



República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año



Tema XI: Reacciones de Eliminación Parte I



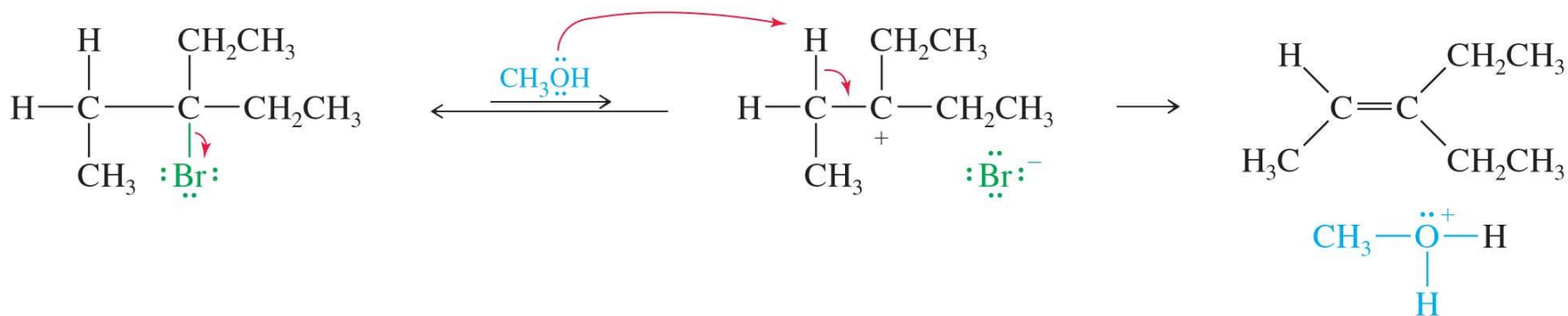
Prof. Luis E. Aguilar R.

Reacciones de eliminación: E1 y E2.

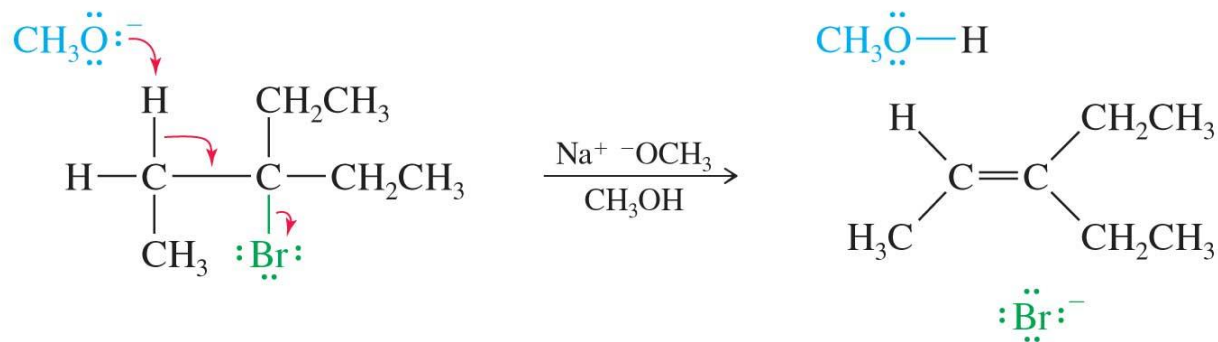
- I. Una eliminación implica la pérdida de dos átomos o grupos del sustrato, generalmente con la formación de un enlace pi. Dependiendo de los reactivos y de las condiciones en las que se encuentren, una eliminación debería ser un proceso de primer orden (E1) o de segundo orden (E2). Los siguientes ejemplos ilustran los tipos de eliminación que se tratarán en este capítulo.
- II. De la misma forma que existe un S_N1 y un S_N2 , existen dos mecanismos de eliminación, E1 y E2. Qué eliminación se producirá es una cuestión de las condiciones empleadas durante la reacción.

Reacciones de eliminación: E1 y E2.

E1



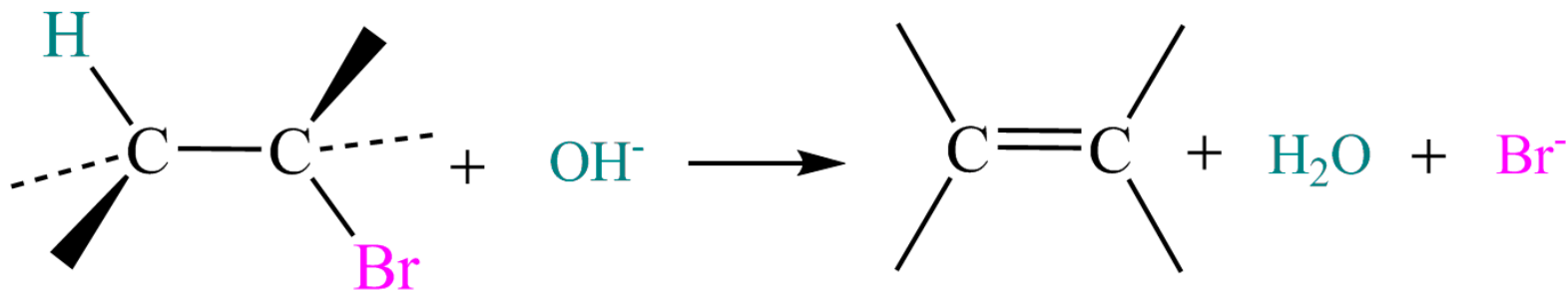
E2



Reacciones de Eliminación

- La reacción más conocida es la reacción de eliminación de H-X (o β eliminación) provocada por la acción de una base B⁻.

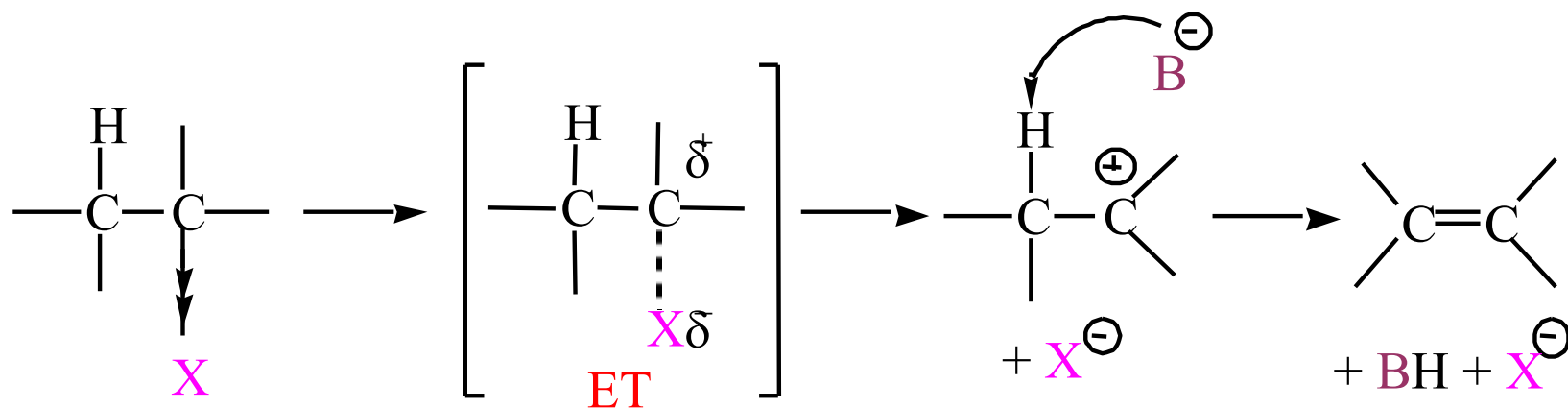
Eliminación



- Principalmente existen dos mecanismos en la reacción de eliminación: el mecanismo E₁ y el mecanismo E₂.

Reacciones de Eliminación de primer orden E_1

→ El mecanismo de primer orden (E_1) es un mecanismo en dos etapas, una lenta y una rápida..



(1) Etapa lenta

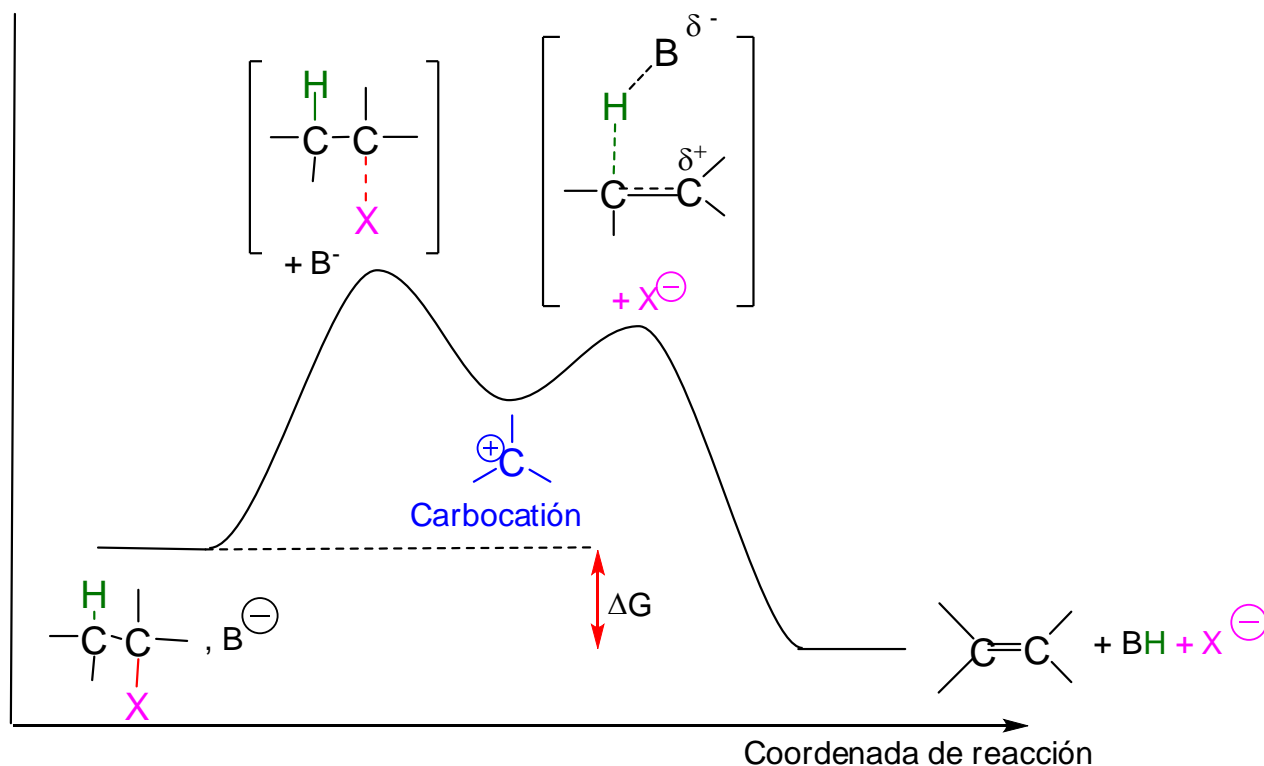
(2) Etapa rápida

Reacciones de Eliminación de primer orden E_1

→ La etapa lenta es la formación del carbocatión y la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración del sustrato RX.

$$v = k[RX]$$

→ La reacción es de orden 1 por RX → E_1 (Eliminación de orden 1 o unimolecular).



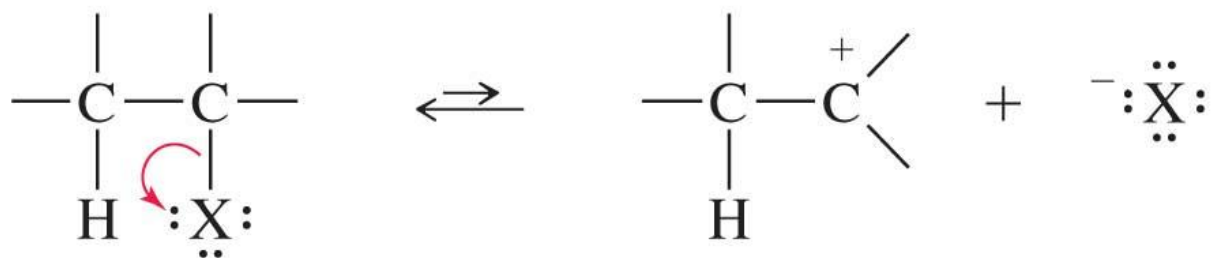
Mecanismo E1.

- I. En un segundo paso rápido, una base abstrae un protón del átomo de carbono adyacente al C⁺. Los electrones que antes formaban el enlace carbono-hidrógeno ahora forman el enlace pi entre dos átomos de carbono. El mecanismo general de una reacción E1 es:
- II. Al igual que el S_N1, la reacción E1 implica un carbocationes intermedios. El primer paso es la ionización de la molécula para formar el carbocación, seguido de la abstracción de un protón del carbono cercano. El producto principal de las reacciones de eliminación son los alquenos.

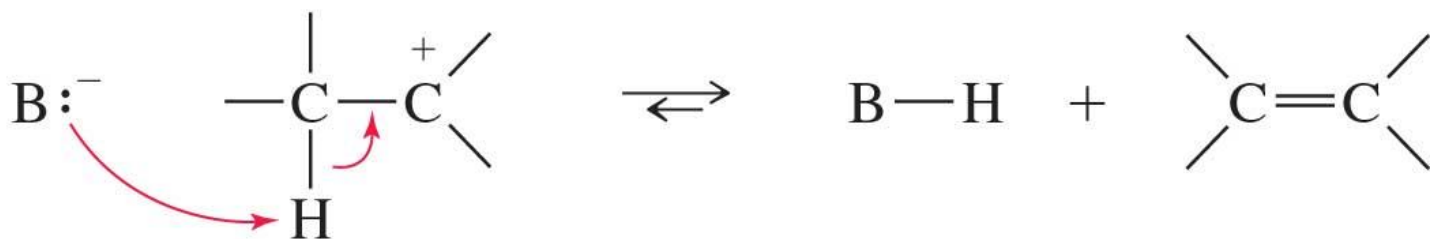
Mecanismo E1.

En un segundo paso rápido, una base abstrae un protón del átomo de carbono adyacente al C⁺. Los electrones que antes formaban el enlace carbono-hidrógeno ahora forman el enlace pi entre dos átomos de carbono. El mecanismo general de una reacción E1 es

Paso 1: formación del carbocatión (velocidad limitante).



Paso 2: una base abstrae un protón (rápida).



Modelo orbital para la eliminación E1.

- I. En el segundo paso del mecanismo E1, el átomo de carbono adyacente debe rehibridarse a sp^2 cuando la base ataca al protón y los electrones fluyen hacia el nuevo enlace pi.

Las bases débiles se pueden utilizar en las reacciones E1, puesto que no se encuentran implicadas en el paso limitante de la velocidad de la reacción.

Modelo orbital para la eliminación E1.

