UNIDAD 1 : TEMA 4

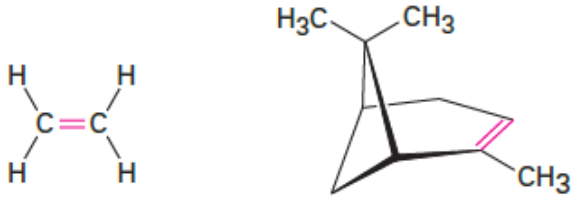
ALQUENOS

DEFINICIÓN

- Los alquenos son **hidrocarburos** que presentan uno o más **dobles enlaces** en su estructura, por lo que reciben el nombre de **insaturados**. Este nombre hace referencia al hecho de que, el C no está enlazado a cuatro átomos o grupos de átomos, que es su máxima capacidad.
- La fórmula general de los alquenos de C_nH_{2n}, lo que significa que cada miembro de la serie tiene dos átomos de hidrógeno menos que el alcano correspondiente.
- Antiguamente se les conocía como **Olefinas**, término derivado del hecho de que cuando el cloro se adiciona al etileno gaseoso (C2H4), se genera un producto oleoso.
- Los alquenos que presentan dos dobles enlaces o más, se conocen como **Alcadienos y Polienos.**

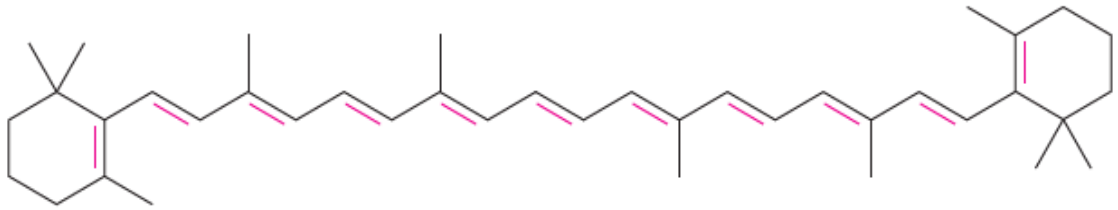
DEFINICIÓN

- Los alquenos se encuentran de manera abundante en la naturaleza, por ejemplo, el etileno es una hormona de las plantas que induce la maduración de la fruta, y el -pineno es el componente principal de la trementina (aguarras). La vida por sí misma sería imposible sin alquenos como el -caroteno, un compuesto que contiene 11 enlaces dobles. El -caroteno, un pigmento naranja responsable del color de las zanahorias, es una valiosa fuente dietética de vitamina A y se piensa que ofrece alguna protección contra ciertos tipos de cáncer.



Etileno

α-pineno



β-caroteno
(pigmento naranja y precursor de la vitamina A)

ALQUENOS

Estructura

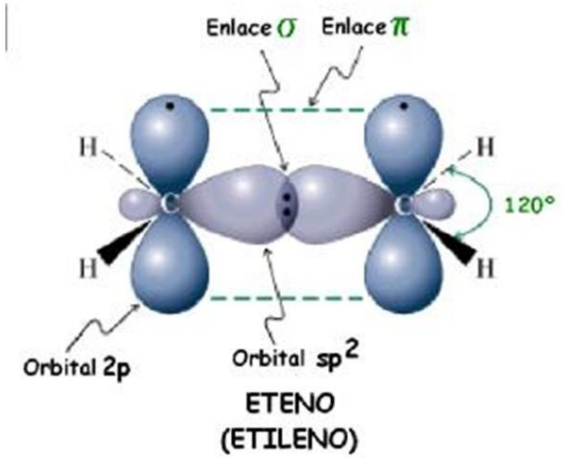
- Los alquenos se forman por hibridación sp2, que resultan de la mezcla de un orbital s y los orbitales px y py, quedando el orbital pz puro. Los nuevos orbitales se denominan se llaman **orbitales híbridos *sp*2**. Los tres orbitales *sp*2 tienen la misma energía; cada uno tiene un tercio de carácter *s* y dos tercios de carácter *p*. Sus ejes son coplanares, y cada uno tiene una forma muy parecida a la de un orbital *sp*3. Los tres orbitales *sp*2 y el orbital *p* no hibridado contienen un electrón.
- Cada carbono del etileno usa dos de sus orbitales híbridos *sp*2 para formar enlaces con dos átomos de hidrógeno. Los restantes orbitales *sp*2, uno de cada carbono, se traslapan a lo largo del eje internuclear para dar un enlace que une los dos carbonos.

