



UNIVERSIDAD
DE BURGOS

INFOGRAFÍAS DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN

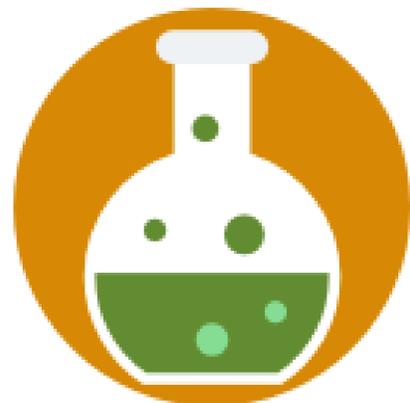




ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Tipos de reacciones de eliminación..... | 1 |
| Mecanismos de reacciones de eliminación..... | 2 |
| Grado de sustitución y estabilidad de alquenos..... | 3 |
| Regioquímica de las reacciones de eliminación..... | 4 |
| Estereoquímica de las reacciones de eliminación..... | 5 |
| Estereoquímica de las reacciones de eliminación E2..... | 6 |
| Estereoquímica de las reacciones de eliminación E2 en ciclohexanos sustituidos..... | 7 |
| Comparación entre los mecanismos E1 y E2..... | 8 |
| ¿Cómo predecir si se trata de una reacción de sustitución o eliminación..... | 9 |
| Eliminación frente a sustitución..... | 10 |

TIPOS DE REACCIONES DE ELIMINACIÓN



A REACCIONES DE α -ELIMINACIÓN



Los dos grupos a eliminar están situados en el mismo átomo de carbono.

Originan un carbeno

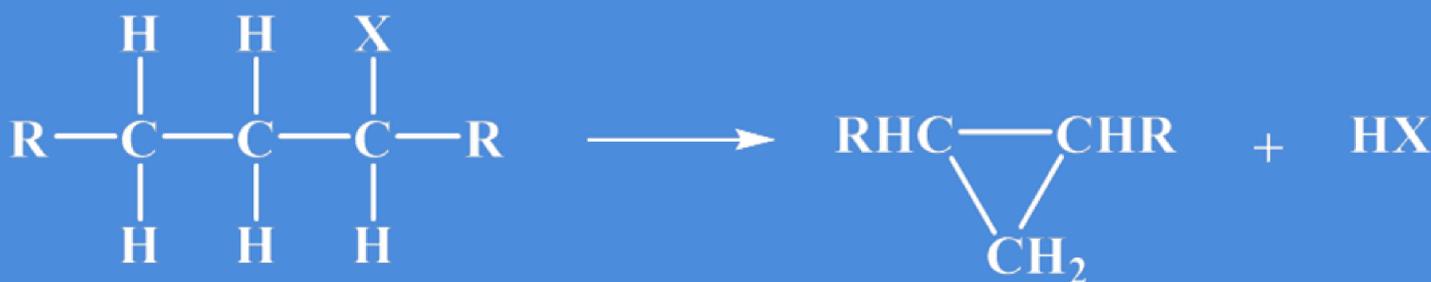
B REACCIONES DE β -ELIMINACIÓN



Los grupos o átomos a eliminar están en eslabones adyacentes.

Da lugar a la formación de un enlace múltiple (doble o triple)

C REACCIONES DE γ -ELIMINACIÓN



Los grupos que se pierden tienen una disposición relativa 1,3.

Se forman compuestos cíclicos

D REACCIONES DE δ -ELIMINACIÓN



Los grupos se separan de las posiciones 1,4

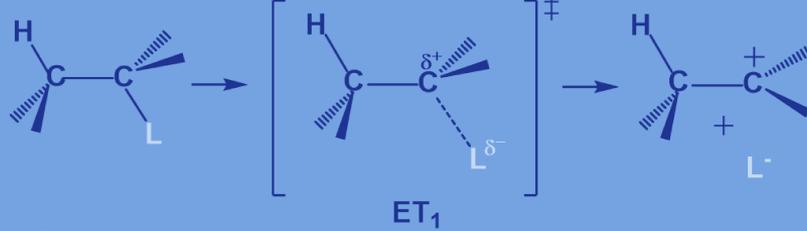


MECANISMOS DE REACCIONES DE ELIMINACIÓN

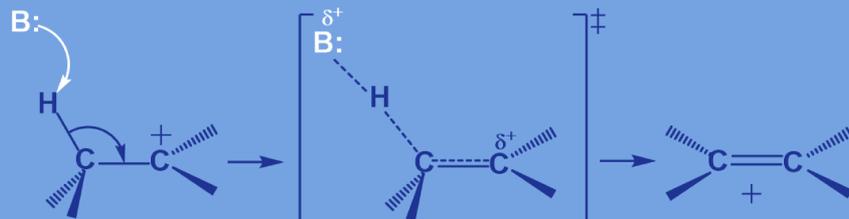


A ELIMINACIÓN UNIMOLECULAR E1

a) Etapa lenta



b) Etapa rápida



- Es una reacción en 2 etapas, se va a formar un intermedio de reacción. En este caso el intermedio es un ión carbenio

• Ecuación de velocidad: $v = k [\text{sustrato}]$

- la velocidad del proceso depende sólo de la concentración del sustrato y no depende de la concentración de la base

• El orden de la reacción es 1

- La reacción es *unimolecular* porque sólo interviene una especie en la etapa determinante de la velocidad del proceso.

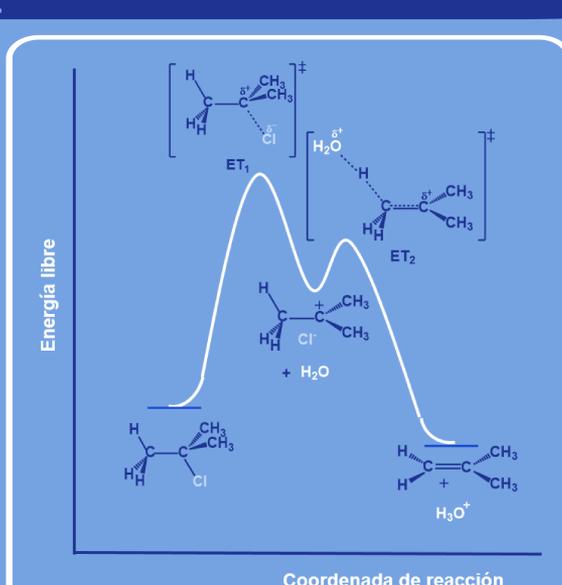
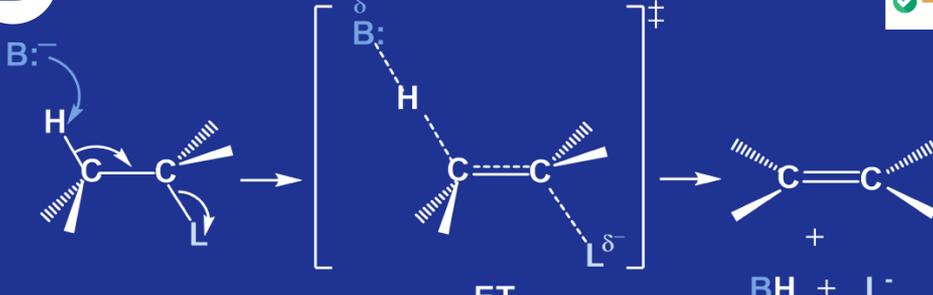


Diagrama energía para la reacción del 2-cloro-2-metilpropano con agua por un mecanismo E1

B ELIMINACIÓN BIMOLECULAR E2



- La reacción tiene lugar en una única etapa sin intermedios

• Ecuación de velocidad: $v = k [\text{sustrato}] [\text{base}]$

- Es de *orden 1* con respecto al sustrato y de *orden 1* con respecto a la base, por lo tanto el *orden global de reacción es 2*

- La reacción es *bimolecular* porque están implicadas dos especies en la etapa que determina la velocidad del proceso.

