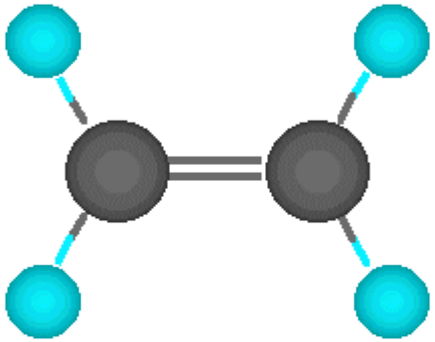
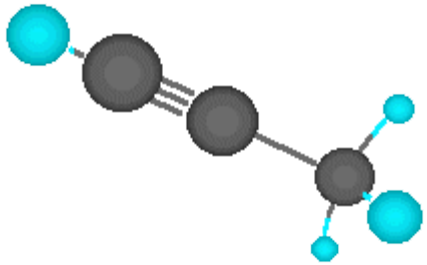
Tema 6: Alquenos y alquinos. Reacciones de eliminación y de adicción

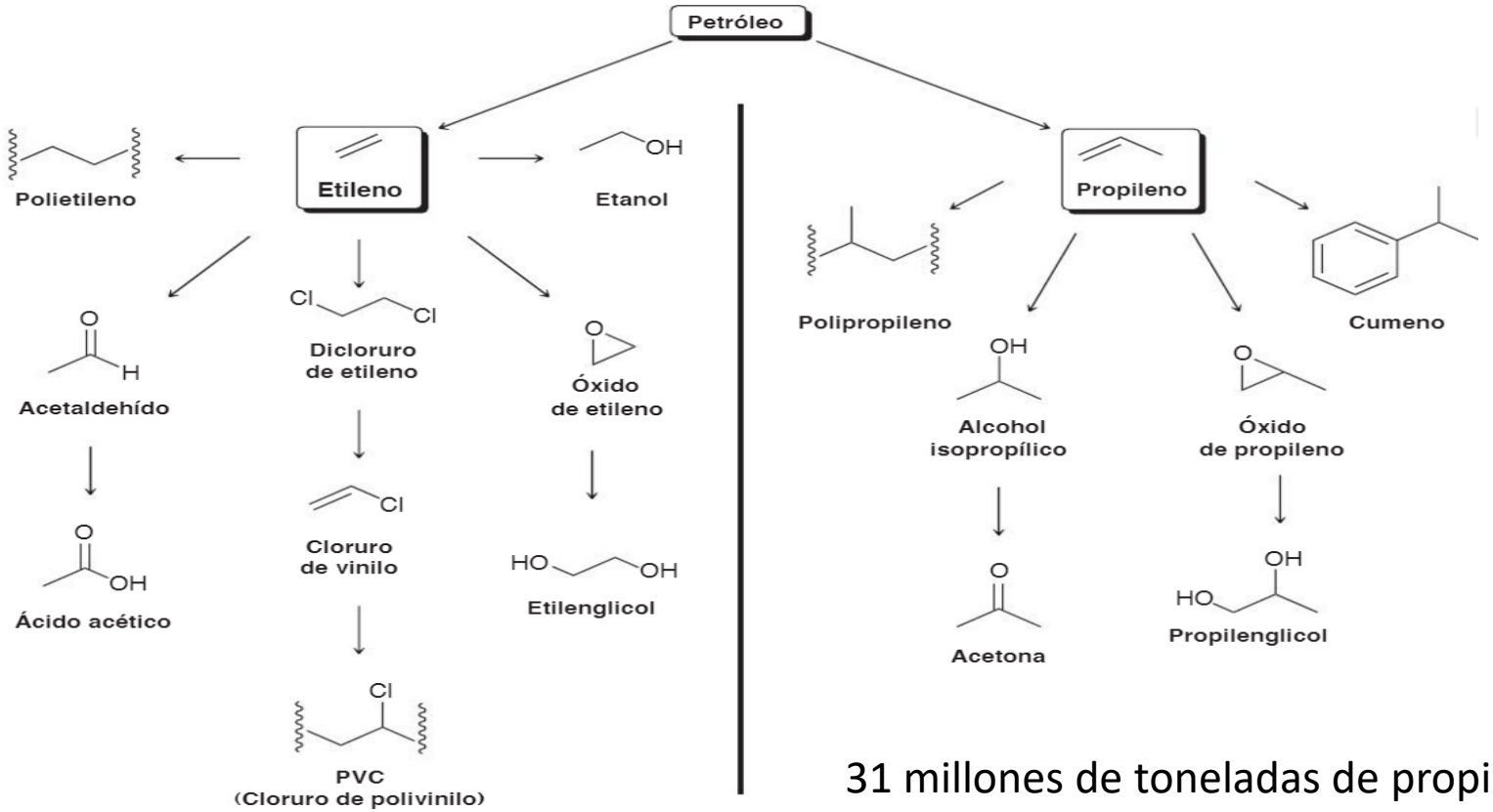
6.1 Introducción a los alquenos
6.2 Reacciones de eliminación
6.3 Reacciones de adición de alquenos
6.4 Halogenación de Alcanos
6.5 Ejercicios de alquenos
6.6 Alquinos





6.1 Introducción a los alquenos

Los alquenos son un tipo de compuesto muy abundante en la naturaleza y también en la industria-



31 millones de toneladas de propileno

90 millones de toneladas de etileno al año

6.1 Introducción a los alquenos

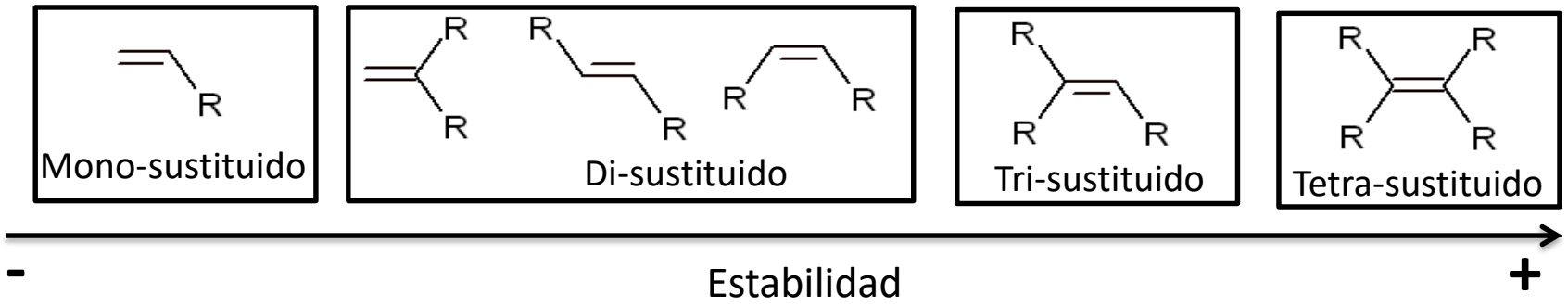
El doble enlace supone la existencia de un centro Nu^- y dos centro E^+ lo que aporta a los alquenos una gran versatilidad en cuanto a su reactividad.

Compuestos mucho más reactivos que los alcanos, utilizados frecuentemente como compuestos intermedios para la síntesis de moléculas complejas

RECUERDA: No existe giro libre alrededor de un doble enlace, lo que nos llega a la existencia de isómeros geométricos cis-trans

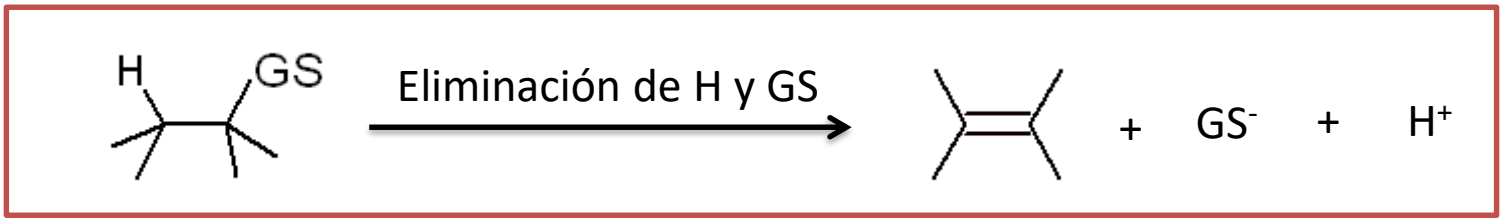
trans + estable

cis - estable



6.2 Reacciones de eliminación

Las reacciones de eliminación son la principal vía de síntesis de dobles enlaces



Toda reacción de eliminación consisten al menos de una transferencia de protón (t.p.) + pérdida del grupo saliente (p.g.s.)

En función del orden en que se den estos dos pasos nos encontramos ante dos tipos de reacción de eliminación.

6.2 Reacciones de eliminación

Caso 1: Los dos pasos de reacción la t.p. y la p.g.s. se dan en un 'proceso concertado' al mismo tiempo. No se forman intermediarios entre estos dos pasos de la reacción. **(E_2)**

La reacción tiene un único paso limitante que depende tanto del sustrato como del reactivo

Eliminación bimolecular

Caso 2: La reacción se da en un 'proceso por pasos', primero se da la p.g.s. y posteriormente se da t.p. Se forman un intermediario entre ambos pasos. **(E_1)**

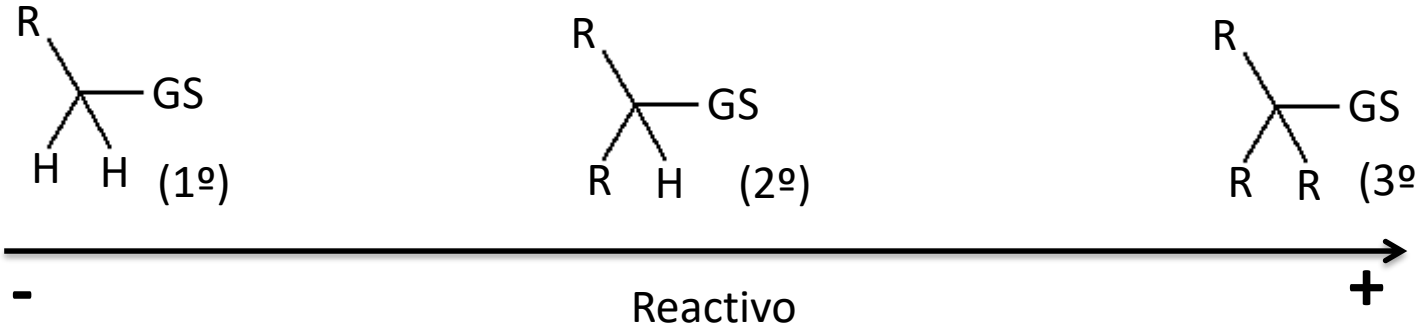
La reacción tiene 2 posibles pasos limitantes, uno depende del sustrato y otro depende del reactivo

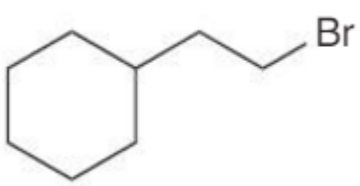
Eliminación unimolecular

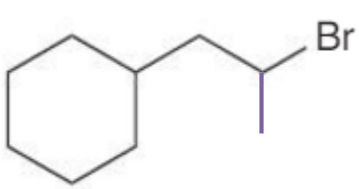
No existe la posibilidad de que se de primero la t.p y despues la p.g.s. puesto que el sustrato no soportaría 5 enlaces

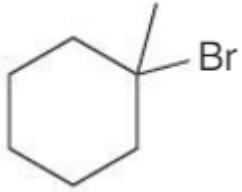
Efecto del sustrato en la E_2:

Cuanto más sustituido este el carbono que soporta el grupo saliente más reactivo será puesto que el doble enlace que se forma esta más sustituido y por tanto es más estable





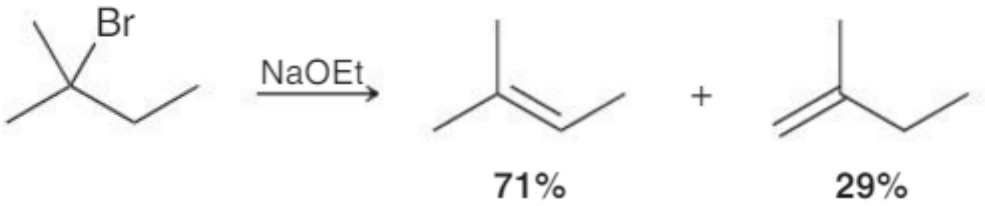




Regioselectividad de la E_2:

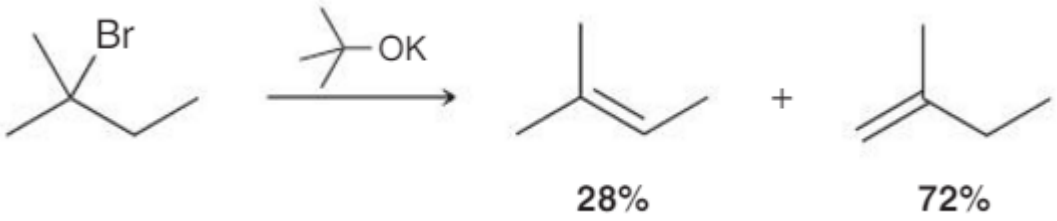
En muchas ocasiones la eliminación puede tener más de un producto posible, ya que pueden existir diferentes protones donde se puede dar la transferencia, normalmente algunos de estos productos están favorecidos sobre el resto.

La eliminación es una reacción regioselectiva porque en función del reactivo y de la base tendremos un producto u otro



Con una base poco Voluminosa es mayoritario el producto Zaitsev

mas sustituido (Zaitsev) menos sustituido (Hofmann)

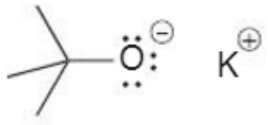


Con una base muy Voluminosa es mayoritario el producto Hofmann

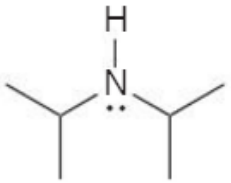
Regioselectividad de la E_2:

Esta regioselectividad se debe a que en principio por estabilidad la reacción tiende a formar doble enlace más sustituido, sin embargo si la base es muy grande debido al impedimento estérico accede mejor a un protón más accesible

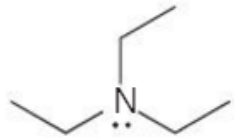
Bases de gran volumen utilizadas más frecuentemente



ter-butóxido de potasio (t-BuOK)

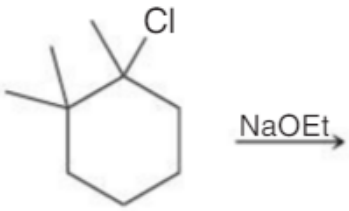


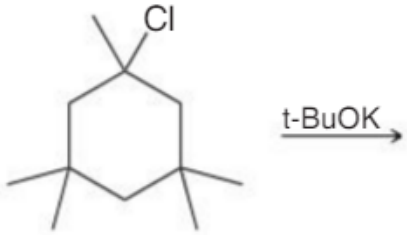
Diisopropilamina

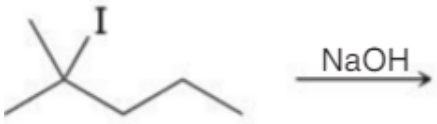


Trietilamina

Identifique los productos mayoritarios y minoritarios de las siguientes reacciones





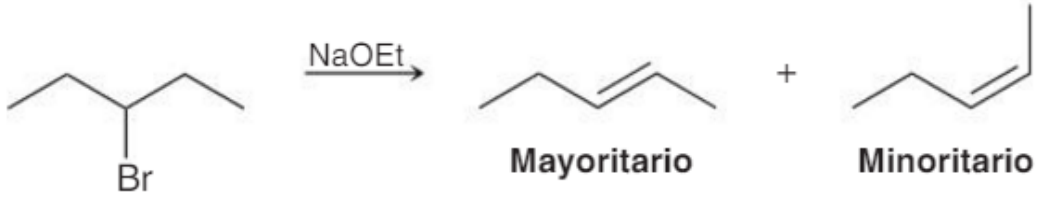


Estereoselectividad de la E_2:

Además de predecir que doble enlace se forma, debemos saber si algún esteroisomero (Z o E) está favorecido

Para este compuesto no hay problema de regioselectividad pero si la hay de estereoselectividad

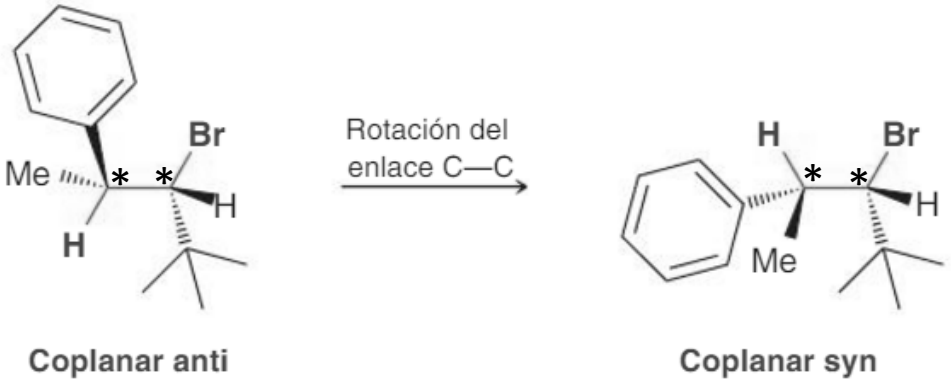
Al tratarlo con una base se produce de forma mayoritaria el doble enlace más estable, el doble enlace trans o E



Se dice que estamos ante una reacción estereoselectiva ya que se forma uno de los productos de forma mayoritaria

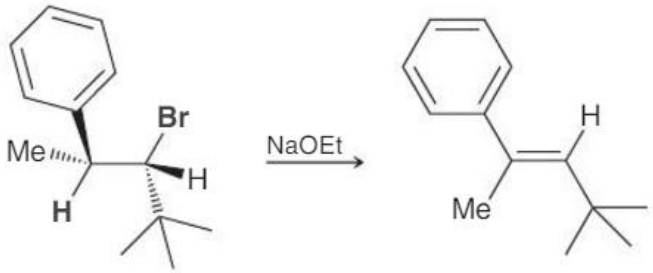
Estereoespecificidad de la E_2:

Si partimos de compuestos con centros quirales tanto en el carbono que soporta al GS como en el carbono que soporta al H obtenemos como producto un único esteroisómero



En estas dos conformaciones el H y el GS (Br) están en el mismo plano

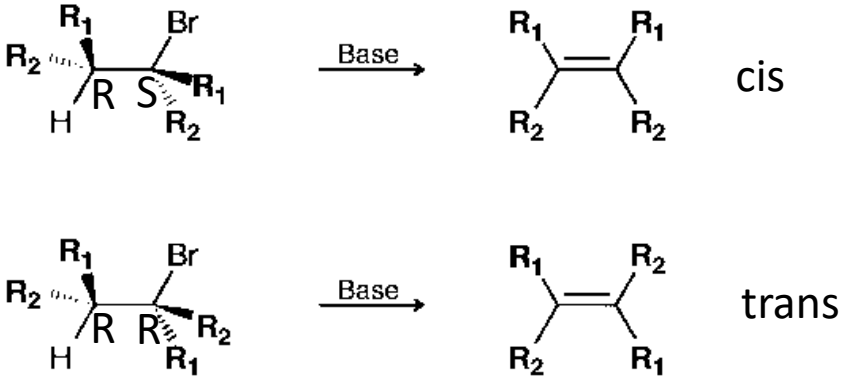
Para que se de la **E_2** hace falta que se de un estado de transición determinado ese estado de transición hace que el GS y el H se tengan que encontrar en **conformación anti**



En este caso obtengo específicamente el producto trans sin obtener nada de cis

Estereoespecificidad de la E_2:

Dependiendo de la estereoisomería del sustrato obtendré un esteroisómero determinado



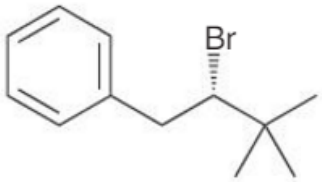
Si R_1 es prioritario sobre R_2

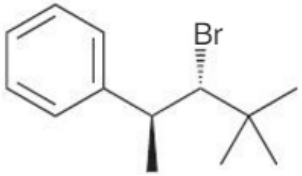
Tendremos que estudiar los confórmeros para saber cual es el producto que se forma

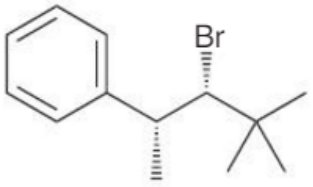
Tambien podemos representarlo mediante Newman para verlo mas claro

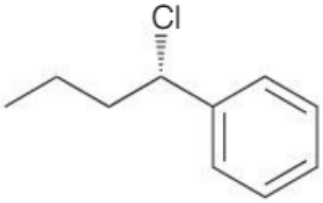
6.2 Reacciones de eliminación

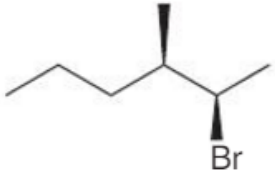
Que productos se forman tras una E_2 si tratamos los siguientes sustratos con base fuerte

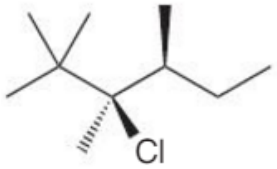






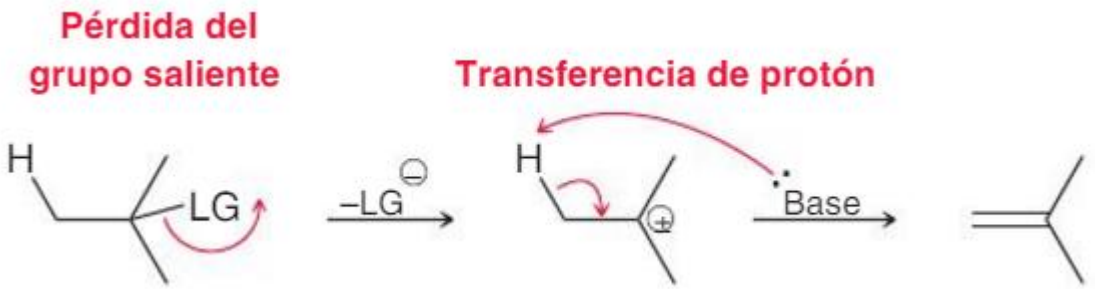






E_1 Proceso por etapas

En un proceso E_1 por lo menos tiene que haber 2 etapas: p.g.s + t.p.

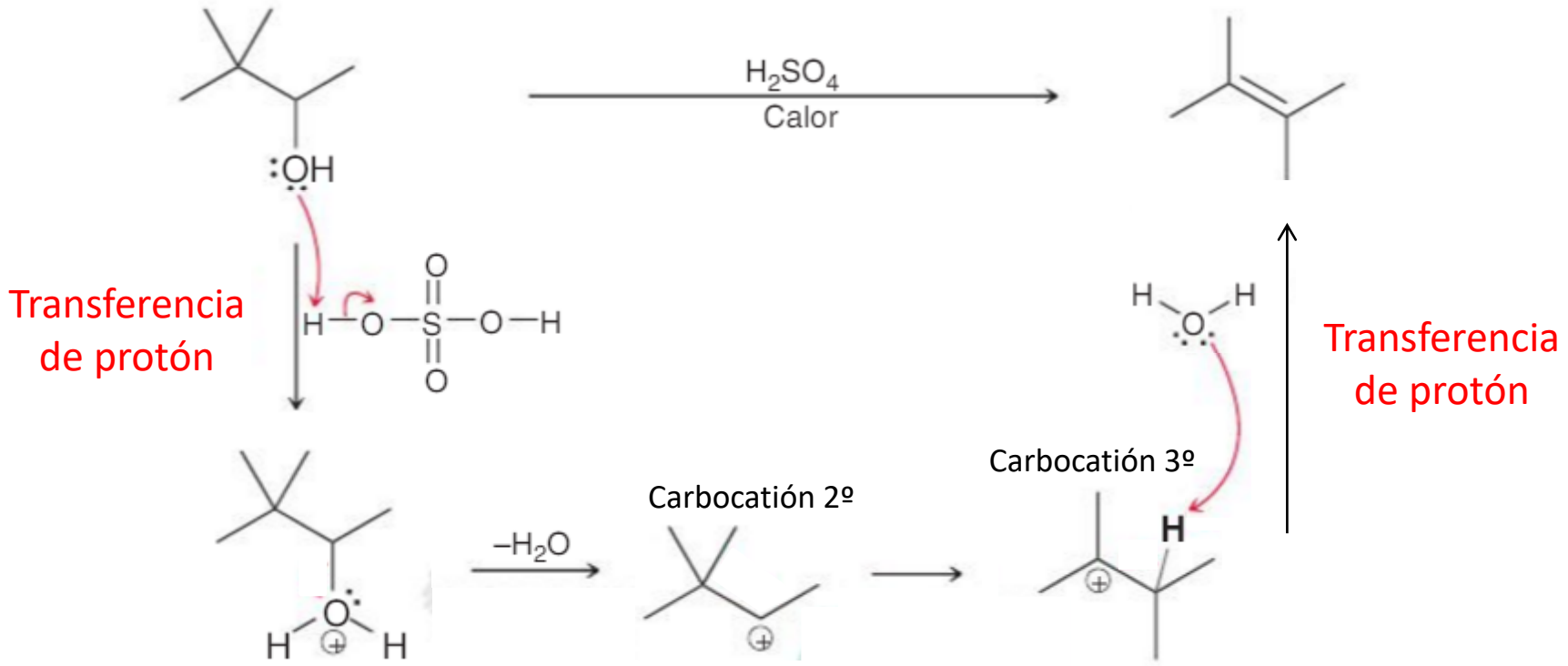


En ocasiones encontraremos procesos E_1 donde además de los 2 pasos mencionados podemos encontrar:

- Transferencia de protón (t.p) antes de la pérdida del grupo saliente. (en caso de que el G.S. sea un OH, mal grupo saliente, un ácido aportará el protón para que sea mejor G.S.)

- reordenamiento de cationes (r.c.) entre los 2 pasos principales. (al formarse un carbocatión este se puede reordenar para obtenerse el carbocatión más estable)

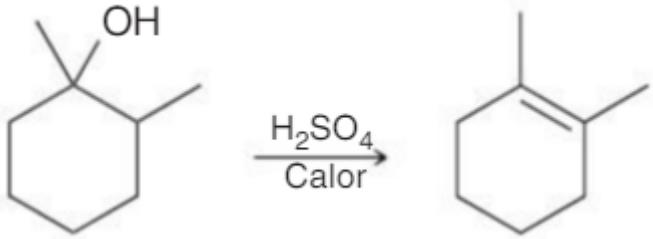
6.2 Reacciones de eliminación

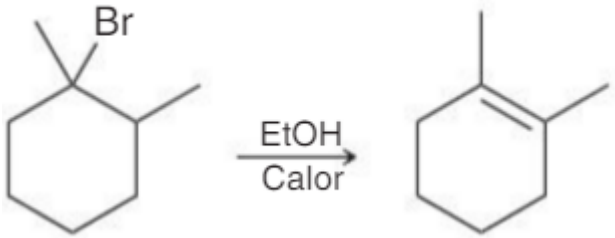


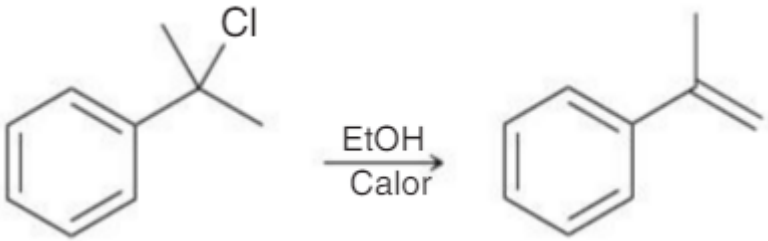
Mecanismo de E_1 más completo posible

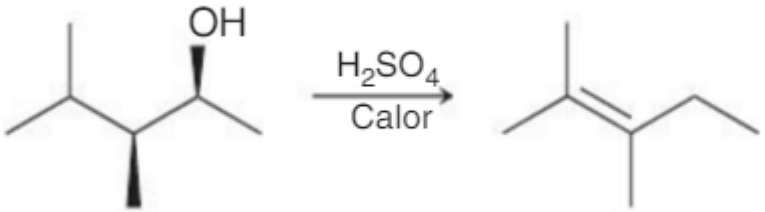
6.2 Reacciones de eliminación

Dibuje el mecanismo de las siguientes reacciones E_1



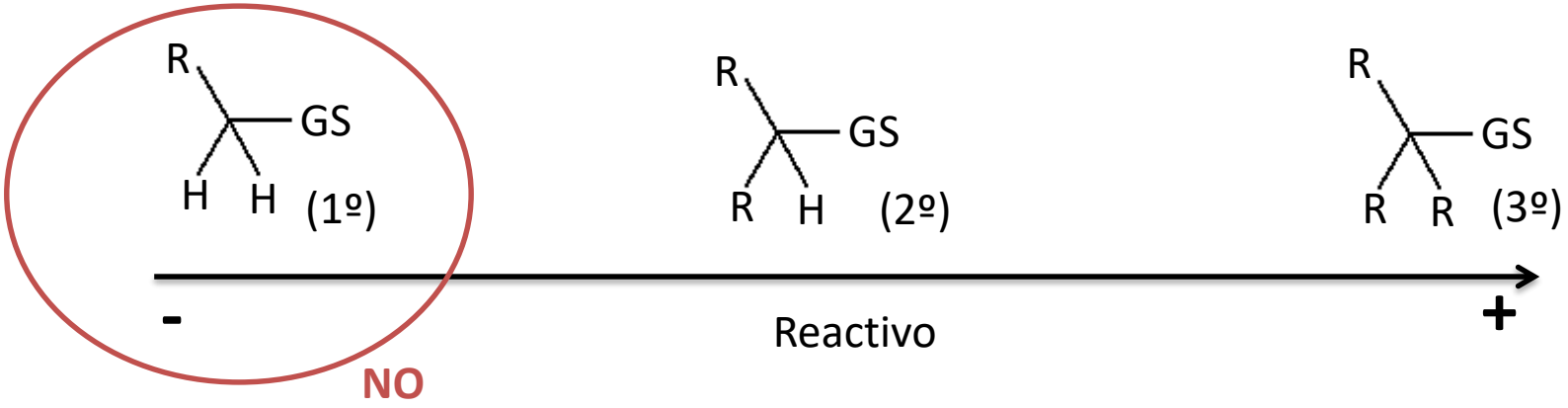






Efecto del sustrato en la E_1:

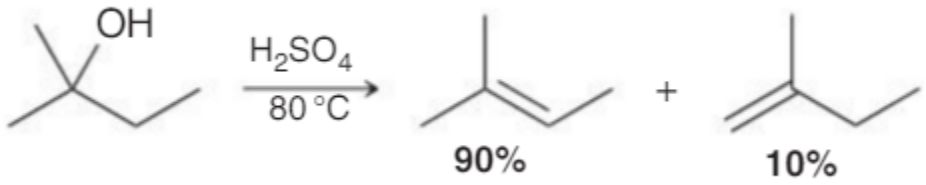
Cuanto más sustituido este el carbono que soporta el grupo saliente más reactivo será puesto que para una E_1 se tiene que formar un carbocatión y los carbocationes más estables son los 3º



Por lo general los sustratos primarios no son reactivos frente a una E_1

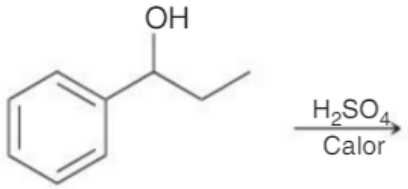
Regioselectividad de la E_1:

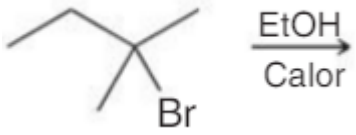
Existe regioselectividad también con los procesos E_1, ya que de forma mayoritaría se forma el producto Zaitsev, más sustituido.

