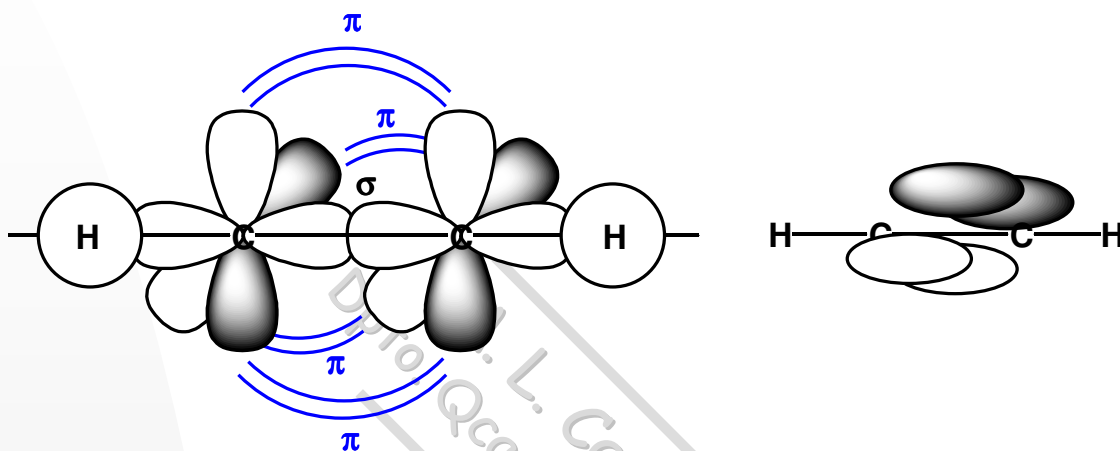


Tema 8. : Alquinos

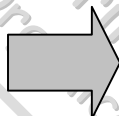
-
- 1.- **Características de los alquinos.**
 - 2.- **Reactividad de alquinos.**
 - 2.1.- Alquinos terminales como nucleófilos.
 - 2.2.- Reacciones de adición.
 - 2.2.1.- Hidrogenación catalítica.
 - 2.2.2.- Adiciones electrófilas.
 - 2.3.- Adiciones radicalarias.
 - 2.4.- Reducción de alquinos.
 - 2.5.- Oxidación de alquinos.
-

■ Características de los alquinos

→ Grupo funcional: $\text{C}\equiv\text{C}$



Gran densidad electrónica
entre los dos carbonos



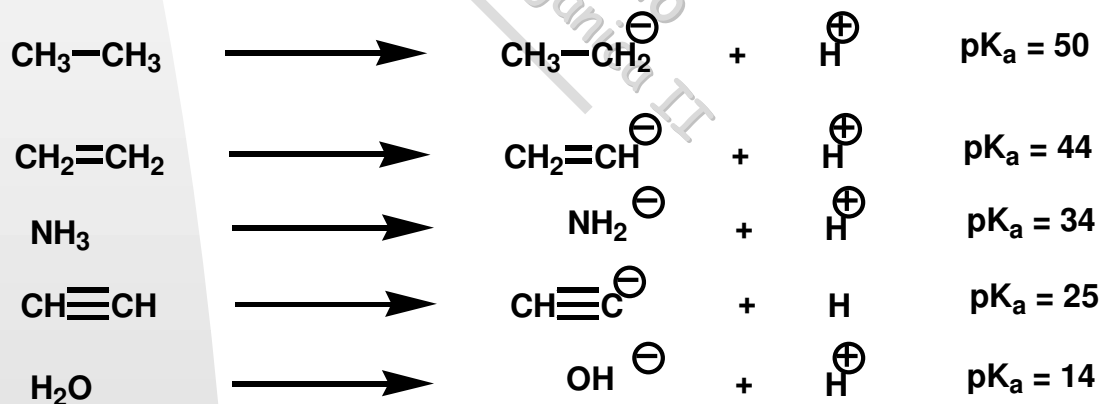
Tendencia a dar
electrones

- Son nucleófilos
- Reaccionan con electrófilos
- Mecanismo de la reacción: polar

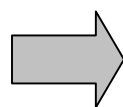
→ Mayor nucleofilia que los alquenos.

