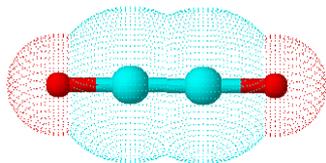


## ALQUINOS

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.




---

---

---

---

---

---

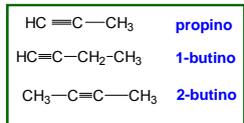
---

---

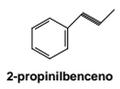
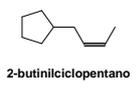
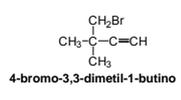
## Nomenclatura

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**




---

---

---

---

---

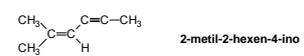
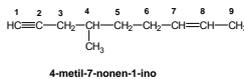
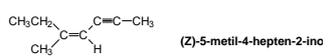
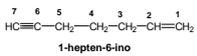
---

---

---

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.




---

---

---

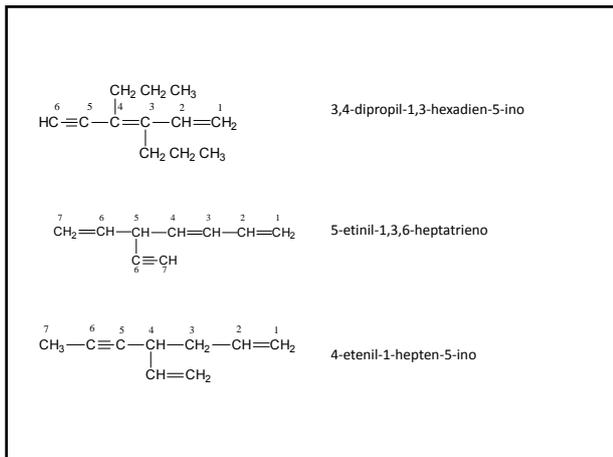
---

---

---

---

---




---

---

---

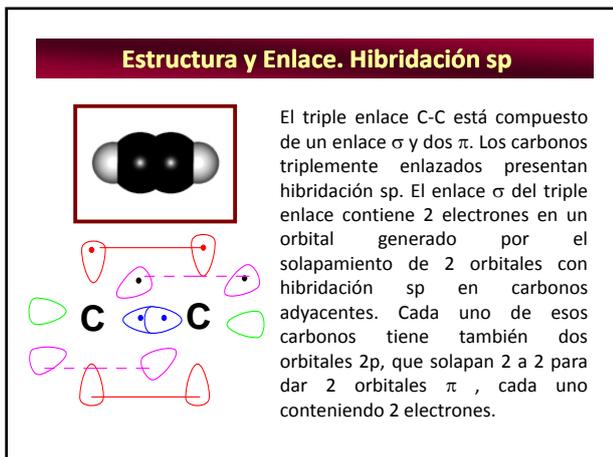
---

---

---

---

---




---

---

---

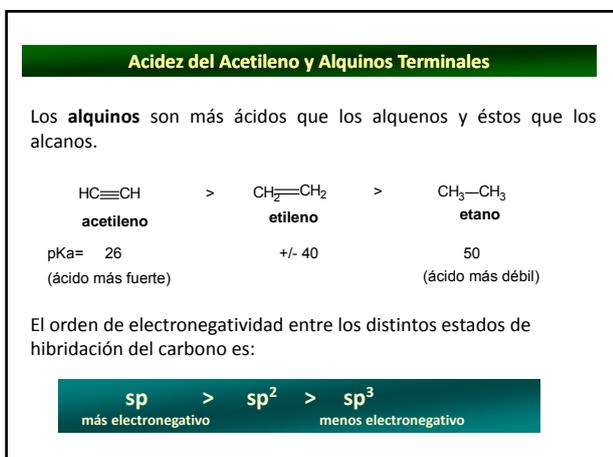
---

---

---

---

---




---

---

---

---

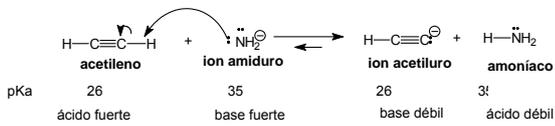
---

---

---

---

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.

---

---

---

---

---

---

---

---

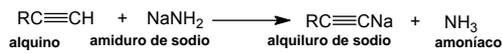
---

---

---

---

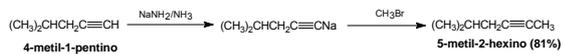
### 1.- Alquilación de acetileno y de alquinos terminales



vía: sustitución nucleofílica S<sub>N</sub>2



Ejemplo:




---

---

---

---

---

---

---

---

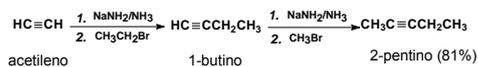
---

---

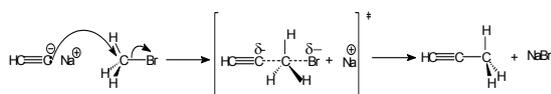
---

---

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



Possible mecanismo para la reacción del anión acetiluro con bromometano




---

---

---

---

---

---

---

---

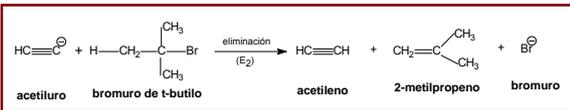
---

---

---

---

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




---

---

---

---

---

---

---

---

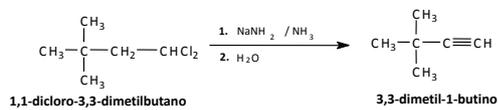
---

---

## 2. Deshidrohalogenación doble de dihaluros geminales



Ejemplo:




---

---

---

---

---

---

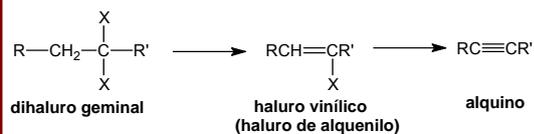
---

---

---

---

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.




---

---

---

---

---

---

---

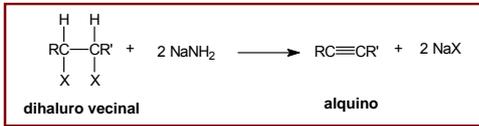
---

---

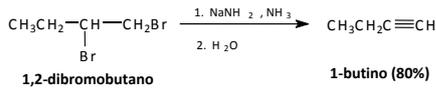
---

**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:**




---

---

---

---

---

---

---

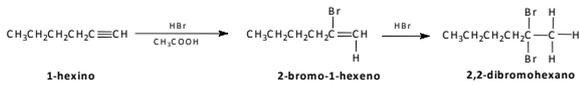
---

**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:**




---

---

---

---

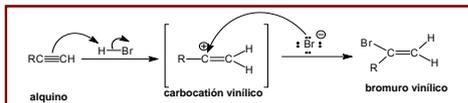
---

---

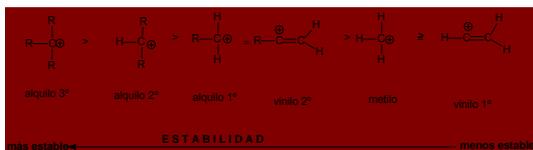
---

---

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:




---

---

---

---

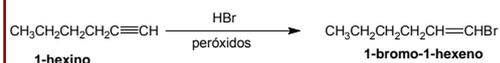
---

---

---

---

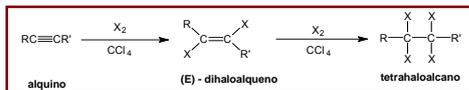
En la presencia de peróxidos, el **HBr** (pero no el HCl ni el HI) se adiciona al **alquino** por un mecanismo por radicales libres, similar a la adición a alquenos. Se observa una regioselectividad opuesta a la regla de Markovnikov.



## 2. Adición de $X_2$ (X = Cl, Br)

Tiene un mecanismo semejante al observado en los alquenos. Los **alquinos** reaccionan con  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}_2$  para dar tetrahaloalcanos, adicionándose dos moléculas del halógeno al triple enlace.

La adición de un equivalente de  $\text{Cl}_2$  o  $\text{Br}_2$  da un dihaloalqueno **E** (*trans*). Por la adición de un segundo equivalente del halógeno, se forma un tetrahaluro

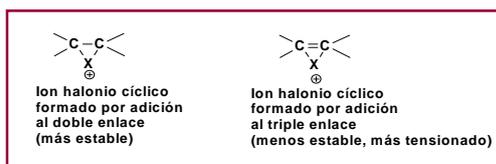


**Ejemplo:**



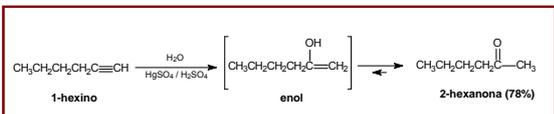
La estereoquímica de la adición es **anti**

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 mercúrico 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.

---

---

---

---

---

---

---

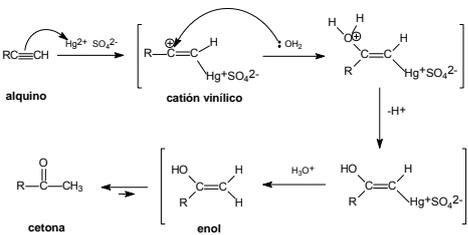
---

---

---

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 ceto-enol está muy desplazado hacia la formación de la cetona; casi nunca se aíslan los enoles.

Uno de los mecanismos propuestos:




---

---

---

---

---

---

---

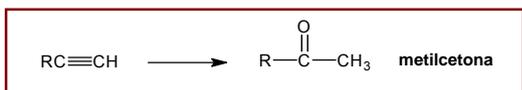
---

---

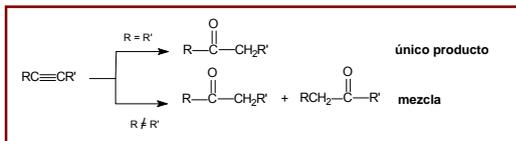
---

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

**a) Alquino monosustituido:**



**b) Alquino disustituido:**




---

---

---

---

---

---

---

---

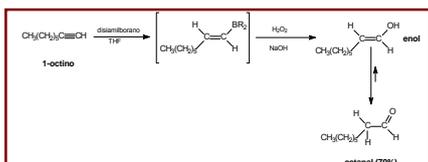
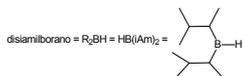
---

---

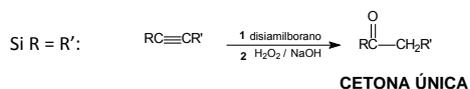
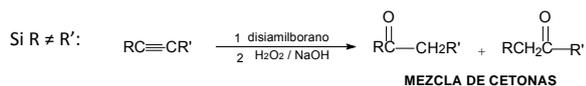
#### 4. Hidroboración - oxidación

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

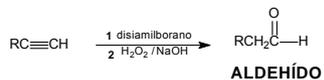
Cuando un **alquino terminal** reacciona con disiamilborano, ocurre sólo una adición de B-H al triple enlace C-C, con una regioquímica **anti Markovnikov** esperada.



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

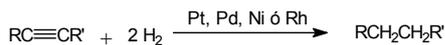


Si el **alquino es terminal**:

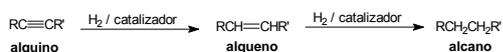


#### 5. Reducción de alquinos

En presencia de platino, níquel o rodio finamente dividido, se adicionan dos moles de  $\text{H}_2$  al triple enlace para dar una alcano.

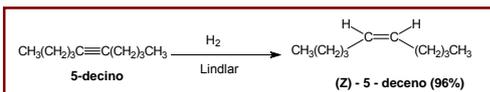


Los alquenos son intermediarios en la hidrogenación de alquinos a alcanos.



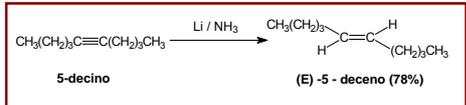
### 5.1. Hidrogenación con el catalizador de Lindlar

El catalizador de Lindlar consiste en Pd<sup>0</sup> 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 H<sub>2</sub>, mediante una adición **syn** al triple enlace.



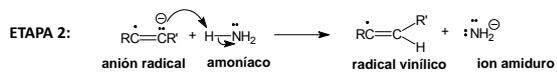
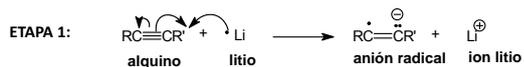
### 5.2. Hidrogenación con metal (Li, Na, K) en amoníaco líquido

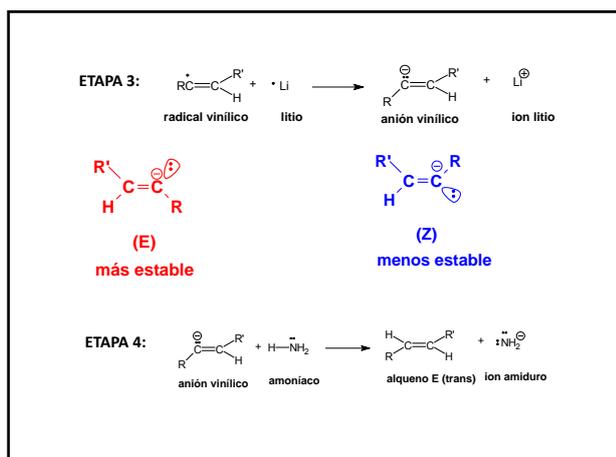
En este método se emplea un metal del grupo I ( litio, sodio o potasio) en amoníaco líquido como solvente. La importancia de la reducción metal – amoníaco es que convierte a los **alquinos** en alquenos **E (trans)**.



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

#### REACCIÓN GLOBAL:






---

---

---

---

---

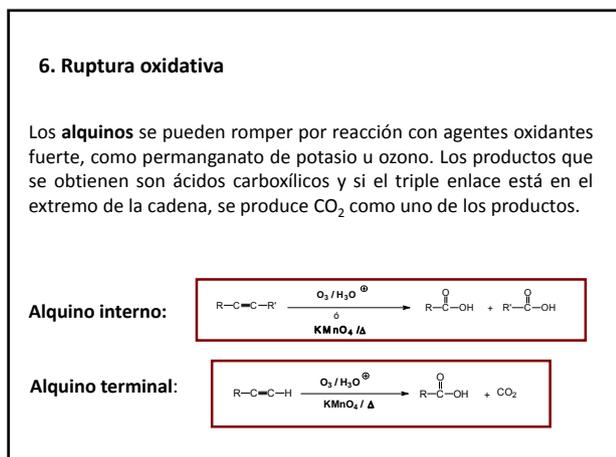
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---