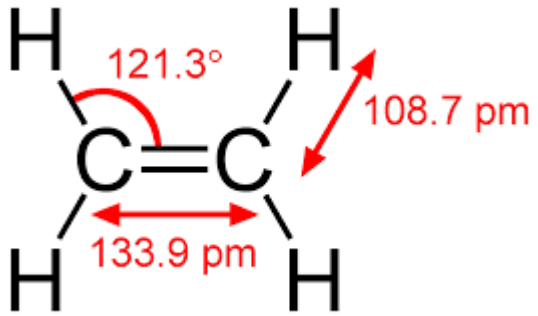
ALQUENOS

Estructura

- Esto le permite un arreglo trigonal con ángulos de 120°, pero como para esto se ha empleado solo dos de los tres orbitales sp2, el restante será un p puro, que tendrá un solo electrón. Este p puro (pz), hace un traslapo parcial con lo que produce un enlace pi (π)

Hibridación en alquenos





ALQUENOS

Estructura

Hibridación sp^2

ALQUENOS

Estructura

- El doble enlace está entonces constituido por un enlace sigma (σ) y un enlce pi (π). Este enlace pi es más débil por que no se produce por traslapo máximo entre los orbitales p.
- Es así, que para romper los enlaces, se necesita:

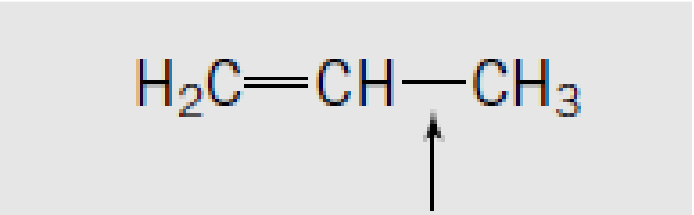
Enlace sigma:	**80 Kcal/mol**
Enlace pi:	**60 Kcal/mol**
Doble enlace (σ+ π):	**163Kcal/mol**

ALQUENOS

Estructura

Ejercicio de práctica.

Identifique el traslape de orbitales implicado en el enlace indicado en el compuesto que se muestra (propeno). ¿Es un enlace σ, ó un enlace π ?

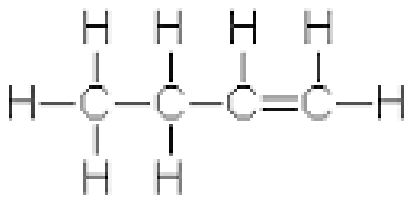


ISOMERÍA EN LOS ALQUENOS

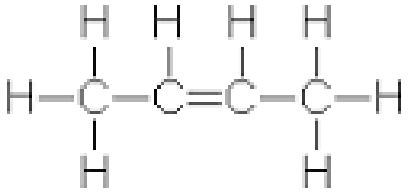
- Sabemos que la isomería es un fenómeno que consiste en que los compuestos comparten la misma formula molecular, pero diferente fórmula estructural. A estos isomeros se los denominan **Isómeros Estructurales o Constitucionales.**
- En el caso de los alquenos, además de la isomería estructural, se puede observar otro tipo de isomería relacionada con la disposición de las moléculas en el espacio. A este tipo de isomeria, se le denomina **Isomería Geométrica o Espacial.**

ISOMERÍA EN LOS ALQUENOS

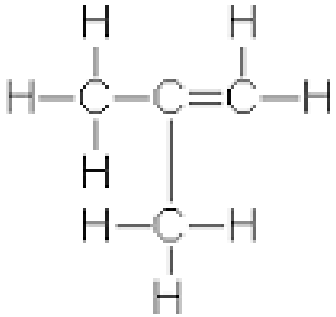
Para entender este comportamiento, veamos los siguientes ejemplos:



1-Buteno



2-Buteno

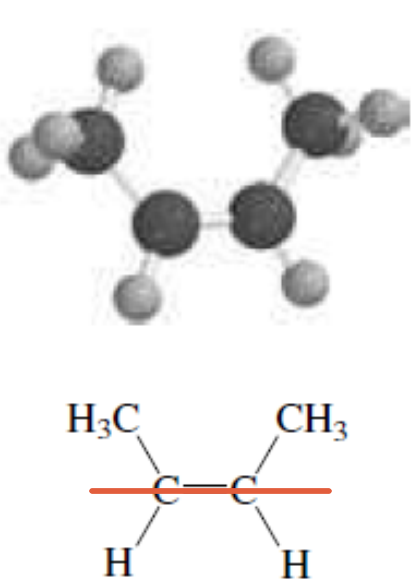


Isobutileno

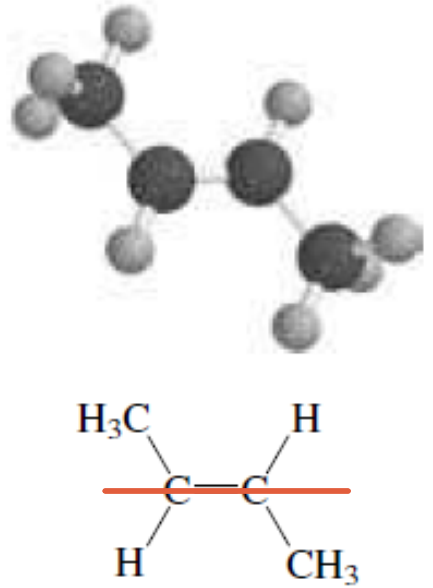
Estos tres compuestos alquenicos tienen la misma fórmula molecular **C4H8,** pero diferente estructura o fórmula estructural, por lo que estos tres compuestos son isómeros estructurales o constitucionales entre sí.

ISOMERÍA EN LOS ALQUENOS

- De acuerdo con pruebas experimentales, se ha determinado que el 2-buteno puede encontrarse en dos formas geométricas o espaciales. A estas formas se les denomina **Isómeros Geométricos.**
- Como se puede observar, cuando los grupos iguales (CH3) o (H) se encuentran del mismo lado del plano o eje de la molécula (línea roja), el isómero se le denomina **CIS**, pero cuando se encuentran en lados opuestos se denominan **TRANS.** Esto quiere decir que el CIS 2-buteno y el TRANS 2-buteno son isómeros geométricos entre si.
- Los isómeros que tienen la misma constitución pero difieren en el arreglo espacial de sus átomos, se clasifican como *estereoisómeros*
- Estos dos compuestos son distintos, pues tienen propiedades físicas y químicas diferentes.

