

Unidad 1.3: Hidrocarburos alifáticos no saturados.

Química Orgánica I
Facultad de CC.QQ y Farmacia

USAC

2017

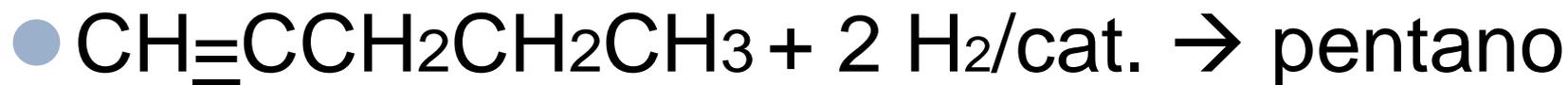
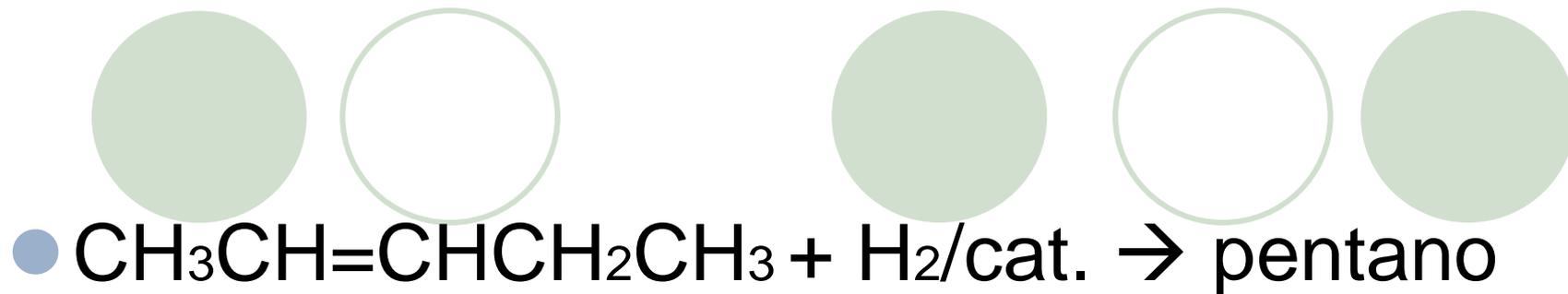
Definición

- Se consideran hidrocarburos insaturados o no saturados aquellos cuya fórmula molecular presenta menos hidrógenos que la fórmula molecular de un alcano y que además, pueden transformarse en alcanos mediante una reacción de hidrogenación catalítica:



Clasificación de hidrocarburos insaturados

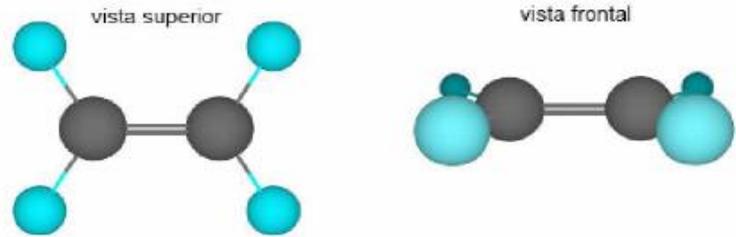
- Pueden clasificarse en función del grupo funcional que presentan:
 - Alquenos ($\text{-C}=\text{C-}$)
 - Alquinos ($\text{-C}\equiv\text{C-}$)
 - Alquenininos (contienen las dos funciones)
- También pueden clasificarse como acíclicos o cíclicos (en el caso que el doble o triple enlace –insaturación– se encuentre formando parte de un anillo).



Alquenos

- Presentan el grupo funcional C=C.
- Su fórmula molecular, en caso de tener un único enlace doble, es C_nH_{2n} por lo que son isómeros de función de cicloalcanos de un solo anillo.
- A la familia de los alquenos también se les conoce como *olefinas*, término que deriva del nombre *gas oleificante* (gas formador de aceite) que originalmente le dieron al eteno.

Alquenos



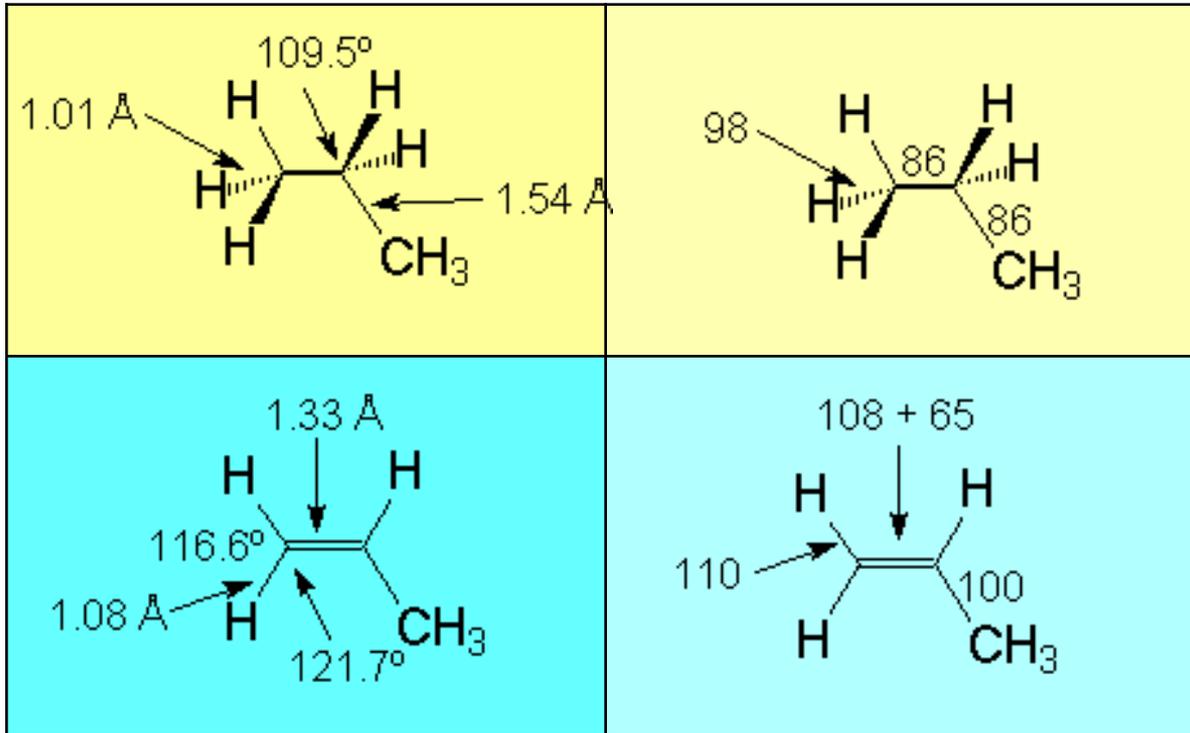
- Recordar que los átomos de carbono que forman el doble enlace tienen hibridación sp^2 y geometría trigonal plana.
- El doble enlace está formado por:
 - Un traslape frontal entre dos orbitales atómicos $sp^2 \rightarrow$ enlace σ
 - Un traslape lateral entre dos orbitales atómicos $p \rightarrow$ enlace π

Alquenos

Comparación de parámetros de enlace entre propano y propeno

Angulo y longitud de enlace

Energías de enlace (kcal/mol):



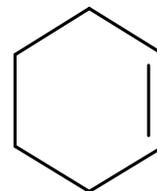
Clasificación de alquenos

- Se clasifican en función de diferentes criterios:

1. **El esqueleto carbonado:** acíclicos (de cadena abierta) o cíclicos.

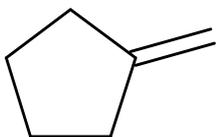


1-HEXENO

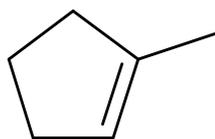


CICLOHEXENO

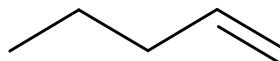
2. **La posición del doble enlace** dentro de la cadena o ciclo.



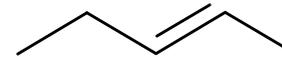
Exocíclico



Endocíclico



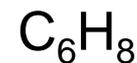
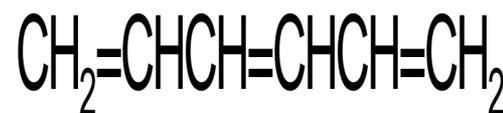
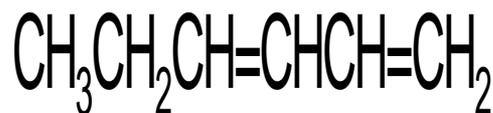
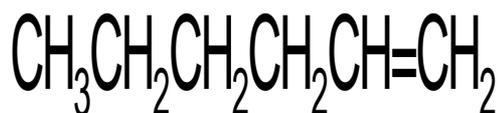
Terminal



Interno

Clasificación de Alquenos

3. **El número de dobles enlaces:** simples (un doble enlace), dienos, trienos, polienos. También puede llamárseles alcadienos, alcatrienos o alcapolienos.



Clasificación de Alquenos

4. En el caso de dienos y polienos, se pueden clasificar también en función de la **posición relativa de los dobles enlaces.**

Aislados: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Conjugados: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$

Acumulados o alenos: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$

Nomenclatura



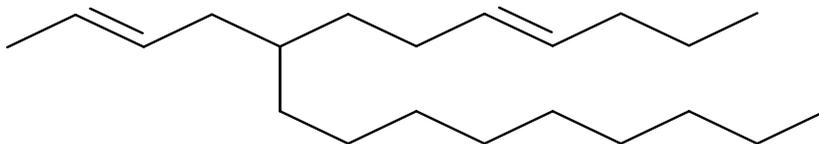
- Se nombran tomando como base el alcano con el mismo número de átomos de carbono.
- Se cambia la terminación *-ano* por *-eno* para indicar el grupo funcional alqueno.
- En el caso de dienos y polienos, debe usarse el prefijo de multiplicidad adecuado antes de la terminación para indicar el número de dobles enlaces: -dieno, -trieno, -tetraeno, etc.

Nomenclatura

- Se selecciona la cadena más larga que contenga el doble enlace. Si hay más de un grupo alqueno, se selecciona la cadena más larga que los contenga a todos, de ser posible. Esta será la raíz del nombre.
- Se numera la cadena de manera tal que se le asigne el número (locante) más pequeño posible al doble enlace.

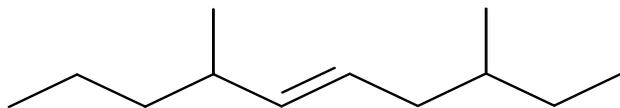


Ejemplos



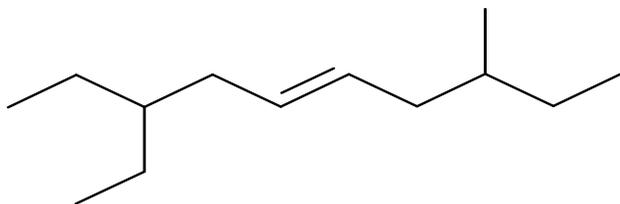
5-nonyl-2,8-dodecadieno

5-nonildodeca-2,8-dieno



3,7-dimetil-5-deceno

3,7-dimetildeca-5-eno

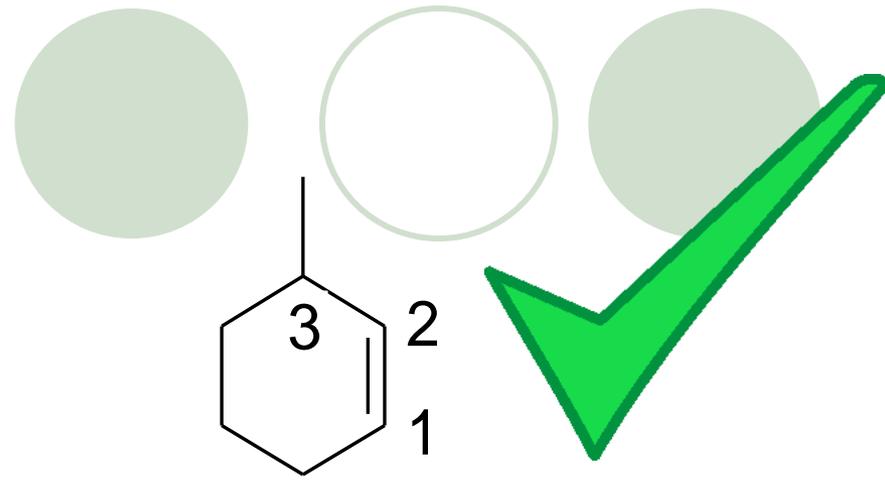


3-etil-8-metil-5-deceno

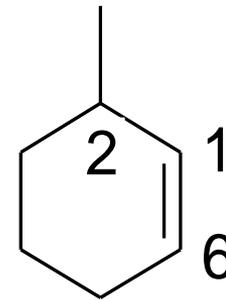
3-etil-8-metildeca-5-eno

Nomenclatura

- En el caso de los cicloalquenos, se asume que el doble enlace está en la posición 1.
- El par de carbonos del doble enlace reciben la numeración consecutiva 1,2



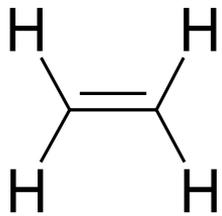
3-metilciclohexeno



¡INCORRECTO!

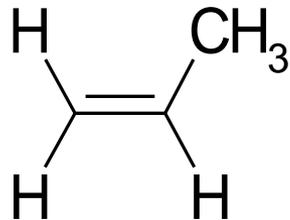
Nombres comunes

- Existen varios alquenos con nombres comunes que persisten, sobre todo en industria.



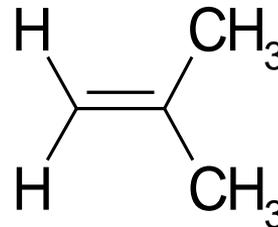
Etileno

IUPAC: eteno



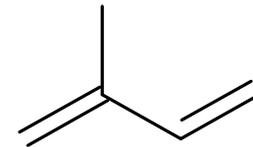
Propileno

IUPAC: propeno



Isobutileno

IUPAC: 2-metilpropeno



Isopreno

IUPAC: 2-metil-1,3-butadieno

Grupos alquenoilo o alquenil

- Son sustituyentes que presentan una doble unión que por alguna causa no puede ser incluida en la estructura del compuesto principal.
- Para nombrarlos se siguen las mismas reglas que para nombrar sustituyentes alquilo: el carbono 1 es el unido directamente a la cadena o ciclo principal y el nombre se basa en el número total de carbonos del grupo alquenil.

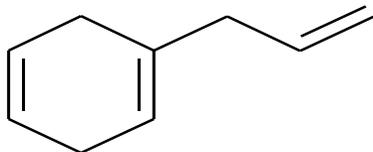
Nombres de grupos sustituyentes alquenal

Estructura	Nombre IUPAC	Nombre común aceptado por IUPAC
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	etenil	Vinil, vinilo
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	2-propenil	Alil, alilo
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	1-metileténil	Isopropenil, isopropenilo
$\text{CH}_2=$	metiliden	

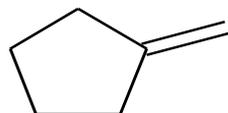
En el último caso, la terminación en el nombre metiliden, nos indica que el carbono está unido a la cadena principal por un doble enlace.

