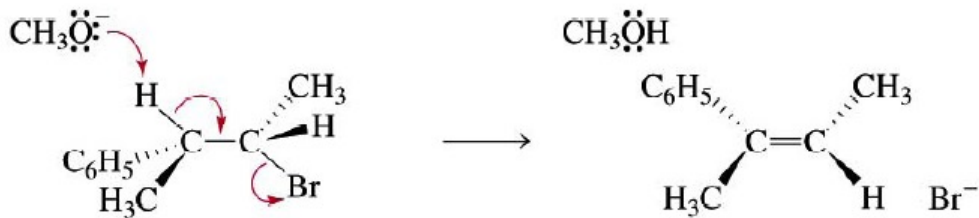
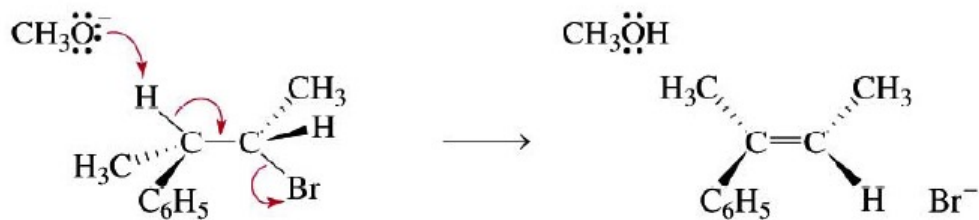
A eliminação anti é favorecida sobre a eliminação sin

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

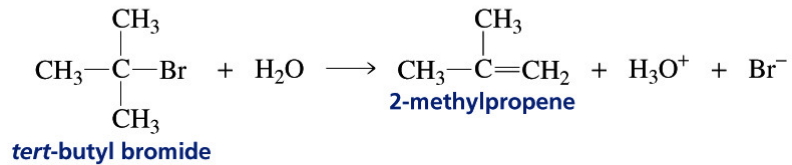
A eliminação anti evita a repulsão da base rica em elétrons