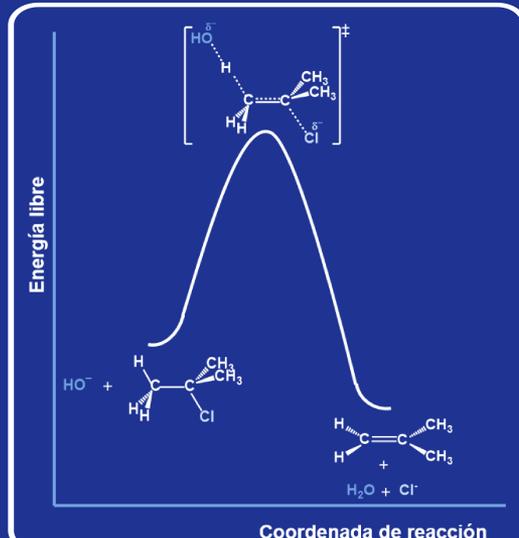
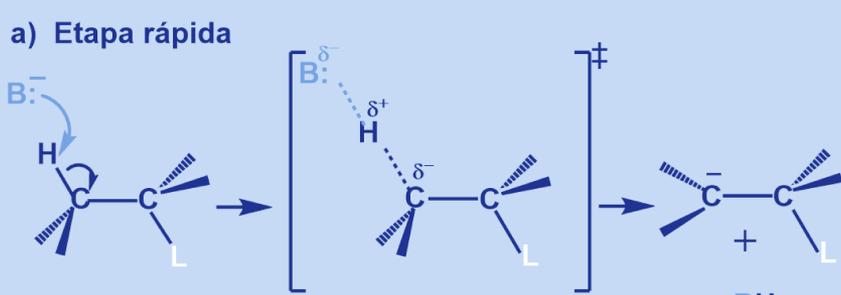


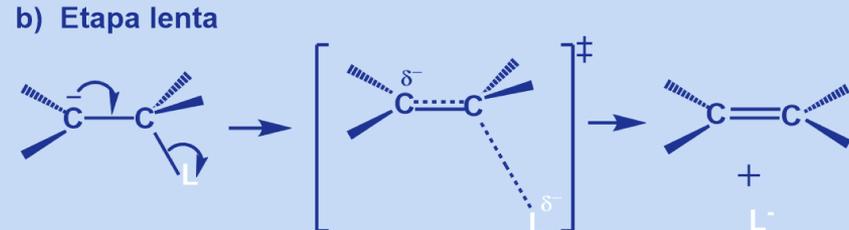
Diagrama energía para la reacción del 2-cloro-2-metilpropano con ion hidróxido por un mecanismo E2

C ELIMINACIÓN UNIMOLECULAR BASE CONJUGADA E1cB

a) Etapa rápida



b) Etapa lenta



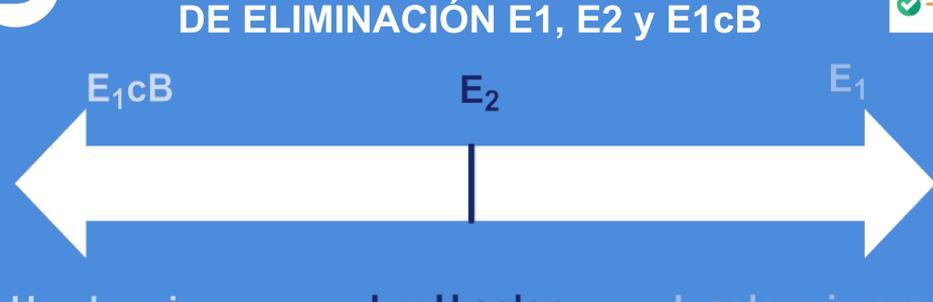
- Es una reacción en 2 etapas, se va a formar un intermedio de reacción. En este caso el intermedio es un carbanión

• Ecuación de velocidad: $v = k [\text{sustrato}] [\text{base}]$

- Es de *orden 1* con respecto al sustrato y de *orden 1* con respecto a la base, por lo tanto el *orden global de reacción es 2*

- La reacción es *unimolecular* porque sólo interviene una especie en la etapa determinante de la velocidad del proceso.

D COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE ELIMINACIÓN E1, E2 y E1cB



