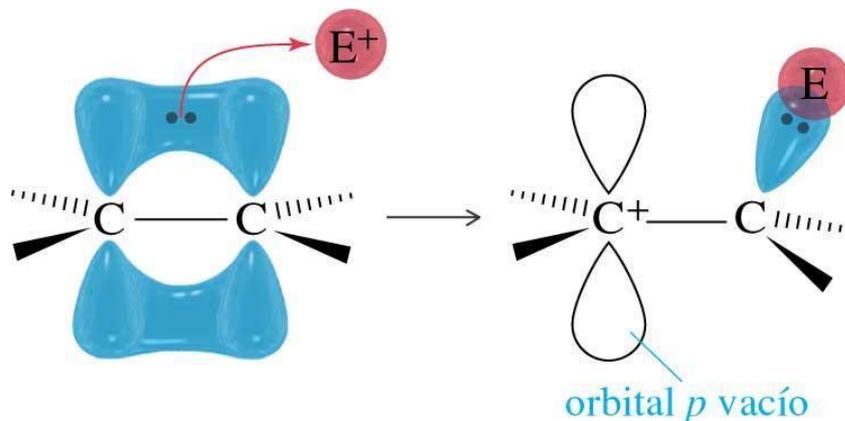




República Bolivariana de Venezuela  
Ministerio del Poder Popular para la Educación  
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"  
Departamento de Ciencias  
Cátedra: Química Orgánica  
5° Año

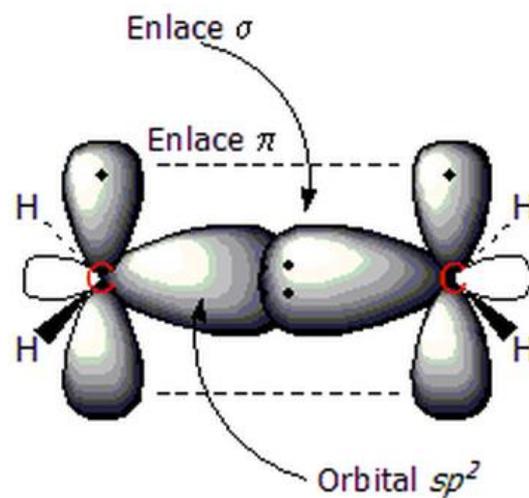


# Tema XII: Reacciones de Adición Electrofílica



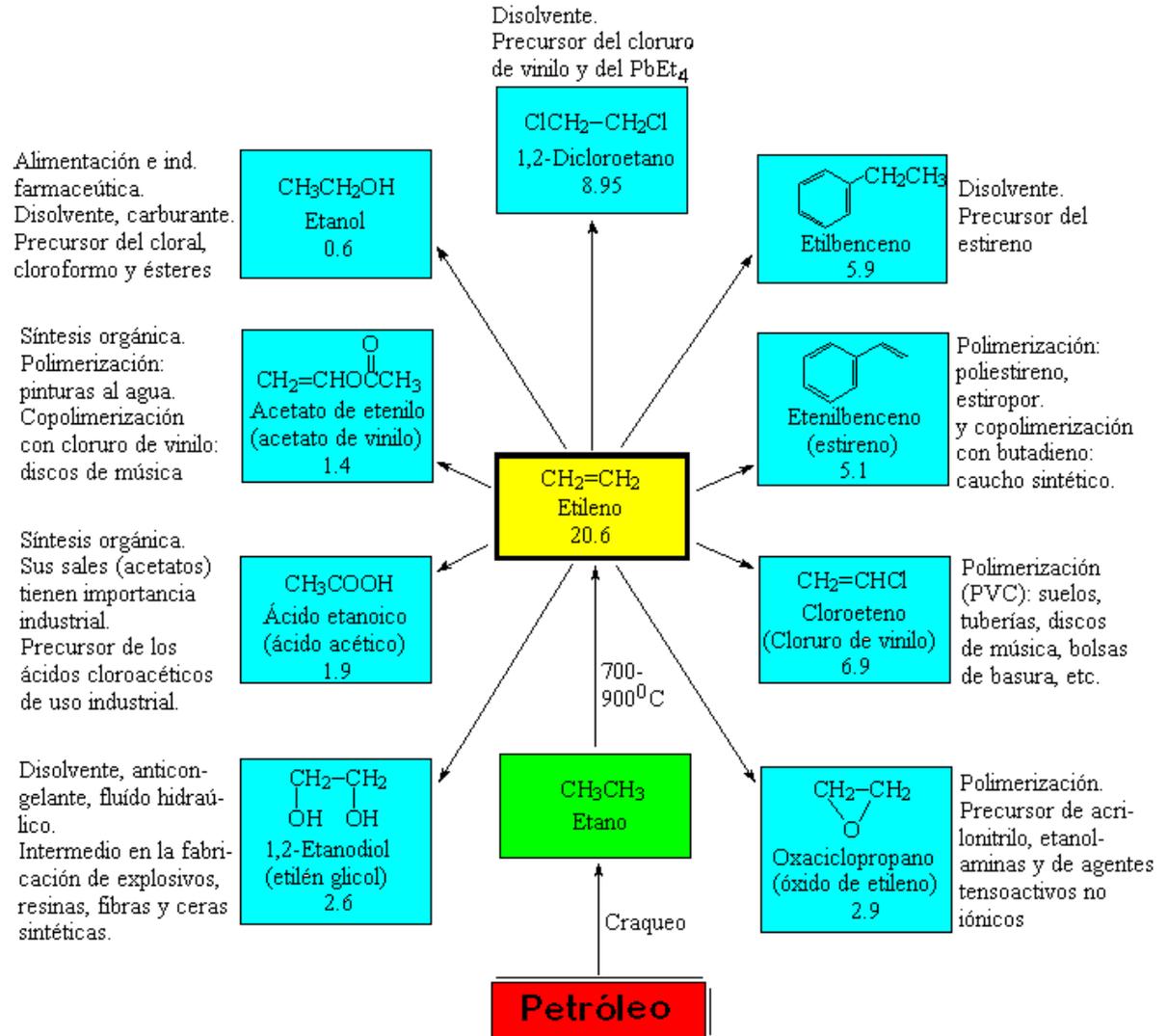
Prof. Luis E. Aguilar R.

# Alquenos



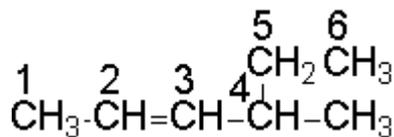
# 1.- INTRODUCCIÓN

Producción  
milesT/año

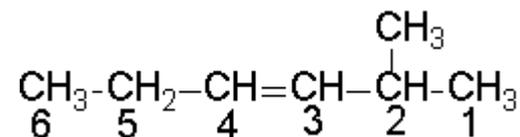


## 2.- NOMENCLATURA

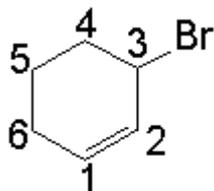
- Se busca la cadena más larga que contenga el doble enlace.
- La cadena se numera de tal forma que al doble enlace le queden los números localizadores más pequeños posibles (excepto cuando hay otra función que domine)
- Si hay sustituyentes, se les asigna los números localizadores que les correspondan. En caso de haber dos numeraciones equivalentes, se tomará aquella que da los números localizadores más pequeños a los sustituyentes.
- En cicloalquenos, la numeración comienza por el doble enlace y se sigue el sentido de giro que da los números localizadores más pequeños posibles a los sustituyentes.



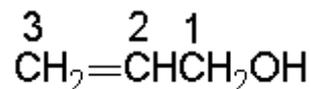
4-Metil-2-hexeno



2-Metil-3-hexeno

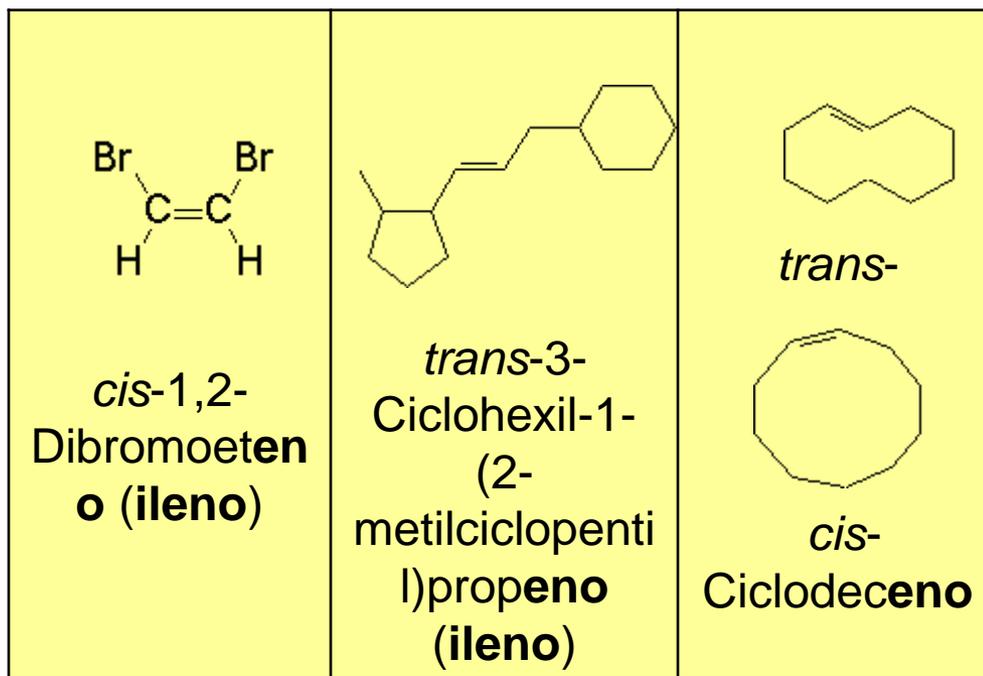


3-Bromociclohexeno

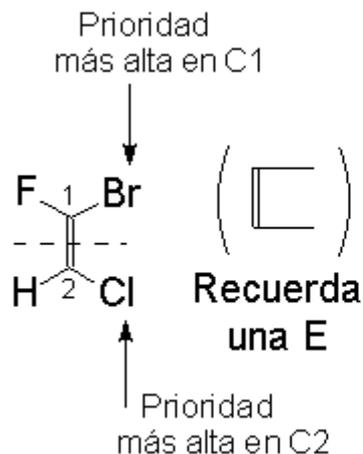


2-Propen-1-ol  
(alcohol alílico)

- En alquenos disustituídos hay que anteponer la estereoquímica cis ó trans de los sustituyentes.



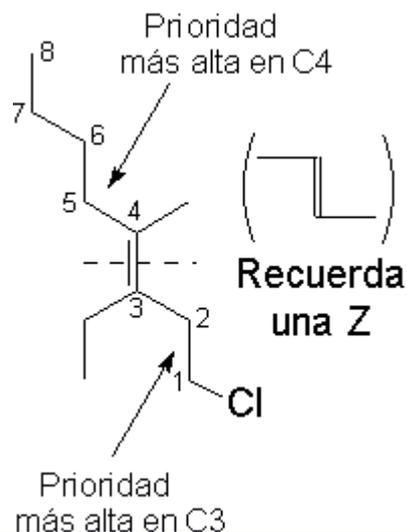
En alquenos con dos sustituyentes también puede emplearse la nomenclatura **E/Z** (**E**= *entgegen* o separados, **Z**= *zusammen* o juntos) para designar su estereoquímica relativa. Esta nomenclatura es imprescindible para alquenos tri- o tetrasustituídos. (Se aplican las mismas reglas de prioridad para los sustituyentes que en la nomenclatura *R/S*).



( )  
 Recuerda una E

⇒ **¡Pues es Z!**

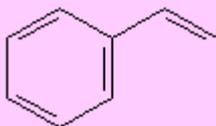
cuando recuerdan una E, resulta que son Z y viceversa.



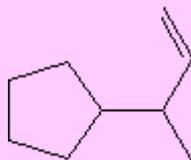
( )  
 Recuerda una Z

⇒ **¡Pues es E!**

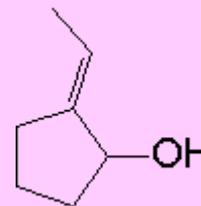
- Cuando un doble enlace actúa como sustituyente se denomina alquenil:



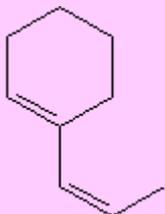
**vinilbenceno**  
(estireno)



(1-metil-2-**propenil**)  
ciclopentano



2-**etilidenciclopenta**  
nol



**cis-1-propenil-**  
1-ciclohexeno



**Ciclopentiliden-**  
ciclopentano



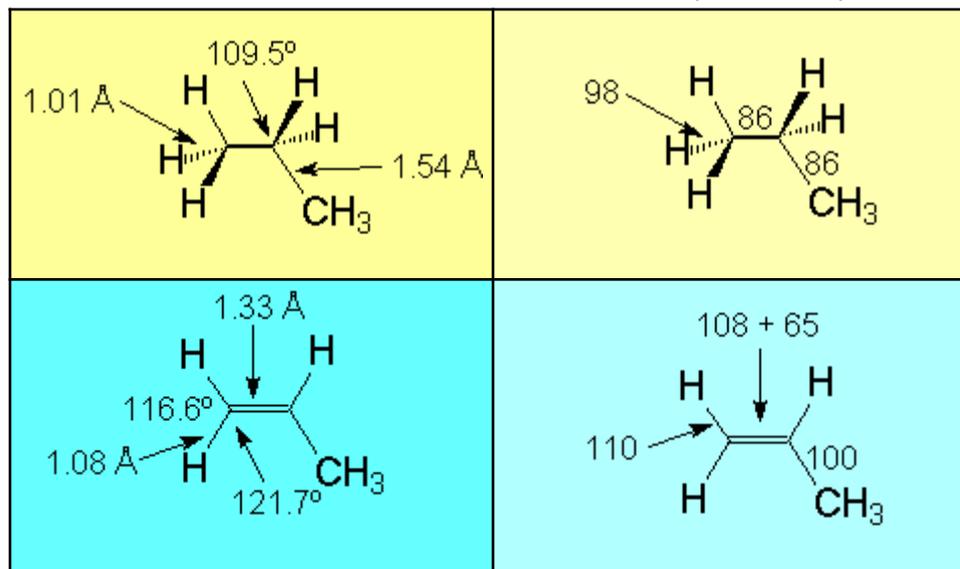
**Metilidenciclohexa**  
no

### 3.- PROPIEDADES FÍSICAS Y DE ENLACE

#### Comparación de parámetros de enlace entre propano y propeno

Angulo y longitud de enlace

Energías de enlace (kcal/mol):



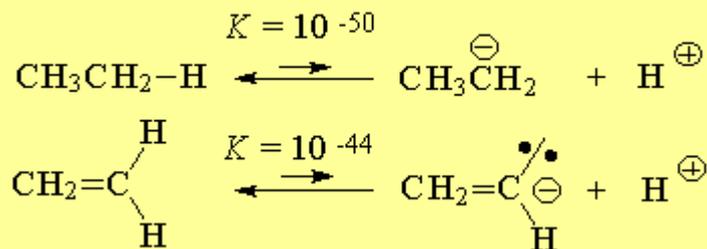
Los puntos de ebullición y fusión de los alquenos son parecidos a los alcanos correspondientes. La estereoquímica *E/Z* de los alquenos afecta a sus constantes, sobre todo los puntos de fusión, que dependen de un mejor o peor empaquetamiento cristalino.

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

Los enlaces C( $sp^3$ )-C( $sp^2$ ) tienen un ligero momento dipolar porque los carbonos oléfinicos son ligeramente más electronegativos que los alifáticos. Esto se debe al mayor carácter s de la hibridación  $sp^2$  de los alquenos. Pero la polaridad de la molécula depende de la estereoquímica *E/Z* de la olefina:



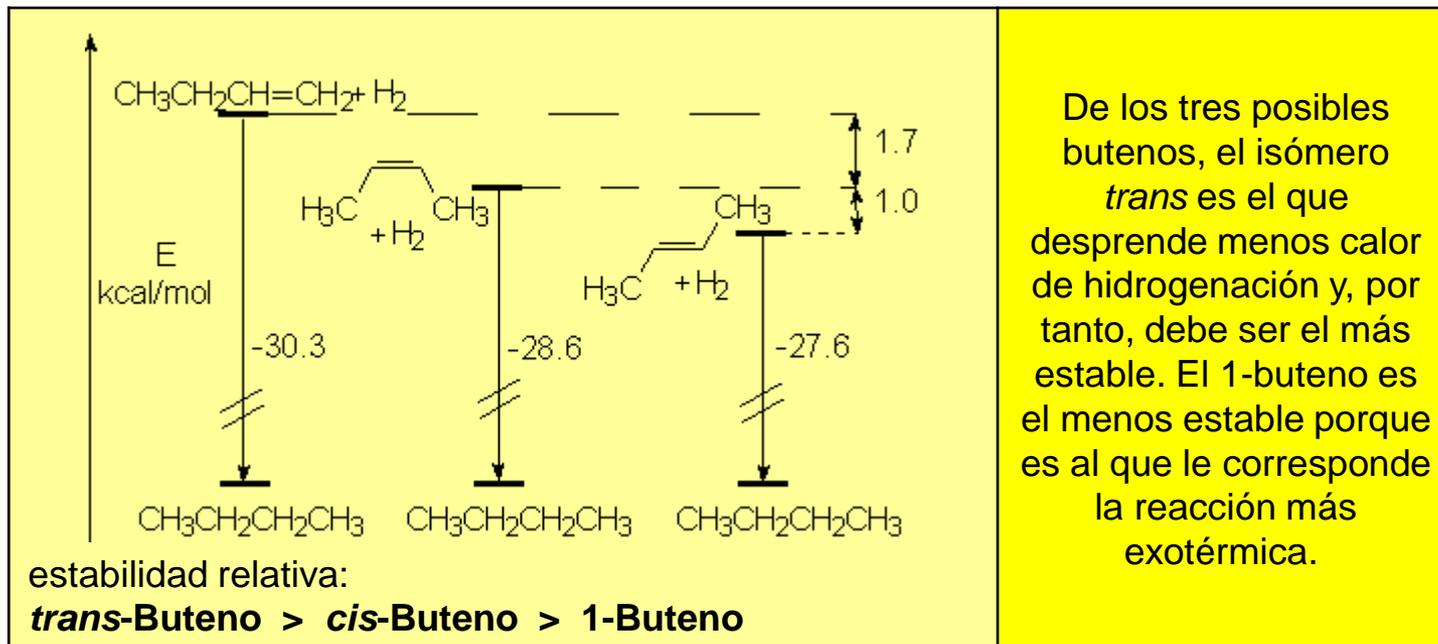
Los alquenos no se pueden catalogar como ácidos pero sus propiedades ácidas son un millón de veces mayores que las de los alcanos:



El mayor desplazamiento del equilibrio de desprotonación del etileno, en comparación con el etano, nos demuestra que el carbanión del etileno es ligeramente más estable que el del etano. Esto tiene que deberse a la mayor electronegatividad de un carbono  $sp^2$ , que estabiliza la carga negativa.

## 4.- ESTABILIDAD RELATIVA

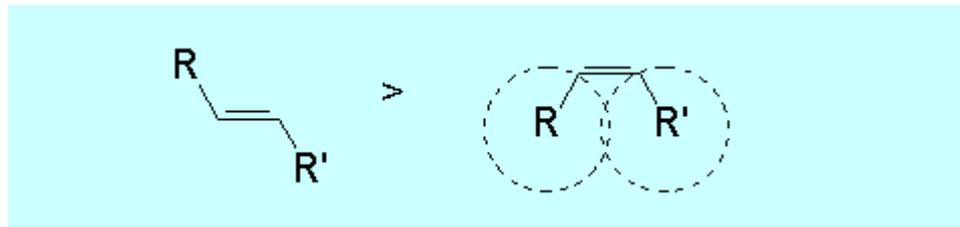
La hidrogenación de un alqueno da lugar al alcano correspondiente, por adición de hidrógeno al doble enlace. La energía desprendida depende de la estructura del alqueno y su medida nos da la idea de su estabilidad relativa:



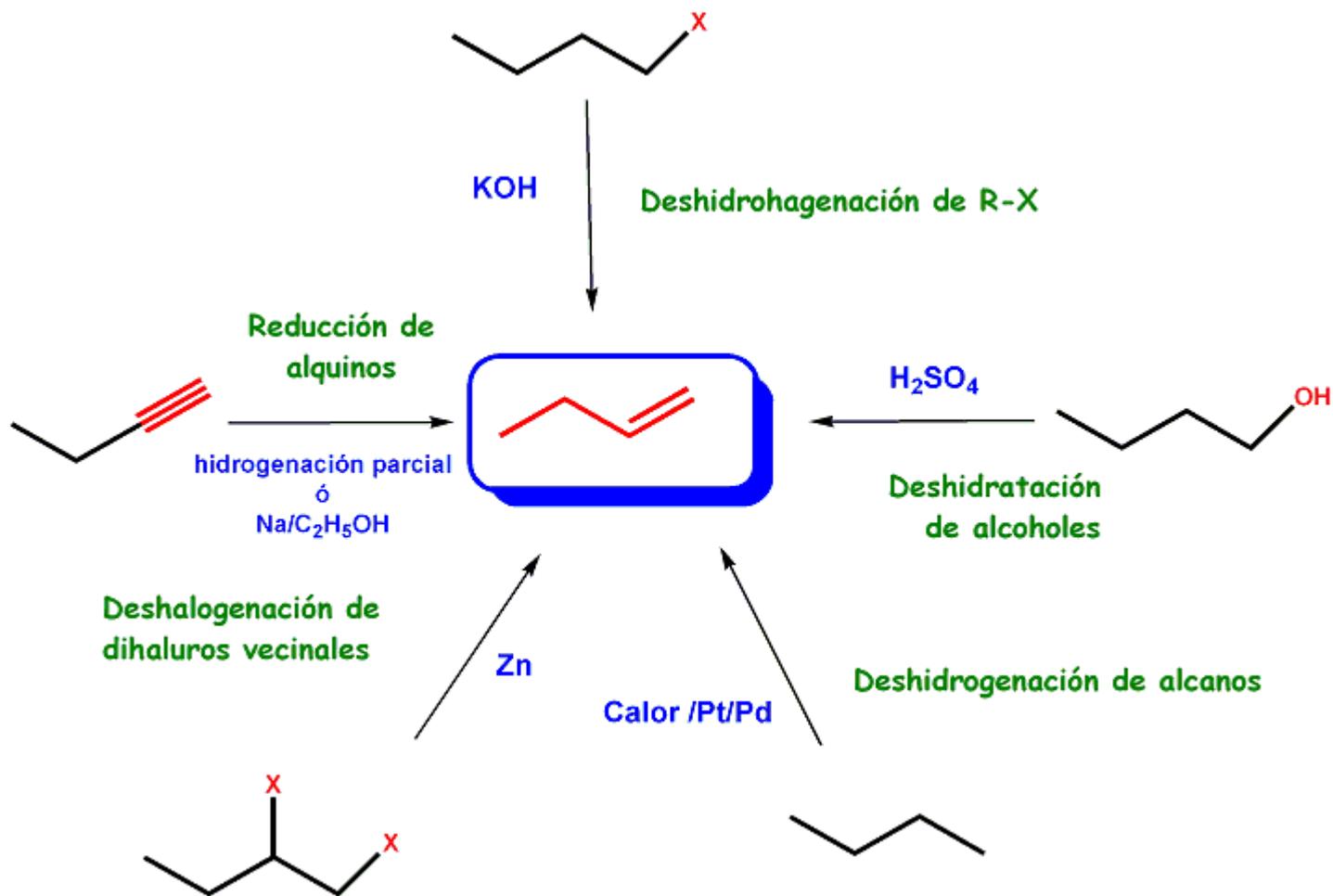
En general se observa que la estabilidad de un alqueno aumenta con la sustitución:

**Tetrasustituído > Trisustituído > Disustituído > Monosustituído > Etileno**

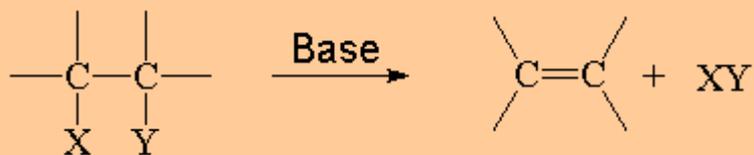
Los isómeros *trans* son más estables que los correspondientes *cis*, porque aquéllos tienen menos interacciones estéricas desestabilizantes que éstos.



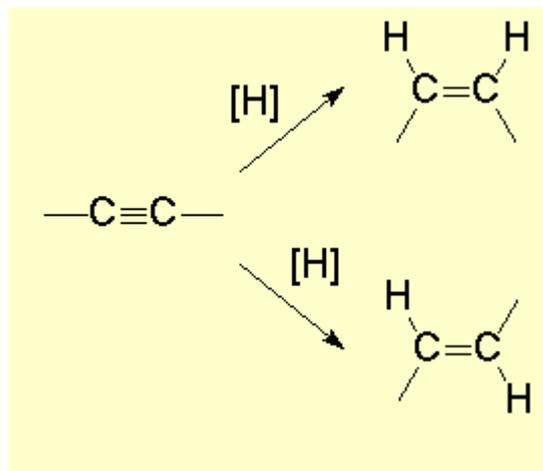
## 5.- PREPARACIÓN



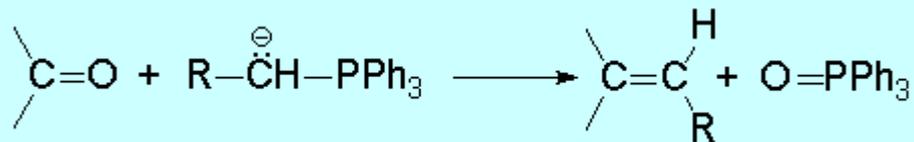
1.- La eliminación es el método más general de preparación de un alqueno:



2.- También pueden obtenerse por reducción parcial de alquinos:



3.- El tratamiento de aldehídos o cetonas con iluros de fósforo, conocido como reacción de Wittig, permite la obtención de olefinas:

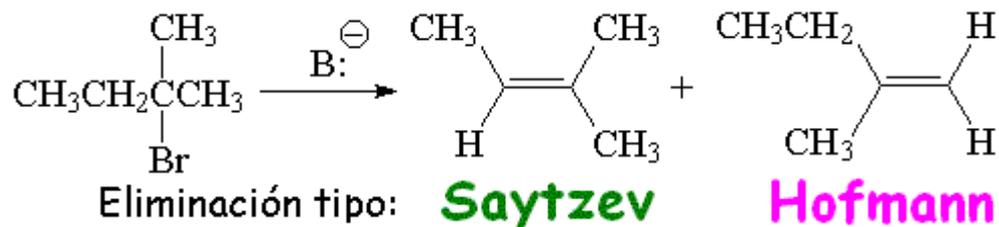


## 5.1.- Preparación por eliminación

La **eliminación** puede producirse en medio básico y está siempre en competencia con la sustitución. La proporción de eliminación aumenta utilizando bases fuertes y voluminosas.

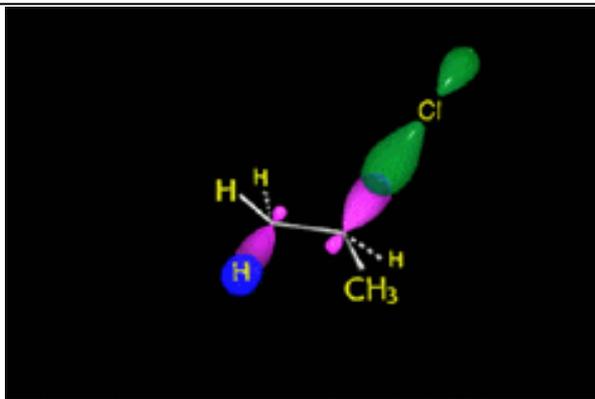
	Nu débil Base débil	Nu fuerte Base débil	Nu fuerte Base fuerte	Nu fuerte Base fuerte (impedidos)
Grupo saliente	H <sub>2</sub> O	I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , RS <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , RCOO <sup>-</sup> , PR <sub>3</sub>	HO <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> , EtO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup> , [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
Metil	No reacciona	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2
Primario no impedido	No reacciona	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	E2
Primario ramificado	No reacciona	S <sub>N</sub> 2	E2	E2
Secundario	S <sub>N</sub> 1 lenta, E1	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2 S <sub>N</sub> 1, E1, E2	E2
Terciario	S <sub>N</sub> 1, E1	S <sub>N</sub> 1, E1	E2	E2

El volumen estérico de la base influye en la **regioquímica** de la eliminación:

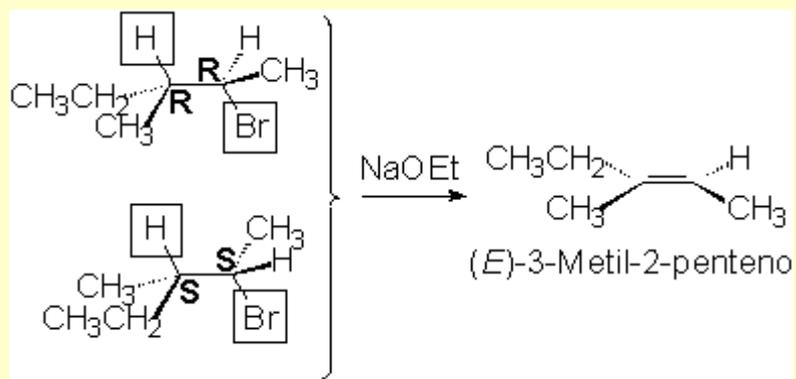


Base/disolvente	%	%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	70	30
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\ominus / (\text{CH}_3)_3\text{COH}$	27	73

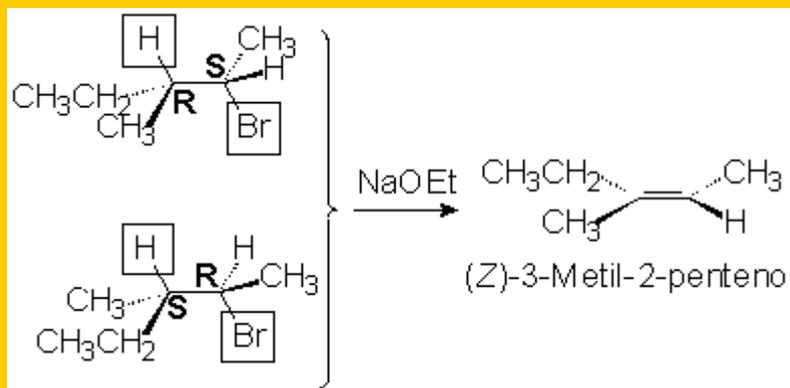
La base más voluminosa ataca preferentemente a hidrógenos metílicos, que son los más externos y los menos impedidos estéricamente. Esto da lugar a una mayor proporción de la olefina menos estable termodinámicamente



La eliminación mediante un mecanismo **E2** necesita que el grupo saliente y un hidrógeno en  $\beta$  estén en disposición *anti*.



