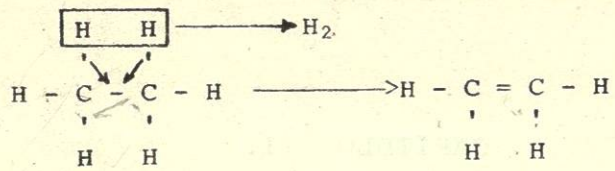
(Menos hidrógeno que el ejemplo anterior).



Alcano. Alqueno.

Los electrones que los carbonos compartían con los 2 hidrógenos se unen para formar entre los 2 otra unión entre el carbono y carbono y así formar la doble ligadura.

La doble ligadura de los alquenôs es el primer ejemplo de varios grupos moleculares que se conocen como *grupos funcionales;* estos son los puntos reactivos de una molécula. Debido a que los grupos funcionales reaccionan a través de caminos bien definidos, el químico puede generalizar y extrapolar sus observaciones de un número determinado de moléculas representativas a otros que contengan el mismo grupo funcional.

2-2 ESTRUCTURAS Y UNIONES EN EL ETILENO.

El etileno (C_2H_4) es el miembro más sencillo de la serie homóloga de los compuestos denominados alquenos. Los 2 átomos de carbono y los 4 de hidrógeno se hallan en un plano con ángulos de 120° entre las uniones (fig. 1). Se considera que la molécula consta de dos átomos de carbono, cada uno de ellos con tres orbitales híbridos sp^2; éstos cuentan con un electrón unido por medio de una unión (σ), o bien, sea al carbono o al hidrógeno. El cuarto electrón de cada carbono se encuentra en el orbital p restante cuyo eje es perpendicular al

plano de los tres orbitales híbridos sp^2. La unión formada por la superposición lateral de los orbitales p paralelos se llama unión pi (π); la que hay entre los carbonos del etileno consiste en ambas uniones, una sigma y una pi que juntas constituyen una doble ligadura (fig. 2).

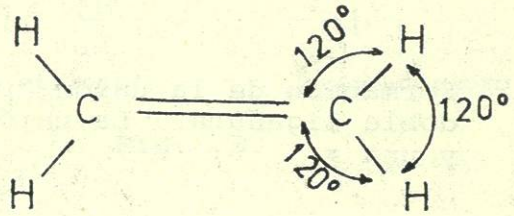


Fig. 1. Etileno.

Dado que los orbitales p, integrados de la unión pi son perpendiculares a los orbitales híbridos sp^2, las uniones pi pueden existir solamente cuando los orbitales sp^2 de ambos átomos se hallan ubicadas en el mismo plano. La necesidad de mantener el enlace pi con objeto de satisfacer los requisitos de la unión del carbono, impide la rotación libre alrededor de la doble unión entre los carbonos. La rotación de una unidad CH_2 del etileno respecto a la otra, puede ocurrir solamente si se le agrega energía suficiente a la molécula calentándola a una temperatura alta o irradiándola con lus ultravioleta.

Con tal de que un número adecuado de sustituyentes diferentes se una a los carbonos de la doble ligadura, la restricción rotacional impuesta por aquélla, dará lugar a isómeros geométricos como se advierten en los cicloalcanos.

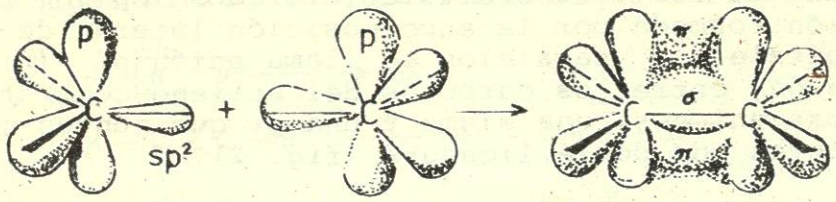
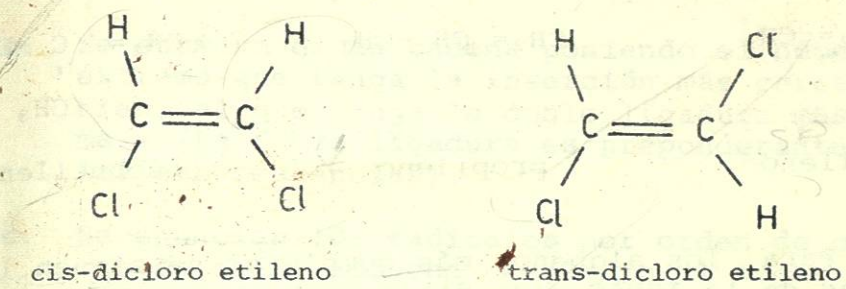


Fig. 2. Formación de la unión pi (π) en la doble ligadura. La unión es una σ y una π.

