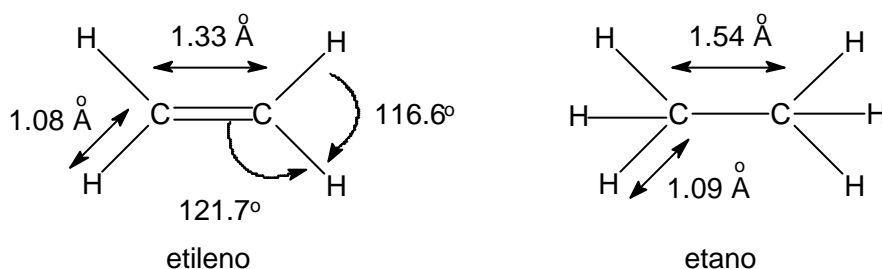


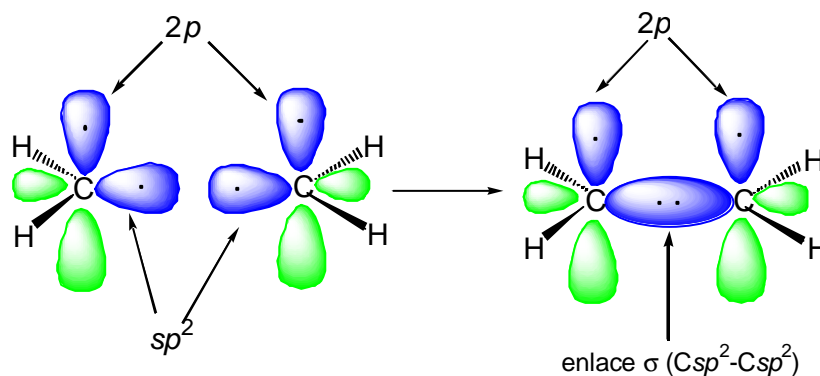
**Tema 6.** Alquenos. Estructura. Isomería *cis-trans*. Nomenclatura de los alquenos. Estabilidades relativas de los alquenos. Reacciones de los alquenos. adiciones electrófilas al doble enlace. Adiciones de hidrácidos (H-X). Orientación de la adición: regla de Markovnikov. Reacciones de hidratación. Adiciones de halógenos. Stereoquímica de la reacción de halogenación. Formación de halogenohidrin. Hidroboración. Hidrogenación. Epoxidación. Hidroxilación. Ozonolisis. Adición de carbenos: reacciones de ciclopropanación. Adición de radicales libres.

### Alquenos: Estructura.

Los alquenos son hidrocarburos con enlaces dobles carbono-carbono. Se les denomina también **olefinas**. El alqueno más simple es el etileno cuya fórmula molecular es  $C_2H_4$ . El doble enlace se representa, en una estructura de Lewis, mediante dos pares de electrones entre los átomos de carbono. La longitud del enlace C=C en el etileno es de 1.33 Å, mucho más corto que el enlace simple C-C del etano que es de 1.54 Å. La longitud del enlace C-H en el etileno es de 1.08 Å, ligeramente menor que el enlace C-H en el etano que es de 1.09 Å. Los ángulos de enlace de C-C-H y H-C-H son de  $121.7^\circ$  y  $116.6^\circ$  respectivamente.



Estas distancias y ángulos de enlace se pueden explicar admitiendo que los dos átomos de carbono que forman el doble enlace presentan una hibridación  $sp^2$  y que el doble enlace está constituido por un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . El enlace  $\sigma$  se forma por solapamiento de los orbitales  $sp^2$  de cada átomo de carbono. Cada uno de los enlaces C-H se forma por solapamiento de un orbital híbrido  $sp^2$  del carbono con el orbital 1s del hidrógeno.



## El enlace p.

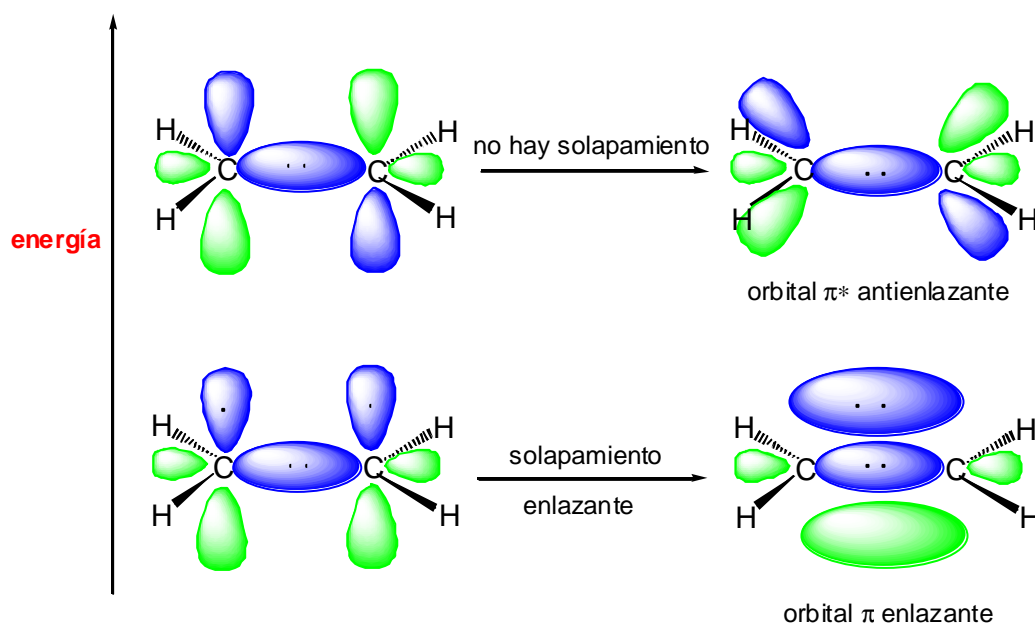
En la región de enlace carbono-carbono deben entrar dos electrones más. Cada átomo de carbono contiene todavía un orbital  $2p$  no hibridado. El orbital  $2p$  consta de dos lóbulos y a cada uno se le da un signo que representa el signo algebraico de la función de onda en las diferentes regiones. Los signos de la función de onda no representan cargas. Indican que la función de onda de un orbital  $2p$  tiene valor cero en el átomo de carbono. A esto se le denomina un nodo. Los nodos son puntos que marcan un cambio de signo de la función de onda. Nota= en estos apuntes los dos signos de la función de onda, + y -, se representan mediante dos colores diferentes en cada uno de los lóbulos orbitálicos.

Para que los dos orbitales  $p$  se recubran eficazmente, deben estar orientados paralelamente entre sí y perpendicularmente a la estructura del enlace  $\sigma$ , y además el signo de la función de onda tiene que coincidir. Para que esto ocurra, la estructura de los enlaces  $\sigma$  tiene que ser coplanar y los seis núcleos atómicos implicados en el doble enlace tienen que estar en el mismo plano. Si esto ocurre, los dos orbitales paralelos  $p$  están lo suficientemente cerca para solaparse en posición lateral y se pueden combinar de dos maneras:

a) Cuando se recubren los lóbulos del mismo signo se forma un **orbital molecular enlazante p.**

b) Si los signos de la función de onda no coinciden se genera un **orbital molecular antienlazante p\*.**

En el estado fundamental de un alqueno, los dos electrones que forman el enlace  $\pi$  entre los átomos de carbono están en el orbital molecular enlazante  $\pi$ .

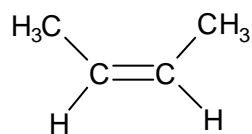


El solapamiento de los orbitales  $p$  es menos eficaz que el solapamiento frontal por el que se forman los orbitales  $\sigma$ . Por consiguiente un enlace  $\pi$  es más débil que un enlace  $\sigma$ .

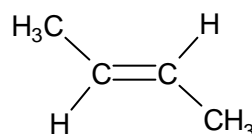
La longitud del enlace C-H es menor en el etileno que en el etano por dos razones: Primera, el enlace  $\sigma$  del etileno está formado por el solapamiento de dos orbitales  $sp^2$  del carbono (33.3% de carácter  $s$ ), mientras que el enlace  $\sigma$  en el etano está formado por el solapamiento de dos orbitales  $sp^3$  (25% de carácter  $s$ ). Segunda, el solapamiento de los orbitales  $p$  que forman el enlace  $\pi$  aproxima a los dos átomos de carbono.

### Isomería *cis-trans*.

La energía de disociación del doble enlace C=C es aproximadamente de 146 kcal/mol y la energía de disociación de un enlace simple C-C es de 83 kcal/mol. Por tanto, la energía de disociación del enlace  $\pi$  debe ser de 63 kcal/mol. Los extremos de la molécula de etileno no pueden torcerse entre sí, porque para ello se debería romper el enlace  $\pi$ . A diferencia de lo que ocurre en los enlaces simples, en los enlaces dobles C=C no hay libre rotación. Este es el origen de la isomería *cis-trans*. Por ejemplo, hay dos alquenos que responden al nombre de 2-buteno: el *cis*-2-buteno y el *trans*-2-buteno:



*cis*-2-buteno



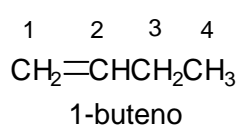
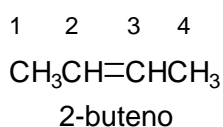
*trans*-2-buteno

### Nomenclatura de los alquenos.

Para los alquenos más sencillos se emplean casi siempre los nombres vulgares *etileno*, *propileno* e *isobutileno*. Para nombrar sistemáticamente a los alquenos hay que seguir una serie de reglas que se indican a continuación.

1º. Seleccionar la cadena principal de carbono más larga que contenga el doble enlace (o el mayor número de dobles enlaces). El nombre fundamental del alqueno se generará cambiando la terminación *-ano*, correspondiente al alcano con el mismo número de carbonos, por la terminación *-eno* (*propeno*, *buteno*, *octeno*, *ciclohexeno*, etc).

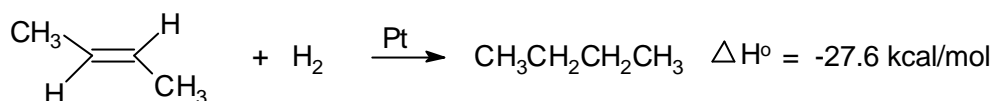
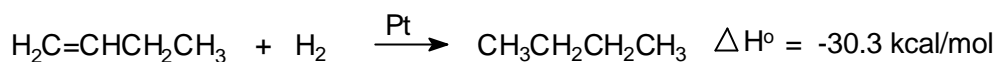
2º. Numerar la cadena principal empezando por el extremo más próximo al doble enlace, e indicar la posición del doble enlace por el número que corresponda al primer carbono del mismo (1-penteno, 2-penteno, etc).





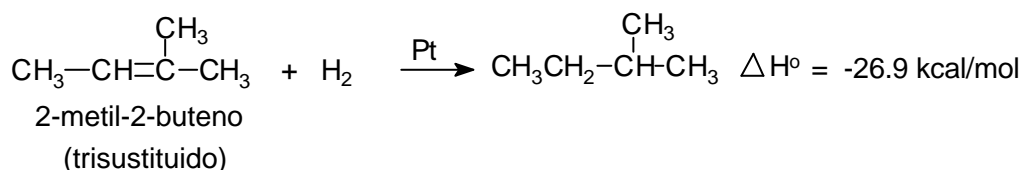
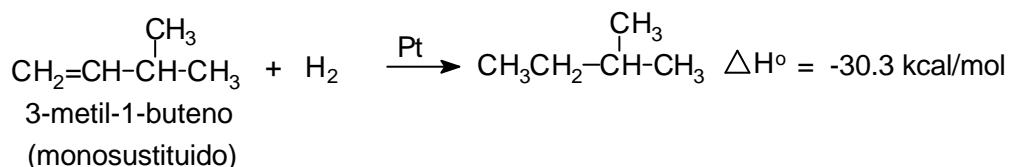
### Estabilidades relativas de los alquenos.

Las energías relativas de los alquenos se pueden comparar midiendo el calor de hidrogenación, que es el calor que se libera ( $\Delta H^\circ$ ) durante la hidrogenación catalítica. La reacción se lleva a cabo tratando el alqueno en una atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico. El alqueno se reduce a un alcano. La hidrogenación es ligeramente exotérmica y se desprenden aproximadamente entre 20 y 30 kcal por mol de hidrógeno consumido. Por ejemplo, para el 1-buteno y el (E)-2-buteno se desprenden 30.3 kcal/mol y 27.6 kcal/mol respectivamente.



La diferencia de estabilidad entre el 1-buteno y el (E)-2-buteno es la diferencia entre sus calores de hidrogenación, por tanto el (E)-2-buteno es 2.7 kcal/mol más estable que el 1-buteno. Esta diferencia de estabilidad es típica entre un alqueno monosustituido (1-buteno) y uno *trans*-disustituido ((E)-2-buteno).

La hidrogenación del 3-metil-1-buteno desprende 30.3 kcal/mol y la del 2-metil-2-buteno 26.9 kcal/mol. Por tanto, el alqueno trisustituido es más estable en 3.4 kcal/mol que el monosustituido.



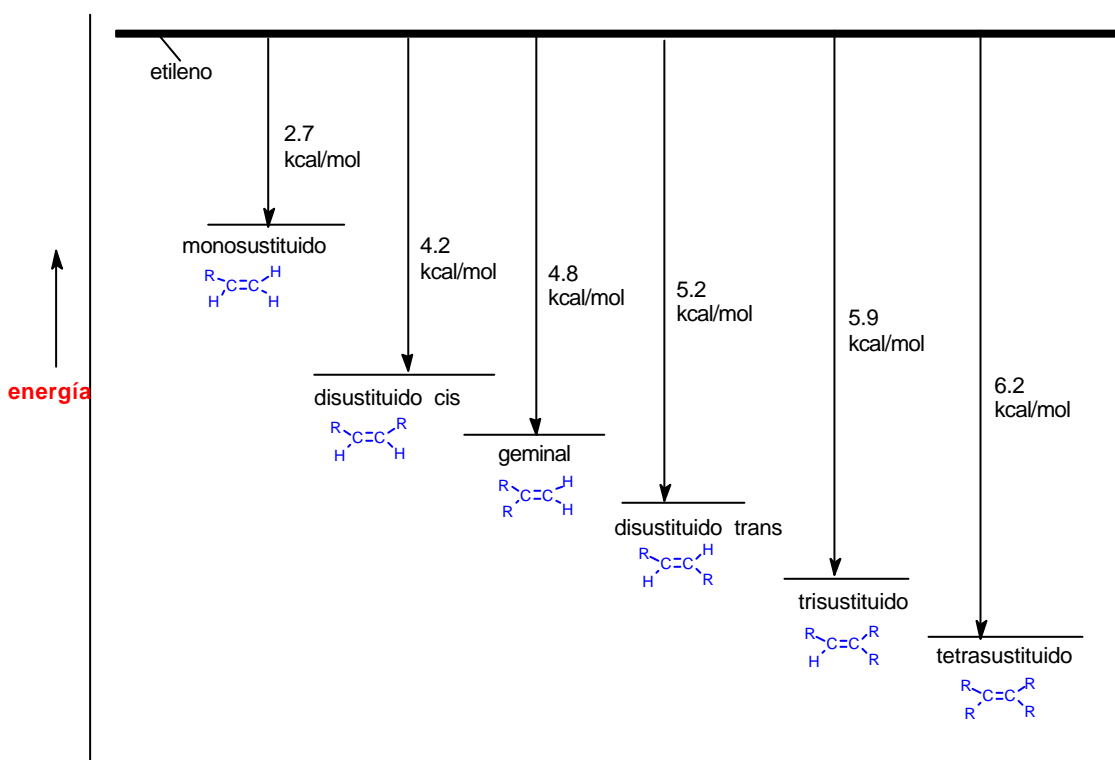
En los casos que se acaban de comentar se comparan los calores de hidrogenación de alquenos que dan el mismo alcano en la hidrogenación. En la práctica, los calores de hidrogenación se pueden emplear para comparar la estabilidad relativa de alquenos diferentes siempre que se hidrogenen para dar alcanos de energías similares.