Aumenta la ruptura del enlace C-H en el estado de transición



Aumenta la ruptura del enlace C-L en el estado de transición

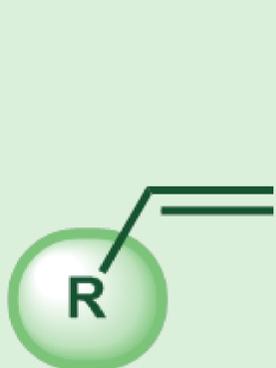


GRADO DE SUSTITUCIÓN Y ESTABILIDAD DE ALQUENOS

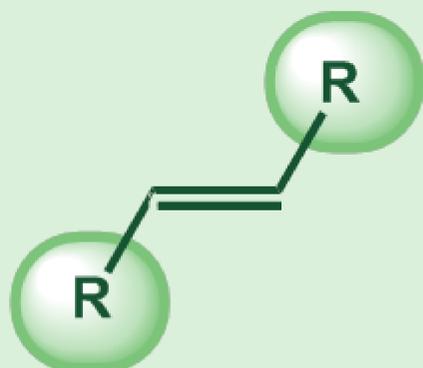


A

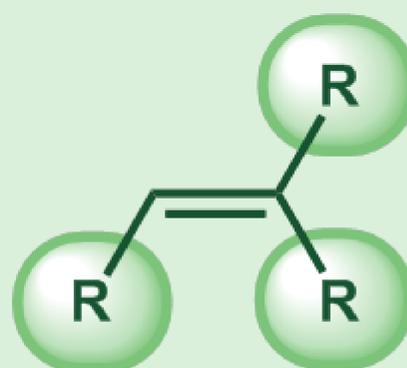
GRADO DE SUSTITUCIÓN EN ALQUENOS



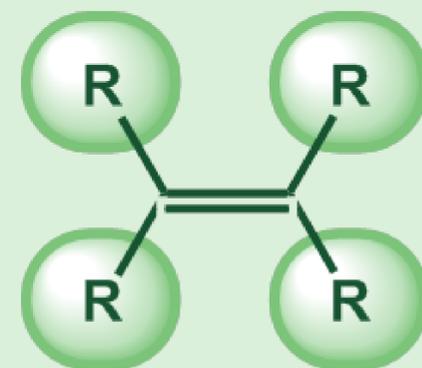
Monosustituido



Disustituido



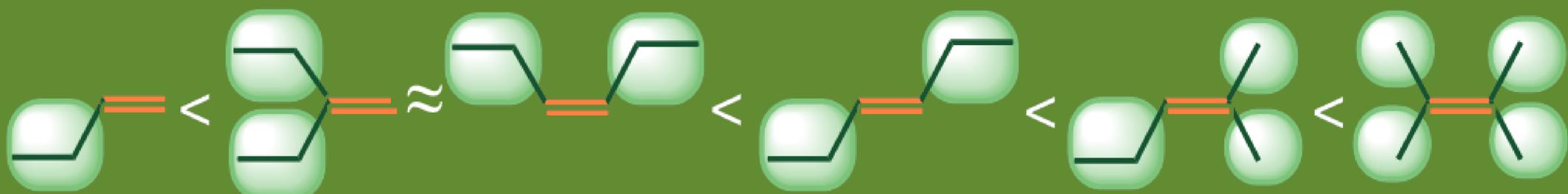
Trisustituido



Tetrasustituido

B

ESTABILIDAD RELATIVA DE ALQUENOS



Monosustituido

gem-

cis-

trans-

Trisustituido

Tetrasustituido

Disustituido

Aumento de estabilidad

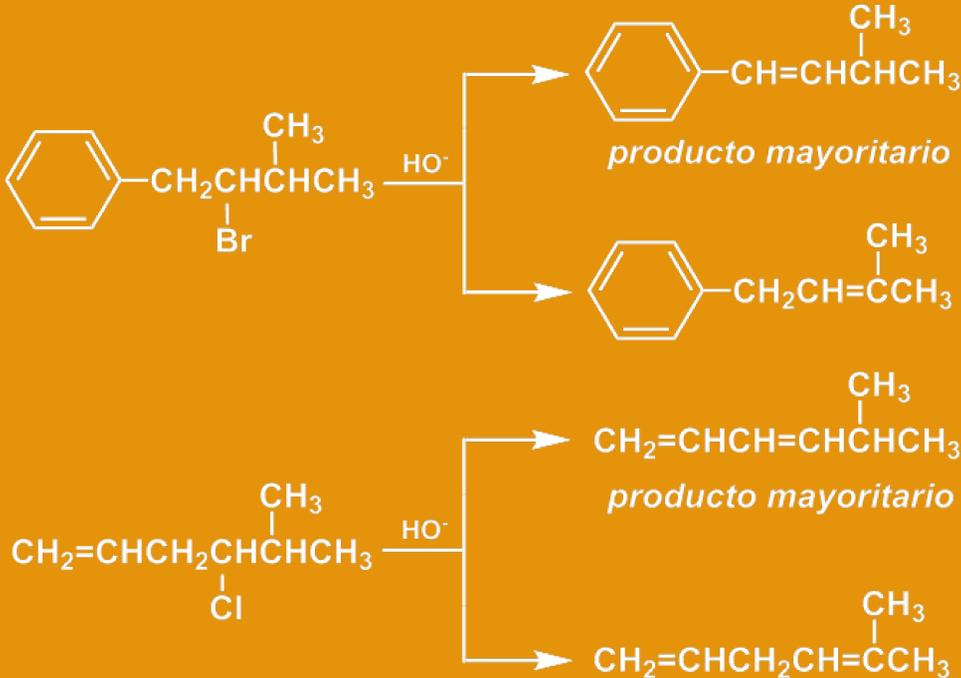


REGIOQUÍMICA DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN

REACCIONES DE ELIMINACIÓN



Cuando exista la posibilidad de que un doble enlace ya existente se conjugue con el doble enlace que se forma, la eliminación se orientará siempre en ese sentido

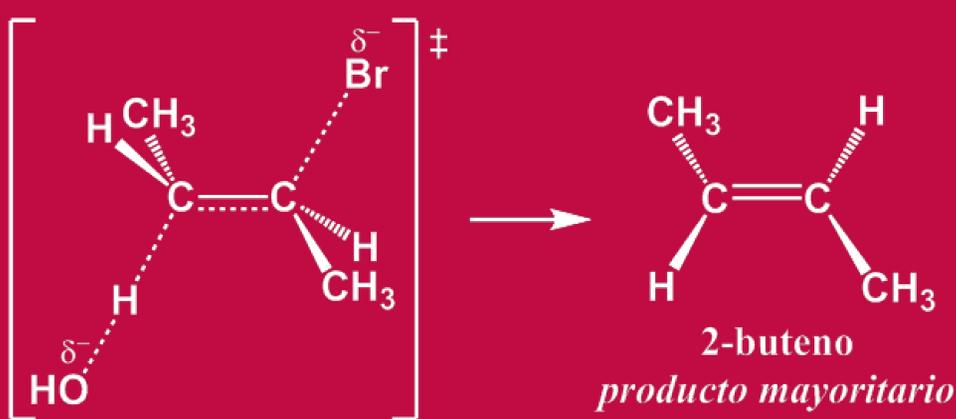


A REGLA DE SAYTZEFF

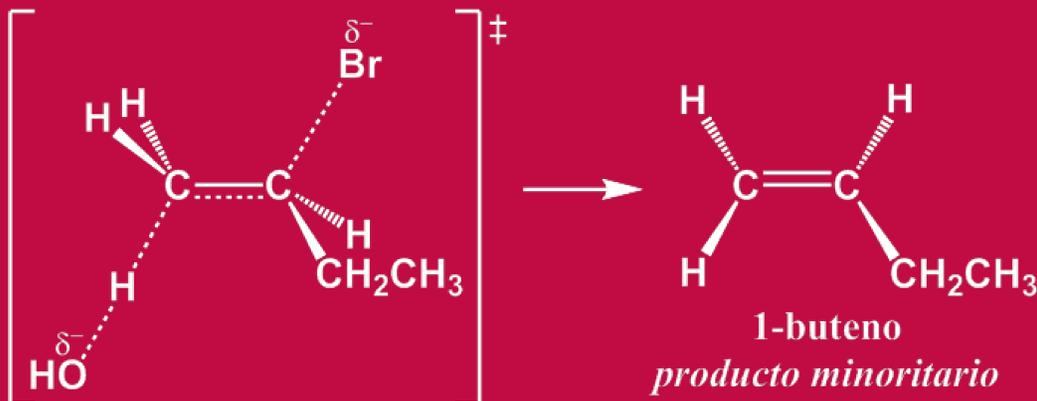


Formación del alqueno más sustituido

Reacciones E2

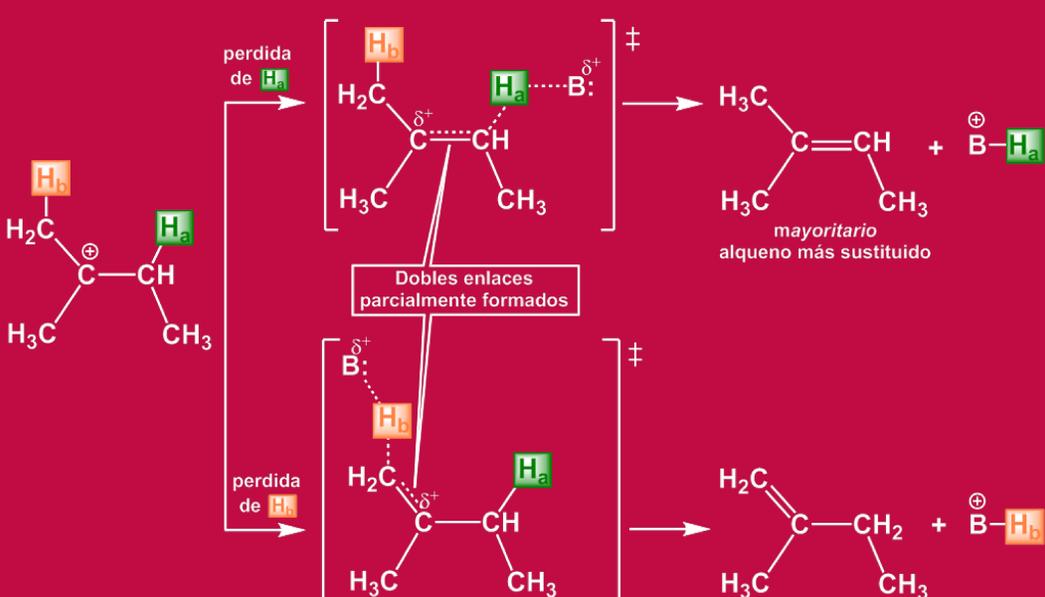


El estado de transición (ET) asociado a la formación del 2-buteno es el ET que presenta menor energía y se asemeja al alqueno más sustituido (alqueno más estable)



El ET asociado a la formación del 1-buteno es el ET que presenta mayor energía y se asemeja al alqueno menos sustituido (alqueno menos estable)

Reacciones E1



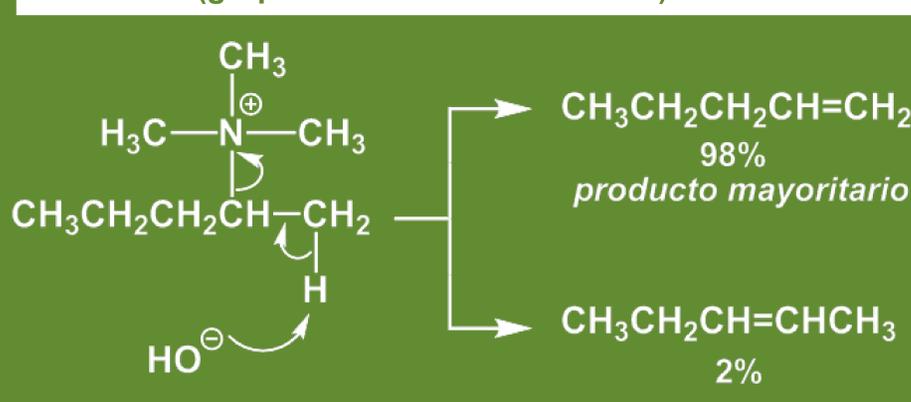
En el ET de la etapa en la que se forma el alqueno, el doble enlace está parcialmente formado y el ET para la formación del alqueno más sustituido (perdida de H_a) tendrá una energía más baja que el correspondiente a la formación del alqueno menos sustituido (perdida de H_b)

