

TEMA 5.

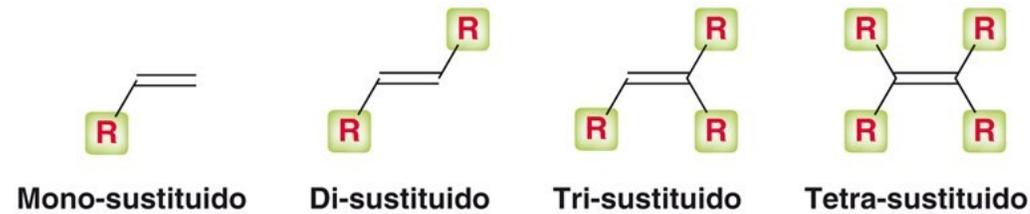
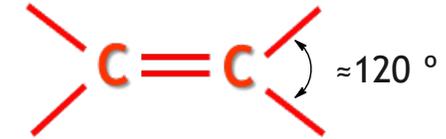
ALQUENOS

Dra. Aida Flores

Dra. Viviana Negri

1. INTRODUCCIÓN

- ✓ *Sinonimos:* olefinas, hidrocarburos insaturados.
- ✓ Fórmula molecular: C_nH_{2n} .
- ✓ Contienen solo H y C en su estructura.
- ✓ Existen tanto enlaces sencillos σ C-C y C-H como enlaces π C-C.
- ✓ Hibridación sp^2 del C.
- ✓ Son estructuras planas.
- ✓ Se clasifican atendiendo al **numero de sustituyentes**:



2. NOMENCLATURA

1. Identificar cadena principal:

- Mayor nº de enlaces dobles
- Cadena carbonada más larga
- Si hay varias cadenas de igual longitud e igual nº de enlaces múltiples, tendrá preferencia la que tenga mayor nº de sustituyentes
- Se da nombre a la cadena principal atendiendo al nº C y se añade la terminación *-eno*.

2. Identificar los sustituyentes

3. Numerar cadena principal:

- Localizadores más bajos a los enlaces múltiples $\begin{matrix} \boxed{L} \\ \boxed{SEP} \end{matrix}$
- Si existen varias opciones en el caso anterior, se dan localizadores más bajos a los sustituyentes

4. Ordenar los sustituyentes de forma alfabética

5. Indicar el localizador del doble enlace

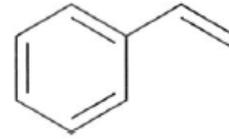
ALQUENOS QUE NO USAN
NOMBRE SISTEMÁTICO:



Ethene
Ethylene



Propene
Propylene



Phenylethylene
Styrene

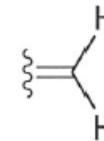
SUSTITUYENTES QUE NO
USAN NOMBRE SISTEMÁTICO:



Vinyl

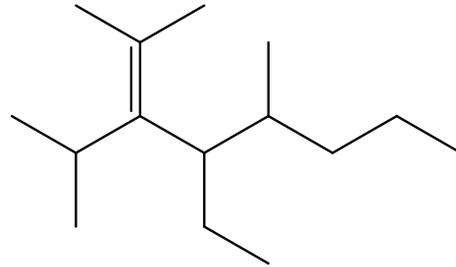


Allyl



Methylene

EJEMPLO: Nombra el siguiente compuesto:

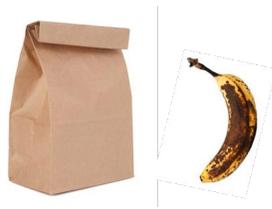


3. PRESENCIA EN LA NATURALEZA Y FUENTES DE OBTENCIÓN

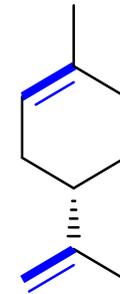
Los alquenos abundan en la naturaleza. Se encuentran formando parte de moléculas sencillas y complejas:



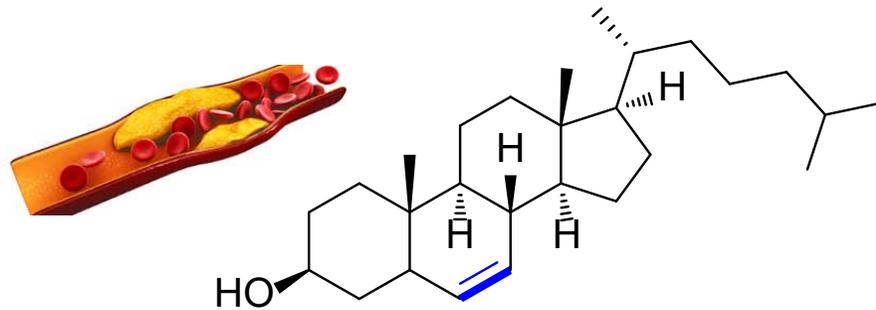
etileno



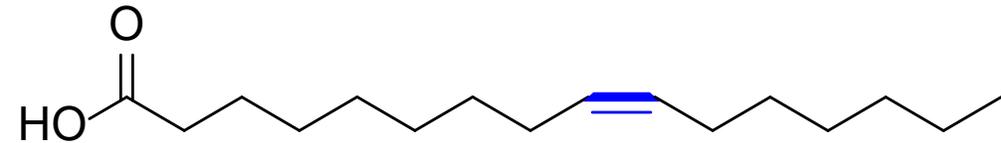
Ester de la pera



S-limoneno



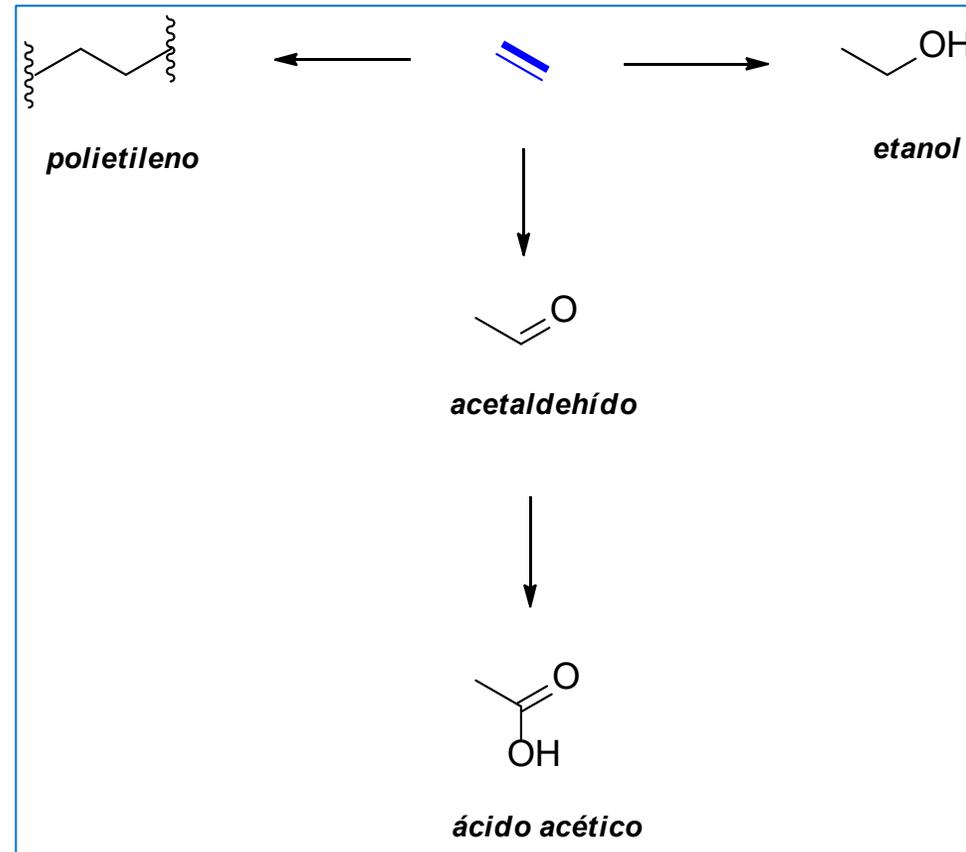
Colesterol



Ácido palmitoléico



Los alquenos son precursores importantes en la industria química: **etileno y propileno**. Su fuente principal es el petróleo.



