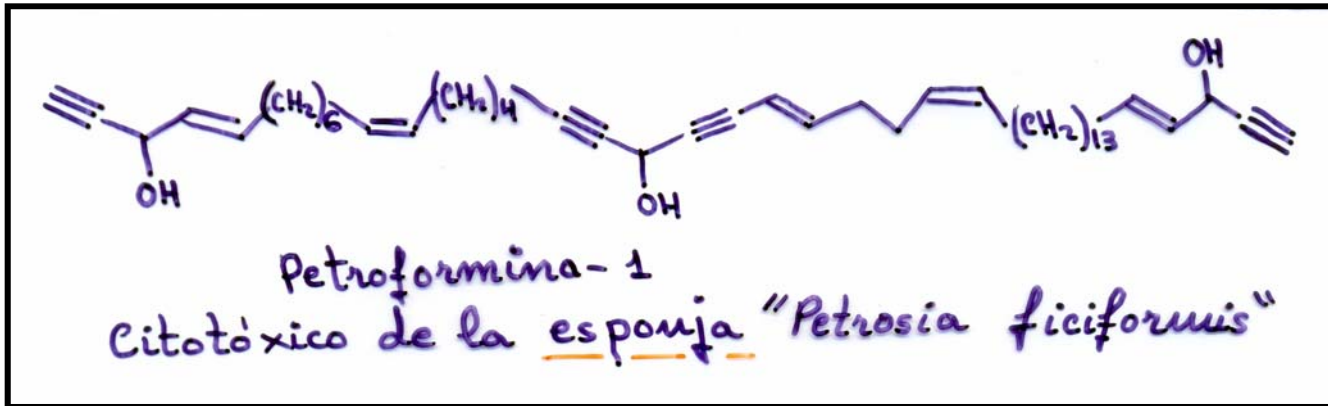
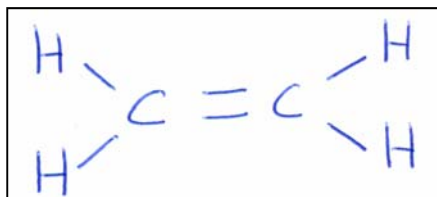


Tema 4.- Alquenos y Alquinos

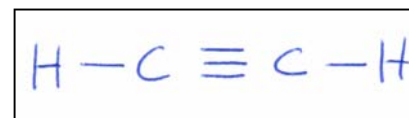


Alquenos



- Eteno (Etileno)
- Fórmula general (C_nH_{2n})
- Geometría plana, ángulos 120°
- Tamaño más corto de enlace
- Rotación impedida

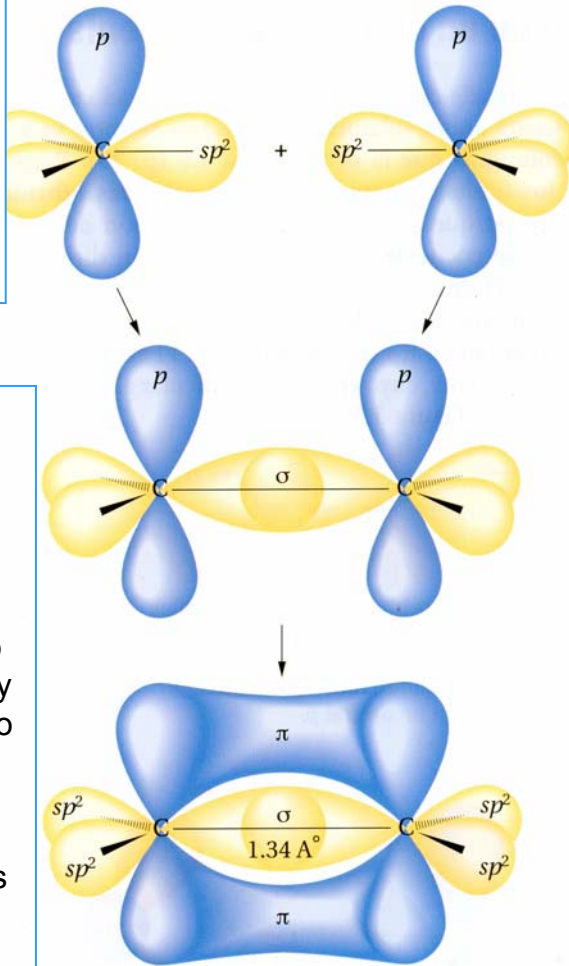
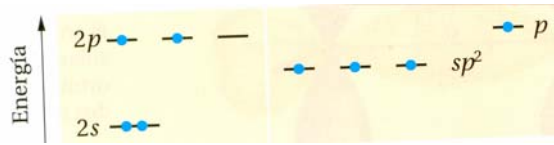
Alquinos



- Etino (Acetileno)
- Fórmula general (C_nH_{2n-2})
- Geometría lineal, ángulos 180°
- Tamaño aún más corto de enlace
- Rotación impedida

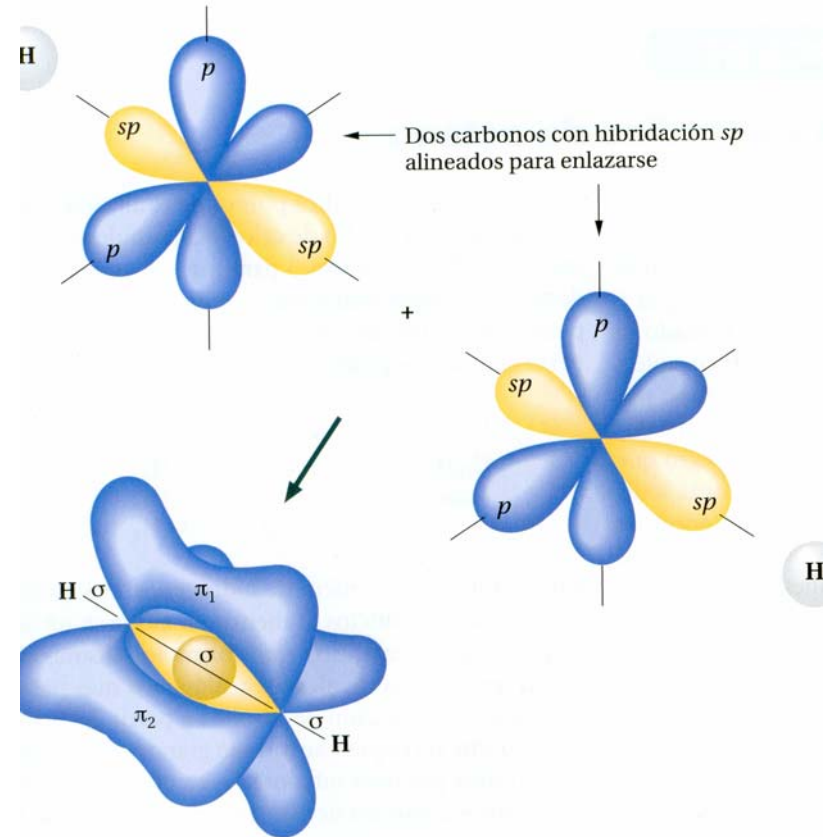
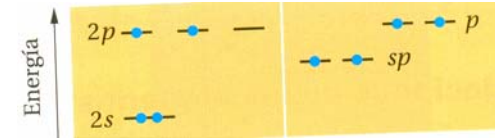
MODELOS ORBITALES DE DOBLES Y TRIPLES ENLACES

En la figura de la izquierda, vemos la formación esquemática de un doble enlace carbono-carbono. Dos orbitales híbridos sp^2 forman un enlace sigma (σ) (resultado del solapamiento frontal de dos orbitales sp^2) y un enlace pi (π) (resultado del solapamiento lateral de dos orbitales p).



En la figura de la derecha vemos la formación esquemática de un triple enlace carbono-carbono. Dos orbitales híbridos sp forman un enlace sigma (σ) (resultado del solapamiento frontal de dos orbitales sp) y dos enlaces pi (π) (resultado del solapamiento lateral de dos series de orbitales p orientados en forma paralela para formar los dos enlaces π perpendiculares entre si).

MODELOS ORBITALES



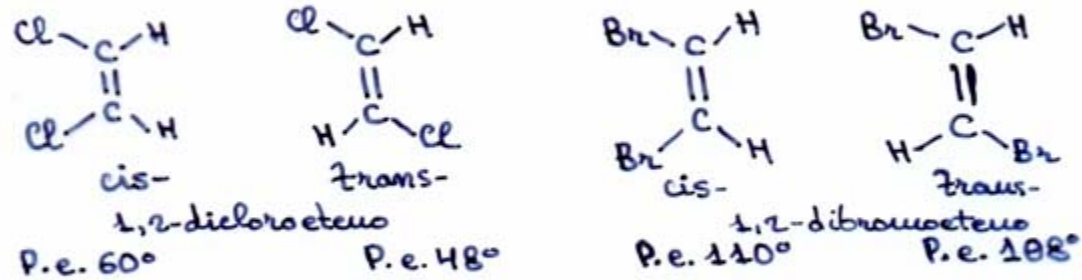
Debido a que la rotación de dobles enlaces carbono-carbono está restringida, en algunos alquenos sustituidos es posible la isomería cis-trans (isomería geométrica).

Para que esto ocurra, cada carbono del doble enlace debe tener enlazados dos átomos o grupos de átomos diferentes.

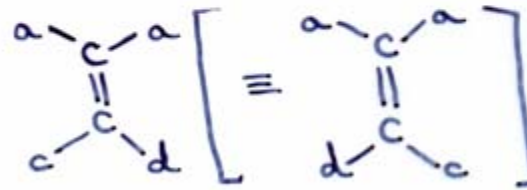
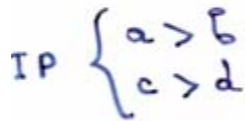
Cuando en ambos carbonos tenemos los mismos sustituyentes es fácil utilizar la nomenclatura cis (sustituyentes en el mismo lado) o trans (sustituyentes en lados opuestos).

ISOMERÍA GEOMÉTRICA:

"Cis" (a este lado) / "Trans" (al otro lado)



Zusammen (junto) / Entgegen (opuesto)



No Isomería

Pero cuando los cuatro sustituyentes son distintos debemos asignar prioridades según lo aprendido en estereoquímica y será **Z** si los prioritarios están del mismo lado, y será **E** si ocurre lo contrario.

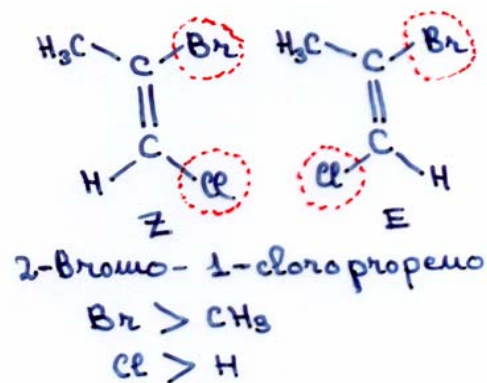
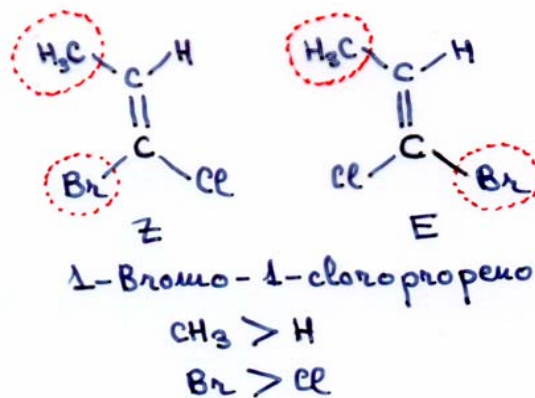
Problema 4.1.- ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden presentar isomería cis-trans? Dibuje sus estructuras.

- a) Propeno b) 3-hexeno c) 2-metil-2-buteno d) 2-hexeno

Problema 4.2.- Escriba las estructuras de los siguientes compuestos:



- a) (Z)-2-penteno. b) (E)-1,3-pentadieno

Ejemplo 4.1.- Escriba las estructuras de los dos isómeros geométricos, asignando configuraciones Z y E para el 1-bromo-1-cloropropeno y para el 2-bromo-1-cloropropeno.

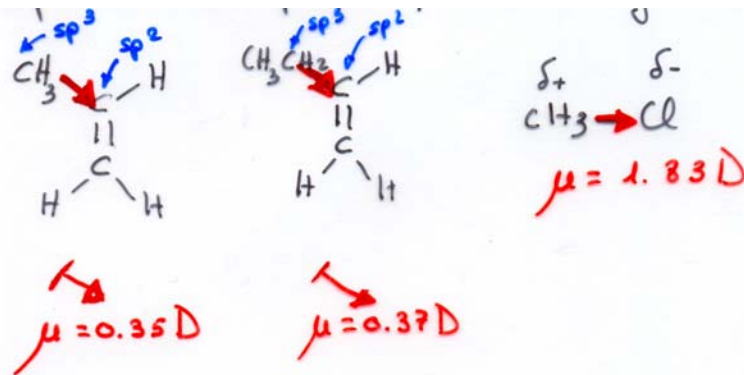


Propiedades físicas de los alquenos.

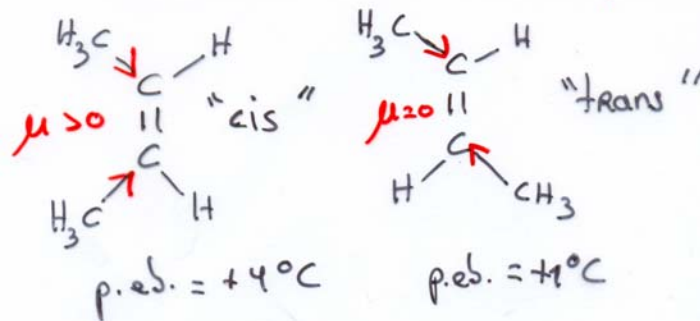
- Los puntos de ebullición y fusión de los alquenos son parecidos a los alcanos de igual número de átomos de carbono. La estereoquímica E/Z de los alquenos afecta a sus constantes, sobre todo los puntos de fusión, que dependen de un mejor o peor empaquetamiento cristalino.

Alcano	Formula	p.eb.	p.f.
Etano	CH ₃ CH ₃	-89°	-183°
Eteno	CH ₂ =CH ₂	-104°	-169°
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42°	-188°
Propeno	CH ₂ =CHCH ₃	-48°	-185°
Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-1°	-138°
1-Buteno	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	-6°	-185°
<i>cis</i> -2-Buteno		4°	-139°
<i>trans</i> -2-Buteno		1°	-105°

Los enlaces C(sp³)-C(sp²) tienen un ligero momento dipolar porque los carbonos olefínicos son ligeramente más electronegativos que los alifáticos. Esto se debe al mayor carácter s de la hibridación sp² de los alquenos.

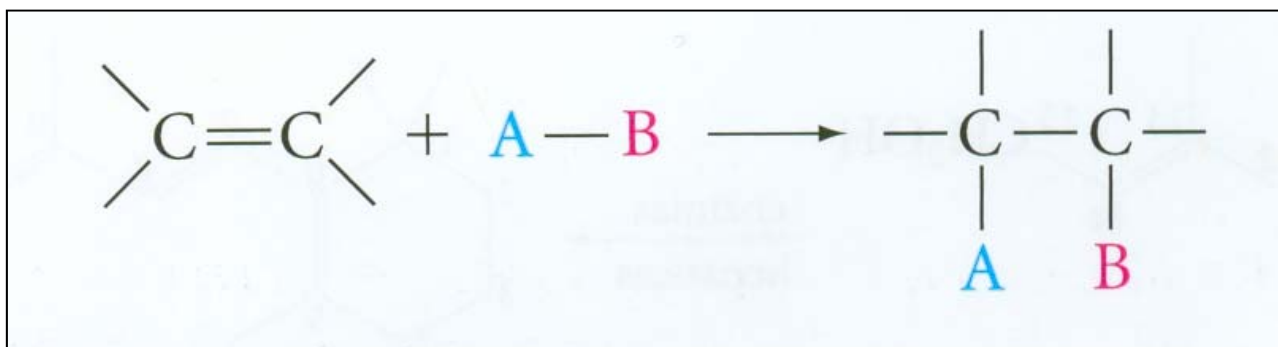


* Las Diferencias en el p.eb. de los estereoisómeros se achacan al momento dipolar permanente:



Reacciones de los alquenos

- La química de los alquenos se basa en la reactividad del enlace π , que es un enlace débil. La transformación más común es la **adición** de un reactivo **A-B** para dar un compuesto saturado.



Problema 4.3.- Escriba una ecuación para la reacción a temperatura ambiente del bromo (Br-Br) con:

a) 1-buteno

b) ciclohexeno

Problema 4.4.- Escriba una ecuación para la adición de agua (H-OH) catalizada por ácido al:

a) Ciclopenteno

b) 2-buteno

Problema 4.5.- Escriba una ecuación para cada una de las siguientes reacciones:

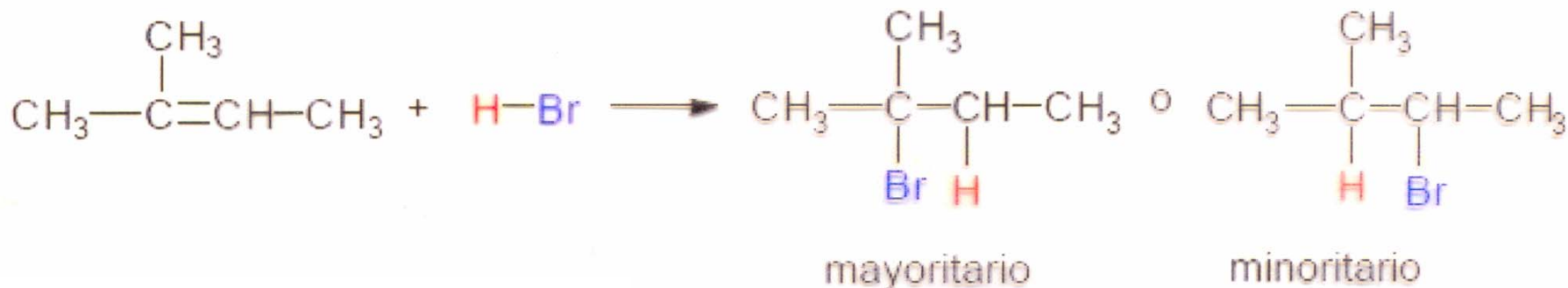
a) 2-buteno + HI

b) ciclohexeno + HBr

¿Pero qué pasa cuando se adicionan reactivos no simétricos a alquenos no simétricos?

Regioselectividad y estereoespecificidad en las reacciones de adición a alquenos

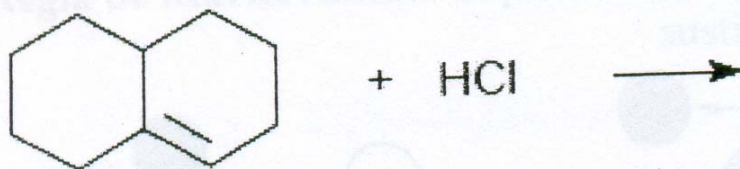
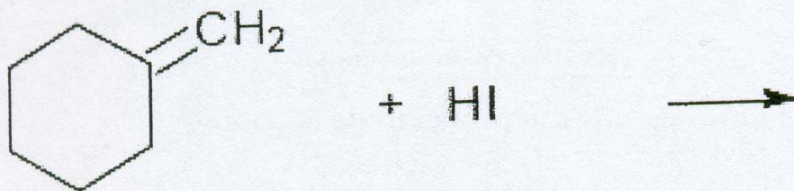
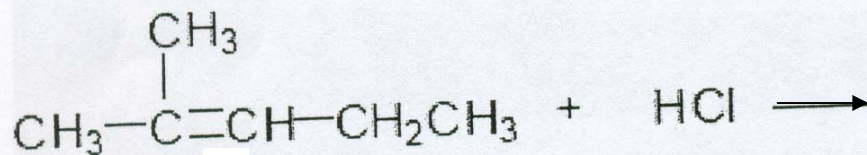
Orientación de la adición: **Regla de Markovnikov**. La adición del HBr al 2-metil-2-buteno podría formar dos productos pero en realidad se forma muy preferentemente uno sólo de los dos:



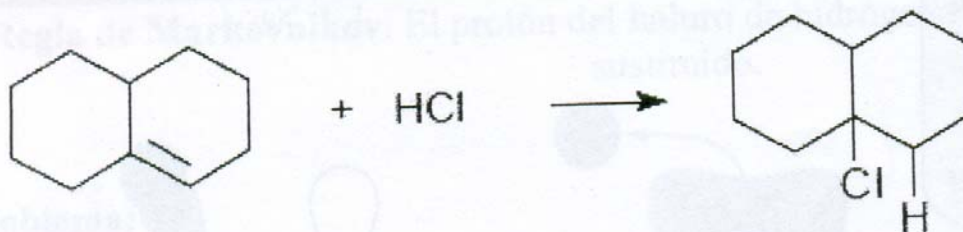
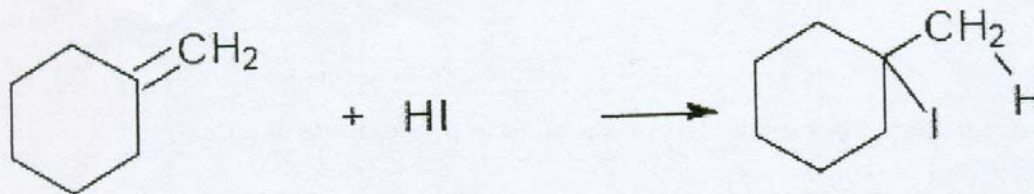
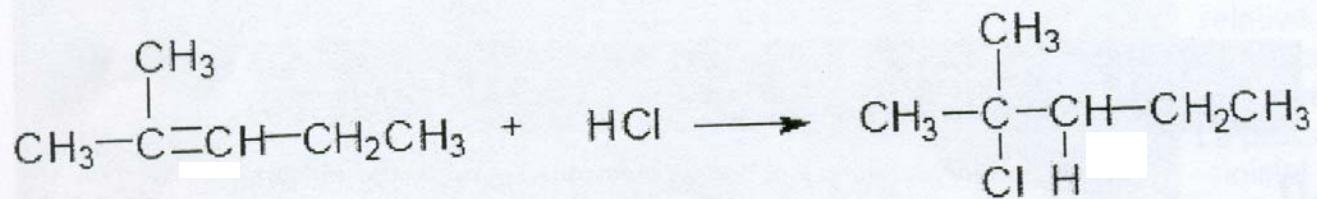
En 1869 el químico ruso V. Markovnikov demostró que la orientación de la adición de HBr a los alquenos era regioselectiva y postuló el siguiente enunciado conocido como regla de Markovnikov:

El protón se adiciona al doble enlace de un alqueno enlazándose al carbono del doble enlace que contenga mayor número de átomos de hidrógeno.

Ejercicio de clase: completar las siguientes reacciones



Solución: si aplicamos la regla de Markovnikov, el resultado es el que se indica.



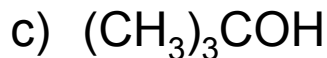
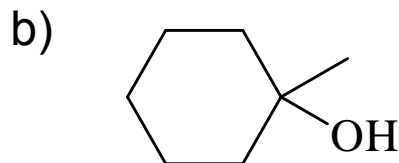
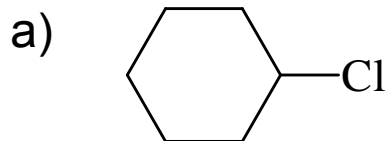
Problema 4.6.- Utilice la regla de Markovnikov para predecir qué regioisómero predominará en cada una de las siguientes reacciones:

a) 1-buteno + HCl

b) 2-metil-2-buteno + H₂O (catalizador H⁺).

Problema 4.7.- ¿Cuáles son los dos posibles productos de la adición de HCl al 2-penteno? ¿Cabría esperar que la reacción fuera regioselectiva?