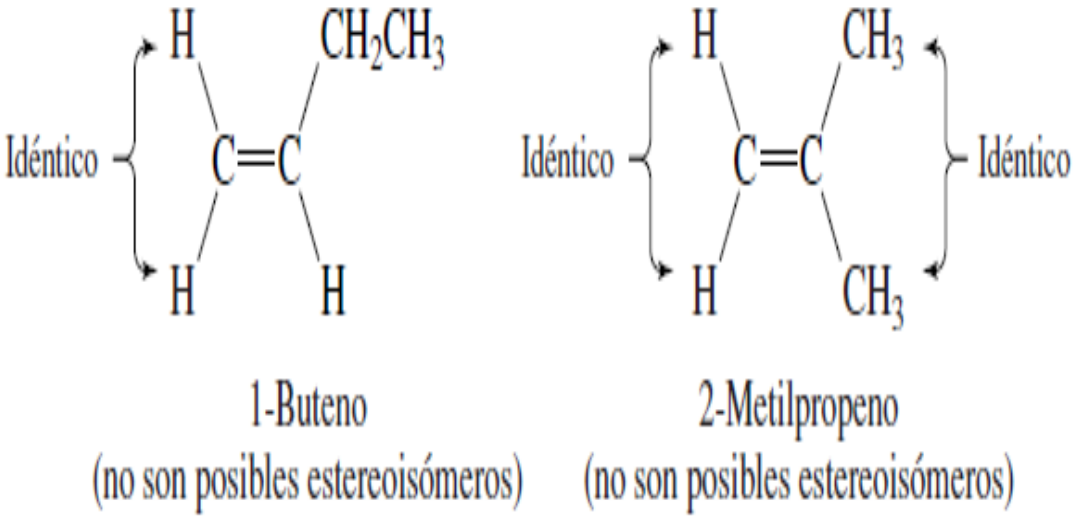


cis-2-Buteno



trans-2-Buteno

ISOMERÍA EN LOS ALQUENOS



El **estereoisomerismo cis-trans** en los alquenos no es posible cuando uno de los carbonos del enlace doble tiene dos sustituyentes idénticos. Esto significa que ni el 1-buteno ni el 2-metilpropeno pueden tener estereoisómeros.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUENOS

- En forma general, los alquenos se parecen a los alcanos en la mayoría de sus propiedades físicas.
- Los alquenos de peso molecular bajo, hasta C4H8, son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Los momentos dipolares de la mayoría de los alquenos son bastante pequeños. Entre los isómeros C4H8, el 1-buteno, el *cis*-2-buteno y el 2-metilpropeno tienen momentos dipolares en el intervalo 0.3-0.5 D; el *trans*-2-buteno no tiene momento dipolar. Esto indica que en general son débilmente polares (más polares que los alcanos)
- Son insolubles en el agua, pero bastante solubles en disolventes orgánicos no polares, como el benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono.
- El punto de ebullición aumenta con el número de átomos de C. Este aumento es de 20°C a 30°C por cada grupo metilo, aunque las ramificaciones provocan una ligera disminución en el punto de ebullición.
- Son menos densos que el agua.

NOMENCLATURA DE LOS ALQUENOS

Los alquenos, al igual que los alcanos, constituyen una serie homóloga (incremento de un CH2), se nombran utilizando la nomenclatura común o antigua y la nomenclatura IUPAC.

Nomenclatura Común: Antiguamente se nombraban a estos compuestos utilizando la raíz griega de los alcanos, en función del número de carbonos, seguido de la terminación **ileno**, así:

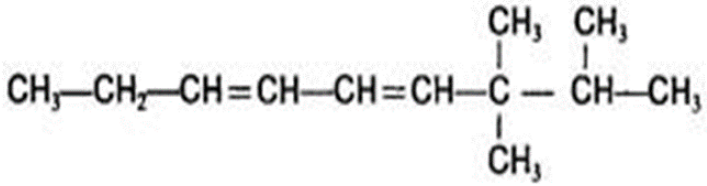
CH2=CH2	Etileno
CH3-CH=CH2	Propileno
CH3-CH=CH-CH3	Butilenos
CH2=CH-CH2-CH3	
C5H10	Amilenos
C6H12	Hexilenos

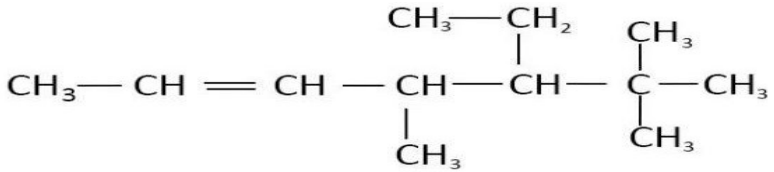
Como se puede observar, a partir de los 4 átomos de C, la utilización de esta nomenclatura se dificulta, por lo que no es útil para compuestos más grandes y más ramificados.

NOMENCLATURA DE ALQUENOS

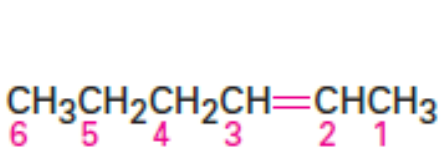
Nomenclatura IUPAC: La nomenclatura IUPAC sugiere las siguiente reglas o pasos.