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

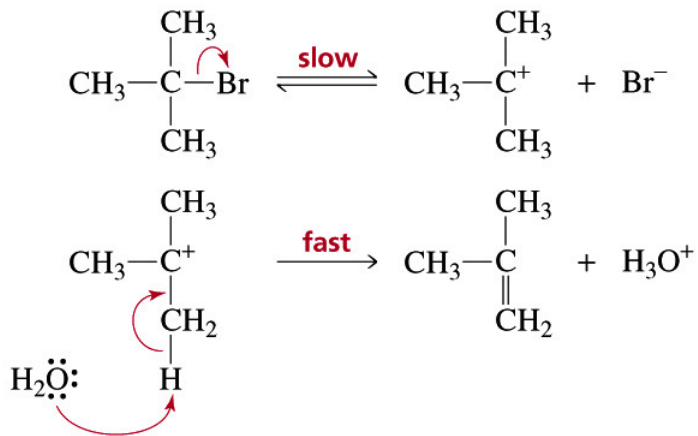
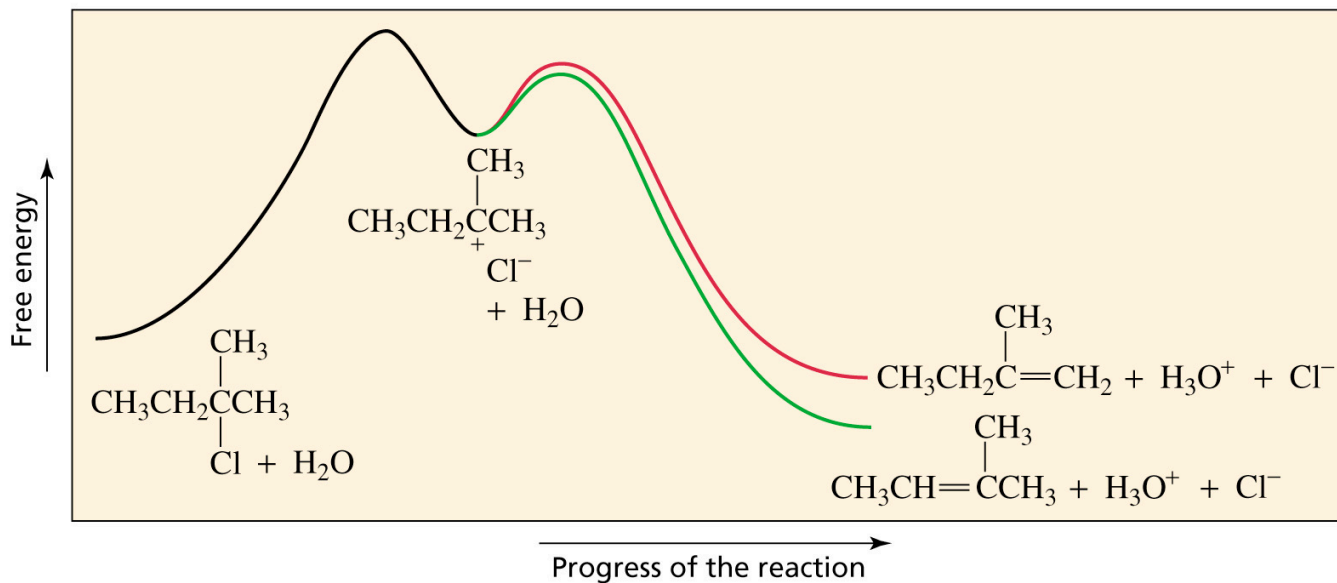
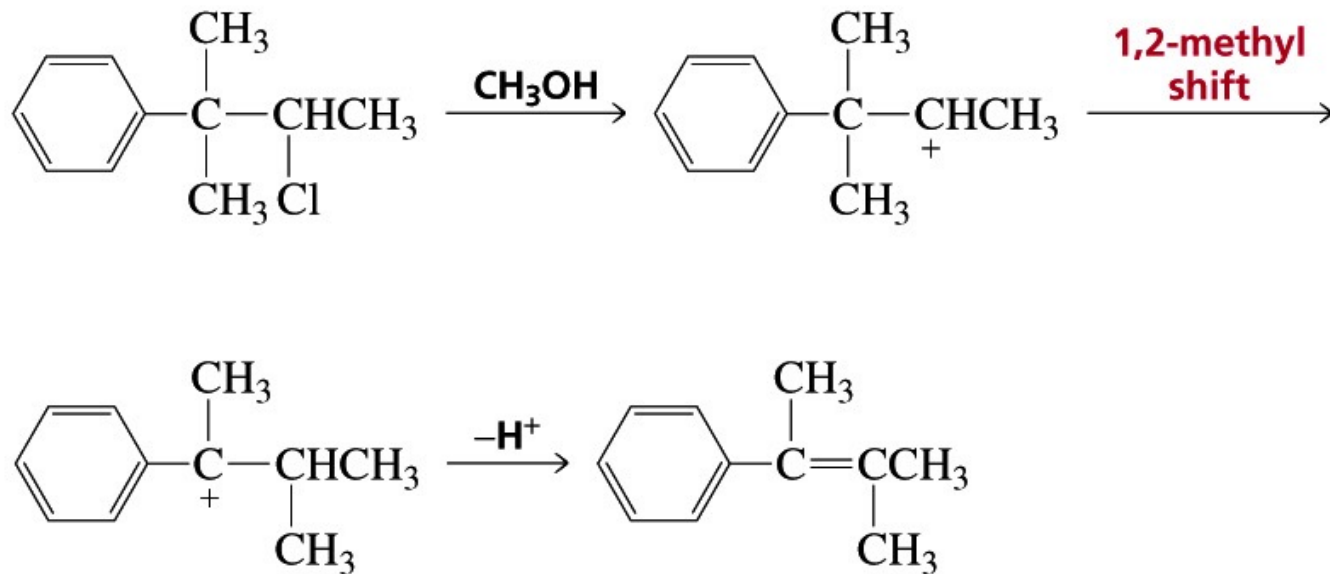


