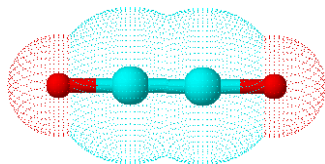


ALQUINOS

Son hidrocarburos de cadena abierta que se caracterizan por tener uno o más enlaces triples carbono - carbono.

Fórmula molecular: C_nH_{2n-2} .

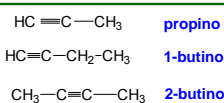
El **acetileno** ($HC\equiv CH$) es el alquino más sencillo, es una molécula lineal.



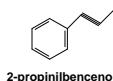
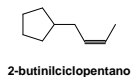
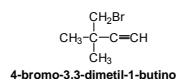
Nomenclatura

Para nombrar a los **alquinos** se siguen las normas IUPAC y el sufijo **-ano** se reemplaza por **-INO**.

La posición del triple enlace se indica por su número en la cadena.

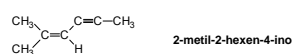
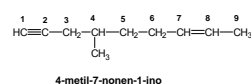
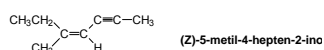
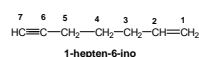


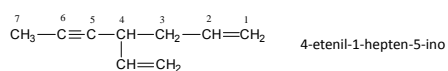
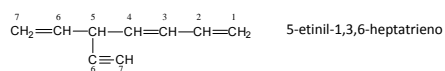
Cuando está como sustituyente se denomina **-inilo**.
Por ejemplo:
 $CH_3-CH_2-C\equiv C-$: **1-butinil**



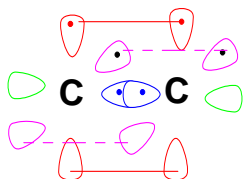
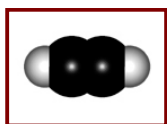
Un compuesto que contenga un doble y un triple enlace se denomina **-enino**.

La numeración de una cadena de un **-enino** siempre parte del extremo más cercano al primer enlace múltiple, ya sea doble o triple.





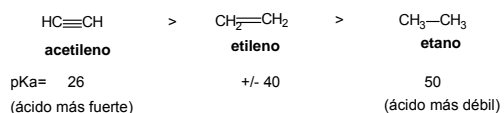
Estructura y Enlace. Hibridación sp



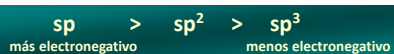
El triple enlace C-C está compuesto de un enlace σ y dos π . Los carbonos triplemente enlazados presentan hibridación sp. El enlace σ del triple enlace contiene 2 electrones en un orbital generado por el solapamiento de 2 orbitales con hibridación sp en carbonos adyacentes. Cada uno de esos carbonos tiene también dos orbitales 2p, que solapan 2 a 2 para dar 2 orbitales π , cada uno conteniendo 2 electrones.

Acidez del Acetileno y Alquinos Terminales

Los **alquinos** son más ácidos que los alquenos y éstos que los alcanos.



El orden de electronegatividad entre los distintos estados de hibridación del carbono es:

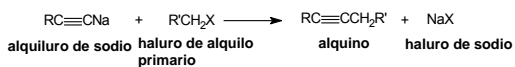
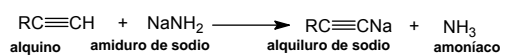


El ion amiduro es una base mucho más fuerte que el ion acetiluro y convierte cuantitativamente al acetileno en su base conjugada.



Los aniones del **acetileno** y de los **alquinos terminales** son nucleófilos y reaccionan con los haluros de metilo y de alquilo primarios para formar enlaces C-C por sustitución nucleofílica.

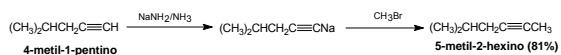
1.- Alquilación de acetileno y de alquinos terminales



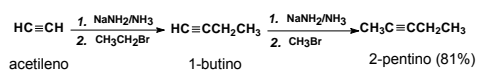
vía: sustitución nucleofílica S_N2



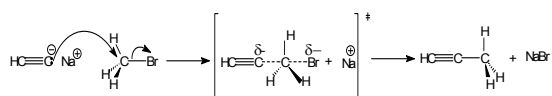
Ejemplo:



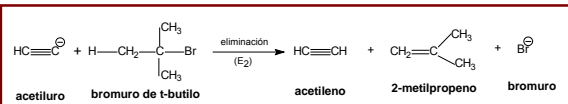
La dialquilación del **acetileno** se puede alcanzar llevando a cabo la secuencia dos veces.



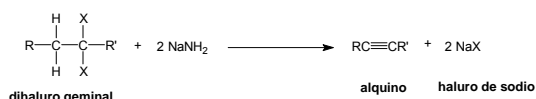
Posible mecanismo para la reacción del anión acetiluro con bromometano



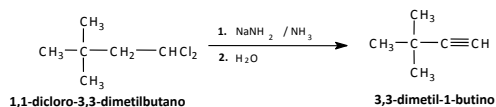
Los aniones acetiluro son muy básicos y pueden reaccionar con los haluros de alquilo secundarios y terciarios por eliminación (en competencia con la sustitución).



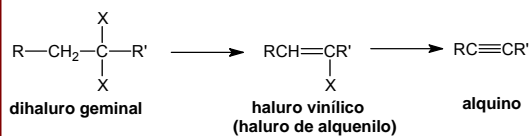
2. Deshidrohalogenación doble de dihaluros geminales



Ejemplo:

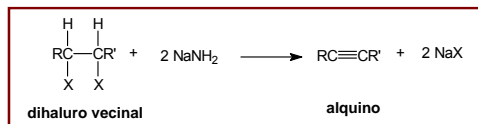


La dos etapas de la deshidrohalogenación (-HX) en la formación de **alquinos**, promovida por base, a partir de dihaluros geminales ocurren secuencialmente. Los haluros vinílicos son los intermediarios.

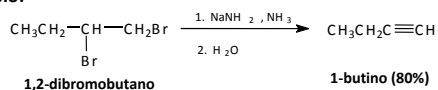


3. Deshidrohalogenación doble de dihaluros vecinales

Los dihaluros en los que los halógenos están en carbonos adyacentes sufren dos procesos de eliminación análoga a los dihaluros geminales.



Ejemplo:

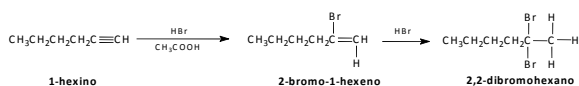


REACCIONES

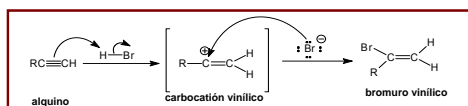
1. Adición de HX (X = Cl o Br)

La regioquímica de la adición sigue la regla de Markovnikov. El halógeno se une al C más sustituido del triple enlace y el H lo hace al menos sustituido. La mayoría de las veces se encuentra en el producto la estereoquímica **E** (*trans*) de X e H.

Ejemplo:



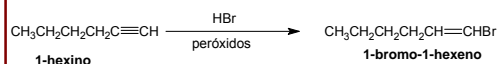
Cuando un electrófilo (HBr) se une a un **alquino** se forma como intermediario un carbocatión vinílico.



El orden relativo de estabilidad de los carbocationes es:



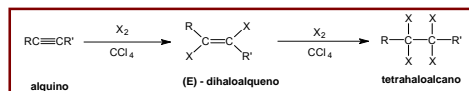
En la presencia de peróxidos, el **HBr** (pero no el HCl ni el HI) se adiciona al **alquino** por un mecanismo por radicales libres, similar a la adición a alquenos. Se observa una regioselectividad opuesta a la regla de Markovnikov.



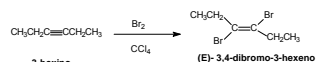
2. Adición de X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Tiene un mecanismo semejante al observado en los alquenos. Los **alquinos** reaccionan con Cl_2 y Br_2 para dar tetrahaloalcanos, adicionándose dos moléculas del halógeno al triple enlace.

La adición de un equivalente de Cl_2 o Br_2 da un dihaloalqueno **E** (*trans*). Por la adición de un segundo equivalente del halógeno, se forma un tetrahaluro

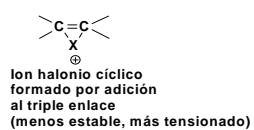
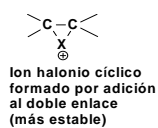


Ejemplo:



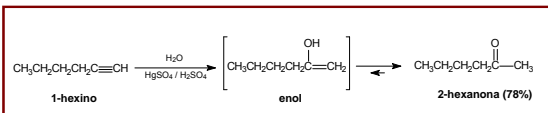
La estereoquímica de la adición es **anti**

La adición de halógenos al triple enlace C-C transcurre más lentamente que la adición a los alquenos, probablemente por la menor estabilidad del ion halonio cíclico en comparación con el formado a partir de los alquenos.



3. Hidratación de alquinos:

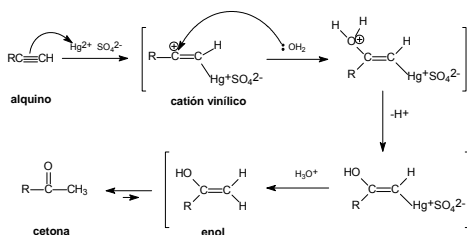
La hidratación, en presencia de sulfato mercurico como catalizador, ocurre con facilidad:



Presenta una regioquímica tipo **Markovnikov**; el grupo OH se une al C más sustituido y el H lo hace al C menos sustituido.

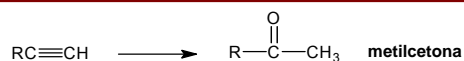
El producto no es el alcohol vinílico (o enol) esperado sino una cetona. Aunque el enol puede ser un intermediario en la reacción, de inmediato se transpone a una cetona en un proceso llamado **tautomerización**. Con pocas excepciones, el equilibrio tautomérico cetona-enol está muy desplazado hacia la formación de la cetona; casi nunca se aíslan los enoles.

Uno de los mecanismos propuestos:

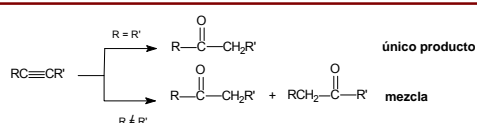


Según la estructura del **alquino**, se obtendrán como productos de reacción, las siguientes especies químicas

a) Alquino monosustituído:



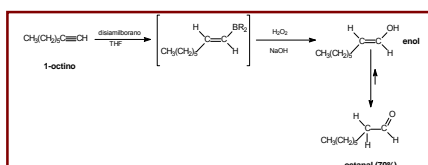
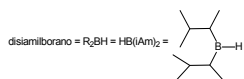
b) Alquino disustituido:



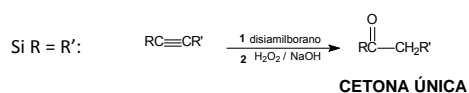
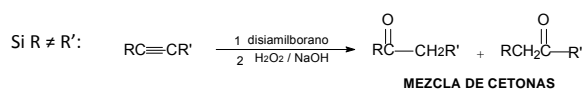
4. Hidroboración - oxidación

Se utiliza un borano voluminoso estéricamente impedido como el bis(1,2-dimetilpropil)borano, que se conoce comúnmente como **DISIAMILBORANO**.

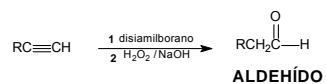
Cuando un **alquino terminal** reacciona con disiamilborano, ocurre sólo una adición de B-H al triple enlace C-C, con una regioquímica **anti Markovnikov** esperada.



Si el triple enlace es **interno**, la reacción procede:

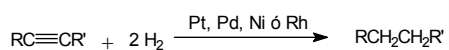


Si el **alquino es terminal**:

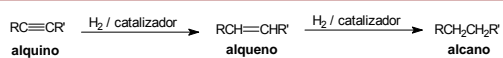


5. Reducción de alquinos

En presencia de platino, níquel o rodio finamente dividido, se adicionan dos moles de H_2 al triple enlace para dar un alcano.

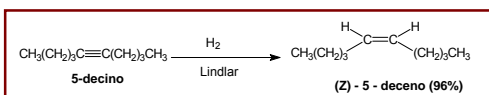


Los alquenos son intermediarios en la hidrogenación de alquinos a alcanos.



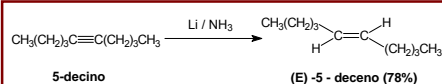
5.1. Hidrogenación con el catalizador de Lindlar

El catalizador de Lindlar consiste en Pd⁰ finamente dividido que se precipita en un soporte de carbonato de calcio. Los **alquinos** se transforman en alquenos **Z (cis)** por reacción con un equivalente de H₂, mediante una adición **syn** al triple enlace.



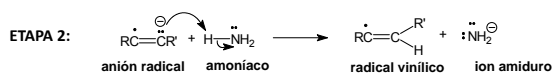
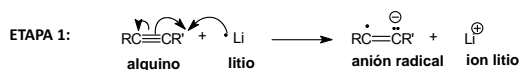
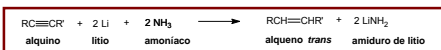
5.2. Hidrogenación con metal (Li, Na, K) en amoníaco líquido

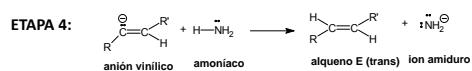
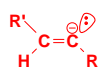
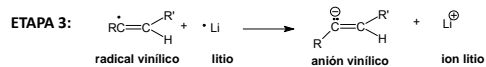
En este método se emplea un metal del grupo I (litio, sodio o potasio) en amoníaco líquido como solvente. La importancia de la reducción metal – amoníaco es que convierte a los **alquinos** en alquenos **E (trans)**.



Secuencia de etapas que describe la reducción con Li – amoníaco de un **alquino**.

REACCIÓN GLOBAL:

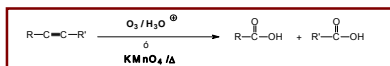




6. Ruptura oxidativa

Los **alquinos** se pueden romper por reacción con agentes oxidantes fuerte, como permanganato de potasio u ozono. Los productos que se obtienen son ácidos carboxílicos y si el triple enlace está en el extremo de la cadena, se produce CO_2 como uno de los productos.

Alquino interno:



Alquino terminal:

