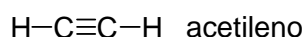


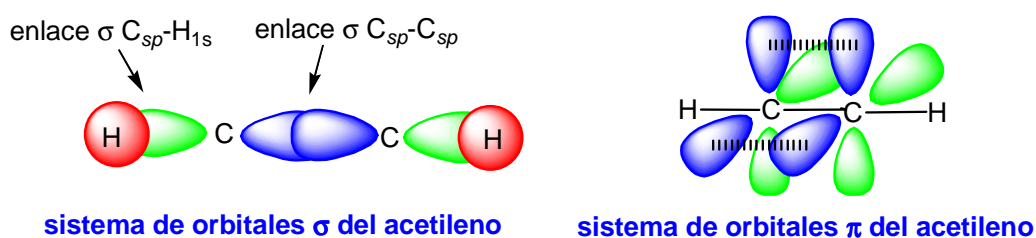
Tema 7. Alquinos. Estructura. Nomenclatura de los alquinos. Acidez de los alquinos. Reacciones de los alquinos: adiciones electrofílicas al triple enlace. Adición de hidrácidos (H-X). Adición de halógenos. Reacciones de hidratación. Hidroboración de alquinos. Hidrogenación de alquinos.

Estructura.

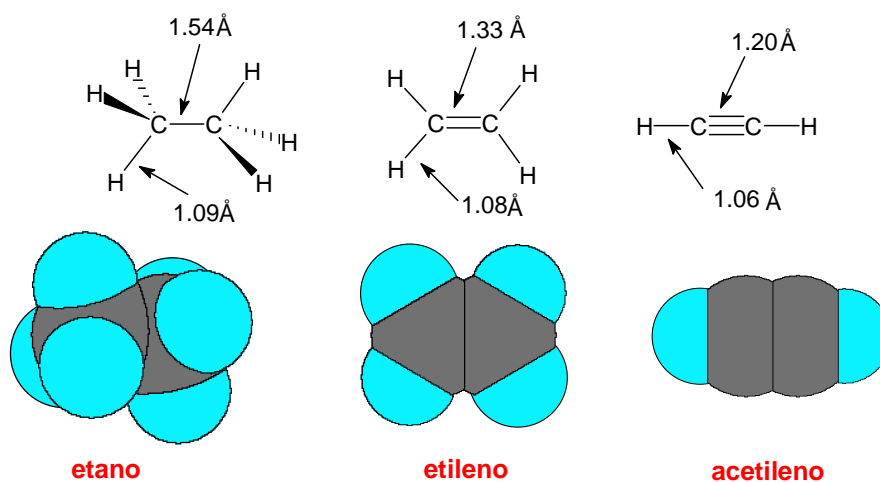
Los alquinos son hidrocarburos que contienen un triple enlace C-C. Se les denomina también hidrocarburos acetilénicos porque derivan del alquino más simple que se llama acetileno. La estructura de Lewis del acetileno muestra tres pares de electrones en la región entre los núcleos de carbono.



El acetileno tiene una estructura lineal que se explica admitiendo una hibridación sp en cada uno de los átomos de carbono. El solapamiento de dos orbitales sp entre sí genera el enlace σ C-C. Por otra parte, el solapamiento del orbital sp con el orbital $1s$ del hidrógeno forma el enlace σ C-H. Los dos enlaces π se originan por solapamiento de los dos orbitales p que quedan en cada uno de los dos átomos de carbono. El solapamiento de estos orbitales forma un cilindro de densidad electrónica que circunda al enlace σ C-C.



La longitud del enlace C-C en el acetileno es de 1.20 Å y cada uno de los enlaces C-H tiene una distancia de 1.06 Å. Los dos enlaces, tanto el C-C como el C-H, son más cortos que los enlaces correspondientes en el etano y en el etileno.

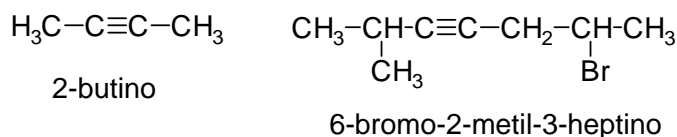


El triple enlace es relativamente corto debido al solapamiento de los tres pares de electrones y al elevado carácter *s* de los orbitales híbridos *sp* (50% de carácter *s*), lo que aproxima más a los átomos de carbono que forman el enlace σ del acetileno.

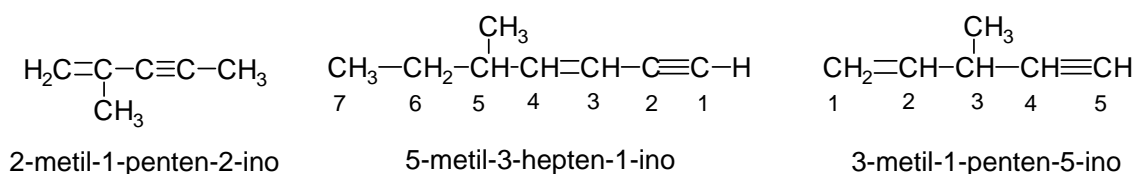
Nomenclatura de los alquinos.

Para la nomenclatura sistemática de los alquinos hay que seguir las siguientes reglas:

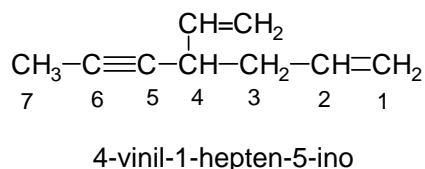
1º. Se elige como cadena principal la cadena más larga que contenga el mayor número de enlaces triples. El nombre fundamental del alquino se obtiene cambiando la terminación *-ano*, correspondiente al alcano con el mismo número de átomos de carbono, por la terminación *-ino*. La cadena se numera desde el extremo más cercano al triple enlace y la posición del triple enlace se indica mediante el localizador más bajo posible.



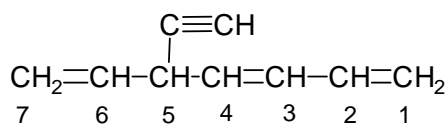
2º. Si el compuesto contiene enlaces dobles y triples la cadena principal será la que contenga el mayor número de enlaces dobles y triples. El compuesto se nombra como *-enino*. La cadena principal se numera de manera que los localizadores de los enlaces dobles y triples sean los más bajos posibles, aunque sea más bajo el localizador del triple enlace. En caso de opción el doble enlace tiene preferencia sobre el triple enlace.



3º. Si hay dos o más cadenas con igual número de insaturaciones la cadena principal es la que contiene el mayor número de átomos de carbono:



4º. Si hay dos o más cadenas con igual número de insaturaciones e igual número de átomos de carbono la cadena principal es la que contiene el mayor número de enlaces dobles:

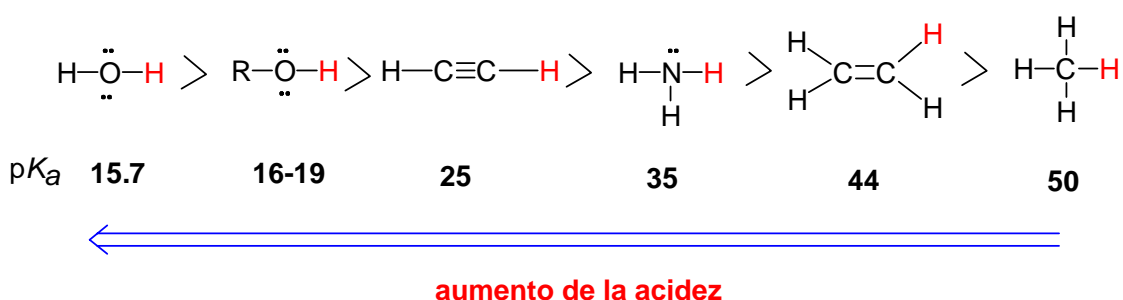


5-etinil-1,3,6-heptatrieno

Acidez de los alquinos.

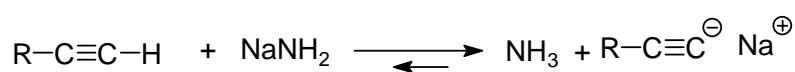
Los alcanos ($pK_a=50$) y los alquenos ($pK_a=44$) son ácidos extraordinariamente débiles. A diferencia de éstos los acetilenos terminales pueden reaccionar con bases para generar un carbanión denominado genéricamente ión alquinuro (en el acetileno se denomina ión acetiluro).

Aunque los alquinos terminales pueden reaccionar con bases conviene tener en cuenta que su acidez es muy baja. Por ejemplo, el pK_a del acetileno es de alrededor de 25, mientras que el pK_a del agua es de 15.7 y el pK_a de los alcoholes está comprendido entre 16-19. A pesar de que un alquino terminal es un ácido muy débil su acidez supera a la del amoniaco que tiene un $pK_a = 35$. En el siguiente esquema se ordenan, de mayor a menor acidez, los compuestos acabados de comentar.



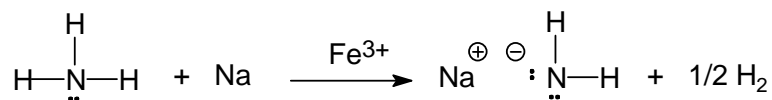
Como el amoniaco es un ácido mucho más débil que el acetileno la base conjugada del amoniaco, el ión amiduro NH_2^- , es una base mucho más fuerte que el ión acetiluro y por tanto se emplea para convertir de forma cuantitativa a los alquinos terminales en sus respectivas bases conjugadas, los iones alquinuro.

El amiduro sódico, que es una base muy fuerte, no se puede emplear en disolventes próticos, como el agua o los alcoholes. Usualmente, el amiduro sódico se emplea disuelto en amoniaco líquido y en estas condiciones transforma cuantitativamente al acetileno, y a otros alquinos terminales, en sus correspondientes bases conjugadas. La reacción ácido-base entre un alquino terminal y el amiduro sódico es la siguiente:

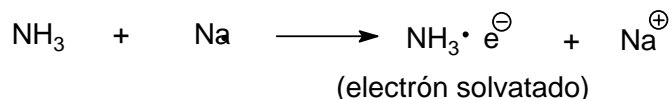


El amiduro sódico se genera por reacción del amoniaco con Na metálico en

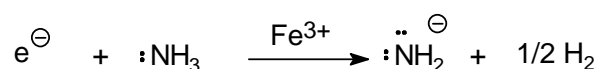
presencia de sales de Fe^{3+} .



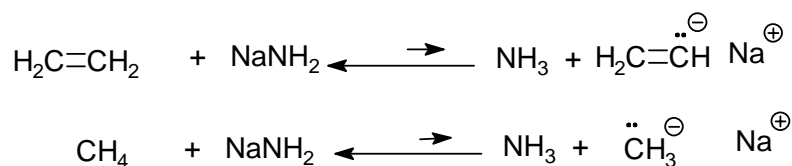
En realidad cuando el sodio se disuelve en NH_3 líquido se genera una disolución azul de *electrones solvatados* y de cationes sodio.



Estas disoluciones son relativamente estables. Sin embargo, si se añaden pequeñas cantidades de ión férrico tiene lugar una rápida reacción con liberación de hidrógeno y formación del anión amiduro:



Como se acaba de explicar, el amiduro sódico es capaz de ionizar a los alquinos terminales. Sin embargo, esta reacción de desprotonación no se produce con los alquenos o los alcanos debido a la muy baja acidez de estos compuestos (etileno: $\text{p}K_a$ de 44, el metano tiene un $\text{p}K_a$ de 50). En el siguiente esquema se describen las hipotéticas reacciones ácido-base entre el anión amiduro y el etileno y entre el anión amiduro y el metano. Las flechas del equilibrio ácido-base se han dibujado de manera que se ponga de manifiesto que la reacción está casi completamente desplazada a la izquierda.



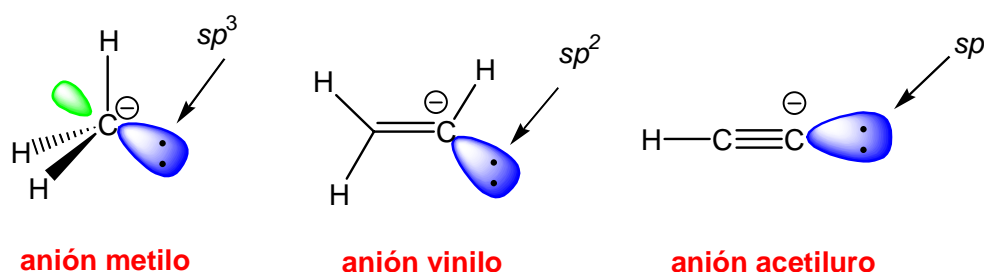
Las reacciones ácido-base son reacciones de equilibrio e, independientemente de lo que tarde en ser alcanzado el equilibrio, éste se decanta del lado de las especies más estables. Si las reacciones ácido-base del anión amiduro con el etileno y el metano están tan poco desplazadas hacia la derecha será porque el anión $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ y el anión CH_3^- son muy inestables. Esta diferencia de estabilidad se pone de manifiesto cuando se compara la reacción ácido-base del anión amiduro con el acetileno, que en este caso está completamente desplazada hacia la derecha.

La diferencia de estabilidad entre CH_3^- , $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ y el anión acetiluro se puede explicar si se estudia la estructura orbital de estas tres especies.

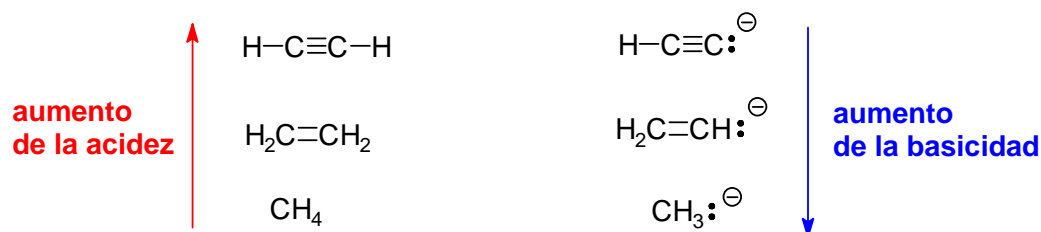
El anión metilo se puede describir mediante la hibridación sp^3 del átomo de carbono. Tiene por tanto una estructura piramidal, con el par de electrones solitario situado en un orbital sp^3 .

En el anión vinilo el átomo de carbono que contiene al par de electrones solitario tiene que tener forzosamente una hibridación sp^2 . Cuando el enlace $\text{C}_{sp^2}-\text{H}_{1s}$ se rompe heterolíticamente, por acción del anión amiduro, el par electrónico solitario se queda en el orbital sp^2 del carbono.

En el ión acetiluro el carbono que contiene el par electrónico presenta hibridación sp y cuando se rompe el enlace $\text{C}_{sp}-\text{H}_{1s}$ el par electrónico solitario se queda en el orbital sp . La configuración orbital de los tres aniones acabados de comentar se da en el siguiente esquema:



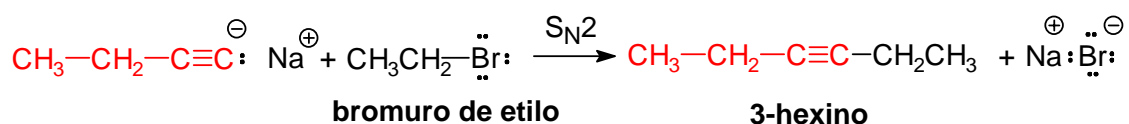
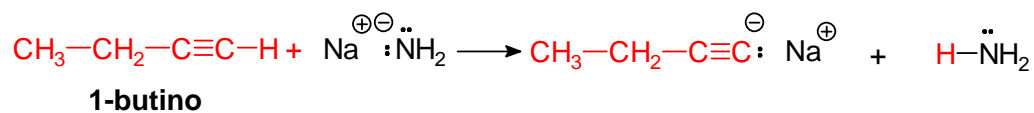
Los electrones situados en orbitales s se mantienen más cerca del núcleo que los alojados en orbitales p , lo que incrementa la fuerza de atracción electrostática. Debido a este incremento de la atracción electrostática los electrones s poseen menos energía y mayor estabilidad que los electrones p . En general cuanto mayor es el grado de carácter s en un orbital híbrido que contiene un par de electrones, tanto menos básico es ese par de electrones y más ácido es el correspondiente ácido conjugado.



El triple enlace carbono-carbono es un grupo funcional de gran interés en síntesis orgánica. Como se acaba de explicar, la acidez de los alquinos terminales permite su conversión en alquinos mediante la reacción con bases adecuadas.

El anión alquinuro posee un par electrónico libre y por tanto es una especie

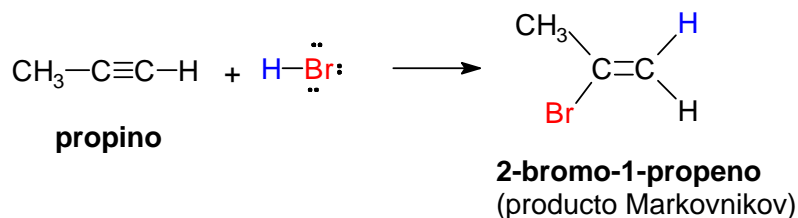
nucleofílica que se puede emplear en la creación de enlaces C-C. A continuación, se indica la síntesis del 3-hexino mediante una reacción de sustitución nucleofílica (este tipo de reacciones se estudiarán con detalle en el Tema 4) entre la base conjugada del 1-butino y el bromuro de etilo.



Reacciones de los alquinos: adiciones electrofílicas al triple enlace.

a) Adición de hidrácidos (H-X).

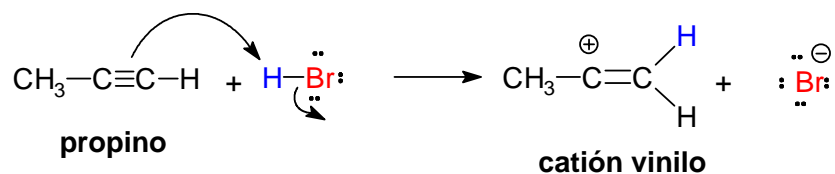
Los hidrácidos se adicionan al triple mediante un mecanismo similar al de la adición a enlaces dobles. La regioselectividad de la adición al triple enlace de H-X sigue también la regla de Markovnikov.



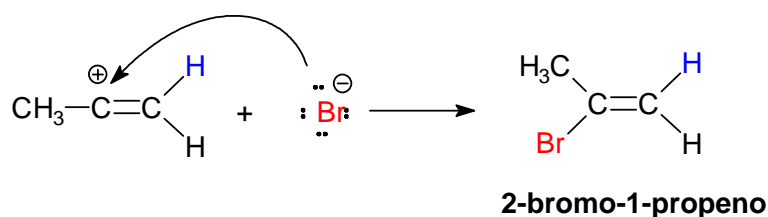
El mecanismo de la reacción se inicia con la adición del protón al triple enlace, lo que origina un carbocatión vinilo. Si se pueden formar dos carbocationes vinilo diferentes el que se forma preferentemente es el que coloca la carga positiva en el átomo de carbono más sustituido (orientación Markovnikov).

En el segundo paso del mecanismo se produce el ataque nucleofílico del ión halogenuro al carbocatión vinilo, lo que proporciona un halogenuro de vinilo.

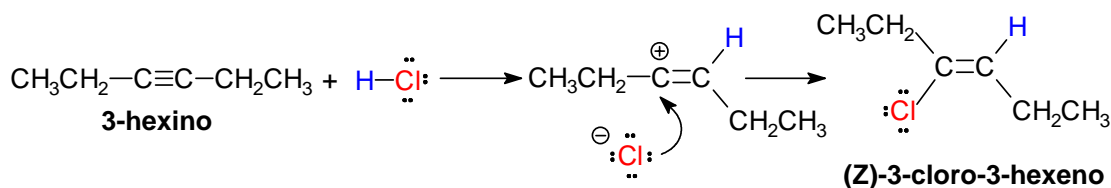
1^{er} Paso: adición del protón



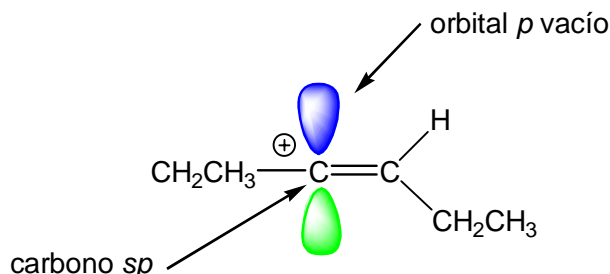
2^o Paso: adición del nucleófilo



La adición de hidrácidos, como HCl o HBr, a alquinos internos da lugar a mezclas de haluros de vinilo isoméricos en las que predomina el haluro de vinilo Z. Por ejemplo:



La estructura orbital de los carbocationes vinilo que se generan en las protonaciones de los enlaces triples se puede representar admitiendo una hibridación sp en el átomo de carbono cargado positivamente, de manera que el carbono deficiente en electrones contiene un orbital atómico p vacío, tal y como se indica a continuación:



A continuación, se indican en una tabla los calores de formación de algunos carbocationes en fase gas y por tanto en ausencia de disolvente. Aunque el disolvente es muy importante en la estabilización de especies químicas cargadas, y aunque las comparaciones directas se deberían establecer sólo entre especies isoméricas, de la tabla se puede deducir la gran inestabilidad termodinámica asociada a un carbocatione vinilo.

Calores de formación de algunos carbocationes

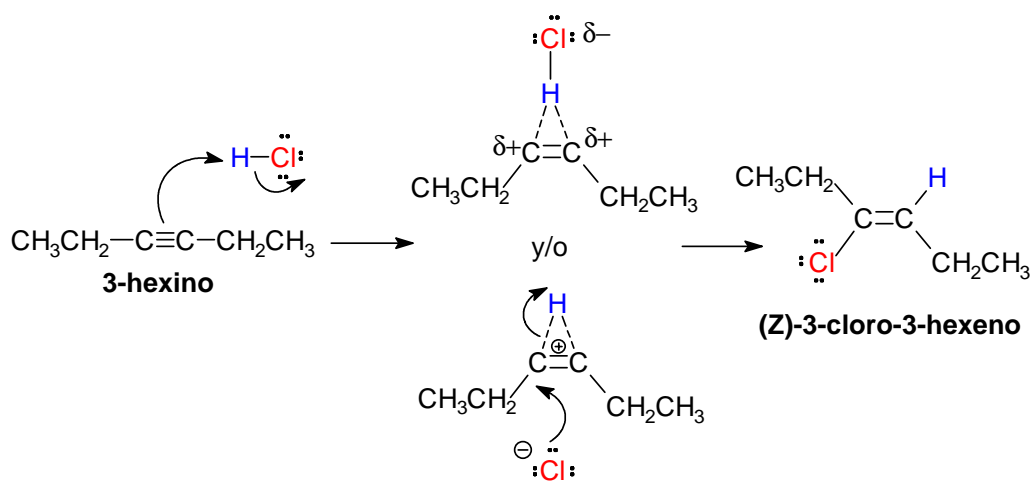
Catión	sustitución	ΔH°_f (kcal/mol)
$\text{CH}_2=\text{CH}^+$	vinilo primario	285
CH_3^+	metilo	261.3
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2^+$	vinilo primario	252
$\text{CH}_2=\text{C}^+-\text{CH}_3$	vinilo secundario	231
$\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$	primario	215.6
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$	primario	211
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$	primario	203
$\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3$	secundario	183
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	secundario	190.9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$	alilo	186
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	terciario	165.8

De la tabla anterior se deduce que un carbocatión vinilo primario es más inestable incluso que el carbocatión metilo. Conviene recordar que la inestabilidad de un carbocatión metilo va asociada a la falta de efectos inductivos electrón-dadores y de efectos de hiperconjugación.

Si los carbocationes primarios difícilmente participan en los mecanismos de las reacciones, porque son demasiado inestables, el mecanismo de la reacción de adición de HX a alquinos mediante la participación de carbocationes vinilo debería ser cuestionado. En este caso ¿qué intermedio de reacción podría sustituir al catión vinilo?

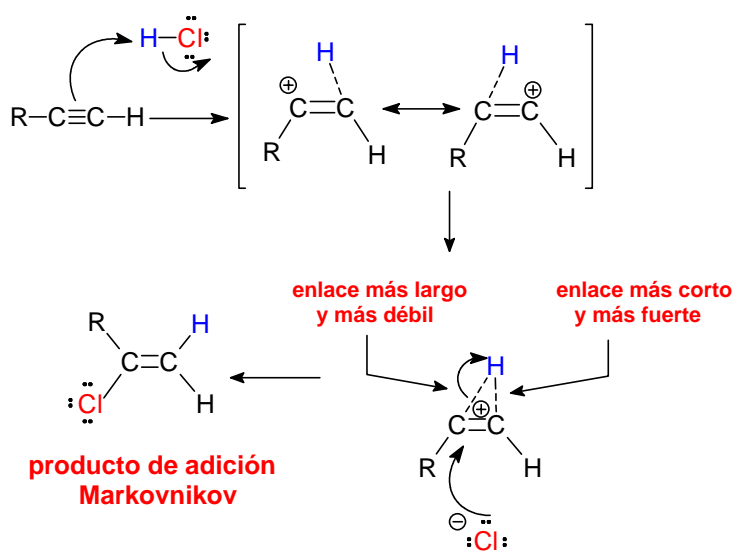
Como alternativa a la participación de cationes vinilo en la adición a alquinos se ha propuesto la formación de complejos o de cationes protonio cíclicos como los que se indican a continuación:

Posibles intermedios cíclicos en la adición de HCl a un alquino



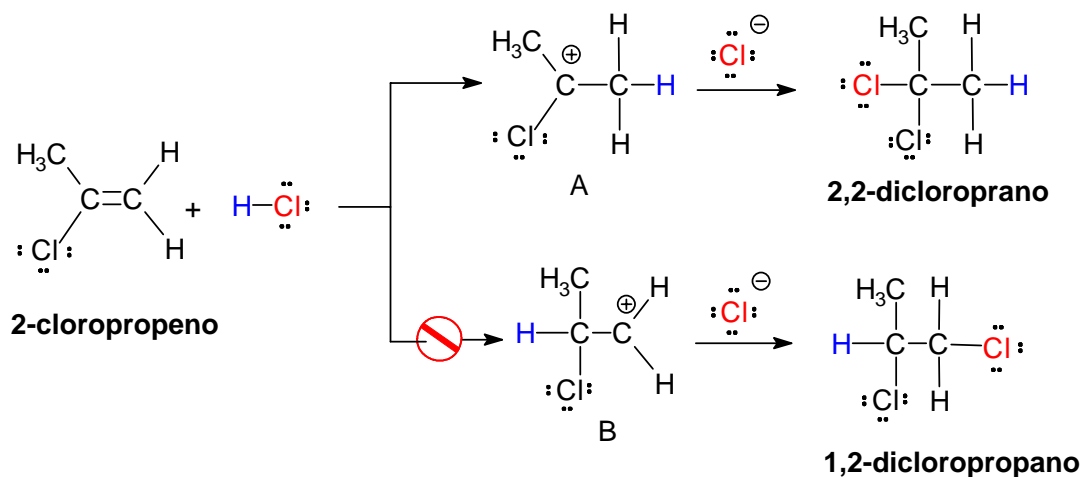
El mecanismo anterior también puede explicar la orientación Markovnikov observada en la adición de HCl a alquinos. El razonamiento es el siguiente:

En el intermedio cíclico existen cargas parciales positivas sobre los átomos de carbono acetilénicos. Si el triple enlace es terminal, el enlace parcial con el átomo de hidrógeno será más débil con el átomo de carbono más sustituido que con el átomo de carbono menos sustituido, porque la carga positiva parcial será más estable en la posición más sustituida. De acuerdo con este razonamiento, la adición del anión haluro tendrá lugar con más facilidad en el átomo de carbono más sustituido dando lugar al producto de adición Markovnikov. El esquema que se da a continuación explica gráficamente el razonamiento anterior:



Las reacciones de adición de HCl o HBr al triple enlace no se emplean en la preparación de haluros de vinilo porque estos compuestos contienen un enlace π que compite con el alquino de partida en la reacción de adición. Como el haluro de vinilo no es simétrico se pueden formar dos dihaluros diferentes. Sin embargo, el producto que se forma mayoritariamente es el *gem*-dihaloderivado.

La explicación para la regioselectividad en la adición de HCl a un cloruro de vinilo se encuentra en el mecanismo de la reacción. Cuando el HCl se adiciona al doble enlace del haluro de vinilo se pueden formar dos carbocationes. Por ejemplo, cuando el 2-cloropropeno reacciona con HCl se pueden formar los carbocationes, indicados como A y B, en el siguiente esquema:



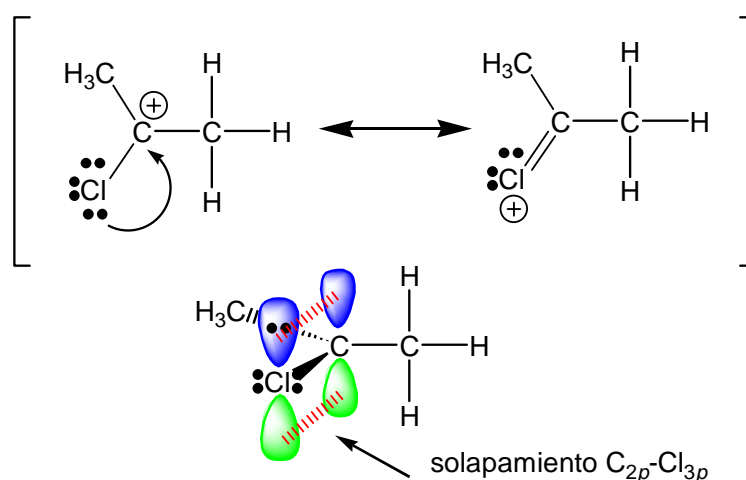
El carbocatión A es terciario y la carga positiva está situada en el átomo de carbono enlazado al átomo de cloro, por el contrario el carbocatión B es primario y la carga positiva se encuentra situada en un átomo de carbono que no está unido al átomo de cloro. De los dos carbocationes, el más estable es el A por dos razones:

1ª. Porque está más sustituido.

2ª. Porque la carga positiva se deslocaliza sobre el átomo de cloro mediante el solapamiento de un orbital 3p del átomo de cloro, que contiene uno de los pares electrónicos no enlazantes, con el orbital 2p vacío del átomo de carbono. Esta interacción lleno-vacío es estabilizante de manera que el carbocatión A es mucho más estable que el B.

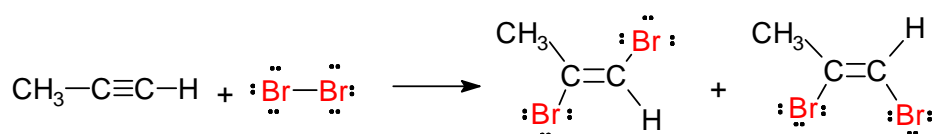
A continuación, se representan las dos estructuras resonantes del carbocatión A así como la estructura orbital de este intermedio.

formas resonantes del carbocatión A

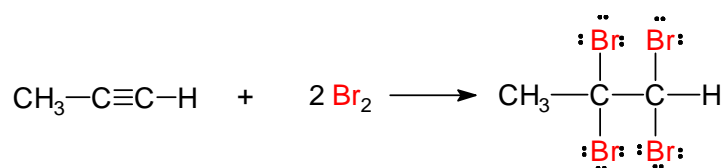


b) Adición de halógenos.

El bromo y el cloro se adicionan al triple enlace exactamente igual como lo hacen con los alquenos. Si se agrega 1 equivalente de halógeno se produce un dihaloalqueno. Los productos pueden ser mezclas de alquenos *cis* y *trans*.



Si se agregan 2 equivalentes de halógeno se obtiene el derivado tetrahalogenado.

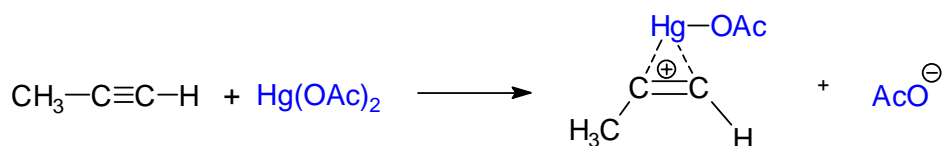


Reacciones de hidratación.

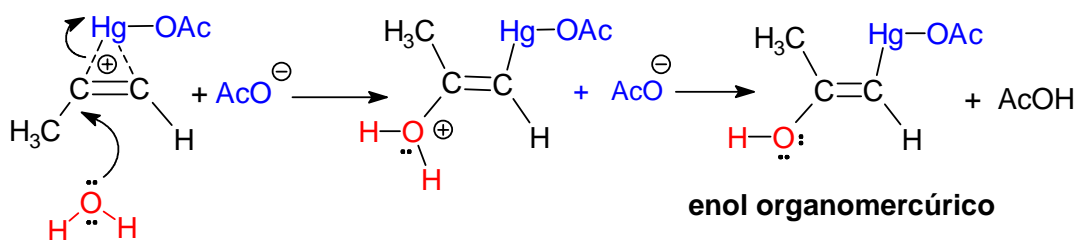
La reacción de hidratación del triple enlace se tiene que llevar a cabo bajo catálisis por ácido y por el ión mercuríco. Para efectuar la hidratación de alquinos se emplea normalmente una mezcla de sulfato mercuríco en ácido sulfúrico acuoso. La hidratación de los alquinos es mecanísticamente semejante a la reacción de oximercuriación de alquenos.

En el primer paso del mecanismo de oximercuriación de un alquino se produce la complejación del triple enlace con el acetato de mercurio. El intermedio catiónico es atacado por el agua originando un enol organomercuríco:

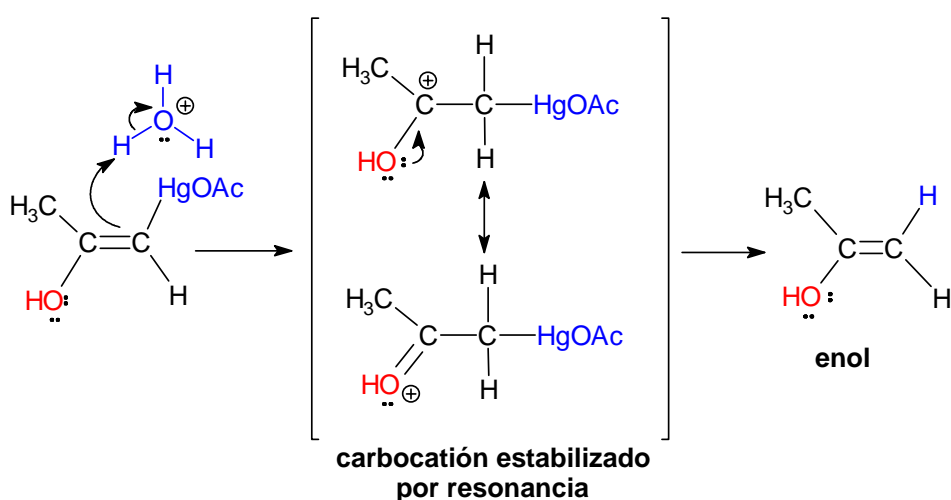
1^{er} Paso. Ataque electrofílico al triple enlace



2^o Paso. Ataque nucleofílico del agua

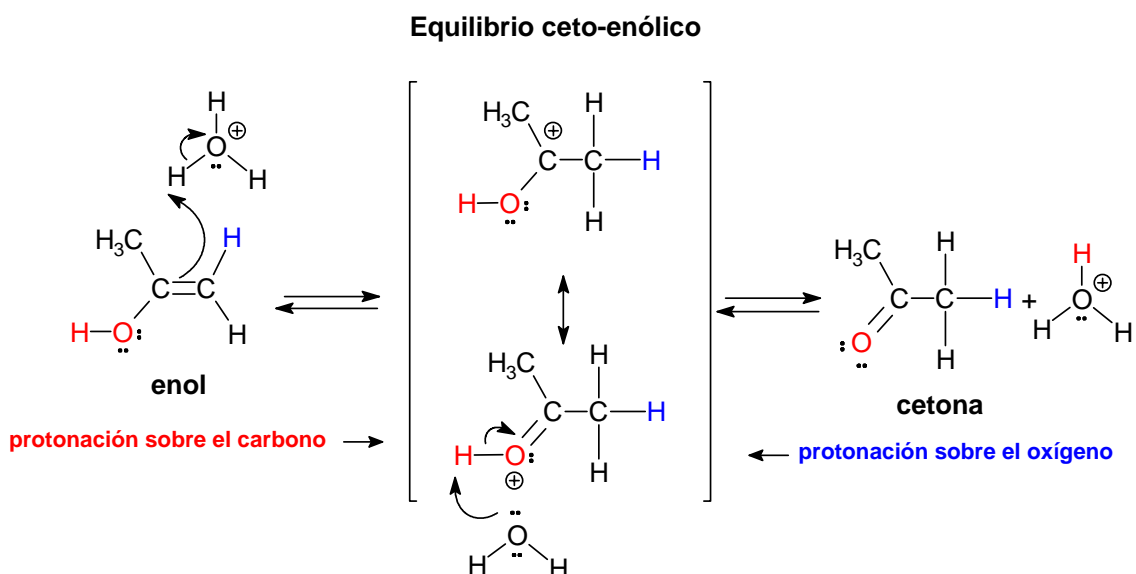


El enol organomercuríco reacciona con H_3O^+ para formar un carbocatión estabilizado por resonancia, que a continuación se transforma en un **enol**.



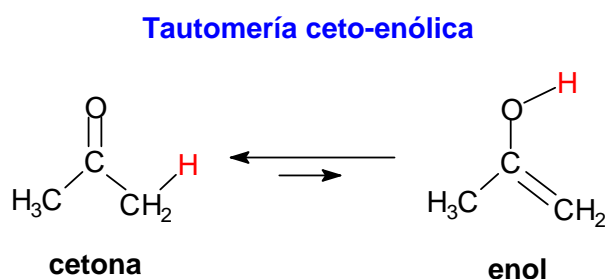
El producto final de la reacción de hidratación de alquinos no es un enol sino una cetona. El enol se transforma en una cetona a través de un mecanismo que se inicia

con la protonación regioselectiva del doble enlace seguida de desprotonación del átomo de oxígeno. La transformación del enol en la cetona es un proceso de equilibrio denominado equilibrio ceto-enólico:



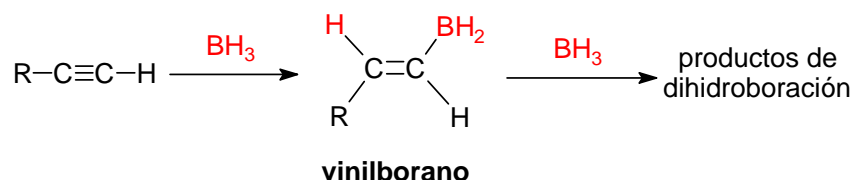
El mecanismo anterior explica la conversión del enol en su forma cetónica y al revés. Si se deja que se alcance el equilibrio enol-cetona el compuesto que predominará será el termodinámicamente más estable. Como en condiciones normales una cetona es mucho más estable que su correspondiente forma enólica, la hidratación de un alquino proporciona la cetona.

La relación que existe entre una cetona y su correspondiente forma enólica se denomina **tautomería** ceto-enólica. Los **tautómeros** son compuestos isoméricos que se diferencian entre sí en la posición de un átomo de hidrógeno:

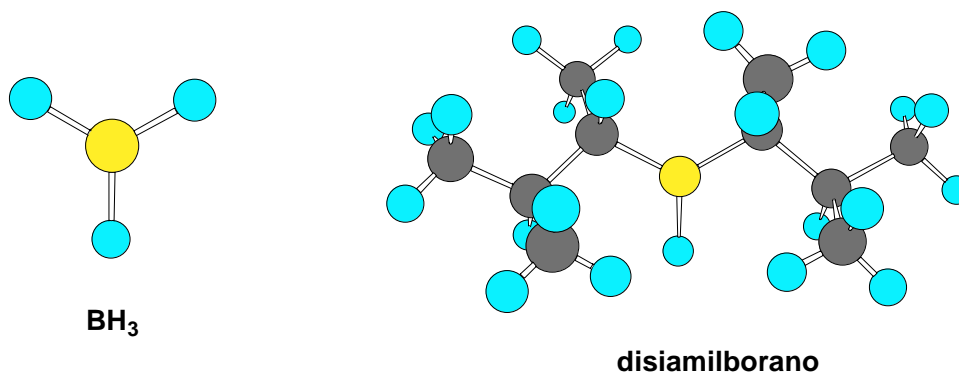
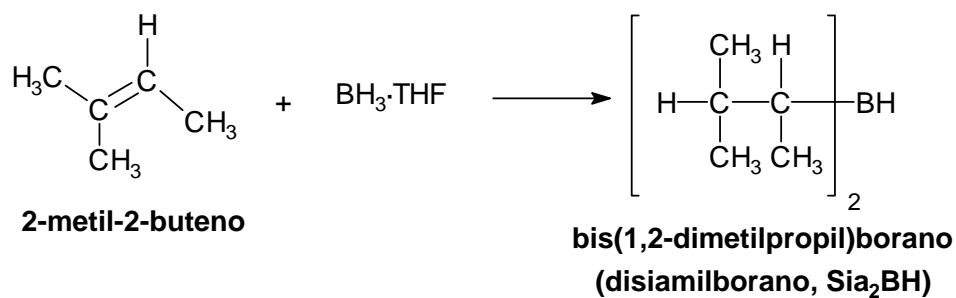


Hidroboración de alquinos.

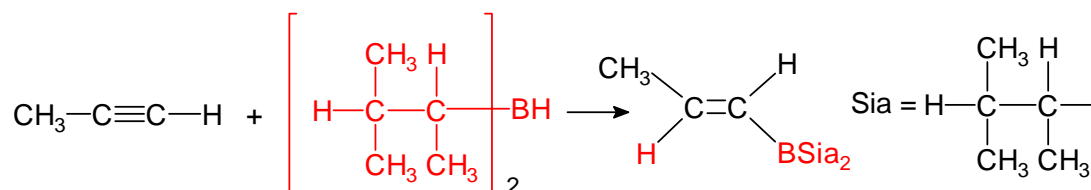
La reacción de hidroboración de alquinos es semejante mecanísticamente a la de hidroboración de alquenos. El problema con los alquinos es que el vinilborano que se forma en la hidroboración con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ puede experimentar una nueva hidroboración:



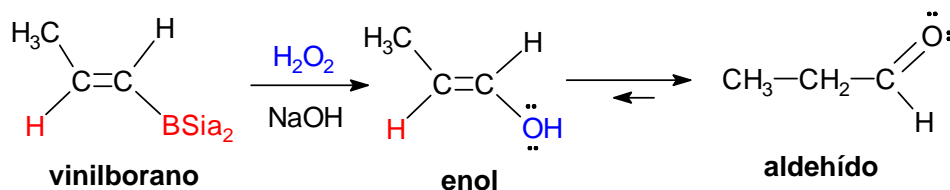
Para evitar la hidroboración del vinilborano se emplean dialquilboranos estéricamente impedidos, como el disiamilborano (abreviado Sia_2BH) que se obtiene por hidroboración del 2-metil-2-buteno con BH_3 .



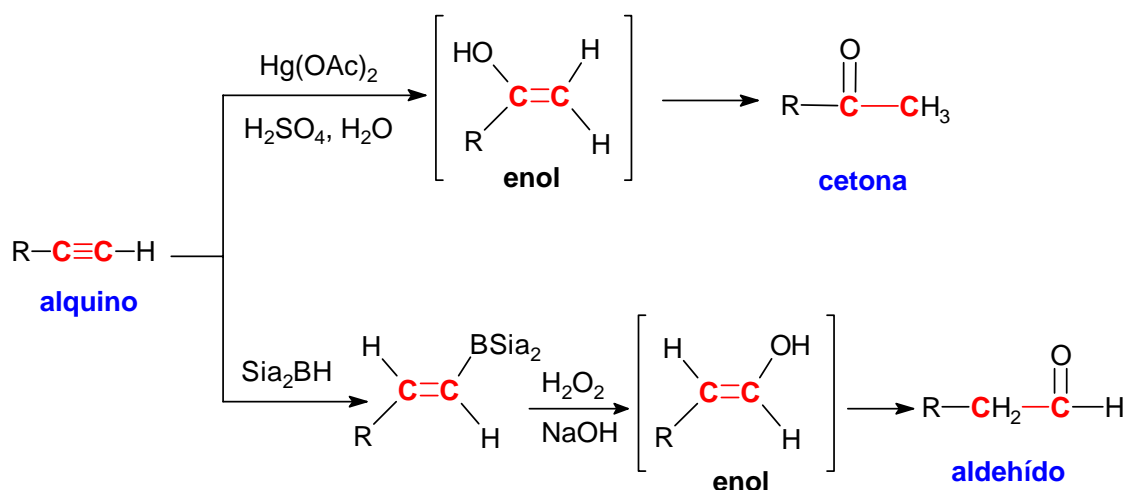
El disiamilborano se agrega al triple enlace con estereoquímica *cis*, enlazándose el átomo de boro electrofílico al átomo de carbono menos sustituido del triple enlace:



La oxidación del vinilborano con H_2O_2 en medio básico conduce a un alcohol vinílico (enol) que rápidamente se tautomeriza a la forma carbonílica estable, que en este caso es un aldehído.



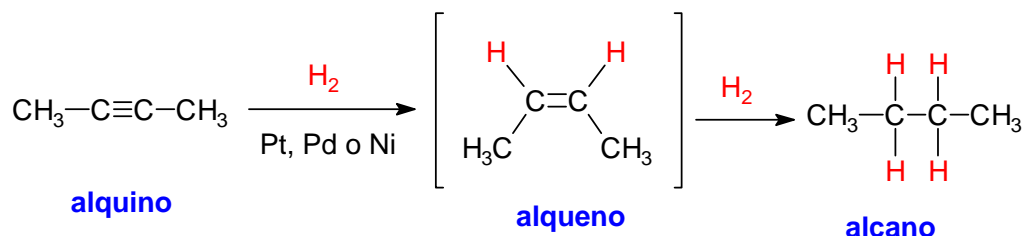
A continuación, se indican en un esquema los dos métodos de hidratación de alquinos. Con un alquino terminal la hidratación con H_2SO_4 acuoso y $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ proporciona cetonas mientras que la hidratación mediante el método de hidroboração-oxidación conduce a aldehídos.



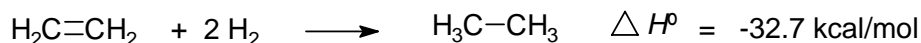
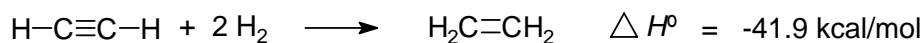
Hidrogenación de alquinos.

a) Hidrogenación *sin*: obtención de alquenos *cis*.

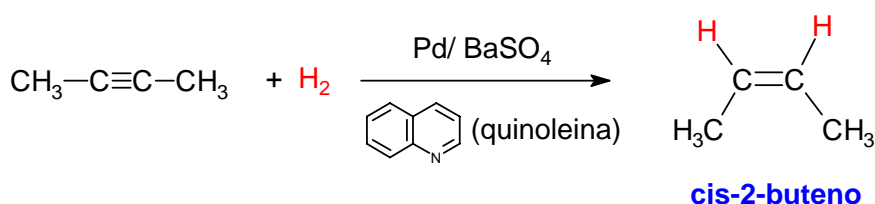
En presencia de catalizadores metálicos activos como platino (Pt), paladio (Pd) o níquel (Ni), los alquinos, a través del correspondiente alqueno, se convierten en alcanos.



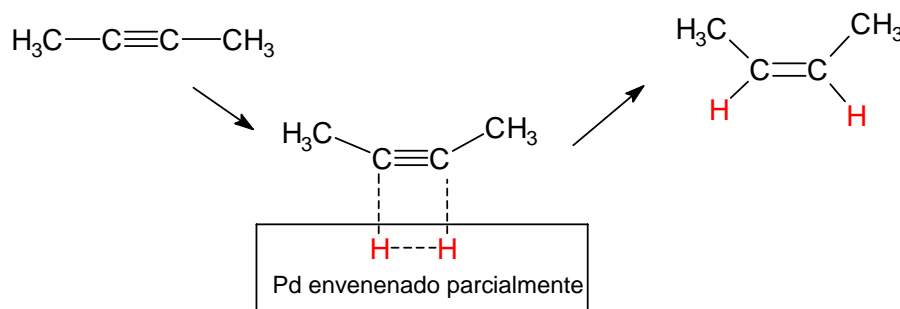
El primer paso de la hidrogenación de un alquino es más exotérmico que el segundo paso lo que permite detener la hidrogenación de un alquino en la etapa de alqueno si se emplea un catalizador poco activo.



Uno de los catalizadores más empleados para convertir alquinos en alquenos es el denominado catalizador de **Lindlar**. Este catalizador se prepara precipitando paladio sobre sulfato de bario, y añadiendo a continuación acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{OAc})_2$) y quinoleína. Este tratamiento desactiva parcialmente al catalizador y permite conseguir la transformación selectiva de alquinos en alquenos.



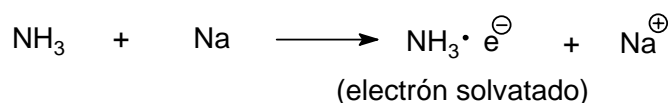
La hidrogenación de los alquinos es semejante a la de los alquenos, puesto que ambas se llevan a cabo con estereoquímica *sin*.



b) Hidrogenación *anti*: obtención de alquenos *trans*.

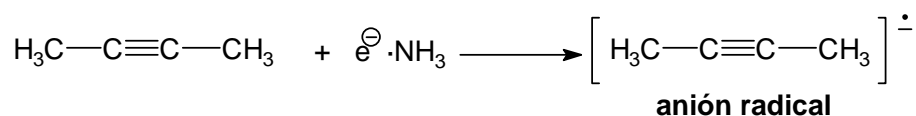
La conversión de un alquino en un alqueno *trans* se puede conseguir mediante reducción con Na metálico disuelto en NH_3 líquido. El NH_3 es un gas (p. eb. -33°C) pero se mantiene en estado líquido si se enfría el matraz de reacción a -78°C . Esta temperatura se consigue saturando metanol o acetona con hielo seco (CO_2 sólido).

Cuando el Na se disuelve en amoníaco líquido se oxida originando el catión Na^+ y un electrón. La disolución adquiere un color azul oscuro debido a la presencia de los electrones solvatados.

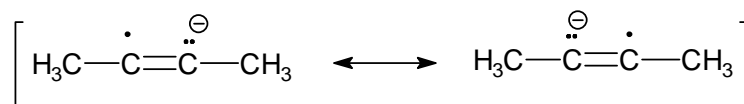


El electrón solvatado por el amoníaco se adiciona al triple enlace para dar lugar a una especie química cargada negativamente y que contiene un número impar de

electrones (un anión radical):



Estructuras resonantes del anión radical



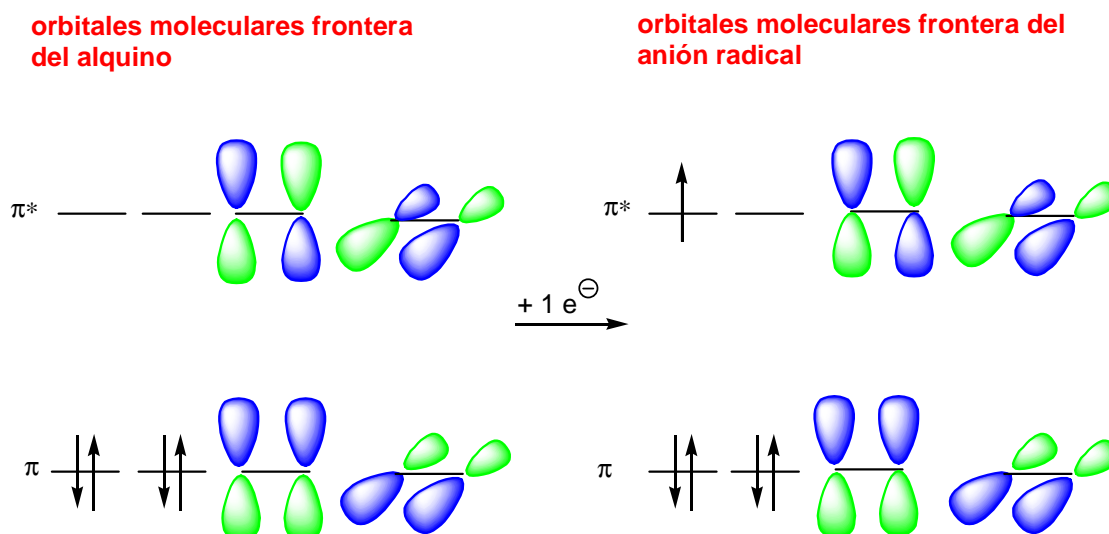
¿Dónde va a parar el electrón que capta el alquino? Desde luego, no a ninguno de los orbitales enlazantes del triple enlace puesto que ya están ocupados con dos electrones cada uno. Si los orbitales enlazantes están llenos el electrón tiene que situarse en uno de los orbitales π^* antienlazantes del triple enlace.

El sistema de enlaces π del triple enlace se forma por solapamiento de cuatro orbitales atómicos p . Por tanto, el número de orbitales moleculares π será también de cuatro. Estos cuatro orbitales moleculares se distribuyen en dos parejas de orbitales.

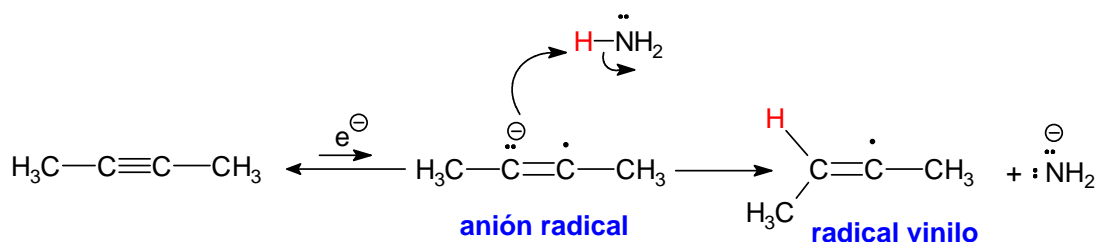
Una pareja de orbitales moleculares la forman los π enlazantes, que son orbitales degenerados porque tiene la misma energía. En estos dos orbitales moleculares se ubican los cuatro electrones que forman los dos enlaces π de los alquinos.

La otra pareja de orbitales moleculares se sitúa en un nivel energético más alto porque está constituida por dos orbitales moleculares antienlazantes (π^*). En el estado fundamental de los alquinos los dos orbitales π^* están vacíos.

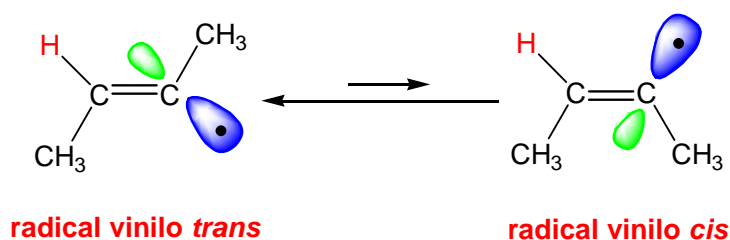
En la siguiente figura se representa, a la izquierda, el estado electrónico del sistema π de un triple enlace. A la derecha, se representa la situación electrónica después que el alquino ha adicionado un electrón. Se puede observar que el electrón adicionado se ha situado en uno de los orbitales moleculares π^* .



El anión radical es inestable y muy básico y resulta protonado rápidamente por el NH_3 para dar el ion amiduro (NH_2^-) y un radical vinilo.



El radical vinilo existe en dos formas en equilibrio: la forma *trans*, con los dos grupos metilo en lados opuestos y la forma *cis*, con los dos grupos metilo del mismo lado.



La estereoquímica *anti* del proceso de reducción con Na en NH_3 líquido es el resultado de una mayor estabilidad del radical vinilo *trans*, porque presenta menos interacciones estéricas que el radical vinilo *cis*. Puesto que la reducción de los radicales vinilo transcurre a una velocidad comparable, y el radical vinilo *trans* está presente en mayor cantidad al ser más estable, este radical se reduce rápidamente dando lugar a un anión vinilo *trans* que a su vez se protona rápidamente para dar lugar al alqueno *trans*.