Así, el nombre *propiliden*, representa a la estructura $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$

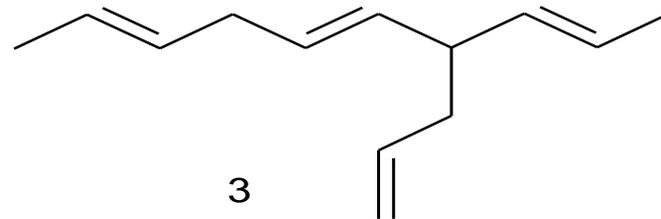
Ejemplos



1



2



3

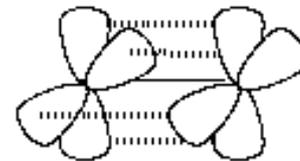
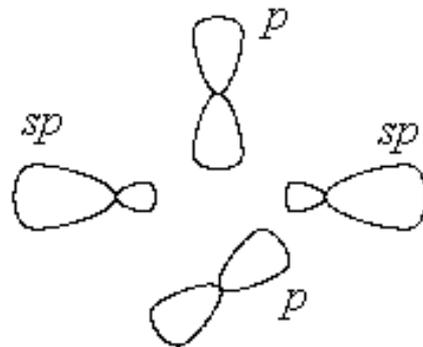
1. 1-alilciclohexa-1,4-dieno
2. Metilidenciclopentano
3. 4-(1-propenil)deca-1,5,8-trieno

Alquinos

- Presentan el grupo funcional $\text{-C}\equiv\text{C-}$
- Su fórmula general, cuando solo hay un triple enlace en la molécula, es $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ lo que los hace *isómeros de función* de los cicloalquenos y de los dienos.
- El miembro más pequeño de la familia es el $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$, conocido con el nombre común de *acetileno*.

Estructura del triple enlace C-C

- Recordar que el triple enlace carbono-carbono se forma por el traslape frontal de dos orbitales atómicos sp y el traslape lateral de cuatro orbitales atómicos p lo que da como resultado la formación de un enlace sigma y dos enlaces pi, perpendiculares entre sí.

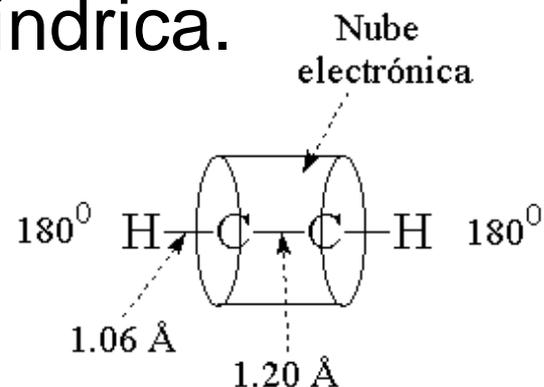


Enlaces π

Estructura del grupo alquino

- El grupo funcional alquino tiene una geometría lineal y la nube π una simetría cilíndrica.

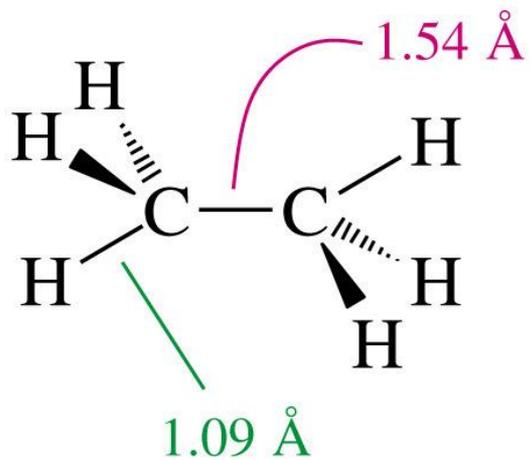
Por ser lineales, NO presentarán isomería geométrica.



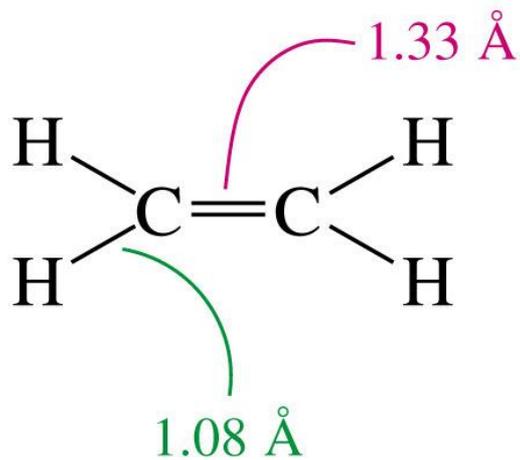
- Comparación entre energías de enlace

E enlace	C-C	C=C	C \equiv C	C(sp^3)-H	C(sp^2)-H	C(sp)-H
ΔH° (kcal/mol)	83	173	229	98	110	131

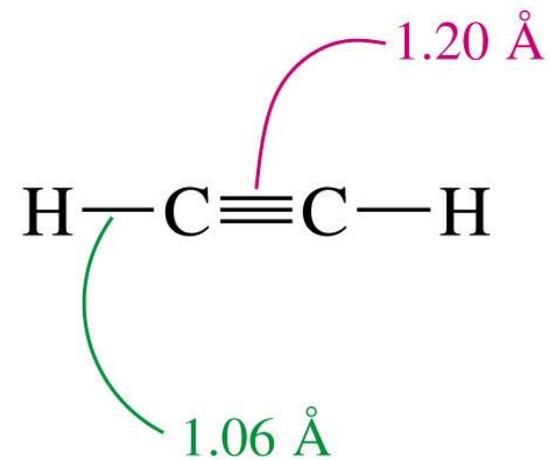
Comparación entre longitudes de enlace



etano



eteno



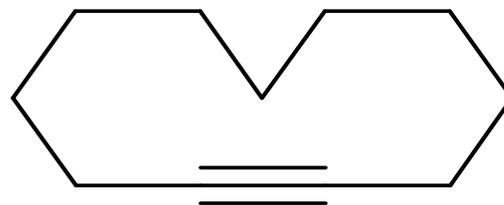
etino

Clasificación de alquinos

- Al igual que los alquenos, pueden usarse diversos criterios para su clasificación:
 - Acíclicos o de cadena abierta, o cíclicos, aunque los cicloalquinos estables solo pueden existir a partir de 10 carbonos.



2-hexino



cicloundecino

Clasificación de alquinos

- Por la posición del triple enlace, pueden ser terminales o internos.



- En el caso de alquinos internos, pueden ser simétricos o no simétricos.



Clasificación de alquinos

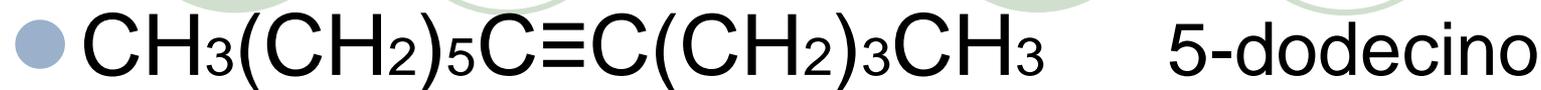


- Por el número de triples enlaces en la molécula: alquinos simples (un triple enlace), diinos, triinos, poliinos, llamados también alcadiinos, alcatriinos, alcapoliino.

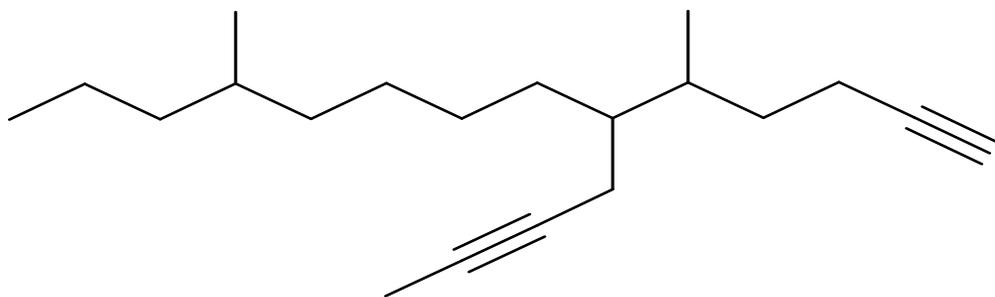
Nomenclatura de alquinos (IUPAC)

- Se selecciona la cadena más larga que contenga el grupo alquino ($C\equiv C$). Si hay más de un grupo alquino, se selecciona la cadena más larga que los contenga a todos, de ser posible. Esta será la raíz del nombre.
- La terminación *-ino* indica que se trata de un alquino. Si hay más de un grupo $C\equiv C$, se indica en la terminación como *-diino*, *-triino*, etc.
- La cadena se numera de manera de asignar el número más pequeño al grupo funcional alquino ($C\equiv C$).
- En el caso de que el grupo funcional esté al centro de la cadena, se empieza a numerar del extremo por el cual los sustituyentes reciban los números más pequeños.