La conclusión más importante que se desprende de los calores de hidrogenación de los alquenos es que:

**Los dobles enlaces más estables son aquellos que tienen el mayor número de grupos alquilo como sustituyentes.**

A continuación se indican tabuladas y en una representación gráfica las estabildades de los alquenos según su grado de sustitución.

alqueno	grado de sustitución	calor de hidrogenación
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etileno	32.8 kcal/mol
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	monosustituido	30.1 kcal/mol
<i>cis</i> $\text{RCH}=\text{CHR}$	disustituido	28.6 kcal/mol
geminal $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	disustituido	28 kcal/mol
<i>trans</i> $\text{RCH}=\text{CHR}$	disustituido	27.6 kcal/mol
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	trisustituido	26.9 kcal/mol
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	tetrasustituido	26.6 kcal/mol

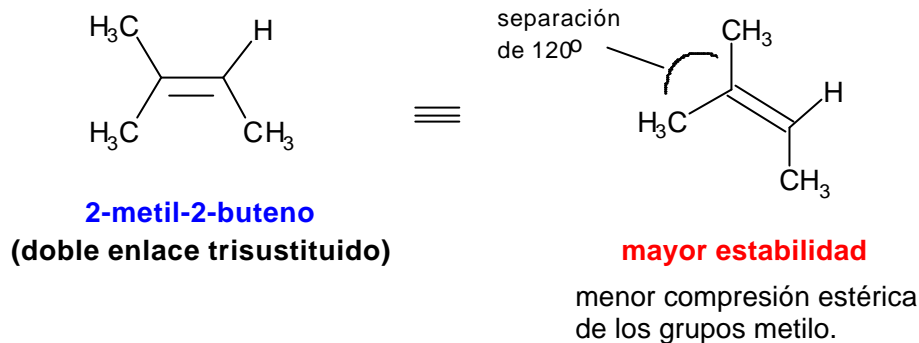
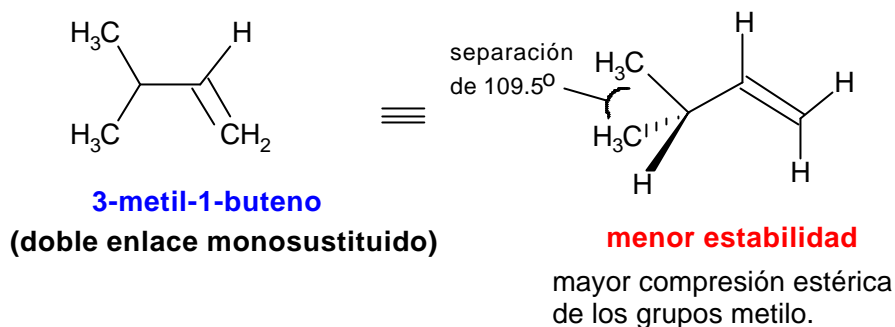


**Estabildades relativas de los alquenos en comparación con el etileno**

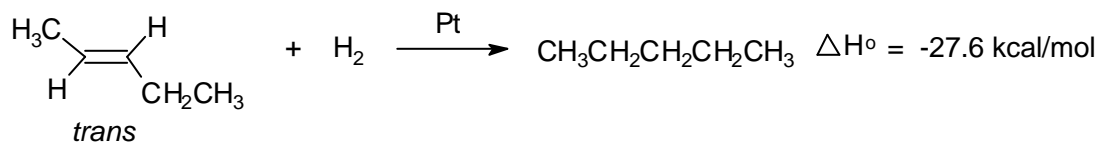
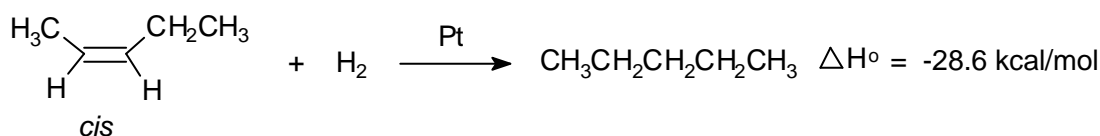
El factor que explica el aumento de la estabilidad de los alquenos con el aumento de la sustitución es fundamentalmente el **efecto estérico**.

En un alcano los grupos alquilo están separados por el ángulo tetraédrico de

enlace de aproximadamente  $109.5^\circ$ . Un doble enlace aumenta esta separación a  $120^\circ$ . En general, los grupos alquilo están más separados en el doble enlace más sustituido y la compresión estérica que experimenta la molécula es menor.



Los calores de hidrogenación de los isómeros *cis* y *trans* muestran que los isómeros *trans* son, por lo general, más estables que los *cis*.

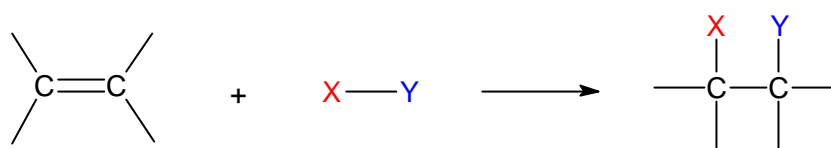


La mayor estabilidad termodinámica de los alquenos *trans* se debe también a su menor compresión estérica, puesto que en los isómeros *trans* los sustituyentes alquilo están más separados que en los *cis*.

### Reacciones de los alquenos: adiciones electrófilas al doble enlace.

Como el enlace  $\sigma$  C-C es más estable que el enlace  $\pi$  es de esperar que los alquenos reaccionen de modo que el enlace  $\pi$  se transforme en un enlace  $\sigma$ . En efecto, esta es la reacción más común de los enlaces dobles. Ya se acaba de ver un ejemplo de este tipo de comportamiento en las reacciones de hidrogenación catalítica, en las que el doble enlace  $\pi$  de los alquenos se convierte en dos enlaces  $\sigma$  C-H. De hecho, la reacción de hidrogenación de un alqueno es exotérmica en unas 20-30 kcal/mol, lo que demuestra que el producto es más estable que los reactivos.

La hidrogenación es un ejemplo de una reacción de **adición** al doble enlace. Cuando un alqueno participa en una adición se agregan dos grupos a los átomos de carbono del doble enlace y los carbonos se saturan:



reacción general de adición al doble enlace

Mientras que los electrones del enlace  $\sigma$  están fuertemente unidos en el doble enlace C=C, la densidad electrónica que forma el enlace  $\pi$  está deslocalizada por arriba y por abajo del enlace  $\sigma$ . Los electrones del enlace  $\pi$  están colocados lejos de los núcleos de carbono y unidos con menos fuerza a éstos: la nube electrónica  $\pi$  es más deformable (más polarizable) por la acción de agentes externos que la nube electrónica  $\sigma$ .

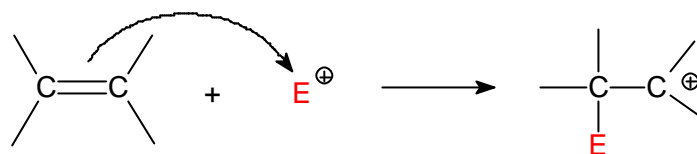
El electrófilo es una especie química que puede aceptar pares de electrones para formar un nuevo enlace. Una especie electrofílica fuerte tiene afinidad hacia los electrones  $\pi$  de los alquenos. La reacción del alqueno (nucleófilo) con una especie electrofílica crea un nuevo enlace y deja a uno de los átomos de carbono del doble enlace C=C con sólo tres enlaces y con una carga positiva, lo que genera un carbocatión. Este intermedio catiónico suele ser una especie de elevado contenido energético que se estabiliza por reacción con un nucleófilo, dando lugar al producto estable de adición.

El resultado neto de la adición es que el electrófilo y el nucleófilo se enlazan a los dos átomos de carbono que originalmente constituían el doble enlace C=C. Los pasos fundamentales del proceso de adición a enlaces dobles se indican a continuación:

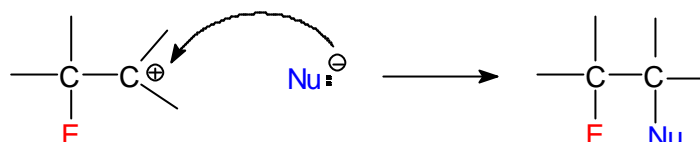


### Mecanismo general de la adición a alquenos

Paso 1: ataque del enlace  $\pi$  al electrófilo



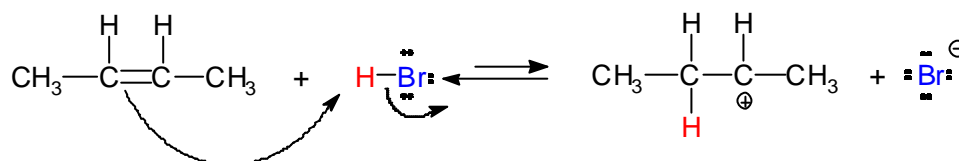
Paso 2: ataque del nucleófilo al carbocatión



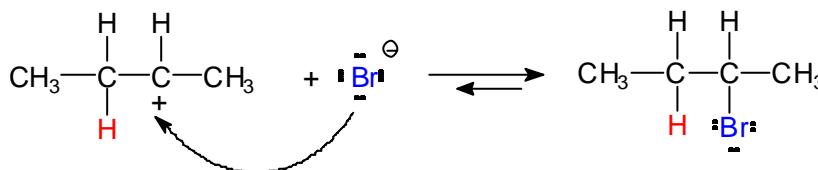
#### Adición de hidrácidos (H-X).

Cuando un alqueno se trata con HBr se obtiene un bromoalcano. Esta reacción es un claro ejemplo del proceso general de adición electrófilica al doble enlace. El protón del HBr es el electrófilo del proceso y el ión bromuro  $\text{Br}^-$  es el nucleófilo. El mecanismo específico para la adición al 2-buteno sería:

##### 1º. Protonación del doble enlace

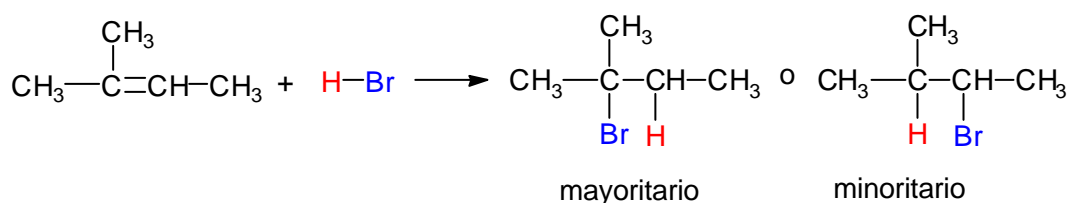


##### 2º. Ataque nucleofílico del anión bromuro al carbocatión

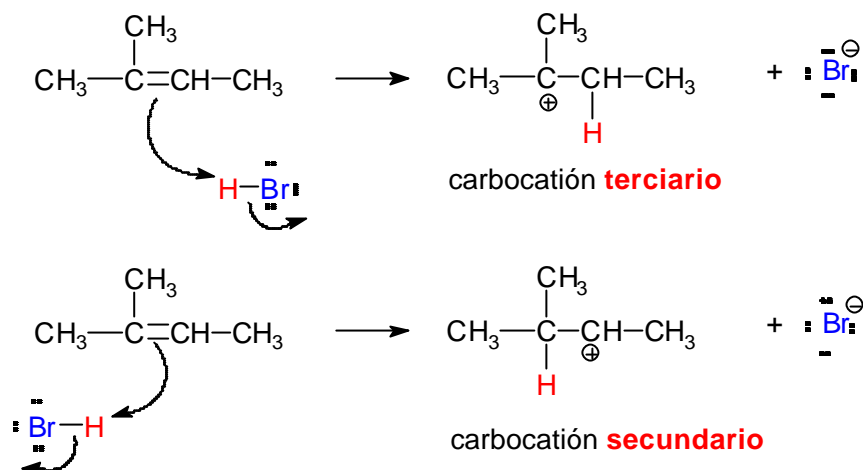


#### Orientación de la adición: regla de Markovnikov.

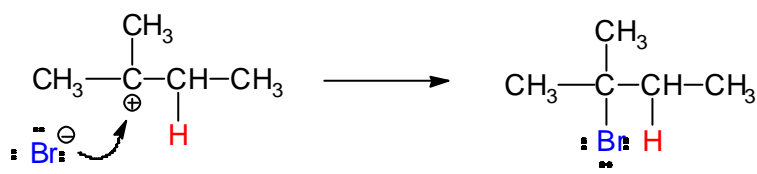
La adición del HBr al 2metil-2-buteno podría formar dos productos pero en realidad se forma muy preferentemente uno sólo de los dos:



El mecanismo del proceso permite explicar la formación preferente de uno de los dos posibles productos de la adición. Para ello hay que estudiar el paso clave del proceso que es el de la formación del carbocatión. En este primer paso, la protonación del doble enlace puede originar dos carbocationes diferentes, cuyas estructuras se indican a continuación:



En la primera reacción el protón se añade al carbono secundario del doble enlace generando un carbocatión terciario. En la reacción alternativa el protón se añade al carbono terciario del doble enlace formando un carbocatión secundario. La primera reacción de protonación está favorecida sobre la reacción alternativa porque se forma un carbocatión terciario, que es más estable que un carbocatión secundario. La adición de bromuro al carbocatión terciario explica la formación del producto final de la reacción.