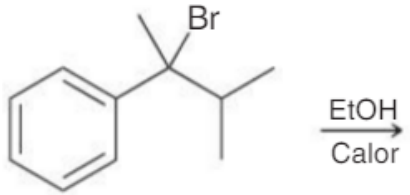


En este caso no influye el volumen de la base, aunque utilice bases de alto impedimento estérico, obtengo mayoritariamente el producto Zaitsev

Identifique los productos mayoritario y minoritario de cada una de las siguientes E_1

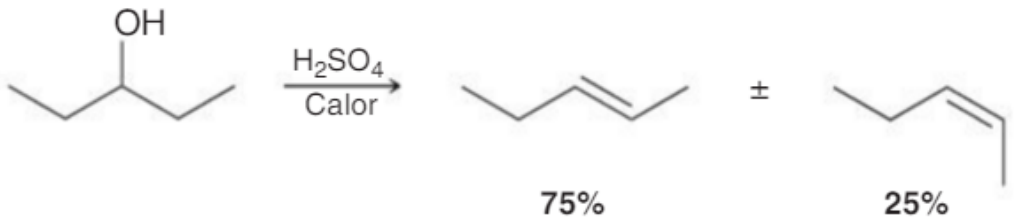




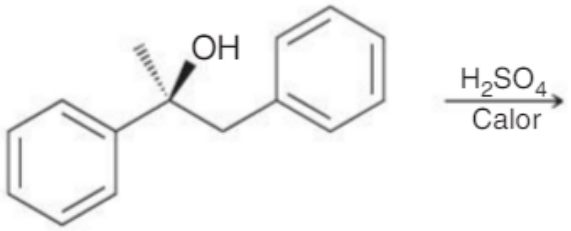


Estereoselectividad de la E_1:

La reacción no es estereoespecíficica, ya que no se tiene que dar en posición anti, sin embargo si que es estereoselectiva ya que se forma de forma mayoritaria el isómero trans



Identifique los productos mayoritario y minoritario de cada una de las siguientes E_1

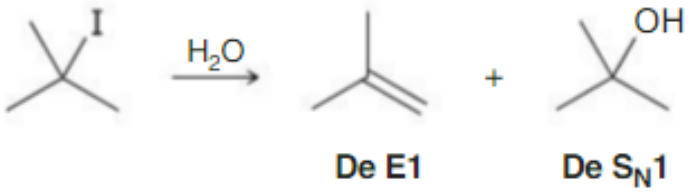


E1 Vs E2

	E1	E2
Efecto del sustrato	**G.S. 3º > 2º**	**G.S. 3º > 2º > 1º**
Regioselectividad	Base poco voluminosa (Zaitsev) Base volumionsa (Hoffman)	Producto Zaitsev
Estereoselectividad	isomero trans > isomero cis	isomero trans > isomero cis
Estereoespecifidad	Eliminación Anti	No hay

S_N Vs Eliminación

Debido a los sustratos y reactivos que utilizamos existe una competencia entre las reacciones de Sustitución y las reacciones de Eliminación (Tema 5)

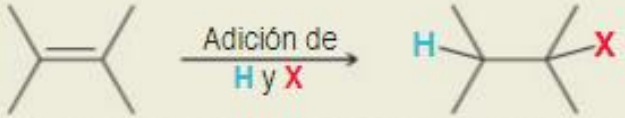
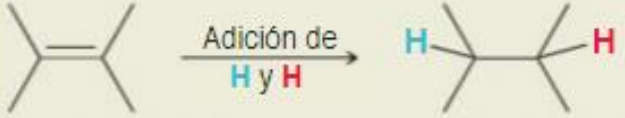
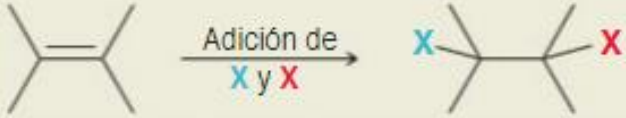


En este caso se dan ambas reacciones obteniéndose ambos productos, existen factores que llevan a la formación mayoritaria de un producto sobre el resto, factores como: fortaleza del Nu^-, fortaleza de la base, naturaleza del sustrato, mecanismo de acción, consideraciones de regioquímica o estereoquímica.

Aunque sólo queramos uno de los posibles productos no podemos olvidarnos que no sólo vamos a obtener el producto deseado

6.3 Reacciones de adición en alquenos

Las reacciones de adición en alquenos, son las reacciones más comunes que dan los alquenos y suponen la adición de dos grupos a un doble enlace. Existe normalmente al menos un a.n. + t.p.

TIPO DE REACCIÓN DE ADICIÓN	NOMBRE
	Hidrohalogenación (X = Cl, Br o I)
	Hidratación
	Hidrogenación
	Halogenación (X = Cl o Br)
	Formación de halohidrina (X = Cl, Br o I)
	Dihidroxilación

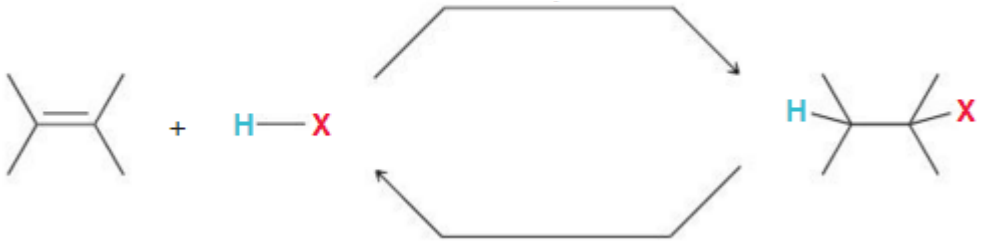
6.3 Reacciones de adición en alquenos

La adición a alquenos tiene una gran versatilidad, y por tanto es muy utilizada en síntesis

La reacción de adición es la inversa de la reacción de eliminación

Adición (baja temperatura)

1 enlace σ
1 enlace π



2 enlace σ

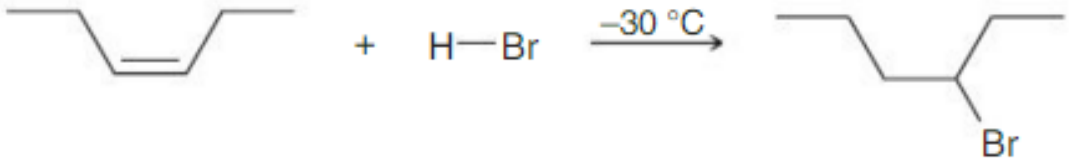
Eliminación (alta temperatura)

En muchos casos la adición a alquenos la realizaremos a temperaturas muy bajas, incluso por debajo de la temperatura ambiente, para así poder obtener el mayor rendimiento posible

6.3 Reacciones de adición en alquenos

Hidrohalogenación (HCl, HBr, HI)

Añadimos Hidrógeno y un halógeno a ambos lados del doble enlace

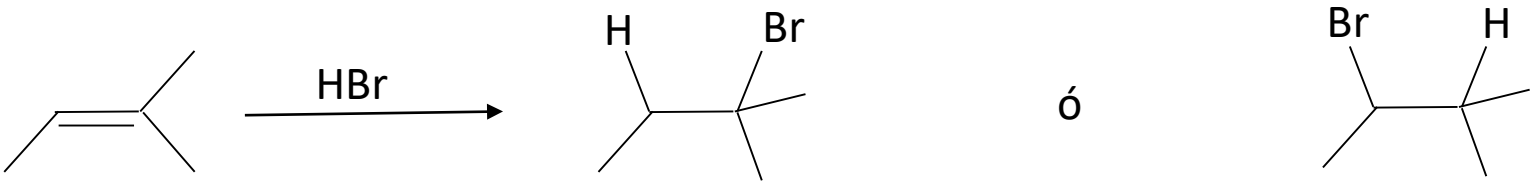


(76%)

Cuando el alqueno es simétrico no hay ningún tipo de regioselectividad

Regioselectividad

Con sustrato no simétrico, 2 posibles productos, producto Markournikov (el halógeno ataca al carbono más sustituido) y producto anti-markournikov (el halógeno ataca al carbono menos sustituido)

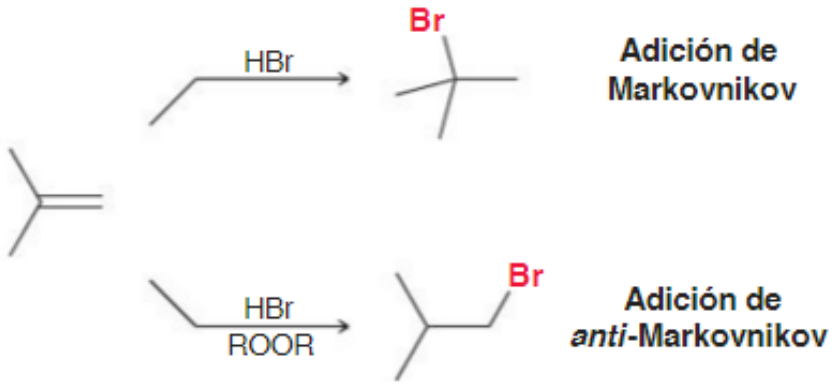


Producto Markovnikov

Producto anti-Markovnikov

6.3 Reacciones de adición en alquenos

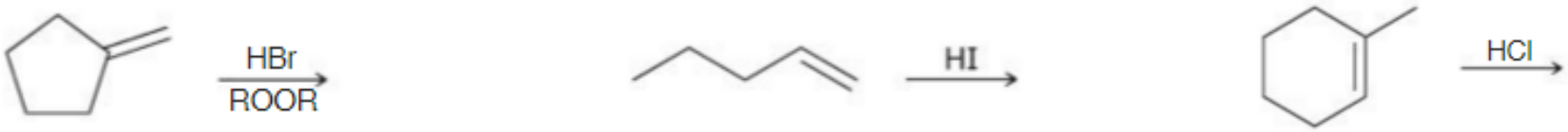
La hidrohalogenación, trascurre mediante un proceso de tipo markovrnikov, sin embargo la presencia de peróxidos (ROOR), aunque sea a nivel de trazas, implica que se obtiene de forma mayoritaria el producto anti-markovnikov



Mecanismo de tipo iónico

Mecanismo de radicálico (a través de un radical)

Completa las siguientes reacciones de hidrohalogenación

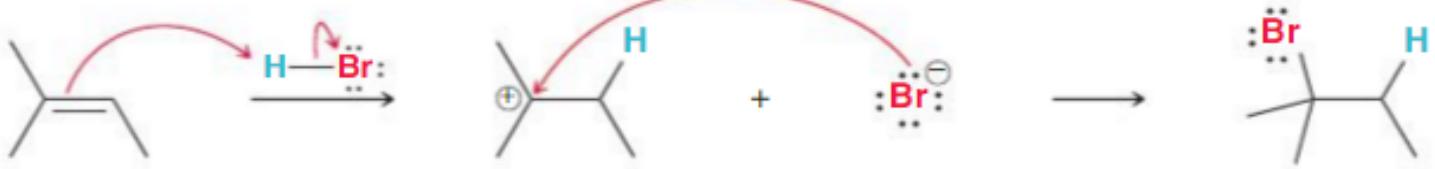


Mecanismo de la hidrohalogenación con producto markovnikov

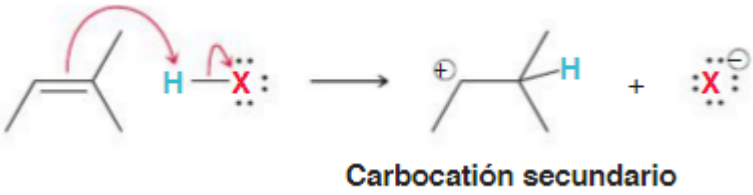
La hidrohalogenación con producto markovnikov se trata de una reacción por pasos que incluye siempre al menos: **transferencia de protón + ataque nucleófilo**

Transferencia de protón

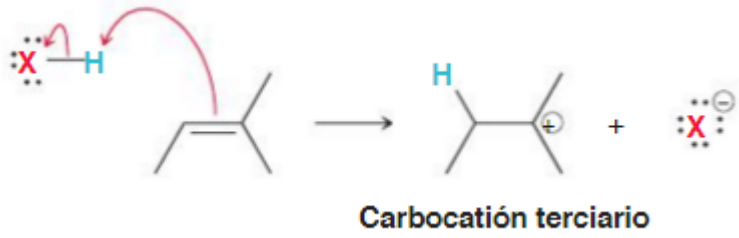
Ataque nucleófilo



Precisamente la formación del carbocatión hace que el producto sea markovnikov ya que de las dos posibles t.p. se da la que forma el carbocatión más estable que es el más sustituido



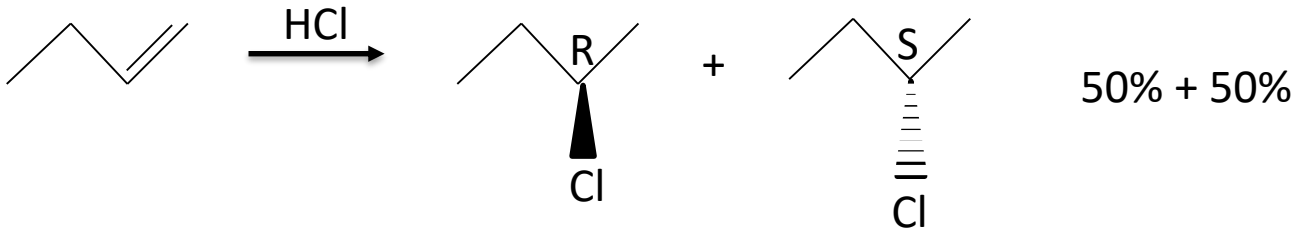
No se da



Si se da

Estereoquímica

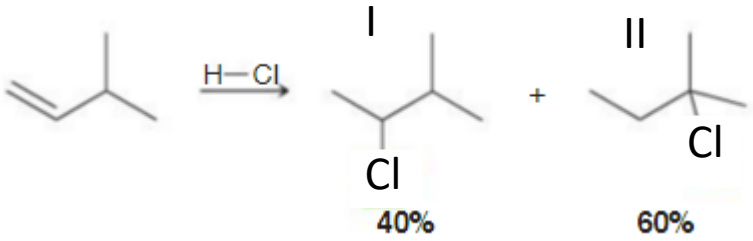
En caso de formarse un centro quiral, se formarán los dos posibles productos en cantidades iguales (mezcla racémica), por tanto no es una reacción estereoespecífica



Una vez que se forma el carbocatión intermedio este es plano, y permite el ataque del nucleófilo, por ambos lados del carbocatión

Reordenamiento

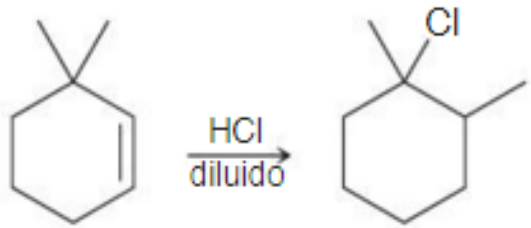
La formación de un carbocatión como intermediario hace posible el reordenamiento de hidruro o metilo para la formación de un carbocatión más estable

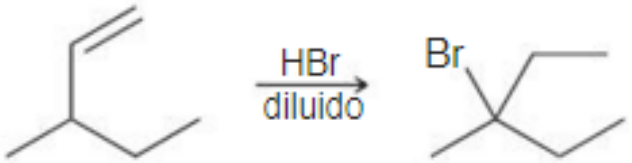


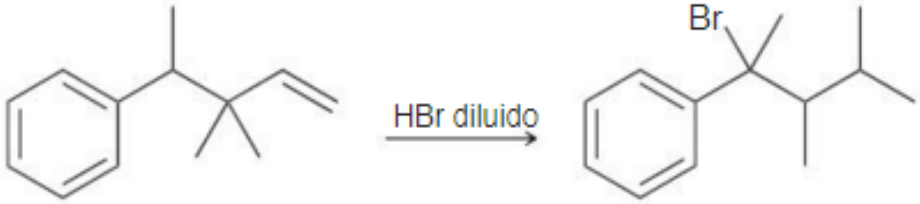
I: producto sin reordenamiento
II: producto con reordenamiento