Ejemplos



4,9-tetradecadiino



5-metil-6-(5-metiloctil)deca-1,8-diino

Nomenclatura común de alquinos

- Un sistema ya poco empleado es el que considera a los alquinos como derivados sustituidos del acetileno:

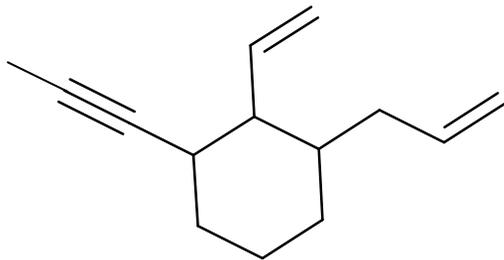
Estructura	Nombre IUPAC	común
● $\text{HC}\equiv\text{CH}$	etino	acetileno
● $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	propino	metilacetileno
● $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	1-butino	etilacetileno
● $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	2-butino	dimetilacetileno

Alquinos como sustituyentes

- Al igual que en el caso de grupos alquilo o alquenilo, los grupos alquinilo se nombran cambiando la terminación *-ino* por *-inil*:

$\text{HC}\equiv\text{C}-$ etinil

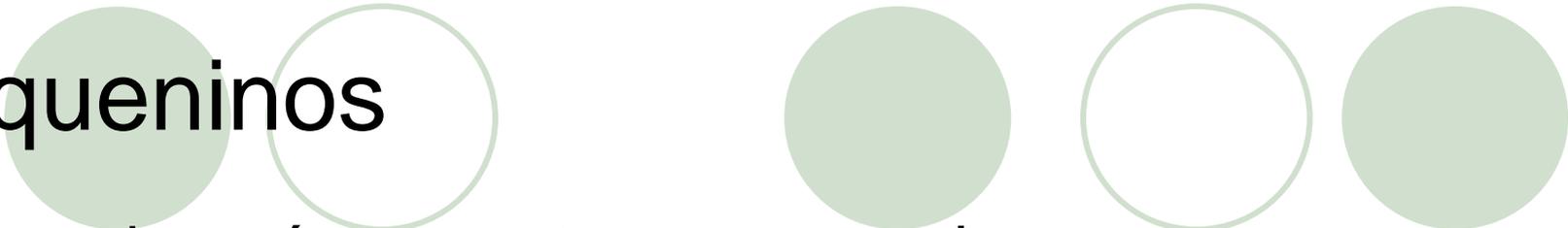
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-$ 1-propinil propargil (común)



1-alil-3-propargil-2-vinilciclohexano
(común)

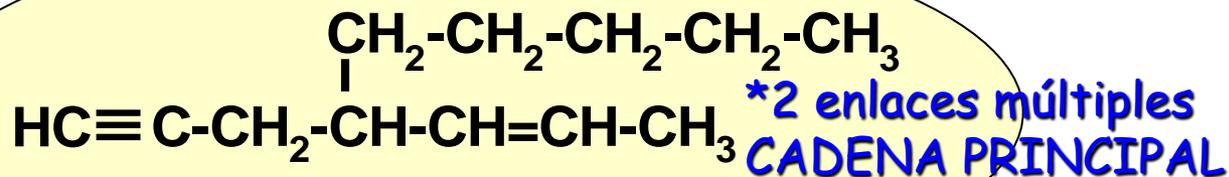
2-etenil-1-(2-propenil)-3-(1-propinil)ciclohexano
(IUPAC)

Alqueninos

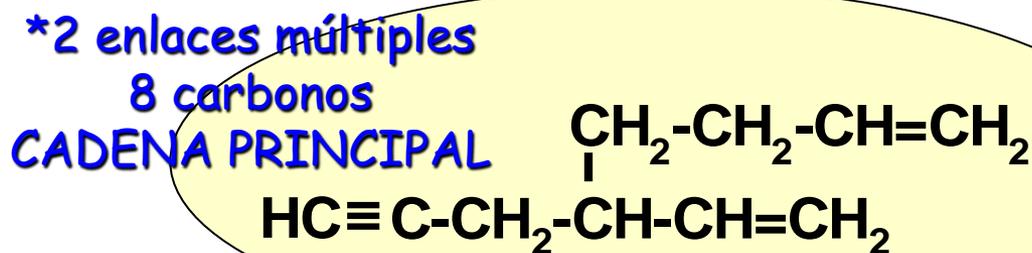


- Cuando están presentes un grupo alqueno y un grupo alquino en el mismo hidrocarburo, se les denomina *alqueninos*
- Se selecciona la cadena principal que contenga a los grupos funcionales alqueno y alquino.
- Se numera para asignar los números más pequeños a los grupos funcionales.
- Si da lo mismo, se le asigna el número más pequeño al alqueno.
- Luego, se numera la cadena para asignar los números más pequeños a los grupos sustituyentes.

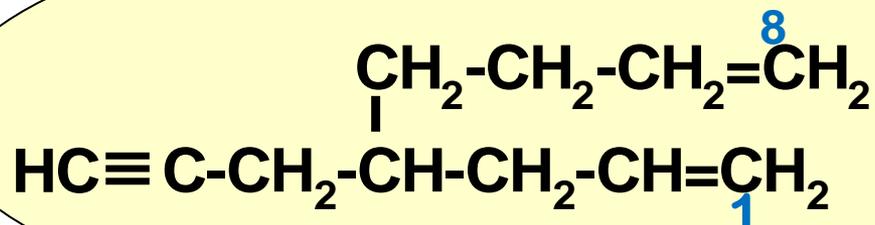
Alquenininos



Nomenclatura: Se selecciona la cadena carbonada más larga que contenga los enlaces múltiples.

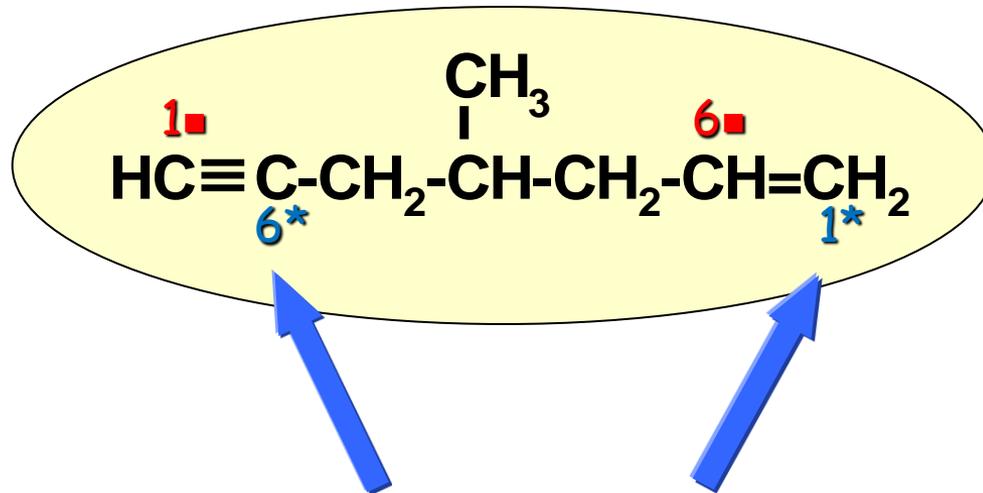


En caso de tener dos cadenas de igual número de carbonos, se selecciona como cadena principal, la que contenga el mayor número de dobles enlaces.



