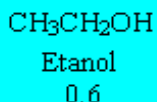

UNIDAD 3

ALQUENOS

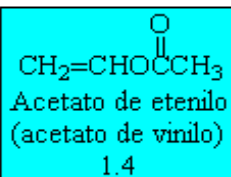
INTRODUCCIÓN

Producción
miles T/año

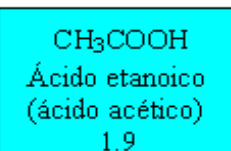
Alimentación e ind.
farmacéutica.
Disolvente, carburante.
Precursor del cloral,
cloroformo y ésteres



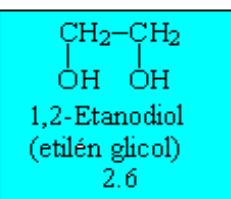
Síntesis orgánica.
Polimerización:
pinturas al agua.
Copolimerización
con cloruro de vinilo:
discos de música



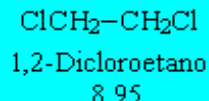
Síntesis orgánica.
Sus sales (acetatos)
tienen importancia
industrial.
Precursor de los
ácidos cloroacéticos
de uso industrial.



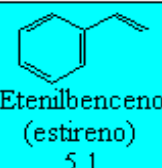
Disolvente, anticon-
gelante, fluido hidraú-
lico.
Intermedio en la fabri-
cación de explosivos,
resinas, fibras y ceras
sintéticas.



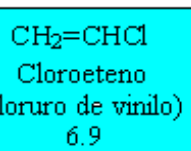
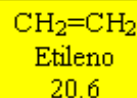
Disolvente.
Precursor del cloruro
de vinilo y del $PbEt_4$



Disolvente.
Precursor del
estireno

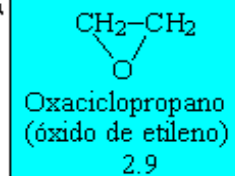
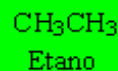


Polimerización:
poliestireno,
estiropor.
y copolimerización
con butadieno:
caucho sintético.



Polimerización
(PVC): suelos,
tuberías, discos
de música, bolsas
de basura, etc.

700-
900⁰C



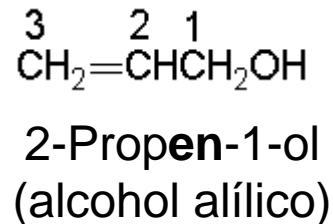
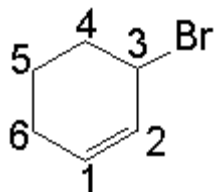
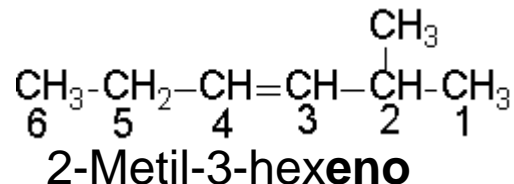
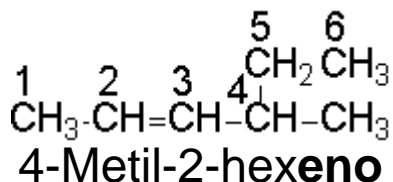
Polimerización.
Precursor de acri-
lonitrilo, etanol-
aminas y de agentes
tensoactivos no
iónicos

Craqueo

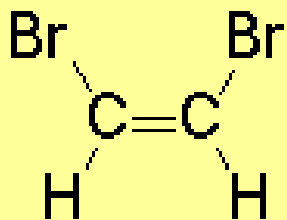
Petróleo

NOMENCLATURA

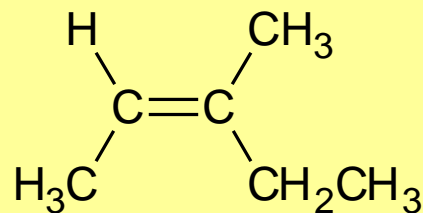
- Se busca la cadena más larga que contenga el doble enlace.
- La cadena se numera de tal forma que al doble enlace le queden los números localizadores más pequeños posibles (excepto cuando hay otra función que domine)
- Si hay sustituyentes, se les asigna los números localizadores que les correspondan. En caso de haber dos numeraciones equivalentes, se tomará aquella que da los números localizadores más pequeños a los sustituyentes.
- En cicloalquenos, la numeración comienza por el doble enlace y se sigue el sentido de giro que da los números localizadores más pequeños posibles a los sustituyentes.
- Los sustituyentes que poseen un enlace doble se denominan **alqueni-**



- En alquenos disustituídos hay que anteponer la estereoquímica *cis* ó *trans* de los sustituyentes.
- En alquenos con dos sustituyentes también puede emplearse la nomenclatura **E/Z** (**E**= *entgegen* o separados, **Z**= *zusammen* o juntos) para designar su estereoquímica relativa. Esta nomenclatura es imprescindible para alquenos tri- o tetrasustituídos. (Se aplican las mismas reglas de prioridad para los sustituyentes que en la nomenclatura *R/S*).



cis-1,2-dibromoeteno



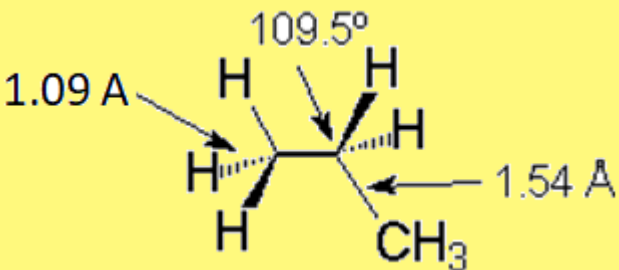
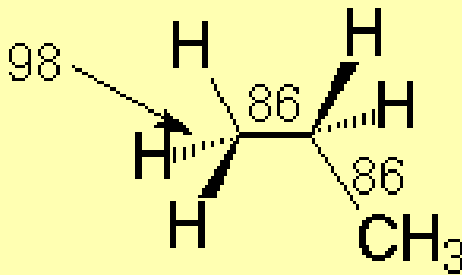
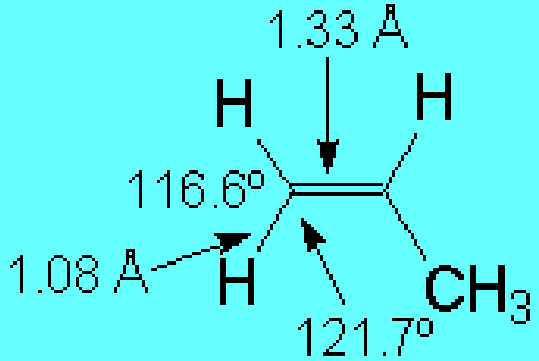
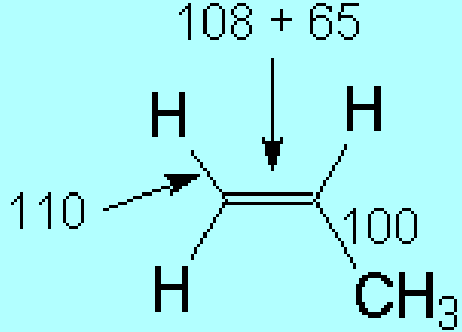
(2Z)-3-metil- 2- penteno

PROPIEDADES FÍSICAS Y DE ENLACE



Comparación de parámetros de enlace entre propano y propeno

Ángulo y longitud de enlace

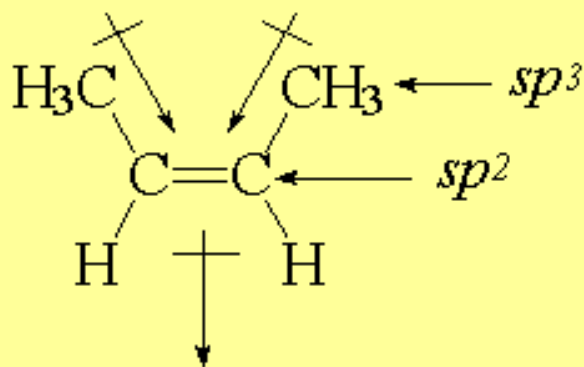
Energías de enlace (kcal/mol)

 <p>Diagram of propane (C_3H_8) showing bond lengths and angles. The C-C bond length is 1.54 Å. The C-H bond length is 1.09 Å. The H-C-H bond angle is 109.5°.</p>	 <p>Diagram of propane (C_3H_8) showing bond energies. The C-C bond energy is 86 kcal/mol. The C-H bond energy is 98 kcal/mol. The C-CH₃ bond energy is 86 kcal/mol.</p>
 <p>Diagram of propene (C_3H_6) showing bond lengths and angles. The C=C bond length is 1.33 Å. The C-H bond length is 1.08 Å. The H-C-H bond angle is 116.6°. The C-C-CH₃ bond angle is 121.7°.</p>	 <p>Diagram of propene (C_3H_6) showing bond energies. The C=C bond energy is 108 + 65 kcal/mol. The C-H bond energy is 110 kcal/mol. The C-CH₃ bond energy is 100 kcal/mol.</p>

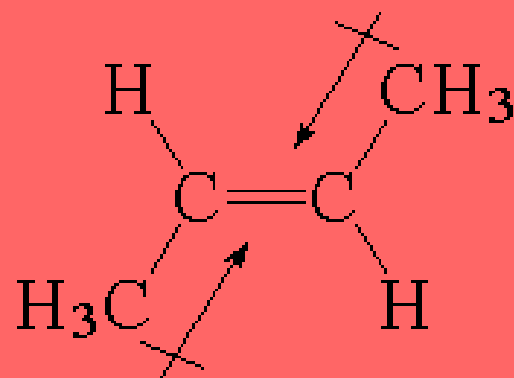
Los puntos de ebullición y fusión de los alquenos son parecidos a los alcanos correspondientes. La estereoquímica *E/Z* de los alquenos afecta a sus constantes, sobre todo los puntos de fusión, que dependen de un mejor o peor empaquetamiento cristalino.

