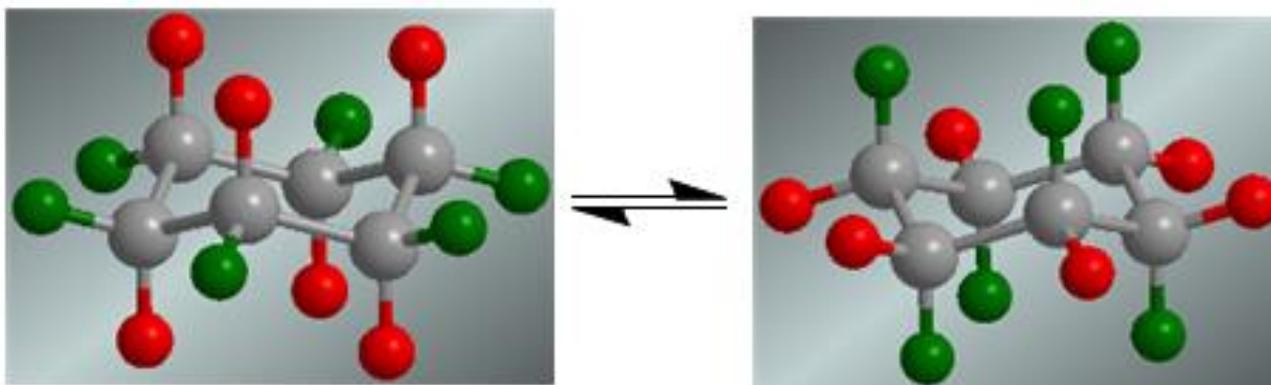




- 4.1 Alcanos lineales
- 4.2 Conformaciones en los alcanos
- 4.3 Cicloalcanos
- 4.4 Isomería óptica
- 4.5 Isomería Cis-trans en alquenos
- 4.6 Reacciones de Eliminación
- 4.7 Reacciones de adición en alquenos
- 4.8 Alquinos



4.1 Alcanos lineales



Los alcanos lineales tienen siempre fórmula molecular C_nH_{2n+2}

Son compuestos muy poco reactivos al no tener heteroátomos que predisponga a ciertos átomos a ser atacados

Tienen una gran cantidad de isómeros estructurales, cuanto mayor sea la cadena mayor es el número de posibles isómeros

Los alcanos ramificados son más estables que los alcanos sin ramificar (impedimento estérico)

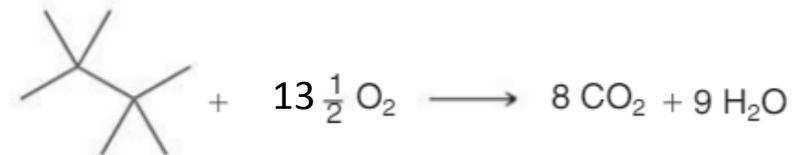
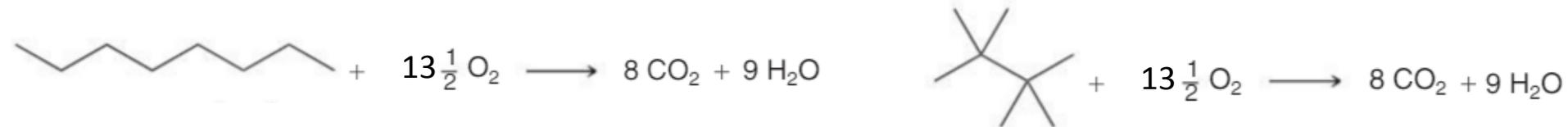
Los alcanos se extraen del petróleo, teniendo una gran importancia en la industria

PUNTO DE EBULLICIÓN DE LA FRACCIÓN (°C)	NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBÓN EN LAS MOLÉCULAS	USOS
Menos de 20	$C_1 - C_4$	Gas natural, petroquímicos, plásticos
20 - 100	$C_5 - C_7$	Solventes
20 - 200	$C_5 - C_{12}$	Gasolina
200 - 300	$C_{12} - C_{18}$	Querosén, combustible para reactores
200 - 400	C_{12} y más	Gasoil, diesel
Líquidos no volátiles	C_{20} y más	Aceite lubricante, vaselina
Sólidos no volátiles	C_{20} y más	Cera, asfalto, alquitrán

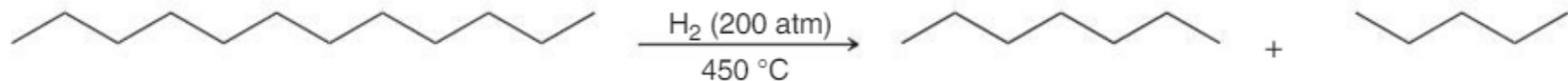
4.1 Alcanos lineales



Existe una reacción muy importante por su valor energético relacionada con los hidrocarburos saturados (alcanos), sin embargo desde un punto de vista de la química orgánica no es demasiado interesante: **combustión**



Pirólisis (crackeo): Reacción utilizada en la industria mediante la cual se obtienen cadenas de hidrocarburos más pequeñas a partir de cadenas largas



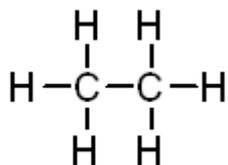
Reacción no interesante desde el punto de vista sintético (no se controlan los productos)

Los alcanos son los gases nobles de la Q.O. y apenas sufren reacciones además de las mencionadas, los utilizamos como estructura base para el resto de compuestos

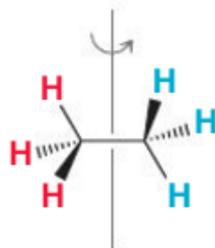
4.2 Conformaciones en los alcanos



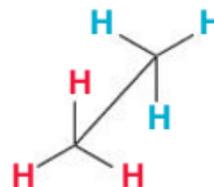
Existen diferentes representaciones para estudiar los posible confórmeros de una molécula



etano



Cuñas y líneas punteadas

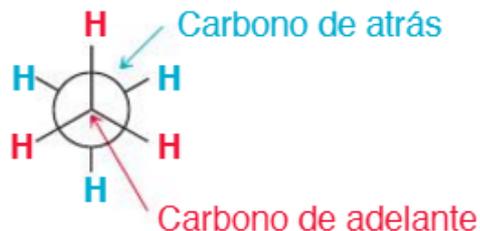


Caballete



Proyección de Newman

Para estudiar el giro del enlace sencillo utilizaremos la proyección de Newman



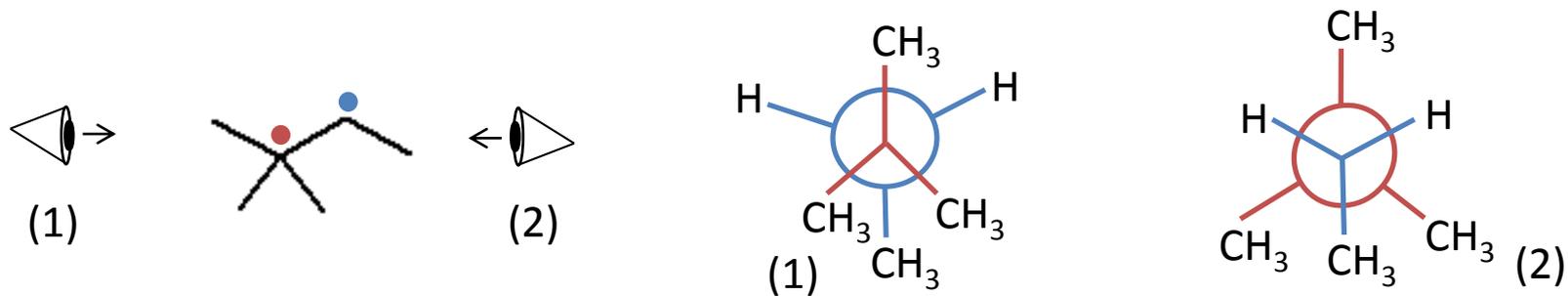
La proyección de Newman nos permite estudiar el giro de un enlace C-C determinado de manera sencilla

El carbono que está por delante se señala con 3 enlaces, el carbono que está por detrás se señala con un círculo de donde salen los 3 enlaces de ese carbono

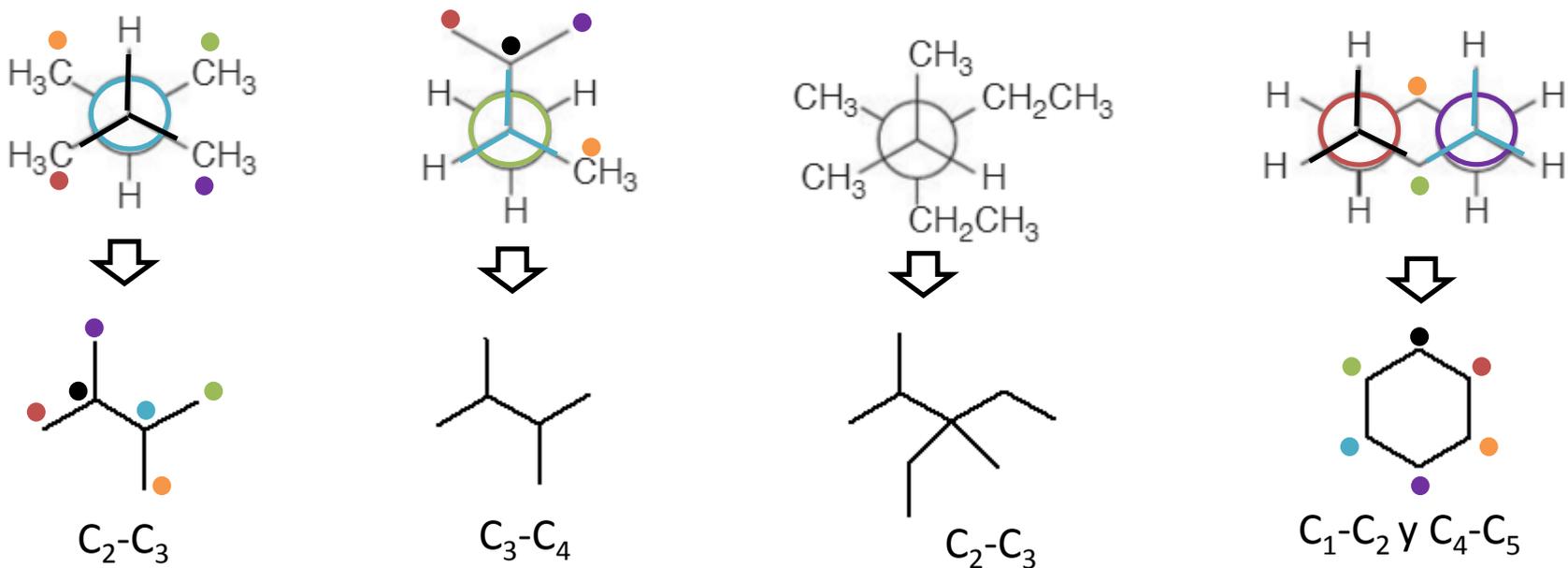
4.2 Conformaciones en los alcanos



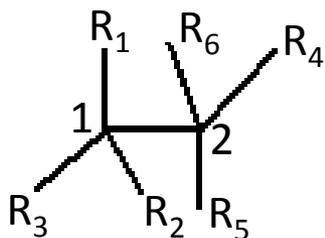
Estudio del enlace $C_2 - C_3$ del 2,2 dimetil butano



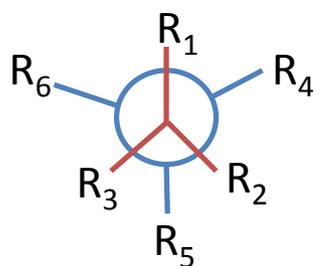
Representa cada una de las moléculas con su estructura de líneas



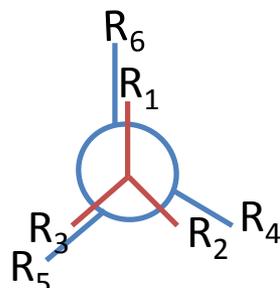
4.2 Conformaciones en los alcanos



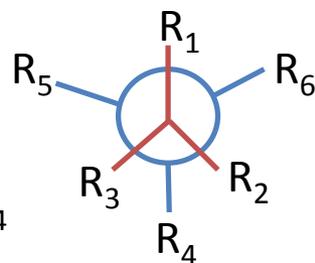
Como el enlace sencillo tiene giro libre tengo la posibilidad de ir girando el enlace C_1-C_2 a continuación se muestran las diferentes conformaciones alternadas y eclipsadas que puedo observar si giro 60° en sentido horario el C_2 sobre el C_1



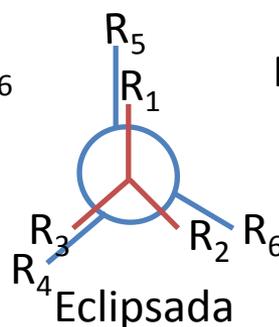
Alternada



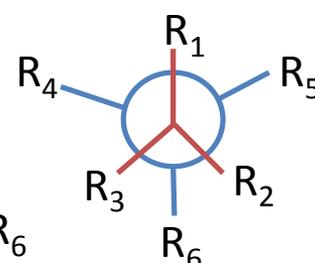
Eclipsada



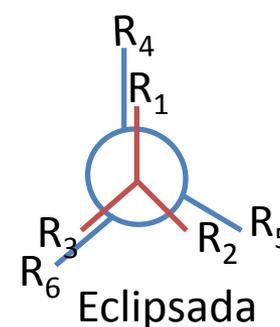
Alternada



Eclipsada



Alternada



Eclipsada

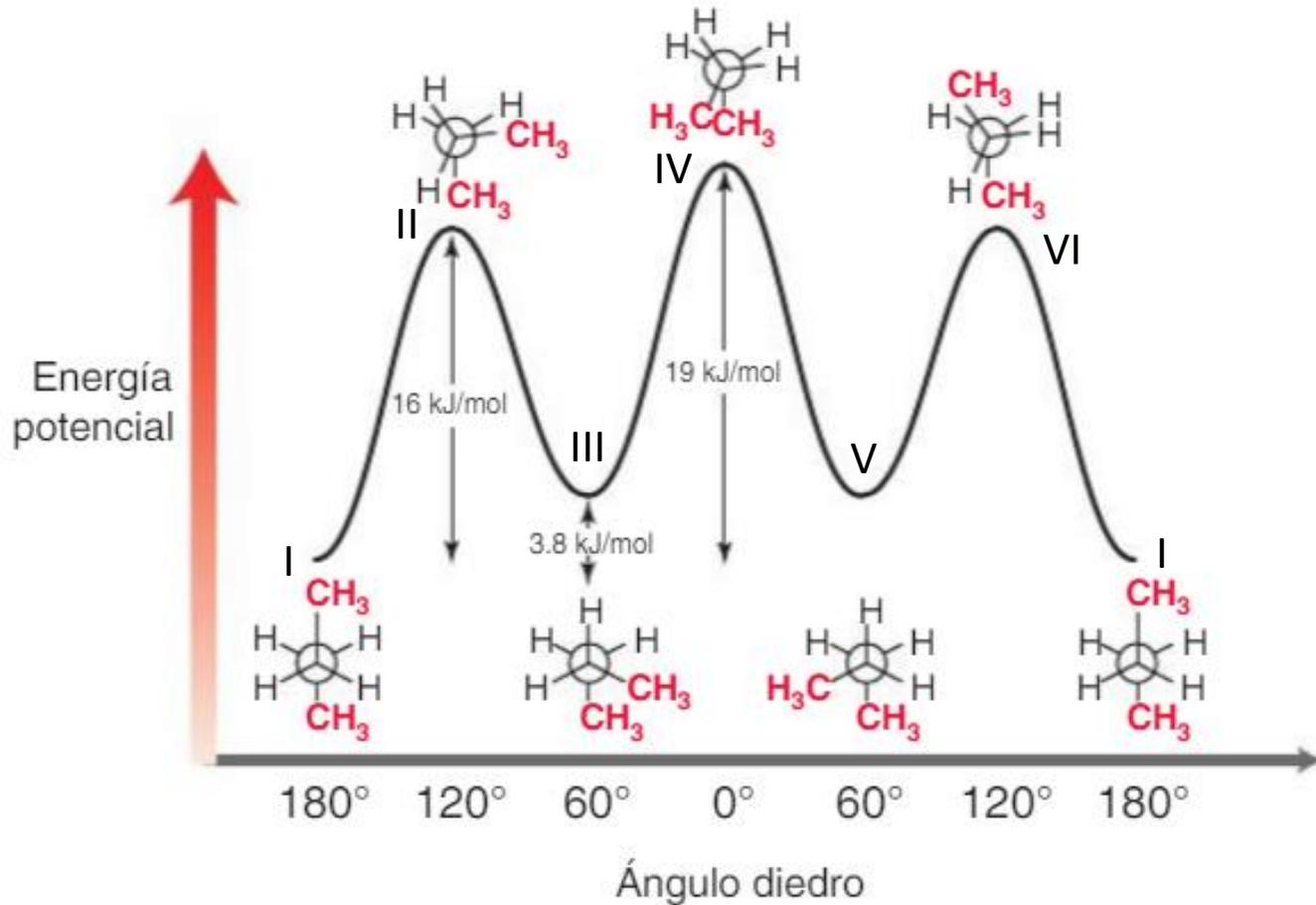
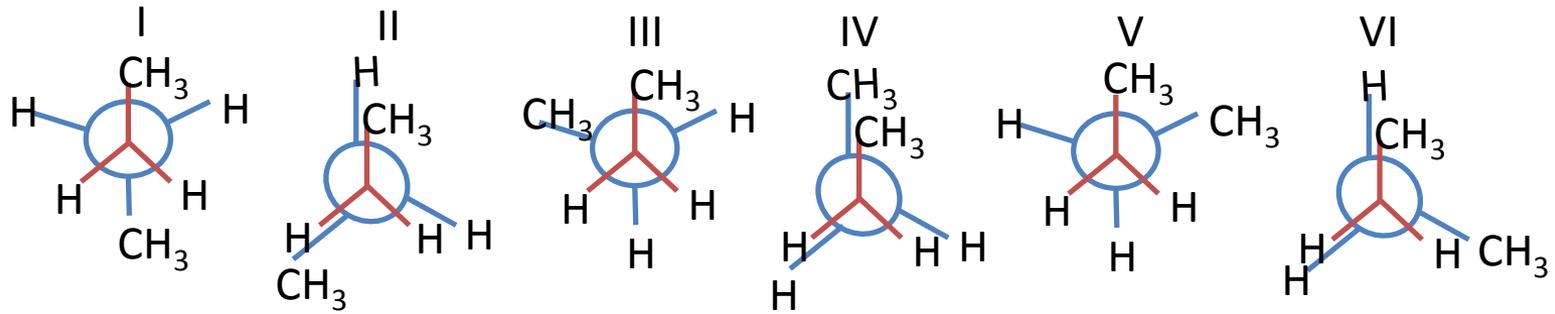
En función del cual sean los sustituyentes (R_1-R_6) algunas de estas conformaciones se van a ver favorecidas sobre el resto.

