

Tema 9

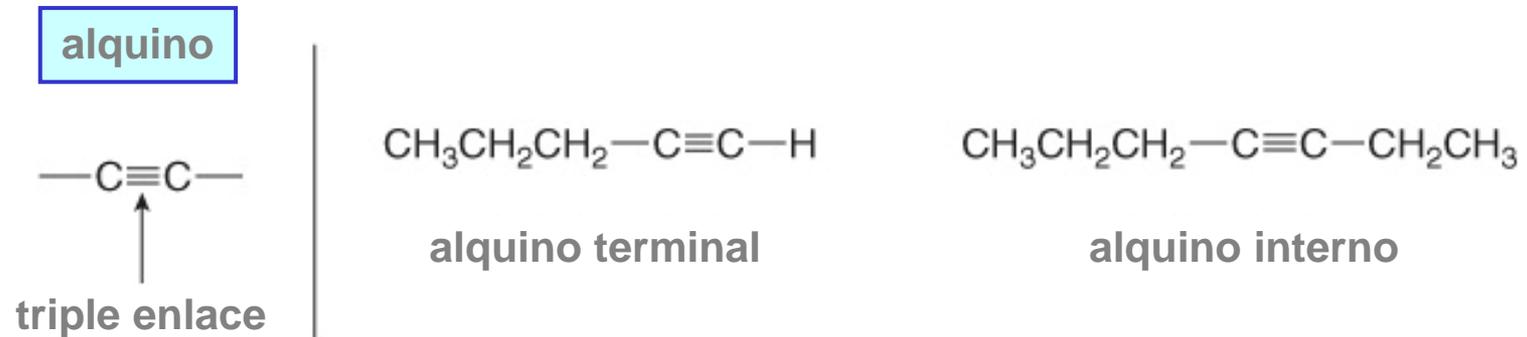
Alquinos

Generalidades. Estructura y enlace. Acidez del acetileno y de los alquinos terminales. Reactividad de los iones acetiluro. Métodos de preparación de alquinos. Reacciones de adición.



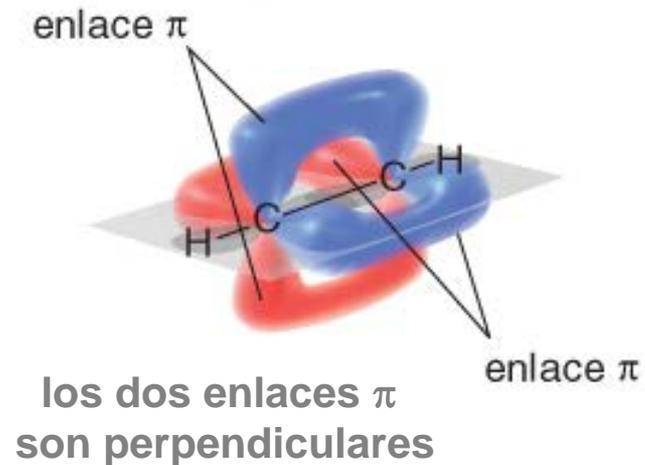
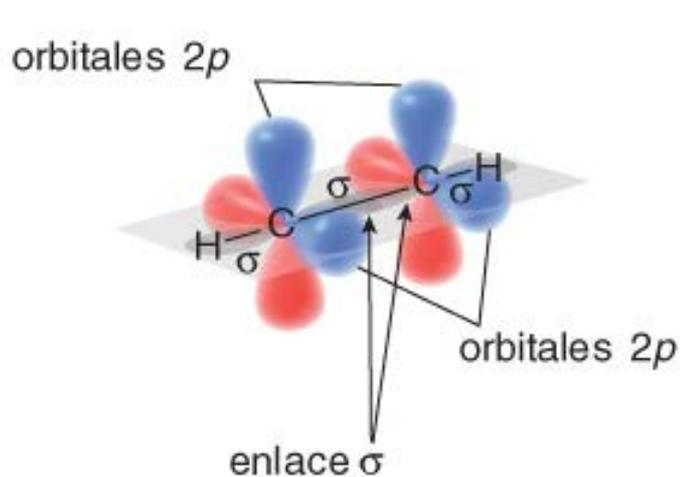
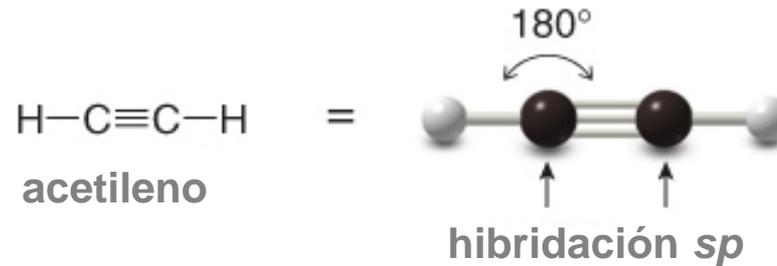
Generalidades

- Los alquinos son hidrocarburos con triples enlaces carbono-carbono
- Los alquinos tienen de fórmula general C_nH_{2n-2} .



