

Semana 21

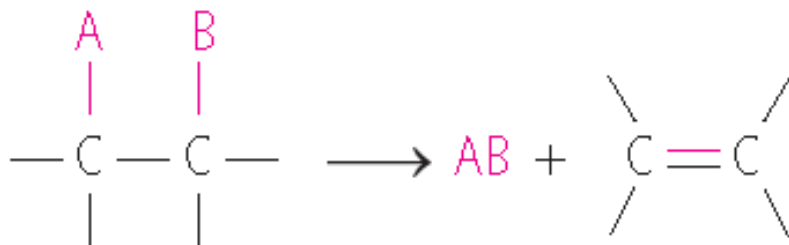
Reações Orgânicas - Parte 2



Reações de Eliminação

As reações de eliminação são processos, em geral, inversos aos descritos para as reações de adição e constituem, basicamente, métodos para obtenção de alcenos e alcinos.

Nesse tipo de reação, um átomo ou um grupo de átomos é eliminado da molécula sem que seja substituído por outro(s), originando, assim, ligações duplas ou triplas, conforme representação genérica a seguir.

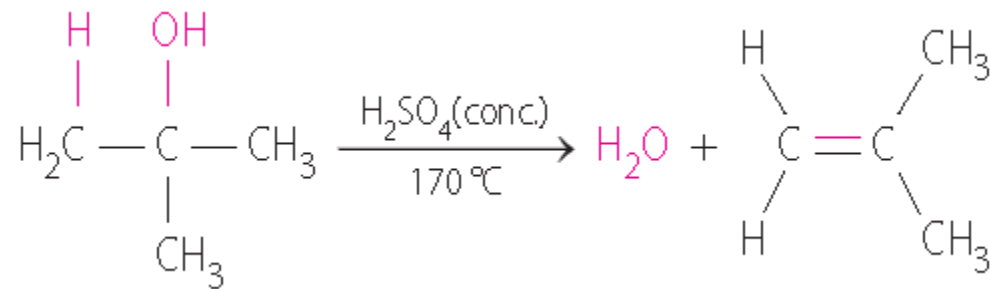


Entre os vários tipos de reações de eliminação, as mais comuns são: desidratação em álcoois e desidro-halogenação em haletos de alquilas.

○ Desidratação em álcoois

O caso mais importante de eliminação de água é a desidratação de álcoois. Esse processo ocorre na presença de um agente desidratante, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), e em temperatura adequada. Um detalhe importante é que, dependendo da temperatura, essa desidratação pode ser **intramolecular** ou **intermolecular**.

- **Intramolecular.** A desidratação intramolecular é catalisada por ácido sulfúrico concentrado e temperatura em torno de $170\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse processo, os grupos $-OH$ e $-H$, ligados diretamente ao carbono vizinho da mesma molécula do álcool, são eliminados formando uma dupla-ligação na cadeia - um alceno - com liberação de uma molécula de água.



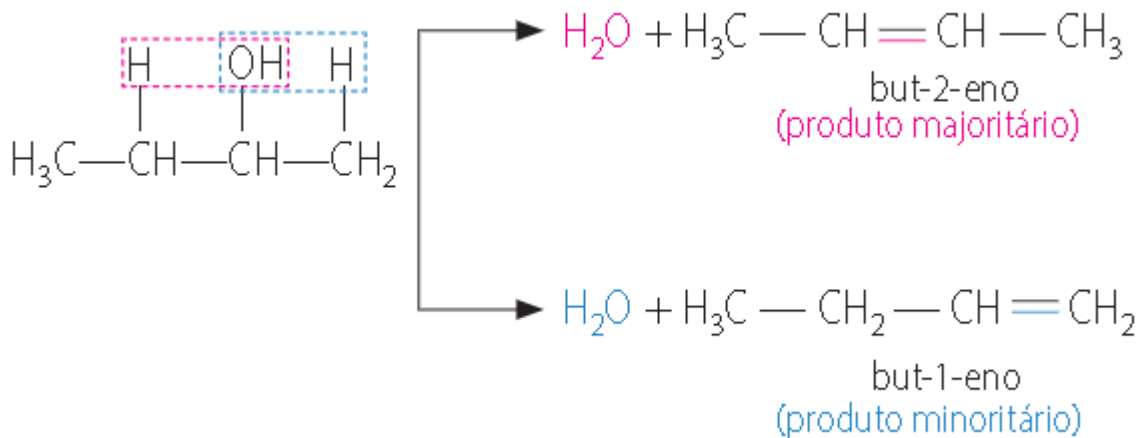
Dependendo da classificação do álcool, há mais ou menos facilidade para que ocorra a desidratação, conforme a seguinte ordem de reatividade:

álcoois terciários > álcoois secundários > álcoois primários

Isso pode ser explicado pela carga parcial adquirida quando há o rompimento da ligação entre os átomos de carbono e hidrogênio, possível de ser eliminado. Assim, quanto menor for o caráter negativo do carbono - explicado pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e hidrogênio -, mais fraca será sua ligação com o hidrogênio e, portanto, mais fácil de ser rompida. Como nos álcoois terciários (em que o grupo $-OH$ está ligado a um carbono terciário) o caráter negativo é menor, a ruptura ocorre mais facilmente.

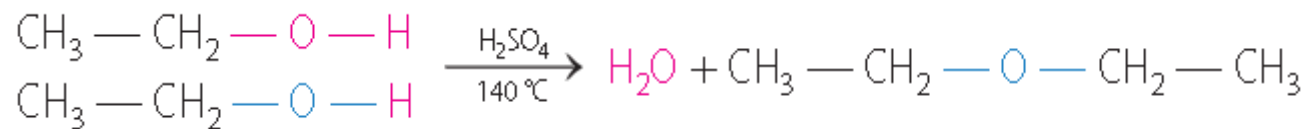
De maneira simplificada, a desidratação intramolecular dos álcoois segue a **Regra de Saytzeff**.

Na Regra de Saytzeff, preferencialmente, eliminam-se a hidroxila e o hidrogênio do carbono vizinho (ao da hidroxila) menos hidrogenado.

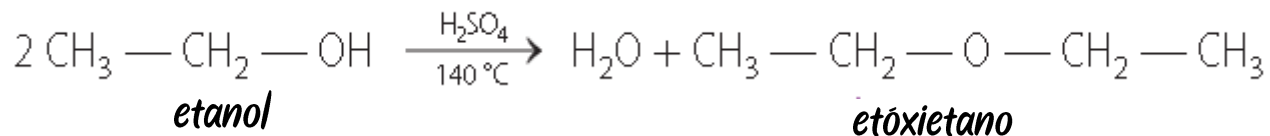


É comum na Química Orgânica indicar somente o produto predominante (majoritário) como resultado da reação. No entanto, é importante considerar que as misturas com produto(s) minoritário(s) são frequentes.

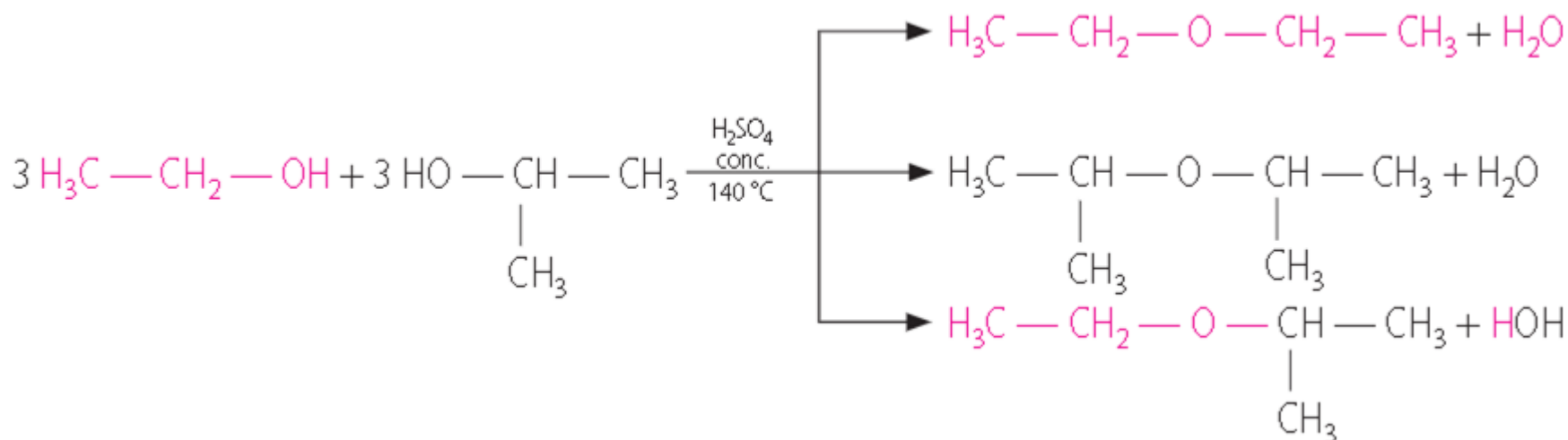
- **Intermolecular.** A desidratação intermolecular é outra forma possível para a eliminação de água em álcoois. A diferença em relação à desidratação intramolecular é que, nesse caso, a reação é realizada em uma temperatura mais baixa, em torno de $140\text{ }^\circ\text{C}$. O resultado é a formação de um éter, com eliminação de uma molécula de água para duas de álcool.



Essa reação também pode ser representada, simplificada, da seguinte forma:

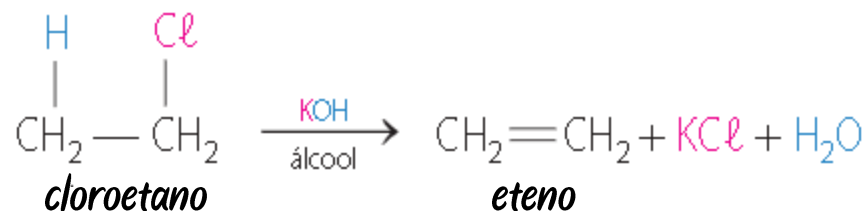


A desidratação intermolecular também pode ocorrer com dois ou mais álcoois diferentes. Nesse caso, é obtida uma mistura de éteres provenientes de todas as combinações possíveis entre as diferentes moléculas de álcoois presentes.

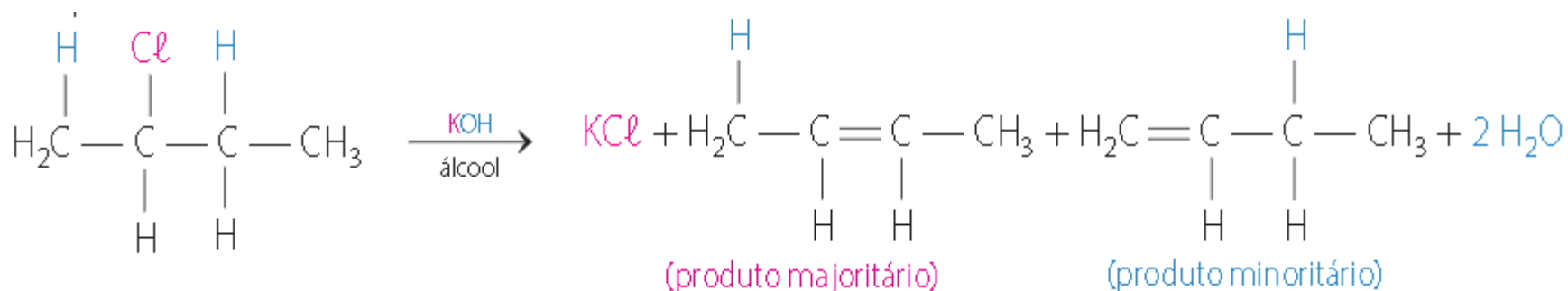


○ Desidro-halogenação em haletos de alquila

Para que ocorra a reação de eliminação em haletos orgânicos, é necessária a presença de uma solução concentrada de base forte, como o hidróxido de potássio (KOH), um solvente menos polar que a água, como o álcool, e temperatura elevada. Como é possível verificar no exemplo a seguir, além do sal e da água, obtém-se o alceno correspondente.

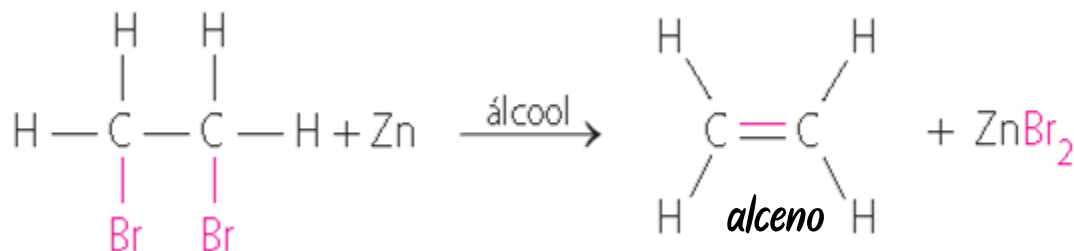


Existem situações em que o átomo de halogênio se encontra no meio da cadeia carbônica e, por isso, há mais de uma possibilidade de eliminação, formando para cada uma delas um produto diferente - o resultado é uma mistura dos dois compostos.



Ao analisar os compostos que resultaram de uma reação de eliminação, verifica-se a formação que é mais comum. No exemplo anterior, o produto proveniente da eliminação de hidrogênio em carbono secundário é obtido em maior quantidade que o produto do carbono primário.

Para alguns derivados di-halogenados vicinais, quando tratados em solução alcoólica com zinco metálico (Zn), a eliminação dos haletos ocorre simultaneamente, com a produção do respectivo alceno e do haleto de zinco.



Porém, esses derivados, quando tratados com potassa alcoólica ($\text{KOH}_{\text{álcool}}$), além de eliminarem 2 mols de moléculas do haleto, produzem o alcino correspondente.