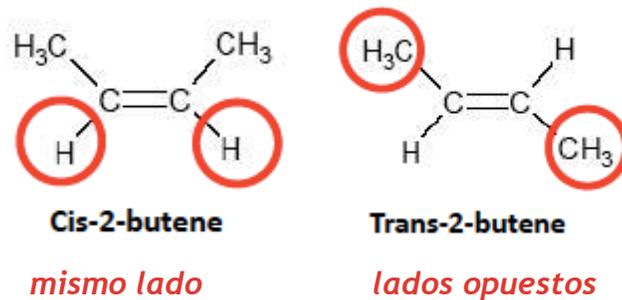
4. ESTEREOISOMERÍA

Los dobles enlaces no experimentan rotación libre del enlace C=C. Surgen así los **isómeros geométricos** (estereoisómeros) cuando el C del doble enlace tiene dos sustituyentes diferentes → **isómeros cis/trans** o **Z/E**

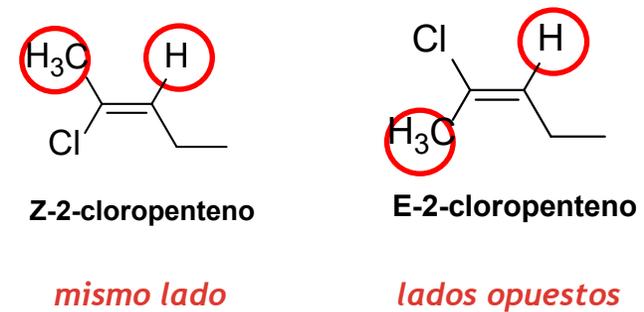
DETERMINACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN DEL ALQUENO

- Se da prioridad a los sustituyentes de cada C de acuerdo a las reglas de **Cahn-Ingold-Prelog**.
- Se compara la posición de los dos grupos de mayor prioridad:

CIS/TRANS:



Z/E:



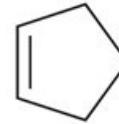
Los cicloalquenos de menos de 7 átomos de carbonos no pueden acomodar un enlace π trans en su estructura. Deben tener todos configuración *cis* del doble enlace



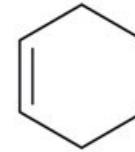
Ciclopropeno



Ciclobuteno

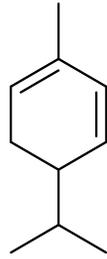


Ciclopenteno

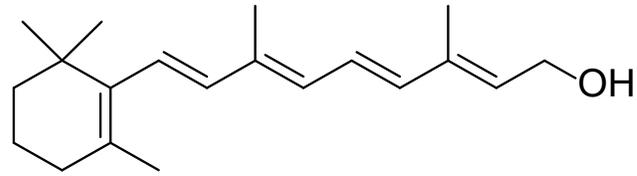


Ciclohexeno

EJEMPLO: ¿Cuál es la configuración del doble enlace en las siguientes moléculas?



α-felandreno
(Aceite de eucalipto)

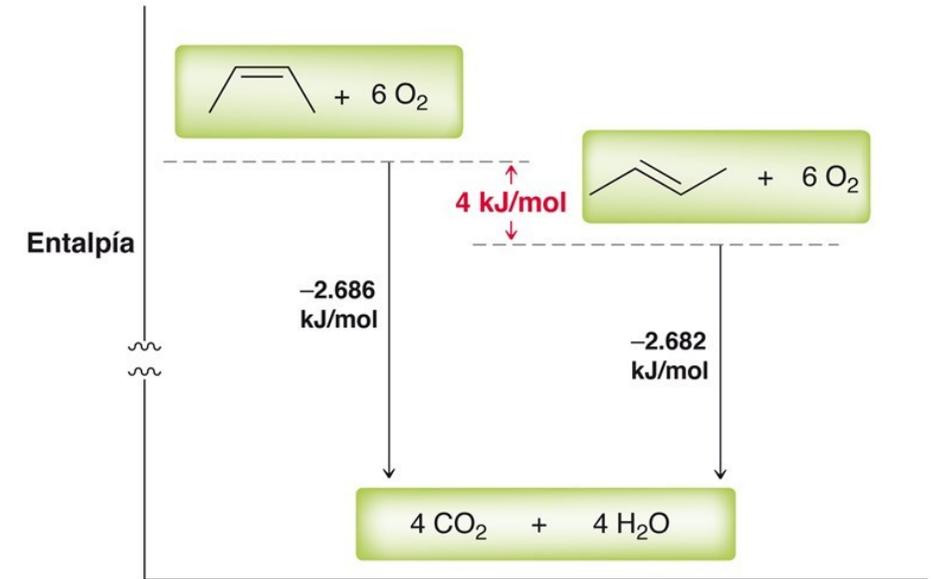


Vitamina A
(antioxidante y anticancerígeno)

5. ESTABILIDAD

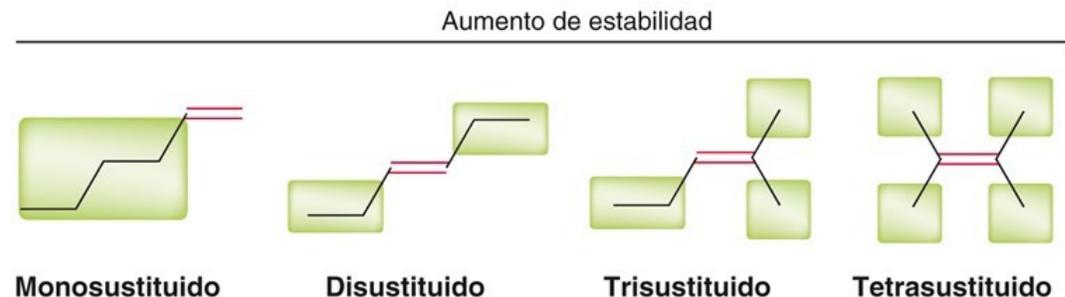
- Los isómeros E son más estables que los isómeros Z.

En los alquenos Z existe un impedimento estérico que es energéticamente desfavorable.