Así los isómeros  $2R,3R$  y/o  $2S,3S$  (juntos -racemato- o cada uno por separado) del 2-bromo-3-metilpentano conducen, por eliminación **E2**, al isómero *E* del 3-metil-2-penteno.

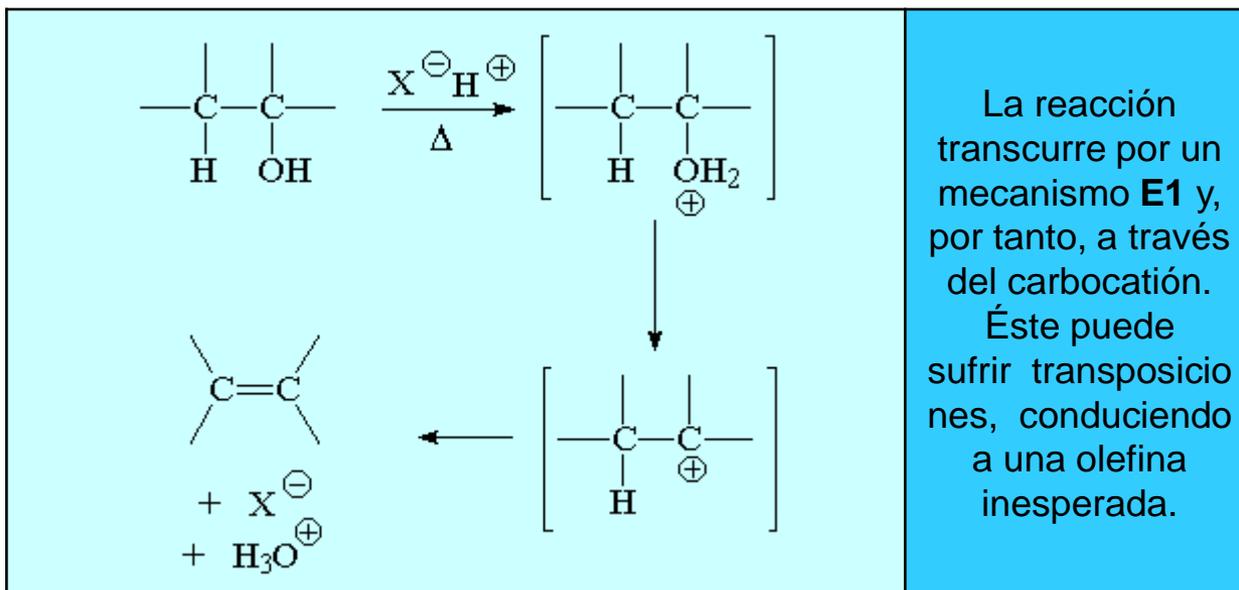


De forma análoga, los isómeros  $2S,3R$  y/o  $2R,3S$  (juntos -racemato- o cada uno por separado) del 2-bromo-3-metilpentano conducen, por eliminación **E2**, al isómero *Z* del 3-metil-2-penteno.

Los requerimientos esteroelectrónicos de la eliminación **E2** provocan que algunas reacciones sean **estereoespecíficas**.

Es decir, que un estereoisómero (ya sea enantioméricamente puro o una mezcla racémica) conduce a la olefina **E** y su diastereómero (también ya sea ópticamente puro o racémico) al alqueno **Z**.

El tratamiento de un alcohol con un ácido mineral a temperatura elevada conduce a la eliminación de agua (**deshidratación**) y a la formación de un alqueno:

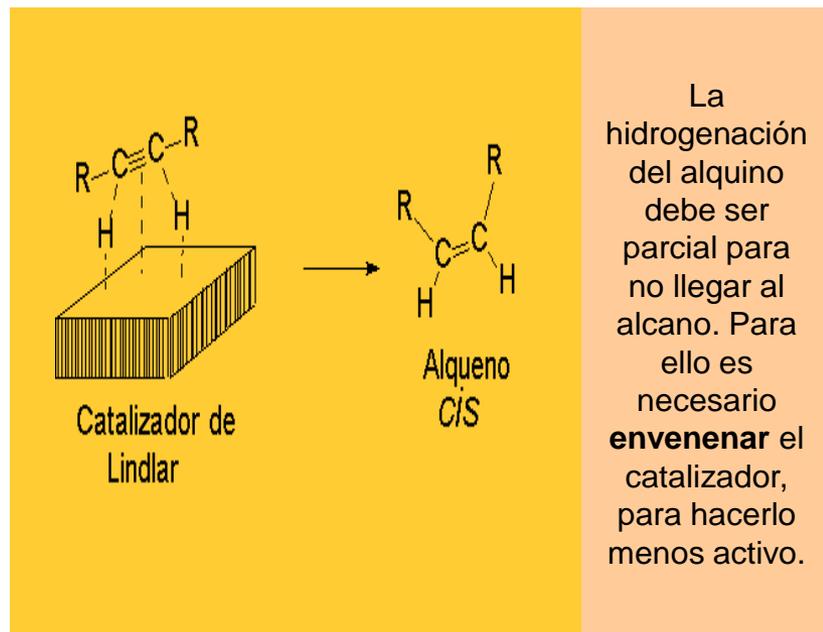


Alcohol	Reactividad	Nucleófilo Fuerte (Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )	Nucleófilo Débil (Cl <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
primario	baja	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2 lenta, <b>E1</b>
secundario	media	S <sub>N</sub> 1	<b>E1</b>
terciario	alta	S <sub>N</sub> 1, <b>E1</b>	<b>E1</b>

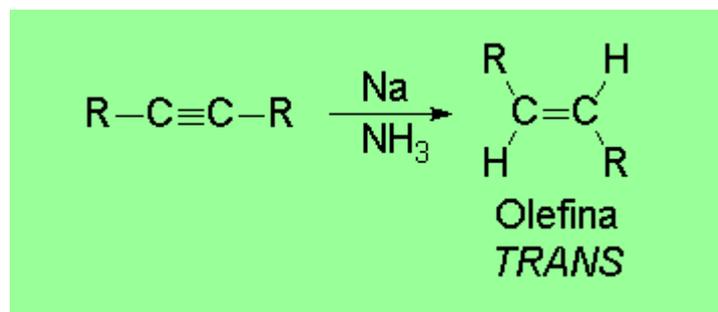
## 5.2.- Preparación por reducción

Los alquinos se encuentran en un estado de oxidación superior a los alquenos. Por tanto, éstos pueden obtenerse por reducción de aquéllos. La reducción puede llevarse mediante dos métodos diferentes, con resultados estereoquímicos complementarios:

### Hidrogenación catalítica

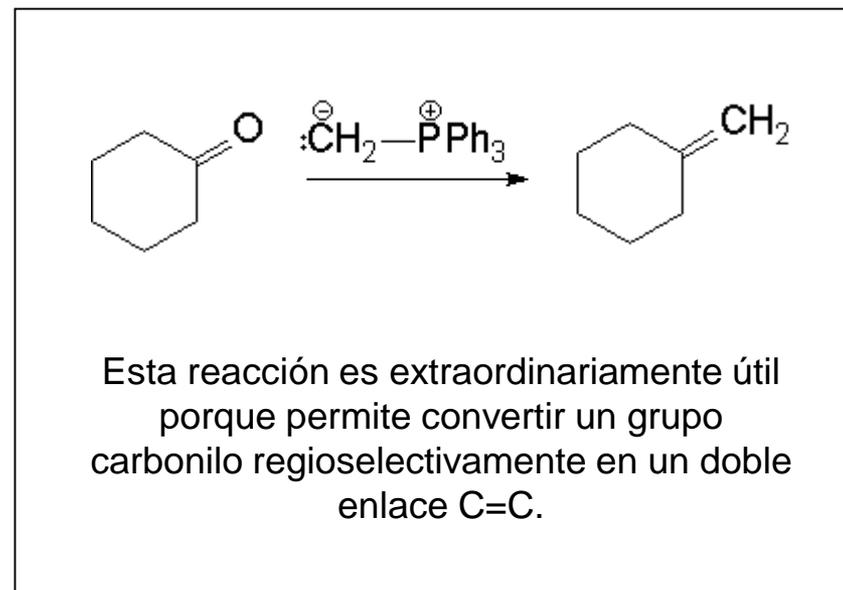
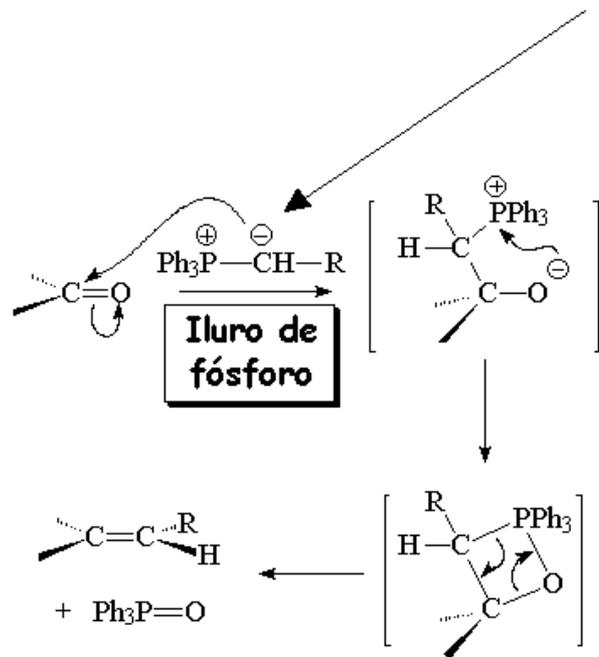
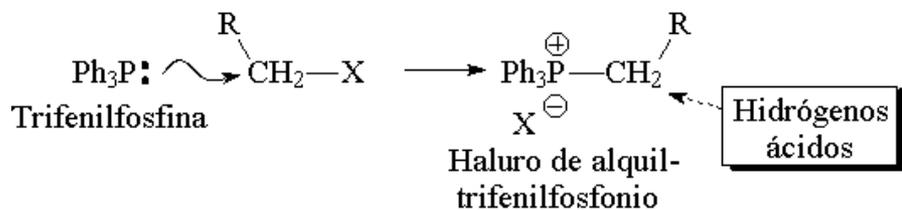


### Reducción con metales

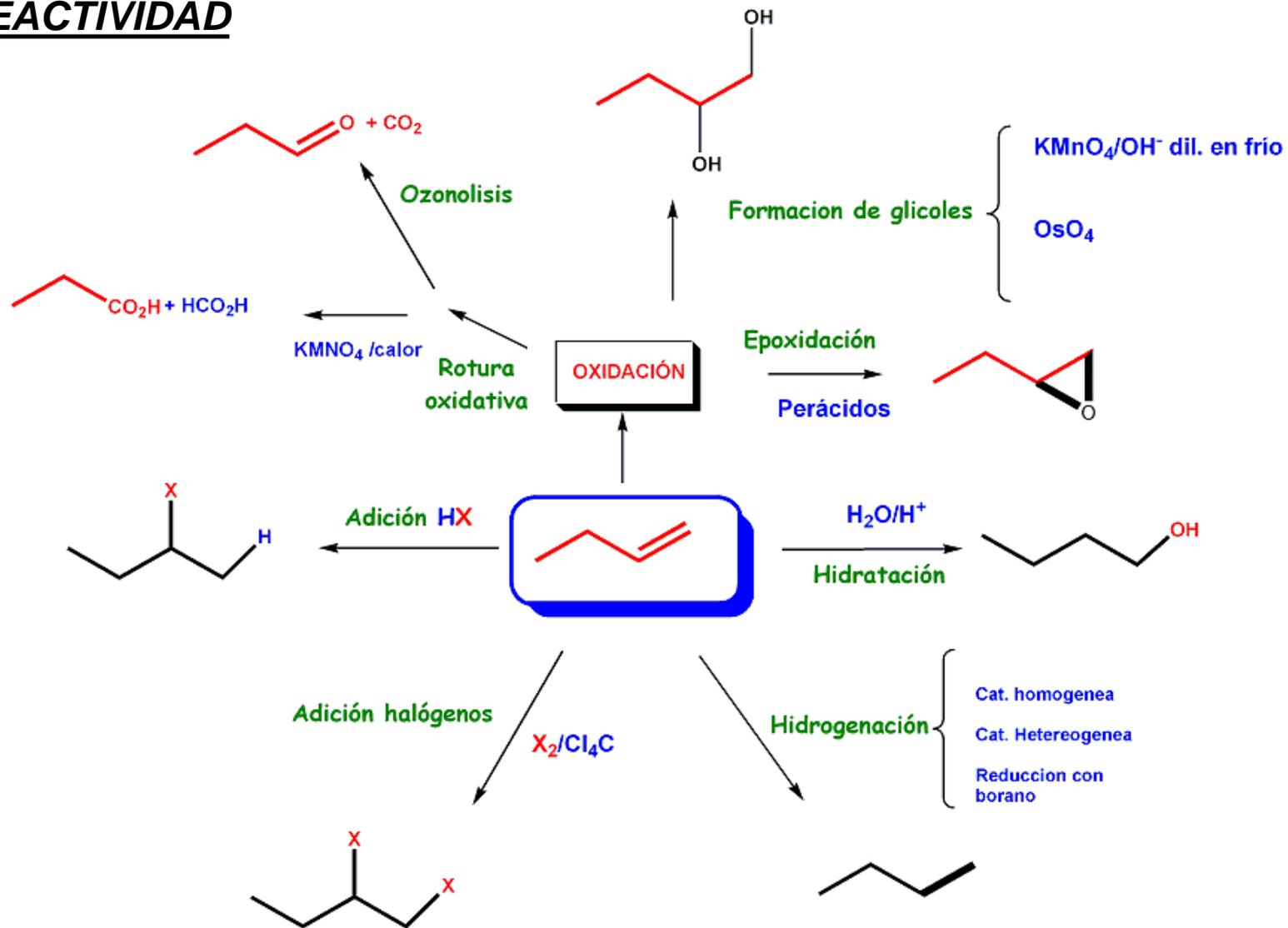


## 5.3.- Preparación por reacción de Wittig

Los aldehídos y cetonas reaccionan con **iluros de fósforo** para dar un nuevo enlace doble carbono-carbono:

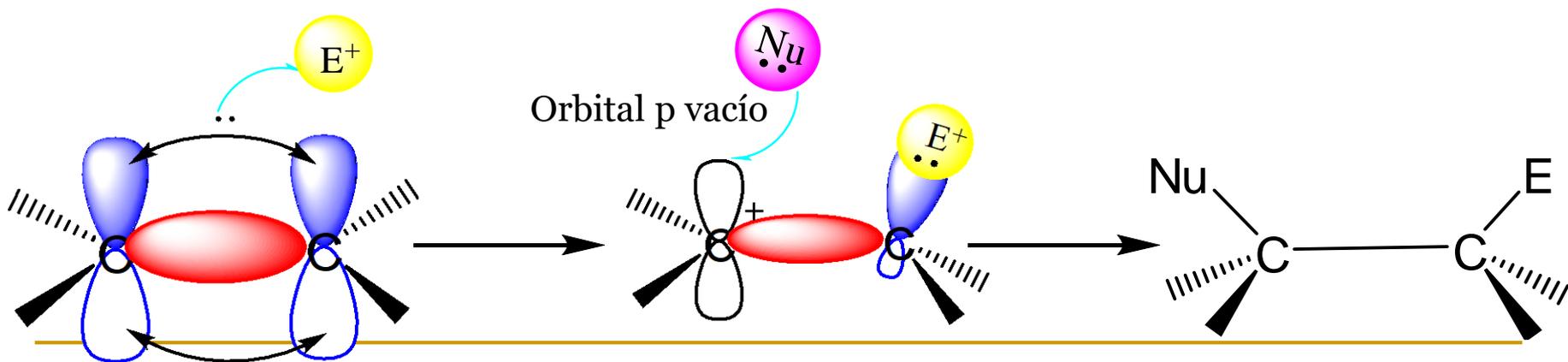


## 6.- REACTIVIDAD



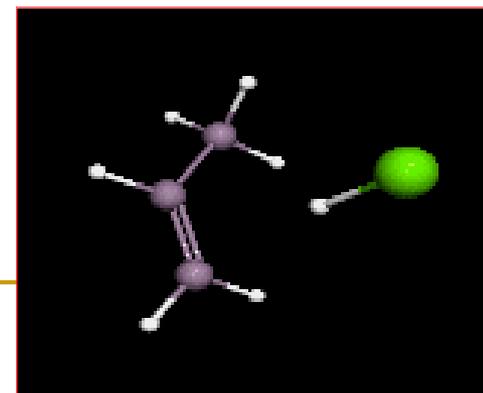
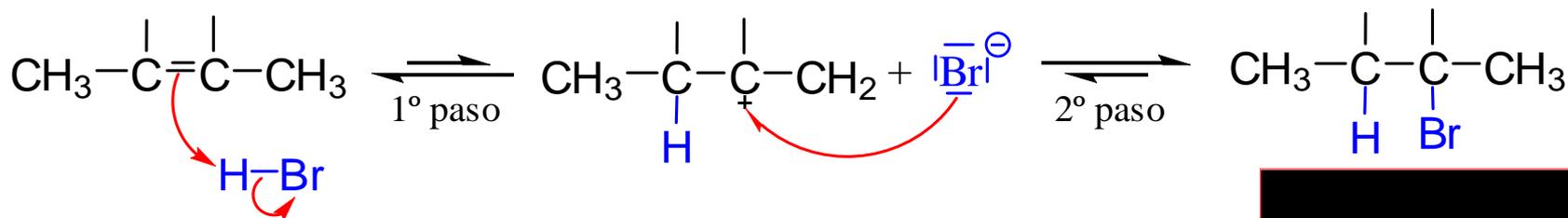
# Introducción

- ➔ Debido a que los enlaces sencillos (enlaces sigma) son más estables que los enlaces  $\pi$ , las reacciones más comunes de los dobles enlaces son las que transforman el enlace  $\pi$  en enlaces  $\sigma$ .
- ➔ La adición es la reacción más frecuente en los compuestos que poseen enlaces  $\pi$ . En ella dos moléculas se combinan para dar lugar a un solo producto.
- ➔ Cuando un alqueno experimenta una reacción de adición, dos grupos se añaden a los átomos de carbono del doble enlace y los carbonos se convierten en saturados.
- ➔ En muchos aspectos la adición es la reacción opuesta a la eliminación.

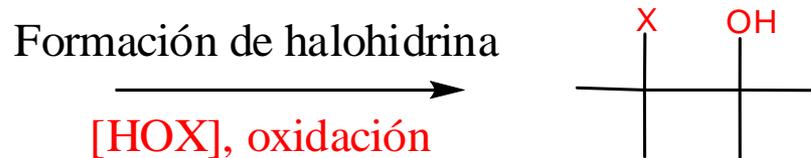
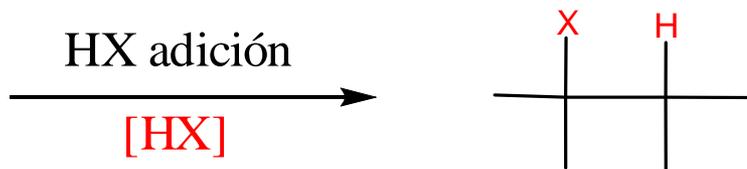
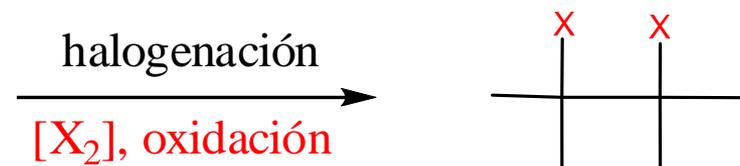
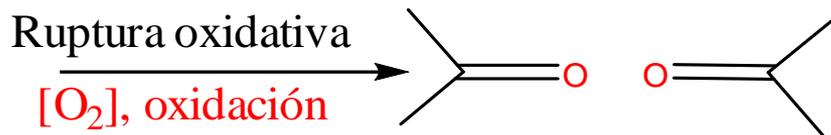
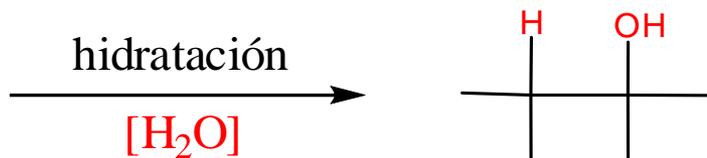
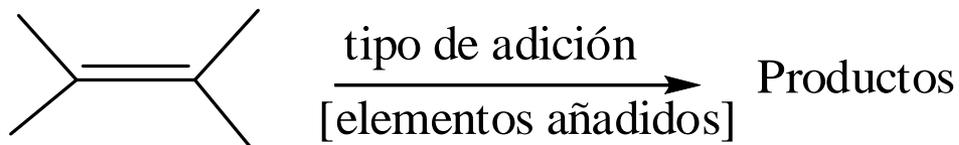


# Introducción

- Una de las características de las reacciones de adición es que los electrones  $\pi$  están más alejados de los núcleos del carbono y retenidos con menos fuerza. Un electrófilo fuerte tiene afinidad por estos electrones y puede atraerlos para formar un nuevo enlace dejando a un solo carbono con un orbital  $p$  vacío y solo tres enlaces  $\sigma$ : carbocatión.
- Parece que el doble enlace reacciona como un nucleófilo donando un par de electrones al electrófilo.
- Este tipo de reacciones requiere un electrófilo fuerte para atraer a los electrones del enlace  $\pi$  y generar un carbocation en el paso limitante de la velocidad. La mayoría de las reacciones de los alquenos suelen ser adiciones electrofílicas.

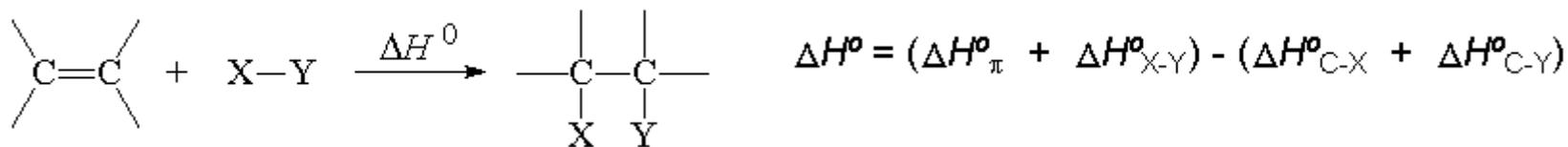


# Tipos de adición a alquenos



## Tipos de adición a alquenos

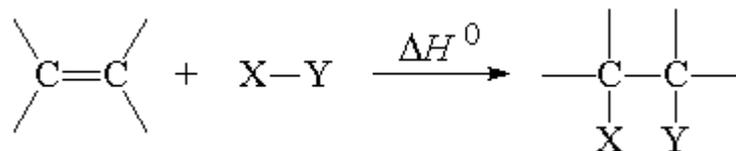
- Las reacciones de adición son exotérmicas y, por lo tanto, son termodinámicamente favorables. Sin embargo, en general no se producen espontáneamente.



Valores estimados para  $\Delta H^{\circ}$  de algunas reacciones de adición:

<b>X-Y</b>	$\Delta H^{\circ}_{\text{X-Y}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{C-X}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{C-Y}}$	$\Delta H^{\circ}$
<b>H-H</b>	104	98	98	-27
<b>F-F</b>	37	110	110	-118
<b>Cl-Cl</b>	58	85	85	-47
<b>Br-Br</b>	46	71	71	-31
<b>I-I</b>	36	57	57	-13
<b>H-F</b>	128	98	110	-15
<b>H-Cl</b>	103	98	80	-10
<b>H-Br</b>	80	98	71	-24
<b>H-I</b>	64	98	57	-26
<b>H-OH</b>	119	98	92	-6

Un doble enlace C=C tiene una nube electrónica  $\pi$  desde la que se pueden ceder electrones a un atacante electrófilo. Por tanto, la reacción más importante de los alquenos es la **adición electrófila**. La adición a alquenos es la reacción inversa a la eliminación:



$$\Delta H^0 = (\Delta H^0_{\pi} + \Delta H^0_{\text{X-Y}}) - (\Delta H^0_{\text{C-X}} + \Delta H^0_{\text{C-Y}})$$

Valores estimados para  $\Delta H^0$  de algunas reacciones de adición:

X-Y	$\Delta H^0_{\text{X-Y}}$	$\Delta H^0_{\text{C-X}}$	$\Delta H^0_{\text{C-Y}}$	$\Delta H^0$
H-H	104	98	98	-27
F-F	37	110	110	-118
Cl-Cl	58	85	85	-47
Br-Br	46	71	71	-31
I-I	36	57	57	-13
H-F	128	98	110	-15
H-Cl	103	98	80	-10
H-Br	80	98	71	-24
H-I	64	98	57	-26
H-OH	119	98	92	-6

Las reacciones de adición son exotérmicas y, por tanto, son termodinámicamente favorables. Sin embargo, no se producen espontáneamente en general.

Por tanto, si existe un camino de reacción posible, es decir, con ET's no demasiado altos en energía, las reacciones de adición se producirán con desprendimiento de energía.

## 6.1.- Adición de hidrógeno

A pesar de tener un valor de  $\Delta H^\circ$  favorable, el eteno y el hidrógeno calentados a 200°C no reaccionan. Es necesaria la presencia de un catalizador que facilite la ruptura homolítica del enlace H-H.