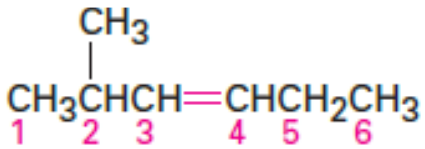
Paso 1: Seleccione la cadena continua más larga de átomos de carbono que contenga el doble enlace, sin importar como este escrita, y tomarla como cadena principal..





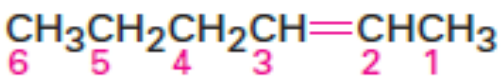
Paso 2: Numere la cadena de modo tal que el doble enlace tenga el número más bajo posible, independientemente de los números de los sustituyentes.



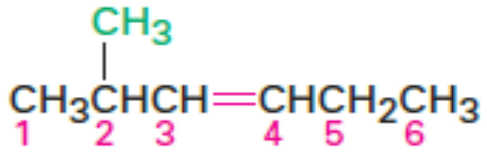


NOMENCLATURA DE ALQUENOS

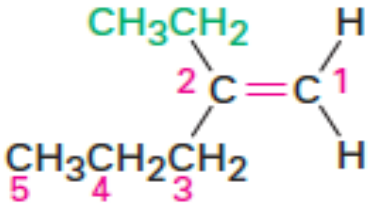
Paso 3: Tome el nombre del alcano correspondiente a la cadena más larga (principal) y cambie la terminación **ANO por ENO**. Nombre los sustituyentes de acuerdo con sus posiciones en la cadena y lístelos en orden alfabético Para indicar la posición del doble enlace, agregue el número del carbono donde comienza el doble enlace y colóquelo antes o después del nombre principal.



