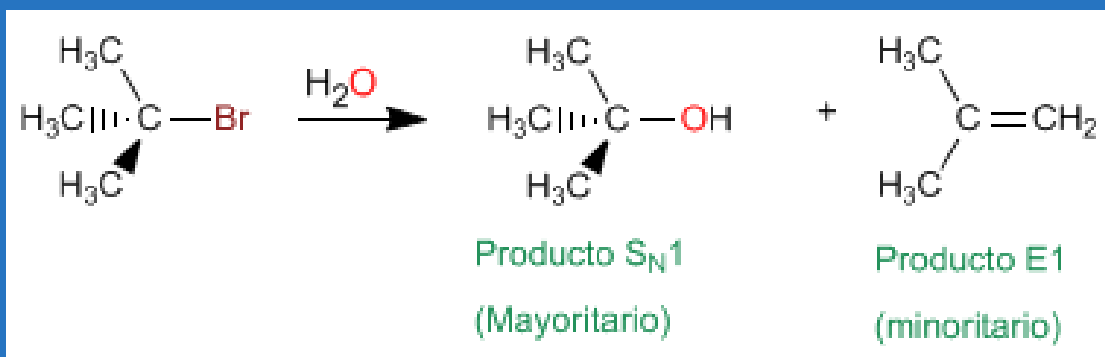




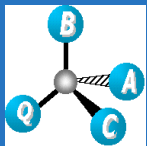
República Bolivariana de Venezuela  
Ministerio del Poder Popular para la Educación  
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"  
Departamento de Ciencias  
Cátedra: Química Orgánica  
5° Año



# Tema XI: Reacciones de Eliminación Parte II

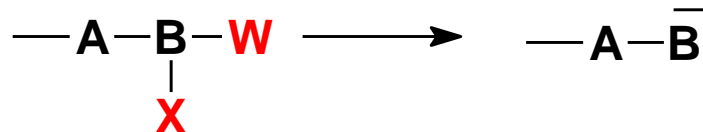


Prof. Luis E. Aguilar R.

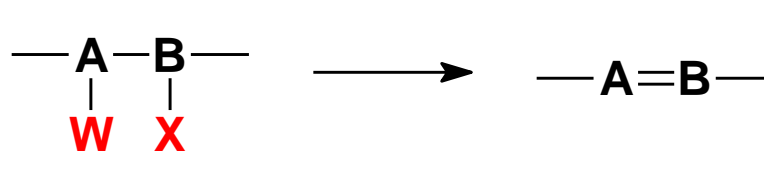


# ELIMINACIONES CONCEPTOS

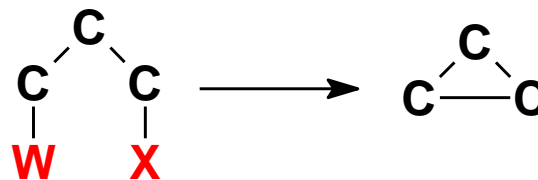
**Eliminaciones  $\alpha$**



**Eliminaciones  $\beta$**

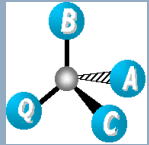


**Eliminaciones  $\gamma$**



**Eliminaciones en disolución**

**Eliminaciones pirolíticas**



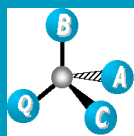
# ELIMINACIONES CONCEPTOS

Contenido:



**Eliminaciones en disolución**

**Eliminaciones pirolíticas**



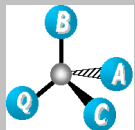
# Eliminaciones en disolución



**Mecanismos**

**Orientación**

**Reactividad**

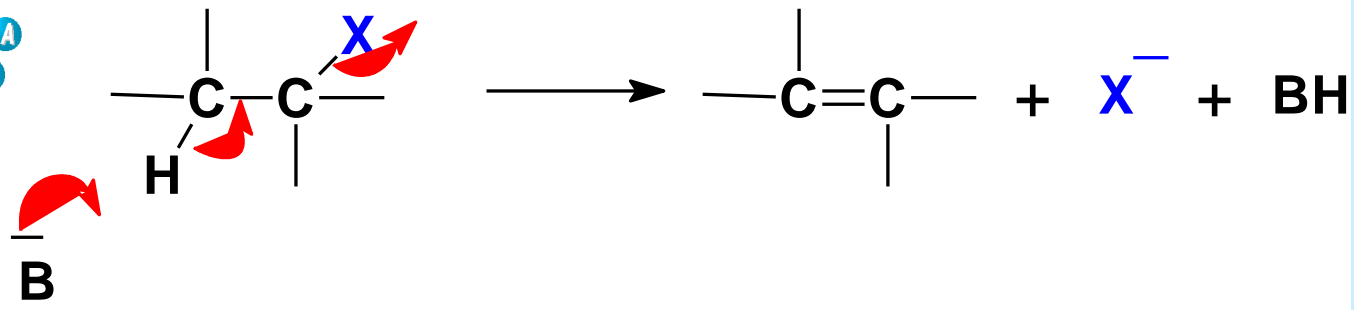
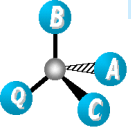


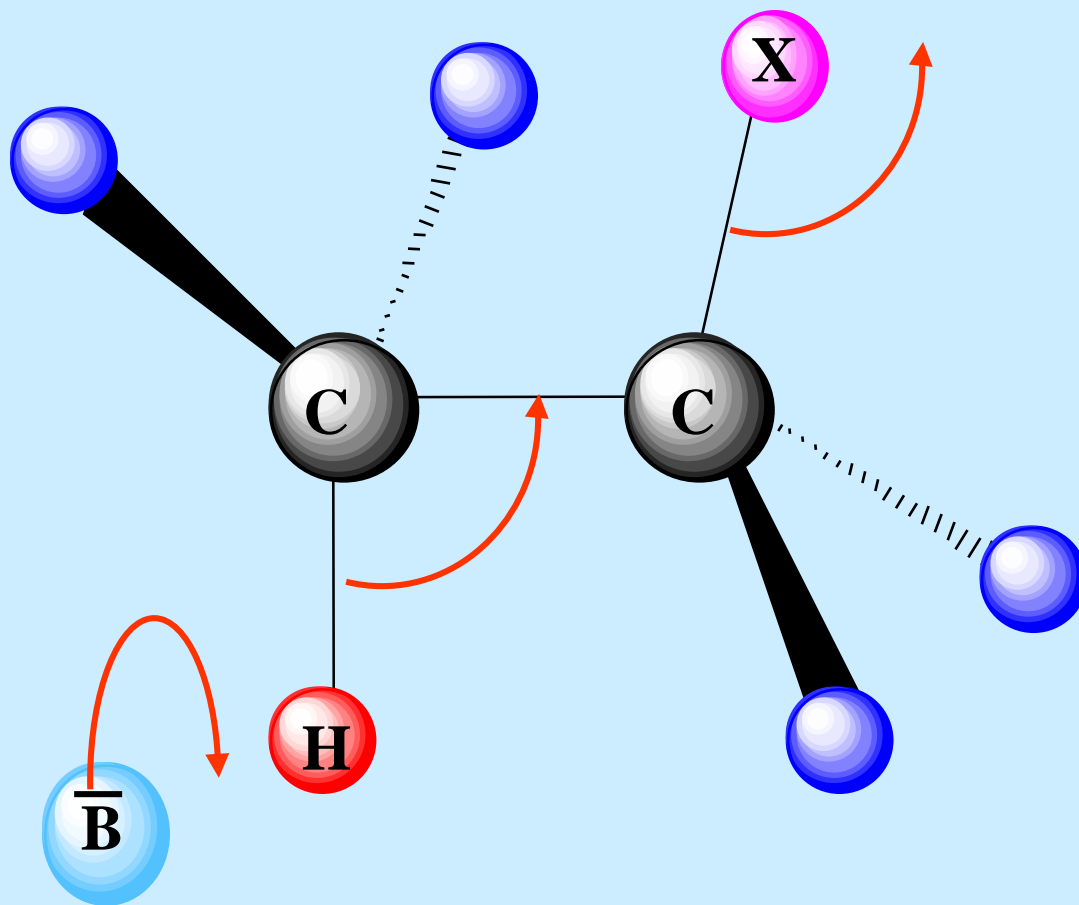
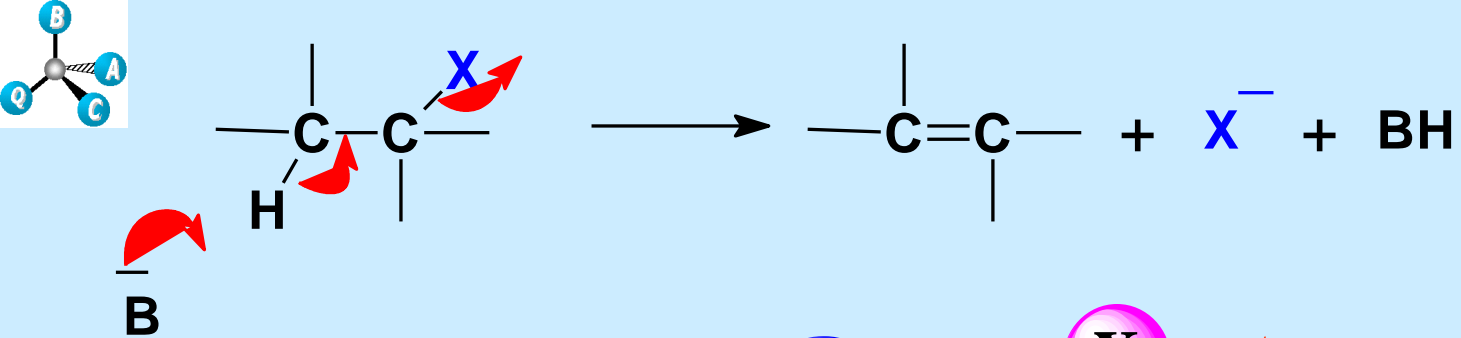
# Mecanismos

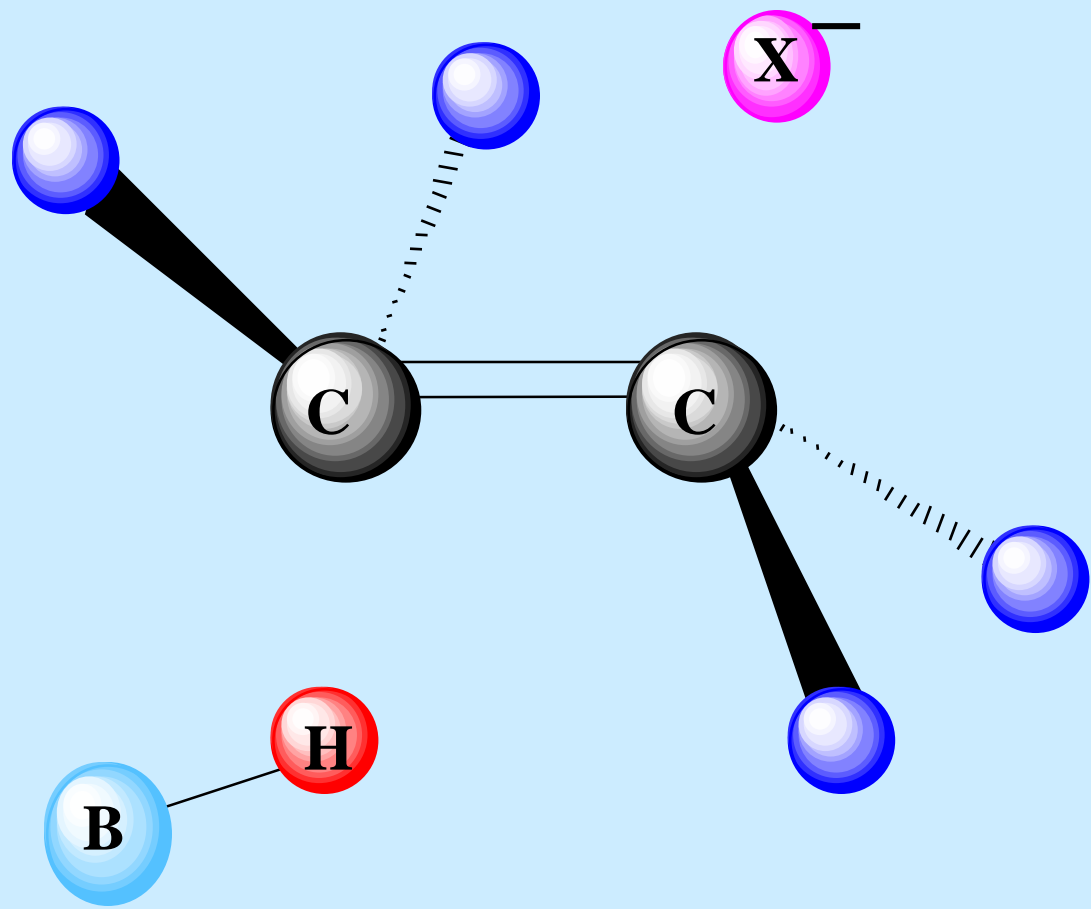
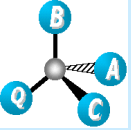
**Mecanismo E2**

**Mecanismo E1**

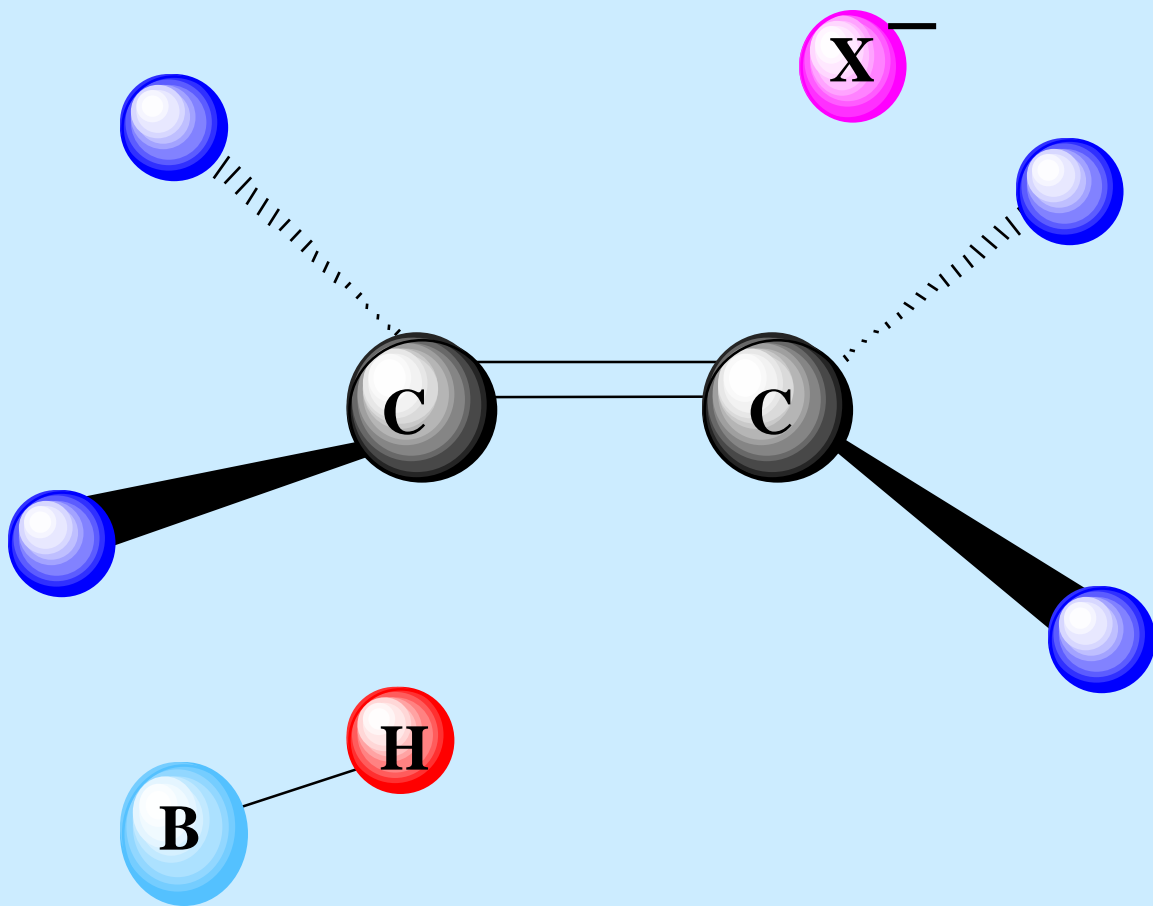
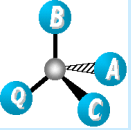
**Mecanismo E1cB**

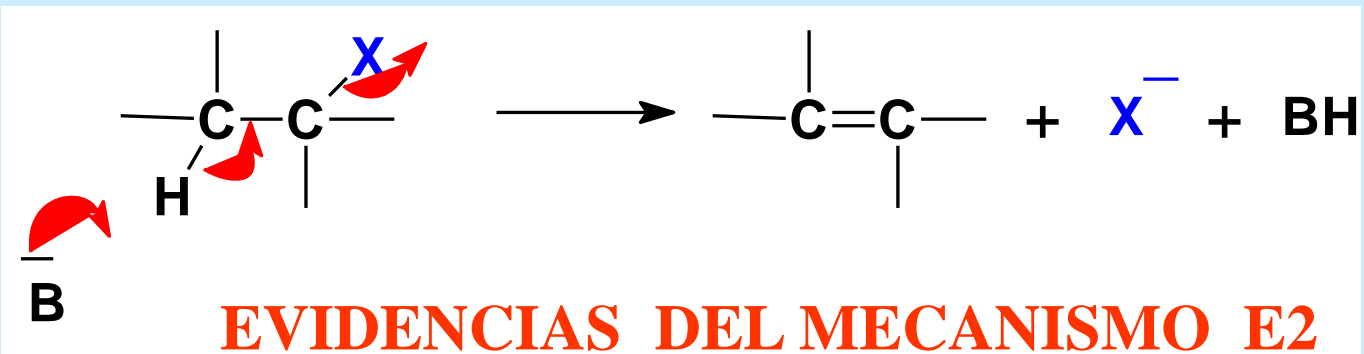
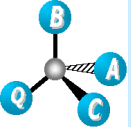






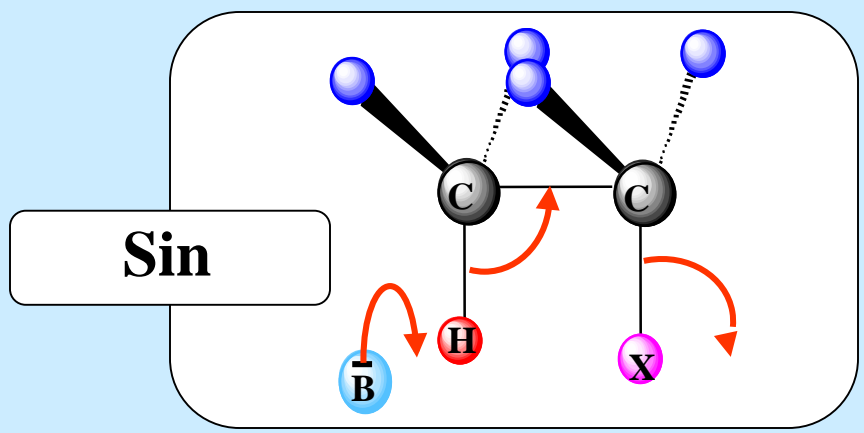
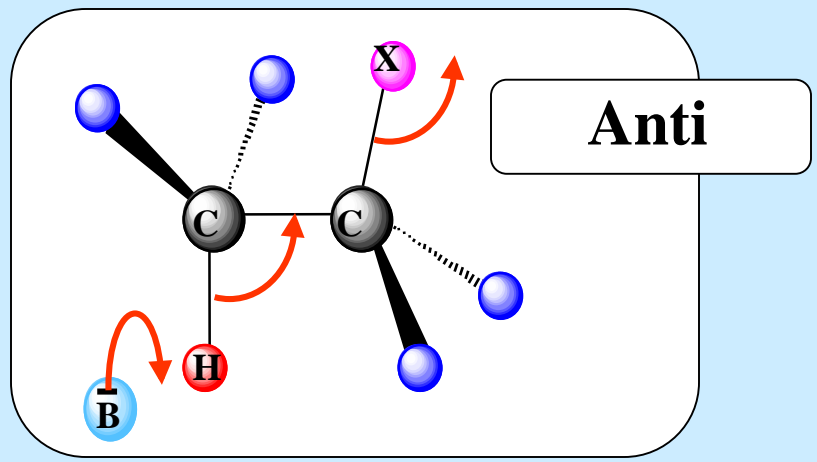


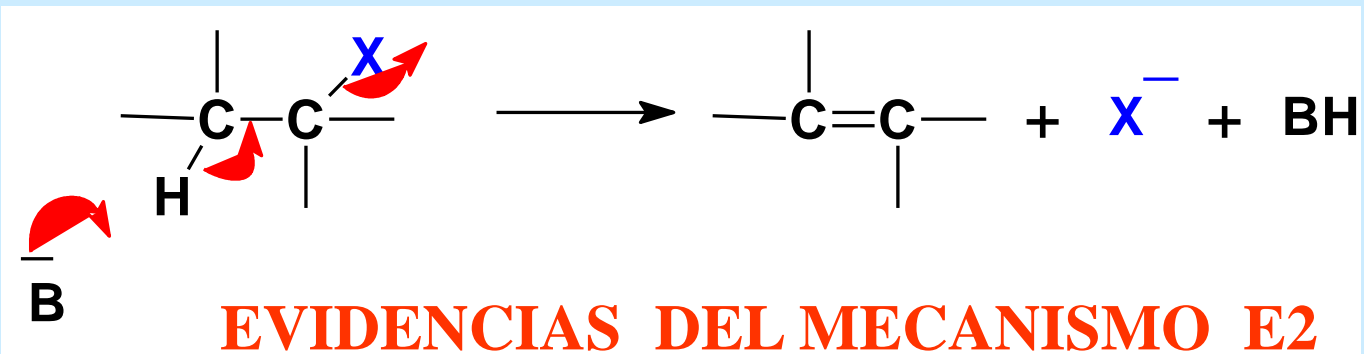
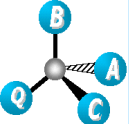




- Cinética de segundo orden
- Efecto isotópico en el H
- Estereoquímica

- Requiere planaridad
- Favorecido Anti





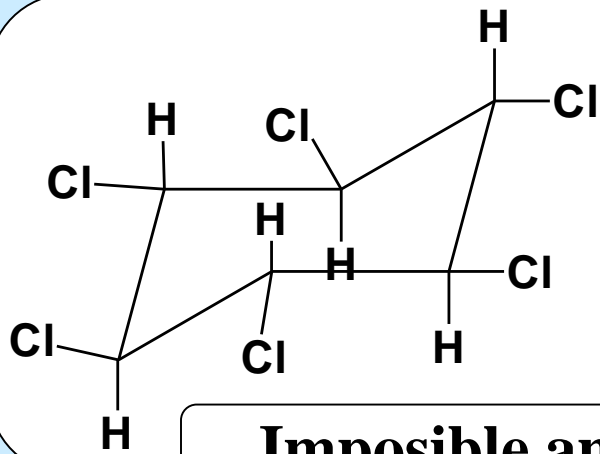
**Cinética de segundo orden**

**Efecto isotópico en el H**

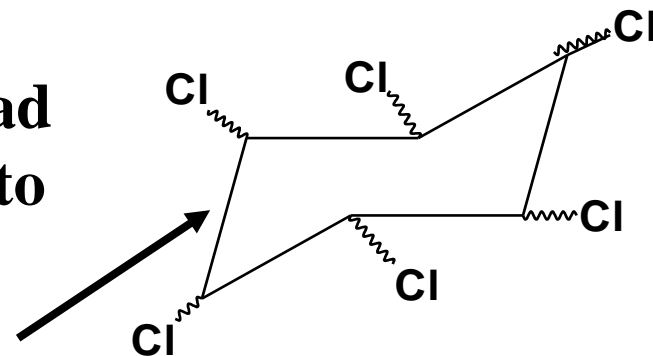
**Estereoquímica**

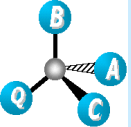
**Requiere planaridad**

**Favorecido Anti**

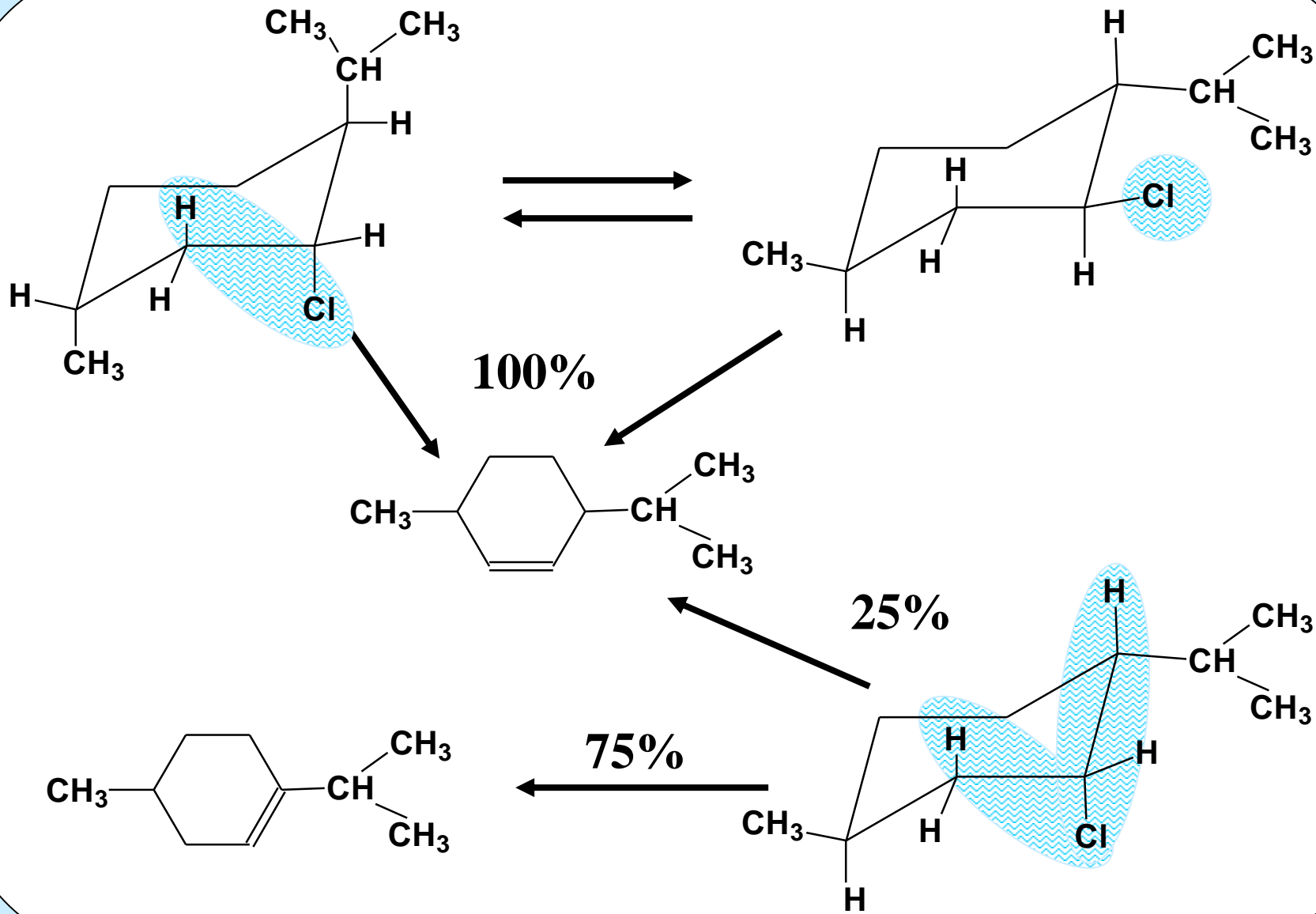


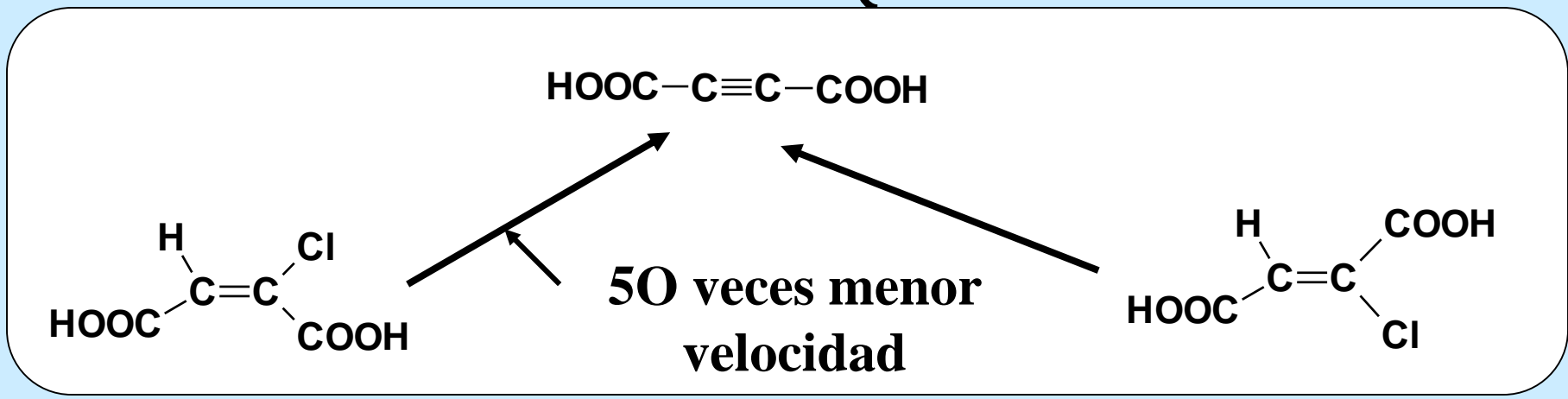
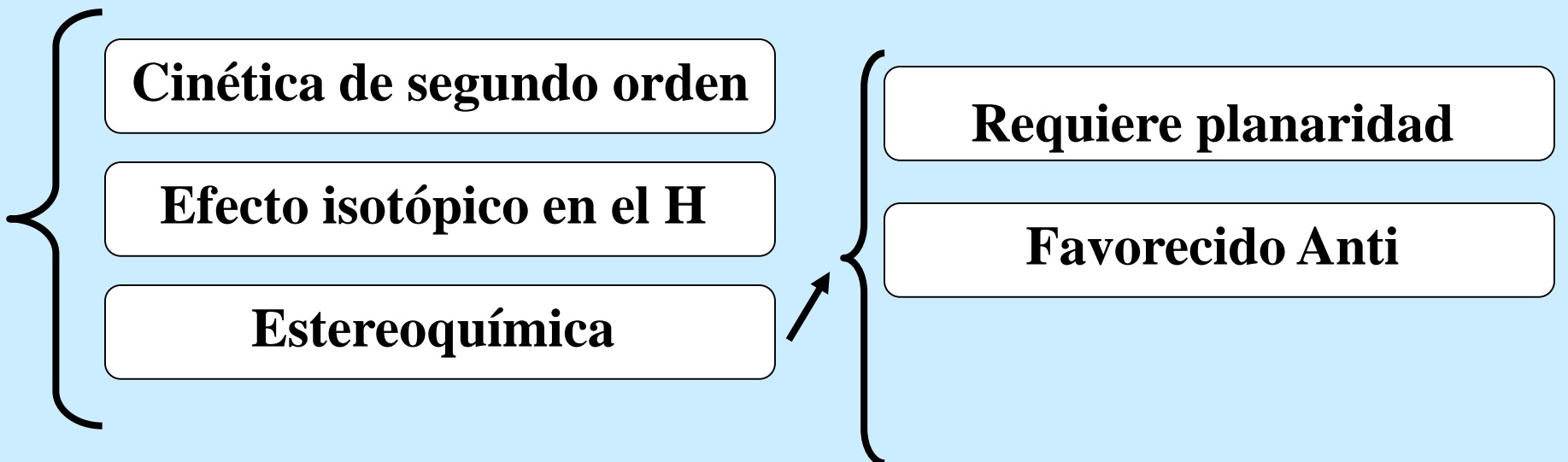
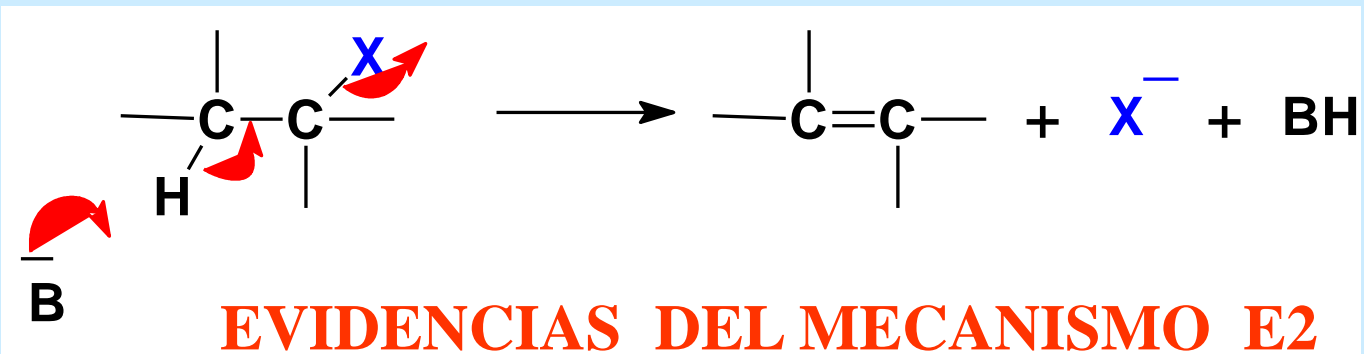
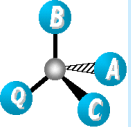
**7.000 veces  
menor velocidad  
que el más lento  
de los otros  
isómeros de**

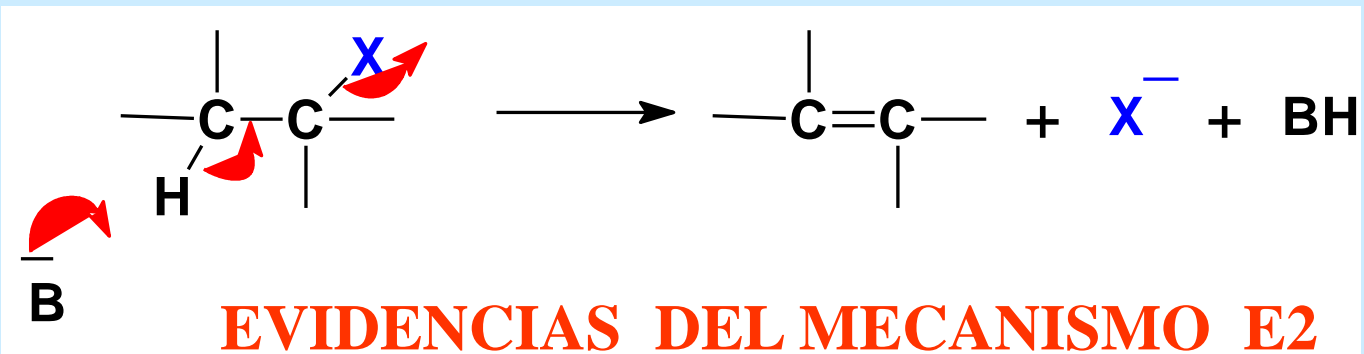
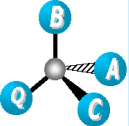




# Favorecido Anti







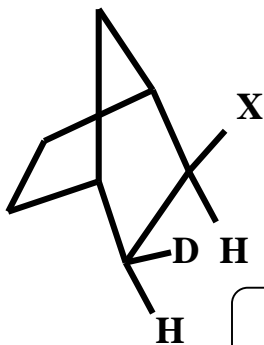
**Cinética de segundo orden**

**Efecto isotópico en el H**

**Estereoquímica**

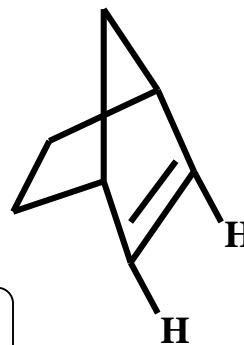
**Requiere planaridad**

**Favorecido Anti**

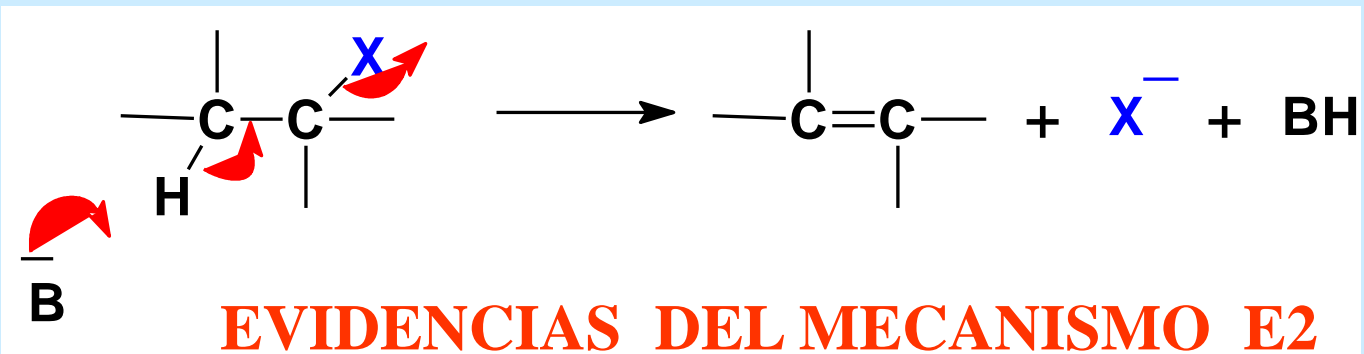
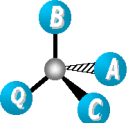


**Menor  
velocidad**

**Imposible anti**



**94%**



**Cinética de segundo orden**

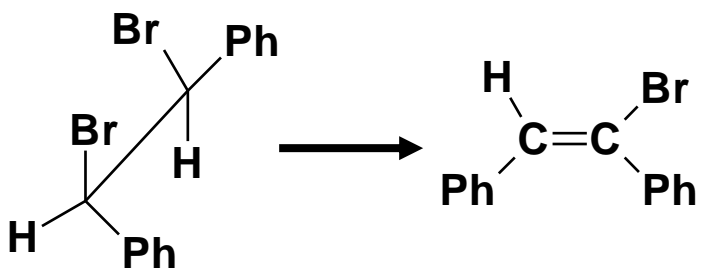
**Efecto isotópico en el H**

**Estereoquímica**

**Requiere planaridad**

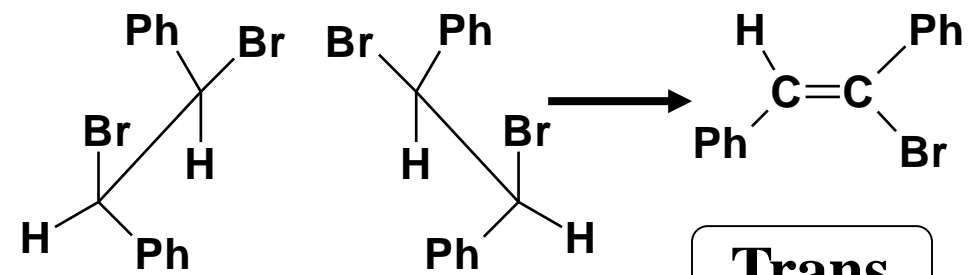
**Favorecido Anti**

**Isómeros formados**



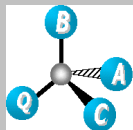
**Meso**

**Cis**



**Par dl**

**Trans**



# Mecanismos

**Mecanismo E2**

**Mecanismo E1**

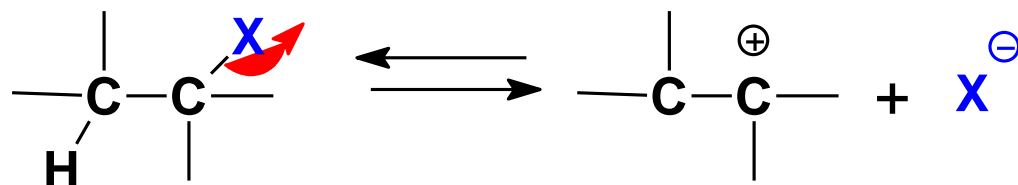
**Mecanismo E1cB**

**Espectro E1-E2-E1cB**

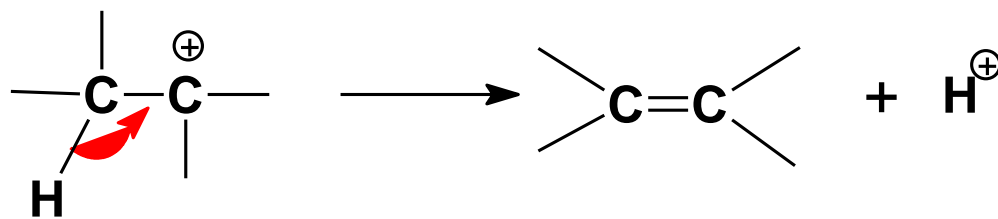


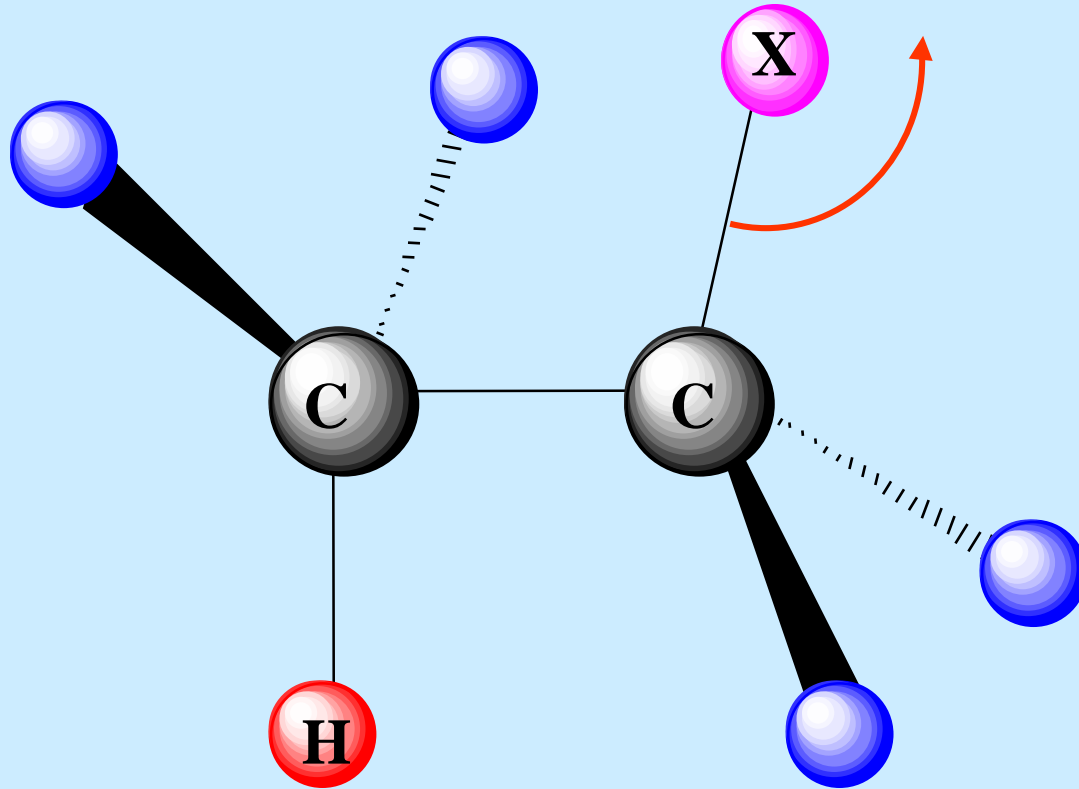
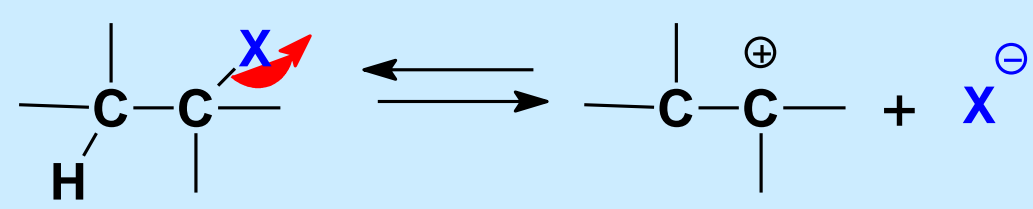


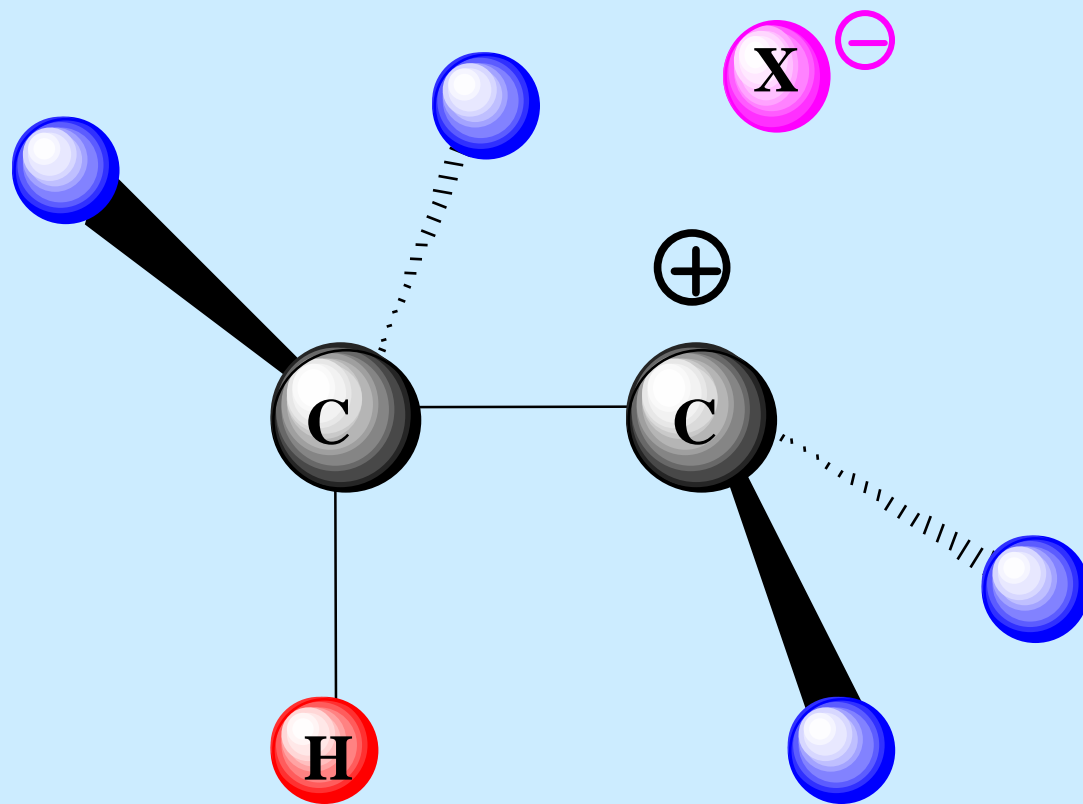
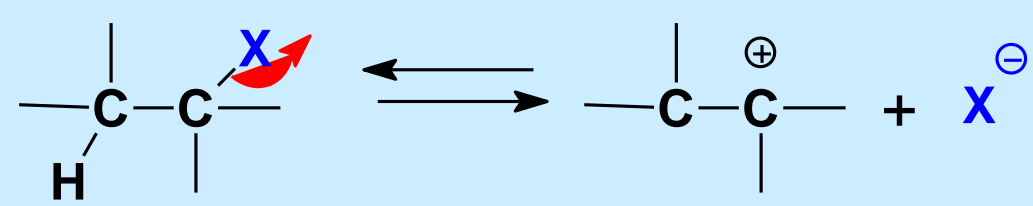
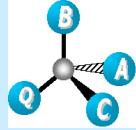
## Primera etapa lenta

