

## Tema 4 Reacciones de Eliminación. Tipos generales.

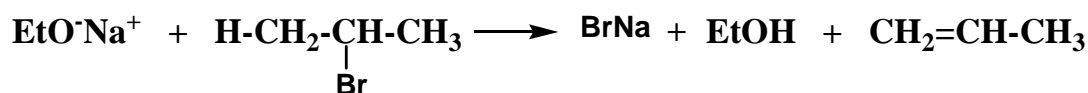
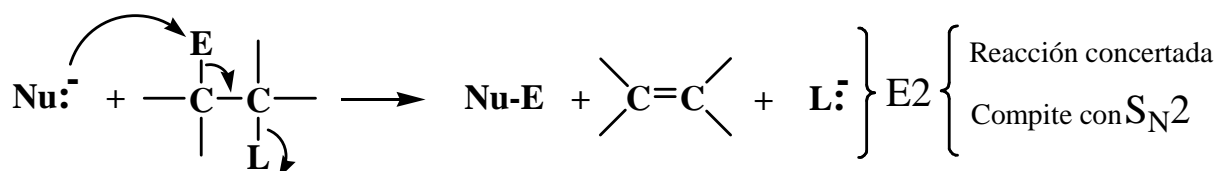
### 4.1 MECANISMO Y ESTEREOQUÍMICA.

La eliminación en Química Orgánica se refiere a la pérdida de dos átomos o grupos de una molécula.

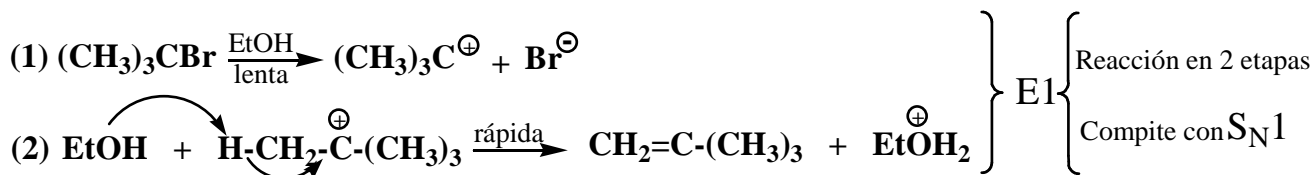
Estudiemos las 1,2-eliminaciones, proceso conducente a la formación de alquenos y alquinos, como un mecanismo que compite con la sustitución nucleofílica.

**Mecanismo.** Existen tres posibilidades mecanísticas: E2, E1 y E1cB:

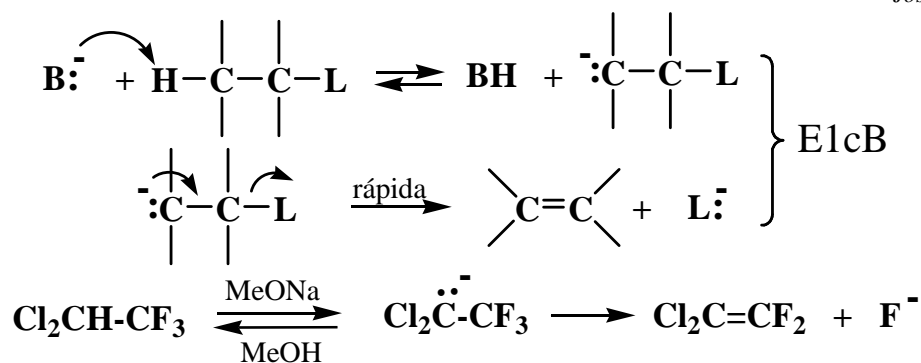
- a) Mecanismo E2: Tanto el sustrato como el nucleófilo participan en el único paso de reacción y se denomina eliminación bimolecular.



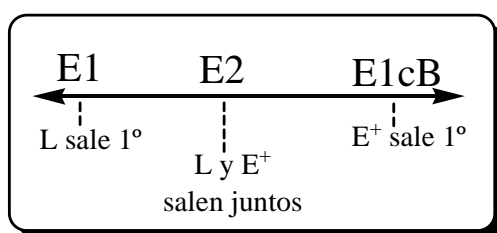
- b) Mecanismo E1: Reacción en dos etapas, en donde en el paso que controla la velocidad interviene únicamente el sustrato (sustratos terciarios). Un mecanismo que implica la formación de un carbocatión en la etapa lenta.



- c) E1cB: El nucleófilo o base abstrae el electrófilo o protón del sustrato en la primera etapa para formar un carbanión (etapa lenta), y en la segunda etapa se produce la marcha del grupo saliente y formación del producto de eliminación.



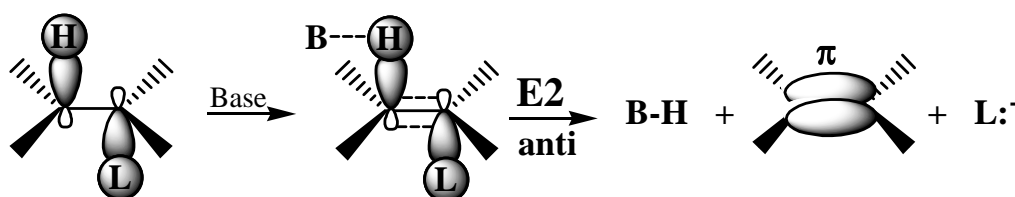
Por tanto:



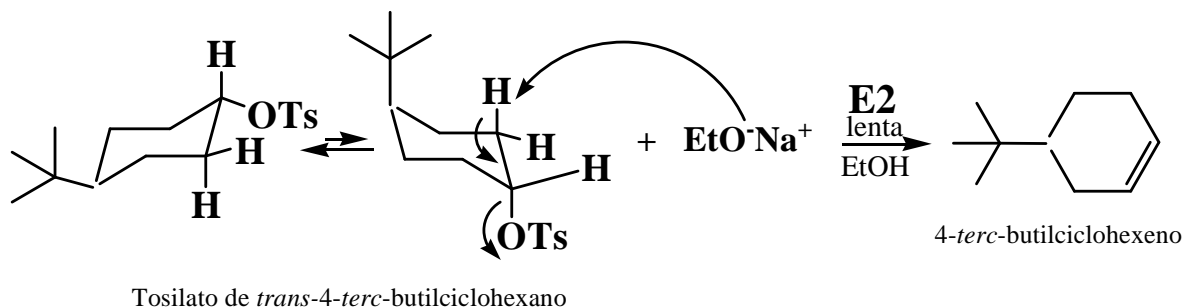
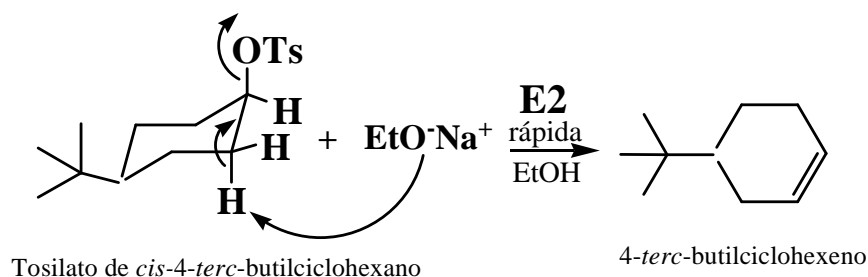
### Estereoquímica.

En una reacción de eliminación pueden darse dos mecanismos estereoselectivos.

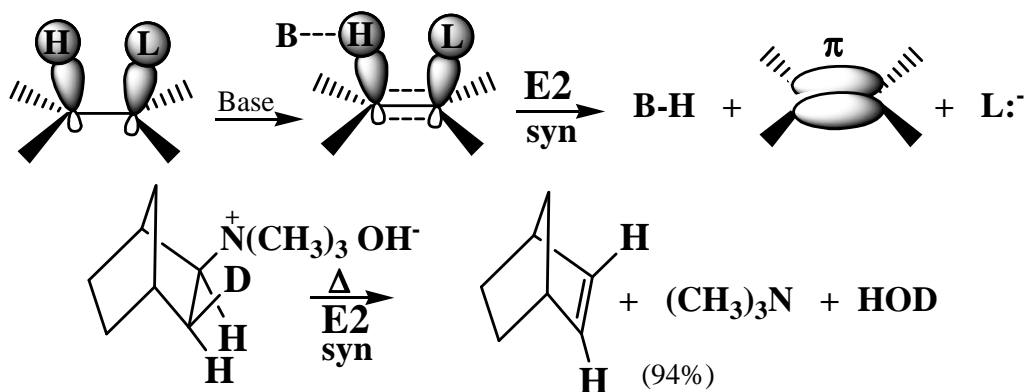
- a) Eliminación anti: Durante la eliminación (E2) son los electrones enlazantes del sustituyente  $\beta$  los que desplazan el grupo saliente al tiempo que forman un enlace  $\pi$ .



El curso estereoquímico en las reacciones de eliminación concertadas (E2) debe ser anti. La disposición de los grupos que se marchan (electrófilo y grupo saliente) debe ser antiperiplanar.



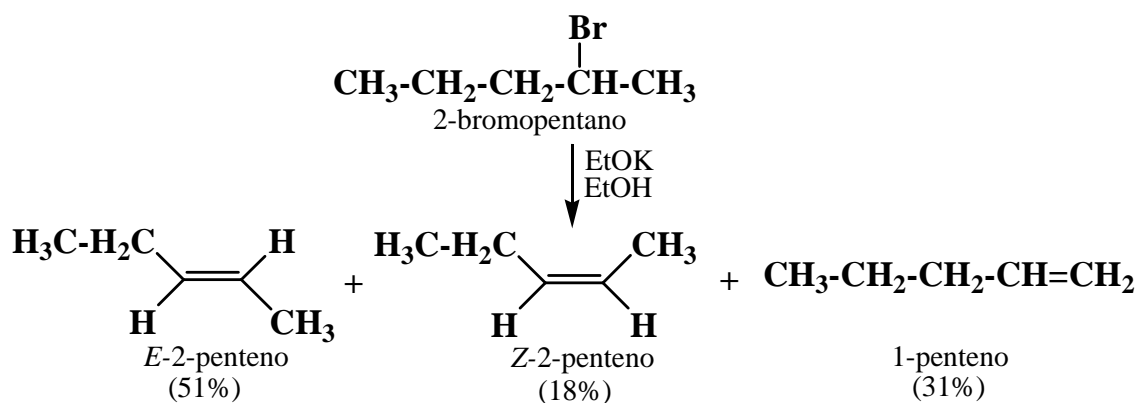
- b) Eliminación *syn*: Ciertos compuestos en los que los grupos salientes son coplanares, y al mismo lado del plano de la molécula, pueden experimentar eliminación concertada, es decir grupos *sinperiplanares* y por lo tanto eliminación *syn*.



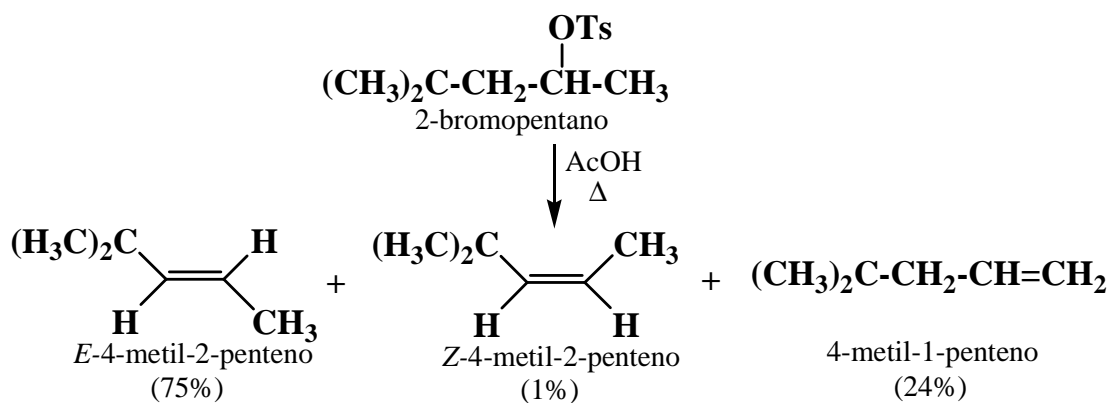
### Dirección de la Eliminación.

