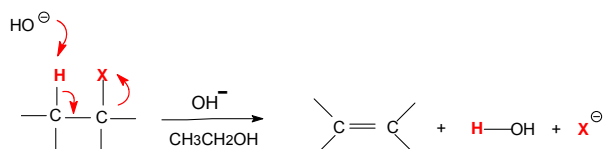


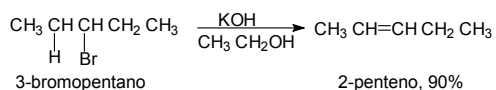
## SÍNTESIS DE ALQUENOS

### 1.- Eliminación de HX.

En esta reacción se produce la eliminación de un halógeno y de un H ubicado en un carbono vecino por acción de una base fuerte.

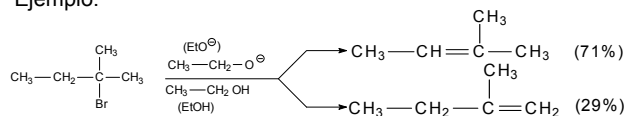


Ejemplo:



donde es posible la formación de sólo un alqueno. Si se puede formar más de un alqueno por eliminación de HX, predominará la formación del alqueno más sustituido. (Recordar la estabilidad de los alquenos)

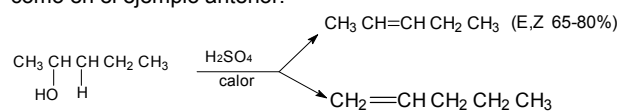
Ejemplo:



### 2.- Eliminación de agua

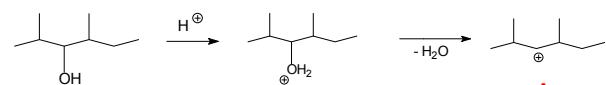


Al igual que en la eliminación de HX, es posible la formación de una mezcla de alquenos, si el alcohol no es simétrico como en el ejemplo anterior:

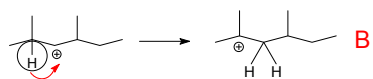


El 1-penteno obtenido en baja proporción puede ser separado por una cuidadosa destilación fraccionada.

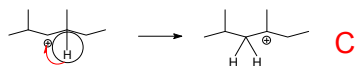
En general, este método catalizado por ácidos es apropiado para la deshidratación de alcoholes simples. En el caso de alcoholes más complejos se producen reordenamientos.



2,4-dimetil-3-hexanol



B



C

**3 carbocationes diferentes**

---

---

---

---

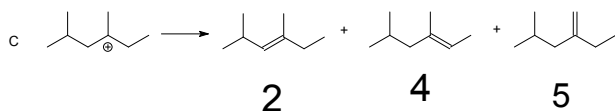
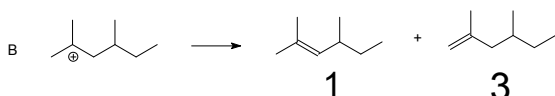
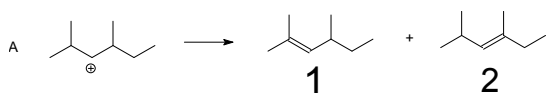
---

---

---

---

Formación de alquenos a partir de los carbocationes formados:




---

---

---

---

---

---

---

---

En el ejemplo anterior, **por los reordenamientos de diferentes hidruros del primer carbocatión formado (A)**, se forman los carbocationes (B) y (C).

Los carbocationes formados (por eliminación de un H<sup>+</sup> vecino) generan varios alquenos en proporción variable de acuerdo a sus estabilidades relativas.

**¿De qué depende la estabilidad de los diferentes carbocationes que pueden formarse en una reacción dada?**

La estabilidad de diferentes tipos de carbocationes se puede determinar a través de la medición de la energía que se debe suministrar a un halogenuro de alquilo para la formación del carbocatión correspondiente.

---

---

---

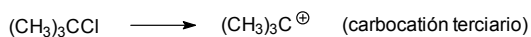
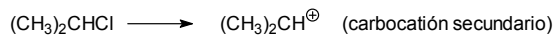
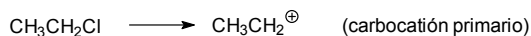
---

---

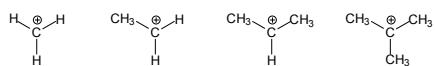
---

---

---



Los carbocationes correspondientes y la energía necesaria para su formación es:



$\Delta H^{\circ}$  (kcal)

227

195

173

157

Se observa que la energía necesaria para ionizar los cloruros de alquilo es menor a medida que el carbocatión formado está más sustituido.

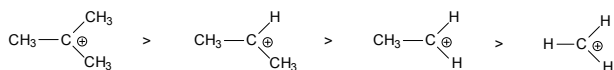
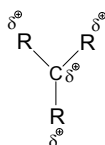
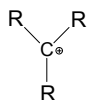
Este comportamiento se puede explicar de dos formas:

#### I.- Por el efecto inductivo

Ya sabemos que los radicales provenientes de hidrocarburos son dadores de electrones (+I).

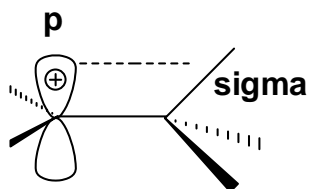
Como los carbocationes presentan una carga positiva (alta energía) en el carbono (deficiencia electrónica), si los radicales unidos a el le ceden electrones, están disminuyendo su carga positiva. De este modo al dispersarse (repartirse) la carga entre mayor cantidad de átomos, la molécula es más estable porque disminuye la energía del sistema.

Para un carbocatión terciario:



## II.- Por el efecto de hiperconjugación

La estabilización del carbocatión se produce por la superposición de un orbital **p** y el orbital de un enlace  $\sigma$  C-H vecino.




---

---

---

---

---

---

---

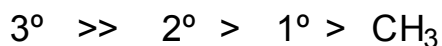
---



Cada grupo  $\text{CH}_3$  puede hiperconjugar 3 H, por lo tanto mientras más sustituyentes (con enlaces sigma C-H) tenga, mayor será la probabilidad de hiperconjugación.

Por ello, la hiperconjugación será mayor en los carbocationes terciarios que en los secundarios,

y, en general, la estabilidad de los carbocationes será:




---

---

---

---

---

---

---

---

## Estabilidad por conjugación

Cualquier cambio estructural que permita la deslocalización de la carga (positiva) hará más estable el carbocatión formado.

Por ejemplo, un carbocatión cuya carga está conjugada con un sistema  $\pi$  reduce su energía al deslocalizar la carga de acuerdo a:



De este modo la carga no está dispersa en un solo átomo de carbono, sino que en todo el sistema conjugado.

---

---

---

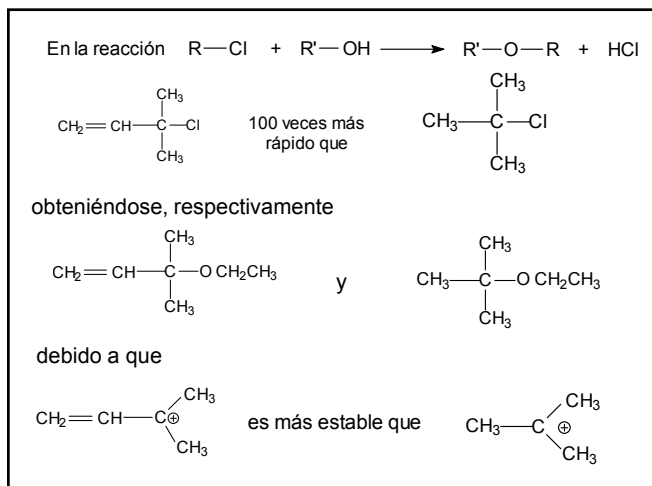
---

---

---

---

---




---

---

---

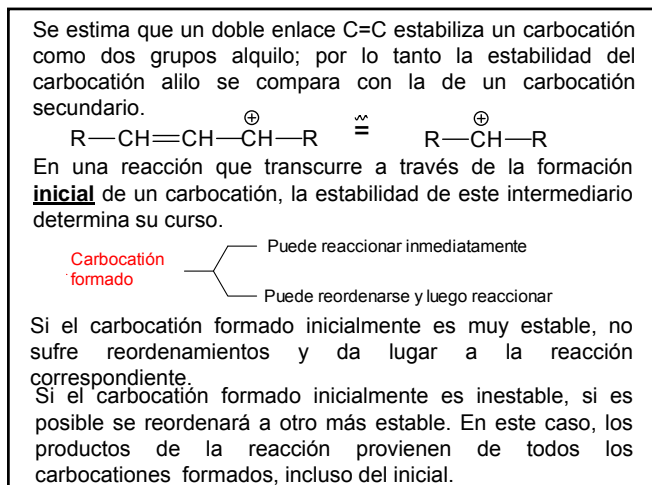
---

---

---

---

---




---

---

---

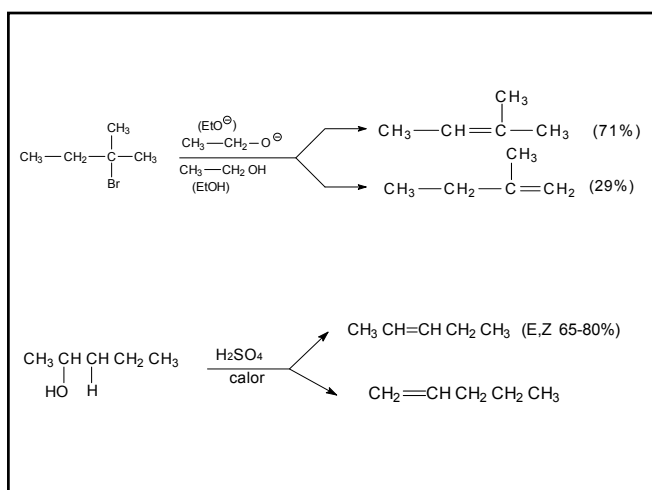
---

---

---

---

---




---

---

---

---

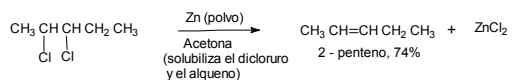
---

---

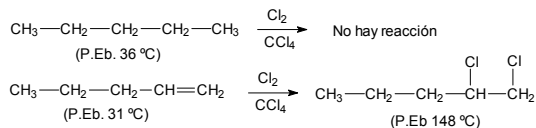
---

---

### 3.- Eliminación de X<sub>2</sub> (halógenos)

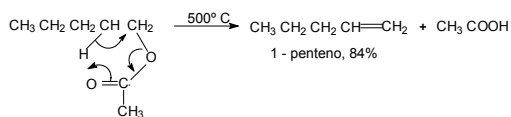


De importancia para la purificación de alquenos, por ejemplo para la separación de 1-penteno (P.Eb.31 °C) de pentano (P.Eb. 36 °C) o para proteger un doble enlace en una oxidación.



El 1,2-dicloropentano se separa fácilmente del pentano por destilación y puede transformarse en 1-penteno por reacción con Zn / acetona.

### 4.- Pirolisis de acetatos



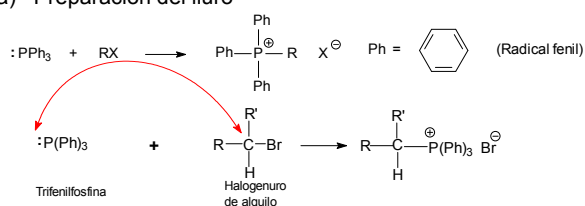
Dado que el estado de transición es un ciclo de 6 átomos, la pirolisis de acetatos es una eliminación **syn**.