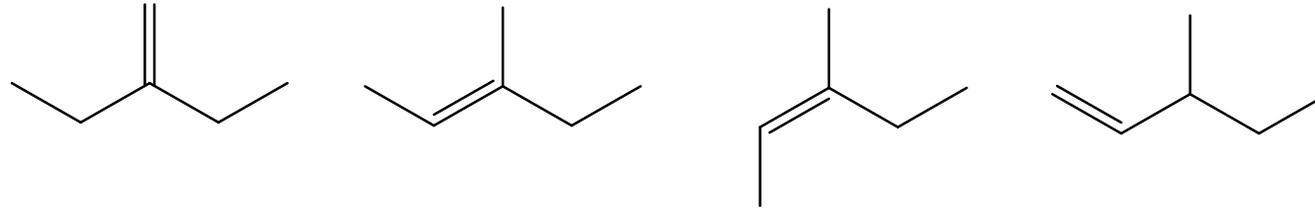


- Los alquenos más sustituidos son más estables.

Estabilización del C sp^2 por efecto inductivo de los grupos alquilo directamente unidos.



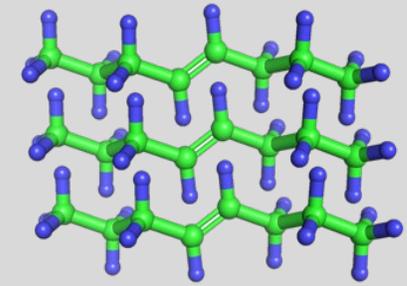
EJEMPLO: Ordena los siguientes alquenos isoméricos según su estabilidad relativa.



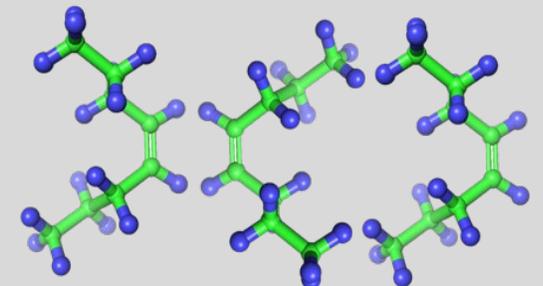
6. PROPIEDADES FÍSICAS

Son moléculas *apolares*, unidas *por fuerzas de London*. Presentan propiedades físicas similares a los *alcanos*

ESTADO FÍSICO	Hasta el 1-buteno son gases, hasta aproximadamente C ₁₇ son líquidos y después sólidos
SOLUBILIDAD	Insolubles en agua. Sólo se disuelven en disolventes orgánicos apolares
PUNTOS FUSIÓN Y EBULLICIÓN	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aumenta con el n° de C, al incrementar las fuerzas de London creadas. ▪ Los <u>puntos de fusión</u> se ven afectados por el empaquetamiento. Un menor empaquetamiento disminuye los puntos de fusión. Los factores que afectan al empaquetamiento son: <ul style="list-style-type: none"> • <i>Las ramificaciones</i>: dificulta el empaquetamiento • <i>Isomería Z</i>: tiene forma-U y dificulta el empaquetamiento • <i>N° de dobles enlaces</i>: mayor n° de dobles enlaces dificulta el empaquetamiento



Isómeros E



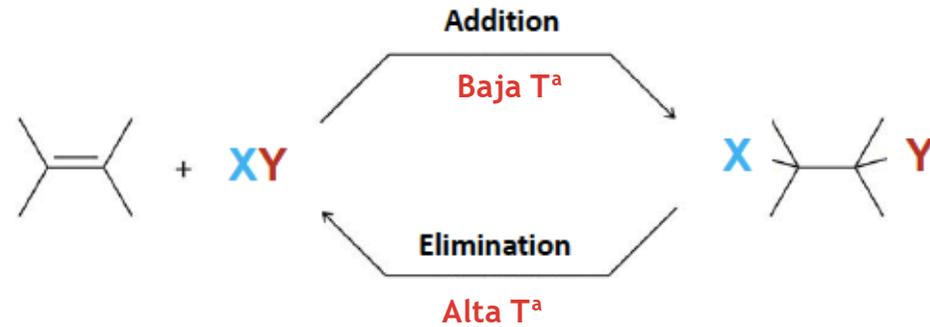
Isómeros Z



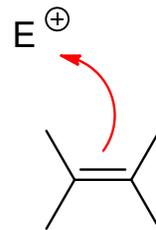
EJEMPLO: El 1,2-dicloroetano es un producto sintético ampliamente utilizado para producir disolventes y mezclas de productos químicos. Su uso está bastante restringido debido a los efectos tóxicos que tiene sobre la salud. Determina cual de los dos isómeros geométricos del 1,2-dicloroetano presenta un mayor punto de fusión y solubilidad en agua

7. REACTIVIDAD

Los alquenos reaccionan principalmente mediante reacciones de **adición** y se forman mediante reacciones de **eliminación**. Ambas reacciones están en equilibrio. La adición está favorecida a bajas temperaturas mientras que la eliminación a altas temperaturas.

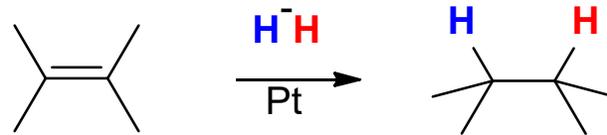


El doble enlace es una zona rica en electrones: actúa principalmente como **nucleófilo débil**



HIDROGENACIÓN CATALÍTICA

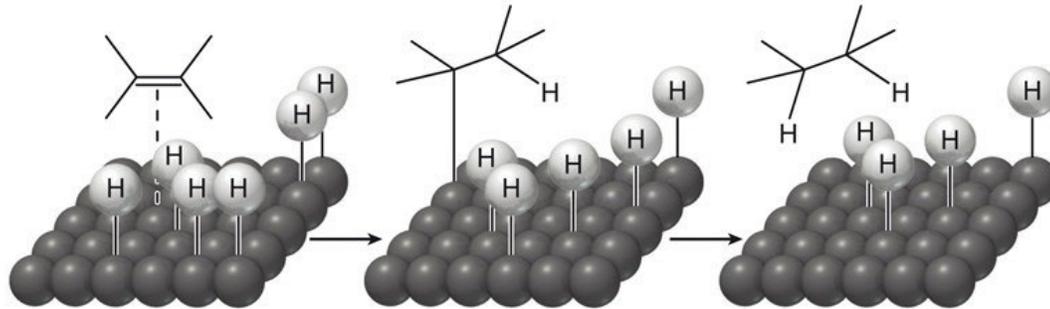
La hidrogenación de alquenos involucra la adición de hidrógeno molecular (H_2) al doble enlace C=C en presencia de un catalizador metálico.