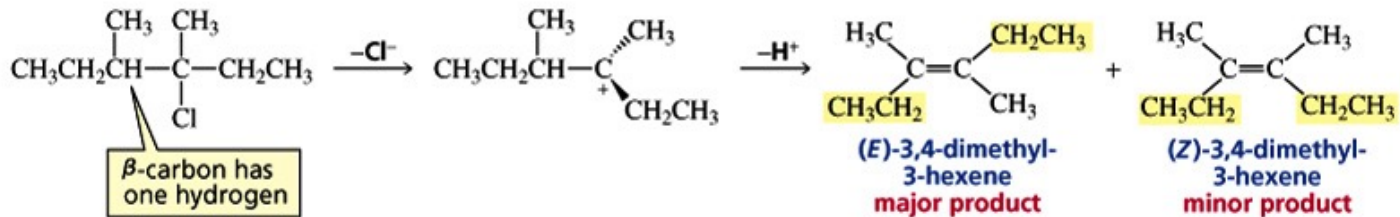
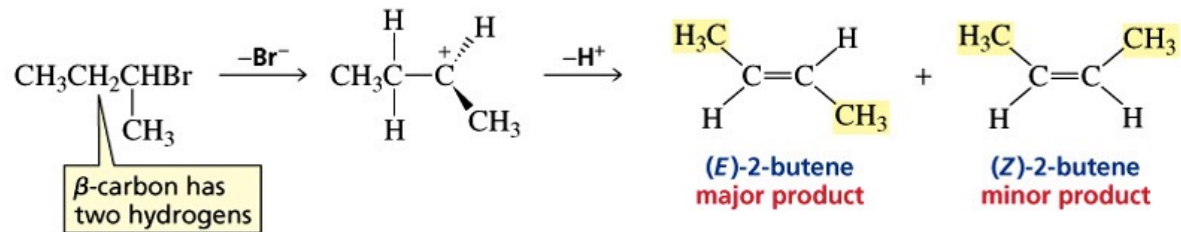
Diagrama da coordenada da reação E1 do 2-cloro-2-metilbutano

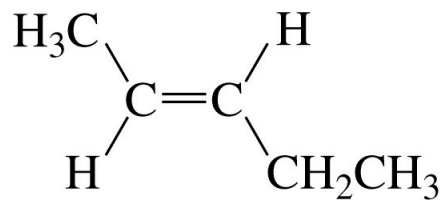
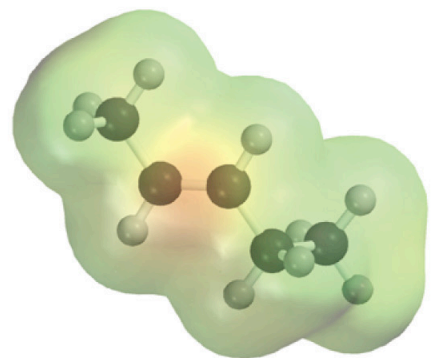


Uma vez que a reação E1 forma um carbocátion intermediário é necessário considerar a possibilidade de rearranjos

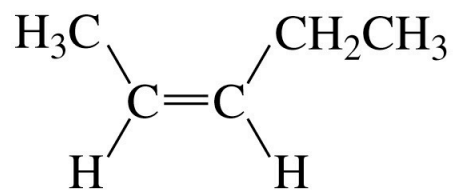
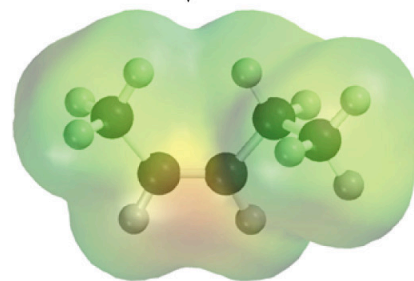


