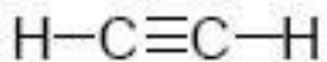

UNIDAD 3

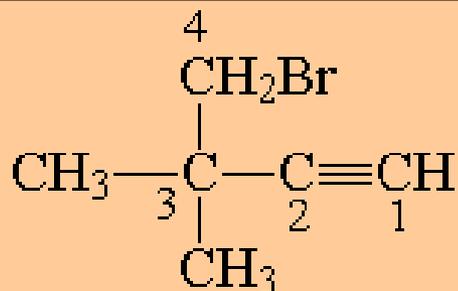
ALQUINOS

NOMENCLATURA DE ALQUINOS

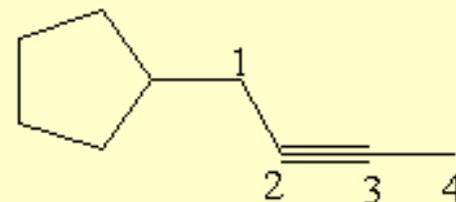
- Se busca la cadena más larga que contenga el triple enlace.
- La cadena se numera de tal forma que al triple enlace le queden los números localizadores más pequeños posibles (excepto cuando hay otra función que domine).
- Si hay sustituyentes, se les asigna los números localizadores que les correspondan. En caso de haber dos numeraciones equivalentes, se tomará aquella que da los números localizadores más pequeños a los sustituyentes.
- Los sustituyentes que poseen un enlace triple se denominan **alquinil-**.
- Cuando hay una cadena abierta con enlaces triples y dobles (**alqueninos**) la numeración se empezará por el extremo más próximo a alguno de ellos. Si el doble y el triple enlaces se encuentran equidistantes, el doble enlace toma la prioridad.
- En caso de haber otro sustituyentes con orden de prioridad mayor, la numeración empezará por ellos.



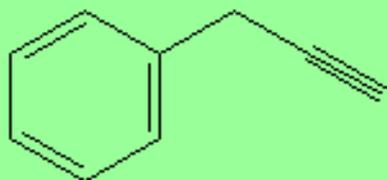
Etino (acetileno)



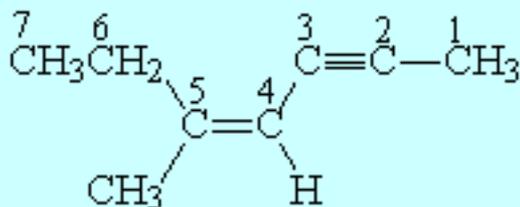
4-Bromo-3,3-dimetil-1-butino



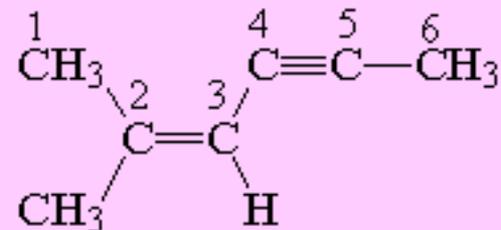
2-Butinilciclopentano



2-propinilbenceno
(propargilbenceno)



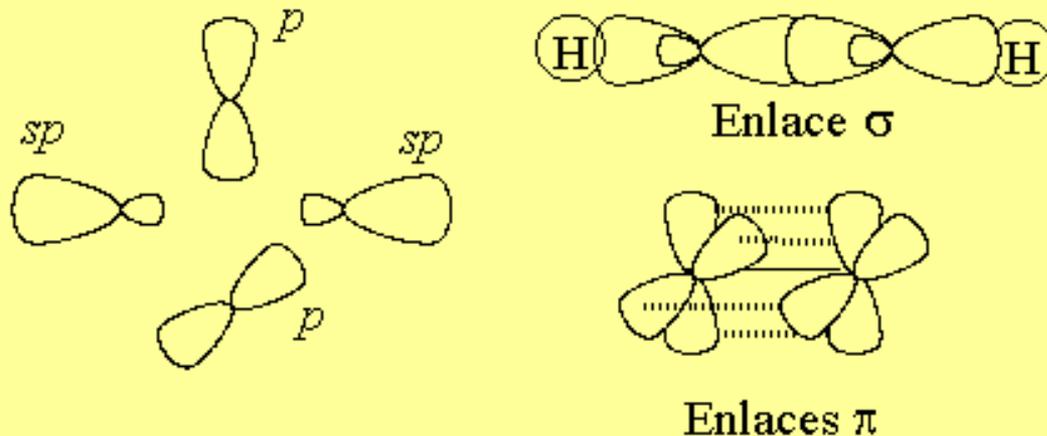
(Z)-5-Metil-4-hepten-2-ino



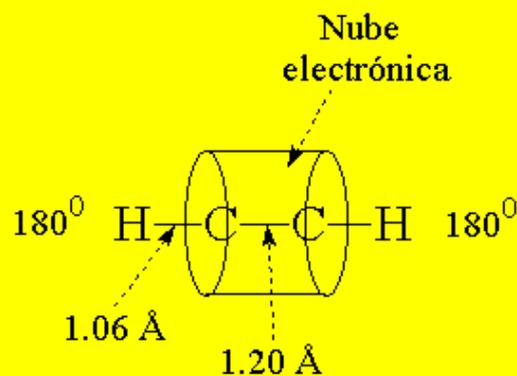
2-Metil-2-hexen-4-ino

PROPIEDADES FÍSICAS Y DE ENLACE

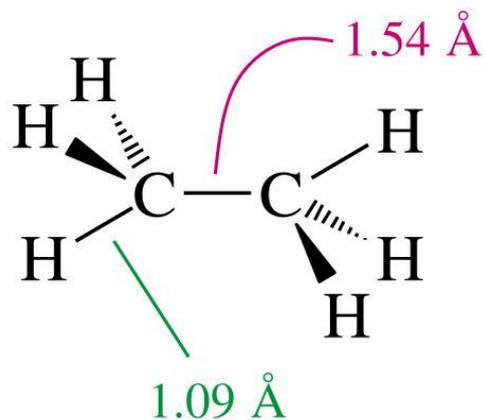
El triple enlace de los alquinos está constituido por el solapamiento frontal de dos híbridos sp (un enlace σ) y el lateral de cuatro orbitales p sin hibridar (dos enlaces π):



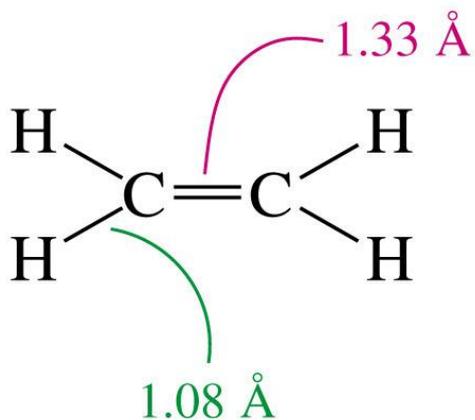
Los carbonos adoptan una hibridación sp que da lugar a una molécula lineal. La nube electrónica π tiene simetría cilíndrica.



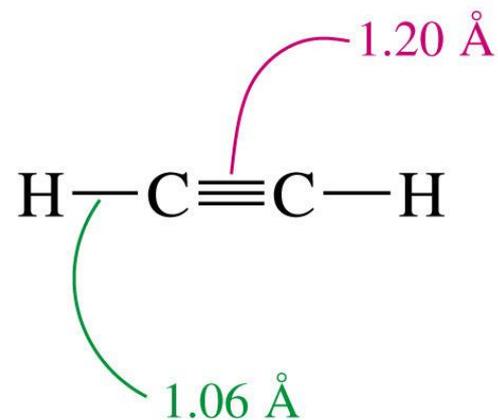
Los enlaces triples son lineales, cortos y fuertes, pero muy reactivos.



etano



eteno

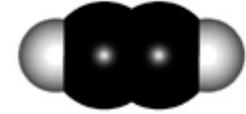


etino

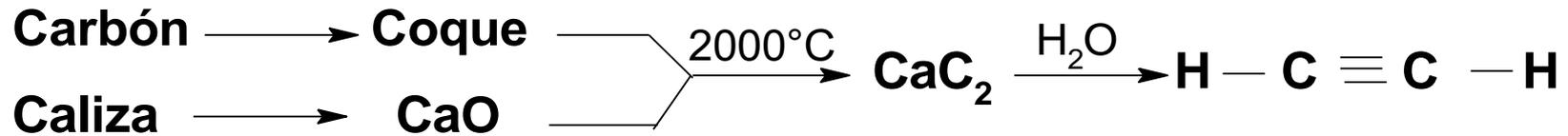
Los alquinos tienen propiedades físicas parecidas a los alcanos y alquenos correspondientes.

Compuesto	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	μ (D)
butano	-138.3	-0.5	0
1-buteno	-185.0	-6.3	0.3
1-butino	-122.5	8.1	0.8

SÍNTESIS INDUSTRIAL DEL ACETILENO

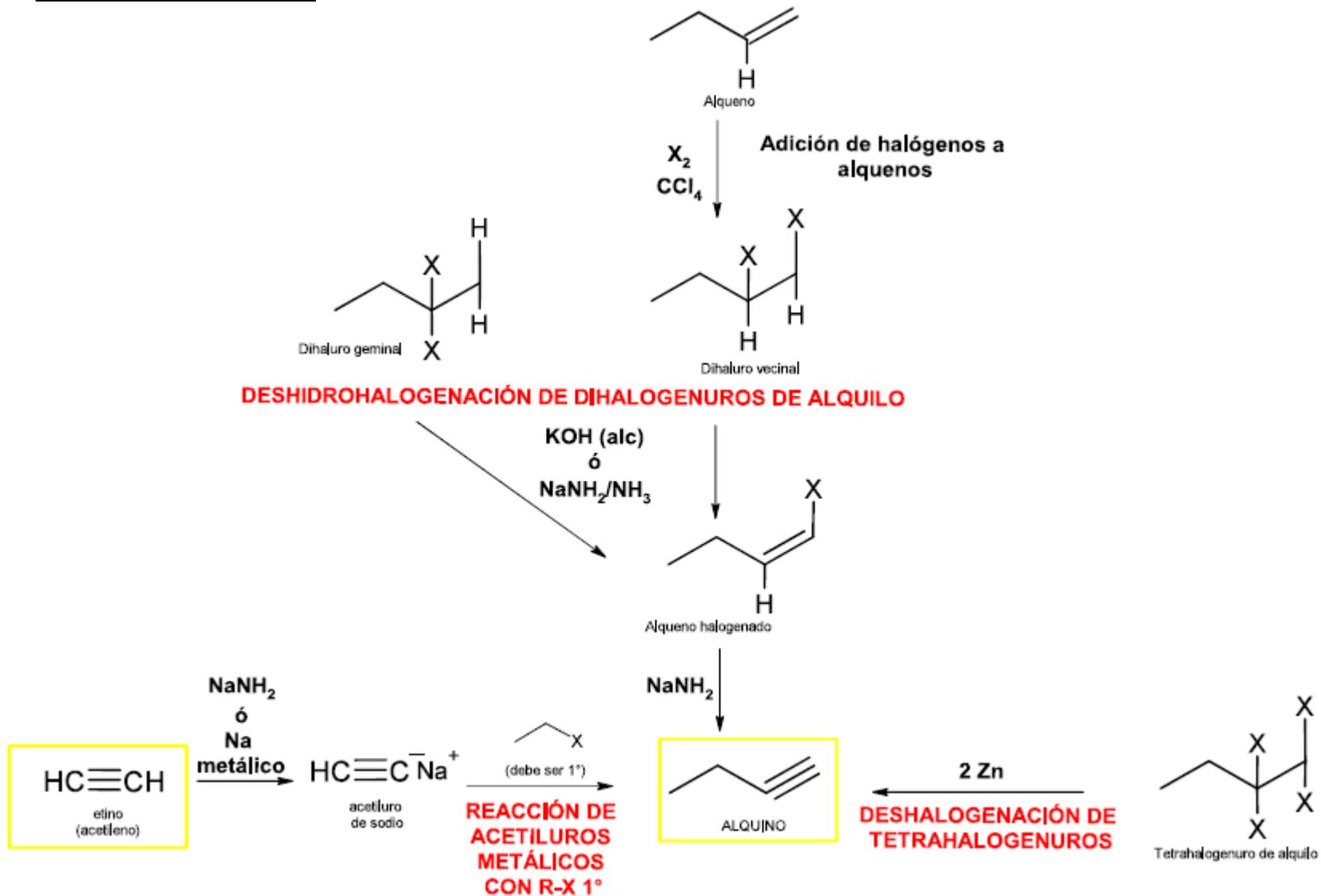


El acetileno es el alquino más simple, pero tiene una enorme importancia desde el punto de vista industrial.



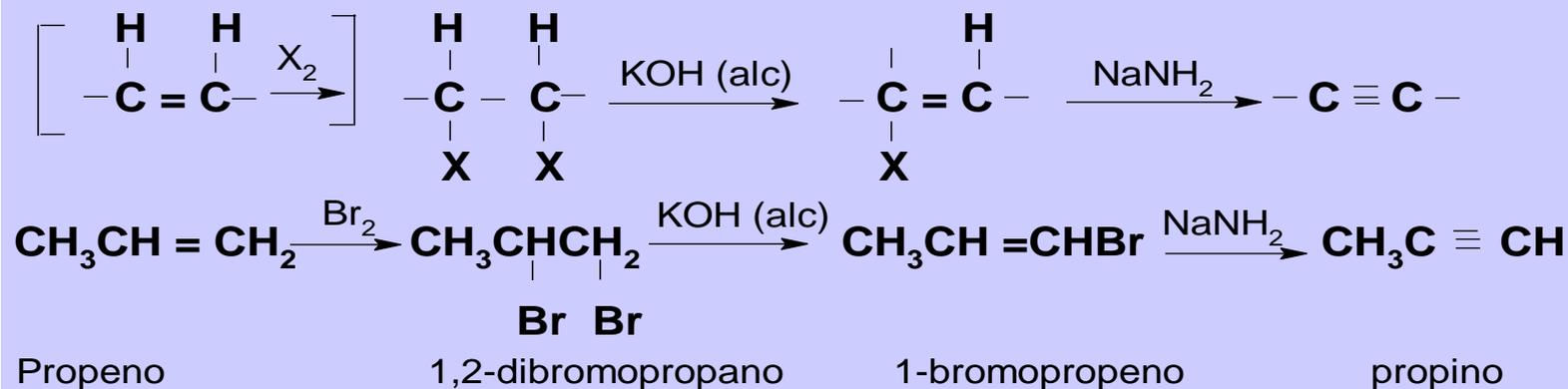
La **combustión** del acetileno libera una gran cantidad de energía y, alimentada con oxígeno, supera fácilmente los 2000°C (soplete oxiacetilénico). Su uso en el alumbrado fue importante en la antigüedad

PREPARACIÓN

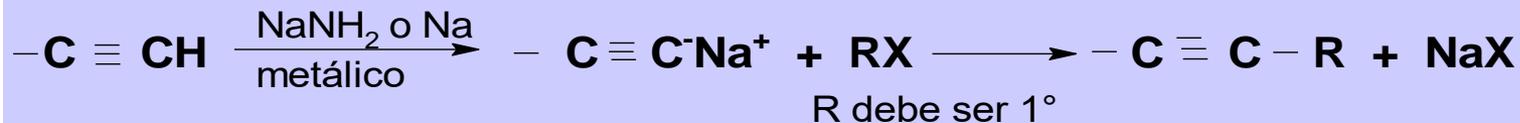


OBTENCIÓN DE ALQUINOS

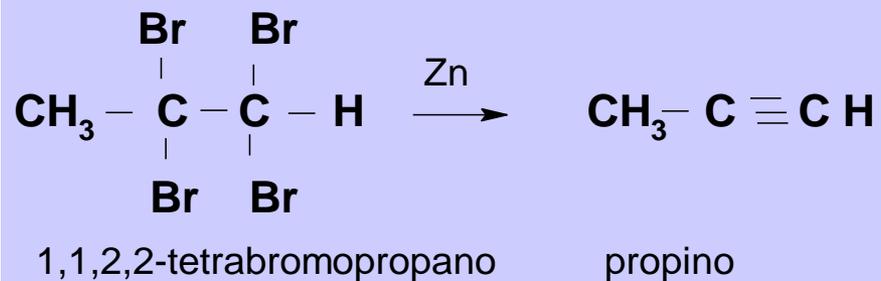
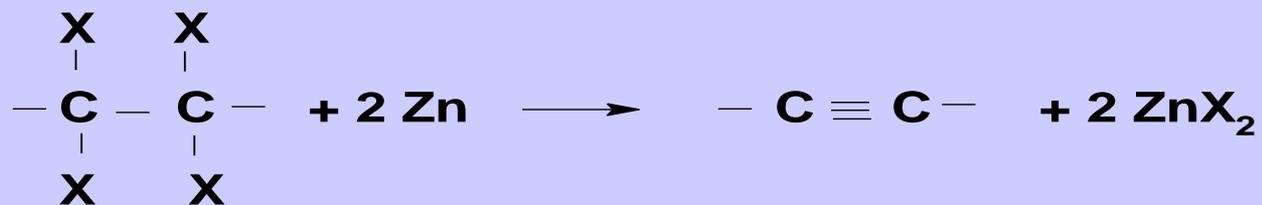
1. DESHIDROHALOGENACIÓN DE DIHALOGENUROS DE ALQUILO



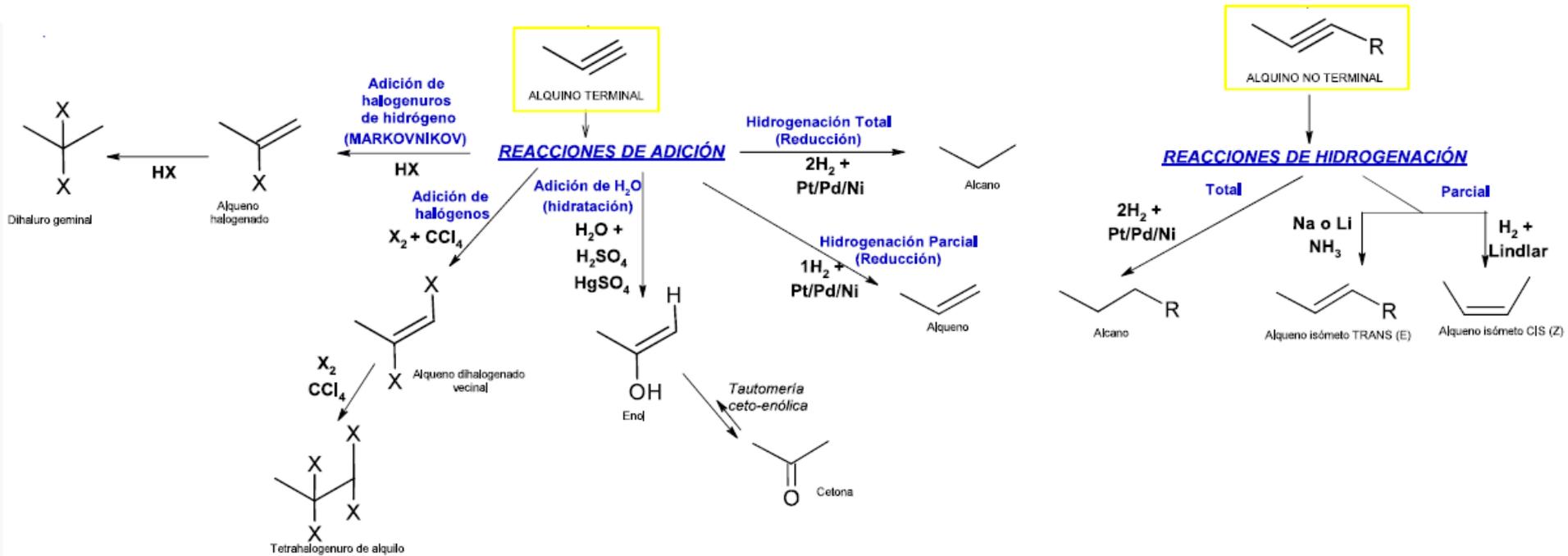
2. REACCIÓN DE ACETILUROS DE SODIO CON HALOGENUROS DE ALQUILO PRIMARIOS



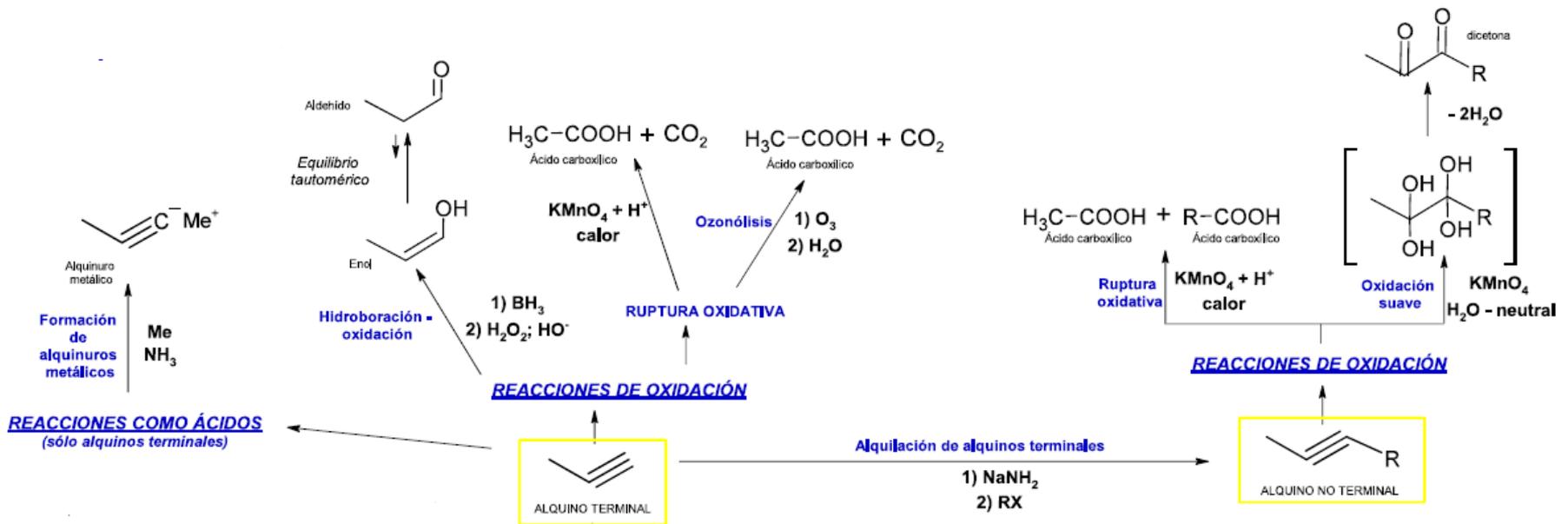
3. DESHALOGENACIÓN DE TETRAHALOGENUROS



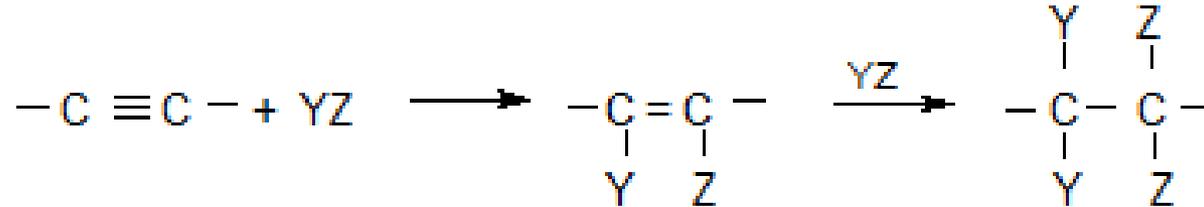
REACTIVIDAD



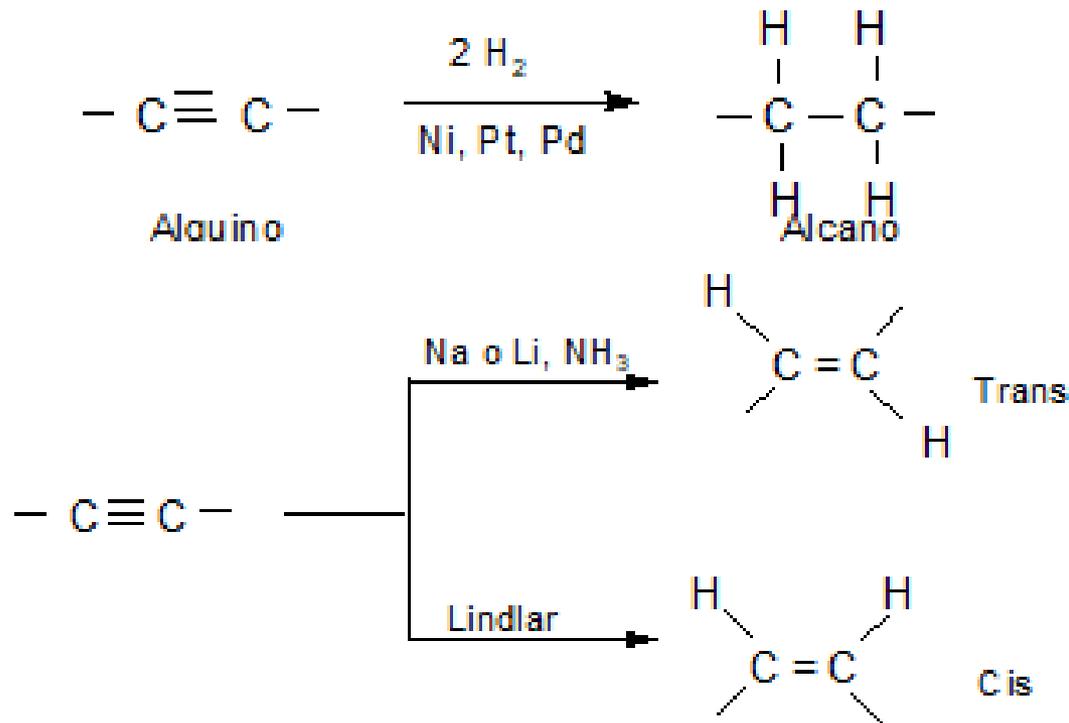
REACTIVIDAD



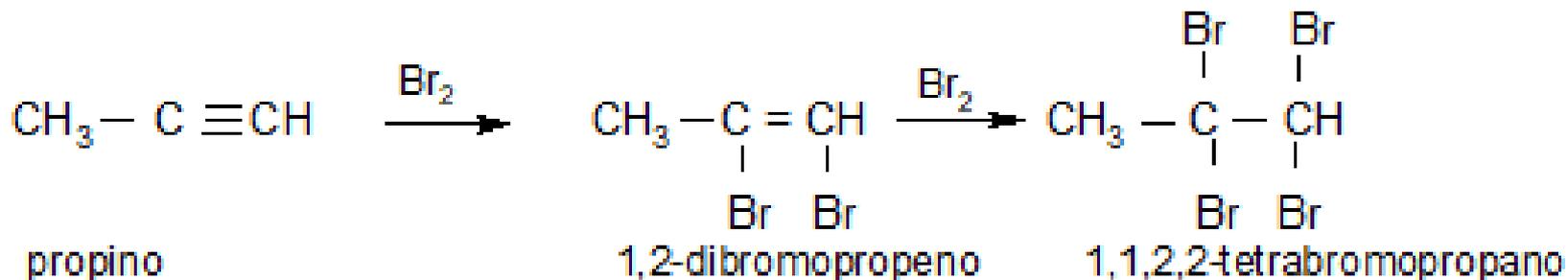
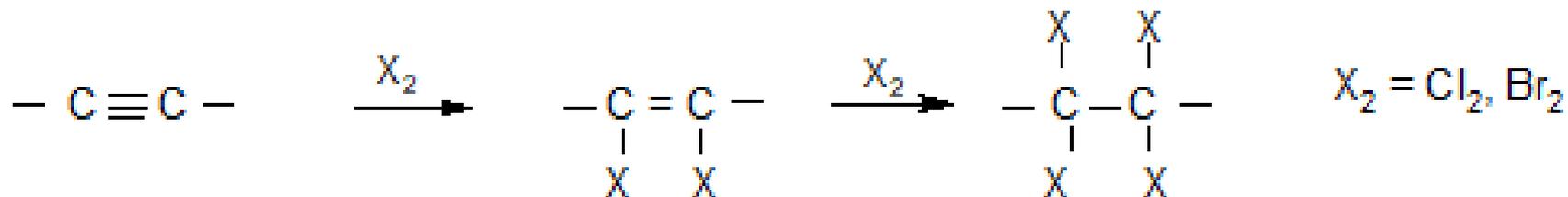
Reacciones de adición



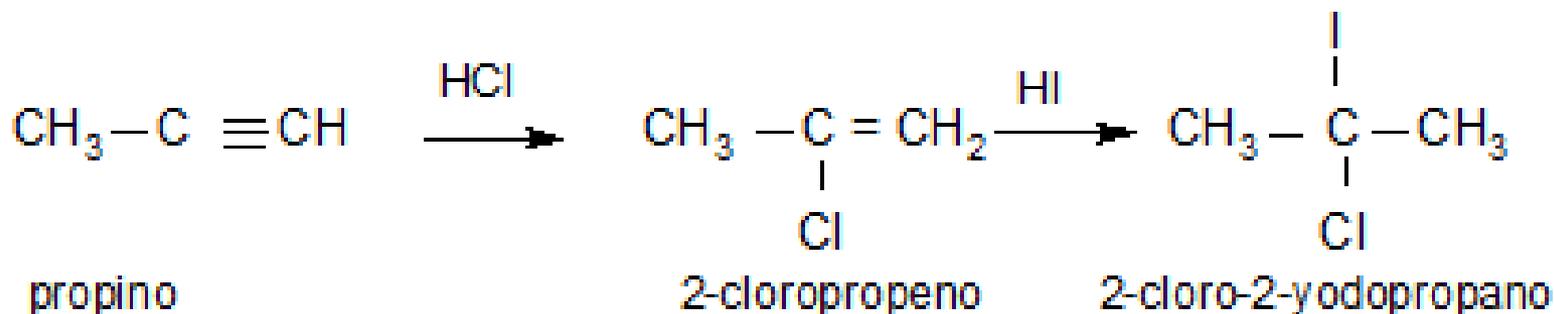
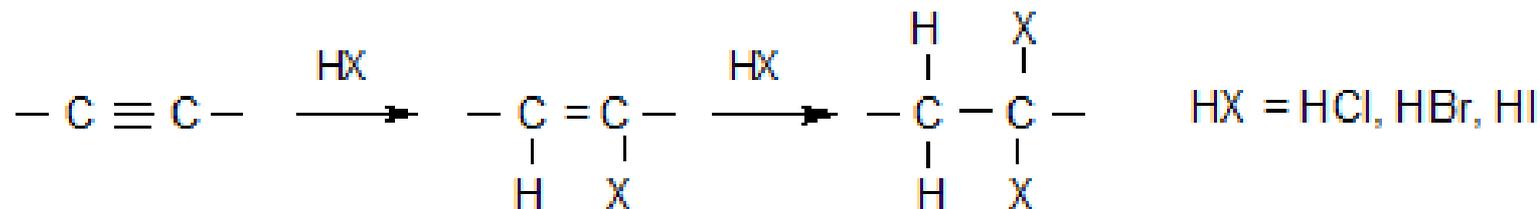
Adición de hidrógeno



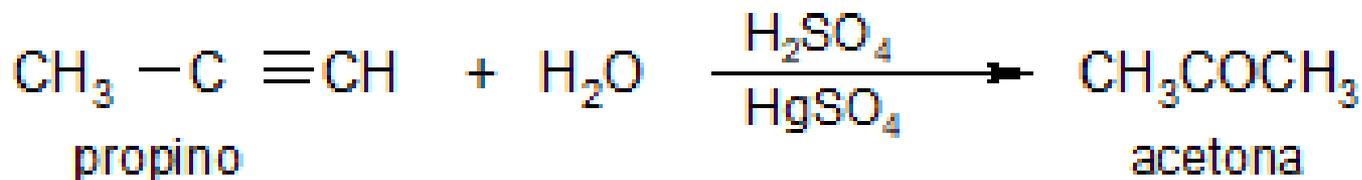
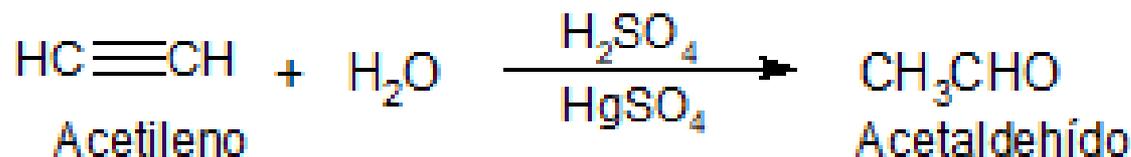
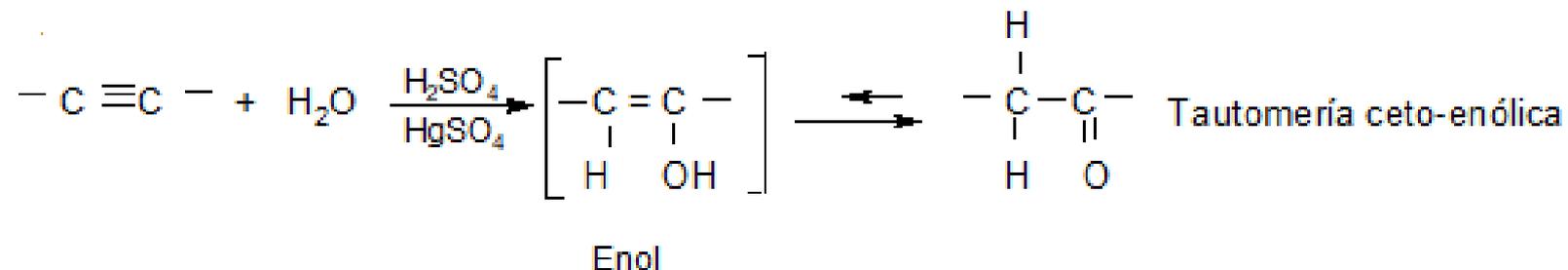
Adición de halógenos

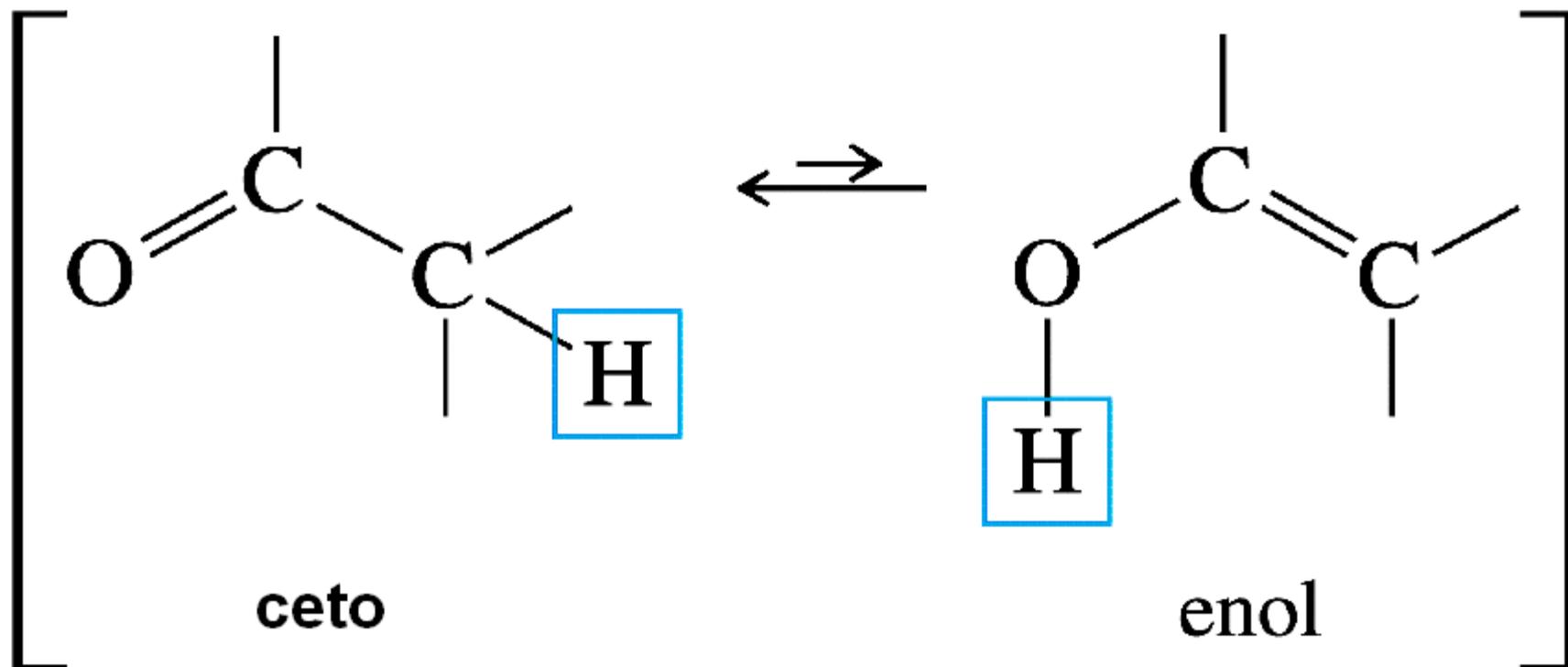


Adición de halogenuros de hidrógeno



Adición de agua. Hidratación



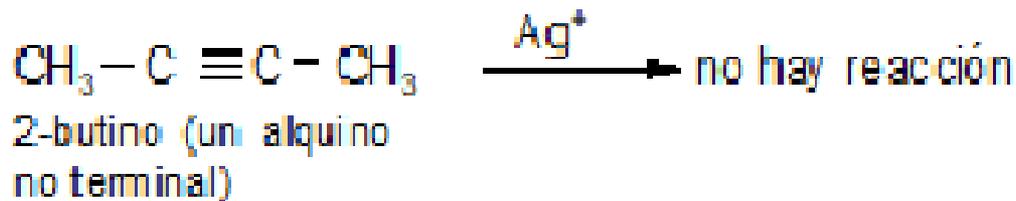
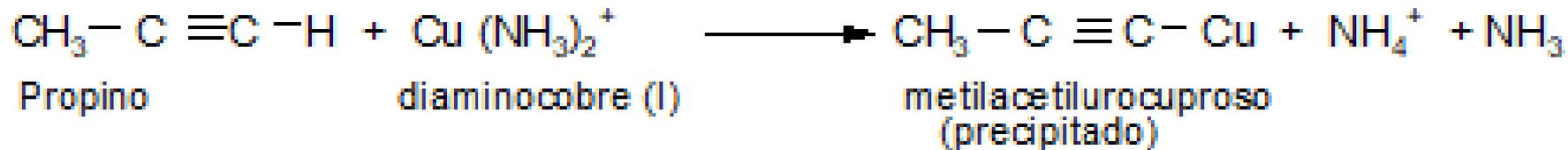
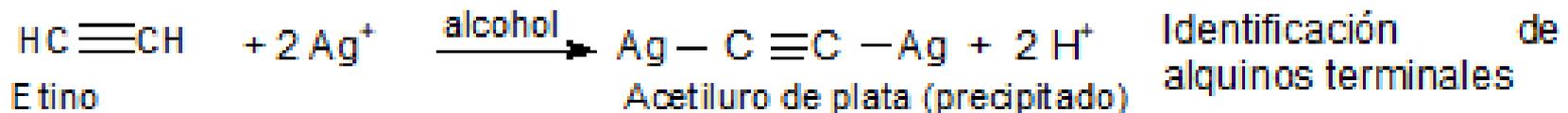


TAUTOMERÍA CETO-ENÓLICA

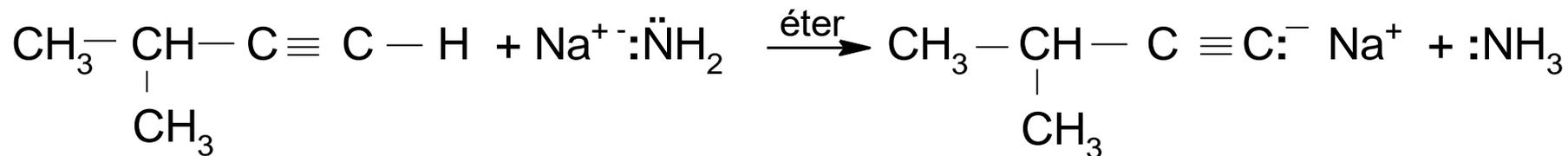
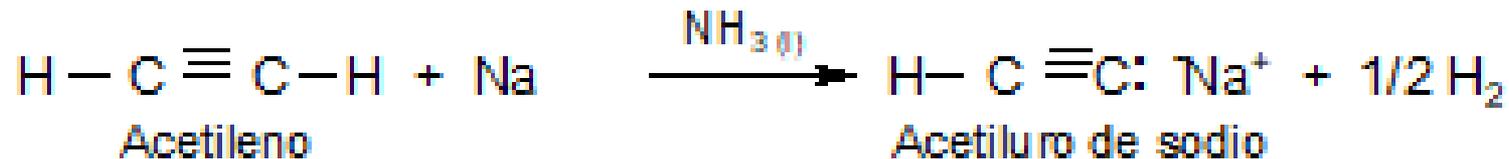
Reacciones como ácidos



Formación de acetiluros de metales pesados

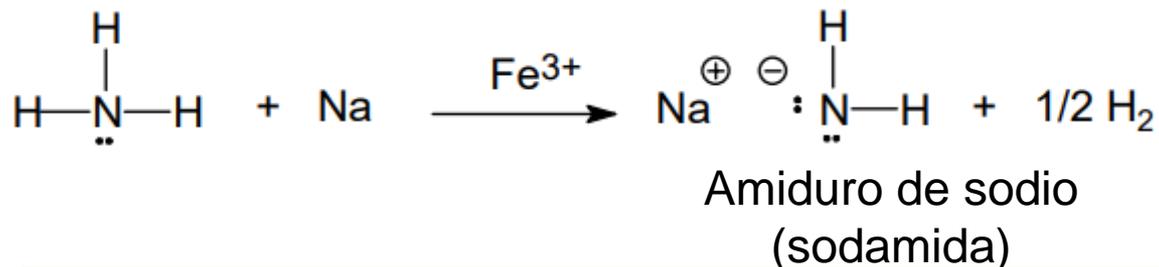


Formación de acetiluros alcalinos



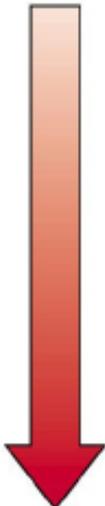
Isopropilacetileno

Isopropilacetiluro de sodio



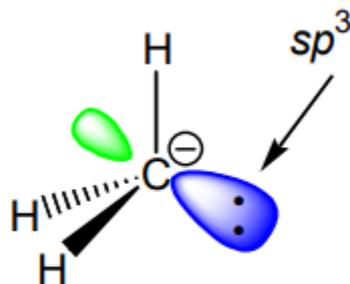
El acetileno y los alquinos terminales son relativamente ácidos:

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
pK_a	50	44	25

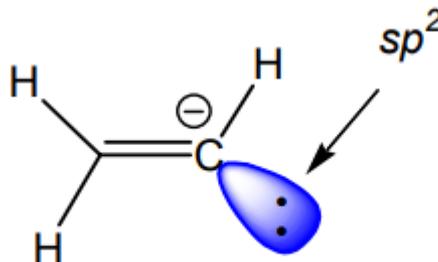
Compuesto	Base conjugada	Hibridación	Caracter s	pK_a	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} \begin{array}{l} \curvearrowright \\ \text{:}^- \end{array} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	sp^3	25%	50	Acido mas debil  Acido mas fuerte
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \begin{array}{l} \curvearrowright \\ \text{:}^- \end{array} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	sp^2	33%	44	
$:\text{NH}_3$	$:\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$			35	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C} \begin{array}{l} \curvearrowright \\ \text{:}^- \end{array}$	sp	50%	25	
$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{:}^-$			16-18	

Acidez de los hidrocarburos alifáticos

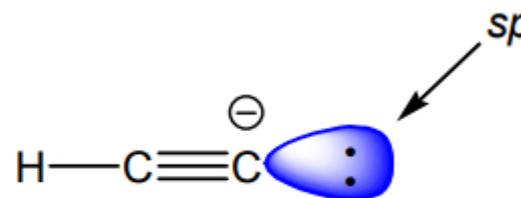
- ✓ La acidez de los hidrocarburos alifáticos aumenta a medida que el carácter *s* de los orbitales híbridos se incrementa.
- ✓ Los orbitales *s* se encuentran más cercanos al núcleo que los orbitales *p*. En consecuencia un electrón en un orbital *s* es retenido con mayor firmeza que un electrón en un orbital *p*.



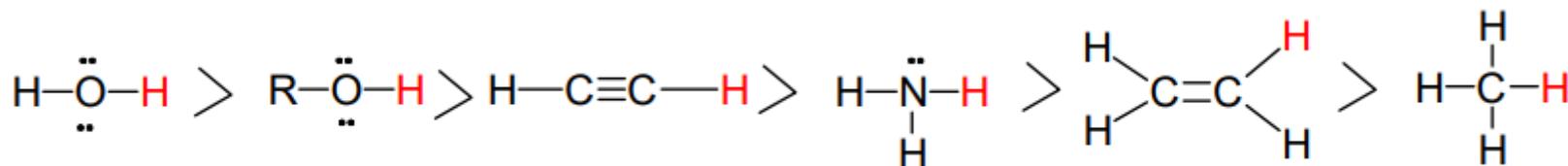
anión metilo



anión vinilo



anión acetiluro



pK_a 15.7

16-19

25

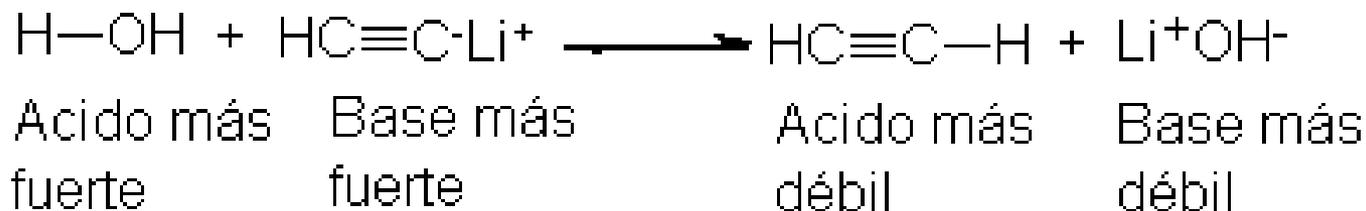
35

44

50

←
aumento de la acidez

Acidez de los hidrocarburos alifáticos

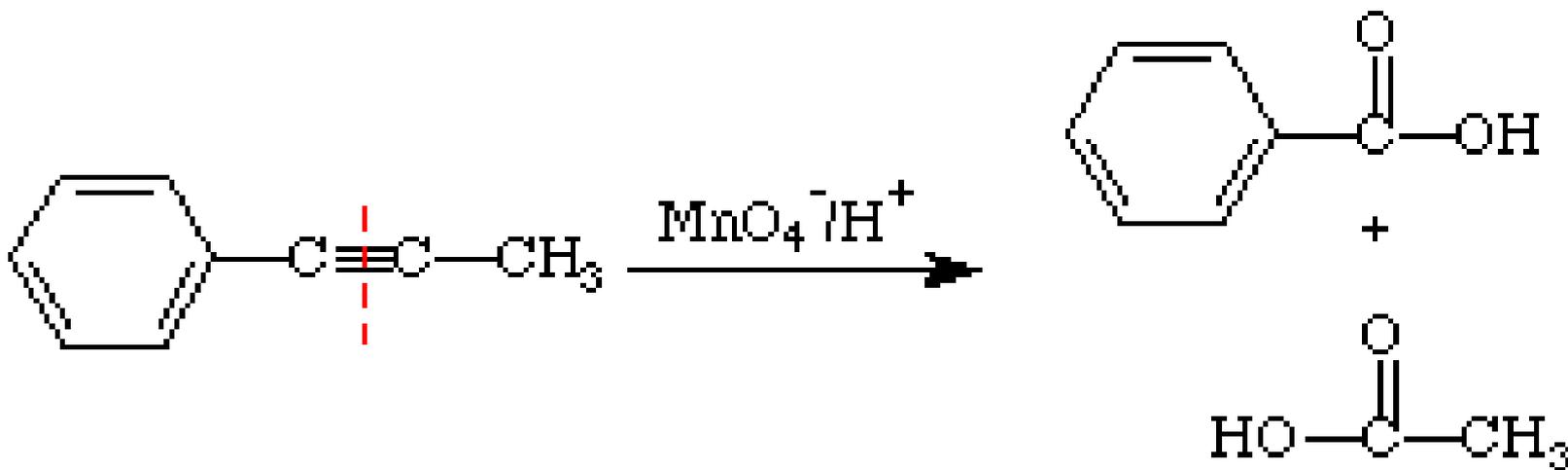


Acideces relativas: $\text{H}_2\text{O} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{RH}$

Basicidades relativas: $\text{OH}^- < \text{HC}\equiv\text{C}^- < \text{NH}_2^- < \text{R}^-$

OXIDACIÓN DE ALQUINOS. RUPTURA OXIDATIVA

El triple enlace es roto por el permanganato en medio ácido, dando lugar a dos ácidos carboxílicos



La oxidación suave con permanganato da lugar a dicetonas

