

Adición Electrónica en alquenos

Tema 5

Cristina Díaz Oliva

Dpto Química Física Aplicada. Módulo 14-400b
cristina.oliva@uam.es



Universidad Autónoma
de Madrid



FACULTAD DE
CIENCIAS

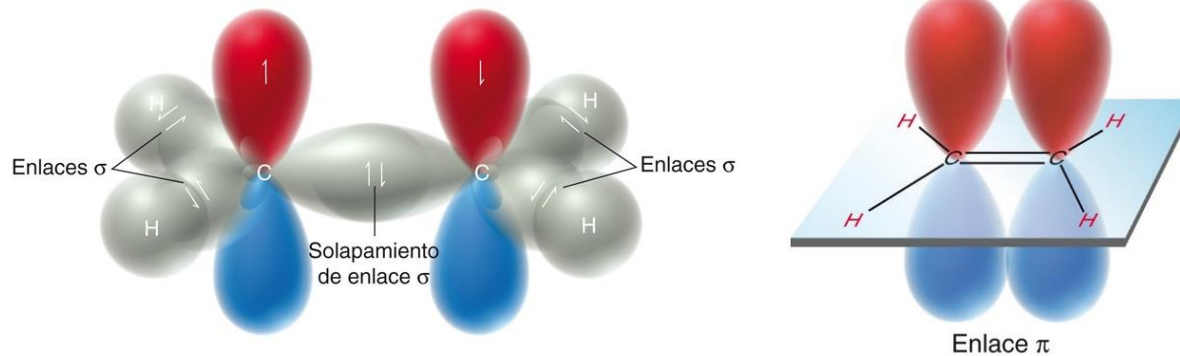
AdE en alquenos

- Mecanismo.
- Carbocationes.
 - Estructura y Estabilidad.
- Reacciones de Adición Electrónica
 - Adición de haluros de hidrógeno.
 - Regla de Markovnikov.
 - Adición de agua.
 - Adición de halógenos.
 - Oxidación de alquinos.
 - Dihidroxilación sin
 - Dihidroxilación anti. Epoxidación.
- Acidez de alquinos terminales.

AdE en alquenos

▣ *ALQUENOS*

- Electrones π alejados del núcleo. Retenidos con menos fuerza que los σ .

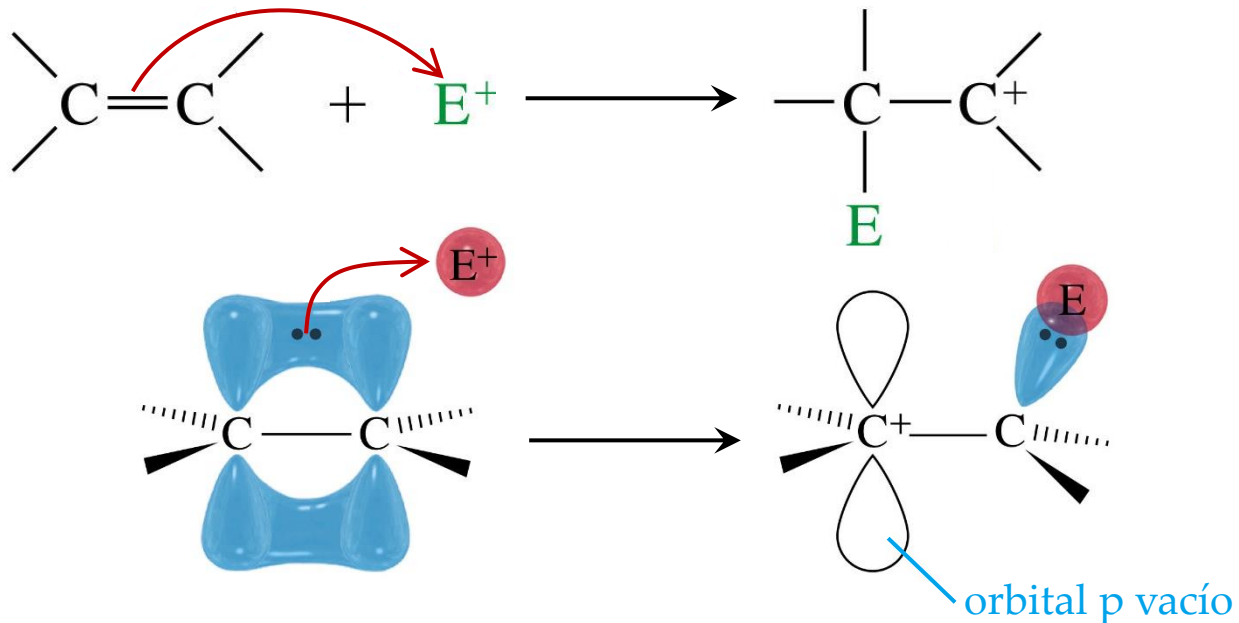


- Un electrófilo fuerte puede atraer los electrones π y formar un nuevo enlace.
- El alqueno actúa como nucleófilo.

AdE en alquenos

□ *Mecanismo de la AdE*

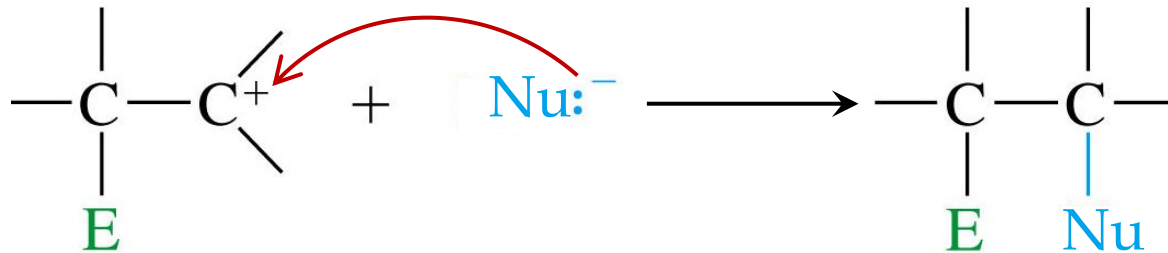
- Paso 1: Ataque del enlace π al electrófilo y formación de un carbocatión.



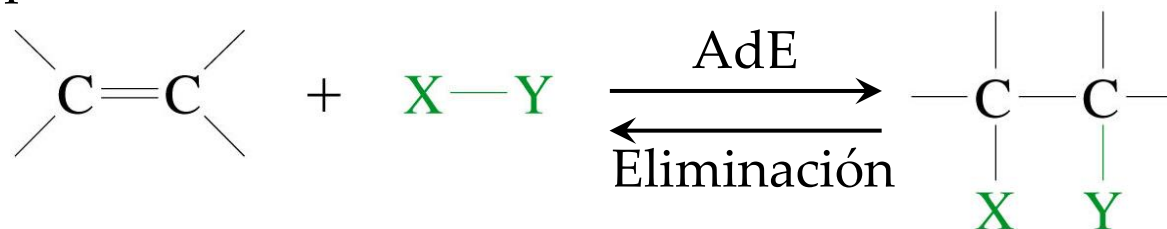
AdE en alquenos

□ *Mecanismo de la AdE*

- Paso 2: Ataque por un nucleófilo para dar el producto de adición.



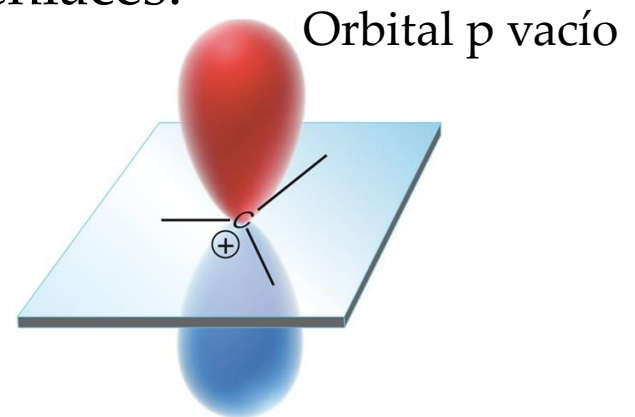
- Opuesto a la Eliminación.



Carbocationes

□ *Estructura*

- Especie deficiente en electrones (E^+). Ácidos de Lewis.
- C^+ : 6 electrones en la capa de valencia.
- Hibridación sp^2 .
- Ángulos de enlace de 120° .
- Geometría plana.
- Orbital p vacío \perp al plano de los enlaces.

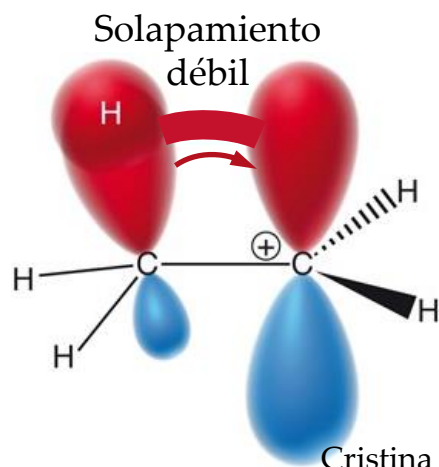
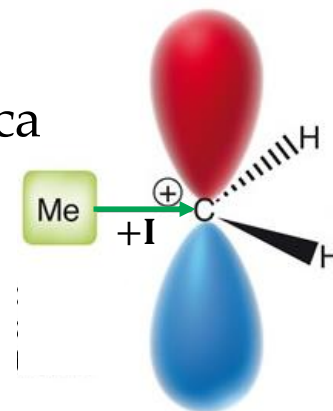


Carbocationes

- **Estabilidad**
- Cuanto mayor estabilidad, mayor facilidad de formación.
- Son estabilizados por sustituyentes alquilo:

- **Por efecto inductivo (+I)**

- Los grupos alquilo ceden densidad electrónica a través de los enlaces σ .



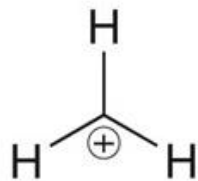
- **Por hiperconjugación**

- Solapamiento de los orbitales de los enlaces σ con el orbital p vacío.

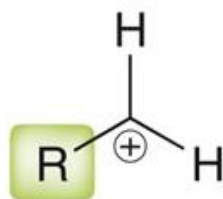
Carbocationes

- **Estabilidad**
- Aumenta al aumentar la sustitución.

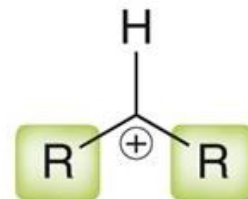
Estabilidad Creciente 



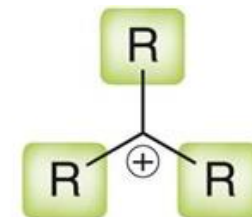
Metilo



Primario



Secundario



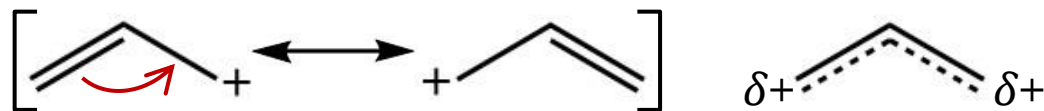
Terciario

Carbocationes

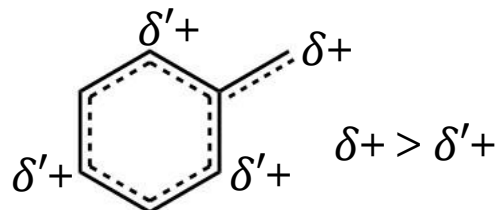
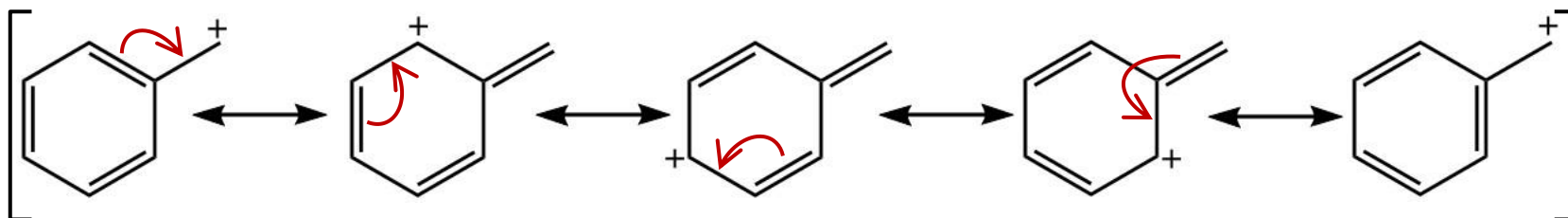
Estabilidad