Estereoquímica da reação E1



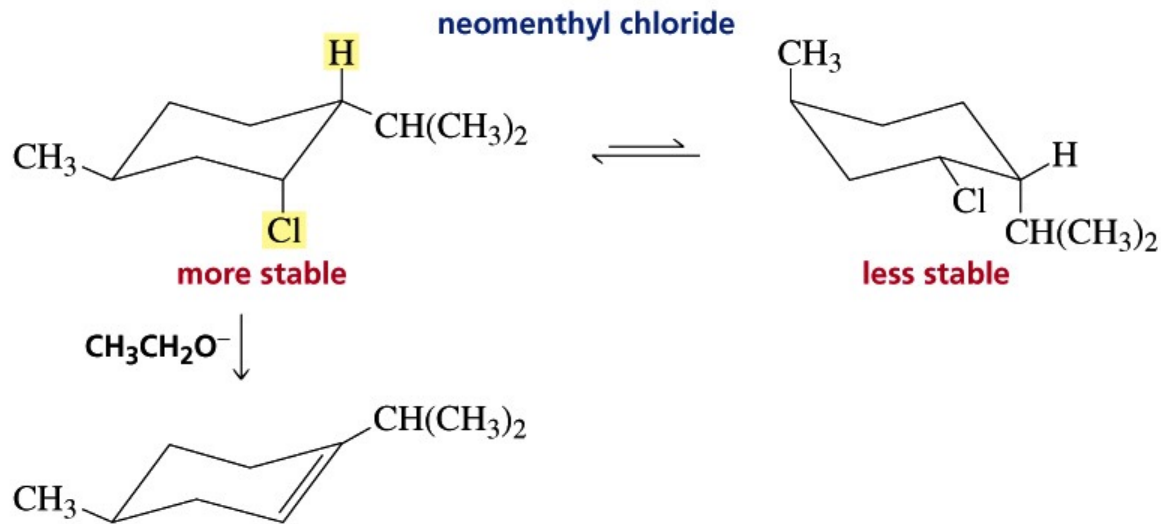


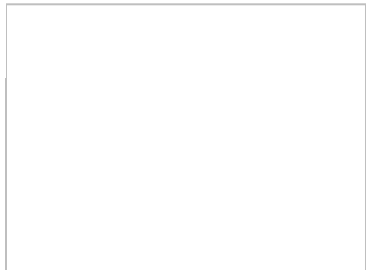
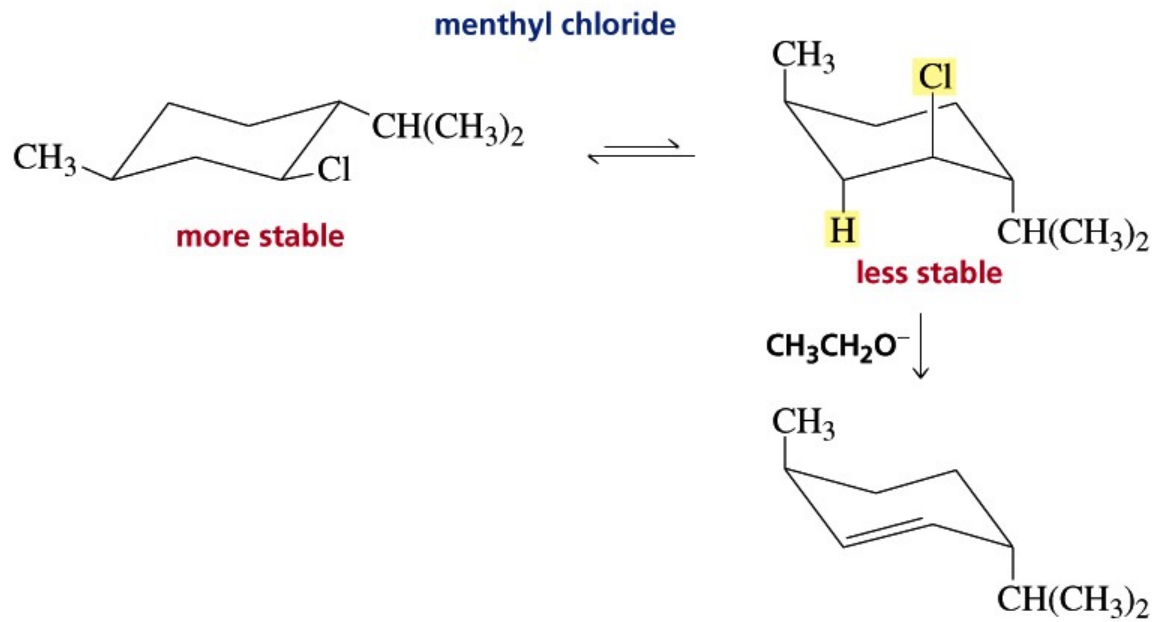
(E)-2-pentene