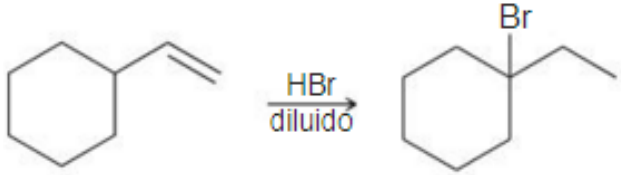
6.3 Reacciones de adición en alquenos

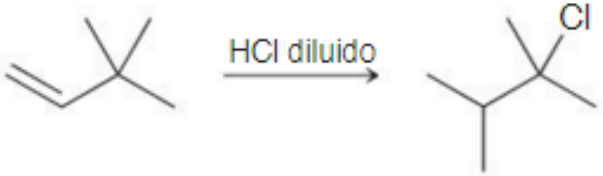
Predecir el mecanismo de las siguientes reacciones

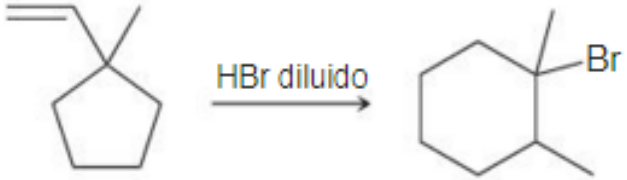






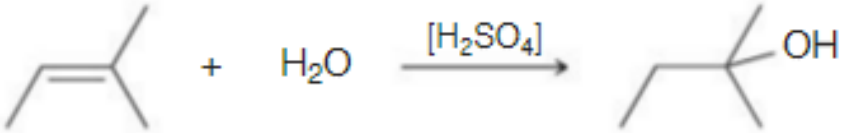






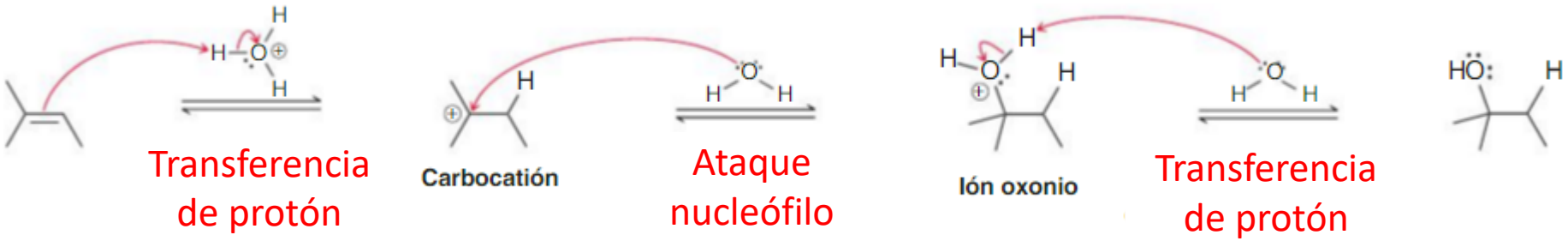
Hidratación catalizada por ácido (H_3O^+)

Reacción de **hidratación** de doble enlace **markovnikov**



Mecanismo

Reacción por etapas que involucra, transferencia de protón, ataque nucleófilo y transferencia de protón (posibilidad de reordenamiento)



Transferencia de protón

El doble enlace actúa de base atacando al H del H_3O^+

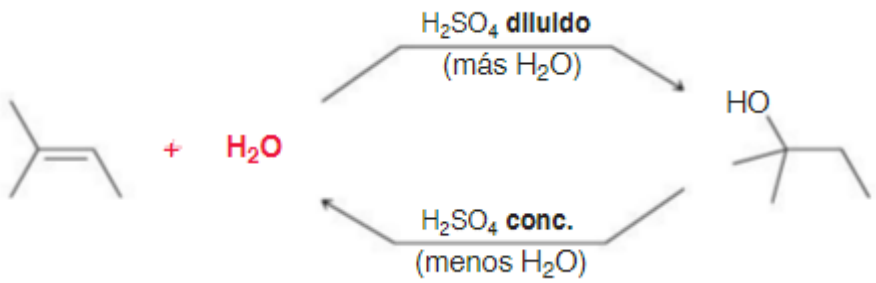
Ataque nucleófilo

El H_2O actúa de Nu^- atacando al carbocatión

Transferencia de protón

El H_2O actúa de base atacando al H del ión oxonio

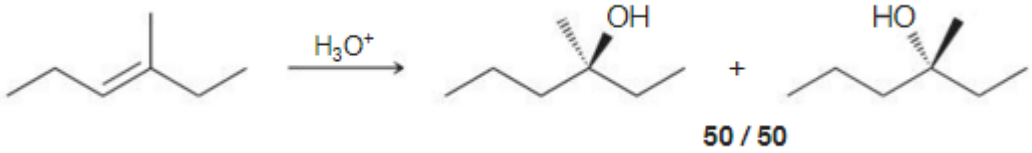
Efecto del disolvente



Existe a Tª ambiente un posible equilibrio entre la hidratación catalizada por ácido y a eliminación en función de la concentración del disolvente

Estereoquímica

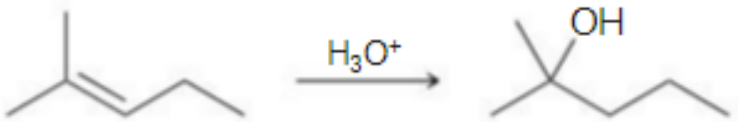
En caso de formarse un centro quiral, se formarán los dos posibles productos en cantidades iguales (mezcla racémica), por tanto no es una reacción estereoespecífica

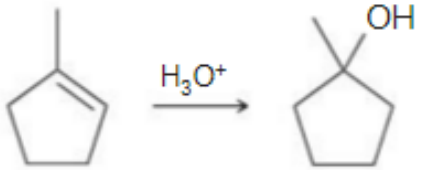


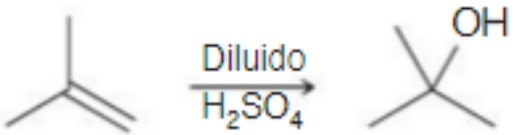
De nuevo la formación de carbocatión nos lleva hasta la formación del racémico

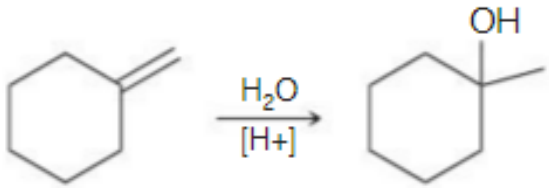
6.3 Reacciones de adición en alquenos

Predecir el mecanismo de las siguientes reacciones



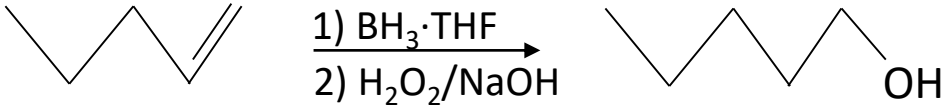






Hidroboración-Oxidación (1º BH_3·THF; 2º H_2O_2/NaOH)

Adición de una molécula de **H_2O** en posición **anti-markovnikov**



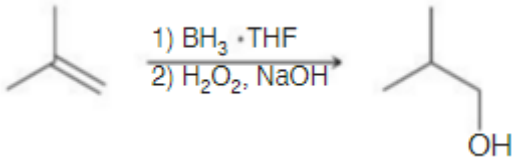
El THF (tetrahidrofurano) impide que el borano (BH_3) dimerice hasta B_2H_6

Estereoespecificidad

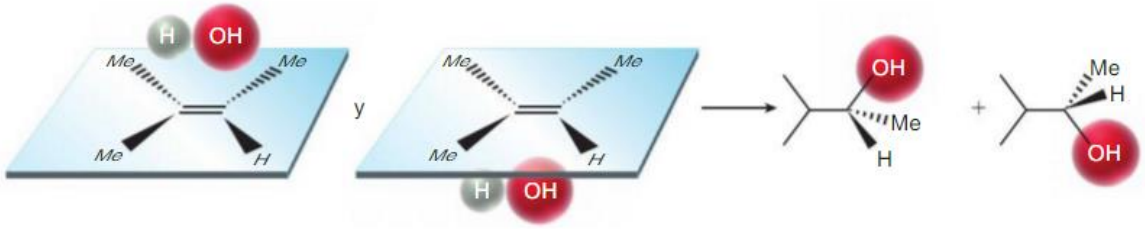
El proceso de hidroboración se da de forma concertada por el mismo lado del doble enlace

Ataque syn periplanar

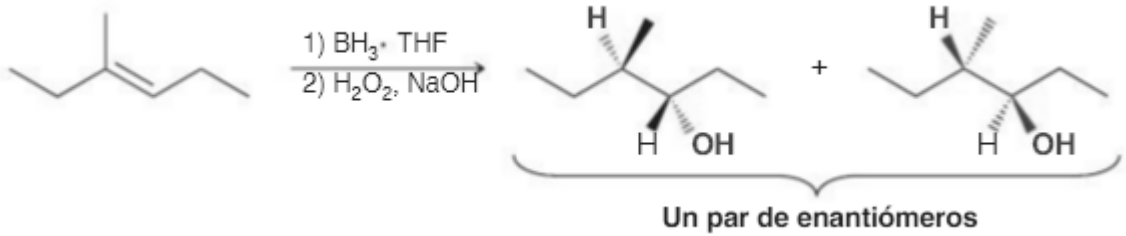
* No se forman centros quirales: el ataque syn no nos afecta



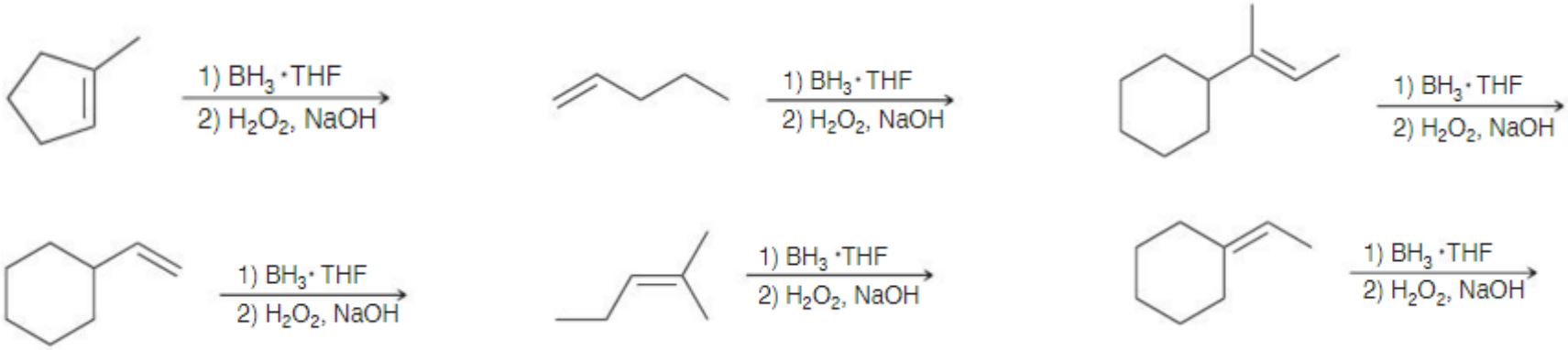
* Se forman 1 centro quiral: el ataque syn se da por ambos lados generándose mezcla racémica



* Se forman 2 centros quirales: el ataque syn se da por ambos lados generándose 2 compuestos de los 4 posibles



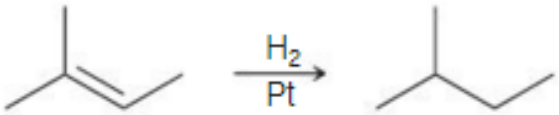
Prediga el o los productos de cada una de las siguientes trasformaciones



Hidrogenación catalítica (H_2/Pd)

En ocasiones se pueden utilizar otros catalizadores como: Ni o Pd

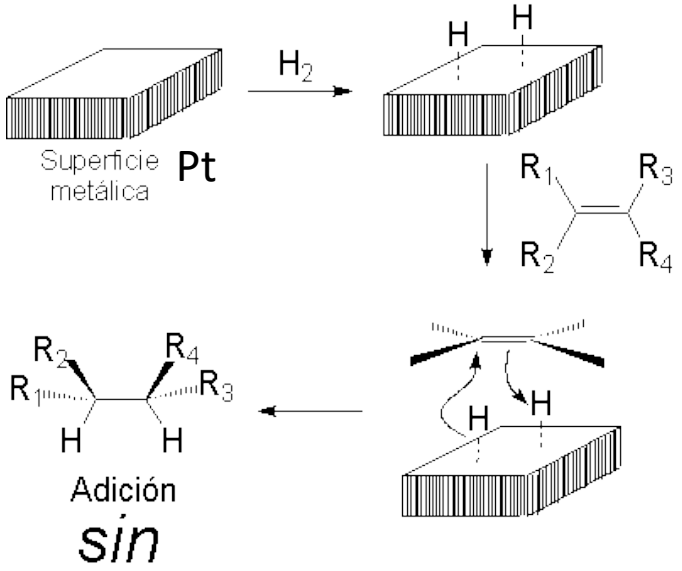
Adicionamos hidrógeno molecular sobre le doble enlace obteniendo el alcano correspondiente



(100%)

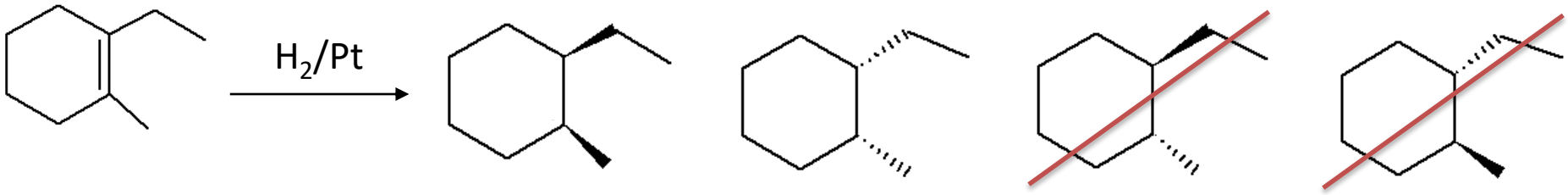
Estereoespecificidad

Se trata de un reacción sin periplanar, por tanto los 2 Hidrógenos aparecerán por el mismo lado ya que el doble enlace se deposita sobre la superficie del catalizador

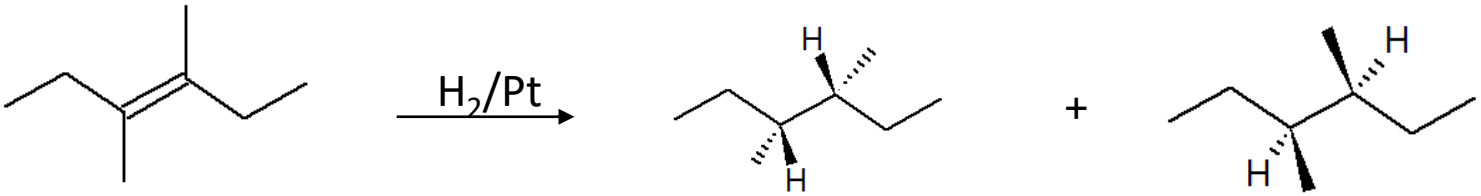


6.3 Reacciones de adición en alquenos

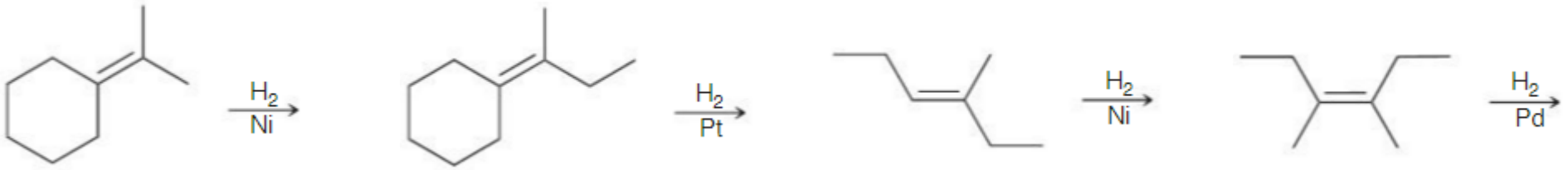
Sólo si los dos centros que se forman son quirales tendremos problemas de estereoisomería



