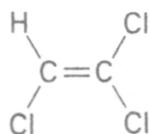


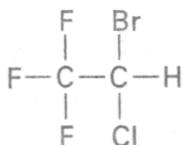
# Organohaluros

Ahora que hemos estudiado la química de los hidrocarburos, ya es tiempo de empezar a estudiar sustancias más complejas que contienen otros elementos además del C y H. Iniciaremos a discutir la química de los compuestos **organohaluros**, los cuales contienen uno o más átomos de halógeno.

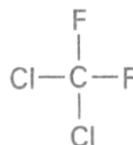
Los compuestos orgánicos sustituidos con halógenos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y se han encontrado aproximadamente 5000 organohaluros en algas y varios otros organismos marinos; por ejemplo, el clorometano se libera en grandes cantidades por las algas marinas, así como en los incendios forestales y por los volcanes. Los compuestos que contienen halógeno, también tienen una amplia gama de aplicaciones industriales, las cuales incluyen su uso como disolventes, en medicina como anestésicos inhalados, como refrigerantes y pesticidas.



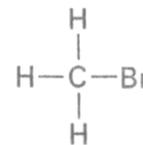
**Tricloroetileno**  
(un disolvente)



**Halotano**  
(un anestésico inhalado)

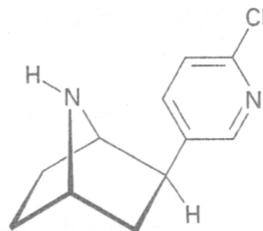


**Diclorodifluorometano**  
(un refrigerante)

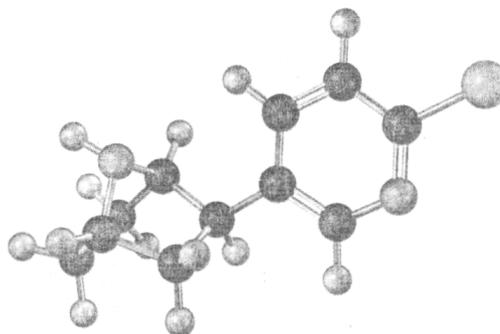


**Bromometano**  
(un fumigante)

Además hay otros compuestos halosustituidos que han permitido encontrar nuevos medicamentos. Por ejemplo, el compuesto epibatidina se ha aislado de la piel de las ranas ecuatorianas y se encontró que es 200 veces más potente que la morfina en el bloqueo del dolor en los animales.



**Epibatidina**  
(a partir de la rana ecuatoriana  
*Epipedobates tricolor*)



Se conoce una gran variedad de organohaluros. El halógeno puede estar unido a un grupo alquínico ( $C\equiv C-X$ ), a un grupo vinilo ( $C=C-X$ ), a un anillo aromático ( $Ar-X$ ), o a un grupo alquilo. Sin embargo, en este capítulo nos ocuparemos principalmente de los **haluros de alquilo**, compuestos con un átomo de halógeno unido a un átomo de carbono saturado con hibridación  $sp^3$ .

## ¿POR QUÉ ESTE CAPÍTULO?

Los haluros de alquilo se encuentran con menos frecuencia que sus alcoholes y éteres relacionados que contienen oxígeno, pero se encuentran con frecuencia algunos de los tipos de reacciones que ellos presentan —sustituciones nucleofílicas y eliminaciones—. Por lo tanto, la química de los haluros de alquilo actúa como un modelo relativamente sencillo para varias reacciones que se encuentran en las biomoléculas, que son similares desde el punto de vista mecanístico pero que estructuralmente son más complejas. En este capítulo comenzaremos con cómo nombrar y preparar haluros de alquilo y veremos varias de sus reacciones. En el siguiente capítulo haremos un estudio detallado de las reacciones de sustitución y eliminación de los haluros de alquilo, dos de los tipos de reacciones más importantes y mejor estudiadas en la química orgánica.

### 10.1 Nomenclatura de los haluros de alquilo

Aunque los miembros de este tipo de grupo funcional comúnmente se llaman *haluros de alquilo*, se nombran sistemáticamente como *haloalcanos* (sección 3.4), tratando al halógeno como un sustituyente en una cadena principal del alcano.

Existen tres pasos:

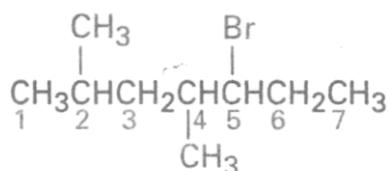
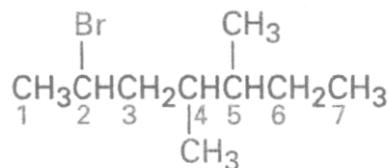
#### Paso 1

**Encuentre la cadena más larga y nómbrela como la cadena principal.**

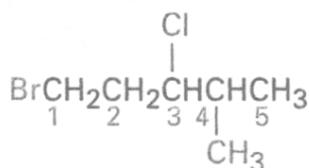
Si se presenta un enlace doble o triple, la cadena principal debe contenerlo.

#### Paso 2

**Numere los carbonos de la cadena principal comenzando por el extremo más cercano al primer sustituyente, ya sea alquilo o halo.** Asigne un número a cada sustituyente de acuerdo con su posición en la cadena.

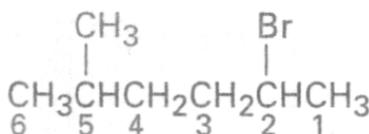

**5-bromo-2,4-dimetilheptano**

**2-bromo-4,5-dimetilheptano**

Si están presentes halógenos diferentes, numérellos todos y enlístelos en orden alfabético cuando escriba el nombre.


**1-bromo-3-cloro-4-metilpentano**

### Paso 3

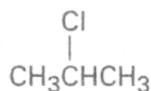
Si la cadena principal se puede numerar apropiadamente desde cualquier extremo a través del paso 2, comience en el extremo más cercano al sustituyente que tiene precedencia alfabética.


**2-bromo-5-metilhexano**  
**(NO 5-bromo-2-metilhexano)**

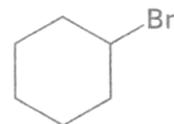
Además de sus nombres sistemáticos, varios haluros de alquilo sencillos se nombran también identificando primero el grupo alquilo y después el halógeno. Por ejemplo, el  $\text{CH}_3\text{I}$  puede llamarse como yodometano o bien como yoduro de metilo; tales nombres están muy arraigados en la literatura química y en el uso diario, pero estos no se utilizarán en este libro.



**Yodometano**  
(o yoduro de metilo)



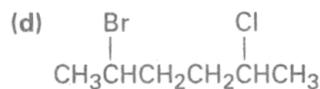
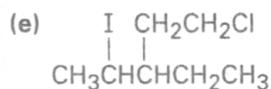
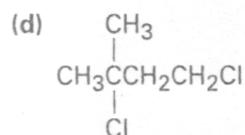
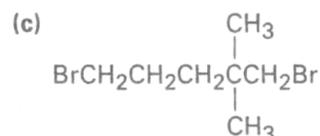
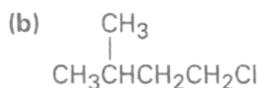
**2-cloropropano**  
(o cloruro de isopropilo)



**Bromociclohexano**  
(o bromuro de ciclohexilo)

### Problema 10.1

Indique los nombres de la IUPAC para los siguientes haluros de alquilo:



### Problema 10.2

Dibuje las estructuras correspondientes para los siguientes nombres de la IUPAC:

(a) 2-cloro-3,3-dimetilhexano

(b) 3,3-dicloro-2-metilhexano

(c) 3-bromo-3-etilpentano

(d) 1,1-dibromo-4-isopropilciclohexano

(e) 4-sec-butil-2-clorononano

(f) 1,1-dibromo-4-ter-butilciclohexano

## 10.2 Estructura de los haluros de alquilo

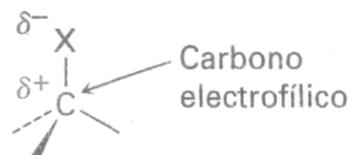
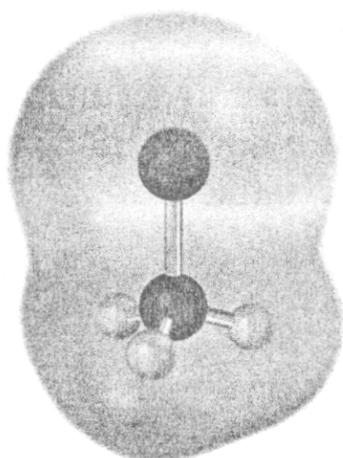
Los halógenos aumentan de tamaño al ir descendiendo en la tabla periódica, por lo que las longitudes de los enlaces carbono-halógeno correspondientes aumentan de acuerdo con esto (tabla 10.1). Además, las fuerzas del enlace C–X disminuyen al ir descendiendo en la tabla periódica. Como lo hemos estado haciendo

consistentemente hasta ahora, continuaremos utilizando la abreviatura X para representar a cualquiera de los halógenos F, Cl, Br o I.

**Tabla 10.1** | Una comparación de los halometanos

Halometano	Longitud de enlace (pm)	Fuerza de enlace		Momento dipolar (D)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
CH <sub>3</sub> F	139	452	108	1.85
CH <sub>3</sub> Cl	178	351	84	1.87
CH <sub>3</sub> Br	193	293	70	1.81
CH <sub>3</sub> I	214	234	56	1.62

En una discusión anterior sobre la polaridad del enlace en grupos funcionales (sección 5.4), se observó que los halógenos son más electronegativos que el carbono; por lo tanto, el enlace C–X es polar, con el átomo de carbono compartiendo una carga parcialmente positiva ( $\delta^+$ ) y el halógeno una carga parcialmente negativa ( $\delta^-$ ). Esta polaridad resulta en un momento dipolar sustancial para todos los halometanos (tabla 10.1) e implica que el átomo de carbono del haluro de alquilo C–X debe comportarse como un electrófilo en las reacciones polares. En el siguiente capítulo veremos que la mayor parte de la química de los haluros de alquilo está de hecho determinada por su comportamiento electrofílico.



## RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Los **haluros de alquilo** contienen un halógeno unido a un átomo de carbono saturado con hibridación  $sp^3$ . El enlace C–X es polar y por lo tanto los haluros de alquilo pueden comportarse como electrófilos.

Los haluros de alquilo sencillos pueden prepararse por halogenación por radicales de alcanos, pero por lo general se obtienen mezclas de productos. El orden de reactividad de los alcanos hacia la halogenación es idéntica al orden de estabilidad de los radicales:  $R_3C\bullet > R_2CH\bullet > RCH_2\bullet$ . Los haluros de alquilo también pueden prepararse a partir de alquenos por la reacción con N-bromosuccinimida (NBS) para dar el producto de la bromación **alílica**. La bromación con NBS de un alqueno sucede a través de un radical alílico intermediario, el cual se estabiliza por resonancia.

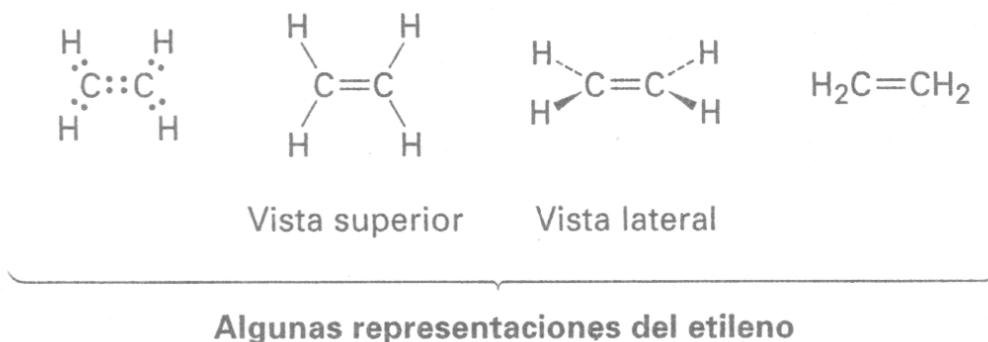
Los alcoholes reaccionan con HX para formar haluros de alquilo, pero la reacción funciona únicamente para alcoholes terciarios,  $R_3COH$ . Los haluros de alquilo secundarios y terciarios normalmente se preparan a partir de alcoholes utilizando  $SOCl_2$  o  $PBr_3$ . Los haluros de alquilo reaccionan con magnesio en disolución de éter para formar haluros de organomagnesio, llamados **reactivos de Grignard (RMgX)**. Debido a que los reactivos de Grignard son nucleofílicos y básicos, reaccionan con ácidos para producir hidrocarburos. El resultado total de la formación de Grignard y de una protonación es la conversión de un haluro de alquilo en un alcano ( $RX \rightarrow RMgX \rightarrow RH$ ).

Los haluros de alquilo también reaccionan con litio metálico para formar reactivos de organolitio,  $RLi$ , los cuales en presencia de  $CuI$ , forman diorganocobres, o **reactivos de Gilman ( $LiR_2Cu$ )**. Los reactivos de Gilman reaccionan con haluros de alquilo para generar hidrocarburos acoplados como productos.

En la química orgánica, una *oxidación* es una reacción que causa una disminución de la densidad electrónica en el carbono, ya sea por la formación de un enlace entre el carbono y un átomo más electronegativo (por lo general oxígeno, nitrógeno o un halógeno) o por la ruptura del enlace entre el carbono y un átomo menos electronegativo (por lo general hidrógeno). De manera inversa, una *reducción* causa un incremento de la densidad electrónica en el carbono, ya sea por la ruptura del enlace entre el carbono y el átomo más electronegativo o por la formación de un enlace entre el carbono y el átomo menos electronegativo. Por lo tanto, la halogenación de un alcano para producir un haluro de alquilo es una oxidación, mientras que la conversión de un haluro de alquilo a un alcano por protonación de un reactivo de Grignard es una reducción.

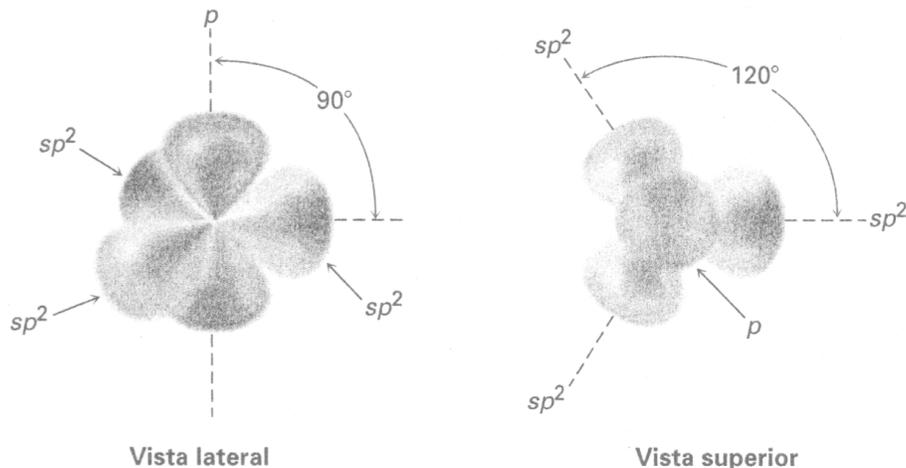
## 1.8 Orbitales híbridos $sp^2$ y la estructura del etileno

Aunque la hibridación  $sp^3$  es el estado electrónico más común del carbono, no es la única posibilidad, por ejemplo, veamos al etileno,  $C_2H_4$ . Hace más de 100 años ya se sabía que los carbonos del etileno pueden ser tetravalentes sólo si comparten *cuatro* electrones y se unen con un enlace *doble*, además, la molécula del etileno es plana (llana), y tiene ángulos de enlace de aproximadamente  $120^\circ$  en lugar de  $109.5^\circ$ .



Cuando describimos los orbitales híbridos  $sp^3$  en la sección 1.6, dijimos que los cuatro orbitales atómicos de la capa de valencia del carbono se combinan para formar cuatro orbitales híbridos equivalentes  $sp^3$ . Imaginemos que en lugar de ello, el orbital  $2s$  se combina sólo con *dos* de los tres orbitales  $2p$  disponibles. El resultado es tres **orbitales híbridos  $sp^2$**  y un orbital  $2p$  permanece sin cambio. Los tres orbitales  $sp^2$  están en un plano y forman ángulos de  $120^\circ$  entre sí, con el orbital  $p$  restante perpendicular al plano  $sp^2$ , tal como se muestra en la figura 1.13.

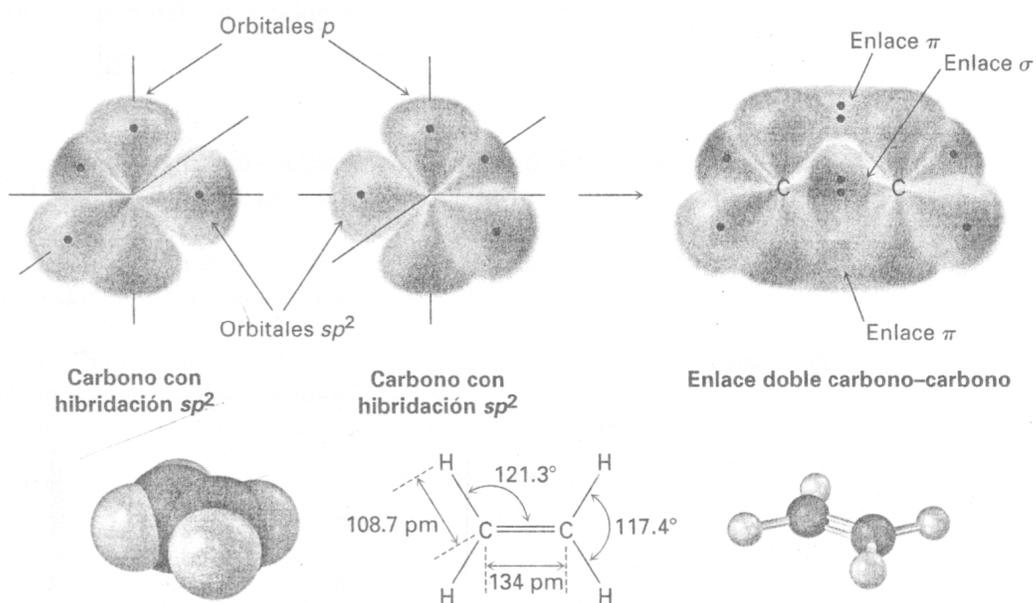
**Figura 1.13** Un carbono con hibridación  $sp^2$ . Los tres orbitales híbridos  $sp^2$  equivalentes (verde), están en el plano en ángulos de  $120^\circ$  respecto al otro, y sólo un orbital  $p$  no hibridado (rojo/azul), está perpendicular al plano  $sp^2$ .



Cuando se acercan entre sí dos carbonos con hibridación  $sp^2$ , forman un enlace  $\sigma$  por traslape frontal  $sp^2-sp^2$ . Al mismo tiempo, los orbitales  $p$  no hibridados se aproximan con la geometría correcta para traslaparse de forma *lateral*, llevando a la formación de lo que se llama un enlace pi ( $\pi$ ). La combinación de un enlace  $\sigma$   $sp^2-sp^2$  y un enlace  $\pi$   $2p-2p$  resulta en el comportamiento de cuatro electrones y la formación de un enlace doble carbono-carbono (figura 1.14). Obsérvese que los electrones en el enlace  $\sigma$  ocupan la región centrada entre los núcleos, mientras que los electrones en el enlace  $\pi$  ocupan las regiones a ambos lados de una línea dibujada entre los núcleos.

Para completar la estructura del etileno, cuatro átomos de hidrógeno forman enlaces a con los cuatro orbitales  $sp^2$  restantes. Por tanto, el etileno tiene una estructura plana, con ángulos de enlace H-C-H y H-C-C de aproximadamente  $120^\circ$ . (Los valores reales son de  $117.4^\circ$  para el ángulo de enlace H-C-H y de  $121.3^\circ$  para el ángulo de enlace H-C-C.) Cada enlace C-H tiene una longitud de 108.7 pm y una fuerza de 465 kJ/mol (111 kcal/mol).

**Figura 1.14** La estructura del etileno. El traslape de orbitales de dos carbonos con hibridación  $sp^2$  forma un enlace doble carbono-carbono; una parte del enlace doble es resultado del traslape  $\sigma$  (frontal) de orbitales  $sp^2$  (verde), y la otra parte resulta del traslape  $\pi$  (laterales) de orbitales  $p$  no hibridados (rojo/azul). El enlace  $\pi$  tiene regiones de densidad electrónica a cada lado de la línea trazada entre los núcleos.



Como se podría esperar, el enlace doble carbono-carbono del etileno es más corto y fuerte que el enlace sencillo del etano, porque tiene cuatro electrones que unen a los núcleos entre sí, en lugar de dos. El etileno tiene una longitud de enlace C=C de 134 pm de longitud y una fuerza de 728 kJ/mol (174 kcal/mol), frente a una longitud C-C de 154 pm y una fuerza de 376 kJ/mol para el etano. Nótese que el enlace doble

carbono-carbono es menos del doble de fuerte que un enlace sencillo, debido a que el traslape en la parte  $\pi$  del enlace doble no es tan efectivo como el traslape en la parte  $\sigma$ .

---

## EJERCICIO RESUELTO 1.2

### Predicción de las estructuras de moléculas orgánicas simples a partir de sus fórmulas

El formaldehído,  $\text{CH}_2\text{O}$ , comúnmente utilizado en biología como preservativo del tejido fino, contiene un enlace doble carbono-oxígeno; dibuje la estructura de enlace-línea del formaldehído e indique la hibridación del átomo de carbono.

#### Estrategia

Sabemos que el hidrógeno forma un enlace covalente, que el carbono forma cuatro y el oxígeno forma dos, por ello es necesario hacer el ensayo de prueba y error, combinado con intuición para unir los átomos entre sí.

#### Solución

Sólo hay una forma en la que pueden combinarse dos hidrógenos, un carbono y un oxígeno:



Al igual que los átomos de carbono en el etileno, el átomo de carbono en el formaldehído está en un enlace doble y, por tanto, con hibridación  $sp^2$ .

---

### Problema 1.10

Dibuje una estructura de enlace-línea para el propeno,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ; indique la hibridación de cada carbono y prediga el valor de cada ángulo de enlace.

---

### Problema 1.11

Dibuje una estructura de enlace-línea para el 1,3-butadieno,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; indique la hibridación de cada carbono y prediga el valor de cada ángulo de enlace.

---

---

**Problema 1.12**

El siguiente es un modelo molecular de la aspirina (ácido acetilsalicílico). Identifique la hibridación de cada átomo de carbono en la aspirina, e indique cuáles átomos tienen pares de electrones no enlazados (gris = C, rojo = O, marfil = H).



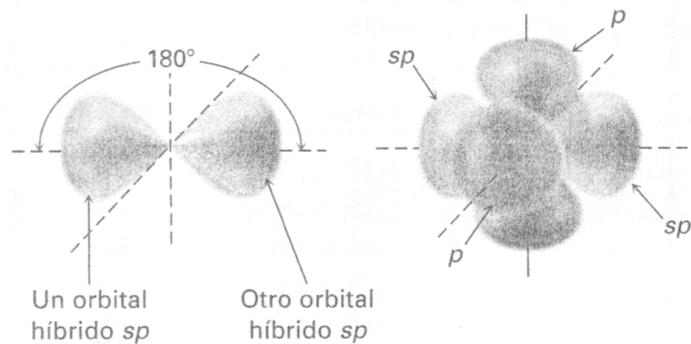
Aspirina  
(ácido acetilsalicílico)

---

**1.9 Orbitales híbridos  $sp$  y la estructura del acetileno**

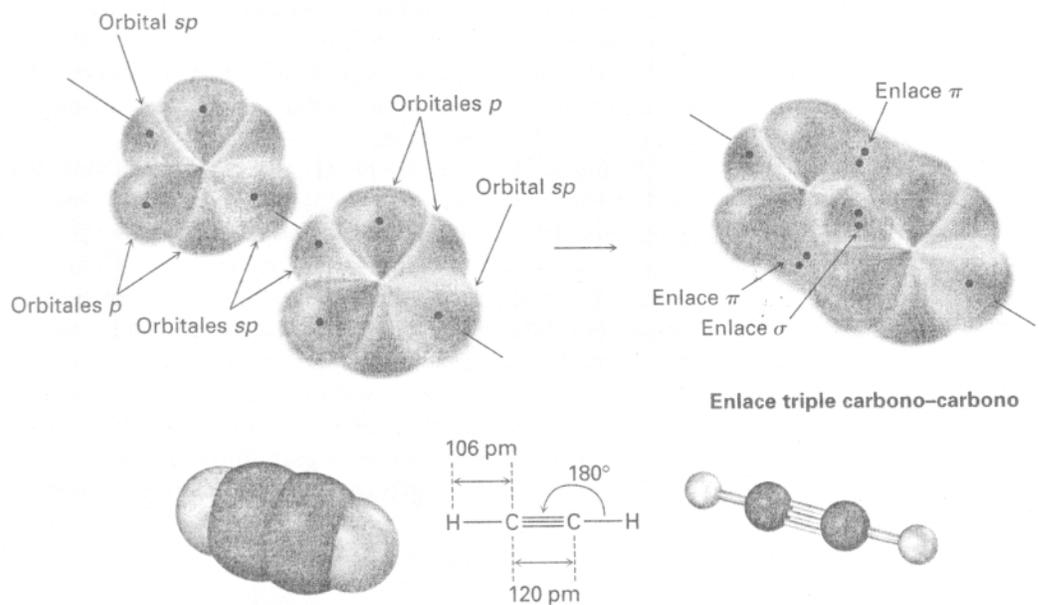
Además de formar enlaces sencillos y dobles al compartir dos o cuatro electrones respectivamente, el carbono también puede formar un enlace triple al compartir seis electrones. Para explicar el enlace triple en una molécula como el acetileno,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , necesitamos un tercer tipo de orbital híbrido, un **híbrido  $sp$** . Imagínese que, en lugar de combinarse con dos o tres orbitales  $p$ , el orbital  $2s$  del carbono híbrida solamente con un orbital  $p$ ; obteniendo dos orbitales híbridos  $sp$  y dos orbitales  $p$  permanecen sin cambios. Los dos orbitales  $sp$  están orientados a  $180^\circ$  a partir del eje  $x$ , mientras que los dos orbitales  $p$  restantes son perpendiculares a los ejes  $y$  y  $z$ , tal como se muestra en la figura 1.15.

**Figura 1.15** Átomo de carbono con hibridación  $sp$ . Los dos orbitales híbridos  $sp$  (verde), se orientan a  $180^\circ$  entre sí, perpendicular a los dos orbitales  $p$  restantes (rojo/azul).



Cuando se acercan dos átomos de carbonos con hibridación  $sp$ , los orbitales híbridos  $sp$  de cada carbono se traslapan frontalmente para formar un enlace fuerte  $\sigma$   $sp-sp$ ; además, los orbitales  $p_z$  de cada carbono forman un enlace  $\pi$   $p_z-p_z$ , al traslaparse lateralmente y los orbitales  $p_y$  se traslapan de manera similar para formar un enlace  $\pi$   $p_y-p_y$ . El efecto neto es compartir seis electrones y la formación del enlace triple carbono-carbono. Los dos orbitales híbridos  $sp$  restantes forma cada uno un enlace  $\sigma$ - con el hidrógeno para completar la molécula del acetileno (figura 1.16).

**Figura 1.16** La estructura del acetileno. Se unen dos átomos de carbono con hibridación  $sp$  por medio de un enlace  $\sigma$   $sp-sp$  y dos enlaces  $\pi$   $p-p$ .



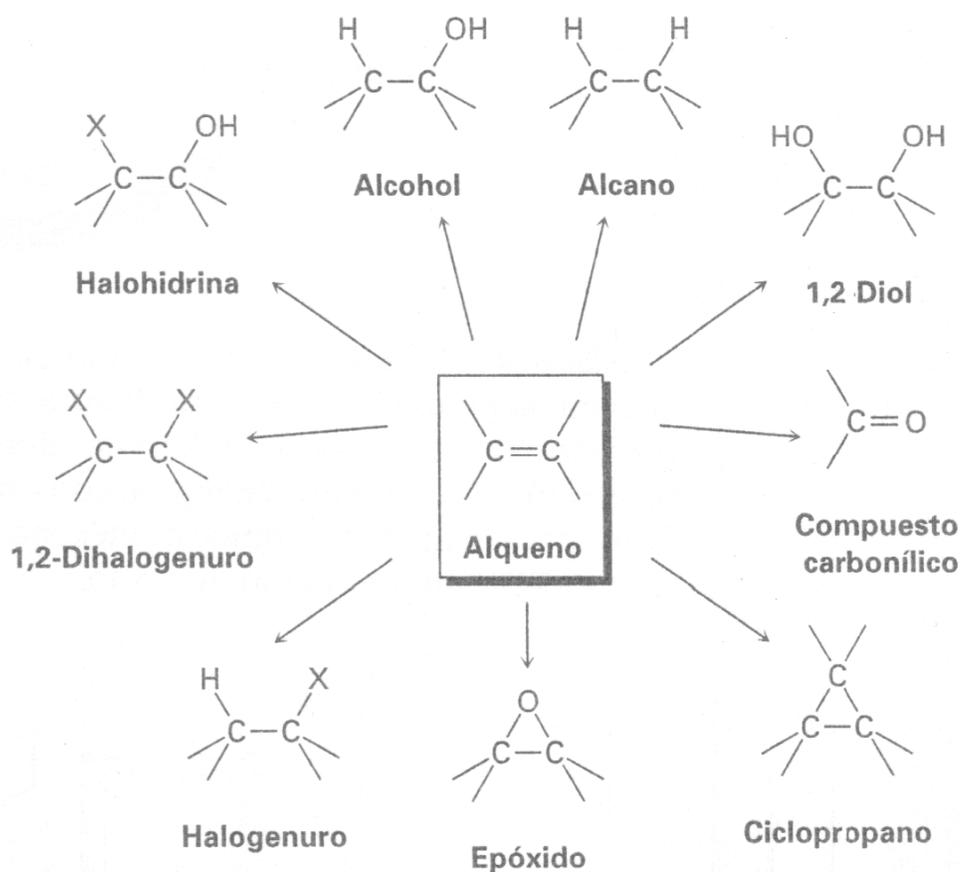
Como sugiere la hibridación  $sp$ , el acetileno es una molécula lineal con ángulos de enlace  $H-C-C$  de  $180^\circ$ ; la longitud de enlace  $C-H$  es de 106 pm y una fuerza de 556 kJ/mol (133 kcal/mol). La longitud del enlace  $C-C$  en el acetileno es de 120 pm y su fuerza es de alrededor de 965 kJ/mol (231 kcal/mol), haciéndolo más corto y más fuerte que cualquier enlace carbono-carbono. En la tabla 1.2 se proporciona una comparación de la hibridación  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ .

**Tabla 1.2** Comparación de enlaces  $C-C$  y  $C-H$  en el metano, etano, etileno y acetileno

Molécula	Enlace	Fuerza de enlace		Longitud de enlace (pm)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
Metano, $CH_4$	$(sp^3) C-H$	436	104	109
Etano, $CH_3CH_3$	$(sp^3) C-C (sp^3)$	376	90	154
	$(sp^3) C-H$	423	101	109
Etileno, $H_2C=CH_2$	$(sp^2) C-C (sp^2)$	728	174	134
	$(sp^2) C-H$	465	111	109
Acetileno, $HC\equiv CH$	$(sp) C\equiv C (sp)$	965	231	120
	$(sp) C-H$	556	133	106

## Alquenos: reacciones y síntesis

Las reacciones de adición de los alquenos tienen lugar en forma extensa tanto en el laboratorio como en los organismos vivos; aunque hasta ahora sólo hemos estudiado la adición de HX, también se llevan a cabo varias reacciones muy relacionadas. En este capítulo veremos brevemente cómo se preparan los alquenos y explicaremos muchos otros ejemplos de las reacciones de adición de éstos y veremos también la gran variedad de compuestos que pueden producirse a partir de ellos.



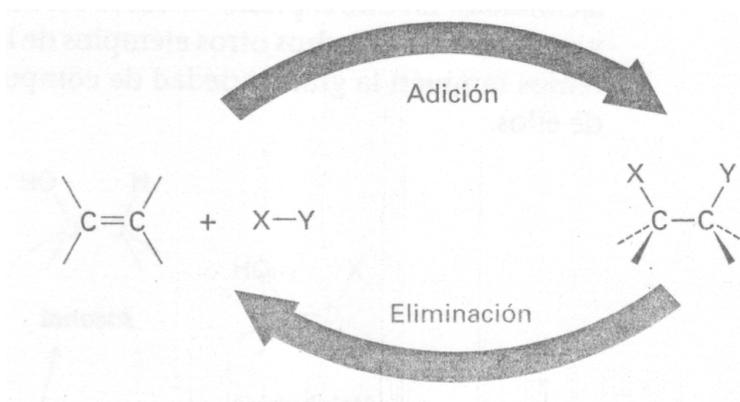
## ¿POR QUÉ ESTE CAPÍTULO?

Muchos de los aspectos necesarios para comprender las reacciones orgánicas, ya se han tratado, ahora es tiempo de iniciar una descripción sistemática de los principales grupos funcionales. En este capítulo sobre alquenos y en capítulos posteriores acerca de otros grupos funcionales, trataremos una variedad de reacciones, pero nos enfocaremos en los principios generales y los patrones de reactividad que los ligan químicamente. Y como no existen atajos, tiene que conocer las reacciones para poder entender la química orgánica.

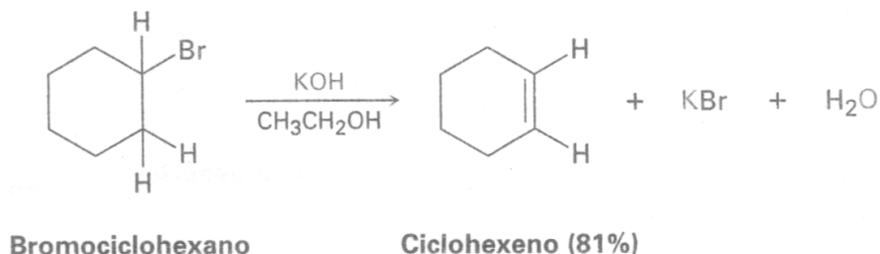
### 7.1 Preparación de alquenos: perspectiva de las reacciones de eliminación

Antes de tratar el tema principal de este capítulo, las reacciones de alquenos, vamos a dar un breve vistazo sobre cómo se preparan los alquenos; sin embargo, como el tema es un poco complejo lo retomaremos en el capítulo 11 para un estudio más detallado. Por ahora, es suficiente comprender que los alquenos se obtienen o preparan fácilmente a partir de precursores sencillos, que por lo general son alcoholes en los sistemas biológicos, y alcoholes o haluros de alquilo en el laboratorio.

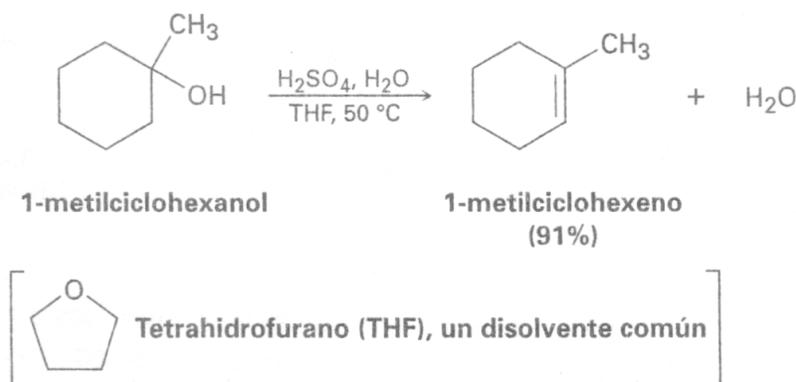
Al igual que la química de los alquenos está regida por las reacciones de adición, la preparación de alquenos está regida por las reacciones de eliminación. En muchos aspectos, las adiciones y las eliminaciones son dos caras de la misma moneda, esto es, una reacción de adición puede involucrar la adición de HBr o H<sub>2</sub>O a un alqueno para formar un haluro de alquilo o un alcohol, mientras que una reacción de eliminación puede involucrar la pérdida de HBr, o H<sub>2</sub>O, de un haluro de alquilo, o de un alcohol, para formar un alqueno.



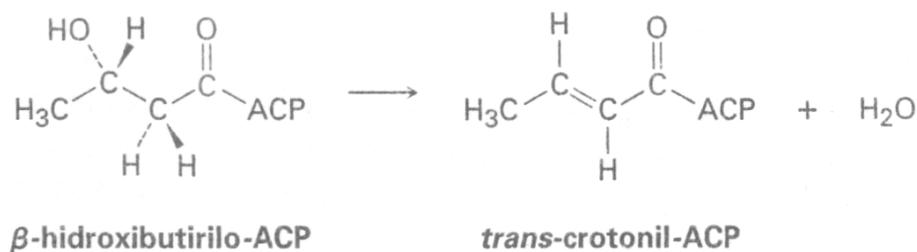
Las dos reacciones de eliminación más comunes son la *deshidrohalogenación*, es decir, la pérdida de HX de un haluro de alquilo, y la *deshidratación* esto es, la pérdida de agua de un alcohol. La deshidrohalogenación ocurre usualmente por la reacción de un haluro de alquilo con una base fuerte como el hidróxido de potasio; por ejemplo, el bromociclohexano produce ciclohexeno cuando es tratado con KOH en disolución de etanol.



La deshidratación se realiza frecuentemente al tratar un alcohol con un ácido fuerte; por ejemplo, cuando se calienta 1-metilciclohexanol con ácido sulfúrico acuoso en el disolvente tetrahidrofurano (THF) ocurre la pérdida de agua y se forma el 1-metilciclohexeno.



En las rutas biológicas, la deshidratación en raros casos ocurre con alcoholes aislados, pues normalmente sucede en sustratos en los cuales el —OH está localizado en dos carbonos alejado de un grupo carbonilo; por ejemplo, en la biosíntesis de grasas el β-hidroxi-butirilo-ACP se convierte por deshidratación en trans-crotonil-ACP, donde ACP es la abreviatura para la *proteína portadora del grupo acilo*. En la sección 11.10 veremos la razón de este requerimiento.

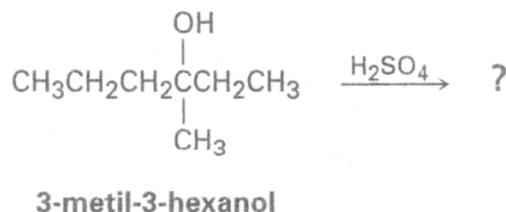


### Problema 7.1

Un problema con las reacciones de eliminación es que se forman a menudo mezclas de productos; por ejemplo, el tratamiento del 2-bromo-2-metilbutano con KOH en etanol produce una mezcla de dos alquenos, ¿cuáles son sus estructuras probables?

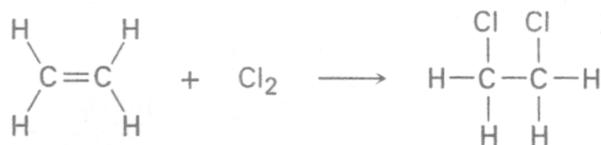
### Problema 7.2

¿Cuántos alquenos, incluyendo isómeros *E*, *Z*, pueden obtenerse por la deshidratación del 3-metil-3-hexanol con ácido sulfúrico acuoso?



## 7.2 Adición de halógenos a alquenos

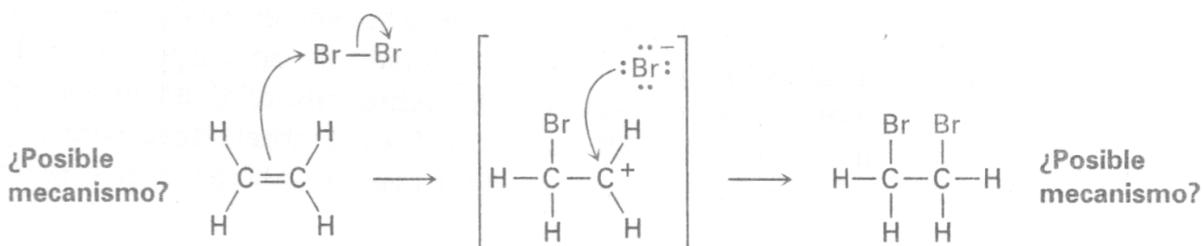
El bromo y el cloro se unen rápidamente a los alquenos para producir 1-2-dihaluros, en un proceso llamado *halogenación*; por ejemplo, en la industria se sintetizan por adición de  $\text{Cl}_2$  al etileno aproximadamente 6 millones de toneladas por año de 1-2-dicloroetano (dicloruro de etileno); este producto es utilizado como disolvente y como materia prima para la manufactura de poli(cloruro de vinilo), PVC. El flúor es muy reactivo y difícil de controlar para las aplicaciones de laboratorio, y el yodo no reacciona con la mayor parte de los alquenos.



Etileno

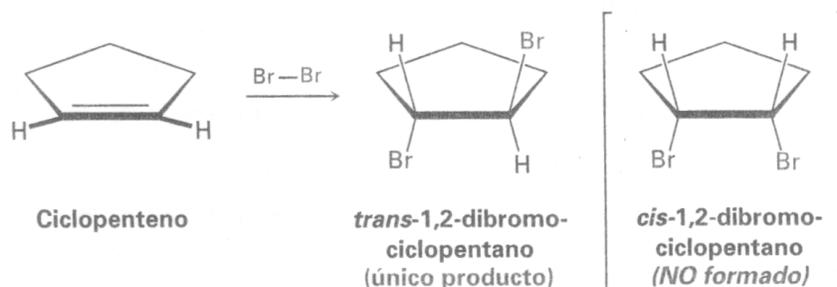
 1,2-dicloroetano  
(dicloruro de etileno)

Basándonos en lo que hemos visto hasta ahora, un posible mecanismo para la reacción de bromo con alquenos puede involucrar la adición electrofílica de  $\text{Br}^+$  al alqueno, dando un carbocatión que podría experimentar una reacción con  $\text{Br}^-$  para formar el producto dibromado de la adición.

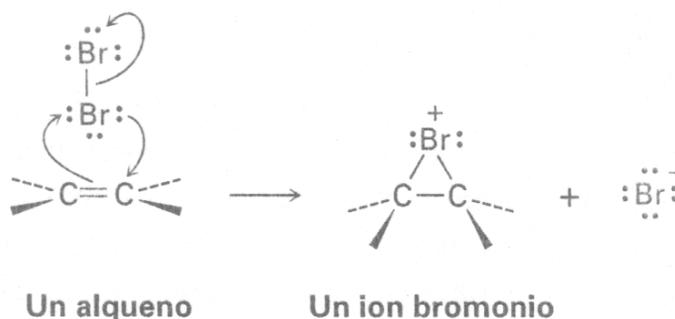


Aunque este mecanismo parece plausible, no es totalmente consistente con los hechos conocidos, porque, en particular, no explica la *estereoquímica* de la reacción de adición, esto es, el mecanismo no indica cual estereoisómero del producto se forma.

Cuando sobre un cicloalqueno se realiza la reacción de halogenación, como el ciclopenteno, sólo se forma el estereoisómero *trans* del producto dihaluro de la adición en lugar de la mezcla de isómeros *cis* y *trans* que podrían haberse esperado si estuviera involucrado un carbocatión intermediario plano. Decimos que la reacción ocurre con estereoquímica anti, lo que significa que los dos átomos de bromo vienen de caras opuestas del enlace doble: uno de la cara superior y otro de la cara inferior.



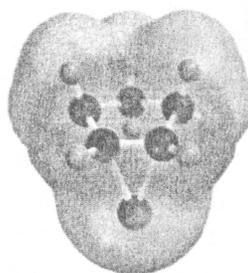
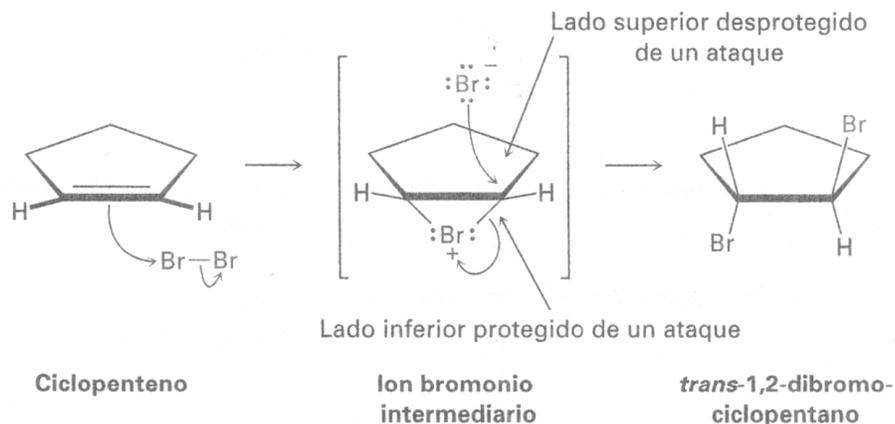
En 1937 George Kimball e Irving Roberts sugirieron una explicación para la estereoquímica anti de la adición observada, propusieron que el intermediario de la reacción no es un carbocatión, sino por el contrario es un **ion bromonio**,  $R_2Br^+$ , formado por la adición de  $Br^+$  al alqueno. (De manera similar, un *ion cloronio* contiene un cloro divalente cargado positivamente,  $R_2Cl^+$ .) El ion bromonio se forma en una sola etapa por la interacción del alqueno con  $Br_2$  y la pérdida simultánea de  $Br^-$ .



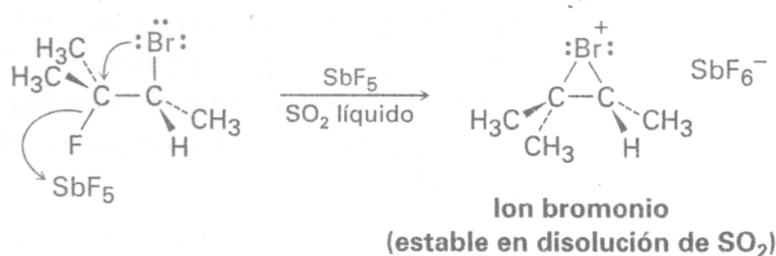
¿Cómo la formación de un ion bromonio explica la estereoquímica antiobservada de adición al ciclopenteno? Si se forma un ion bromonio como intermediario, podemos imaginar que el átomo de bromo grande puede "proteger" un lado de la molécula. La reacción con el ion  $Br^-$  en la segunda etapa podría ocurrir sólo del lado opuesto, el lado desprotegido para dar un producto trans.

### George Andrew Olah

**George Andrew Olah** (1927- ) nació en Budapest, Hungría y recibió un doctorado en 1949 en la Universidad Técnica de Budapest. Durante la revolución húngara en 1956, emigró a Canadá para unirse a la compañía química Dow. Después de mudarse a Estados Unidos, fue profesor de química en la Universidad Case Western Reserve (1965-1977) y después en la Universidad de California del Sur (1977-). Recibió el Premio Nobel de Química en 1994 por su trabajo sobre carbocationes.

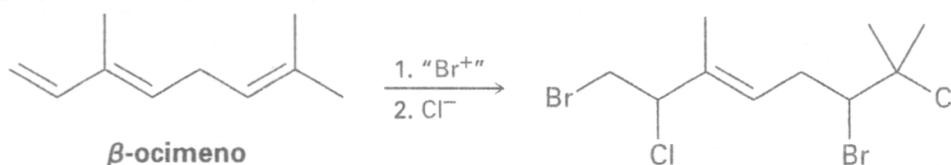


El postulado del ion bromonio, hecho hace más de 75 años para explicar la estereoquímica de la adición de halógenos a alquenos, es un ejemplo destacado de la lógica deductiva en la química. Argumentada a partir de resultados experimentales, los químicos fueron capaces de presentar una hipótesis acerca de los detalles mecanísticos íntimos de las reacciones electrofílicas de los alquenos. Posteriormente, la evidencia sólida que apoyaba el mecanismo vino del trabajo de George Olah, quien preparó y estudió las disoluciones *estables* de iones bromonio cíclicos en SO<sub>2</sub> líquido; no había duda ya, los iones bromonio existían.



Las reacciones de halogenación de los alquenos ocurren en la naturaleza al igual que lo hacen en el laboratorio pero están principalmente limitadas para organismos marinos, los cuales viven en un ambiente rico en haluros. Las reacciones son realizadas por enzimas llamadas *haloperoxidasas*, las cuales utilizan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar

los iones  $\text{Br}^-$  o  $\text{Cl}^-$  a un equivalente biológico de  $\text{Br}^+$  o  $\text{Cl}^+$ . La adición electrofílica al enlace doble de una molécula de sustrato produce entonces un ion bromonio, o cloronio, intermediario al igual que en el laboratorio, y la reacción con otro ion haluro completa el proceso; por ejemplo, el siguiente tetrahaluro aislado de la alga roja *Plocamium cartilagineum*, se cree que deriva del  $\beta$ -ocimeno por la doble adición de  $\text{BrCl}$  a través de los iones bromonio correspondientes.



### Problema 7.3

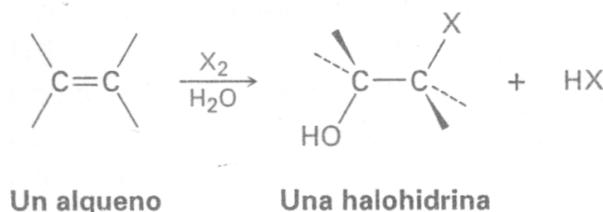
¿Qué producto obtendría de la adición de  $\text{Cl}_2$  al 1,2-dimetil-ciclohexeno? Muestre la estereoquímica del producto.

### Problema 7.4

La adición de  $\text{HCl}$  al 1,2-dimetilciclohexeno produce una mezcla de dos productos; muestre la estereoquímica de cada uno y explique por qué se forma una mezcla.

## 7.3 Adición de ácidos hipohalosos a alquenos: formación de halohidrinás

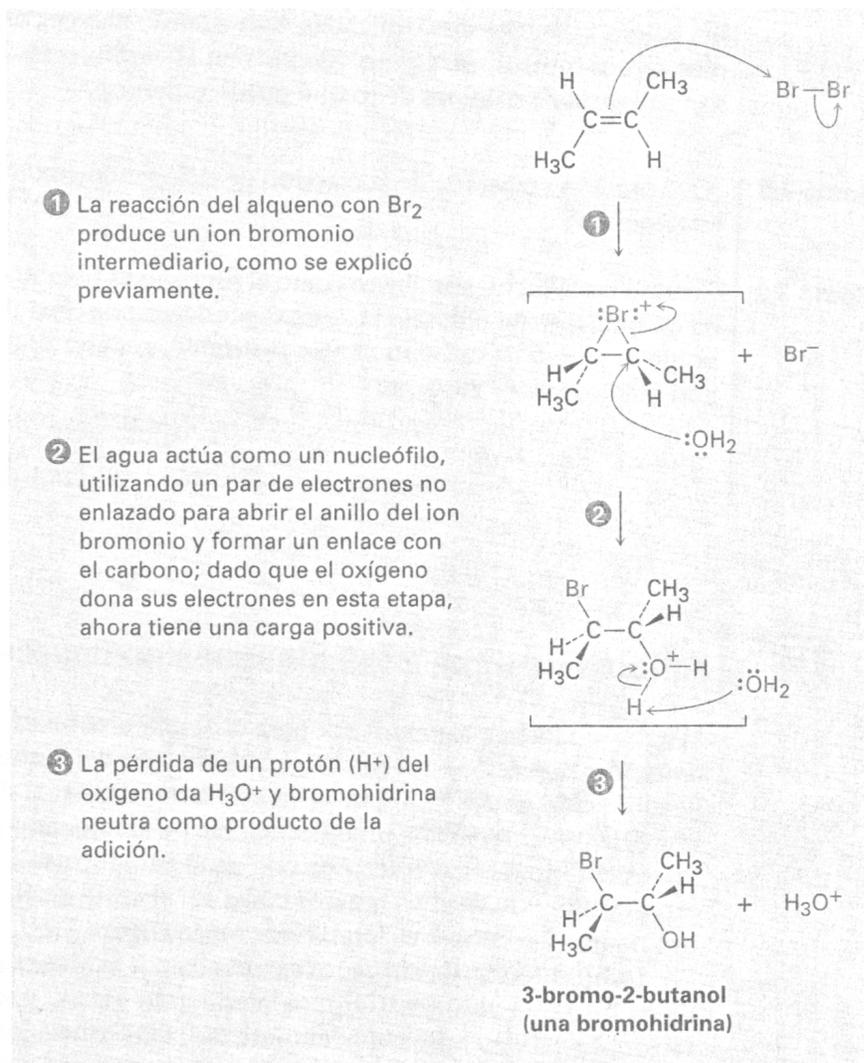
Otro ejemplo de una adición electrofílica es la reacción de alquenos con los ácidos hipohalosos  $\text{HO}-\text{Cl}$  o  $\text{HO}-\text{Br}$  para producir 1,2-halo alcoholes, llamados **halohidrinás**; sin embargo, la formación de halohidrinás no sucede por la reacción directa de un alqueno con  $\text{HOBr}$  o  $\text{HOCl}$ . En lugar de ello, la adición se hace indirectamente por la reacción del alqueno con  $\text{Br}_2$  o  $\text{Cl}_2$  en la presencia de agua.



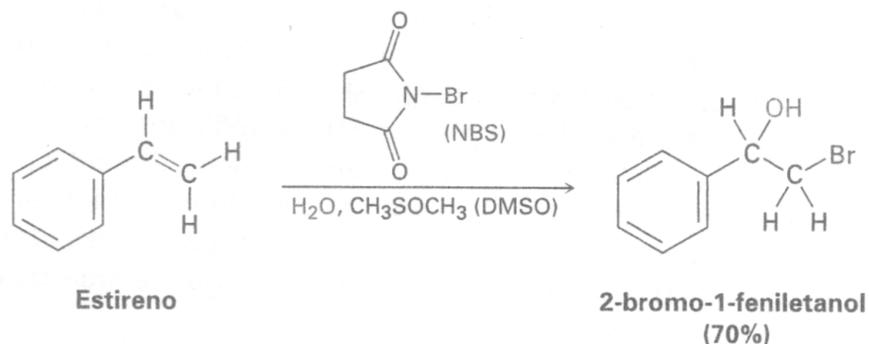
En la sección previa vimos que cuando el  $\text{Br}_2$  reacciona con un alqueno, el ion bromonio cíclico intermediario reacciona con el único nucleófilo presente, el ion  $\text{Br}^-$ ; sin embargo, si la reacción se realiza en presencia de un nucleófilo adicional el ion bromonio intermediario puede ser interceptado por el nucleófilo adicional y desviarse a un producto diferente; por ejemplo, en la presencia de agua, ésta compite como nucleófilo con el ion  $\text{Br}^-$  y reacciona con el ion bromonio intermediario para producir una *bromohidrina*. El efecto neto es la adición de  $\text{HO-Br}$  a un alqueno por la vía que se muestra en la figura 7.1.

**Figura 7.1 MECANISMO:**

Mecanismo de la formación de bromohidrina por la reacción de un alqueno con  $\text{Br}_2$  en la presencia de agua, la cual actúa como un nucleófilo para reaccionar con el ion bromonio intermediario.



En la práctica, pocos alquenos son solubles en agua y la formación de bromohidrinas se realiza con frecuencia en un disolvente como el sulfóxido de dimetilo acuoso,  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  (DMSO), utilizando un reactivo llamado N-bromosuccinimida (NBS) como una fuente de  $\text{Br}_2$ . La NBS es un compuesto estable y fácilmente manejable que se descompone lentamente en agua para producir  $\text{Br}_2$  a una velocidad controlada. También el bromo, por si solo, puede ser utilizado en la reacción de adición, pero es más peligroso y más difícil de manejar que la NBS.



Nótese que el anillo aromático en el ejemplo anterior no reacciona con el  $\text{Br}_2$  bajo las condiciones utilizadas, aun cuando parece contener tres enlaces dobles carbono-carbono. Como veremos en el capítulo 15, los anillos aromáticos son mucho más estables de lo que puede esperarse.

---

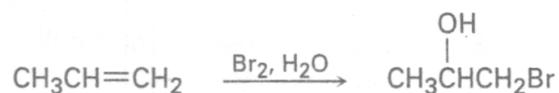
### Problema 7.5

¿Qué producto esperarías de la reacción de ciclopenteno con NBS y agua? Muestre la estereoquímica.

---

### Problema 7.6

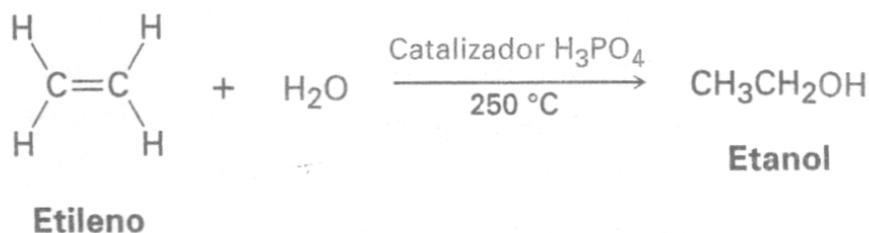
Cuando un alqueno asimétrico como el propeno es tratado con N-bromosuccinimida en sulfóxido de dimetilo acuoso, el producto principal tiene al átomo de bromo unido al átomo de carbono menos sustituido, ¿es esta orientación Markovnikov o anti Markovnikov? Explique



## 7.4 Adición de agua a los alquenos: oximercuración

El agua se añade a los alquenos para producir alcoholes, un proceso llamado *hidratación*; la reacción sucede en el tratamiento del alqueno con agua y un catalizador ácido fuerte (HA) por un mecanismo similar al de la adición de HX. Por tanto, la protonación de un enlace doble de un alqueno produce un carbocatión intermediario, el cual reacciona con agua para formar un alcohol protonado como producto ( $\text{ROH}_2^+$ ). La pérdida del  $\text{H}^+$  de este alcohol protonado da el alcohol neutro y regenera el catalizador ácido (figura 7.2).

La hidratación de alquenos catalizada por ácidos es particularmente adecuada en los procedimientos industriales a gran escala, y son fabricadas por hidratación de etileno aproximadamente 300 000 toneladas de etanol cada año en Estados Unidos; sin embargo, la reacción es de poco valor en el laboratorio típico debido a que requiere altas temperaturas—250 °C en el caso del etileno— así como fuertes condiciones de acidez.



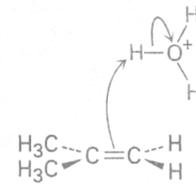
**Figura 7.2 MECANISMO:**

Mecanismo de la hidratación catalizada por ácido de un alqueno para producir un alcohol. La protonación del alqueno da un carbocation intermediario que reacciona con agua.

1 Un átomo de hidrógeno en el electrófilo  $H_3O^+$  es atacado por los electrones  $\pi$  del enlace doble nucleofílico, formándose un nuevo enlace C-H, lo que deja al otro átomo de carbono con una carga + y con un orbital p vacío; simultáneamente, dos electrones del enlace H-O se mueven al oxígeno, generando agua neutra.

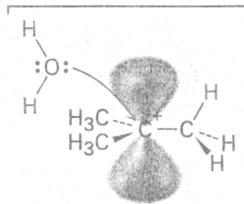
2 El nucleófilo  $H_2O$  dona un par de electrones al átomo de carbono cargado positivamente, formando un enlace C-O y dejando una carga positiva en el oxígeno del alcohol protonado como producto de la adición.

3 El agua reacciona como una base para remover el  $H^+$ , regenerando el  $H_3O^+$  y produciendo al alcohol neutro como producto de la adición.



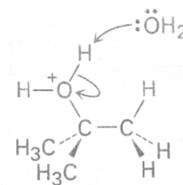
**2-metilpropeno**

1 ↓



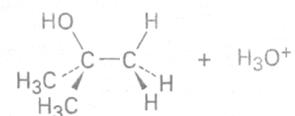
**Carbocation**

2 ↓



**Alcohol protonado**

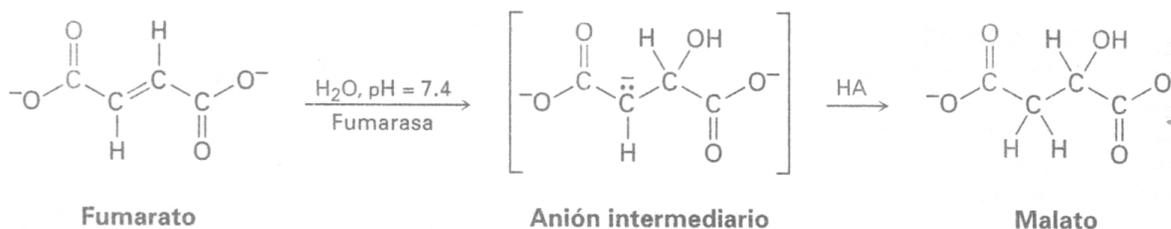
3 ↓



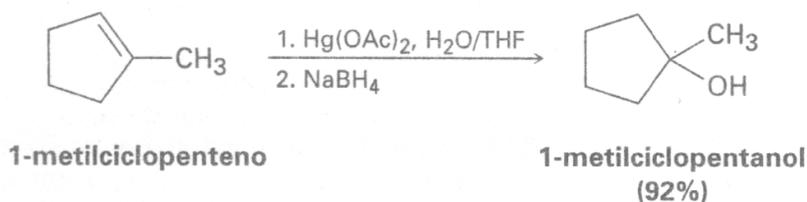
**2-metil-2-propanol**

También es poco común la hidratación catalizada por ácidos de enlaces dobles aislados en las rutas biológicas. Con más frecuencia, las hidrataciones biológicas requieren que el enlace doble sea adyacente a un grupo carbonilo para que proceda la reacción; por ejemplo, el fumarato es hidratado para dar malato como una etapa en el ciclo del ácido cítrico del metabolismo de alimentos. Nótese que el requerimiento para un grupo carbonilo adyacente en la adición de agua es el mismo que vimos en la sección 7.1, para la eliminación de agua. En la sección 19.13 veremos la razón para este requerimiento, pero por ahora puede notar que la reacción no es

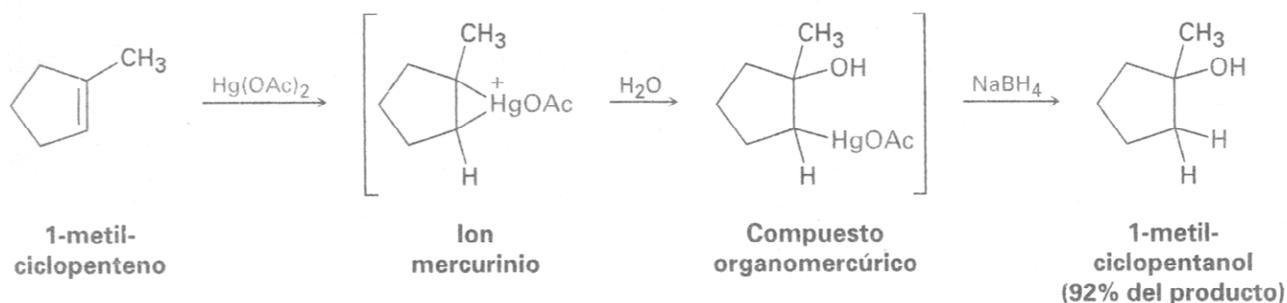
una adición electrofílica, sino que ocurre a través de un mecanismo que involucra la formación de un anión intermediario seguido por la protonación por un ácido HA.



En el laboratorio, los alquenos son frecuentemente hidratados por el procedimiento de **oximercuración**; cuando un alqueno es tratado con acetato de mercurio (II)  $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ , por lo general abreviado como  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ , en el disolvente tetrahidrofurano (THF) acuoso, ocurre rápidamente la adición electrofílica del  $\text{Hg}^{2+}$  al enlace doble. El compuesto *organomercúrico* intermediario es tratado con borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$ , y es producido un alcohol. Por ejemplo:



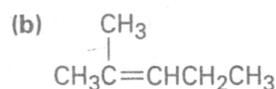
La oximercuración de alquenos es casi análoga a la formación de halohidrinás; la reacción es iniciada por la adición electrofílica del ion  $\text{Hg}^{2+}$  (mercúrico) al alqueno para dar un *ion mercurinio* intermediario, cuya estructura es parecida a la del ion bromonio (figura 7.3). La adición nucleofílica de agua como en la formación de halohidrinás, seguida por la pérdida de un protón, forma un producto organomercúrico estable. La etapa final, la reacción del compuesto organomercúrico con borohidruro de sodio, es compleja y al parecer involucra radicales. Nótese que la regioquímica de la reacción corresponde a la adición de agua de Markovnikov; esto es, el grupo  $-\text{OH}$  se une al átomo de carbono más sustituido, y el  $-\text{H}$  se une al carbono menos sustituido.



**Figura 7.3** Mecanismo de la oximercuración de un alqueno para producir un alcohol. La reacción involucra un ion mercurinio intermediario y procede por un mecanismo similar al de la formación de halohidrinas; el producto de la reacción es el alcohol más sustituido, correspondiente a la regioquímica de Markovnikov.

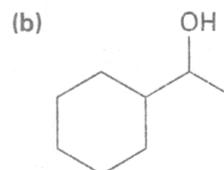
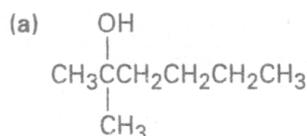
### Problema 7.7

¿Qué producto esperarías de la oximercuración de los siguientes alquenos?



### Problema 7.8

¿De qué alquenos se pueden preparar los siguientes alcoholes?

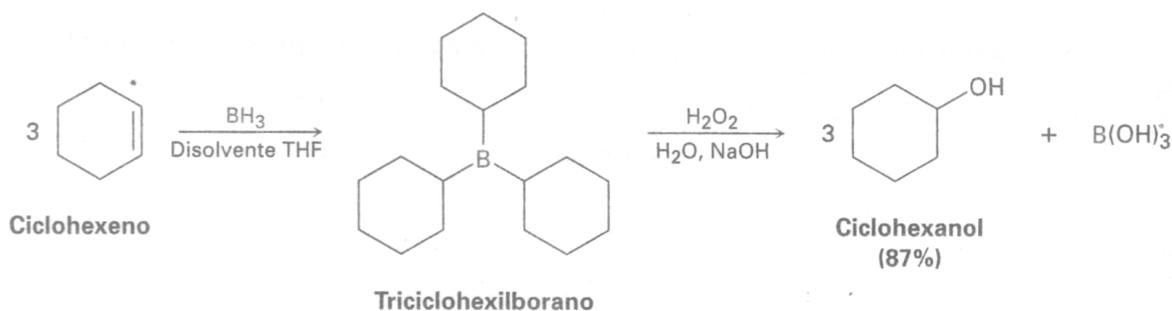


## 7.5 Adición de agua a los alquenos: hidroborcación

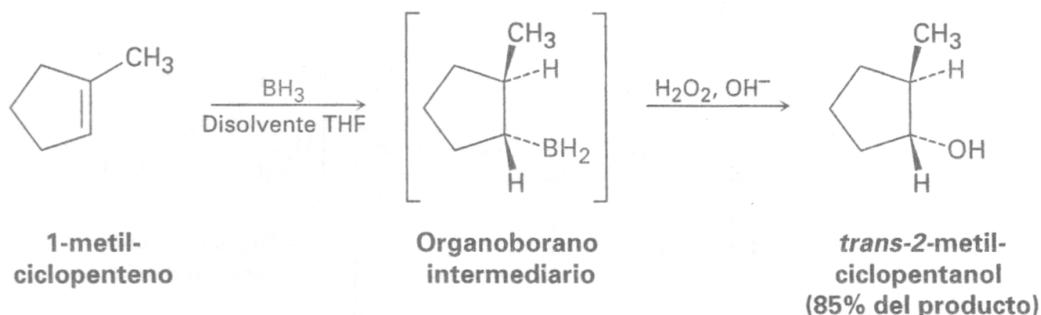
Además del método de oximercuración, el cual forma el producto Markovnikov, también es útil un método complementario que produzca el producto anti Markovnikov. Descubierta en 1959 por H. C. Brown y llamada **hidroborcación**, la reacción involucra la adición de un enlace B-H del borano,  $\text{BH}_3$ , a un alqueno para



Cuando un alqueno reacciona con  $\text{BH}_3$  en disolución de THF, ocurre rápidamente tres veces la adición al enlace doble y se forma un *trialquilborano*,  $\text{R}_3\text{B}$ ; por ejemplo, 1 equivalente molar de  $\text{BH}_3$  se adiciona a 3 equivalentes molares de ciclohexeno para producir triciclohexilborano. Cuando el triciclohexilborano es tratado con peróxido de hidrógeno acuoso ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en disolución básica, sucede una oxidación, se rompen los tres enlaces C–B, los grupos  $-\text{OH}$  se unen a los tres carbonos y son producidos 3 equivalentes de ciclohexanol. El efecto neto de la secuencia de hidroboração/oxidación en dos etapas es la hidratación del enlace doble del alqueno.



Una de las características que hace de tanta utilidad la reacción de hidroboração es la regioquímica que resulta cuando se hidabora un alqueno asimétrico; por ejemplo, la hidroboração/oxidación del 1-metilciclopenteno produce *trans*-2-metilciclopentanol. Tanto el boro como el hidrógeno se adicionan al alqueno desde la misma cara del enlace doble —esto es, con **estereoquímica sin**, lo opuesto de anti— con el boro uniéndose al carbono menos sustituido. Durante la etapa de oxidación, el boro es reemplazado por un  $-\text{OH}$  con la misma estereoquímica, resultando en una adición de agua total sin anti Markovnikov. Esta estereoquímica resultante es particularmente útil porque es complementaria a la regioquímica de Markovnikov observada para la oximercuración.



¿Por qué la hidroboração de alquenos sucede con regioquímica anti Markovnikov, produciendo el alcohol menos sustituido? La hidroboração difiere de varias otras reacciones de adición de alqueno en que ésta ocurre en una sola etapa a través de un

estado de transición cíclico con cuatro centros sin un carbocatión intermediario (figura 7.4). Debido a que los enlaces C-H y C-B se forman al mismo tiempo y a partir de la misma cara del alqueno, resulta una estereoquímica *sin*. Este mecanismo no sólo explica la estereoquímica *sin* de la reacción sino que también la regioquímica. La unión del boro está favorecida en el átomo de carbono menos obstaculizado estéricamente del alqueno, y no en el carbono más obstaculizado, debido a que está menos impedido estéricamente en el estado de transición resultante.

## EJEMPLO RESUELTO 7.1

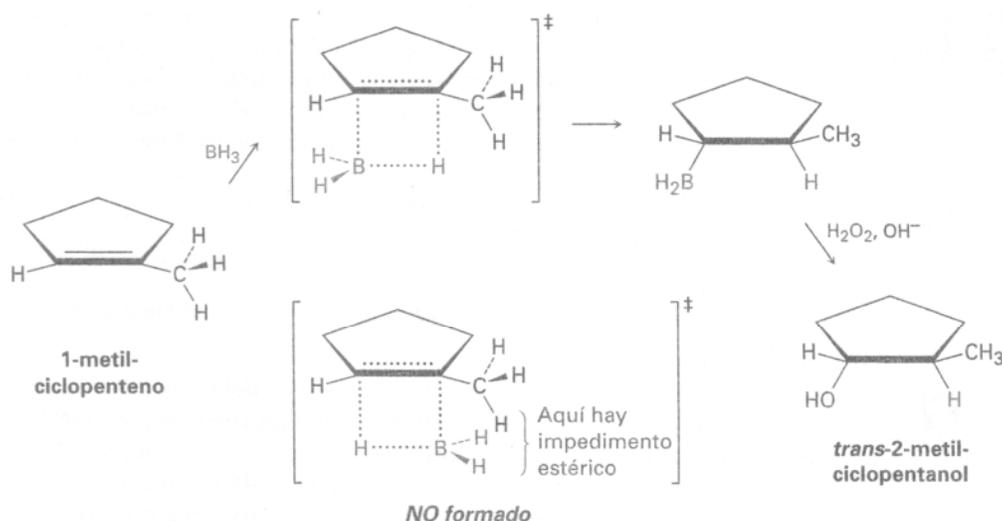
### Predicción de los productos formados en una reacción

¿Qué productos obtendría de la reacción del 2,4-dimetil-2-penteno? con:

- (a)  $\text{BH}_3$ , seguido por  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$
- (b)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ , seguido por  $\text{NaBH}_4$

### Estrategia

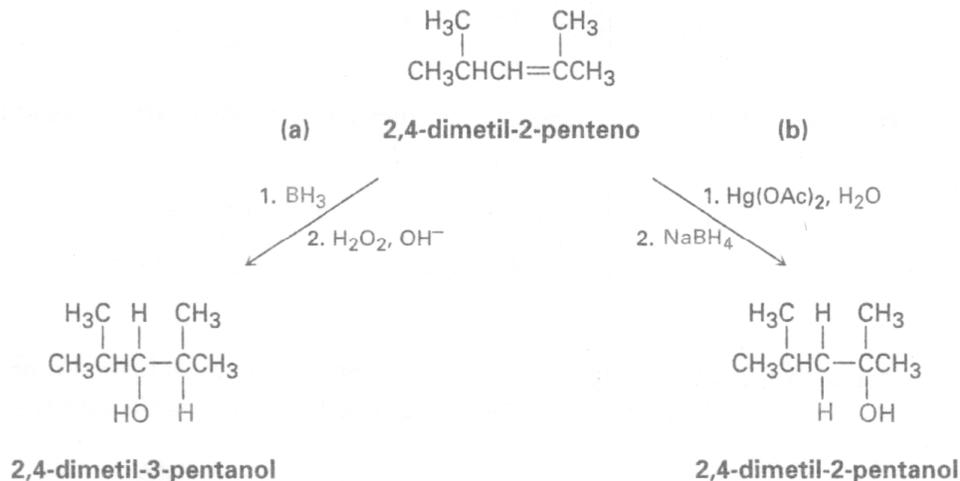
Cuando haga la predicción del producto de una reacción, tiene que recordar lo que Conoce acerca del tipo de la reacción que se está realizando y aplicar ese conocimiento al caso específico con el que está tratando. En el ejemplo presente, recuerde que los dos métodos de hidratación —hidroboración/oxidación y oximercuración— dan



**Figura 7.4** Mecanismo de hidroboración de alquenos. La reacción ocurre en una sola etapa en la cual los enlaces C-H y C-B se forman al mismo tiempo y en la misma cara del enlace doble. El estado de transición con menor energía más rápidamente formado es el que tiene menor impedimento estérico, llevando a una regioquímica anti Markovnikov.

productos complementarios. La hidrobioración/oxidación ocurre con estereoquímica sin y da el producto de adición anti Markovnikov; la oximercuración da el producto Markovnikov.

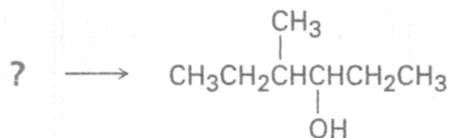
**Solución**



**EJEMPLO RESUELTO 7.2**

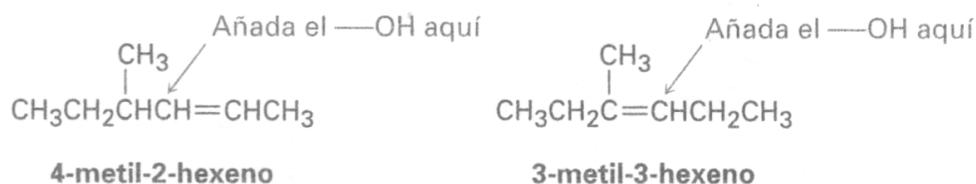
**Elección de un reactivo para sintetizar un compuesto específico**

¿Cómo puede preparar el siguiente alcohol?



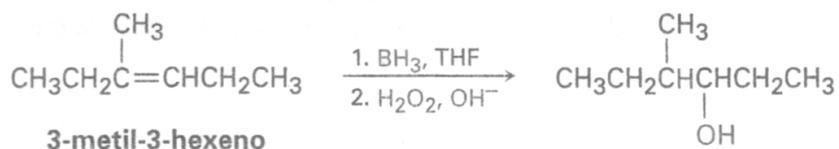
**Estrategia**

Los problemas que requieren de la síntesis de una molécula objetivo específica, deben resolverse siempre hacia atrás. Observe el objetivo, identifique su(s) grupo(s) funcional(es) y pregúntese "¿Cuáles son los métodos para preparar este grupo funcional?". En el ejemplo presente, la molécula objetivo es un alcohol secundario (R<sub>2</sub>CHOH), y hemos visto que los alcoholes pueden prepararse a partir de alquenos por hidrobioración/oxidación u oximercuración. El carbono que porta el -OH en el producto debe haber sido un carbono del doble enlace en el alqueno reactivo, por lo que hay dos posibilidades: 4-metil-2-hexeno y 3-metil-3-hexeno.



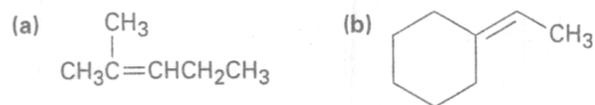
El 4-metil-2-hexeno tiene un enlace doble disustituido, RCH=CHR', y probablemente dará una mezcla de dos alcoholes con cualquier método de hidratación, dado que la regla de Markovnikov no se aplica a alquenos sustituidos simétricamente; sin embargo, el 3-metil-3-hexeno tiene un enlace doble trisustituido y dará únicamente el producto deseado en hidratación anti Markovnikov utilizando el método de hidrobromación/oxidación.

### Solución



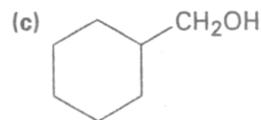
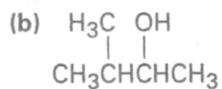
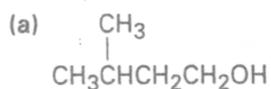
### Problema 7.9

Muestre las estructuras de los productos que obtendría por la hidrobromación/oxidación de los siguientes alquenos:



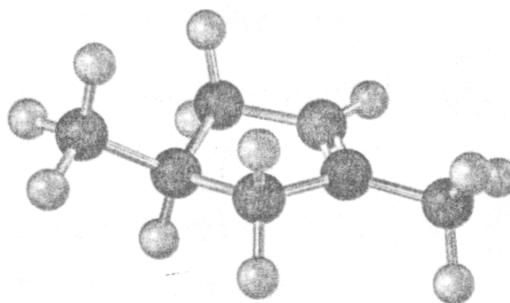
### Problema 7.10

¿Qué alquenos pueden ser utilizados para preparar los siguientes alcoholes por hidrobromación/oxidación?



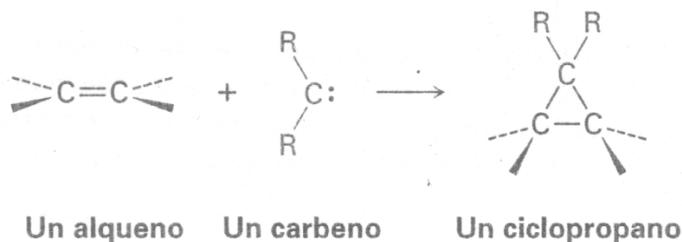
### Problema 7.11

El siguiente cicloalqueno da una mezcla de dos alcoholes en la hidroborcación seguida por oxidación; dibuje la estructura de ambos y explique el resultado.



### 7.6 Adición de carbenos a los alquenos: síntesis del ciclopropano

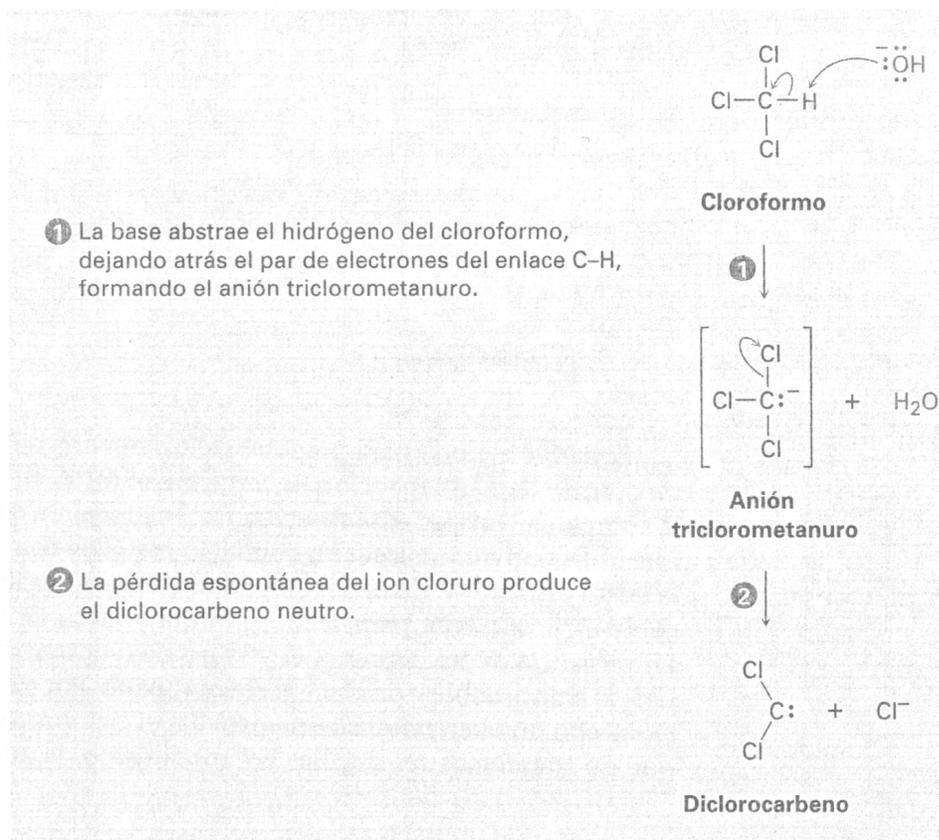
Otro tipo de adición de alquenos es la reacción de un *carbeno* con un alqueno para producir un ciclopropano. Un **carbeno**,  $\text{R}_2\text{C:}$ , es una molécula neutra que contiene un carbono divalente con sólo seis electrones en su capa de valencia, por tanto, es altamente reactivo y es generado únicamente como intermediario de una reacción, en lugar de como una molécula aislable. Debido a que son deficientes en electrones, los carbenos se comportan como electrófilos y reaccionan con enlaces  $\text{C}=\text{C}$  nucleofílicos, y la reacción ocurre en una sola etapa sin intermediarios.



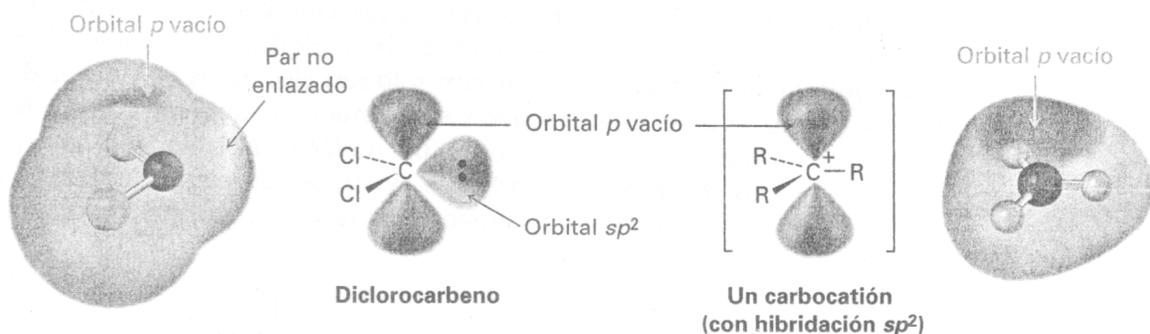
Uno de los métodos más sencillos para generar un carbeno sustituido es por tratamiento de cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ , con una base fuerte como el  $\text{KOH}$ . La pérdida de un protón del  $\text{CHCl}_3$  da el anión triclorometanuro,  $^-\text{CCl}_3$ , el cual expulsa un ion para producir diclorocarbeno,  $:\text{CCl}_2$  (figura 7.5).

**Figura 7.5 MECANISMO:**

Mecanismo de la formación del diclorocarbeno por la reacción de cloroformo con una base fuerte.

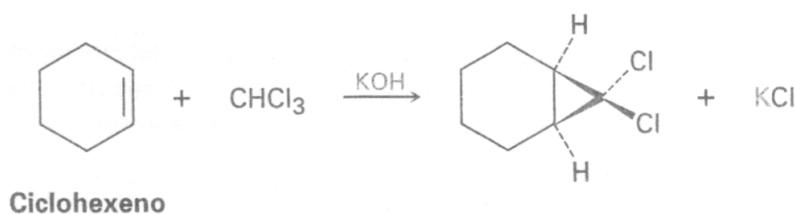
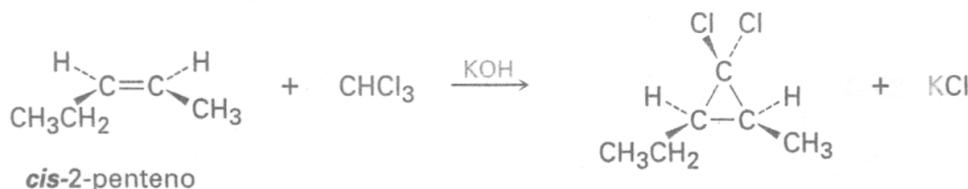


El átomo de carbono del diclorocarbeno tiene hibridación  $sp^2$ , con un orbital  $p$  vacío que se extiende encima y debajo del plano de los tres átomos y con un par de electrones sin compartir que ocupa el tercer lóbulo  $sp^2$ . Nótese que esta descripción electrónica del diclorocarbeno es similar a la del carbocatión (sección 6.9) respecto a la hibridación  $sp^2$  del carbono y al orbital  $p$  vacío. Los mapas de potencial electrostático muestran esta similitud (figura 7.6).



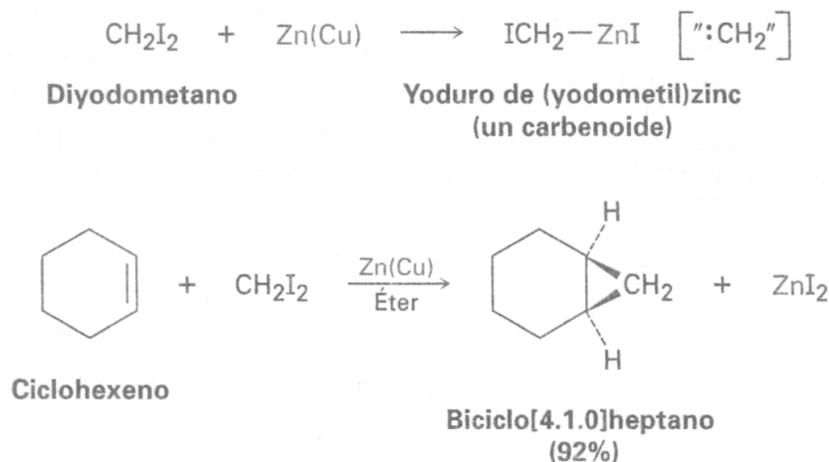
**Figura 7.6** La estructura del diclorocarbeno. Los mapas de potencial electrostático muestran cómo la región positiva (azul) coincide con el orbital  $p$  vacío en el diclorocarbeno y en el carbocatión ( $\text{CH}_3^+$ ). La región negativa (rojo) en el mapa del diclorocarbeno coincide con el par de electrones no enlazado.

Si se genera el diclorocarbeno en presencia de un alqueno, ocurre la adición al enlace doble y se forma un diclorociclopropano. Como muestra la reacción de diclorocarbeno con *cis*-2-penteno, la adición es estereoespecífica, lo que significa que sólo se forma un único estereoisómero como producto; por ejemplo, a partir de un alqueno *cis* sólo se produce ciclopropano *cis*-disustituido; a partir de un alqueno *trans*, sólo se produce ciclopropano *trans*-disustituido.



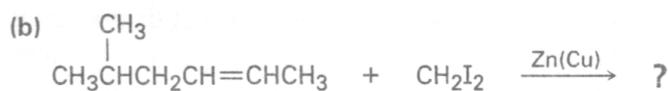
El mejor método para preparar ciclopropanos no halogenados es mediante un proceso llamado **reacción de Simmons-Smith**. Investigada inicialmente por la compañía DuPont, esta reacción no involucra un carbeno libre, y en lugar de éste utiliza un *carbenoide* —un complejo metálico con una reactividad parecida a la de un carbeno—. Cuando el diyodometano es tratado con una mezcla de zinc-cobre especialmente preparada, se forma yoduro de (yodometil) zinc,  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$ . En presencia de un alqueno, el yoduro de (yodometil)zinc transfiere un grupo  $\text{CH}_2$  al

enlace doble y produce el ciclopropano. Por ejemplo, el ciclohexeno reacciona con un buen rendimiento para dar el ciclopropano correspondiente. Aunque no trataremos los detalles del mecanismo, la adición de un carbeno a un alqueno es una clase general de reacciones denominadas *cicloadiciones*, las cuales estudiaremos con más detalle en el capítulo 30.



### Problema 7.12

¿Qué productos esperarías de las siguientes reacciones?



## 7.71 Reducción de los alquenos: hidrogenación

Los alquenos reaccionan con H<sub>2</sub> en presencia de un catalizador metálico para producir los alcanos saturados correspondientes como productos de la adición. Describimos el resultado al decir que el enlace doble ha sido hidrogenado, o *reducido*. Nótese que las palabras *oxidación* y *reducción* son utilizadas de manera un poco diferente en la química orgánica de la que pudo haber aprendido previamente.

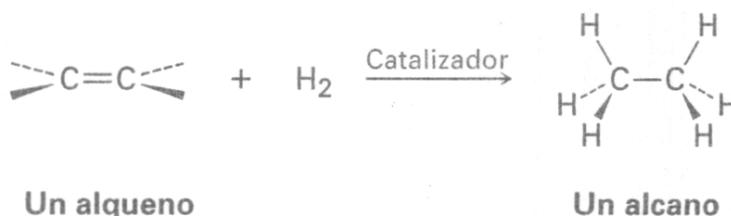
En química general, una reducción se define como la ganancia de uno o más electrones por un átomo; sin embargo, en química orgánica una reducción es una reacción que resulta en una ganancia de densidad electrónica por un carbono, causada por la formación del enlace entre el carbono y el átomo menos electronegativo o por el rompimiento del enlace entre el carbono y el átomo más electronegativo; exploraremos con más detalle este tema en la sección 10.9.

Reducción Incrementa la densidad electrónica en el carbono al:

- formar éste: C-H

- al romper uno de éstos: C-O                      C-N                      C-X

### Una reducción:

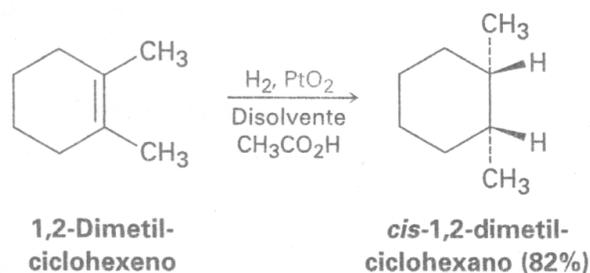


#### Roger Adams

**Roger Adams** (1889-1971) nació en Boston, Massachusetts, y recibió su doctorado en 1912 en Harvard. Enseñó en la Universidad de Illinois de 1916 hasta su retiro en 1957, tiempo en el que ejerció una enorme influencia en el desarrollo de la química orgánica en Estados Unidos. Entre otros de sus logros, estableció la estructura del tetrahidrocanabinol, la sustancia activa de la marihuana.

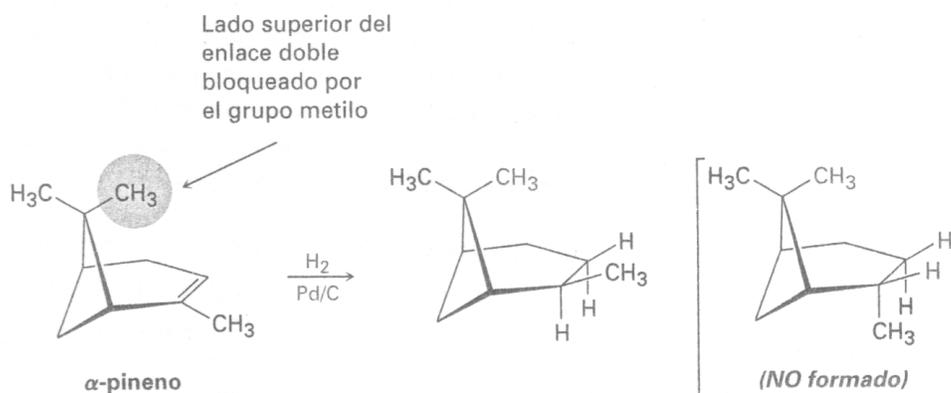
El platino y el paladio son los catalizadores más comunes para la hidrogenación de los alquenos; el paladio se utiliza por lo general como un polvo muy fino "soportado" en un material inerte como el carbón vegetal (Pd/C) para maximizar el área superficial. El platino se utiliza comúnmente como PtO<sub>2</sub>, un reactivo llamado *catalizador de Adams* en honor a su descubridor, Roger Adams.

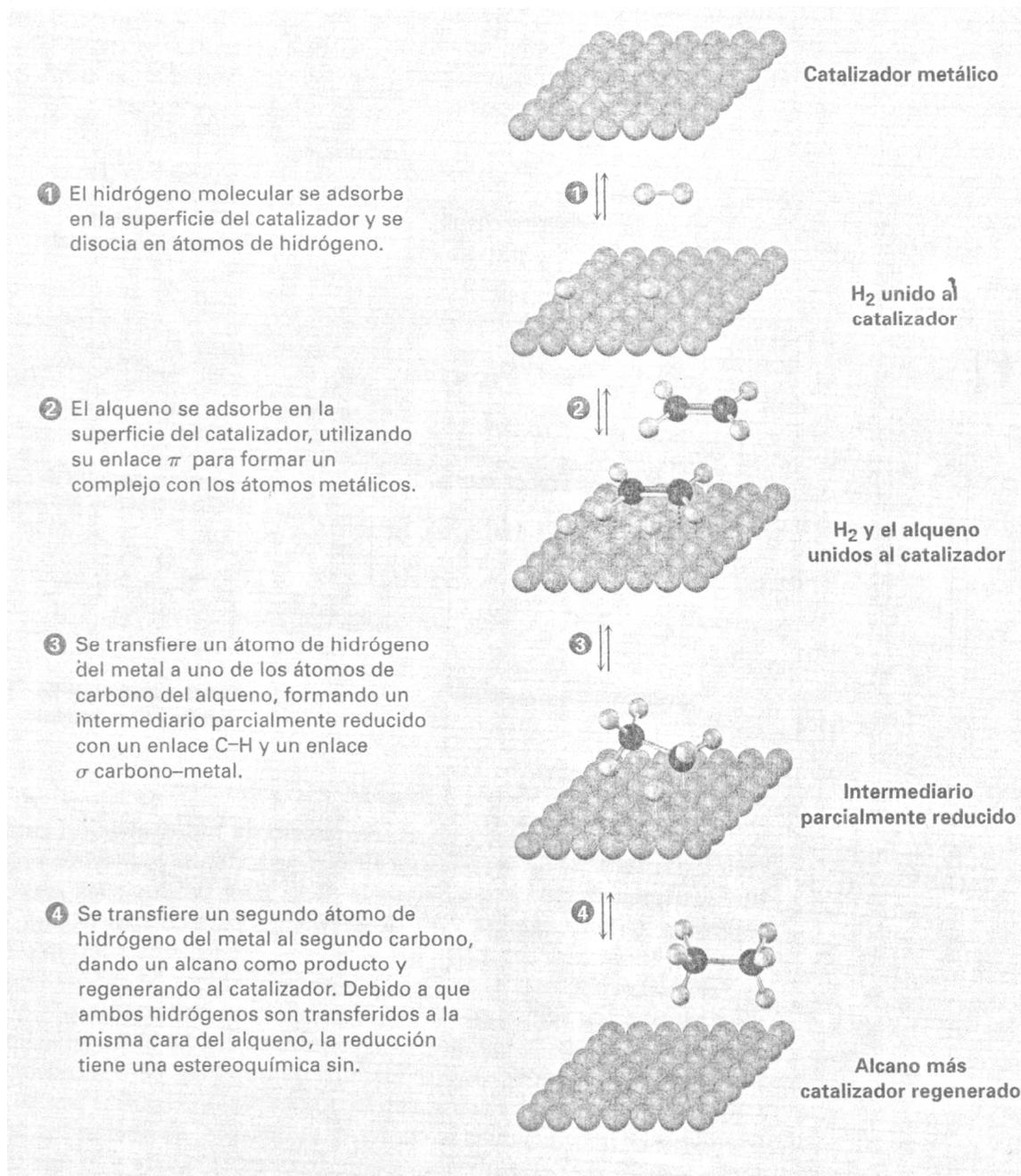
La hidrogenación catalítica, al contrario de la mayor parte de las otras reacciones orgánicas, es un proceso *heterogéneo* en lugar de homogéneo, esto es, la reacción de hidrogenación no ocurre en una disolución homogénea, sino que sucede en la superficie de partículas catalizadoras insolubles. La hidrogenación ocurre usualmente con estereoquímica sin: ambos hidrógenos se añaden al enlace doble desde la misma cara.



La primera etapa de la reacción es la adsorción del  $\text{H}_2$  en la superficie del catalizador. El complejo entre el catalizador y el alqueno ocurre cuando un orbital vacío en el metal interactúa con el orbital ir lleno del alqueno. En las etapas finales, el hidrógeno se inserta en el doble enlace y el producto saturado se difunde alejándose del catalizador (figura 7.7). La estereoquímica de la hidrogenación es sin, porque ambos hidrógenos se añaden al enlace doble desde la misma superficie del catalizador.

Una característica interesante de la hidrogenación catalítica es que la reacción es extremadamente sensible al ambiente estérico alrededor del enlace doble. Como resultado, el catalizador sólo se aproxima con frecuencia a la cara más accesible de un alqueno, dando surgimiento a un solo producto; por ejemplo, en el  $\alpha$ -pineno uno de los grupos metilo unidos al anillo con cuatro miembros se mantiene sobre la cara superior del enlace doble y bloquea la aproximación del catalizador de la hidrogenación desde ese lado; por tanto, la reducción ocurre exclusivamente desde el lado inferior para producir el producto que se muestra.





**Figura 7.7 MECANISMO:** Mecanismo de hidrogenación de los alquenos. La reacción tiene lugar con estereoquímica sin en la superficie de las partículas catalizadoras insolubles.

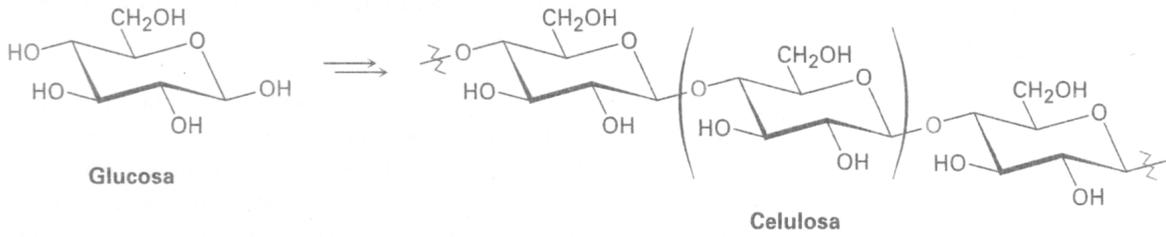
Los alquenos son mucho más reactivos hacia la hidrogenación catalítica que la mayor parte de los otros grupos funcionales insaturados, y por tanto la reacción es bastante selectiva. Otros grupos funcionales como los aldehídos, las cetonas, los ésteres y los nitrilos sobreviven sin cambios en condiciones normales de hidrogenación de alquenos, aunque la reacción con estos grupos ocurre bajo

### 7.10 Adiciones de radicales a los alquenos: polímeros

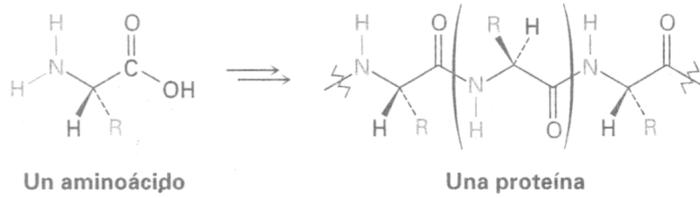
En la sección 5.3 hicimos una breve introducción a las reacciones por radicales y en esa ocasión mencionamos que pueden añadirse radicales a los enlaces dobles de los alquenos, tomando un electrón del enlace doble y dejando uno en el átomo de carbono para producir un radical nuevo. Ahora veremos el proceso con más detalle, enfocándonos en la síntesis industrial de los polímeros de alqueno.

Un **polímero** es simplemente una molécula grande, a veces muy grande, formada por la unión repetitiva de varias moléculas pequeñas entre sí, llamadas **monómeros**. La naturaleza hace un gran uso de los polímeros biológicos, por ejemplo, la celulosa es un polímero construido por la repetición de unidades del monómero de la glucosa; las proteínas son polímeros construidos por la repetición de monómeros de aminoácidos; y los ácidos nucleicos son polímeros construidos por la repetición de monómeros de nucleótidos. Los polímeros sintéticos, como el polietileno, son químicamente mucho más sencillos que los biopolímeros, pero hay una gran diversidad en sus estructuras y propiedades, dependiendo de la identidad de los monómeros y de las condiciones de reacción utilizadas para la polimerización.

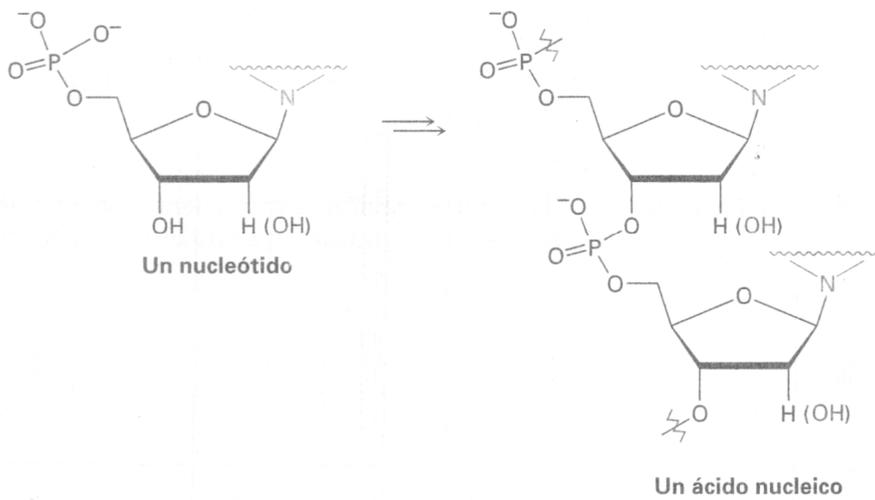
**Celulosa, un polímero de la glucosa**



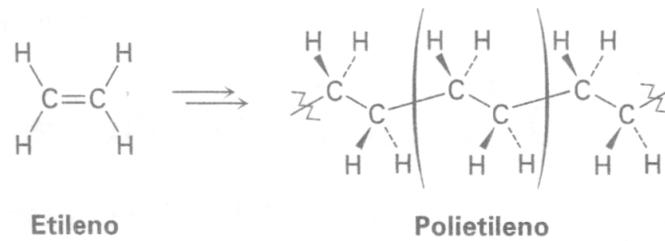
**Proteína, un polímero de aminoácidos**



**Ácido nucleico, un polímero de nucleótidos**



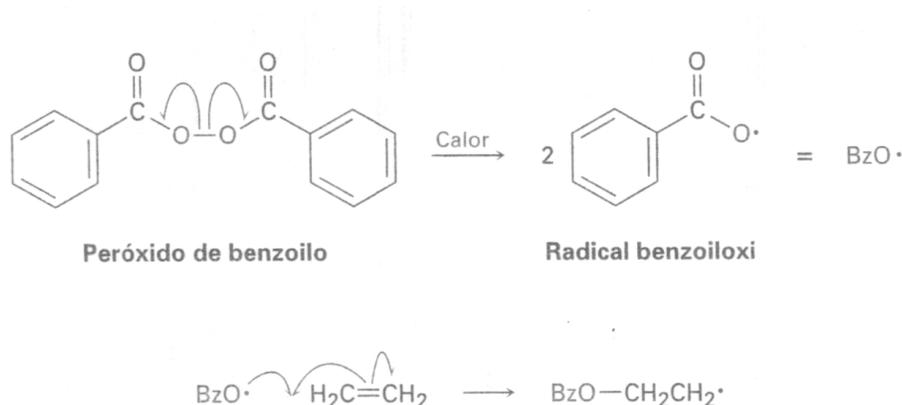
**Polietileno, un polímero sintético del etileno**



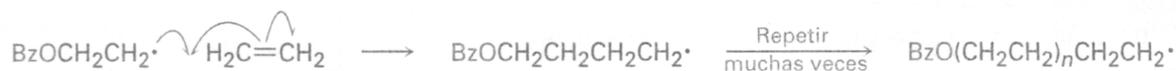
Los polímeros más sencillos son aquellos que resultan cuando un alqueno es tratado con una pequeña cantidad de un radical como catalizador; por ejemplo, el etileno produce polietileno, un alcano enorme que puede tener hasta 200 000 unidades de monómeros incorporados en una gigantesca cadena de hidrocarburos. En Estados Unidos se fabrican al año aproximadamente 14 millones de toneladas de polietileno.

Históricamente, la polimerización del etileno se realizaba a alta presión (1000-3000 atm) y a temperatura elevada (100-250 °C) en la presencia de un catalizador como el peróxido de benzoilo, aunque ahora se utilizan con más frecuencia otros catalizadores y condiciones de reacción. La etapa clave es la adición de un radical al enlace doble del etileno, una reacción similar en varios aspectos a la que sucede en la adición de un electrófilo. Al escribir el mecanismo, recuerde que se utiliza una flecha curva con media punta, o "anzuelo", para mostrar el movimiento de un solo electrón, por lo contrario se utiliza una flecha curva con punta completa para mostrar el movimiento de un par de electrones en una reacción polar.

□ **Iniciación** La reacción de polimerización se inicia cuando unos cuantos radicales son generados por el calentamiento de una pequeña cantidad del catalizador peróxido de benzoilo rompiéndose el enlace débil O–O. Se añade un radical benzoiloxi al enlace C=C del etileno para generar un radical carbono. Un electrón del enlace C=C se aparea con el electrón impar en el radical benzoilo para formar un enlace C-O, y el otro electrón permanece en el carbono.



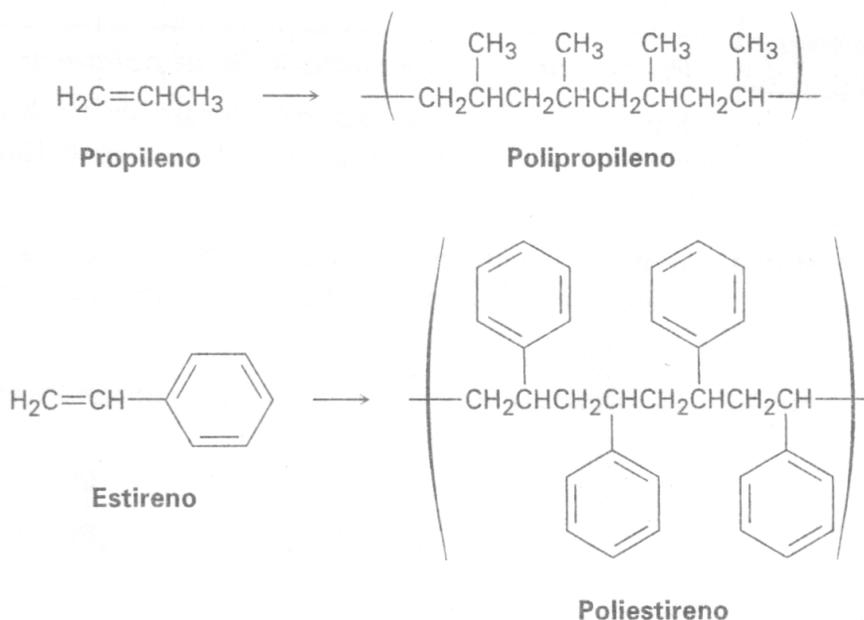
□ **Propagación** La polimerización ocurre cuando se adiciona el radical carbono formado en la etapa de iniciación a otra molécula de etileno para producir otro radical; la repetición de cientos o miles de veces el proceso construye la cadena del polímero.



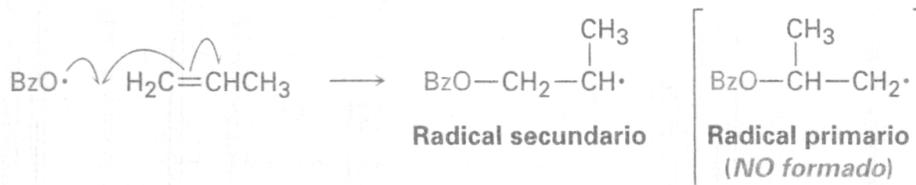
□ **Terminación** Se finaliza eventualmente el proceso en cadena por una reacción que consume el radical; la combinación de dos cadenas en crecimiento es una posible reacción de terminación de la cadena.



El etileno no es único en su habilidad para formar un polímero. También experimentan polimerización varios etilenos sustituidos, llamados *monómeros de vinilo*, para producir polímeros con grupos sustituyentes espaciados de manera regular en los átomos de carbono alternados a lo largo de la cadena; por ejemplo, el propileno produce polipropileno, y el estireno produce poliestireno.



Cuando se polimeriza un monómero de vinilo sustituido asimétricamente como el propileno o el estireno, las etapas de adición de radicales suceden en cualquier extremo del enlace doble para producir un radical primario intermedio ( $\text{RCH}_2\cdot$ ) o un radical secundario ( $\text{R}_2\text{CH}\cdot$ ); sin embargo, al igual que en las reacciones de adición electrofílica encontramos que sólo se forma el radical secundario más sustituido.



La tabla 7.1 muestra algunos polímeros de alquenos comercialmente importantes, sus usos y los monómeros de vinilo de los cuales están hechos.

**Tabla 7.1** | Algunos polímeros de los alquenos y sus usos

Monómero	Fórmula	Nombre comercial o común del polímero	Usos
Etileno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Poli(etileno)	Empaques, botellas
Propeno (propileno)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	Polipropileno	Molduras, cuerdas, alfombras
Cloroetileno (cloruro de vinilo)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Poli(cloruro de vinilo) Tedlar	Aislante, películas, tubos
Estireno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	Poli(estireno)	Espuma, molduras
Tetrafluoroetileno	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflón	Juntas, recubrimientos
Acilonitrilo	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	Orlón, acrilán	Fibras
Metacrilato de metilo	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CO}_2\text{CH}_3$	Plexiglás, lucita	Pintura, láminas, molduras
Acetato de vinilo	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCOCH}_3$	Poli(acetato de vinilo)	Pintura, adhesivos, espumas

## EJEMPLO RESUELTO

### Predicción de la estructura de un polímero

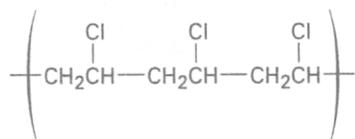
Muestre la estructura del poli(cloruro de vinilo), un polímero hecho a partir de  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ; dibuje varias unidades de repetición.

### Estrategia

Rompa mentalmente el enlace doble carbono-carbono en la unidad del monómero, y forme enlaces simples al conectar entre sí numerosas unidades.

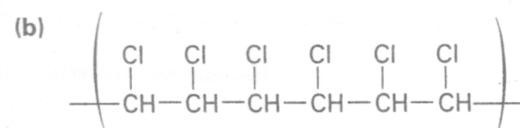
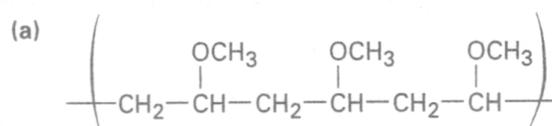
### Solución

La estructura general del poli(cloruro de vinilo) es



**Problema 7.18**

Muestre las unidades de monómero que utilizaría para preparar los siguientes polímeros:



## Caucho natural

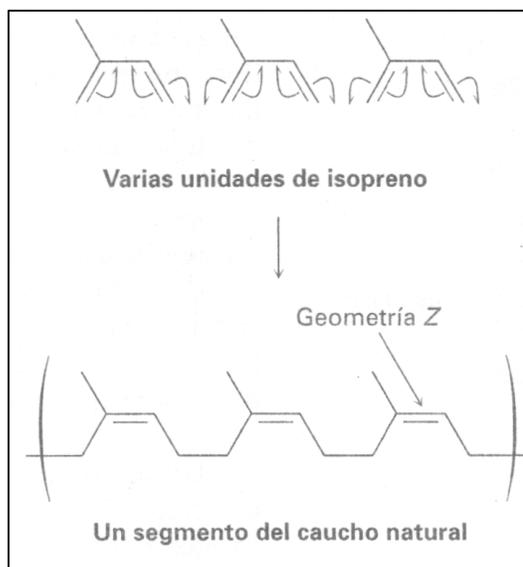


El caucho natural se obtiene de la corteza de árbol de caucho, *Hevea brasiliensis*, que crece en enormes plantaciones en Asia Suroriental.

El caucho, un nombre inusual para una sustancia inusual, es un polímero de alqueno de origen natural producido por más de 400 plantas diferentes. La mayor fuente es el así llamado árbol de caucho, *Hevea brasiliensis*, a partir del cual el material crudo se obtiene practicando un corte en el tronco que atraviesa la corteza y permite su goteo. El nombre *caucho* fue acuñado por Joseph Priestley, el descubridor del oxígeno y uno de los primeros investigadores de la química del caucho, por la sencilla razón de que uno de los primeros usos del caucho fue para borrar las marcas de lápiz sobre papel.

A diferencia del polietileno y otros polímeros de alquenos sencillos, el caucho natural es un polímero de un *dieno*, el isopreno (2-metil-1,3-butadieno). La polimerización ocurre por adición de unidades de monómeros de isopreno a la cadena en crecimiento, llevando a la formación de un polímero que sigue conteniendo enlaces dobles espaciados de manera regular en intervalos de cada cuatro carbonos. Como muestra la siguiente estructura, estos enlaces dobles tienen estereoquímica Z:

El caucho crudo, llamado *látex*, se colecta del árbol como una dispersión acuosa que se lava, seca y coagula al calentarse en el aire. El polímero resultante tiene cadenas que promedian alrededor de 5000 unidades de monómeros de longitud y tienen masas moleculares de 200 000 a 500 000 urna. Este caucho crudo coagulado es muy suave y pegajoso como para utilizarse, sino hasta que se le endurece al calentarlo con azufre natural, un proceso llamado *vulcanización*. Por mecanismos que aún no se comprenden por completo, la vulcanización interseca los



enlaces que mantienen unidas entre sí las cadenas de caucho al formar enlaces carbono-azufre entre ellas, de esta manera endurece y hace rígido al polímero. Puede variarse el grado exacto de endurecimiento, produciendo un material lo suficientemente suave para hacer neumáticos de automóvil o lo suficientemente duro para fabricar bolas de boliche (ebonita).

La habilidad notable del caucho para estirarse y contraerse a su forma original se debe a las formas irregulares de las cadenas de polímero causadas por los enlaces dobles. Estos enlaces dobles introducen dobleces y deformaciones en las cadenas del polímero, por tanto evitan que las cadenas vecinas se aniden entre sí. Cuando se estira, las cadenas enredadas en forma aleatoria se enderezan y orientan en la dirección del jalón pero se mantienen sin deslizarse una sobre otra por las intersecciones en los enlaces, y cuando se elimina la tensión, el polímero regresa a su estado aleatorio original.

## RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Los alquenos generalmente se preparan por una *reacción de eliminación*, como la *des hidrohalogenación*, la eliminación del HX de un haluro de alquilo, o *deshidratación*, la eliminación de agua de un alcohol.

Se añade HCl, HBr o HI a los alquenos a través de un mecanismo de adición electrofílica de dos etapas. La reacción inicial del enlace doble nucleofílico con el  $H^+$  da un carbocatión intermediario, el cual reacciona con el ion haluro. Se añade bromo y cloro a los alquenos a través del anillo con tres miembros del ion bromonio o del ion cloronio intermediarios para que los productos de la adición tengan estereoquímica anti. Si se presenta agua durante la reacción de adición del halógeno, se forma una halohidrina.

La hidratación de un alqueno, la adición de agua, se realiza a través de dos procedimientos, dependiendo del producto deseado. La oximercuración involucra la adición electrofílica de  $Hg^{2+}$  a un alqueno, seguida por la captura del catión intermediario con agua y el tratamiento subsecuente con  $NaBH_4$ . La hidroboraación involucra la adición de borano ( $BH_3$ ) seguida por la oxidación del organoborano intermediario con  $H_2O_2$  alcalino. Los dos métodos de hidratación son complementarios: la oximercuración da el producto de la adición de Markovnikov, mientras que la hidroboraación/oxidación da el producto con estereoquímica sin anti Markovnikov.

Un carbeno,  $R_2C:$ , es una molécula neutra que contiene un carbono divalente con sólo seis electrones de valencia. Los carbenos son sumamente reactivos hacia los alquenos, adicionándose para dar ciclopropanos. Los ciclopropanos no halogenados se preparan mejor por el tratamiento del alqueno con  $CH_2I_2$  y zinc-cobre, un proceso llamado reacción de adición de Simmons-Smith.

Los alquenos se reducen por la adición de  $H_2$  en presencia de un catalizador como el platino o el paladio para producir alcanos, un proceso llamado hidrogenación catalítica. Los alquenos también se oxidan por la reacción con un peroxiácido para dar epóxidos, los cuales pueden convertirse en trans-1,2-dioles a través de la hidrólisis del epóxido catalizada por ácidos. Los cis-1,2-dioles correspondientes pueden hacerse directamente a partir de alquenos por la hidroxilación con  $OsO_4$ . Los alquenos también pueden romperse para producir compuestos carbonílicos por la reacción con ozono, seguida por la reducción con zinc metálico.

Los polímeros de alquenos, moléculas grandes que resultan al repetir varios cientos o miles de veces la unión entre sí de pequeñas unidades de monómeros,