Propiedades físicas de los alquinos

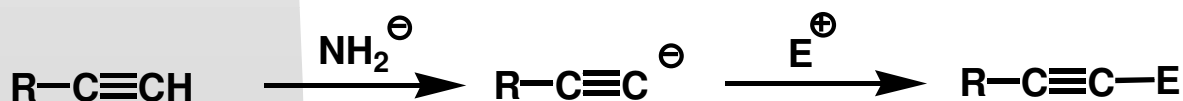
- Los puntos de fusión y ebullición de los alquinos son parecidos a los de los alquenos y alquinos del mismo tamaño.
- Son compuestos de polaridad media.
 - Se disuelven en algunos disolventes apolares (pentano, benceno)
 - Se disuelven muy bien en algunos disolventes de polaridad media (éteres, CH_2Cl_2 , cloroformo).
 - No se disuelven en disolventes polares (agua, alcoholes, etc.)
- **ACIDEZ:** Los alquinos son compuestos bastante ácidos (a mayor carácter s del orbital híbrido mejor soporta la carga negativa el anión formado en la desprotonación)



El acetileno, alquino terminal, se desprotona con bases de tipo amiduro para dar el ión acetiluro



Ión acetiluro, nucleófilo



■ Reactividad de alquinos

Alquinos terminales como nucleófilos

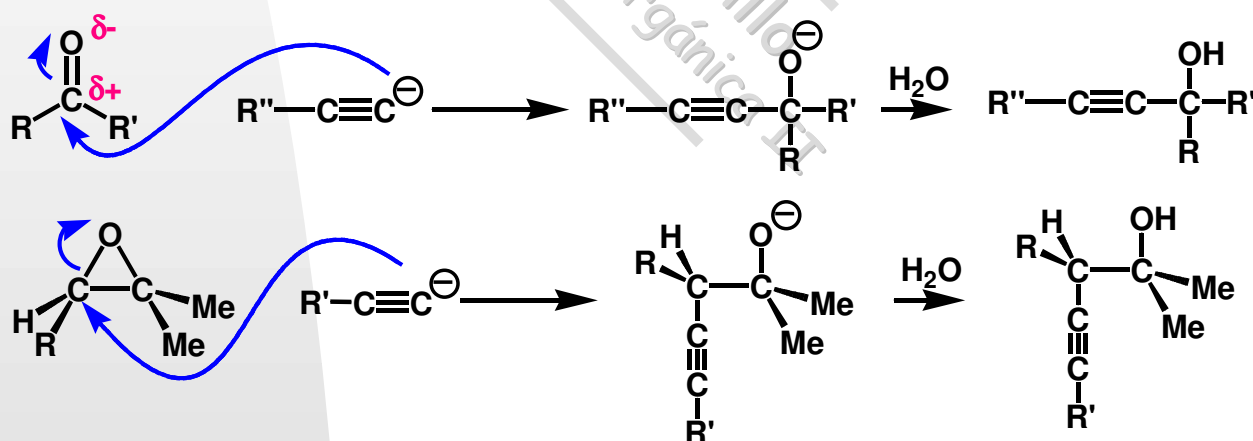
➤ Sustitución nucleófila (S_N).

Un nucleófilo ataca a un punto con densidad de carga positiva de un enlace polarizado desplazando al átomo o grupo de átomos que estaba en esa posición (*grupo saliente*)



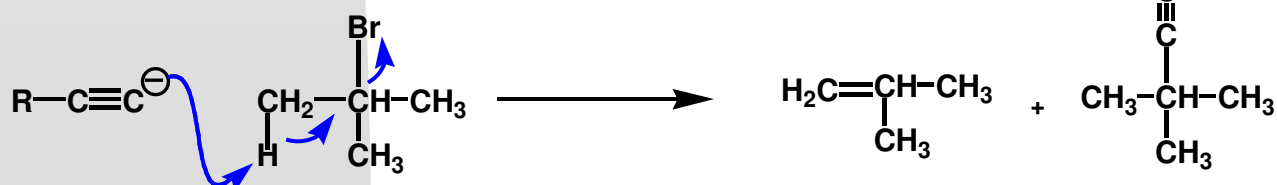
➤ Adición nucleófila (A_N)