PROPIEDADES GENERALES DE LA REACCIÓN:

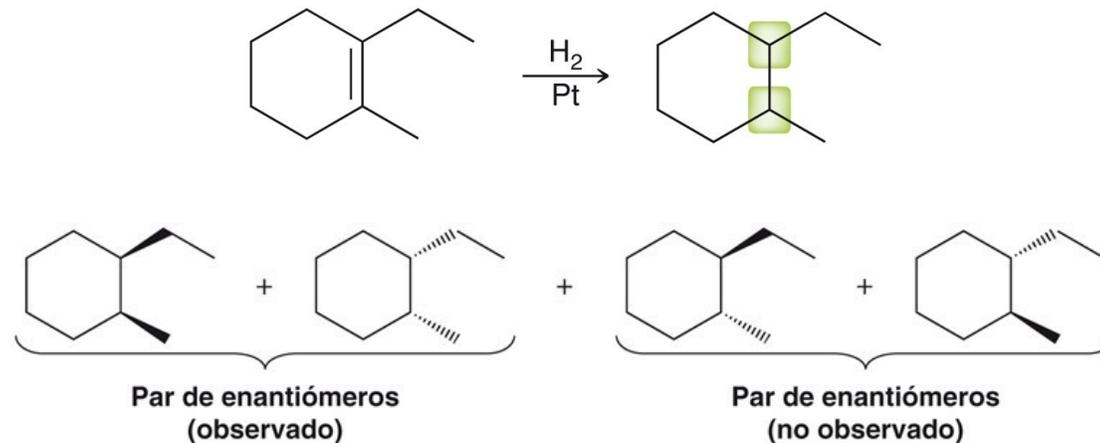
- ✓ Reacción de **reducción**
- ✓ Es la reacción más sencilla de alquenos para producir **alcanos**
- ✓ Es una reacción **heterogénea**: el catalizador no se disuelve en la mezcla de reacción
- ✓ Los catalizadores empleados más comunes son: Pt, Pd y Ni

MECANISMO:

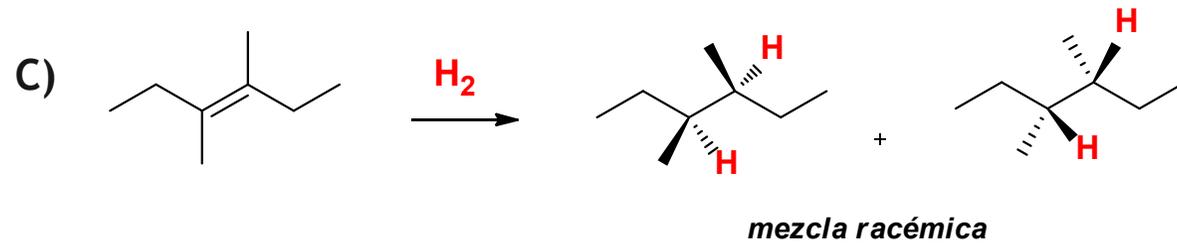
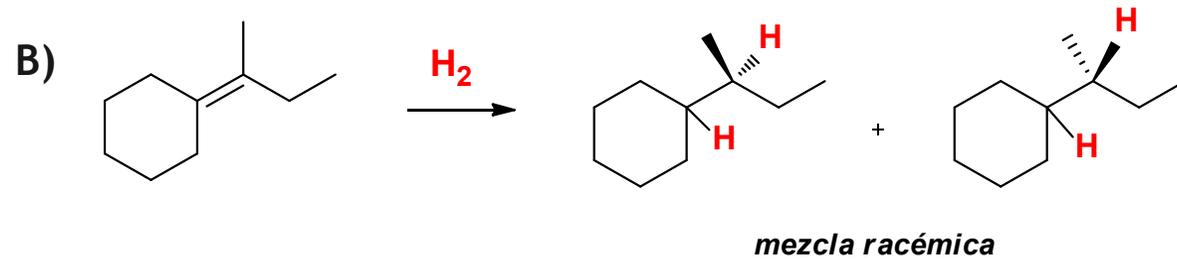
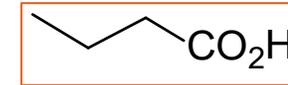
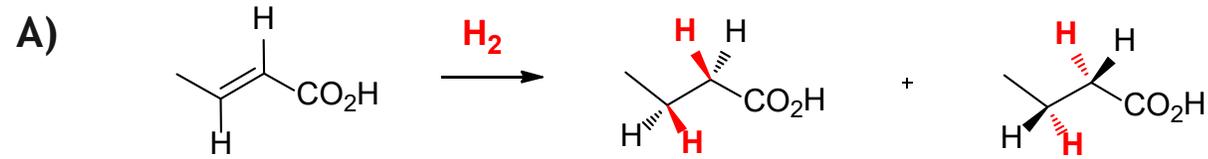


La adición de los dos átomos de H se produce por la misma cara: **adición-syn** → reacción **estereoespecífica**

Para evaluar la **estereoespecificidad** de una reacción, se estudia un producto en el que se puedan formar dos nuevos centros quirales:



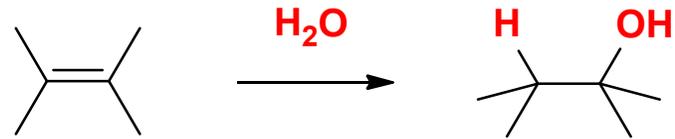
EJEMPLOS:



Para dibujar los productos de la hidrogenación, se debe tener en cuenta los centros quirales que se forman.

HIDRATACIÓN

Es la reacción de adición de agua sobre un doble enlace catalizada por ácido para obtener alcoholes

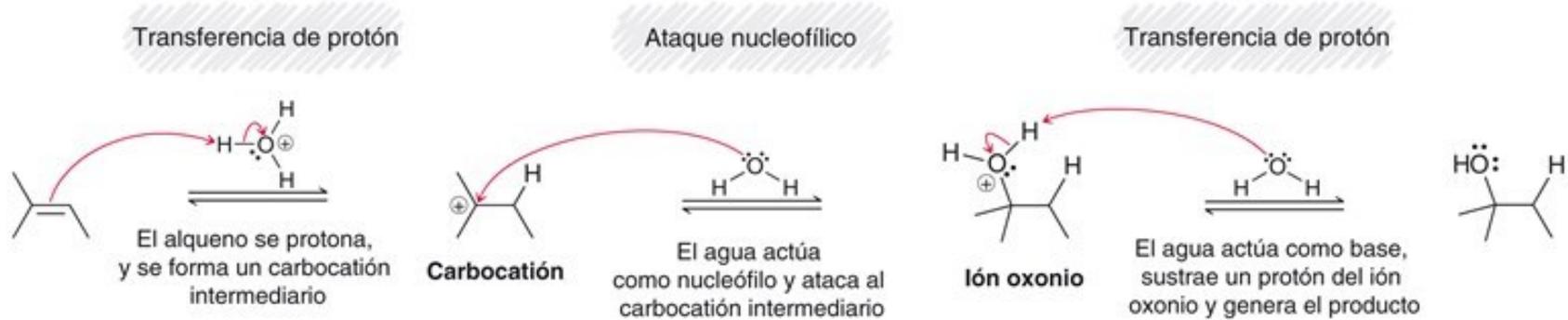


En alquenos asimétricos, hay dos posiciones vinílicas **¿EN QUÉ POSICIÓN SE ADICIONARÁ EL OH?**