*2 enlaces múltiples
8 carbonos
2 dobles
CADENA PRINCIPAL

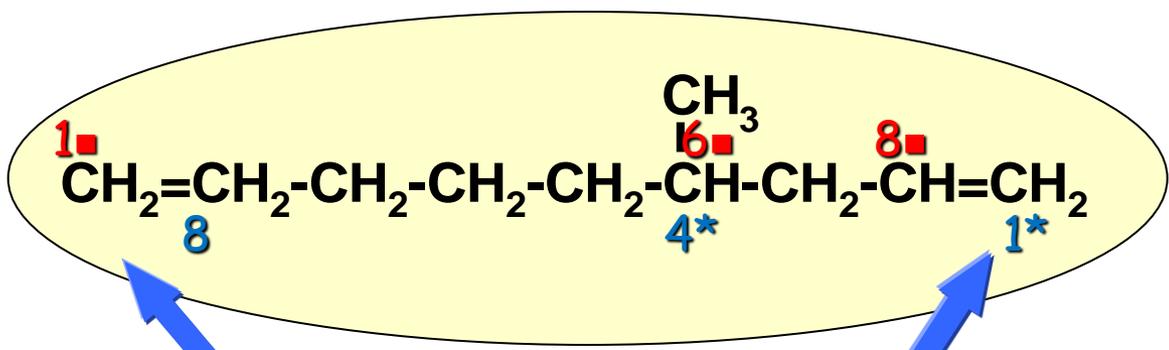
Se numera la cadena de manera tal que los números más pequeños correspondan a los enlaces múltiples.



***NUMERACIÓN CORRECTA**

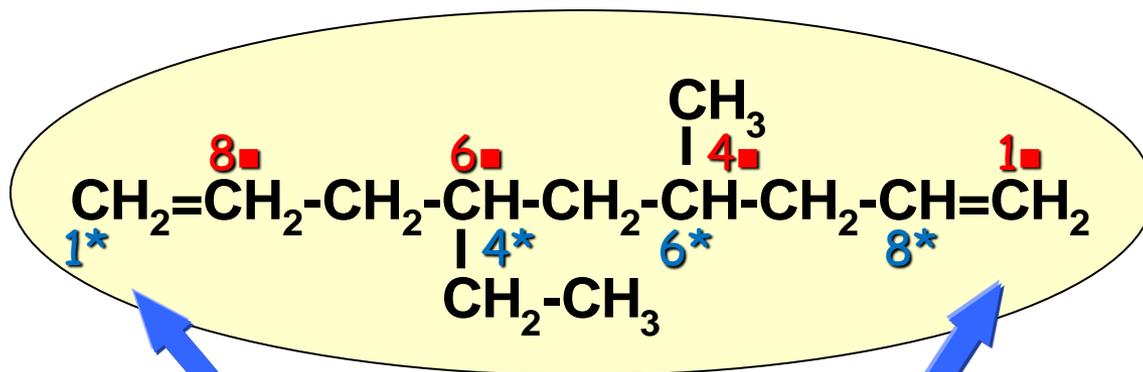
En el caso de igualdad, los DOBLES enlaces tienen PRIORIDAD sobre los triples.

En caso de igualdad, se numera a manera de asignar los números más pequeños a los sustituyentes.



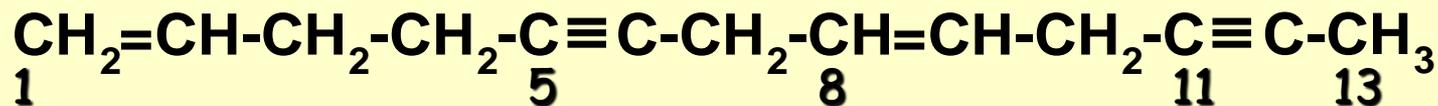
***NUMERACIÓN CORRECTA**

En caso de igualdad, se numera a manera tal de asignar los números a los sustituyentes según el orden alfabético.



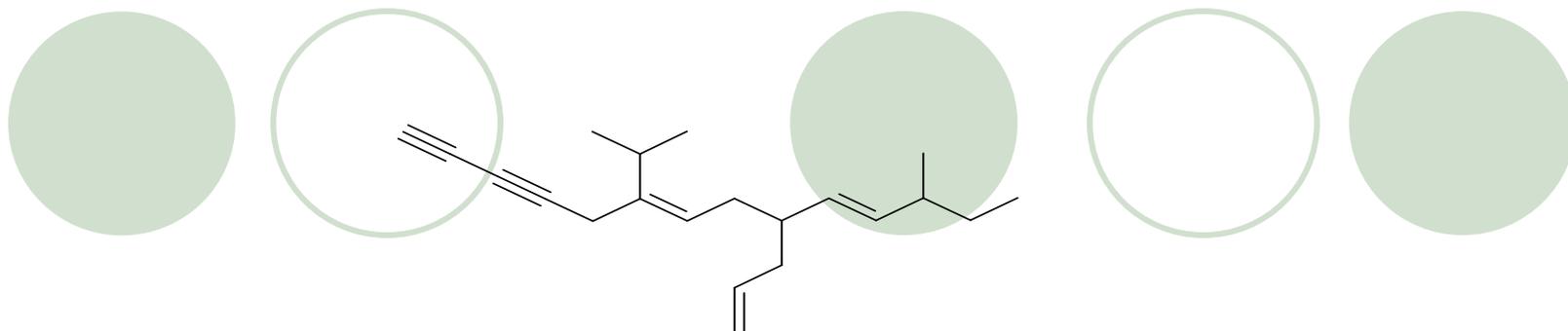
*E antes que M
NUMERACIÓN CORRECTA

Construcción del nombre de los alquenos:

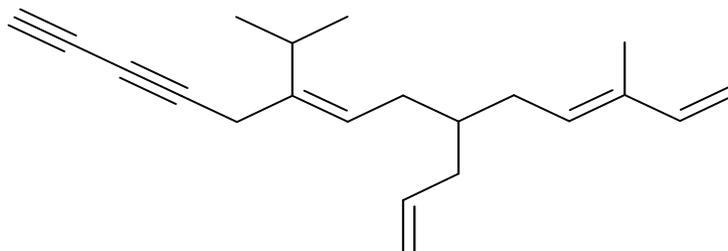


Dobles y triples enlaces: se indica el sufijo -eno antes que -ino:

Trideca-1,8-dien-5,11-diino



9-aliil-6-isopropil-12-metiltetradeca-6,10-dien-1,3-diino



6-aliil-9-isopropil-3-metiltetradeca-1,3,8-trien-11,13-diino

Índice de Deficiencia de Hidrógeno (IDH)

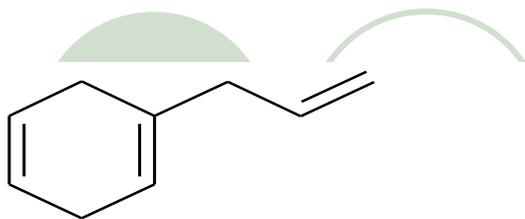
- Se define como el número de **moles** de hidrógeno que se necesitarían para que la fórmula de un alqueno o alquino en particular, corresponda a la de un alcano.
- La definición debe ampliarse, tomando en cuenta que la molécula puede contener otros grupos funcionales como halógenos, hidroxilos, etc. como se verá mas adelante.

¿Son los cicloalcanos hidrocarburos insaturados?

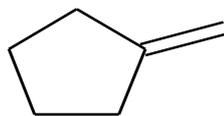
- Aunque los cicloalcanos presentan deficiencia de hidrógenos, su “insaturación” no es tal, sino el resultado de la formación del anillo. No pueden hidrogenarse y aunque presentan deficiencia de hidrógenos, NO son hidrocarburos insaturados ya que todos sus carbonos son sp^3 .

