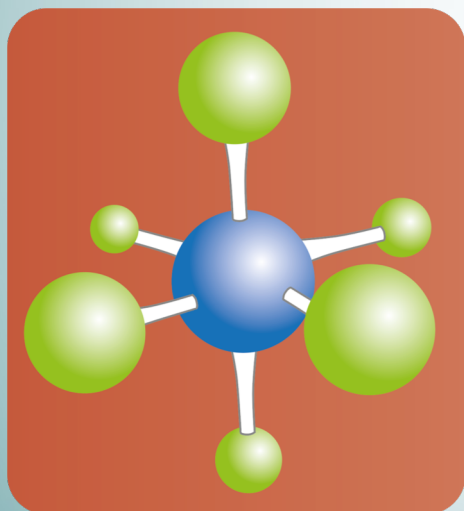


Química

BLOQUE III

TEMA 11: ALQUENOS



Ana Carmen Perdigón Aller
Marina González Barriuso
Miguel García Iglesias

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA
DE PROCESOS Y RECURSOS

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

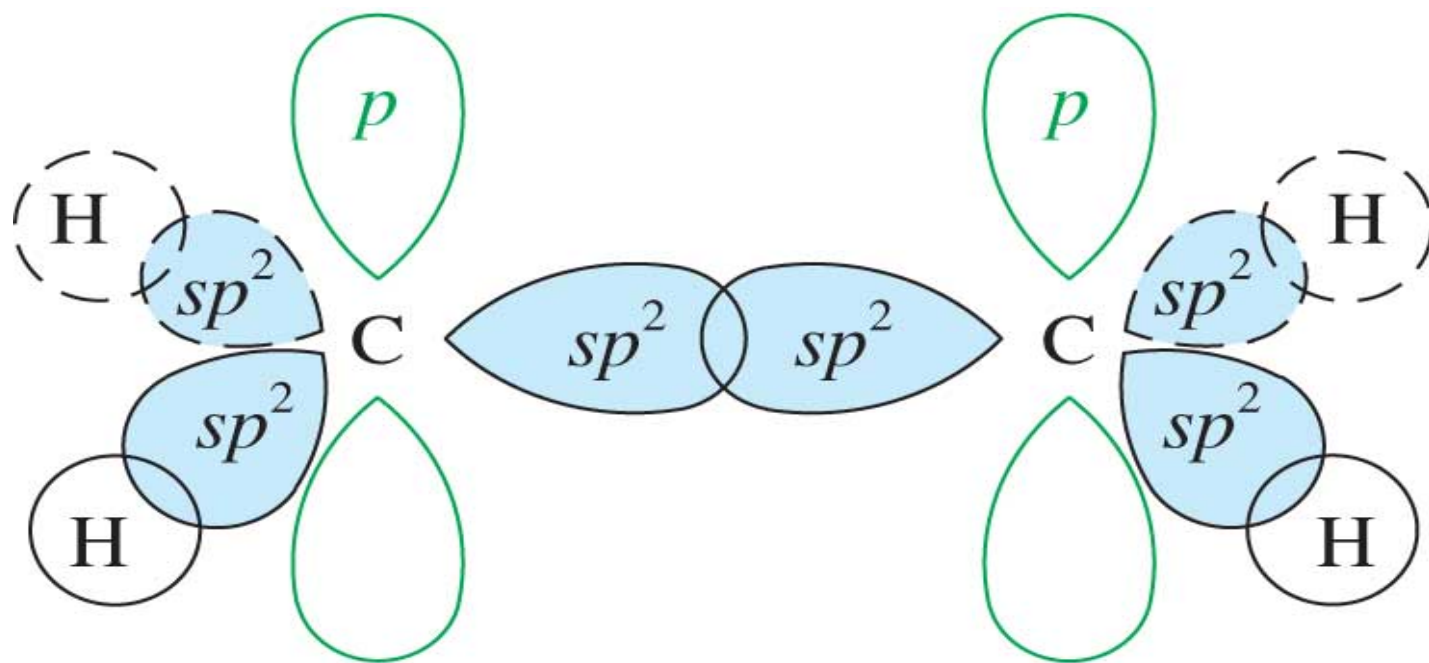
[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



Enlaces sigma del etileno

- En el etileno, cada átomo de carbono está enlazado a otros tres átomos (un carbono y dos hidrógenos) y no hay electrones no enlazantes. Se necesitan tres orbitales híbridos, lo que implica una hibridación sp^2 para el carbono. La hibridación sp^2 corresponde a ángulos de enlace de 120° , lo que da la separación óptima de los tres átomos que están enlazados al átomo de carbono.
- Cada enlace doble y triple tiene un enlace sigma que se forma en primer lugar entre los orbitales híbridos del carbono. Los orbitales p sin hibridar con electrones no enlazados son responsables de la formación de enlaces dobles o triples

Enlaces sigma del etileno.

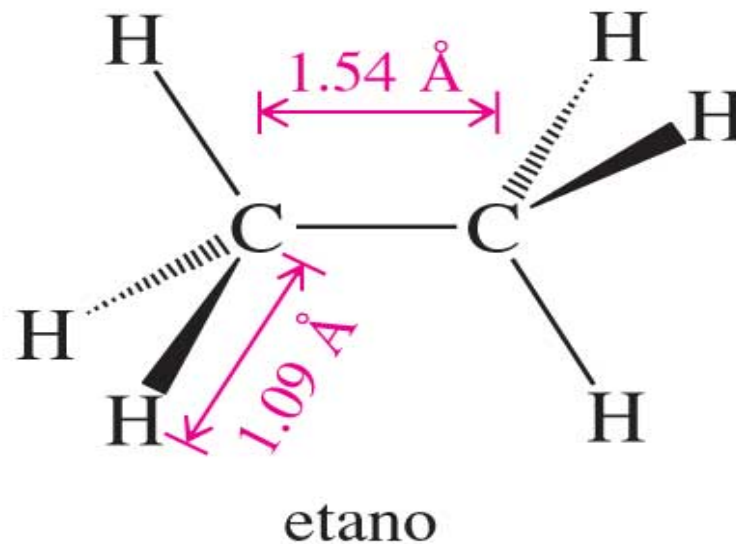
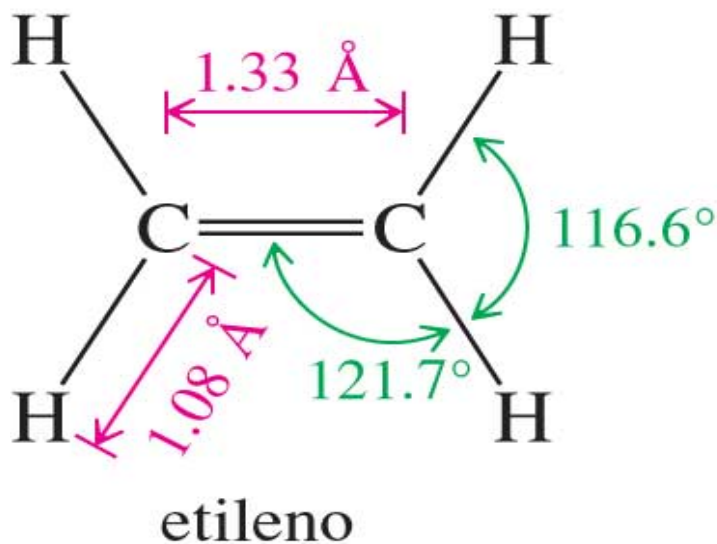


orbitales enlazantes sigma del etileno

Estructuras del etileno y del etano

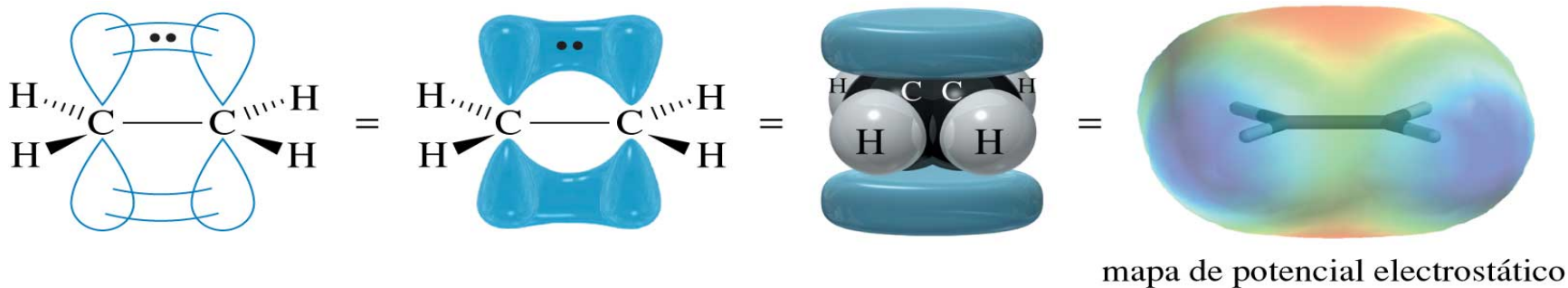
- Cada uno de los enlaces carbono-hidrógeno está formado por el solapamiento de un orbital híbrido sp^2 del carbono con el orbital $1s$ del átomo de hidrógeno. La longitud del enlace C-H en el etileno ($1.08 \text{ \AA}$) es ligeramente más corta que la del enlace C-H en el etano ($1.09 \text{ \AA}$), ya que el orbital sp^2 en el etileno tiene más carácter s ($1/3$ de s) que un orbital sp^3 ($1/4$ de s). El orbital s está más próximo al núcleo que el orbital p , contribuyendo a acortar los enlaces
- El carbono sp^3 tiene una geometría tetraédrica con ángulos de 109.5° . Los carbonos de enlace doble tienen hibridación sp^2 , por lo que tienen una geometría trigonal con ángulos de casi 120° . El solapamiento de los orbitales p sin hibridar acorta la distancia entre los carbonos desde $1.54 \text{ \AA}$ en alcanos hasta $1.33 \text{ \AA}$ en alquenos

Estructuras del etileno y del etano



Enlace pi en el etileno

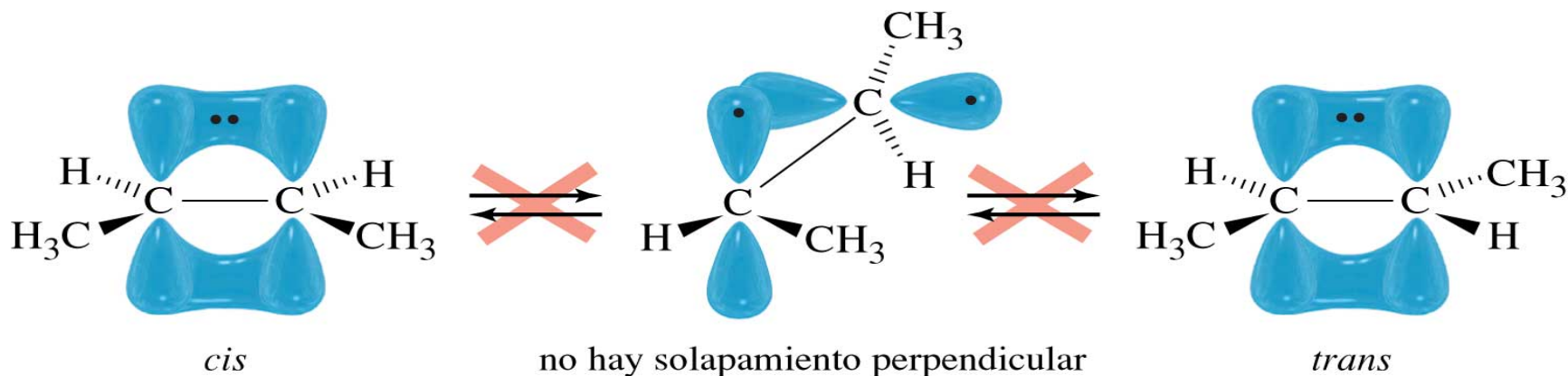
El enlace pi en el etileno está formado por el solapamiento de los orbitales p sin hibridar de los átomos de carbono con hibridación sp^2 . Este solapamiento requiere que los dos extremos de la molécula sean coplanares



Los orbitales p sin hibridar (uno en cada carbono) contienen un electrón cada uno. Cuando se solapan forman el orbital molecular pi enlazante

Alquenos *cis* y *trans*.

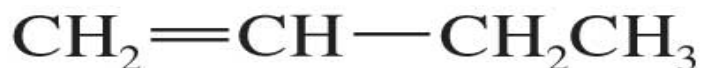
Los dos isómeros del 2-buteno no pueden interconvertirse por rotación alrededor del doble enlace carbono-carbono sin romper el enlace π .



Los orbitales *p* sin hibridar (uno en cada carbono) contienen un electrón cada uno. Cuando se solapan forman el orbital molecular π enlazante.

Elementos de insaturación: enlaces dobles o anillos

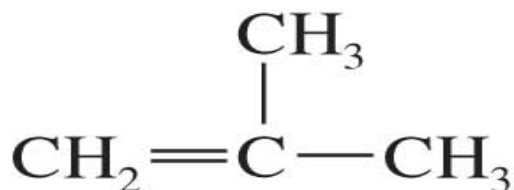
Considérese, por ejemplo, la fórmula C_4H_8 . Un alcano saturado tiene como fórmula general $C_nH_{(2n+2)}$ o C_4H_{10} . La fórmula C_4H_8 ha perdido dos átomos de hidrógeno, por lo que tiene un elemento de insaturación: bien un enlace pi o un anillo. Con la fórmula C_4H_8 existen cinco isómeros constitucionales.



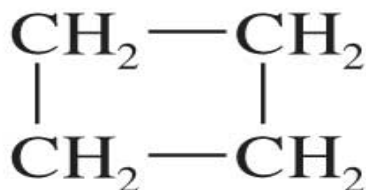
1-buteno



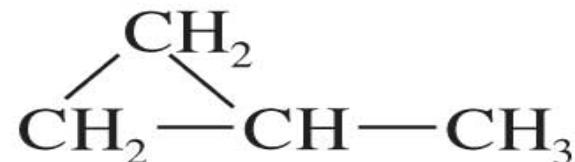
2-buteno



isobutileno



ciclobutano

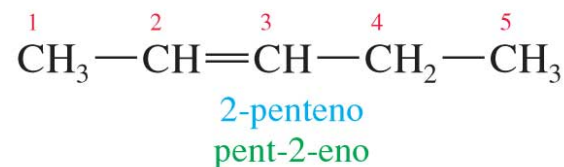
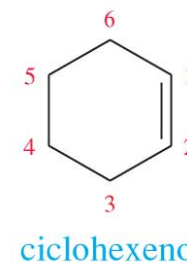
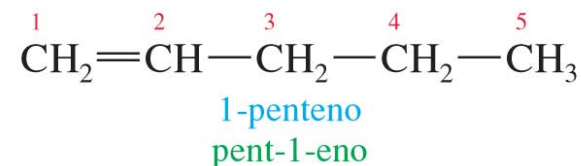
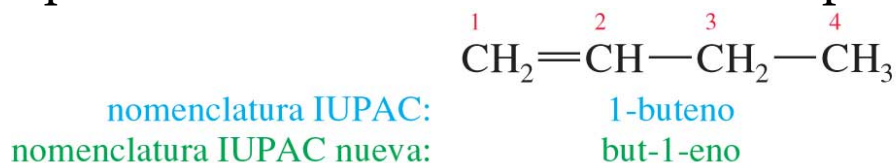


metilciclopropano

Cada elemento de insaturación reduce en dos el número de hidrógenos del compuesto. La presencia de un enlace doble o de un anillo hace que el número de átomos de hidrógeno en una fórmula molecular sea menor. Estos hechos estructurales se conocen como elementos de insaturación.

Nomenclatura de los alquenos.

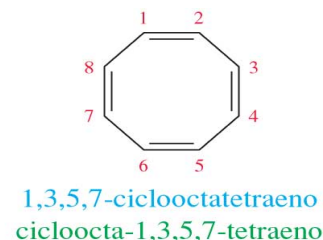
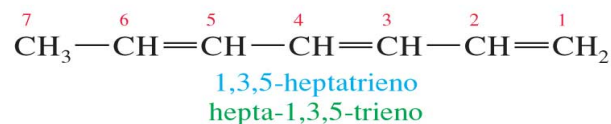
Cuando la cadena contiene más de tres átomos de carbono, se utiliza un número para localizar el enlace. La cadena se numera comenzando por el extremo más próximo al doble enlace y al doble enlace se le da el número más bajo de los dos átomos de carbono que forman el doble enlace. En los cicloalcanos se considera que éstos tienen el doble enlace en la posición número 1.



Cuando se numera un cicloalqueno, a los carbonos de doble enlace se les asignan los números 1 y 2, y se intenta dar al resto de sustituyentes los números más bajos posibles.

Dienos, trienos y tetraenos.

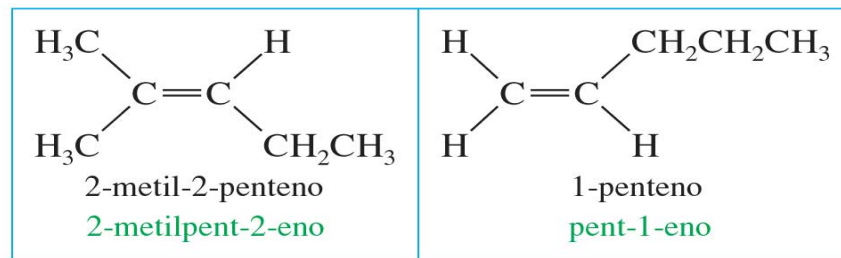
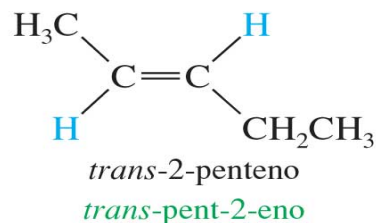
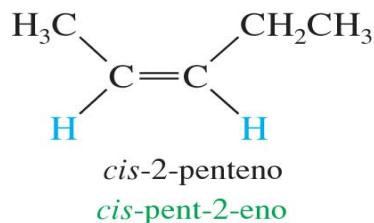
Un compuesto con dos dobles enlaces es un dieno; un trieno tiene tres dobles enlaces, y un tetraeno cuatro. Los números que se utilizan para especificar las localizaciones de los dobles enlaces.



Los enlaces dobles no necesitan ser conjugados (separados por un enlace sencillo) para que el compuesto sea designado como un dieno, un trieno o un tetraeno.

Isomería geométrica *cis-trans*.

Si dos grupos iguales enlazados a los carbonos del doble enlace están al mismo lado del enlace, el alqueno es el isómero *cis*. Si los grupos iguales están a los lados opuestos del enlace, el alqueno es *trans*.



(ni *cis* ni *trans*)

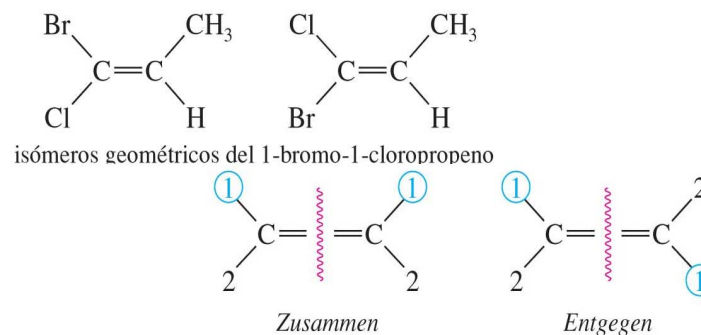
No todos los alquenos son capaces de mostrar isomería *cis-trans*. Si cualquiera de los dos carbonos del enlace doble tiene dos grupos idénticos, la molécula no puede tener forma *cis-trans*. En la figura se muestran algunos alquenos *cis* y *trans* y otros alquenos que no pueden mostrar isomería *cis-trans*.

Sistema *E-Z* de nomenclatura.

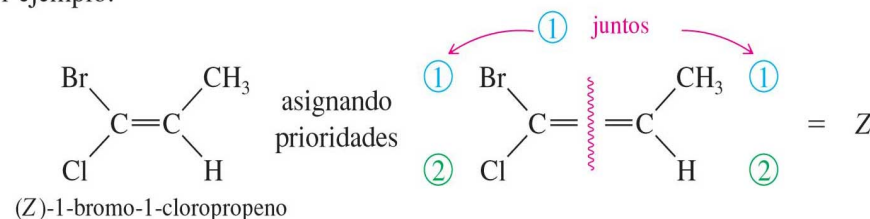
La nomenclatura *cis-trans* para los isómeros geométricos a veces falla, ya que da un nombre ambiguo; por ejemplo, los isómeros del 1-bromo-1-cloropropeno no son claramente *cis* o *trans*, ya que no es obvio a qué sustituyentes se refieren como *cis* o *trans*.

El sistema *E-Z* de nomenclatura para los isómeros sigue el convenio de Cahn-Ingold-Prelog para los átomos de carbono asimétricos y asigna una única configuración *E* o *Z* a cualquier doble enlace que pueda presentar isomería geométrica.

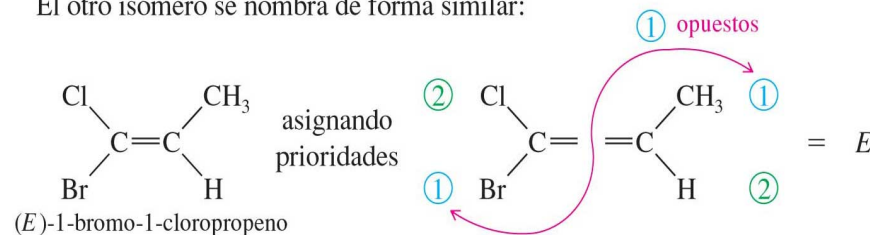
Como en el caso de *cis* y *trans*, si los grupos más importantes de cada carbono están en el mismo lado del enlace doble, el alqueno tendría una geometría *Z*. Si están en lados opuestos al enlace doble, la geometría es *E*. *Z* proviene del vocablo alemán *zusammen* que significa *juntos* y *E* del vocablo alemán *entgegen* que significa *opuesto*. Equivaldrían a los términos *cis* y *trans* respectivamente.



Por ejemplo:



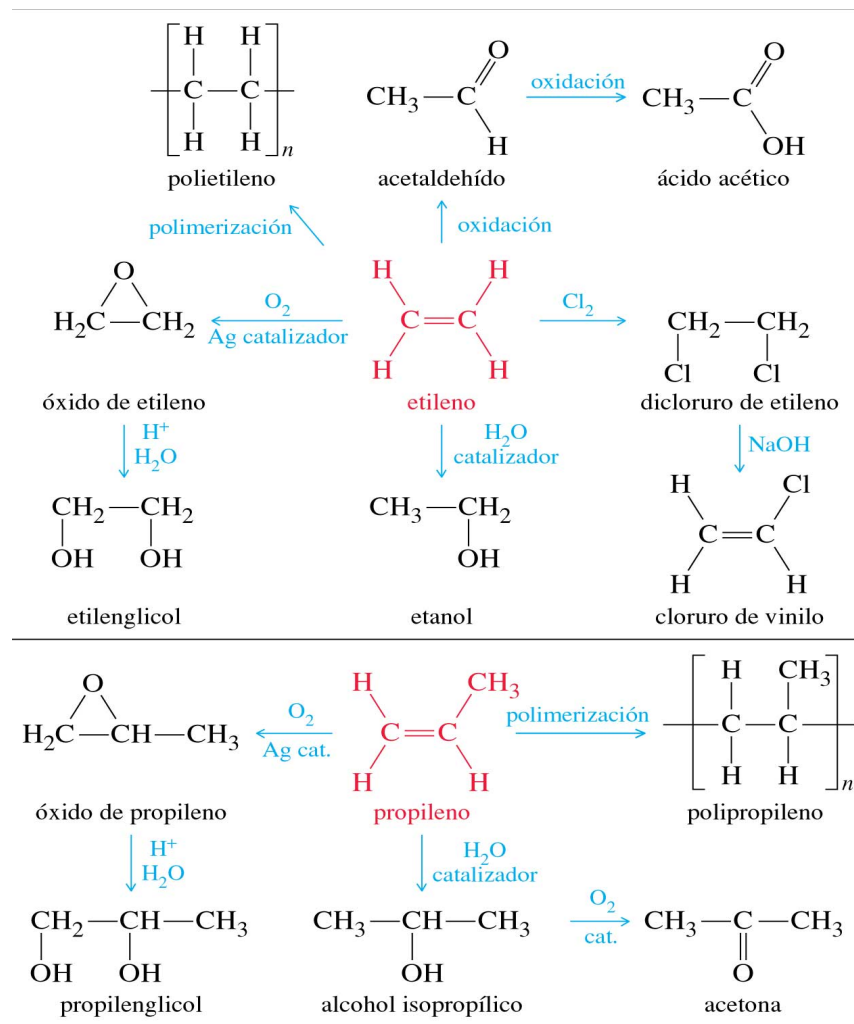
El otro isómero se nombra de forma similar:



Usos industriales de los alquenos.

El etileno y el propileno son las sustancias orgánicas de mayor volumen industrial; pueden ser usados para sintetizar una amplia variedad de compuestos útiles.

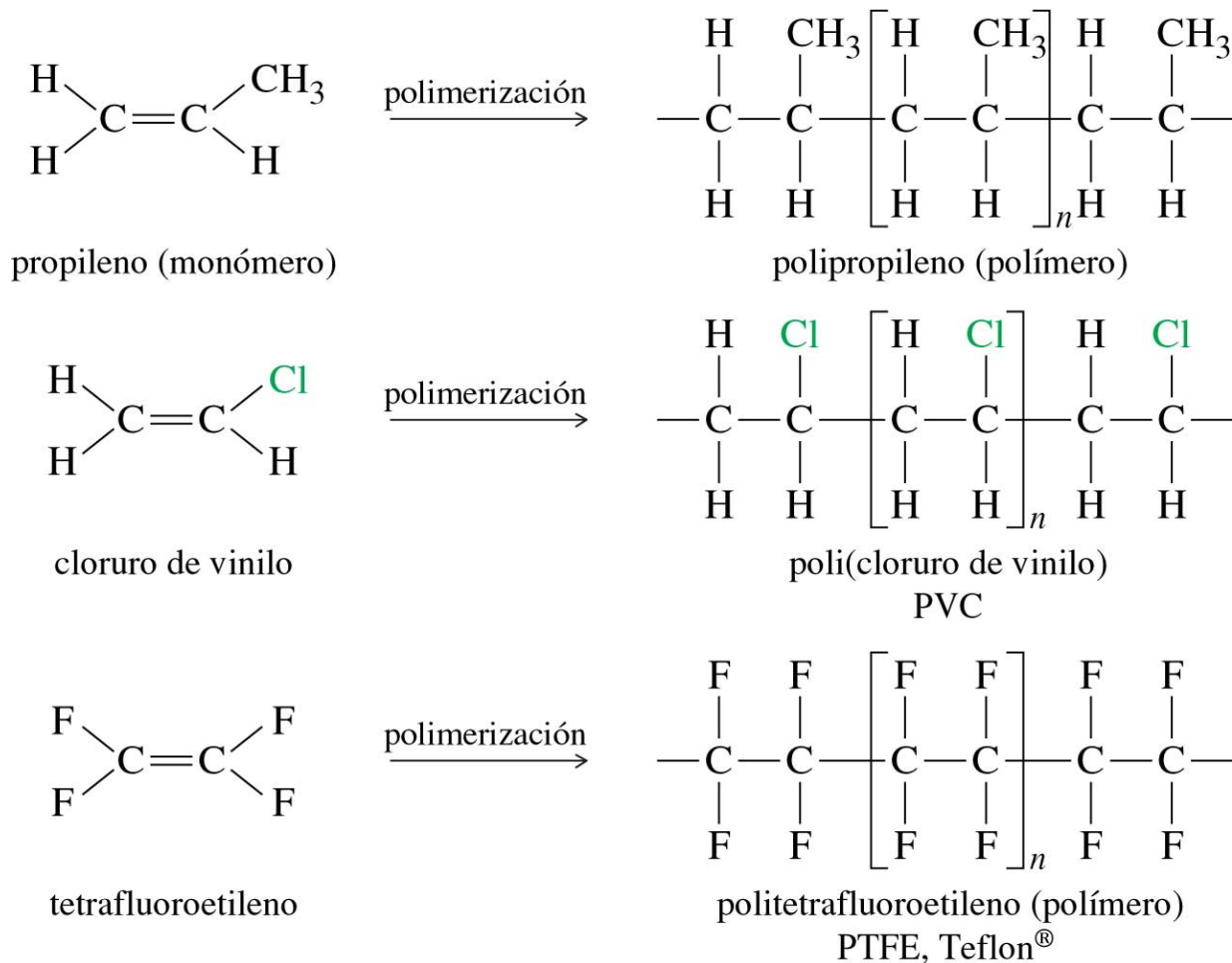
La reactividad del doble enlace hace que su uso en la industria sea vital, especialmente su polimerización.



Polímeros de alqueno.

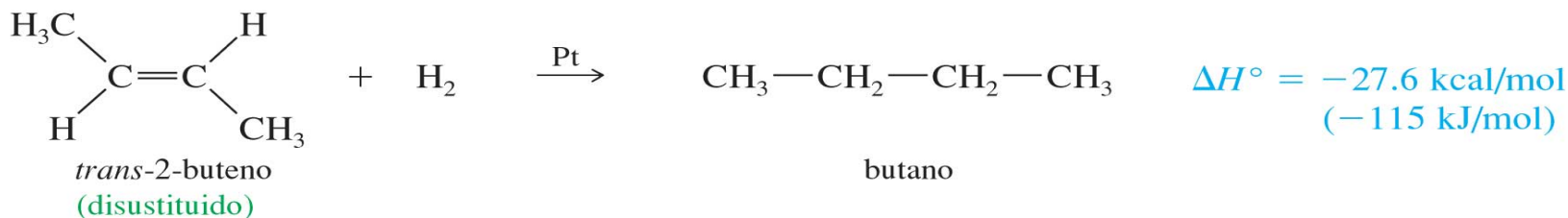
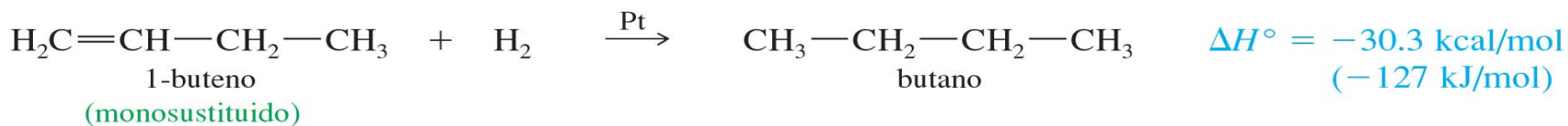
Los alquenos se polimerizan para formar polímeros de adición. Muchos polímeros comunes se producen de esta forma.

El mayor uso de los alquenos se da en la producción de polímeros, que se utilizan para la obtención de productos de gran consumo.



Hidrogenación de los alquenos.

Cuando se trata un alqueno con hidrógeno en presencia de platino como catalizador, el hidrógeno se adiciona al doble enlace, convirtiendo el alqueno en un alcano. La hidrogenación es ligeramente exotérmica, desprendiendo entre 20 y 30 kcal (80 a 120 kJ) por mol de hidrógeno consumido. Considérese la hidrogenación del 1-buteno y del *trans*-2-buteno.



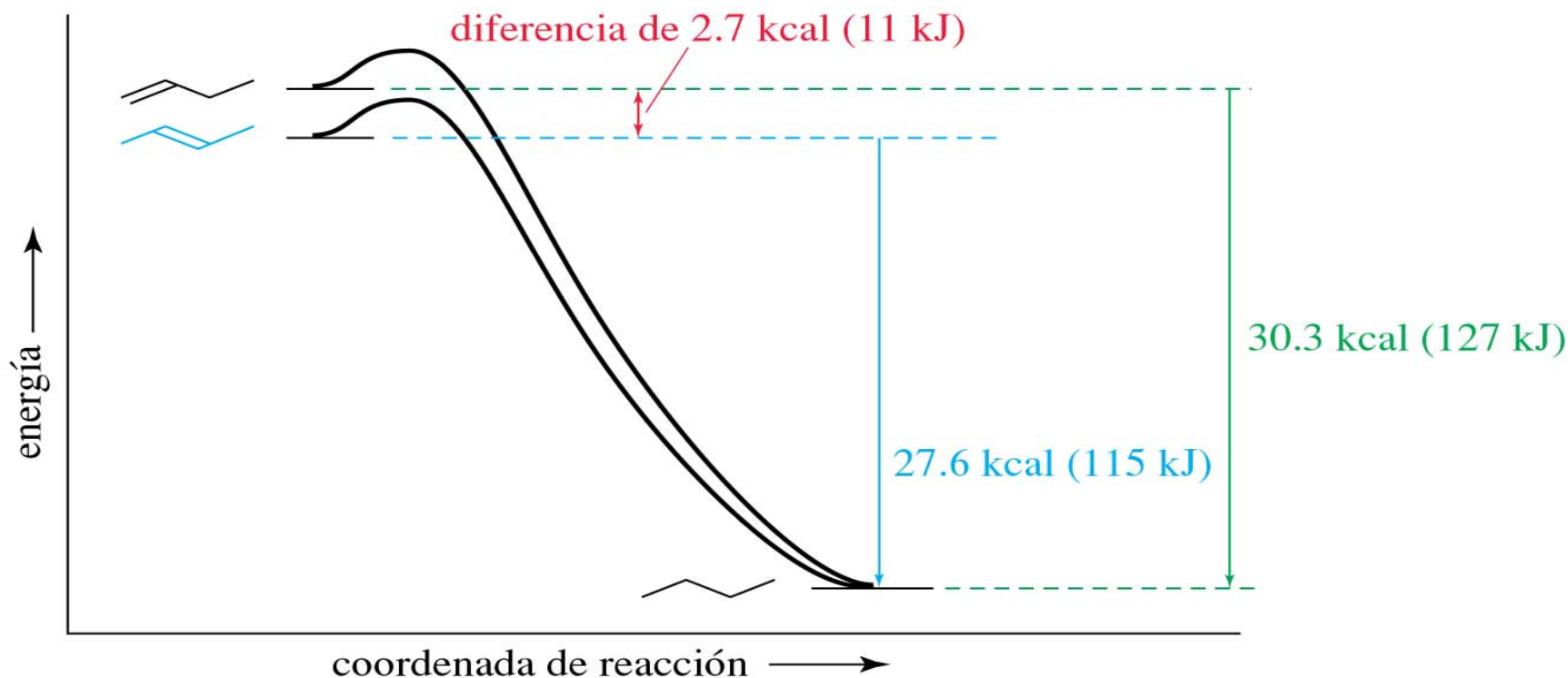
La adición de hidrógeno a través del enlace doble se considera una reacción de reducción porque el número de enlaces C-H aumenta. Cuanto más sustituido sea el enlace doble, más estable será el compuesto y más bajo será el calor de hidrogenación.



Diagrama de energía de reacción para la hidrogenación de los alquenos.

- El *trans*-2-buteno es más estable que el 1-buteno en 2.7 kcal/mol (11 kJ/mol).
- Los enlaces dobles más sustituidos liberan menos calor cuando son hidrogenados, por lo que se considera que son más estables.

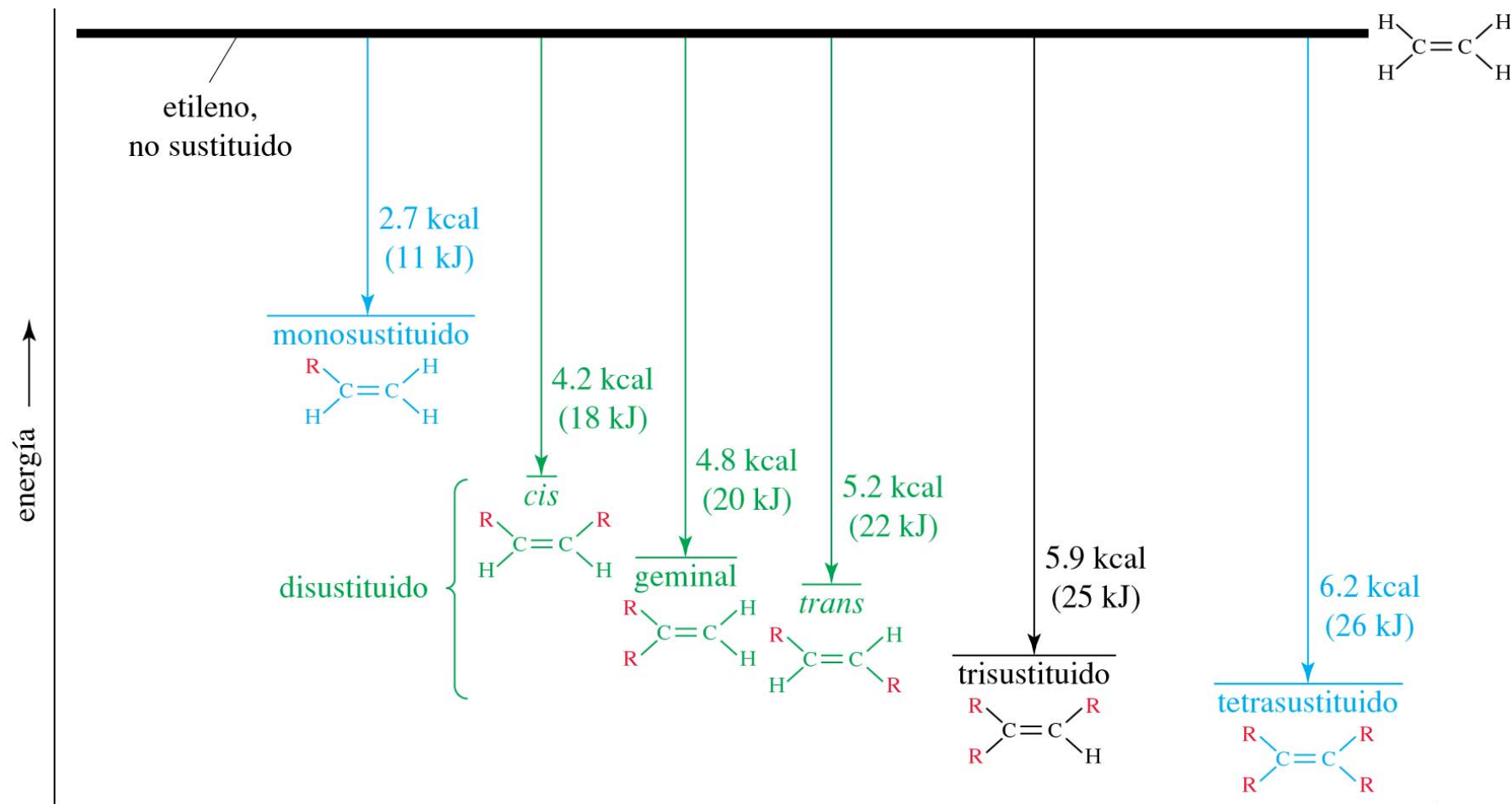
Diagrama de energía de reacción para la hidrogenación de los alquenos.



Energías relativas de los alquenos.

- Cuanto más sustituido está el doble enlace, menor es el calor de hidrogenación y tiene mayor estabilidad. Entre isómeros geométricos, el isómero *trans* es más estable que el *cis*.

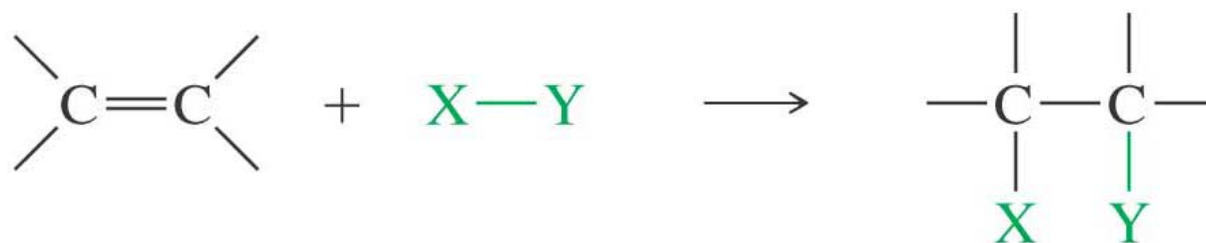
Energías relativas de los alquenos.



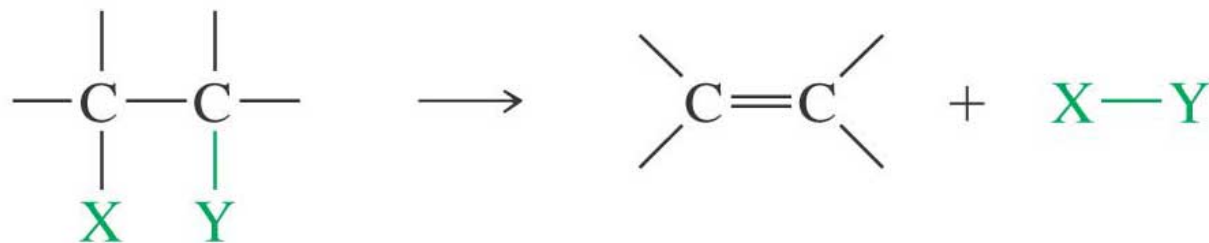
Energías relativas de los enlaces π comparadas con el etileno (los números son aproximados).

Reacciones de los alquenos

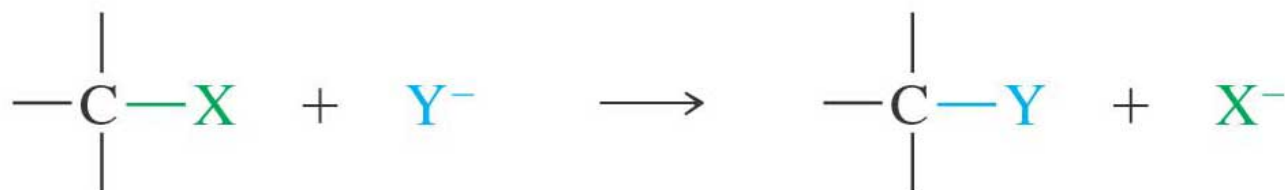
Adición



Eliminación



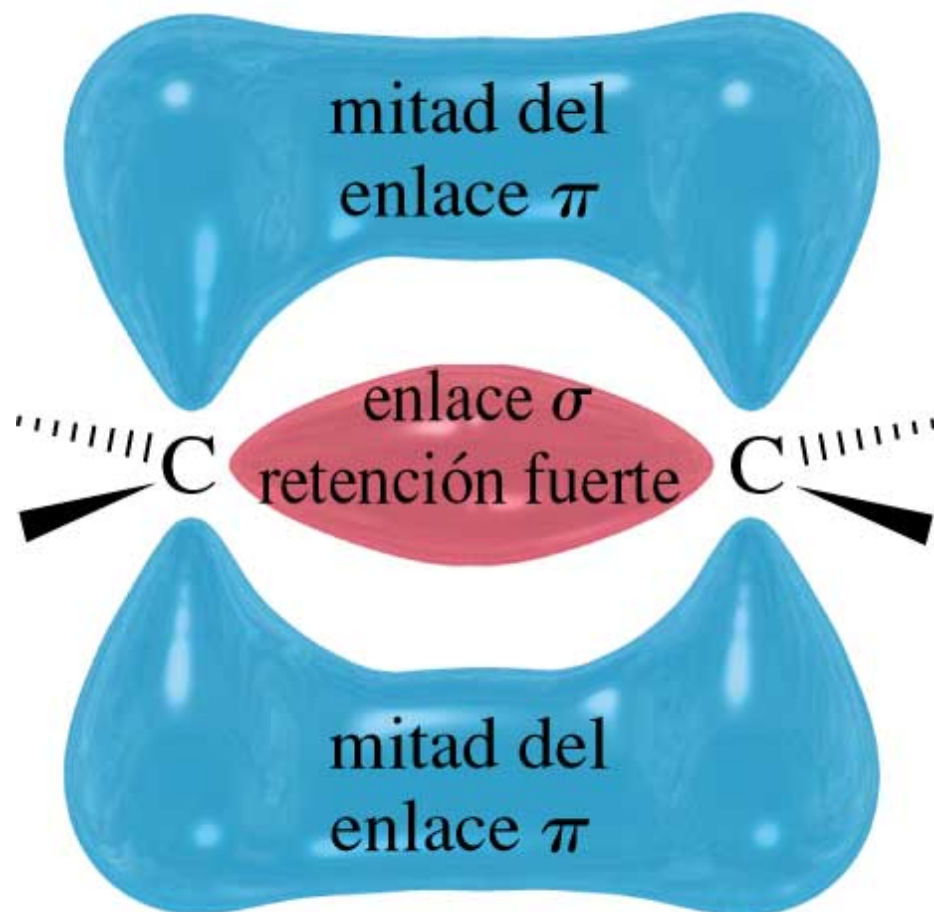
Sustitución



Enlaces en los alquenos.

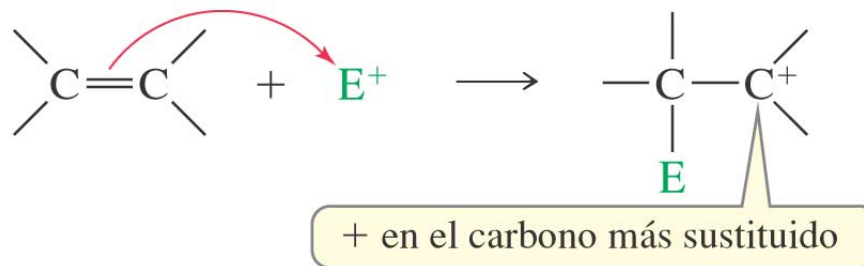
Los electrones del enlace pi se extienden alejados de los núcleos de los átomos de carbono y están menos retenidos que los electrones sigma.

El enlace sigma está formado por el solapamiento de los orbitales híbridos sp^2 . El orbital p sin hibridar de cada átomo de carbono tiene un electrón, de manera que se solapan formando un orbital de enlace pi. El orbital pi tiene la mitad de un lóbulo por encima del enlace sigma y la otra mitad por debajo del enlace sigma.

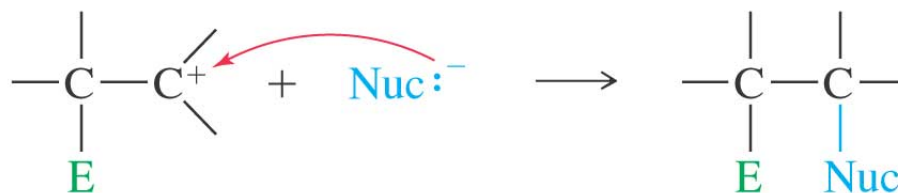


Mecanismo de adición a alquenos.

Paso 1: ataque del enlace pi por un electrófilo para formar un carbocatión.

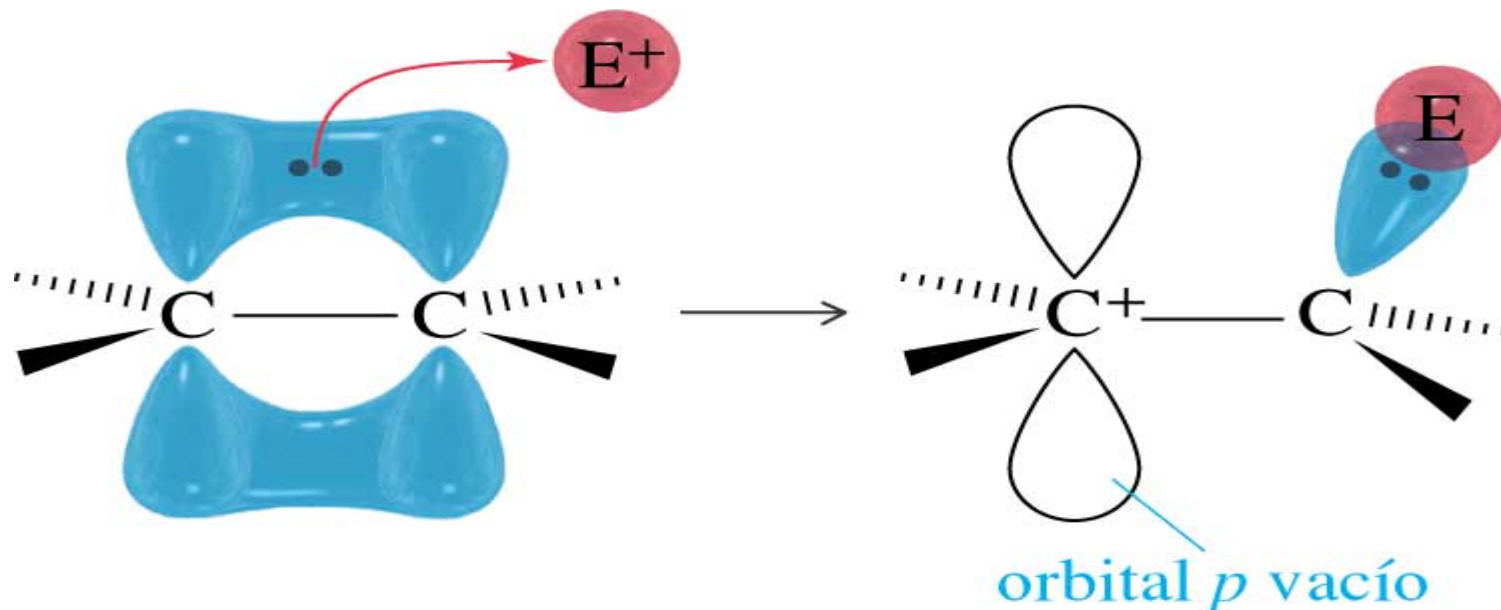


Paso 2: el ataque por un nucleófilo da lugar al producto de adición.



Vista orbital de la adición a alquenos.

Un electrófilo fuerte atrae a los electrones del enlace pi para formar un nuevo enlace sigma, generando un carbocatión. La flecha curvada (roja) muestra el movimiento de los electrones desde el enlace pi, rico en electrones, hasta el electrófilo, pobre en electrones.

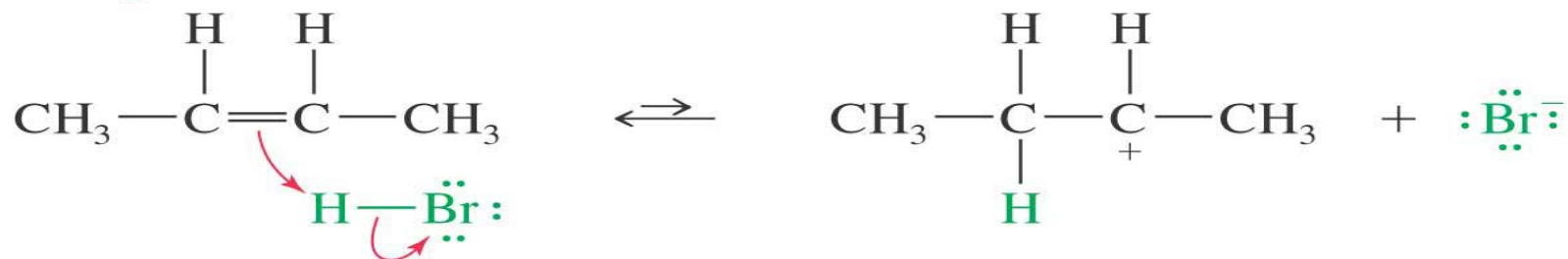


Los electrones pi no se retienen tan fuertemente como los electrones sigma, por lo que pueden estar atraídos por un electrófilo. En el primer paso del mecanismo los electrones pi atacan a un electrófilo formando un enlace electrófilo-carbono. La formación del nuevo enlace rompe el doble enlace y crea un carbocatión. En el segundo paso de la reacción de adición, un nucleófilo presente en la solución se añadirá al carbocatión para dar el producto.

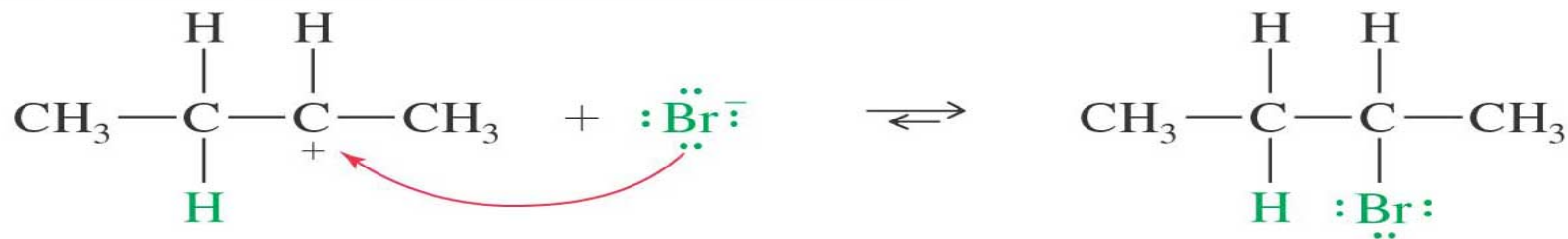
Adición de HBr a un alqueno.

El ión bromuro reacciona rápidamente con el carbocatión para formar un producto estable en el que los elementos del HBr se han añadido a los extremos del doble enlace.

Paso 1: la protonación del doble enlace forma un carbocatión.



Paso 2: el ión bromuro ataca al carbocatión.



En presencia de haluros de hidrógeno, el enlace doble atacará al protón de HBr (el electrófilo) formando un carbocatión intermedio. El ión bromuro se añadirá entonces al carbocatión en el segundo paso. El resultado neto es la adición de HBr a través del doble enlace.

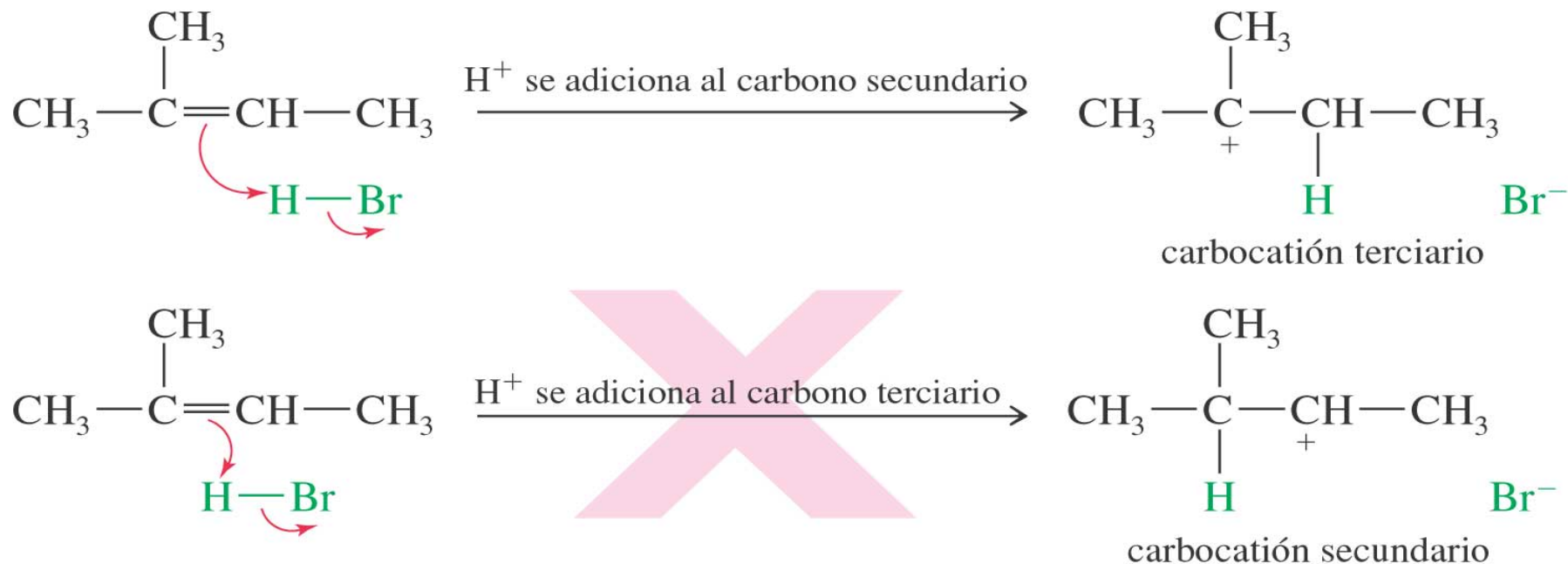
Tipos de adición a alquenos.

Observe que la tabla muestra qué elementos se han añadido al doble enlace en el producto final, pero no dice nada de los reactivos o mecanismos. Según se vayan estudiando estas reacciones, se observará la regioquímica de cada reacción, también conocida como la orientación de adición, lo que indica qué parte del reactivo se añade a cada lado del doble enlace. También se observa la estereoquímica para ver si la reacción es estereoespecífica.

TABLE 8-1 Types of Additions to Alkenes		
	>C=C< Type of Addition [Elements Added] ^a	Product
$\xrightarrow[\text{[H}_2\text{O]}]{\text{hydration}}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[X}_2\text{], an oxidation}]{\text{halogenation}}$ $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[H}_2\text{], a reduction}]{\text{hydrogenation}}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[HOX], an oxidation}]{\text{halohydrin formation}}$ $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[HOOH], an oxidation}]{\text{hydroxylation}}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[HX]}]{\text{HX addition}}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[O}_2\text{], an oxidation}]{\text{oxidative cleavage}}$	$\begin{array}{c} \text{>C=O} \quad \text{O=C<} \\ \quad \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[CH}_2\text{]}]{\text{cyclopropanation}}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[O], an oxidation}]{\text{epoxidation}}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	
^a These are not the reagents used but simply the groups that appear in the product.		

Regla de Markovnikov

El primer paso es la protonación del doble enlace. Si el protón se adiciona al carbono secundario, el producto será diferente del que se formaría si el protón se adicionase al carbono terciario.

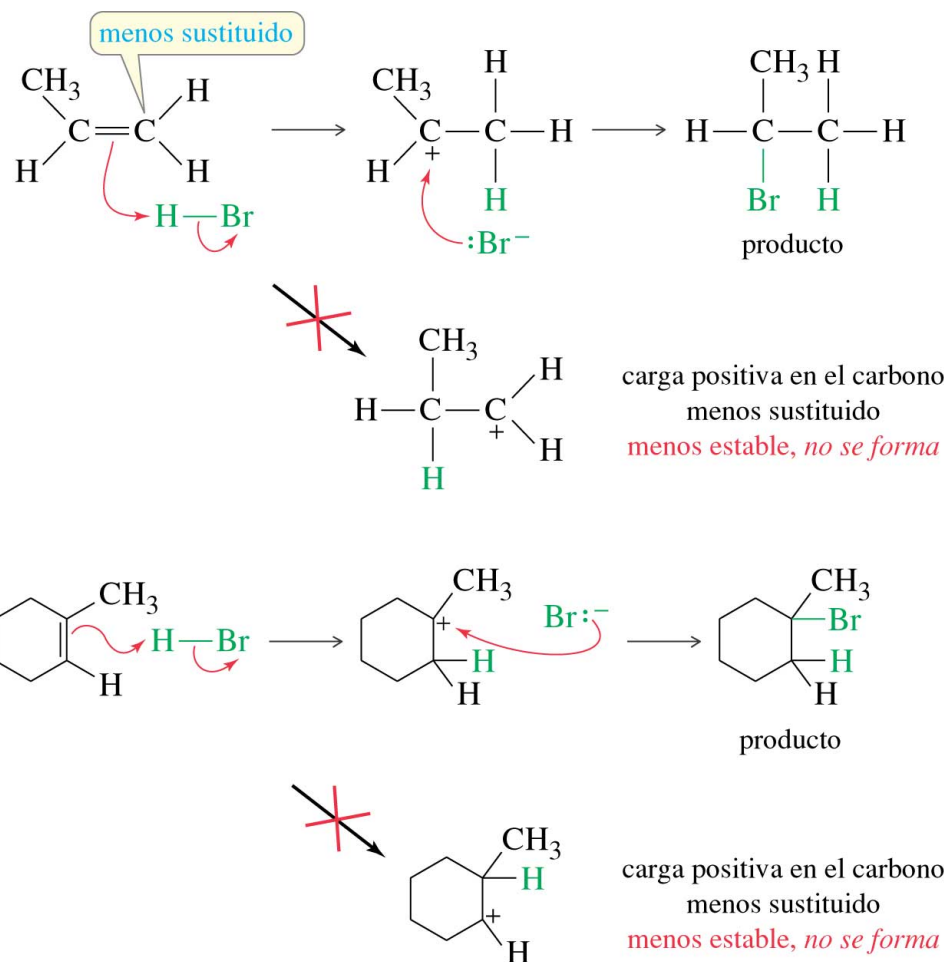


La regla de Markovnikov afirma que el protón se añadirá al átomo de carbono menos sustituido, es decir, el carbono con más hidrógenos. Este tipo de adición creará el carbocatión más sustituido (el carbocatión más estable)

La adición sigue la regla de Markovnikov.

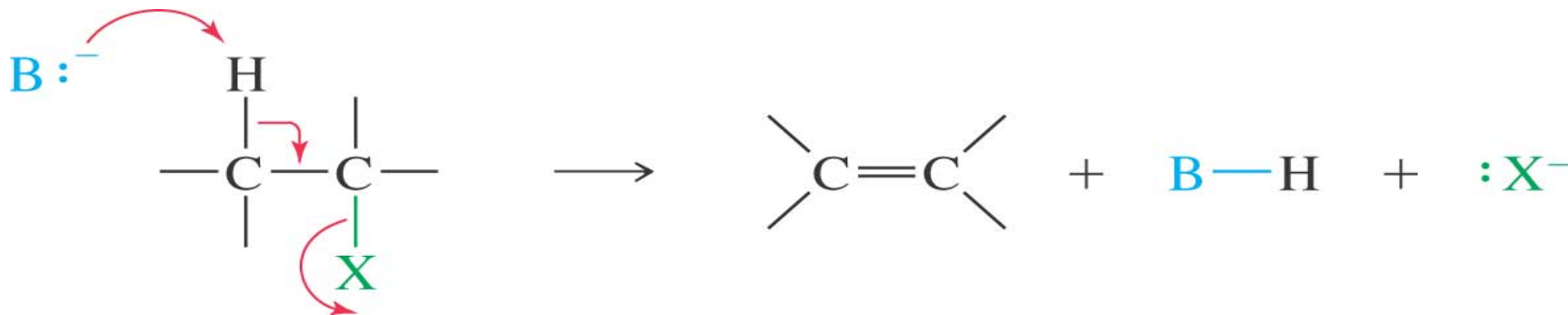
Un electrófilo se adiciona al extremo menos sustituido del doble enlace para formar el carbocatión más sustituido (y por tanto más estable)

La regla de Markovnikov garantiza la formación del carbocatión más estable con la protonación del doble enlace.



Deshidrohalogenación por mecanismo E2.

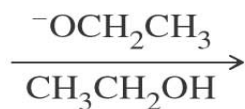
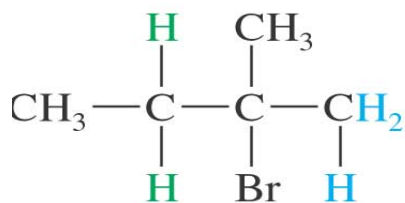
La eliminación de segundo orden es una buena reacción de síntesis, especialmente si el haluro de alquilo es un sustrato que difícilmente da reacciones S_N2. La deshidrohalogenación E2 tiene lugar en un solo paso, en el que una base fuerte abstrae un protón de un átomo de carbono cuando el grupo saliente (halógeno) abandona el carbono adyacente.



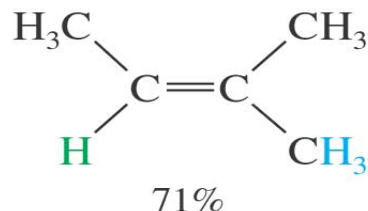
Productos de Saytzeff y de Hofmann

- Formación del producto de Hofmann: las bases voluminosas también pueden participar en deshidrohalogenaciones que no sigan la regla de Saytzeff. El impedimento estérico a menudo evita que una base voluminosa abstraiga un protón que dé lugar al alqueno más sustituido. En estos casos, abstrae un protón menos impedido, normalmente el que da lugar a la formación del alqueno menos sustituido, llamado producto de Hofmann. La reacción de la figura da lugar principalmente al producto de Saytzeff con el ión etóxido como base (relativamente poco impedido), pero mayoritariamente al producto de Hofmann cuando reacciona con el ión *terc*-butóxido voluminoso
- La regla de Saytzeff afirma que los enlaces dobles más sustituidos son más estables. Sin embargo, en una reacción de eliminación el uso de una base voluminosa dará lugar al producto menos sustituido, también conocido como producto de Hofmann. El producto de Hofmann se obtiene porque el impedimento estérico evita que la base atrape al protón que produce el enlace doble más sustituido.

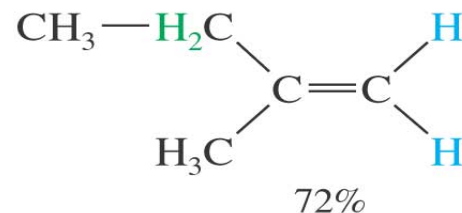
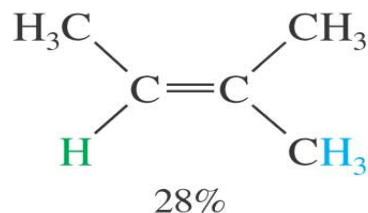
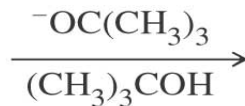
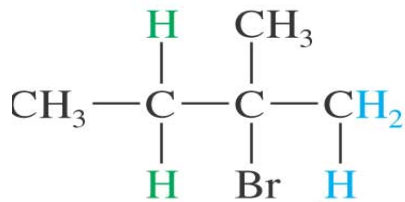
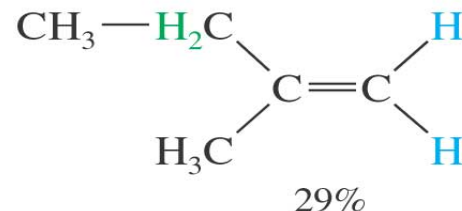
Productos de Saytzeff y de Hofmann.



Producto de Saytzeff



Producto de Hofmann

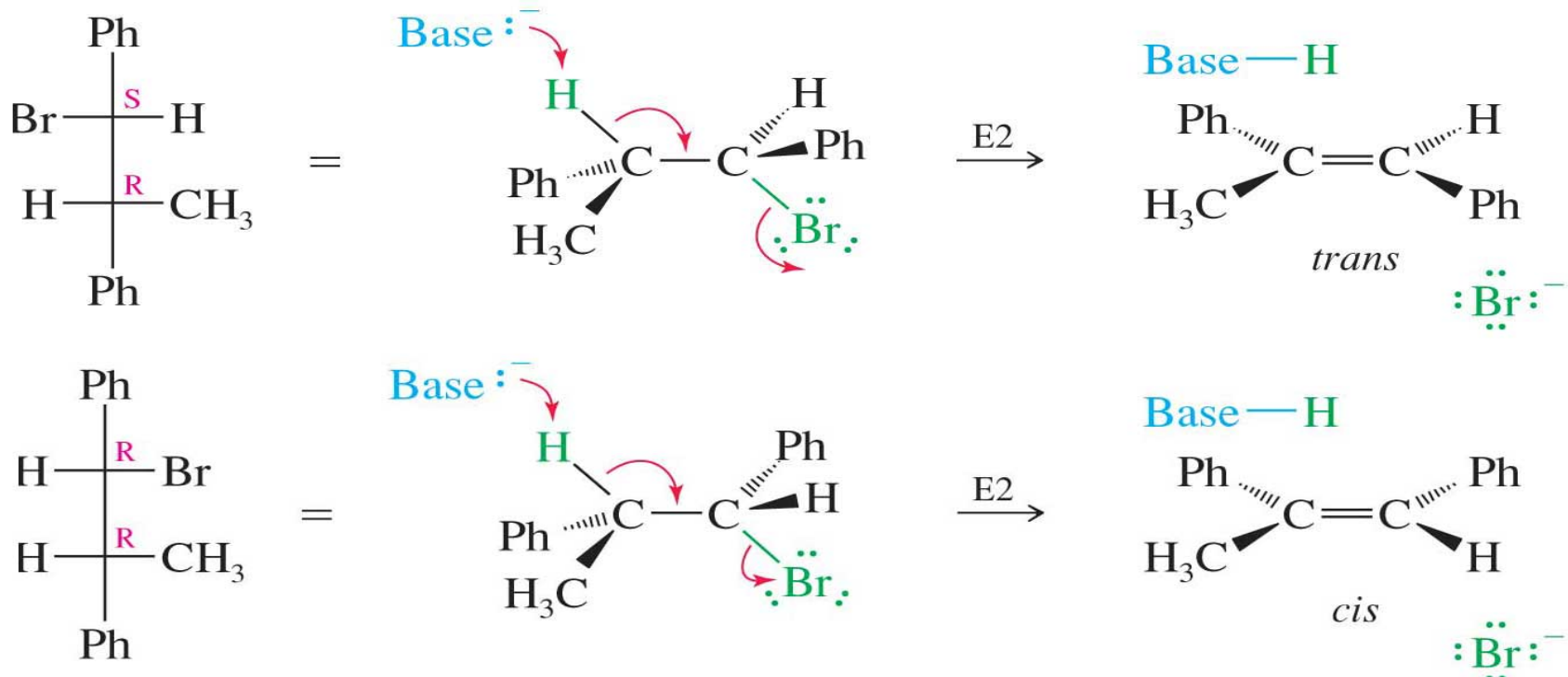


menos impedido

Estereoquímica de la reacción de eliminación E2.

- La reacción E2 es otro ejemplo de reacción estereoespecífica, en cuanto a que un estereoisómero particular reacciona para dar un estereoisómero específico del producto. La reacción E2 es estereoespecífica porque normalmente se produce a través de un estado de transición *anti* y coplanar. Cada diastereómero de un reactivo (haluro de alquilo) da lugar a un determinado diastereómero del producto (alqueno). La eliminación E2 de un diastereómero del 1-bromo-1,2-difenilpropano sólo da lugar a la obtención del isómero *trans* del alqueno. La reacción de la figura muestra cómo la eliminación coplanar del otro diastereómero sólo daba lugar a la obtención del isómero *cis* del producto.
- El protón y el grupo saliente deberían ser anti-coplanares. La geometría del producto dependerá de la relación anti-coplanar entre estos dos grupos.

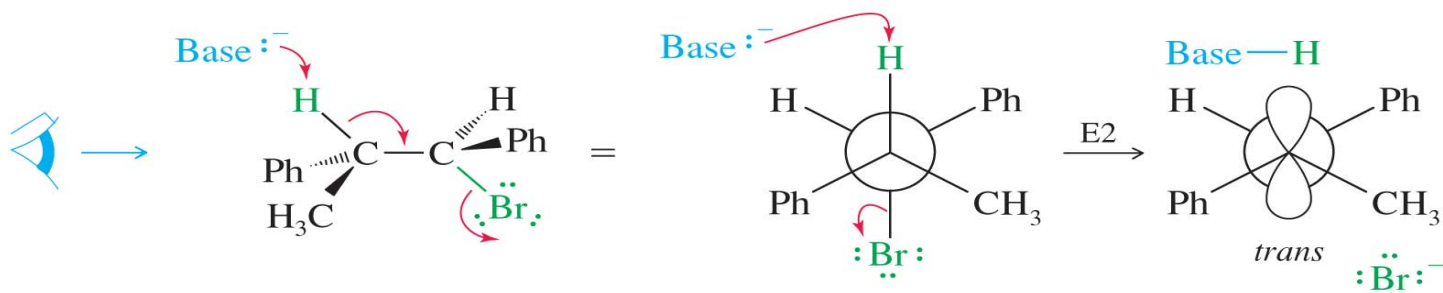
Estereoquímica de la reacción de eliminación E2.



Reacciones estereoespecíficas E2.

Si se mira esta reacción desde el extremo izquierdo de la molécula, se ve la disposición *anti* y coplanar del hidrógeno y del bromo

La mayoría de las reacciones E2 se producen a través de un estado de transición *anti* y coplanar.



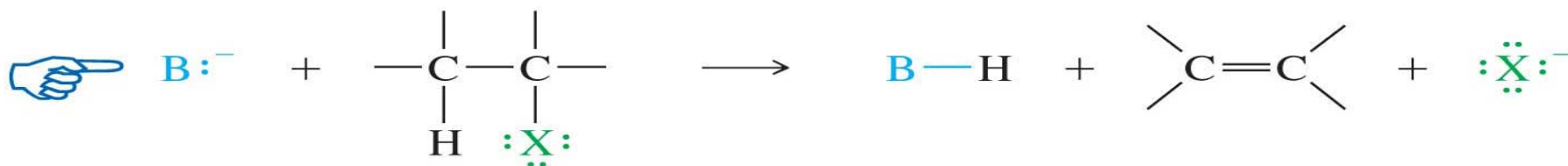
El protón y el grupo saliente deberían ser anti-coplanares, de manera que se minimice cualquier impedimento estérico entre la base y el grupo que se queda.

Sustitución nucleofílica y reacciones de eliminación.

Sustitución nucleofílica



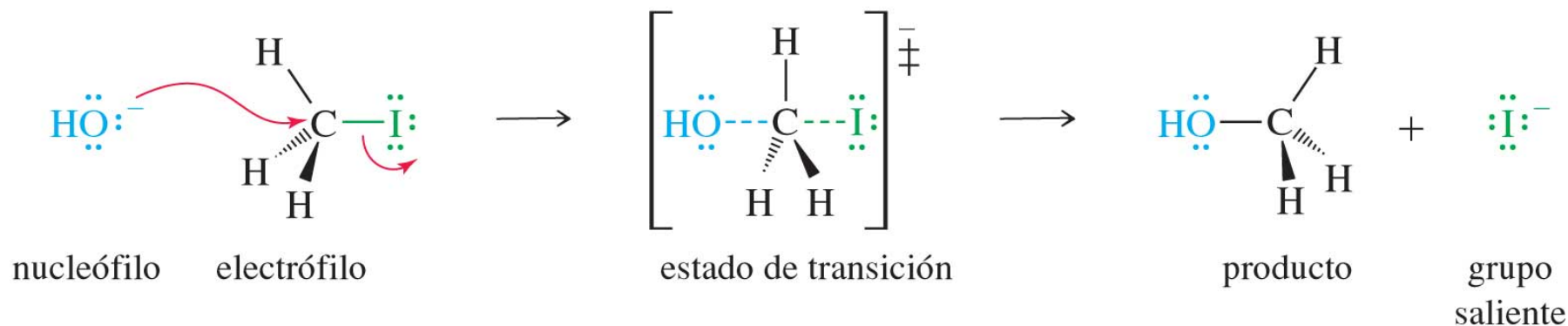
Eliminación



Mecanismo S_N2.

El mecanismo siguiente muestra el ataque por el nucleófilo (ión hidróxido), el estado de transición y el desprendimiento del grupo saliente (ión yoduro).

La reacción S_N2 tiene lugar en un solo paso (concertada):



El ión hidróxido ataca al carbono de la molécula de yodometano. En el estado de transición, existe un enlace que comienza a formarse entre el carbono y el oxígeno, y el enlace carbono-yoduro se rompe. La reacción produce un alcohol. Éste es un mecanismo concertado en el que todo pasa en un único paso.

Mecanismo E1 de eliminación.

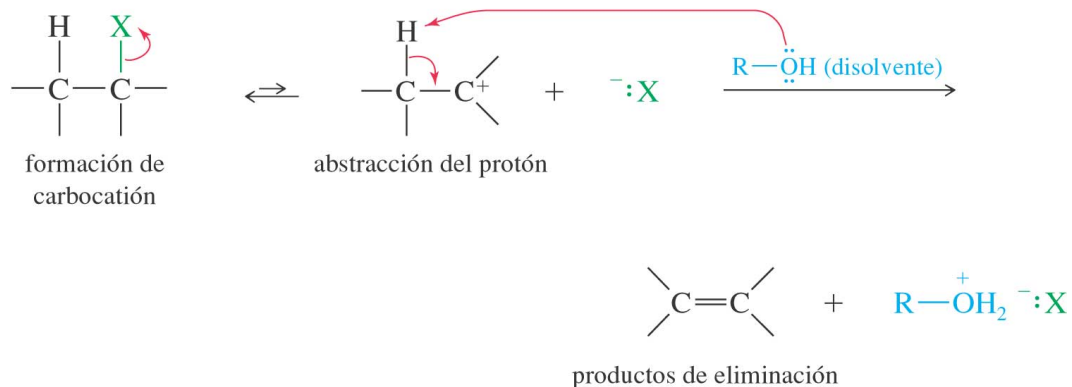
- La deshidrohalogenación de primer orden generalmente tiene lugar en un buen disolvente ionizante (como el alcohol o el agua), sin un nucleófilo fuerte o base que fuerce la cinética de segundo orden. El sustrato generalmente es un haluro de alquilo secundario o terciario. La eliminación de primer orden requiere la ionización para formar un carbocatión y la pérdida de un protón por cesión a una base débil (generalmente el disolvente). La deshidrohalogenación generalmente va acompañada de sustitución S_N1 , ya que el disolvente nucleofílico también puede atacar al carbocatión directamente y formar el producto de sustitución.

Mecanismo E1 de eliminación.

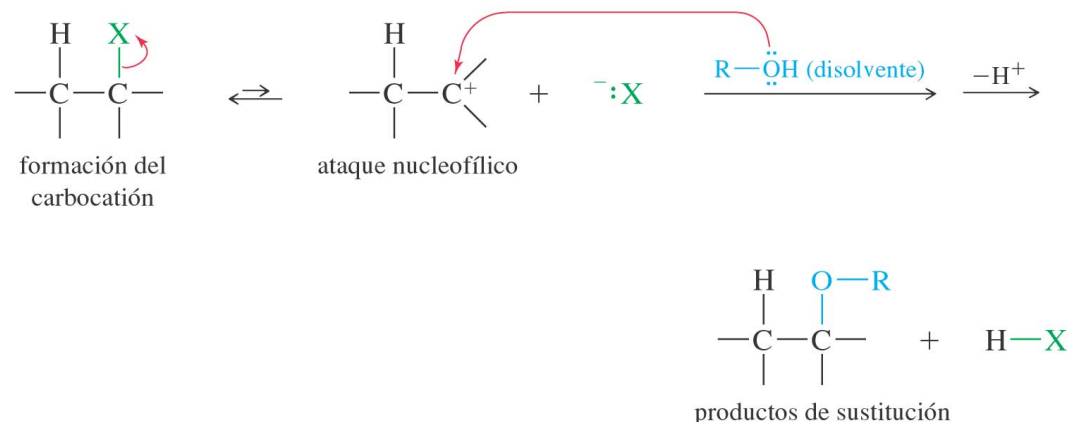
La eliminación de primer orden requiere la ionización para formar un carbocatión, lo que significa la pérdida de un protón por cesión a una base débil (generalmente el disolvente). La deshidrohalogenación

E1 generalmente va acompañada de sustitución S_N1, ya que el disolvente nucleofílico también puede atacar al carbocatión directamente y formar el producto de sustitución.

Eliminación por mecanismo E1



Acompañada por sustitución S_N1

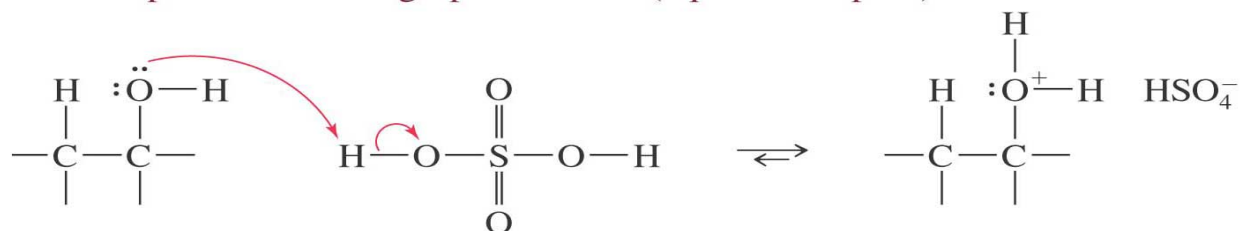


Mecanismo de deshidratación de un alcohol.

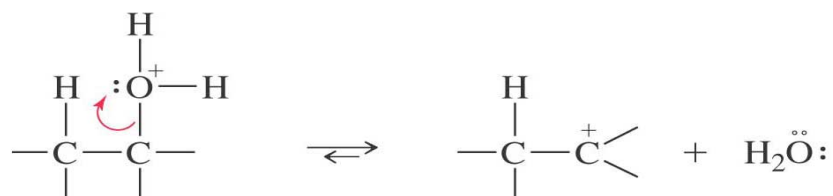
- El mecanismo de deshidratación se parece al mecanismo E1. El grupo hidroxilo del alcohol es un grupo saliente pobre (OH^-), pero la protonación por el catalizador ácido lo convierte en un buen grupo saliente (H_2O). La ionización del alcohol protonado produce un carbocatión que pierde un protón para dar el alqueno. El carbocatión es un ácido muy fuerte; cualquier base débil como el H_2O puede abstraer el protón en el paso final.
- El mecanismo de deshidratación implica la formación de carbocationes intermedios, de manera que los reordenamientos son frecuentes

Mecanismo de deshidratación de un alcohol.

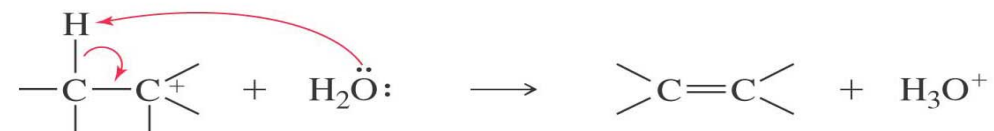
Paso 1: protonación del grupo hidroxilo (equilibrio rápido).



Paso 2: ionización (lento; limitante de la velocidad).



Paso 3: abstracción de protón (rápido).



Mecanismo de una reacción S_N1 .

- Este tipo de sustitución se denomina reacción $SN1$ (sustitución nucleofílica unimolecular). **El término unimolecular quiere decir que sólo una molécula está implicada en el estado de transición del paso limitante de la velocidad de reacción.** El mecanismo de la reacción $SN1$ del bromuro de ter-butilo con metanol se muestra a continuación. La ionización del haluro de alquilo (primer paso) es el paso limitante de la velocidad.

Mecanismo de una reacción

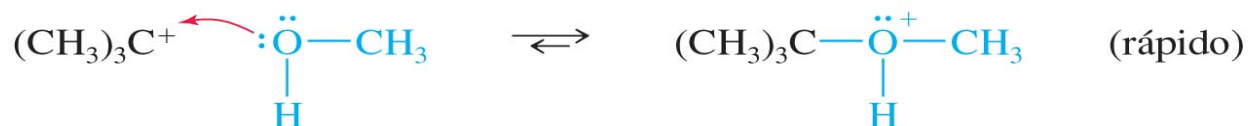
S_N1.

El primer paso del mecanismo es la formación del **carbocatión**. El paso es lento y es el paso limitante de la velocidad. El segundo paso es el ataque nucleofílico del nucleófilo en el carbocatión. Si el nucleófilo fuera una molécula de agua o alcohol, se tendría que perder un protón con objeto de obtener un producto neutro

Paso 1: formación del carbocatión (limitante de la velocidad)



Paso 2: ataque nucleofílico en el carbocatión

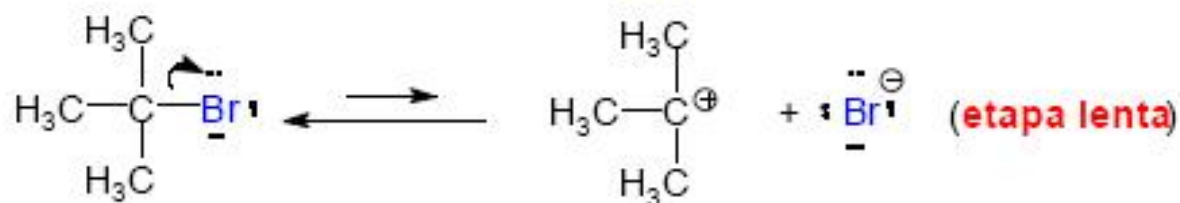


Paso final: cesión de un protón al disolvente

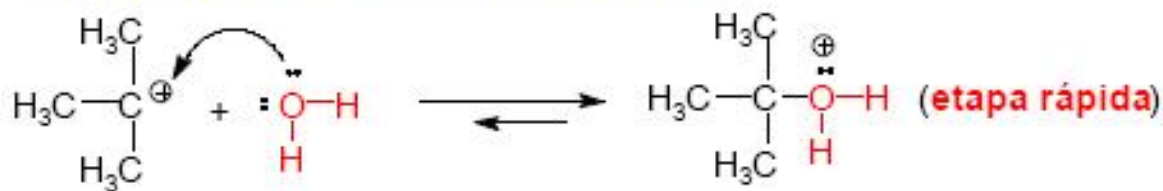


Pasos de una reacción S_N1

Paso 1: Formación del carbocatión (paso determinante de la velocidad)



Paso 2: Ataque del nucleófilo al carbocatión



Paso 3: Pérdida de protón