B REGLA DE HOFMANN

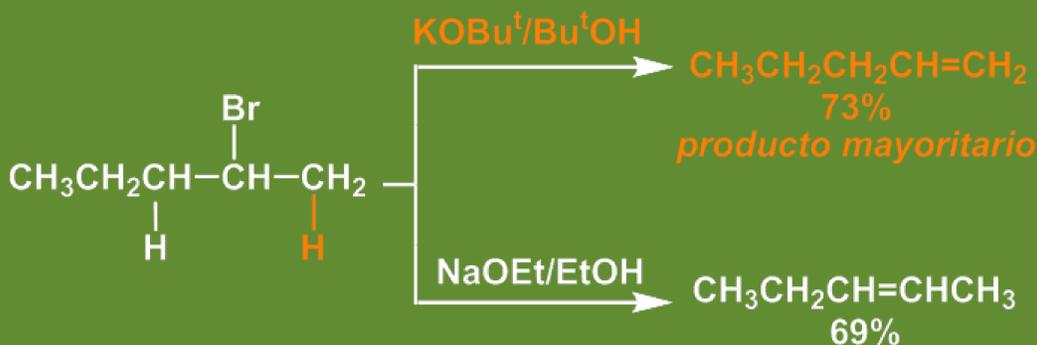


Formación del alqueno menos sustituido

- Con sales de amonio cuaternarias y sales de sulfonio ternarias (grupos salientes voluminosos)

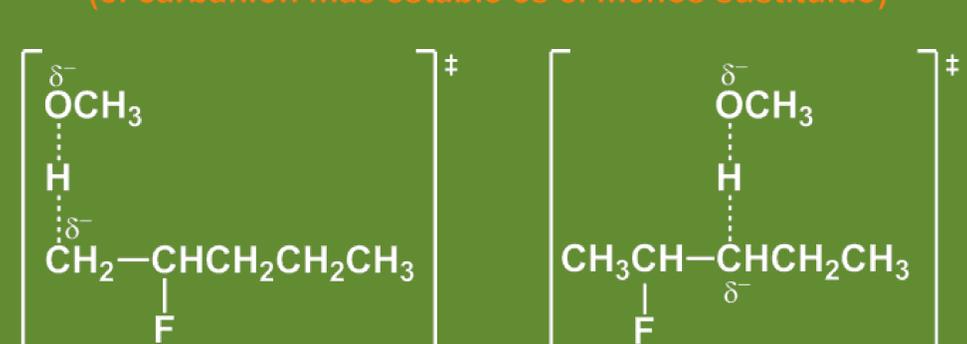


- Con bases voluminosas (como el *ter*-butóxido potásico)



- Con grupos salientes malos como el F- (la base más fuerte de todos los iones haluro y por lo tanto el peor grupo saliente de ellos)

El estado de transición (ET) es similar a un carbanión (el carbanión más estable es el menos sustituido)

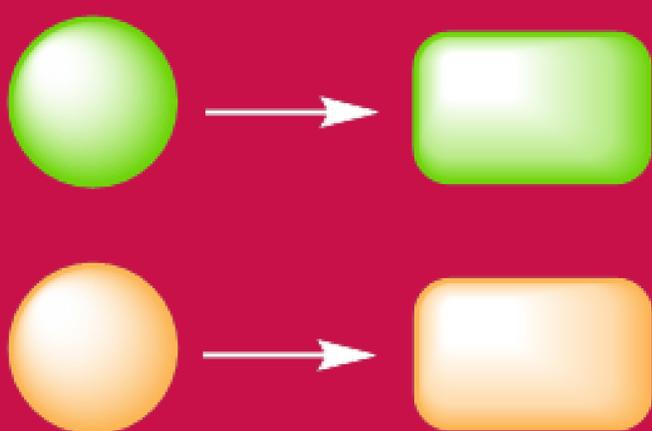


ESTEREOQUÍMICA DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN



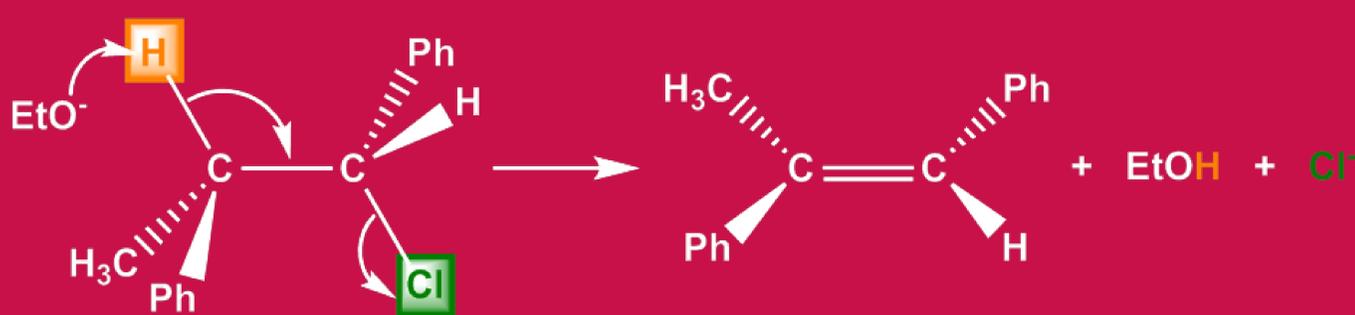
A REACCIÓN ESTEREOESPECÍFICA

Se denomina reacción estereoespecífica cuando la estereoisomería del producto depende de la estereoisomería del sustrato



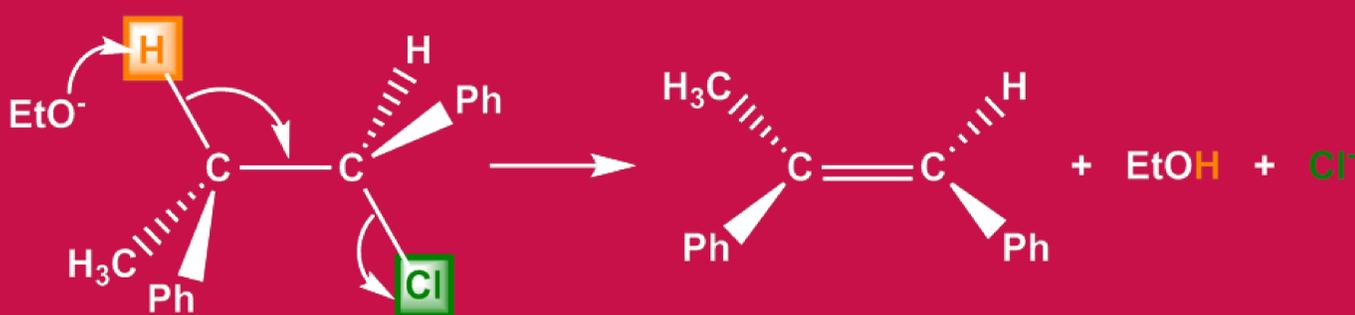
Depende del mecanismo de la reacción

Las reacciones E2 son procesos concertados y por lo tanto, son estereoespecíficas (siempre que tengan un solo hidrógeno en la posición *beta* respecto al grupo saliente)