Alcano	Formula	p.eb.	p.f.
Etano	CH ₃ CH ₃	-89°	-183°
Eteno	CH ₂ =CH ₂	-104°	-169°
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42°	-188°
Propeno	CH ₂ =CHCH ₃	-48°	-185°
Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-1°	-138°
1-Buteno	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	-6°	-185°
<i>cis</i> -2-Buteno		4°	-139°
<i>trans</i> -2-Buteno		1°	-105°

Los enlaces $C(sp^3)-C(sp^2)$ tienen un ligero momento dipolar porque los carbonos olefínicos son ligeramente más electronegativos que los alifáticos. Esto se debe al mayor carácter s de la hibridación sp^2 de los alquenos. Pero la polaridad de la molécula depende de la estereoquímica E/Z de la olefina:

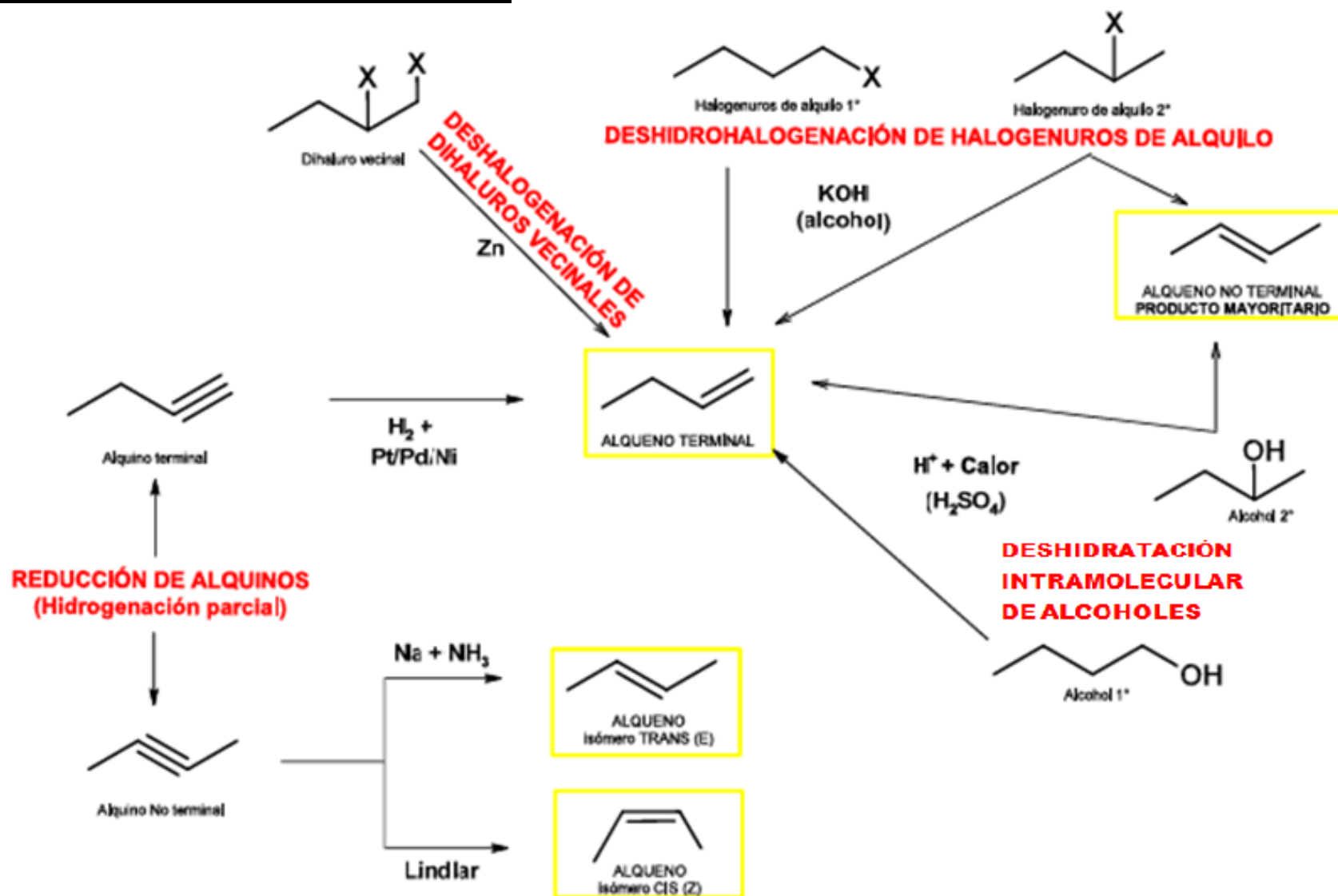


cis-2-buteno
Momento dipolar **neto**

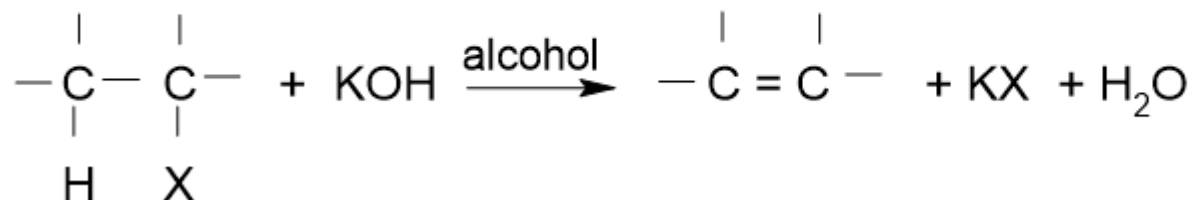


trans-2-buteno
Momento dipolar **nulo**

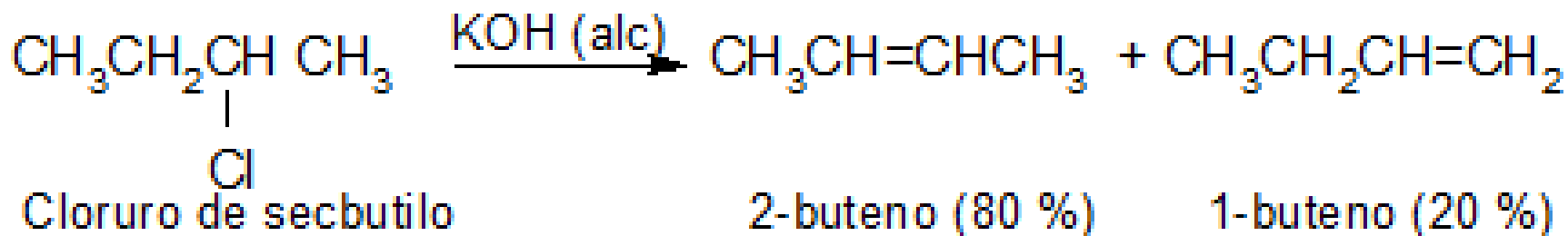
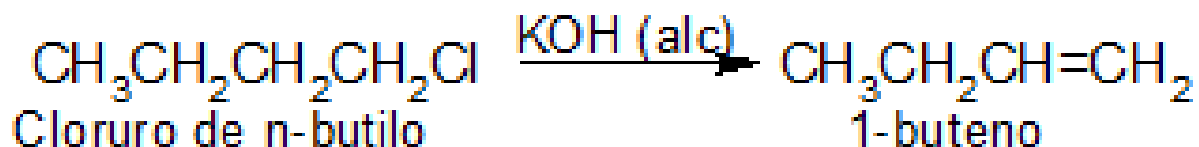
PREPARACIÓN DE ALQUENOS

