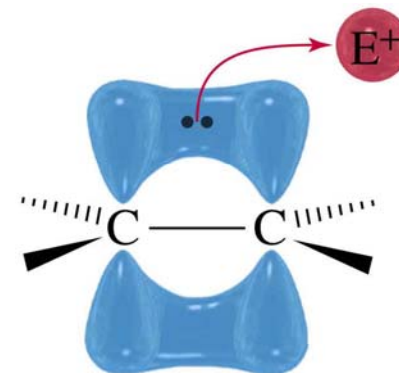


# Tema 13.

## ALQUENOS (II)



### 2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

Tema 11. Alcanos

Tema 12. Alquenos (I)

Tema 13. Alquenos (II)

Tema 14. Alquinos.

Tema 15. Hidrocarburos aromáticos (I).

Tema 16. Hidrocarburos aromáticos (II).

Tema 17. Aminas.

Tema 18. Halogenuros de alquilo.

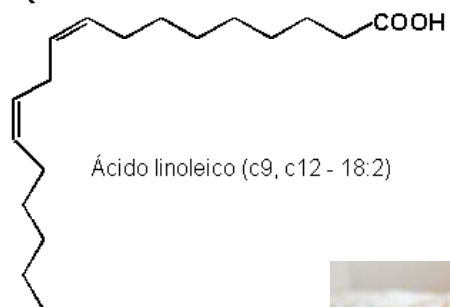
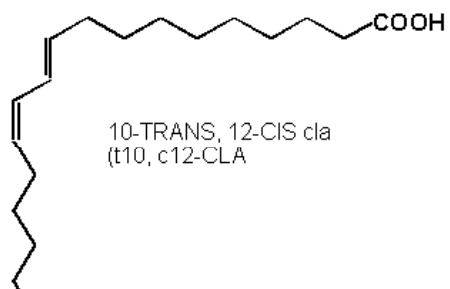
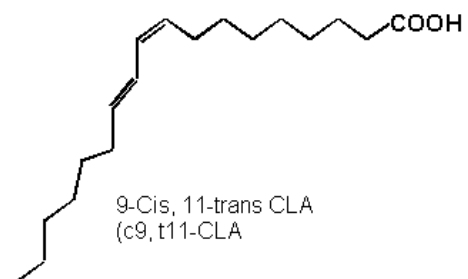
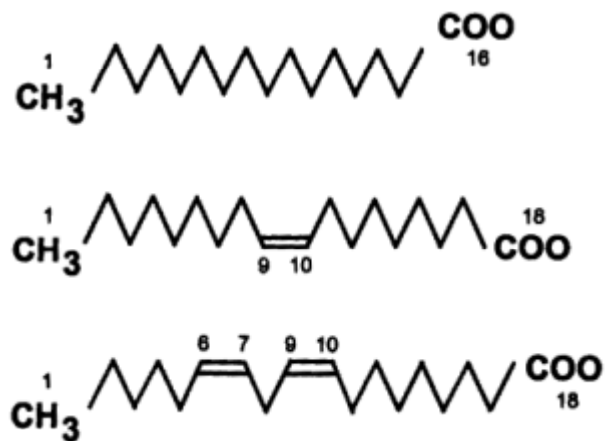
Tema 19. Compuestos carbonílicos.

Tema 20. Ácidos y derivados

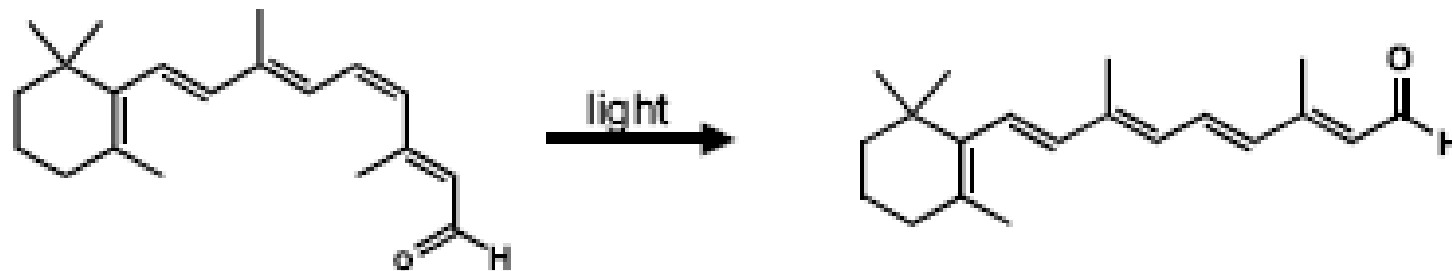
Tema 21. Polímeros



# Tema 13. ALQUENOS (II)



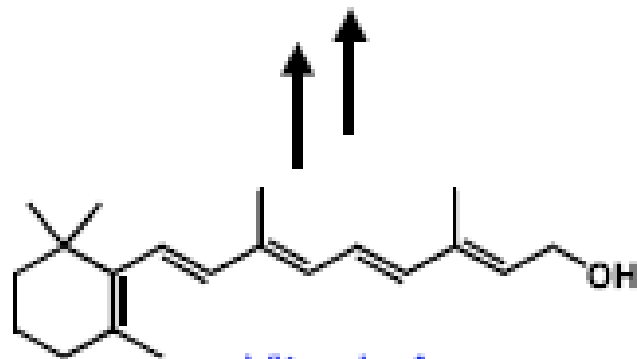
# Cis-Trans Isomerization in Life



11-cis-retinal

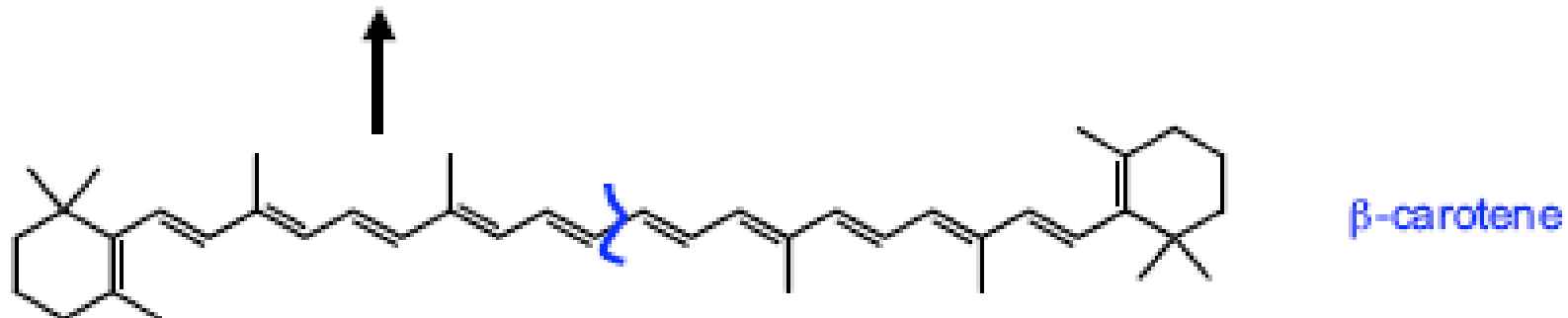
All-trans-retinal

(electrical signal to brain)



Vitamin A

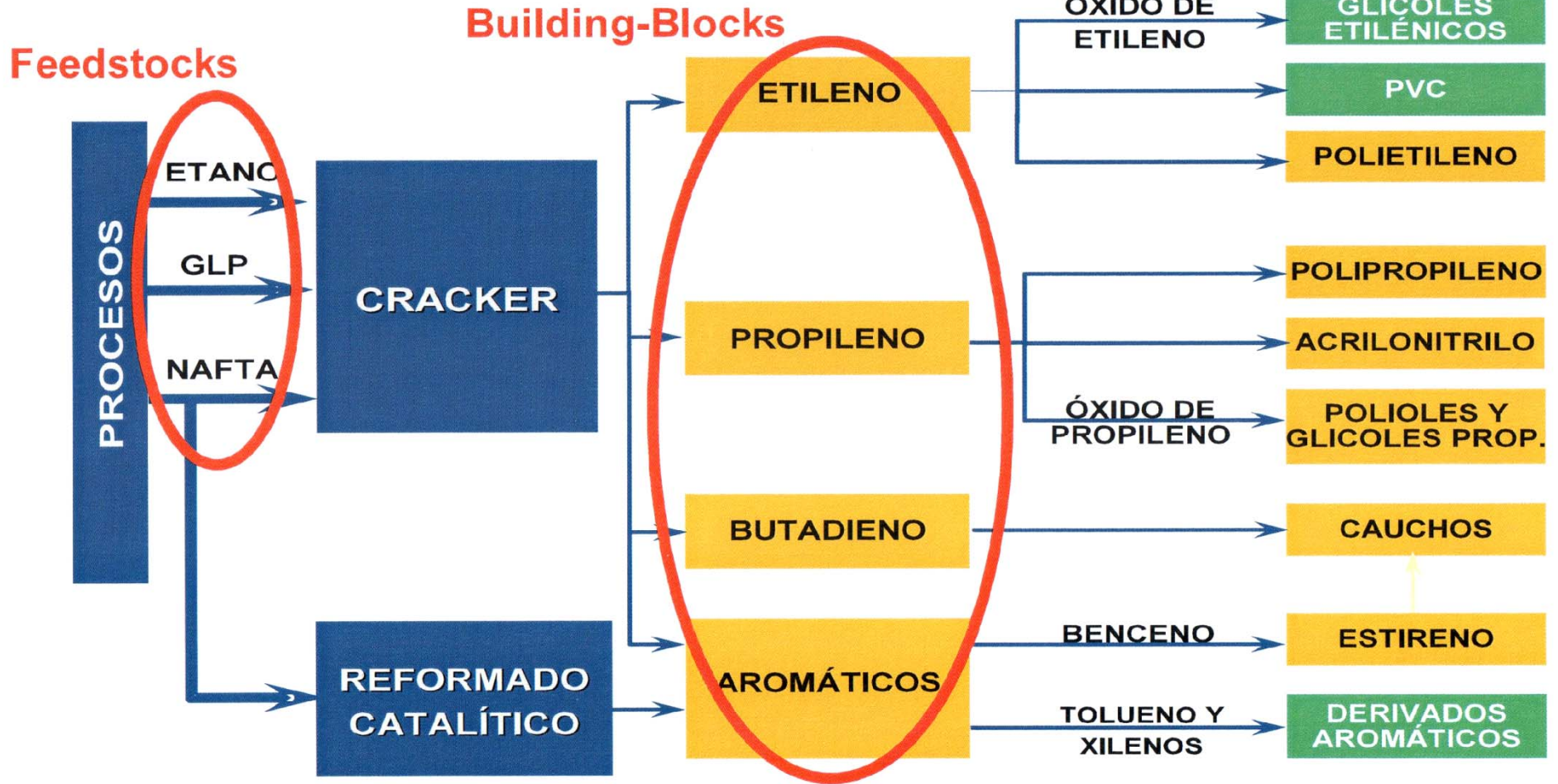
This isomerization is the initial event in visual excitation!



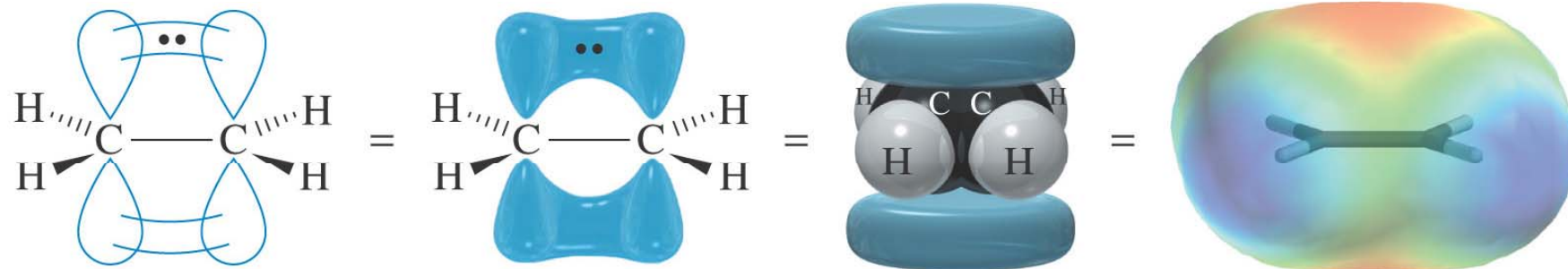
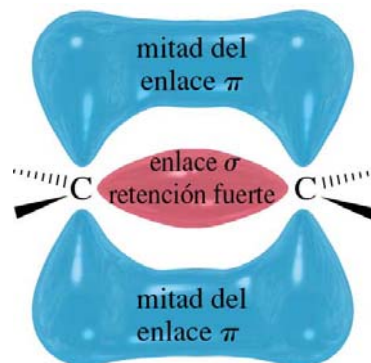
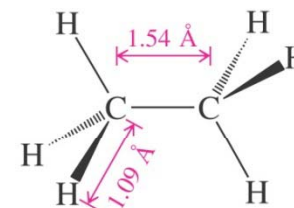
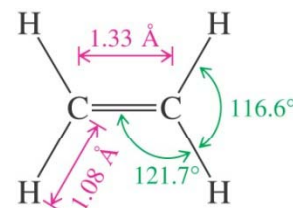
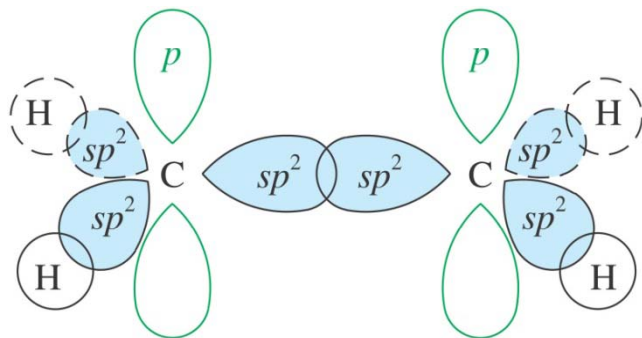
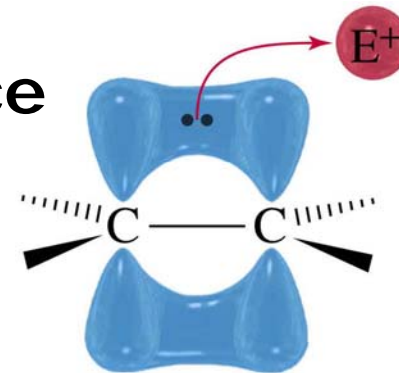
$\beta$ -carotene

**PETROQUÍMICA BÁSICA**

**PETROQUÍMICA DERIVADA**



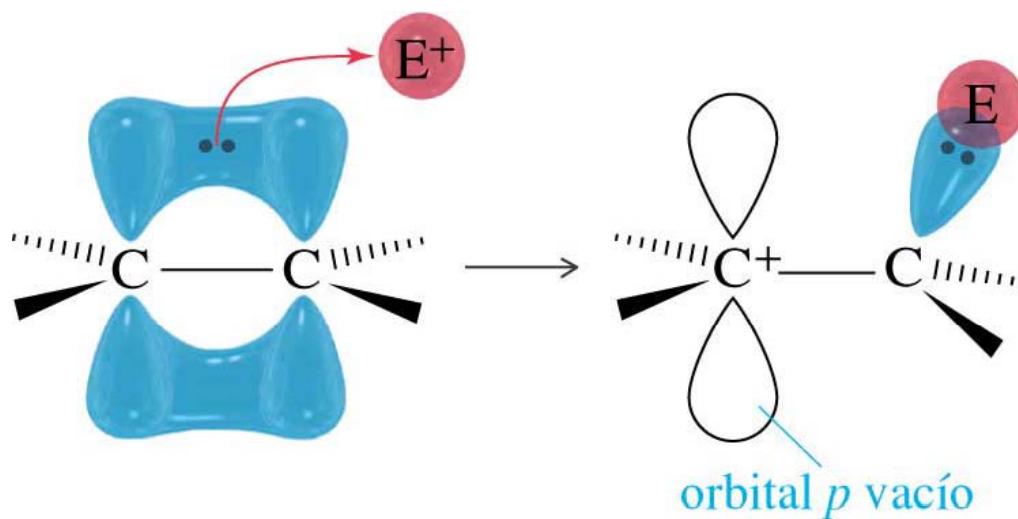
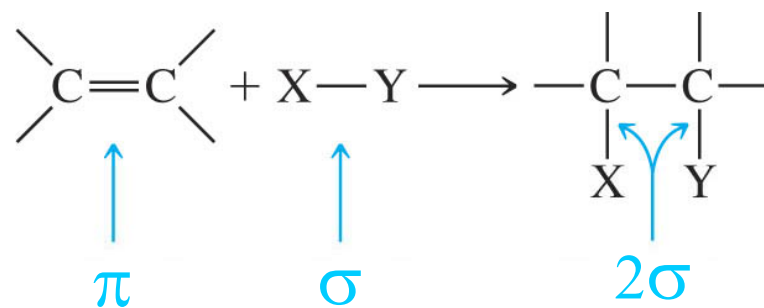
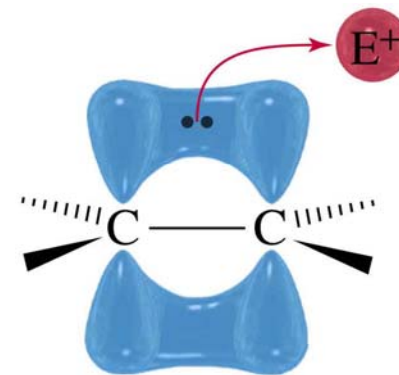
# 1. Reactividad del doble enlace carbono-carbono



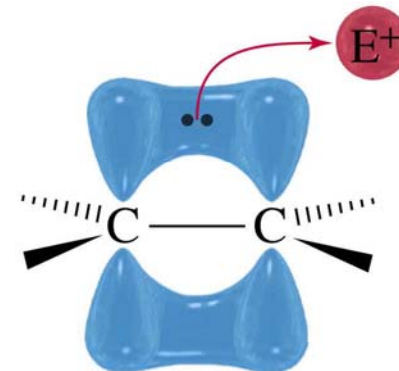


## 2. Adición Electrofílica a alquenos

---

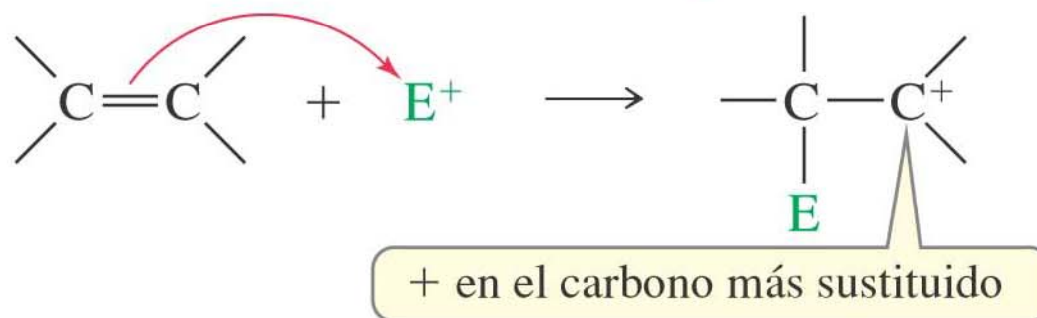


## 2. Adiciones electrófilas, $A_E$ al doble enlace $C=C$

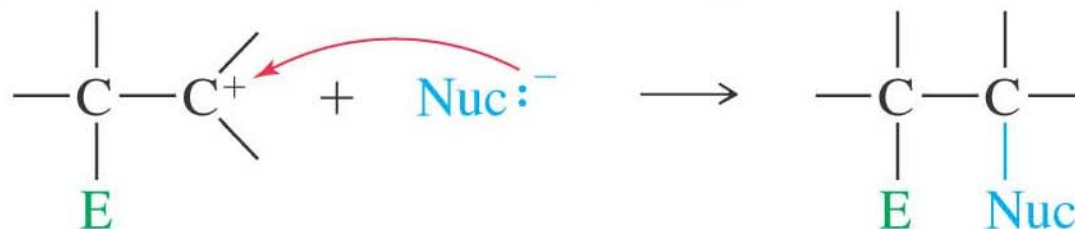


Una reacción  $A_E$  al doble enlace  $C=C$  permite transformar un enlace  $\pi$  en un enlace  $\sigma$  que porta nuevos sustituyentes (E y Nu).

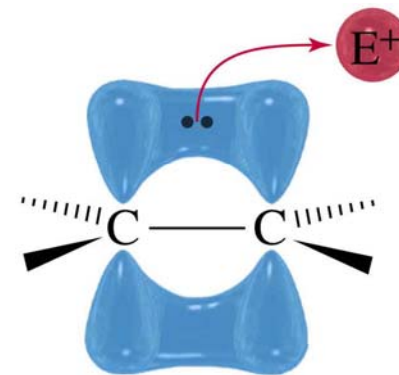
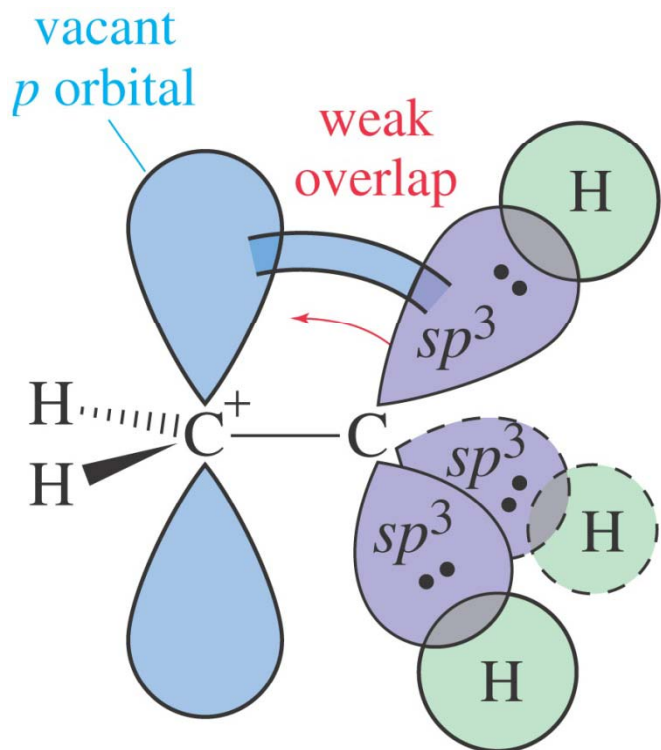
*Paso 1:* ataque del enlace  $\pi$  por un electrófilo para formar un carbocatión.



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

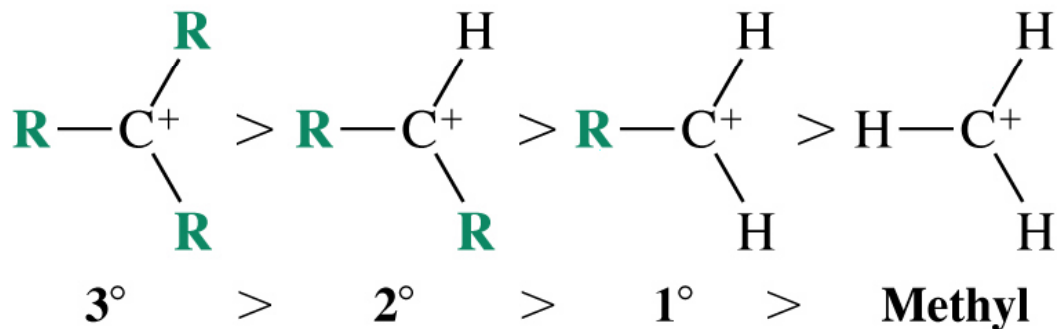


# Estabilidad del carbocatión



Solapamiento de los orbitales llenos de un grupo alquilo adyacente al orbital vacante  $p$  del carbocatión.

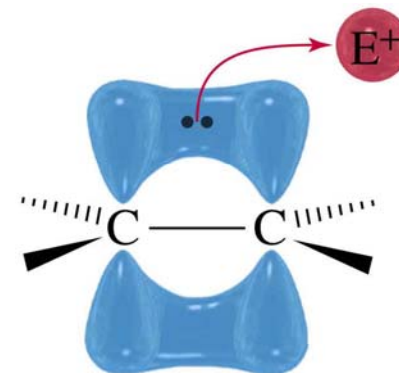
El solapamiento entre un enlace  $\sigma$  y un orbital  $p$  se conoce como **hiperconjugación**





## Adiciones *sin* y *anti*

---

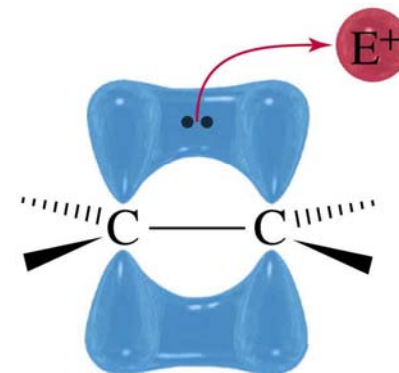


Se forman dos carbonos con hibridación  $sp^3$  que pueden ser estereocentros:

- Si los átomos o grupos de átomos **E** y **Nuc** se unen por el **mismo lado** del doble enlace olefínico, se habla de **adición *sin***.
- Si los átomos o grupos de átomos **E** y **Nuc** se unen por **distinto lado** del doble enlace se habla de **adición *anti***.

## Mecanismo general

---



De manera general, las **adiciones *sin*** se producen en *una etapa*.

Las **adiciones *anti*** se desarrollan en *dos etapas*:

- La **primera etapa** es la que determina la velocidad de reacción. Consiste en el ataque de la **parte electrófila** del reactivo sobre el doble enlace y conduce a la formación de un *carbocatión* según si el mecanismo es estereocontrolado o no.
- La **segunda etapa** es rápida. Consiste en el ataque de la **parte nucleófila** del reactivo sobre el carbocatión. La etapa conduce a la formación del producto de adición.

**Adiciones  
no estereocontroladas**

1. Hidrohalogenación
2. Hidratación

**Adición  
estereocontrolada  
*anti***

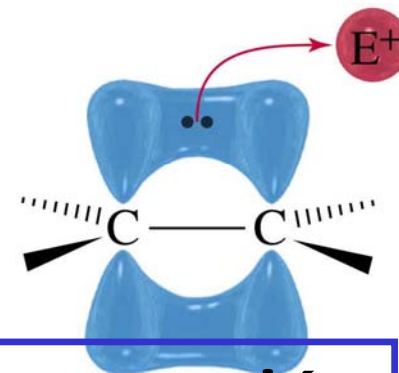
1. Halogenación
2. Halogenación/H<sub>2</sub>O
3. Hidroxilación (oximercuriación)
4. Dihidroxilación (epox. + apert.)

**Adición  
estereocontrolada  
*sin***

1. Hidratación *sin* (hidroboración)
2. Epoxidación *sin*
3. Hidroxilación *cis*

**Cicloadiciones**

1. Diels-Alder
2. Ozonolisis



**Adiciones  
no estereocontroladas**

1. Hidrohalogenación
2. Hidratación

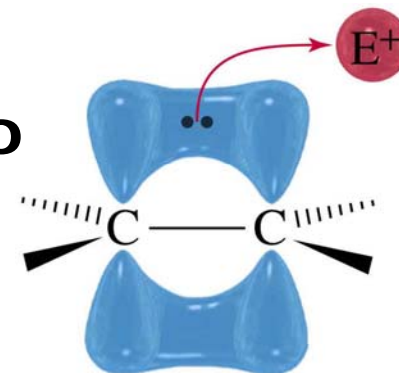
**Adición estereocontrolada  
*anti***

1. Halogenación
2. Hidroxilación

**Adición estereocontrolada  
*sin***

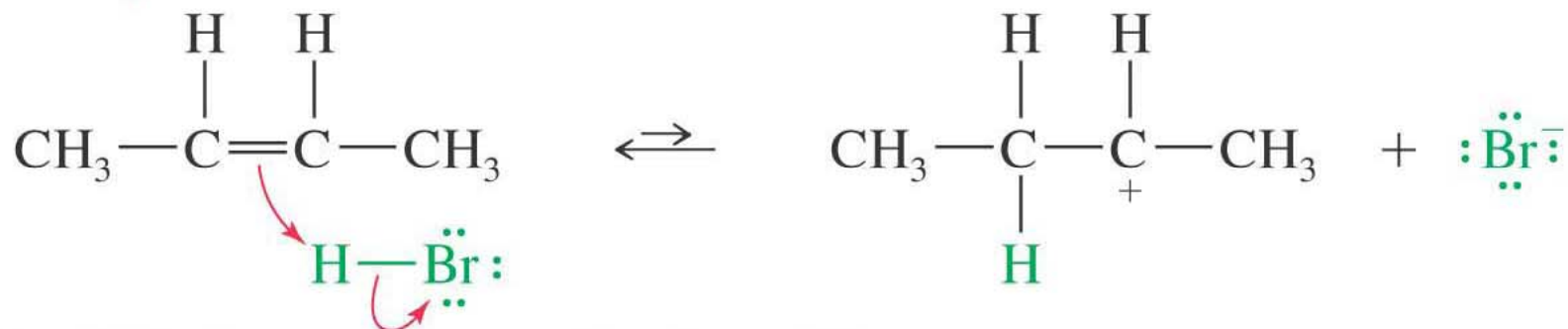
1. Hidroboración. Hidratación *sin*
2. Epoxidación *sin*
3. Hidroxilación *cis*

# 1. Adición de haluros de hidrógeno

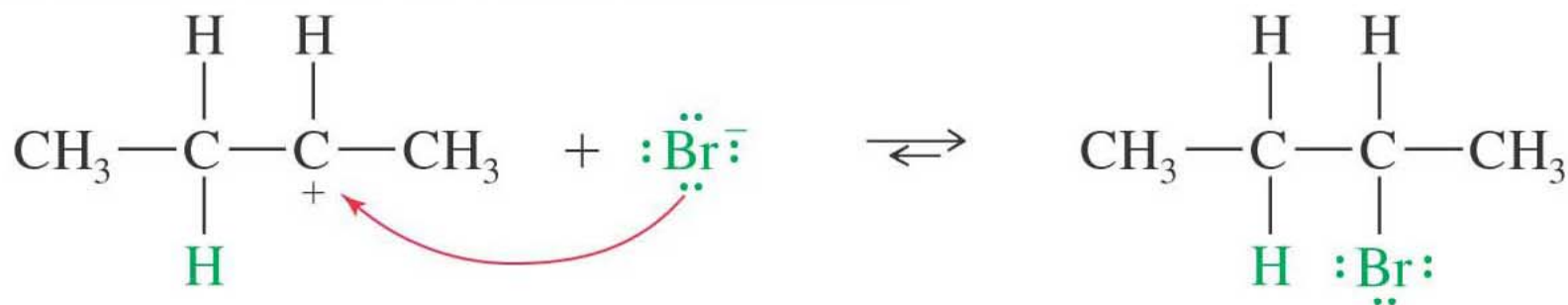


Mecanismo general: alqueno simétrico

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

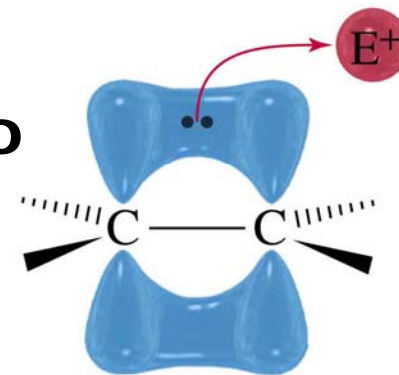


*Paso 2*: el ión bromuro ataca al carbocatión.

