

COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE ELIMINACIÓN E1 Y E2

Resumamos los puntos principales que se necesitan recordar acerca de las reacciones E1 y E2, concentrándonos en los factores que ayudan a predecir cuál de estos mecanismos se llevará a cabo bajo determinado conjunto de condiciones experimentales.

Cinética. La velocidad de la reacción E1 es proporcional a la concentración del halogenuro de alquilo {R-X}, pero no a la concentración del nucleófilo. Obedece a una ecuación cinética de primer orden.

La velocidad de la reacción E2 es proporcional a las concentraciones tanto del halogenuro de alquilo {R-X} como de la base {B⁻}. Obedece a una ecuación cinética de segundo orden.

$$\text{Velocidad E1} = k_r \{R - X\}$$

$$\text{Velocidad E2} = k_r \{R - X\} \{B^- \}$$

Efecto de la base. La naturaleza de la base es el factor aislado más importante para determinar si una eliminación se hará por el mecanismo E1 o E2. Si está presente una base fuerte, la velocidad de la reacción bimolecular será mayor que la velocidad de ionización, y la reacción E2 predominará (quizás acompañada por algo de S_N2).

Si no hay base fuerte presente, es probable que se lleve a cabo una ionización unimolecular, seguida de una sustracción de protón por una base débil, como por ejemplo, el solvente. Bajo esas condiciones, por lo general predomina la reacción E1 (siempre acompañada por algo de S_N1).

E1: La fuerza de la base no tiene importancia.

E2: Se necesitan bases fuertes.

Efecto del sustrato. Tanto para las reacciones E1 como las E2, el orden de reactividad es:

$$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$$

En la reacción E1, el paso que determina la velocidad es la formación de un carbocatión, y el orden de reactividad refleja la estabilidad de los carbocationes. En la reacción E2, los halogenuros más sustituidos forman generalmente alquenos más sustituidos, y por consiguiente, más estables.

E1: 3º > 2º (1º generalmente no reacciona por E1)

E2: 3º > 2º > 1º

Efecto del disolvente. El paso lento de la reacción E1 implica la formación de dos iones. Como la S_N1, la reacción E1 depende de disolventes ionizantes muy polares, como agua y los alcoholes.

En la reacción E2, el estado de transición reparte la carga negativa de la base sobre toda la molécula. No hay mayor necesidad de solvatación en el estado de transición E2 que la que hay en los reactivos. Por lo tanto, la reacción E2 es menos sensible al disolvente, y algunos reactivos son más básicos en disolventes menos polares.

E1: Se necesita un buen disolvente ionizante.

E2: La polaridad del disolvente no es tan importante.

Estereoquímica. La reacción E1 principia con una ionización para dar un carbocatión plano. No se necesita alguna geometría en particular.

La reacción E2 se lleva a cabo mediante un mecanismo concertado que necesita un arreglo coplanar de los enlaces a los átomos que se van a eliminar. Generalmente el estado de transición es anti-coplanar, aunque en sistemas rígidos puede ser sin-coplanar. El requisito anti-coplanar en los ciclohexanos quiere decir que el protón y el grupo saliente deben tener una relación trans-diaxial en átomos de carbono adyacentes.

E1: Para el paso lento no se necesita geometría especial.

E2: Para el estado de transición se necesita arreglo coplanar (generalmente anti).

Rearreglos. La reacción E1 implica un carbocatión intermediario; este intermediario se puede reorganizar, generalmente mediante el desplazamiento de un hidruro o de un grupo alquilo, para dar un carbocatión más estable.

La reacción E2 se lleva a cabo en un paso sin intermediarios. En la reacción E2 no es posible reorganizar alguno.

E1: Los reorganizar son comunes.

E2: Los reorganizar no son posibles.