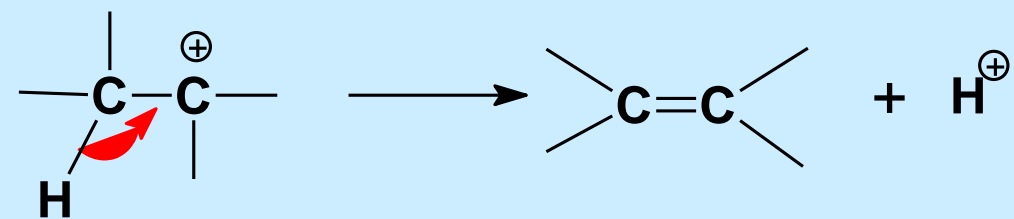
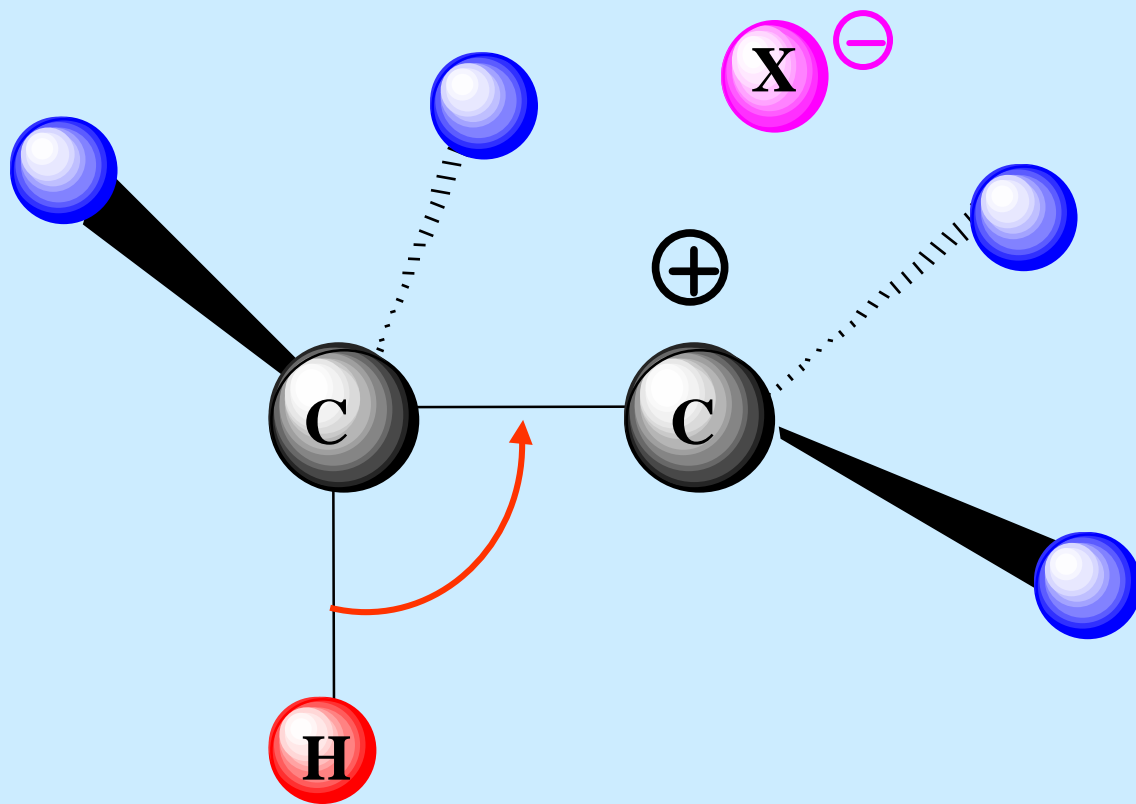
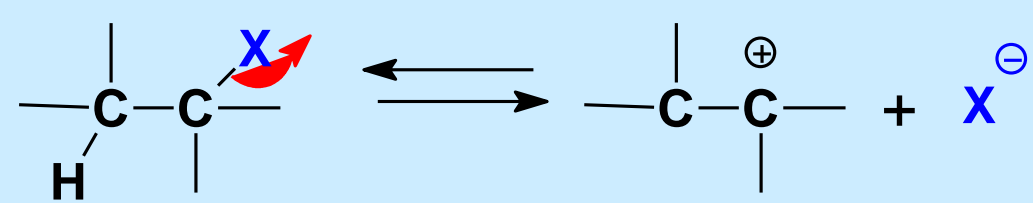
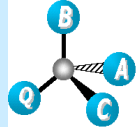


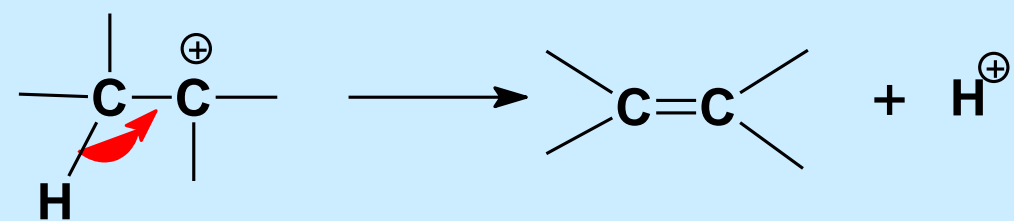
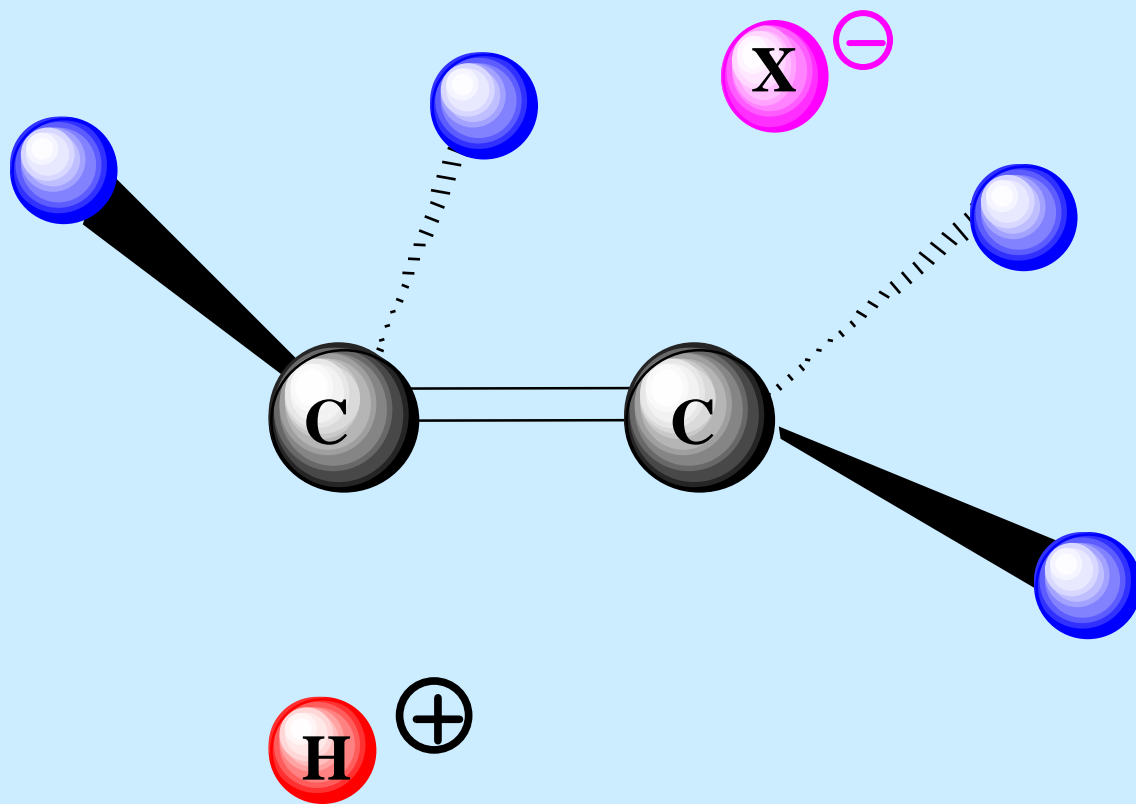
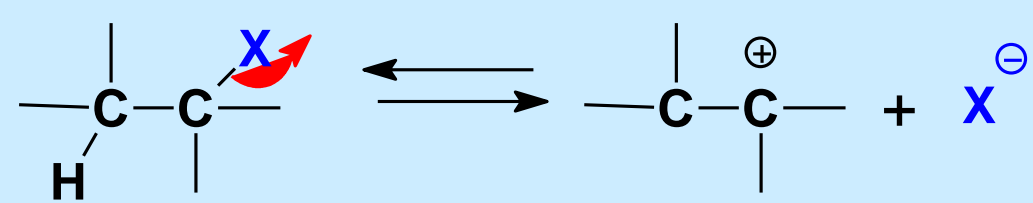
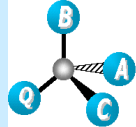
## Segunda etapa rápida

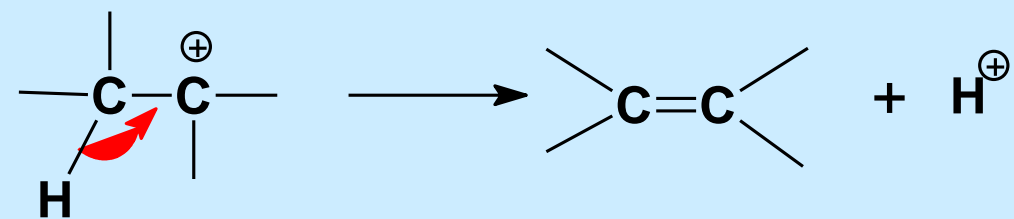
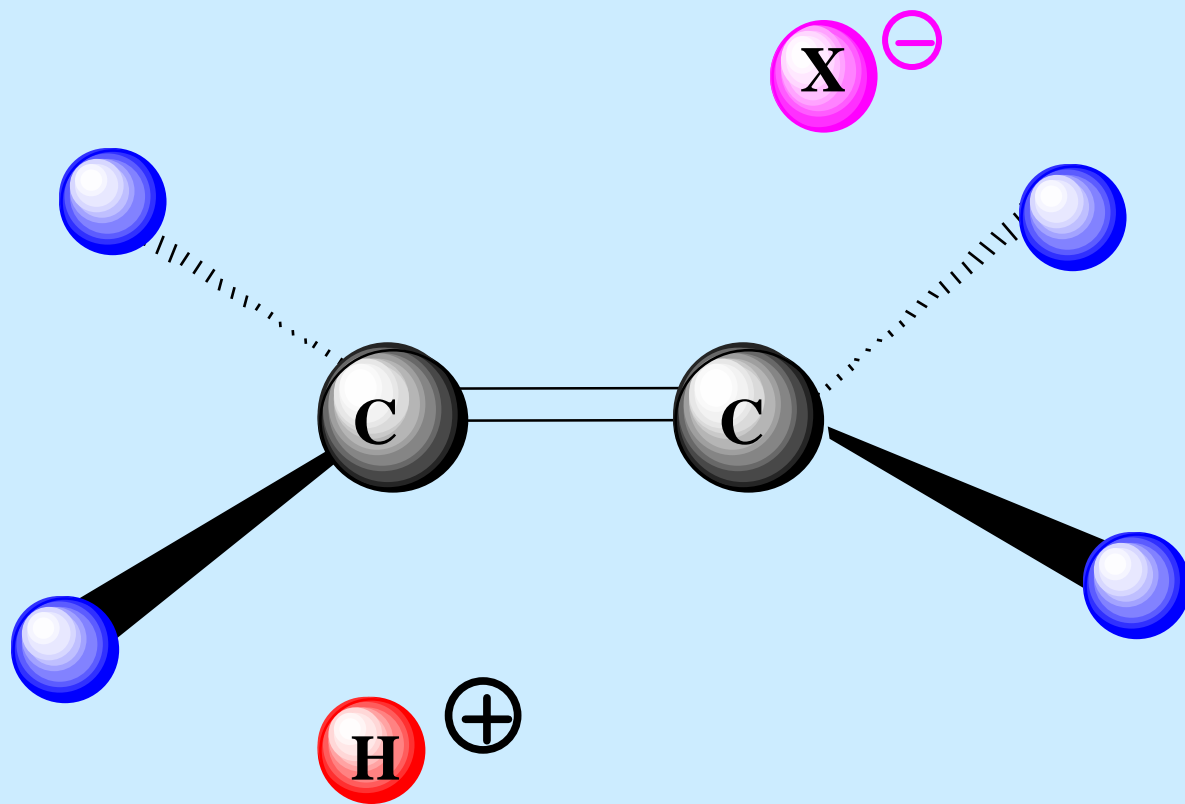
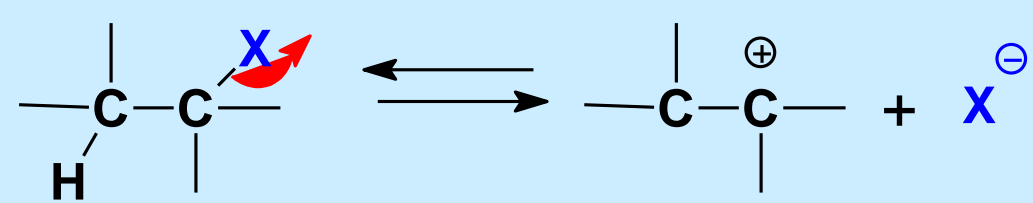
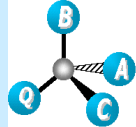






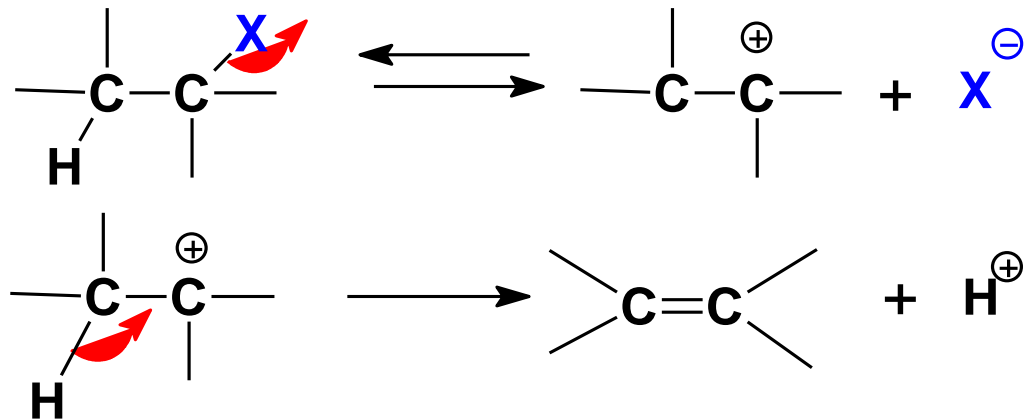








## EVIDENCIAS DEL MECANISMO E1



**Cinética de primer orden**

**No efecto isotópico en el H**

**Estereoquímica**

**Transposiciones**

**Para distintos X**

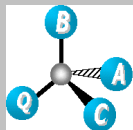
**Igual relación cis/trans**

**Cis o trans no depende del estereoisómero de partida**

**Distintas velocidades**

**Igual % de sustitución**

**Iguals productos de transposición**



# Mecanismos

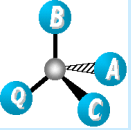
**Mecanismo E2**

**Mecanismo E1**

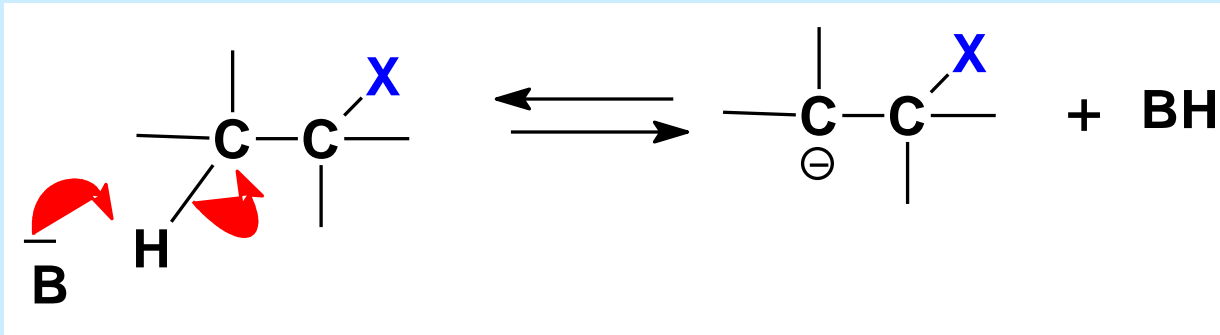
**Mecanismo E1cB**

**Espectro E1-E2-E1cB**

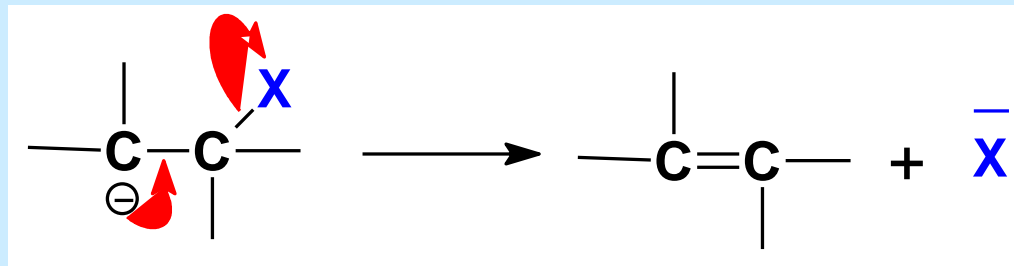


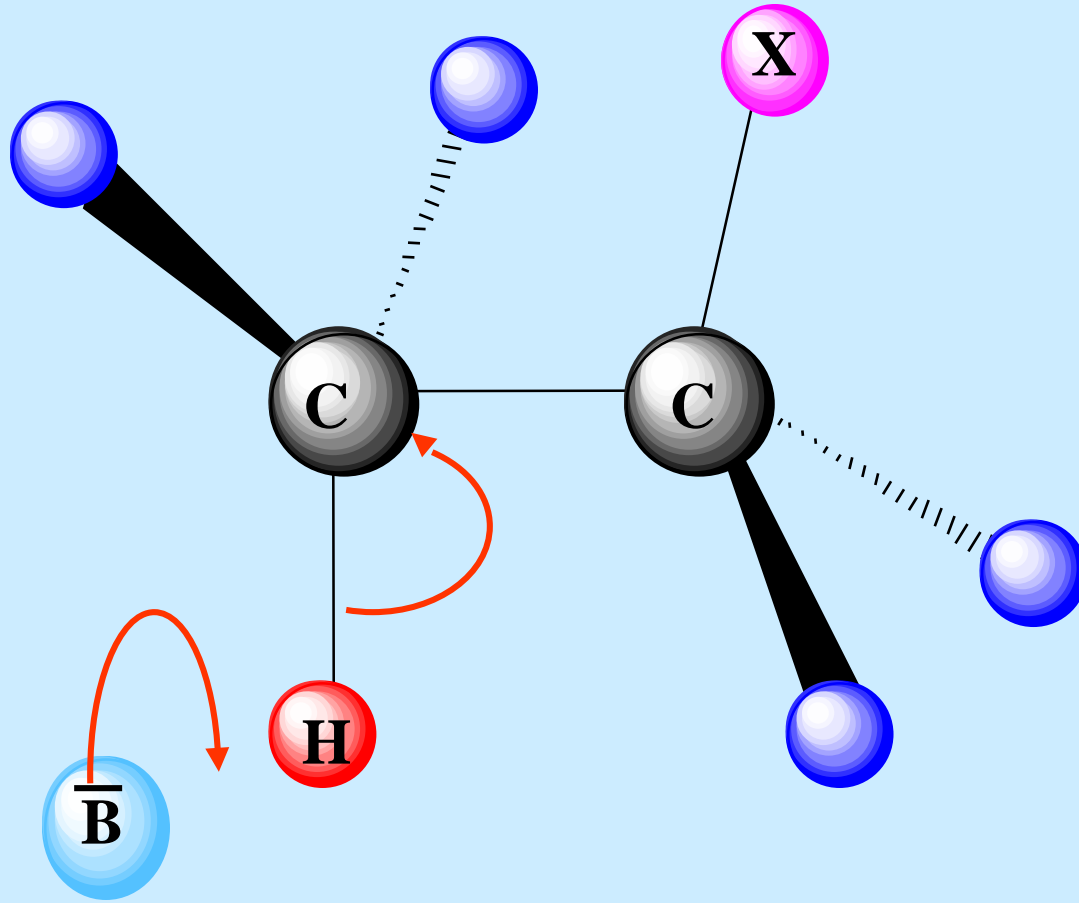
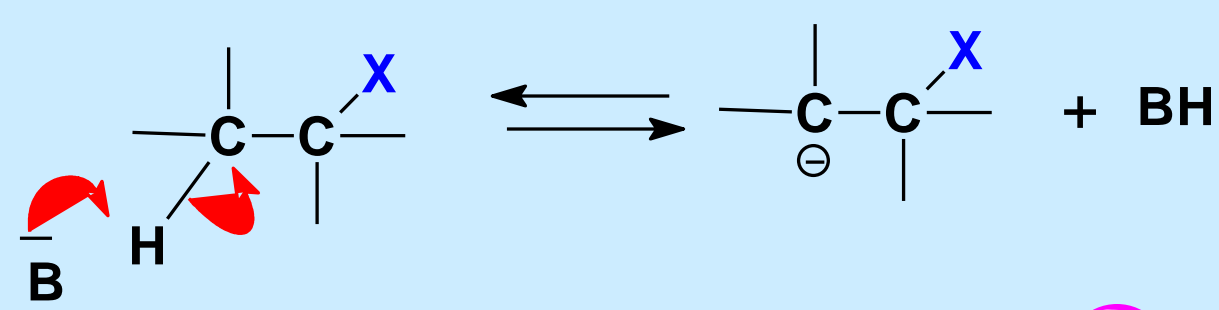