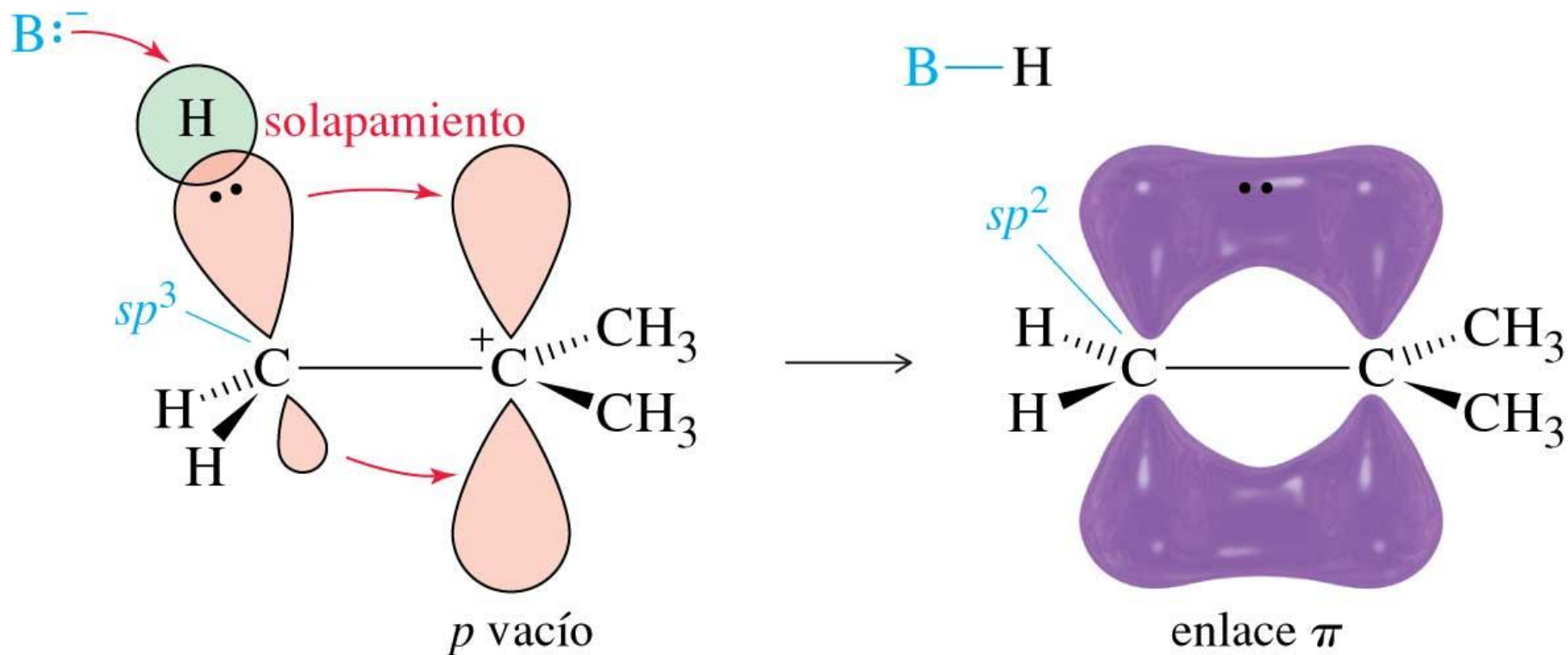
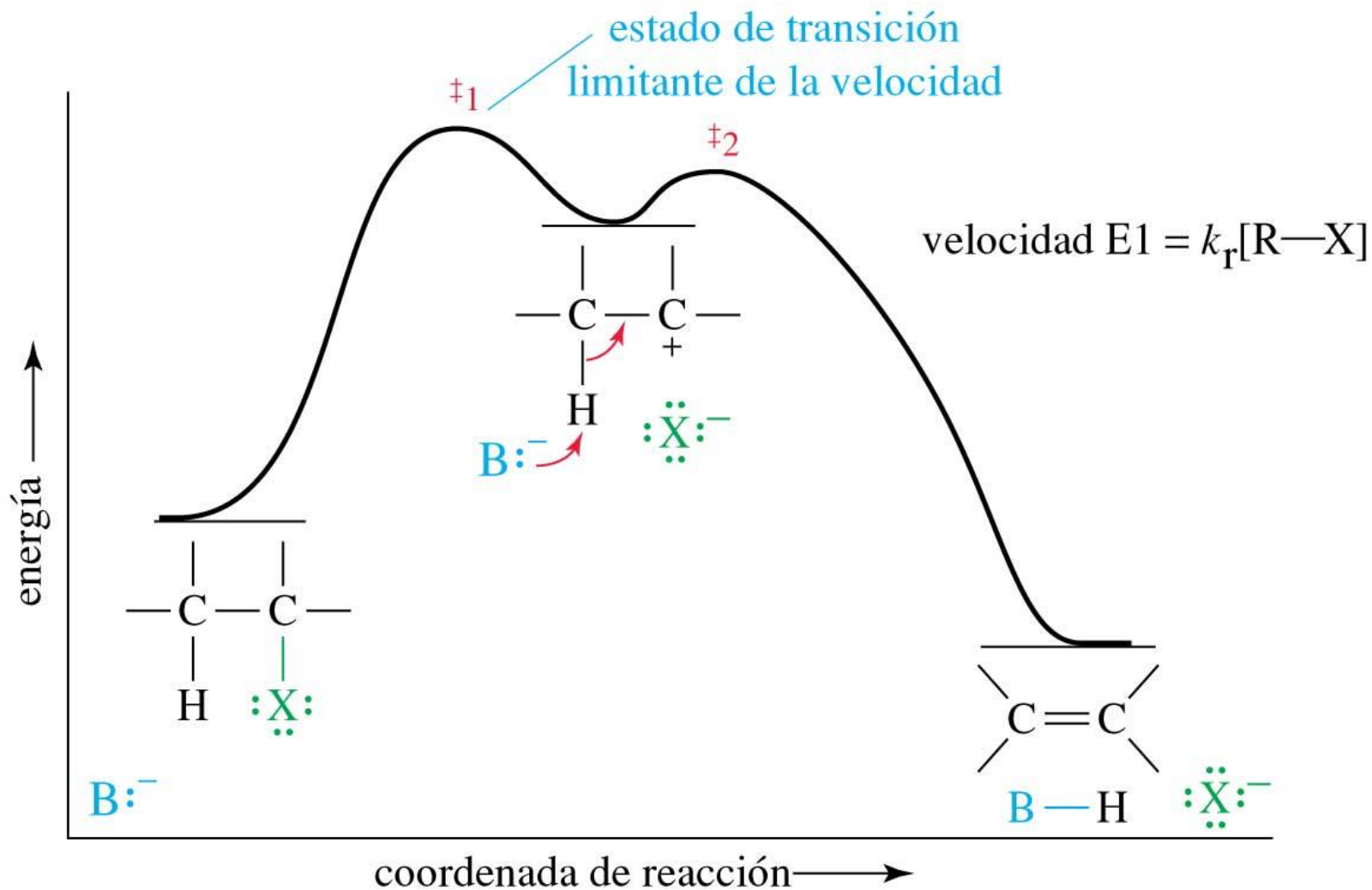


Diagrama de energía de reacción para las reacciones E1.

- I. Diagrama de energía de reacción. El primer paso es una ionización limitante de la velocidad de reacción. Compare este perfil de energía con el de las reacciones S_N1.
- II. El mecanismo E1 conlleva dos pasos y un intermedio. La formación del carbocatión intermedio tiene la energía de activación más elevada, por lo que será el paso limitante de la velocidad de la reacción.

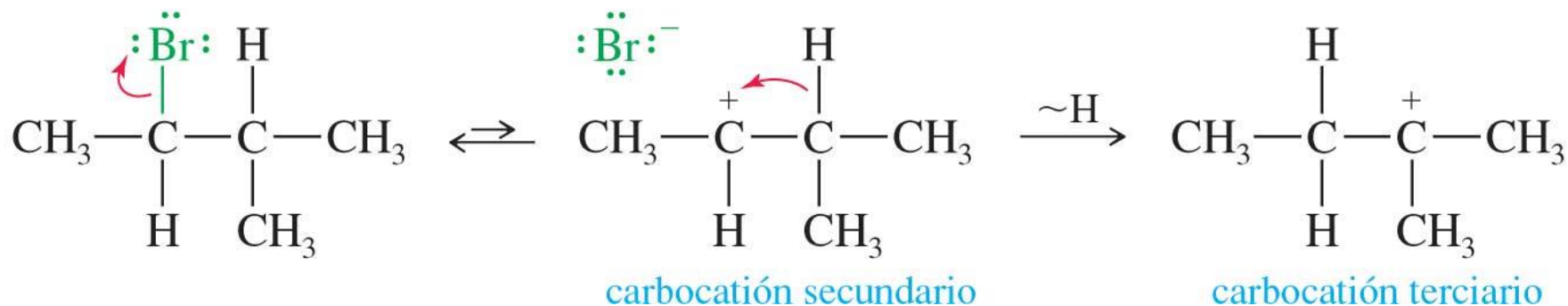
Diagrama de energía de reacción para las reacciones E1.



Reordenamiento en el mecanismo E1.

Como en otras reacciones mediadas por un carbocatión intermedio, en la E1 se pueden producir reordenamientos. Compare la siguiente reacción E1 (con reordenamiento) con la reacción S_N1 del mismo sustrato

Formación del carbocatión y reordenamiento



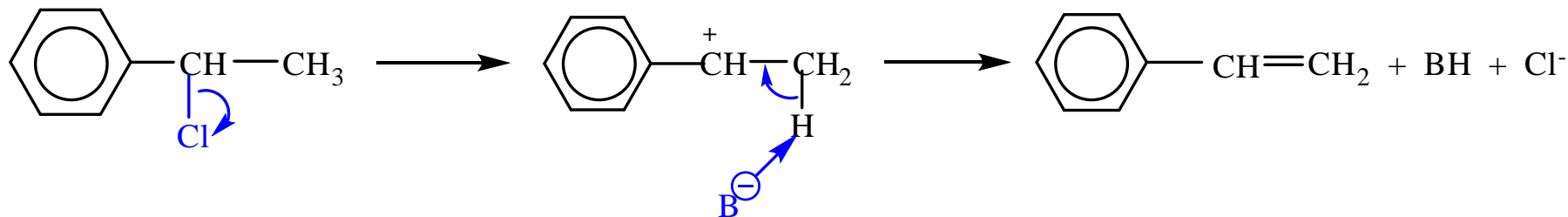
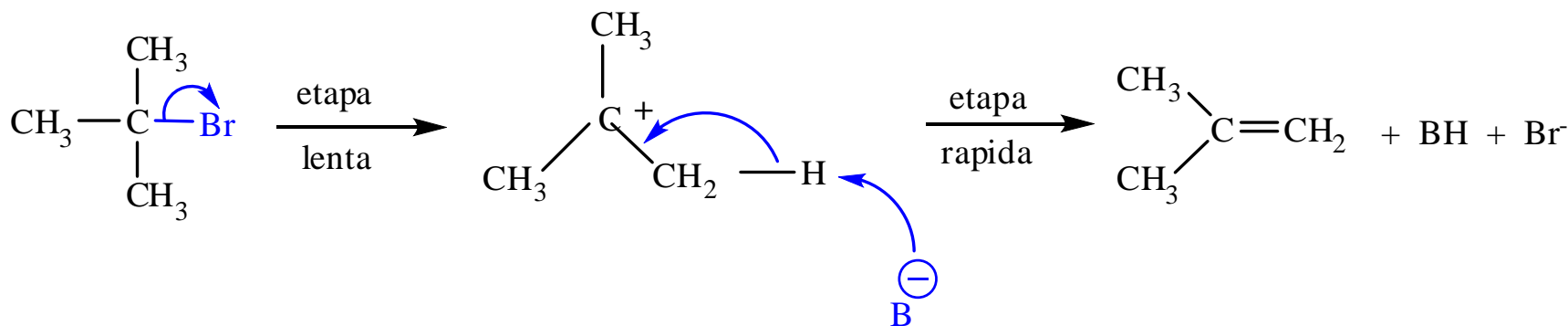
Cuando la reacción conlleva intermedios carbocatiónicos, habrá una posibilidad de reordenamientos, por lo que se obtendrá la mezcla de productos

Reacciones de Eliminación de primer orden E_1

a) Factores determinantes de una E_1

→ Naturaleza del sustrato:

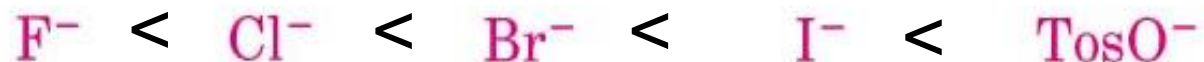
- La etapa limitante es la formación del carbocatión, los más estables estarán estabilizados por efectos +I y +M. Todo derivado que conduzca a un carbocatión estable reaccionara según un mecanismo E_1 .



Reacciones de Eliminación de primer orden E_1

→ Naturaleza del grupo saliente:

- ✦ Cuanto más débil sea el enlace C-X, más fácil es la formación del carbocatión (X debe ser atractor de electrones).
- ✦ **X debe ser un buen grupo saliente**
- ✦ Los iones de gran tamaño son los mejores grupos salientes.



→ Naturaleza de la base:

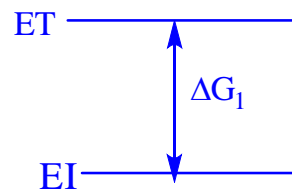
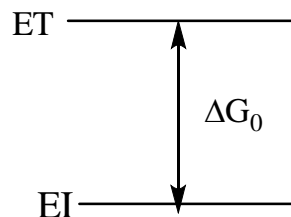
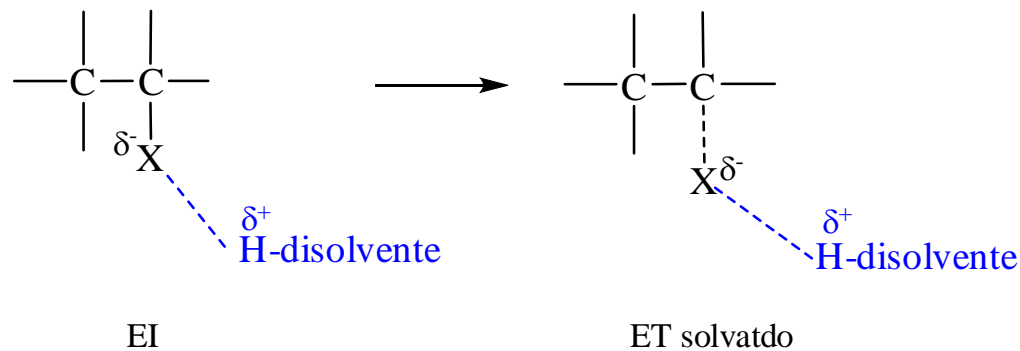
- ✦ **La base debe ser una base débil**



Reacciones de Eliminación de primer orden E_1

→ Naturaleza del disolvente:

- ✦ El disolvente es importante en el mecanismo E_1
- ✦ En un disolvente **prótico**, tenemos formación de enlaces de hidrógeno y por lo tanto polarización y debilitamiento del enlace C-X que acelera la reacción.
- ✦ Un disolvente **prótico polar** estabiliza el carbocatión,



$$\Delta G_0 > \Delta G_1$$

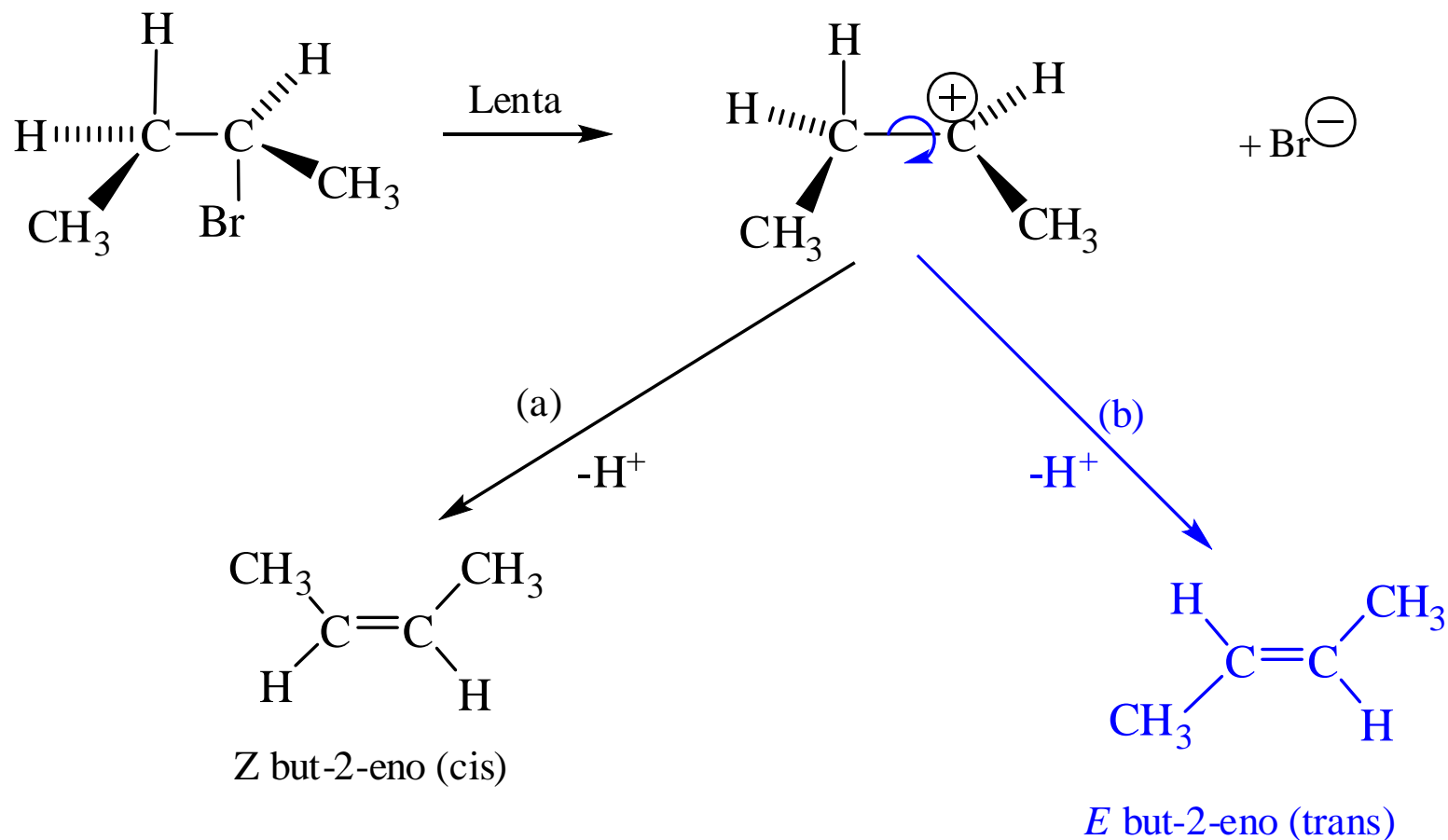
reacción acelerada

Con disolvente prótico

Reacciones de Eliminación de primer orden E_1

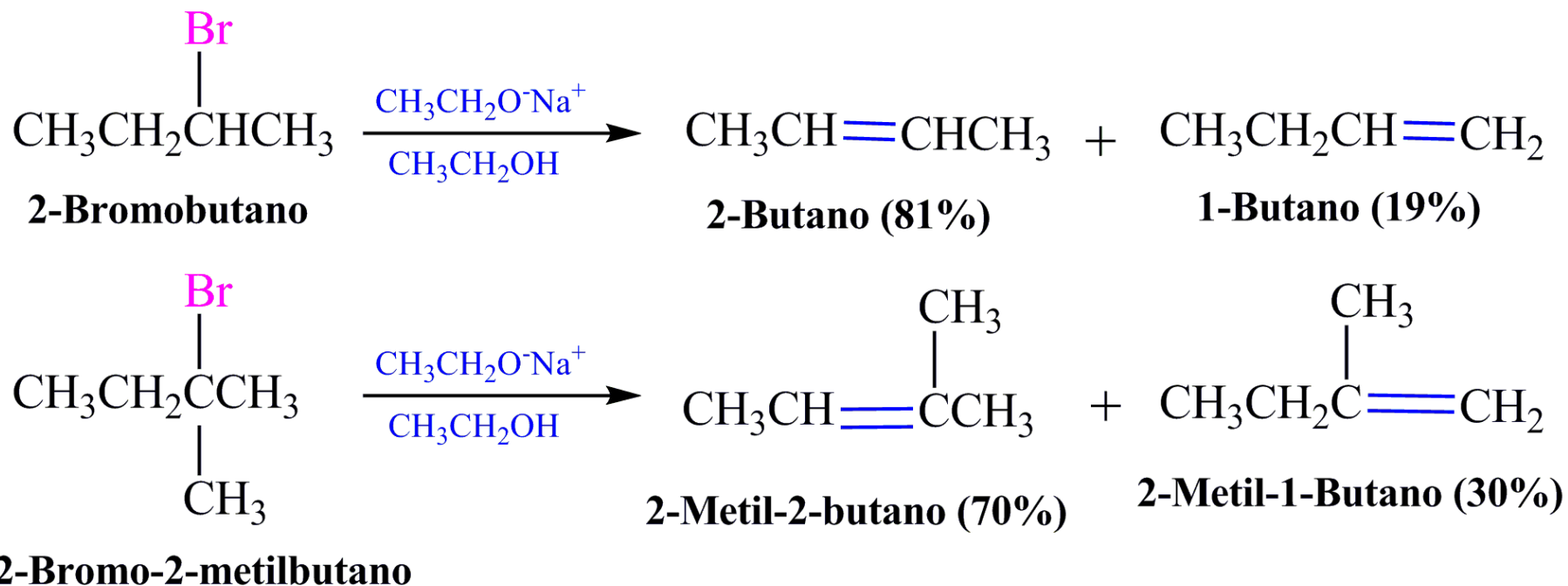
b) Estereoquímica de una E_1

→ La reacción de eliminación E_1 **no es estereoespecífica**



Reacciones de Eliminación de primer orden E₁

→ La reacción de eliminación E₁ sigue la ley de **Saytzeff**: en las reacciones de eliminación, usualmente predominan los alquenos más sustituidos.



Competencia entre las reacciones S_N1 y $E1$

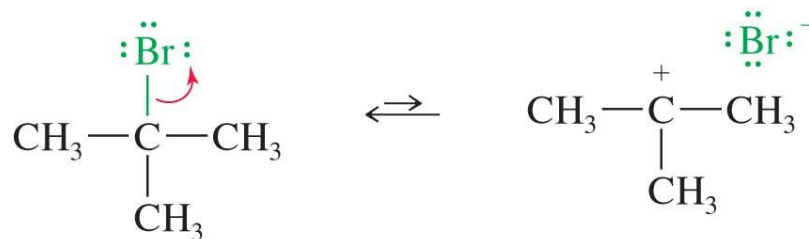
- I. El primer producto (2-metilpropeno) es el resultado de la deshidrohalogenación, eliminación de hidrógeno y un átomo de halógeno. Bajo estas condiciones de primer orden (ausencia de base fuerte), se produce la deshidrohalogenación por un mecanismo $E1$: la ionización del haluro de alquilo da un intermedio carbocatiónico, que pierde un protón para formar un alqueno. El producto de sustitución es el resultado del ataque nucleofílico al carbocatión. El etanol sirve como base para la eliminación y como nucleófilo en la sustitución.

Competencia entre las reacciones S_N1 y $E1$

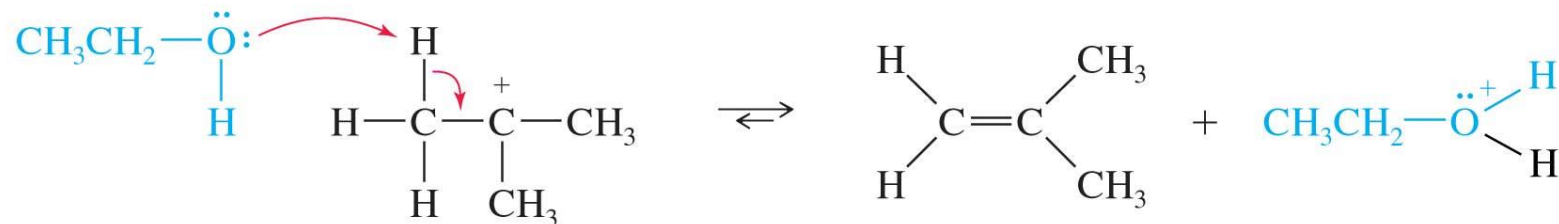
- I. El primer paso de los dos mecanismos es el mismo: formación del intermedio carbocatiónico. El alcohol puede actuar como una base o como un nucleófilo. Si actúa como una base, la abstracción de un protón producirá un alqueno. Si el alcohol actúa como un nucleófilo, se obtendrá el producto de sustitución.

Competencia entre las reacciones S_N1 y E1.

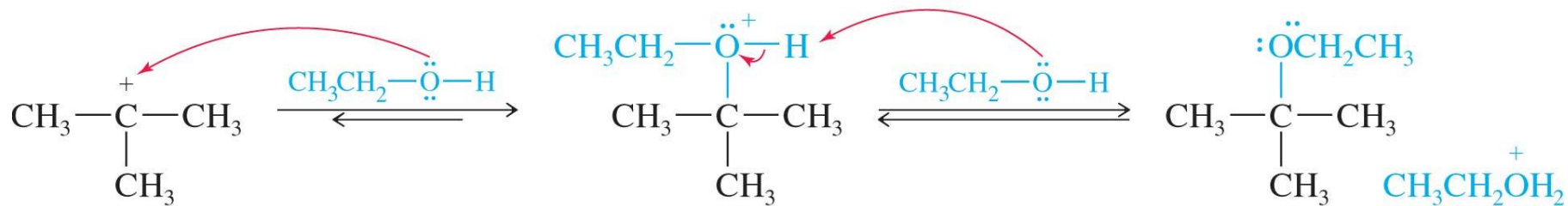
Paso 1: ionización para formar un carbocatión



Paso 2: abstracción de un H por parte del disolvente como base (reacción E1)

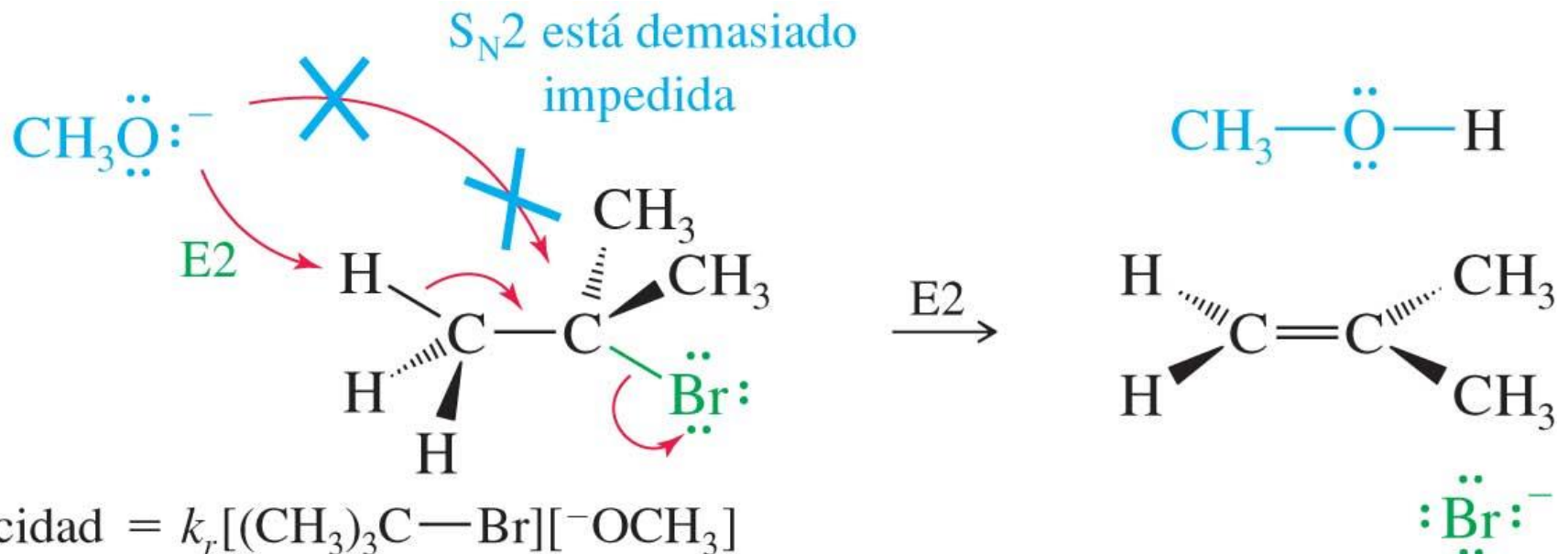


o bien: ataque nucleofílico del disolvente (reacción S_N1)



Las reacciones E2.

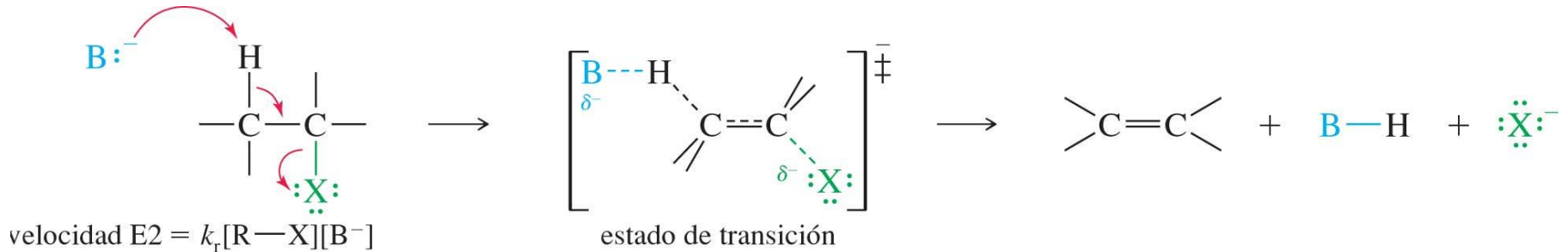
La eliminación también puede ser bimolecular en presencia de una base fuerte. A manera de ejemplo, considérese la reacción del bromuro de *terc*-butilo con ión metóxido en metanol



E2 muestra la misma preferencia de sustrato como E1, $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. E2 necesita una base fuerte

Mecanismo E2.

La velocidad de esta eliminación es proporcional a las concentraciones tanto del haluro de alquilo como de la base, dando lugar a una ecuación de velocidad de segundo orden. Esto es un proceso bimolecular; ya que participan el haluro de alquilo y la base en el estado de transición, por lo que este mecanismo se expresa como E2, forma abreviada de eliminación bimolecular

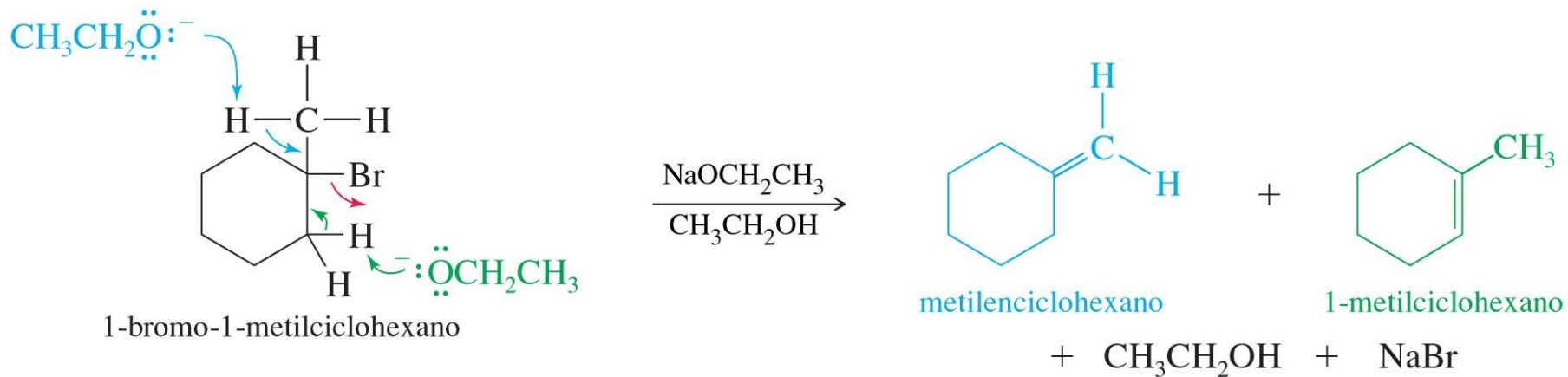
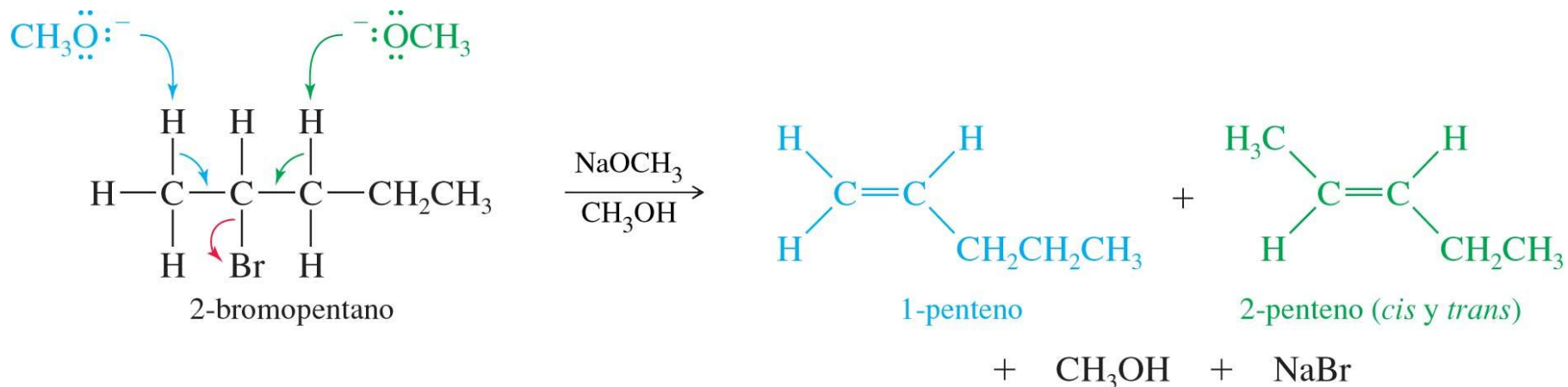


La reacción tiene lugar en un único paso, por lo que es una reacción concertada.