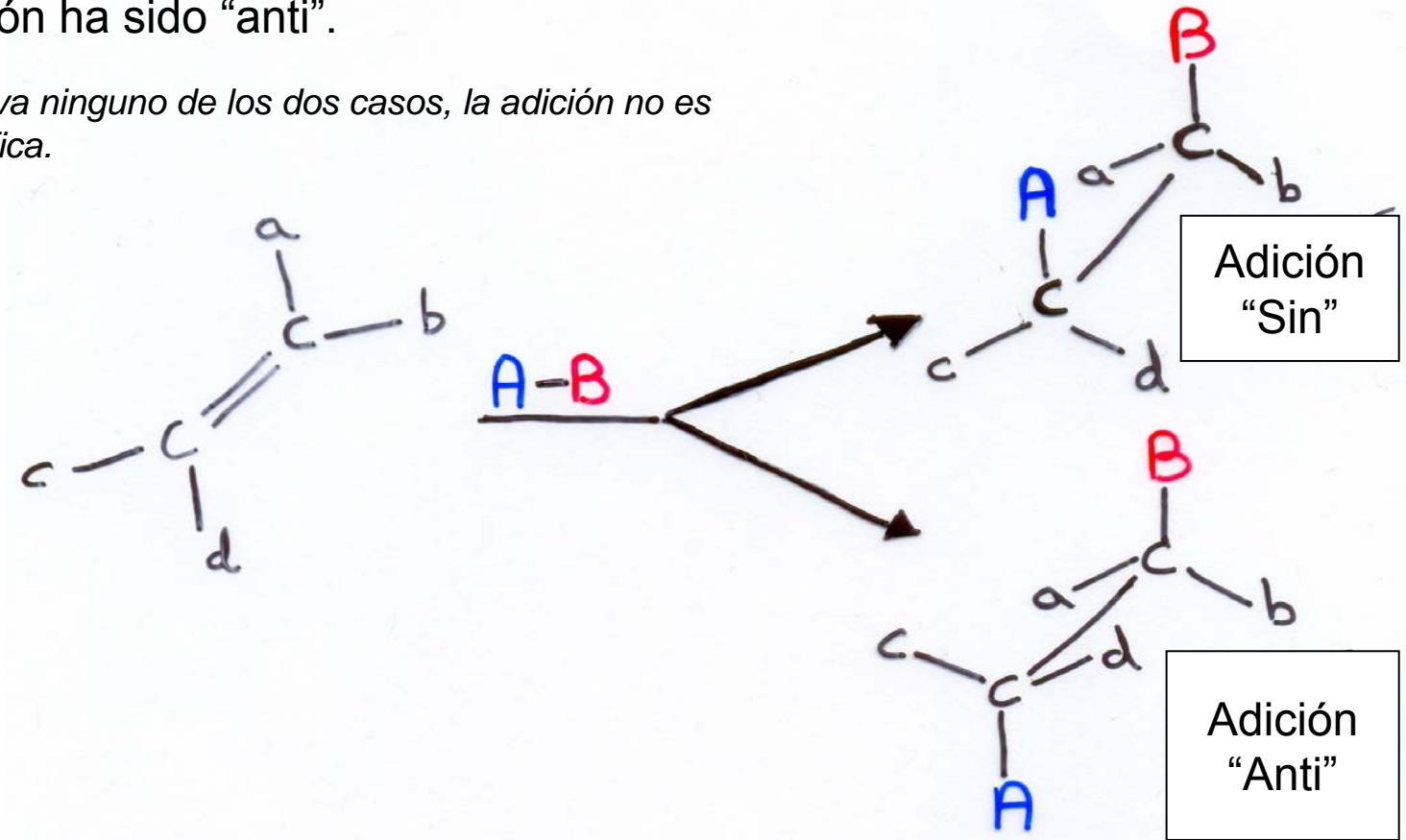
Problema 4.8.- ¿Cuál es el reactivo que se adiciona y qué hidrocarburo insaturado se necesita para formar cada uno de los compuestos siguientes?



Estereoespecificidad

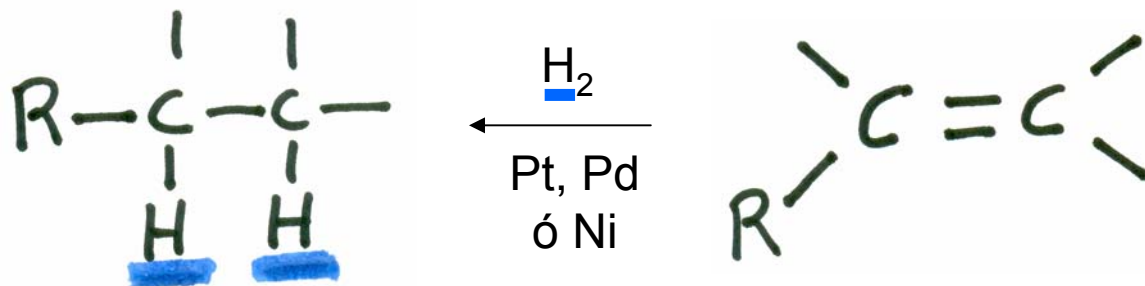
Si los dos átomos del reactivo se adicionan por la misma cara del doble enlace, diremos que la adición ha sido “sin”, y si lo hacen por caras contrarias, diremos que la adición ha sido “anti”.

Si no se observa ninguno de los dos casos, la adición no es estereoespecífica.



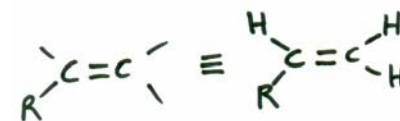
Esquema de las reacciones de adición en los alquenos* :

Hidrogenación catalítica

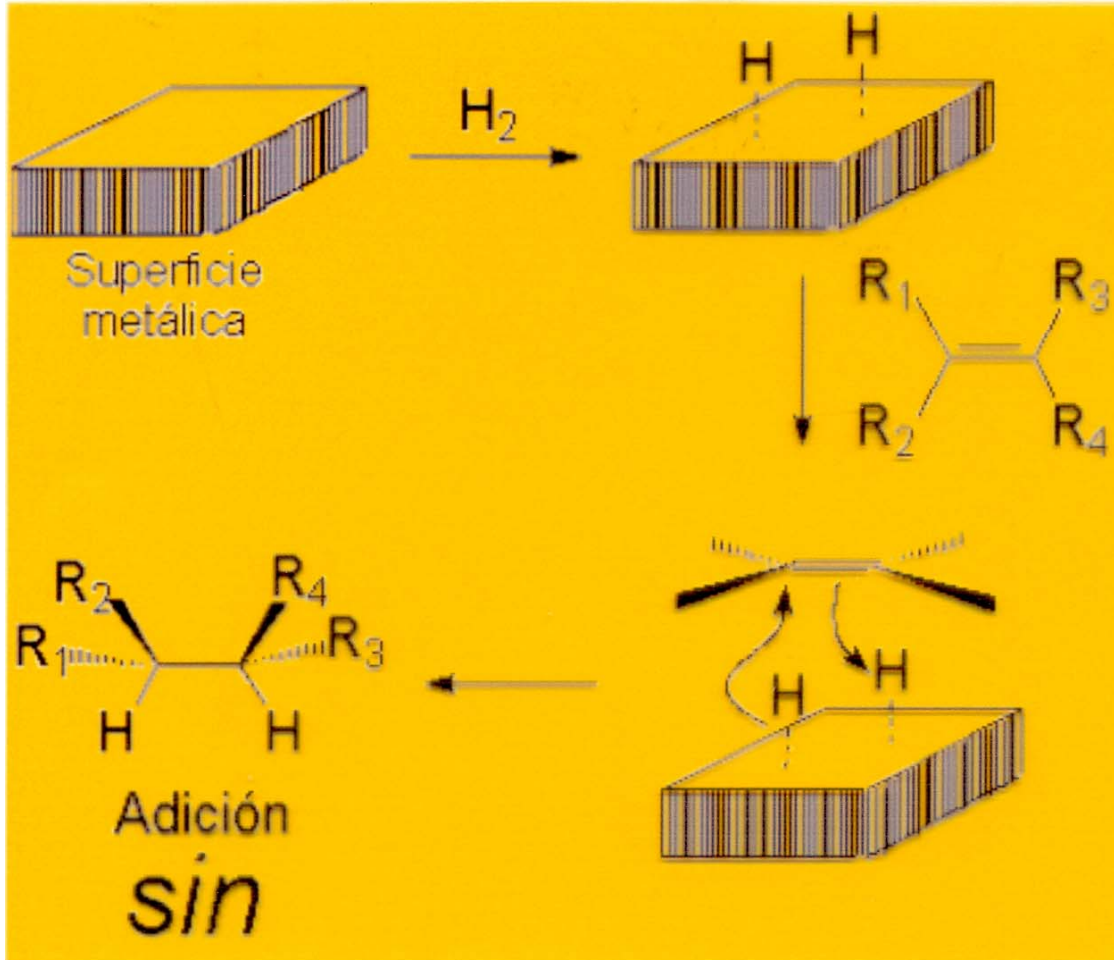


Adición "sin"

* En todos los esquemas utilizaremos

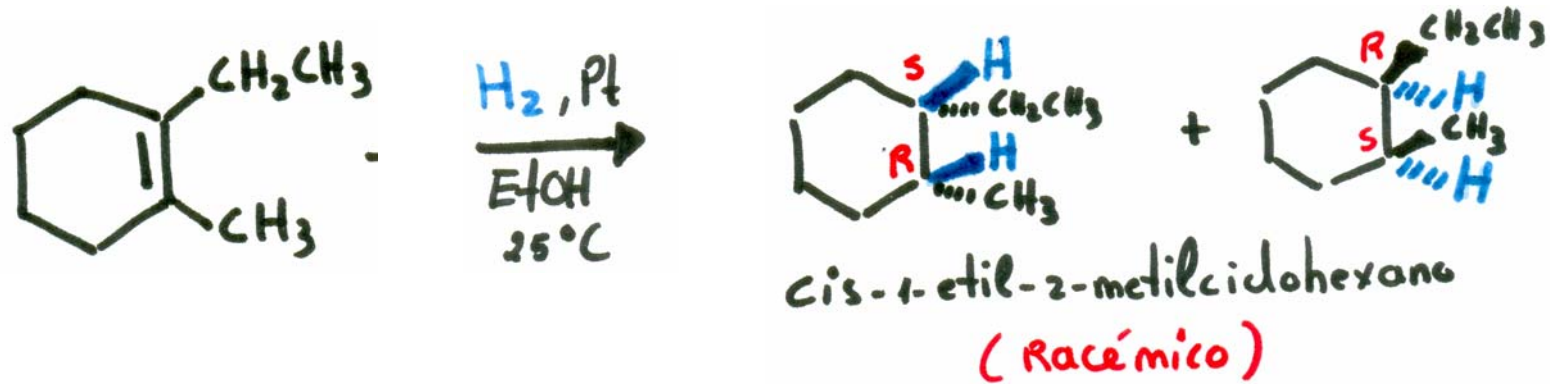


Estereoquímica : Adición sin

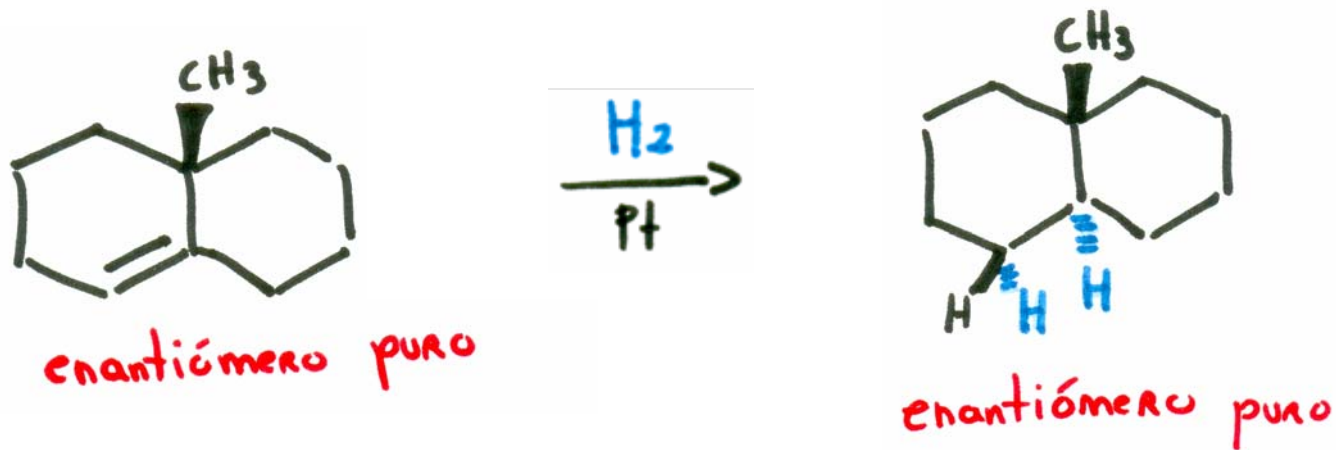


El hidrógeno se escinde en la superficie del metal, formándose dos átomos de hidrógeno electrófilos y muy reactivos. La nube π del doble enlace es así atacada fácilmente por éstos, obteniéndose el alcano correspondiente.

Ejemplos de hidrogenaciones



“En este caso, una cara del doble enlace está impedida”

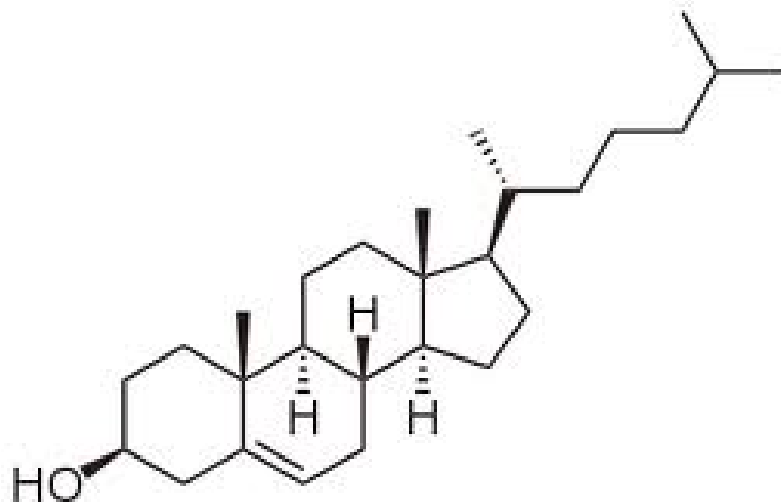


Problema 4.9 Escriba una ecuación para la hidrogenación catalítica de:

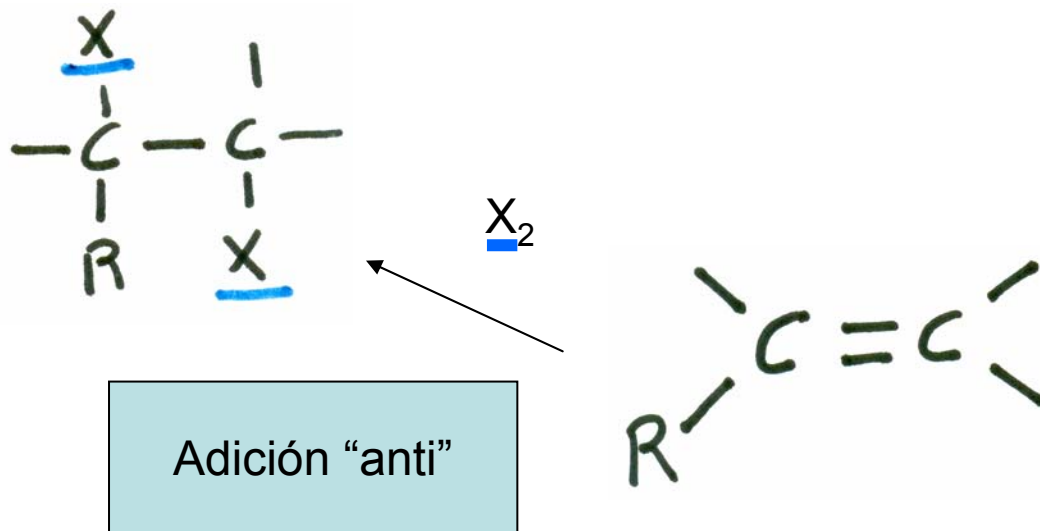
a) metilpropeno.

b) 1,2-dimetilciclohexeno.

Problema 4.10 Indicar qué producto mayoritario puede esperarse de la hidrogenación catalítica del colesterol. Especificar y explicar la estereoquímica de la molécula resultante.



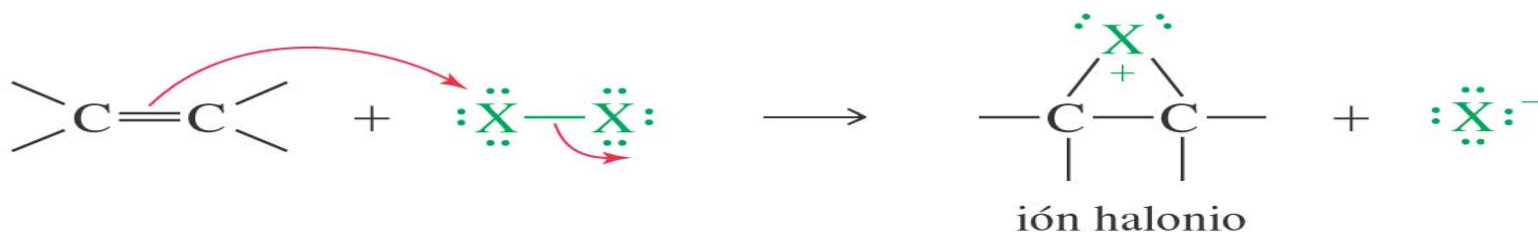
Adición de halógenos



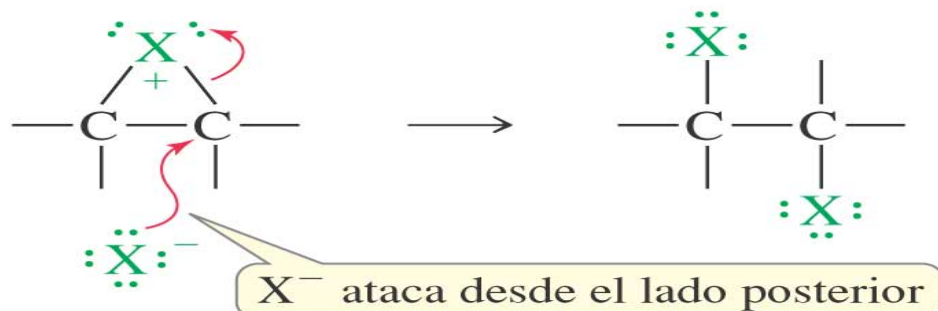
Adición de halógenos a alquenos.

El doble enlace actúa como un nucleófilo y ataca a la molécula de bromo, desplazando a un ión bromuro. Se forma un ión bromonio que contiene un anillo de tres miembros. El segundo paso de la reacción es la apertura del anillo de ión bromonio por un ión bromuro. El ión bromuro ataca al anillo desde el lado posterior del grupo que abandona.

Paso 1: formación de un ión halonio.

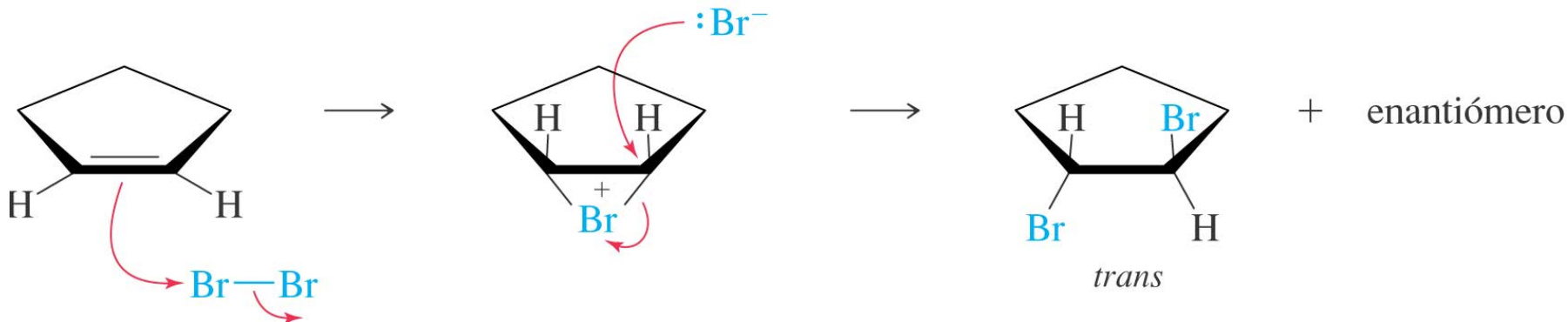


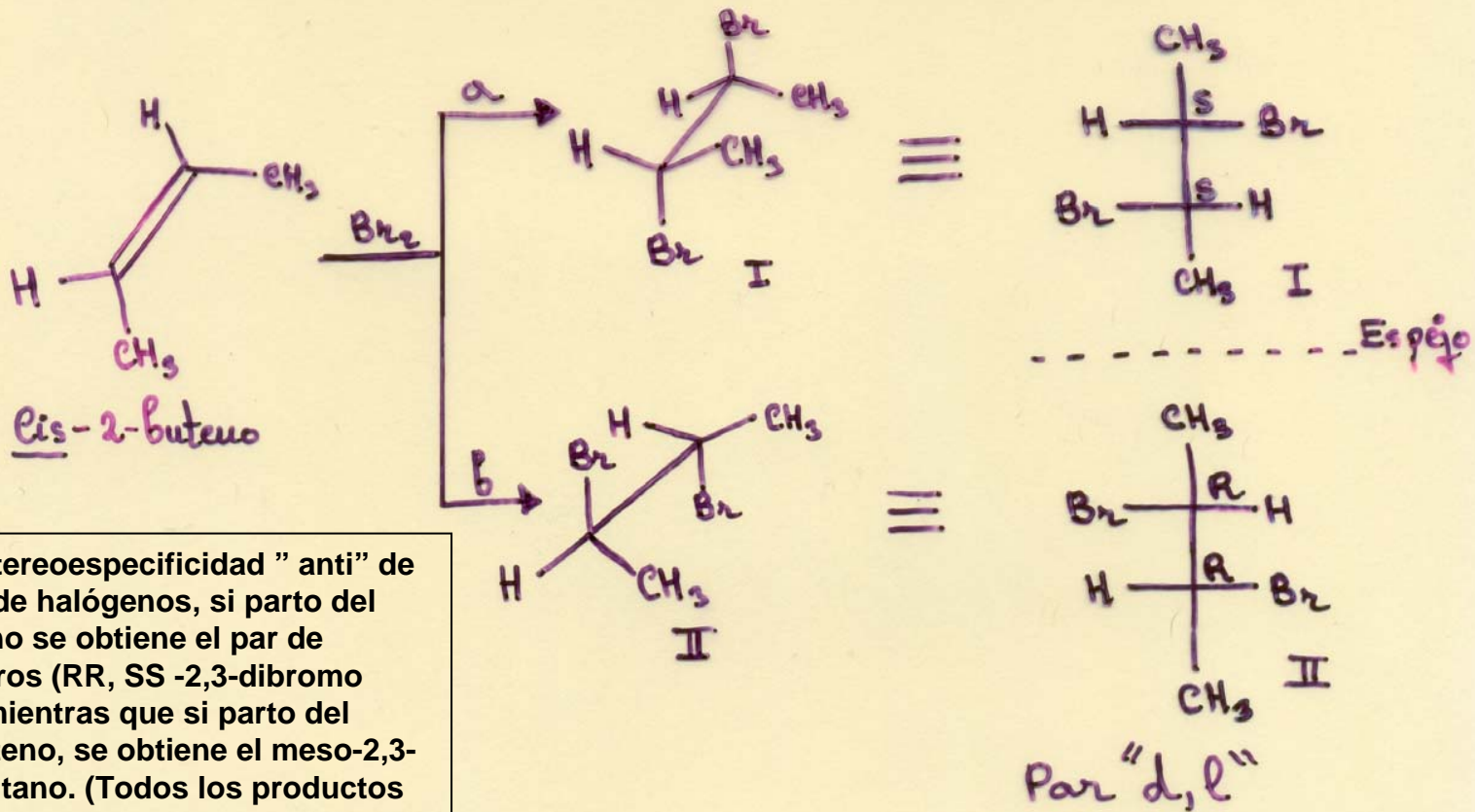
Paso 2: apertura del ión halonio.



Estereoquímica de la adición de halógenos

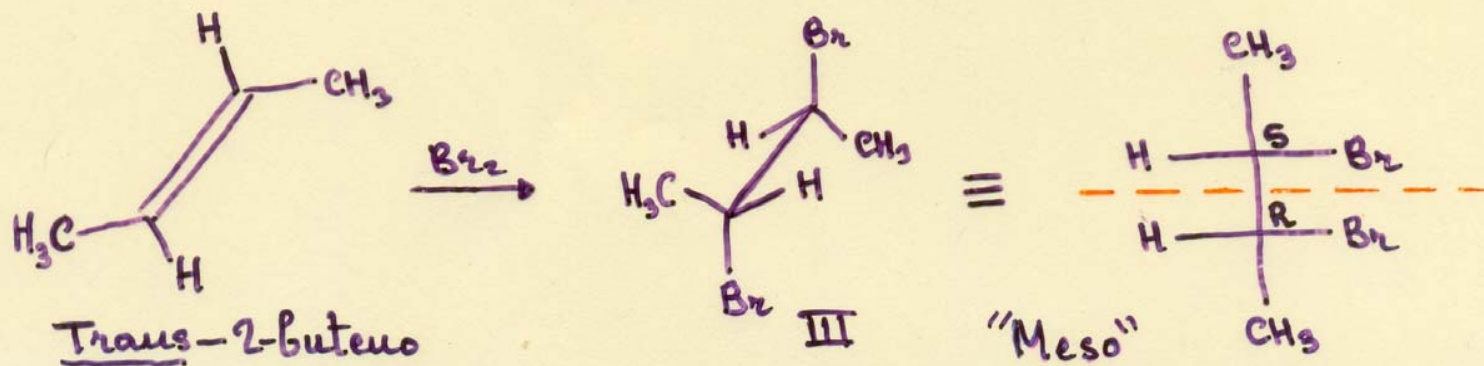
Una vez que se ha formado el ión bromonio, un ión bromuro le ataca desde el lado posterior y abre el anillo para dar un dibromuro vecinal estable. Los bromuros son anti entre sí, de manera que la reacción es estereoespecífica.





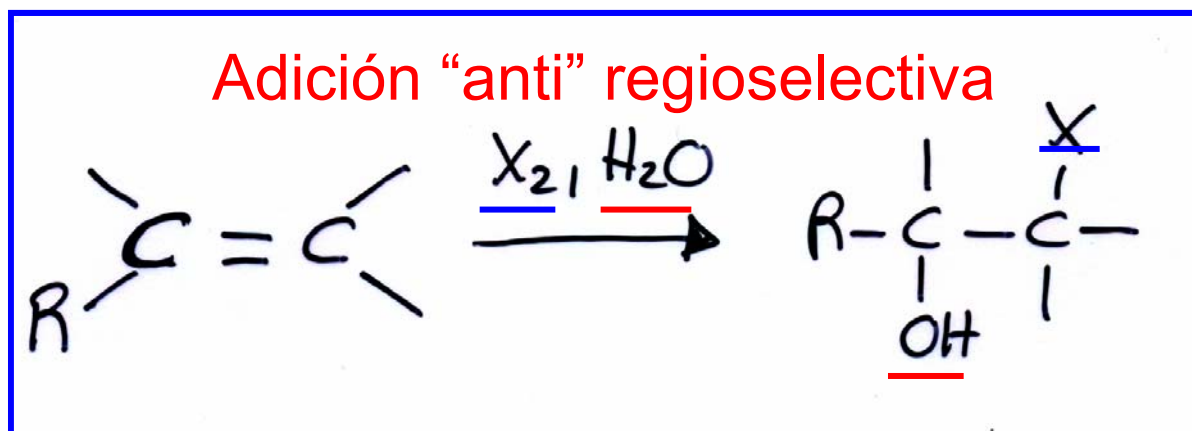
Dada la estereoespecificidad "anti" de la adición de halógenos, si parto del cis-2-buteno se obtiene el par de enantiómeros (RR, SS -2,3-dibromobutano) ; mientras que si parto del trans-2-buteno, se obtiene el meso-2,3-dibromobutano. (Todos los productos se representan en proyección de Fischer)

I y II son enantiómeros.