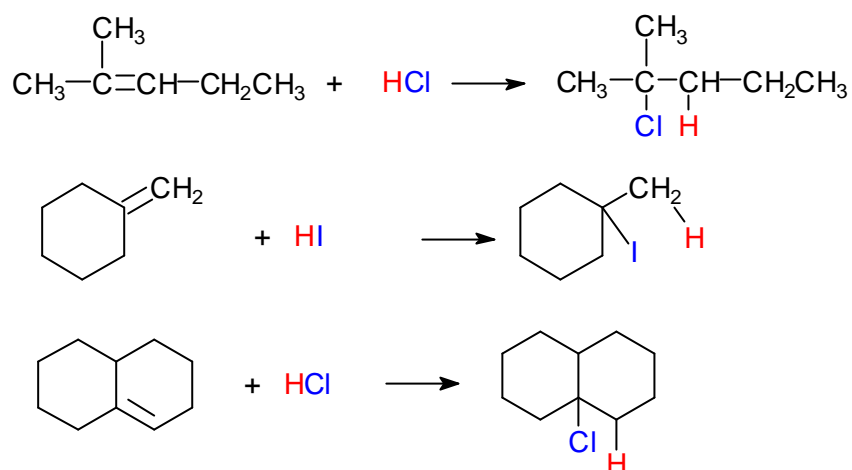
En 1869 el químico ruso V. Markovnikov demostró que la orientación de la adición de HBr a los alquenos era regioselectiva y postuló el siguiente enunciado conocido como regla de Markovnikov:

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

Se dice que las reacciones de adición que cumplen esta regla dan el producto de Markonikov. La formulación moderna de la regla de Markovnikov se puede enunciar del siguiente modo:

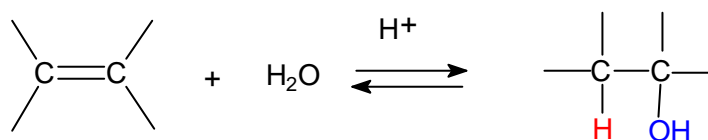
**Los electrófilos se adicionan al doble enlace generando el carbocatión más estable.**

Al igual que el HBr, el HCl y el HI se adicionan a los alquenos siguiendo la regla de Markovnikov, como se pone de manifiesto en los siguientes ejemplos:



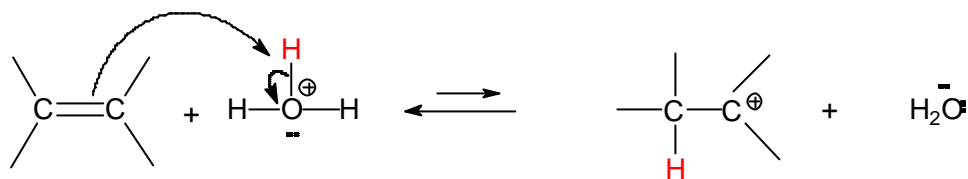
### Reacciones de hidratación.

Cuando un alqueno reacciona con agua en presencia de un catalizador fuertemente ácido se obtiene un alcohol. A este proceso se le denomina reacción de hidratación de alquenos porque formalmente se agregan los elementos del agua (un átomo de hidrógeno H y un grupo hidroxilo OH) al doble enlace.

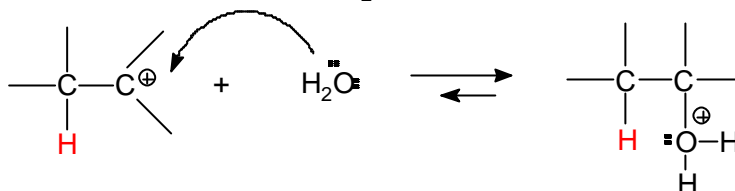


En las reacciones de hidratación de alquenos se emplean ácidos fuertes no nucleofílicos, como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La reacción es un equilibrio y para aumentar la producción del alcohol (desplazamiento del equilibrio hacia los productos) se agrega un exceso de agua a la reacción. El mecanismo de la reacción consta de tres pasos:

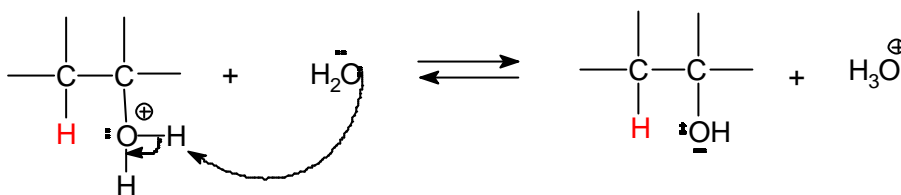
### 1º. Protonación del doble enlace



### 2º. Ataque nucleofílico del H<sub>2</sub>O al carbocatión



### 3º. Pérdida de protón

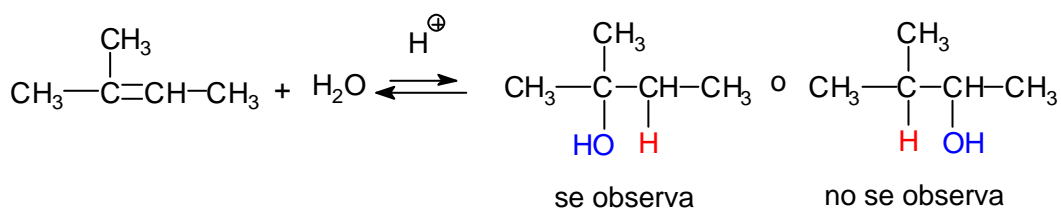


En el paso 1 se produce la protonación del doble enlace. Este paso es idéntico al primer paso de la adición de HBr, HCl o HI.

En el segundo paso el agua ataca al carbocatión. El agua es el disolvente de la reacción y por tanto es la especie que tiene más probabilidad de colisionar con el carbocatión.

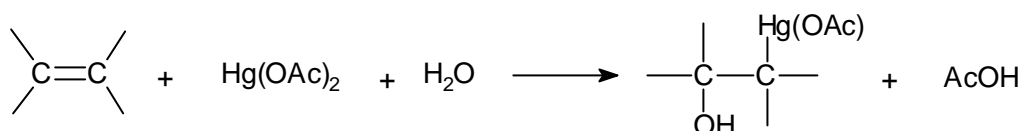
En el tercer paso se produce la transferencia de protón desde el alcohol protonado a una molécula de agua, regenerándose el catalizador que se ha consumido en el primer paso.

Las reacciones de hidratación de alquenos catalizadas por ácidos también siguen la regla de Markovnikov:



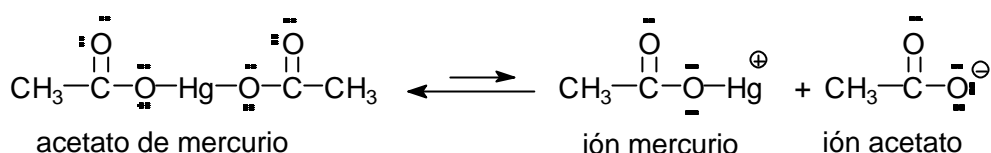
Muchos alquenos no se hidratan fácilmente en ácidos acuosos diluidos debido a que son poco solubles en el medio de reacción. En otros casos el equilibrio favorece al alqueno en vez de al alcohol. Para favorecer el proceso de hidratación con orientación Markovnikov se pueden emplear dos métodos eficientes.



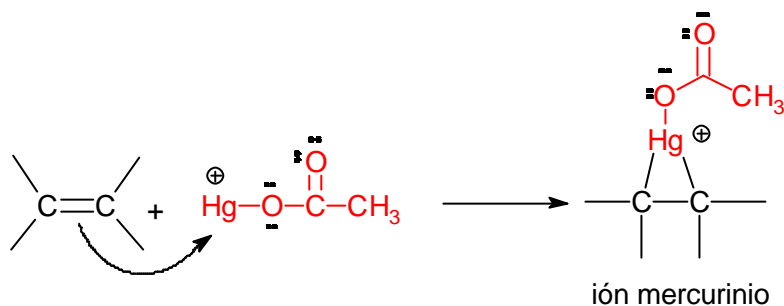


### Mecanismo del paso de oximercuriación.

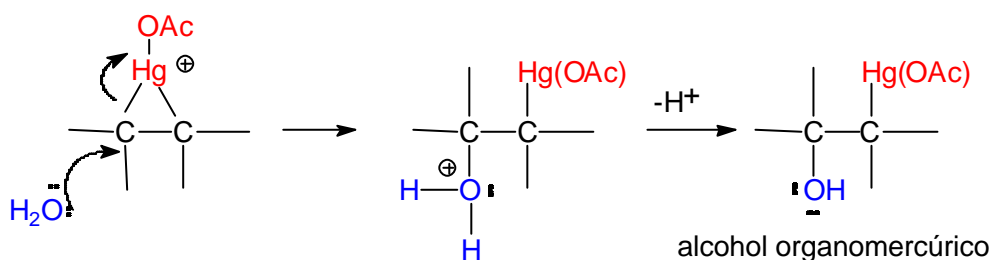
La disolución del acetato de mercurio provoca su disociación parcial generándose un ión mercurio cargado positivamente que es el electrófilo del proceso.



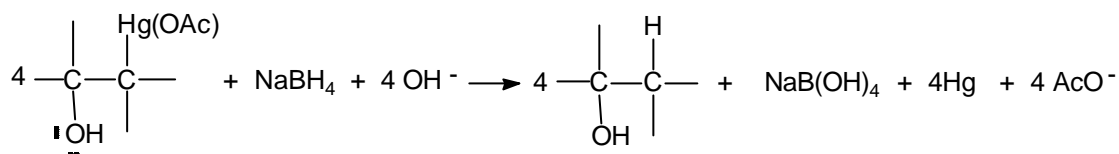
El ión mercurio, electrofílico, resulta atacado por el doble enlace dando lugar a un ión mercurinio cíclico, que es un catión organometálico con un anillo de tres miembros:



El agua, el nucleófilo del proceso, ataca al ión mercurinio para formar un alcohol organomercúrico:

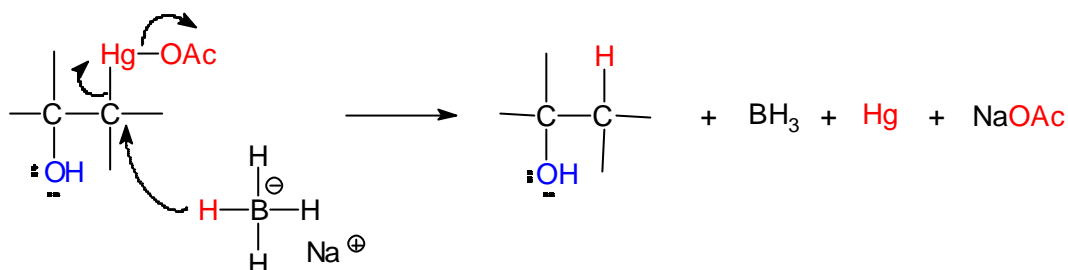


2º. El segundo paso de este método de hidratación es la desmercuriación reductiva. Para ello, el alcohol organomercúrico se hace reaccionar con  $\text{NaBH}_4$ , un agente reductor, lo que convierte al compuesto organometálico en el alcohol. La reacción ajustada de este proceso se indica a continuación:

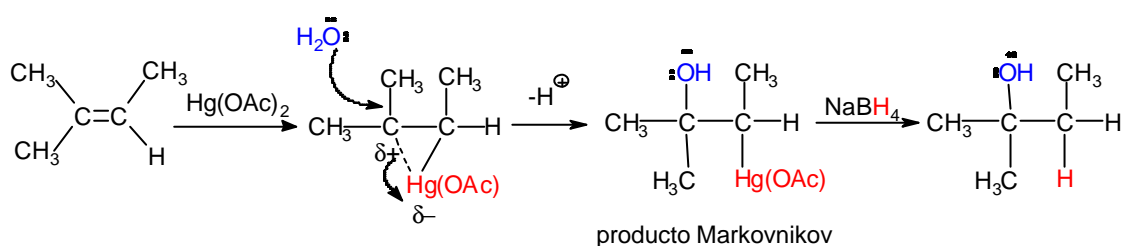


### Mecanismo del paso de desmercuriación.

La desmercuriación se explica mediante el ataque de un anión hidruro, proporcionado por el  $\text{NaBH}_4$ , al carbono al que está unido el mercurio. Este ataque nucleofílico genera mercurio y el anión acetato:

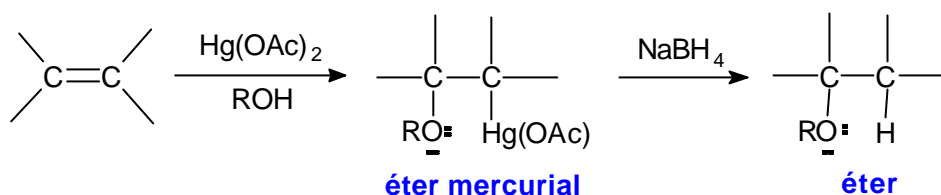


La reacción de oximercuriación-desmercuriación también sigue la orientación Markovnikov. A pesar de que se puede formular al ión mercurinio intermedio como un catión cíclico, en realidad tiene una considerable carga positiva sobre el átomo de carbono más sustituido que es el que resulta atacado regioselectivamente por el nucleófilo:



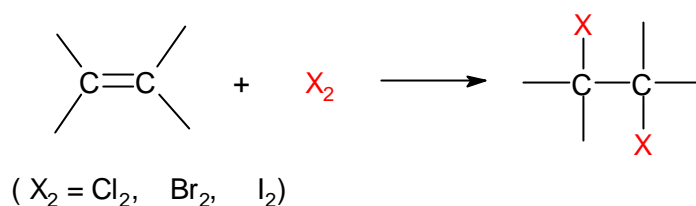
La metodología anterior constituye la base de un nuevo proceso para la síntesis de éteres. Si la olefina se hace reaccionar con  $\text{Hg(OAc)}_2$ , en presencia de un alcohol en lugar de agua, se genera un éter mercurial. La reducción de este compuesto con  $\text{NaBH}_4$  permite la obtención de éteres:

### Síntesis de éteres mediante alcoximercuriación-desmercuriación



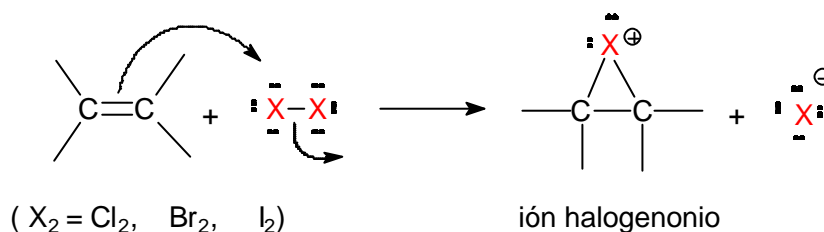
### Adiciones de halógenos.

Los halógenos se adicionan a los dobles enlaces para formar dihalogenuros vecinales.

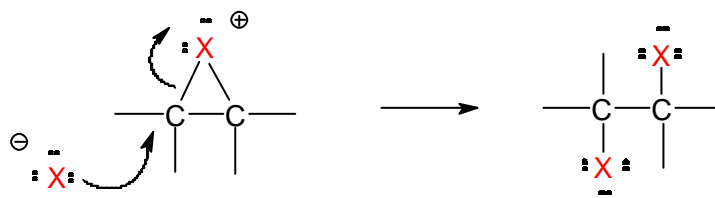


El mecanismo del proceso de halogenación de alquenos guarda cierta similitud con el mecanismo que se acaba de ver en el proceso de oximercuriación, puesto que en la reacción de halogenación también se generan como intermedio cationes cíclicos. En el siguiente esquema se describen los dos pasos fundamentales de la halogenación de alquenos:

#### 1º. Formación de un catión halogenonio cíclico



#### 2º. Ataque nucleofílico al ión halogenonio

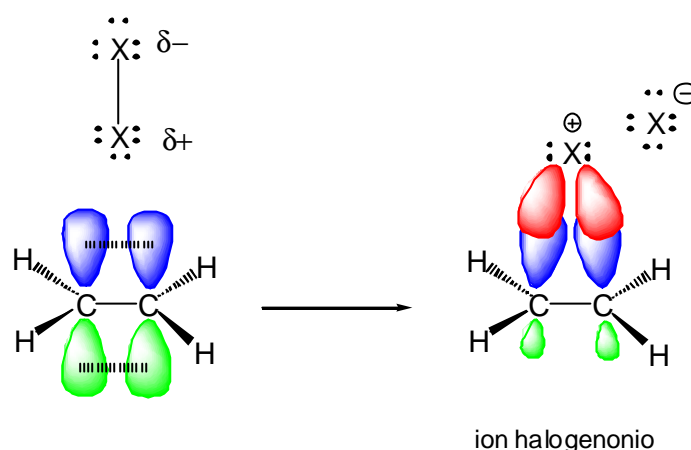


¿Cómo es posible la reacción si no hay un centro electrofílico en la molécula de halógeno? El doble enlace del alqueno es electrónicamente rico y cuando la molécula de halógeno se aproxima a la nube  $\pi$  del alqueno experimenta una polarización inducida, creando en consecuencia un centro electrofílico. Dicho de otro modo, la molécula de halógeno, al estar formada por dos átomos idénticos y por tanto de igual



electronegatividad, no está polarizada. Sin embargo, cuando se aproxima a la nube  $\pi$  del alqueno sufre una polarización temporal, de manera que la densidad electrónica  $\pi$  del doble enlace ataca a la molécula de halógeno polarizada expulsando un ión haluro. Esta reacción genera un catión cíclico denominado ión halogenonio (ión bromonio, ión cloronio o ión yodonio). El catión intermedio consta de un anillo de tres eslabones con la carga positiva sobre el átomo de halógeno, similar al ión mercurinio de la reacción de mercuriación. En el ión halogenonio todos los átomos tienen octetos completos.