Mezcla de productos en las reacciones E2

- I. Las reacciones E2 requieren la abstracción de un protón de un átomo de carbono próximo al carbono que lleva el halógeno. Si hay dos o más posibilidades, se obtienen mezclas de productos. Los ejemplos siguientes muestran cómo la abstracción de protones diferentes puede dar lugar a productos diferentes.
- II. En general, el alqueno más sustituido será el producto principal de la reacción

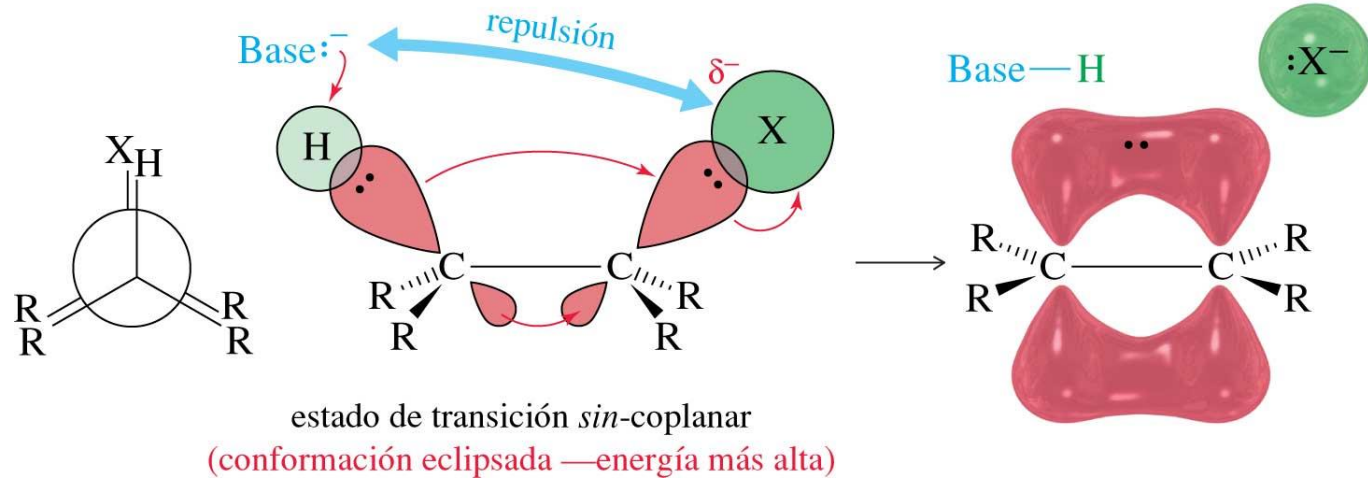
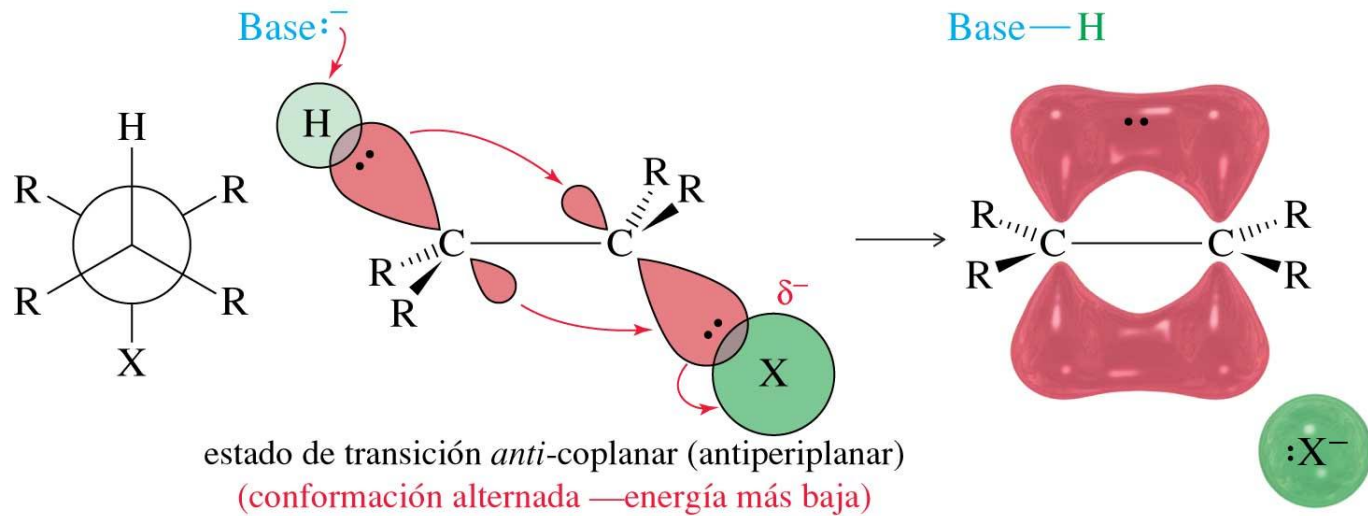
Mezcla de productos en las reacciones E2



Estado de transición para las reacciones E2

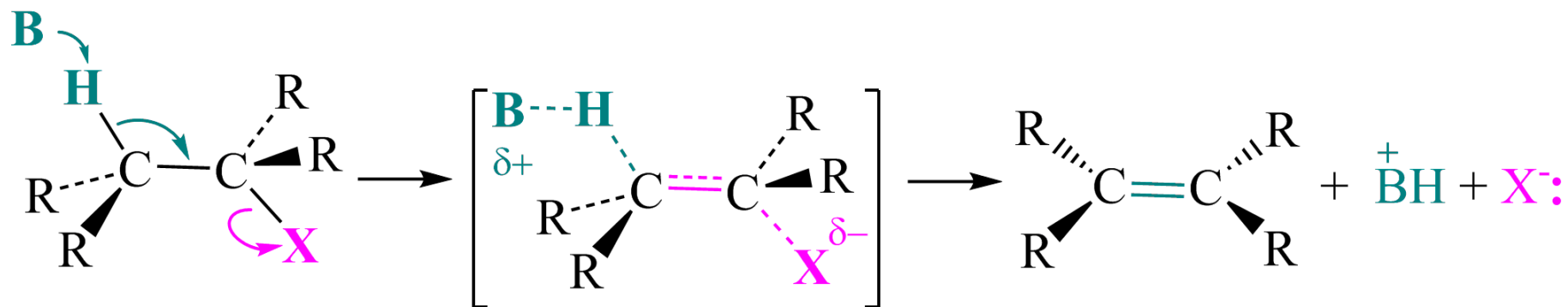
- I. Estados de transición concentrados de la reacción E2. Los orbitales del átomo de hidrógeno y el haluro deben estar alineados para que puedan comenzar a formar un enlace pi en el estado de transición.
- II. El hidrógeno que se va a abstraer debería ser *anti*-coplanar al grupo saliente para minimizar cualquier impedimento estérico entre la base y el grupo saliente. Una orientación *sin*-coplanar entre el hidrógeno y el grupo saliente creará una interacción repulsiva y aumentará la energía del estado de transición.

Estado de transición para las reacciones E2



Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

- El mecanismo de eliminación de orden 2 (E₂) es un mecanismo en una sola etapa. Es un mecanismo **concertado**.
- Se transfiere un protón a la base mientras el grupo saliente empieza a alejarse del sustrato.
- El estado de transición combina la partida de X y la transferencia de H.

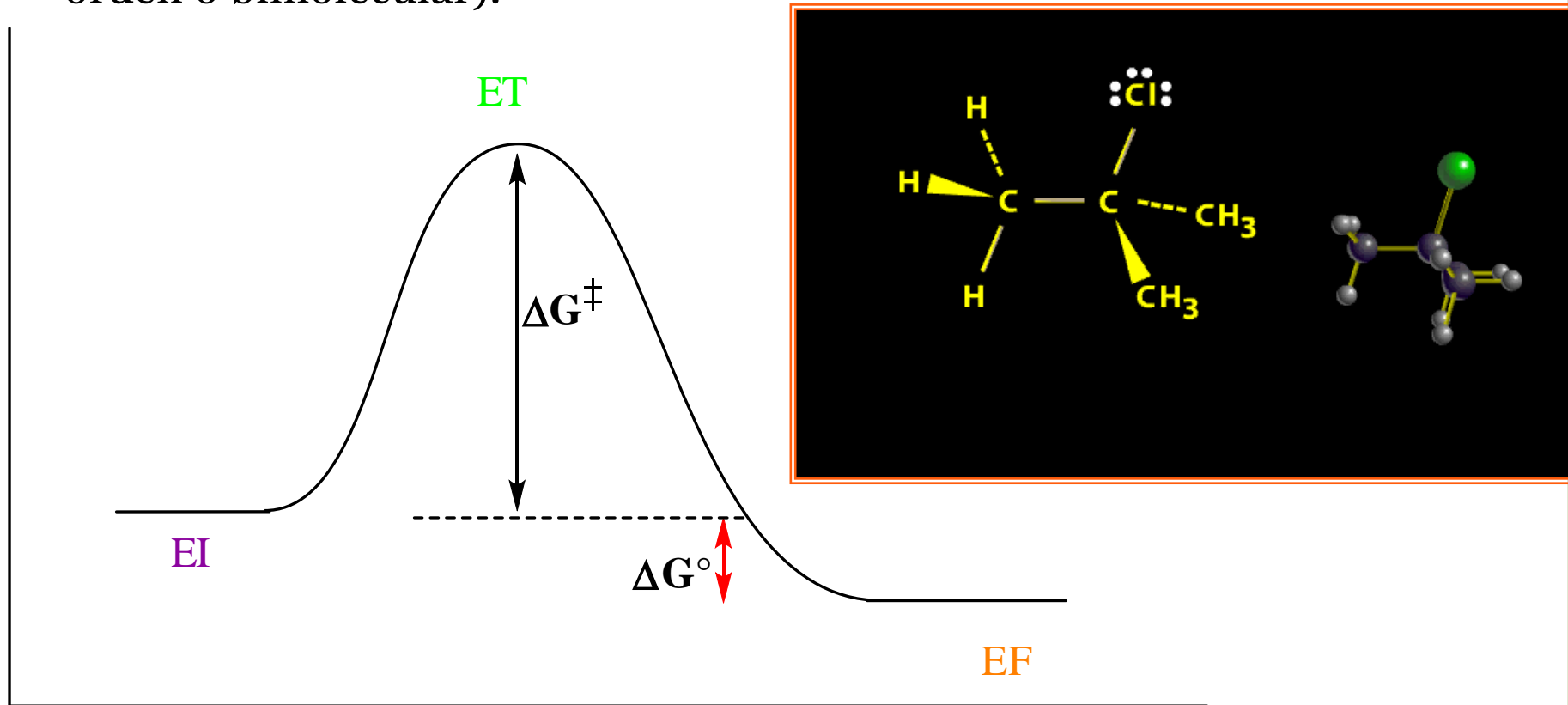


Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

→ La velocidad es función de RX y de B⁻

$$v = k[\text{RX}][\text{B}^-]$$

→ La reacción es del orden 2 por RX et B⁻ → E₂ (eliminación de segundo orden o bimolecular).

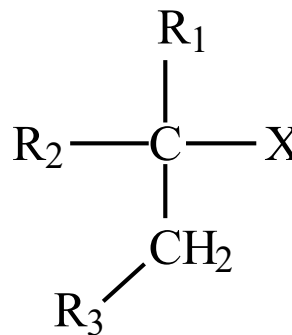


Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

a) Factores determinantes de la E₂

→ Naturaleza del sustrato:

- ✦ El impedimento estérico del sustrato es perjudicial para una reacción E₂:
Carbono primario > Carbono secundario > Carbono terciario
- ✦ Los compuestos con carbono terciario *sp*³ reaccionan más fácilmente ya que la eliminación conduce a una descompresión del sistema.



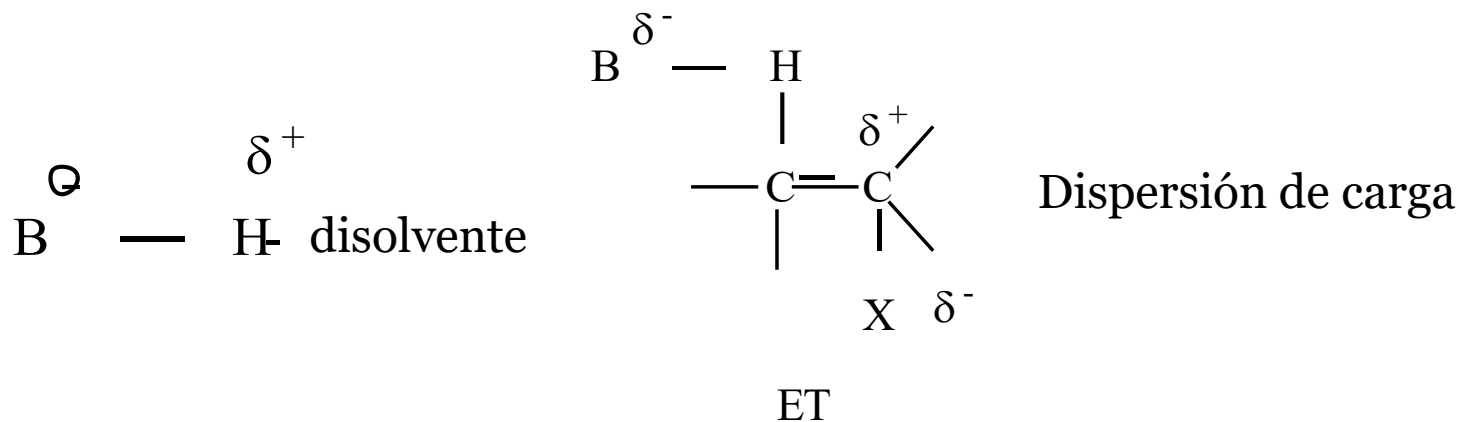
→ Naturaleza de la base:

- ✦ **Cuanto más fuerte sea la base más fácil será la eliminación E₂.**
 - H₂N⁻ Na⁺ (amiduro de sodio)
 - EtO⁻ Na⁺ (etóxido de sodio)
 - HO⁻ K⁺ (hidróxido de potasio) ...

