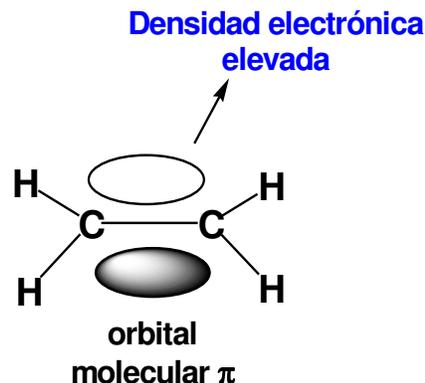
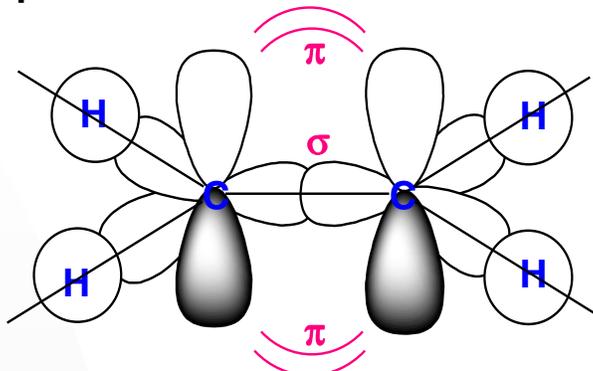


Tema 7. : Alquenos

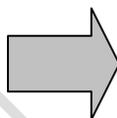
- 1.- **Propiedades de los alquenos.**
 - 1.1.- Propiedades del grupo funcional.
 - 1.1.1.- Estabilidad relativa de alquenos.
 - 1.2.- Propiedades físicas de los alquenos.
 - 2.- **Reactividad de alquenos.**
 - 2.1.- Hidrogenación catalítica.
 - 2.2.- Adición electrófila.
 - 2.2.1.- Adición de halógenos.
 - 2.2.2.- Adición de haluros de hidrógeno.
 - 2.2.3.- Hidratación.
 - 2.2.4.- Hidroboración.
 - 2.2.5.- Oximercuriación.
 - 2.3.- Adiciones radicalarias.
 - 2.4.- Oxidación de alquenos.
 - 2.4.1.- Epoxidación.
 - 2.4.2.- Hidroxilación.
 - 2.4.3.- Ozonólisis.
 - 2.7.- Polimerización.
-

■ Propiedades de los alquenos

→ Grupo funcional: **C=C**



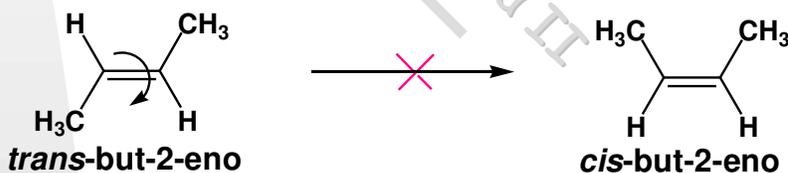
Gran densidad electrónica entre los dos carbonos



Tendencia a ceder electrones

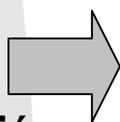
- Son nucleófilos.
- Reaccionan con electrófilos.
- Mecanismo de la reacción: polar

→ Prohibido el giro del enlace C=C



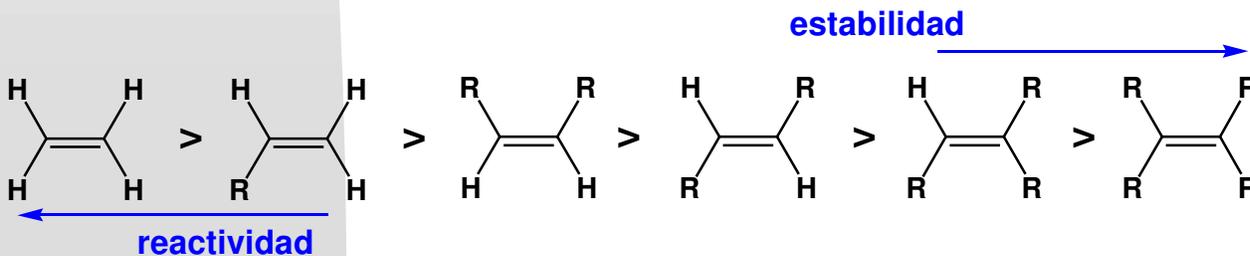
Estabilidad relativa de alquenos

estabilidad
|||
entalpía de formación



- A mayor entalpía de formación, especie más inestable.
- Las especies inestables son reactivas.

→ Cuánto mas sustituido está un alqueno más estable es.

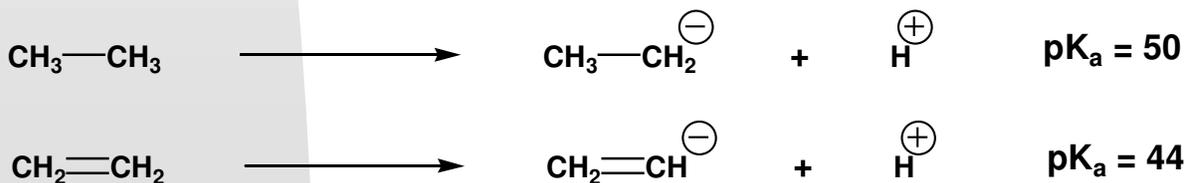


Propiedades físicas de los alquenos

- ➔ Los puntos de fusión y de ebullición de los alquenos son parecidos a los de los alcanos de tamaño similar.
- ➔ Aunque no tienen elementos electronegativos no son del todo apolares (polaridad media).
 - Se disuelven en algunos disolventes apolares (pentano, benceno)
 - Se disuelven muy bien en disolventes de polaridad media (éteres, CH_2Cl_2 , cloroformo).
 - La orientación de la polarización está dirigida hacia el átomo sp^2 .
 - La geometría de la molécula tiene una gran influencia.

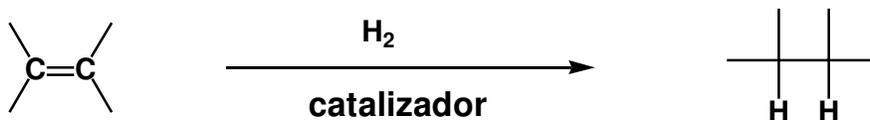


- ➔ **ACIDEZ:** No son compuestos ácidos (como los alcanos). Aún así, comparados con los alcanos son un poco más ácidos, (la carga negativa se soporta mejor en un orbital sp^2 , de mayor carácter s)



■ Reactividad de alquenos

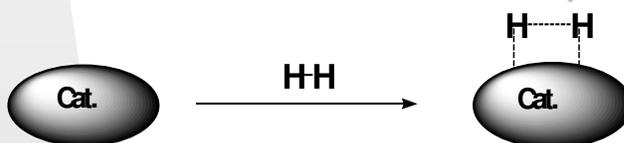
Hidrogenación catalítica



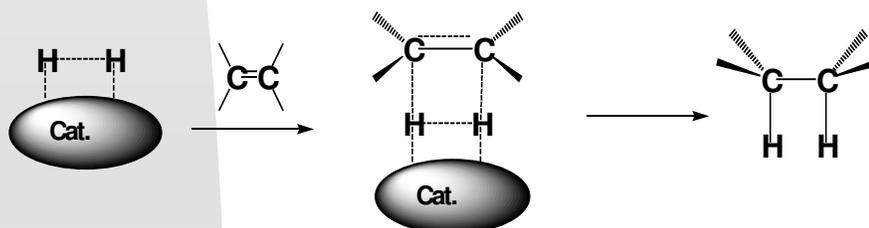
CATALIZADOR:	Pd-C, PtO ₂ , Nickel-Raney, (heterogéneo)
DISOLVENTE:	Alcoholes, AcOEt, éteres
TEMPERATURA	Normalente t.a.
PRESIÓN	1-200atm. Normalmente 1 atm

➤ Mecanismo

1.- Quimiadsorción de hidrógeno. Las moléculas de H₂ interactúan con la superficie del metal. El enlace H-H se debilita y el hidrógeno se activa para atacar al alqueno.



2.- Adición concertada: el hidrógeno activado se adiciona de forma concertada.

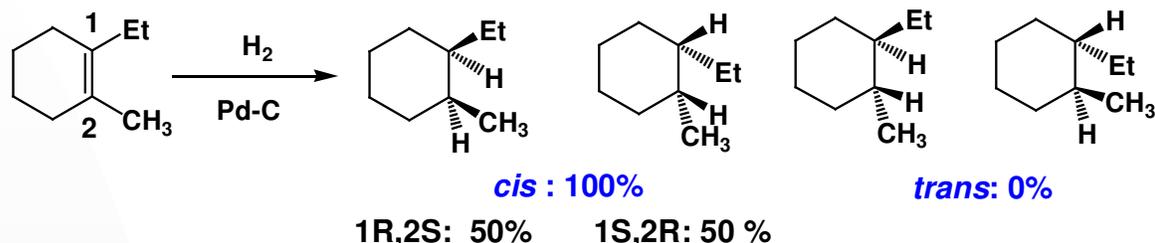


Tema 7: Reactividad de alquenos

➤ Selectividad

Adición *sin*

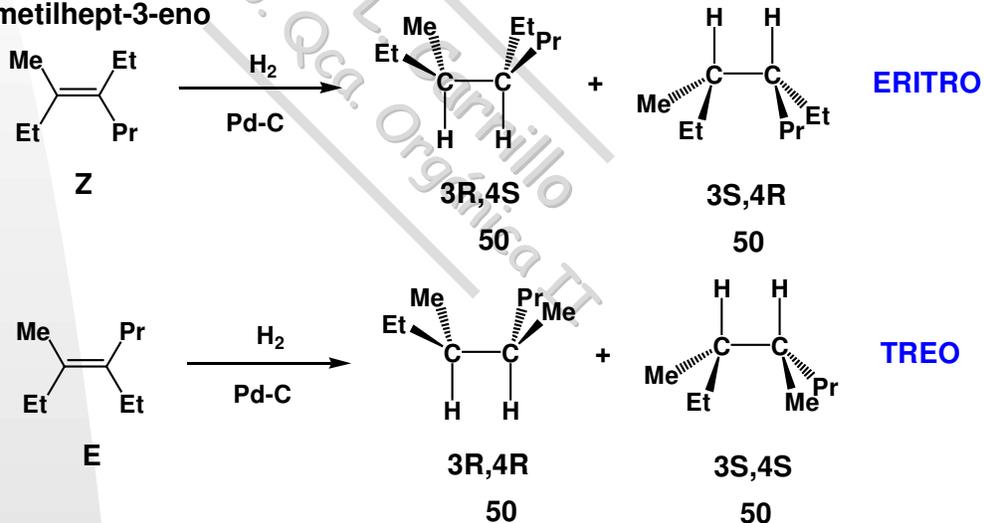
Reacción diastereoselectiva



Reacción diastereoespecífica

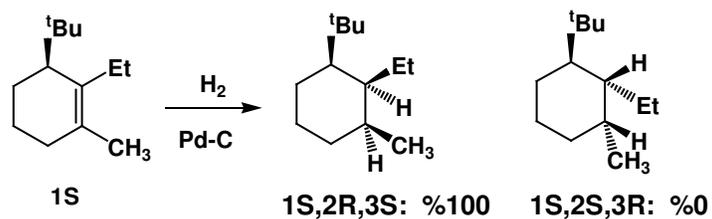
E → *treo*
Z → *eritro*

4-Etil-3-metilhept-3-eno

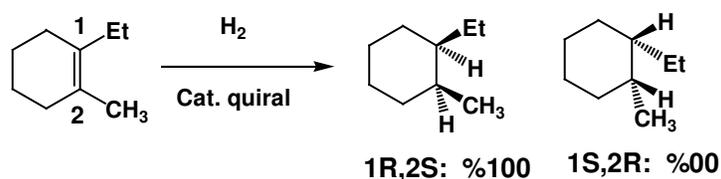


Para obtener un único isómero:

➔ **Inducción asimétrica:**
(diastereoselectiva)

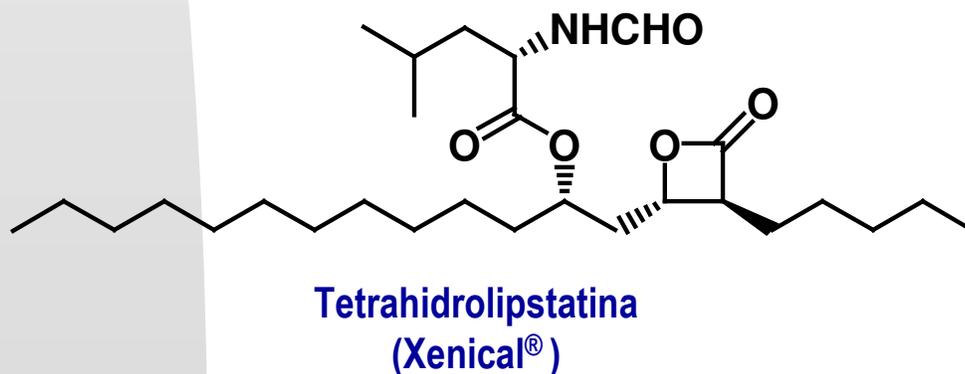
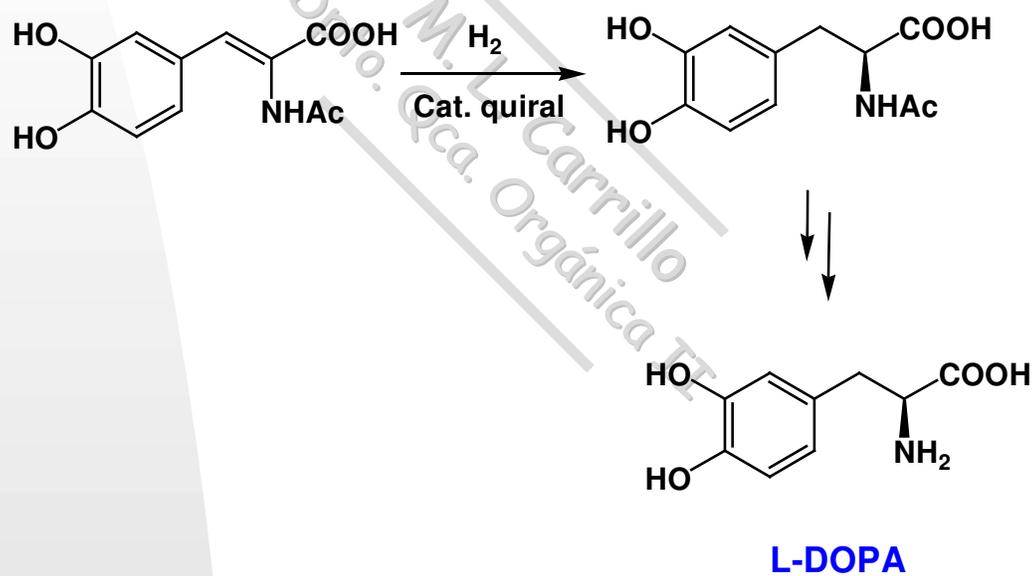
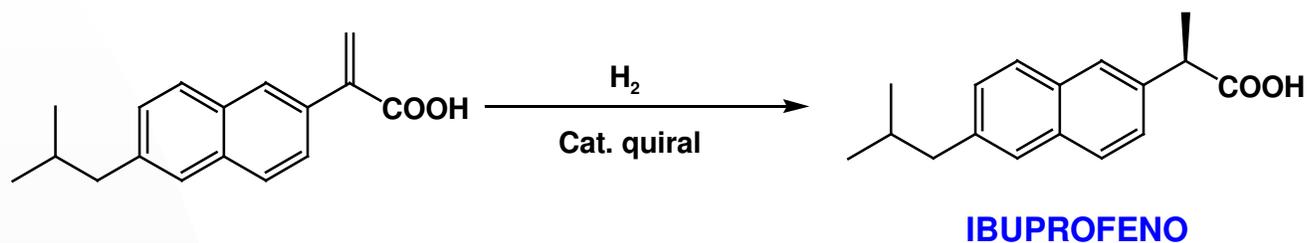


➔ **Catálisis asimétrica:**
(enantioselectiva)



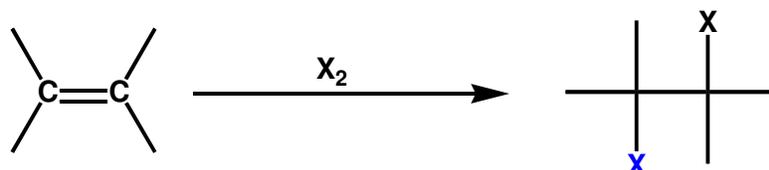
Tema 7 : Reactividad de alquenos

→ La hidrogenación catalítica asimétrica en la industria:



Tema 7: Reactividad de alquenos

Adiciones electrófilas: Adición de halógenos

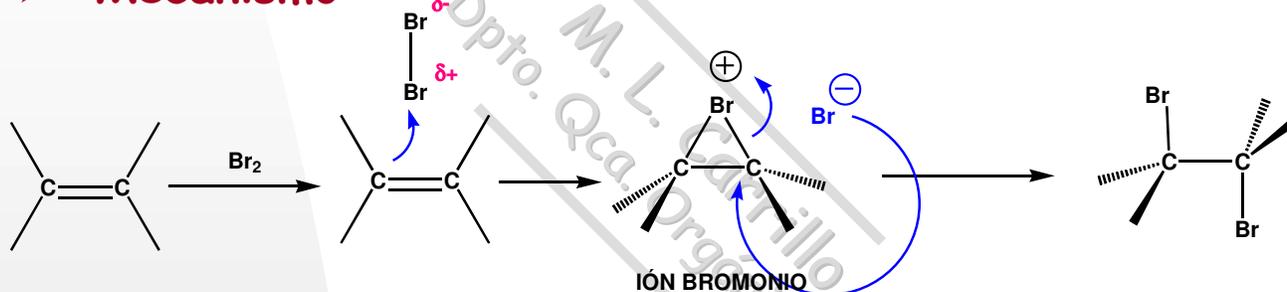


DISOLVENTE:
TEMPERATURA
AUSENCIA DE LUZ

CCl₄, cloroformo
Normalmente t.a.

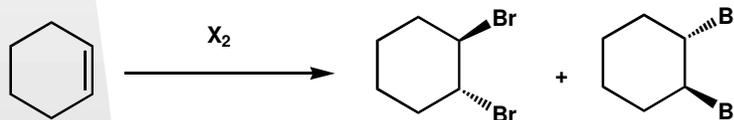
X₂: Electrófilo: X-X polarización momentánea $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$

Mecanismo



Adición *anti*

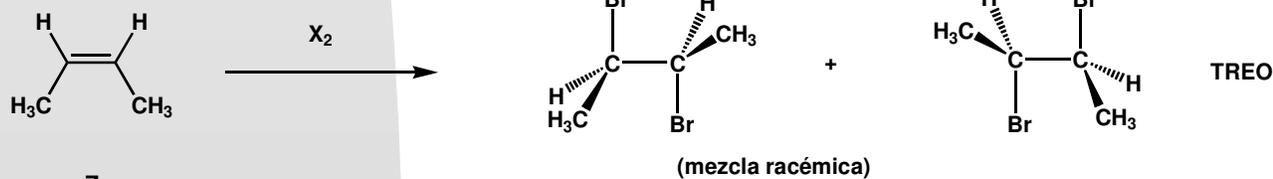
Reacción diastereoselectiva



(mezcla racémica)

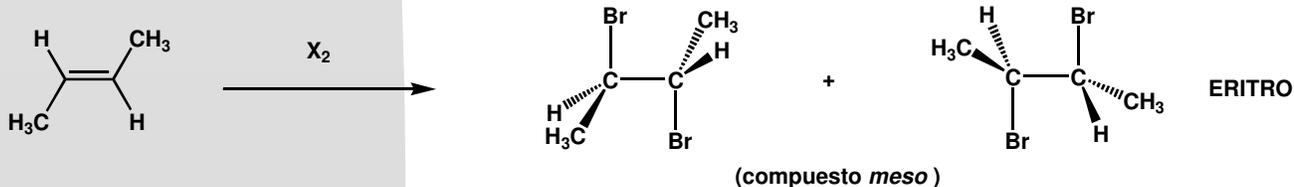
Reacción diastereoespecífica

E → *eritro*
Z → *treo*



TREO

(mezcla racémica)

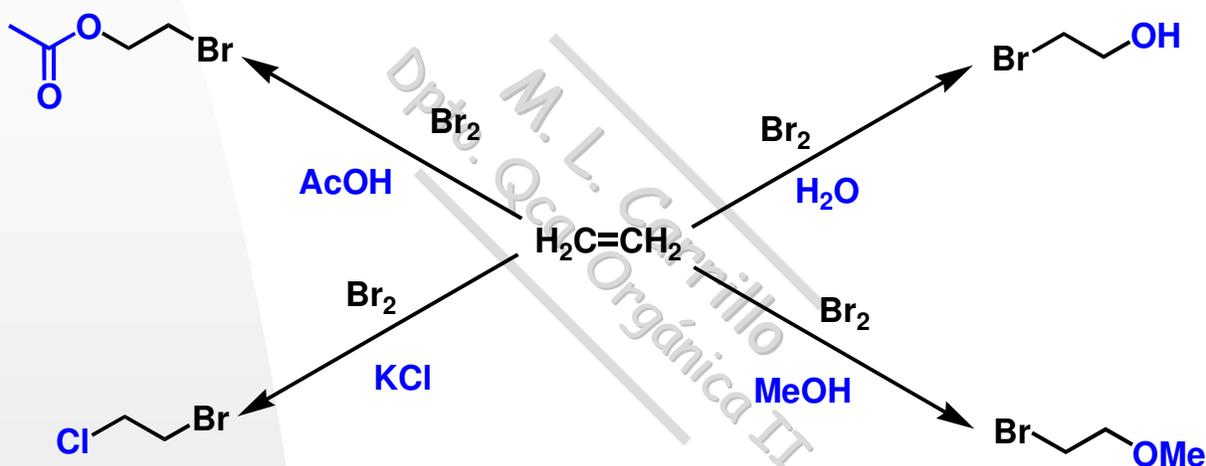
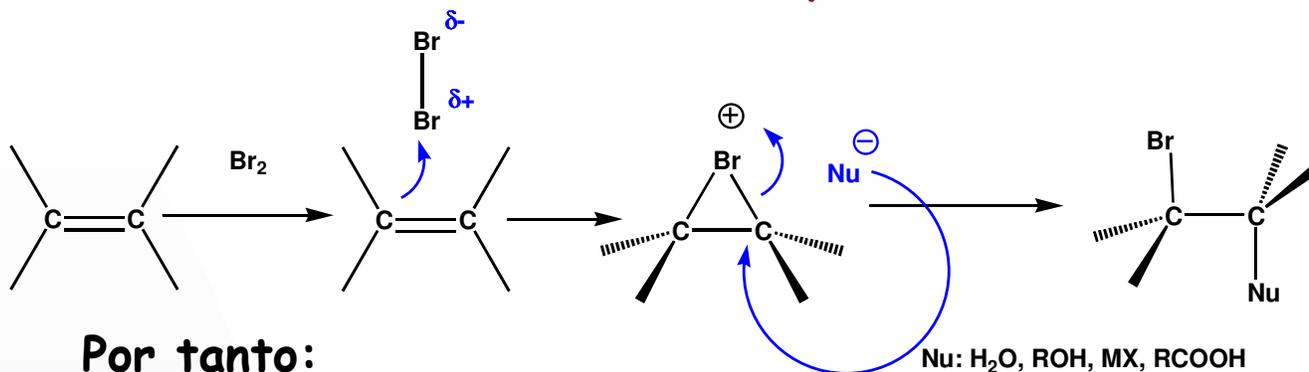


ERITRO

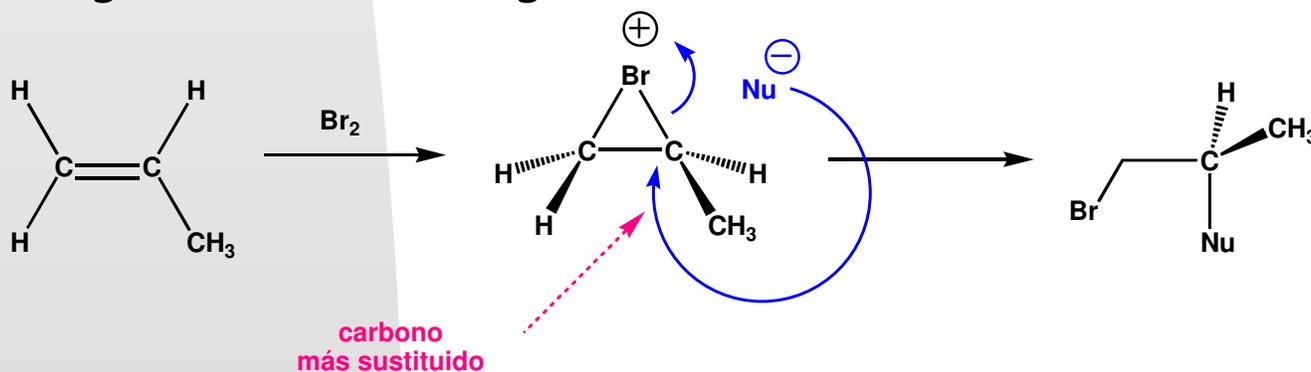
(compuesto *meso*)

Tema 7: Reactividad de alquenos

➤ Si en el medio de reacción hay un nucleófilo:



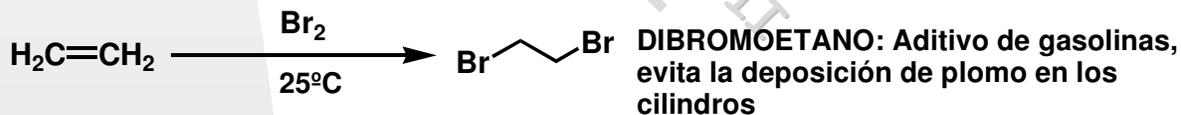
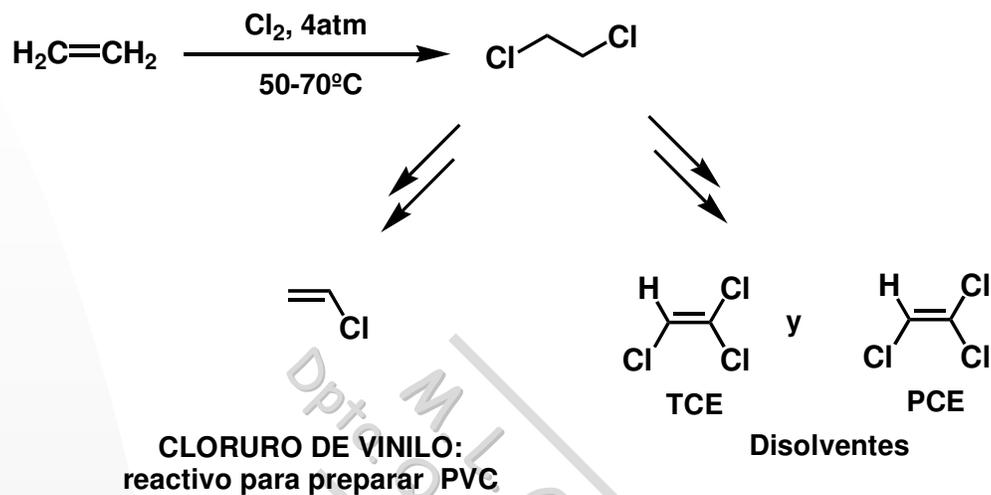
Regioselectividad: regla de Markovnikov



Regla de Markovnikov: “El nucleófilo ataca al carbono que mejor soporta la densidad de carga positiva (carbono más sustituido)”

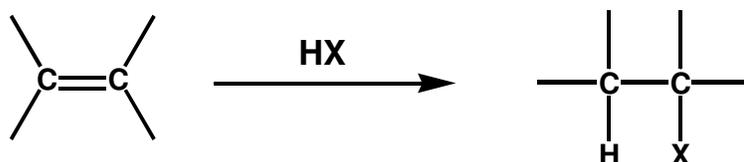
Tema 7: Reactividad de alquenos

➤ Halogenación de alquenos en la industria:



Tema 7: Reactividad de alquenos

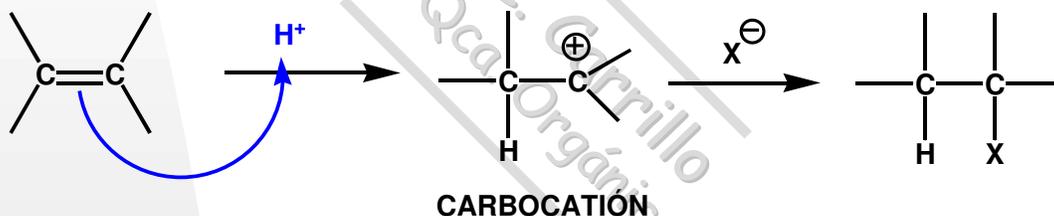
Adiciones electrófilas: Adición de haluros de hidrógeno



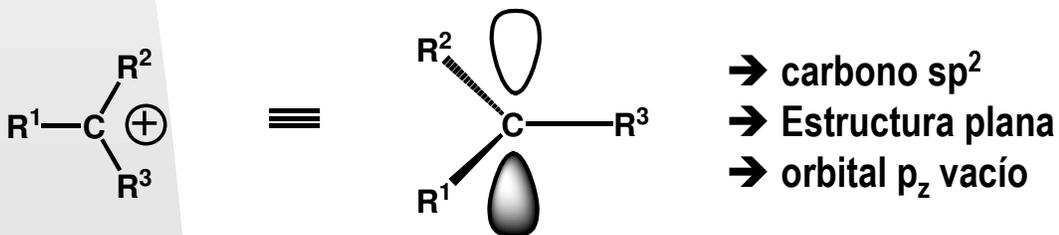
- HF no se usa casi nunca (muy corrosivo)
- HCl, HBr y HI muy utilizados

➤ Mecanismo

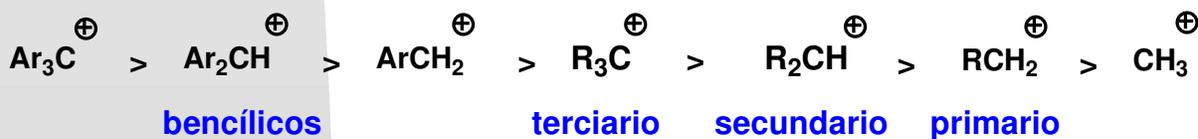
- La reacción ocurre a través de un intermedio iónico (carbocatión)



➤ Estructura de los carbocationes



ESTABILIDAD RELATIVA

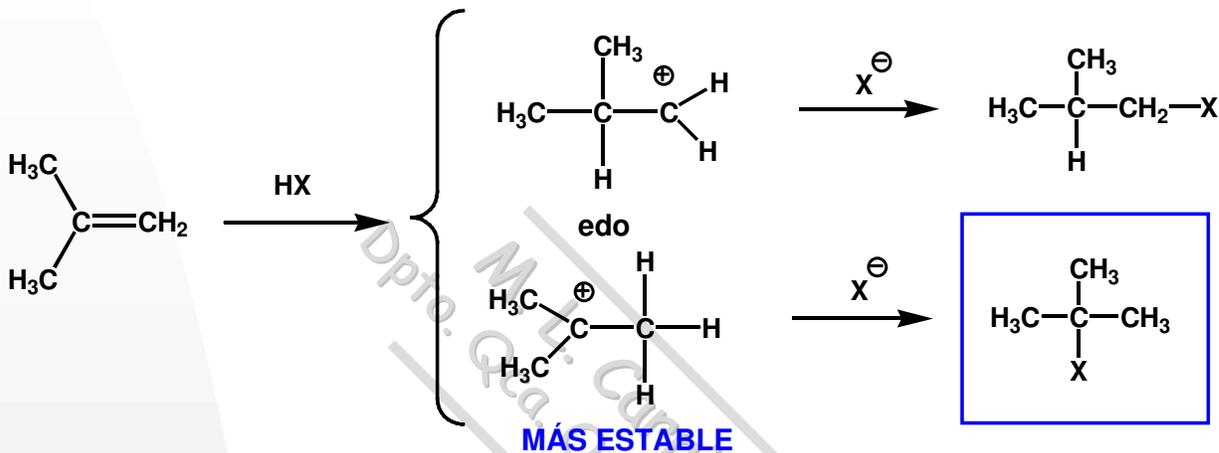


Tema 7: Reactividad de alquenos

➤ Selectividad de la reacción

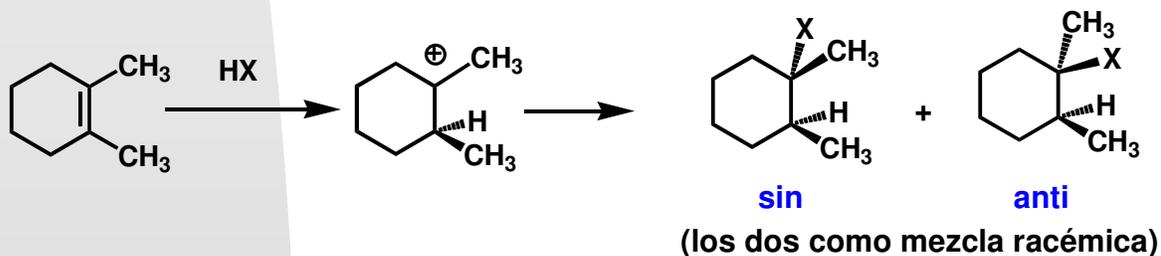
Regioselectividad de la reacción

Regla de Markovnikov



Los carbocationes son planos

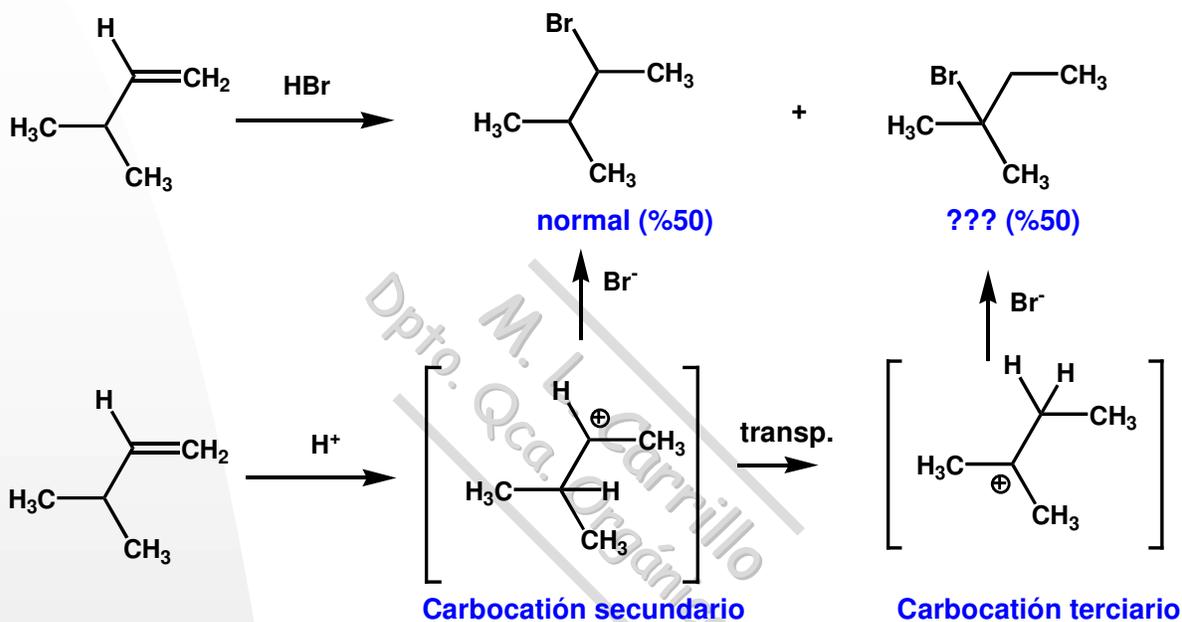
La reacción no es diastereoselectiva



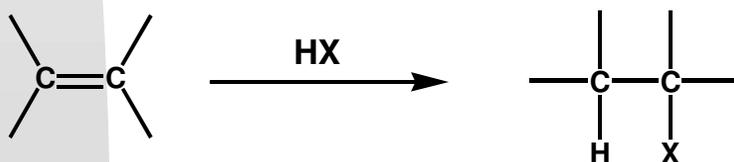
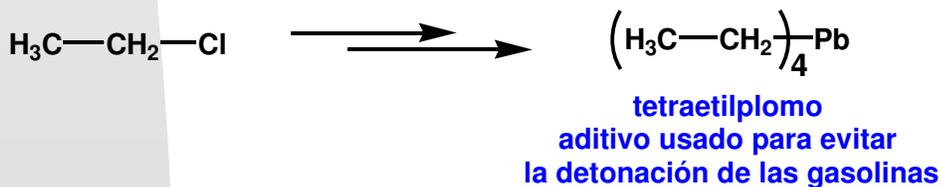
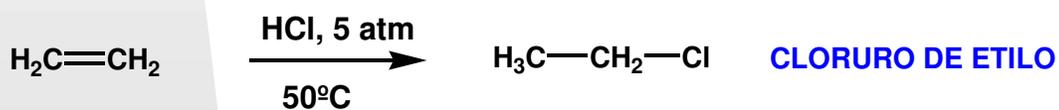
Tema 7: Reactividad de alquenos

➤ Reacciones paralelas de carbocationes: Transposición

Reacción de Transposición: un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo se desplaza con su par de electrones al carbono catiónico quedando en su lugar la carga positiva.

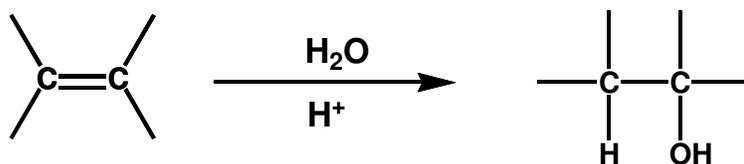


➤ Adición de haluros de hidrógeno en la industria



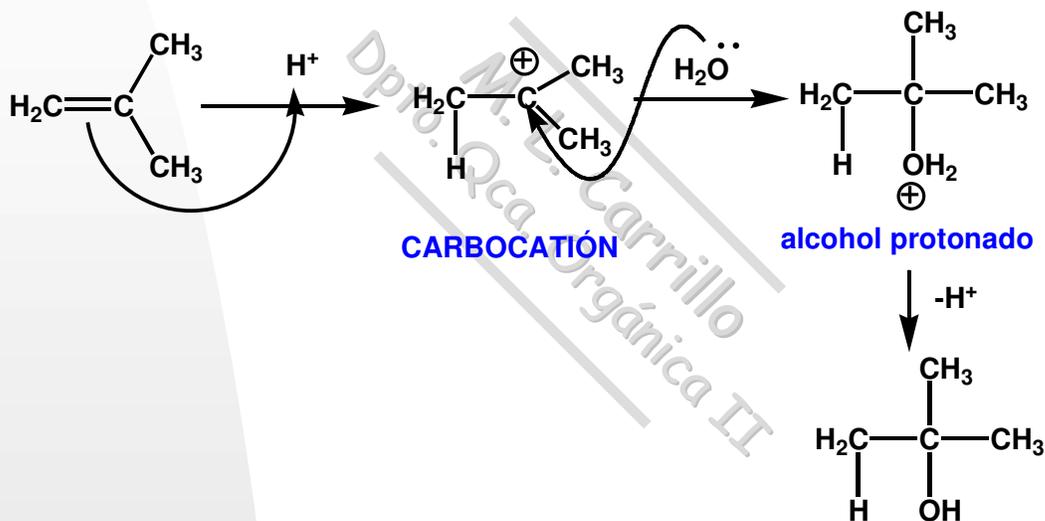
Tema 7: Reactividad de alquenos

Adiciones electrófilas: Hidratación



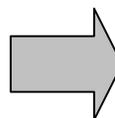
- Ácido mineral como catalizador (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ...)
- Se utilizan codisolventes: Et_2O , CCl_4 ...

➤ Mecanismo



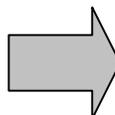
➤ Selectividad de la reacción

Reacción regioselectiva



Regla de Markovnikov

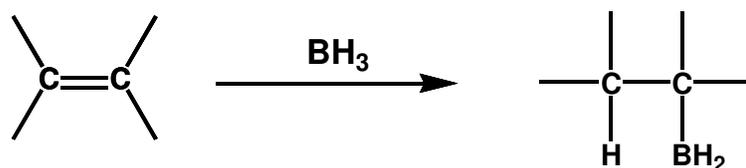
Los carbocationes son planos



La reacción no se diastereoselectiva

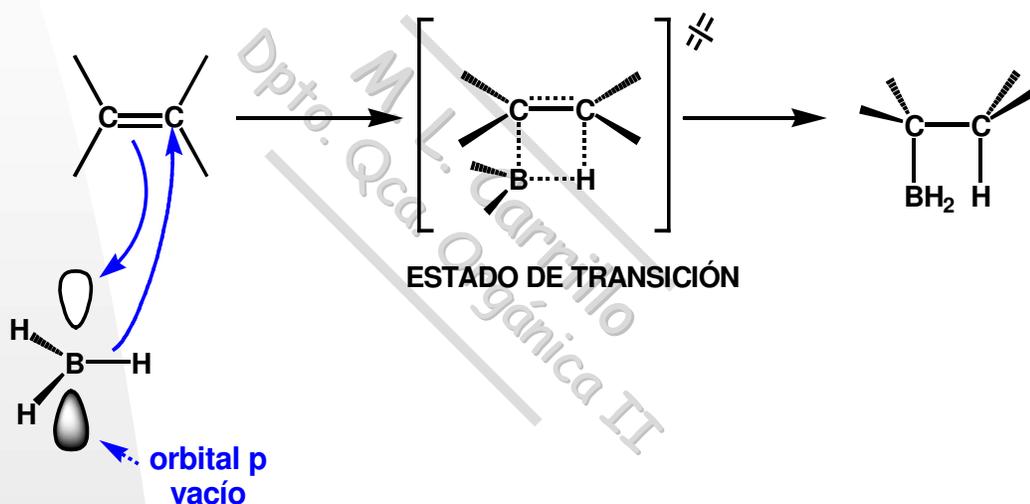
Tema 7: Reactividad de alquenos

Adiciones electrófilas: Hidroboración



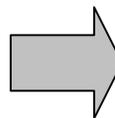
→ El BH_3 es electrófilo (el átomo de B tiene vacío el orbital p y le faltan dos electrones para completar el octeto)

➤ Mecanismo



➤ Selectividad de la reacción

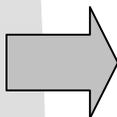
Reacción regioselectiva



Anti-Markovnikov

El átomo de boro se une al carbono menos sustituido (por impedimento estérico). Por tanto, el H al más sustituido (anti-Markovnikov).

Adición *sin*

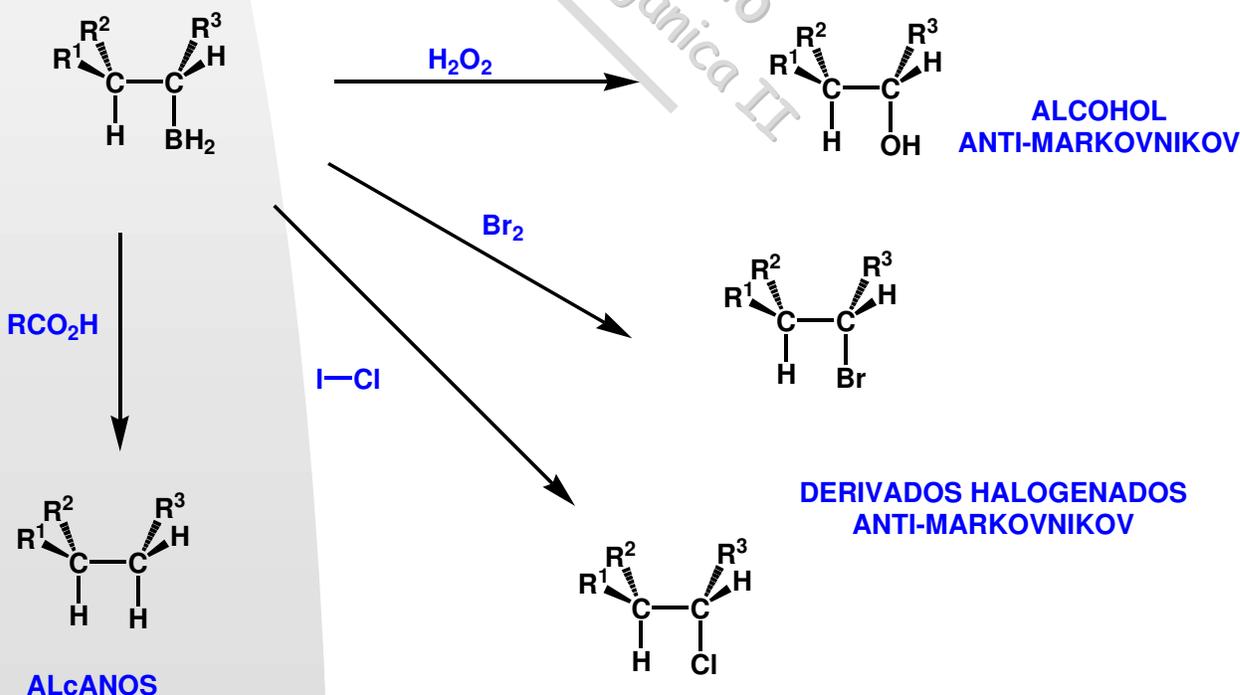


Reacción diastereoselectiva

Adiciones electrófilas: Hidroboración

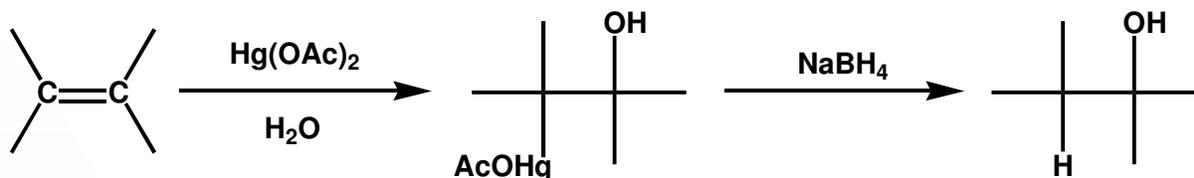
➤ Transformaciones de los organoboranos

- ➔ **Oxidación:** se obtienen alcoholes (anti-Markovnikov). La configuración del carbono que contiene el boro no cambia, (*retención de configuración*)
- ➔ **Halogenación:** se obtienen derivados halogenados anti-Markovnikov, con retención de configuración.
- ➔ **Protonólisis:** es una alternativa a la hidrogenación catalítica. Puede utilizarse para obtener derivados deuterados. Con retención de configuración.

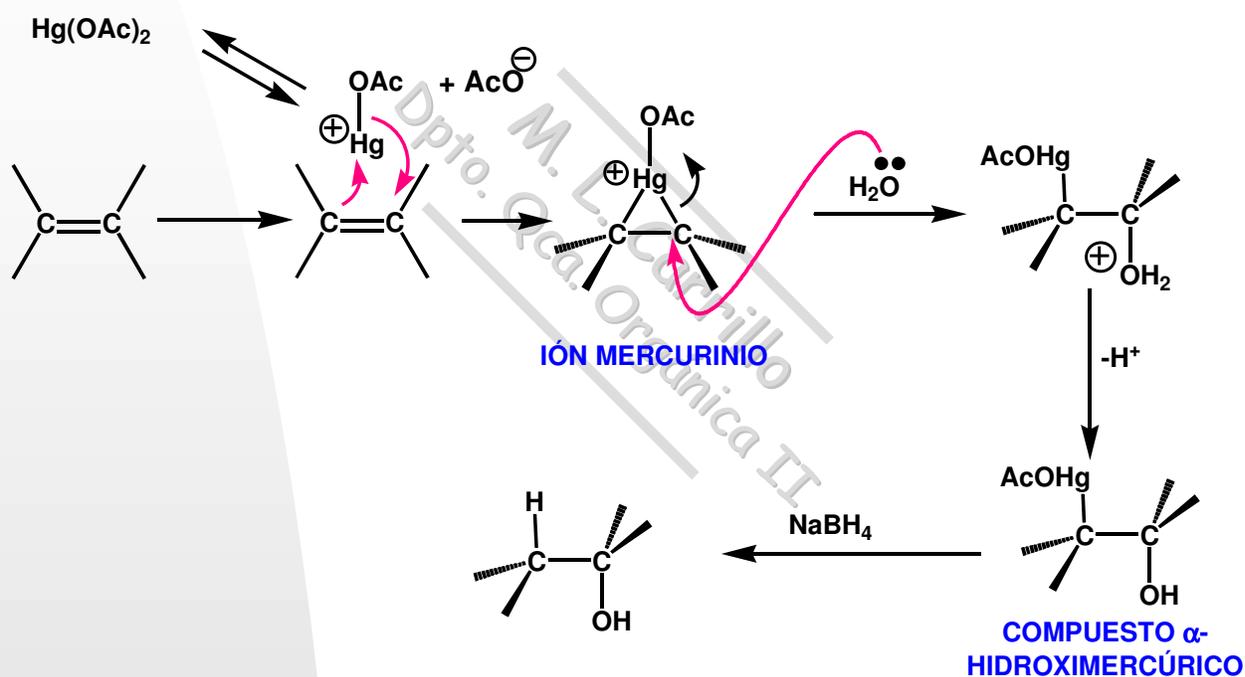


Tema 7: Reactividad de alquenos

Adiciones electrófilas: Oximercuriación-demercuriación



➤ Mecanismo



➤ Selectividad de la reacción

Regioselectividad de la reacción

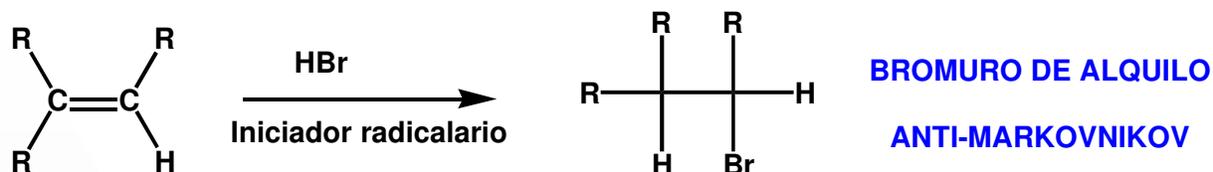
Markovnikov

Hg/H_2O
Adición *anti*

Reacción diastereoselectiva

Tema 7: Reactividad de alquenos

Adiciones radicalarias: Adición de HBr



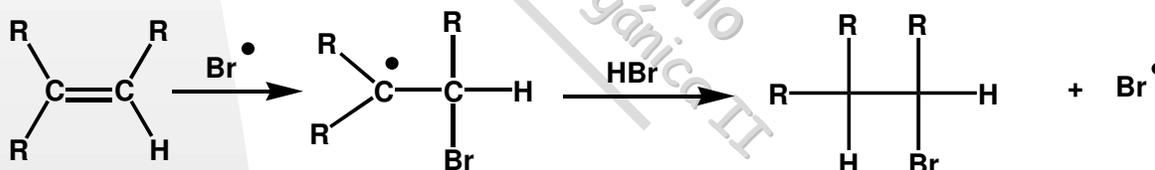
Comparando con la adición electrófila de HBr: Regioselectividad contraria

➤ Mecanismo

1. **Iniciación:** El HBr forma el Br^\bullet promovido por el iniciador radicalario



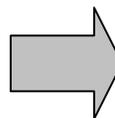
2. Propagación



3. **Terminación:** Los radicales se combinan entre ellos.

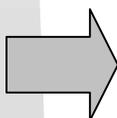
➤ Selectividad

Reacción regioselectiva



Anti-Markovnikov

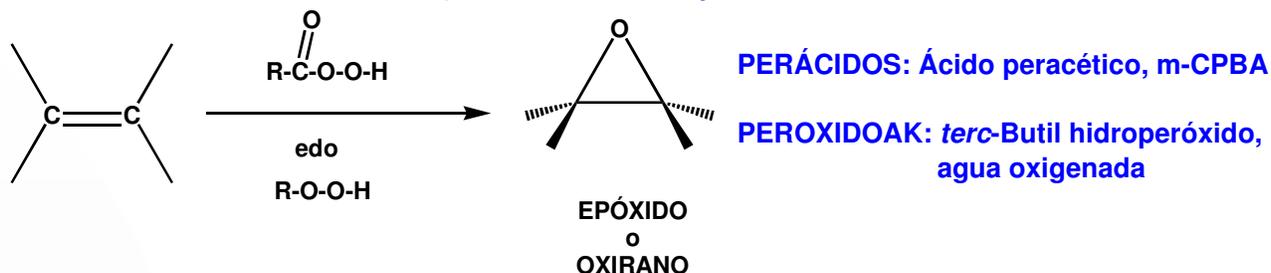
Adición



No es diastereoselectiva

Tema 7: Reactividad de alquenos

Oxidación de alquenos: Epoxidación

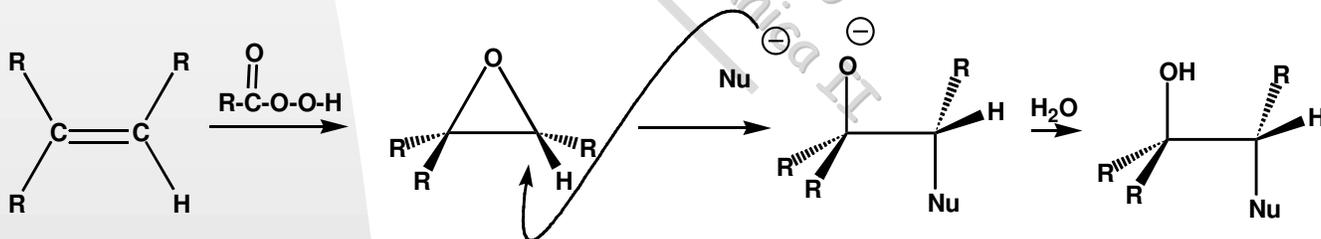


➤ Mecanismo: Polar(A_E)

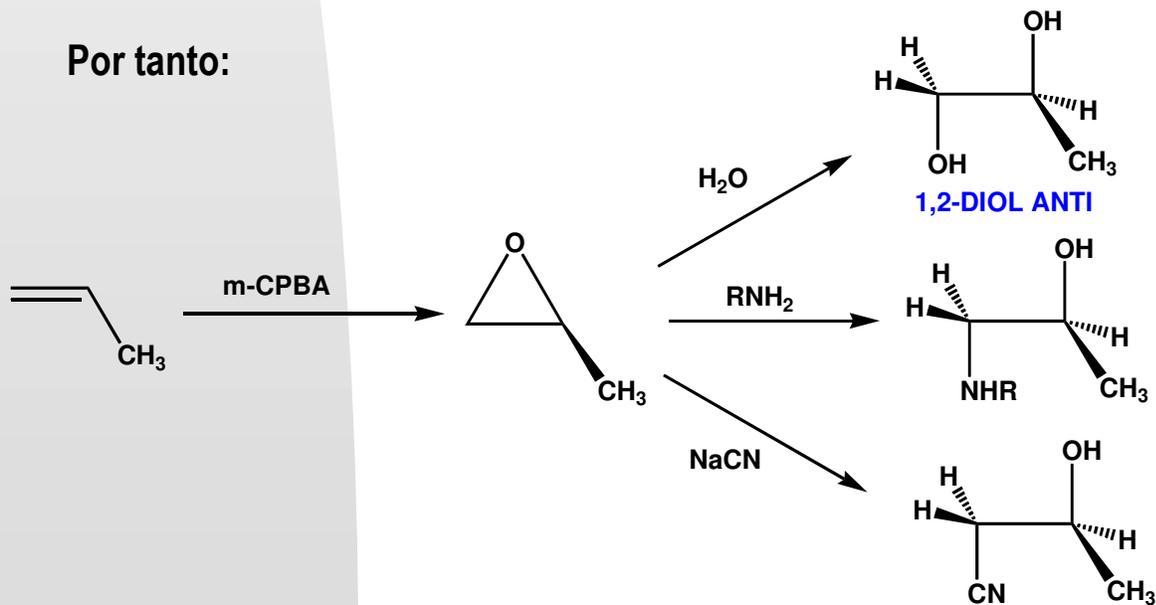


➤ Utilidad de los epóxidos

Los epóxidos se abren con nucleófilos (por la tensión angular). La reacción es regioselectiva y diastereoselectiva.



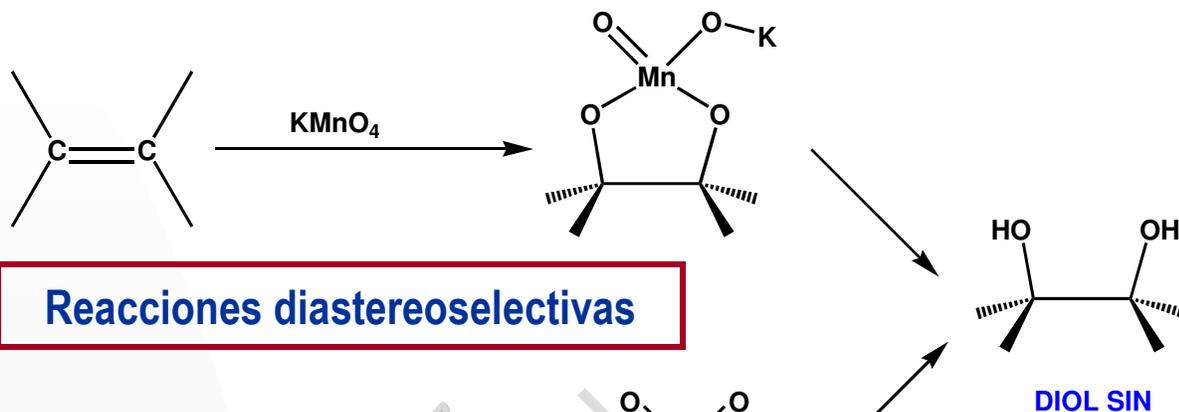
Por tanto:



Tema 7: Reactividad de alquenos

Oxidación de alquenos: Dihidroxilación

KMnO_4 y OsO_4 promueven al dihidroxilación de alquenos

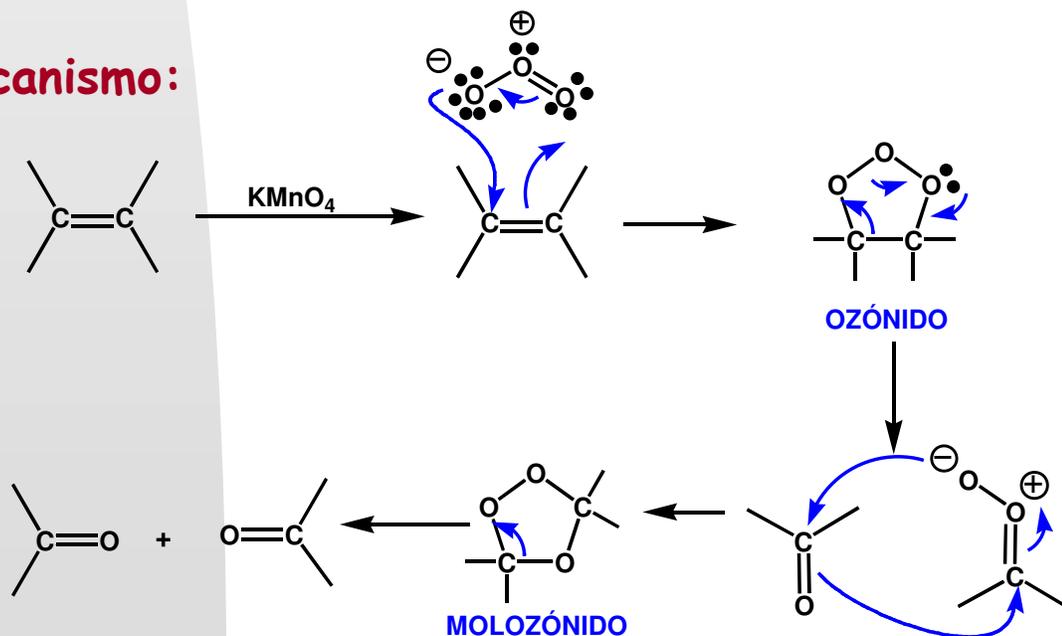


Oxidación de alquenos: Ozonólisis

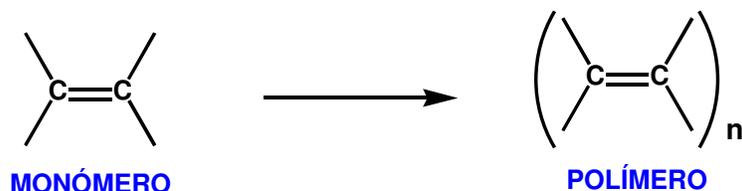
El ozono rompe alquenos de modo oxidativo



➤ Mecanismo:



Polimerización de alquenos



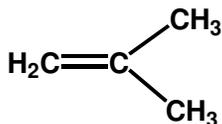
Tres tipos de polimerización (según el mecanismo):

- **Radicalaria:** se forma un radical y este reacciona con el alqueno para dar otro radical. El proceso se repite una y otra vez. Se da con alquenos de bajo peso molecular.
- **Aniónica.** (polar). Se forma un anión y éste reacciona con el alqueno para dar otro anión. El proceso se repite una y otra vez. Se da con alquenos que poseen grupos electroattractores.



ACRILONITRILO

- **Catiónica.** (polar). Se forma un catión y éste reacciona con el alqueno para dar otro catión. El proceso se repite una y otra vez. Se da con alquenos que poseen grupos electrodonadores.



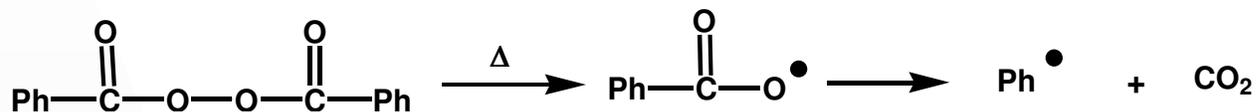
ISOBUTILENO

Tema 7: Reactividad de alquenos

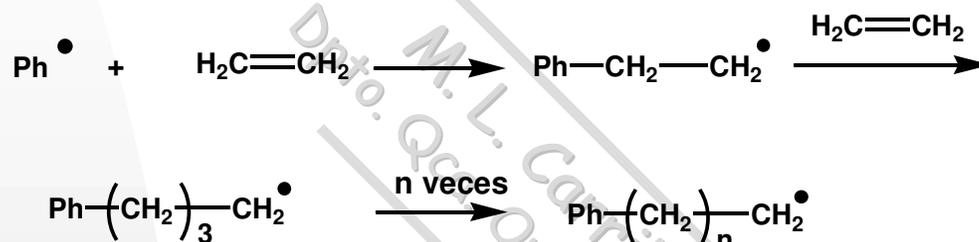
➤ Polimerización radicalaria

Iniciador radicalario: el más utilizado el peróxido de benzoilo

1. Iniciación



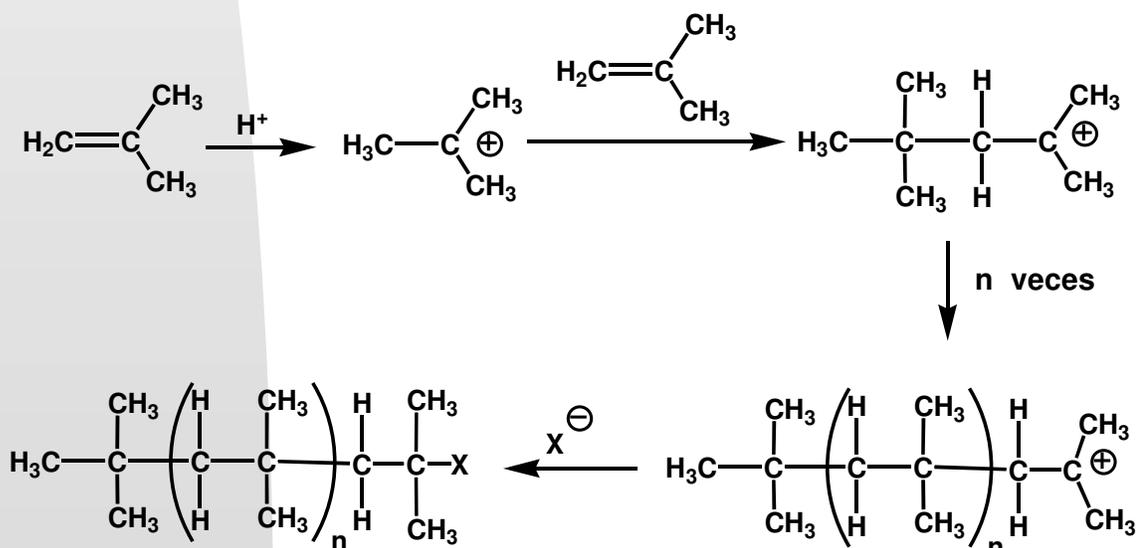
2. Propagación



3. Terminación

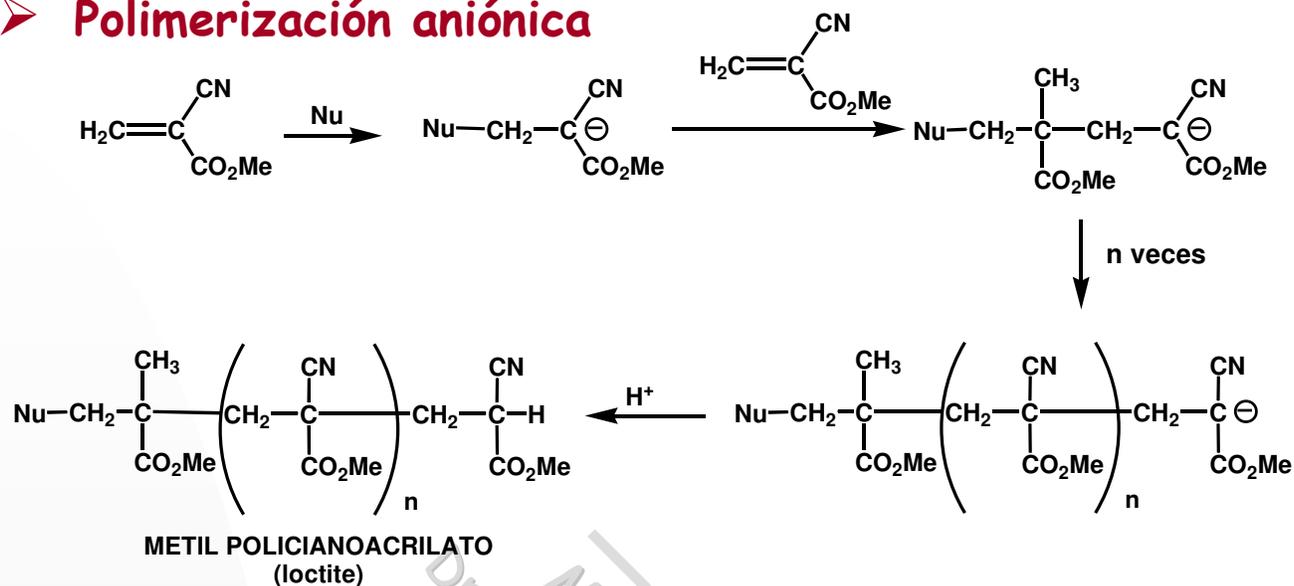


➤ Polimerización catiónica



Tema 7: Reactividad de alquenos

➤ Polimerización aniónica



➤ La Polimerización en la industria

Monómero	Tipo de polimerización	Polímero
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Radicalaria (Reactivo Titanio: Ziegler-Natta)	Polietileno
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$	Radicalaria	PVC
$\text{F}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$ $\text{F} \quad \text{F}$	Radicalaria	Teflon
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CN} \end{array}$	Aniónica	Orlon (tejidos)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Aniónica	Nylon
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	Aniónica	Plexiglas
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Catiónica	Poliisobutileno (caucho sintético)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Ph} \end{array}$	Radicalaria	Poliestireno
$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$	Radicalaria	Neopreno