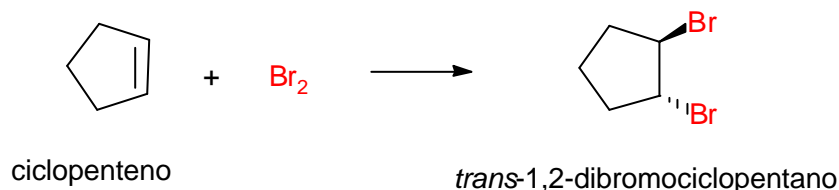
En el siguiente esquema se representa el ataque de la nube  $\pi$  del alqueno a una molécula de halógeno polarizada, con formación subsiguiente del ión halogenonio cíclico.



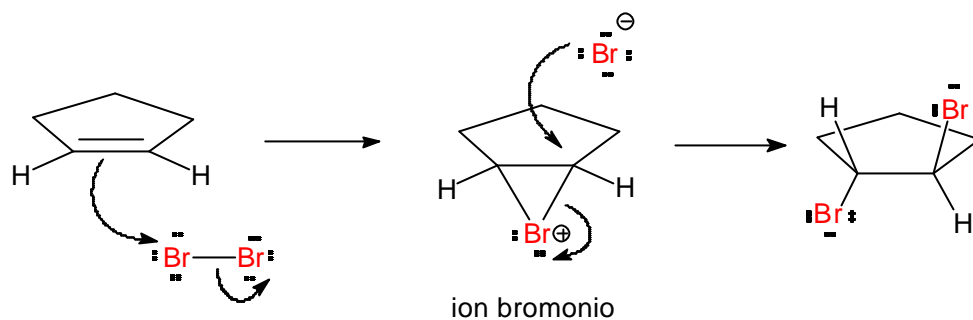
En el ión halogenonio hay una gran tensión de anillo, combinada con una carga positiva en el átomo de halógeno electronegativo, lo que hace que este intermedio sea muy electrofílico. El ataque del nucleófilo, que en la reacción de halogenación es el ión halogenuro (bromuro, cloruro o yoduro), provoca la apertura del ión halogenonio para dar el producto dihalogenado estable.

### Estereoquímica de la reacción de halogenación.

La reacción de adición de bromo al doble enlace del ciclopenteno es una adición estereoespecífica *anti*.



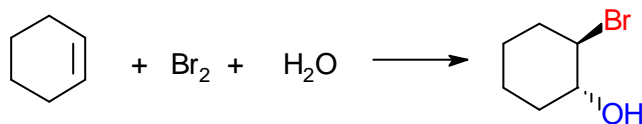
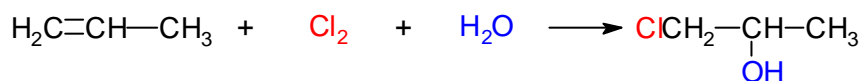
La estereoquímica del proceso se explica mediante el mecanismo del ión halogenonio cíclico. El nucleófilo ataca al ión bromonio desde el lado opuesto a éste, lo que asegura la orientación *anti* del proceso de adición.



### Formación de halogenohidrin.

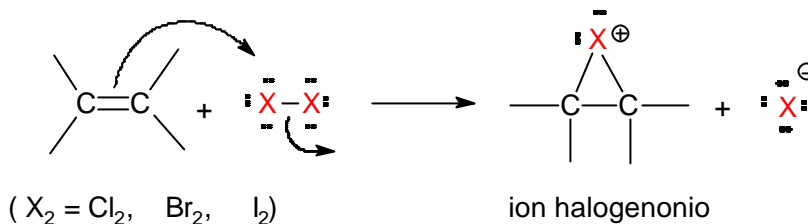
Cuando un alqueno reacciona con un halógeno en presencia de un disolvente nucleofílico, como el agua, el producto de la reacción contiene un átomo de halógeno y un grupo hidroxilo en átomos de carbono adyacentes. A estos compuestos se les denomina genéricamente halohidrin (bromohidrina, clorohidrina, yodohidrina). En estas reacciones el ión halogenonio intermedio resulta atacado por el nucleófilo agua, puesto que al ser el agua el disolvente es la especie nucleofílica que tendrá más probabilidad de atacar al ión halogenonio, y en consecuencia el producto de la reacción incorpora el grupo OH.

La orientación del proceso de formación de halogenohidrin es Markovnikov y la estereoquímica es *anti*, como se aprecia en los dos ejemplos que se dan a continuación:

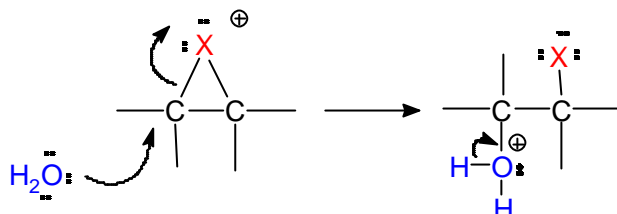


El mecanismo del proceso es similar al de la reacción de halogenación, pero con la diferencia que el nucleófilo del proceso es el H<sub>2</sub>O, en lugar de un ión haluro.

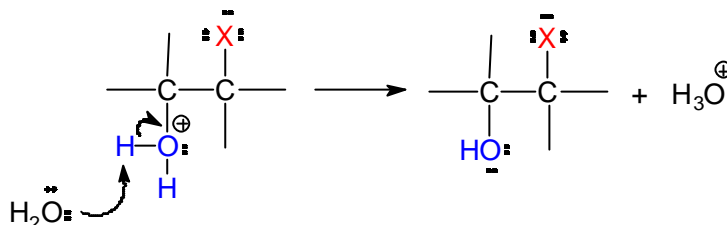
### 1º. Formación del ión halogenonio cíclico



### 2º. Ataque nucleofílico del agua al catión halogenonio

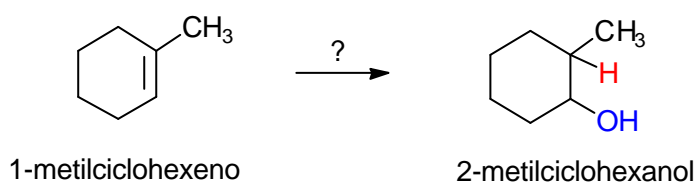
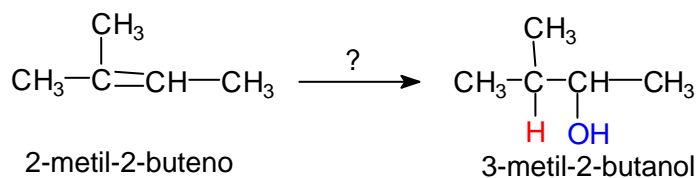


### 3º. Desprotonación



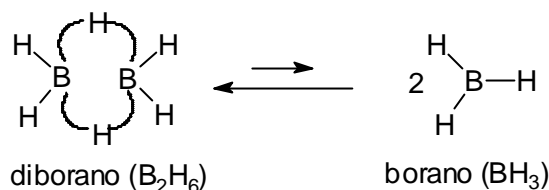
### Hidroboración.

La hidroboración-oxidación es un método para la hidratación *anti*-Markovnikov de alquenos. La obtención del 3-metil-2-butanol o el 2-metilciclohexanol por hidratación del 2-metil-2-buteno o del 1-metilciclohexeno no se puede conseguir mediante los métodos descritos anteriormente de hidratación catalizada por ácidos o mediante el proceso de oximercuriación-desmercuriación.

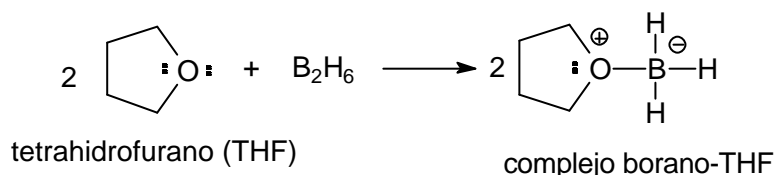


Estos alcoholes se pueden obtener empleando un proceso en dos etapas, una primera denominada hidrobioración, lo que genera un trialkilborano, seguida de una reacción de oxidación del trialkilborano con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio básico.

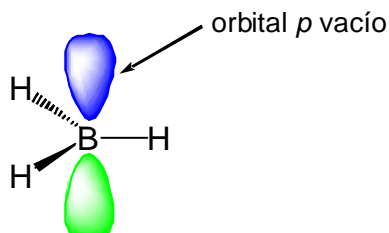
Como reactivo para la hidrobioración de alquenos se puede emplear el diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), un dímero compuesto de dos moléculas de borano ( $\text{BH}_3$ ). El enlace del diborano no es común y se puede describir mediante enlaces con tres centros con protones entre ellos. El diborano está en equilibrio con una pequeña cantidad de borano,  $\text{BH}_3$ .



El diborano es un gas tóxico, inflamable y explosivo y por tanto poco práctico para su manipulación en los laboratorios. En su lugar se suele emplear el complejo borano-tetrahidrofurano ( $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ). Este complejo reacciona como el diborano y tiene la ventaja de que sus disoluciones se manejan con mucha más facilidad. Es por tanto el reactivo que se emplea comúnmente en las reacciones de síntesis orgánica cuando se desean efectuar reacciones de hidrobioración.



El borano ( $\text{BH}_3$ ) es un compuesto deficiente en electrones porque el átomo de boro está rodeado de tres pares de electrones y por tanto le falta un par de electrones para completar el octeto.

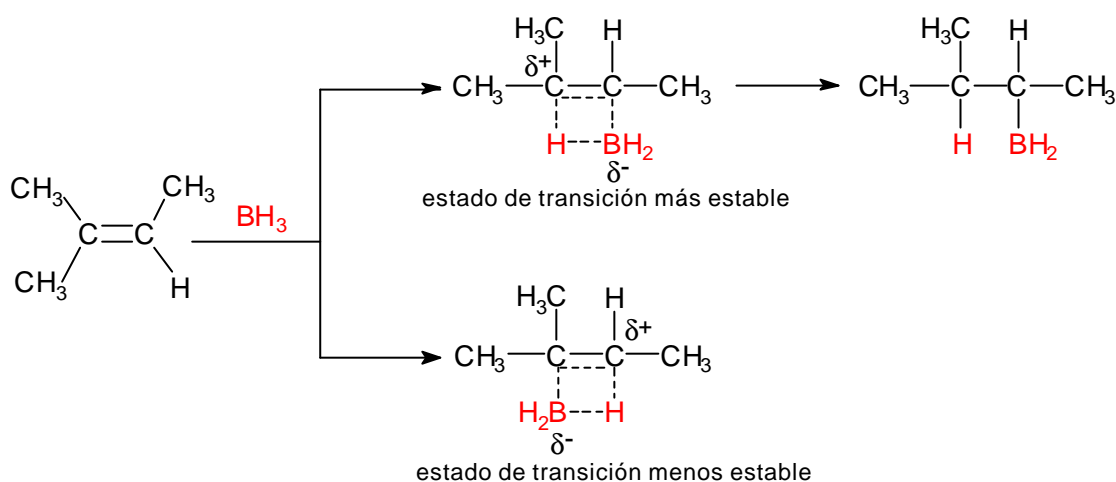


El  $\text{BH}_3$  es un ácido de Lewis fuerte y un electrófilo fuerte, capaz de agregarse a un doble enlace. La reacción de hidrobioración del doble enlace tiene lugar en un paso concertado: el átomo de boro del  $\text{BH}_3$  se agrega al carbono menos sustituido del doble enlace y al mismo tiempo uno de los átomos de hidrógeno del  $\text{BH}_3$  se adiciona al otro carbono del doble enlace.

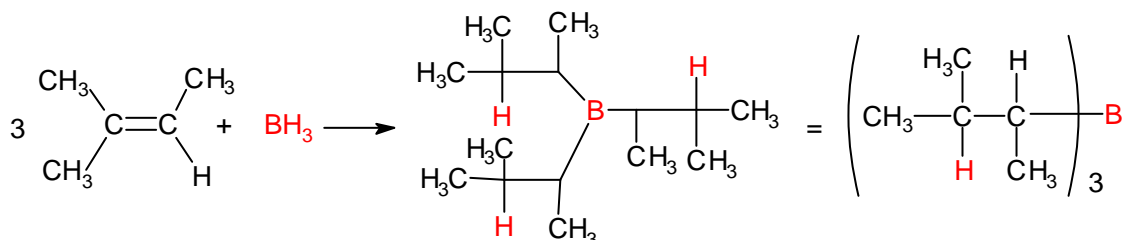
¿Cómo se explica la regioselectividad en la adición de  $BH_3$  a los enlaces dobles? Supongamos que se lleva a cabo la hidroborcación del 2-metilpropeno. En el estado de transición de la reacción, cuando el boro del  $BH_3$  comienza a unirse a uno de los átomos de carbono del doble enlace se empieza a generar una carga positiva parcial sobre el otro átomo de carbono del doble enlace: esta carga resultará tanto más estabilizada cuanto más sustituido sea el carbono sobre el que se está generando.

Al mismo tiempo que la densidad electrónica  $\pi$  del doble enlace comienza a atacar al átomo de boro de la molécula de  $BH_3$ , uno de los átomos de hidrógeno del borano comienza a formar un enlace con el otro átomo de carbono del alqueno.

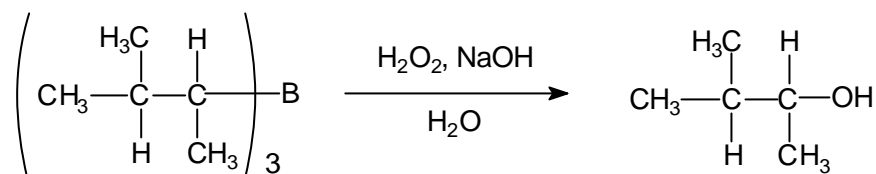
En el siguiente esquema se representan los dos estados de transición alternativos para el proceso de hidroborcación del 2-metilpropeno. El estado de transición más estable, que es en condiciones de control cinético el que da lugar al producto mayoritario de la reacción, es el que coloca la carga positiva parcial sobre el átomo de carbono terciario.



