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



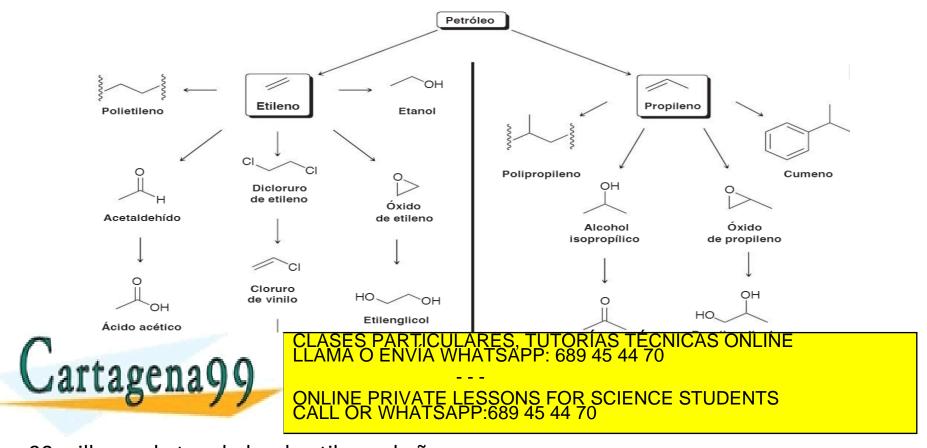
- 6.1 Introducción a los alquenos
- 6.2 Reacciones de eliminación
- 6.3 Reacciones de adición de alquenos
- 6.4 Halogenación de Alcanos
- 6.5 Ejercicios de alquenos
- 6.6 Alquinos



6.1 Introducción a los alquenos



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



6.1 Introducción a los alquenos



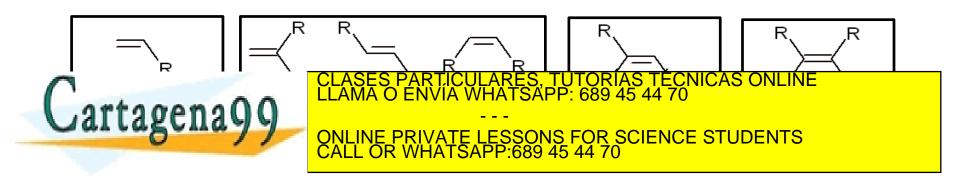
El doble enlace supone la existencia de un centro Nu⁻ y dos centro E⁺ lo que aporta a los alquenos una gran versatilidad en cuanto a su reactividad.

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





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.)

Transferencia Pérdida de de protón un grupo saliente

$$Base:$$
 $+$ GS^{Θ} + $Base$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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

Transferencia

Pérdida de

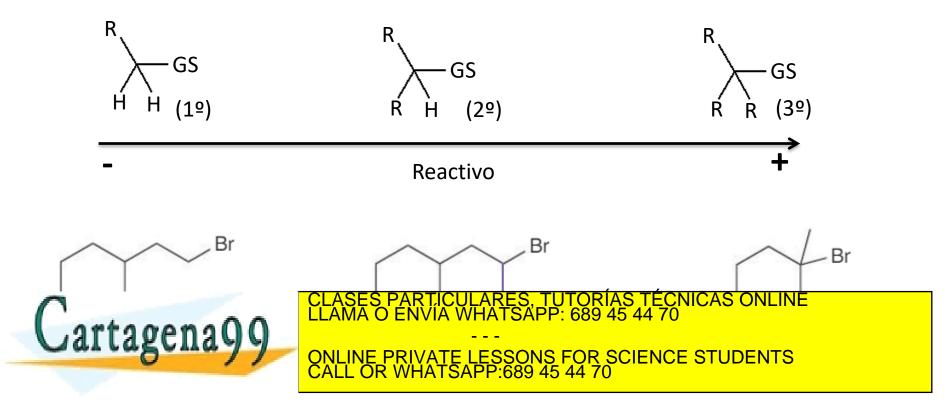


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Efecto del sustrato en la E₂:

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 E₂:

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Regioselectividad de la E₂:

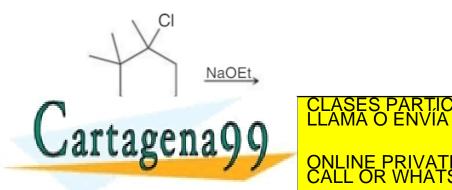
Esta regioselectividad se debe a que en principio por estabilidad la reacción tiende a formar doble enlace más sustituido, sin embargo si la base es muy grande debido al impedimento estérico accede mejor a un protón más accesible

Bases de gran volumen utilizadas más frecuentemente

ter-butóxido de potasio (t-BuOK)

Diisopropilamina

Identifique los productos mayoritarios y minoritarios de las siguientes reacciones

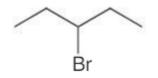


ARES. TUTORIAS WHATSAPP: 689 45 44 70 VATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS



Estereoselectividad de la E₂:

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

ce forma uno de los productos de forma mayoritaria
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE

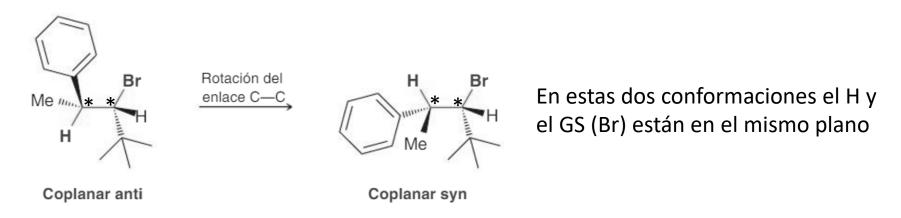
IA WHATSAPP: 689 45 44 70

RIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS



Estereoespecificidad de la E₂:

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



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**



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Estereoespecificidad de la E₂:

Dependiendo de la estereoisomería del sustrato obtendré un esteroisómero determinado

$$R_1$$
 R_2 R_2 R_2 R_2 R_3 R_4 R_2 R_4 R_4 R_4 R_5 R_4 R_5 R_4 R_5 R_6 R_6

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

Tambien podemos representarlo mediante Newman para verlo mas claro



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Que productos se forman tras una E₂ si tratamos los siguientes sustratos con base fuerte

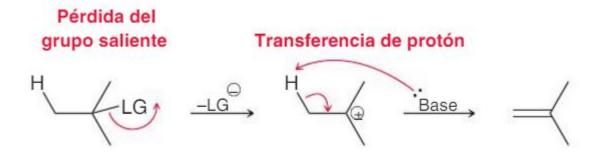
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



E₁ Proceso por etapas

En un proceso E₁ por lo menos tiene que haber 2 etapas: p.g.s + t.p.



En ocasiones encontraremos procesos E₁ 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

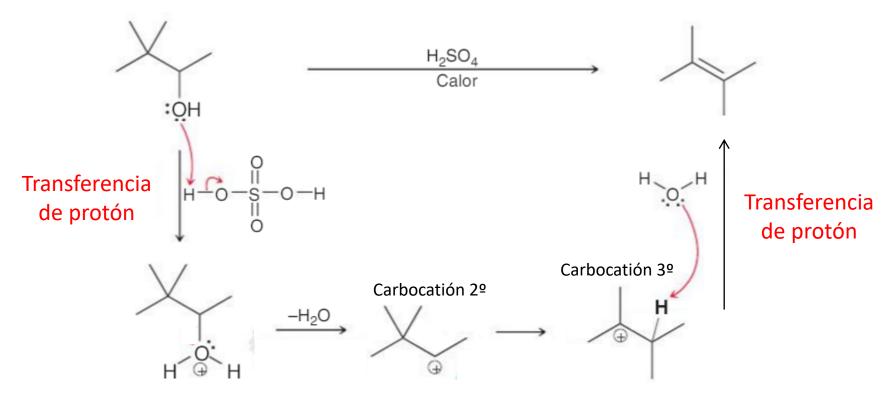
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

car pocazion este se paede reordenar para obtenerse el carbocation mas estable)





Pérdida del grupo saliente

Reordenamiento de carbocatión

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTÔRÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Dibuje el mecanismo de las siguientes reacciones E₁

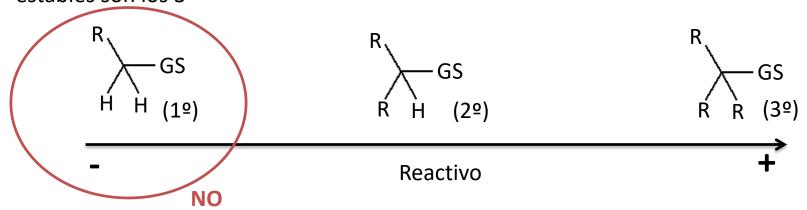
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Efecto del sustrato en la E₁:

Cuanto más sustituido este el carbono que soporta el grupo saliente más reactivo será puesto que para una E₁ 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 E₁

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

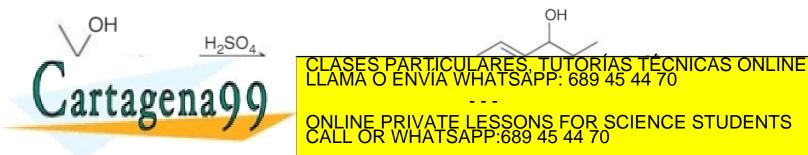


Regioselectividad de la E₁:

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 E₁

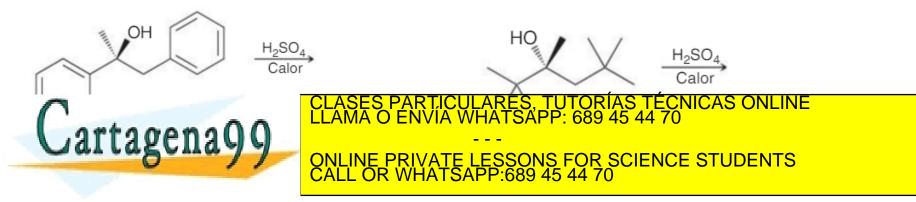




Estereoselectividad de la E₁:

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 E₁





E1 Vs E2

	E1	E2	
Efecto del sustrato	G.S. 3º > 2º	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	

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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.



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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		ADICIÓN	NOMBRE
$= \langle$	Adición de H y X	H X	Hidrohalogenación (X = Cl, Br o l)
$\rightarrow = \langle$	Adición de H y OH	н — ОН	Hidratación
$\geq <$	Adición de H y H	H H	Hidrogenación
\rightarrow	Adición de X y X	x	Halogenación (X = CI o Br)

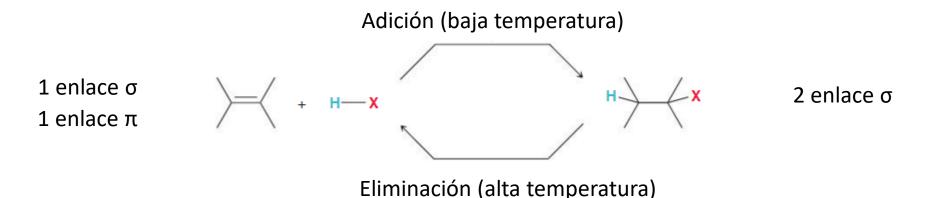
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Hidrohalogenación (HCl, HBr, HI)

Añadimos Hidrógeno y un halógeno a ambos lados del doble enlace

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)



CLASES PARTÍCULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLÍNE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS

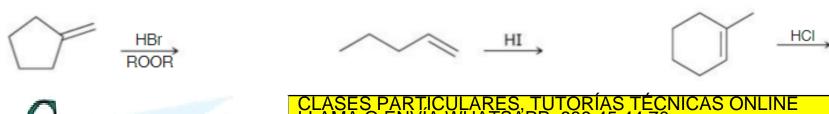
roducto iviai koviiikov

Producto anti-iviarkovnikov



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

Completa las siguientes reacciones de hidrohalogenación



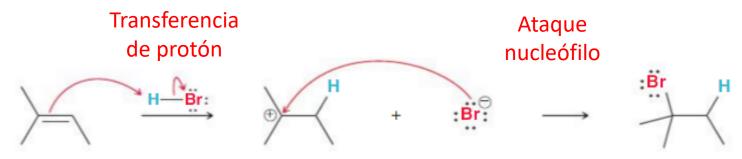
Cartagena99

LLAMA O ÉNVÍA WHÁTSAPP: 689 45 44 70



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**



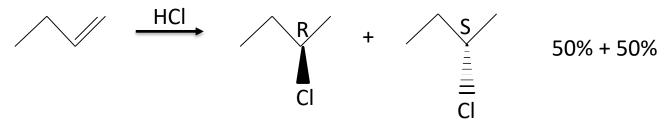
Precisamente la formación del carbocatión hace que el producto sea markovnikov ya que de las dos posibles t.p. se da la que forma el carbocatión más estable que es el más sustituido