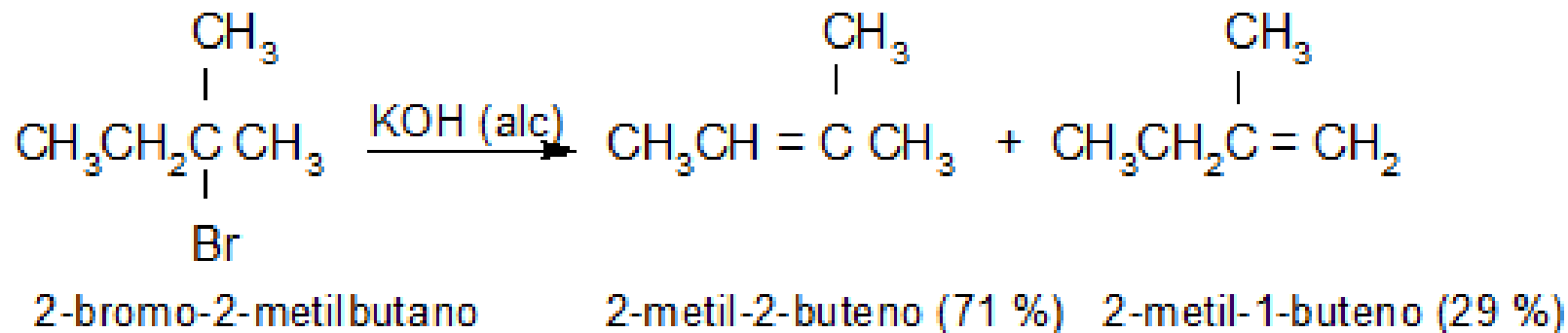


1. DESHIDROHALOGENACIÓN DE HALOGENUROS DE ALQUILO

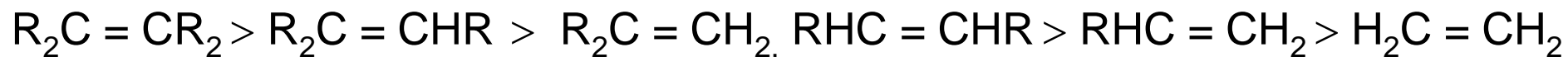


Facilidad de deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

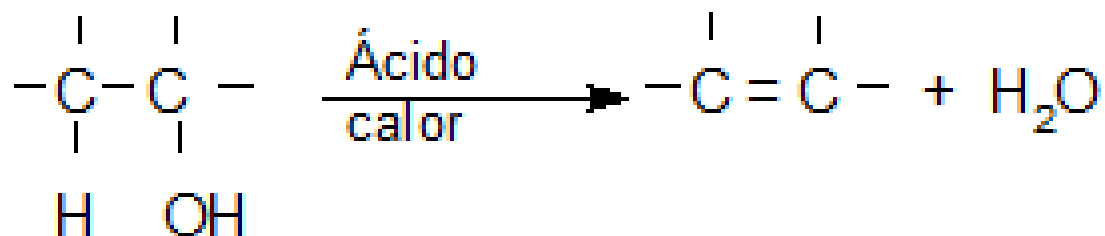




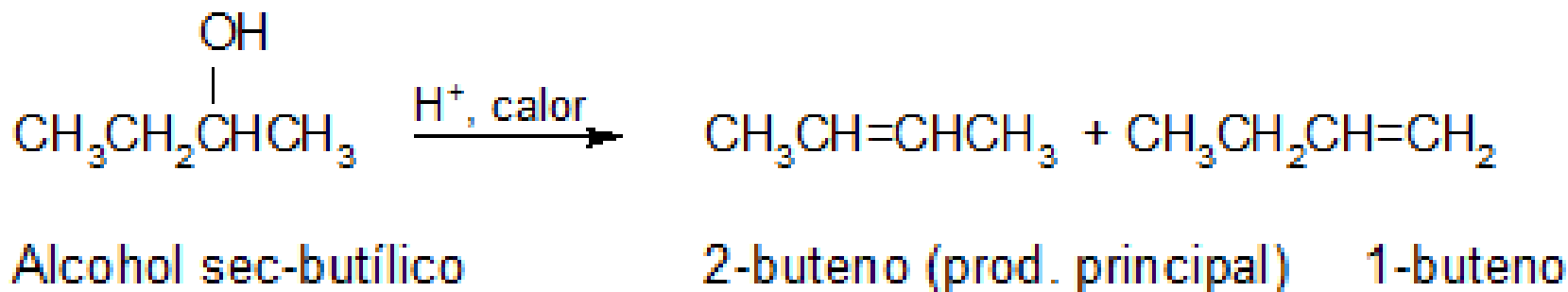
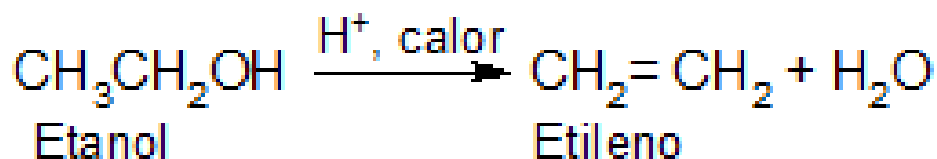
Estabilidad de los alquenos: aumenta con la sustitución



2. DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES.



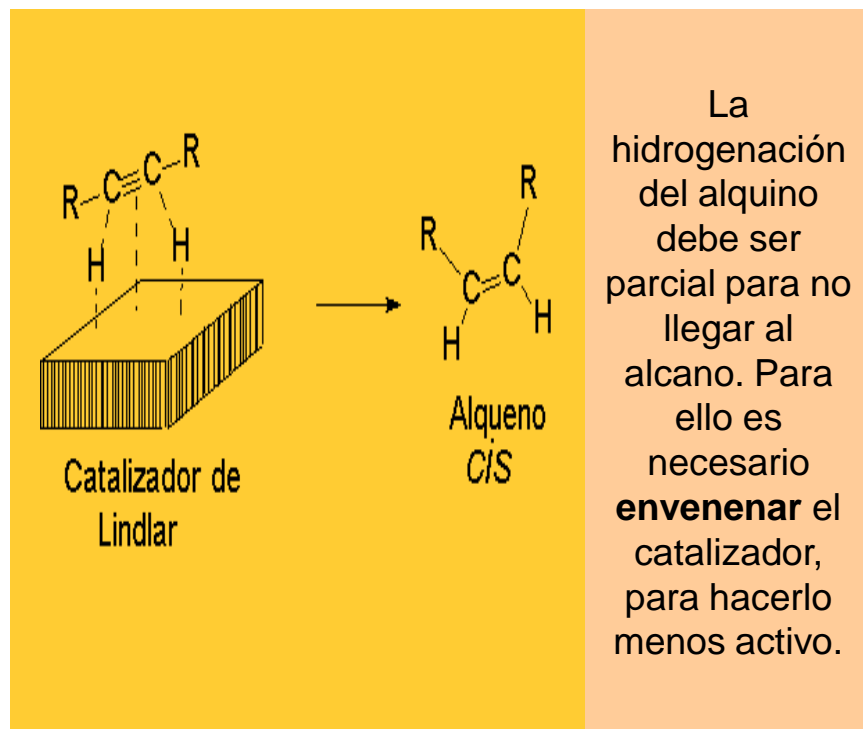
Facilidad de deshidratación de alcoholes: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



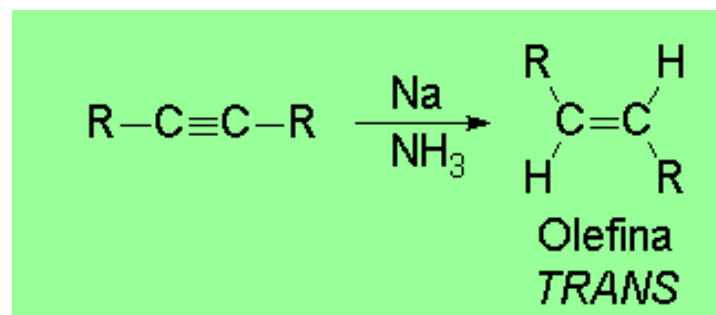
3. REDUCCIÓN DE ALQUINOS

Los alquinos se encuentran en un estado de oxidación superior a los alquenos. Por tanto, éstos pueden obtenerse por reducción de aquéllos. La reducción puede llevarse mediante dos métodos diferentes, con resultados estereoquímicos complementarios:

Hidrogenación catalítica

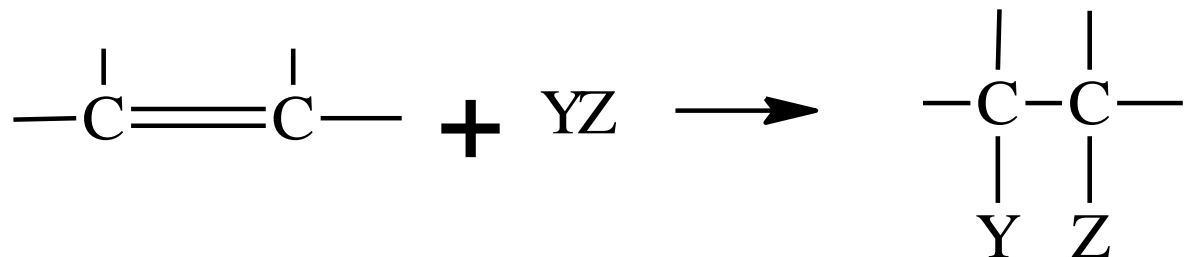


Reducción con metales



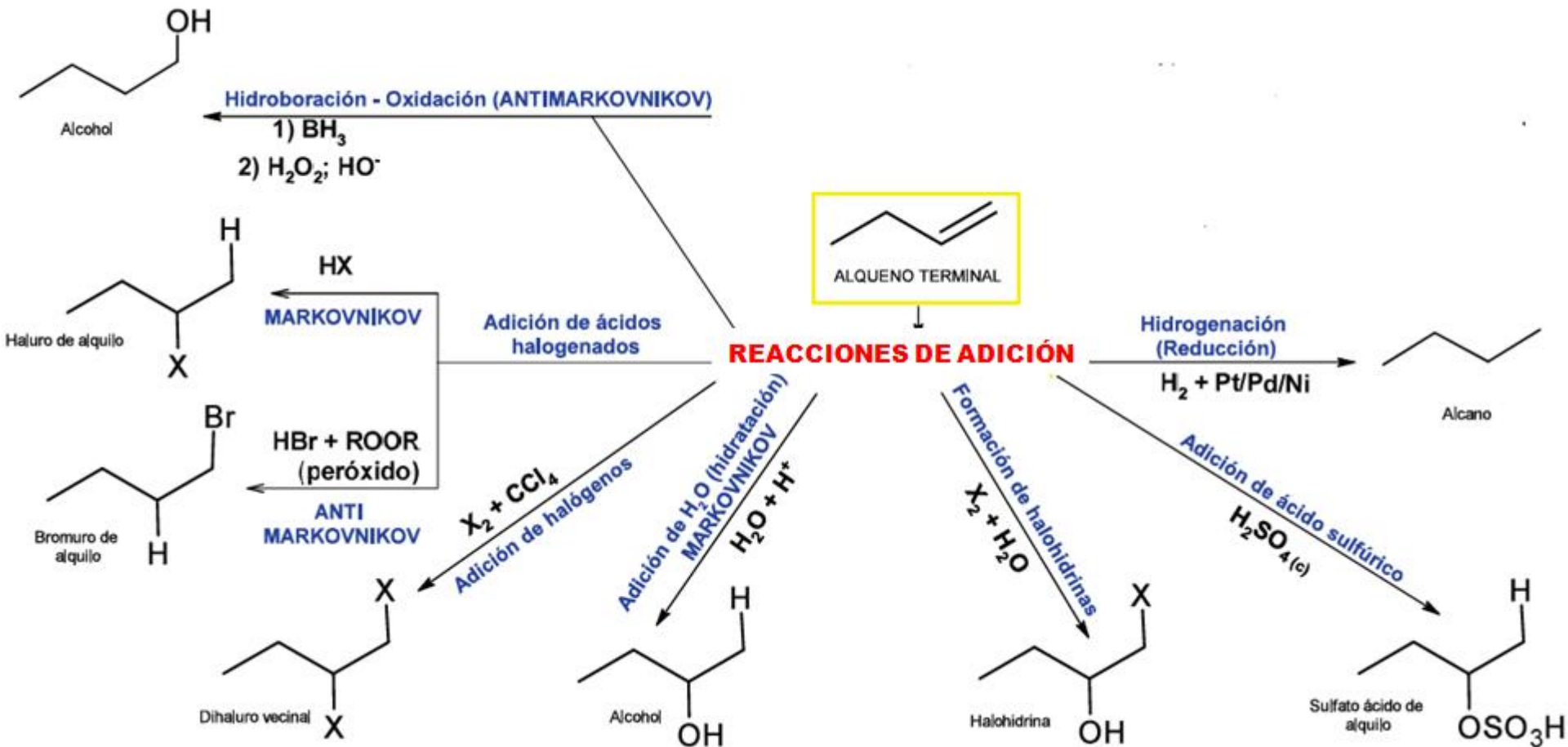
Reacciones de los alquenos

Reacción de adición

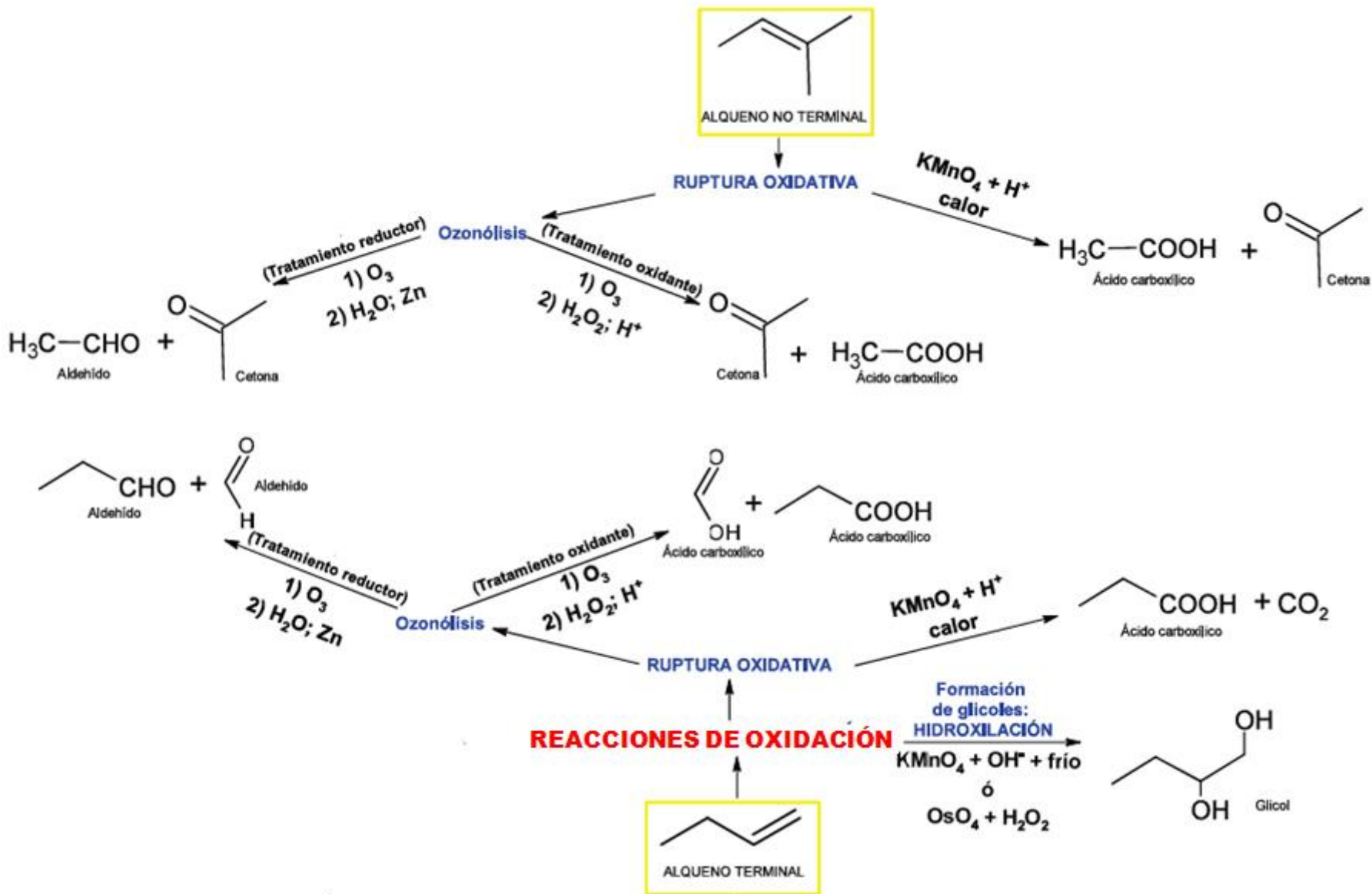


- Es la reacción más frecuente en compuestos que poseen enlaces π (dobles o triples enlaces).
- Dos moléculas se combinan para dar lugar a un solo producto.
- En un alqueno dos grupos se añaden a los átomos de carbono del doble enlace y los carbonos se convierten en saturados.
- Pueden ser homolíticas (por radicales libres) y heterolíticas (iónicas).