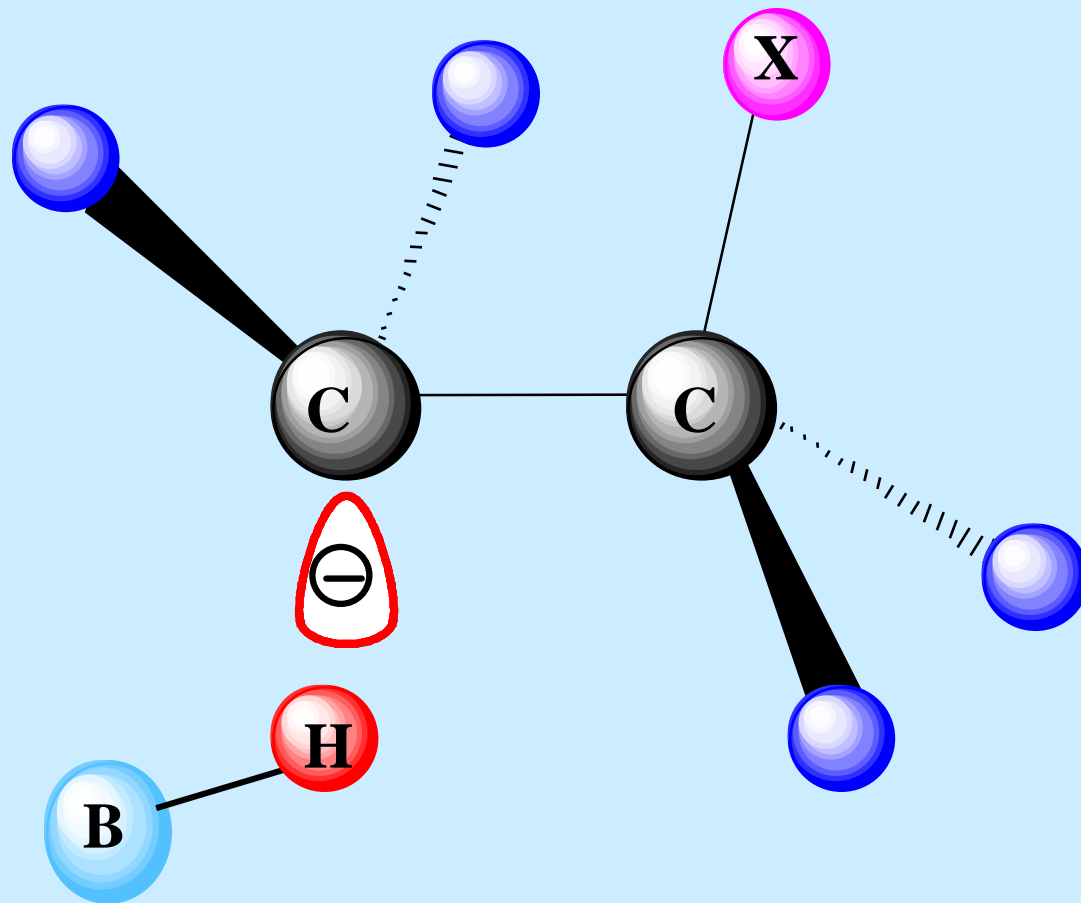
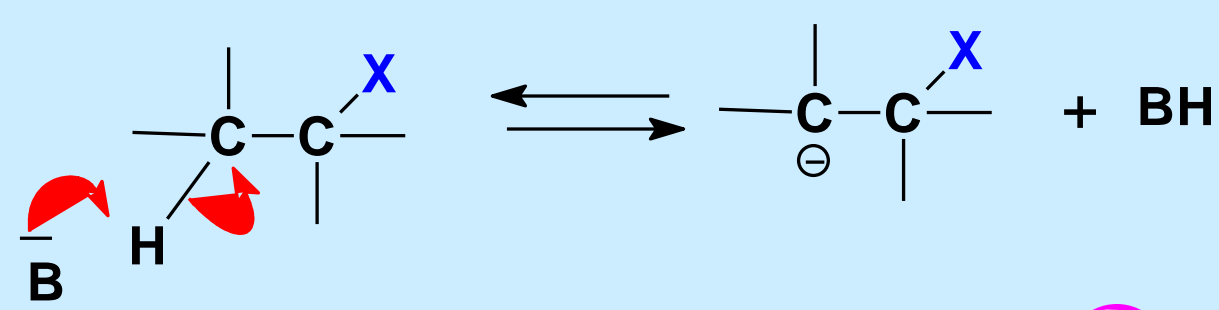
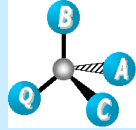
## Primera etapa lenta

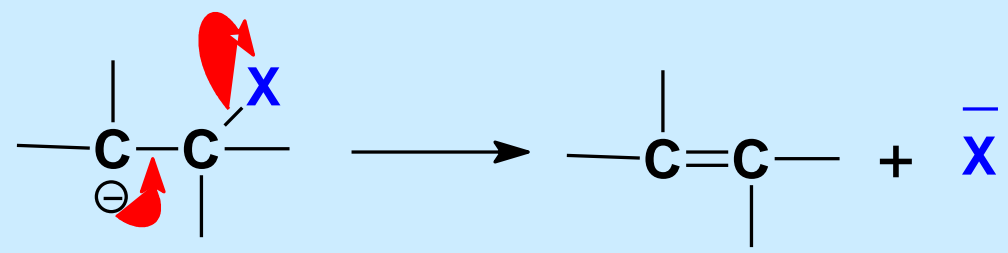
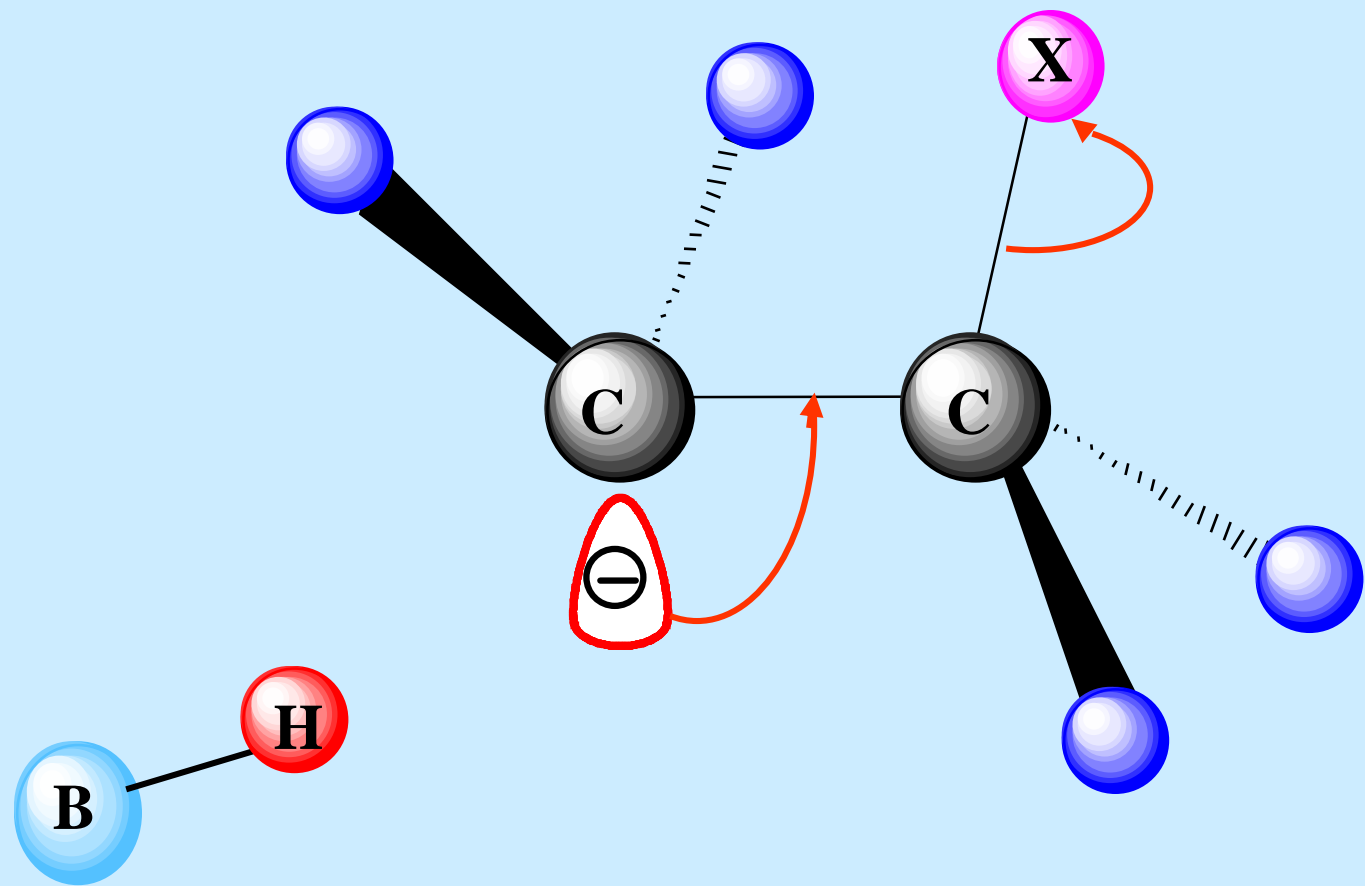
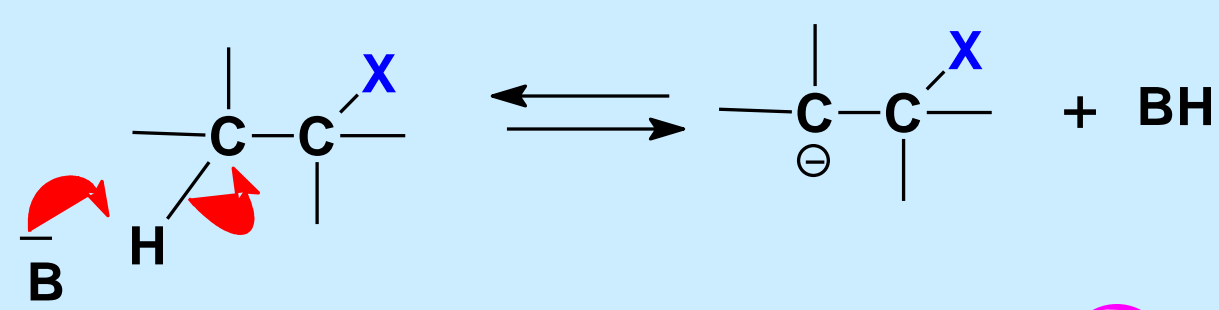
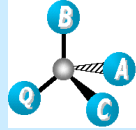


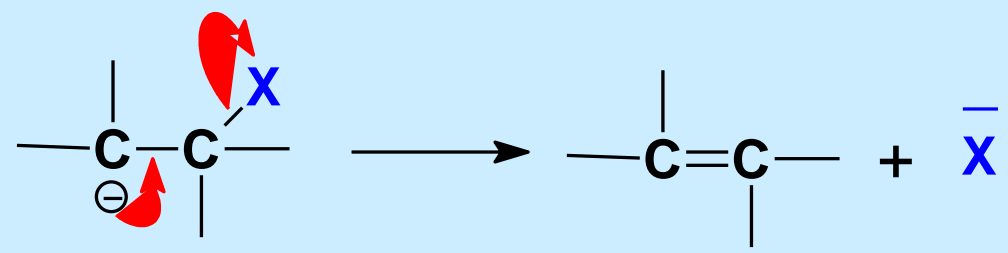
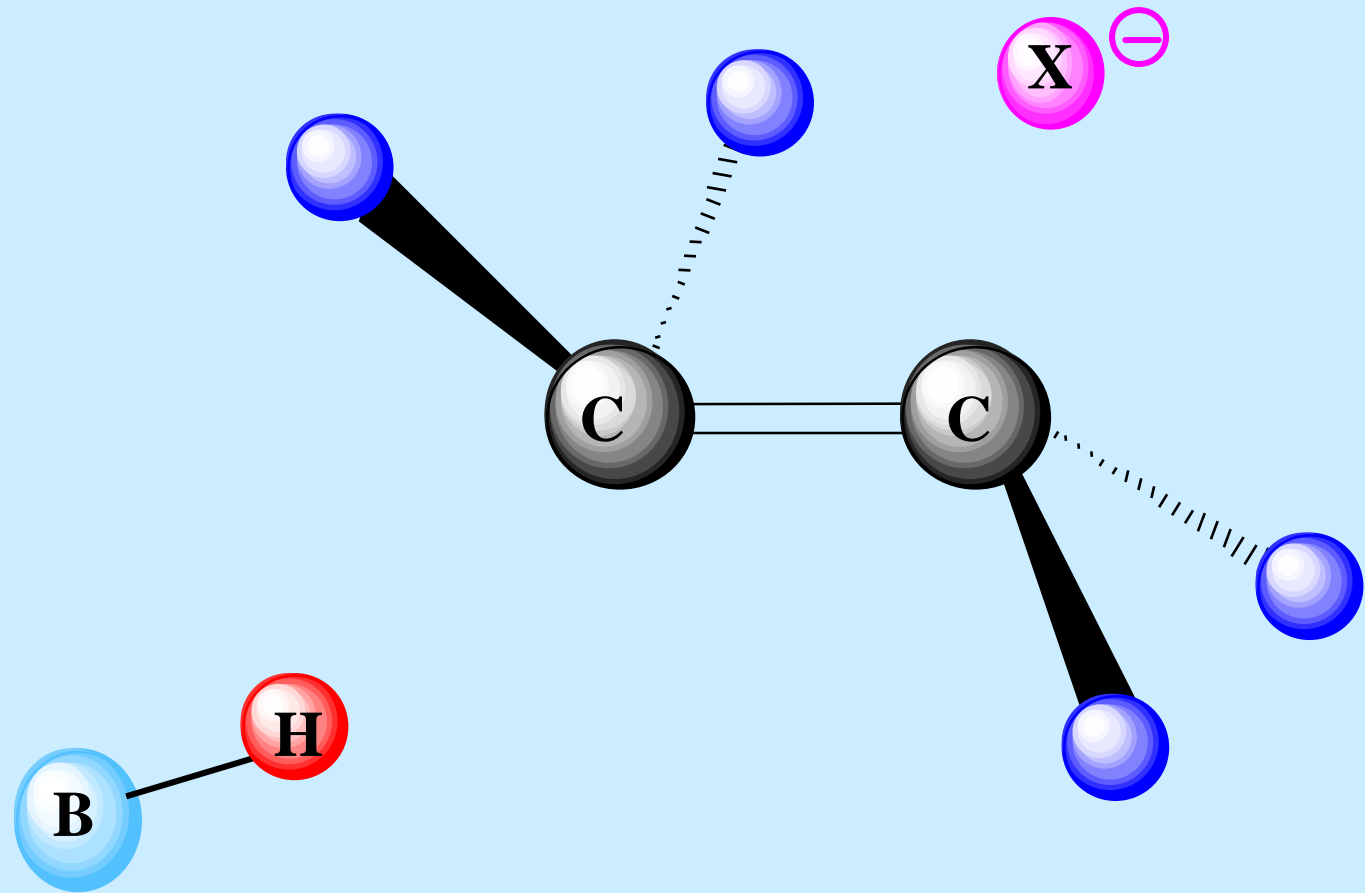
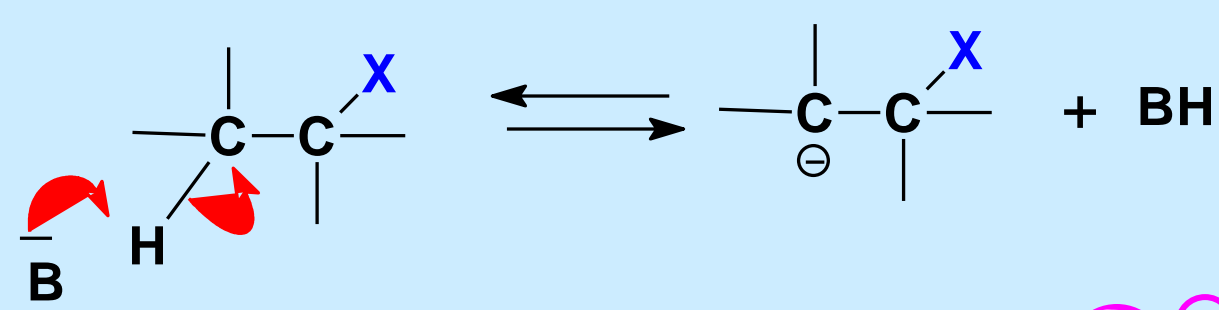
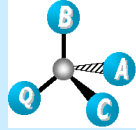
## Segunda etapa rápida

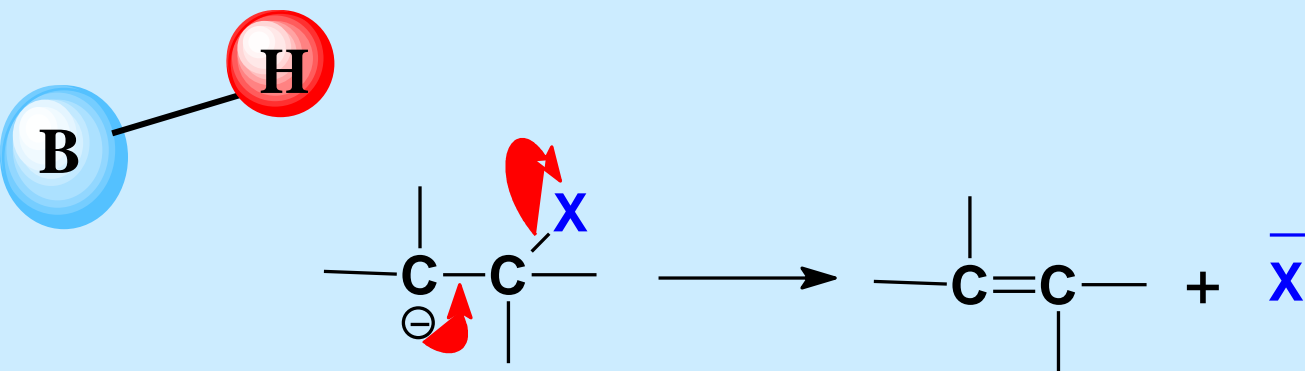
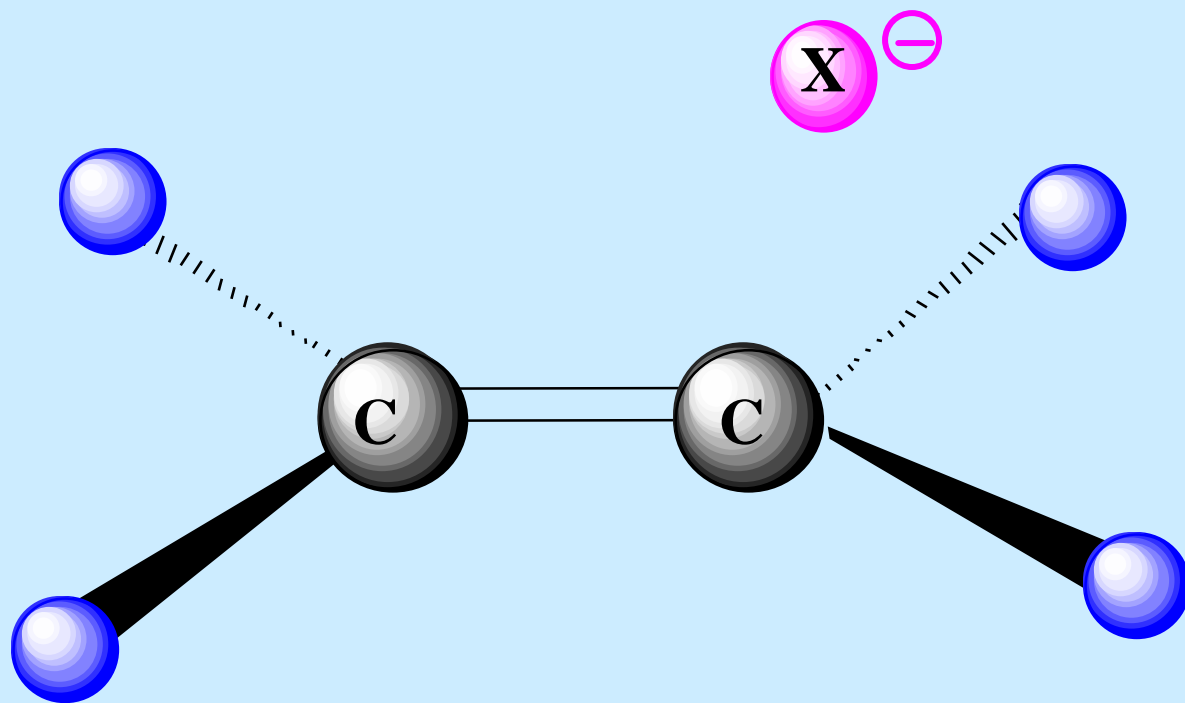
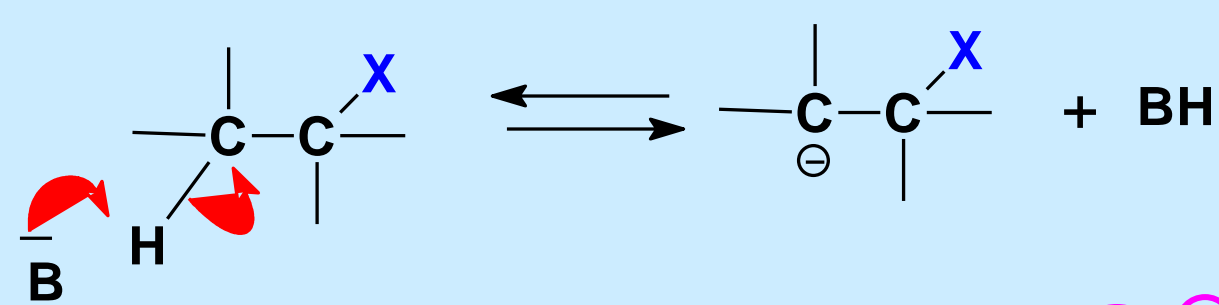
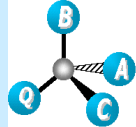


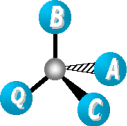




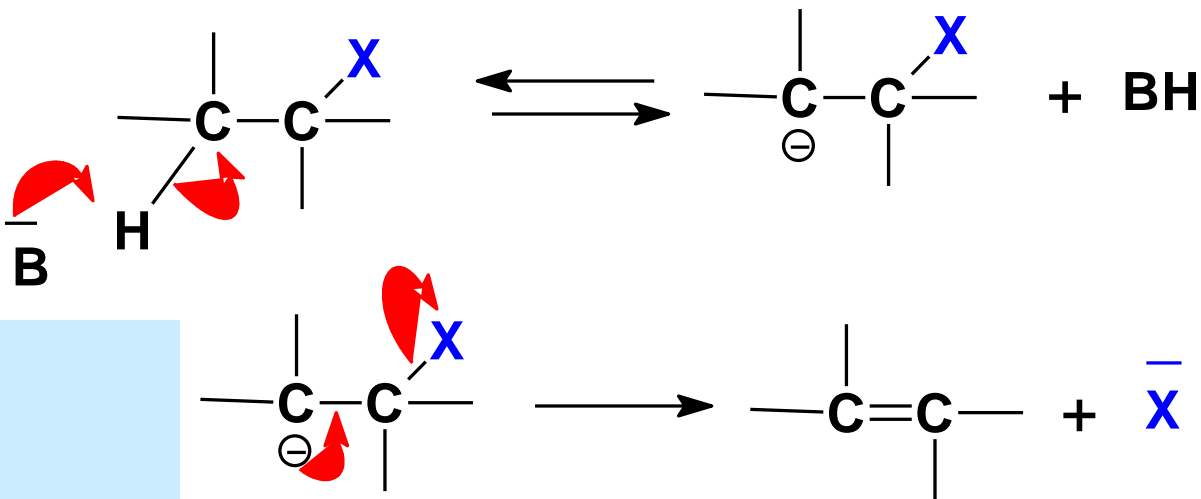








# EVIDENCIAS DEL MECANISMO E1cB



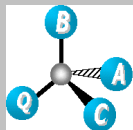
Depende de [base]

Intercambio de H por D

Estereoquímica

Transposiciones

Cis o trans no depende  
del estereoisómero de  
partida



# Mecanismos

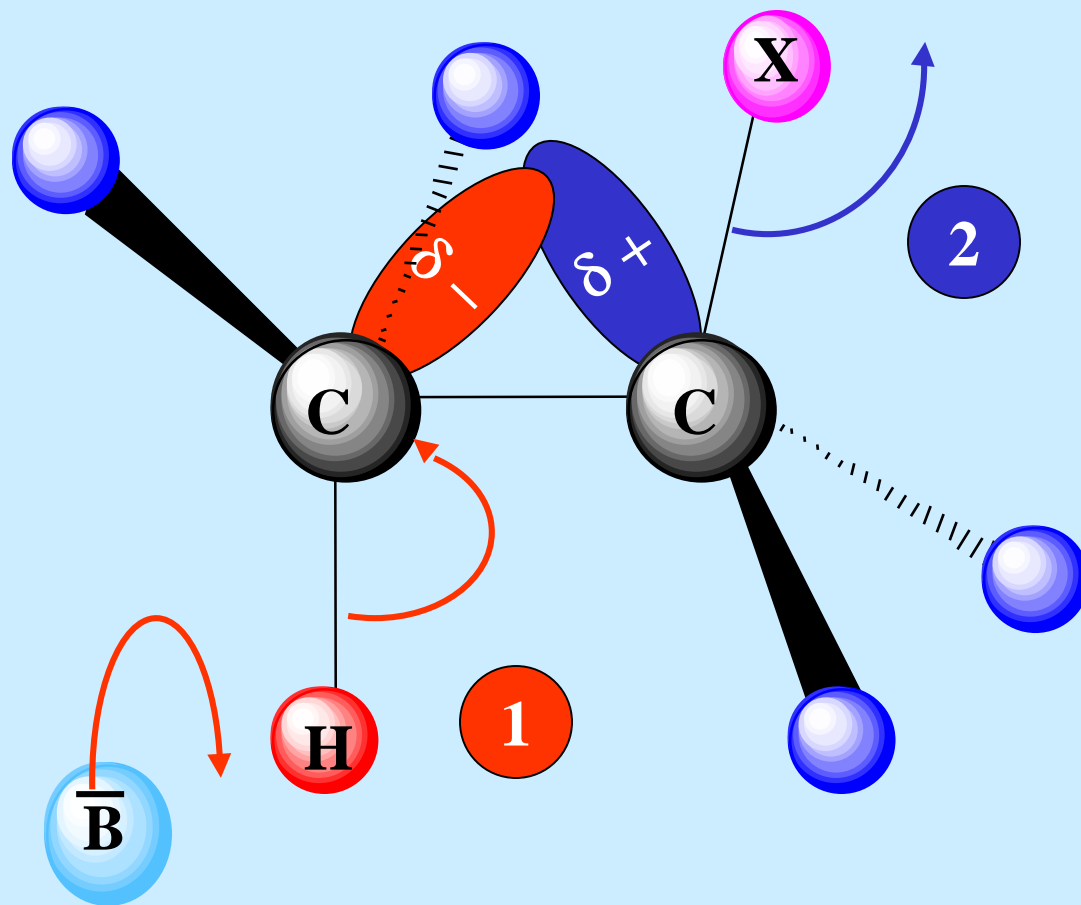
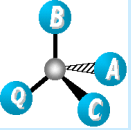
**Mecanismo E2**