(1R,2S)-1-cloro-1,2-difenilpropano

estereoisómero E

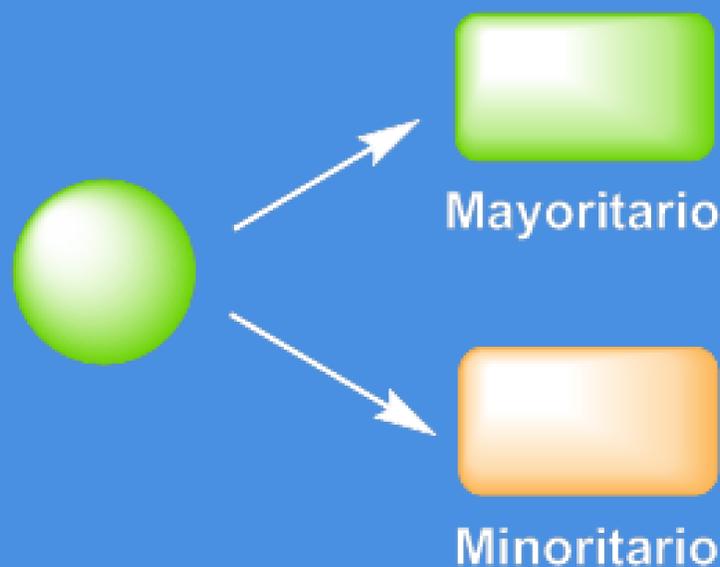


(1S,2S)-1-cloro-1,2-difenilpropano

estereoisómero Z

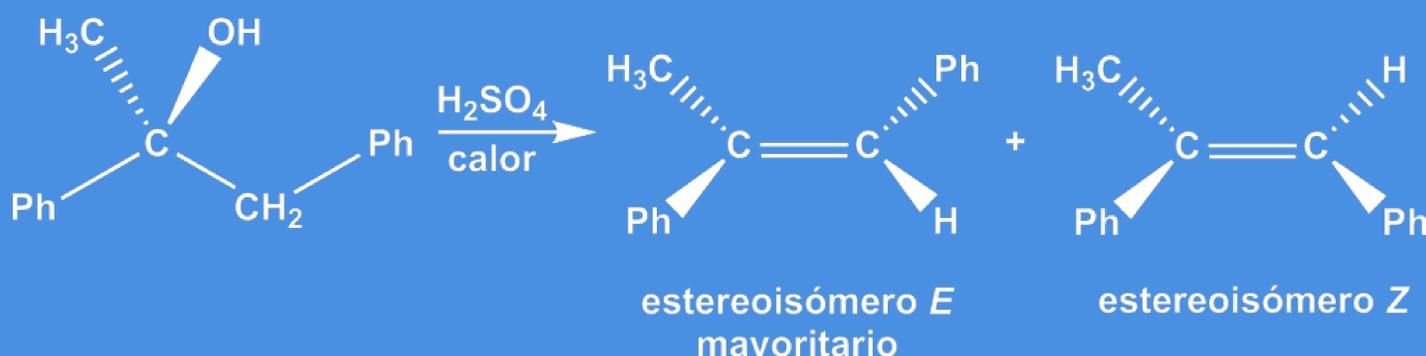
B REACCIÓN ESTEREOSELECTIVA

Se denomina reacción estereoselectiva a una reacción en la que un sustrato de partida tiene la capacidad de formar dos o más productos estereoisómeros, sin embargo se forma uno de ellos en mayor proporción que cualquier otro estereoisómero



Independiente de la estereoquímica del sustrato y del mecanismo de reacción

Las reacciones E1 son estereoselectivas. Cuando son posibles los isómeros *cis* (Z) y *trans* (E), se observa una preferencia por la formación del estereoisómero *trans* (E)



ESTEREOQUÍMICA DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN E2



En el estado de transición de la eliminación E2 se requiere la formación parcial de un nuevo enlace π , con sus orbitales p paralelos



Los enlaces de los grupos que se van a eliminar (H y X) tienen que estar en el mismo plano: coplanares

Dos posibilidades:

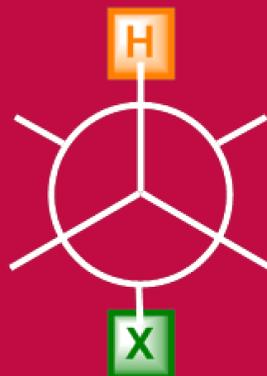
- Los dos enlaces pueden estar al mismo lado del enlace C-C (sin-coplanar)

conformación eclipsada



- Los dos enlaces pueden estar a distinto lado del enlace C-C (anti-coplanar)

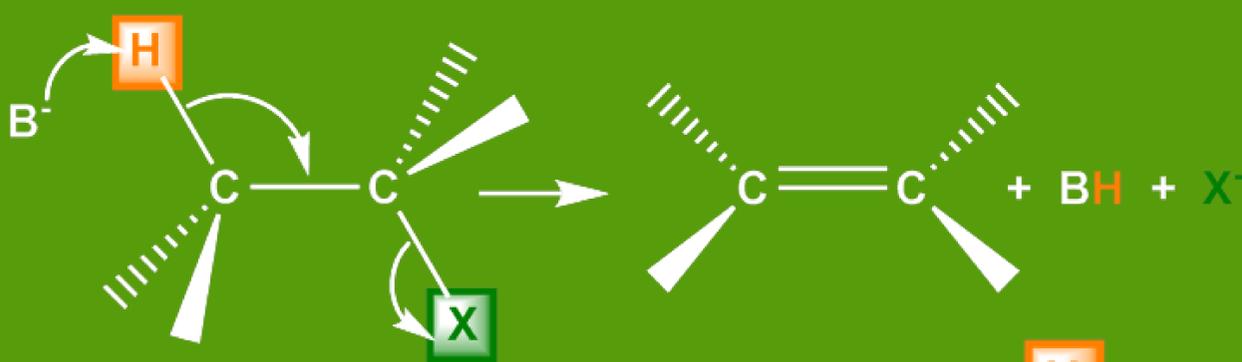
conformación alternada



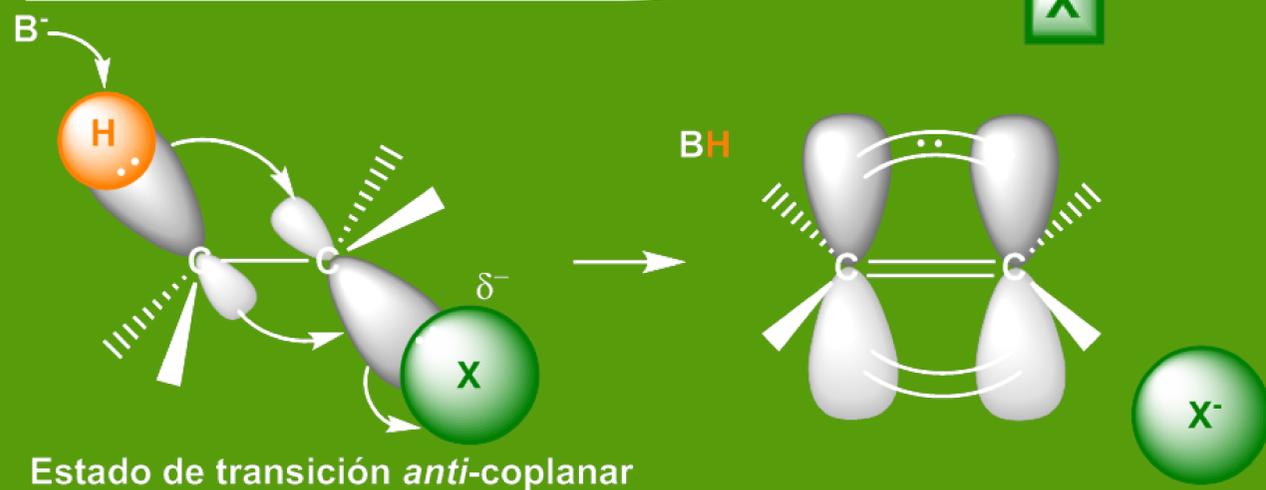
La eliminación *anti* está favorecida frente a la eliminación *sin*