Proceso con orientación Saytzeff que da lugar al alqueno más sustituido y proceso con orientación Hofmann que da lugar al alqueno menos sustituido.

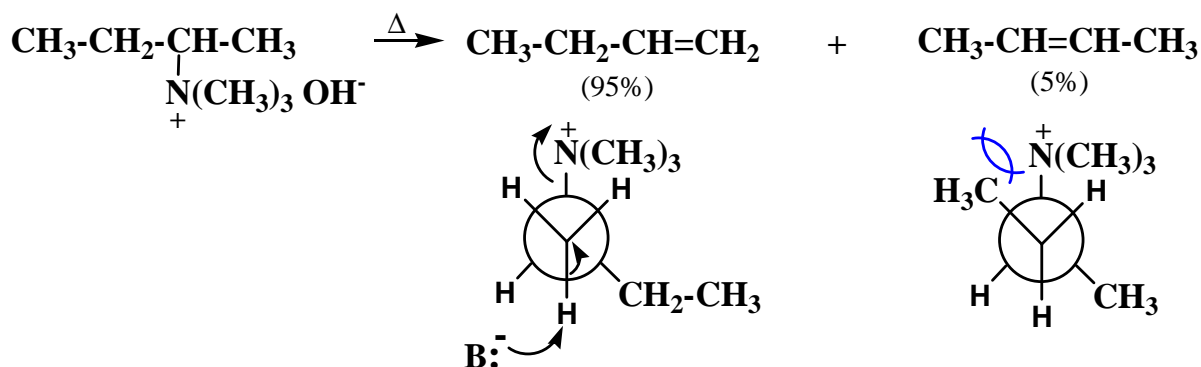
- a) Alqueno más sustituido, más estable, orientación Saytzeff. El alqueno más sustituido se producirá como una mezcla de estereoisómeros “E” y “Z”, cuya proporción dependerá de las interacciones estéricas en el estado de transición que conduce a cada producto:  $E \gg Z$ .



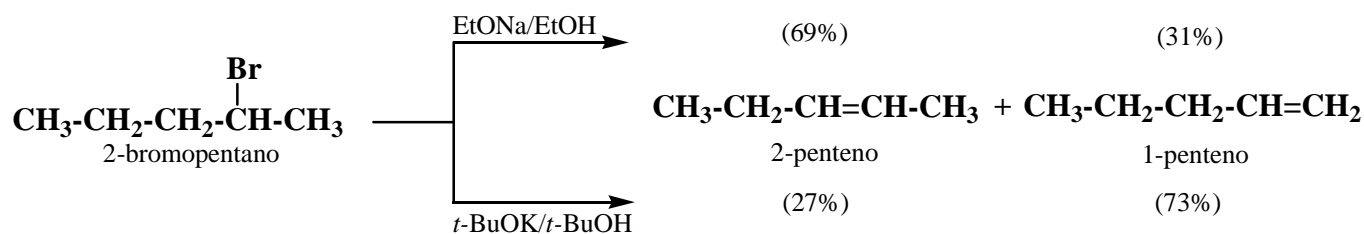
En la E1 el paso que controla la velocidad es la formación del carbocatión y por lo tanto se formará el carbocatión más estable que llevará al alqueno más sustituido y por lo tanto al producto Saytzeff predominantemente.



- b) Alqueno menos sustituido, orientación Hofmann. Cuando el sustrato es una sal de amonio cuaternario o una sal de sulfonio el grupo saliente voluminoso pasa a ser predominantemente el alqueno menos sustituido, debido mayoritariamente a interacciones estéricas.



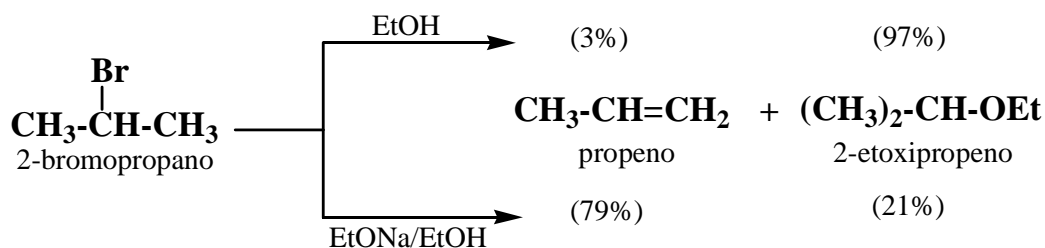
Por otro lado, las bases voluminosas tienden a favorecer la formación del alqueno menos sustituido en la E2, reacción concertada, incluso con grupos salientes pequeños.



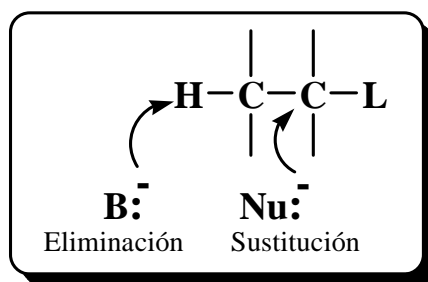
### Eliminación frente a sustitución.

Los cambios en las condiciones de reacción favorecen uno u otro tipo de reacción.

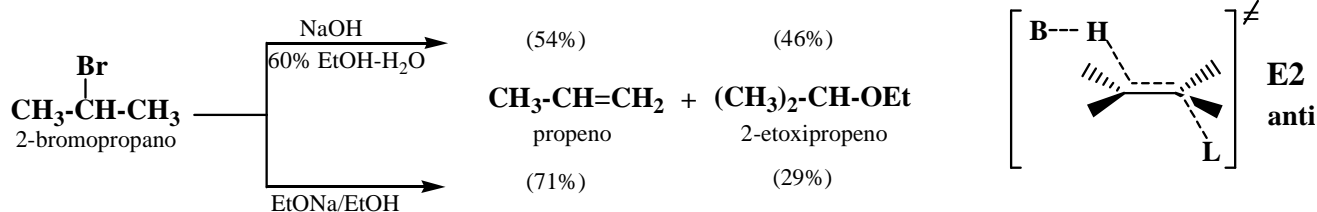
La basicidad es el factor más importante de cara a la eliminación, y la nucleofilia de cara a la sustitución.



