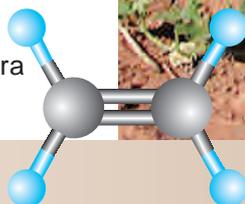


Alquenos y alquinos

Como se ha comentado anteriormente, dos átomos de carbono pueden unirse a través de un enlace sencillo o a través de enlaces múltiples, dobles o triples, para los cuales los átomos involucrados asumen una hibridación sp^2 o sp , respectivamente. Los ejemplos más sencillos están representados por las moléculas de eteno, al que también se conoce como etileno (perteneciente a la familia de los alquenos), y de etino, cuyo nombre común es acetileno (perteneciente a la familia de los alquinos). A los hidrocarburos que presentan estos enlaces se les denomina “insaturados”.

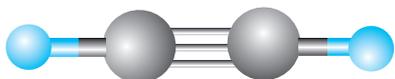
Para nombrar los alquenos se usa la terminación “ano” de los alcanos con igual número de átomos de carbono y se sustituye por “eno”; en el caso de los alquinos la terminación será “ino”. Por ejemplo: pentano, penteno, pentino.

El etileno ($H_2C = CH_2$) es a menudo empleado para acelerar la maduración de frutos como el tomate.



El mundo de la química

Capítulo VIII: El carbono: Vida y energía



El acetileno ($HC \equiv CH$) es un gas que arde con llama muy calorífica ($3\ 500\ ^\circ C$) y por ello se emplea como fuente de calor muy intensa en sopletes oxiacetilénicos usados para soldar y cortar metales. Antes del uso de la electricidad para el alumbrado público, el acetileno era el gas que ardía en los faroles, los cuales se alimentaban con carburo de calcio que al mojarse con agua producía el acetileno que el “farolero” encendía. El acetileno es materia prima importante en la fabricación de ácido acético y plásticos.

Como para los alcanos, los alquenos con un solo doble enlace tienen como fórmula general C_nH_{2n} ; la fórmula general de los alquinos con un solo triple enlace es C_nH_{2n-2} .

Los hidrocarburos insaturados pueden contener más de un enlace múltiple. Aquellos en cuya estructura se alternan varios enlaces simples y múltiples se conocen como **hidrocarburos conjugados**.

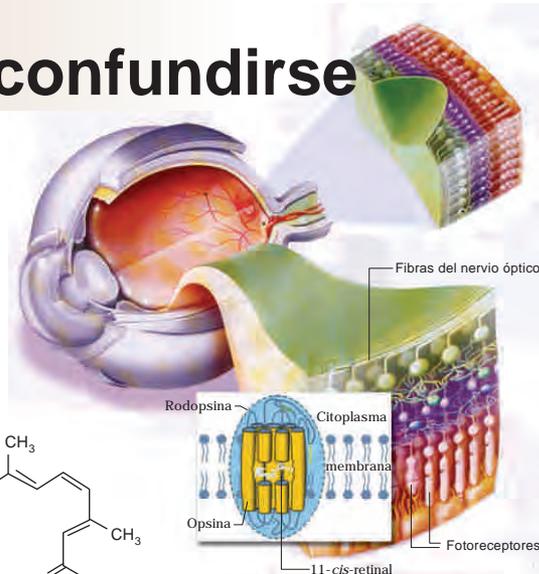
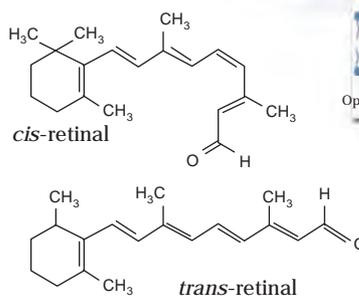


Se parecen, pero no hay que confundirse

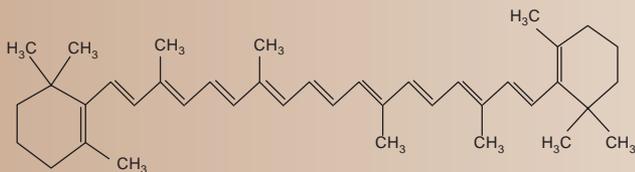
A diferencia de los alcanos donde los enlaces sencillos permiten la rotación del enlace que conecta los carbonos, en los alquenos el doble enlace no puede rotar sobre sí mismo y, en consecuencia, los átomos unidos a los dos carbonos que forman el doble enlace pueden tener dos orientaciones relativas diferentes: estar del mismo lado o en el lado contrario, lo que se conoce como isomería *cis-trans*. El isómero *cis* de un determinado alqueno difiere en sus propiedades del isómero *trans*, aunque presenten la misma fórmula molecular.

Interesante

Los conos y bastones que se encuentran en la retina poseen una proteína responsable del proceso de la visión llamada rodopsina, la cual contiene un fragmento de *cis*-retinal, un compuesto conjugado con un doble enlace *cis*. Durante el proceso de la visión hay un cambio, activado por la absorción de luz, de *cis*-retinal a *trans*-retinal.



186



Estructura de beta-caroteno

El color de los compuestos orgánicos está asociado con la presencia de varios enlaces conjugados. Las moléculas como el retinal o el beta-caroteno tienen la característica de ser coloreada. El beta-caroteno es de color naranja y se encuentra en naranjas, zanahorias y melocotones; el licopeno, otro compuesto altamente conjugado, es de color rojo y se encuentra en tomates, patillas y toronjas.

Apoyo didáctico

Actividad de laboratorio. El arcoiris del jugo de tomate

El licopeno es un compuesto insaturado de color rojo que cuando se le adiciona bromo cambia de color (y por un gradiente de concentración causa el efecto de un arcoiris) que es la reacción característica de los alquenos; el color desaparece a medida que se adicionan átomos de bromo a más dobles enlaces. Los colores son indicativos de las especies intermedias que se producen en la reacción.

Procedimiento

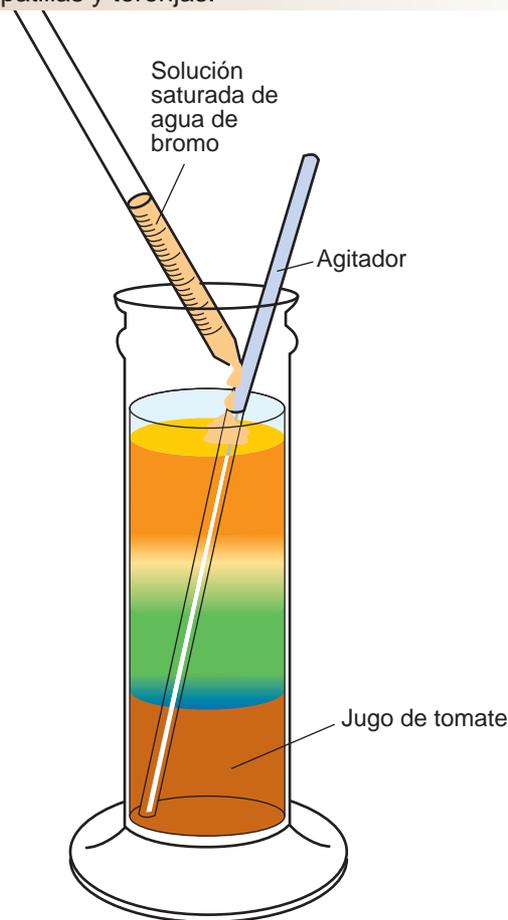
Coloca en un cilindro graduado 10 ml de jugo de tomate y añade lentamente entre 1,0 - 1,5 ml de una solución saturada de agua de bromo ($6,0 \times 10^{-2}$ mol/l). Espera a que el agua de bromo se difunda y observa los colores.

Registra la altura en que se encuentran los colores.

Para probar la dependencia del color con la concentración, añade a un vaso de precipitados 20 ml de jugo de tomate y 4 ml de la solución de bromo, agita, y paulatinamente ve añadiendo, de 1 ml en un 1 ml, soluciones de bromo.

Registra los colores desde el inicio hasta el final.

Usa un círculo de colores para indicar cuáles colores absorbían las capas que se formaron durante la reacción.



Los alquenos promueven la creación de gigantes

Si al mirar a tu alrededor te detienes a observar los materiales y te preguntas de qué están hechos en su mayoría, ¿cuál es la primera palabra que dices?: ¡Plástico!

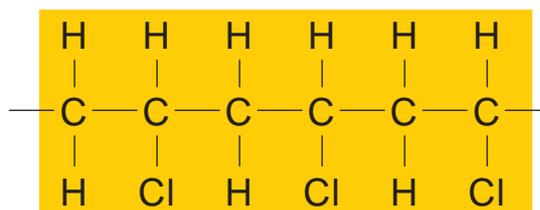
Un plástico o polímero es una molécula gigante que se forma a partir de unidades pequeñas o monómeros, mediante un proceso conocido como **polimerización**.

La naturaleza es un gran productor de polímeros, uno de ellos es la celulosa que constituye el algodón, materia prima de la industria textil.

La mayoría de los polímeros que se usan en la actualidad son de origen sintético. Éstos se obtienen a partir de reacciones de adición. Los factores que han favorecido el mercado de los plásticos son los precios competitivos y, a veces, inferiores a los de los productos naturales, y el hecho de que el petróleo ofrece una mayor disponibilidad de materiales sintéticos que otras fuentes naturales.

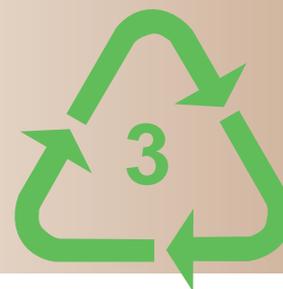
Los alquenos constituyen el producto de partida para muchos procesos de polimerización por adiciones sucesivas a dobles enlaces. La preparación del policloruro de vinilo (PVC) es un buen ejemplo de polimerización que se lleva a cabo usando radicales libres como iniciadores del proceso.

El policloruro de vinilo se utiliza en la realización de tubos hidráulicos, películas delgadas de uso en la fabricación de ropa, bolsas "plásticas" y otros plásticos de "vinilo".



Policloruro de vinilo

Símbolo para el reciclaje del policloruro de vinilo (PVC) que debe aparecer en los productos manufacturados con este material



187

¿Sabías que...?

El primer polímero sintético se llamó celuloide y fue sintetizado por el inventor estadounidense Wesley Hyatt (1837-1920), quien quiso sintetizar un sustituto del marfil para hacer bolas de billar. El compuesto, que es nitrato de celulosa, sirvió para fabricar películas fotográficas, lo que permitió que se desarrollara esa industria a fines del siglo XIX.



A través de su proceso para la sustitución del marfil, Hyatt sentó las bases de la fotografía moderna.



Al celuloide se le disuelve para obtener un plástico maleable y uniforme.



A la masa de celuloide se le pasa por unos rodillos para obtener el material en forma de hoja.

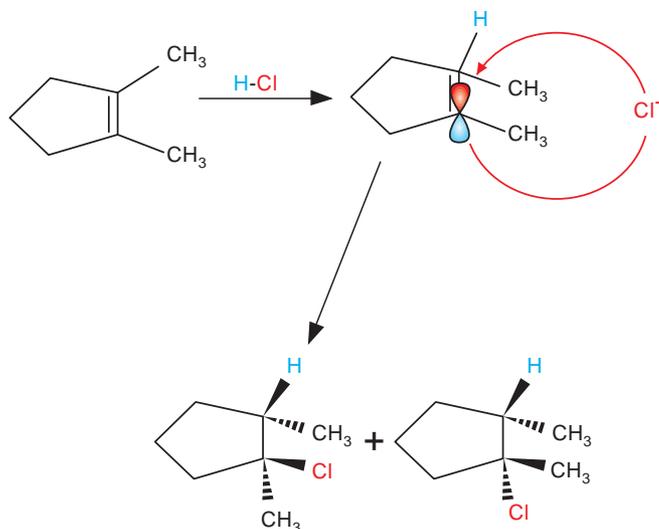


En moldes calientes se coloca el celuloide.



Se desenmolda y se pulen las bolas de billar resultantes del proceso.

Propiedades de alquenos y alquinos



Los alquenos y alquinos presentan propiedades similares a los alcanos. Son poco polares y sus temperaturas de ebullición dependen de las fuerzas de Van der Waals. Los alquenos se obtienen principalmente del “cracking” del petróleo y también a partir de reacciones de eliminación de otros compuestos orgánicos.

Reactividad en los enlaces múltiples

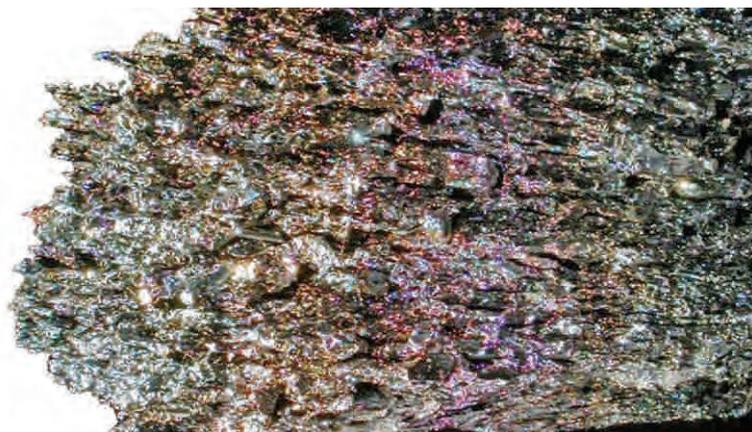
Los alquenos y alquinos son más reactivos que los alcanos ya que poseen enlaces múltiples con alta densidad electrónica que constituyen sitios de reacción hacia reactivos deficientes de electrones. La reacción de adición es característica de estos enlaces. Con esta reacción los átomos de carbono involucrados en el doble enlace cambian su hibridación sp^2 y sp^3 .

Consideremos la adición de HCl a un doble enlace, que en este ejemplo es parte de un ciclo, formando la molécula de 1,2-dimetilciclopenteno. Debido a la diferencia en electronegatividad entre el Cl y el H, el HCl es un dipolo permanente y como resultado de la adición tendremos a un carbono del doble enlace unido al hidrógeno y el otro al cloro. Si recordamos que los carbonos que forman el doble enlace, y los sustituyentes unidos directamente a ellos, están ubicados en un plano, el átomo de cloro puede atacar por el mismo lado del plano, por donde se une el hidrógeno, o por el lado contrario. Ello originará dos productos de adición que son isómeros y, como en el caso de los isómeros cis y trans de los alquenos, se diferencian en las posiciones relativas de los sustituyentes sobre dos carbonos. Estos isómeros forman parte de un gran grupo conocido como “estereoisómeros”.

188

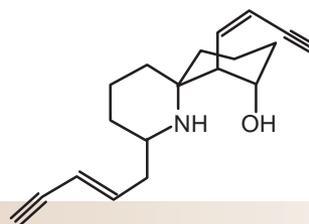
¿Sabías que...?

Los alquinos son ácidos, pero no tanto. Los alquinos son los únicos hidrocarburos que tienen un comportamiento ácido frente a bases fuertes. El orbital con hibridación sp hace al carbono más electronegativo que aquellos con hibridación sp^2 y sp^3 . Así es posible sustituir el H del acetileno por un metal. Bajo ciertas condiciones se pueden preparar acetiluros metálicos llamados también “carburos”, donde un metal Cu, Ag, etc., está unido a un carbono del acetileno. Son compuestos inestables: el carburo de calcio es un ejemplo. En la imagen tenemos una piedra de carburo de silicio.



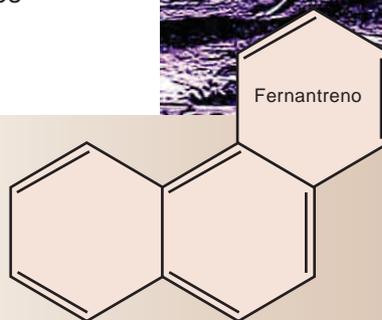
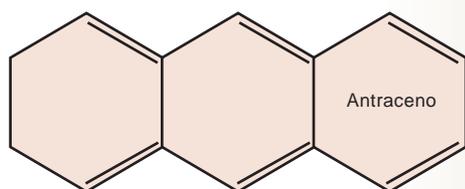
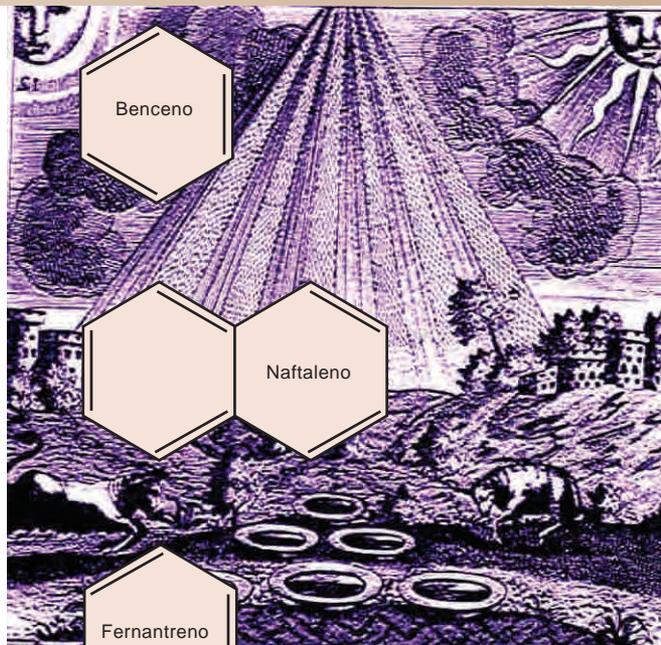
¿Quieres saber más?

Los alquinos también se encuentran en la naturaleza. Mientras en Occidente las ranas se usan para la alimentación, en China y en Amazonas se utilizan sus glándulas cutáneas con fines medicinales. La rana *Dendrobates histrionicus* segrega la histrionicotoxina, la cual presenta propiedades de gran interés para el posible tratamiento de la enfermedad de Alzheimer.



Compuestos orgánicos aromáticos

En la antigüedad se le daba el nombre de “aromáticos” a aquellos compuestos extraídos de las plantas que expelían fragancias agradables; en la mayoría de los casos se trataba de mezclas de varios tipos de moléculas. Hoy día el concepto de “aromático” se asocia con la estructura molecular. Se consideran aromáticas aquellas moléculas que reproducen la estructura del benceno: un hidrocarburo cíclico de seis carbonos en el cual se alternan dobles y simples enlaces. Esta condición implica que todos los átomos de carbono que forman el ciclo poseen hibridación sp^2 . Dos, tres, cuatro o más anillos de benceno pueden unirse para formar hidrocarburos conocidos como “bencénicos”, entre ellos el naftaleno, el antraceno, el fenantreno, el benzopireno, etc. En estas estructuras uno o más átomos de hidrógeno pueden ser remplazados por otros átomos o grupos de átomos: OH, NH_2 , halógenos, CH_3 ... y se origina una gran variedad de compuestos que ofrecen las más diversas propiedades y aplicaciones industriales.

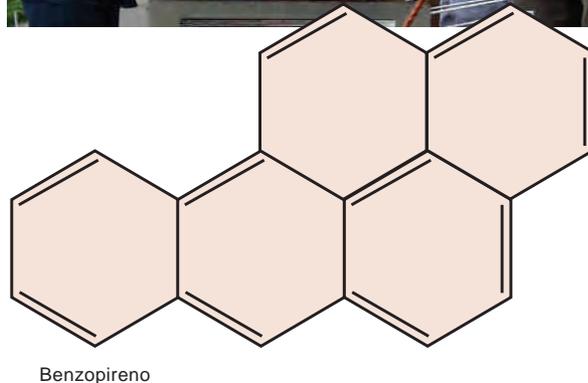


189

Hidrocarburos bencénicos

El benceno, el naftaleno y la gran familia de hidrocarburos bencénicos son cancerígenos.

El benzopireno es uno de los más cancerígenos. Este hidrocarburo se forma por la combustión incompleta de ciertos compuestos orgánicos. Ellos se encuentran en los alimentos ahumados, en el humo del cigarrillo, en las chimeneas, en el escape de automóviles. La incidencia de cáncer de pulmón está asociada con los fumadores y hábitos de consumo de alimentos a la parrilla. Estas estructuras sufren procesos de oxidación que a nivel biológico se ubican en los pulmones y son promovidas por la acción de la enzima citocromo P_{450} .



Hidrocarburos bencénicos

Michael Faraday, químico y físico inglés (1791-1867), conocido principalmente por sus descubrimientos sobre la inducción electromagnética y las leyes de la electrólisis, fue quien aisló por primera vez, en 1825, el benceno, a partir del gas que se obtenía del aceite de ballena utilizado para iluminar las edificaciones en la ciudad de Londres.



Faraday explicándole al público la importancia de sus descubrimientos

Determinar la estructura del benceno fue un reto importante para muchos químicos en el siglo XIX. Friedrich A. Kekulé, químico alemán (1829-1896), fue el primero en postular la estructura cíclica con dobles y simples enlaces alternados. Sin embargo, su modelo no consideraba el hecho de que todos los enlaces en el benceno tienen la misma longitud, mientras que los dobles enlaces de los alquenos son más cortos que los enlaces sencillos de los alcanos.

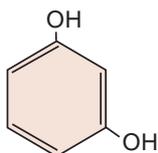
190

¿Y cómo se llaman los bencénicos?

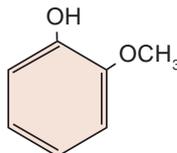
Los derivados de benceno surgen anteponiendo el nombre del sustituyente a la palabra benceno: nitrobenzono, metilbenceno (tolueno es su nombre común), bromobenceno, etc. Frecuentemente se encuentra más de un sustituyente en el anillo, en cuyo caso se le coloca el número localizador más bajo posible a cada uno. En los compuestos disustituídos se emplean los prefijos orto (sustitución 1,2), meta (sustitución 1,3) y para (sustitución 1,4) y a continuación los sustituyentes:



PABA
Ácido para-aminobenzoico



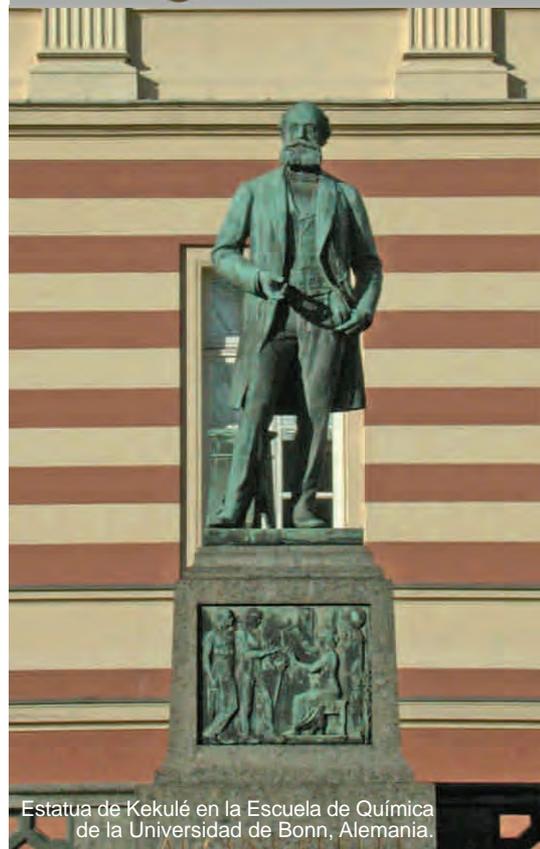
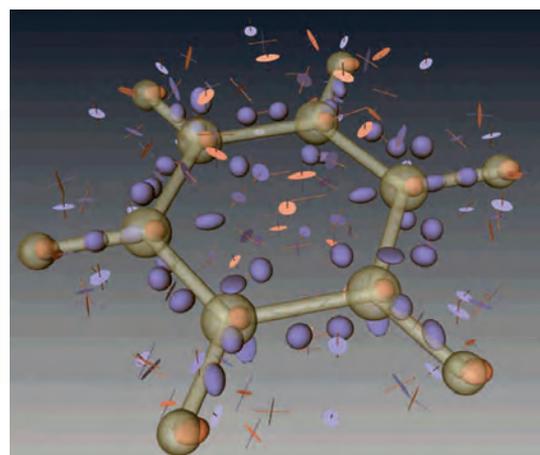
Resorcinol
meta-dihidroxibenceno



Guayacol
orto-metoxifenol

¿Sabías que...?

En química orgánica podemos identificar que un compuesto se ha oxidado cuando sus enlaces C-H han sido transformados en enlaces C-O, C-N o C-S. Así mismo, podemos identificar si una especie ha sido reducida cuando sus enlaces C-O, C-N o C-S han sido transformados en enlaces C-H. Así podemos decir que el fenol es un producto de oxidación del benceno.

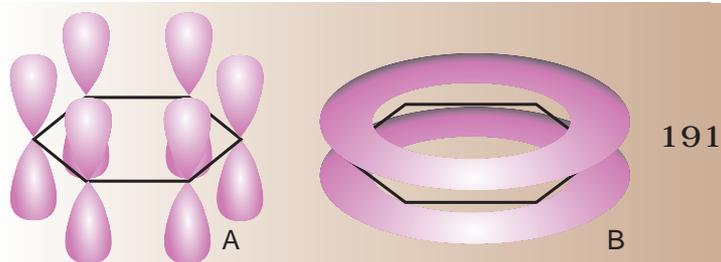
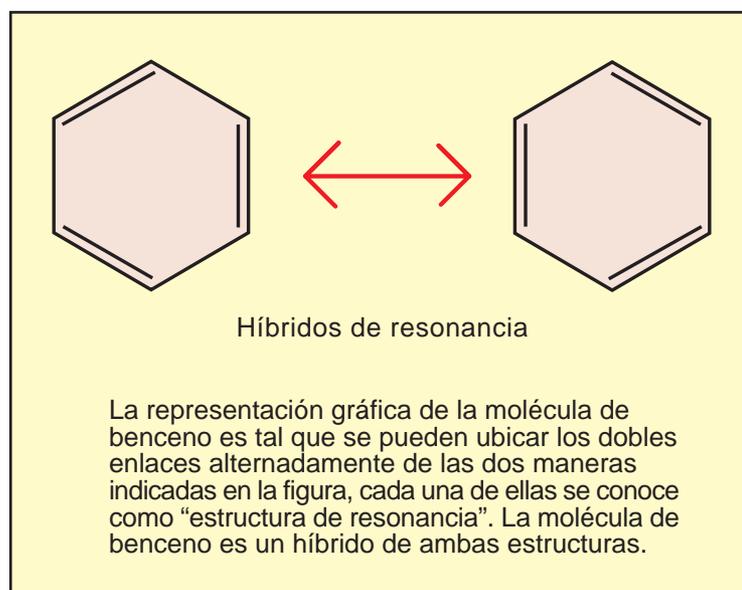


Estatua de Kekulé en la Escuela de Química de la Universidad de Bonn, Alemania.

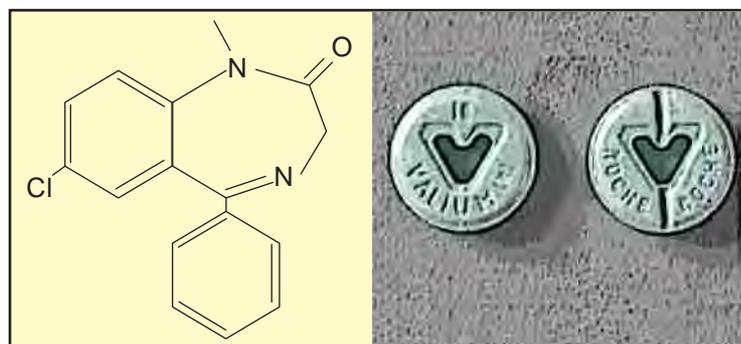
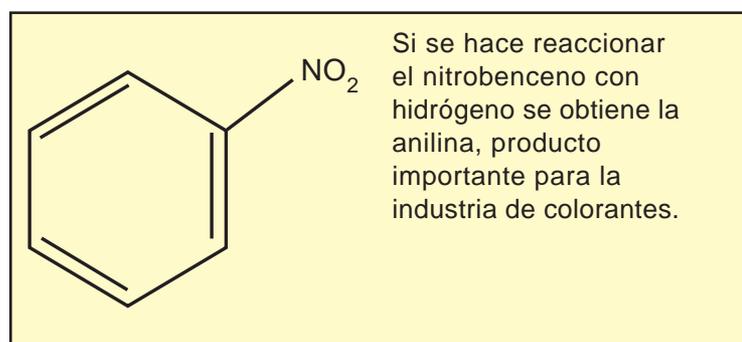
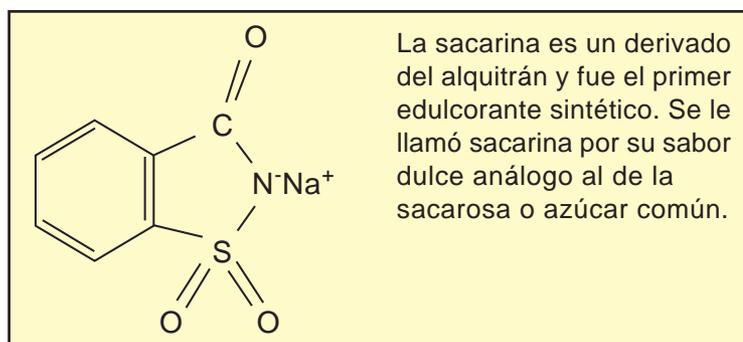
Aromaticidad

Una de las características importantes de los hidrocarburos bencénicos es su gran estabilidad porque aún teniendo dobles enlaces no sufren reacciones de adición típicas de los alquenos y, en su lugar, abundan las reacciones de sustitución. Por otra parte, ¿cómo puede explicarse que todos los enlaces en el benceno tienen la misma longitud y que todos los átomos de carbono presentan la misma reactividad? La "aromaticidad" es la respuesta a esas observaciones. Si todos los carbonos que forman el ciclo tienen un electrón en un orbital 2p no híbrido (hibridación sp^2), la superposición paralela de los seis electrones crea una nube electrónica sobre toda la estructura plana que se genera por la unión de los enlaces sigma de los seis átomos de carbono. La condición para que un compuesto sea aromático es que conforme sistemas cíclicos planos con dobles y simples enlaces alternados y que el número de electrones que forman parte de la nube sea igual a $4n + 2$ (n es un número entero). Para el benceno $n = 1$, para el naftaleno $n = 2$, etc.

En A se observan los lóbulos p, en B se representa la superposición de los lóbulos de orbitales p que confieren la gran estabilidad aromática.



Productos de reacciones de sustracción aromática



Diazepam (Valium), tranquilizante.

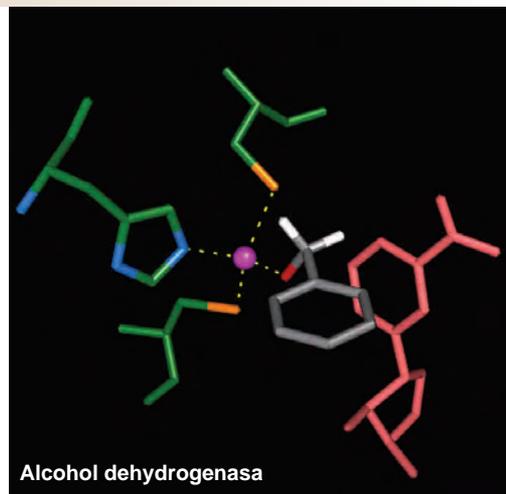
Compuestos orgánicos oxigenados

¡El oxígeno se ha incorporado al esqueleto del hidrocarburo!

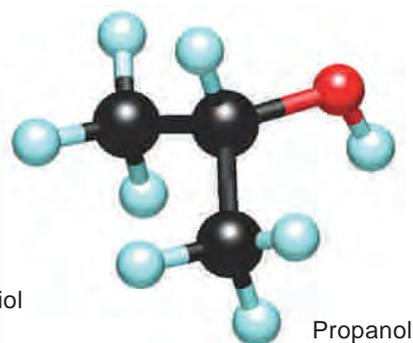
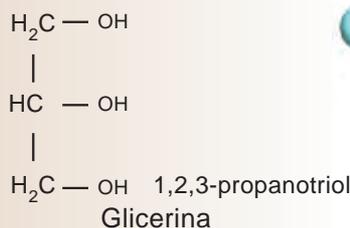
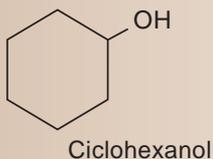
Los compuestos orgánicos oxigenados son abundantes en los sistemas biológicos; esto se debe, sencillamente, a que gran parte de la vida sobre la tierra depende del oxígeno y la diferencia en electronegatividad, entre ellos, da lugar a la polarización del enlace con el consecuente aumento de la reactividad. Los alcoholes son los derivados más famosos; se conocen desde la Antigüedad y representan al grupo funcional más abundante. Su uso se extiende desde la medicina hasta la industria. También son precursores químicos de otros compuestos oxigenados como los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.

Y su nombre es...

Los alcoholes se nombran cambiando la -o al final del nombre del hidrocarburo de referencia por la terminación -ol. Si el grupo -OH no está en un carbono extremo, debe indicarse su posición con el número localizador más bajo posible. Si hay varios grupos funcionales alcohol, se antepone a la terminación -ol el prefijo que lo indique: di-, tri-, tetra-.



192



Función alcohol

Un alcohol resulta de sustituir un átomo de hidrógeno en un hidrocarburo por un grupo hidroxilo, -OH. En los poli-alcoholes esta operación se lleva a cabo más de una vez.

Una de las propiedades físicas que marca la diferencia con los hidrocarburos es la tendencia a presentar mayores temperaturas de ebullición y fusión. Así mismo, la solubilidad de los alcoholes en agua para moléculas con un número de hasta cuatro carbonos, es elevada comparada con la de los hidrocarburos.

Estas propiedades se deben a la presencia del grupo hidroxilo -OH, el cual permite que se generen fuerzas de interacción intermolecular adicionales a las ya conocidas fuerzas de Van der Waals. Tales fuerzas surgen de la atracción débil de los átomos de hidrógeno del grupo OH del alcohol con un par de electrones del oxígeno de otra molécula de agua o de alcohol. Esta interacción, que no es tan fuerte como un enlace covalente, se conoce como "puente de hidrógeno" y es posible gracias a la polarización del enlace H-O.

Como se observa en la figura, la posibilidad de formar puentes de hidrógeno entre metanol y agua permite explicar en parte su solubilidad. Así mismo, la formación de puentes de hidrógeno entre dos moléculas de metanol permite explicar su alta temperatura de ebullición (TE), al compararla con la del metano como hidrocarburo de referencia. TE metanol = 65 °C; TE metano = -162 °C.

