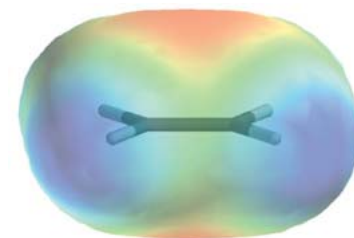


Tema 12.

PREPARACIÓN DE ALQUENOS



2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

Tema 11. Alcanos

Tema 12. Alquenos (I)

Tema 13. Alquenos (II)

Tema 14. Alquinos.

Tema 15. Hidrocarburos aromáticos (I).

Tema 16. Hidrocarburos aromáticos (II).

Tema 17. Aminas.

Tema 18. Halogenuros de alquilo.

Tema 19. Compuestos carbonílicos.

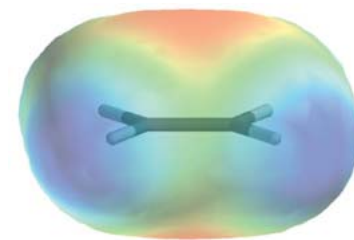
Tema 20. Ácidos y derivados

Tema 21. Polímeros



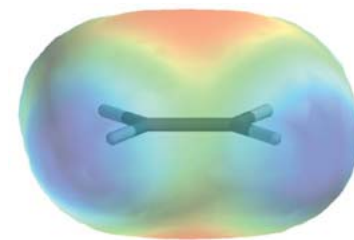
Tema 12.

PREPARACIÓN DE ALQUENOS



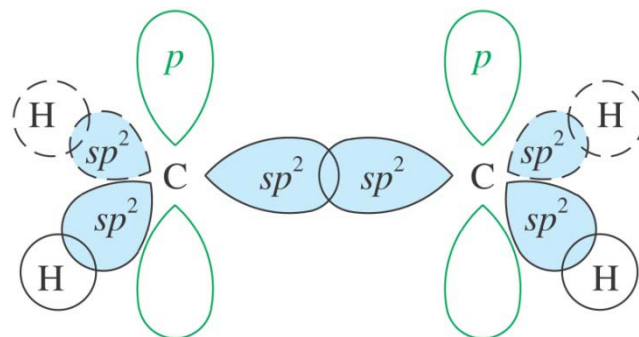
1. Introducción
2. Descripción de los orbitales del doble enlace en los alquenos
3. Elementos de insaturación
4. Nomenclatura de alquenos
5. Nomenclatura de los isómeros *cis-trans*
6. Importancia comercial de alquenos
7. Estabilidad de alquenos
8. Propiedades físicas de los alquenos
9. Síntesis de alquenos mediante eliminación de haluros
10. Síntesis de alquenos mediante deshidratación de alcoholes
11. Síntesis de alquenos mediante hidrogenación de alquinos
12. Métodos industriales de síntesis de alquenos a alta temperatura

1. Introducción

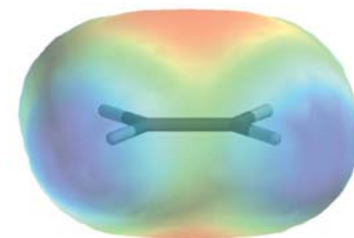


Alquenos: hidrocarburos que contienen dobles enlaces carbono-carbono.

A veces se llaman olefinas, "oil-forming gas" o gas formador de aceite



1. Introducción



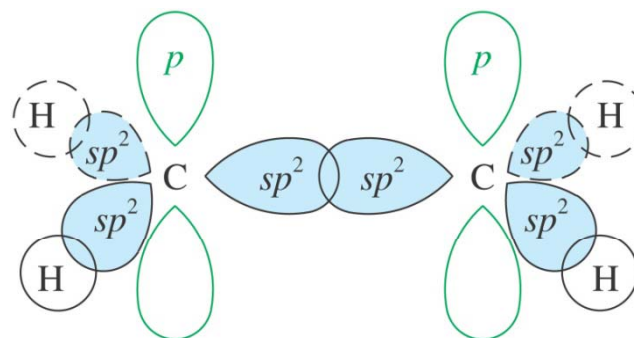
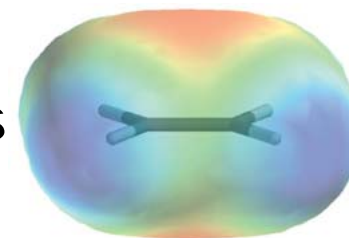
Reactividad del doble enlace:

Energías de disociación de enlace:

C=C	611 kJ/mol
C-C	<u>-347 kJ/mol</u>
Enlace Pi	264 kJ/mol,

Energía mucho menor que la energía de enlace sigma, por lo que el enlace pi debería ser más reactivo que el enlace sigma.

2. Descripción de los Orbitales



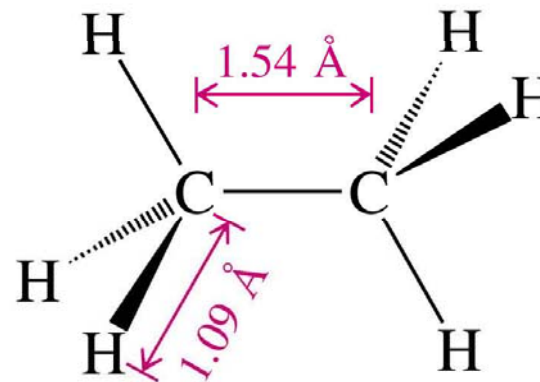
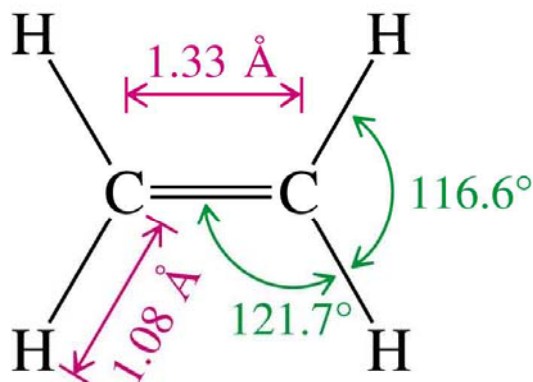
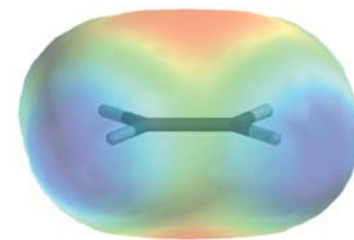
Los **enlaces sigma** alrededor del C son de hibridación sp^2 .

Los **ángulos** son de aproximadamente 120° .

La molécula es plana.

El enlace Pi está formado por el solapamiento de los orbitales p paralelos y perpendiculares al plano de la molécula.

2. Descripción de los orbitales del doble enlace de los alquenos. Longitud de enlace y ángulos

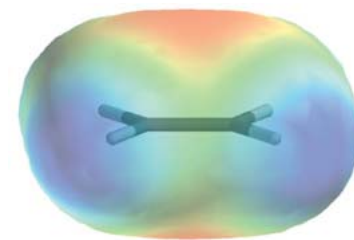


Los orbitales híbridos sp^2 tienen más carácter s que los sp^3 .

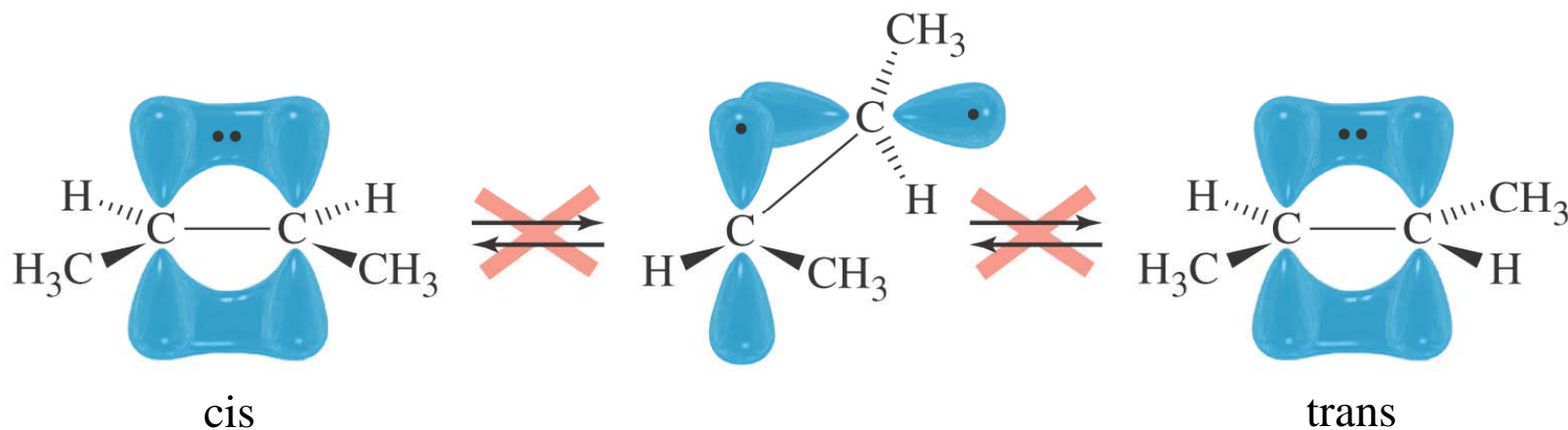
El solapamiento p acerca los átomos de carbono.

El ángulo de enlace aumenta con el carácter p de los orbitales.

2. Descripción de los orbitales del doble enlace en alquenos. Enlace Pi

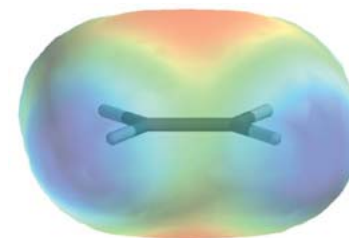


- **Solapamiento lateral** de los orbitales p paralelos.



- No es posible una rotación sin la rotura del enlace pi (264 kJ/mol).
- El isómero *cis* no se puede convertir en el isómero *trans*.

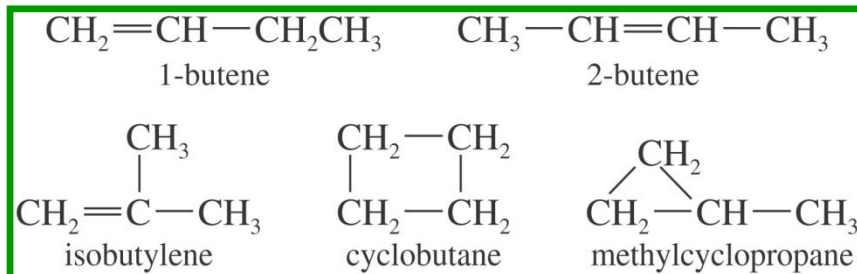
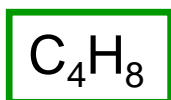
3. Elementos de Insaturación



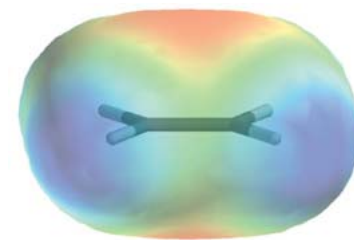
- **Hidrocarburos saturados:** C_nH_{2n+2}

Para calcular el número de insaturaciones se considera el número de hidrógenos saturados y se resta el número actual de hidrógenos, y se divide para 2.

- **Hidrocarburos insaturados**
con un elemento de insaturación: C_nH_{2n}



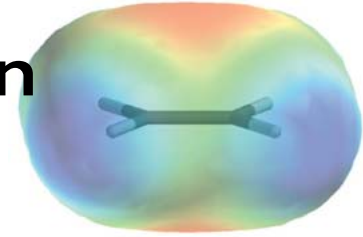
Ejemplo



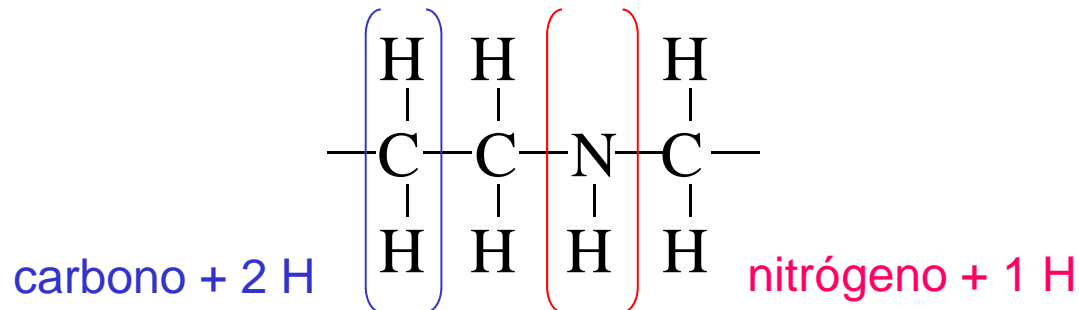
Propón una estructura para C_5H_8

- Primero se calcula el número de elementos de la insaturación.
 - Recordar:
 - Un doble enlace es un elemento que constituye una insaturación.
 - Un anillo es otro elemento que constituye una insaturación.
 - Un triple enlace es un elemento que constituye dos insaturaciones.
-

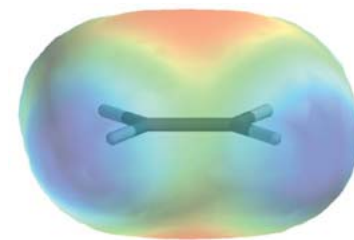
3. Elementos de insaturación en heteroátomos



- Los **halógenos** toman la posición de los hidrógenos, así **se añade** su número al de hidrógenos.
- El **oxígeno** no cambia la proporción C:H, así que **se ignora** el oxígeno de la fórmula.
- El **nitrógeno** es trivalente, así que actúa como medio átomo de carbono



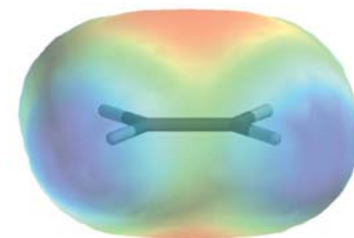
Ejercicio



¿Cuál es la estructura para C_6H_7N ?

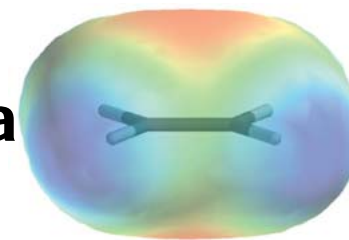
- Se cuenta el nitrógeno como la mitad de un carbono para el cálculo del número de hidrógenos que corresponderían a la molécula saturada.
 $2(6.5) + 2 = 15$.
- Número de hidrógenos perdidos $15 - 7 = 8$.
- Elementos de insaturación es $8 \div 2 = 4$.

4. Formulación y nomenclatura IUPAC

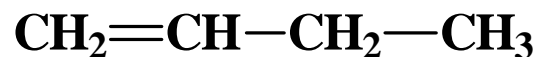


- La **cadena más larga** contiene el doble enlace y el sufijo -ano cambia a -eno (o -dieno, -trieno).
- **Se numera** la cadena para que el doble enlace tenga el menor número de átomo de carbono posible.
- Los **sustituyentes** se nombran como en alcanos; se indica su localización por la posición del átomo de carbono el número de carbono de la cadena principal que soporta la sustitución.
- Para los compuestos con **isomería geométrica**, se añade el prefijo apropiado: *cis*, *trans*, *E* o *Z*.

4. Formulación y nomenclatura

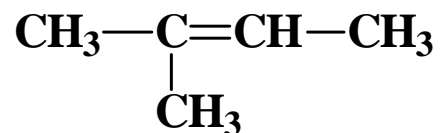


Ejemplo:



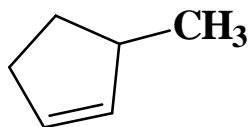
1-buteno

but-1-eno

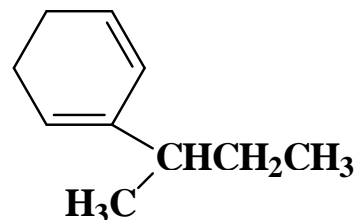


2-metil-2-buteno

2-metilbut-2-eno

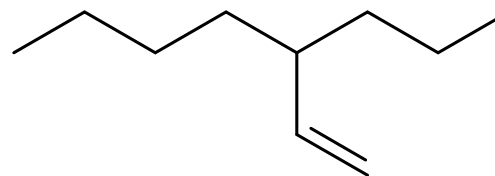


3-metilciclopenteno



2-sec-butil-1,3-ciclohexadieno

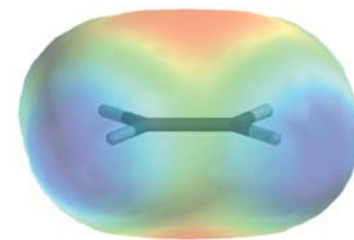
2-sec-butilciclohexa-1,3-dieno



3-*n*-propil-1-hepteno

3-*n*-propilhept-1-eno

4. Formulación y nomenclatura. Sustituyentes

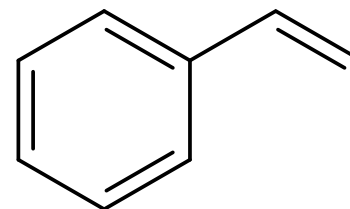
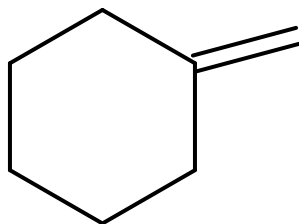


$= \text{CH}_2$
metileno
(metilideno)

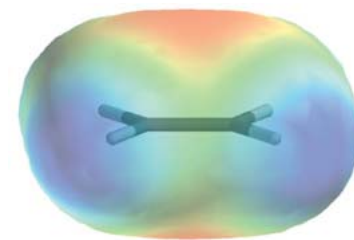
$-\text{CH} = \text{CH}_2$
vinilo
(etilen)

$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
alil
(2-propenil)

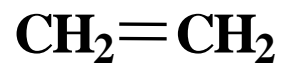
Nombra:



4. Formulación y nomenclatura



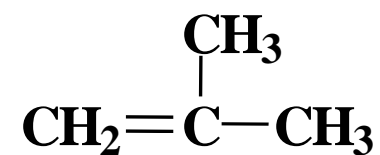
Ejemplos:



etileno

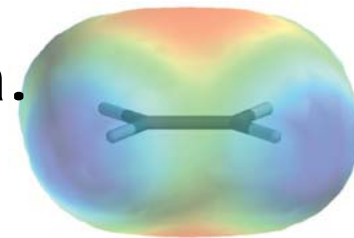


propileno



isobutileno

5. Formulación y nomenclatura. Isomerismo *Cis-Trans*

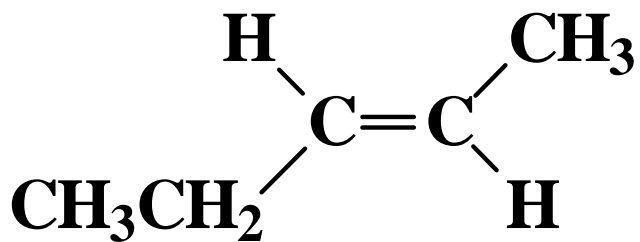
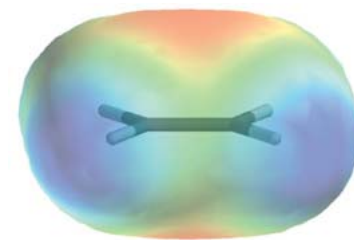


- Configuración *cis*: grupos similares se sitúan en el mismo lado del doble enlace.
- Configuración *trans*: grupos similares se sitúan en lados opuestos del doble enlace.

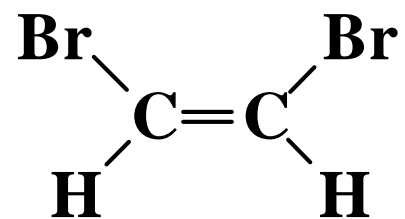
Cicloalquenos

- Cicloalquenos se consideran *cis*.
- Cicloalquenos *trans* no son estables a menos de que el anillo tenga 8 carbonos.

Nombrar

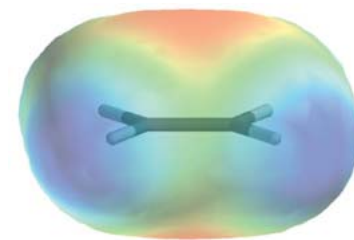


trans-2-penteno
trans-pent-2-eno



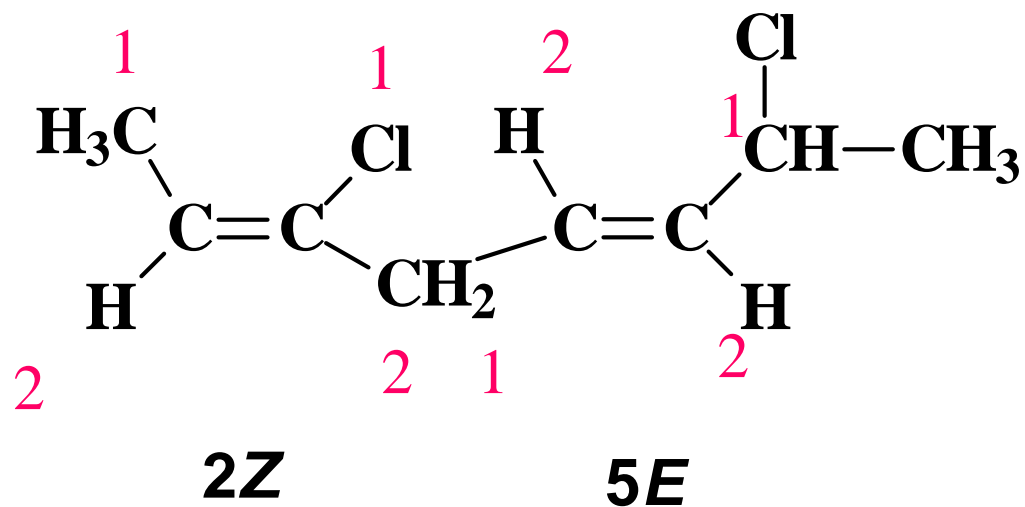
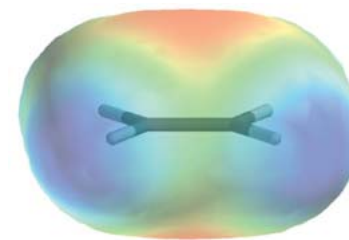
cis-1,2-dibromoeteno

5. Formulación y nomenclatura E-Z



- Usa las reglas de **Cahn-Ingold-Prelog** para asignar las prioridades a los grupos unidos a cada carbono en el doble enlace.
- Si la mayor prioridad está **en el mismo lado**, el nombre es *Z* (*zusammen*).
- Si la mayor prioridad está **en lados opuestos**, el nombre es *E* (*entgegen*).

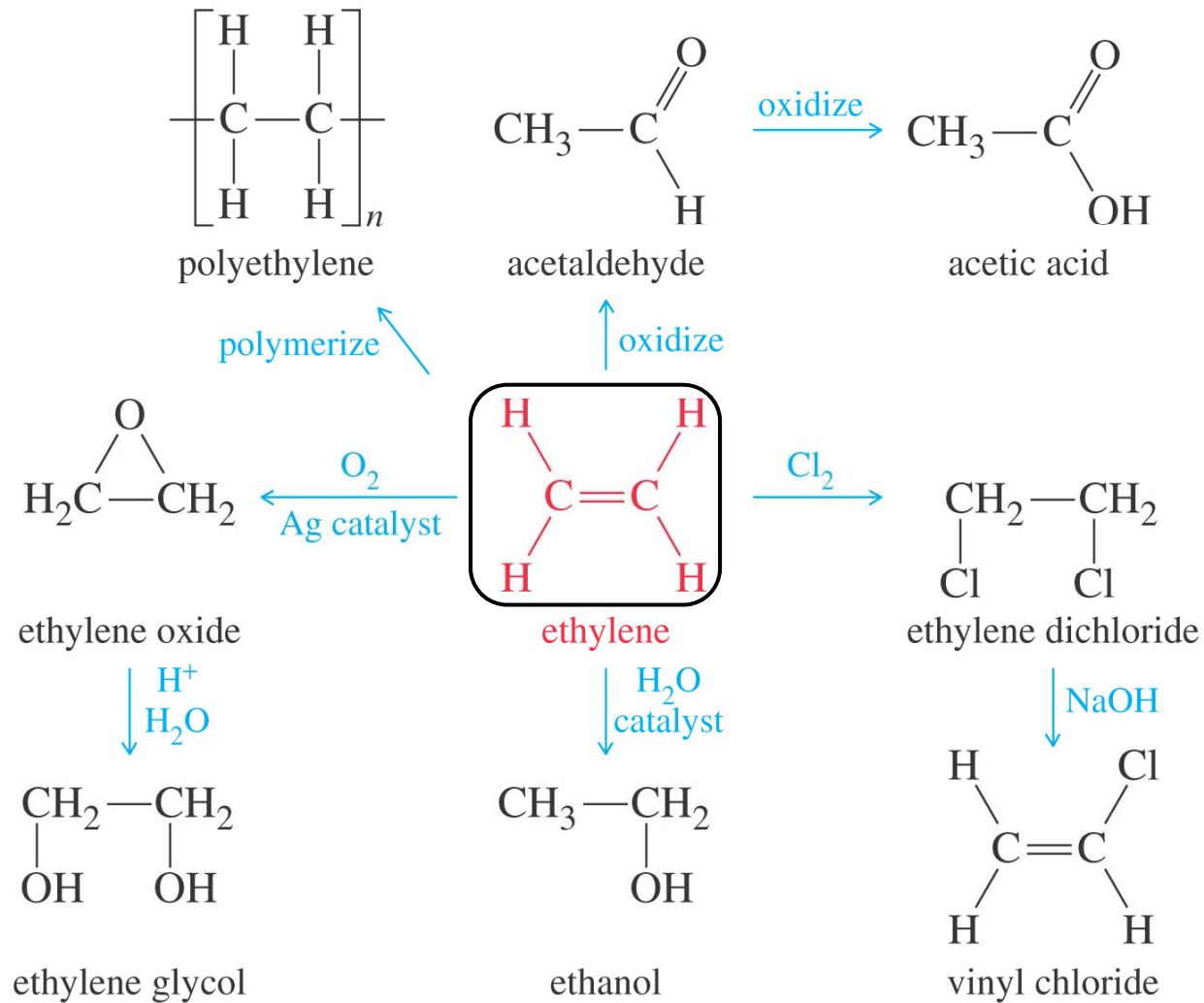
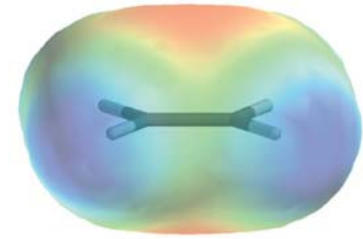
Ejemplo, *E-Z*



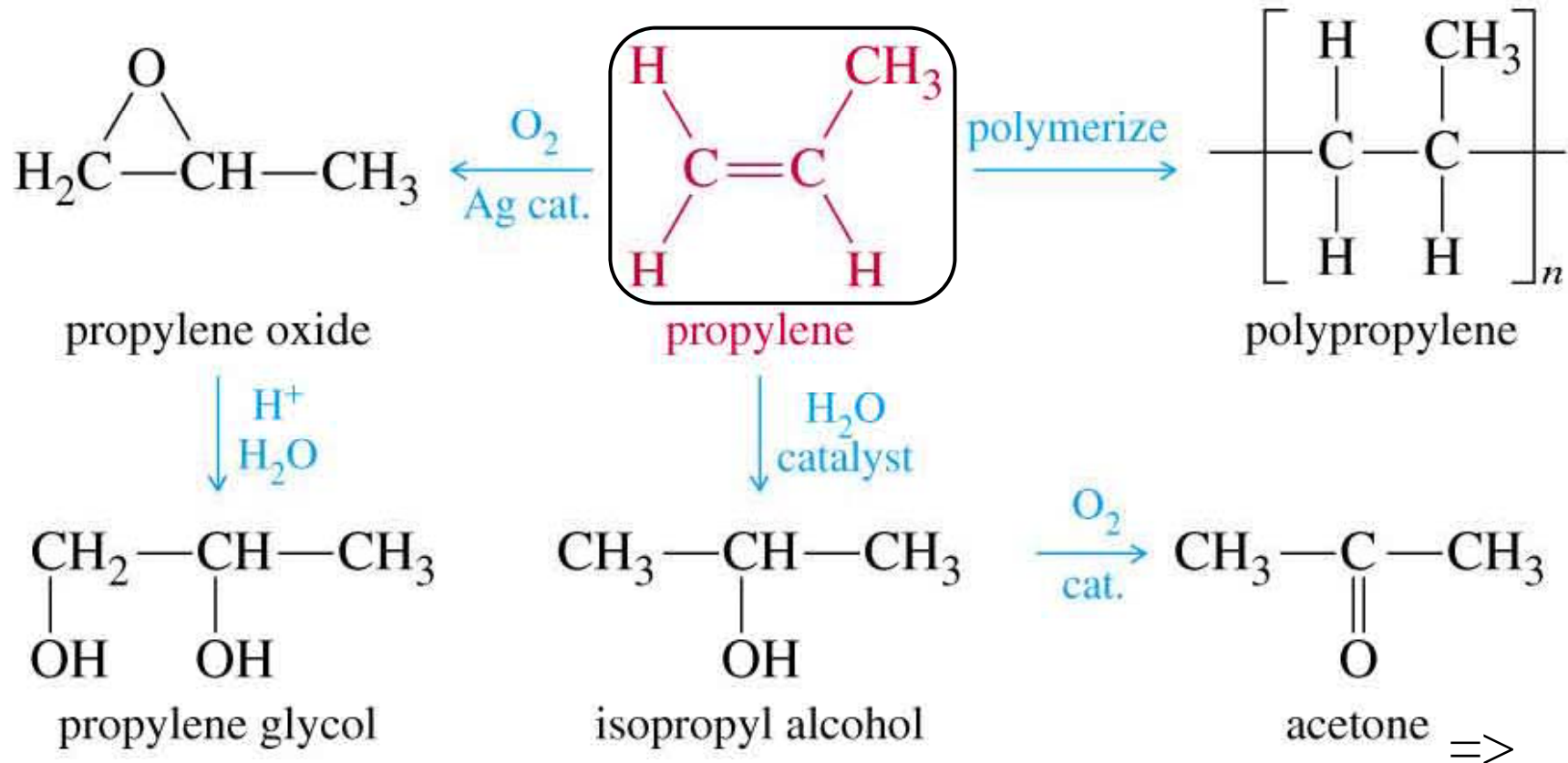
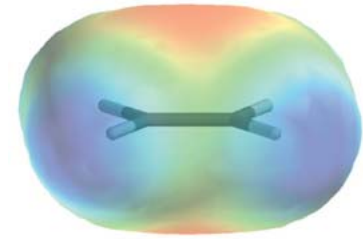
3,7-dicloro-(2Z, 5E)-2,5-octadieno

3,7-dicloro-(2Z, 5E)-octa-2,5-dieno

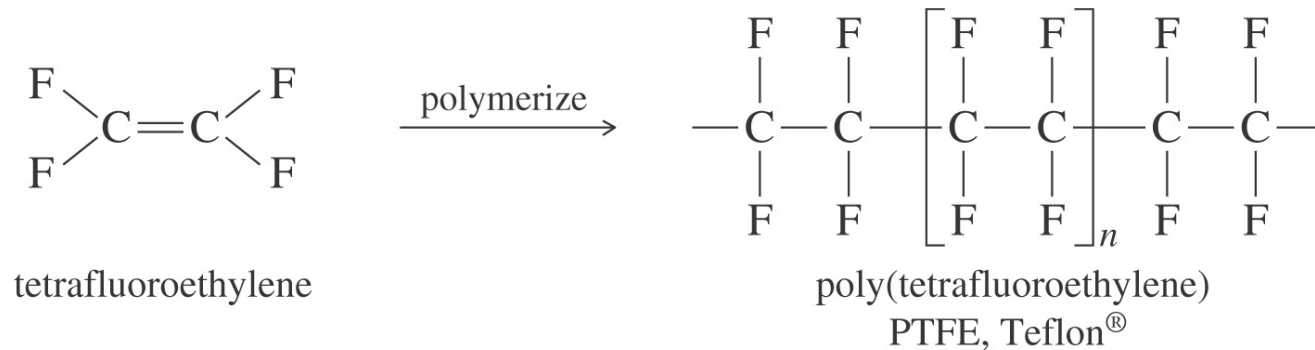
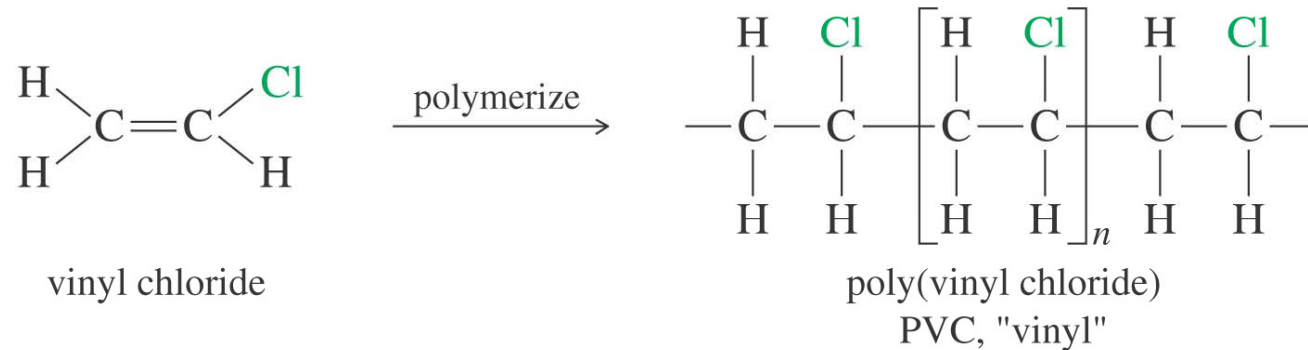
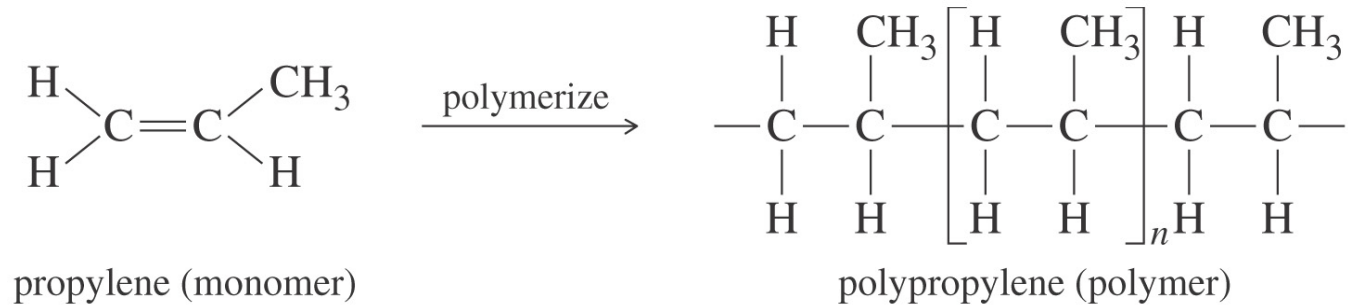
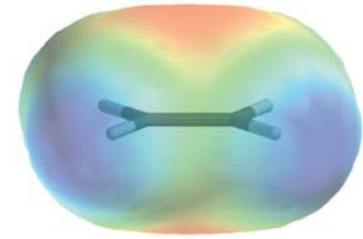
6. Usos comerciales del Etileno



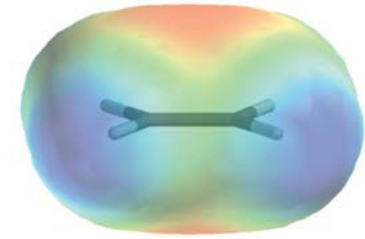
6. Usos Comerciales del Propileno



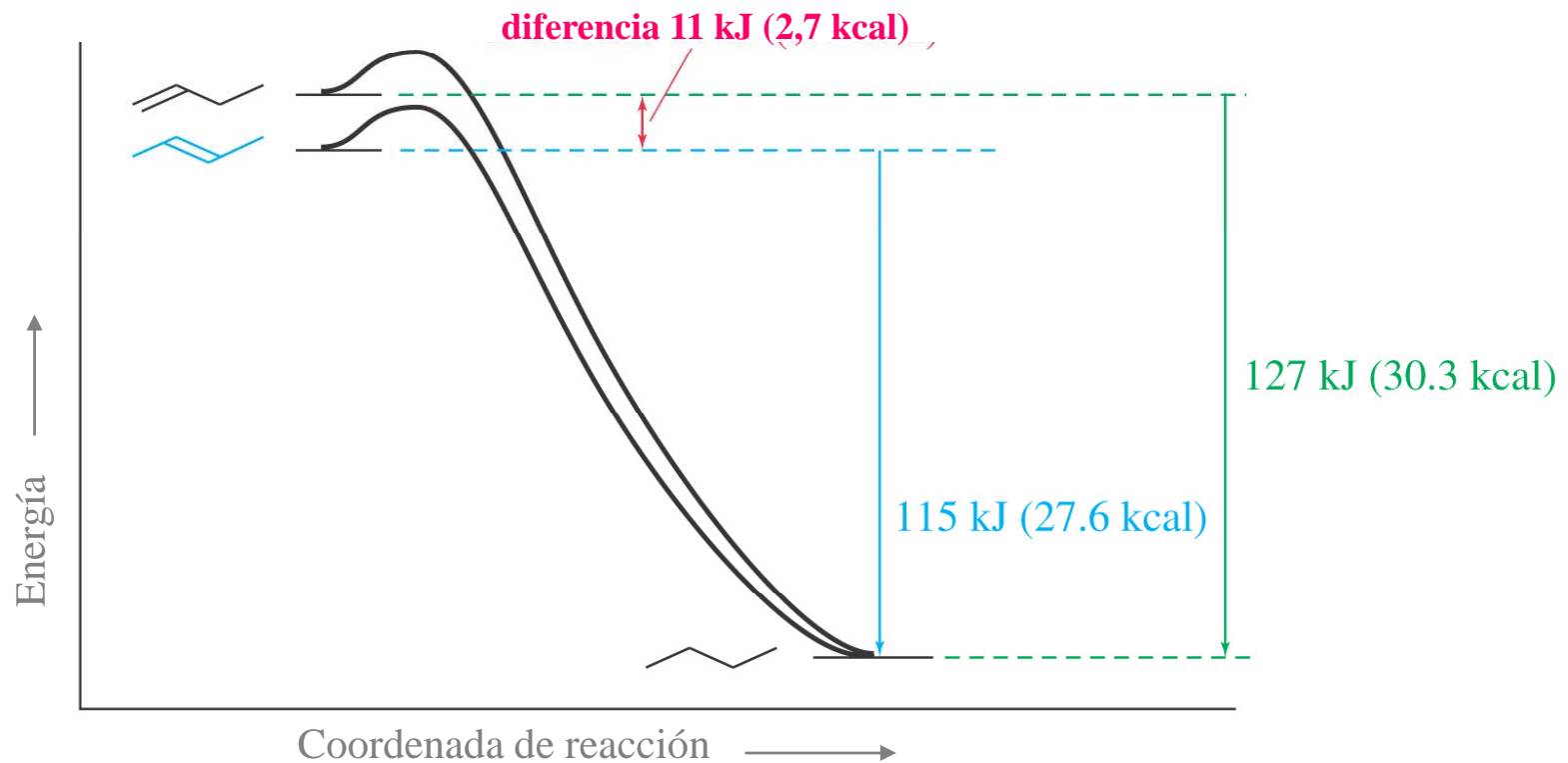
6. Otros Polímeros: Polimerización por adición



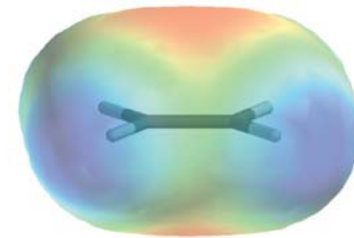
7. Estabilidad de Alquenos. Calores de hidrogenación.



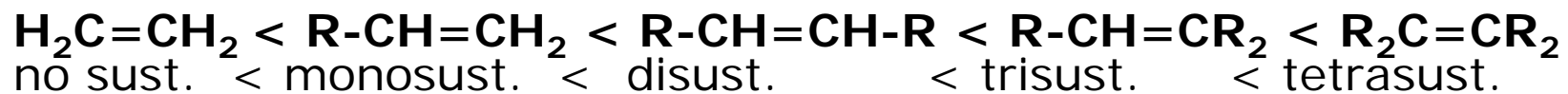
Medida con el calor de hidrogenación:



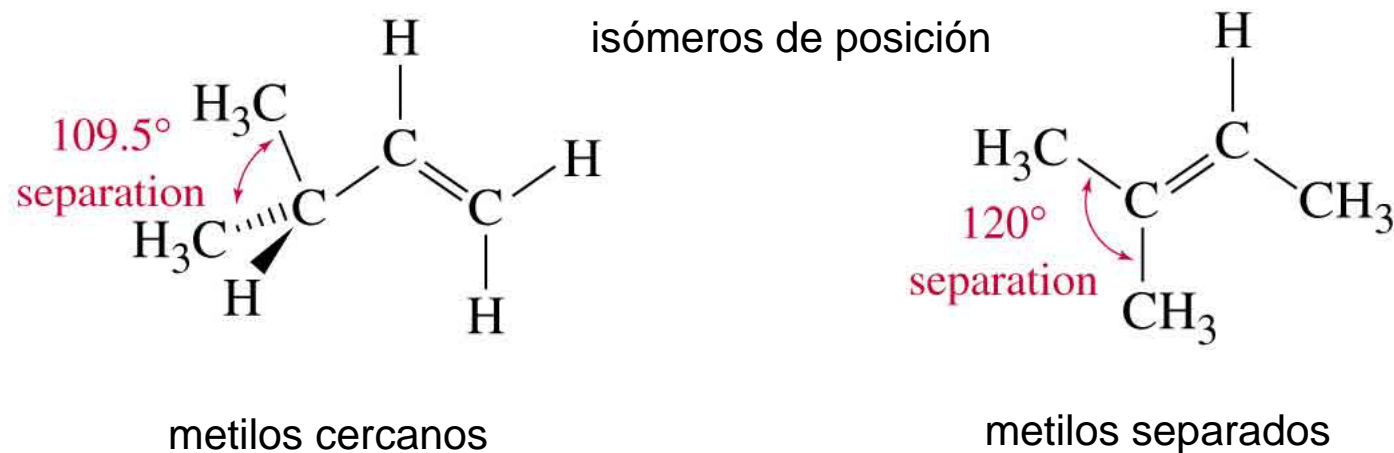
7. Estabilidad de alquenos. Efecto de los Sustituyentes



- Cuanto más sustituidos son los alquenos, son más estables.

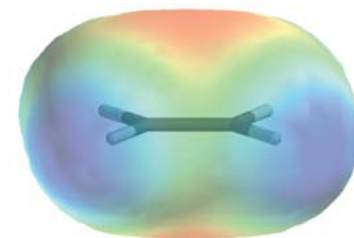


- Los grupos alquilo estabilizan el doble enlace.
- Los grupos alquilo están situados lo más lejos que es posible.



7. Estabilidad de alquenos.

Isómeros Disustituídos

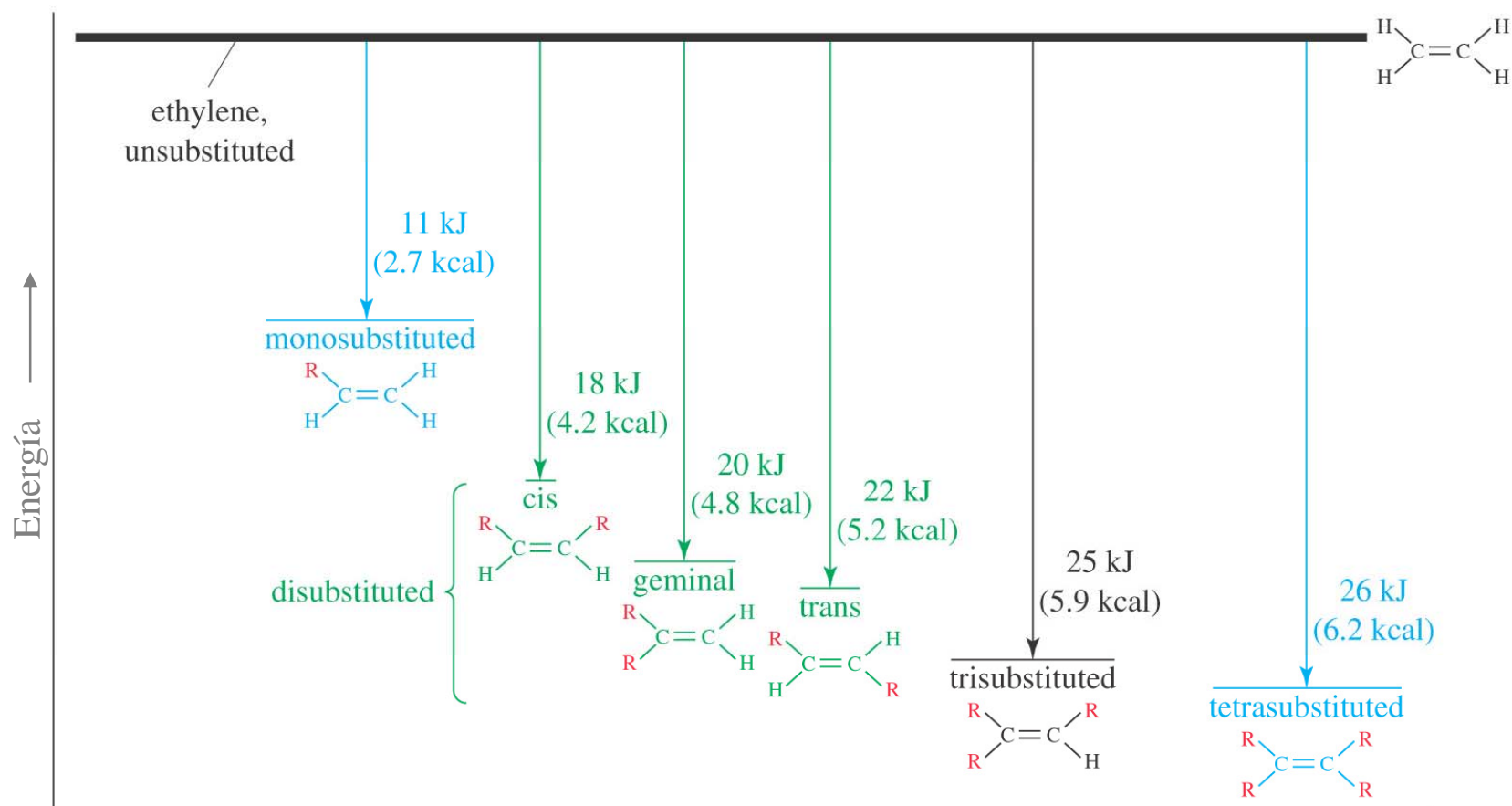
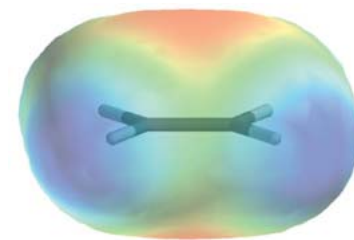


Estabilidad: cis < geminal < trans

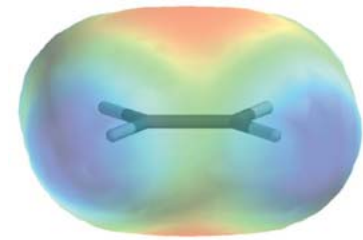
<i>Cis</i> -2-buteno	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-120 kJ
Isobutileno	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-117 kJ
<i>Trans</i> -2-buteno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	-116 kJ

El isómero menos estable es el que tiene mayor contenido energético, el que tiene mayor calor de hidrogenación.

7. Estabilidad de alquenos. Estabilidad Relativa



7. Estabilidad de alquenos. Cicloalquenos



Cicloalquenos:

El isómero *cis* es más estable que el *trans*:

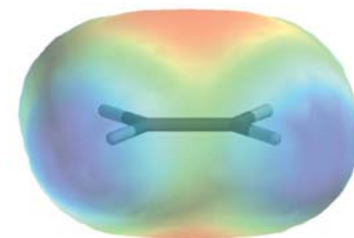
Los anillos pequeños tienen una tensión de anillo adicional.

Al menos 8 carbonos para formar un doble enlace *trans*.

Para el **ciclodeceno** (y para los más largos) el doble enlace *trans* es casi tan estable como el *cis*.

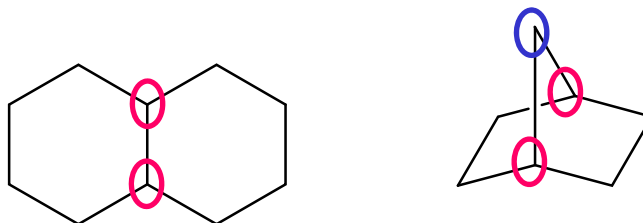
7. Estabilidad de alquenos.

Regla de Bredt



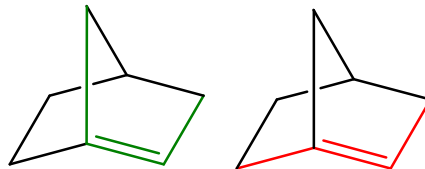
- Un **compuesto bicíclico con puente** no puede tener un doble enlace en la posición cabeza de puente a menos de que uno de los anillos contenga como mínimo 8 átomos de carbono.

- Ejemplos:



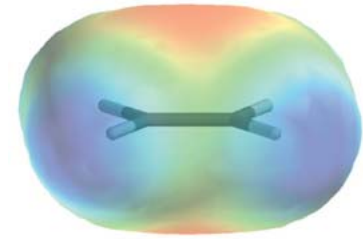
cabezas de puente

violación de la regla de Bredt



cis en un anillo de cinco miembros
trans en un anillo de seis miembros

8. Propiedades Físicas



Puntos de ebullición bajos

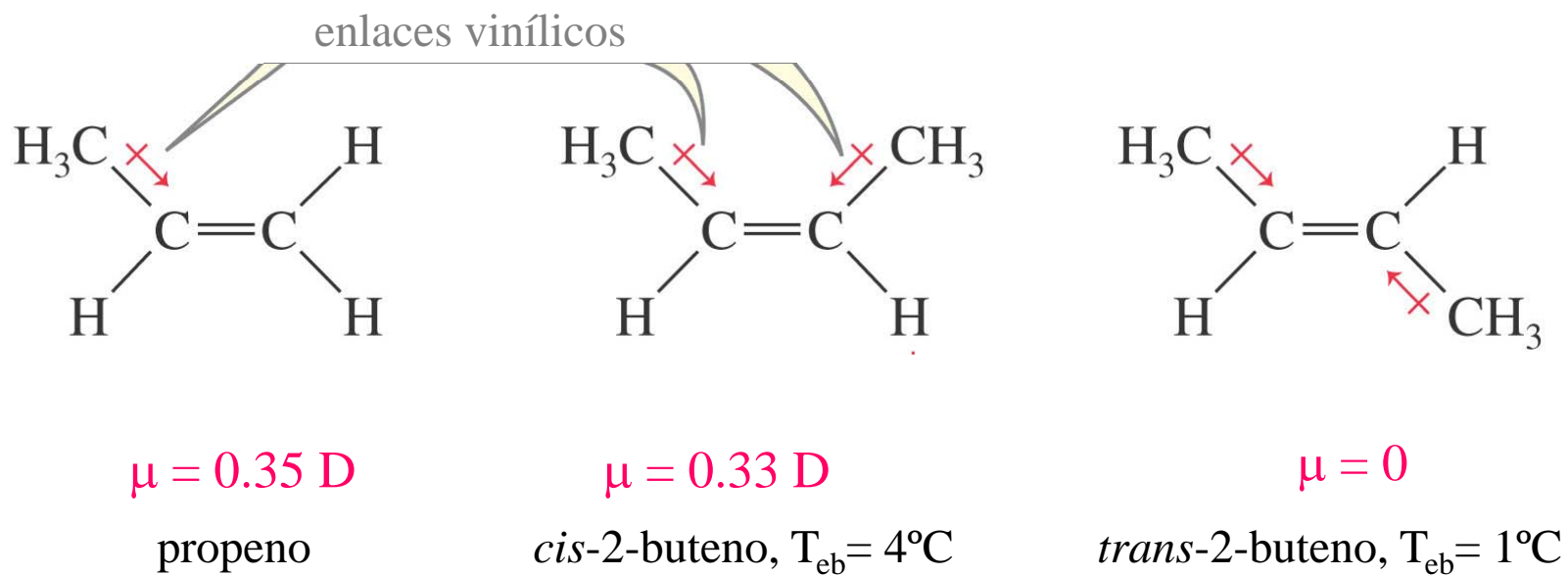
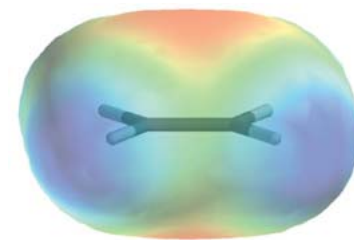
- aumentan con la masa.
- alquenos ramificados tienen puntos de ebullición más bajos.

Densidad: menor que el agua.

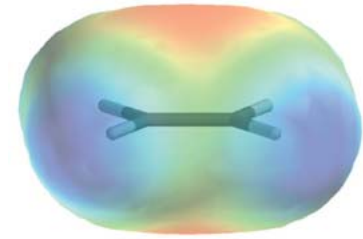
Polaridad: ligeramente polar

- Los electrones del enlace pi son más polarizables, contribuyen a momentos dipolares instantáneos.
- Los enlaces vinílicos tienden a ser ligeramente polares, contribuyen a un momento dipolar permanente.

8. Ejemplos de Polaridad



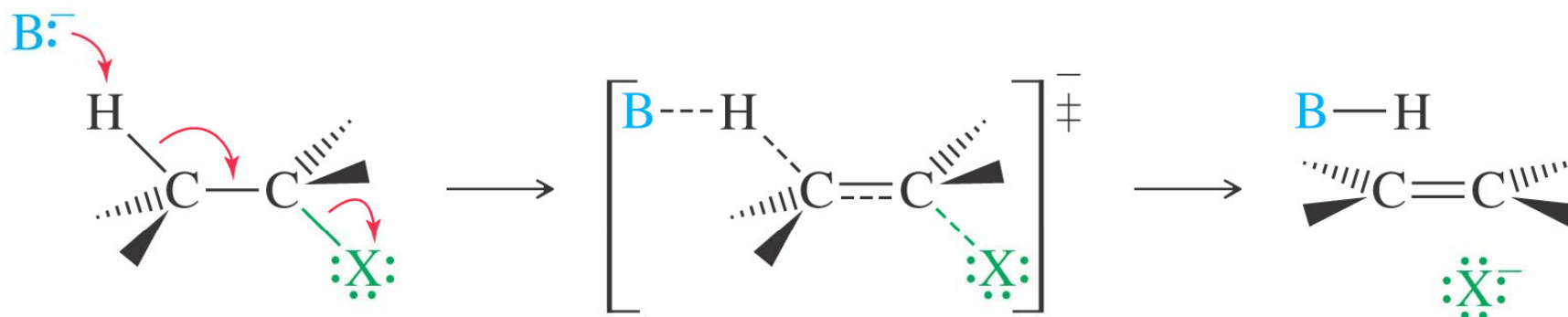
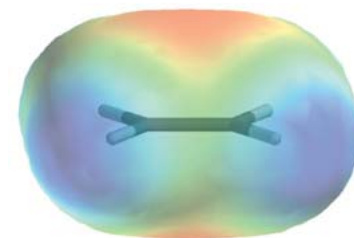
Síntesis de Alquenos



1. Deshidrohalogenación E2 (-HX)
2. Deshidrohalogenación E1 (-HX)
3. Deshidratación de alcoholes (-H₂O)

9. Síntesis de alquenos.

1. Eliminación de HX via E2



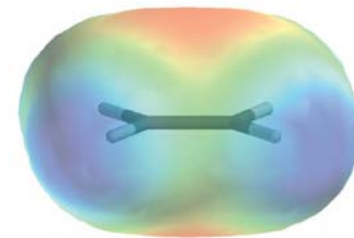
E2: Una base fuerte abstrae un H^+ de un átomo de carbono cuando el grupo saliente, X^- , abandona el carbono adyacente.

Halogenuros de alquilo terciarios y secundarios impedidos dan buenos rendimientos.

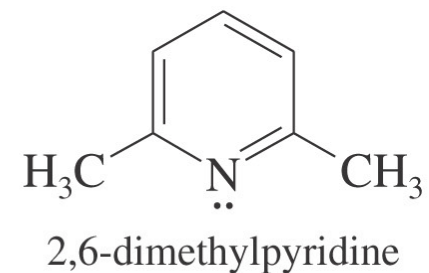
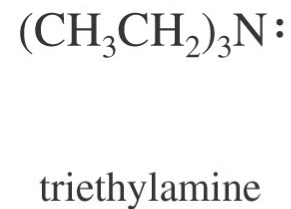
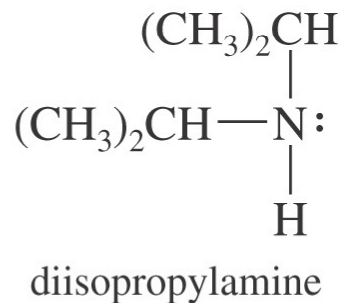
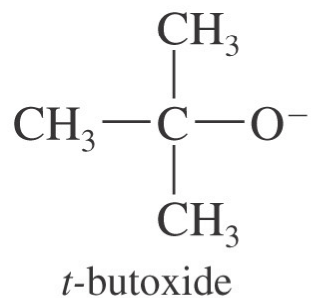
Nota: base voluminosa: el halogenuro de alquilo forma los productos de sustitución (SN).

9. Síntesis de alquenos.

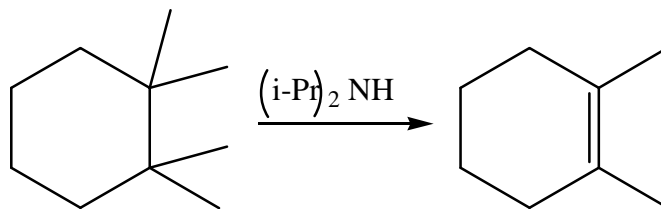
1. Eliminación de HX via E2



Algunas bases voluminosas:

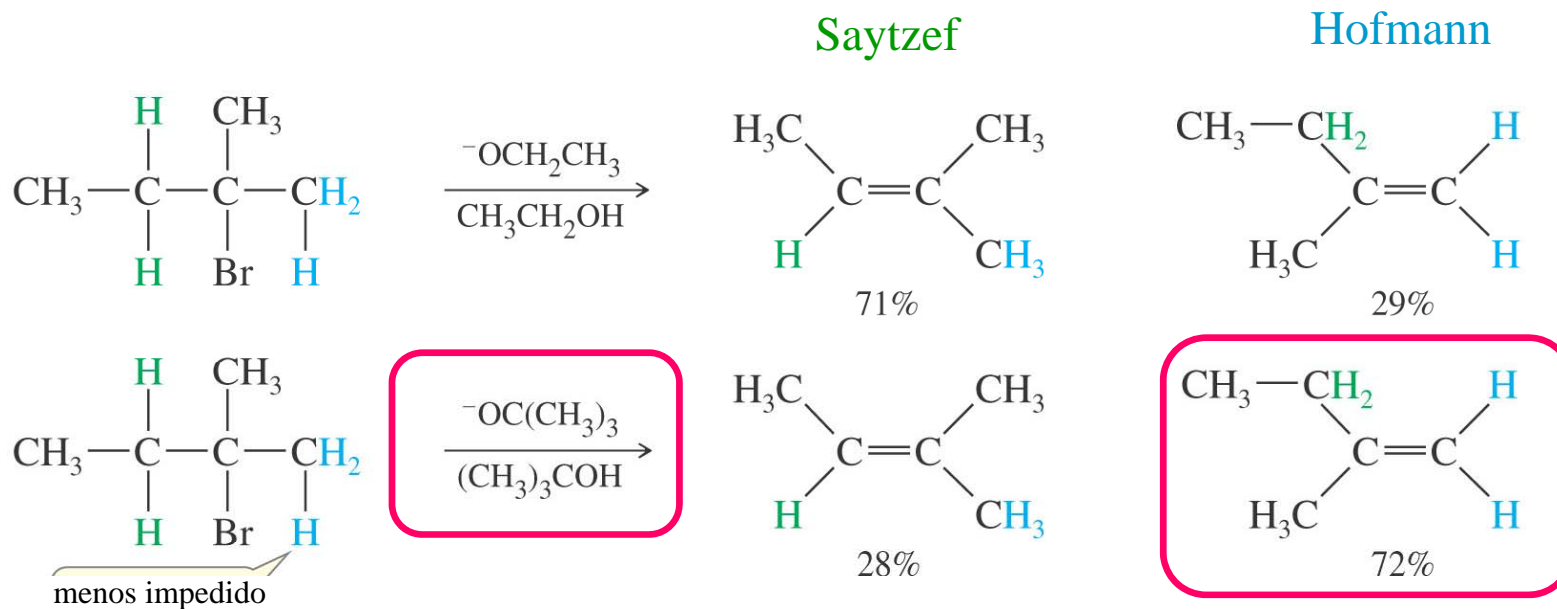
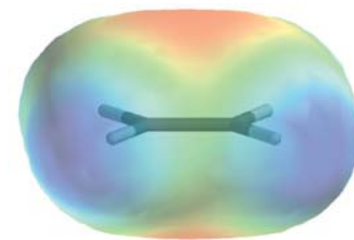


Ejemplo:



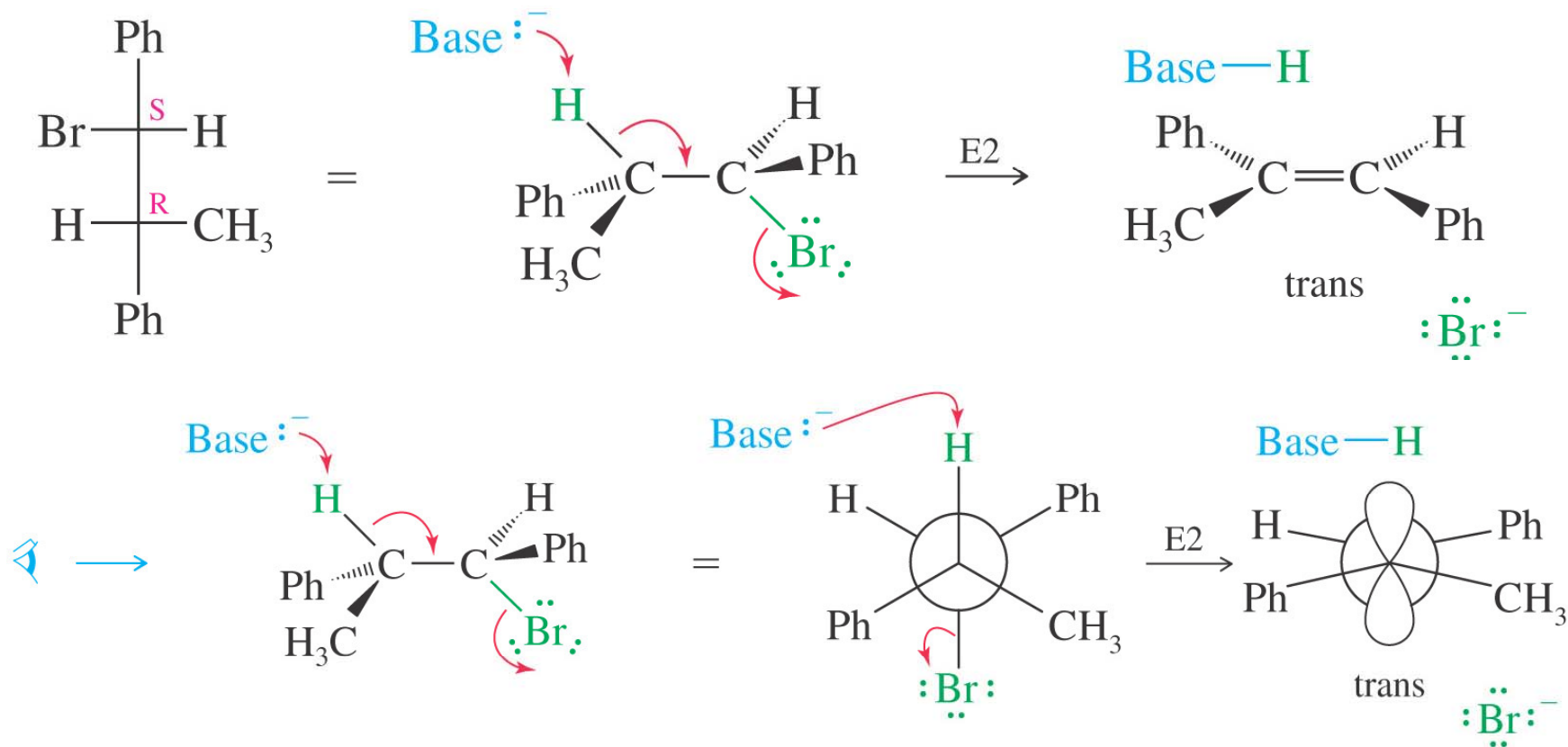
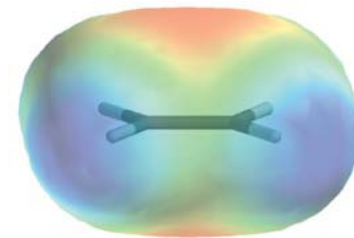
9. Síntesis de alquenos.

E2. Producto Hofmann



Las bases voluminosas abstraen el H⁺ menos impedido
El alqueno menos sustituido es el producto mayoritario

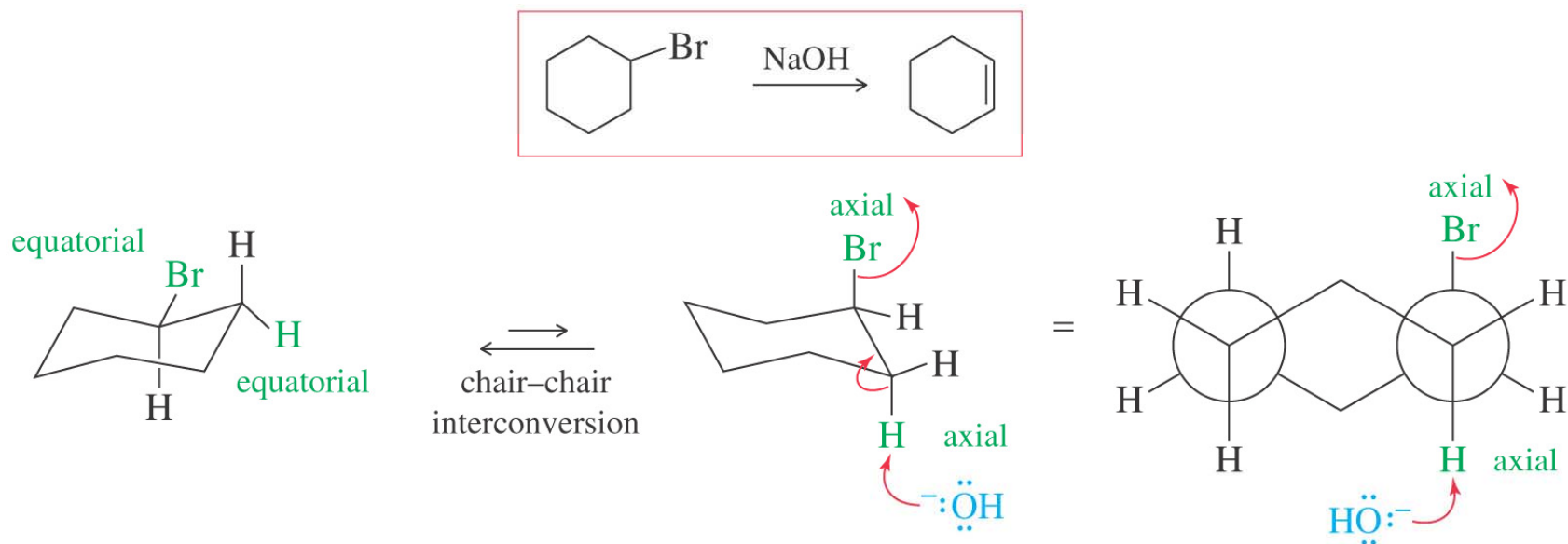
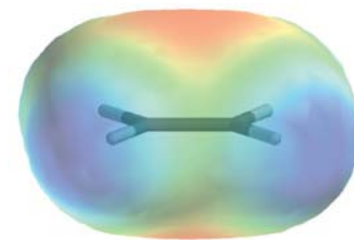
9. Síntesis de alquenos. Estereoquímica de la reacción E2



Reacción estereoespecífica:

- (*S*, *R*) produce solamente el producto *trans*
- (*R*, *R*) produce unicamente el *cis*

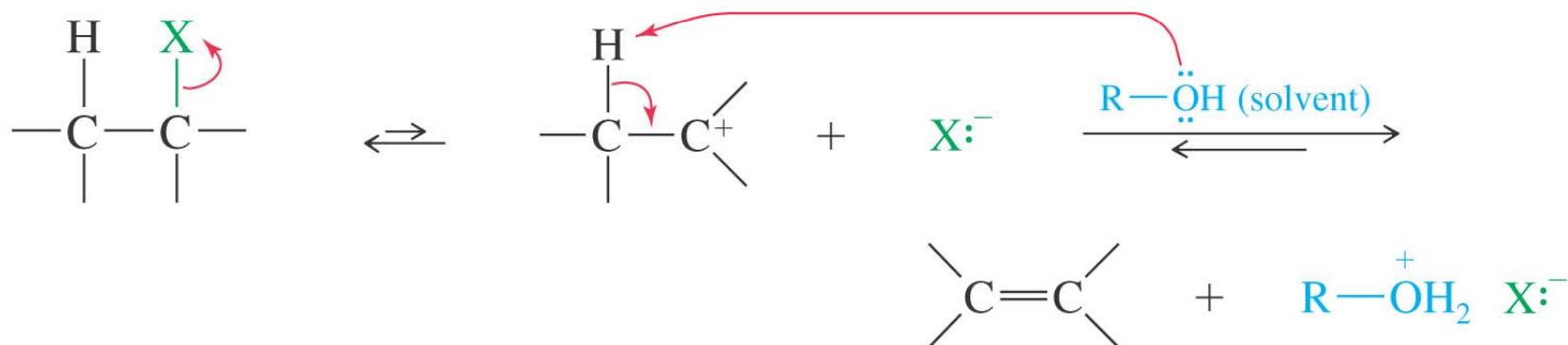
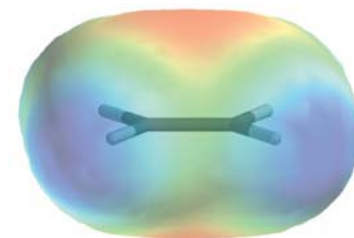
9. Síntesis de alquenos. Reacciones E2 en sistemas con ciclohexano.



Los grupos salientes deben ser trans diaxiales.

9. Síntesis de alquenos.

2. Eliminación de HX via E1

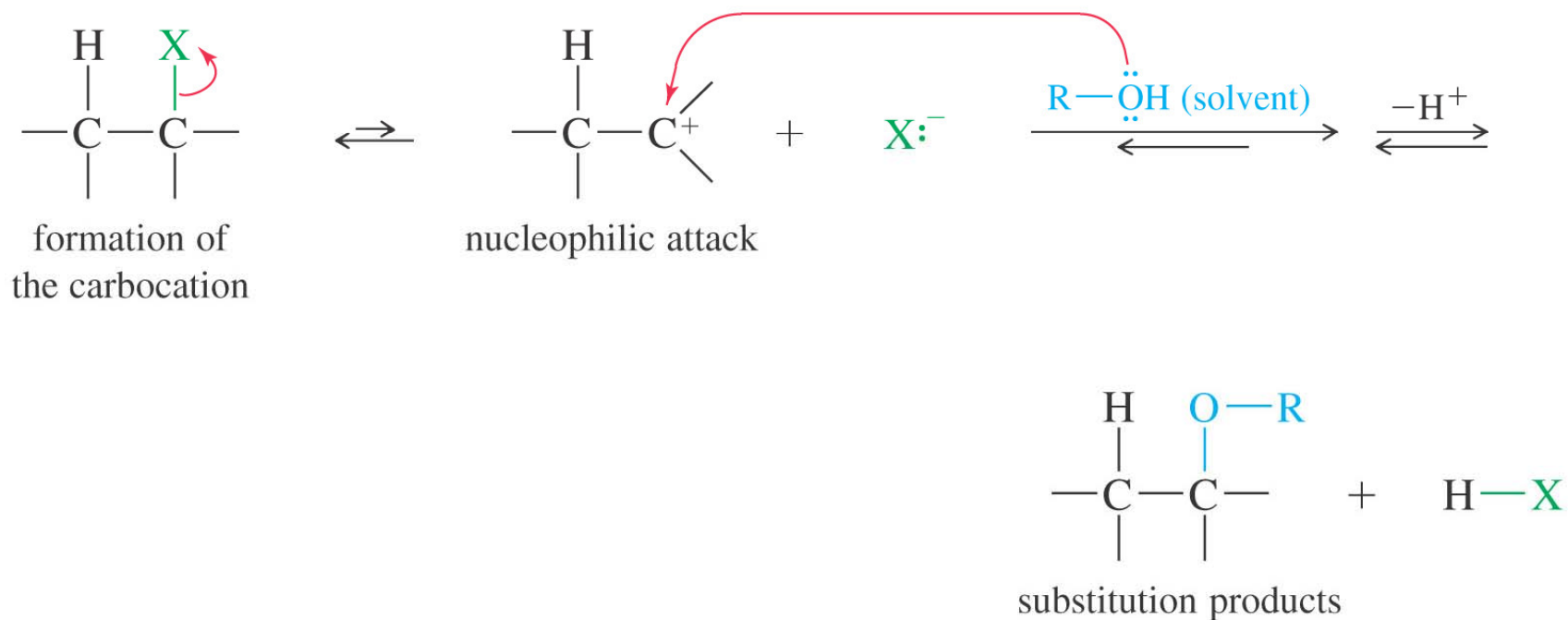
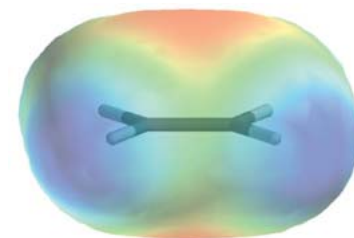


- Disolvente ionizante
- Halogenuros secundarios o terciarios.
- Formación de carbocationes intermedios.
- Se pueden producir transposiciones.
- Nucleófilo débil.
- Normalmente se obtienen productos de sustitución.



9. Síntesis de alquenos.

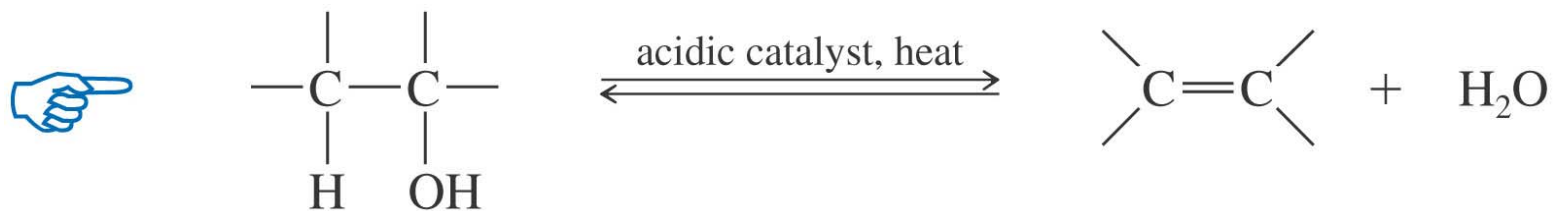
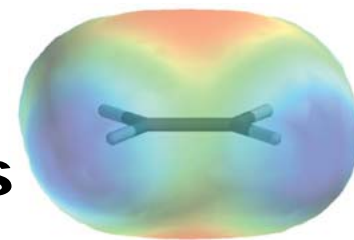
2. Eliminación de HX via E1



Como transcurre a través de carbocationes es susceptible a reordenamientos

10. Síntesis de alquenos.

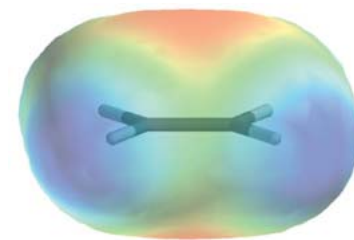
3. Deshidratación de Alcoholes



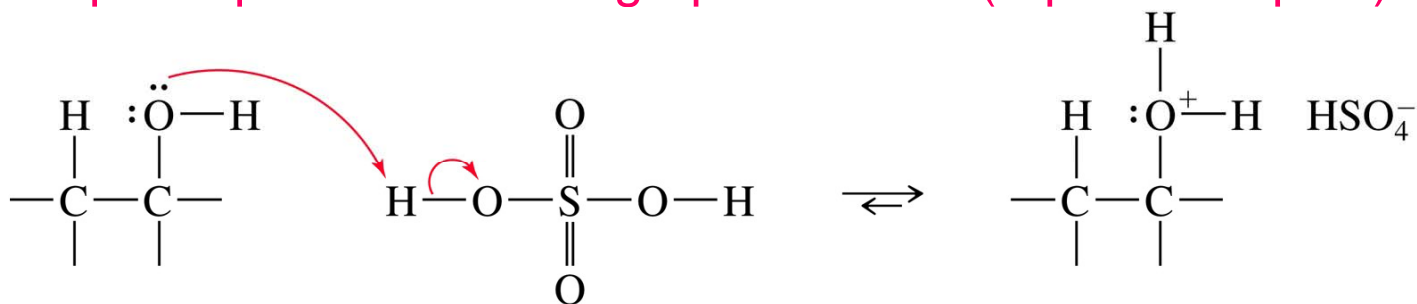
La deshidratación puede ser forzada:
El alqueno tiene una T_{eb} más baja que el alcohol de partida.
Una destilación cuidadosamente controlada permite la separación.

10. Síntesis de alquenos.

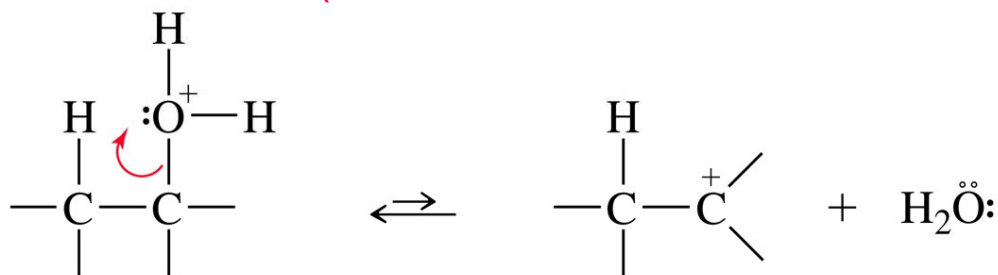
3. Deshidratación. Mecanismo



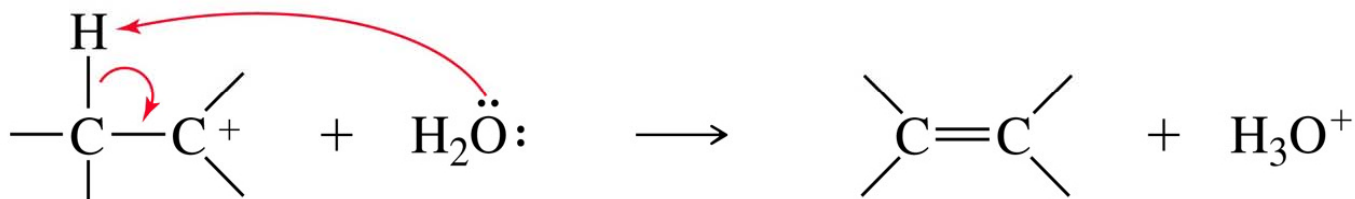
1^{er} paso: protonación del grupo hidroxilo (equilibrio rápido)



2^o paso: ionización (lento; limitante de la velocidad)

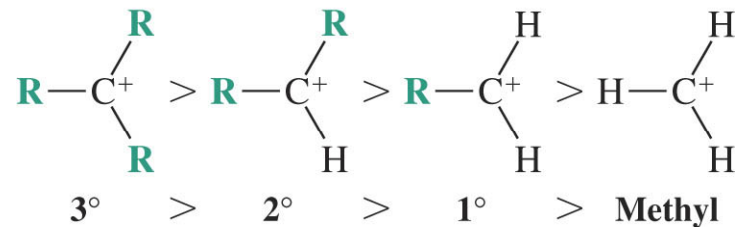
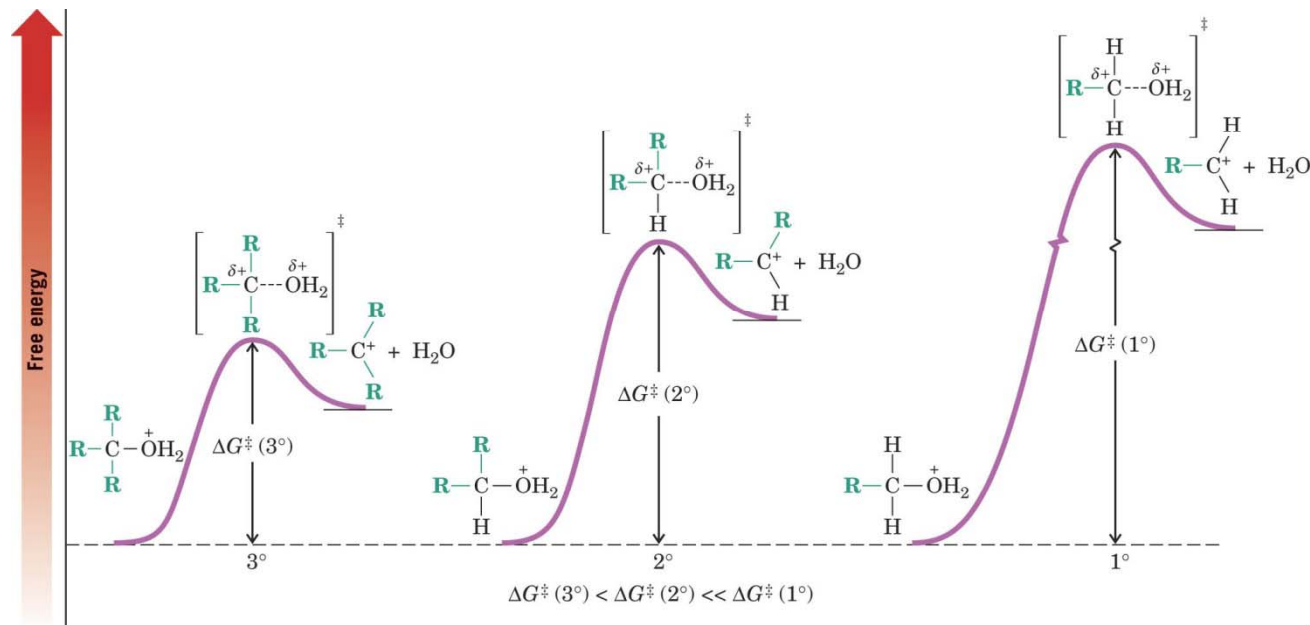
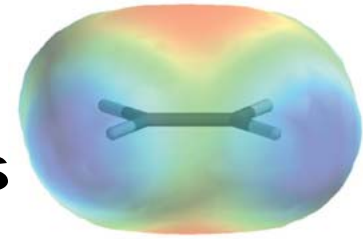


3^{er} paso: abstracción de protón



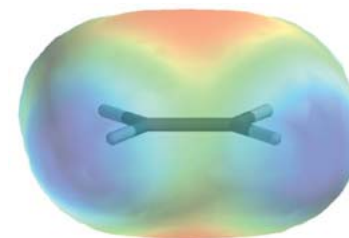
10. Síntesis de alquenos.

3. Deshidratación de alcoholes



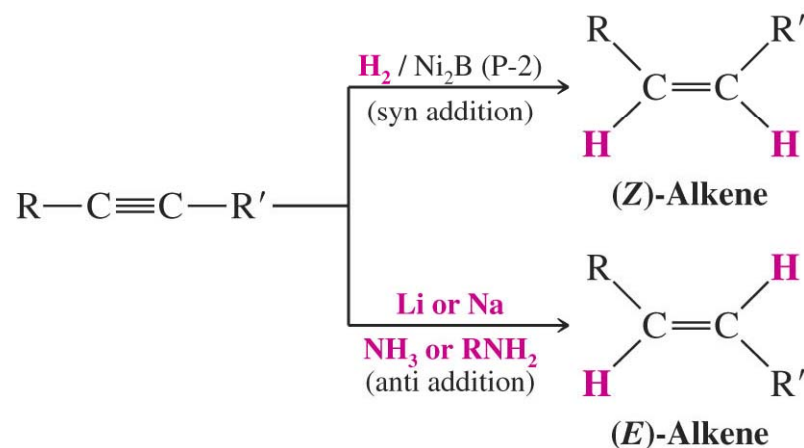
11. Síntesis de alquenos.

4. Hidrogenación de alquinos

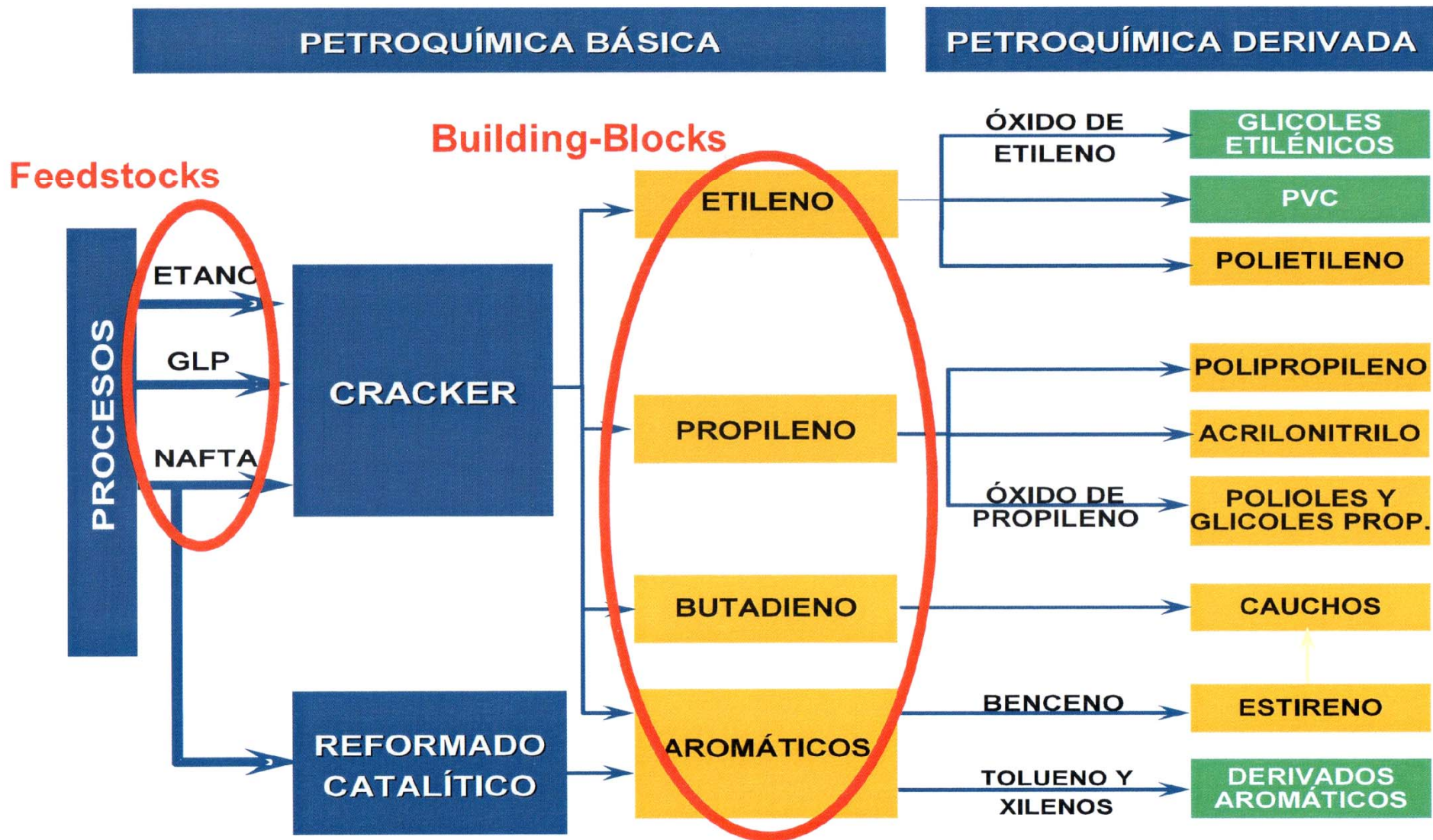
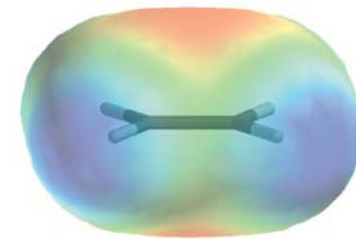


Reducción de alquinos:

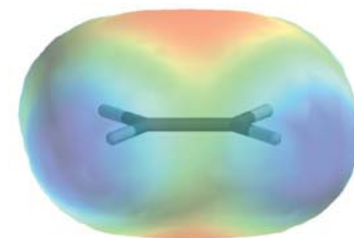
obtención estereoselectiva de alquenos *cis* y *trans*



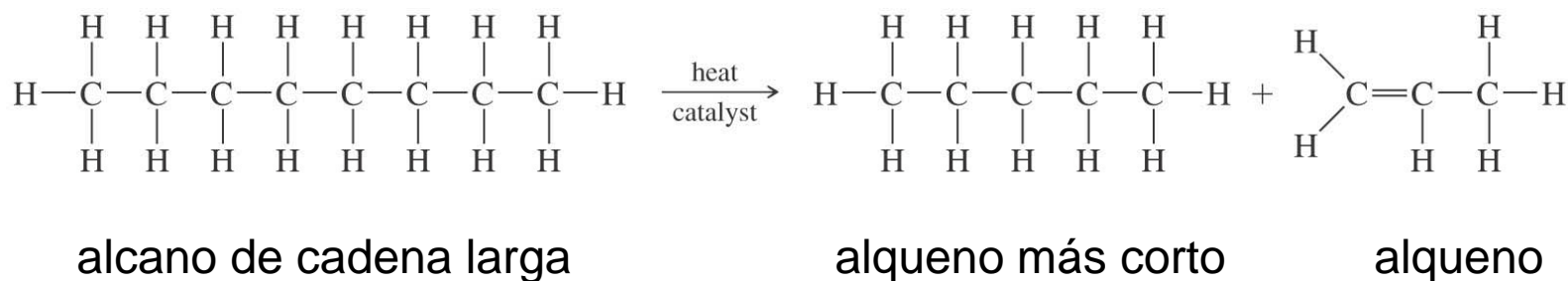
12. Métodos Industriales



12. Métodos Industriales

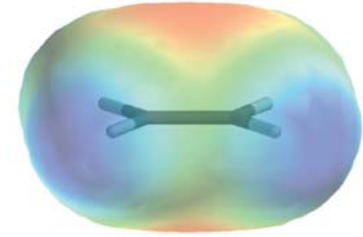


- Cracking catalítico del petróleo



- Alcano de cadena larga se calienta con un catalizador para producir un **alqueno** y un **alcano más corto**.
- Mezclas complejas.

12. Métodos Industriales

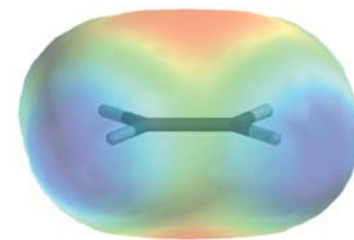


- **Deshidrogenación de alcanos**

- El hidrogeno (H_2) se elimina con calor, catalizador.
- La reacción is endotérmica, pero la entropía está favorecida.
- Se producen mezclas de productos.

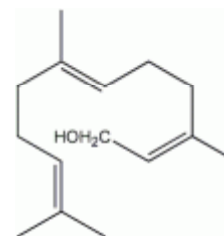
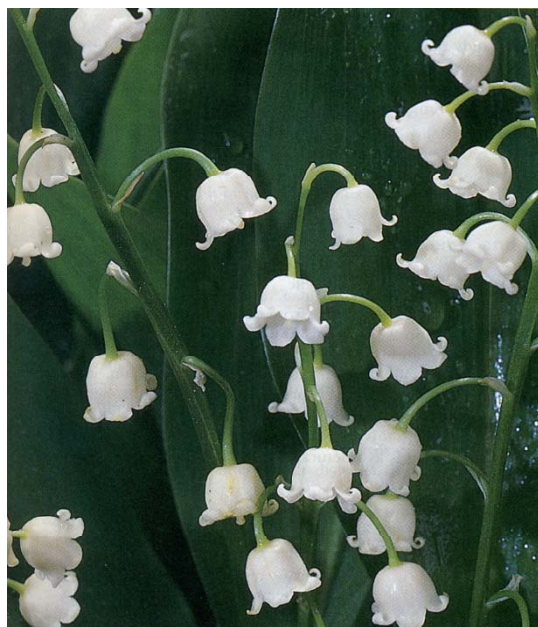
Tema 12.

PREPARACIÓN DE ALQUENOS



1. Introducción
2. Descripción de los orbitales del doble enlace en los alquenos
3. Elementos de insaturación
4. Nomenclatura de alquenos
5. Nomenclatura de los isómeros cis-trans
6. Importancia comercial de alquenos
7. Estabilidad de alquenos
8. Propiedades físicas de los alquenos
9. Síntesis de alquenos mediante eliminación de haluros
10. Síntesis de alquenos mediante deshidratación de alcoholes
11. Síntesis de alquenos mediante hidrogenación de alquinos
12. Métodos industriales de síntesis de alquenos a alta temperatura

PREPARACIÓN DE ALQUENOS



Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*