El nucleófilo se adiciona sobre un enlace múltiple carbono-heteroátomo polarizado (o sobre un ciclo tensionado)



➤ Eliminación

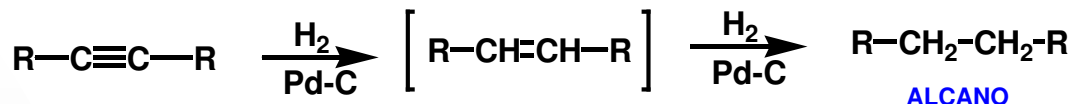
Los acetiluros pueden actuar como base atrapando el átomo de hidrógeno en α liberando el grupo saliente (eliminación de HX). Normalmente tiene lugar como reacción lateral a la S_N .



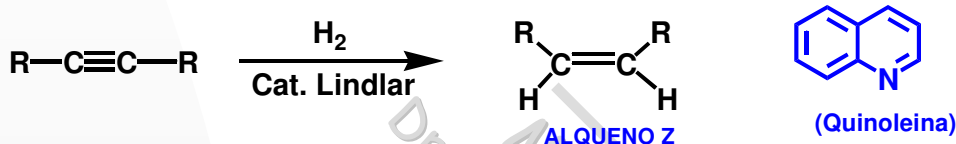
Tema 8: Reactividad de alquinos

Reacciones de adición

➤ Hidrogenación catalítica

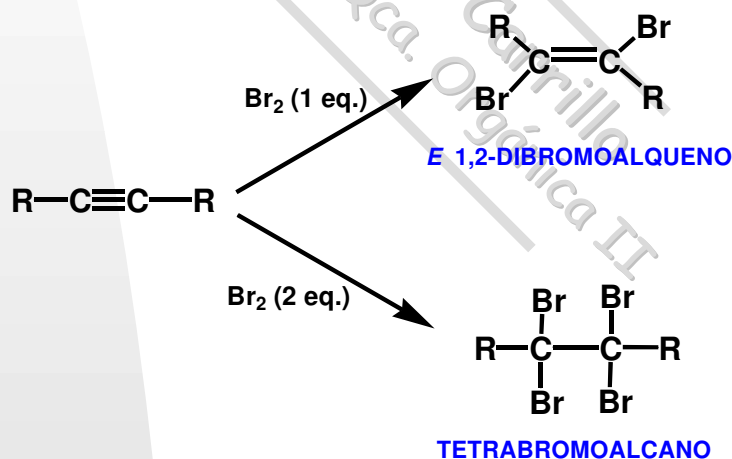


➔ Para realizar una **hidrogenación parcial**: se emplea el catalizador de Lindlar (CaCO₃, Pd (5%), Pb(OAc)₂ quinoleína)