Si cada átomo de carbono tiene dos grupos distintos, entonces hay dos isómeros posibles llamados cis y trans según la posición que guarden los sustituyentes; bien sea que estén en el mismo lado o en el opuesto de la doble ligadura. La rotación es la misma que se usa para los cicloalcanos.

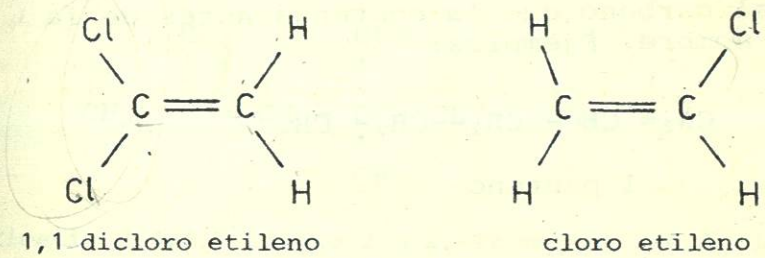
Los dos dicloretilenos posibles se muestran en la figura 3. Las propiedades físicas de los isómeros difieren considerablemente. El isómero trans crece de momento dipolar y funde a -50°C, en tanto que el tipo cis posee momento dipolar pero funde a -80°C.

En caso de que sean idénticos dos de los grupos unidos a uno de los átomos de carbono implícito a la doble ligadura, entonces no existirá la isomería geométrica. Solamente habrá un compuesto, el 1,1 dicloroetileno y un solo cloroetileno (fig. 4).



cis-dicloro etileno trans-dicloro etileno

Fig. 3.



1,1 dicloro etileno cloro etileno

Fig. 4.

2-3 NOMENCLATURA DE LOS ALQUENOS.

La fórmula general que representa a los alquenos es:

$$C_nH_{2n}$$

en la cual se puede observar la falta de 2 hidrógenos en relación con los alcanos. A los alquenos más simples, o sea de más bajo peso molecular se

les conoce por su nombre común. Ejemplo:

$CH_2 = CH_2$	$CH_2 = CH - CH_3$	$CH_2 = C(CH_3) - CH_3$
etileno	propileno	isobutileno

Para los alquenos más complejos se siguen las reglas de la IUPAC para darle nombre ya que son similares a las de los alcanos a excepción de que la terminación en los alquenos será *eno*. La raíz de su nombre proviene de la cadena de átomos de carbono más larga que contenga la doble ligadura, la posición de la doble ligadura se indica colocando el núemro del carbono que la contenga antes de la raíz del nombre. Ejemplos:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

1 penteno-

$$CH_3 - C(CH_3) = CH_2$$

2 metil 1, propeno

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$$

6 metil 1-hepteno

1o. Se forma la cadena más larga posible que tenga la doble ligadura.

2o. Se enumera dicha cadena poniendo el número al extremo que tenga la inserción más cercana o bien, al que tenga la doble ligadura más próxima. (La doble ligadura es preponderante sobre las arborescencias).

3o. Se enuncian los radicales por orden de complicación indicando con un número el lugar de su colocación en la cadena principal.

4o. Se enuncia el nombre de la olefina, que constituye la cadena más larga y que contiene, como se mencionó anteriormente, la doble ligadura. Ejemplos:

$$\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{C(CH_3)} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{C(CH_3)} - \overset{5}{CH} - \overset{6}{CH_3}$$

Trimetil 2.4.4.- Hexeno 2 o 2.-Trimetil, 2.4.4 Hexeno.

Es hexeno 2. ó 2. hexeno porque la cadena más larga posible y que contiene la doble ligadura es de 6 átomos de carbono y la doble ligadura está apoyada entre el carbono 2 y 3; es trimetil 2.4.4 porque en la cadena principal se encuentran insertados 3 metilos, uno en el carbono 2 y 2 en el carbono 4.