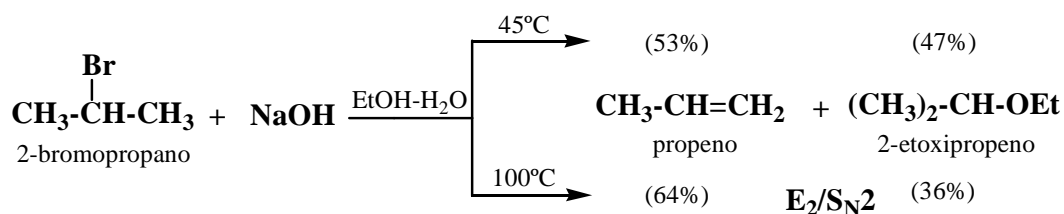
La congestión estérica en el sustrato favorece la eliminación frente a la sustitución.



Es fundamental como se encuentra dispersa la carga en el estado de transición.



La eliminación se favorece con la temperatura, tanto si ocurren por el mecanismo E1/S<sub>N</sub>1 o el E2/S<sub>N</sub>2.



#### 4.2 REACCIONES DE ELIMINACIÓN POR PÉRDIDA DE PROTONES.

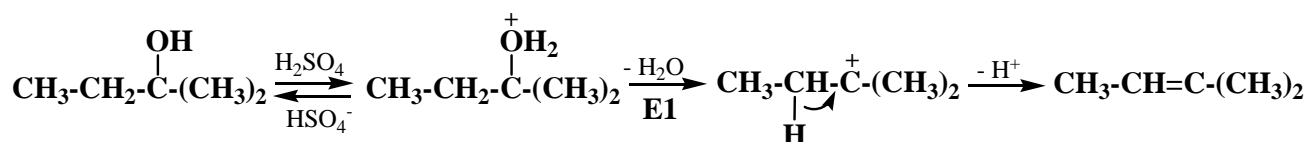
En general se ve favorecida por: a) altas temperaturas; b) aumento del carácter básico del nucleófilo; c) aumento del impedimento estérico del sustrato o de la base; d) presencia de sustituyentes electrón atrayentes en el carbono β lo que indica un aumento de la acidez del protón a remover y acelerar la eliminación.

Las bases comúnmente empleadas son: R<sub>3</sub>N, AcO<sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>N<sup>-</sup>.

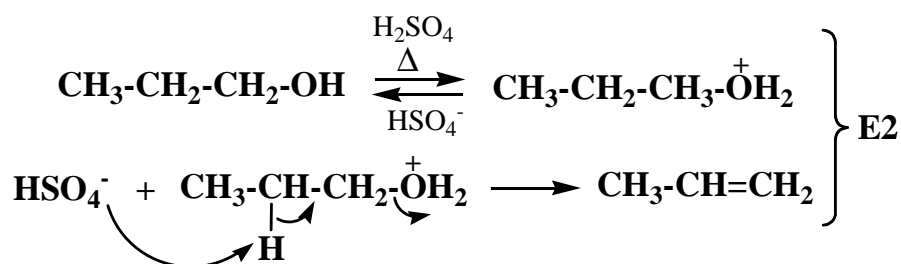
### Deshidratación.

Implica la obtención de alquenos a partir de alcoholes y la obtención de carbonilos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados durante la reacción aldólica.

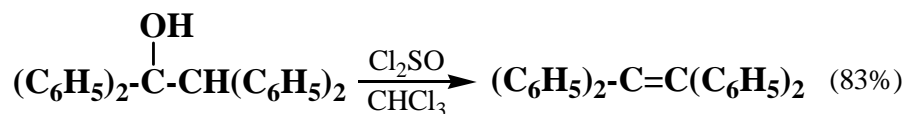
Esta reacción se ve catalizada en medio ácido y los alcoholes terciarios serán más reactivos que los secundarios y estos que los primarios (E1).



En el caso de alcoholes primarios no puede ir vía E1, porque los carbocationes primarios no son estables, así que va vía E2.

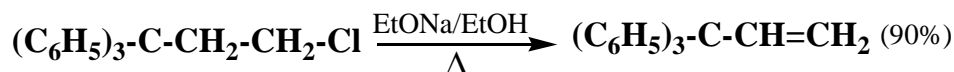


Otros catalizadores son:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{SO}$ ,  $\text{Br}_3\text{P}$ , en el laboratorio, mientras que en la industria serían:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  (uno favorece el doble enlace más sustituido y el otro el menos).

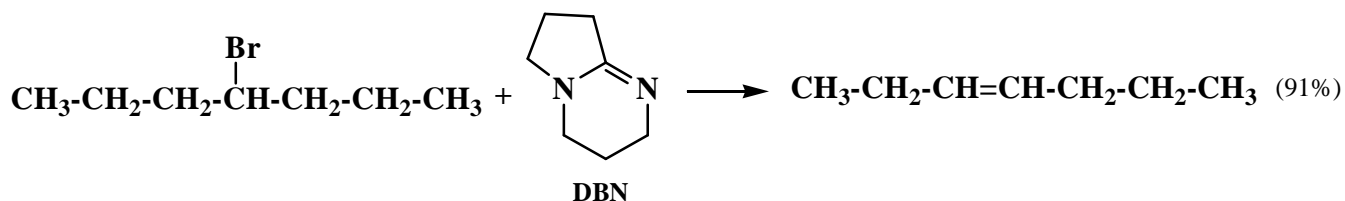


### Deshidrohalogenación.

Se llevan a cabo en presencia de alcóxidos como bases y a elevadas temperaturas, es decir en condiciones E2.