RECUERDA: la molécula será más estable cuando los sustituyentes estén más alejados

Alternadas son siempre **más estable** que las **eclipsadas** ya que la distancia R-R es menor en eclipsada que en alternada

El tamaño de los sustituyentes me permite identificar que conformero será más estable

4.2 Conformaciones en los alcanos



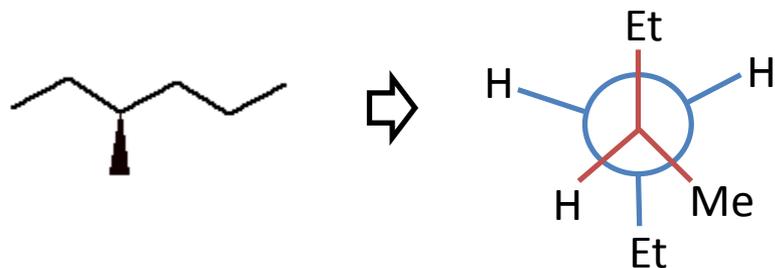
4.2 Conformaciones en los alcanos



El butano se encontrará en todas sus conformaciones, pero el conformero I será predominante sobre el resto, del mismo modo el IV será el que será accesible durante un % inferior de tiempo.

Para cualquier compuesto podemos predecir de forma cualitativa que conformero será predominante estudiando el giro sobre todos sus enlaces y conociendo el tamaño de los sustituyentes.

Estudias los diferentes conformeros entorno al enlace C_3-C_4 de la siguiente molécula:

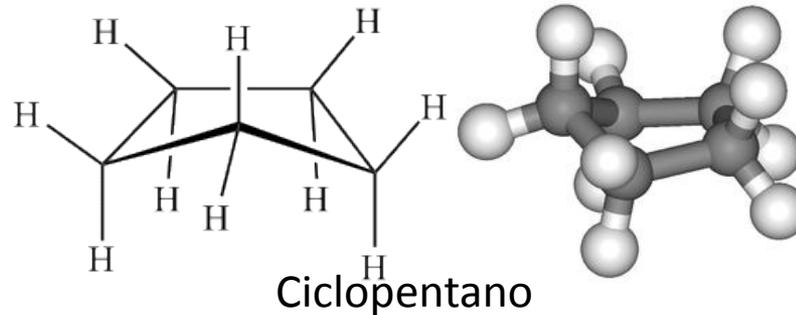
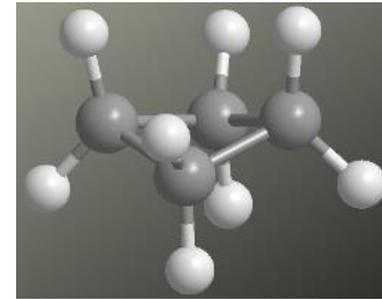
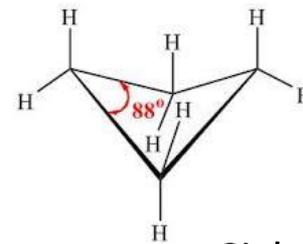
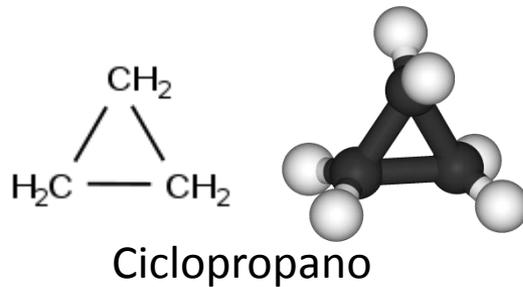


4.3 Cicloalcanos



Bastante más importantes en Q.O. son los alcanos cíclicos.

$C_3 - C_5$ Son ciclos tensionados por los enlaces tetraédricos que deben adoptar los carbonos



Ciclopropano

Ciclobutano

Ciclopentano

- estable

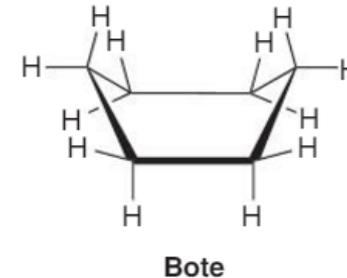
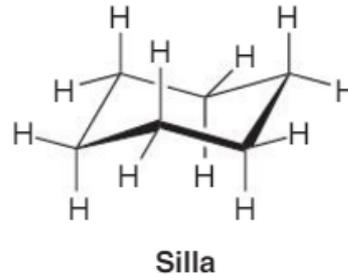
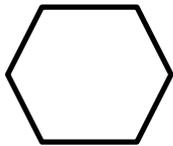
+ estable

4.3 Cicloalcanos

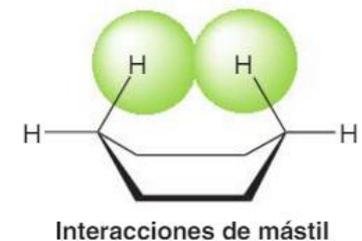


El ciclohexano es una de las estructuras naturales más importantes puesto que es la estructura que presentan la mayoría de los azúcares naturales

El ciclohexano (C_6H_{12}) está mucho más liberado de tensión torsional lo que le permite adoptar diferentes conformémeros



Entre estas dos conformaciones la de silla es más estable, ya que la de bote genera una interacción que denominamos interacción de mástil



Para el paso desde silla a bote, la molécula pasa por otras conformaciones de diferente estabilidad: bote retorcido y media silla.

4.3 Cicloalcanos

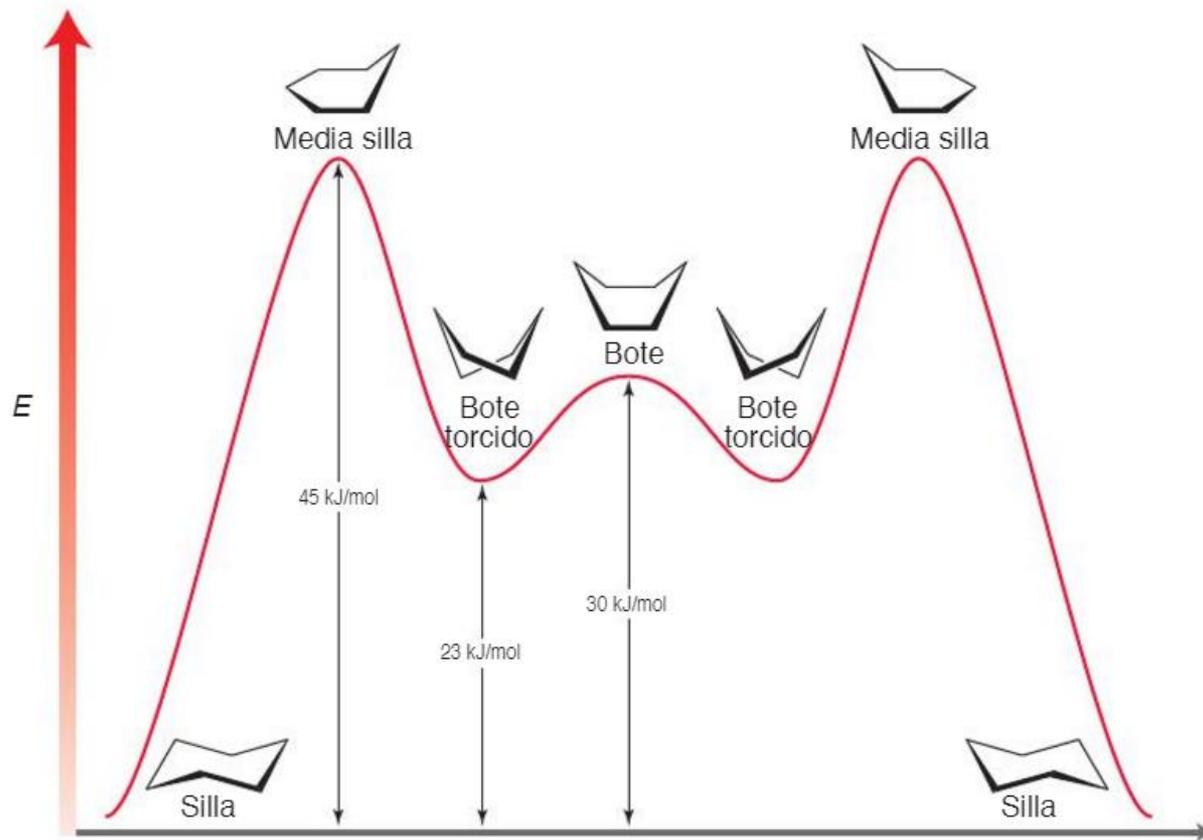


Diagrama de energía que muestra el análisis conformacional del ciclohexano

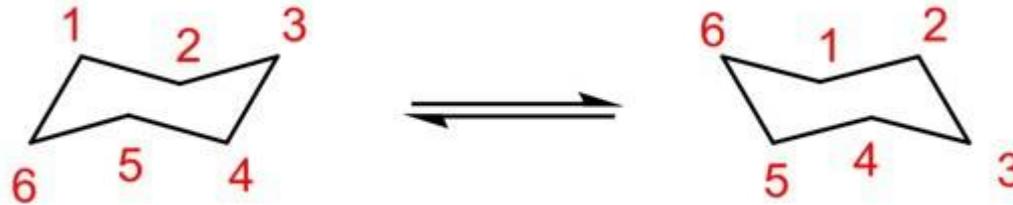
Las conformaciones silla son mucho más estables que el resto de conformaciones

El ciclohexano pasa la mayoría del tiempo en conformación de silla

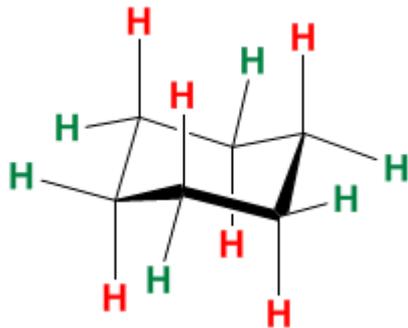
4.3 Cicloalcanos



En la práctica lo que vamos a observar es un equilibrio entre las dos formas silla



Donde cada uno de los carbonos está unidos a 2 hidrógenos



En las conformaciones silla podemos diferenciar 2 tipos de hidrógeno

Hidrógeno ecuatorial

Hidrógeno axial

Estas 2 posiciones en la silla son diferentemente estables, ya que los hidrógenos axiales interaccionan más entre ellos generando posiciones más inestables

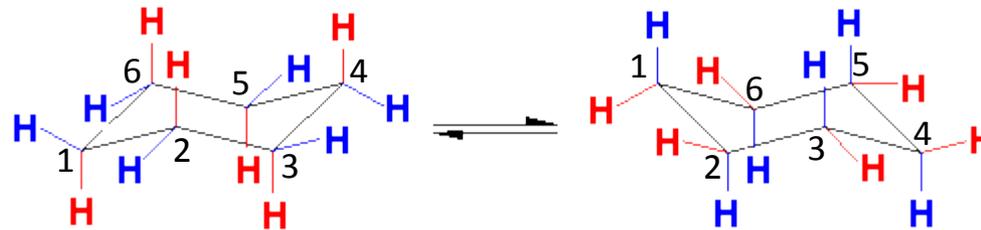
Ecuatorial más estable que axial →

Las posiciones axiales están más cerca generando impedimento estérico

4.3 Cicloalcanos



Cuando intercambiamos entre las dos posibles conformaciones de silla las posiciones ecuatoriales pasan a ser posiciones axiales y viceversa



Cuando tenemos un sustituyente en ecuatorial es mucho más estable que en axial



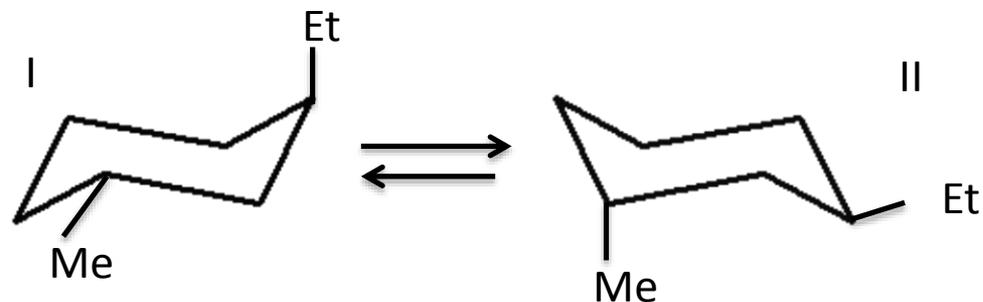
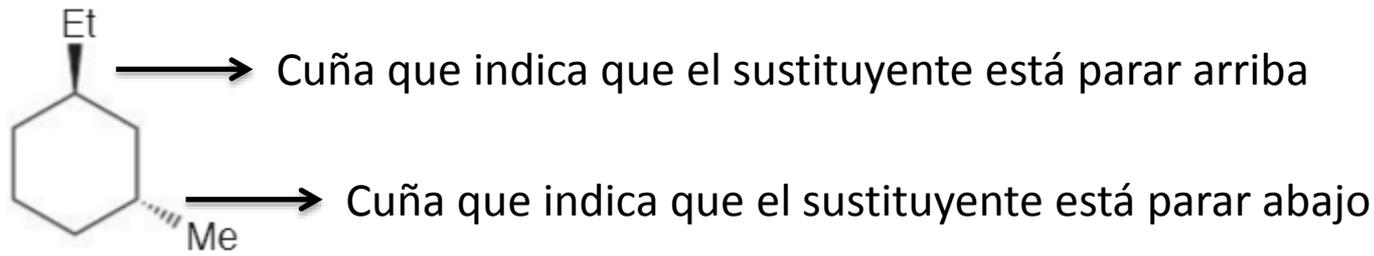
Cuanto más volumen ocupe el sustituyente mayor será la diferencia de estabilidad

En estos casos una de las conformaciones silla es preferente sobre la otra

4.3 Cicloalcanos



Cuando tenemos más de un sustituyente hay que identificar la posición de cada uno de ellos



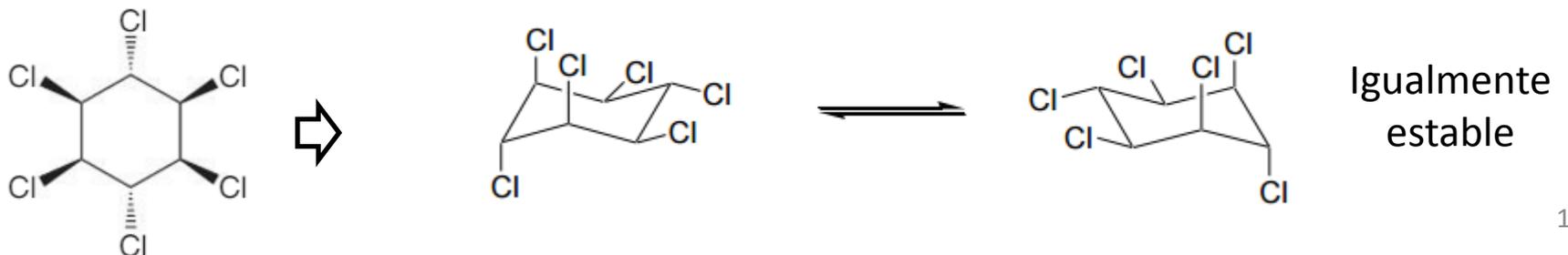
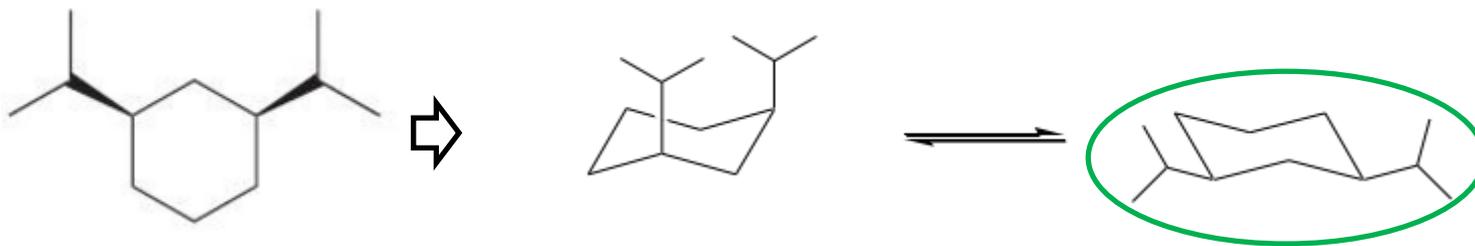
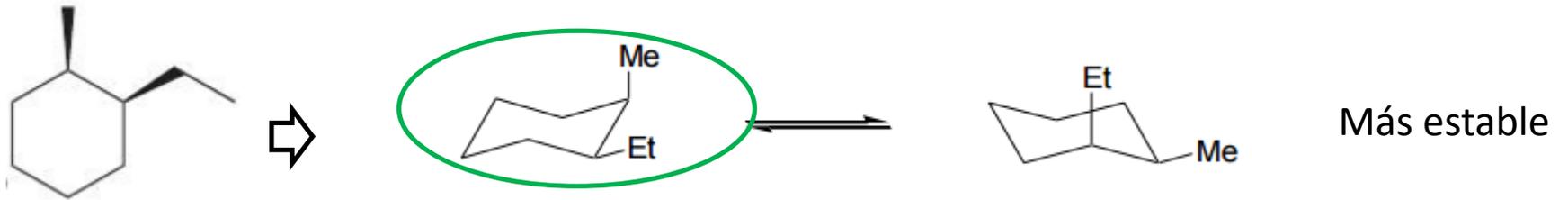
Equilibrio entre las dos sillas con los sustituyentes en posiciones cambiantes

Como en la conformación II el Etilo (más voluminoso) ocupa posición ecuatorial, la conformación II más estable que la conformación I

