

SESIÓN 15 — Alquinos: acidez terminal y adiciones

Química III · U1 RAP1 — Mecanismos y reacciones orgánicas (20 sesiones de 1h)

Generado por PDF Project

Datos de la sesión

U1R
1S1
5

Identificación

- Curso: Química III (IPN, Plan 2008)
- Unidad Didáctica 1: Reacciones químicas de compuestos orgánicos
- RAP 1 (20 h): Reconoce las reacciones de compuestos orgánicos
- Duración: 1 h (60 min)
- Sesión 15 de 20

Objetivos de aprendizaje

OBJ

Lo que el estudiante logrará

- Explicar por qué el hidrógeno unido a un carbono sp de un alquino terminal es ácido y predecir la formación de acetiluros.
- Escribir y balancear las reacciones de adición de hidrógeno, halógenos, haluros de hidrógeno y agua a alquinos.
- Diferenciar el comportamiento de un alquino terminal frente a reactivos de plata y cobre (prueba de insaturación y acidez).

Activación de conocimientos previos

Cómo arrancar (5 min)

Pida a los estudiantes que recuerden dos cosas del tema de alquenos: (1) la regla de Markownikoff para la adición de HX, y (2) que el doble enlace se hidrogena con H_2/Ni . Anote en el pizarrón un ejemplo de alqueno y, a continuación, dibuje un alquino (etino) para contrastar la hibridación. Los alquinos son hidrocarburos que contienen al menos un triple enlace carbono-carbono ($C\equiv C$). Su fórmula general es C_nH_{2n-2} , dos hidrógenos menos que el alqueno correspondiente. Según la posición del triple enlace, se clasifican en terminales (el triple enlace está en el extremo de la cadena, $R-C\equiv CH$) e internos ($R-C\equiv C-R'$). El etino (C_2H_2 , acetileno) es el más sencillo.

Hibridación sp

KEY

El carbono del triple enlace usa hibridación sp: un orbital s y uno p se mezclan, dejando dos orbitales p puros para los dos enlaces pi. El orbital sp tiene 50 % de carácter s, mayor que el sp² (33 %) o el sp³ (25 %). Como el orbital s está más cerca del núcleo, atrae más fuertemente a los electrones del enlace C-H, dejando al hidrógeno con carácter parcialmente positivo y facilitando su salida como protón.

Desarrollo del tema

Acidez del hidrógeno terminal

El hidrógeno unido al carbono sp de un alquino terminal es mucho más ácido que el de alcanos o alquenos. Su pK_a aproximado es 25, frente a ~50 de los alcanos y ~44 de los alquenos. Esta acidez, aunque débil comparada con la del agua (pK_a 15.7), basta para que reaccione con bases fuertes como la amida de sodio (NaNH₂) en amoníaco líquido, o con sodio metálico.

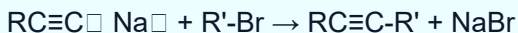
Formación del acetiluro

RXN

La base arranca el protón terminal y se forma el anión acetiluro, nucleófilo y muy útil para formar nuevos enlaces C-C:



El acetiluro reacciona con haluros de alquilo primarios por sustitución nucleófila S_N2 para alargar la cadena carbonada:



Esta reacción permite "construir" alquinos más largos y es la base de la síntesis de compuestos acetilénicos en el laboratorio.

Precaución con los acetiluros metálicos

Los acetiluros de plata y de cobre (no el de sodio) son inestables y explosivos en estado seco. Nunca se deben dejar secar; se eliminan añadiendo ácido diluido inmediatamente después de la observación. Mencione esto al vincular con la Práctica 3.

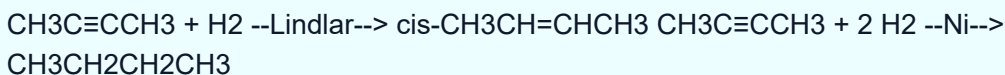
Reacciones de adición

Al igual que los alquenos, el triple enlace es insaturado y sufre adiciones electrófilas. Pero tiene dos enlaces pi, por lo que puede adicionar dos equivalentes del reactivo.

H₂ Hidrogenación

- Con 1 eq de H₂ y catalizador de Lindlar (Pd/CaCO₃ envenenado con Pb y quinoleína) se obtiene el alqueno cis (adición sin, controlada).
- Con 2 eq de H₂ y Ni, Pt o Pd se llega al alcano.
- Con Na o Li en amoníaco líquido se obtiene el alqueno trans (anti-adición).

Ejemplo con un alquino interno para ver estereoquímica:



Halogenación

X₂

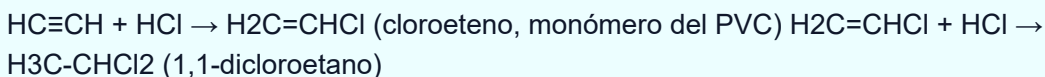
El bromo o cloro se adiciona dando primero un dibromoalqueno y luego un tetrabromoalcano; la solución de Br₂/CCl₄ pierde su color, lo que sirve como prueba de insaturación:



Halogenación de hidrógeno (HX)

HX

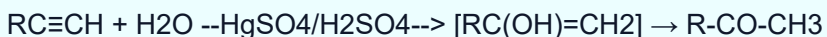
Sigue la regla de Markownikoff. Con 1 eq se forma un haloalqueno; con 2 eq, un gem-dihaluro:



Hidratación (Kucherov)

H₂O

En presencia de H₂SO₄ y HgSO₄, el alquino terminal se hidrata a un enol inestable que, por tautomería ceto-enólica, se convierte en la cetona correspondiente (regla de Markownikoff). El etino da acetaldehído; los demás alquinos terminales dan metil cetonas:



Para el etino:



Predicción de productos

Tip aplicado: aplica Markownikoff y cuenta equivalentes

Enunciado: Escriba el producto orgánico principal de las siguientes reacciones y balancee: a) 1-butino + NaNH_2 ; b) el producto de (a) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$; c) 1-butino + 2 HCl ; d) 1-butino + $\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Resolución: a) El 1-butino ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) es terminal, así que NaNH_2 lo desprotona: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+ + \text{NH}_3$. b) El acetiluro ataca al bromoetano por $\text{S}_\text{N}2$ y alarga la cadena: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ (3-hexino) + NaBr . c) Con 2 eq de HCl y aplicando Markownikoff dos veces: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$ (2,2-diclorobutano, gem-dicloruro). d) Hidratación de alquino terminal con HgSO_4 da la metil cetona: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2] \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (butan-2-ona).

Conexión CTSA

Comente que el acetileno se usa en soldadura oxiacetilénica por su llama de $\sim 3000^\circ\text{C}$, pero que su producción y manejo requieren estrictas medidas de seguridad (es inflamable y forma mezclas explosivas con aire). Esto prepara el terreno para la Práctica 3 sobre obtención y manejo del acetileno.

Cierre y resumen

RES

Resumen de la sesión

- El alquino terminal tiene un hidrógeno ácido ($\text{pK}_\text{a} \sim 25$) por la hibridación sp (50 % s); forma aniones acetiluro con bases fuertes.
- El acetiluro reacciona por $\text{S}_\text{N}2$ con haluros primarios para alargar cadenas C-C.
- El triple enlace admite dos adiciones: H_2 (Lindlar $\rightarrow$ cis; $\text{Na}/\text{NH}_3 \rightarrow$ trans; $\text{Ni} \rightarrow$ alcano), X_2 , HX (Markownikoff) y $\text{H}_2\text{O}/\text{HgSO}_4$ ($\rightarrow$ cetona vía enol).
- Las pruebas con Ag y Cu distinguen alquinos terminales (precipitados de acetiluros, explosivos en seco).

Tarea: dibujar y nombrar IUPAC tres alquinos terminales e indicar qué producto darían con 1 eq de Br_2 y con $\text{H}_2/\text{Lindlar}$.