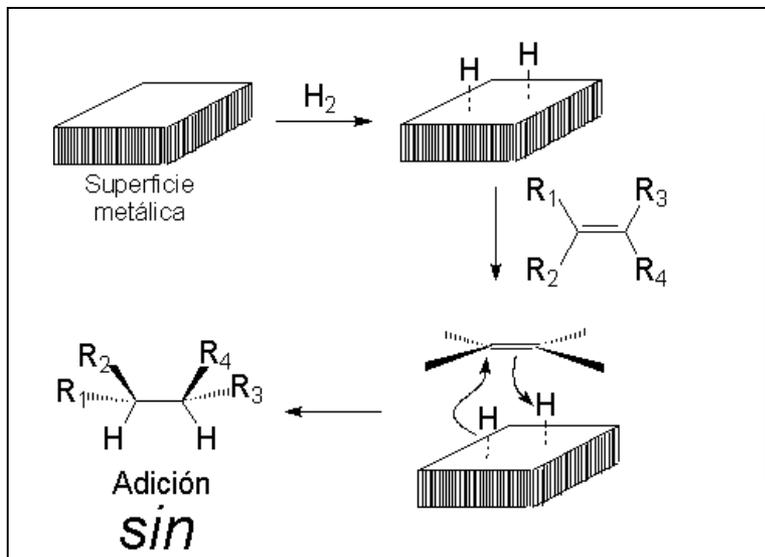


**Catalizadores heterogéneos**  
(no solubles):

Pd/C                      PtO<sub>2</sub>  
                                    (Adams)                      Ni-Raney

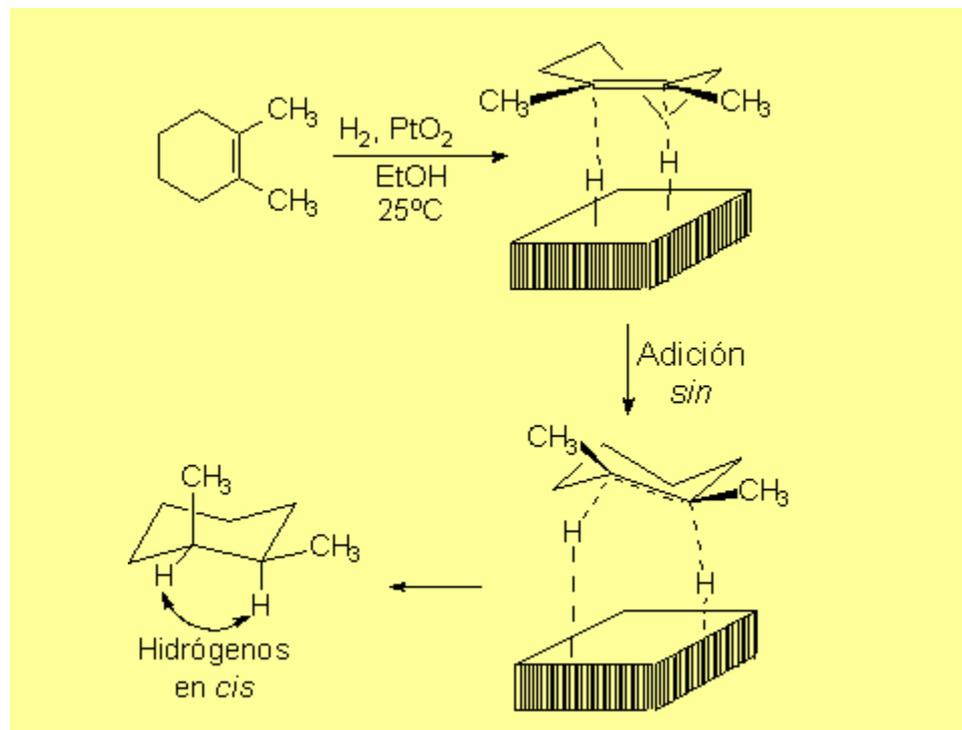
**Disolventes más comunes:**

alcoholes                      AcH                      AcEt

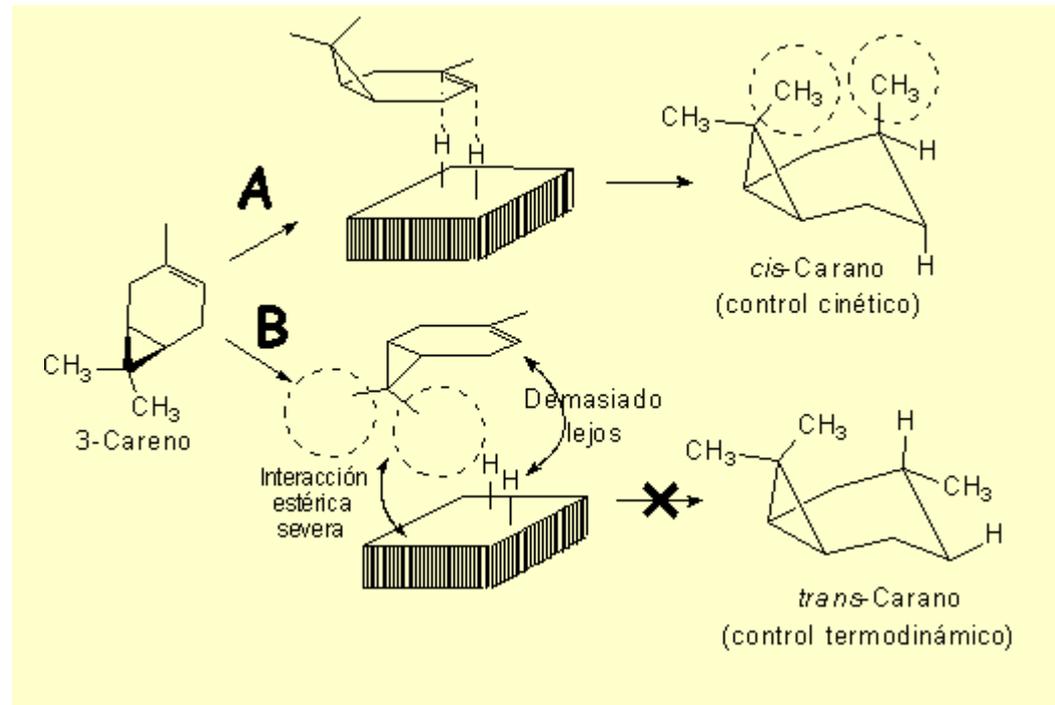


El hidrógeno se escinde en la superficie del metal, formándose dos átomos de hidrógeno electrófilos y muy reactivos. La nube p del doble enlace es así atacada fácilmente por éstos, obteniéndose el alcano correspondiente

La hidrogenación con catalizadores heterogéneos es **estereoespecífica**, entrando los dos hidrógenos por el mismo lado del doble enlace:



Si el doble enlace tiene una cara más impedida, aproximará al catalizador la opuesta:



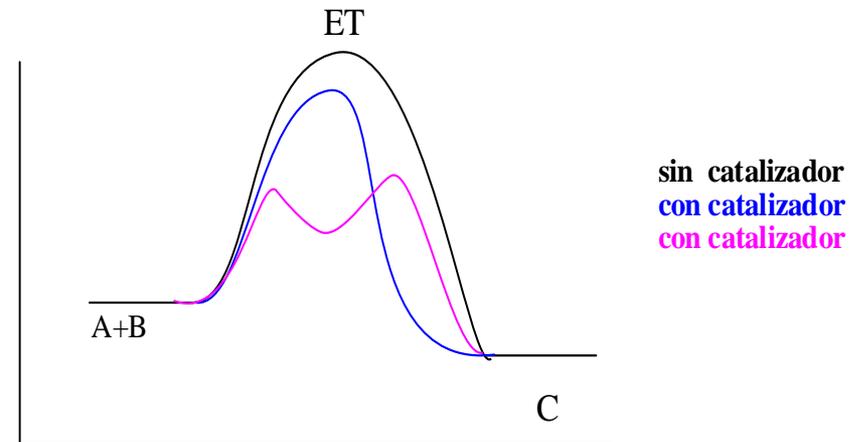
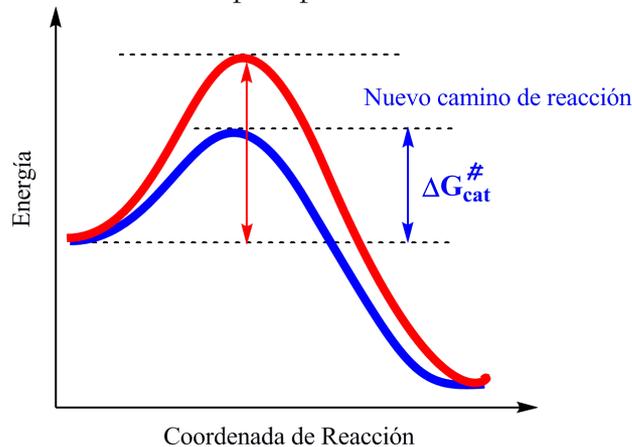
# Adición de hidrógeno molecular

→ La hidrogenación de un alqueno formalmente es una reducción mediante adición de  $H_2$  al doble enlace para dar lugar a un alcano.

- El proceso generalmente requiere un *catalizador*.

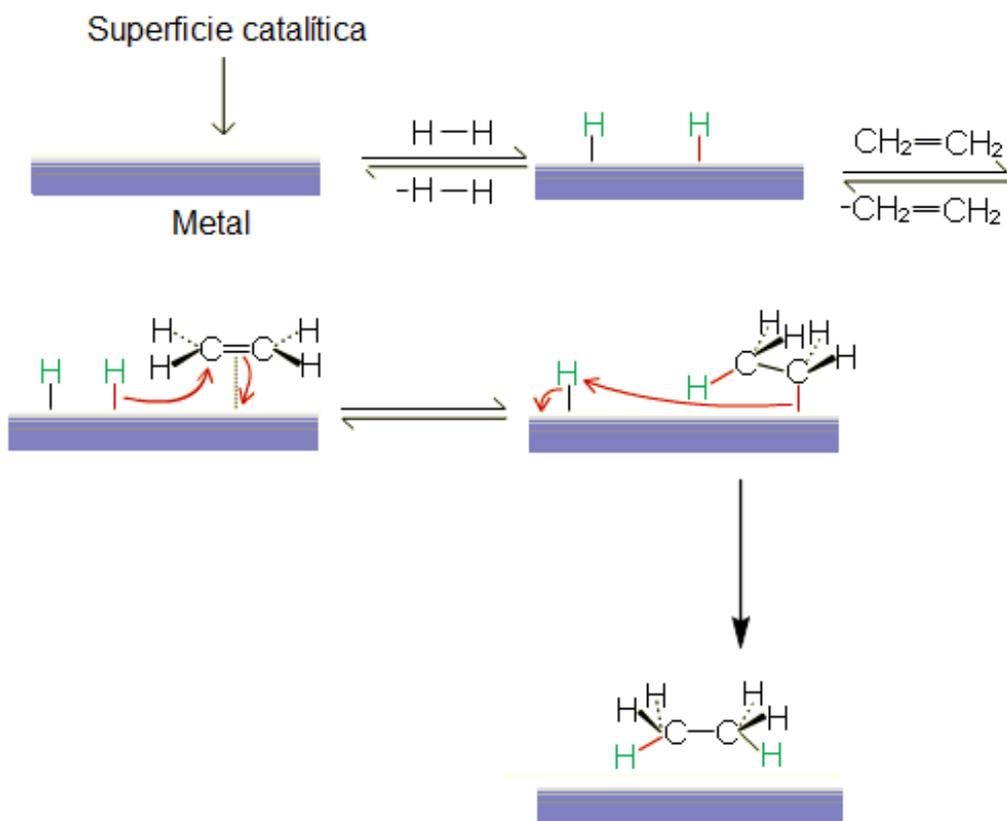
→ ¿Qué es un catalizador?

- Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción química sin sufrir ninguna modificación. Se puede recuperar al final de la reacción.
- Los catalizadores funcionan proporcionando un mecanismo (alternativo) que involucra un estado de transición diferente y una menor energía de activación.
- Los catalizadores **no** cambian el rendimiento de una reacción: **no** tienen efecto en el equilibrio químico de una reacción, debido a que la velocidad, tanto de la reacción directa como de la inversa, se ven afectadas.
- Si la reacción transcurre en una sola etapa, el empleo de un catalizador puede reemplazar dicho camino por otro en una sola etapa o por otro a través de varias etapas con energías de activación más bajas.



# Adición de hidrógeno molecular

→ A pesar de tener un valor de  $\Delta H^\circ$  favorable, el eteno y el hidrógeno calentados a  $200^\circ\text{C}$  no reaccionan. Es necesaria la presencia de un catalizador que facilite la ruptura homolítica del enlace H-H.



**Catalizadores heterogéneos**  
(no solubles):

Pd/C             $\text{PtO}_2$   
                  (Adams)        Ni-Raney

**Disolventes más comunes:**

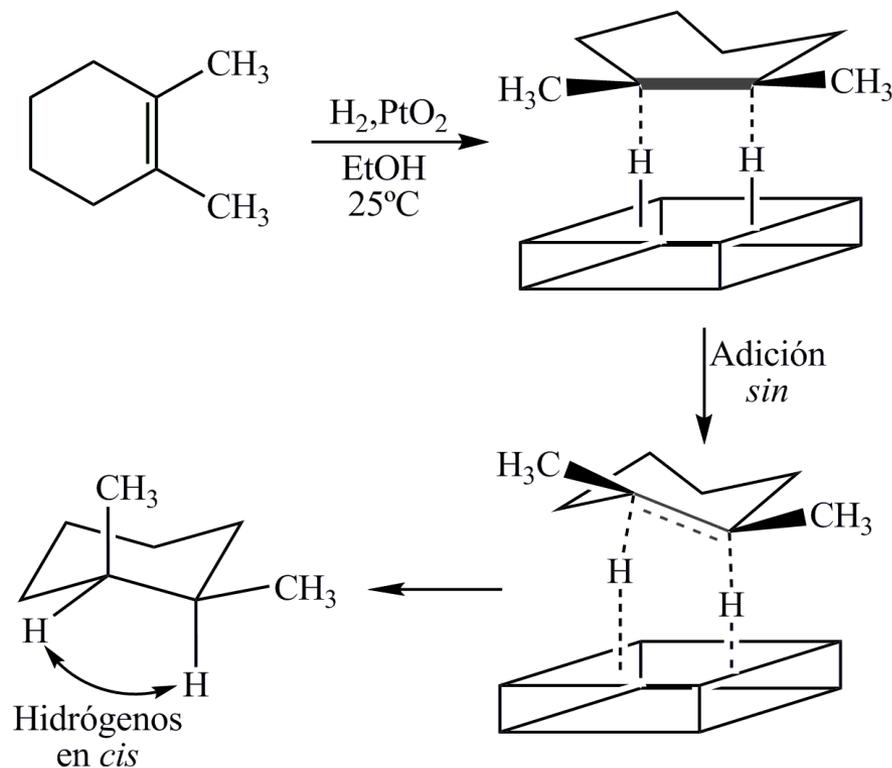
alcoholes            AcOH            AcOEt

- Primero el  $\text{H}_2$  se adsorbe sobre la superficie del metal, luego se rompen los enlaces  $\sigma$  y se forman enlaces H-metal. Se adsorbe el alqueno en la superficie del metal y su orbital  $\pi$  interactúa con los orbitales vacíos del metal.

- La molécula de alqueno se desplaza sobre la superficie hasta que colisiona con un átomo de hidrógeno unido al metal, se produce la reacción y se regenera el catalizador.

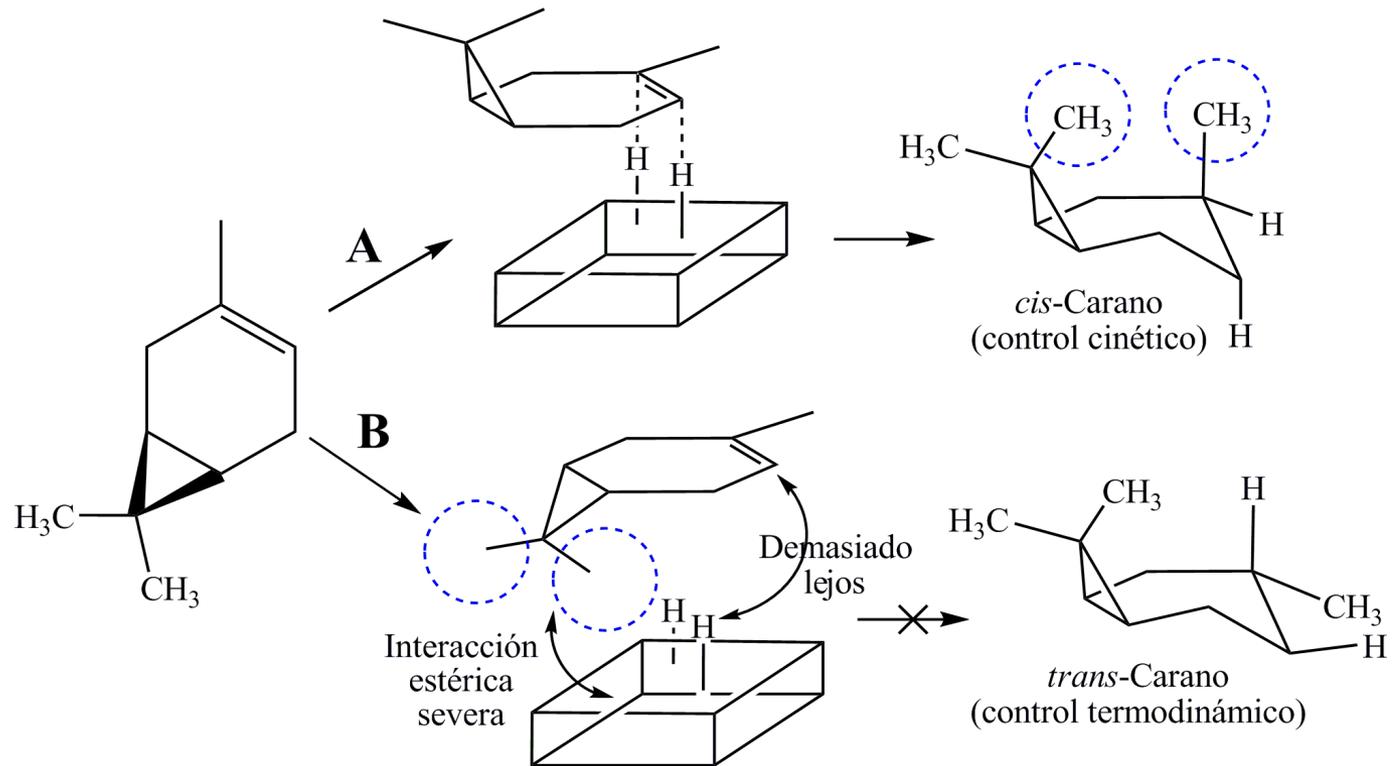
# Adición de hidrógeno molecular

- ➔ La hidrogenación con catalizadores heterogéneos es **estereoespecífica** entrando los dos hidrógenos por el mismo lado del doble enlace:



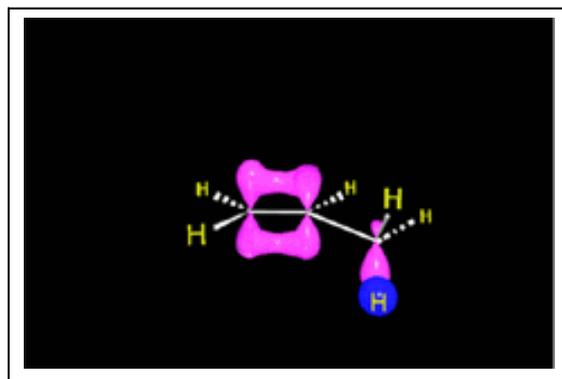
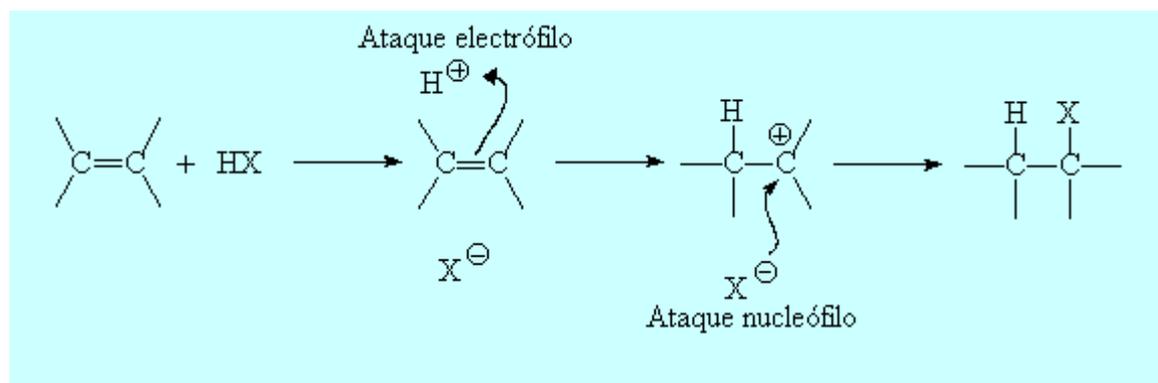
# Adición de hidrógeno molecular

➔ Si el doble enlace tiene una cara más impedida, buscará acercarse al catalizador por el lado opuesto:



## 6.2.- Adición de haluros de hidrógeno

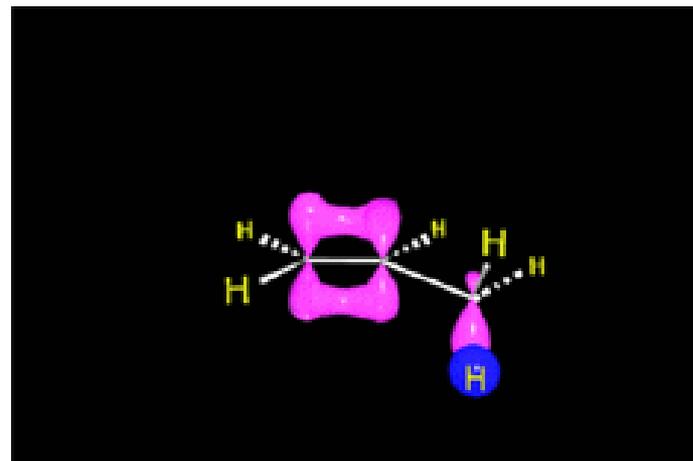
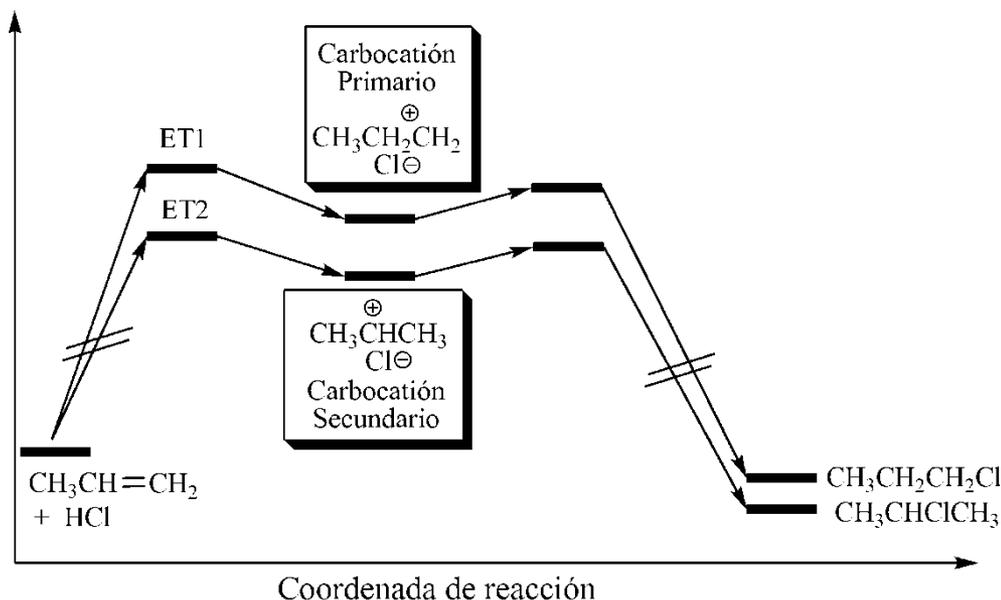
Los haluros de hidrógeno sufren ruptura heterolítica con facilidad. El protón resultante es fuertemente electrófilo y es atacado por el doble enlace, formándose un carbocatión (¡el menos inestable posible!), con el que colapsa el anión haluro:



# Orientación de la adición: adición de HX

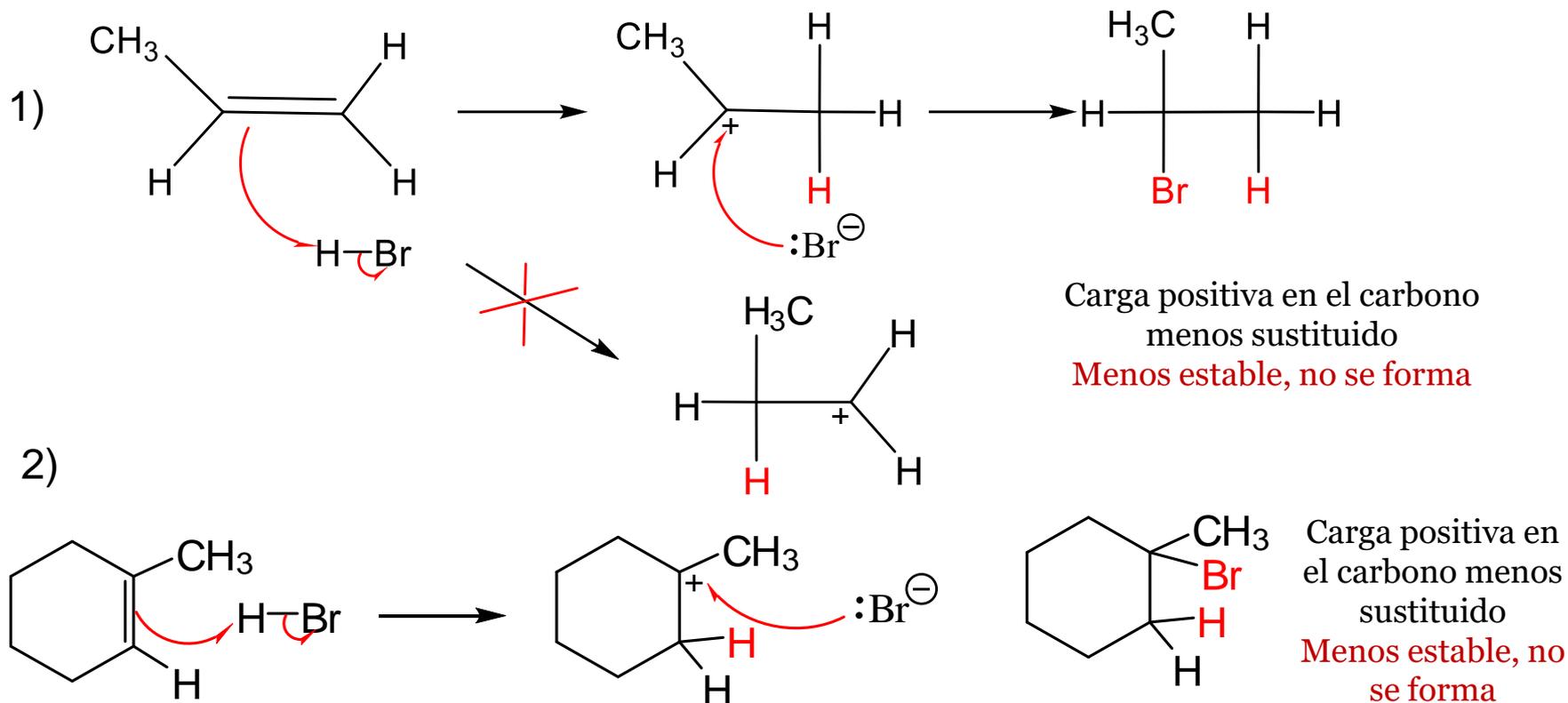
## Regla de Markovnikov

→ La adición de un ácido prótico (ácido de Bronsted) al doble enlace de un alqueno da lugar a un producto con el protón del ácido enlazado al átomo de carbono que tenga el mayor número de átomos de hidrógeno.



- Cualquiera de los cuatro haluros de hidrógeno (HI, HBr, HCl o 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 más estable.

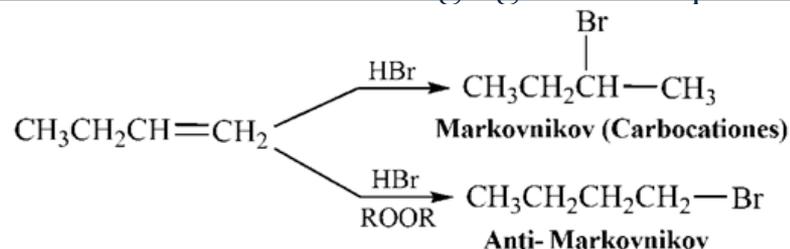
# Estabilidad de los carbocationes



- En una adición electrofílica a un alqueno, el electrófilo se añade de forma que genere el carbocatión más estable.
- *Igual que el HBr, el HCl y el HI se adicionan a los dobles enlaces de los alquenos y también siguen la regla de Markovnikov.*

# Estabilidad de los carbocationes

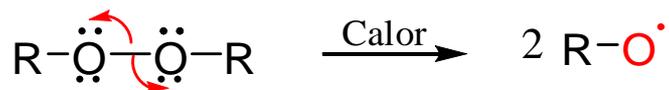
Pero, ¿qué ocurre si en el medio agregamos un peróxido?