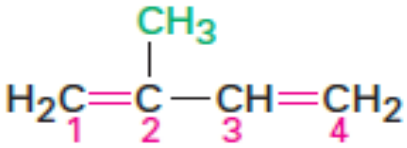
2-hexeno



2-metil-3-hexeno



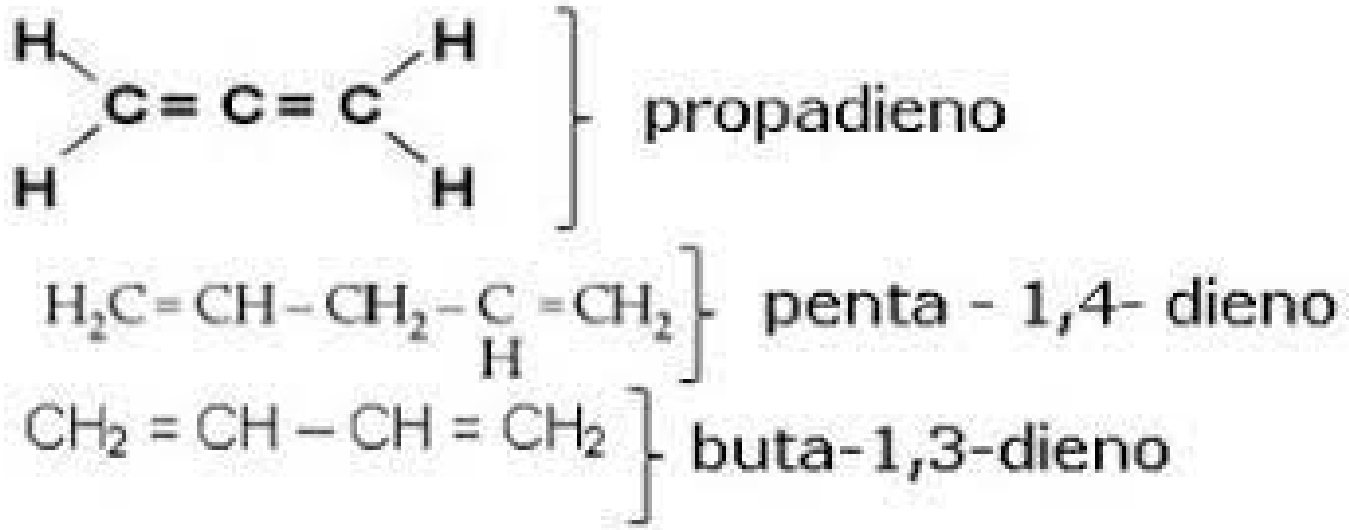
2-etil-1-penteno



2-metil-1,3-butadieno

DIENOS Y POLIENOS

- Los compuestos que presentan dos o más dobles enlaces, reciben el nombre de alcadienos, alcatrieneos, alcatetraenos, etc, dependiendo del número de dobles enlaces que contenga. En forma genérica reciben el nombre de Polienos.
- Para nombrarlos se utiliza los sufijos di, tri, tetra, que se agrega al nombre del alqueno y la posición de los dobles enlaces se especifica por números, así:



CLASIFICACIÓN DE LOS DIENOS

Los Dienos se clasifican de acuerdo con la posición de los dobles enlaces, así:

- Dieno Aislado: Es aquel posee dos enlaces dobles separados con al menos un átomo de carbono saturado
- Dienos conjugado: Es aquel que posee enlaces dobles y simples alternados
- Dieno Acumulado: Es aquel en el que un solo átomo de carbono soporta los dos dobles enlaces. Generalmente se les denomina Alenos.

EJERCICIOS DE PRÁCTICA

1. Dibuje la fórmula estructural y dé el nombre IUPAC a:

a) Isobutileno

b) Cis-CH3-CH2-CH=CH-CH2-CH3

c) $(CH_3)_3C\text{-}CH=CH_2$

d) Trans (CH3)2CH-CH=CH-CH(CH3)2

2. Indique cuáles de los compuestos siguientes presentan isomería geométrica (Cis o Trans).

a) 1-buteno

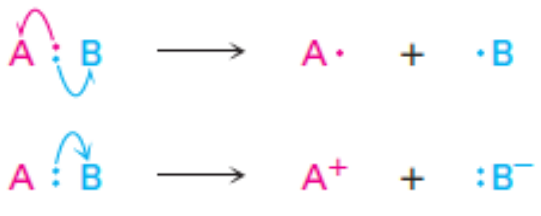
b) 2-buteno

c) 1,1 dicloro eteno

d) 1,2 dicloro eteno

MECANISMOS DE REACCIÓN

- Un mecanismo de reacción es una descripción detallada, paso a paso, de la forma en la que los reactivos se convierten en productos. Esta descripción incluye el movimiento de electrones y las condiciones bajo las cuales se produce la ruptura y formación de enlaces.
- Fundamentalmente, hay dos maneras en las que puede romperse un enlace covalente de dos electrones: en forma *simétrica* electrónicamente de tal manera que un electrón permanece con cada fragmento producido, o un enlace puede romperse en una forma *asimétrica* electrónicamente de tal manera que ambos electrones del enlace permanezcan en un fragmento del producto, dejando al otro fragmento con un orbital vacío. Se considera que el rompimiento simétrico es *homolítico* y que el rompimiento asimétrico es *heterolítico*.
- Los mecanismos de reacción son explicaciones teóricas que sirven para comprender como suceden las reacciones, no es posible comprobarlos, porque no es posible verlos, pero si explican lógicamente una reacción son aceptados.

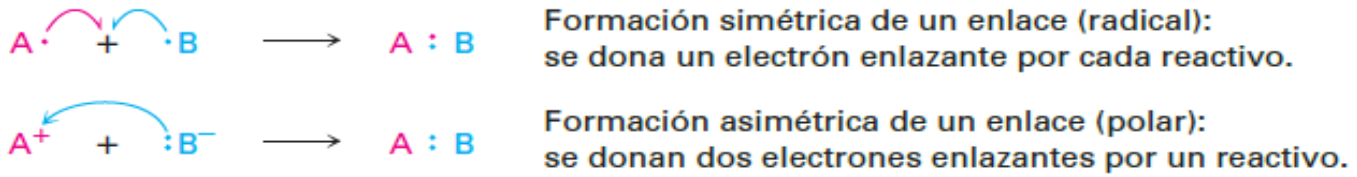


Rompimiento simétrico de un enlace (radical): un electrón permanece con cada producto.

Rompimiento asimétrico de un enlace (polar): dos electrones permanecen con un producto.

MECANISMOS DE REACCIÓN

Así como existen dos formas en las que puede romperse un enlace, hay dos maneras en las que puede formarse un enlace covalente de dos electrones. Un enlace puede formarse en una manera simétrica electrónicamente si cada reactivo dona un electrón al nuevo enlace, o en una forma asimétrica si un reactivo dona los electrones enlazantes.



Se llaman **reacciones por radicales** a los procesos que involucran rompimientos y formaciones de enlaces simétricos. Un **radical**, también llamado *radical libre*, es una especie química neutra que contiene un número impar de electrones y, por lo tanto, tiene sólo un electrón sin aparear en uno de sus orbitales. Se llaman **reacciones polares** los procesos que involucran rompimientos y formaciones de enlaces asimétricos. Las reacciones polares involucran especies que contienen un número par de electrones y por lo tanto únicamente tiene pares de electrones en sus orbitales.

MECANISMOS DE REACCIÓN

Reactivos: Según el carácter electrónico, es decir, si son ricos o pobres en electrones, estos pueden clasificarse en:

- **Nucleófilos:** Son átomos o grupos de átomos que generalmente tienen carga negativa. Son sustancias ricas en electrones y atraen a los electrófilos. Son bases de Lewis (donan electrones y aceptan protones). Se representan así: $Nu^{-}:$ Ejemplos: OH^{-} ; RO^{-}; CN^{-}; ROH; $N:$; H_2O; X^{-}.
- **Electrófilos:** Son átomos o grupos de átomos que generalmente tienen carga positiva. Son sustancias pobres en electrones y atraen a los nucleófilos. Son ácidos de Lewis (donan protones y aceptan electrones)Se los representa con E^{+}. Eejemplos: H^{+}; NO_2; BF_3; $AlCl_3$; X^{+}.

Durante una reacción química, un nucleófilo comparte su para electrónico con un electrófilo, para generar la formación de un nuevo enlace.

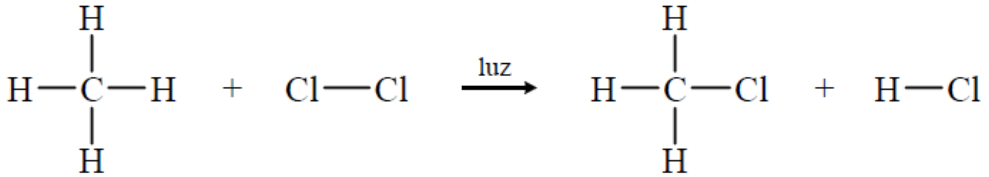
TIPOS DE REACCIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA

Una reacción tiene lugar cuando la aproximación de ciertas sustancias o simplemente la reunión de ciertas circunstancias (temperatura, catalizador…) proporcionan la posibilidad de formar un sistema más estable que el de los compuestos iniciales.

Existen varios tipos de reacción química donde participan los compuestos orgánicos. Aquí se mencionarán tre de los más relevantes, mientras que más adelante se hablará de otros tipos.

- **Reacción de sustitución:** Dos reactivos intercambian entre sí parte de sus átomos, dando productos nuevos.

Ejemplo: Reacción entre un alcano y el cloro:



TIPOS DE REACCIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA

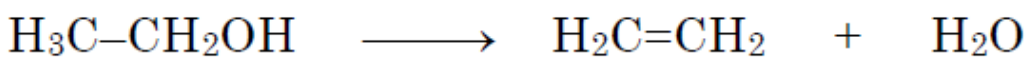
- *Reacción de adición*: Es la unión de dos compuestos, formándose uno nuevo:

Ejemplo: Los alcoholes eliminan una molécula de agua para dar alquenos:

TIPOS DE REACCIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA

- ***Reacción de eliminación***: Es el proceso contrario a la adición (una molécula pierde algunos de sus átomos y aparece un enlace múltiple):

