

SESIÓN 11 — Adición electrofílica y regla de Markovnikov

Química III · U1 RAP1 — Mecanismos y reacciones orgánicas (20 sesiones de 1h)

Generado por PDF Project

Datos de la sesión

- Unidad Didáctica 1: Reacciones químicas de compuestos orgánicos
- RAP 1: Explica las reacciones químicas de los hidrocarburos a partir de su estructura
- Duración: 1 hora
- Tema: Reactividad del doble enlace y orientación de la adición

Objetivos de aprendizaje

Al finalizar la sesión, el estudiante será capaz de:

- Explicar por qué el doble enlace hace a los alquenos más reactivos que los alcanos.
- Describir el mecanismo general de la adición electrofílica en dos pasos.
- Enunciar y aplicar correctamente la regla de Markovnikov.
- Justificar la regla con el orden de estabilidad de los carbocationes.
- Predecir el producto mayoritario de la adición de HX a alquenos asimétricos.

Contraste con la sesión anterior

Escriba en el pizarrón dos ecuaciones, la sustitución del etano con Cl_2 y la adición del eteno con Cl_2 . Pregunte qué diferencia ven en los productos: en una se libera HCl y en la otra no. Esa observación sencilla distingue sustitución de adición y ordena toda la clase.

Activación de conocimientos previos (8 minutos)

- Los alquenos tienen fórmula general C_nH_{2n} y al menos un doble enlace $\text{C}=\text{C}$.
- Los carbonos del doble enlace tienen hibridación sp^2 , geometría trigonal plana y ángulos de 120° .
- El doble enlace está formado por un enlace sigma (solapamiento frontal $\text{sp}^2\text{-sp}^2$, fuerte) y un enlace pi (solapamiento lateral de orbitales p, más débil).
- El enlace pi tiene su densidad electrónica por encima y por debajo del plano molecular, expuesta y disponible.

Idea central: el enlace pi es una nube de electrones accesible. Actúa como base de Lewis, es decir, como nucleófilo, y ataca a especies deficientes en electrones.

Desarrollo (35 minutos)

Qué es una adición electrofílica

1

Un electrófilo es una especie pobre en electrones que busca un par electrónico: H^+ , el extremo positivo de una molécula polarizada, un carbocatión o un metal deficiente. Cuando un electrófilo se acerca al doble enlace, los electrones π lo atacan, el enlace π se rompe y los dos carbonos pasan de sp^2 a sp^3 . Ecuación general: $C=C + X-Y \rightarrow X-C-C-Y$. Se llama adición porque no se pierde ningún átomo de la molécula original: los dos fragmentos del reactivo quedan incorporados.

Mecanismo en dos pasos

2

Tomemos la adición de HBr al eteno. Paso 1 (lento, determina la velocidad): los electrones π atacan al hidrógeno del HBr, que está polarizado positivamente. Se forma un enlace C-H, se rompe el enlace H-Br heterolíticamente y queda un carbocatión y el ion bromuro. $CH_2=CH_2 + H-Br \rightarrow CH_3-CH_2^+ + Br^-$. Paso 2 (rápido): el ion bromuro, que es un nucleófilo, ataca el carbocatión y completa el octeto. $CH_3-CH_2^+ + Br^- \rightarrow CH_3-CH_2Br$. Producto: bromoetano.

Estabilidad de carbocationes

KEY

El orden es el mismo que el de los radicales, pero el efecto es mucho más marcado porque la carga es completa: terciario > secundario > primario > metilo. Los grupos alquilo unidos al carbono positivo donan densidad electrónica por efecto inductivo y por hiperconjugación, dispersando la carga positiva. A mayor dispersión de carga, menor energía y mayor estabilidad. Un carbocatión metilo, CH_3^+ , es tan inestable que prácticamente no se forma en disolución.

Regla de Markovnikov

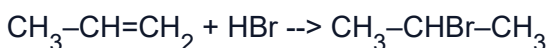
3

Cuando un alqueno es asimétrico, es decir, cuando los dos carbonos del doble enlace no tienen el mismo número de hidrógenos, el producto no es único. La regla enunciada por Vladimir Markovnikov en 1870 dice:

En la adición de un reactivo del tipo HX a un alqueno asimétrico, el hidrógeno se une al carbono del doble enlace que tiene MÁS hidrógenos.

Regla mnemotécnica del aula: "el rico se hace más rico".

Ejemplo con el propeno y HBr:



El producto mayoritario es el 2-bromopropano, no el 1-bromopropano.

Por qué funciona la regla

4

La regla no es un capricho: es consecuencia directa de la estabilidad de los carbocationes intermedios. Vía A: el H se adiciona al C1 (el que tiene dos hidrógenos). Se genera un carbocatión en el C2, que es secundario y por tanto más estable. El Br^- entra ahí y da 2-bromopropano. Vía B: el H se adiciona al C2. Se genera un carbocatión en el C1, que es primario, mucho menos estable. Esta vía tiene mayor energía de activación y es muy poco favorecida. Como el paso lento es la formación del carbocatión, la reacción transcurre por la vía que pasa por el intermediario más estable. Por eso la formulación moderna de la regla es:

La adición electrofílica ocurre de manera que se forme el carbocatión más estable.

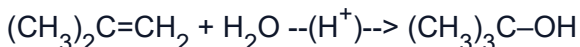
Esta versión es más útil porque también funciona cuando el reactivo no es un HX simple.

5

Reactivos que siguen la regla

- HCl, HBr, HI: dan halogenuros de alquilo.
- H_2O en medio ácido (H_2SO_4): da alcoholes, con el OH en el carbono más sustituido.
- H_2SO_4 : da sulfatos ácidos de alquilo.

Ejemplo de hidratación del 2-metilpropeno:



Se obtiene 2-metil-2-propanol, un alcohol terciario.

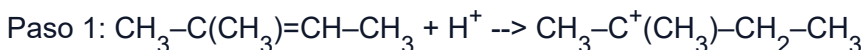
Adición de HCl al 2-metil-2-buteno

Tip aplicado: identifique primero cuántos H tiene cada carbono del doble enlace

Enunciado: Prediga el producto mayoritario de la reacción entre 2-metil-2-buteno y HCl. Justifique con el mecanismo y nombre el producto según IUPAC. Resolución: La estructura del 2-metil-2-buteno es $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$. El doble enlace está entre C2 y C3.

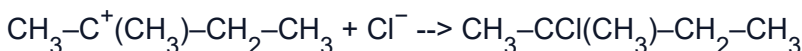
- El C2 no tiene hidrógenos (está unido a un metilo, a un CH_3 y al C3).
- El C3 tiene un hidrógeno.

Por Markovnikov, el hidrógeno del HCl se une al carbono con más hidrógenos, es decir, al C3.



Este carbocatión está en el C2 y es terciario, el más estable posible en esta molécula. La vía alterna daría un carbocatión secundario en el C3, menos favorecida.

Paso 2: el Cl^- ataca el carbocatión terciario.



Ecuación global: $C_5H_{10} + HCl \rightarrow C_5H_{11}Cl$

Nombre IUPAC del producto: 2-cloro-2-metilbutano.

Enfoque CTSA

Las adiciones electrofílicas son la base de procesos industriales de gran escala: la hidratación del eteno produce el etanol industrial que se usa como disolvente y antiséptico; la hidratación del propeno produce el 2-propanol (alcohol isopropílico) del alcohol de curación que hay en cualquier botiquín. Comente que el mismo etanol puede obtenerse por fermentación de biomasa, una ruta renovable, y abra la discusión sobre cuál conviene más en términos de energía y emisiones.

Cierre y resumen (10 minutos)

Proponga tres alquenos en el pizarrón y pida que el grupo, en parejas y en tres minutos, prediga el producto de su reacción con HBr. Cierre con:

- Los alquenos reaccionan por adición porque el enlace pi es débil y expuesto.
- El mecanismo tiene dos pasos: formación del carbocatión (lento) y ataque del nucleófilo (rápido).
- La regla de Markovnikov predice a qué carbono va el hidrógeno: al que ya tiene más.
- El fundamento real de la regla es la estabilidad del carbocatión intermedio: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$.
- En una adición no se libera ningún subproducto; en una sustitución sí.

Tarea sugerida: escribir el mecanismo completo de la adición de HI al 1-metilciclohexeno y nombrar el producto.