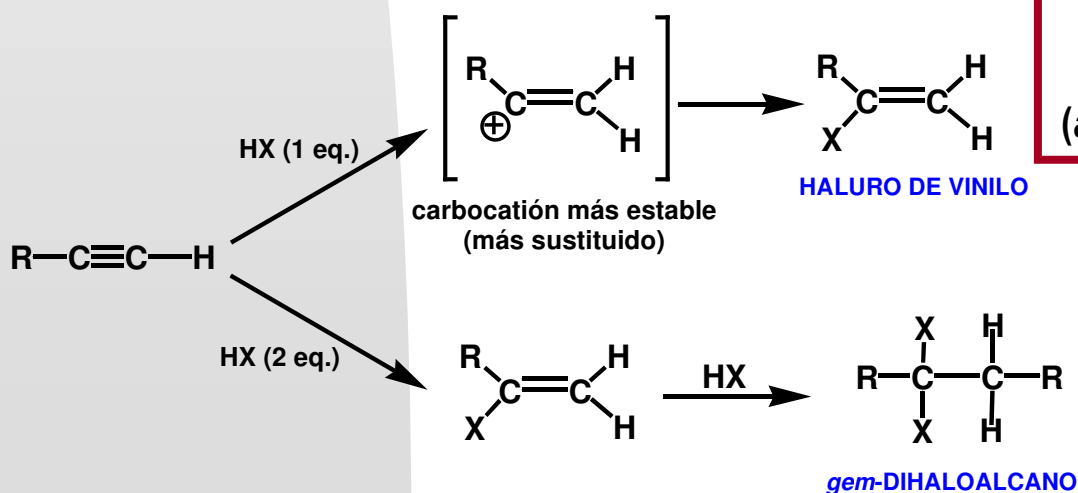
Adición *sin*

➤ Halogenación



Adición *anti*

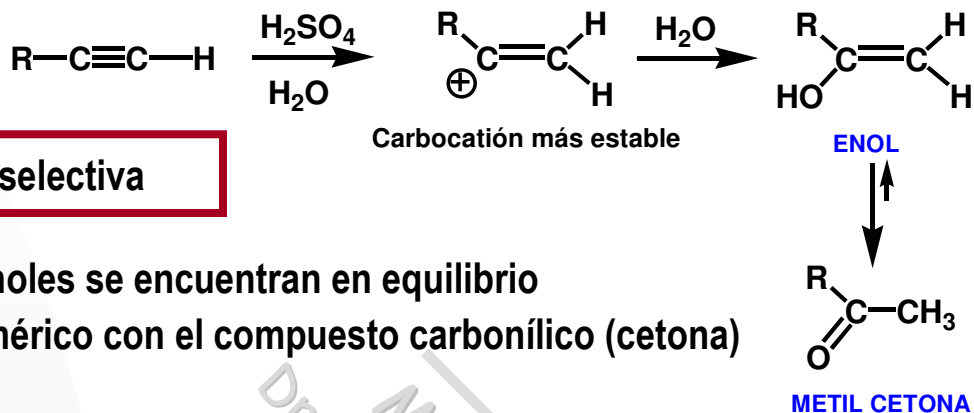
➤ Adición de haluros de hidrógeno



Regioselectiva
sin + anti
(*anti* mayoritario)

Reacciones de adición

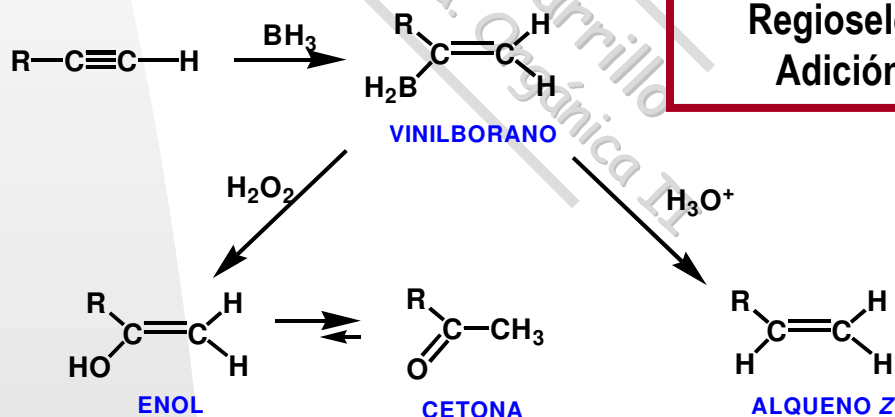
➤ Hidratación



Regioselectiva

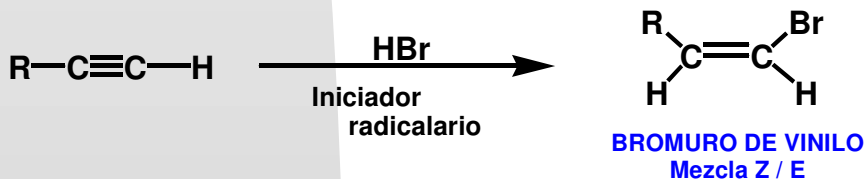
Los enoles se encuentran en equilibrio tautomérico con el compuesto carbonílico (cetona)

