

ALQUINOS

Autores: Antonio Matthew Méndez, José Guillermo Penieres Carrillo y Fernando Ortega Jiménez Proyecto DGAPA-PAPIME UNAM PE206117

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

Departamento de Ciencias Químicas
Sección de Química Orgánica





D. R. © UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

Excepto donde se indique lo contrario esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución No comercial, No derivada, 4.0 Internacional (CC BY NC ND 4.0 INTERNACIONAL).

ENTIDAD EDITORA

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

FORMA SUGERIDA DE CITAR: Matthew Méndez, Antonio., Penieres Carrillo, José Guillermo y Ortega Jiménez, Fernando (septiembre 2023). Alquinos (monografía). Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM

Contenido

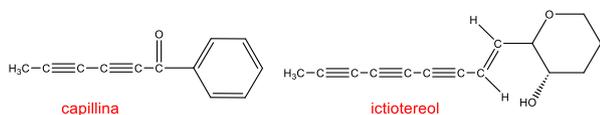
| | |
|---|---|
| Objetivo | 1 |
| Introducción..... | 1 |
| Estructura | 1 |
| Nomenclatura | 2 |
| Propiedades físicas..... | 2 |
| Síntesis de alquinos..... | 2 |
| Por reacciones de eliminación..... | 2 |
| Síntesis de alquinos a partir de acetiluros | 3 |
| Alquilación de iones acetiluro | 3 |
| Reacciones de alquinos | 3 |
| Alquilación de iones acetiluro a grupos carbonilo | 3 |
| Reacciones de adición de alquinos..... | 4 |
| Halogenación catalítica para formar alcanos..... | 4 |
| Hidrogenación catalítica para obtener alquenos <i>cis</i> | 4 |
| Reducción con metal-amoniaco para obtener alquenos <i>trans</i> | 4 |
| Adición de halógenos | 4 |
| Adición de haluros de hidrógeno | 5 |
| Hidratación catalizada por mercurio | 5 |
| Hidroboración oxidación | 5 |
| Obtención de acetileno | 6 |
| Referencias | 6 |

Objetivo

Facilitar un material de apoyo útil a los estudiantes de las licenciaturas en Ciencias Químico-Biológicas y áreas afines, con información adecuada sobre el tema de alquinos, que abarque el estudio de su estructura, su nomenclatura, métodos de síntesis y reactividad.

Introducción

Los alquinos son hidrocarburos que contienen en su estructura triples enlaces carbono-carbono. También son llamados acetilenos, ya que son derivados del acetileno, el alquino más simple. Este fue ampliamente utilizado en la industria como materia prima para la preparación de acetaldehído, ácido acético, cloruro de vinilo y otras sustancias químicas producidas a grandes volúmenes. Solo existen algunos alquinos naturales, entre los que se encuentra la capillina, un compuesto con actividad fungicida, y el ictiotereol, compuesto convulsivo que utilizan los indígenas del Amazonas en sus flechas envenenadas. También algunas plantas utilizan alquinos como protección contra plagas.



El grupo funcional alquino no es tan común en medicamentos, pero un ejemplo de esta aplicación es la cicutoxina que es empleado como analgésico y el etinil estradiol (una hormona femenina sintética), ingrediente común en las píldoras anticonceptivas. Otro ejemplo importante es la dinemicina A, compuesto antibacterial que está siendo estudiado como agente antitumoral.

De los alquinos que se emplean comercialmente, el acetileno se usa en cantidades mucho mayores que todos los otros alquinos combinados: cerca de 5 millones de toneladas por año. El acetileno es por mucho el alquino comercial más importante, pero su principal función es como combustible de sopletes de acetileno/oxígeno. Se trata de un gas incoloro de un olor desagradable, el cual arde en presencia de aire con una flama amarilla negruzca, cuando la flama es alimentada con oxígeno puro la llama se vuelve azul claro y su temperatura aumenta de

manera drástica, capaz de fundir metales en las soldaduras.

Estructura

Los alquinos son hidrocarburos alifáticos con al menos un enlace triple C-C en su estructura. Se trata de compuestos metaestables debido a su alta energía en el triple enlace C-C. Su fórmula general es C_nH_{2n-2} .

En los alquinos, tomando el acetileno como ejemplo, cada átomo de carbono está unido a otros dos átomos y no hay electrones de valencia no enlazados. Cada átomo de carbono necesita dos orbitales híbridos para formar el esqueleto de enlaces sigma. La hibridación de un orbital s con un orbital p genera dos orbitales híbridos, orientados a 180° de separación, para cada átomo de carbono. El traslape entre sí de estos orbitales sp híbridos y con los orbitales s del hidrógeno produce un esqueleto de enlaces sigma (Figura 1). Resultados experimentales han confirmado que esta estructura es lineal (180°).

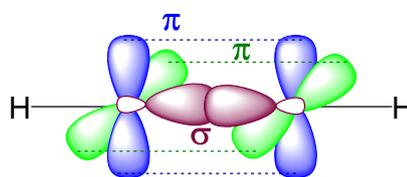


Figura 1. Estructura del acetileno. Fuente: elaboración propia basado en (McMurry, 2018).

El resultado del traslape de los dos orbitales p no hibridados restantes de cada átomo de carbono es la formación de dos enlaces pi. Estos orbitales se traslapan en ángulos rectos entre sí, formando un enlace pi con densidad electrónica por arriba y por debajo del enlace sigma C-C.

La longitud del enlace C-C en el caso del acetileno es de 1.20 \AA , y la de cada enlace C-H es de 1.06 \AA . Ambos enlaces son mas cortos que los del etano y el eteno (Figura2).



Figura 2. Estructura del etano, eteno y etino. Fuente: elaboración propia basado en (McMurry, 2018).

Un enlace triple hace que el hidrocarburo tenga cuatro carbonos menos que el alcano correspondiente, por lo tanto, se dice que tiene dos centros de insaturación.

Nomenclatura

La nomenclatura IUPAC de alquinos es muy parecida a la de los alquenos. Localizamos la cadena continua más larga de átomos de carbono que incluya el triple enlace y cambiamos la terminación -ano del alcano precursor por la terminación -ino. La cadena se numera a partir del carbono más cercano al triple enlace y la posición de este enlace se establece por su átomo de carbono con la numeración más baja. A los sustituyentes se les asignan números para especificar sus posiciones (Figura 3).

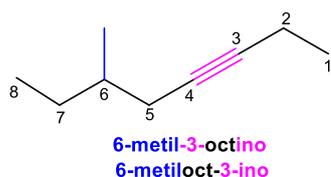


Figura 3. Ejemplo de nomenclatura para alquinos.

Los compuestos con más de un triple enlace se llaman diinos, triinos y así sucesivamente; los compuestos que contienen enlaces dobles y triples se llaman eninos. La numeración de una cadena de enino comienza desde el extremo más cercano al primer enlace múltiple, ya sea doble o triple. Cuando hay una opción en la numeración, los enlaces dobles reciben numeraciones menores que los enlaces triples (Figura 4).

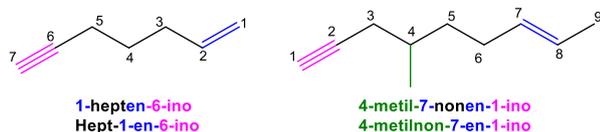


Figura 4. Ejemplo de nomenclatura para compuestos con más de un triple enlace. Fuente: elaboración propia basado en (McMurry, 2018).

Al igual que los sustituyentes alquilo y alqueno, derivados de los alcanos y alquenos respectivamente, también son posibles los grupos alquínico.

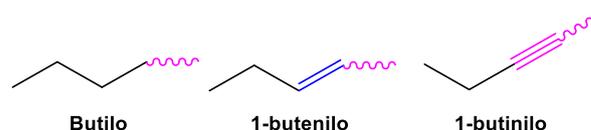


Figura 5. Ejemplo de nomenclatura para sustituyentes con triple enlace. Fuente: elaboración propia basado en (McMurry, 2018).

Propiedades físicas

Los alquinos son relativamente no polares y casi insolubles en agua, aunque son muy solubles en casi todos los solventes orgánicos incluidos la acetona, el éter, el cloruro de metileno, el cloroformo y los alcoholes. Muchos alquinos tienen olores característicos algo desagradables.

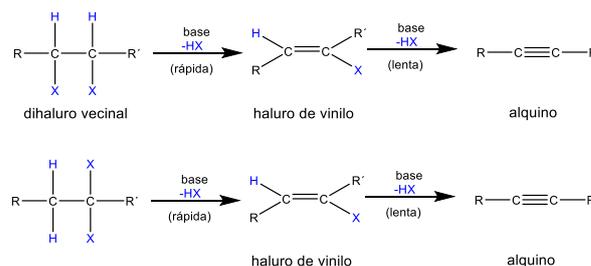
El acetileno, el propino y los butinos son gases a temperatura ambiente, al igual que los alcanos y alquenos correspondientes.

Los alquinos son más lineales que los alquenos y con un enlace triple más polarizable que el enlace doble. Estas dos propiedades determinan que los alquinos tengan interacciones de Van der Waals, como resultado de esto los alquinos presentan un punto de ebullición más alto que un alqueno con la misma cantidad de carbonos. Los alquinos internos tienen puntos de ebullición más elevados que los alquinos terminales.

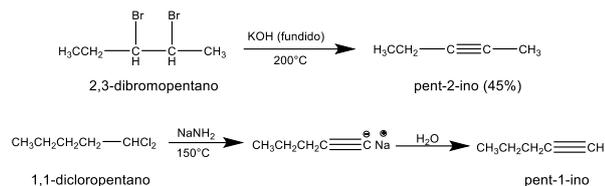
Síntesis de alquinos

Por reacciones de eliminación

Se puede generar un triple enlace si se lleva a cabo una doble eliminación (dos moléculas de HX). La deshidrogenación de un dihaluro geminal o vecinal forma un haluro de vinilo. En condiciones muy básicas se lleva a cabo una segunda deshidrohalogenación formando un alquino.



La segunda deshidrohalogenación solo se lleva a cabo en condiciones extremadamente básicas, con KOH derretido o en alcohol en un tubo sellado, bajo calentamiento a 200°C. También puede utilizarse amiduro de sodio, ya que es una base mucho más fuerte que el KOH, a una menor temperatura. La eliminación con KOH forma el alquino interno más estable, y con amiduro de sodio se forma un alquino interno (cuando es posible).

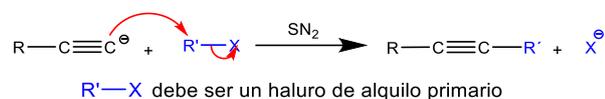


Síntesis de alquinos a partir de acetiluros

Se utilizan dos métodos para sintetizar alquinos, en el primero un electrófilo adecuado experimenta un ataque nucleófilo, por parte de un ion acetiluro. El electrófilo puede ser un haluro de alquilo no impedido o puede ser un compuesto carbonílico. Cualquiera de las dos reacciones genera un producto con esqueleto de carbonos ampliado. El segundo método forma el enlace triple por medio de una doble deshidrohalogenación de un dihaluro. Esta reacción no amplía el esqueleto de carbonos.

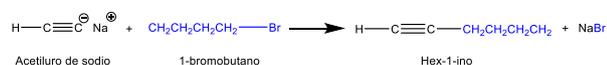
Alquilación de iones acetiluro

Un ion acetiluro es una base y un nucleófilo fuertes. Puede desplazar un ion haluro y producir un acetileno sustituido.

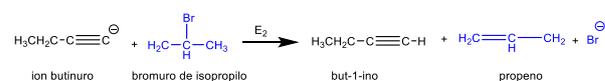


Ya que se trata de una reacción $\text{S}_\text{N}2$, el haluro de alquilo debe ser primario sin sustituyentes ni ramificaciones voluminosas.

En los siguientes ejemplos, los iones acetiluro desplazan a los haluros y amplían la cadena de carbonos.



Si hay impedimento, el ion acetiluro puede abstraer un protón y se lleva a cabo una eliminación por el mecanismo de una E_2 .



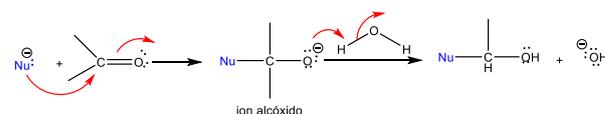
Reacciones de alquinos

En química el triple enlace carbono-carbono es muy parecido al enlace doble, ya que experimenta reacciones muy parecidas a las de los alquenos, principalmente en la adición y oxidación. Sin embargo, también existen reacciones que son específicas de los alquinos, algunas que dependen de las características únicas del triple enlace y otras que dependen de la acidez inusual del enlace acetilénico.

Un alquino con una nube de electrones rodeando totalmente el enlace sigma es una molécula rica en electrones. En otras palabras, es un nucleófilo, por lo tanto, reaccionará con un electrófilo.

Alquilación de iones acetiluro a grupos carbonilo

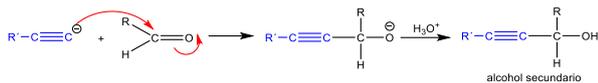
Como se mencionó con anterioridad, los iones acetiluro son nucleófilos y bases fuertes, y pueden adicionarse a grupos carbonilo. El enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo es muy parecido al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ pero, a diferencia de este último, el enlace carbonilo está altamente polarizado.



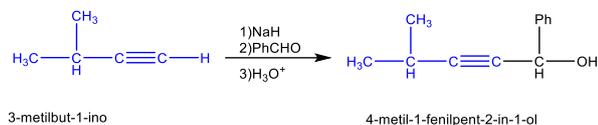
El carbono que está cargado positivamente funciona como electrófilo, y como producto del ataque nucleofílico se forma un alcóxido. La posterior protonación con agua o ácido forma un alcohol.

Utilizando el ion acetiluro como nucleófilo tenemos como producto final un alcohol primario con un carbono más que el del acetiluro de partida.

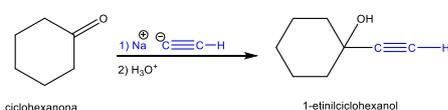
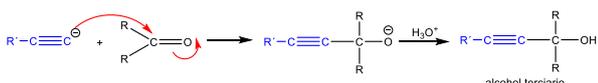
De un aldehído con un radical R se obtiene un alcohol secundario. Por otra parte, si se utiliza una cetona con dos radicales R se obtiene un alcohol terciario.



Con un aldehído



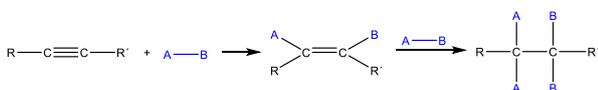
Con una cetona



Reacciones de adici3n de alquinos

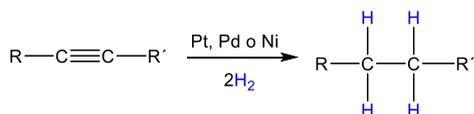
Ya que se han explicado las reacciones m1s importantes de los alquinos, ahora se mostrar1n las reacciones en las que se ve involucrado el triple enlace. Estas son muy parecidas a las de los alquenos, ya que ambos tienen enlaces pi ricos en densidad electr3nica, por lo tanto, reaccionan con facilidad ante las adiciones.

En este tipo de reacciones debe considerarse la adici3n doble, ya que se a1aden a los dos enlaces pi que existen en el alquino. Sin embargo, existen condiciones que permiten detener la reacci3n en la primera adici3n, en algunos casos.



Halogenaci3n catal1tica para formar alcanos

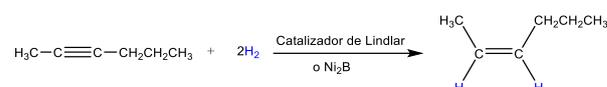
El hidr3geno puede a1adirse al triple enlace, en presencia de un catalizador adecuado, reduciendo el alquino a un alcano. Com1nmente se utilizan catalizadores de Pt, Pd y Ni para llevar a cabo esta reducci3n.



Esta reacci3n ocurre en dos etapas con un alqueno como intermediario, pero resulta imposible detenerla, por lo que se obtiene un alcano.

Hidrogenaci3n catal1tica para obtener alquenos *cis*

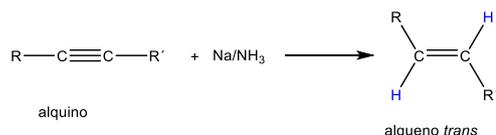
La hidrogenaci3n de un alquino puede ser detenida en la etapa del alqueno si se utiliza un catalizador envenenado o parcialmente desactivado. Por ejemplo, el catalizador de Lindlar, formado por sulfato de bario en polvo cubierto de paladio, envenenado con quinolina.



La adici3n simult1nea (o casi simult1nea) de dos 1tomos de hidr3geno a la misma cara del carbono garantiza la estereoqu1mica *sin*.

Reducci3n con metal-amoniaco para obtener alquenos *trans*

Para obtener un alqueno *trans* se deben a1adir dos hidr3genos con una estereoqu1mica anti. El sodio met1lico en amoniaco l1quido reduce a los alquinos con estereoqu1mica *anti*.



Adici3n de hal3genos

Hal3genos como el cloro o el bromo pueden a1adirse a los alquinos, de la misma forma en que se a1aden a los alquenos. Si 1 mol de hal3geno se a1ade a 1 mol de alquinos se obtiene un dihaloalqueno. Esta adici3n puede ser de tipo *sin* o *anti* y por lo general da una mezcla de productos con isomer1a *cis* o *trans*. Por otro lado, si se adicionan 2 moles de hal3geno a 1 mol de alquino, el producto ser1 un tetrahaluro, y algunas veces es dif1cil evitar que la reacci3n llegue hasta este punto.