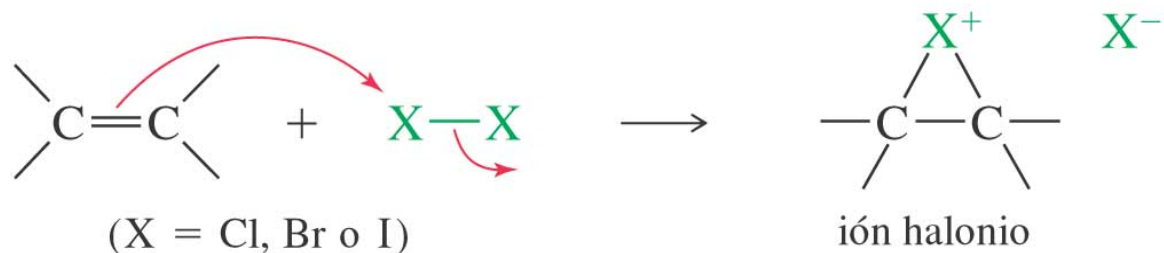
Formación de halohidrinas.

- Una halohidrina es un alcohol con un halógeno en el átomo de carbono adyacente. En presencia de agua, los halógenos se añaden a los alquenos para formar halohidrinas. El halógeno se añade al alqueno para formar un ión halonio, que es fuertemente electrofílico. El agua actúa como nucleófilo para abrir el ión halonio y formar la halohidrina.

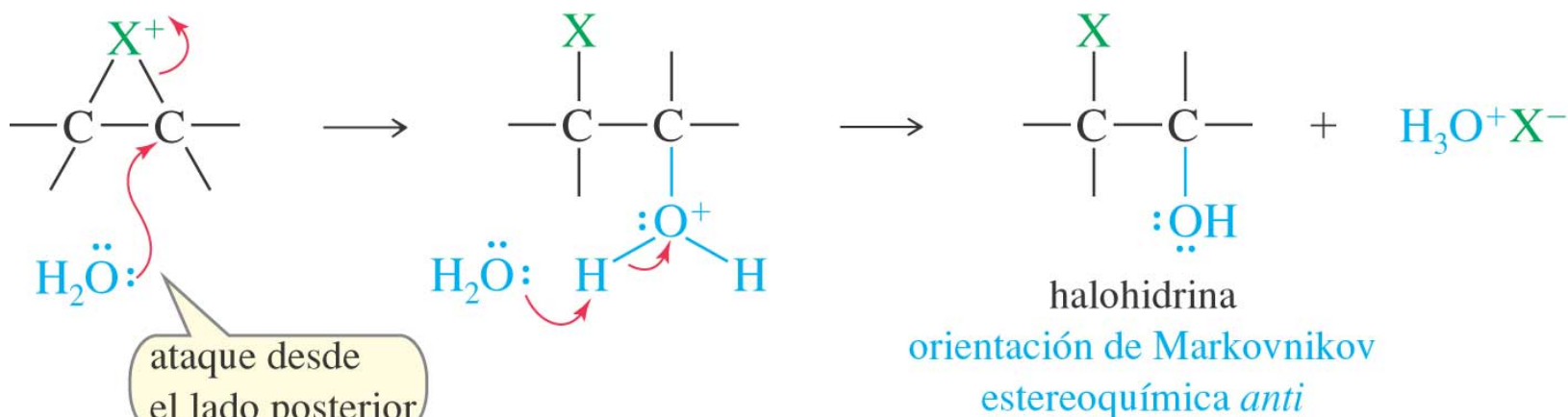


Formación de halohidrinas.

Paso 1: formación de un ión halonio



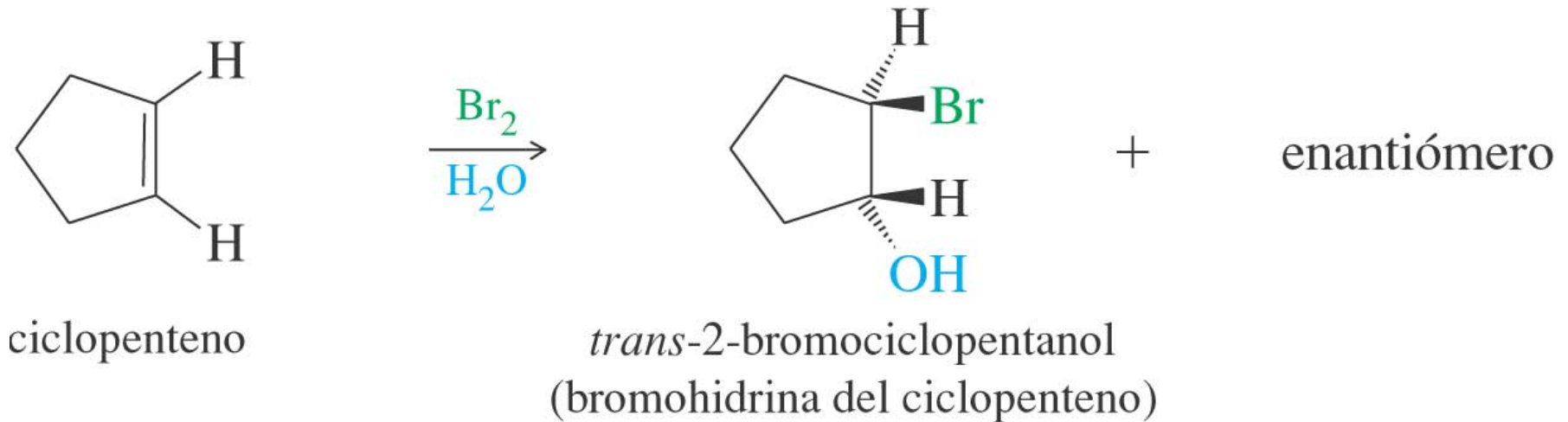
Paso 2: el agua abre el ión halonio; la desprotonación da lugar a la halohidrina.



Y sobre el carbono que mejor soporta la densidad de carga positiva (el más sustituido)

Reacción del ciclopenteno para formar una halohidrina.

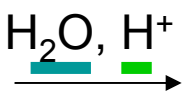
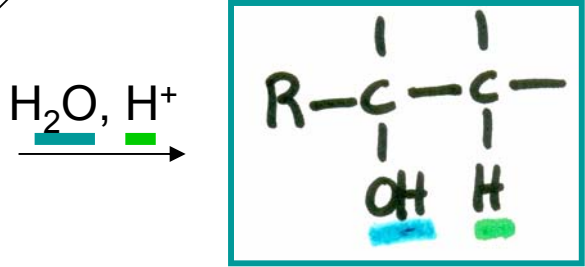
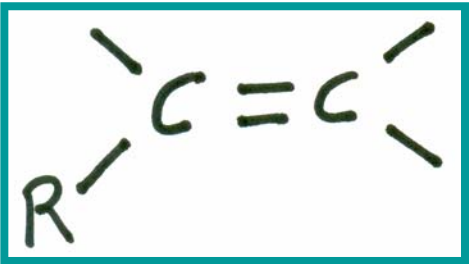
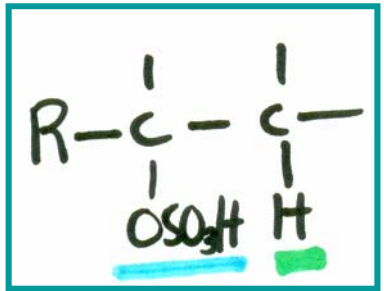
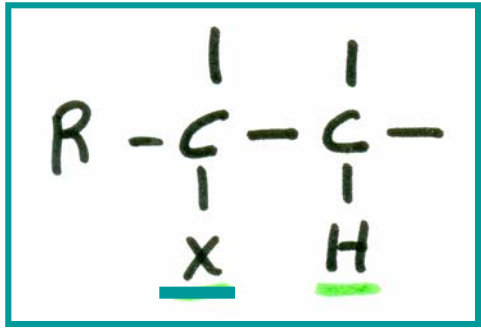
El ciclopenteno reacciona con bromo en disolución acuosa para formar *trans*-2-bromociclopentanol (una halohidrina) y su correspondientes enantiómero.



Problema 4.11 Determinar los productos de reacción del a) *cis*-2-buteno y b) *trans*-2-buteno con bromo acuoso, indicar la estereoquímica de los mismos con proyecciones de Fischer.

Regioselectivas
Markovnikov

¡ojo, transposiciones!



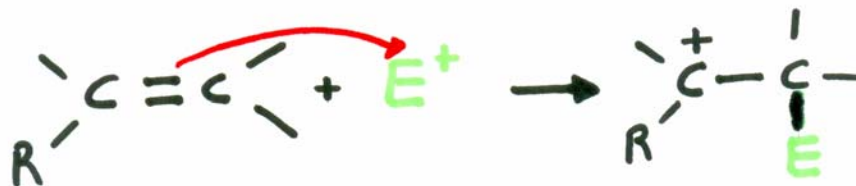
Electrófilo Nucleófilo

Adición de reactivos polares $\underline{H-X}$, $\underline{H-OSO_3H}$, $\underline{H-OH}$.

Reacciones de adición electrófila

Paso 1: ataque del enlace pi por un electrófilo para formar un carbocatión

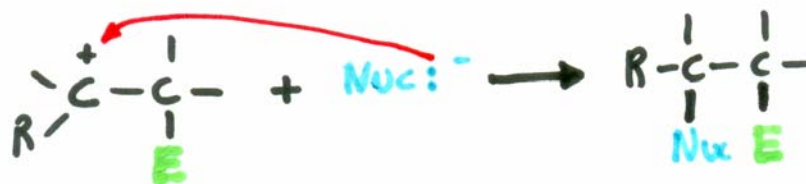
Etapa determinante de la velocidad



Paso 2: el ataque por un nucleófilo da lugar al producto de adición

Son regioselectivas:

Orientación Markovnikov (la adición transcurre de modo que se forme el **carbocatión intermedio más estable** de los dos posibles, por tanto el E^+ se une al C olefínico menos sustituido)



Vista orbital de la adición del electrófilo al doble enlace.

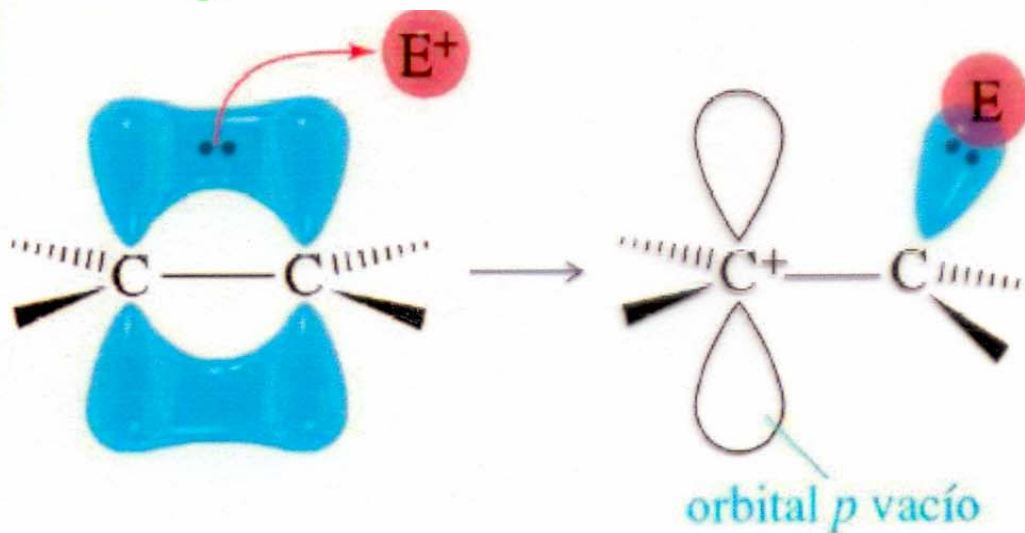
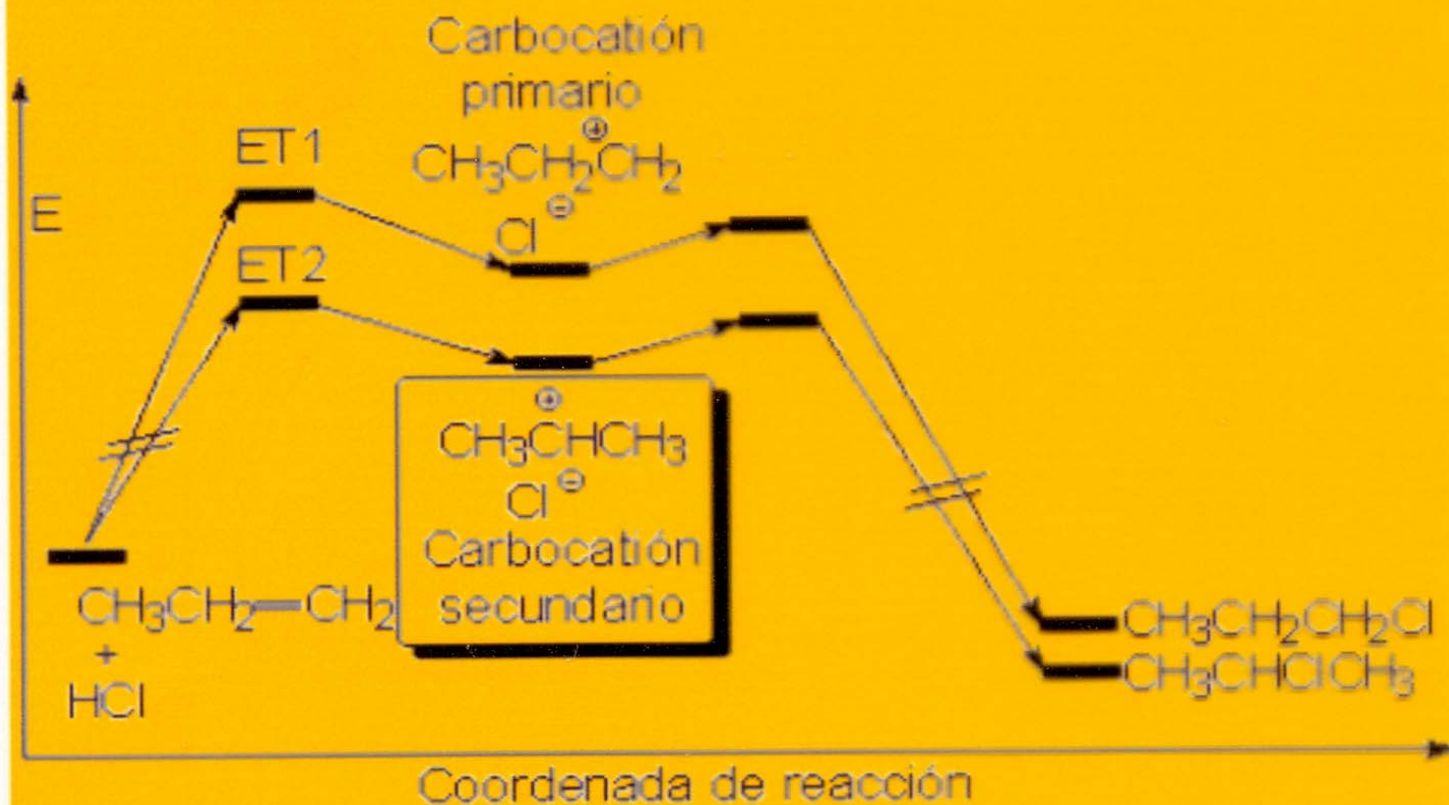
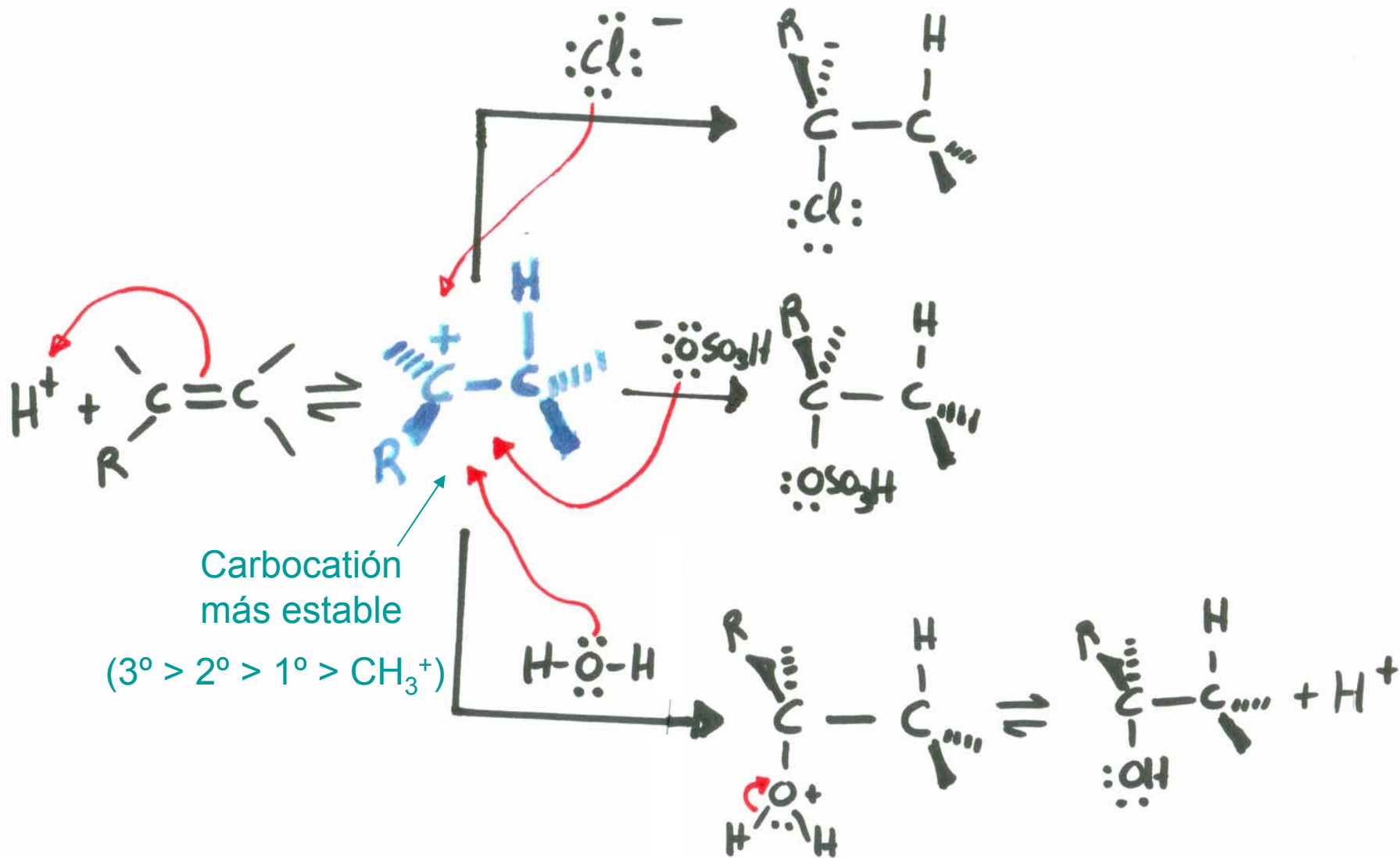


Diagrama de energía de reacción para la reacción del propeno con HCl



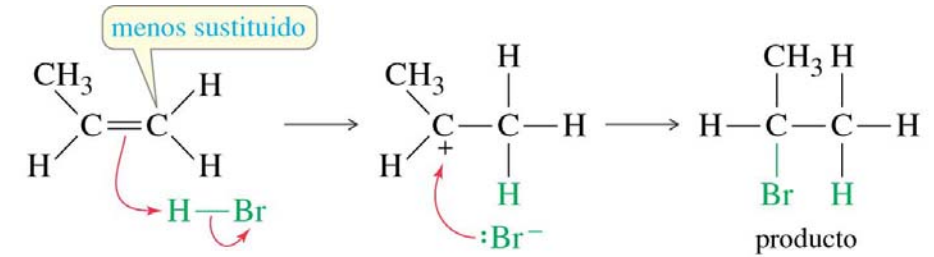
Cualquiera de los cuatro haluros de hidrógeno (HI, HBr, HCl ó HF) da la reacción que es **regioselectiva**: El producto formado depende de la estabilidad relativa de los carbocationes intermedios. La protonación inicial de la olefina se produce de forma que se obtenga el carbocatión menos inestable.

Regla de Markovnikov: El protón del haluro de hidrógeno se une al carbono menos sustituido.

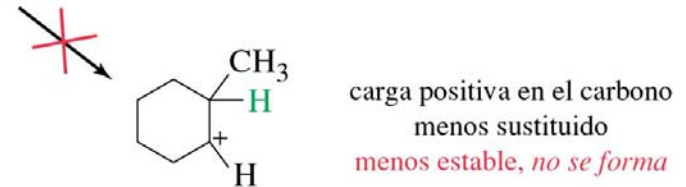
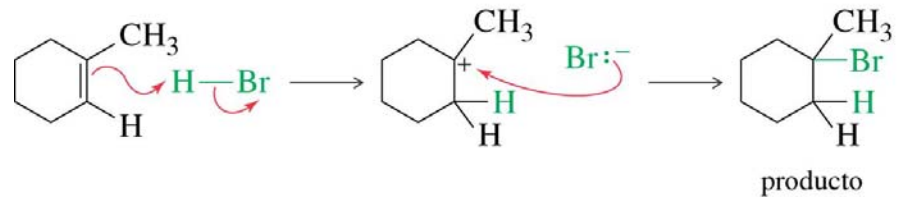
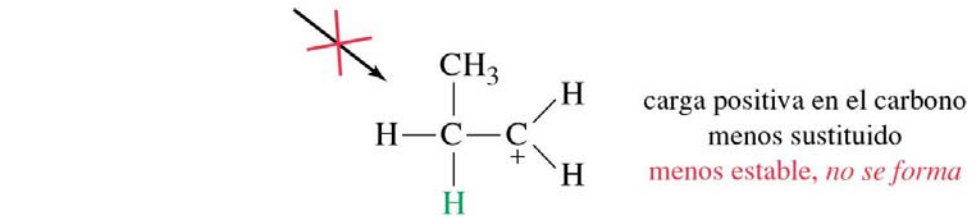


La adición sigue la regla de Markovnikov.

Un electrófilo se adiciona al extremo menos sustituido del doble enlace para formar el carbocatión más sustituido (y por tanto más estable)

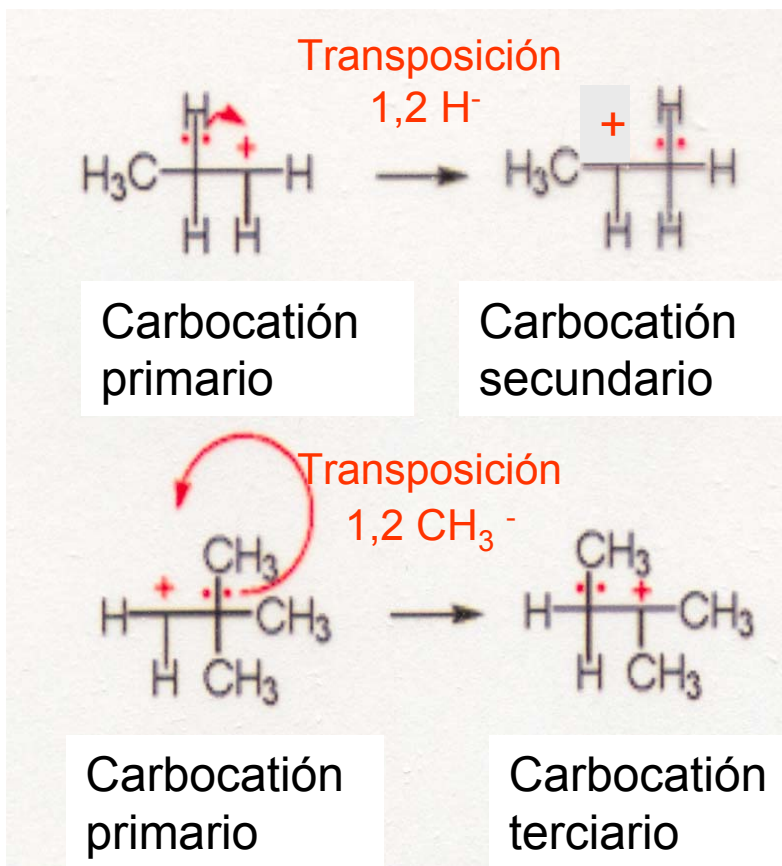


La regla de Markovnikov garantiza la formación del carbocatión más estable con la protonación del doble enlace.

