

ELIMINACIÓN DE PRIMER ORDEN: E1

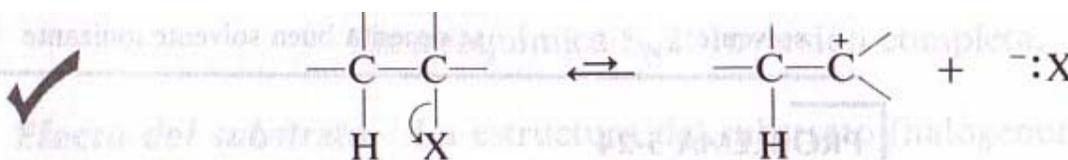
- UNA ELIMINACIÓN IMPLICA LA PERDIDA DE DOS ÁTOMOS O GRUPOS DEL SUSTRATO POR LO GENERAL CON LA FORMACIÓN DE UN ENLACE PI.
- LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN Y SUSTITUCIÓN PUEDEN LLEVARSE A CABO AL MISMO TIEMPO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES. LAS DOS REACCIONES COMPITEN ENTRE SÍ.
- DEPENDIENDO DE LOS REACTIVOS Y CONDICIONES, UNA ELIMINACIÓN PUEDE SER TANTO DE PRIMER ORDEN (E1) COMO DE SEGUNDO ORDEN (E2).

MECANISMO Y CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE E1.

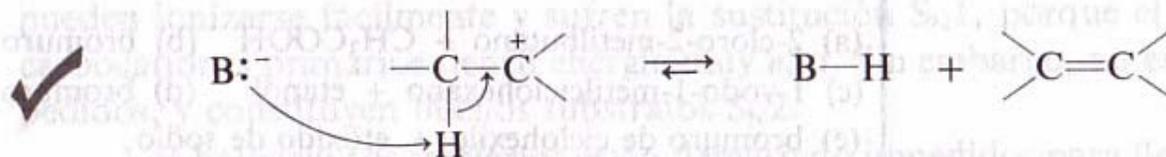
- E1, ELIMINACIÓN UNIMOLECULAR QUIERE DECIR QUE EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN QUE DETERMINA LA VELOCIDAD DE REACCIÓN ESTA INVOLUCRADA SÓLO UNA MOLÉCULA.
- EL PASO QUE DETERMINA LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN E1, ES EL MISMO QUE EL PRIMER PASO EN LA REACCIÓN SN1: IONIZACIÓN UNIMOLECULAR DEL SUSTRATO PARA FORMAR UN CARBOCATION.
- EL SEGUNDO PASO ES RÁPIDO DONDE UNA BASE SUSTRAE UN PROTÓN EN EL ÁTOMO DE CARBONO ADYACENTE AL CARBONO CON LA CARGA POSITIVA.
- LOS ELECTRONES QUE FORMAN EL ENLACE CARBONO-HIDRÓGENO PUEDEN AHORA FORMAR UN ENLACE PI ENTRE LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO.

MECANISMO GENERAL DE LA REACCIÓN E1:

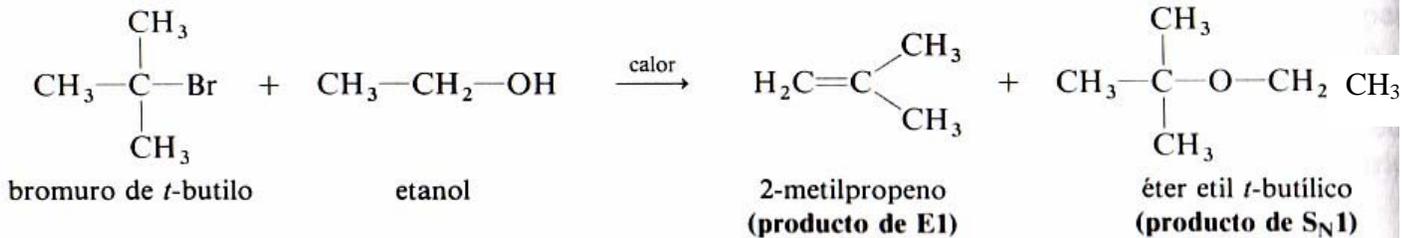
- PASO 1: FORMACIÓN DEL CARBOCATION (PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD)



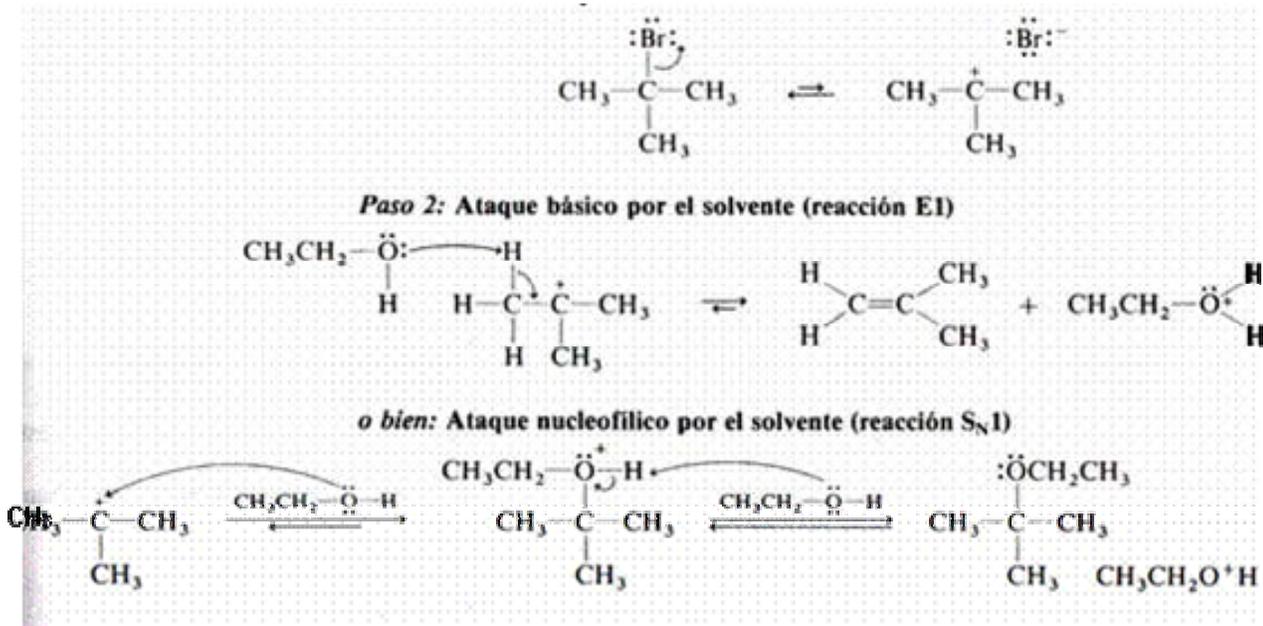
Paso 2: Una base sustrae un protón (rápido)



- LA REACCIÓN E1 CASI SIEMPRE ESTÁ EN COMPETENCIA CON LA REACCIÓN SN1.
- SIEMPRE QUE SE FORMA UN CARBOCATION PUEDE SUFRIR UNA SUSTITUCIÓN O UNA ELIMINACIÓN RESULTANDO UNA MEZCLA DE PRODUCTOS
- EJEMPLO:

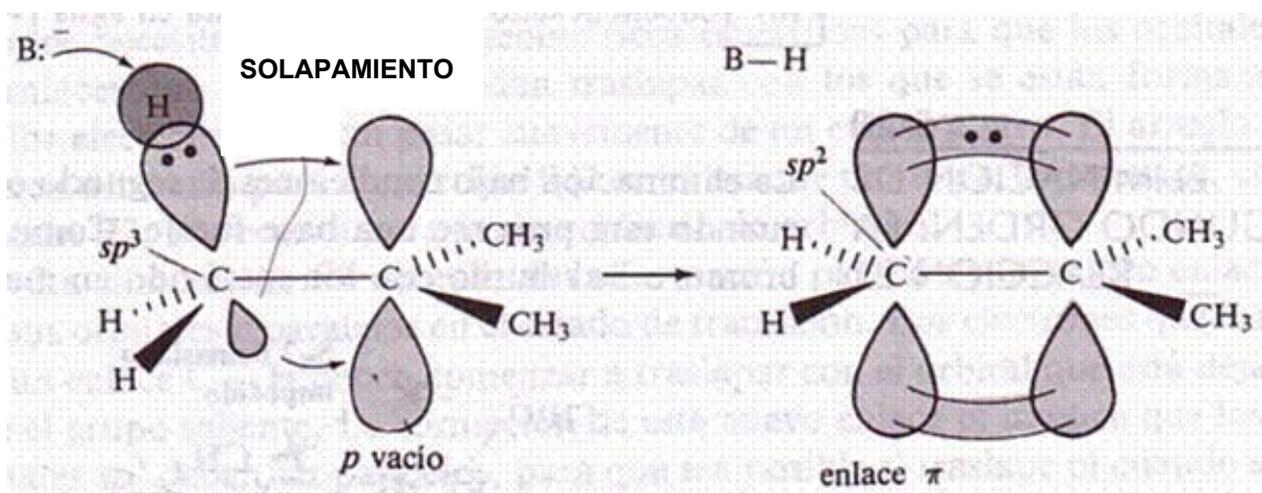
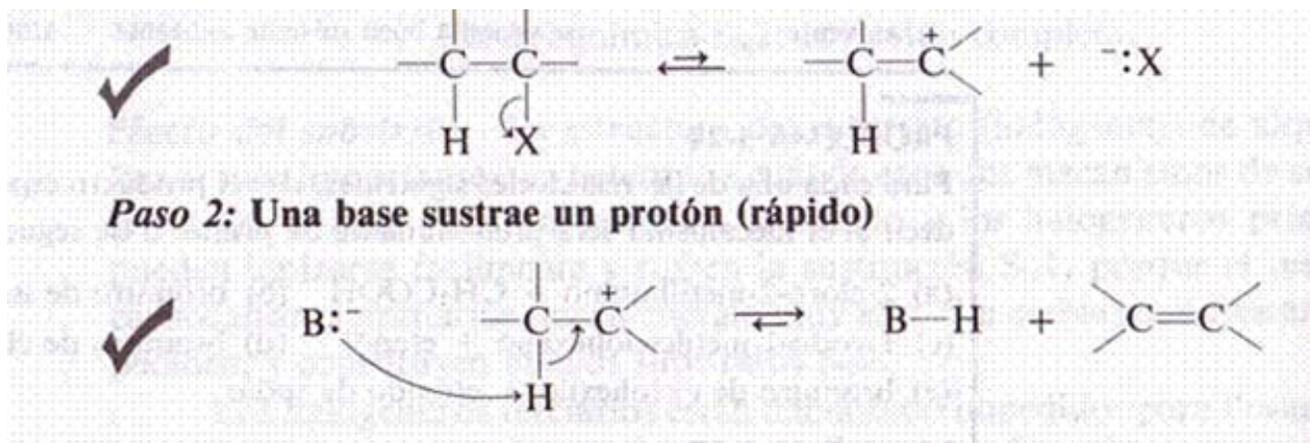


- BAJO ESTAS CONDICIONES (AUSENCIA DE BASE FUERTE) LA DESHIDROHALOGENACIÓN SE LLEVA A CABO MEDIANTE MECANISMO E1: IONIZACIÓN DEL HALURO DE ALQUILO DA UN CARBOCATION INTERMEDIARIO, QUE PIERDE UN PROTÓN PARA DAR UN ALQUENO.
- EL PRODUCTO DE SUSTITUCIÓN SE FORMA POR ATAQUE NUCLEOFÍLICO EN EL CARBOCATION.
- EL ETANOL FUNCIONA COMO BASE EN LA ELIMINACIÓN Y COMO NUCLEÓFILO EN LA SUSTITUCIÓN

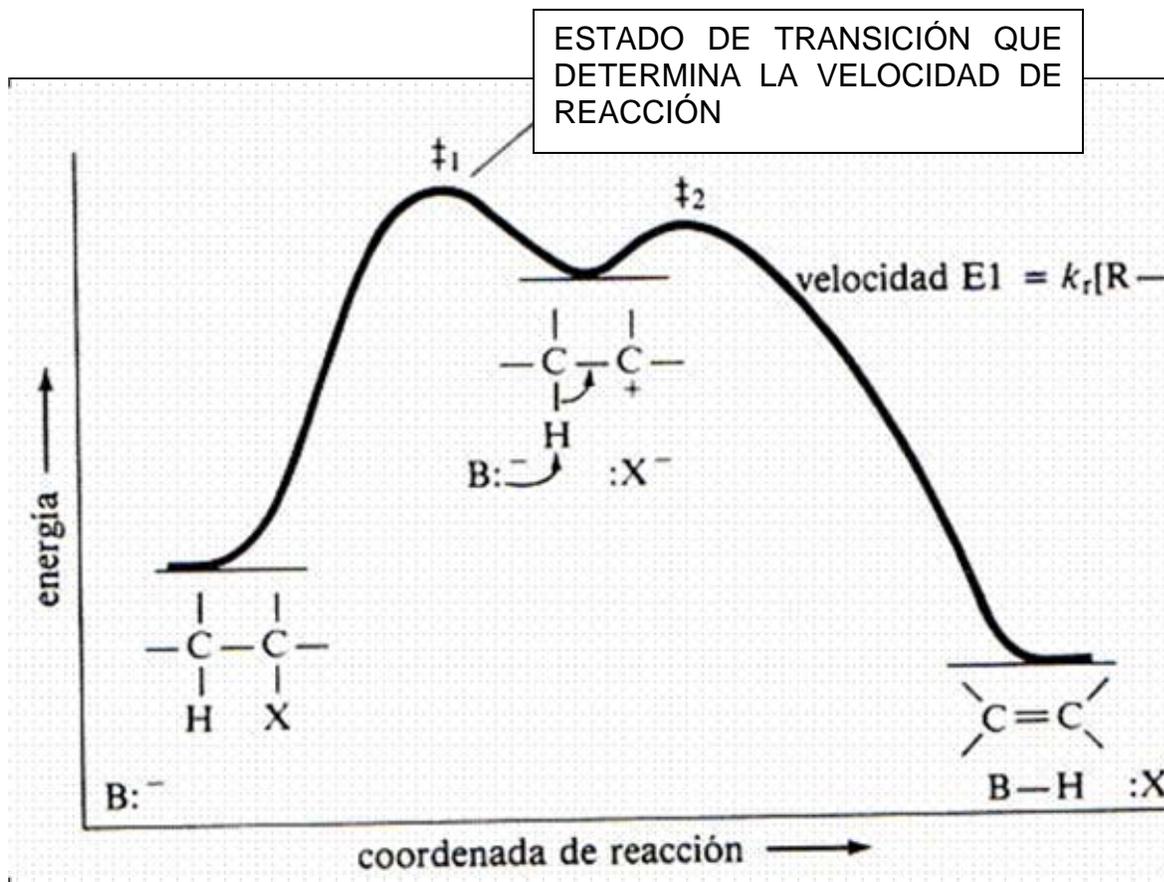


REACCIONES E1, ORBITALES Y ENERGÍA

- EN EL SEGUNDO PASO DEL MECANISMO E1, EL ÁTOMO DE CARBONO ADYACENTE SE DEBE HIBRIDIZAR A SP² CUANDO LA BASE ATACA AL PROTÓN Y LOS ELECTRONES FLUYAN / SE TRANSFORMEN AL NUEVO ENLACE PI.



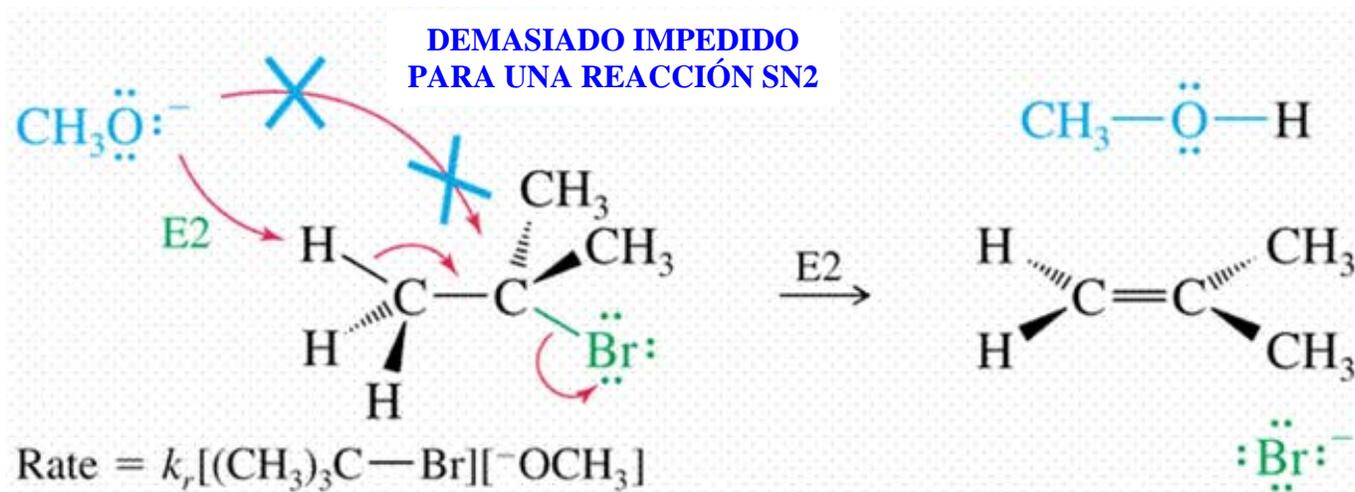
- LA REACCIÓN E1 TIENE UN PERFIL DE ENERGÍA POTENCIAL SEMEJANTE AL DE LA REACCIÓN S_N1.
- EL PASO DE IONIZACIÓN ES MUY ENDOTÉRMICO, CON UN ESTADO DE TRANSICIÓN QUE DETERMINA LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN.
- EL SEGUNDO PASO ES UNA DESPROTONACIÓN RÁPIDA EXOTÉRMICA POR UNA BASE. LA BASE PARTICIPA EN LA REACCIÓN DESPUÉS DEL PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD, POR LO QUE SÓLO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DEL HALURO DE ALQUILO.



- SE HAN VISTO CUATRO MODOS DE REACCIÓN DEL CARBOCATION:
- REACCIONAR CON SU PROPIO GRUPO SALIENTE PARA REGRESAR AL REACTIVO ORIGINAL.
- REACCIONAR CON UN NUCLEÓFILO PARA FORMAR UN PRODUCTO DE SUSTITUCIÓN.
- PERDER UN PROTÓN PARA FORMAR UN PRODUCTO DE ELIMINACIÓN, UN ALQUENO.
- REARREGLARSE PAR FORMAR UN CARBOCATION MÁS ESTABLE PARA DESPUÉS REACCIONAR.

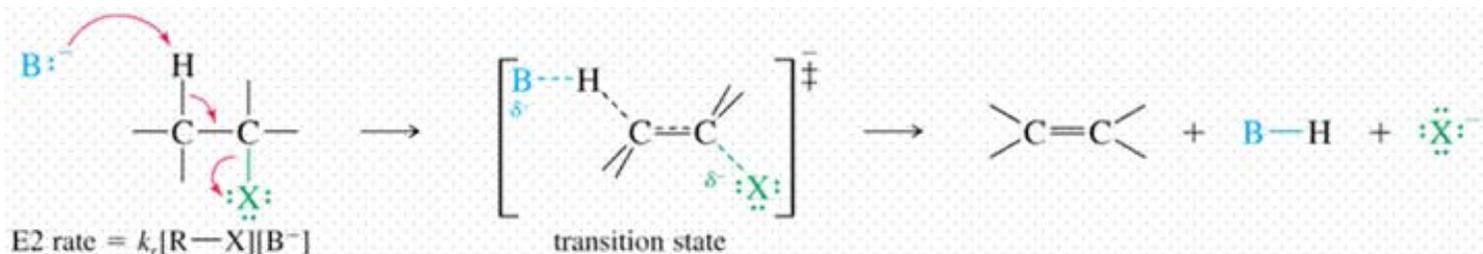
ELIMINACIÓN DE SEGUNDO ORDEN; LA REACCIÓN E2

- LA ELIMINACIÓN BAJO CONDICIONES DE SEGUNDO ORDEN TAMBIÉN SE PUEDE LLEVAR A CABO CUANDO ESTA PRESENTE UNA **BASE FUERTE**.
- COMO EJEMPLO, CONSIDERE LA REACCIÓN DEL BROMURO DE T-BUTILO CON IÓN METÓXIDO EN METANOL.

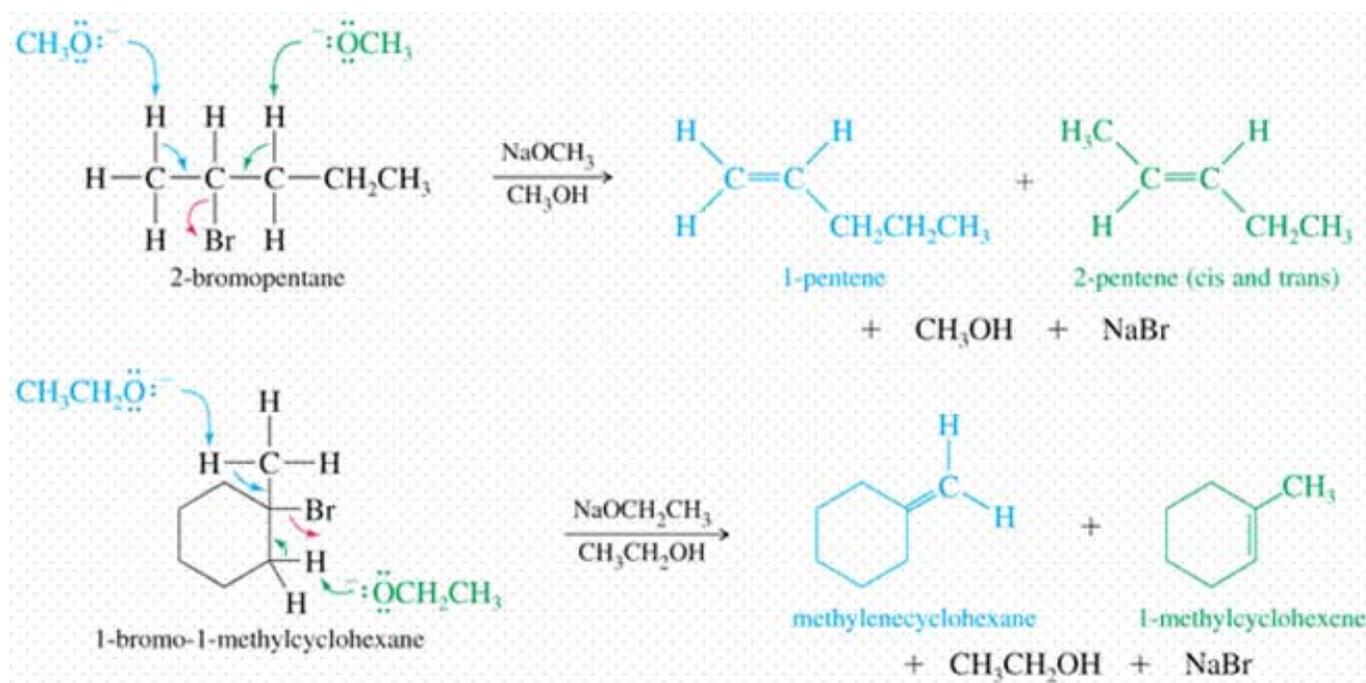


- ESTA ES UNA REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN. EL ION METOXIDO ES UNA **BASE FUERTE Y UN NUCLEÓFILO FUERTE**. ATACA AL HALURO DE ALQUILO MÁS RAPIDAMENTE DE LO QUE ÉSTE PUEDE IONIZARSE PARA DAR UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN. NO SE OBSERVA PRODUCTO DE SUSTITUCIÓN (METIL-t-BUTÍL ÉTER).
- EL MECANISMO $\text{S}_{\text{N}2}$ SE BLOQUEA PORQUE EL HALURO DE ALQUILO TERCIARIO ESTÁ DEMASIADO IMPEDIDO.
- EL PRODUCTO OBSERVADO ES EL 2-METILPROPENO, RESULTADO DE LA ELIMINACIÓN DE HBr Y LA FORMACIÓN DE UN DOBLE ENLACE.
- EN ESTA REACCIÓN EL METOXIDO REACCIONÓ COMO UNA BASE Y NO COMO UN NUCLEÓFILO.
- EN LUGAR DE ATACAR POR LA PARTE POSTERIOR AL CARBONO ELECTROFILICO IMPEDIDO, EL METÓXIDO HA SUSTRÁIDO UN PROTÓN DE UNO DE LOS GRUPOS METILO.
- ESTA REACCIÓN SE LLEVA A CABO EN UN PASO PUES EL BROMURO SE ELIMINA AL MISMO TIEMPO QUE LA BASE SUSTRAE UN PROTÓN.
- LA VELOCIDAD DE ESTA ELIMINACIÓN ES PROPORCIONAL A LAS CONCENTRACIONES TANTO DEL HALURO DE ALQUILO COMO DE LA BASE, DANDO UNA ECUACIÓN CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN.
- ESTE ES UN PROCESO BIMOLECULAR, TANTO LA BASE COMO EL HALURO DEL ALQUILO PARTICIPAN EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN.

- POR LO TANTO A ESTE MECANISMO SE LE IDENTIFICA COMO E2, ELIMINACIÓN BIMOLECULAR.



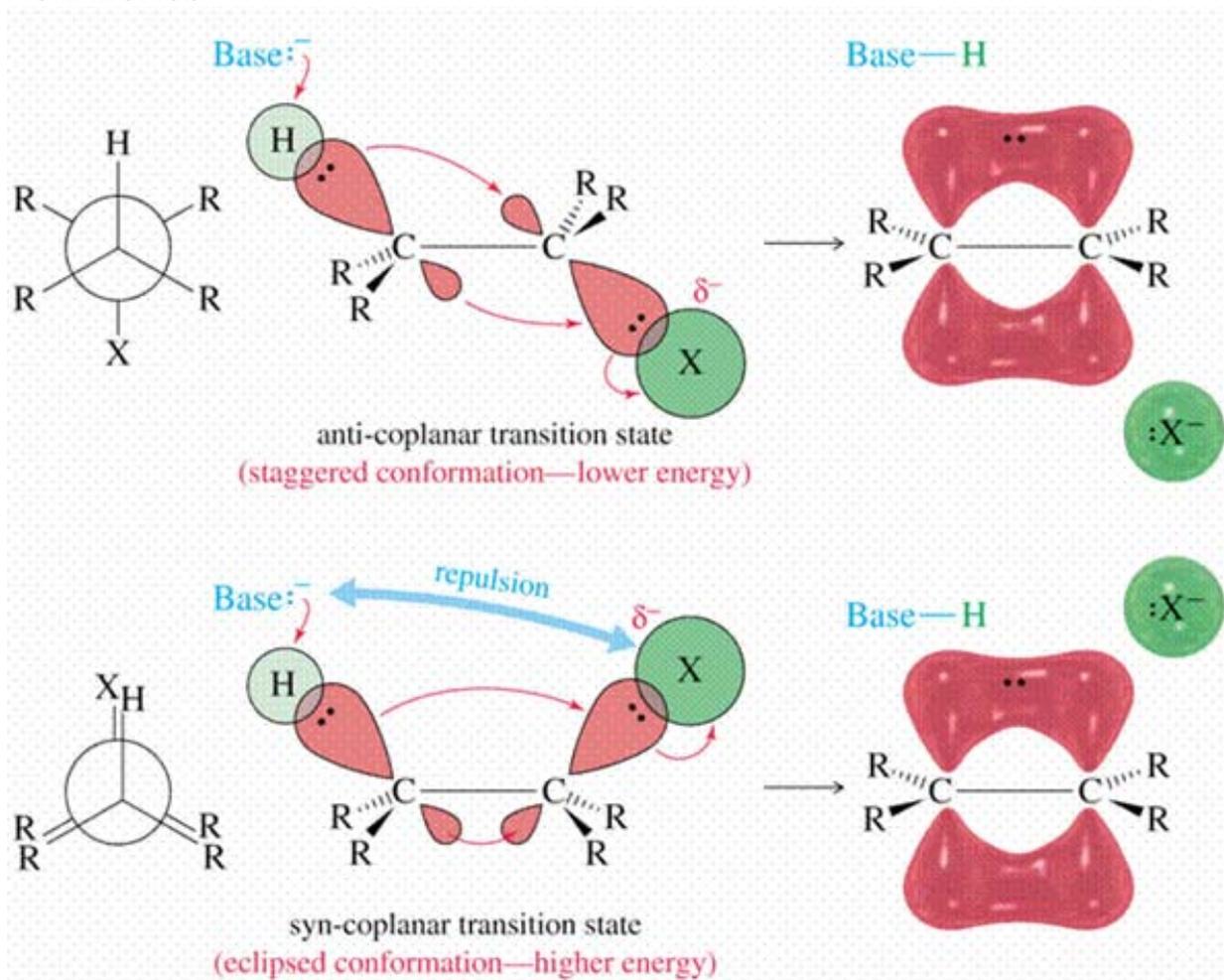
EJEMPLOS



ESTEREOQUÍMICA DE LA REACCIÓN E2.

- AL IGUAL QUE LA REACCIÓN S_N2, LA REACCIÓN E2 SIGUE UN MECANISMO CONCERTADO: LA RUPTURA Y LA FORMACIÓN DE ENLACES TIENEN LUGAR AL MISMO TIEMPO Y LA FORMACIÓN PARCIAL DE NUEVOS ENLACES DISMINUYE LA ENERGÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN.
- .LOS MECANISMOS CONCERTADOS NECESITAN DE ARREGLOS GEOMÉTRICOS ESPECÍFICOS PARA QUE LOS ORBITALES DE LOS ENLACES QUE SE ROMPEN PUEDAN SOBRELAPARSE CON LOS QUE SE ESTÁN FORMANDO Y LOS ELECTRONES PUEDAN PASAR “SUAVEMENTE” DE UN ENLACE A OTRO.
- EL ARREGLO GEOMÉTRICO NECESARIO PARA LA REACCIÓN S_N2 ES UN ATAQUE POR LA PARTE POSTERIOR, CON LA REACCIÓN E2 SE NECESITA UN ARREGLO COPLANAR DE ORBITALES.

- LA ELIMINACIÓN E2 NECESITA DE LA FORMACIÓN PARCIAL DE UN NUEVO ENLACE PI, CON SUS ORBITALES P PARALELOS EN EL ESTADO DE TRANSICIÓN.
- LOS ELECTRONES QUE FORMABAN UN ENLACE C-H DEBEN COMENZAR A SOLAPARSE CON EL ORBITAL QUE ESTÁ DEJANDO LIBRE EL GRUPO SALIENTE.
- LA FORMACIÓN DE ESTE NUEVO ENLACE PI IMPLICA QUE DOS ORBITALES SP³ DEBEN SER PARALELOS, PARA QUE SEA POSIBLE EL SOLAPAMIENTO PI CUANDO SALEN EL HIDRÓGENO Y EL HALÓGENO Y SE HIBRIDIZA LOS ORBITALES A ORBITALES P DEL NUEVO ENLACE PI.
- EN LA FIGURA DADA A CONTINUACIÓN SE MUESTRAN DOS CONFIGURACIONES QUE DAN EL ALINEAMIENTO COPLANAR NECESARIO DEL GRUPO SALIENTE, EL HIDRÓGENO QUE SALE Y LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONOS.

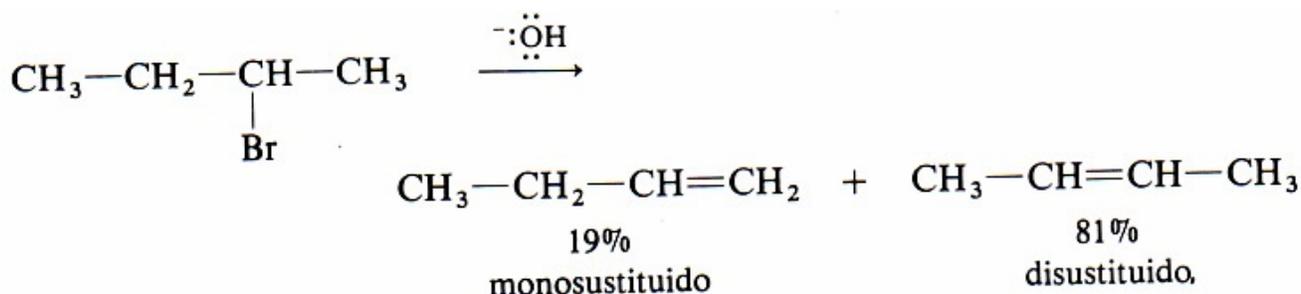


- CUANDO SE ECLIPSAN ENTRE SI EL HIDRÓGENO Y EL HALÓGENO ($\theta=0^\circ$) SUS ORBITALES ESTAN ALINEADOS, ESTA GEOMETRÍA SE DENOMINA SIN-COPLANAR.

- CUANDO EL HIDRÓGENO Y EL HALÓGENO ESTÁN ANTI ENTRE SI ($\theta=180^\circ$) SUS ORBITALES ESTÁN DE NUEVO ALINEADOS. A ESTA CONFORMACIÓN SE LLAMA **ANTI-COPLANAR**.
- DE ESTAS DOS CONFIGURACIONES POSIBLES, EL ARREGLO ANTI-COPLANAR SE VE CON MÁS FRECUENCIA EN LA REACCIÓN E2.
- EL ESTADO DE TRANSICIÓN DEL ARREGLO ANTI-COPLANAR ES UNA CONFIGURACIÓN ESCALONADA A LO LARGO DEL ENLACE CARBONO-CARBONO, CUANDO EL GRUPO SALIENTE SE ESTA ALEJANDO.
- EN LA MAYORIA DE LOS CASOS ESTE ESTADO DE TRANSICIÓN TIENE MENOR ENERGÍA QUE EL DE LA ELIMINACIÓN SIN-COPLANAR.
- EL ESTADO DE TRANSICIÓN PARA LA ELIMINACIÓN SIN-COPLANAR ES UNA CONFORMACIÓN ECLIPSADA.
- ADEMÁS DE LA MAYOR ENERGÍA QUE RESULTA DE LAS INTERACCIONES DEL ECLIPSAMIENTO, ESTE ESTADO DE TRANSICIÓN PRESENTA INTERFERENCIA ENTRE LA BASE ATACANTE Y EL GRUPO SALIENTE.
- EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS, EL GRUPO SALIENTE ES VOLUMINOSO, ESTA CARGADO NEGATIVAMENTE Y LA REPULSIÓN ENTRE LA BASE Y EL GRUPO SALIENTE ELEVA LA ENERGÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN SIN-COPLANAR EN RELACIÓN AL CORRESPONDEINTE ANTI-COPLANAR.

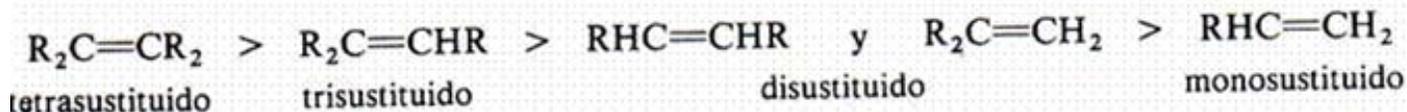
ORIENTACIÓN DE LA ELIMINACIÓN, LA REGLA DE SAYTZEFF

- MUCHOS COMPUESTOS PUEDEN PRODUCIR MÁS DE UN PRODUCTO DE ELIMINACIÓN.
- POR EJEMPLO: LA REACCIÓN DEL 2.BROMOBUTANO CON HIDRÓXIDO DE POTASIO DA DOS PRODUCTOS DE ELIMINACIÓN:



- EN LA MAYOR PARTE DE LAS ELIMINACIONES E1 Y E2, DONDE HAY DOS O MÁS PRODUCTOS DE ELIMINACIÓN, PREDOMINA EL PRODUCTO DEL DOBLE ENLACE MÁS SUSTITUIDO.

- ESTE PRINCIPIO GENERAL SE DENOMINA REGLA DE SAYTZEFF Y SE DICE QUE LAS REACCIONES QUE DAN ALQUENOS MÁS SUSTITUIDOS SIGUEN LA ORIENTACIÓN DE SAYTZEFF.
- **REGLA DE SAYTZEFF: EN REACCIONES DE ELIMINACIÓN, PREDOMINA EL ALQUENO MÁS SUSTITUIDO.**



- ESTE ORDEN DE PREFERENCIA ES EL MISMO QUE EL DE LA ESTABILIDAD DE LOS ALQUENOS.

COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE ELIMINACIÓN E1 Y E2

| | E1 | E2 |
|---------------------------------------|-----------------------------|---|
| CARACTERÍSTICAS | | |
| • CINÉTICA | PRIMER ORDEN, $k_r[RX]$ | SEGUNDO ORDEN, $k_r[RX][B:]$ |
| • REARREGLOS | COMUNES | NO SON POSIBLES |
| • ESTEREOQUÍMICA | SIN GEOMETRÍA ESPECIAL | SE REQUIERE ESTADO DE TRANSICIÓN COPLANAR |
| ORIENTACIÓN | ALQUENO MÁS SUSTITUIDO | ALQUENO MÁS SUSTITUIDO |
| FACTORES QUE LAS PROMUEVEN | | |
| SUBSTRATO | $3^\circ > 2^\circ$ | $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ |
| GRUPO SALIENTE | SE NECESITA UNO BUENO. | SE NECESITA UNO BUENO. |
| BASE* (FACTOR AISLADO MAS IMPORTANTE) | FUNCIONAN CON BASES DÉBILES | SE NECESITAN BASE FUERTE. |
| SOLVENTE | BUEN SOLVENTE IONIZANTE | AMPLIA VARIEDAD DE SOLVENTES. |

- EN PRESENCIA DE BASE FUERTE, LA VELOCIDAD DE REACCIÓN BIMOLECULAR SERÁ MAYOR QUE LA VELOCIDAD DE IONIZACIÓN Y LA E2 PREDOMINARÁ, QUIZAS ACOMPAÑADA POR ALGO DE S_N2 .

COMPARACIÓN DE ELIMINACIÓN Y SUSTITUCIÓN

- ¿CÓMO SE PREDICE CUÁL DE LAS POSIBLES REACCIONES SE LLEVARA A CABO EN UN HALURO DE ALQUILO CON NUCLEÓFILOS Y BASES?

- ¿SE LLEVARÁ A CABO LA REACCIÓN S_N2 O $E2$ O ALTERNATIVAMENTE SERÁ $E1$ Y S_N1 ?
- NO SIEMPRE SE PUEDE CONTESTAR ESTA PREGUNTA. SIN EMBARGO EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS PODEMOS ELIMINAR ALGUNAS DE LAS POSIBILIDADES Y HACER BUENAS PREDICCIONES. A CONTINUACIÓN SE PRESENTAN ALGUNAS SUGERENCIAS Y CRITERIOS QUE AYUDARAN.

1. LA FUERZA DE LA BASE O DEL NUCLEÓFILO DETERMINA EL ORDEN DE REACCIÓN. SI EL **NUCLEÓFILO O BASE FUERTE** ESTA PRESENTE, PROBABLEMENTE FORZARÁ A UNA CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN, **S_N2 O $E2$** .

UN NUCLEÓFILO FUERTE TIENE SUFICIENTE REACTIVIDAD PARA ATACAR AL ÁTOMO DE CARBONO ELECTROFÍLICO O SUSTRAR UN PROTÓN CON MÁS RAPIDEZ DE LO QUE LA MOLÉCULA PUEDA IONIZARSE PARA ORIGINAR REACCIONES DE PRIMER ORDEN.

SI UNA BASE O NUCLEÓFILO FUERTE NO ESTÁ PRESENTE, LA REACCIÓN PROBABLEMENTE SERÁ DE PRIMER ORDEN, YA SEA S_N1 O $E1$. SI AGREGAMOS SALES DE PLATA A LA REACCIÓN PODEMOS FORZAR QUE OCURRA UNA IONIZACIÓN.

2. LOS HALUROS PRIMARIOS PARTICIPAN EN LA REACCIÓN S_N2 Y A VECES EN LA REACCIÓN $E2$.

LA MAYOR PARTE DE LOS HALUROS DE ALQUILO **PRIMARIOS NO PUEDEN PARTICIPAR EN LAS REACCIONES DE PRIMER ORDEN**, PORQUE BAJO CONDICIONES NORMALES NO SE FORMAN CARBANIONES PRIMARIOS.

CON BUENOS NUCLEÓFILOS GENERALMENTE SE OBSERVARÁ S_N2 . SI UNA BASE MUY FUERTE ESTÁ PRESENTE TAMBIÉN SE OBSERVARÁ $E2$, AUNQUE ESTA REACCIÓN NO ES TAN COMÚN COMO LA S_N2 PARA LOS HALUROS PRIMARIOS.

SI EL GRUPO ALQUILO DE UN HALURO DEL **ALQUILO PRIMARIO** ES MUY **VOLUMINOSO** LA REACCIÓN **S_N2 SE FRENARÁ** Y SE PUEDE ORIGINAR MAS ELIMINACIÓN.

SI EL HALURO PRIMARIO SE PUEDE REARREGLAR PARA DAR CARBOCACIONES MÁS ESTABLE, TAMBIÉN SE PODRÁN OBSERVAR LOS PRODUCTOS DE REARREGLOS S_N1 Y $E1$.

3. LOS **HALUROS TERCIARIOS** GENERALMENTE PARTICIPAN EN LA **REACCIÓN $E2$** (BASE FUERTE) O UNA MEZCLA DE $E1$ Y S_N1 (BASE DÉBIL). **LOS HALUROS TERCIARIOS NO PUEDEN PARTICIPAR EN LA S_N2** .

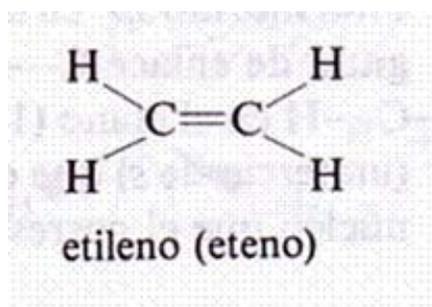
EN AUSENCIA DE UNA BASE FUERTE LOS HALUROS TERCIARIOS REACCIONAN SIGUIENDO PROCESOS DE PRIMER ORDEN, POR LO GENERAL UNA MEZCLA DE S_N1 Y $E1$.

LAS CONDICIONES DE REACCIÓN DETERMINAN LA RELACIÓN SUSTITUCIÓN/ ELIMINACIÓN. LAS ALTAS TEMPERATURAS FAVORECEN LA ELIMINACIÓN.

LAS REACCIONES DE LOS HALURO SECUNDARIOS SON MAS DIFICILES DE PREDECIR. CON BASES FUERTES SON POSIBLES TANTO LA REACCIÓN S_N2 COMO $E2$. CON BASE DÉBIL Y UN BUEN SOLVENTE IONIZANTE, S_N1 Y $E1$. LAS MEZCLAS DE PRODUCTOS SON COMUNES.

ALQUENOS

- SON HIDROCARBUROS CON DOBLES ENLACES CARBONO-CARBONO. A VECES SE LLAMAN OLEFINAS, LO CUAL SE DERIVA DE GAS OLEFIANT, QUE AUIERE DECIR "GAS FORMADOR ACEITE".
- EL ALQUENO MÁS SIMPLE ES EL ETILENO, CUYA FORMULA EN C_2H_4 :



- COMO EL DOBLE ENLACE CARBONO-CARBONO ES RELATIVAMENTE REACTIVO, SE CONSIDERA COMO GRUPO FUNCIONAL.
- ANTERIORMENTE SE HA VISTO REACCIONES DE ALQUENOS Y ADVERTIDO QUE SE FORMA ALQUENOS EN LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN.

NOMENCLATURA

- LOS ALQUENOS SIMPLE SE DENOMINA DE MODO SEMEJANTE A LOS ALCANOS, EMPLEADO COMO RAÍZ EL NOMBRE DE LA CADENA MÁS LARGA QUE CONTIENE EL DOBLE ENLACE.
- LA TERMINACIÓN CAMBIA DE -ANO A -ENO. POR EJEMPLO, EL "ETANO" EQUIVALE AL "ETENO", EL "PROPANO" AL "PROPENO" Y EL CICLOHEXANO AL "CICLOHEXENO".



nombres IUPAC: etano

eteno

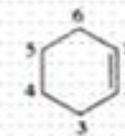
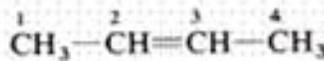
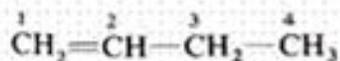
propano

propeno

ciclohexano

ciclohexeno

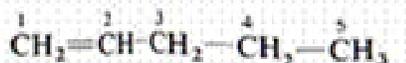
- CUANDO LA CADENA CONTIENE MÁS DE TRES ÁTOMOS DE CARBONO, SE USA UN NÚMERO PARA DETERMINAR LA LOCALIZACIÓN DEL DOBLE ENLACE.
- LA CADENA SE NUMERA COMENZANDO EN EL EXTREMO MÁS CERCANO AL DOBLE ENLACE Y A ÉSTE SE LE ASIGNA EL NÚMERO MENOR DE SUS DOS ÁTOMOS CON DOBLE ENLACE.
- SE SUPONE QUE LOS CICLOALQUENOS TIENEN EL DOBLE ENLACE EN LA POSICIÓN N°1.



nombres IUPAC: 1-buteno

2-buteno

ciclohexeno



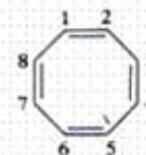
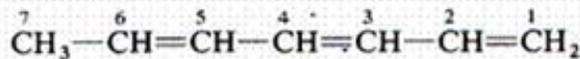
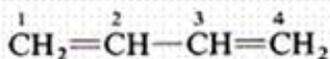
nombres IUPAC: 1-penteno

2-penteno

2-hexeno

- UN COMPUESTO QUE TENGA DOS DOBLES ENLACES SE LLAMA DIENO. UN TRIENO TIENE TRES DOBLES ENLACES Y UN TETRAENO TIENE CUATRO. SE USAN NÚMEROS PARA ESPECIFICAR LA UBICACIÓN DE LOS DOBLES ENLACES.

ubicaciones de los dobles enlaces.

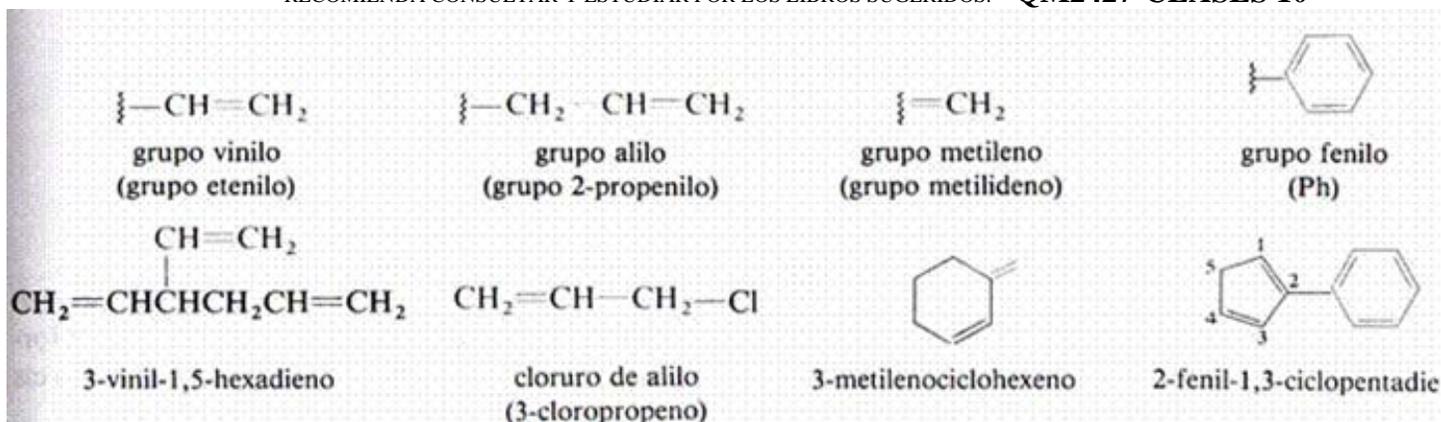


nombres IUPAC: 1,3-butadieno

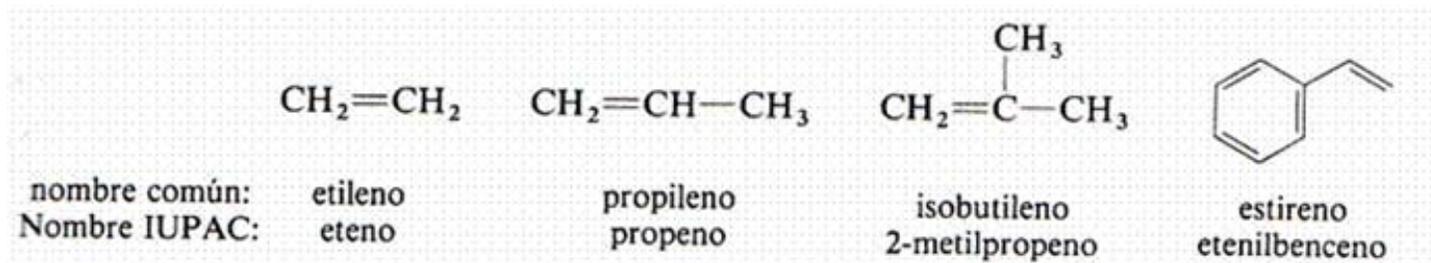
1,3,5-heptatrieno

1,3,5,7-CICLOOCTATETRAENO

- SI HAY GRUPOS ALQUILO FIJOS A LA CADENA PRINCIPAL, CADA UNO SE CITA CON UN NÚMERO PARA INDICAR SU UBICACIÓN. NOTESE QUE PARA NUMERAR SE LE SIGUE DANDO PREFERENCIA AL DOBLE ENLACE.
- ALQUENO SE PUEDE NOMBRAR COMO SUSTITUYENTE. A ESTOS GRUPOS SE LES ASIGNAN NOMBRES YA SEA SISTEMÁTICAMENTE (ETENILO, PROPENILO, ETC) O EMPLEANDO NOMBRES COMUNES. EL GRUPO VINILO, GRUPO ALILO, GRUPO ETILENO, ETC.



- LA MAYOR PARTE DE LOS ALQUENOS SE NOMBRAN USANDO EL SISTEMA IUPAC, PERO A VECES SE USAN NOMBRES COMUNES PARA LOS COMPUESTOS MÁS SENCILLOS,



PROPIEDADES FISICAS

- LA MAYOR PARTE DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUENOS SON SEMEJANTES A LAS DE LOS ALCANOS CORRESPONDIENTES. POR EJEMPLO, LOS PUNTOS DE EBULLICIÓN DEL 1-BUTENO, CIS-2-BUTENO, TRANS-2-BUTENO Y N-BUTANO SON TODOS CERCANOS A 0°C.
- TAMBIÉN AL IGUAL QUE LOS ALCANOS, LOS ALQUENOS TIENEN DENSIDADES ENTRE 0,6 Y 0,7 G/CC.
- LOS PUNTOS DE EBULLICIÓN DE LOS ALQUENOS AUMENTAN UNIFORMEMENTE AL AUMENTAR EL PESO MOLECULAR. COMO OCURRE EN LOS ALCANOS, LOS ALQUENOS RAMIFICADOS SON MÁS VOLÁTILES Y TIENEN PUNTOS DE EBULLICIÓN MÁS BAJOS.
- SON RELATIVAMENTE NO POLARES E INSOLUBLES EN AGUA PERO SOLUBLES EN SOLVENTES NO-POLARES COMO EL HEXANO, GASOLINA, ETC.
- LOS ALQUENOS TIENDEN A SER LIGERAMENTE MÁS POLARES QUE LOS ALCANOS.

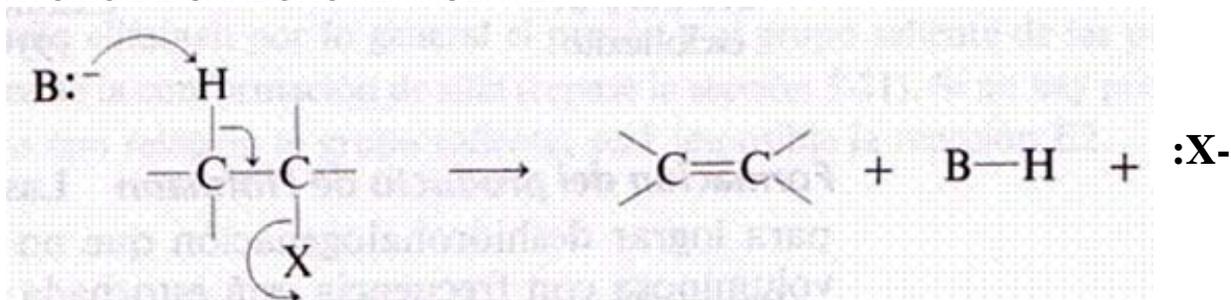
APLICACIONES

- COMO EL DOBLE ENLACE CARBONO-CARBONO SE CONVIERTE FÁCILMENTE EN OTROS GRUPOS FUNCIONALES, LOS ALQUENOS SON INTERMEDIARIOS IMPORTANTES EN LA SÍNTESIS DE DROGAS, PESTICIDAS Y OTRAS SUSTANCIAS QUÍMICAS VALIOSAS.
- ESTOS USOS SÓLO EXPLICAN UNA PEQUEÑA FRACCIÓN DE LOS MILES DE MILLONES DE KILOGRAMOS DE ALQUENOS QUE SE USAN ANUALMENTE PARA MANUFACTURAR POLÍMEROS.
- LA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DEL MUNDO EN PRODUCCIÓN DE ETILENO EN 1992 ERA DE 70,2 MILLONES DE TONELADAS METRICAS/ AÑO. SIENDO 21,1; 17,9 Y 6,2 MMTMA LA CAPACIDAD DE EEUU, EUROPA Y JAPÓN RESPECTIVAMENTE. (K.WESSERMEL, H.-J.ARPE, INDUSTRIAL ORGANIC CHEMISTRY, 2DA EDICIÓN, 1993).
- LA CAPACIDAD INSTALADA DE LA PLANTA DE OLEFINAS DEL TABLAZO ES DE 150 Y 94 MTMA DE ETILENO Y PROPILENO RESPECTIVAMENTE (E.E.BARBERII, "EL POZO ILUSTRADO, FONCIED 1998, P.330).
- LOS ALQUENOS SE PUEDEN POLIMERIZAR MEDIANTE UNA REACCIÓN EN CADENA QUE HACE QUE LAS MOLÉCULAS DEL ALQUENO SE AGREGEN AL EXTREMO DE LA CADENA CRECIENTE DEL POLIMERO.
- LAS POLIOLEFINAS SON POLÍMEROS PRODUCIDOS CON ALQUENOS MONOFUNCIONALES COMO ETILENO Y PROPILENO.

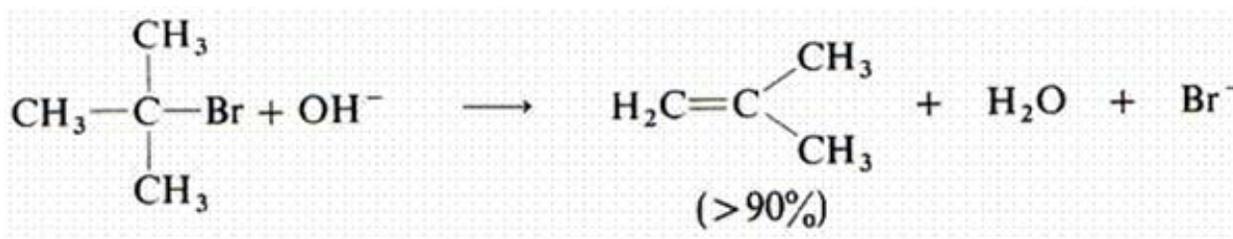
SISTESIS DE ALQUENOS

LA DESHIDROHALOGENACIÓN

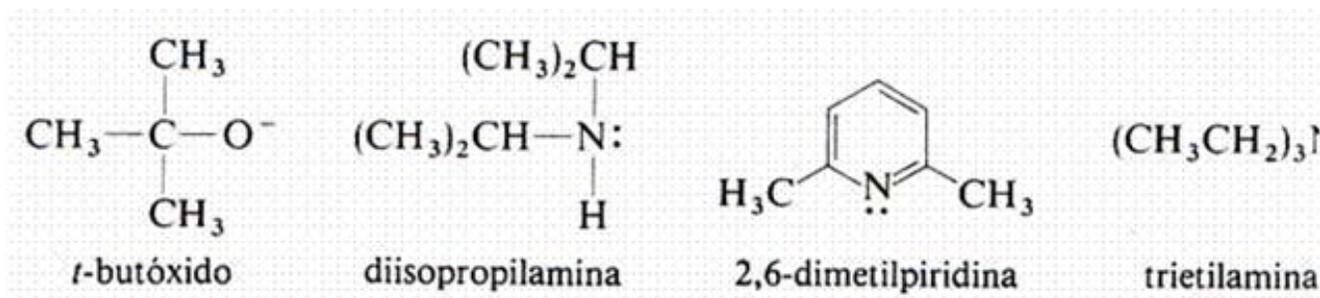
- ES LA FORMACIÓN DE UN ALQUENO POR ELIMINACIÓN DE UN ÁTOMO DE HIDRÓGENO Y UNO DE HALÓGENO EN UN HALURO DE ALQUILO.
- LA DESHIDROHALOGENACIÓN POR MECANISMO E2 ES UNA REACCIÓN MÁS CONFIABLE COMO HERRAMIENTA DE SINTESIS. ESTA DESHIDROHALOGENACIÓN SE LLEVA A CABO MEDIANTE UN MECANISMO DE UN SOLO PASO, CUANDO LA BASE FUERTE SUSTRAE UN PROTON DE UN ÁTOMO DE CARBONO MIENTRAS QUE EL GRUPO SALIENTE SE ALEJA DEL ÁTOMO DE CARBONO ADYACENTE.



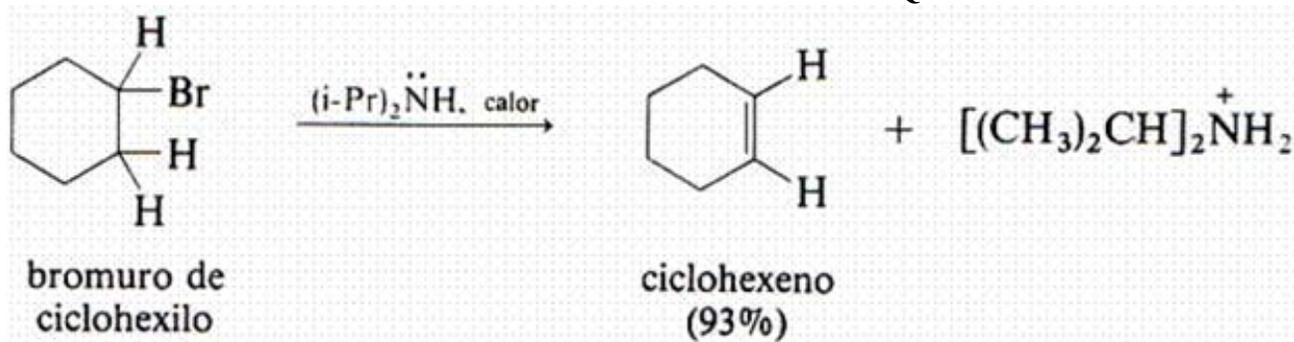
- AL EMPLEAR LA DESHIDROHALOGENACIÓN E2 PARA SINTETIZAR ALQUENOS, RECUERDE QUE LA ELIMINACIÓN DEBE TENER LUGAR EN UN SÓLO PASO Y COPLANAR. ESTE REQUISITO HACE QUE LA ELIMINACIÓN SEA DIFÍCIL PARA CIERTOS COMPUESTOS, PERO CONDUCE A PRODUCTOS PURO.
- LA DESHIDROHALOGENACIÓN DA RENDIMIENTOS EXCELENTES CON HALUROS DEL ALQUINOS SECUNDARIOS Y TERCIARIOS VOLUMINOSOS QUE SON MALOS SUSTRATOS SN2.
- UNA BASE FUERTE IMPULSA LA ELIMINACIÓN DE SEGUNDO ORDEN SUSTRAYENDO UN PROTÓN. LO VOLUMINOSO DE LA MOLÉCULA ESTORBA LA SUSTITUCIÓN DE SEGUNDO ORDEN Y RESULTA UN PRODUCTO DE ELIMINACIÓN RELATIVAMENTE PURO.
- LOS HALUROS TERCIARIOS SON LOS MEJORES SUSTRATOS E2 PORQUE TIENDEN A LA ELIMINACIÓN Y NO PUEDEN PARTICIPAR EN SUSTITUCIÓN SN2.



- SI LOS SUSTRATOS TIENDE A LA SUSTITUCIÓN, SE PUEDE REDUCIR AL MINIMO LA CANTIDAD DE SUSTITUCIÓN EMPLEANDO UNA BASE VOLUMINOSA. ESTA TIENE GRUPOS ALQUILOS GRANDES QUE ESTORBAN EL ATAQUE AL ÁTOMO DE CARBONO (SUSTITUCIÓN), PERO PUEDE SUSTRARER FÁCILMENTE UN PROTON DEL SUSTRATO (ELIMINACIÓN)
- LAS BASES FUERTES VOLUMINOSAS QUE SE EMPLEAN COMÚNMENTE PARA ELIMINACIÓN SON EL ION T-BUTÓXIDO, LA DIISOPROPILAMINA, LA TRIETILAMINA Y LA 2,6-DIMETILPIRIDINA,

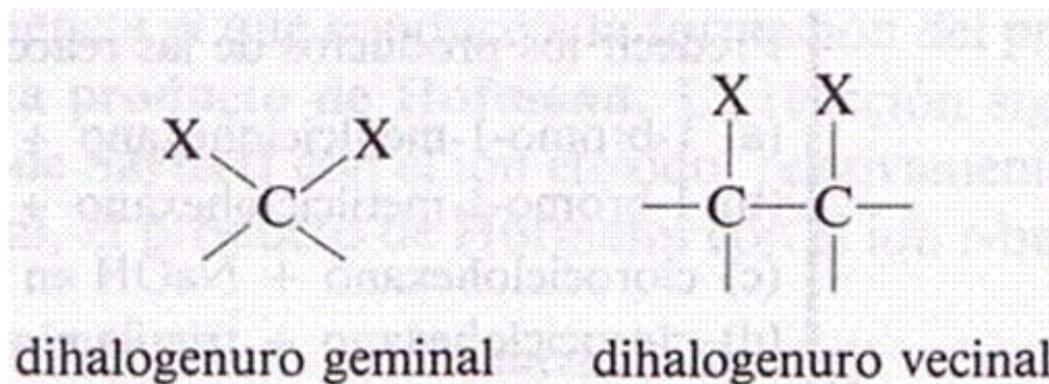


- EJEMPLO:

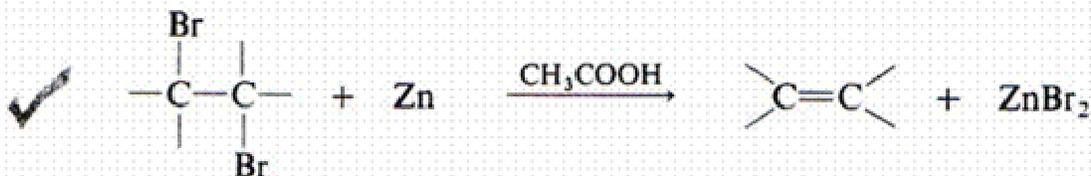


SINTESIS DE ALQUENOS POR DESHALOGENACIÓN DE DIBROMUROS VECINALES.

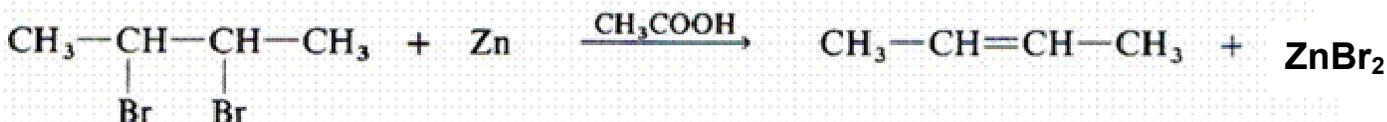
- UN COMPUESTO QUE TIENE DOS HALOGENOS EN EL MISMO CARBONO SE LLAMA DIHALURO GEMINAL, EL QUE TIENE DOS HALOGENOS ADYACENTES SE LLAMA DIHALURO VECINAL.



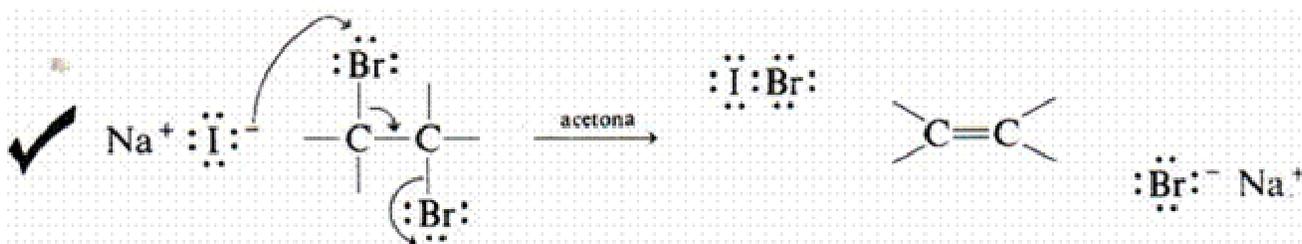
- LOS DIBROMUROS VECINALES SE CONVIERTEN EN ALQUENOS POR REDUCCIÓN, YA SEA CON EL IÓN DE YODURO O ZINC EN ÁCIDO ACÉTICO.
- UNA MOLÉCULA DE Br_2 (AGENTE OXIDANTE) SE SEPARA DEL DIHALOGENURO PARA FORMAR EL ALQUENO.
- EL ZINC TRABAJA COMO AGENTE REDUCTOR EN LA DESHALOGENACIÓN POR ZINC Y ÁCIDO ACÉTICO.
- LA REACCIÓN ES HETEROGENEA (FASE SÓLIDA Y FASE LIQUIDA), REALIZANDOSE LA REDUCCIÓN EN LA SUPERFICIE DEL ZINC METÁLICO, EL CUAL SE OXIDA DESDE EL ESTADO DE OXIDACIÓN 0 AL ESTADO +2, FORMANDO ZnBr_2 .



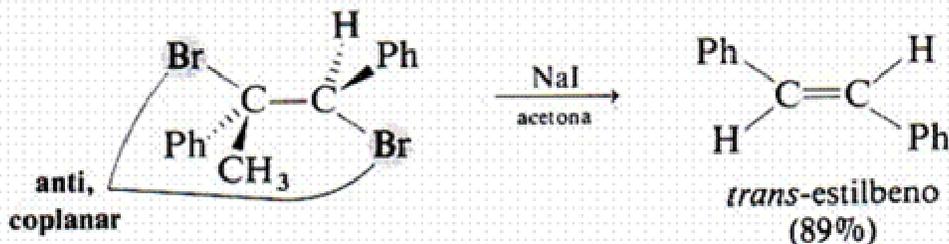
Ejemplo



- LA REACCIÓN CON YODURO SE REALIZA MEDIANTE UN MECANISMO E2 CON LAS MISMAS LIMITACIONES GEOMÉTRICAS DE LA DESHIDROHALOGENACIÓN E2.
- POR LO GENERAL LA ELIMINACIÓN SE LLEVA A CABO MEDIANTE UN ARREGLO ANTICOPLANAR, COMO SE MUESTRA EN EL SIGUIENTE EJEMPLO:



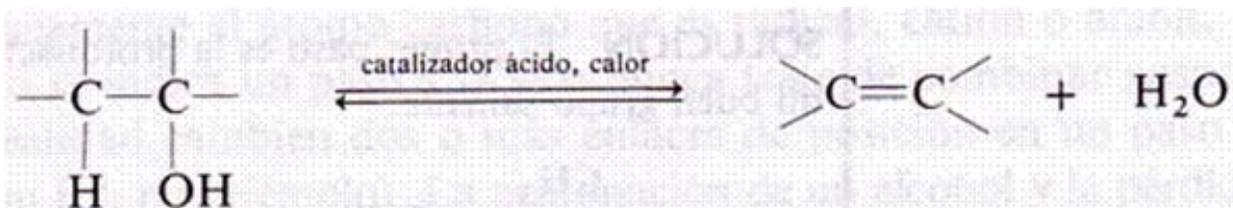
Ejemplo



- SE FORMA EL ISÓMERO TRANS DEL ESTILBENO POR UNA REACCIÓN DE ELIMINACIÓN A TRAVÉS DE UN ESTADO DE TRANSICIÓN ANTI-COPLANAR.

SINTESIS DE ALQUENOS POR DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES

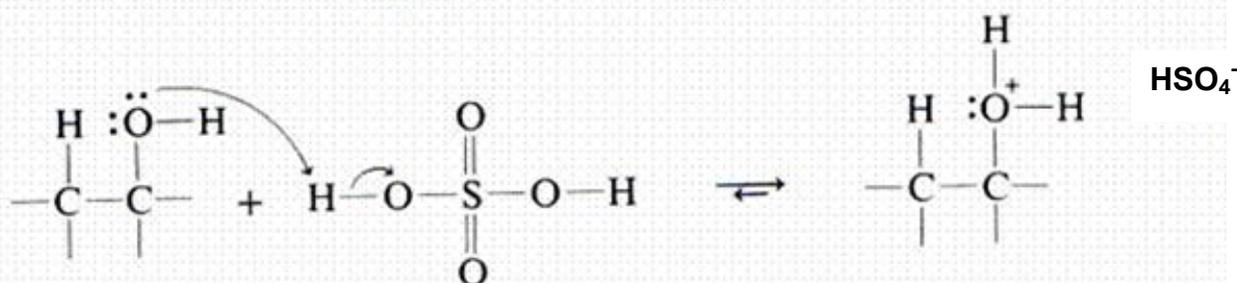
- UNO DE LOS MEJORES MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE ALQUENOS ES POR DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES. DESHIDRATACIÓN SIGNIFICA LITERALMENTE ELIMINACIÓN DE AGUA.



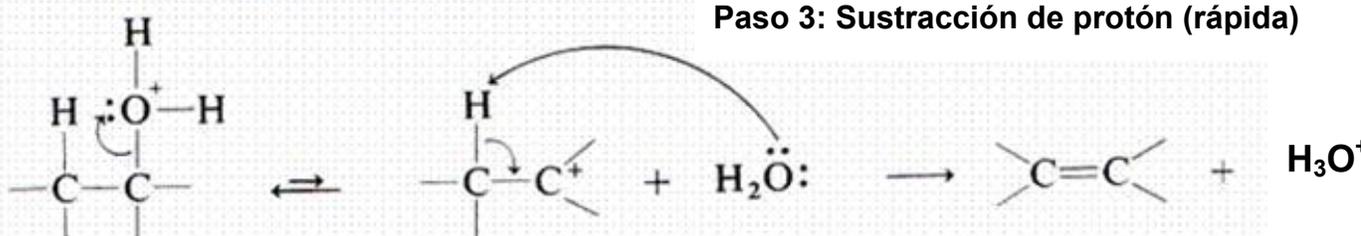
SE AGRADECE INFORMAR (rabolivar@yahoo.com) DE ERRORES, PROBLEMAS DE REDACCION, ETC., QUE USTED CONSIDERA PUEDEN MEJORAR ESTAS NOTAS. IGUALMENTE CUALQUIER COMENTARIO EN EL MISMO SENTIDO.

- LA DESHIDRATACIÓN ES REVERSIBLE Y EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS NO ES GRANDE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.
- LA DESHIDRATACIÓN SE LLEVA A CABO ELIMINANDO LOS PRODUCTOS DE LA MEZCLA DE REACCIÓN A MEDIDA QUE SE FORMAN.
- EL ALQUENO HIERVE A MENOR TEMPERATURA QUE EL ALCOHOL. UNA DESTILACIÓN CONTROLADA ELIMINA EL ALQUENO Y DEJA EL ALCOHOL EN LA MEZCLA DE REACCIÓN.
- CON FRECUENCIA SE USA ÁCIDOS SULFÚRICO O FOSFÓRICO CONCENTRADOS COMO REACTIVOS PARA LA DESHIDRATACIÓN, YA QUE ACTUAN TANTO COMO CATALIZADORES ÁCIDOS COMO AGENTES DESHIDRATANTES.
- LA DESHIDRATACIÓN CON ESTOS ÁCIDOS ES MUY EXOTÉRMICA.
- EL MECANISMO DE DESHIDRATACIÓN SE PARECE AL MECANISMO E1.
- EL GRUPO HIDROXILO ($\bar{\text{O}}\text{H}$) DEL ALCOHOL ES UN MAL GRUPO SALIENTE PERO LA PROTONACIÓN POR EL CATALIZADOR ÁCIDO LO CONVIERTE EN UN BUEN GRUPO SALIENTE (H_2O).
- LA IONIZACIÓN DEL ALCOHOL PROTONADO DA UN CARBOCATION QUE PIERDE UN PROTÓN PARA DAR UN ALQUENO.
- UNA BASE DÉBIL COMO H_2O ó HSO_4^- . PUEDE SUSTRARER EL PROTÓN EN EL PASO FINAL.

Paso 1: Protonación del grupo hidroxilo (equilibrio rápido)



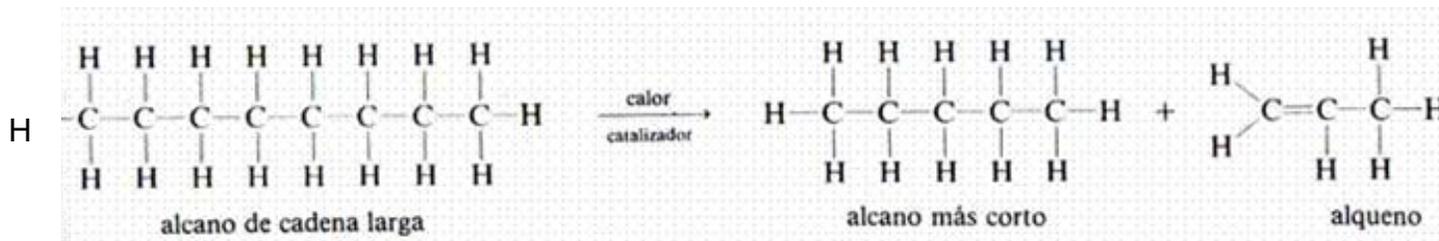
Paso 2: Ionización (lenta; paso determinante de la velocidad)



- YA QUE EL ORDEN DE REACTIVIDAD DE UN ALCOHOL SE LLEVA A CABO POR EL MECANISMO E1, EL ORDEN DE REACTIVIDAD QUE SE OBSERVA PARA E1 ES: LOS ALCOLES 3° REACCIONAN MAS RAPIDOS QUE 2° Y LOS 1° SON LO MENOS REACTIVOS.
- LOS REARREGLOS DE CARBOCATION INTERMEDIARIO SON COMUNES.

“CRACKING” CATALÍTICO

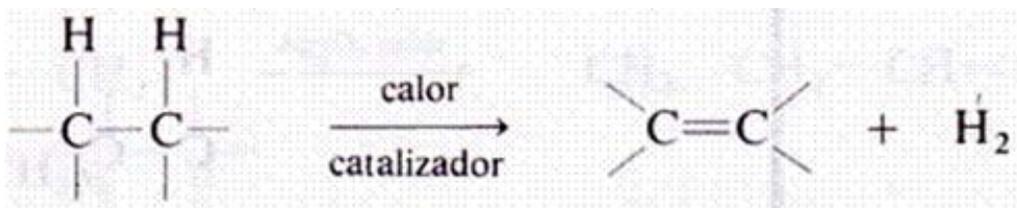
- EL MÉTODO MÁS ECONÓMICO PARA PRODUCIR ALQUENOS EN GRAN ESCALA ES EL “CRACKING” O DESINTEGRACIÓN CATALITICA DEL PETRÓLEO O CORTES DEL MISMO. EN OTRAS PALABRAS, CALENTAMIENTO DE ALCANOS EN PRESENCIA DE CATALIZADORES.
- UNO DE LOS MÉTODOS PARA FORMAR LOS ALQUENOS ES MEDIANTE LA RUPTURA DE UN ENLACE PARA DAR UN ALQUENO Y UN ALCANO DE MENOR PESO MOLECULAR.



- ESTE METODO COMO SIEMPRE PRODUCE MEZCLA NO ES CONVENIENTE A NIVEL LABORATORIO.

DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS

- CONSISTE EN LA ELIMINACIÓN DE H₂ DE UN ALCANO (PROCESO INVERSO A LA HIDROGENACIÓN).



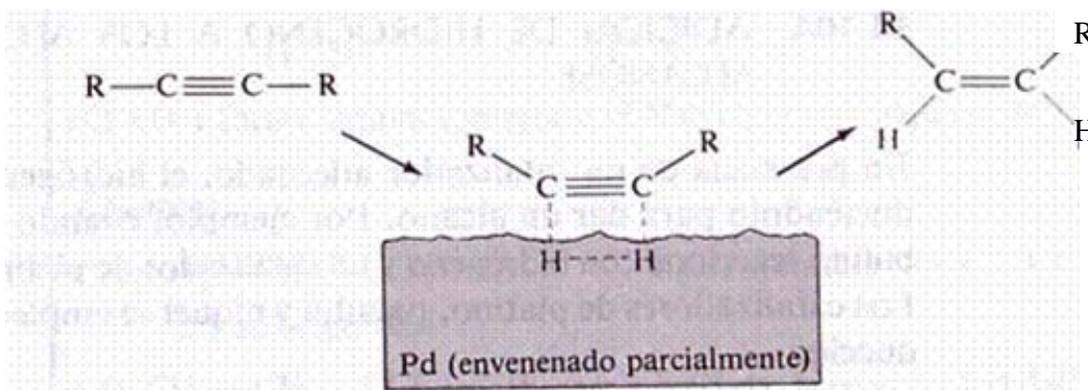
- EN MUCHOS ASPECTO ESTA REACCIÓN ES SEMEJANTE A LOS PROCESOS DE CRACKING CATALÍTICO. EN AMBOS CASOS SE USAN CATALIZADORES Y AMBAS REACCIONES USAN ALTAS TEMPERATURAS.

REDUCCIÓN DE ALQUINOS

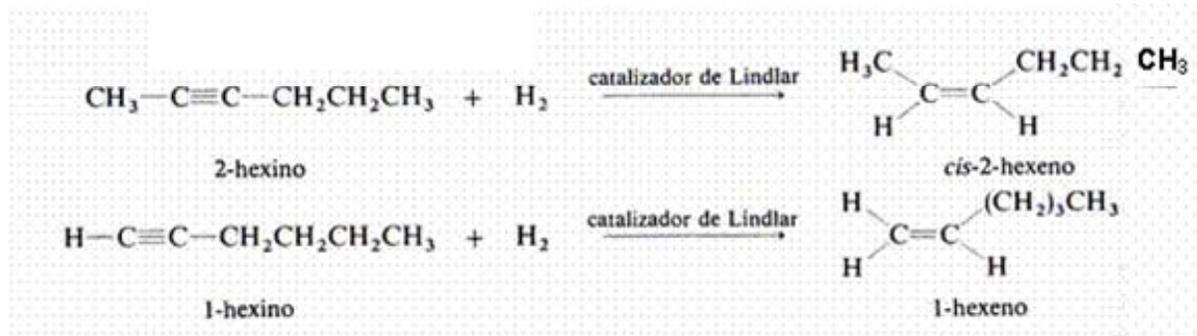
- LA HIDROGENACIÓN CATALITICA DE LOS ALQUINOS ES SEMEJANTE A LA DE LOS ALQUENOS Y AMBAS SE LLEVAN A CABO CON ESTEREOQUÍMICA SIN.



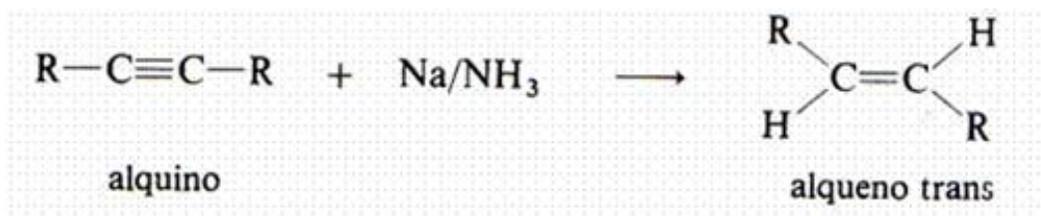
- EN LA HIDROGENACIÓN CATALITICA, LA CARA DE UN ENLACE PI HACE CONTACTO CON EL CATALIZADOR SÓLIDO Y ESTE DEBILITA EL ENLACE PI, PERMITIENDO QUE SE AGREGUEN DOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO.



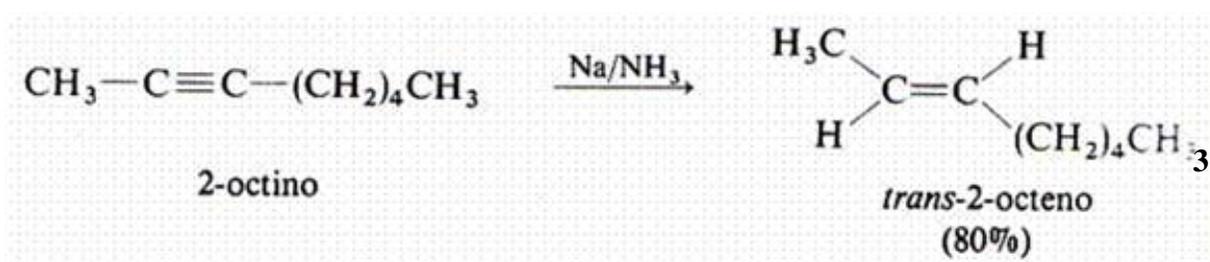
- EJEMPLOS:



- PARA FORMAR UN ALQUENO TRANS, LA ADICIÓN AL ALQUINO DEBE LLEVARSE A CABO CON ESTEREOQUÍMICA ANTI.



- EL SODIO METÁLICO EN AMONIACO LÍQUIDO REDUCE LOS ALQUINOS CON ESTEREOQUÍMICA ANTI Y ESTA REDACCIÓN SE USA PARA CONVERTIR LOS ALQUINOS EN ALQUENOS TRANS.



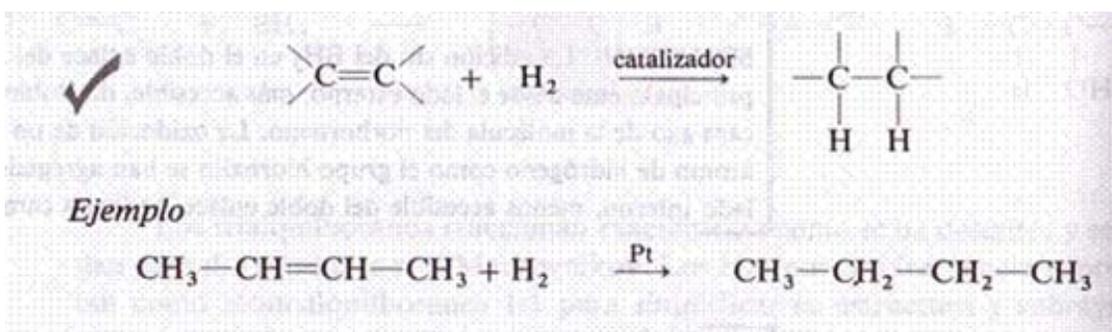
REACCIONES DE ALQUENOS

ADICIONES AL DOBLE ENLACE

- EN PRINCIPIO SE PODRÍAN AGREGAR MUCHOS REACTIVOS DISTINTOS A UN DOBLE ENLACE PARA FORMAR PRODUCTOS MÁS ESTABLES, ESTO ES LAS REACCIONES SON FAVORABLES ENERGÉTICAMENTE.

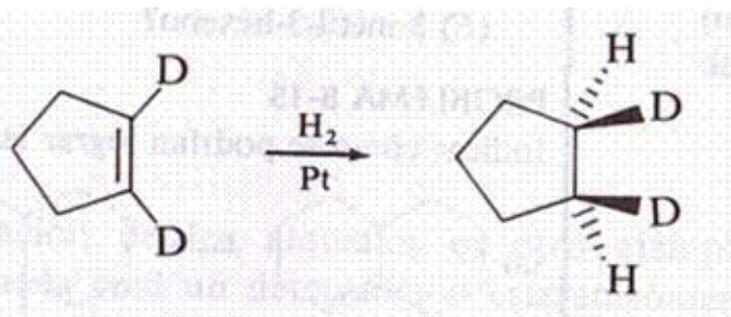
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ALQUENOS

- LA HIDROGENACIÓN DE UN ALQUENO ES FORMALMENTE UNA REDUCCIÓN QUE CONSISTE EN LA ADICIÓN DE H₂ AL DOBLE ENLACE. PARA DAR UN ALCANO.
- POR LO GENERAL SE NECESITA DE UN CATALIZADOR COMO Pt, Pd O Ni.



- LA MAYOR PARTE DE LOS ALQUENOS SE HIDROGENAN A TEMPERATURA AMBIENTE CON HIDRÓGENO GASEOSO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

- EL ALQUENO GENERALMENTE SE DISUELVE EN UN ALCOHOL, UN ALCANO O ÁCIDO ACÉTICO. SE LE AGREGA UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE CATALIZADOR DE PLATINO, PALADIO O NIQUEL Y EL RECIPIENTE SE AGITA MIENTRAS SE LLEVA A CABO LA REACCIÓN.
- LA HIDROGENACIÓN SE LLEVA A CABO EN LA SUPERFICIE DEL METAL
- COMO LOS DOS HIDRÓGENOS SE AGREGAN DESDE UNA SUPERFICIE SÓLIDA SE AÑADE CON ESTEREOQUÍMICA SIN.
- POR EJEMPLO CUANDO SE TRATA EL 1,2.DIDEUTERIOCIKLOPENTENO CON HIDRÓGENO GASEOSO EN PRESENCIA DE CATALIZADOR EL PRODUCTO QUE SE AISLA ES EL ISOMERO CIS, QUE RESULTA DE LA ADICIÓN SIN.



- UNA CARA DEL ENLACE PI DEL ALQUENO SE ENLAZA CON EL CATALIZADOR, QUE TIENE HIDRÓGENO ADSORBIDO EN SU SUPERFICIE. EL HIDRÓGENO SE INTRODUCE EN EL ENLACE PI Y EL PRODUCTO SE LIBERA DEL CATALIZADOR.
- AMBOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO SE AGREGAN A LA CARA DEL DOBLE ENLACE QUE ESTÁ EN FORMA COMPLEJA CON EL CATALIZADOR.