Son estabilizados por **resonancia** (efecto conjugativo):

Carbocatión alílico



Carbocatión bencílico

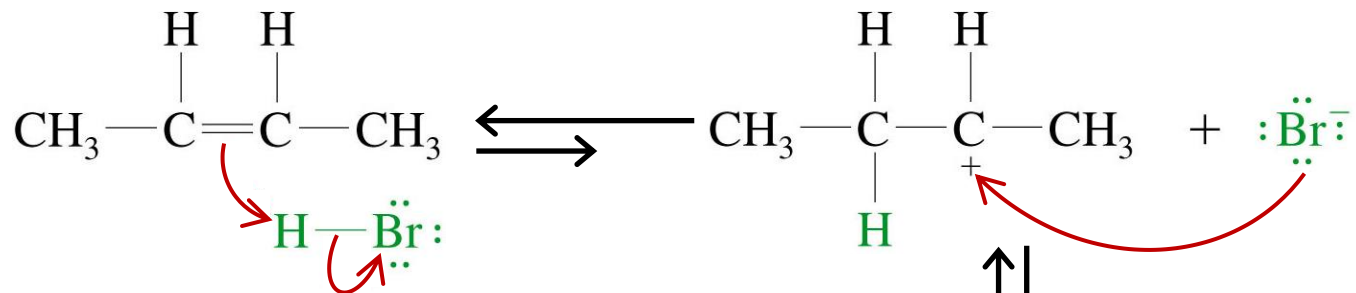


REACCIONES DE ADICIÓN ELECTRÓFILA

Reacciones de Adición electrófila

Adición de haluros de hidrógeno

- H-X: Enlace altamente polar.
- Paso 1: Protonación del doble enlace. Formación del carbocatión.



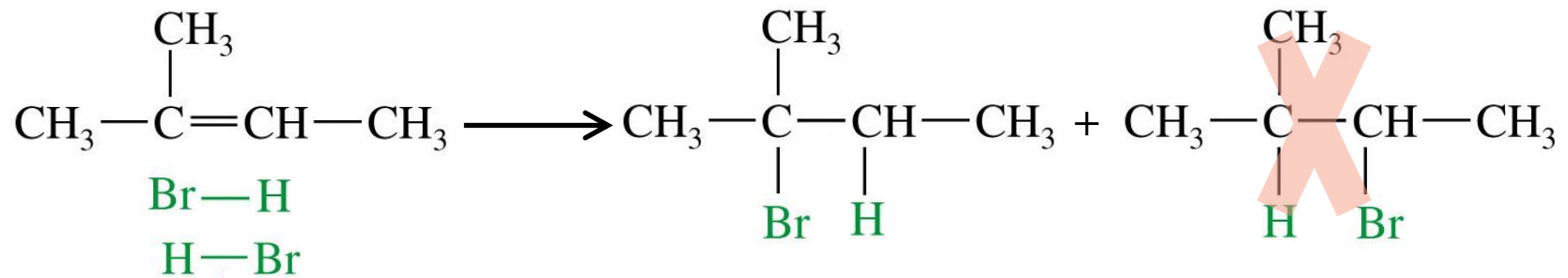
- Paso 2: Ataque de X^- al carbocatión.
$$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})_2-\overset{+}{\text{C}}(\text{H})-\text{CH}_3 + \text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{CH}_3 + \text{H}-\text{Br}$$

Reacciones de Adición electrófila

▣ Adición de haluros de hidrógeno

Orientación de la adición

- Con alquenos asimétricos, podríamos esperar dos productos.

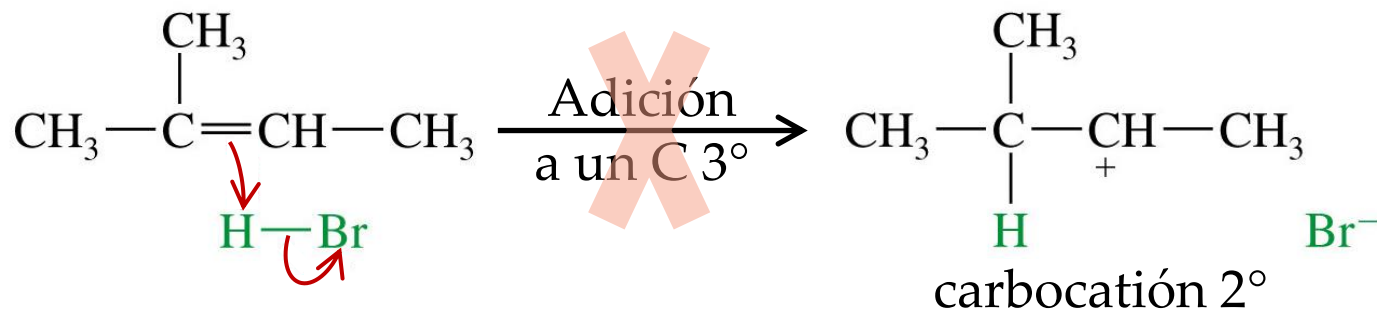
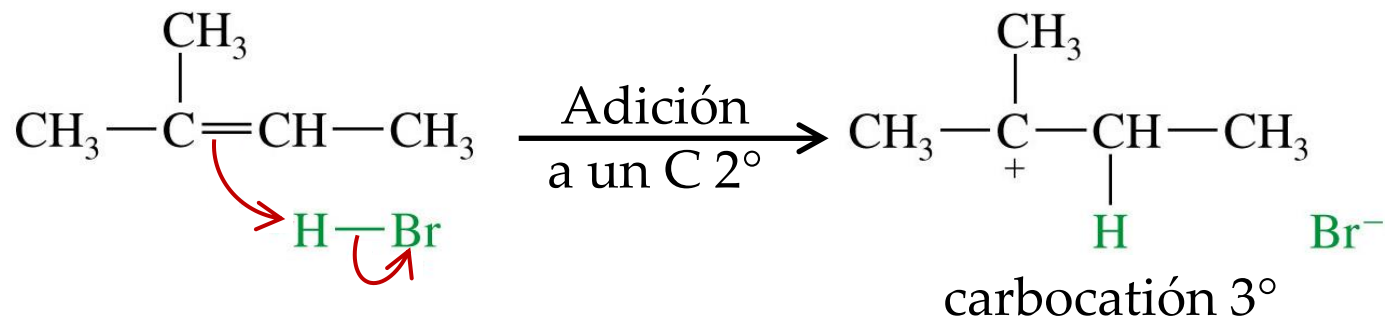


Reacciones de Adición electrófila

Adición de haluros de hidrógeno

Orientación de la adición

- En el paso 1 solo se forma el carbocatión más estable.

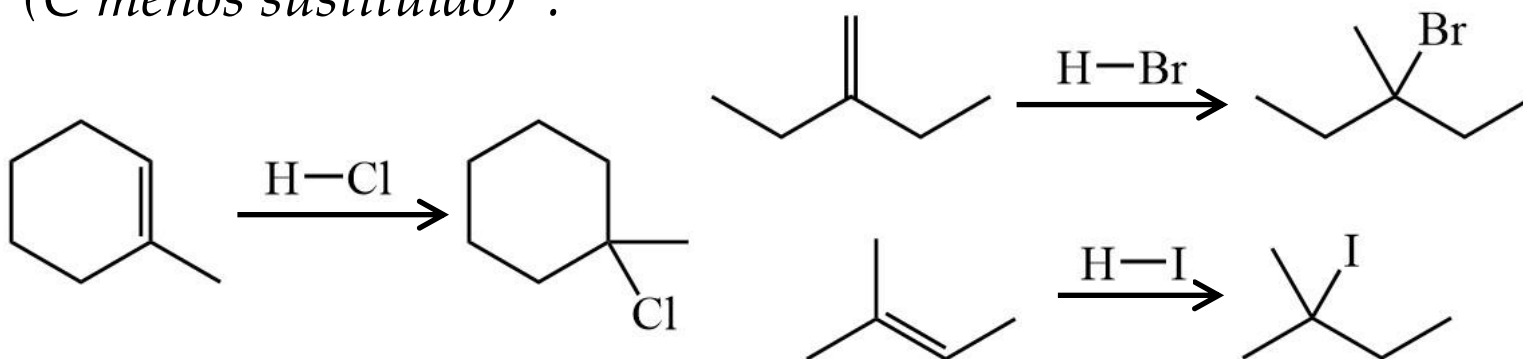


Reacciones de Adición electrófila

Adición de haluros de hidrógeno

Regla de Markovnikov

- “En la adición de HX a alquenos asimétricos, el protón se une al átomo de C del doble enlace con mayor número de átomos de H (C menos sustituido)”.

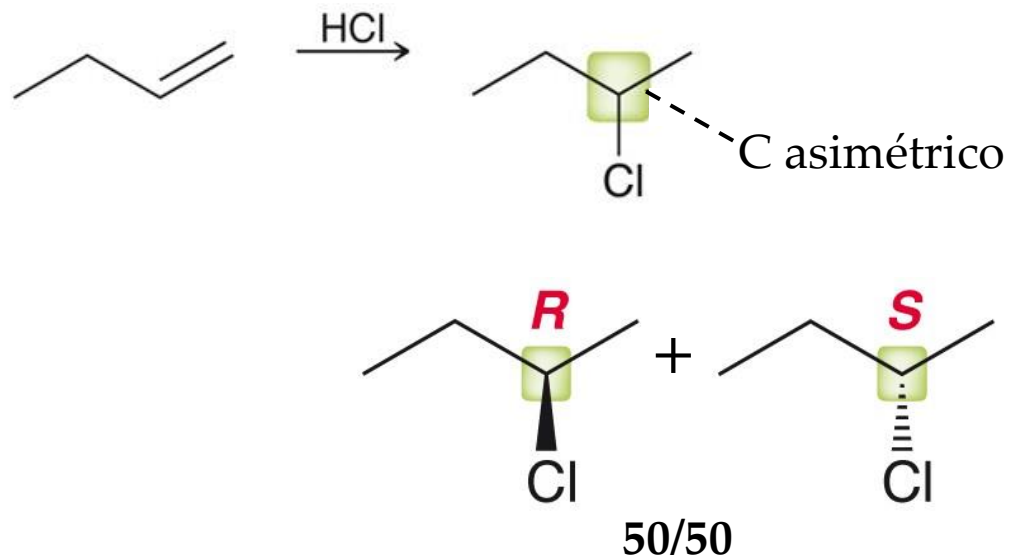


- “El extremo electrófilo del reactivo se une al átomo de C más hidrogenado del alqueno” (general)

Reacciones de Adición electrófila

▣ *Adición de haluros de hidrógeno*

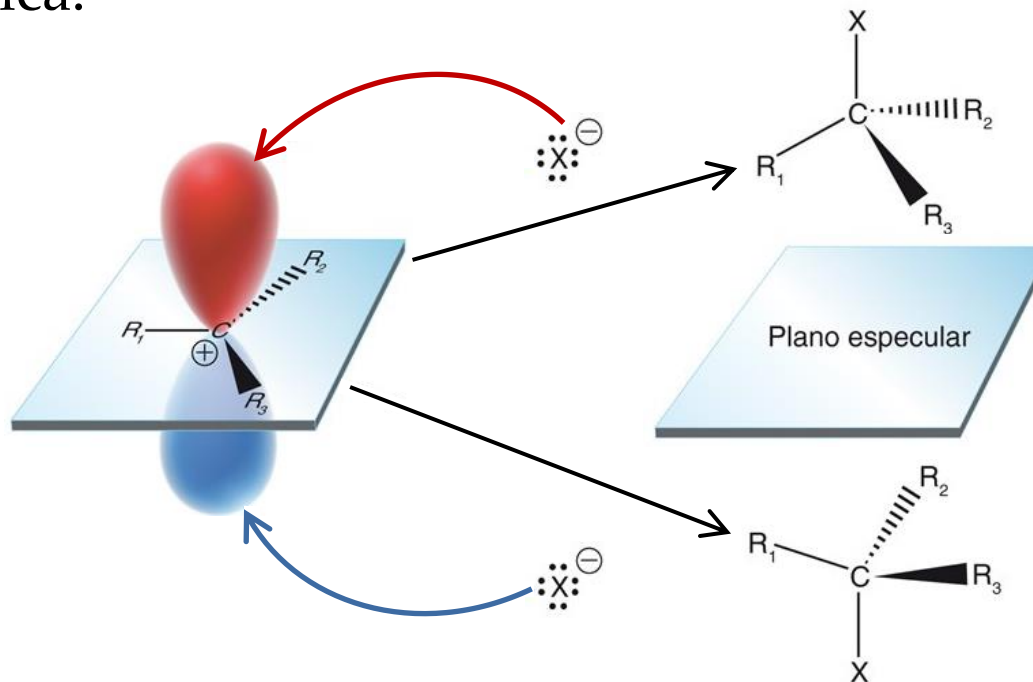
- Si se forma un C asimétrico, se obtiene una mezcla racémica.



