

## Objetivos

**Formular y nombrar los diferentes tipos de alquinos, reconociendo al triple enlace como el grupo funcional propio de los alquinos. Conocer las características electrónicas más importantes del triple enlace y las consecuencias geométricas que de ello se derivan. Establecer generalidades acerca de las propiedades físicas comparándolas con las de los alquenos y alcanos. Deducir que la reactividad típica de los alquinos es la adición electrófila en base a la presencia de enlaces pi, comparando su reactividad con la de los alquenos. Examinar las más importante reacciones de adición electrófila siempre relacionándola con las de los alquenos.**

**Diferenciar la acidez de los alquinos terminales del resto de los compuestos acetilénicos justificando a que se debe y comparando su acidez con la de los otros hidrocarburos estudiados. Conocer los métodos más importantes de preparación de alquinos, particularmente la utilización de los alquinos terminales como sustancias de partida para la preparación de alquinos internos. Finalmente, reconocer la importancia industrial del acetileno como producto de partida para la preparación de materias primas capaces de formar polímeros de gran interés industrial.**

Química Orgánica 2º. **LECCIÓN 12. ALQUINOS**

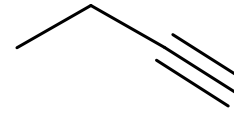
Antonio Galindo Brito 2

Clasificación y nomenclatura

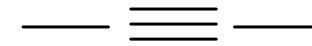
**Alcanos**  $C_nH_{2n+2}$     **Alquenos**  $C_nH_{2n}$     **Alquinos**  $C_nH_{2n-2}$

Alquino terminal

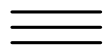
Alquino no terminal



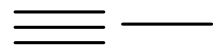
1-butino



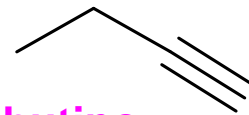
2-butino



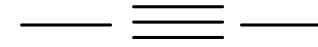
etino



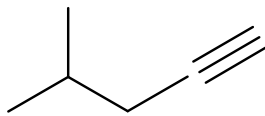
propino



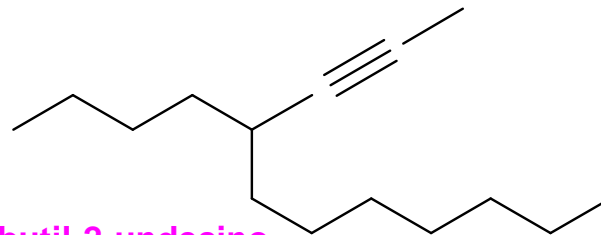
1-butino



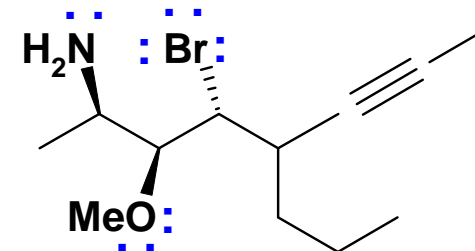
2-butino



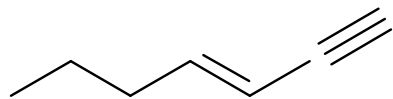
4-metil-1-pentino



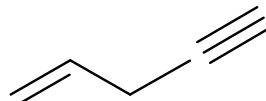
4-butil-2-undecino



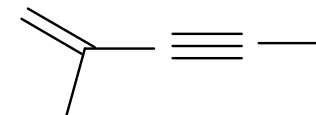
(5R, 6S, 7R)-7-amino-5-bromo-6-metoxi-2-octino



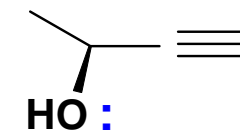
3-trans-hepten-1-ino



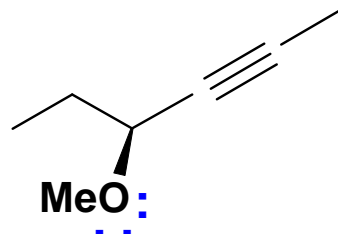
1-penten-4-ino



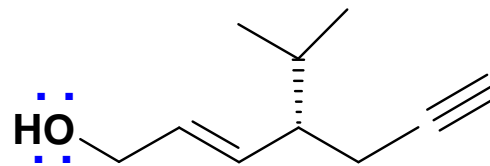
2-metil-1-penten-3-ino



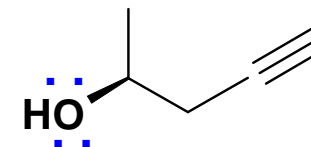
(2S)-3-butin-2-ol



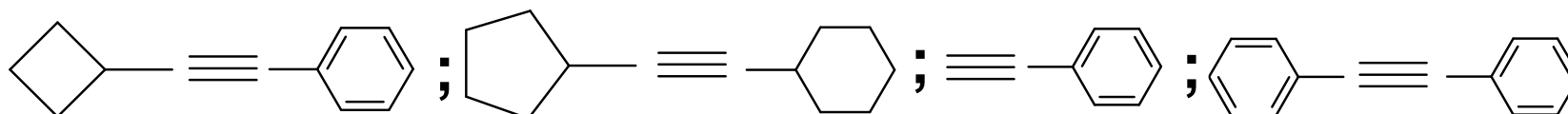
(4S)-metoxi-2-hexino



(4R)-isopropil-2-trans-hepten-6-in-1-ol



(2S)-4-pentin-2-ol

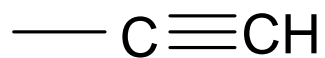


ciclobutilfenilacetileno

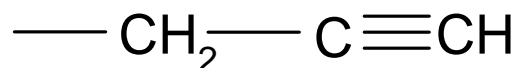
ciclohexilciclopentilacetileno

Fenilacetileno

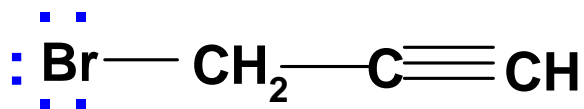
Difenilacetileno



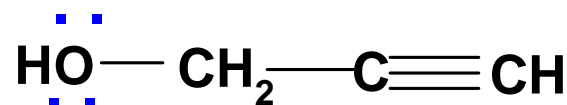
radical etinilo



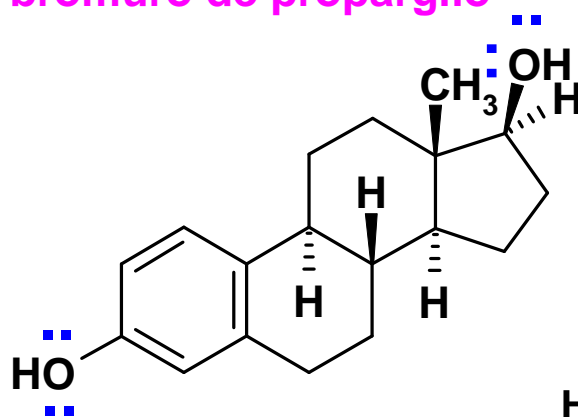
radical propargilo



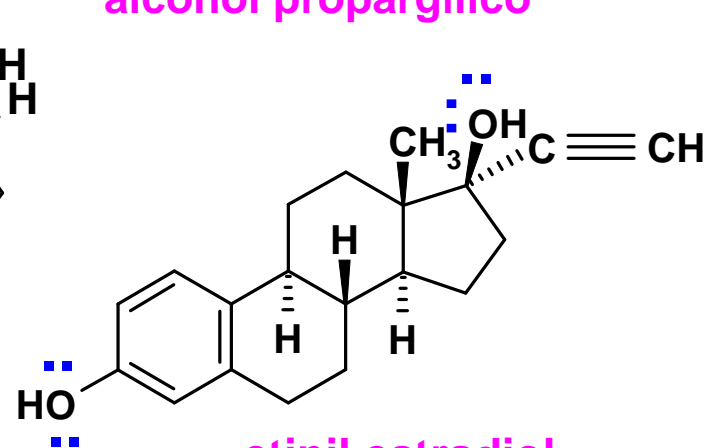
3-bromo-propino  
bromuro de propargilo



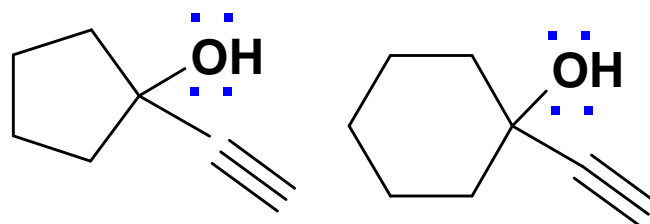
2-propin-1-ol  
alcohol propargílico



estradiol  
estrógeno natural

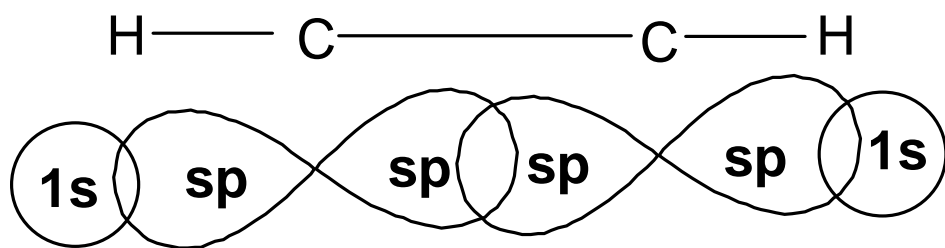


etinil estradiol  
estrógeno sintético más potente

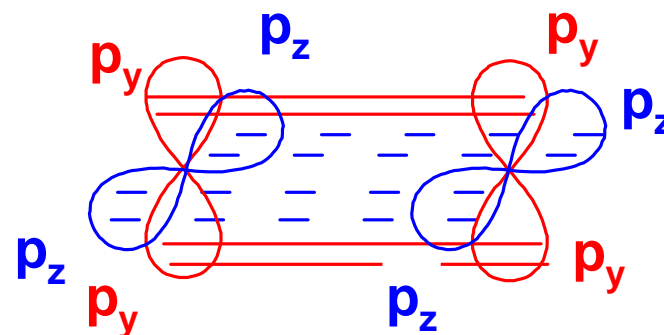


1-etinilciclopentanol 1-etinilciclohexanol

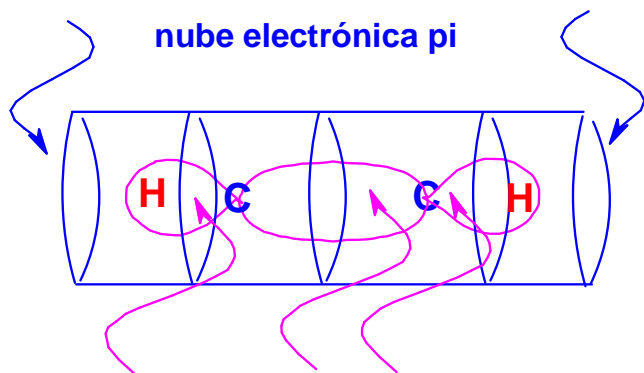
## Estructura electrónica de los alquinos



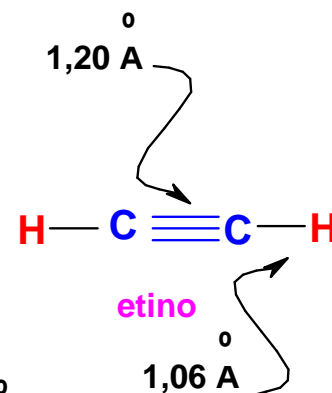
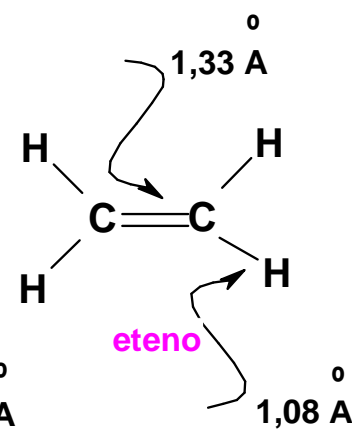
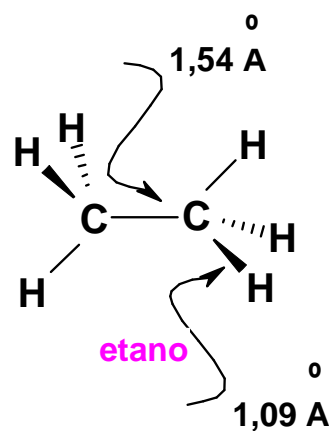
enlaces sigma del acetileno



enlaces pi del acetileno



enlaces sigma C-C y C-H



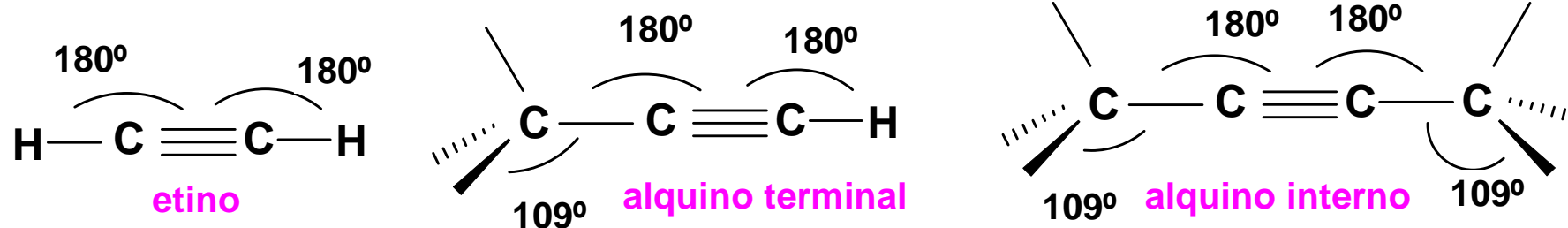


TABLA I. Energías de enlace

Tipo de enlace	Energía promedio de enlace (kcal/mol)
C – C	83 ( $\sigma$ )
C = C	146 (83 $\sigma$ + 63 $\pi$ )
C ≡ C	200 (83 $\sigma$ + 63 $\pi$ + 54 $\pi$ )

Se aprecia que el enlace más fuerte de los que componen el triple es el enlace  $\sigma$  y el más débil el segundo enlace  $\pi$ , por lo que el grupo funcional característico de los alquinos es el triple enlace y muy particularmente sus enlaces  $\pi$ , que son los responsables de las características químicas de los alquinos.

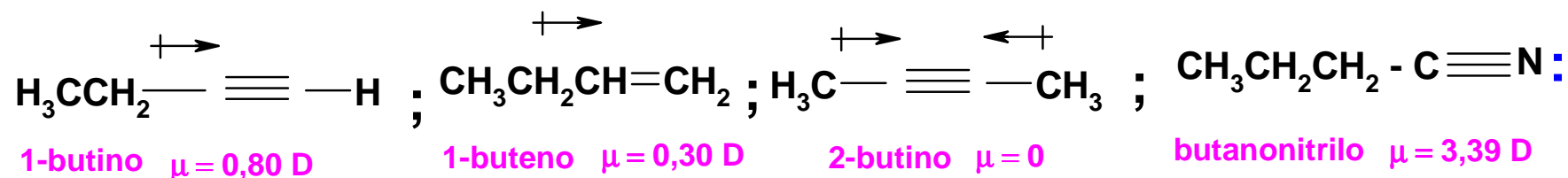
TABLA II. Propiedades físicas de los alquinos

Nombre	Estructura	PF (°C)	PE(°C)	Densidad (g/cc)
Etino	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-82	-75	0,62
Propino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-101	-23	0,67
1-Butino	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-122	8	0,67
2-Butino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-28	27	0,69
1-Pentino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-98	40	0,70
2-Pentino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-101	55	0,71
3-metil-1-butino	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$		28	0,67
1-Hexino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-124	71	0,72
2-Hexino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-92	84	0,73
3-Hexino	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-51	82	0,73
3,3-dimetil-1-butino	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-81	38	0,67
1-Heptino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	-80	100	0,73
1-Octino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	-70	126	0,75
1-Nonino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$	-65	151	0,76
1-Decino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$	-36	182	0,77

## Momentos dipolares de los alquinos

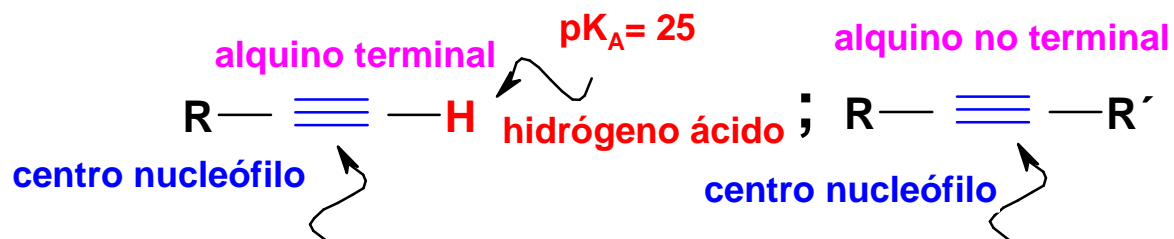
Electronegatividad de los diferentes híbridos del C:

$$sp = 3,29 ; sp^2 = 2,75 ; sp^3 = 2,48$$

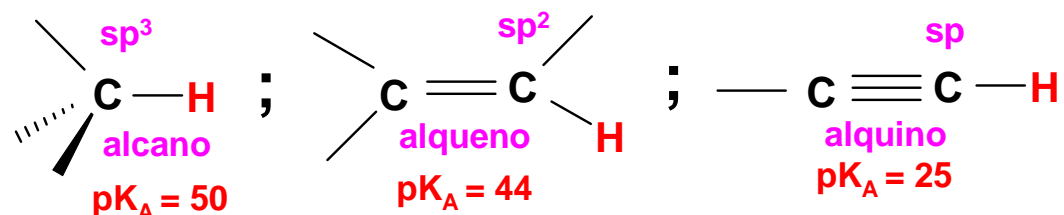


## Propiedades químicas de los alquinos: acidez de los H terminales y adiciones electrófilas

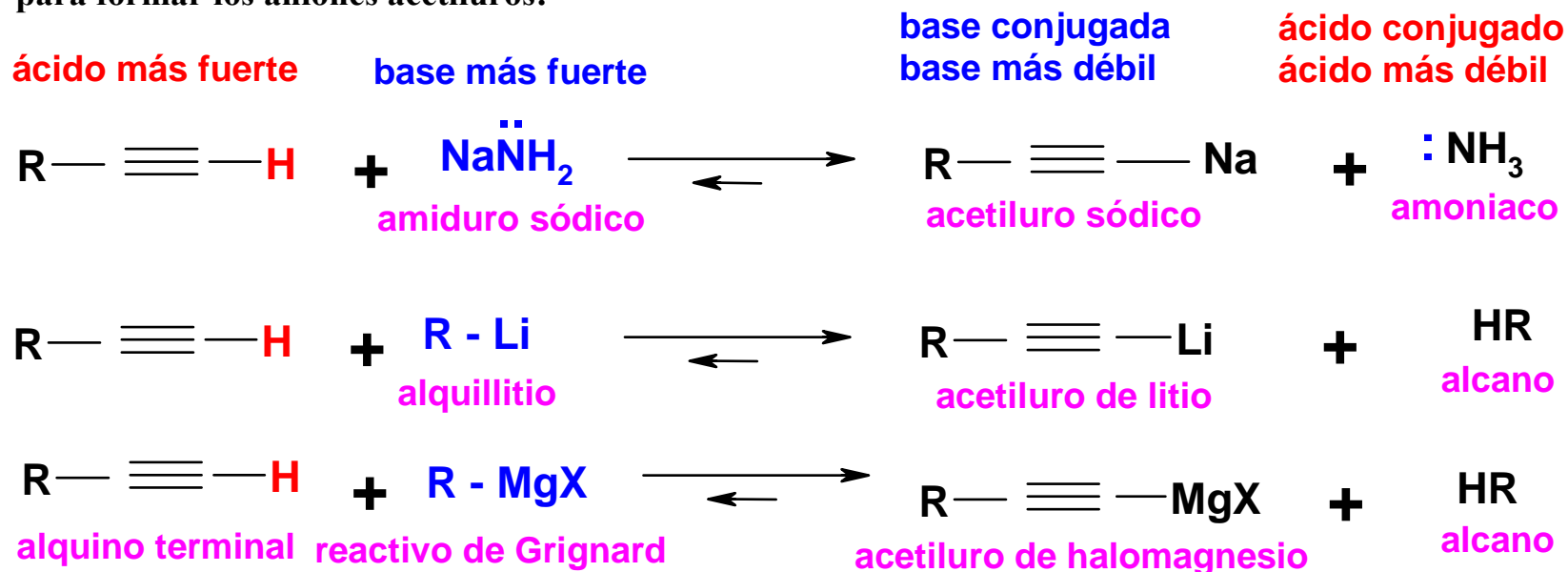
La reactividad típica de los alquinos es muy semejante a la de los alquenos, o sea dan reacciones  $\text{Ad}_E$ , pero la mayor fortaleza del triple enlace hace que sus reacciones sean más lentas que la de éstos. Por ello, cuando coexistan en una molécula un doble y un triple enlace siempre reaccionará más fácilmente el doble enlace que el triple frente a un electrófilo. Por otra parte, los átomos de hidrógeno unidos a C híbridos  $sp$  (mucho más electronegativos que los  $sp^2$  y los  $sp^3$ ) son claramente ácidos. En resumen, todos los alquinos se comportan como nucleófilos frente a reactivos electrófilos dando reacciones  $\text{Ad}_E$  y además los alquinos terminales tienen un H claramente ácido ( $\text{pK}_A = 25$ ):



## Acidez de los hidrógenos terminales de los alquinos

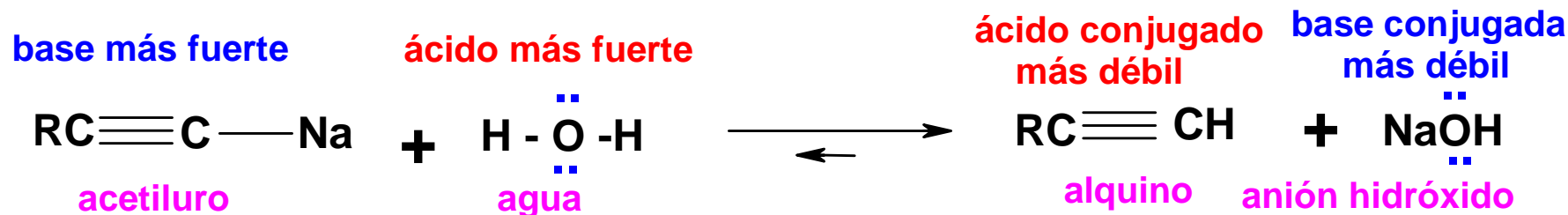
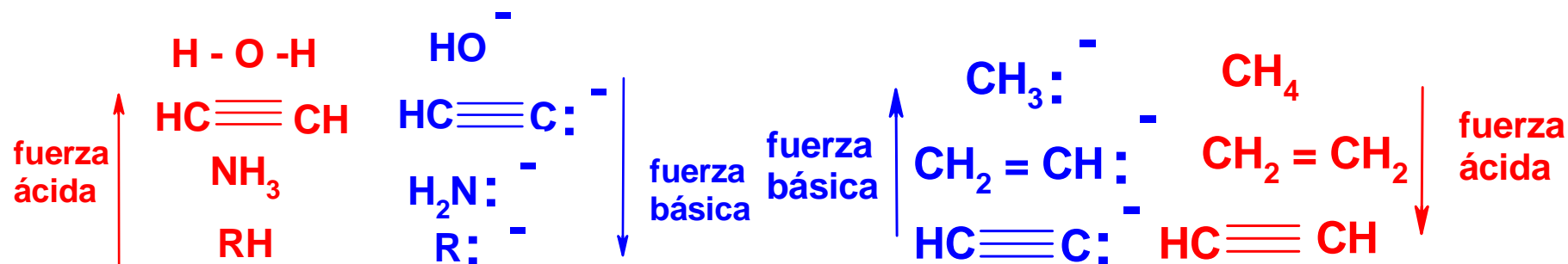
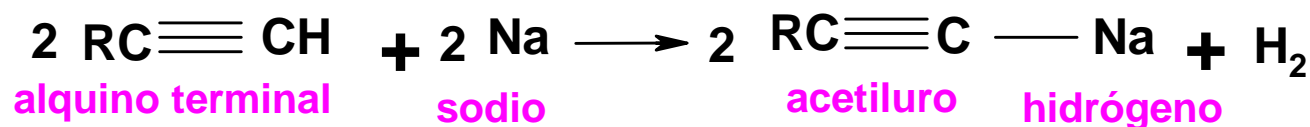
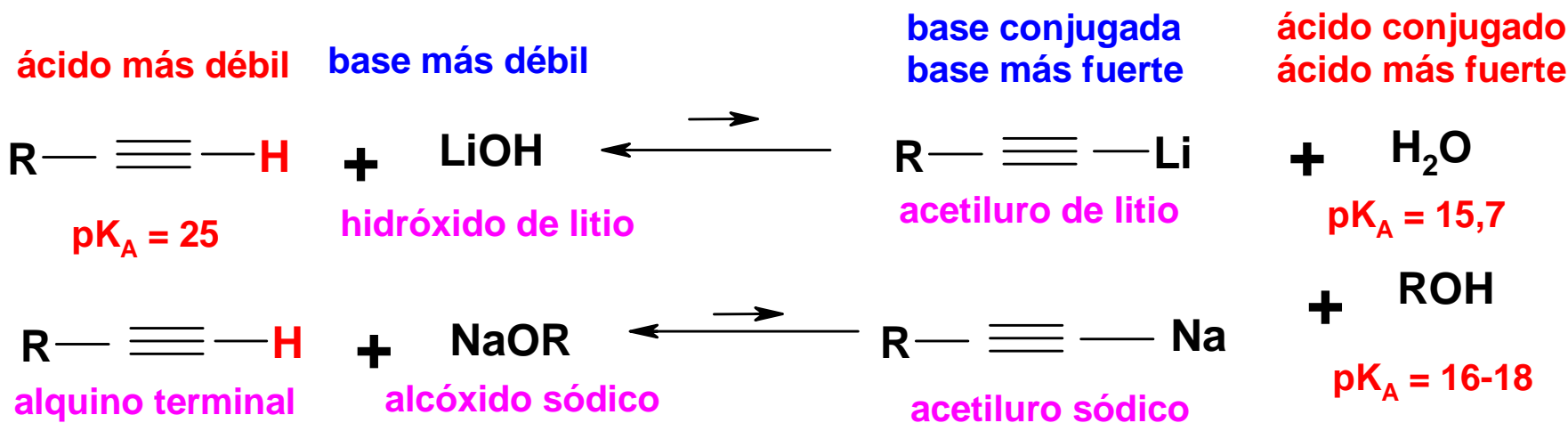


Los H de los alquinos terminales son ácidos muy débiles, pero lo suficientemente fuertes para poder ser abstraídos por bases fuertes como amiduros inorgánicos ( $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$ ), amiduros orgánicos de litio ( $\text{R}_2\text{NLi}$ ; LDA si R = isopropilo), organolitios ( $\text{RLi}$ ,  $\text{ArLi}$ ) y magnesianos ( $\text{XMgR}$ ,  $\text{XMgAr}$ ), reacciones en las que se forma el anión acetiluro (un potente nucleófilo) y el ácido conjugado de la base empleada ( $\text{NH}_3$ ;  $\text{R}_2\text{NH}$ ;  $\text{RH}$ ,  $\text{ArH}$ ). Ni los hidróxidos alcalinos ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) ni los alcóxidos ( $\text{KOR}$ ) son bases adecuadas para formar los aniones acetiluros:



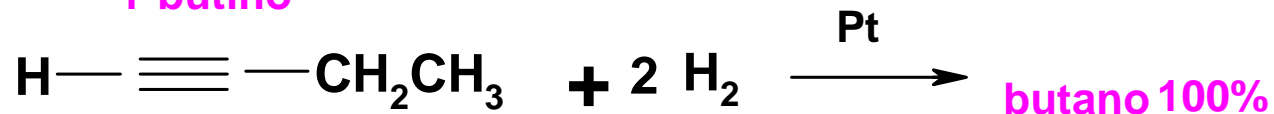


# LECCIÓN 12

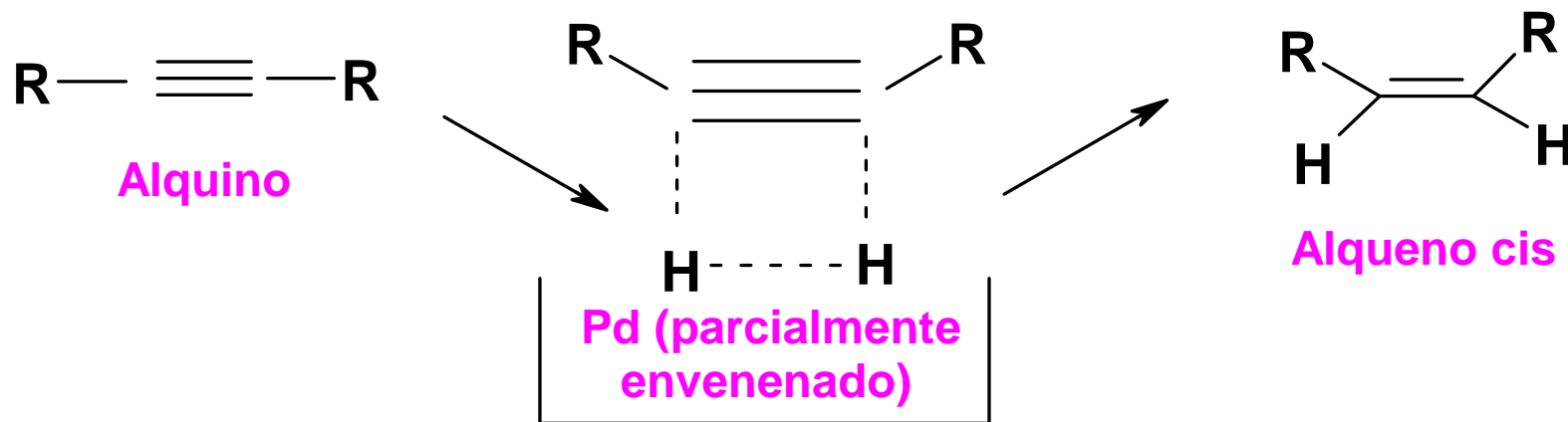
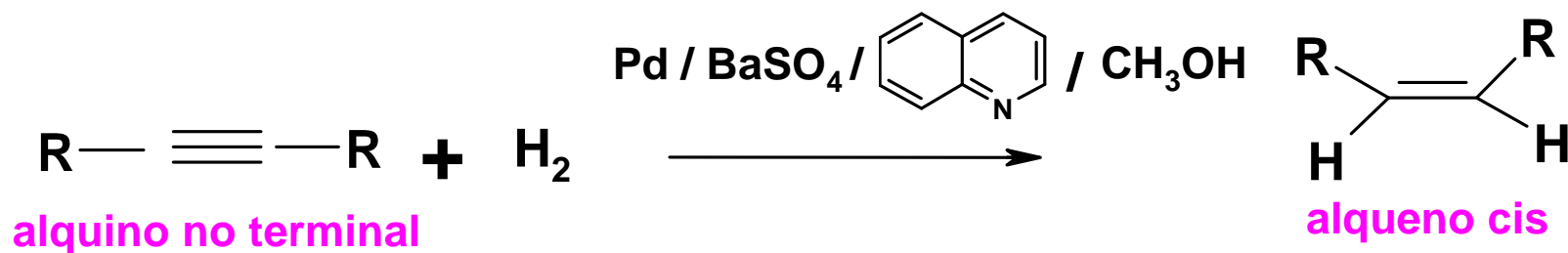
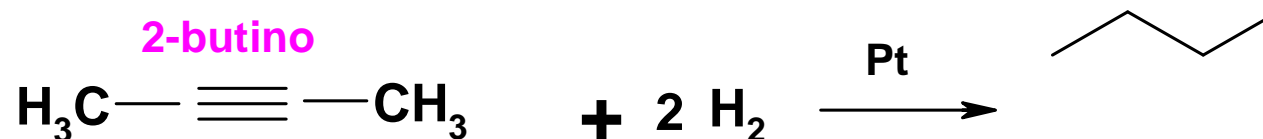


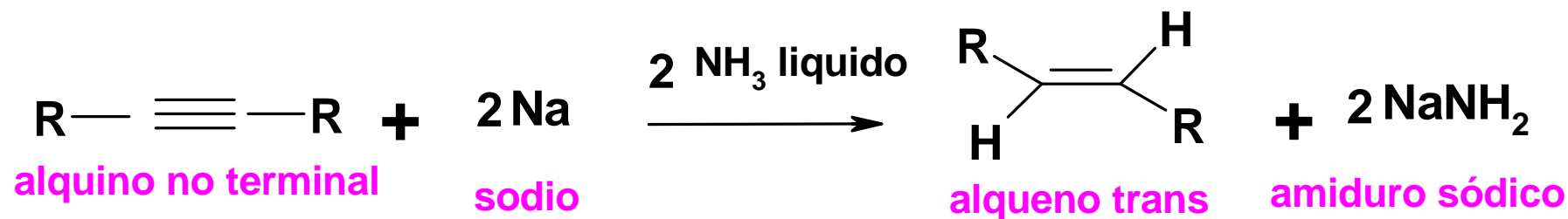
## Adiciones electrófilas de los alquinos

1-butino

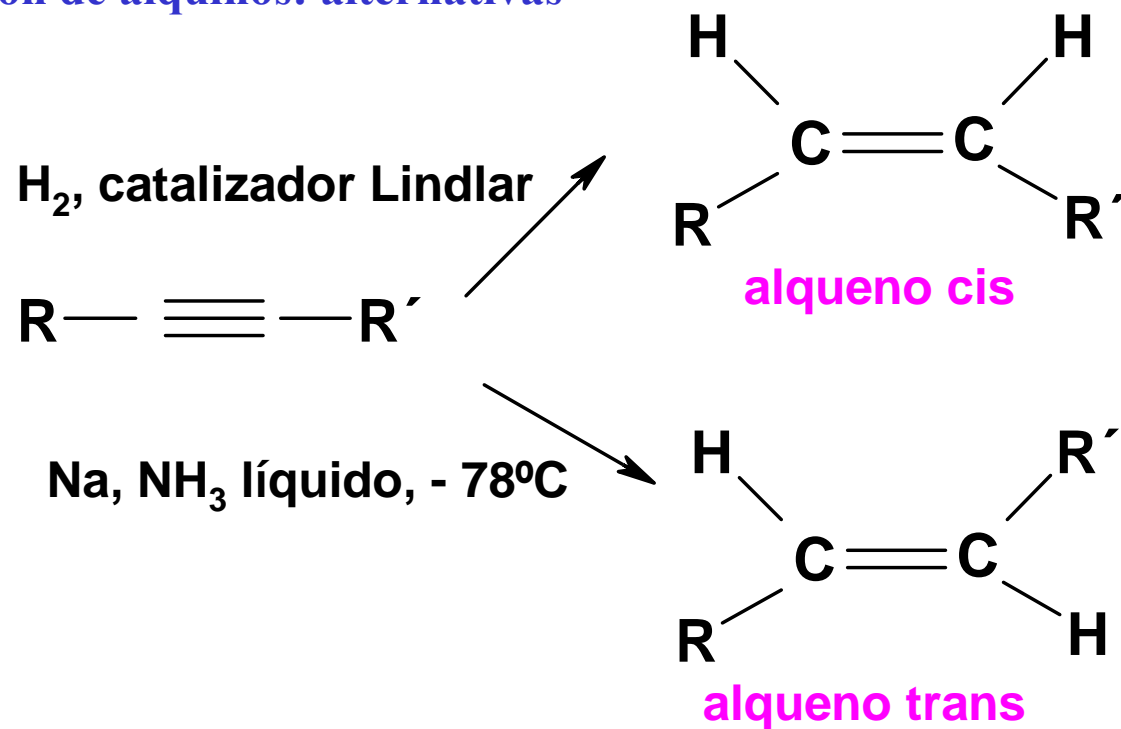


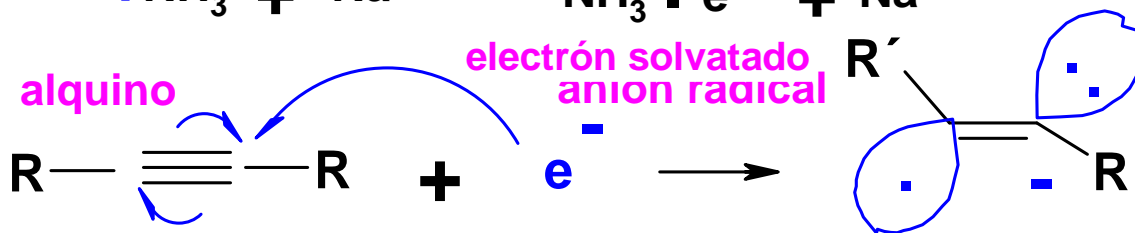
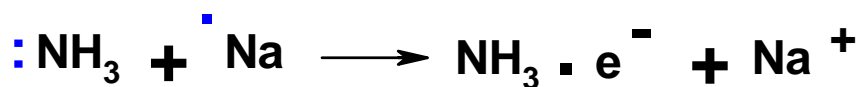
2-butino



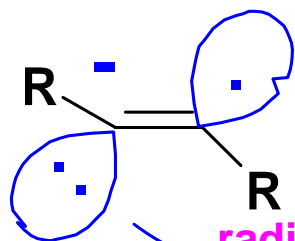


## Hidrogenación de alquinos: alternativas





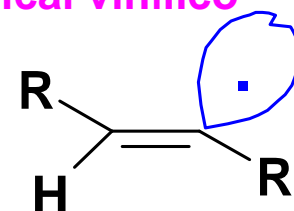
anión radical



amoniaco



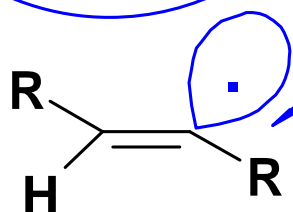
radical vinílico



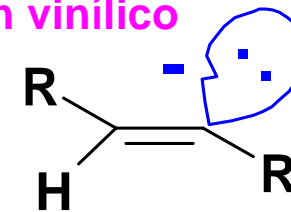
anión amiduro



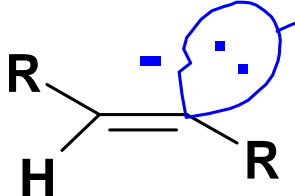
radical vinílico



anión vinílico



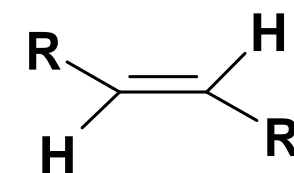
anión vinílico



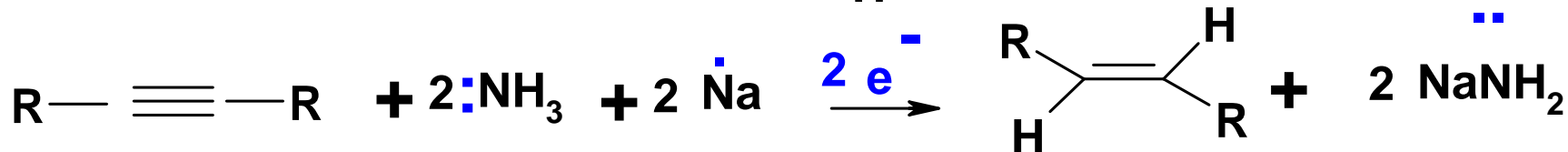
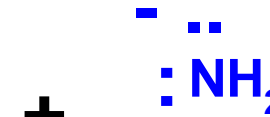
amoniaco



alqueno trans



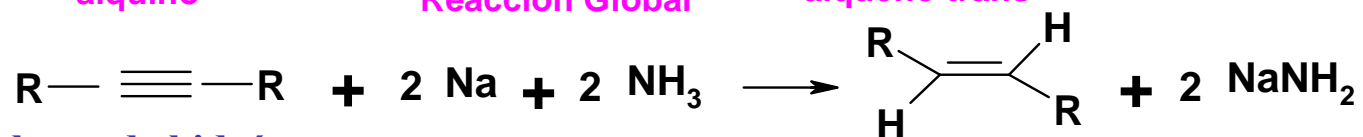
anión amiduro



alquino

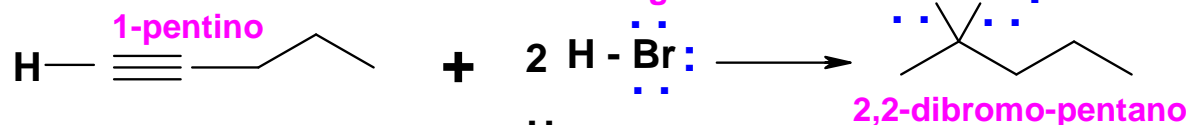
Reacción Global

alqueno trans

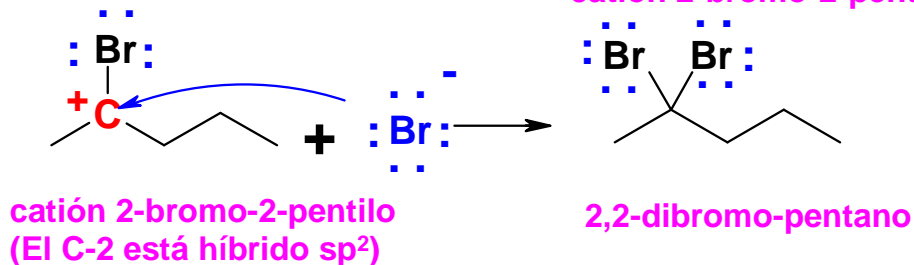
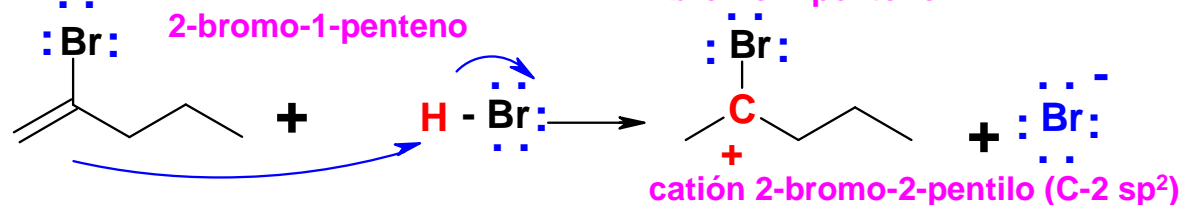
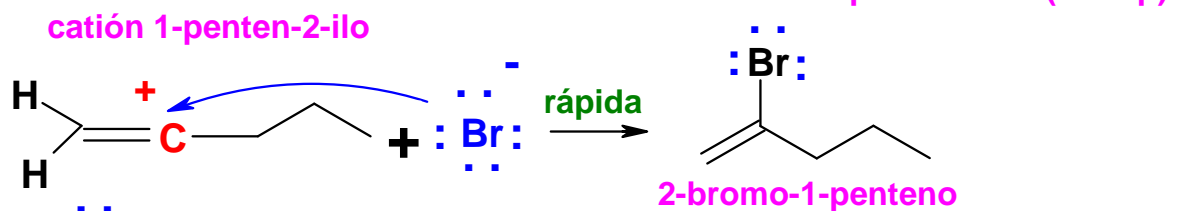
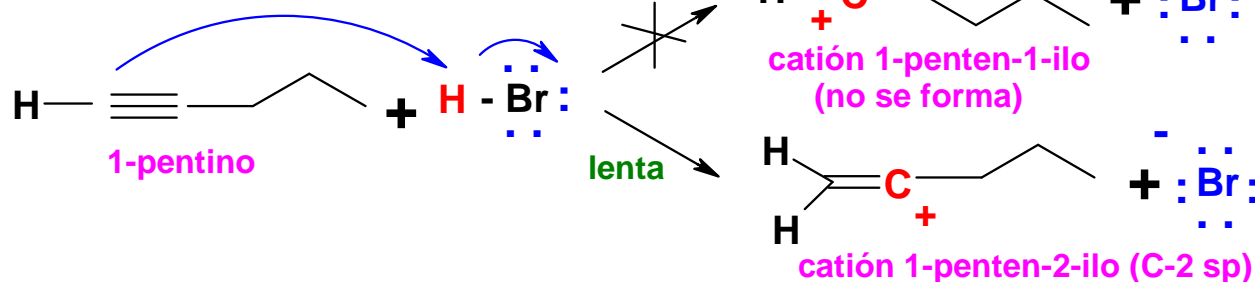


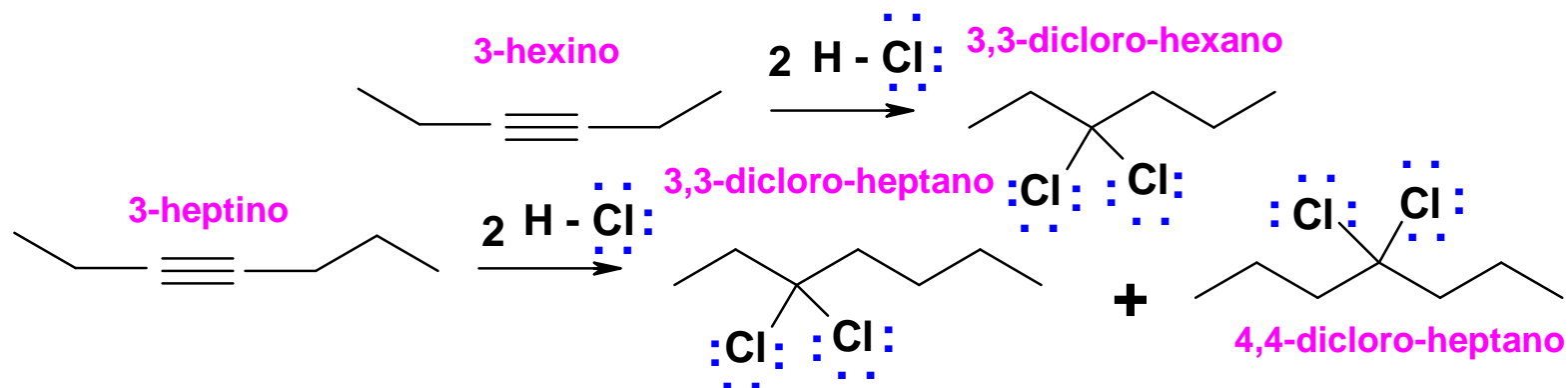
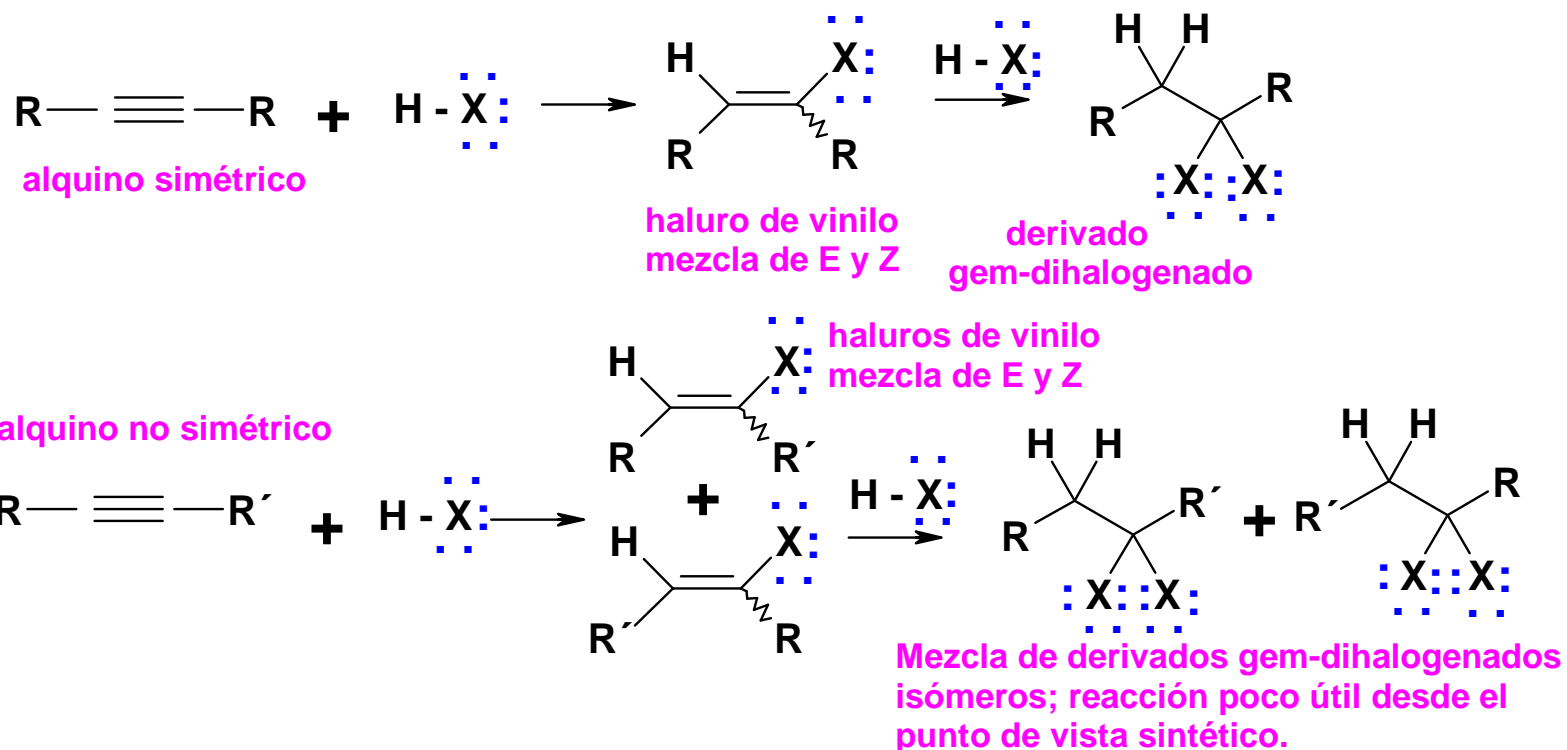
Adición de haluros de hidrógeno

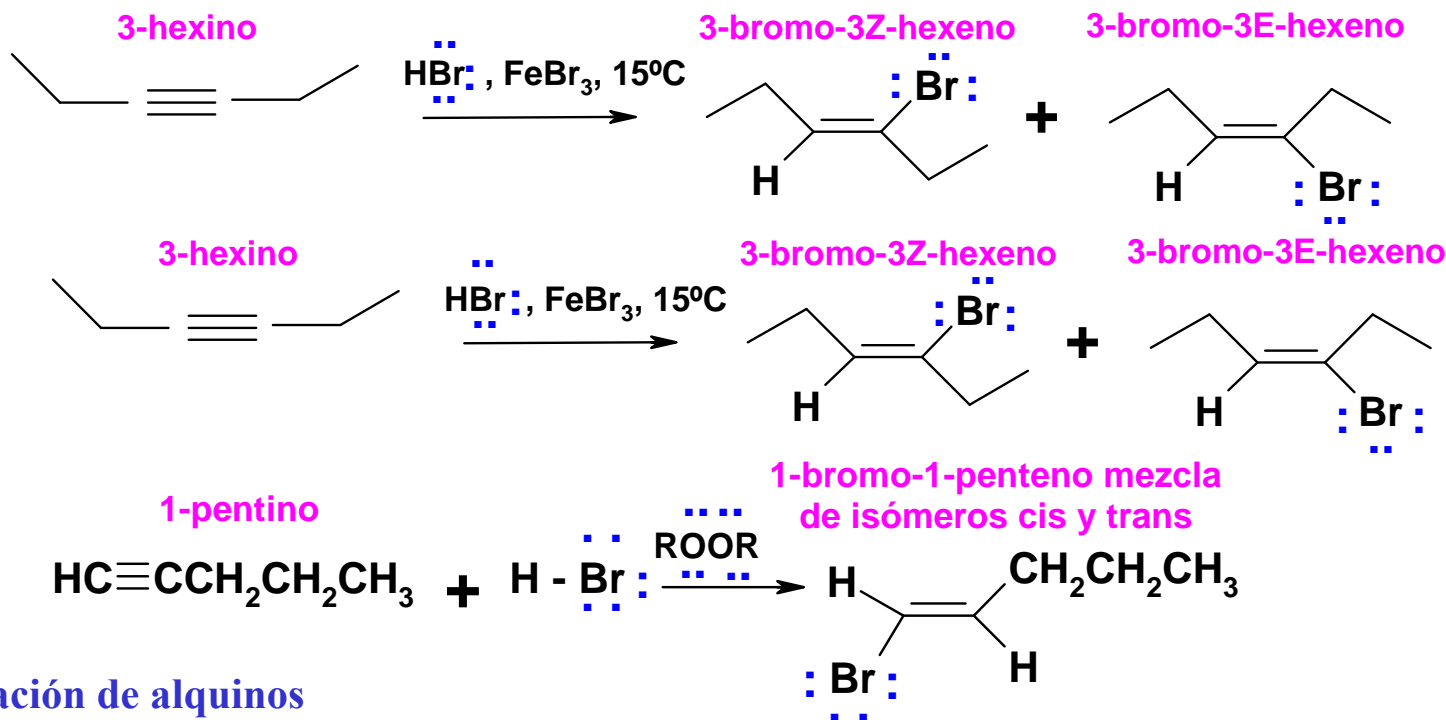
bromuro de hidrógeno



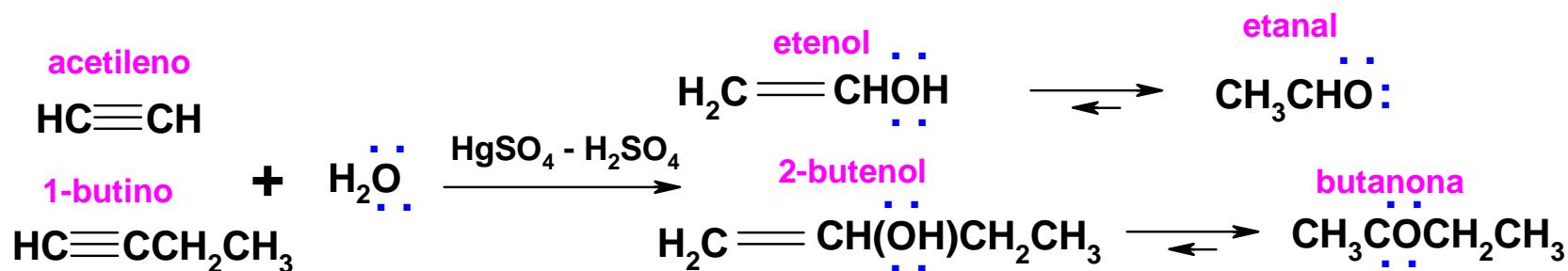
Mecanismo





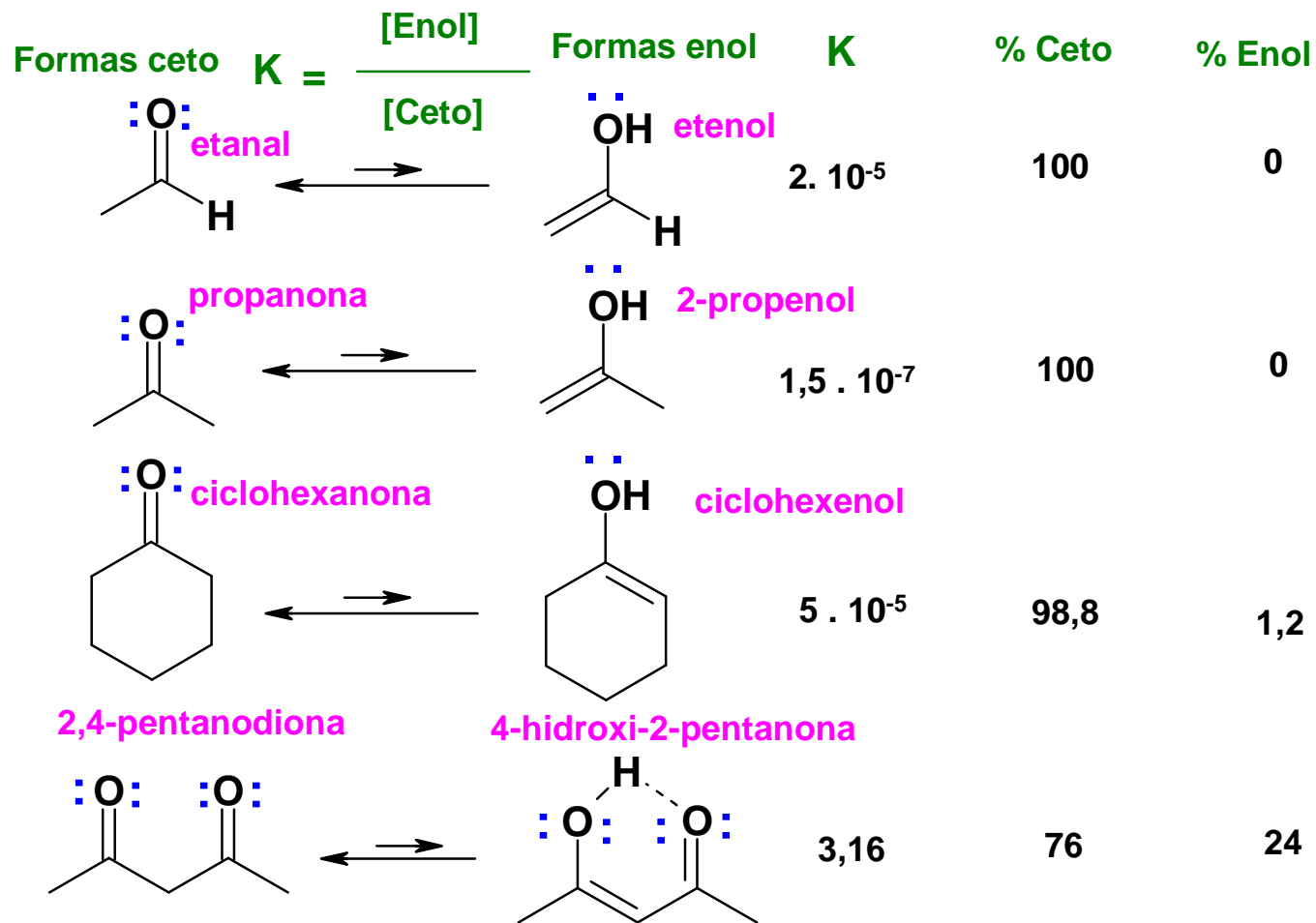


## Hidratación de alquinos



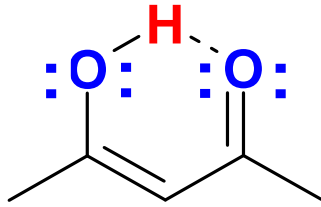
Los alcoholes que tienen el grupo hidroxilo sobre un C sp<sup>2</sup> alifático (sobre un doble enlace) se conocen como enoles y son muy inestables, transformándose rápidamente en compuestos carbonílicos. Así, el etenol da acetaldehído y el 2-butenol da butanona. Estos procesos son reacciones de equilibrio y se conocen como tautomerías ceto-enólica o tautomerías ceto-enol.

## Equilibrios cetoenólicos

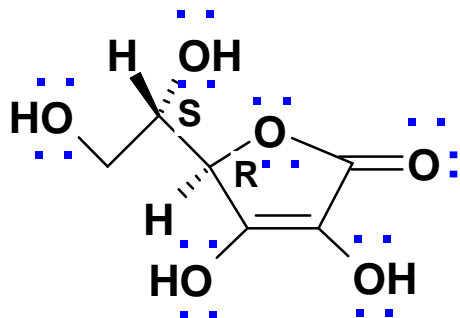


En general, en los equilibrios cetoenólicos predomina enormemente la forma ceto (>98%) sobre el enol, salvo en los compuestos 1,3-dicarbonílicos, donde la forma enol se estabiliza fuertemente a través de puentes de hidrógeno, tal como vemos en la 2,4-pentanodiona (3:1):





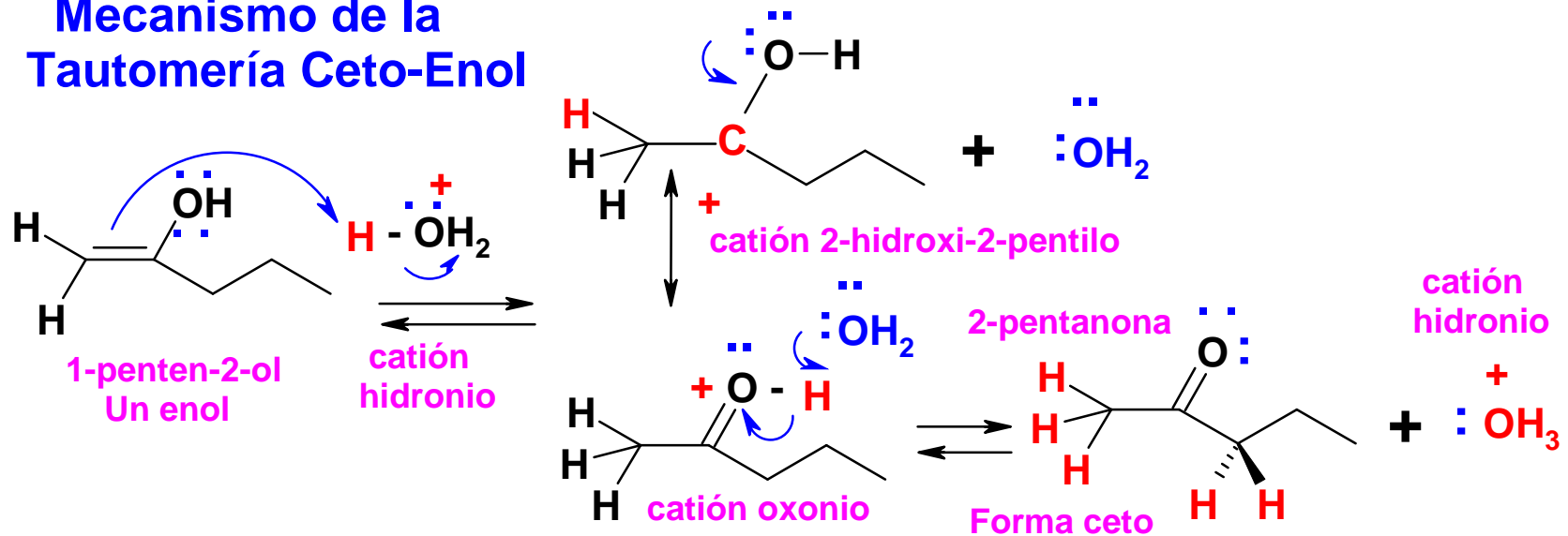
El enol Z de la 2,4-pentanodiona puede formar un enlace por puente de hidrógeno entre el H del grupo hidroxilo (H ácido) y el O del carbonilo (un centro básico). Los enoles son mucho más ácidos que los alcoholes y su  $pK_A$  se halla comprendido entre 13 y 15, mientras que el de los alcoholes oscila entre 15 y 18.

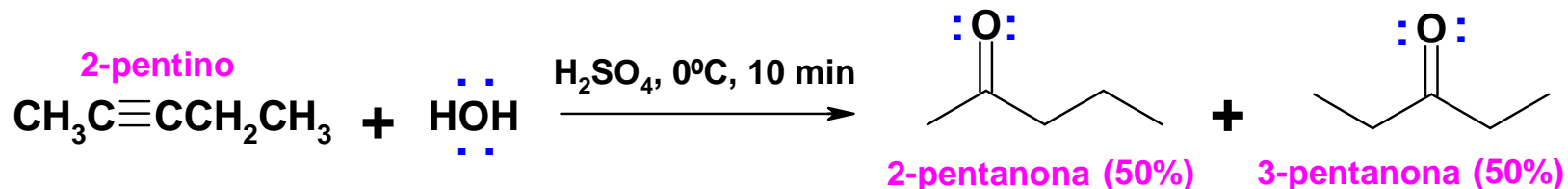


Ácido (+)-L-ascórbico  
Vitamina C (R,S)

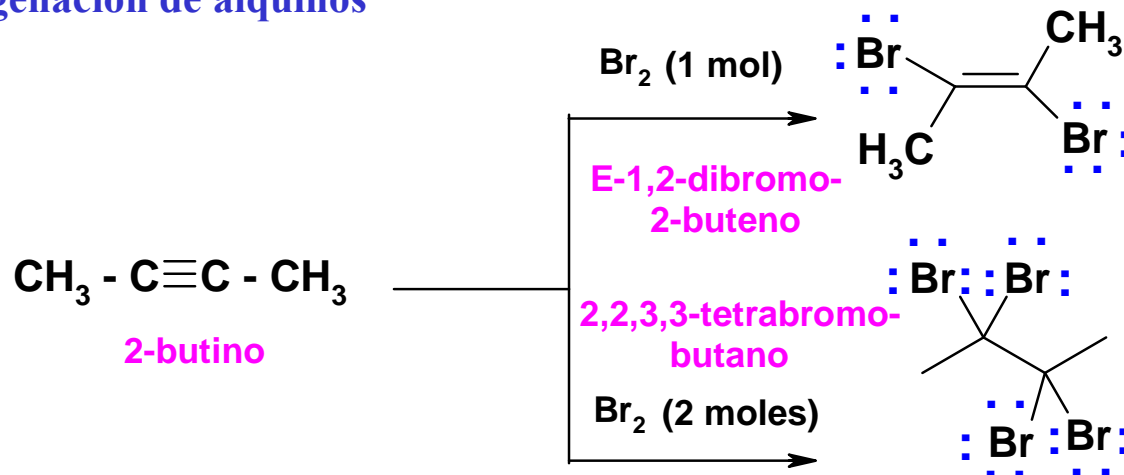
Un endiol muy importante es la Vitamina C, que juega un importante papel en la prevención y curación de enfermedades carenciales como el escorbuto. Su acidez es tan elevada que se la conoce también como Ácido L-Ascórbico.

## Mecanismo de la Tautomería Ceto-Enol



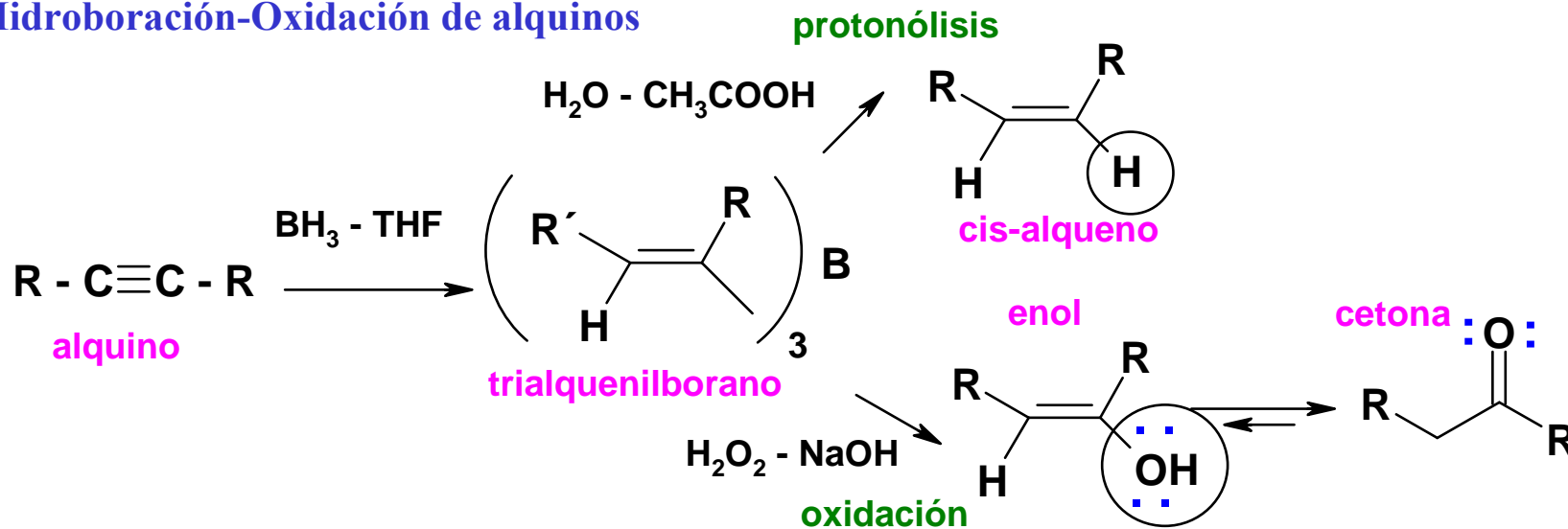


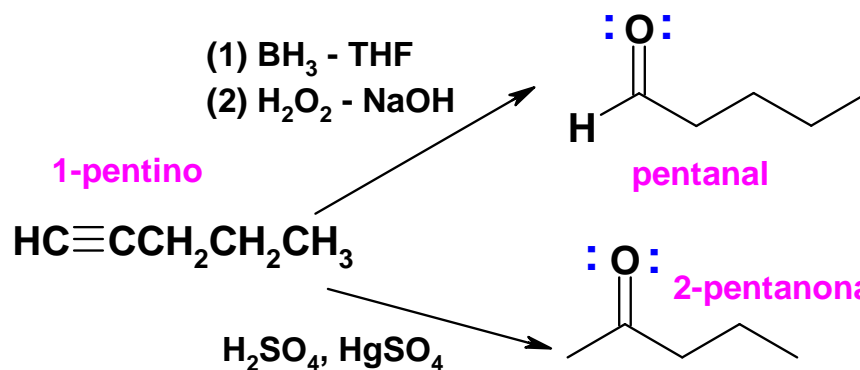
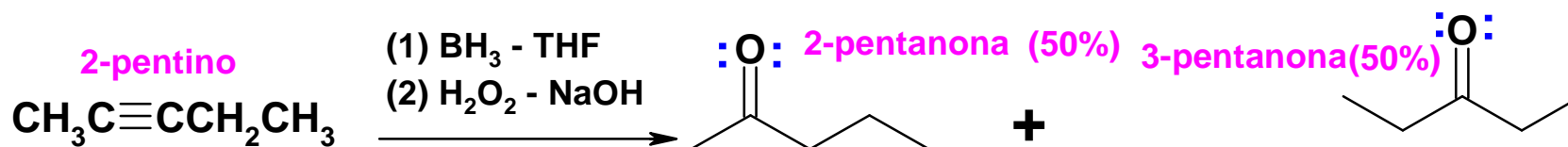
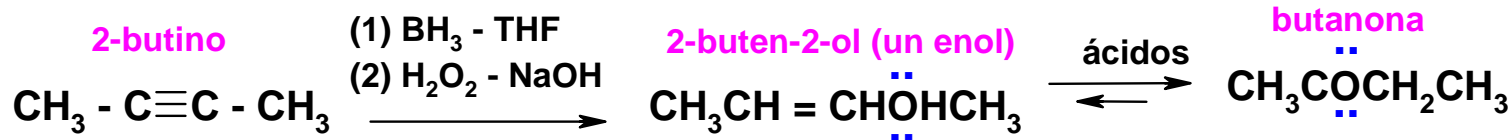
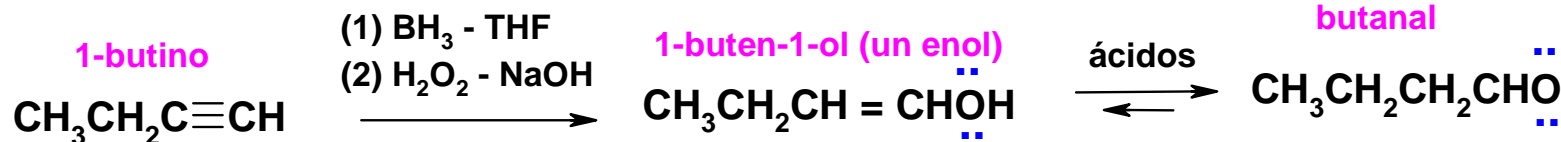
## Halogenación de alquinos



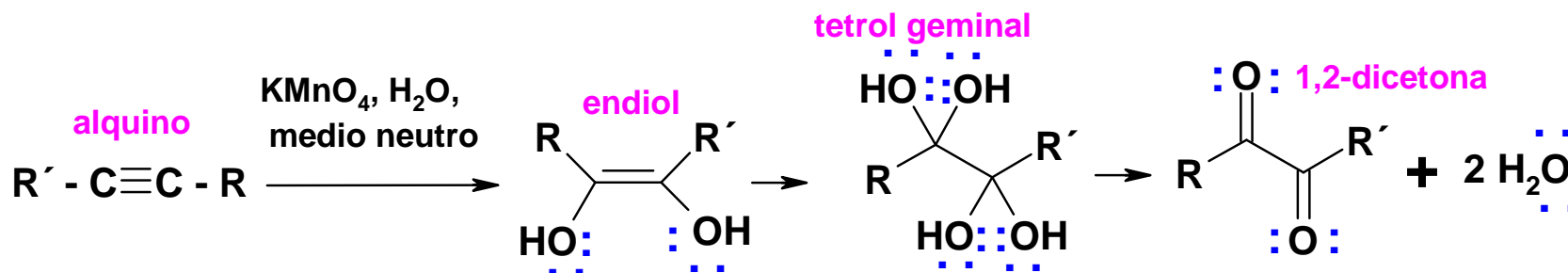
En algunos casos se han detectado mezclas de E y Z bromoalquenos.

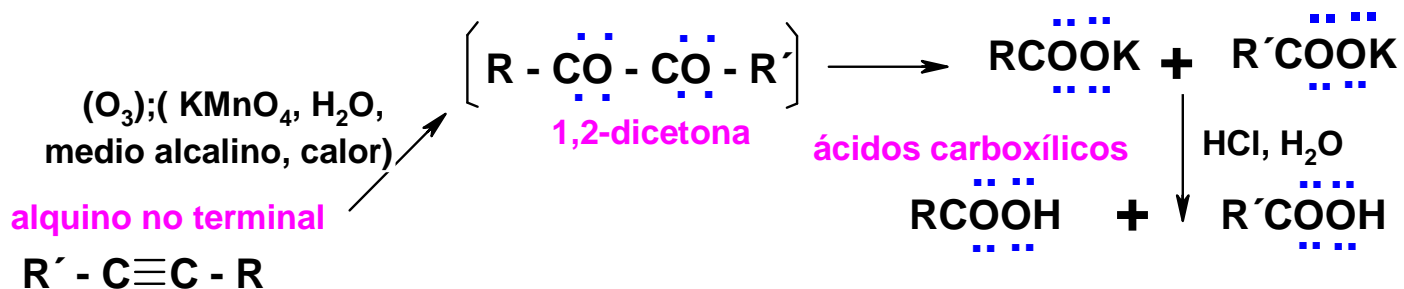
## Hidroboración-Oxidación de alquinos





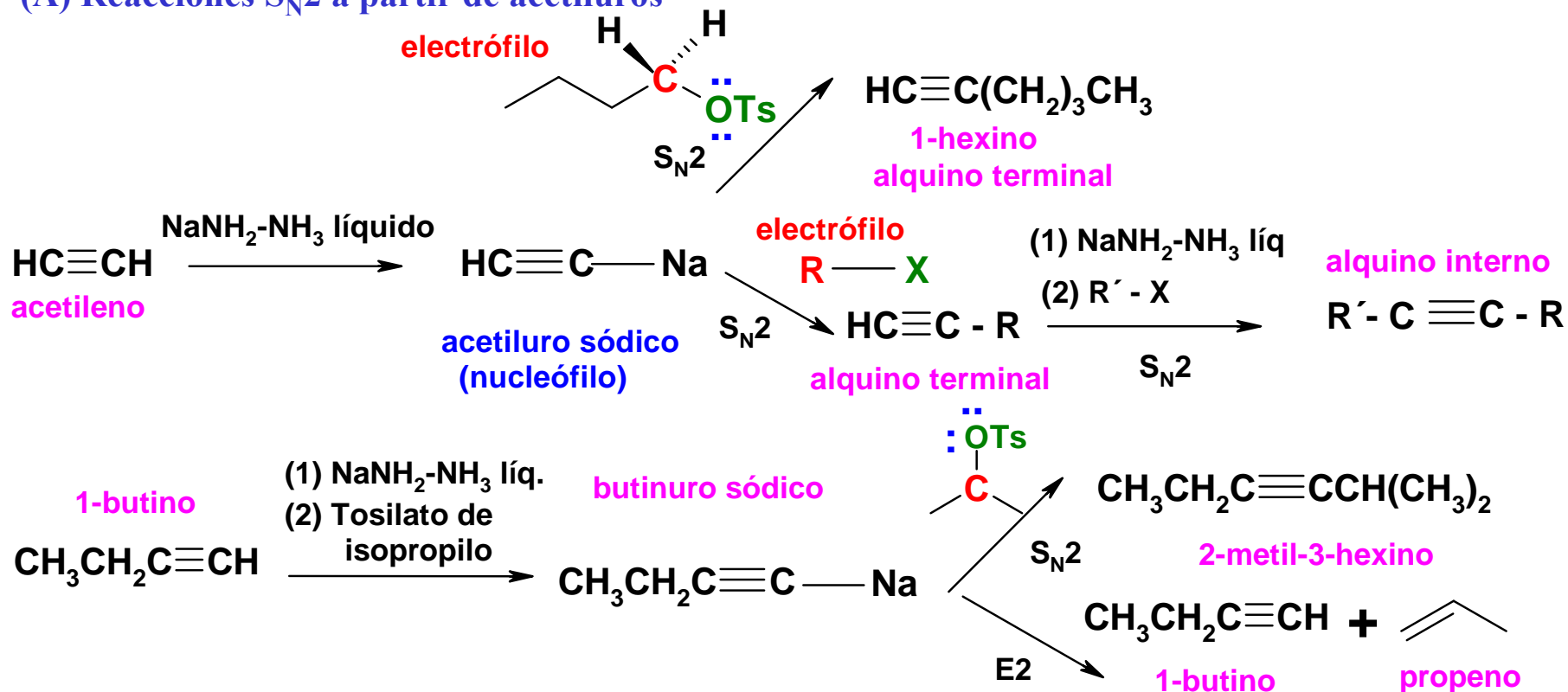
## Oxidación de alquinos



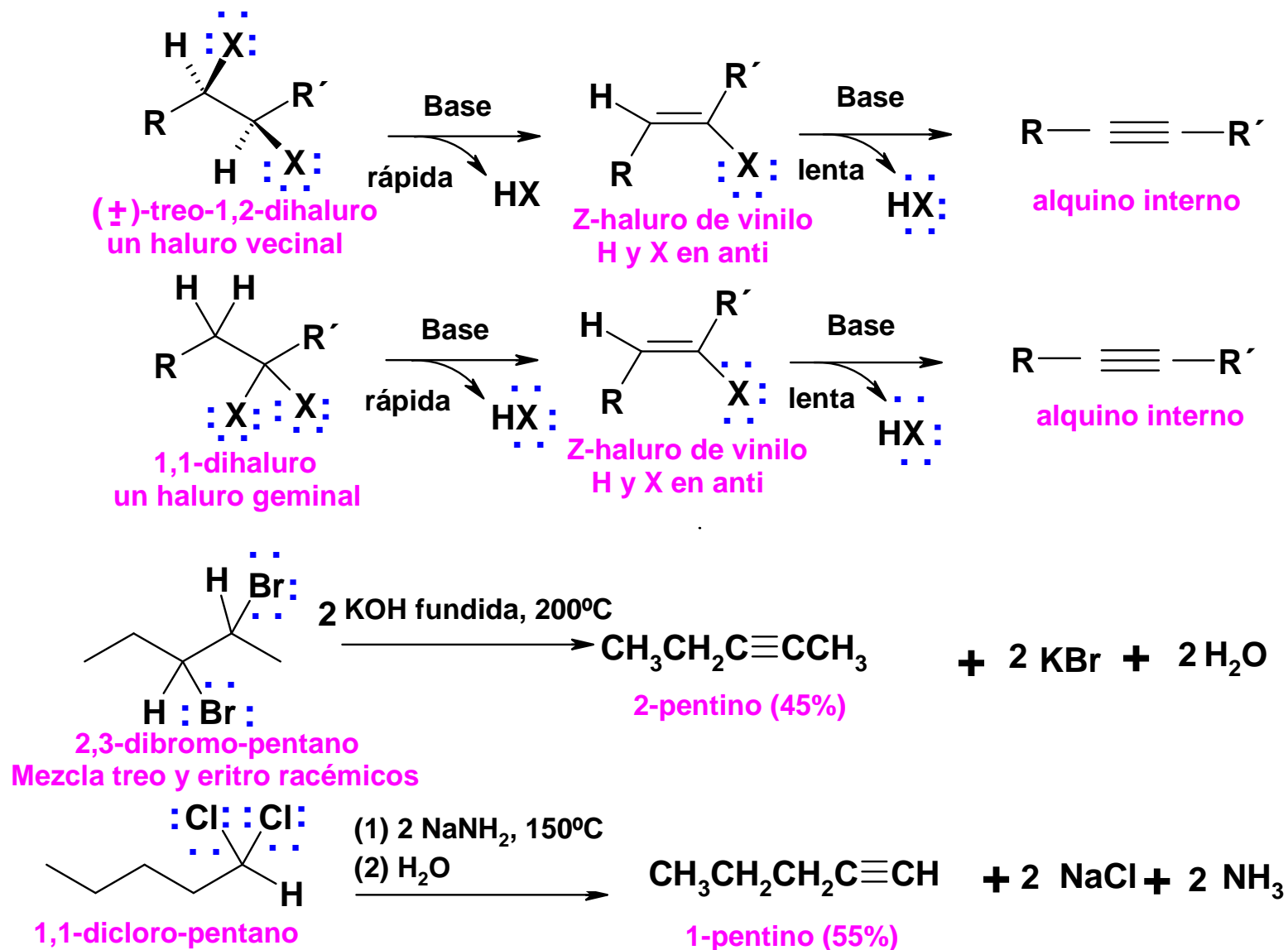


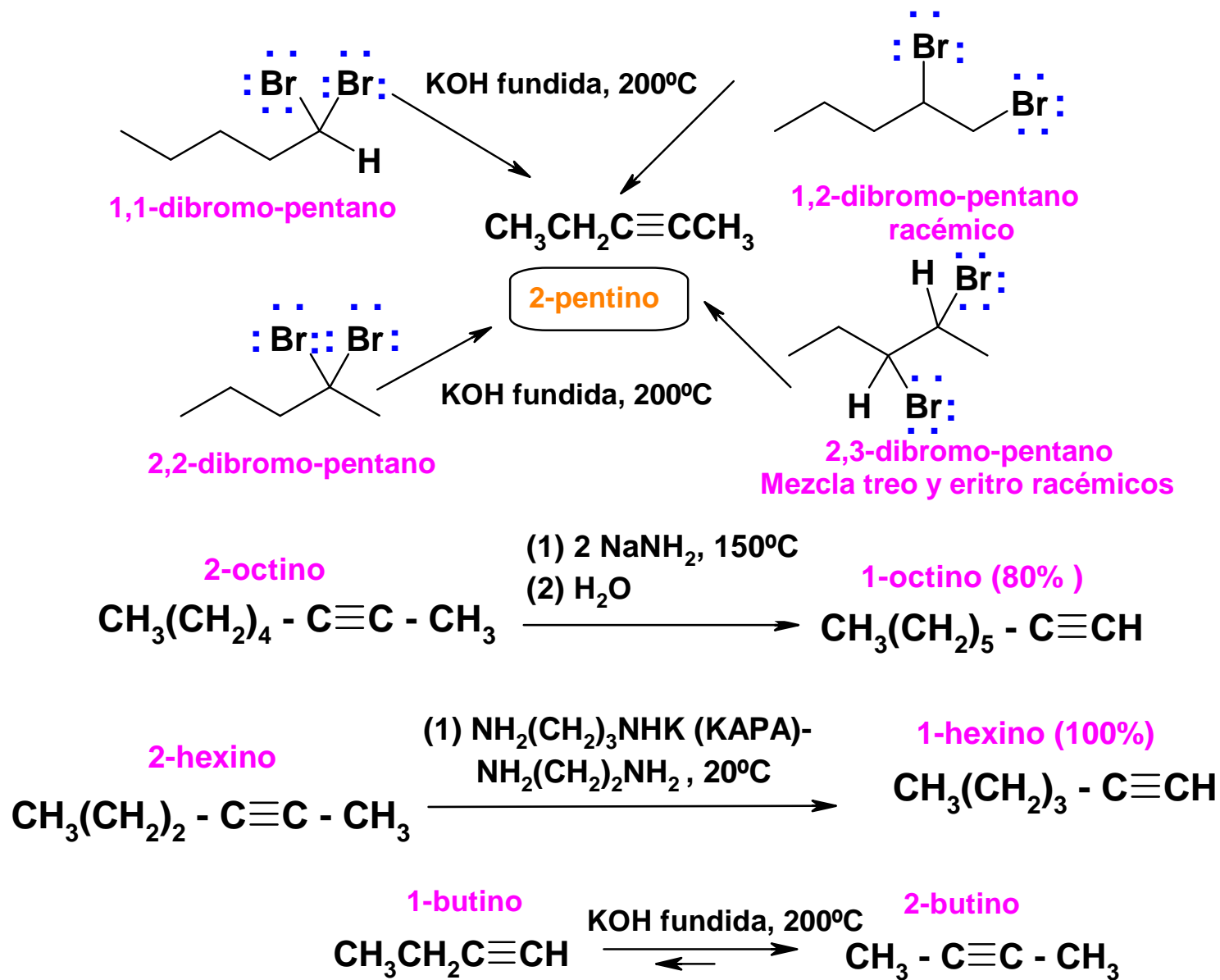
## Síntesis de alquinos

### (A) Reacciones S<sub>N</sub>2 a partir de acetiluros

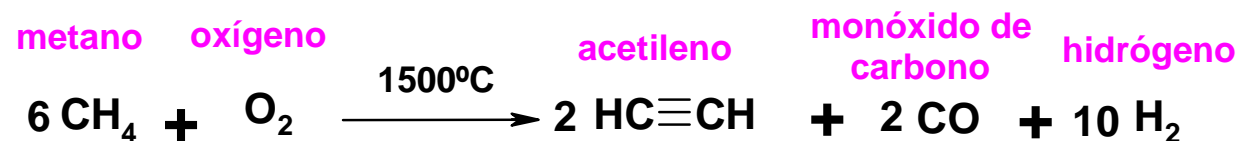
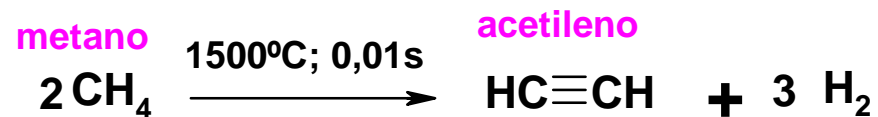
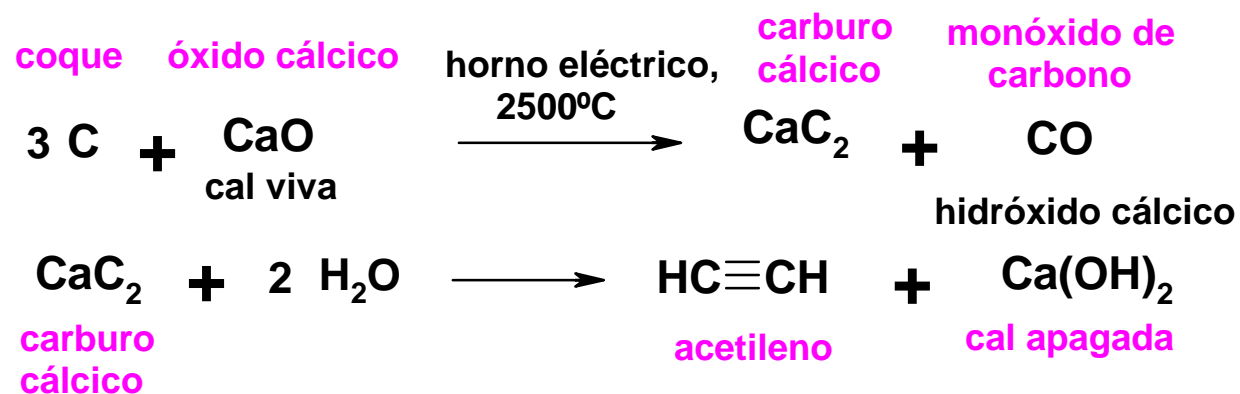


## (B) Eliminaciones E2 a partir de derivados dihalogenados

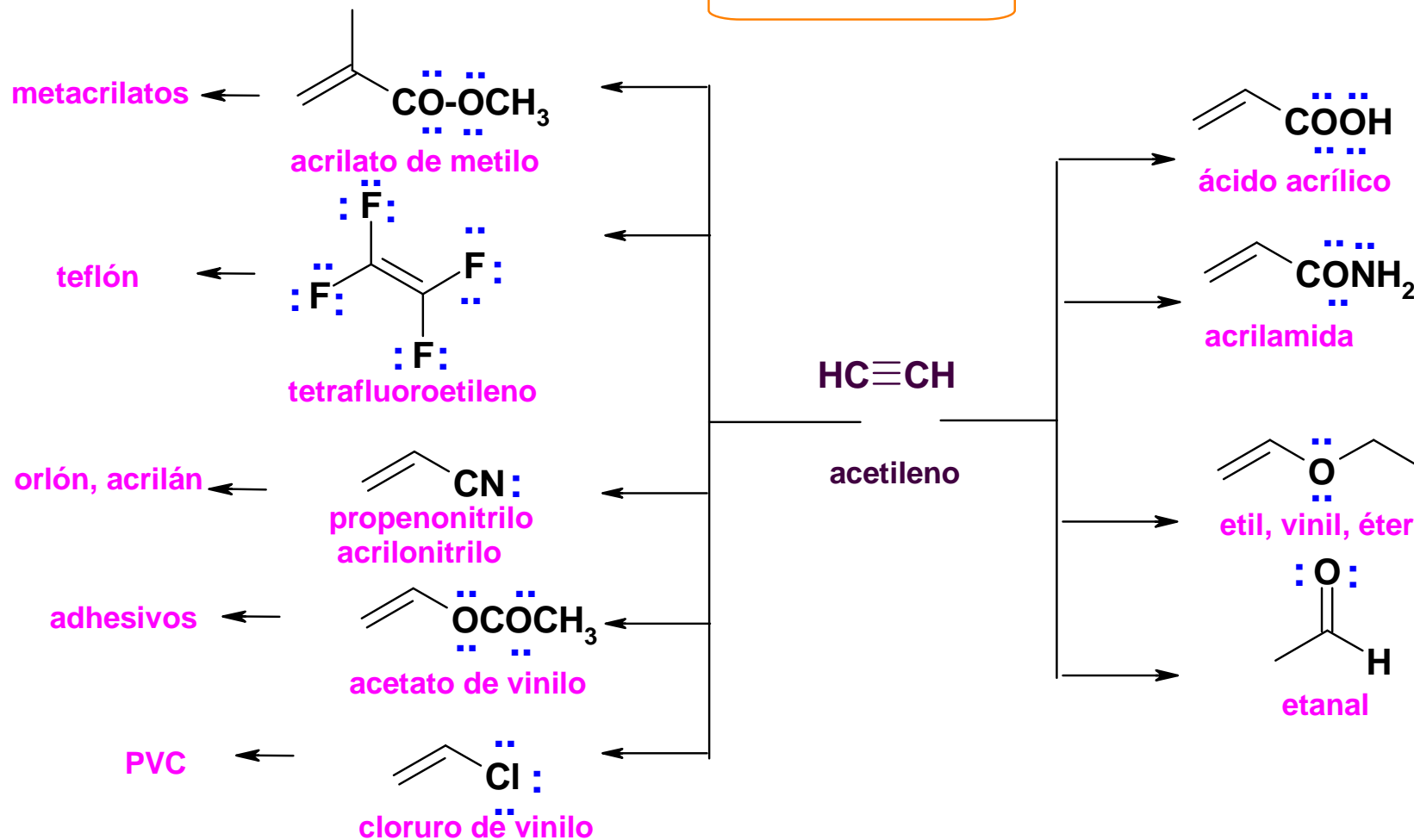




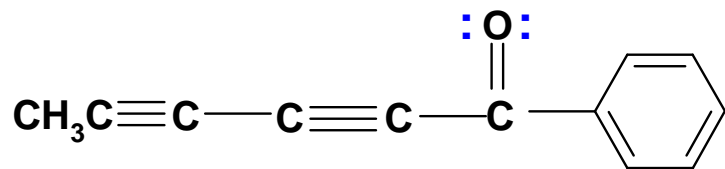
## Síntesis del acetileno



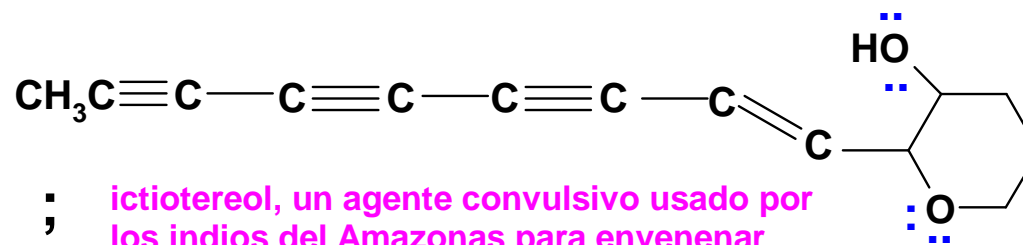
Polímeros vinílicos



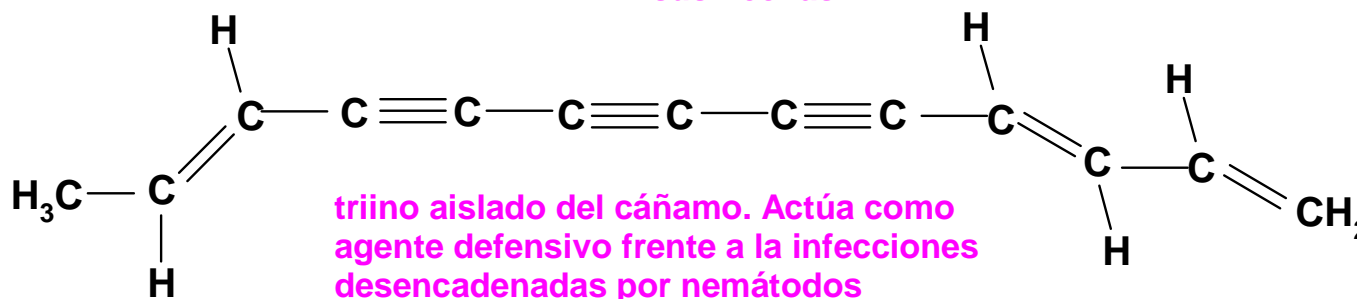




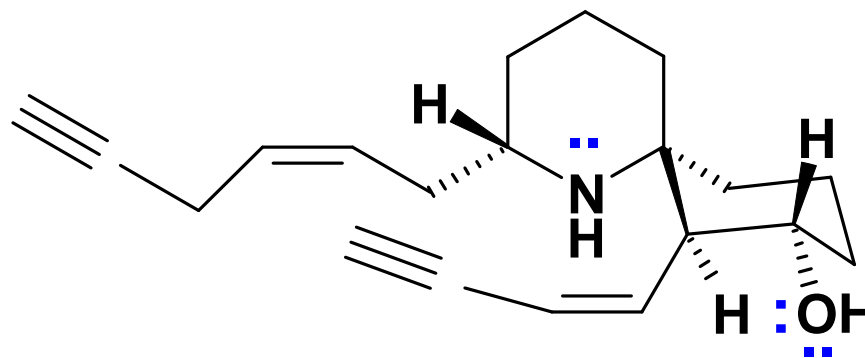
capillina, un agente fungicida



; ictiotereol, un agente convulsivo usado por los indios del Amazonas para envenenar sus flechas

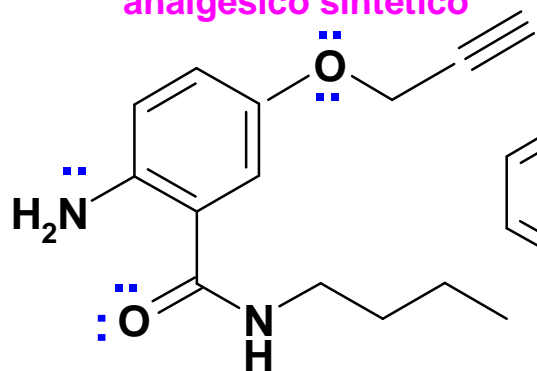


triino aislado del cáñamo. Actúa como agente defensivo frente a las infecciones desencadenadas por nemátodos

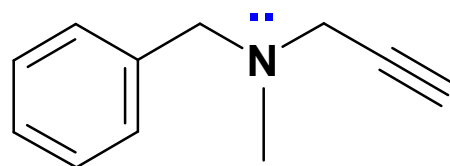


histrionicotoxina, veneno de la piel de sapos de la familia Dendrobates

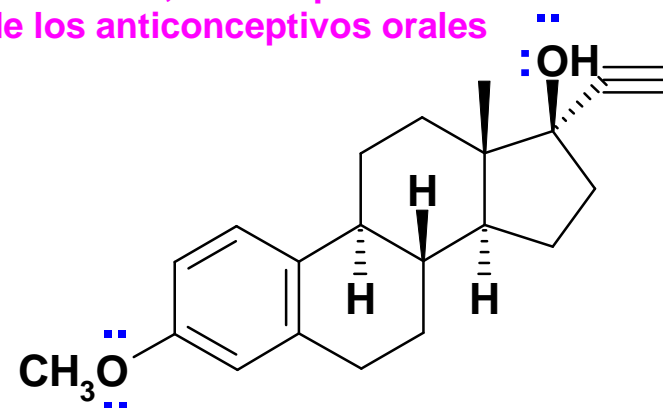
parsalmida, un analgésico sintético



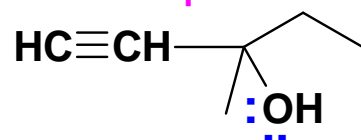
pargilina, un antihipertensivo



mestranol, un componente de los anticonceptivos orales



3-metil-1-pentil-3-ol  
Un hipnótico



Un agente anticancerígeno