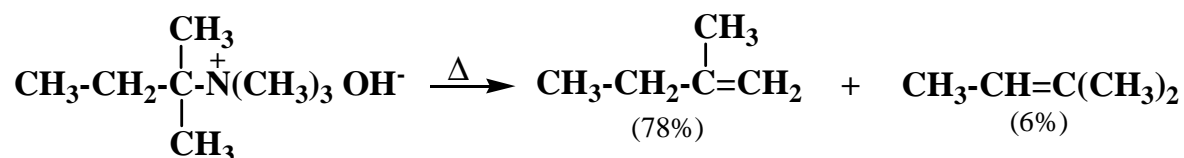
A veces se utilizan aminas, para evitar reacciones secundarias competitivas, al no ser tan básicas.  
Ejemplo: DBN.



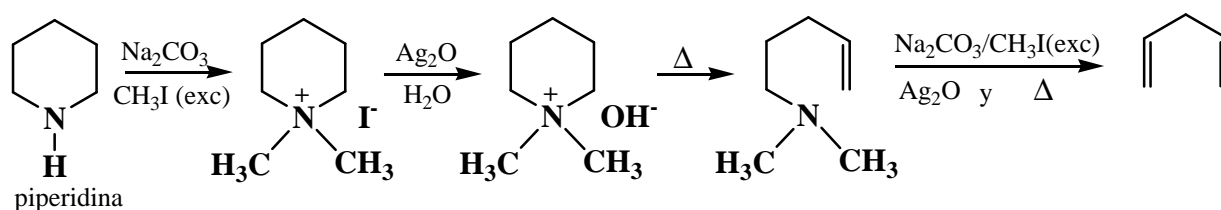
DBN = 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno

### Eliminación de Hofmann.

Se da en sustratos que portan sales de amonio cuaternario o sales de sulfonio que portan grupos salientes cargados positivamente.



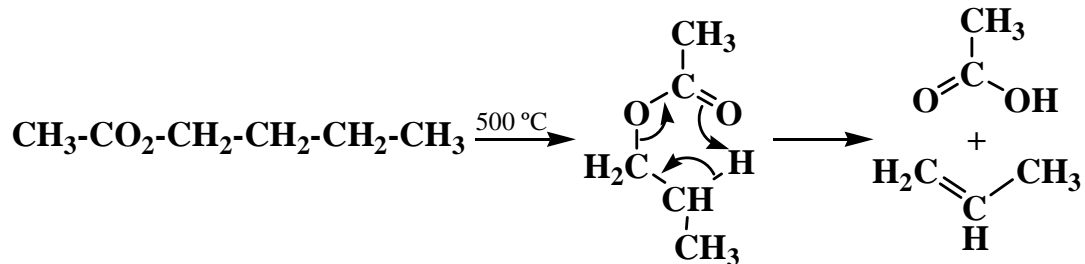
Estos hidróxidos de amonio se preparan por adición de óxido de plata a haluros de amonio.



### Eliminación Pirolítica.

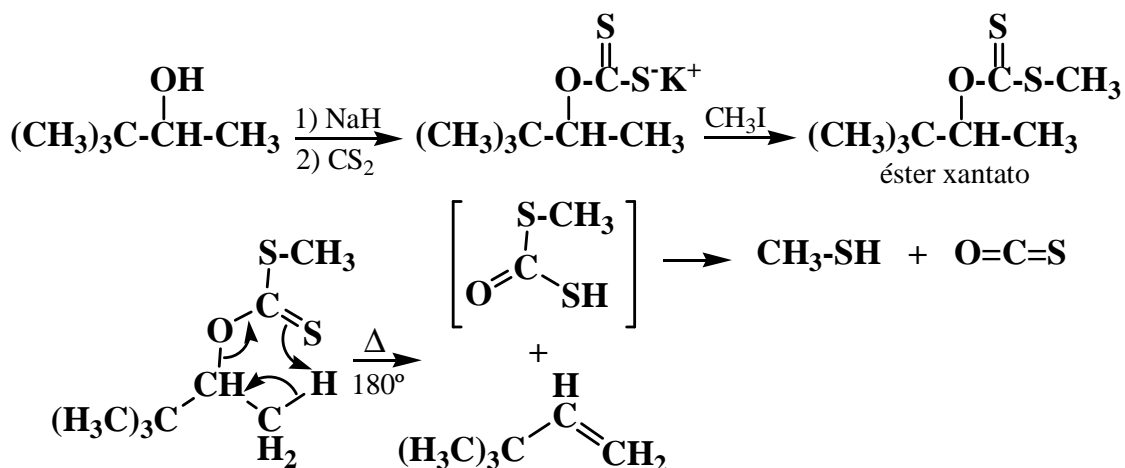
Transcurre sin reactivo externo, una simple calefacción, aporta la energía suficiente para que el grupo saliente actúe como base intramolecular (ésteres, óxidos de amina) y por lo tanto se produzca la pirólisis.



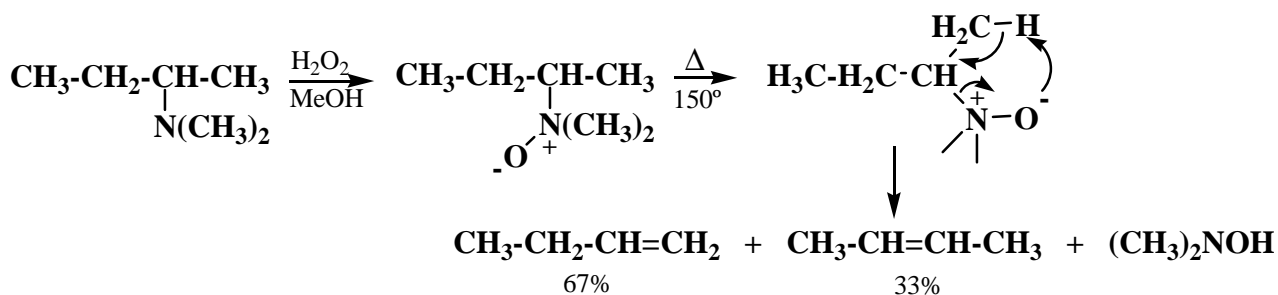


Este mecanismo cíclico requiere coplanaridad “sin” de los grupos que se pierden y por lo tanto se trataría de una reacción estereoespecífica.