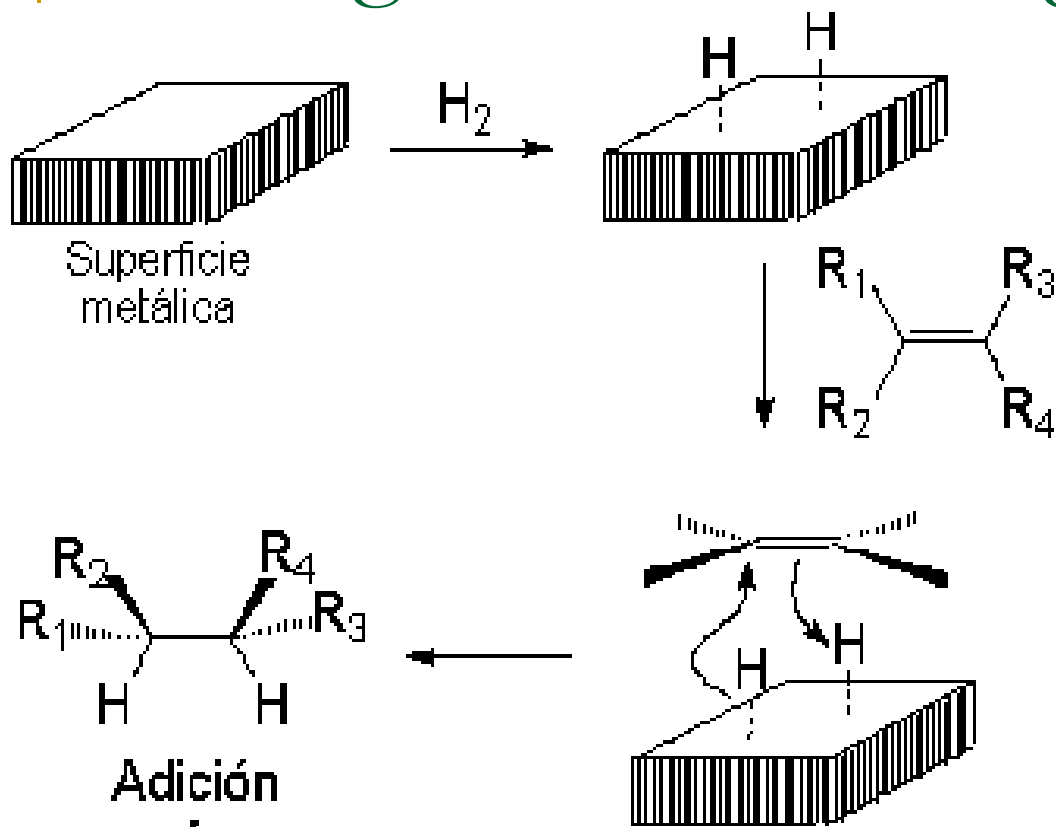
REACTIVIDAD



REACTIVIDAD



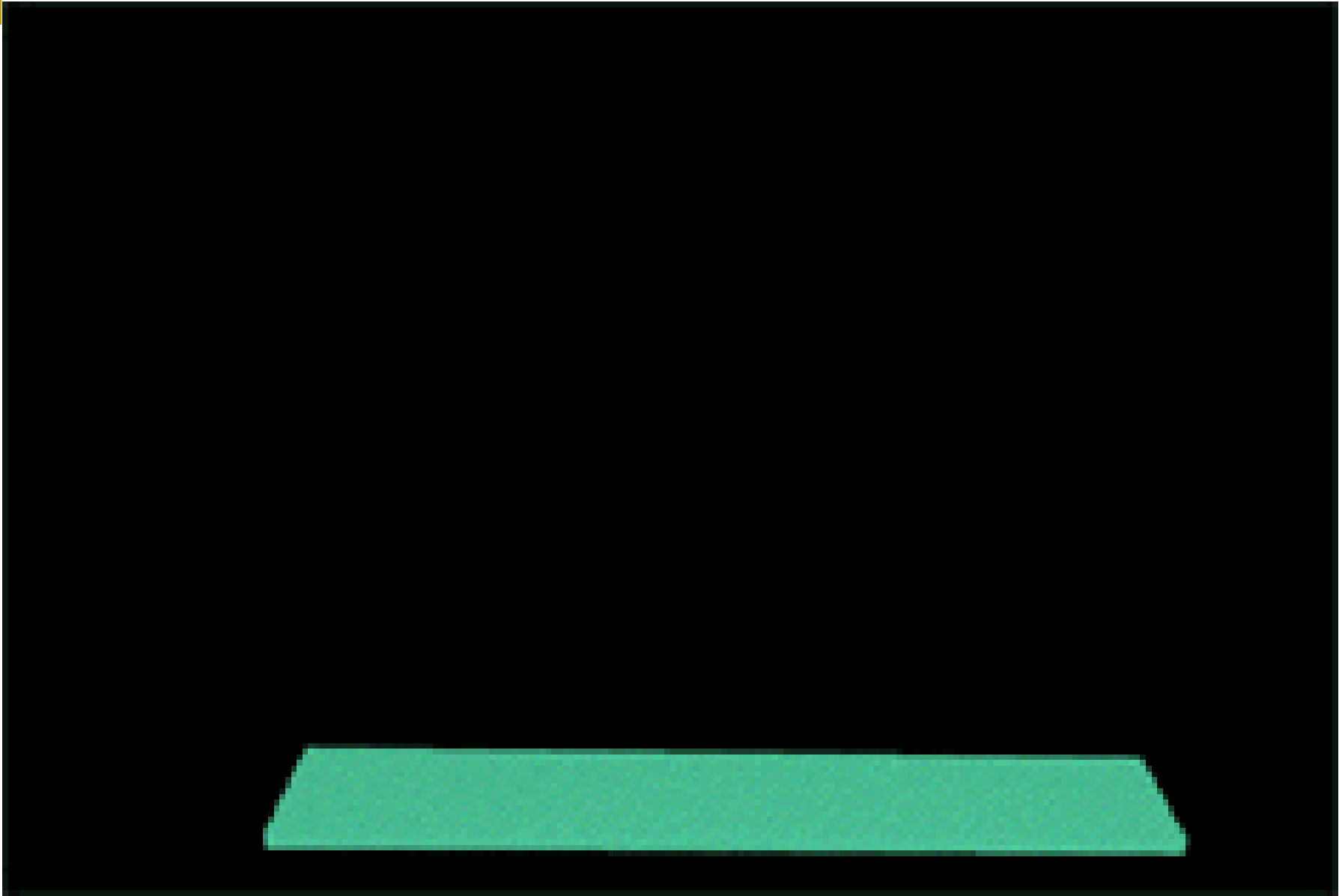
Hidrogenación heterogénea (dos fases)



La molécula de hidrógeno se escinde en la superficie del metal, formándose dos átomos (radicales libres) muy reactivos. La nube π del doble enlace es atacada por éstos, obteniéndose el alcano correspondiente. La reacción es **estereoespecífica**, entrando los dos H por el mismo lado del doble enlace

Se agita una solución del alqueno (disolvente: etanol, hexano o ácido acético) bajo una ligera presión de hidrógeno en presencia del catalizador: Pt, Pd o Ni finamente dividido.

Reacción rápida y suave. El producto saturado se separa del catalizador por filtración



Hidrogenación homogénea (una fase)

- Los catalizadores que se emplean son complejos orgánicos de metales de transición, como Rh o Ir (ej.: catalizador de Wilkinson), que al ser solubles en disolventes orgánicos, permiten que la hidrogenación se lleve a cabo en una sola fase en disolución.
 - El mayor inconveniente que presentaba este tipo de hidrogenación era la separación del catalizador una vez finalizada la reacción.
 - Hoy día este problema se ha resuelto uniendo el catalizador a un polímero insoluble.
-

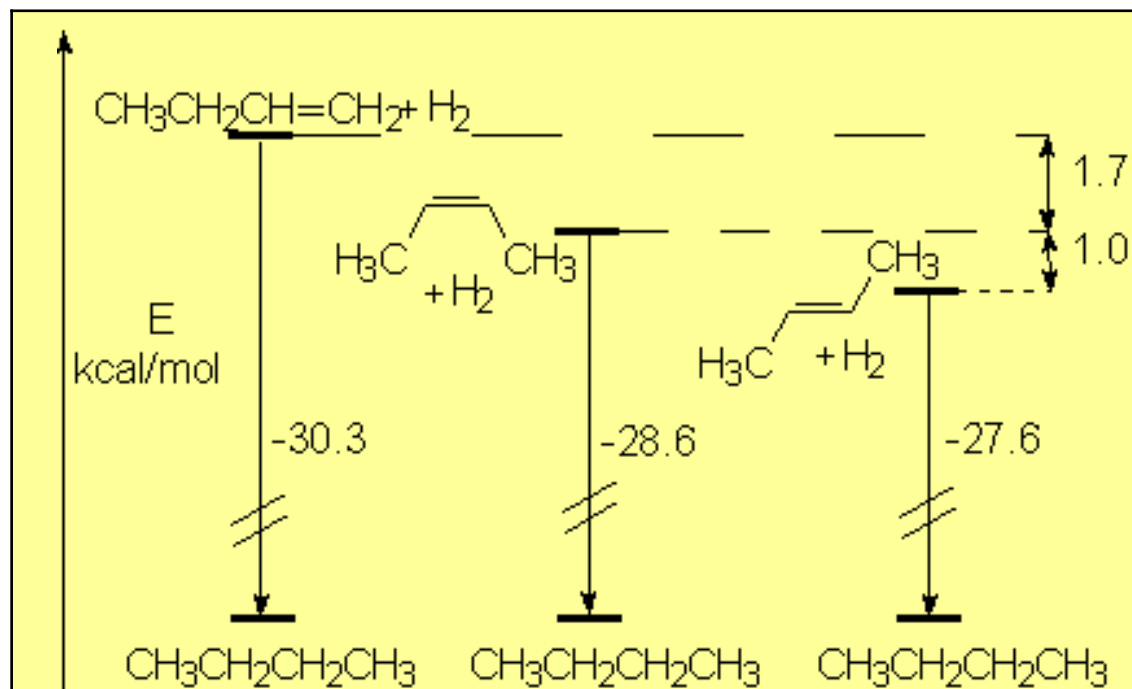
Calor de hidrogenación

Calor de hidrogenación: cantidad de calor desprendida (reacción exotérmica) al hidrogenar un mol de compuesto

El calor de hidrogenación de casi todo alqueno es aproximadamente de 30 kcal por cada doble enlace del compuesto.

Alqueno	Calor de hidrogenación, kcal/mol
eteno	32,8
propeno	30,1
metilpropeno	28,4
1-buteno	30,3
1-penteno	30,1
3-metil-1-buteno	30,3
cis-2-buteno	28,6
trans-2-buteno	27,6
cis-2-penteno	28,6
trans-2-penteno	27,6

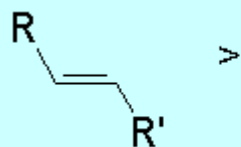
Calor de hidrogenación y estabilidad de los alquenos



estabilidad relativa:

***trans*-Buteno > *cis*-Buteno > 1-Buteno**

De los tres posibles butenos, el isómero *trans* es el que desprende menos calor de hidrogenación y, por tanto, debe ser el más estable. El 1-buteno es el menos estable porque es al que le corresponde la reacción más exotérmica.

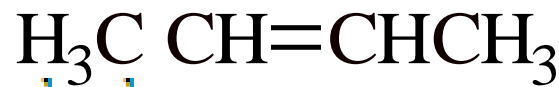


Los isómeros *trans* son más estables que los correspondientes *cis*, porque aquéllos tienen menos interacciones estéricas desestabilizantes que éstos.

La estabilidad de un alqueno también depende de la ubicación del **doble enlace**



$$\Delta H = 30,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



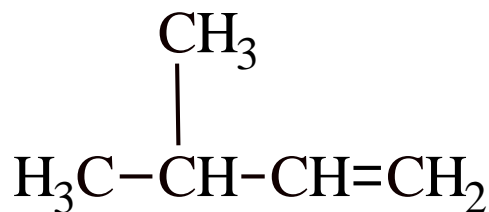
$$\text{cis } \Delta H = 28,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \text{trans } \Delta H = 27,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



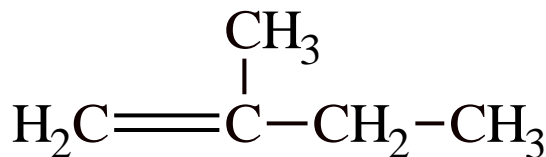
$$\Delta H = 30,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



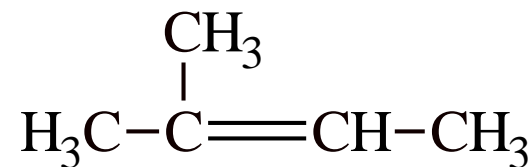
$$\text{cis } \Delta H = 28,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \text{trans } \Delta H = 27,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H = 30,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H = 28,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

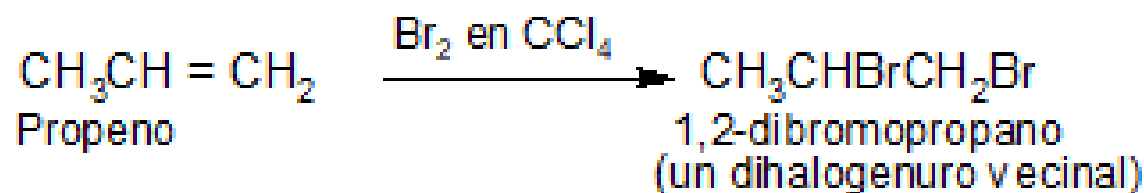
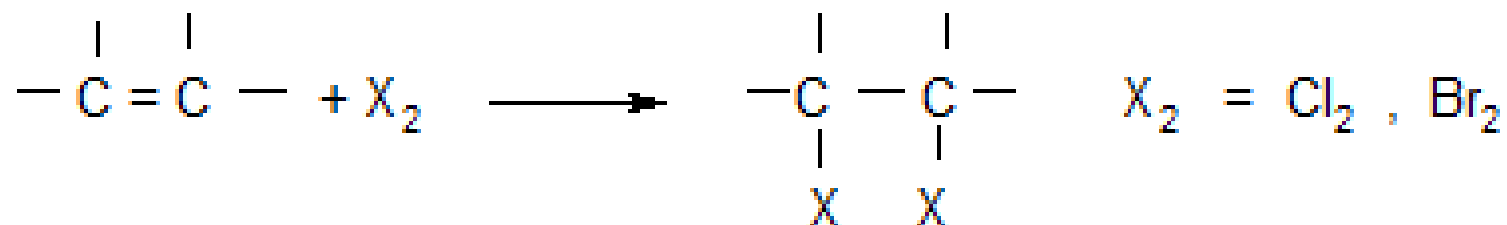


$$\Delta H = 27,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

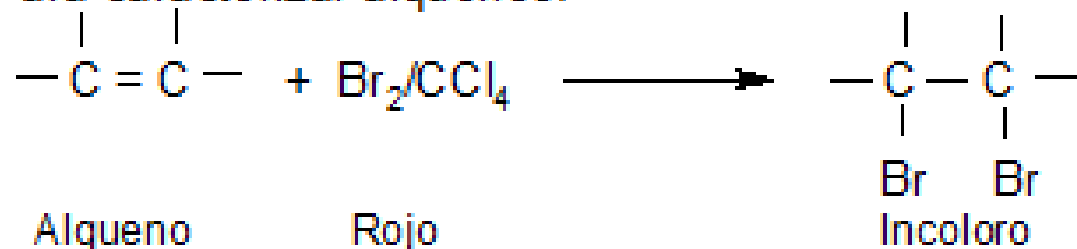
Estabilidad relativa de alquenos:

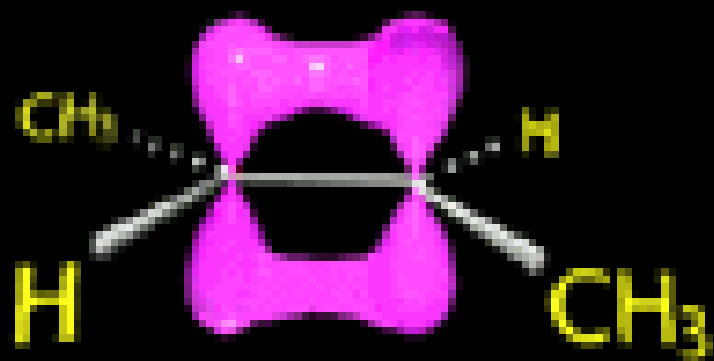


Adición de halógenos

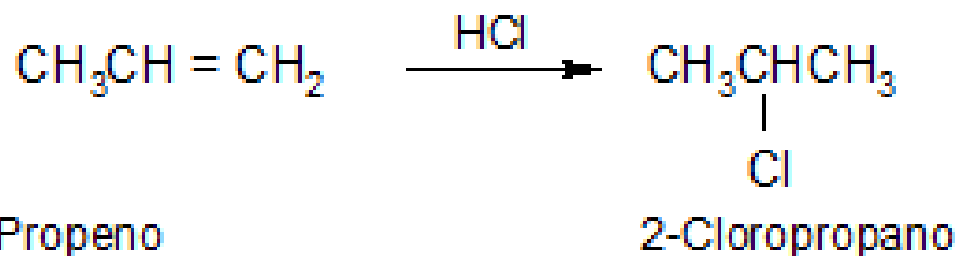
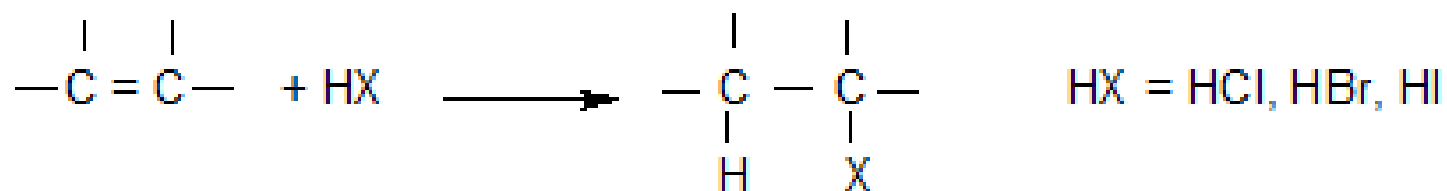


Para caracterizar alquenos:

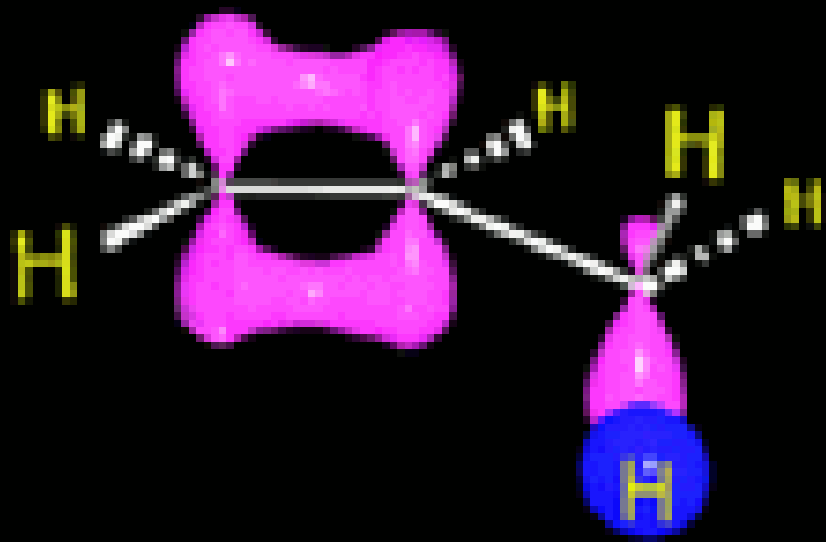




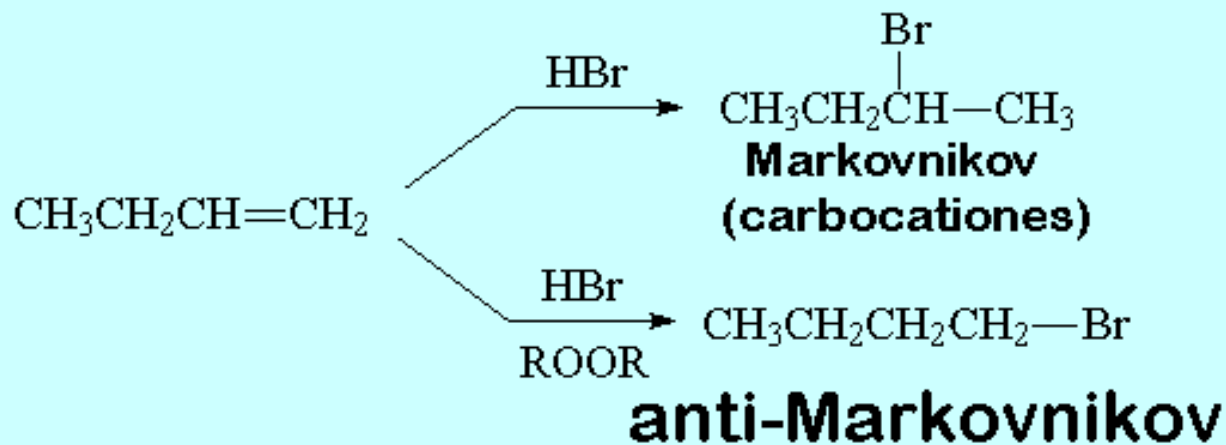
Adición haluros de hidrógeno



Regla de Markovnikov: El protón del haluro de hidrógeno se une al carbono menos sustituido.