Cálculo del IDH

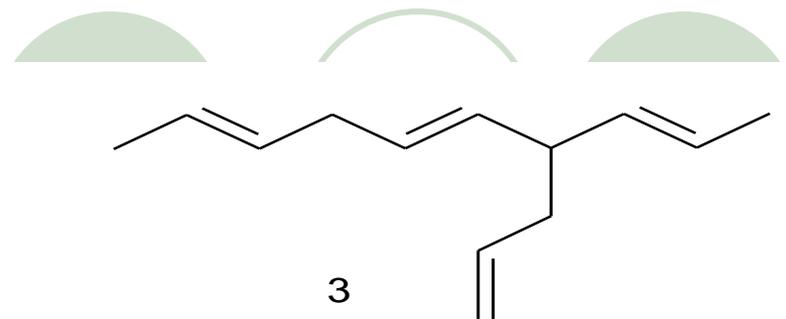
- El cálculo puede hacerse comparando fórmulas moleculares: C_6H_{10} se compara con la fórmula de un alcano C_6H_{14} . La diferencia de átomos de hidrógeno es 4, o sea, 2 **moles** de H_2 y en consecuencia el IDH es 2.



1



2



3

Com- puesto	Fórmula molecular	Fórmula molecular del alcano correspondiente	Diferencia de átomos de hidrógeno en las fórmulas	Moles de H ₂
1	C ₉ H ₁₂	C ₉ H ₂₀	8	4
2	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	4	2
3	C ₁₃ H ₂₀	C ₁₃ H ₂₈	8	4

Por lo tanto, el IDH del compuesto 1 es 4, el del compuesto 2 es 2 y el del compuesto 3 es 4.

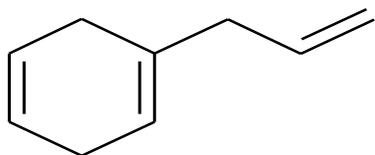
Cálculo del IDH

También puede hacerse por inspección visual, cuando se tiene la estructura del compuesto:

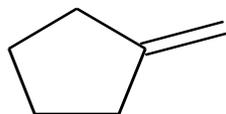
Cada anillo representa 1 IDH

Cada doble enlace representa 1 IDH

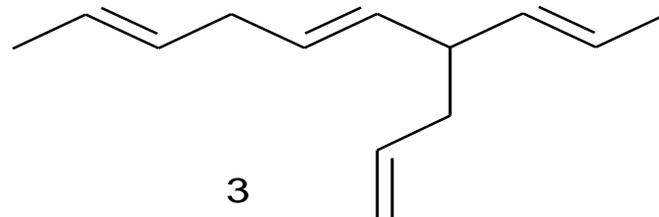
Cada triple enlace representa 2 IDH



1



2



3

Compuesto	No de anillos	No. De dobles enlaces	No. De triples enlaces	Total (IDH)
1	1	3	0	4
2	1	1	0	2
3	0	4	0	4

Cálculo del IDH (Ω)

- También puede calcularse usando una fórmula general, que permite calcular fácilmente el IDH para compuestos distintos a los hidrocarburos en donde hay heteroátomos (átomos distintos al carbono, como nitrógeno, halógenos o fósforo):
- $\text{IDH} = n_{\text{C}} - \frac{1}{2}n_{\text{átomos monovalentes}} + \frac{1}{2}n_{\text{átomos trivalentes}} + 1$

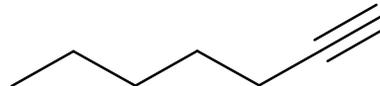
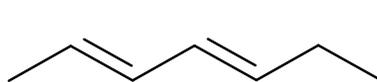
donde n es el número de átomos; átomos monovalentes son aquellos elementos como H, halógenos; átomos trivalentes son aquellos elementos como N o P

Cálculo e interpretación del IDH

- $C_7H_6O_2$, $IDH = 7 - 3 + 1 = 5$
- $C_7H_7NO_2$, $IDH = 7 - 3.5 + 0.5 + 1 = 5$
- Debe notar que la presencia o ausencia de oxígeno (u otro átomo divalente como el S), NO se toma en cuenta al calcular el IDH de una molécula.
- De acuerdo a lo anterior las moléculas pueden contener ciclos, dobles enlaces y/o triples enlaces. Debe proponerse una estructura correcta, coherente con la fórmula y el IDH.

Cálculo e interpretación del IDH

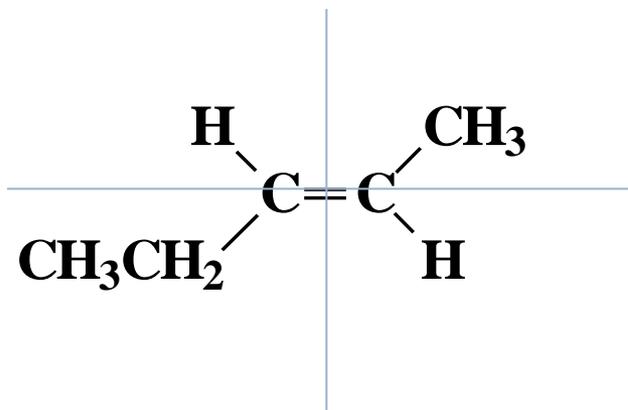
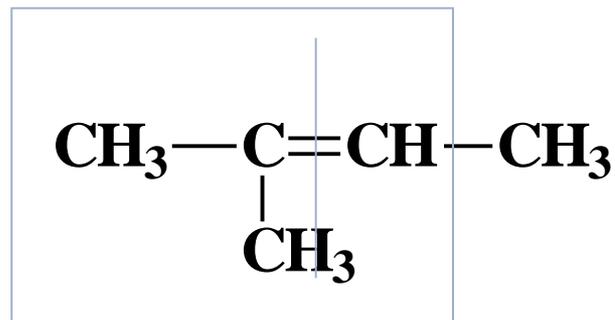
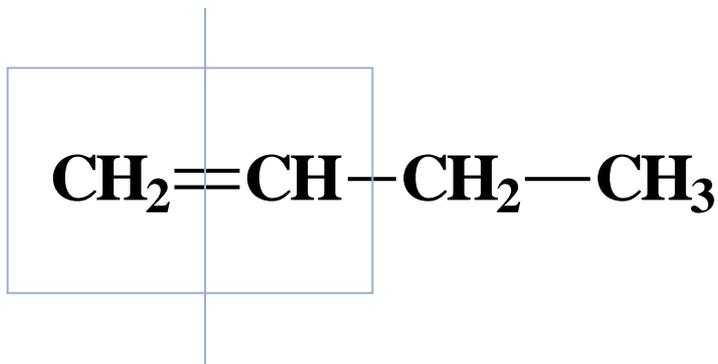
- C_7H_{12} , (C_7H_{16} es la fórmula del alcano correspondiente): su IDH es de 2
- Reacciona en condiciones de hidrogenación catalítica, absorbiendo 1 mol de H_2 .
- ¿cuál de las siguientes estructuras es la más probable para el compuesto?



Isomería geométrica: recordar que

- Es una clase particular de estereoisómeros.
- Son diasterómeros: estereoisómeros que no son imágenes en el espejo.
- La isomería geométrica se puede presentar en ciclos y en alquenos.
- Para diferenciar entre isómeros geométricos deben identificarse, usando el sistema de notación *cis*, *trans* (usado en ciclos y en alquenos –común-) o el *E,Z* (IUPAC, usado en alquenos).

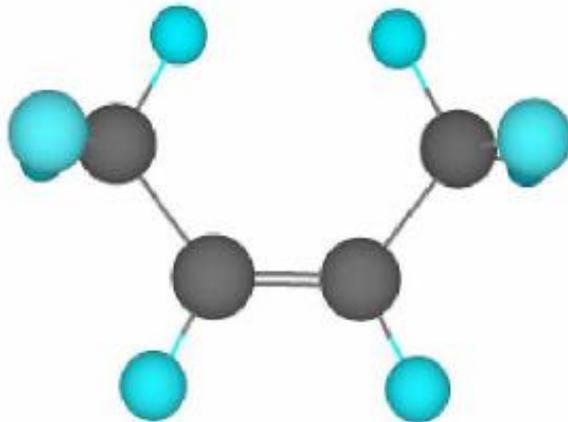
Determinación de la isomería geométrica en un alqueno



Aquellos alquenos que presenten dos átomos (o grupos de átomos) iguales unidos al mismo carbono de un doble enlace NO presentan isomería geométrica.