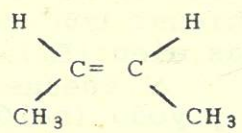
$$\underset{6}{CH_3} - \underset{5}{CH(CH_3)} - \underset{4}{CH(CH_2CH_3)} - \underset{3}{C} = \underset{2}{CH} - \underset{1}{CH_3}$$

Dimetil 2.5 Etil 4. Hexano 2.

En el ejemplo anterior se ha enumerado la cadena partiendo del extremo derecho en virtud de que en igualdad de condiciones arborescencia y doble ligadura, tiene preferencia la doble ligadura.

$$\overset{1}{CH_2}= \overset{2}{C} - \overset{3}{CH_2} - \overset{4}{CH_2} - \overset{5}{CH_3}$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\

gadura, se pueden obtener 2 productos diferentes. En cambio, si agregamos HCl a un alqueno simétrico como el cis-2-buteno, el producto será solamente uno (2-clorobutano), independientemente del punto de unión de los átomos adicionados.

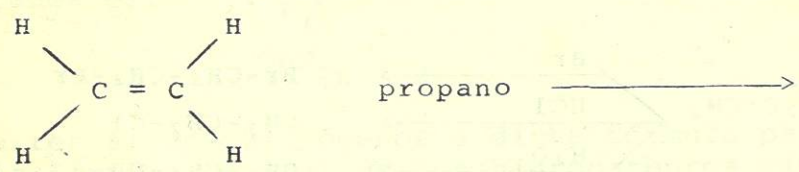


cis-2-buteno.

$$\text{(alqueno simétrico)} + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH}{|}}{C}H-CH_3$$

Reactivo 2-clorobutano, no simétrico.

Con el propeno que es un alqueno no simétrico, al adicionarle HCl, pueden resultar 2 productos de adición (1-cloro propano y 2-cloro propano).



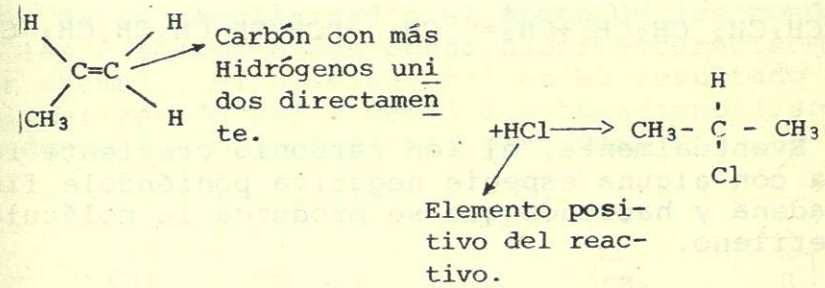
$$\text{(Alqueno no simétrico)} + HCl \longrightarrow \begin{cases} CH_3-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H_2 & \text{(1-cloro propano)} \\ CH_3-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H-CH_3 & \text{(2-cloro propano)} \end{cases}$$

Experimentalmente se ha comprobado que solamente se forma el 2-cloro propano.

El ruso Valdimir Markownikoff, después de examinar muchas de estas reacciones, formuló una regla para la explicación experimental de estos hechos que dice:

En el momento que un reactivo no simétrico se adiciona a una doble ligadura no simétrica, el producto final, contendrá la parte positiva del adendo unida al carbono de la doble ligadura que tenga mayor número de átomos de hidrógeno directamente unidos.

NOTA: La parte positiva del adento significa: el elemento positivo del reactivo no simétrico que se está adicionando en el caso del HCl, sería el hidrógeno, por eso es que al reaccionar el 1 propeno con el HCl solo se obtenga experimentalmente el 2-cloro propano (observar reacción).



2-6 POLIMERIZACIÓN DE ALQUENOS.

Un polímero (del griego poli, que significa muchos y meros, que quiere decir partes), es una substancia de masa molecular elevada que consta de muchas unidades idénticas o moléculas unidas una a otra en una cadena. Las moléculas creadoras de los polímeros se llaman monómeros y la reacción por la

que se unen cientos y hasta miles de ellos, se le denomina polimerización. Específicamente a la de los alquenos se le conoce como polimerización de adición ya que mezcla la adición de un monómero al siguiente.