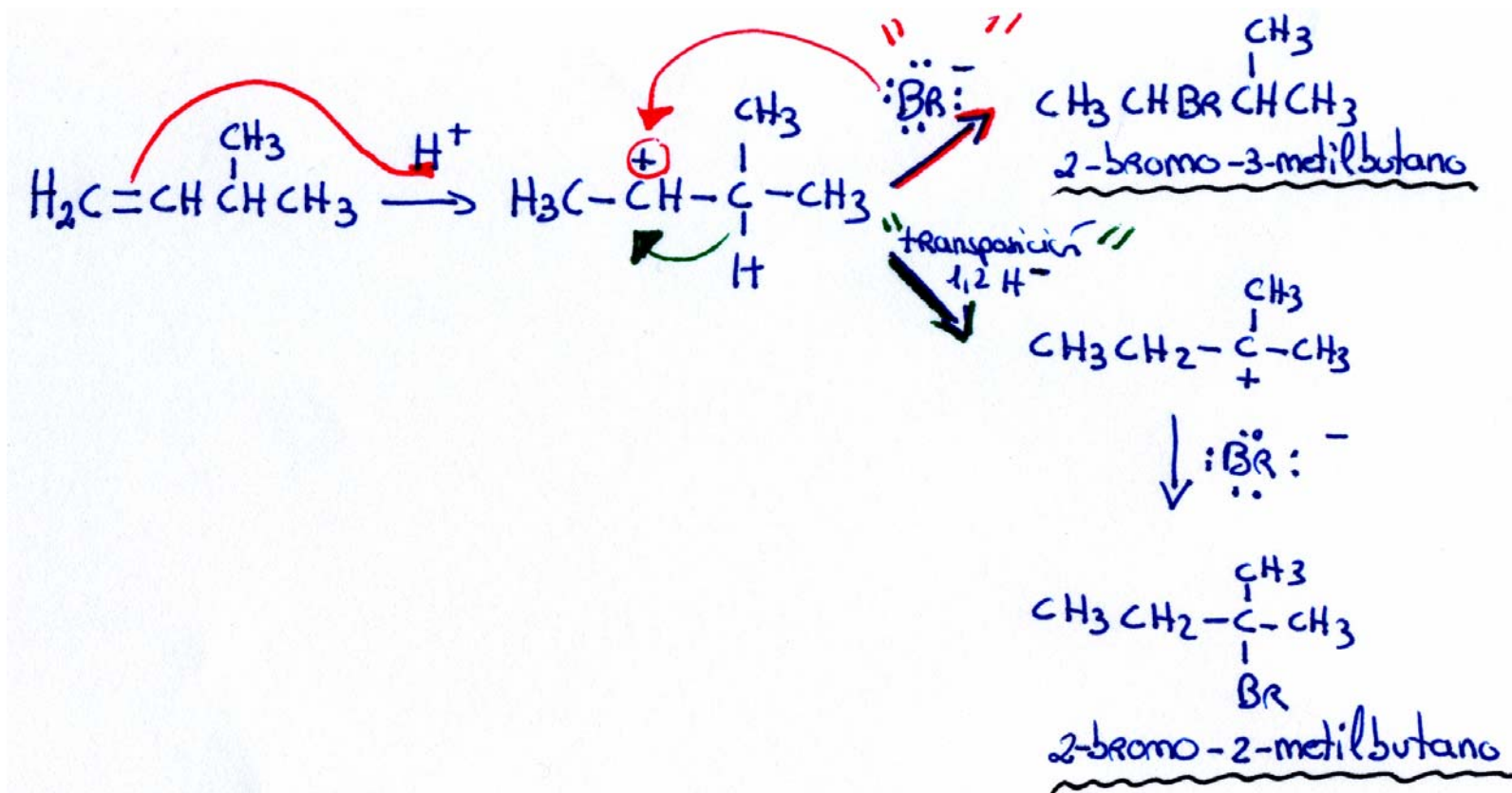


¡Ojo, transposiciones!

- La transposición consiste en la migración de un átomo de hidrógeno o resto alquilo con su par de electrones desde un carbono vecino al que tiene la carga hacia el carbono con carga positiva, de manera que ahora la carga está en el carbono de donde procedían los átomos que han emigrado. Ocurrirá únicamente si se logra un carbocatión más estable.



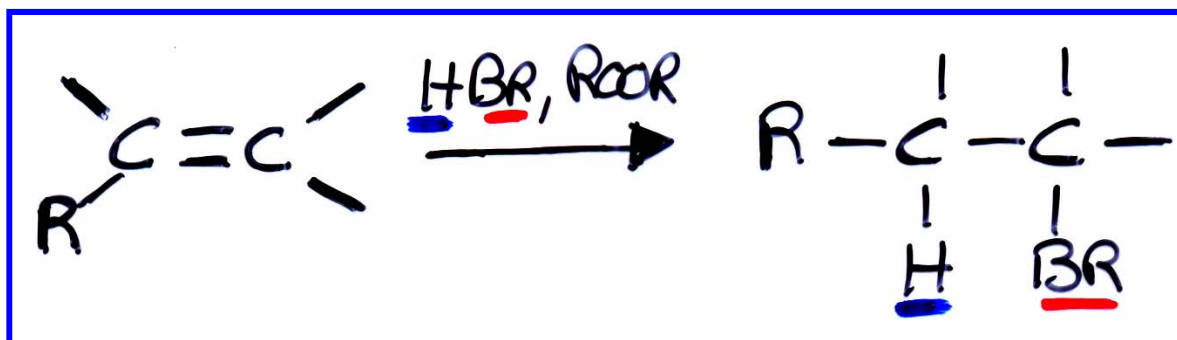
Ejercicio de clase, ejemplo de transposición.- La adición de HBr al 3-metil-1-buteno origina mayoritariamente dos productos. Uno es el 2-cloro-3-metilbutano, ¿cuál es el otro?



Problema 4.12 Indicar mediante un esquema similar al anterior cómo se forman los dos productos de adición de HBr al 3,3-dimetil-1-buteno

Adición radicalaria de HBr a un alqueno.

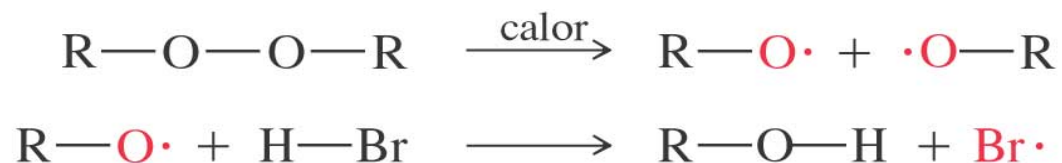
- En el mecanismo radical, la adición del radical libre de Br se produce en primer lugar, añadiéndose al carbono menos sustituido para producir un radical estable. El radical formado en el primer paso reaccionará con una segunda molécula de HBr y abstraerá un radical de hidrógeno para dar el **producto anti-Markovnikov**. Esta reacción sólo funciona para HBr en presencia de peróxidos. HCl y HI se añadirán según la regla de Markovnikov en presencia de peróxidos.



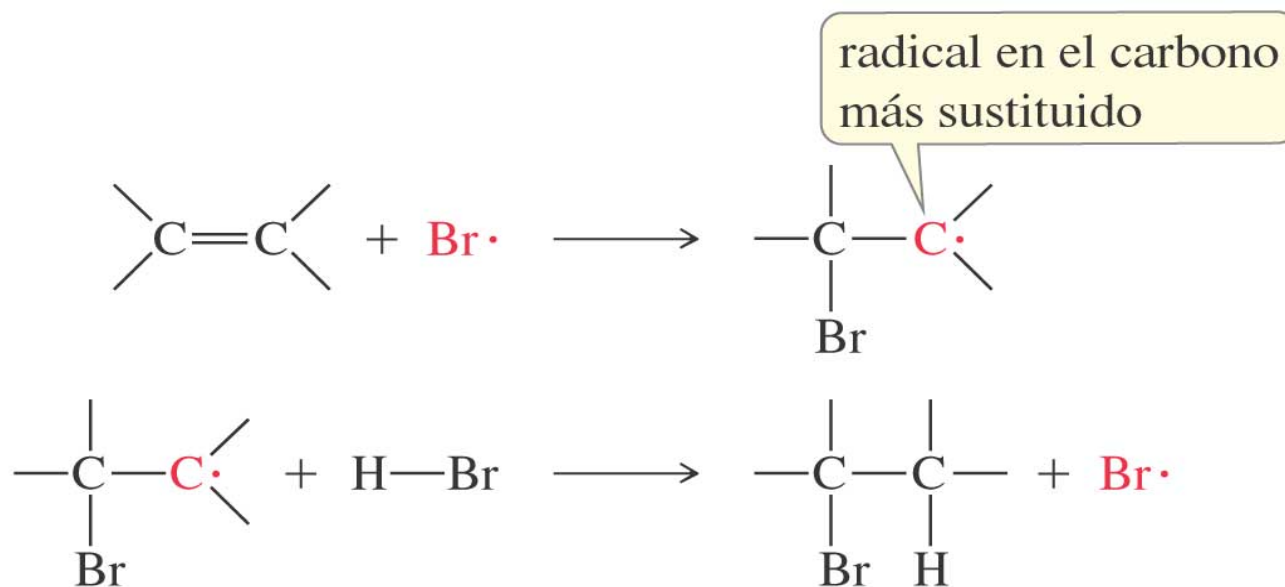
Adición radicalica de HBr a un alqueno.

Los radicales alcoxi catalizan la adición anti-Markovnikov del HBr.

Iniciación



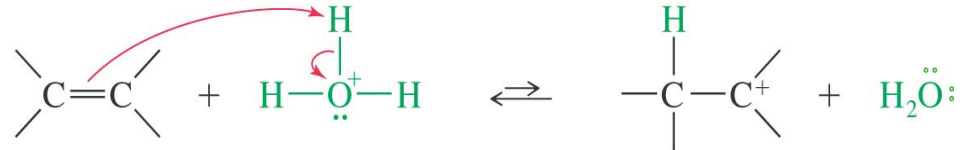
Propagación



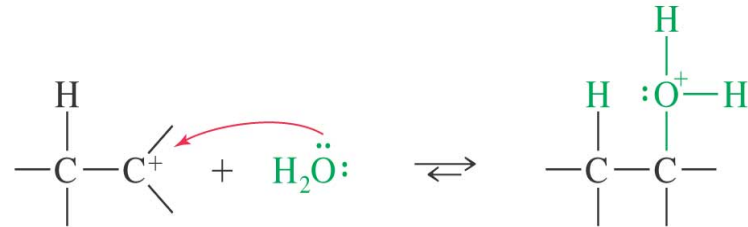
Mecanismo de hidratación de un alqueno catalizada por un catión.

La hidratación de los alquenos se produce en tres pasos. El primer paso es la protonación del enlace doble para formar un carbocatión. Este paso sigue la regla de Markovnikov, por lo que se formará el carbocatión más estable (**aunque puede sufrir transposición**). El carbocatión es atacado por una molécula de agua en el segundo paso de la reacción. El paso final es la desprotonación del alcohol para producir un alcohol neutral.

Paso 1: la protonación del doble enlace forma un carbocatión.



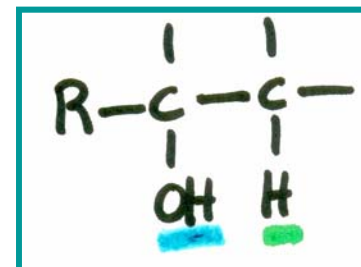
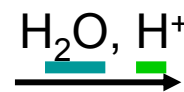
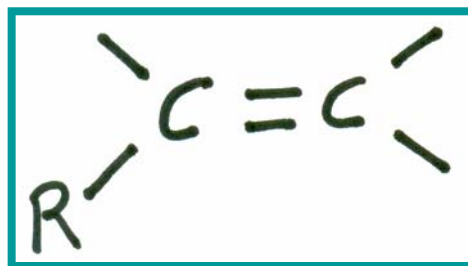
Paso 2: ataque nucleofílico del agua.



Paso 3: desprotonación para dar lugar al alcohol.

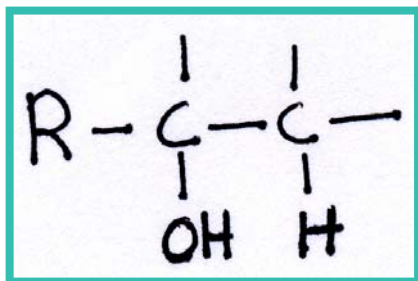


Oximercuriación-desmercuriación: un caso especial de adición electrófila que permite obtener alcoholes con regioselectividad Markovnikov, pero sin transposiciones.



Regioselectiva
Markovnikov

1° $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$
2° NaBH_4

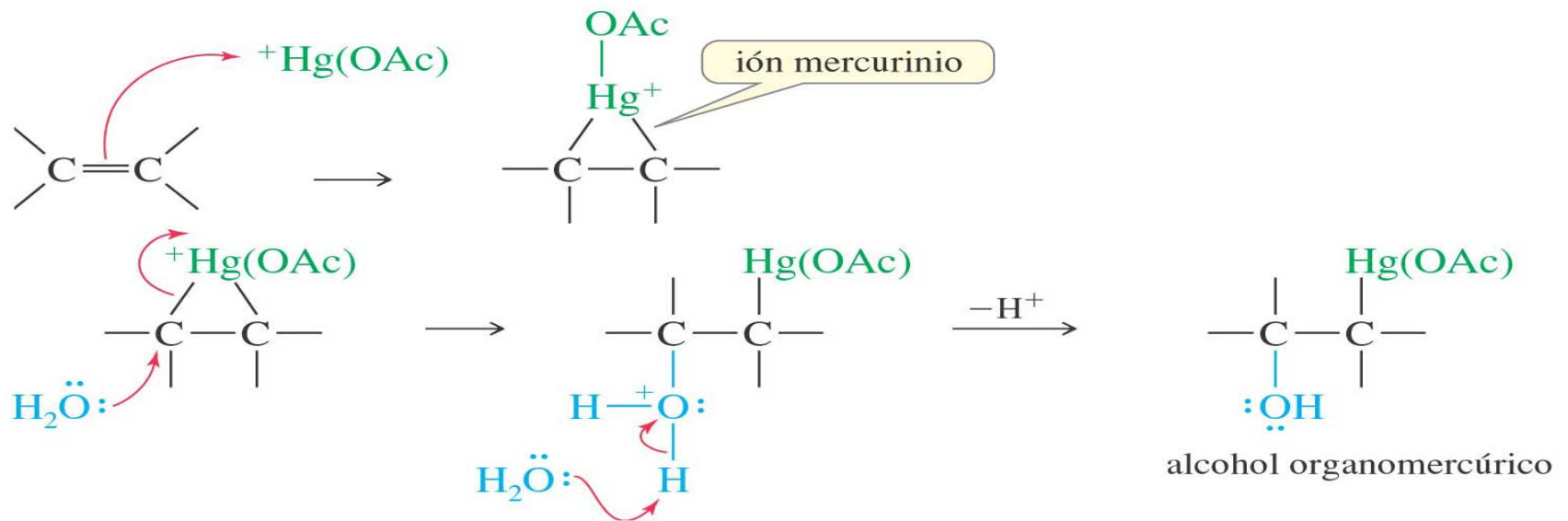


Regioselectiva
Markovnikov

“sin
transposiciones”

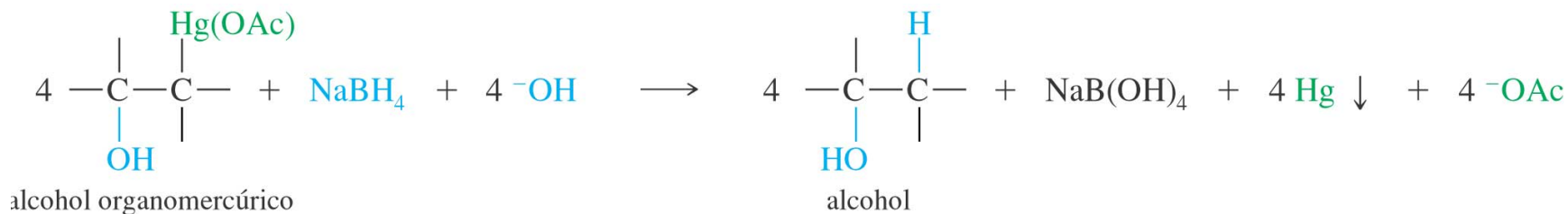
Mecanismo de reacción de oximercuriación-desmercuriación.

El mecanismo de oximercuriación consta de dos pasos. El primer paso es la adición de especies de mercurio con carga positiva al doble enlace para formar un ión mercurinio. En el segundo paso de la reacción, el agua ataca al ión mercurinio y pierde un protón para formar un alcohol organomercurio.

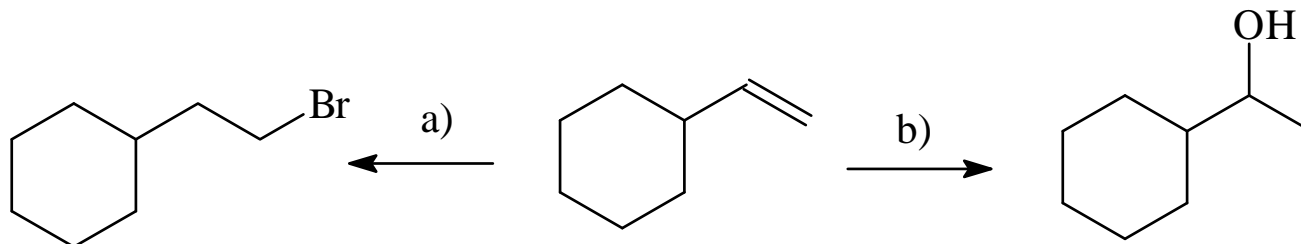


Reacción de desmercuriación

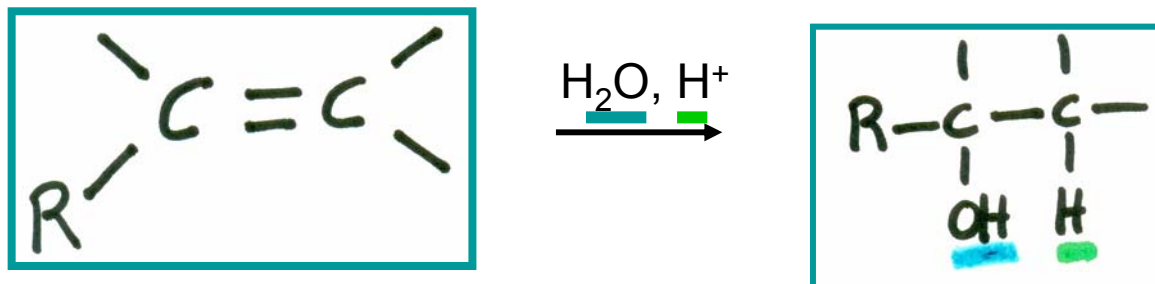
El segundo paso es la desmercuriación para eliminar el mercurio. El borohidruro de sodio (NaBH_4 , un agente reductor) reemplaza el fragmento de acetato de mercurio por hidrógeno. La reacción de oximercuriación-desmercuriación da lugar al producto Markovnikov con el grupo hidroxilo en el carbono más sustituido.



Problema 4.13 .- Elegir los reactivos adecuados para las siguientes reacciones.



La **hidroboración** fue descubierta por el Profesor Herbert C. Brown (1912-2004). Esta reacción es tan útil en síntesis que el trabajo de Brown le llevó a conseguir el premio Nobel en 1979.



Regioselectiva
Markovnikov

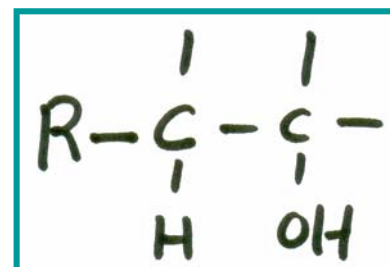
Hidroboración de alquenos

* Adición sin

* Anti-Markovnikov

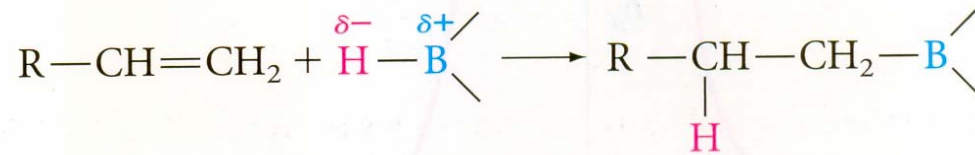
1° $(\text{BH}_3)_2$

2° $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$



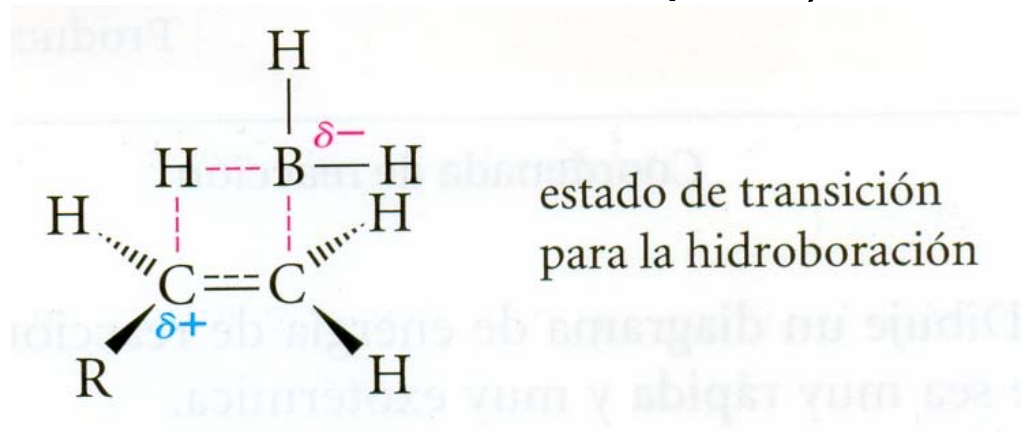
Regioselectiva
Anti-Markovnikov

- En la hidroboración, la adición se produce de forma que el boro (el electrófilo) se adiciona al carbono menos sustituido.



- Así pues, se parece a la adición electrófila común a un alqueno siguiendo la regla de Markovnikov, aunque la adición es concertada (es decir, todas las rupturas y formaciones de enlaces ocurren en un paso).

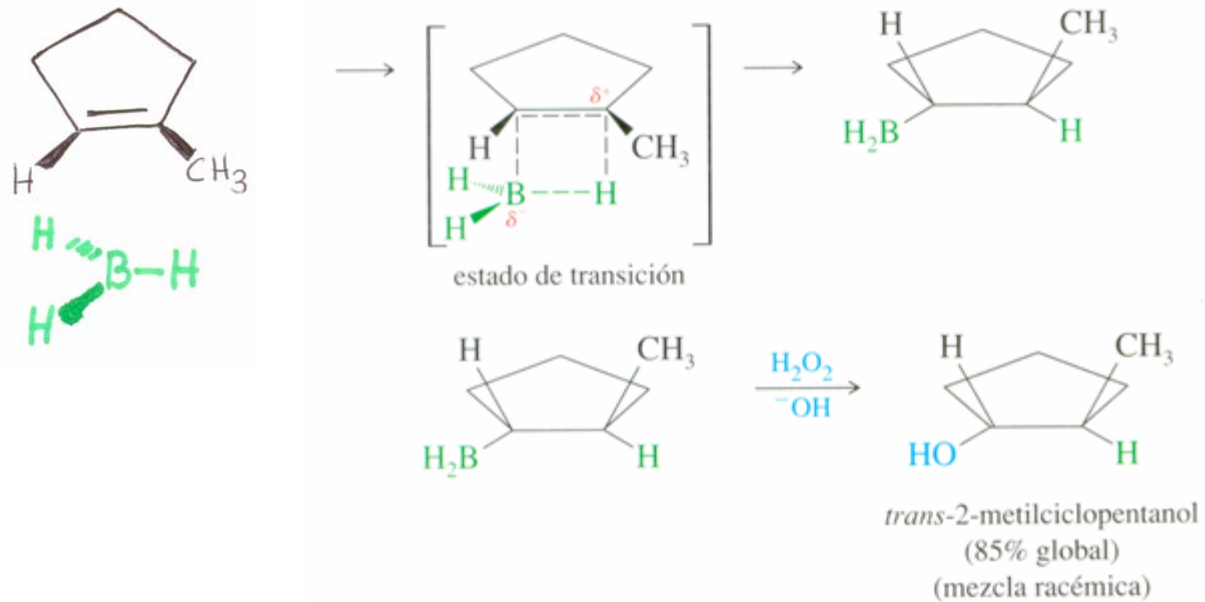
De aquí viene la estereoquímica "sin"



- Estequiometría de la hidroborcación.

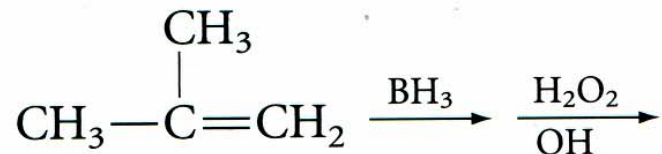


- Estereoquímica de la hidroborcación

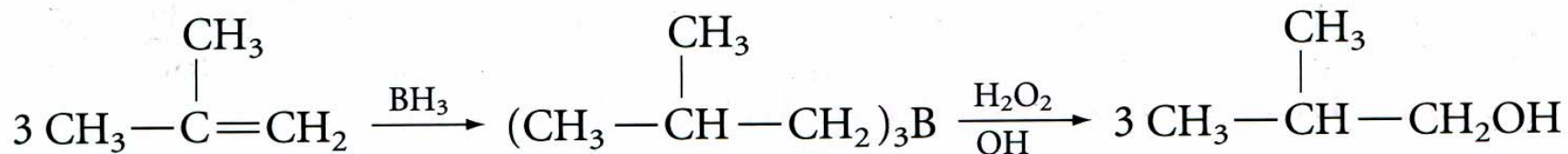


Ejemplo de clase

¿Qué alcohol se obtiene en esta secuencia?

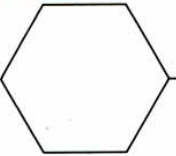


SOLUCIÓN El boro se adiciona al carbono menos sustituido, y la oxidación produce el alcohol correspondiente.



