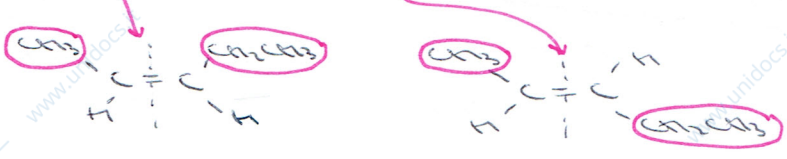


# tema 4 : alquenos

## Generalidades

- > Presentan el menor un doble enlace → solapamiento lateral ( $\pi$ )
- > Tipos
  - ↳ Alqueno terminal → doble enlace en el extremo
  - ↳ Alqueno interno → doble enlace internamente
  - ↳ Cicloalquenos
- > Industria
  - ↳ Eteno (eteno) } disolventes, PVC, anticongelantes ...
  - ↳ Propeno (propeno) } alimentación
- > Estereoisomeria
  - ↳ Cis (Z) y trans (E)

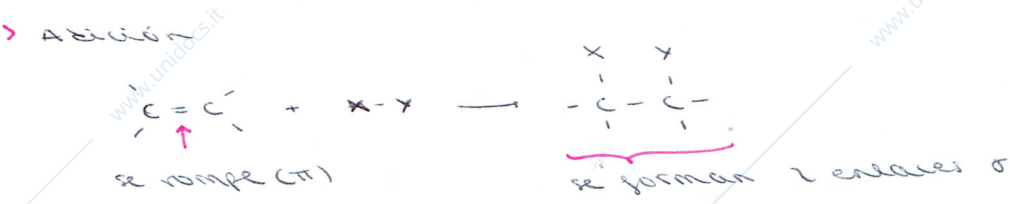


Si alguno de los C del doble enlace está unido a 2 grupos iguales no hay estereoisomeria

## Propiedades físicas

- ↳ Puntos fusión / ebullición
  - Aumentan según aumenta el tamaño
  - Z/E → distintos puntos
- ↳ Polaridad
  - Apolares / muy poco polares
  - Depende de Z/E

## Reactividad



- ↳ Adición electrofílica → reactivo electrofílico (capta electrones)
- > Hidrogenación catalítica (metal como catalizador)
  - ↳ Reacción exotérmica
  - ↳ Alqueno → alcano (en cicloalquenos se adicionan los 2 átomos de hidrógeno por la misma cara)
  - ↳ Reacción de adición → nº de enlaces C-H aumenta

+ sustituido el doble enlace → + estabilidad  
 - calor de hidrogenación

Trans + estable que cis

Carbono definido que participa en el doble enlace

Se añaden los 2 átomos de H directamente

> Reacciones de adición electrofílica

- Etapa 1 → sustr. electrónica (enlace π) cede al electrófilo, se forma un **carbocatión intermedio de reacción**
- Etapa 2 → ataque de nucleófilo al carbocatión → productos

> Adición de haluros de hidrógeno (HCl, HBr, HI)

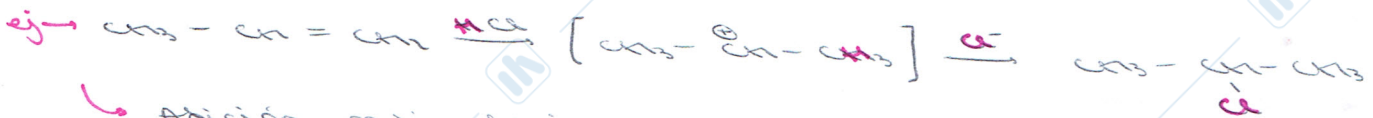
- se forma un derivado halogenado
- Etapa 1 → haluro de H sufre ruptura heterolítica → **protón** resultante muy electrofílico, es atacado por el doble enlace → carbocatión
- Etapa 2 → **anión haluro** ataca al carbocatión
- Reacción regioselectiva → solo se forma uno de los isómeros posibles (el que tiene el carbocatión + estable)
- protonación inicial

**Markovnikov** → H<sup>+</sup> se enlaza al C menos sustituido se enlaza ester

• **Antimarkovnikov** → H<sup>+</sup> se enlaza al C más sustituido

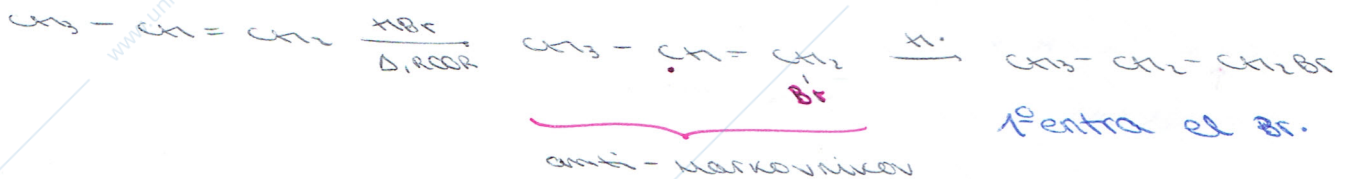
**Transposición** → migración de un H o un CH<sub>3</sub> desde un C vecino hasta el C que tiene la carga +

- se consigue formar un carbocatión + estable



Adición radicalaria de HBr (con peróxidos)

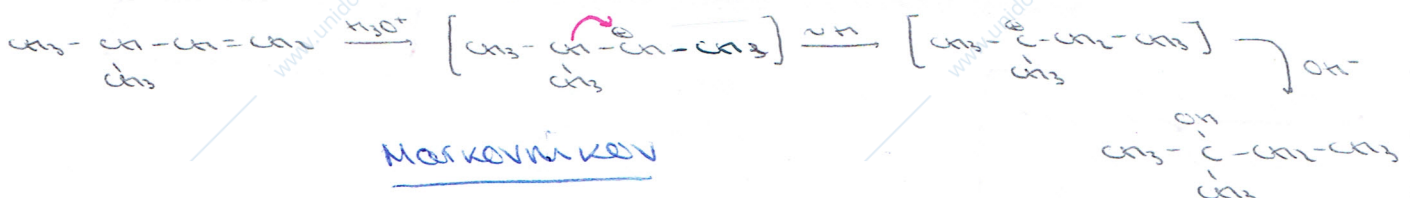
- Etapa 1 → **HBr con luz/calor/ROOR** forma **radicales** Br.
- Etapa 2 (propagación) → Br• se adiciona al doble enlace formando el radical más estable.
- Etapa 3 (terminación) → se adiciona el H.



> Reacciones de **hidratación** (reversible)

- Agua** → nucleófilo → se añade **siempre** en medio **ácido** (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)
- Producto → **alcohol**
- proceso → a través de carbocationes
- 1° se adiciona el H<sup>+</sup>
- 2° se adiciona el OH<sup>-</sup>

Tener en cuenta **transposición**





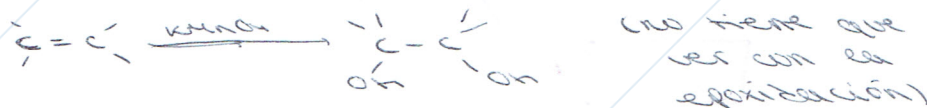
> Epoxidación de alquenos

- se da al material con **peróxidos**
- Epóxidos → ácidos de 3 átomos (muy inestables)
- Apertura del epóxido
  - con  $H_2O$  en medio ácido (nucleófilo) se obtienen **glicoles** con disposición **anti**

[Bihidroxiación de alquenos]

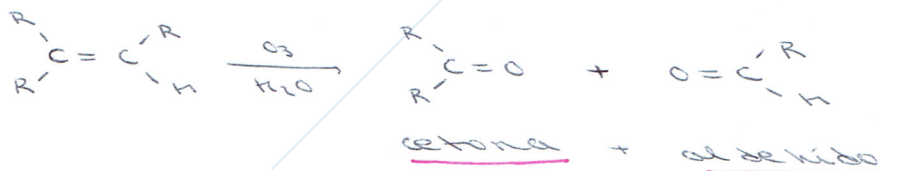


- \* con **KMnO<sub>4</sub>** → oxidación suave → **glicoles** con disposición **syn**

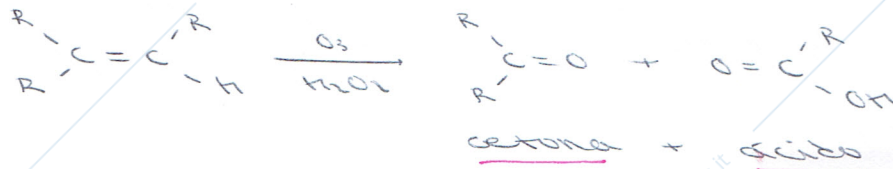


> Ozonólisis

- Ruptura del doble enlace  $C=C$  + formación de doble enlace  $C=O$  en cada fragmento de la molécula
- productos
  - condiciones reductoras ( $Zn, H_2O, CH_3COH$ )



- condiciones oxidantes ( $OH^-, H_2O$ )



> Obtención de alquenos

- eliminación → partiendo de un derivado halogenado, de un alcohol o de una amina (se forma la olefina menos sustituida)
- reducción de alquinos
  - por hidrogenación catalítica (debe ser parcial para no llegar al alcano)
  - por reducción con metales

# Tema 5: alquinos

## Generalidades

- > **Microcarburos con triples enlaces (C≡C)**
  - Lineales, no hay estereoisomería
  - longitud enlace → menor que la de un doble enlace
- > **Tipos**
  - Terminal → triple enlace en un extremo
  - Interno → triple enlace no en extremo
- > **Propiedades físicas**
  - Apalares → poco solubles en agua (+ que alquenos y alcanos)
  - densidad baja
  - Puntos fusión y ebullición bajos → aumentan a medida que aumentan la cadena carbonada



## Acidez

- son neutros, pero los terminales tienen cierto carácter ácido
- Mayor carácter s → mayor acidez
  - Orbital  $sp^3$  → 25% vs 75% Carácter s del orbital híbrido en que están los e en el anión
  - Orbital  $sp^2$  → 33% vs 66%
  - Orbital  $sp$  → 50% vs 50%

## Bases conjugadas

- Anión metilo (de un alcano) →  $CH_3^-$
- Anión vinilo (de un alqueno) →  $CH_2=CH^-$
- Anión acetiluro (de alquino) →  $CH \equiv C^-$

acidez ↓

- Alquinos terminales → reaccionan con ciertas bases como el ion aniduro  $NH_2^-$  (base conjugada del amoníaco)
  - $NaNH_2$  (aniduro sódico) →  $Na + NH_3$  (sales de  $Fe^{3+}$ )
  - $NaN$  (base fuerte)
  - Forman el ion alquino (especie nucleofílica)

## Reactividad

### General

- Reacciones de adición
- 2 enlaces  $\pi$  → 4 enlaces  $\sigma$
- Reacciones exotérmicas
- se pueden añadir una o 2 moléculas de reactivo

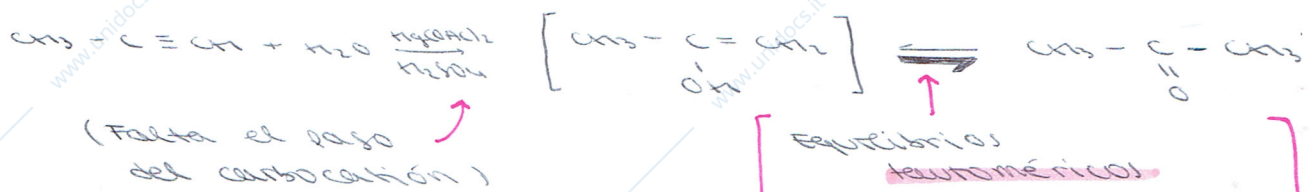
- > Halogenación de alquinos
  - 1 mol  $X_2 \rightarrow$  dihaloalqueno (cis y trans)
  - 2 mol  $X_2 \rightarrow$  derivado tetrahaloalogenado (sin estereoisomería)
  - 1/2 moles  $X-H \rightarrow$  haluros de vinilo / dihaluros geminales

Carbo-cationes

- Alquino terminal  $\rightarrow$  regla **MARCOVNIKOV**
- Alquino interno  $\rightarrow$  mezcla de haluros de vinilo Z y E (predomina la Z)

> hidratación alquinos

- Método 1  $\rightarrow$   $Hg(OAc)_2 + H_2SO_4 + H_2O$  (medio ácido)
  - se adiciona un **H** siguiendo la regla de **MARCOVNIKOV** y luego un **OH**
  - primer "producto"  $\rightarrow$  enol (no se puede aislar) en equilibrio tautomérico con una cetona
  - producto  $\rightarrow$  cetona (cambia de posición un protón y un doble enlace)

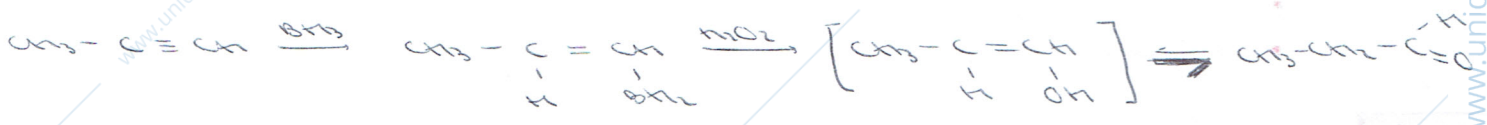


Equilibrios tautoméricos

- 3 átomos implicados
- doble enlace entre 2
- H en el otro átomo

Método 2  $\rightarrow$  hidrobromación

- se adiciona  $BH_3$  /  $THF$  (se utilizan dialquilboranos impedidos para evitar su propia hidrobromación)
- B se une al C menos sustituido y H al + sustituido**
- producto  $\rightarrow$  vinilborano  $\rightarrow$  se trata con  $HO_2^-$  en medio básico  $\rightarrow$  enol (eq. tautomérico)
- Producto final  $\rightarrow$  aldehído

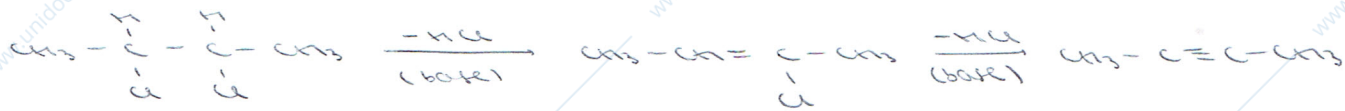


> hidrogenación de alquinos

- Alquino  $\rightarrow$  alcano (pasando por alqueno)
  - $H_2$  con catalizadores metálicos
  - 1º paso + exotérmico (alquino  $\rightarrow$  alqueno)
- Alquino  $\rightarrow$  alqueno
  - Catalizador de Lindlar (envenenado)  $\rightarrow$  para la hidrogenación
  - Estereoselectividad **cis** (como la hidrogenación de alquenos)
  - Para que sea **trans**  $\rightarrow$  reducción con **Na** metálico disuelto en **NH<sub>3</sub>** líquido **sólo si es interno**

> Sintesi de alquinos

↳ Por reacciones de eliminación de derivados halogenados en medio básico



↳ Alquinos **terminales** → se desprotonan con una base fuerte, se convierten en **nucleófilos** carbonados (ion acetiluro)

- Apertura de epóxidos
- Nuevos enlaces C-C con haluros de alquinos
- Adición a compuestos carbonílicos

# Tema 6 : dienos


## Generalidades

> Polienos → alquenos con 2 o más enlaces dobles

> Tipos de dienos

↳ **Aislados** → separados por 1 o más átomos de carbono 

↳ **Acumulados** → átomo de carbono en común 

↳ **Conjugados** → separados por un enlace simple 

> Estabilidad

↳ Menor calor de hidrogenación → mayor estabilidad

$$\text{calor de H dieno} = \text{suma de calor de H de cada doble enlace}$$

↳ Conjugados > aislados > acumulados

↳ reactividad como alquenos      ↳ reactividad especial

> dienos conjugados

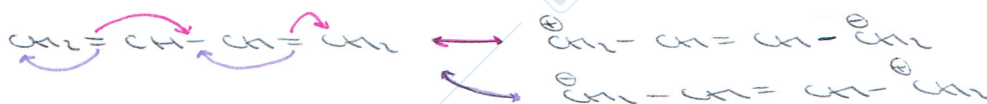
↳ Enlace sencillo C-C

- Más corto que un sencillo
- Carácter parcial de doble enlace

pequeño solapamiento entre los orbitales híbridos de los C que participan en el enlace sencillo

↳ Efecto conjugativo

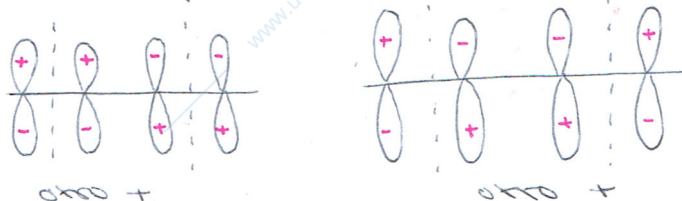
- Ejemplo → butadieno



↳ combinación de orbitales

- 4 orb. atómicos → 4 orb. moleculares

2 enlazantes (+ energía)      2 antienlazantes (+ energía)

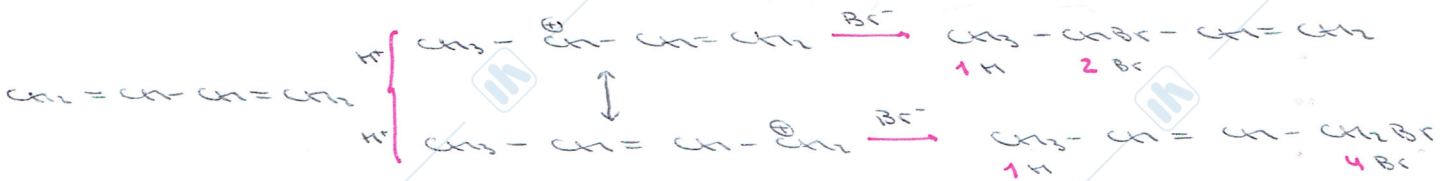


Reactividad dienos conjugados

> Adición (de  $HX$ ,  $H_2$ ,  $Br_2 \dots$ )  $\rightarrow$  mediante **carbocationes**

↪ dienos simétricos

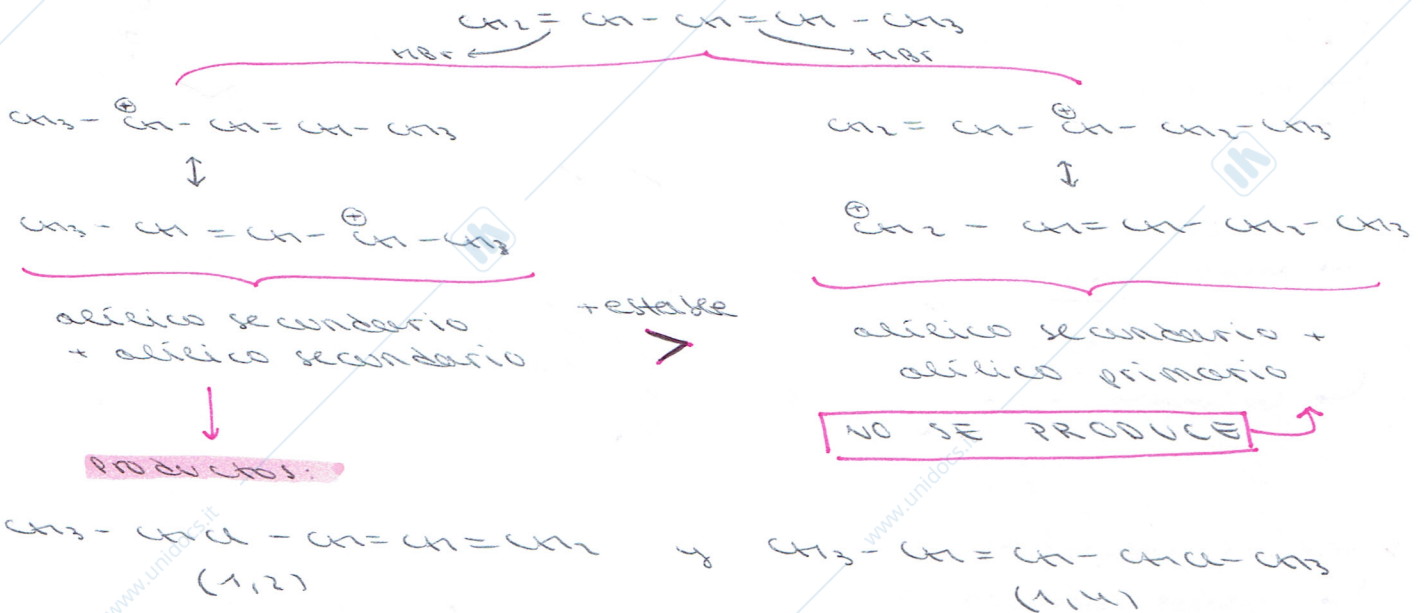
- $H^+$  se adiciona a uno de los dobles enlaces formando un carbocatión alílico
- carbocatión  $\rightarrow$  estructura resonante  $\rightarrow$  se forman los 2
- $Br^-$  ataca a cada forma resonante  $\rightarrow$  2 productos



- Adiciones (posiciones relativas)
  - ↪ 1,2 + común a  $T^\ddagger$  bajas (producto de control cinético)
  - ↪ 1,4 + común a  $T^\ddagger$  medias/altas (producto de control termodinámico)
  - + estable

↪ dienos no simétricos

- $HBr$  se puede adicionar a 2 enlaces dobles distintos



> Reacción de Diels-Alder

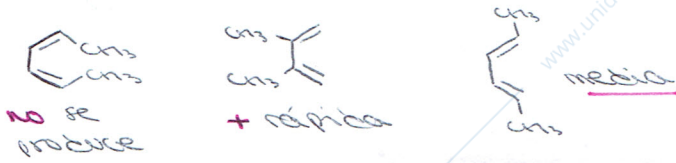
- ↪ todo al mismo tiempo, mecanismo concertado
- ↪ conocida como cicloadición

anillo de 6 elaborados por interacción de  $4 e^- \pi$  (dieno) +  $2 e^- \pi$  (dienófilo)

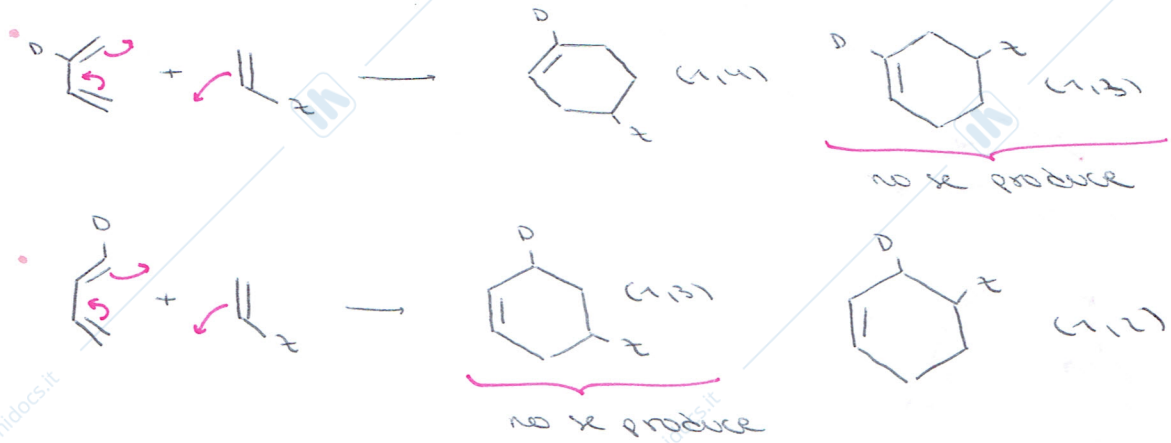
↪ Reactivos

- dieno (cis)  $\rightarrow$  rico en electrones
  - dienófilo  $\rightarrow$  pobre en electrones (imp que tenga enlaces múltiples) (alqueno o alquino sustituido)
  - Sustituyentes
    - $\rightarrow$  dieno: grupos dadores de  $e^-$
    - $\rightarrow$  dienófilo: grupos con enlaces múltiples
- } favorecen la reactividad

↳ velocidades de la reacción → depende de la facilidad del dieno de adoptar conformación cis más favorable



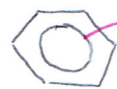
↳ Ejemplos



# Tema 7: sistemas aromáticos

## Generalidades

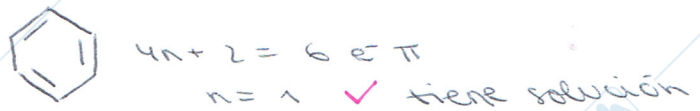
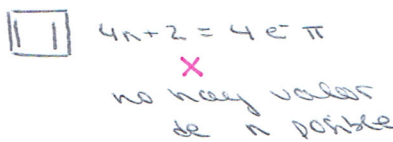
- > Enlaces → distancias iguales (doble enlace = enlace simple)
- > Estabilidad beneno
  - ↳ Estructuras resonantes
  - ↳ 6 átomos de carbono con hibridación  $sp^2$
  - ↳ Menor calor de hidrogenación que los ciclos no conjugados
- > Anuleno
  - ↳ hidrocarburos cíclicos con todos enlaces y enlaces sencillos
  - ↳ NO todos son compuestos aromáticos



representación de la deslocalización de densidad electrónica ( $\pi$ )

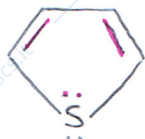
$4n+2 e^- \pi$  → tiene que cumplirse (regla de Hückel)

↳ Ejemplos



↳ Átomos ≠ carbono en el anillo

- si tienen 2 pares de e<sup>-</sup> desapareados → 1 par participa en la nube electrónica del anillo



3 pares de e<sup>-</sup> deslocalizados  
 ↓  
 compuesto aromático

> Ejemplos farmacología:

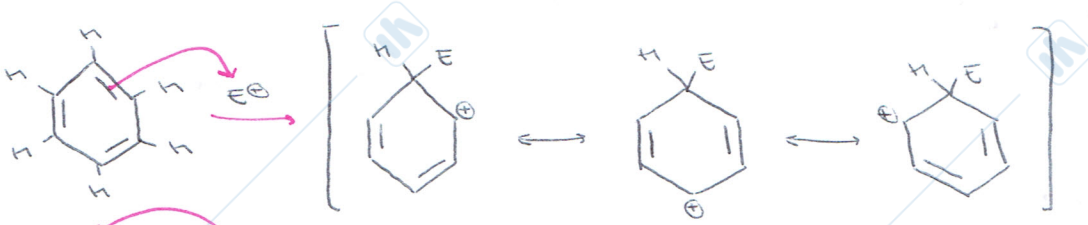
- ↳ Anfetamina, adrenalina, metanfetamina, dextropropam...

# Reacciones de sustitución electrofílica aromática

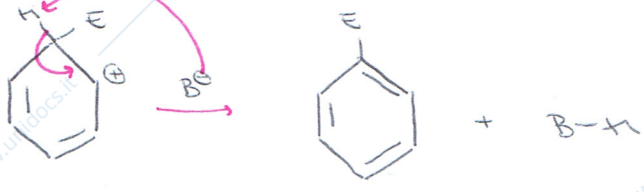
## > General

- NO se pierde la aromaticidad
- Nube electrónica  $\pi$  ataca al electrofílo
- se forma un carbocatión estabilizado por resonancia complejo sigma
- Nucleófilo actúa como base y se lleva el  $H^+$ , recuperando la aromaticidad

1.

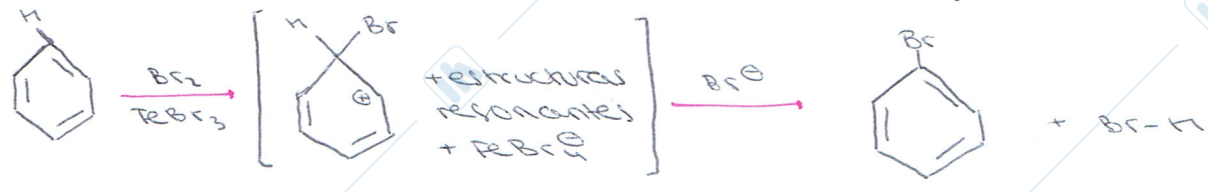


2.



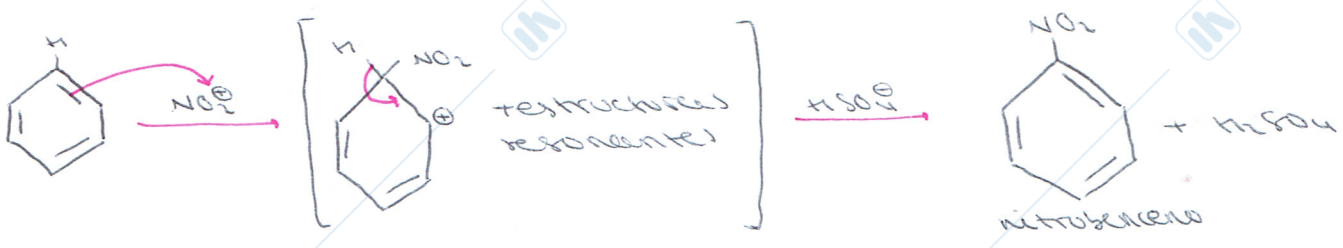
## > Halogenación

- solo  $Br_2$  o  $Cl_2$
- Catalizadores necesario
  - $Cl_2 \rightarrow AlCl_3$
  - $Br_2 \rightarrow FeBr_3$



## > Nitración

- Adición de  $HNO_3 + H_2SO_4$
- 1º paso  $\rightarrow$  generación del ion nitrinio (previo a la reacción)
 
$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$
- 2º paso  $\rightarrow$  reacción de nitración
  - $NO_2^+$   $\rightarrow$  electrofílo (atacado por la nube electrónica)
  - $H_2SO_4$   $\rightarrow$  nucleófilo que se lleva el protón



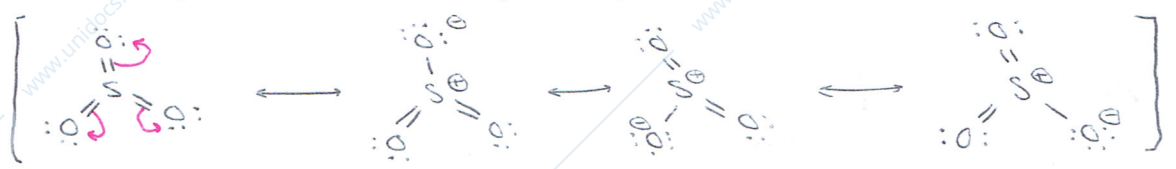
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

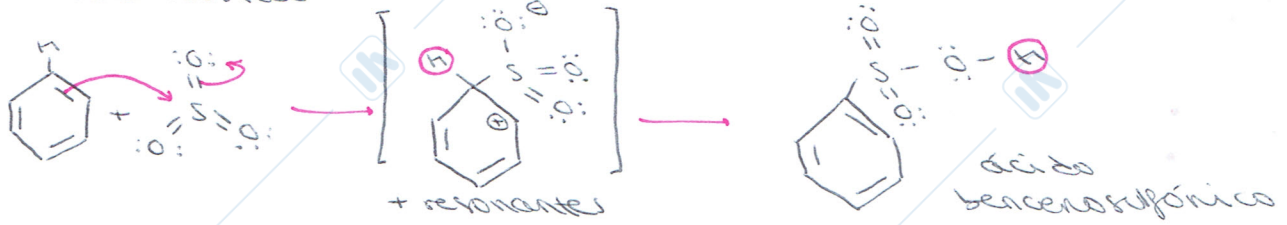
> Sulfonación

Ácido sulfónico formante  $\rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{SO}_3 \rightarrow$  electrófilo fuerte



Mecanismo



> Alquilación de Friedel-Crafts

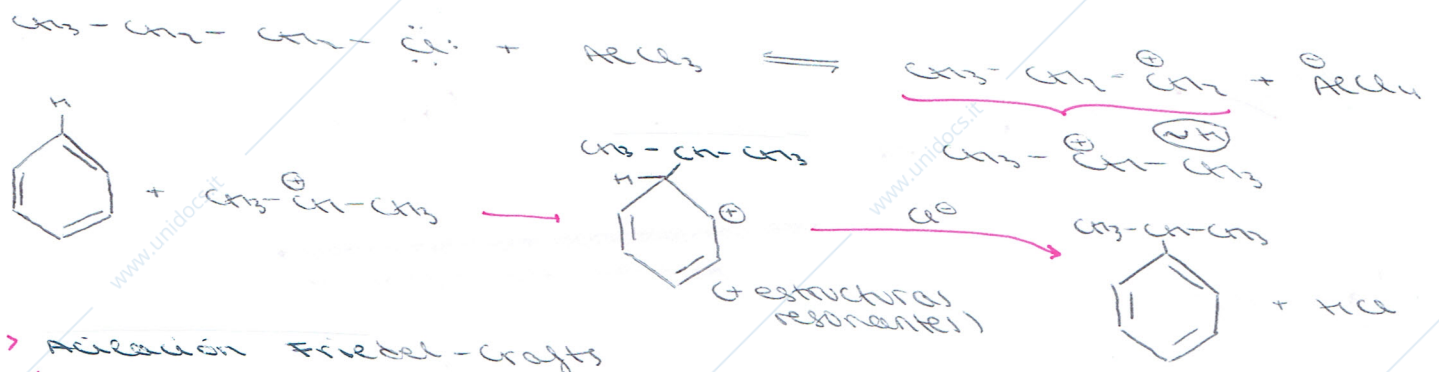
Adición de un derivado halogenado (+ catalizador)

Paso 1  $\rightarrow$  previo a la reacción

- Formación de carbocatión  $\rightarrow$  catalizador se "levanta" al átomo halógeno (luego se regenera)
- Posibles transposiciones

Paso 2  $\rightarrow$  reacción

- Adición del carbocatión al compuesto aromático  $\rightarrow$  actúa como electrófilo
- Estructuras resonantes del intermedio de reacción
- Ataque del nucleófilo para eliminar el H y recuperación de aromaticidad



> Acilación Friedel-Crafts

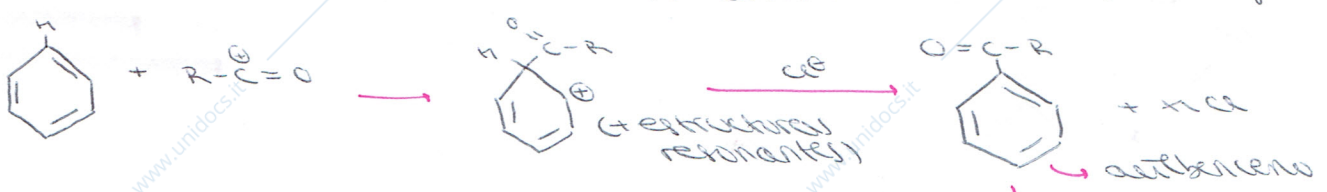
Adición de un haluro de acilo ( $=\text{O}$ ) + catalizador

Paso 1  $\rightarrow$  formación de carbocatión por ataque del catalizador (tiene forma resonante)

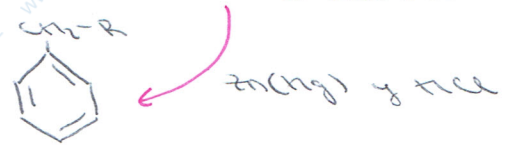


Paso 2  $\rightarrow$  adición del carbocatión

luego se regenera

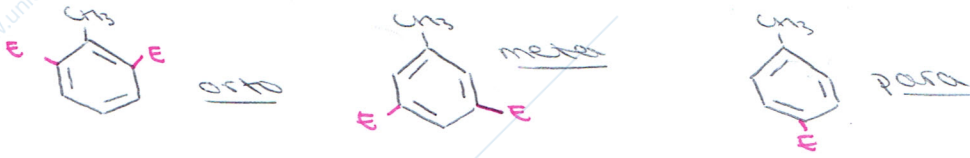


\* Si el producto se trata con un sistema metal-ácido (reductor) se elimina el doble enlace con O



Reactividad arenol

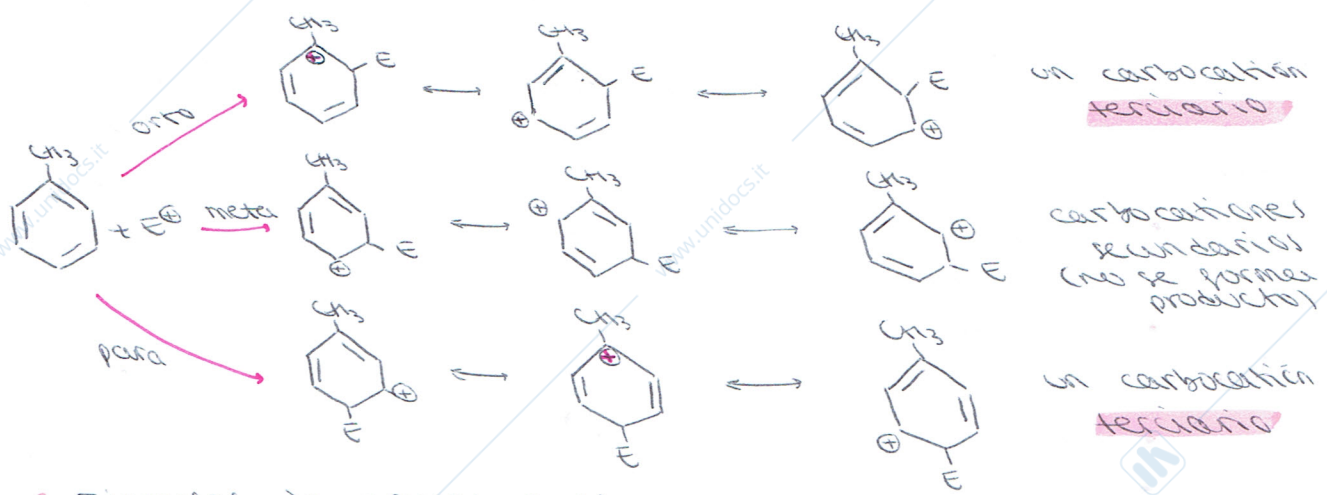
- > Arenos → compuestos aromáticos sustituidos
- > opciones de entrada del grupo sustituyente



Tipos de grupos

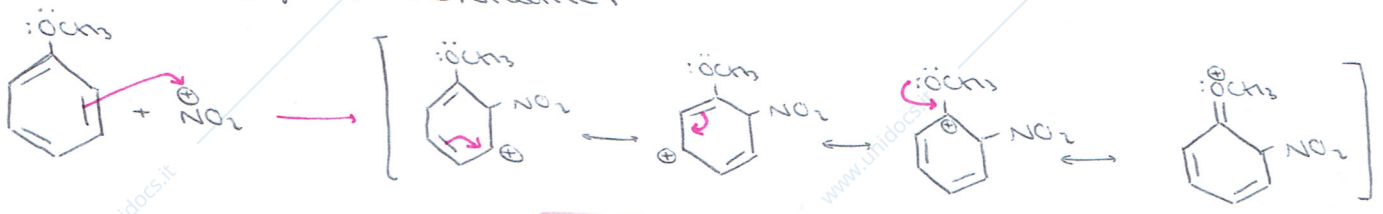
Activantes → aportan mayor densidad de carga a la nube electrónica interna

- Efecto inductivo o conjugativo
- directores orto y para (meta nunca)



Ejemplos de grupos activantes

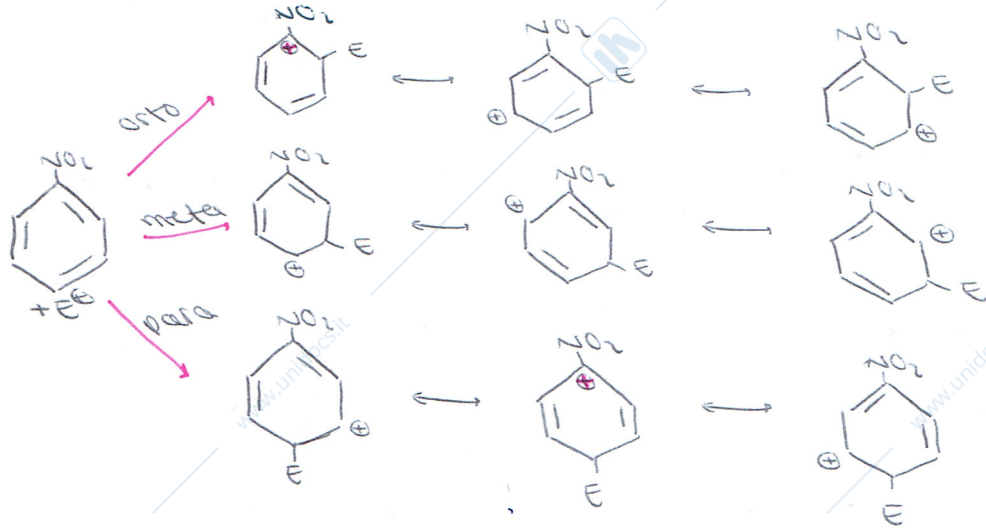
- Alquilbenzenos: -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> -CH<sub>3</sub> ... (efecto inductivo)
- pares de e no compartidos: -OH -OR -NR<sub>2</sub> ... (efecto resonante)



4 estructuras en vez de 3  
mayor estabilidad

Desactivantes → se elevan densidad de carga de la nube electrónica interna

directores meta



El N se eleva carga, con lo cual en las posiciones para y orto hay 2 carbocaciones con cargas positivas muy juntas, lo cual no es estable, por eso este favorecida la dirección meta

Ejemplos de grupos desactivantes

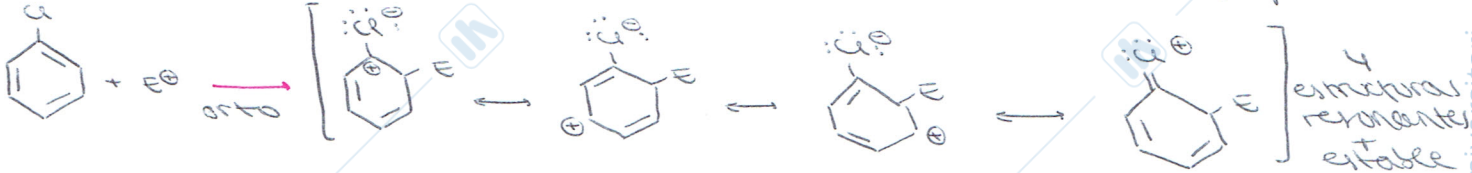
- > Átomos al lado de enlaces múltiples (efecto resonante)
- > Falta de e<sup>-</sup> NR<sub>3</sub> ; CF<sub>3</sub> (efecto inductivo)

X: caso especial -> halógenos

desactivantes y directores orto-para (contradicción)

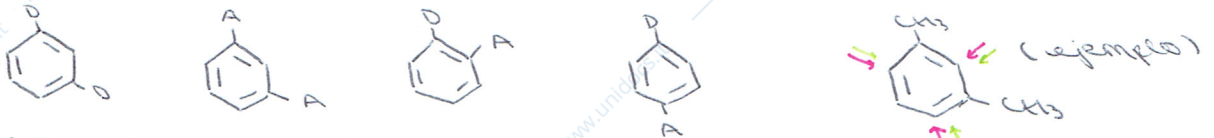
↑ electronegatividad, por lo que gran efecto inductivo

Muchos gases de e<sup>-</sup> no enlazantes -> efecto conjugativo

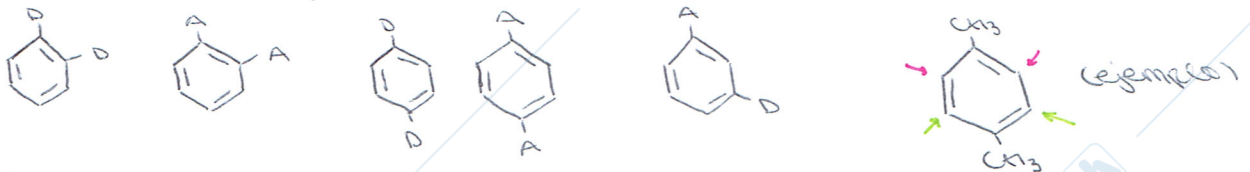


> Arenos con + de 1 sustituyente

efecto cooperativo -> si dirigen a los mismos puntos



efecto no cooperativo

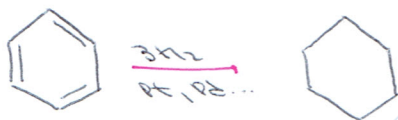


Reglas

- Activante + desactivante -> **activante dirige**
- Activante + activante -> el + activante dirige
- Desactivante + desactivante -> el - desactivante dirige
- Iguales -> meta

> Hidrogenación catalítica

- > da lugar a un ciclohexano (en el caso de benceno)
- > no tiene utilidad sintética, es muy costosa



> Reducción de Birch (solo saber que existe)

> Reacciones en la cadena lateral

oxidación

- solo con cadena hidrocarbonada (C y H y ya)
- se oxida todo -> queda el C unido al anillo en forma de alcohol

Halogenación

- A través del radical + estable