A Eliminación E2 *anti*-coplanar

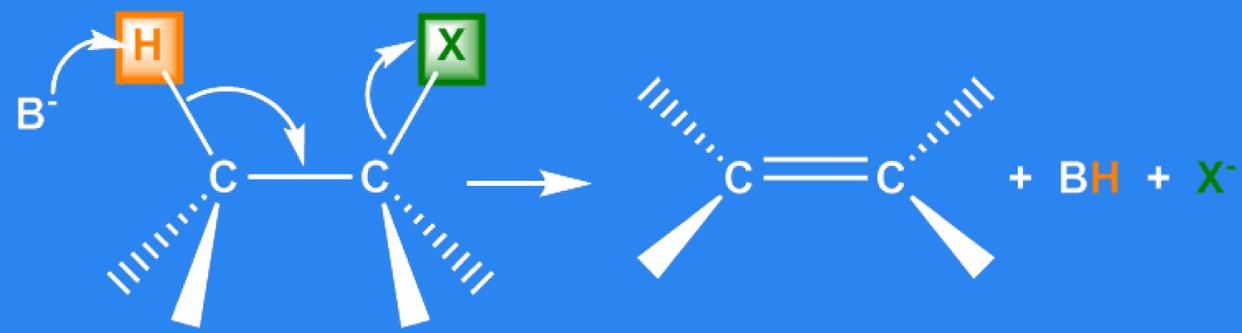
Es la más común en las reacciones E2



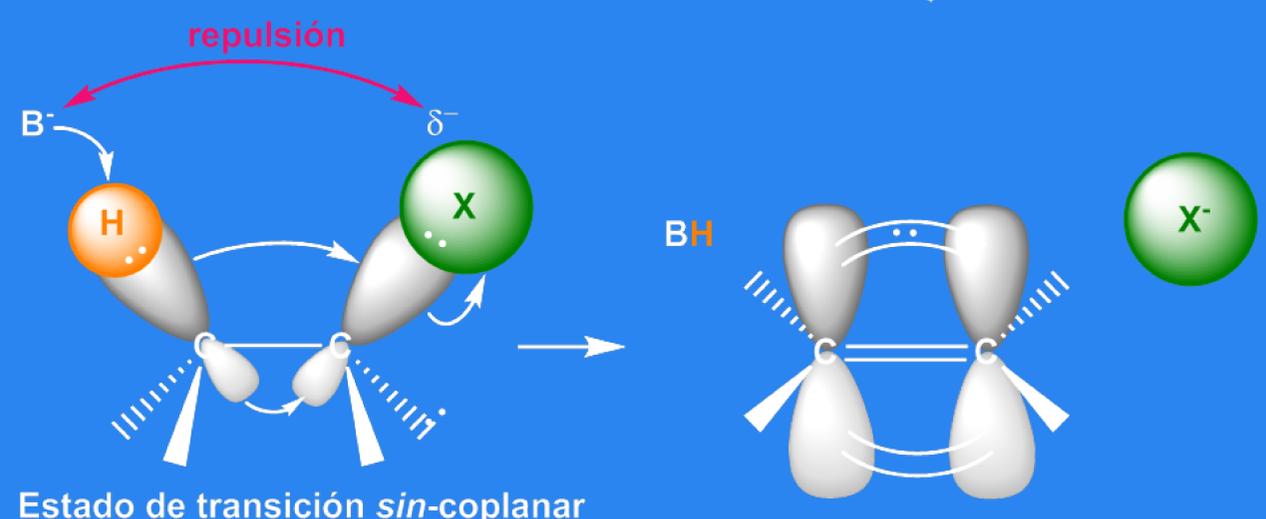
El estado de transición para la disposición anti-coplanar es una conformación alternada, con la base lejos del grupo saliente. En la mayoría de los casos, este estado de transición tiene menor energía que el correspondiente a la eliminación *sin*-coplanar



B Eliminación E2 *sin*-coplanar



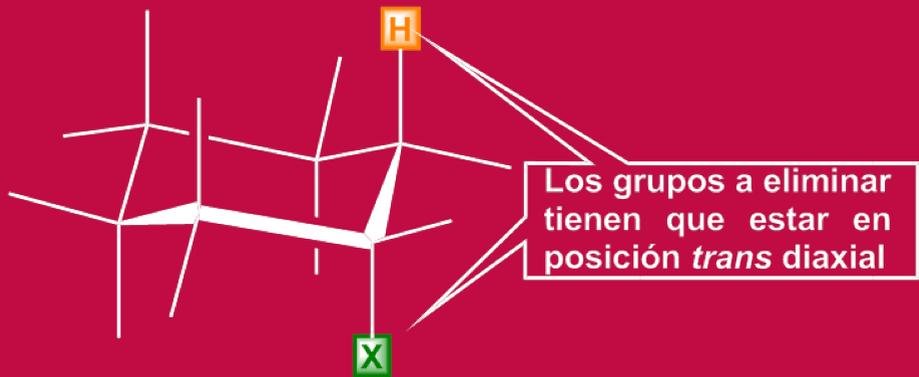
El estado de transición para la eliminación sin-coplanar es una conformación eclipsada. Además de la energía más alta resultante de las interacciones eclipsadas, en el estado de transición hay interferencias entre la base y el grupo saliente.



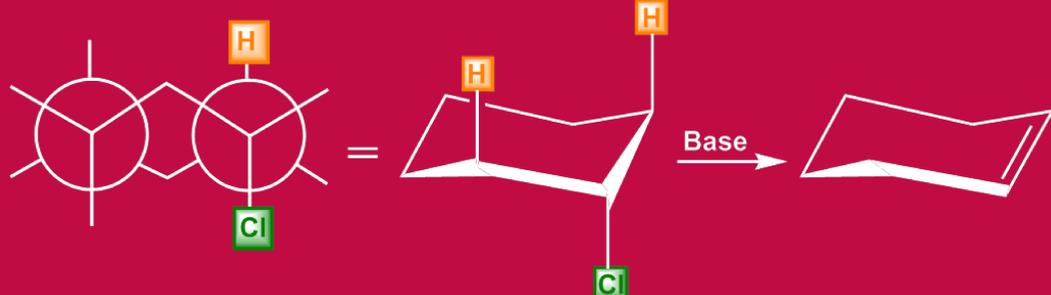
ESTEREOQUÍMICA DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN E2 EN CICLOHEXANOS SUSTITUIDOS



El requerimiento *anti*-coplanar para la E2 en los anillos de ciclohexano sólo se cumple si el hidrógeno y el grupo saliente son *trans* diaxiales



Cloro axial: H y Cl están en disposición *anti*-coplanar



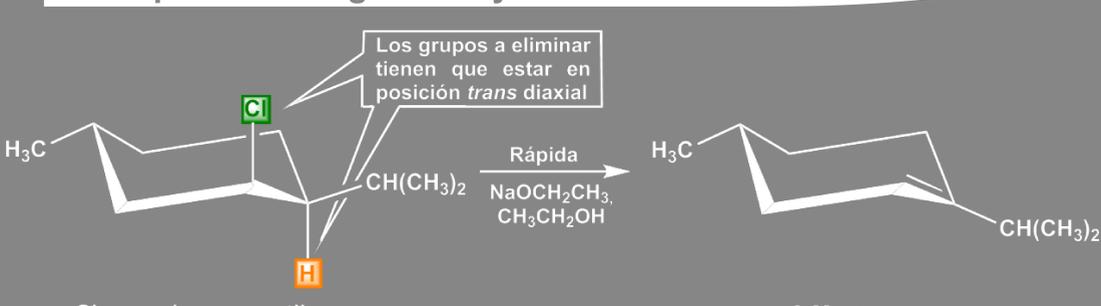
Si cualquiera de los grupos que se eliminan son ecuatoriales, la E2 no puede ocurrir

Cloro ecuatorial: H y Cl no están en disposición *anti*-coplanar



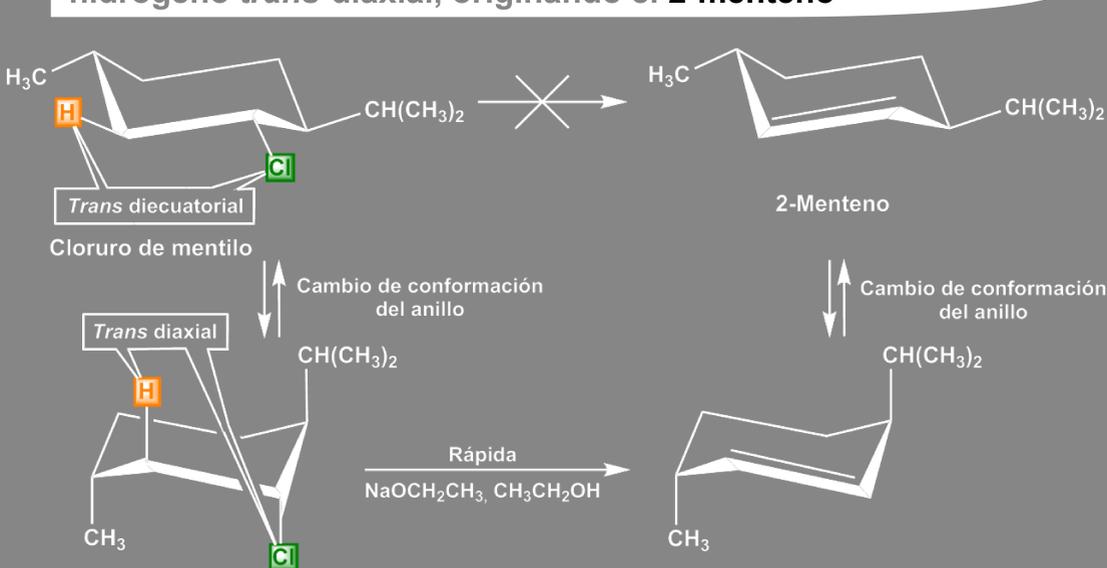
A Eliminación de HCl a partir de los cloruros de mentilo y neomentilo