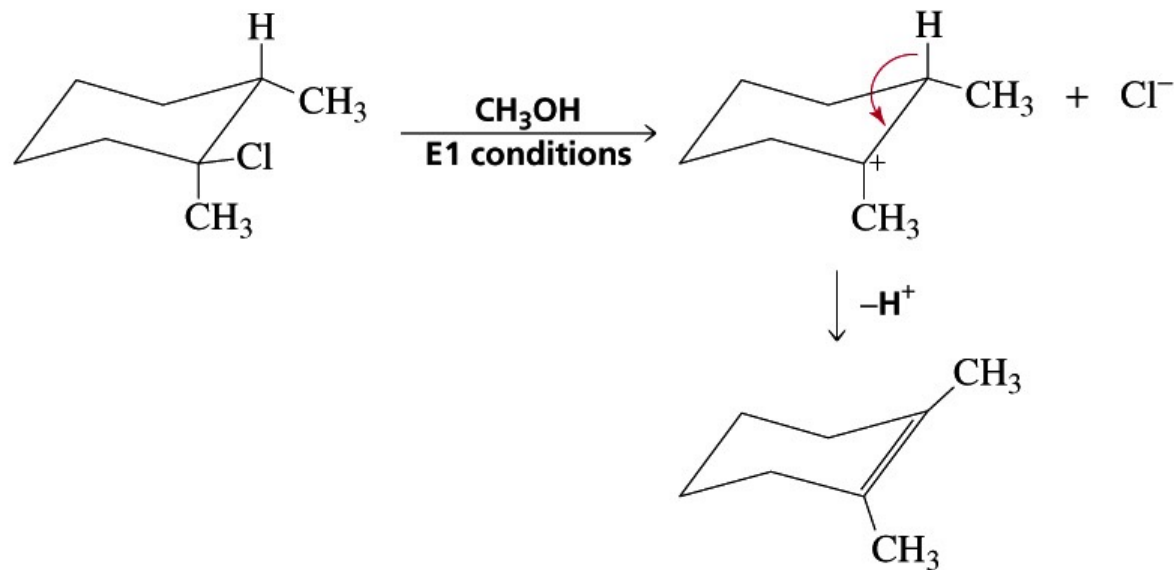
(Z)-2-pentene

Eliminação em compostos cíclicos: E2





Eliminação em compostos cíclicos: E1

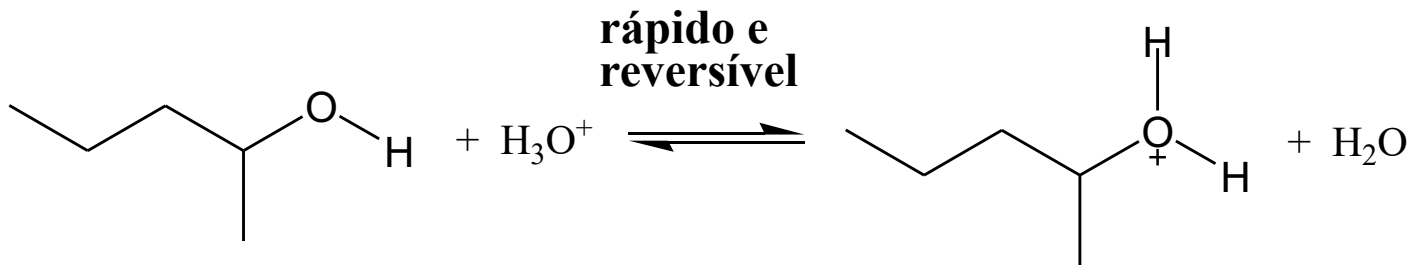


Uma reação E1 envolve igualmente
eliminação syn e anti



Desidratação de ROH

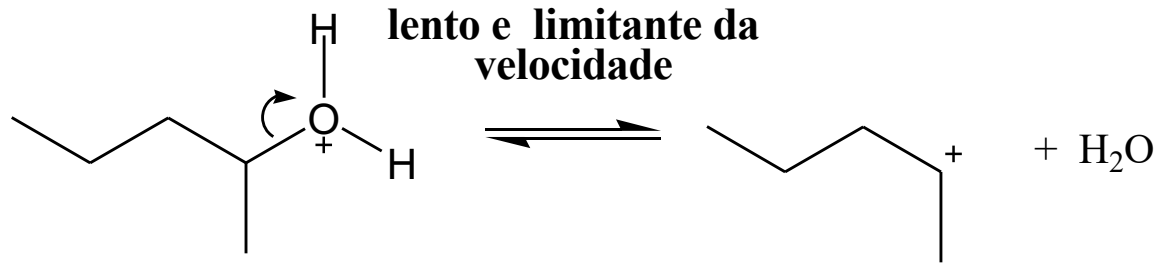
Passo 1: transferência de próton de H_3O^+ para o grupo $-\text{OH}$
para formar um íon oxônio





Desidratação de ROH

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