Si en vez de un éster, el producto de partida es un xantato, la reacción pirolítica se llama reacción de Chugaev. El xantato se prepara de un alcohol.

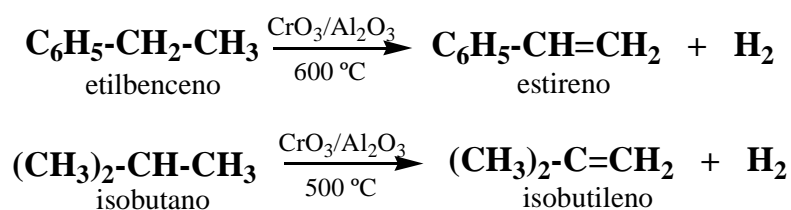


Un método relacionado es la pirólisis de óxidos de amina o reacción de Cope, el átomo de oxígeno actúa de base interna.

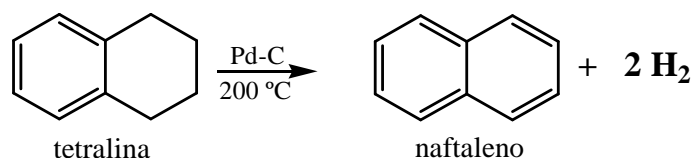


## Deshidrogenación catalítica.

Hay que controlar los siguientes factores: temperatura, composición del catalizador y velocidad de flujo a través del reactor, para así optimizar los rendimientos y disminuir los productos secundarios.



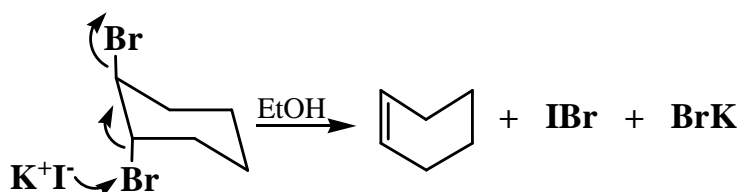
La formación de sistemas aromáticos muy estables se ve favorecida ya que no requiere temperaturas elevadas.



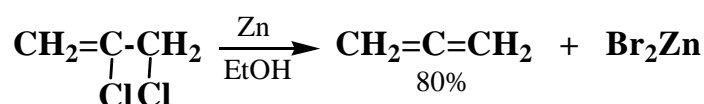
## 4.3 OTRAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN.

### Deshalogenación.

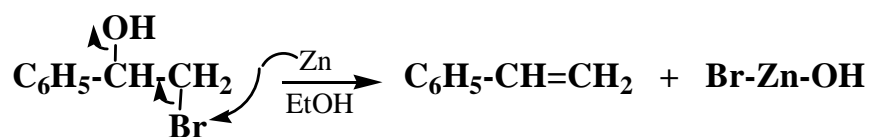
Se dan en sustratos que portan dos átomos de halógenos vecinales, en presencia de una base ( $\Gamma$ ), dando lugar al doble enlace mediante una “trans” eliminación concertada (E2).



Reactivos metálicos también pueden usarse para esta reacción.

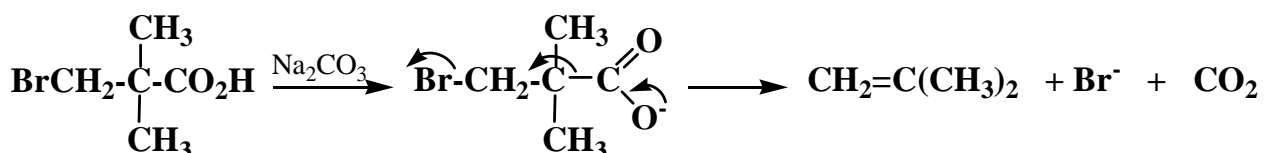


Reducción de β-haloalcoholes esta relacionada con esta última.



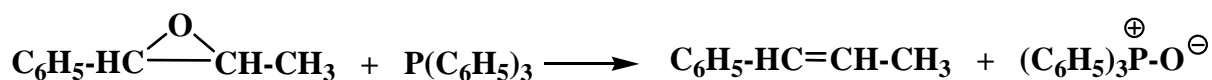
### Eliminación descarboxilativa o fragmentación.

Las sales de los β-haloácidos pueden sufrir descarboxilación con eliminación y la pérdida de dióxido de carbono en vez de un protón.



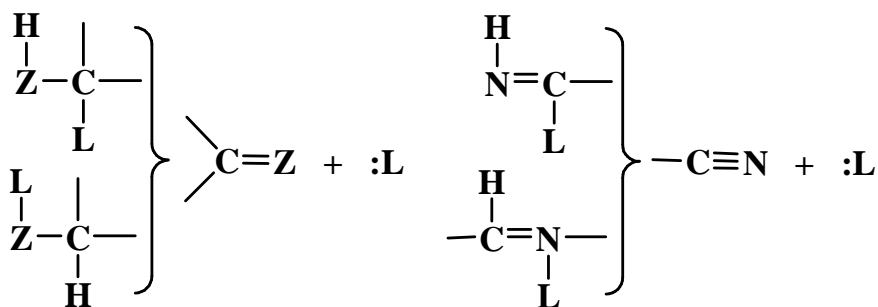
### Eliminación producida por fosfinas y fosfitos.

Las fosfinas (R<sub>3</sub>P) y los fosfitos [(RO)<sub>3</sub>P], muestran una fuerte tendencia a reaccionar por enlazamiento con oxígeno o azufre, formando fuertes enlaces R<sub>3</sub>P=O ó R<sub>3</sub>P=S, y producir eliminaciones.