Problema 4.14 ¿Qué alcohol se obtendrá al aplicar la secuencia de hidrobora-ción-oxidación al 2-metil-2-buteno?

Problema 4.15 ¿Que alqueno se necesita para obtener a través de

 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ la secuencia de hidrobora-ción-oxidación? ¿Qué producto daría este alqueno con la hidratación ácido catalizada?

Ejemplo de la estereoquímica de la hidroboración

- De la esponja *Petrosia contignata* se aisló un producto natural anti-inflamatorio que resultó ser muy prometedor para el tratamiento del asma (**contignasterol 1**). Uno de sus derivados de mayor actividad (**2**) se sintetizó a partir de un compuesto comercial, según se expone en el esquema.

Uno de los pasos clave en esta síntesis enantioselectiva es la hidratación del doble enlace en el compuesto **7 para transformarlo en **8**. ¿Qué reactivos deben haber utilizado para conseguir dicha transformación y por qué?**

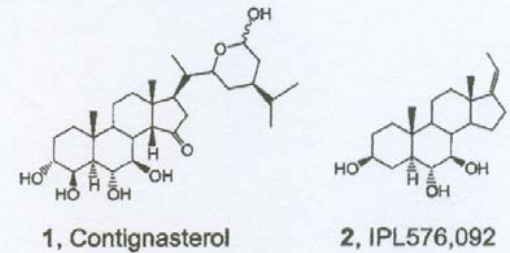
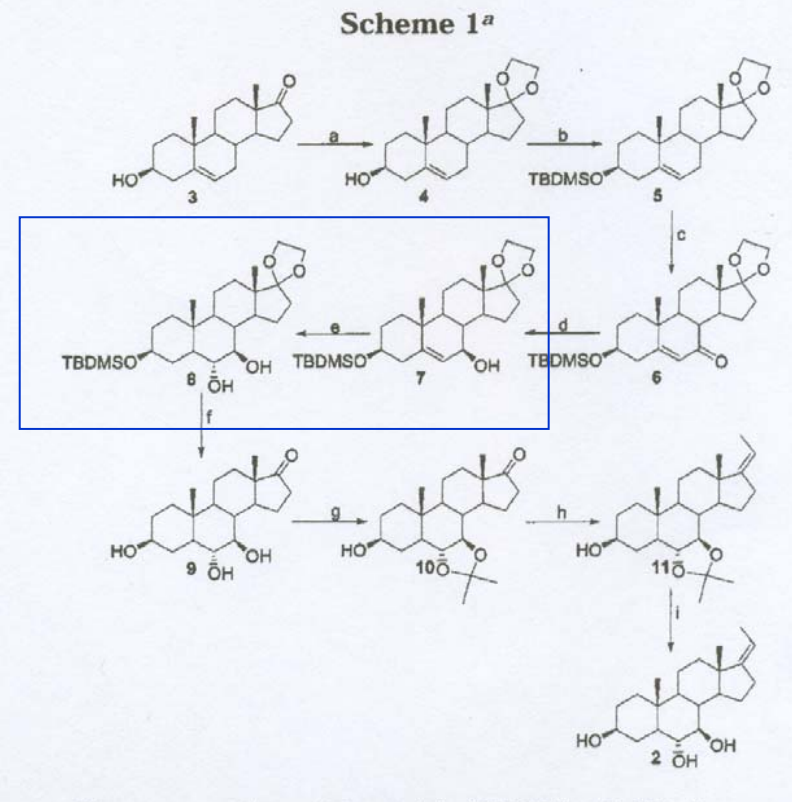
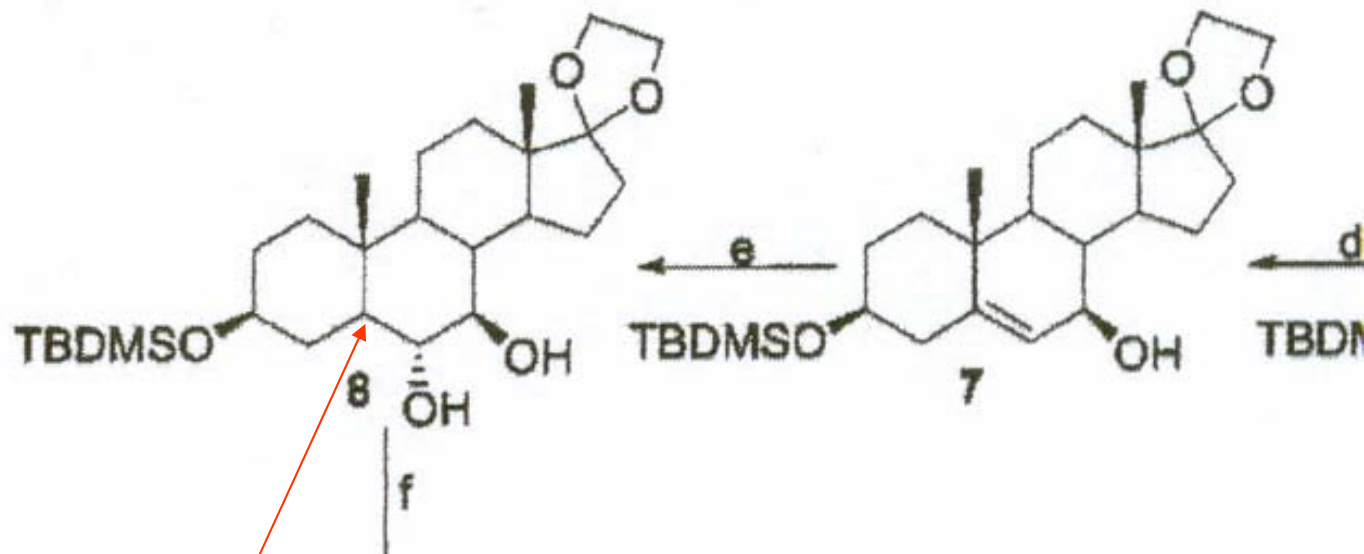


Figure 1.





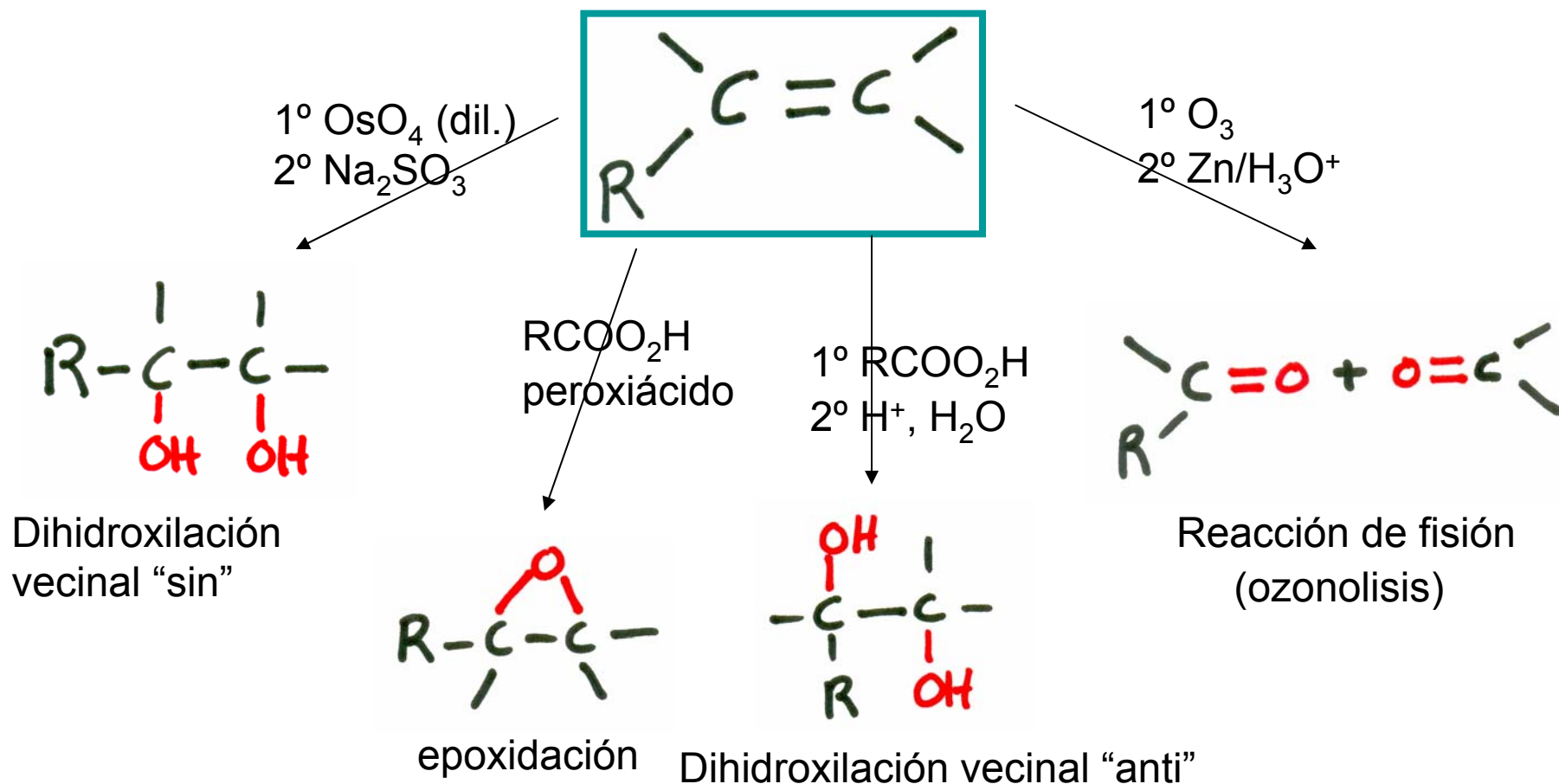
Aquí aunque no se indica, ha entrado un H en posición α .

Se trata de una adición "sin" y Anti-Markovnikov



Reactivo adecuado:
 1° $(\text{BH}_3)_2$, 2° H_2O_2 , OH^-

En general, los alquenos se **oxidan** más fácilmente que los alcanos mediante agentes químicos oxidantes. Estos reactivos atacan a los electrones pi del doble enlace.

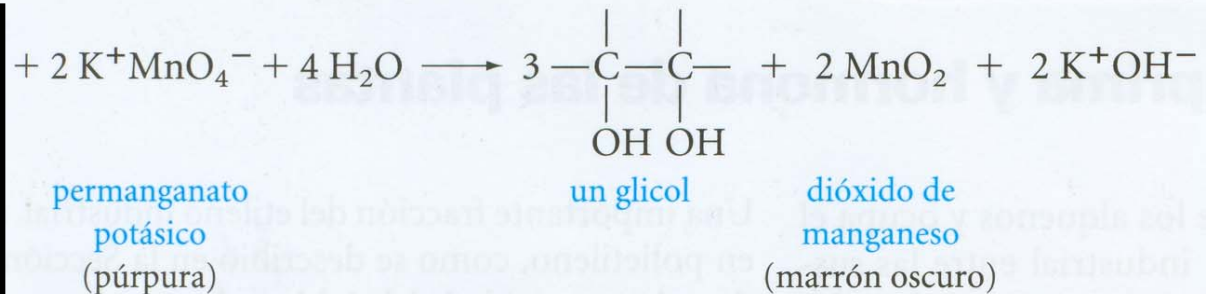
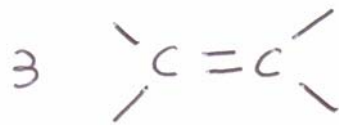


Oxidación con permanganato; un ensayo químico

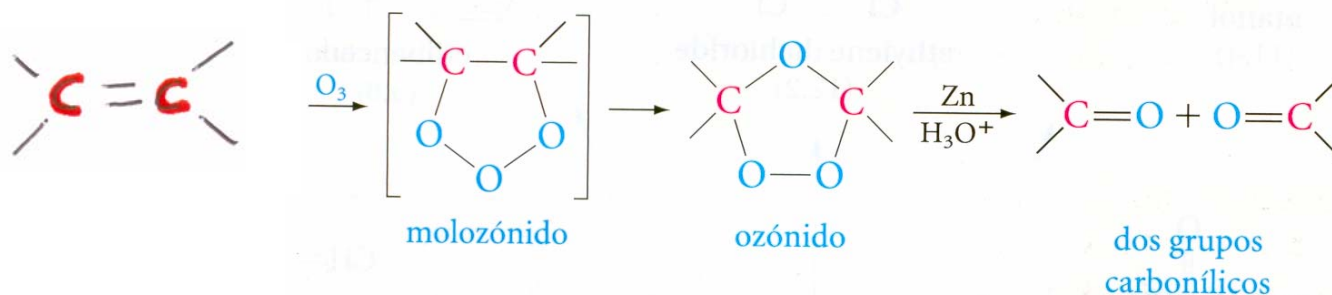


El hexano no reacciona con KMnO_4 púrpura (izquierda); el ciclohexeno (derecha) reacciona, produciendo un precipitado marrón oscuro de MnO_2 .

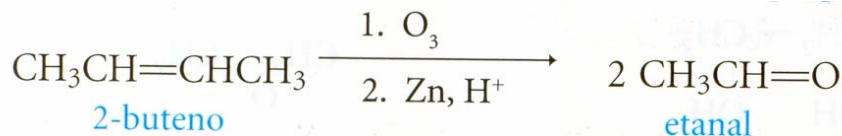
- La dihidroxilación vecinal “sin” como método sintético, se lleva a cabo según vimos en el esquema anterior con OsO_4 . Sin embargo el permanganato, se utiliza para el análisis.



Ozonólisis de alquenos



- La ozonólisis se puede utilizar para localizar la posición de un doble enlace



Problema 4.16.- Si tuvieramos el 1-buteno, ¿qué productos de ozonólisis obtendríamos?.

Elegir los reactivos adecuados para llevar a cabo las siguientes reacciones*.

Utilizar el esquema de reacciones de adición de alquenos

a) Hidratación
Antimarkovnikov
"sin"

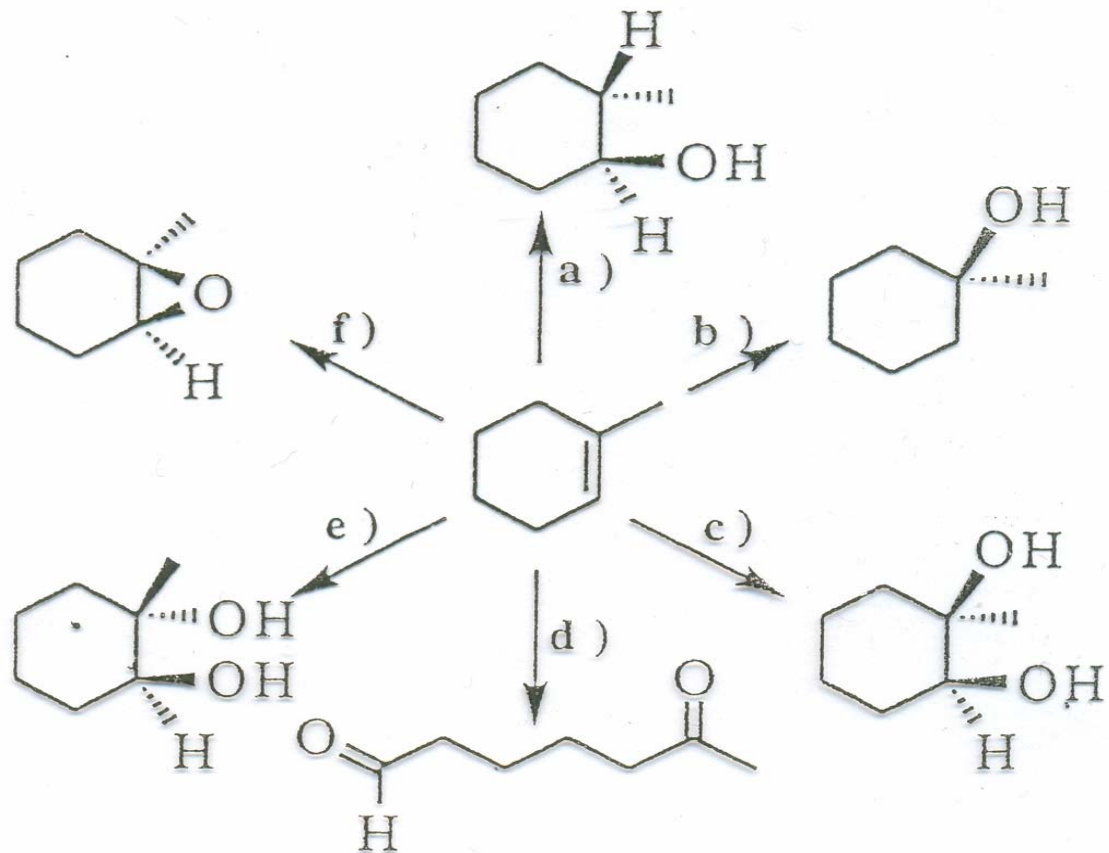
b) Hidratación
Markovnikov

c) Dihidroxilación
vecinal "sin"

d) Reacción de
fisión (ozonólisis)

e) Dihidroxilación
vecinal "anti"

f) Epoxidación



* Además de los productos que se indican se obtienen sus correspondientes enantiómeros

Elegir los reactivos adecuados para llevar a cabo las siguientes reacciones.

a) 1° $(\text{BH}_3)_2$ 2° H_2O_2 , OH^-

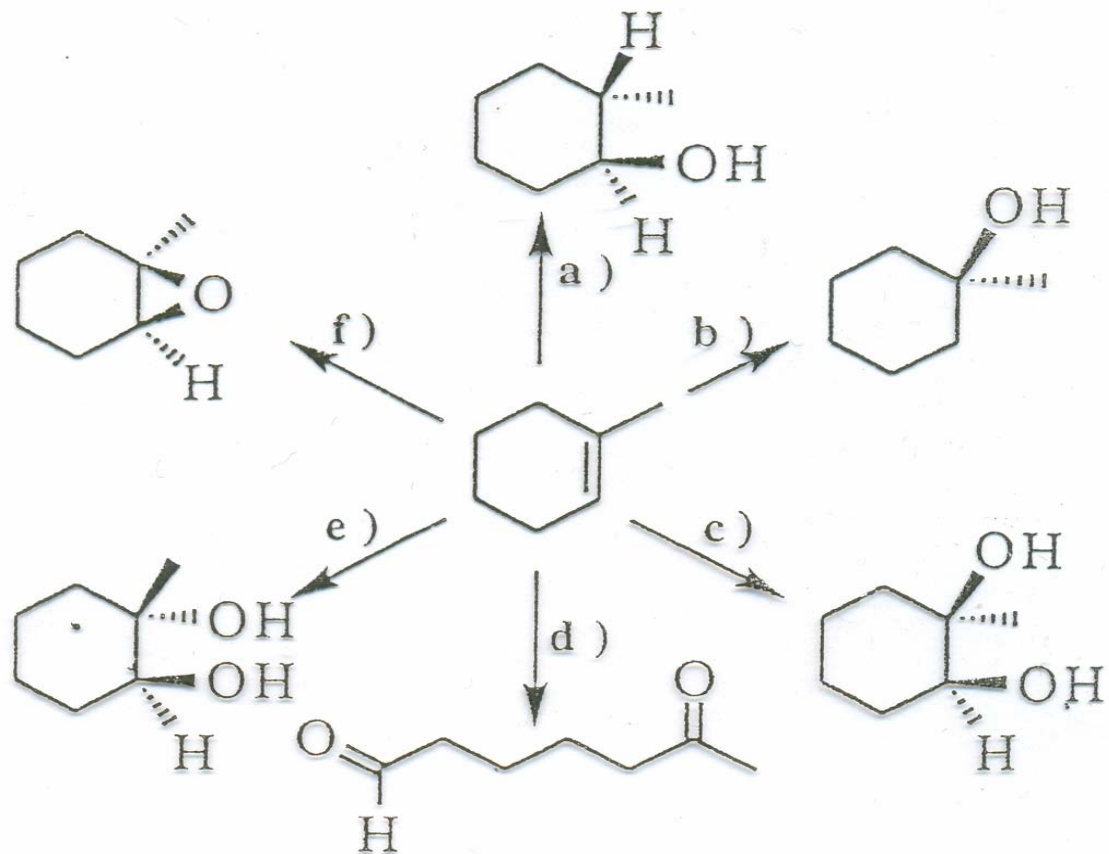
b) H_2O , H^+

c) 1° OsO_4 , 2° Na_2SO_3

d) 1° O_3 , 2° $\text{Zn}/\text{H}_3\text{O}^+$

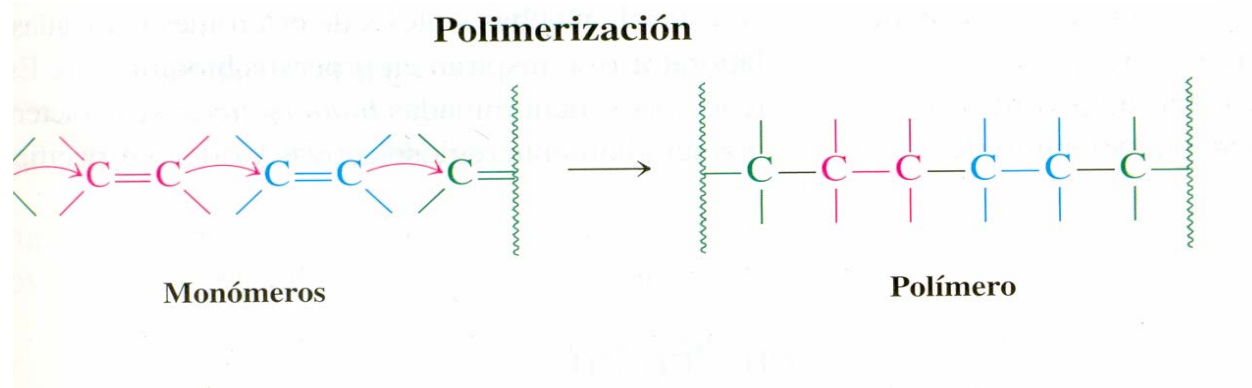
e) 1° peroxiácido, 2° H_2O , H^+

f) Peroxiácido
(ejemplo. Ácido
metacloroper-
benzoico.
MCPBA)

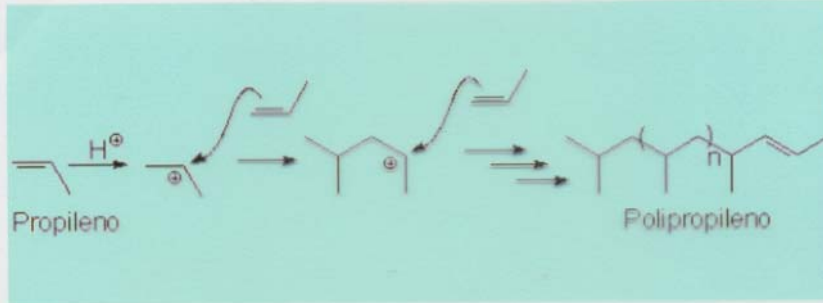


¿Puede un alqueno reaccionar consigo mismo?

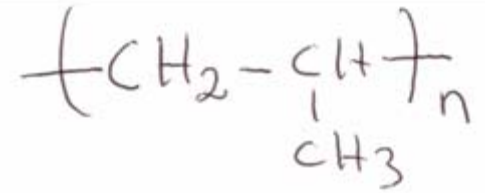
- Un alqueno puede reaccionar consigo mismo en presencia de un catalizador apropiado, por ejemplo, un ácido, un radical, una base o un metal de transición. En este tipo de reacciones, las moléculas de alqueno o monómeros se unen para formar dímeros, trímeros, oligómeros o polímeros, sustancias todas ellas de gran importancia industrial.



• Polimerización catiónica

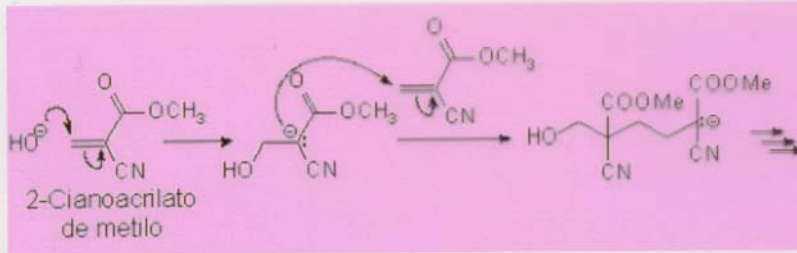


La protonación de una olefina produce un carbocatión electrófilo que puede ser atacado por la nube π de otra olefina.

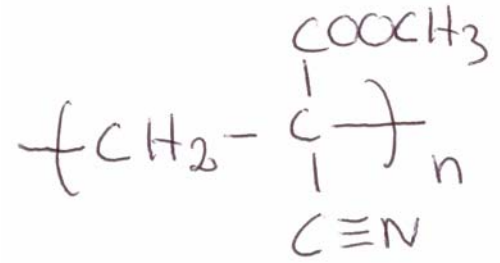


Polipropileno

• Polimerización aniónica

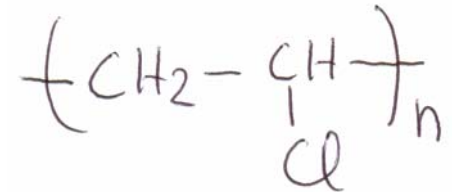
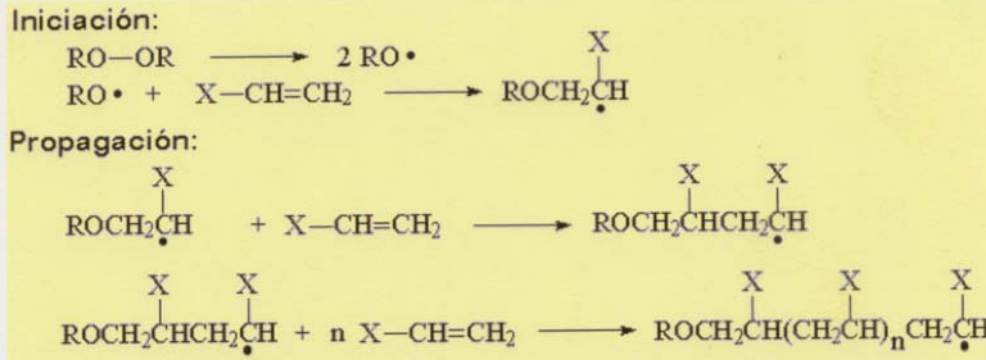


Este tipo de polimerización es propio de olefinas pobres en electrones, es decir, aquellas que tienen sustituyentes electronegativos.



Policianoacrilato de metilo

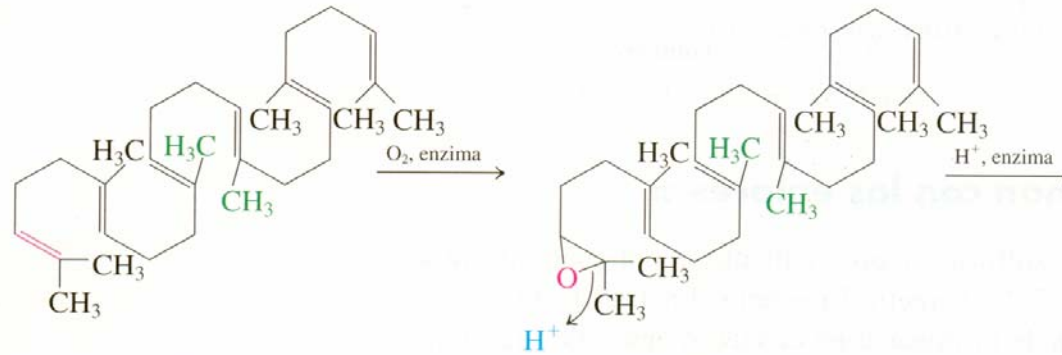
• Polimerización radicalaria



PVC

El poli (2-metilpropeno) ó poliisobutileno es el principal componente del ***elastol***, un producto de probada eficacia en la limpieza de ***mareas negras***. Cuando se dispersa el elastol sobre una mancha de petróleo, las cadenas del polímero, que habitualmente se hallan bien compactadas, se desempaquetan para mezclarse con el petróleo. Este se une al polímero formando una capa viscosa que flota sobre la superficie del agua y que es fácil de eliminar. El petróleo puede recuperarse, eliminando el polímero de la mezcla con un sistema especial de filtrado.

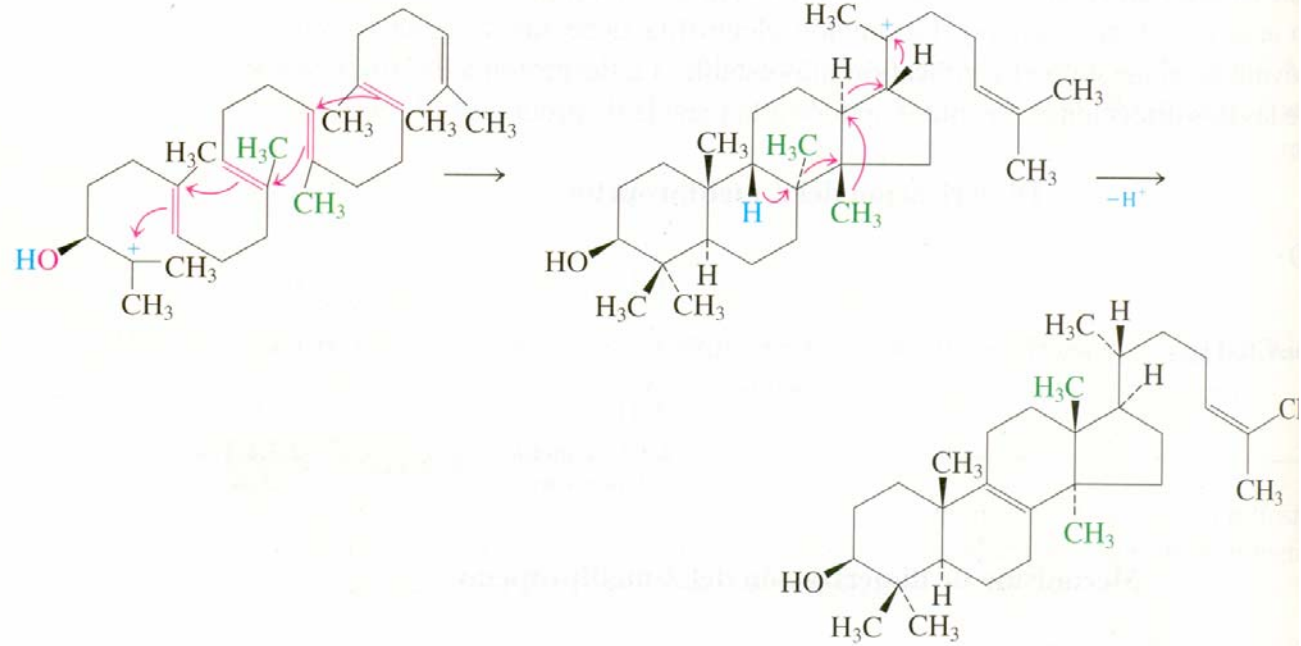
Problema 4.17.- Dibujar un esquema sintético para la síntesis del poliisobutileno por polimerización catiónica y por polimerización radicalaria.



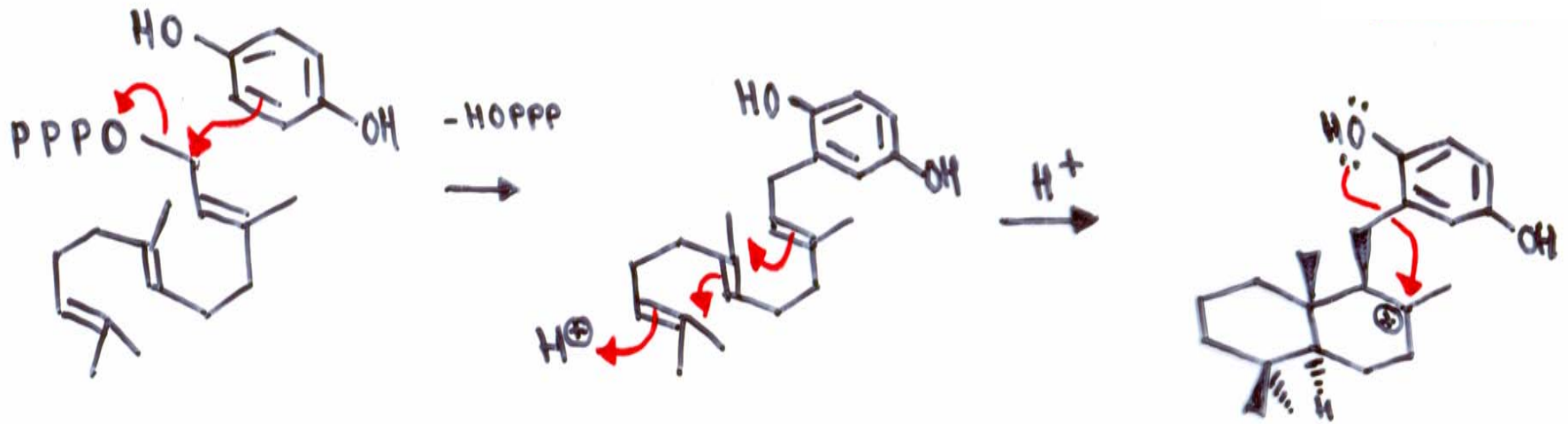
Escualeno

Óxido de escualeno

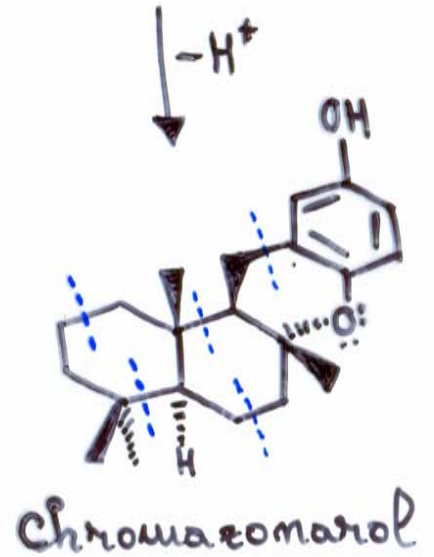
La ruta biosintética de los esteroides, moléculas de potente acción biológica como el colesterol y las hormonas sexuales de mamíferos, contiene algunas reacciones de acoplamiento intramolecular de alquenos muy interesantes.



Lanosterol



Dictyopteris undulata (alga parda)
Phytochemistry, 41 (3), pp 749-752 (1996).

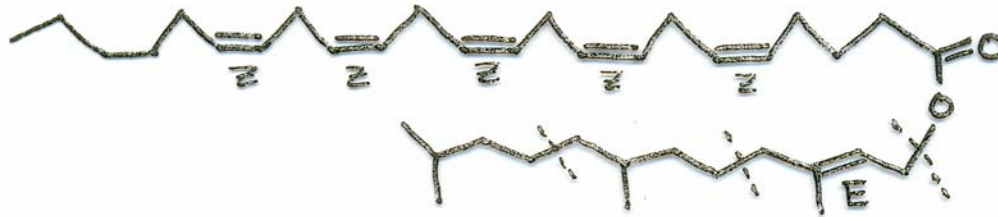


Moléculas con más de un doble enlace.

Adición a sistemas conjugados.

- Cuando los enlaces múltiples se alternan con enlaces sencillos, reciben el nombre de **conjugados**. Cuando hay más de un enlace sencillo entre los enlaces múltiples, se llaman aislados o **no conjugados**.
- **C=C-C-C=C** (dobles enlaces no conjugados . Cada doble enlace reacciona independiente).
- **C=C-C=C** (dobles enlaces conjugados. Dan reacciones de adición 1,2 y 1,4).

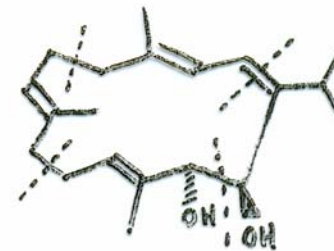
Polienos de origen marino



(5Z, 8Z, 11Z, 14Z, 17Z)-icosa-5,8,11,14,17-pentaenoato de E-fítulo (Actividad antimicrobiana)
 "Navicula deloquii f. elliptica" (DIATOMEA)

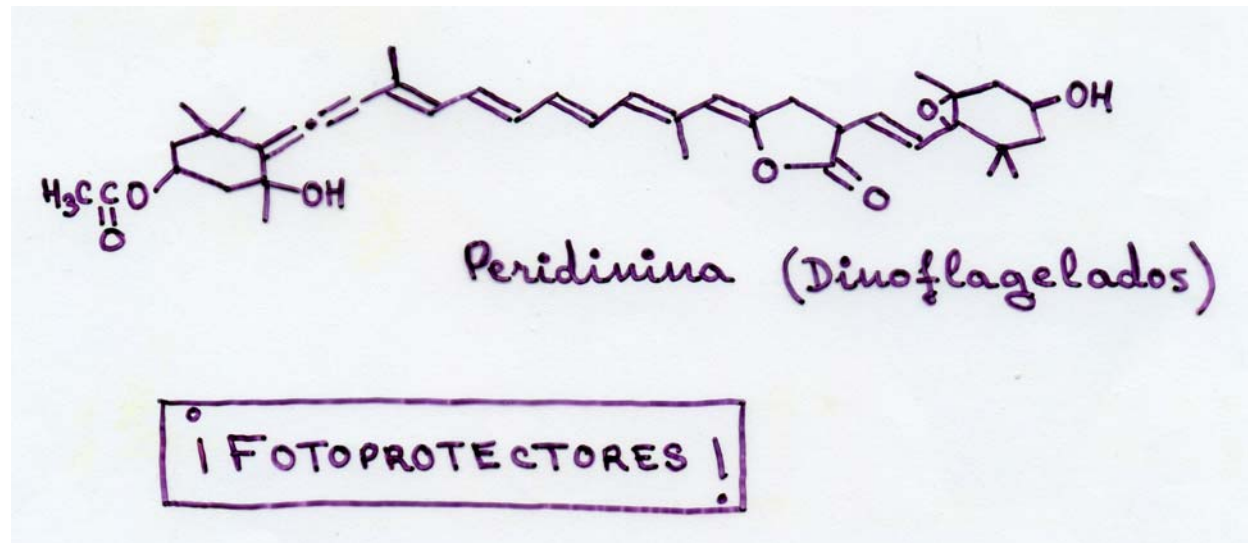
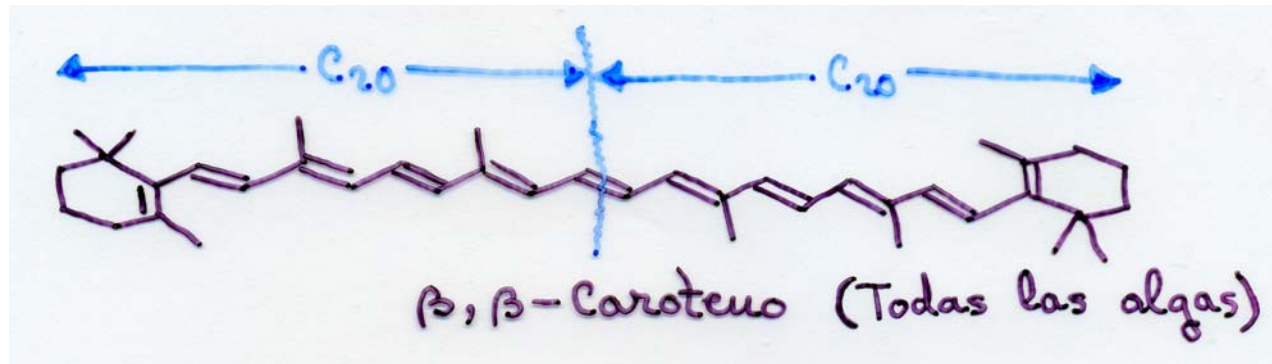


(1,3Z,5E)-undeca-1,3,5-trieno
 "Dictyopteris plagiogramma"
 " " " australis"
 ALGAS PARDAS



Sarcophitol-B (litotóxico)
 "Sarcophyton glaucum"
 (ELENTEREO MARINO)

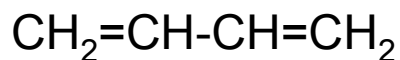
Carotenoides de origen marino



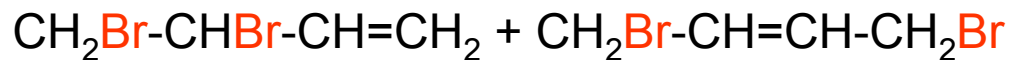
Diferencia de reactividad: **dobles enlaces aislados y conjugados**



Dobles enlaces aislados

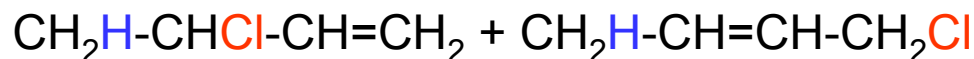


Dobles enlaces
conjugados



Adición-1,2

Adición-1,4

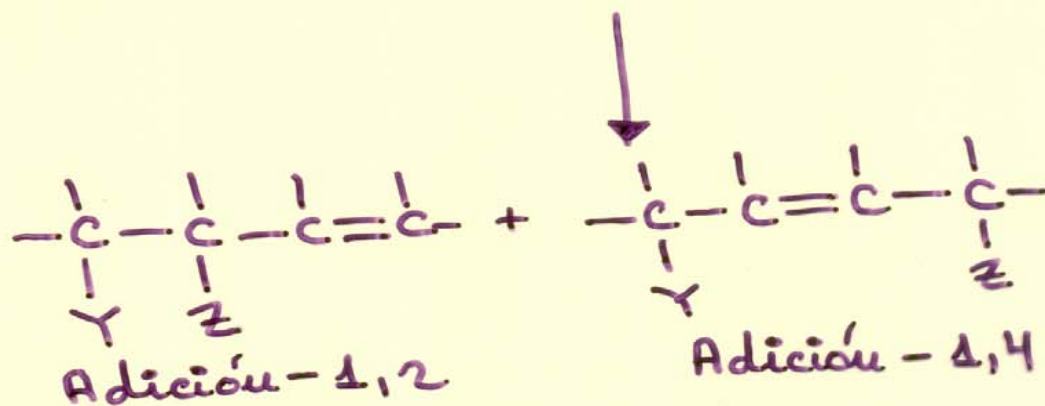
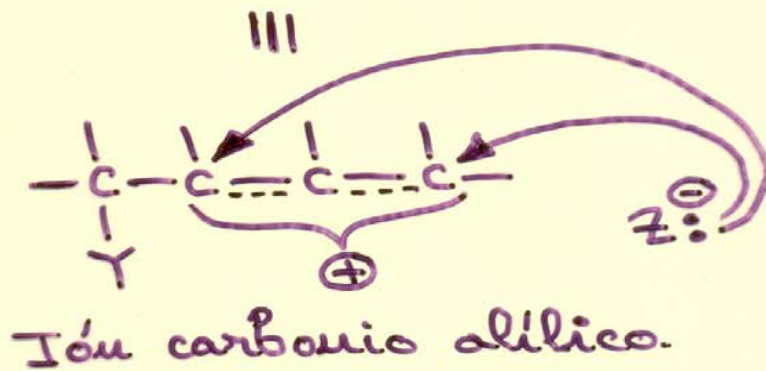
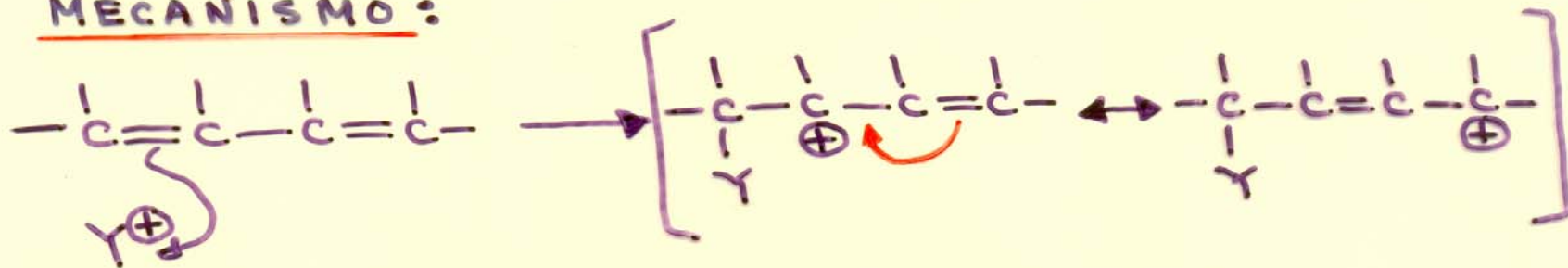


Adición-1,2

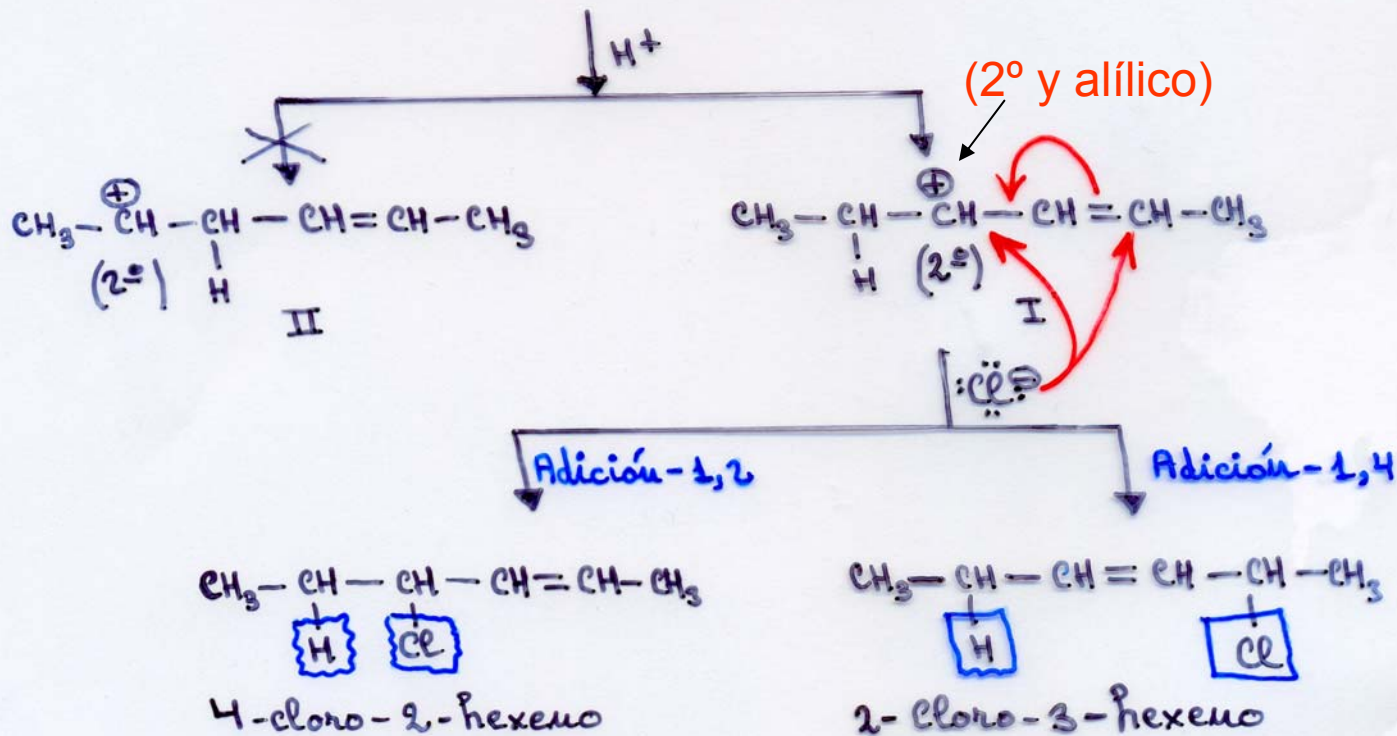
Adición-1,4

¿Cómo se puede explicar esto?

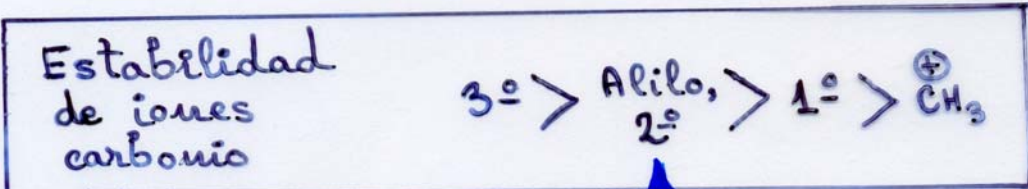
MECANISMO:



ESTABILIDAD DE IONES CARBONIO: CATIONES ALILO



“La adición de 1 mol de cloruro de hidrógeno al 2,4-hexadieno forma dos productos. Explicarlo.”

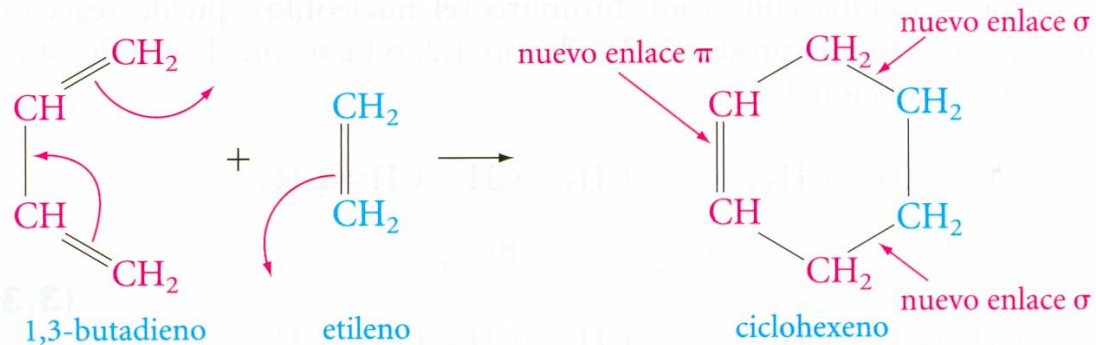


Problema 4.18.- Indicar los productos de la adición 1,2 y 1,4 de HBr al 1,3-ciclohexadieno. ¿Qué hay de especial en los productos de adición 1,2 y 1,4 de HX a ciclo-1,3-dienos no sustituidos?

Problema 4.19.- Indicar los productos mayoritarios de la reacción del 2-metil-1,3-pentadieno con HI.

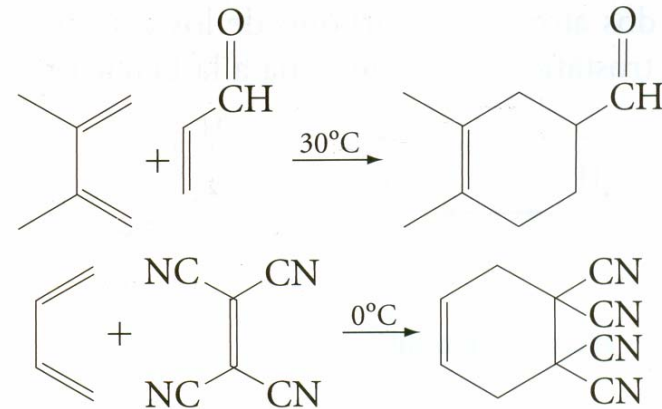
“Recordar que a la hora de analizar todas las posibles rutas, siempre elegiremos las que pasan por la formación de los carbocationes más estables”.

Cicloaddición a dienos conjugados: La reacción de Diels-Alder

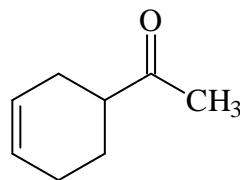


Los dos reactivos son un **dieno** y un **dienófilo** (atracción por los dienos).

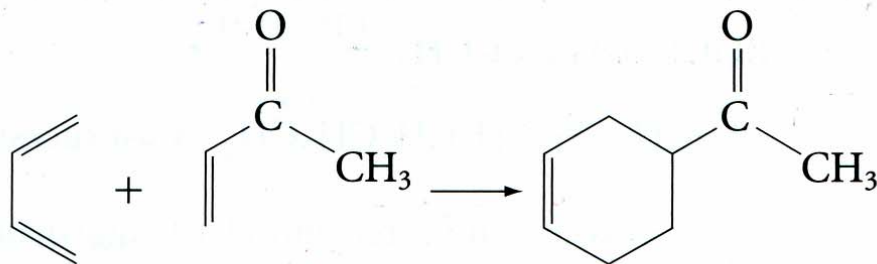
Si el dienófilo tiene grupos atractores de electrones, los resultados son excelentes a temperaturas bajas.



Ejemplo de clase.- ¿Cómo se podría utilizar una reacción de Diels-Alder para sintetizar el compuesto siguiente?



SOLUCIÓN Recorriendo el camino inverso, el doble enlace del producto era un enlace sencillo en el dieno de partida. Por lo tanto:



Problema 4.20 Muestre como se puede formar el limoneno (**Figura 1**) por una reacción de Diels-Alder del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) consigo mismo.

Problema 4.21 Dibuje la estructura del producto de cada una de las siguientes reacciones de cicloadición.

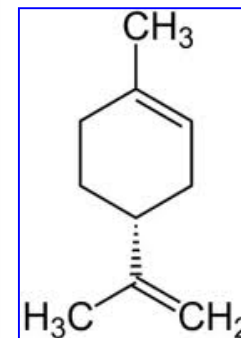
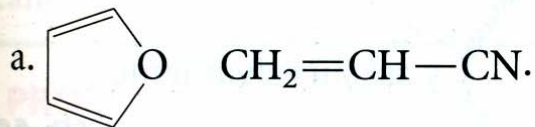
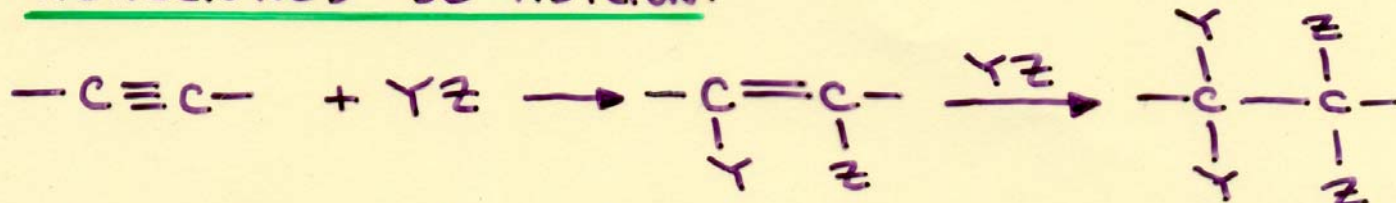


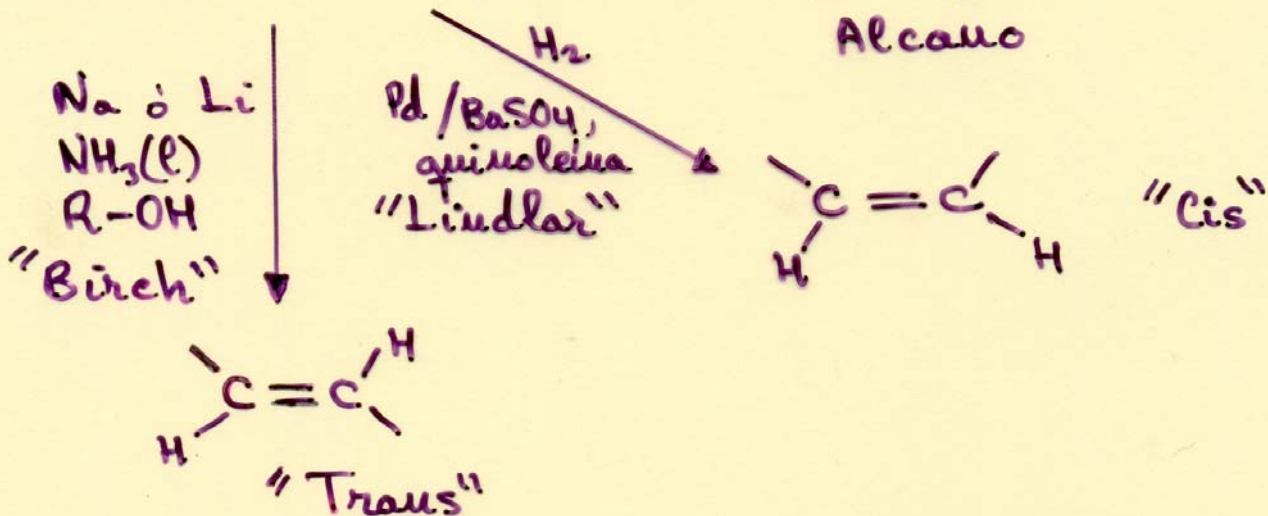
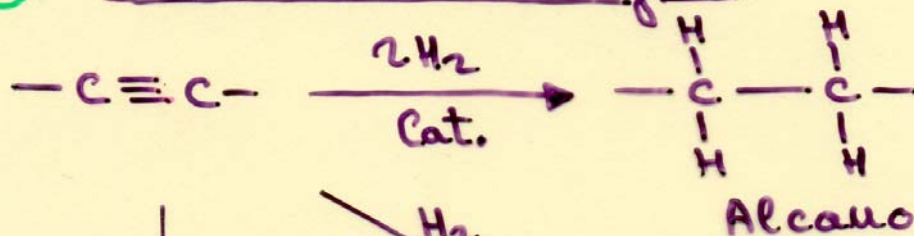
Figura 1

REACCIONES DE ALQUINOS

REACCIONES DE ADICION.



1. Adición de hidrógeno.



Problema 4.22.-

Indicar los productos de reacción del

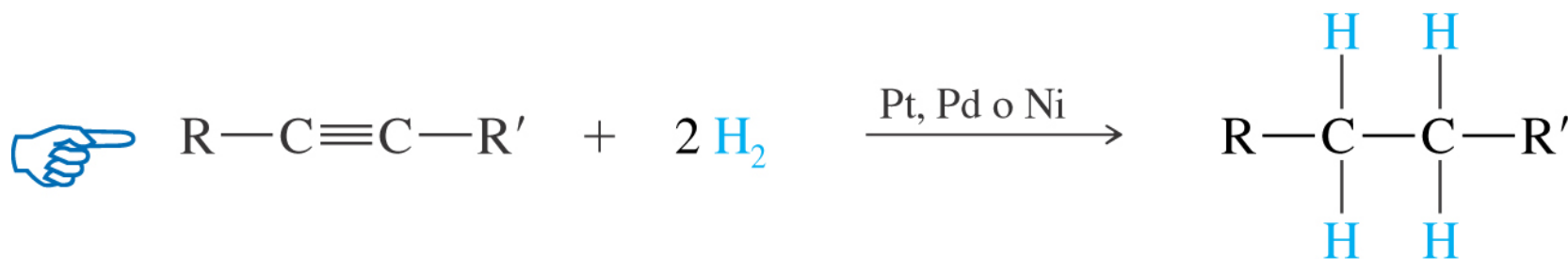
2-butino con

a) H₂, "Lindlar" y

b) Na, NH₃ (l)

Hidrogenación catalítica de los alquinos.

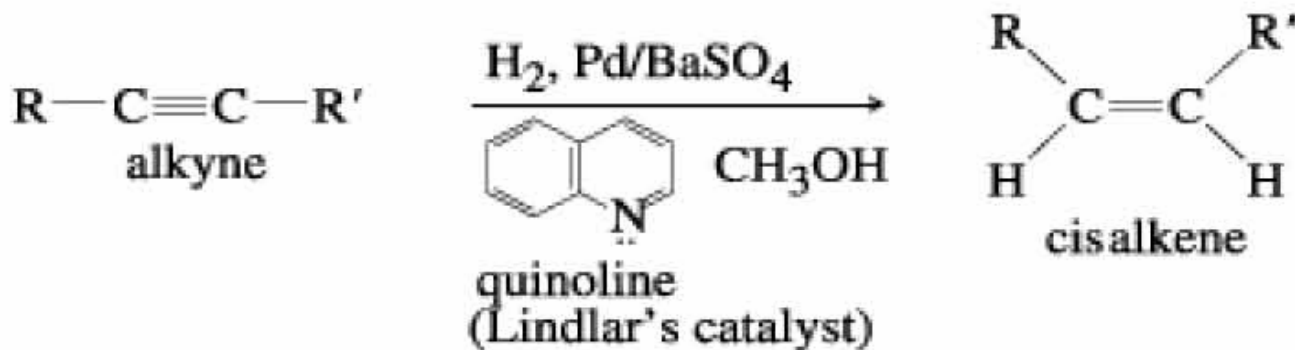
En presencia de un catalizador apropiado, el hidrógeno se añade a un alquino, reduciéndolo a alcano.



Se pueden añadir dos moléculas de hidrógeno a través del triple enlace para formar el correspondiente alcano. Se tiene que utilizar un catalizador como Pd, Pt o Ni para que se produzca la reacción. En estas condiciones el alquino se reducirá completamente; el alcano como intermedio no puede estar aislado.

Hidrogenación de los alquinos para obtener *cis* alquenos.

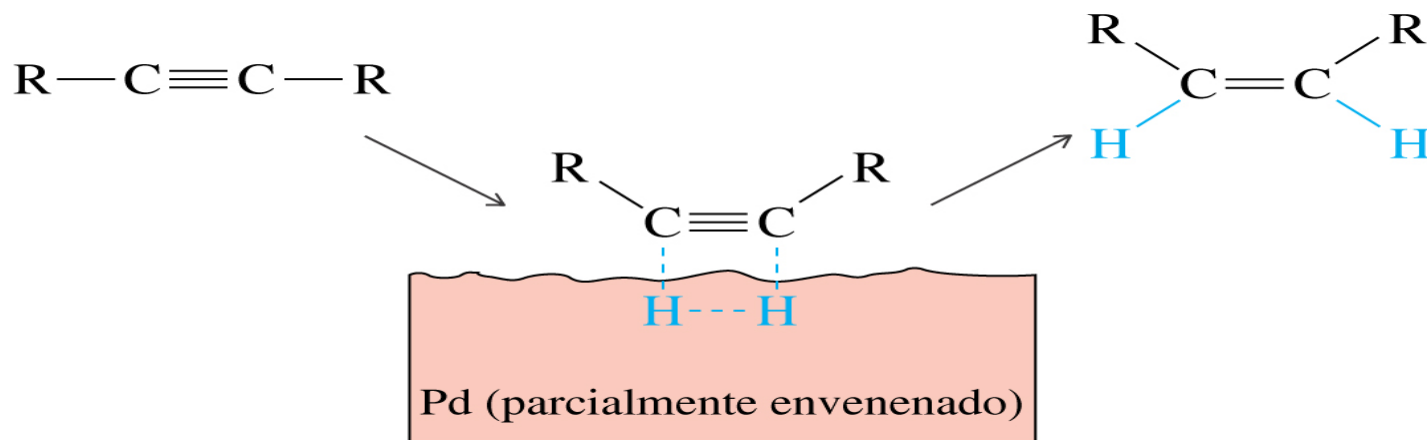
La hidrogenación de un alquino se puede parar en el estado de alqueno utilizando un catalizador parcialmente «envenenado» (parcialmente desactivado), tratando el catalizador con un compuesto que lo haga menos eficiente.



Si el catalizador utilizado para la reacción de hidrogenación está parcialmente desactivado (envenenado), la reacción se puede parar después de añadir solamente un mol de hidrógeno. El catalizador utilizado se denomina comúnmente como catalizador de Lindlar y está formado por sulfato de bario en polvo revestido de paladio, envenenado con quinolina. El boruro de níquel también se ha utilizado satisfactoriamente como catalizador en esta reacción. La reacción produce alquenos con estereoquímica *cis*.

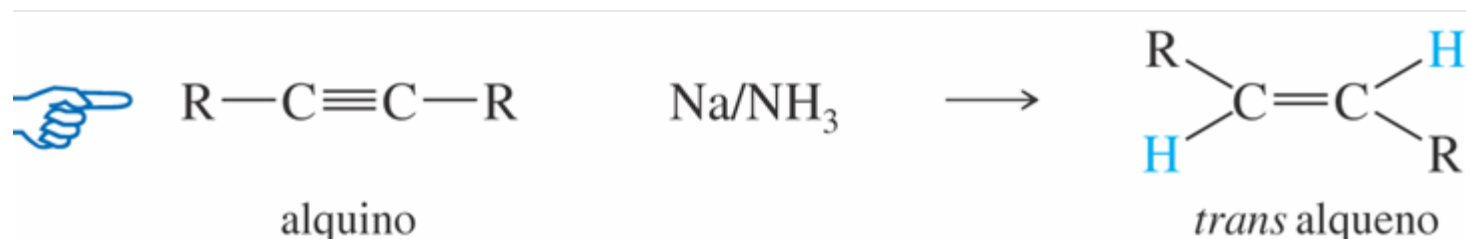
Mecanismo de hidrogenación de alquinos utilizando el catalizador de Lindlar.

Ambos sustratos, el hidrógeno y el alquino, se tienen que absorber en el catalizador para que se produzca la reacción. Una vez absorbidos, los hidrógenos se añaden al mismo lado del doble enlace (adición *sin*) proporcionando al producto una estereoquímica *cis*.



Reducción de alquinos con sodio en amoníaco.

Para obtener un alqueno *trans*, se deben adicionar dos hidrógenos a un alquino con estereoquímica *anti*, por lo que esta reducción se utiliza para transformar alquinos en alquenos *trans*.



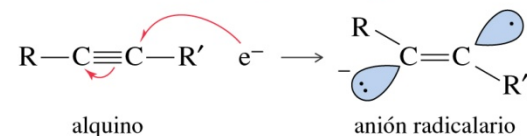
Una mezcla de sodio metálico en amoníaco líquido puede reducir un triple enlace a alqueno *trans*. Los hidrógenos se añadirán a los lados opuestos del doble enlace.

Mecanismo para la reducción con un metal en amoníaco líquido de un alquino

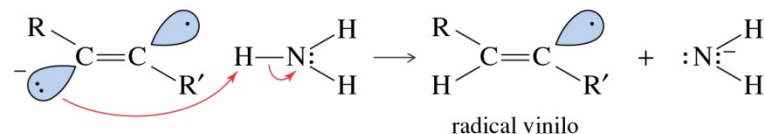
La reducción con un metal en amoníaco líquido se produce por la adición de un electrón al alquino para dar lugar a un anión-radical intermedio, seguida de protonación para obtener un radical neutro. Los protones son suministrados por el disolvente (amoníaco) o por un alcohol añadido como codisolvente. La adición de otro electrón, seguida de otro protón, da lugar a la obtención del producto.

El primer paso del mecanismo es la adición de la transferencia de un electrón del sodio al alquino formando un anión-radical. El anión-radical es protonado en el segundo paso por medio del amoníaco obteniendo un radical vinilo. Este radical vinilo ya tiene la estereoquímica *trans* que se observará en el producto. Se añade un segundo electrón al radical vinilo que es protonado por el disolvente para producir el alqueno *trans*.

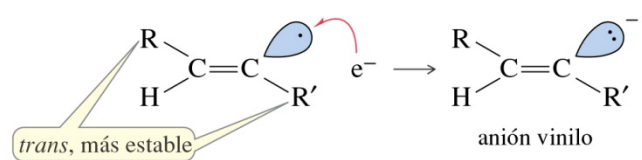
Paso 1: un electrón se añade al alquino, dando lugar a un anión radicalario.



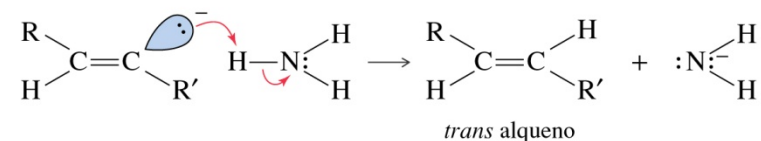
Paso 2: el anión radicalario es protonado para obtener un radical.

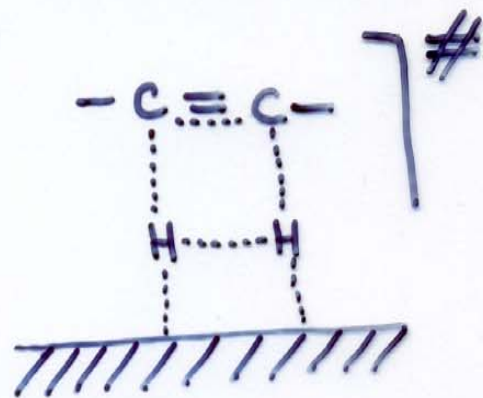


Paso 3: se añade un electrón al radical, obteniéndose un anión.

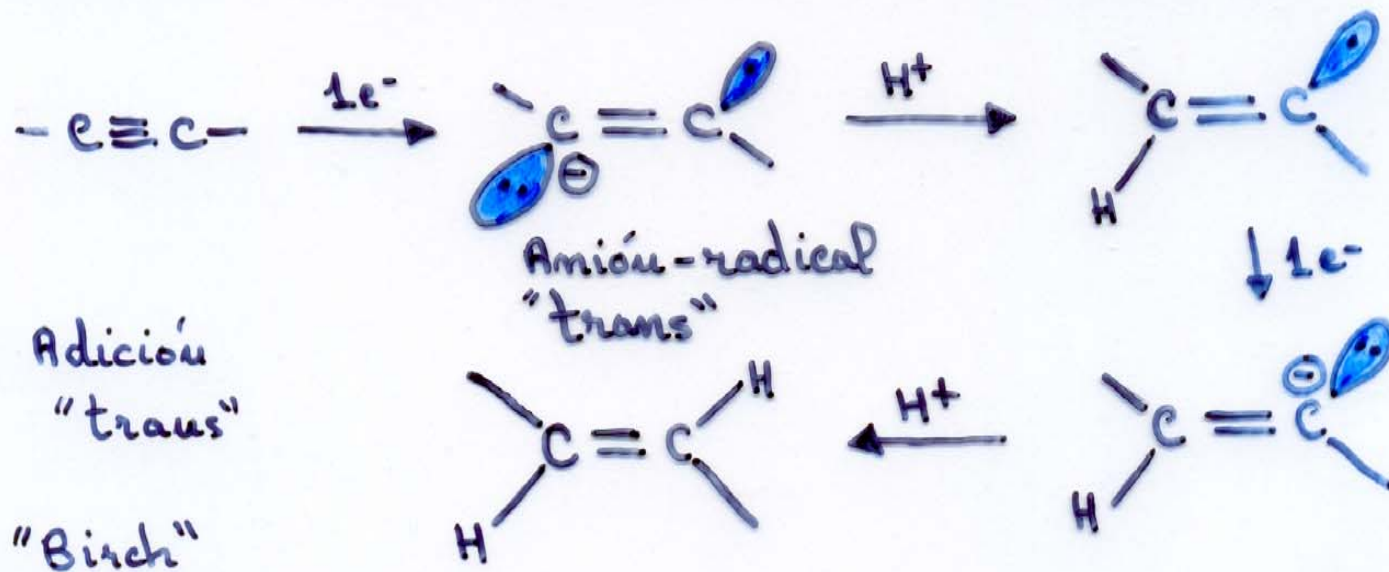


Paso 4: la protonación de un anión da lugar a un alqueno.





Adición "cis" ("Lindlar")

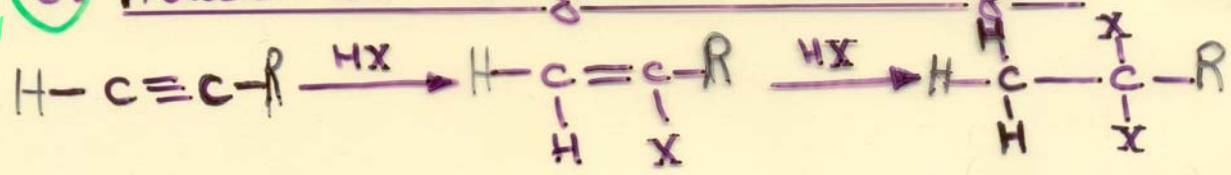


2. Adición de halógenos:



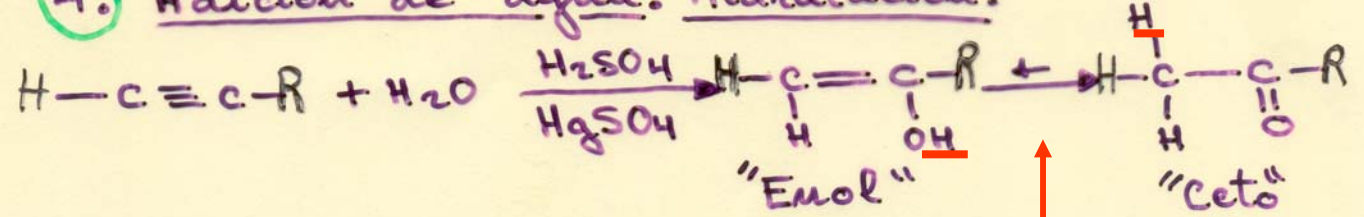
$X_2 = Cl_2, Br_2$

3. Adición de halogenuros de hidrógeno:



$HX = HCl, HBr, HI$

4. Adición de agua. Hidratación.

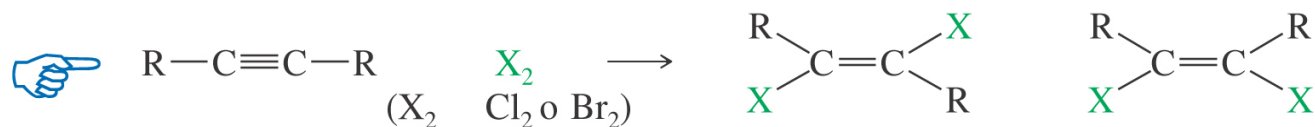


Se cumple la regla de Markovnikov

Tautomería ceto-enólica

Halogenación de alquinos.

El bromo y el cloro se añaden a los alquinos de la misma forma que a los alquenos. Si un mol de halógeno se añade a un alquino, el producto es un dihaloalqueno. La estereoquímica de la adición puede ser *sin* o *anti* y los productos con frecuencia son mezclas de isómeros *cis* y *trans*.



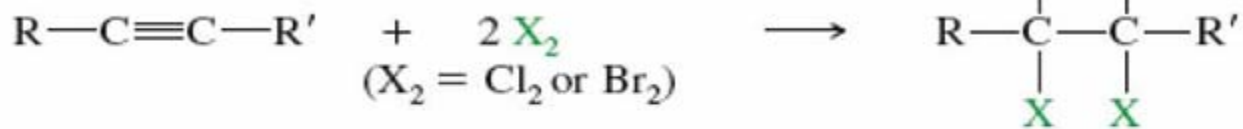
Ejemplo



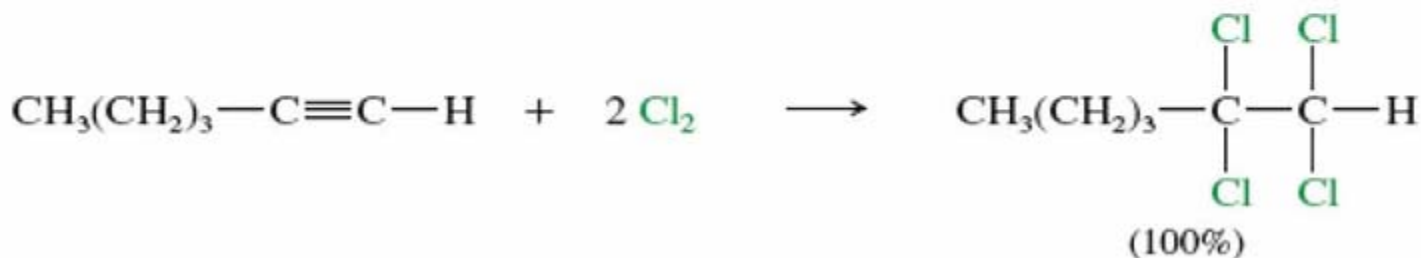
Los alquinos pueden añadir uno o dos equivalentes del halógenos a través del triple enlace. Si se utiliza solamente un mol de halógeno, el producto obtenido será el dihaloalqueno. Esta adición no será estereoselectiva y se obtendrán mezclas de los isómeros *cis* y *trans*.

Adición de dos moles de halógeno a un alquino.

Los haluros de hidrógeno se adicionan al triple enlace de un alquino de forma muy parecida a como lo hacen al doble enlace de un alqueno. El producto inicial es un haluro de vinilo.