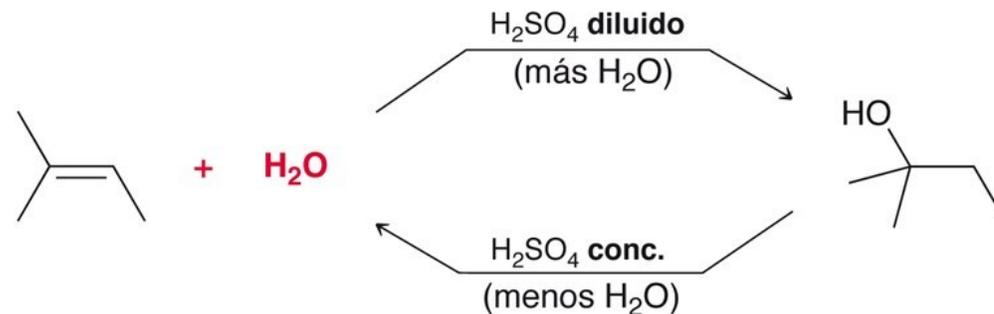


REGIOQUÍMICA DE LA REACCIÓN

MECANISMO:

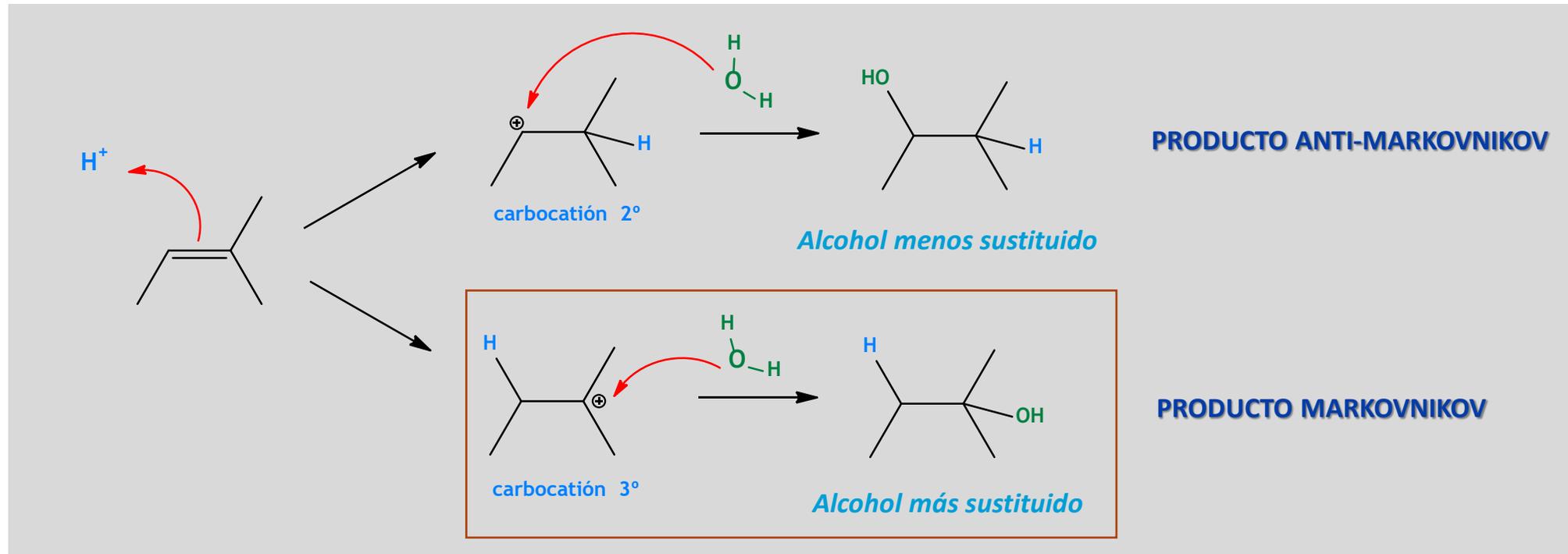


- La reacción requiere **condiciones ácidas** para que te lleve a cabo. Se emplean ácidos no nucleófilos (H_2SO_4 , H_3PO_4)
- Reacción reversible. Controlando las condiciones de reacción se obtiene el alcohol o el alqueno de partida:

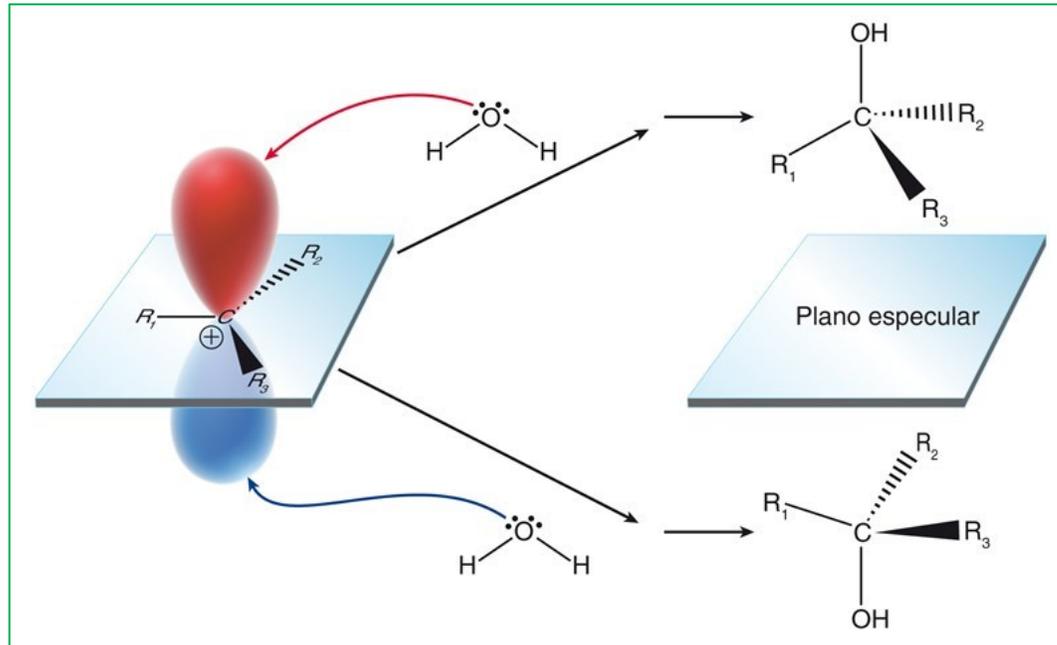
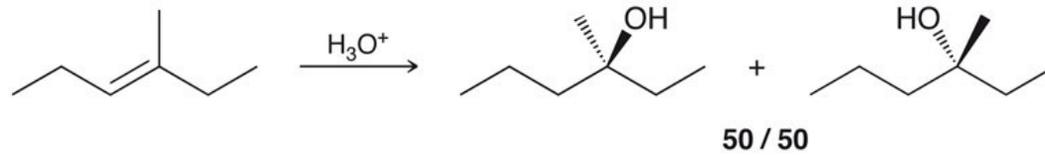


REGIOSELECTIVIDAD:

La formación de un intermedio **carbocatión** permite explicar la regioselectividad de la reacción en alquenos no simétricos → el OH se adiciona sobre el C más sustituido

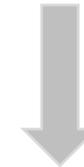


ESTEREOQUÍMICA:



Carbocación:

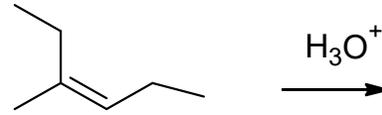
- ✓ Estructura plana.
- ✓ 2 lados idénticos pueden ser atacados con igual probabilidad.