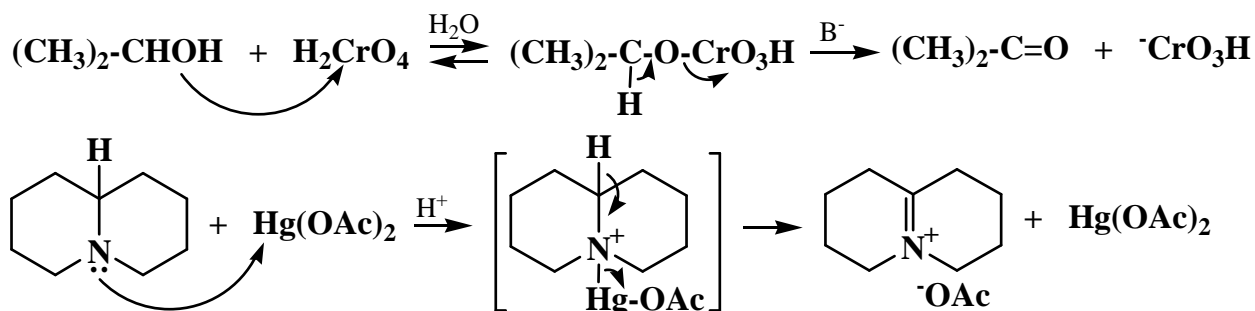


## 4.4 CREACIÓN DE DOBLES ENLACES C=N Y C=O POR ELIMINACIÓN.

La eliminación es aplicable a la formación de enlaces múltiples a heteroátomos, pudiendo en principio el grupo saliente estar enlazado al carbono o al heteroátomo.

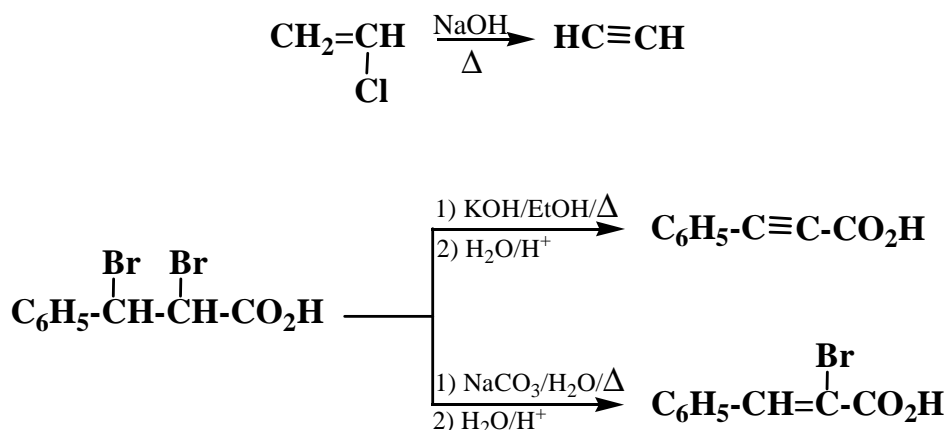


Parece tratarse del reverso de la reacción de adición al carbonilo. Otra posibilidad sería el ataque del grupo saliente a un heteroátomo, y, formación de un enlace inestable, que sufriría posteriormente eliminación, esto ocurre generalmente en algunos procesos de oxidación.

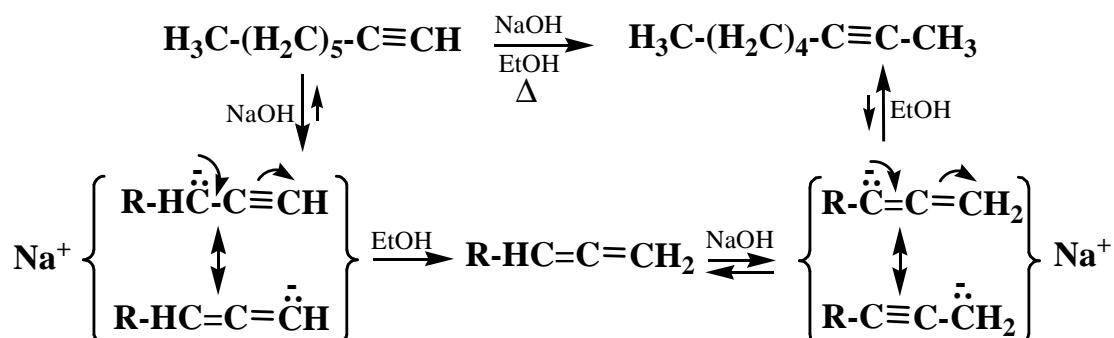


#### 4.5 TRIPLES ENLACES POR ELIMINACIÓN.

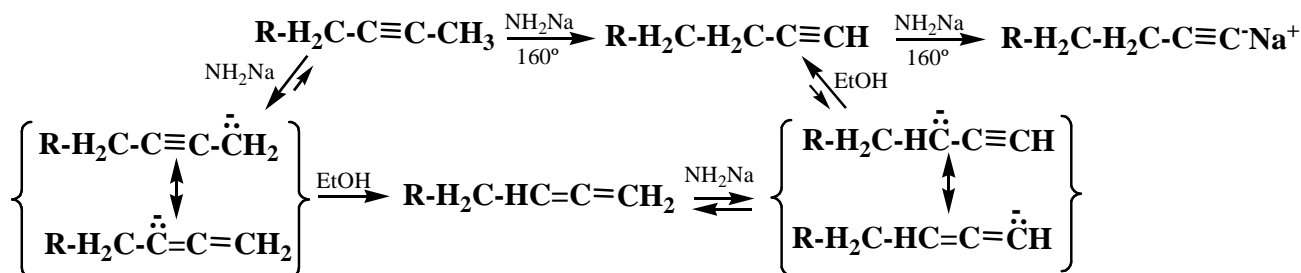
Bien 1,2-eliminaciones de derivados de alquenos o dobles 1,2-eliminaciones de alcanos sustituidos dan lugar a alquinos.



Existe un problema al usar bases tan fuertes y elevadas temperaturas ya que se producen isomerización del triple enlace menos sustituido al más sustituido, compuesto más estable.

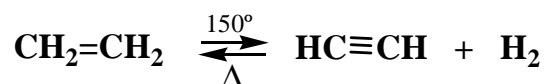


Puede lograrse la isomerización inversa.