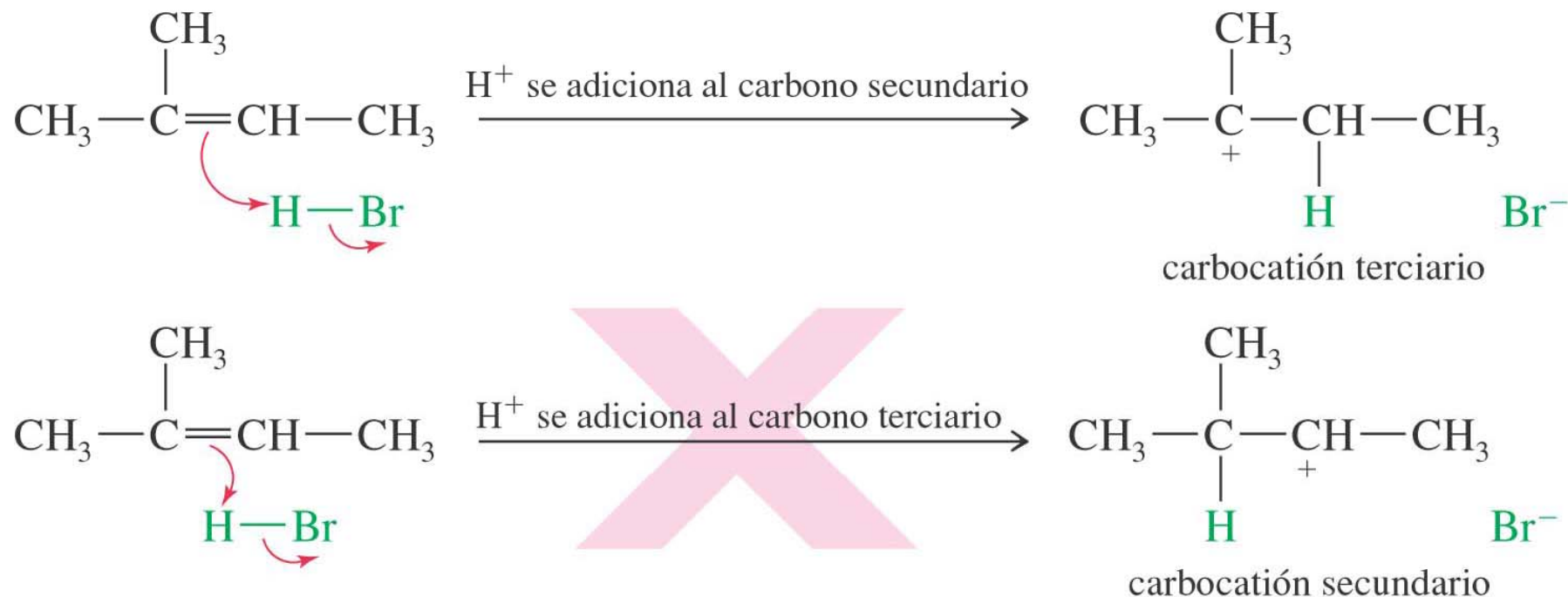


Mecanismo NO regiocontrolado

# 1. Adición de haluros de hidrógeno



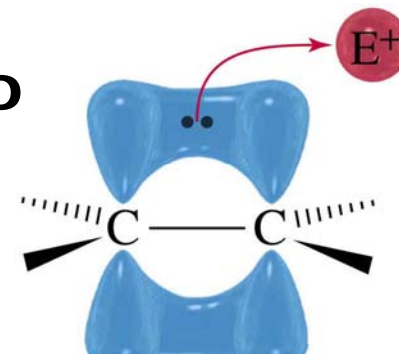
Formación de carbocatión: alquenos asimétricos



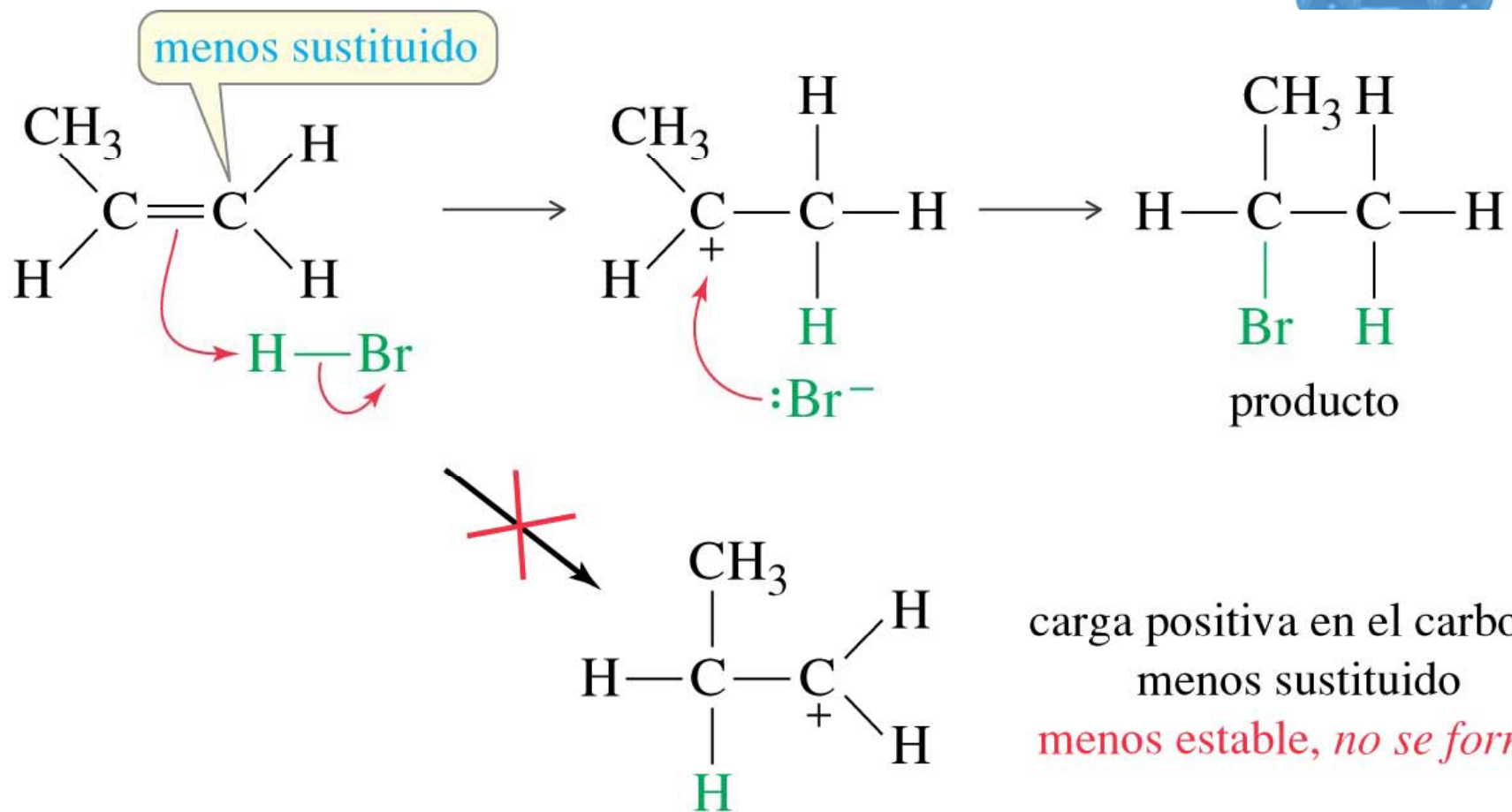
Mecanismo regiocontrolado



# 1. Adición de haluros de hidrógeno



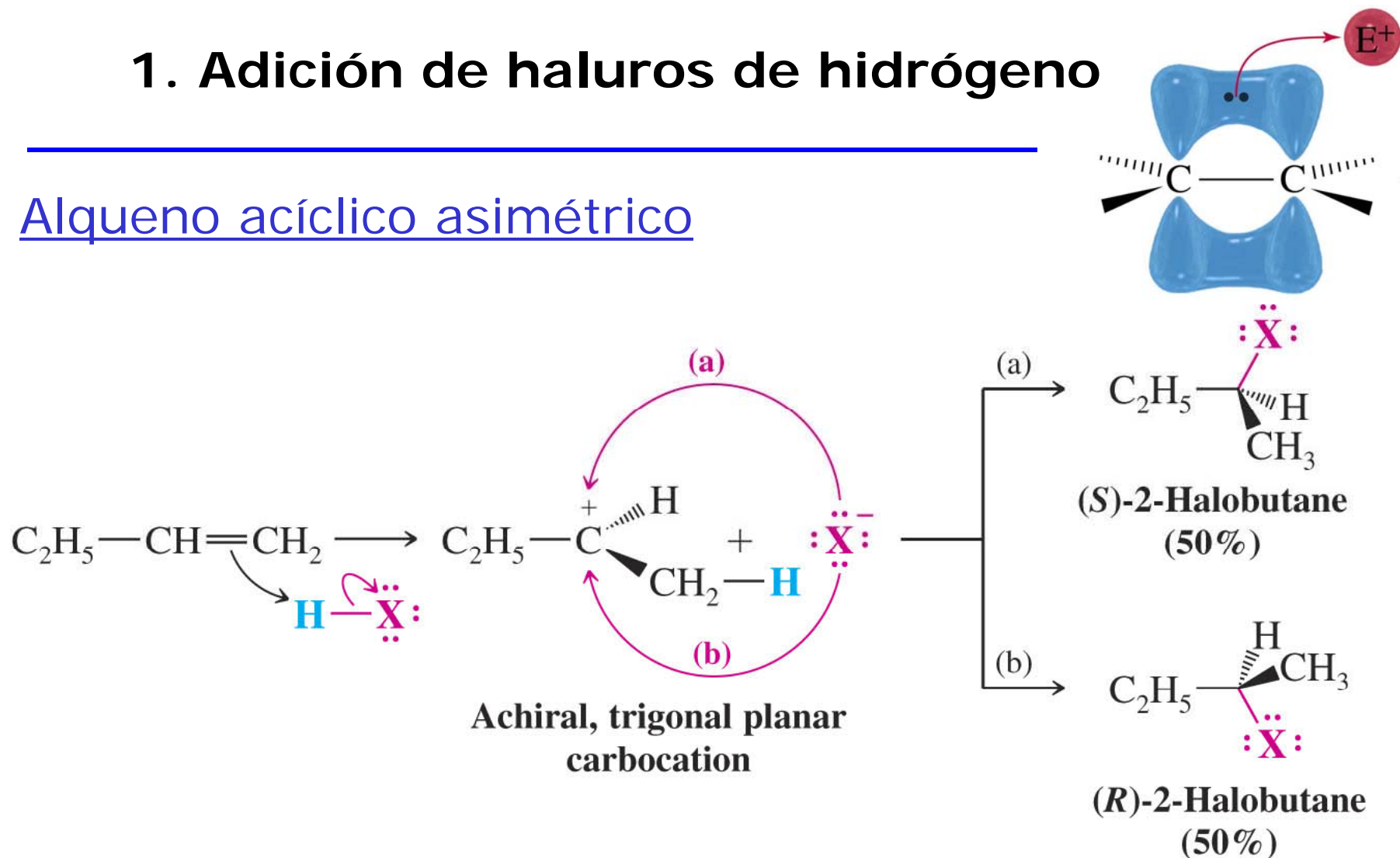
## Alqueno acíclico asimétrico



Mecanismo regiocontrolado

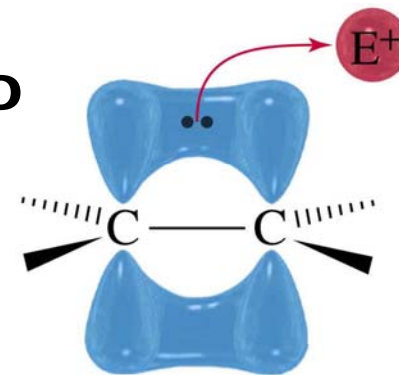
# 1. Adición de haluros de hidrógeno

## Alqueno acíclico asimétrico

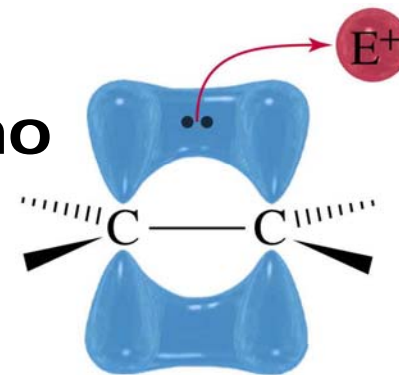


1-Butene donates a pair of electrons to the proton of HX to form an achiral carbocation.

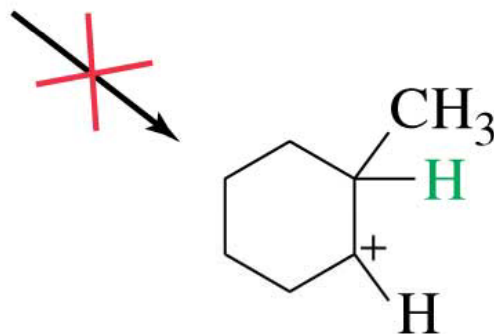
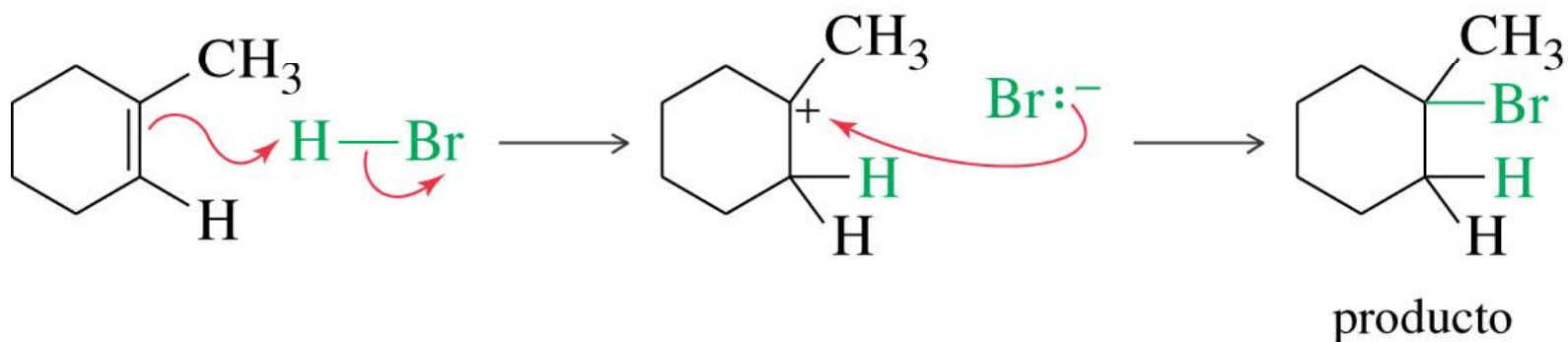
The carbocation reacts with the halide ion at equal rates by path (a) or (b) to form the enantiomers as a racemate.



# 1. Adición de haluros de hidrógeno



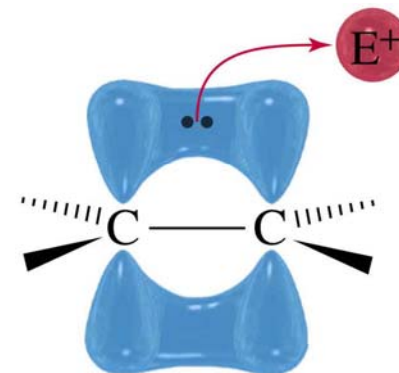
## Alqueno cíclico asimétrico



carga positiva en el carbono  
menos sustituido  
*menos estable, no se forma*

Mecanismo regiocontrolado

# 1. Adición de haluros de hidrógeno.



## Adición radicalaria de HBr

En presencia de peróxidos, HBr se añade a un alqueno para formar el producto "anti-Markovnikov".

Los peróxidos dan lugar a la producción de radicales libres que actúan como catalizadores para acelerar la adición que transcurre siguiendo un mecanismo diferente.

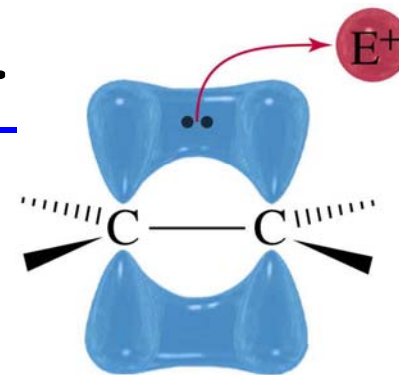
Sólo **HBr** tiene la correcta energía de enlace.

El enlace de HCl es demasiado fuerte.

El enlace HI se tiende a romper heterolíticamente para formar iones.

# 1. Adición de haluros de hidrógeno.

## Adición radicalaria de HBr

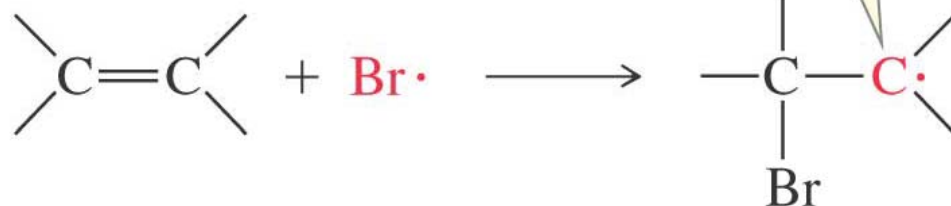


### Mecanismo

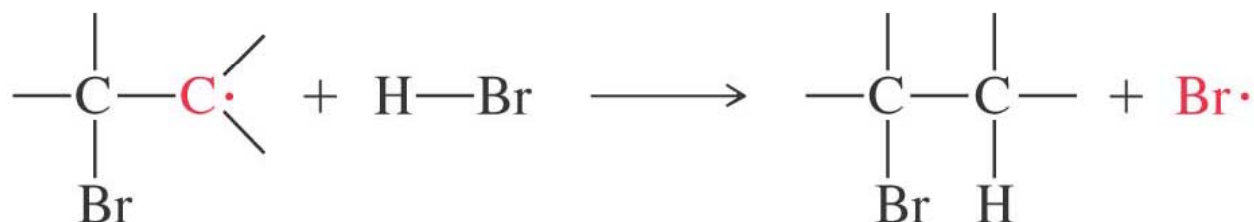
#### *Iniciación*



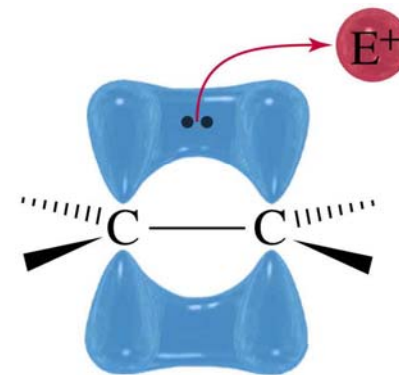
#### *Propagación*



radical en el carbono más sustituido



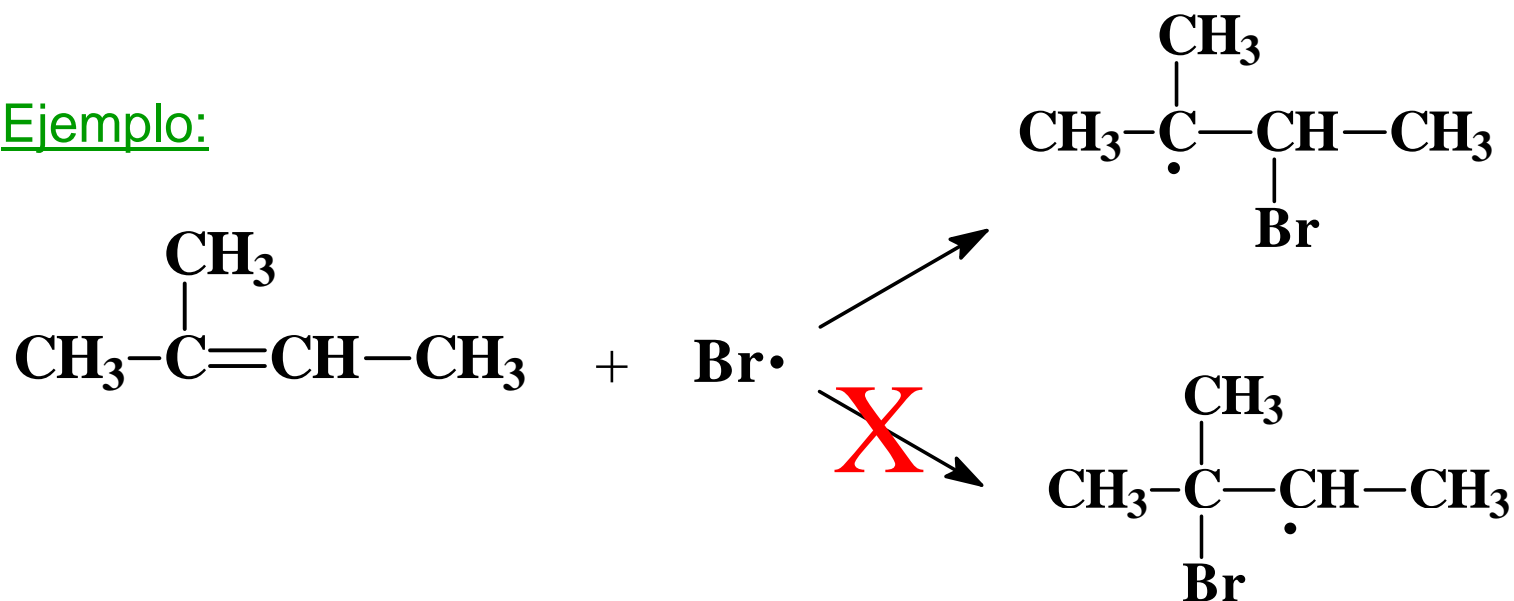
# 1. Adición de haluros de hidrógeno.



## Adición radicalaria de HBr

### Orientación de la adición

Ejemplo:

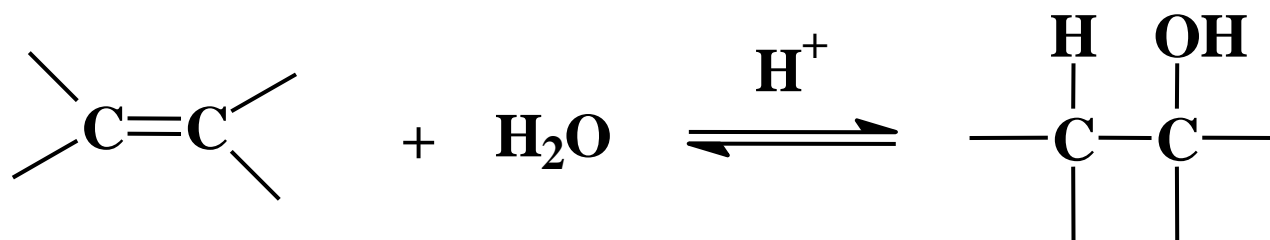
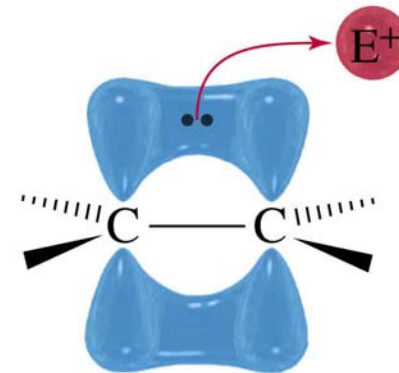


El radical terciario es más estable, por lo que el intermedio se forma más rápido.



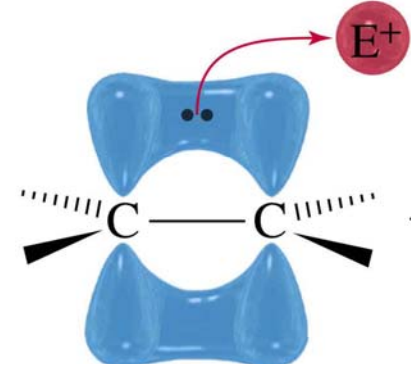
## 2. Adición de agua. Hidratación de Alquenos.

---

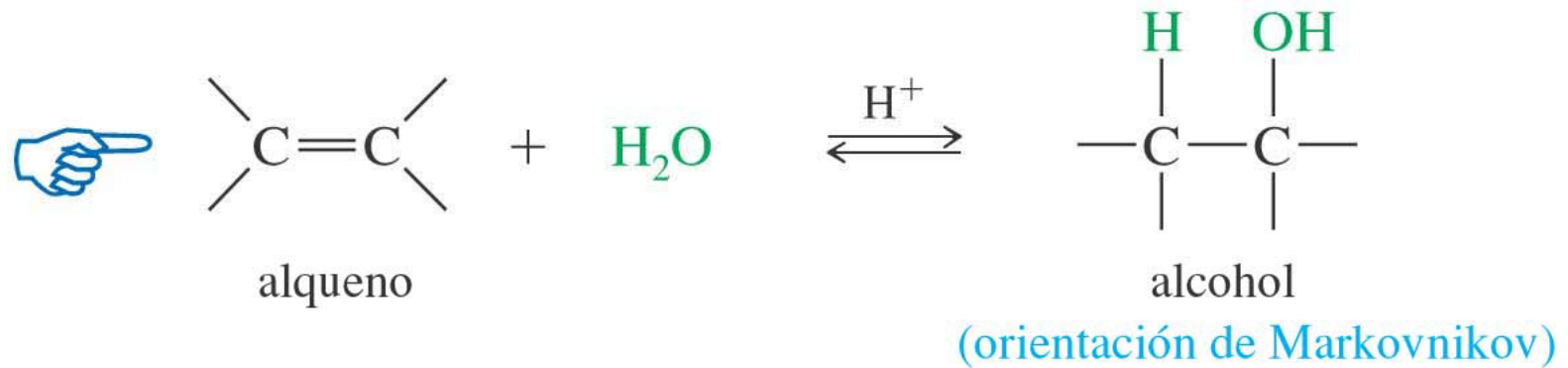


- Deshidratación del alcohol **reversible**.
- Se usan soluciones muy diluídas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$

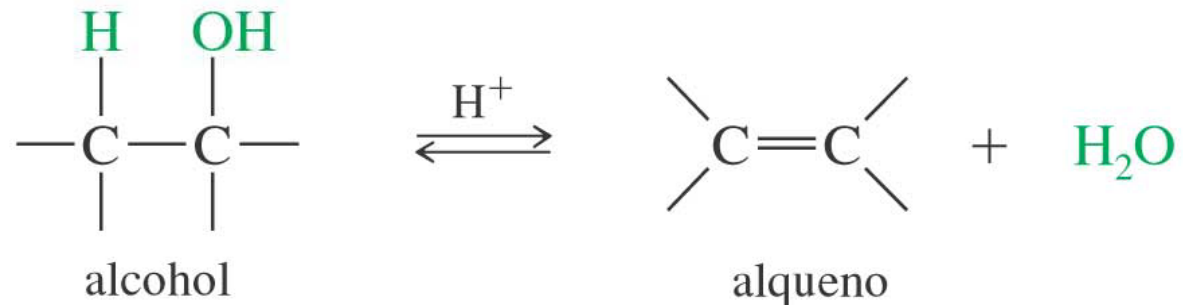
## 2. Adición de agua. Hidratación de Alquenos.



*Hidratación de un alqueno*



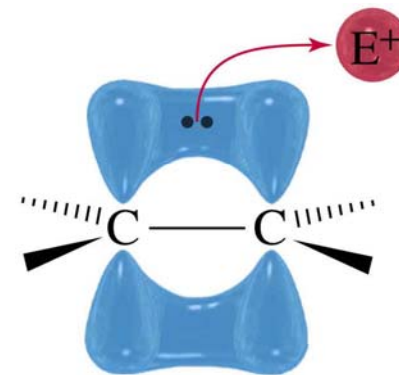
*Deshidratación de un alcohol*



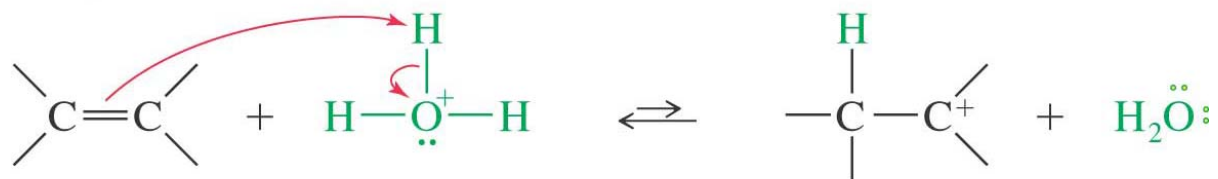


## 2. Adición de agua.

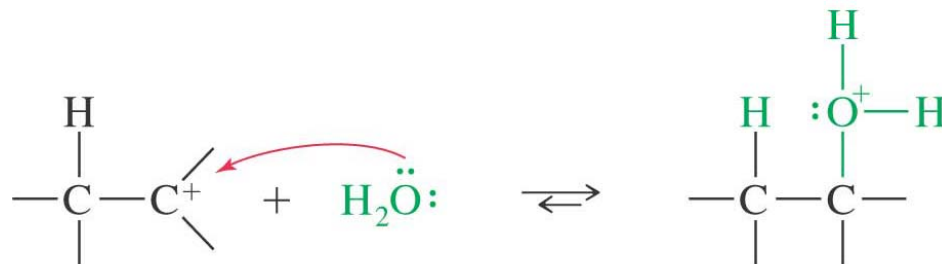
Mecanismo de hidratación.  
Catálisis ácido.



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



*Paso 2:* ataque nucleofílico del agua.



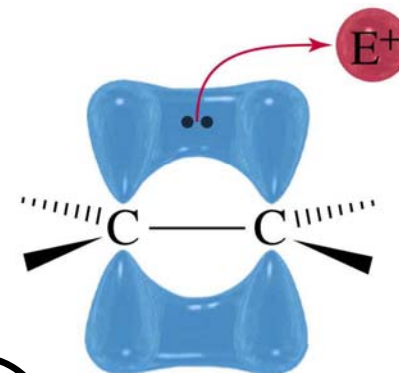
*Paso 3:* desprotonación para dar lugar al alcohol.



## 2. Adición de agua.

Mecanismo de hidratación.  
Catálisis ácida.

---



Alqueno acíclico **asimétrico**

Mecanismo regiocontrolado

Alqueno acíclico **simétrico**

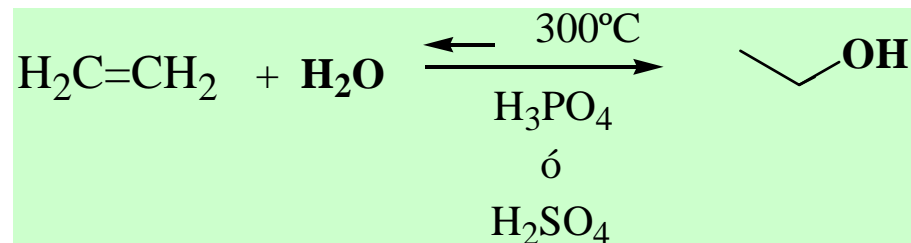
Mecanismo NO regiocontrolado

# Aplicación.

---

## Hidratación del etileno en medio ácido.

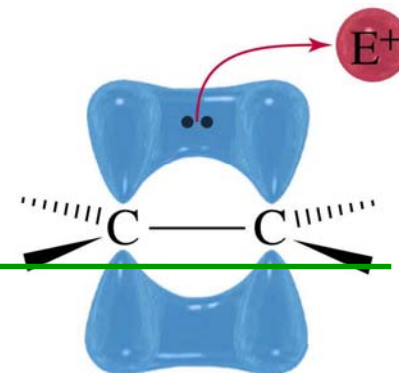
### Obtención Etanol



- Más puro y económico que el obtenido por la fermentación.
- Se obtiene como **azeótropo** con agua (95.6%).

