Ejemplo. Obtención del eteno.

30. Tratando los derivados dihalogenados en carbono vecinos correspondientes a compuestos satirados por el zinc o magnesio.

$$R - CH - CH_2 \longrightarrow ZnI_2 + R - CH' = CH_2$$

$$I \qquad I$$

$$Zn$$

Ejemplo. Obtención del eteno.

$$CH_2-CH_2$$
 \rightarrow $ZnCl_2+CH_2=CH$ eteno $Cl+Cl$ Zn

2-8 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUENOS.

Entre las propiedades físicas de los alquenos se puede distinguir que los primeros 3 alquenos más sencillos (eteno, propileno y butileno), son ses a temperatura y presión ambiente; del alqueno de 5 átomos de carbono hasta el que tiene 10 son

quidos y del que tiene 17 en adelante, son sólidos.

La densidad, los puntos de fusión y de ebullición de estos compuestos aumenta de acuerdo con el peso molecular. Son solubles en alcohol y poco solubles en agua.

2-9 ALQUINOS.

Los alquinos se caracterizan por presentar en su estructura una triple ligadura entre carbono-car bono y en comparación con un alcano poseen 4 hidrógenos menos, es decir:

La fórmula del etano (alcano) es:

si quitamos 4 hidrógenos, nos quedará:

pero como sabemos que los carbonos son tetravalentes, los electrones que quedan libres al quitar los hidrógenos se unen entre los carbonos para formar la triple ligadura.

$$H - C - C + H \longrightarrow H - C = C - H$$
 etino

El compuesto resultante tendrá como único cambio en su nombre la terminación ino en lugar de la de ano del alcano del que provenga.

Como en el ejemplo anterior le quitamos 4 hi-drógenos al etano entonces, el compuesto resultante se llamará etino.

Por lo anterior se deduce que los alquinos, al 2-10 NOMENCLATURA. igual que los alquenos son insaturados aunque los alquinos tienen un grado mayor de insaturación, da- Para dar nombre a los alquinos se deben seguir tructura una doble ligadura y los alquinos una tri-nos, solamente que se debe cambiar la terminación ple ligadura.

Entonces, a los alquinos corresponderá la fórmula general:

CnH_{2n-2}

El etino conocido comúnmente como acetileno, de todos es sabido que se utiliza como combustible en los sopletes de soldadura autógena. Pues bien, este compuesto es el miembro más sencillo de la serie homóloga de los alquinos y la fórmula molecular que los representa es:

 C_2H_2

y su fórmula estructural:

 $H - C \equiv C - H$

La triple ligadura entre carbono-carbono, indi ca que se están compartiendo 6 electrones entre esos 2 átomos, puesto que cada enlace (-) indica un 10 par de electrones, o sea que la representación elec trónica de este compuesto sería:

H : C:::C: H

esto quiere decir que cuatro electrones están dispo nibles para ser compartidos con otros átomos que

llegasen a esta molécula, lo cual nos dice de antemano que los alquinos son substancias muy reactivas.

do el hecho de que los alquenos presentan en su es-las mismas reglas utilizadas en los alcanos y alque ano del alcano que provenga por la terminación ino;

pentano-pentino

indicando con esto que es un alquino al que estamos nombrando.

A continuación se describen los pasos que hay que seguir para proporcionar nombre a estos compues

- Se debe seleccionar la cadena más larga (mayor número de átomos de carbono) que contenga o varias triples ligaduras.
- numera la cadena, iniciando esta numera-ción por el extremo de la cadena que contenga una triple ligadura más cerca.
- Se nombre los radicales presentes en la fórmula, indicando el número del carbono al cual es tán unidos.
- Se da el nombre a la cadena principal tomando en cuenta el número de carbonos presentes e in dicando al final el número del carbono en el cual se encuentra la triple ligadura.

Ejemplo. ¿Qué nombre recibirá el siguiente compuesto?

Siguiendo las reglas tenemos:

¿Cuál será la cadena más larga que contenga la triple ligadura?

a)
$${}^{1}C - {}^{2}C - {}^{3}C \equiv {}^{4}C - {}^{5}C - {}^{6}C = 8 \text{ carbonos}$$

b)
$$C - {}^{3}C - {}^{4}C \equiv {}^{5}C - {}^{6}C - {}^{7}C = {}^{2}C + {}^{2}C$$

c)
$$C - {}^{3}C - {}^{4}C \equiv {}^{5}C - {}^{6}C - {}^{6}C = {}^{7} \text{ carbonos}$$

$${}^{2}{}^{7}{}^{6}$$

$${}^{1}{}^{6}{}^{6}$$

Obviamente la cadena más larga corresponde a del inciso b).

Se inicia numerando la cadena por el extremo que tenga la triple ligadura más cercana.

a)
$$C - {}^{3}C - {}^{4}C \equiv {}^{5}C - {}^{6}C - {}^{7}C$$

$${}^{2}C \qquad {}^{1}C \qquad {}^{1}C \qquad {}^{2}C \qquad {}^{2}$$

b)
$$C - {}^{7}C - {}^{6}C \equiv {}^{5}C - {}^{4}C - {}^{3}C$$
 ${}^{8}C$
 ${}^{9}C$

El inciso a) es el correcto, puesto que la triple ligadura queda entre los carbonos 4 y 5, mientras que en el inciso b) queda entre los carbonos 5 y 6.

3º Se nombran los radicales presentes, indicando un número del carbono al cual están unidos.

Hay dos radicales metil o metilo, uno en el carbón 3 y otro en el carbón 6.

Por lo pronto el compuesto es: 3,6 dimetil.

Ahora se da nombre a la cadena principal que contenga la triple ligadura y donde está ésta. La cadena principal consta de 9 átomos de car-

bono, entonces proviene del nonano y cambian do la terminación, deben ser el nonino; la tr ple ligadura está entre los carbonos 4 y 5 y como se toma el número más pequeño para indicar la posición, el nombre correcto de la cad na es nonino-4.

Por lo tanto, el nombre del compuesto será:

3,6 dimetil nonino-4.

Ahora, resuelve los siguientes ejercicios par que quede bien entendida la nomenclatura de los alquinos.

- I. Desarrolla las fórmulas de los siguientes compuestos:
 - a) 4 metil hexino-1
 - b) 2,2 dimetil octino-4
 - c) Hexino-2
 - d) 5 etil octino 3
 - e) 3,4,4 trimetil pentino-1
- II. Siguiendo las reglas anteriores, da nombre a los siguientes compuestos:

b)
$$CH_3 - C \equiv C - CH - CH - CH_2 - CH_3$$

 CH_2
 CH_3

2-11 FORMACION DEL TRIPLE ENLACE.

A los alquinos también se les llama acetilenos debido a que el miembro más sencillo de este serie homóloga es el acetileno o etino. La triple ligadu ra está formada por una unión de tipo σ (sigma) y dos tipo π (pi). En el acetileno, los dos átomos de carbono se enlazan por medio de una unión sigma formada por la superposición de dos orbitales híbridos sp. Cada átomo de carbono está ligado a su respectivo átomo de hidrógeno mediante una unión sigma integrada por un orbital híbrido sp del carbono y un orbital s del hidrógeno. Los dos electrones restantes del átomo de carbono se encuentran en orbitales p que son perpendiculares entre sí y también lo son al eje de los orbitales híbridos sp.

Las uniones pi resultan de la superposición de los orbitales p de cada átomo de carbono com se indica en la figura 5.

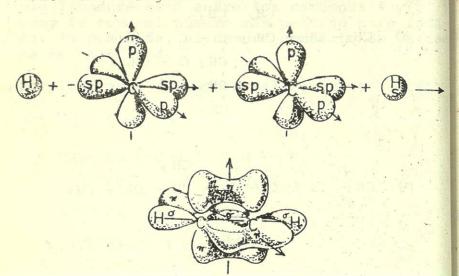


Fig. 5. Formación del triple enlace.

2-12 PROPIEDADES QUÍMICAS.

Al igual que los alquenos, los electrones pi (m) de los alquinos son susceptibles de ser atacados por los electrófilos. Estos compuestos pueden sufrir oxidación, adición al triple enlace, carbon -carbono y sustitución de hidrógeno directamente unido al triple enlace, por supuesto esta última reacción sólo es posible en los alquinos terminale (R - C = C - H).

1. Adición de los halógenos. El triple enlace es menos nucleofílico que el doble enlace y por consiguiente, menos susceptible a la adición de halógnos que el doble enlace, de tal manera que si en una misma molécula se encuentran presentes simul-

taneamente un doble y un triple enlace (ejemplo: CH = CH - CH - CECH). La adición se lleva a cabo preferentemente en el doble enlace.

La adición de los reactivos puede ocurrir en varios pasos, produciéndose primero un alqueno que podrá seguir reaccionando hasta producir un comuesto saturado. Mediante algunas circunstancias puede detenerse la reacción al momento de obtener el alqueno, aunque frecuentemente resulte difícil hacerlo.

La adición de bromo al acetileno da como producto final e- 1,1,2,2-tetrabromo etano:

$$H - C = C - H \xrightarrow{Br_2} CHBr = CHBr \xrightarrow{Br_2} CHBr_2 - CHBr_2$$

2. Adición de halogenuros de hidrógeno. Los halogenuros de hidrógeno HCl, HBr, HI se pueden adicionar en un triple enlace para formar un haloal queno o un dihaloalcano, siguiendo la regla de Markownikoff.

Cuando se agrega un reactivo no simétrico como el HCl, la reacción se verifica de la siguiente mannera:

$$H - C \equiv C - H \xrightarrow{HC1} > H - C = CHC1 \xrightarrow{HC1} > CH_3 - CHCl_2$$

Haloalqueno dihaloalcano

sovictor agraded works of the metalog activos

Meal madegologes spacks taget est composti saper

edificoniocia access aco manciosavo cibbe io

no unido al carcono de la triple ligad

3. Adición de hidrógeno. La hidrogenación un alquino hasta formar un alcano, consume 2 mole de hidrógeno por mol de alquino. Controlando la cantidad de hidrógeno disponible y utilizando Pd CaCO3 como catalizador, la reacción puede terminal formarse el alqueno:

$$H_2 + H - C = C - H \frac{Pd/CaCO_3}{H} > C = C$$

4. Adición de agua. Cuando se agrega agua i rectamente al acetileno y en presencia de sulfate de mercurio en ácido sulfúrico acuoso, se produce muy útil para la industria el acetaldehído.

H CECH +
$$H_2O$$
 \longrightarrow CH_3 - $C = O$ acetaldehído

La adición de agua a cualquier otro alquino que no sea acetileno, sigue la regla de Markownik y produce cetonas usando como catalizadores sales mercurias en ácido acético o ácido sulfúrico acu

2-13 LOS ALQUINOS COMO ÁCIDOS DÉBILES.

Los alquinos que contienen un átomo de hidró no unido al carbono de la triple ligadura, son co siderados ácidos débiles y los metales activos co el sodio reaccionan con estos alquinos liberando gas hidrógeno, de igual manera que los haría si

reaccionaran con otro ácido débil como es el caso del agua. Ejemplo:

$$R - C \equiv C - H + 2Na \longrightarrow 2R - C \equiv C - Na + H_2$$

(HOH) + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H₂

En esta reacción característica de los alquinos terminales, puede usarse como prueba para distinguirlos de los alquenos ya que éstos no reaccionan con el sodio.

2-14 PREPARACION.

Una triple ligadura puede introducirse en una molécula por medio de una reacción de doble eliminación. Por ejemplo, si se efectúan dos deshidrobromaciones sucesivas en un compuesto que contenga áto mos de bromo en átomos de carbono adyacentes, se llega a la formación de un alquino.

Nótese que el compuesto dibromado preciso para esta reacción puede tomarse por la adición de bromo a la doble ligadura de un alqueno. Por lo tanto, teóricamente puede utilizarse un alqueno para producir un alquino durante una secuencia de reacciones de dos pasos.

Los alquinos pueden sintetizarse uniendo compuestos orgánicos que contengan el número de átomos
de carbono que se requiere. La sal de sodio de un
1020115142

alquino reacciona con los haloalcanos desplazand al ion halogenado y tomando una unión carbono-ca no.

 $CH_3-CH_2-C \equiv C$ - Na^+ + CH_3 - Br + $CH_3-CH_2-C \equiv C$ - CH_3 + Na

2-15 OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL ACETILENO.

De entre los alquinos el que mayor importa cia tiene, desde el punto de vista económico, es e acetileno o etino y debido a esto se han desarro do varíos métodos industriales para su obtención entre los más importantes destacan: la reacción tre el carburo de calcio y el agua, así como la bustión del metano.

El carburo de calcio es un material de color grisáceo con aspecto de roca, que se obtiene cale tando óxido de calcio y coque (material procedent del carbón), en un horno eléctrico a unos 3000°C.

 $CaO + 3C \xrightarrow{3000 \, ^{\circ}C} > CaC_2 + CO$ carburo de calo

Ya formado el carburo de calció, reacciona éste o el agua a temperatura ambiente produciendo el ace tileno.

 CaC_2 + $2H_2O$ \rightarrow $HC \equiv CH$ + $Ca(OH)_2$ carburo agua acetileno hidróxido de de calcio calcio

Debido a que este método requiere de grandes cantidades de energía eléctrica y en algunas part no se dispone de ella, existe otro proceso más bato, la combustión parcial del metano con gas natural.

2CH₄ ----> HC ≡ CH + 3H₂

En esta reacción, el acetileno se obtiene conjuntamente con toras substancias en considerable proporción: CO (monóxido de carbono), CO₂ (dióxido de carbono) e H₂ (hidrógeno), y de éstos el CO y el H₂ se pueden usar como combustibles o para la síntesis de alcohol metílico.

DENSIDAD	(g/ml a 20°C)		e de la companya de l	0.65	0.691	0.694	0.711	0.715	0.732	0.723	0.733	0.738	0.747	0.759	0.752	
	P.F.	- 80.8	-102.7	-125.7	- 32.3	-105.7	-109.3	-131.9	- 89.5	-103.1	6.08 -	STO CM) LOV	- 79.3	nos 00 e bar	-104.0	one oto nod sa al
	ъ. ы.	-84.0	-23.2	8.1	27.0	40.2	56.1	71.3	84.5	81.4	7.66	112.0	126.2	137.7	133.1	181 30) 381
	. A.			が 日本		CH ₃	H3	H ₃) 2CH3	2CH3	CH ₃	;) 3CH3	s.CH ₃) 4CH3	(CH ₂) ₃ CH ₃	de en
	FORMULA.	нс≡сн	HCECCH ₃	HCECCH2CH3	CH3CECCH3	HCECCH2CH2CH3	CH3CECCH2CH3	HCEC(CH ₂) ₃ CH ₃	CH3CEC (CH2)2CH3	CH3CH2CECCH2CH3	HCEC (CH2) 4 CH3	CH3CEC. (CH2) 3CH3	HCEC (GH2) 5.CH3	CH3C≡C(CH2) 4CH3	CH3CH2CEC (CH2) 3CH3	ia dio

HIDROCARBUROS AROMATICOS.

QUÍMICA.

En épocas pasadas y con frecuencia en la ac-tualidad, el hombre muchas veces vio sus cosechas arrasadas por grandes plagas de insectos, o bien, por hongos, y en no muy pocos casos por el creci-miento incontrolable de maleza que acababa con el abono y fertilizante de las plantas de cosecha.

El aumento del rendimiento de las cosechas en las últimas décadas se debé al uso de los compuestos químicos para combatir a los destructores de cosechas, o sea, insecticidas, fungicidas y herbicidas, respectivamente.

Dichos compuestos son derivados del benceno, a los cuales se les ha sustituido algún átomo, o bien, adicionando algún radical con lo cual adquie ren dicho poder de atacar a insectos, hongos y ma-

Entre los ejemplos más comunes podemos citar: el D.D.T. (1,1,1,-tricloro-2,2,-bis (p-clorofenil) etano), el lindano (1,2,3,4,5,6,-hexaclorociclo hexano), siendo éstos insecticidas. Como fungicidas encontramos el folepet, el captan y el penta-cloronitrobenceno; y como herbicidas tenemos el 2-4 diclorofenoxiacético y el 2-4-5 triclorofeno-xiacético.

El uso inmoderado de estos compuestos ha traido como consecuencia el acumulamiento de resi-duos peligrosos en las cosechas, así como en los animales silvestres, lo cual está poniendo en peligro el equilibrio biológico natural.