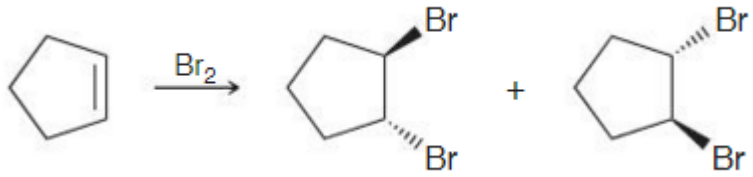
Sólo se forma la pareja con los hidrógenos del mismo lado (syn periplanar)



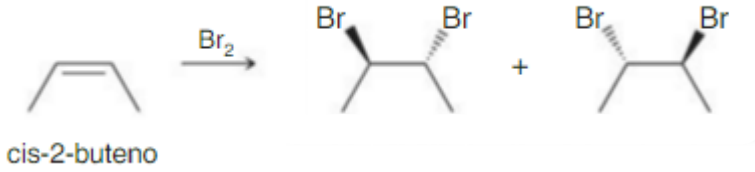
Prediga el o los productos de las siguientes reacciones

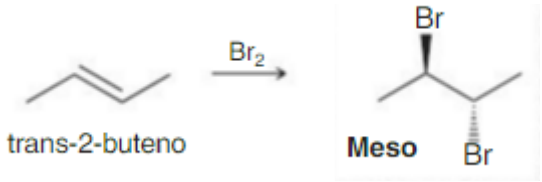


Halogenación (Cl_2, Br_2) Adición anti de dos átomos de halógeno



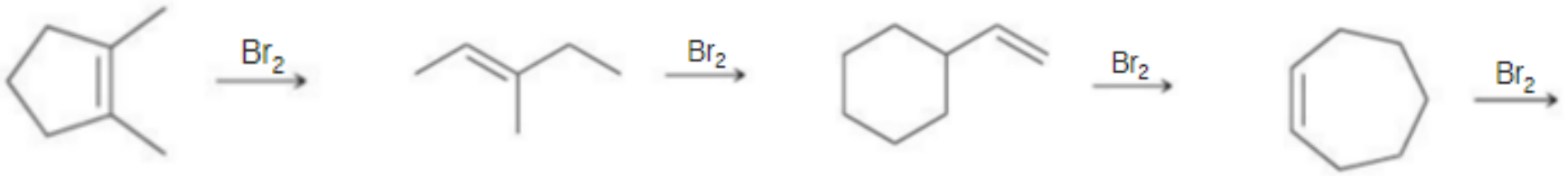
En función del doble enlace de partida obtendremos unos determinados productos





Hay que estudiar cada caso individual y definir el estereoisómero que se forma

Que producto o productos se forman en las siguientes reacciones

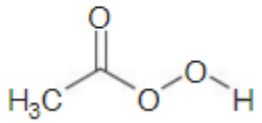


6.3 Reacciones de adición en alquenos

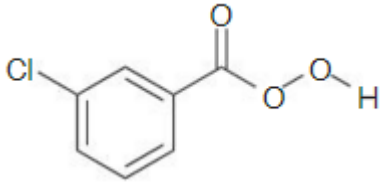
Dihidroxilación anti (1º peroxiácido; 2º H_3O^+)

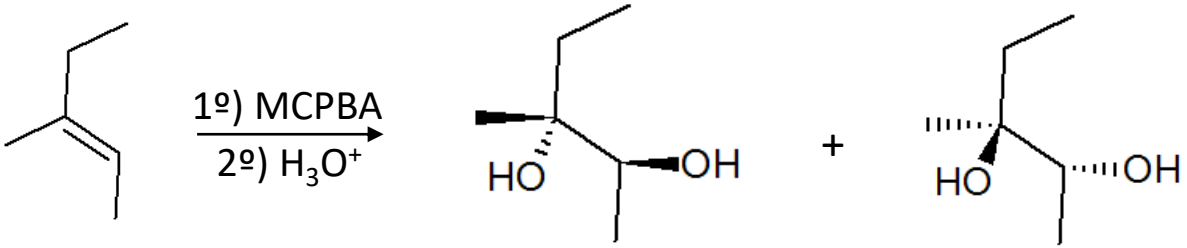
Reacción en 2 etapas que me permite añadir 2 grupos alcohol en posición anti

Ácido peroxiacético

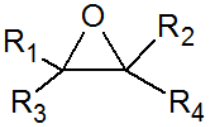


Ácido meta-cloroperoxibenzoico (MCPBA)



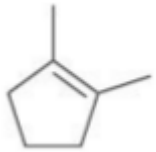


El peroxiácido forma un epóxido con los carbonos que soportan el doble enlace, posteriormente hay un ataque del H_2O del medio en posición anti, el doble enlace

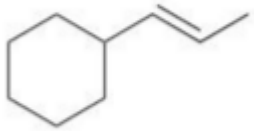


epóxido

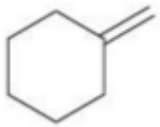
Prediga los productos formados en las siguientes reacciones



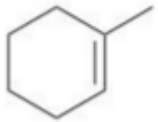
1º) MCPBA
2º) H_3O^+



1º) MCPBA
2º) H_3O^+



1º) MCPBA
2º) H_3O^+

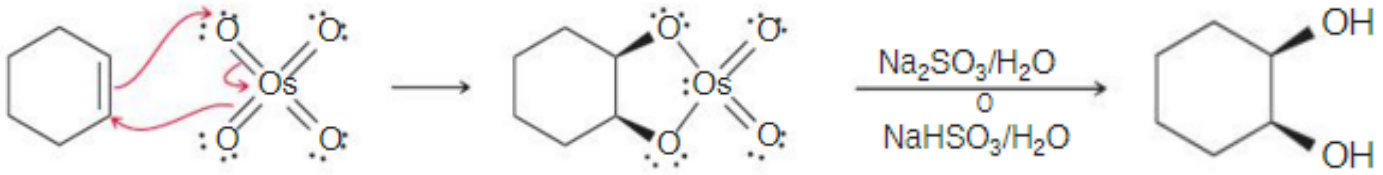


1º) MCPBA
2º) H_3O^+

6.3 Reacciones de adición en alquenos

Dihidroxilación sin (1º OsO_4 ; 2º Na_2SO_3/H_2O ó $NaHSO_3/H_2O$) ($OsO_{4catalizador}$/NMO ó t-but-OOH) ($KMnO_4$/NaOH a baja Tª)

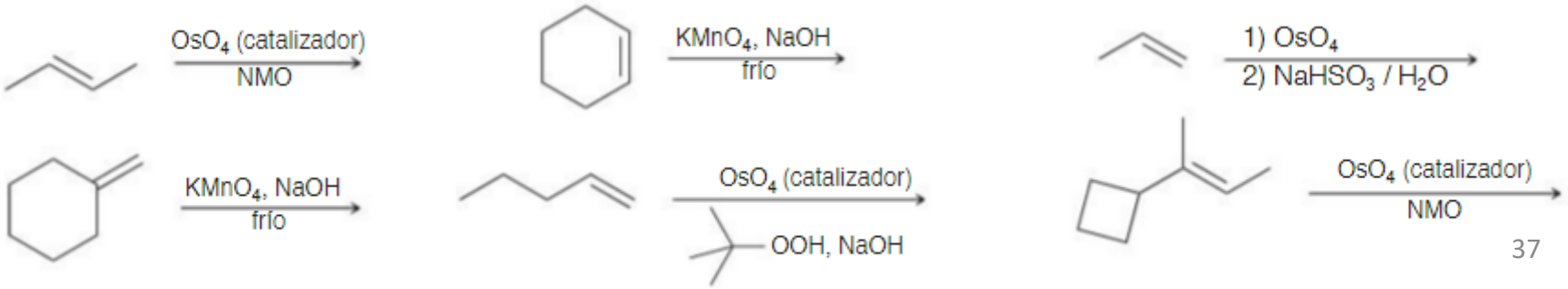
Reacción que me permitir adicionar 2 grupos alcoholes en disposición syn



El primer paso es una reacción concertada donde el doble enlace queda anclado a las dos oxígenos del tetróxido de Osmio

La segunda etapa consiste en la separación del tetróxido de Osmio gracias al sulfato

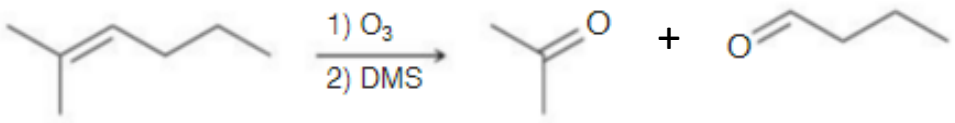
Prediga los productos formados en las siguientes reacciones



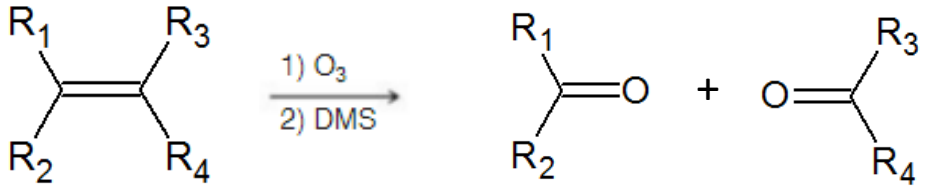
Excisión Oxidativa: Ozonolisis (1º O_3) (2º DMS ó Zn/H_2O)

Primero oxidación, segundo reducción

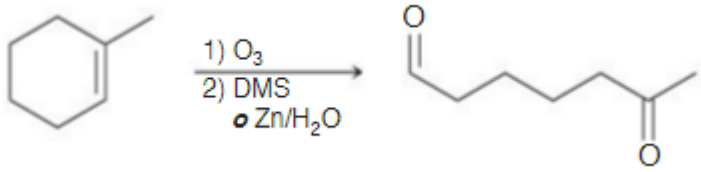
Reacción que me permitir romper un doble enlace para formar 2 grupos carbonilo



El carbonilo que se forma tiene como cadenas laterales las mismas que tuviese el doble enlace



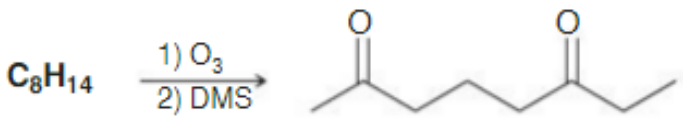
Esta reacción es también muy importante en cicloalquenos, da lugar a cadenas difuncionalizadas

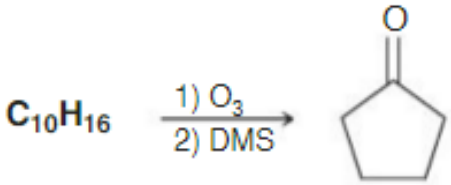


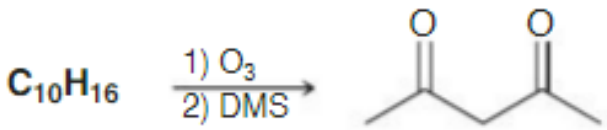
6.3 Reacciones de adición en alquenos

Indique los productos que se obtienen al tratar los siguientes sustratos
1º con Ozono, y posteriormente con DMS como agente reductor

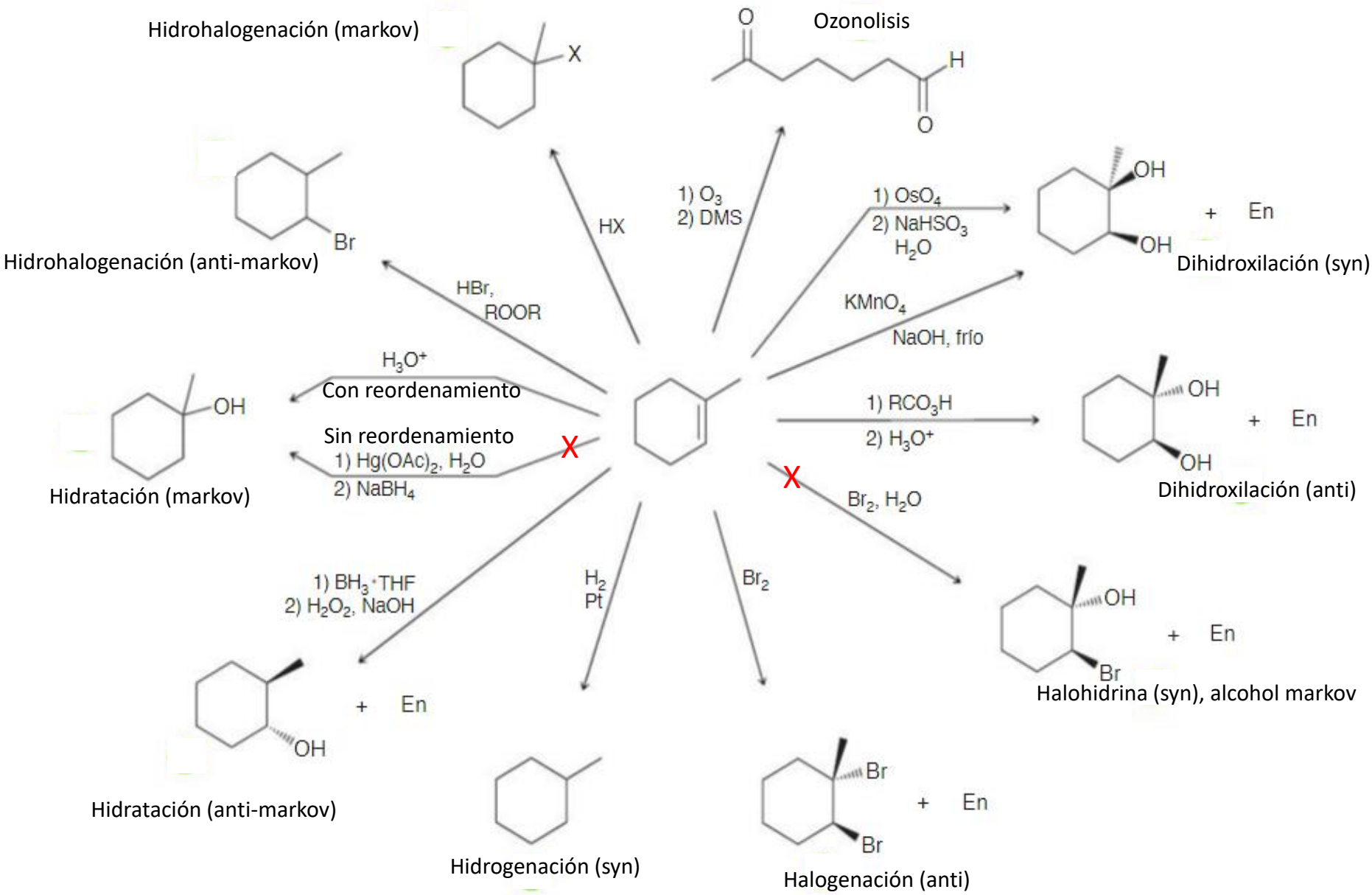
Indique la estructura de los alquenos iniciales en cada uno de los siguientes casos





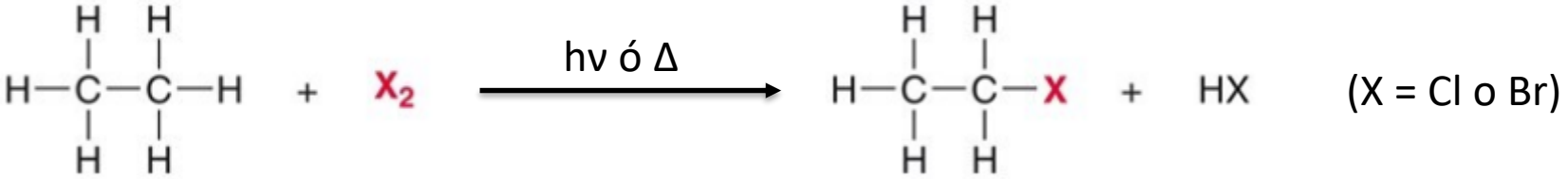


6.3 Reacciones de adición en alquenos



6.4 Halogenación de alcanos

Única reacción sobre reactivos sin grupos funcionales que veremos este curso



(X = Cl o Br)

hν = luz a determinada λ Δ = calor

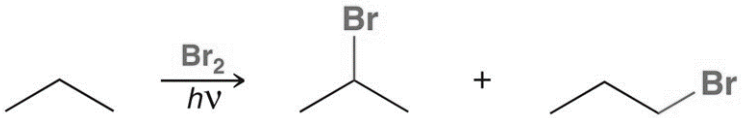
Reacción radicalaria, el mecanismo se explica mediante radicales

Permite obtener derivados halogenados a partir de cadena e hidrocarburos y halógenos

La reacción puede darse de forma sucesiva dando lugar a polihalogenaciones

6.4 Halogenación de alcanos

Se trata de una reacción **regioselectiva**



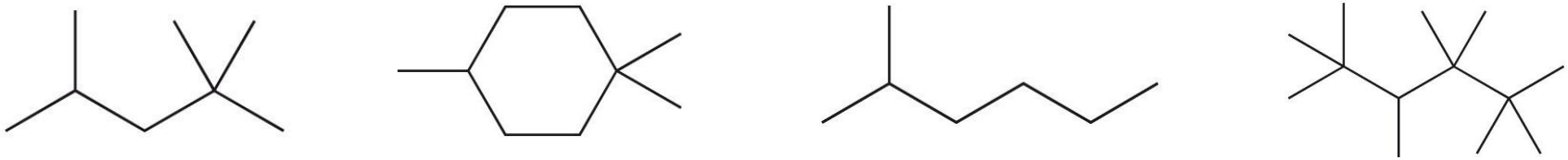
97% 3%

Se produce de forma mayoritaria 1 de los posibles productos

Cuanto más sustituido esté el carbono más fácilmente dará la halogenación

Carbono 3º > 2º > 1º

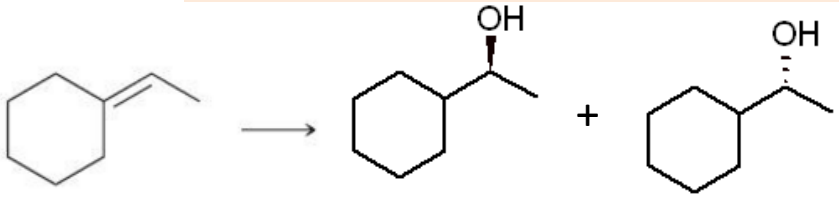
Dibuje el producto principal obtenido al bromar los siguientes compuestos

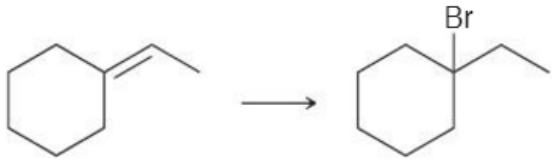


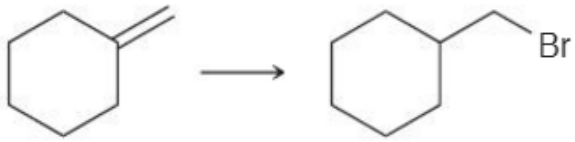
Un compuesto A tiene fórmula molecular C_5H_{12} y cuando sufre monocloración se producen 4 posibles isómeros. Dibuje el com`puesto A y los cuatro isomeros

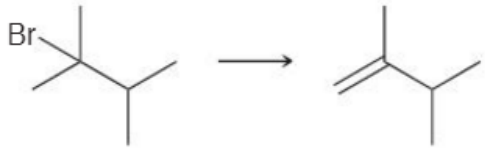
6.5 Ejercicios de alquenos

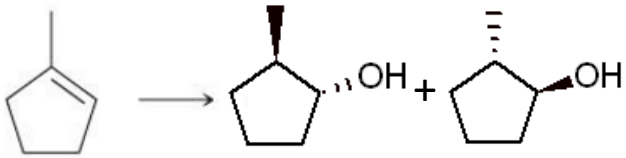
Identifica los reactivos que usarías para lograr la siguientes trasformaciones





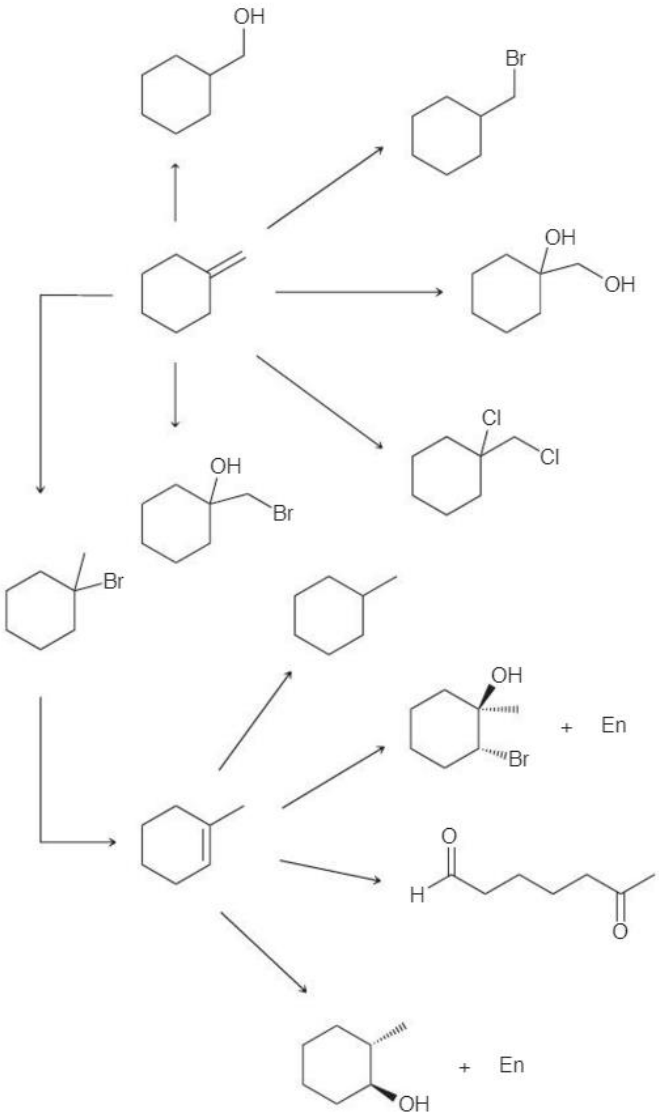


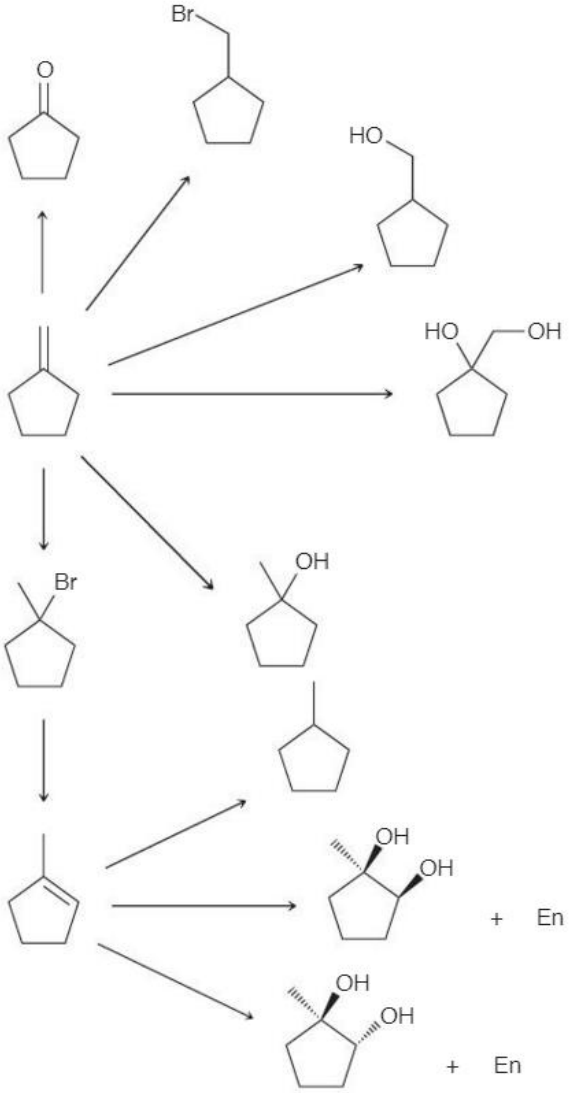




6.5 Ejercicios de alquenos

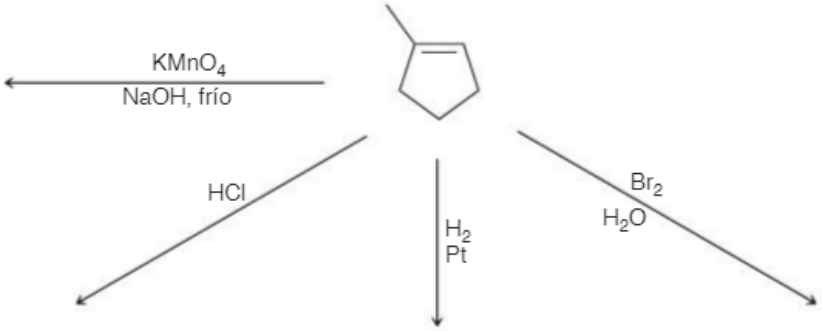
Identifica los reactivos que usarías para lograr la siguientes trasformaciones

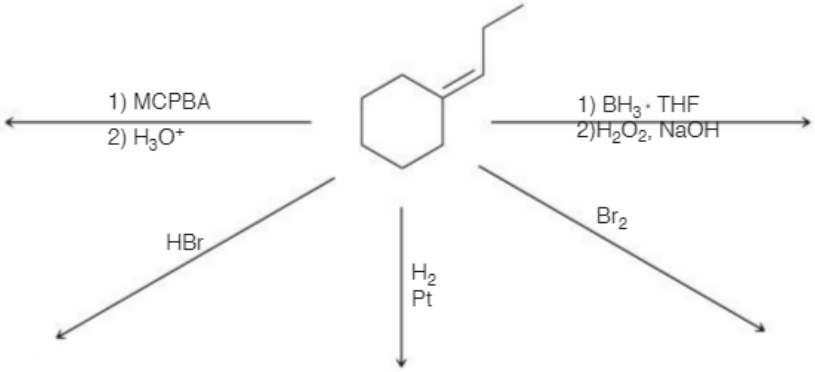


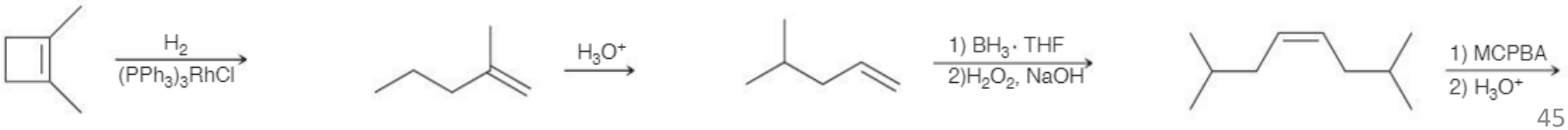


6.5 Ejercicios de alquenos

Predecir el o los productos principales de las siguientes reacciones

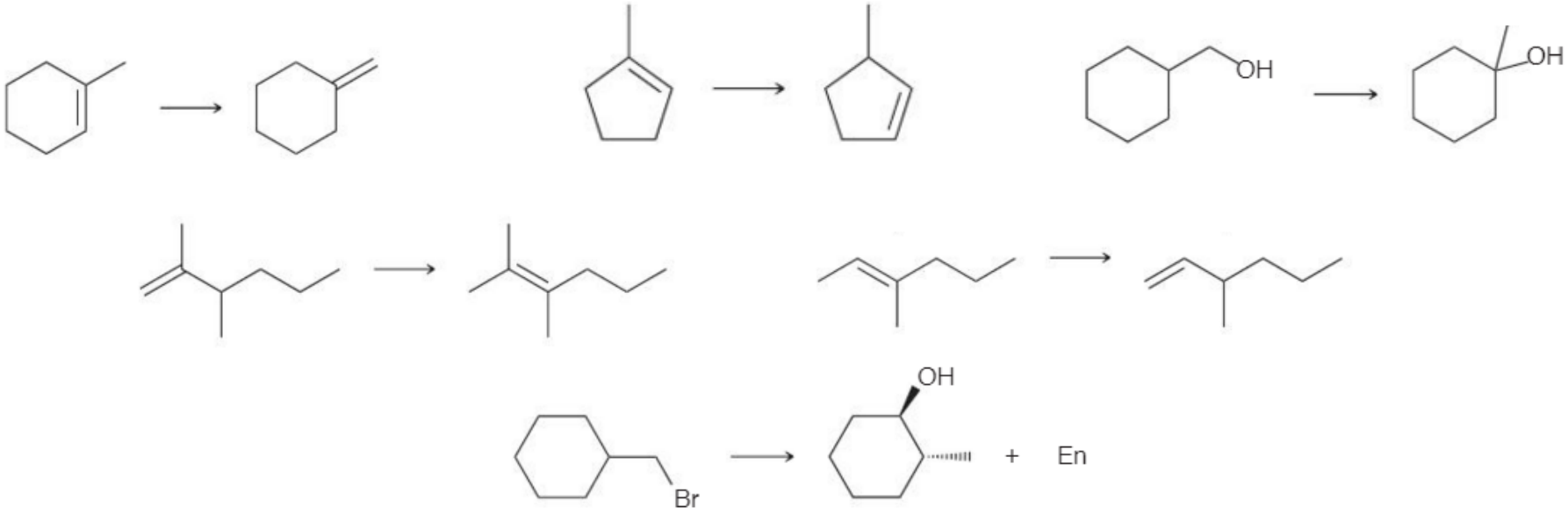




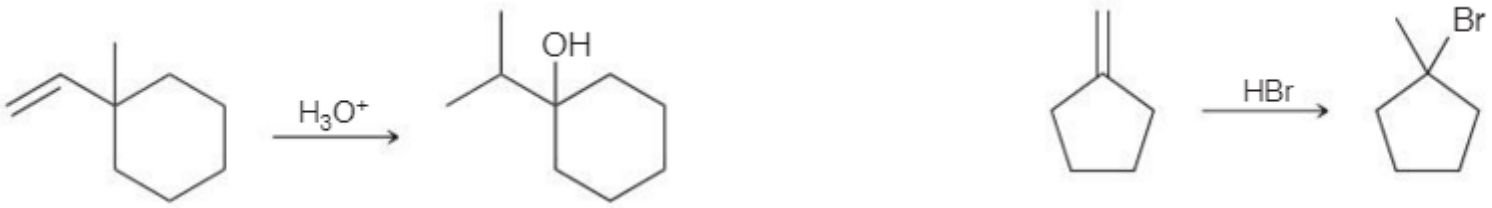


6.5 Ejercicios de alquenos

Proponga los reactivos necesarios para las siguientes trasformaciones



Proponga un mecanismo para las siguientes transformaciones

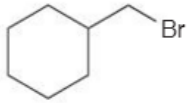


6.5 Ejercicios de alquenos

El compuesto A tiene forma molecular C_7H_{14}. la hidrogenación de A produce 2,4 dimetilpentano. La hidroboración-oxidación de A produce una mezcla racémica del 2,4-dimetil-1-pentanol.

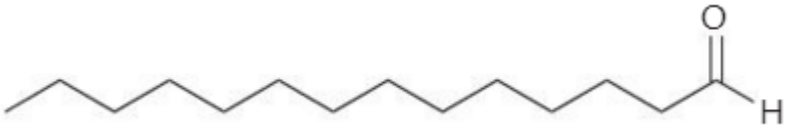
Prediga el o los productos principales al tratar A con ácido acuoso (H_3O^+)

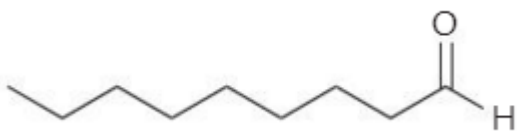
El compuesto B tiene forma molecular C_7H_{12}. la hidrogenación de B produce metilciclohexano. El tratamiento de B con HBr en presencia de peróxidos genera el siguiente compuesto:



a) Nombre el compuesto dibujado b) prediga los productos de B al sufrir ozonolisis

La muscalura es la feromona sexual de la mosca común, y tiene cómo fórmula molecular $C_{23}H_{46.}$ Cuando se trata con O_3 y DMS, se producen los siguientes dos compuestos.



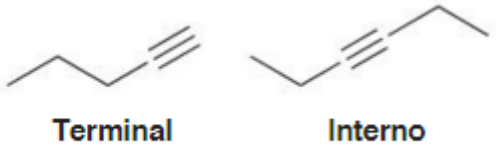


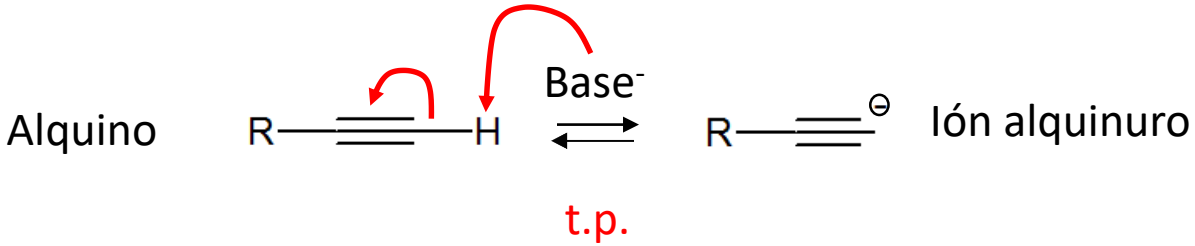
Dibuje 2 estructuras factibles de la muscalura.

6.6 Alquinos

Familia de compuestos cuyo G.F. principal es un triple enlace (enlace σ mas 2 enlaces π)

Hay que diferenciar entre alquino interno y un alquino terminal, ya que el alquino terminal tiene un Hidrógeno que es ácido, y por tanto susceptible de ser atacado por una base.

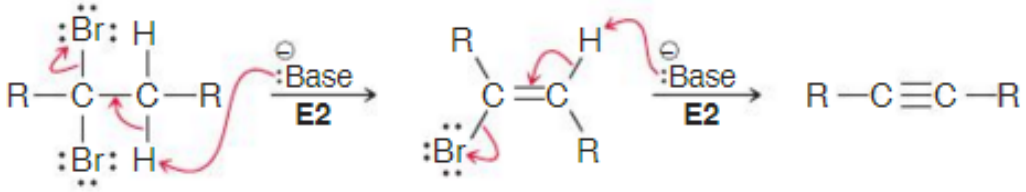




Los alquinos son una familia de compuestos que dan reacciones muy similares a las de los alquenos.

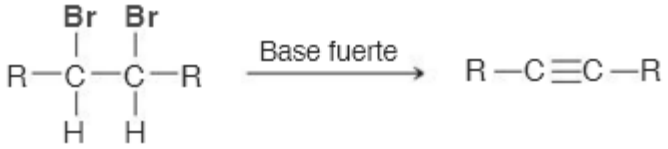
Eliminaciones para la formación de alquinos ($NaNH_2/NH_3$)

Si tratamos un alqueno halogenado con una base suficientemente fuerte, obtenemos el alquino correspondiente, del mismo modo a partir de un dihaluro de alquilo (alcano con 2 haluros) podemos obtener el alquino correspondiente a través de dos reacciones consecutivas de eliminación (E_2)

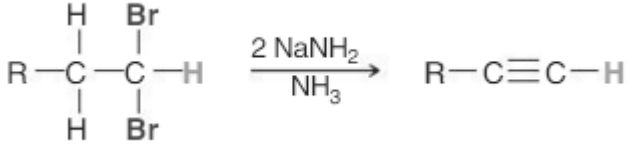


Si utilizamos 1 equivalente de base fuerte, nos quedaremos en el alqueno, si utilizamos 2 equivalentes llegaremos hasta el alquino si utilizamos 3 equivalentes obtenemos el ión alquinuro

Obtenemos el mismo resultado desde un derivado dihaluro geminal que desde uno vecinal



dihaluro vecinal



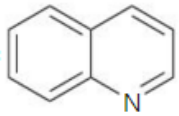
dihaluro geminal

Reducciones de Alquinos (H_2)

La hidrogenación de alquinos, denominado también reducción, nos llevará hasta alquenos o alcanos en función de cuan fuerte sea el reductor utilizado

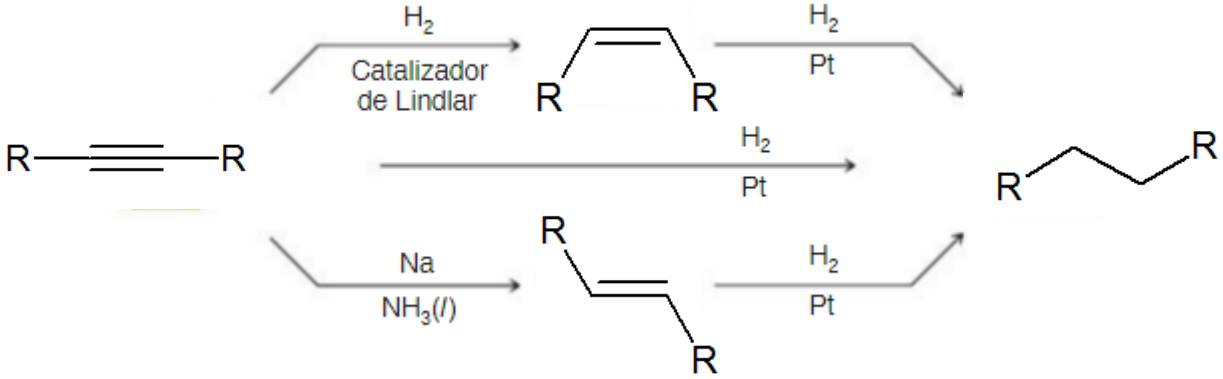
H_2 / Pt = reductor muy fuerte que nos lleva desde alquino hasta alcano

H_2 / Catalizador Lindlar = reductor más débil que nos lleva hasta el alqueno cis, pero no continua la reducción

Catalizador de Lindlar =  , Pd / $BaSO_4$, CH_3OH

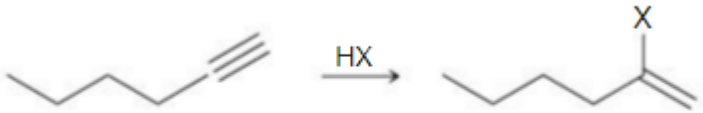
Quinolina

Na / NH_3 (l) = reductor más débil que nos lleva hasta el alqueno trans, pero no continua la reducción



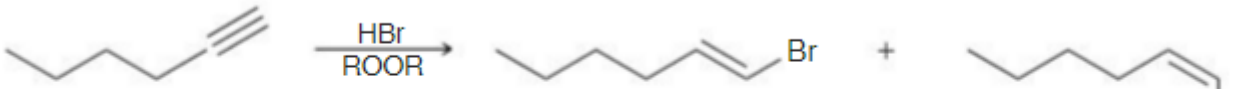
Hidrohalogenación de Alquinos (HX ó HBr/ROOR)

Tenemos la posibilidad de realizar la halogenación en posición markovnikov o anti-markovnikov



(60–80%)

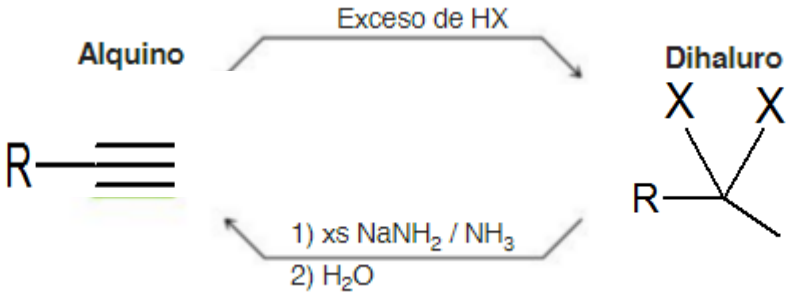
t.p. + a.n. para dar producto markovnikov



Una mezcla de isómeros *E* y *Z*
(82%)

Mecanismo radicálico que genera mezcla cis-trans

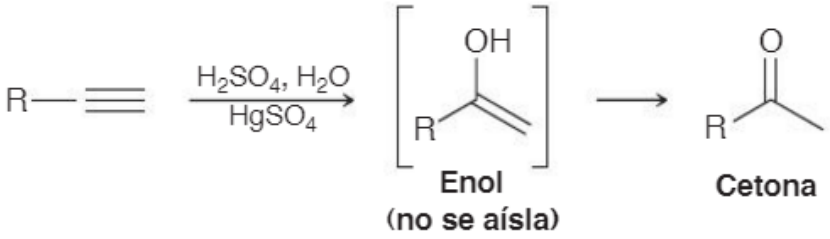
Equilibrio entre hidrohalogenación y eliminación



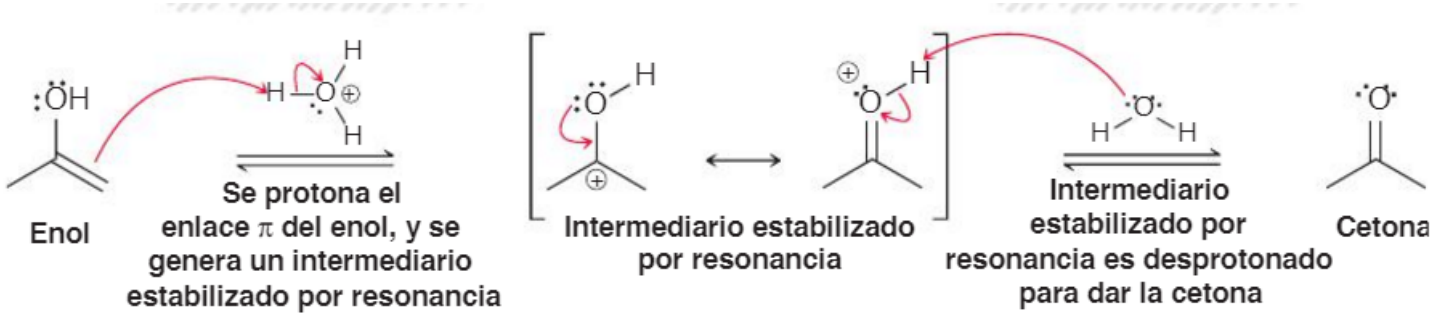
Hidratación de Alquinos Markovnikov ($H_2SO_4/H_2O/HgSO_4$)

La hidratación en medio ácido como la de alquenos se da muy despacio, añadimos sulfato mercúrico como catalizador

La hidratación de alquinos nos lleva hasta enoles, que son tautómeros de las correspondientes cetonas, en medio ácido se da siempre la **tautomería cetoenólica**



Mecanismo tautomería cetoenólica en medio ácido

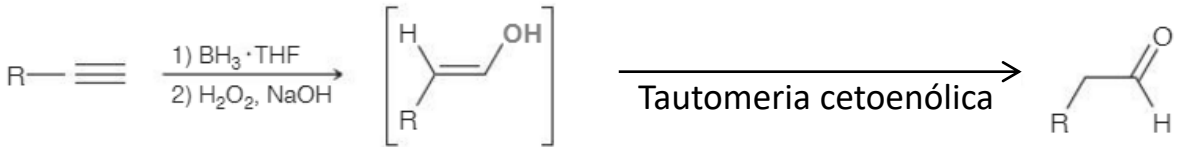


t.p.

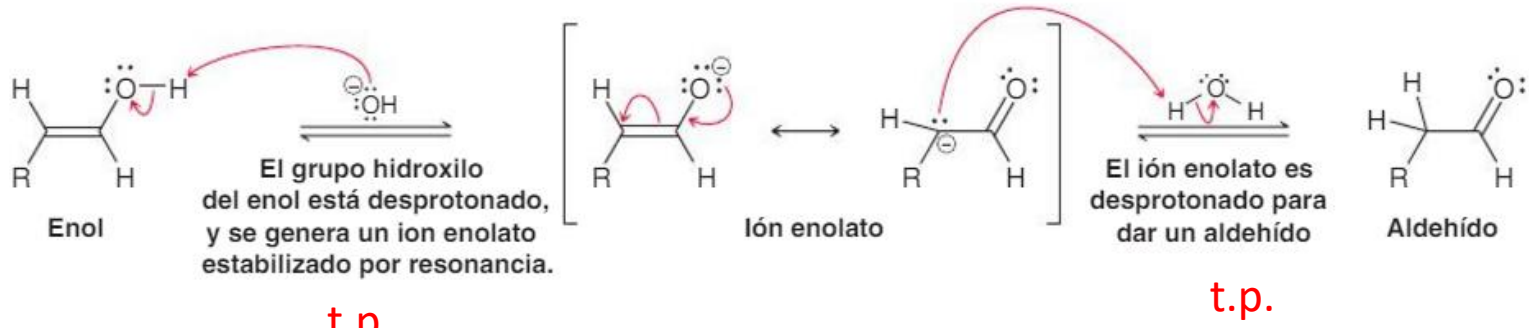
t.p.

Hidratación de Alquinos anti-Markovnikov (1º BH_3·THF; 2º H_2O_2/NaOH)

La hidratación antimarkovnikov tambien da lugar a enoles que en medio básico también tautomerizan hasta la cetona correspondiente, o en este caso al aldehido



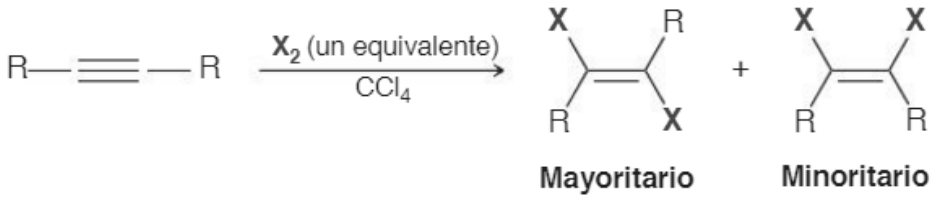
Mecanismo tautomería cetoenólica en medio básico



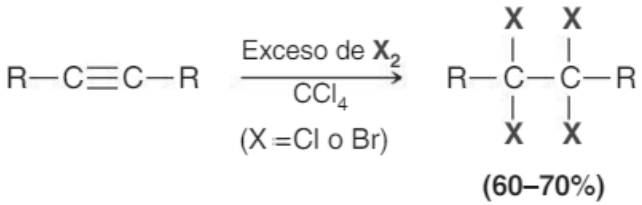
Si es alquino terminal obtendremos aldehidos

Halogenación de Alquinos (exceso de X_2/CCl_4)

Controlando la cantidad de equivalentes puedo pasar desde el alquino hasta el alqueno doblemente halogenado, o si utilizo en X_2 en exceso puedo obtener el alcano tetrahalogenado



Usando un equivalente de X_2

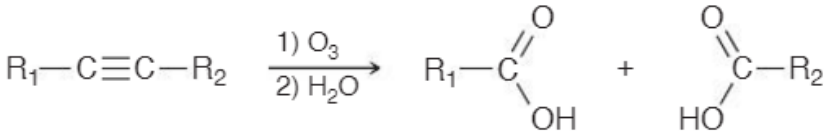


Usando un exceso de X_2

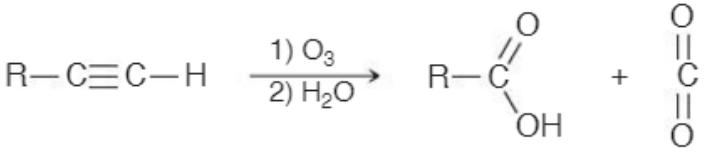
El mecanismo es distinto al que vimos para los alquenos, realmente no se conoce perfectamente el camino de la reacción

Ozonolisis de Alquinos (1º O_3; 2º H_2O)

Se producen dos ozonolisis sucesivas, primero en triple enlace y posteriormente en doble enlace para terminar dando los ácido carboxílicos correspondientes



Si estamos ante un alquino terminal, obtendremos CO_2



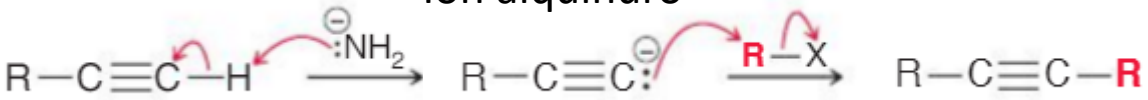
Alquilación de Alquinos terminales (1º $NaNH_2$; 2º R-X)

X = normalmente Iodo, pero pueden ser otros halógenos

Reacción específica de alquinos terminales que nos permite generar alquinos con la cadena alquílica que deseemos.

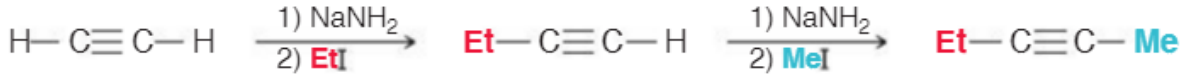
En el primer paso desprotonamos el alquino terminal, y posteriormente realizamos un ataque nucleófilo y perdida del grupo saliente para enlazar la cadena alquílica

Ión alquinuro

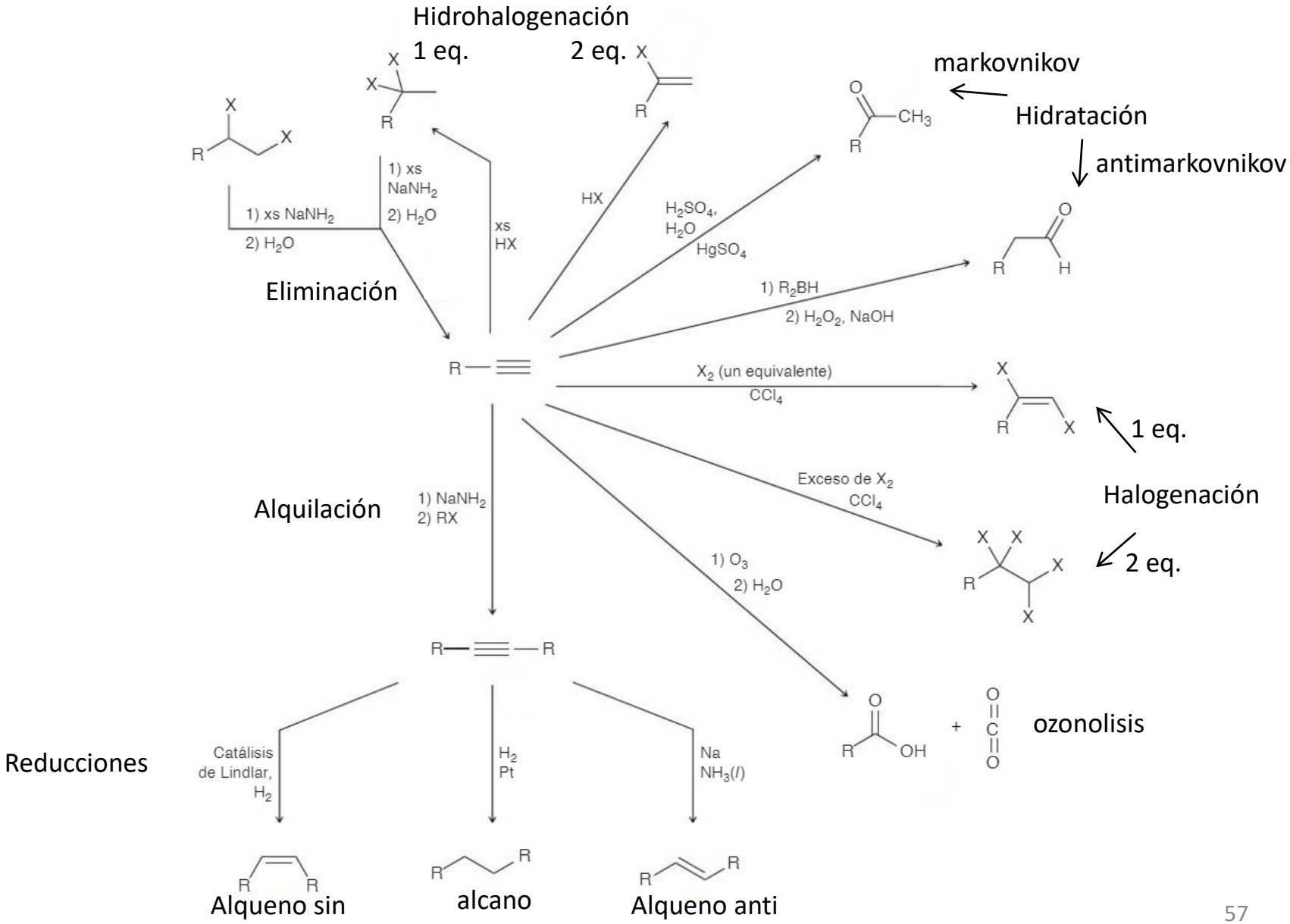


t.p. a.n. + p.g.s.

Esta reacción se puede dar sobre el acetileno con 2 R-X diferentes para obtener el alquino que deseemos

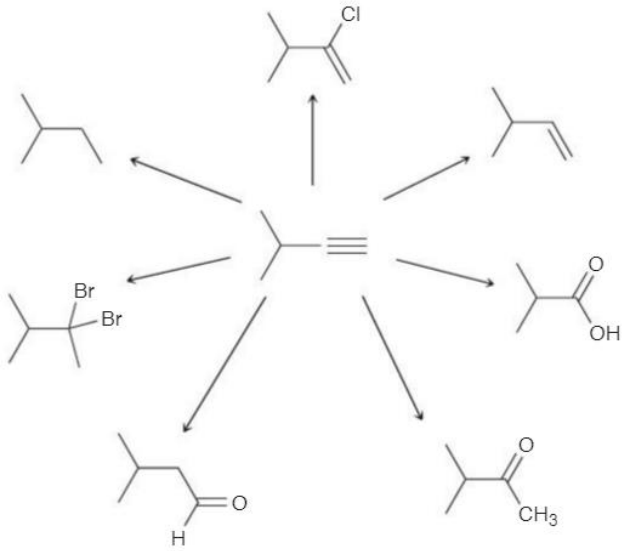


6.6 Alquinos

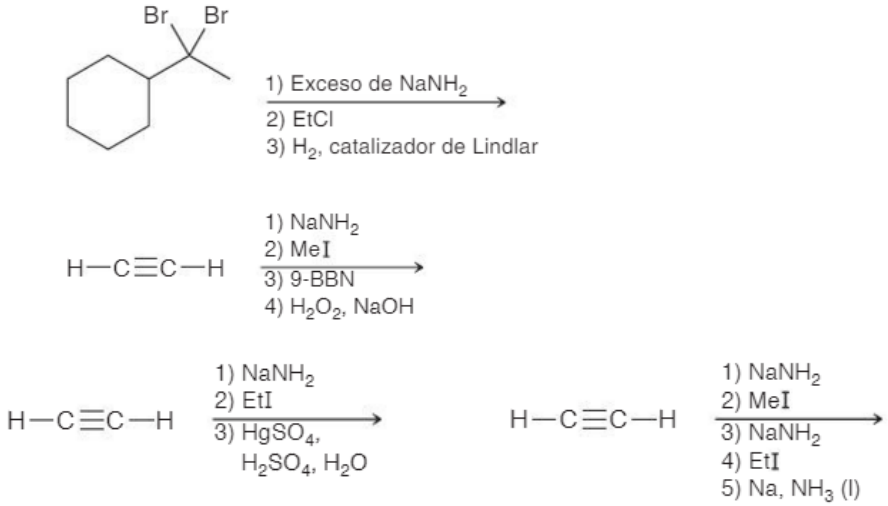

Hidrohalogenación
1 eq.
2 eq.
markovnikov
Hidratación
antimarkovnikov
1) xs NaNH2
2) H2O
xs HX
HX
H2SO4, H2O
HgSO4
1) R2BH
2) H2O2, NaOH
Eliminación
X2 (un equivalente)
CCl4
1 eq.
Halogenación
2 eq.
Exceso de X2
CCl4
Alquilación
1) NaNH2
2) RX
1) O3
2) H2O
ozonolisis
Reducciones
Catálisis de Lindlar, H2
H2
Pt
Na
NH3(l)
Alqueno sin
alcano
Alqueno anti

6.6 Alquinos

Identifica los reactivos que debemos utilizar para las siguientes trasformaciones



Prediga el o los productos finales de las siguientes secuencias de reacciones



El compuesto A es un alquino que reacciona con 2 equivalentes de H_2 en presencia de Pd para dar 2,4,6-trimetiloctano:

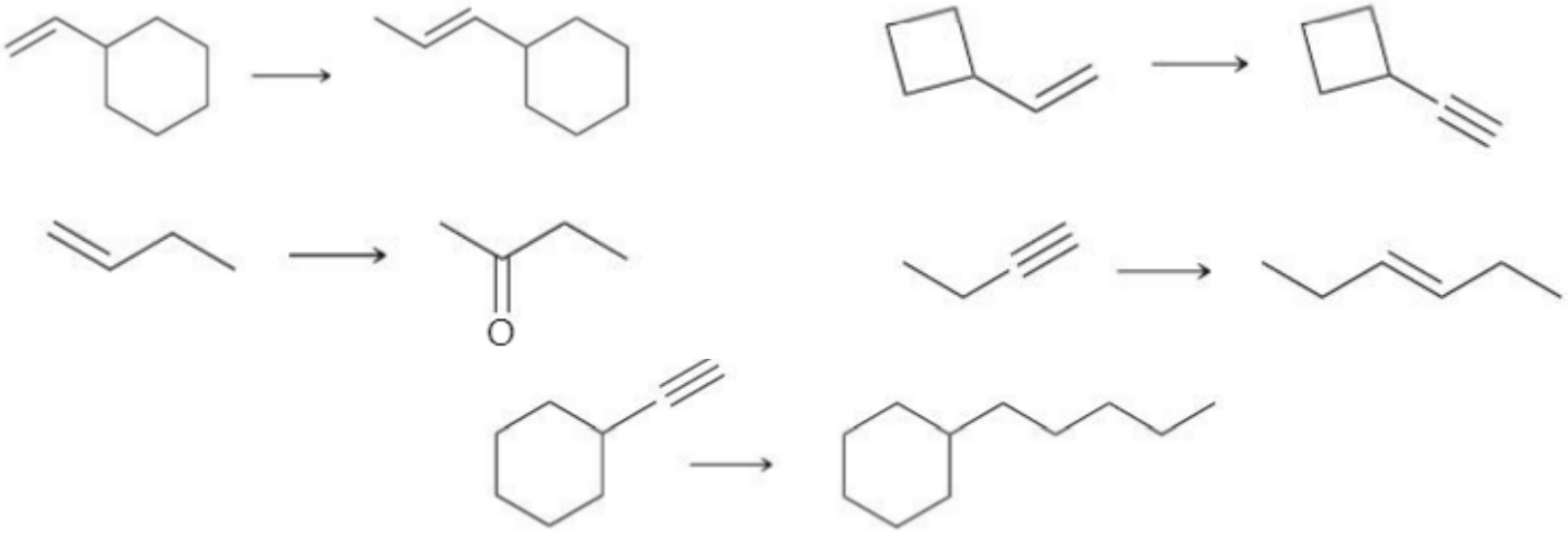
a) Dibuje la estructura del compuesto A b) ¿Cuantos centros quirales tiene el compuesto A?

El compuesto B tiene forma molecular $C_7H_{12.}$ La hidrogenación de A produce 2-metilhexano. La hidroboración-oxidación del compuesto A produce un aldehido (B).

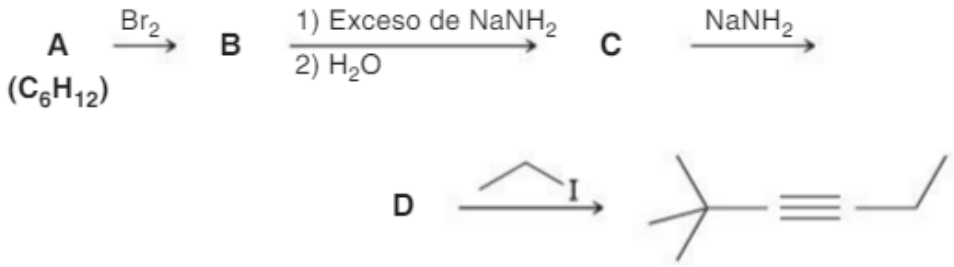
a) Dibuje la estructura del compuesto A b) Dibuje la estructura del compuesto B

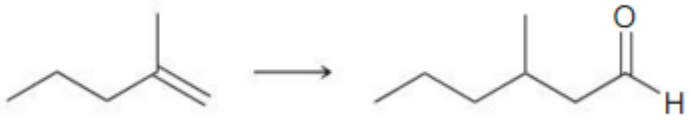
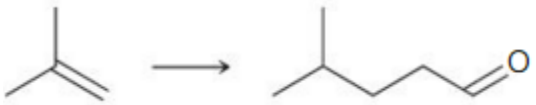
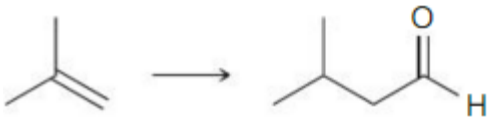
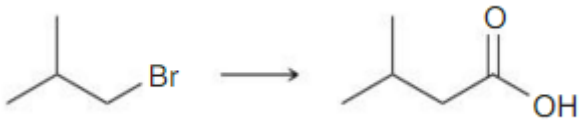
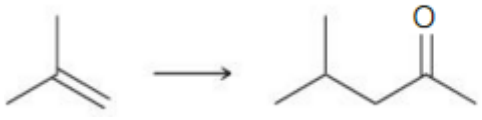
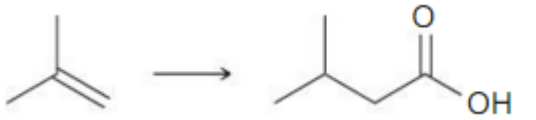
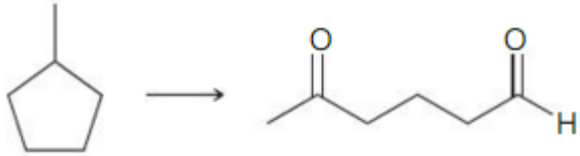
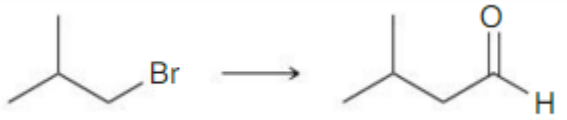
6.6 Alquinos

Proponga una síntesis para las siguientes trasformaciones



Dibuje la estructura de los compuestos A, B, C y D



Ejercicios de síntesis

Proponer una síntesis posible para las siguientes trasformaciones