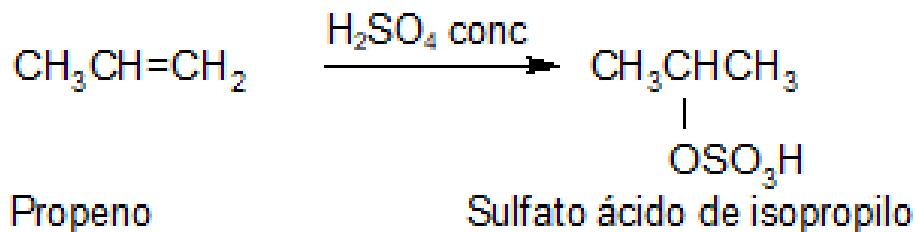
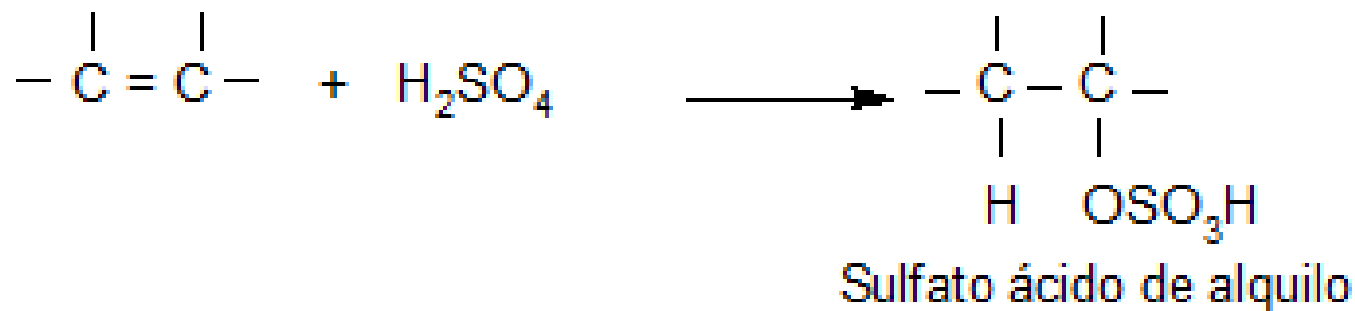
Pero, ¿qué ocurre si en el medio de reacción agregamos un peróxido?



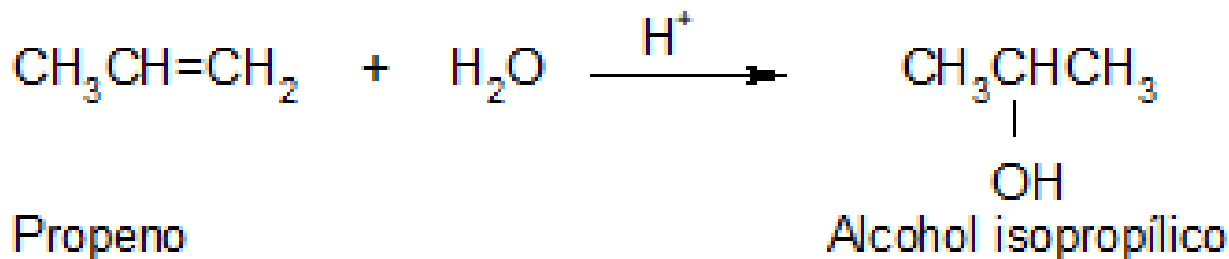
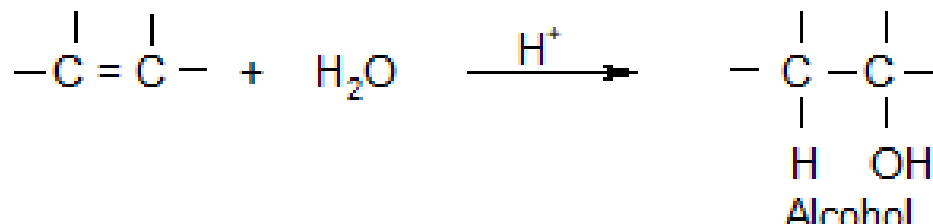
La regioquímica de la reacción cambia. El mecanismo debe ser, por tanto, diferente

El mecanismo de esta reacción no transcurre mediante carbocationes sino a través de radicales libres.

Adición ácido sulfúrico

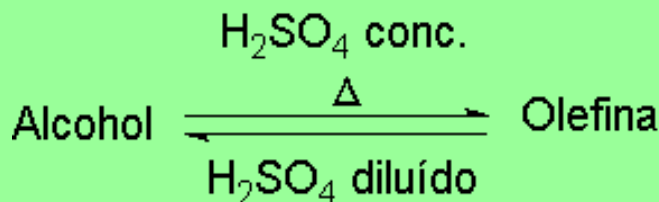


Adición de agua. Hidratación

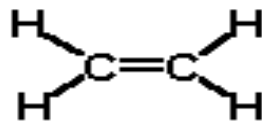


La adición de agua a un doble enlace C=C produce un alcohol y es la reacción opuesta a la deshidratación de este último.

La adición electrófila de agua es, por tanto, **reversible**. Que se dé en un sentido o en otro dependerá de la cantidad de agua en el medio.

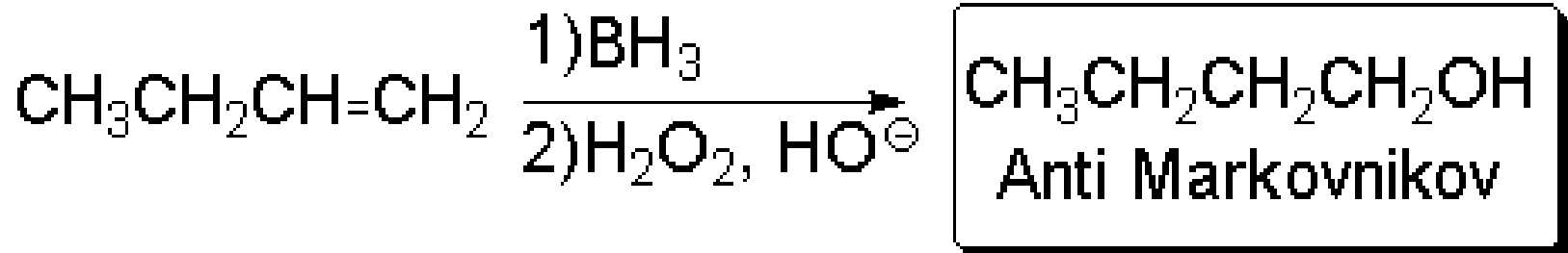


Mecanismo de adición de agua y ácido a un alqueno

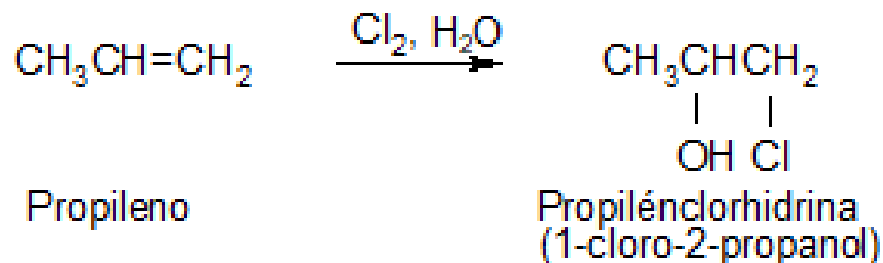
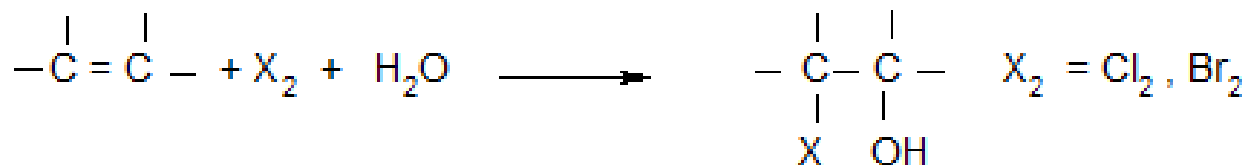


Hidroboración- Oxidación

La hidroboración de olefinas, seguida de oxidación, permite obtener alcoholes con regioquímica **anti-Markovnikov**:



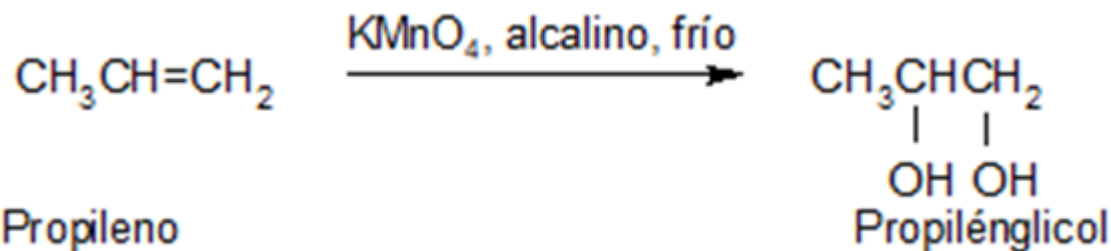
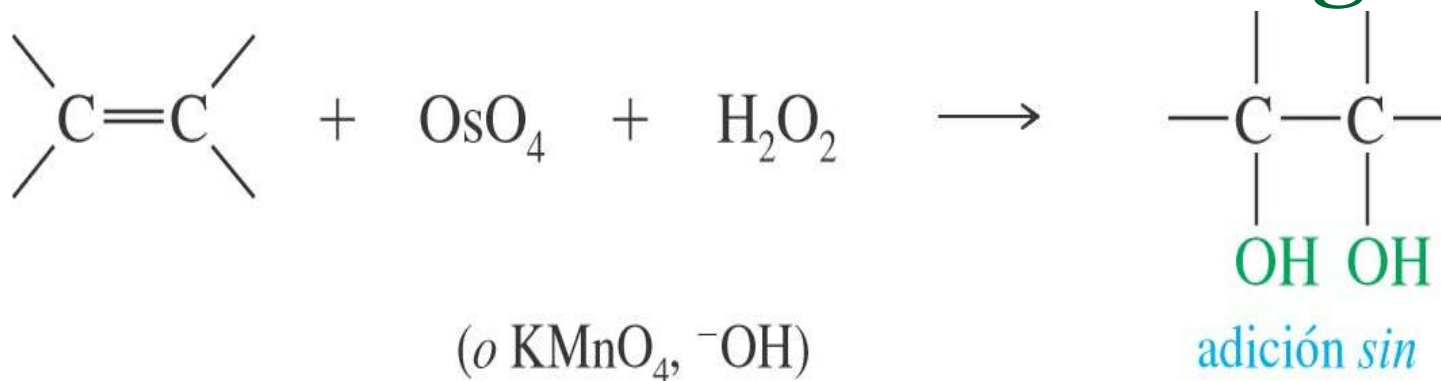
Formación de halohidrinas



El halógeno electrofílico se adiciona al alqueno para formar un ion halonio, el cual también es electrofílico.

El agua actúa como un nucleófilo para abrir el ion halonio y formar la halohidrina.

Hidroxilación. Formación de glicoles

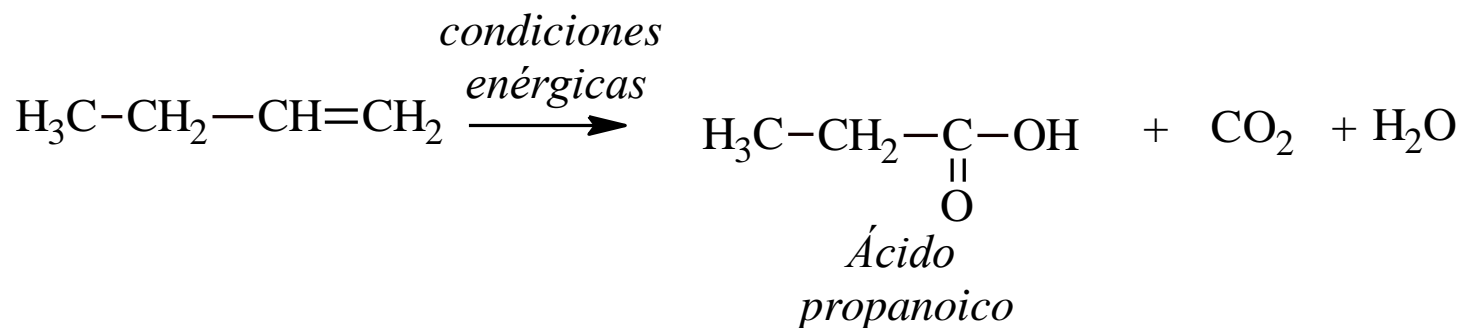
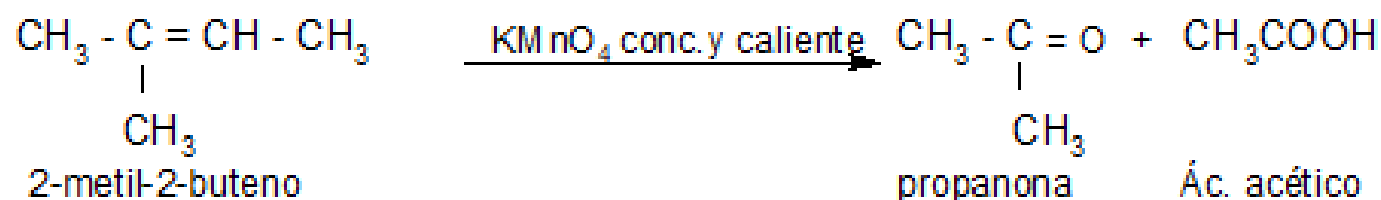
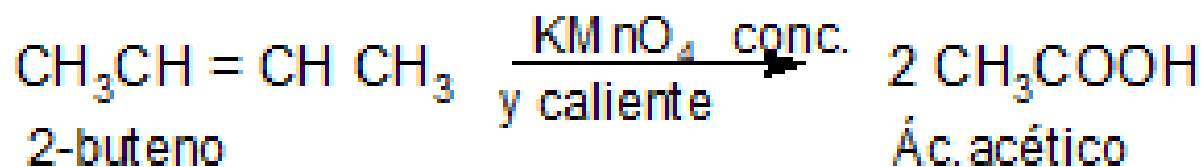


Para caracterizar alquenos:

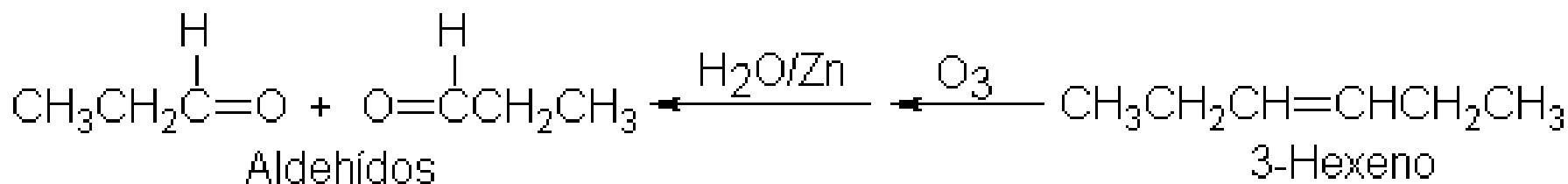
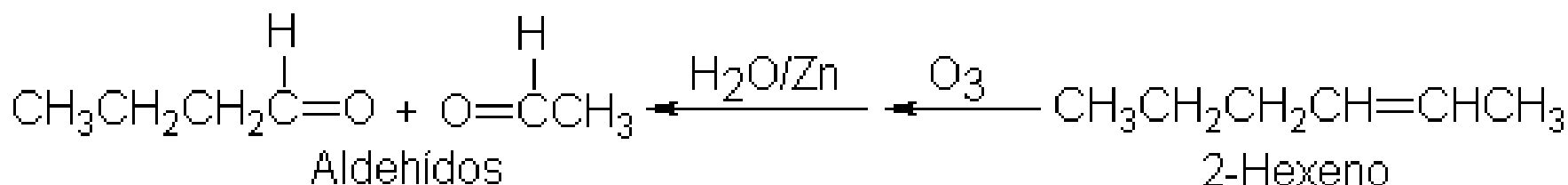
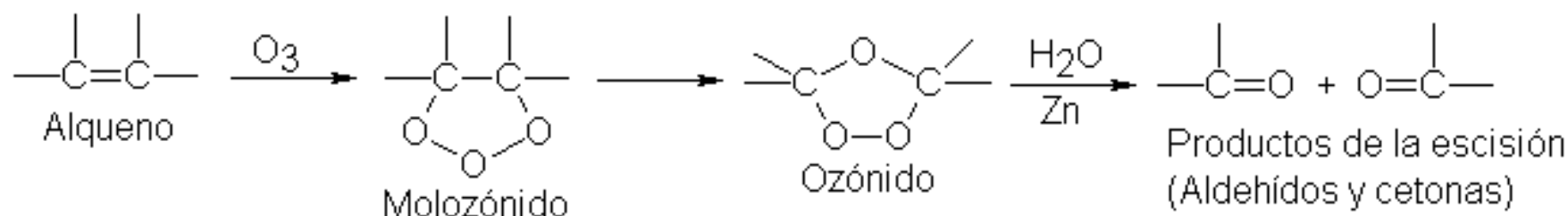


Test de Baeyer: disolución diluída de permanganato en frío

Ruptura oxidativa de alquenos con KMnO_4



Ozonólisis (ruptura por ozono)



La descomposición del ozónido conduce a productos más o menos oxidados dependiendo del reactivo empleado:

