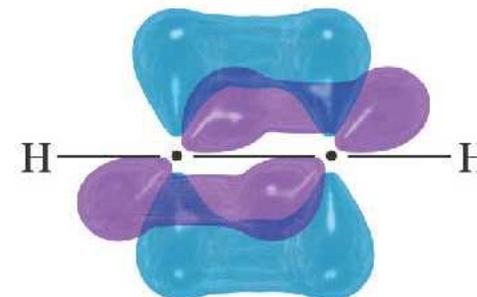


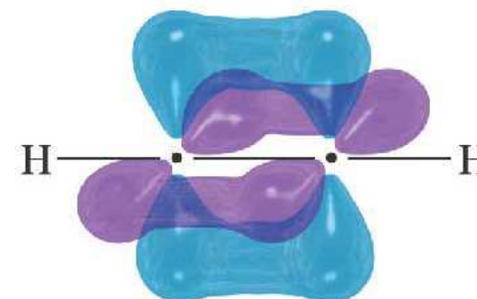
Tema 14. ALQUINOS



2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

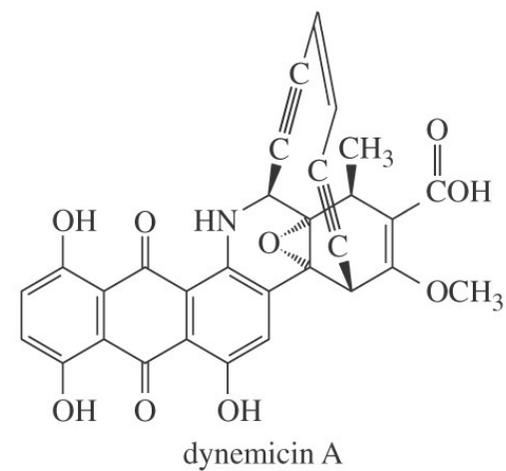
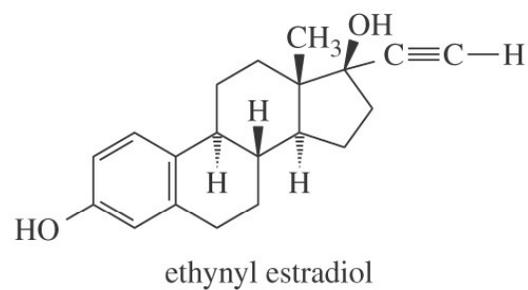
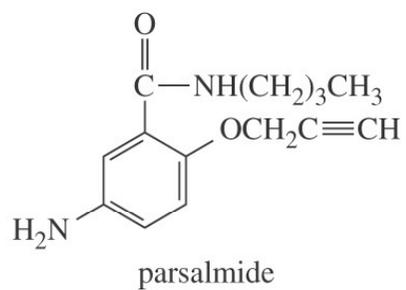
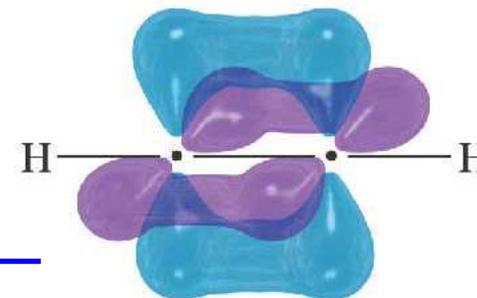
- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, **alquenos** y alquinos.
- Hidrocarburos aromáticos.
- Aminas.
- Compuestos halogenados.
- Compuestos carbonílicos.

Tema 14. ALQUINOS

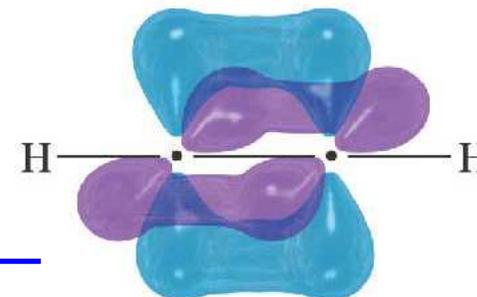


- 1. Introducción**
- 2. Nomenclatura de alquinos**
- 3. Propiedades físicas**
- 4. Importancia comercial de los alquinos**
- 5. Estructura electrónica de los alquinos**
- 6. Acidez de los alquinos**
- 7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros**
- 8. Síntesis de alquinos mediante reacciones de eliminación**
- 9. Reacciones de adición a alquinos**
- 10. Reacciones de oxidación de alquinos**

Tema 14. ALQUINOS



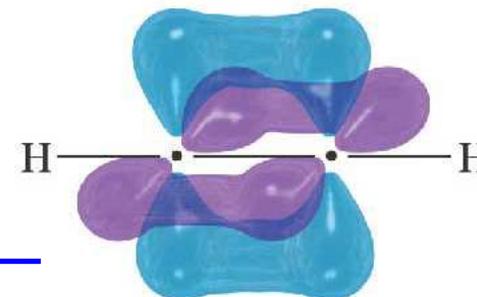
1. Introducción



- Los alquinos contienen un triple enlace.
- La fórmula general es C_nH_{2n-2} .
- Hay dos elementos de insaturación para cada triple enlace.

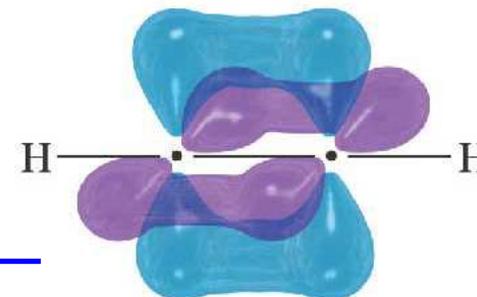
- Algunas reacciones son:
 - tipo alquenos: adición y oxidación.
 - específicas de alquinos.

2. Formulación y Nomenclatura IUPAC



- Busca la cadena más larga que contiene el triple enlace.
- Cambia **-ano** por **-ino**.
- Numera la cadena, comenzando por el final más cercano al triple enlace.
- Da a las ramificaciones y a otros sustituyentes un número para localizar su posición.
- Todos los grupos funcionales, excepto éteres y halogenuros tienen mayor prioridad que alquinos.

2. Nomenclatura

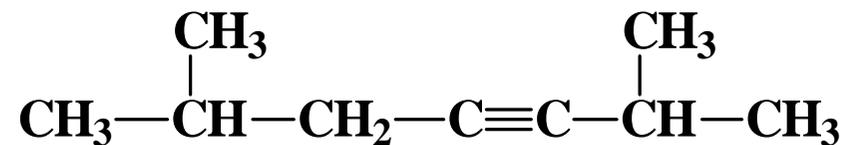


propino



5-bromo-2-pentino

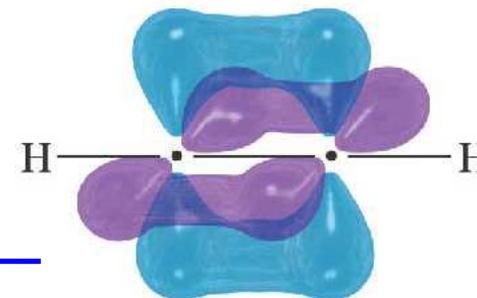
5-bromopent-2-ino



2,6-dimetil-3-heptino

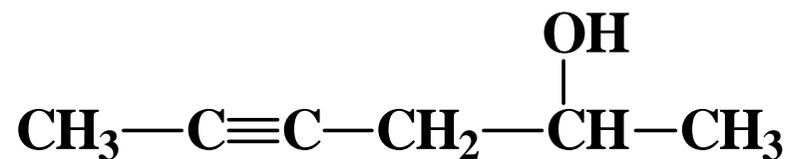
2,6-dimetilpept-3-ino

2. Ejemplos



4-metil-1-hexen-5-ino

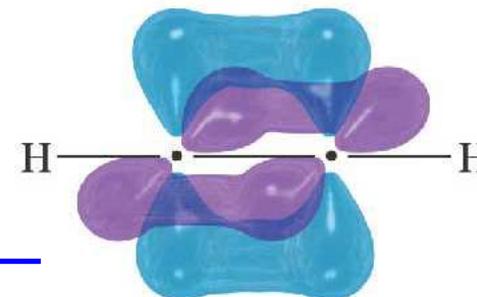
4-metilhex-1-en-5-ino



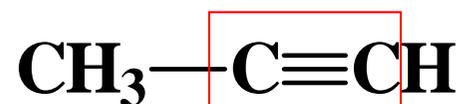
4-hexin-2-ol

hex-4-in-2-ol

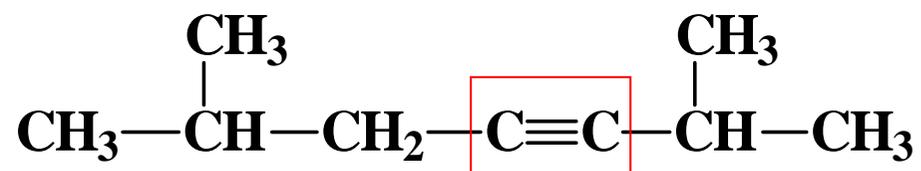
2. Nomenclatura común



Nombres con acetileno sustituido

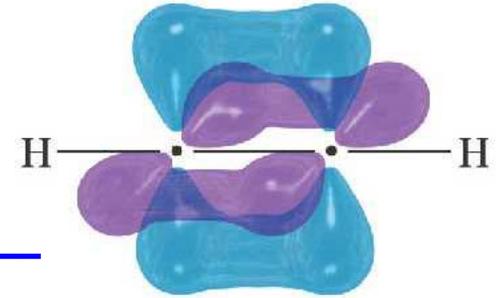


metilacetileno
(terminal alquino)



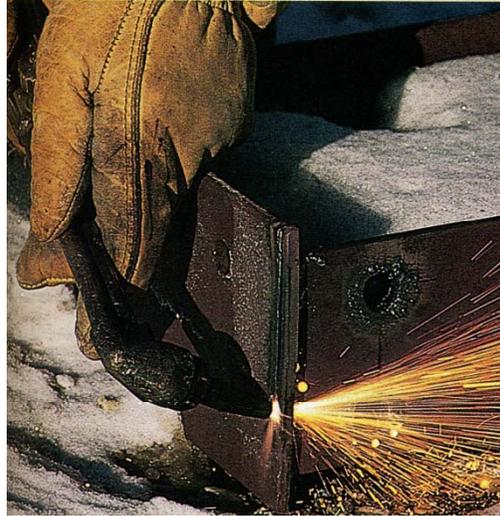
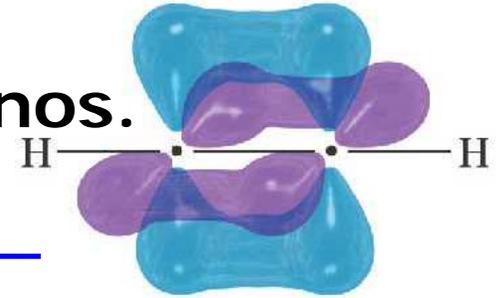
isobutilisopropilacetileno
(internal alquino)

3. Propiedades físicas



- **No polar**, insoluble en agua.
- **Soluble** en la mayoría de disolventes orgánicos.
- **Temperaturas de ebullición** parecidas al alqueno de la misma talla.
- **Densidad**: menos denso que el agua.
- **Gas** a temperatura ambiente.

4. Importancia comercial de alquinos. Acetileno

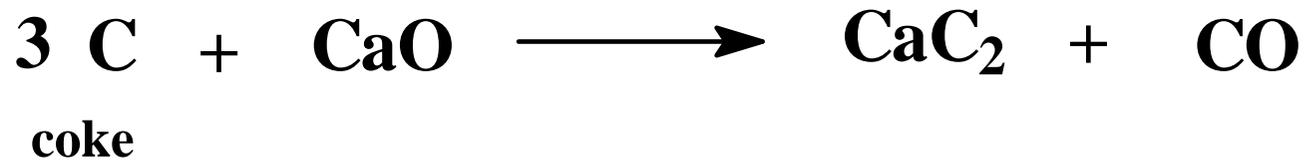
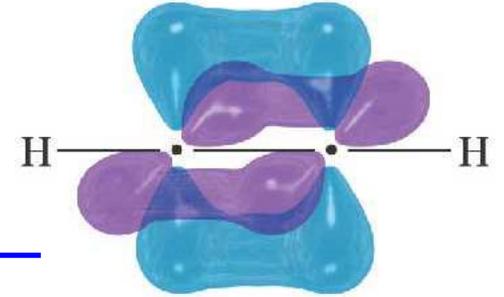


El acetileno se usa en sopletes de soldador.

Con oxígeno puro, la temperatura de la llama alcanza 2800°C.

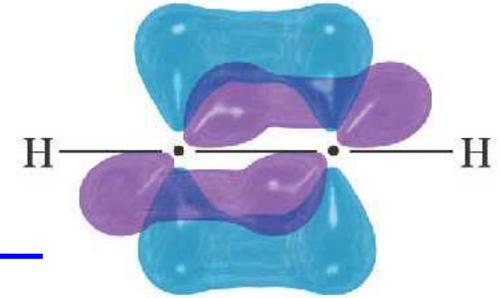
Descompondría violentamente en sus elementos, si el cilindro de la antorcha no contiene briquetas humedecidas en acetona para moderar el fuego.

4. Síntesis de Acetileno

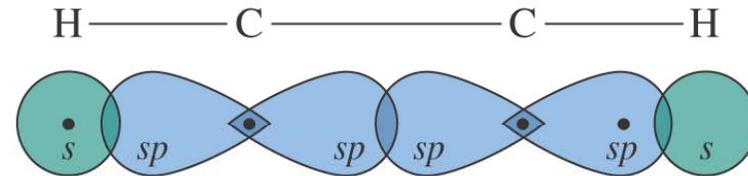
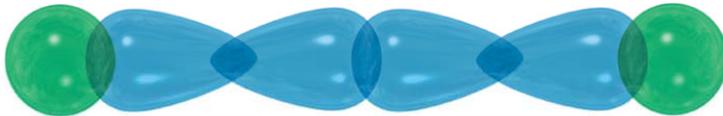


El **coke** con la **caliza** en un horno eléctrico forma **carburo de calcio**.
Entonces se añade agua y se forma el **acetileno**.

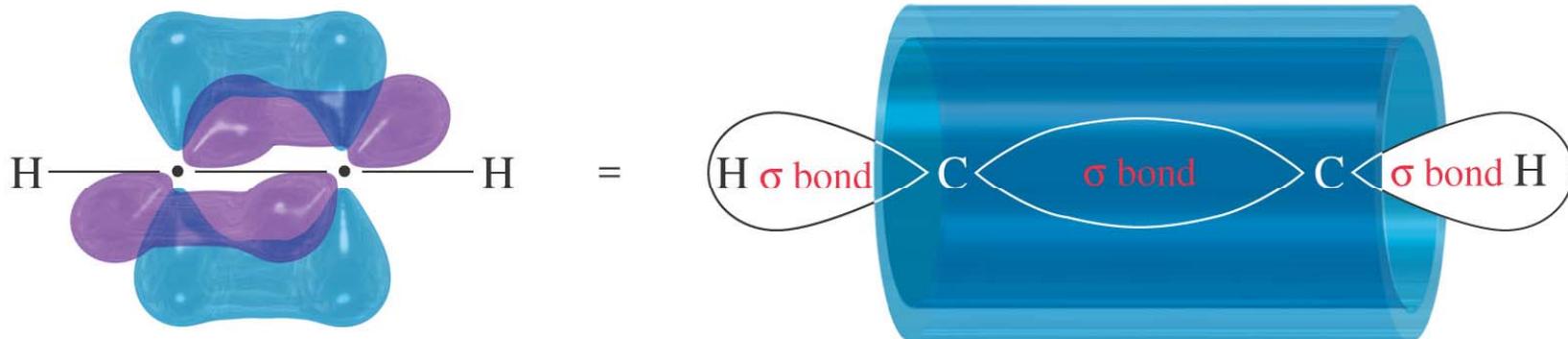
5. Estructura de alquinos



El enlace sigma se produce por solapamiento $sp-sp$.



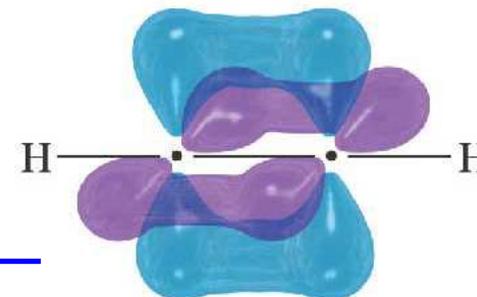
Los dos enlaces pi no están hibridados, p .
Se solapa a 90° de forma cilíndrica.



solapamiento de orbitales p

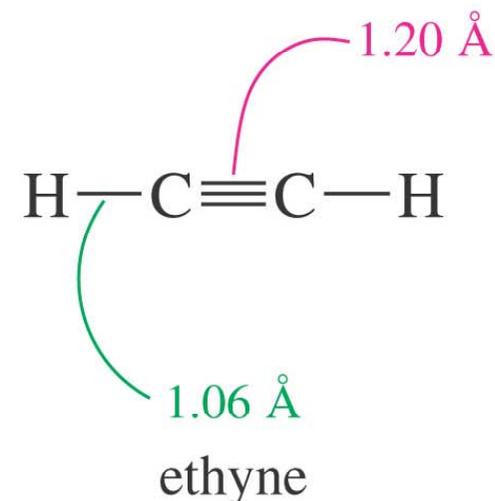
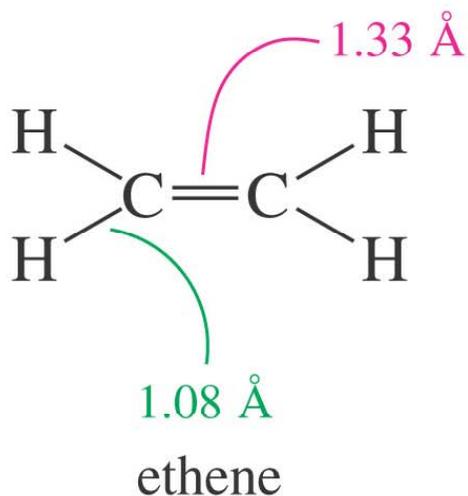
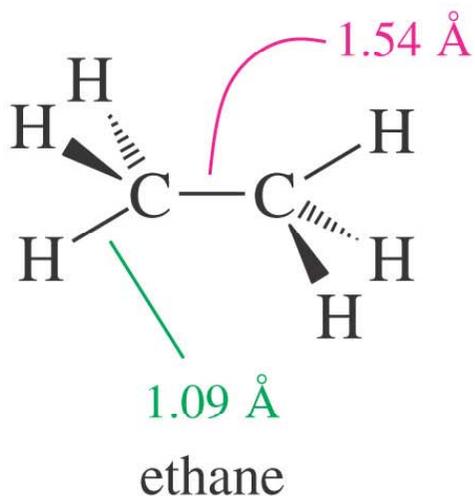
densidad electrónica de simetría cilíndrica

5. Estructura de alquinos



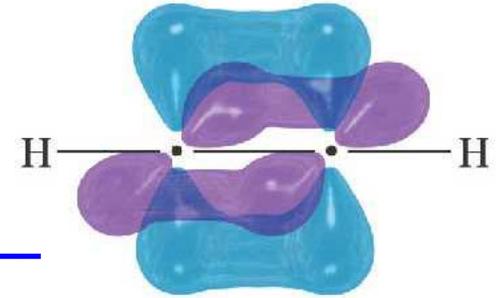
Longitudes de enlace

- Cuanto mayor es el carácter s, más corta es la longitud.
- Tres enlaces se solapan y el enlace se acorta.



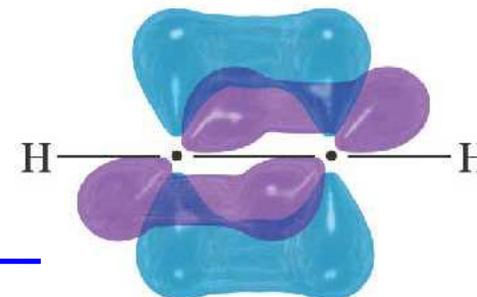
Ángulo de enlace de 180° , geometría lineal.

6. Acidez

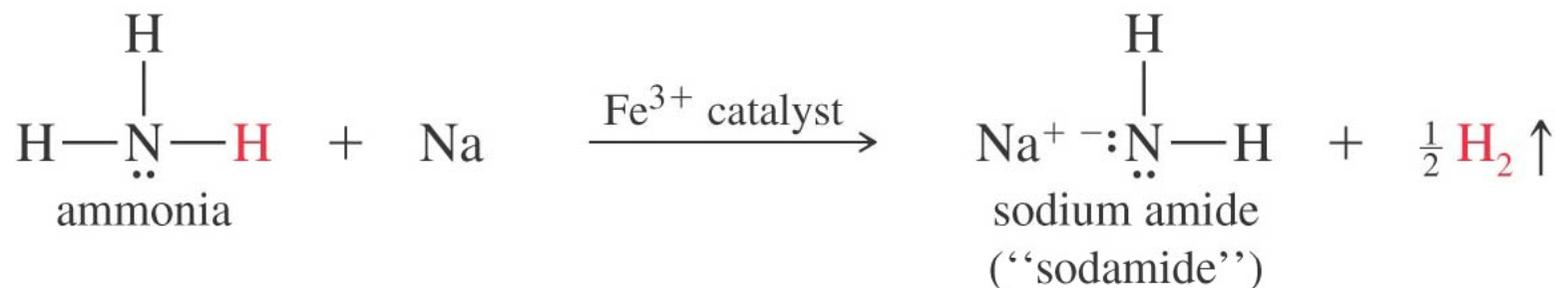
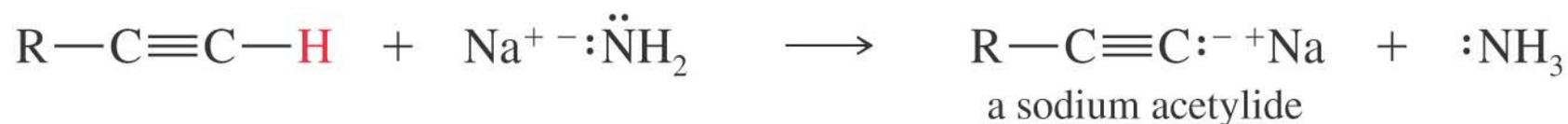


- Los hidrógenos de los alquinos terminales, $R-C\equiv C-H$, son más ácidos que los de otros hidrocarburos.
- Acetileno \rightarrow acetiluro (NH_2^-)
- A mayor carácter s, los pares de electrones en el anión se mantienen más cerca del núcleo. A menor separación de carga, más estable.

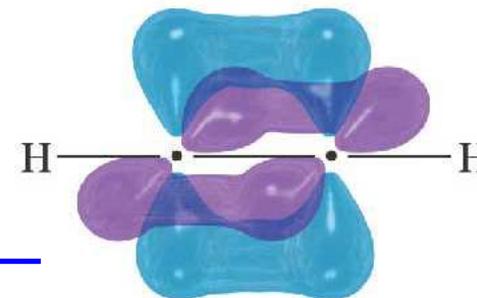
7. Iones acetiluro



H⁺ se puede eliminar del **alquino terminal** mediante amiduro de sodio, **NaNH₂**.



7. Síntesis de Alquinos a partir de Acetiluros

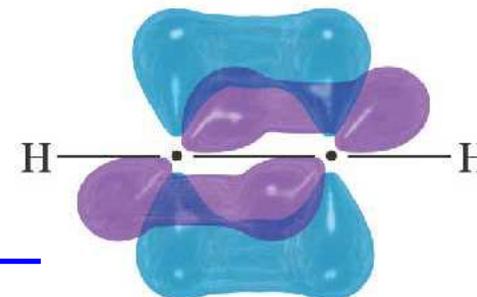


Los iones acetiluro son buenos nucleófilos.



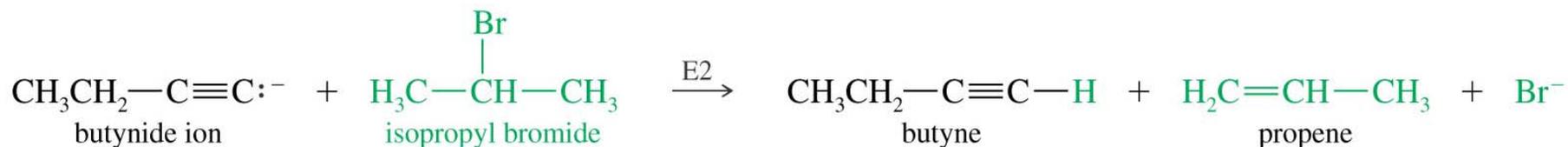
Las reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$ de halogenuros de alquilo 1° con acetiluros alargan la cadena de los alquinos.

7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros.



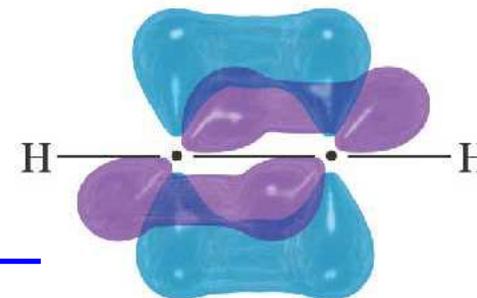
Alquilación

El halogenuro de alquilo debe ser primario, sino los iones acetiluro pueden arrancar protones H^+

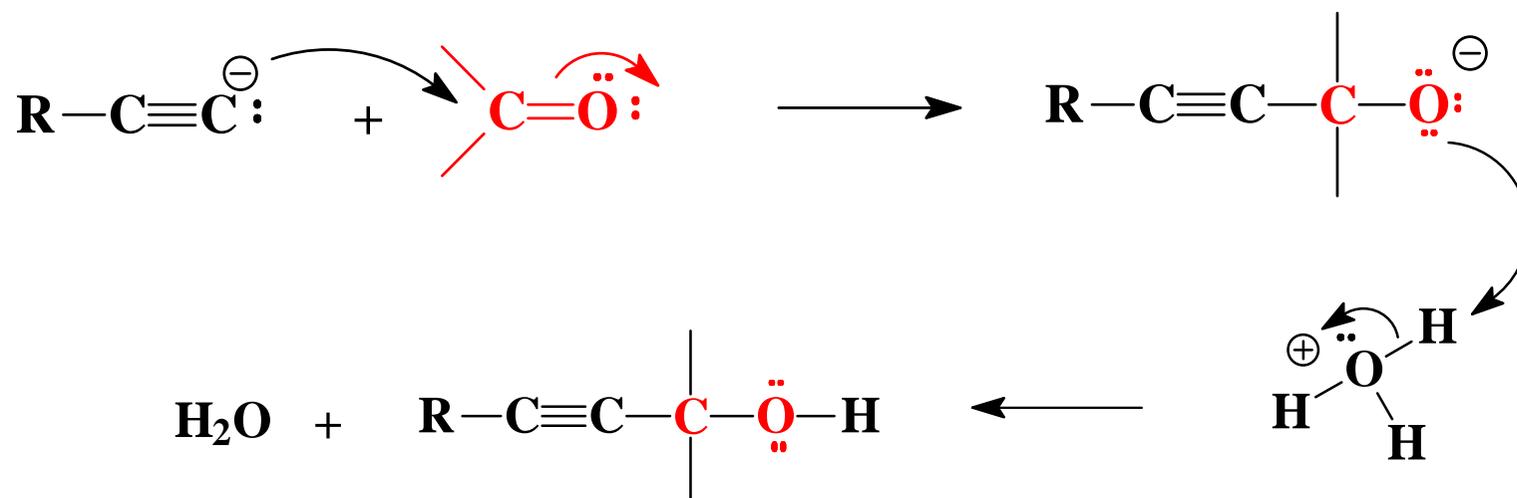


Si la aproximación por la parte trasera o dorsal está impedida, el ion acetiluro puede abstraer un protón dando lugar a una eliminación por el mecanismo E2.

7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros.

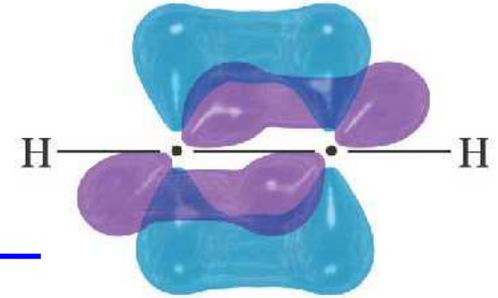


Reacción de Adición a Carbonilo

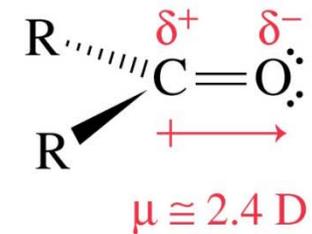
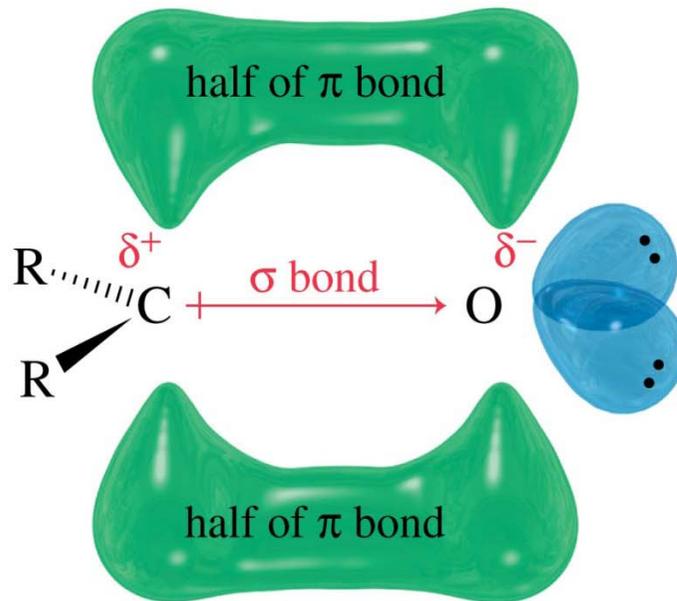


El ión acetiluro reacciona con un grupo carbonilo para dar un **alcohol acetilénico** (alcohol situado en un carbono adyacente a un triple enlace).

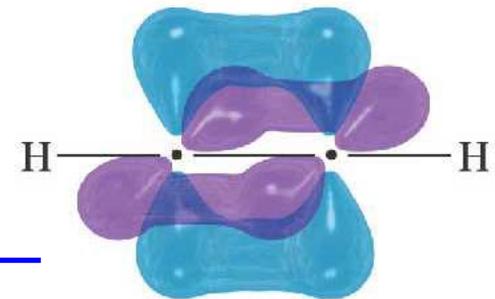
7 .Síntesis de alquinos a partir de acetiluros.



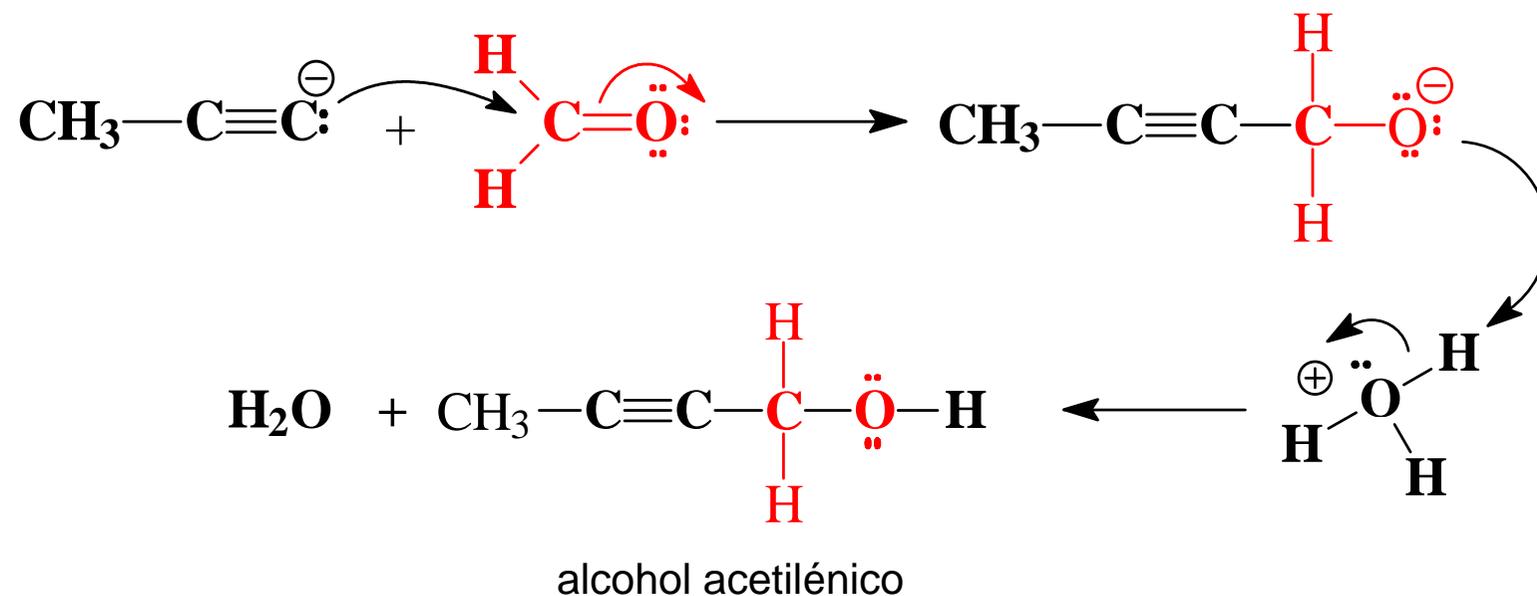
Reacción de Adición a Carbonilo



7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros.

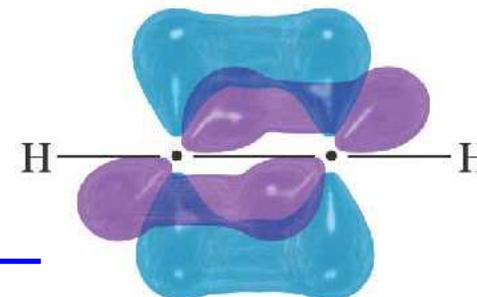


Reacción de adición al Formaldehído

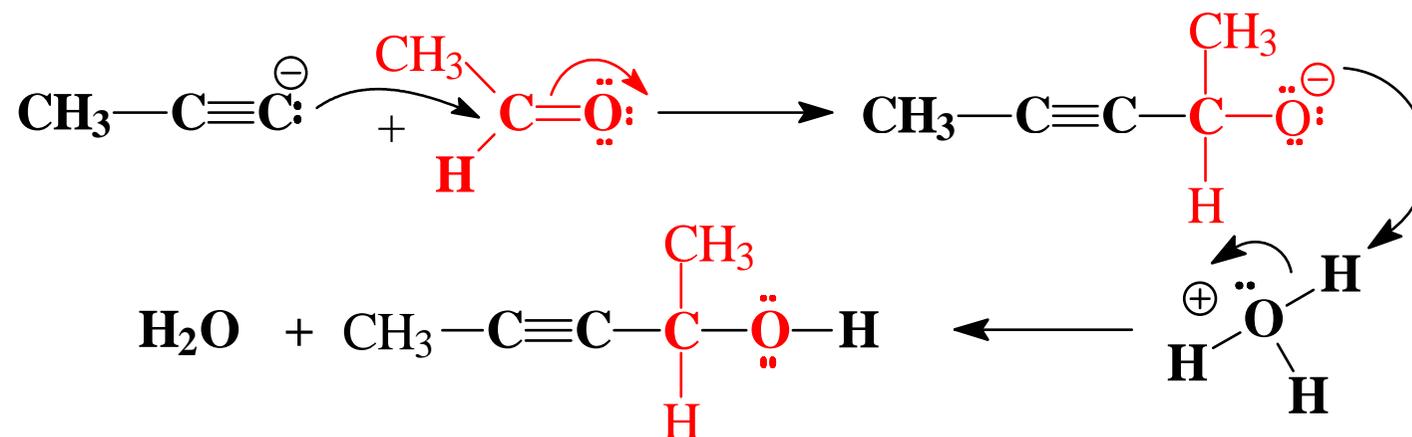


Se obtiene un **alcohol primario** con un carbono más que el acetileno.

7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros.



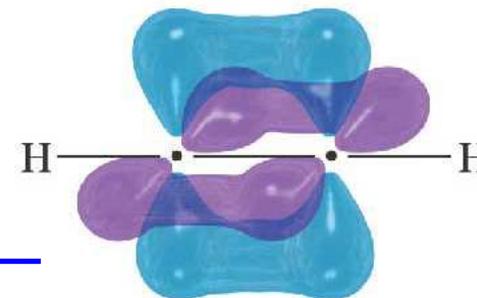
Reacción de adición a aldehído



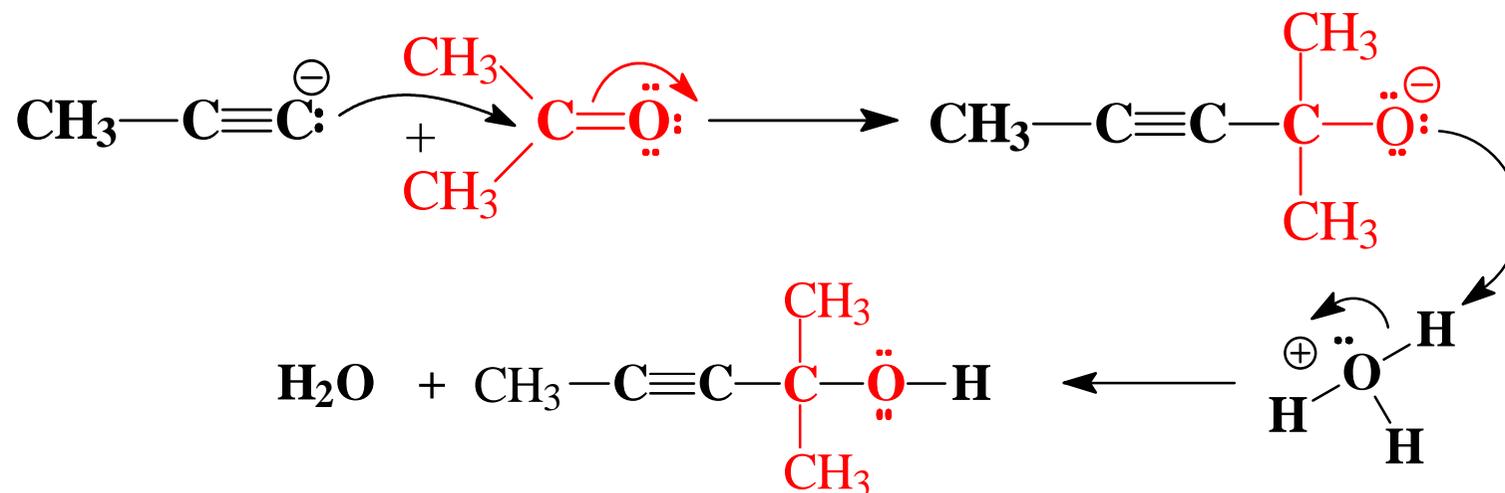
Se obtiene un **alcohol secundario**,

- un grupo R procede del ion acetiluro
- y el otro grupo R viene del aldehído.

7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros.

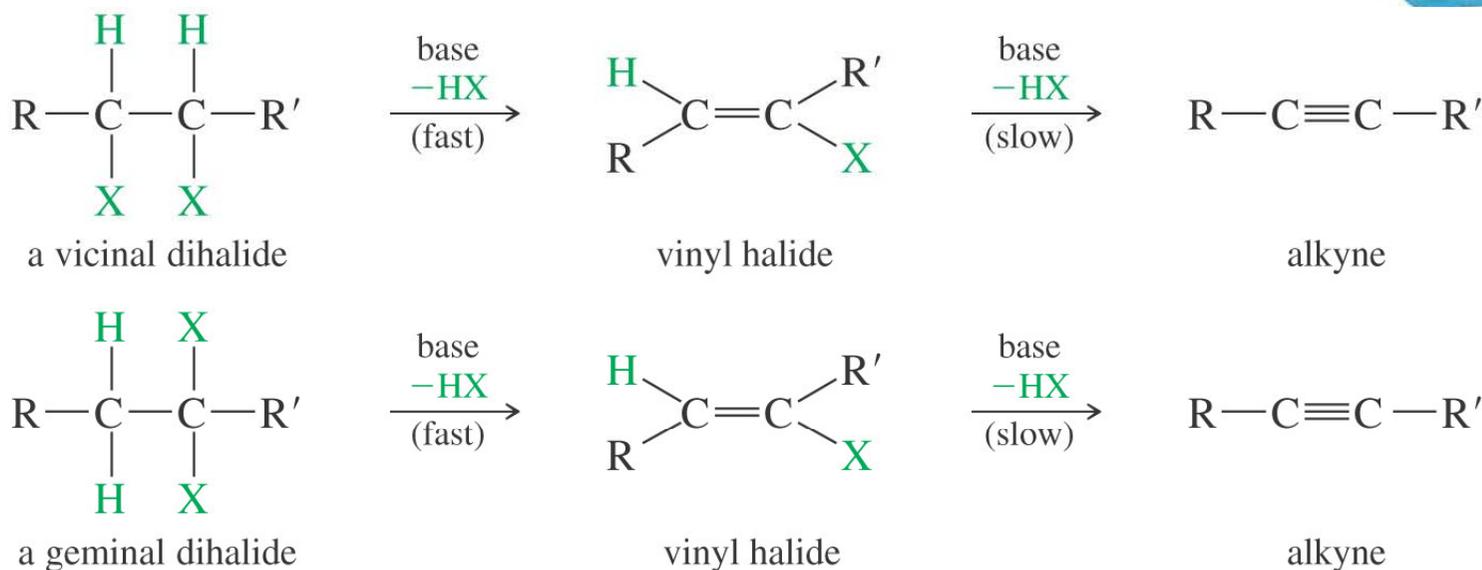
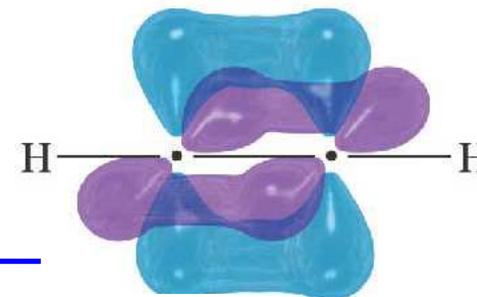


Reacción de adición a cetona



Se obtiene un alcohol terciario.

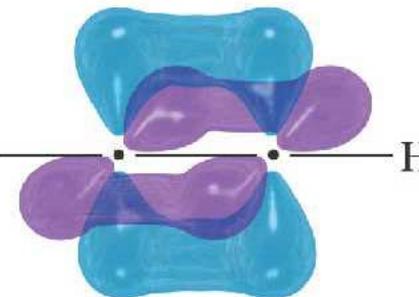
8. Síntesis de alquinos. Eliminación



La eliminación de dos moléculas de HX a partir de un dihalogenuro vecinal o geminal produce un alquino.

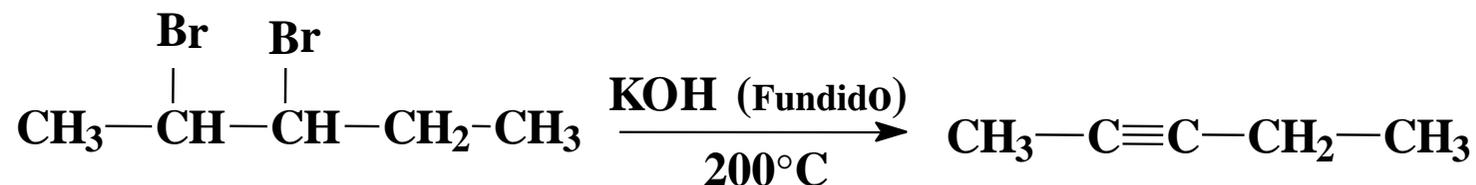
- El primer paso (-HX) es fácil, forma halogenuro de vinilo.
- El segundo paso, la eliminación de HX a partir del halogenuro de vinilo, requiere una base muy fuerte y altas temperaturas.

8. Síntesis de alquinos. Eliminación

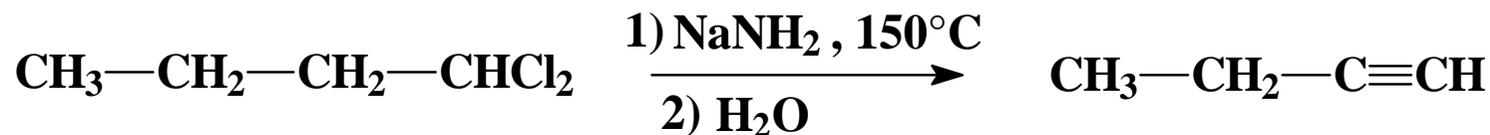


Reactivos de Eliminación

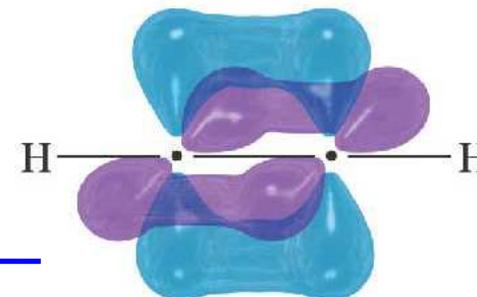
- **KOH fundido** o **KOH en alcohol a 200°C** favorece la formación de un alquino central.



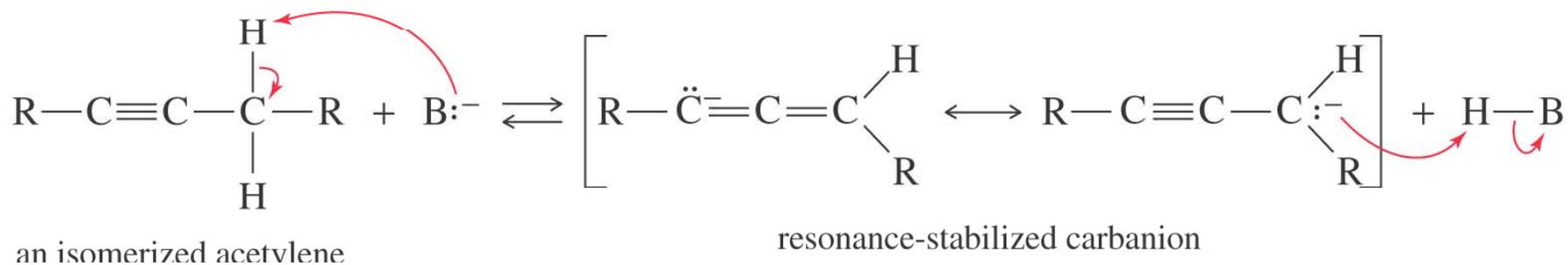
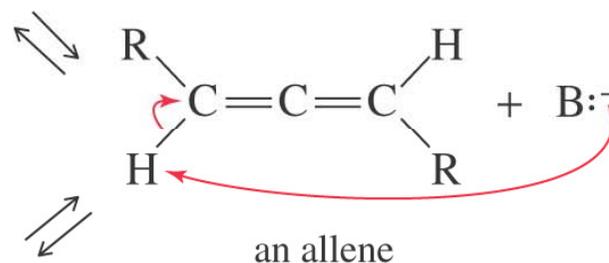
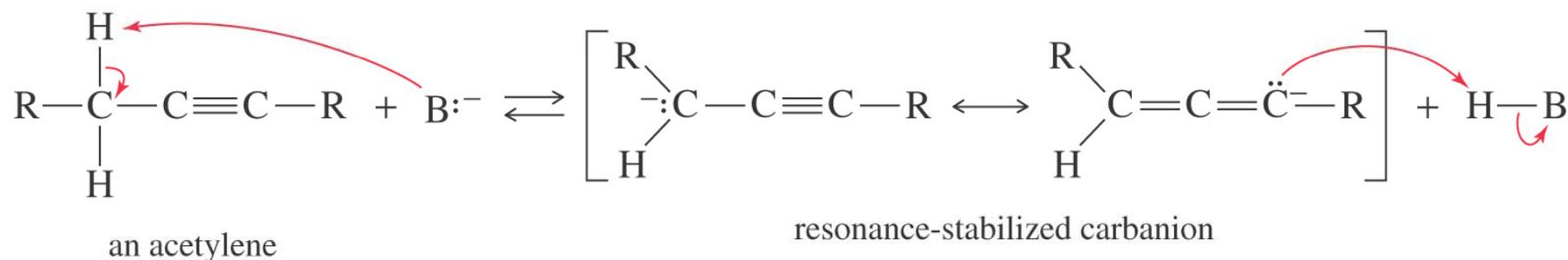
- **Amiduro de sodio, NaNH₂, a 150°C**, seguido de **agua**, favorece la formación de un alquino terminal.



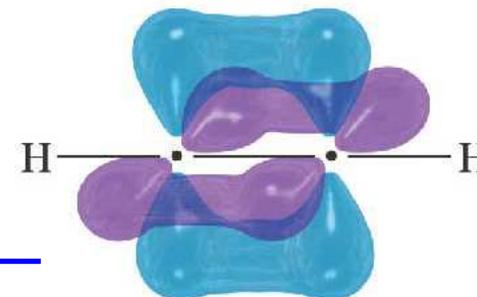
8. Síntesis de alquinos. Eliminación



Reordenamiento catalizado por base. Migración del triple enlace.



9. Reacciones de adición

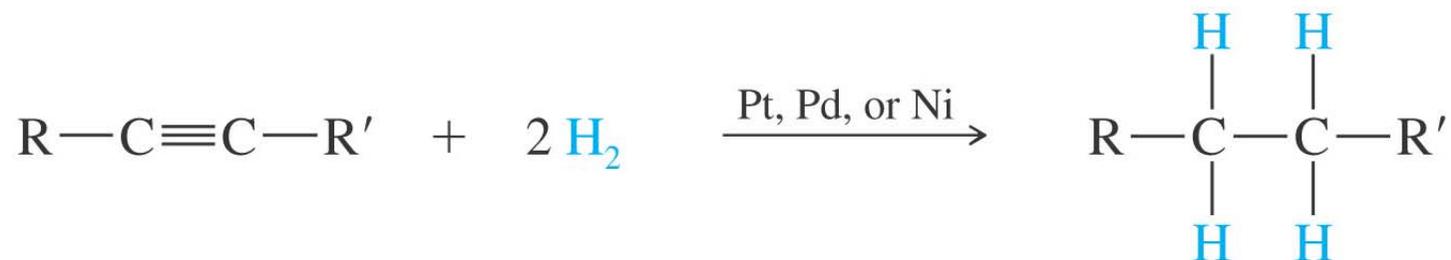
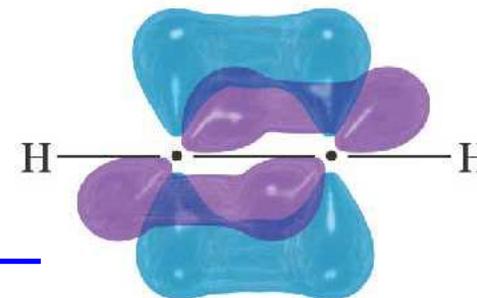


Energías de enlace aproximada de los enlaces Carbono-Carbono

Enlace	Energía Total	Tipo de enlace	Energía aproximada
C—C	347 kJ (83 kcal)	alkane sigma bond	347 kJ (83 kcal)
C=C	611 kJ (146 kcal)	alkene pi bond	264 kJ (63 kcal)
C≡C	837 kJ (200 kcal)	second alkyne pi bond	226 kJ (54 kcal)

- Similar a la adición de alquenos.
- El enlace Pi se convierte en dos enlaces sigma.
- Exotérmica.
- Se pueden añadir una o dos moléculas.

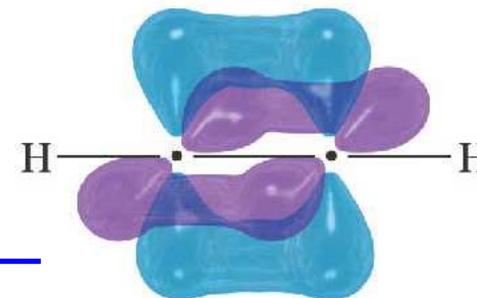
9. Adición de Hidrógeno



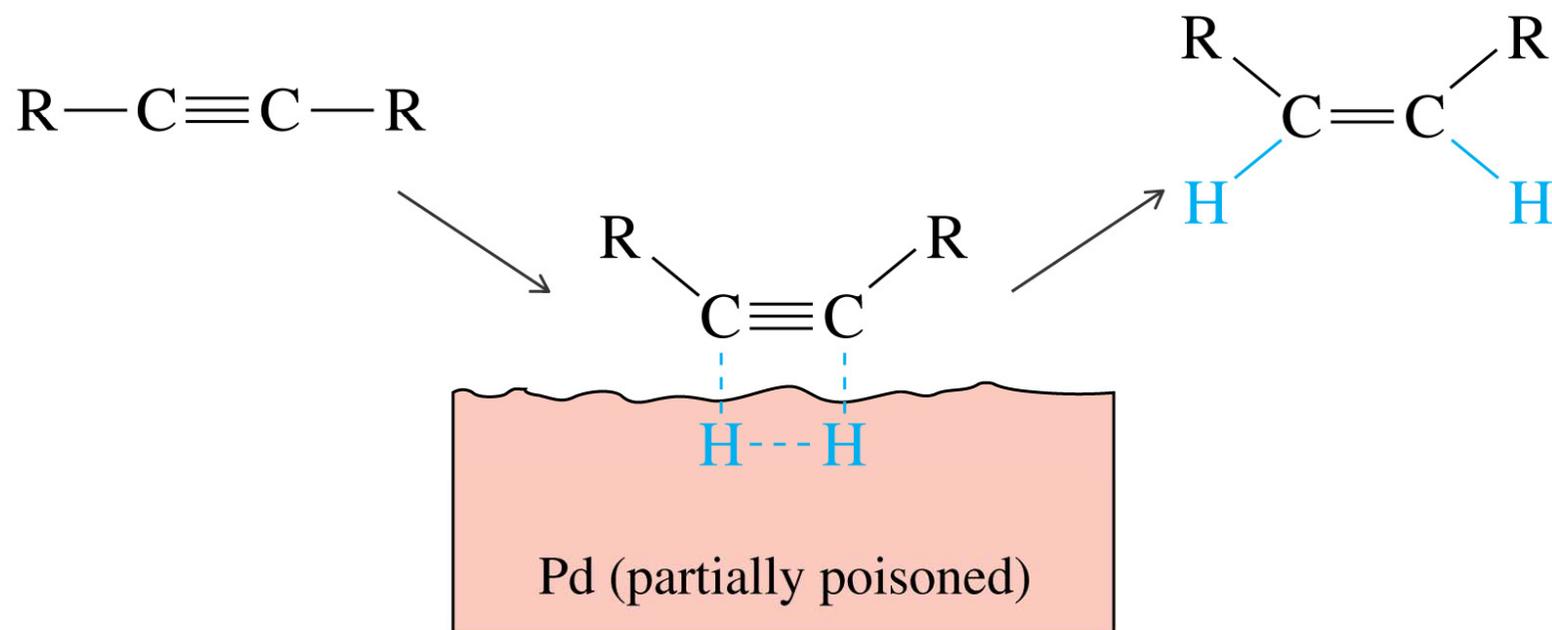
Tres reacciones:

- Se añade H_2 con un catalizador metálico (Pd, Pt, o Ni) para reducir alquino a **alcano**, completamente saturado.
- Uso de un catalizador especial, el **catalizador Lindlar**, para convertir un alquino en un alqueno **cis**.
- La reacción del alquino con **sodio en amoniaco líquido** para formar un alqueno **trans**.

9. Adición de Hidrógeno.

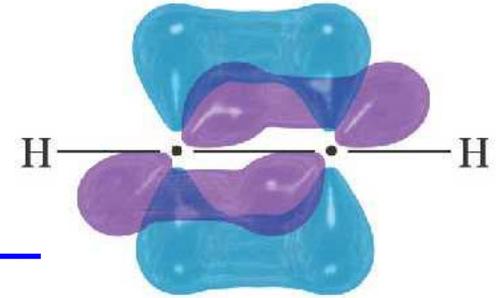


Catalizador de Lindlar

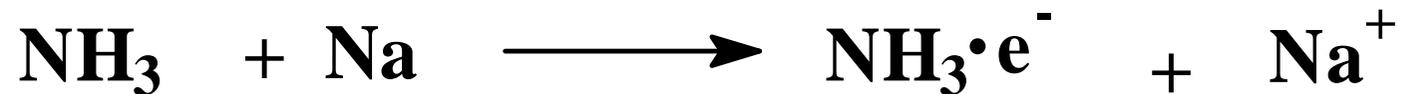


Catalizador Lindlar: $BaSO_4$ en polvo recubierto con Pd, envenenado con quinolina.

9. Adición de Hidrógeno.



Na en amoniaco líquido

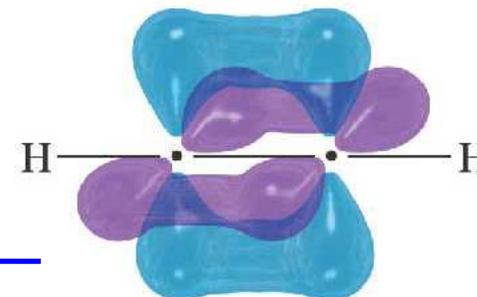


Uso de hielo seco para guardar amoniaco líquido.

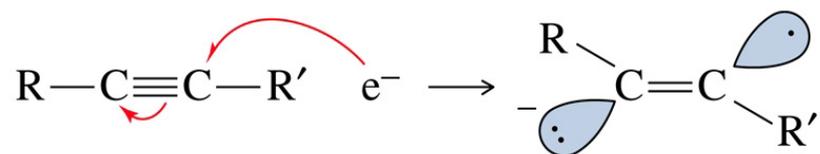
El sodio metal se disuelve en amoniaco y pierde un electrón.

El electrón se solvata con amoniaco y se crea una solución azul oscura.

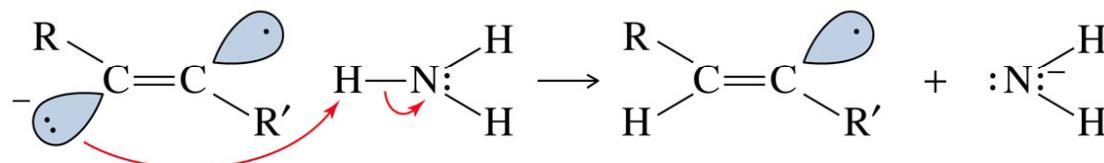
9. Mecanismo



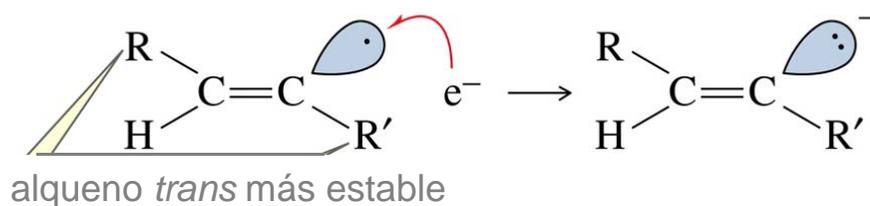
Paso 1: un electrón se añade al alquino, dando lugar a un anión radicalario



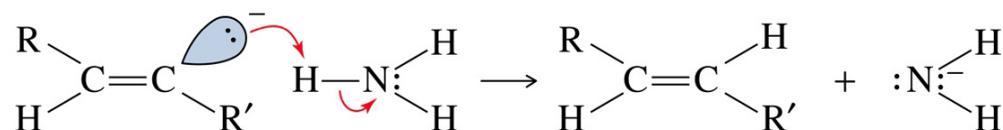
Paso 2: el anión radicalario es protonado para obtener un radical vinilo



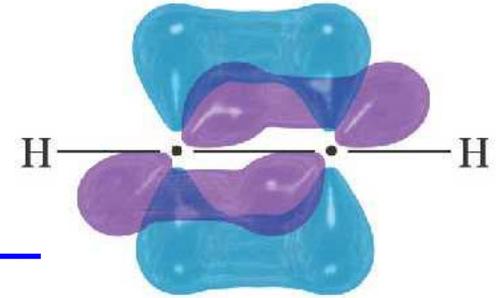
Paso 3: se añade un electrón al radical, obteniéndose un anión



Paso 4: la protonación de un anión da lugar a un alqueno



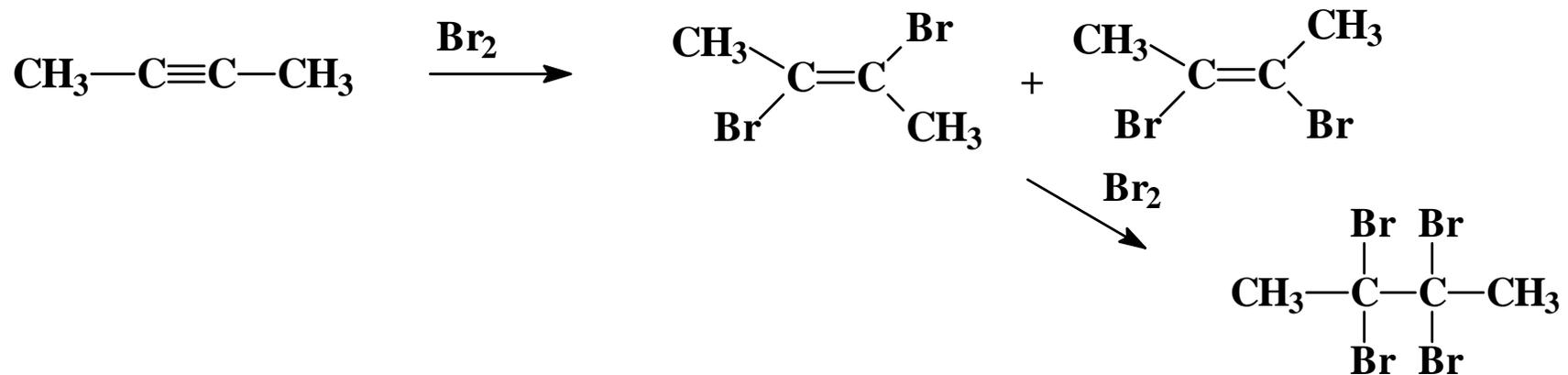
9. Adición de Halógenos



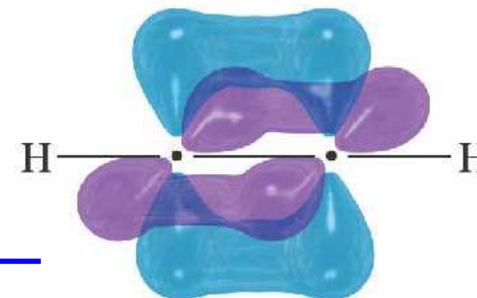
Cl_2 y Br_2 se añaden a los alquinos para formar **dihaluros de vinilo**.

Se puede añadir en *sin* o en *anti* y el producto es una **mezcla de isómeros cis y trans**.

Si se utilizan dos moles de halógeno, es difícil parar la reacción en el dihalogenuro.



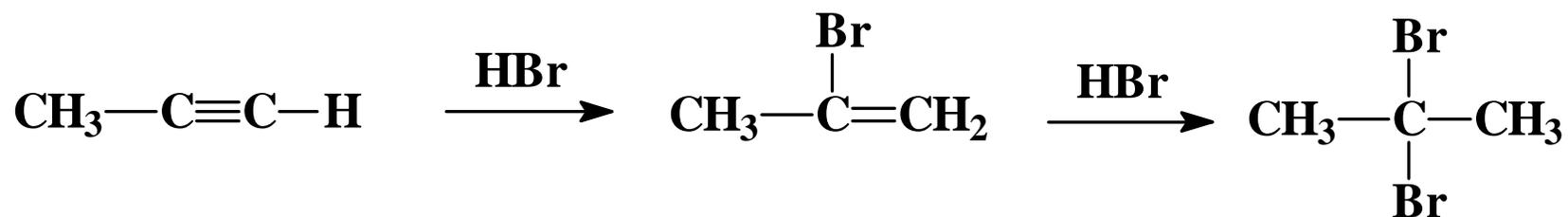
9. Adición de haluros de hidrógeno (HX)



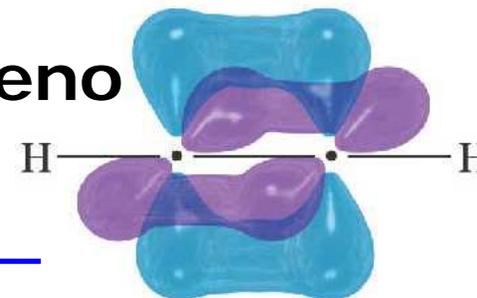
HCl, HBr, y HI se añaden a alquinos para formar haluros de vinilo.

Se forma el producto Markovnikov.

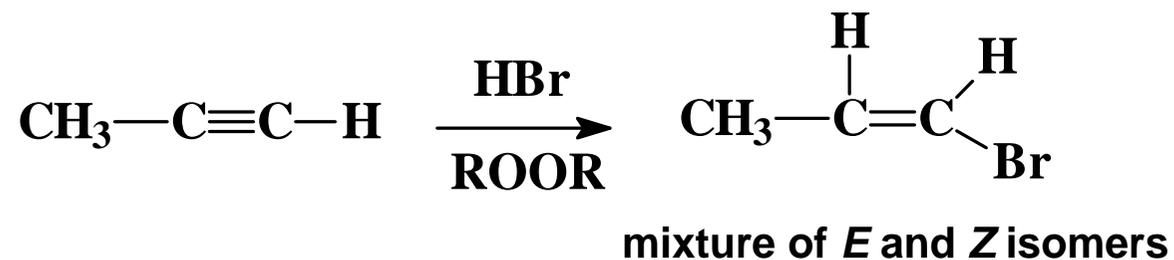
Si se añaden dos moles de HX, el producto es un dihaluro geminal.



9. Adición de haluros de hidrógeno (HX)

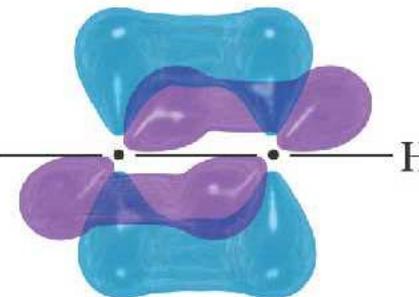


HBr con Peróxidos



El producto Anti-Markovnikov se forma con un alquino terminal.

9. Hidratación de Alquinos



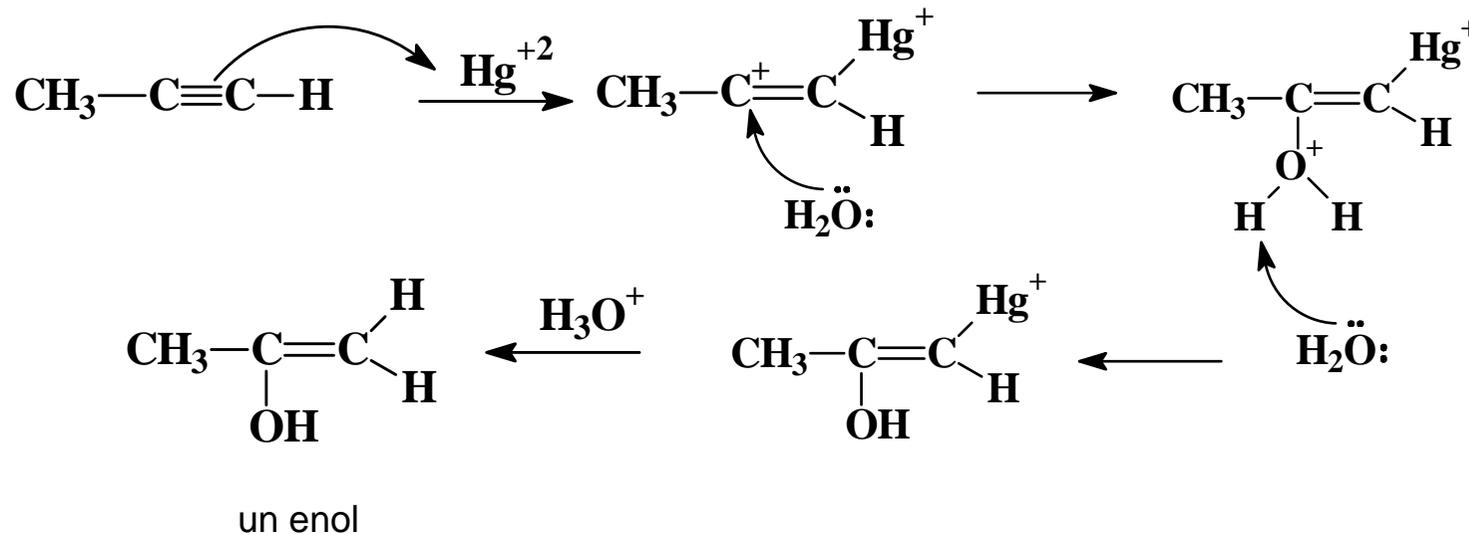
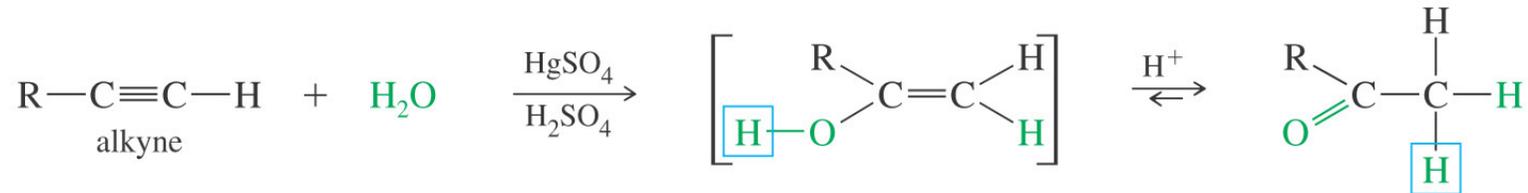
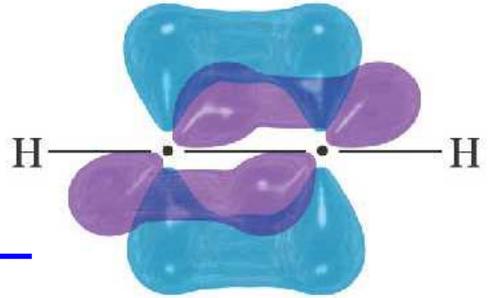
Catalizada por el catión Hg^{2+}

El sulfato de mercurio en ácido sulfúrico acuoso añade H-OH al enlace pi con orientación Markovnikov, formando un **vinil alcohol** (enol) que se transforma en **cetona**.

Hidroboración-oxidación

La Hidroboración-Oxidación añade H-OH con orientación anti-Markovnikov, y se transpone a **aldehído**.

9. Mecanismo de Mercuración

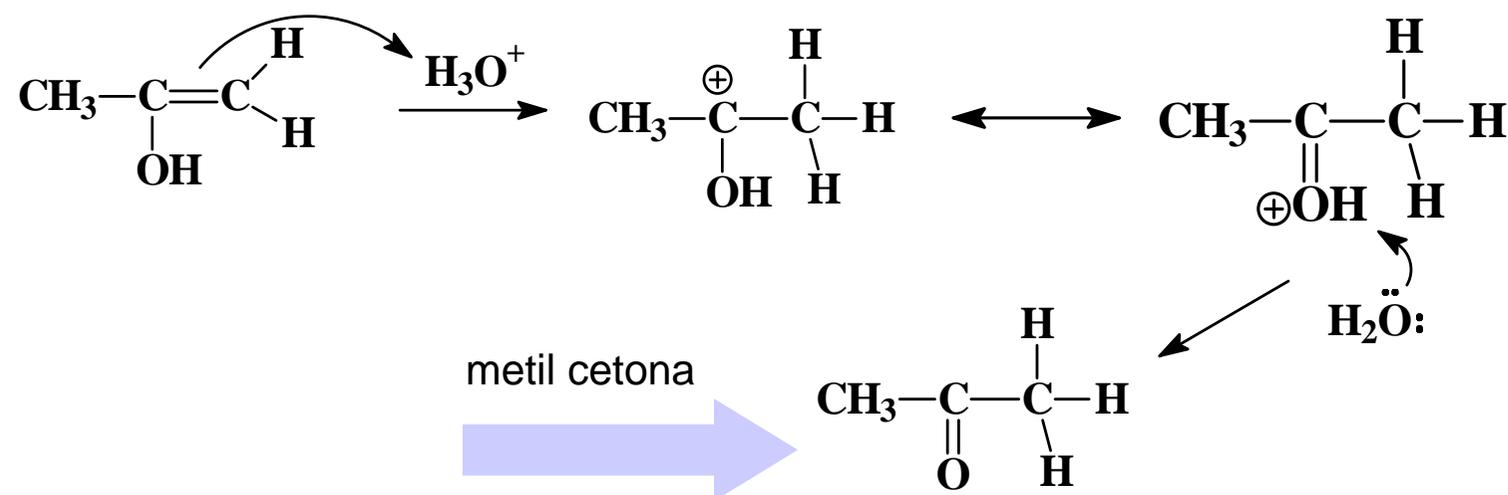
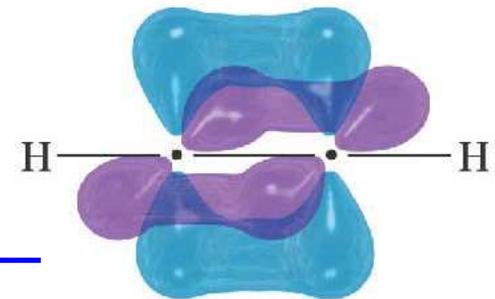


El ion mercúrico (Hg^{2+}) es un electrófilo.

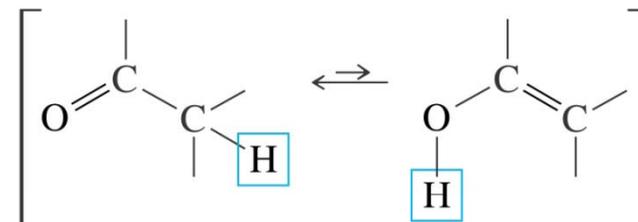
Se forma el carbocatión vinilo. Orientación Markovnikov

El agua es el nucleófilo.

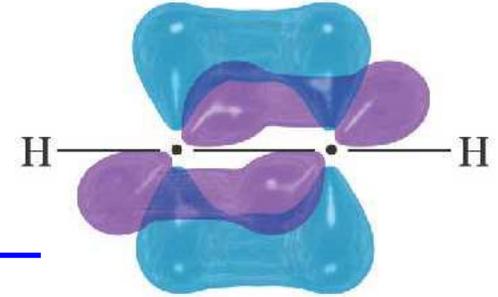
9. Enol a ceto (en medio ácido)



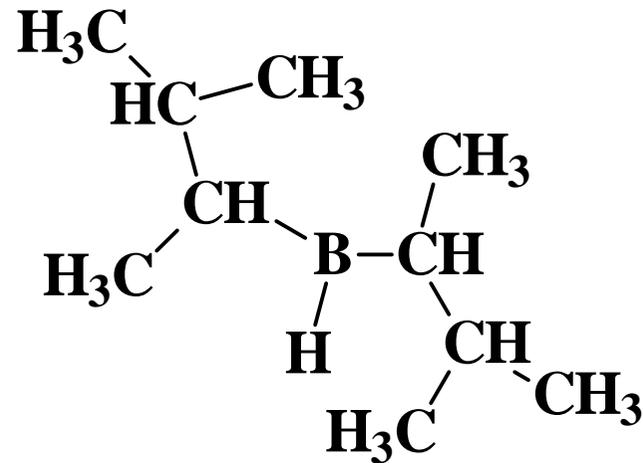
1° Añade H^+ al $\text{C}=\text{C}$.
2° Pierde un H^+ del grupo OH



9. Hidroboración

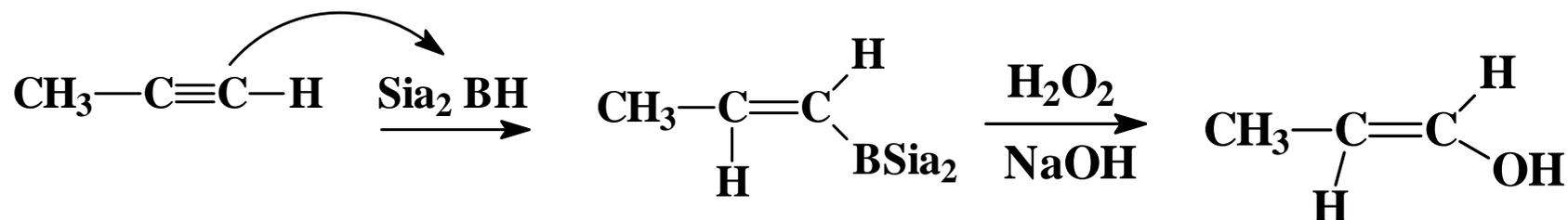
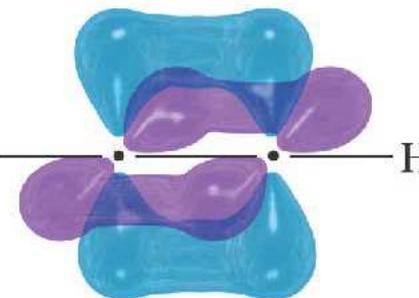


Reactivo de hidroboración



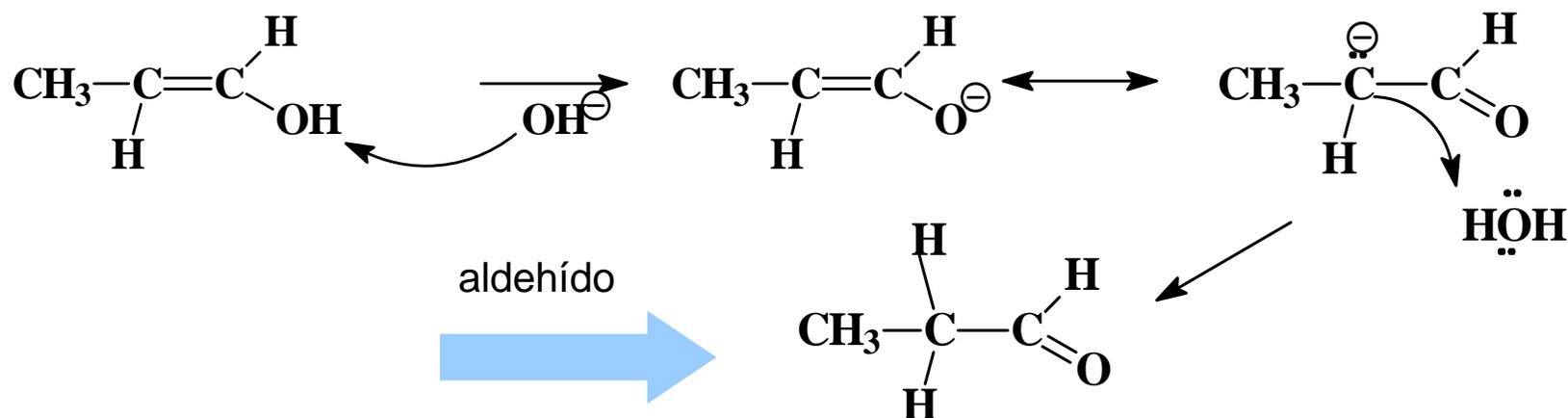
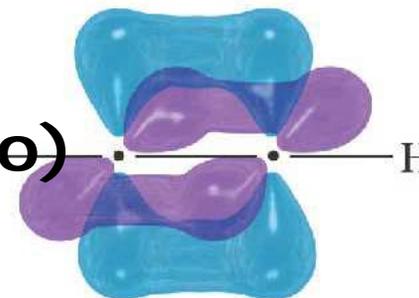
Di(secisoamil)borano, llamado disiamilborano, reactivo abultado, ramificado que se agrega una sola vez al triple enlace, al carbono menos obstaculizado.

9 .Hidrobtoración - Oxidación



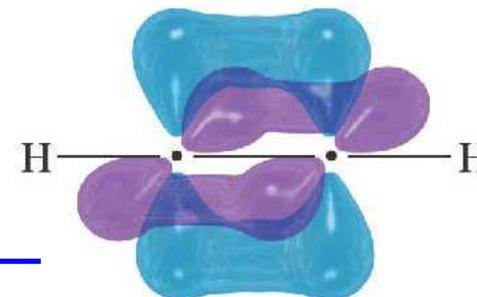
- B e H se añaden al triple enlace.
- La oxidation con H₂O₂ básica da el enol.
- Adición antiMarkovnikov de H₂O al triple enlace
- Transformación de alquinos terminales en aldehídos

9. Enol a ceto (en medio básico)



- 1º El H⁺ se elimina del OH del enol.
- 2º El agua da H⁺ al carbono adyacente.

10. Oxidación de Alquinos



Reacciones de oxidación de alquinos

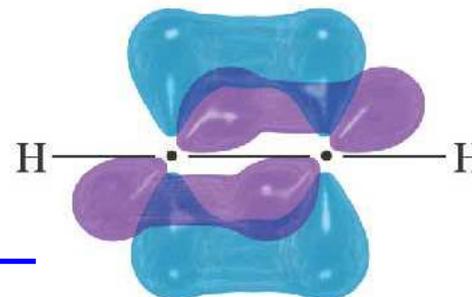
Reacción con KMnO_4

- Disolución diluída y neutra de KMnO_4 oxida alquinos a dicetonas.
- KMnO_4 templado y básico reacciona con el triple enlace.

Ozonolisis

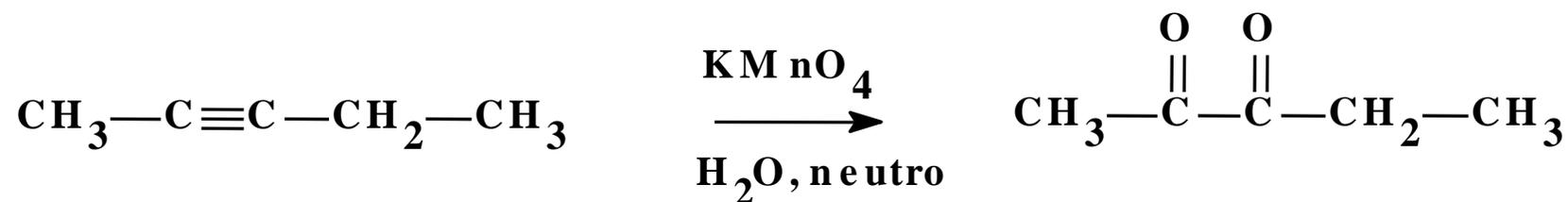
Ozonolisis seguida de hidrólisis reacciona con el triple enlace.

10. Oxidación de Alquinos



Reacción con KMnO_4

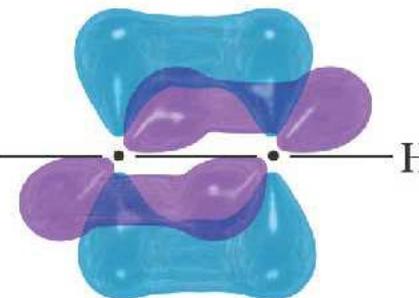
A) Condiciones suaves, diluido y neutro



B) Condiciones menos suaves, calentando y con medio básico

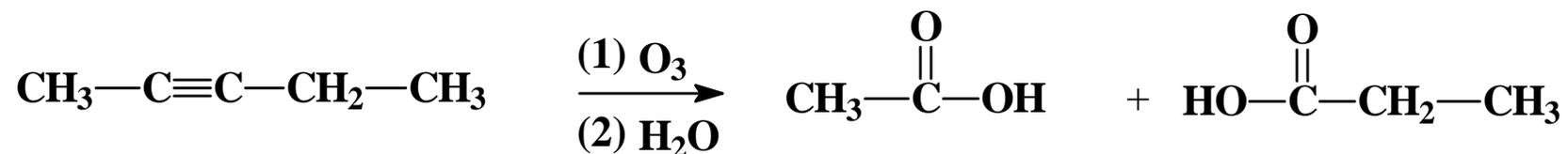


10. Oxidación de Alquinos



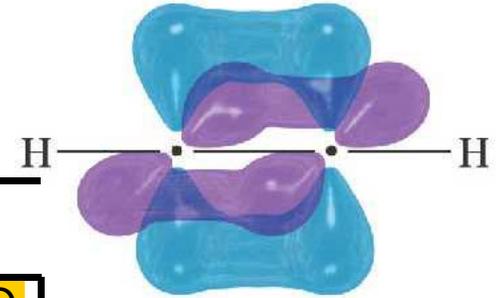
Ozonolisis

Ozonolisis de alquinos produce ácidos carboxílicos (alquenos dan aldehídos y cetonas).



Se utiliza para averiguar la localización del triple enlace.

Obtención



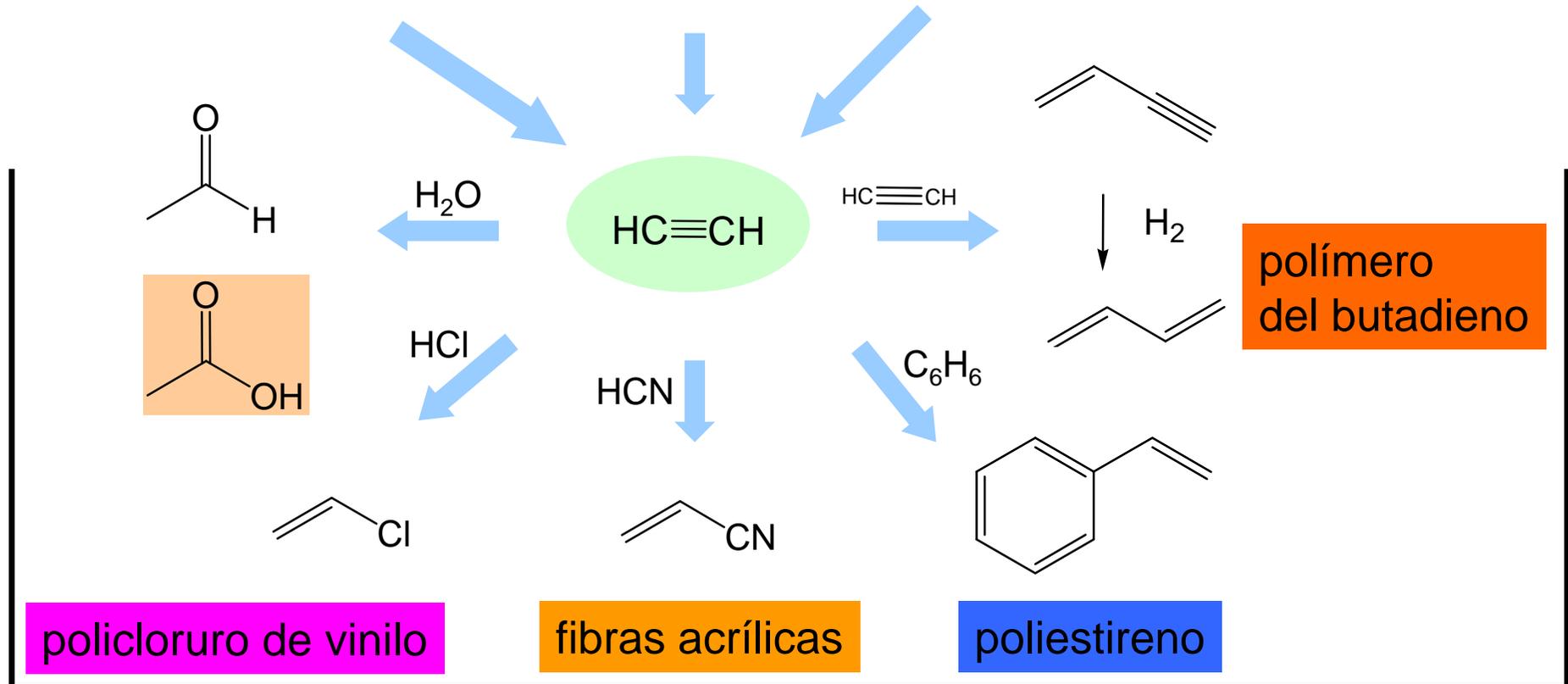
Natural

Artificial

Petróleo

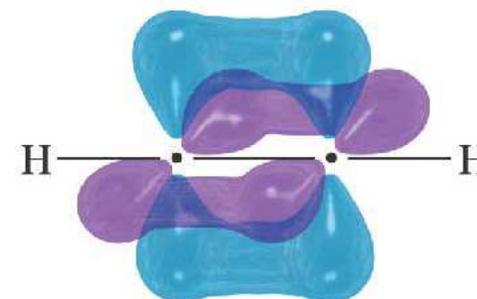
Gas Natural

$C + CaCO_3 + H_2O$

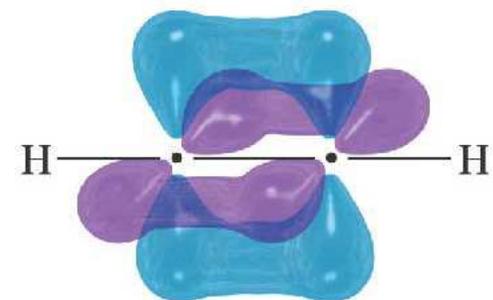
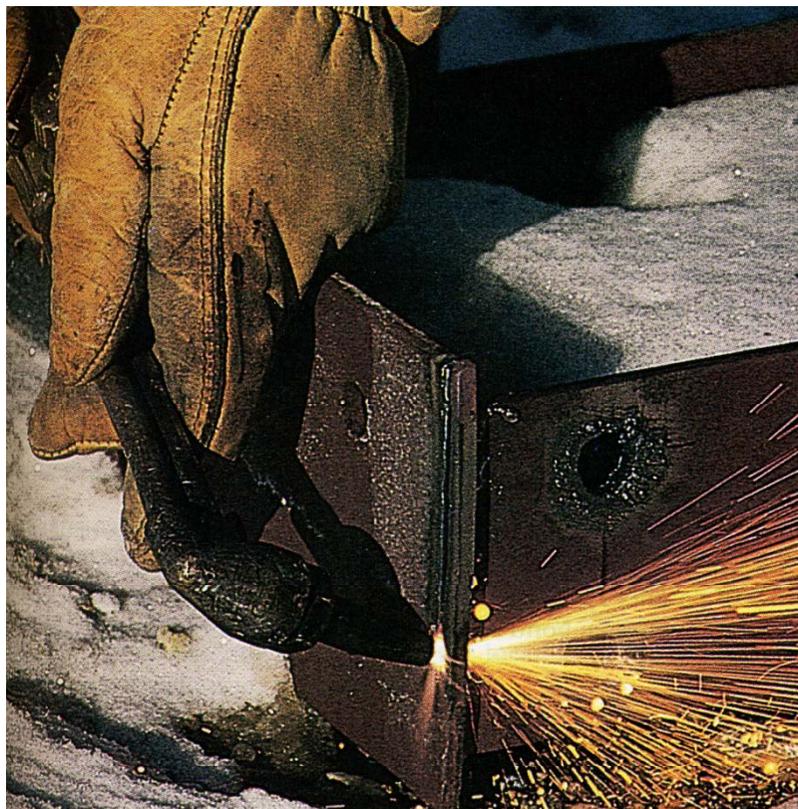


Productos resultantes

Tema 14. ALQUINOS



- 1. Introducción**
- 2. Nomenclatura de alquinos**
- 3. Propiedades físicas**
- 4. Importancia comercial de los alquinos**
- 5. Estructura electrónica de los alquinos**
- 6. Acidez de los alquinos**
- 7. Síntesis de alquinos a partir de acetiluros**
- 8. Síntesis de alquinos mediante reacciones de eliminación**
- 9. Reacciones de adición a alquinos**
- 10. Reacciones de oxidación de alquinos**



Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*