Reacciones de Adición electrófila

▣ *Adición de haluros de hidrógeno*

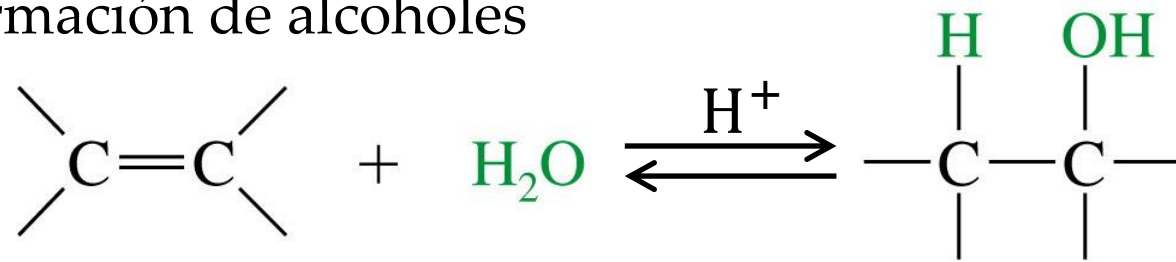
- Si se forma un C asimétrico, se obtiene una mezcla racémica.



Reacciones de Adición electrófila

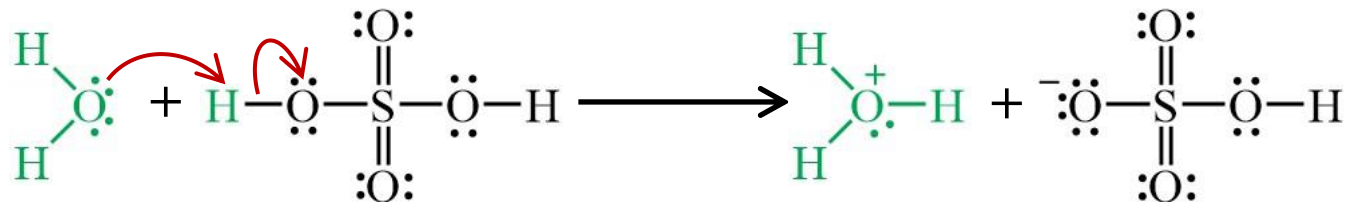
□ *Adición de agua: Hidratación*

■ Formación de alcoholes



□ Reacción opuesta a la deshidratación de alcoholes.

□ Es necesario un ácido fuerte para formar el carbocatión

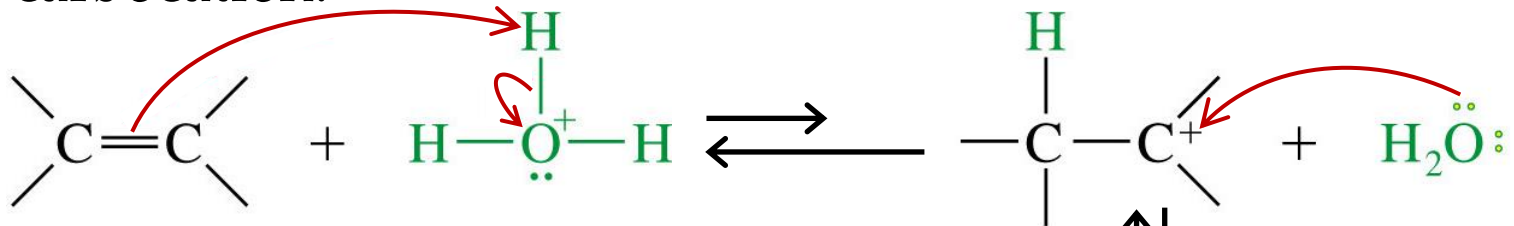


Reacciones de Adición electrófila

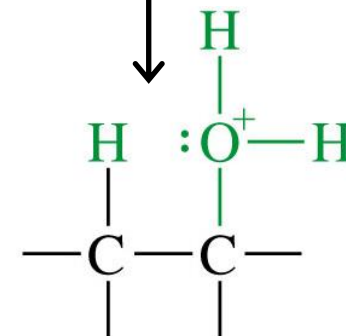
Adición de agua: Hidratación

Mecanismo

- Paso 1: Protonación del doble enlace y formación del carbocatión.



- Paso 2: Ataque nucleófilo por el agua.

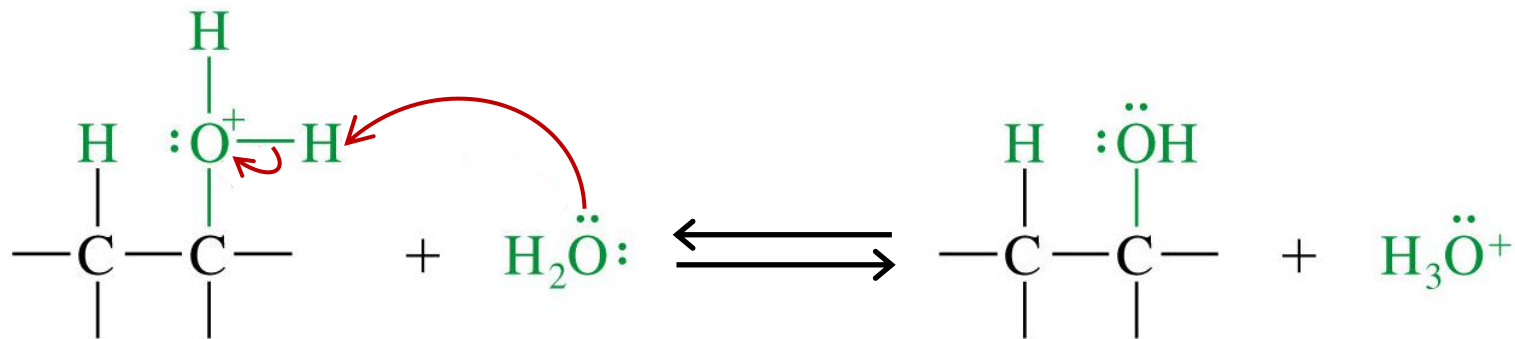


Reacciones de Adición electrófila

□ *Adición de agua: Hidratación*

Mecanismo

- Paso 3: Deprotonación del alcohol.

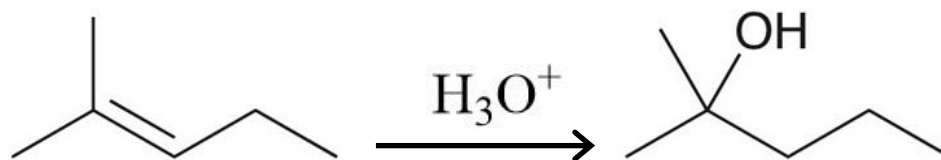


- *Adición tipo Markovnikov.*

Reacciones de Adición electrófila

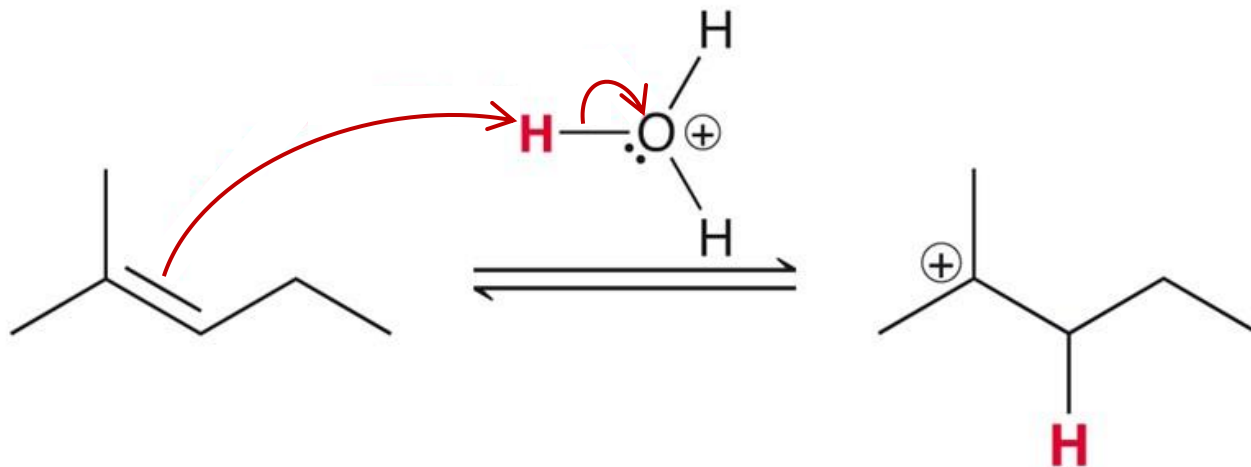
□ Adición de agua: Hidratación

■ Ej.:



Mecanismo

■ Paso 1:

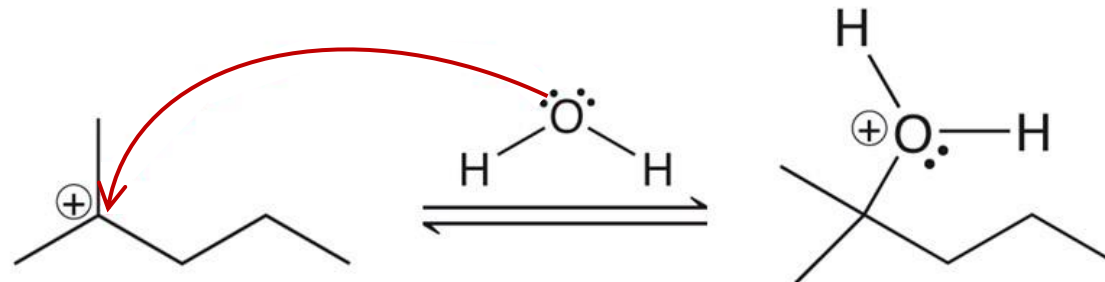


Reacciones de Adición electrófila

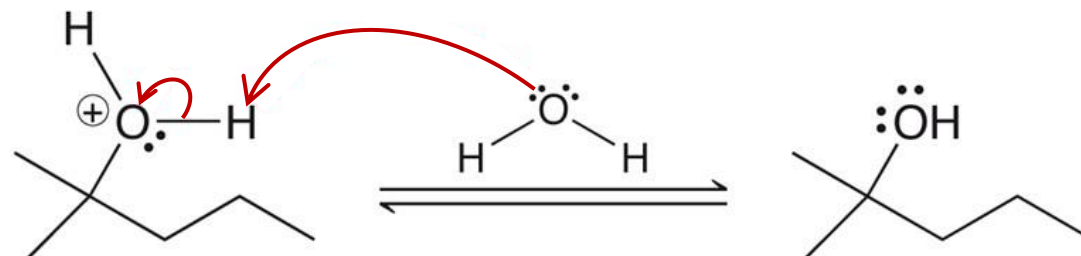
Adición de agua: Hidratación

Mecanismo

■ Paso 2:



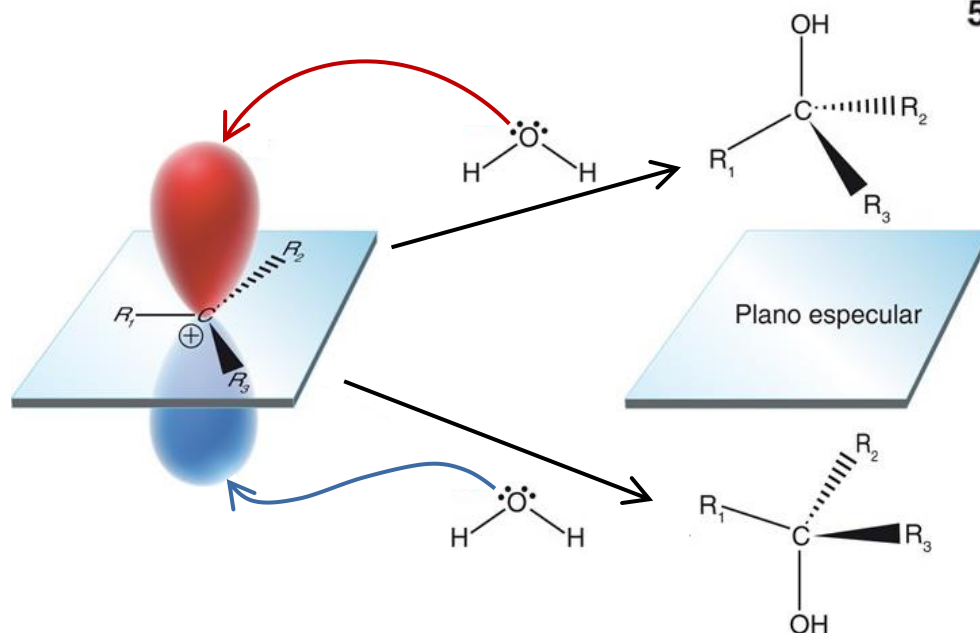
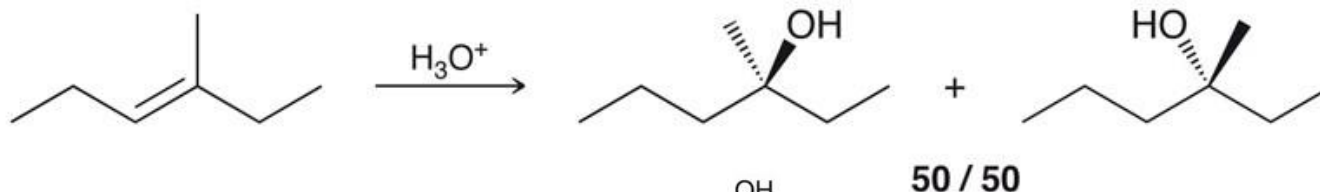
■ Paso 3:



Reacciones de Adición electrófila

Adición de agua: Hidratación

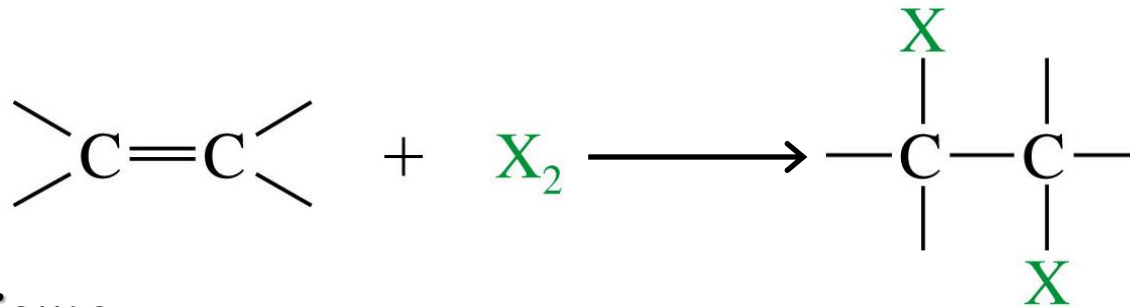
- Si se forma un C asimétrico, se obtiene una mezcla racémica.



Reacciones de Adición electrófila

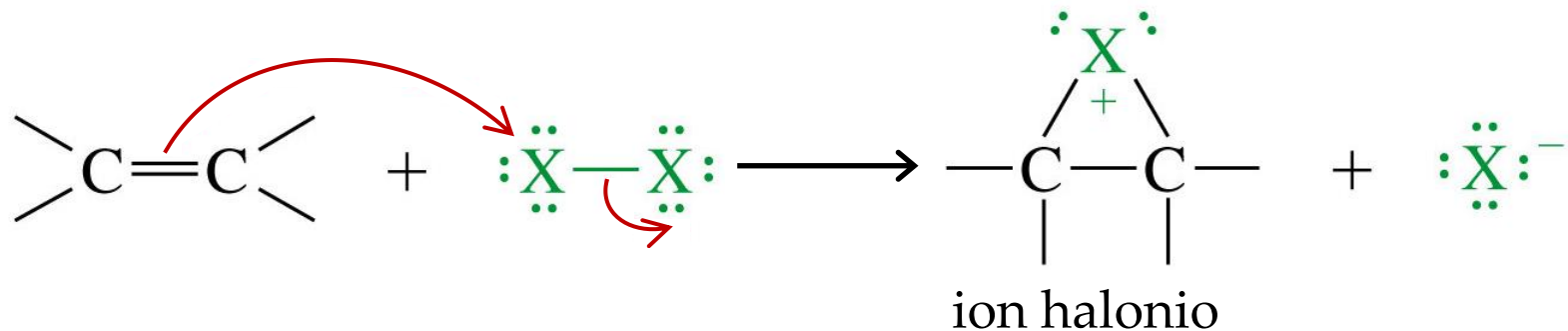
▣ *Adición de halógenos*

- Formación de dihaluros vecinales.



Mecanismo

- Paso 1: Formación de un ion halonio.

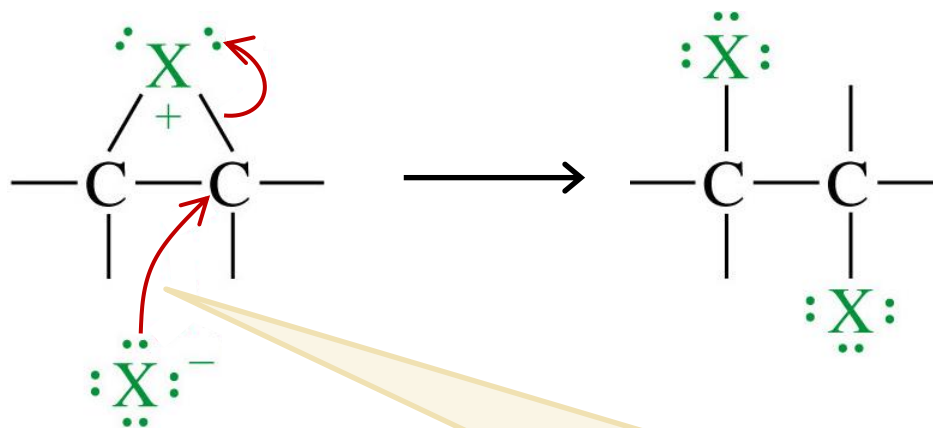


Reacciones de Adición electrófila

Adición de halógenos

Mecanismo

- Paso 2: Ataque del haluro al ion halonio y apertura de éste.



X^- ataca por la cara opuesta

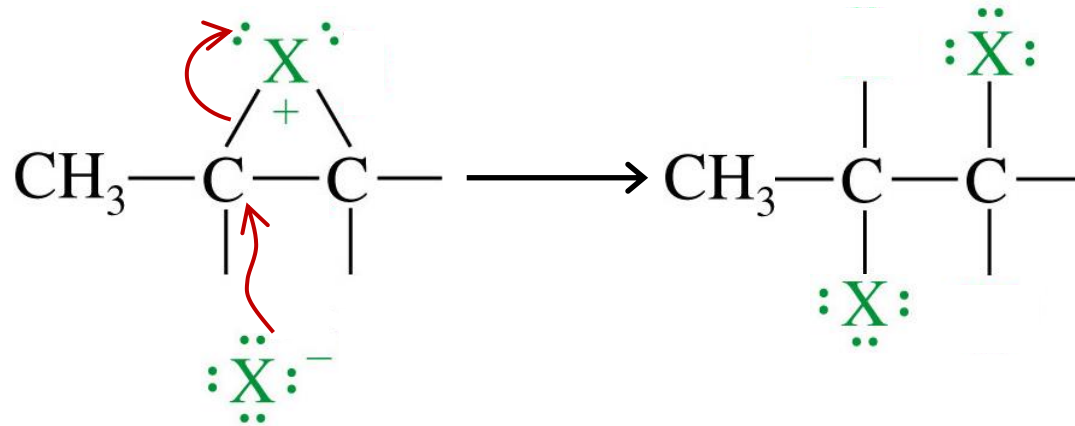
Adición anti

Reacciones de Adición electrófila

□ *Adición de halógenos*

Mecanismo

- En alquenos asimétricos.
 - Ataque del haluro sobre el C más sustituido.

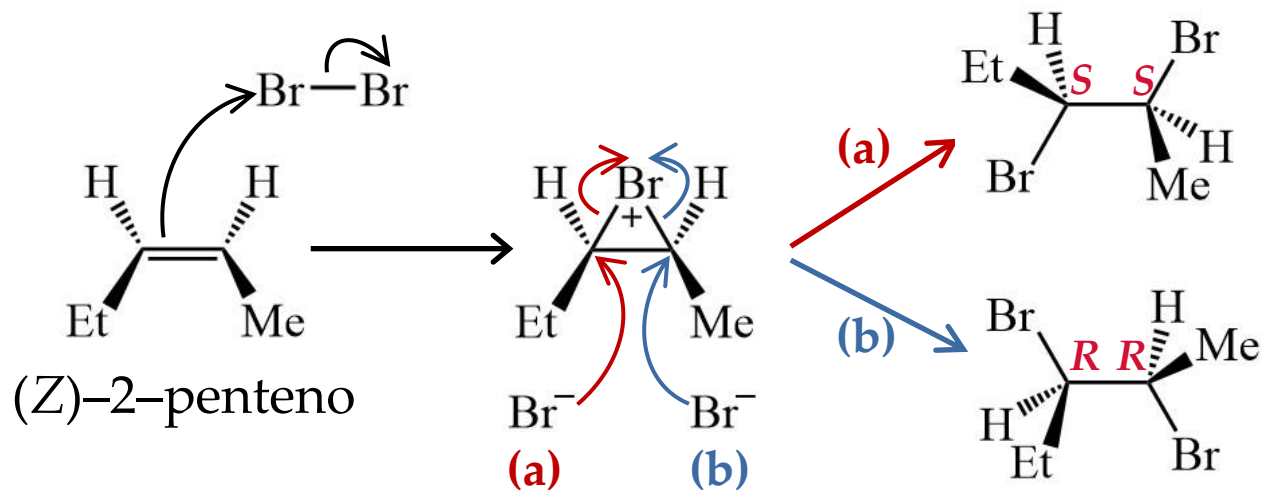
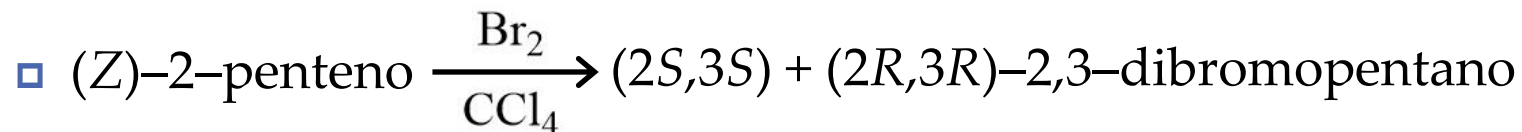


Reacciones de Adición electrófila

Adición de halógenos

Estereoquímica

- Es ESTEREOESPECÍFICA.