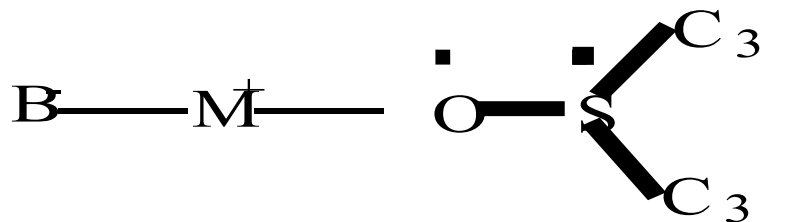
Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

→ Naturaleza del disolvente:

- En un disolvente prótico la fuerza de la base disminuye, por formación de enlaces de hidrógeno, por lo que la E₂ está desfavorecida. Además, en el estado de transición la dispersión de las cargas hace que la solvatación sea menos fuerte. **La eliminación E₂ se ralentiza.**



- Al contrario, en un disolvente aprótico y polar (DMSO), la fuerza de la base se refuerza (M⁺ asociado a B⁻ está mejor solvatado) y la reacción E₂ se acelera.

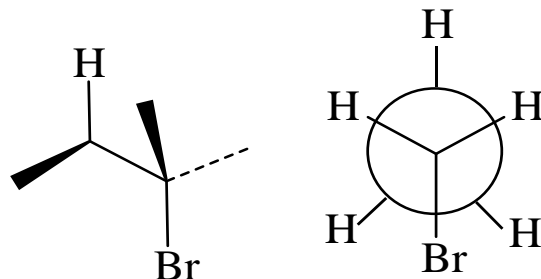


Reacciones de eliminación de segundo orden E_2

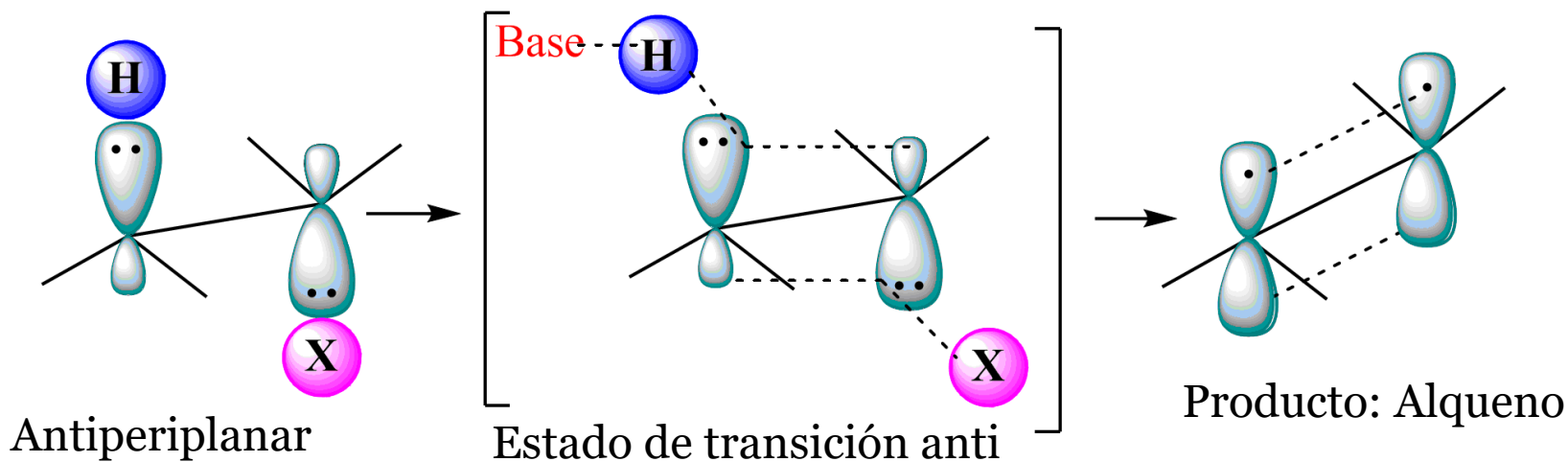
b) Estereoquímica de la E_2

→ La reacción de eliminación E_2 es **estereoespecífica**

→ H y X deben ser antiperiplanares para tener una **eliminación anti**.



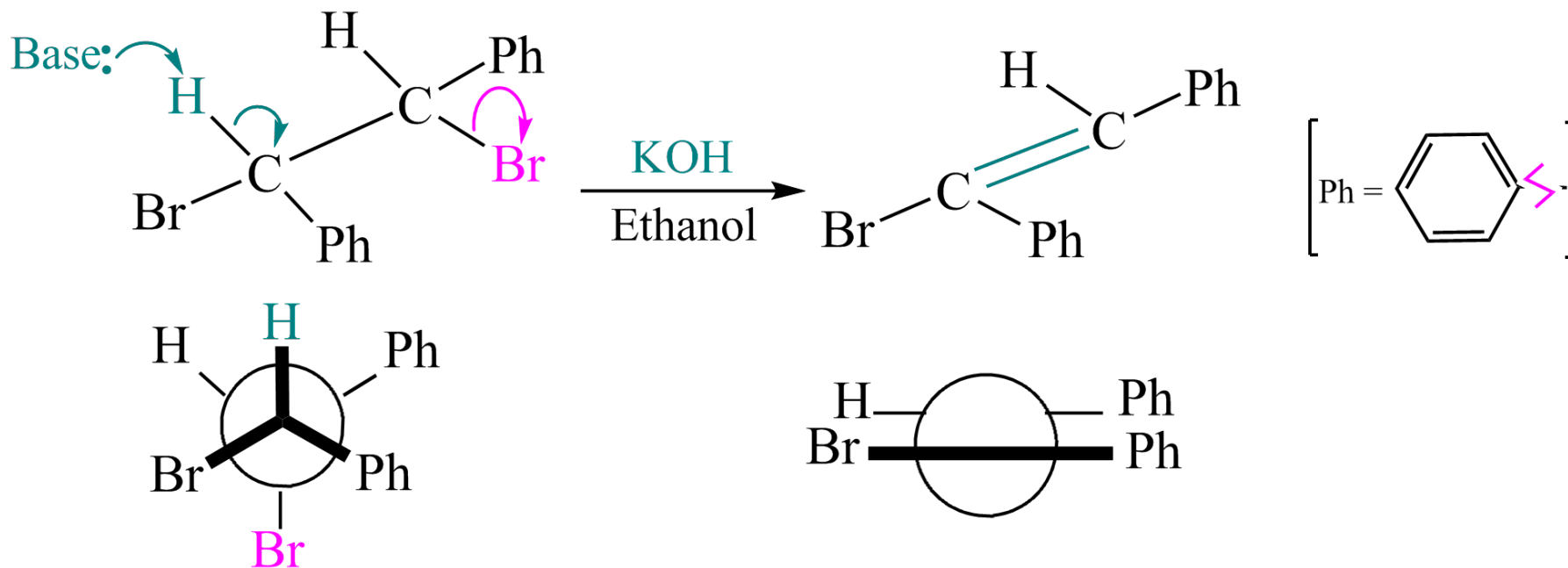
→ El solapamiento de los orbitales π en el estado de transición requiere una geometría antiperiplanar.



Reacciones de eliminación de segundo orden E_2

La reacción de eliminación E_2 es estereoespecífica.

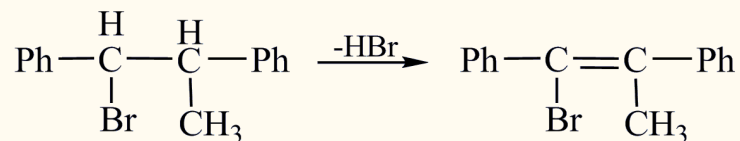
→ Ejemplo:



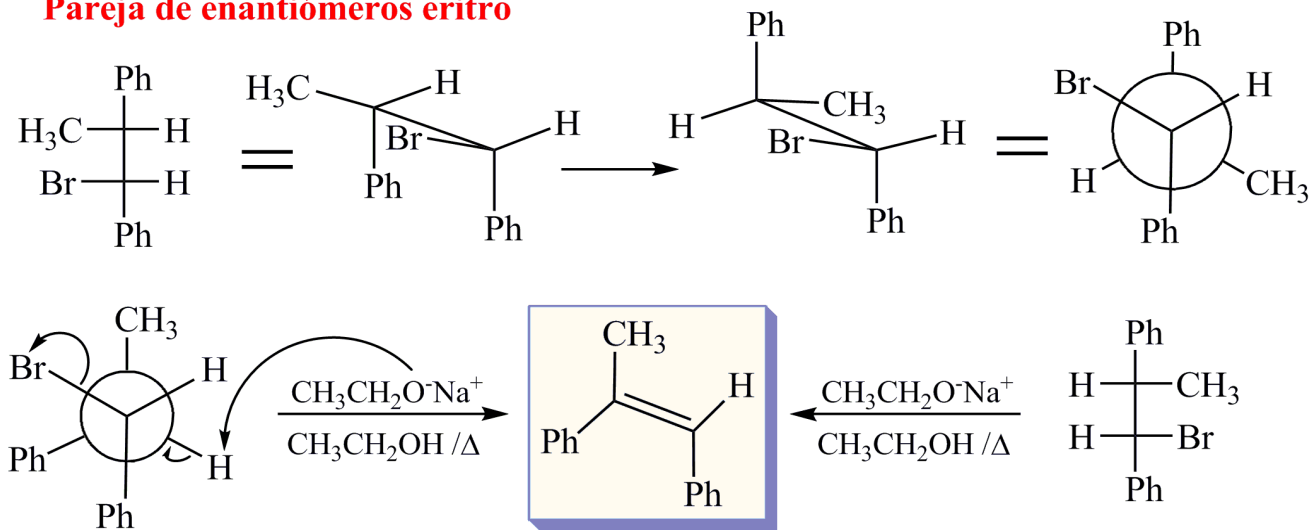
Meso-1,2-dibromo-1,2-difeniletano

(E)-1-Bromo-1,2-difeniletieno

Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

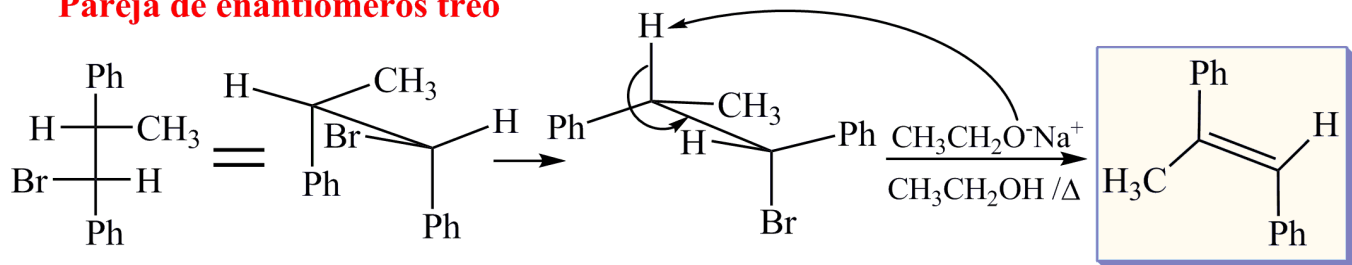


Pareja de enantiómeros eritro



(Z)-1-Metil-1,2-difeniletileno

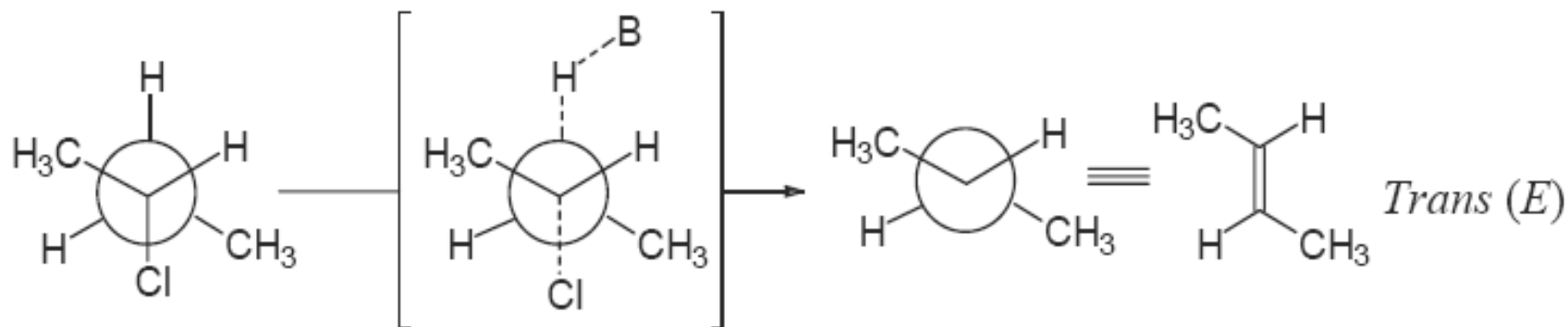
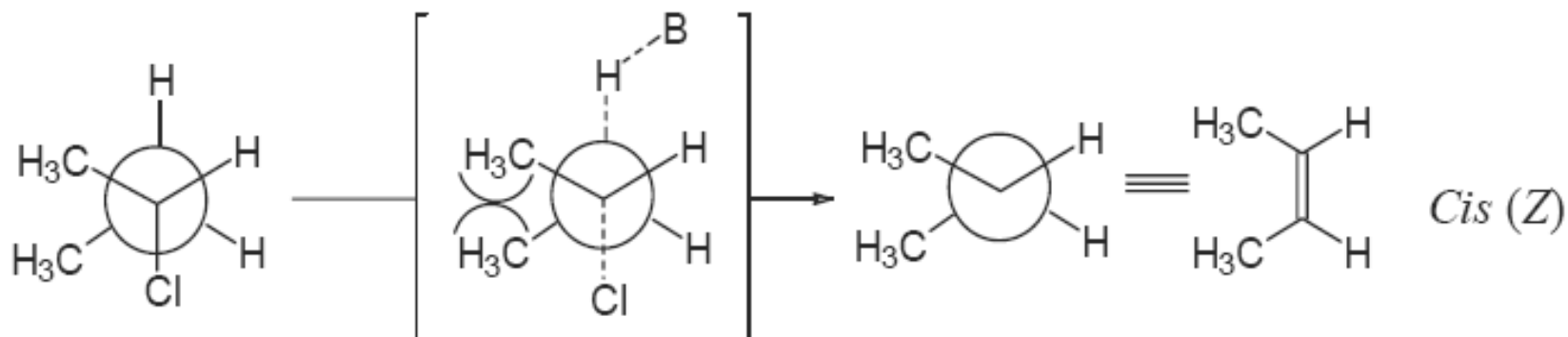
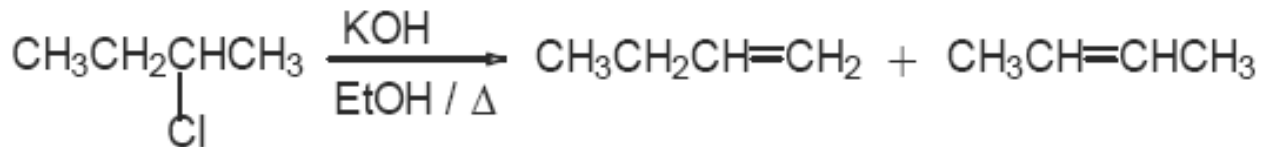
Pareja de enantiómeros treo