La polimerización de los alquenos puede iniciarse por radicales, iones carbonio o carboniones (R_3C^-). Todas estas reacciones tienen en común el aumento de una especie reactiva a una doble ligadura para crear un intermediario que se agrega a otra molécula de alqueno. Este proceso se esclarece para la polimerización del etileno en el que se emplea un catalizador electrofílico R como iniciador del desarrollo de edificación de la cadena.

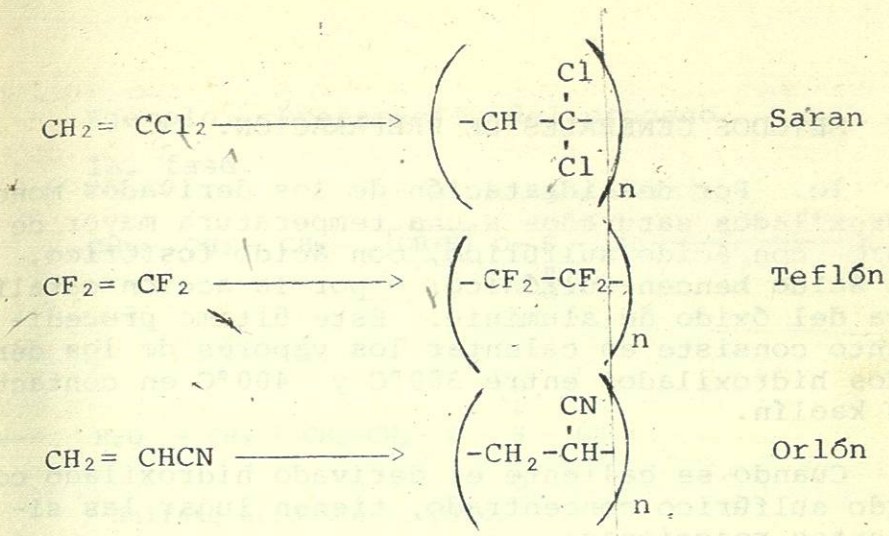
$$R^+ \quad CH_2= \quad CH_2 \rightarrow RCH_2 \quad CH_2^+$$

$$RCH_2 \quad CH_2^+ \quad CH_2= \quad CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2^+$$

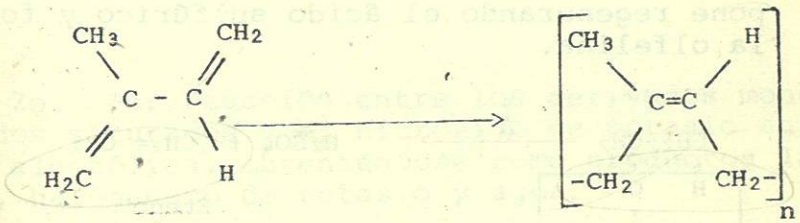
$$RCH_2CH_2 \quad CH_2CH_2 + CH_2^+ = \quad CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \quad CH_2^+$$

Eventualmente, el ion carbonio creciente reacciona con alguna especie negativa poniéndole fin a la cadena y haciendo que se produzca la molécula de polietileno.

Esta no es una substancia homogénea, sino más bien moléculas de diversa longitud de cadena. En evoluciones industriales, la mezcla exacta de moléculas es controlada por las condiciones de la reacción. El polietileno se usa en composiciones variadas bien sea para el arreglo de aislantes eléctricos en el equipo de hospitales y en innumerables artículos para el hogar. Entre los muchos polímeros de consumo en masa se encuentran el "Saran" (polidicloroetileno), el teflón (polietrafluoruro) y el orlón (poliacronitrilo).



En un polímero dado, las propiedades y por ende, la utilidad de la sustancia dependen de la masa molecular de unidades del monómero constituyente y de la regularidad o el orden de los monómeros en los casos en donde pueda haber estereoisómeros. Por ejemplo, el hule natural es el resultado de la polimerización del 2 metil 1,2 butadieno (isopreno) en donde las orientaciones son cis.



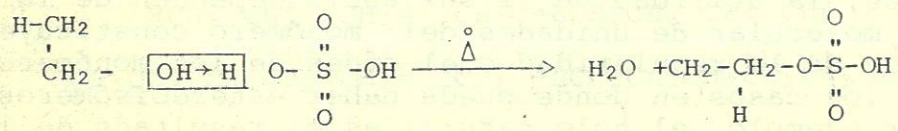
Isopreno. Hule natural.