Isomería *cis-trans* en alquenos

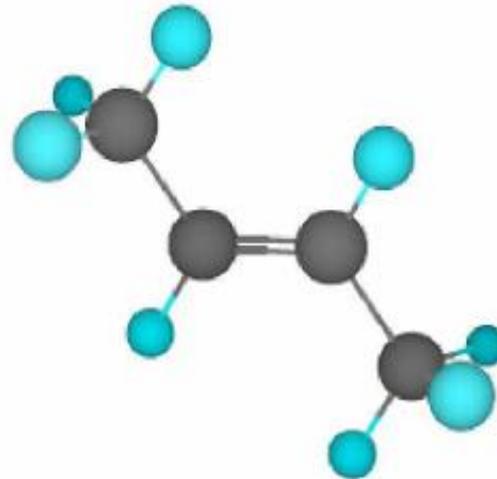
cis-2-buteno



Los dos grupos iguales o similares están del mismo lado .

La cadena “crece” hacia el mismo lado.

trans-2-buteno

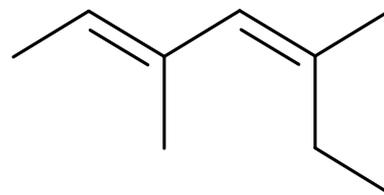
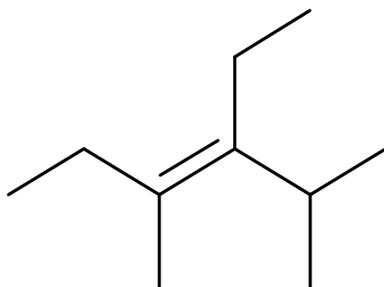


Los dos grupos iguales o similares están en lados opuestos.

La cadena “crece” hacia el lado opuesto.

Isomería *cis, trans* en alquenos

- El problema de la notación *cis,trans* es que puede presentar ambigüedades:



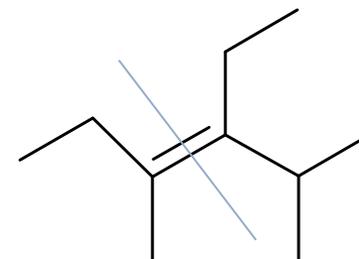
Isomería geométrica en alquenos: sistema IUPAC *E-Z*

- Está basado en las reglas establecidas por Cahn, Ingold y Prelog para asignar prioridades a los grupos unidos al doble enlace.
- La prioridad se asigna en función del número atómico del elemento.
- Los átomos se consideran individualmente hasta encontrar un punto de diferencia.

Isomería *E-Z* en alquenos

- Consideremos el 3-etil-2,4-dimetil-3-hexeno

- Si vemos la estructura dibujada



- En C4 tenemos CH_3 - y CH_3CH_2 - y en C3 tenemos CH_3CH_2 - y $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - por lo que sabemos que debe haber isomería geométrica.

Isomería *E-Z* en alquenos

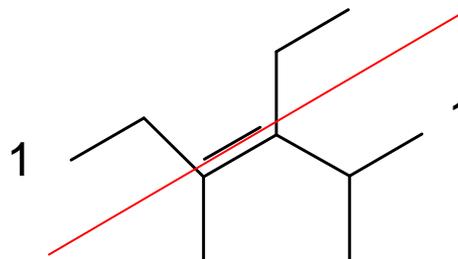
- Asignamos prioridades a los grupos unidos a C4:
 - El primer átomo unido a C4 en cada grupo es igual, por lo que tenemos que seguir adelante en la estructura de cada sustituyente:
 - -C-H y -C-C-, el carbono tiene mayor número atómico y en consecuencia el etilo es el de mayor prioridad de los grupos unidos a C4

Isomería *E-Z* en alquenos

- Asignamos prioridades a los grupos unidos a C3:
 - El primer y segundo átomo unido a C3 en cada grupo es igual, así que seguimos adelante en la estructura:
 - $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ y $\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_3$, el primer punto de diferencia es el que cuenta, y entonces el isopropilo tiene mayor prioridad que el etilo

Isomería *E-Z* en alquenos

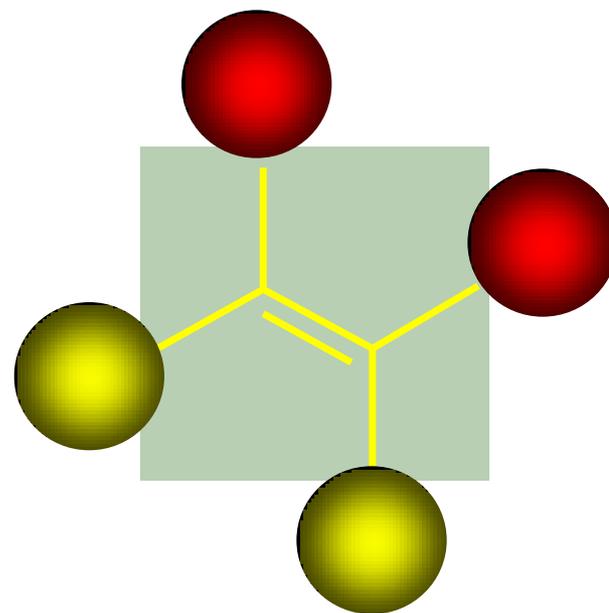
- Una vez establecidas las prioridades en el doble enlace de la estructura, se puede asignar la isomería:

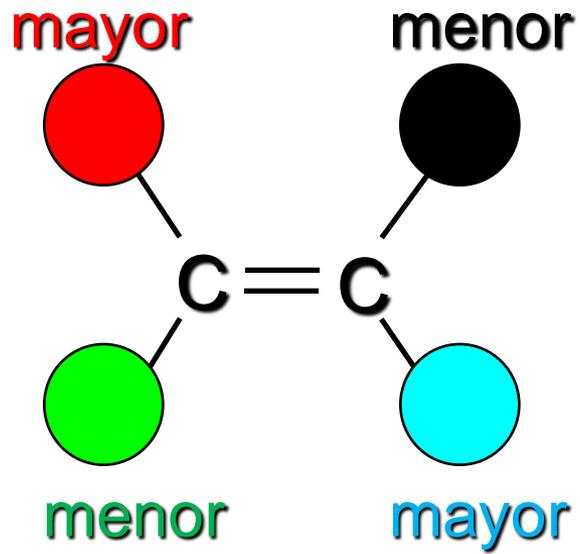
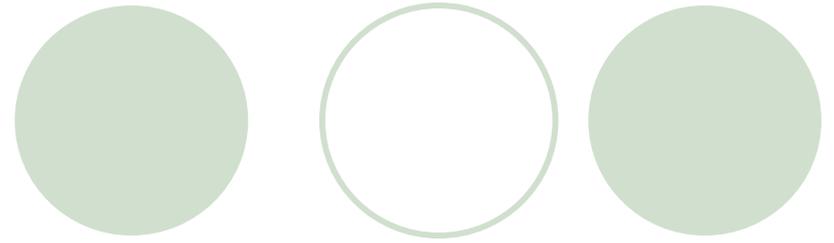
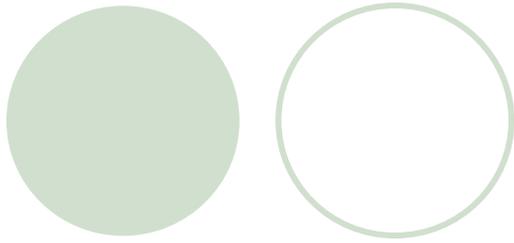


- Los grupos prioritarios están en lados OPUESTOS, la isomería es E (del alemán *entgegen*, opuesto) para la estructura dibujada: *E*-3-etil-2,4-dimetil-3-hexeno