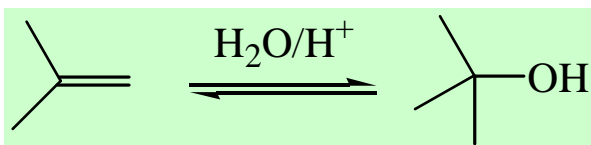


## Aplicación.



## Hidratación del isobuteno

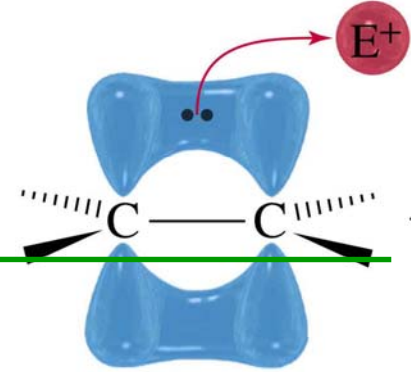
Obtención del *terc*-butanol



## Aplicación

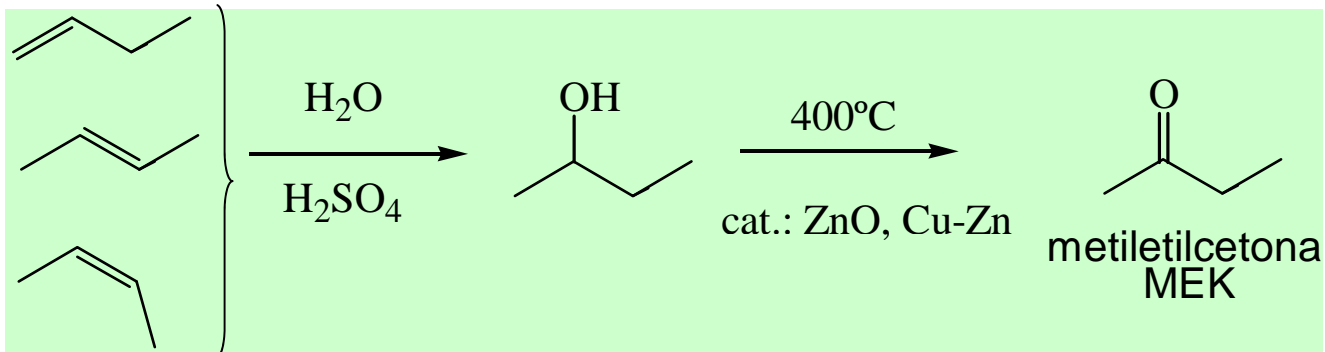
- Disolvente
- Aditivo anticongelante de combustibles
- Preparación del metil*terc*-butiléter

## Aplicación.



## Hidratación de butenos

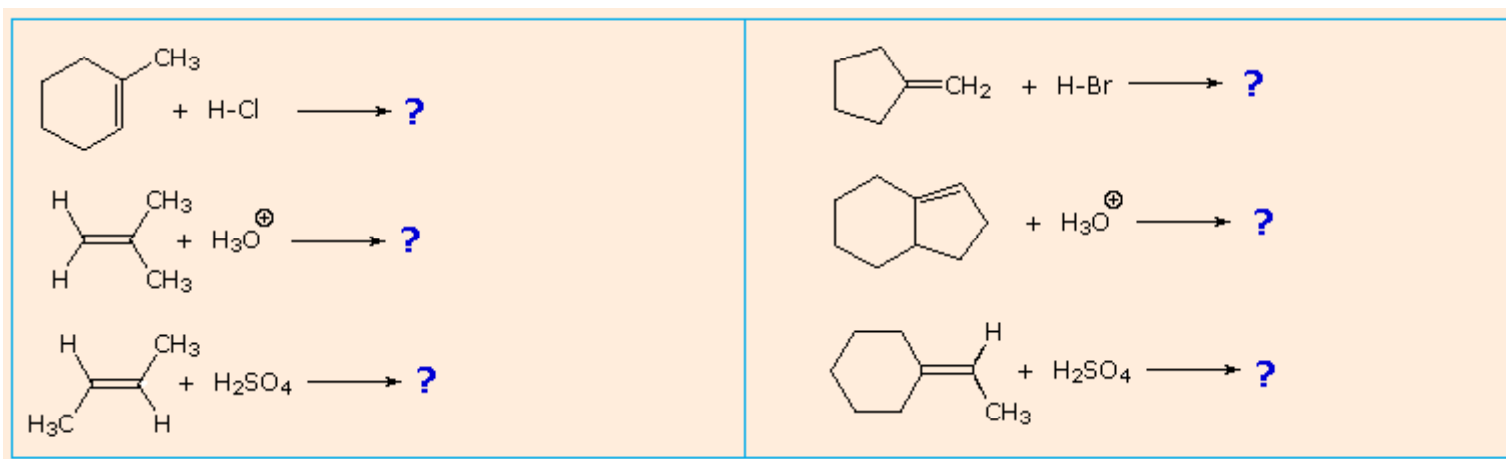
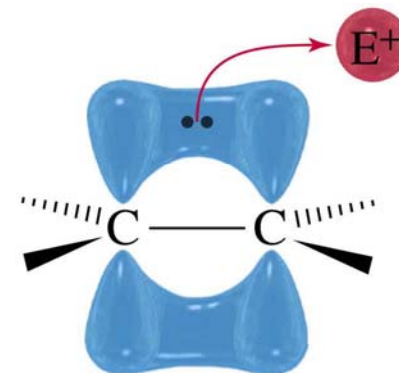
### Obtención de la metiletilcetona



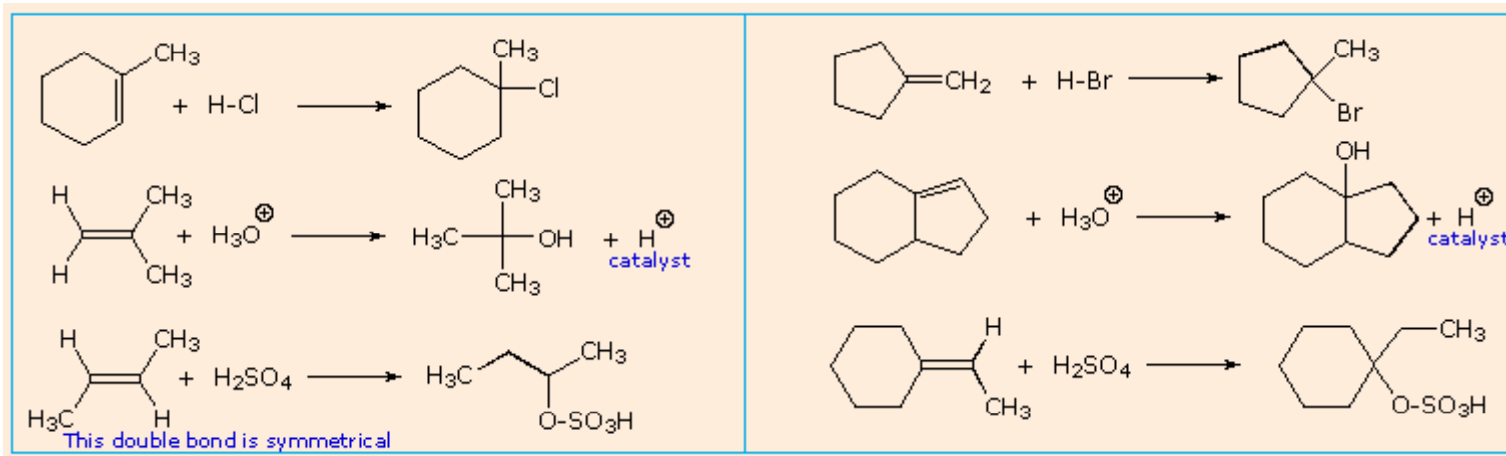
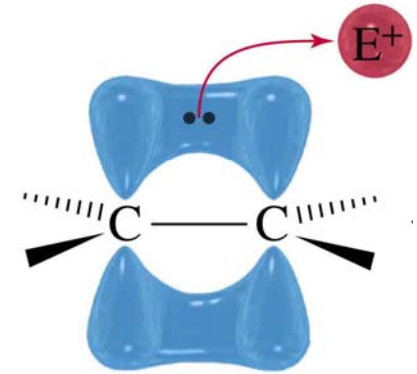
### Aplicación

Aplicación: disolvente en la industria de pinturas

# Productos de adición Markovnikov

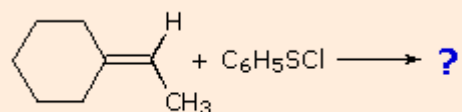
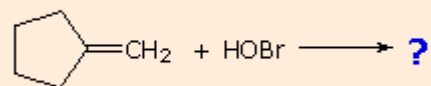
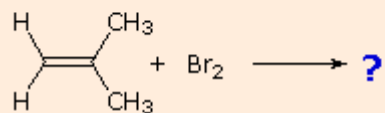
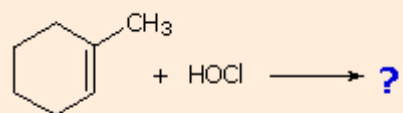
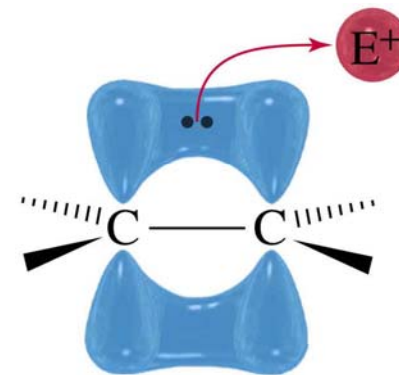


# Productos de adición Markovnikov



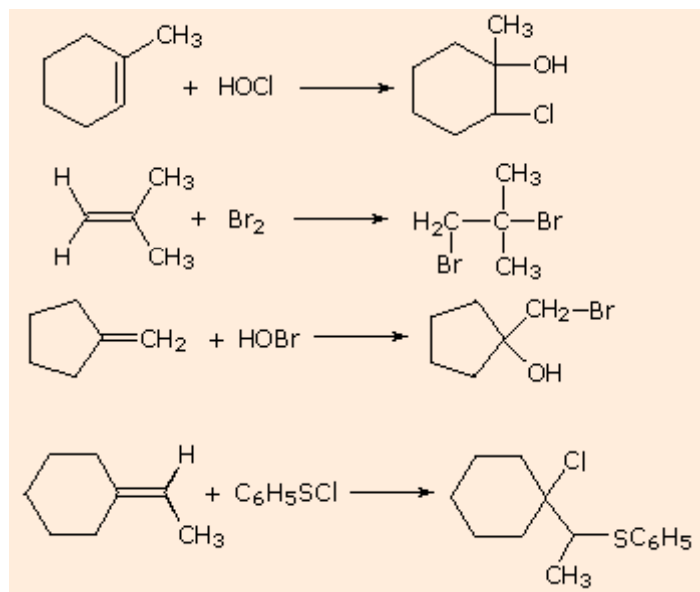
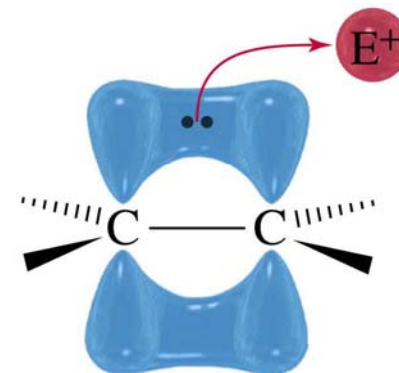
# Productos de adición Markovnikov

---



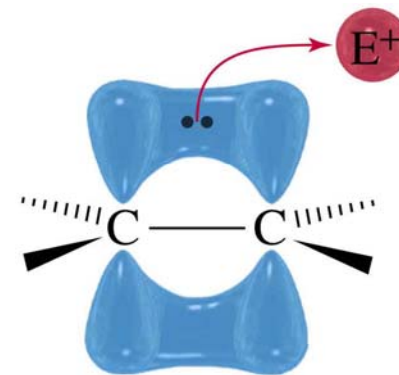
# Productos de adición Markovnikov

---





## Adición estereocontrolada *anti*



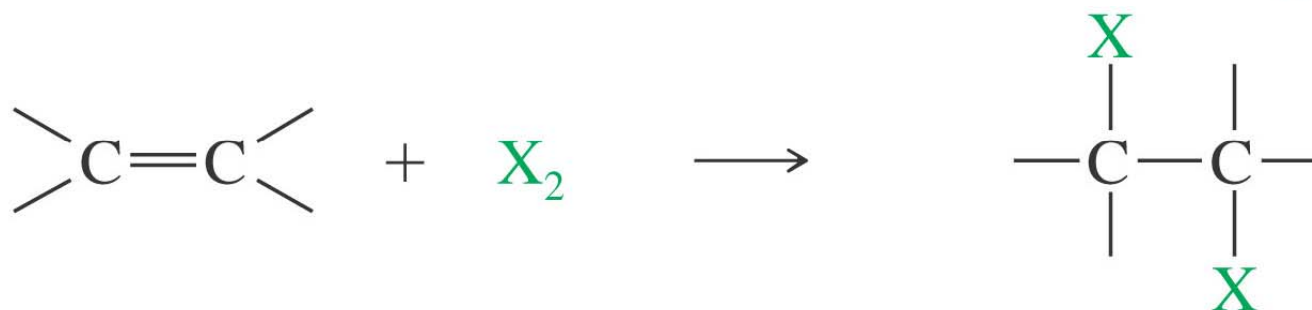
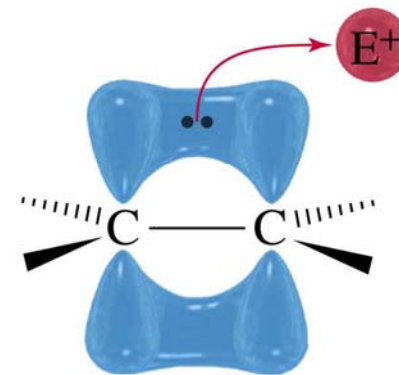
1. Halogenación
2. Halogenación/H<sub>2</sub>O
3. Hidroxilación (oximercuriación)
4. Dihidroxilación (epoxidación + apertura)

## Adición estereocontrolada *sin*

1. Hidroboración. Hidratación *sin*
2. Epoxidación *sin*
3. Hidroxilación *cis*

# 1. Adición de Halógenos

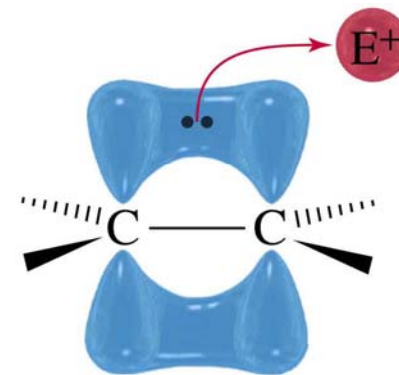
---



Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, y a veces I<sub>2</sub> se añade al doble enlace para formar un dihaluro vecinal.

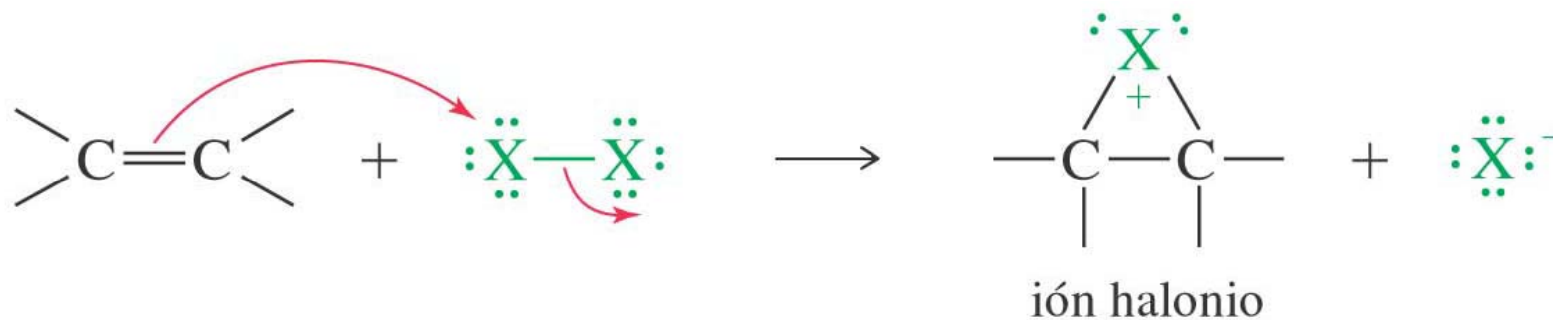
**Adición Anti**, la reacción es estereoespecífica.

# 1. Adición de halógenos.

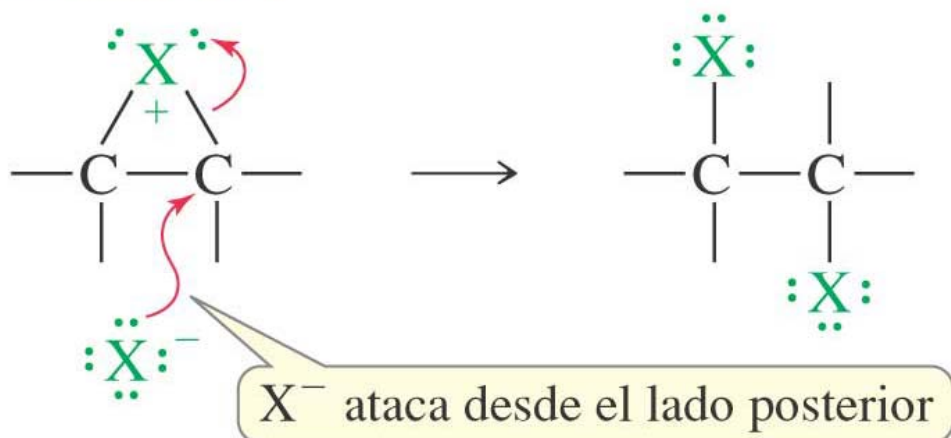


## Mecanismo

*Paso 1:* formación de un ión halonio.

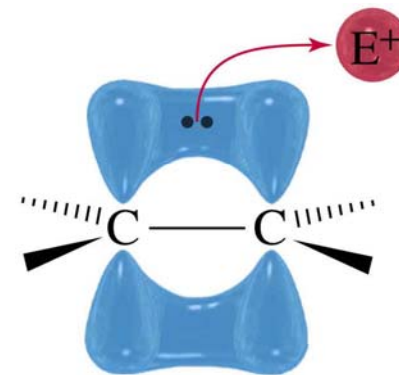


*Paso 2:* apertura del ión halonio.



# 1. Adición de halógenos.

---



## Sustratos disimétricos:

Diastereoisómeros E y Z conducen cada uno a un producto de reacción en forma de racémico.

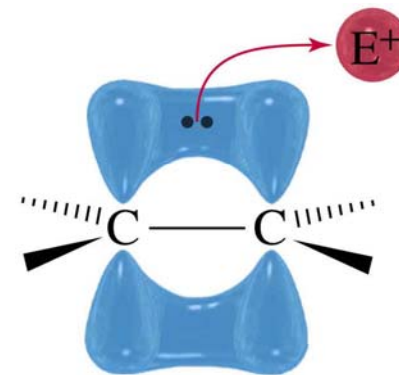
## Sustratos simétricos:

Diastereoisómero E conduce a un producto de reacción que es la forma meso.

Diastereoisómero Z conduce a un producto de reacción que es el racémico.

# 1. Adición de halógenos.

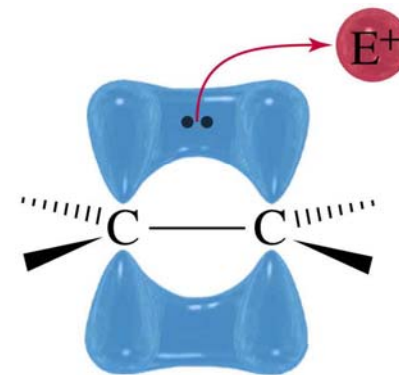
---



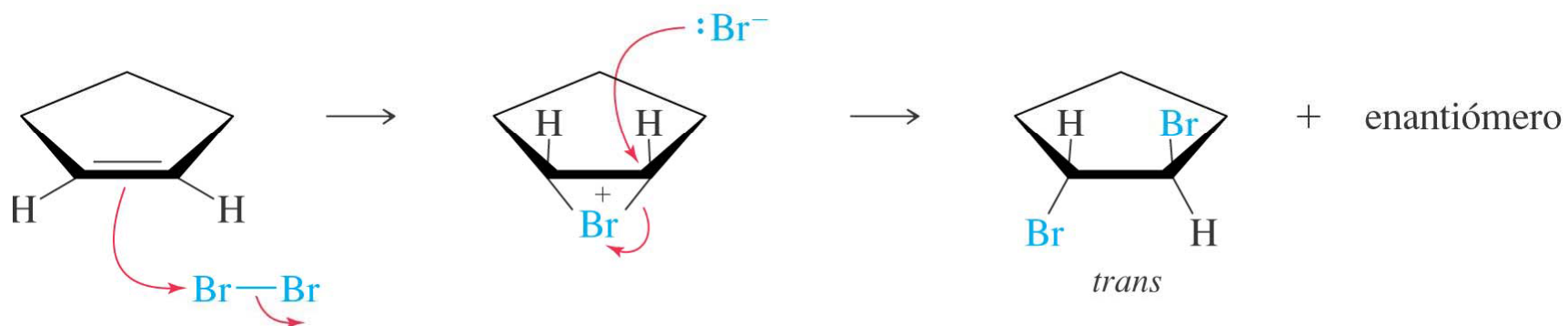
Reactividad del sustrato

1. Naturaleza del halógeno
2. Sustituyentes del doble enlace olefínico
  - Velocidad en aumento si sustituyentes R están en lugar de los sustituyentes H.
  - Velocidad en disminución si sustituyentes X están el lugar de los sustituyentes H.

# Ejemplos de estereoespecificidad

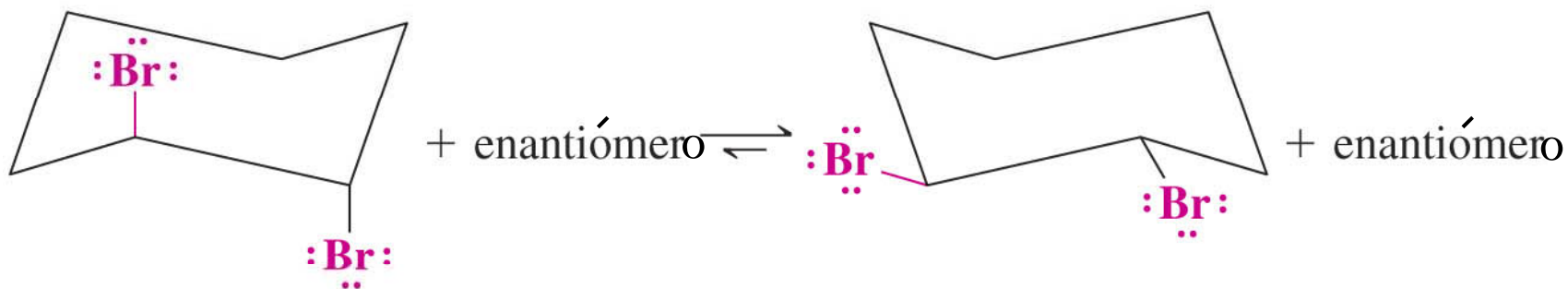
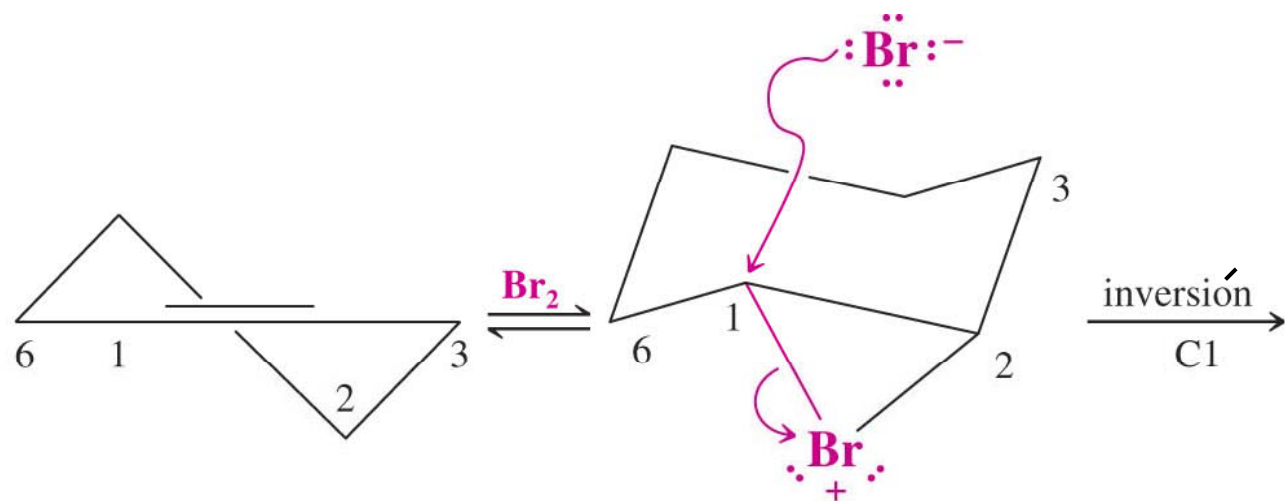
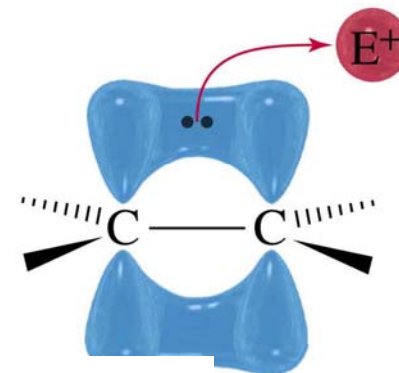


## Estereoquímica

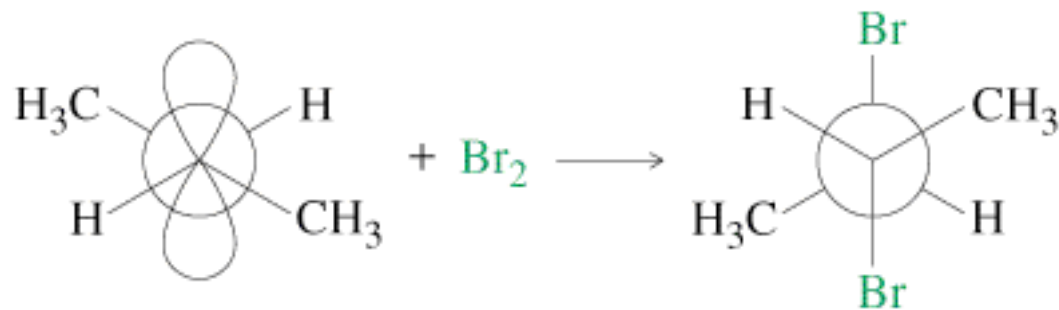
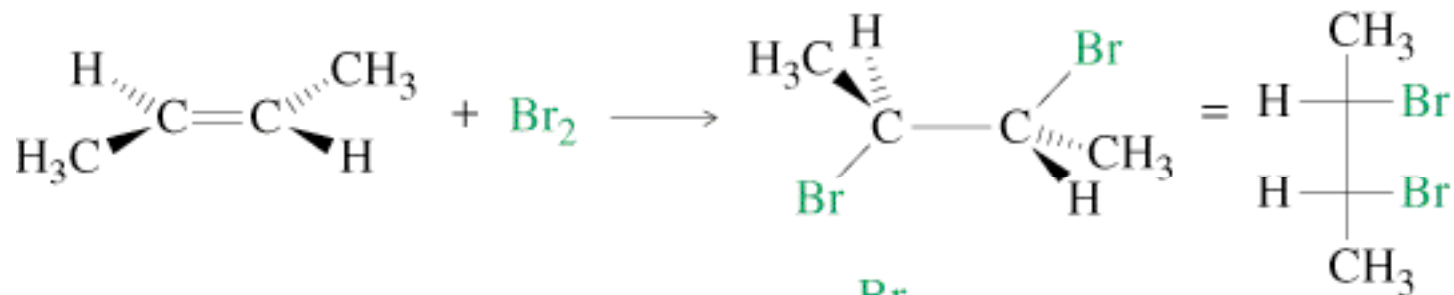
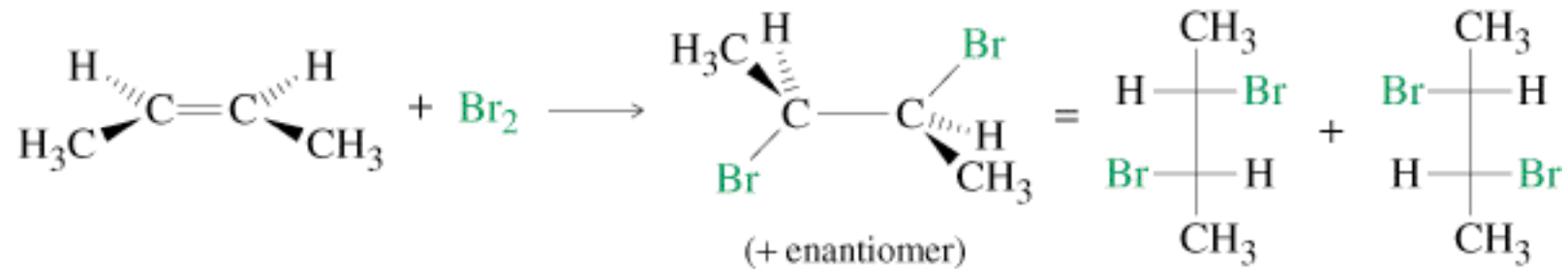
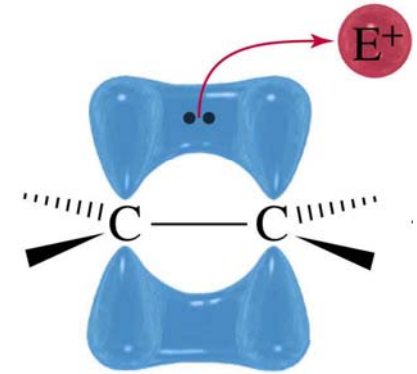


Anti, estereoespecífica

# Ejemplos de estereoespecificidad



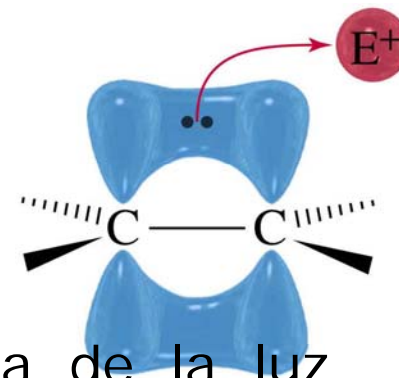
# Ejemplos de estereoespecificidad



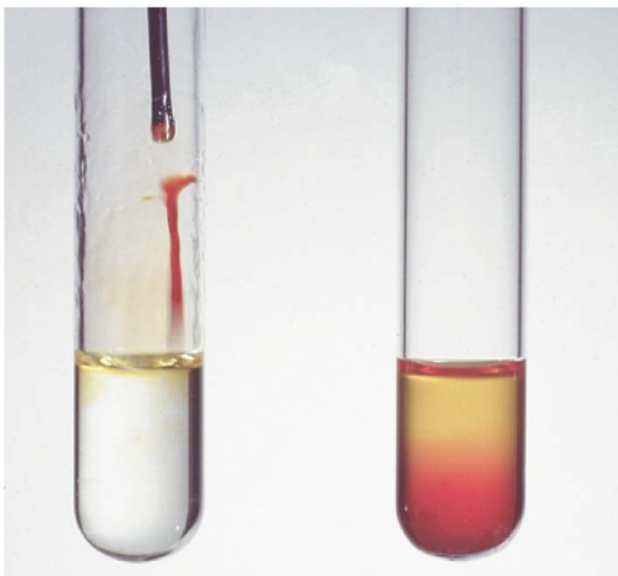


## Test para determinar la insaturación

---



Se añade  $Br_2$  en  $CCl_4$  al alqueno en presencia de la luz (oscuro, color pardo rojizo).

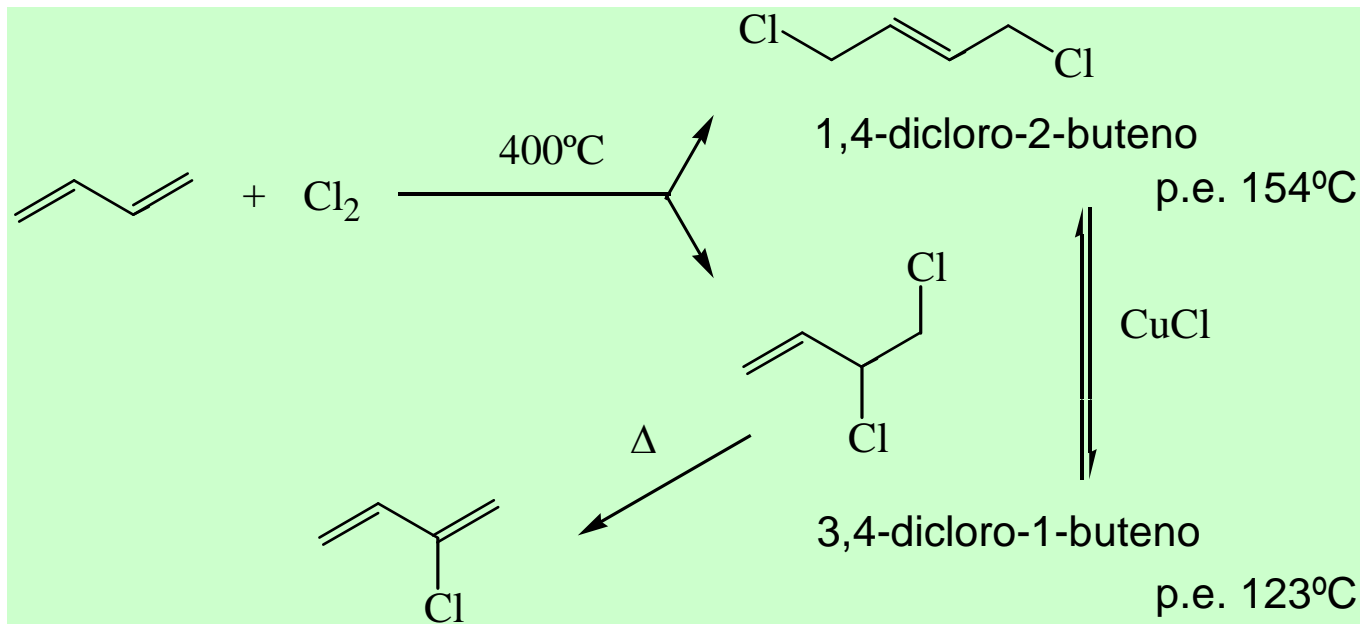


La "decoloración del bromuro" es el test químico para determinar la presencia del doble enlace.

# Aplicación.

## Cloración del 1,3-butadieno y eliminación de HCl

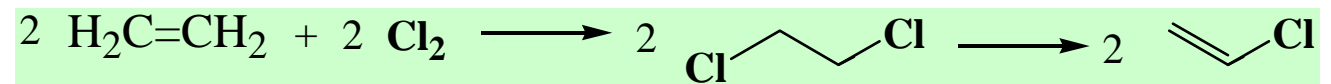
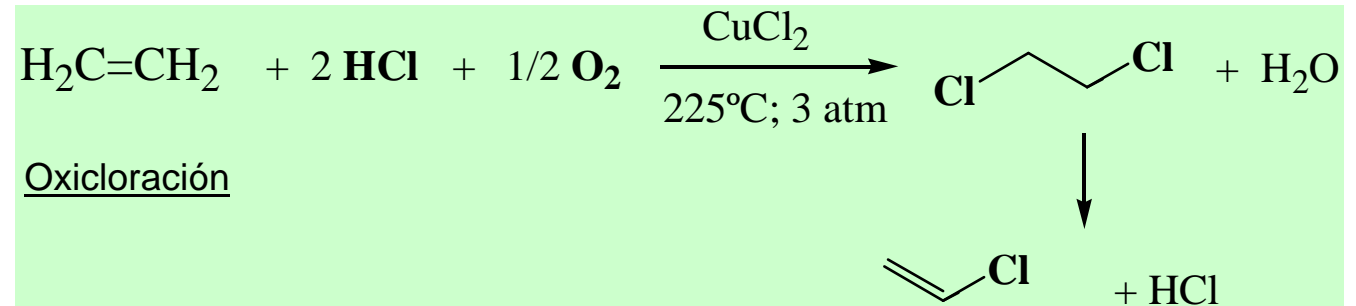
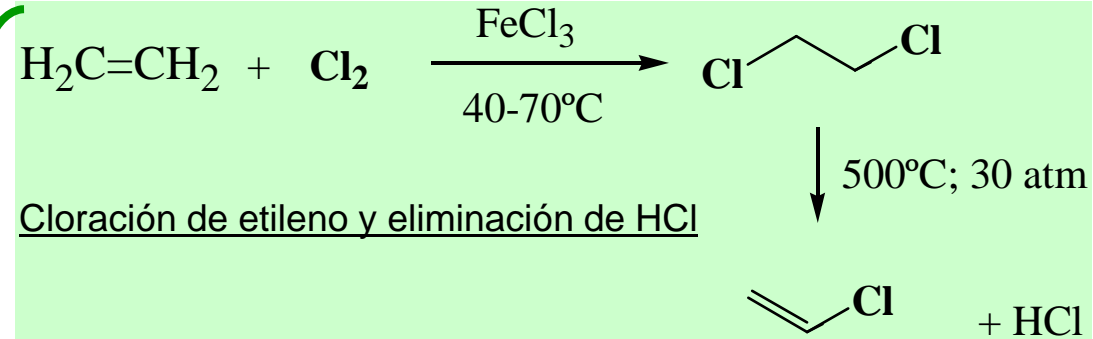
### Obtención de cloropreno



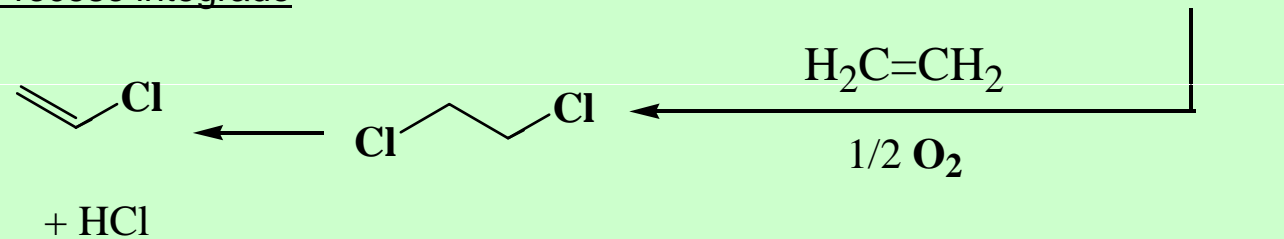
Aplicación

NEOPRENO

# Aplicación. Obtención de cloruro de vinilo



Proceso integrado

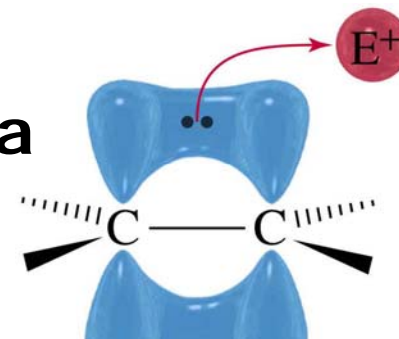


Aplicación

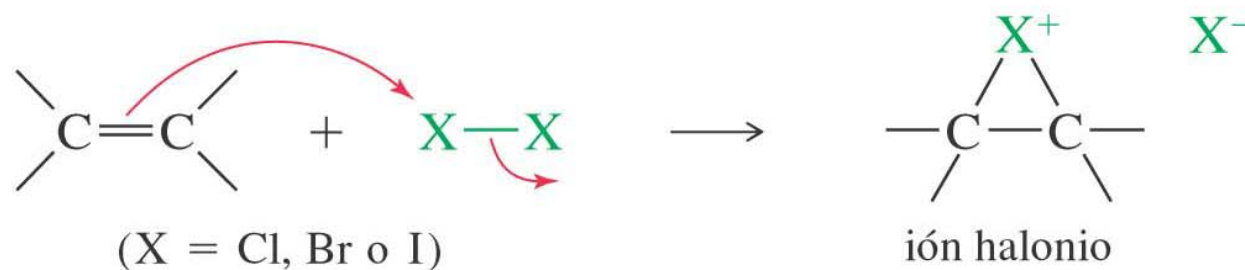
PVC

Con el PE es el plástico de mayor consumo

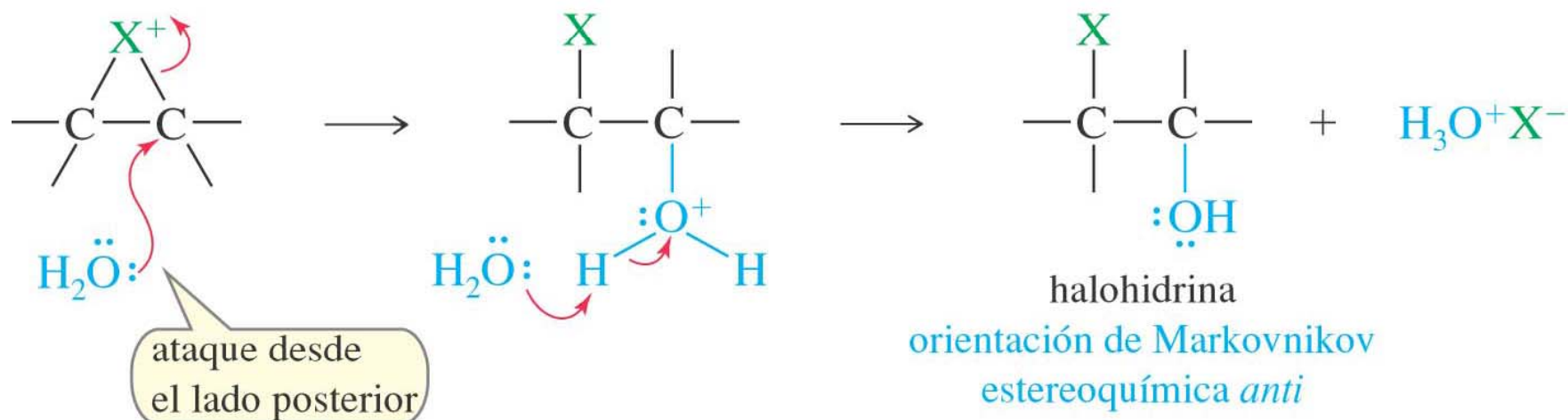
## 2. Formación de la halohidrina



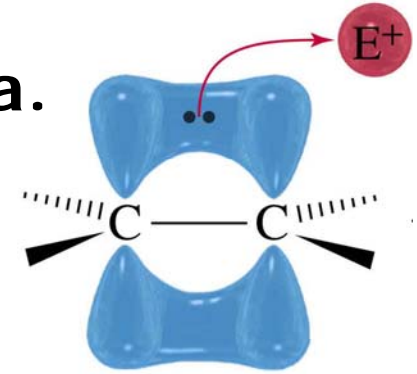
*Paso 1:* formación de un ión halonio



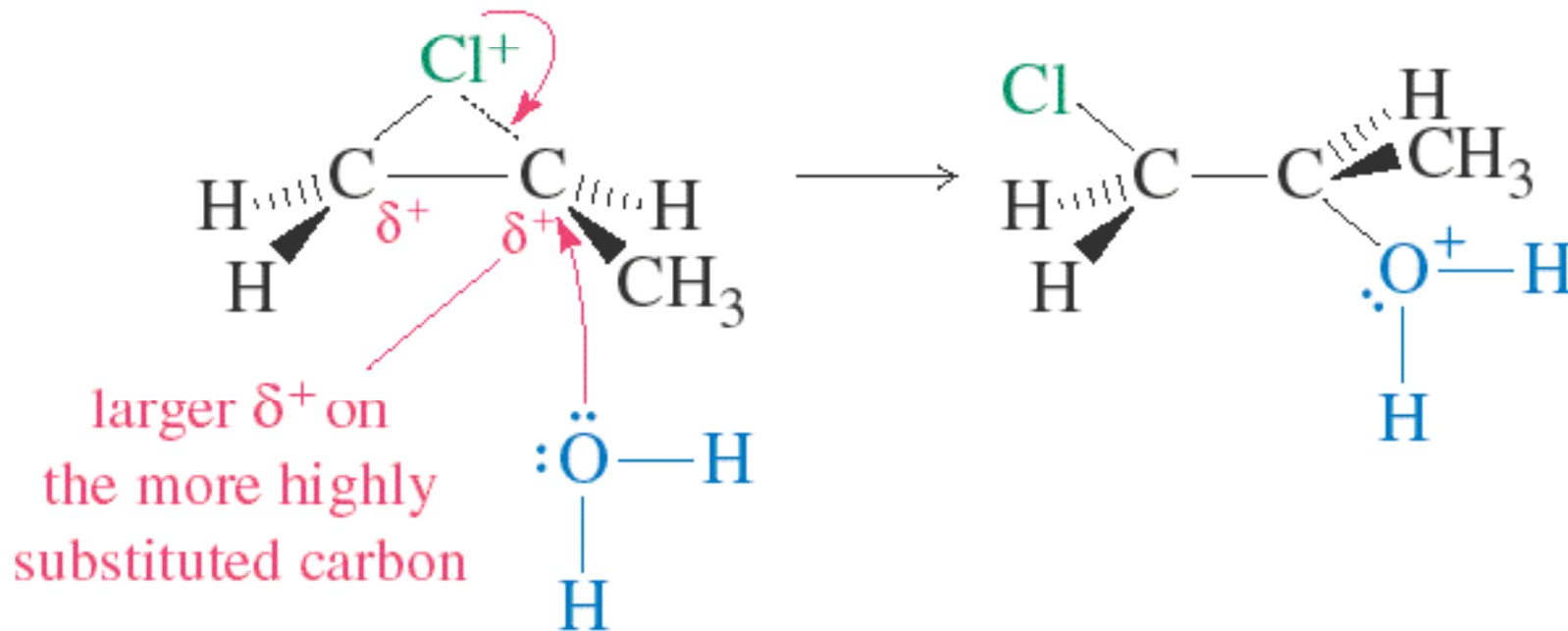
*Paso 2:* el agua abre el ión halonio; la desprotonación da lugar a la halohidrina.



## 2. Formación de la halohidrina. Regioespecificidad

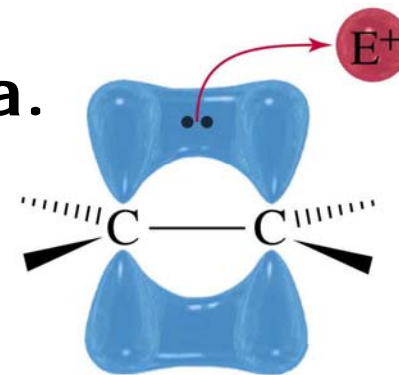


Alquenos asimétricos:

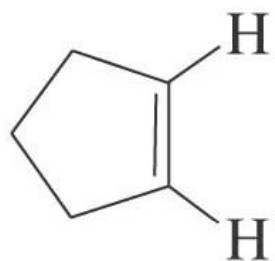


El carbono más sustituido tiene la mayor carga positiva, de modo que el nucleófilo ataca allí.

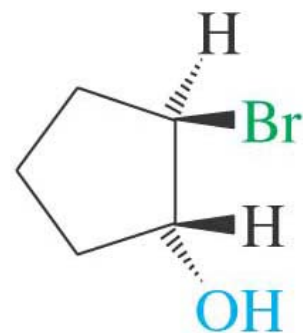
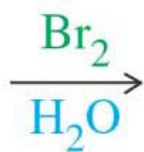
## 2. Formación de la halohidrina. Regioespecificidad



Alquenos cíclicos:



ciclopenteno

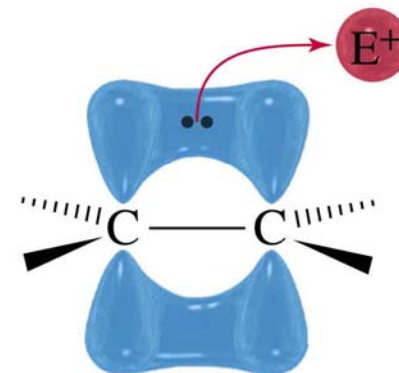


+

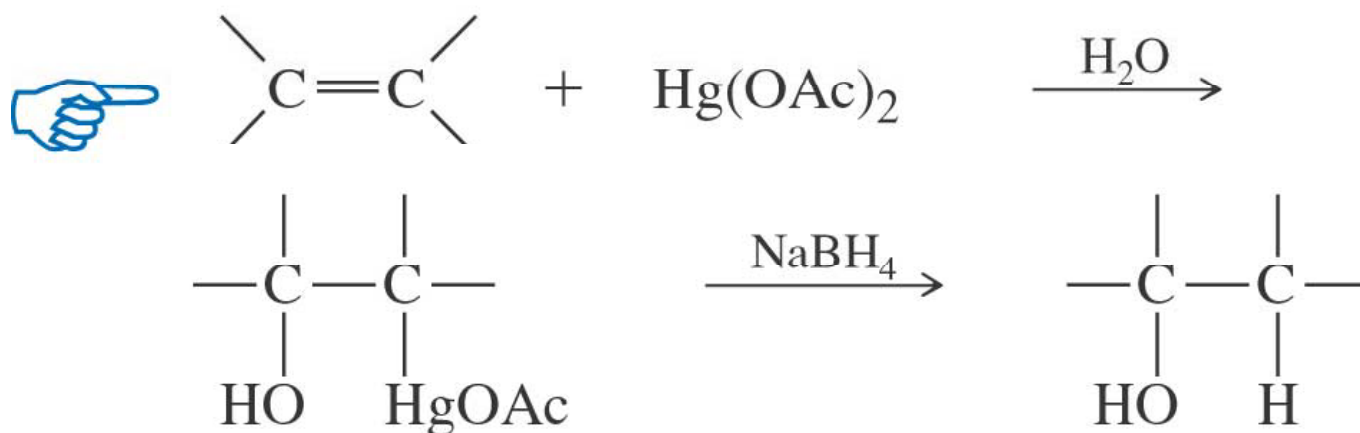
enantiómero

*trans*-2-bromociclopentanol  
(bromohidrina del ciclopenteno)

### 3. Hidroxilación.



#### *Oximercuriación-desmercuriación*

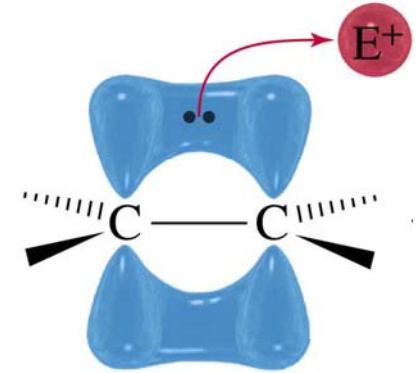


(orientación de Markovnikov)

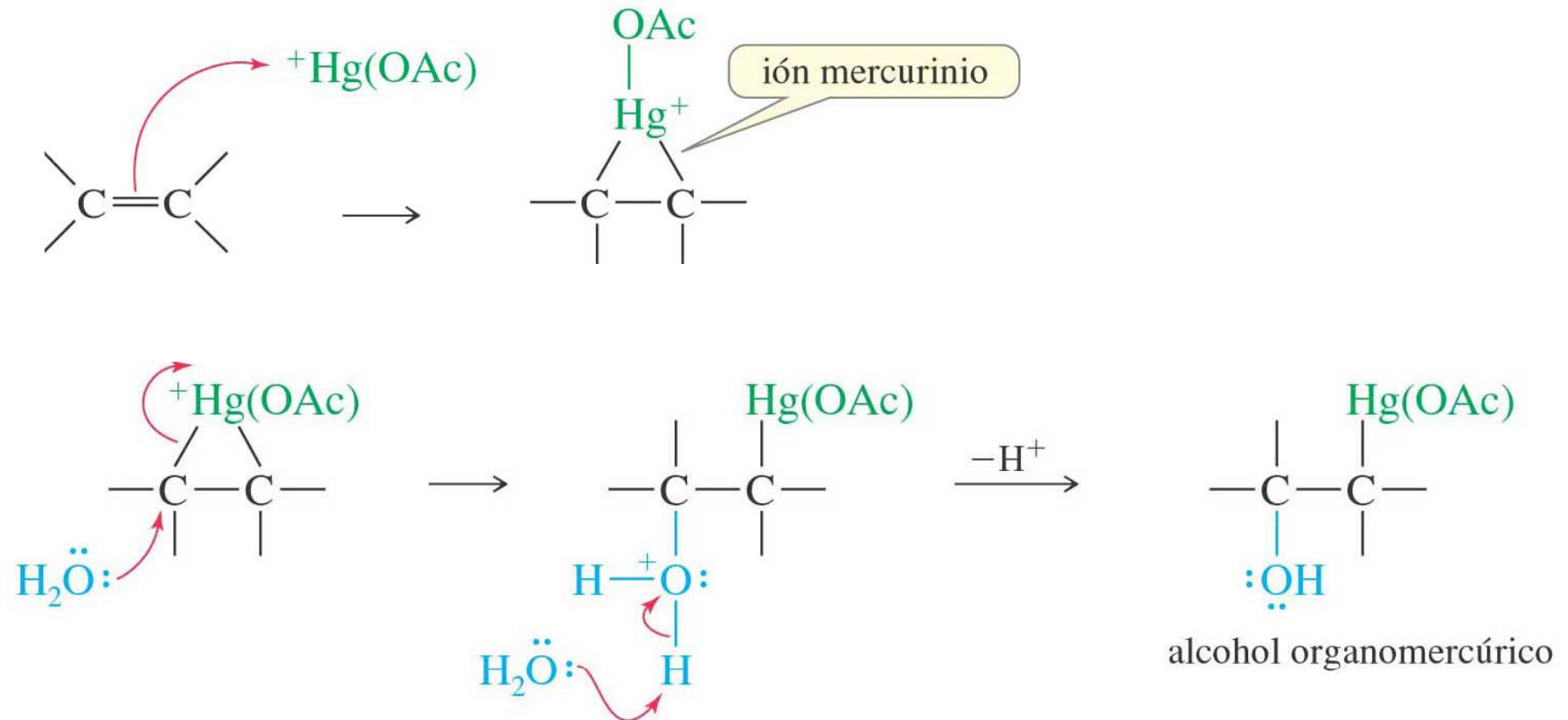
El reactivo es el **acetato de mercurio (II)** que se disocia suavemente para formar el  $^+\text{Hg}(\text{OAc})$ .

$^+\text{Hg}(\text{OAc})$  es el electrófilo que ataca al enlace pi.

### 3. Oximercuriación

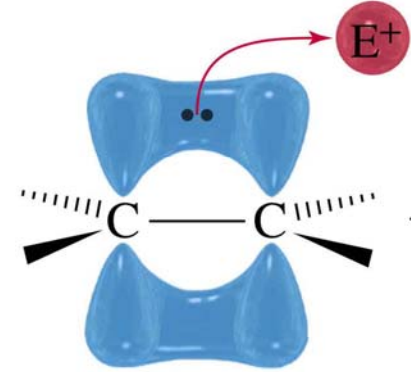


Mecanismo:

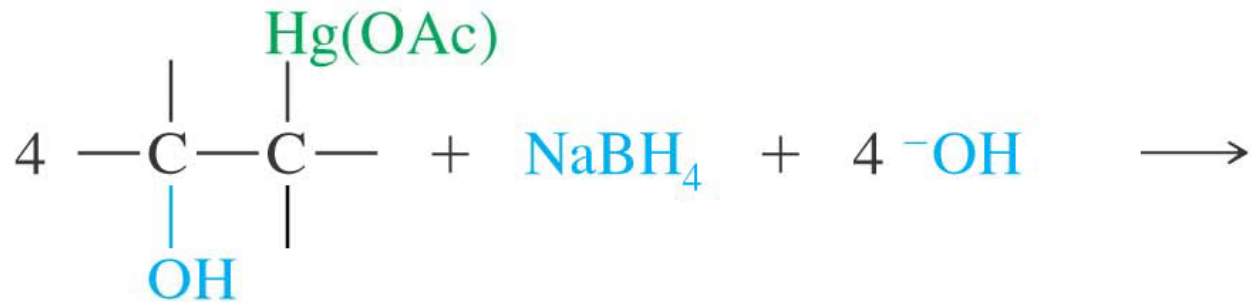




### 3. Desmercuriación



#### Desmercurización



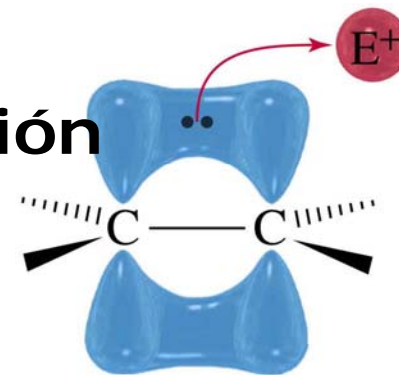
alcohol organomercurio



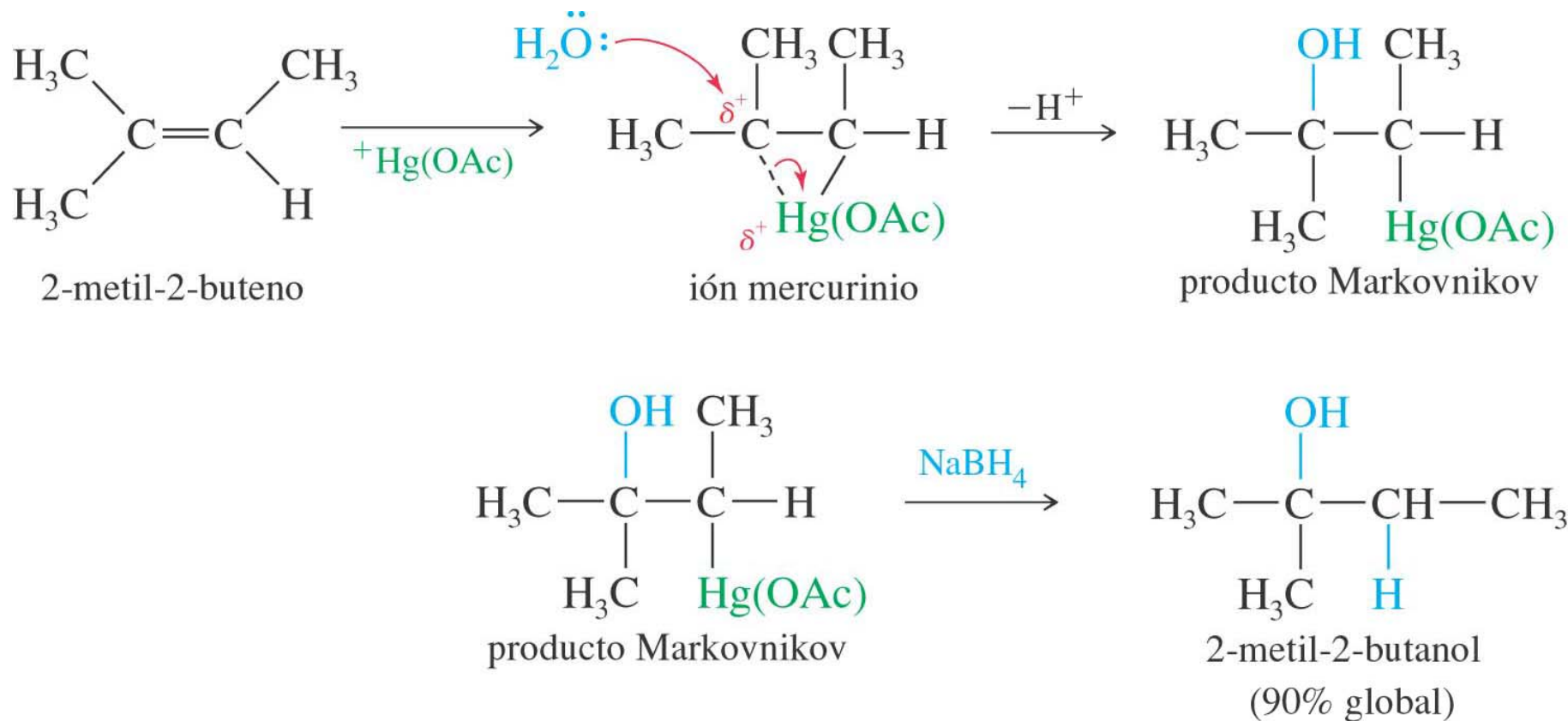
alcohol

El borhidruro de sodio, un agente reductor, reemplaza el mercurio por hidrógeno.

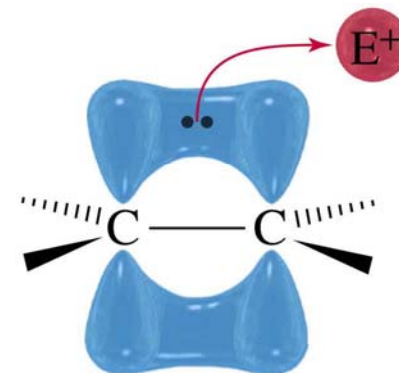
### 3. Oximercuriación-desmercuriación



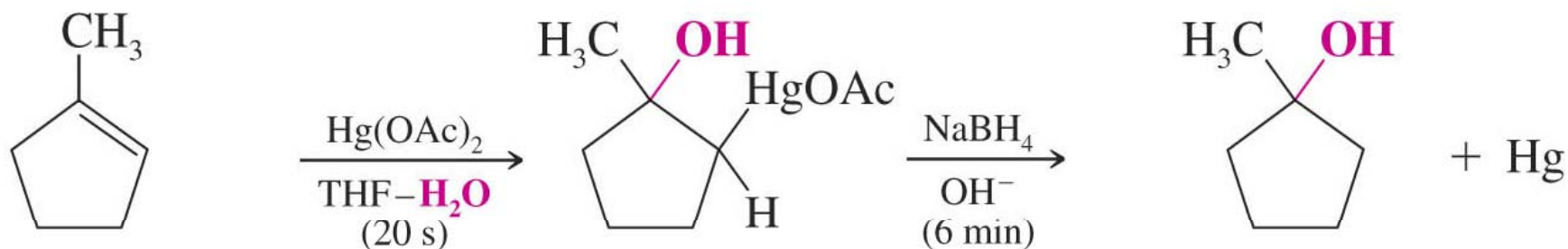
Ejemplo:



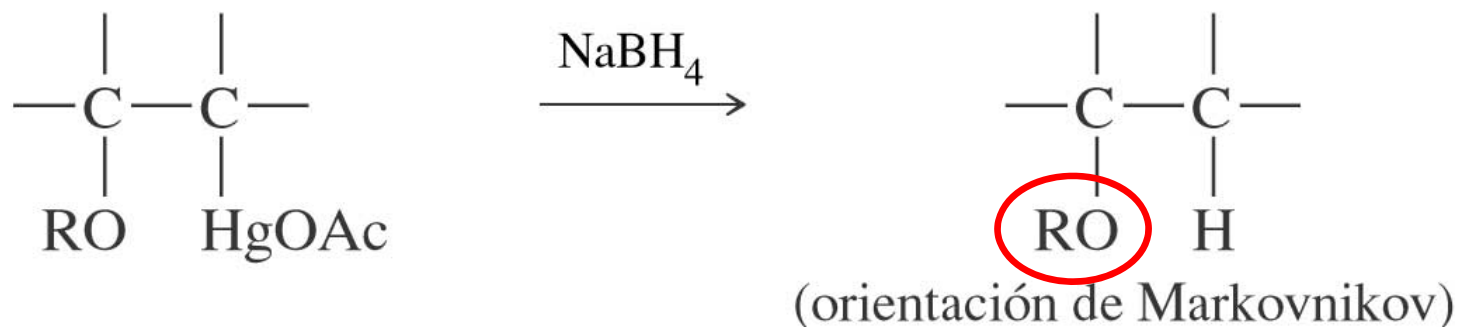
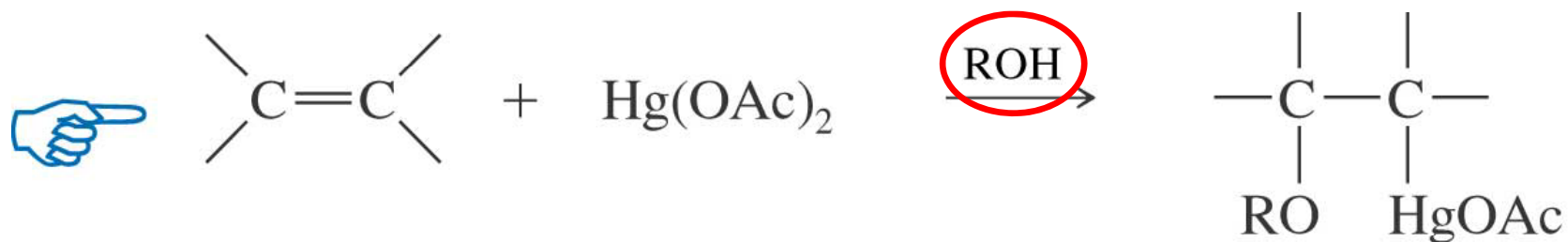
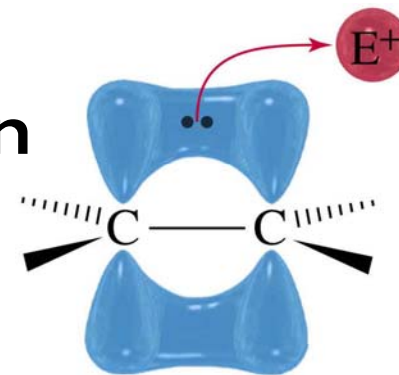
### 3. Oximercuriación-desmercuriación



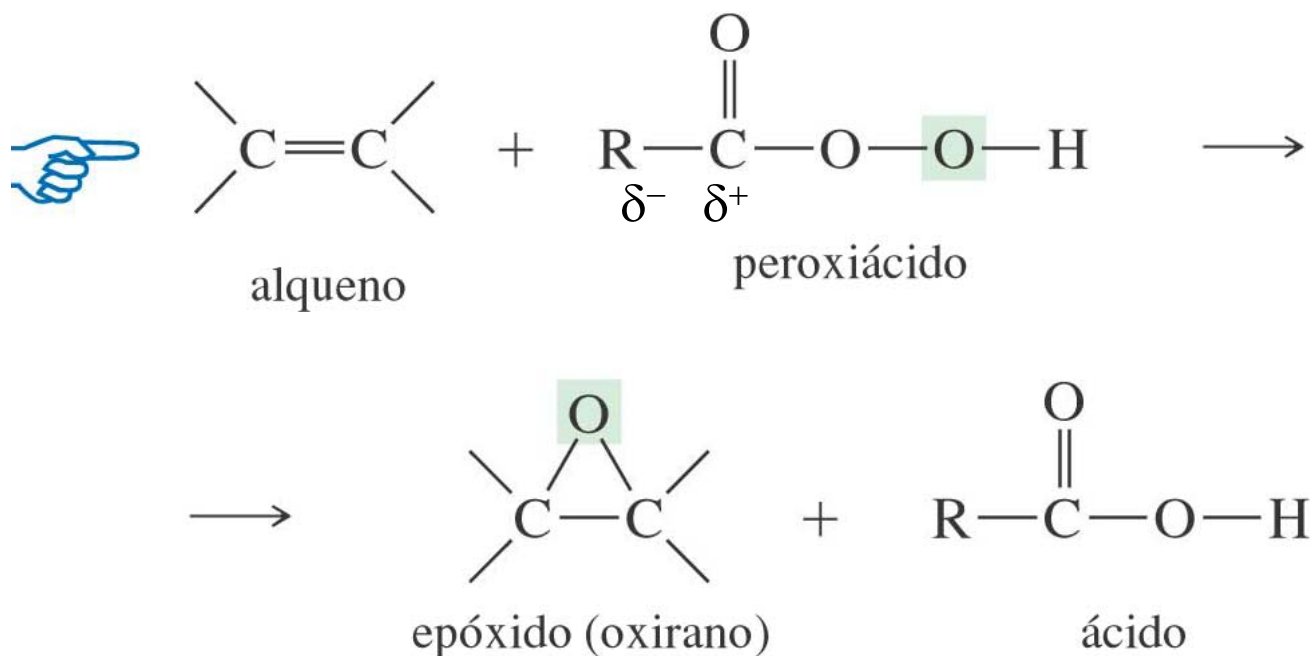
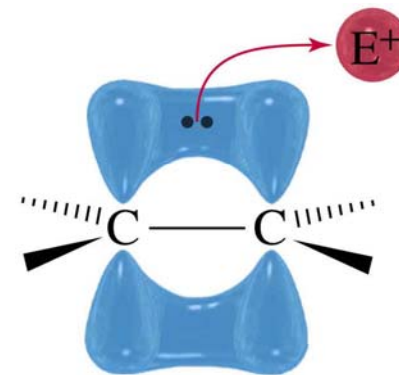
Ejemplo:



### 3. Alcoxi-mercuration-desmercuration



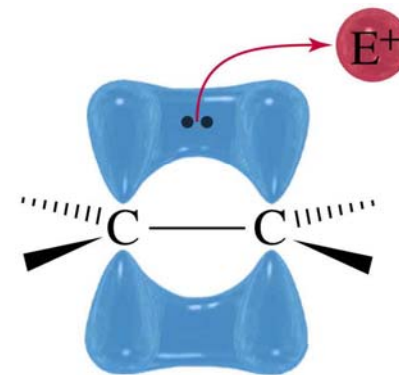
## 4. Reacciones de oxidación. Epoxidación



El alqueno reacciona con un **peroxiácido** para formar un **epóxido**.

**Peroxiácido:** ácido peroxibenzoico, peracético o ácido meta cloroperbenzoico.

## 4. Reacciones de oxidación. Epoxidación.

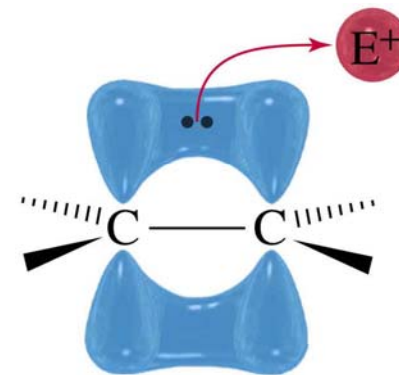


Mecanismo:

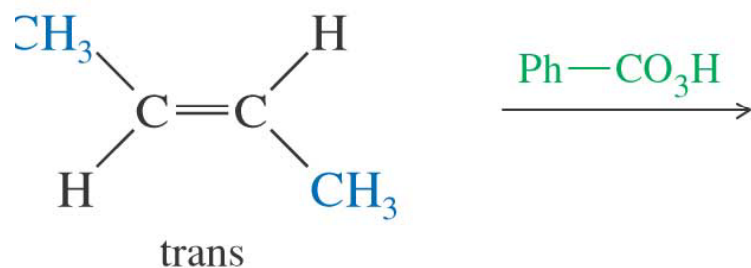
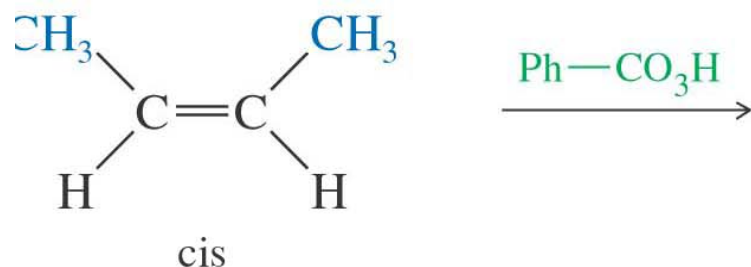


Reacción **concertada**, de un sólo paso.  
Varios enlaces se rompen y se forman simultáneamente.

## 4. Reacciones de oxidación. Epoxidación.



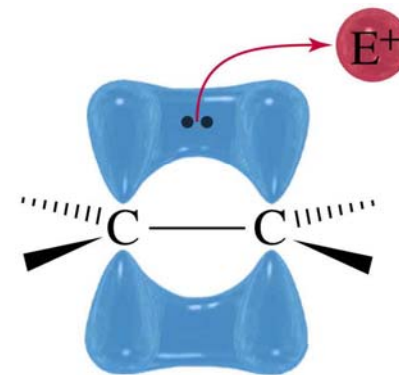
Estereoquímica:



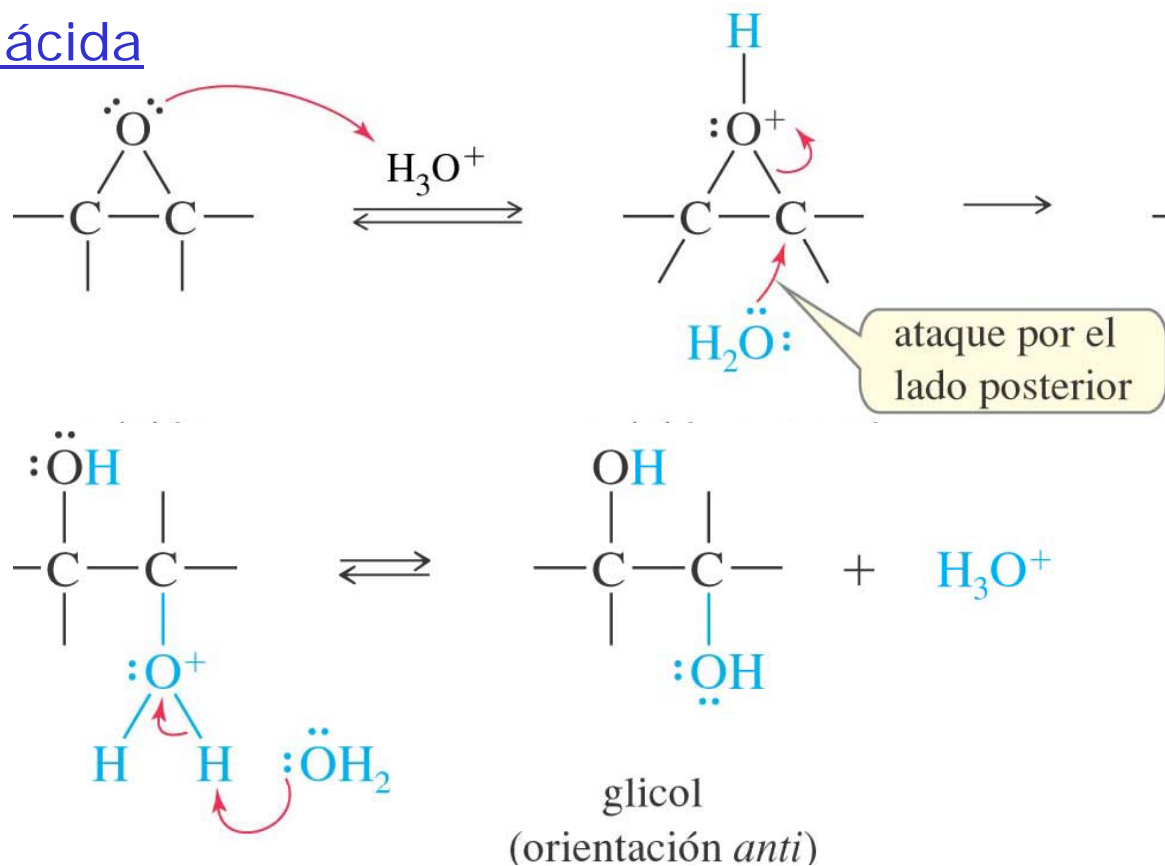
+ enantiomer

No se produce la rotación del doble enlace, así que se mantiene la estereoquímica *cis* o *trans*.

## 4. Reacciones de oxidación. Apertura de epóxidos.



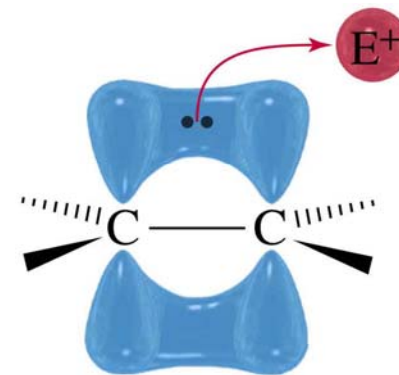
### Catálisis ácida



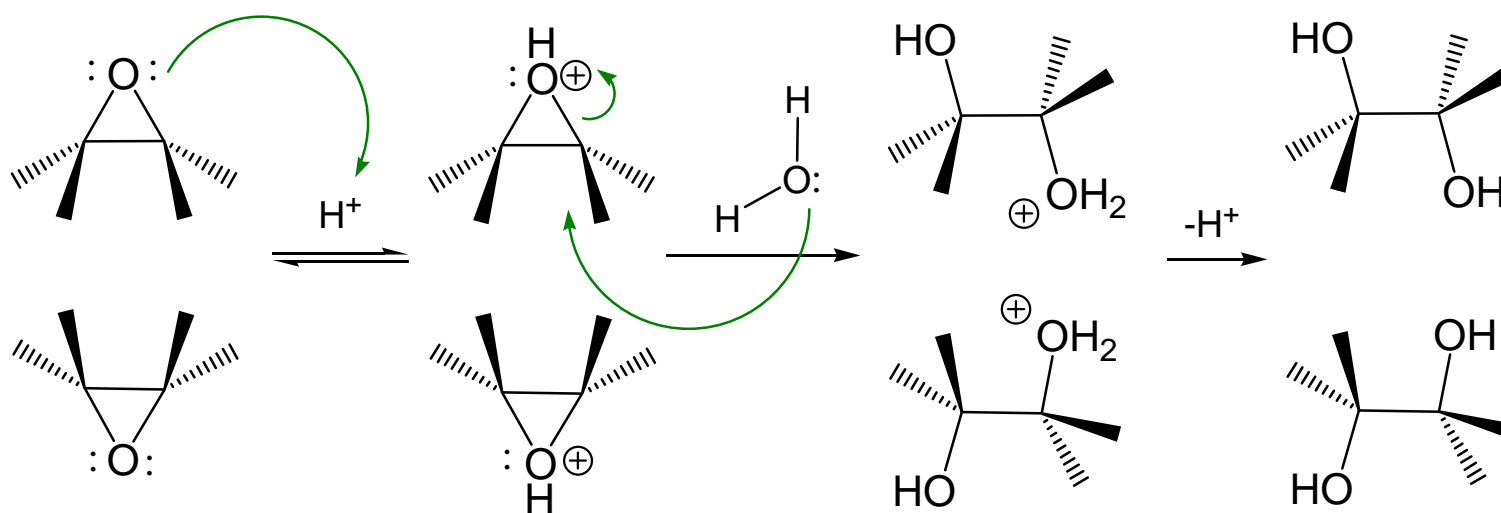
Solución acuosa de ácido peroxiacético o peroxifórmico.  
La reacción es **estereoespecífica**. Ocurre en un solo paso.  
Se forma **el diol trans**.



## 4. Reacciones de oxidación. Apertura de epóxidos.

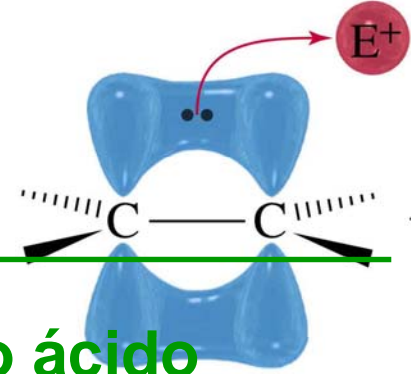


En medio ácido



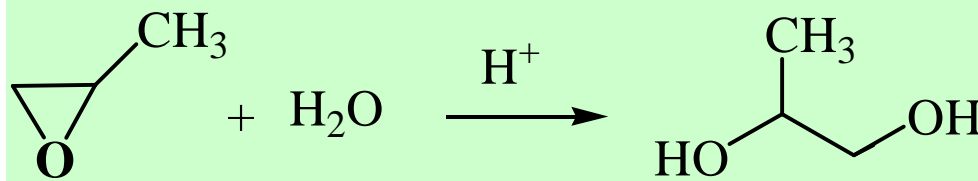
Estereocontrolado  
Reacción en anti  
Estereoespecífica

## Aplicación.



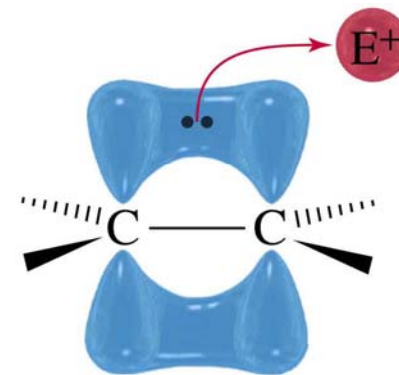
## Apertura del óxido de propileno en medio ácido

Preparación de 1,2-propilenglicol

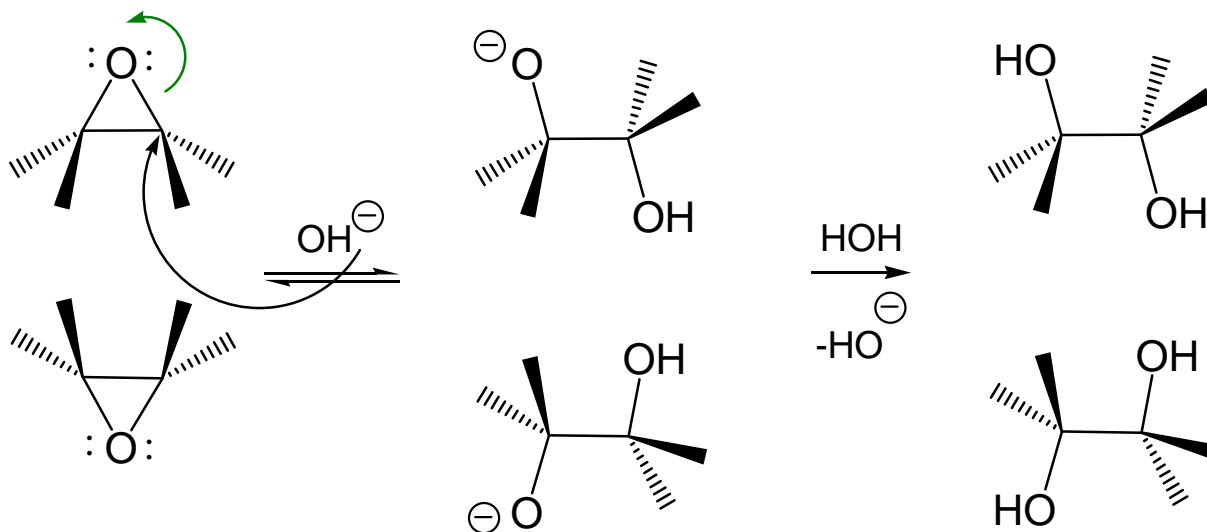


Anticongelante  
Líquido de frenos  
Fabricación de resinas  
Poliésteres  
Poliuretanos  
Cosmética  
Detergentes

## 4. Reacciones de oxidación. Apertura de epóxidos.

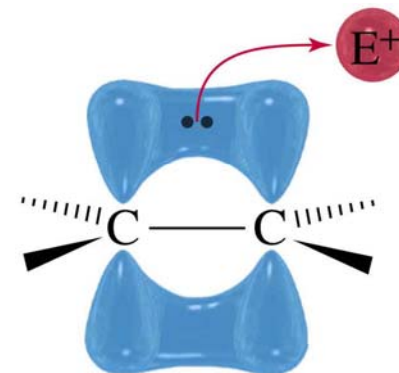


En medio básico

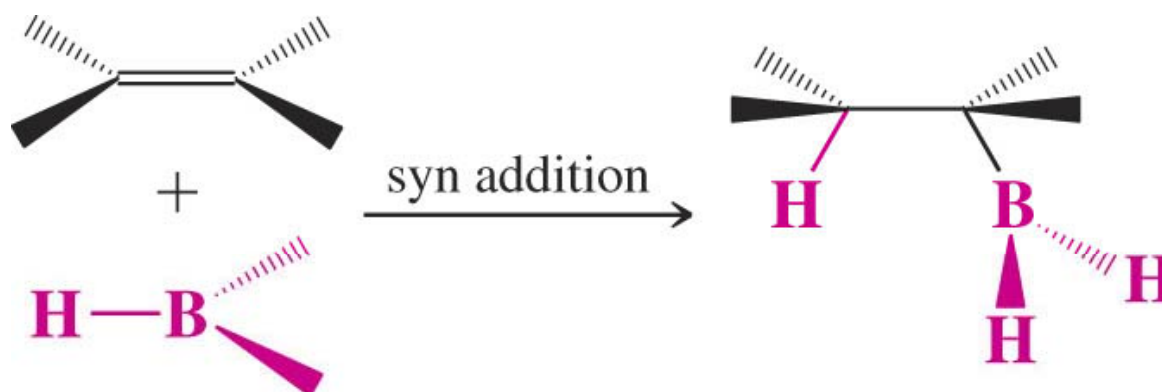


Estereocontrolado  
Reacción en anti  
Estereoespecífica

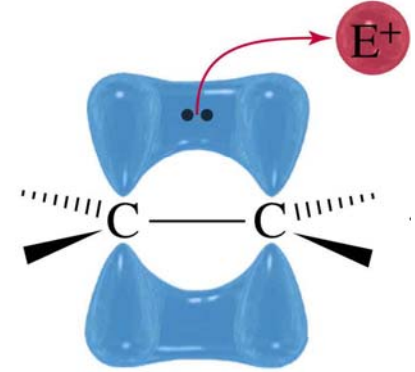
## Adición estereocontrolada *sin*



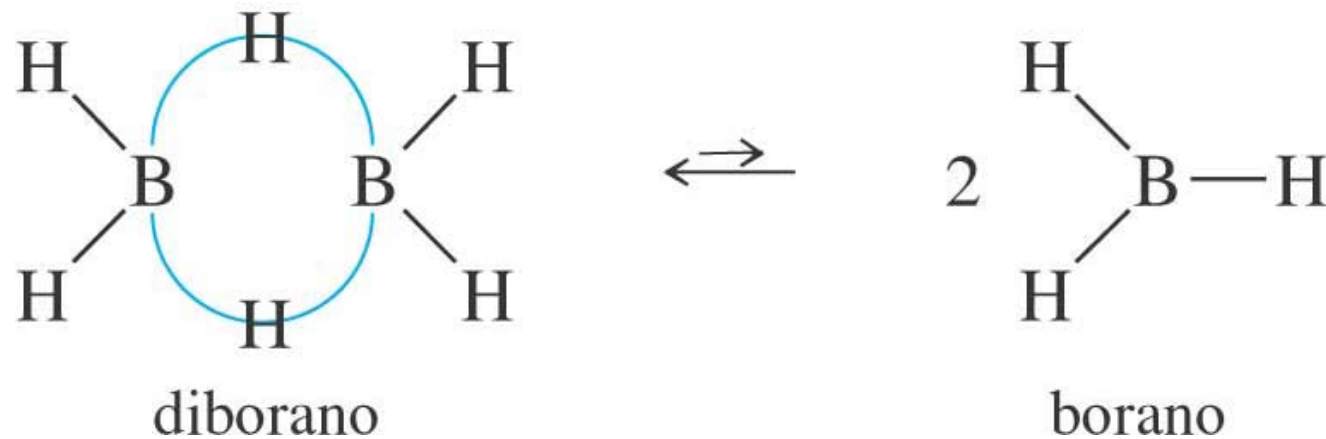
1. Hidratación *sin*. Hidroboración.
2. Epoxidación *sin*
3. Hidroxilación *cis*



# 1. Hidroboración



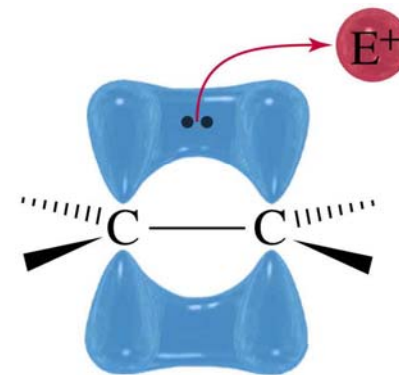
¿Alqueno con orientación anti-Markovnikov?



Alqueno → Alquilborano → Alcohol

El borano, BH<sub>3</sub>, añade el átomo de hidrógeno al carbono más sustuido en el doble enlace.

# 1. Hidroboración.



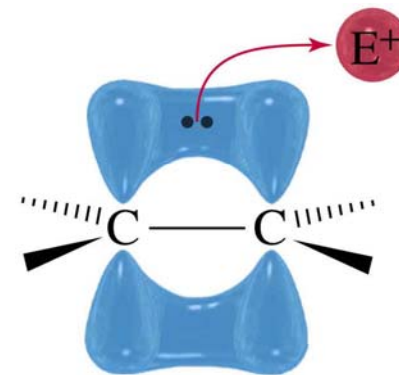
*Hidroboración-oxidación:*



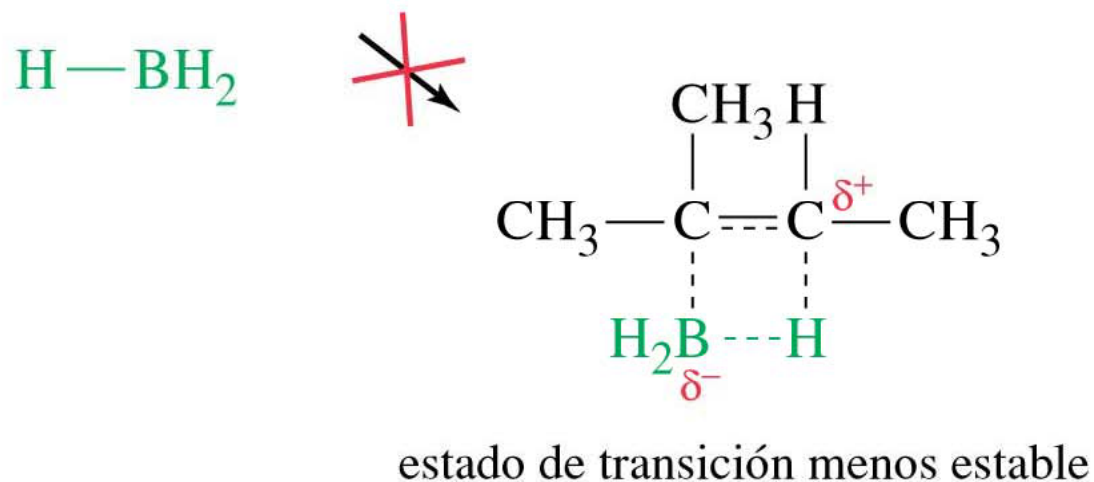
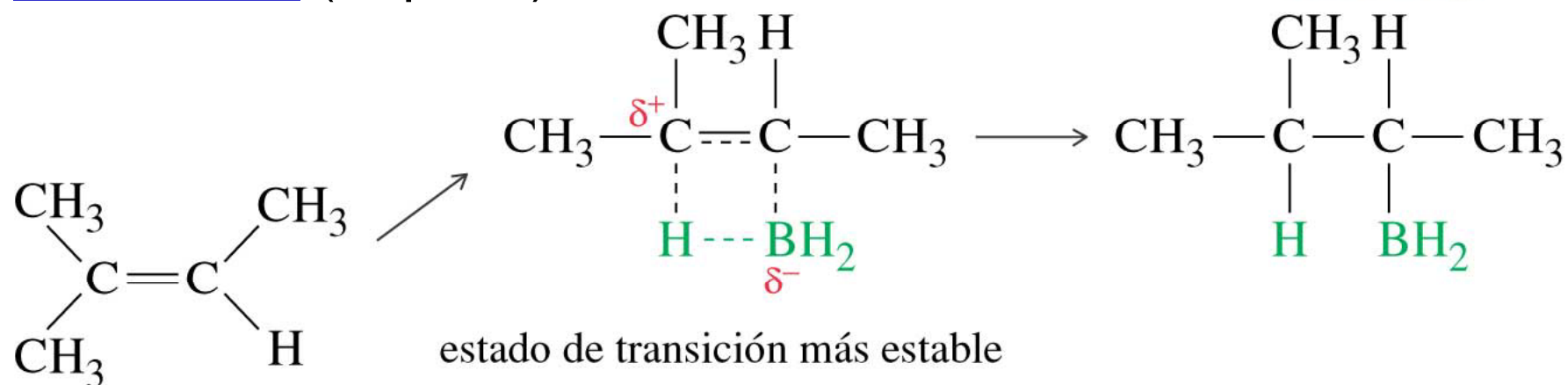
orientación anti-Markovnikov  
(estereoquímica *sin*)

El H se añade al C adyacente y por el mismo lado (*sin*).

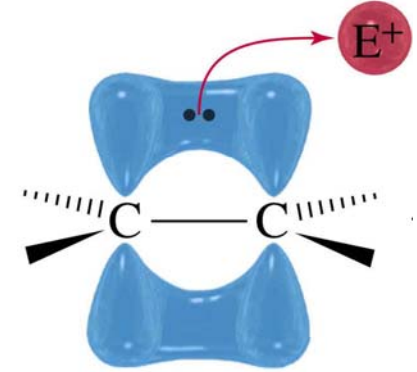
# 1. Hidroboración.



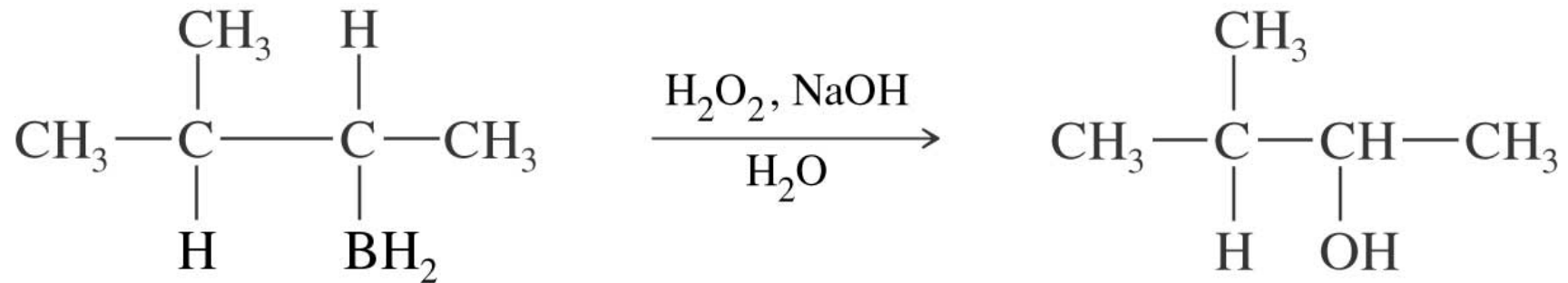
## Mecanismo (1ª parte)



# 1. Hidroboración. Oxidación a Alcohol



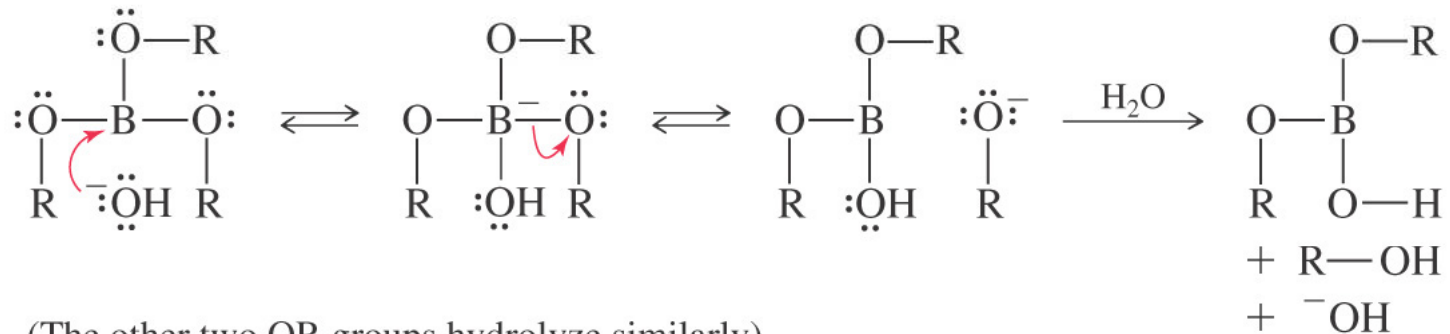
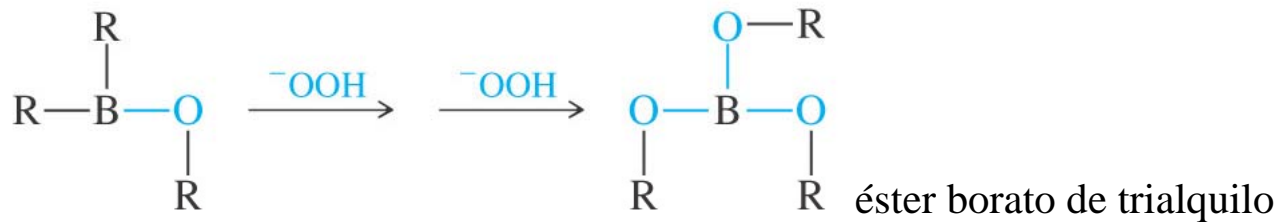
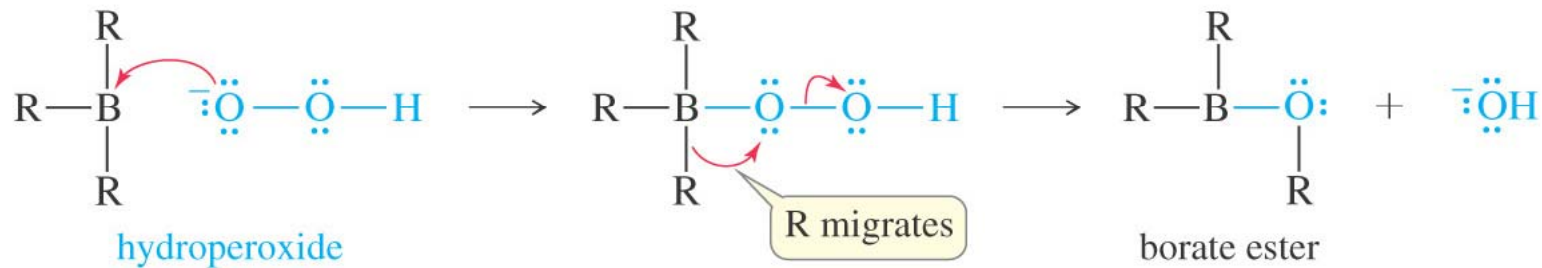
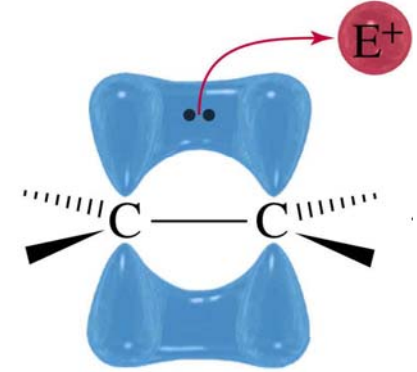
## Mecanismo (2ª parte)



La oxidación del borano a alcohol transcurre con **retención de configuración**.



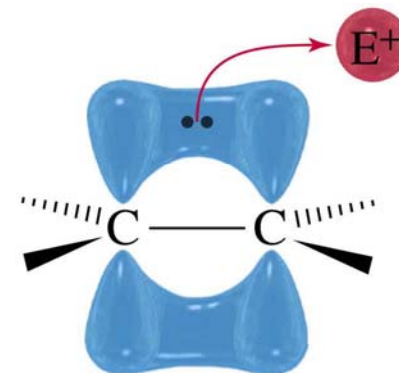
# 1. Hidroboración. Oxidación a Alcohol



(The other two OR groups hydrolyze similarly)

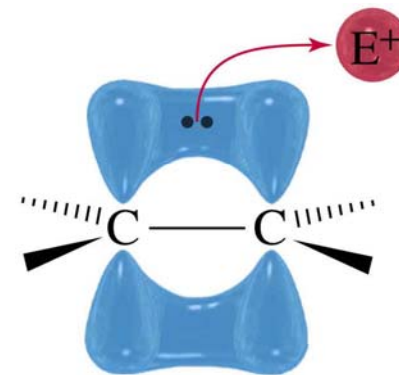


**Adición estereocontrolada**  
*sin*



1. Hidroboración. Hidratación *sin*
2. Epoxidación *sin*
3. Hidroxilación *cis*

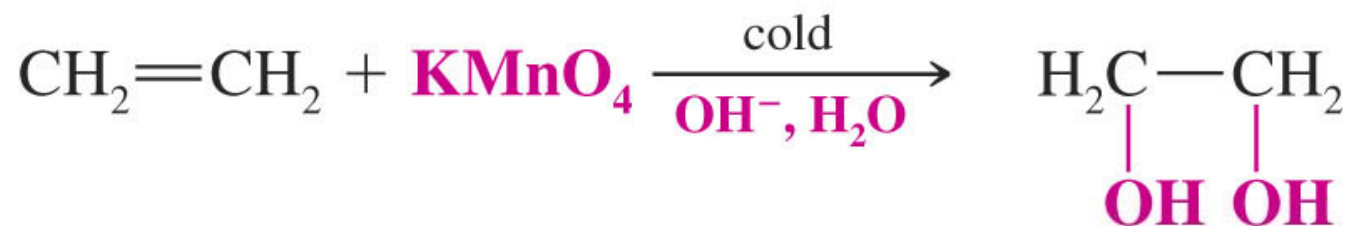
### 3. Hidroxilación *cis*.



---

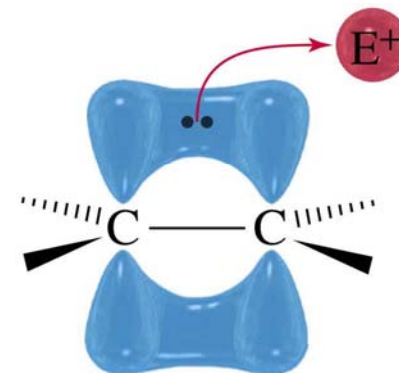
#### Alquenos acíclico:

- Permanganato de potasio, frío, en disolución acuosa diluída, seguido de hidrólisis con base (diol *cis*).

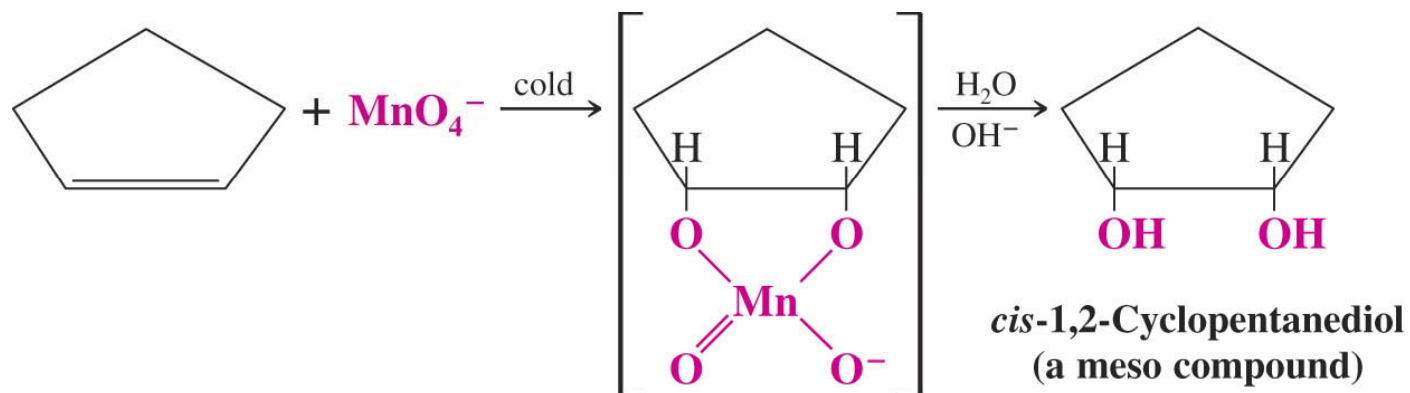


Hidroxilación de alquenos en *sin*

### 3. Hidroxilación *cis*.

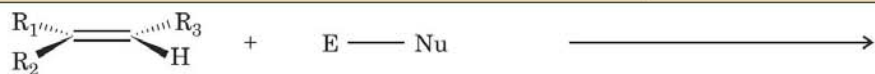


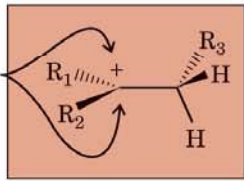
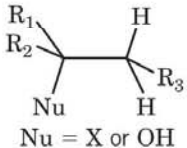
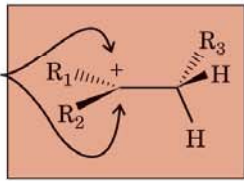
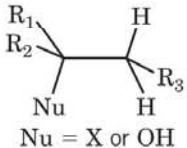
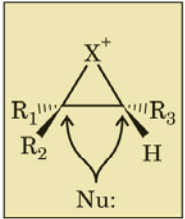
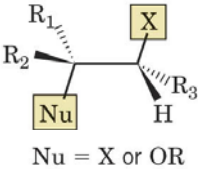
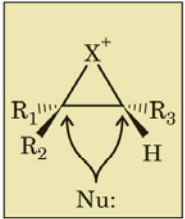
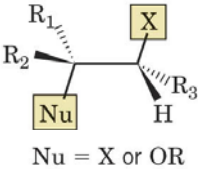
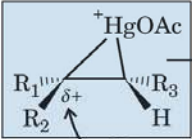
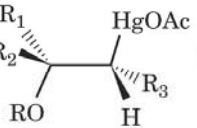
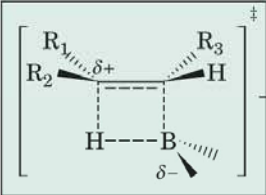
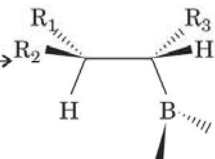
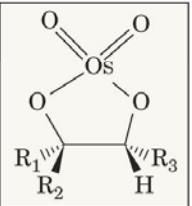
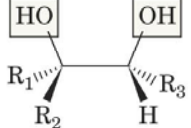
Alquenos cíclico:



Summary and Review Tools

Mechanism Review: Summary of Alkene Addition Reactions



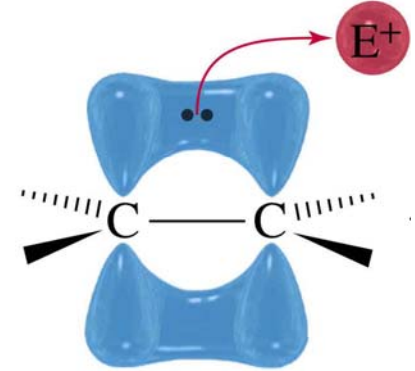
	Reaction Conditions	Electrophile	Nucleophile	Key Intermediates or Transition State	Regiochemistry	Stereochemistry of Addition	Product*
Hydrohalogenation	H—X	$\delta^+ \text{H} - \delta^- \text{X}$	$:\ddot{\text{X}}^-$		Markovnikov	Not controlled	
	Cat. HA, H <sub>2</sub> O	$\text{H}-\overset{+}{\text{O}}(\text{H})-\text{H}$	$\text{H}_2\text{O}$		Markovnikov	Not controlled	
Halogenation	X <sub>2</sub> (non-nucleophilic solvent)	$\delta^+ \text{X} - \delta^- \text{X}$	$:\ddot{\text{X}}^-$		Not applicable	Anti	
	X <sub>2</sub> , ROH; R = H or C (nucleophilic solvent)	$\delta^+ \text{X} - \delta^- \text{X}$	$\text{ROH}$		Markovnikov	Anti	
Oxymercuration-Demercuration	(1) Hg(OAc) <sub>2</sub> , HOR: THF (R = H or C) (2) NaBH <sub>4</sub>	$^+ \text{HgOAc}$	$\text{ROH}$		Markovnikov	Not controlled	
Hydroboration-Oxidation	(1) BH <sub>3</sub> :THF (2) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HO <sup>-</sup>	$\text{H}-\text{B}(\text{H})_2$	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^-$		Net anti-Markovnikov	Syn	
1,2-Dihydroxylation	(1) OsO <sub>4</sub> (2) NaHSO <sub>3</sub>					Syn	

\*The generic alkene chosen has a substitution pattern that allows both regiochemistry and stereochemistry of the products to be discerned.

\*The products are formed as a mixture of enantiomers in each case.

# Polimerización

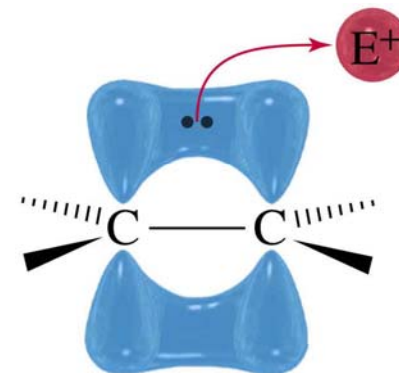
---



Un alqueno (monómero) se puede añadir a otra molécula como ella misma para formar la cadena (polímero).

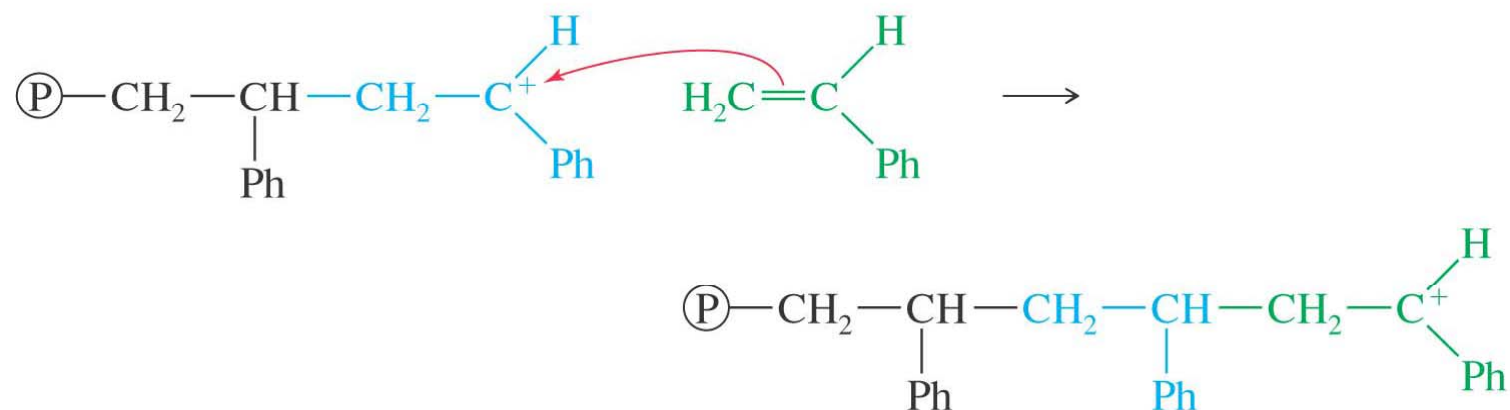
- Tres métodos:
  - Catiónico, un carbocatión como intermedio
  - Radicalario, un radical libre como intermedio
  - Aniónico, un carbanión como intermedio

## a) Polimerización Catiónica



El electrófilo, como el  $H^+$  o el  $BF_3$ , se añade al carbono menos sustituido del alqueno y se forma el carbocatión más estable.

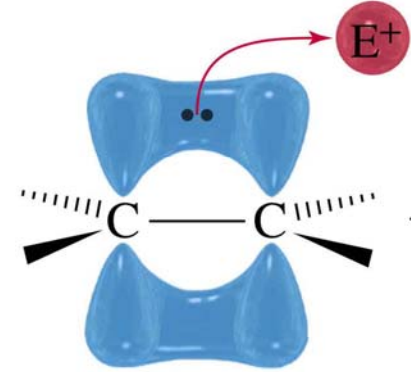
*La polimerización continúa*



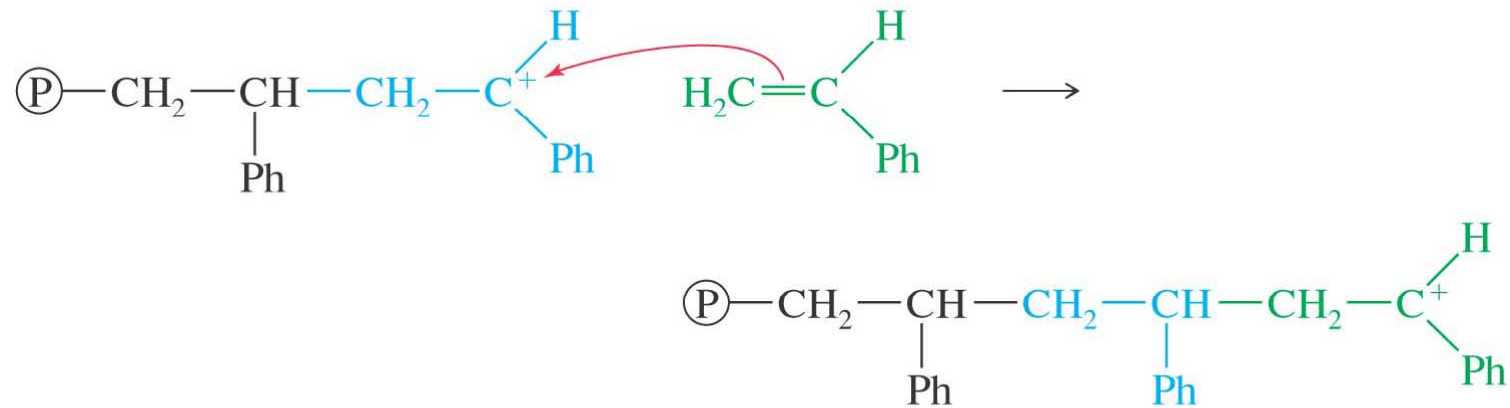
$(P)-$  = cadena polimérica creciente



## a) Polimerización Catiónica

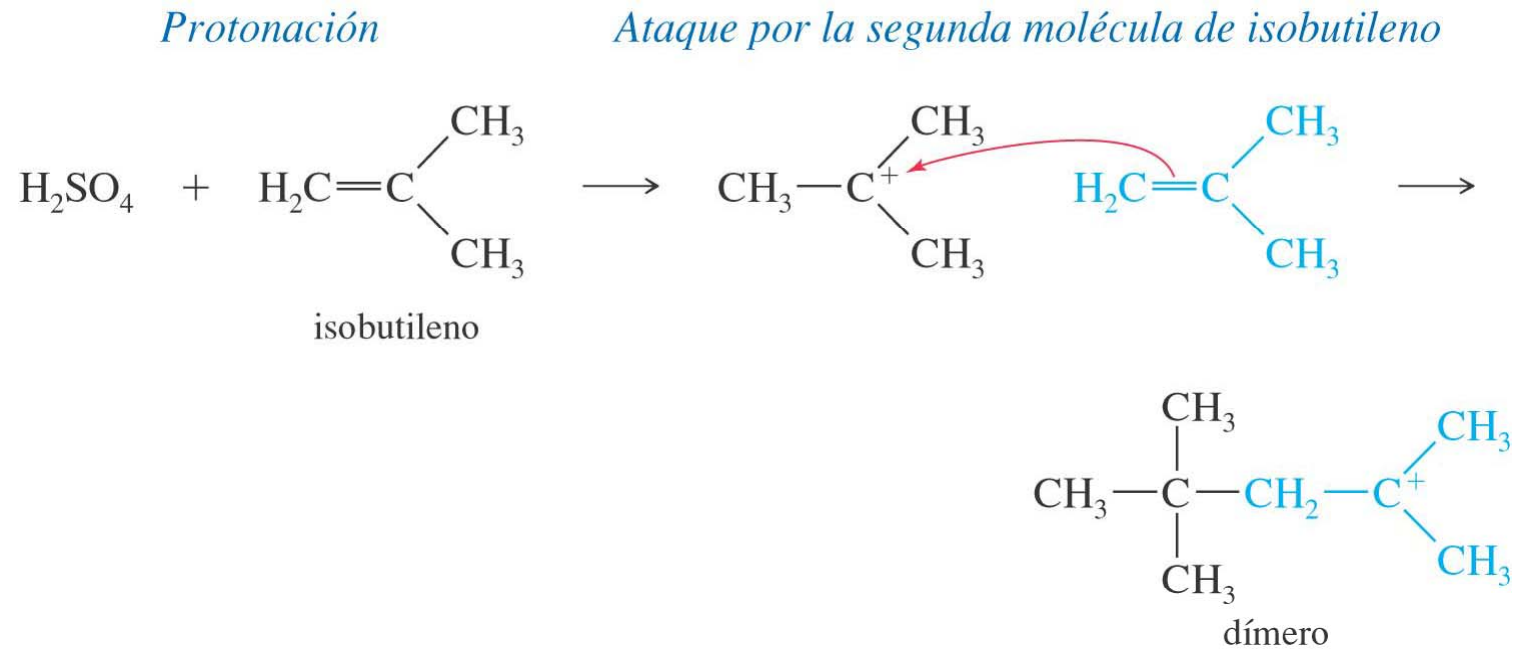
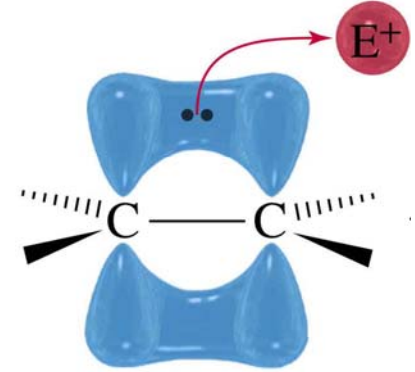


*La polimerización continúa*

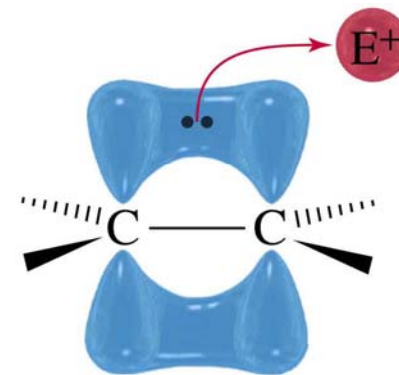


$\text{P}$  = cadena polimérica creciente

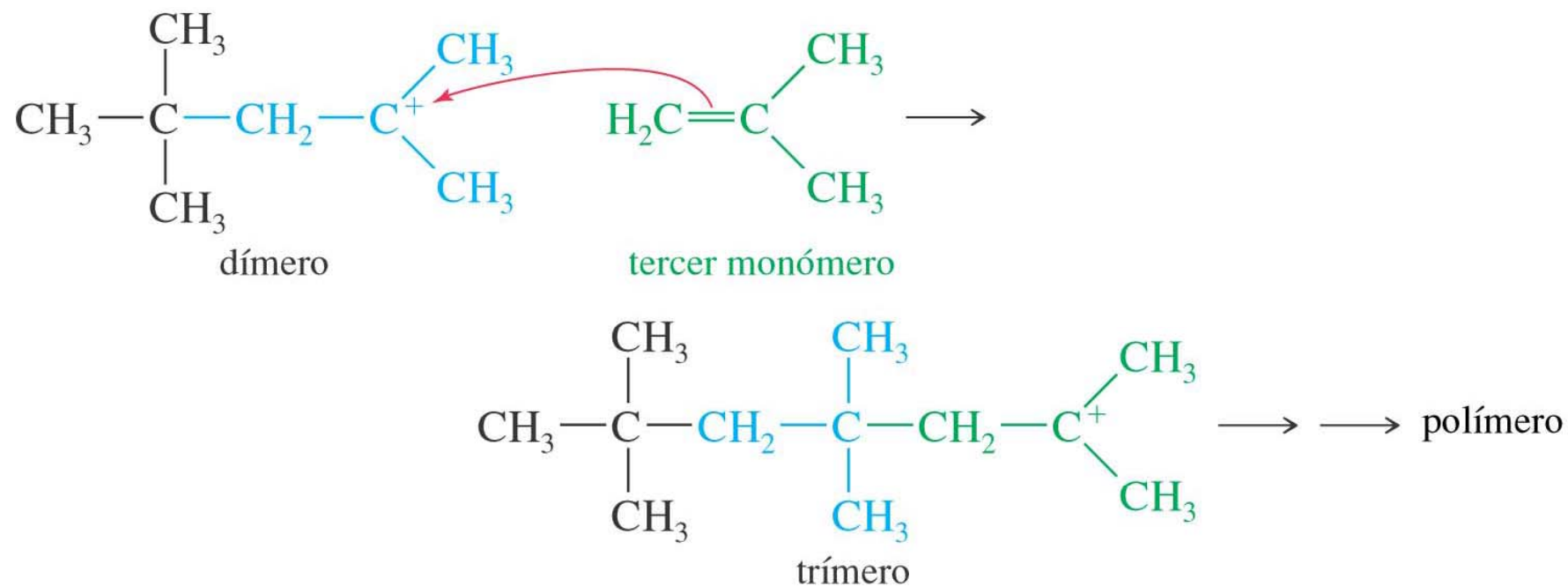
## a) Polimerización Catiónica



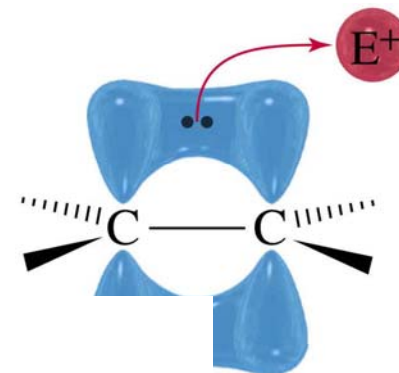
## a) Polimerización Catiónica



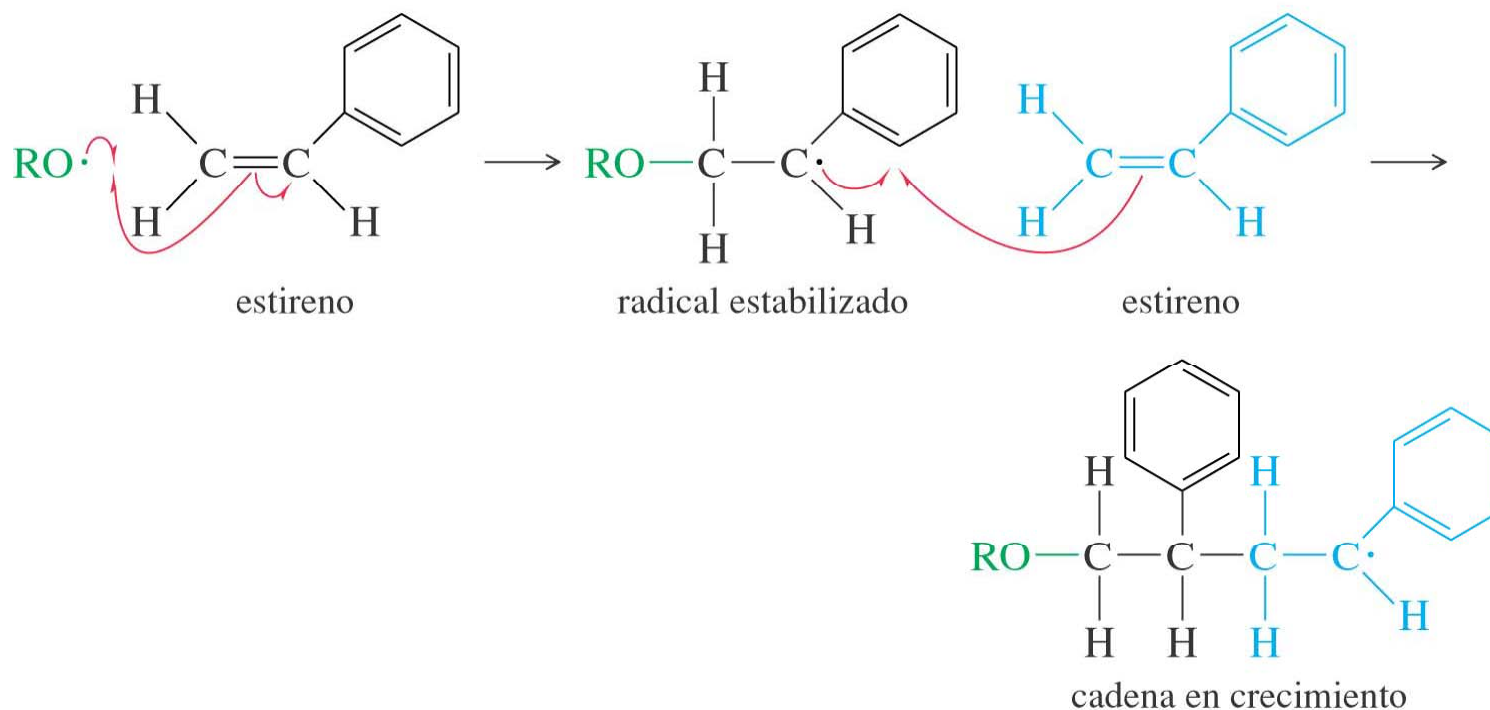
*Ataque por una tercera molécula para dar lugar a un trímero*



## b) Polimerización Radicalaria

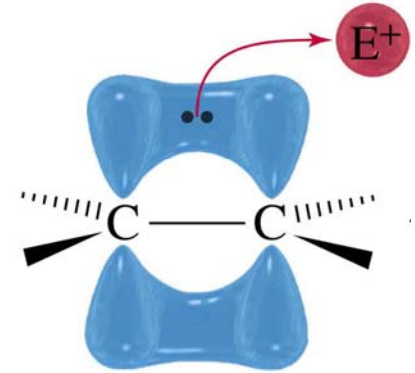


*Paso de propagación*



En presencia de un **inhibidor** de radicales libres, como el peróxido, ocurre una polimerización de radicales libres.

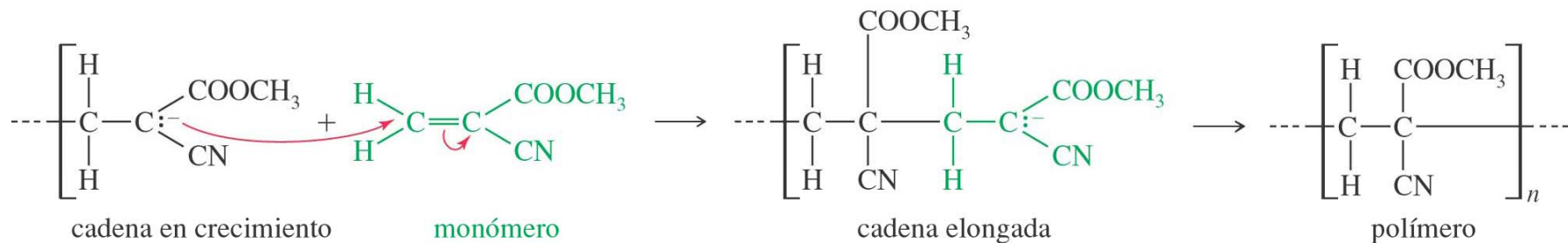
## c) Polimerización Aniónica



*Paso de iniciación*



*Paso de propagación*

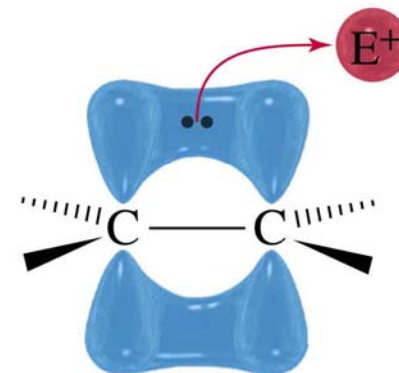


Un alqueno para ganar electrones debe tener unidos al doble enlace algún electroattractor, tal como el nitro, ciano, o carbonilo.



# Tema 13.

## REACTIVIDAD DE ALQUENOS



### Reacciones de adición electrófila

1. Hidrogenación
2. Halogenación HX
3. Adición de  $H_2O/H^+$
4. Adición de  $X_2$
5. Adición de  $X_2/H_2O$

### Reacciones concertadas

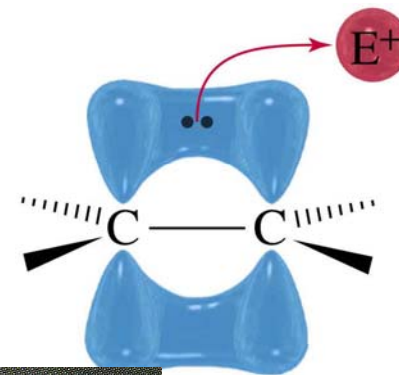
1. Hidroboración
2. Oximercuriación

### Oxidación

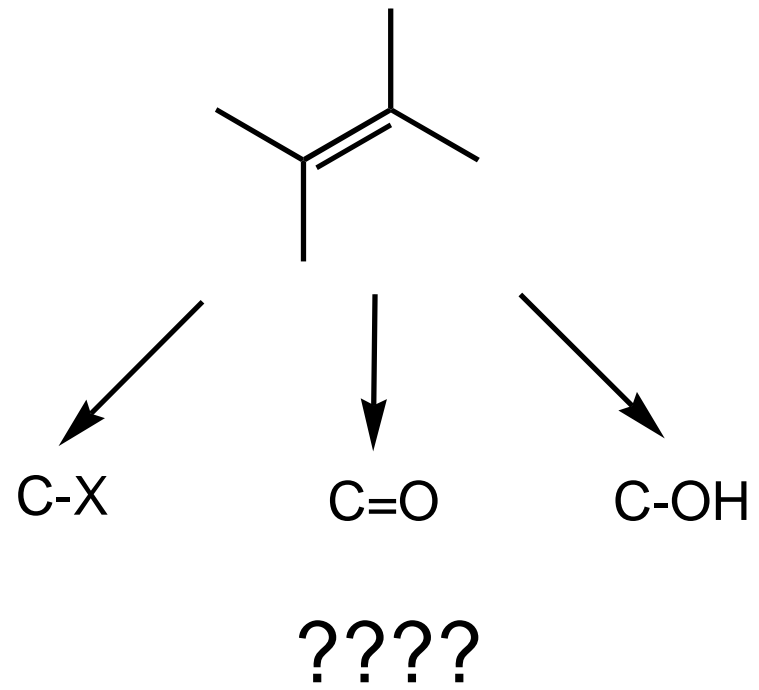
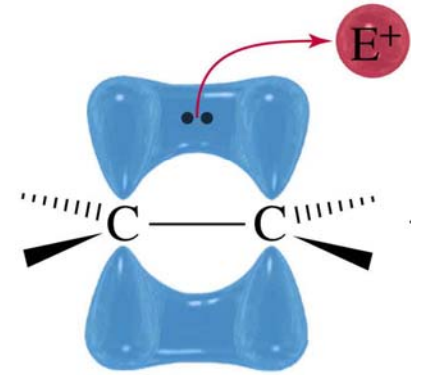
1. Hidroxilación cis
2. Ozonolisis



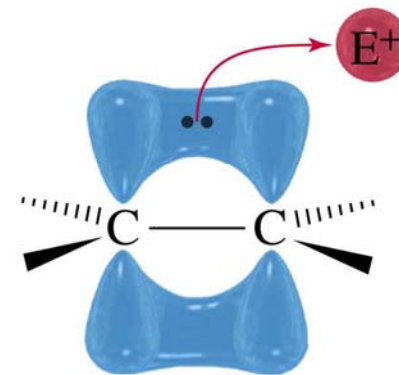
# REACTIVIDAD DE ALQUENOS





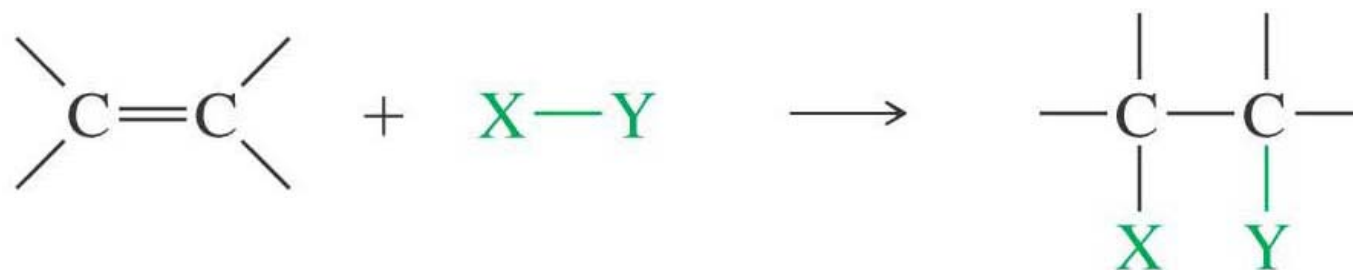


# Tipos de reacción

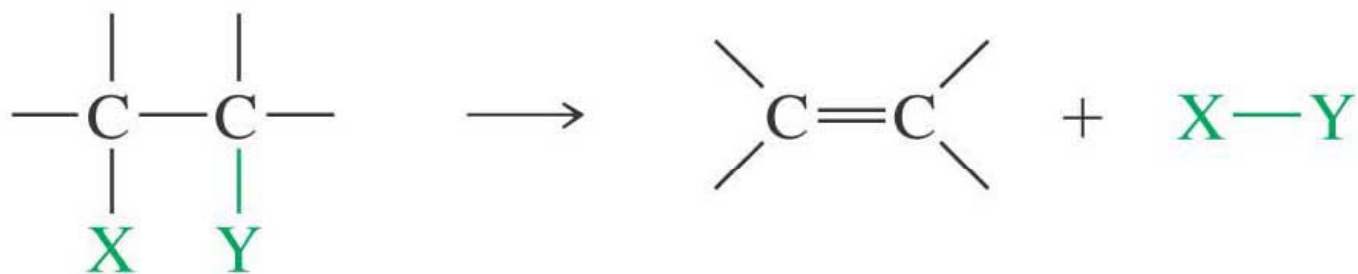


E-Nu

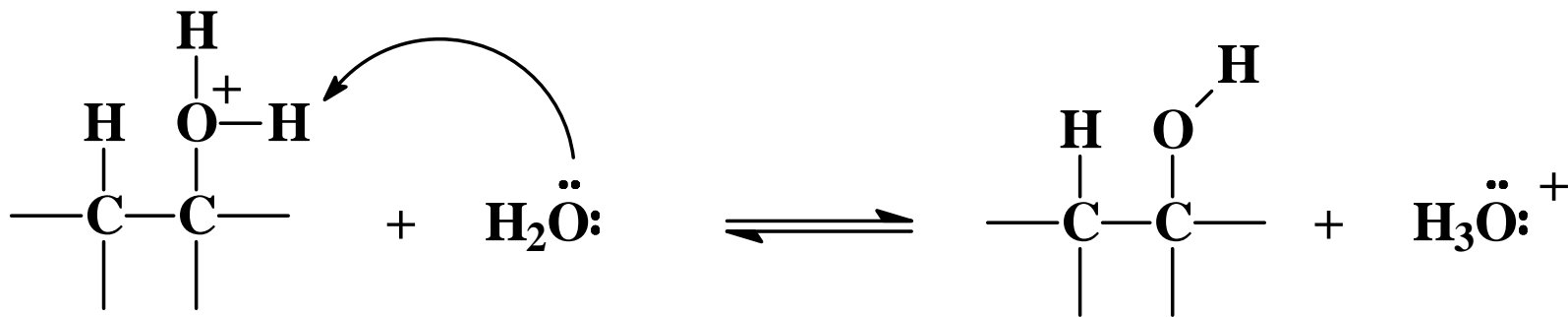
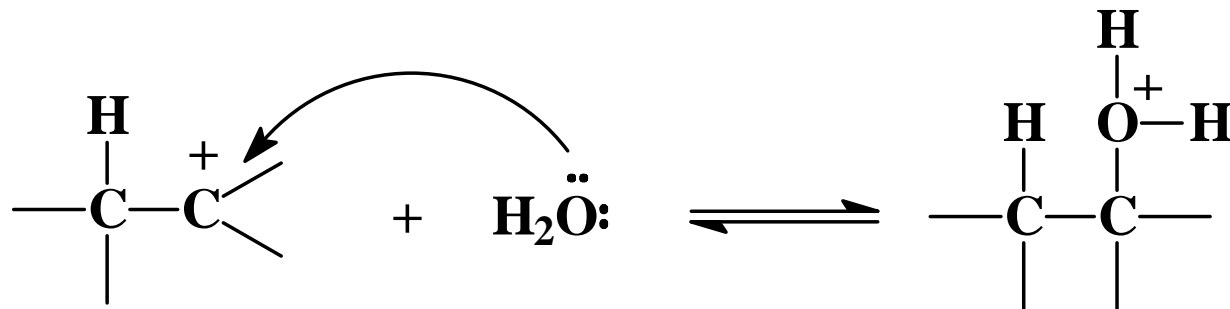
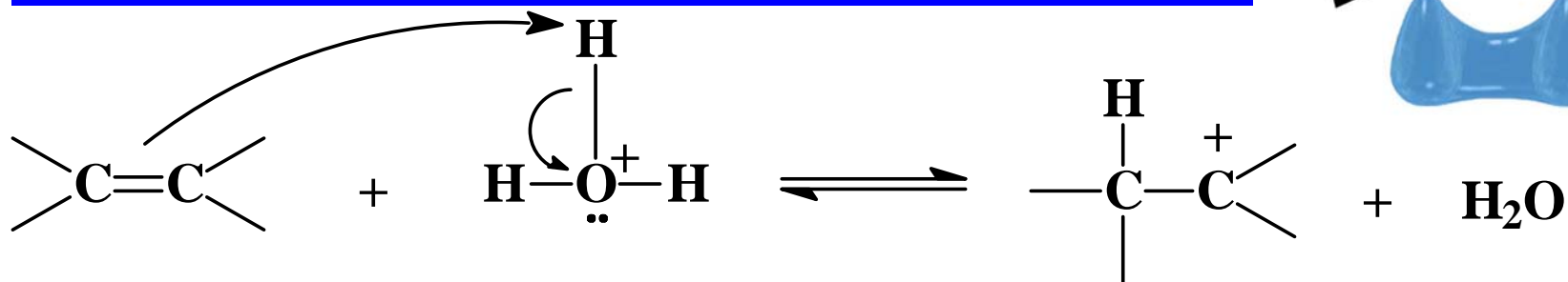
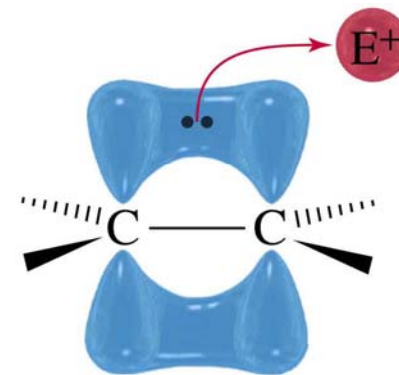
*Adición*



*Eliminación*

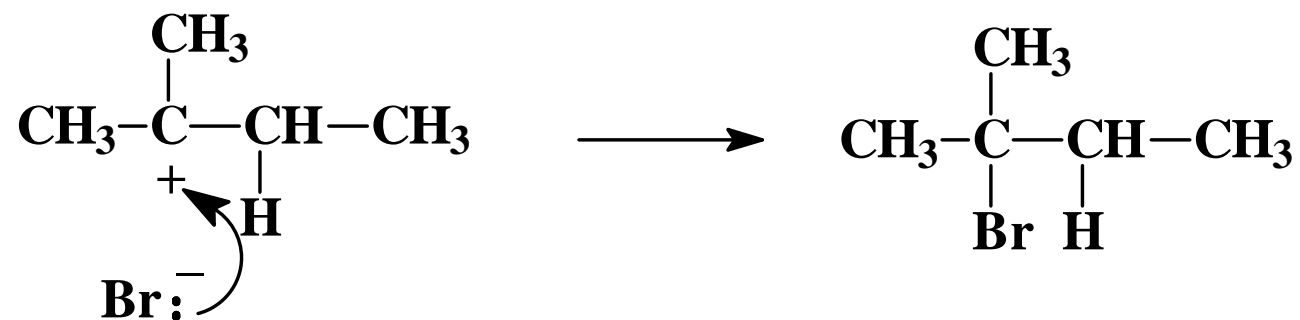
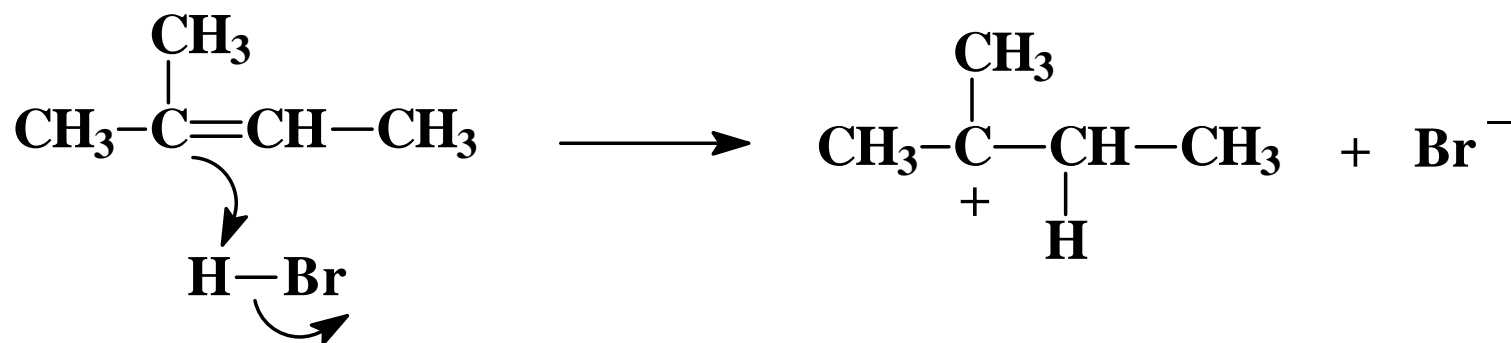
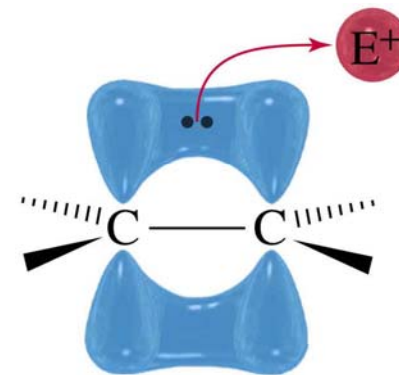


### 3. Hidratación de alquenos Mecanismo de hidratación

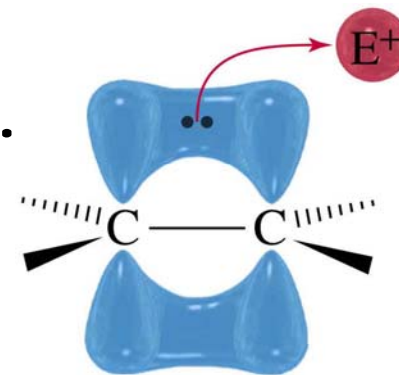


# Adición de haluros de hidrógeno

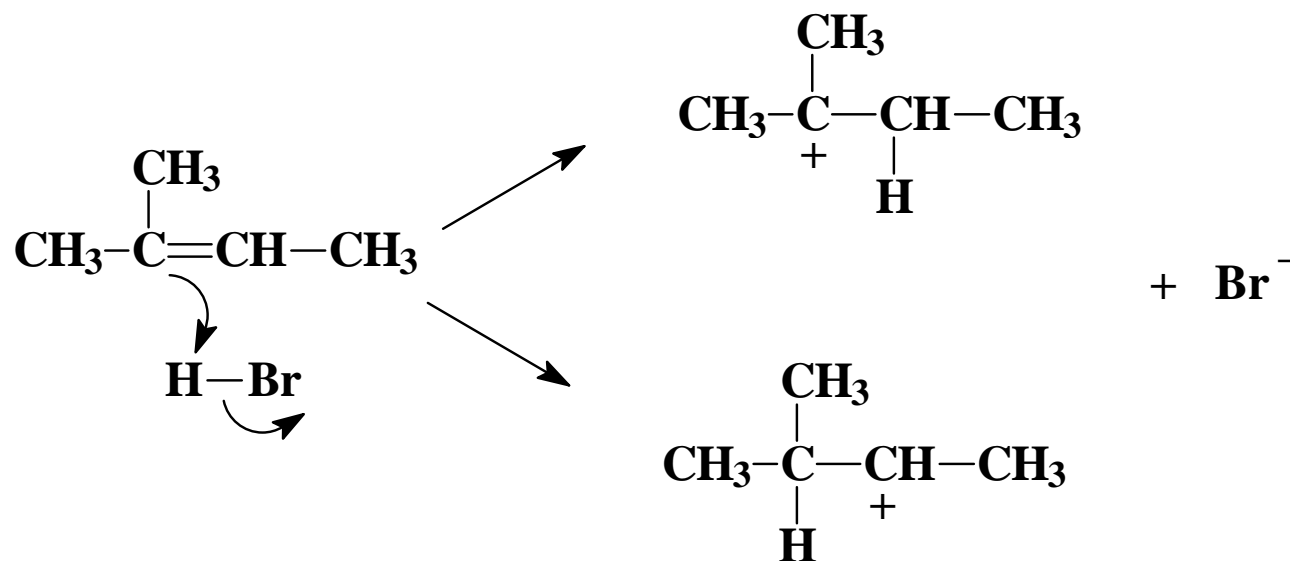
---



### 3. Adición de haluros de hidrógeno.

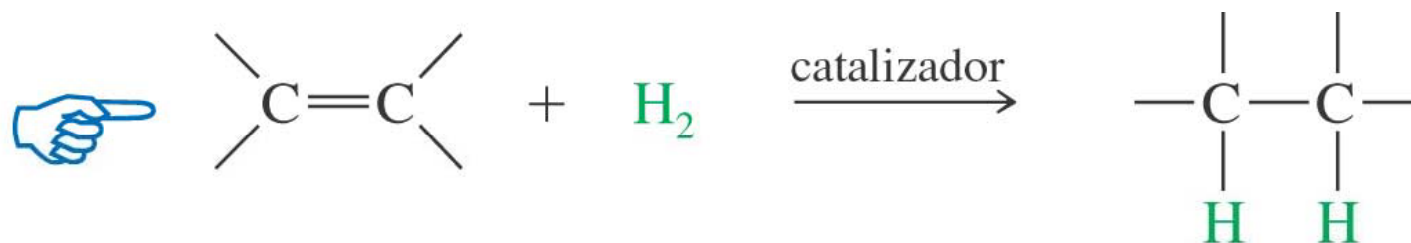
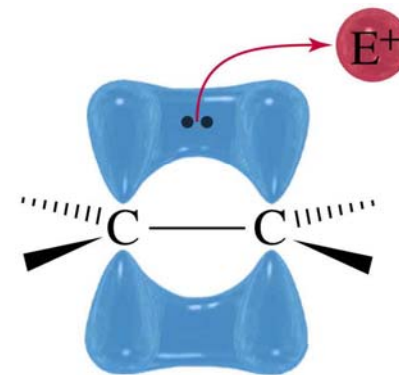


#### Orientación de la hidratación



Se forma el producto Markovnikov.

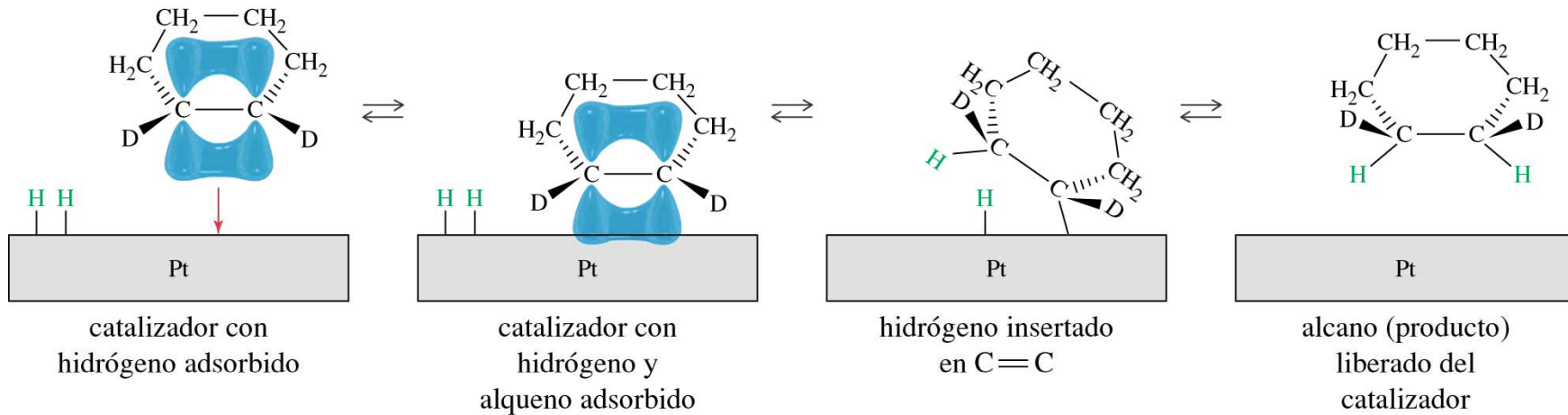
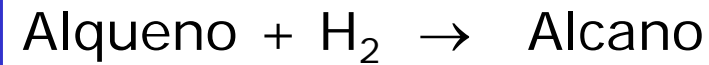
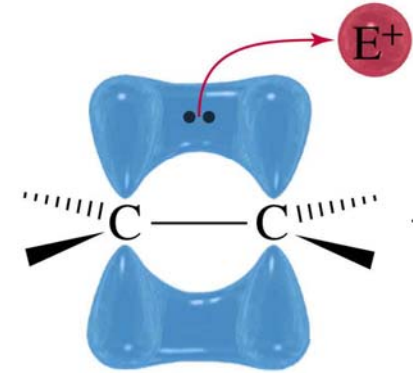
## 8. Hidrogenación



*Ejemplo*



# 8. Hidrogenación

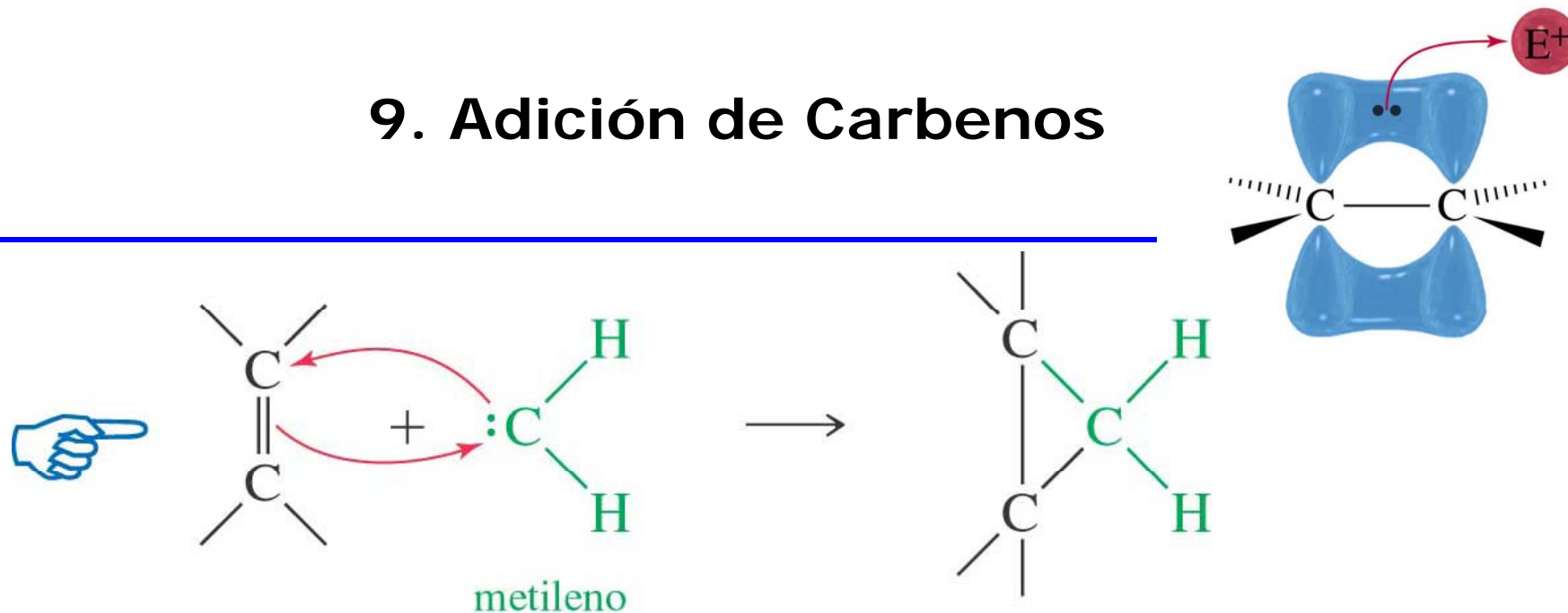


Se requiere *catálisis*, normalmente de Pt, Pd, o Ni

El metal se divide finalmente, es heterogéneo

*Adición sin*

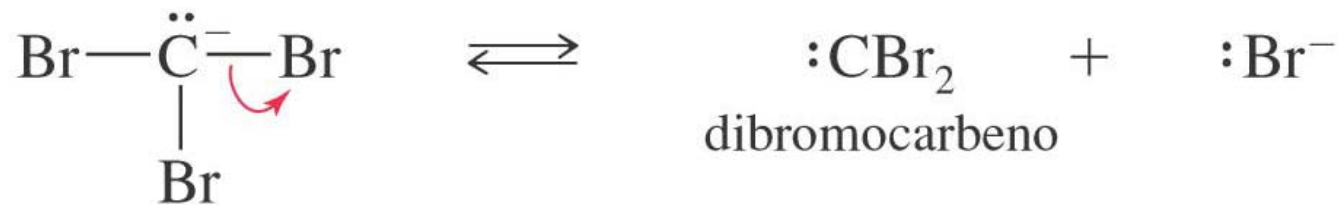
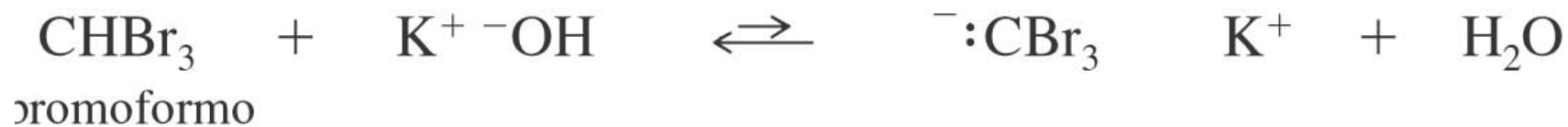
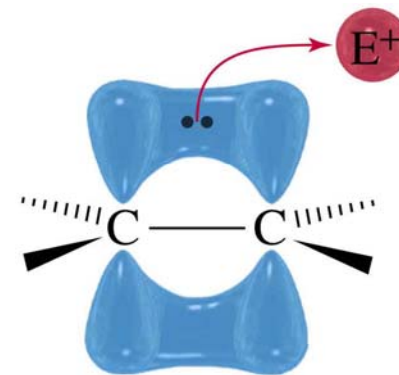
## 9. Adición de Carbenos

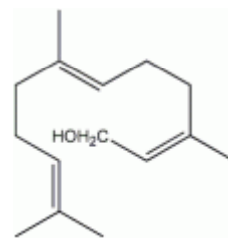
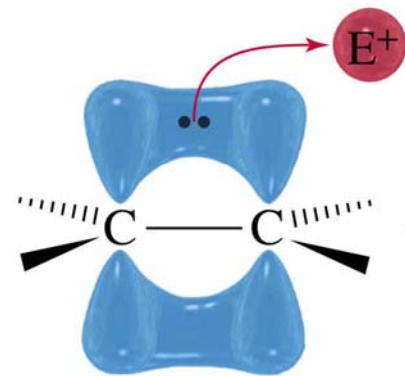
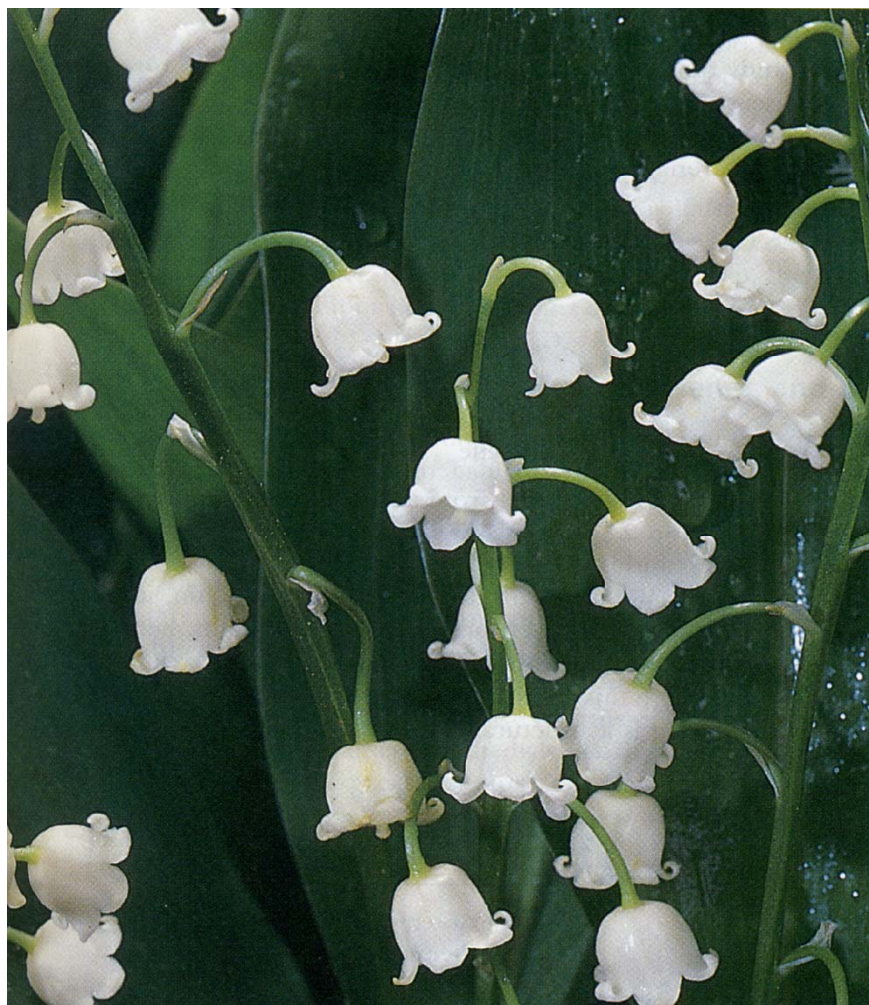


- La inserción del grupo  $-\text{CH}_2$  al doble enlace produce un anillo de ciclopropano.
- Tres métodos:
  - Diazometano (extremadamente tóxico y explosivo)
  - Simmons-Smith: yoduro de metilo y  $\text{Zn}(\text{Cu})$  (el mejor método para preparar ciclopropanos)
  - Eliminación Alpha, haloformo (el haloformo reacciona con la base, H y X se eliminan del mismo carbono).



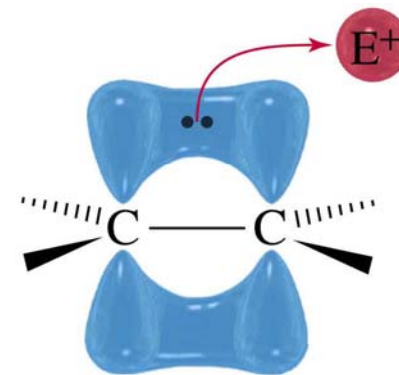
## 9. Adición de Carbenos



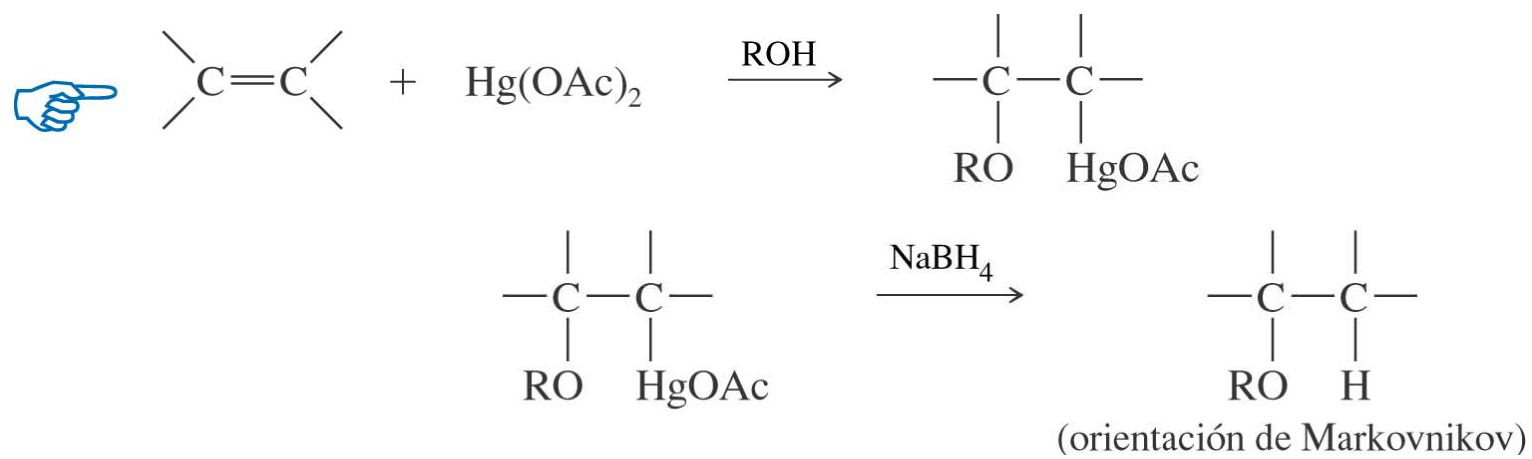
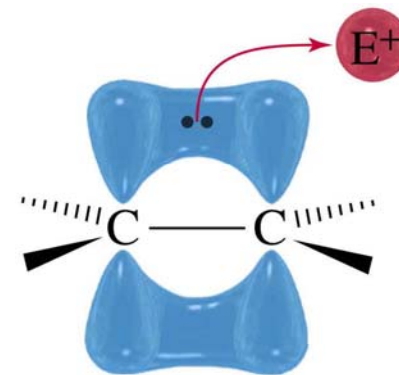


## 5. Hidratación Indirecta

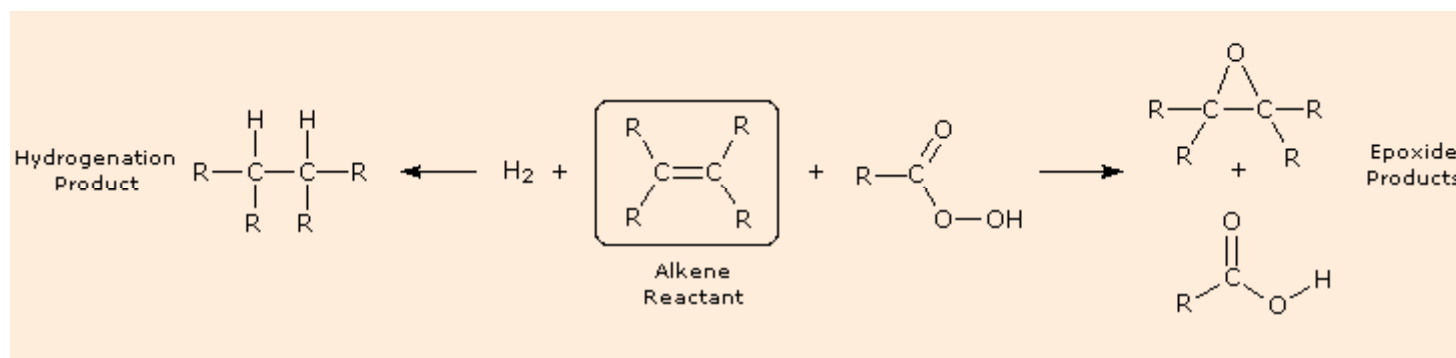
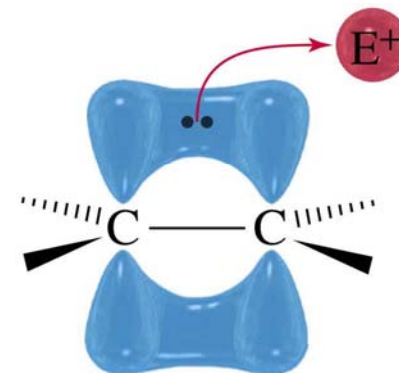
---



- **Hidroboración**
  - Se forma el producto anti-Markovnikov
  - Adición *sin* de H-OH
- **Oximercuriación-Desmercuriación**
  - Se forma el producto Markovnikov
  - Adición *anti* de H-OH
  - Sin transposiciones

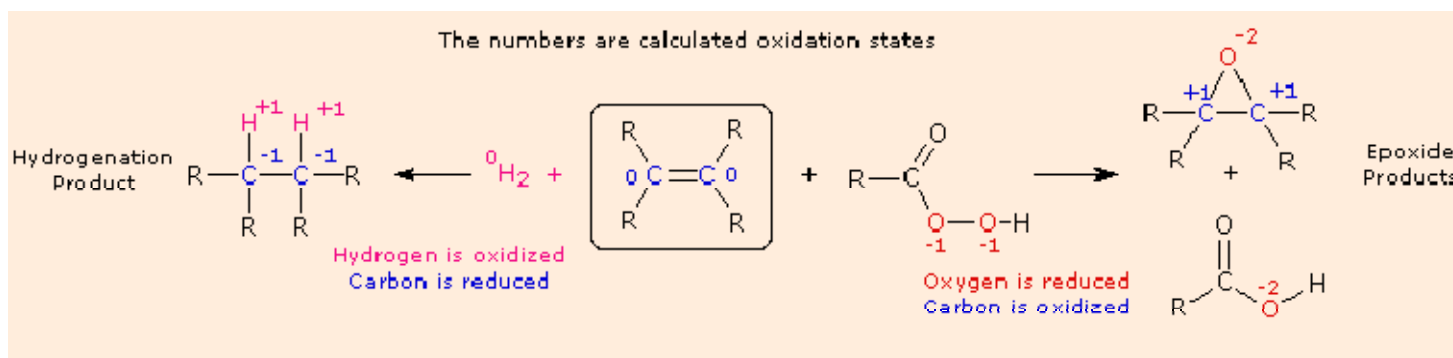
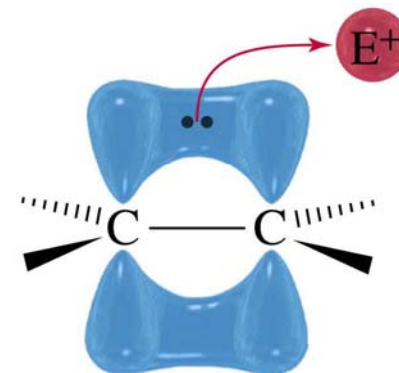


### 3. Reacciones de oxidación.

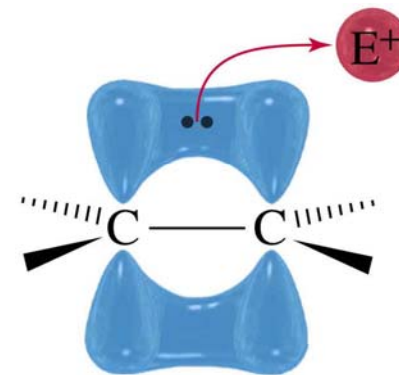


### 3. Reacciones de oxidación. Apertura de epóxidos.

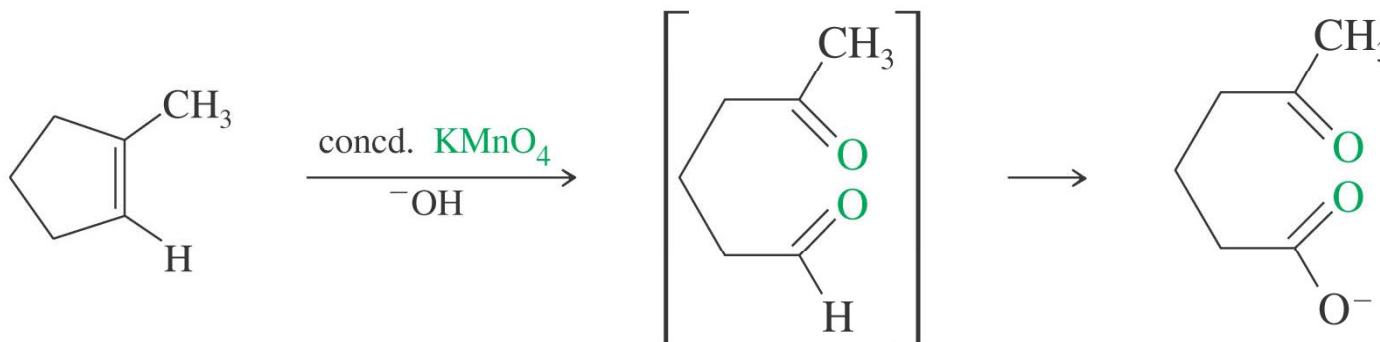
---



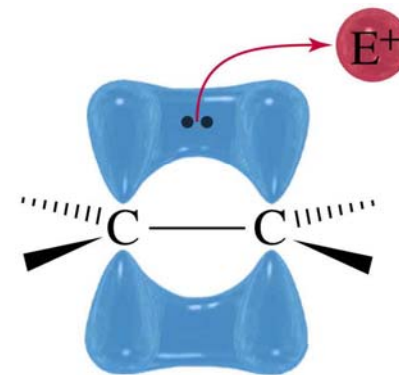
## 2. Reacciones de oxidación.



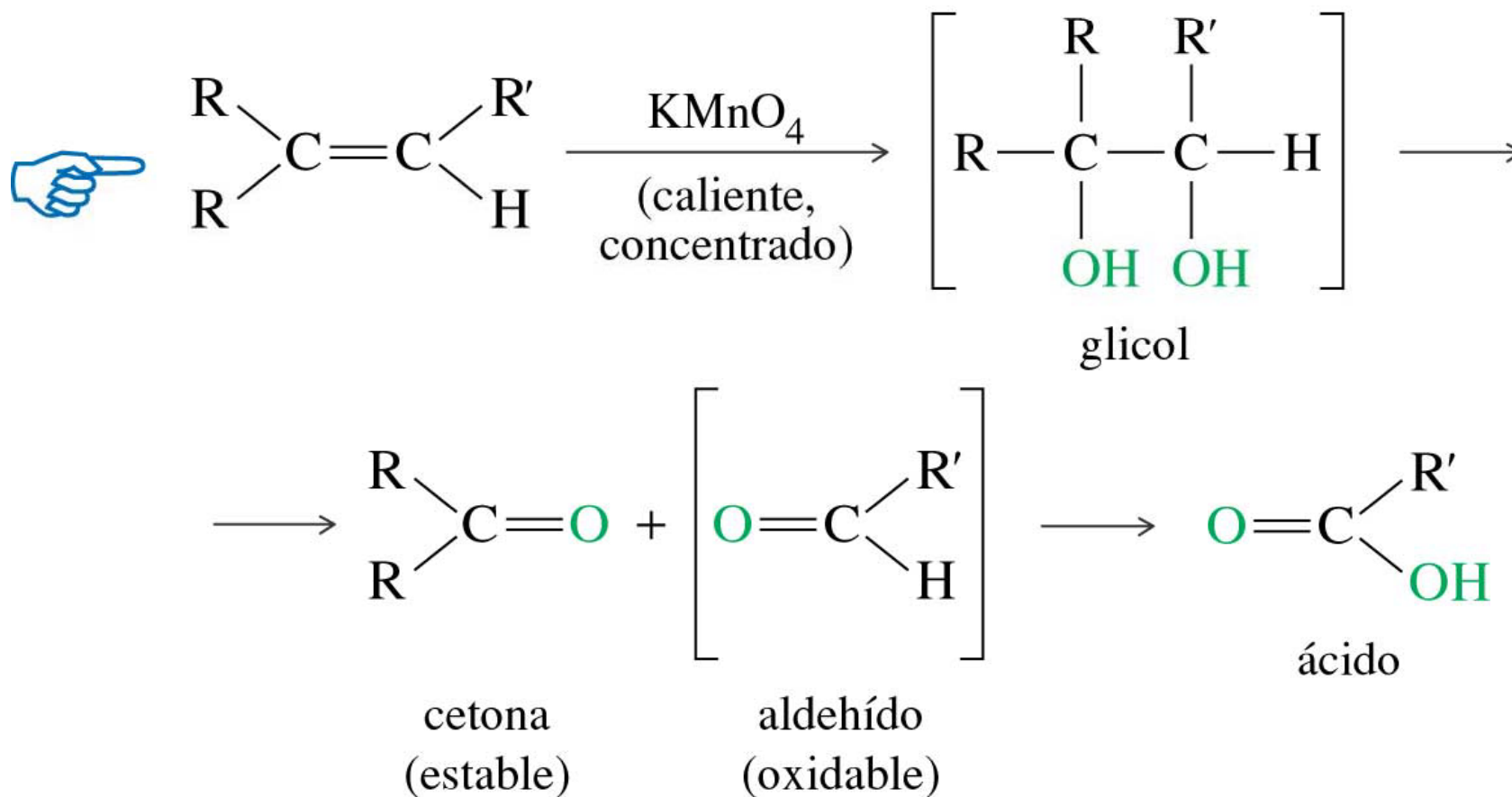
- Permanganato de potasio, concentrado y caliente.



## 2. Reacciones de oxidación.

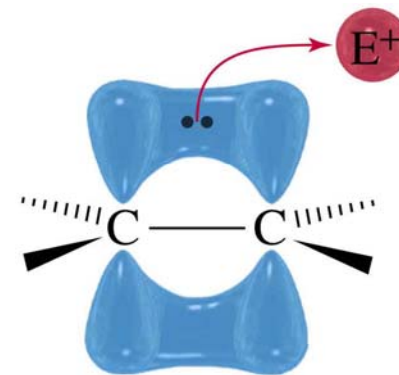


➤ Permanganato de potasio, concentrado y caliente.

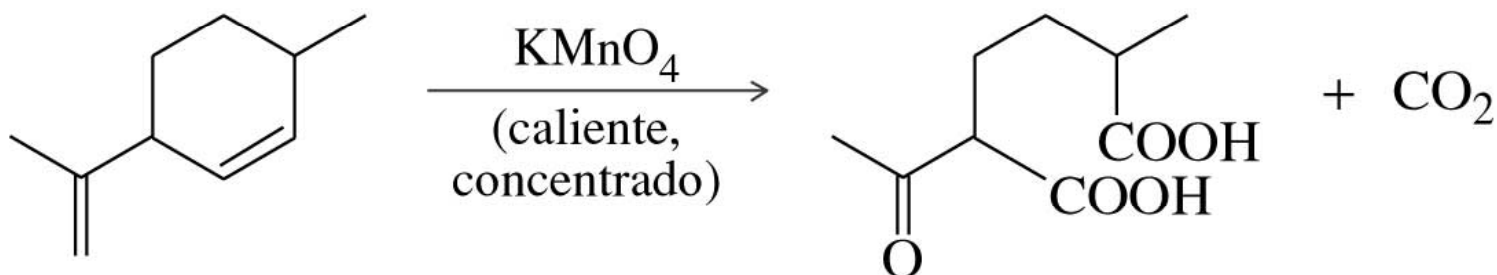
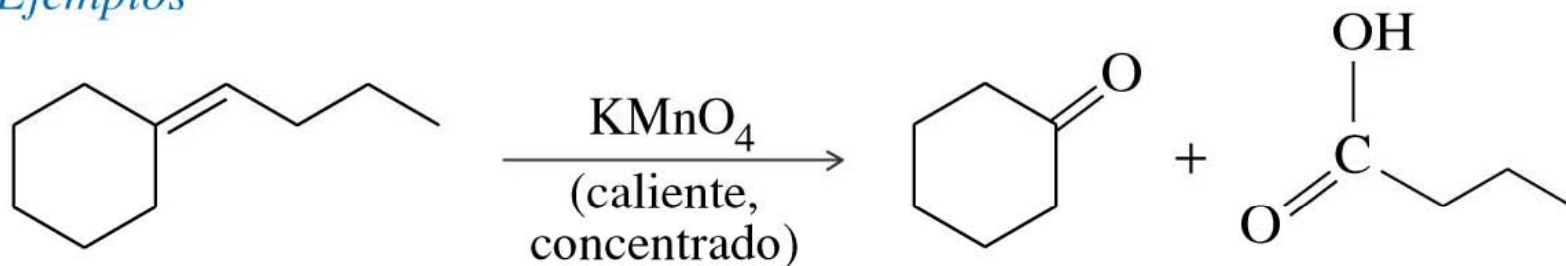




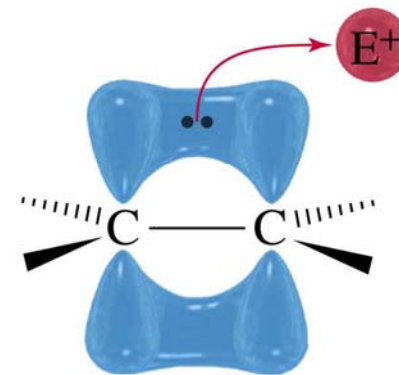
## 2. Reacciones de oxidación.



*Ejemplos*



## 2. Reacciones de Oxidación.



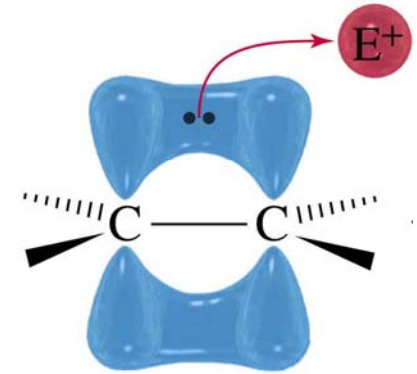
### Aspectos a recordar

$KMnO_4$  (c,c)

- El permanganato es un oxidante fuerte.
- El glicol que se forma inicialmente se oxida aun más.
- Los carbonos disustituidos se convierten en cetonas.
- Los carbonos monosustituídos se convierten en ácidos carboxílicos.
- Un carbono terminal =  $CH_2$  se convierte en  $CO_2$ .

# Aplicaciones del etileno.

---

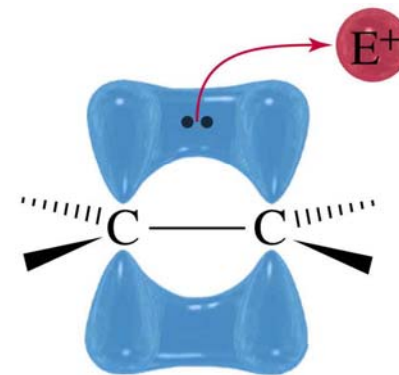


## Usos:

- Polietileno 50%
- Cloruro de vinilo 18%
- Oxido de etileno 12%
- Etilbenceno 8%
- Acetaldehido 2%
- Otros 10%

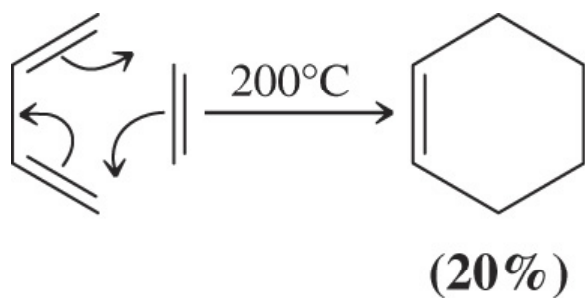
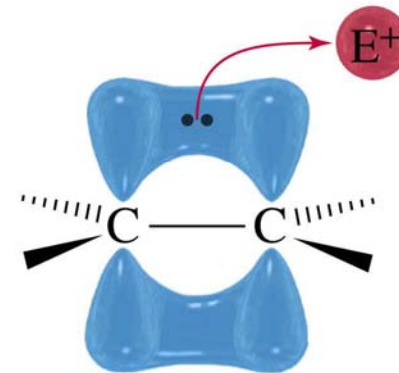
# Cicloadiciones

1. Diels-Alder
2. Ozonolisis

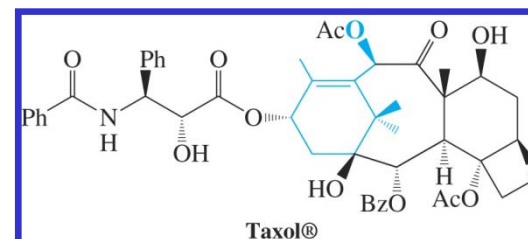
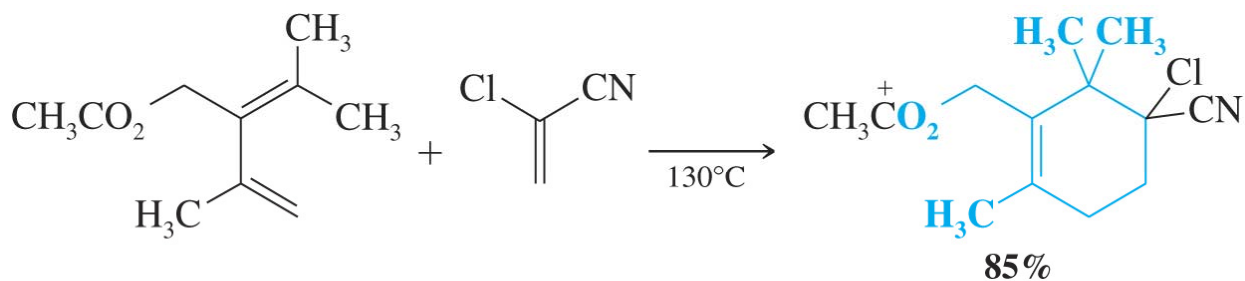


# Cicloadiciones

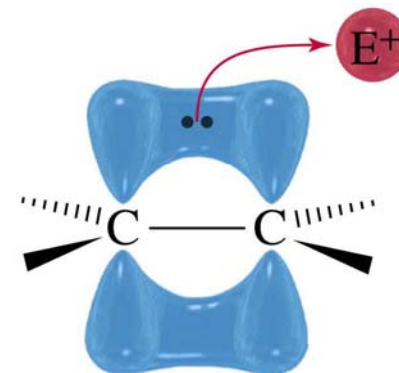
1. Diels-Alder
2. Ozonolisis



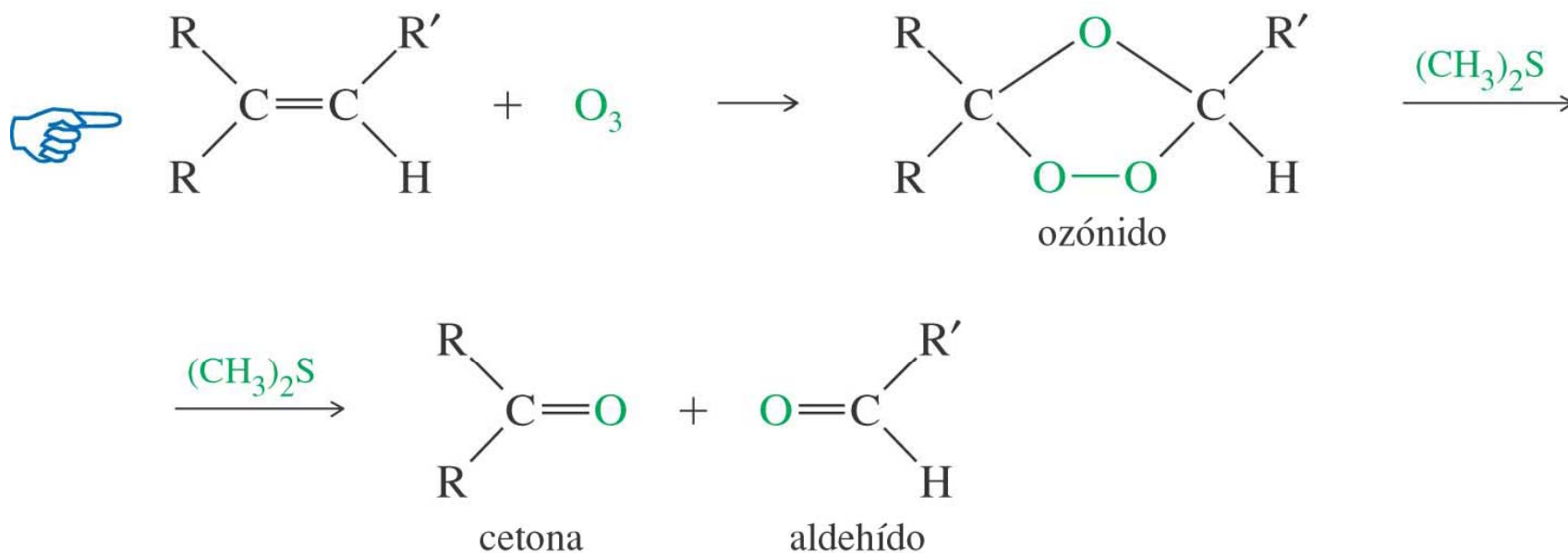
## Aplicación:



## 2. Ozonolisis

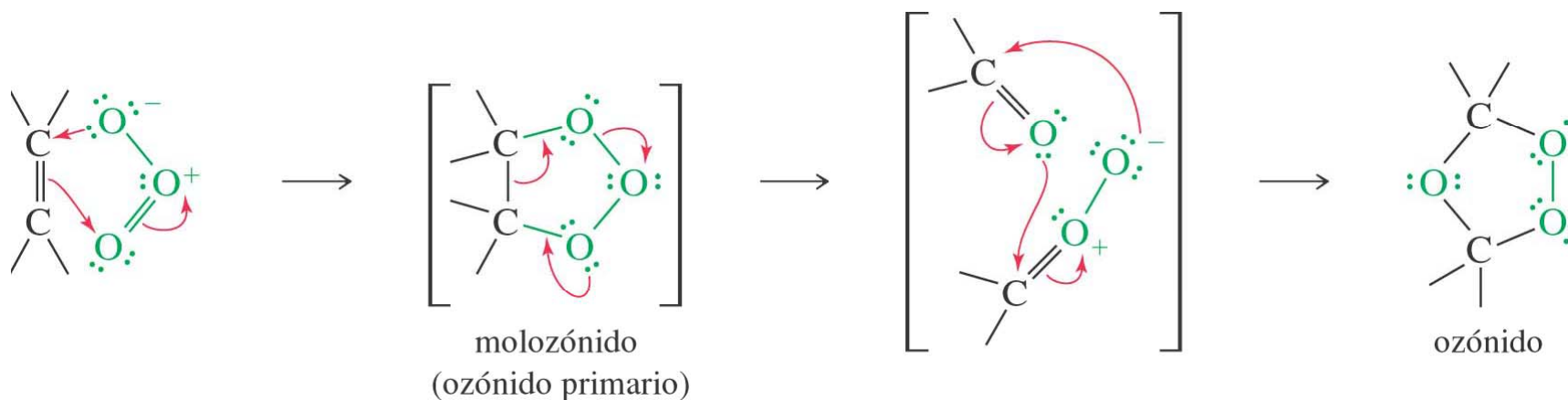
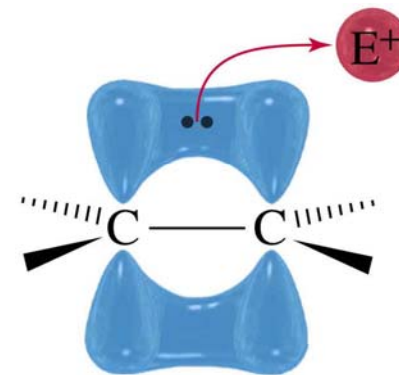


Se rompen tanto los enlaces  $\pi$  como los enlaces  $\sigma$ .

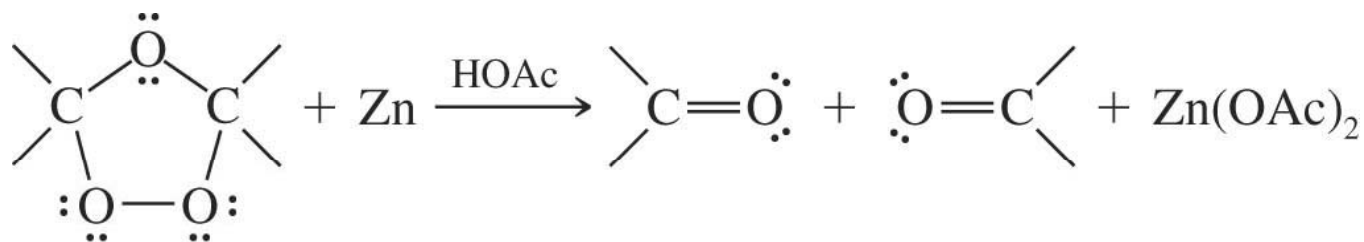


Se usa para determinar la posición del doble enlace.

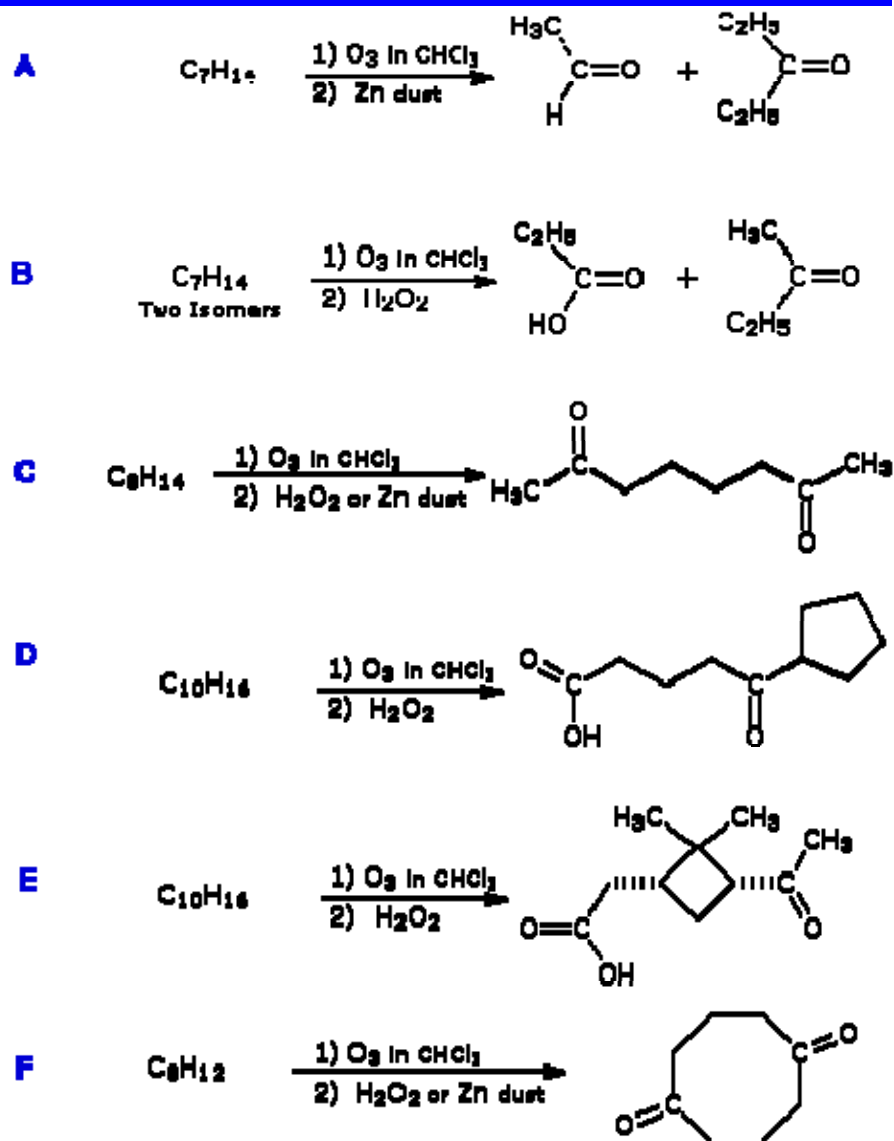
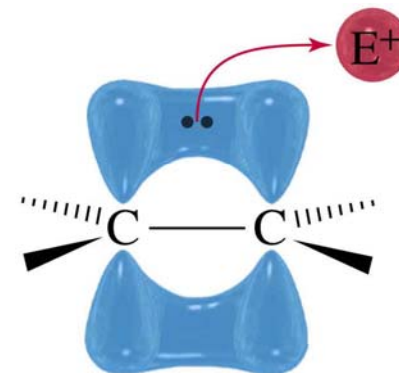
## 2. Ozonolisis



Formación del ozónido que se reduce con Zn/HOAc.

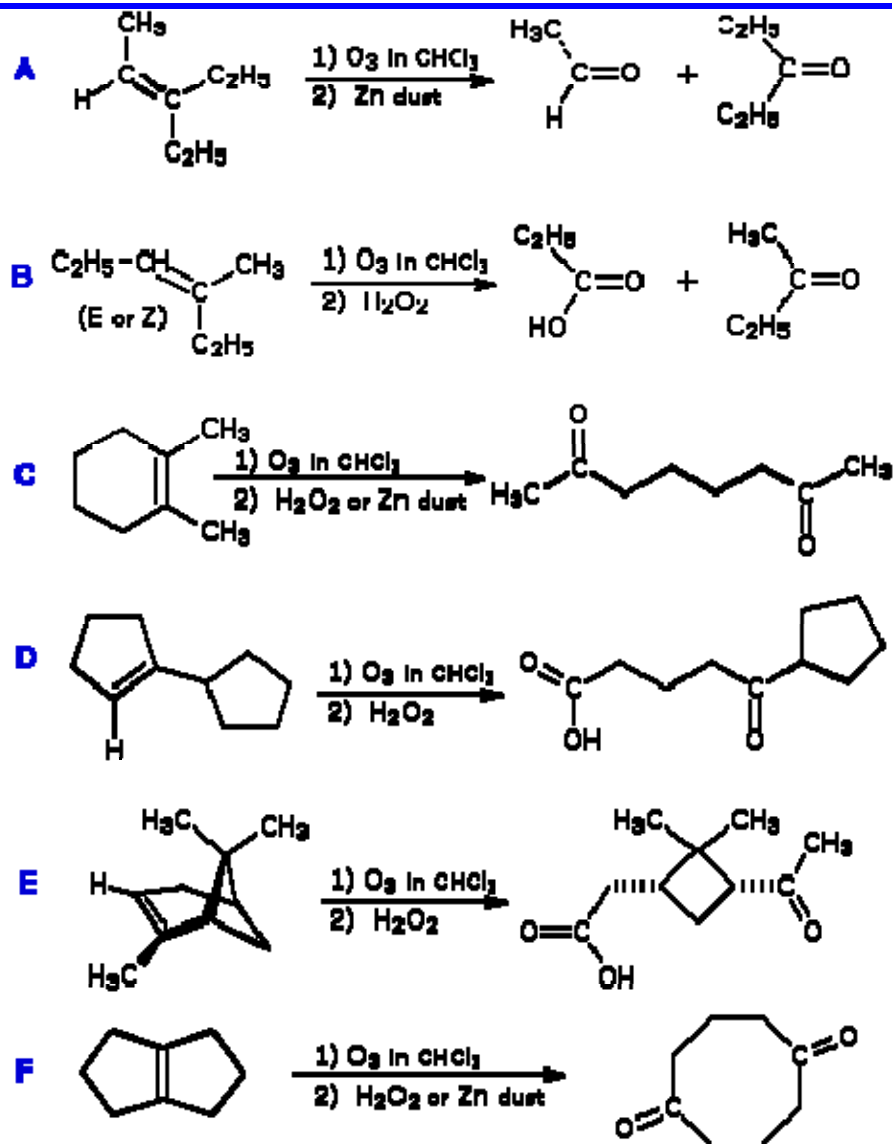
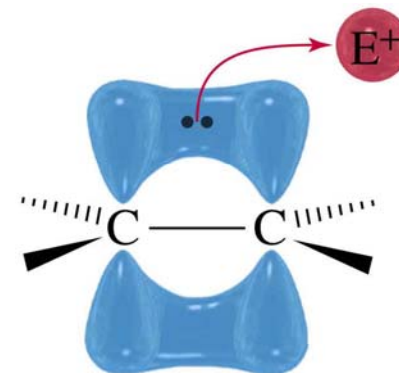


## 2. Ozonolysis



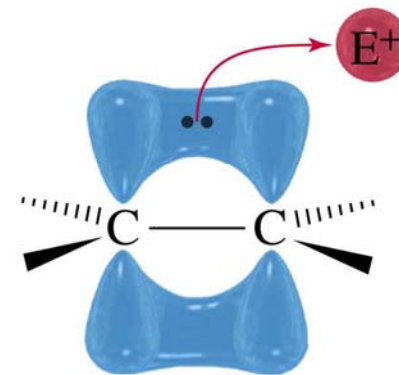


## 2. Ozonolysis



# Tema 13.

## ALQUENOS (II)



### Oxidación

1. Hidroxilación *trans*
2. Hidroxilación *cis*
3. Ozonolisis

*Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:*

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6<sup>a</sup>Ed. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4<sup>a</sup>Ed, Freeman 2003*