

## Tema 8

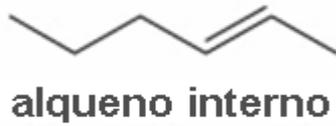
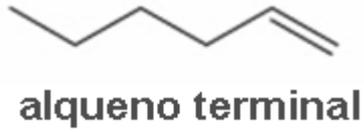
# Alquenos

Generalidades. Estereoisomería. Propiedades físicas y reactividad química. Métodos de obtención. Hidrogenación: estabilidad relativa de los alquenos. Reacciones de adición electrófila: mecanismo y orientación. Adición de haluros de hidrógeno. Reacciones de hidratación. Reacciones de solvomercuriación. Reacciones de hidroboración.. Adición de halógenos: mecanismo y estereoquímica. Formación de halohidrinas. Dihidroxilación de alquenos (mecanismos y estereoquímica). Ozonolisis. Adición de carbenos.

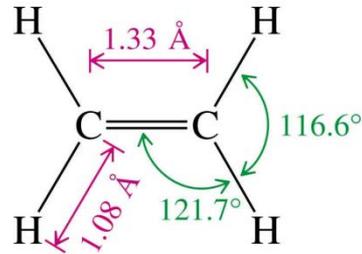




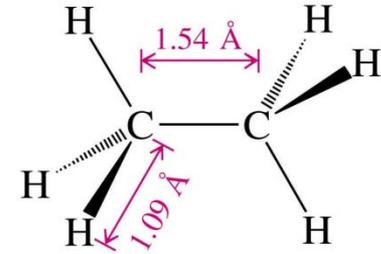
# Generalidades



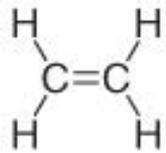
cicloalqueno



etileno



etano



etileno

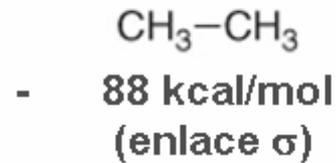
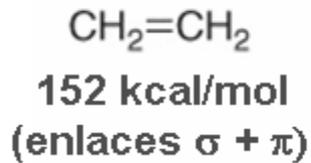
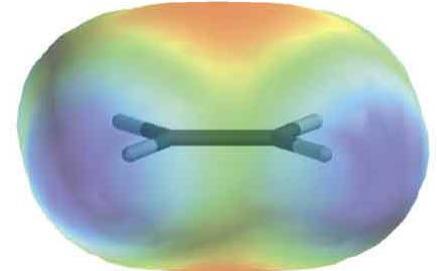


hibridación  $sp^2$



enlace  $\pi$

enlace  $\sigma$

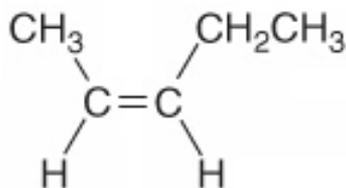


= 64 kcal/mol

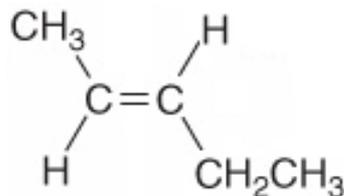
sólo enlace  $\pi$



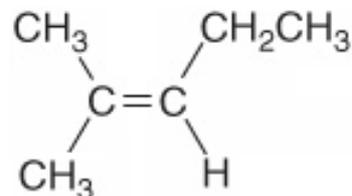
## Isomería *cis-trans* (geométrica)



*cis*-2-penteno



*trans*-2-penteno



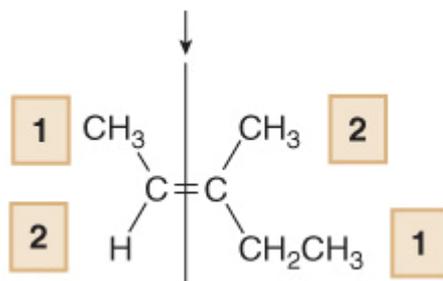
2-metil-2-penteno  
¿*cis*? ¿*trans*?

- Los isómeros ***cis*** y ***trans*** son estereoisómeros ya que tienen la misma constitución, pero diferente **configuración**
- Las diferentes orientaciones que pueden adoptar los átomos de una molécula en el espacio y que no son interconvertibles por giro alrededor de un enlace se denominan configuraciones
- Se trata de diastereómeros, ya que son estereoisómeros que no son imagen especular

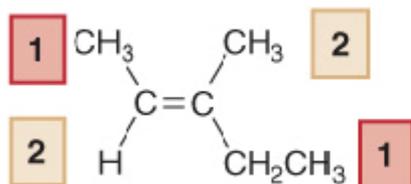


# Nomenclatura Z-E

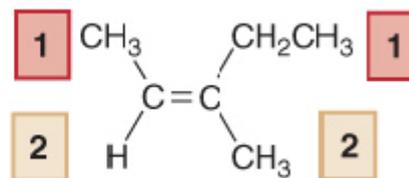
- Primero se asigna la prioridad a los grupos unidos a los carbonos del doble enlace usando las reglas de **Cahn-Ingold-Prelog**
- Se divide el doble enlace por la mitad y se asignan las prioridades a los grupos unidos a cada carbono olefínico por separado



- Si el alqueno presenta los grupos de mayor prioridad hacia el **mismo lado**, se denomina **Z** (por *zusammen*)
- Si los grupos de mayor prioridad están en **lados opuestos**, se denomina **E** (por *entgegen*)



(E)-3-metil-2-penteno

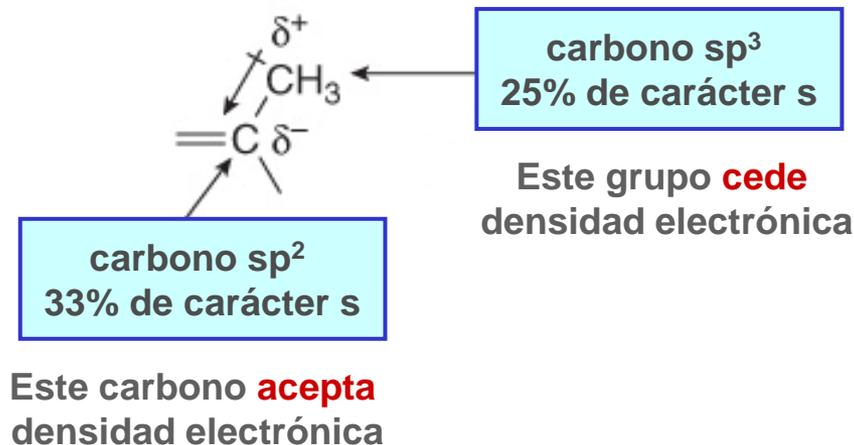


(Z)-3-metil-2-penteno

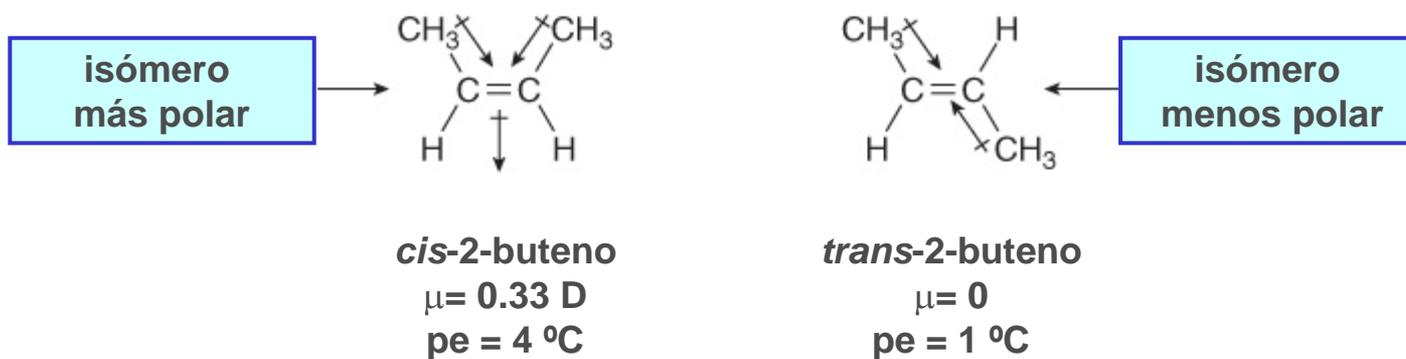


# Propiedades físicas

- La mayoría de las propiedades físicas de los alquenos son similares a las de los alcanos de peso molecular comparable
- Sus puntos de fusión o de ebullición suelen ser bajos y se hacen mayores a medida aumenta la masa molecular
- El aumento del número de ramificaciones incrementa la volatilidad y disminuye el punto de ebullición
- Los alquenos son solubles en disolventes orgánicos apolares e insolubles en agua
- Los alquenos son ligeramente más polares que los alcanos, aunque sus momentos dipolares son muy pequeños

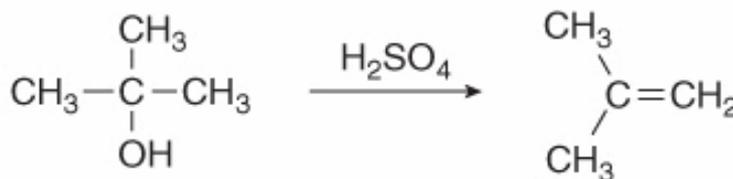
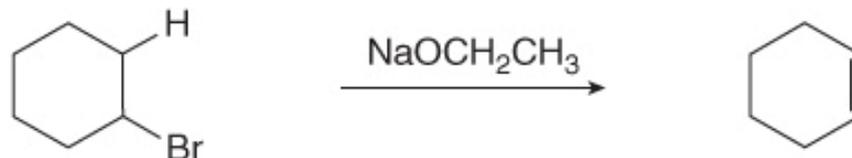


- Los isómeros *cis* y *trans* tienen distintas propiedades físicas

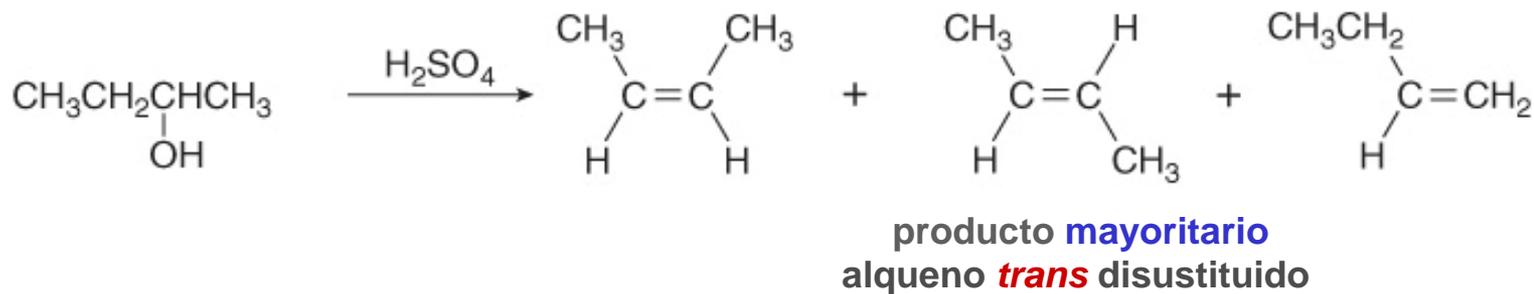
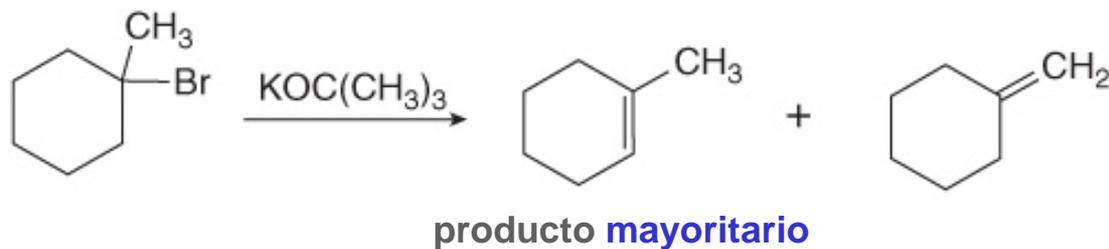


## Obtención de alquenos

- Los alquenos se pueden preparar a partir de haluros de alquilo o de alcoholes mediante reacciones de eliminación



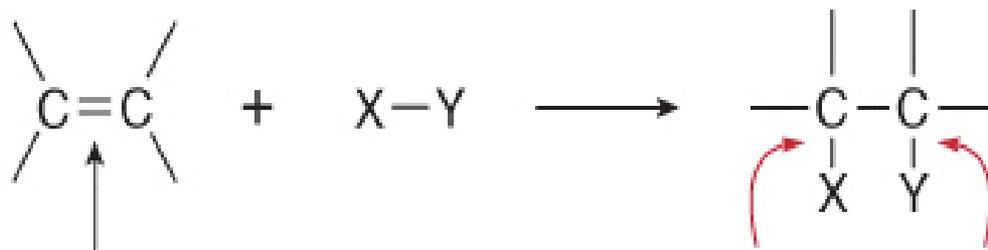
- Estas reacciones de eliminación son estereoselectivas y regioselectivas, normalmente se forma el alqueno más estable como producto mayoritario



# Reactividad química

- La reacción más característica de los alquenos es la de **adición**

## Reacción de adición



se rompe este enlace  $\pi$

se forman dos enlaces  $\sigma$

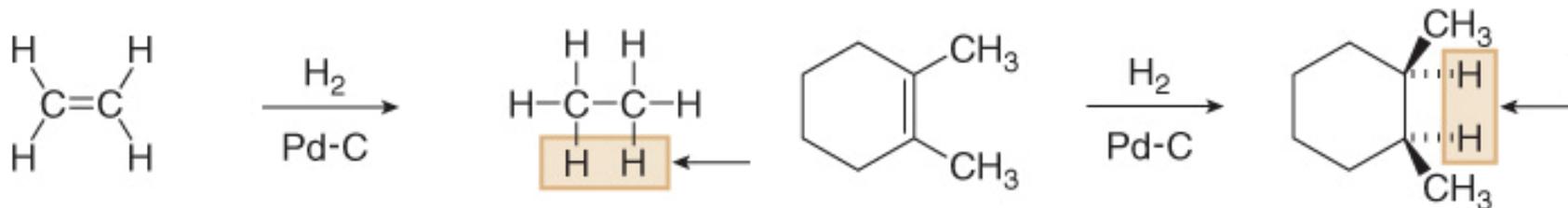


# Hidrogenación

- Ocurre sólo en presencia de un catalizador metálico, por eso se llama hidrogenación catalítica. El catalizador metálico contiene normalmente Pd, Pt, o Ni, adsorbidos sobre un sólido inerte, como carbón

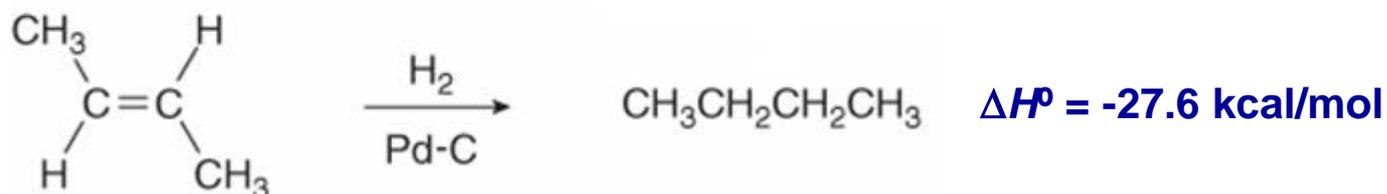
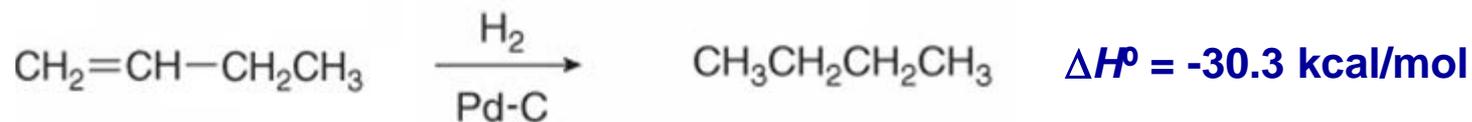


- Los dos átomos de hidrógeno adicionan al doble enlace por la misma cara (adición *sin*)



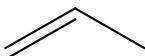


# Hidrogenación: estabilidad relativa de los alquenos

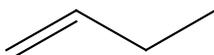


- Cuanto **más** sustituido está un doble enlace **más** estable suele ser:

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 < \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} < \text{R}-\text{CH}=\text{CR}_2 < \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$   
etileno < monosustituido < disustituido < trisustituido < tetrasustituido



$$\Delta H = -29,9 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -30,1 \text{ kcal/mol}$$

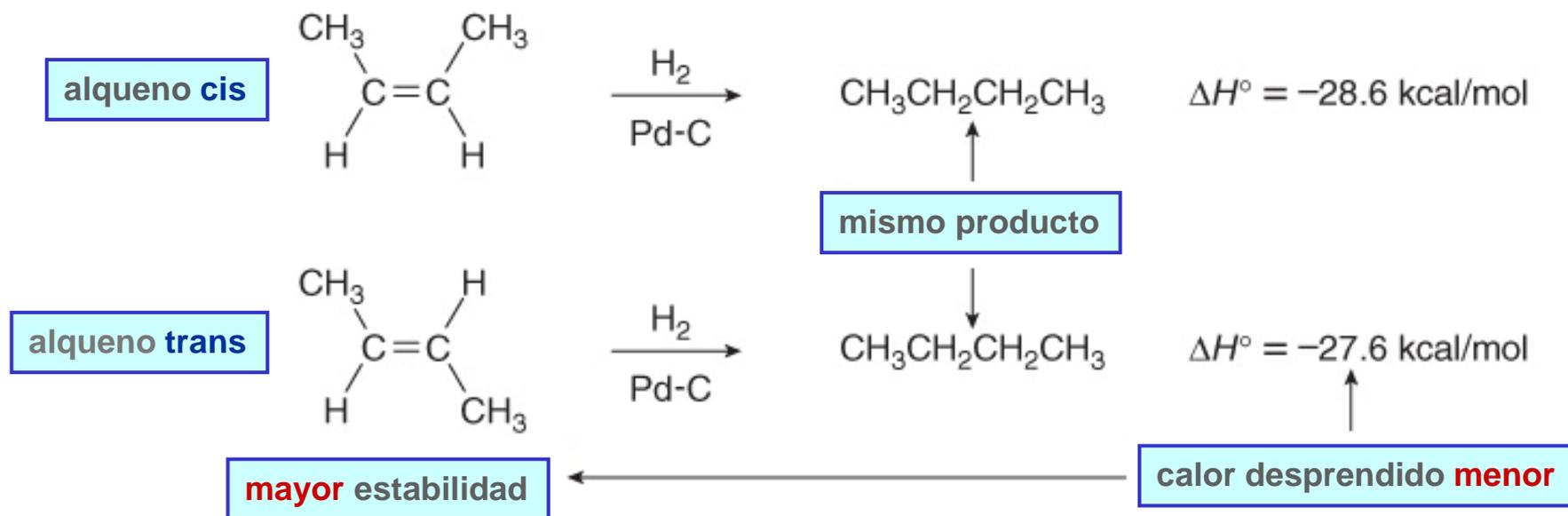


$$\Delta H = -30,2 \text{ kcal/mol}$$

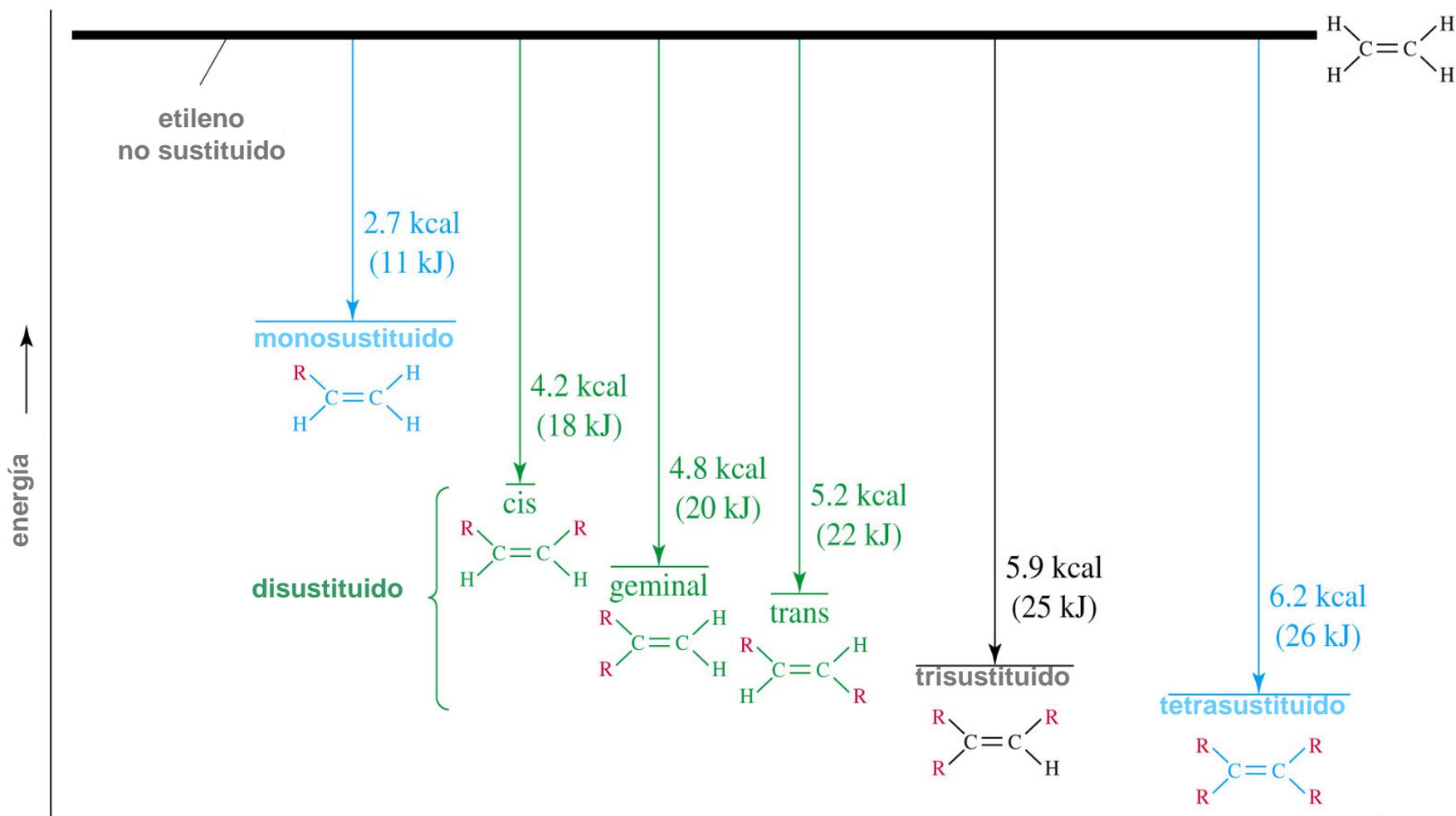


## Diferencias de energía en isómeros *cis-trans*

- Los isómeros *trans* son generalmente **más estables** que los correspondientes isómeros *cis*



# Hidrogenación: estabilidad relativa de los alquenos

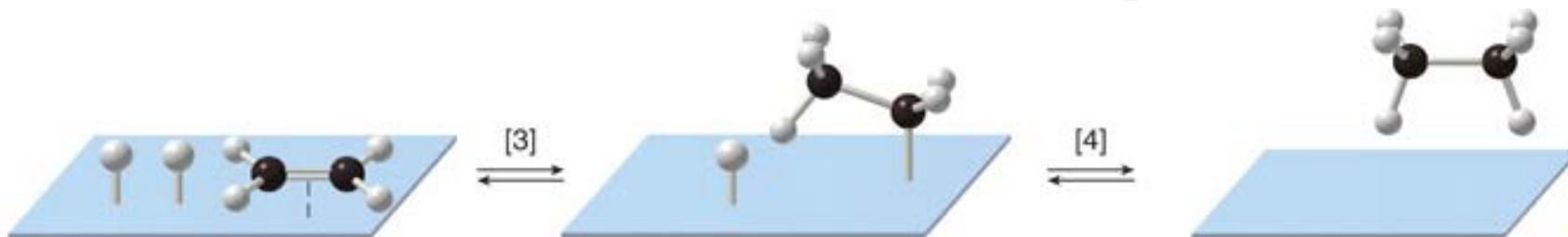


# Mecanismo de la hidrogenación catalítica de alquenos

**Etapas [1] y [2]:** complejación del  $H_2$  y del alqueno al catalizador



**Etapas [3] y [4]:** adición secuencial de los átomos del  $H_2$

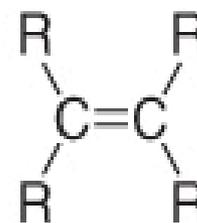
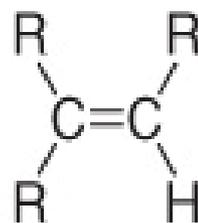
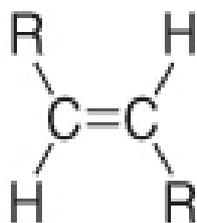
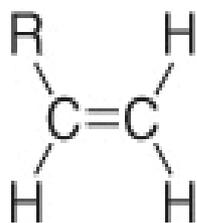


- Aunque los dos hidrógenos no se transfieren de modo simultáneo, ambos se añaden por la misma cara del doble enlace (adición *sin*)



- Los dobles enlaces menos impedidos se complejan más rápidamente a la superficie del metal y como resultado aumenta la velocidad de la reacción

← incremento de la velocidad de hidrogenación



más reactivo

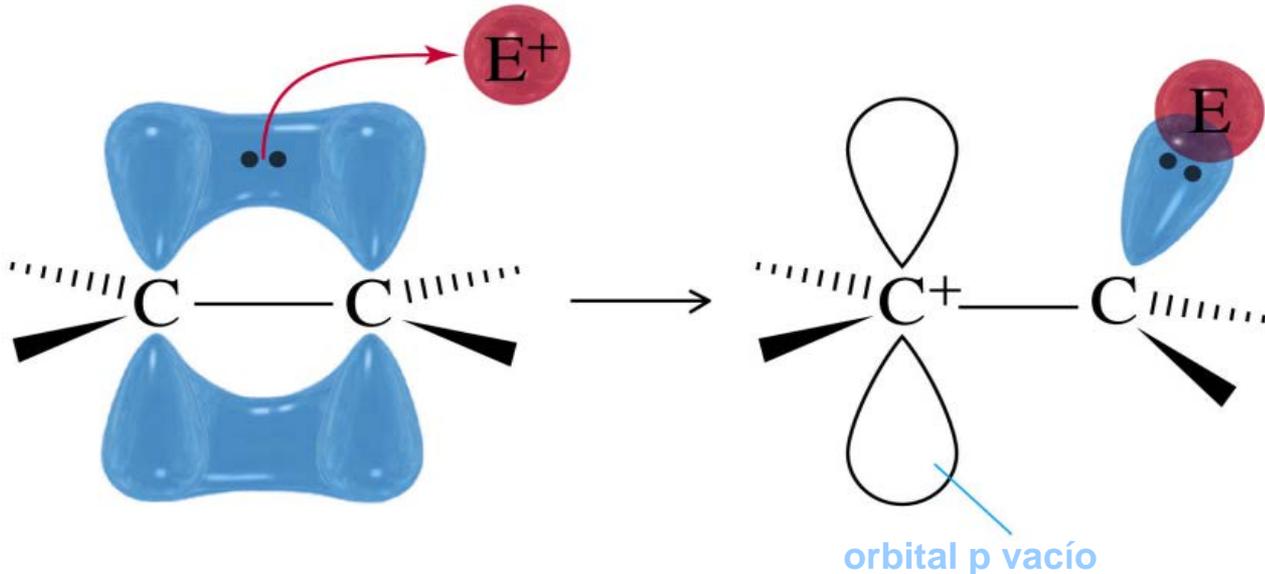
menos reactivo

→ incremento del número de sustituyentes



# Reacciones de adición electrófila: mecanismo y orientación

- Los electrófilos, especies con deficiencia electrónica, tienen una gran afinidad por los electrones del enlace  $\pi$  y pueden atraerlos para formar un nuevo enlace  $\sigma$  generando un carbocatión



# Mecanismo de la adición electrófila

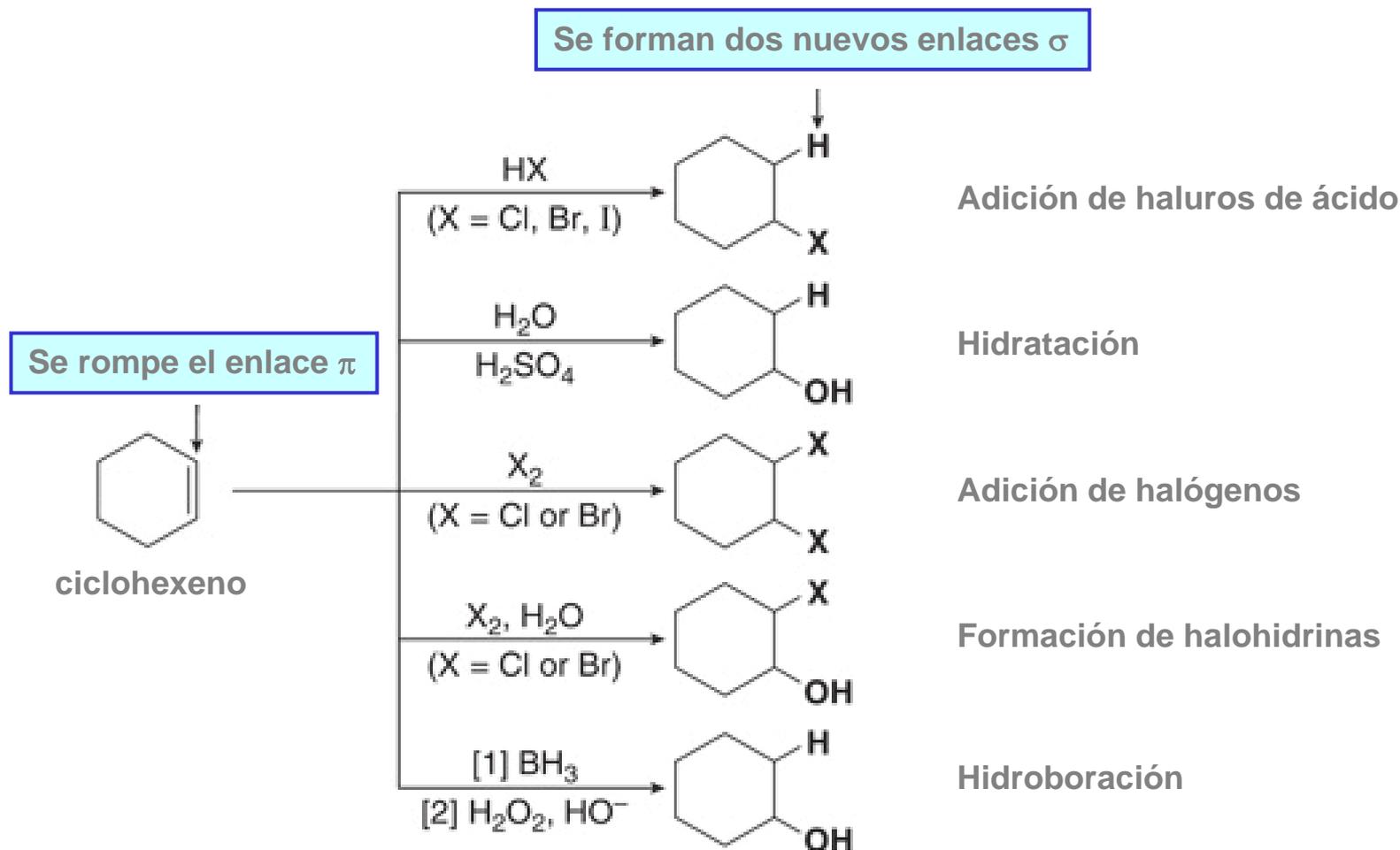
**Etapa [1]:** el ataque del enlace  $\pi$  a un electrófilo para formar un carbocatión



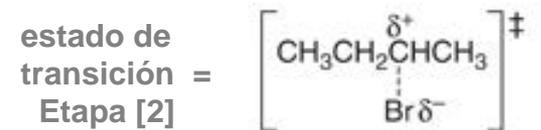
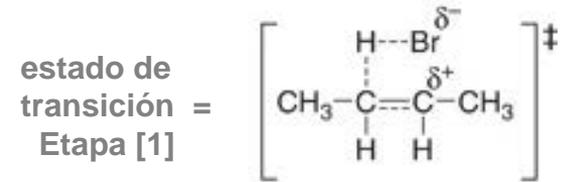
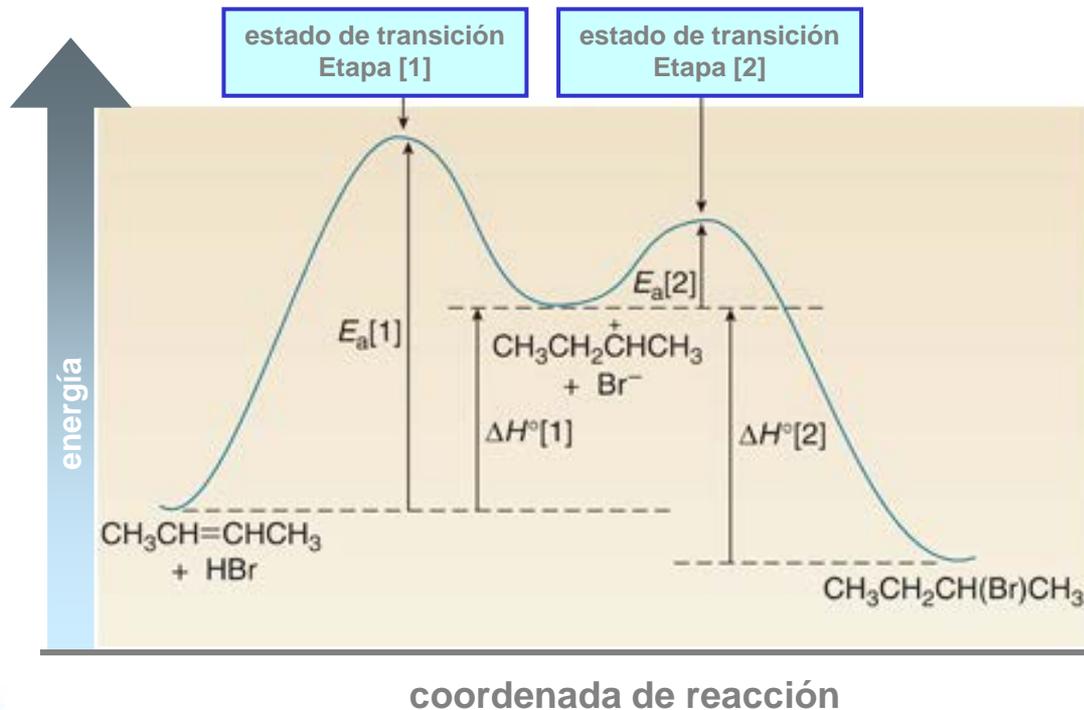
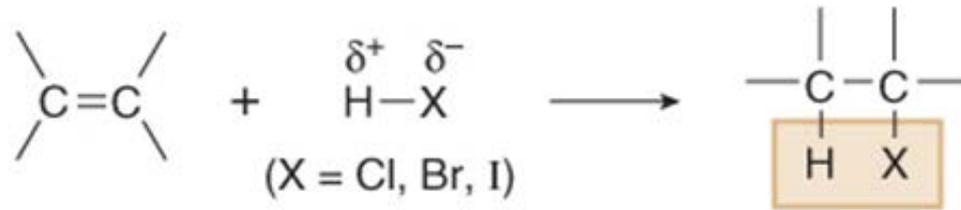
**Etapa [2]:** el ataque de un nucleófilo al carbocatión da lugar a los productos de adición



# Algunos tipos de reacciones de adición electrófila a alquenos

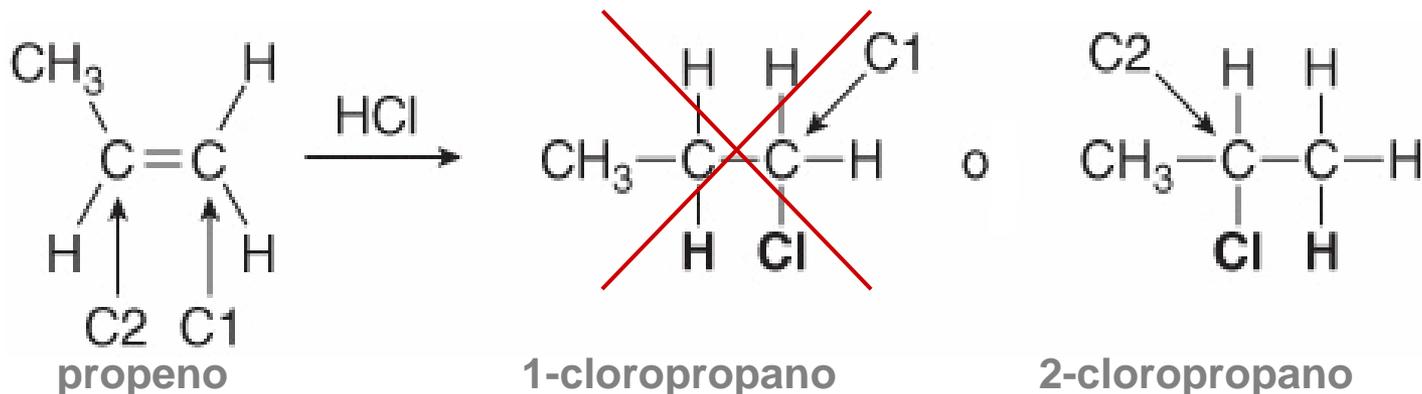


# Adición de haluros de hidrógeno a alquenos



## Orientación de la adición electrófila

Aunque en la adición electrófila de HX a un alqueno no simétrico se podrían formar dos isómeros, en la práctica sólo se forma uno (**reacción regioselectiva**)



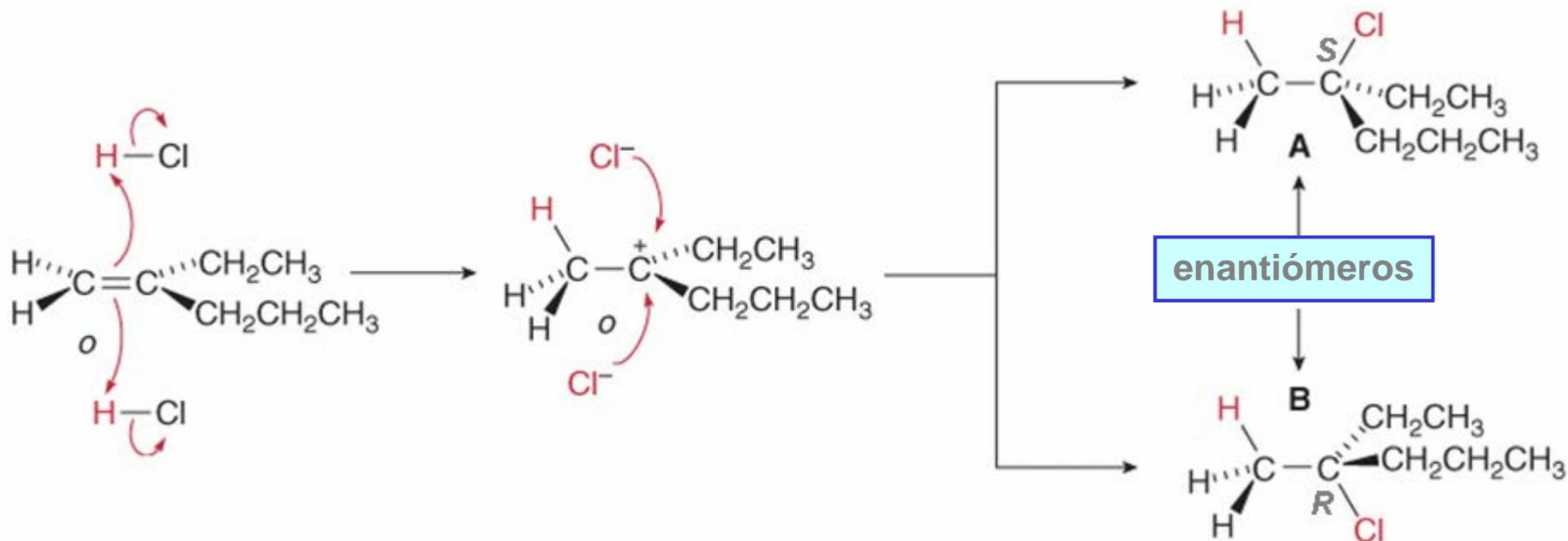
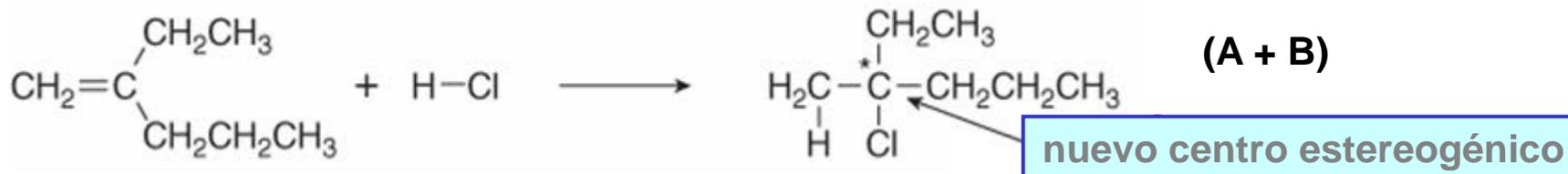
**Regla de Markovnikov:** la adición de un ácido prótico (ácido de Brønsted) al doble enlace de un alqueno da lugar a un producto con el protón del ácido enlazado al átomo de carbono que tenga el mayor número de átomos de hidrógeno

**Regla de Markovnikov (ampliada):** en una adición electrofílica a un alqueno, el electrófilo se añade de forma que genere el intermedio más estable



# Estereoquímica de la reacción de hidrohalogenación

Ejemplo de una reacción en la que se genera un centro estereogénico nuevo

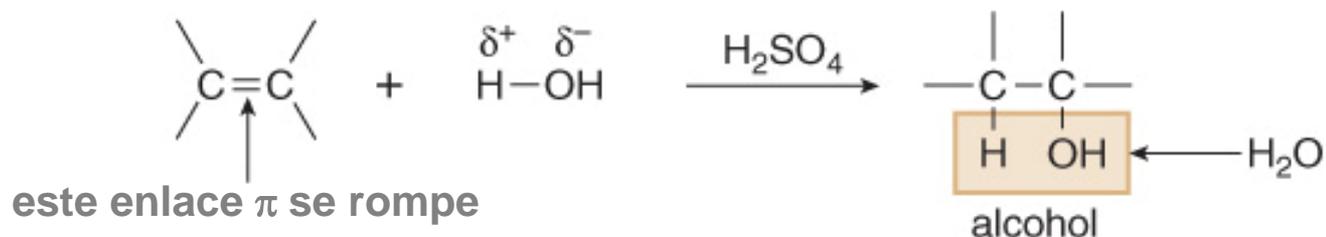


mezcla racémica

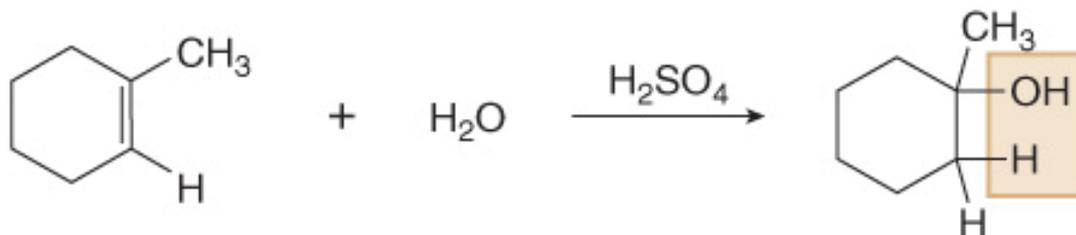
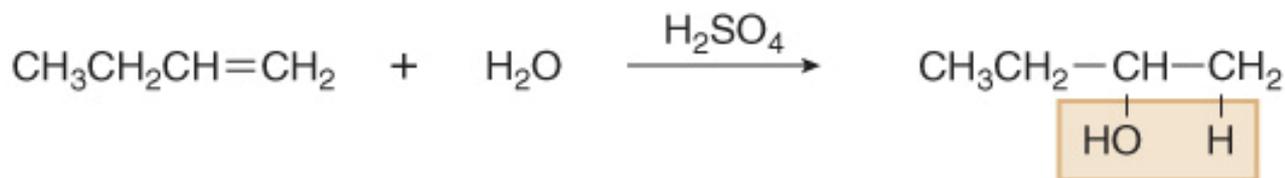


# Hidratación: adición electrófila de agua

Una reacción de hidratación es la adición de agua a un alqueno para formar un alcohol.



Ejemplos:



# Resumen: Adición electrófila de HX y Adición electrófila de H<sub>2</sub>O a alquenos a alquenos

---

## Mecanismo

- El mecanismo implica dos etapas
- La etapa determinante de la velocidad es la formación del carbocatión
- Pueden ocurrir transposiciones

## Regioselectividad

- Se sigue la regla de Markovnikov. En alquenos no simétricos, el H se une al C menos sustituido para formar el carbocatión más estable

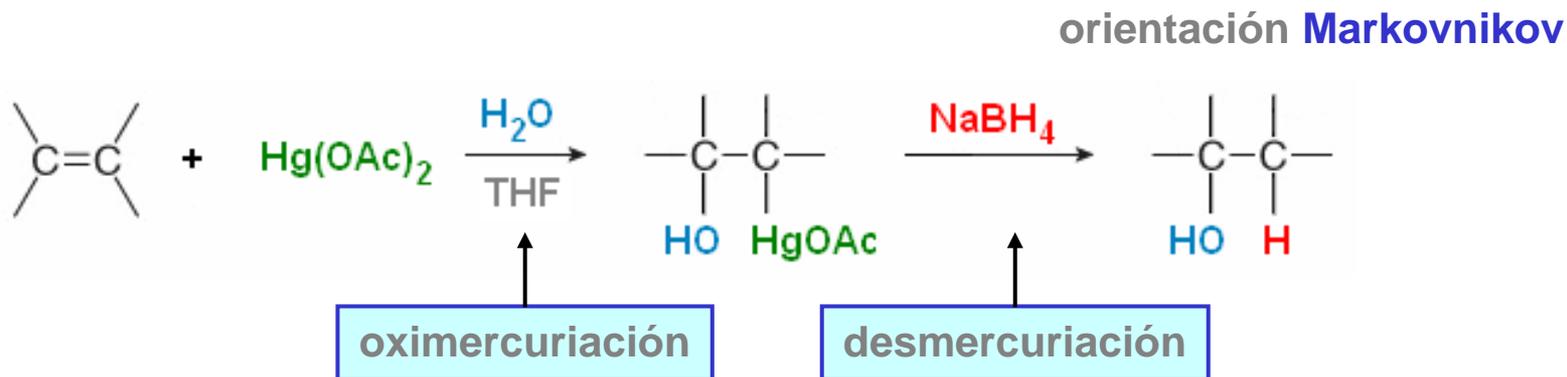
## Estereoquímica

- Si el material de partida es aquiral se obtiene el racémico
- 

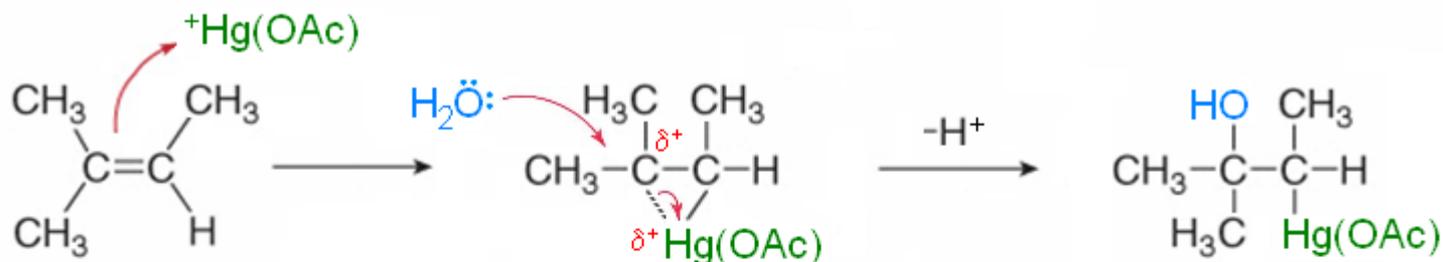


## Reacciones de solvomercuriación

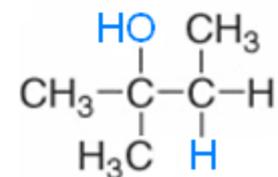
- La reacción de solvomercuriación (oximercuriación-desmercuriación) es un proceso en dos etapas que convierte un alqueno en un alcohol con orientación Markovnikov



# Regioselectividad de la solvomercuriación

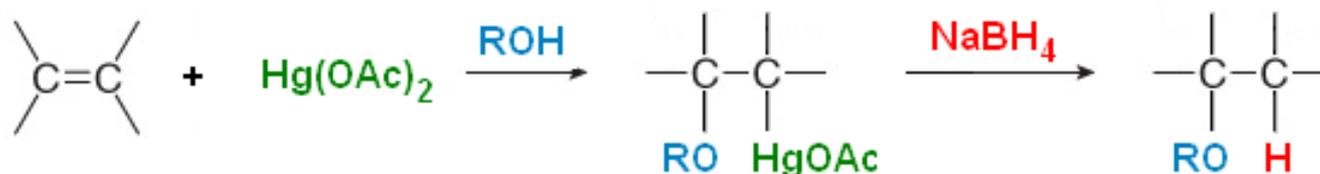


NaBH<sub>4</sub>



## Alcoximercuriación-desmercuriación

- Cuando la mercuriación se hace en un disolvente alcohólico, el alcohol actúa como nucleófilo y ataca al ión mercurinio
- La **alcoximercuriación-desmercuriación** transforma los alquenos en éteres, mediante adición formal de un alcohol al doble enlace del alqueno con orientación **Markovnikov**



orientación Markovnikov



# Resumen: oximercuriación-desmercuriación

---

## Mecanismo

- Ocurre en dos etapas: oximercuriación y desmercuriación
- Nunca se producen transposiciones

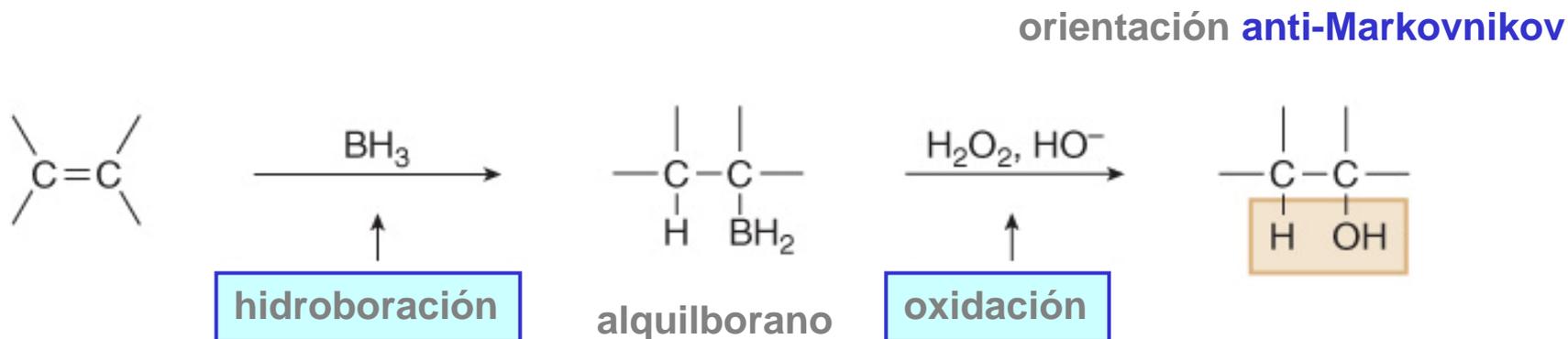
## Regioselectividad

- Orientación **Markovnikov**. En alquenos no simétricos, el OH se queda unido al C más sustituido
- 

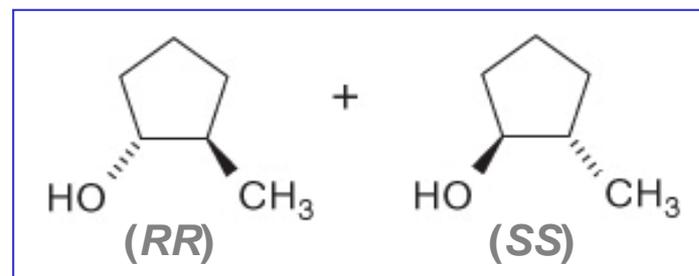
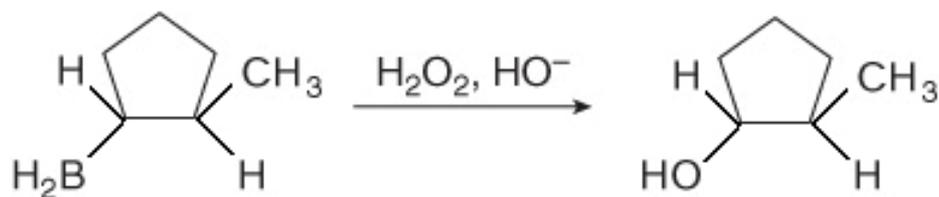
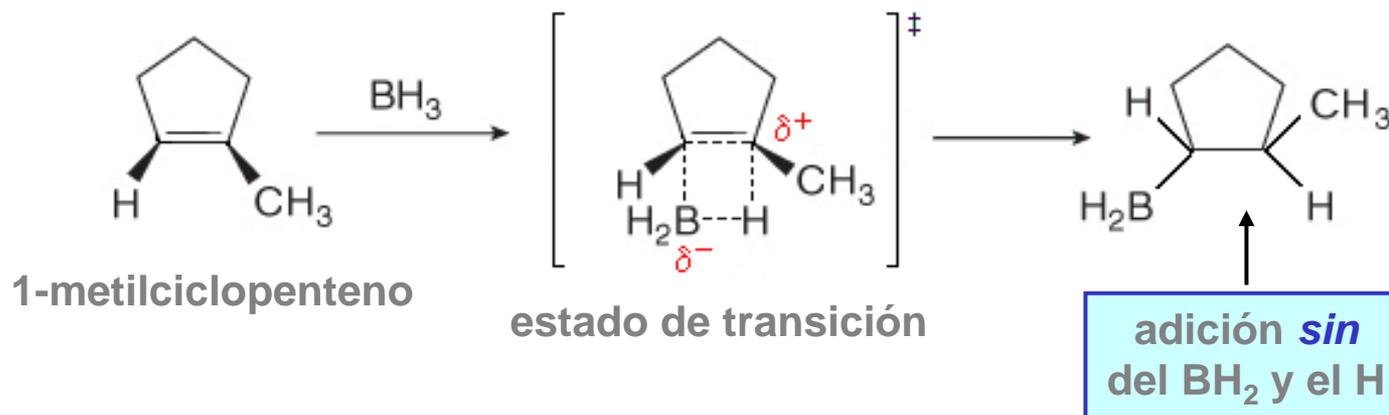


## Reacción de hidroboración-oxidación

- La reacción de hidroboración-oxidación es un proceso en dos etapas que convierte un alqueno en un alcohol con orientación **anti-Markovnikov**



# Estereoquímica de la hidroboración-oxidación



*trans*-2-metilciclopentanol  
(85 % global)  
mezcla racémica



# Resumen: hidroboración-oxidación

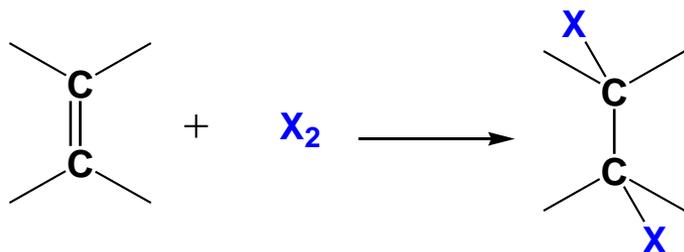
---

- Mecanismo**
- La adición de H y de  $\text{BH}_2$  ocurre en una etapa
  - Nunca se producen transposiciones
- Regioselectividad**
- Orientación **anti-Markovnikov**. En alquenos no simétricos, el OH se une al C menos sustituido
- Estereoquímica**
- La adición de H y de  $\text{BH}_2$  siempre es **sin**
  - El OH reemplaza al  $\text{BH}_2$  con retención de la configuración
- 



# Adición de halógenos: mecanismo y estereoquímica

- Los halógenos se adicionan a los alquenos para formar dihaluros vecinales



dipolo inducido



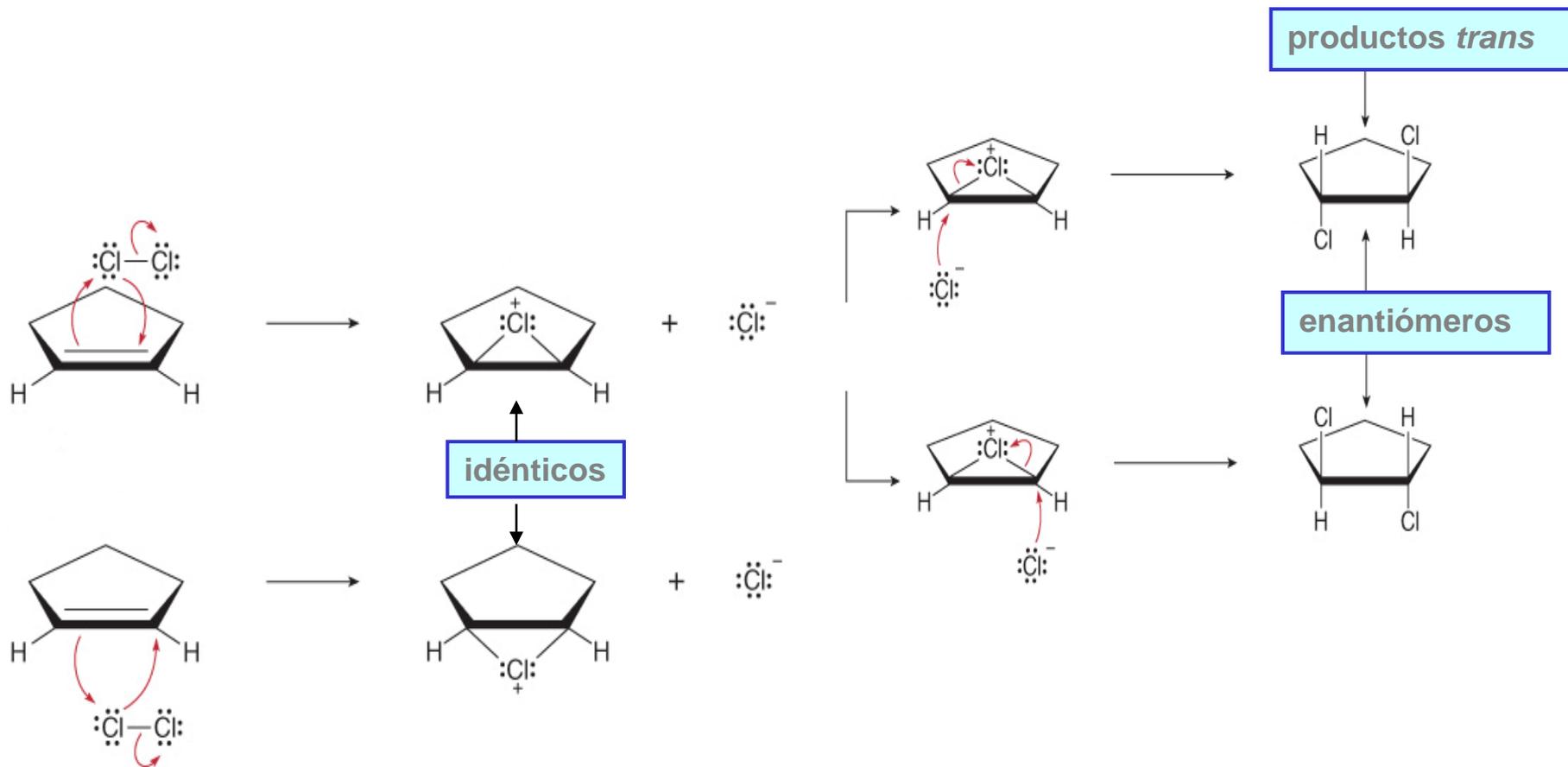
El átomo electrófilo de la molécula de halógeno es ahora capaz de reaccionar con el C=C nucleófilo

Los electrones del doble enlace inducen un dipolo en la molécula de halógeno

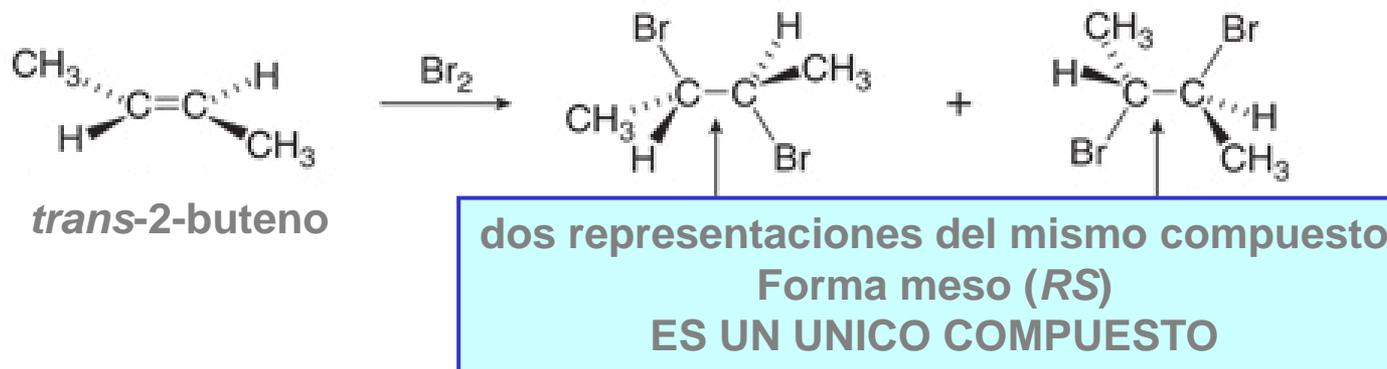
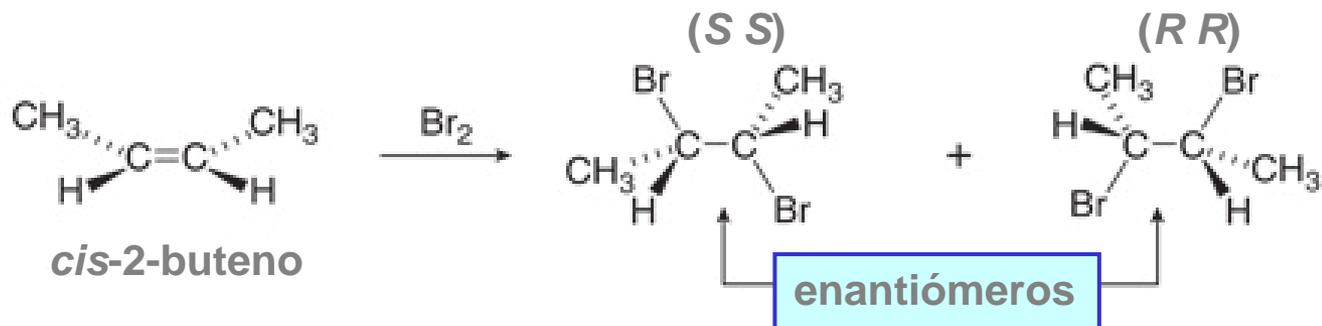


# Estereoquímica de la adición de halógenos

La adición de halógenos a dobles enlaces en una **adición anti** estereoespecífica

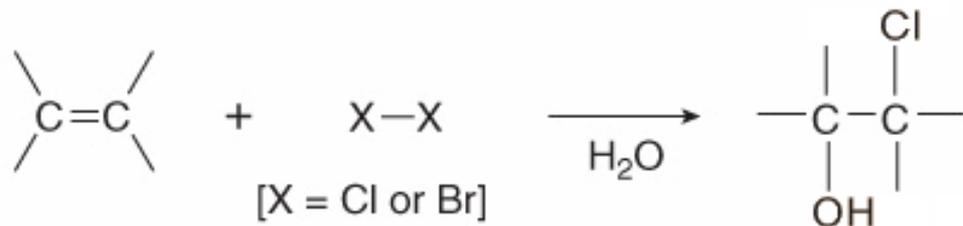


# Estereoquímica de la adición de halógenos

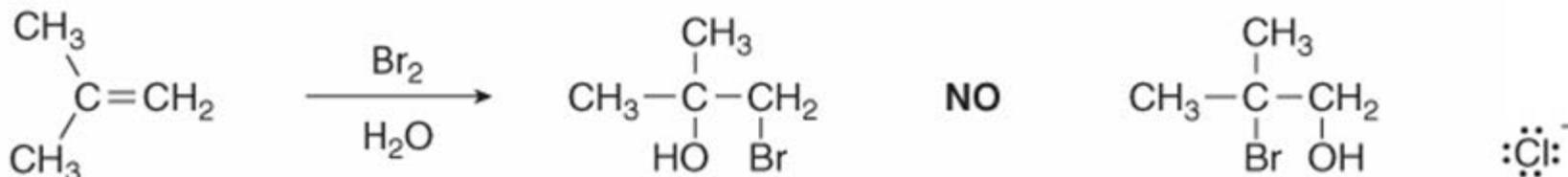


# Formación de halohidrinas

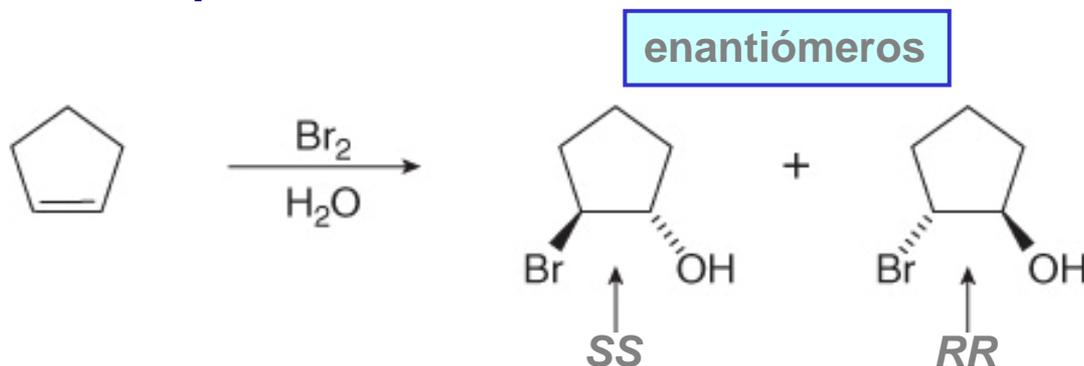
La adición de halógenos a doble enlaces en presencia de agua da lugar a halohidrinas



## Orientación Markonikov



## Estereoquímica anti



## Resumen: Formación de halohidrinas

---

### Mecanismo

- El mecanismo implica dos etapas
- La etapa determinante de la velocidad es la formación del ión halonio
- Nunca se producen transposiciones

### Regioselectividad

- Orientación **Markovnikov**. En alquenos no simétricos, el X se une al C menos sustituido

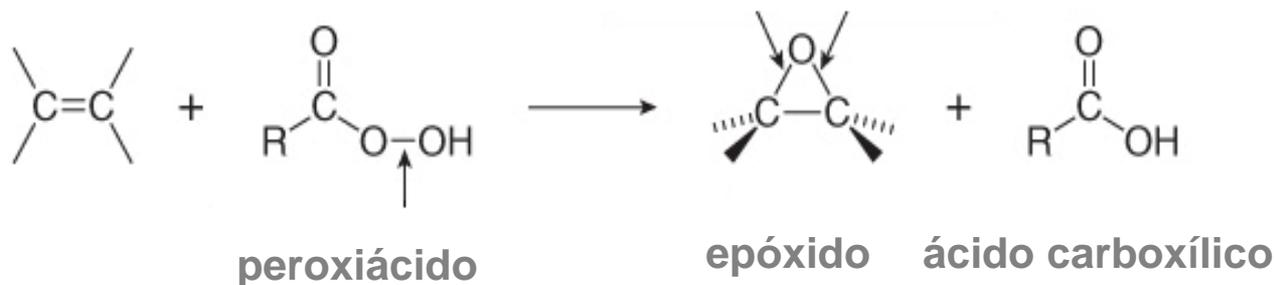
### Estereoquímica

- La adición del halógeno y del hidroxilo siempre es **anti**
- 

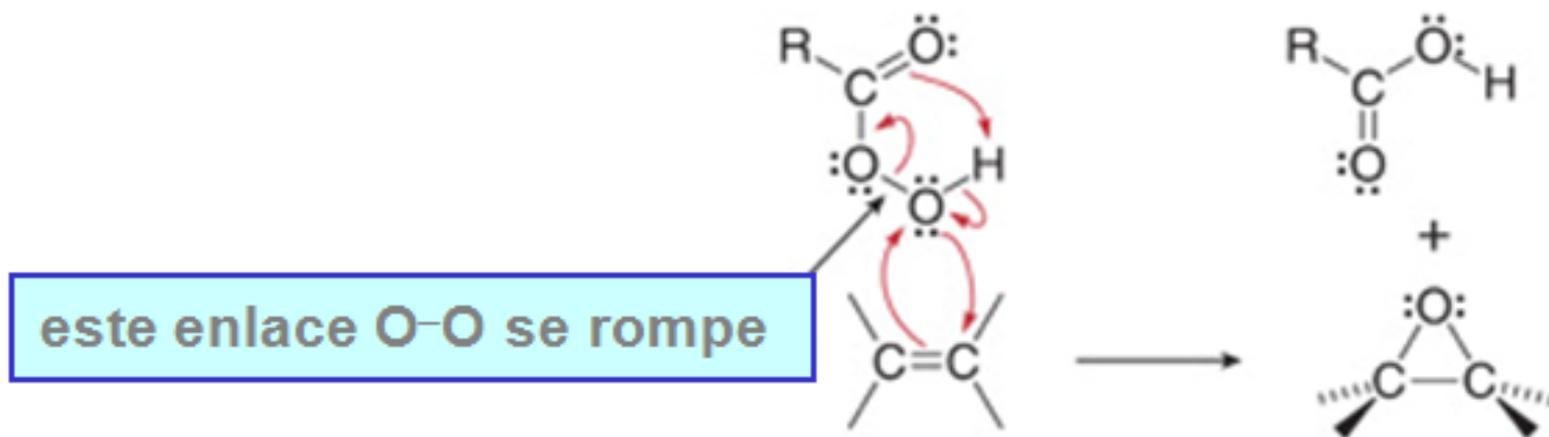


# Epoxidación de alquenos

- La epoxidación es una reacción de oxidación en la que un átomo de oxígeno se adiciona al doble enlace de un alqueno para formar un epóxido

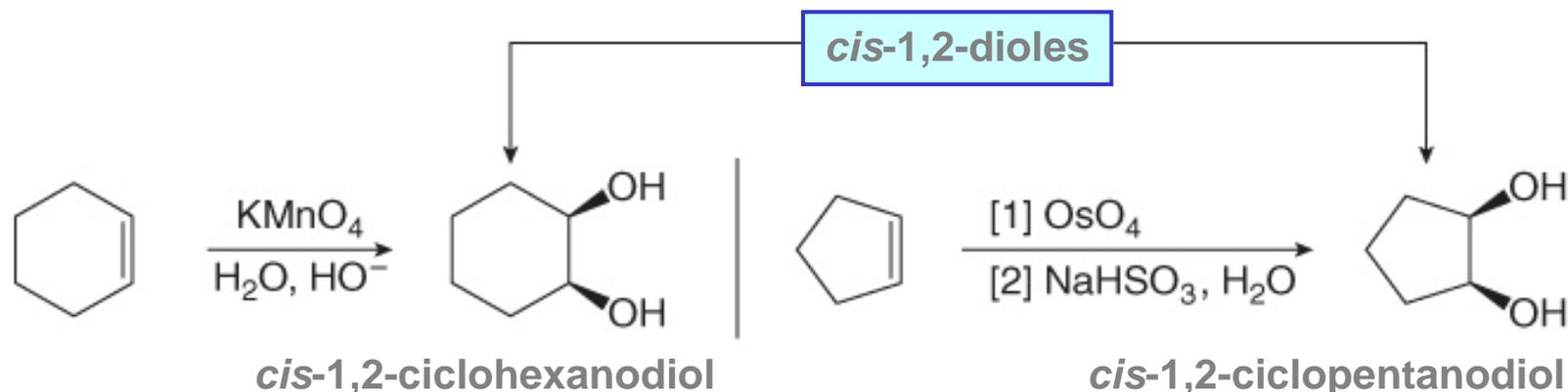


Es una **reacción concertada**

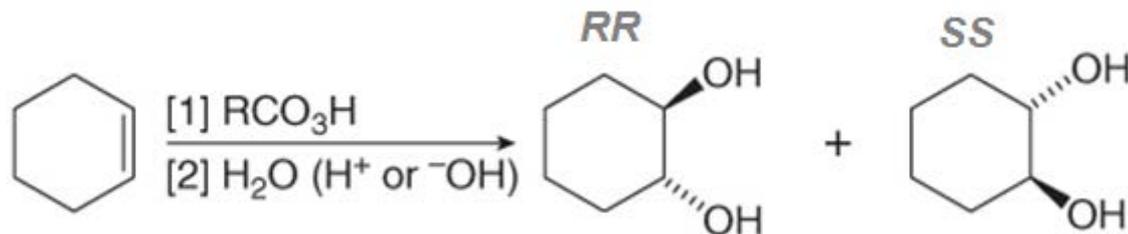


# Dihidroxilación

Dihidroxilación *sin*: Los dos reactivos más comunes son el tetróxido de osmio y el permanganato potásico en disolución acuosa alcalina diluída y fría.

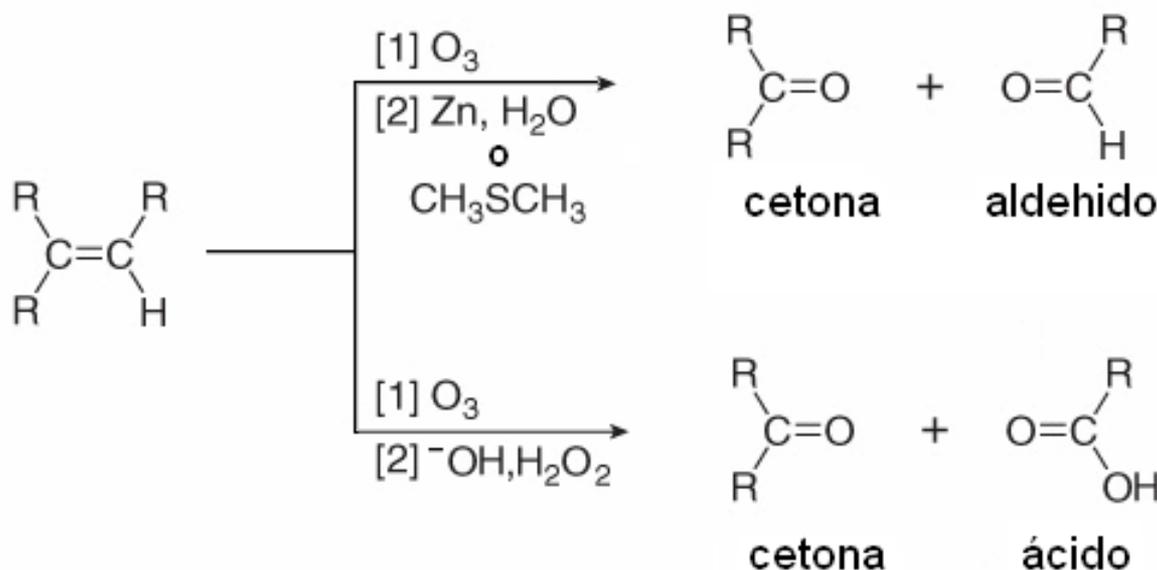


Dihidroxilación *anti*: tiene lugar en dos etapas, epoxidación del doble enlace seguida de apertura del epóxido con  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}_3\text{O}^+$



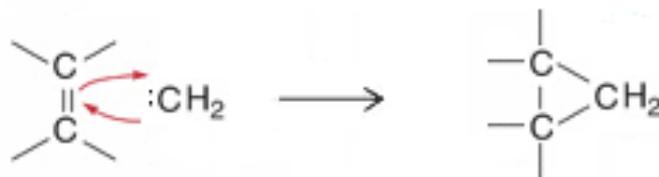
## Reacción de ozonolisis

- La reacción del ozono con un alqueno produce la ruptura del doble enlace carbono-carbono y la formación de un doble enlace carbono-oxígeno en cada fragmento de la molécula.
- Los productos que se originan en una reacción de ozonolisis dependen de si las condiciones empleadas son reductoras u oxidantes.



## Adición de carbenos a alquenos

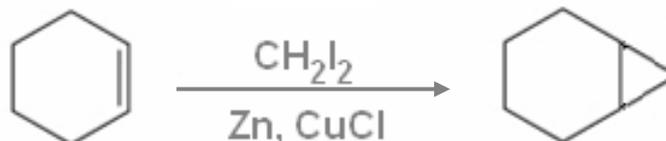
- El metileno ( $\text{:CH}_2$ ) es el carbeno más simple. Es un intermedio con el octeto incompleto, sólo 6 electrones, y esto hace que se comporte como un electrófilo
- Se adiciona al enlace  $\pi$  de los alquenos para formar un ciclopropano



## Reacción de Simmons-Smith



reactivo de Simmons-Smith  
(un carbenoide)



(59 %)