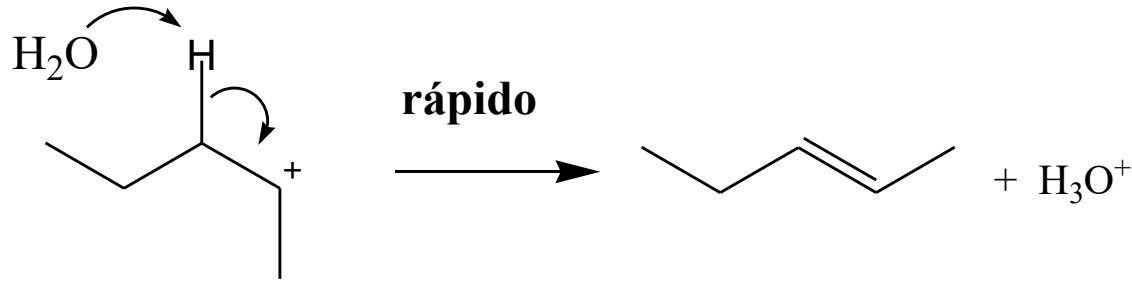


Um carbocátion 2°



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 π da ligação dupla C-C





Desidratação de ROH

Álcoois primários com **poucas ramificações** em β
seguem um mecanismo diferente

Passo 1: transferência de próton de H_3O^+ para OH para formar um íon oxônio





Desidratação de ROH

Passo 2: Perda **simultânea** de H do carbono- β e OH₂ do carbono- α