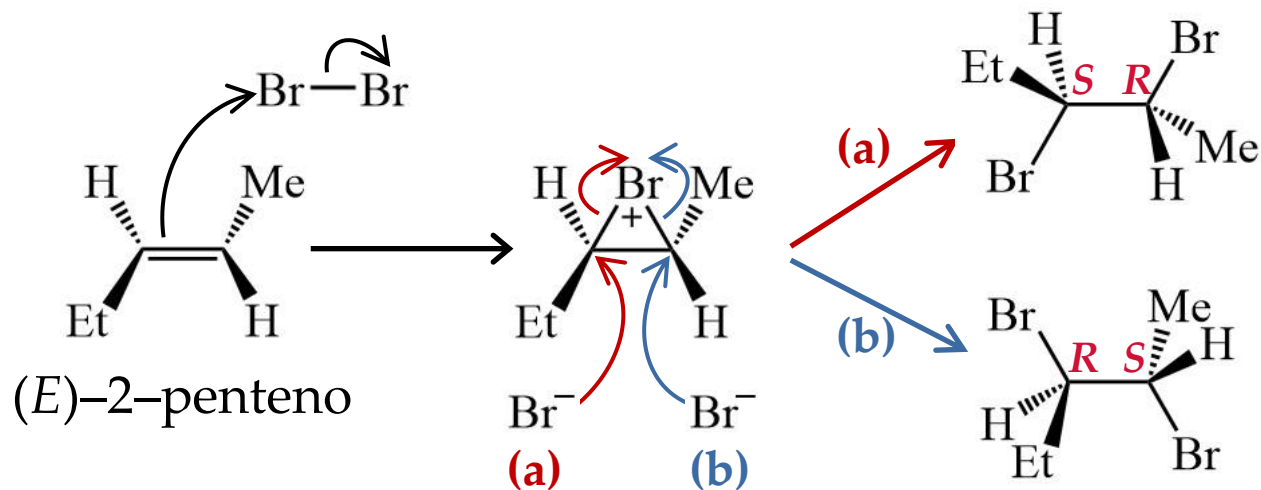
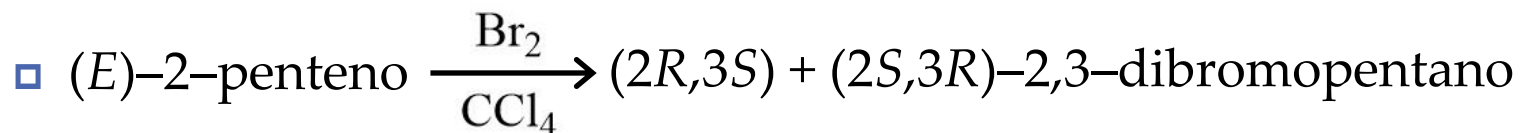


Reacciones de Adición electrófila

Adición de halógenos

Estereoquímica

- Es ESTEREOESPECÍFICA.

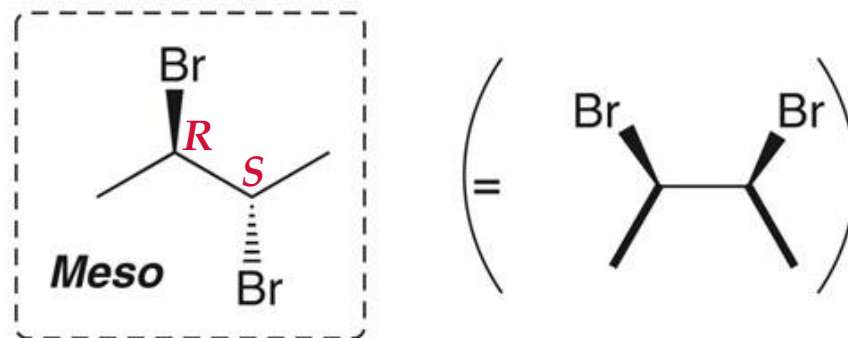
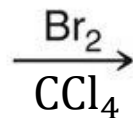
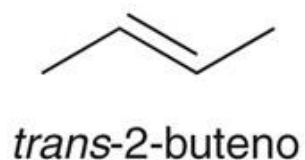
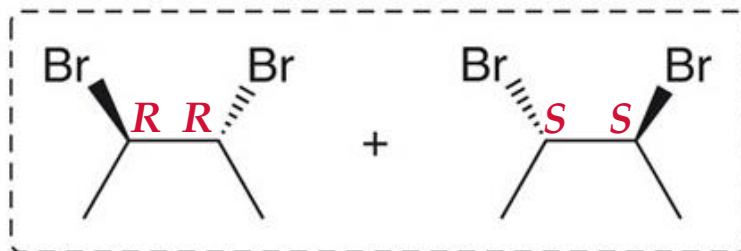
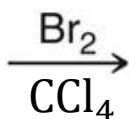
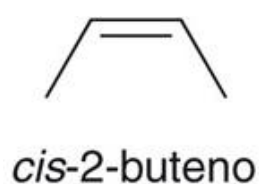


Reacciones de Adición electrófila

Adición de halógenos

Stereoquímica

- Es ESTEREOESPECÍFICA.

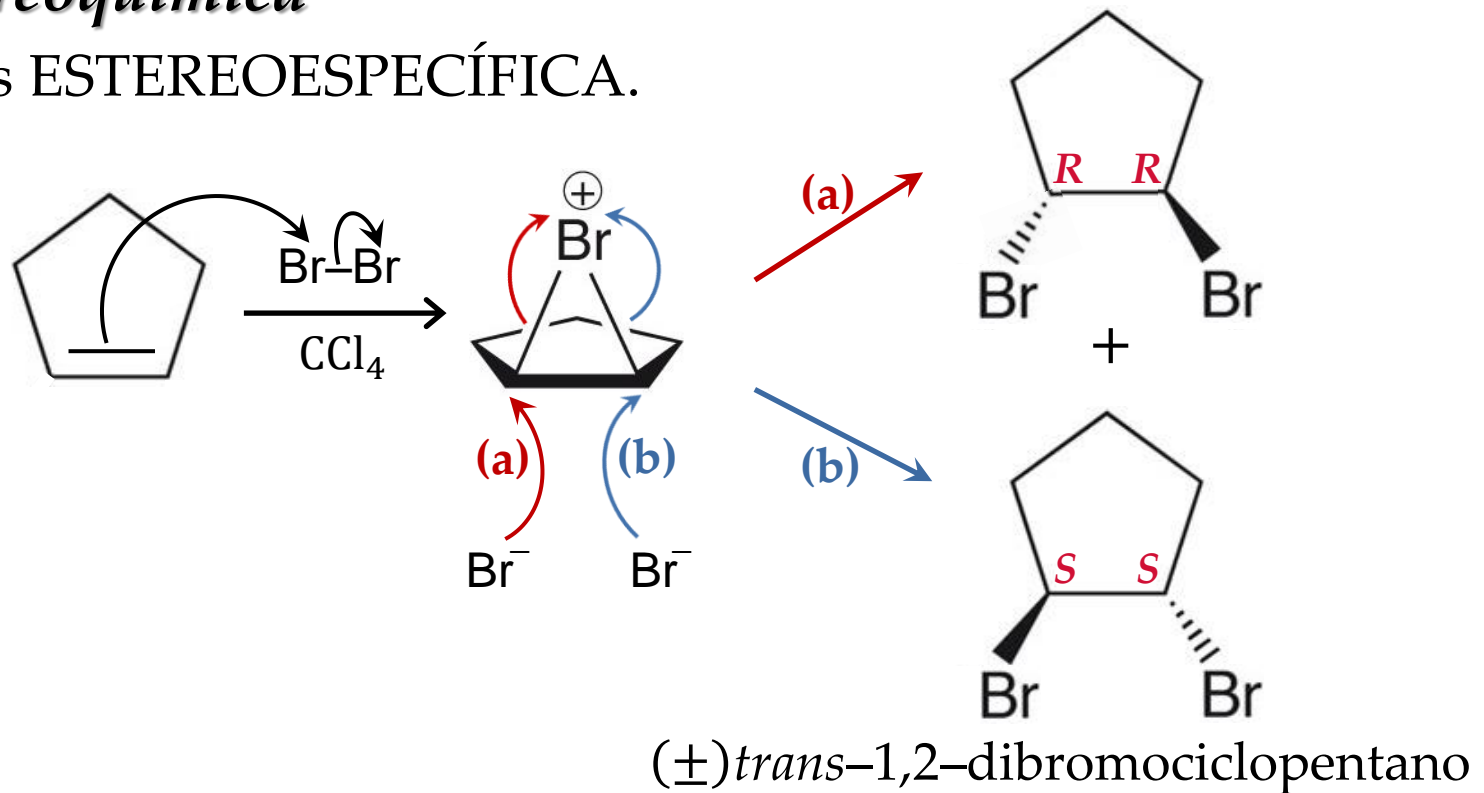


Reacciones de Adición electrófila

Adición de halógenos

Stereoquímica

- Es ESTEREOESPECÍFICA.

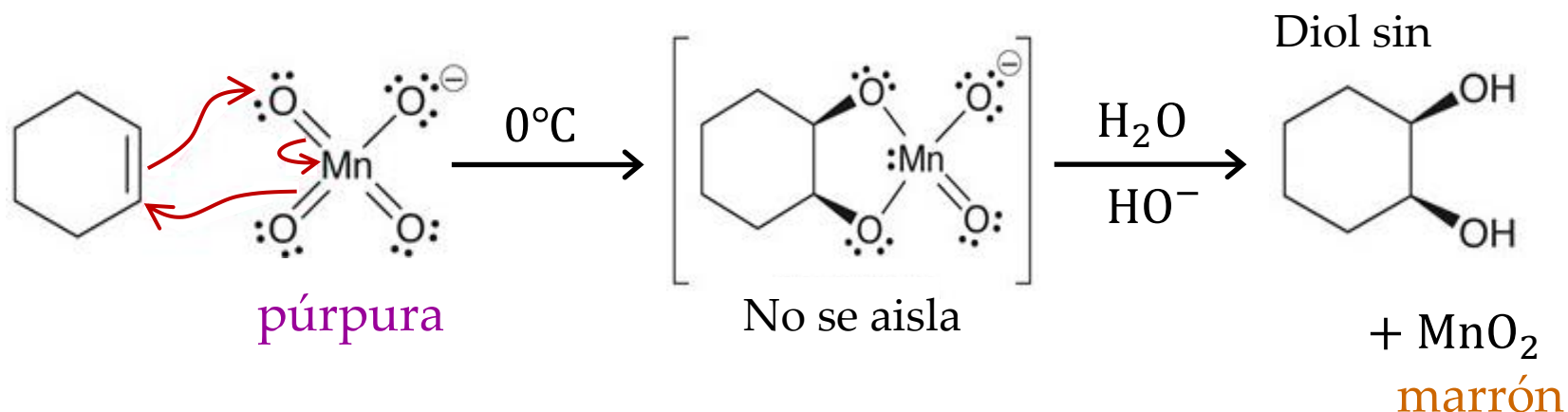


Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en SIN

- Formación de glicoles (1,2-dioles).
 - ▣ Con disolución diluida y fría de $KMnO_4$, seguida de hidrólisis.

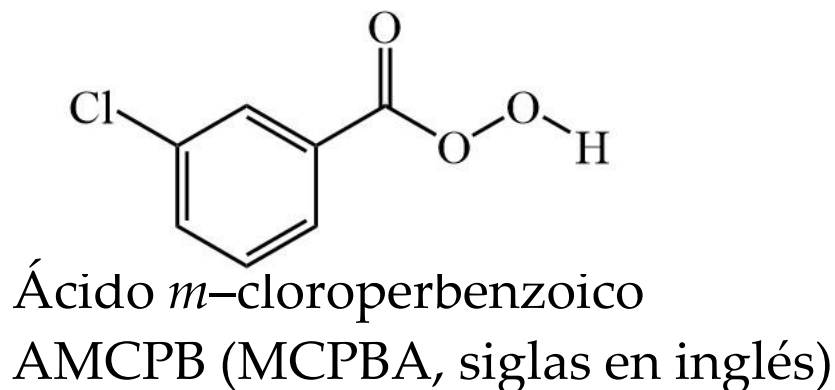
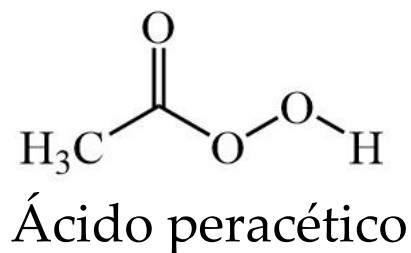


Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI

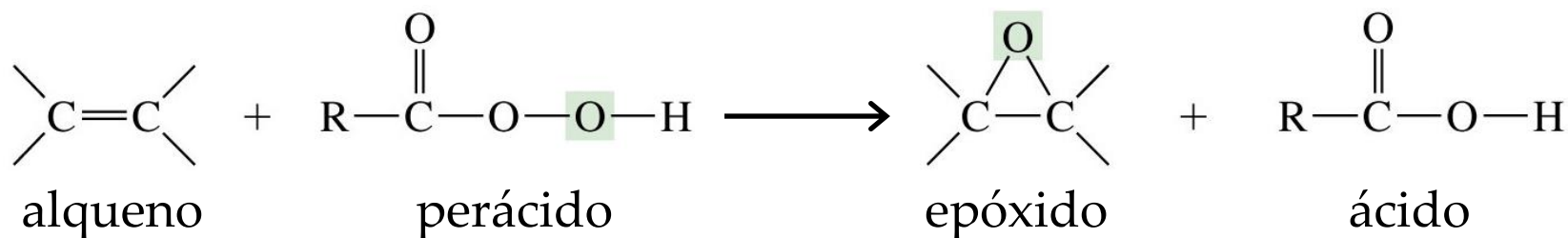
- Formación de glicoles (1,2-dioles).
- Por **epoxidación** del alqueno seguida de hidrólisis ácida.
 - Epóxido: Éter cíclico de tres eslabones (oxiranos).
 - Tratamiento del alqueno con un perácido (o peroxiácido) orgánico, que actúa como oxidante.