Los grupos a eliminar están en disposición *trans*-diaxial y la eliminación tiene lugar fácilmente para dar, por un mecanismo E2, el alqueno más sustituido, el **3-menteno**, como predice la regla de Saytzeff



Los sustituyentes a eliminar son ecuatoriales. Para alcanzar la geometría necesaria para la eliminación E2, el cloruro de mentilo tiene que cambiar la conformación del anillo a una conformación en silla con un contenido energético más alto con los sustituyentes axiales.

La eliminación E2 tiene lugar con pérdida sólo del hidrógeno *trans*-diaxial, originando el **2-menteno**

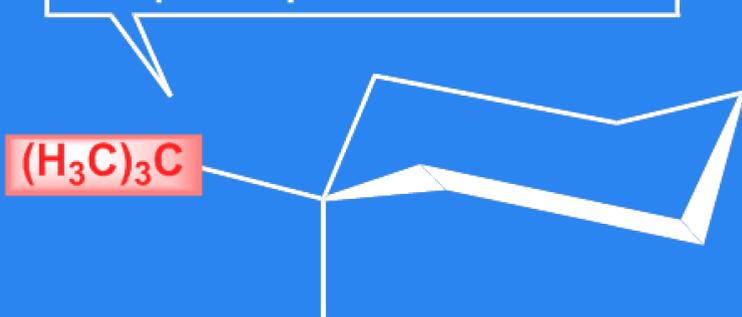


El efecto del cambio en la estereoquímica del cloro es que la velocidad de reacción 200 veces menor y se obtiene un producto distinto

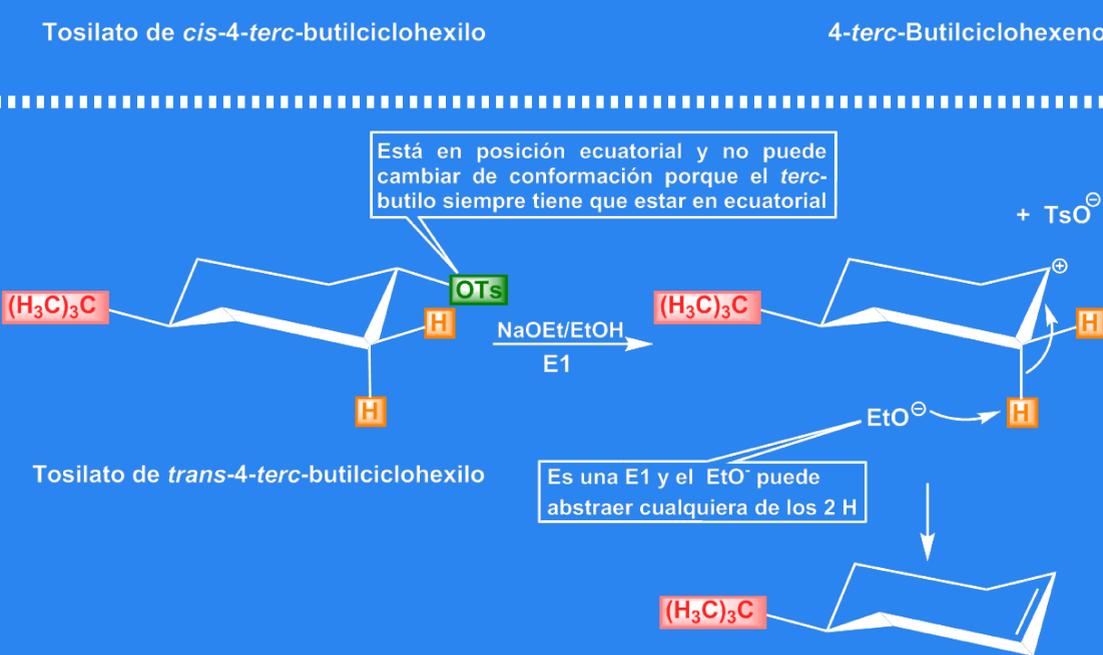
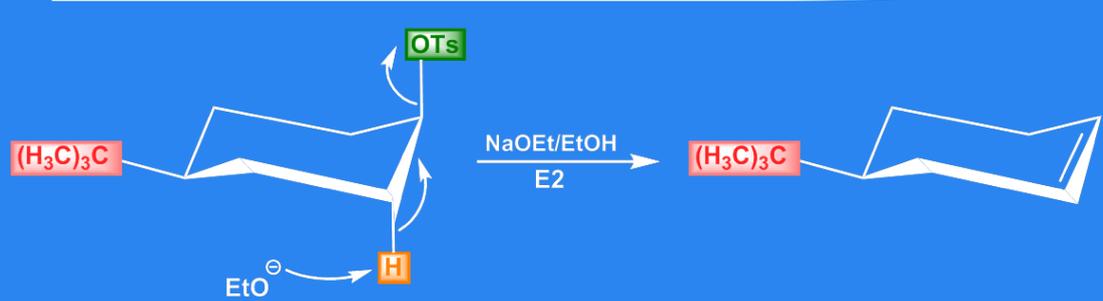
B Eliminación en tosilatos de *cis* y *trans* 4-*tert*-butilciclohexilo

El grupo *tert*-butilo es suficientemente voluminoso para fijar la conformación del ciclohexano ocupando la posición ecuatorial.

Siempre en posición ecuatorial



Sólo el isómero *cis* tiene la configuración adecuada para una eliminación E2 *anti*-coplanar



El isómero *trans* no experimenta eliminación E2. El tosilato ecuatorial no puede llegar a ser coplanar con ninguno de los átomos de H de los carbonos contiguos. Tiene lugar una lenta eliminación por un mecanismo E1



COMPARACIÓN ENTRE LOS MECANISMOS E1 Y E2



✓ Fundamentalmente se diferencian por la naturaleza de la base



| CARACTERÍSTICAS | E1 | E2 |
|-------------------------|--|---|
| Mecanismo | En dos etapas, una lenta y otra rápida. Se forma un ión carbenio como intermedio | En una única etapa |
| Molecularidad | Unimolecular | Bimolecular |
| Cinética | De primer orden $v = k[RX]$ | De segundo orden $V = k[RX][Base]$ |
| Base | La fuerza de la base no es importante | Se requieren bases fuertes |
| Disolvente | Se requiere buenos disolventes ionizantes | La polaridad del disolvente no es tan importante |
| Sustrato | $3^\circ > 2^\circ$ | $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ |
| Regioquímica | Sigue la regla de Saytzeff | Generalmente sigue la regla de Saytzeff, pero con grupos salientes voluminosos (sales de amonio y sulfonio) o si hay un mal grupo saliente (F^-) o con bases voluminosas sigue la regla de Hofmann. |
| Estereoquímica | No requiere ninguna geometría particular | Requiere una disposición coplanar de los átomos implicados en el proceso de eliminación, normalmente el estado de transición es anticoplanar. |
| Reacciones competitivas | S_N1 y transposición | S_N2 |



¿CÓMO PREDECIR SI SE TRATA DE UNA REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN O ELIMINACIÓN?