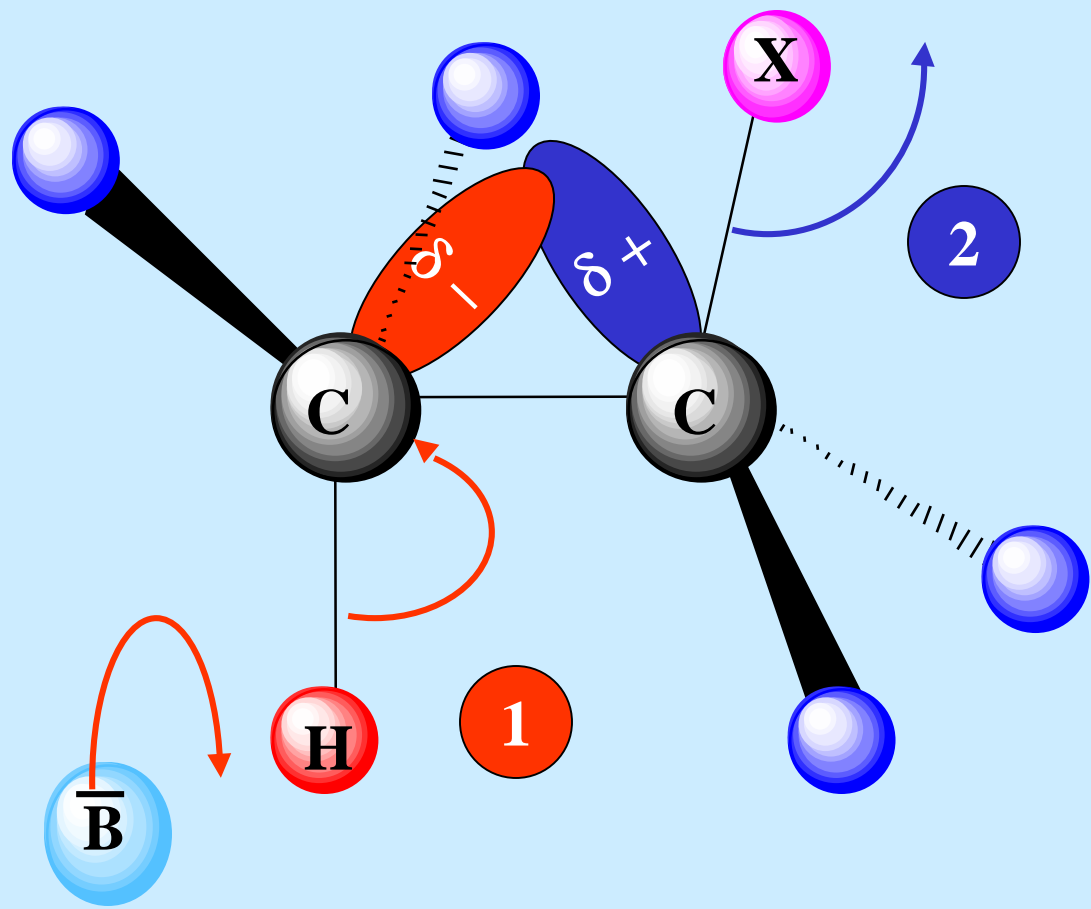
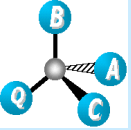
**Mecanismo E1**

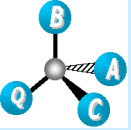
**Mecanismo E1cB**

**Espectro E1-E2-E1cB**

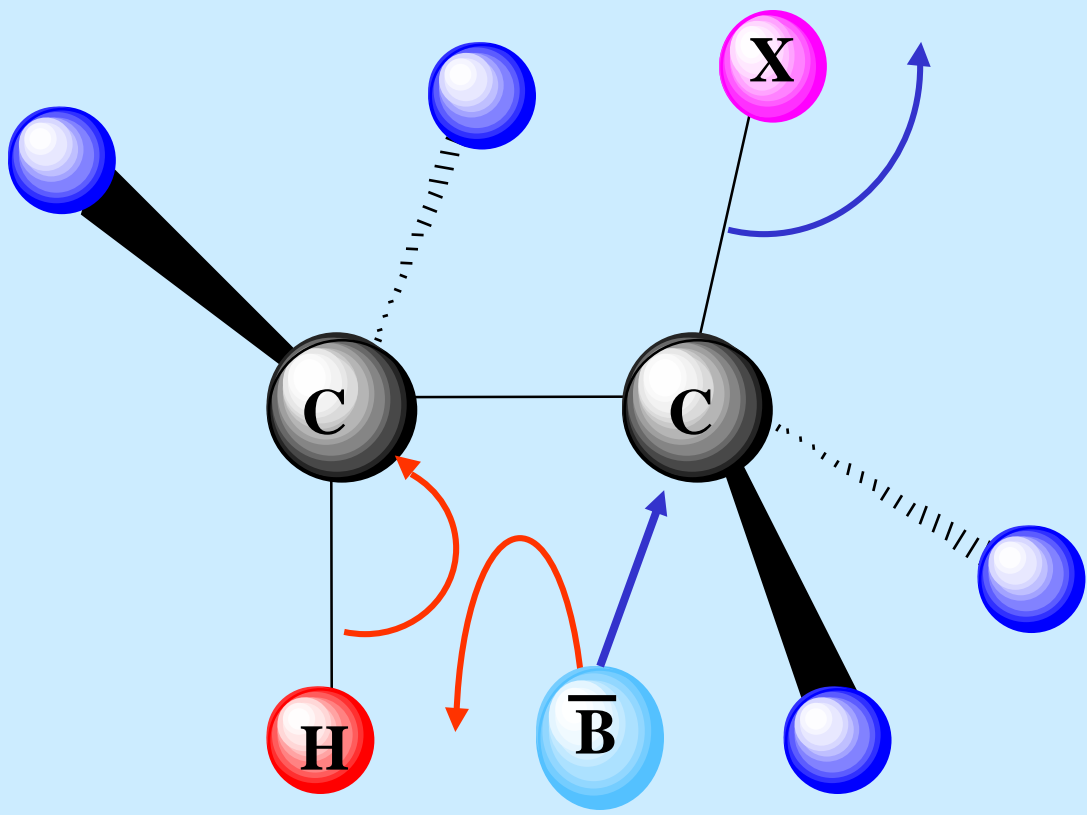


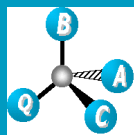






# Mecanismo E2C





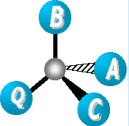
# Eliminaciones en disolución

**Mecanismos**



**Orientación**

**Reactividad**



# Orientación

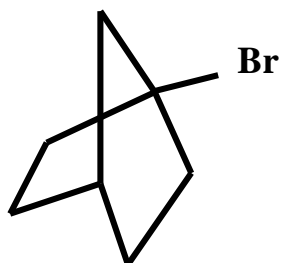
## Orientación del doble enlace

## Orientación estérica del doble enlace

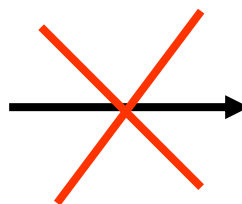
Regla de Bredt



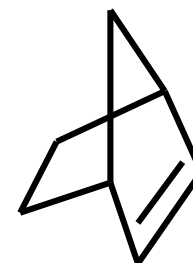
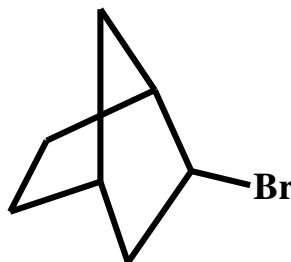
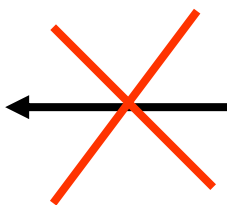
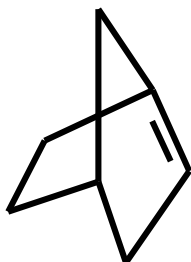
No a cabezas de puente de  
anillos pequeños

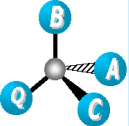


No da  
eliminación



Independiente  
mente del  
mecanismo





# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

Regla de Bredt



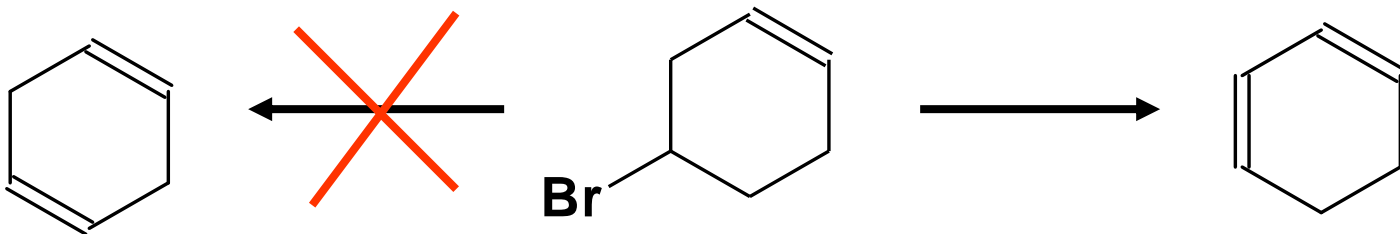
No a cabezas de puente de  
anillos pequeños

Conjugación



Preferencia el conjugado

**Independientemente del mecanismo aunque  
la estereoquímica sea desfavorable**





# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

Regla de Bredt



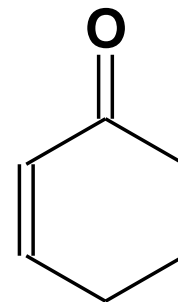
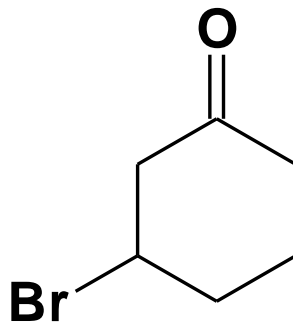
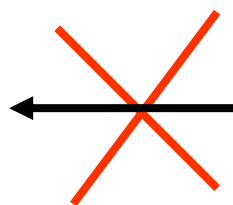
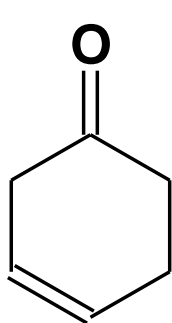
No a cabezas de puente de anillos pequeños

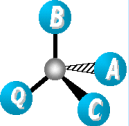
Conjugación



Preferencia el conjugado

**Independientemente del mecanismo aunque la estereoquímica sea desfavorable**





# Orientación

## Orientación del doble enlace

## Orientación estérica del doble enlace

Regla de Bredt



No a cabezas de puente de anillos pequeños

Conjugación



Preferencia el conjugado

Regla de Zaitsev



E1 - C más sustituido

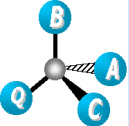
**E1**

**La orientación está casi exclusivamente determinada por la estabildades relativas de los isómeros posibles.**

**Regla de Zaitsev**

**El doble enlace se forma principalmente con el carbono más sustituido**





# Orientación

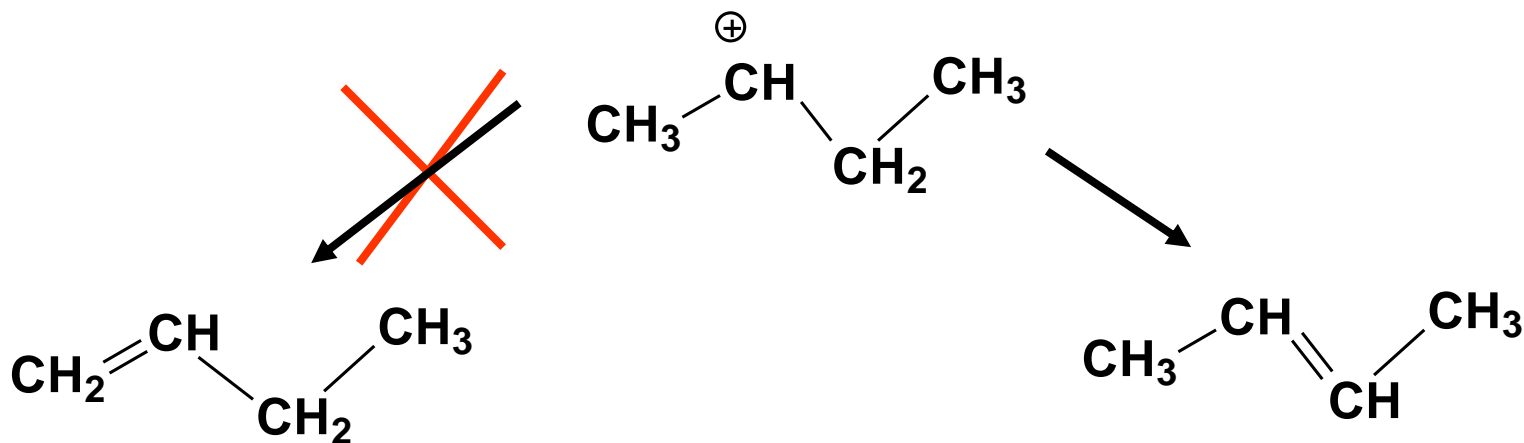
## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

**E1** La orientación está casi exclusivamente determinada por la estabildades relativas de los isómeros posibles.

**Regla de Zaitsev**

El doble enlace se forma principalmente con el carbono más sustituido





# Orientación

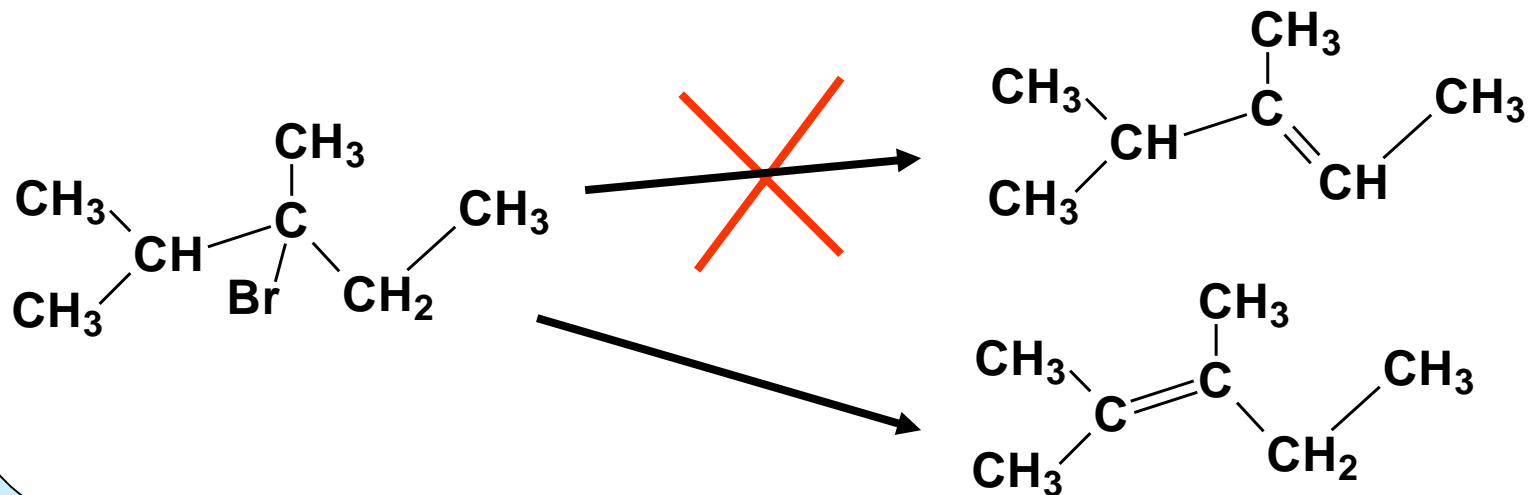
## Orientación del doble enlace

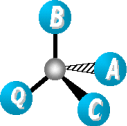
### Orientación estérica del doble enlace

**E1** La orientación está casi exclusivamente determinada por la estabildades relativas de los isómeros posibles.

**Regla de Zaitsev**

El doble enlace se forma principalmente con el carbono más sustituido





# Orientación

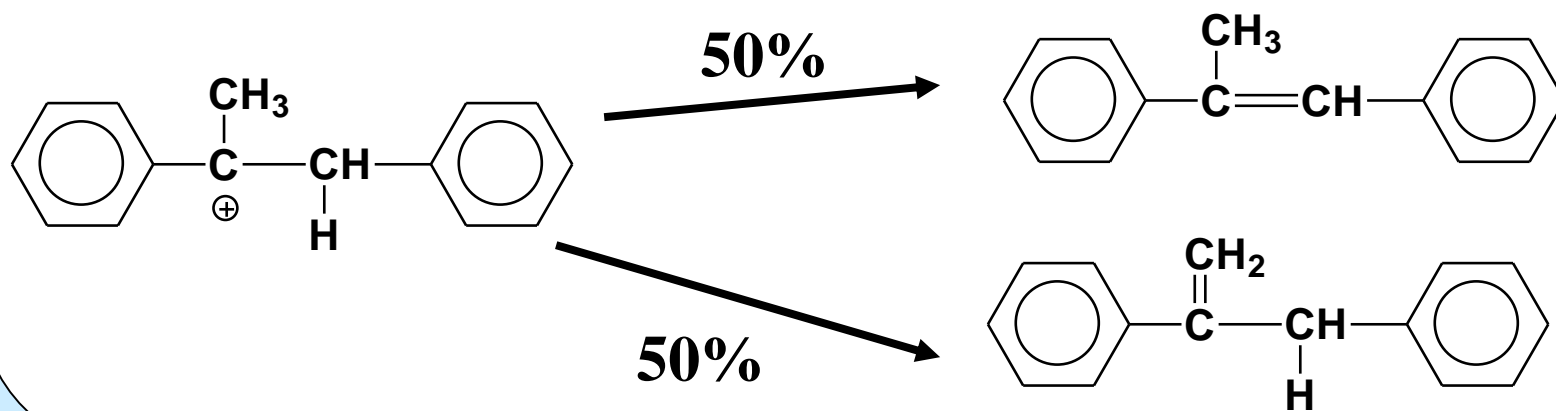
## Orientación del doble enlace

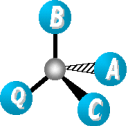
### Orientación estérica del doble enlace

**E1** La orientación está casi exclusivamente determinada por la estabildades relativas de los isómeros posibles.

**Regla de Zaitsev** El doble enlace se forma principalmente con el carbono más sustituido

Excepciones si menos estable (p.e. razones estéricas)





# Orientación

## Orientación del doble enlace

## Orientación estérica del doble enlace

Regla de Bredt



No a cabezas de puente de anillos pequeños

Conjugación



Preferencia el conjugado

Regla de Zaitsev



E1 - C más sustituido

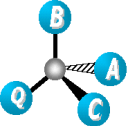
Regla de Hofmann



E1cB- C menos sustituido

**E1cB**      **Sale el H más ácido (carbanión más estable)**

**Regla de Hofmann**      **El doble enlace se forma principalmente con el carbono menos sustituido**



# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

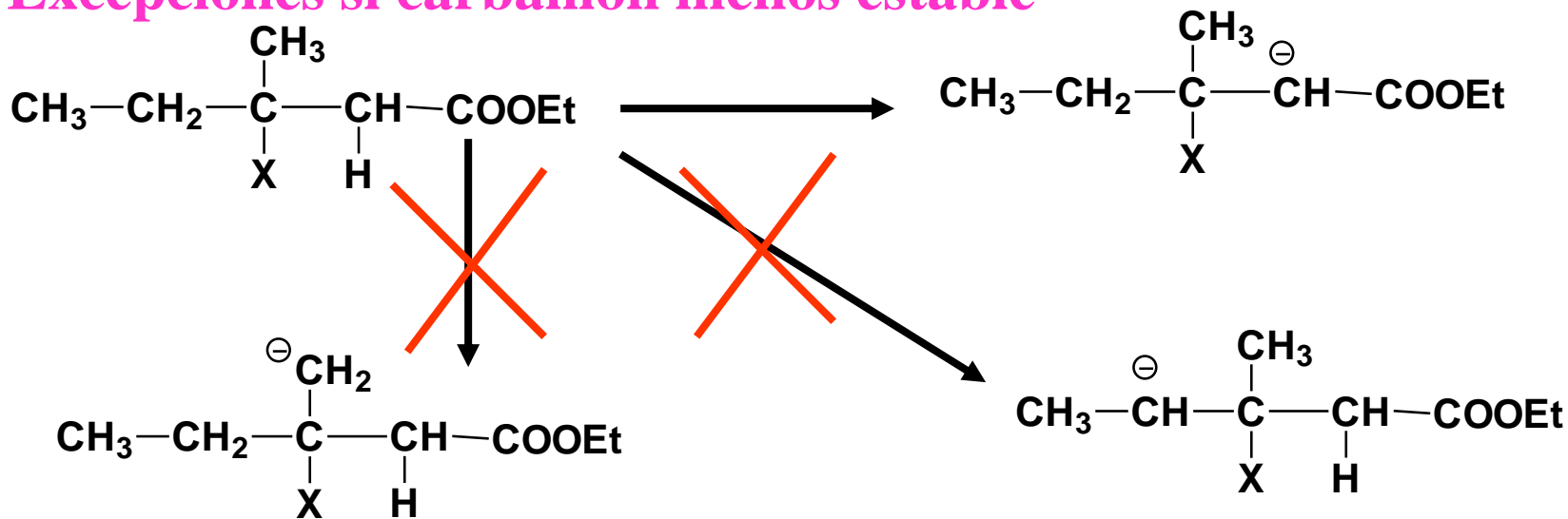
**E1cB**      **Sale el H más ácido (carbanión más estable)**

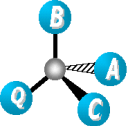
**El doble enlace se forma principalmente**