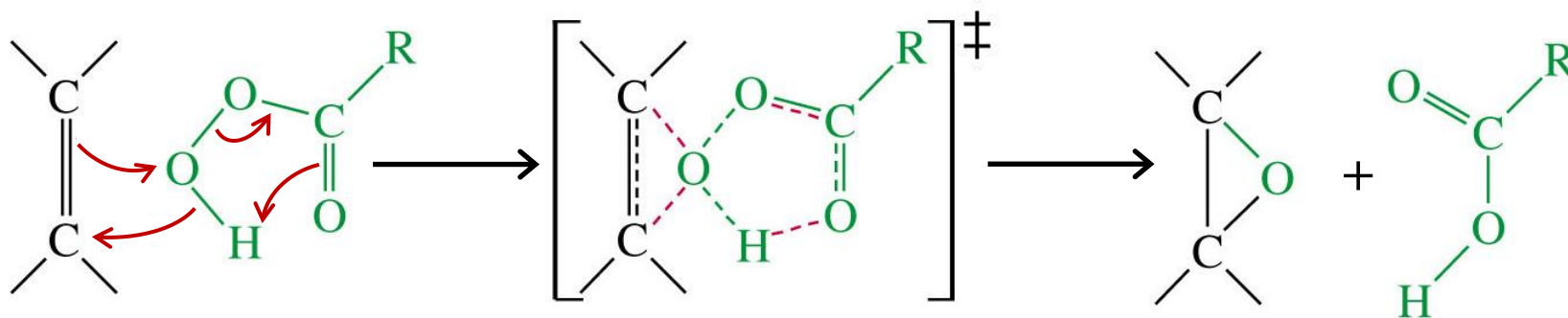
Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI



Mecanismo de formación del epóxido (Concertado)

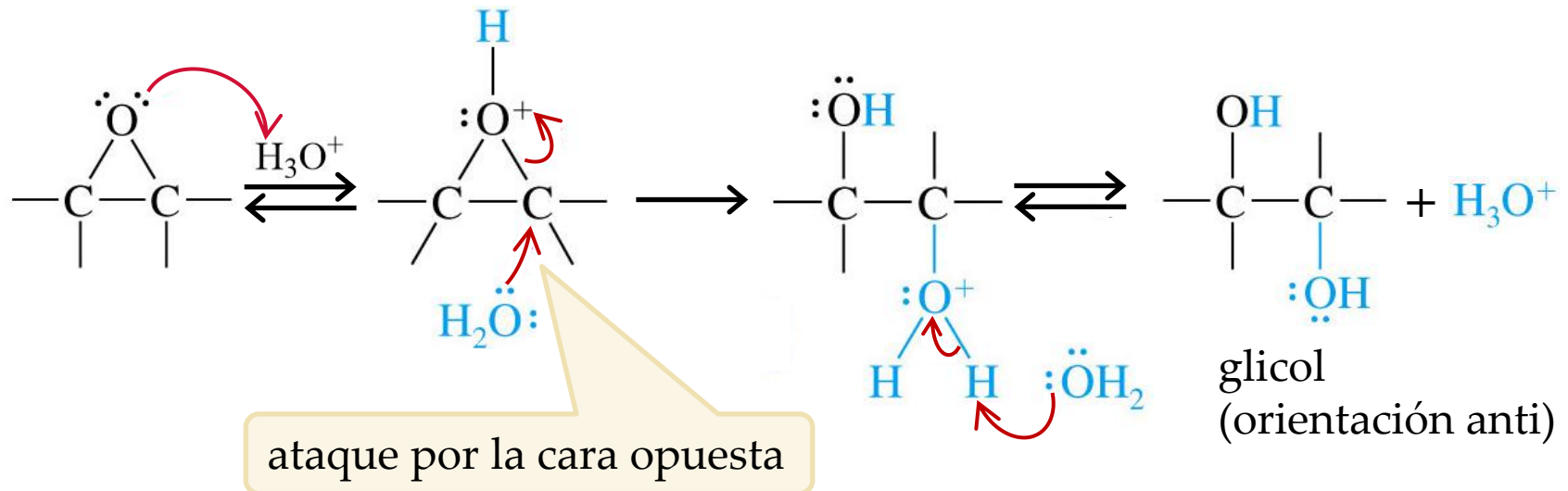


Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI

- La mayoría de los epóxidos se aíslan en disoluciones no muy ácidas.
- Ácidos moderadamente fuertes protonan el epóxido, que se abre, formando el diol.

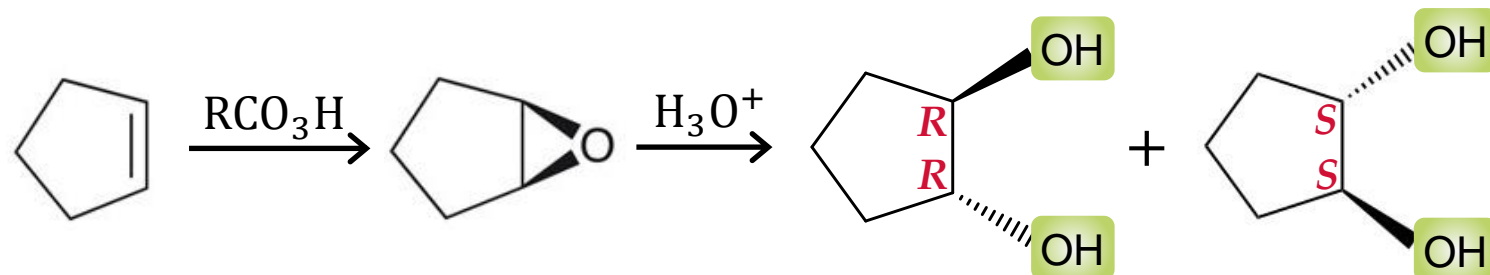


Reacciones de Adición electrófila

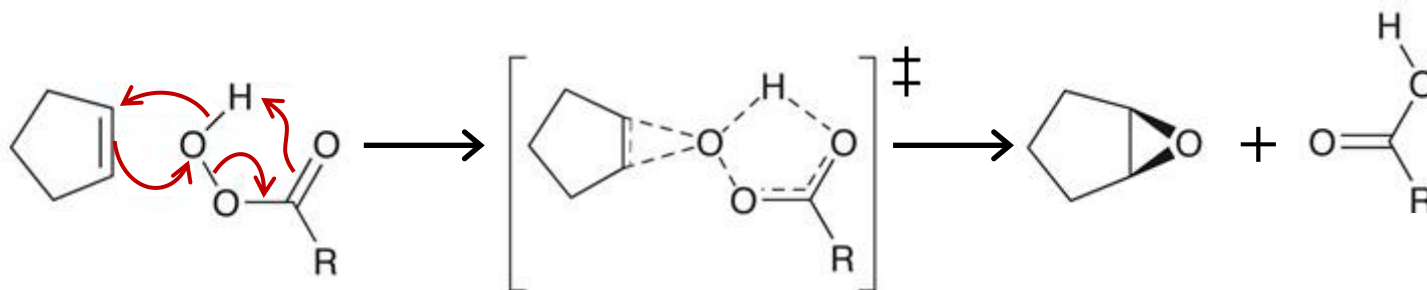
OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI

- Es ESTEREOESPECÍFICA.



Mecanismo

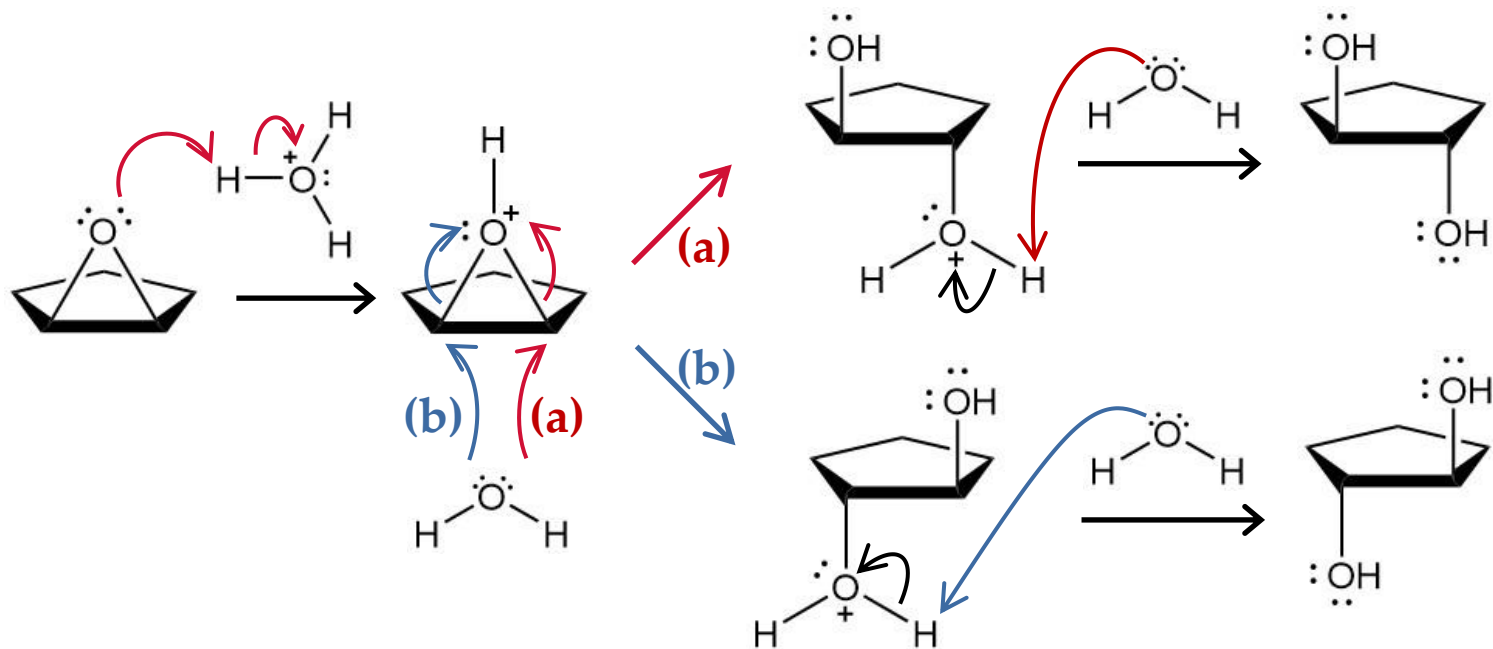


Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI

- Es ESTEREOESPECÍFICA.

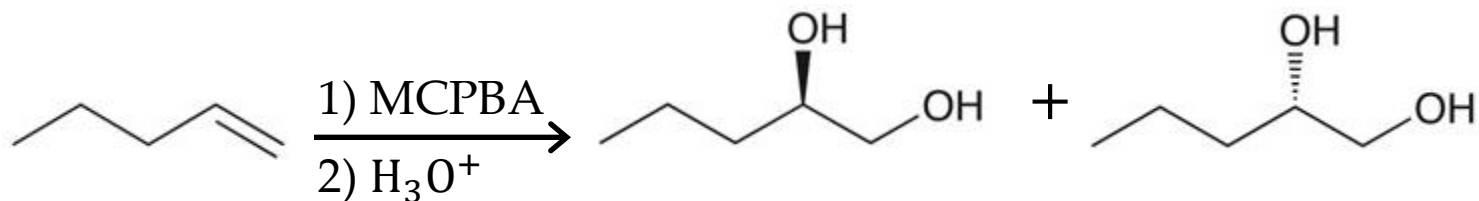


Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI

- Es ESTEREOESPECÍFICA.