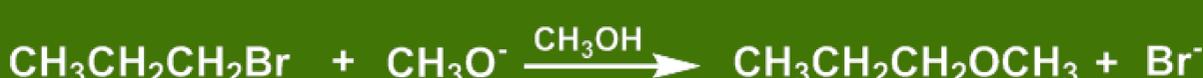


A HALUROS DE ALQUILO PRIMARIOS

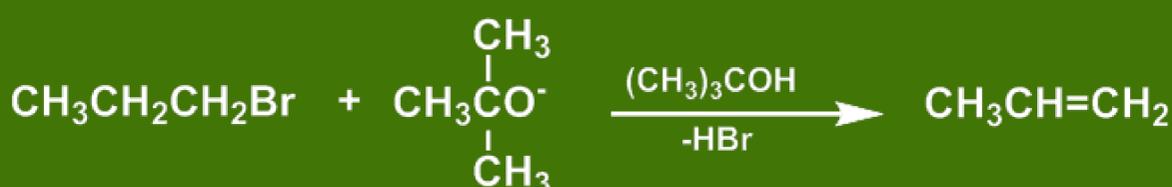
- SN2 con buenos nucleófilos que no sean bases fuertes



- SN2 con buenos nucleófilos que sean bases fuertes



- Pero E2 con bases fuertes e impedidas

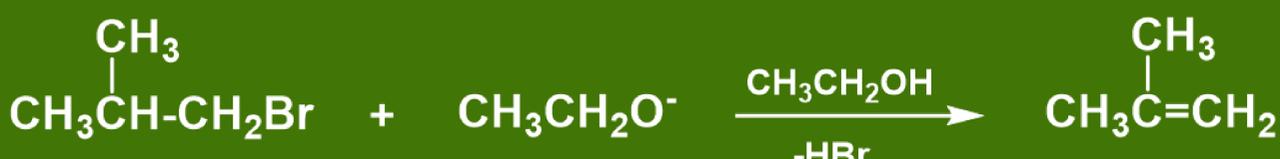


Con haluros de alquilo primarios pero ramificados en posición β:

- SN2 con buenos nucleófilos (aunque lenta comparada con los no ramificados)

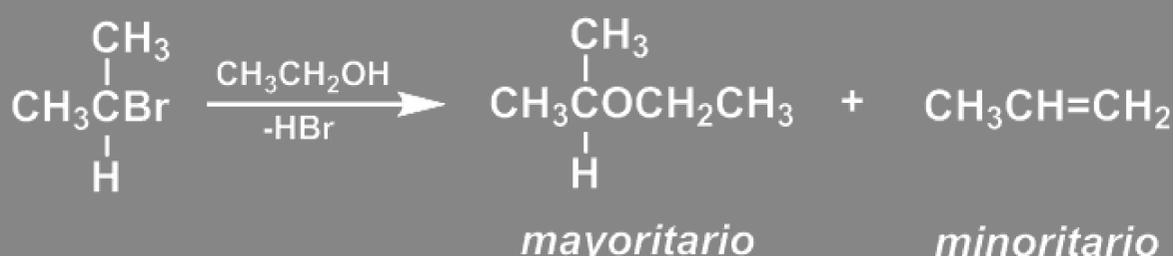


- E2 con bases fuertes aunque no estén impedidas

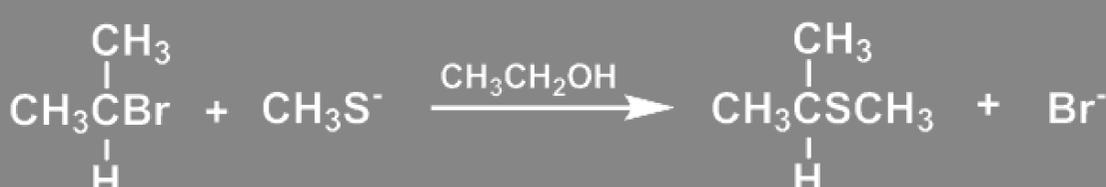


B HALUROS DE ALQUILO SECUNDARIOS

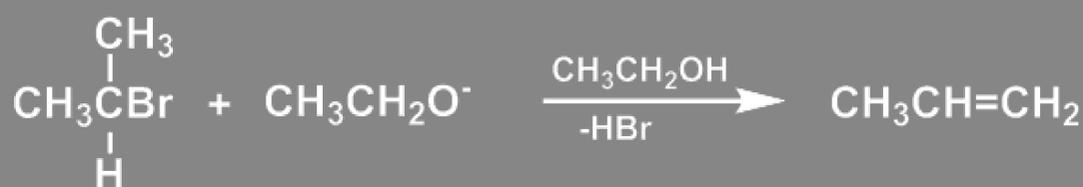
- SN1 y E1 cuando el grupo saliente es bueno en un disolvente polar prótico con nucleófilos débiles



- SN2 con altas concentraciones de buenos nucleófilos débilmente básicos

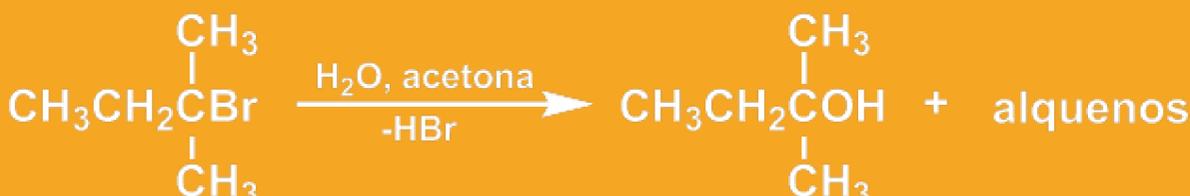


- E2 con altas concentraciones de bases fuertes

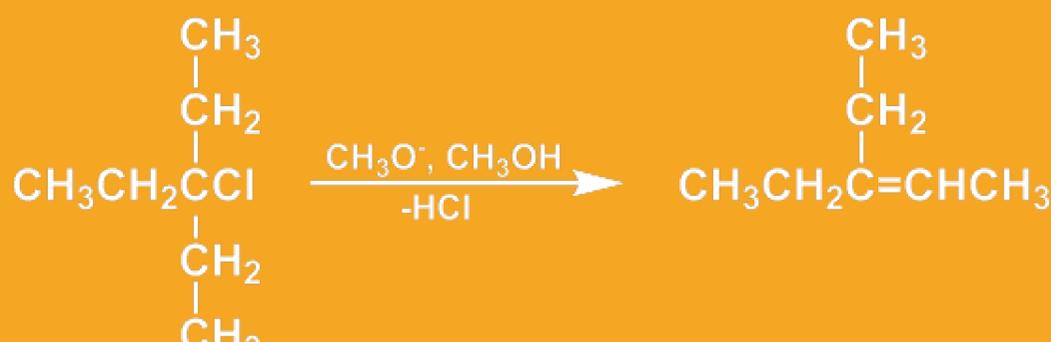


C HALUROS DE ALQUILO TERCIARIOS

- SN1 y E1 en disolventes polares próticos cuando el grupo saliente es bueno en ausencia de base o con base diluida



- E2 con concentraciones altas de base fuerte



ELIMINACIÓN FRENTE A SUSTITUCIÓN



- ✓ Analizar la naturaleza del sustrato (1°, 2° o 3°)
- ✓ Analizar el tipo de base/nucleófilo (fuerte o débil)



| TIPO DE HALOGENURO | S _N 1 | S _N 2 | E1 | E2 |
|--|--|--|--|--|
| CH ₃ -X | | SI | | |
| R-CH ₂ -X Primario | | SI con buenos nucleófilos débilmente básicos (I ⁻) y con nucleófilos no impedidos fuertemente básicos (CH ₃ O ⁻) | | SI con bases fuertes impedidas [(CH ₃) ₃ CO ⁻] |
| R-CH ₂ -X Primario Ramificado en β | | SI con buenos nucleófilos débilmente básicos | | SI con bases fuertes |
| R ₂ CH-X Secundario | SI con medio altamente polar y nucleófilo débil (en competencia con E1) | SI con buenos nucleófilos débilmente básicos | SI con medio altamente polar y nucleófilo débil (en competencia con S _N 1) | SI con bases fuertes y si la base está impedida solo se da E2 |
| R ₃ C-X Terciario | SI en medio no básico, nucleófilo débil o fuerte y disolvente polar (en competencia con E1) | | SI en medio no básico, nucleófilo débil o fuerte y disolvente polar (en competencia con S _N 1) | SI cuando se emplean bases fuertes |