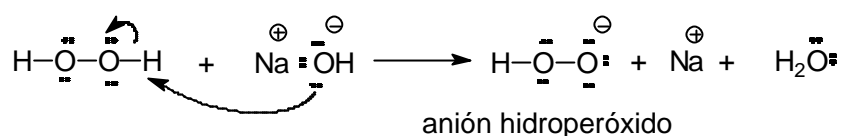
Cada uno de los enlaces B-H del borano puede agregarse a un doble enlace de una molécula de alqueno. La primera adición forma un alquilborano, la segunda un dialquilborano y la tercera un trialquilborano. La estequiometría del proceso es:



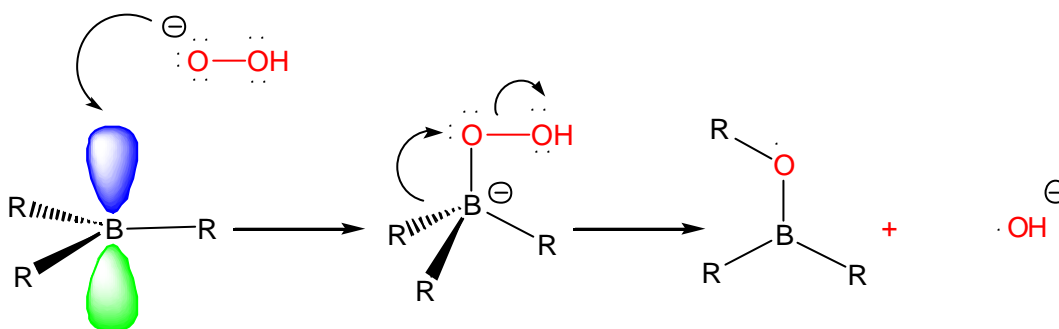
El segundo paso del proceso de hidratación es la oxidación del trialquilborano con  $H_2O_2$  en medio de  $NaOH$  acuoso. Formalmente esta reacción sustituye el enlace C-B por el enlace C-OH, como se indica a continuación:



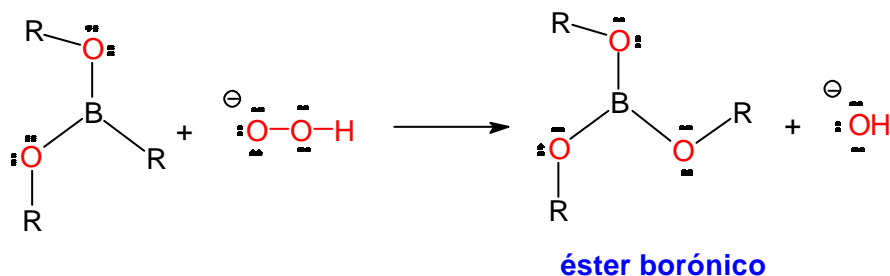
El mecanismo que explica la transformación del trialquiborano en el alcohol se inicia con la formación del anión hidropéroxido, por ionización del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio básico:



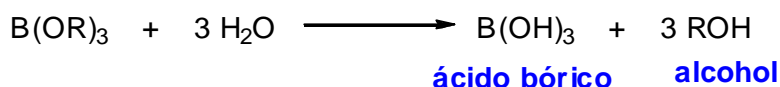
El anión hidropéroxido ( $\text{HOO}^-$ ) es una especie nucleofílica y uno de sus pares electrónicos libres llena el orbital  $p$  vacío del átomo de boro del trialquiborano, originando una especie tetraédrica de boro que experimenta un proceso de transposición, como se indica en el siguiente esquema mecanístico:



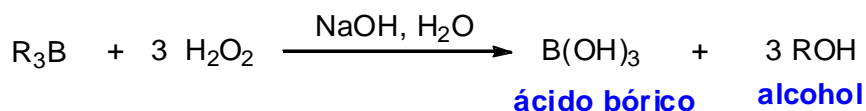
El proceso de adición de  $\text{HOO}^-$  seguido de transposición se repite dos veces más, dando lugar a un éster borónico (borato de trialquilo  $\text{B}(\text{OR})_3$ ).



La fuerza impulsora de este proceso es la formación de los enlaces B-O, relativamente fuertes. El éster borónico resulta hidrolizado en el medio acuoso de la reacción dando lugar a ácido bórico ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) y al alcohol ROH.

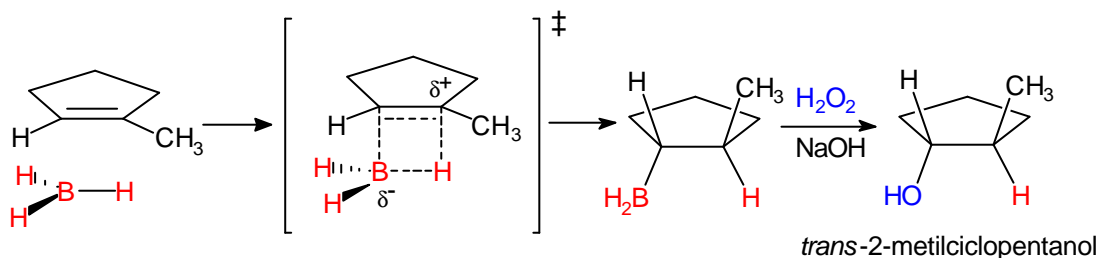


La ecuación ajustada del proceso global de oxidación-hidrólisis es la siguiente:



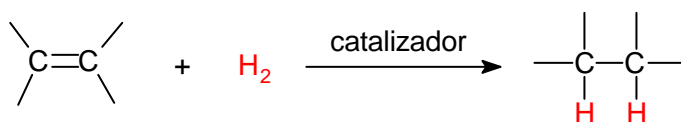
El proceso de hidratación del alqueno mediante el método de hidroboración-oxidación no sigue el enunciado original de la regla de Markovnikov y por tanto al producto de la reacción se le denomina alcohol **anti-Markovnikov**. Sin embargo, el proceso de hidroboración sí que sigue la comprensión del razonamiento que hay detrás de esta regla, puesto que el átomo de boro electrofílico se adiciona al extremo menos sustituido del doble enlace.

La adición simultánea de boro e hidrógeno al doble enlace conduce a una adición *sin*: los átomos de boro y de hidrógeno se adicionan desde el mismo lado. Por ejemplo, la hidroboración-oxidación del 1-metilciclopenteno proporciona **estereoespecíficamente** el *trans*-2-metilciclopentanol.



### Hidrogenación.

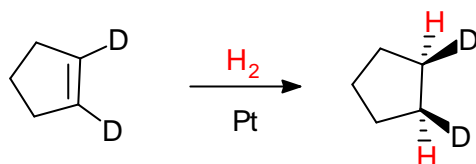
La hidrogenación de un alqueno consiste en la adición de  $\text{H}_2$  al doble enlace para dar un alcano. La reacción necesita de un catalizador metálico como Pt, Pd o Ni para que tenga lugar.



La reacción se efectúa disolviendo el alqueno en un alcohol, en un alcano o en ácido acético, agregando una pequeña cantidad de catalizador y agitando la mezcla en una atmósfera de hidrógeno. La hidrogenación tiene lugar en la superficie del catalizador metálico, donde la disolución que contiene al alqueno se pone en contacto

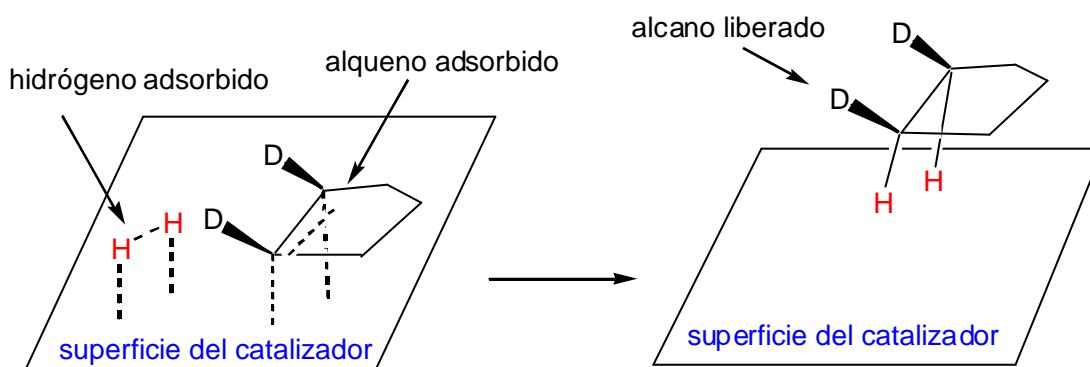
con el hidrógeno y el catalizador.

La adsorción del hidrógeno en la superficie del catalizador provoca la debilitación del enlace H-H. Con los catalizadores de Pt, Pd o Ni la hidrogenación es heterogénea: el catalizador (sólido) es de fase diferente a la de la disolución reaccionante. Como los dos átomos de hidrógeno se adicionan desde la superficie sólida del catalizador se produce una adición *sin*:



#### Mecanismo de la hidrogenación catalítica.

El mecanismo de la hidrogenación se explica admitiendo que una cara del alqueno se enlaza con el catalizador que contiene hidrógeno adsorbido en su superficie. El hidrógeno se inserta en el enlace  $\pi$  y finalmente el producto de la hidrogenación se libera del catalizador. Ambos átomos de hidrógeno se agregan a la cara del doble enlace que está complejada con el catalizador.



#### Epoxidación de alquenos.

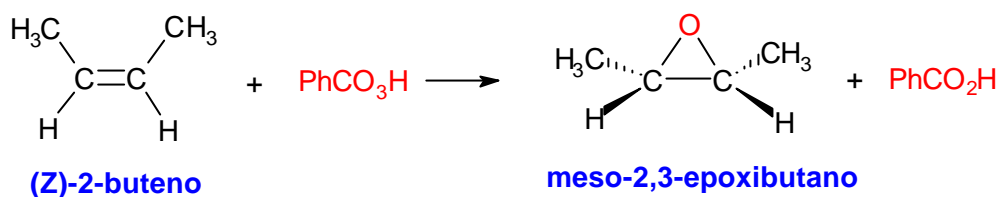
Un epóxido, llamado también oxirano, es un éter cíclico de tres eslabones. Los reactivos que permiten transformar los alquenos en epóxidos son los peroxiácidos (perácidos): ácidos carboxílicos con un átomo adicional de oxígeno en un enlace peroxi  $-O-O-$ . El ácido peroxibenzoico ( $PhCO_3H$ ) y el ácido *m*-cloroperoxibenzoico ( $m-ClC_6H_4CO_3H$ ) son dos de los perácidos más empleados en los procesos epoxidación de olefinas.

La epoxidación de un alqueno es una oxidación porque se agrega un átomo de oxígeno a la molécula. El peroxiácido reacciona con el alqueno mediante una reacción electrofílica concertada en la que los enlaces se rompen y se forman al mismo tiempo. La reacción entre la olefina y el peroxiácido tiene lugar mediante un único paso mecanístico y los productos del proceso son el epóxido y el ácido carboxílico.

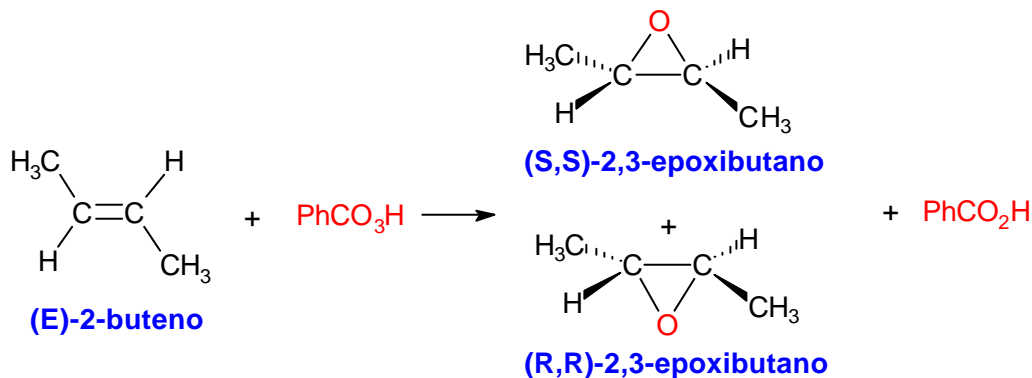




Como la reacción de epoxidación tiene lugar en un solo paso la estereoquímica presente en el alqueno se retiene en el epóxido. Por ejemplo, la epoxidación del (Z)-2-buteno origina el meso-2,3-epoxibutano, un compuesto ópticamente inactivo.

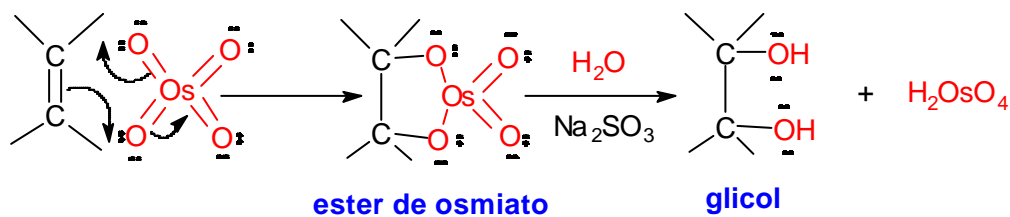


Por el contrario, la epoxidación del (E)-2-buteno da lugar a una mezcla constituida por un 50% del (R,R)-2,3-epoxibutano y un 50% del (S,S)-2,3-epoxibutano. Como la mezcla está constituida por proporciones exactamente iguales de dos compuestos, que son enantioméricos, la mezcla carece de actividad óptica.

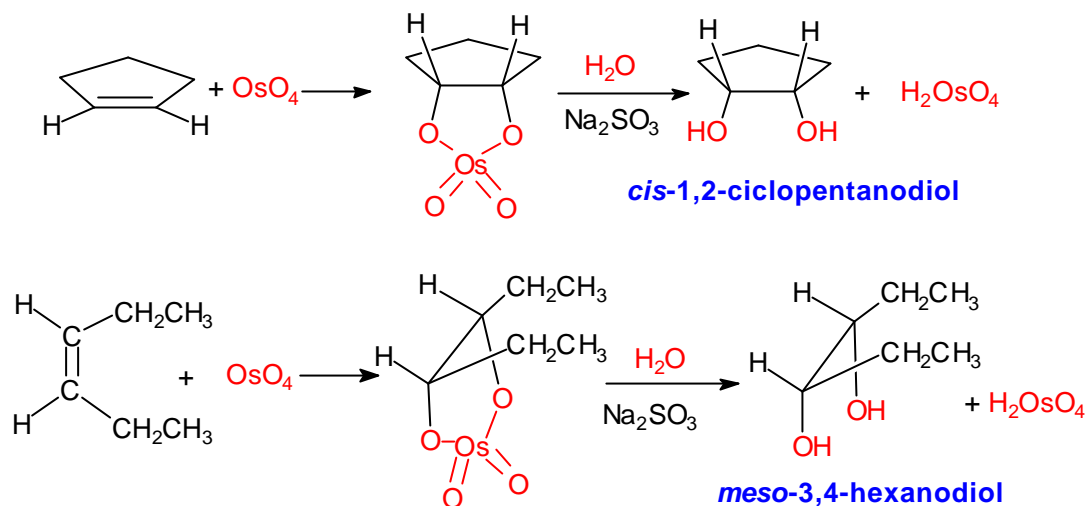


### Hidroxilación de alquenos.

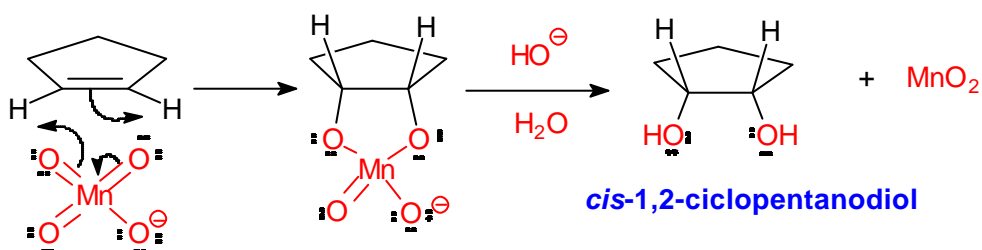
El tetróxido de osmio (OsO<sub>4</sub>) se adiciona al doble enlace de los alquenos para formar un osmiato cíclico. El éster de osmiato se transforma en un 1,2-diol (glicol) mediante reacción con sulfito sódico (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) acuoso.