**Regla de Hofmann**

**con el carbono menos sustituido**

**Excepciones si carbanión menos estable**





# Orientación

## Orientación del doble enlace

## Orientación estérica del doble enlace

Regla de Bredt



No a cabezas de puente de anillos pequeños

Conjugación



Preferencia el conjugado

Regla de Zaitsev



E1 - C más sustituido

Regla de Hofmann



E1cB- C menos sustituido

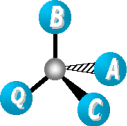
Sustrato



E2 – Ambas

**E2**

**Depende de la estereoquímica y del nucleófilo**  
**Si el mecanismo se parece más a E1 ó a E2**



# Orientación

## Orientación del doble enlace

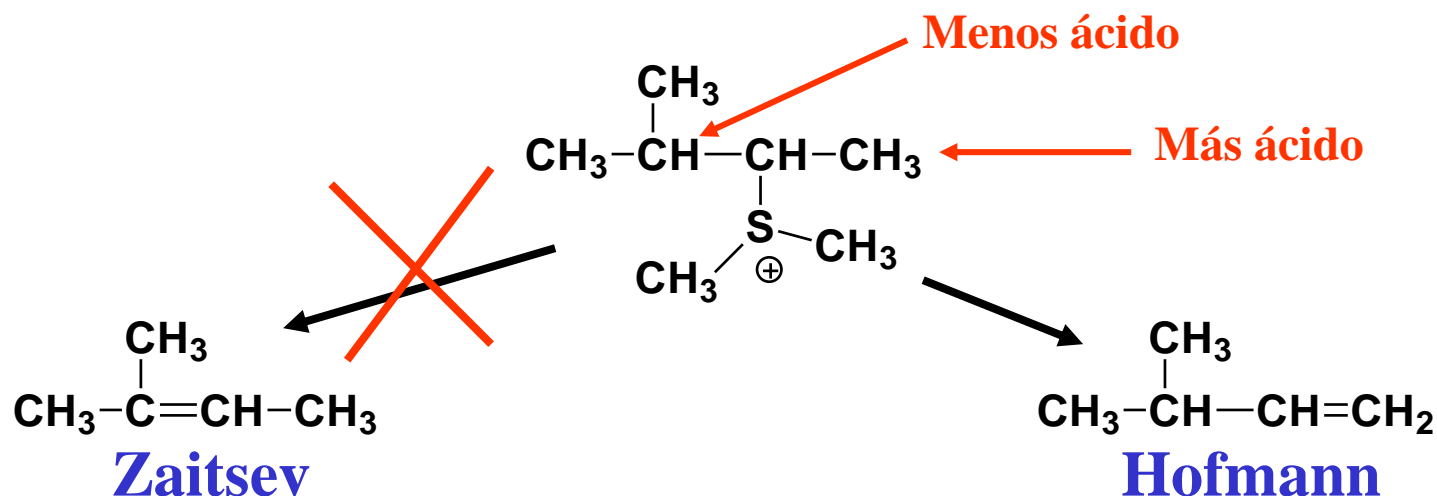
### Orientación estérica del doble enlace

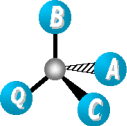
**E2**

**Depende de la estereoquímica y del nucleófilo**

**Si el mecanismo se parece más a E1 ó a E2**

**Aunque hay excepciones, en muchos casos si el grupo liberado es neutro (sale negativo) Zaitsev y si cargado positivamente en compuestos acíclicos Hofmann (Zaitsev si anillos de 6 miembros)**





# Orientación

## Orientación del doble enlace

## Orientación estérica del doble enlace

**Regla de Bredt**



**No a cabezas de puente de anillos pequeños**

**Conjugación**



**Preferencia el conjugado**

**Regla de Zaitsev**



**E1 - C más sustituido**

**Regla de Hofmann**



**E1cB- C menos sustituido**

**Sustrato**



**E2 – Ambas**

**Isotópicos (D o H)**



**D en el producto**



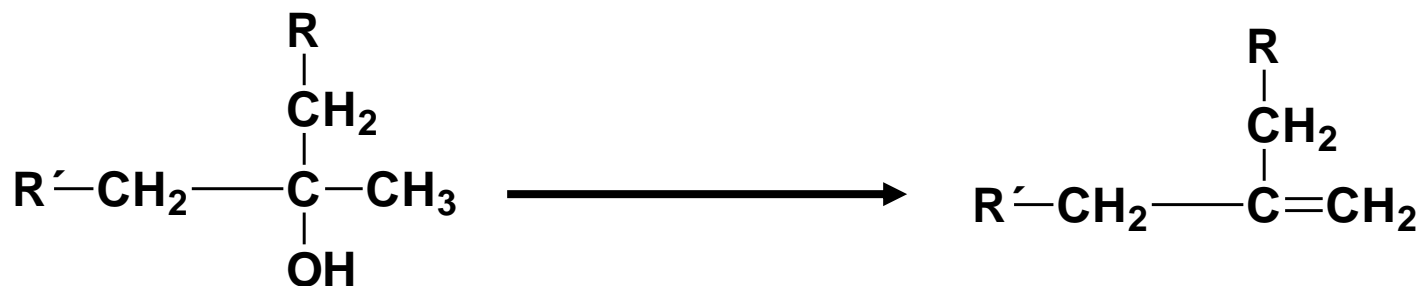


# Orientación

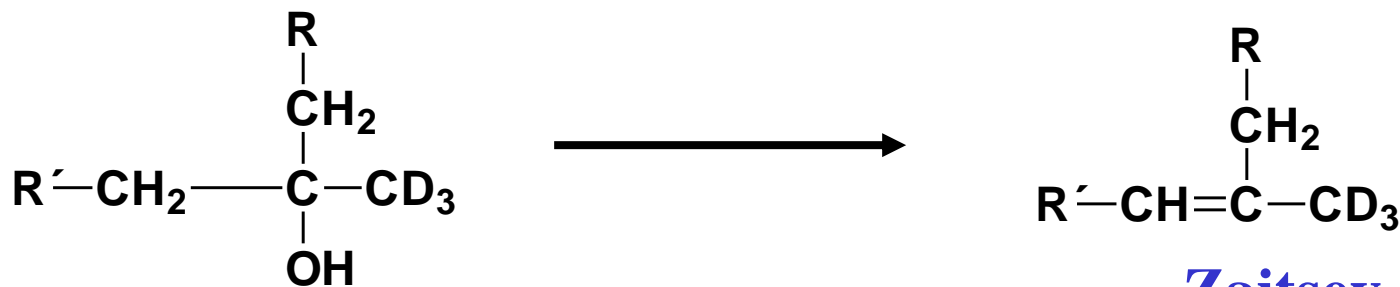
## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

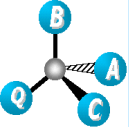
Cuando el efecto isotópico es grande, cambiando H por D se puede cambiar la orientación



Hofmann



Zaitsev



# Orientación

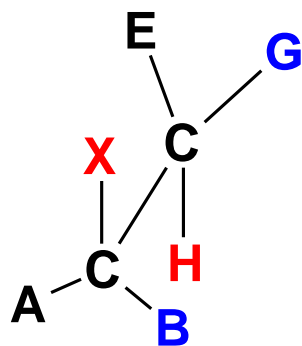
## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

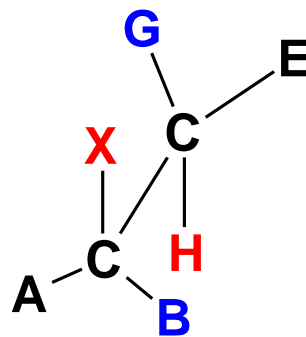
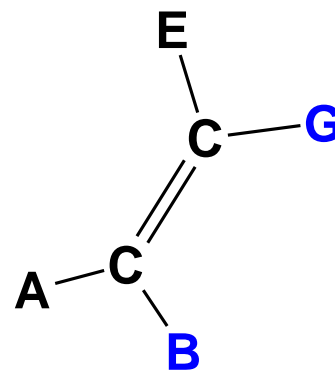
E2 Antiperiplanar



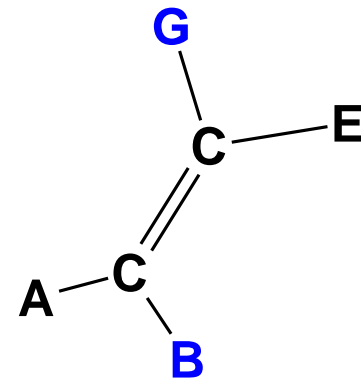
Eritro ⇔ cis; treo ⇔ trans

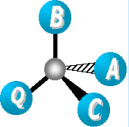


Eritro ⇔ Cis



Treo ⇔ trans





# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

E2 Antiperiplanar

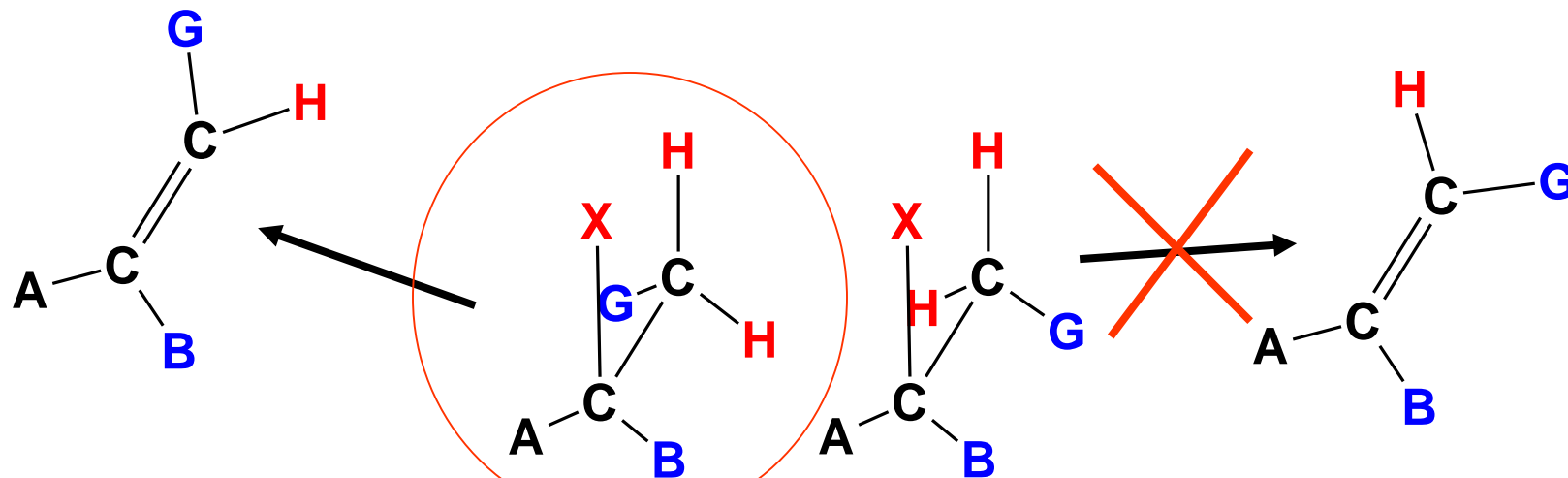


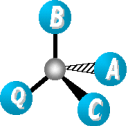
Eritro ⇔ cis; treo ⇔ trans

E2 sinperiplanar



Preferencia el trans





# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

**E2 Antiperiplanar**



**Eritro ⇔ cis; treo ⇔ trans**

**E2 sinperiplanar**

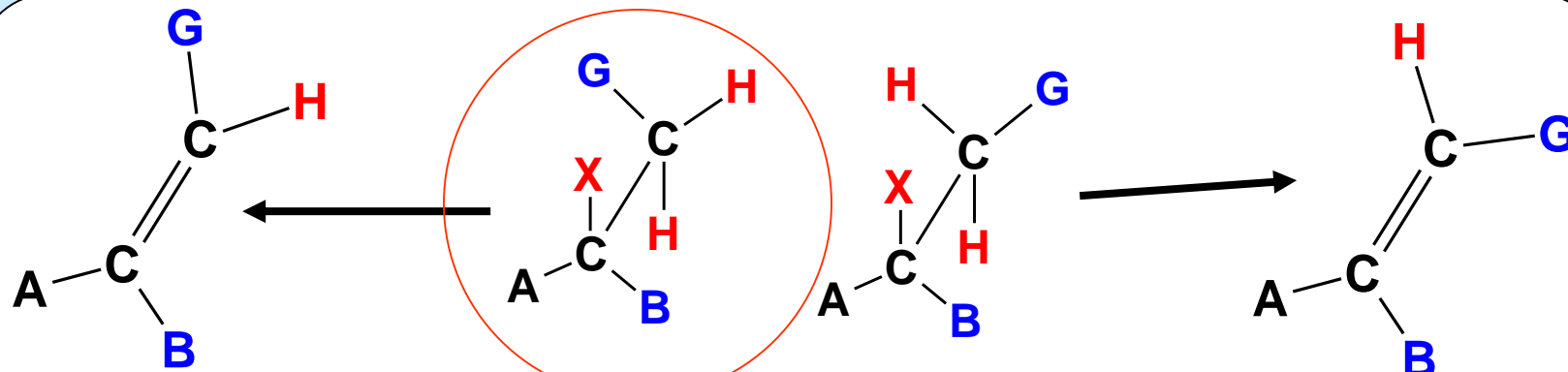


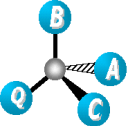
**Preferencia el trans**

**E2 si dos posibilidades**



**Más estable (Trans)**





# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

**E2 Antiperiplanar**



**Eritro ⇔ cis; treo ⇔ trans**

**E2 sinperiplanar**

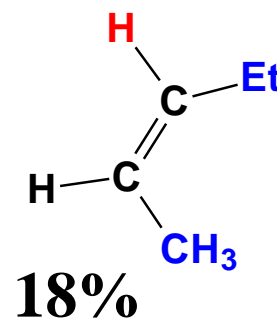
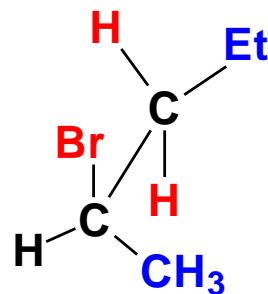
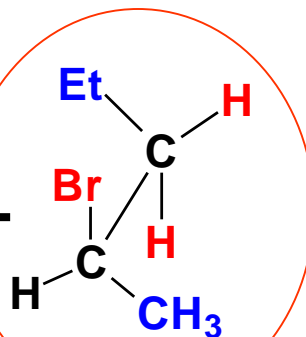
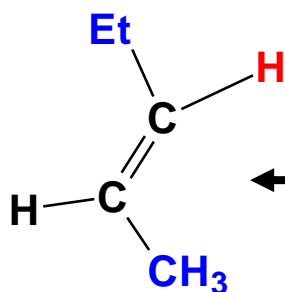


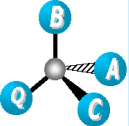
**Preferencia el trans**

**E2 si dos posibilidades**



**Más estable (Trans)**





# Orientación

## Orientación del doble enlace

### Orientación estérica del doble enlace

**E2 Antiperiplanar**



**Eritro ⇔ cis; treo ⇔ trans**

**E2 sinperiplanar**



**Preferencia el trans**

**E2 si dos posibilidades**

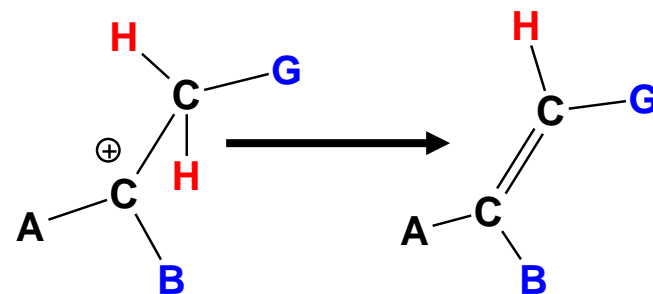
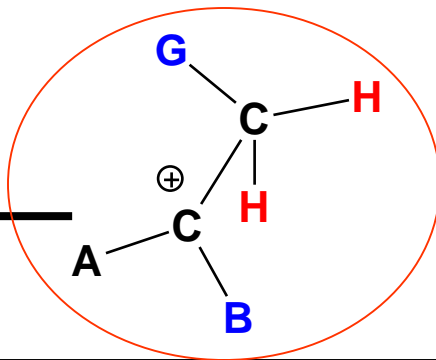
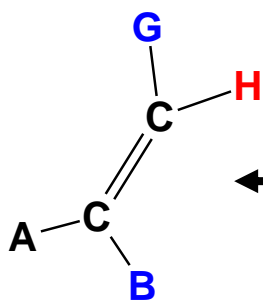


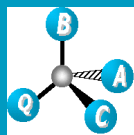
**Más estable (Trans)**

**E1 y E1cB**



**Más estable (Trans)**



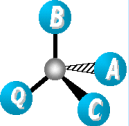


# Eliminaciones en disolución

**Mecanismos**

**Orientación**

**Reactividad**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**





# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

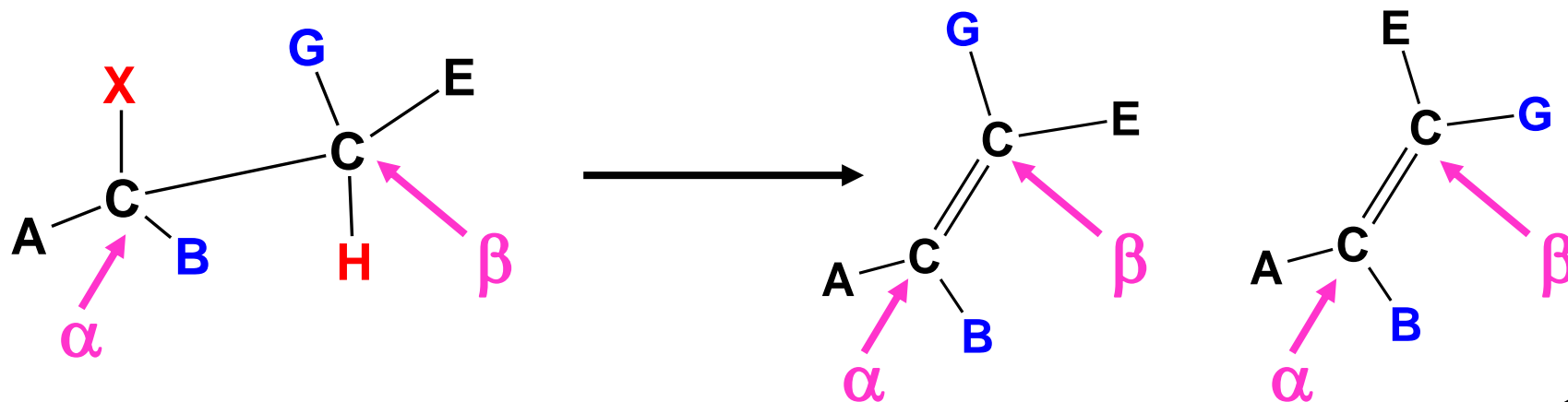
**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



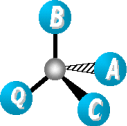
# Efecto de la estructura del sustrato

## Sobre la reactividad total



**Grupos en  $\alpha$  y  $\beta$  afectan a la reactividad total por:**

- Estabilizan o desestabilizan el doble enlace
- Afectan a la acidez del H eliminado (los  $\beta$ )
- Estabilizan o desestabilizan el carbocatión (los  $\alpha$ )
- Efectos estéricos



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

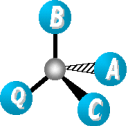
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

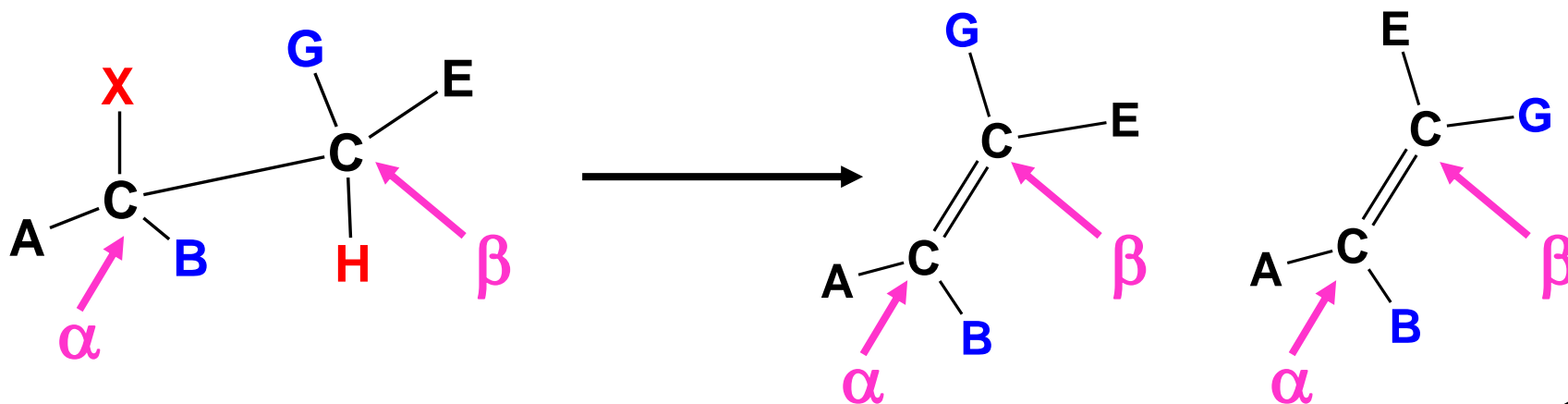
**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Efecto de la estructura del sustrato

## Sobre el espectro E1-E2-E1cB



**Desplazan el espectro hacia E1:**

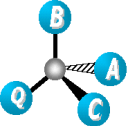
- Grupos alquilo o arilo en  $\alpha$

**Desplazan el espectro hacia E1cB :**

- Grupos arilo o retiradores en  $\beta$

**Favorecen la E2 :**

- Grupos alquilo en  $\alpha$  y retiradores en  $\beta$



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

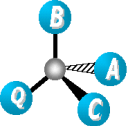
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

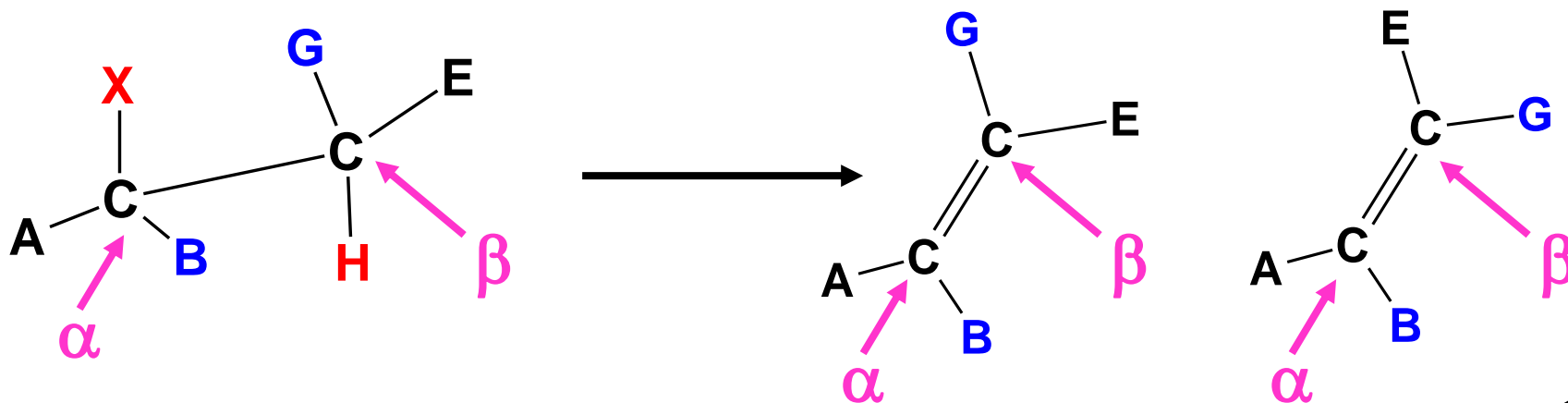
**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Efecto de la estructura del sustrato

## Sobre la competencia eliminación-sustitución



**Aumenta la proporción de eliminación sobre sustitución**

- Grupos en  $\alpha$  y en  $\beta$

**Desplazar el espectro hacia E1cB :**

- También más eliminación

**Impedimentos estéricos en la E2 :**

- También más eliminación



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

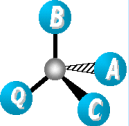
**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**





# Efecto de la base atacante

## Sobre el espectro E1-E2-E1cB

**En E1 el disolvente actúa como base (sin base añadida)**

**Adición de base : - De E1 pasa a ser E2**

**Aumento de concentración y fuerza básica :**

**- Desplazamiento hacia E1cB**

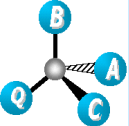
**Bases de importancia preparativa para reacciones E2:**