*El mecanismo de esta reacción no transcurre mediante carbocationes sino a través de radicales libres.*

Estabilidad de los radicales libres:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^\circ$

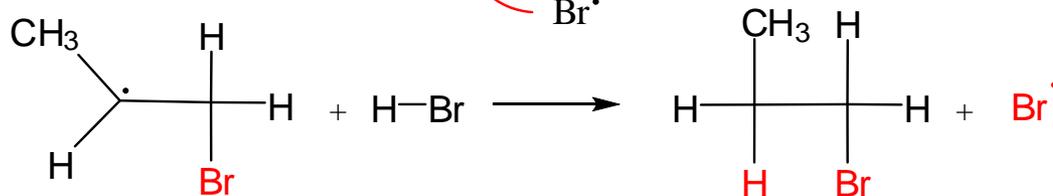
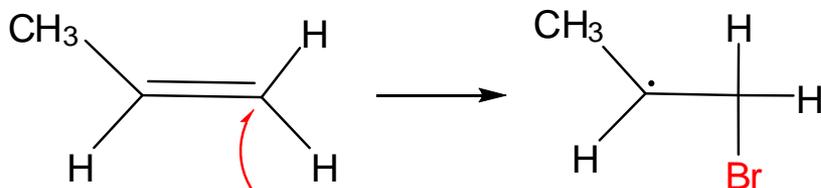
Mecanismo:



Iniciación:

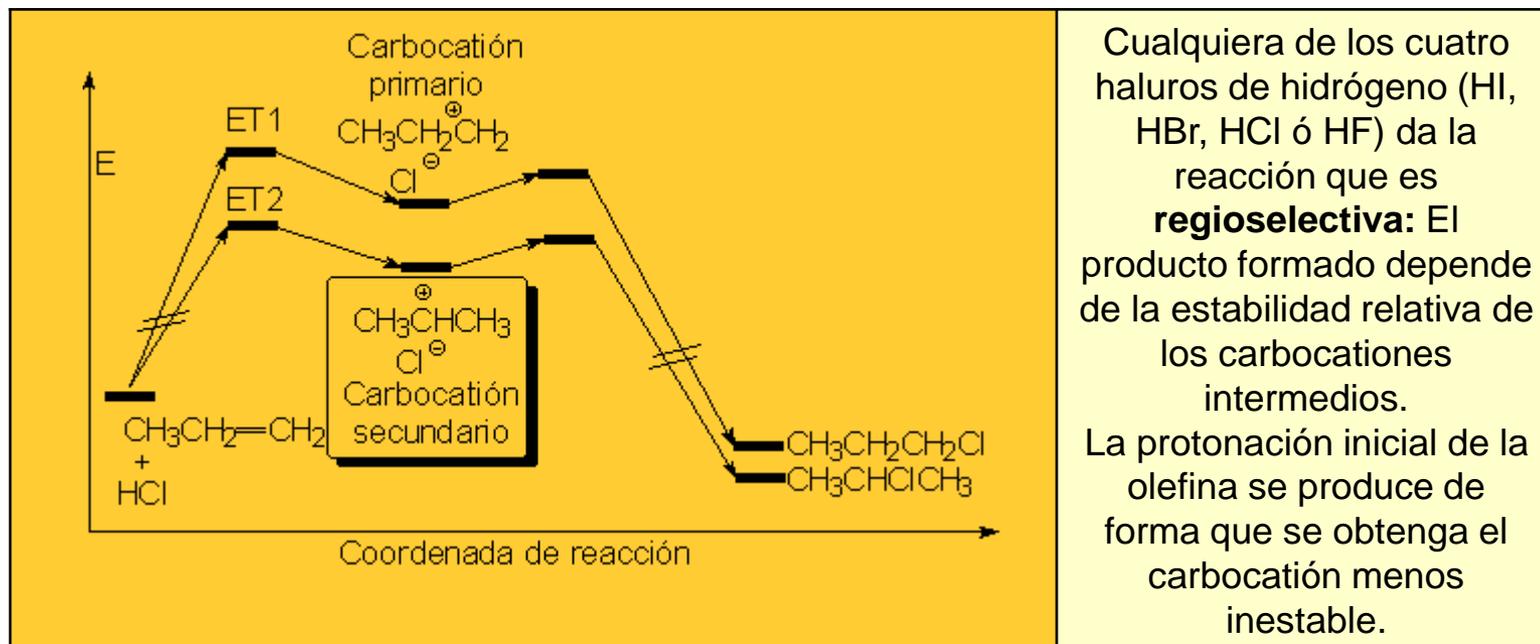


Propagación:



**Se forman productos anti-Markovnikov cuando se añade HBr (pero no HCl o HI) en presencia de peróxidos.**

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



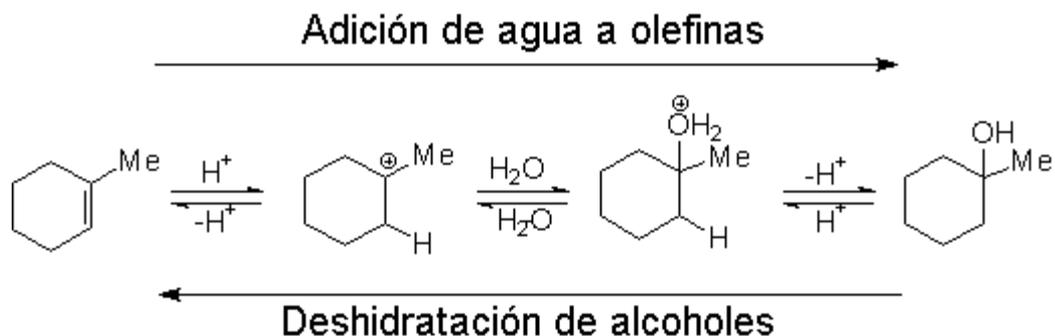
Pero, ¿qué ocurre si en el medio de reacción agregamos un peróxido?.



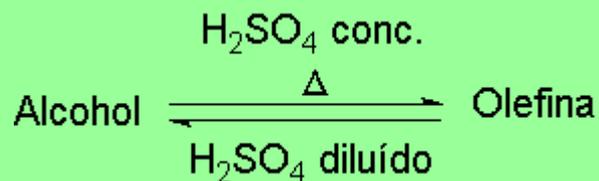
El mecanismo de esta reacción no transcurre mediante carbocationes sino a través de radicales libres.

## 6.3.- Adición de agua

La adición de agua a un doble enlace C=C produce un alcohol y es la reacción opuesta a la deshidratación de este último.



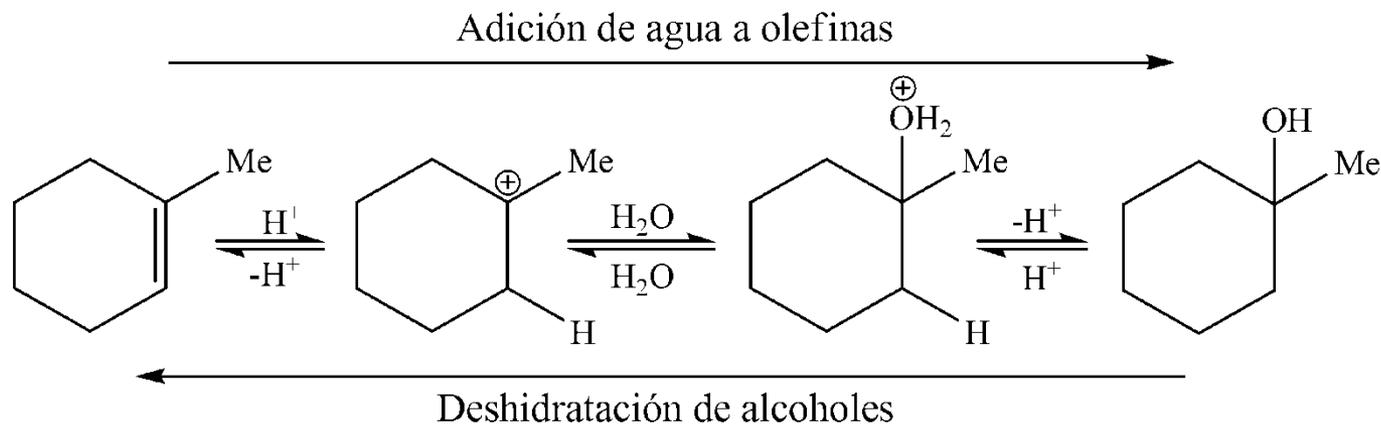
La adición electrófila de agua es, por tanto, **reversible**. Que se dé en un sentido o en otro dependerá de la cantidad de agua en el medio.



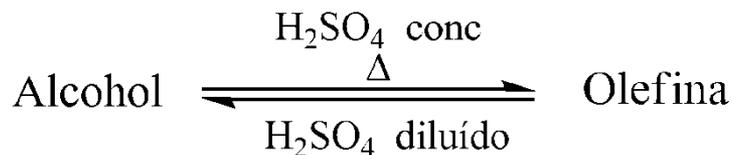
Estas reacciones transcurren a través de carbocationes, con el consiguiente problema de la posibilidad de transposiciones y la obtención de productos inesperados.

## Adición de agua: hidratación

- La adición de agua a un doble enlace C=C produce un alcohol y es la reacción opuesta a la deshidratación de este último.



- La adición electrófila de agua es, por tanto, **reversible**. Que se produzca en un sentido o en otro depende de la cantidad de agua en el medio.

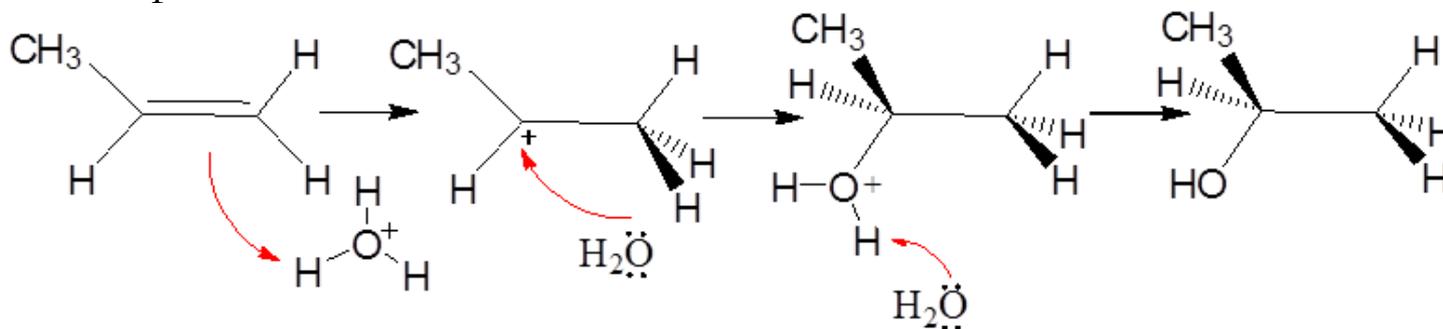


- Estas reacciones transcurren a través de carbocationes, con el consiguiente problema de que ocurran transposiciones y la obtención de productos inesperados.

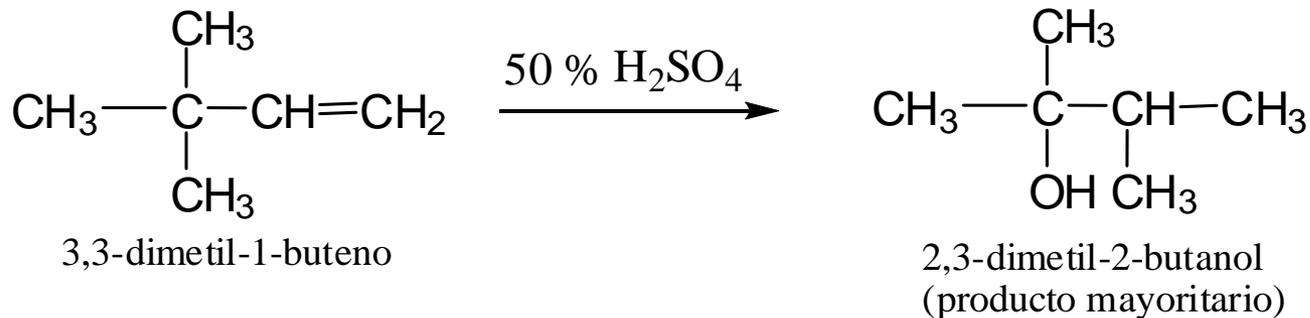
# Adición de agua: hidratación

## Orientación de la hidratación

→ Como la etapa limitante es la formación del carbocatión el producto mayoritario dependerá de la estabilidad de este último.

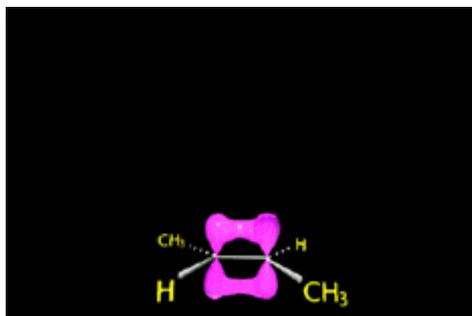
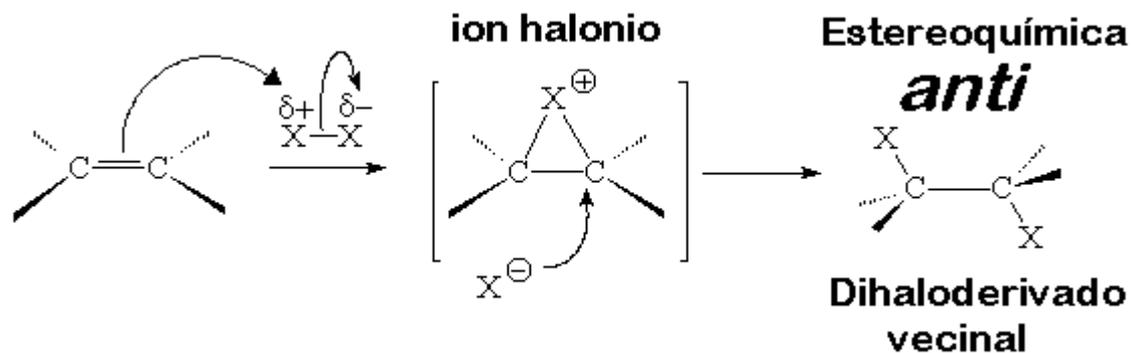


→ El protón se añade al extremo menos sustituido del doble enlace, así la carga positiva aparece en el extremo más sustituido. En el ejemplo del siguiente esquema se produce, además, la transposición de un metilo, de manera que se forma mayoritariamente el producto derivado del carbocatión 3° más estable.



## 6.4.- Adición de halógenos

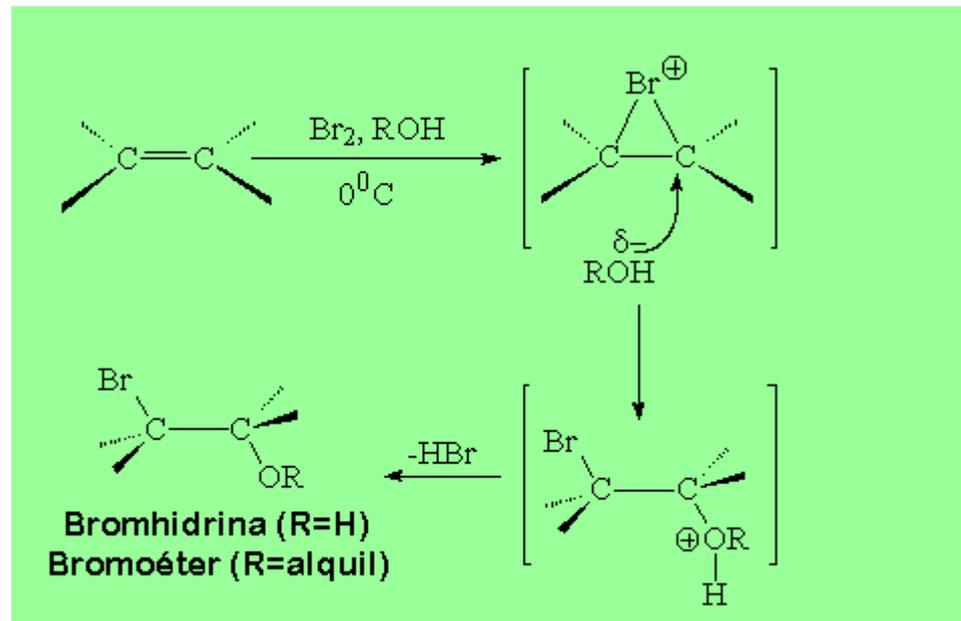
La nube  $\pi$  del doble enlace puede provocar la ruptura heterolítica de la molécula de bromo, formándose un intermedio reactivo con estructura de catión heterociclopropano, que se abre por ataque del contraión haluro, dando lugar a un dihaloderivado vecinal de estereoquímica *anti*.



La reacción sólo tiene utilidad práctica con  $Cl_2$  y  $Br_2$ .

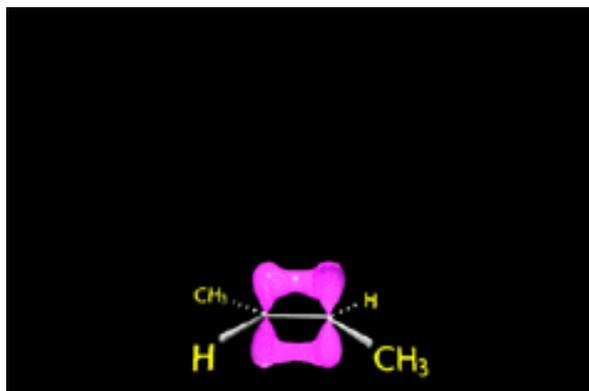
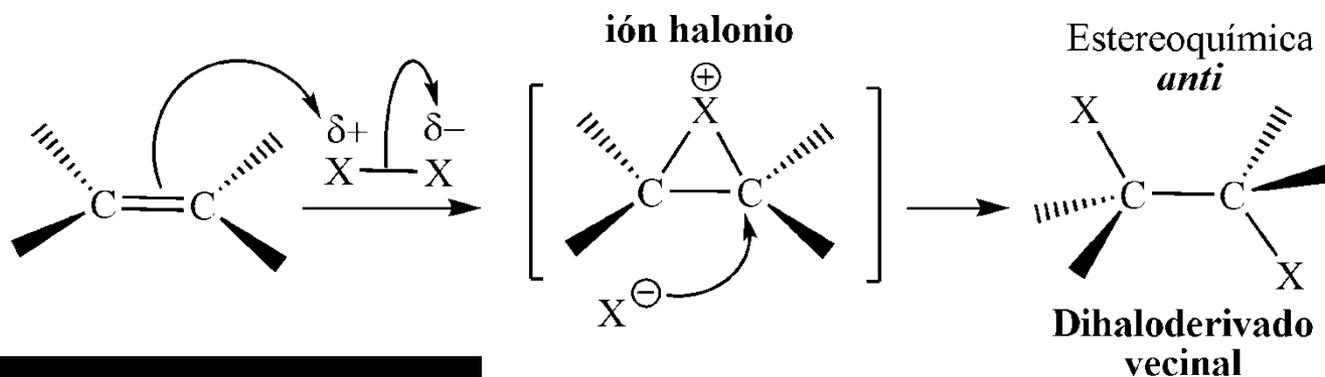
El ion halonio, una vez producido, puede capturarse con diversos nucleófilos:

Formación de halohidrinas y haloéteres:



# Adición de halógenos

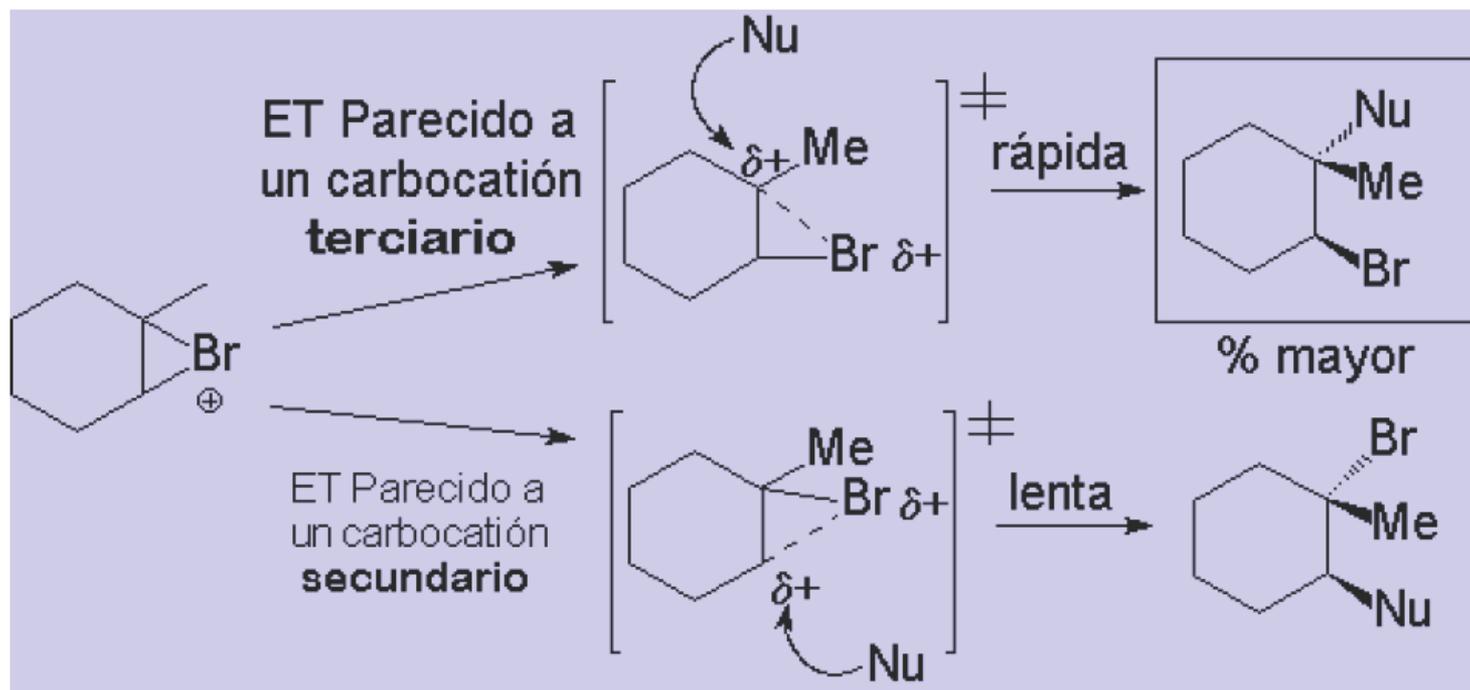
- La nube  $\pi$  del doble enlace puede provocar la ruptura heterolítica de la molécula de bromo, formándose un intermedio reactivo con estructura de catión heterociclopropano, que se abre por ataque del contraión haluro, dando lugar a un dihaloderivado vecinal con estereoquímica *anti*.



La reacción solo tiene utilidad práctica con Cl<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>.

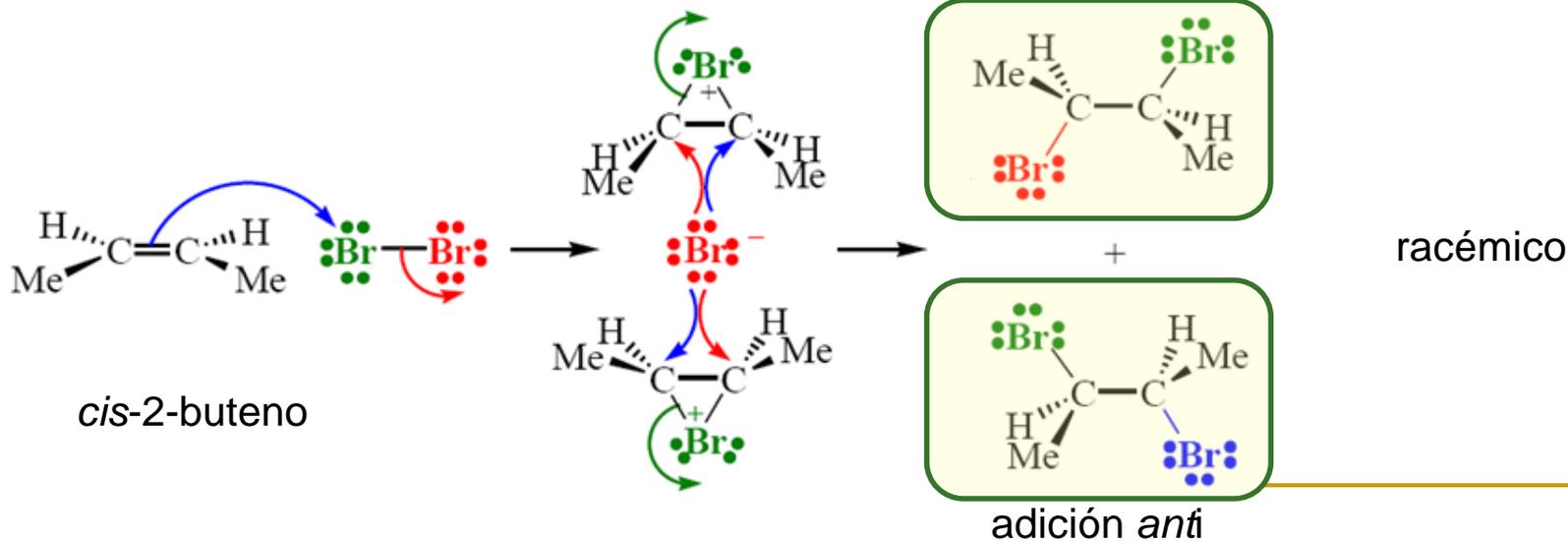
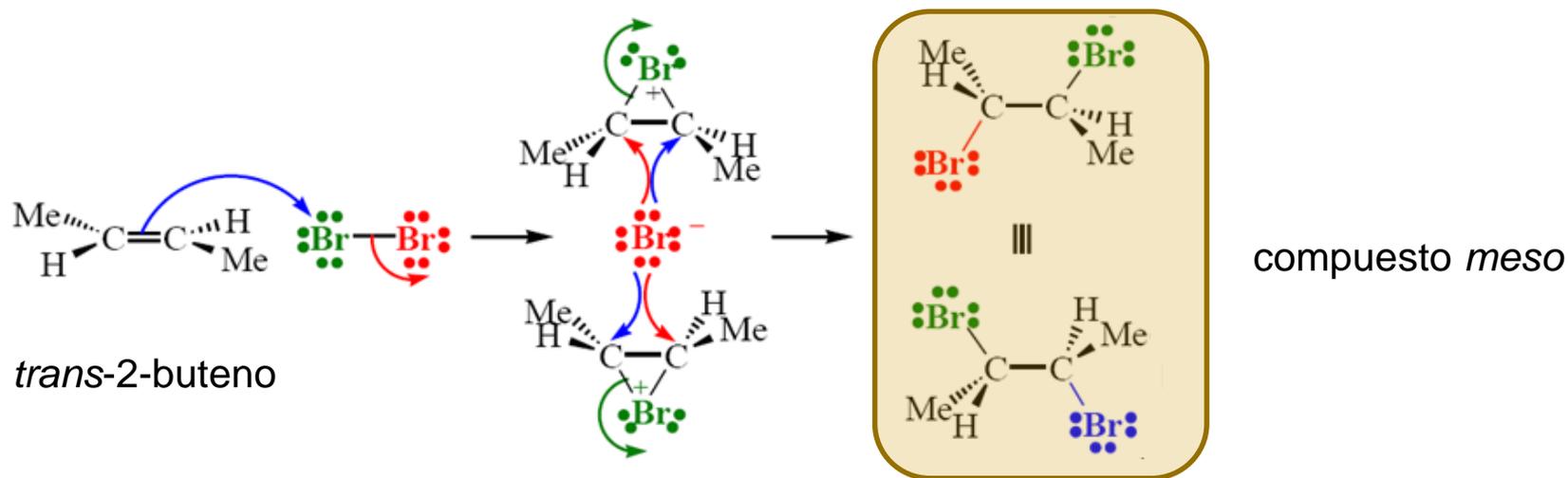
# Adición de halógenos

## Estados de transición



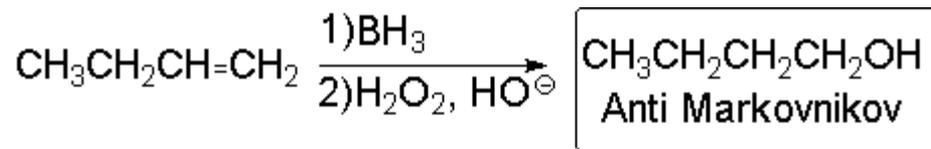
# Adición de halógenos

## Reacción estereoespecífica

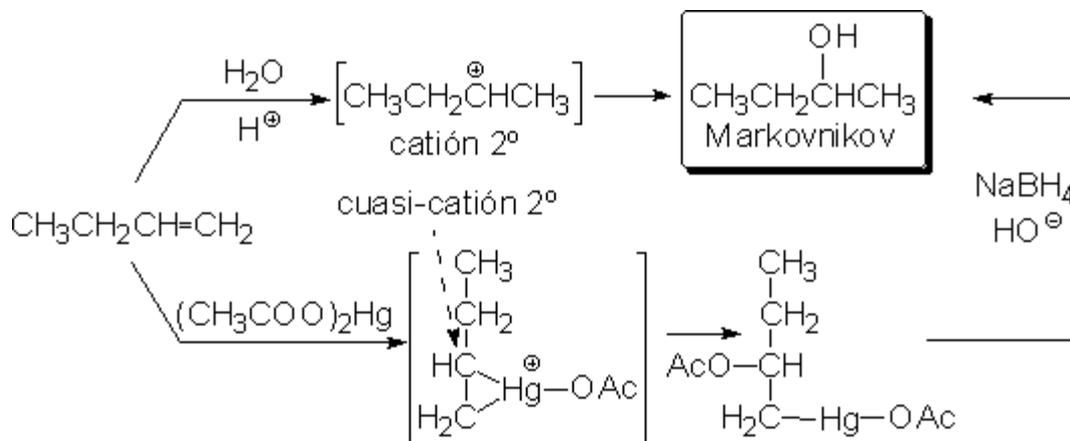


## 6.5.- Hidroboración-oxidación

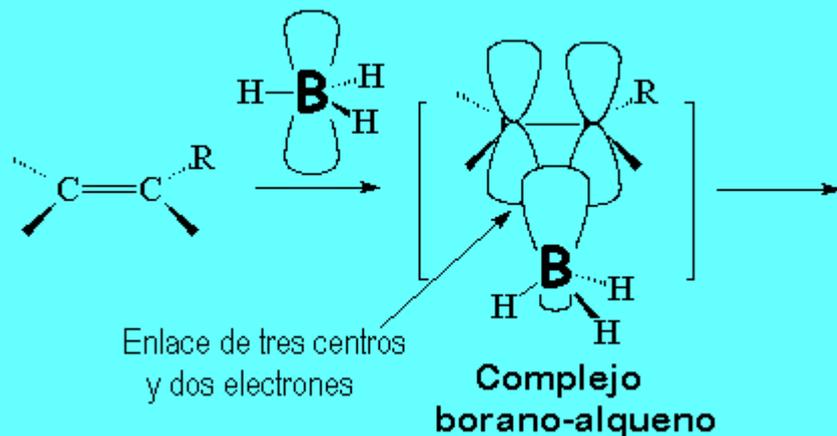
La hidroboración de olefinas, seguida de oxidación, permite obtener alcoholes con regioquímica **anti-Markovnikov**:



La adición a olefinas de agua en medio ácido o la reacción de oximercuriación-demercuriación proceden por medio de carbocationes o cuasi-carbocationes, respectivamente, por lo que la regioquímica de estas reacciones es Markovnikov.

