

TEMA 10 (II)
HIDROCARBUROS SATURADOS, INSATURADOS Y AROMÁTICOS
ALQUENOS Y ALQUINOS

10.1 Estructura, nomenclatura y propiedades físicas de los alquenos

10.2 Reacciones de adición al doble enlace

10.3 Oxidación del doble enlace

10.4 Polimerización

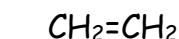
10.5 Síntesis de alquenos

**10.6 Nomenclatura, estructura y propiedades físicas de alquinos.
Obtención de acetileno**

10.1 Alquenos. Estructura, nomenclatura y propiedades físicas.

10.1.1 Estructura

Se caracterizan por contener el doble enlace C,C: C=C. Ejemplos:



etileno o eteno

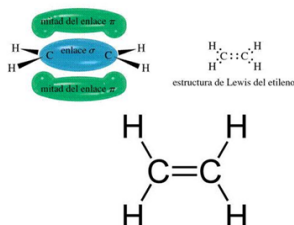


propileno o propeno

Se hará referencia a la estructura del etileno. Es plana, consecuencia del enlace π entre los dos átomos de carbono. Dicho enlace implica que uno de los pares de electrones de la unión "doble" C,C está situado en un orbital cuyos dos lóbulos están por encima y por debajo del plano en el cual están los núcleos de los átomos de C y H constituyentes del etileno. Este hecho trae las siguientes consecuencias:

1. Los electrones π son más influenciados por la acción de agentes externos.
2. Existe un impedimento a la rotación del enlace C,C, que da origen a la isomería cis-trans de los alquenos.
3. La fuerza de la unión π es más débil que la unión σ , puesto que los electrones π están menos sujetos a la influencia de los núcleos de C.

Hibridación sp^2



El segundo enlace de un enlace doble es un enlace π . El enlace π tiene su densidad electrónica centrada en dos lóbulos, por encima y por debajo del enlace sigma. Juntos, los dos lóbulos del orbital molecular enlazante π constituyen un enlace π .

10.1.2 Nomenclatura

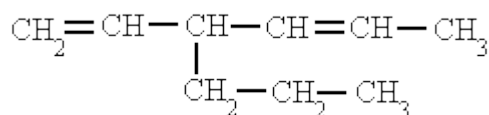
Los **hidrocarburos insaturados** son aquellos que poseen al menos un doble o triple enlace entre sus carbonos. Los alquenos, llamados antiguamente olefinas, son hidrocarburos que poseen un doble enlace, por lo que poseen una insaturación en su molécula. Su fórmula general es $\text{C}_n \text{H}_{2n}$.

Se nombran sustituyendo el sufijo -ano de los alcanos por el -eno. Vulgarmente las olefinas se nombran sustituyendo el sufijo -ano de los alcanos por -ileno.

La nomenclatura de la IUPAC para alquenos son las mismas que los alcanos con las modificaciones siguientes:

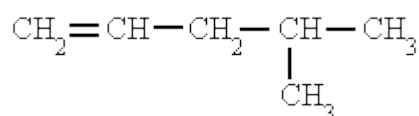
- 1) No se numera la cadena más larga de todas sino la cadena más larga que contenga "el grupo funcional" que en este caso es el doble enlace.

3-Propil-1,4-hexadieno



- 2) La numeración comienza por el extremo de la cadena que confiera el número menor al átomo que contenga el doble enlace.

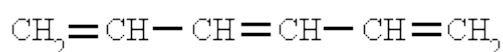
4-Metil-1-penteno o 4-metilpent-1-eno



- 3) Se indica la localización de los grupos sustituyentes por medio de los números de los átomos de carbono a los que están unidos.

- 4) En el caso de que hubiera más de un doble enlace se emplean las terminaciones, "-dieno", "-trieno", etc., precedidas por los números que indican la posición de esos dobles enlaces.

1,3,5-Hexatrieno o hexa-1,3,5-trieno

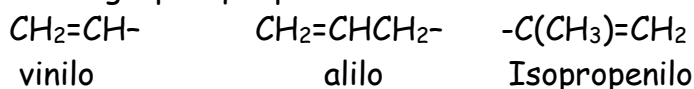


Ejemplos:

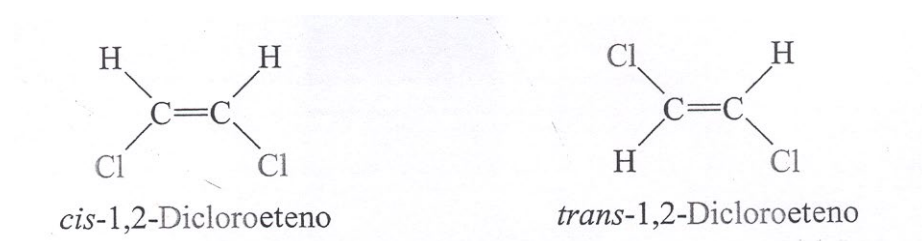
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	eteno (etileno)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	propeno
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-buteno o but-1-eno
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-buteno o but-2-eno
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	etenilo (vinilo)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	2-propenilo (alilo) o prop-2-enilo
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	1-propenilo o prop-1-enilo
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-butadieno o but-1,3-dieno

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<p>3-etil-4-metil-1-penteno 3-etil-4-metilpent-1-eno</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array} $	<p>6-metil-3-propil-1,3,5-heptatrieno 6-metil-3-propilhepta-1,3,5-trieno</p>

- 5) A veces se prescinde de la nomenclatura de la IUPAC para nombrar ciertos grupos que poseen un doble enlace. Son los siguientes:



- 6) Debido al impedimento de rotación alrededor del doble enlace, se presenta la isomería cis-trans. Por ejemplo el 1,2-dicloroeteno se presenta en dos formas diferentes:

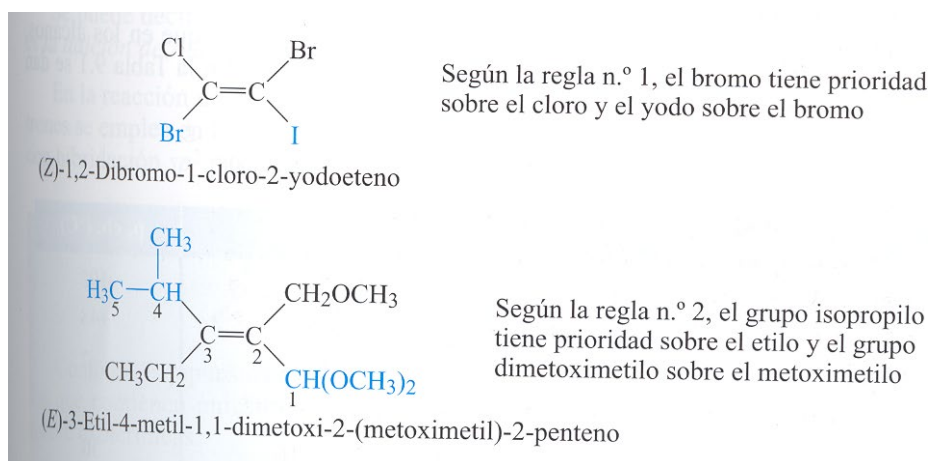


- 7) Son isómeros configuracionales y pueden separarse por métodos físicos ya que poseen distintos puntos de ebullición.

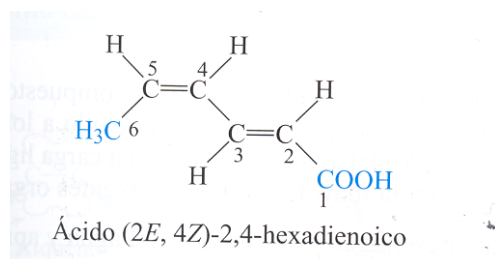
La nomenclatura cis-trans puede ser confusa, por lo que la IUPAC recomienda utilizar las letras cursivas mayúsculas *Z* y *E*, para indicar la configuración del doble enlace sustituido. Estas letras son las iniciales de las palabras alemanas *zusammen* (juntos) y *entgegen* (opuestos). Los prefijos, entre paréntesis y seguidos de un guión, preceden normalmente al nombre completo:



- 8) En los compuestos que tienen dobles enlaces trisustituidos o tetrasustituidos con grupos distintos, para poder nombrarlos correctamente, hay que establecer el orden de prioridad de los sustituyentes siguiendo las reglas de secuencia ya estudiadas para la nomenclatura de los enantiómeros. Para ello, se determina el átomo o grupo prioritario, unido a uno de los átomos del doble enlace y se compara con el átomo o grupo prioritario, unido al otro átomo del doble enlace. Si la pareja seleccionada se encuentra en el mismo lado, será el isómero *Z* y si está en lados opuestos será el *E*.

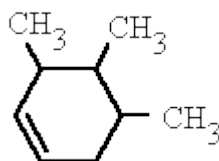


Cuando una molécula contiene más de un doble enlace, cada uno de los prefijos *E* o *Z* va precedido del localizador más bajo del doble enlace correspondiente.



- 9) Los cicloalquenos sustituidos se numeran de manera que los carbonos del doble enlace posean las posiciones 1 y 2 y también en la forma que dé a los grupos sustituyentes los números menores en el primer punto de diferencia.

3,4,5-trimetilciclohexeno y no 4,5,6-trimetilciclohexeno



- 10) Con los cicloalquenos sustituidos no es necesario especificar la posición del doble enlace ya que siempre se encontrará en el carbono 1.

10.1.3 Propiedades físicas

Sus propiedades físicas son muy similares a la de los alcanos. Los primeros miembros de la serie hasta 5 átomos de carbono son gaseosos, y partir del heptadeceno son sólidos a temperatura de 25° C.

El punto de ebullición de una serie homóloga de los alquenos va incrementándose en 30°C por cada grupo -CH₂- y, al igual que en los alcanos, las ramificaciones hacen descender el punto de ebullición.

A pesar de que el doble enlace aumenta ligeramente la polaridad de los hidrocarburos, por lo que son más solubles en agua que los alcanos, se consideran compuestos apolares y se disuelven en disolventes apolares o poco polares.

Su densidad es ligeramente mayor que la de los alcanos, aunque la densidad de alquenos y alquinos es menor que la del agua.

10.3 Reacciones de adición al doble enlace

La reacción por excelencia de los alquenos es la **adición**, utilizando para ello su doble enlace, ya que la presencia de electrones π es la causa de la reaccionabilidad de los alquenos.

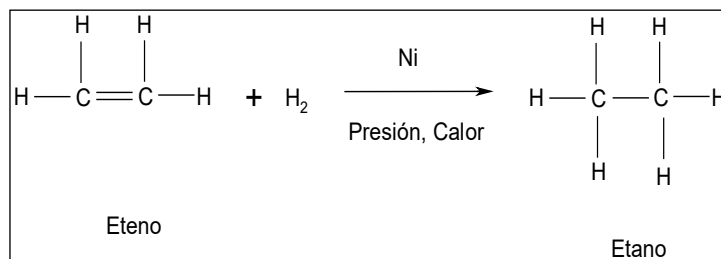
En la reacción de adición a un alqueno, el enlace π se rompe y su par de electrones se emplea en la formación de dos nuevos enlaces σ . Los átomos de carbono con hibridación sp^2 pasan a tener una hibridación sp^3 .

Como los compuestos que tienen enlaces π suelen ser de mayor energía que los que contienen únicamente enlaces σ , las reacciones de adición son generalmente exotérmicas.

10.3.1 Adición de hidrógeno

Este proceso se denomina también hidrogenación catalítica, explicada ya en el tema de alcanos. La adición de un hidrógeno gas a un alqueno es una reducción de un compuesto con enlace π . La reacción se lleva a cabo en

presencia de catalizadores como Pt, Pd o Ni y constituye el método más importante para sintetizar alcanos.



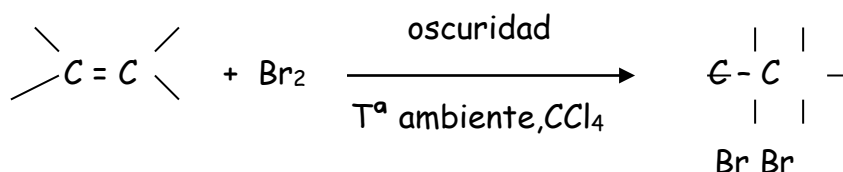
Las aplicaciones de la hidrogenación de los alquenos pueden ser:

- **Analíticas**, por ser una reacción cuantitativa, sirve para valorar enlaces dobles, midiendo el volumen de H_2 consumido
- **Procesos de hidrogenación de alquenos de uso industrial en gran escala**: los aceites vegetales o de pescado son insaturados y la hidrogenación catalítica de sus enlaces dobles eleva su P.f. y los convierte en grasas sólidas. En esta reacción se basa la fabricación de margarinas.



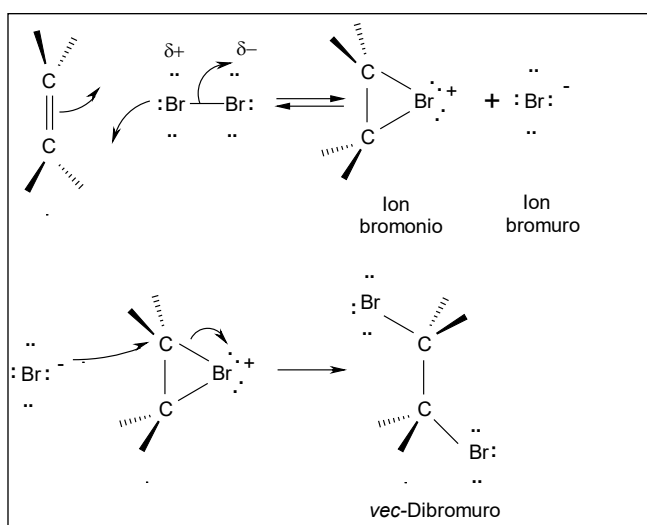
10.3.2 Adición de halógenos

Los alcanos no reaccionan en forma apreciable con cloro o bromo a temperatura ambiente, pero sí los alquenos.



Cuando el X_2 se acerca a los electrones del enlace π , se induce polaridad en la molécula, de manera que a medida que aumenta provoca la ruptura del enlace. El mecanismo puede describirse de la siguiente manera:

Los electrones expuestos del enlace π del alqueno atacan al halógeno. A medida que los electrones π del alqueno se aproximan a la molécula de Br_2 , los electrones del enlace $\text{Br}-\text{Br}$ se trasladan en dirección del átomo de Bromo más distante del alqueno que se aproxima. Como resultado de ello la molécula del Bromo se polariza. El Bromo más lejano adquiere una carga negativa parcial. El Bromo más cercano se hace parcialmente positivo. La polarización debilita el enlace $\text{Br}-\text{Br}$, lo cual implica una ruptura heterolítica. Se desprende un ión bromuro y se forma un ión bromonio. En éste, un átomo de Br con carga positiva se enlaza a dos átomos de carbono por medio de dos pares de electrones: un par del enlace Π del alqueno y el otro par del átomo de Br (uno de sus pares no compartidos).



En el segundo paso uno de los iones bromuro que se produjo en el paso 1 ataca a uno de los átomos de carbono del ión bromonio. El ataque nucleofílico da como resultado la formación de un vec-dibromuro por apertura del anillo de tres miembros.

El ión Bromuro que actúa como nucleófilo utiliza un par de electrones para formar un enlace con un átomo de carbono del ión bromonio, mientras que el Br positivo del ión bromonio actúa como un grupo saliente.

Las aplicaciones de la adición de halógenos a los alquenos pueden ser:

- **Analíticas.** La adición cuantitativa de I_2 a las grasas insaturadas sirve para valorar el grado de insaturación (proporción de enlaces dobles).
- **Industriales.** La adición de cloro al etileno forma el dicloroetano. La mayor parte se consume para la obtención de cloruro de vinilo, materia prima fundamental en la industria de los plásticos. También se utiliza como disolvente de grasas, resinas y caucho. Otra aplicación importante es la fabricación de tricloroetileno (TCE) y percloroetileno (PCE), también llamado tetracloroetileno, los cuales son dos buenos disolventes de grasas y resinas, obtenidos a partir del acetileno.



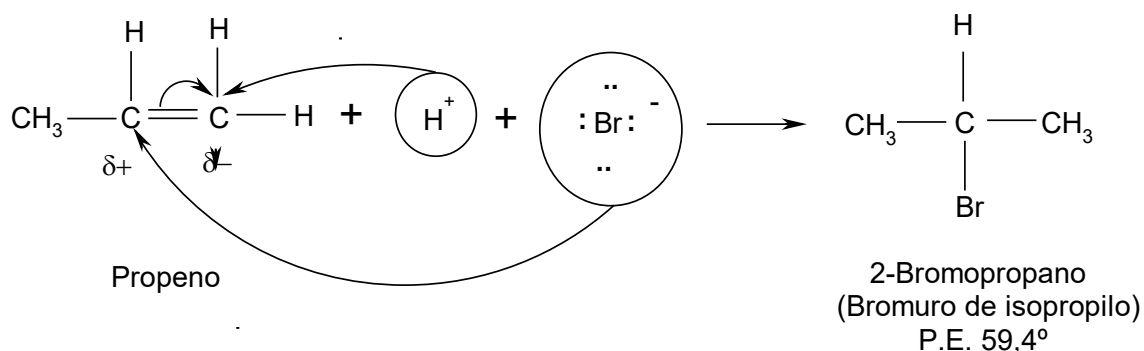
10.3.3 Adición de halogenuros de hidrógeno.

Los haluros de hidrógeno (HF , HCl , HBr , HI) se adicionan rápidamente al doble enlace de los alquenos, con lo que se forman halogenuros de alquilo, objeto principal, de esta reacción de síntesis.

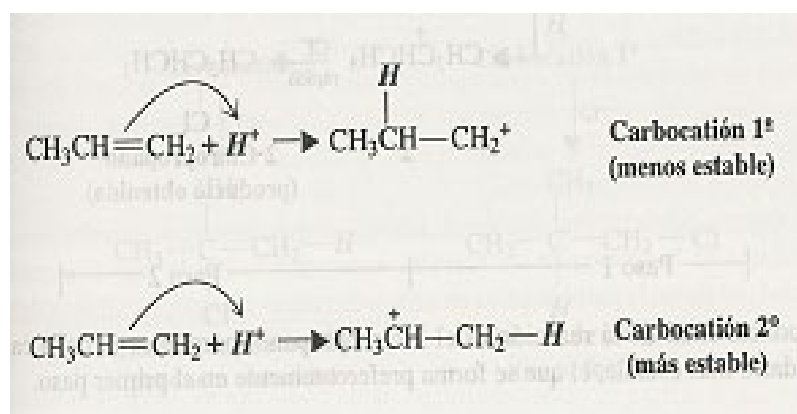
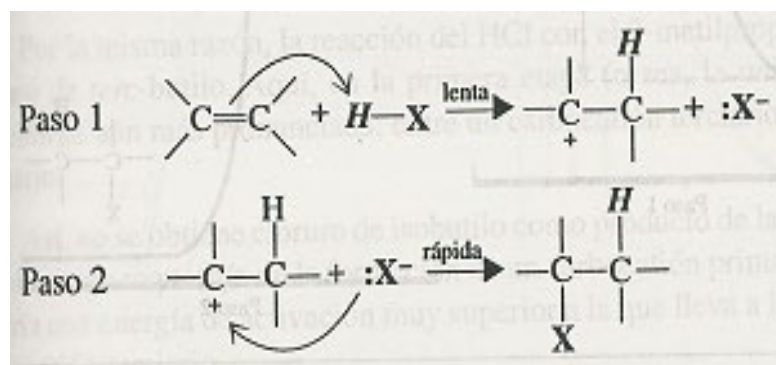
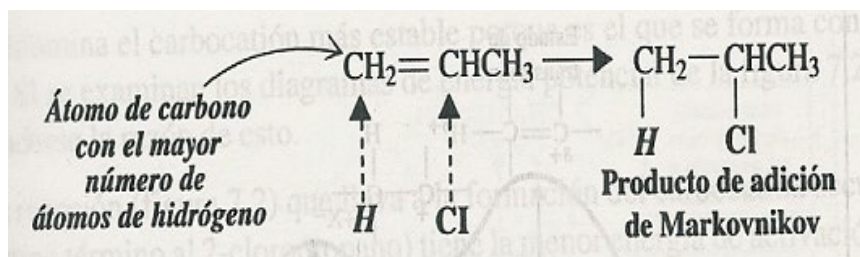
Dicha reacción puede transcurrir disolviendo el haluro de hidrógeno en ácido acético para mezclarse después con el alqueno o se puede burbujear haluro de hidrógeno gaseoso directamente en el alqueno, usando éste como disolvente.

El estudio de ejemplos como este llevaron a un químico ruso Vladimir Markovnikov a formular lo que ahora se conoce como **REGLA DE**

MARKOVNIKOV: En la adición de HX a un alqueno, el átomo de hidrógeno se adiciona al átomo de carbono del doble enlace que tiene mayor nº de átomos de hidrógeno.



Esta reacción implica los siguientes pasos:



El paso importante por ser determinante de la velocidad de reacción es el **paso I**, en donde el alqueno acepta un protón de haluro de hidrógeno y se forma un carbocatión, es un paso muy endotérmico con una energía de activación elevada y en consecuencia ocasiona lentitud. En el **paso II**, el carbocatión que es una especie muy reactiva, se estabiliza combinándose con un ión haluro, es un proceso exotérmico con una energía de activación muy baja, lo que da lugar a una gran rapidez.

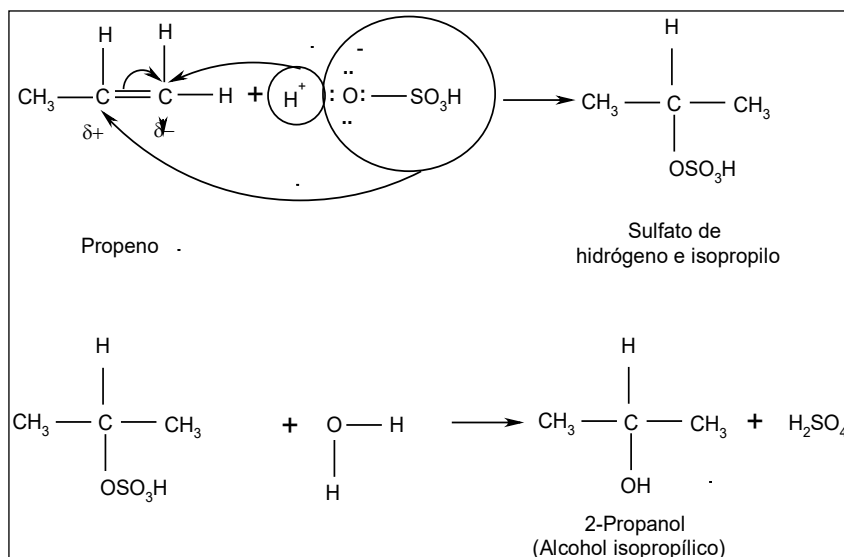
El enunciado moderno de la REGLA DE MARKOVNIKOV es:

En la adición de un reactivo asimétrico a un doble enlace, la parte positiva del reactivo que se adiciona, se une a un átomo de carbono del doble enlace para formar el carbocatión más estable como intermediario.

Existe una excepción a esta regla, es la adición de HBr cuando estamos en presencia de peróxidos. El átomo de H se une al átomo de carbono con el menor n° de átomos de H. La adición se lleva a cabo por un mecanismo de radicales libres y no por un mecanismo iónico. La aplicación industrial más importante es la hidroclicación del etileno para fabricar cloruro de etilo. El $\text{ClCH}_2\text{-CH}_3$ se usaba principalmente para obtener Pb $(\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_4$ que era un antidetonante para gasolinas. Los problemas de contaminación promovieron la sustitución de este aditivo por otros no tóxicos (metil-terc-butileter). También se usa como agente etilante y como anestésico local. Actualmente Repsol utiliza un compuesto de potasio que no contiene metales pesados ni hidrocarburos aromáticos.

10.3.4 Adición de ácido sulfúrico y agua. Hidratación de olefinas

Las olefinas reaccionan con el ácido sulfúrico dando sulfatos ácidos de alquilo, siguiendo la regla de Markovnicov, los cuales se transforman en alcoholes por hidrólisis.

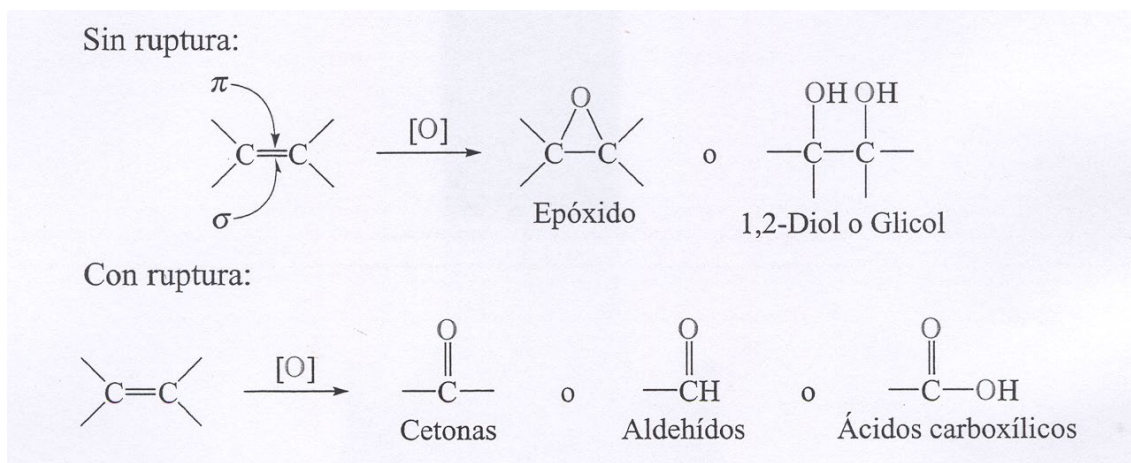


La aplicación industrial más importante es la obtención de grandes cantidades de alcoholes (etanol, isopropanol, 2-butanol y alcohol ter-butílico). Los alcoholes C_2 , C_3 y C_4 se usan como aditivos para la gasolina, (antidetonantes, anticongelantes), como productos intermedios de numerosas síntesis, como disolvente (en perfumería, en farmacia, en alimentación, etc.).

10.3 Oxidación del doble enlace

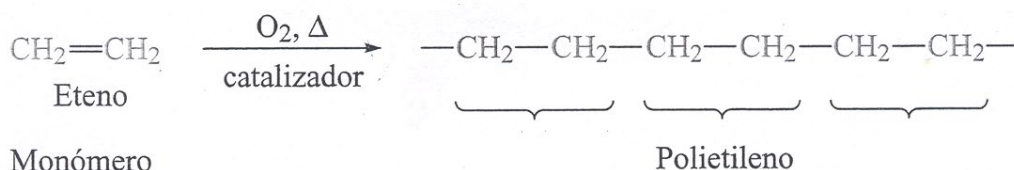
Los alquenos pueden ser oxidados con facilidad por variados compuestos tales como $KMnO_4$, O_3 , OsO_4 , etc.

Las reacciones implican la oxidación del doble enlace $C-C$ y se pueden clasificar en dos grupos: 1) oxidación del enlace π sin ruptura del enlace σ , y 2) oxidación del enlace π con ruptura del enlace σ .



10.4 Polimerización.

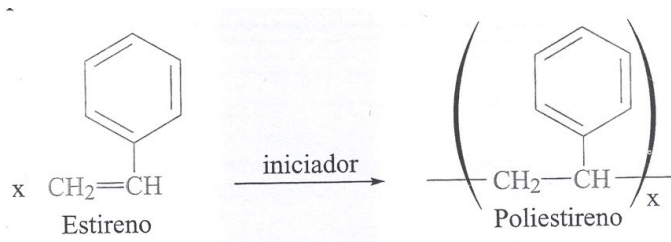
Muchas sustancias sencillas, de tipo olefínico, experimentan una autoadición formando enormes moléculas compuestas por muchas unidades básicas. Estas estructuras de elevado peso molecular se denominan **polímeros** y la reacción que permite obtenerlas se conoce como polimerización. Los compuestos simples que dan origen a los polímeros se denominan **monómeros**.



Un polímero se representa indicando la unidad que se repite entre paréntesis y una x para indicar un gran nº de unidades. Así pues el polietileno sería $-(CH_2-CH_2)_x-$.

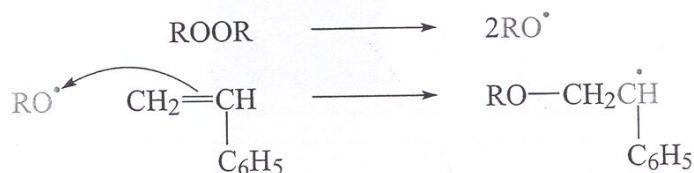
Las reacciones de polimerización tienen gran interés ya que son la base para la obtención de plásticos y fibras. Son reacciones de poliadicción que pueden ser catalizadas por radicales libres, cationes o aniones.

Una polimerización muy común de los alquenos es la catalizada por radicales libres, denominada **polimerización radicalaria**. La reacción se inicia con un catalizador tal como el O_2 o un peróxido.

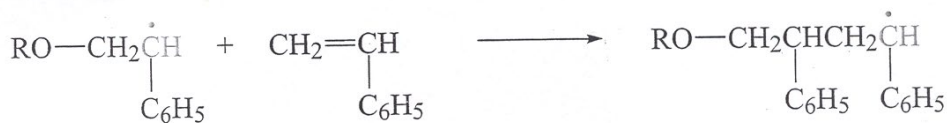


Hay tres fases de polimerización por radicales libres: iniciación, propagación y terminación:

Iniciación:

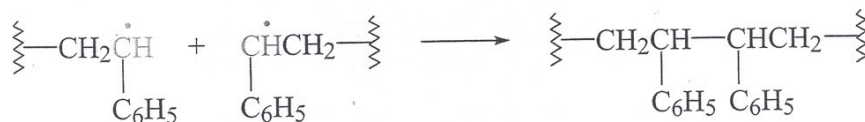


Propagación:

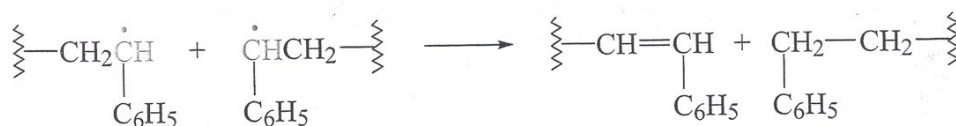


Terminación:

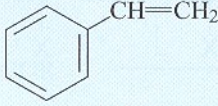
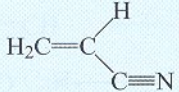
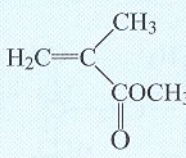
a) Por acoplamiento:



b) Por desproporción:



A continuación se muestran algunos polímeros comunes:

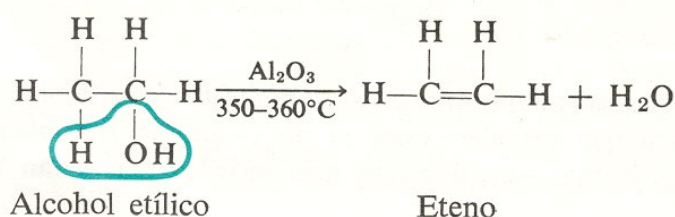
Monómero		Polímero
Eteno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polietileno
Cloroetileno (Cloruro de vinilo)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Cloruro de polivinilo (PVC)
Tetrafluoroeteno	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflón
Fenileteno (Estireno)		Poliestireno
Propenonitrilo (Acrilonitrilo)		Orlón
2-Metilpropenoato de metilo (Metacrilato de metilo)		Plesiglás

10.5 Síntesis de alquenos.

Dado que las reacciones más características de los alquenos son las de adición al doble enlace, los métodos de obtención se basarán en reacciones contrarias, es decir, en reacciones de **eliminación**.

10.5.1 Deshidratación de alcoholes.

La mayoría de los alcoholes pierden una molécula de agua cuando se les calienta con un ácido fuerte, por lo que se deshidratan y se transforman en un alqueno.

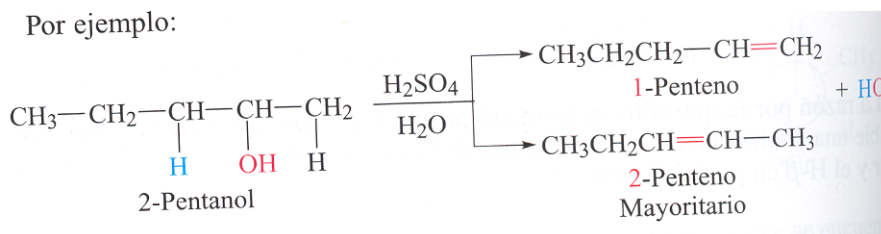


Se utilizan ácidos donadores de H^+ como los ácidos sulfúrico y fosfórico. Los ácidos de Lewis como la alúmina AlO_3 se utiliza en la industria.

Los alcoholes en los cuales el grupo hidroxilo está unido a un carbono primario (alcoholes primarios) son los más difíciles de deshidratar, así en general, la facilidad con la cual se deshidratan los alcoholes sigue el orden:

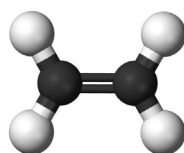
Alcohol $3^\circ >$ alcohol $2^\circ >$ alcohol 1°

Cuando se deshidrata un alcohol se cumple la llamada regla de Saytzeff. Según dicha regla el protón se elimina, preferentemente del átomo de carbono menos hidrogenado, obteniéndose el alqueno más sustituido.



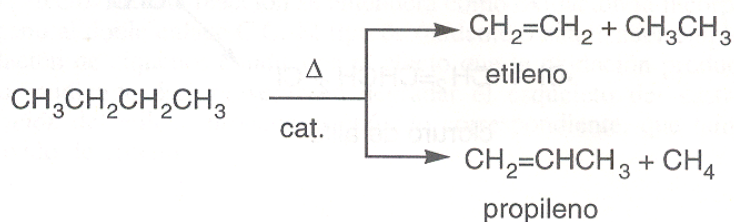
10.5.3 Reacciones del etileno y propileno

Dentro de la obtención de alquenos, el de mayor producción industrial es el etileno, ya que su consumo y producción corresponde al 30% de todos los productos petroquímicos con más de 50 millones de ton/año; le siguen el propileno y los butenos. Son las materias primas para obtener plásticos, cauchos, disolventes etc.



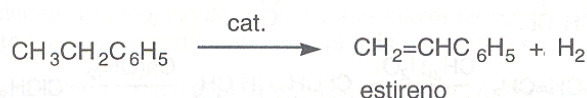
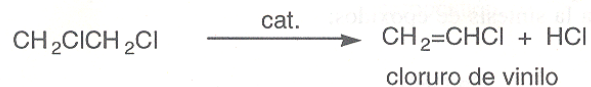
Los 1-alquenos de cadena larga (C_{10} a C_{18}) se producen también en grandes cantidades para las industrias de detergentes, plastificantes y lubricantes.

Ambos alquenos se fabrican por reacción de cracking (ruptura) de hidrocarburos parafínicos. Un ejemplo simple de esta reacción es el cracking del butano:



El etileno y propileno se separan mediante destilación fraccionada de estos gases previamente condensados.

El 1,2-dicloroetano, como el etilbenceno, se transforman en seguida en cloruro de vinilo y estireno, respectivamente:



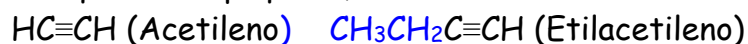
Tanto estos compuestos insaturados como el acetato de vinilo, son materias primas para polímeros de manera que más del 50% de la producción de etileno tiene como destino la fabricación de polímeros.

10.6 Nomenclatura, estructura y propiedades físicas de alquinos. Obtención de acetileno

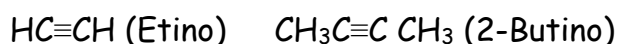
10.6.1 Nomenclatura

Se llaman alquinos aquellos hidrocarburos insaturados que contienen un triple enlace en su molécula. Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

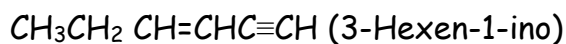
En algunos casos se nombran como derivados del acetileno, nombre común del alquino más pequeño, C_2H_2 .



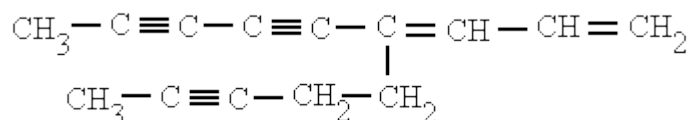
Las reglas IUPAC para nombrar los alquinos son las mismas que se utilizan para nombrar los alquenos, pero sustituyendo la terminación -eno por -ino e indicando la posición del triple enlace en la cadena principal mediante un número. La cadena principal es aquella que siendo la más larga, contenga el triple enlace y se empieza a numerar de manera que a éste le corresponda el número más bajo.



Según la nomenclatura IUPAC, el grupo funcional alqueno tiene prioridad sobre los alquinos, por ello, un hidrocarburo que contenga doble y triple enlace se llama alquenineno. La numeración de la cadena se comienza por el extremo que dé los números más bajos a dobles y triples enlaces. Si es posible elegir la forma de numerar, a los dobles enlaces se les asigna los números más bajos.



4-(3-pentinil)-1,3-nonadien-5,7-diino o 4-(pent-3-inil)-nona-1,3-dien-5,7-diino



Existen dos grupos importantes en Química Orgánica:
 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Etinilo) y $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (Propargilo)

Ejemplos:

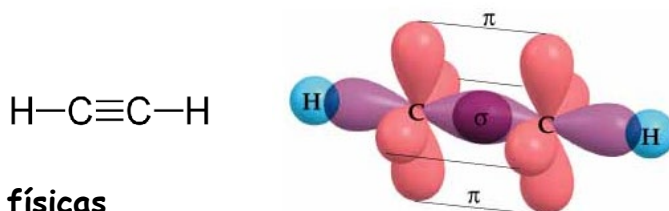
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	etino (acetileno)
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	propino
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-butino o but-1-ino
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-butino o but-2-ino
$\text{CH}\equiv\text{C}-$	etinilo
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$	2-propinilo o prop-2-in-1-ilo
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$	1-propinilo o prop-1-in-1-ilo
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-pentino o pent-1-ino

10.6.2 Estructura

Tomaremos el acetileno como ejemplo:

- Los dos átomos de carbono comparten tres electrones, y por tanto presentan hibridación lineal sp .
- Uno de los orbitales híbridos de cada carbono se solapa con el hidrógeno y el otro forma enlace σ con el carbono contiguo.

- Cada carbono posee dos orbitales p ocupados por un solo electrón que están perpendiculares al enlace σ . Estos orbitales se solapan para dar lugar a dos enlaces π perpendiculares entre sí.



10.6.3 Propiedades físicas

Sus propiedades físicas son muy similares a la de los alcanos y alquenos. Debido a su baja polaridad son insolubles en agua, aunque bastante solubles en disolventes orgánicos poco polares como éter, benceno y tetracloruro de carbono.

Los puntos de ebullición son parecidos a los correspondientes alquenos y alcanos, observándose un aumento más o menos regular a medida que aumenta el número de carbonos. Los alquinos ramificados son más volátiles que los lineales debido a que las ramificaciones hacen más esférica la molécula y por tanto rebajan el punto de ebullición.

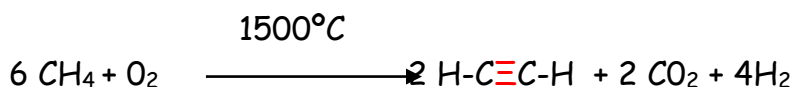
En los alquinos el mayor carácter s de los orbitales híbridos del carbono supone la presencia de momentos bipolares, siempre y cuando los sustituyentes no se encuentren distribuidos de forma totalmente simétrica, en cuyo caso $\mu=0$. Por las mismas razones los alquinos terminales son más ácidos que sus alquenos o alcanos homólogos.

Su densidad es ligeramente mayor que la de los alcanos, aunque la densidad de alquenos y alquinos es menor que la del agua.

10.6.4 Obtención del acetileno

La importancia del acetileno radica en su utilización como materia prima para la preparación de una gran variedad de compuestos orgánicos tales como ácido acético, ácido acrílico, acrilato de metilo, etc., utilizados para la fabricación de plásticos y caucho sintético.

Actualmente se han desarrollado métodos para obtenerlo con un grado alto de pureza:



Más de 50% del acetileno que se produce se consumen para soldar y cortar hierro con el soplete oxiacetilénico, alimentado por oxígeno y acetileno cuya llama alcanza temperaturas de 2700° C. Se utilizan cantidades importantes de acetileno para obtener productos que son derivados vinílicos para plásticos y fibras, dienos para elastómeros y compuestos clorados disolventes.

BIBLIOGRAFÍA:

- **WALTER W. LINSTROMBERG.** “Química orgánica”. Reverté S.A., 1979.
- **M^a DEL PILAR CABILDO.** “Química Orgánica”. UNED, Madrid 1999.
- **GRAHAM SOLOMONS.** “Fundamentos de Química orgánica”. Limusa Noriega Editores, 1999.
- **JUAN CARLOS VEGA DE K.** Química orgánica para estudiantes de ingeniería. Algaomega Grupo Editor, S.A. de C. V. 2000.