### 5.- Reacción de Wittig

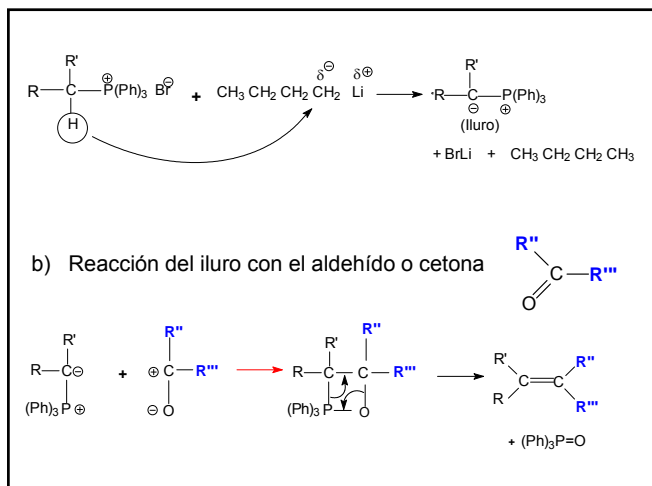
En esta reacción, se produce la adición de un aldehído o cetona sobre un iluro de fósforo.

#### Reacción general:

##### a) Preparación del iluro



La reacción tiene mejor rendimiento si RX es CH<sub>3</sub>X ó 1°.




---

---

---

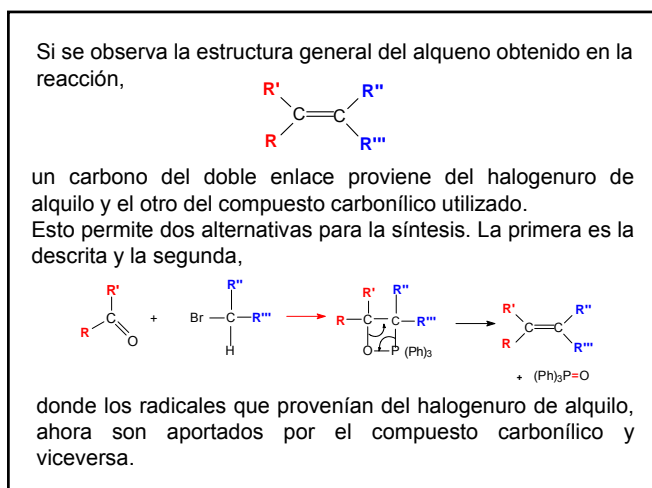
---

---

---

---

---




---

---

---

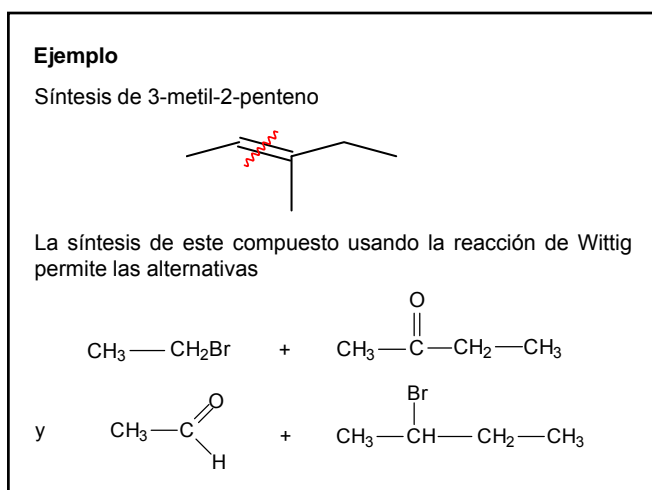
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---