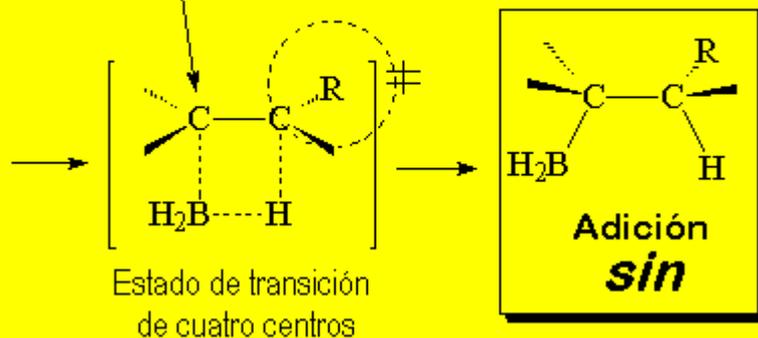


Así que, si la hidroboración-oxidación produce alcoholes **anti-Markovnikov**, es que debe transcurrir por un mecanismo completamente distinto, sin el concurso de carbocationes



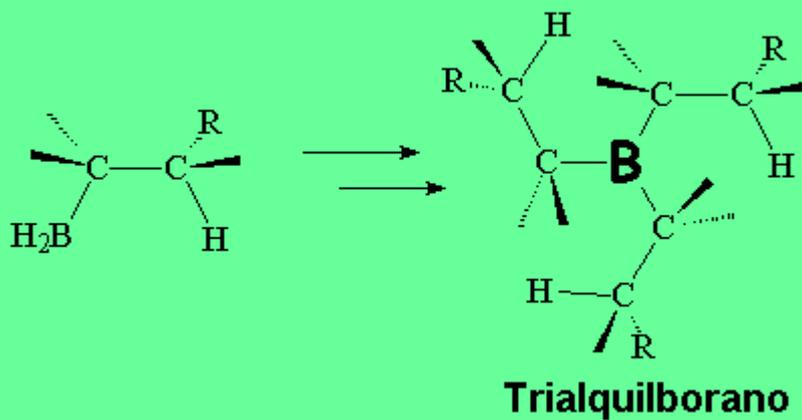
El primer paso es simplemente una reacción ácido-base de Lewis, entre el boro del borano, que tiene el octete incompleto y es electrófilo, y la nube  $\pi$  de la olefina, rica en electrones.

Carbono menos impedido



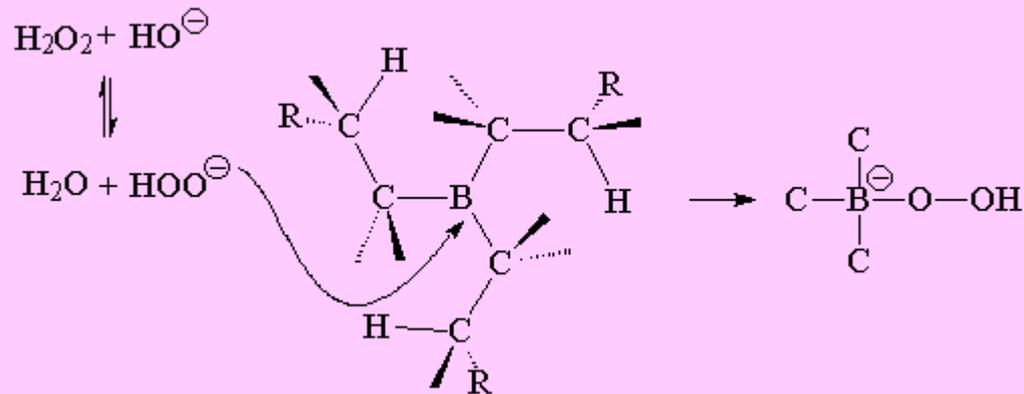
En el segundo paso el complejo borano-alqueno se rompe por desplazamiento del boro hacia el carbono menos sustituido (menos impedido). Esta es la clave de la obtención del alcohol anti-Markovnikov, ya que en la etapa de oxidación el boro será reemplazado por un grupo OH.

la adición es *sin* porque el boro y el hidrógeno se adicionan necesariamente por el mismo lado, a partir de un estado de transición de cuatro centros.

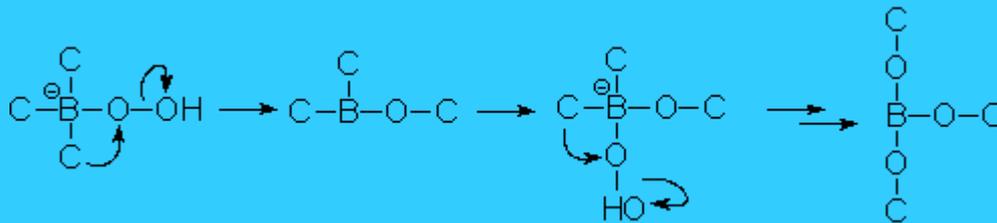


Una vez formado el alquilborano, el boro vuelve a tener el octete incompleto y puede reaccionar con otros dos moles de olefina.

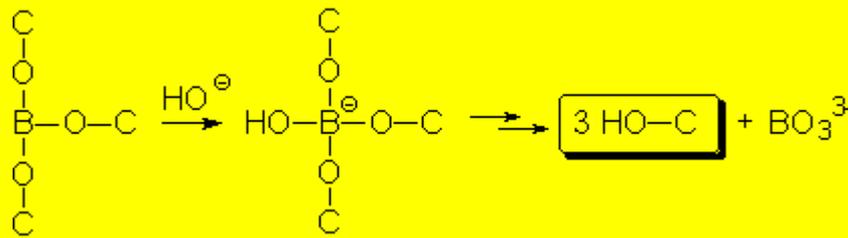
Los siguientes pasos pertenecen a la oxidación del trialquilborano, que se efectúa con agua oxigenada en medio básico.



En el trialquilborano el boro sigue teniendo el octete incompleto pero ya no posee hidrógenos para adicionarse a otra olefina. Sin embargo, puede admitir electrones del agua oxigenada desprotonada por el hidróxido.

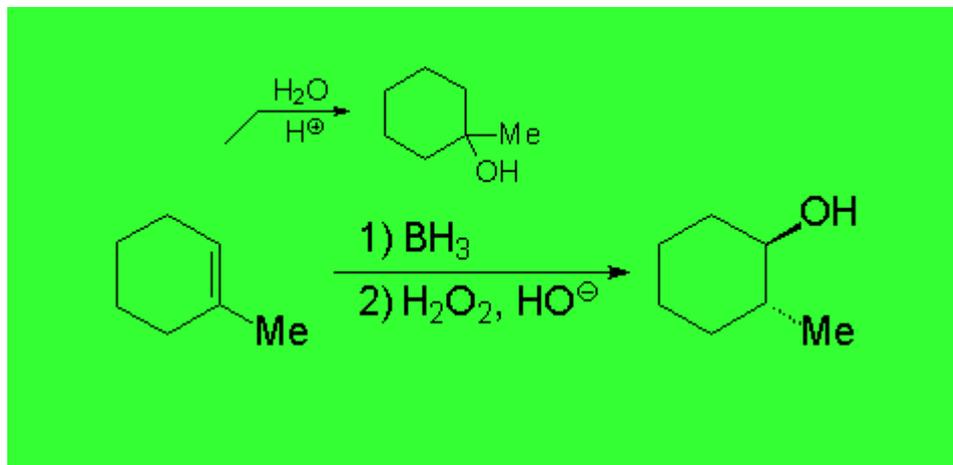


Se produce entonces una transposición del carbono desde el boro al oxígeno, con pérdida de hidróxido, que se recupera. La debilidad del enlace O-O posibilita el movimiento del carbono.



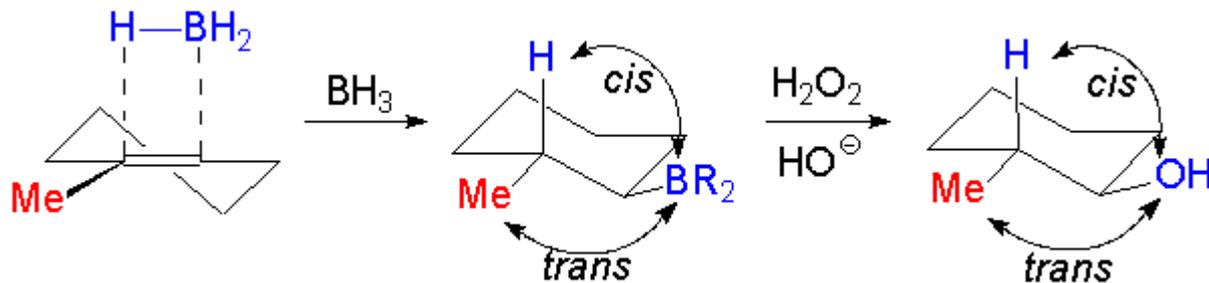
El alcoxiborano se hidroliza en el medio básico para dar el alcohol y borato.

La reacción es, por tanto, **regioselectiva** y **estereoespecífica**:



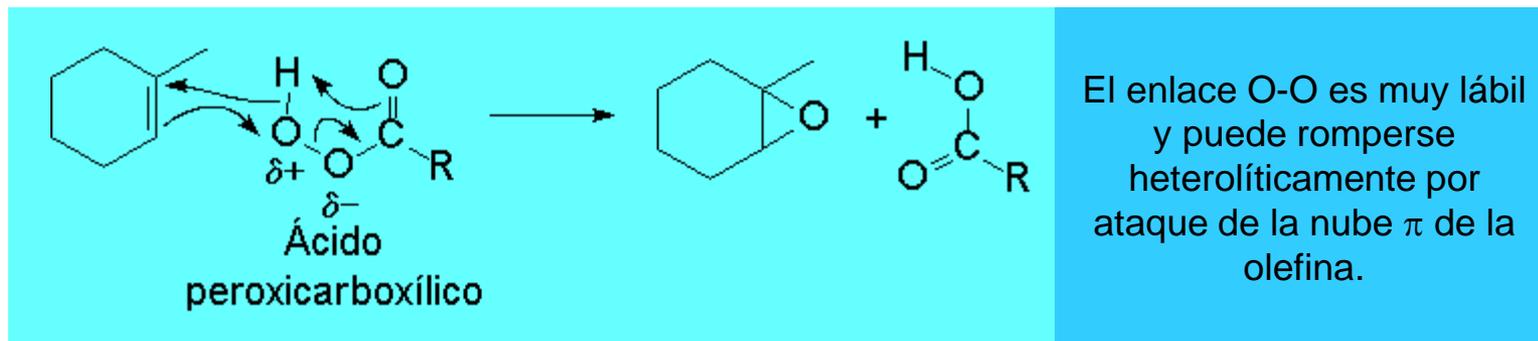
La regioquímica es **anti-Markovnikov** y la estereoquímica de adición es *sin*. Por ello el OH y el Me están en *trans*.

El boro es reemplazado por el OH con retención de la configuración

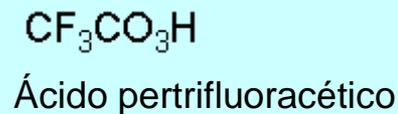
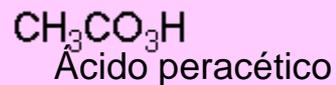


## 6.6.- Epoxidación

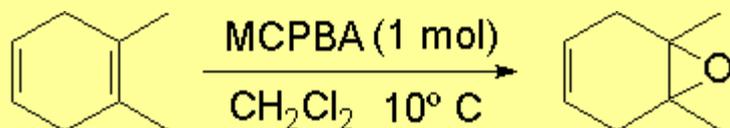
La oxidación de olefinas con peroxiácidos da lugar a epóxidos de manera fácil y directa



Los ácidos peroxicarboxílicos más utilizados son:



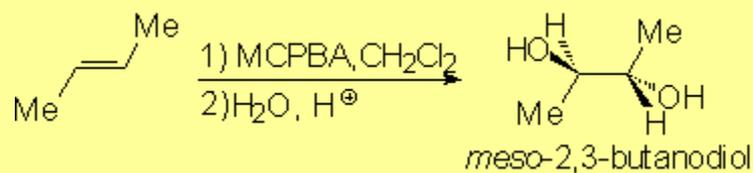
La reacción es muy **selectiva**:



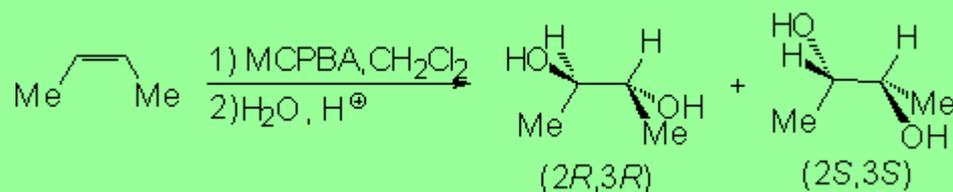
El perácido es atacado selectivamente por la olefina con la mayor densidad electrónica, es decir por la más sustituida.

olefina	$k_{rel}$
etileno	1
monosustituída	24
disustituída	500
trisustituída	6500
tetrasustituída	>>6500

La reacción de epoxidación de olefinas, combinada con la apertura con agua en medio ácido del epóxido, es un buen método para obtener **glicoles anti**:



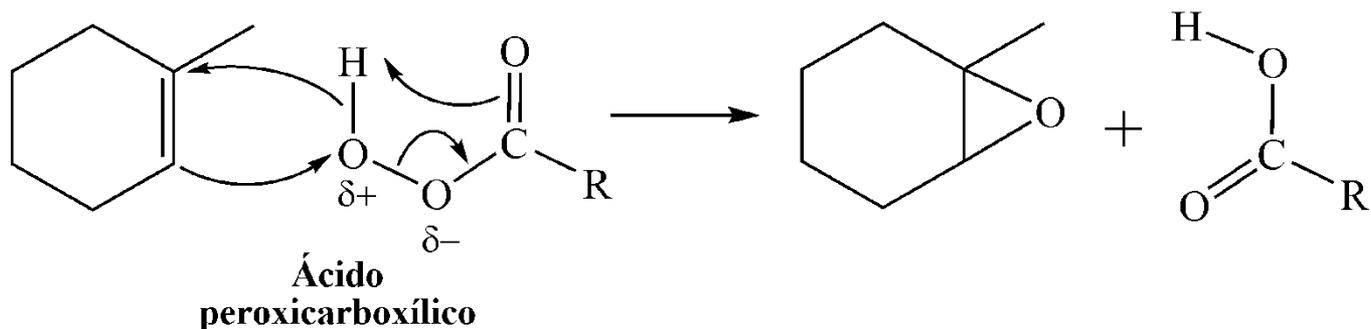
La estereoquímica *trans* de la olefina ocasiona que la reacción conduzca a la forma *meso*



La olefina *cis* conduce a una mezcla racémica

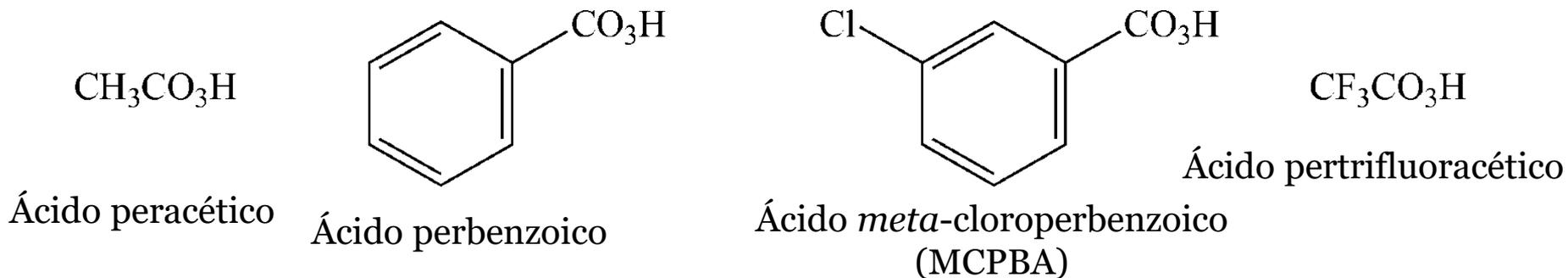
# Epoxidación de alquenos

→ La oxidación de olefinas con peroxiácidos da lugar a epóxidos de manera fácil y directa.



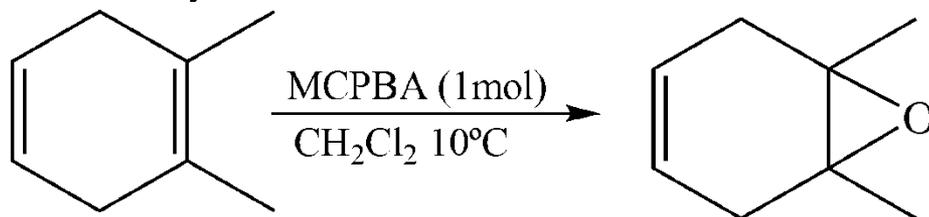
→ El enlace O-O es muy lábil y puede romperse heterolíticamente por ataque de la nube  $\pi$  de la olefina.

→ Los ácidos peroxicarboxílicos más utilizados son:



## Epoxidación de alquenos

→ La reacción es muy **selectiva**:

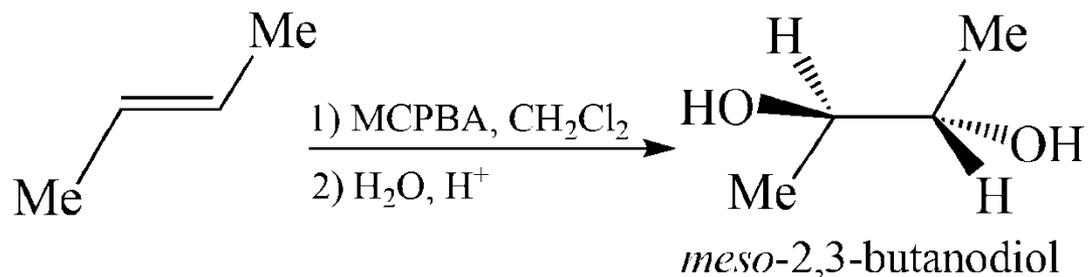


→ El perácido es atacado selectivamente por la olefina con la mayor densidad electrónica, es decir por la más sustituida.

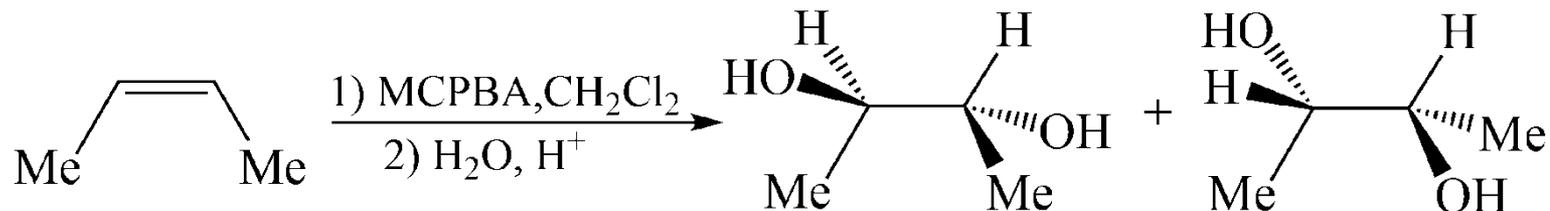
olefina	$k_{rel}$
etileno	1
monusustituida	24
disustituida	500
trisustituida	6500
tetrasustituida	>>6500

# Epoxidación de alquenos

- La reacción de epoxidación de olefinas, combinada con la apertura con agua en medio ácido del epóxido, es un buen método para obtener **glicoles anti**:



- La estereoquímica *trans* de esta olefina ocasiona que la reacción conduzca a la forma *meso*



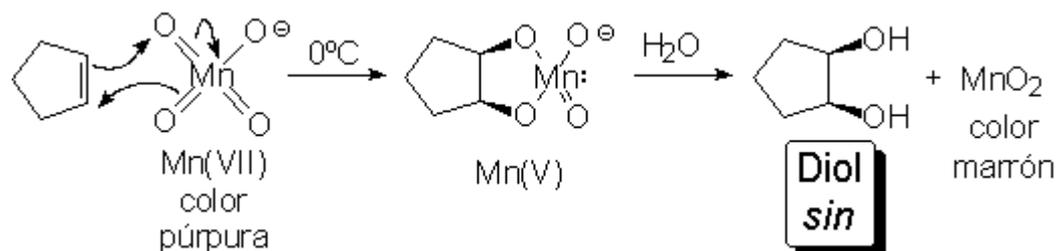
- La olefina *cis* conduce a una mezcla racémica

## 6.7.- Oxidación

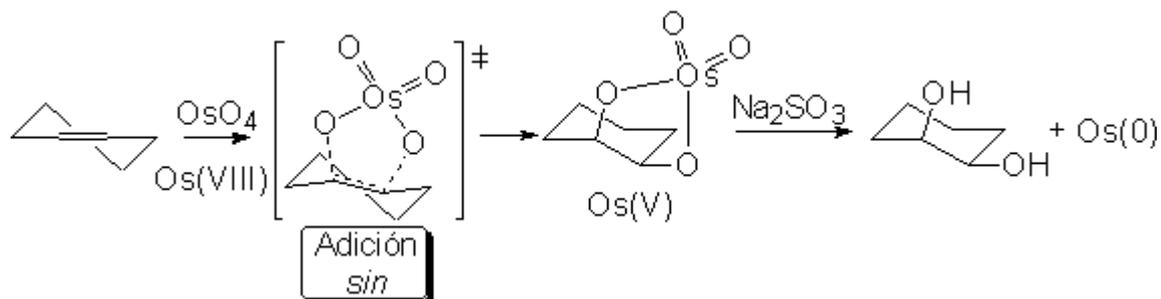
La oxidación de olefinas puede llevarse a cabo de forma suave o enérgica.

### Oxidación suave

1.- Test de Baeyer (disolución diluída de permanganato en frío):



2.-Oxidación con tetróxido de osmio:

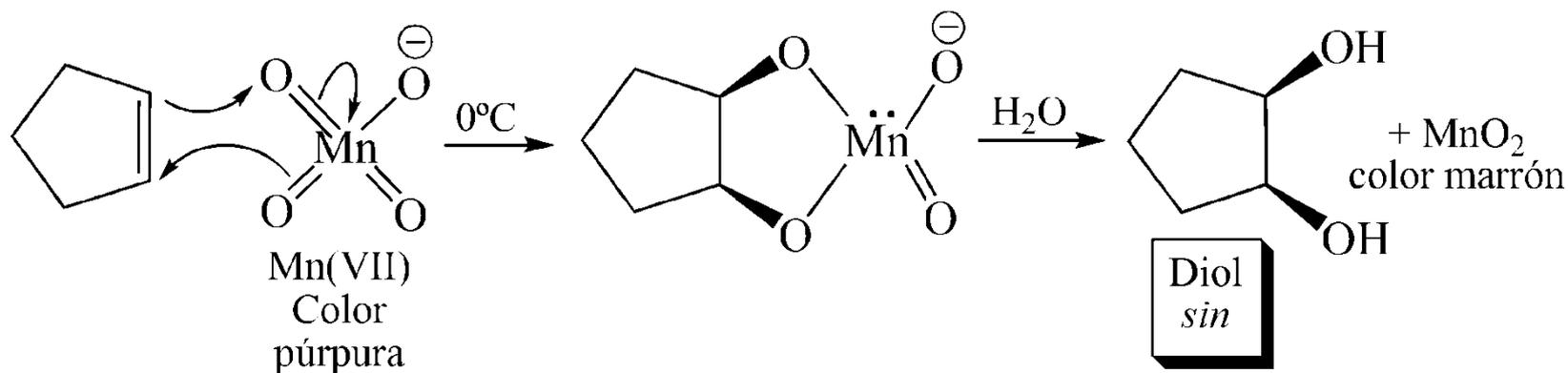


# Oxidación de alquenos

→ La oxidación de olefinas puede llevarse a cabo de forma suave o enérgica.

a) Oxidación suave.

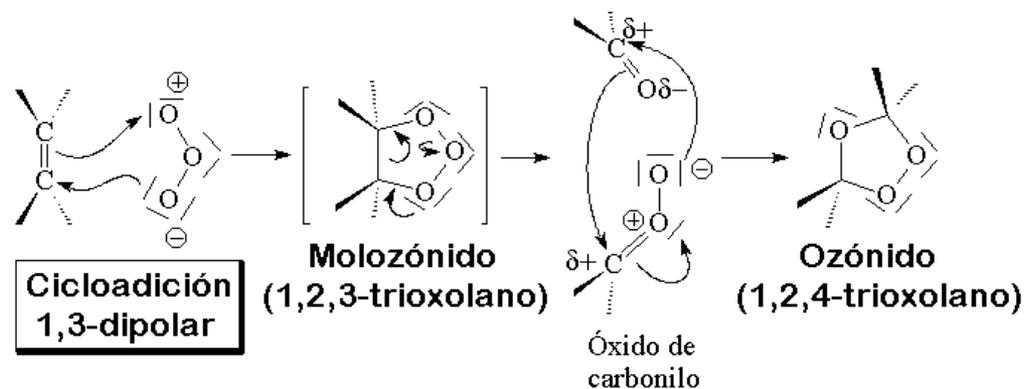
→ Test de Baeyer (disolución diluida de permanganato en frío):



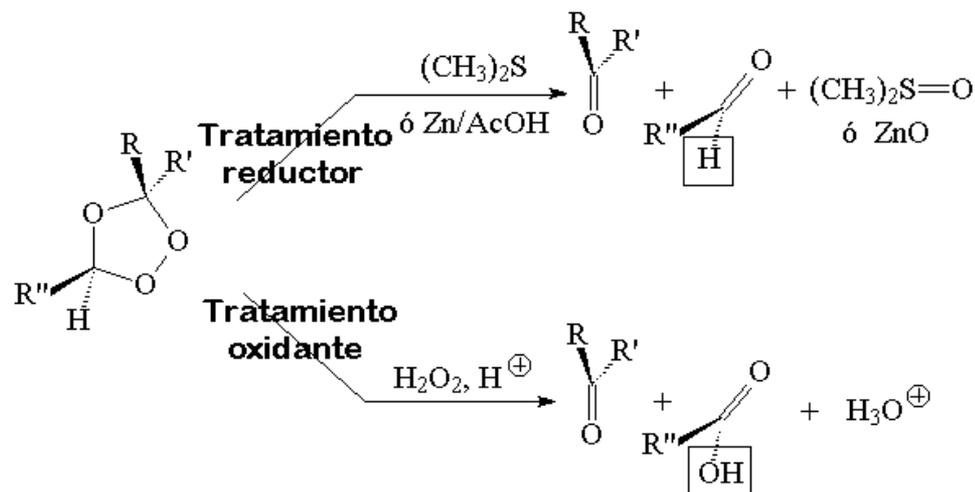
## Oxidación energética

Ozonolisis (ruptura por ozono):

La reacción del ozono con una olefina tiene un mecanismo complejo que comprende un tipo de reacción muy importante, denominada cicloadición 1,3-dipolar, provocada por la estructura electrónica del ozono:



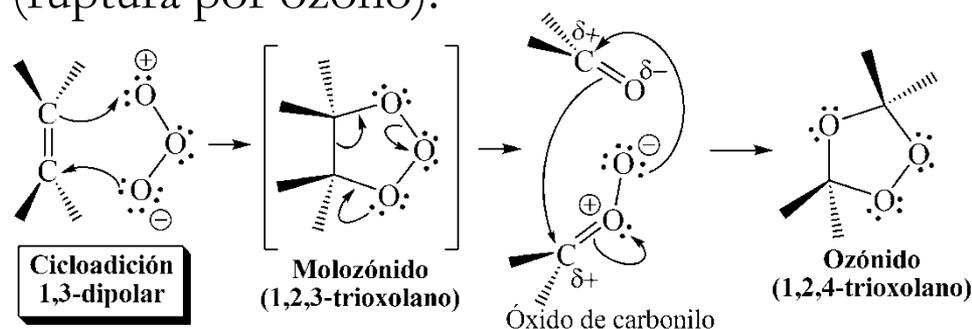
La descomposición del ozónido conduce a productos más o menos oxidados dependiendo del reactivo empleado:



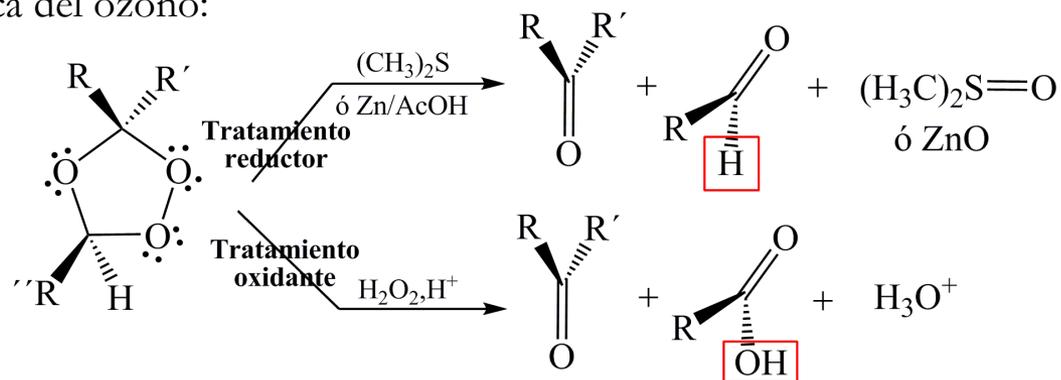
# Oxidación de alquenos

## b) Oxidación energética

→ Ozonólisis (ruptura por ozono):

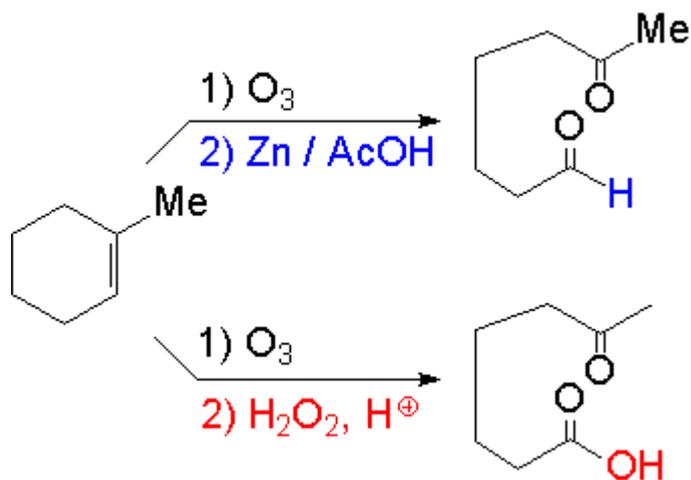


- La reacción del ozono con una olefina tiene un mecanismo complejo que comprende un tipo de reacción muy importante, denominada cicloaddición 1,3-dipolar, provocada por la estructura electrónica del ozono:

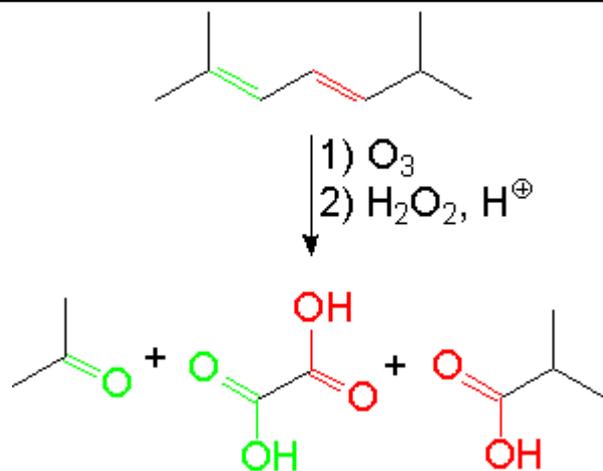


- La descomposición del ozónido conduce a productos más o menos oxidados dependiendo del reactivo empleado.