Estructura y enlace

- Un triple enlace está constituido por dos enlaces π y un enlace σ

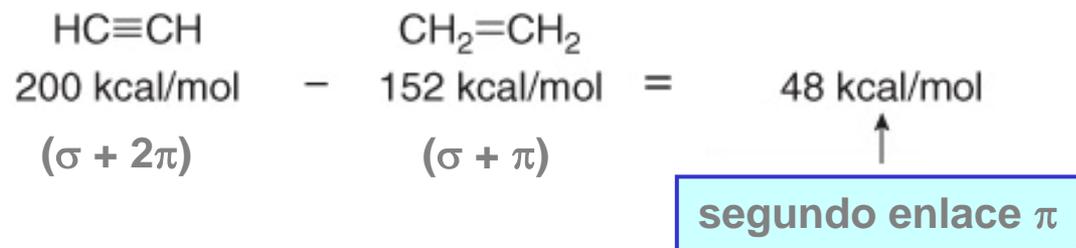


El enlace σ está formado por solapamiento de dos orbitales híbridos sp
Cada enlace π está formado por solapamiento de dos orbitales $2p$



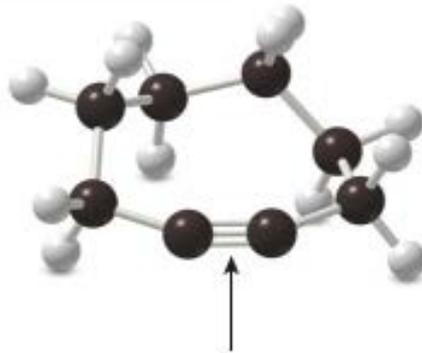
Estructura y enlace

- Las energías de disociación de enlace del etileno (un enlace σ y uno π) y del acetileno (un enlace σ y dos π) pueden usarse para estimar la fortaleza del segundo enlace π del triple enlace



Estructura y enlace

- El ciclooctino es el cicloalquino más pequeño.

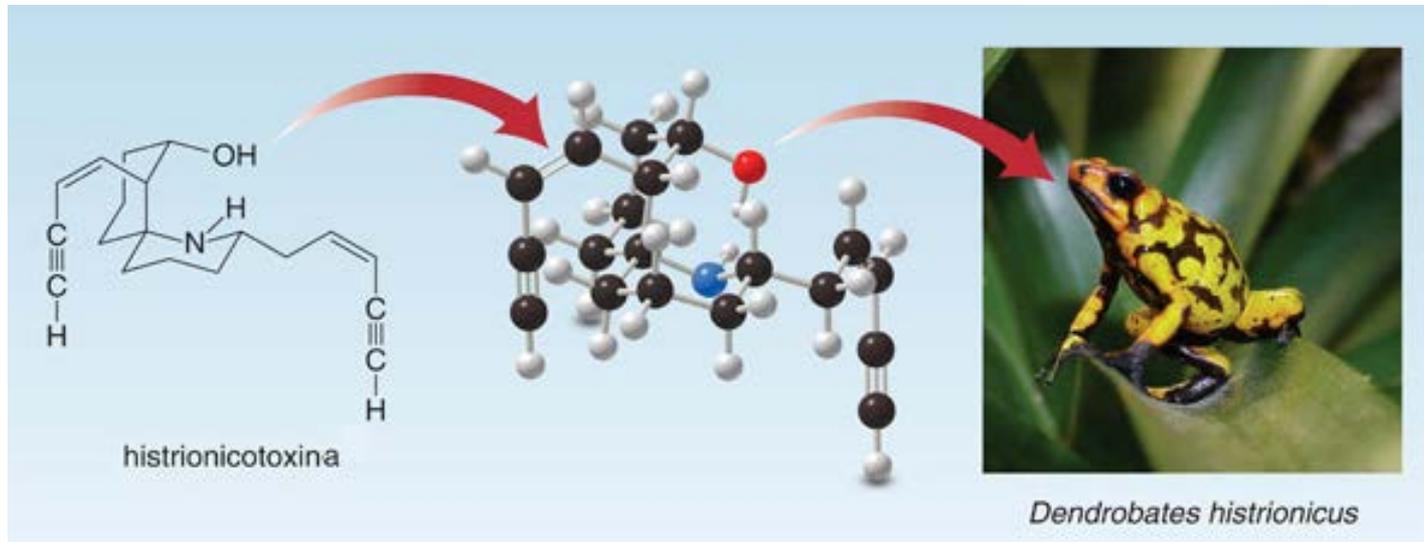


ciclooctino

El modelo muestra la distorsión del ángulo de enlace de la unidad $\text{—C—C}\equiv\text{C—C—}$



Alquinos presentes en la naturaleza

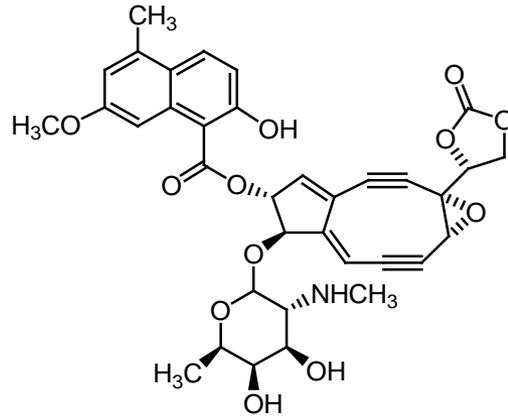


La histrionicotoxina es una toxina defensiva que protege al anfibio *Dendrobates histrionicus* de sus depredadores potenciales

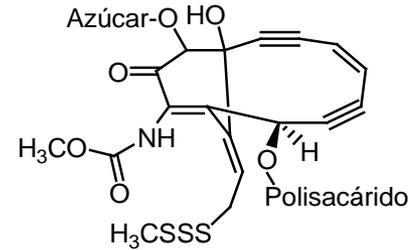


Ejemplos de fármacos con triples enlaces en su estructura

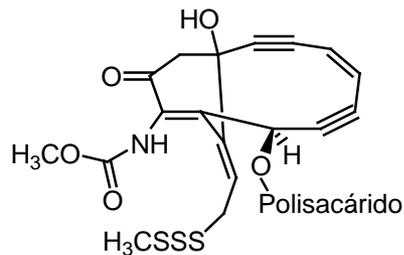
antibióticos enediínicos:



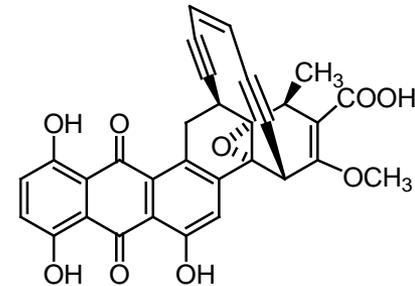
NEOCARCINOSTATINA
(género *streptomyces*)



ESPERAMICINA
(género *actinomadura*)



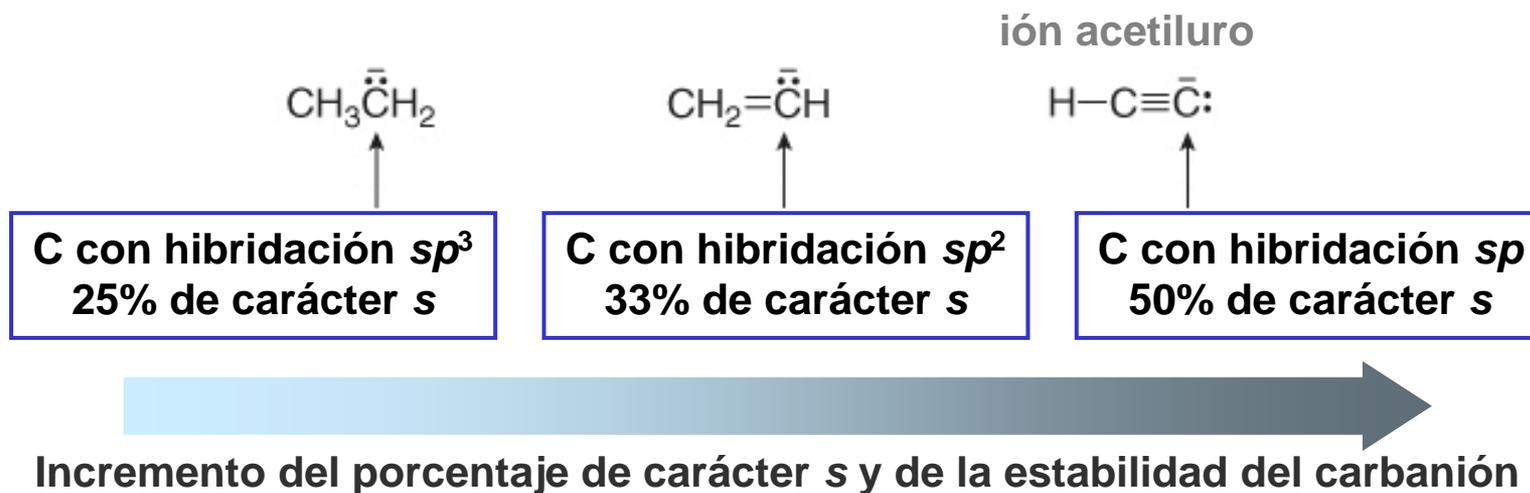
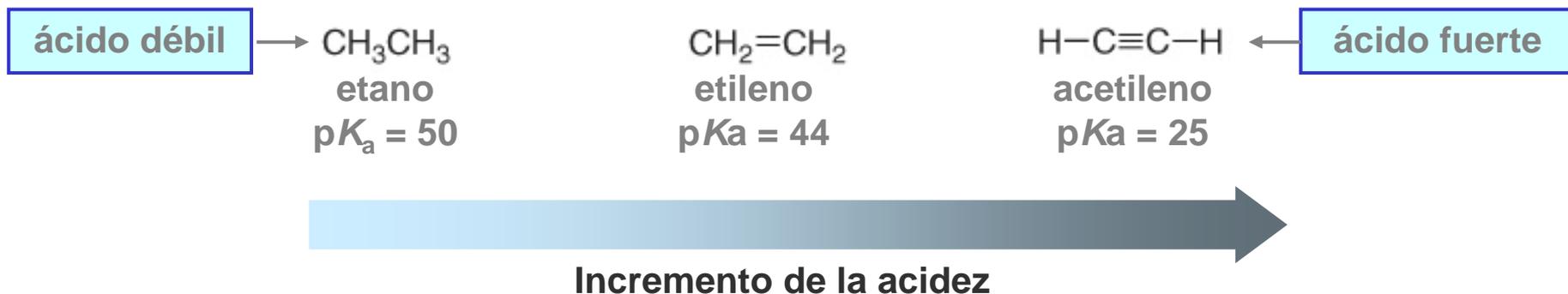
CALIQUEMICINA
(género *micromonospora*)



DINOMICINA A
(género *micromonospora*)

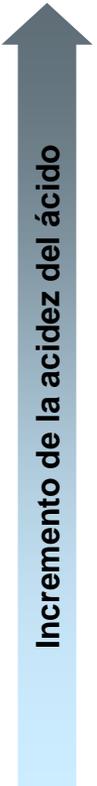


Acidez del acetileno y de los alquinos terminales



Acidez del acetileno y de los alquinos terminales

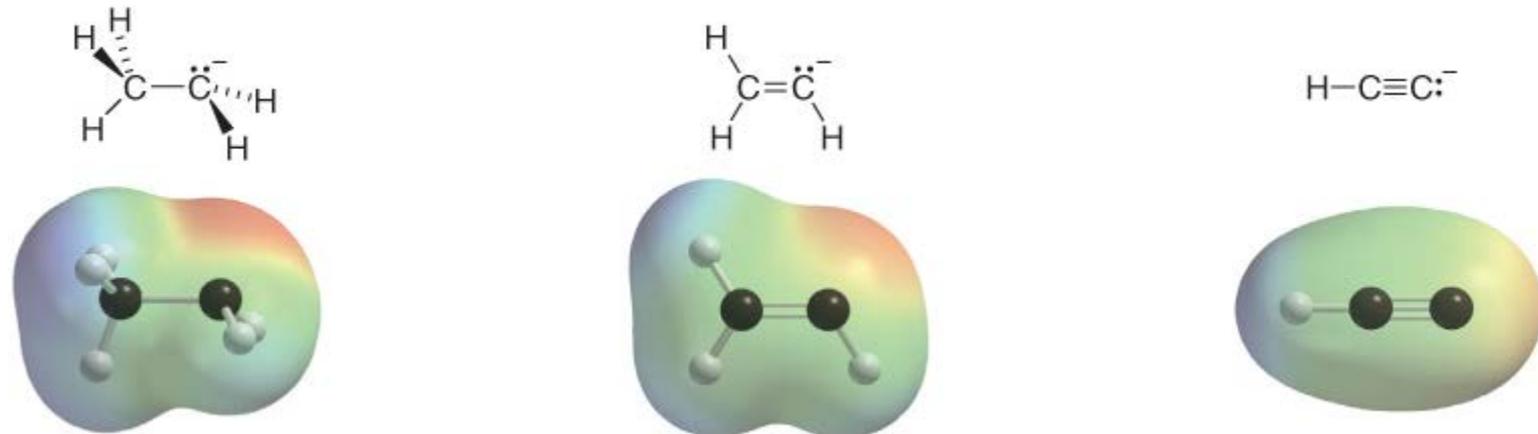
Valores de pK_a

	Acido	pK_a	base conjugada	
 Incremento de la acidez del ácido	H-Cl	-7	Cl^-	 Incremento de la basicidad de la base conjugada
	CH_3COO-H	4.8	CH_3COO^-	
	HO-H	15.7	HO^-	
	CH_3CH_2O-H	16	$CH_3CH_2O^-$	
	$HC \equiv CH$	25	$HC \equiv C^-$	
	H-H	35	H^-	
	H_2N-H	38	H_2N^-	
	$CH_2=CH_2$	44	$CH_2=\bar{C}H$	
	CH_3-H	50	CH_3^-	



Acidez del acetileno y de los alquinos terminales

- A medida que aumenta el porcentaje de carácter s el par de electrones es retenido por el anión más fuertemente y esto hace que sea menos básico



Incremento del porcentaje de carácter s
Descenso de la basicidad del carbanión



Acidez del acetileno y de los alquinos terminales

- Los alquinos terminales se desprotonan por acción de las bases fuertes dando lugar a **iones acetiluro**:

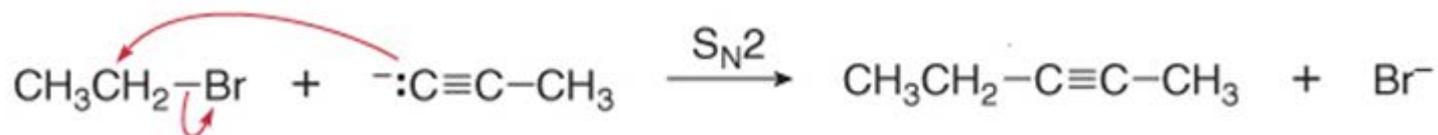


Bases
NaNH₂, NaH, R'Li, R'MgX

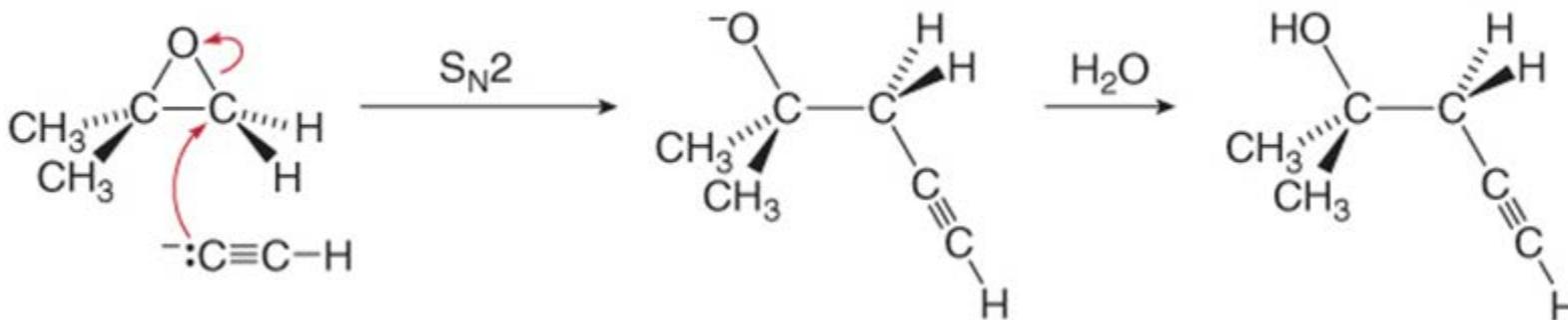


Reactividad de los iones acetiluro

- Los aniones acetiluro reaccionan con haluros de alquilo no impedidos para dar los productos de S_N2

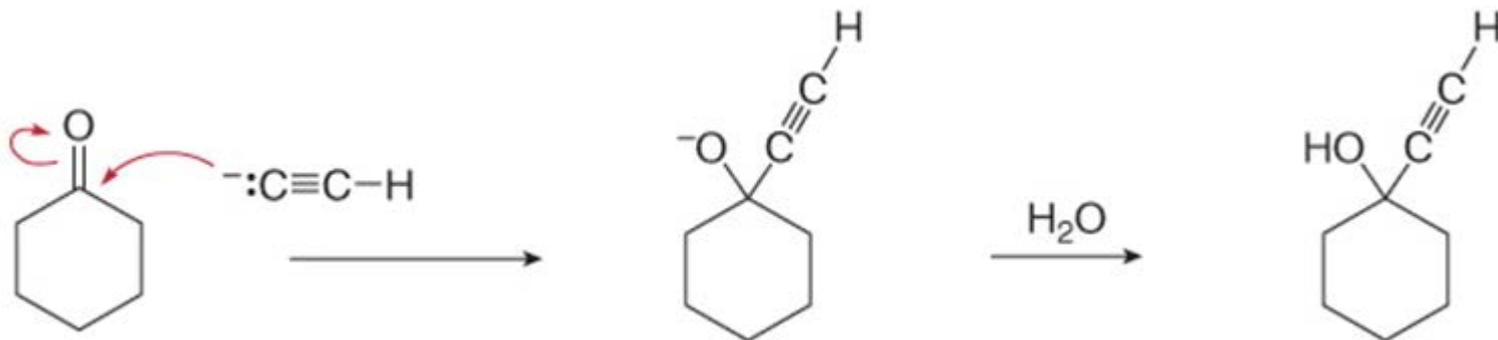
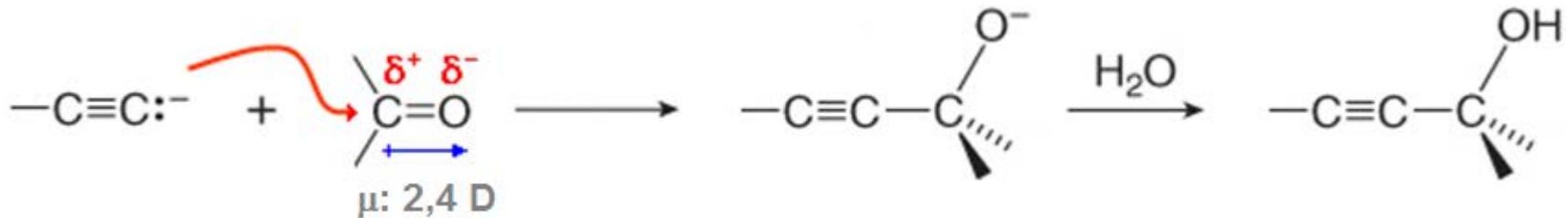


- Reaccionan con los epóxidos provocando la apertura del anillo mediante una S_N2 . El acetiluro ataca al carbono menos sustituido del anillo por la cara opuesta al enlace C-O

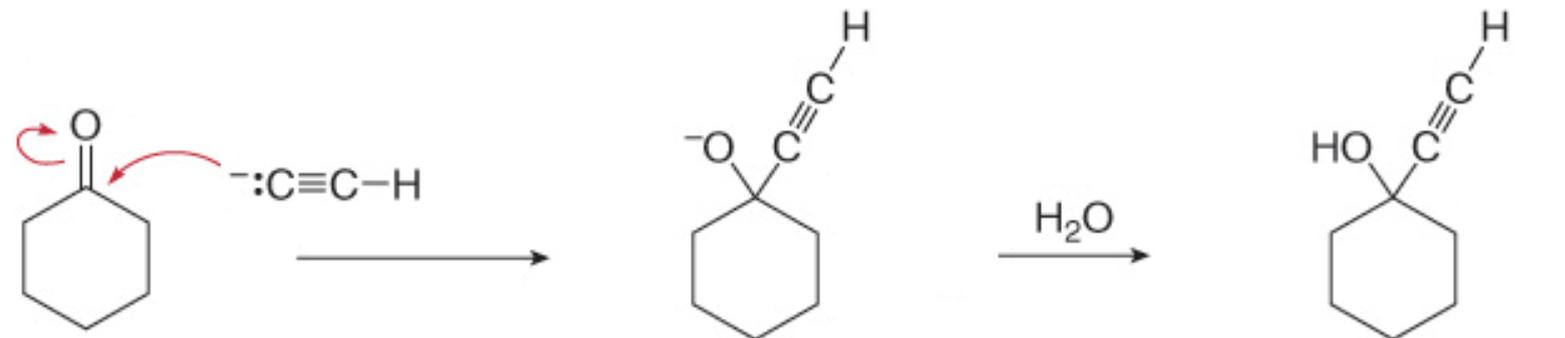
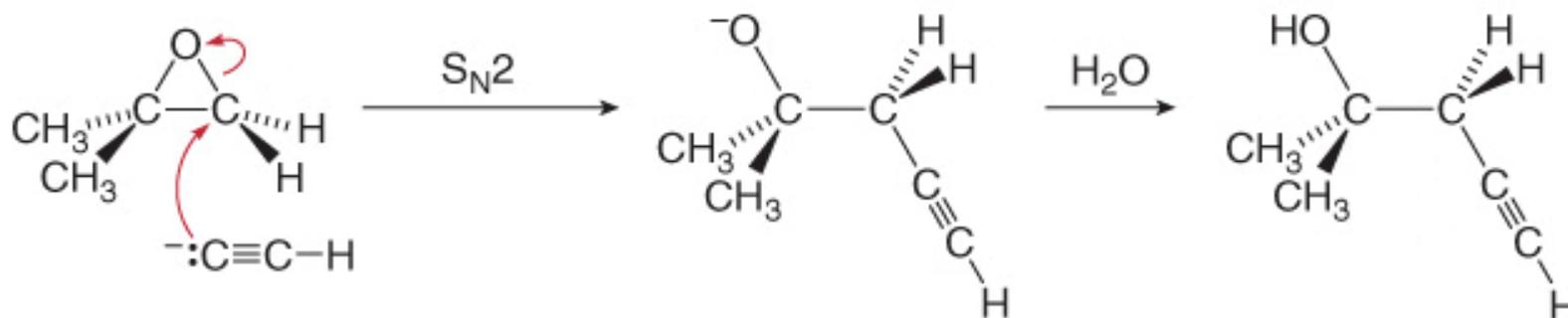
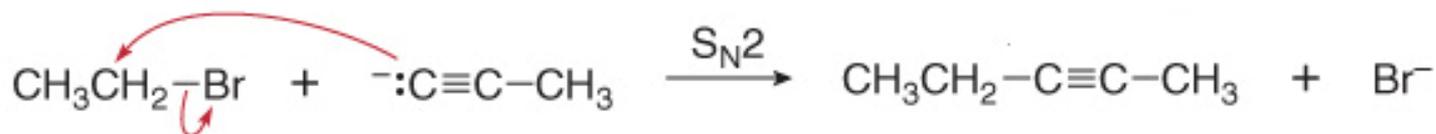


Reactividad de los iones acetiluro

- El acetiluro ataca al carbono electrófilo del grupo carbonilo, se forma un alcóxido que por tratamiento con agua o con un ácido diluido conduce a un alcohol

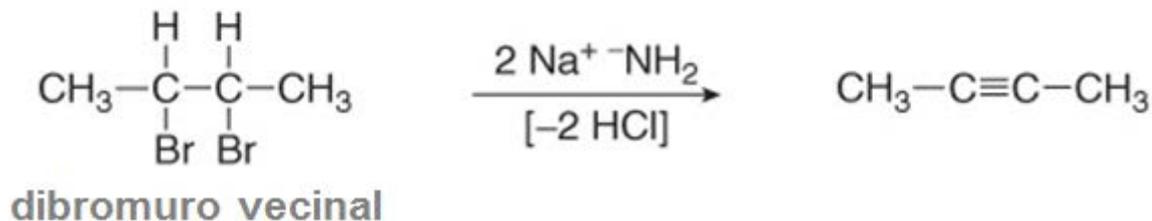
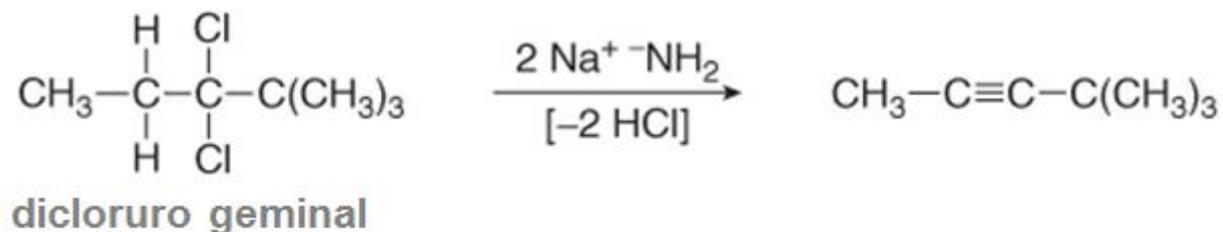


Reactividad de los iones acetiluro



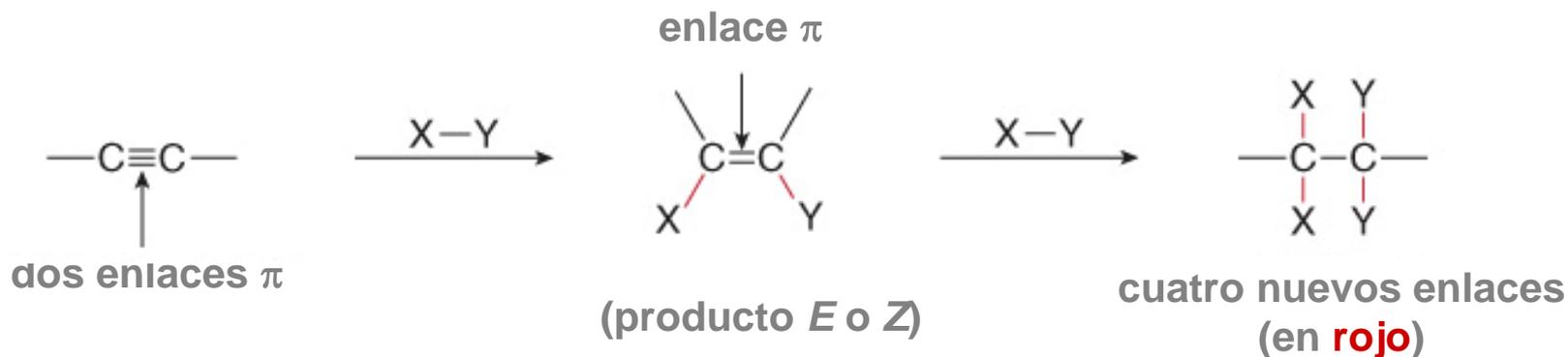
Métodos de preparación de alquinos

- Los alquinos se preparan mediante reacciones de eliminación. Las bases fuertes eliminan dos equivalentes de HX de un dihaluro vecinal o geminal para formar un alquino mediante dos reacciones de eliminación E2

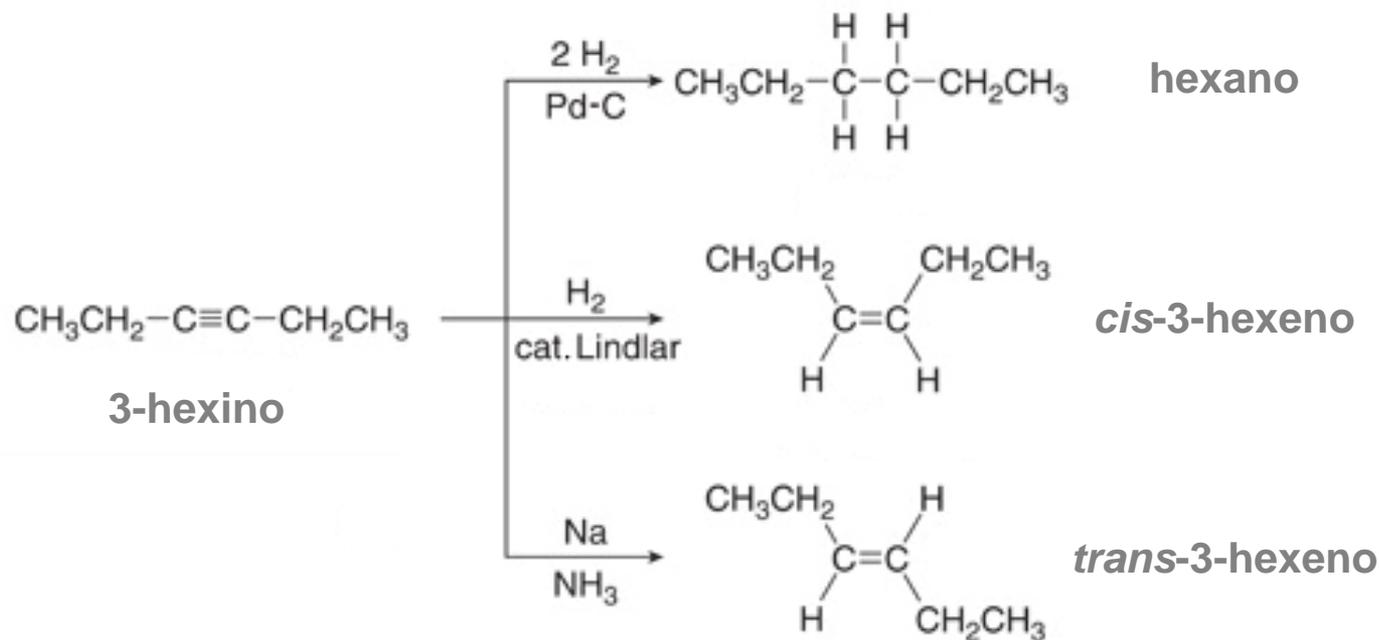


Reacciones de adición a alquinos

- Los alquinos sufren reacciones de adición como los alquenos, porque contienen enlaces π relativamente débiles
- Se producen dos reacciones consecutivas: primero se adiciona un equivalente del reactivo para formar un alqueno y a continuación se adiciona un segundo equivalente del reactivo para dar un producto con cuatro nuevos enlaces



Reacciones de reducción de alquinos



Algunos tipos de reacciones de adición