**- OH<sup>-</sup> ; OR<sup>-</sup> , NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (con el ácido conjugado como disolvente)**

**También E2 con bases orgánicas y con :**

**- H<sub>2</sub>O ; NR<sub>3</sub> ; HO<sup>-</sup> ; AcO<sup>-</sup> ; RO<sup>-</sup> ; ArO<sup>-</sup> ;  
NH<sub>2</sub><sup>-</sup> ; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ; LiAlH<sub>4</sub> ; CN<sup>-</sup> ; I<sup>-</sup>**

**E2C: - Cl<sup>-</sup> ; Br<sup>-</sup> ; F<sup>-</sup> ; AcO<sup>-</sup> ; RS<sup>-</sup> (Como sus sales de NR<sub>3</sub><sup>+</sup> )**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

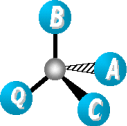
**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Efecto de la base atacante

## Sobre la competencia eliminación-sustitución

**Bases fuertes benefician eliminación sobre sustitución**

**Bases fuertes y disolventes que no favorecen la ionización**

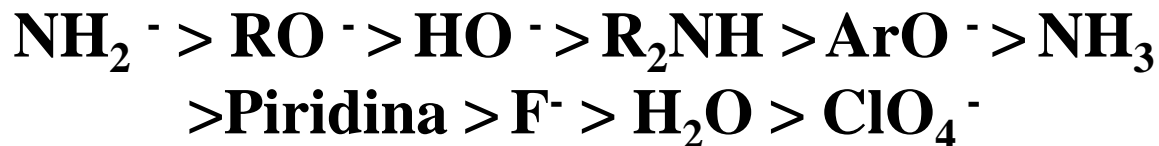
Favorecen mecanismos bimoleculares SN2 y E2 – Predomina E2

**Ausencia de base y disolventes que favorecen la ionización :**

Favorecen mecanismos unimoleculares SN1 y E1 –Predomina SN1

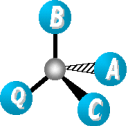
**Hay bases débiles que son nucleófilos potentes**

**Un orden de nucleofilia es:**



**A mayor nucleofilia más sustitución**

**En condiciones E2 ó E1cB**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

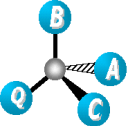
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

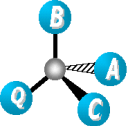
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Efecto del grupo liberado

Sobre la reactividad total

**Los mejores grupos liberados son las bases más débiles**

Más estables cuando salen

**Mejor grupo liberado**

Favorecen mecanismos unimoleculares SN1 y E1

**Grupos liberados de importancia preparativa:**

-  $\text{OH}_2^+$  (Para E1);  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{I}^-$  y  $\text{NR}_3^+$  (E2 usualmente)

**Para E2:**  $\text{NR}_3^+$ ;  $\text{PR}_3^+$ ;  $\text{OHR}^+$ ;  $\text{OHR}^+$ ;  $\text{SO}_2\text{R}$ ;  $\text{OSO}_2\text{R}$ ;  
 $\text{OCOR}$ ;  $\text{OOH}$ ;  $\text{OOR}$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{F}$ ;  $\text{Cl}$ ;  $\text{Br}$ ;  $\text{I}$ ;  $\text{CN}$

**Para E1:**  $\text{NR}_3^+$ ;  $\text{SR}_2^+$ ;  $\text{OH}_2^+$ ;  $\text{OHR}^+$ ;  $\text{OSO}_2\text{R}$ ;  
 $\text{OCOR}$ ;  $\text{Cl}$ ;  $\text{Br}$ ;  $\text{I}$ ;  $\text{N}_2^+$



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

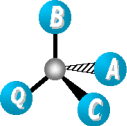
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Efecto del grupo liberado

Sobre el espectro E1-E2-E1cB

**A mejores grupos liberados**

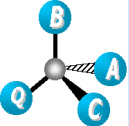
Desplazamiento hacia E1

**Malos grupos liberados o cargados positivamente**

Desplazamiento hacia E1cB

Se han estudiado mediante función de acidez de  
Hammett (valores de  $\sigma$  y  $\rho$ )





# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Sobre la reactividad total**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Efecto del grupo liberado

## Sobre la competencia eliminación-sustitución

### En condiciones E1 (si no pares de iones)

No hay efecto pues se decide después

### En condiciones E2

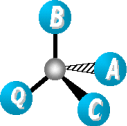
Hay efectos pero poco importantes

### Grupos liberados cargados positivamente

Mayor proporción de eliminación

**Para E2:** Aumenta la proporción de eliminación en el orden:  $I > Br > Cl$

**Para E1:** De grupo OTs más sustitución



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

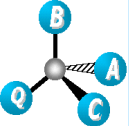
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Efecto de la temperatura**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

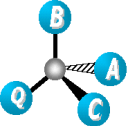
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Efecto de la temperatura**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



# **Efecto del medio**

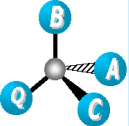
## **Efecto de la temperatura**

**Al aumentar la temperatura aumenta la proporción de eliminación sobre sustitución**

**Mayor cambio estructural en la eliminación necesita más energía**

**Energías de activación de eliminaciones superiores a las de sustituciones**

**Mayor proporción de eliminación a más energía disponible**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

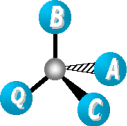
**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Efecto de la temperatura**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**



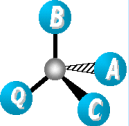
# Efecto del medio

## Sobre el espectro E1-E2-E1cB

**Al aumentar la polaridad o la fuerza iónica del disolvente se favorecen los mecanismos iónicos E1 y E1cB**

**Disolventes polares apróticos favorecen la E2C**

**Los éteres corona se han empleado para favorecer la salida de tosilatos vía E2 sin competencia de mecanismos E1**



# Reactividad

**Efecto de la estructura del sustrato**

**Efecto de la base atacante**

**Efecto del grupo liberado**

**Efecto del medio**

**Efecto de la temperatura**

**Sobre el espectro E1-E2-E1cB**

**Sobre la competencia eliminación-sustitución**





# Efecto del medio

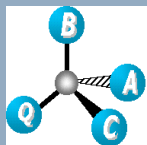
## Sobre la competencia eliminación-sustitución

**Al aumentar la polaridad del disolvente aumenta la proporción de sustitución  $S_N2$  sobre eliminación  $E2$  (Dispersión de la carga)**

**Por ejemplo KOH alcohólica para eliminación y en medio acuoso para sustitución**

**Al aumentar la polaridad del disolvente aumenta la proporción de sustitución  $S_N1$  sobre eliminación  $E1$**

**La reacciones  $E1$  compiten mejor en disolventes polares que sean malos nucleófilos.**

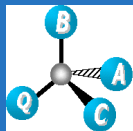


# ELIMINACIONES CONCEPTOS

Contenido:

**Eliminaciones en disolución**

**Eliminaciones pirolíticas**



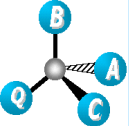
# Eliminaciones pirolíticas



**Mecanismos**

**Orientación**

**Eliminaciones conjugadas**

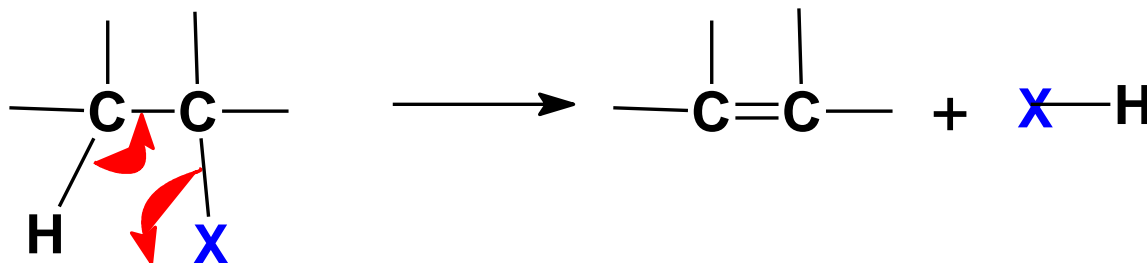


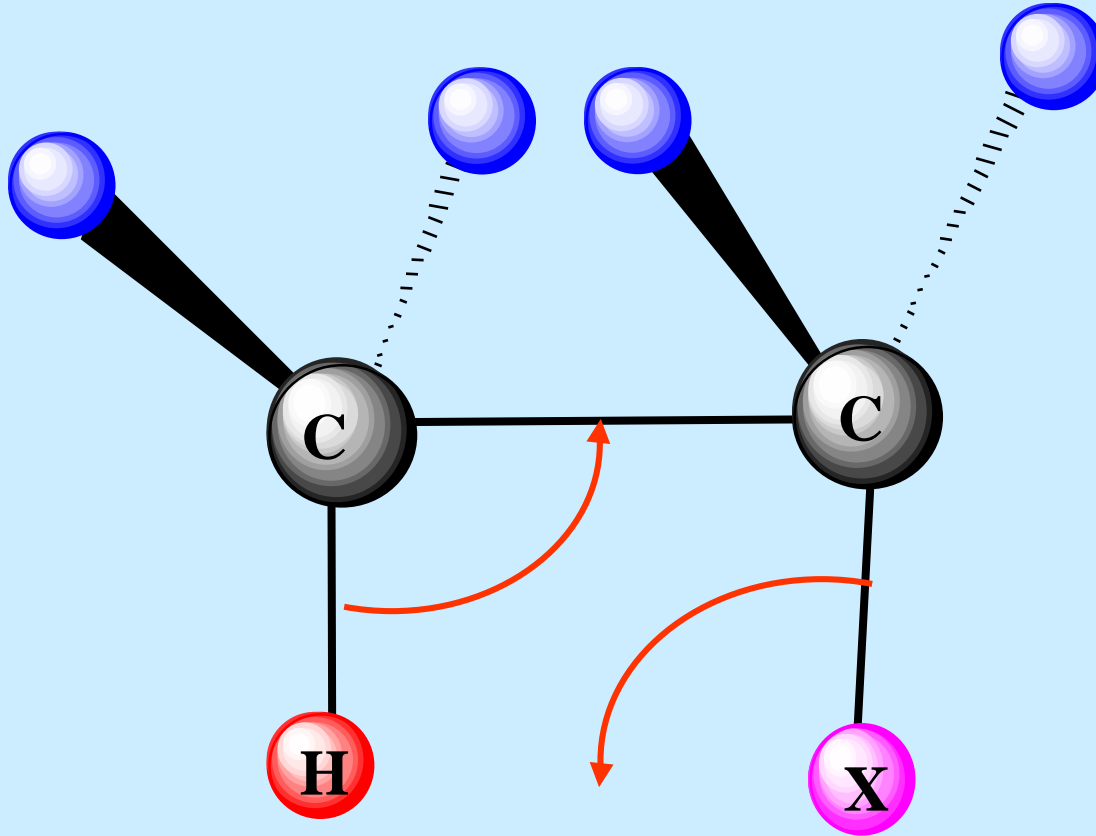
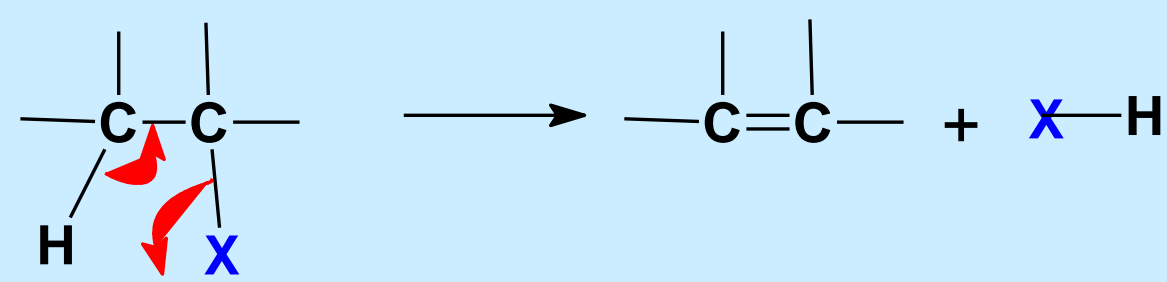
# Mecanismos

Mecanismo concertado E<sub>i</sub>

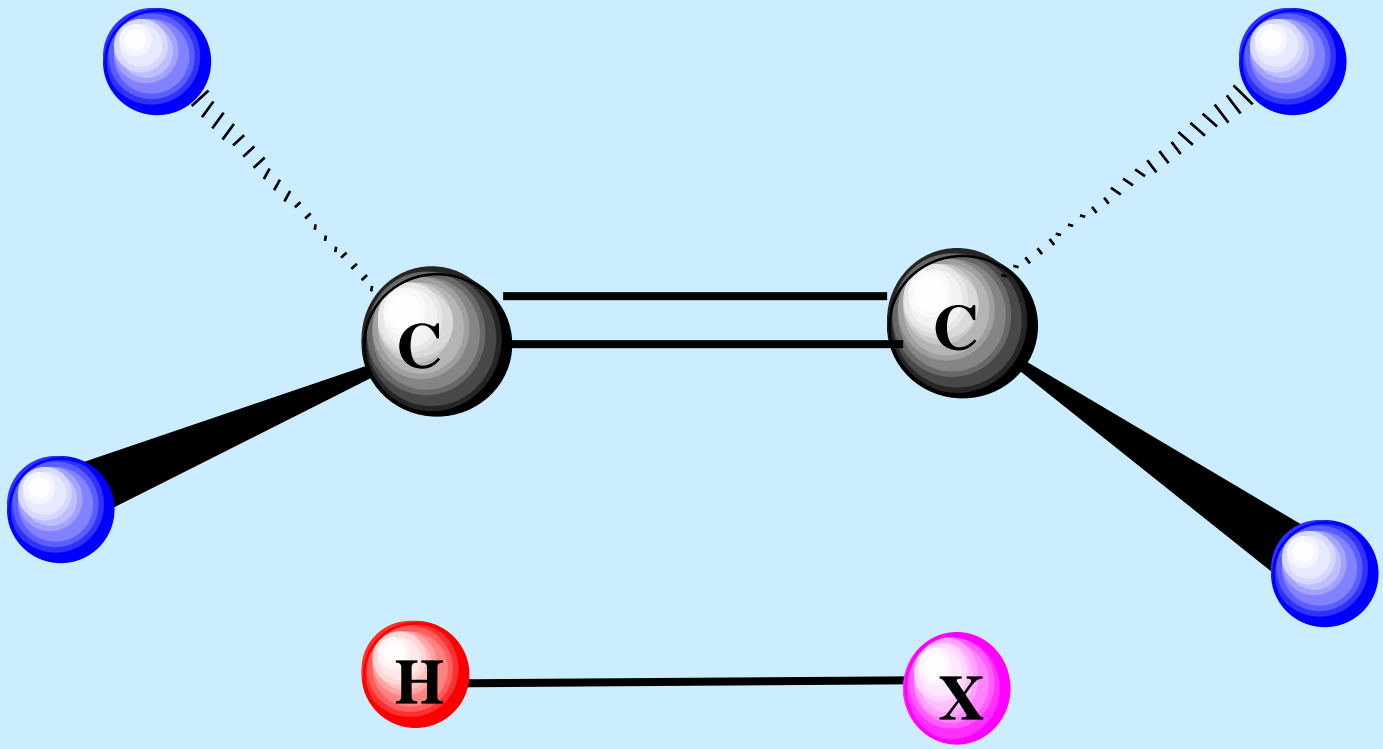
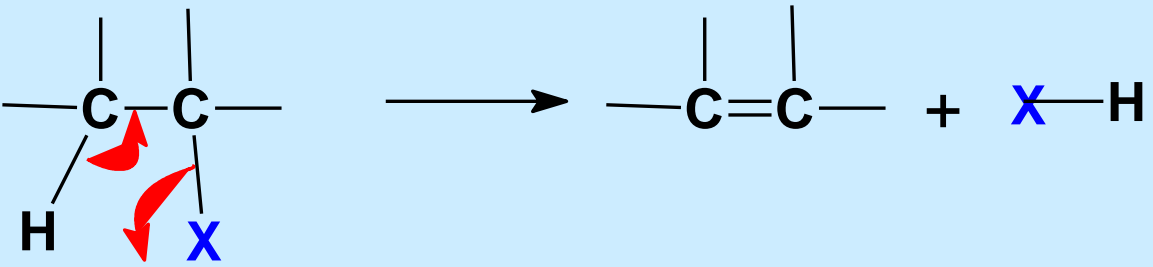
Mecanismo radical

Ocurre intramolecularmente en fase gaseosa y de forma concertada a través de un estado de transición cíclico



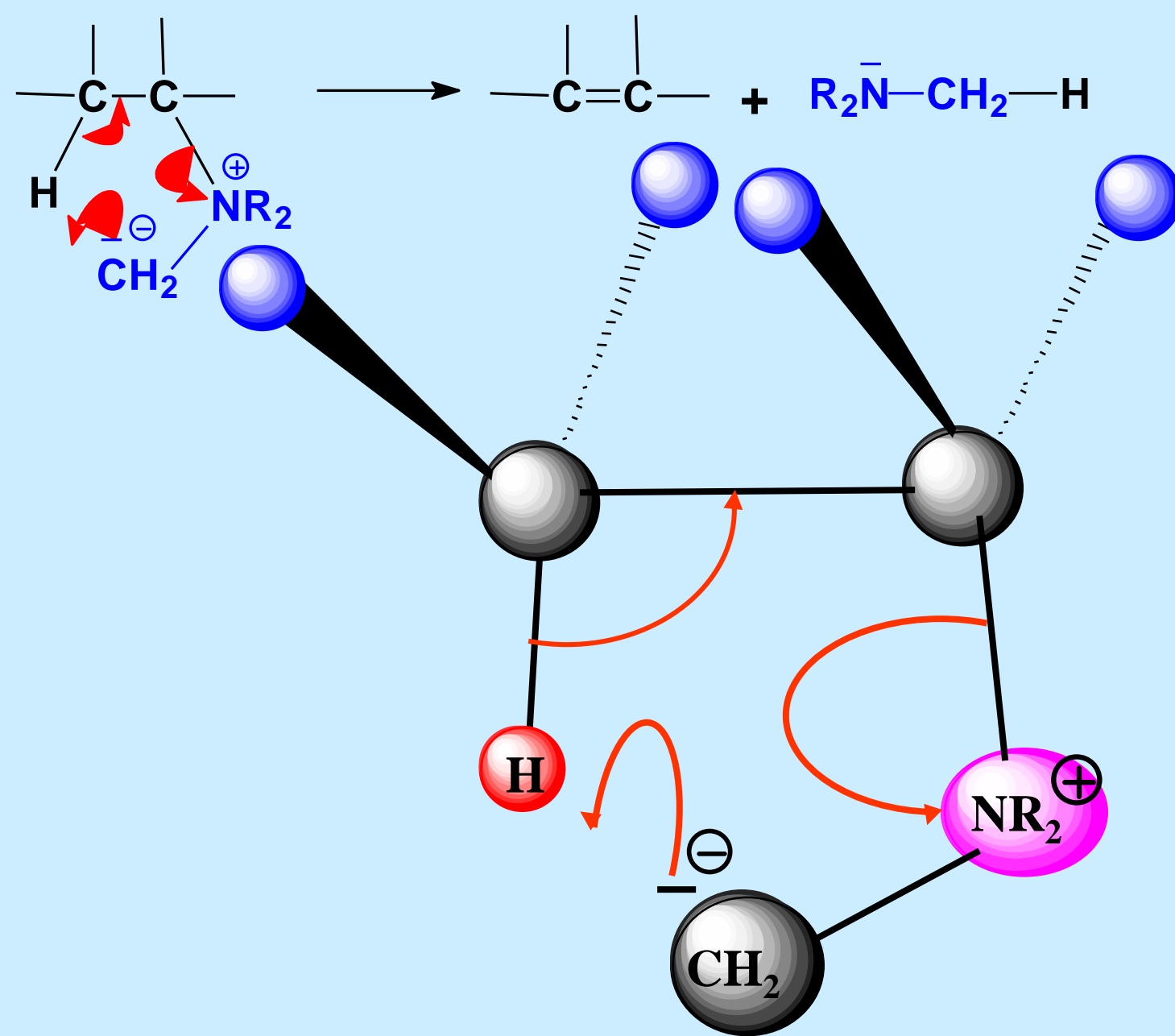


**Estado de transición de cuatro centros**

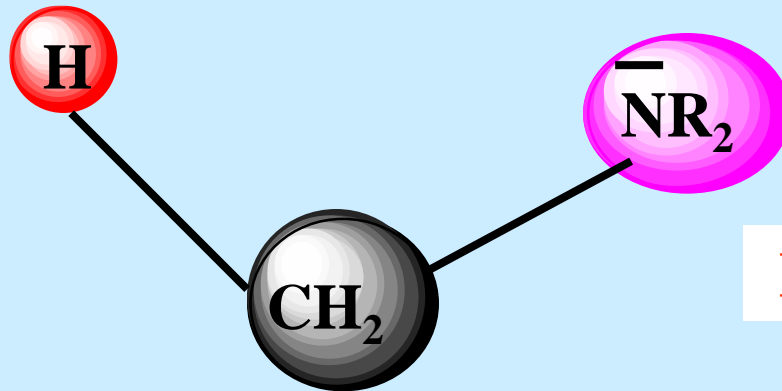
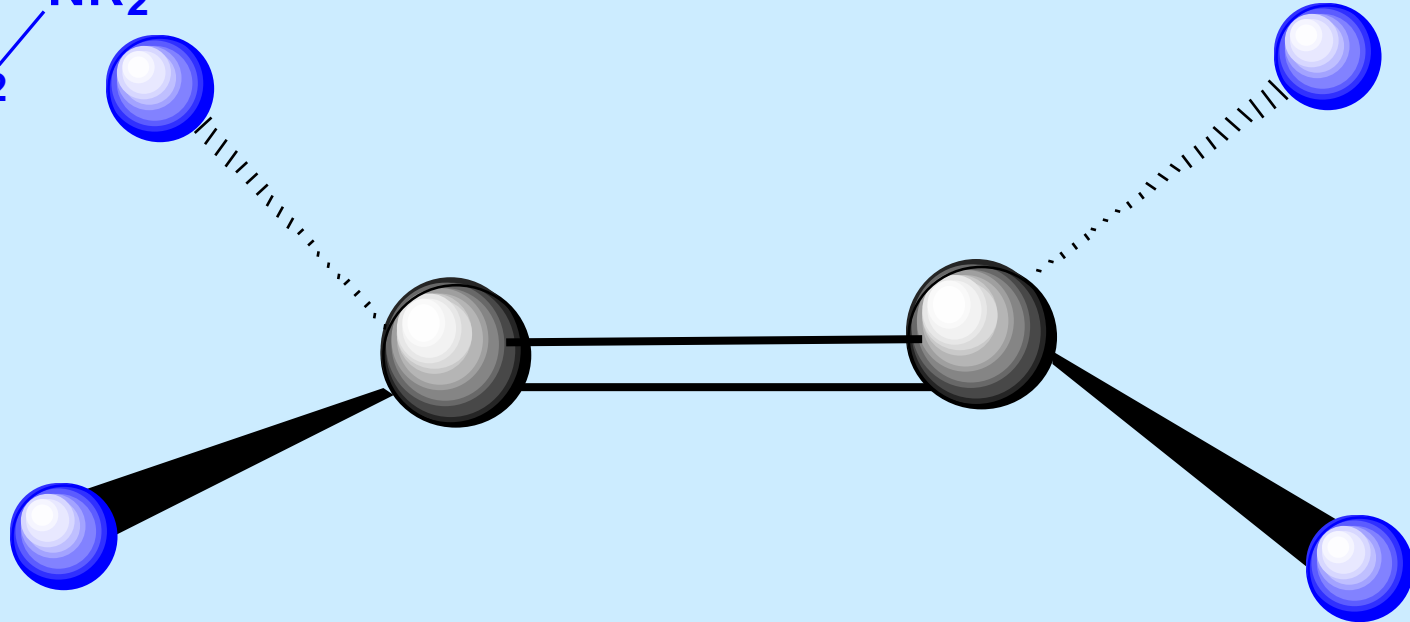
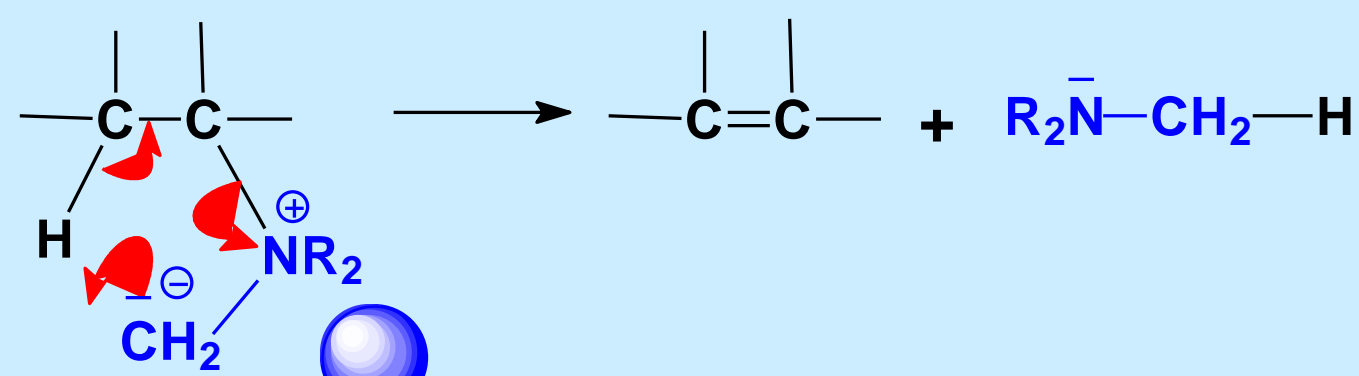


**Eliminación sin**

**Estado de transición de cuatro centros**



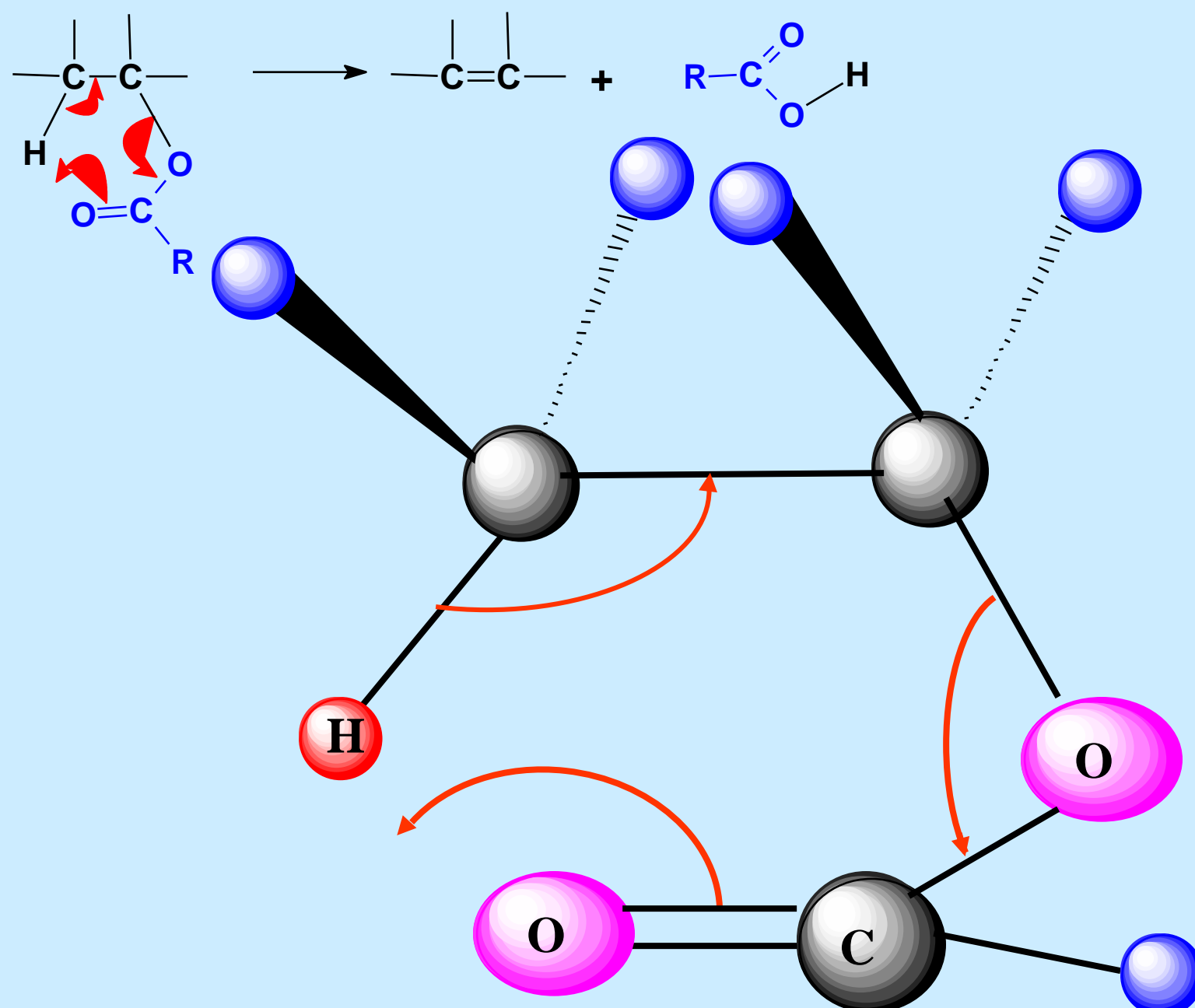
**Estado de transición de cinco centros**



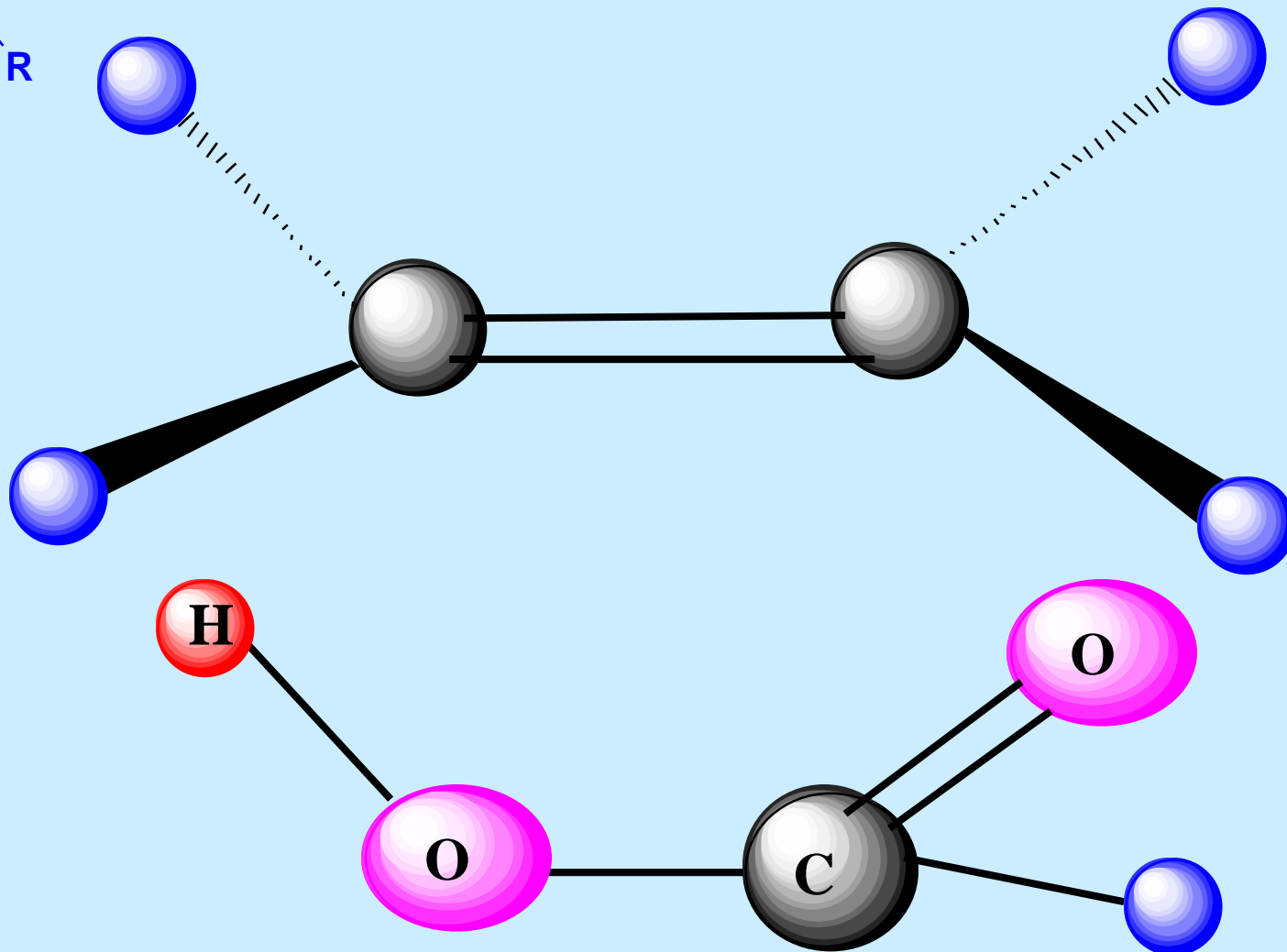
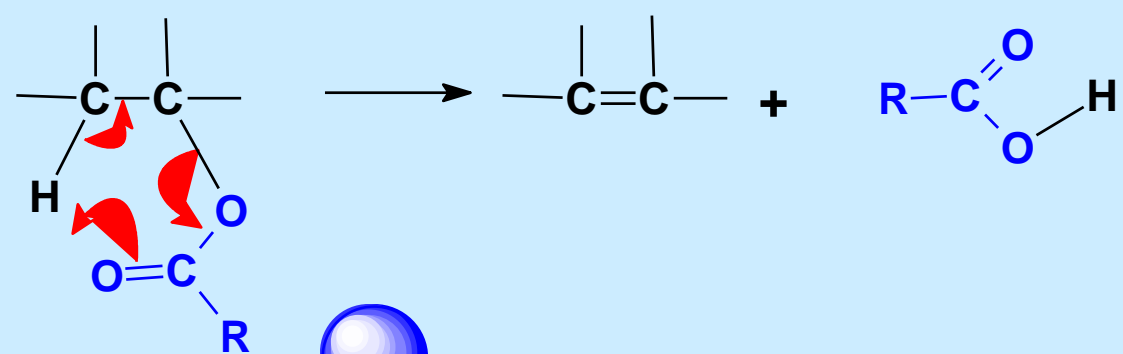
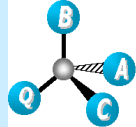
**Eliminación sin**

**Estado de transición de cinco centros**

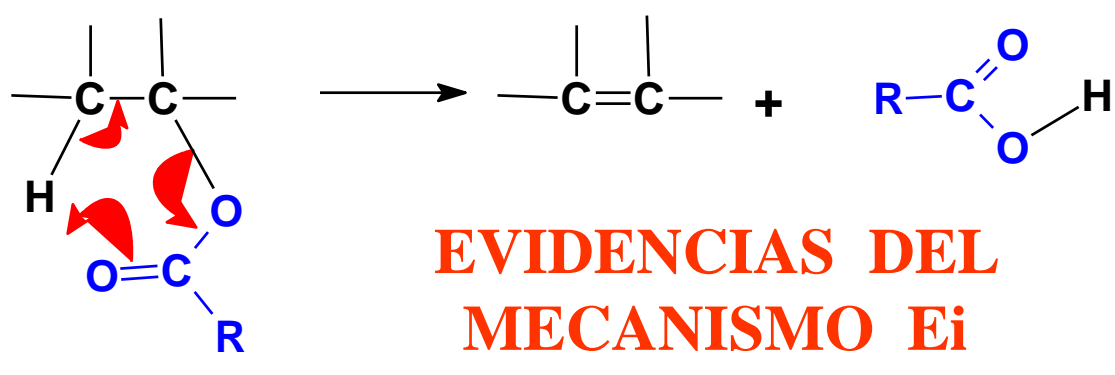
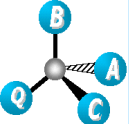




**Estado de transición de seis centros**



**Estado de transición de seis centros**



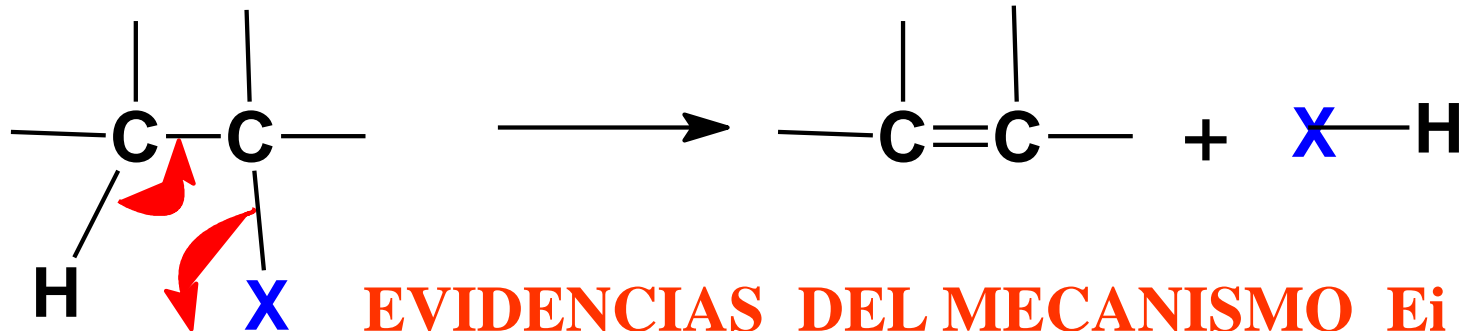
**Cinética de primer orden**

**Efecto isotópico en el H**

**No se afecta por inhibidores de radicales libres**

**Eliminación sin: Isómero eritro da olefina trans**

**Algunas entropías de activación negativas**  
(Geometría más restringida en el estado de transición que en el producto inicial)



**Cinética de primer orden**

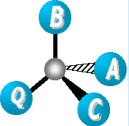
**Efecto isotópico en el H**

**No se afecta por inhibidores de radicales libres**

**Eliminación sin: Isómero eritro da olefina trans**

**Algunas entropías de activación negativas**  
(Geometría más restringida en el estado de transición que en el producto inicial)

**Si de cuatro centros (X= halógeno) ese enlace roto en mayor extensión que el C-H (Carácter carbocatión en el estado de transición) (si fuese no polar el estado de transición violaría las reglas de Woodward – Hoffmann)**



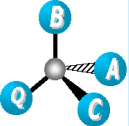
# Mecanismos

**Mecanismo concertado E<sub>i</sub>**

**Mecanismo radical**

**Se da fundamentalmente en pirolisis de polihaluros y de monohaluros primarios y también se ha propuesto en la pirólisis de ciertos esteres**

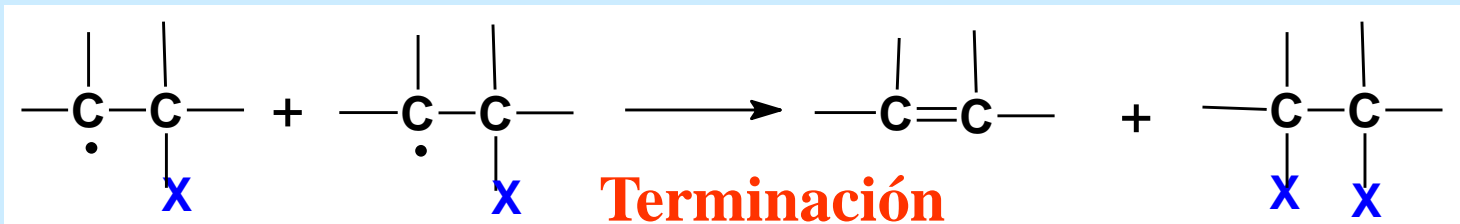
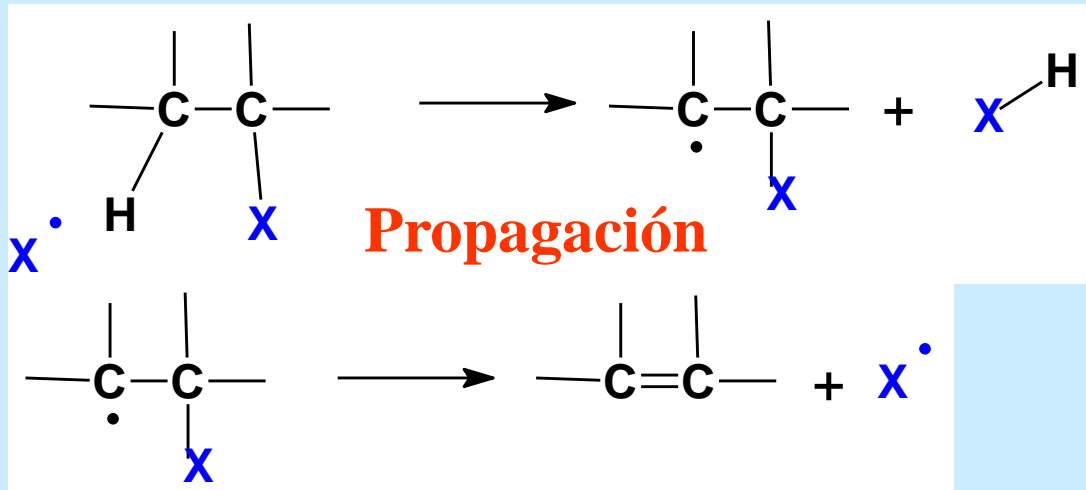
**Se inicia mediante una ruptura homolítica del enlace del grupo liberado**

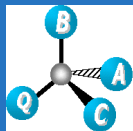


# Mecanismos

Mecanismo concertado E<sub>i</sub>

Mecanismo radical





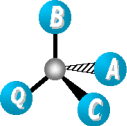
# Eliminaciones pirolíticas

**Mecanismos**



**Orientación**

**Eliminaciones conjugadas**



# Orientación en pirolíticas

**Se cumple la regla de Bredt**

**Ei: Regla de Hofmann**

**Ei : En cíclicos se requiere H cis**

**En cíclicos a veces Regla de Zaitsev**

**Si hay un doble enlace, el nuevo es conjugado con él**





# Orientación en pirolíticas

**Se cumple la regla de Bredt**

**Ei: Regla de Hofmann**

**Ei : En cíclicos se requiere H cis**

**En cíclicos a veces Regla de Zaitsev**

**Si hay un doble enlace, el nuevo es conjugado con él**

**Salida de H es estadística (más probable del C más hidrogenado)**



# Orientación en pirolíticas

**Se cumple la regla de Bredt**

**Ei: Regla de Hofmann**

**Ei : En cíclicos se requiere H cis**

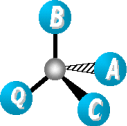
**En cíclicos a veces Regla de Zaitsev**

**Si hay un doble enlace, el nuevo es conjugado con él**

**Salida de H es estadística (más probable del C más hidrogenado)**

**En cíclicos sale el H cis al grupo liberado**

**- Si solo uno ese gobierna la orientación**



# Orientación en pirolíticas

Se cumple la regla de Bredt

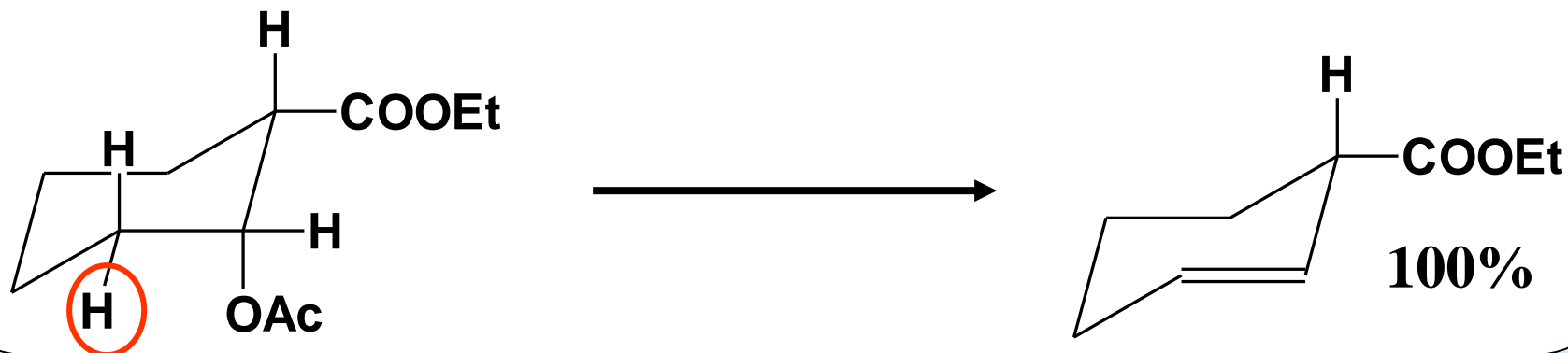
Ei: Regla de Hofmann

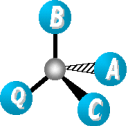
Ei : En cíclicos se requiere H cis

En cíclicos a veces Regla de Zaitsev

En cíclicos sale el H cis al grupo liberado

- Si solo uno ese gobierna la orientación





# Orientación en pirolíticas

Se cumple la regla de Bredt

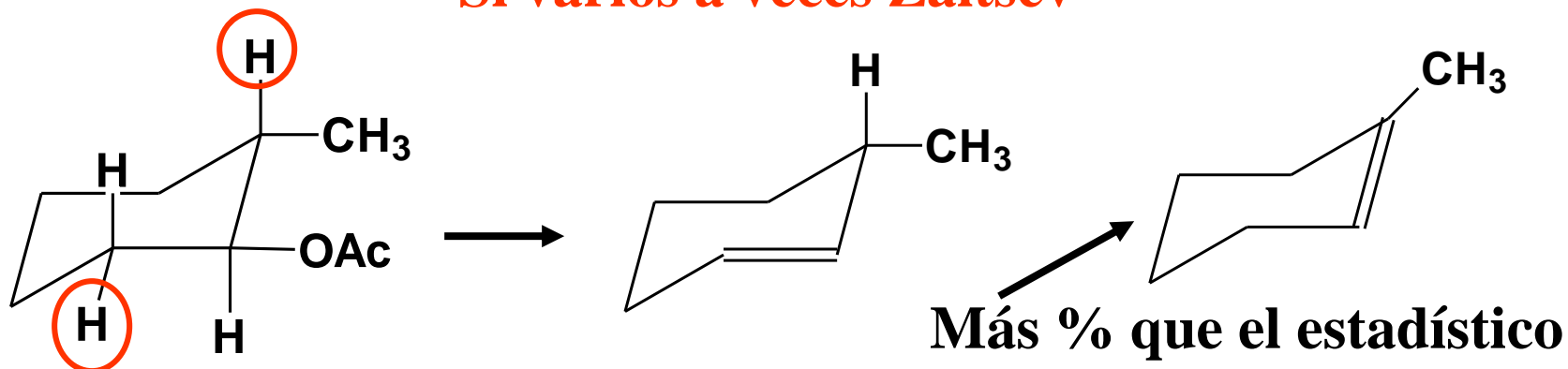
Ei: Regla de Hofmann

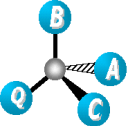
Ei : En cíclicos se requiere H cis

En cíclicos a veces Regla de Zaitsev

En cíclicos sale el H cis al grupo liberado

- Si varios a veces Zaitsev





# Orientación en pirolíticas

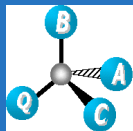
**Se cumple la regla de Bredt**

**Ei: Regla de Hofmann**

**Ei : En cíclicos se requiere H cis**

**En cíclicos a veces Regla de Zaitsev**

**En cíclicos a veces controlan los factores  
estéricos del estado de transición o del  
producto final**



# Eliminaciones pirolíticas

**Mecanismos**

**Orientación**

**Eliminaciones conjugadas**



# Eliminaciones conjugadas

Son más raras que las adiciones 1,4