He aquí unos ejemplos:



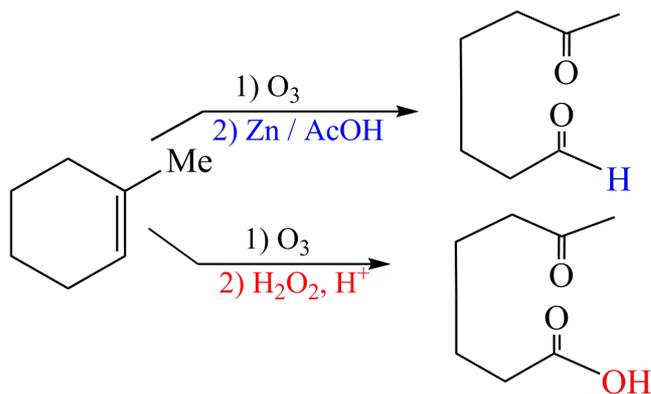
La ozonolisis resulta útil para convertir cicloalquenos en **compuestos dicarbonílicos** que, a su vez, pueden dar lugar a reacciones importantes.



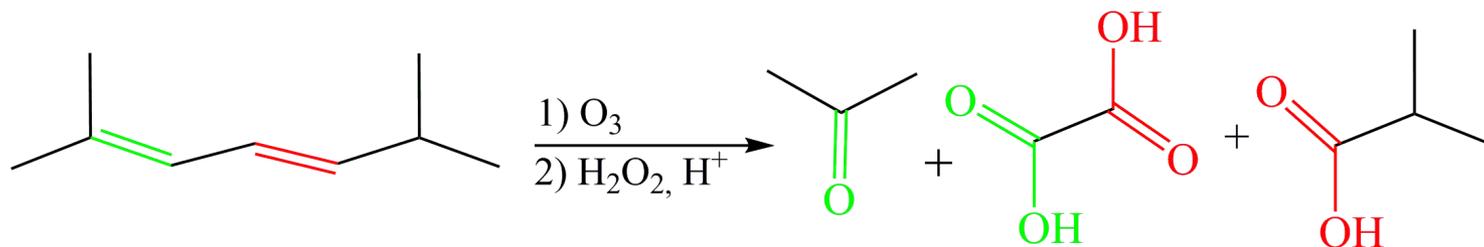
Los alquenos no cíclicos dan lugar a una mezcla de productos. El análisis de la estructura y cantidad de los fragmentos obtenidos puede permitir averiguar la estructura del alqueno de partida. Esto es algo que se hacía antiguamente para determinar la estructura de productos naturales. Actualmente las técnicas espectroscópicas evitan tener que llevar a cabo este tedioso procedimiento.

# Oxidación de alquenos

## → Ejemplos:



→ La ozonólisis resulta útil para convertir los cicloalquenos en **compuestos dicarbonílicos** que, a su vez, pueden dar lugar a reacciones importantes.



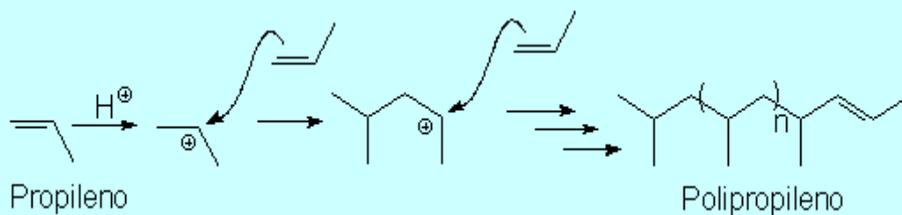
→ Los alquenos no cíclicos dan lugar a una mezcla de productos. El análisis de la estructura y cantidad de los fragmentos obtenidos puede permitir averiguar la estructura del alqueno de partida. Esto es algo que se hacía antiguamente para determinar la estructura de productos naturales. Actualmente las técnicas espectroscópicas evitan tener que llevar a cabo este tedioso procedimiento.

## 6.8.- Polimerización

Las olefinas pueden reaccionar consigo mismas para dar lugar a moléculas de longitud variable. Si se unen dos moléculas se obtienen **dímeros**. Si las cadenas formadas son de longitud corta se denominan **oligómeros** y si son de larga (miles de unidades de monómero), **polímeros**.

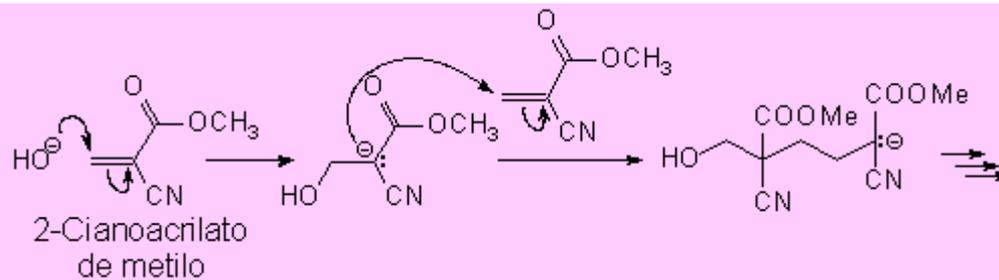
La polimerización de las olefinas puede lograrse por diversos métodos:

### Polimerización catiónica



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

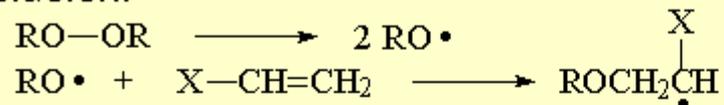
## Polimerización aniónica



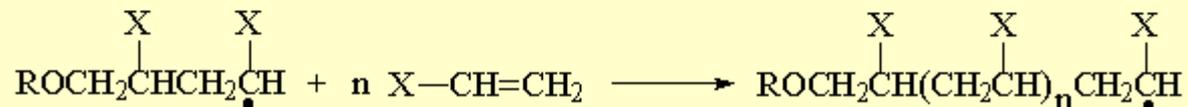
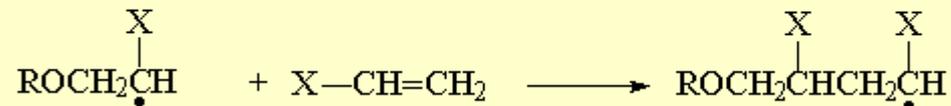
Este tipo de polimerización es propio de olefinas pobres en electrones, es decir, aquellas que tienen sustituyentes electronegativos.

## Polimerización radicalaria

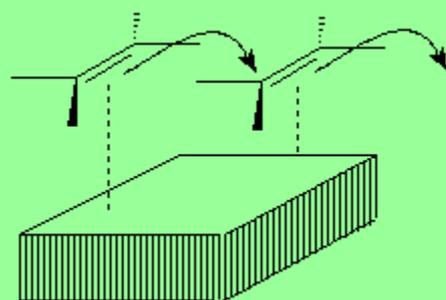
Iniciación:



Propagación:



## Polimerización catalizada por metales



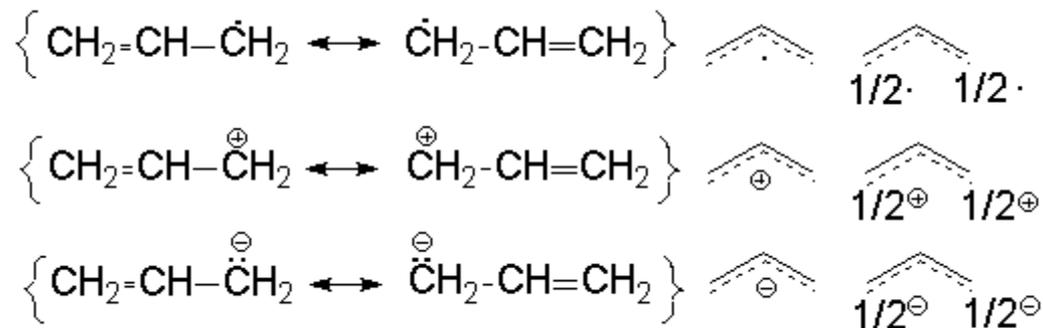
Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ )

La polimerización catalizada por metales permite un control de la longitud y la estereoquímica del polímero final. Esto es de enorme importancia para condicionar y controlar las propiedades del polímero. Este descubrimiento valió la obtención del premio Nobel a sus autores.

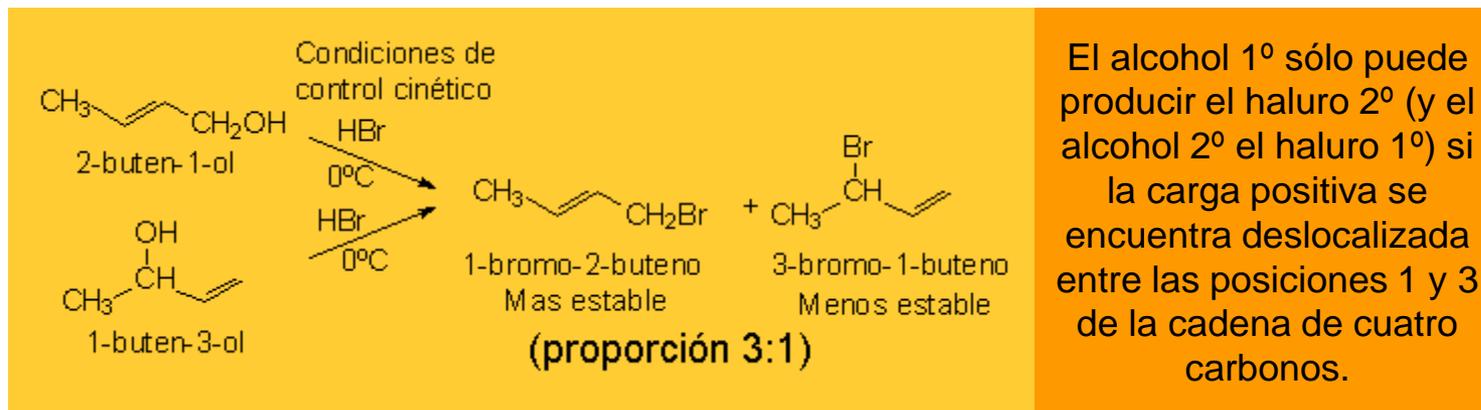
## 7.- POSICIÓN ALÍLICA

Los radicales o iones alilo son especialmente estables

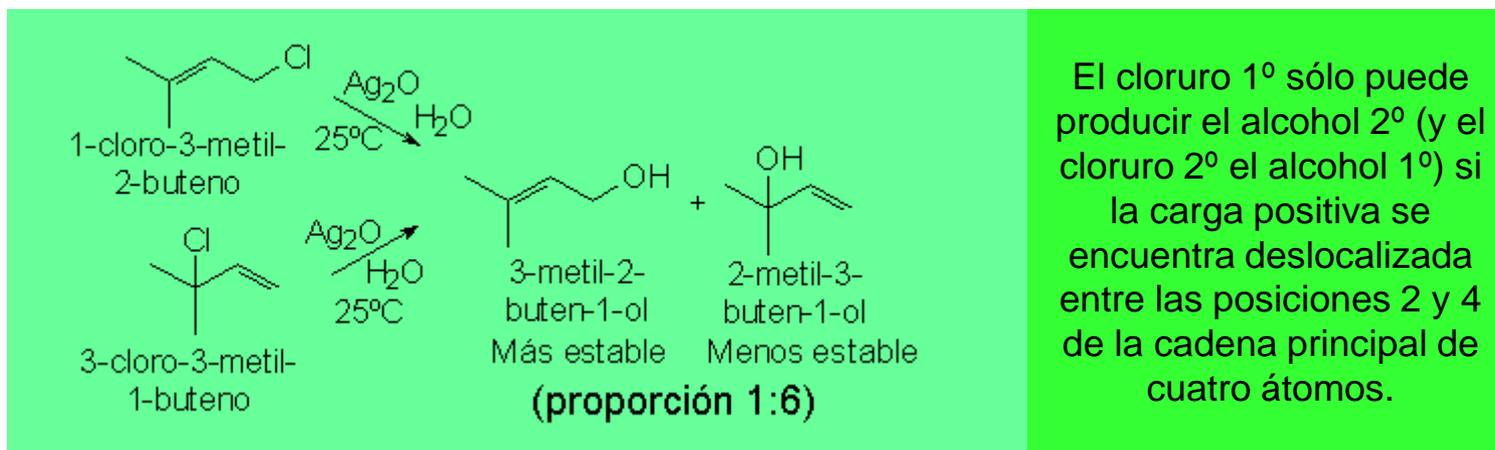
El doble enlace contiguo es capaz de estabilizar relativamente por resonancia la especie generada



La sustitución nucleófila del 2-buten-1-ol y del 1-buten-3-ol con HBr a baja temperatura da lugar a la misma mezcla de productos. Esto sólo puede explicarse si ambas reacciones transcurren mediante un mecanismo común, a través de un carbocatión alílico deslocalizado.

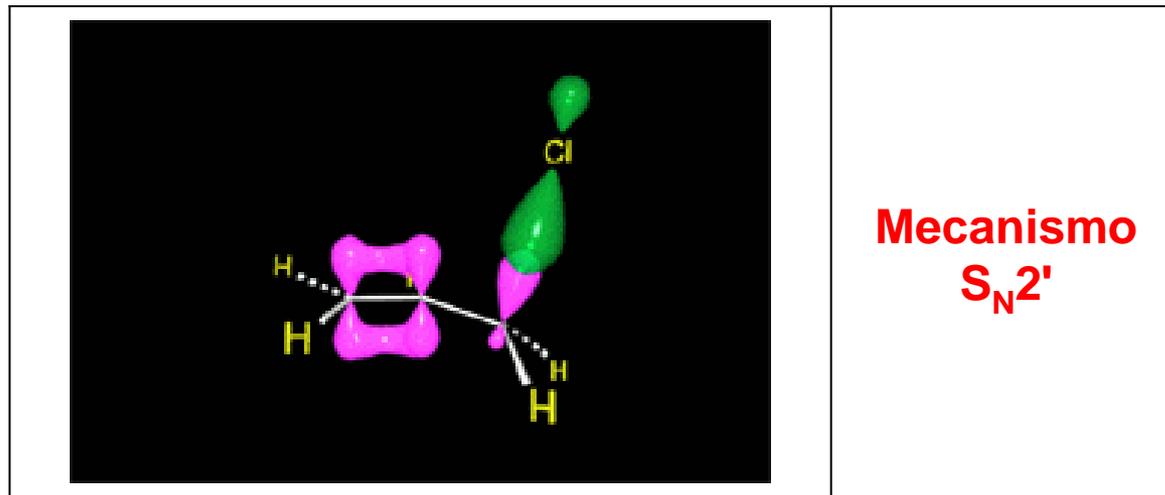


La hidrólisis de los siguientes haluros también da lugar a la misma mezcla de productos. Debe existir un intermedio común: el catión alílico deslocalizado

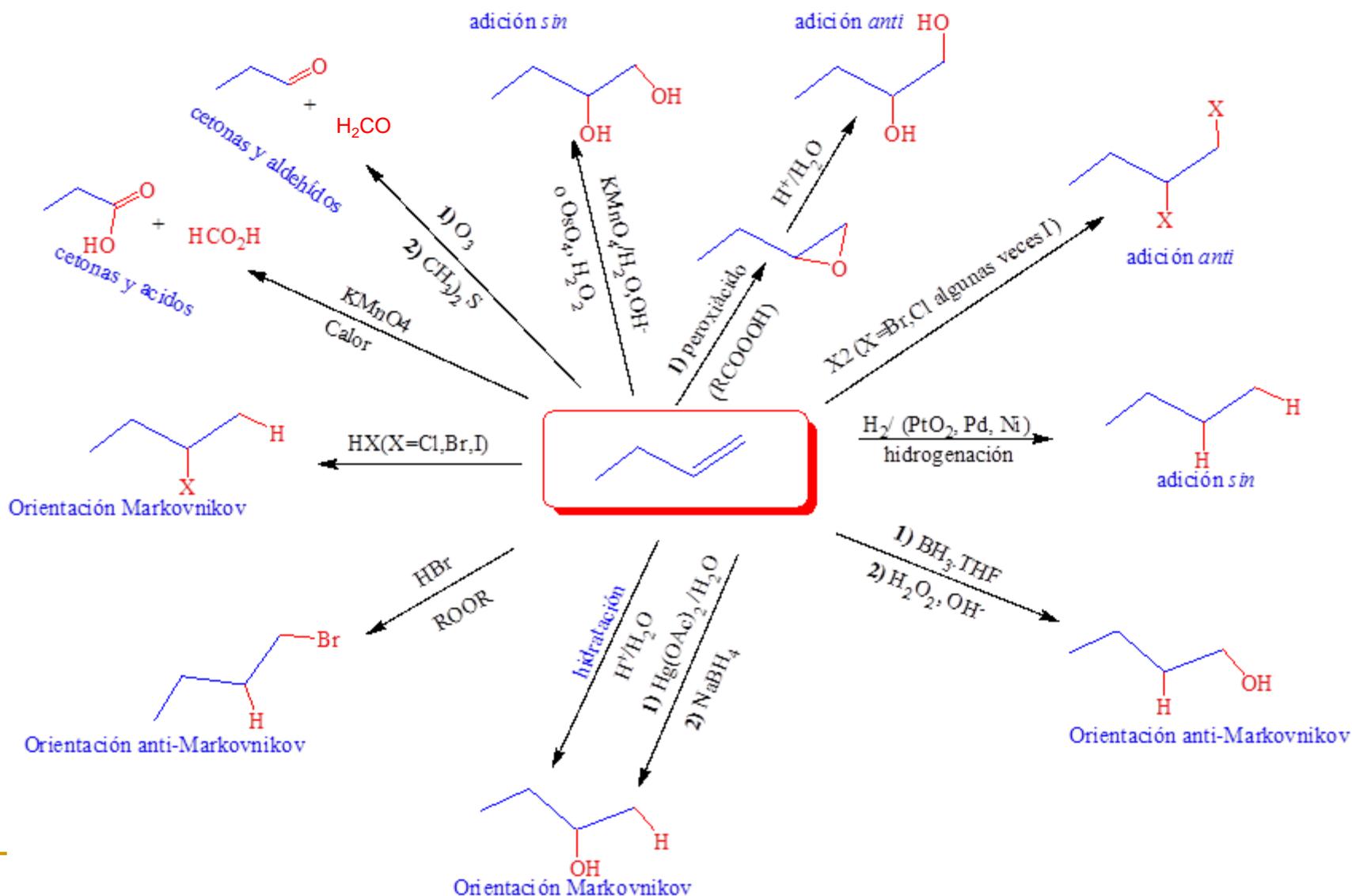


Las reacciones anteriores han transcurrido sin duda a través del carbocatión alílico de forma mayoritaria y, por tanto, a través de un mecanismo similar al  $S_N1$ .

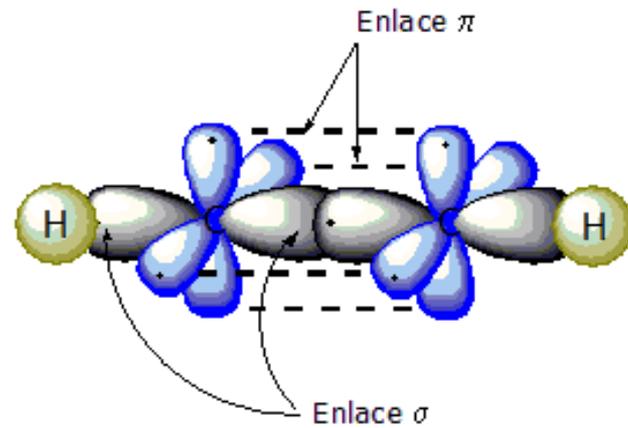
Cuando la reacción de un haluro alílico se lleva a cabo en condiciones que eviten en lo posible la formación del carbocatión, el mecanismo no es verdaderamente  $S_N2$  porque el doble enlace interviene. El nuevo mecanismo se denomina  $S_N2'$ . Veamos una animación:



# 1.10. Resumen de reacciones de alquenos

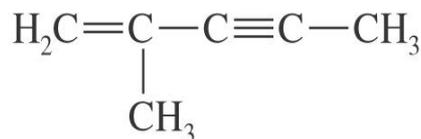


# Alquinos



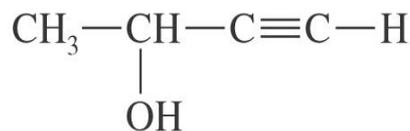
# Alquinos terminales e internos

Cuando están presentes grupos funcionales adicionales, los sufijos se combinan para formar los nombres de los compuestos, como por ejemplo: alquenininos (un doble enlace y un triple enlace: eninos), alquinoles (un triple enlace y un alcohol) y así sucesivamente. El nuevo sistema IUPAC (que coloca el número localizador justo antes del grupo funcional) facilita su nomenclatura.



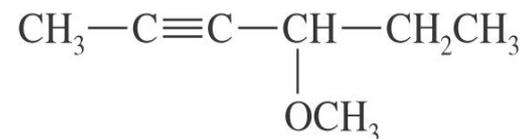
Nomenclatura IUPAC: 2-metil-1-penten-3-ino

Nomenclatura IUPAC nueva: 2-metilpent-1-en-3-ino



3-butin-2-ol

but-3-in-2-ol



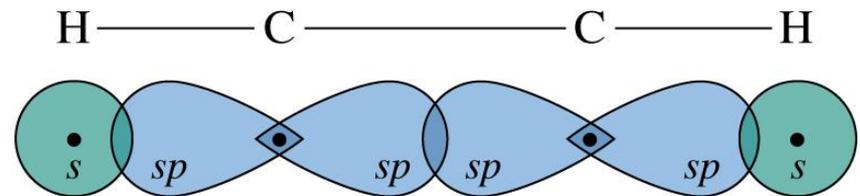
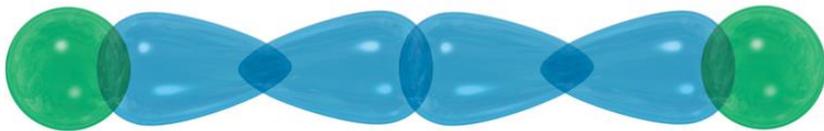
4-metoxi-2-hexino

4-metoxihex-2-ino

Un triple enlace puede experimentar las mismas reacciones que un doble enlace. Existen dos tipos de alquinos: terminales e internos. Los alquinos internos tienen carbonos en ambas partes de los átomos de carbono con enlace triple. Un alquino terminal se encuentra al final de una cadena y ha aumentado la reactividad porque el hidrógeno acetilénico es ácido.

# Estructura molecular del acetileno

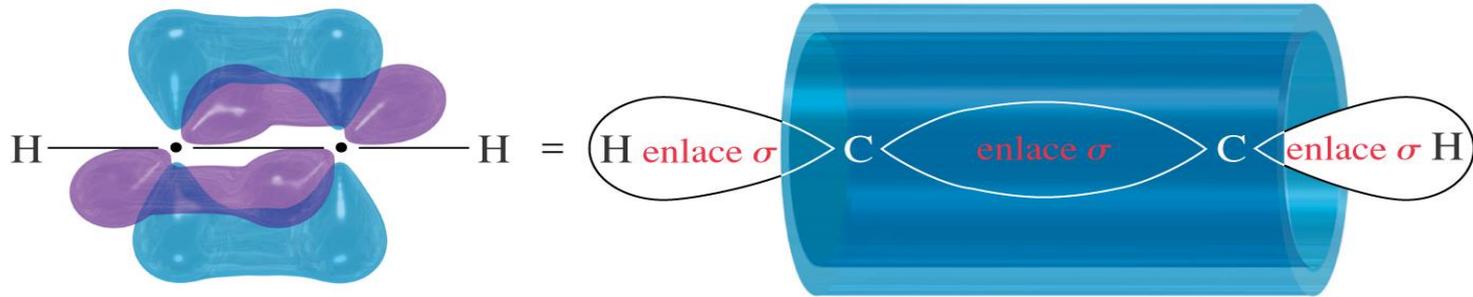
Cada átomo de carbono está enlazado a otros dos átomos y no hay electrones de valencia no enlazantes. Cada átomo de carbono necesita dos orbitales híbridos para formar el enlace sigma.



Los átomos de carbono con enlace triple tienen orbitales híbridos  $sp$ . Un enlace sigma se forma entre los átomos de carbono mediante el solapamiento de los orbitales  $sp$ . Los enlaces sigma a los átomos de hidrógeno se forman utilizando el segundo orbital  $sp$ . Puesto que los orbitales  $sp$  son lineales, el acetileno será una molécula lineal.

# Traslapamiento de los orbitales $p$ del acetileno.

Del Traslapamiento de los dos orbitales  $p$  sin hibridar que quedan en cada átomo de carbono se forman dos orbitales pi. Estos orbitales que forman un ángulo recto entre ellos se solapan dando lugar a dos enlaces pi, uno tiene su mayor densidad electrónica por encima y por debajo del enlace sigma C-C, y el otro tiene su mayor densidad electrónica por delante y por detrás del enlace sigma. La distribución de densidad electrónica de estos dos enlaces pi en el acetileno tiene simetría cilíndrica, de forma que la densidad electrónica  $\pi$  rodea cilíndricamente al enlace sigma entre los dos átomos de carbono.



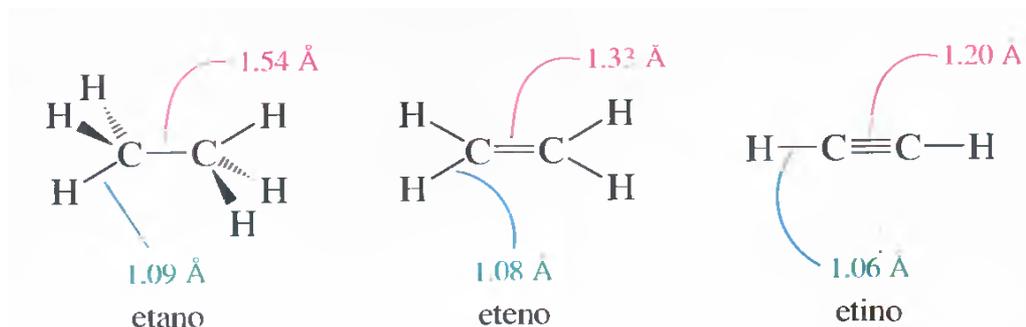
solapamiento de orbitales  $p$

densidad electrónica de simetría cilíndrica

Cada átomo de carbono en el acetileno tiene dos orbitales  $p$  sin hibridar con un electrón no enlazante. Es el solapamiento de los orbitales paralelos  $p$  el que forma el triple enlace (2 orbitales pi).

# Etano, eteno y etino

El triple enlace es relativamente corto debido al solapamiento atractivo de tres pares de electrones enlazantes y al alto carácter  $s$  de los orbitales híbridos  $sp$ .

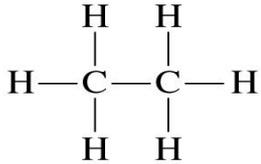
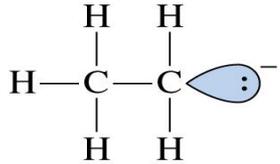
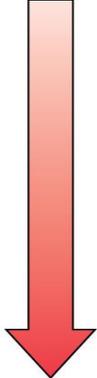
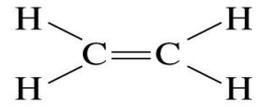
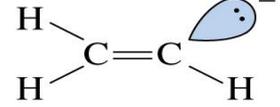


La distancia del enlace carbono-carbono disminuye a medida que el carácter  $s$  de los orbitales híbridos aumenta. Un orbital  $sp^3$  tiene un carácter  $s$  del 25 por ciento, un orbital  $sp^2$  tiene un carácter  $s$  del 33 por ciento y un orbital  $sp$  tiene un carácter  $s$  del 50 por ciento.

# Acidez de los hidrocarburos alifáticos

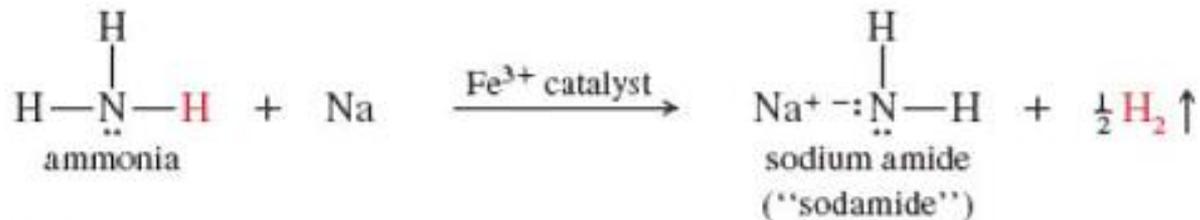
La acidez de los hidrocarburos alifáticos aumenta a medida que el carácter *s* de los orbitales híbridos se incrementa. Un orbital  $sp^3$  tiene un carácter *s* del 25 por ciento, un orbital  $sp^2$  tiene un carácter *s* del 33 por ciento y un orbital  $sp$  tiene un carácter *s* del 50 por ciento. 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	 <p>ácido más débil</p>
		$sp^2$	33%	44	
$:NH_3$	$:NH_2^-$	(amoniaco)		35	
		$sp$	50%	25	<p>ácido más fuerte</p>
$R-OH$	$R-\ddot{O}:^-$	(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.

# Iones acetiluro en reacciones S<sub>N</sub>2.

Uno de los mejores métodos para la síntesis de alquinos sustituidos es un ataque nucleofílico por un ión acetiluro a un haluro de alquilo no impedido

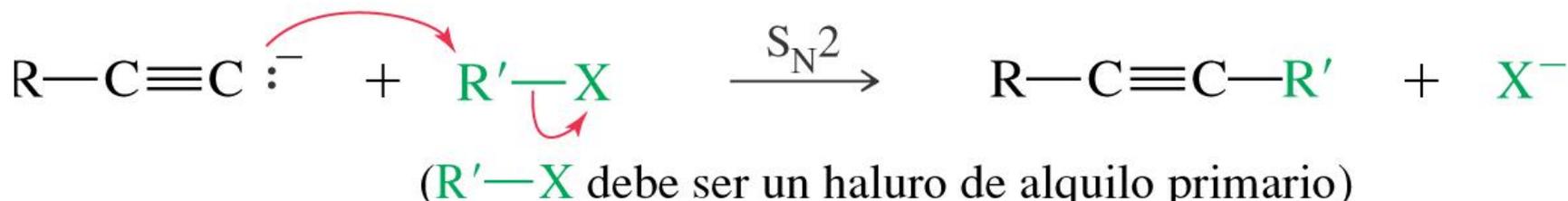


El alquino desprotonado, denominado acetiluro, es un nucleófilo fuerte que puede realizar fácilmente reacciones de adición y sustitución.

---

# Alquilación de iones acetiluro

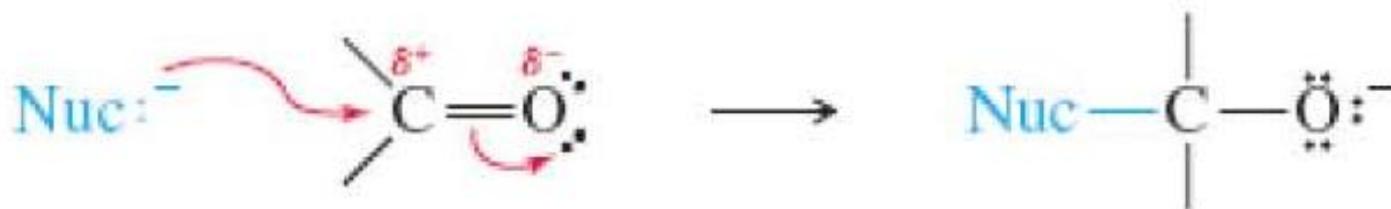
Un ión acetiluro es una base fuerte y poderoso nucleófilo, puede desplazar a un ión haluro de un sustrato adecuado, dando lugar a un acetileno sustituido.



Los iones acetiluro son fuertes nucleófilos que pueden experimentar reacciones S<sub>N</sub>2. La reacción proporciona un buen rendimiento cuando el haluro de alquilo utilizado es un haluro de metilo o un haluro primario.

## Adición de iones acetiluro a grupos carbonilo

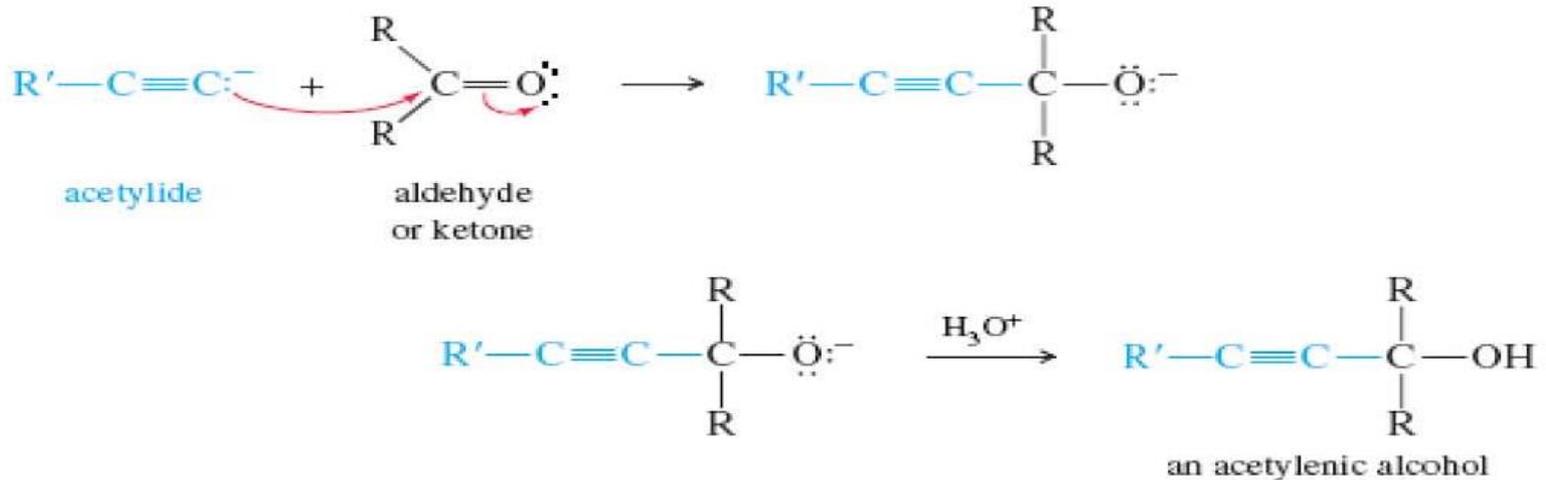
Igual que otros carbaniones, los iones acetiluro son nucleófilos fuertes y bases fuertes. Además de desplazar a los iones haluro en reacciones  $S_N2$ , pueden añadirse a grupos carbonilo ( $C=O$ ).



Un nucleófilo se añadirá al carbono de un carbonilo formando el correspondiente alcóxido que tras la protonación proporciona un alcohol. El átomo de carbono del carbonilo es positivo parcial y el oxígeno tiene una carga negativa parcial.

# Formación de un alcohol acetilénico

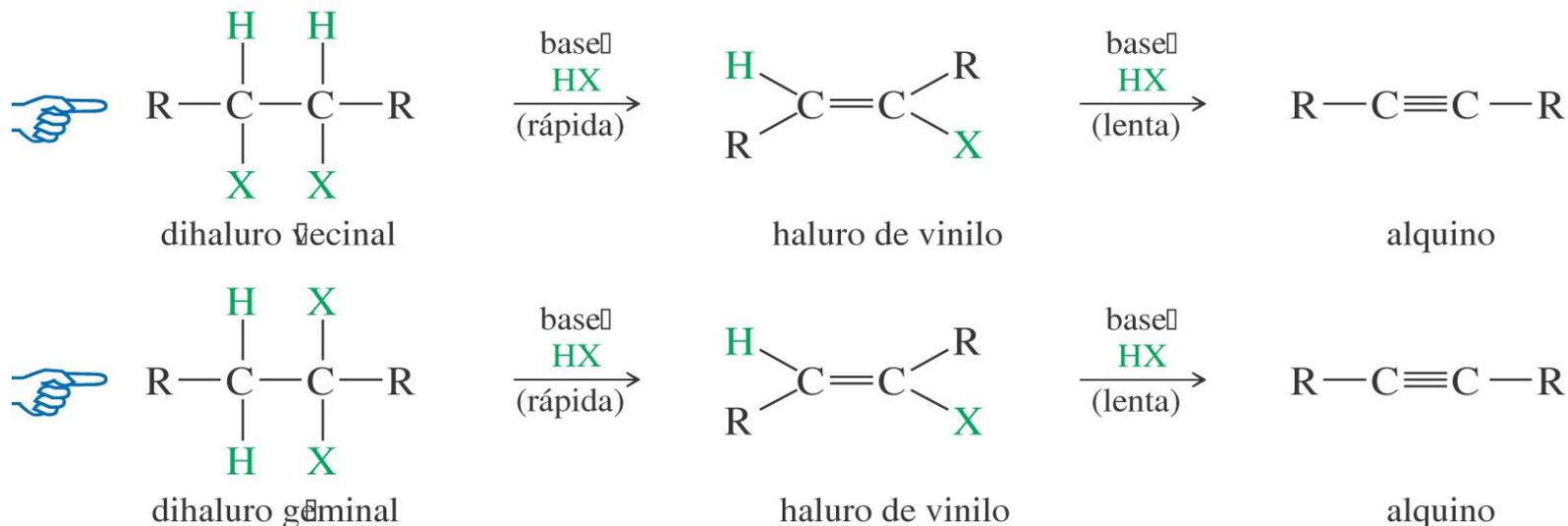
Un ión acetiluro puede servir como nucleófilo en esta adición al grupo carbonilo. El ión acetiluro se adiciona al grupo carbonilo para formar un ión alcóxido. La adición de ácido diluido (en un paso separado) protona al alcóxido para formar el alcohol.



El ión acetiluro atacará a las cetonas o a los aldehídos para formar, tras la protonación, alcoholes terciarios y secundarios, respectivamente. El alcóxido intermedio no está aislado, la reacción se consigue bajo condiciones ácidas para protonar los iones alcóxidos y convertirlos en alcoholes.

## Síntesis de alquinos: reacción de deshidrohalogenación.

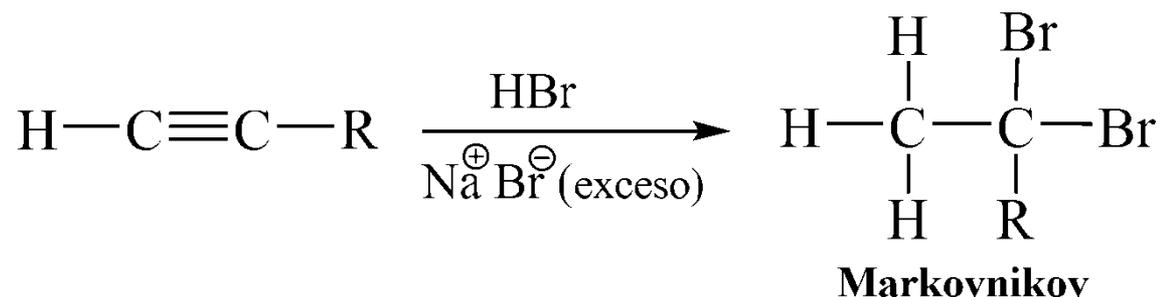
En algunos casos, se puede generar un triple enlace carbono-carbono eliminando dos moléculas de HX de un dihaluro. La deshidrohalogenación de un dihaluro geminal o vecinal da lugar a un haluro vinílico. En condiciones fuertemente básicas, puede tener lugar una segunda deshidrohalogenación para dar un alquino.



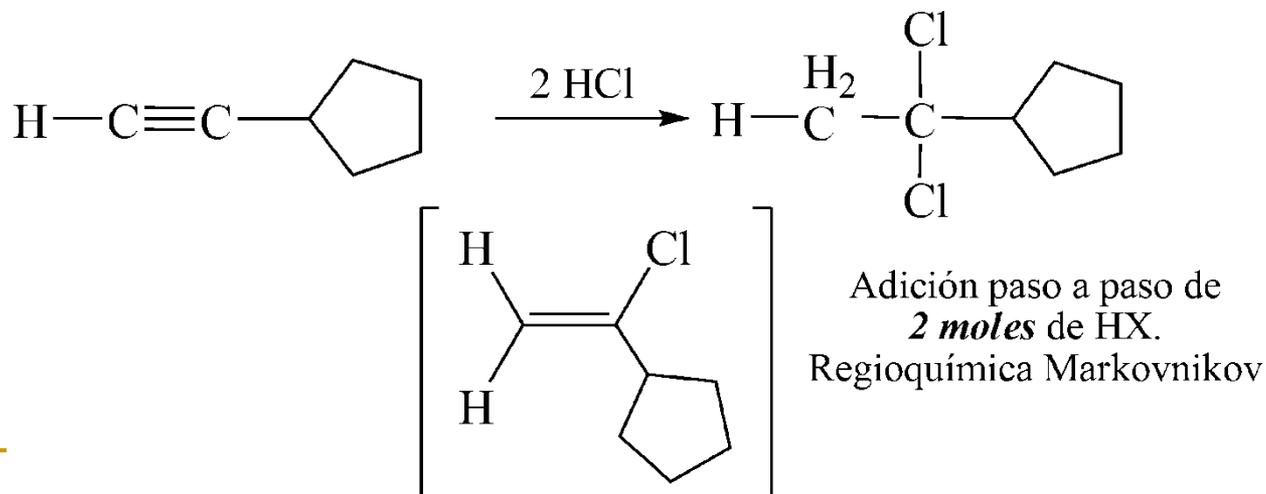
Las bases fuertes pueden deshidrohalogenar los dihaluros vecinales o geminales para producir haluros vinílicos. Los haluros vinílicos pueden estar aislados o pueden reaccionar con una segunda base equivalente para producir el correspondiente alquino. La segunda deshidrohalogenación requiere condiciones extremadamente básicas y calor.

# Agentes electrófilos

## Haluros de hidrógeno



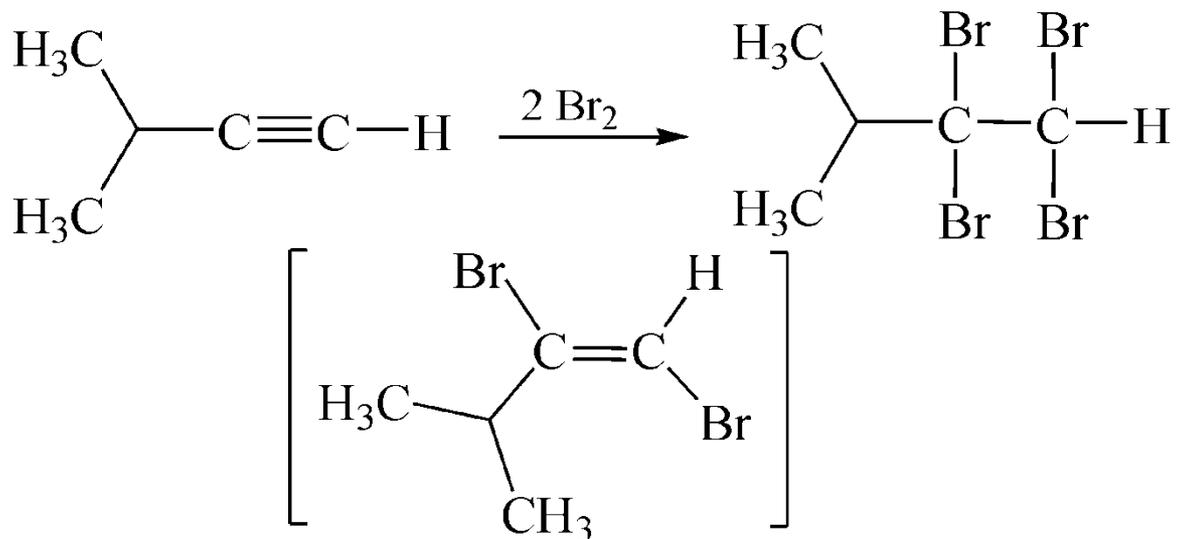
- El alquino ataca al protón del haluro de hidrógeno, formando el carbocatión más estable, que es el más sustituido. La siguiente adición al alqueno resultante sigue la misma pauta, produciendo una doble adición **Markovnikov** y el dihaluro **geminal**.



# Agentes electrófilos

## b) Halógenos

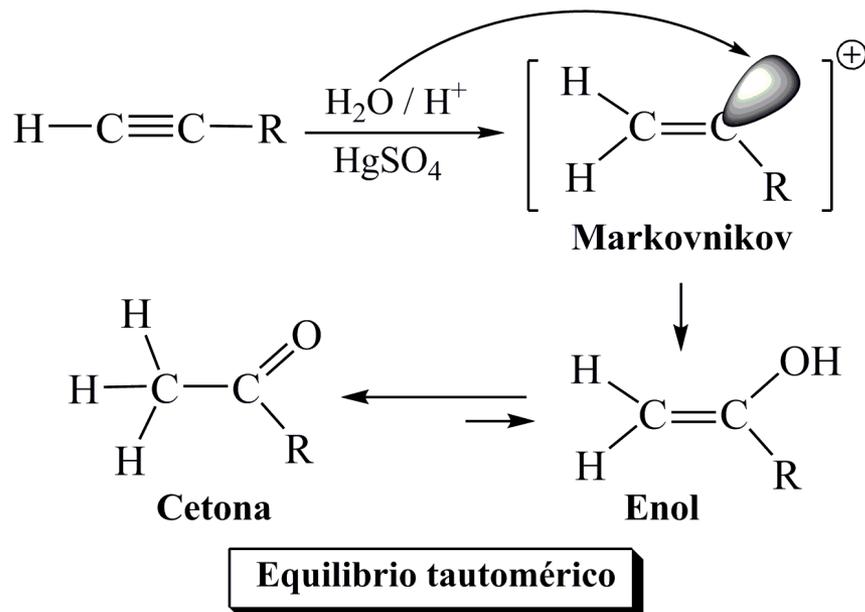
→ Tiene lugar a través de un ión halonio cíclico intermedio



Adición paso a paso de *dos moles* de  $\text{X}_2$

# Agentes electrófilos

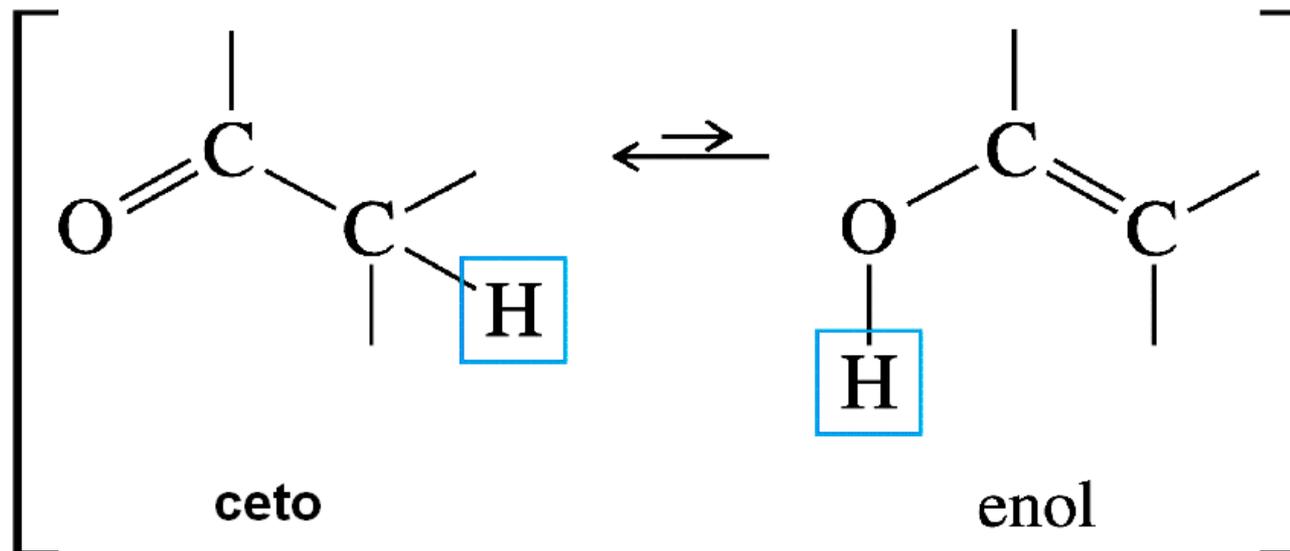
## c) Adición de Agua



➔ El mecanismo completo de esta reacción resulta bastante complejo. De manera muy simplificada (aunque no real) se puede describir el proceso como el ataque inicial del alquino al protón para formar el carbocatión alqueno menos inestable, que es el más sustituido. El nucleófilo más abundante, que es el disolvente agua, colapsa con el catión y se produce así un alcohol vinílico. Este **enol** es inestable y se encuentra en equilibrio con la **cetona**, que es el producto de esta reacción

# Tautomería ceto-enólica.

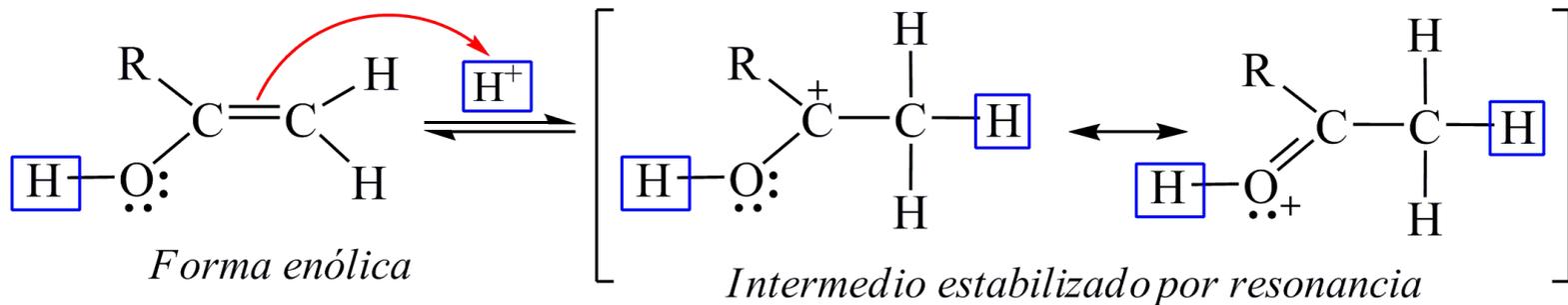
→ Tautomería ceto-enólica:



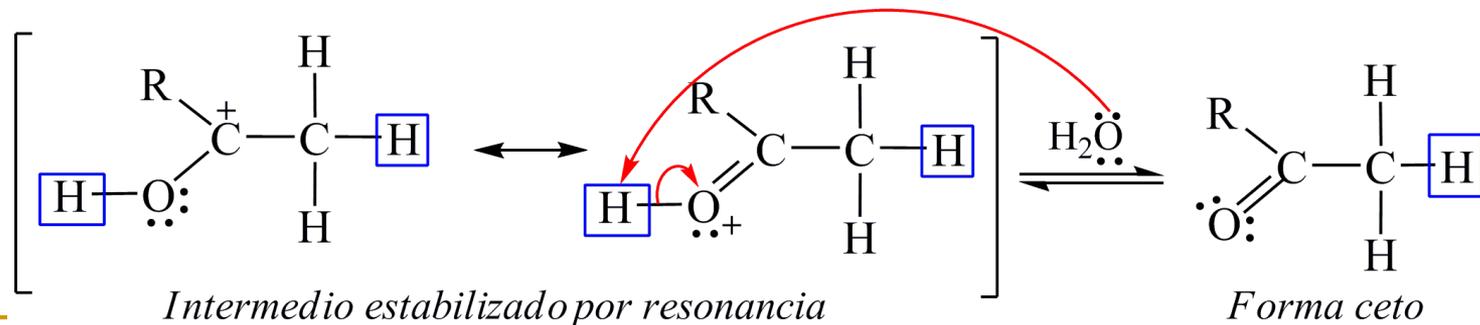
# Tautomería ceto-enólica.

## → Tautomería ceto-enólica:

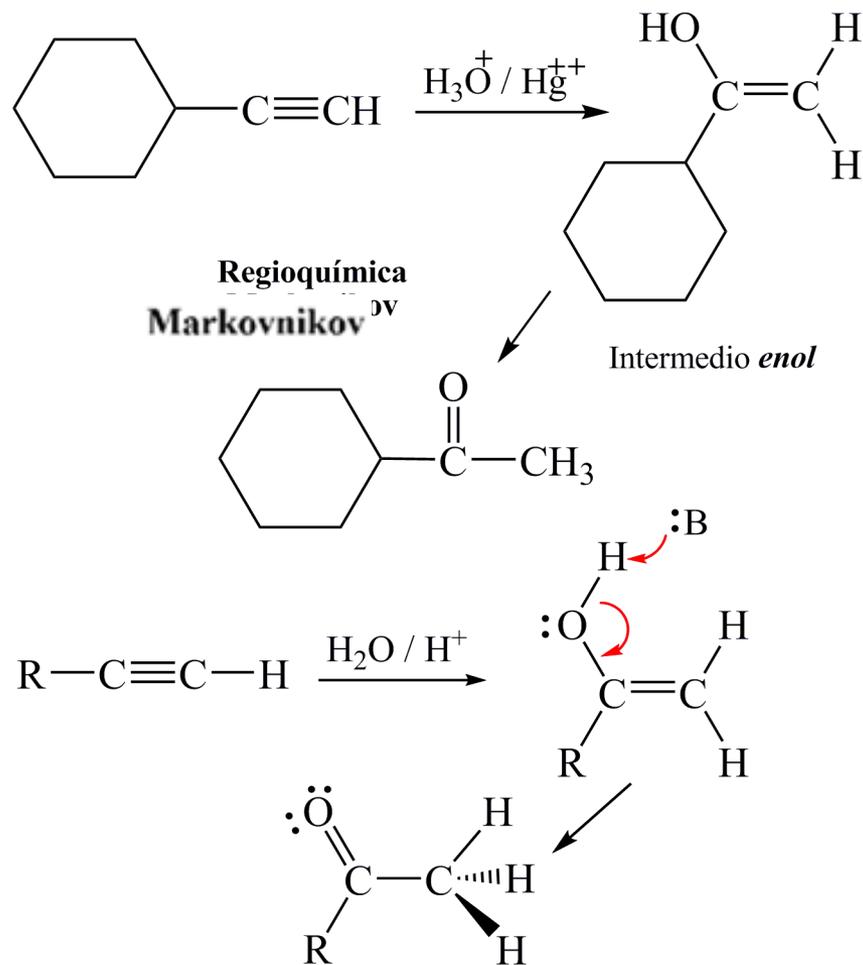
- Etapa 1: adición de un protón al grupo metileno



- Etapa 2: Pérdida del protón hidroxílico

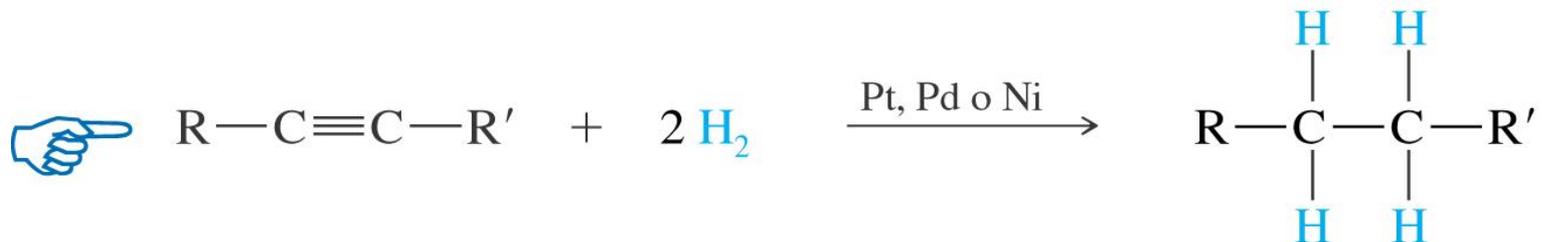


# Tautomería ceto-enólica.



# Hidrogenación catalítica de los alquinos.

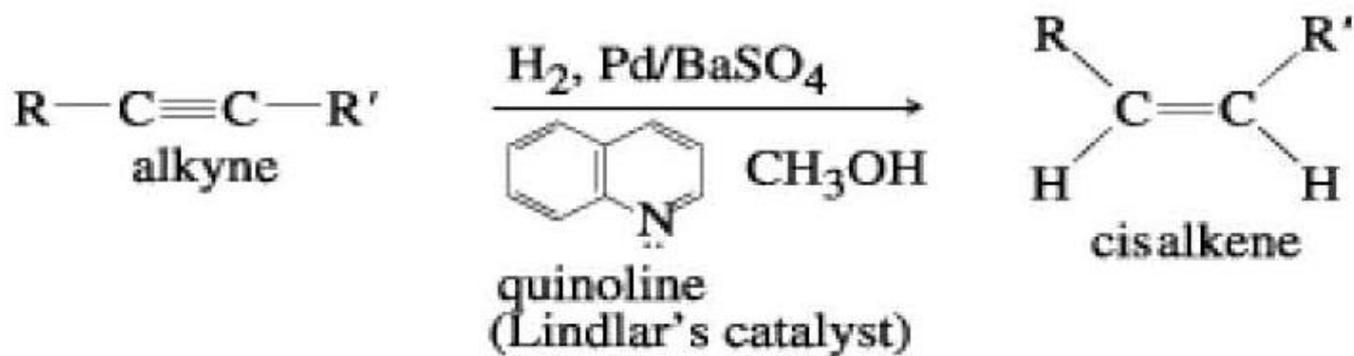
En presencia de un catalizador apropiado, el hidrógeno se añade a un alquino, reduciéndolo a alcano.



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.

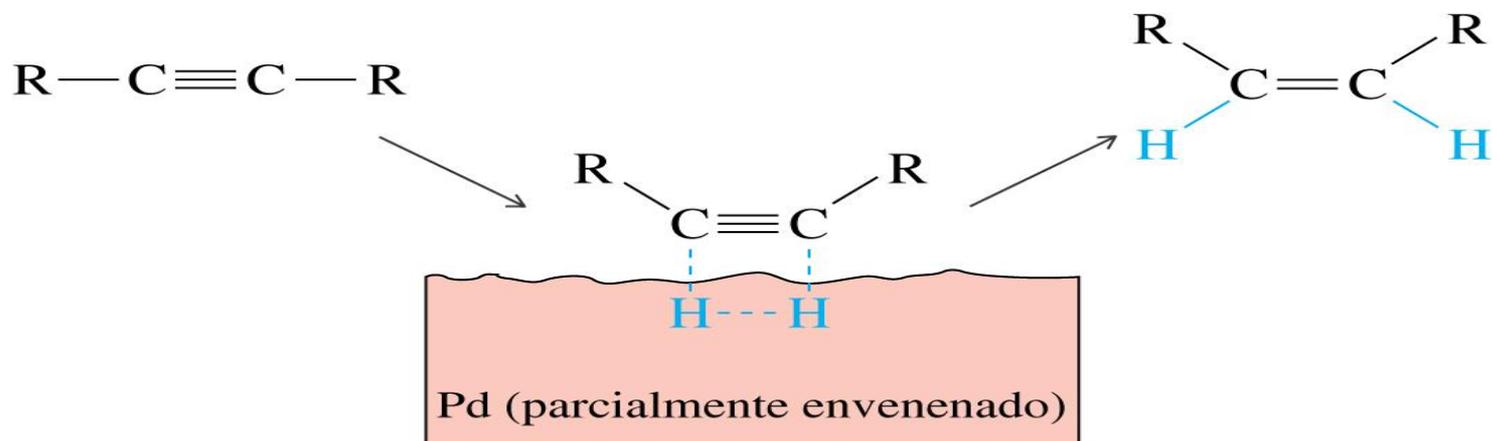
La hidrogenación de un alquino se puede parar en el estado de alqueno utilizando un catalizador parcialmente «envenenado» (parcialmente desactivado), tratando el catalizador con un compuesto que lo haga menos eficiente.



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*.

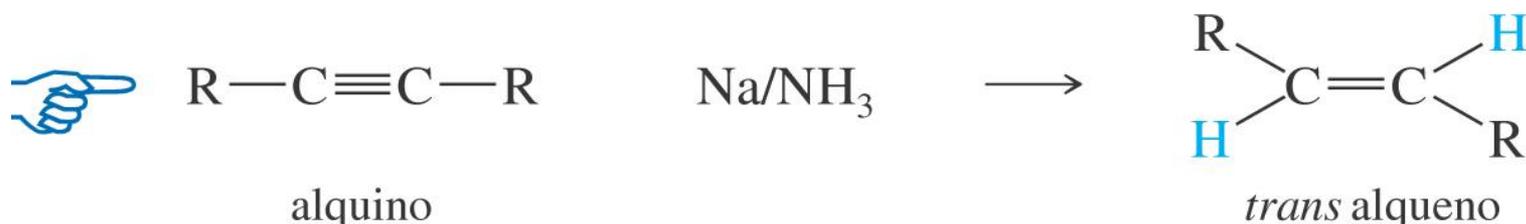
## Mecanismo de hidrogenación de alquinos utilizando el catalizador de Lindlar.

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*.



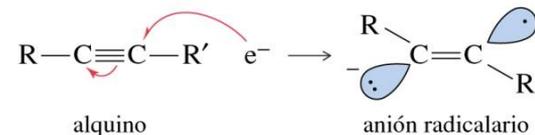
Una mezcla de sodio metálico en amoníaco líquido puede reducir un triple enlace a alqueno *trans*. Los hidrógenos se añadirán a los lados opuestos del doble enlace.

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

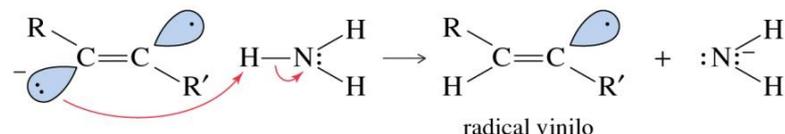
La reducción con un metal en amoníaco líquido se produce por la adición de un electrón al alquino para dar lugar a un anión-radical intermedio, seguida de protonación para obtener un radical neutro. Los protones son suministrados por el disolvente (amoníaco) o por un alcohol añadido como codisolvente.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

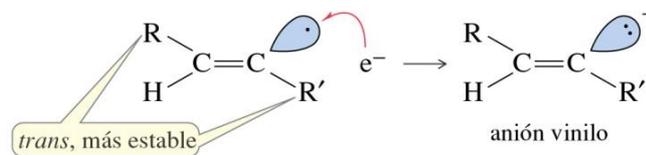
*Paso 1:* un electrón se añade al alquino, dando lugar a un anión radicalario.



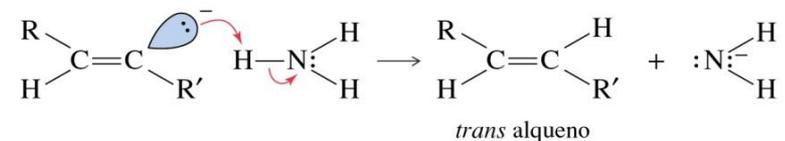
*Paso 2:* el anión radicalario es protonado para obtener un radical.



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

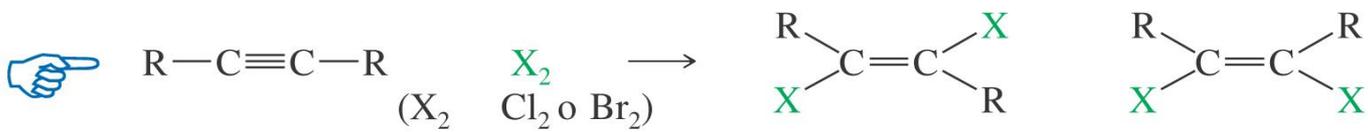


*Paso 4:* la protonación de un anión da lugar a un alqueno.

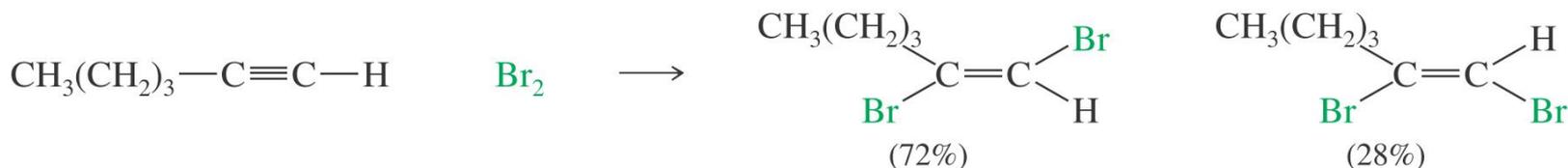


# Halogenación de alquinos.

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*.



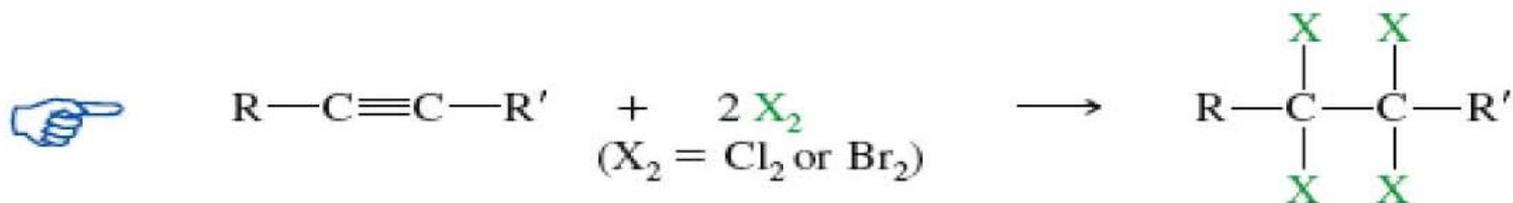
*Ejemplo*



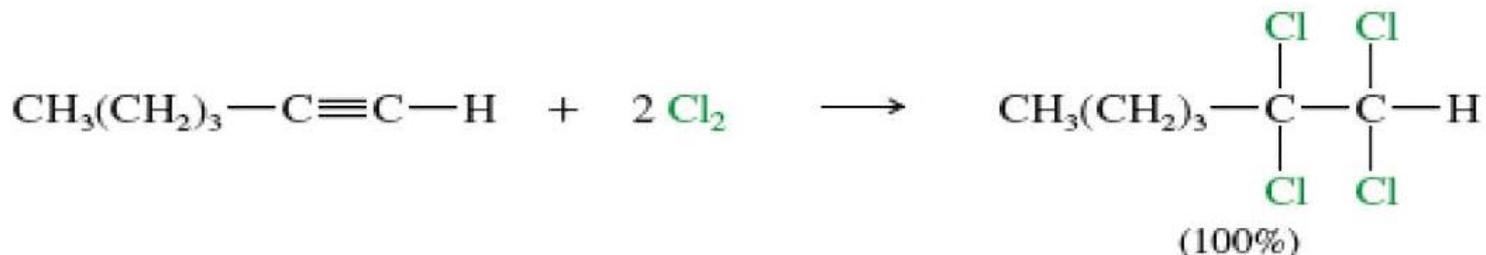
Los alquinos pueden añadir uno o dos equivalentes del halógenos a través del triple enlace. Si se utiliza solamente un mol de halógeno, el producto obtenido será el dihaloalqueno. Esta adición no será estereoselectiva y se obtendrán mezclas de los isómeros *cis* y *trans*.

## 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.



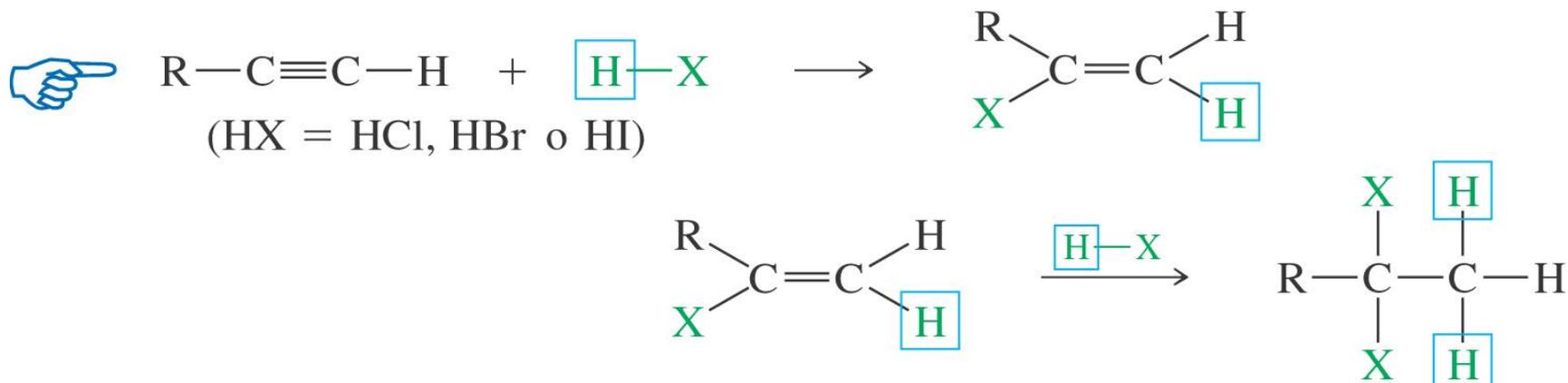
*Example*



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.

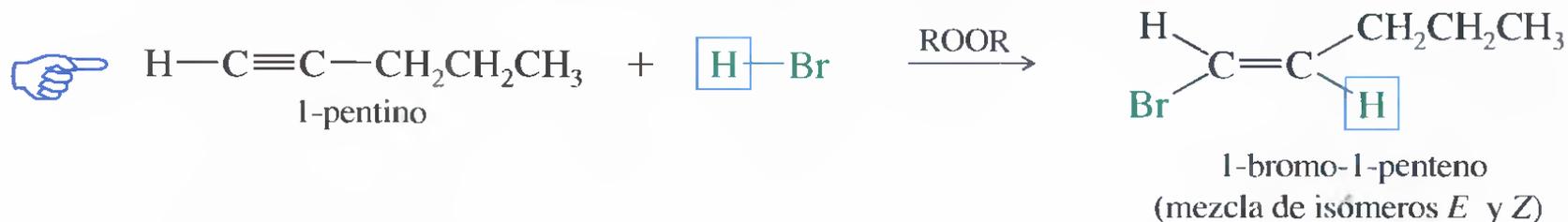
Los haluros de hidrógeno se adicionan al triple enlace de un alquino de forma muy parecida a como lo hacen al doble enlace de un alqueno. El producto inicial es un haluro de vinilo.



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.

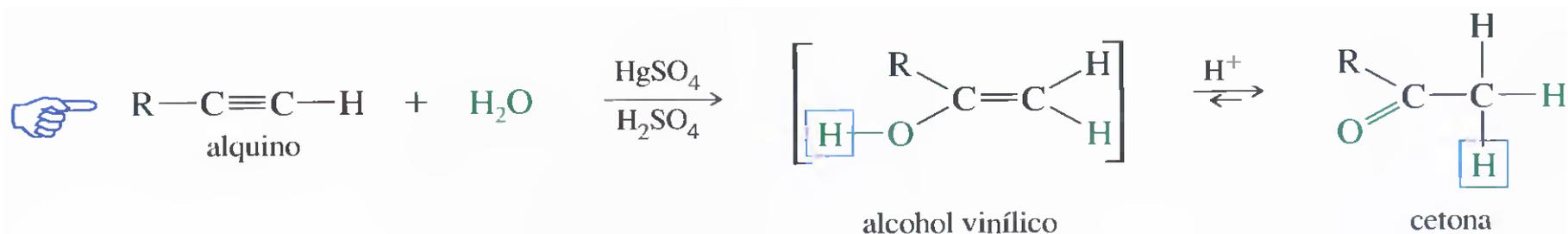
Los peróxidos catalizan una reacción en cadena radicalaria que añade HBr al doble enlace del alqueno con orientación anti-Markovnikov. Una reacción similar se produce con los alquinos, añadiéndose el HBr con orientación anti-Markovnikov.



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

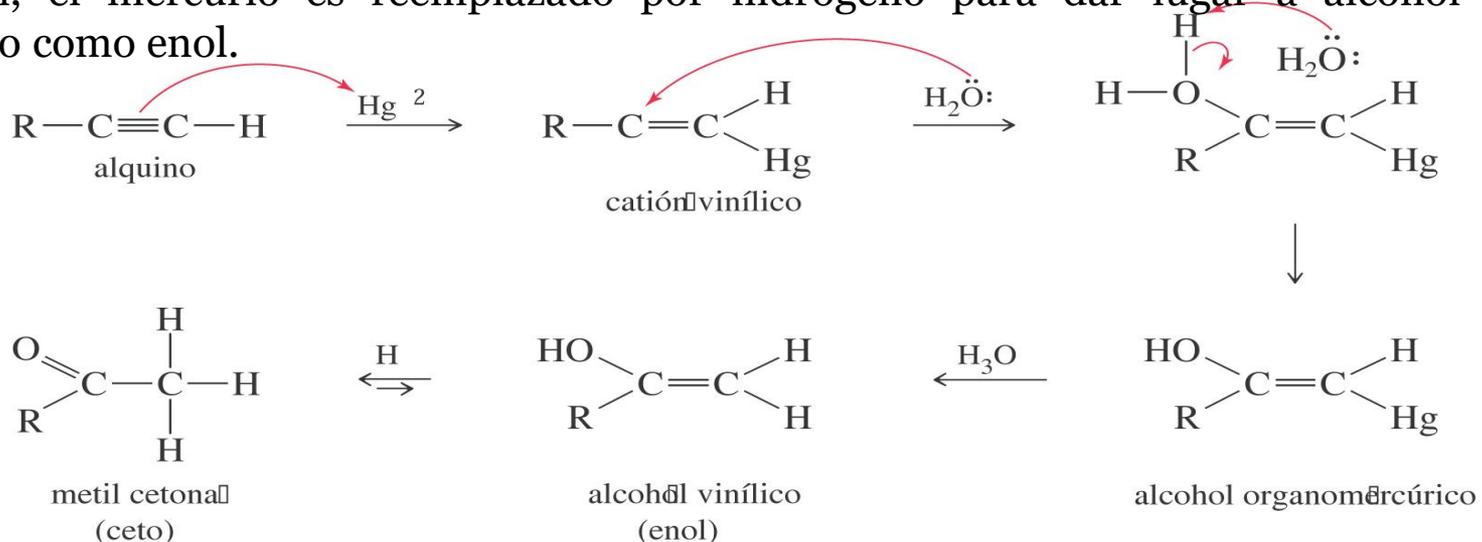
Los alquinos experimentan adición, catalizada por un ácido, de agua al triple enlace en presencia de ión mercurio (II). Generalmente se utiliza una mezcla de sulfato de mercurio (II) con ácido sulfúrico en solución acuosa como reactivo



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).

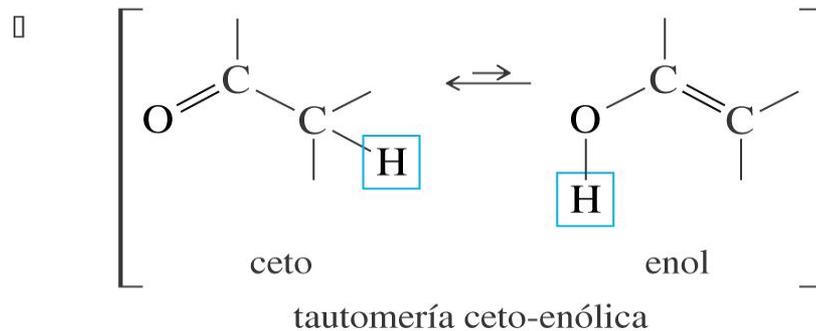
La adición electrofílica de ión mercurio (II) da lugar al catión vinílico, que reacciona con agua y pierde un protón para formar un alcohol organomercúrico. En las condiciones ácidas de la reacción, el mercurio es reemplazado por hidrógeno para dar lugar a alcohol vinílico, conocido como enol.



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 organomercúrico. 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.

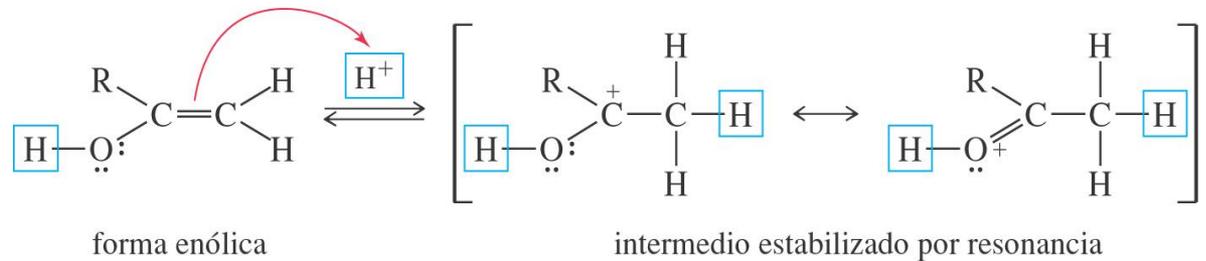


Los enoles son especies inestables, por lo que el protón del alcohol se desplaza hacia el carbono próximo y el doble enlace pasa de la posición C=C a la posición C=O. Este proceso es un equilibrio entre las dos formas con la forma cetónica que se ha favorecido y se denomina tautomería.

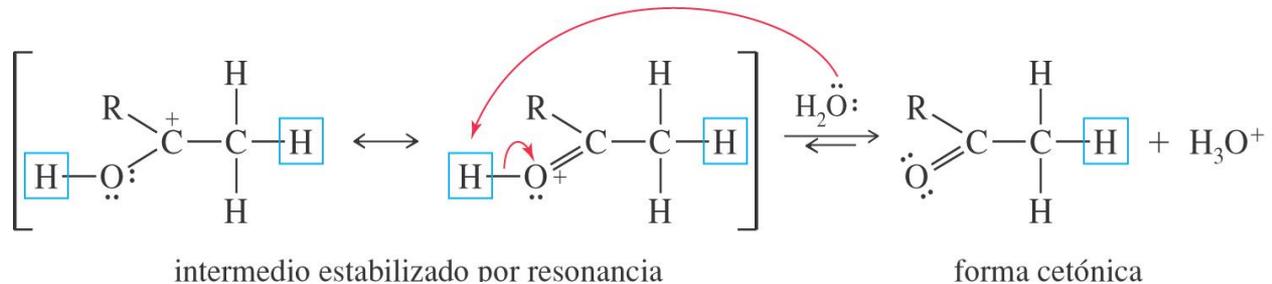
# Mecanismo de tautomería ceto-enólica catalizada por ácidos

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.

*Paso 1:* adición de un protón al grupo metileno.



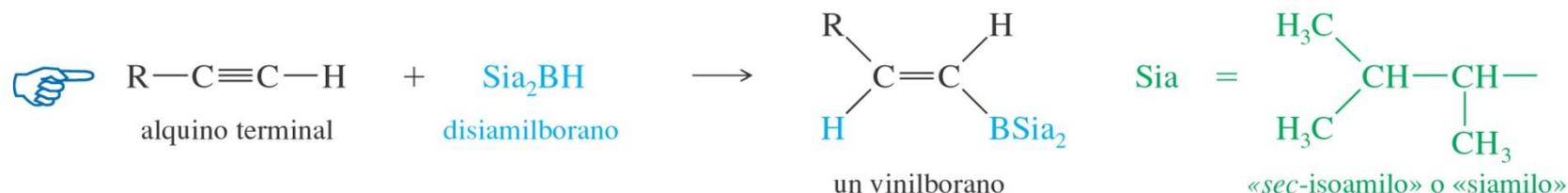
*Paso 2:* pérdida de un protón del grupo hidroxilo.



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

# Hidroboración de los alquinos.

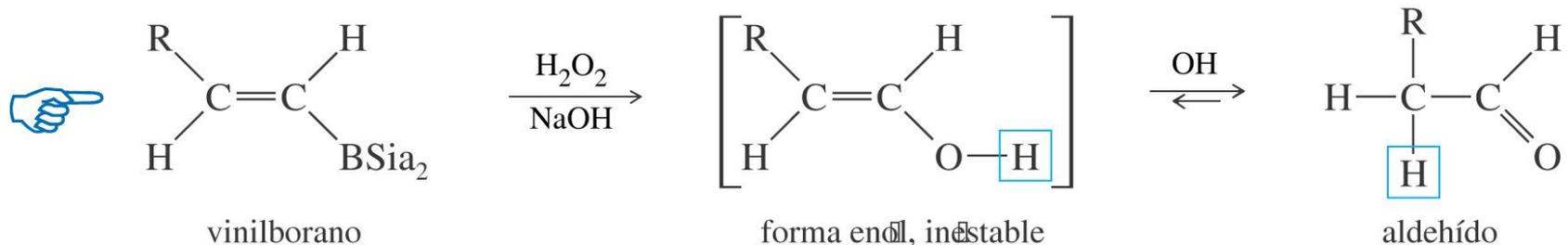
El di(sec-isoamil)borano, llamado «disiamilborano», se adiciona solamente una vez al triple enlace y se obtiene vinilborano (amilo es el nombre común más antiguo del grupo pentilo). En un alquino terminal, el átomo de boro se enlaza al átomo de carbono terminal o menos impedido.



Los alquinos pueden ser anti-Markovnikov hidratados utilizando la reacción hidroboración-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

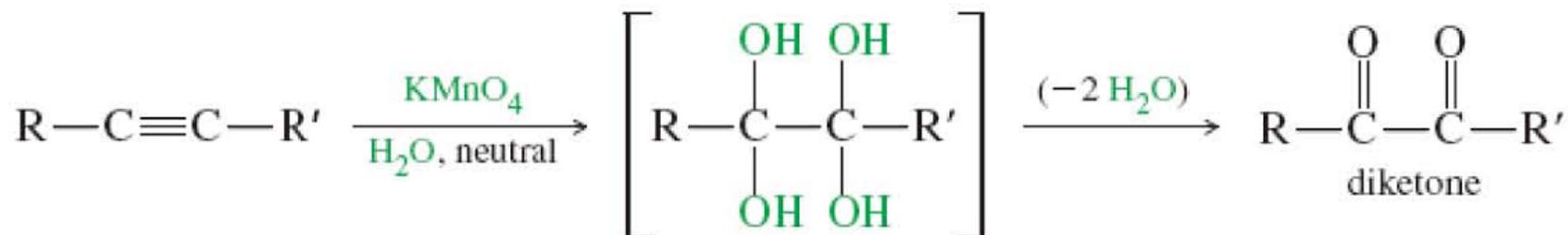
La oxidación del vinilborano (utilizando peróxido de hidrógeno en medio básico) da lugar a la obtención de un alcohol vinílico (enol), que se forma mediante una adición anti-Markovnikov de agua al triple enlace.



En el segundo paso de la hidroboração-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.

## Oxidación con permanganato de los alquinos a $\alpha$ -dicetona.

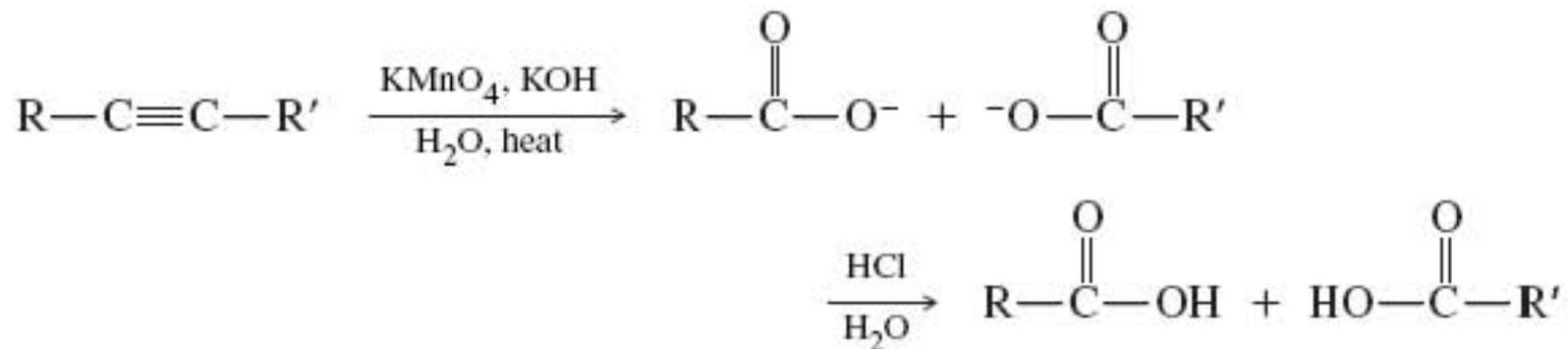
Si se trata un alquino con permanganato de potasio en un medio neutro, se obtiene una  $\alpha$ -dicetona.



En condiciones neutras, el permanganato de potasio puede oxidar un triple enlace en  $\alpha$ -dicetona. La reacción utilizó  $\text{KMnO}_4$  acuoso para formar un intermedio tetrahidróxido que pierde dos moléculas de agua para producir la dicetona.

## Oxidación con permanganato de los alquinos a los ácidos carboxílicos

Si la mezcla de reacción se calienta o es demasiado básica, la dicetona experimenta ruptura oxidativa. Los productos son las sales de los ácidos carboxílicos, que se pueden transformar en ácidos, añadiendo un ácido diluido



Si el permanganato de potasio se utiliza en condiciones básicas o si se calienta la solución demasiado, tiene lugar una ruptura oxidativa y se producirá dos moléculas de ácidos carboxílicos.

# Resumen de reactividad de alquinos