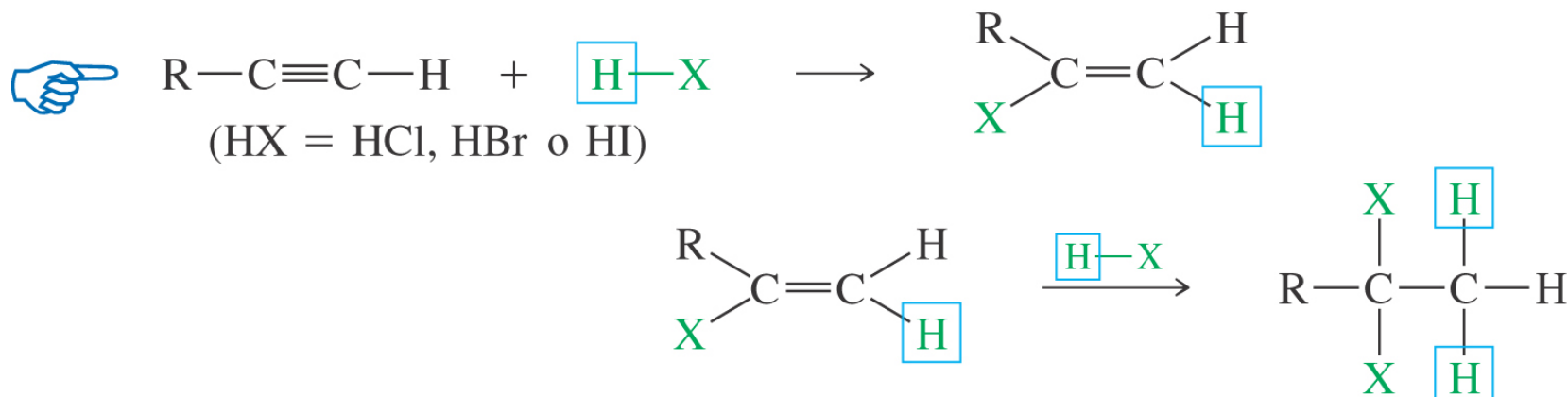
Example



Se pueden añadir una o dos moléculas de haluros de hidrógeno a un alquino para obtener haluros de vinilo o dihaluros geminales, respectivamente. Cuando se utiliza un alquino terminal, la adición de HX sigue la regla de Markovnikov.

Adición de haluros de hidrógeno a los alquinos.

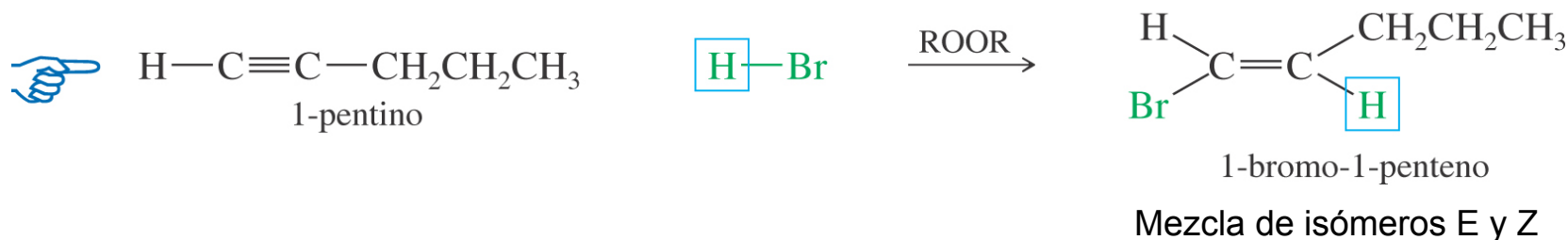
Los haluros de hidrógeno se adicionan al triple enlace de un alquino de forma muy parecida a como lo hacen al doble enlace de un alqueno. El producto inicial es un haluro de vinilo.



Se pueden añadir una o dos moléculas de haluros de hidrógeno a un alquino para obtener haluros de vinilo o dihaluros geminales, respectivamente. Cuando se utiliza un alquino terminal, la adición de HX sigue la regla de Markovnikov.

Adición anti-Markovnikov de bromuro de hidrógeno a los alquinos.

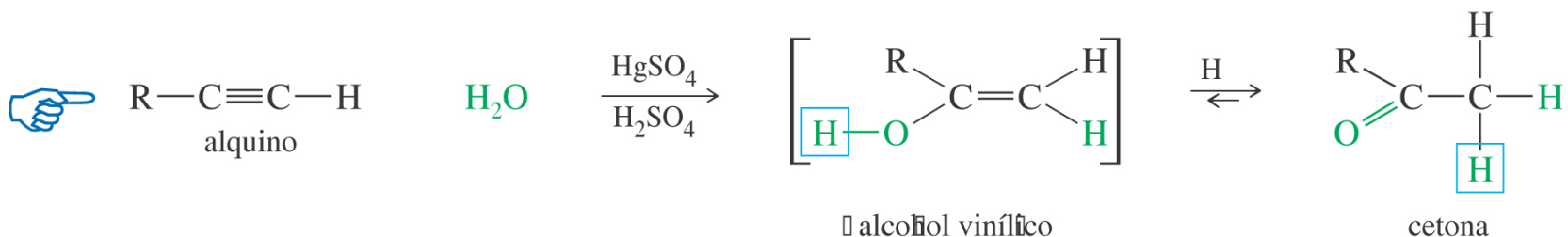
Los peróxidos catalizan una reacción en cadena radicalaria que añade HBr al doble enlace del alqueno con orientación anti-Markovnikov. Una reacción similar se produce con los alquinos, añadiéndose el HBr con orientación anti-Markovnikov.



Utilizando peróxidos, se puede añadir el bromuro de hidrógeno al alquino terminal con orientación anti-Markovnikov. El bromuro se unirá al carbono menos sustituido proporcionando una mezcla de isómeros *cis* y *trans*.

Hidratación catalizada por el ión mercurio (II) de los alquinos

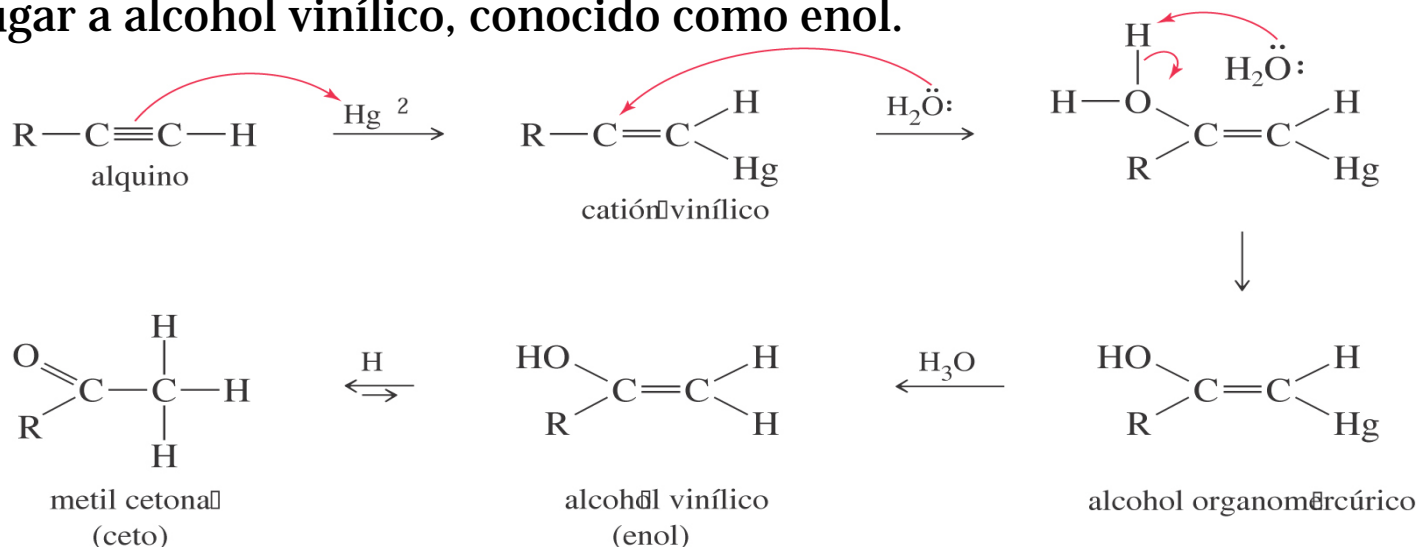
Los alquinos experimentan adición, catalizada por un ácido, de agua al triple enlace en presencia de ión mercurio (II). Generalmente se utiliza una mezcla de sulfato de mercurio (II) con ácido sulfúrico en solución acuosa como reactivo



Se puede añadir agua a través del triple enlace en una reacción análoga a la oximercuriación-desmercuriación de los alquenos. El ión mercurio (II) cataliza la hidratación. En una reacción típica se utiliza una mezcla de acetato de mercurio en ácido sulfúrico en solución acuosa. La adición produce un alcohol vinílico (enol) intermedio que rápidamente se tautomeriza a la cetona o aldehído más estables.

Mecanismo de hidratación catalizada por el ión mercurio (II).

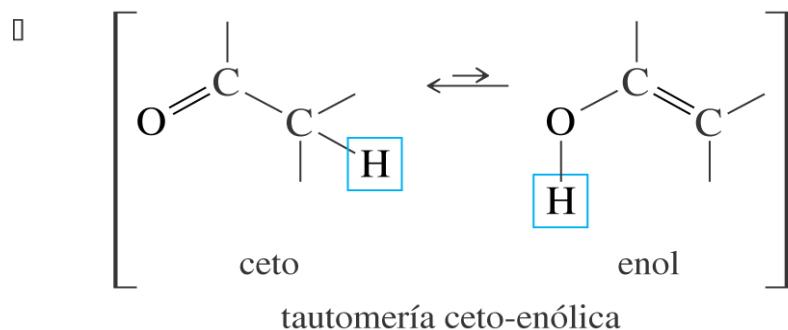
La adición electrofílica de ión mercurio (II) da lugar al catión vinílico, que reacciona con agua y pierde un protón para formar un alcohol organomercurio. En las condiciones ácidas de la reacción, el mercurio es reemplazado por hidrógeno para dar lugar a alcohol vinílico, conocido como enol.



La adición electrofílica de ión mercurio (II) en (Hg^{+2}) crea un carbocatión vinílico. Una molécula de agua ataca al carbocatión y tras la desprotonación forma un alcohol organomercurio. La hidrólisis del alcohol elimina el mercurio formando un alcohol vinílico, conocido comúnmente como enol. Los enoles se isomerizarán al correspondiente aldehído o cetona en un proceso denominado tautomería ceto-enólica.

Tautomería ceto-enólica.

Los enoles tienden a ser inestables y se isomerizan para formar cetonas. Como se muestra a continuación, esta isomerización implica el cambio de un protón y un doble enlace. El protón del grupo hidroxilo (enmarcado) se pierde y pasa a formar parte del grupo metilo, mientras que el enlace pi pasa de la posición C=C a la posición C=O. Esta forma de equilibrio rápido se conoce como tautomería. A continuación se muestra la tautomería ceto-enólica.



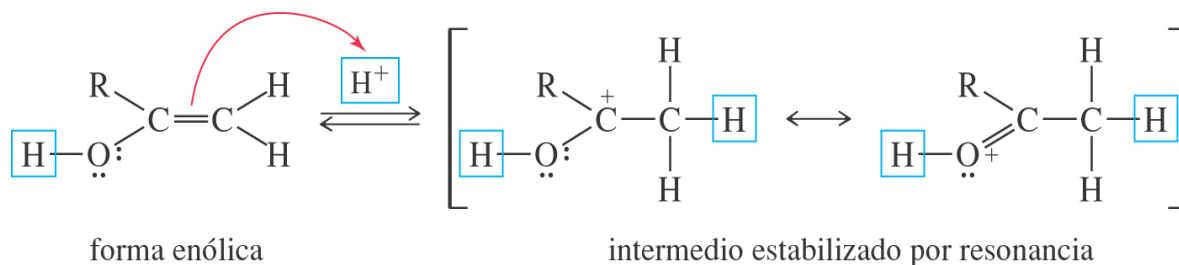
Los enoles son especies inestables, por lo que el protón del alcohol se desplaza hacia el carbono próximo y el doble enlace pasa de la posición C=C a la posición C=O. Este proceso es un equilibrio entre las dos formas con la forma cetónica que se ha favorecido y se denomina tautomería.

Mecanismo de tautomería ceto-enólica catalizada por ácidos

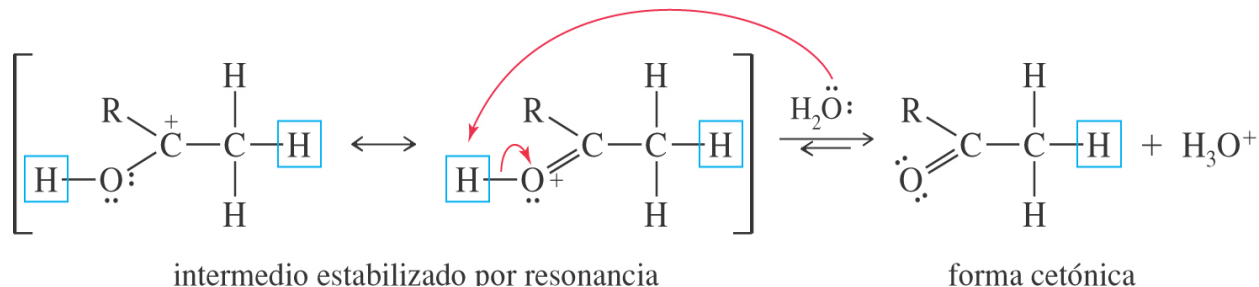
En solución ácida, la tautomería ceto-enólica se produce por adición de un protón de carbono adyacente, seguida de la pérdida de un protón del grupo hidroxilo.

En solución ácida, un protón se añade al grupo metileno del enol. El intermedio se estabiliza por resonancia. En el segundo paso de la reacción un protón del grupo hidroxilo es abstraído por una molécula de agua formando la forma cetónica

Paso 1: adición de un protón al grupo metileno.

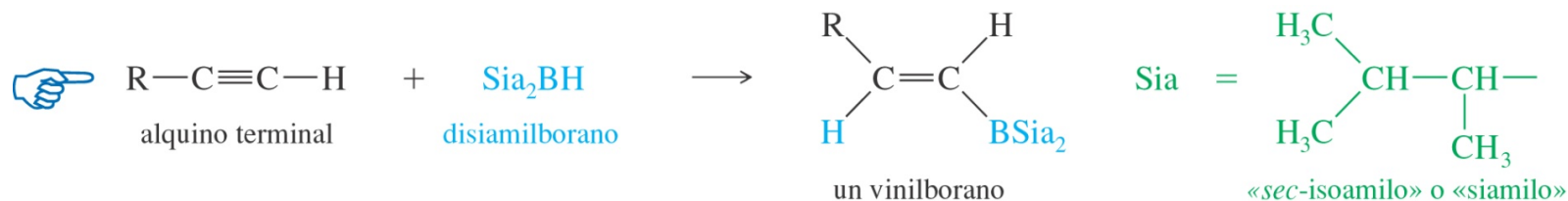


Paso 2: pérdida de un protón del grupo hidroxilo.



Hidroborcación de los alquinos.

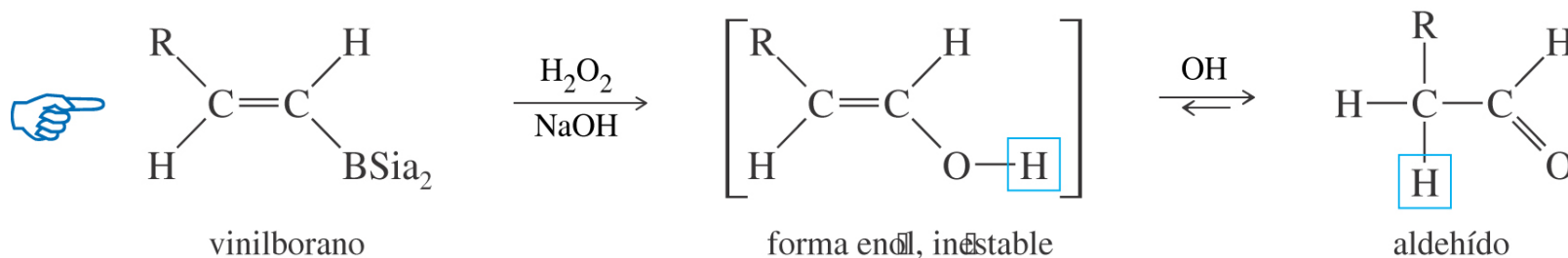
El di(sec-isoamil)borano, llamado «disiamilborano», se adiciona solamente una vez al triple enlace y se obtiene vinilborano (amilo es el nombre común más antiguo del grupo pentilo). En un alquino terminal, el átomo de boro se enlaza al átomo de carbono terminal o menos impedido.



Los alquinos pueden ser anti-Markovnikov hidratados utilizando la reacción hidroborcación-oxidación. Se debe utilizar un alquilborano impedido para evitar que dos moléculas de borano se añadan al triple enlace. Una molécula de borano se añade al triple enlace para formar vinilborano. Si se utiliza un alquino terminal, el borano se añadirá al carbono menos sustituido

Oxidación del vinilborano

La oxidación del vinilborano (utilizando peróxido de hidrógeno en medio básico) da lugar a la obtención de un alcohol vinílico (enol), que se forma mediante una adición anti-Markovnikov de agua al triple enlace.

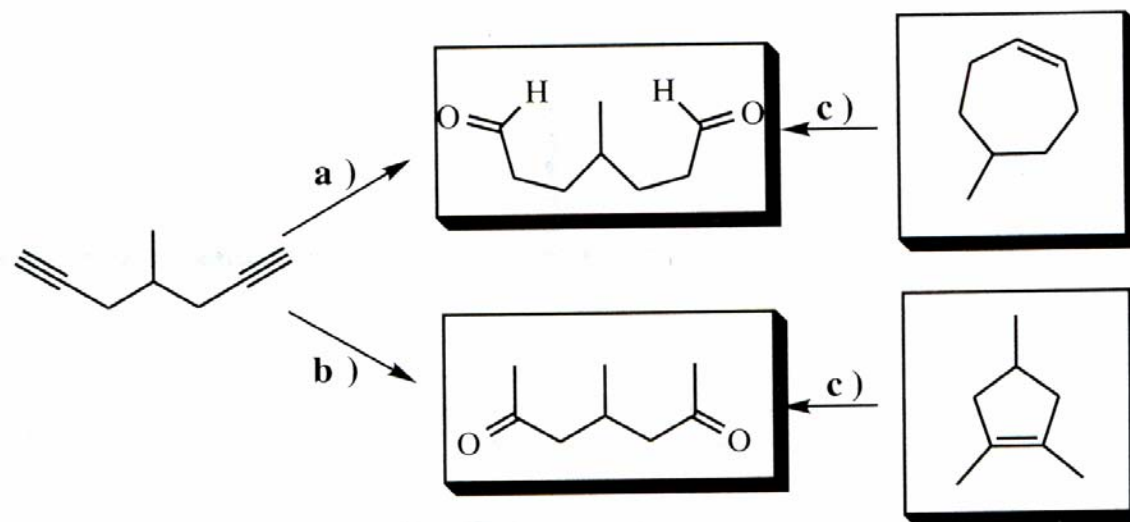


En el segundo paso de la hidroborcación-oxidación, una solución básica de peróxido se añade al vinilborano para oxidar el boro y sustituirlo por un grupo hidroxilo (OH). Una vez se haya formado el enol, tautomeriza el aldehído más estable.

PROBLEMA 4.23 .- Escriba los productos de las siguientes reacciones:

- a) 1-propino + Br₂ (1 mol)
- b) 1-propino + Cl₂ (2 moles)
- c) 1-butino + HBr (1 y 2 moles)
- d) 1-pentino + H₂O (Hg²⁺, H⁺)
- e) 1-pentino + (1° Sia₂BH, 2° H₂O₂, H⁺)

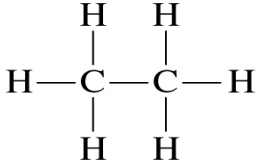
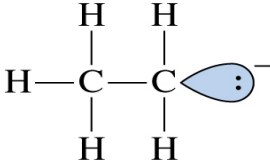
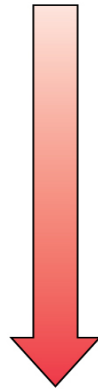
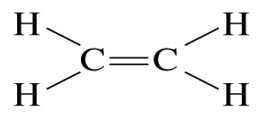
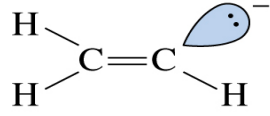
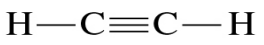
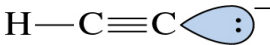
PROBLEMA 4.24.- Indicar los reactivos adecuados a), b) y c) para llevar a cabo las siguientes reacciones.



Acidez de los hidrocarburos alifáticos

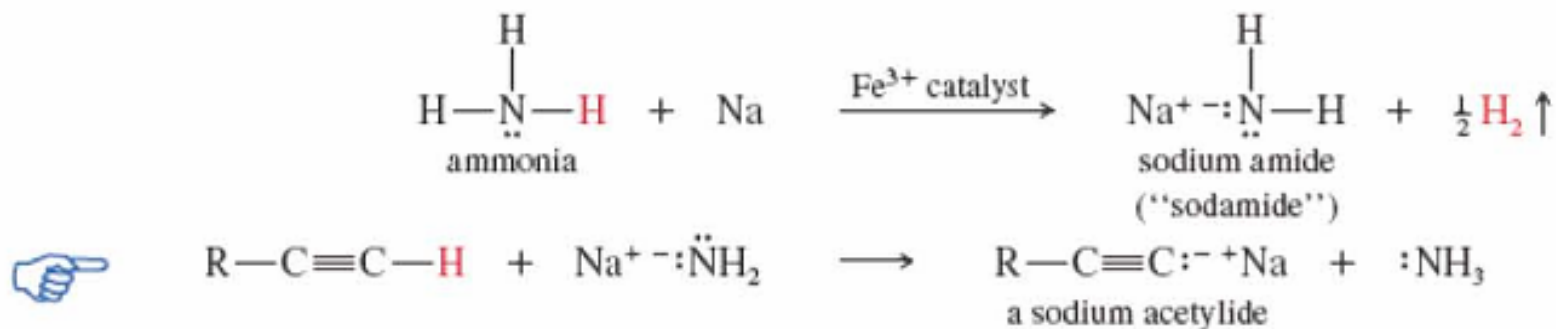
La acidez de los hidrocarburos alifáticos aumenta a medida que el carácter *s* de los orbitales híbridos se incrementa. Un orbital sp^3 tiene un carácter *s* del 25 por ciento, un orbital sp^2 tiene un carácter *s* del 33 por ciento y un orbital sp tiene un carácter *s* del 50 por ciento. Una base puede extraer el hidrógeno de un alquino terminal, pero no los hidrógenos de un alqueno o un alcano.

TABLA 9.2 Variación de la acidez de un enlace C—H con la hibridación del carbono

Compuesto	Base conjugada	Hibridación	Carácter <i>s</i>	pK_a	
		sp^3	25%	50	
		sp^2	33%	44	
<p>$:NH_3$</p>	<p>$:NH_2^-$</p>	(amoniaco)		35	
		sp	50%	25	<p>ácido más fuerte</p>
<p>$R-OH$</p>	<p>$R-O^-$</p>	(alcoholes)		16–18	

Formación de iones acetiluro.

Al contrario que los alcanos y los alquenos, los acetilenos terminales pueden ser desprotonados por una base muy fuerte; como el amiduro de sodio, para formar carbaniones conocidos como iones acetiluro (o iones alquinuro). El ión hidróxido y los iones alcóxido no son bases lo suficientemente fuertes para desprotonar a los alquinos. Los alquinos internos no tienen protones acetilénicos, por lo que no reaccionan en estas condiciones



El amiduro de sodio es capaz de extraer un hidrógeno de un alquino terminal dejando un carbono cargado negativamente. El alquino desprotonado, denominado acetiluro, es un nucleófilo fuerte que puede realizar fácilmente reacciones de adición y sustitución.

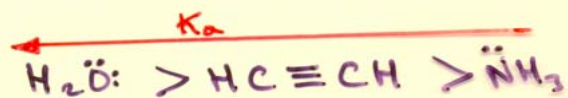
ACIDEZ DE LOS ALQUINOS.



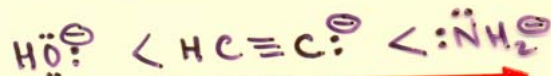
ELECTRONEGATIVIDAD



ACIDEZ

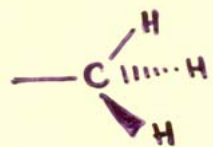


ACIDEZ



BASICIDAD

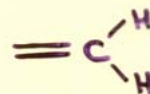
pKa



sp³

25% s

75% p



sp²

33.3% s

66.6% p

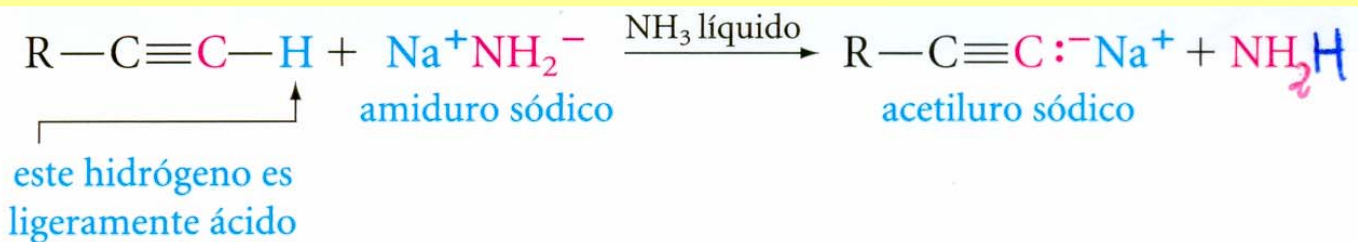


sp

50% s

50% p

ACIDEZ



PROBLEMA 4.25.- Escriba una ecuación para la reacción de un acetiluro de sodio con agua

PROBLEMA 4.26.- Elegir los reactivos adecuados a), b), c), d), e) y f); para llevar a cabo las siguientes reacciones