4.3 Cicloalcanos



Representa en forma de silla las siguientes moléculas indicando cual de los conformeros es más estable



4.4 Isomería Óptica



La **imagen especular** de un objeto, o de una molécula, se corresponde con la imagen que observaríamos de ese objeto al verla reflejada en un espejo

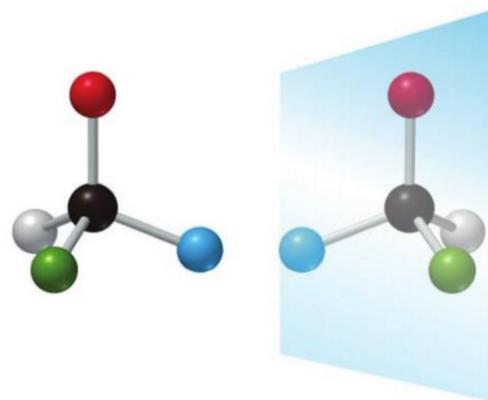
En ocasiones la imagen especular es superponible sobre el objeto y en ocasiones no lo es



superponible



No superponible



No superponible

Cualquier átomo de Carbono en disposición tetraédrica que tenga 4 sustituyentes diferentes será un **centro quiral** generando una imagen especular no superponible

Una estructura que presenta un centro quiral tendrá siempre dos moléculas, con las mismas propiedades físicas pero diferentes propiedades ópticas, asociadas a esa estructura

4.4 Isomería Óptica



Las dos representaciones posibles de una molécula con un centro quiral se conocen como par de enantiómeros



Estos son un par de enantiómeros

Etil-1-cloropropil éter

Para diferenciar estas 2 moléculas que son distintas a pesar de tener el mismo nombre utilizamos el sistema Cahn-Ingold-Prelog

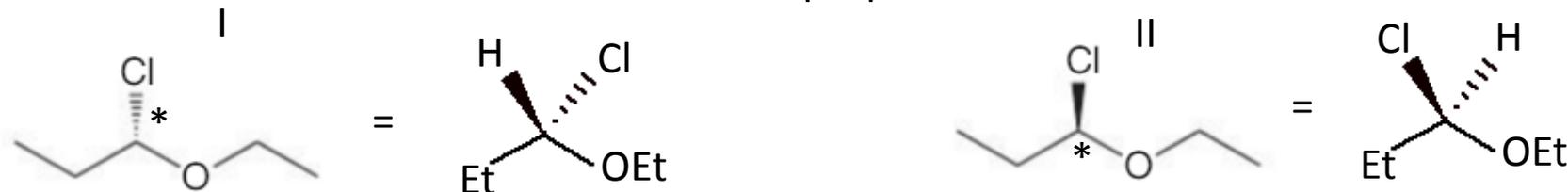
1. Asignar prioridades a los 4 grupos unidos al centro quiral
2. Si es necesario hacer girar la molécula para que el grupo de menos prioridad quede en la parte de atrás, cuña discontinua.
3. Determinar si la secuencia es horaria o antihoraria

Siguiendo estos 3 pasos podemos definir cualquier centro quiral

4.4 Isomería Óptica



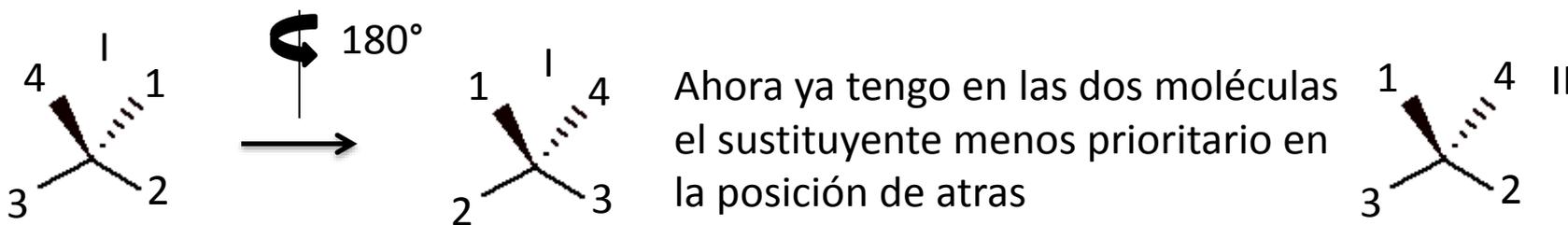
Etil-1-cloropropil éter



El carbono* tiene 4 sustituyentes: Etil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), Etoxi ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), Cloro ($-\text{Cl}$) e Hidrógeno ($-\text{H}$)

Para asignar prioridades tenemos que fijarnos en el primer átomo unido al carbono quiral y ordenamos en función del peso molecular a mayor peso molecular más prioritario

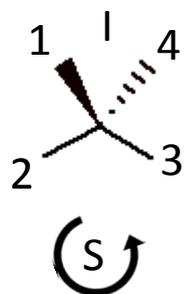
Si ordenamos: 1º Cloro, 2º Etoxi, 3º Etil, 4º Hidrógeno



4.4 Isomería Óptica

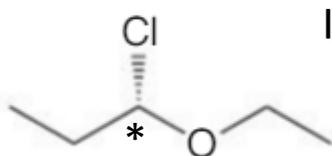
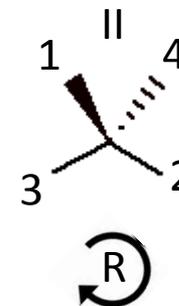


Ahora observo si el orden 1,2 y 3 va en sentido horario o antihorario

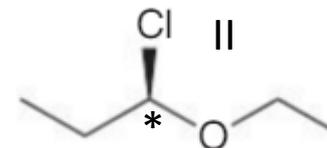


Giro anti horario
centro (S)

Giro horario
centro (R)



(S) Etil-1-cloropropil éter



(R) Etil-1-cloropropil éter

Tengo que hacer estos pasos para saber si el centro quiral es de tipo R o de tipo S

4.4 Isomería Óptica



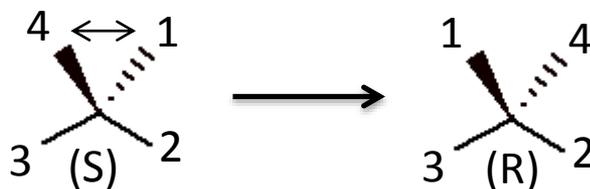
Para asignar prioridad de los sustituyentes:

En caso de que los átomos contiguos al carbono sean el mismo, comprobaremos los átomos unidos al siguiente carbono para decidir la prioridad.

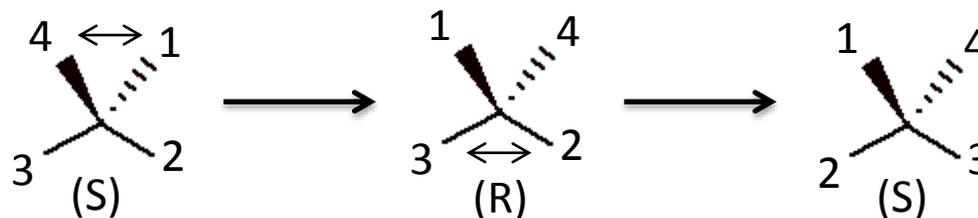
Un enlace doble se cuenta como dos enlaces al mismo carbono

Para rotar la molécula:

Si en vez de girar toda la molécula intercambio sólo 2 sustituyentes entre ellos, el centro quiral cambia de configuración



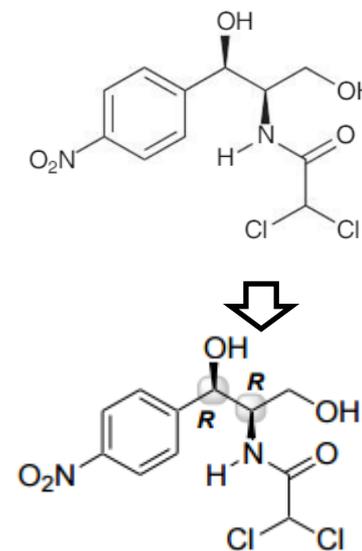
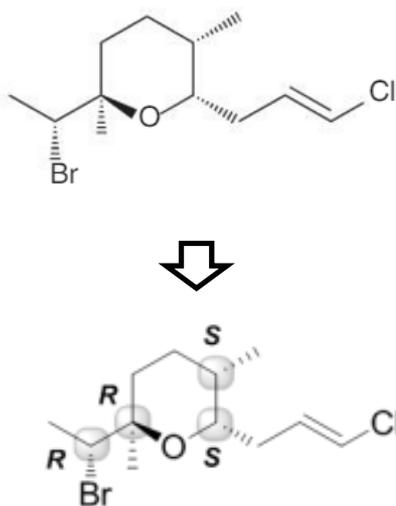
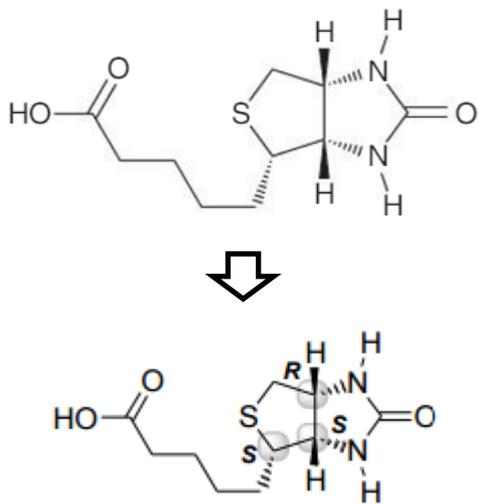
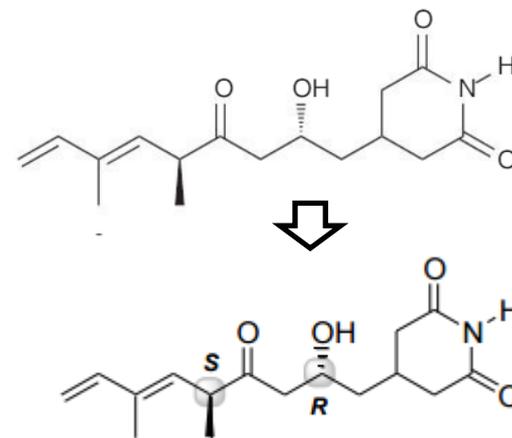
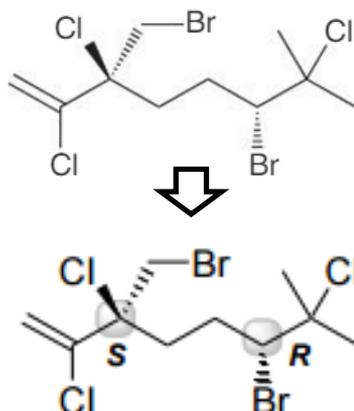
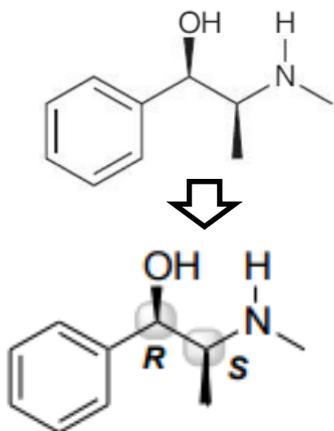
Si hago 2 intercambios por separado, el centro quiral se mantiene



4.4 Isomería Óptica



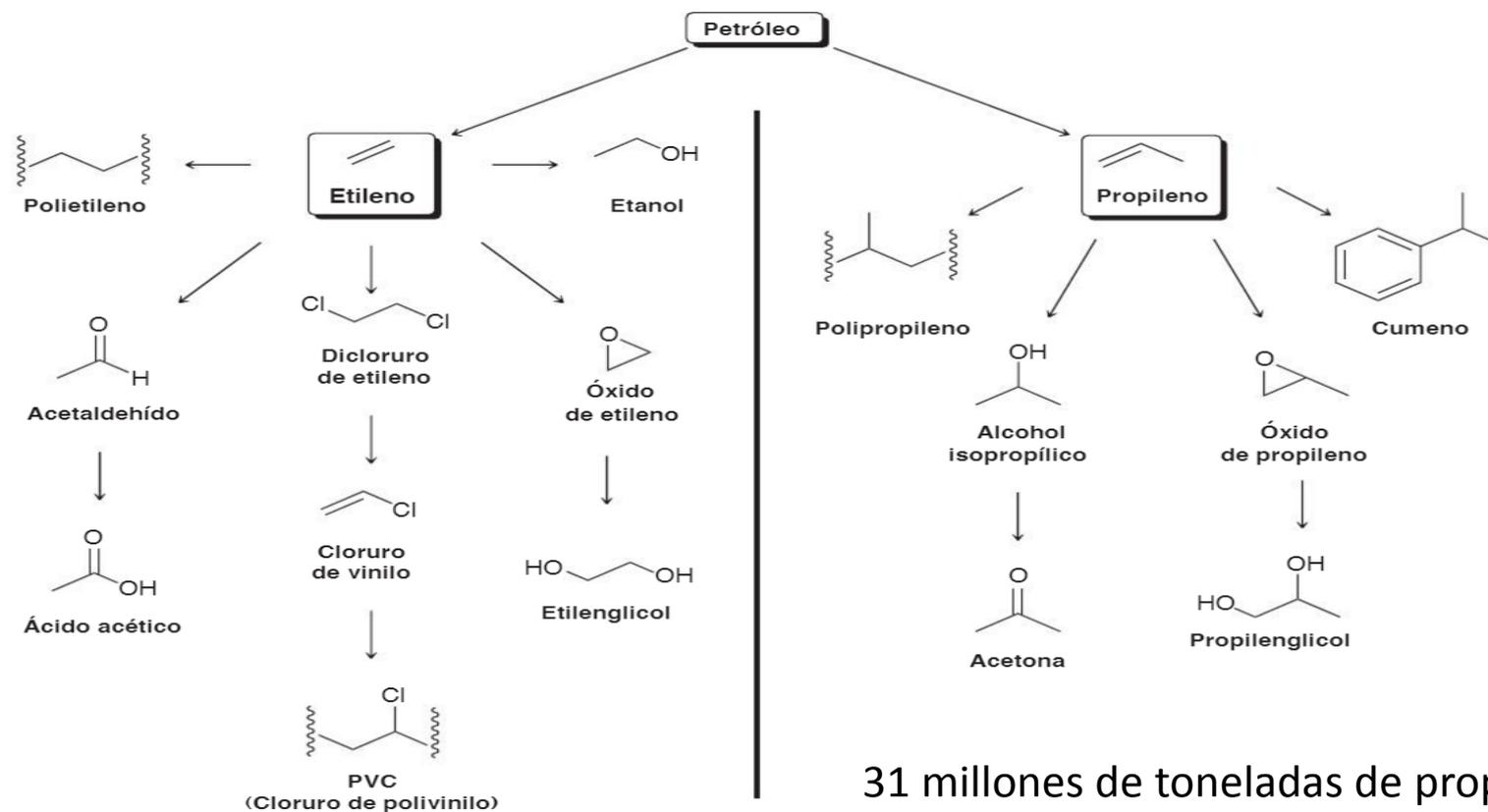
Identifica los centros quirales de las siguientes moléculas y señala su configuración



4.5 Isomería cis-trans en alquenos



Los alquenos son un tipo de compuesto muy abundante en la naturaleza y también en la industria, el doble enlace supone la existencia de un centro Nu^- y dos centros E^+ lo que aporta a los alquenos una gran versatilidad en cuanto a su reactividad.



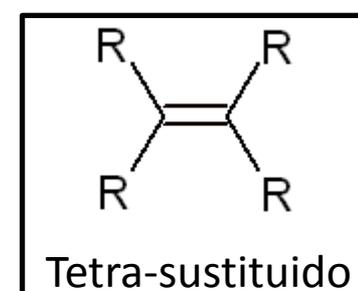
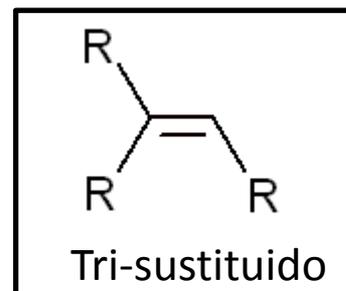
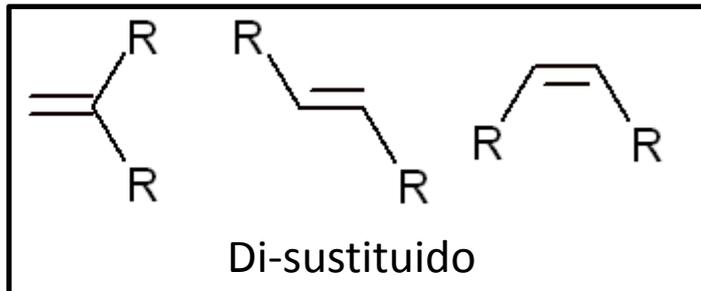
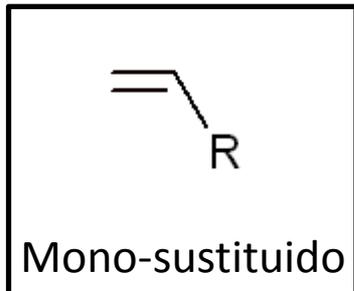
31 millones de toneladas de propileno

90 millones de toneladas de etileno al año

4.5 Isomería cis-trans en alquenos

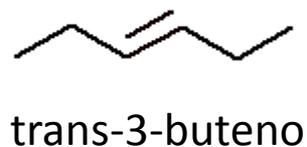
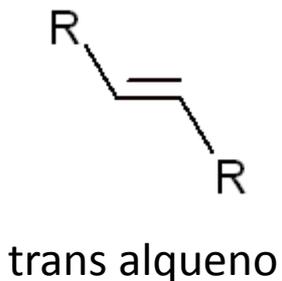


Podemos considerar 4 tipos de dobles enlaces

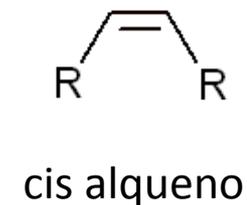
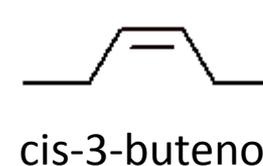


Cuanto más ramificada es la cadena mejor va a estabilizar la densidad electrónica que hay sobre el doble enlace

Un doble enlace disustituido (en los dos carbonos diferentes) me da lugar dos isómeros



A Tª ambiente no existe rotación libre del doble enlace



4.5 Isomería cis-trans en alquenos



Cualquier doble enlace en principio se podría encontrar en su forma cis o trans aunque existen algunas excepciones como los ciclos de menos de 8 eslabones que por tensión de anillo sólo permiten la posibilidad del enlace cis



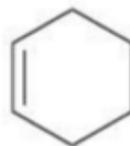
ciclopropeno



ciclobuteno



ciclopenteno



Ciclohexeno



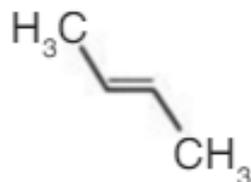
trans-cicloocteno



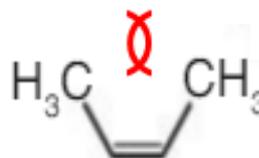
cis-cicloocteno

De forma general, para un mismo sustituyentes, es más estable la forma trans que la forma cis puesto que genera menor tensión estérica

+ estable



trans butano



cis butano

- estable

Cuanto mayor volumen ocupen los sustituyentes mayor será la diferencia de estabilidad

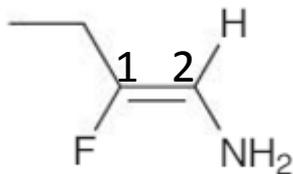
4.5 Isomería cis-trans en alquenos



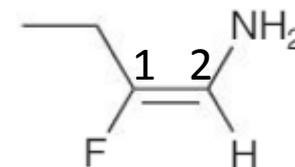
Para poder identificar también los otros tipos de alquenos, di, tri y tetra sustituidos utilizaremos la nomenclatura (E) y (Z).