➤ Hidroboración



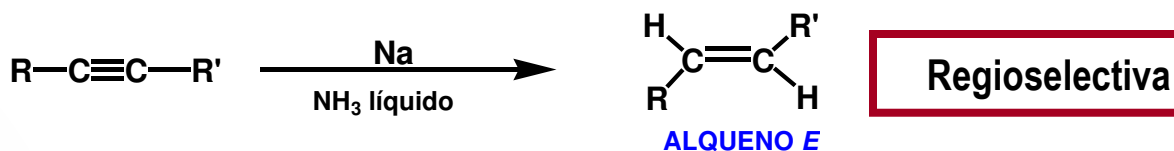
Regioselectiva
Adición *sin*

➤ Adición radicalaria



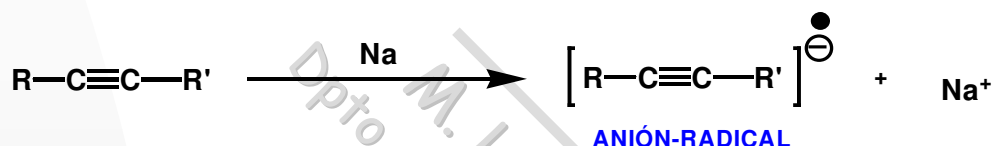
Regioselectiva
sin + anti

Reducción de alquinos

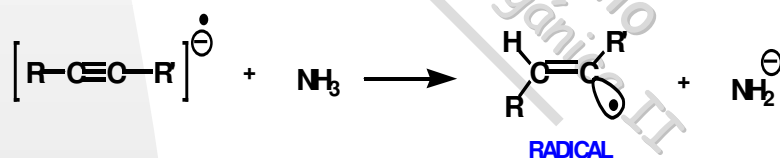


➤ Mecanismo

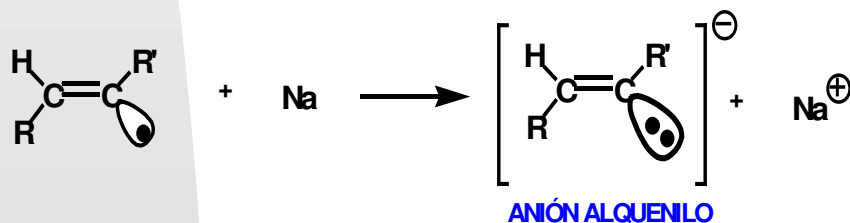
1. Transferencia de un electrón (oxidación-reducción): se oxida el sodio y se reduce el alquino formando un intermedio anión radical.



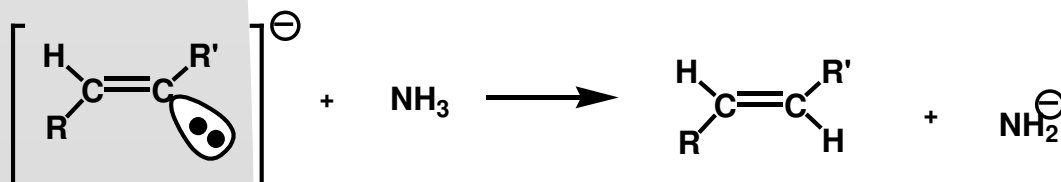
2. Protonación (reacción ácido-base): el anión radical coge un protón del amoníaco formando un radical alqueniilo de configuración *trans*, más estable.



3. Transferencia de un electrón (oxidación-reducción): otro átomo de sodio se oxida reduciéndose el radical para dar un anión.



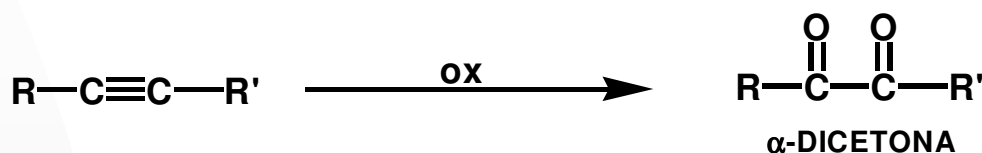
4. Protonación (reacción ácido-base): el anión, como especie básica, coge un protón para dar el alqueno



Oxidación de alquinos

➤ Oxidación sin degradación

➔ Se obtienen α -dicetonas. Los oxidantes empleados son RuO_4 , KMnO_4 (pH = 7), SeO_2 .



➤ Oxidación con degradación

➔ Se rompe el alquino y se obtienen dos ácidos carboxílicos. Los oxidantes más utilizados son KMnO_4 (pH = 7 y calor), y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ozonolisis/oxidación).