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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Predecir el mecanismo de las siguientes reacciones

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

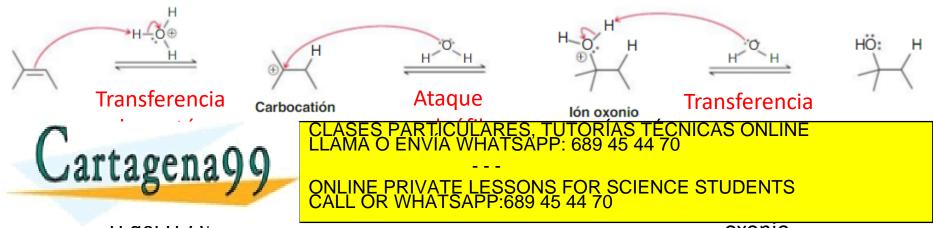


Hidratación catalizada por ácido (H₃O⁺)

Reacción de hidratación de doble enlace markovnikov

Mecanismo

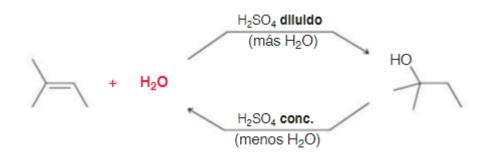
Reacción por etapas que involucra, transferencia de protón, ataque nucleófilo y transferencia de protón (posibilidad de reordenamiento)



oxonio



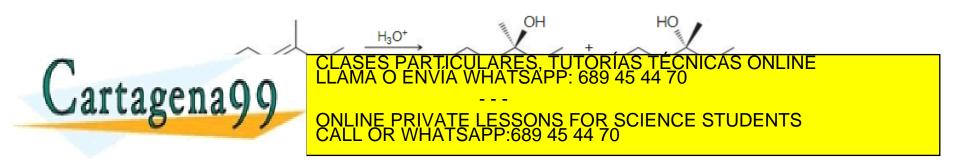
Efecto del disolvente



Existe a T^a 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





Predecir el mecanismo de las siguientes reacciones

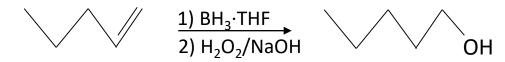
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Hidroboración-Oxidación (1º BH₃·THF; 2º H₂O₂/NaOH)

Adición de una molécula de H₂O en posición anti-markovnikov

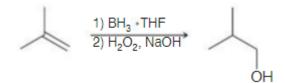


El THF (tetrahidrofurano) impide que el borano (BH₃) dimerice hasta B₂H₆

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 CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TECNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



* 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 (H₂/Pd)

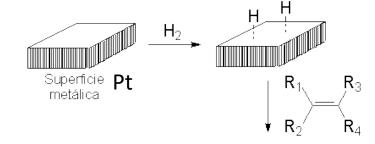
En ocasiones se pueden utilizar otros catalizadores como: Ni o Pd

Adicionamos hidrógeno molecular sobre le doble enlace obteniendo el alcano correspondiente

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





CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ÓNLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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)

$$H_2/Pt$$
 H_1/Pt H_2/Pt

Prediga el o los productos de las siguientes reacciones



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Halogenación (Cl₂, Br₂)

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Dihidroxilación anti (1º peroxiácido; 2º H₃O+)

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 H₂O del medio en posición anti, el doble enlace

 R_1 R_3 R_2 epóxido

Prediga los productos formados en las siguientes reacciones

Clases Particulares, Tutorías Técnicas online Llama o envia Whatsapp: 689 45 44 70

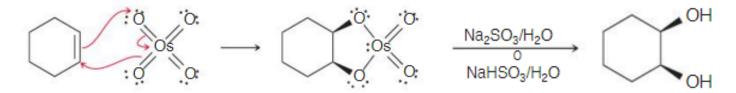
Online Private Lessons for science students