Identificamos para cada carbono del doble enlace (posición vinílica) que sustituyente es el principal y cual es el secundario, comparamos la posición de los grupos principales, si se encuentran al mismo lado del doble enlace isómero Z (sería como el cis), si se encuentran de lados distintos isómero E (sería como el trans)

Para identificar que sustituyente es prioritario comparamos los pesos moleculares de los átomos involucrados, del mismo modo que hacemos para identificar el grupo prioritario para definir un centro quiral



Para el Carbono 1 comparamos Fluor y etilo
Para el Carbono 2 comparamos NH₂ e H



Z-1 amino-2-fluor-1 buteno

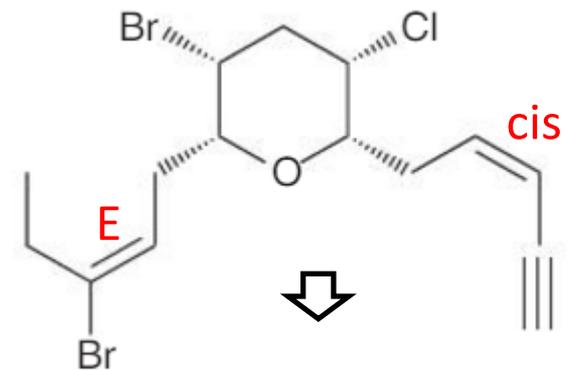
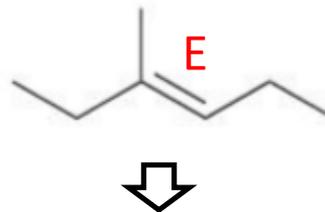
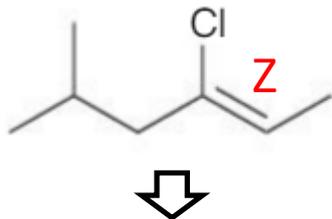
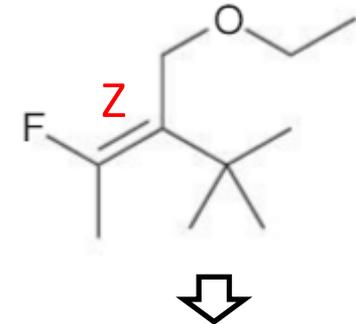
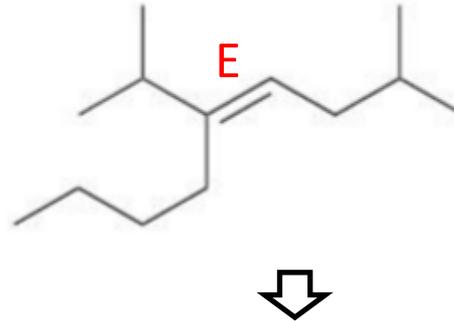
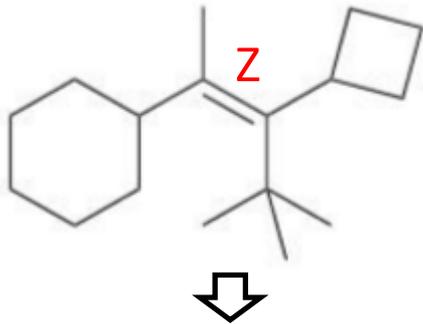
E-1 amino-2-fluor-1 buteno

Como el Fluor y en NH₂ son los prioritarios, si están del mismo lado isómero Z, si están de distinto lado, isómero E

4.5 Isomería cis-trans en alquenos



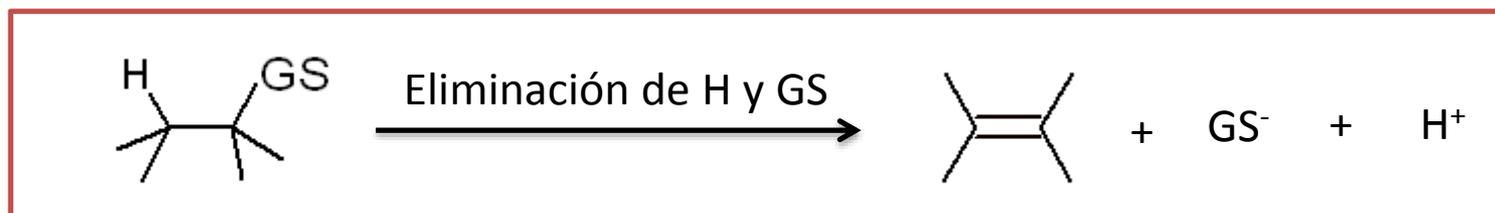
Asigna la configuración de cada uno de los siguientes dobles enlaces



4.6 Reacciones de eliminación



Las reacciones de eliminación son la principal vía de síntesis de dobles enlaces



Toda reacción de eliminación consisten al menos de una transferencia de protón (t.p.) + pérdida del grupo saliente (p.g.s.)



En función del orden en que se den estos dos pasos nos encontramos ante dos tipos de reacción de eliminación.

4.6 Reacciones de eliminación



Caso 1: Los dos pasos de reacción la t.p. y la p.g.s. se dan en un 'proceso concertado' al mismo tiempo. No se forman intermediarios entre estos dos pasos de la reacción. (**E₂**)

La reacción tiene un único paso limitante que depende tanto del sustrato como del reactivo

Eliminación bimolecular

Caso 2: La reacción se da en un 'proceso por pasos', primero se da la p.g.s. y posteriormente se da t.p. Se forman un intermediario entre ambos pasos. (**E₁**)

La reacción tiene 2 posibles pasos limitantes, uno depende del sustrato y otro depende del reactivo

Eliminación unimolecular

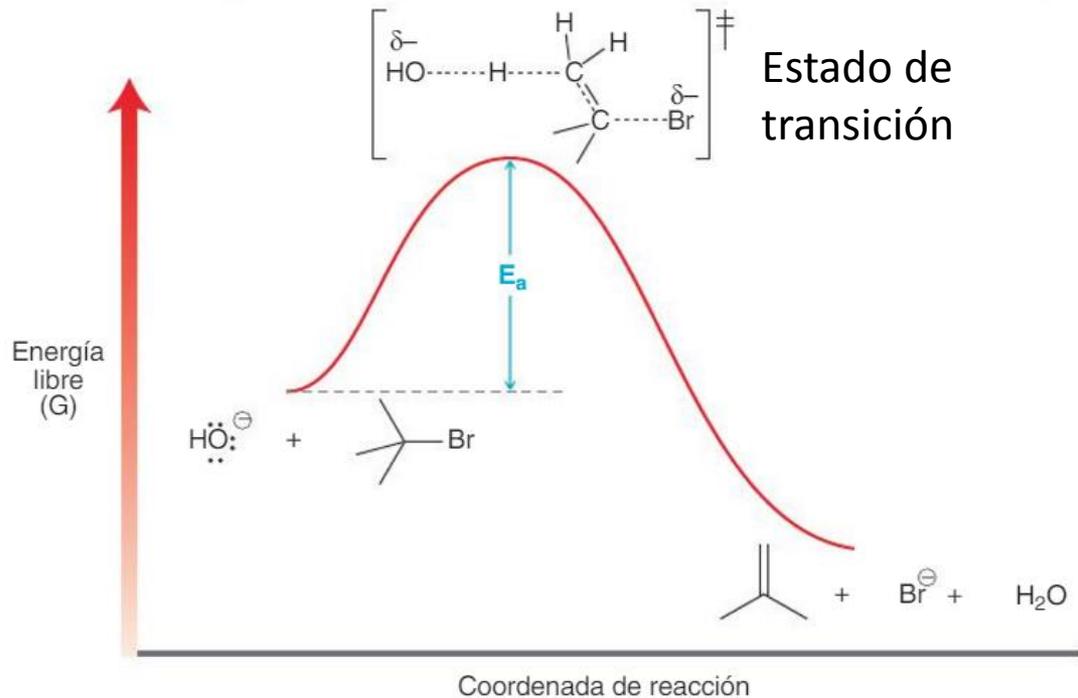
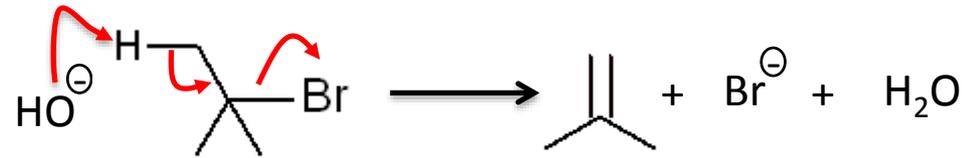
No existe la posibilidad de que se de primero la t.p. y despues la p.g.s. puesto que el sustrato no soportaría 5 enlaces



4.6 Reacciones de eliminación



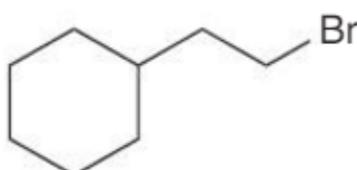
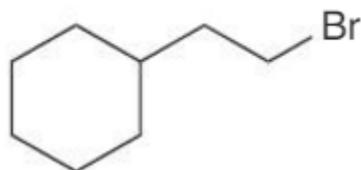
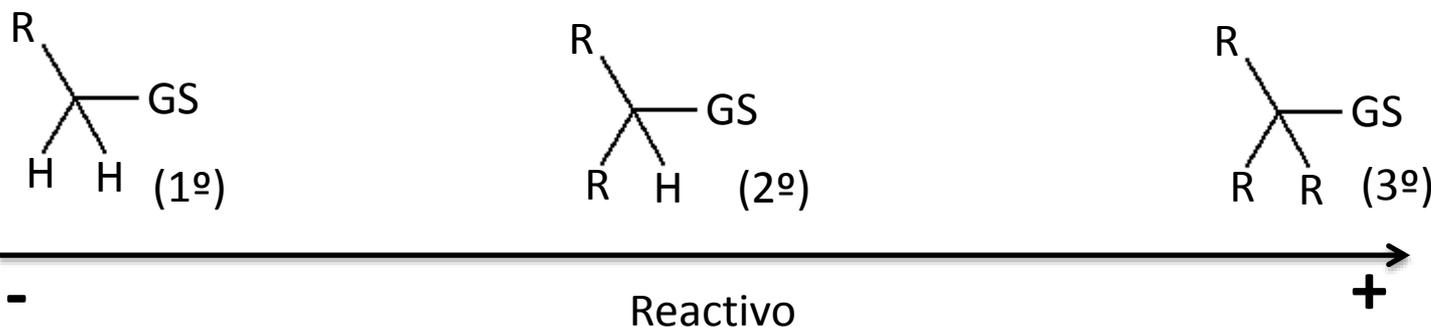
E_2 Proceso concertado





Efecto del sustrato en la E₂:

Cuanto más sustituido este el carbono que soporta el grupo saliente más reactivo será puesto que el doble enlace que se forma esta más sustituido y por tanto es más estable

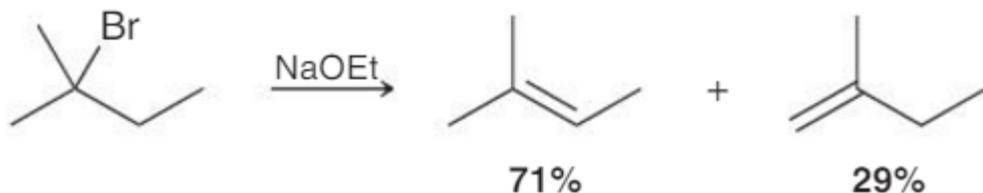




Regioselectividad de la E₂:

En muchas ocasiones la eliminación puede tener más de un producto posible, ya que en posición β con respecto al GS hay varios protones, normalmente algunos de estos productos están favorecidos sobre el resto.

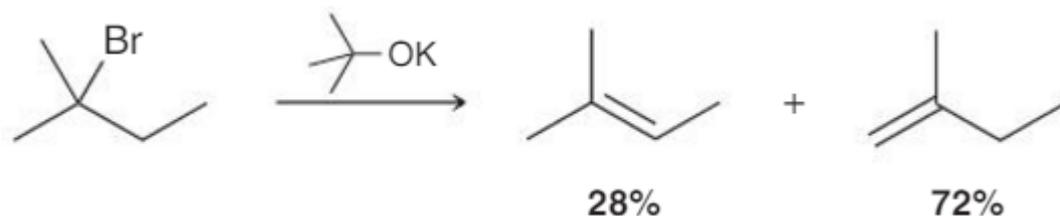
La eliminación es una reacción regioselectiva porque en función del reactivo y de la base tendremos un producto u otro



Con una base poco Voluminosa es mayoritario el producto Zaitsev

mas sustituido (Zaitsev)

menos sustituido (Hofmann)



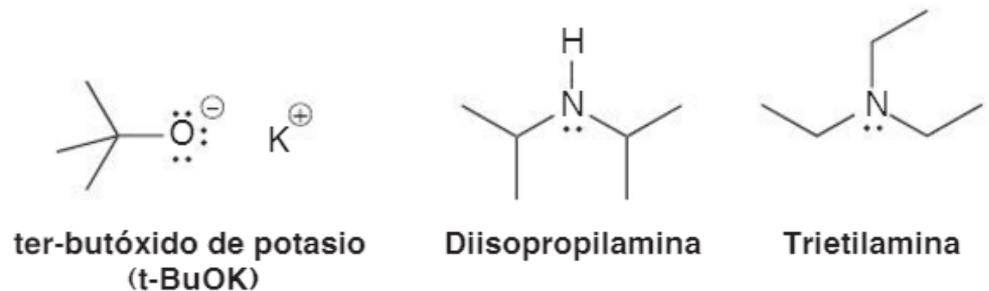
Con una base muy Voluminosa es mayoritario el producto Hofmann



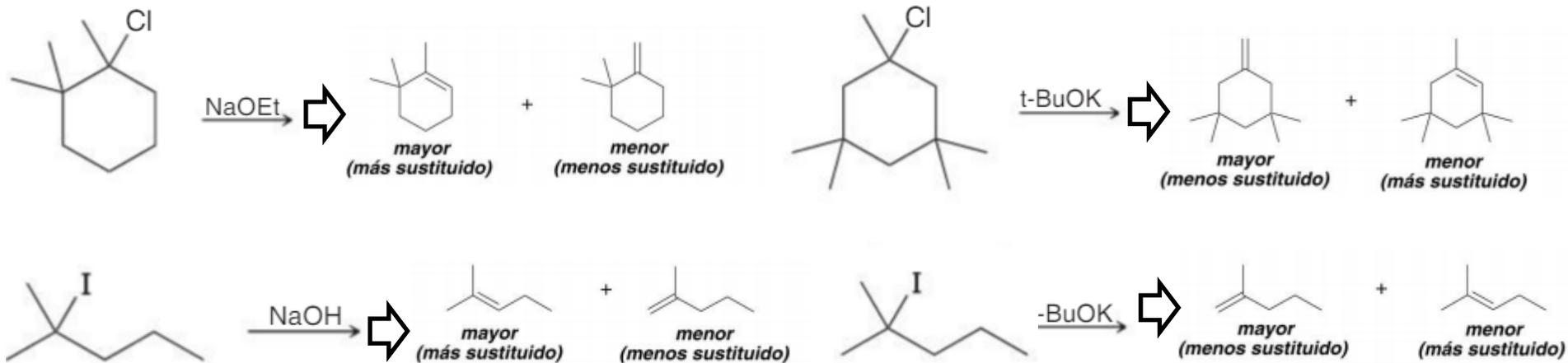
Regioselectividad de la E₂:

Esta regioselectividad se debe a que en principio por estabilidad la reacción tiende a formar doble enlace más sustituido, sin embargo si la base es muy grande debido al impedimento estérico accede mejor a un protón más accesible

Bases de gran volumen utilizadas más frecuentemente



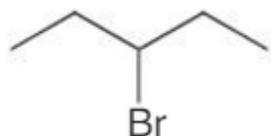
Identifique los productos mayoritarios y minoritarios de las siguientes reacciones





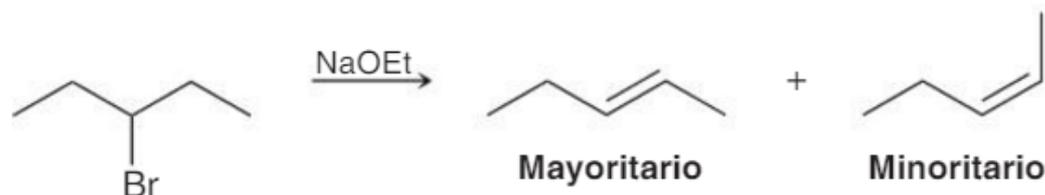
Estereoselectividad de la E₂:

Además de predecir que doble enlace se forma, debemos saber si algún esteroisomero (Z o E) está favorecido



Para este compuesto no hay problema de regioselectividad pero si la hay de estereoselectividad

Al tratarlo con una base se produce de forma mayoritaria el doble enlace más estable, el doble enlace trans o E

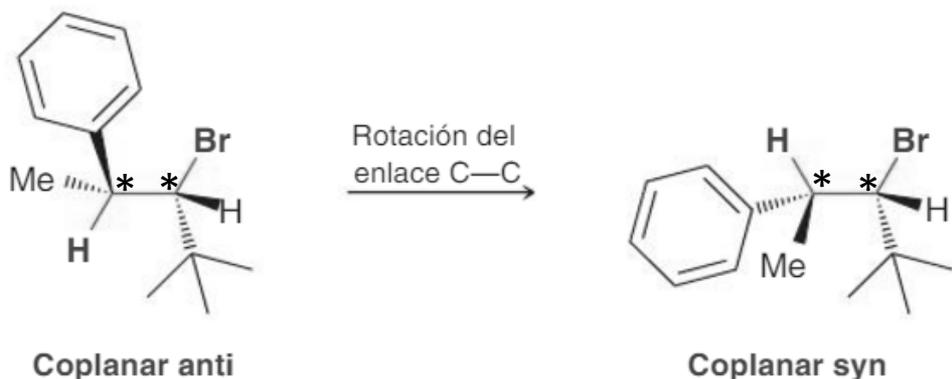


Se dice que estamos ante una reacción estereoselectiva ya que se forma uno de los productos de forma mayoritaria



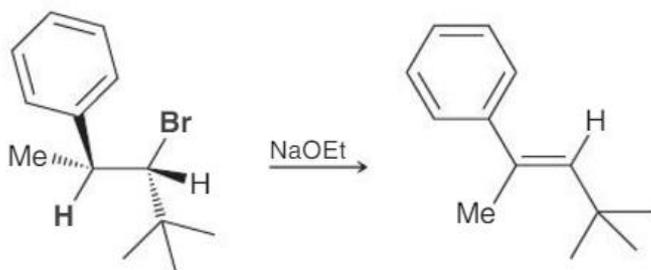
Estereoespecificidad de la E₂:

Si partimos de compuestos con centros quirales tanto en el carbono que soporta al GS como en el carbono que soporta al H obtenemos como producto un único esteroisómero



En estas dos conformaciones el H y el GS (Br) están en el mismo plano

Para que se de la E₂ hace falta que se de un estado de transición determinado ese estado de transición hace que el GS y el H se tengan que encontrar en **conformación anti**



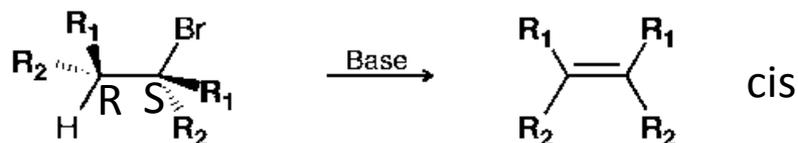
En este caso obtengo específicamente el producto trans sin obtener nada de cis

4.6 Reacciones de eliminación

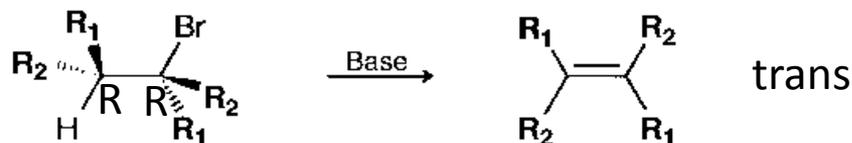


Estereoespecificidad de la E₂:

Dependiendo de la estereoisomería del sustrato obtendré un esteroisómero determinado



Si R₁ es prioritario sobre R₂



Tendremos que estudiar los confórmeros para saber cual es el producto que se forma

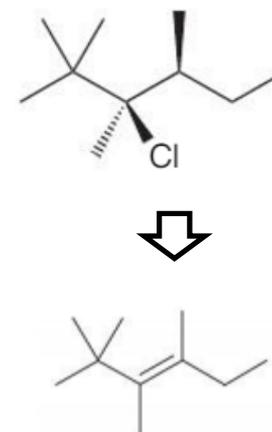
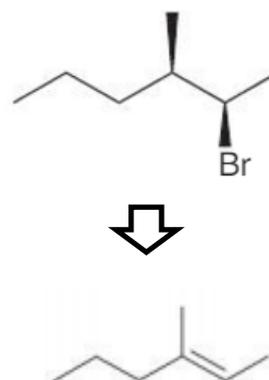
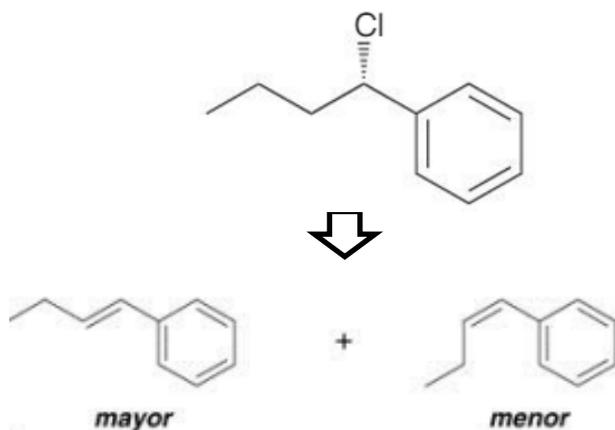
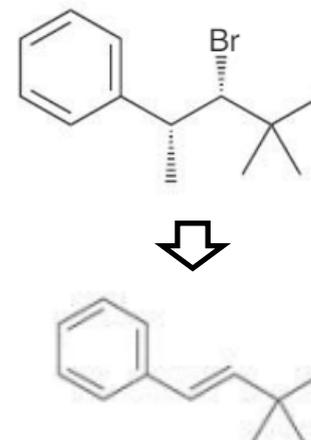
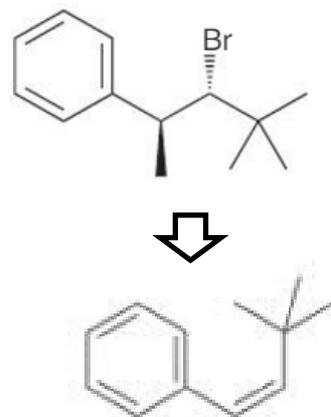
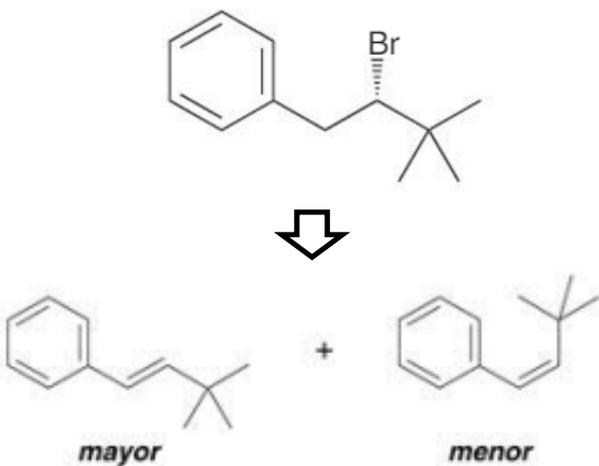
También podemos representarlo mediante Newman para verlo más claro



4.6 Reacciones de eliminación



Que productos se forman tras una E₂ si tratamos los siguientes sustratos con base fuerte

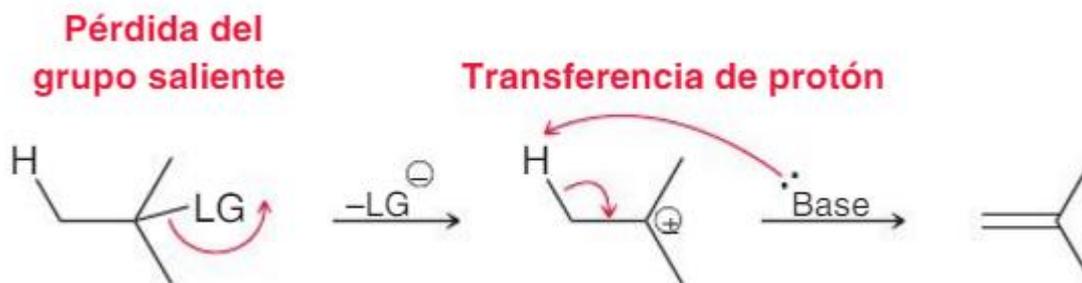


4.6 Reacciones de eliminación



E_1 Proceso por etapas

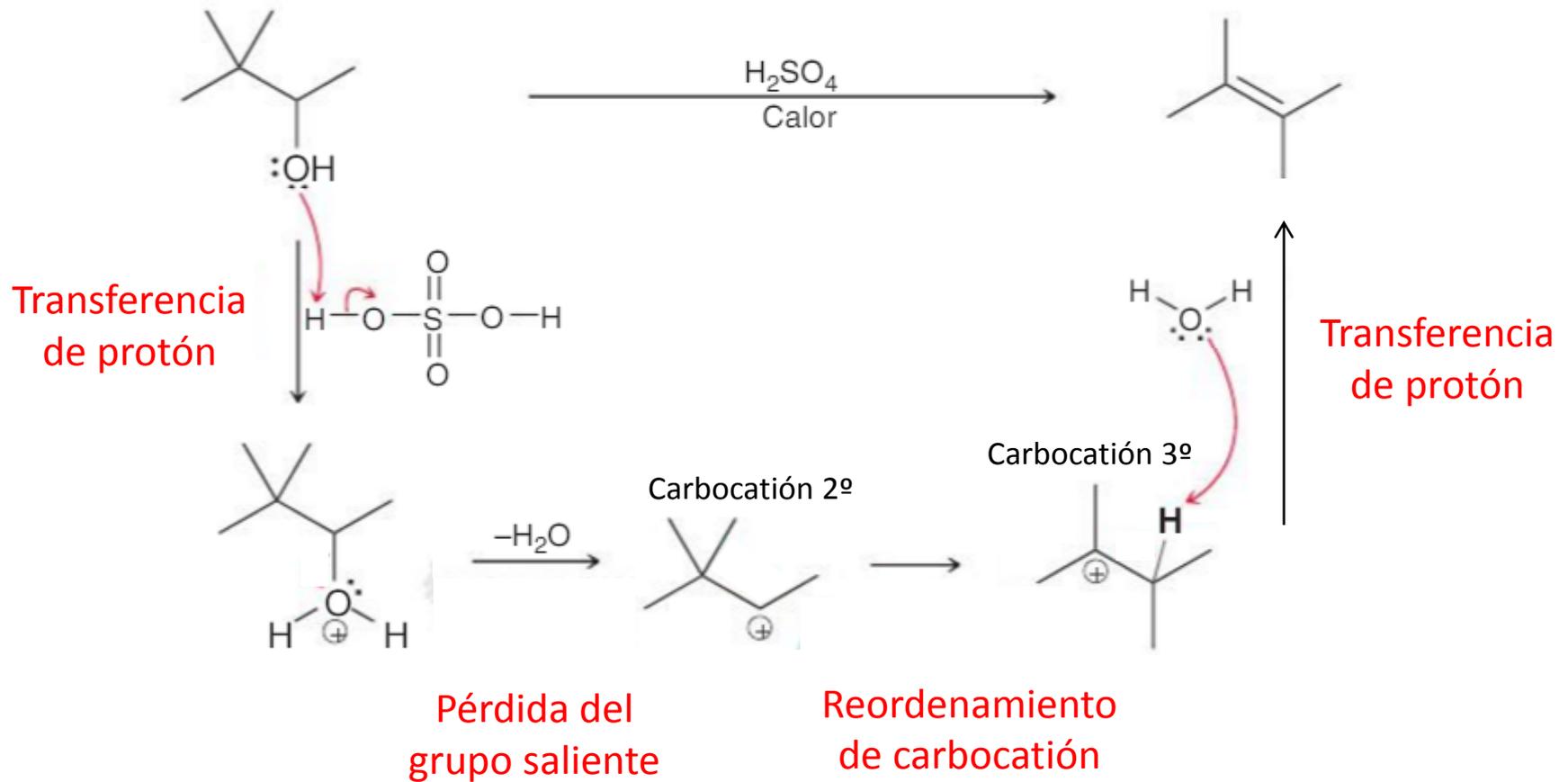
En un proceso E_1 por lo menos tiene que haber 2 etapas: p.g.s + t.p.



En ocasiones encontraremos procesos E_1 donde además de los 2 pasos mencionados podemos encontrar:

- Transferencia de protón (t.p) antes de la pérdida del grupo saliente. (en caso de que el G.S. sea un OH, mal grupo saliente, un ácido aportará el protón para que sea mejor G.S.)
- reordenamiento de cationes (r.c.) entre los 2 pasos principales. (al formarse un carbocatión este se puede reordenar para obtenerse el carbocatión más estable)

4.6 Reacciones de eliminación

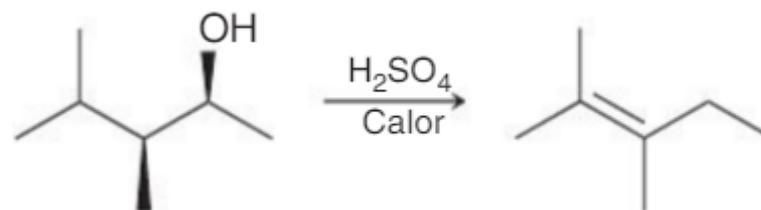
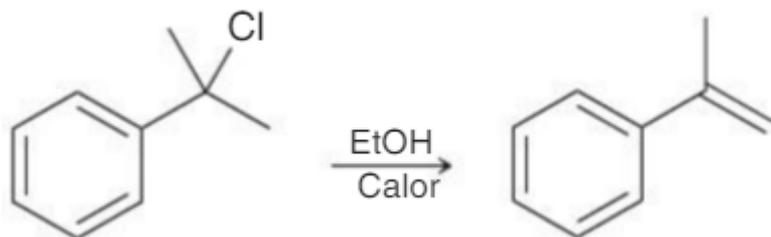
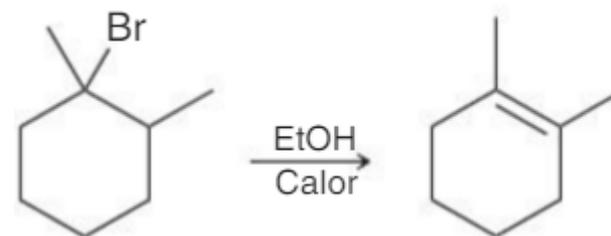
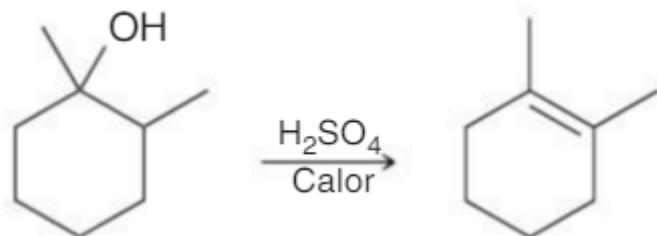


Mecanismo de E_1 m3s completo posible

4.6 Reacciones de eliminación



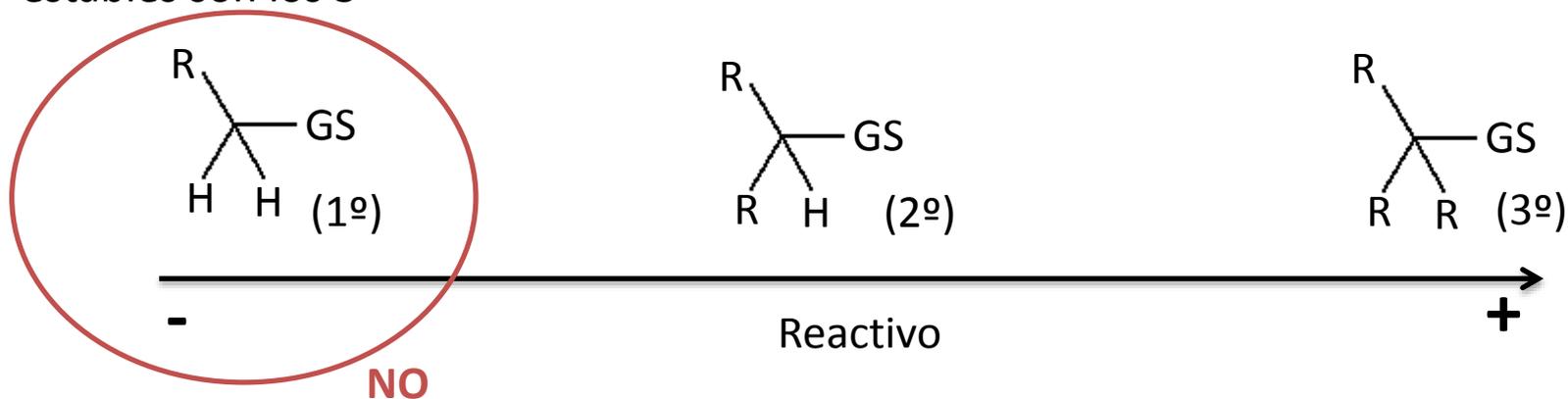
Dibuje el mecanismo de las siguientes reacciones E₁





Efecto del sustrato en la E_1 :

Cuanto más sustituido este el carbono que soporta el grupo saliente más reactivo será puesto que para una E_1 se tiene que formar un carbocatión y los carbocationes más estables son los 3°

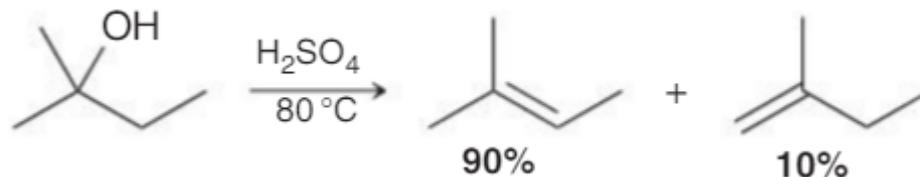


Por lo general los sustratos primarios no son reactivos frente a una E_1



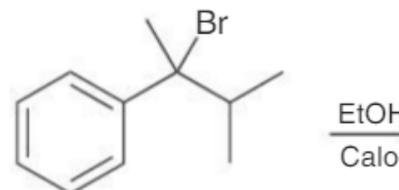
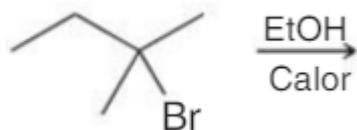
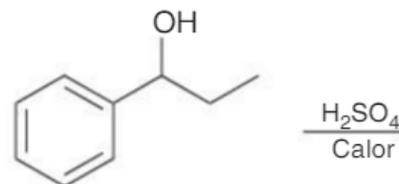
Regioselectividad de la E₁:

Existe regioselectividad también con los procesos E₁, ya que de forma mayoritaria se forma el producto Zaitsev, más sustituido.



En este caso no influye el volumen de la base, aunque utilice bases de alto impedimento estérico, obtengo mayoritariamente el producto Zaitsev

Identifique los productos mayoritario y minoritario de cada una de las siguientes E₁

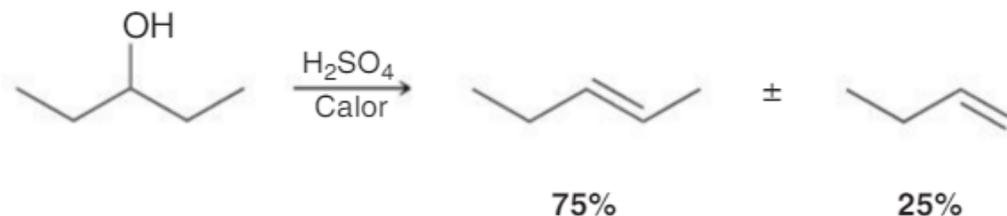


4.6 Reacciones de eliminación

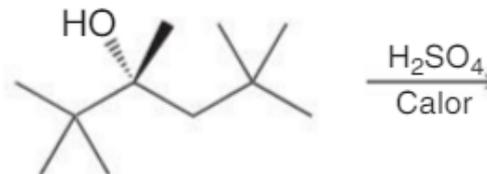
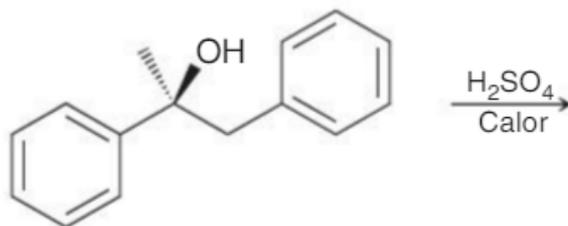


Estereoselectividad de la E₁:

La reacción no es estereoespecífica, ya que no se tiene que dar en posición anti, sin embargo si que es estereoselectiva ya que se forma de forma mayoritaria el isómero trans



Identifique los productos mayoritario y minoritario de cada una de las siguientes E₁



4.7 Reacciones de adición en alquenos



Las reacciones de adición en alquenos, son las reacciones más comunes que dan los alquenos y suponen la adición de dos grupos a un doble enlace

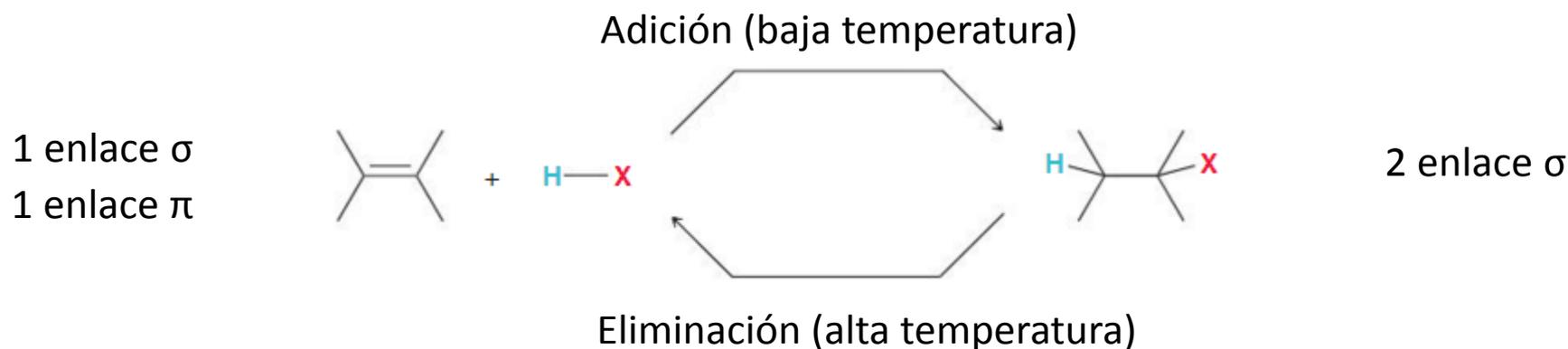
TIPO DE REACCIÓN DE ADICIÓN	NOMBRE
<p>Adición de H y X</p>	Hidrohalogenación (X = Cl, Br o I)
<p>Adición de H y OH</p>	Hidratación
<p>Adición de H y H</p>	Hidrogenación
<p>Adición de X y X</p>	Halogenación (X = Cl o Br)
<p>Adición de OH y X</p>	Formación de halohidrina (X = Cl, Br o I)
<p>Adición de OH y OH</p>	Dihidroxilación

4.7 Reacciones de adición en alquenos



La adición a alquenos tiene una gran versatilidad, y por tanto es muy utilizada en síntesis

La reacción de adición es la inversa de la reacción de eliminación



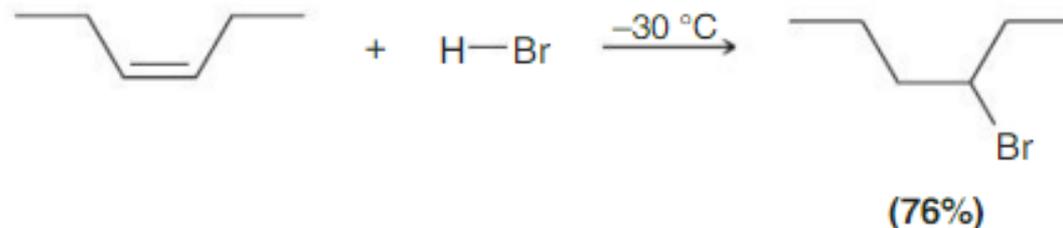
En muchos casos la adición a alquenos la realizaremos a temperaturas muy bajas, incluso por debajo de la temperatura ambiente, para así poder obtener el mayor rendimiento posible

4.7 Reacciones de adición en alquenos



Hidrohalogenación (HCl, HBr, HI)

Añadimos Hidrógeno y un halógeno a ambos lados del doble enlace



Cuando el alqueno es simétrico no hay ningún tipo de regioselectividad

Regioselectividad

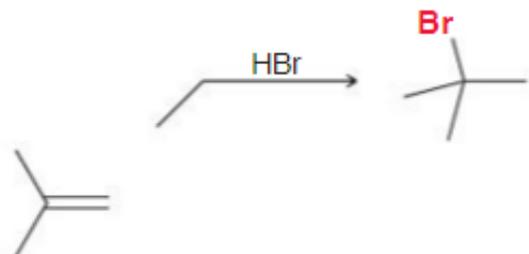
Con sustrato no simétrico, 2 posibles productos, producto Markovnikov (el halógeno ataca al carbono más sustituido) y producto anti-markovnikov (el halógeno ataca al carbono menos sustituido)



4.7 Reacciones de adición en alquenos

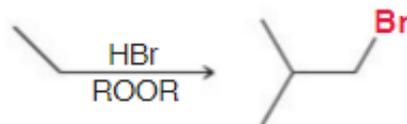


La hidrohalegenación, transcurre mediante un proceso de tipo markovnikov, sin embargo la presencia de peróxidos (ROOR), aunque sea a nivel de trazas, implica que se obtiene de forma mayoritaria el producto anti-markovnikov



Adición de Markovnikov

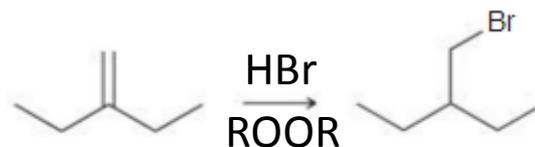
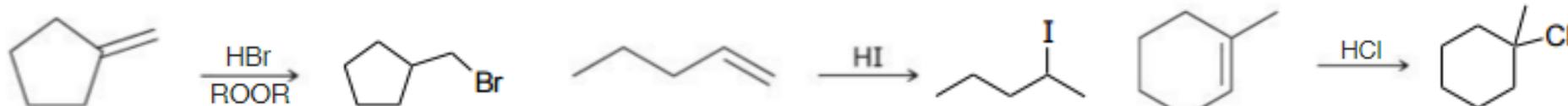
Mecanismo de tipo iónico



Adición de anti-Markovnikov

Mecanismo de radicalico (a través de un radical)

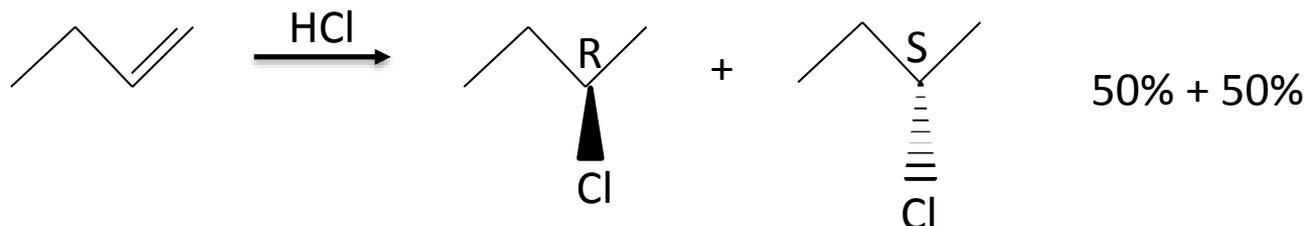
Completa las siguientes reacciones de hidrohalegenación





Estereoquímica

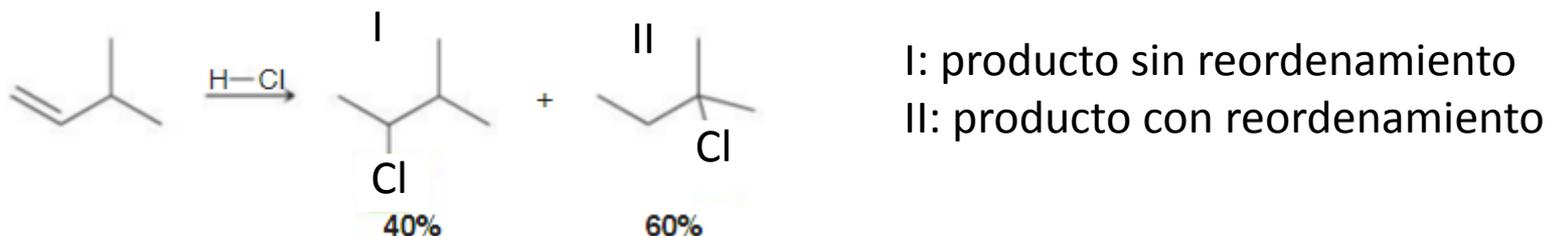
En caso de formarse un centro quiral, se formarán los dos posibles productos en cantidades iguales (mezcla racémica), por tanto no es una reacción estereoespecífica



Una vez que se forma el carbocatión intermedio este es plano, y permite el ataque del nucleófilo, por ambos lados del carbocatión

Reordenamiento

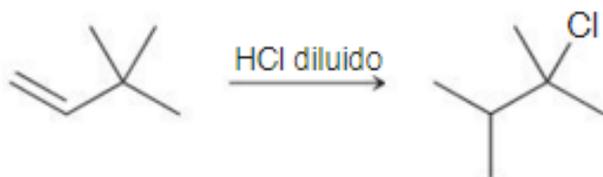
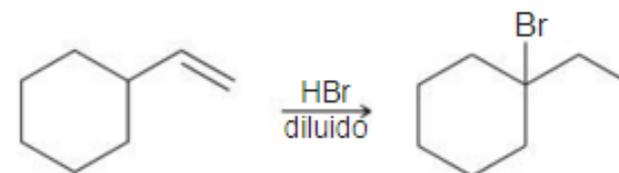
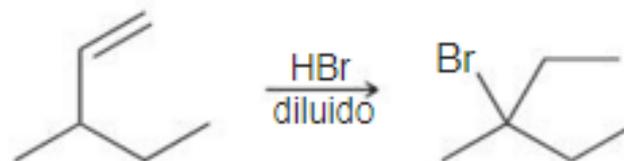
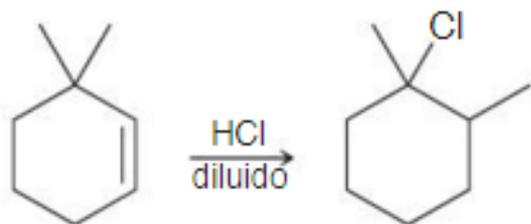
La formación de un carbocatión como intermediario hace posible el reordenamiento de hidruro o metilo para la formación de un carbocatión más estable



4.7 Reacciones de adición en alquenos



Predecir el mecanismo de las siguientes reacciones

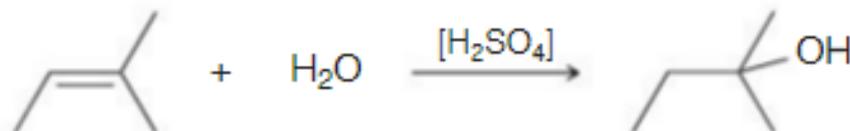


4.7 Reacciones de adición en alquenos



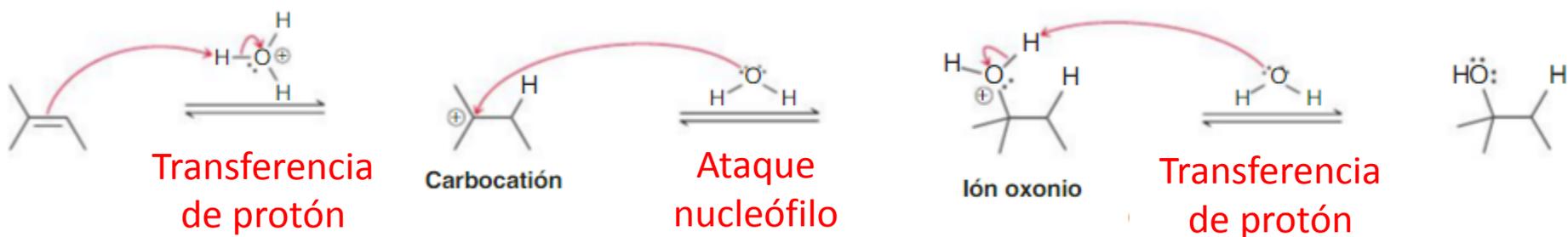
Hidratación catalizada por ácido (H_3O^+)

Reacción de hidratación de doble enlace markovnikov



Mecanismo

Reacción por etapas que involucra, transferencia de protón, ataque nucleófilo y transferencia de protón (posibilidad de reordenamiento)



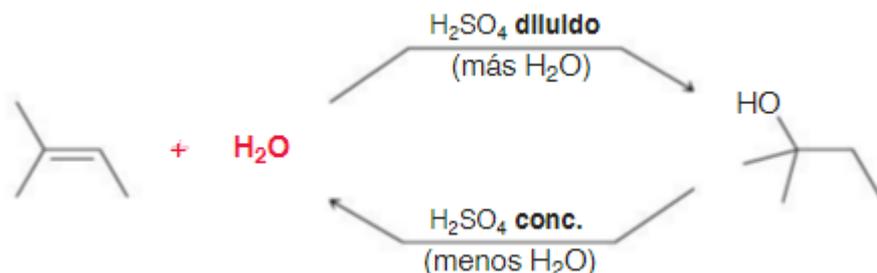
El doble enlace actúa de base atacando al H del H_3O^+

El H_2O actúa de Nu⁻ atacando al carbocatión

El H_2O actúa de base atacando al H del ión oxonio



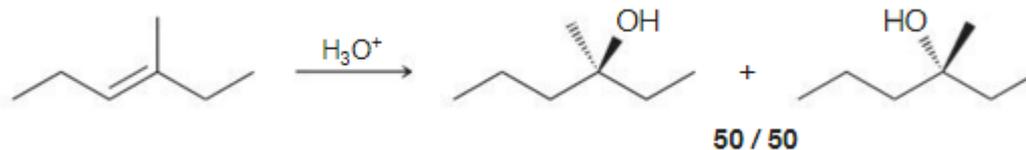
Efecto del disolvente



Existe a T^a ambiente un posible equilibrio entre la hidratación catalizada por ácido y a eliminación en función de la concentración del disolvente

Estereoquímica

En caso de formarse un centro quiral, se formarán los dos posibles productos en cantidades iguales (mezcla racémica), por tanto no es una reacción estereoespecífica

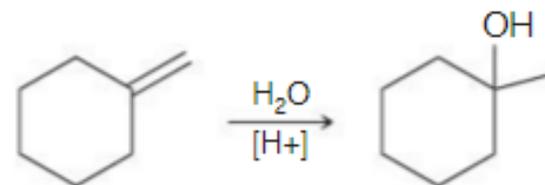
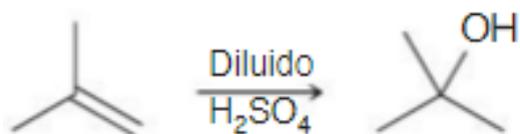
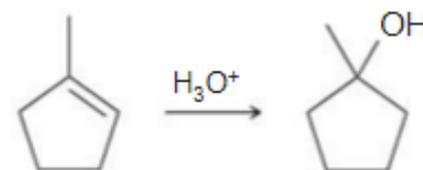
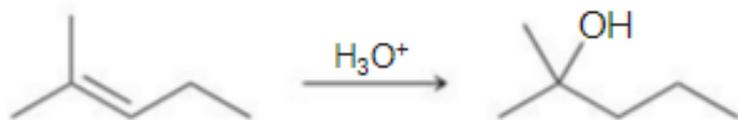


De nuevo la formación de carbocatión nos lleva hasta la formación del racémico

4.7 Reacciones de adición en alquenos



Predecir el mecanismo de las siguientes reacciones

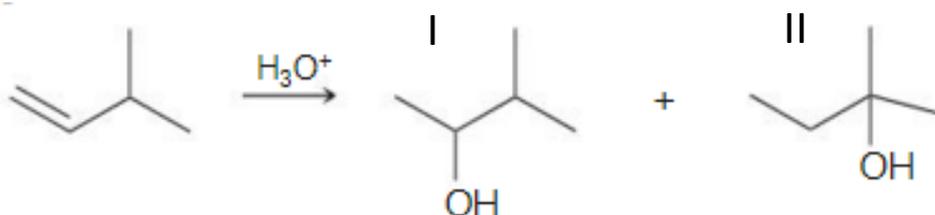


4.7 Reacciones de adición en alquenos



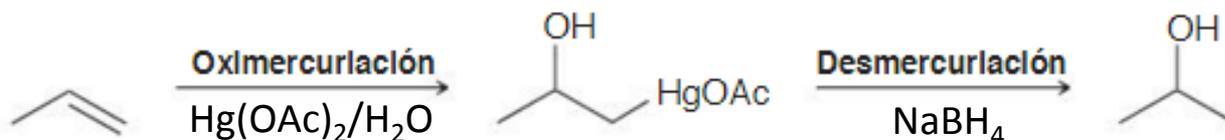
Oximercuración-desmercuración (1º $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}$; 2º NaBH_4)

Reacción de hidratación de doble enlace markovnikov sin la presencia de carbocatión y por tanto sin reordenamiento

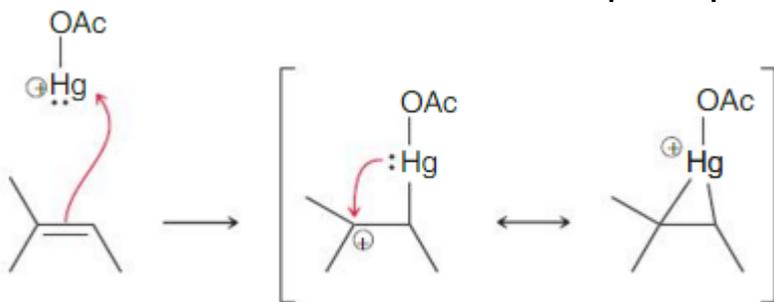


I: producto sin reordenamiento
II: producto con reordenamiento

Esta reacción se da en dos etapas, primero la oximercuración y después la desmercurización



El mecanismo es similar pero pasa por la presencia de un ión mercurinio



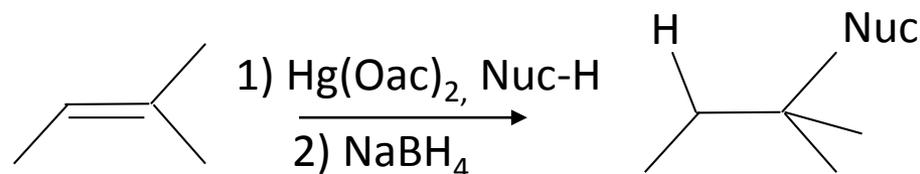
Un ión mercurinio

Este ión no sufre reordenamiento y por tanto sólo se forma el producto markovnikov

4.7 Reacciones de adición en alquenos

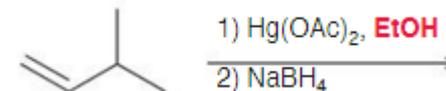
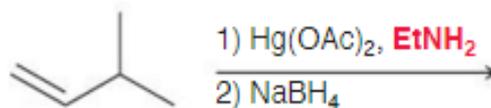
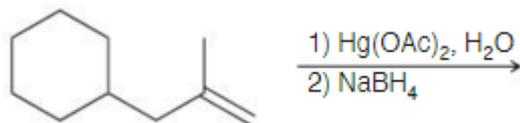
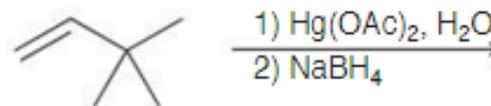
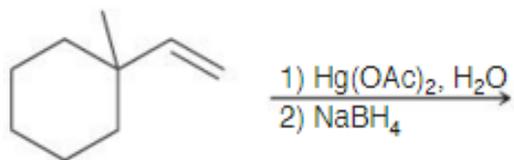


Si tenemos la presencia de otro nucleófilo que no sea agua en presencia del acetato de mercurio se puede dar un mecanismo muy similar salvo porque el ataque del nucleófilo en vez de dar un alcohol produce la adición del Nu⁻



La adición de H₂O es el caso más común de la mercurización-desmercurización,

Prediga el producto de las siguientes reacciones

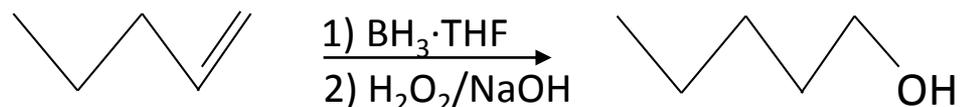


4.7 Reacciones de adición en alquenos



Hidroboración-Oxidación (1º $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$; 2º $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$)

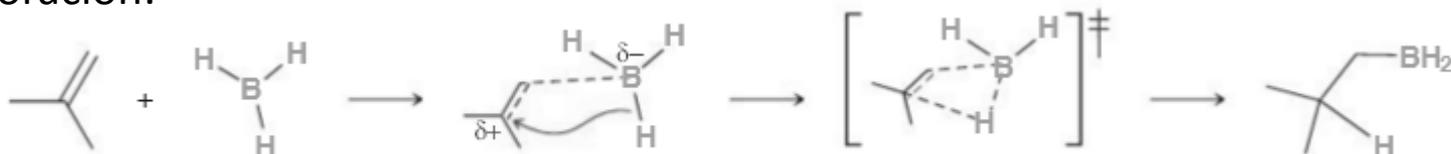
Adición de una molécula de H_2O en posición anti-markovnikov



El THF (tetrahidrofurano) impide que el borano (BH_3) dimerice hasta B_2H_6

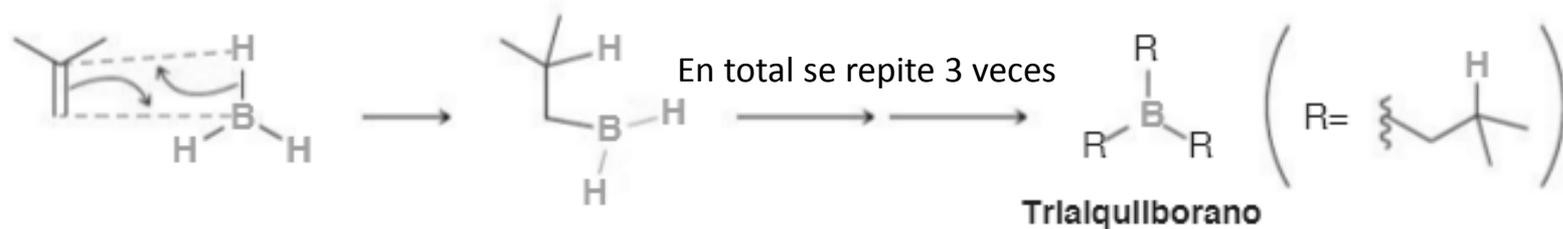
Mecanismo

Hidroboración:



Adición del borano sobre el doble enlace, en posición anti-markovnikov por impedimento estérico

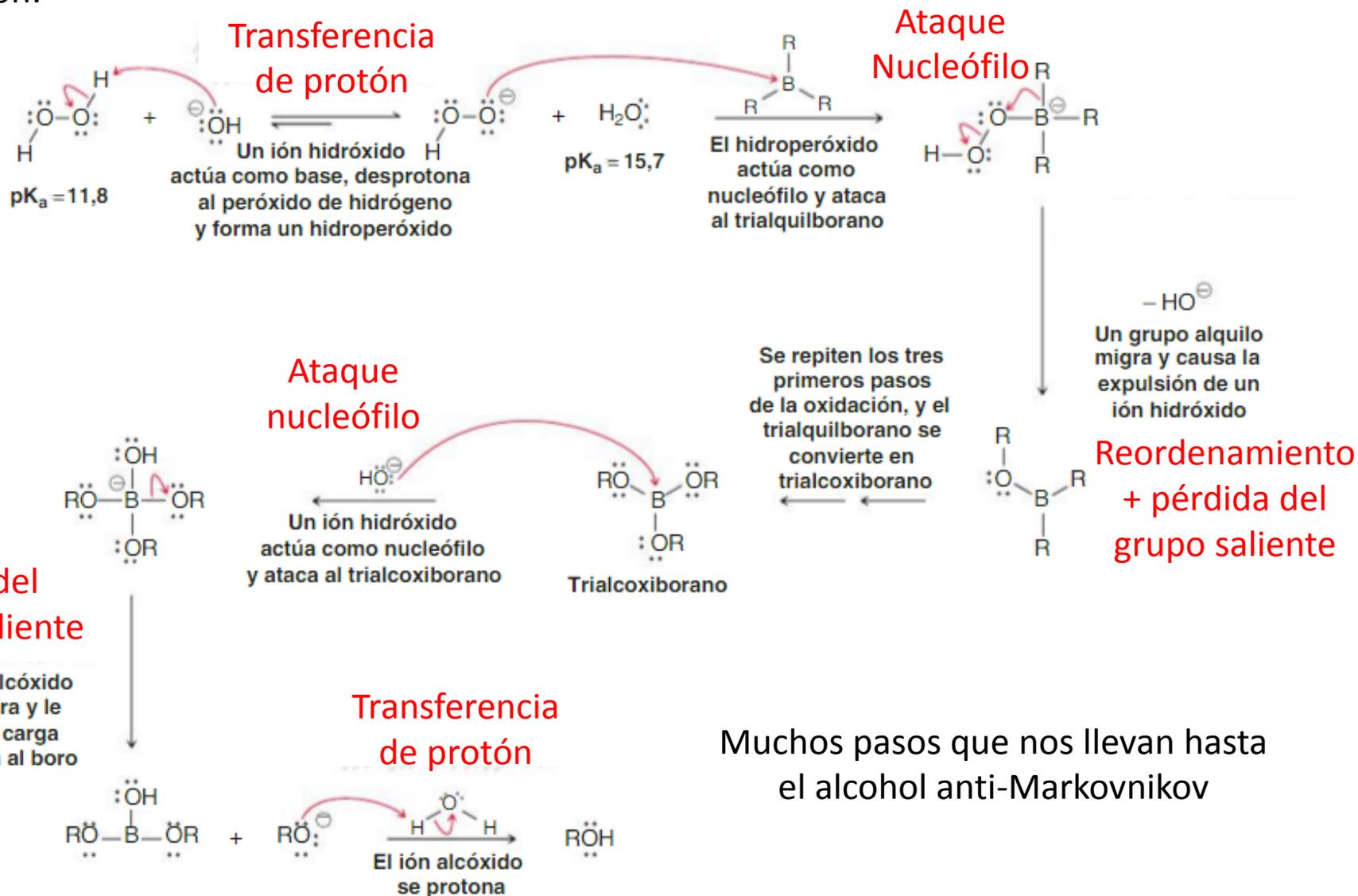
Este proceso se da 3 veces consecutivas por cada H del borano obteniéndose BR_3 (trialquilborano)



4.7 Reacciones de adición en alquenos



Oxidación:



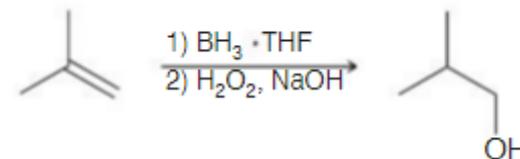


Estereoespecificidad

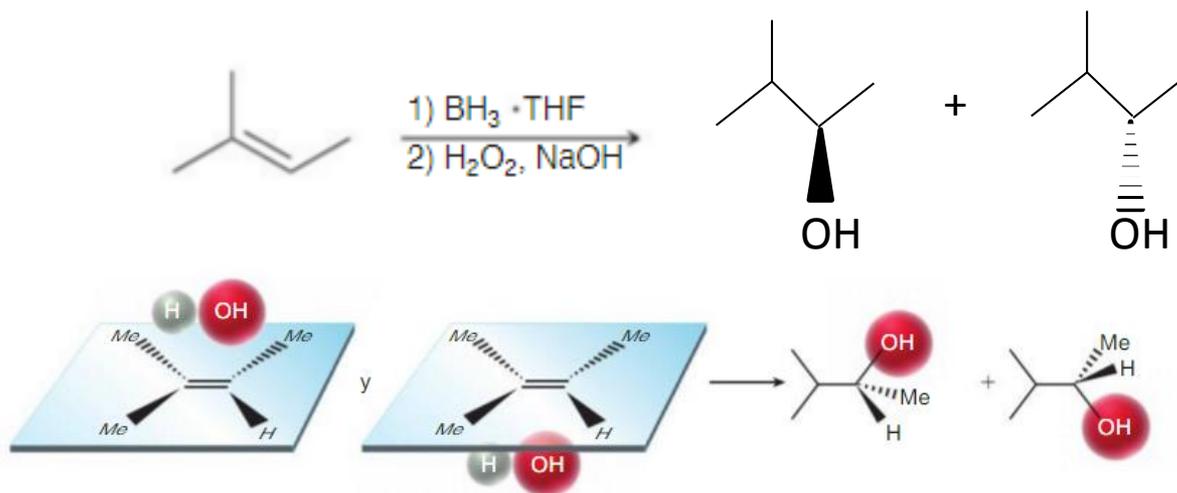
El proceso de hidroboración se da de forma concertada por el mismo lado del doble enlace

↳ Ataque syn periplanar

* No se forman centros quirales: el ataque syn no nos afecta



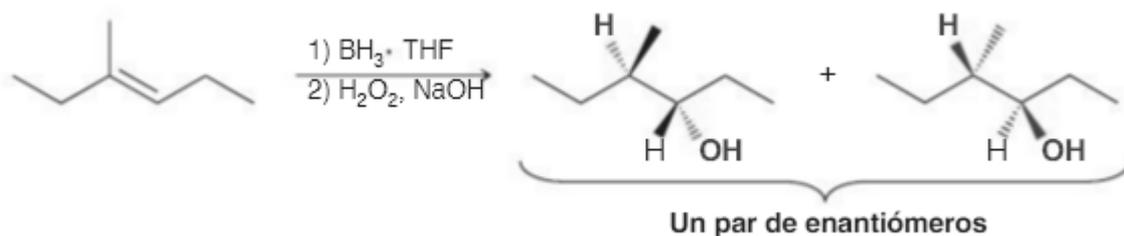
* Se forman 1 centro quiral: el ataque syn se da por ambos lados generándose mezcla racémica



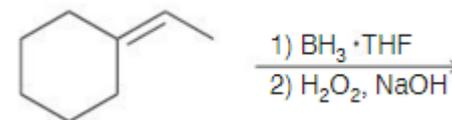
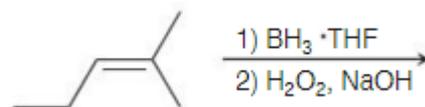
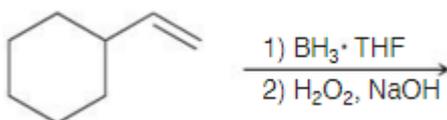
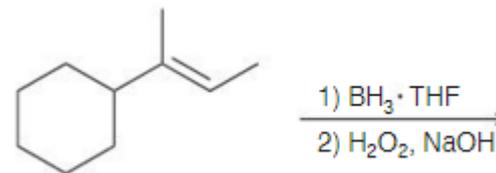
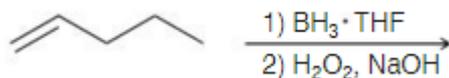
4.7 Reacciones de adición en alquenos



* Se forman 2 centros quirales: el ataque syn se da por ambos lados generándose 2 compuestos de los 4 posibles



Prediga el o los productos de cada una de las siguientes transformaciones

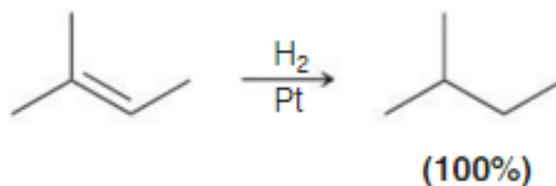




Hidrogenación catalítica (H_2/Pd)

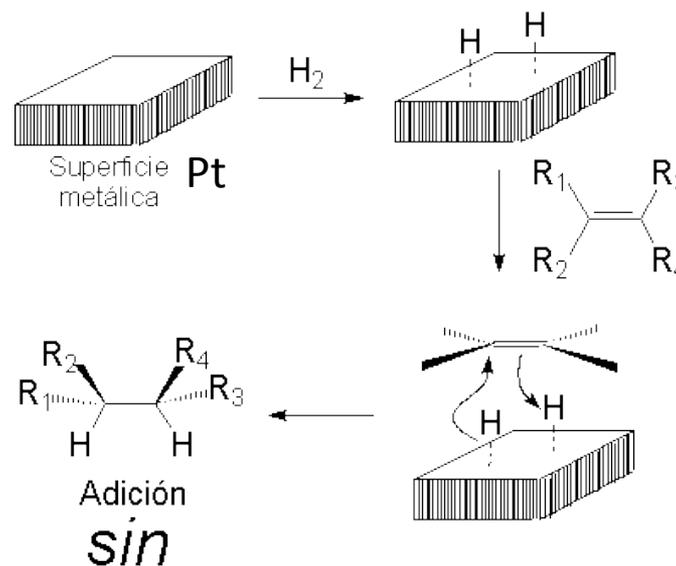
En ocasiones se pueden utilizar otros catalizadores como: Ni o Pd

Adicionamos hidrógeno molecular sobre el doble enlace obteniendo el alcano correspondiente



Estereoespecificidad

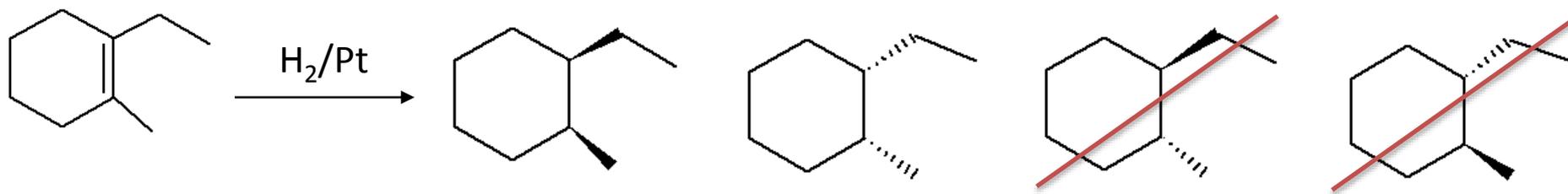
Se trata de una reacción *syn* periplanar, por tanto los 2 Hidrógenos aparecerán por el mismo lado ya que el doble enlace se deposita sobre la superficie del catalizador



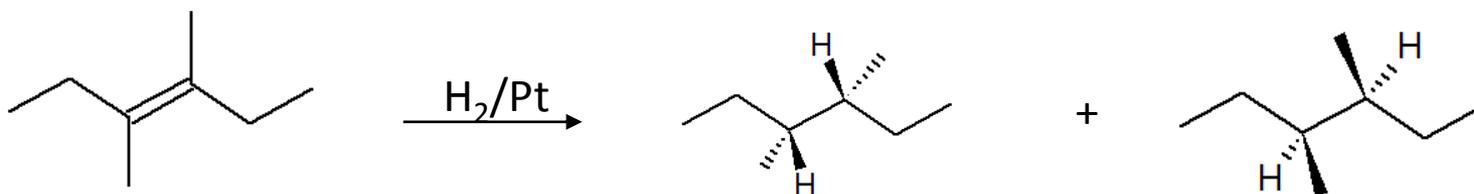
4.7 Reacciones de adición en alquenos



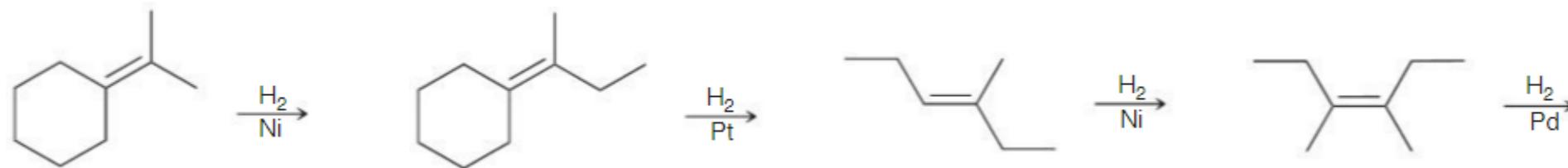
Sólo si los dos centros que se forman son quirales tendremos problemas de estereoisomería



Sólo se forma la pareja con los hidrógenos del mismo lado (syn periplanar)



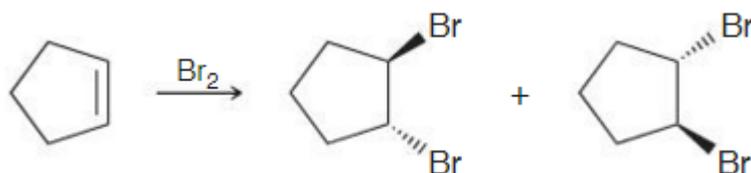
Prediga el o los productos de las siguientes reacciones



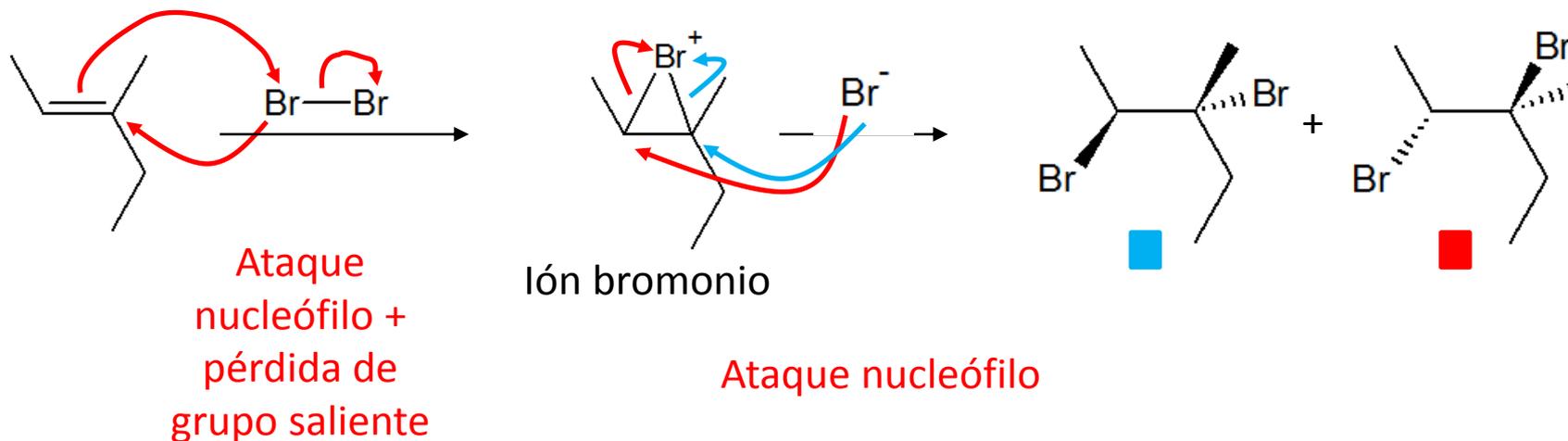


Halogenación (Cl_2 , Br_2)

Adición anti de dos átomos de halógeno



Mecanismo

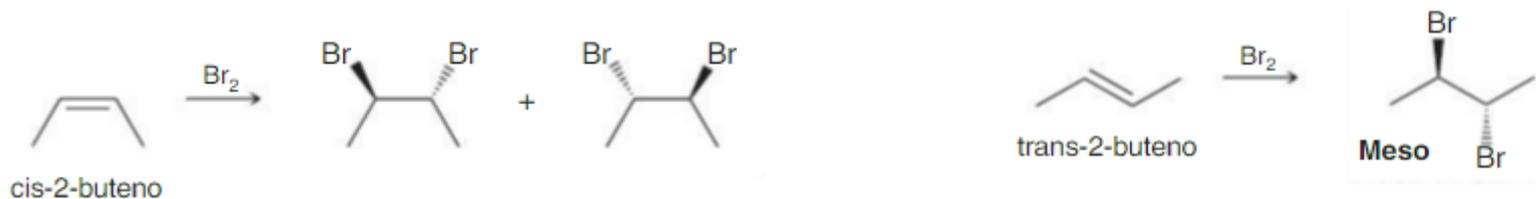


Se forma el ión bromonio que es bastante estable, y por tanto actúa de intermediario

4.7 Reacciones de adición en alquenos



En función del doble enlace de partida obtendremos unos determinados productos



Hay que estudiar cada caso individual y definir el estereoisómero que se forma

Que producto o productos se forman en las siguientes reacciones

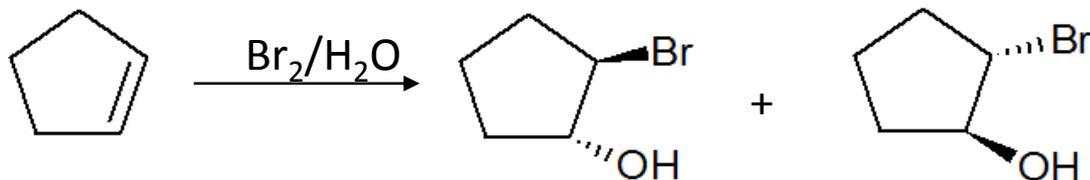


4.7 Reacciones de adición en alquenos



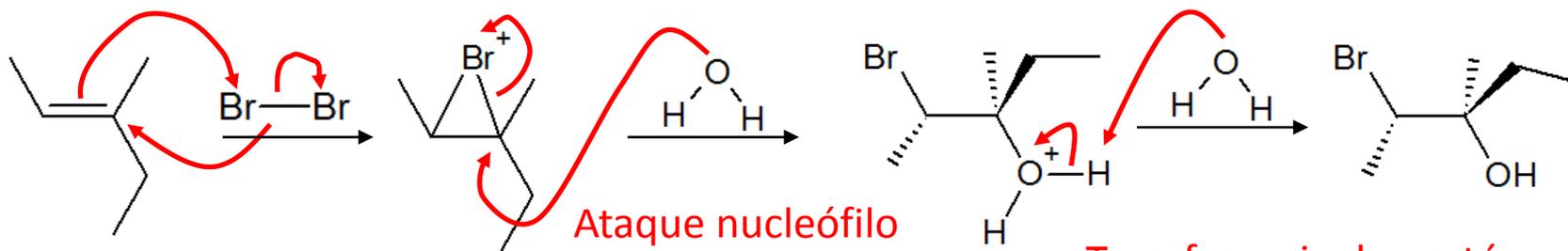
Formación de halohidrinas ($\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$)

Adición anti de un halógeno y de un alcohol



Mecanismo

Trascurre por el mismo camino que en la halogenación hasta la formación del ión bromonio, posteriormente tenemos ataque nucleófilo del H_2O y transferencia de protón con el medio



Ión bromonio

Transferencia de protón

Ataque
nucleófilo +
pérdida de
grupo saliente

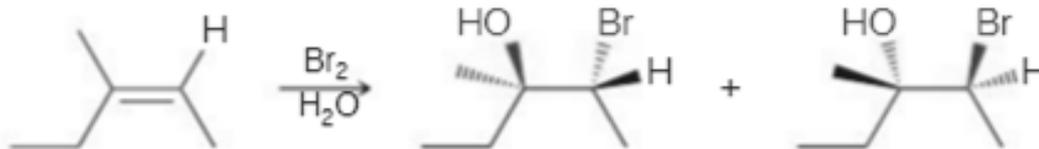
El H_2O ataca al carbono
más sustituido

4.7 Reacciones de adición en alquenos

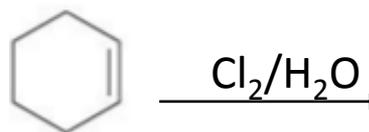
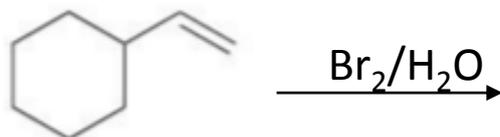
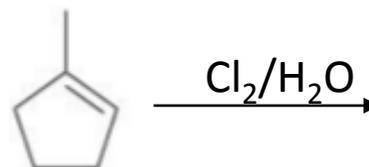
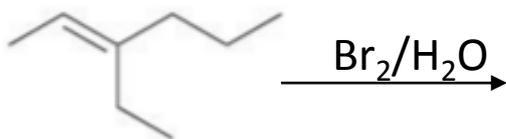


Regioselectividad

La regioselectividad de esta reacción se debe a que el OH ataca siempre al carbono más sustituido, por tanto el halógeno se queda en el carbono menos sustituido



Prediga los compuestos que se forman cuando se realizan las siguientes reacciones

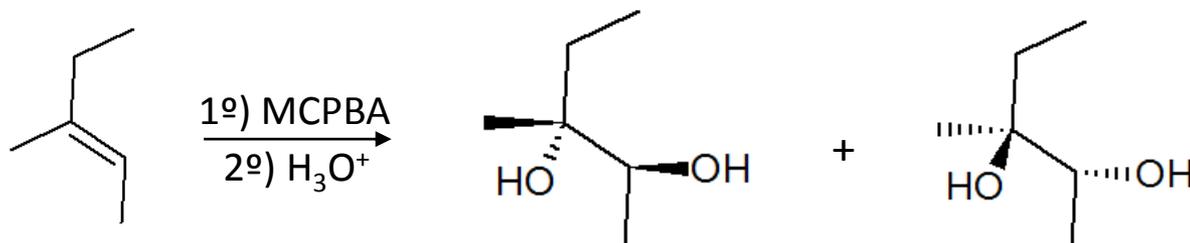


4.7 Reacciones de adición en alquenos

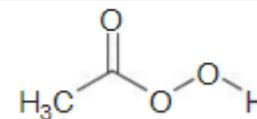


Dihidroxiación anti (1º peroxiácido; 2º H₃O⁺)

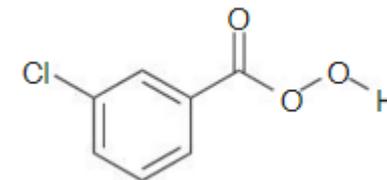
Reacción en 2 etapas que me permite añadir 2 grupos alcohol en posición anti



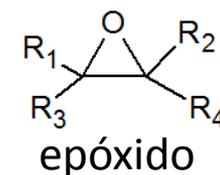
Ácido peroxiacético



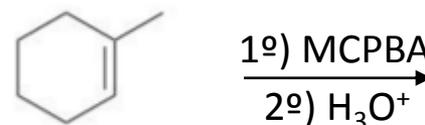
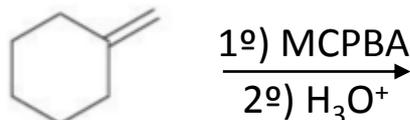
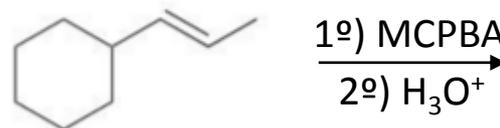
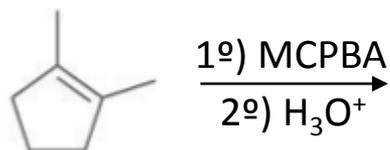
Ácido meta-cloroperoxibenzoico (MCPBA)



El peroxiácido forma un epóxido con los carbonos que soportan el doble enlace, posteriormente hay un ataque del H₂O del medio en posición anti, el doble enlace



Prediga los productos formados en las siguientes reacciones

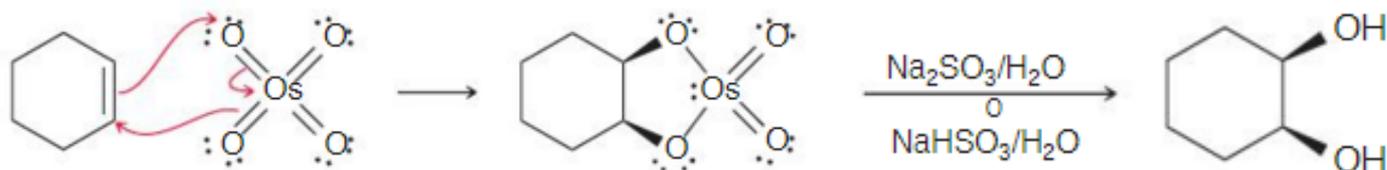


4.7 Reacciones de adición en alquenos



Dihidroxilación sin (1º OsO_4 ; 2º $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{NaHSO}_3/\text{H}_2\text{O}$) (OsO_4 catalizador/NMO ó t-but-OOH)
($\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ a baja T°)

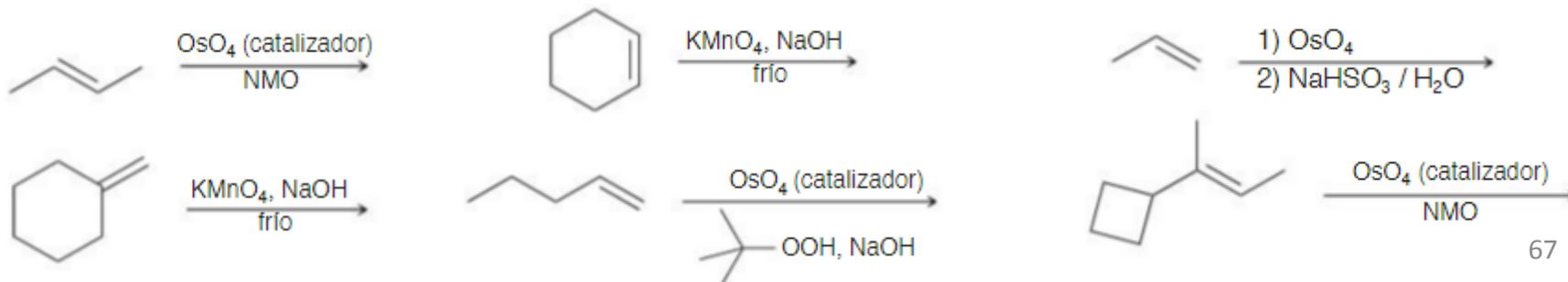
Reacción que me permitir adicionar 2 grupos alcoholes en disposición syn



El primer paso es una reacción concertada donde el doble enlace queda anclado a las dos oxígenos del tetróxido de Osmio

La segunda etapa consiste en la separación del tetróxido de Osmio gracias al sulfato

Prediga los productos formados en las siguientes reacciones



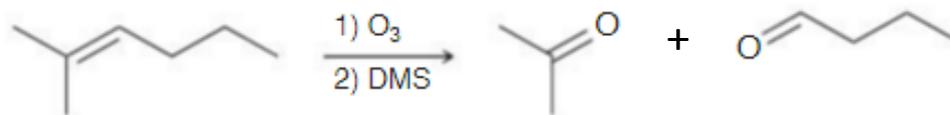
4.7 Reacciones de adición en alquenos



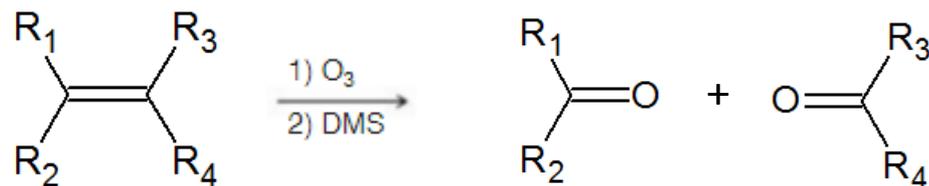
Excisión Oxidativa (1º O₃) (2º DMS ó Zn/H₂O)

Primero oxidación, segundo reduucción

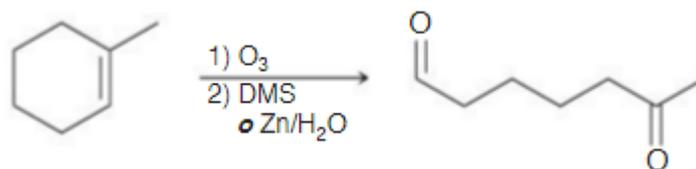
Reacción que me permitir romper un doble enlace para formar 2 grupos carbonilo



El carbonilo que se forma tiene como cadenas laterales las mismas que tuviese el doble enlace



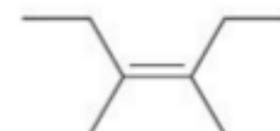
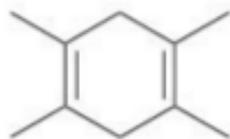
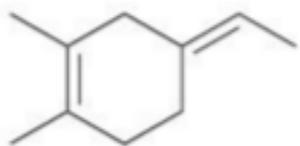
Esta reacción es también muy importante en cicloalquenos, da lugar a cadenas difuncionalizadas



4.7 Reacciones de adición en alquenos



Indique los productos que se obtienen al tratar los siguientes sustratos 1º con Ozono, y posteriormente con DMS como agente reductor



Indique la estructura de los alquenos iniciales en cada uno de los siguientes casos

