

TEMA 8: alquenos.

Estructura y propiedades físicas.

Los C dl doble enlace tienen hibridación sp^2 q forman un enlace sigma. El enlace pi se produce entre los orbitales p, q tienen un solapamiento menor y x tanto son los primeros en reaccionar y de ellos depende la reactividad d los alquenos.

El orbital sp^2 atrae con + fuerza a los e^- q uno sp^3 (el carácter s es mayor). De esta forma los grupos alquilo unidos a un doble enlace están polarizados hacia este, haciendo q los H vinílicos sea + ácidos q los alquílicos.

Al no haber rotación sobre el doble enlace existe la posibilidad d estereoisomería cis-trans o E-Z. Cada C dl doble enlace debe tener unido a él grupos diferentes.

Estabilidades relativas.

Los dobles enlaces terminales son **menos** estables q los sustituidos. Y los trans (q solo se producen a partir d 8 C) son + estables q los cis x efectos estéricos.

Preparación d alquenos.

Se producen x reacciones d eliminación, como la eliminación d Hofmann y la d haloalcanos y sulfonatos, o deshidratación d alcoholes con H_2SO_4 o H_3PO_4 a alta T.

Los alcoholes 2° y 3° dan lugar a $E1$ (q puede sufrir transposiciones) produciendo los isómeros + estables.

Los alcoholes 1° se deshidratan con + dificultad mediante una $E2$.

Hidrogenación catalítica.

La adición d H_2 + un catalizador da lugar al compuesto saturado, mediante una reacción exotérmica, xo necesita una T° d $200^\circ C$ o un cata ($Pd-C$, PtO_2 , $NiRaney$). En esta reacción los H se adicionan x la misma cara dl doble enlace.

Adición: mecanismo y regla d Markovnikov.

En alquenos asimétricos se pueden obtener 2 productos, xo el mayoritario será el q se forme en el C cation + sustituido (+ estable).

“El X se adiciona al C + sustituido” Regla d Markovnikov.

En la adición d agua se observa este comportamiento (el $-OH$ va al C + sustituido).

Los X (Cl_2 y Br_2) tbien pueden reaccionar con un doble enlace. Con F_2 la reacción es muy violenta y con I_2 no se produce.

Hidroboración.

Reacción d un alqueno con BH_3 (borano) q tiene carácter e-filo debido al enlace p vacío. B se une al C menos sustituido. Luego el derivado dl B se convierte a un haluro o a un alcohol oxidando en medio básico

con peróxido de H, adicionándose un -OH de forma anti-Markovnikov (en el C - sustituido).

Reacciones de oxidación.

Epoxidación., Ozonólisis.

Síntesis de dioles vecinales sin x ox con permanganato.

El **permanganato** reacciona con los **alquenos** (en soluciones acuosas frías) para formar los correspondientes **dioles vecinales sin**.

También se puede usar **OsO₄** que da mejores rendimientos. Los intermediarios en presencia de H₂S o NaHSO₃ se hidrolizan formando los dioles.

Dienos conjugados.

Son estructuras con **dobles enlaces** separados por **enlaces sencillos**, y están + **estabilizados**, ya que los orbitales **p** además de formar el enlace π de los dobles enlaces, sufren un solapamiento débil.

Aunque sean + estables **reaccionarán rápidamente** con **e-filos** ya que el C^+ formado estará estabilizado por resonancia. La adición da dos productos: el **1,2** (el lógico de la adición al doble enlace, - estable y formado a bajas T^{Δ} en - tiempo) y el **1,4** (en los C + alejados, + estable, formado si el tiempo de reacción es largo y la T^{Δ} es alta). En el equilibrio los productos 1,2 se isomerizan hacia los **1,4**.

Reacción de Diels-Alder.

Se dan al reaccionar un **dieno** (mejor rico en e-) y un **alqueno** (mejor pobre en e-), produciéndose la **cicloadición**. La reacción se produce en una etapa en la cual se forman los enlaces σ y se destruyen los π simultáneamente.

Polimerización de alquenos.