En caso de generar un nuevo centro quiral, se forman ambos estereoisómeros: **mezcla racémica**

LA REACCIÓN NO ES ESTEREOSELECTIVA

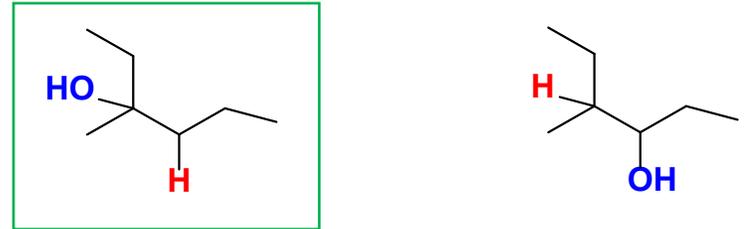
¿COMO PREDECIR EL/LOS PRODUCTOS DE REACCIONES DE ADICIÓN?



1. ¿Qué dos grupos se adicionan al doble enlace?

H y OH

2. ¿Cuál es la regioselectividad esperada?



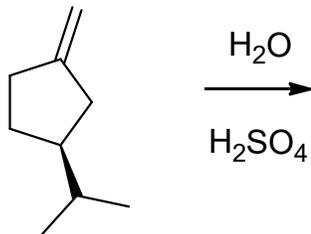
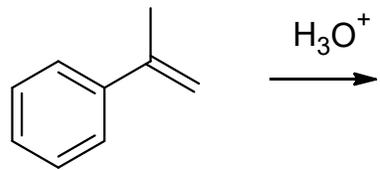
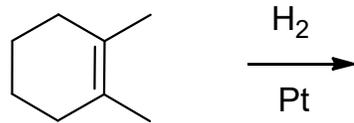
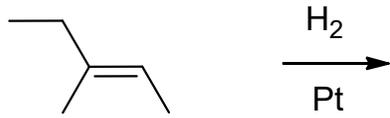
Markovnikov → el grupo OH se adiciona al C más sustituido

3. ¿Cuál es la estereoquímica esperada?



Mezcla racémica

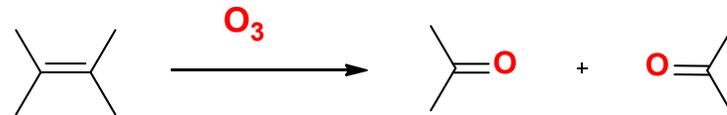
EJERCICIO: Predice el producto de las siguientes reacciones:



OTRAS REACCIONES

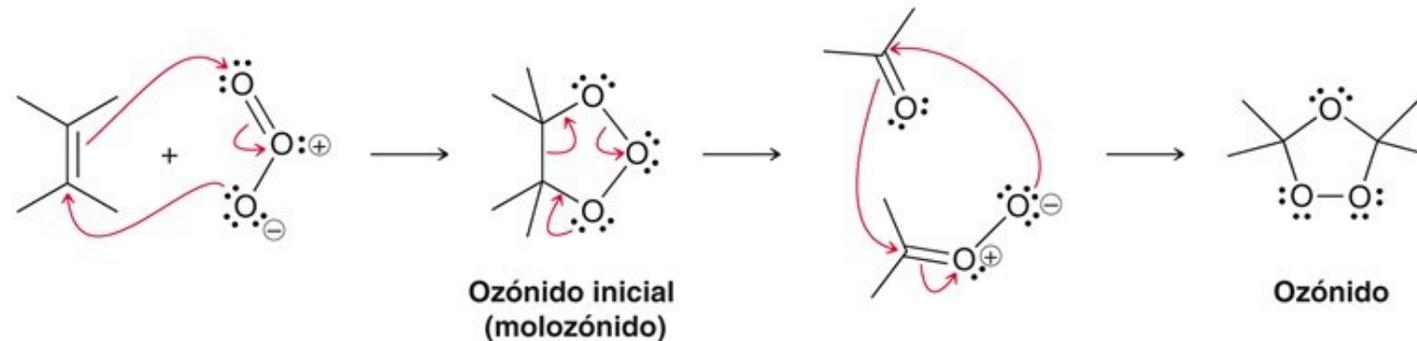
OZONOLISIS

Se produce la escisión oxidativa del doble enlace por tratamiento con O_3

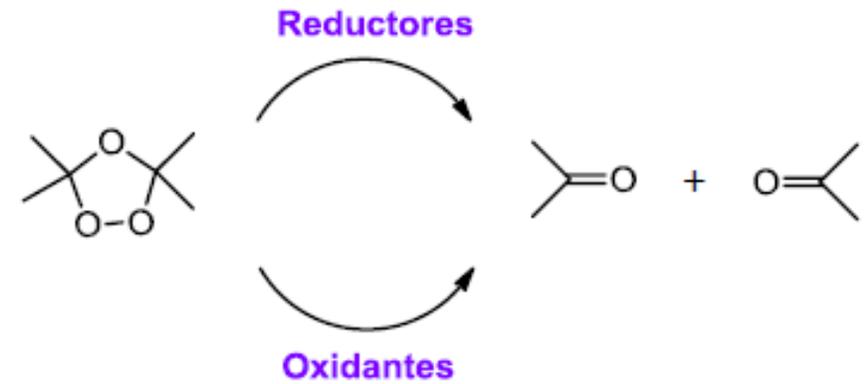
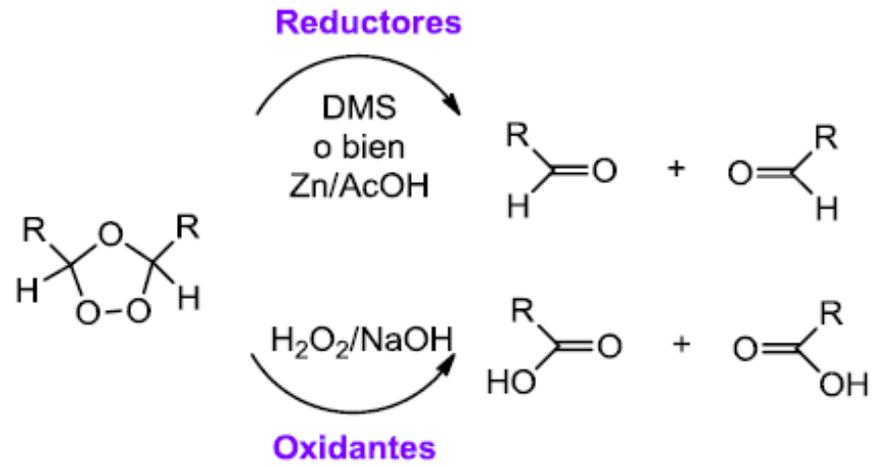


Se rompe por completo el enlace C=C para formar dos nuevos enlaces C=O. Al formarse un centro no quiral, nunca habrá que considerar aspectos estereoquímicos y regioquímicos.

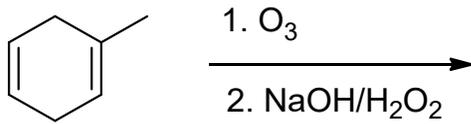
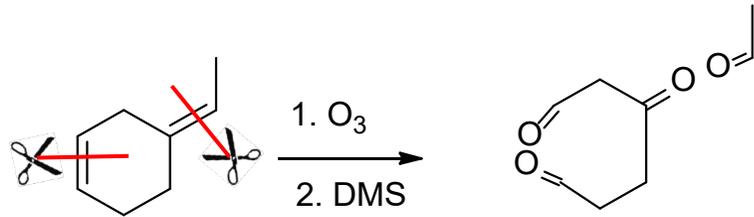
Se forma un intermedio **ozónido**.



En función de las condiciones de reacción y los sustituyentes, se obtendrán unos productos de reacción u otros:

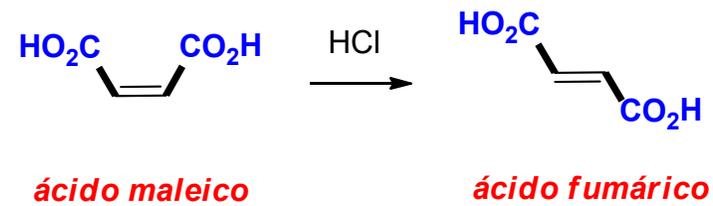


EJEMPLO: Predice el producto de reacción de las siguientes reacciones:

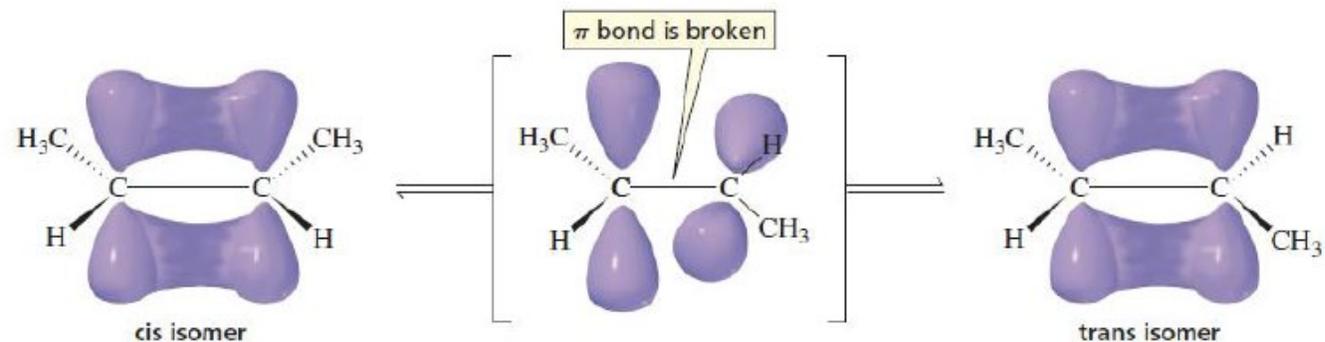


ISOMERIZACIÓN:

Dada la mayor estabilidad de los E-alquenos, en condiciones de control termodinámico (condiciones ácidas o temperatura) se produce la isomerización de Z-alquenos a E-alquenos.

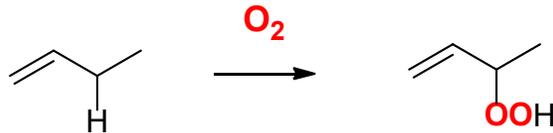


Implica la ruptura y formación del doble enlace.

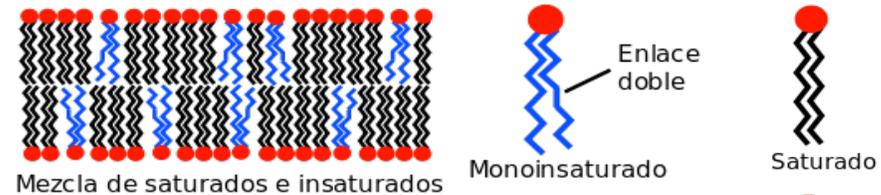


PEROXIDACIÓN LIPÍDICA:

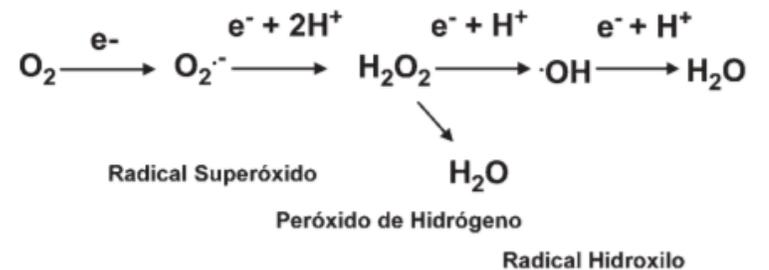
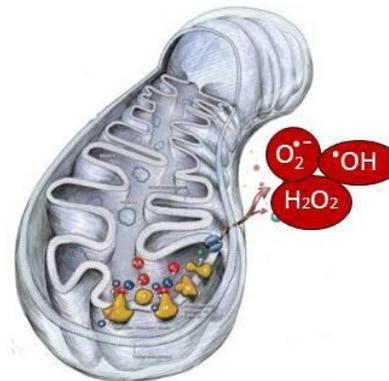
Se trata de la oxidación de los dobles enlaces en la posición alílica presente en los lípidos. Es necesaria la presencia de un H alílico.



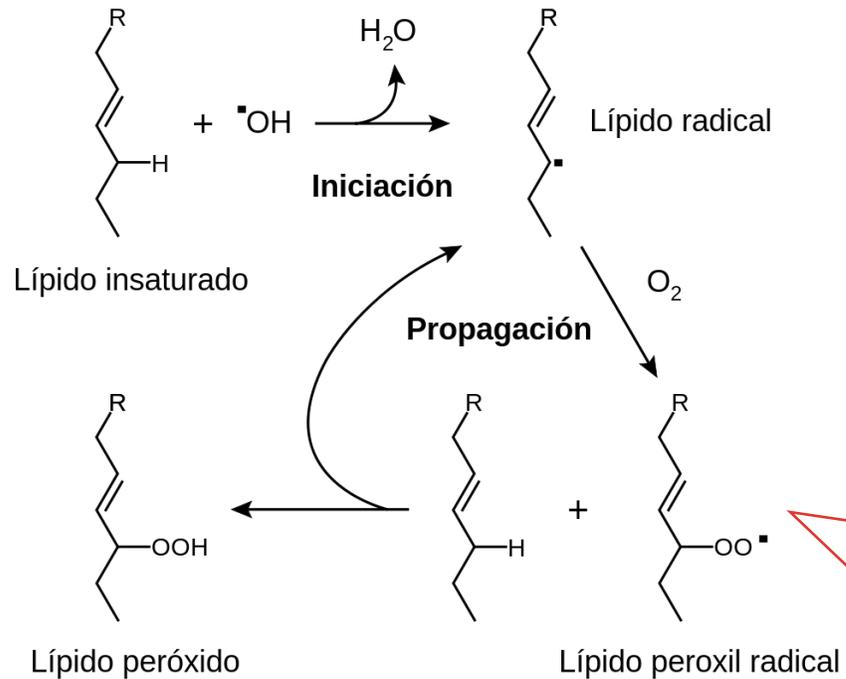
Afecta principalmente a las membranas celulares.