(E)-1-Metil-1,2-difeniletileno

Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

Efectos conformacionales sobre la estereoquímica



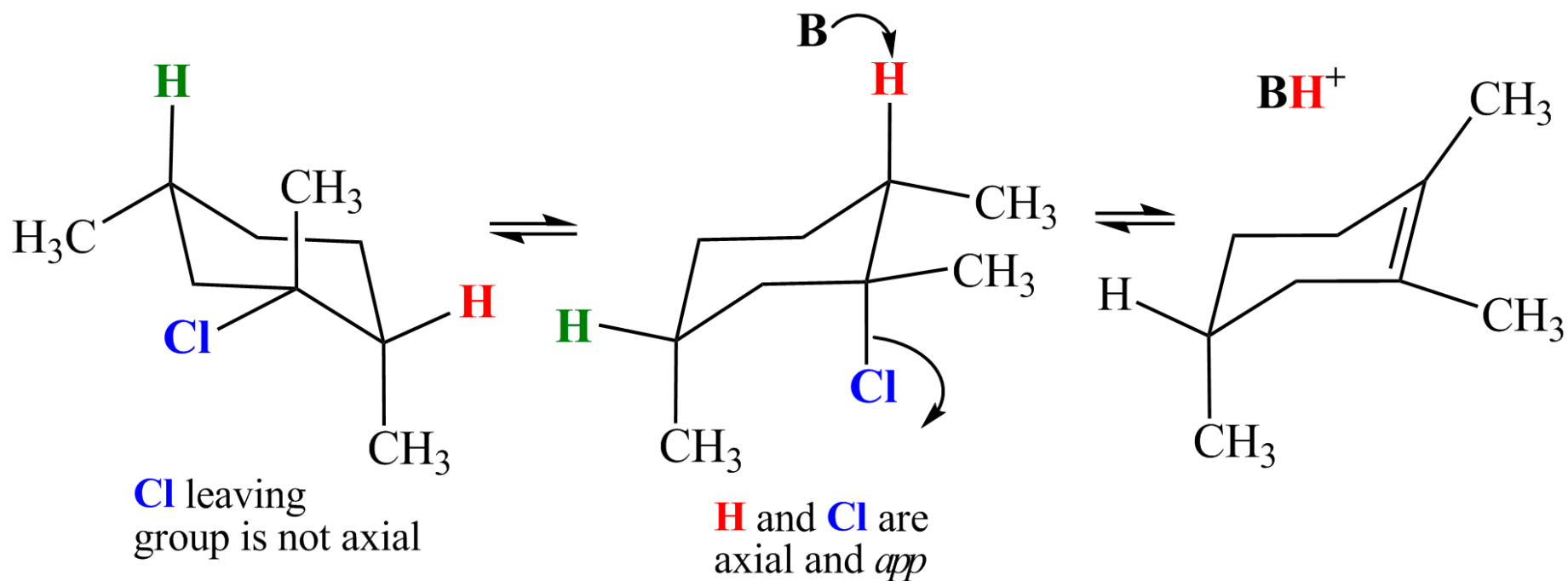
1

:

6

Reacciones de eliminación de segundo orden E_2

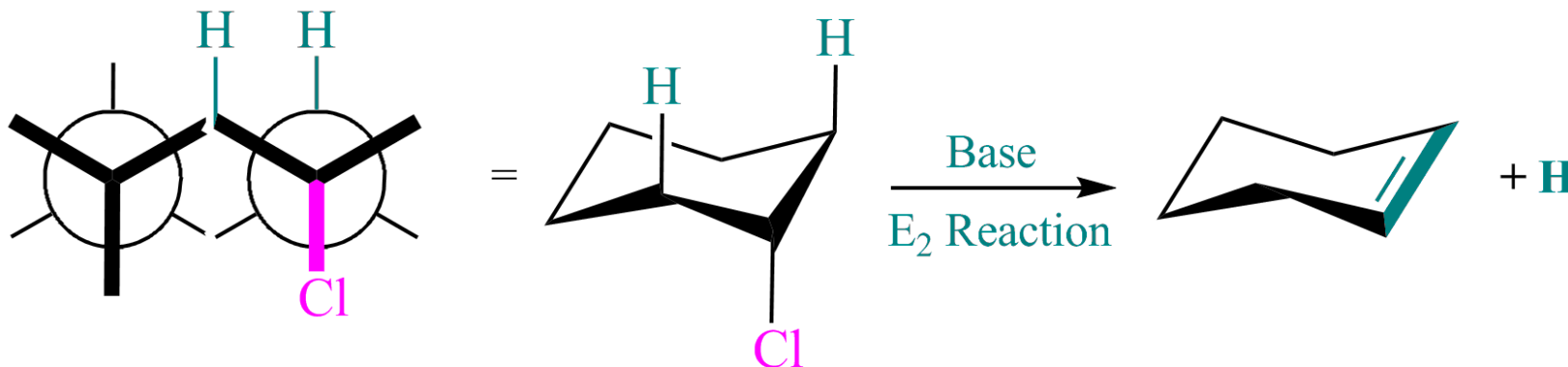
La reacción de eliminación E_2 para los cicloalcanos



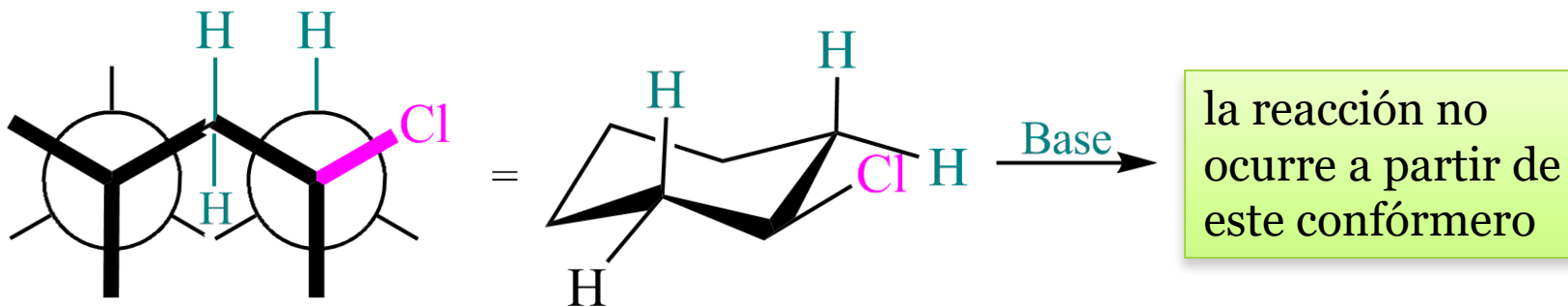
Reacciones de eliminación de segundo orden E_2

→ La reacción de eliminación E_2 para los cicloalcanos

Cloruro axial: H y Cl antiperiplanares

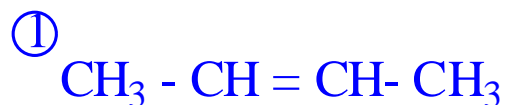
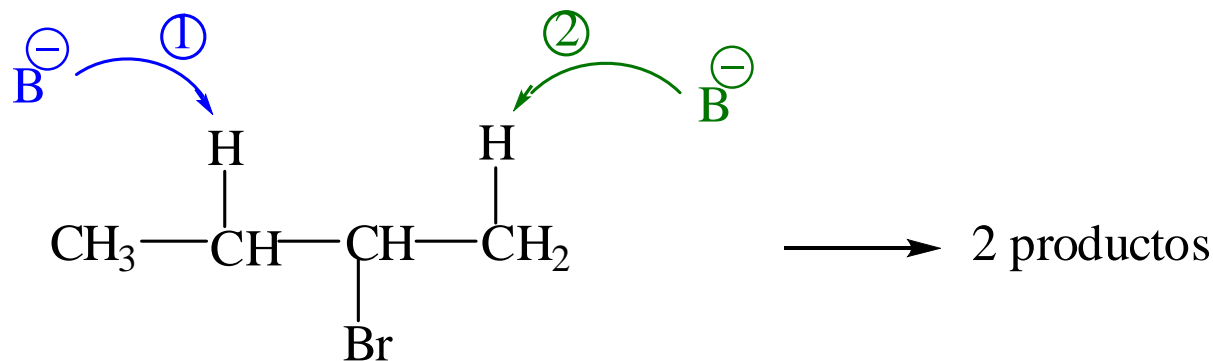


Cloruro ecuatorial: H y Cl no son antiperiplanares



Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

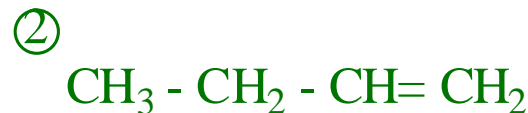
- La reacción de eliminación E₂ sigue la ley de **Saytzeff** cuando hay un buen grupo saliente.
- La reacción de eliminación E₂ sigue la ley de **Hoffmann** cuando hay un grupo saliente débil (no sólo)



Isómero más sustituido

Regla de Saytzeff

el más estable (mayoritario)



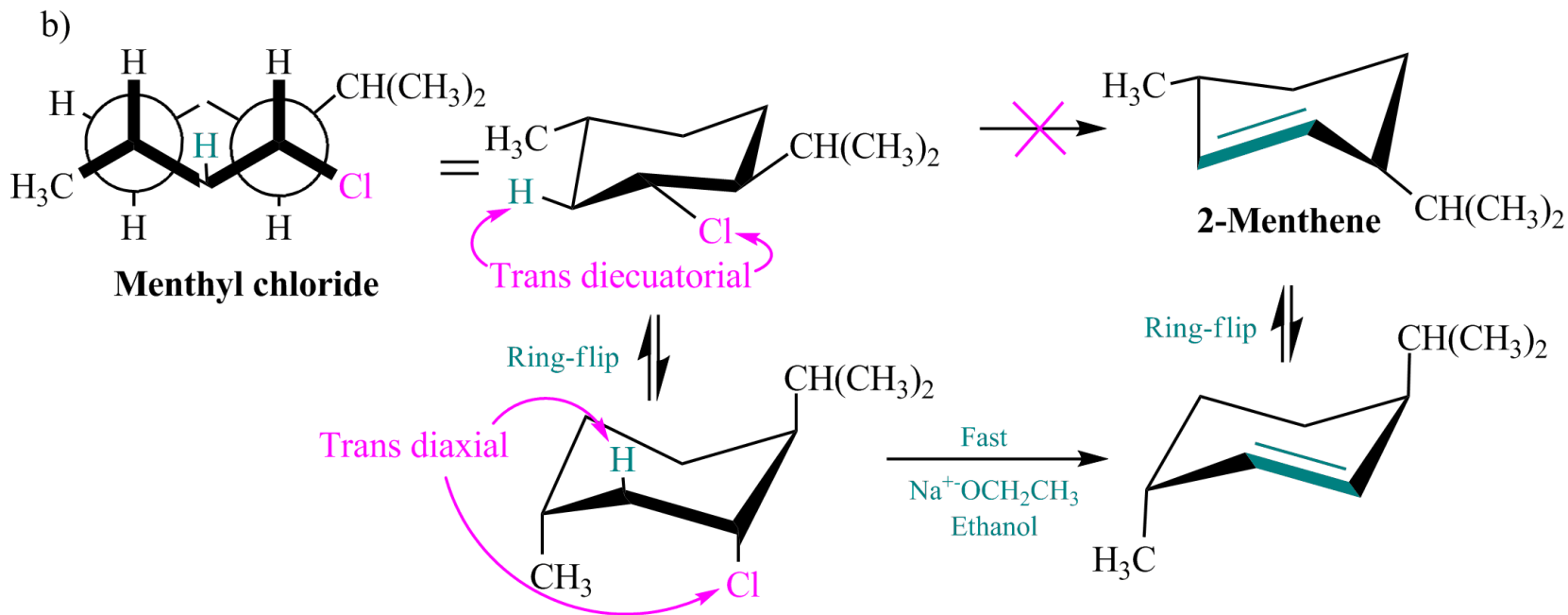
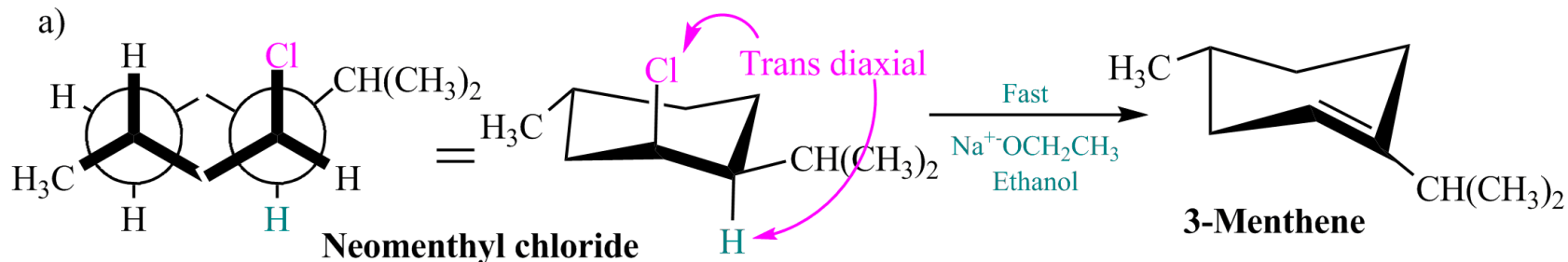
Isómero menos sustituido

Regla de Hoffmann

el menos estable (minoritario)

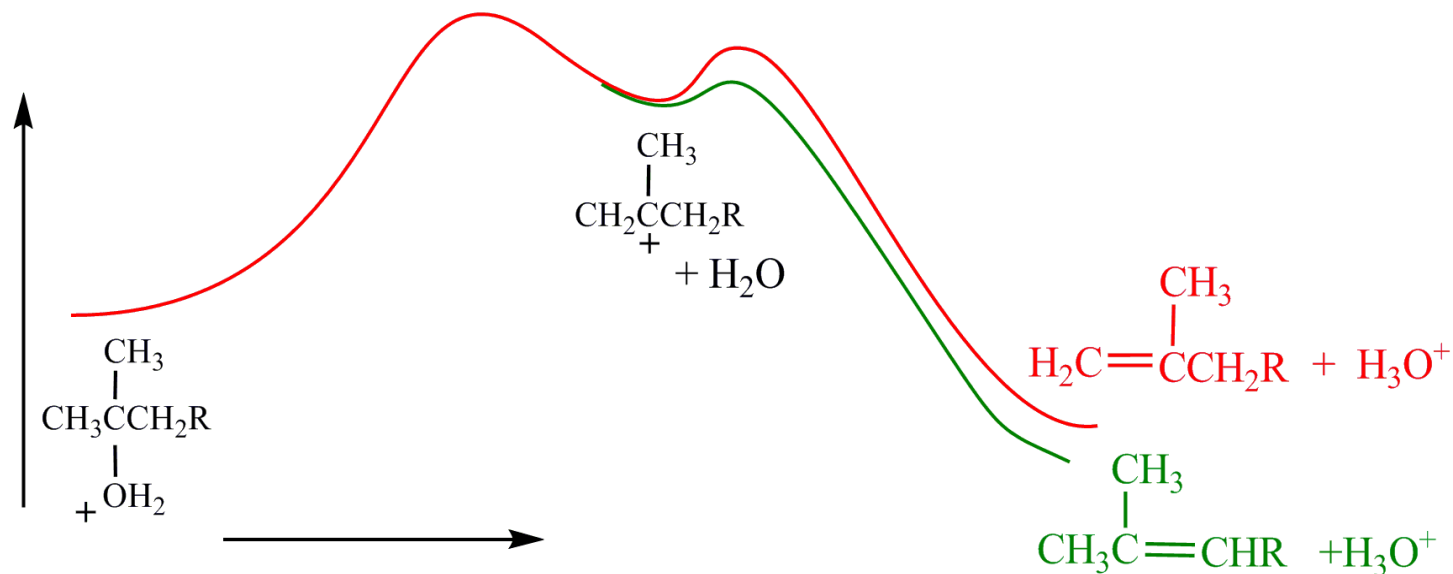
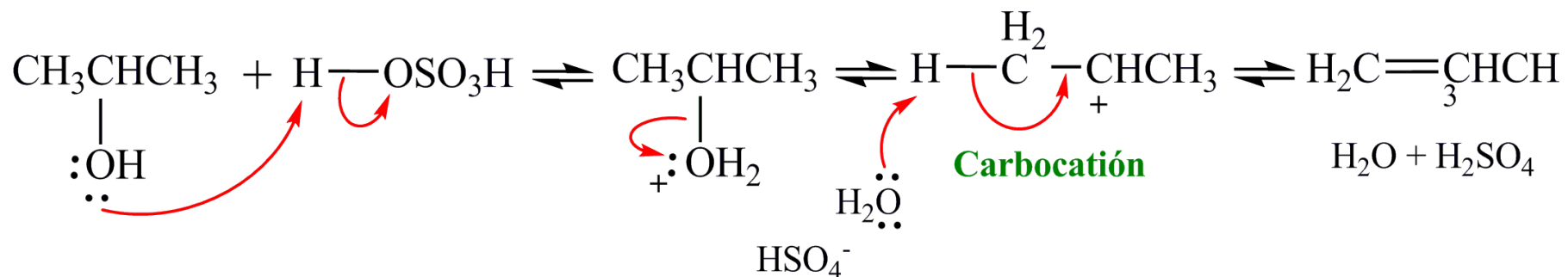
Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

→ La reacción de eliminación E₂ sigue la ley de **Saytzeff** cuando hay un buen grupo saliente: **salvo cuando es imposible por el mecanismo.**

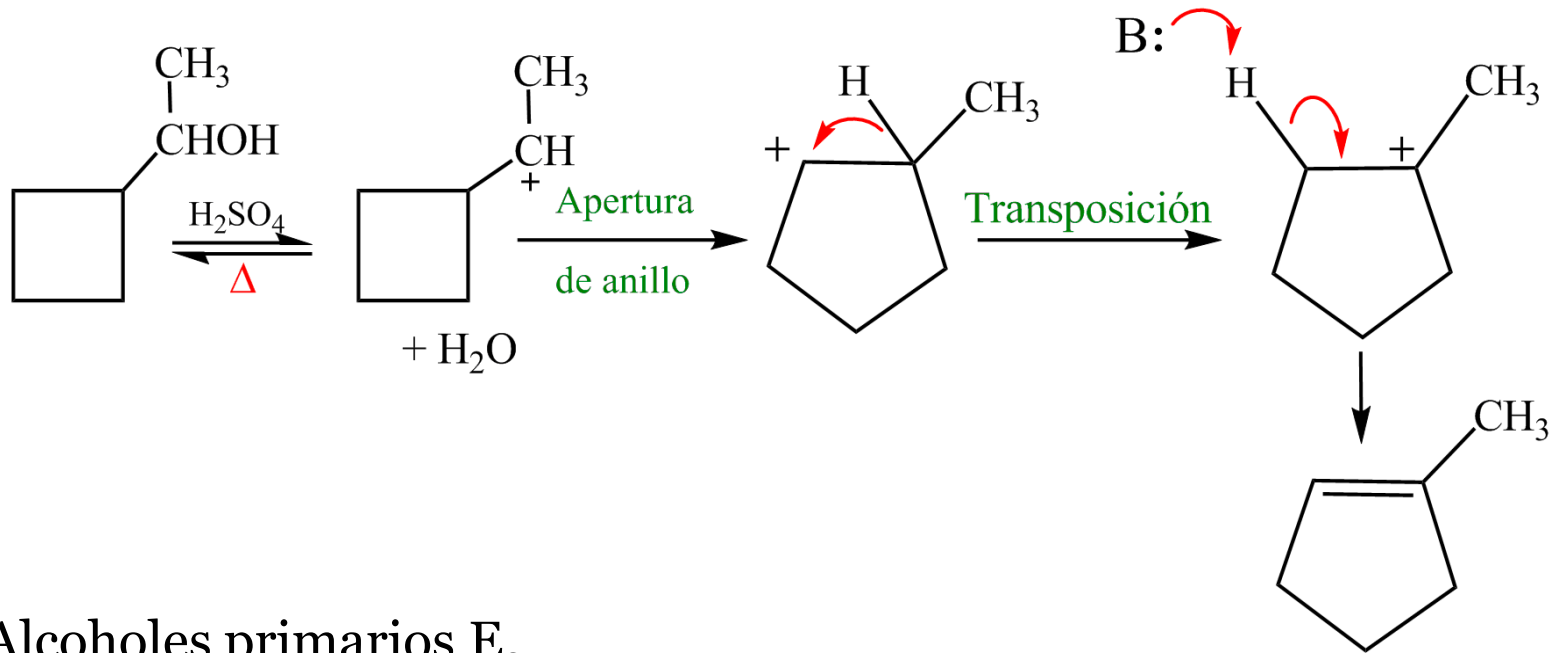


Deshidratación de alcoholes

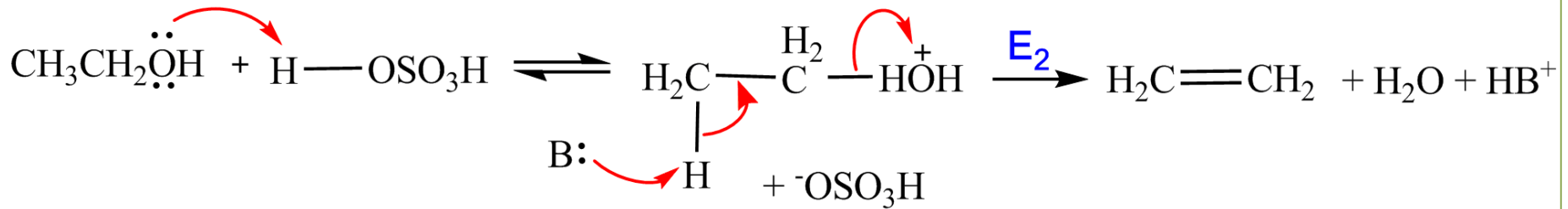
→ Alcoholes secundarios y terciarios:



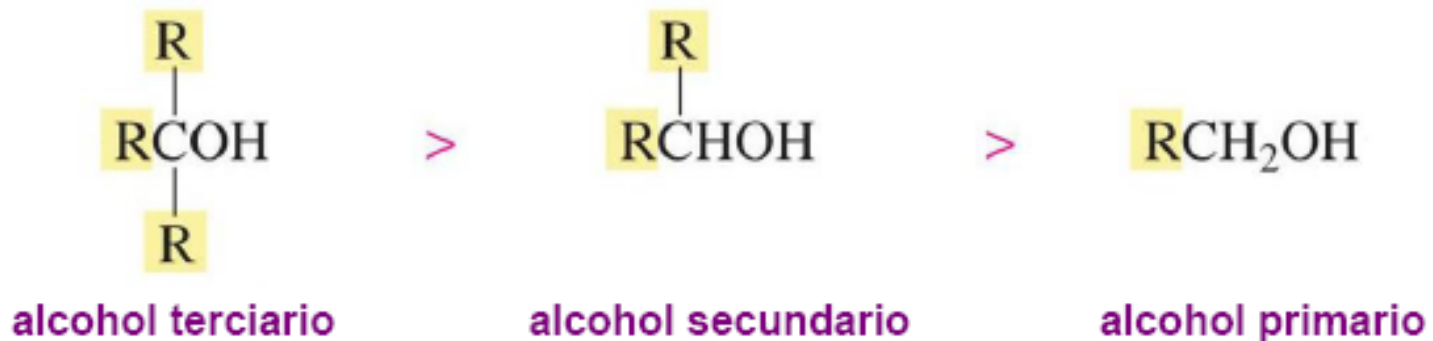
Deshidratación de alcoholes



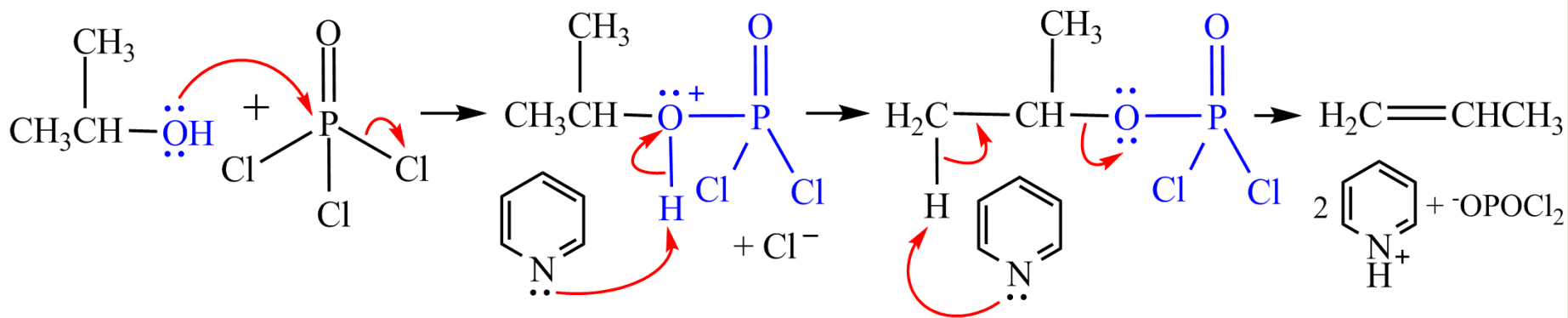
→ Alcoholes primarios E_2



Reacciones de eliminación de segundo orden E₂

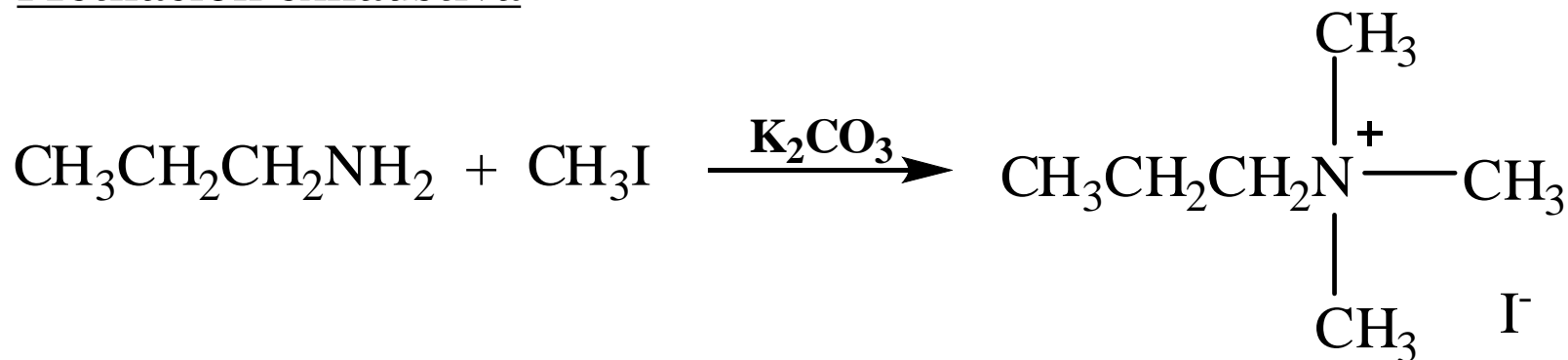


→ Alternativa deshidratación formal con POCl₃

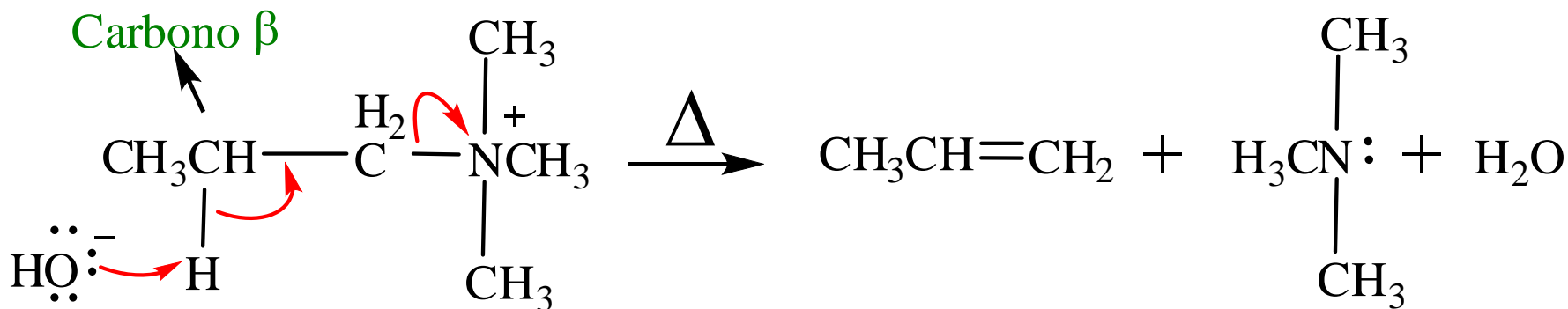


Aminas como grupo saliente. Eliminación Hoffman

→ Metilación exhaustiva

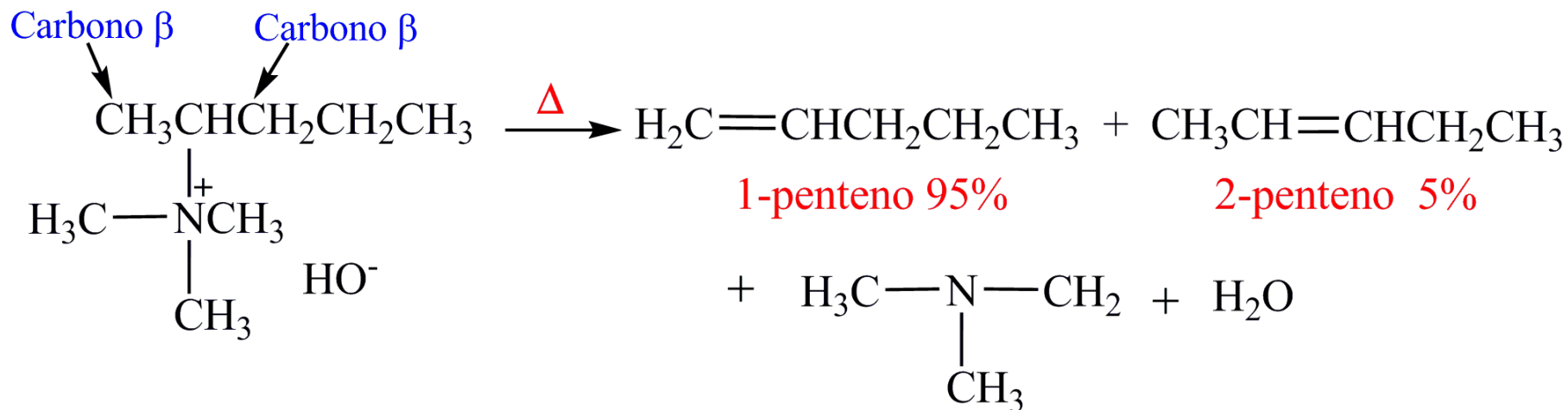


→ Eliminación E₂

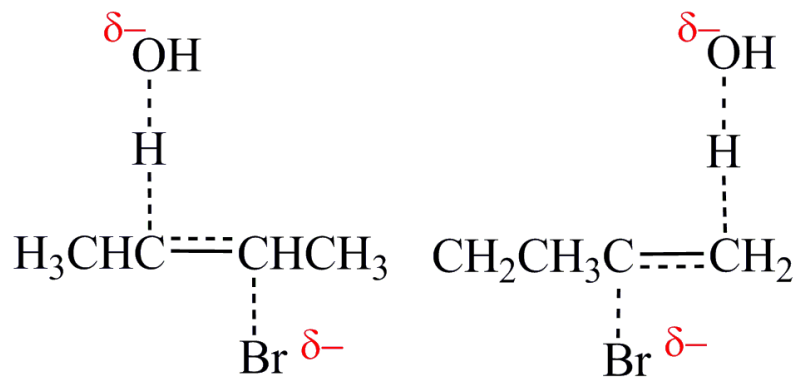


Aminas como grupo saliente. Eliminación Hoffman

a) Regioquímica



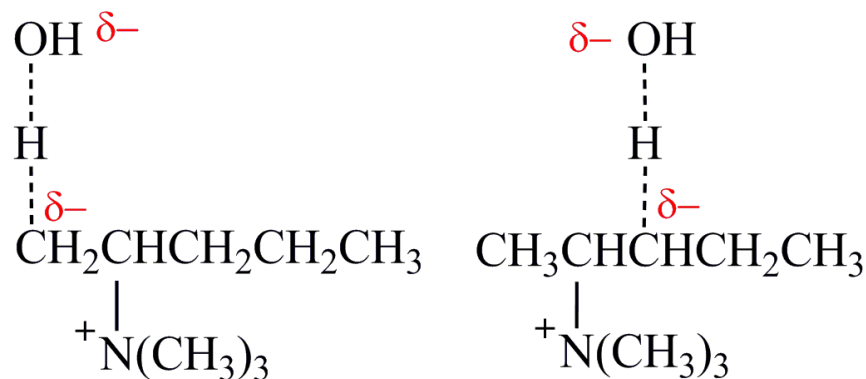
Estados de transición Zaitsev



Más estable

Menos estable

Estados de transición anti-Zaitsev

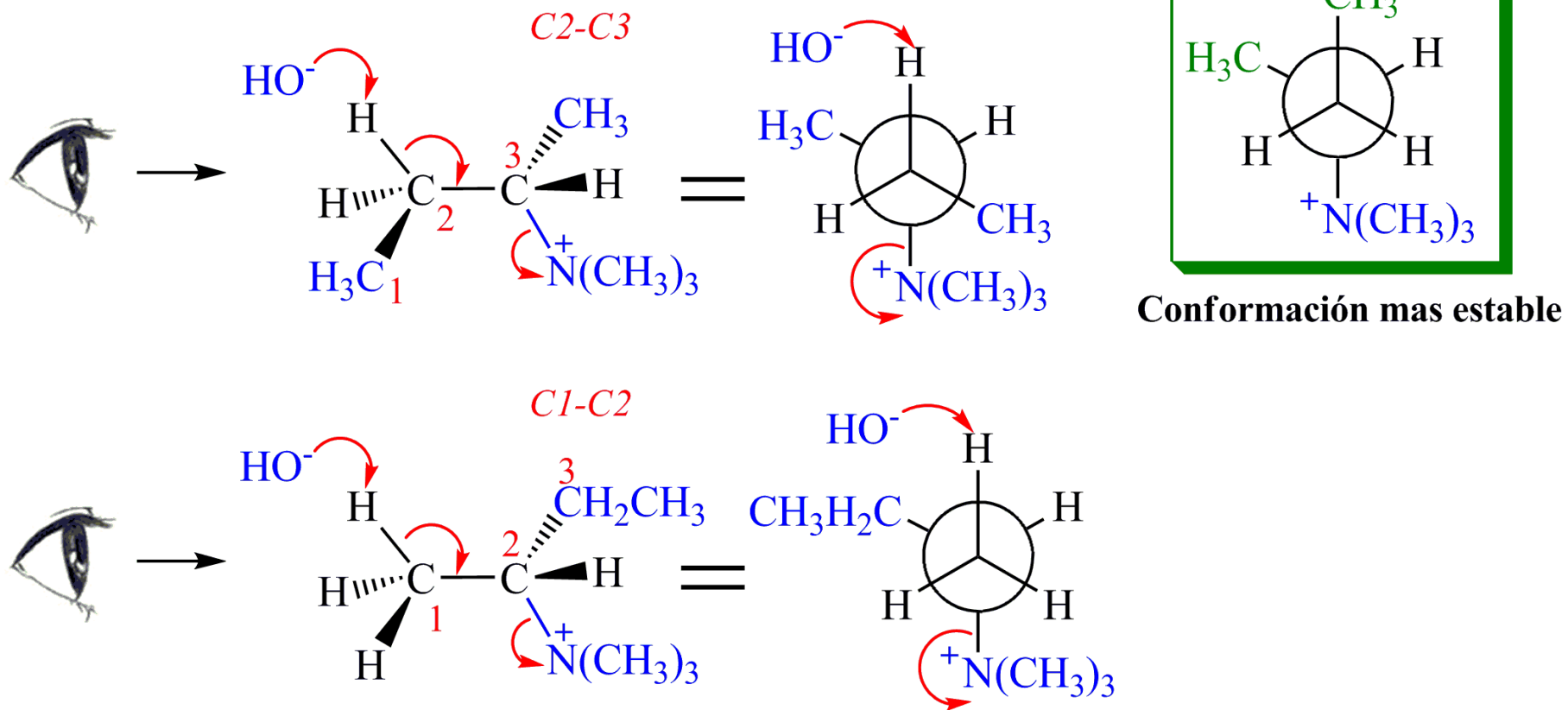


Más estable

Menos estable

Aminas como grupo saliente. Eliminación Hoffman

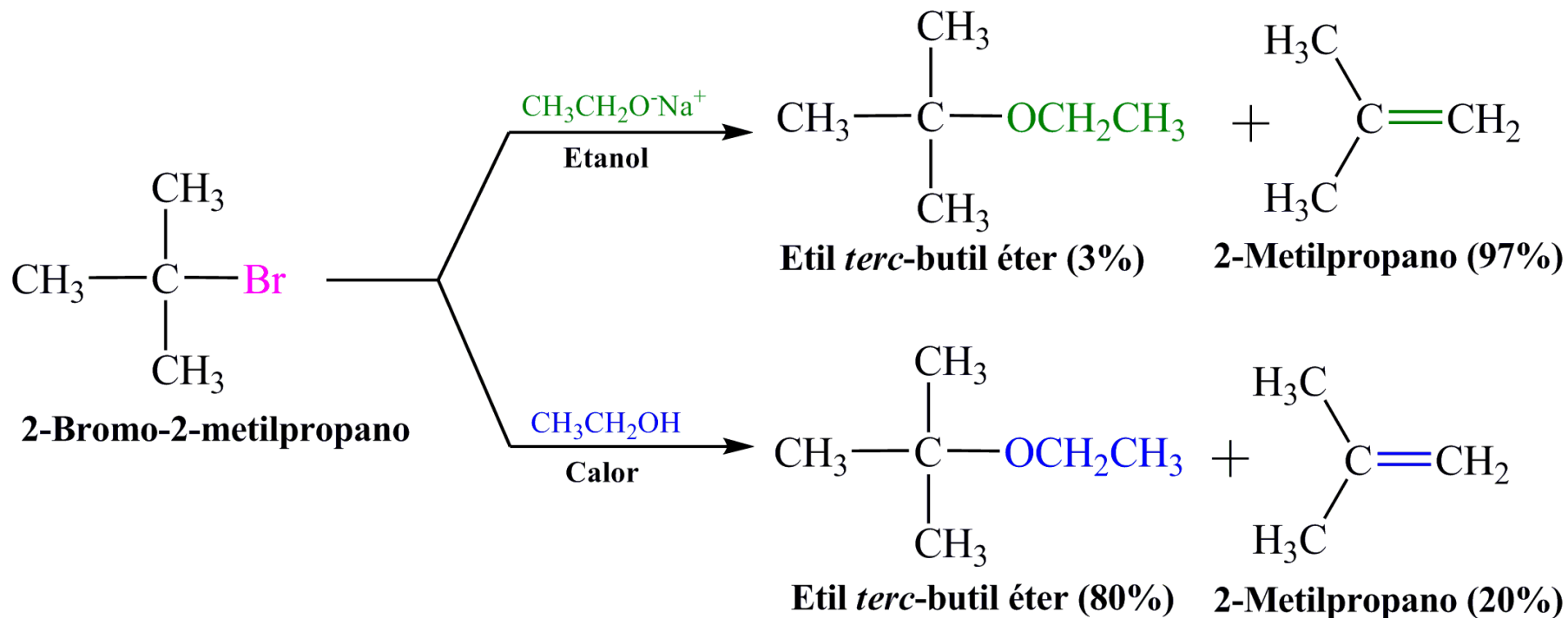
b) Factores estéricos de la Eliminación de Hoffman



Competición $SN_1 - E_1$

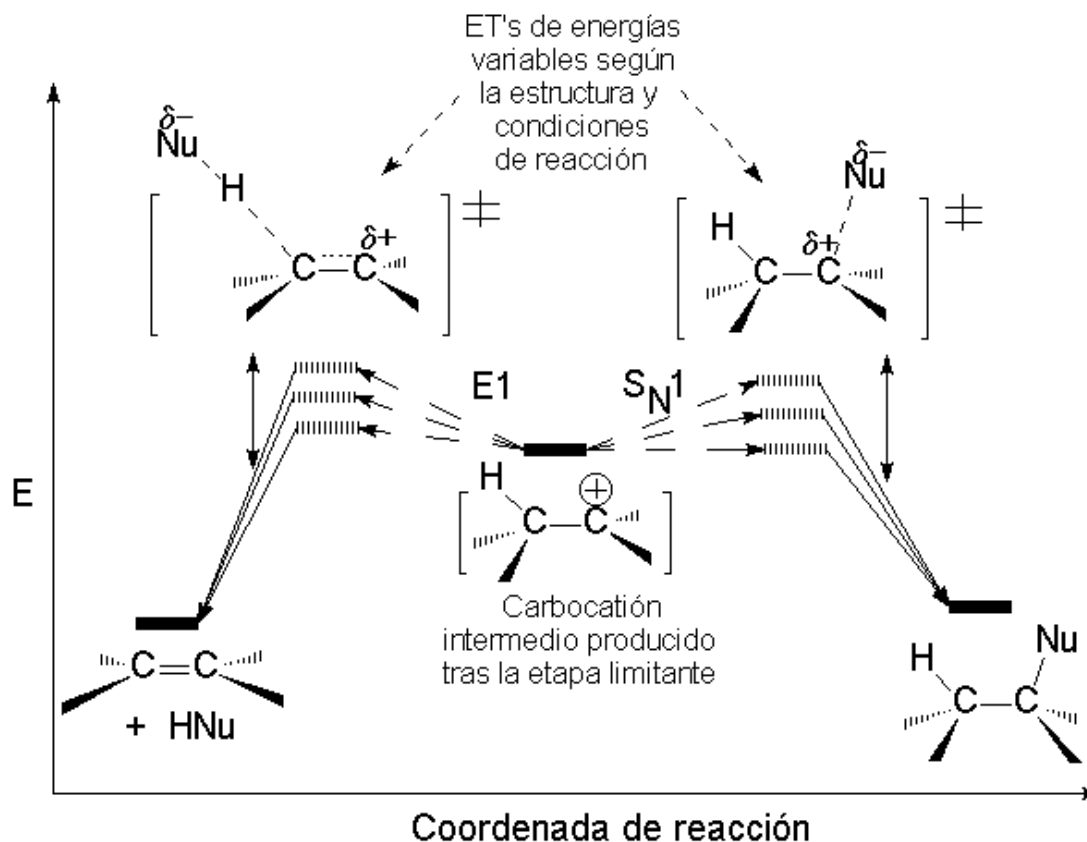
Reglas generales

- Si el disolvente es polar y el nucleófilo es débilmente básico la sustitución SN_1 es favorita;
- A bajas temperaturas la sustitución SN_1 es favorita;
- A altas temperaturas la eliminación E_1 es favorita.



Competición $SN_1 - E_1$

→ Evoluciones posibles del carbocatión

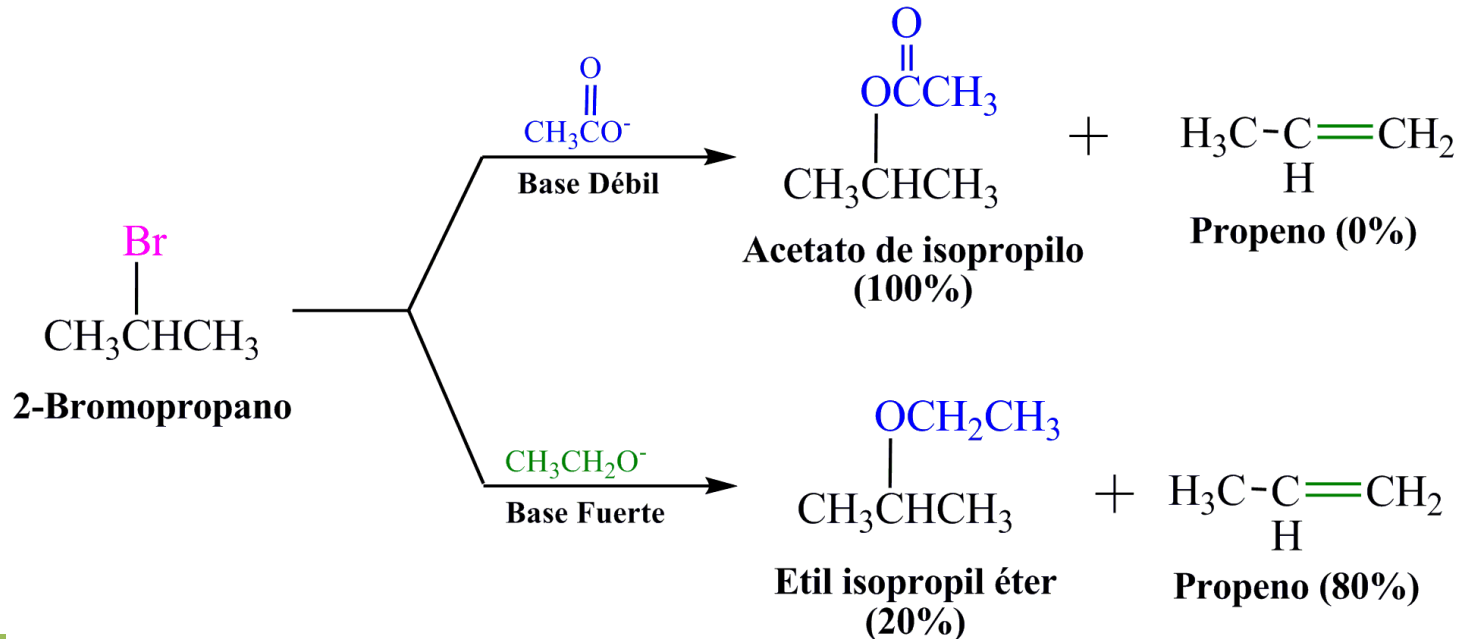


- La proporción entre sustitución y eliminación no depende del grupo saliente porque el carbocatión formado es el mismo, pero sí de la relación basicidad-nucleofilia de la base-nucleófilo atacante.

Competición $SN_2 - E_2$

Reglas generales

- Si R_1 y R_2 son voluminosos, la descompresión estérica favorece la eliminación E_2 ;
- Si R es atrayentes de electrones, el hidrógeno en posición α es más ácido (fácil de arrancar) la eliminación E_2 es favorita;
- Si la base es fuerte E_2 es favorita y al contrario si la base es débil (o el nucleófilo fuerte) SN_2 es el mecanismo favorito;
- La dispersión de cargas es más importante en E_2 que en SN_2 . El estado de transición SN_2 estará mejor solvatado con los disolventes polares y por lo tanto favorecido.



	S_N2	S_N1	E2	E1
Sustrato	Carbono primario, alílico, benzílico	Carbono terciario, algunos carbonos secundarios, alílico, benzílico	Cualquiere sustrato con un grupo saliente	Carbono terciario, algunos carbonos secundarios, alílico, benzílico
Nucleófilo	Requiere un buen nucleófilo	Cualquier Nucleófilo	Base fuerte (OH ⁻ , OR ⁻ , NR ₂ ⁻)	Si no hay ni nucleófilo ni base fuertes
Grupo saliente	Requiere un buen grupo saliente	Requiere un muy bueno grupo saliente	Requiere un grupo saliente (puede que no sea bueno)	Requiere un buen grupo saliente
Disolvente	Más rápido en disolvente aprótico polar	Requiere disolventes próticos para estabilizar el carbocation	El disolvente tiene menos efecto	Requiere disolventes próticos para estabilizar el carbocación.
Velocidad	Rápida	Lenta	Rápida	Muy lenta (tiene lugar cuando las demás reacciones no pueden tener lugar).
Competición	E2 si el nucleófilo es muy básico; S _N 1 si el sustrato es un carbono secundario o si el nucleófilo es de fuerza moderada.	S _N 2 si el sustrato es un carbono primario ; E1 si el nucleófilo es de fuerza moderada o baja.	S _N 2 si la base es un buen nucleófilo.	S _N 1 si el nucleófilo es de fuerza moderada o baja