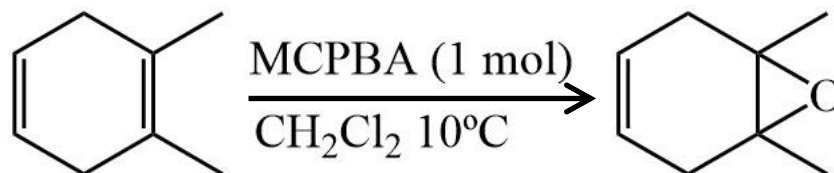


Reacciones de Adición electrófila

OXIDACIÓN DE ALQUENOS

Dihidroxilación en ANTI

- Es muy selectiva.

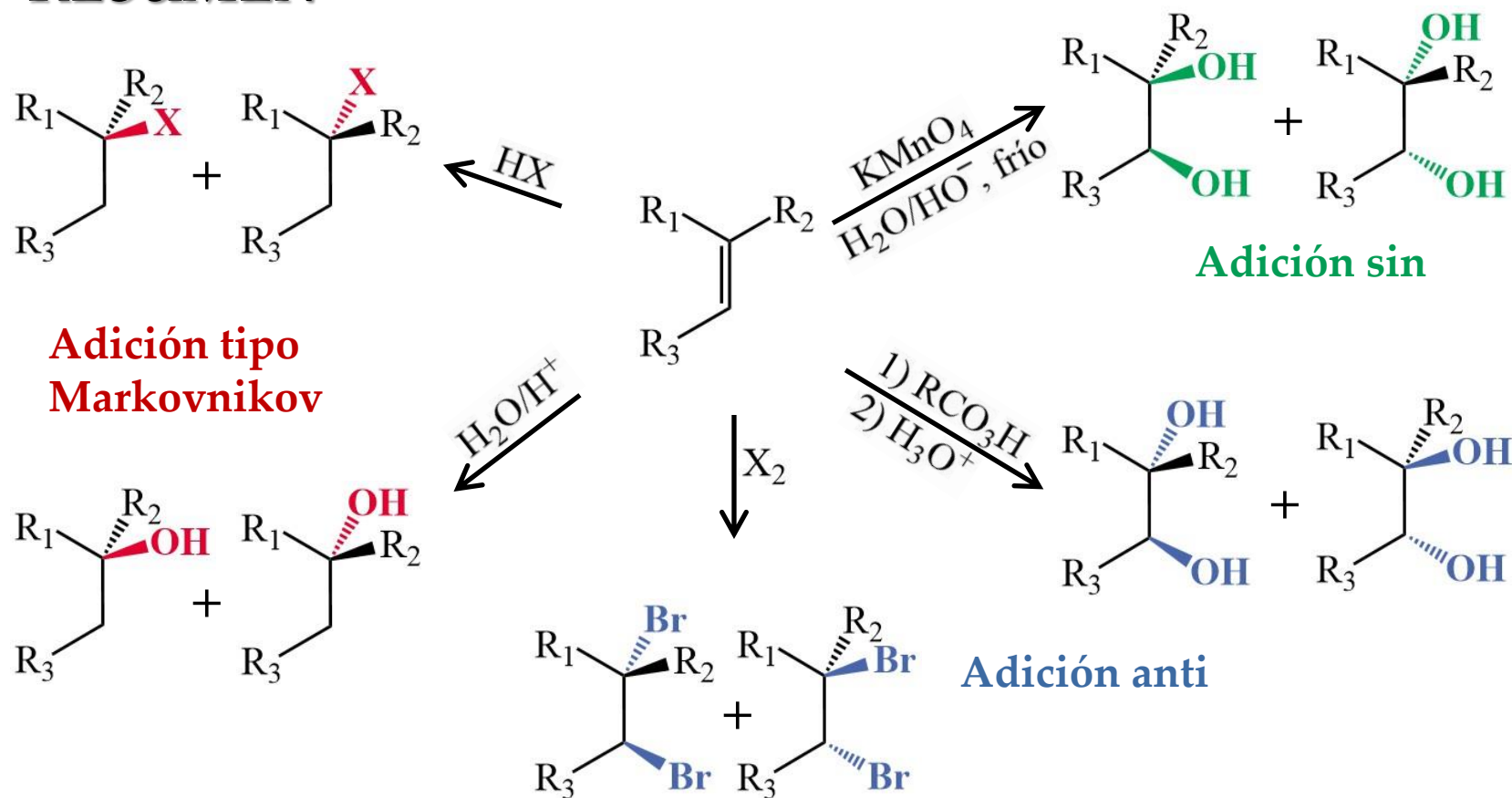


- El perácido es atacado selectivamente por la olefina con la mayor densidad electrónica (la más sustituida).

olefina	k_{rel}
etileno	1
monosustituida	24
disustituida	500
trisustituida	6500
tetrasustituida	>> 6500

Reacciones de Adición electrófila

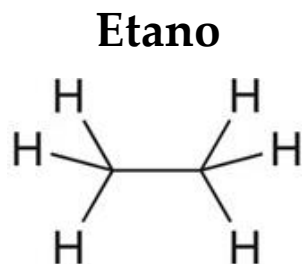
RESUMEN



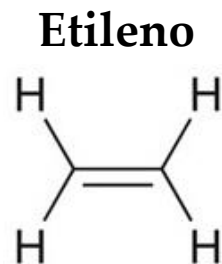
ACIDEZ DE ALQUINOS TERMINALES

Acidez de alquinos terminales

- Los alquinos terminales tiene carácter ácido y pueden ser deprotonados por una base muy fuerte, para formar iones alqueniluro.



$$pK_a = 50$$



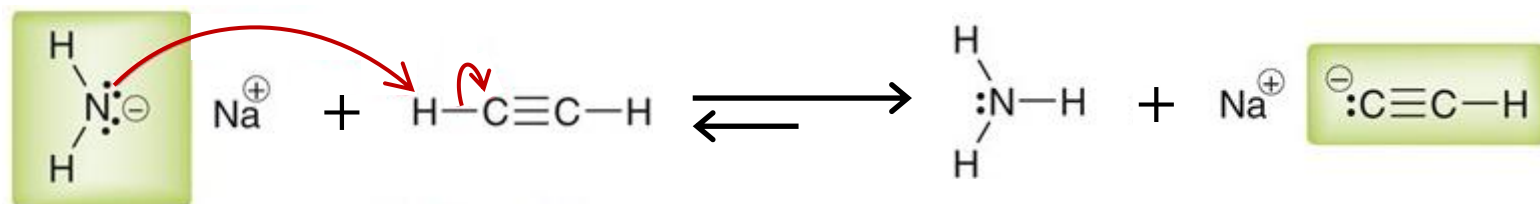
$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 25$$

Acidez de alquinos terminales

- El amiduro sódico (NaNH_2) es suficientemente fuerte.



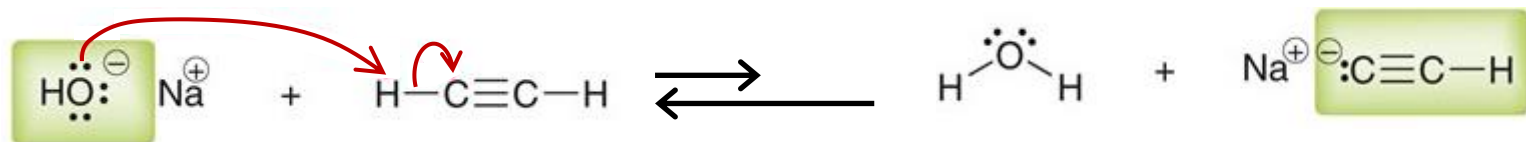
Base más fuerte

Ácido más fuerte
($pK_a = 25$)

Ácido más débil
($pK_a = 38$)

Base más débil

- Pero no HO^- y RO^- .



Base más débil

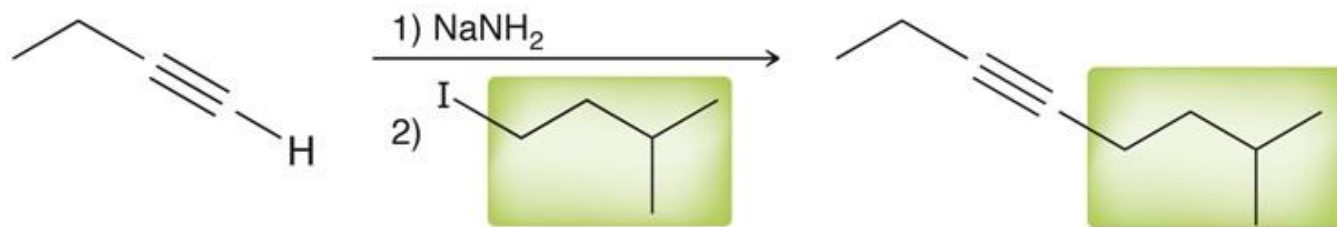
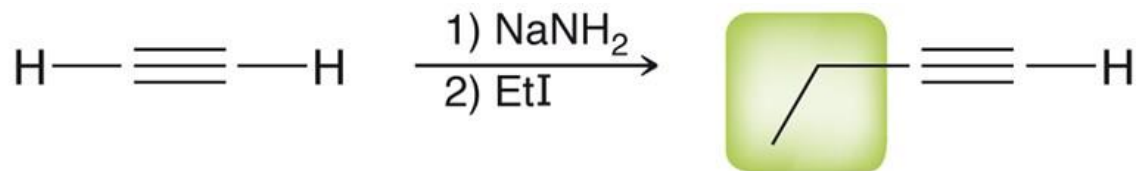
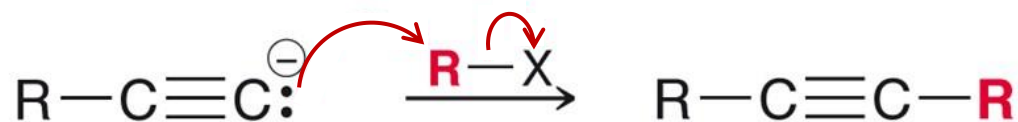
Ácido más débil
($pK_a = 25$)

Ácido más fuerte
($pK_a = 15.7$)

Base más fuerte

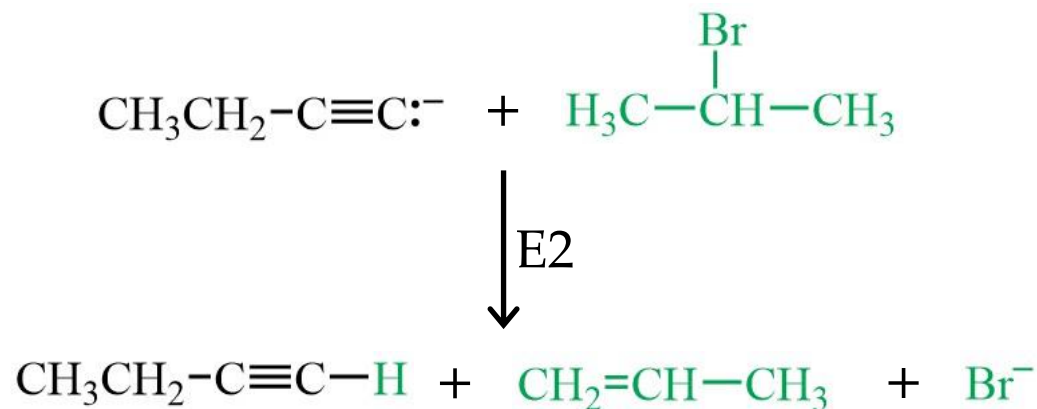
Acidez de alquinos terminales

- El anión alqueniluro actúa como nucleófilo.
- Puede dar reacciones de sustitución nucleófila (S_N2)



Acidez de alquinos terminales

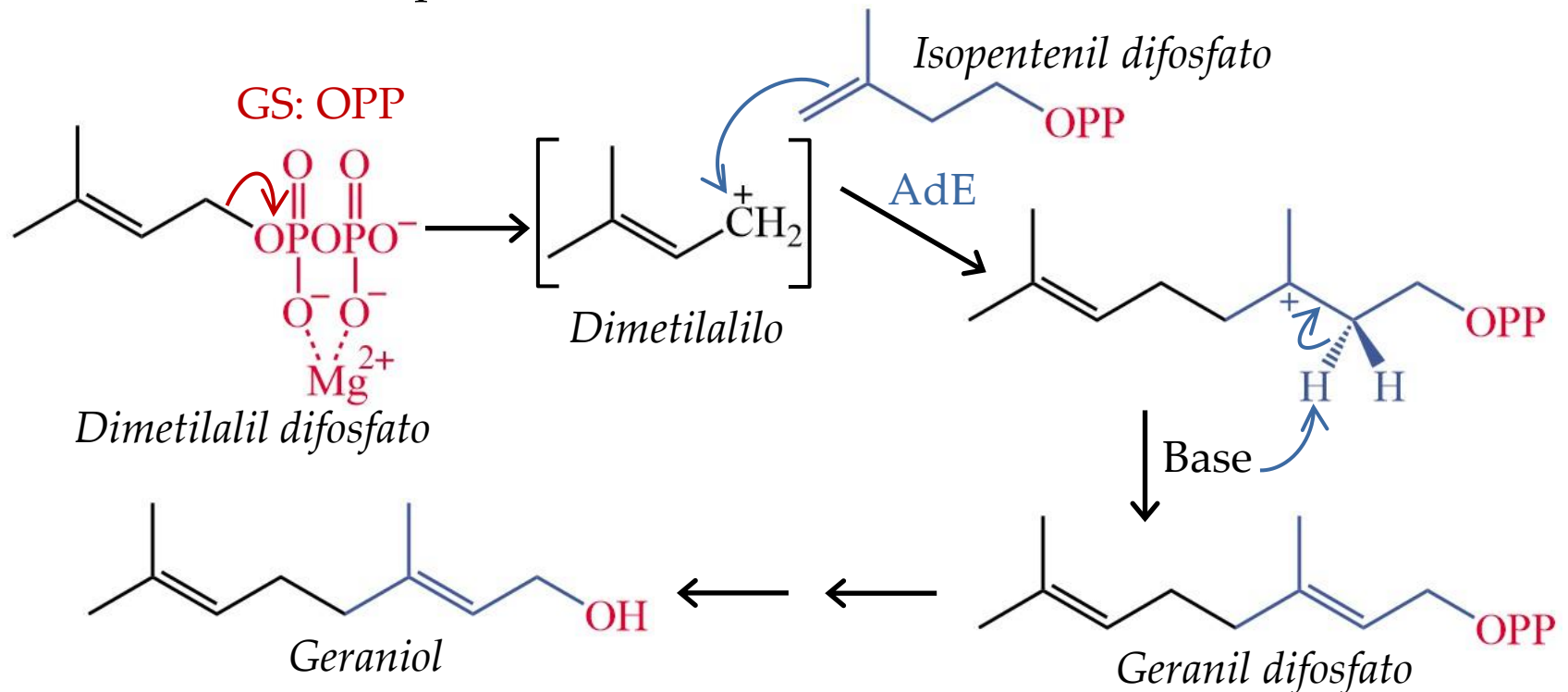
- El anión alqueniluro actúa como nucleófilo.
 - Puede dar reacciones de Eliminación (E2)



ADICIONES ELECTRÓNICAS BIOLÓGICAS

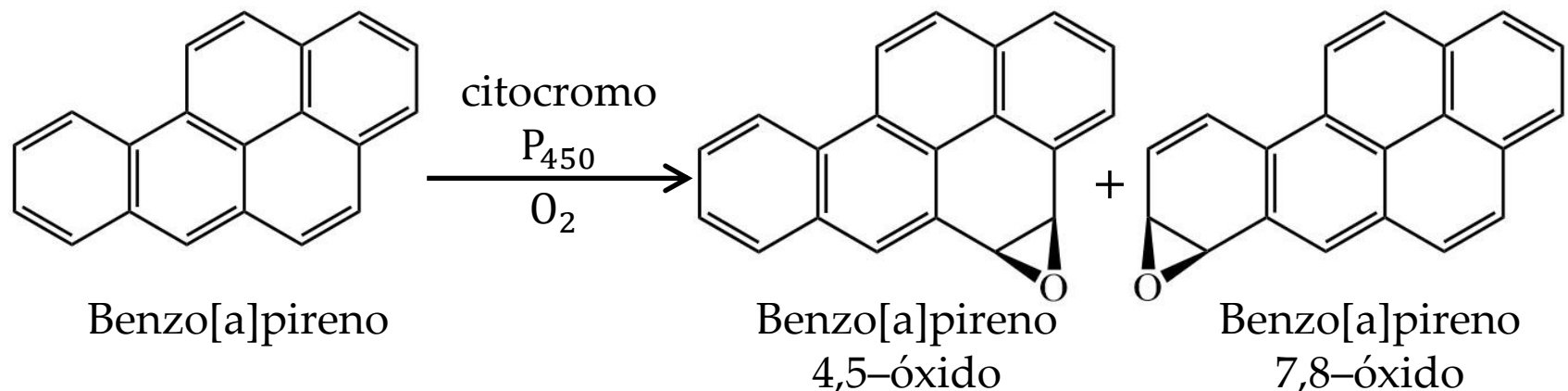
Síntesis de Geraniol

- El geraniol es un alcohol fragante de las rosas.
- Se forma un carbocatión alílico, a partir de dimetilalil difosfato, que reacciona con isopentenil difosfato mediante una adición electrófila.



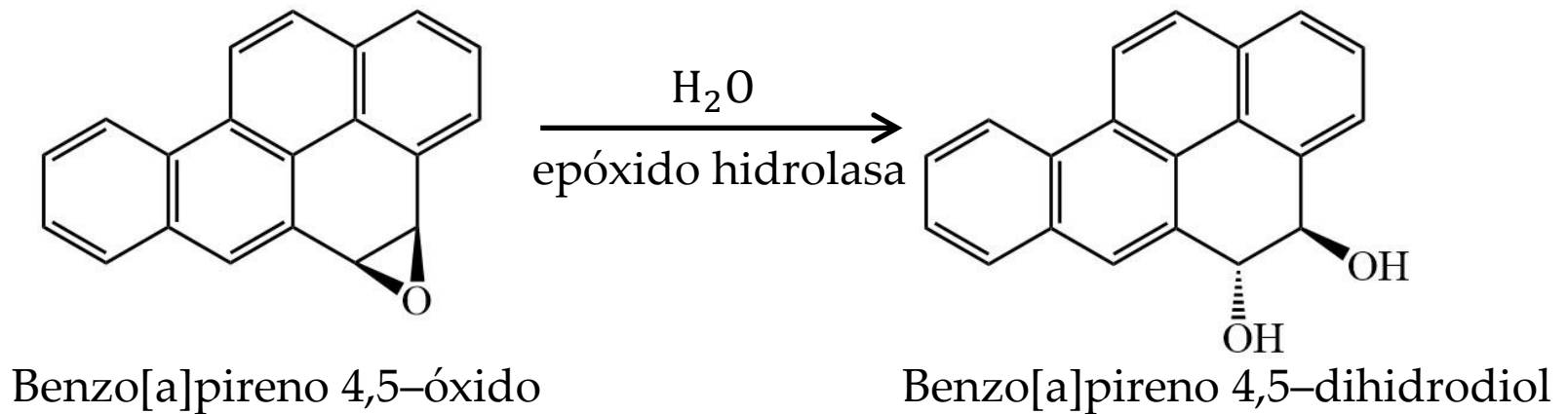
Benzo[a]pireno y cáncer

- Benzo[a]pireno: Hidrocarburo policíclico aromático formado en las combustiones parciales a 300 – 600°C.
 - Se encuentra en el humo del tabaco, polución, carnes a la brasa...
 - En el hígado humano es convertido en un epóxido. Primer paso para convertirlo en un producto soluble en agua, que pueda ser eliminado.



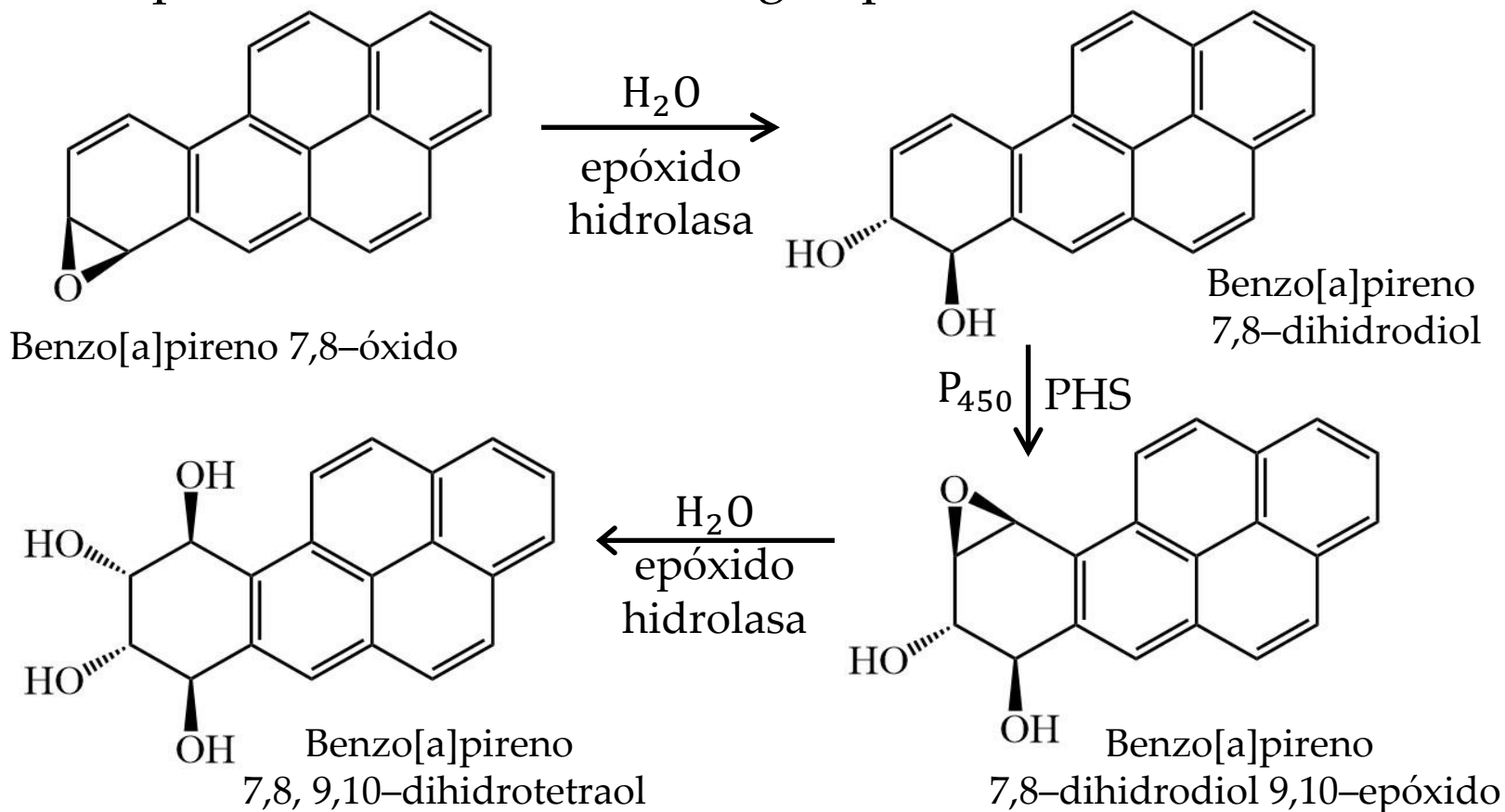
Benzo[a]pireno y cáncer

- Los epóxidos reaccionan con agua para dar alcoholes solubles



Benzo[a]pireno y cáncer

- Los epóxidos reaccionan con agua para dar alcoholes solubles



Benzo[a]pireno y cáncer

- Los epóxidos también pueden unirse covalentemente al DNA.
 - Como resultado el código genético no se transcribe correctamente. Esto puede llevar a mutaciones y causar cáncer.
 - Por ejemplo, la 2'-desoxiguanosina tiene un grupo NH_2 nucleófilo que reacciona con ciertos epóxidos.