2-7 MÉTODOS GENERALES DE PREPARACIÓN.

1o. Por deshidratación de los derivados monohidroxilados saturados a una temperatura mayor de 150°C con ácido sulfúrico, con ácido fosfórico, con ácido bencen-sulfónico; o por la acción catalítica del óxido de aluminio. Este último procedimiento consiste en calentar los vapores de los derivados hidroxilados entre 300°C y 400°C en contacto con kaolín.

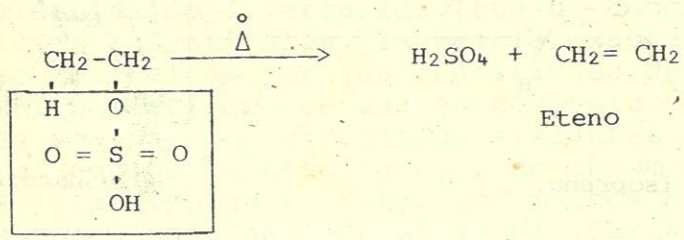
Cuando se caliente el derivado hidroxilado con ácido sulfúrico concentrado, tienen lugar las siguientes reacciones:

1.- Se obtiene el sulfato ácido de alkilo.



Sulfato ácido etilo o ácido sulfovínico.

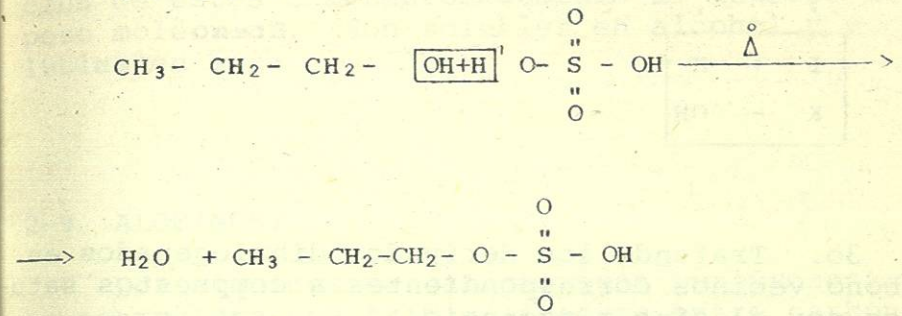
2.- Este sulfato ácido, a alta temperatura, se descompone regenerando el ácido sulfúrico y formando la olfelina.



Eteno

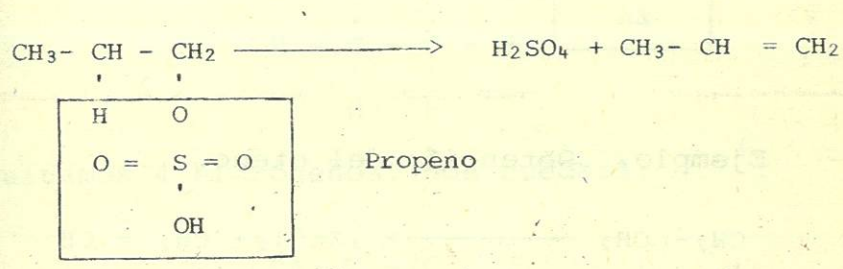
Ejemplo. Preparación del propeno.

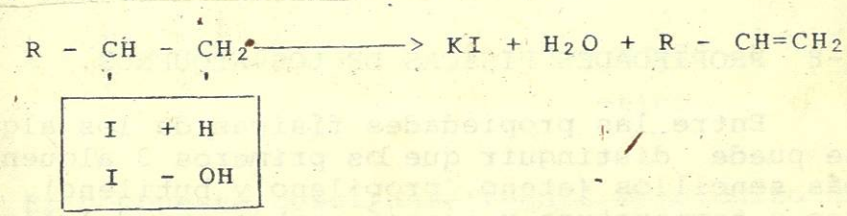
1a. fase.



Sulfato ácido de propilo.

2a. fase.



Propeno

2o. Por reacción entre los derivados monohalogenados saturados y el hidróxido de potasio en solución alcohólica, obteniéndose como productos la olefina, halogenuro de potasio y agua.