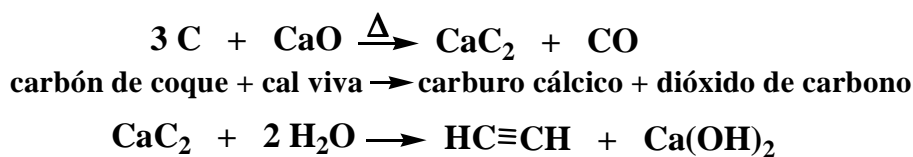


El acetileno, es el alquino fundamental, es un gas industrial y un producto de partida en la industria petroquímica.

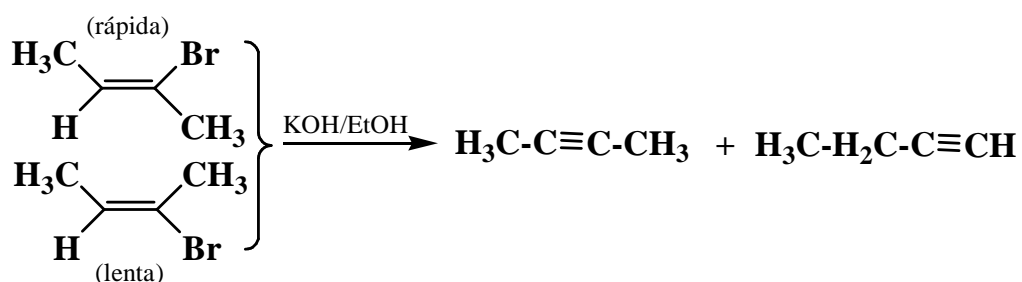
La deshidrogenación catalítica de hidrocarburos en unidades de “craqueo” del petróleo operando a más de 1200°C es una fuente importante de acetiluro



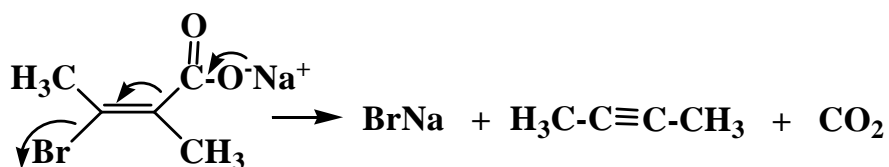
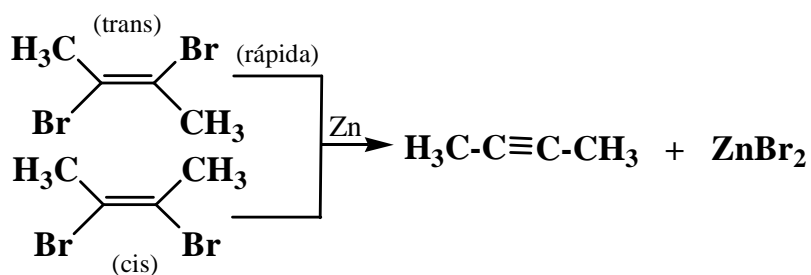
A principios de siglo, el acetiluro se fabricaba por hidrólisis del carburo cálcico.



La formación de acetiluros vía E2 muestra la misma preferencia por la trans-eliminación, que la formación de olefinas. Por eso:



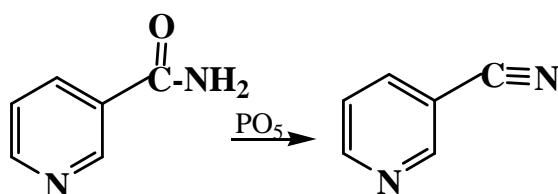
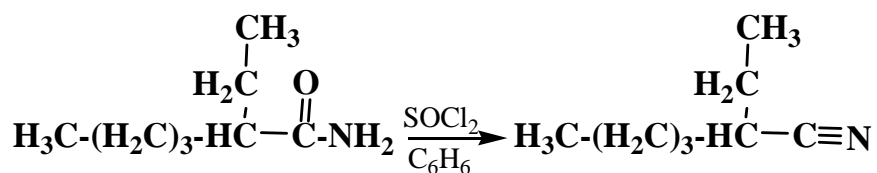
Otras posibilidades: metales activos, dehalogenan 1,2-dihaloetilenos, o eliminaciones descarboxilativas, ambas se ven favorecidas, si la trans-eliminación puede ocurrir.



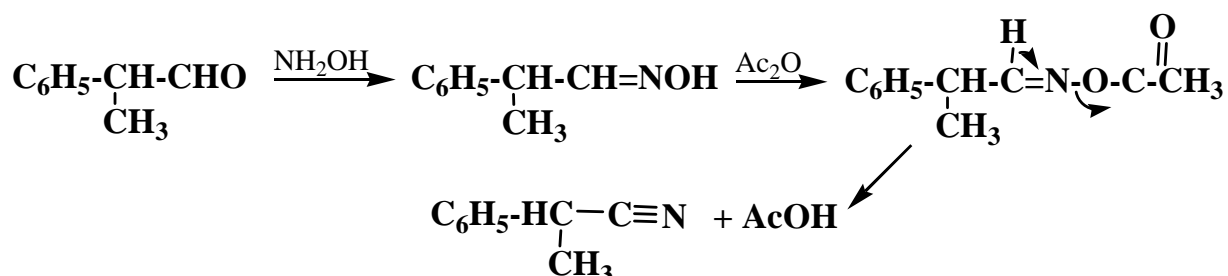
### Nitrilos: Otros triples enlaces.

Pueden obtenerse por eliminación según dos rutas diferentes:

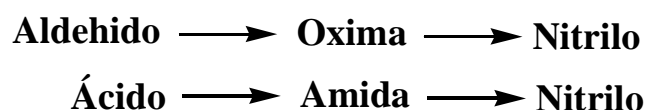
- Deshidratación de amidas o aldoximas, empleando agentes deshidratantes químicos como:  $\text{PO}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ .



- El segundo tipo consiste en transformar el "OH" de las oximas, que suelen ser relativamente estables, en un buen grupo saliente, por acetilación, por un agente deshidratante:  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PO}_5$ .



Estos métodos transforman:



Un método industrial para la formación de un nitrilo a partir de un ácido graso.