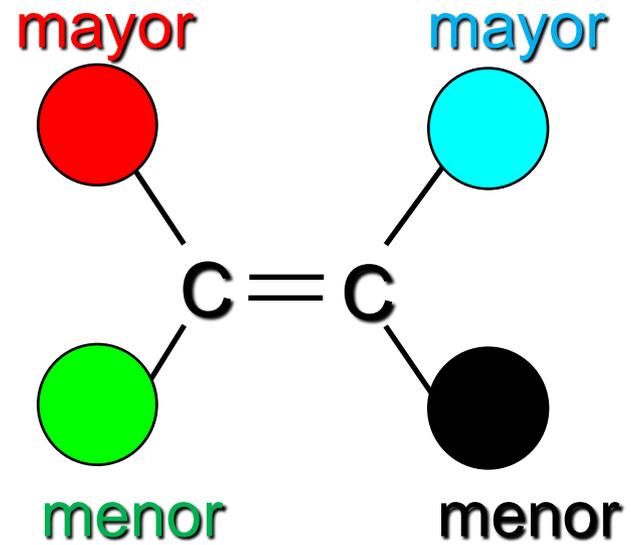
Isomería *E-Z* en alquenos

- Si los grupos prioritarios están del *mismo* lado, la isomería es Z (del alemán *zusammen*, juntos).
- Recordar siempre que los grupos se analizan átomo por átomo, hasta encontrar el primer punto de diferencia. **NO SUMAR NÚMEROS ATÓMICOS**





Entgegen



Zusammen

¿Y si los grupos unidos al doble enlace presentan a su vez enlaces múltiples?

- Un átomo unido por un enlace múltiple a otro átomo se considera equivalente al mismo número de átomos con un enlace simple.

—CH=O tiene más prioridad que $\text{—CH}_2\text{OH}$



Prioridades de los grupos más comunes (en orden creciente)

-H

-CH₃

-CH₂CH₃

-CH₂CH(CH₃)CH₃

-CH₂C(CH₃)₃

-CH(CH₃)₂

-CH=CH₂

-C(CH₃)₃

-CH₂OH

-CHO

-COCH₃

-COOH

-COOCH₃

-CH₂SH

-NH₂

-OH

-OCH₃

-OCH₂CH₃

-OCOH

-OCOCH₃

-F

-SH

-Cl

-Br

-I

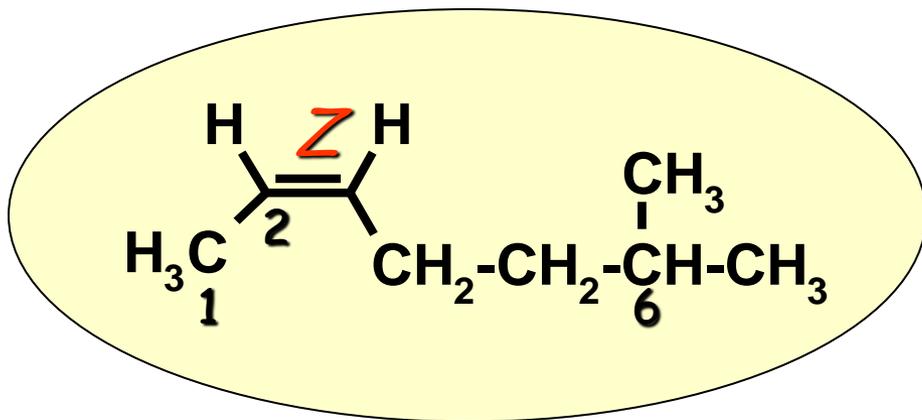


+

Reglas de Cahn, Ingold y Prelog

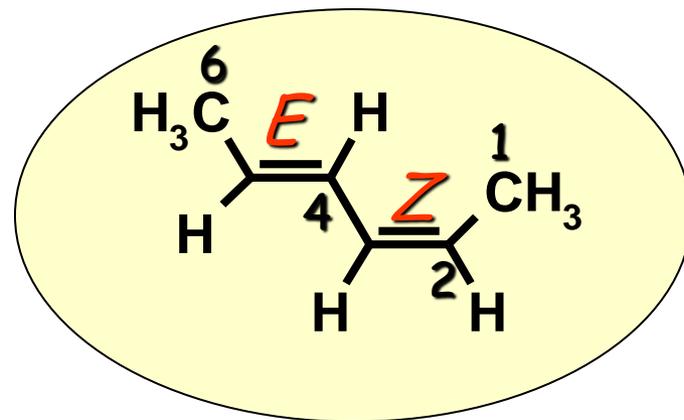
1. Un número atómico mayor tiene prioridad sobre uno más pequeño.
2. Si dos átomos son iguales, compare los átomos unidos a ellos con base en sus números atómicos. La prioridad se establece en el primer punto de diferencia.
3. Muévase hacia fuera desde el punto de unión, comparando todos los átomos unidos a un átomo en particular antes de continuar a lo largo de la cadena.
4. Evalúe sustituyentes uno por uno. No sume los números atómicos.
5. Un átomo unido por un enlace múltiple a otro átomo se considera equivalente al mismo número de átomos con un enlace simple.

Isomería E-Z: Se indica la letra que indica la configuración (*E/Z*) delante del nombre. Si hubiese varios, se escriben entre paréntesis y se indica su posición con localizadores. En caso de igualdad *Z* precede a *E*.



Z-6-Metilhept-2-eno

cis-6-Metilhept-2-eno

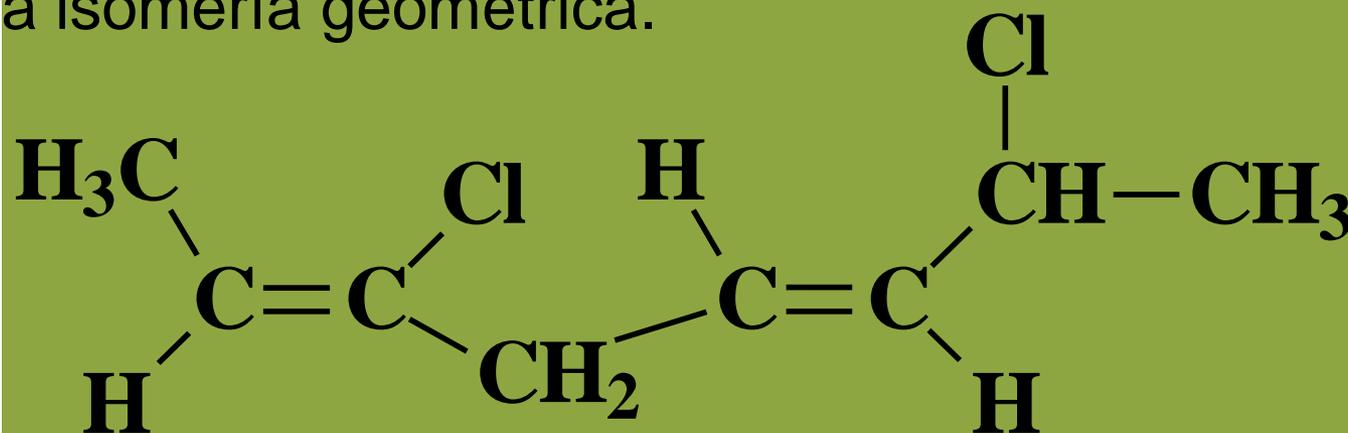


(2*Z*,4*E*)-Hexa-2,4-dieno

2-*cis*,4-*trans*-Hexa-2,4-dieno

Ejemplo: Nombrar el compuesto siguiente, asignando isomería geométrica donde corresponda

- Puesto que hay 2 dobles enlaces, hay 2 posibles puntos para isomería geométrica.



(2Z,4E)-3,7-dicloroocta-2,4-dieno

Referencias



- McMurry, J. 2008. Química Orgánica. 7ª. Edición. Thompson.
- Wade, L.G. 2011. Química Orgánica. 7ª. Edición.
- Carey, F. Química Orgánica. 5ª. Edición.
- Morrison y Boyd. Química Orgánica. 5ª. Edición