Call or Whatsapp: 689 45 44 70



Dihidroxilación sin (1º OsO₄; 2º Na₂SO₃/H₂O ó NaHSO₃/H₂O) (OsO_{4catalizador}/NMO ó t-but-OOH) (KMnO₄/NaOH a baja T^a)

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

NMO



Excisión Oxidativa: Ozonolisis (1º O₃) (2º DMS ó Zn/H₂O)

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

$$R_1$$
 R_3
 R_3
 R_4
 R_2
 R_4
 R_3
 R_4
 R_5
 R_4
 R_5
 R_4
 R_5
 R_6

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



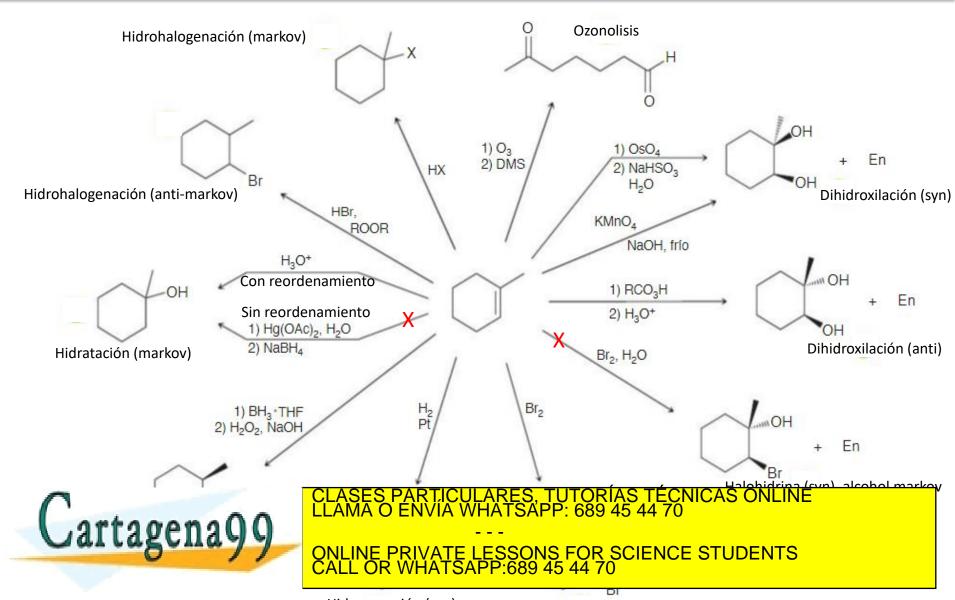
Indique los productos que se obtienen al tratar los siguientes sustratos 1º con Ozono, y posteriormente con DMS como agente reductor

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70





6.4 Halogenación de alcanos



Única reacción sobre reactivos sin grupos funcionales que veremos este curso

hv = Iuz 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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

6.4 Halogenación de alcanos



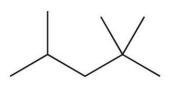
Se trata de una reacción regioselectiva

Se produce de forma mayoritaria 1 de los posibles productos

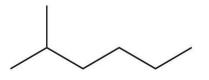
Cuanto más sustituido esté el carbono más fácilmente dará la halogenación

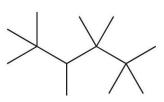
Carbono $3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ}$

Dibuje el producto principal obtenido al bromar los siguientes compuestos









Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Identifica los reactivos que usarías para lograr la siguientes trasformaciones

$$\bigcirc \longrightarrow \bigcirc \longrightarrow$$

$$\longrightarrow$$
 \swarrow

$$Br \longrightarrow$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Identifica los reactivos que usarías para lograr la siguientes trasformaciones

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

En



Predecir el o los productos principales de las siguientes reacciones

www.cartagena99.com no se hace responsable de la información contenida en el presente documento en virtud al Artículo 17.1 de la Ley de Servicios de la Sociedad de la Información y de Comercio Electrónico, de 11 de julio de 2002. Si la información contenida en el documento es ilícita o lesiona bienes o derechos de un tercero háganoslo saber y será retirada.

H₃O⁺



Proponga los reactivos necesarios para las siguientes trasformaciones

Proponga un mecanismo para las siguientes transformaciones



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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 (H₃O⁺)

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.

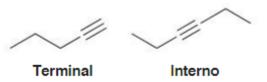


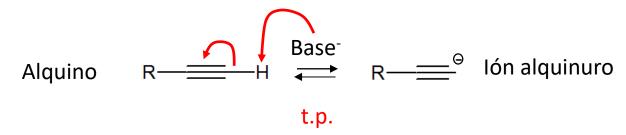
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



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.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Eliminaciones para la formación de alquinos (NaNH₂/NH₃)

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Reducciones de Alquinos (H₂)

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

H₂ / Catalizador Lindlar = reductor más débil que nos lleva hasta el alqueno cis, pero no continua la reducción

Catalizador de Lindlar = , Pd / BaSO₄, CH₃OH

Na / NH₃ (I) = reductor más débil que nos lleva hasta el alqueno trans, pero no continua la reducción

Cartagena99

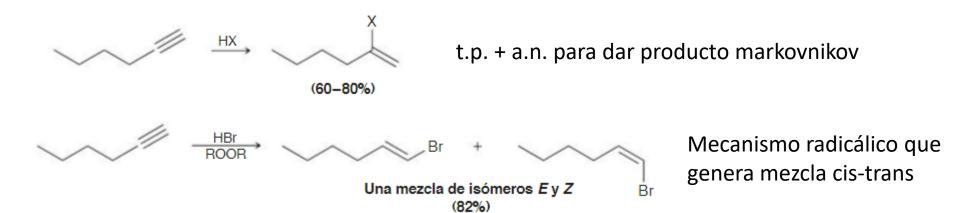
Catalizador de Lindlar R R

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Hidrohalogenación de Alquinos (HX ó HBr/ROOR)

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



Cartagena99

CLÁSES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

Alguino

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Dihaluro

Exceso de HX



Hidratación de Alquinos Markovnikov (H₂SO₄/H₂O/HgSO₄)

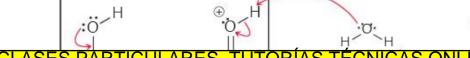
La hidratación en medio ácido como la de alquenos se da muy despacio, añadimos sulfato mercúrico como catalizador

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

$$R - \equiv \xrightarrow{H_2SO_4, H_2O} \begin{bmatrix} OH \\ R \end{bmatrix} \xrightarrow{Enol} Cetona$$
(no se aísla)

Mecanismo tautomería cetoenólica en medio ácido





CLASES PÁRTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLIÑI LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS

ι.p



Hidratación de Alquinos anti-Markovnikov (1º BH₃·THF; 2º H₂O₂/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

$$R - \equiv \begin{array}{c} 1) \text{ BH}_3 \cdot \text{THF} \\ \hline 2) \text{ H}_2\text{O}_2, \text{ NaOH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ R \end{array} \qquad \begin{array}{c} OH \\ \hline \text{Tautomeria cetoen\'olica} \end{array} \qquad \begin{array}{c} OH \\ R \end{array}$$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Halogenación de Alquinos (exceso de X₂/CCl₄)

Controlando la cantidad de equivalentes puedo pasar desde el alquino hasta el alqueno doblemente halogenado, o si utilizo en X₂ en exceso puedo obtener el alcano tetrahalogenado

$$R-C \equiv C-R \xrightarrow{\text{Exceso de } X_2 \atop CCl_4} R-C = C-R \atop (X=CloBr) R-C-C-R \atop X X \atop Usando un exceso de X_2 \atop (60-70\%)$$

El mecanismo es distinto al que vimos para los alquenos, realmente no se

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Ozonolisis de Alquinos (1º O₃; 2º H₂O)

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

$$R_1-C\equiv C-R_2$$
 $\xrightarrow{1) O_3}$ R_1-C' + $C-R_2$ OH HO

Si estamos ante un alquino terminal, obtendremos CO₂



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70



Alquilación de Alquinos terminales (1º NaNH₂; 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

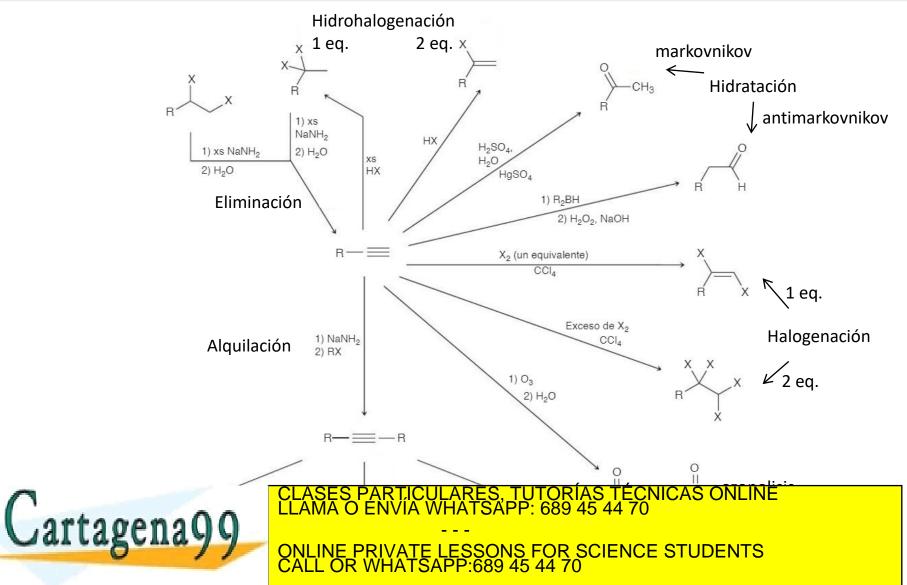
Ión alquinuro
$$R-C \equiv C \xrightarrow{R} H \xrightarrow{:NH_2} R-C \equiv C \xrightarrow{R} \xrightarrow{R} R-C \equiv C-R$$
t.p. a.n. + p.g.s.

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



1) NaNH2 CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70





www.cartagena99.com no se hace Asibheadis ine la información contenida en el Asibheadis ine la información contenida en el Asibheadis ine la información y de Comercio Electrónico, de 11 de julio de 2002. Si la información contenida en el documento es ilicita o lesiona bienes o derechos de un tercero háganoslo saber y será retirada.



Identifica los reactivos que debemos utilizar para las siguientes trasformaciones

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

Br Br
$$\frac{1) \text{ Exceso de NaNH}_2}{2) \text{ EtCl}}$$
 $\frac{1) \text{ Exceso de NaNH}_2}{3) \text{ H}_2, \text{ catalizador de Lindlar}}$

H—C=C—H $\frac{1) \text{ NaNH}_2}{3) \text{ 9-BBN}}$ $\frac{2) \text{ MeI}}{3) \text{ 9-BBN}}$ $\frac{2) \text{ BeII}}{3) \text{ HgSO}_4, \text{ HgO}}$ H—C=C—H $\frac{1) \text{ NaNH}_2}{3) \text{ NaNH}_2}$ $\frac{2) \text{ MeI}}{3) \text{ NaNH}_2}$ $\frac{4) \text{ EtI}}{5) \text{ Na, NH}_3 (I)}$

El compuesto A es un alquino que reacciona con 2 equivalentes de H₂ en presencia de Pd para dar 2,4,6-trimetiloctano:

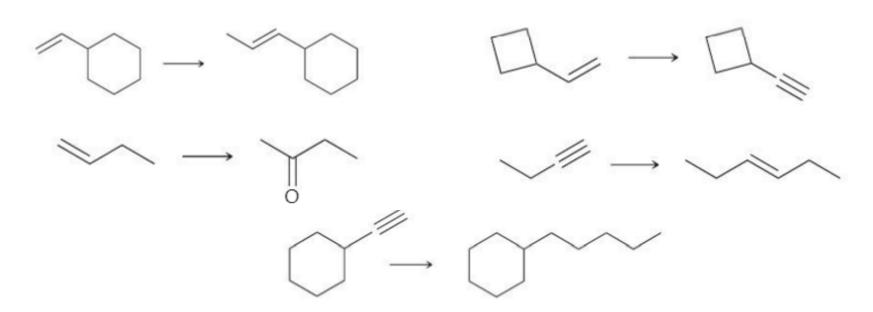
Cartagena99

ONLINE

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE



Proponga una síntesis para las siguientes trasformaciones



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



1) Exceso de NaNH2 NANH2 CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

Ejercicios de síntesis



Proponer una síntesis posible para las siguientes trasformaciones

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70