La ruptura y formación de enlaces en el proceso de adición del  $\text{OsO}_4$  tiene lugar de forma concertada. Los dos enlaces carbono-oxígeno se forman simultáneamente y por tanto se añaden a la misma cara del doble enlace dando lugar a productos con estereoquímica *sin*.



La dihidroxilación de alquenos también se puede conseguir mediante la reacción con una disolución acuosa básica diluida y fría de permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ). El anión permanganato se adiciona al doble enlace mediante un mecanismo similar al del  $\text{OsO}_4$ , formando un éster cíclico que resulta hidrolizado en el medio acuoso básico.



La oxidación con permanganato proporciona un ensayo químico sencillo para detectar la presencia de un alqueno. Cuando el alqueno se adiciona a una disolución acuosa de permanganato de potasio de color morado la disolución cambia su color a marrón debido a la formación del  $\text{MnO}_2$ .

### Ozonolisis.

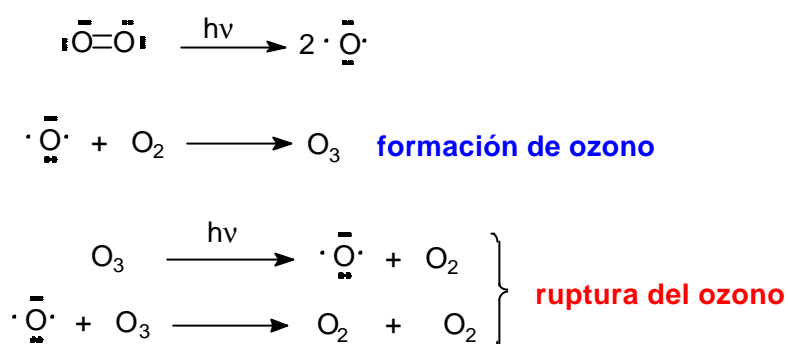
El ozono es la forma de oxígeno de alta energía que se forma cuando la luz ultravioleta o una descarga eléctrica pasan a través de oxígeno gaseoso. La luz ultravioleta de origen solar convierte al oxígeno de las capas altas de la atmósfera en ozono. En la estratosfera el ozono se forma constantemente a partir del oxígeno mediante la absorción de la radiación ultravioleta que llega del sol. En un proceso de

equilibrio, el ozono vuelve a absorber radiación solar y se rompe generando oxígeno.

La estequiometría del proceso de formación de ozono a partir de oxígeno es la siguiente:



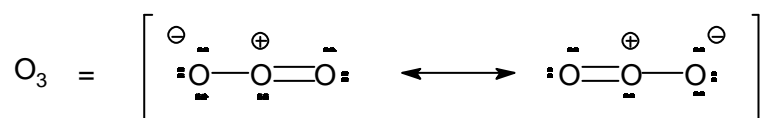
El mecanismo de formación de ozono se inicia con la ruptura homolítica de la molécula de oxígeno. Los átomos de oxígeno se combinan con el oxígeno molecular y forman ozono. Al mismo tiempo, el ozono se combina con átomos de oxígeno para formar dos equivalentes de oxígeno molecular:



Los dos procesos, el de formación y el de ruptura, mantienen una concentración constante de ozono en la estratosfera. La importancia del ozono radica en su capacidad para absorber luz de 280 nm de longitud de onda, que es la misma longitud de onda que pueden absorber las moléculas de ADN. Si el ADN absorbe este tipo de luz se provocan cambios en determinadas bases, como la timina, que puede degenerar en una mutación de la molécula de ADN dañina para el organismo de los seres vivos.

Mientras que el ozono de la estratosfera es beneficioso para el desarrollo de la vida en la Tierra, la elevada concentración de ozono a nivel del suelo causa irritación de las mucosas de los ojos y del pulmón.

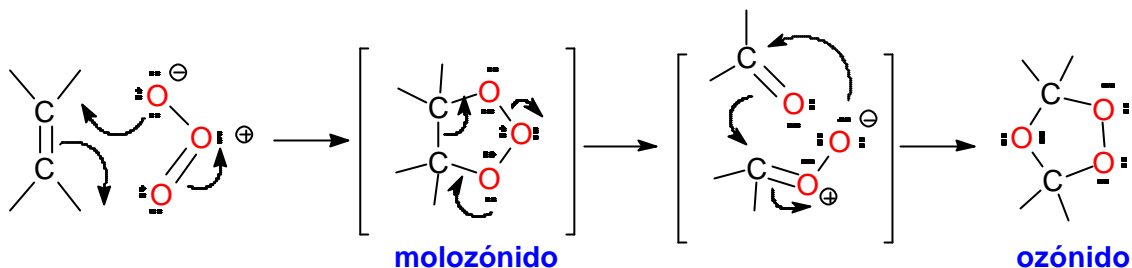
El ozono es mucho más reactivo que el oxígeno porque su contenido energético supera en 32 kcal/mol al del oxígeno. El ozono se puede describir mediante un híbrido de resonancia de dos estructuras resonantes en las que el átomo central de oxígeno contiene una carga positiva y cada uno de los átomos exteriores lleva una carga negativa.



#### Estructuras resonantes del ozono

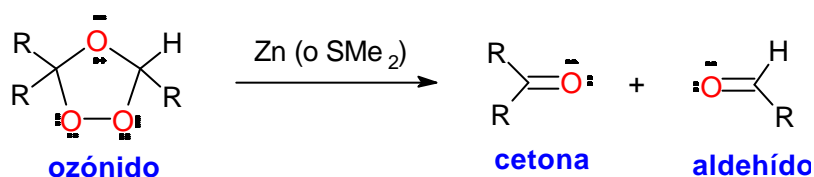
Los alquenos reaccionan con el ozono para formar un compuesto cíclico

denominado **ozónido primario** o **molozónido**. El molozónido tiene dos enlaces peróxido y es bastante inestable y se transpone inmediatamente, aun a muy bajas temperaturas, para generar un compuesto denominado **ozónido**, como se pone de manifiesto en el siguiente esquema:



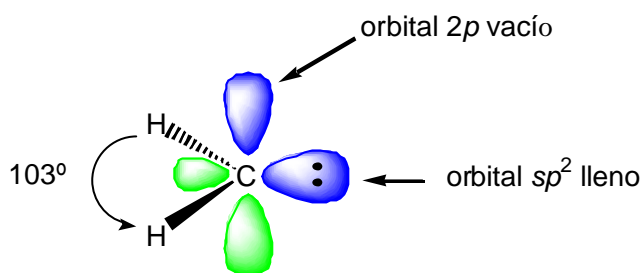
La energía de un enlace C-O es de 92 kcal/mol, aproximadamente, mientras que la energía de un enlace O-O es de, aproximadamente, de 40 Kcal/mol. Por tanto, la fuerza que impulsa la conversión del molozónido en el ozónido es la formación de un mayor número de enlaces C-O a expensas de la ruptura de enlaces O-O.

Los ozónidos no son estables y generalmente se reducen inmediatamente con un agente reductor como zinc o sulfuro de dimetilo ( $\text{SMe}_2$ ). Los productos de esta reacción son aldehídos y cetonas.



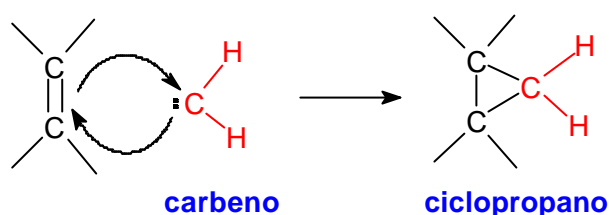
### Adición de carbenos: reacciones de ciclopropanación.

Los carbenos son intermedios de reacción sin carga que contienen un átomo de carbono divalente. El carbeno más sencillo es el  $:\text{CH}_2$  y se denomina metileno, como al grupo  $-\text{CH}_2-$  de una molécula orgánica. La estructura electrónica de un carbeno se explica admitiendo una hibridación  $sp^2$  en el carbono, de forma que la geometría del carbeno es trigonal. El orbital  $p$  está vacío y el par electrónico libre se encuentra en uno de los orbitales híbridos  $sp^2$ . Como el carbeno tiene un par electrónico libre y un orbital  $p$  vacío puede reaccionar como electrófilo y como nucleófilo.

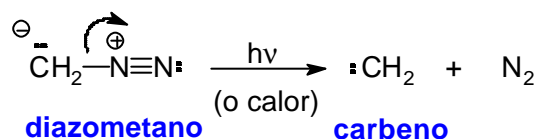


### estructura orbital del metileno

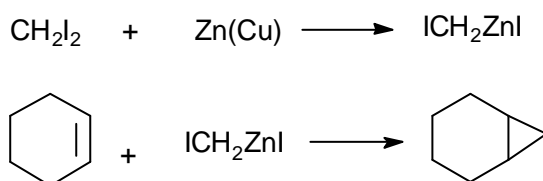
Cuando el carbeno reacciona con el doble enlace  $\pi$ , rico en electrones, exhibe su comportamiento electrofílico. La reacción del carbeno con alquenos genera ciclopropanos:



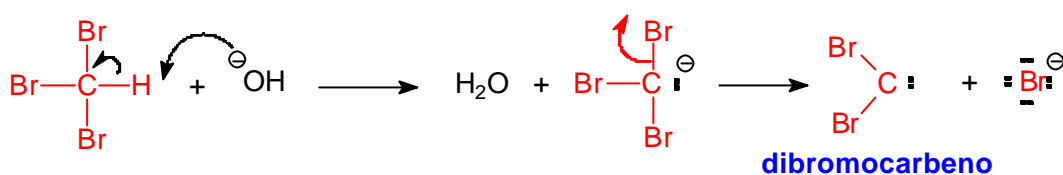
El carbeno se puede generar mediante el calentamiento o la fotólisis del diazometano ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ).



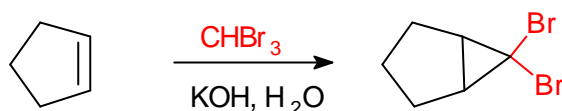
Un mejor método para la ciclopropanación de alquenos lo constituye la denominada reacción de **Simmons-Smith**. El reactivo se prepara agregando  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (yoduro de metileno) al par zinc-cobre, que es polvo de zinc activado con una impureza de cobre. El reactivo que se genera en este proceso,  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$ , se asemeja al carbeno, por eso con frecuencia se le denomina carbenoide.



A partir de compuestos halogenados también es posible la formación de especies carbenoides. Por ejemplo, cuando el bromoformo  $\text{CHBr}_3$  se trata con una disolución acuosa de  $\text{KOH}$  al 50% se genera un carbeno denominado dibromocarbano.

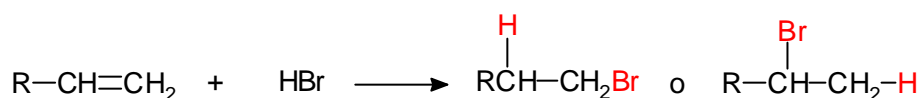


El dibromocarbene se adiciona a alquenos dando lugar a dibromociclopropanos.

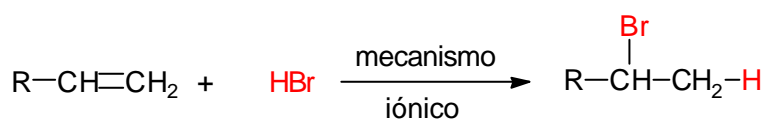


### Adición de radicales libres.

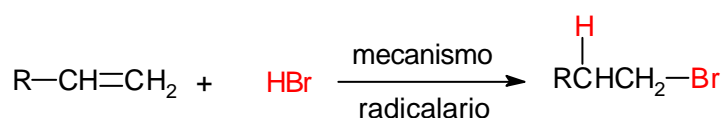
La bibliografía primitiva de química orgánica contenía serias discrepancias sobre el modo de adición de HBr a las olefinas terminales. En algunos casos, la regla de Markovnikov parecía mantenerse y en otros no. A menudo, dos químicos añadían HBr al mismo alqueno y obtenían resultados contradictorios.



En los años 30 este aparente dilema se resolvió al descubrirse que el HBr, pero no el HCl o el HI, podía adicionarse a los alquenos mediante dos mecanismos diferentes. De hecho, cuando se emplean reactivos puros se favorece la adición de HBr mediante el mecanismo iónico que conduce a la adición Markovnikov normal:



Por otra, parte los reactivos impuros conducen a una adición *anormal*:



¿Qué mecanismo explica la adición *anti*-Markovnikov de HBr a los alquenos cuando se emplea HBr impuro? Los reactivos impuros suelen contener trazas de peróxidos (RO-OR) que generan fácilmente radicales RO·. Estas especies químicas son las responsables de iniciar las reacciones radicalarias en cadena que explican la adición *anormal* de HBr a los alquenos.

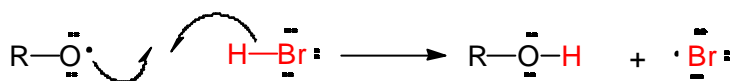
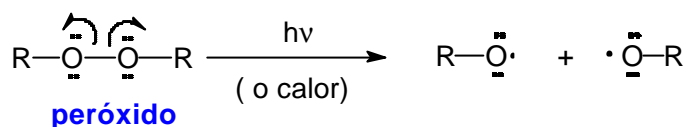
Como ya se ha visto en el Tema 1, las reacciones radicalarias en cadena constan de tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación.

La etapa de iniciación, en el proceso de adición radicalaria de HBr a los alquenos, comienza con la homólisis del enlace O-O de los peróxidos provocada por calentamiento o por irradiación fotoquímica. A continuación, el radical RO• reacciona con HBr para generar ROH y un átomo de bromo.

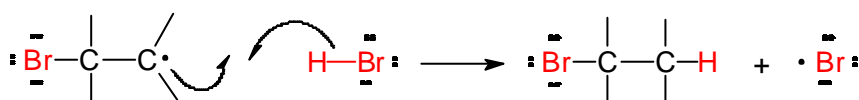
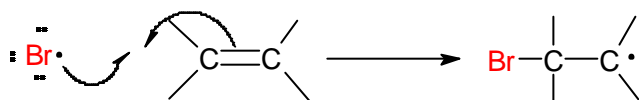
En el primer paso de la etapa de propagación el átomo de bromo se adiciona al alqueno para dar lugar a un radical centrado en el carbono. En el segundo paso, el radical carbonado reacciona con HBr para formar el bromuro de alquilo y un átomo de bromo que inicia un nuevo ciclo radicalario.

Las etapas de iniciación y propagación radicalaria de un alqueno se resumen en el siguiente esquema:

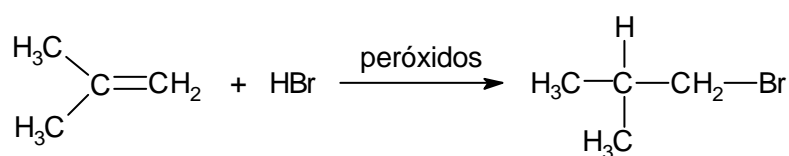
### 1º. Etapa de iniciación



### 2º. Etapa de propagación



El mecanismo anterior explica por qué la adición radicalaria de HBr a olefinas proporciona el isómero *anti*-Markovnikov, como en el ejemplo que se indica a continuación:

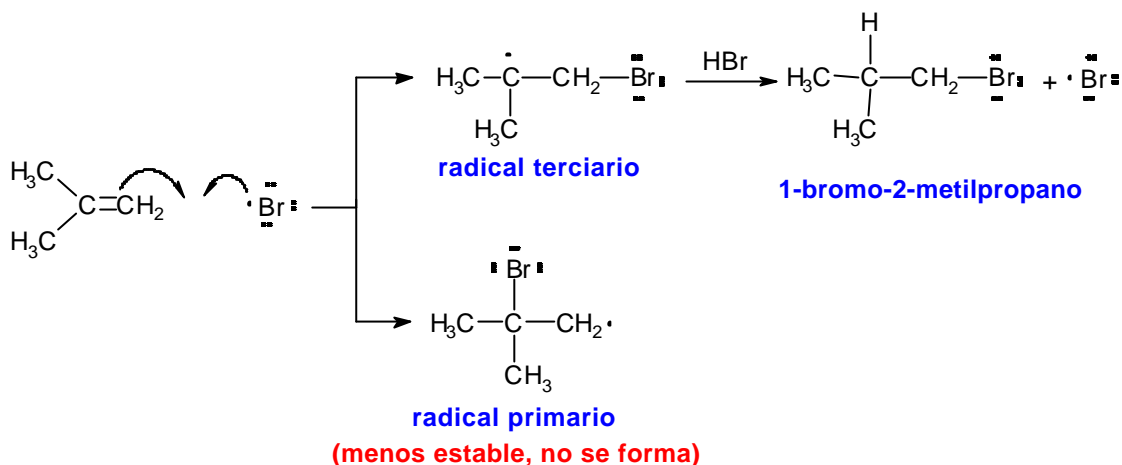


**2-metilpropeno**

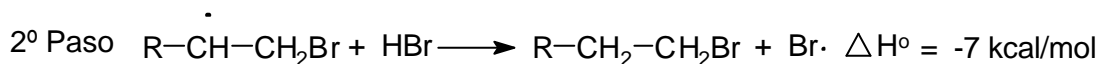
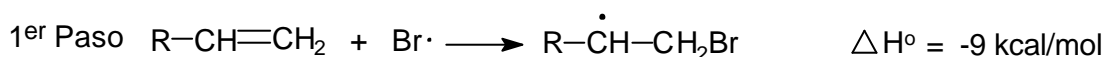
**1-bromo-2-metilpropano**

La formación del 1-bromo-2-metilpropano, por reacción del 2-metilpropeno con HBr en presencia de peróxidos, se explica del siguiente modo. Cuando el átomo de

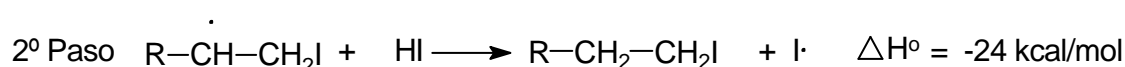
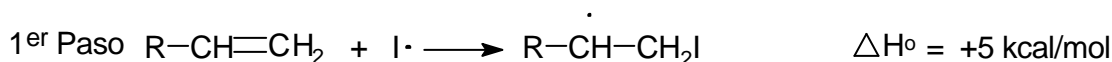
bromo se adiciona al doble enlace del 2-metilpropeno (primer paso de la etapa de propagación) se pueden formar dos radicales. Uno de ellos es terciario y el otro es primario. El átomo de bromo se adiciona al doble enlace dando lugar al radical más estable, que es el radical terciario. Cuando este radical reacciona con HBr se obtiene el 1-bromo-2-metilpropano, en el que el átomo de hidrógeno se ha unido al carbono más sustituido del doble enlace, formándose por tanto el producto *anti*-Markovnikov.



La reacción de halogenación radicalaria de alquenos ocurre con HBr pero no con HCl o HI. La explicación se encuentra en la termoquímica de los dos pasos de la etapa de propagación. En la reacción con HBr ambos pasos son exotérmicos y poseen bajas energías de activación.

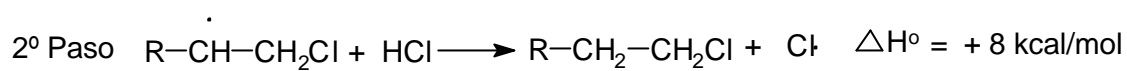
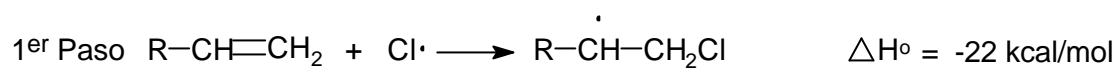


Cuando se estudia la termoquímica de la adición radicalaria de HI a los alquenos se encuentra que el primer paso de la etapa de propagación es endotérmico, debido a que el enlace carbono-yodo que se forma en este paso es un enlace muy débil. Las reacciones de radicales libres en cadena funcionan mejor cuando los pasos de propagación son exotérmicos. Un paso endotérmico corresponde a una reacción lenta y reversible que rompe la cadena.



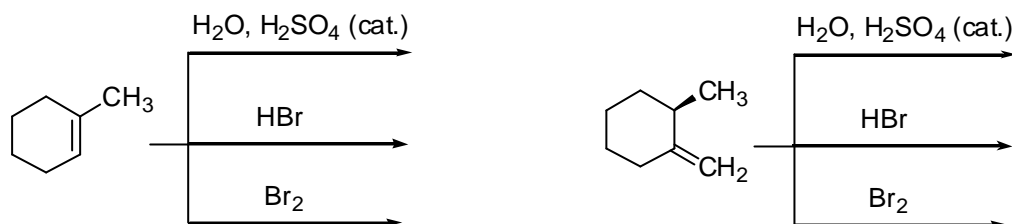


Por el contrario, la reacción de adición radicalaria de HCl al doble enlace no tiene lugar porque el segundo de la etapa de propagación es endotérmico y lento.

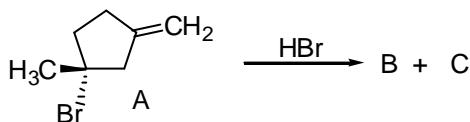


**Problemas**

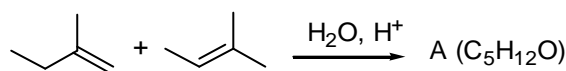
**6.1.** Deduzca la estructura de los compuestos que se obtendrán en las siguientes reacciones:



**6.2.** La reacción del compuesto A con HBr genera una mezcla de dos compuestos isoméricos B y C, de fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . El compuesto B es ópticamente activo mientras que el compuesto C es un compuesto ópticamente inactivo. Con estos datos deduzca las estructuras de B y C.



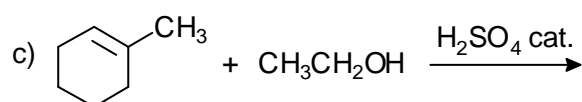
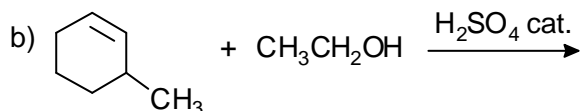
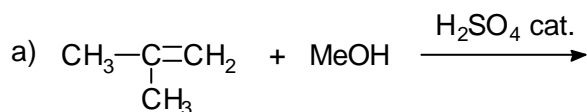
**6.3.** La hidratación, con agua bajo catálisis ácida, de una mezcla formada por 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno da un único alcohol A, de fórmula molecular  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .



¿Cuál es la estructura del alcohol A? Proponga un mecanismo que explique la formación del alcohol A a partir de cada uno de los dos alquenos.

**6.4.** Los alcoholes reaccionan con los alquenos de la misma forma en que lo hace el agua, y al igual que en la reacción de hidratación, la reacción de adición de alcoholes a olefinas requiere la catálisis con un ácido.

Explique qué productos se obtendrán en las siguientes reacciones:



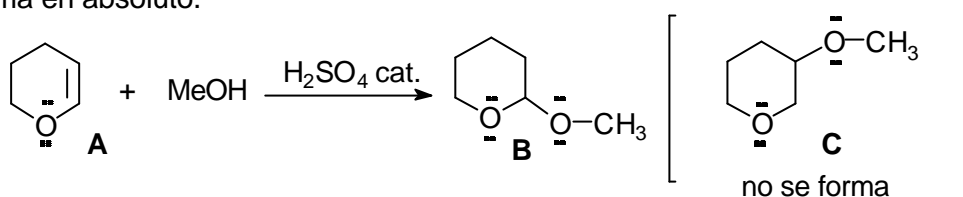
**6.5.** En una disolución de alcohol metílico, el bromo ( $\text{Br}_2$ ) se adiciona al etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) dando lugar a una mezcla de 1,2-dibromoetano ( $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ) y  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ .

a) Proponga un mecanismo que explique la formación de estos dos compuestos.

b) ¿Qué productos se formarían bajo las mismas condiciones a partir del ciclohexeno?

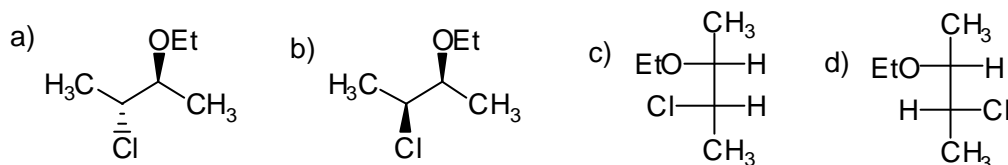
**6.6.** Qué compuesto(s) se obtendrá(n) cuando el *cis*-2-buteno reacciona con  $\text{Br}_2$  acuoso. ¿Serán los compuestos obtenidos ópticamente activos?

**6.7.** Cuando el compuesto **A** se hace reaccionar con  $\text{MeOH}$  en presencia de una cantidad catalítica de ácido se obtiene únicamente el compuesto **B**. El compuesto **C** no se forma en absoluto.

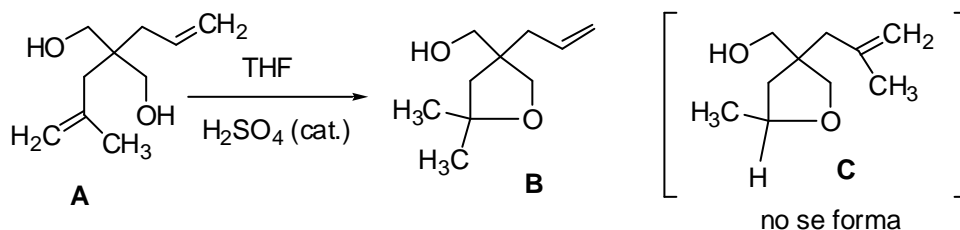


Proponga una explicación para este hecho.

**6.8.** De los cuatro compuestos que se dan a continuación sólo dos de ellos se forman en la reacción del (*E*)-2-buteno con cloro en etanol. Explique cuáles son.

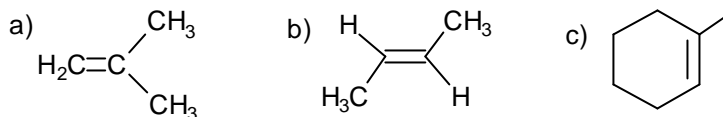


**6.9.** Cuando el compuesto **A** se disuelve en tetrahidrofurano (THF), en presencia de una cantidad catalítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se obtiene el éter cíclico **B**. El compuesto **C** no se forma.



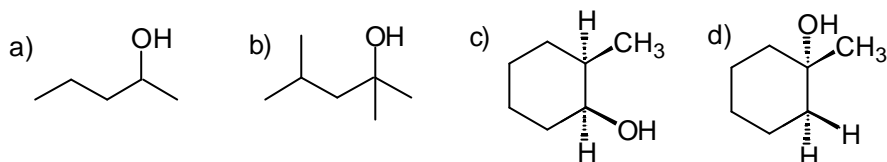
Proponga un mecanismo que explique la formación de **B** a partir de **A**. Explique por qué el compuesto **C** no se forma en este proceso.

**6.10.** ¿Qué alcoholes se obtendrán en las reacciones de hidroboração-oxidación de las siguientes olefinas?

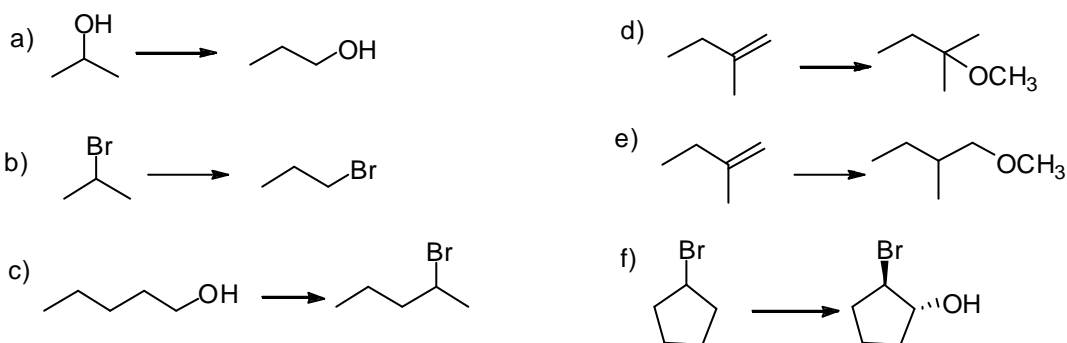


¿Serán los alcoholes obtenidos ópticamente activos? ¿Tendrán las mezclas de reacción actividad óptica? ¿Por qué?

**6.11.** Explique por qué los alcoholes que se indican a continuación no pueden obtenerse, selectivamente, mediante el método de hidroboração-oxidación de alquenos.



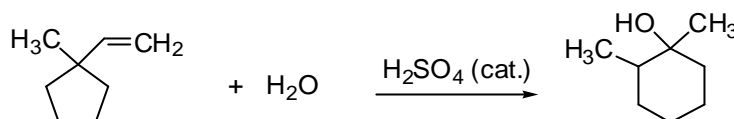
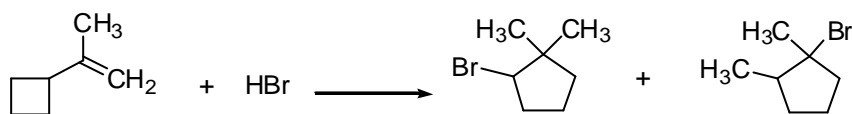
**6.12.** Mostrar cómo se podrían conseguir cada una de las transformaciones que se indican a continuación:



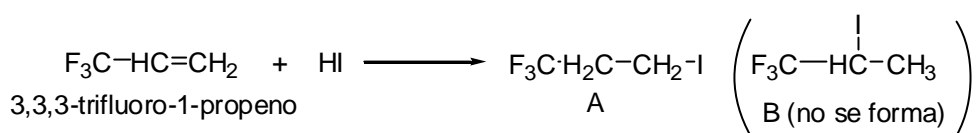
**6.13.** Qué productos se obtendrán en las siguientes reacciones de hidrogenación. ¿Serán los productos obtenidos ópticamente activos? ¿Por qué?



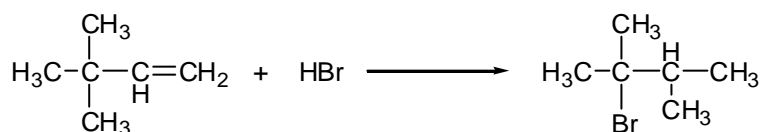
6.14. Proponga mecanismos que expliquen las siguientes reacciones:



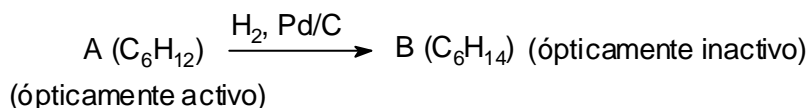
6.15. Cuando el 3,3,3-trifluoropropeno reacciona con HI se obtiene el yodocompuesto A y no el yodocompuesto B, que es el que predice la regla de Markovnikov. Proponga una explicación para la formación preferente del compuesto A.



6.16. Proponga un mecanismo que explique la siguiente reacción:



6.17. Un hidrocarburo A, de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, ópticamente activo se somete a una reacción de hidrogenación en presencia de Pd/C como catalizador. El producto de la reacción es otro hidrocarburo B, de fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, ópticamente inactivo.



Con estos datos, y sabiendo además que la configuración del estereocentro del compuesto A es S, deduzca las estructuras de A y de B.

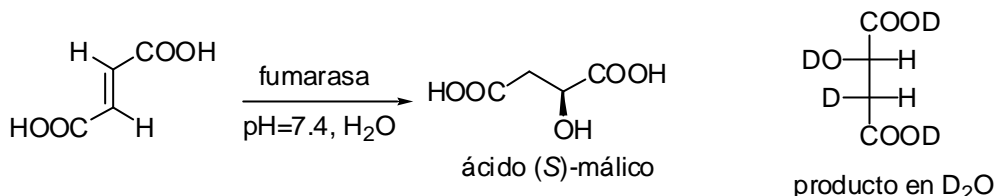
6.18. Existen dos ácidos dicarboxílicos, de fórmula HOOCCH=CHCOOH, denominados ácido maleico y ácido fumárico.

Cuando el ácido maleico se trata con OsO<sub>4</sub> se obtiene el ácido *meso*-tartárico (HOOCCH(OH)CH(OH)COOH).

Cuando el ácido fumárico se trata con OsO<sub>4</sub> se obtiene una mezcla racémica de dos ácidos tartáricos ópticamente activos.

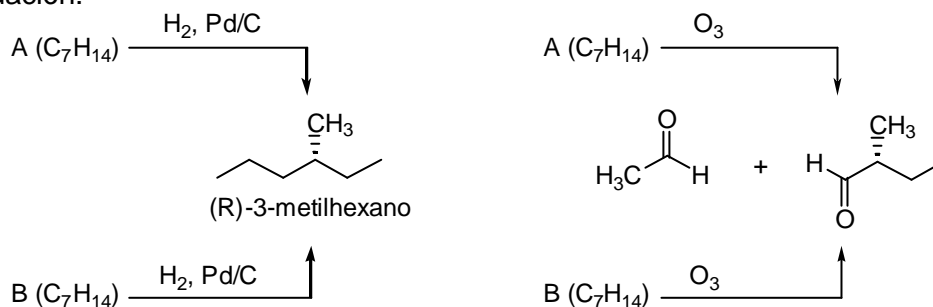
Con estos datos deduzca la estructura del ácido maleico y la estructura del ácido fumárico.

**6.19.** Muchos enzimas catalizan reacciones que son similares a las que se utilizan en síntesis orgánica. Una inmensa mayoría de reacciones catalizadas por enzimas son enantioselectivas. El esquema que se indica a continuación describe la transformación del ácido fumárico en ácido (S)-málico. Esta reacción está catalizada por el enzima fumarasa y forma parte del ciclo del ácido tricarboxílico de la respiración celular.



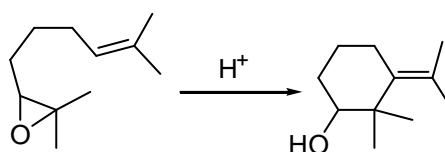
- ¿Qué tipo de reacción cataliza la fumarasa?
- ¿Es el ácido fumárico de partida un compuesto quiral? ¿Es quiral el ácido málico que se forma en la anterior reacción?
- ¿Cómo se podría efectuar la transformación anterior en el laboratorio? ¿Sería el ácido málico obtenido quiral?
- Si la reacción que cataliza la fumarasa se lleva a cabo en D<sub>2</sub>O, en lugar de en H<sub>2</sub>O, y en presencia del enzima se obtiene únicamente el estereoisómero representado en el esquema anterior. ¿La reacción catalizada por la fumarasa es una adición *sin* o *anti*?
- ¿Qué compuestos se obtendrán en la reacción de hidroborcación de ácido fumárico con BD<sub>3</sub>·THF seguida de oxidación con D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOD.

**6.20.** Dos compuestos A y B, de fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, ópticamente activos, giran el plano de la luz polarizada en la misma dirección. La hidrogenación de A, con H<sub>2</sub> en presencia de Pd/C, proporciona el (R)-3-metilhexano. La hidrogenación de B, con H<sub>2</sub> en presencia de Pd/C, también proporciona el (R)-3-metilhexano. Por otro lado, tanto la ozonólisis de A como la de B, proporciona la mezcla de aldehídos que se indica a continuación:

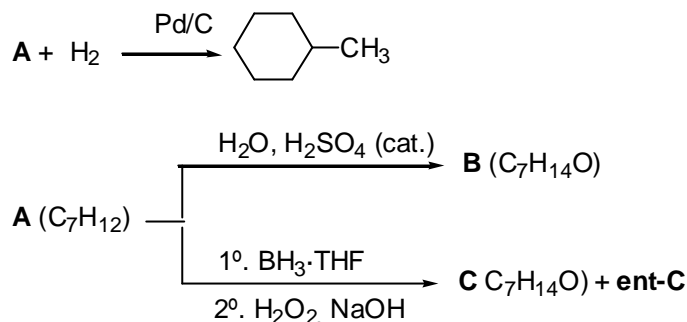


Con estos datos proponga estructuras para A y B.

**6.21.** Proponga un mecanismo que explique la siguiente transformación:

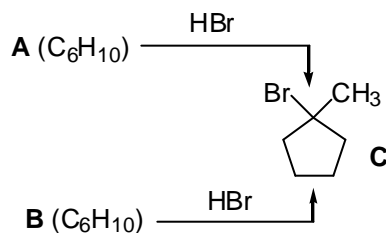


**6.22.** Un alqueno trisustituido **A** ( $C_7H_{12}$ ) por hidrogenación proporciona metilciclohexano. Cuando **A** se trata con  $H_2O$ , en presencia de una cantidad catalítica de  $H_2SO_4$ , se obtiene el alcohol **B** ( $C_7H_{14}O$ ), ópticamente inactivo. Sin embargo, cuando el proceso de hidratación de **A** se lleva a cabo mediante hidroboración-oxidación se obtiene una mezcla racémica formada por **C** ( $C_7H_{14}O$ ) y su enantiómero (**ent-C**).



Con estos datos deduzca las estructuras de **A**, **B**, **C** y **ent-C**. Explique por qué el proceso de hidroboración-oxidación proporciona una mezcla de enantiómeros.

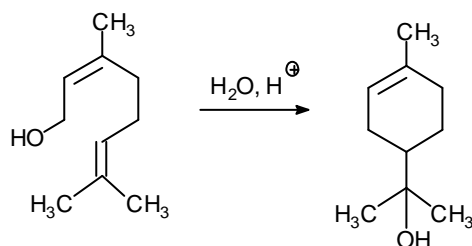
**6.23.** La adición de  $HBr$  a un alqueno **A** ( $C_6H_{10}$ ) proporciona el bromocompuesto **C**. Por otro lado, la adición de  $HBr$  al alqueno **B** ( $C_6H_{10}$ ), isomérico de **A**, también conduce a **C**.



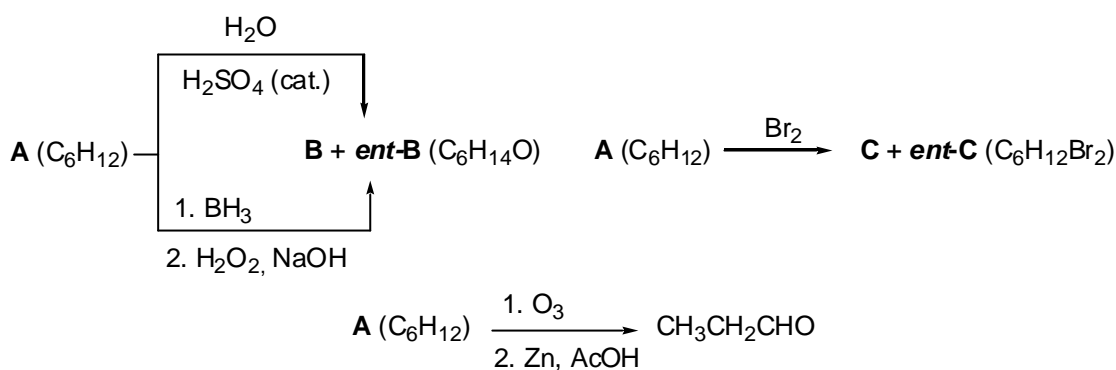
a) Deduzca las estructuras de **A** y **B** y proponga el mecanismo que explique la conversión de cada uno de estos alquenos en **C**.

b) Si en lugar de  $HBr$  se utiliza  $DBr$  ¿Se obtendrá el mismo compuesto a partir de **A** y de **B**? Deduzca mecanísticamente qué compuesto (o compuestos) se obtendrá (o se obtendrán) en la reacción de **A** y de **B** con  $DBr$ .

**6.24.** Proponga un mecanismo que explique la siguiente transformación:

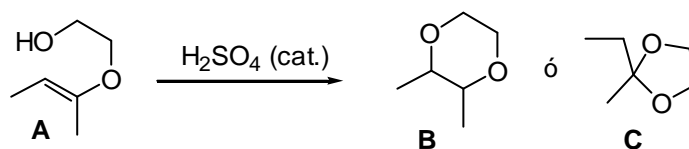


**6.25.** La reacción de hidratación de un alqueno **A** ( $C_6H_{12}$ ) con agua en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico, proporciona una mezcla racémica formada por el alcohol quiral **B** ( $C_6H_{14}O$ ) y su enantiómero **ent-B**. La reacción de hidratación de **A** con el método de hidrobromación-oxidación proporciona la misma mezcla de alcoholes **B** + **ent-B** ( $C_6H_{14}O$ ). Por otro lado, la reacción con bromo conduce a la obtención de una mezcla racémica formada por un compuesto dibromado quiral **C** ( $C_6H_{12}Br_2$ ) y su enantiómero **ent-C**. La ozonólisis de **A** proporciona propanal como único producto de reacción.

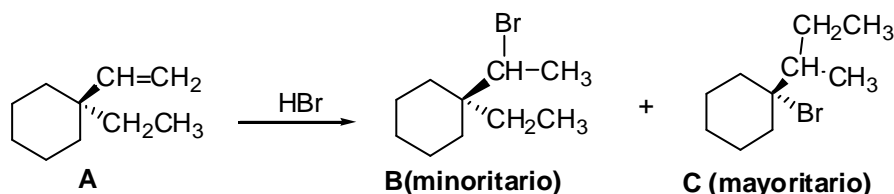


Con estos datos deduzca las estructuras de **A**, **B**, **ent-B**, **C** y **ent-C** y explique mecanísticamente la formación de **C** y **ent-C**.

**6.26.** La adición intramolecular en el compuesto **A**, promovida por cantidades catalíticas de ácido sulfúrico, puede formar el compuesto **B** o el **C**. Sin embargo únicamente se forma el compuesto **C**. Proponga un mecanismo que explique por qué se forma el compuesto **C** y no el **B**.

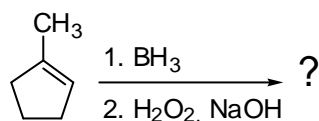


**6.27.** Cuando el alqueno **A** se hace reaccionar con bromuro de hidrógeno se obtiene una mezcla constituida por los bromoderivados **B** y **C**. Explique mecanísticamente cómo se forman estos dos compuestos.

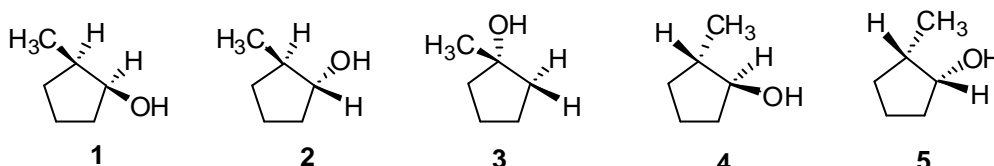




6.28. Si se lleva a cabo la reacción de hidroborcación-oxidación del 1-metilciclopenteno:



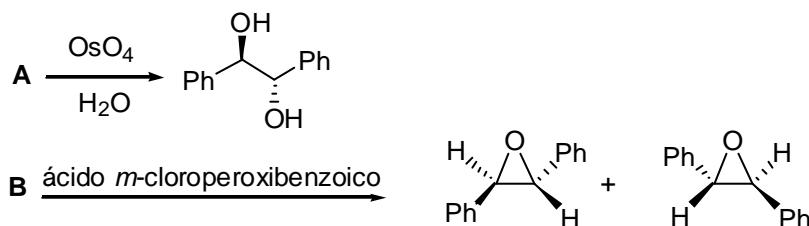
¿Cuál de las siguientes respuestas es la correcta en relación con los productos que se formarán en la reacción anterior?



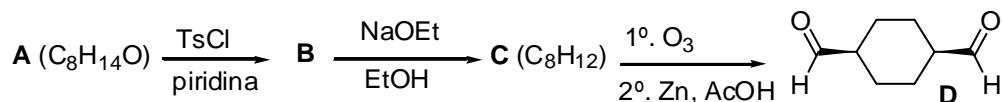
- Se formará una mezcla constituida por proporciones iguales de 1 y de 5
- Se formará una mezcla constituida por proporciones iguales de 1 y de 2
- Se formará una mezcla constituida por proporciones iguales de 2 y de 4
- Se formará una mezcla constituida por proporciones iguales de 4 y de 5
- Se formará únicamente el compuesto 3

Explique mecanísticamente la respuesta elegida.

6.29. Deduzca cuáles debe ser las estructuras de **A** y de **B** para que se produzcan las siguientes reacciones. Explique su elección.



6.30. Un alcohol **A** bicíclico ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ ), ópticamente activo, se transforma en un tosilato **B** por reacción con cloruro de *p*-toluensulfonilo (TsCl) en piridina. Cuando **B** se calienta en etanol en presencia de etóxido sódico se obtiene un alqueno **C** ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ), ópticamente inactivo. La ozonólisis de **C** conduce al dialdehído **D**.



Con estos datos, y sabiendo que la configuración de **A** es *S*, deduzca las estructuras de **A**, **B**, **C** y **D**.