Ejemplo: Los alcoholes eliminan una molécula de agua para dar alquenos:



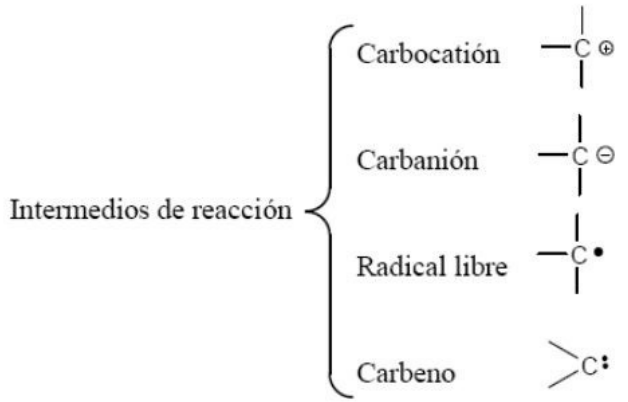
INTERMEDIOS DE REACCIÓN

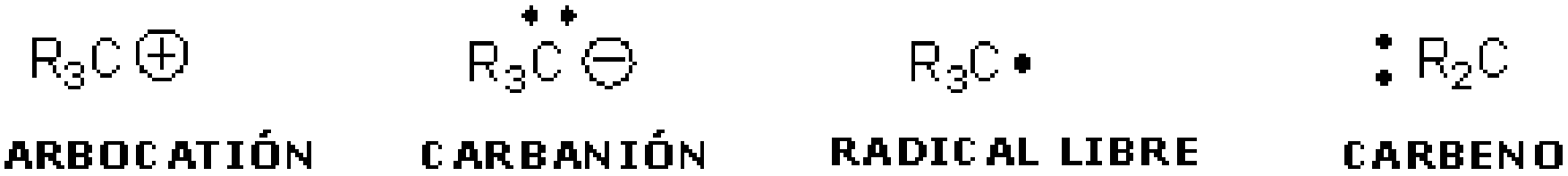
- Muchas reacciones químicas se realizan en varios pasos (multipasos), por lo que involucran **intermediarios de reacción**, a partir de los cuales se puede obtener valiosa información sobre el **mecanismo**. Un intermediario de reacción es una especie química de corta duración; por lo tanto su estabilidad es menor que la de reactivos o productos pero mayor que la de los estados de transición. Los intermediarios son especies que tienen tiempos de vida media finitos, no aislables, identificables o detectables.
- Un intermediario debe transformarse en productos a una velocidad que debe ser por lo menos la misma del proceso global. En otras palabras, la transformación de intermediarios en productos no puede ser más lenta que la reacción total.

INTERMEDIOS DE REACCIÓN

- Los intermediarios más comunes y de mayor importancia en química orgánica son: carbocationes, que son especies cargadas positivamente, carbaniones, que son especies cargadas negativamente, radicales libres son producto de reacciones homolíticas y tienen un electrón desapareado, y carbenos, que son especies deficitarias en electrones y sin carga neta.

Algunos intermediarios de reacción





REACCIONES DE ALQUENOS

En los alquenos se produce tres tipos de reacciones químicas:

1. Adición
2. Sustitución
3. Ruptura

Reacciones de Adición

1. Adición de hidrógeno. (Hidrogenación catalítica)

2. Adición de Halógenos

3. Adición de Halogenuros de hidrógeno

4. Adición de Acido Sulfúrico

5. Adición de agua (Hidratación)

6. Adición de bromo y agua (Formación de Halohidrinas)

Reacciones de Sustitución

1. Sustitución alílica (Halogenación)

EJERCICIOS DE PRÁCTICA

1. Escriba ecuaciones balanceadas para la preparación del propileno, partiendo de:

a) Alcohol n-propílico.
b) Alcohol isopropílico
c) Cloruro de isopropilo
d) Acetileno
e) 1,2 dibromo propano

2. Escriba las ecuaciones completas para la reacción (si la hay) del isobutileno con:

a) H2/Ni
b) Cl2
c) HBr
d) HBr (peróxidos)
e) H2SO4