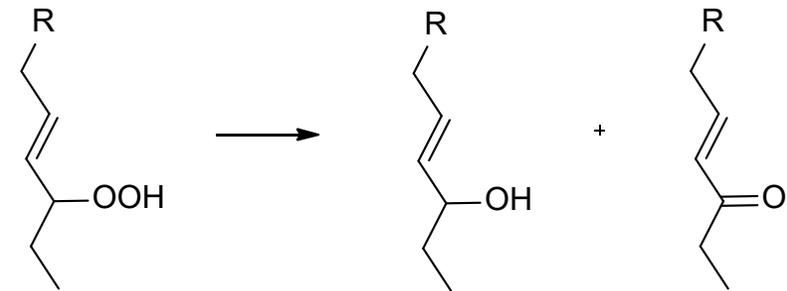
El O_2 se reduce completamente en el organismo a H_2O en el proceso de respiración mitocondrial. Pero hay ocasiones, en que la reducción del O_2 es parcial para producir especies reactivas de oxígeno: H_2O_2 , radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e hidroxilo (HO^{\bullet}), el más tóxico de todos



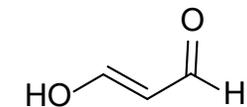
El $\cdot\text{OH}$ inicia una reacción radicalica en cadena:



El lípido peróxido dismuta (reacciona consigo mismo mediante una reacción redox) para producir el correspondiente alcohol y carbonilo:



Estos productos son a veces mutagénicos y carcinógenos como el **malondialdehido**

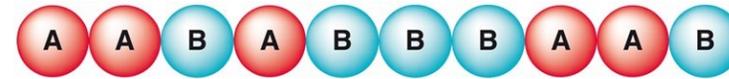


Hay dos tipos principales de polímeros:

- **Homopolímeros:** formados por un único monómero
- **Copolímeros:** formados por dos o más tipos de monómeros diferentes



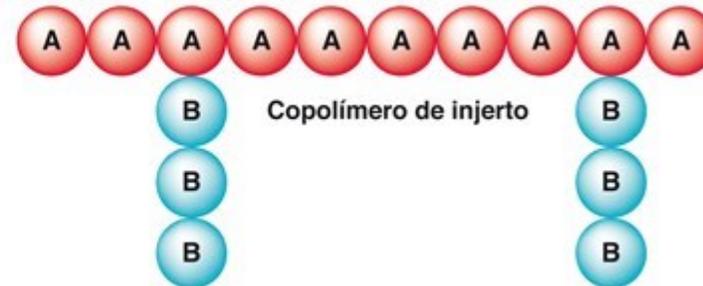
Copolímero alternante



Copolímero aleatorio



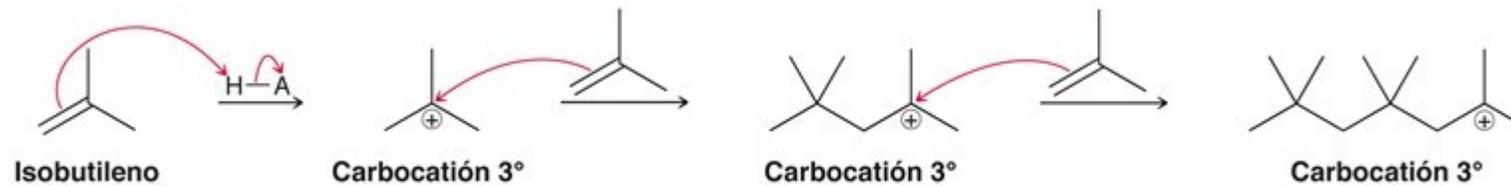
Copolímero en bloque



Copolímero de injerto

Los polímeros se forman mediante reacciones de adición que consta de una etapa de iniciación, otra de propagación y otra de terminación

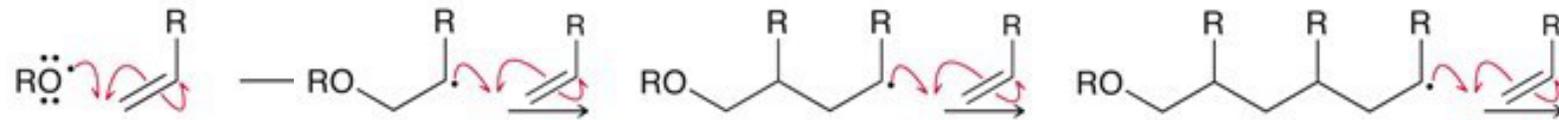
POLIMERIZACIÓN CATIONICA : grupos donadores que estabilizan carbocationes 3° (Me, OMe, NH₂). Condiciones ácidas.



POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA : grupos aceptores que estabilizan carbaniones (CO₂H, CHO etc). Condiciones básicas.

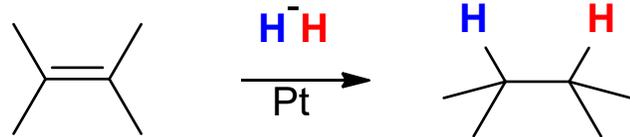


POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA : la mayoría de los derivados de etileno sufren este tipo de polimerización.

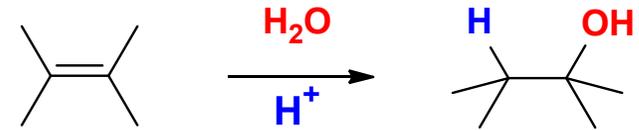


REACCIONES PRINCIPALES DE ALQUENOS:

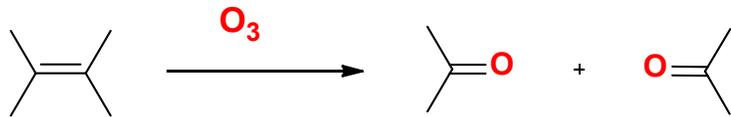
1. HIDROGENACIÓN



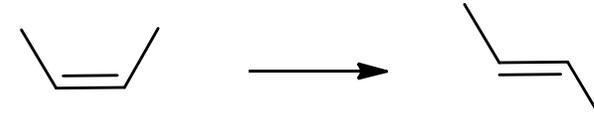
2. HIDRATACIÓN



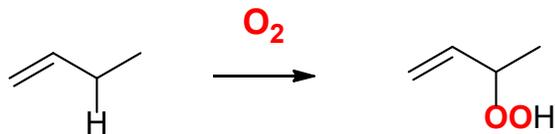
3. OZONOLISIS



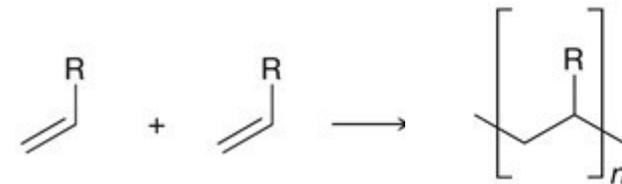
4. ISOMERIZACIÓN



5. PEROXIDACIÓN LIPÍDICA



6. POLIMERIZACIÓN



Gracias

Noviembre 2021



**Universidad
Europea**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES