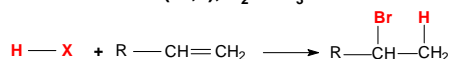


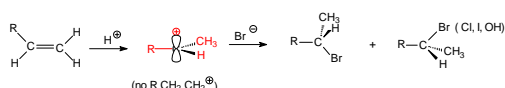
REACCIONES DE ADICIÓN

A) Adición de HCl (Br, I), H₂O / H₃O⁺

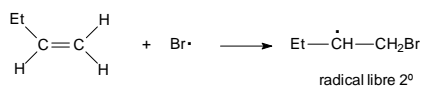
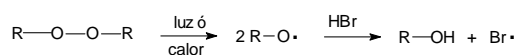


Regla de Markovnikov. Cuando un ácido halogenado como HCl reacciona con un alqueno asimétricamente sustituido, el hidrógeno del ácido se adiciona al carbono menos sustituido y el halógeno al carbono más sustituido. (**Adición regioselectiva**).

Esto se explica debido a la formación del carbocatión más estable



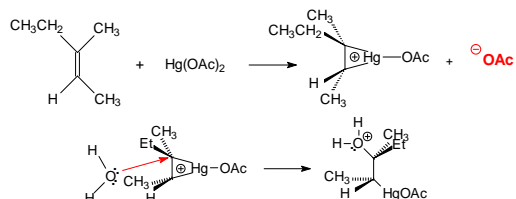
B) Adición de HBr (exclusivamente) en presencia de peróxidos.

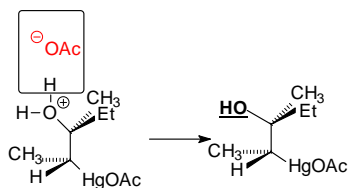


Se observa que el radical libre bromo se adiciona al doble enlace para formar el radical libre más estable (2°). El producto presenta una regioquímica de adición **anti Markovnikov**.

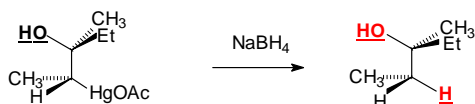
C) Oximercuriación - demercuriación

Se llama así porque transcurre en dos etapas. En la primera (oximercuriación) un alqueno reacciona con acetato de Hg en una mezcla de agua y tetrahidrofurano como disolvente, para dar un **acetato de β-hidroxialquilmercurio**.

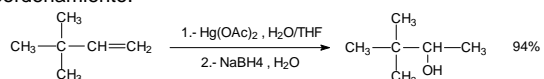




En la segunda etapa (demercuración) el acetato se trata directamente con NaBH_4 para formar el alcohol correspondiente:



Es una reacción rápida y fácil de realizar. Presenta regioquímica Markovnikov y en ella no ocurren reacciones de reordenamiento.



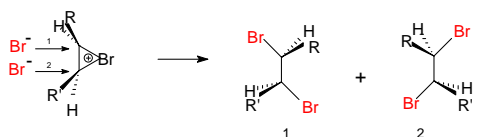
D) Adición de bromo o cloro

La adición del halógeno, (generalmente disuelto en CCl_4), se produce rápidamente a temperatura ambiente.

Se ha sugerido que se forma primero un ion bromonio



Luego se produce el ataque del ion bromuro por el lado contrario a la posición del bromo en el ciclo, lo que genera una mezcla de derivados dibromados en los que su posición relativa es **trans**.

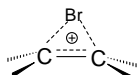


Es decir, la reacción transcurre con una estereoquímica de adición **anti**.

Otro ejemplo:



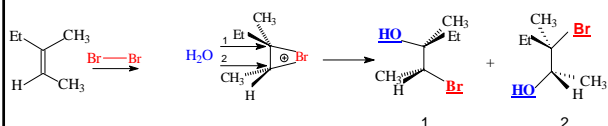
La velocidad de adición de bromo a un doble enlace aumenta con el número de sustituyentes alquilo presentes en el doble enlace, ya que estabilizan el estado de transición para la formación del ion bromonio.



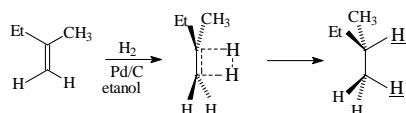
Velocidad de reacción relativa de alquenos con Br ₂ / CCl ₄		
Alqueno	Estructura	Velocidad relativa
Etileno	CH ₂ = CH ₂	1
Propeno	CH ₃ -CH = CH ₂	60
2-Metilpropeno	(CH ₃) ₂ C = CH ₂	5400
2,3-Dimetil-2-buteno	(CH ₃) ₂ C = C (CH ₃) ₂	920000

E) Adición de bromo acuoso (Halohidrinas)

El mecanismo de esta adición es similar a la oximercuriación-demercuriación y especialmente a la adición de bromo, por la formación de un ion bromonio cíclico intermedio, el que es atacado por el agua por la cara opuesta al enlace carbono-bromo generando productos con estereoquímica de adición **anti**.



F) Hidrogenación catalítica (adición de hidrógeno en presencia de un catalizador)



La adición es estereoespecífica, **syn**.

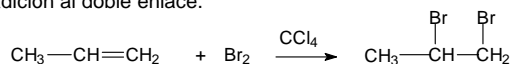
La reacción es heterogénea, es decir entre dos fases: una sólida (metal) y otra líquida (alqueno disuelto en etanol, ácido acético, hexano, etc.).

Los catalizadores usados en esta reacción aumentan considerablemente la velocidad de adición de hidrógeno a dobles enlaces.

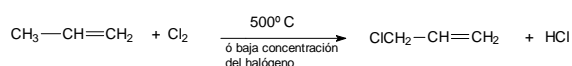
El catalizador más usado es el Pt, pero también se usa Pd, Ni o Rh.

G) Halogenación alílica

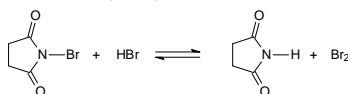
Cuando un alqueno reacciona con Br_2 en CCl_4 a baja temperatura, el producto es el derivado dihalogenado por adición al doble enlace.



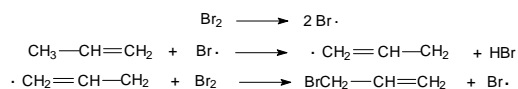
Sin embargo, si la reacción se realiza a altas temperaturas o en condiciones en que la concentración del halógeno es baja, se produce una reacción de sustitución alílica.



La N-bromosuccinimida es un reactivo que, disuelto en CCl_4 a temperatura ambiente proporciona, en la mezcla de reacción, una concentración baja, pero constante de bromo (Br_2) que se forma por la reacción de trazas de HBr y la N-bromosuccinimida (NBS)



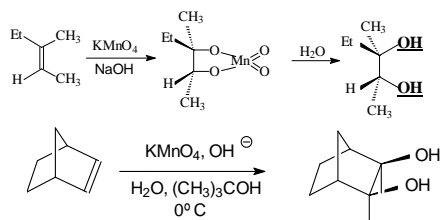
El Br_2 formado reacciona con el compuesto a través de un mecanismo de radicales libres, formando el radical libre más estable, que en este caso es el radical libre alílico.



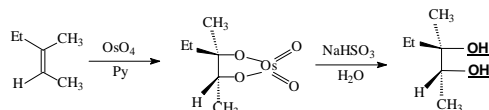
H) Hidroxilaciones

1.- Con KMnO_4 en medio básico acuoso (diluido y frío)

No hay formación de carbocationes, sino de un manganato cíclico donde ambos oxígenos se adicionan al doble enlace **por el mismo lado**. La hidrólisis posterior genera un diol (glicol) con estereoquímica **syn**.



2.- Con OsO₄ en piridina

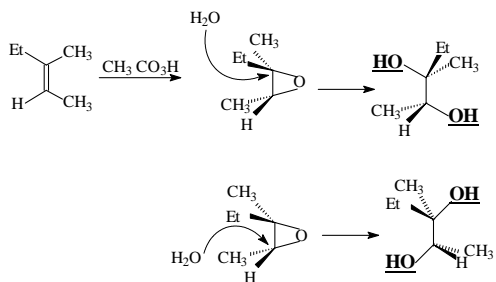


Esta hidroxilación presenta el mismo mecanismo que la reacción con KMnO₄ originando dioles **syn**, pero el osmato formado es menos reactivo que el manganato por lo que la hidrólisis posterior se realiza en una etapa aparte con NaHSO₃ acuoso.

Se prefiere la reacción con KMnO₄ por su bajo costo, pero es de bajo rendimiento. Cuando hay que preparar pequeñas cantidades de un diol **syn** (por ej. a nivel de laboratorio), se prefiere el uso del OsO₄, ya que a pesar de su alto costo, da altos rendimientos del diol **syn** deseado.

I) Hidratación de epóxidos

Esta reacción es similar a la del ion bromonio, por lo que es estereoespecífica **anti**.

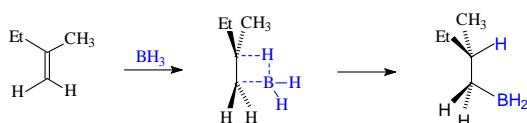


J) Hidroboración-oxidación

Es la adición de los enlaces B-H de una molécula de BH₃ a un alqueno. Como hay tres enlaces B-H, la adición de un mol de BH₃ se produce sobre 3 mol de alqueno.

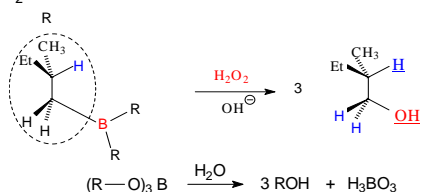


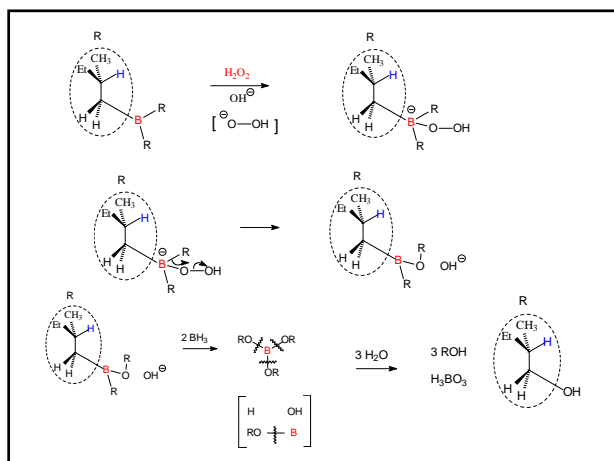
Esto ocurre porque el boro, deficiente en electrones (tiene el orbital 2p vacío), acepta el par de electrones del enlace π del alqueno formando un complejo π .



La cesión de electrones por parte del alqueno deja a los carbonos del complejo con una leve carga positiva. Si el alqueno es asimétrico, la carga del carbono más sustituido está más estabilizada (menor densidad electrónica entre los dos carbonos). Por lo tanto, el boro forma enlace con el átomo de carbono menos sustituido y el átomo de H del enlace B-H se une al carbono más sustituido.

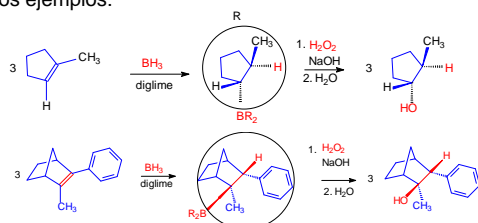
En una segunda etapa, el organoborano obtenido se oxida con H_2O_2 / NaOH .





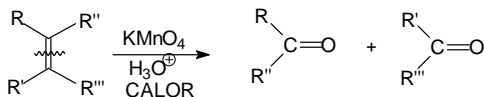
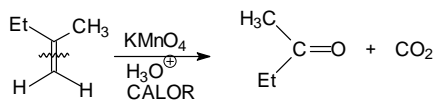
El producto obtenido corresponde a la hidratación del alqueno inicial, pero con una regioselectividad opuesta a la efectuada en medio ácido, es decir presenta una regioquímica **anti Markovnikov** ya que **el OH queda en el carbono menos sustituido** y una **estereoespecificidad syn**, ya que el H y el OH que se adicionaron al doble enlace están al mismo lado.

Otros ejemplos:



K) Rupturas Oxidativas

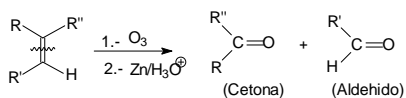
1. Reacción con $\text{KMnO}_4 / \text{H}_3\text{O}^+$ en caliente



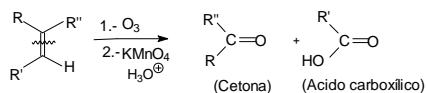
2. Ozonolisis



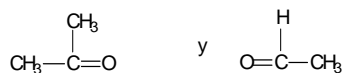
Ozonolisis reductiva



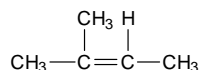
Ozonolisis oxidativa



Si se conocen los productos de la ozonolisis de un alqueno, se puede saber la posición del doble enlace en el alqueno original, por ejemplo si los productos son acetona y acetaldehído.



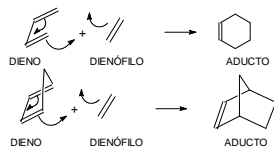
Entonces el alqueno original es



ya que los productos de la ozonolisis provienen de la ruptura oxidativa del doble enlace.

L) Reacción de alquenos con dienos conjugados. Reacción de DIELS Y ALDER

Corresponde a una síntesis de anillos de 6 átomos (un ciclohexeno si son carbonos) por cicloadición de un sistema conjugado de 4 electrones π (dieno) a un sistema de 2 electrones π (dienófilo).

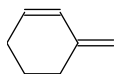


La reacción indicada prácticamente no ocurre por tener una E_a muy alta, sin embargo cuando en el dieno y en el dienófilo hay sustituyentes dadores y atractores de electrones respectivamente la reacción es más rápida.

En esta ciclación, el dieno **debe adoptar la configuración cis**.



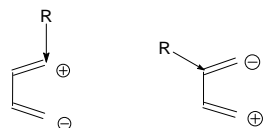
Si el dieno tiene una disposición trans rígida de los dobles enlaces, la reacción no puede producirse por ejemplo:



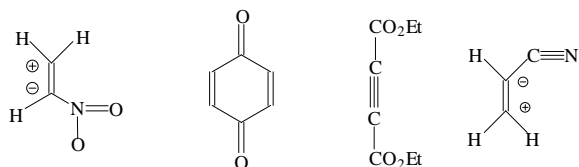
En un dieno conjugado de cadena abierta, la reacción puede producirse debido a la rotación libre a la forma cis.



a) estructura general de dienos

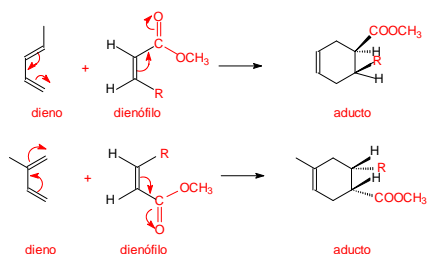


b) Ejemplos de dienófilos

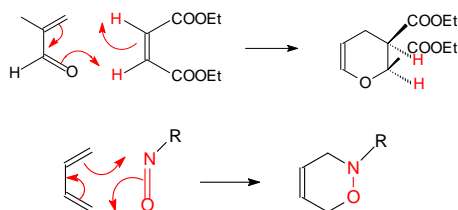


La polarización del dieno y del dienófilo determina la estructura del aducto.

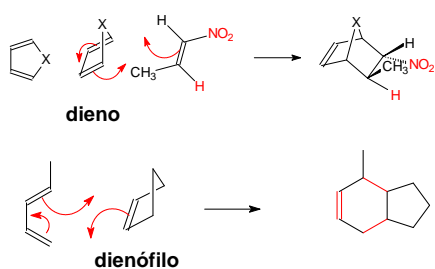
La reacción es estereoespecífica ya que la estereoquímica del dienófilo inicial se conserva en el aducto.



Hay una muchas variaciones de esta reacción, donde tanto el dieno como el dienófilo pueden contener átomos diferentes a carbono (heteroátomos).



Tanto el dieno como el dienófilo pueden ser cíclicos.



Esta adición es estereoselectiva y se puede producir de dos maneras, de acuerdo a la posición relativa que adoptan el dieno y el dienófilo; por lo tanto se pueden originar dos formas estereoisoméricas, llamadas **endo** y **exo**.

