

# Química Orgánica de los Hidrocarburos

Janneth Jara Samaniego  
Carlos Medina Serrano



ESPOCH  
2025

# QUÍMICA ORGÁNICA DE LOS HIDROCARBUROS

---



# QUÍMICA ORGÁNICA DE LOS HIDROCARBUROS

---

Janneth Jara S.  
Carlos Medina S.



**Decanato  
de Publicaciones**



**esPOCH**

**Química orgánica de los hidrocarburos**

© 2025 Janneth Jara S.  
Carlos Medina S.

© 2025 Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Panamericana Sur, kilómetro 1 ½  
Instituto de Investigaciones  
Dirección de Publicaciones Científicas  
Riobamba, Ecuador  
Teléfono: 593 (03) 2 998-200  
Código Postal: EC0600155

Aval ESPOCH

Este libro se sometió a arbitraje bajo el sistema de doble ciego  
(*peer review*)

Corrección y diseño:  
Editorial Politécnica ESPOCH

Impreso en Ecuador

Prohibida la reproducción de este libro, por cualquier medio,  
sin la previa autorización por escrito de los propietarios del  
*Copyright*

CDU: 547  
Química orgánica de los hidrocarburos  
Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo  
Decanato de Publicaciones, 2025  
242 pp. vol: 17 x 24 cm  
ISBN: 978-9942-51-025-9  
1. Química orgánica

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO	15
INTRODUCCIÓN	16
<b>CAPÍTULO I</b>	<b>19</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA</b>	<b>19</b>
1.1. Enlaces iónicos y covalentes	20
1.2. Compuestos orgánicos	22
1.3. Hibridación	22
1.3.1. Hibridación $sp^3$	23
1.3.2. Hibridación $sp^2$	24
1.3.3. Hibridación $sp$	25
1.4. Polaridad	26
1.5. Cargas formales	27
1.6. Acidez y basicidad	29
1.7. Reacción ácido-base	30
1.8. Reacciones de oxidación y reducción	31
1.9. Grupos funcionales. Clasificación	33
1.10. Tipos de reacción: adición, sustitución, eliminación	35
1.11. Intermedios de reacción: radicales libres, carbocationes, carbaniones, carbenos	38
1.11.1. Radicales libres	38
1.11.2. Carbocationes	40
1.11.3. Carbaniones	42

1.11.4. Carbenos	44
1.12. Estabilidad: efectos inductivos y de resonancia	44
1.12.1. Efectos inductivos	44
1.12.2. Estabilidad de los radicales libres por efectos inductivos	45
1.12.3. Estabilidad de los carbocationes por efectos inductivos	45
1.12.4. Estabilidad de los carbaniones por efectos inductivos	46
1.12.5. Efectos de resonancia	46
1.12.6. Resonancia de los radicales libres	46
1.12.7. Resonancia de los radicales alílicos	47
1.12.8. Resonancia de los radicales bencílicos	47
1.12.9. Resonancia de los carbocationes	49
1.12.10. Resonancia de los carbocationes alílicos	50
1.12.11. Resonancia de los carbocationes bencílicos	50
1.12.12. Resonancia de los carbaniones	52
1.12.13. Resonancia de los carbaniones alílicos	52
1.12.14. Resonancia de los carbaniones bencílicos	53
1.13. Estructuras de resonancia en compuestos neutros	55
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>61</b>
<b>2. ALCANOS</b>	<b>61</b>
2.1. Estructura	62
2.1.1. Fórmulas desarrolladas	63
2.1.2. Fórmulas semidesarrolladas	63
2.1.3. Fórmulas condensadas	64
2.2. Nomenclatura	65
2.2.1. Nombres comunes	66
2.2.2. Nombres sistemáticos	67
2.3. Propiedades físicas	73

2.4.	Métodos de preparación	75
2.5.	Preparación de alcanos sin modificación de la cadena carbonada	75
2.5.1.	Hidrogenación de alquenos y alquinos	75
2.5.2.	Reducción de halogenuros de alquilo	76
2.5.3.	Reducción de aldehídos y cetonas	77
2.6.	Preparación de alcanos con modificación de la cadena carbonada	77
2.6.1.	Reacción de Würtz	77
2.6.2.	Acoplamiento de halogenuros primarios con compuestos de dialquilcuprolitio	78
2.6.3.	Descarboxilación de ácidos carboxílicos	78
2.7.	Reacciones exotérmicas y endotérmicas	79
2.8.	Reacciones de los alcanos	79
2.8.1.	Reacciones de sustitución radicalica	80
2.8.2.	Reacción con otros halógenos	81
2.9.	Mecanismos de reacción	82
2.10.	Halogenación de otros alcanos	84
2.11.	Diferencias entre cloración y bromación	87
2.12.	Combustión	87
2.13.	Pirólisis	88
2.14.	Etano y homólogos	88
2.14.1.	Conformaciones: libre rotación en torno a los enlaces carbono-carbono	88
2.15.	Análisis de alcanos	90
<b>CAPÍTULO III</b>		<b>94</b>
<b>3. ALCANOS</b>		<b>94</b>
3.1.	Estructura	95
3.2.	Nomenclatura	96

3.2.1. Nombres comunes	96
3.2.2. Nombres IUPAC	97
3.3. Butilenos. Isomería geométrica	98
3.4. Propiedades físicas	101
3.5. Métodos de preparación	101
3.5.1. Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo	101
3.5.2. Deshidratación de alcoholes	105
3.5.3. Reducción de alquinos	106
3.5.4. Deshalogenación de dihalogenuros vecinales	107
3.6. Reacciones	107
3.6.1. Reacciones de adición electrofílica	108
3.6.2. Hidrogenación catalítica de alquenos	108
3.6.3. Halogenación de alquenos	110
3.6.4. Hidrohalogenación de alquenos	112
3.6.5. Hidrohalogenación de bromuro de hidrógeno en peróxidos	116
3.6.6. Adición de ácido sulfúrico	118
3.6.7. Hidratación de alquenos	119
3.6.8. Formación de halohidrinas	121
3.6.9. Oximercuración-reducción	121
3.6.10. Alcoximercuración-reducción	123
3.6.11. Hidroboración-oxidación	123
3.6.12. Dimerización	125
3.6.13. Alquilación	127
3.6.14. Formación de epóxidos	128
3.6.15. Formación de glicoles	129
3.6.16. Adición de carbenos	130
3.6.17. Polimerización	131

3.7.	Sustitución alílica o radicalica	133
3.8.	Reacciones de fisión o ruptura	135
	3.8.1. Ozonólisis	136
	3.8.2. Reacción con permanganato caliente	138
3.9.	Análisis de alquenos	138
3.10.	Dienos	139
	3.10.1. Clasificación	140
	3.10.2. Preparación	141
	3.10.3. Reacciones de los dienos	142
	3.10.4. Vulcanización del caucho	144
	3.10.5. Reacción de Diels-Alder	145
	<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>150</b>
	<b>4. ALQUINOS</b>	<b>150</b>
4.1.	Estructura	150
4.2.	Nomenclatura	151
	4.2.1. Nombres comunes	151
	4.2.2. Nombres sistemáticos	152
4.3.	Propiedades físicas	154
4.4.	Reactividad	154
4.5.	Métodos de preparación	154
	4.5.1. Deshidrohalogenación de dihalogenuros vecinales y geminales	155
	4.5.2. Deshidrohalogenación de tetrahalogenuros vecinales	156
	4.5.3. Formación de alquinos superiores a partir de alquinos terminales	156
4.6.	Reacciones de alquinos	157
	4.6.1. Reacciones de adición electrofílica	157
	4.6.2. Hidrogenación	157

4.6.3. Halogenación	158
4.6.4. Hidrohalogenación	159
4.6.5. Hidratación	160
4.6.6. Hidroboración	162
4.6.7. Formación de sales de metales pesados	162
4.7. Reacciones de fisión o ruptura	163
4.7.1. Ozonólisis	163
4.7.2. Reacción con permanganato caliente	164
4.8. Análisis de alquinos	164
4.8.1. Reacción con agua de bromo	165
4.8.2. Reacción de Baeyer	165
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>169</b>
<b>5. COMPUESTOS ALICÍCLICOS</b>	<b>169</b>
5.1. Estructura	170
5.2. Nomenclatura	171
5.2.1. Cicloalcanos	171
5.2.2. Cicloalquenos	172
5.2.3. Cicloalquinos	172
5.3. Propiedades físicas	173
5.4. Métodos de preparación	173
5.4.1. Preparación de ciclopropanos a partir de carbenos	173
5.4.2. Preparación de ciclohexenos, ciclohexanos o sus derivados	174
5.4.3. Reacción de dihalogenuros de alquilo con Zn	174
5.4.4. Hidrogenación de hidrocarburos aromáticos	175
5.5. Teoría de las tensiones de Baeyer	175
5.5.1. Ciclopropano	176
5.5.2. Ciclobutano	176

5.5.3. Ciclopentano	177
5.5.4. Ciclohexano	177
5.5.5. Ciclohexanos monosustituidos	179
5.5.6. Ciclohexanos disustituidos. Isomería geométrica de compuestos cíclicos	179
5.6. Reacciones	181
5.7. Reacciones de los alcanos	181
5.8. Reacciones de los alquenos	182
5.9. Reacciones de los alquinos	183
5.10. Reacciones del ciclopropano	183
5.11. Reacciones del ciclobutano	184
5.12. Transposiciones de compuestos cíclicos	185
5.13. Índice de deficiencia de hidrógeno	186
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>190</b>
<b>6. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS</b>	<b>190</b>
6.1. El benceno	192
6.1.1. Estructura	192
6.2. Nomenclatura	193
6.2.1. Bencenos monosustituidos	193
6.2.2. Bencenos disustituidos	194
6.2.3. Bencenos polisustituidos	196
6.3. Propiedades físicas	197
6.4. Carácter aromático. Regla de Hückel	198
6.5. Métodos de preparación	199
6.6. Reacciones de sustitución electrofílica aromática (SEA)	199
6.6.1. Halogenación: bromación y cloración	201
6.6.2. Nitración	202

6.6.3. Sulfonación	203
6.6.4. Alquilación de Friedel-Crafts	205
6.6.5. Limitaciones de la alquilación de Friedel-Crafts	206
6.6.6. Acilación de Friedel-Crafts	209
6.7. Grupos que se introducen al anillo en forma indirecta	211
6.7.1. Formación de fenoles	211
6.7.2. Formación de ácido benzoico	212
6.7.3. Formación y reacciones de sales de diazonio	212
6.8. Efecto de los grupos sustituyentes: grupos activantes y desactivantes	214
6.9. El efecto halógeno	217
6.10. Orientación de bencenos polisustituídos	220
6.11. Hidrocarburos policíclicos	222
CAPÍTULO VII	226
7. COMPUESTOS AROMÁTICOS ALIFÁTICOS	226
7.1. Estructura	227
7.1.1. Alquilbencenos	227
7.1.2. Alquenilbencenos	227
7.1.3. Alquinilbencenos	227
7.2. Fuente industrial	228
7.3. Métodos de preparación de alquilbencenos	228
7.3.1. Alquilación de Friedel y Crafts	228
7.3.2. Modificación de la cadena carbonada	228
7.4. Preparación de alquenilbencenos	229
7.5. Preparación de alquinilbencenos	229
7.6. Reacciones de los alquilbencenos	230
7.6.1. Reacciones de Sustitución electrofílica aromática	230
7.6.2. Reacciones de sustitución radicalica	231

7.7. Reacciones de los alqueniilbencenos	232
7.8. Reacciones de los alquinilbencenos	235
Bibliografía	238

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Grupos funcionales	33
Tabla 2.1. Nombres fundamentales de los alcanos	65
Tabla 2.2. Propiedades de algunos alcanos	74
Tabla 2.3. Entalpías de halogenación del metano	81
Tabla 3.1. Calores de hidrogenación de algunos alquenos	110
Tabla 3.2. Polímeros más comunes de alquenos	133

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Formación del enlace iónico	20
Figura 1.3. Hibridación del carbono	23
Figura 1.4. Esquematización del orbital $sp^3$	24
Figura 1.5. Esquematización del orbital $sp^2$	24
Figura 1.6. Esquematización del orbital $sp$	25
Figura 1.7. Hibridación del radical metílico	40
Figura 1.8. Hibridación del carbocatión metílico	42
Figura 1.9. Hibridación del carbanión metílico	44
Figura 2.1. Reacciones exotérmicas y endotérmicas	79
Figura 2.2. Obtención del calor de reacción de la cloración del metano	81
Figura 2.3. Curva de energía de la cloración	83
Figura 3.1. Formación del etileno	95
Figura 3.2. Diagrama simplificado de la hidrogenación catalítica de alquenos.	109
Figura 4.1. Hibridación de la molécula de acetileno	151

Figura 5.1. Orbitales tensionados del ciclopropano	176
Figura 5.2. Orbitales tensionados del ciclobutano	176
Figura 5.2. Forma «silla» del ciclohexano. Hidrógenos ecuatoriales y axiales.	178
Figura 5.3. Estabilidad de las formas del ciclohexano.	179
Figura 6.1. Aplicaciones del benceno y sus derivados	191
Figura 6.2. Estructura del benceno.	192
Figura 6.3. Reacciones de las sales de diazonio	213
Figura 6.4. Grupos activantes y desactivantes	215

## AGRADECIMIENTO

La vida, siempre generosa, se encarga de poner en el camino a las personas que ayudan a construir realidades. Este libro es el resultado de esa generosidad. Por ello, nuestro agradecimiento a los cientos de estudiantes que decidieron, al igual que nosotros, incursionar en el apasionante mundo de la Química. Su amistad, curiosidad y deseos de superación han sido fundamentales en nuestra formación.

Un especial agradecimiento a la Dra. Jenny Moreno Mora, docente de Química Orgánica por más de treinta años, quien dedicó muchas horas de su tiempo a la revisión detallada del libro. Su dominio en los temas abordados permitió una colaboración más estrecha, razón por la cual la consideramos coautora. Gracias por su desprendimiento y, sobre todo, por su amistad.

Los autores

## INTRODUCCIÓN

La química orgánica tiene su origen en el siglo XIX. En esa época, los científicos analizaban los compuestos presentes en fuentes animales y vegetales y pensaban que era imposible sintetizarlos en el laboratorio, pues se necesitaba de una «fuerza vital». Estos compuestos fueron llamados orgánicos. Fue el químico Jacob Berzelius quien, en el año 1807, realizó esta primera clasificación para diferenciarlos de los compuestos de origen mineral o inorgánico.

De manera muy breve, se presentan algunos avances importantes en el desarrollo de la química orgánica. En 1828, el químico alemán Friedrich Whöler sintetizó, a partir de materia inorgánica, el primer compuesto orgánico: la urea, aislada hasta ese entonces de la orina de animales. Este acontecimiento sacudió las bases de esta rama de la química y puso a los científicos de la época a trabajar en la preparación de una serie de compuestos mediante síntesis orgánica.

Así, Herman Kolbe sintetizó, en 1859, el ácido salicílico y Félix Hoffmann, el ácido acetilsalicílico, comercializado como aspirina. Esto dio inicio a la síntesis de fármacos. William Perkin, un químico británico, sintetizó la cumarina y la malveína, primeros colorantes sintéticos. Emil Fischer, en 1902, sintetizó las purinas y carbohidratos, y Sir Robert Robinson sintetizó las antocianinas y alcaloides. En el período entre 1945 y 1960, se llevaron a cabo síntesis de moléculas muy complejas, como la vitamina A (Isler, 1949), la morfina (Gates, 1956), la penicilina (Seehan, 1957) y la colchicina (Eschenmoser, 1959). Robert Burns Woodward sintetizó la quinina, el colesterol y la cortisona, el ácido lisérgico, la estricnina, la reserpina y la eritromicina. James Corey revolucionó la síntesis orgánica con lo que denominó *retrosíntesis*, que consiste en establecer rupturas imaginarias de compuestos complejos, hasta tener estructuras pequeñas y asequibles comercialmente para iniciar su construcción. Esto le valió el premio Nobel de Química en 1990. Corey demostró que este análisis de lógica retrosintética podía ser incluido en un programa de ordenador. En la actualidad, existen varios programas comer-

ciales basados en esa idea, que pueden ser de gran ayuda a la hora de diseñar una síntesis orgánica (Ramos-González, 2016).

Este libro tiene como objetivo principal el estudio de los hidrocarburos, una serie de compuestos orgánicos formados exclusivamente por átomos de carbono y de hidrógeno. Estos compuestos, en la naturaleza, se encuentran en las minas de carbón y principalmente en el petróleo. Las fracciones más ligeras ( $C_1-C_4$ ) son gaseosas, las intermedias ( $C_5-C_{20}$ ) son líquidas y las más pesadas ( $>C_{20}$ ) son sólidas. La mayoría de petróleos presentan hidrocarburos de hasta 30 y 40 átomos de carbono y pueden contener pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno y metales como el hierro. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos no solo dependen del número de carbonos, si no de la forma de la molécula y de la presencia de insaturaciones.

El petróleo crudo, tal como se obtiene de los pozos, no puede ser utilizado ni siquiera como combustible, debido a que arde a temperaturas altas. De ahí la importancia de separarlo en fracciones, mediante una serie de procesos industriales realizados en las refinerías. Esto permite obtener diferentes fracciones de compuestos como gas licuado de petróleo, gasolina, diésel, keroseno, lubricantes, parafinas y asfaltos.

Si bien, los hidrocarburos están asociados a su uso como combustibles, es necesario realizar una serie de transformaciones químicas para obtener combustibles de alto octanaje y mejorar el rendimiento de los motores de combustión interna. Para esto, se emplean las reacciones de alquilación y dimerización, estudiadas en el capítulo II.

La importancia de los hidrocarburos va más allá de su uso como combustibles. Son la materia prima para la obtención de una serie de polímeros sintéticos, como los plásticos y cauchos de características y usos muy variados, fibras sintéticas, tejidos, champú, detergentes, jabones, pinturas, colorantes, perfumes, cosméticos, medicamentos, cremas, saborizantes, edulcorantes, plaguicidas, herbicidas, fungicidas, anticongelantes, explosivos, materiales empleados en la construcción, entre los usos más destacados.

Para facilitar el estudio de los hidrocarburos, el libro se ha dividido en siete capítulos: introducción a la química orgánica, alcanos, alquenos, alquinos, compuestos alicíclicos, compuestos aromáticos y compuestos aromáticos-alifáticos. En el capítulo I, se estudia temas fundamentales como la formación de enlaces

iónicos y covalentes, hibridación de los compuestos orgánicos, su polaridad, cargas formales, acidez y basicidad, reacciones de oxidación y reducción, clasificación de los grupos funcionales, tipos de reacciones y los intermedios de reacción: su clasificación y estabilidad. Estos contenidos sientan las bases para el estudio de los capítulos restantes y enlazan los contenidos de química general y química orgánica. En cada uno de los seis capítulos restantes, se abordan temas como la estructura, nomenclatura, propiedades físicas, métodos de preparación, reacciones y la caracterización del grupo funcional en el laboratorio. Se ha puesto especial énfasis en los mecanismos de reacción, puesto que su conocimiento y dominio es muy importante en la formación de los profesionales químicos.



ción con Albert Eschenmoser y demandó el esfuerzo de más de cien químicos a lo largo de once años (Tárraga, 2017).

## 1.1. ENLACES IÓNICOS Y COVALENTES

En el ámbito de la química, los compuestos se constituyen por la unión entre átomos mediante dos tipos fundamentales de enlaces: *iónicos* y *covalentes*, en dependencia de la electronegatividad de los átomos que se encuentra en el rango aproximado de 1 a 4. Los *enlaces iónicos* se originan mediante la transferencia de electrones de un átomo a otro. En este proceso, el átomo donante del electrón adquiere una carga positiva, mientras que el receptor obtiene una carga negativa. Este fenómeno conduce a la creación de iones, entidades compuestas por átomos con cargas eléctricas positivas y negativas. La viabilidad de esta transferencia electrónica depende de que la diferencia de electronegatividades entre los átomos involucrados sea mayor a 1,7.

En síntesis, los enlaces iónicos se establecen mediante la combinación de átomos que, al ceder y recibir electrones, generan iones con cargas opuestas. Como ejemplo, en la fig.1.1. se representa la formación de cloruro de sodio mediante la transferencia de electrones.

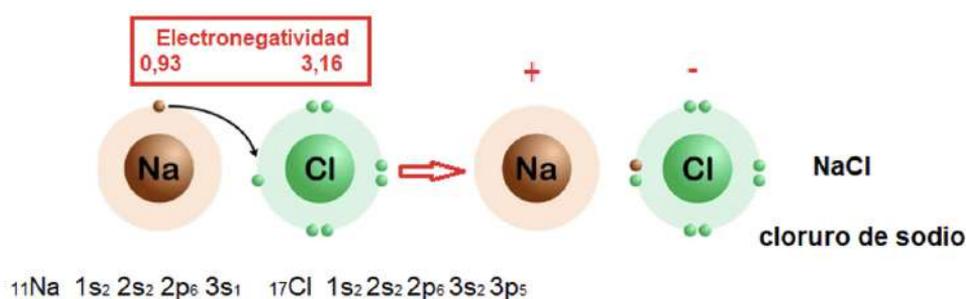


Figura 1.1. Formación del enlace iónico  
Fuente: adaptado a partir de Shutterstock, 2022

El sodio, caracterizado por ser un átomo electropositivo con once electrones, participa en un proceso de transferencia de electrones. En este contexto, el electrón de su última capa se transfiere al cloro, que, por su parte, posee siete electrones en su capa final. Esta interacción conduce a que tanto el sodio como el cloro

logren completar su última capa, lo que genera iones estables con cargas eléctricas opuestas, por ende, una atracción electrostática. Así, el cloruro de sodio se configura como un compuesto inorgánico resultante de esta transferencia electrónica.

Las fuerzas que mantienen cohesionados a los iones con cargas opuestas son particularmente robustas, lo que se traduce en que, en términos generales, estos compuestos exhiban puntos de fusión y ebullición elevados.

Este fenómeno destaca la firmeza de las interacciones iónicas en el cloruro de sodio y otros compuestos similares, lo que evidencia la solidez de las uniones formadas por la transferencia de electrones entre átomos.

Los compuestos orgánicos se caracterizan por la presencia de átomos de carbono. Dada la electronegatividad del carbono que se sitúa en 2,5, una posición intermedia entre los valores máximos y mínimos (1 a 4), la transferencia directa de electrones se torna poco probable. Debido a esto, el carbono tiende a alcanzar la estabilidad de su octeto compartiendo sus electrones con otros átomos a través de *enlaces covalentes*. En la fig. 1.2, se presenta la formación del metano ( $\text{CH}_4$ ) mediante enlaces covalentes.

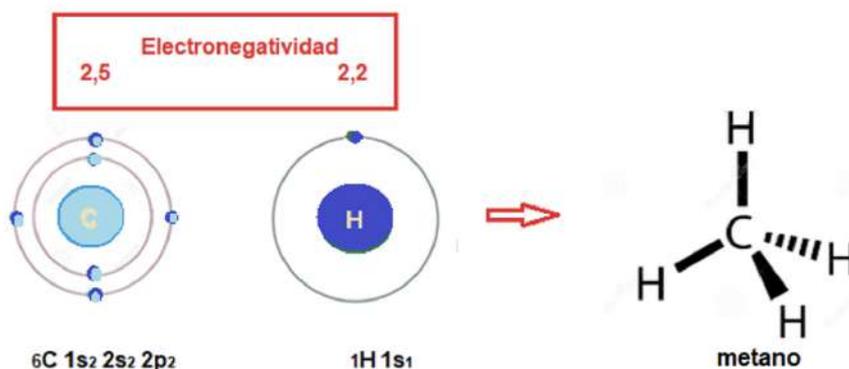


Figura 1.2. Formación del enlace covalente

El carbono y el hidrógeno exhiben una electronegatividad comparable. En busca de estabilidad, el carbono comparte sus cuatro electrones de la última capa con un electrón proveniente de cada uno de cuatro átomos de hidrógeno y se origina el gas metano. En este proceso, el carbono completa su octeto, mientras que el hidrógeno satisface su capa única, alcanzándose la estabilidad molecular deseada. Es relevante señalar que los enlaces covalentes establecidos en esta interacción

presentan fuerzas más débiles que los enlaces iónicos; y es esta característica la que influye en las propiedades distintivas de los compuestos orgánicos.

## 1.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS

Los compuestos orgánicos se distinguen por su composición basada en átomos de carbono, en asociación con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y, en muchos casos, con la presencia de diversos elementos de la tabla periódica. Estos compuestos abarcan desde estructuras simples como el metano hasta moléculas altamente complejas, como las presentes en el ADN. Históricamente, se creía que los compuestos orgánicos derivaban exclusivamente de organismos vivos en la naturaleza. Sin embargo, este concepto cambió a partir de 1828, cuando el químico Friedrich Wöhler logró sintetizar urea por primera vez en un entorno de laboratorio, desestimando así esa afirmación. Actualmente, la mayoría de los compuestos orgánicos se sintetizan a partir de moléculas más pequeñas mediante reacciones de síntesis orgánica.

La riqueza y diversidad de estos compuestos se deben a la singularidad de los átomos de carbono, que tienen la capacidad de combinarse entre sí o con otros elementos para formar estructuras que pueden adoptar formas lineales, ramificadas, anulares con o sin enlaces insaturados (dobles y triples), o una combinación de todas estas configuraciones.

Estos compuestos desempeñan un papel fundamental en diversas industrias, como la alimentaria, textil, farmacéutica, agrícola, petroquímica y médica, y mejoran significativamente la calidad de vida de la población.

## 1.3. HIBRIDACIÓN

La fig. 1.3. esquematiza al átomo de carbono, que contiene, en su capa de valencia, cuatro electrones de acuerdo con su configuración electrónica  $1s^2, 2s^2, 2sp^2$ . Para poder formar cuatro enlaces del mismo tipo, característico del carbono, un electrón del orbital  $2s$  se promueve al orbital  $2p$  vacío; ahora, los 4 orbitales semillenos se transforman en orbitales del mismo tipo, proceso al que se le conoce

como hibridación; a estos se les denomina orbitales híbridos  $sp^3$ . Al traslaparse en el proceso de reorganización y distribución espacial, se orientan hacia diferentes ejes, pero sus electrones poseen un mismo nivel energético y son estables.



Figura 1.3. Hibridación del carbono

En dependencia de la combinación de los electrones híbridos del carbono, se presentan tres tipos de hibridación:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , los cuales se explican a continuación.

### 1.3.1. Hibridación $sp^3$

El carbono, en este tipo de hibridación, combina sus cuatro electrones híbridos para formar enlaces simples a su alrededor. El proceso como tal resulta de la combinación de un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$ , los cuales son denominados orbitales híbridos  $sp^3$ . Es característico de estos orbitales que, al organizarse espacialmente alrededor del carbono, se distribuyan en torno a un tetraedro. En la fig. 1.4. se indica la formación del metano ( $CH_4$ ), la molécula más sencilla que presenta una hibridación  $sp^3$ , donde cada orbital del carbono se combina con los orbitales de un hidrógeno, que resulta en la formación de cuatro enlaces sigma ( $\sigma$ ). De la misma manera, este tipo de hibridación es común encontrarla también en la mayoría de alcanos y compuestos orgánicos con enlaces sencillos con una distribución geométrica de un tetraedro en cada átomo de carbono. Ángulos de  $109,5^\circ$  se forman entre los cuatro enlaces C-H con una longitud de  $1,54 \text{ \AA}$ . Esta distribución equitativa hace que las moléculas que poseen esta hibridación resulten con una elevada estabilidad proporcionada por una mínima repulsión de los electrones.

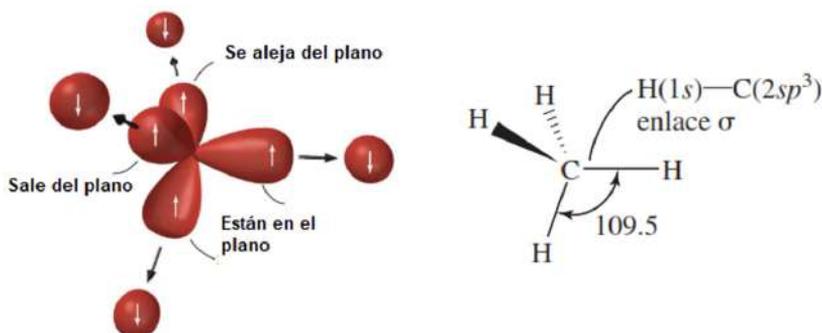


Figura 1.4. Esquemización del orbital  $sp^3$   
Fuente: adaptado a partir de Carey y Giuliano, 2014

Una particularidad adicional de esta hibridación es que los átomos están unidos mediante enlaces simples. Cabe destacar que esta hibridación exhibe un 25 % de carácter  $s$  y un 75 % de carácter  $p$ .

### 1.3.2. Hibridación $sp^2$

En la hibridación  $sp^2$ , la combinación de dos orbitales  $p$  con un orbital  $s$  del átomo de carbono resultan en la formación de tres orbitales híbridos  $sp^2$ , distribuidos sobre un mismo plano alrededor del átomo central. El etileno ( $C_2H_4$ ) o el benceno ( $C_6H_6$ ), son los casos más comunes para explicar este tipo de hibridación; en ellos, los enlaces reposan bajo un mismo plano formando una estructura trigonal plana en torno a cada átomo de carbono, lo que resulta en la formación de un enlace  $\sigma$  ( $\sigma$ ) y  $\pi$  ( $\pi$ ) entre dos átomos de carbono, conocidos también como enlaces dobles, por lo tanto, en toda molécula que posea enlaces dobles existe este tipo de hibridación. En la fig. 1.5, se aprecia que el átomo de carbono comparte sus tres orbitales híbridos  $sp^2$ : uno con el otro orbital híbrido del segundo carbono y dos con los orbitales  $s$  de los hidrógenos.

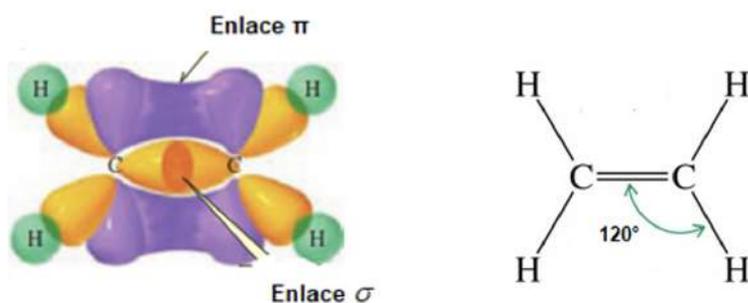


Figura 1.5. Esquemización del orbital  $sp^2$   
Fuente: adaptado a partir de Yurkanis, 2008

El carbono se ubica en el centro de un triángulo equilátero y los tres átomos en sus vértices. La molécula es trigonal, plana con ángulos de  $120^\circ$ . Esta hibridación es típica de los compuestos que presentan dobles enlaces. La longitud del doble enlace C=C es  $1,33 \text{ \AA}$ . Presenta un 33 % de carácter *s* y un 66 % de carácter *p*.

### 1.3.3. Hibridación *sp*

La hibridación *sp* es un proceso en el que un átomo de carbono combina un orbital *s* y un orbital *p*, dando lugar a dos orbitales híbridos *sp* para formar enlaces  $\sigma$ . Los dos orbitales *p* restantes se traslapan con dos orbitales *p* de otro átomo para formar dos enlaces  $\pi$ . Los dos orbitales híbridos *sp* se disponen linealmente alrededor del átomo de carbono. El acetileno ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) es un caso típico con este tipo de hibridación. La fig. 1.6, establece cómo se forma un enlace triple (un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ ) entre los dos átomos de carbono. La hibridación *sp* resulta en una geometría lineal de los átomos que participan, con un ángulo de  $180^\circ$  entre los enlaces. Este tipo de hibridación se encuentra en moléculas que requieren enlaces fuertes y cortos con una longitud  $\text{C}\equiv\text{C}$  de  $1,2 \text{ \AA}$ . Esta hibridación es crucial en la química orgánica y se utiliza para explicar la geometría y la naturaleza de los enlaces en diversas moléculas. Esta hibridación presenta el 50 % de carácter *s* y 50 % de carácter *p*.

El átomo de carbono comparte dos orbitales híbridos *sp*: uno con el orbital híbrido *sp* del otro carbono y el segundo con el orbital *s* del hidrógeno.

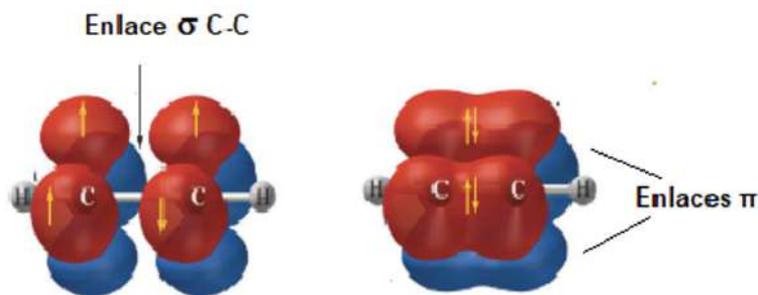
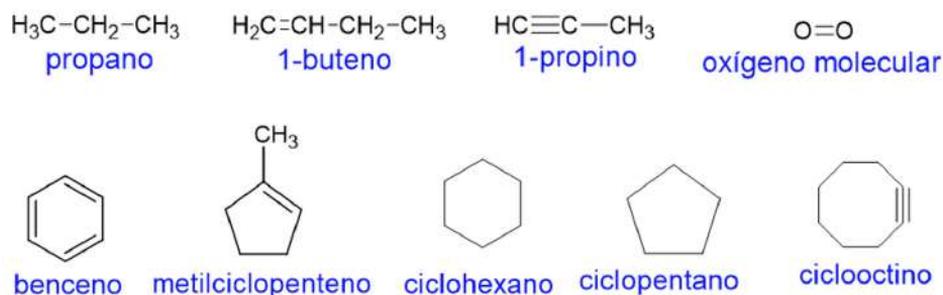


Figura 1.6. Esquematización del orbital *sp*  
Fuente: adaptado a partir de Carey y Giuliano, 2014

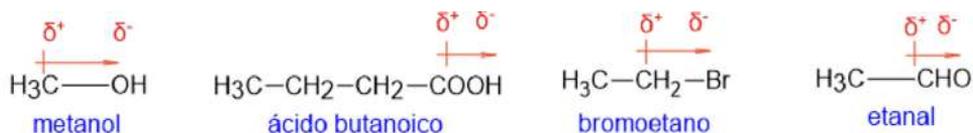
## 1.4. POLARIDAD

La naturaleza de los compuestos orgánicos, ya sean polares o apolares, se rige por la electronegatividad de los átomos que los constituyen. Los compuestos orgánicos apolares, también conocidos como no polares, surgen de la combinación de átomos con electronegatividades iguales o muy similares. Un ejemplo destacado de compuestos orgánicos apolares son los hidrocarburos, formados exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno. La electronegatividad del carbono es de 2,5, y la del hidrógeno, 2,2. Su unión ilustra este fenómeno en la formación de enlaces cuando las diferencias de electronegatividad son mínimas, lo que resulta en moléculas apolares.

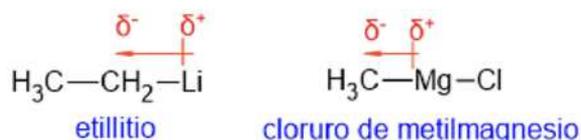


Las fuerzas intermoleculares que unen a este tipo de moléculas son las fuerzas de Van der Waals, que presentan una estabilidad elevada, lo cual se traduce en propiedades como punto de fusión, ebullición y solubilidad levemente bajos.

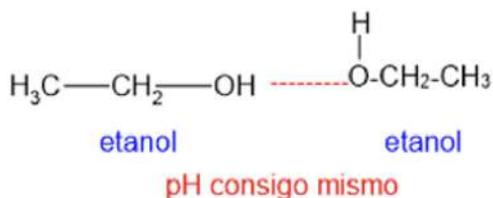
Las moléculas orgánicas polares poseen una distribución no equitativa de electrones generada por la diferencia de electronegatividades de sus átomos, lo que resulta en la formación de cargas opuestas en el interior de las moléculas. Los alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, ésteres, aldehídos y cetonas son claros ejemplos de moléculas con enlaces polares. El átomo de carbono, al poseer menos electronegatividad que otros átomos como el oxígeno, nitrógeno o halógenos es el átomo electropositivo (+ $\delta$ ), mientras que los otros, al poseer mayores fuerzas se constituyen en los electronegativos (- $\delta$ ) de cada molécula como se aprecia a continuación.



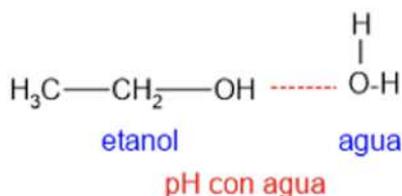
Los ejemplos de compuestos orgánicos polares incluyen aquellos en los cuales el carbono asume un carácter electronegativo. En los compuestos organometálicos, por ejemplo, esta polaridad en el carbono se manifiesta debido a su unión con un metal.



Los compuestos polares están unidos por interacciones dipolo-dipolo; un tipo de fuerzas de Van der Waals originada por la atracción entre cargas opuestas. Esta conexión implica una mayor energía requerida para su separación. Si, adicionalmente, estos compuestos forman puentes de hidrógeno (pH) intermoleculares consigo mismos, sus puntos de fusión y ebullición aumentan significativamente. En cuanto a la solubilidad, los compuestos polares, especialmente aquellos con hasta cuatro o cinco átomos de carbono que establecen puentes de hidrógeno con el agua, son solubles en este solvente.



Un puente de Hidrógeno es un H que hace de puente entre 2 átomos electronegativos (N, O y F). Al un átomo está unido mediante un enlace covalente y al otro con fuerzas de interacción electrostáticas



## 1.5. CARGAS FORMALES

Las cargas formales representan la diferencia entre el número de los electrones de valencia del átomo neutro (número de grupo del átomo) y el número de electrones de valencia en el estado de enlace.

$$C_f = X - (Y + Z/2)$$

Donde:

$C_f$  = carga formal

X = número de electrones de valencia

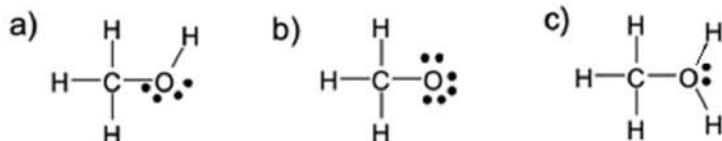
Y = número de electrones no compartidos

Z = número de electrones compartidos

Los compuestos neutros tienen carga formal cero, mientras que los iones presentan cargas formales positivas o negativas.

### Ejercicio resuelto

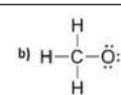
Calcule la carga formal de todos los átomos:



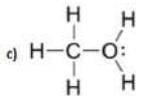
### Resolución

a) El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) es una molécula neutra; todos sus átomos tienen una carga formal cero.

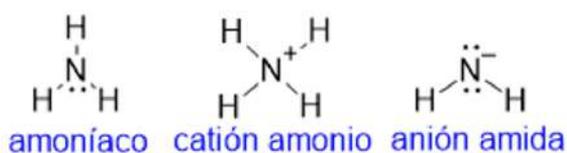
b) El grupo metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) es un anión, el oxígeno tiene una carga formal  $-1$ .

	Número de electrones de valencia	Número de electrones no compartidos	Número de electrones compartidos/2	$C_f = X - (Y + Z/2)$
<b>H</b>	1	0	2/2	0
<b>C</b>	4	0	8/2	0
<b>O</b>	6	6	2/2	-1

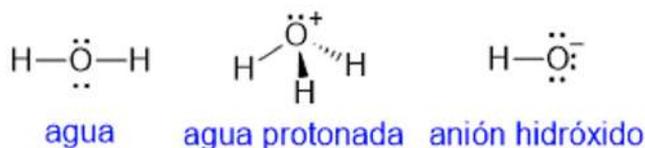
c) El metanol protonado ( $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ) es un catión, el oxígeno tiene una carga formal  $+1$ .

	Número de electrones de valencia	Número de electrones no compartidos	Número de electrones compartidos/2	$C_f = X - (Y + Z/2)$
<b>H</b>	1	0	2/2	0
<b>C</b>	4	0	8/2	0
<b>O</b>	6	2	6/2	+1

En el caso de los compuestos que tienen átomos electronegativos, conocer la carga formal es más sencillo. Así, el amoníaco es un compuesto neutro, pues el nitrógeno tiene un par de electrones no compartido; cuando pierde el par de electrones, al compartirlo con un átomo, se carga positivamente (catión amonio) y si gana electrones al perder un hidrógeno en forma de protón, se carga negativamente.

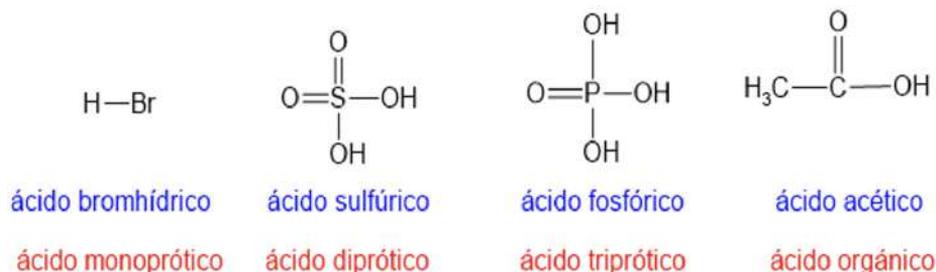


El agua también es un compuesto neutro, pues el oxígeno tiene dos pares de electrones no compartidos. Cuando gana un protón, se carga positivamente, pues pierde un par de electrones al compartirlo y cuando pierde un protón, el oxígeno se queda con un par de electrones adicional por lo que se carga negativamente.

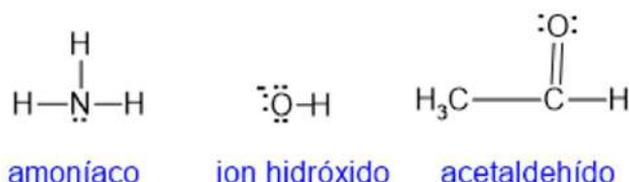


## 1.6. ACIDEZ Y BASICIDAD

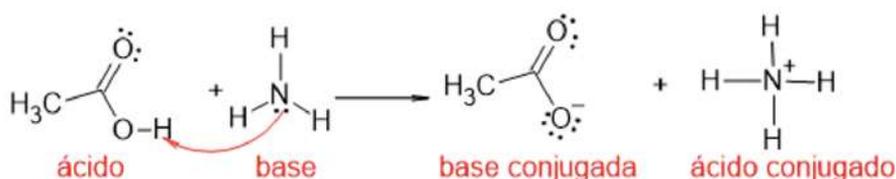
En el contexto de las reacciones químicas es fundamental identificar si una sustancia actúa como ácido o base. Según la teoría de Lowry-Brønsted y la teoría de Lewis, la clasificación de ácidos y bases puede depender de la estructura molecular. Bajo la perspectiva de Lowry-Brønsted, un ácido se define como un donador de protones ( $H^+$ ), y suele identificarse por la presencia de un hidrógeno unido a un átomo electronegativo como O, S, N, F, Cl, Br, o I. En este marco, los ácidos carboxílicos se destacan como los compuestos orgánicos con mayor acidez.



Por otro lado, una base se define como un aceptor de protones y lo hace gracias a un par de electrones no compartido de los átomos electronegativos. Entre las bases más conocidas se encuentran el amoníaco y el ion hidróxido, pero también se tienen compuestos orgánicos neutros como los alcoholes y los compuestos carbonílicos, o con carga negativa como los alcóxidos. A manera de ejemplo, se representa el acetaldehído.

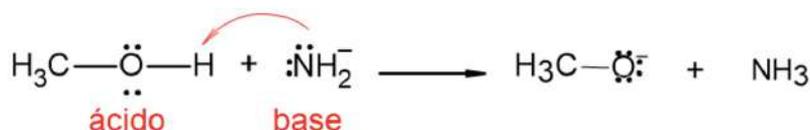


### 1.7. REACCIÓN ÁCIDO-BASE

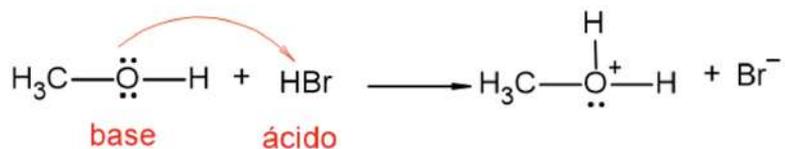


En el ámbito de la química orgánica, se encuentran compuestos anfóteros que tienen la capacidad de comportarse como ácidos o como bases, dependiendo de la sustancia con la cual interactúan. Dentro de esta categoría se incluyen los alcoholes, fenoles, aminas y ácidos carboxílicos.

En la reacción de metanol y un amiduro —podría ser el amiduro de sodio—, el alcohol reacciona como ácido, donando un protón al ion amida que claramente actúa como base al tener un exceso de electrones (carga negativa).

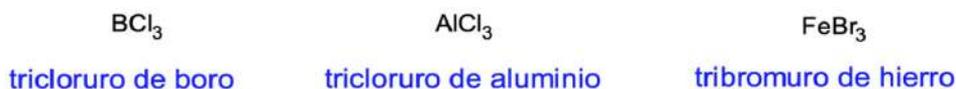


En el siguiente ejemplo, el metanol, al aceptar un protón, actúa como base, en tanto que, el ácido bromhídrico cediendo su protón es el ácido. Esto ocurre porque el HBr es más ácido que el metanol.

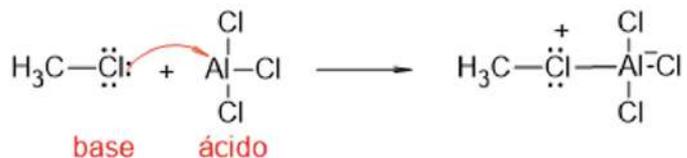


Según Lewis, los compuestos que aceptan un par de electrones se conocen como ácidos, en tanto que, aquellos que donan el par de electrones son bases.

Ejemplos de ácidos de Lewis:

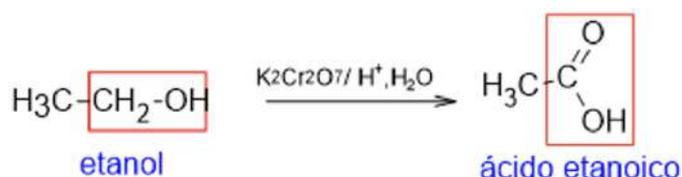


Los átomos de B, Al y Fe actúan como ácidos al aceptar los electrones del cloro por lo que estos adquieren una carga negativa.



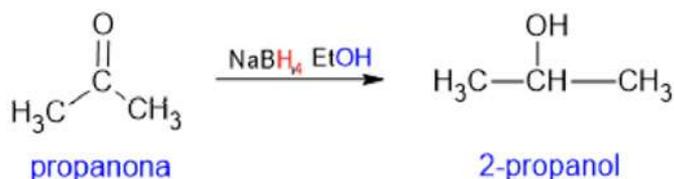
## 1.8. REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Durante la síntesis orgánica, ocurren reacciones de *oxidación* y *reducción*. La *oxidación* se caracteriza por la pérdida de electrones y se manifiesta de manera clara al observar que un compuesto adquiere átomos electronegativos y/o pierde átomos electropositivos. Los agentes oxidantes, por lo general, incorporan átomos de oxígeno ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ).



Esta es la reacción de oxidación de un alcohol a un ácido carboxílico. El etanol tiene un átomo de oxígeno y el ácido acético tiene dos (gana un oxígeno). El agente oxidante, el  $K_2CrO_7$ , es la fuente de oxígeno.

En las reacciones de reducción, se ganan átomos electropositivos (generalmente H) y/o se pierden átomos electronegativos (generalmente oxígeno). Los agentes reductores poseen átomos de hidrógeno ( $NaBH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $H_2$ ).



Como se puede ver en esta reacción, el carbono unido al oxígeno, gana un hidrógeno y se reduce. El agente reductor ( $NaBH_4$ ) es la fuente de hidrógeno.

Otra manera de determinar si ocurre una oxidación o reducción es establecer el número de oxidación del átomo de carbono que sufre el cambio. Para esto, se asignan los números de oxidación de los átomos directamente unidos a él; se suman y se igualan a cero, considerando que la molécula es neutra. Los principales números de oxidación son:

$$C = 0$$

$$H = +1 \text{ (excepto en los hidruros que es } -1)$$

$$F, Cl, Br, I = -1$$

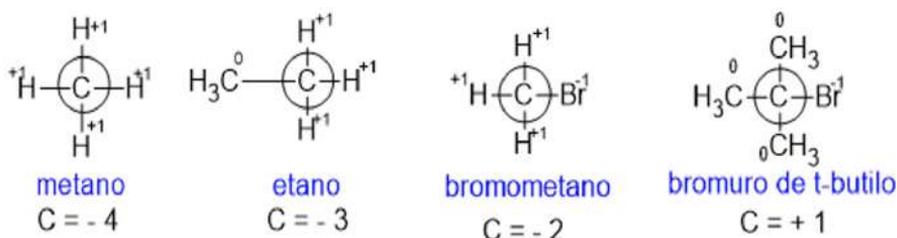
$$\text{Átomos electronegativos unidos al carbono por un enlace simple} = -1$$

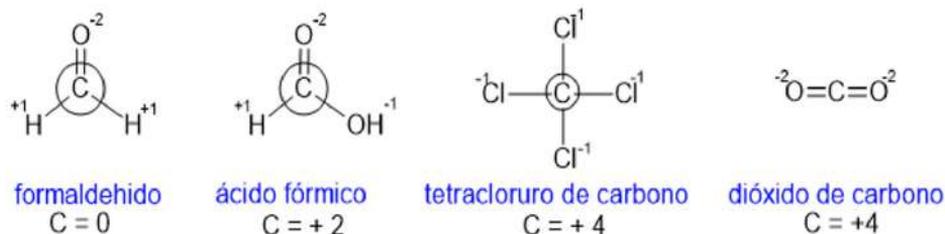
$$\text{Átomos electronegativos unidos al carbono por un doble enlace} = -2$$

$$\text{Átomos electronegativos unidos al carbono por un triple enlace} = -3$$

### Ejercicio resuelto

Establecer el número de oxidación del carbono encerrado en un círculo en los siguientes compuestos orgánicos:





El metano, con un carbono cuyo número de oxidación es  $-4$ , es el compuesto más reducido, mientras que el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ , (número de oxidación  $\text{C} = +4$ ) es el compuesto más oxidado.

## 1.9. GRUPOS FUNCIONALES. CLASIFICACIÓN

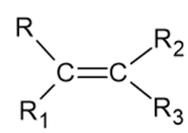
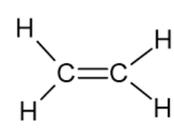
Los grupos funcionales son conjuntos de átomos en una molécula que determinan las propiedades químicas y la reactividad de la molécula.

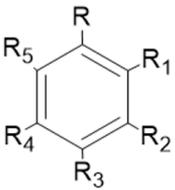
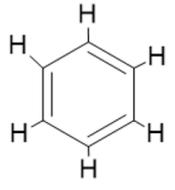
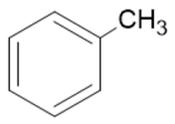
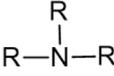
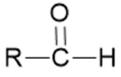
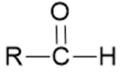
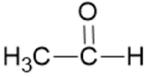
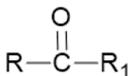
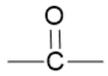
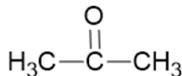
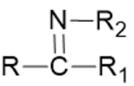
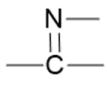
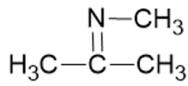
Estos grupos confieren características específicas al compuesto en que se encuentran. Se puede decir también que un grupo funcional es una zona de reactividad química que marca las propiedades físicas y químicas de los compuestos.

Es fundamental reconocer los grupos funcionales presentes en los compuestos, como factores determinantes; ya que de ellos deriva el comportamiento molecular en términos de puntos de fusión, ebullición, solubilidad y tipos de reacciones.

En la tabla 1.1, constan los principales grupos funcionales.

Tabla 1.1. Grupos funcionales

Clase	Estructura general	Grupo funcional característico	Ejemplo
Alcanos	$\text{R-H}$	ninguno	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
Alquenos			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
Alquinos	$\text{R}_1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_3$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$

Clase	Estructura general	Grupo funcional característico	Ejemplo
Anillo aromático			
Haluros de alquilo	R-X (F, Cl, Br, I)	-F; -Cl, -Br, -I	H <sub>3</sub> C-Cl
Alcoholes	R-OH	-OH	H <sub>3</sub> C-OH
Éteres	R <sub>1</sub> -O-R <sub>2</sub>	-O-	H <sub>3</sub> C-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Aminas 1°	R-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub>
Aminas 2°	R-NH-R		H <sub>3</sub> C-NH-CH <sub>3</sub>
Aminas 3°			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
Tioles	R-SH	-SH	H <sub>3</sub> C-SH
Sulfuros	R-S-R	-S-	H <sub>3</sub> C-S-CH <sub>3</sub>
Boranos	R <sub>3</sub> -B	-B-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B
Organo metálicos	RM, R <sub>2</sub> M, R <sub>3</sub> M	-M	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Li, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al
Aldehídos			
Cetonas			
Iminas			

Clase	Estructura general	Grupo funcional característico	Ejemplo
Ácidos carboxílicos	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Haluros de acilo	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
Ésteres	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$
Amidas	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
Anhídridos	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
Nitrilos	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$
Nitro compuestos	$\text{R}-\text{NO}_2$	$-\text{NO}_2$	$\text{CH}_3-\text{NO}_2$
Sulfonas	$\text{R}_1-\text{SO}_2-\text{R}$	$-\text{SO}_2-$	$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

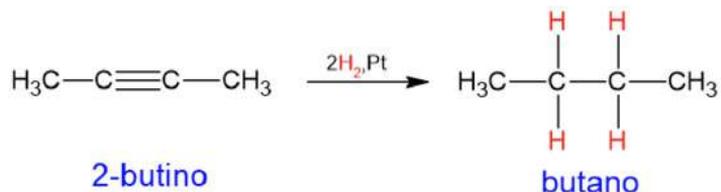
### 1.10. TIPOS DE REACCIÓN: ADICIÓN, SUSTITUCIÓN, ELIMINACIÓN

Existe una gran variedad y cantidad de compuestos orgánicos sintetizados por el hombre, la gran mayoría se obtienen por medio de reacciones de adición, sustitución y eliminación.

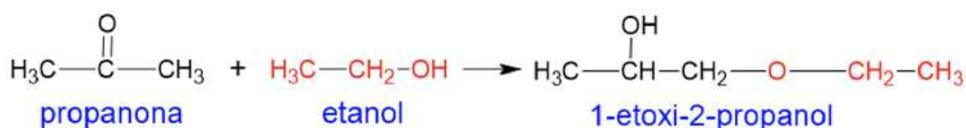
#### 1.10.1. Reacciones de adición

Estas reacciones implican la incorporación de un átomo o grupos de átomos a un compuesto insaturado, es decir, aquellos que poseen enlaces dobles o triples entre carbonos o con un heteroátomo. El producto resultante se denomina aducto o producto de adición, y se distingue por la disminución o eliminación de la insaturación original. No se da la formación de productos secundarios.

En esta reacción, se añaden al triple enlace dos moles de hidrógeno en presencia de un catalizador de platino. Por cada enlace  $\pi$ , se añaden 2 átomos de hidrógeno; de esta manera, el alquino se convierte en alcano. Este es el caso de la reducción del 2-butino a butano.



No solo los enlaces múltiples entre carbonos pueden reaccionar. También lo hacen los dobles enlaces entre el carbono y el oxígeno y los triples enlaces entre el carbono y el nitrógeno. En el caso de la reacción de la propanona, el enlace  $\pi$  del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) se rompe, al carbono se adiciona el grupo etoxi ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^-$ ) y al oxígeno el átomo de hidrógeno ( $\text{H}$ ).

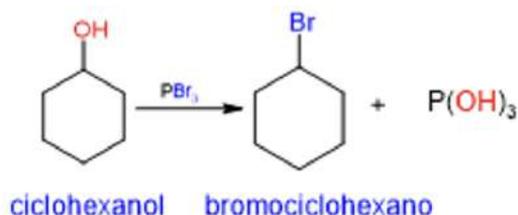


### 1.10.2. Reacciones de sustitución

En este tipo de reacciones, existe el reemplazo de un átomo o grupo de átomos dentro de una molécula por uno o varios átomos diferentes.

Estas reacciones se dan en carbonos saturados e insaturados.

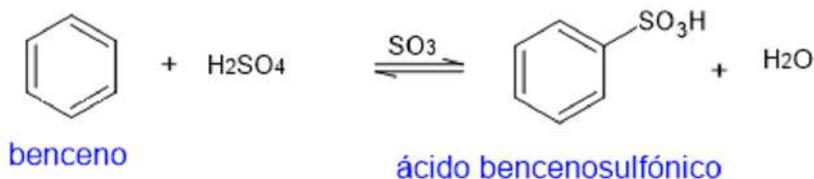
#### Sustitución sobre carbono saturado



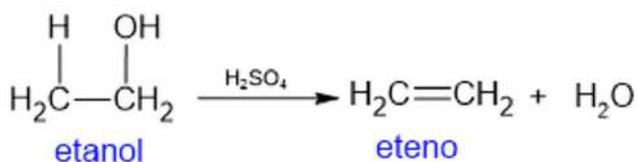
El grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) se ha sustituido por un átomo de bromo ( $-\text{Br}$ ). El carbono involucrado en la reacción es saturado pues presenta una hibridación  $sp^3$ .

**Sustitución sobre carbono insaturado**

Un átomo de H del benceno se ha sustituido por el grupo sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) proveniente del ácido sulfúrico fumante. El carbono involucrado mantiene su hibridación  $sp^2$  luego de la reacción.

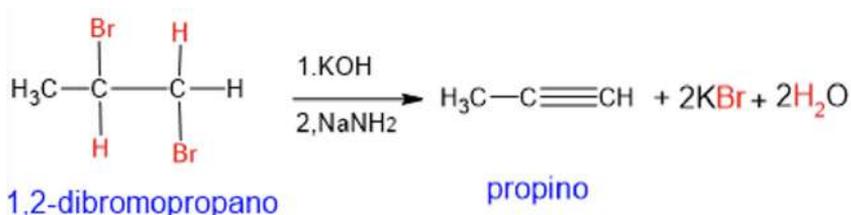
**1.10.3. Reacciones de eliminación**

En este tipo de reacciones, los átomos o grupos de átomos son eliminados de una molécula para formar una nueva. Los átomos eliminados forman otra molécula distinta por combinación entre ellos. La deshidratación (eliminación de agua) en la síntesis de alcoholes es una reacción de eliminación. Como se observa en la siguiente reacción, un átomo de hidrógeno y un grupo hidroxilo de carbonos vecinos son eliminados de la molécula de etanol; para estabilizarse, esta molécula forma un doble enlace y genera un alqueno como producto principal a más del agua que se forma por la eliminación de los correspondientes átomos. Cabe destacar que, si la eliminación se da en carbonos vecinos, se forma un doble o triple enlace.

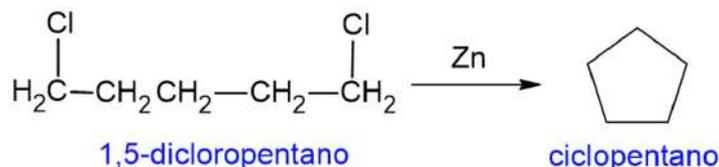


Esta es una reacción de eliminación, un carbono pierde un  $-\text{H}$  y el otro el grupo  $-\text{OH}$  que forma un alqueno.

En el siguiente ejemplo, se pierden dos átomos de hidrógeno y dos átomos de bromo por lo que se forma un triple enlace.



Si los carbonos que pierden los átomos están más alejados, se forman anillos o ciclos.



En esta reacción, hay cinco carbonos entre los átomos de cloro; por lo tanto, se forma el ciclopentano, un anillo de cinco carbonos.

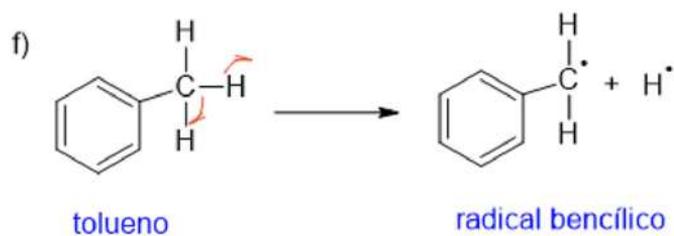
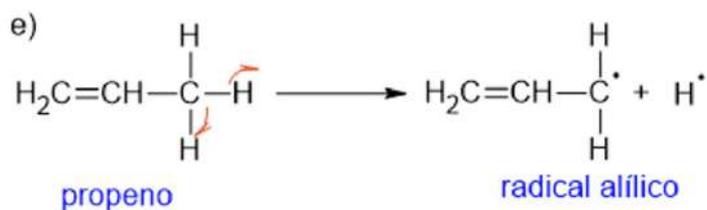
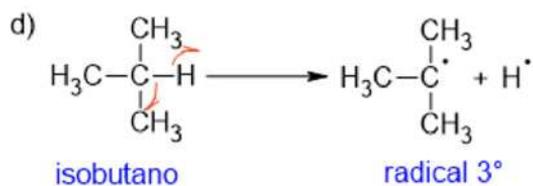
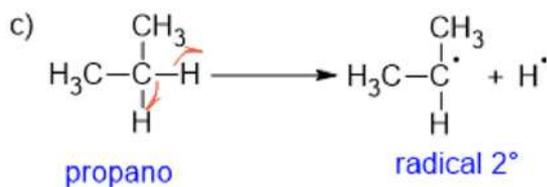
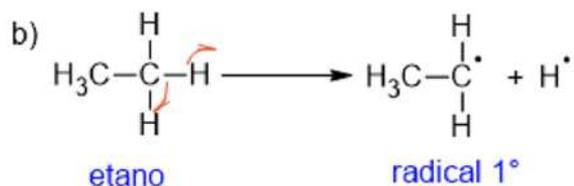
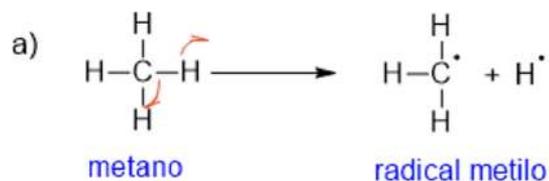
### 1.11. INTERMEDIOS DE REACCIÓN: RADICALES LIBRES, CARBOCATIONES, CARBANIONES, CARBENOS

A lo largo de las reacciones orgánicas, se forman los llamados intermedios de reacción, definidos como especies inestables que tienen un tiempo de vida corto. Entre ellos, se encuentran los radicales libres ( $\text{Rad}^\cdot$ ), carbocationes ( $\text{C}^+$ ), carbaniones ( $\text{C}^-$ ) y carbenos ( $\text{CH}_2:$ ).

#### 1.11.1. Radicales libres

Son intermedios de reacción que se forman mediante una ruptura homolítica: cada átomo se queda con su propio electrón de enlace. Los radicales libres son especies químicas altamente reactivas e inestables que contienen átomos con un electrón no apareado, lo que les confiere a estos intermedios una gran capacidad para participar en reacciones de oxidación-reducción y formar nuevos enlaces químicos. Los radicales libres pueden formarse por diversos medios, incluyendo la radiación, reacciones químicas, o incluso como subproductos de procesos biológicos normales en el cuerpo.

A continuación, se presenta la formación de los radicales libres.



Los radicales libres pueden ser metílicos, primarios, secundarios, terciarios, alílicos y bencílicos según el tipo de carbono en que se ubica.

Los carbonos radicálicos tienen siete electrones en su última capa, por lo que, para alcanzar su estabilidad, necesitan un átomo que le dé el electrón que le falta para cumplir con la regla del octeto. Los radicales libres, como se puede ver en la fig. 1.7, presentan hibridación  $sp^2$ , es decir, el átomo de carbono se ubica en el centro de un triángulo equilátero y el electrón libre en un orbital  $p$ . Esto hace que esta especie posea una estructura trigonal plana, con ángulos de enlace de  $120^\circ$ .

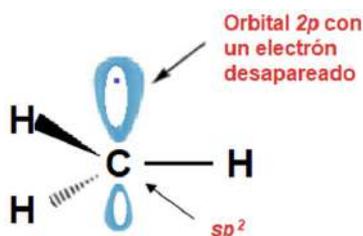
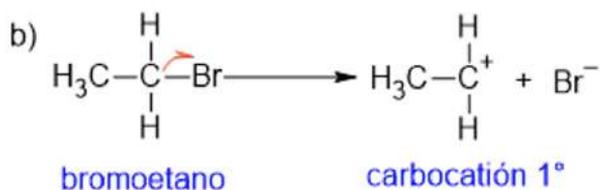
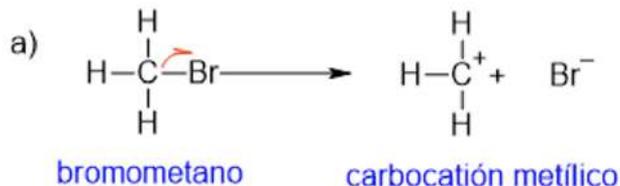


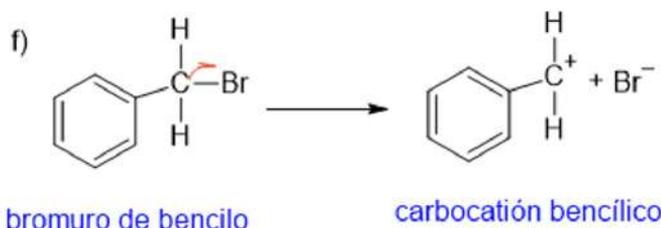
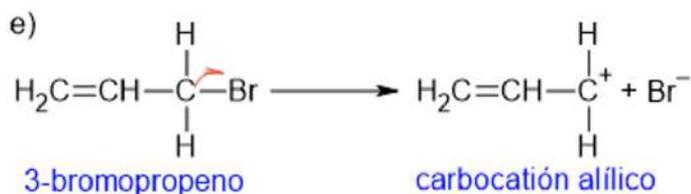
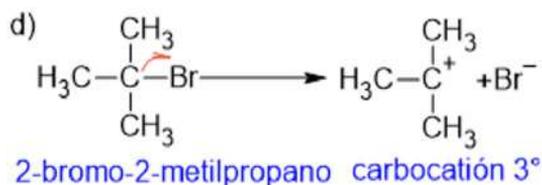
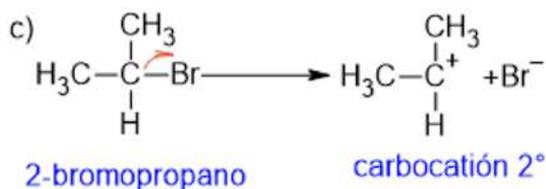
Figura 1.7. Hibridación del radical metílico

### 1.11.2. Carbocationes

Los carbocationes son átomos de carbonos que presentan una carga positiva como producto de una ruptura heterolítica. En este tipo de ruptura, el carbono pierde los electrones de enlace y soporta una carga positiva. Dicha carga positiva en un carbocatión se encuentra en el carbono que tiene solo tres enlaces covalentes y, por lo tanto, la deficiencia de 2 electrones. Este fenómeno lo hace altamente reactivo y, a menudo, es un intermediario en diversas reacciones orgánicas.

A continuación, se ejemplifica la formación de los carbocationes.





Los carbocationes pueden ser metílicos, primarios, secundarios, terciarios, alílicos y bencílicos. Estos carbocationes son clasificados en función de su estabilidad. Los carbocationes secundarios y terciarios tienden a ser más estables que los carbocationes primarios debido a la mayor dispersión de carga y a la posibilidad de que los grupos alquilo circundantes donen electrones, estabilizando así la carga positiva por efectos inductivos.

Los carbocationes pueden formarse en reacciones de adición, sustitución, eliminación o de manera particular en reacciones ácido-base. Un caso que se puede usar para explicar la formación de los carbocationes es cuando una molécula posee un enlace C-X; los halógenos disponen de una elevada electronegatividad. Al romper el enlace, estos atraen con mayor fuerza los electrones hacia sus orbitales y acomodan bien el electrón extra para formar un ion de carga negativa. El car-

bono, por su parte, habiendo perdido 2 electrones, adquiere carga positiva y es lo que se conoce como carbocatión.

En la fig. 1.8, se aprecia que el carbocatión presenta una hibridación  $sp^2$ , por lo tanto, es trigonal, plano y con ángulos de enlace de  $120^\circ$ . Al igual que los radicales libres, los carbocationes son electrófilos ( $E^+$ ), es decir, deficientes en electrones.

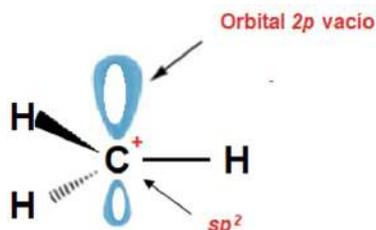
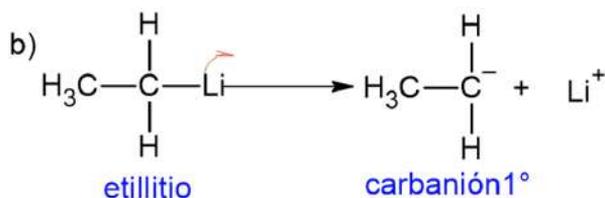
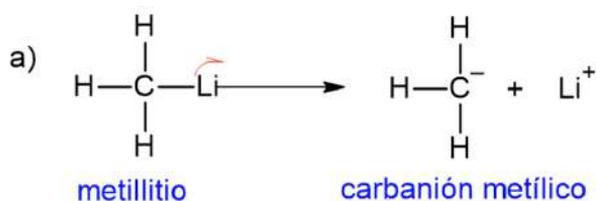
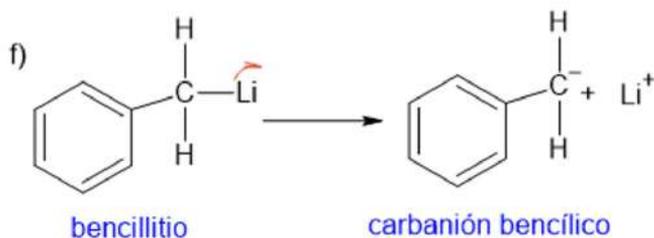
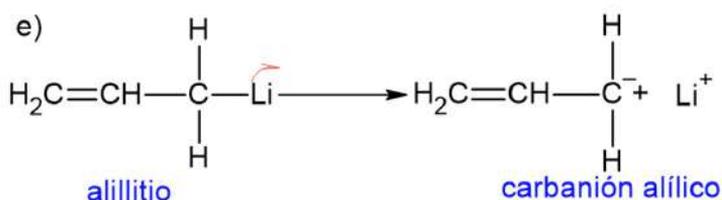
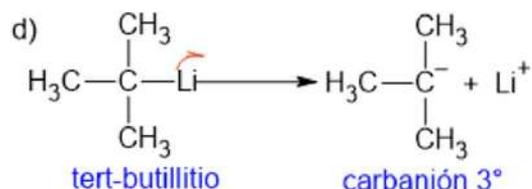
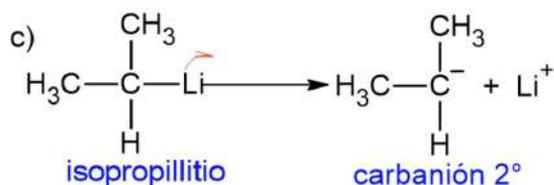


Figura 1.8. Hibridación del carbocatión metílico

### 1.11.3. Carbaniones

Un carbanión es un ion con carga negativa que contiene un átomo de carbono trivalente con un par no compartido de electrones. La carga negativa se localiza en este carbono y no tiene capacidad suficiente para acomodar los electrones adicionales. Debido a esta configuración, los carbaniones son especies químicas altamente reactivas. Proviene de una ruptura heterolítica en la que el carbono se queda con los electrones de valencia al ser el átomo más electronegativo.





La formación de carbaniones puede ocurrir en diversos contextos en los que el carbono adquiere la carga negativa. En comparación con los carbocationes, los carbaniones son generalmente más estables cuando los sustituyentes alrededor del átomo de carbono son donadores de electrones (grupos alquílicos), ya que estos estabilizan la carga negativa por efectos inductivos.

La hibridación de los carbaniones descrita en la fig. 1.9, a diferencia de los radicales libres y los carbocationes, es  $sp^3$ . El carbono se ubica en el centro de un tetraedro regular, por lo que es tridimensional con ángulos de enlace de aproximadamente  $109,5^\circ$ . Los carbaniones, al poseer un par de electrones no compartido, son nucleófilos ( $\text{Nü}^-$ ).

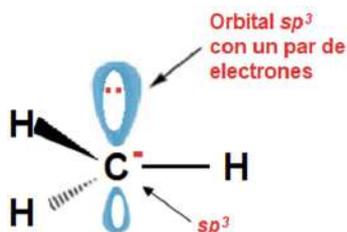


Figura 1.9. Hibridación del carbanión metílico

### 1.11.4. Carbenos

Los carbenos son especies químicas que contiene un átomo de carbono con dos enlaces y un par de electrones no compartido. Existen dos tipos principales de carbenos: singletes y tripletes. Son los intermedios de reacción menos comunes, en que el átomo de carbono tiene seis electrones y se comporta como un birradical.



## 1.12. ESTABILIDAD: EFECTOS INDUCTIVOS Y DE RESONANCIA

Los efectos inductivos y de resonancia son dos conceptos fundamentales en química orgánica que explican cómo los electrones se distribuyen y afectan la estabilidad y la reactividad de las moléculas o de los intermedios de reacción.

### 1.12.1. Efectos inductivos

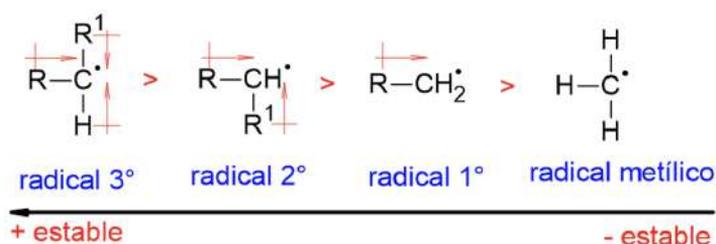
El efecto inductivo es un fenómeno donde la polaridad de un enlace o de una molécula afecta la distribución electrónica en un átomo. Estos efectos están relacionados con la electronegatividad de los átomos. Cuando un átomo atrae más hacia sí los electrones compartidos en un enlace, se dice que ejerce un efecto inductivo negativo o desestabilizador. Por otro lado, si el átomo atrae menos los electrones, se

le atribuye un efecto inductivo positivo o estabilizador. En este sentido, se considera que los grupos alquilo (-R) dan electrones por efectos inductivos.

### 1.12.2. Estabilidad de los radicales libres por efectos inductivos

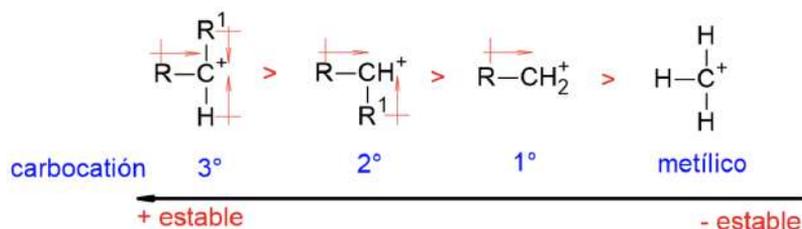
La diferencia entre los distintos radicales libres es el número de grupos alquilo unidos directamente al carbono radicalico, deficiente en un electrón. El radical terciario (3°) tiene tres grupos alquilo que, por efectos inductivos, ceden el electrón que le falta; por esta razón, es el más estable. Luego le sigue el radical secundario (2°) que tiene dos grupos alquilo; y luego el radical primario (1°) que solo tiene un grupo alquilo.

En el extremo opuesto se encuentra el radical metilo o metílico. Este carece de grupos alquilo que pueden compensar la deficiencia electrónica, por lo que es el menos estable.



### 1.12.3. Estabilidad de los carbocationes por efectos inductivos

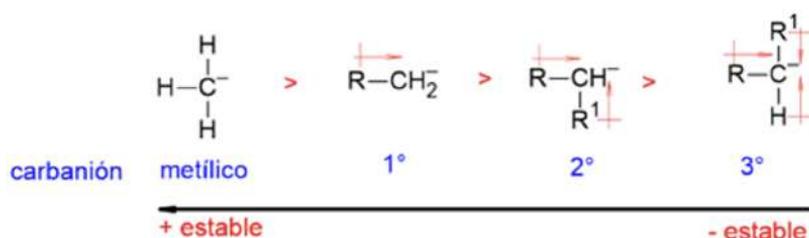
La estabilidad de los carbocationes es similar a la de los radicales libres, ya que ambos intermedios son deficientes en electrones.



### 1.12.4. Estabilidad de los carbaniones por efectos inductivos

En el caso de los carbaniones, como el carbono tiene un par de electrones no compartido soporta una carga negativa.

El orden de estabilidad es contrario al de los radicales libres y carbocationes. Así, el carbanión metílico es el más estable, debido a que no contiene grupos alquilo, mientras que el carbanión menos estable es el terciario, pues está unido a tres grupos alquilo que le dan electrones por efectos inductivos, intensificando la carga negativa y desestabilizándolo.



### 1.12.5. Efectos de resonancia

La capacidad de ciertas moléculas de poseer varias estructuras de Lewis equivalentes es a lo que se conoce como resonancia. Sin embargo, es importante señalar que estas estructuras de resonancia no representan formas moleculares reales, sino una combinación de todas sus estructuras resonantes. La deslocalización de los electrones hacia diferentes posiciones en la estructura molecular hace que se generen las resonancias. Esto tiene un impacto significativo en la estabilidad y la reactividad de la molécula. De esta manera, la resonancia se define como el movimiento de electrones para ganar estabilidad. En principio, las estructuras alílicas y bencílicas sufren resonancia y son los intermedios más estables.

El movimiento de electrones se representa con flechas curvas. Las estructuras de resonancia se separan con una flecha con doble cabeza y se encierran entre corchetes.

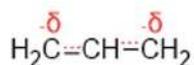
### 1.12.6. Resonancia de los radicales libres

Los radicales libres, al tener siete electrones en su última capa, necesitan un electrón para ganar estabilidad; por lo tanto, reciben un electrón del enlace  $\pi$  del átomo de carbono vecino.

Para dibujar las estructuras de resonancia, se comienza moviendo el electrón libre y, con un electrón  $\pi$  del carbono vecino, forma un nuevo enlace  $\pi$ ; el otro electrón  $\pi$  se ubica en su propio carbono. Con este movimiento de electrones, el carbono radicalico se queda con el octeto completo, pero un segundo átomo de carbono acomoda el electrón libre. De esta manera, la deficiencia de un electrón se reparte a lo largo de la cadena carbonada. Mientras más estructuras de resonancia tenga un intermedio, más estable es.

### 1.12.7. Resonancia de los radicales alílicos

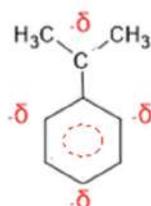
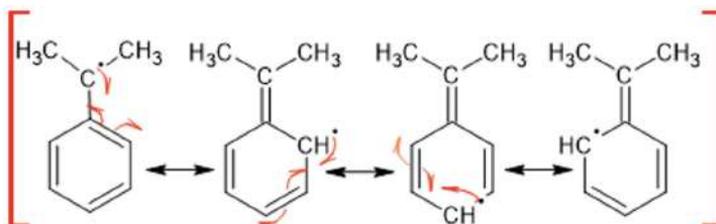
Con este ejemplo se ilustra el movimiento de los electrones en un intermedio alílico.



Híbrido de resonancia

### 1.12.8. Resonancia de los radicales bencílicos

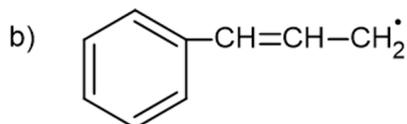
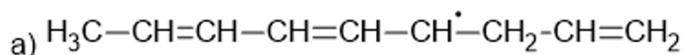
A continuación se indica el movimiento de los electrones en una estructura bencílica.



Híbrido de resonancia

### Ejercicio resuelto

Dibujar las estructuras de resonancia de los siguientes radicales libres:



### Pasos que se debe seguir:

- Identifique si el radical libre es alílico o bencílico.
- Comparta el electrón libre y con un electrón del enlace  $\pi$  del carbono vecino; forme un nuevo enlace  $\pi$ .
- Ubique el segundo electrón  $\pi$  en su propio carbono.
- Si el nuevo radical formado puede seguir moviéndose a lo largo de la cadena carbonada, repita los pasos anteriores.
- Separe las estructuras con una flecha con doble cabeza y enciérrelas entre corchetes.

### Resolución:

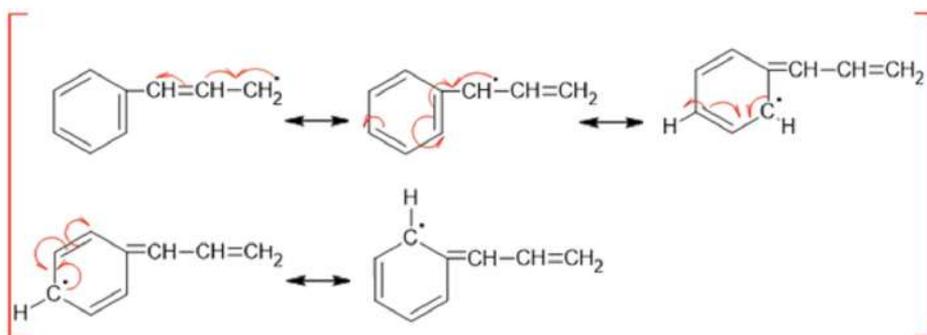
a) Este radical libre es alílico por el lado izquierdo; por lo tanto, el movimiento de electrones es hacia ese lado.



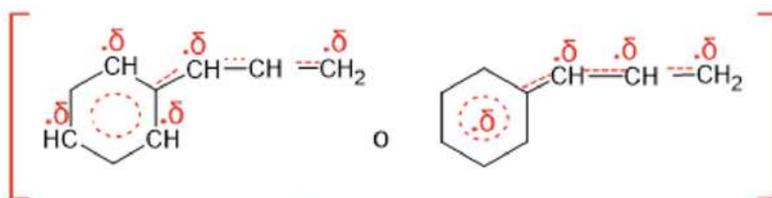
Se forman tres estructuras en resonancia. En todas estas hay tres enlaces  $\pi$  y un radical libre, es decir, no aumentan ni disminuyen electrones, únicamente se mueven a lo largo de una cadena carbonada conjugada.

Todas estas estructuras pueden ser representadas con el híbrido de resonancia, es decir, la mezcla de estas estructuras. Para dibujarlo, se coloca el electrón libre en cada carbono que lo soporta ( $\delta$ ) y se pone una línea punteada entre los carbonos de los extremos; esto representa de dónde a dónde se mueven los electrones.

b) Este radical libre también es alílico, pero, en la segunda estructura de resonancia, se vuelve bencílico, por lo que la resonancia continúa.



En este caso, se presentan cinco estructuras que contienen cuatro enlaces  $\pi$  y un radical libre. El híbrido de resonancia se dibuja a continuación:



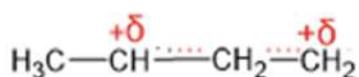
Híbrido de resonancia

### 1.12.9. Resonancia de los carbocationes

Los carbocationes presentan seis electrones en su última capa por lo que necesitan dos electrones para ser estables. Los electrones que se mueven son los  $\pi$  que se encuentran en el carbono vecino. De esta manera, los carbocationes se estabilizan al soportar la deficiencia de electrones en más de un átomo de carbono.

### 1.12.10. Resonancia de los carbocationes alílicos

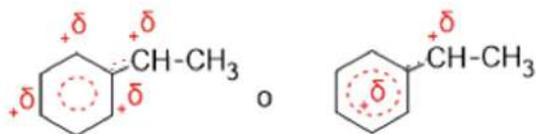
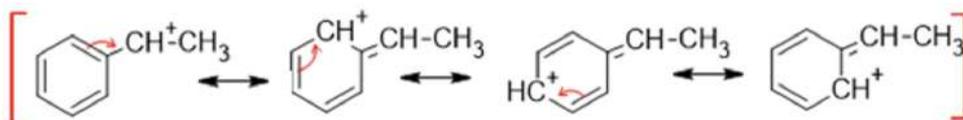
Se ejemplifica la resonancia en un carbocatión alílico que presenta cuatro átomos de carbono.



Híbrido de resonancia

### 1.12.11. Resonancia de los carbocationes bencílicos

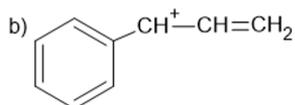
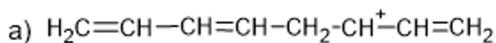
En este caso, siempre el carbocatión debe estar junto a un anillo de benceno.



Híbrido de resonancia

#### Ejercicio resuelto

Dibujar las estructuras de resonancia de los siguientes carbocationes:

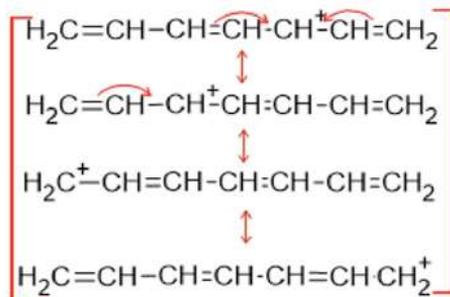


### Pasos que se debe seguir:

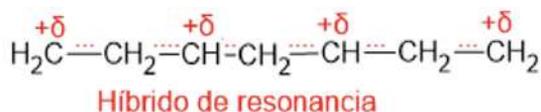
- Identifique si el carbocatión es alílico o bencílico.
- Mueva los dos electrones  $\pi$  al carbono vecino que soporta la carga positiva y forme un nuevo enlace  $\pi$ .
- Ubique la carga positiva sobre el carbono que perdió los electrones de enlace.
- Si el nuevo carbocatión formado puede seguir recibiendo dos electrones, repita los pasos anteriores.
- Separe las estructuras con una flecha con doble cabeza y enciérrelas entre corchetes.

### Resolución

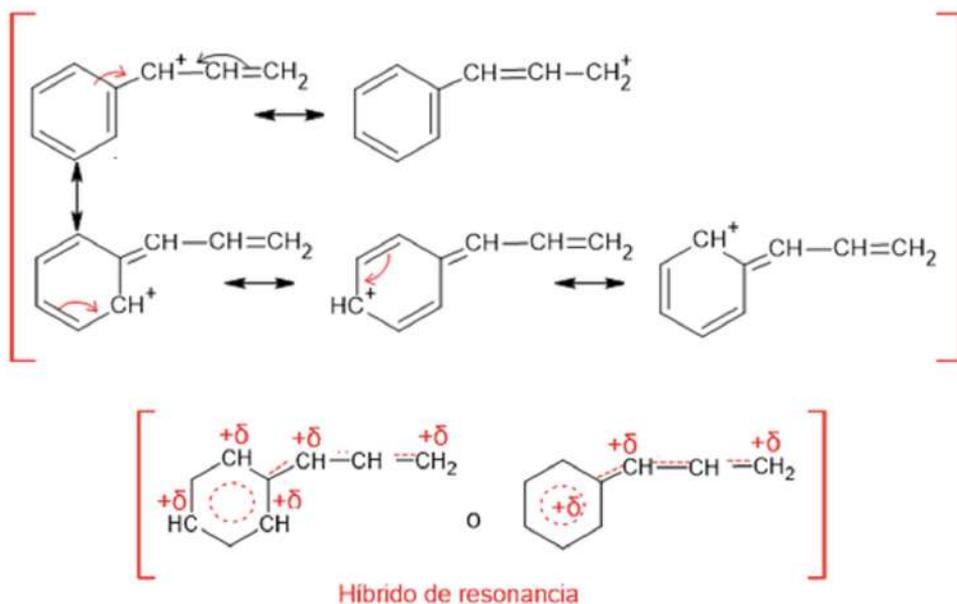
a) Este carbocatión es alílico tanto por el lado izquierdo como por el derecho. Se empieza moviendo los electrones del lado izquierdo. Cuando ya no se forman más estructuras de resonancia, mueva los electrones del lado derecho.



El híbrido de resonancia es el siguiente:



b) Este carbocatión es bencílico por el lado izquierdo y alílico por el derecho. Se comienza moviendo los dos electrones del anillo de benceno hasta dibujar todas las estructuras de resonancia. Luego se mueven los electrones del carbono alílico. Finalmente dibuje el híbrido de resonancia.

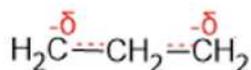


### 1.12.12. Resonancia de los carbaniones

Los carbaniones presentan un par de electrones no compartidos y una carga negativa, como producto de una ruptura heterolítica. Para ganar estabilidad, deben compartir estos electrones con el átomo de carbono vecino, pero a la vez, el carbono que recibió los electrones debe dar sus dos electrones  $\pi$  al carbono siguiente. De esta manera, todas las estructuras de resonancia presentan el mismo número de electrones  $\pi$  y un par de electrones no compartido.

### 1.12.13. Resonancia de los carbaniones alílicos

En este caso, los electrones en exceso se mueven hacia el átomo de carbono que a su vez puede compartir los electrones del doble enlace.



Hibrido de resonancia

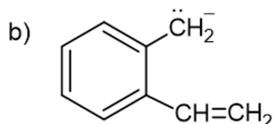
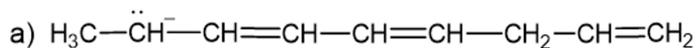
## 1.12.14. Resonancia de los carbaniones bencílicos

Los electrones no compartidos se dirigen al anillo, pues este puede acomodar la carga negativa.



## Ejercicio resuelto

Dibuje las estructuras de resonancia de los siguientes radicales libres:

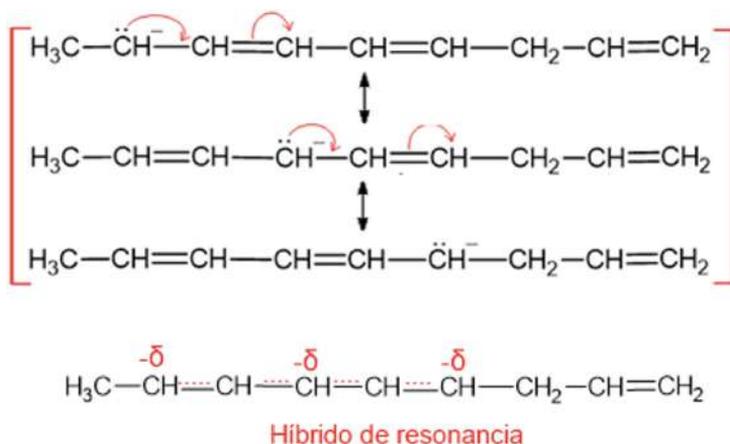


## Pasos que se debe seguir:

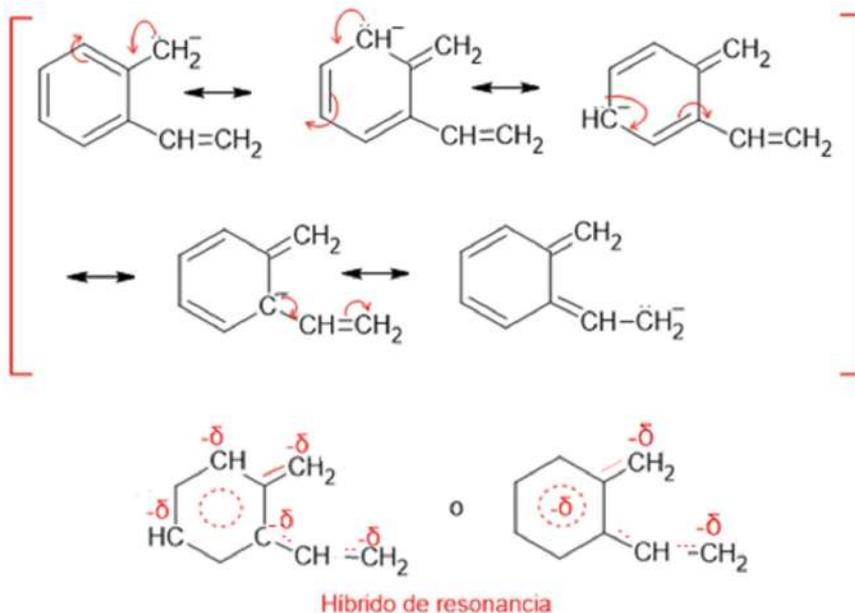
- Identifique si el carbanión es alílico o bencílico.
- Comparta el par de electrones con el carbono vecino. Así se forma un nuevo enlace  $\pi$  y otro carbono se queda con los electrones y la carga negativa.
- Si el nuevo carbanión formado puede seguir moviéndose a lo largo de la cadena carbonada, repita los pasos anteriores.
- Separe las estructuras con una flecha con doble cabeza y enciérrelas entre corchetes.

### Resolución

a) Este carbanión es alílico y los electrones se mueven hacia el lado derecho. Hay que tomar en cuenta que el enlace del final de la cadena no sufre resonancia debido a que está aislado del sistema conjugado. En total, presenta tres estructuras de resonancia.



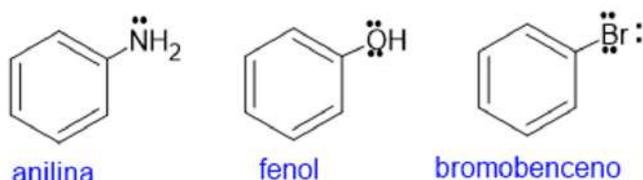
b) Este carbanión es bencílico, por lo que el movimiento de electrones se da desde los dos electrones no compartidos hacia el anillo. La última estructura de resonancia se da con el doble enlace conjugado con el anillo de benceno.



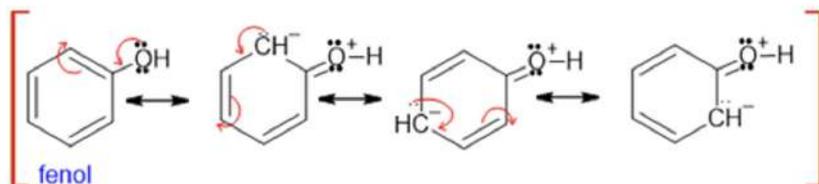
### 1.13. ESTRUCTURAS DE RESONANCIA EN COMPUESTOS NEUTROS

No solo las estructuras alílicas y bencílicas sufren resonancia. Esta también se presenta en estructuras neutras siempre y cuando los electrones  $\pi$  se muevan de acuerdo con la electronegatividad de los átomos. Se pueden presentar los siguientes casos:

a) Cuando un átomo electronegativo está unido directamente a un anillo de benceno.

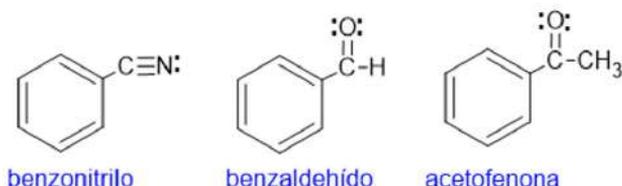


En este caso, se empieza moviendo el par de electrones no compartido que tiene el átomo electronegativo. Como el compuesto inicial es neutro, las estructuras de resonancia deben tener una carga positiva y negativa para mantener la neutralidad. En el fenol, la resonancia se presenta de la siguiente manera:

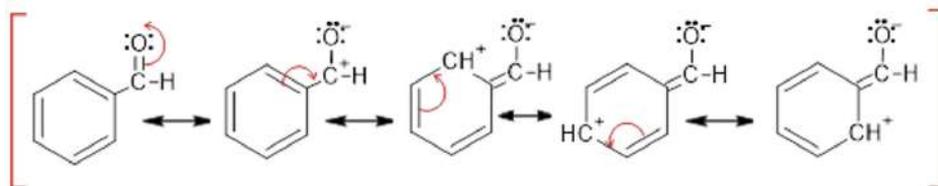


El oxígeno, al perder un par de electrones no compartido, se carga positivamente, mientras que los tres carbonos del benceno, al ganar un par de electrones, se cargan negativamente.

b) Cuando un carbono, por un lado, está directamente unido al benceno y, por el otro, a un átomo generalmente electronegativo mediante un enlace doble o triple.



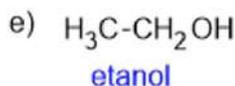
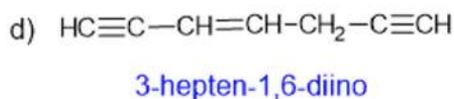
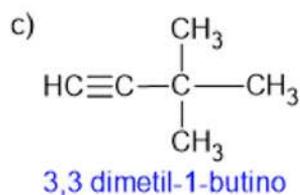
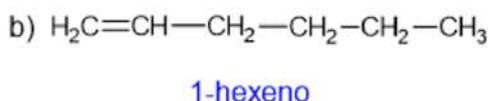
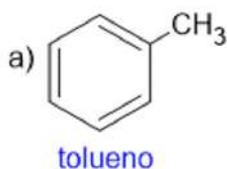
Las estructuras de resonancia del benzaldehído se dibujan a continuación:



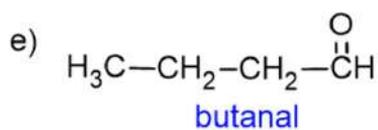
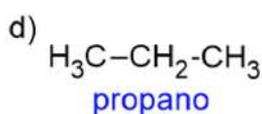
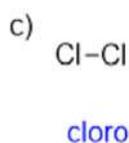
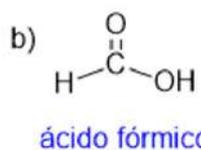
En este caso, el par de electrones  $\pi$  compartidos entre el carbono y el oxígeno, se dirigen al átomo electronegativo (O) que soporta de mejor manera la carga negativa; el carbono, al perder los electrones, se carga positivamente. Una vez que se forma el carbocatión bencílico, la resonancia se da de manera normal.

## EJERCICIOS

1. Indique la hibridación de cada carbono en los siguientes compuestos:



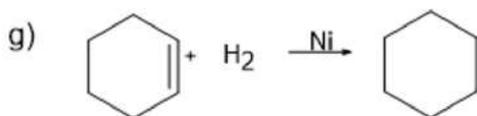
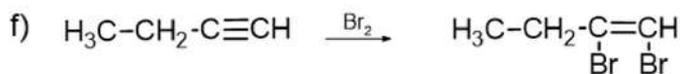
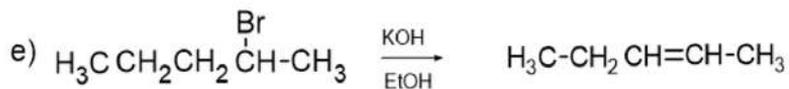
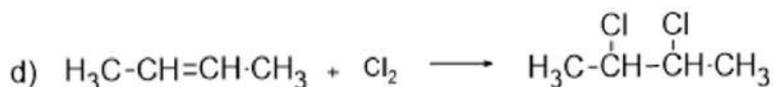
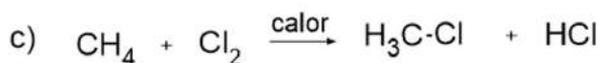
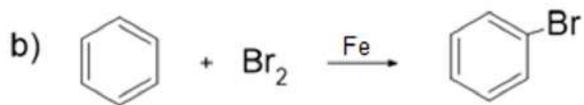
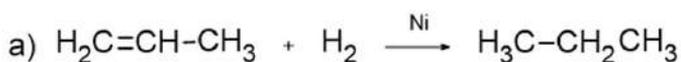
2. Identifique cuáles compuestos son polares:



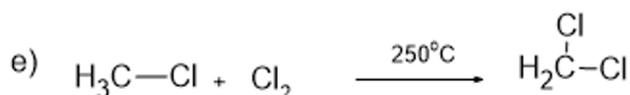
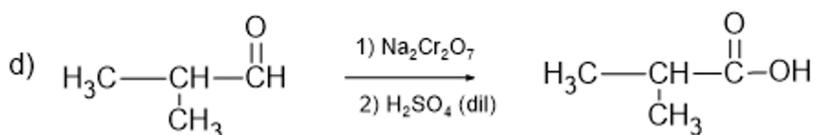
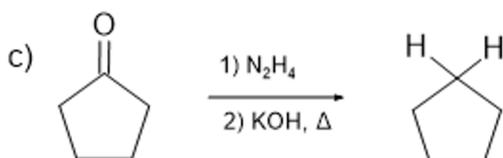
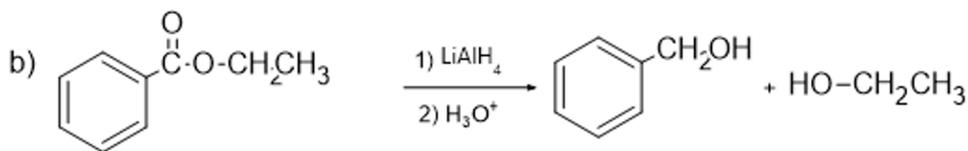
3. Escriba las cargas parciales (+ $\delta$  - $\delta$ ) de los átomos en los enlaces indicados:

- a)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$     b)  $\text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$   
 c)  $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$     d)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$   
 e)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$     f)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

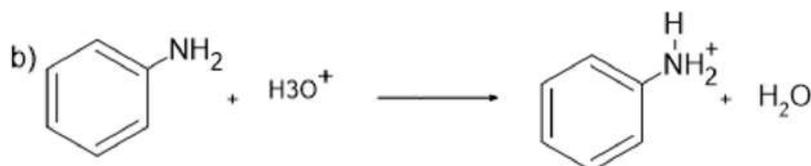
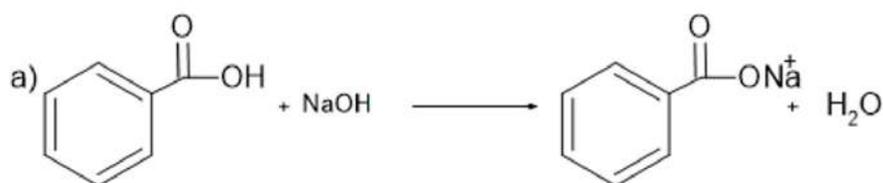
4. Identifique si las siguientes reacciones son de adición, sustitución o eliminación:

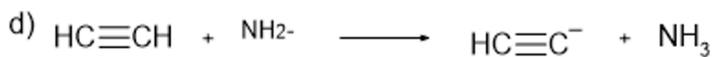


5. Indique si las siguientes reacciones son de reducción u oxidación:

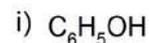
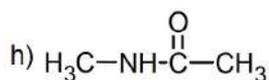
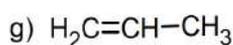
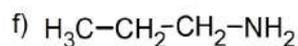
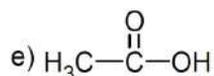
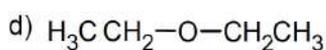
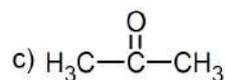
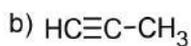
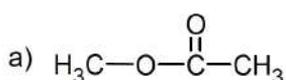


6. En las siguientes reacciones, identifique el ácido y la base:

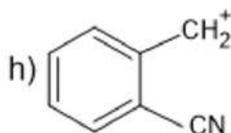
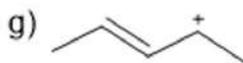
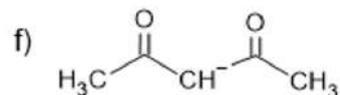
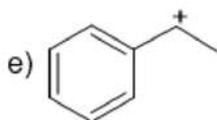
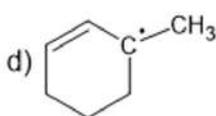
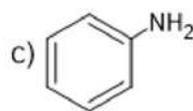
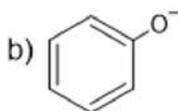
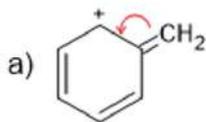




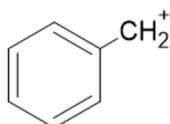
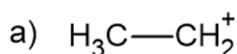
7. Identifique y nombre los grupos funcionales de los siguientes compuestos:

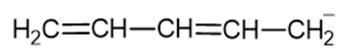
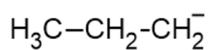
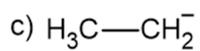
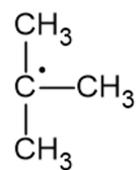
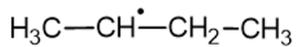
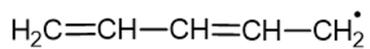
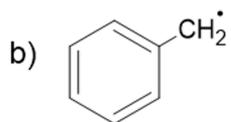


8. Dibuje las estructuras de resonancia (si las hay) de los siguientes compuestos o intermedios:

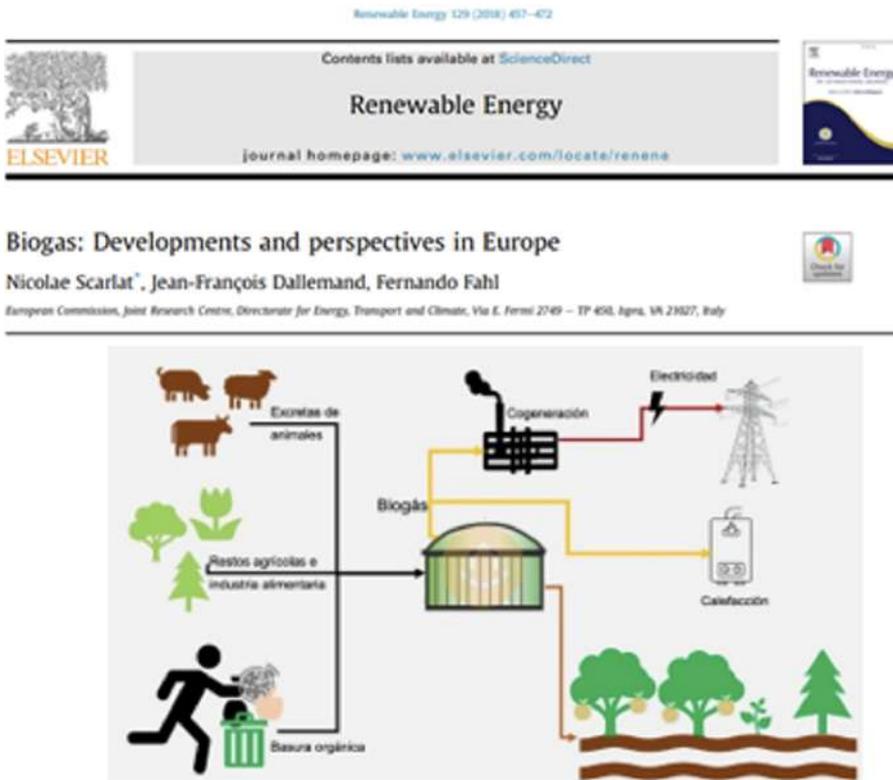


9. Coloque los siguientes intermedios en orden de estabilidad creciente. En el caso de los carbaniones, ubique los pares de electrones no compartidos.





## CAPÍTULO II 2. ALCANOS



### ¿Sabías que...?

Uno de los alcanos más importantes es el metano. En forma natural, se encuentra en el petróleo, en las minas de carbón, en los pantanos y en los procesos digestivos de los rumiantes. Es el principal componente del biogás, un gas producido por la descomposición anaeróbica de residuos orgánicos provenientes principalmente de la agricultura, ganadería, agroindustria y residuos sólidos urbanos. El biogás es un tipo de energía renovable de carbono neutral que se utiliza para producir electricidad, calor y combustibles, con lo que se genera beneficios económicos y ambientales (Scarlat et al., 2018).

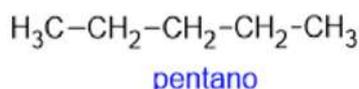
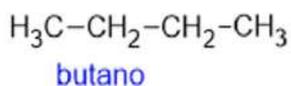
## 2.1. ESTRUCTURA

Los alcanos son hidrocarburos saturados, pues el carbono está unido a cuatro átomos. Su fórmula molecular es  $C_nH_{2n+2}$ . Cada uno de sus carbonos presenta una hibridación  $sp^3$ , es decir, son compuestos tridimensionales.

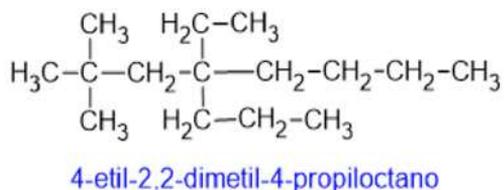
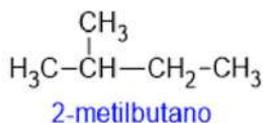
Cuando los átomos de carbono están enlazados uno a continuación de otro, se dice que los alcanos son lineales o normales. Si el o los carbonos están unidos a un grupo alquilo, se tienen alcanos ramificados y, si están formando anillos, se denominan alcanos cíclicos.

Los alcanos lineales, que únicamente se diferencian en el número de unidades metileno ( $-CH_2-$ ), se conoce como *serie homóloga*, y un compuesto de esta serie se denomina homólogo de los otros.

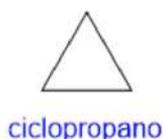
### Alcanos lineales



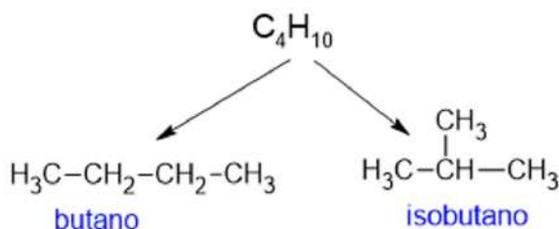
### Alcanos ramificados



### Alcanos cíclicos



Los tres primeros alcanos son lineales, pero, a partir del alcano de cuatro carbonos, su fórmula molecular puede representarse con más de una estructura. Los compuestos diferentes que comparten una misma fórmula molecular se conocen como *isómeros estructurales*.



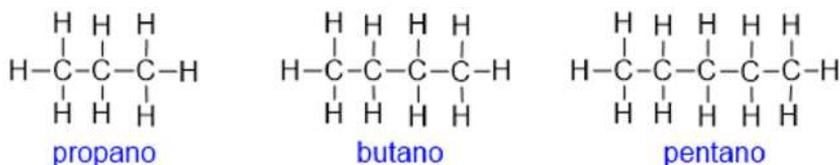
El alcano con cuatro carbonos y diez hidrógenos se puede representar con dos estructuras: una lineal (n-butano) y una ramificada (isobutano).

Conforme aumentan los átomos de carbono, el número de isómeros estructurales también aumentan. Así, por ejemplo, el hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) presenta cinco isómeros estructurales y el octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) presenta dieciocho estructuras diferentes.

Los alcanos suelen representarse mediante *fórmulas estructurales* que pueden ser desarrolladas, semidesarrolladas o semicondensadas y condensadas.

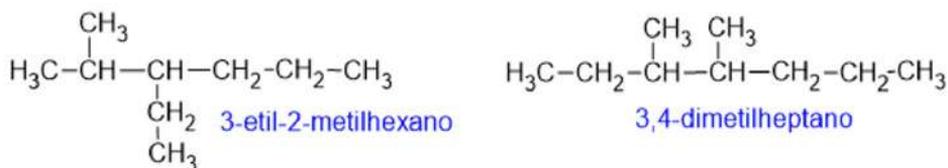
### 2.1.1. Fórmulas desarrolladas

Se escriben todos los átomos con sus enlaces. Estas fórmulas ponen de manifiesto la tetravalencia de los carbonos.



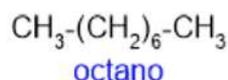
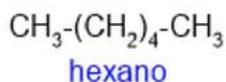
### 2.1.2. Fórmulas semidesarrolladas

Los átomos de hidrógeno se agrupan, los números escritos como subíndice representan el número de átomos de hidrógeno.

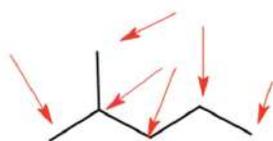


### 2.1.3. Fórmulas condensadas

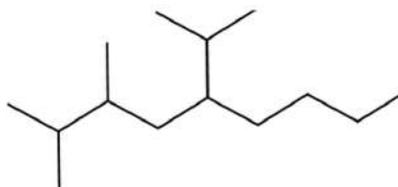
Los grupos iguales se colocan entre paréntesis, seguido de un número que representa las veces que se repiten.



Adicionalmente, los alcanos y todos los compuestos orgánicos, se pueden representar con fórmulas topológicas, conocidas también como estructuras punto. En estas estructuras, no se escriben los átomos de carbono ni los de hidrógeno. Los carbonos se encuentran al inicio, en los vértices y al final del compuesto (se indica con las flechas). Los enlaces se representan con líneas.



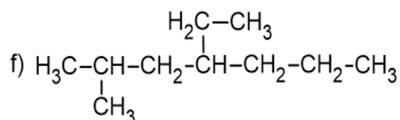
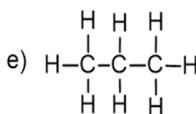
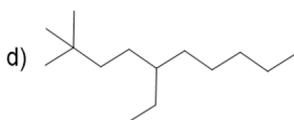
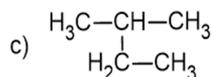
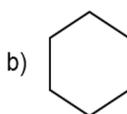
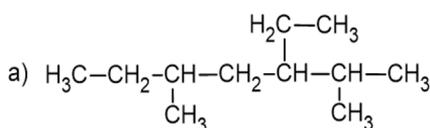
2-metilpentano



5-isopropil-2,3-dimetilnonano

#### Ejercicios resueltos

En las siguientes estructuras, indique si el alcano es lineal o ramificado y el tipo de fórmula.



#### Resolución

- Alcano ramificado. Fórmula semidesarrollada
- Alcano cíclico
- Alcano ramificado. Fórmula semidesarrollada

- d) Alcano ramificado. Fórmula topológica
- e) Alcano lineal. Fórmula desarrollada
- f) Alcano ramificado. Fórmula semidesarrollada

## 2.2. NOMENCLATURA

Los alcanos y todos los compuestos orgánicos reciben nombres comunes y sistemáticos, conocidos también como internacionales o de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés).

La nomenclatura de los alcanos marca la pauta para nombrar al resto de compuestos orgánicos que presentan distintos grupos funcionales.

Lo primero que hay que reconocer es el nombre fundamental de los alcanos (tabla 2.1.), que está dado por una raíz de origen griego relacionada con el número de átomos de carbono y la terminación ano.

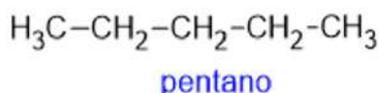
Tabla 2.1. Nombres fundamentales de los alcanos

Número de átomos	Raíz	Fórmula condensada	Nombre
1	met	CH <sub>4</sub>	metano
2	et	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	etano
3	prop	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	propano
4	but	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	butano
5	pent	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	pentano
6	hex	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	hexano
7	hept	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	heptano
8	oct	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	octano
9	non	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	nonano
10	dec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	decano
11	undec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	undecano
12	dodec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	docecano
13	tridec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	tridecano
14	tetradec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	tetradecano
15	pentadec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	pentadecano
16	hexadec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	hexadecano
17	heptadec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>	heptadecano
18	octadec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>	octadecano
19	nonadec	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	nonadecano
20	eicos	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> CH <sub>3</sub>	eicosano

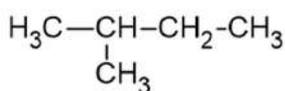
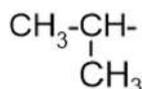
### 2.2.1. Nombres comunes

La forma en que se nombran los alcanos marca la pauta de los nombres de los compuestos orgánicos. En los nombres comunes, se utilizan varios prefijos:

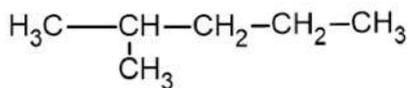
- *n* para los alcanos normales o lineales, sin límite de átomos de carbono



- *iso*, para los alcanos que tienen en uno de sus extremos una ramificación monocarbonada en el penúltimo carbono y tienen en total un máximo de seis carbonos.

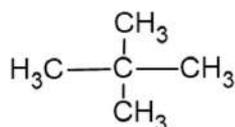
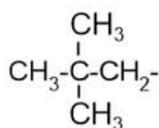


isopentano

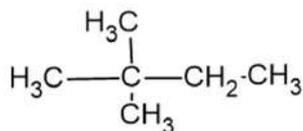


isohexano

- *neo*, si presenta la forma indicada. Los más comunes son el neopentano y el neohehexano.



neopentano

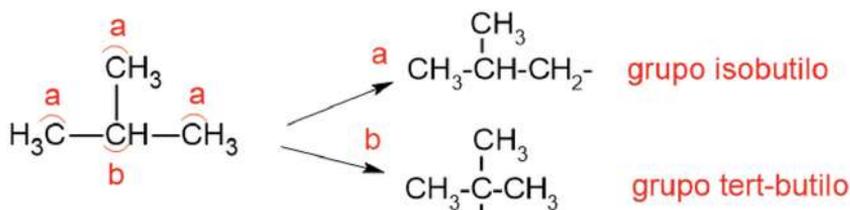
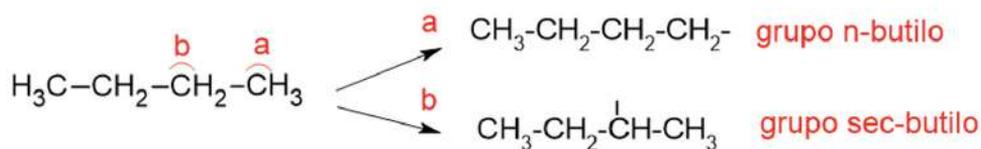


neohehexano

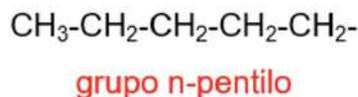




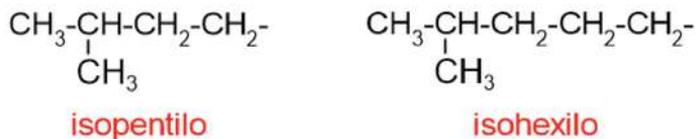




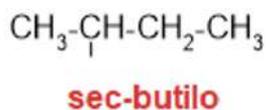
En general, el prefijo *n* se usa para nombrar grupos alquilo sin ramificaciones y sin límite de átomos de carbono:



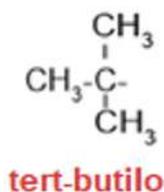
El prefijo *iso* se utiliza para grupos alquilo de hasta seis átomos de carbono:



El prefijo *sec* se forma por la pérdida de un átomo de hidrógeno secundario del n-butano:



El prefijo *tert* proviene del tert-butano y no contiene el átomo de hidrógeno terciario:





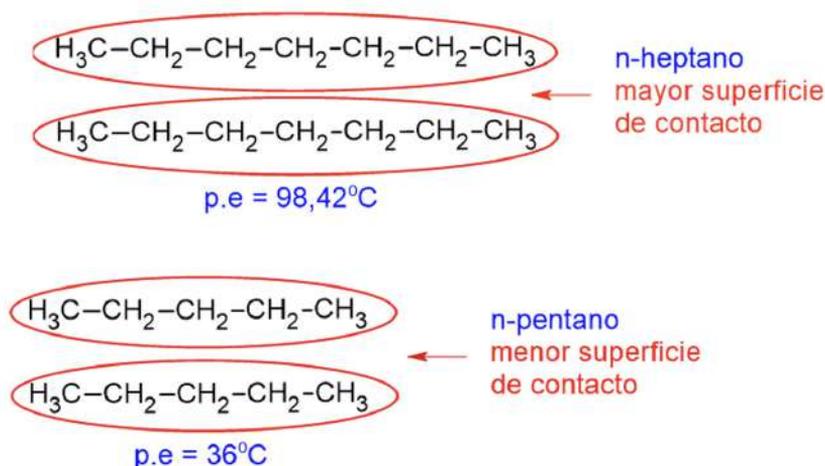


## 2.3. PROPIEDADES FÍSICAS

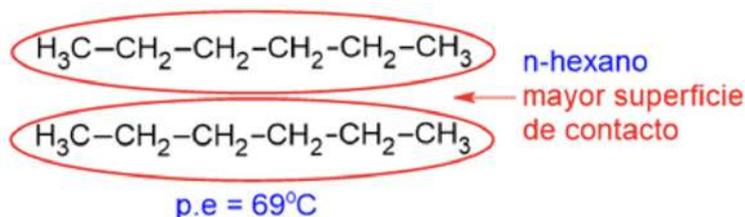
Los alcanos son compuestos apolares, inodoros e incoloros. Sus moléculas están unidas por fuerzas débiles de London. Los cuatro primeros alcanos son gases; los trece siguientes están en estado líquido; y, a partir del alcano con dieciocho carbonos, son sólidos.

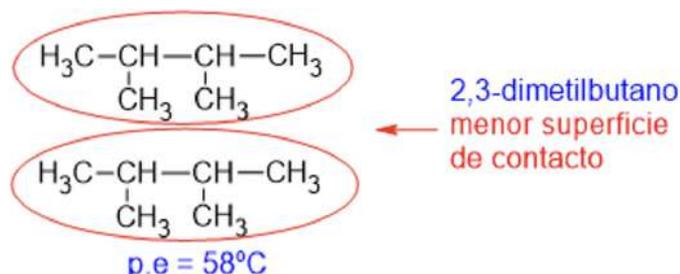
Como todos los hidrocarburos, presentan las propiedades típicas de los compuestos apolares.

Los puntos de fusión (p.f.) y ebullición (p.e.) son bajos y dependen del tamaño y de la forma de la molécula. Dentro de una serie homóloga, los puntos de ebullición aumentan de 20 °C a 30 °C por cada carbono adicional, pues la molécula presenta una mayor superficie de contacto.



Si se comparan los alcanos lineales con los ramificados, los primeros tienen formas más alargadas, mientras que los segundos se asemejan a esferas. Por esta razón, los alcanos lineales presentan puntos de ebullición superiores a los ramificados.





Son menos densos e insolubles en agua, pero solubles en solventes apolares. Se caracterizan por ser compuestos combustibles.

En la tabla 2.2. se encuentran algunas propiedades que presentan alcanos con diferente número de átomos de carbono.

Tabla 2.2. Propiedades de algunos alcanos

Alcano	Fórmula molecular	Punto de fusión (o C)	Punto de ebullición (o C)	Fase en STP*	Número de isómeros estructurales
Metano	CH <sub>4</sub>	-182,5	-161,5	gas	1
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-183,3	-88,6	gas	1
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-187,7	-42,1	gas	1
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-138,3	-0,5	gas	2
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-129,7	36,1	líquido	3
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-95,3	68,7	líquido	5
heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-90,6	98,4	líquido	9
Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-56,8	125,7	líquido	18
Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-53,6	150,8	líquido	35
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-29,7	174,0	líquido	75
Tetradeca	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	5,9	253,5	sólido	1 858
no					
Octadeca	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28,2	316,1	sólido	60 523
no					

Fuente: Flowers et al., 2022

\*SPT: Temperatura 0 °C y 1 atm. de presión

## 2.4. MÉTODOS DE PREPARACIÓN

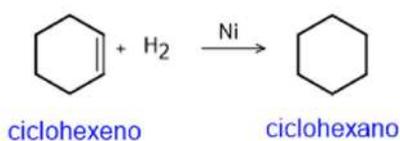
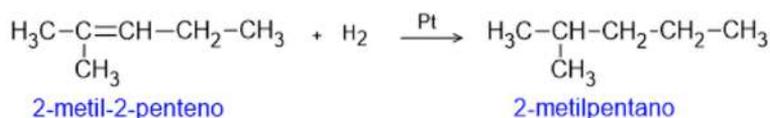
Si bien los alcanos, en la naturaleza, se encuentra en el petróleo y en las minas de carbón, en cuanto al laboratorio, se preparan de varias maneras.

### 2.5. PREPARACIÓN DE ALCANOS SIN MODIFICACIÓN DE LA CADENA CARBONADA

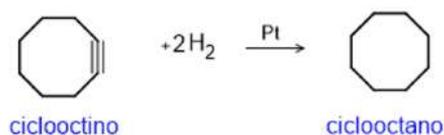
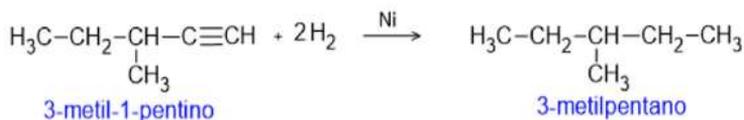
En estos métodos, no hay aumento ni disminución de átomos de carbono.

#### 2.5.1. Hidrogenación de alquenos y alquinos

Los alquenos pueden formar alcanos lineales o cíclicos al añadir un mol de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico que puede ser paladio (Pd), platino (Pt) o níquel (Ni).



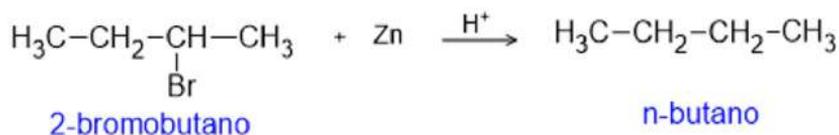
En el caso de los alquinos, se necesitan dos moles de hidrógeno, pues estos presentan dos enlaces  $\pi$ .



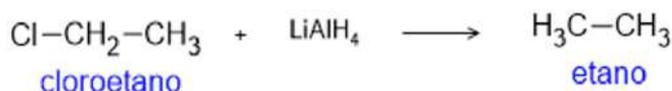
### 2.5.2. Reducción de halogenuros de alquilo

Los halogenuros de alquilo se reducen a alcanos de tres maneras. En las reacciones, solo se escriben los productos principales.

a) Reducción con Zn en medio ácido.



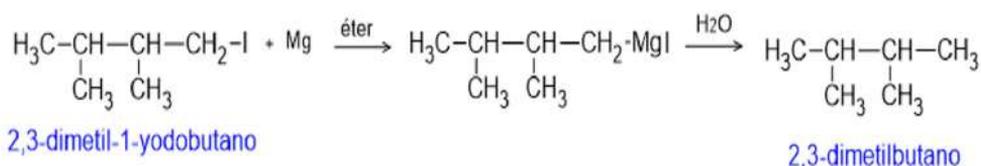
b) Reducción de halogenuros de alquilo con hidruro de litio y aluminio.



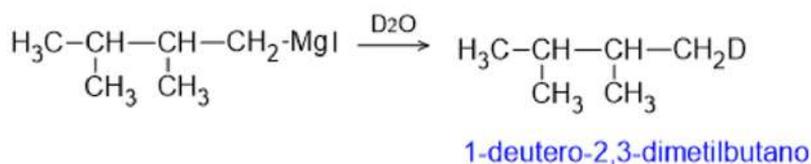
Los fluoruros de alquilo no reaccionan.

c) Reducción de reactivos de Grignard

Los reactivos de Grignard se preparan añadiendo magnesio a los halogenuros de alquilo. Por esta razón, se consideran como un método de preparación a partir de halogenuros de alquilo.



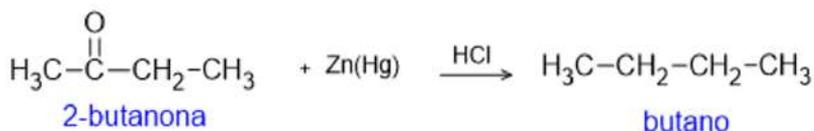
Si se quieren preparar alcanos deuterados, en lugar de agua normal, se añade agua deuterada (D<sub>2</sub>O).



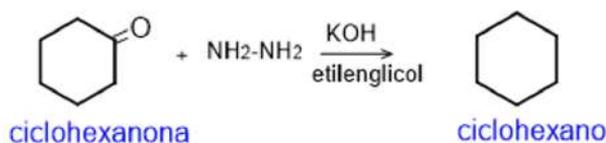
### 2.5.3. Reducción de aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas pueden reducirse con el reactivo de Clemmensen y de Wolf Kishner. Esta reacción permite preparar alcanos lineales o cíclicos.

a) Reducción de Clemmensen



b) Reducción de Wolf Kishner



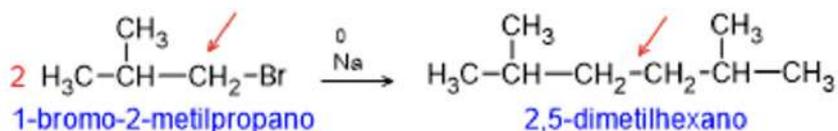
## 2.6. PREPARACIÓN DE ALCANOS CON MODIFICACIÓN DE LA CADENA CARBONADA

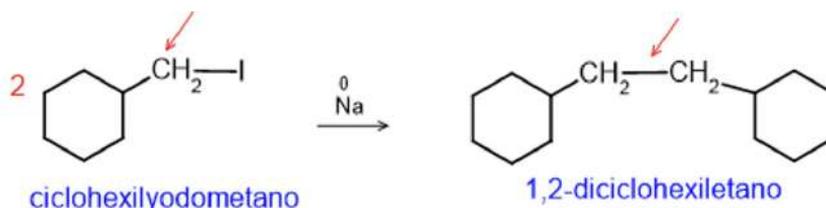
Considerando el número de átomos de carbono del compuesto de partida, la cadena carbonada del alcano formado aumenta o disminuye.

### 2.6.1. Reacción de Würtz

Esta reacción permite obtener alcanos simétricos partiendo de dos moles de un mismo halogenuro de alquilo. La reacción se da en presencia de sodio metálico.

Se obtienen buenos rendimientos si la reacción se da con halogenuros metálicos y primarios, y son bajos si los halogenuros son terciarios. En relación a los halogenuros, los cloruros son los menos reactivos.

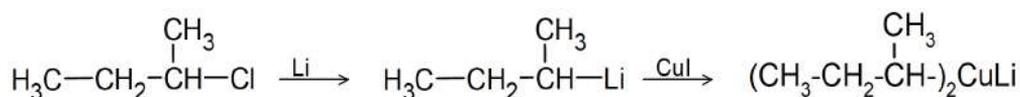




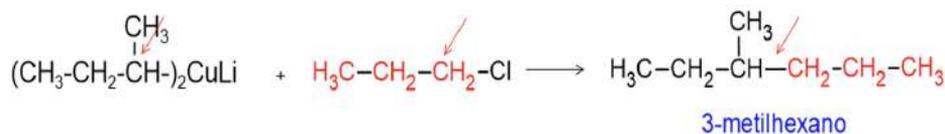
Los carbonos que se acoplan son los que contienen el halógeno.

### 2.6.2. Acoplamiento de halogenuros primarios con compuestos de dialquilocuprolitio

Esta reacción permite preparar alcanos simétricos y asimétricos. El reactivo de dialquilocuprolitio se prepara a partir de un halogenuro de alquilo que puede ser metílico, primario o secundario.

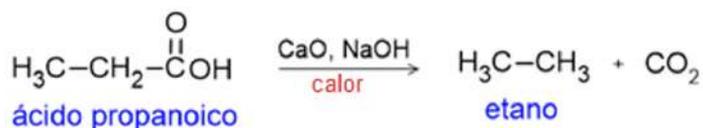


Una vez preparado este reactivo, se añade un halogenuro primario para tener un buen rendimiento. Se acoplan los carbonos señalados.



### 2.6.3. Descarboxilación de ácidos carboxílicos

Se obtienen alcanos con un átomo de carbono menos; el carbono que se pierde sale como CO<sub>2</sub>. El reactivo empleado es la cal sodada, una mezcla de óxido de calcio (CaO) e hidróxido de sodio (NaOH).



## 2.7. REACCIONES EXOTÉRMICAS Y ENDOTÉRMICAS

Una reacción exotérmica es aquella que desprende calor, pues los reactivos están en un nivel energético más alto que los productos por lo que la entalpía de la reacción es negativa ( $\Delta H < 0$ ). En cambio, una reacción endotérmica necesita calor, pues los productos están en un nivel energético más alto. Esta reacción es energéticamente desfavorable ( $\Delta H > 0$ ).

La fig. 2.1 representa estas reacciones mediante las curvas correspondientes.

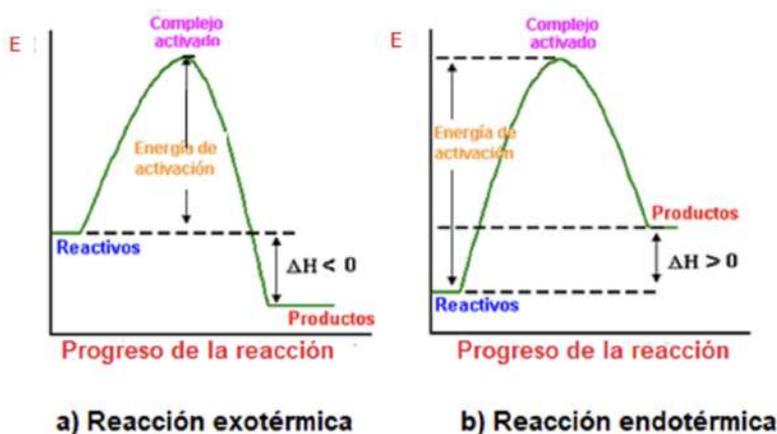


Figura 2.1. Reacciones exotérmicas y endotérmicas

En las curvas de reacción, se pueden identificar la posición de los *reactivos* y de los *productos*; el *estado de transición* o *complejo activado* que corresponde a la parte más alta de la curva e indica cómo los enlaces de los reactivos se rompen y los enlaces de los productos se forman; la *energía de activación* definida como la cantidad mínima inicial de energía que se necesita para que la reacción ocurra y se representa con una línea punteada que va desde los reactivos hasta la cumbre de la curva, y la *entalpía* o *calor de reacción* que es la diferencia energética entre los reactivos y los productos.

## 2.8. REACCIONES DE LOS ALCANOS

Los alcanos, al carecer de grupo funcional, son escasamente reactivos; sin embargo, pueden sufrir unas pocas reacciones.

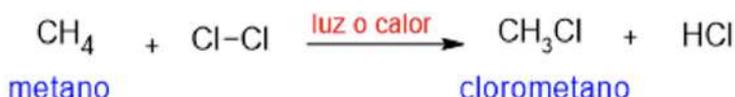
### 2.8.1. Reacciones de sustitución radicalica

En estas reacciones, se sustituye un hidrógeno del alcano por un halógeno que puede ser cloro o bromo. Esta reacción de sustitución se conoce como radicalica, pues intervienen radicales libres como intermedios de reacción. Como catalizador, se emplea calor o luz ultravioleta.

Cuando el halógeno es el cloro, la reacción se conoce como cloración y si es el bromo, bromación.

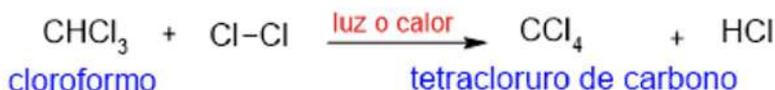
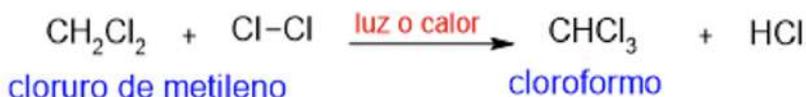
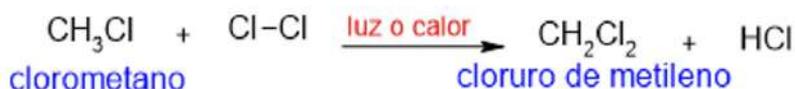
A continuación, se presenta la reacción de cloración del metano, el alcano más pequeño.

Cloración del metano.



Un átomo de hidrógeno del metano se ha sustituido por uno de cloro proveniente del cloro molecular; este hidrógeno se combina con el segundo átomo de cloro para formar HCl. La reacción es exotérmica, es decir energéticamente favorable, ya que se desprenden alrededor de 25 Kcal/mol.

Como el metano tiene cuatro átomos de hidrógeno, si las condiciones de reacción se mantienen, la sustitución continúa.



Si se emplea un exceso de metano, la reacción se limita a la monosustitución y se obtiene el clorometano.

## 2.8.2. Reacción con otros halógenos

Si la reacción del metano, o cualquier alcano, se da con otro halógeno como flúor, bromo o yodo, se presentan diferencias importantes, debido básicamente, a la entalpía o calor de reacción, cuyos valores constan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Entalpías de halogenación del metano

X	$\Delta H_o$ Kcal/mol
F	-103
Cl	-25
Br	-7
I	+13

Fuente: adaptado a partir de Fernandez, 2024

Estos datos se obtienen sobre la base de los valores de las energías de disociación de enlace, que es la energía necesaria para formar o romper un enlace.

En la fig. 2.2, se ejemplifica cómo se obtiene el calor de reacción de la cloración del metano.

Enlaces rotos $\Delta H^\circ$ (por mol)		Enlaces formados $\Delta H^\circ$ (por mol)	
Cl-Cl	+58 kcal	Cl-H	-103 kcal
H <sub>3</sub> C-H	+104 kcal	H <sub>3</sub> C-Cl	-84 kcal
<b>total</b>	<b>+162 kcal</b>	<b>total</b>	<b>-187 kcal</b>

$$\Delta H^\circ = -187 \text{ kcal/mol} + 162 \text{ kcal/mol} = -25 \text{ kcal/mol}$$

Figura 2.2. Obtención del calor de reacción de la cloración del metano

Para romper el enlace H<sub>3</sub>C-H y Cl-Cl, se necesitan 104 Kcal/mol y 58 Kcal/mol; y, para formar los enlaces H<sub>3</sub>C-Cl e H-Cl, se desprenden 103 Kcal/mol y 84 Kcal/mol respectivamente. El resultado neto es que se desprenden 25 Kcal/mol (-25 Kcal/mol). Estos valores obtenidos indican que la reacción es exotérmica, por lo tanto, energéticamente favorable.

Como se puede apreciar en la tabla 2.3, cuando el metano reacciona con el flúor, se desprende tanto calor que pueden ocurrir pequeñas explosiones en la mezcla de reacción. En el caso de la yodación, la reacción es endotérmica, por lo que la reacción no interesa. Solo la cloración y la bromación son reacciones útiles en síntesis orgánica, pues, al ser moderadamente exotérmicas, se pueden preparar

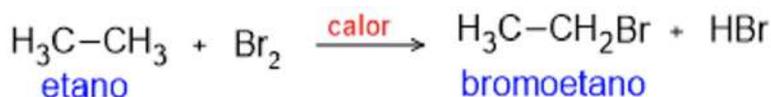
en laboratorio y dar buenos rendimientos. Hay que reconocer que la cloración es una reacción más exotérmica que la bromación.

## 2.9. MECANISMOS DE REACCIÓN

Un mecanismo de reacción se define como una serie detallada de pasos que explican cómo los reactivos se transforman poco a poco en productos. Para indicar el movimiento de los átomos y electrones, se utilizan flechas curvas.

A continuación, se realiza el mecanismo de bromación del etano.

Reacción general:



Mecanismo de reacción:

Paso 1. Formación del radical libre

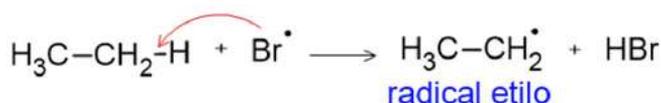
En la mezcla de reacción, se tiene el etano y el bromo molecular. Por la acción del calor, se rompe homolíticamente el enlace Br-Br, pues se necesita menos energía (46 Kcal/mol) que para romper el enlace CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-H (98 Kcal/mol). Se forma el radical Br., un intermedio inestable, pues tiene siete electrones.

Ruptura del enlace Br-Br



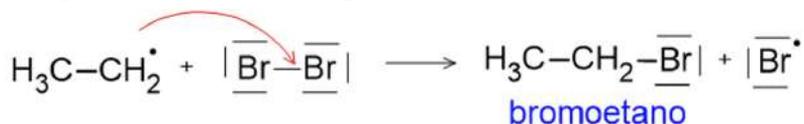
Paso 2. Ataque del radical bromo al etano

El Br. es muy reactivo, por lo que saca un H con un electrón del etano y forma el H-Br como uno de los productos secundarios y el radical etilo. Esta es una colisión probable y productiva.



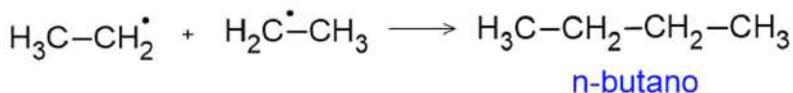
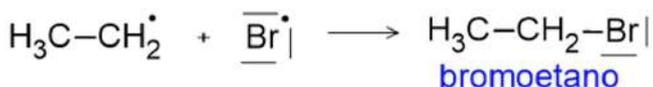
Paso 3. Ataque del radical etilo al halógeno

El radical etilo ataca a la molécula de Br-Br, forma el bromoetano y genera un nuevo radical bromo. Esta es una colisión probable y productiva. Los pasos 2 y 3 se repiten hasta que el etano y el bromo presentes en la mezcla de la reacción se agotan.



Paso 4. Neutralización de los radicales libres

Todos los radicales libres chocan entre sí, o se quedan retenidos en las paredes del recipiente de reacción, por lo que esta concluye.



Este mecanismo es típico de una *reacción en cadena*, donde se distinguen el paso inicial (1) que necesita calor para que se rompa el enlace; varios *pasos propagadores* (2 y 3) que se caracterizan porque se consume un radical, pero se genera otro; y los *pasos finalizadores* (4) en los que se consumen todos los radicales libres formados.

Este mecanismo se puede representar mediante la siguiente curva de reacción:

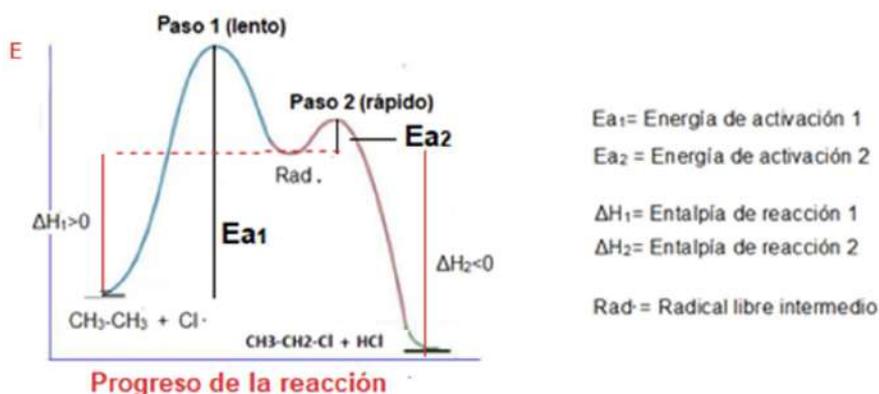


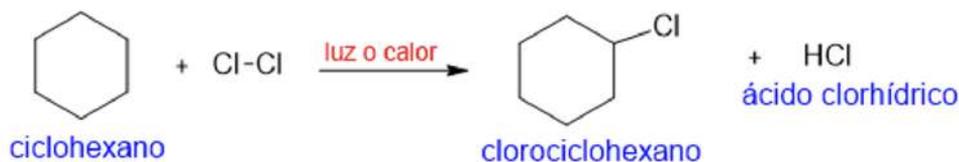
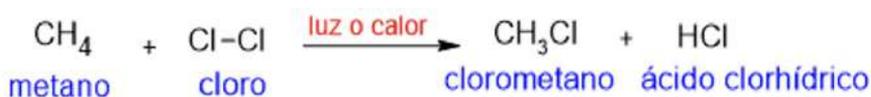
Figura 2.3. Curva de energía de la cloración

Se observa que, en la etapa de propagación, el paso 1 es el lento, pues necesita mayor energía de activación ( $E_{a1} > E_{a2}$ ). La reacción total es exotérmica.

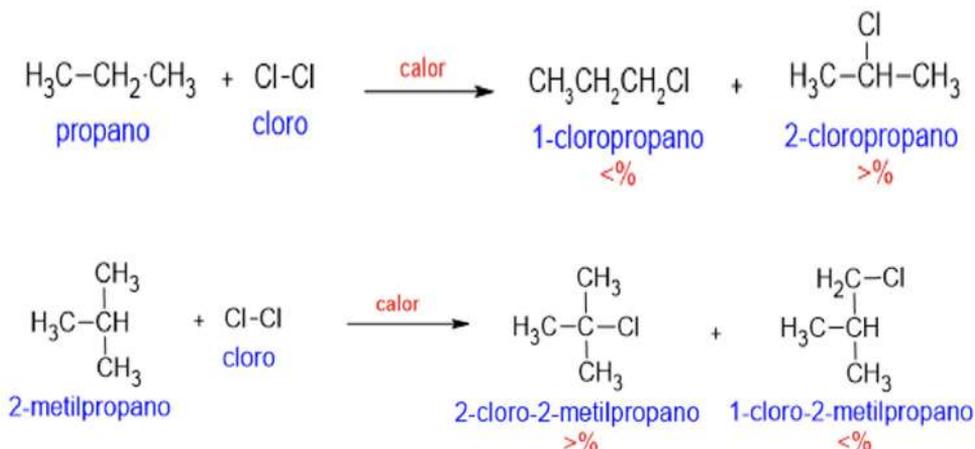
## 2.10. HALOGENACIÓN DE OTROS ALCANOS

Cualquier alcano, sin importar su forma y tamaño, puede clorarse o bromarse en presencia de calor o luz ultravioleta. Sin embargo, el hecho de que todos los hidrógenos de un alcano pueden sustituirse por un halógeno limita la utilidad de esta reacción, pues se pueden formar una mezcla de halogenuros de alquilo de difícil separación y rendimientos bajos.

El metano, etano y aquellos alcanos que tengan átomos de hidrógeno equivalentes dan un producto principal único.

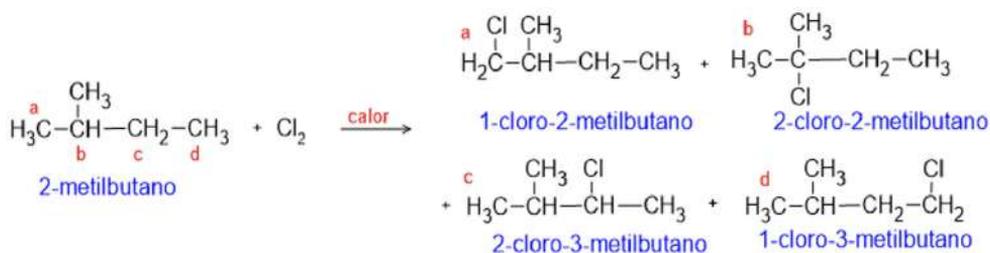


A partir del propano, un alcano de tres carbonos, comienzan a formarse mezclas de halogenuros de alquilo.



Conforme aumentan los átomos de carbono, el número de halogenuros de alquilo formados también aumenta.

En el caso del 2-metilbutano, se presentan cuatro isómeros halogenados. Los hidrógenos diferentes se marcan con letras.



Para que la halogenación de alcanos tenga utilidad sintética, el producto obtenido debe ser único o presentarse como una mezcla de dos productos, siempre que sea de interés el producto que se encuentra en mayor porcentaje.

### Ejercicios resueltos

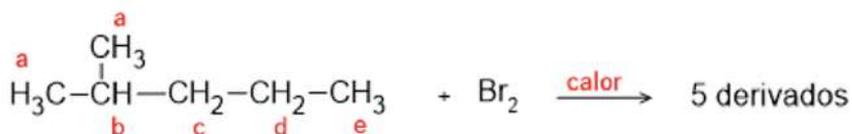
Indique cuántos derivados halogenados se obtienen en la monobromación de los siguientes alcanos. Señale con letras los grupos de hidrógenos no equivalentes.

- Isohexano
- 2,3-dimetilbutano

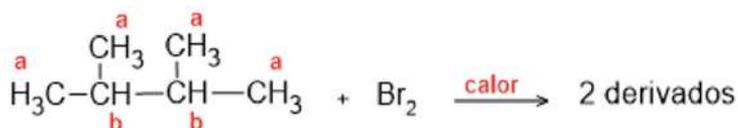
- c) 2,2-dimetilheptano
- d) 2,3,4-trimetilpentano
- e) 3-etiloctano
- f) Ciclopentano

**Resolución**

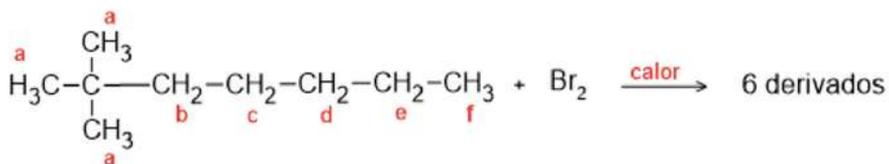
a) Isohexano



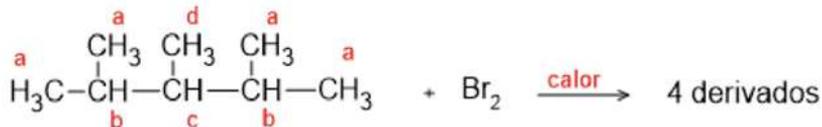
b) 2,3-dimetilbutano



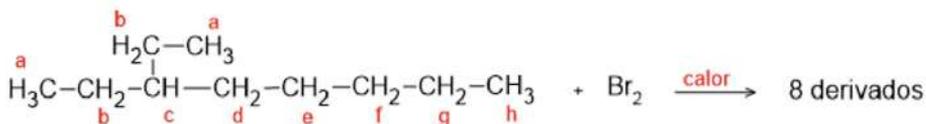
c) 2,2-dimetilheptano



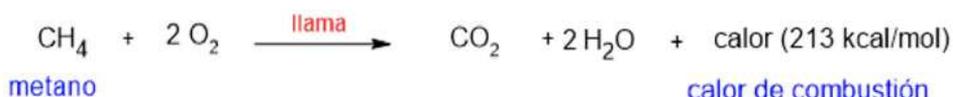
d) 2,3,4-trimetilpentano



e) 3-etiloctano





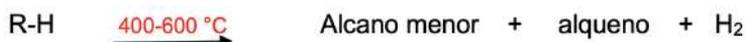


En la combustión del metano, se generan 213 Kcal/mol y, por cada carbono adicional en una serie homóloga, aumenta aproximadamente 157 Kcal/mol.

## 2.13. PIRÓLISIS

La pirólisis es la degradación térmica del alcano en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada, ya que la ausencia total de oxígeno es muy compleja. La temperatura puede fluctuar entre 250 °C y 700 °C.

En la actualidad, la pirólisis se emplea para reducir el volumen de los residuos plásticos y obtener alcanos y alquenos más pequeños que se pueden utilizar como combustibles. La reacción general se esquematiza de la siguiente manera:



## 2.14. ETANO Y HOMÓLOGOS

El etano es un alcano que tiene dos átomos de carbono y forma parte de una serie de alcanos homólogos que se diferencian en el número de unidades metileno, entre los que están el propano, butano, pentano, etc.

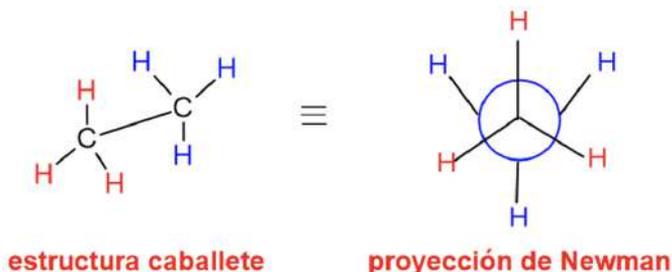
### 2.14.1. Conformaciones: libre rotación en torno a los enlaces carbono-carbono

A partir del etano y debido a su carácter tridimensional y a la libre rotación del enlace simple C-C, se presentan las conformaciones o proyecciones escalonadas, eclipsadas y sesgadas que pueden ser representadas mediante fórmulas o estructuras caballete y de Newman.

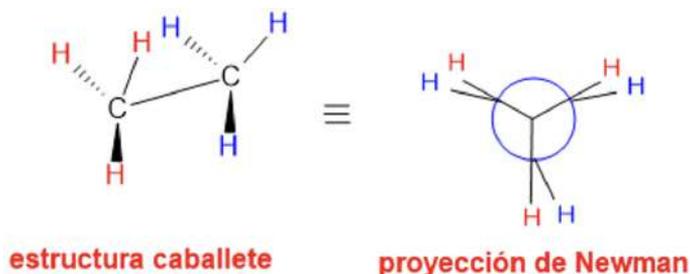
La estructura caballete se denomina así por la similitud con un caballete utilizado en gimnasia. En la *proyección* de Newman, el carbono de adelante se repre-

senta con un punto (.) y los tres átomos salen desde este, mientras que el carbono de atrás se dibuja con un círculo y los tres átomos salen desde su contorno.

En el caso de la conformación escalonada, los tres hidrógenos del carbono de adelante se escriben en los extremos de una letra Y invertida ( $\lambda$ ) y los tres hidrógenos del carbono de atrás en los extremos de una Y normal (Y). En esta conformación, es importante reconocer, que los hidrógenos del carbono de adelante y los de atrás deben colocarse siempre en forma invertida (Y  $\lambda$ ).



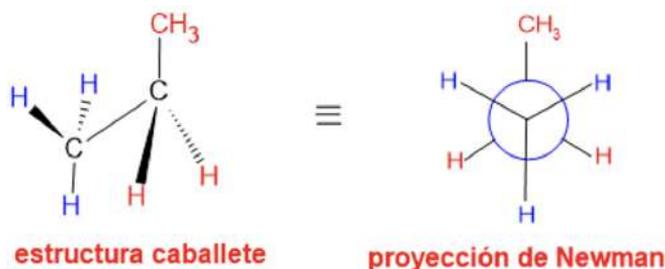
En la proyección eclipsada, los átomos de hidrógeno se colocan uno detrás del otro, tanto en la estructura caballete como en la de Newman (Y Y o  $\lambda\lambda$ ).



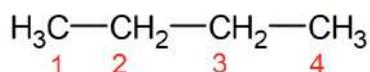
Las proyecciones sesgadas son todas las que se forman cuando se cambia de una proyección escalonada a una eclipsada. Las proyecciones escalonadas son más estables que las eclipsadas.

En realidad, la rotación en torno al enlace simple C-C no es del todo libre; se necesitan 3 Kcal/mol para pasar de una proyección a la otra, pero, para fines prácticos, se considera que existe una libre rotación, pues, a temperatura ambiente, esta barrera energética se puede vencer.

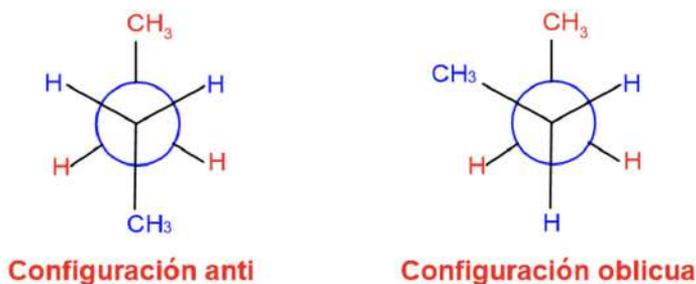
En el caso del propano, la única diferencia para representar las distintas conformaciones es que un hidrógeno del etano se ha sustituido por un grupo metilo. Se representa la proyección escalonada.



El butano puede considerarse como un derivado del etano, en el que se ha sustituido un hidrógeno de cada carbono por un grupo metilo.



Si se considera la rotación en torno a los carbonos 2 y 3, se pueden representar dos estructuras escalonadas: anti y oblicua.



En la conformación anti, los grupos metilo más voluminosos están separados 180°, es decir lo más alejados posible. En cambio, en la conformación oblicua, los grupos metilo están a 60°. La conformación escalonada anti es más estable que la oblicua y esta última es más estable que la eclipsada.

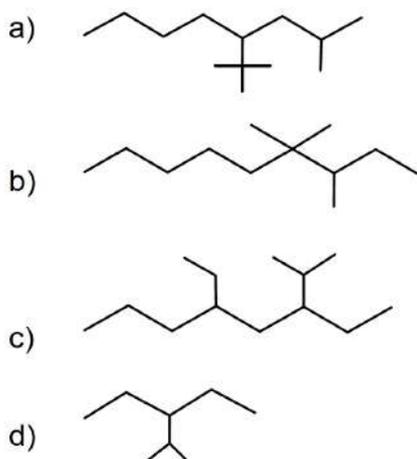
## 2.15. ANÁLISIS DE ALCANOS

Los alcanos, al carecer de grupos funcionales, se identifican sobre la base de pruebas negativas, es decir, un alcano no reacciona con los reactivos que identifican alquenos, alquinos, alcoholes, aldehídos, cetonas y cualquier otro grupo funcional.

Adicionalmente, los alcanos son insolubles en agua y en ácidos y bases concentradas.

## EJERCICIOS

1. Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

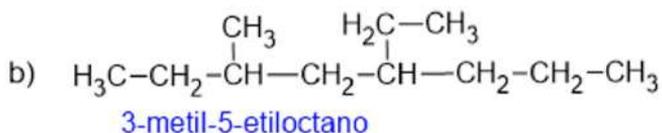
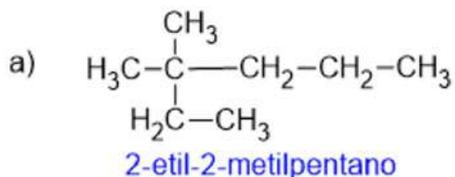


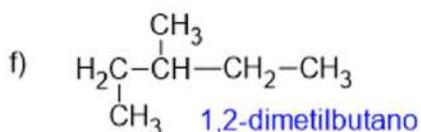
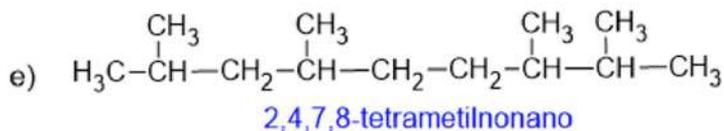
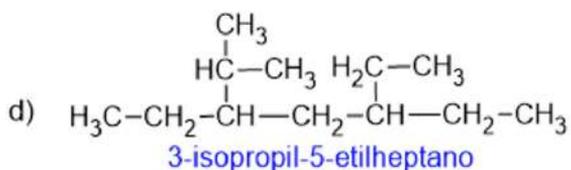
2. Escriba las estructuras de los siguientes alcanos:

- isopentano
- metilciclohexano
- 3,4-dietilhexano
- 5-sec-butil-4-isopropildecano

3. Escriba los nombres sistemáticos de los compuestos del ejercicio 1.

4. Los siguientes compuestos se han nombrado de forma incorrecta. Indique el o los errores y escriba el nombre correcto.





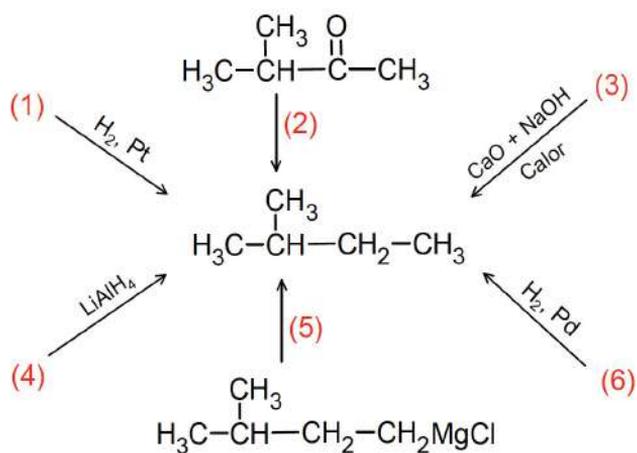
5. Escriba las estructuras y acomode los siguientes compuestos de acuerdo con el punto de ebullición creciente (el de menor punto de ebullición primero).

- hexano
- 2-metilpentano
- pentano
- isopentano

6. Partiendo de etano y cualquier otro compuesto orgánico, prepare los siguientes compuestos:

- butano
- pentano
- 3-metilhexano

7. En el siguiente esquema, escriba los compuestos y/o los reactivos faltantes, representados con números.



## CAPÍTULO III 3. ALCANOS



### ¿Sabías que...?

Los plásticos son polímeros sintetizados por el hombre, contienen grandes cadenas de átomos de carbonos con o sin grupos funcionales. Han sido muy utilizados por su fácil modelado, impermeabilidad, baja densidad, resistencia a la corrosión y bajo costo. Los polímeros más usados para la síntesis de plásticos son polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo. Estos polímeros son frecuentes en la elaboración de envases, bolsas de plástico, juguetes, tuberías y muchos otros productos. Sin embargo, su inadecuada disposición, sumada a una lenta degradación, ha hecho que permanezcan en el ambiente, lo que ha causado serios problemas de contaminación. Los microplásticos son partículas de hasta 5 mm y generalmente se encuentran en productos de cuidado personal; pero, en su gran mayoría, se forman por la degradación química, física y/o mecánica de materiales plásticos (Chemia, s. f.).

### 3.1. ESTRUCTURA

Los alquenos son un tipo de hidrocarburos conocidos como hidrocarburos insaturados; en ellos, el carbono forma menos enlaces (tres) de los que tiene capacidad real de formar tomando en cuenta la tetravalencia de este elemento. Uno de estos es un doble enlace C=C, formado por un enlace  $\sigma$  fuerte y un enlace  $\pi$  débil. Son también los primeros hidrocarburos que poseen grupo funcional, pues, al enlace múltiple se le asocia una alta densidad electrónica que le confiere reactividad a esta zona de la molécula.

La fórmula molecular que caracteriza a los alquenos es  $C_nH_{2n}$ ; es decir, por cada doble enlace poseen dos hidrógenos menos que los alcanos. Los átomos de carbono que comparten el doble enlace presentan una hibridación  $sp^2$ , por lo que su forma es plana, trigonal con ángulos de enlace de  $120^\circ$ .

El miembro más pequeño de esta serie de hidrocarburos es el etileno o eteno ( $H_2C=CH_2$ ). Al reaccionar con cloro, forma una sustancia aceitosa. De ahí que el grupo funcional, en general, toma el nombre de olefinas o «formadoras de aceite».

Para satisfacer la tetravalencia y disminuir al máximo la repulsión electrónica en los alquenos a nivel del doble enlace, el carbono debe formar tres enlaces: dos simples C-H y un doble C=C, lo que determina que los ejes de los orbitales estén en un mismo plano y se orienten hacia los vértices de un triángulo equilátero con el carbono en el centro, describiendo ángulos aproximados a  $120^\circ$ , tal como se ejemplifica en la fig. 3.1.

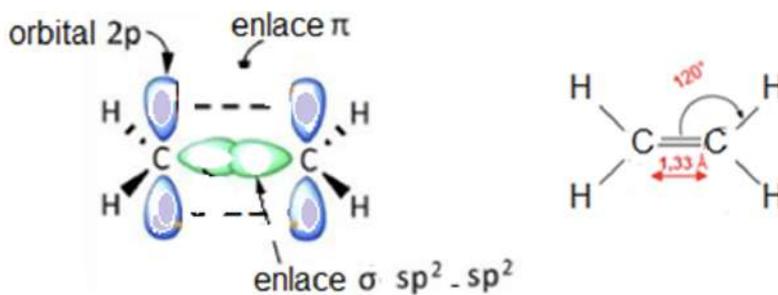


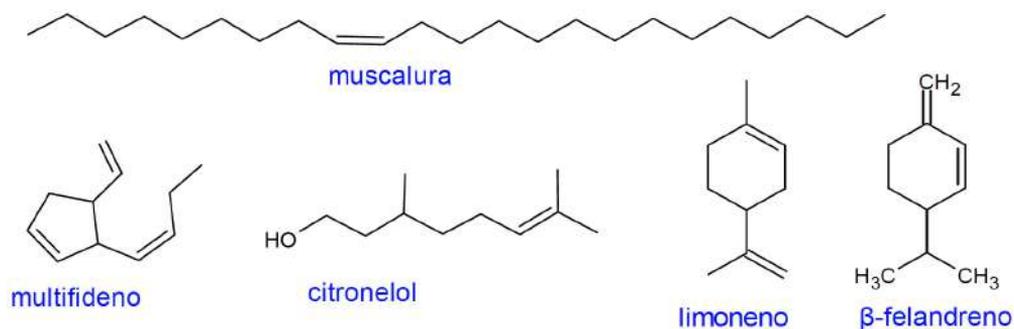
Figura 3.1. Formación del etileno

Cada orbital híbrido  $sp^2$  se traslapa con un orbital  $s$  del hidrógeno y forma dos enlaces  $\sigma$  C-H; y con el orbital  $sp^2$  del otro átomo de carbono da como resultado un enlace  $\sigma$  C-C; pero permanece un orbital  $2p$  no hibridado, perpendicular al plano,

correspondiente al orbital  $p_z$ , que describe una nube electrónica tanto sobre como debajo del plano, el traslape lateral de estos orbitales  $2p$  puros forma un enlace  $\pi$   $C=C$  y da lugar así a la formación del doble enlace que conecta a los dos carbonos.

En un enlace simple  $C-C$ , son dos los electrones que mantienen unidos a los dos átomos de carbono; por lo tanto, este será un enlace más débil (90 Kcal/mol) y más largo (1,54 Å) que un doble enlace  $C=C$ , donde son cuatro los electrones que conectan los átomos de carbono. Por tanto, se trata de un enlace más fuerte (174 Kcal/mol) y más corto (1,33 Å), características que determinan también su reactividad.

Muchos alquenos están presentes en la naturaleza. Por ejemplo, la muscalura es una feromona de algunos insectos y atrayente sexual de la mosca doméstica. El multifideno, atrayente sexual de las algas pardas. También son responsables del aroma de ciertos vegetales, como el citronelol, presente en el aceite de rosa y de geranio; el limoneno, contenido en los aceites de limón y naranja; y el  $\beta$ -felandreno del aceite de eucalipto.



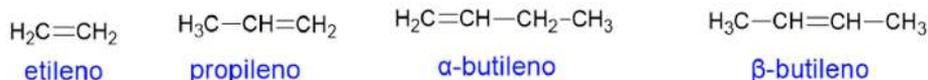
Los alquenos tienen gran importancia, así, por ejemplo, el etileno se utiliza para la maduración de frutos y también para la fabricación de varios monómeros y polímeros de gran importancia en la vida diaria.

## 3.2. NOMENCLATURA

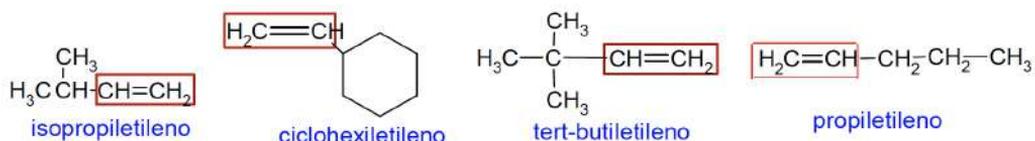
### 3.2.1. Nombres comunes

Este sistema de nomenclatura presenta muchas limitaciones y sirve para nombrar alquenos de cadenas simples, con un bajo grado de sustitución y/o de estructuras sencillas. Se toma como base el nombre de los grupos alquilo y se

añade la terminación eno. De ser necesario, se utilizan letras griegas para indicar la posición del doble enlace. A partir de los butilenos, el doble enlace puede encontrarse en más de una posición.



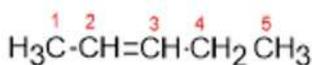
Otra manera de nombrarlos es como derivados del etileno. Las ramificaciones se nombran como grupos alquílicos unidos al etileno.



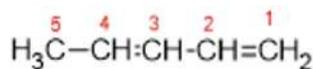
### 3.2.2. Nombres IUPAC

Esta nomenclatura permite nombrar cualquier tipo de compuestos, independientemente del tamaño de la cadena hidrocarbonada y del grado de sustitución de la misma. Los pasos que se deben seguir son los siguientes:

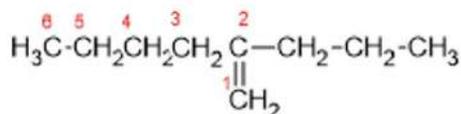
1. Identificar la cadena carbonada más larga que contenga el doble enlace.
2. Numerar la cadena comenzando por el extremo más próximo al doble enlace, de manera que este reciba el número más bajo.
3. Nombrar los grupos alquilo presentes en orden alfabético, indicando su posición con el número correspondiente. Si se repiten los sustituyentes, se emplean los prefijos di, tri, etc.
4. El nombre fundamental se forma cambiando la terminación *ano* del alcano de igual cantidad de átomos de carbono por *eno*.
5. Si el alqueno presenta isomería geométrica, se escriben los prefijos *cis*, *trans*, *Z* y *E* antes del nombre final. Los números que indican la posición de los sustituyentes se escriben separados por una coma; entre los números y las letras se coloca un guion y el nombre se escribe como una sola palabra.



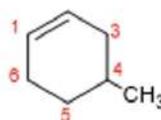
2-penteno



1,3-pentadieno



2-propil-1-hexeno

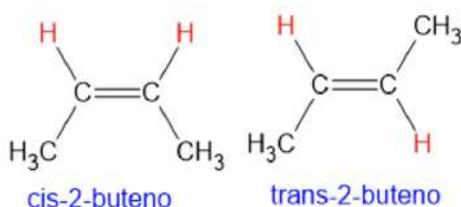


4-metilciclohexeno

### 3.3. BUTILENOS. ISOMERÍA GEOMÉTRICA

A diferencia de los alcanos, que se caracterizan por tener una libre rotación en torno al enlace C-C, en los alquenos, por la naturaleza del enlace, una torsión libre del enlace doble implicaría la destrucción del mismo, ya que los orbitales p que se sobreponen están en un mismo plano. Entonces, en los alquenos, la rotación del doble enlace está impedida. Así, los alquenos presentan isomería geométrica debido a la diferente ubicación de los sustituyentes en torno al enlace doble C=C.

Para que exista isomería geométrica, los dos sustituyentes de cada carbono deben ser distintos. Si no se cumple esta condición, no hay isomería geométrica. Cuando los dos átomos de hidrógeno se encuentran en un mismo lado del doble enlace y los dos grupos sustituyentes en el otro lado del plano, se forma el isómero *cis*; si los átomos de hidrógeno se encuentran en lados opuestos del doble enlace C=C, también los sustituyentes ocuparán posiciones opuestas en el doble enlace, entonces se forma un isómero *trans*.



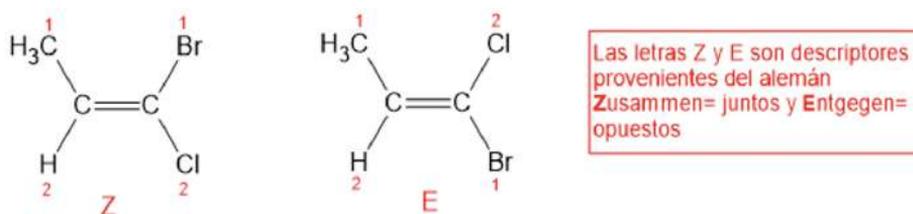
Para que exista isomería geométrica, cada carbono del doble enlace debe tener 2 sustituyentes diferentes

Cuando los carbonos del doble enlace tienen cuatro sustituyentes diferentes, se presenta ambigüedad para definir su estereoquímica como *cis* o *trans*, pues no

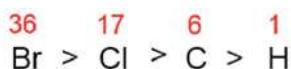
se puede determinar si los grupos sustituyentes se encuentran del mismo lado o en lados opuestos del plano del doble enlace. En estos casos, se emplea la notación *Z* y *E*, lo que permite especificar la estereoquímica del doble enlace considerando los números atómicos de los átomos directamente unidos a los carbonos del doble enlace, de acuerdo con las reglas de Cahn-Ingold-Prelog. Para esto se analizan los sustituyentes de cada carbono que contiene el doble enlace por separado. A los átomos de mayor número atómico, se les asigna la prioridad 1 y, a los de menor prioridad, el número 2. Si los números iguales se encuentran del mismo lado, se dice que se trata de un compuesto de configuración *Z*, y si se encuentran en lados opuestos del plano del doble enlace, tiene una configuración *E*.

Si los sustituyentes diferentes tienen un mismo átomo, para definir la prioridad, es necesario analizar de adentro, es decir desde el punto de unión al carbono del doble enlace, hacia afuera.

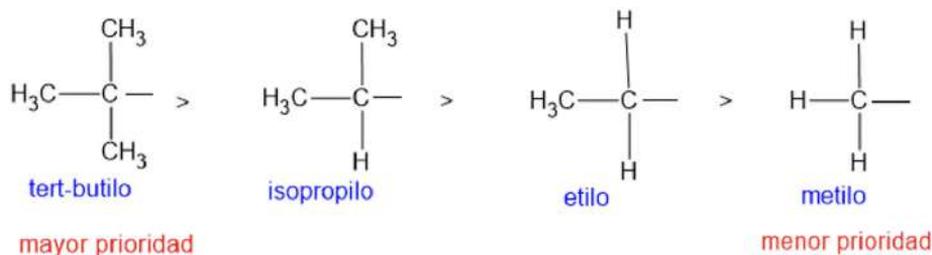
A continuación, se presentan los isómeros del 1-bromo-1-cloropropeno:



De acuerdo con el número atómico, la prioridad de los sustituyentes de los carbonos que comparten el doble enlace es la siguiente:



De acuerdo a las reglas de Cahn-Ingold-Prelog, el orden de prioridad de algunos grupos alquilo es el siguiente:

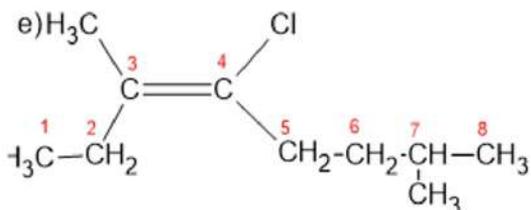
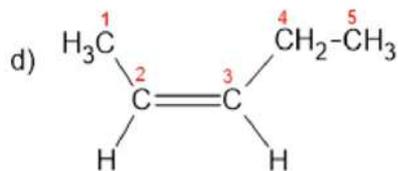
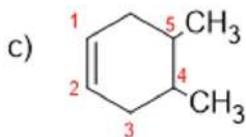
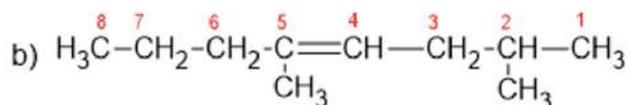
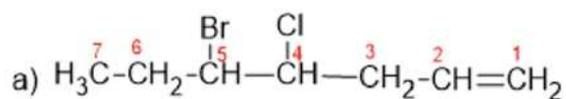


### Ejercicios resueltos

Escriba la estructura de los siguientes alquenos:

- 5-bromo-4-cloro-1-hepteno
- 2,5-dimetil-4-octeno
- 4,5-dimetilciclohexeno
- cis-2-penteno
- E-4-cloro-3,7-dimetil-3-octeno

### Resolución



### 3.4. PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas de los alcanos, alquenos y alquinos que tienen el mismo tamaño de cadena hidrocarbonada son comparables, notándose un incremento en los dos últimos, por la presencia del enlace múltiple. La variabilidad depende también del aumento de tamaño, grado de ramificación y/o de sustitución de la cadena hidrocarbonada.

Los alquenos de bajo peso molecular, hasta  $C_4H_8$ , son gases en condiciones normales; los siguientes cuatro son líquidos ( $C_8H_{16}$ ) y en adelante son sólidos.

Los puntos de ebullición aumentan de forma regular entre  $20\text{ }^\circ\text{C}$  y  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , por el aumento de cada átomo de carbono de la cadena hidrocarbonada de una serie homóloga. El incremento de ramificaciones en la cadena hidrocarbonada disminuyen el punto de ebullición.

Los puntos de fusión aumentan con el tamaño de cadena hidrocarbonada, pero no de forma regular, dependiendo de su retículo cristalino.

Al ser hidrocarburos, son compuestos de naturaleza no polar, son insolubles en agua y en solventes polares, presentan solubilidad en solventes orgánicos no polares.

### 3.5. MÉTODOS DE PREPARACIÓN

En el ámbito industrial, los alquenos inferiores a cinco átomos de carbono, se obtienen a partir de procesos de cracking de petróleo, en tanto que los alquenos superiores se obtienen por procesos de síntesis que involucran principalmente reacciones de eliminación.

En laboratorio, se obtienen por medio de las siguientes reacciones:

#### 3.5.1. Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo

Esta reacción comprende la formación del alqueno por la eliminación de un átomo de halógeno contenido en un carbono y un hidrógeno del carbono adya-

cente. Para que ocurra la reacción, se requiere la presencia de una base fuerte, para lo cual se calientan juntos el halogenuro con la base en una solución alcohólica. Las bases empleadas generalmente son hidróxido de potasio (KOH), metóxido de sodio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), etóxido de sodio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ) y tert-butoxido de sodio ( $\text{NaOC}(\text{CH}_3)_3$ ).

Esta reacción, en dependencia del tipo de halogenuro, se da por dos mecanismos: eliminación bimolecular ( $E_2$ ) y eliminación unimolecular ( $E_1$ ).

### Eliminación bimolecular ( $E_2$ )

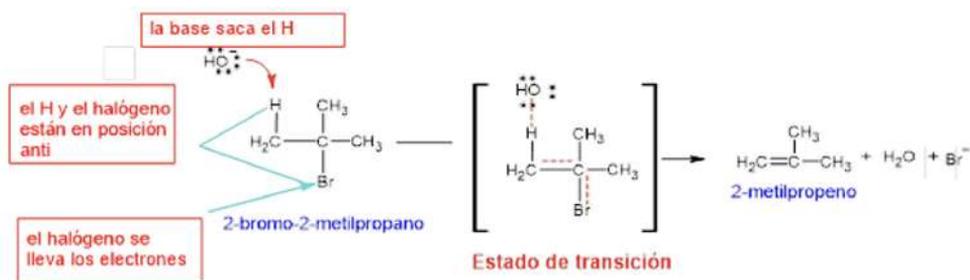
Christopher Ingold determinó que, al modificar la concentración de cualquiera de los reactivos, la velocidad se modificaba en igual proporción. Así, si se duplica la concentración del halogenuro o de la base, la velocidad también se duplica. Al duplicar la concentración de ambos reactivos, la reacción es cuatro veces mayor. Es decir, la velocidad de reacción depende de la constante de velocidad ( $k$ ) y de la concentración de los dos reactivos, razón por la cual se dice que la reacción es de segundo orden o bimolecular.

$$\text{Velocidad} = k [\text{halogenuro de alquilo}] [\text{base}]$$

Sobre la base de estas observaciones, se determinó que esta reacción ocurre por medio de un mecanismo de reacción concertado o en un solo paso, que involucra un estado de transición sin la formación de ningún intermedio de reacción.

### Mecanismo de reacción

Cuando reacciona el 2-bromo-2-metilpropano con una base, se forma el 2-metilpropeno. La reacción se da en un solo paso.



Una evidencia que confirma que el H y el halógeno (los dos átomos salientes) deben encontrarse en la posición anti se observa en la eliminación del trans-1-bromo-2-metilciclohexano.

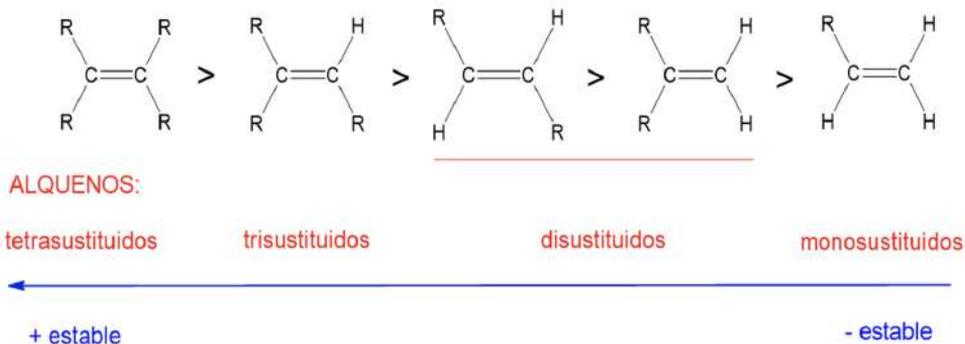


En ocasiones, es posible obtener mezclas de alquenos, con el predominio del más estable, es decir, el más sustituido. Esta orientación se conoce como Zaitsev. En menor porcentaje se obtiene el alqueno menos estable (orientación Hofmann).



En presencia de una base pequeña se forma con mayor facilidad el alqueno más estable, es decir el más sustituido.

El orden de estabilidad de los alquenos se presenta a continuación:



Si se quiere obtener el alqueno menos sustituido en mayor porcentaje, se utiliza una base grande, en este caso el anión tert-butóxido en alcohol tert-butílico.



Los halogenuros terciarios prefieren reaccionar por este mecanismo, pues forman carbocationes más estables.

En las reacciones de eliminación  $E_2$  y  $E_1$ , los halogenuros de alquilo terciarios son más reactivos que los secundarios y que los primarios debido a la estabilidad de los alquenos formados.

En cuanto al tipo de halogenuros de alquilo, la fuerza del enlace C-X determina su reactividad. Así, el yodo sale con facilidad, pues el enlace C-I, al ser más largo, es más débil para la eliminación, mientras que la unión C-F es más fuerte. Por lo tanto, el orden de reactividad de los halogenuros de alquilo para esta reacción de eliminación es  $RI > RBr > RCl > RF$ .

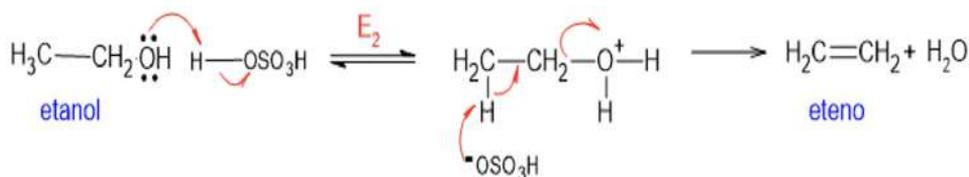
### 3.5.2. Deshidratación de alcoholes

Este es uno de los métodos más importantes de preparación de los alquenos. Se parte de un alcohol en presencia de un ácido, generalmente ácido sulfúrico o fosfórico. También se hace pasar los vapores del alcohol sobre alúmina  $Al_2O_3$  calentada a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ - $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Como producto secundario, se forma agua. De ahí el nombre de deshidratación de alcoholes. El H y el OH se encuentran ubicados en carbonos adyacentes.

La deshidratación puede ocurrir mediante un mecanismo  $E_2$  o  $E_1$ , tal como sucede en la reacción de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

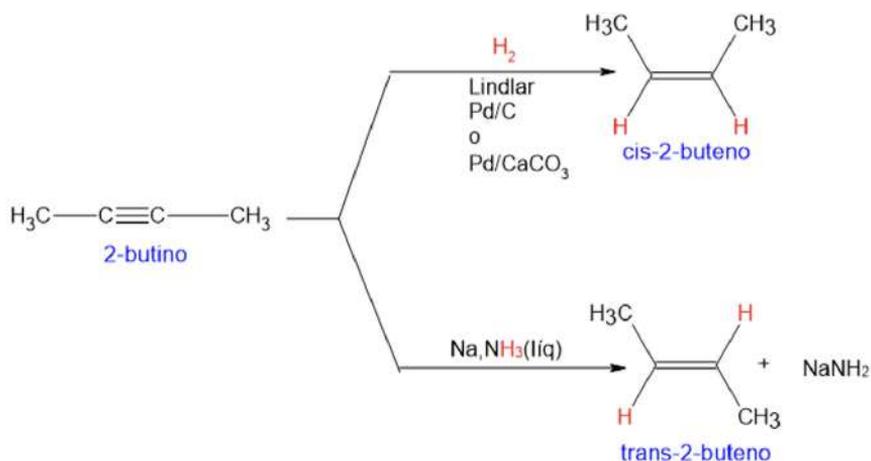
#### *Eliminación bimolecular $E_2$*

Este mecanismo ocurre principalmente, cuando el alcohol es primario y/o poco impedido. Se da en un solo paso y no hay formación de carbocationes, pues, de formarse, sería un carbocatión primario inestable.



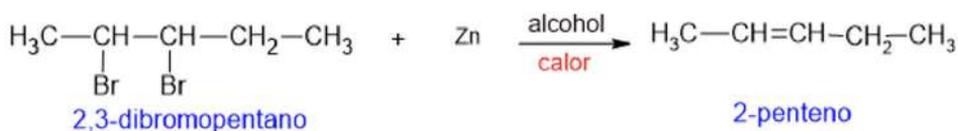


Sin embargo, al trabajar con catalizadores específicos, esta reacción es estereoselectiva. Así, si se emplea un agente reductor como el catalizador de Lindlar ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ ) o  $\text{Pd}/\text{C}$ , o un catalizador de  $\text{Ni}/\text{B}$  el producto es específicamente un *cis*-alqueno hasta en un 98 %. Pero si la reducción se realiza con sodio o litio en amoníaco líquido, el producto predominante es un *trans*-alqueno.



### 3.5.4. Deshalogenación de dihalogenuros vecinales

Esta reacción de eliminación ocurre con  $\text{Zn}$  metálico en presencia de alcohol y temperatura.



Este constituye un método de preparación de poca utilidad, pues, los dihalogenuros vecinales se obtienen a partir de procesos de halogenación de alquenos.

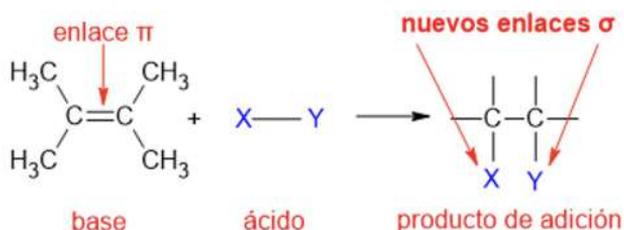
## 3.6. REACCIONES

Los alquenos básicamente sufren tres tipos de reacciones: adición electrofílica, sustitución alílica y fisión o ruptura.

### 3.6.1. Reacciones de adición electrofílica

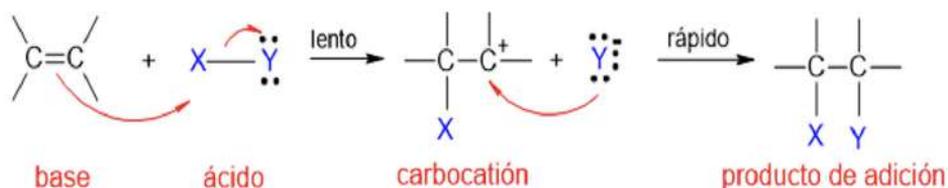
Al estar el doble enlace formado por un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ , la naturaleza de este último hace que tanto la zona de arriba como la de abajo del doble enlace sea rica en electrones. Consecuentemente, estos enlaces tienden a actuar como bases de Lewis y a reaccionar con agentes electrofílicos o ácidos.

En las reacciones de adición, se rompe el enlace  $\pi$  y se forman dos nuevos enlaces  $\sigma$ . La reacción de adición se puede representar como:



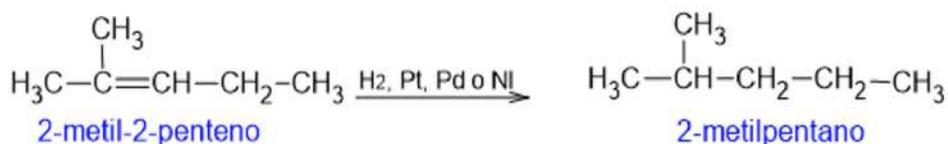
X-Y constituyen una amplia variedad de reactivos como: H-H, H-X, X-X, H-OH, H-OSO<sub>3</sub>H etc., lo que da lugar a la formación de una variedad de compuestos de adición con diferentes grupos funcionales.

El mecanismo de la reacción se inicia con el ataque del enlace  $\pi$  de la base al electrófilo, lo que forma un carbocatión; luego se forma un nuevo enlace simple por la atracción de cargas opuestas.

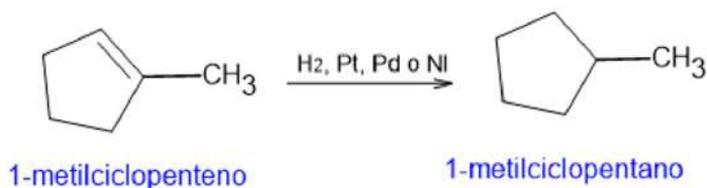


### 3.6.2. Hidrogenación catalítica de alquenos

Esta es una reacción empleada para transformar un alqueno en un alcano, al adicionar un mol de hidrógeno, en presencia de un catalizador metálico como Pt, Pd o Ni.



Los alquenos cíclicos también pueden hidrogenarse.



Para que la reacción ocurra, se requiere de un catalizador, pues, en ausencia de este, la reacción transcurre muy lentamente, aún a temperaturas elevadas. Sin embargo, a temperatura ambiente y en presencia de un catalizador metálico, la reacción ocurre a una velocidad importante, ya que el catalizador disminuye considerablemente el nivel de la colina energética y acelera consecuentemente la velocidad de reacción.

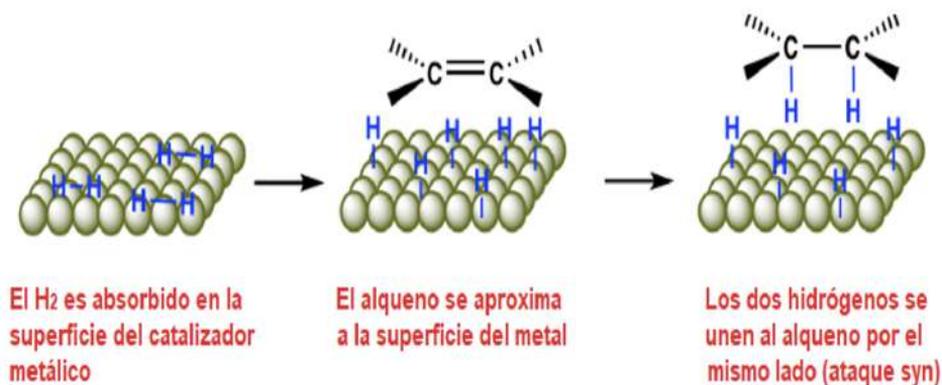


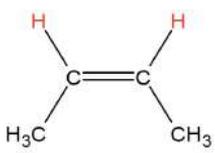
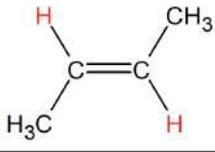
Figura 3.2. Diagrama simplificado de la hidrogenación catalítica de alquenos.

Fuente: Liu Xin, s. f.

La reacción de hidrogenación de alquenos es utilizada a nivel industrial para transformar los aceites en estado líquido en mantecas o margarinas que se encuentran en estado sólido. Durante esta transformación, por las condiciones de reacción, algunas grasas cis pueden transformarse en grasas trans, perjudiciales para la salud.

Esta reacción se caracteriza por ser altamente exotérmica, es decir, libera gran cantidad de energía. La cantidad de calor liberado en una reacción de hidrogenación de un alqueno se define como calor de hidrogenación y determina la estabilidad de los alquenos. Mientras más calor se desprenda, menos estable es el alqueno. En la tabla 3.1 están los calores de reacción que poseen algunos alquenos representativos.

Tabla 3.1. Calores de hidrogenación de algunos alquenos

Alqueno	Estructura	Calor de hidrogenación (Kcal/mol)
eteno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,6
propeno	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	29,9
1-buteno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30,1
cis-2-buteno		28,4
trans-2-buteno		27,4
1-hexeno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	30,2
2,3-dimetil-2-buteno	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26,4

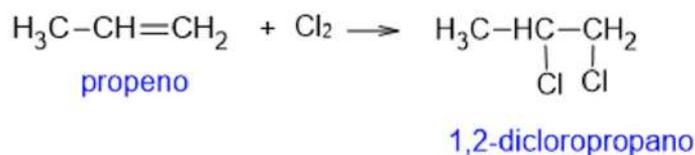
Fuente: adaptado a partir de Roberts y Caserio, 1977

### 3.6.3. Halogenación de alquenos

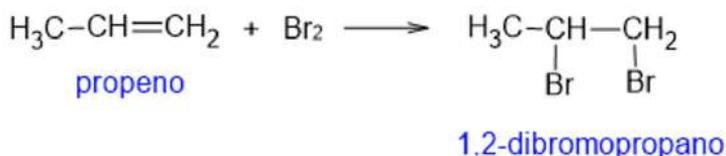
Los halógenos que reaccionan con los alquenos son el cloro y el bromo. Debido a una excesiva reactividad, el flúor produce reacciones explosivas muy violentas, en tanto que el yodo, al ser poco reactivo, da lugar a reacciones muy lentas y a productos inestables que finalmente regeneran el alqueno original.

Los productos de la halogenación de alquenos son los dihalogenuros vecinales. Cuando el alqueno reacciona con  $\text{Cl}_2$ , la reacción se conoce como cloración y, si lo hace con  $\text{Br}_2$ , bromación.

#### Cloración



*Bromación*

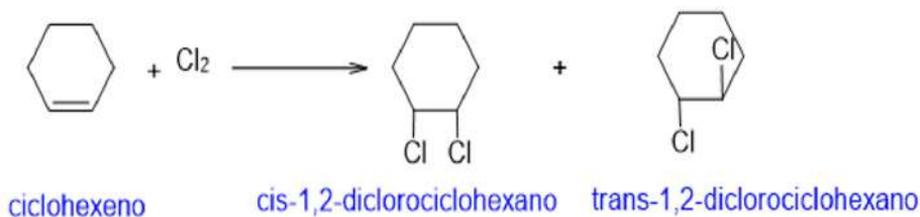


Como disolvente, se puede emplear tetracloruro de carbono, pero, por su elevada toxicidad, se debe evitar su uso.

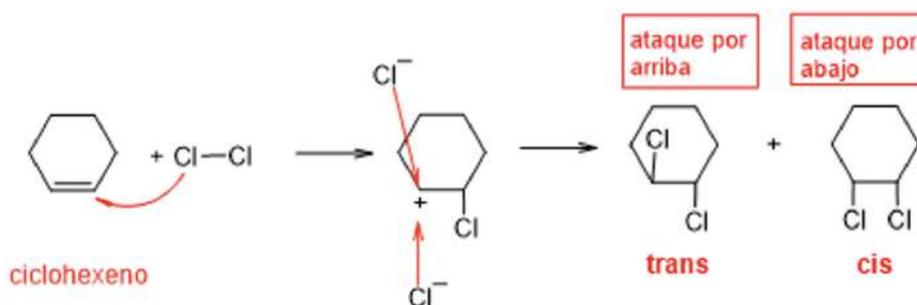
Cuando se añade cloro al ciclohexeno, se obtiene una mezcla de cis y trans-1,2-diclorociclohexano. En el caso de la bromación, se obtiene solo el isómero trans-1,2-dibromociclohexano. Esta observación indica que estas reacciones siguen mecanismos diferentes.

Mecanismo de cloración

La reacción general es:



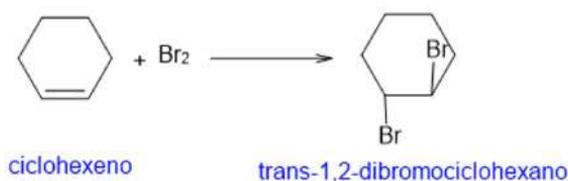
El mecanismo de reacción se da por pasos e intervienen carbocationes.



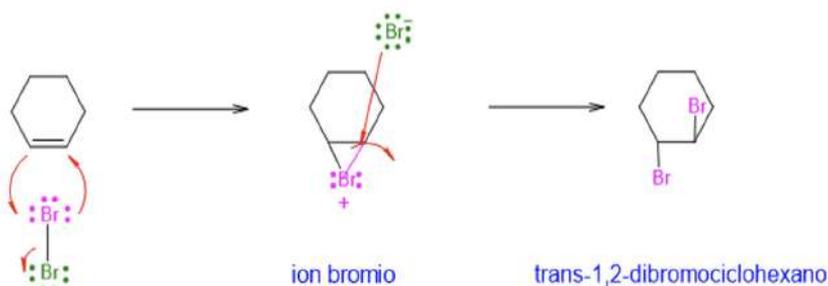
Los electrones  $\pi$  del alqueno forman el enlace C-Cl y queda un carbocatión. Al ser un intermedio plano, el ion cloruro puede atacar por arriba o por abajo para formar una mezcla de isómeros cis y trans.

## Mecanismo de bromación

La reacción general es:



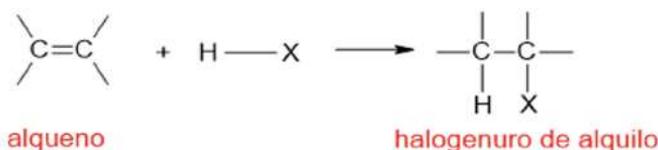
En el mecanismo, no intervienen carbocationes:



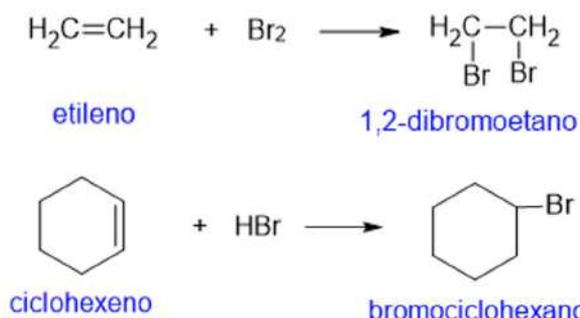
Tanto el bromo como el alqueno son moléculas polarizables por atracciones dipolo inducido–dipolo inducido; se atraen y esto hace que el bromo actúe como un electrófilo para formar un ion bromonio cíclico como intermedio, cuya carga positiva reposa en el bromo. En la siguiente etapa, el anión bromuro ataca por el lado contrario al ion bromonio; esto abre el ciclo para formar finalmente el trans-1,2-dibromociclohexano.

### 3.6.4. Hidrohalogenación de alquenos

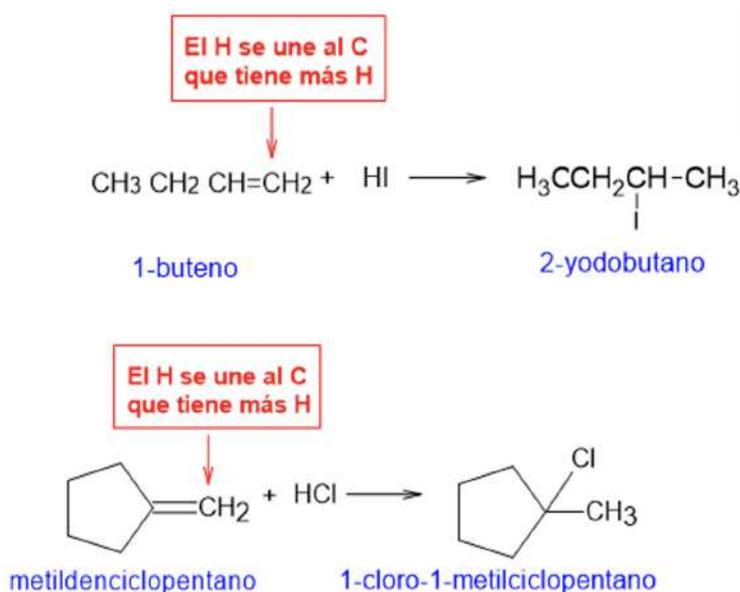
Los alquenos reaccionan con halogenuros de hidrógeno (HX) secos o en presencia o no de un solvente como el CCl<sub>4</sub> que disuelva tanto el halogenuro polar como el alqueno no polar. También puede usarse ácido acético. No se trabaja con soluciones acuosas para evitar la adición de agua. Los halogenuros de hidrógeno pueden ser HCl, HBr y HI.



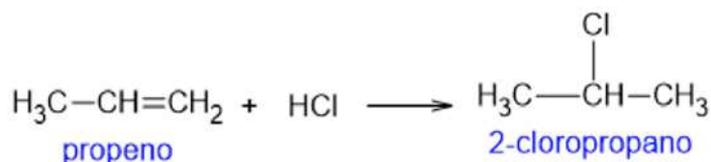
Cuando el alqueno es simétrico, la posición del H y del X, da la formación de un mismo halogenuro de alquilo; este es el caso de la reacción del etileno y el ciclohexeno, entre muchos otros alquenos.



En caso de que el alqueno sea asimétrico, existe la posibilidad de obtener dos halogenuros diferentes, pero predomina uno de ellos; se dice entonces que se trata de una reacción regioselectiva. El químico ruso Vladimir Markovnikov determinó que, en las reacciones de adición electrofílicas, siempre el agente electrofílico (en este caso el H) se une al átomo de carbono que originalmente tiene más hidrógenos. Esto se conoce como la regla u orientación de Markovnikov. Dicho de otra manera, en la adición electrofílica de HX, el H se adiciona al carbono del doble enlace que originalmente contiene más hidrógenos, y el halógeno, al otro carbono, de manera que forman el carbocatión más estable.



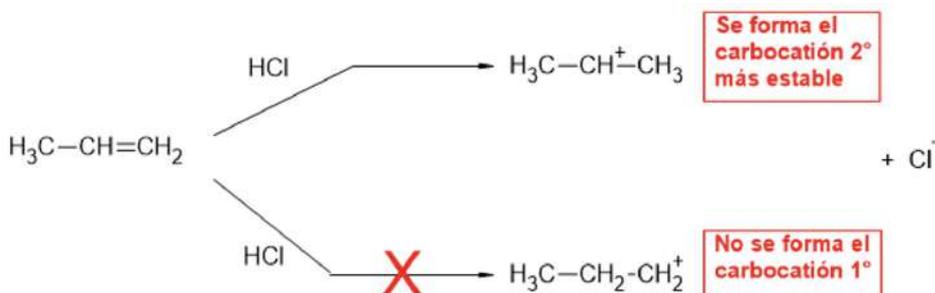
La orientación según Markovnikov se explica mediante el mecanismo de reacción. Como ejemplo se realiza la adición de HCl al propeno. La reacción general es:



En el mecanismo, están involucrados dos pasos:

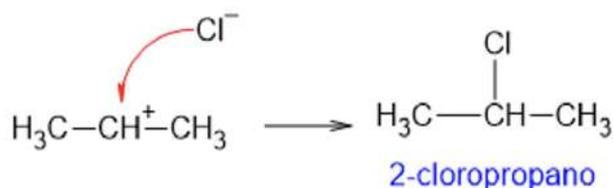
Paso 1. Ataque del protón al enlace  $\pi$ .

El  $\text{H}^+$ , deficiente en electrones, ataca al enlace  $\pi$  del alqueno y da lugar a la formación del carbocatión más estable y deficiente en electrones. Se prefiere formar un carbocatión secundario sobre uno primario.



Paso 2. Ataque del anión cloruro al carbocatión.

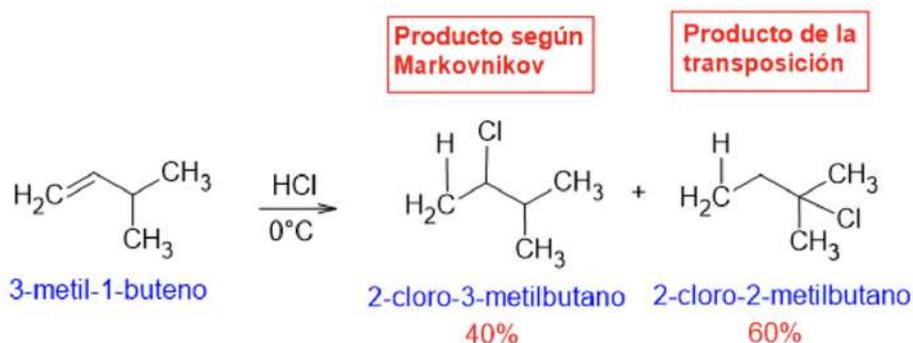
El carbocatión formado satisface su necesidad electrónica con el anión cloruro, rico en electrones, y forma el producto final.



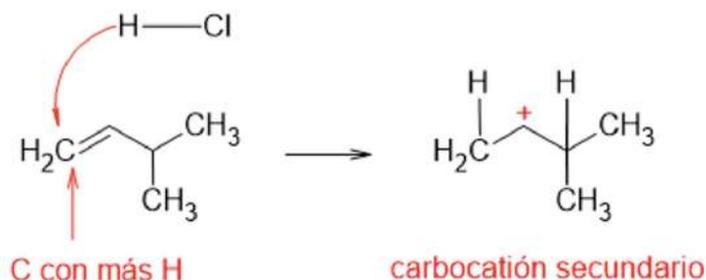
### Ocurrencia de transposiciones

En las reacciones en que se forman carbocationes como intermedios de reacción, se observa la formación de productos inusuales, que aparentemente no cumplen la regla de Markovnikov. Este es el caso de la reacción del 3-metil-1-buteno

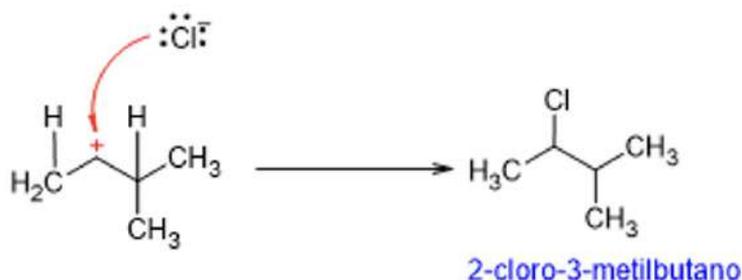
con HCl en donde el producto esperado, según Markovnikov es 2-cloro-3-metilbutano. Este compuesto se obtiene, pero en un menor porcentaje. El compuesto que predomina es el 2-cloro-2-metilbutano, como resultado de una transposición.



Para explicar esta observación, se recurre al mecanismo de la reacción. En el primer paso, el  $\text{H}^+$  del ácido clorhídrico, de acuerdo con la regla de Markovnikov, se une al carbono con más hidrógenos por medio de los electrones  $\pi$  y forma un carbocatión secundario.



Luego, el  $\text{Cl}^-$ , con su par de electrones en exceso, se une al carbocatión formando el 2-cloro-3-metilbutano.



Para explicar la formación del 2-cloro-2-metilbutano, se recurre a lo que se conoce como transposición. Una *transposición* se define como la migración de un

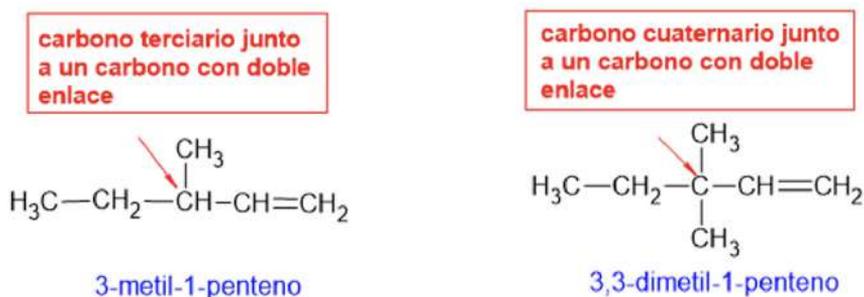
átomo o grupo de átomos, con sus electrones, hacia el carbocatión vecino, con la finalidad de ganar estabilidad.

En el ejemplo, junto al carbocatión secundario, se encuentra un carbono terciario que contiene un átomo de hidrógeno. Este H migra con sus electrones y forma un carbocatión terciario más estable. Finalmente, el  $\text{Cl}^-$  se une al nuevo carbocatión y forma el 2-cloro-2-metilbutano como producto mayoritario.



Las transposiciones se presentan en todos los intermedios carbocatiónicos, siempre y cuando dé lugar a la formación de un carbocatión más estable.

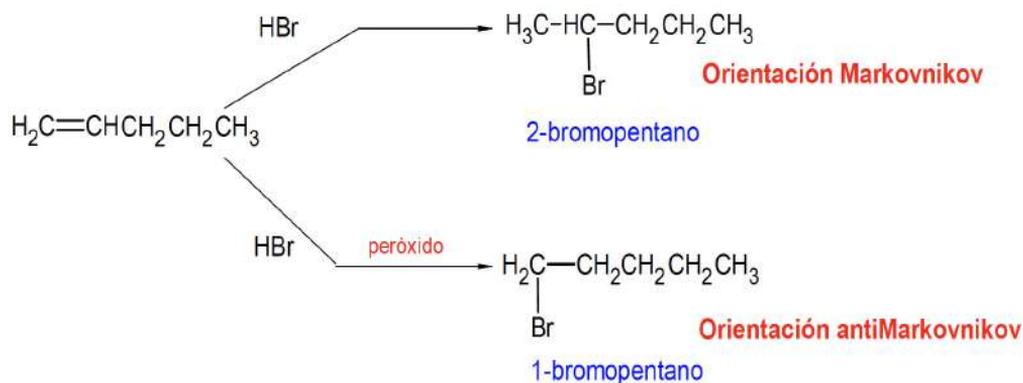
Las transposiciones se observan cuando el o los carbonos que contienen el doble enlace se encuentran junto a un carbono terciario o cuaternario. Si el carbono es terciario, migra un átomo de H y, si es cuaternario, migra el grupo alquilo menos impedido.



### 3.6.5. Hidrohalogenación de bromuro de hidrógeno en peróxidos

Como se estudió en la sección anterior, la adición de HBr a los alquenos sigue la orientación Markovnikov. Fueron los investigadores de la universidad de Chicago

Kharasch y Mayo, en 1933, quienes establecieron que, cuando el HBr reacciona con un alqueno en presencia de un peróxido (RO-OR), la adición se da de tal manera que el H se une al carbono del doble enlace que tiene menos hidrógenos y el bromo al otro carbono. Esta orientación se conoce como antiMarkovnikov.

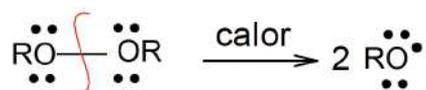


La presencia de peróxidos no afecta la orientación de la adición de HCl y HI a los alquenos, es decir, siguen presentando la orientación Markovnikov.

El mecanismo de reacción es el siguiente:

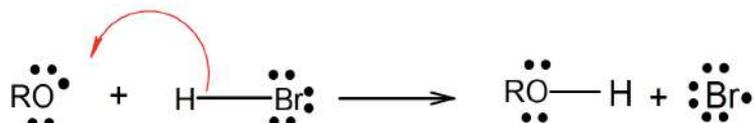
Paso 1. Ruptura homolítica del peróxido.

El peróxido se rompe homolíticamente por acción del calor o luz ultravioleta para formar el primer radical libre.



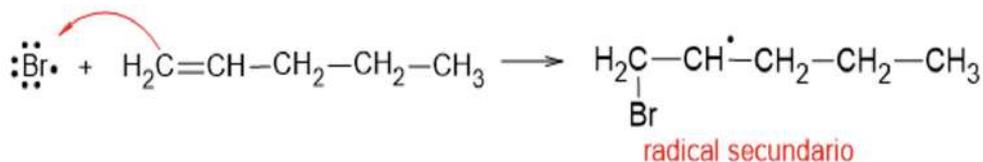
Paso 2. Ataque del radical formado al bromuro de hidrógeno.

El radical libre es inestable y saca un hidrógeno del bromuro de alquilo con un electrón para formar el radical bromo.



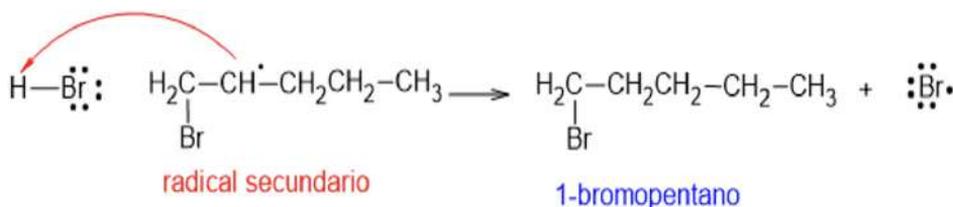
Paso 3. Ataque del radical bromo al alqueno.

El bromo radicalítico se une a un carbono del doble enlace, de tal manera que se forme el radical libre más estable.



Paso 4. Formación del compuesto principal.

El radical secundario saca un hidrógeno con un electrón para formar el compuesto final. A la vez, se genera el radical bromo.

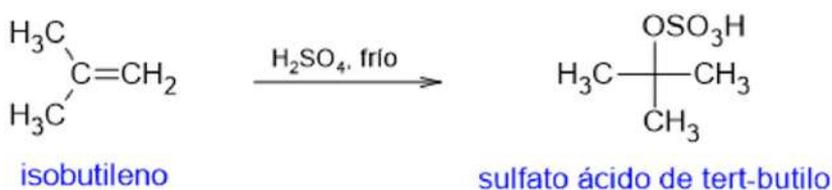


Los pasos 3 y 4 se repiten hasta que se agotan los reactivos. Los radicales libres se chocan entre sí o pueden quedar retenidos en las paredes del recipiente de reacción, con lo que la reacción termina.

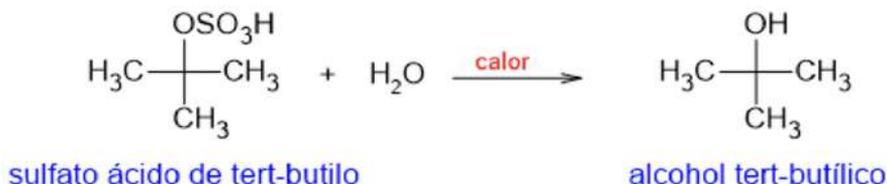
### 3.6.6. Adición de ácido sulfúrico

Cuando los alquenos reaccionan con ácido sulfúrico concentrado y frío, se forman los sulfatos ácidos de alquilo, utilizados en el ámbito industrial en los procesos de curtiembre y en la fabricación de detergentes.

En esta reacción, un H se une a un carbono del doble enlace y el sulfato ácido de alquilo (-OSO<sub>3</sub>H) al otro carbono. Sigue la orientación Markovnikov.

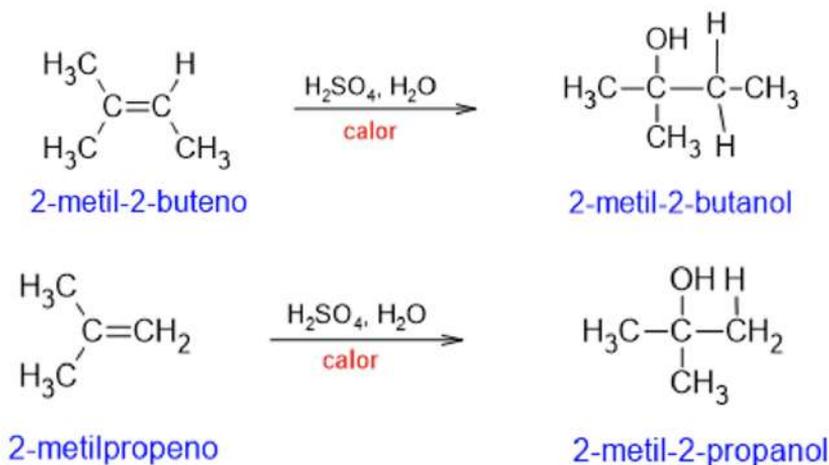


Cuando el sulfato ácido de alquilo formado se trata con agua y calor, se obtiene un alcohol.

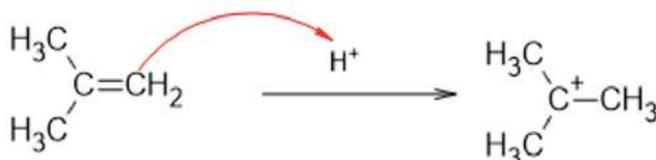


### 3.6.7. Hidratación de alquenos

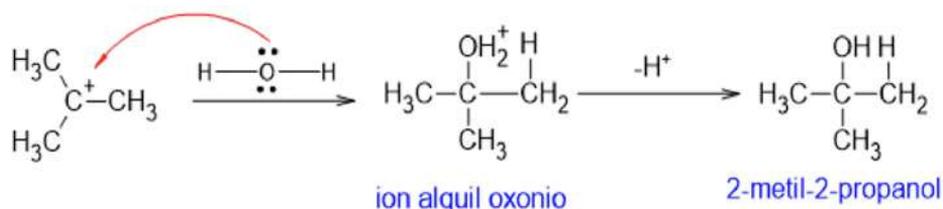
Esta reacción es exactamente inversa a la deshidratación de alcoholes para formar alquenos. En esta reacción de adición electrofílica, los productos son precisamente los alcoholes. La reacción sigue la regla de Markovnikov, pues los intermedios son carbocationes. Para ello, los alquenos adicionan agua a su molécula, en condiciones ácidas. Generalmente se trabaja con una mezcla al 50 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua.



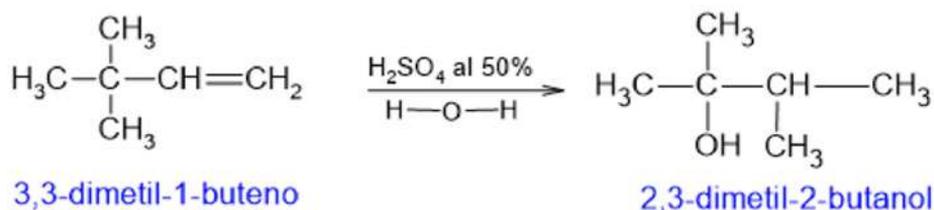
El mecanismo de la reacción comienza con la transferencia de un protón del ácido sulfúrico al alqueno, lo que genera el carbocatión más estable.



El carbocatión reacciona con el agua y forma un ion alquil oxonio, que finalmente se desprotona para formar el alcohol como producto con la regeneración del ácido empleado como catalizador.

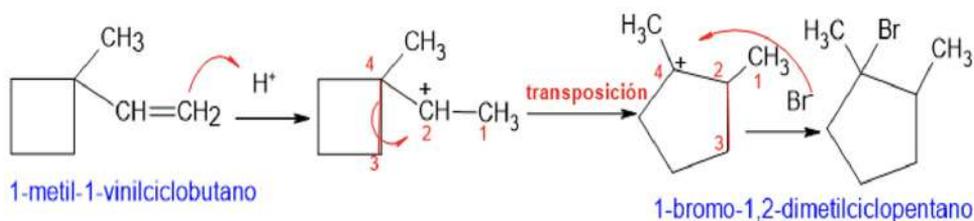


Cuando hay intermedios carbocatiónicos, siempre que la estructura lo permita, pueden ocurrir transposiciones. Este es el caso de la reacción del 3,3-dimetil-1-buteno que, inicialmente, forma un carbocatión secundario. Luego, el grupo metilo del carbono cuaternario adyacente, migra con sus electrones para formar un carbocatión terciario más estable, para formarse así el 2,3-dimetil-2-butanol. A continuación, se esquematiza la transposición ocurrida.



En el caso del 1-metil-1-vinilciclobutano, una vez que se forma el carbocatión secundario, hay una transposición con apertura del anillo. Entonces, además de formar un carbocatión terciario, el anillo de cuatro miembros se estabiliza y forma un anillo de cinco átomos de carbono con lo que gana estabilidad.

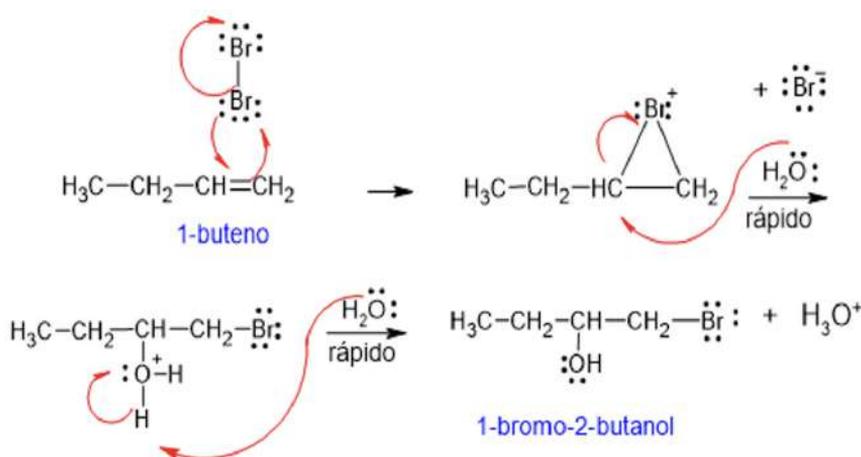
Los números en rojo son ilustrativos y ayudan a comprender el movimiento de los electrones para abrir el anillo.



### 3.6.8. Formación de halohidrinas

Las halohidrinas son compuestos orgánicos que poseen un grupo hidroxilo y un átomo de halógeno en carbonos adyacentes. Se obtienen por una halogenación en presencia de agua que ocurre de acuerdo con la regla de Markovnikov.

La reacción está relacionada con la halogenación; en el caso de la bromación, se forma el ion bromonio intermedio y el anillo se abre al introducir en la posición *anti* un grupo hidroxilo para cumplir con la regioselectividad que caracteriza a las reacciones de adición electrofílica.

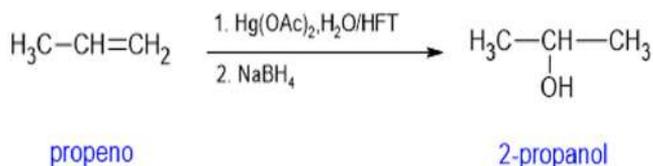


El grupo hidroxilo, siempre se ubica en el carbono más sustituido que originalmente contiene el doble enlace.

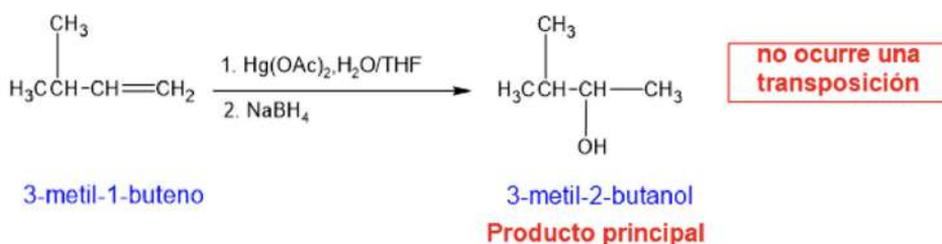
### 3.6.9. Oximercuración-reducción

Los alquenos también suelen hidratarse para formar alcoholes al reaccionar con una solución acuosa de acetato de mercurio ( $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ) diluida en el solvente tetrahidrofurano (THF), con posterior reducción al usar tetrahidruro de boro y sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y recuperar el mercurio como una bola metálica.

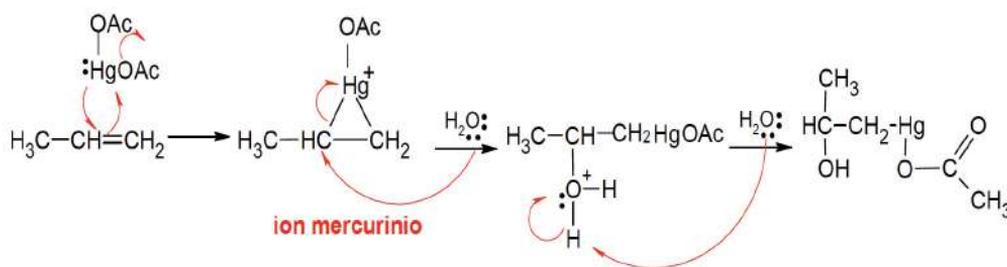
La reacción se caracteriza porque no ocurre la formación de carbocationes, es altamente regioespecífica y los alcoholes así obtenidos siguen la orientación Markovnikov.



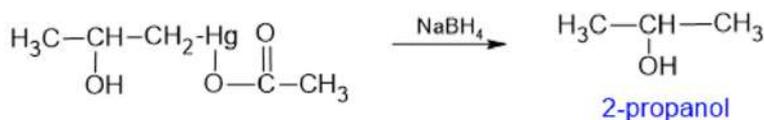
Adquiere mucho interés porque ocurre rápidamente, en condiciones blandas, con altos porcentajes de rendimiento —generalmente sobre el 90 %— y no ocurren transposiciones.



Esta reacción se da en dos etapas: oximercuración y una posterior reducción. La oximercuración comprende la adición del –OH y –HgOAc, que se ha formado por la disociación del acetato de mercurio. El mercurio electrofílico se adiciona al doble enlace del alqueno y forma el intermedio cíclico ion mercurinio (y no un carbocatión). Luego, ataca el agua al carbono más sustituido del intermedio cíclico inestable. El alcohol protonado formado pierde un protón.

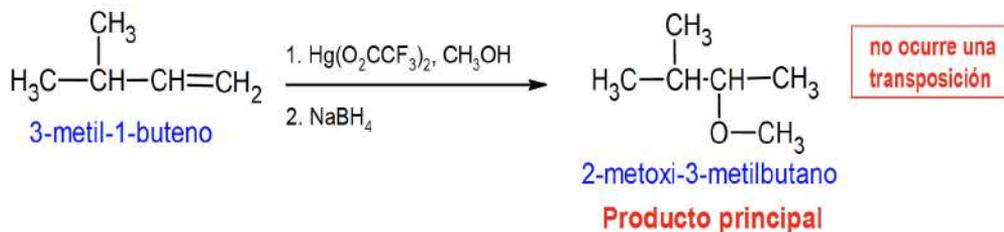


A continuación, el tetrahidruro de boro sodio (NaBH<sub>4</sub>) transforma el enlace C–Hg en C–H. Esta etapa no cuenta con un mecanismo claro.



### 3.6.10. Alcoximercuración-reducción

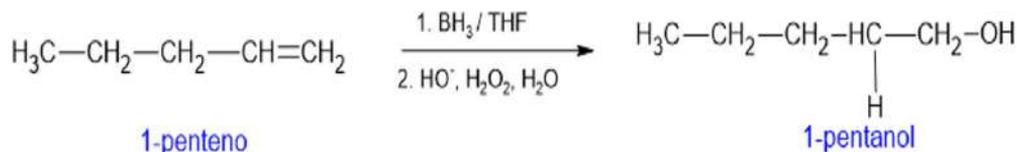
Esta reacción constituye una modificación de la anterior. El agua se sustituye por un alcohol en presencia de trifluoroacetato de mercurio,  $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ . Por lo tanto, en vez de obtener un alcohol, se obtiene un éter. El mecanismo es similar y no ocurren transposiciones, pues no hay presencia de carbocationes como intermedios de reacción.

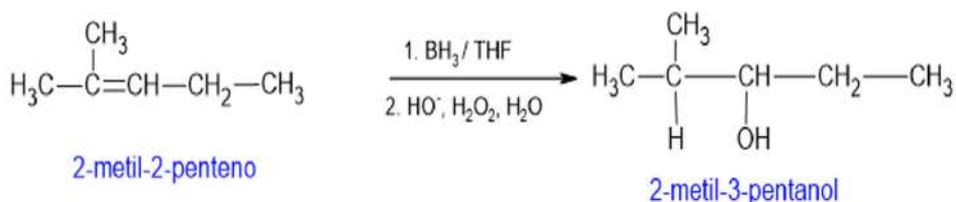


### 3.6.11. Hidroboración-oxidación

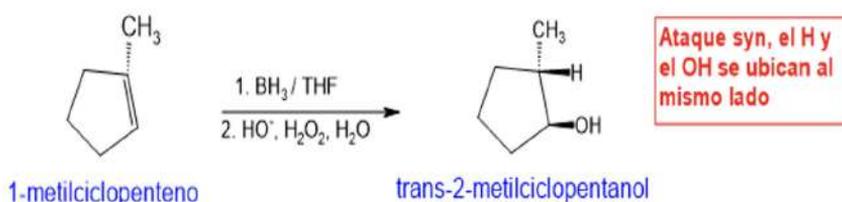
Por medio de esta reacción, también es posible obtener alcoholes a partir de un alqueno por medio de una reacción de adición electrofílica, donde el electrófilo es el borano ( $\text{BH}_3$ ) o el diborano ( $\text{BH}_3$ )<sub>2</sub>, un gas inflamable y tóxico que se mezcla con THF para disminuir su peligrosidad. La reacción finaliza con la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno. El alcohol, producto de esta reacción, presenta una regioespecificidad anti-Markovnikov.

La reacción es muy sencilla, pues, tanto la hidroboración como la oxidación ocurren rápidamente y no requiere de condiciones particulares especiales; se da normalmente a temperatura ambiente. La reacción es de particular interés y de mucha utilidad en síntesis orgánica, ya que se trata de una hidratación *syn* (al mismo lado) y es la única manera de obtener alcoholes con orientación anti-Markovnikov. La primera etapa se conoce como hidroboración y la segunda es una oxidación.

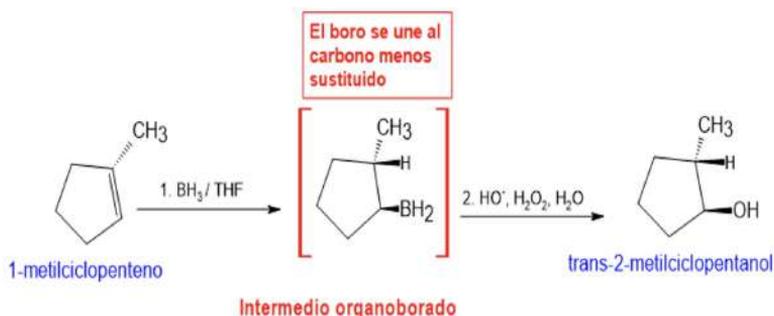




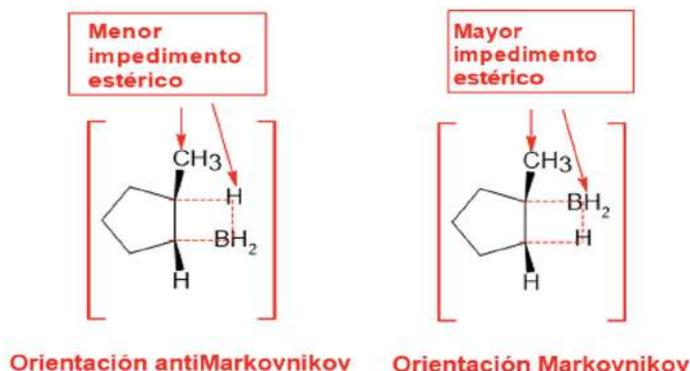
La adición *syn* se visualiza en la reacción con alquenos cíclicos.



En la primera etapa, el borano actúa como electrófilo y ataca al enlace  $\pi$  del alqueno para formar un intermedio inestable. En la etapa de oxidación, el boro es sustituido por el  $-\text{OH}$  con la misma estereoquímica.



En el intermedio de la reacción, el boro se ubica en el carbono estéricamente menos impedido, por lo que, en la segunda etapa, el OH se ubica en ese mismo carbono, lo que da como resultado una adición con orientación anti-Markovnikov.

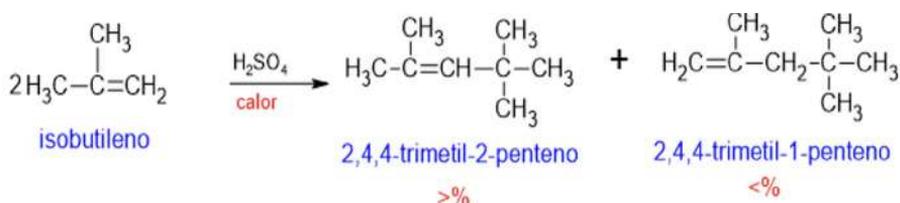


## 3.6.12. Dimerización

Un alqueno, al ser tratado con ácido sulfúrico o fosfórico en condiciones controladas, da lugar a la formación de una mezcla de dos alquenos con el doble de átomos de carbono, que solamente difieren en la posición del doble enlace. Esta reacción ocurre a través de la formación de carbocationes.

Si el dímero es tratado en condiciones ácidas, da lugar a la formación de un trímero, tetramero, etc., de ahí la importancia de realizar la reacción en presencia de bajas cantidades de un catalizador ácido.

La reacción general de dimerización del isobutileno es la siguiente:



A continuación, se detalla el mecanismo de la reacción.

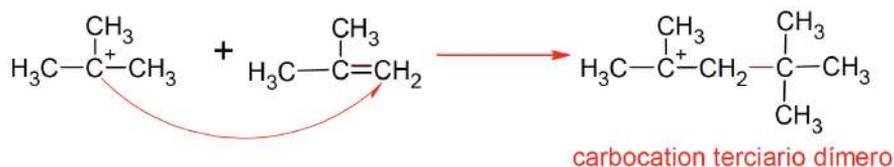
Paso 1. Reacción del alqueno con ácido sulfúrico.

El protón del ácido sulfúrico se une al carbono con más hidrógenos que comparte el doble enlace mediante los enlaces  $\pi$ . De esta manera, se forma el carbocatión más estable.



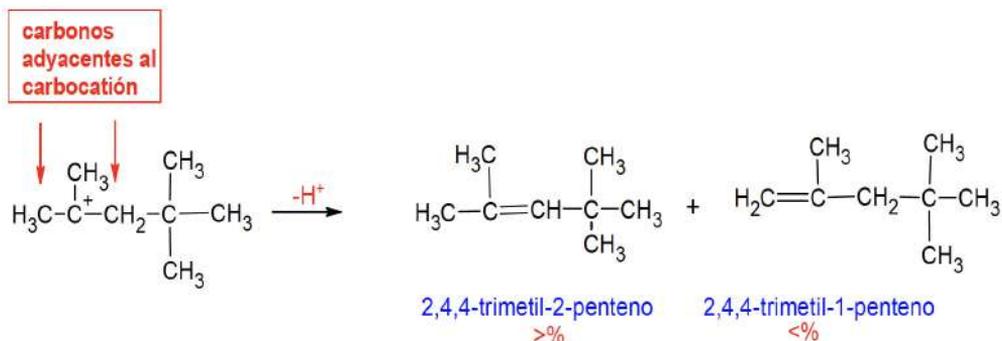
Paso 2. Reacción del carbocatión con el alqueno.

El carbocatión formado es el electrófilo que ataca al enlace  $\pi$  (fuente de electrones) de la segunda molécula de alqueno y da lugar a un enlace carbono-carbono y a un nuevo carbocatión estable que contiene el doble de átomos de carbono.

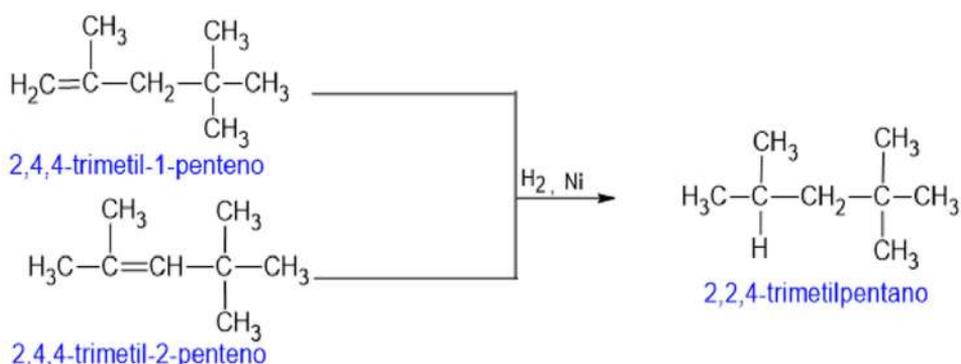


Paso 3. Formación del alqueno.

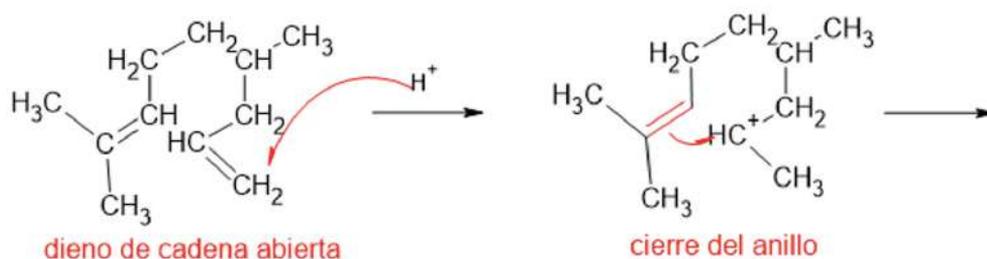
Los carbonos adyacentes al carbocatión pierden un hidrógeno como protón para regenerar el ácido sulfúrico y formar los alquenos dimeros.

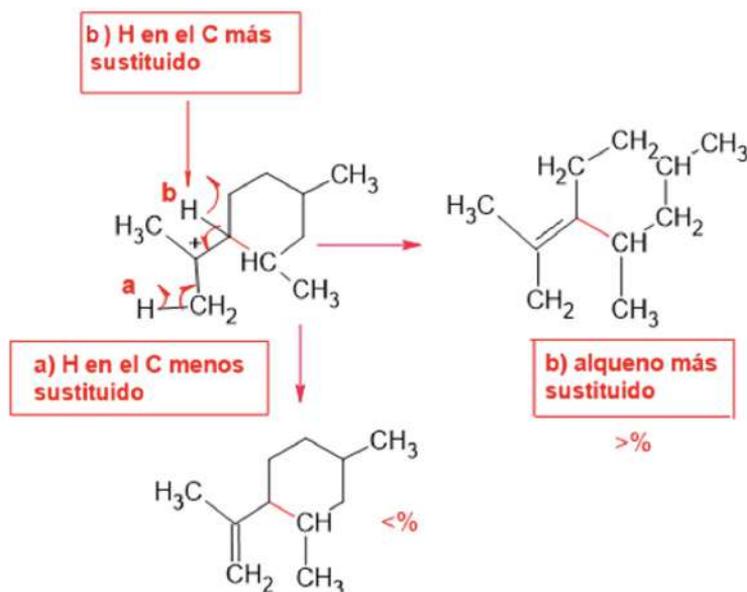


Los dos alquenos dimeros pueden hidrogenarse para formar el 2,2,4-trimetilpentano, llamado incorrectamente iso octano.



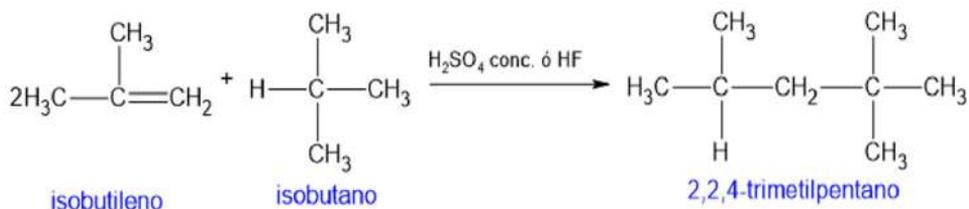
Una modificación de esta reacción, se presenta cuando un compuesto tiene dos dobles enlaces. En presencia de un ácido ocurre una reacción intramolecular para formar un anillo.



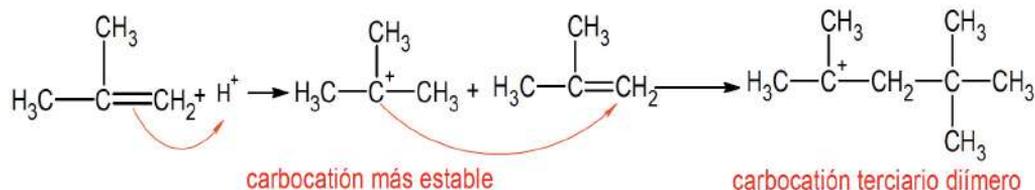


### 3.6.13. Alquilación

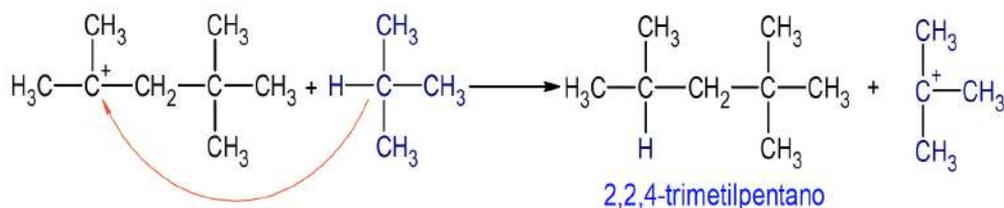
Los alquenos suelen reaccionar con alcanos en condiciones ácidas (ácido sulfúrico, fosfórico o fluorhídrico) para obtener alcanos dímeros ramificados que ayudan a mejorar el octanaje de las gasolinas, por su capacidad antidetonante (número de octanos 100). El carbocatión intermedio formado exhibe otra propiedad, sustrae un hidruro de un alcano, para dar el producto final y un carbocatión estable. La particularidad de esta reacción es que, tanto el alqueno como el alcano deben tener el mismo esqueleto carbonado. Esta reacción tiene gran importancia en el ámbito de la síntesis orgánica.



El mecanismo de reacción, en los dos primeros pasos, es coincidente con la dimerización.



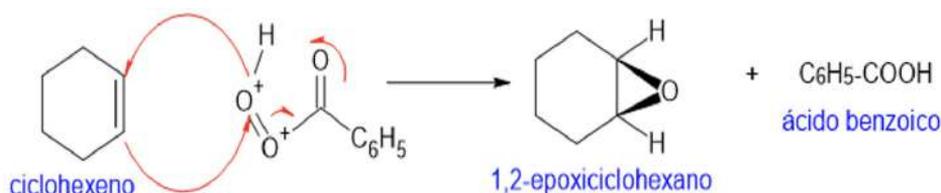
El intermedio carbocatiónico sustrae un hidruro del alcano, para formar un alcano de mayor tamaño y generar un carbocatión estable.



El carbocatión terciario formado, reacciona con el alqueno para formar nuevamente el carbocatión dímero que saca el ion hidruro del alcano para obtener más cantidad del producto final.

### 3.6.14. Formación de epóxidos

Cuando los alquenos reaccionan con ácido peroxibenzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{OH}$ ) o ácido m-cloroperoxibenzoico ( $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{OH}$ ) forman epóxidos, compuestos cíclicos de tres miembros, uno de los cuales es el oxígeno (éteres cíclicos). Se los nombra, de acuerdo con la nomenclatura común como óxidos del alqueno correspondientes; y de acuerdo al sistema IUPAC como epoxi derivados de los alcanos.



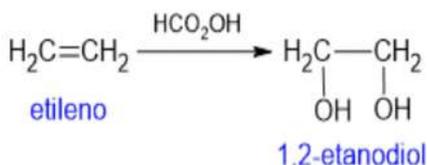
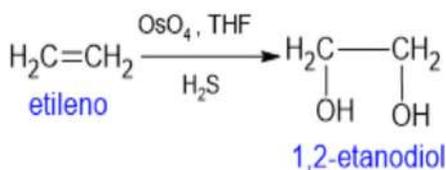
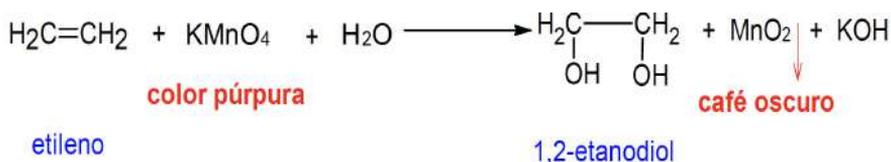
El átomo de oxígeno del peróxido ataca al alqueno, forma el ciclo de tres átomos y libera ácido benzoico.

Los alquenos también pueden formar epóxidos al ser tratados con  $\text{O}_2$ , Ag y calor.

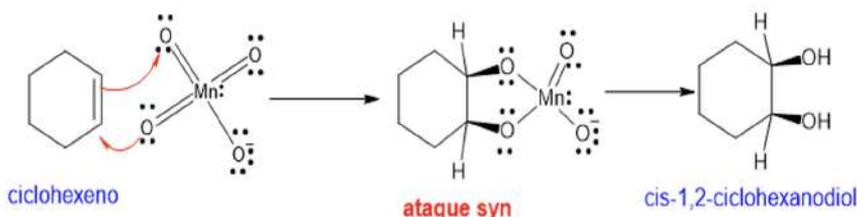
## 3.6.15. Formación de glicoles

Los alquenos sufren reacciones de oxidación con  $\text{KMnO}_4$ . Los productos formados dependen de las condiciones de reacción; si se da a temperatura ambiente se forman glicoles y, si se da con calor, se obtienen ácidos carboxílicos. Adicionalmente, esta reacción es empleada para el análisis e identificación de alquenos (prueba de Baeyer).

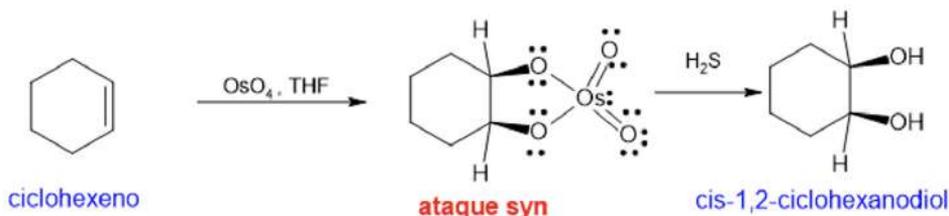
Los glicoles o 1,2-dioles, se forman al adicionar dos grupos OH en los carbonos del doble enlace. Para ello, se puede emplear permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) acuoso en solución alcalina diluida, tetróxido de Osmio ( $\text{OsO}_4$ ) en agua, seguida de la adición de un agente reductor ( $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{NaHSO}_3$ ) y ácido peroxifórmico ( $\text{HCO}_2\text{OH}$ ).



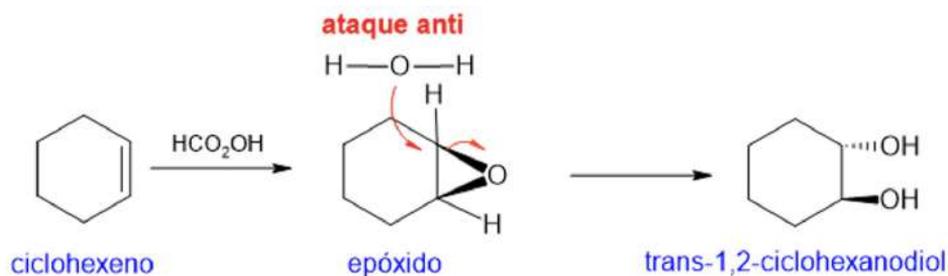
La hidroxilación con  $\text{KMnO}_4$  involucra la formación de un éster cíclico de manganato que se hidroliza rápidamente y, por medio de una adición *syn*, da lugar a la formación de un *cis*-diol vecinal o glicol. Los rendimientos de la reacción son generalmente bajos.



Con tetróxido de osmio, también se obtiene cis-dioles, pero con mejores rendimientos. Sin embargo, este reactivo es costoso y tóxico, lo que limita su utilidad. El mecanismo es similar al de la adición de permanganato.

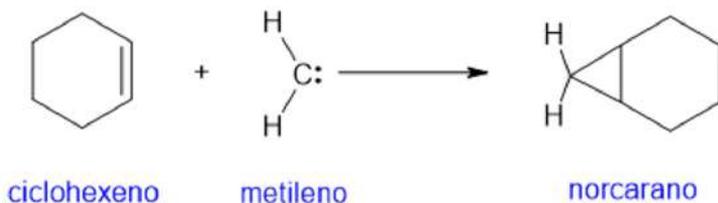


La reacción con  $\text{HCO}_2\text{OH}$ , al contrario de las reacciones anteriores, permite obtener glicoles trans, cuando se parte de alquenos cíclicos. Para esto, se deja reaccionar el alqueno con el peroxiacido para formar un epóxido. Este sufre el ataque del agua, por el lado contrario (*anti*) para formar el trans-glicol.

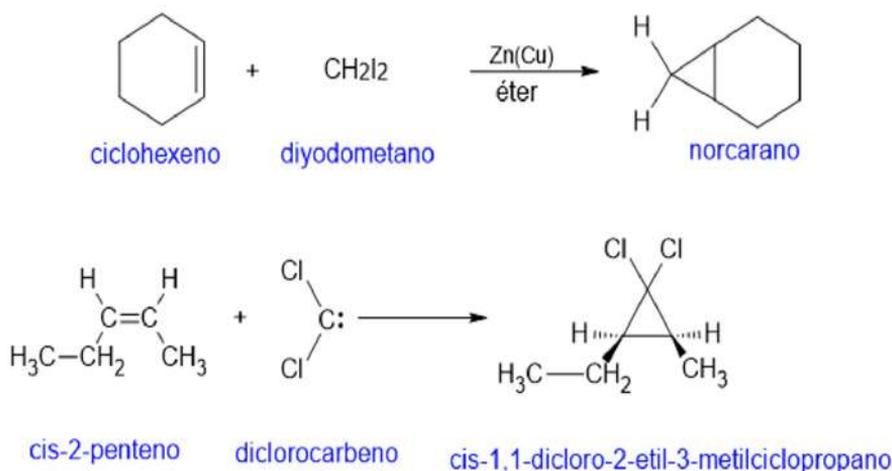


### 3.6.16. Adición de carbenos

La adición de carbenos a los alquenos permite obtener ciclopropanos y sus derivados. En esta reacción, el carbeno actúa como un electrófilo, pues tiene seis electrones en su última capa. La adición es estereoespecífica, si se parte de un cis-alqueno se obtiene un cis-ciclopropano y un trans-alqueno forma un trans-ciclopropano. Los rendimientos de estas reacciones son entre el 60 % y 65 %.



Otra manera de obtener ciclopropanos no sustituidos con rendimientos superiores al 90 %, es la reacción de Simmons-Smith.

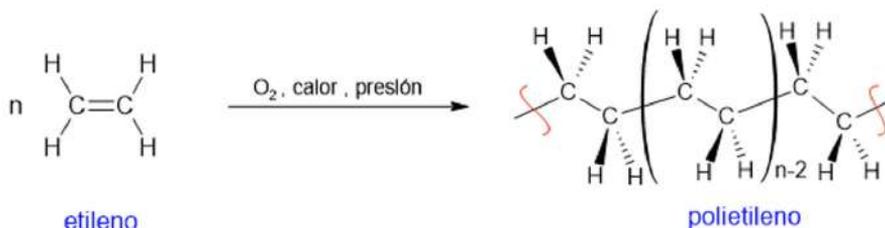


### 3.6.17. Polimerización

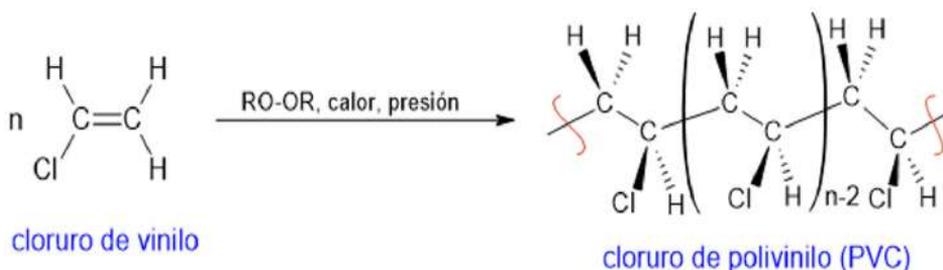
Bajo condiciones específicas, varias moléculas de alqueno de bajo peso molecular (monómeros), se combinan entre sí para dar lugar a una nueva macromolécula, de elevado peso molecular (polímero), en el que las unidades monoméricas se van repitiendo secuencialmente hasta finalizar la cadena. Los polímeros son compuestos de gran importancia a nivel industrial.

Las propiedades de los polímeros pueden variar en dependencia del número de monómeros empleados, la temperatura, la presión y los aditivos agregados.

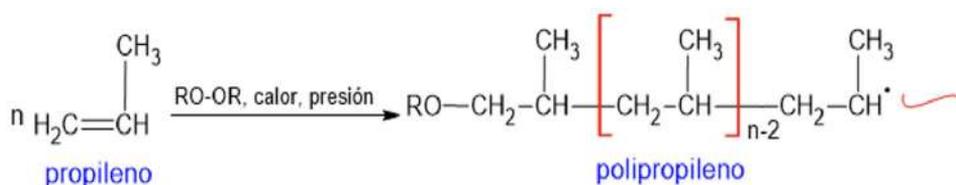
El polietileno, formado por muchas unidades de etileno, es un ejemplo de polimerización por radicales libres, al ser calentado el etileno con oxígeno o peróxidos, a una presión entre 1000 y 3000 atmósferas.



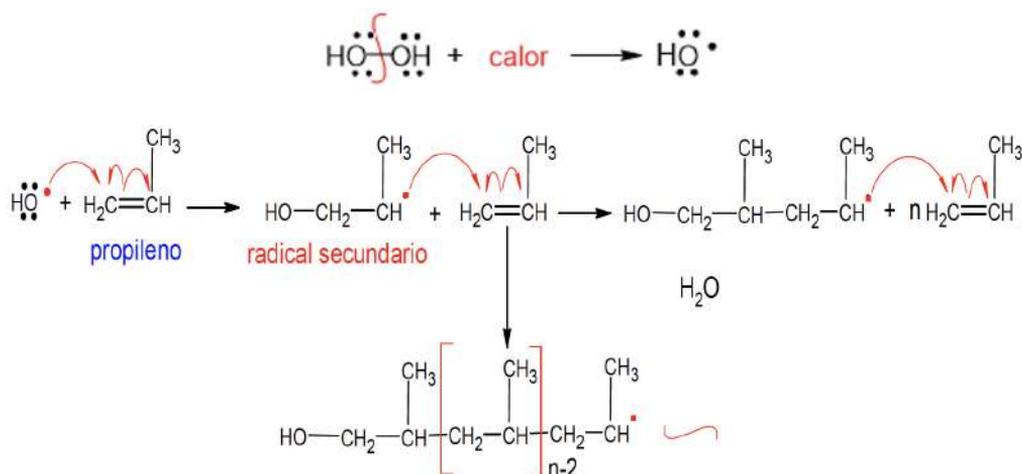
Si un H del etileno se reemplaza por un átomo de Cl, el monómero es el cloruro de vinilo. El polímero formado, cloruro de polivinilo, por sus siglas en inglés PVC, es un tipo de plástico utilizado en la fabricación de tuberías, persianas, ventanas, láminas impermeabilizantes, entre muchos otros usos.



A continuación, se presenta la reacción de polimerización del propileno y su mecanismo de reacción:



La reacción de polimerización por radicales libres necesita de una pequeña cantidad de iniciador. Los más utilizados son los peróxidos, que ayudan a la formación del radical libre inicial que reacciona con una molécula de alqueno, lo que genera un nuevo radical libre de mayor tamaño. La reacción en cadena finaliza cuando reaccionan los radicales libres entre sí.



Cualquier hidrógeno presente en el etileno puede ser sustituido por un átomo o grupo de átomos, lo que da lugar a una serie de polímeros con propiedades diferentes.

Así, por ejemplo, si un H del etileno es sustituido por el grupo metilo, se forma el propileno y da lugar al polipropileno, un tipo de plástico ampliamente utilizado en la industria. En caso de que el H del etileno se sustituya por un el grupo fenilo, se tiene el estireno y, por medio de la polimerización, se obtiene el poliestireno.

En las reacciones de polimerización, pueden intervenir radicales libres, carbocationes y carbaniones.

En la tabla 3.2, se presentan algunos alquenos monómeros que dan lugar a varios polímeros. También se da a conocer los múltiples usos de los polímeros formados.

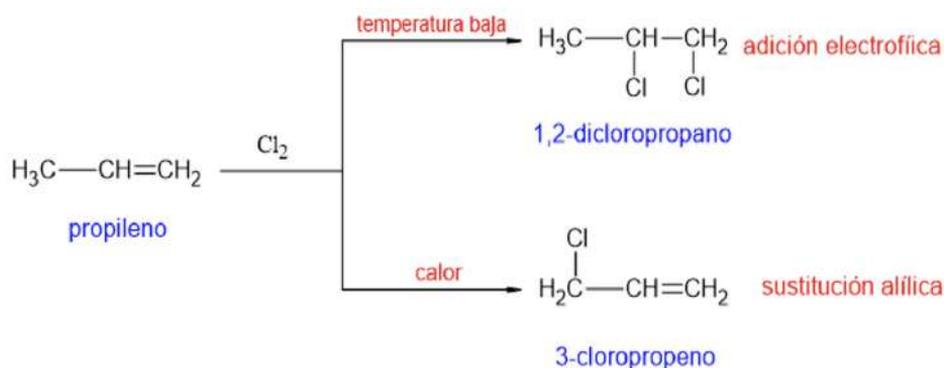
Tabla 3.2. Polímeros más comunes de alquenos

Monómero	Fórmula	Polímero	Usos
etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polietileno	empaques, botellas, aislamiento de cables, láminas
cloruro de vinilo	$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	cloruro de polivinilo	Aislamientos, tuberías para gas, luz, revestimientos
propileno	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	polipropileno	molduras de automóviles, cuerdas, fibras, material de laboratorio
estireno	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	poliestireno	Moldes, espumaflex, recipientes desechables, láminas asfálticas
tetrafluoroeteno	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	teflón	Válvulas, empaques, recubrimientos, copolímeros
acrilonitrilo	$\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}_2$	orlón	Fibras textiles, cauchos sintéticos

### 3.7. SUSTITUCIÓN ALÍLICA O RADICÁLICA

Los alcanos se cloran y broman mediante reacciones de sustitución electrofílica y los alquenos lo hacen por medio de la adición electrofílica, cada una bajo condiciones específicas de reacción. La sustitución alílica o radicálica puede ocurrir en los alquenos, siempre y cuando el alqueno que va a reaccionar, tenga al menos un átomo de hidrógeno en la posición alílica. Esta reacción se da en presencia

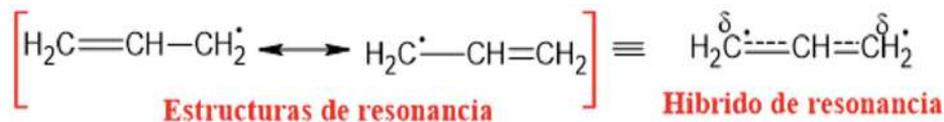
de luz o calor para que se formen radicales libres como intermedios de reacción y ocurre a temperaturas elevadas y baja concentración de halógeno. En estas condiciones, la sustitución es regioselectiva a la posición alílica, debido a la formación del radical alílico, estabilizado por resonancia.



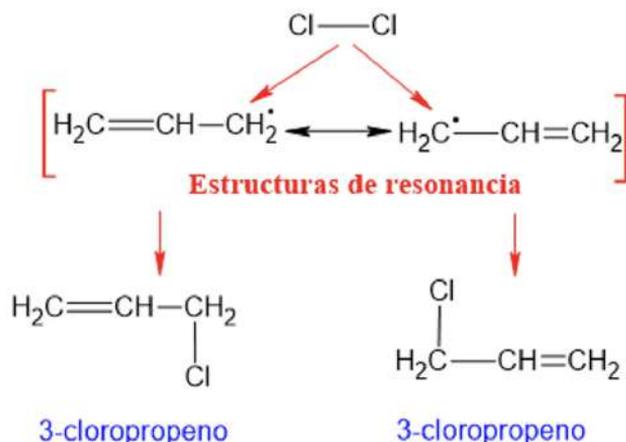
El mecanismo de sustitución alílica es similar al de la halogenación de alcanos. El cloro, por la acción del calor, se rompe homolíticamente formando el radical cloro.



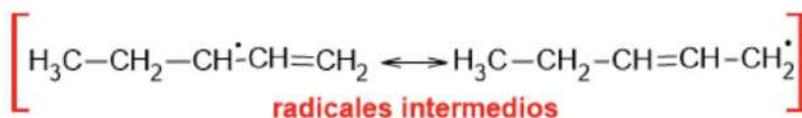
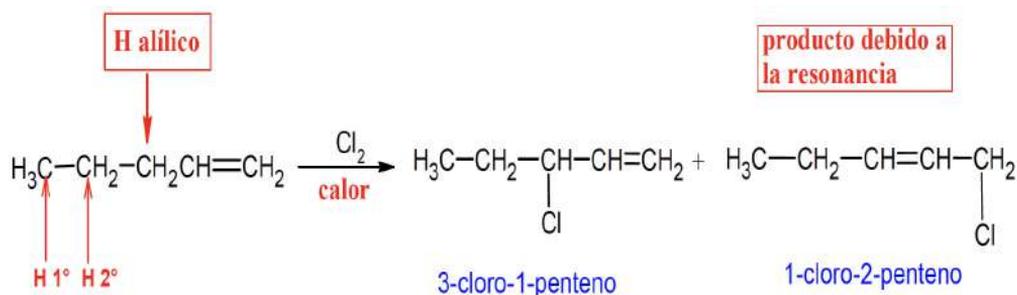
El cloro radicalico saca el hidrógeno de la posición alílica para formar el carbocatión estabilizado por resonancia.



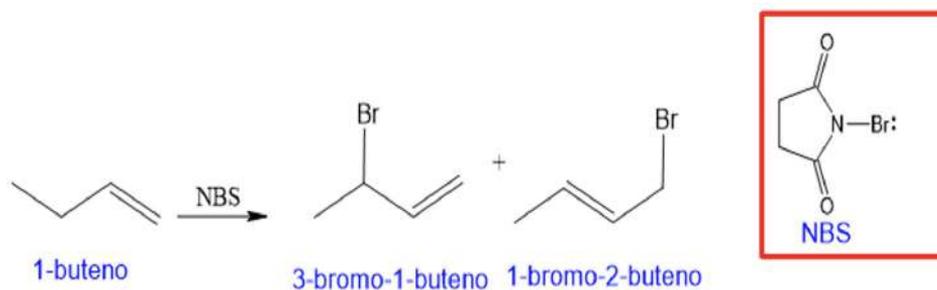
Finalmente, el átomo de cloro se une con un electrón al radical libre, y forma el producto final.



No importa cuántos tipos de hidrógenos puedan ser sustituidos, siempre reaccionarán los hidrógenos alílicos (estabilizados por resonancia). Esto queda demostrado en la reacción del 1-penteno, cuando, al reaccionar con Cl<sub>2</sub> en calor, forma una mezcla de 3-cloro-1-penteno y el 1-cloro-2-penteno.



Para la bromación, a más del Br<sub>2</sub>, se puede emplear N-Bromosuccinimida (NBS) como fuente constante y baja de bromo.

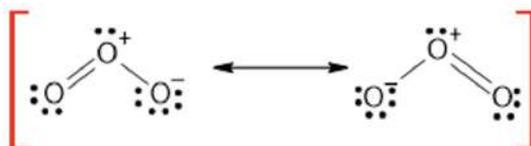


### 3.8. REACCIONES DE FISIÓN O RUPTURA

En estas reacciones, se rompe el doble enlace de los alquenos. Dos son las reacciones de fisión: ozonólisis y reacción con permanganato de potasio caliente.

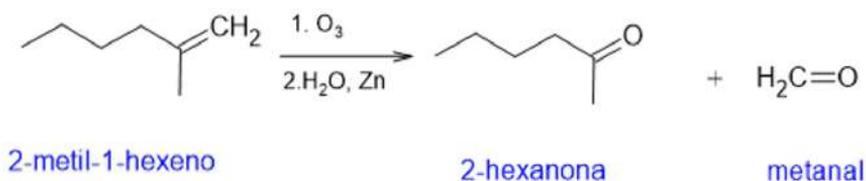
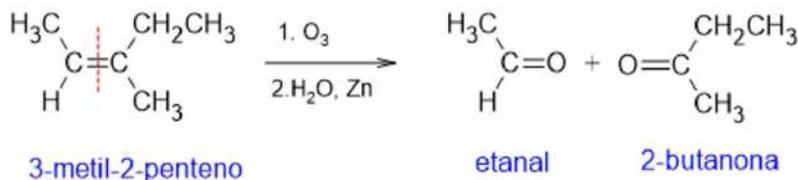
## 3.8.1. Ozonólisis

En esta reacción, el agente oxidante que conduce a la ruptura total del doble enlace del alqueno es el ozono, forma triatómica del oxígeno, representada por la combinación de sus estructuras de Lewis más estables:

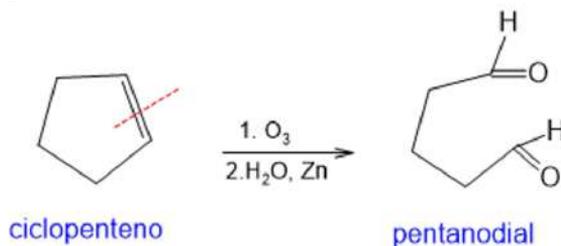


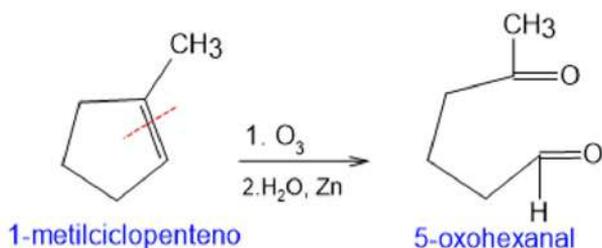
Estructuras de Lewis del ozono

El ozono es un agente electrofílico potente que reacciona fácilmente con el doble enlace y provoca su ruptura, con la formación de dos productos en donde el doble enlace C=C es reemplazado por dos nuevos enlaces dobles C=O, lo que da lugar a la formación de aldehídos y cetonas. Se forman aldehídos, cuando los carbonos que comparten el doble enlace tienen al menos un hidrógeno. Caso contrario, se forman cetonas.

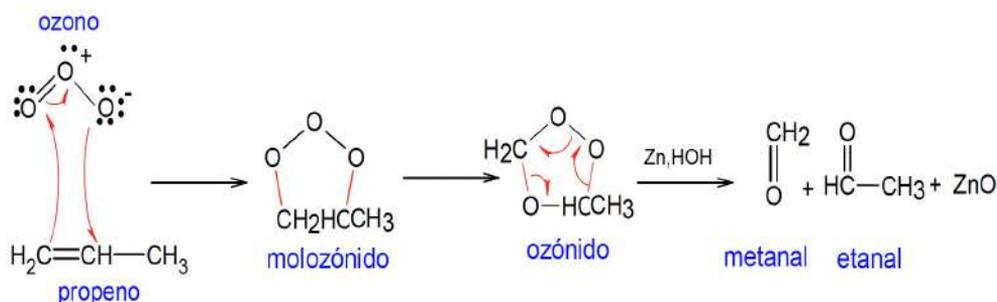


En el caso de que los alquenos sean cíclicos, se forman los grupos carbonilo en un mismo compuesto.



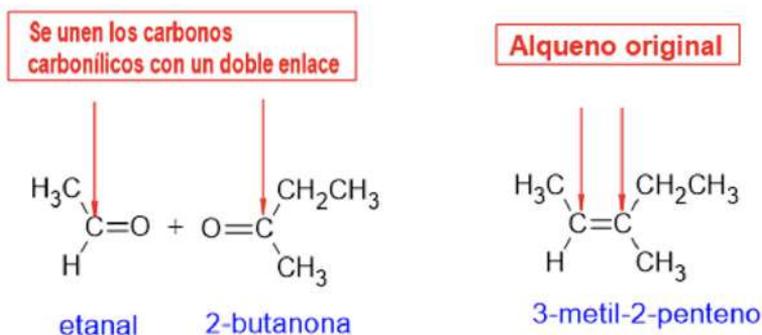


Cuando el alqueno reacciona con ozono, un electrófilo fuerte, se forma el molozónido que reacciona rápidamente, incluso a temperaturas bajas, acomodándose al ozónido correspondiente. Este se hidroliza con agua y libera los aldehídos y cetonas en dependencia de la estructura del alqueno de partida.



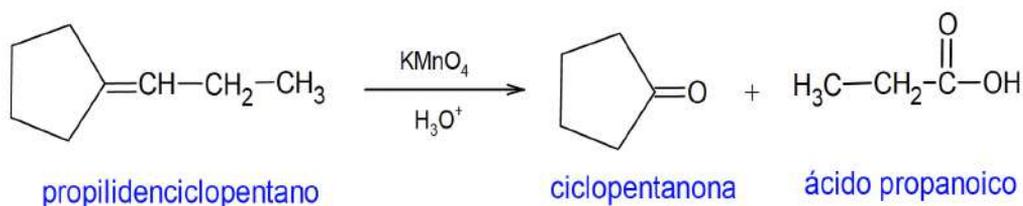
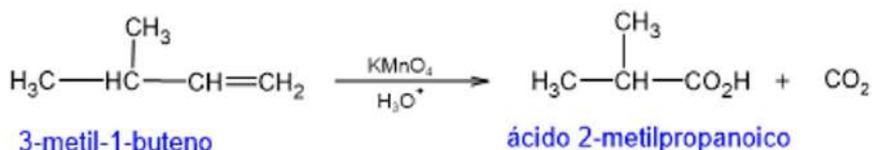
Alternativamente, se hace la ozonización de los alquenos en metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , y el proceso reductivo con sulfuro de dimetilo  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ .

Esta reacción también se usa en el sentido contrario, es decir, si se tienen los productos de ozonólisis, se puede determinar el alqueno original. Para esto, únicamente se deben unir, con un doble enlace, los carbonos que contienen el grupo carbonilo.

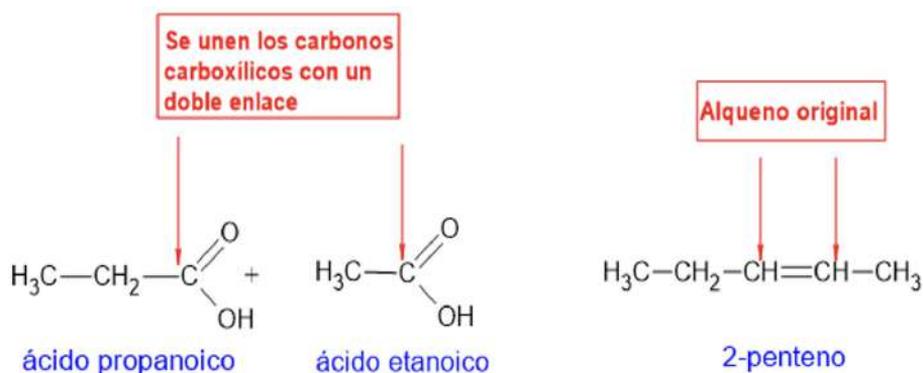


### 3.8.2. Reacción con permanganato caliente

En esta reacción, se forman ácidos carboxílicos si el carbono del doble enlace tiene al menos un hidrógeno, cetonas si el carbono del doble enlace carece de hidrógenos y CO<sub>2</sub> si el alqueno es terminal. Los rendimientos son bajos. Están alrededor del 50 %.



Al igual que la ozonólisis, sabiendo los productos de ruptura, se puede conocer cuál es el alqueno de partida.

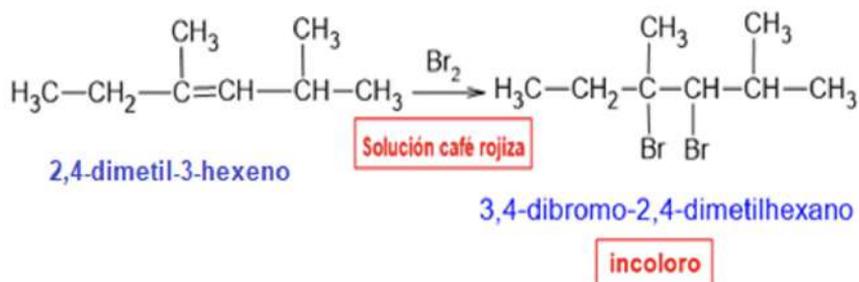


### 3.9. ANÁLISIS DE ALQUENOS

Para identificar la presencia de un grupo funcional en un compuesto determinado, se usan reacciones que involucran cambios de color y/o la formación de precipitados. Para identificar el doble enlace C=C de los alquenos, se emplean dos pruebas:

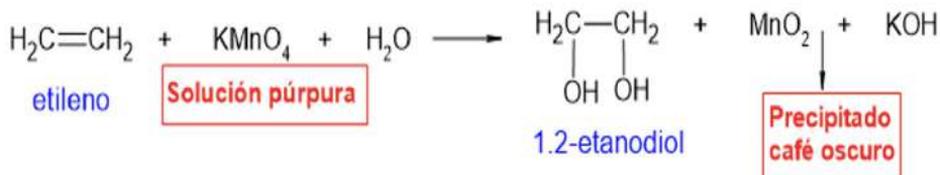
a) Reacción con bromo diluido

Esta prueba se considera positiva si la solución diluida de bromo de color amarillo rojizo se vuelve transparente. El cambio de color se debe a que el bromo se consume al adicionarse a los carbonos del doble enlace.



b) Prueba de Baeyer

La presencia del doble enlace de los alquenos se manifiesta por el cambio de color púrpura de la solución acuosa de permanganato a un precipitado café oscuro.



### 3.10. DIENOS

Los dienos son alquenos que contienen en su estructura dos dobles enlaces; si en una estructura están presentes tres o más dobles enlaces, se tienen trienos, tetraenos, etc., según el número de enlaces dobles que contenga la estructura. Al tratarse de alquenos, estos compuestos presentan básicamente sus mismas propiedades, aunque en ocasiones sufren modificaciones en ciertos aspectos como la estabilidad que está determinada por la presencia de más electrones deslocalizados y de la ubicación de los dobles enlaces.

### 3.10.1. Clasificación

Los dienos se clasifican de acuerdo con la posición de los dos dobles enlaces. Si estos se encuentran separados por la presencia de más de un enlace simple, se trata de los dienos aislados; cuando los dos enlaces dobles están separados con un enlace simple, se los conoce como dienos conjugados, y si los dos dobles enlaces se encuentran juntos, son llamados alenos o dienos acumulados.

Dienos aislados



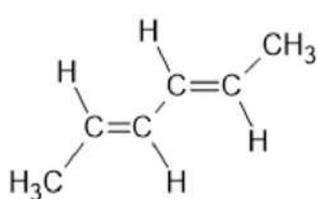
Dienos conjugados



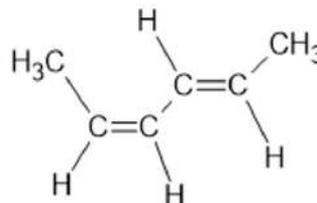
Dienos acumulados



Como se puede observar en los nombres asignados a la estructura de los dienos anteriores, de acuerdo con el sistema IUPAC, la cadena hidrocarbonada se numera desde el extremo más cercano al primer doble enlace, de manera que a este carbono se le asigne el número más bajo. Se emplea el prefijo di, para indicar que se trata de un dieno y, con números, se indica la posición de los dobles enlaces. Algunos dienos pueden presentar isomería geométrica, pudiendo cada enlace doble aportar con dos isómeros geométricos cada uno. En este caso, se antepone al nombre los prefijos cis, trans, Z o E.

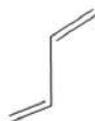


trans, trans-2,4-hexadieno



cis, trans-2,4-hexadieno

Los dienos conjugados también presentan isomería geométrica tomando como referencia el enlace simple entre los dos dobles enlaces. Si los dobles enlaces están en lados contrarios con respecto al enlace simple, se dice que es s-trans y si se ubican al mismo lado, s-cis.



s-trans

+ estable



s-cis

- estable

La letra s, se refiere al enlace sencillo que separa los dos dobles enlaces.

### 3.10.2. Preparación

Los métodos de preparación de los dienos son generalmente los mismos que los empleados para obtener alquenos simples, es decir, reacciones de eliminación. La diferencia es, que, en este caso, se producen dos reacciones de eliminación consecutivas y se consume el doble de reactivos. Cuando existe la posibilidad de formarse más de un dieno y uno de estos en un dieno conjugado, este se forma preferentemente por su mayor estabilidad.

En laboratorio, es muy frecuente obtenerlos con buenos rendimientos a partir de alcoholes y/o halogenuros insaturados.

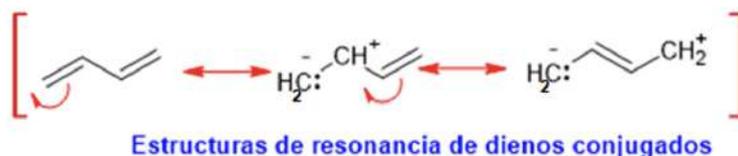


### 3.10.3. Reacciones de los dienos

Los dienos conjugados difieren de los aislados en tres aspectos:

a) Son más estables que los dienos aislados.

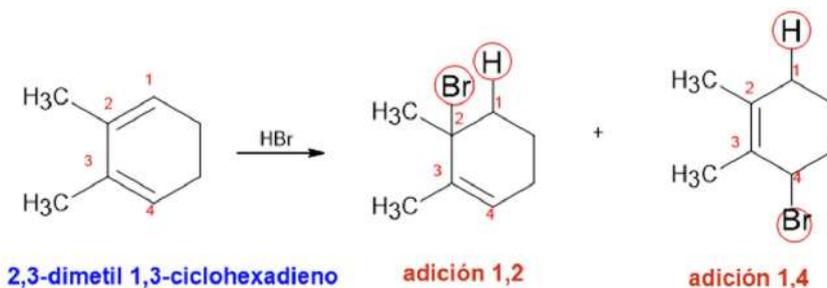
Los valores de calor de hidrogenación de un dieno aislado, es un valor aditivo correspondiente a la suma de los valores de cada doble enlace. En el caso de los dienos conjugados, estos valores son ligeramente menores al valor correspondiente a la suma de los valores individuales. Así, por ejemplo, para el 1,3-butadieno, se esperaría que sea 60 kcal/mol (30 Kcal/mol + 30 Kcal/mol), pero el valor real es 57 kcal/mol. Esto se debe a que los dienos conjugados pueden estabilizarse por un mayor número de estructuras de resonancia.



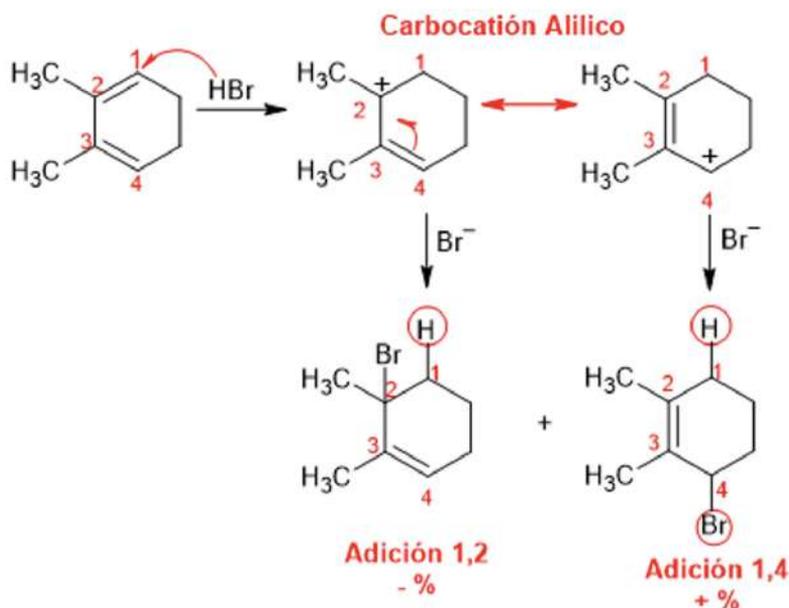
Los alenos son los dienos menos estables, posiblemente porque presentan cierta tensión debido a que un mismo carbono contiene los dos dobles enlaces.

b) Sufren reacciones de adición 1,2 y 1,4 o adición conjugada.

En estudios de la adición electrofílica a dienos conjugados se ha comprobado que presentan un comportamiento característico; así, con una cantidad limitada de reactivo, se esperaría obtener un solo producto de adición en un doble enlace; sin embargo, se obtienen dos productos de adición. En el uno, el reactivo se une a las posiciones 1,2 y se llama adición 1,2 o adición directa; el otro producto se forma por la adición en las posiciones 1,4 llamada adición 1,4 o adición conjugada, observándose un cambio de posición del doble enlace a la posición 2,3 que originalmente correspondía a un enlace simple.



Como se espera, la adición de HBr sin peróxidos, sigue una orientación Markovnikov; por lo tanto, el hidrógeno se une al carbono 1, que tiene más hidrógenos. En las adiciones 1,2 y 1,4, se hace referencia a los cuatro carbonos del sistema conjugado. La posición 1 indica el primer carbono  $sp^2$  del primer extremo de cualquier sistema conjugado que no es necesariamente el primer carbono de la molécula considerada. Generalmente, el producto de adición 1,4 es el producto principal (>%), ya que, en el proceso de la adición, se forma un carbocatión alílico que se estabiliza por resonancia y forma consecuentemente el doble enlace en la posición 2,3. Luego, el anión bromuro, con sus electrones en exceso, se une a los carbocationes formados.

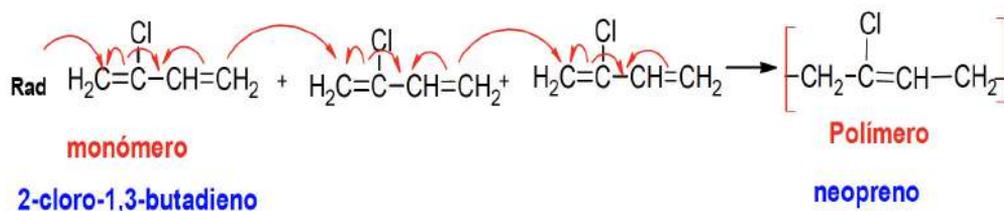


c) Sufren reacciones de polimerización radicalica

La polimerización por radicales libres de los dienos conjugados ocurre rápidamente, predominando la adición 1,4. Un ejemplo importante constituye el caucho sintético, polímero derivado del 2-metil-1,3-butadieno o isopreno. El ár-



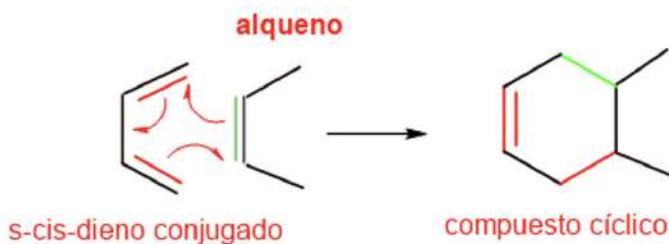
Las propiedades de estos polímeros pueden modificarse por la introducción o reemplazo de un átomo o grupo en la estructura monomérica. Es el caso del 2-cloro-1,3-butadieno, cuya estructura monomérica es similar al isopreno, en donde el grupo metilo del isopreno es reemplazado por un átomo de cloro para producir un caucho sintético conocido como neopreno. Esta modificación en la estructura, disminuye la capacidad del neopreno para asociarse con hidrocarburos, haciéndolo más resistente a la gasolina y aceites que el caucho sintético; fue también el primer sustituto del caucho sintético que tuvo éxito comercialmente en los Estados Unidos.

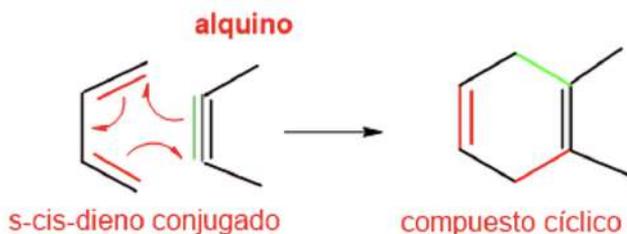


### 3.10.5. Reacción de Diels-Alder

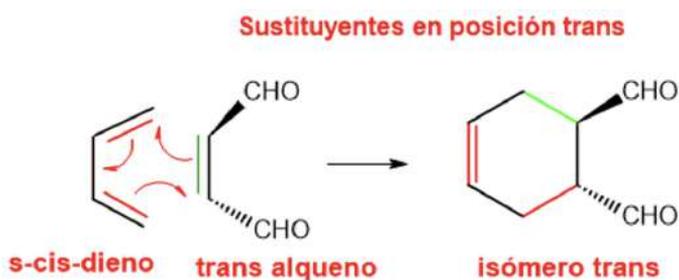
Es también una reacción de adición 1,4 en la que un s-cis-dieno conjugado reacciona con un alqueno simple denominado dienófilo (amante de los dienos) y conduce a la formación de un anillo. A diferencia de las otras reacciones de adición 1,4 en las que el electrófilo se adiciona al dieno en el primer paso, para luego el nucleófilo adicionarse al carbocatión, en el siguiente paso; la reacción de Diels-Alder es una reacción concertada a través de un estado de transición cíclico. A este tipo de reacciones de ciclo adición se las denomina reacciones pericíclicas.

El etileno y acetileno son dienófilos pobres, pero, cuando tienen sustituyentes como C=O o C≡N unidos directamente al enlace múltiple, reaccionan fácilmente con dienos y dan buenos rendimientos y a temperaturas moderadas.

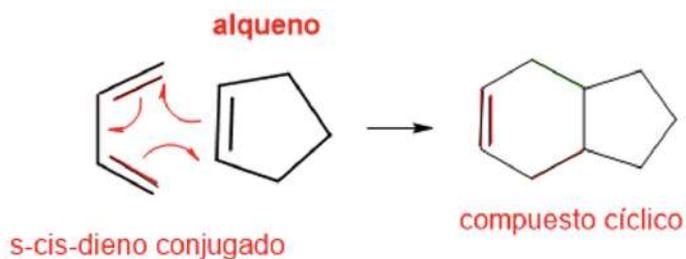




Las reacciones de Diels-Alders son estereoespecíficas al ser cicloadiciones concertadas. Por lo tanto, en el compuesto cíclico formado, se mantiene la isomería geométrica del alqueno de partida.



Los dienos y dienófilos pueden ser cíclicos.



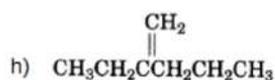
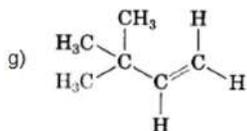
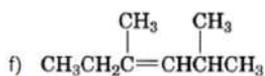
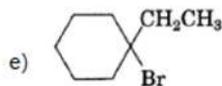
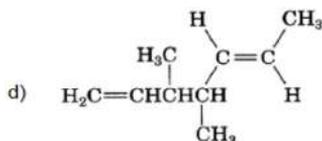
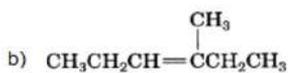
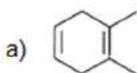
## EJERCICIOS

1. Los siguientes nombres presentan errores. Nómbralos correctamente y escriba sus estructuras:
  - a) 2-metil-cis-3-penteno
  - b) trans-1-buteno
  - c) 1-cloroisobutileno
  - d) E-3-etil-3-hexeno

2. Dibuje la o las estructuras de los siguientes compuestos. De ser el caso, dibuje los isómeros cis, trans, Z y E.

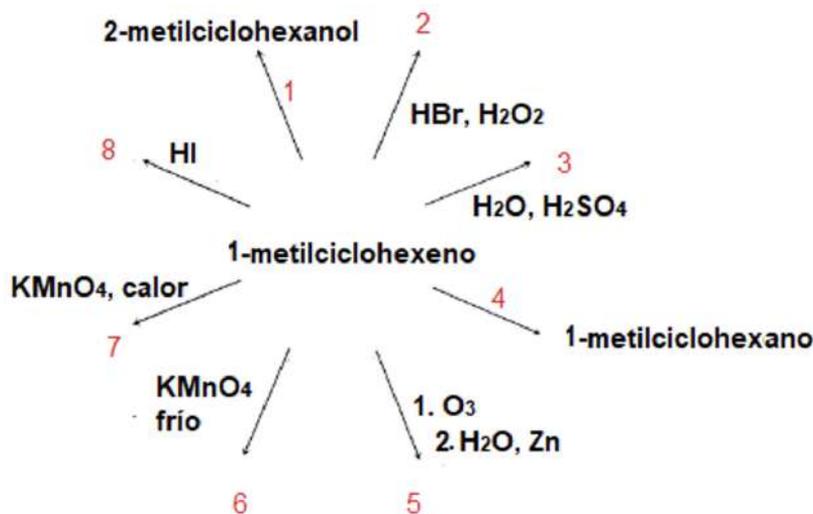
- 3,4-dimetil-3-hepteno
- 3-etilciclohexeno
- 2-metil-2-hexeno
- 1,4-ciclohexadieno
- 1,3,5-heptatrieno
- 2,2,4-trimetil-4-noneno

3. Dé el nombre de los siguientes compuestos:



4. ¿Cuántos y cuáles son los productos de la deshidratación del 3-metil-2-butanol? ¿Cuál es el producto principal? Haga paso a paso el mecanismo de reacción.
5. Escriba los tres alquenos que conducen a la formación del 3-metilpentano por una hidrogenación catalítica.
6. Ilustre con el mecanismo de reacción correspondiente, cómo ocurre la bromación con calor del 2-metil-1-buteno.
7. Con el mecanismo de reacción, determine cuál es el producto de la adición de metanol al propeno en presencia de un catalizador ácido.
8. Por medio de las reacciones correspondientes, demuestre qué alquenos debe utilizar para sintetizar los siguientes compuestos:
  - a) 3-metil-2-butanol
  - b) 2-metil-2-butanol
  - c) 3-metilbutanol
9. El 2,2,4-trimetilpentano es conocido comúnmente como isooctano. Este compuesto se emplea como referente del octanaje, que determina la calidad de los combustibles. Con las correspondientes reacciones, demuestre como puede obtener este compuesto a partir de un alqueno de menor tamaño, por dos métodos diferentes.
10. Proponga el mecanismo de reacción de la adición de  $\text{Br}_2$  al 2-buteno, tras conocer que la reacción ocurre en presencia de peróxidos.
11. Escriba los productos obtenidos a partir de la reacción de ruptura oxidativa del 1-etilciclohexeno con ozono, seguido de agua y zinc y  $\text{KMnO}_4$  caliente.

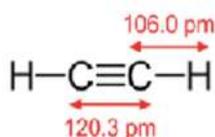
12. Complete las siguientes reacciones e indique los reactivos y/o productos de la reacción. Los elementos faltantes se indican con un número.



13. Con las respectivas reacciones, determine cuáles son los productos de reacción del s-cis-1,3-butadieno con los siguientes compuestos:

- a) 3-cianociclohexeno
- b) 2-pentino
- c) ciclodecino
- d) 1-penteno

## CAPÍTULO IV 4. ALQUINOS



### ¿Sabías que...?

El acetileno es el alquino más sencillo. Es también un gas de importancia industrial debido a su reactividad y a su capacidad para formar una variedad de compuestos útiles. Por ejemplo, el acetileno se usa en la producción de plásticos como el policloruro de vinilo (PVC), mismo que se aplica en revestimiento de cables eléctricos y tuberías. La alta inflamabilidad y elevada temperatura de llama lo hacen muy útil como combustible para soldadura y para cortar metales; asimismo, es importante en la producción del ácido acético, varios alcoholes, plásticos, cauchos y producción de disolventes.

### 4.1. ESTRUCTURA

Los alquinos, al igual que los alquenos, son hidrocarburos insaturados. Su fórmula molecular es  $C_nH_{2n-2}$ , es decir que presentan 2 hidrógenos menos que los alquenos con igual número de carbonos.

Se caracterizan por tener como grupo funcional  $-C\equiv C-$ . Los carbonos que comparten el triple enlace tienen hibridación  $sp$ , son planos y con ángulos de

enlace de  $180^\circ$ , razón por la cual carecen de isomería geométrica. El acetileno o etino es el alquino más pequeño. Los dos átomos de carbono están unidos por un enlace  $\sigma$  fuerte formado por el traslape de dos orbitales híbridos  $sp$  y dos enlaces  $\pi$  débiles, formados por el traslape vertical de dos orbitales  $p$ . Con el segundo orbital híbrido  $sp$ , se forma el enlace simple C-H. En la figura 4.1, se observa la densidad electrónica de los dos enlaces  $\pi$  de acetileno que rodea cilíndricamente al enlace simple de los carbonos.

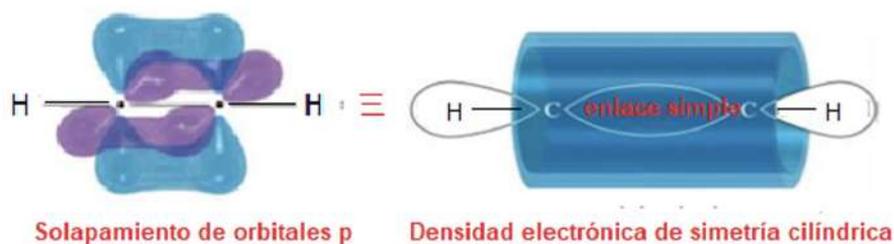
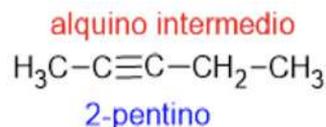
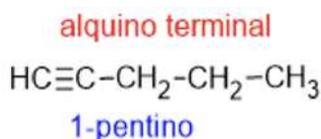


Figura 4.1. Hibridación de la molécula de acetileno  
Fuente: Rius, 2007

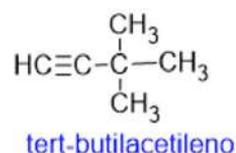
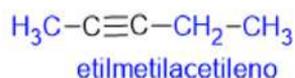
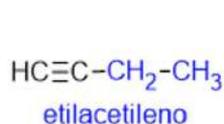
En dependencia de la posición del triple enlace, se tienen alquinos terminales e intermedios.



## 4.2. NOMENCLATURA

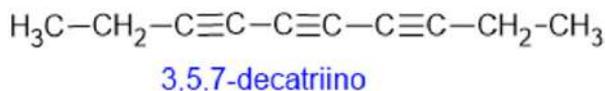
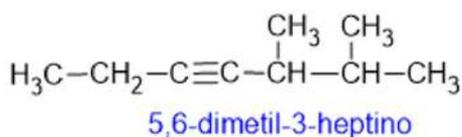
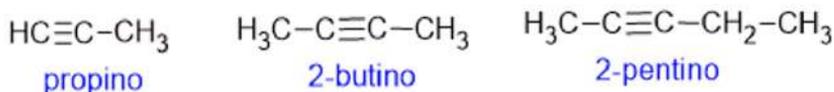
### 4.2.1. Nombres comunes

El alquino más pequeño es el acetileno. Cuando el o los átomos de hidrógeno son sustituidos por grupos alquilo, se nombran como derivados de este.



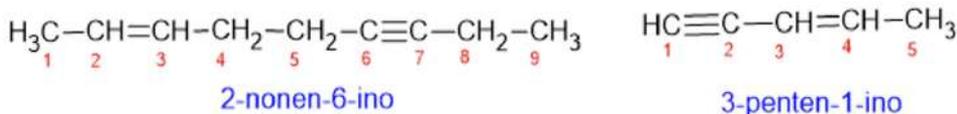
### 4.2.2. Nombres sistemáticos

Estos nombres son más versátiles. Se comienza numerando la cadena carbonada que contiene el triple enlace, de tal manera que este reciba el número más bajo. En caso de tener sustituyentes, se nombran por orden alfabético precedido del número al que se encuentra unido a la cadena principal. Finalmente, se cambia la terminación ano del nombre fundamental por *ino*.

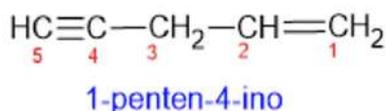


El alquino cíclico más pequeño es el ciclooctino. Los ocho átomos de carbono permiten la formación del anillo.

Hay ocasiones en que un alquino es a la vez alqueno. Estos compuestos se conocen como alquenininos. Para nombrarlos se numera de tal manera que uno de los grupos funcionales reciba el número más bajo.

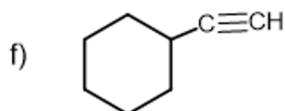
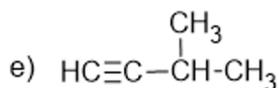
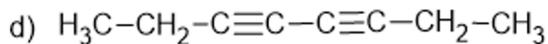
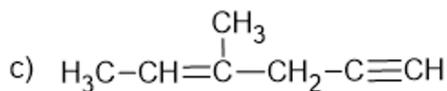
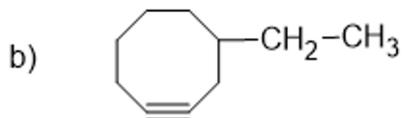
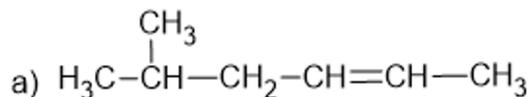


Cuando el doble y el triple enlace se encuentran en la misma posición, el doble enlace tiene mayor prioridad.



### Ejercicios resueltos

Escriba el nombre de los siguientes alquinos. De ser posible, también escriba el nombre común.



### Resolución

a) 5-metil-2-hexeno. Isobutilmetiletileno

b) 4-etilciclooctino

c) 4-metil-4-hexen-1-ino

d) 3,5-octadiino

e) 3-metil-1-butino Isopropilacetileno

f) ciclohexiletino Ciclohexilacetileno

### 4.3. PROPIEDADES FÍSICAS

Los alquinos, al ser hidrocarburos, presentan propiedades similares a los alcanos y alquenos de peso molecular comparable.

Los alquinos terminales se caracterizan por tener puntos de ebullición más bajos que los alquinos internos, por lo que pueden separarse mediante una cuidadosa destilación fraccionada. Son insolubles en agua y menos densos que esta.

### 4.4. REACTIVIDAD

Los alquinos son menos reactivos que los alquenos en las reacciones de adición electrofílica. Dos son las razones para este comportamiento:

- Los alquinos, al presentar una hibridación  $sp$ , tienen un 50 % de carácter  $s$ . Como los orbitales  $s$ , están más cerca del núcleo, los electrones son retenidos con más fuerza, y quedan menos disponibles para reaccionar con los electrófilos. Los alquenos presentan hibridación  $sp^2$  con solo un 33 % de carácter  $s$ .
- Cuando los electrófilos reaccionan con un enlace  $\pi$  del alquino, se forman carbocationes tipo vinílicos que son los carbocationes más inestables.

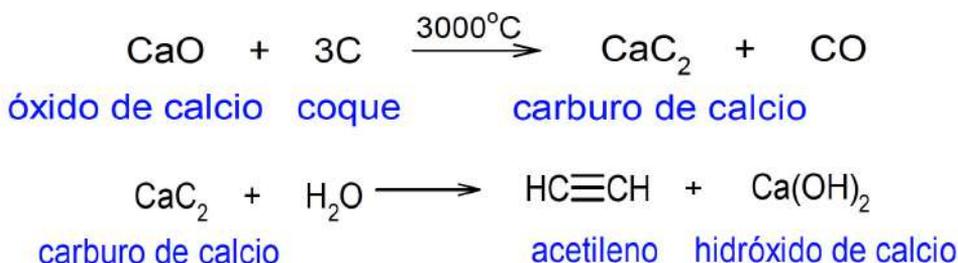
Adicionalmente, los alquinos terminales presentan hidrógenos ácidos, que sufren reacciones de sustitución. La acidez se debe precisamente al 50 % de carácter  $s$  que tiene la hibridación  $sp$ , que hace que el carbono del triple enlace se quede con los electrones de enlace. Para esto, se necesita la presencia de una base fuerte como el sodio metálico ( $Na^\circ$ ), hidruro de sodio ( $NaH$ ) o amiduro de sodio conocido también como sodamida ( $NaNH_2$ ).

### 4.5. MÉTODOS DE PREPARACIÓN

El gas acetileno es uno de los alquinos más importantes. Es utilizado para soldadura, pues es el combustible para el soplete oxiacetilénico.

Industrialmente, se prepara adicionando agua al carburo de calcio o acetiluro de calcio ( $\text{CaC}_2$ ); un sólido grisáceo, con aspecto de roca, que se obtiene calentando óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y coque en un horno eléctrico a unos  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Las reacciones involucradas se desarrollan a continuación:

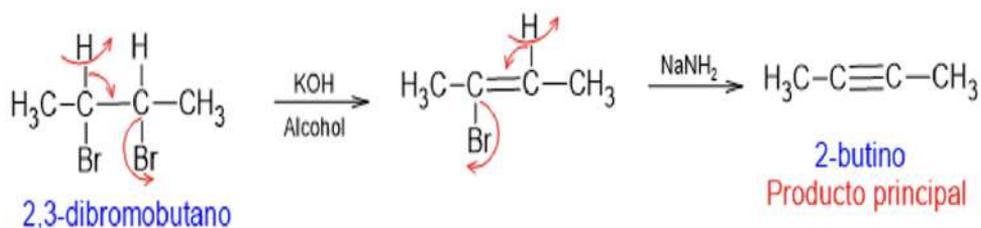


En laboratorio, los alquinos pueden prepararse por los siguientes métodos:

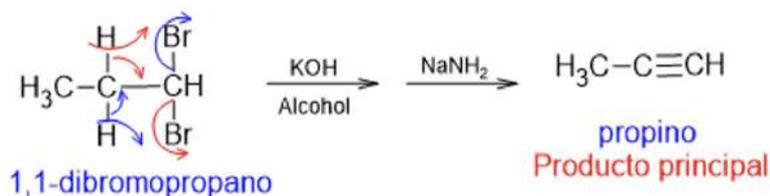
#### 4.5.1. Deshidrohalogenación de dihalogenuros vecinales y geminales

La reacción ocurre en dos etapas. En la primera, la deshidrohalogenación se da en presencia de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y se forma un halogenuro de tipo vinílico. En la segunda etapa, como reactivo, se utiliza sodamida, una base más fuerte que el  $\text{NaOH}$ .

a) Dihalogenuro vecinal

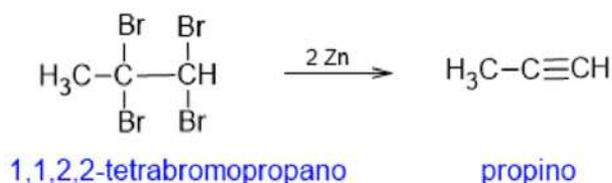


b) Dihalogenuro geminal o gemelo



### 4.5.2. Deshidrohalogenación de tetrahalogenuros vecinales

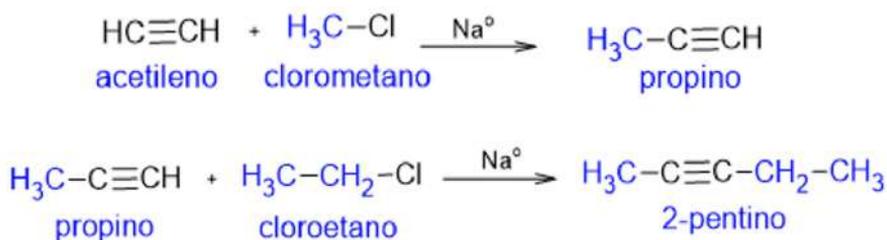
Este método no es muy utilizado, puesto que, los tetrahalogenuros vecinales se obtienen a partir de los alquinos.



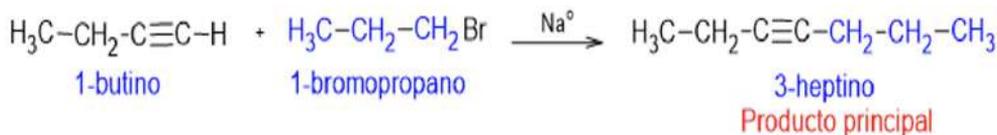
### 4.5.3. Formación de alquinos superiores a partir de alquinos terminales

El acetileno y los alquinos terminales, al tener dos o al menos un hidrógeno ácido, pueden reaccionar con halogenuros de alquilo primarios. La reacción se da cuando el alquino terminal pierde el hidrógeno, como protón, al reaccionar con una base fuerte. El carbono del triple enlace se queda con los dos electrones y actúa como un nucleófilo para desplazar al halógeno de un halogenuro que debe ser metílico o primario, pues, en los halogenuros secundarios y terciarios, las reacciones de sustitución compiten con las de eliminación.

El acetileno tiene dos hidrógenos ácidos que pueden ser reemplazados por la cadena carbonada de los halogenuros de alquilos, iguales o diferentes.

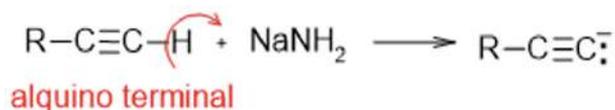


Cuando se parte de un alquino terminal, solo puede sustituirse el único hidrógeno ácido.



La reacción general se da por pasos:

- Reacción del alquino con sodamida para formar el nucleófilo



- Reacción del nucleófilo con el halogenuro de alquilo



## 4.6. REACCIONES DE ALQUINOS

Los alquinos, al ser hidrocarburos insaturados, sufren reacciones de adición electrofílica. Otro tipo de reacciones típicas de los alquinos son las reacciones de fisión o ruptura.

### 4.6.1. Reacciones de adición electrofílica

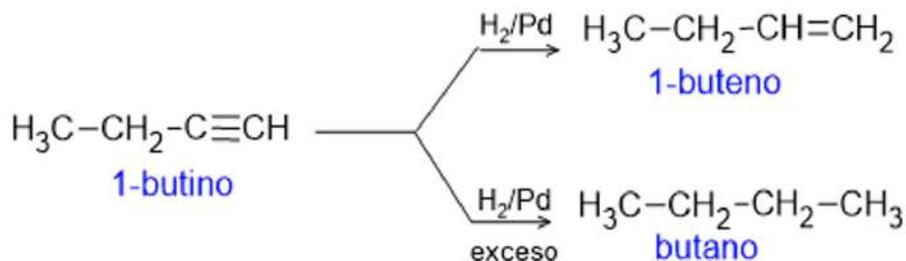
Los alquinos, al tener dos enlaces  $\pi$ , pueden reaccionar con una o dos moles de reactivos electrofílicos. Entre las principales reacciones, están la hidrogenación, halogenación, hidrohalogenación, hidratación e hidroboración.

En todas estas reacciones, el alquino, al tener enlaces  $\pi$ , actúa como base.

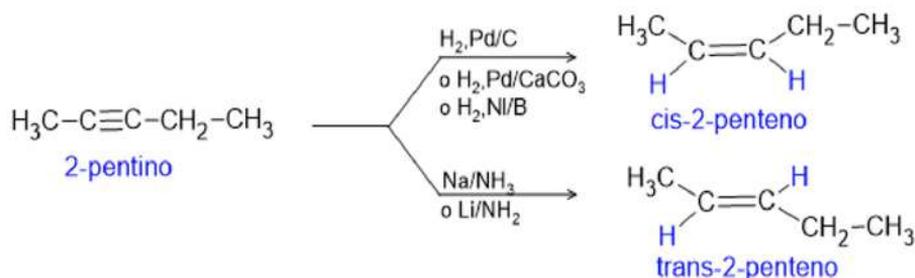
### 4.6.2. Hidrogenación

Si el alquino reacciona con una mol de hidrógeno, en presencia de un catalizador metálico, se forman alquenos y, si se escogen adecuadamente los reactivos, se pueden obtener alquenos con isomería geométrica cis o trans si la estructura lo permite.

Si reacciona con un exceso de hidrógeno, se forman alcanos con el mismo esqueleto carbonado.



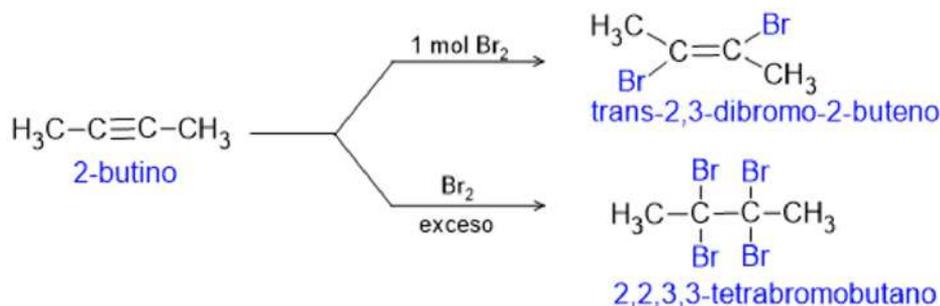
Para obtener alquenos cis y trans, se parte de alquinos intermedios. Si se añade el catalizador de Lindard ( $\text{H}_2/\text{Pd}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) o  $\text{H}_2/\text{Pd/C}$  o  $\text{H}_2/\text{Ni/B}$  se tienen alquenos cis y cuando se emplea una mezcla de Li o  $\text{Na}/\text{NH}_3$  líquido se obtienen alquenos trans.



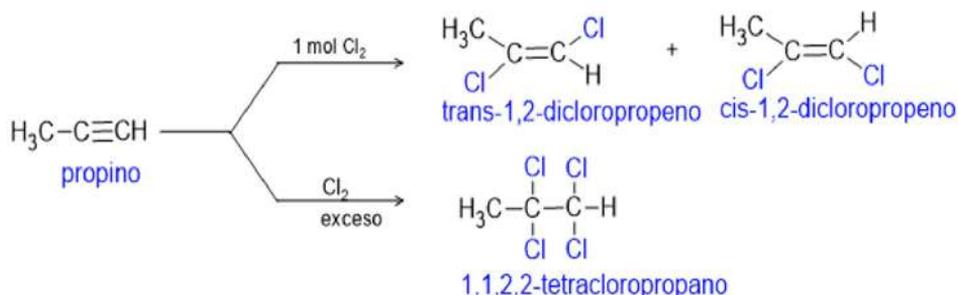
Estas reacciones son muy importantes, pues son las únicas que permiten preparar alquenos con isomería geométrica.

### 4.6.3. Halogenación

Los halógenos que se pueden adicionar son únicamente el cloro y el bromo. Los productos de la bromación son:

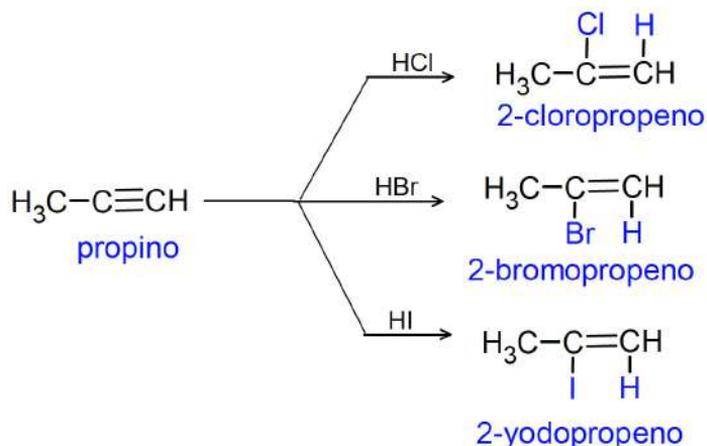


En el caso de la cloración, si se añade una mol de cloro, se obtiene una mezcla cis y trans de dicloruros vecinales tipo vinílicos; con un exceso de cloro, se obtienen tetracloruros vecinales.

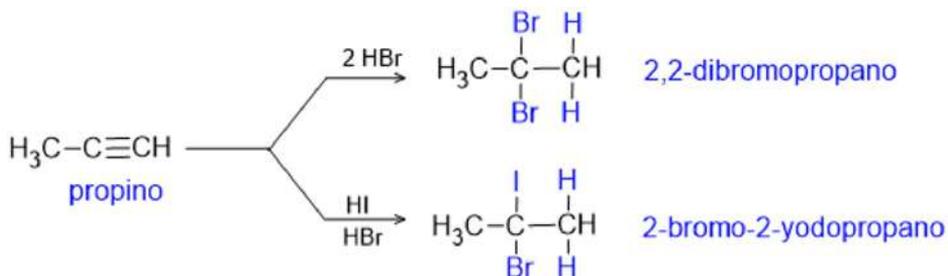


#### 4.6.4. Hidrohalogenación

Los ácidos halogenhídricos (HX) pueden ser HCl, HBr y HI. Se pueden añadir una o dos moles de HX. En ambos casos, la orientación es según Markovnikov.



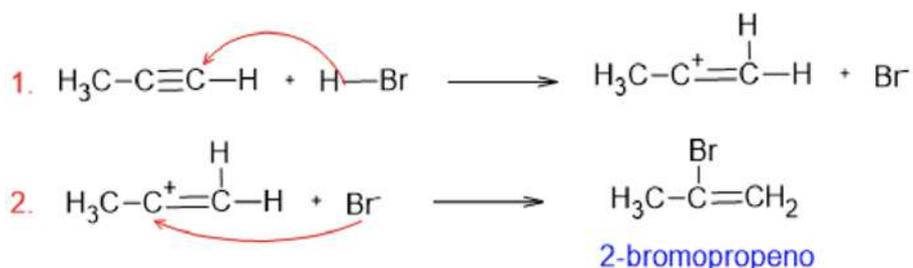
Cuando se añaden dos moles de HX, estas pueden ser iguales o diferentes. Se obtienen dihalogenuros geminales o gemelos.



A continuación, se desarrolla el mecanismo de hidrohalegenación:

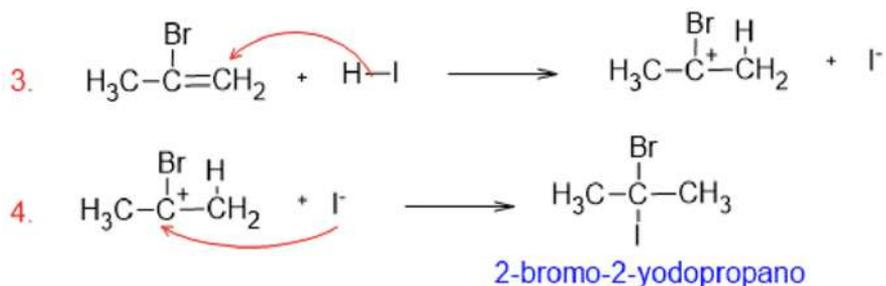
En el paso 1, el protón del HBr, con el par de electrones  $\pi$  del alquino, se une al carbono con mayor número de hidrógenos. De esta manera, se forma el carbocatión más estable (orientación Markovnikov). El halógeno se queda con los electrones de enlace acomodando la carga negativa.

En el paso 2, hay una atracción de las cargas positiva y negativa y se forma el producto final.



En el caso de añadir una segunda mol de HX igual o diferente, ocurren los pasos 3 y 4 que son análogos al 1 y 2.

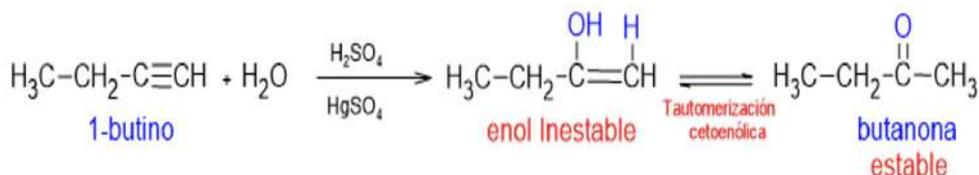
De ser el caso, puede añadirse un mol del mismo o de otro halogenuro:



#### 4.6.5. Hidratación

Cuando a un alquino terminal o intermedio, se añade agua en presencia de ácido sulfúrico y sulfato de mercurio, se obtiene como producto final una cetona. Como intermedio, se tiene un enol que por ser inestable, se tautomeriza a la forma cetónica, mucho más estable. En este proceso, hay un equilibrio entre el enol y la cetona conocida como *tautomerización cetoenólica*. El ácido sulfúrico es un catalizador, por lo que, al finalizar la reacción, se regenera.

La reacción general es la siguiente:

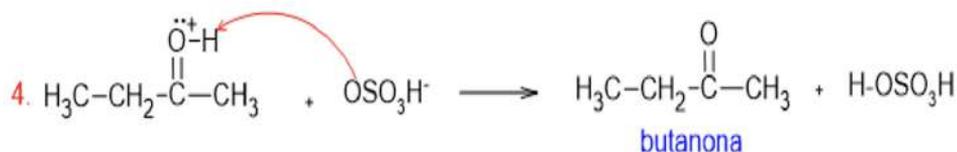
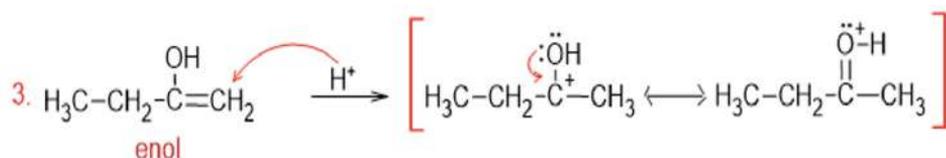


El mecanismo se da por pasos:

En el primer paso, el protón del ácido sulfúrico, por medio del enlace  $\pi$  del alquino, se une al carbono con más hidrógenos y forma un carbocatión tipo vinílico y, como producto secundario, sulfato ácido de alquilo ( $^-\text{OSO}_3\text{H}$ ). A continuación, el oxígeno del agua, con un par de electrones libres, se une al carbocatión (paso 2). El ácido sulfúrico se regenera al recuperar el hidrógeno unido al oxígeno y forma un enol que es un compuesto inestable, pues no puede ser aislado.



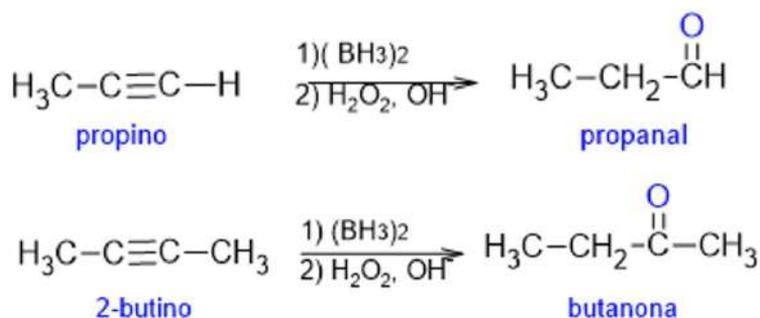
Una vez formado el enol, el protón del ácido sulfúrico ataca al carbono con mayor número de hidrógenos y se forma un carbocatión que se estabiliza por resonancia con lo que se forma la cetona, como producto final (pasos 3 y 4).



La tautomerización cetoenólica es un proceso de equilibrio en el que se mueven átomos y electrones.

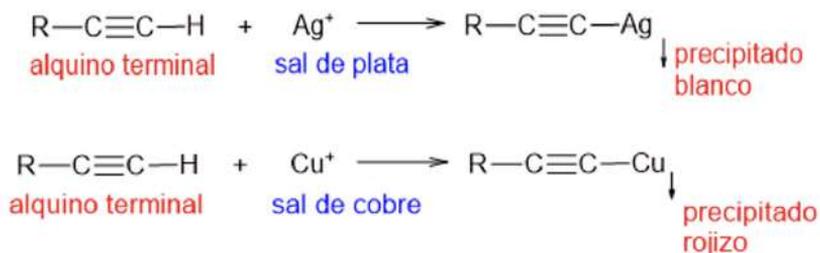
#### 4.6.6. Hidroboración

Cuando un alquino terminal reacciona con diborano, en medio básico seguido de agua oxigenada, luego de un proceso de tautomerización cetoenólica, se forma un aldehído. Cuando la reacción se da con un alquino intermedio, se obtiene una cetona.



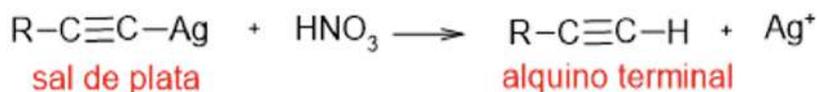
#### 4.6.7. Formación de sales de metales pesados

Los alquinos terminales, al tener hidrógenos ácidos, pueden reaccionar con sales de metales pesados, principalmente de plata y cobre, para formar precipitados coloreados insolubles en agua.



La sal de plata suele ser nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en alcohol.

Se debe evitar que estas sales se sequen, pues pueden ser algo explosivas. Para evitar este inconveniente, se trata la sal de metales pesados con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), con lo que se regenera el alquino terminal.



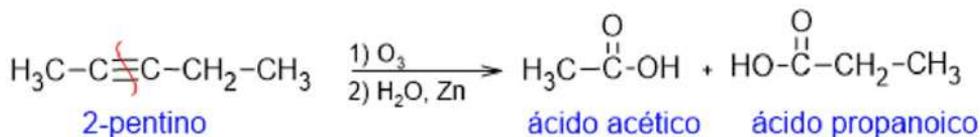
Esta reacción ayuda a diferenciar un alquino terminal de uno intermedio.

## 4.7. REACCIONES DE FISIÓN O RUPTURA

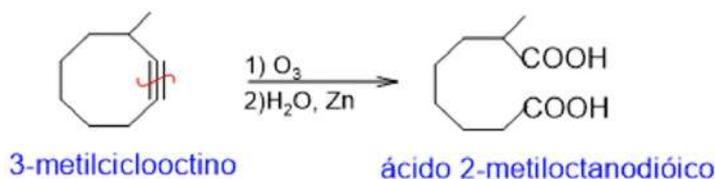
En estas reacciones, se rompe el enlace simple y los 2 enlaces  $\pi$ , es decir, todo el triple enlace carbono-carbono. Dentro de este tipo de reacciones, se encuentran la ozonólisis y la reacción con permanganato de potasio caliente ( $\text{KMnO}_4$ ).

### 4.7.1. Ozonólisis

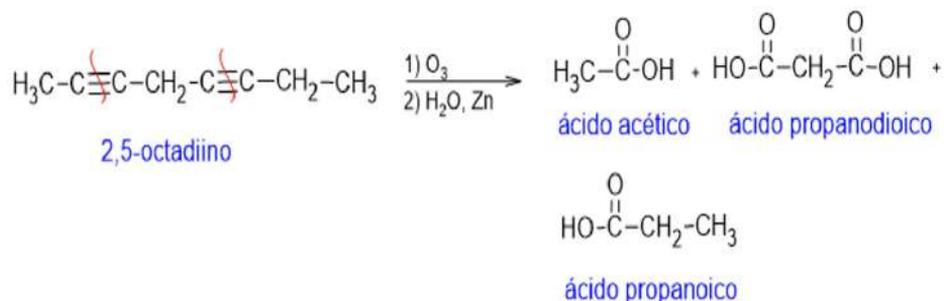
Cuando un alquino reacciona con ozono, seguido de agua y zinc, el triple enlace se rompe, y se forman ácidos carboxílicos más pequeños que el compuesto de partida.



Si el alquino es cíclico, los ácidos carboxílicos se ubican en la misma molécula, es decir, se obtiene un ácido carboxílico bifuncional.

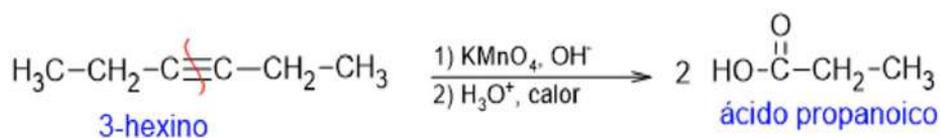


En caso de que hubiera más de un triple enlace, se rompen todos.

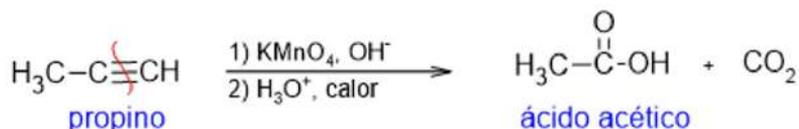


#### 4.7.2. Reacción con permanganato caliente

Al igual que en la ozonólisis, cuando un alquino reacciona con permanganato caliente, se obtienen ácidos carboxílicos.



Cuando el alquino es terminal, se obtiene CO<sub>2</sub>.

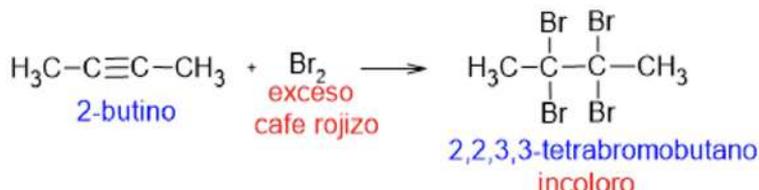


#### 4.8. ANÁLISIS DE ALQUINOS

Los alquinos, al igual que los alquenos, dan pruebas positivas a las reacciones de adición de bromo y a la prueba de Baeyer. Es decir, estas reacciones no ayudan a identificar si un compuesto es un alqueno o un alquino, pero sí se puede diferenciar de otros grupos funcionales como halogenuros de alquilo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, entre otros.

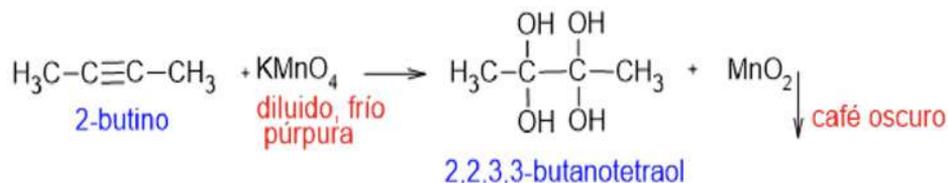
### 4.8.1. Reacción con agua de bromo

Cuando a un alquino se añade agua de bromo de color café rojizo, se obtiene un tetrabromuro de alquilo. La reacción se considera positiva cuando la solución acuosa de bromo pierde su color.

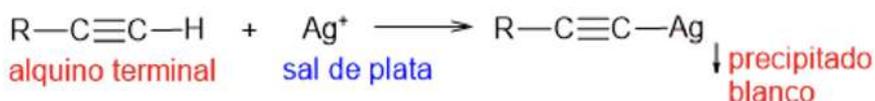


### 4.8.2. Reacción de Baeyer

Los alquinos, al reaccionar con una solución acuosa púrpura de permanganato de potasio, forman glicoles y un precipitado de color café oscuro debido a la formación de óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ). Este cambio de color indica la presencia de un alquino.



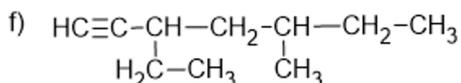
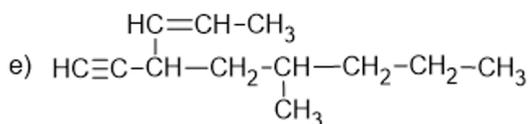
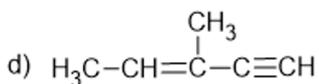
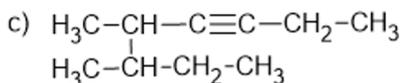
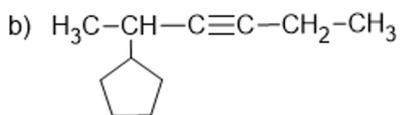
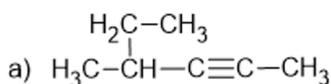
Adicionalmente, se pueden distinguir los alquinos terminales de los intermedios con la adición de sales de plata o cobre. Solo reaccionan los alquinos terminales (presencia de un precipitado coloreado).



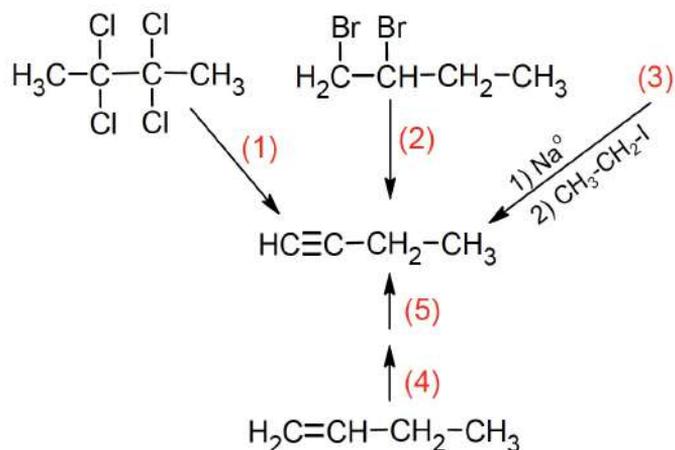
## EJERCICIOS

1. Defina los siguientes términos. De ser el caso, ponga un ejemplo.
  - a) Hibridación *sp*
  - b) Reactividad de los alquinos

- c) Acidez de los alquinos terminales  
 d) Cation vinílico  
 e) Tautomerización cetoenólica  
 f) Enol
2. Escriba las estructuras de los siguientes alquinos:
- a) 3-metil-4-octino  
 b) Ciclododecino  
 c) 1-ciclohexilpropino  
 d) 1-heptén-4-ino  
 e) 4,6-dietil-2-nonino  
 f) 4-hexen-1-ino
3. Escriba los nombres de los siguientes alquinos:



4. Coloque los reactivos y/o productos en la siguientes reacciones. Los elementos faltantes se indican con un número.

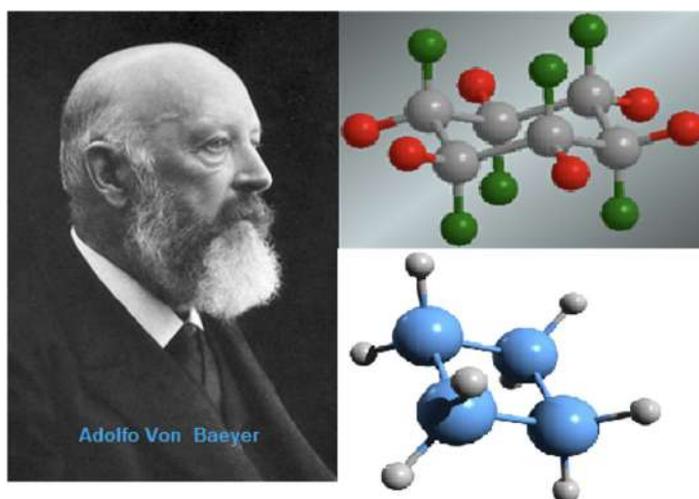


5. Escriba y nombre los productos de las siguientes reacciones:

- a) 2-pentino + 2HI  $\longrightarrow$  (1)
- b) ciclooctino  $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O, Zn}]{1) \text{O}_3}$  (2)
- c) ciclohexilbutilacetileno + Br<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  (3)
- d) propino  $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{SO}_4/\text{HgSO}_4]{1) \text{H}_2\text{O}}$  (4)
- e) 3-hexino + 2 Br<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  (5)
- f) 2-metilciclodecino  $\xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+, \text{ calor}]{1) \text{KMnO}_4, \text{ H}_2\text{O}}$  (6)
- g) 3-heptino + H<sub>2</sub>, Pd/CaCO<sub>3</sub>  $\longrightarrow$  (7)
- h) 3-heptino + Li / NH<sub>3</sub>(líquido)  $\longrightarrow$  (8)
- i) 1-butino  $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{ OH}^-]{1) 2 \text{ BH}_3}$  (9)

6. Escriba el mecanismo de tautomerización que ocurre en el ejercicio 5 literal d).
7. Partiendo de alcoholes de hasta cinco carbonos, sintetice los siguientes alquinos:
  - a) etino
  - b) propino
  - c) 2-butino
  - d) 1-pentino
  - e) 2-pentino
8. Partiendo de acetileno y cualquier compuesto orgánico, sintetice los siguientes compuestos:
  - a) propino
  - b) 1-butino
  - c) 2-butino
  - d) 2-pentino
9. Partiendo de acetileno, como única fuente de carbono, sintetice los siguientes compuestos:
  - a) 1-butino
  - b) 2-bromo-2-clorobutano
  - c) hexano
  - d) 2-bromohexano
  - e) 2-hexanona
  - f) butanal

## CAPÍTULO V 5. COMPUESTOS ALICÍCLICOS



### ¿Sabías que...?

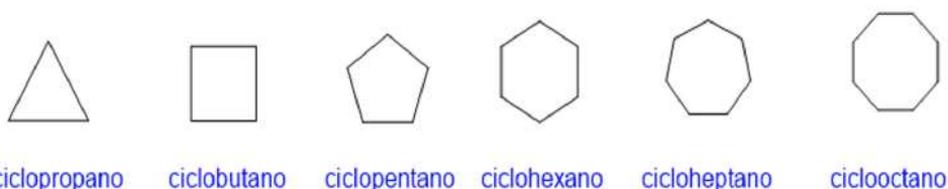
Adolfo Von Baeyer nació en Alemania en 1835 y murió en 1917. Fue ayudante de investigación de Augusto Kekulé, quien influyó en su formación como especialista en química orgánica. Realizó varias investigaciones como la síntesis del ácido barbitúrico, que es la base de las drogas conocidas como barbitúricos, así llamados en honor de su amiga Bárbara. Se involucró en estudios sobre el acetileno y el poliacetileno y trabajó con el benceno y los terpenos cíclicos. Por otra parte, tras más de diecisiete años de estudios e investigaciones, logró establecer la estructura del índigo, una tintura azul intensa obtenida a partir de las hojas y los tallos de la *indigofera tinctorum*, utilizada hasta la actualidad como tinte de los pantalones vaqueros. También estudió los compuestos cíclicos, postulando la llamada teoría de las tensiones de Baeyer, que explica la estabilidad de estos compuestos. Sus múltiples investigaciones fueron reconocidas en 1905 con la concesión del premio Nobel de Química (Fernández y Tamaro, 2004).

## 5.1. ESTRUCTURA

Los hidrocarburos alicíclicos o simplemente cíclicos, son hidrocarburos alifáticos y cíclicos a la vez; se clasifican en cicloalcanos, cicloalquenos y cicloalquinos.

Pueden presentar formas diferentes; sin embargo, para facilitar su escritura, los más pequeños se representan por medio de figuras geométricas regulares como triángulos (3 C), cuadrados (4 C), pentágonos (5 C), hexágonos (6 C), heptágonos (7 C), en los que no se escriben los átomos de carbono ni de hidrógeno.

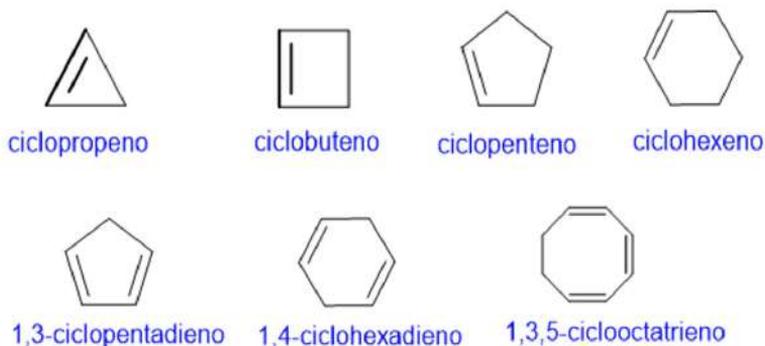
### Cicloalcanos



Su fórmula molecular es  $C_nH_{2n}$ . Estos hidrocarburos solo contienen átomos de carbono unidos por enlaces simples, es decir, presentan una hibridación  $sp^3$ , por lo que, a pesar de parecer estructuras planas, en realidad son moléculas tridimensionales.

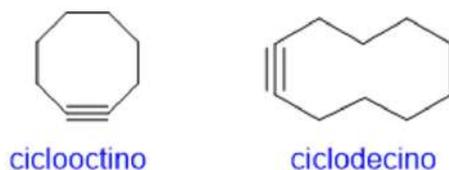
### Cicloalquenos

Estos hidrocarburos cíclicos presentan, al menos, un doble enlace entre dos átomos de carbono ( $-C=C-$ ). Como es de esperar, la hibridación de los carbonos que comparten el doble enlace es  $sp^2$ . Su fórmula molecular es  $C_nH_{2n-2}$ .



## Cicloalquinos

El grupo funcional presente en estos hidrocarburos es el triple enlace carbono-carbono ( $-C\equiv C-$ ). Estos átomos de carbono presentan una hibridación  $sp$ ; por lo tanto, son planos, lineales, con ángulos de  $180^\circ$ . Por esta razón, el cicloalquino más pequeño es el ciclooctino.



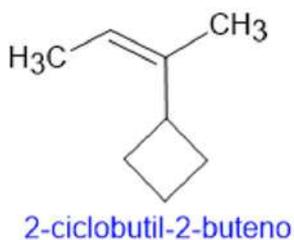
## 5.2. NOMENCLATURA

### 5.2.1. Cicloalcanos

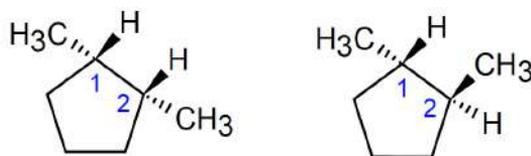
Se coloca el prefijo ciclo al nombre del alcano con igual número de átomos de carbono. En caso de tener sustituyentes, estos deben recibir el número más bajo posible.



Cuando un grupo alquilo no recibe un nombre, el compuesto cíclico pasa a ser un sustituyente.



Los cicloalcanos, al igual que los alquenos, pueden presentar isomería geométrica.

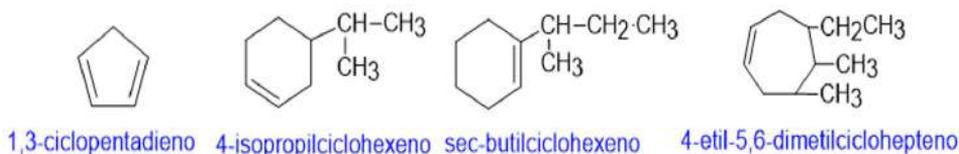


cis-1,2-dimetilciclopentano trans-1,2-dimetilciclopentano

Las cuñas rellenas representan los átomos que salen hacia adelante del plano y las punteadas, las que se alejan.

### 5.2.2. Cicloalquenos

Se empieza numerando los carbonos que comparten el doble enlace. Si hay sustituyentes, se nombran de la manera habitual. Finalmente, se antepone el prefijo ciclo al nombre del alqueno con igual número de átomos de carbono.



1,3-ciclopentadieno

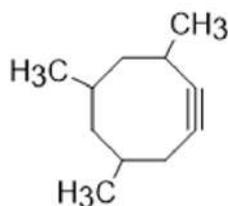
4-isopropilciclohexeno

sec-butilciclohexeno

4-etil-5,6-dimetilciclohepteno

### 5.2.3. Cicloalquinos

Se numera comenzando por los carbonos que comparten el triple enlace; de haber sustituyentes, se nombran anteponiendo el número correspondiente del carbono al que se une.



3,5,7-trimetilciclooctino

### 5.3. PROPIEDADES FÍSICAS

Debido a la simetría y rigidez propias de los anillos, estos hidrocarburos presentan puntos de ebullición, fusión y densidades superiores a los correspondientes hidrocarburos de cadena abierta. Así, por ejemplo, el pentano hierve a 36 °C, pero el ciclopentano lo hace a 49 °C.

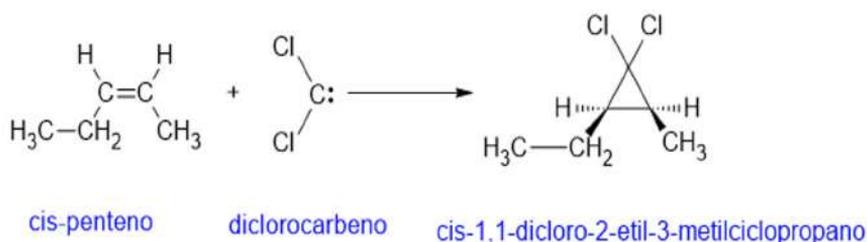
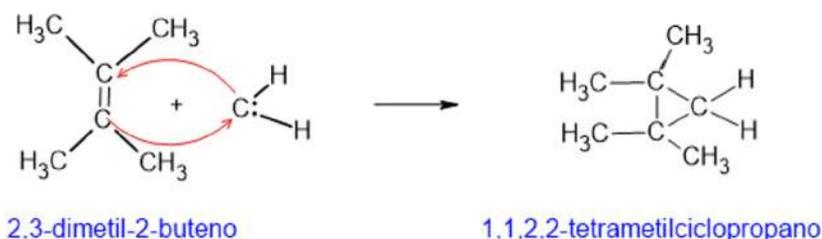
### 5.4. MÉTODOS DE PREPARACIÓN

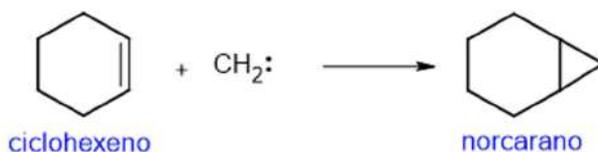
En la naturaleza, la mayor fuente de hidrocarburos cíclicos es el petróleo. Sin embargo, en laboratorio, se pueden preparar a partir de compuestos de cadena abierta o de compuestos que ya tienen la presencia de anillos.

Adicionalmente, existen reacciones que son específicas para preparar ciertos hidrocarburos cíclicos.

#### 5.4.1. Preparación de ciclopropanos a partir de carbenos

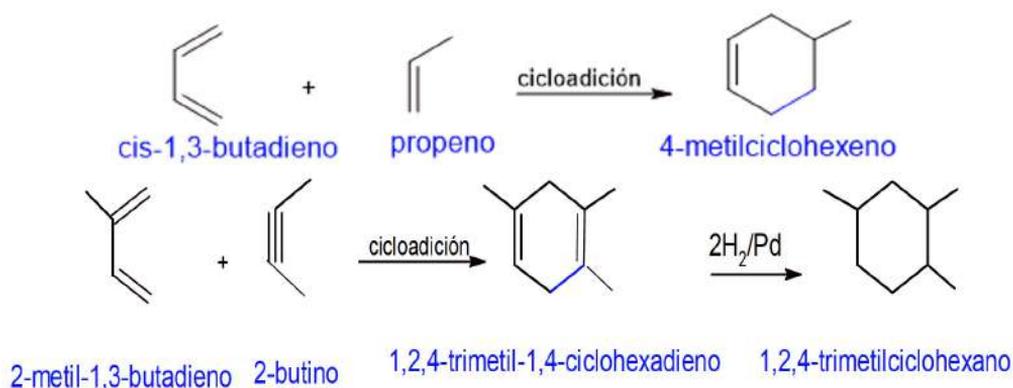
Cuando un alqueno, sustituido o no, reacciona con un carbeno, se obtiene un ciclopropano con o sin sustituyentes. La reacción general es:





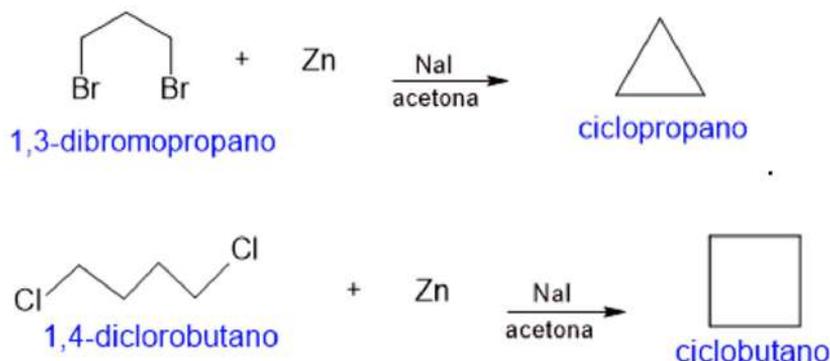
### 5.4.2. Preparación de ciclohexenos, ciclohexanos o sus derivados

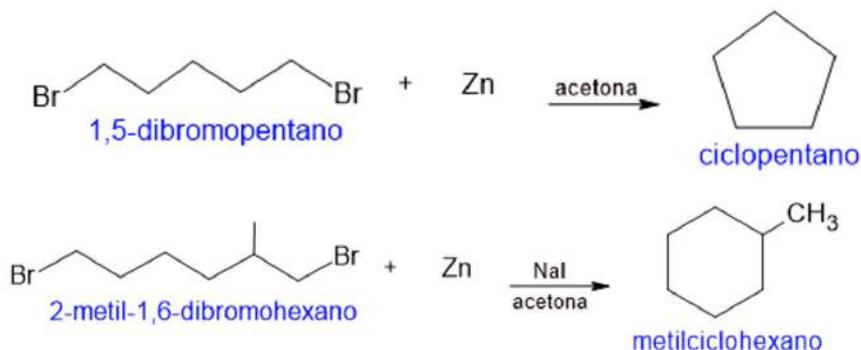
Los anillos de seis carbonos se preparan partiendo de cis-dienos conjugados y alquenos o alquinos, por medio de la reacción de Diels -Alders.



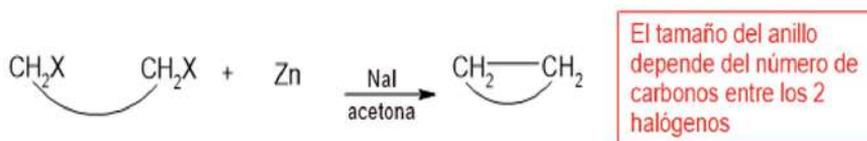
### 5.4.3. Reacción de dihalogenuros de alquilo con Zn

Por medio de esta reacción, se pueden preparar anillos de tres, cuatro, cinco, seis o más átomos de carbono. Hay que reconocer que, si los anillos son grandes, la reacción se dificulta, pues los extremos que se deben unir se encuentran muy alejados.



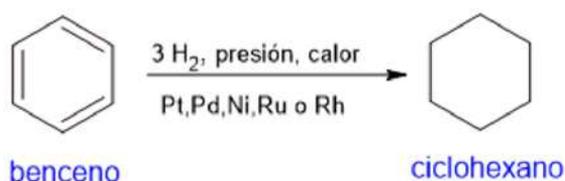


En esta reacción, se unen los carbonos que tienen los halógenos. En general, esta reacción se puede resumir de la siguiente forma:



#### 5.4.4. Hidrogenación de hidrocarburos aromáticos

El benceno y sus derivados pueden hidrogenarse en presencia de un catalizador metálico, calor y presión elevados para formar ciclohexanos y sus derivados.



#### 5.5. TEORÍA DE LAS TENSIONES DE BAEYER

Adolfo Baeyer fue un químico alemán que se destacó, entre otras cosas, por el estudio de los compuestos cíclicos. Postuló lo que hasta la actualidad se conoce como la teoría de las tensiones de Baeyer. Para esto, analizó cada uno de los compuestos cíclicos por separado.

### 5.5.1. Ciclopropano

Su fórmula molecular es  $C_3H_6$  y está representado por un triángulo equilátero. Este triángulo presenta ángulos de  $60^\circ$ . Sin embargo, al tener carbonos con hibridación  $sp^3$ , sus ángulos reales son de  $109,5^\circ$ ; por lo que el anillo presenta una desviación angular de  $49,5^\circ$ . Esto se esquematiza en la fig. 5.1. Por esta razón, Baeyer dedujo que el ciclopropano es un compuesto tensionado, muy reactivo e inestable y por ello no abunda en la naturaleza.

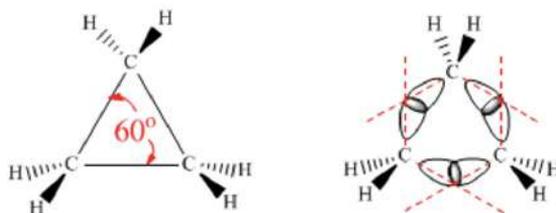


Figura 5.1. Orbitales tensionados del ciclopropano  
Fuente: Fernández, 2024

Cuando el ciclopropano reacciona con los reactivos adecuados, se abre con facilidad. De esta manera, libera su tensión anular y da lugar a compuestos estables de cadena abierta.

### 5.5.2. Ciclobutano

Está representado por un cuadrado con ángulos de enlace de  $90^\circ$  aunque los ángulos reales son de  $109,5^\circ$ . Comparado con el ciclopropano, su desviación angular es menor ( $19,5^\circ$ ); por lo tanto, es más estable que este.

Según Fernández (2024), estudios espectroscópicos han demostrado que el ciclobutano no es plano ya que uno de sus  $-CH_2-$  forma un ángulo de unos  $25^\circ$  con el plano que contiene los otros tres carbonos pertenecientes al anillo. Esta estructura disminuye el número de eclipsamientos de la molécula y baja su tensión anular.

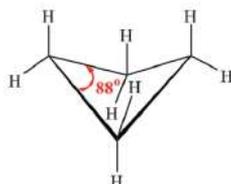
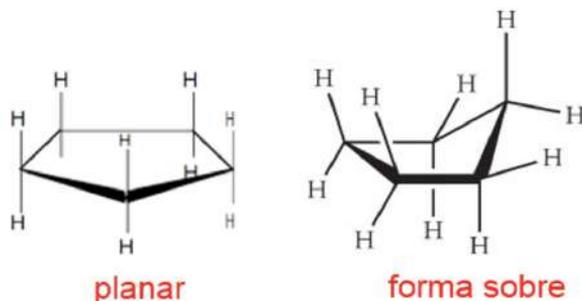


Figura 5.2. Orbitales tensionados del ciclobutano  
Fuente: Fernández, 2024

### 5.5.3. Ciclopentano

Su fórmula molecular es  $C_5H_{10}$  y se lo representa con un pentágono regular con ángulos de enlace de  $108^\circ$  muy próximo al de su hibridación. Por esta razón, Baeyer indicó que el ciclopentano está libre de tensión.



En la actualidad, se conoce que este compuesto, en la naturaleza, se encuentra en forma «sobre», con el carbono de la punta hacia abajo, pues en esta posición, sus átomos de hidrógeno están en forma escalonada.

Para estos tres anillos, el análisis realizado por Adolfo Baeyer fue correcto.

### 5.5.4. Ciclohexano

Baeyer asumió que, a partir del anillo de seis carbonos, los compuestos cíclicos eran inestables, pues conforme aumentaba el tamaño del anillo, los ángulos cada vez eran mayores.



El error cometido por Baeyer se debe a que representó a los compuestos cíclicos con figuras geométricas regulares. Hoy, con los modelos moleculares, se puede comprobar que sus estructuras son plegables, que sus ángulos son muy próximos a los  $109,5^\circ$  y que todos los pares de hidrógeno están escalonados; por lo tanto, son estructuras estables. La razón por la que los compuestos cíclicos de

más de seis carbonos se encuentran poco en la naturaleza es la dificultad de unir los carbonos de los extremos.

El ciclohexano es el compuesto cíclico más importante, pues es lo suficientemente pequeño para que sus extremos se unan y suficientemente grande para estar libre de tensión anular. En la naturaleza, se encuentra en una posición muy estable conocida como forma «silla». Seis de sus hidrógenos se ubican en posición ecuatorial (representados de azul) y seis en posición axial (representados en rojo).

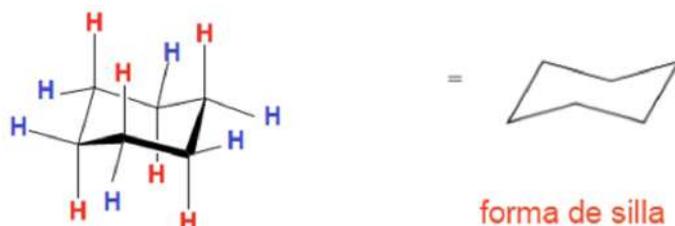
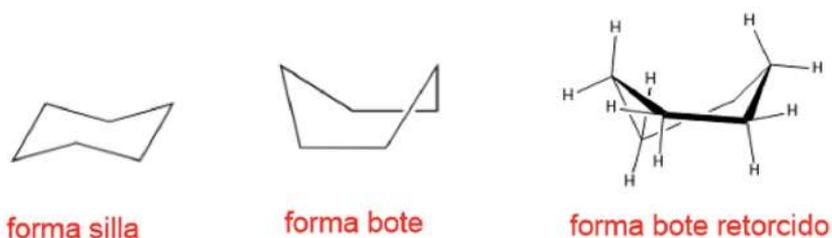


Figura 5.2. Forma «silla» del ciclohexano. Hidrógenos ecuatoriales y axiales.

El ciclohexano tiene doce hidrógenos: 6 H ecuatoriales que se ubican alrededor del «cinturón ecuatorial», de ahí su nombre; mientras que los 6 H axiales se ubican casi de manera perpendicular: 3 H por arriba y 3 H por debajo del plano

La posiciones ecuatoriales son más estables que las axiales, pues existen menos repulsiones entre los átomos de hidrógeno de los otros carbonos.

Otras formas menos estables del ciclohexano se presentan en el esquema en que cada esquina representa a los seis átomos de carbono:



Al representar las formas más usuales del ciclohexano en un diagrama de energía, la forma silla es la más estable y la forma bote retorcido la menos estable.

En la fig. 5.4, se ejemplifica la estabilidad de las diferentes formas del ciclohexano.

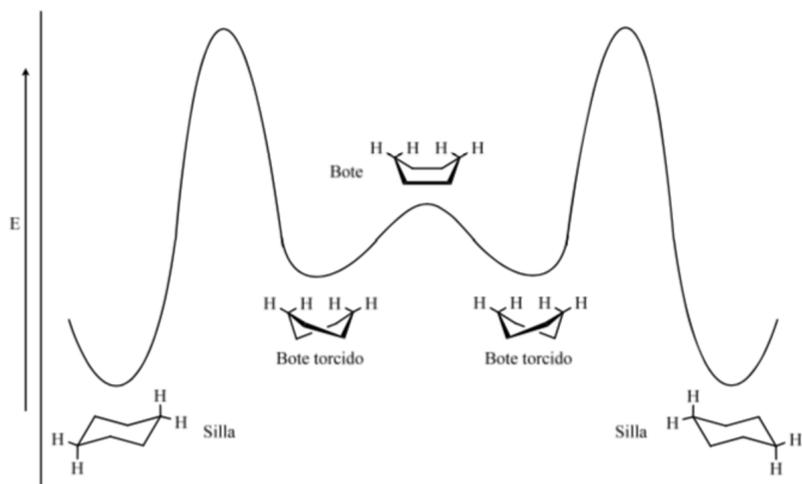
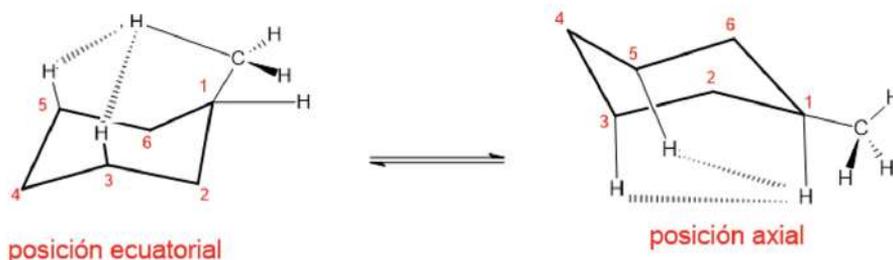


Figura 5.3. Estabilidad de las formas del ciclohexano.  
Fuente: Chemia, s. f.

### 5.5.5. Ciclohexanos monosustituídos

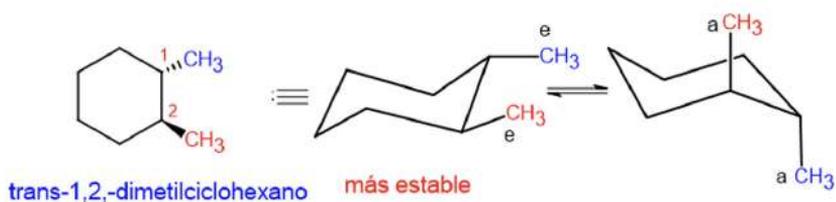
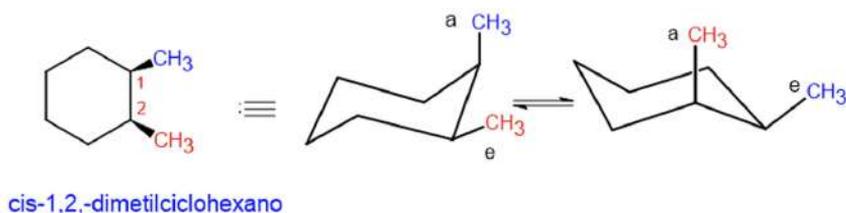
Quando el ciclohexano tiene un sustituyente, este puede ubicarse en la posición ecuatorial o axial. En un 95 %, prefiere ocupar la posición ecuatorial, pues presenta menos interacciones con los hidrógenos.



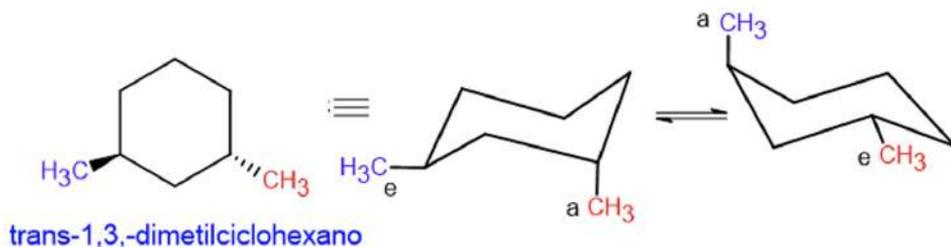
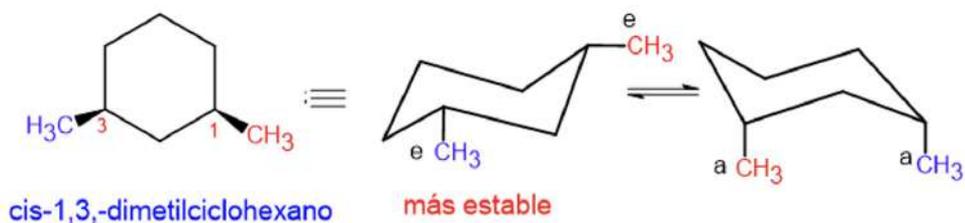
### 5.5.6. Ciclohexanos disustituídos. Isomería geométrica de compuestos cíclicos

Quando el ciclohexano tiene dos sustituyentes, se presentan isómeros geométricos cis y trans 1,2, 1,3 y 1,4.

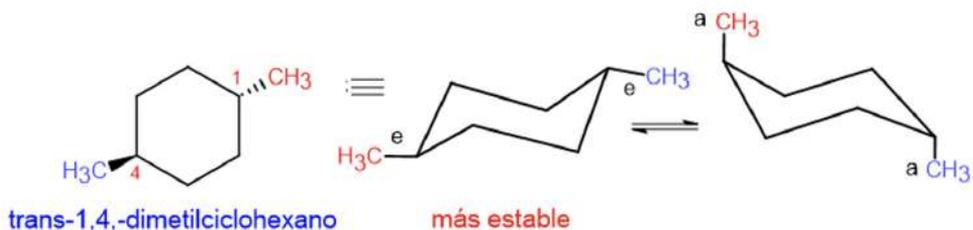
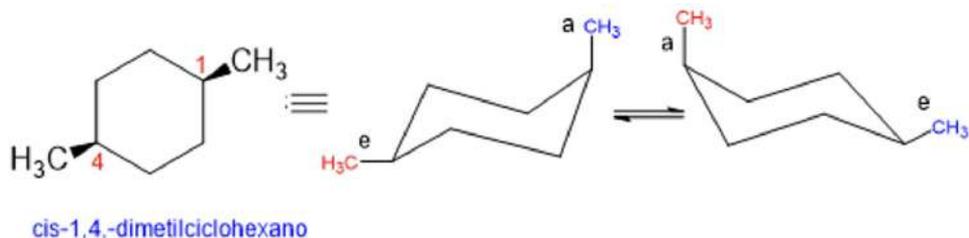
En el caso del cis-1,2-dimetilciclohexano, un sustituyente se ubica en la posición axial y el otro en la posición ecuatorial. Si se trata del isómero trans-1,2-dimetilciclohexano, los dos sustituyentes se ubican en las posiciones ecuatoriales o axiales. Por esta razón, el isómero más estable es el trans ecuatorial-ecuatorial.



Entre el cis-1,3-dimetilciclohexano y el trans-1,3-dimetilciclohexano, el isómero más estable es el cis ecuatorial-ecuatorial.



Finalmente, entre los isómeros 1,4-dimetilciclohexano, el trans ecuatorial-ecuatorial es más estable.



## 5.6. REACCIONES

Las reacciones de los compuestos cíclicos son similares a los de los hidrocarburos de cadena abierta correspondientes. Así, los cicloalcanos sufren reacciones de sustitución radicalica, los cicloalquenos reacciones de adición electrofílica, sustitución alílica y fisión o ruptura y los cicloalquinos reacciones de adición electrofílica y fisión o ruptura. Estas reacciones ya fueron estudiadas en los capítulos correspondientes.

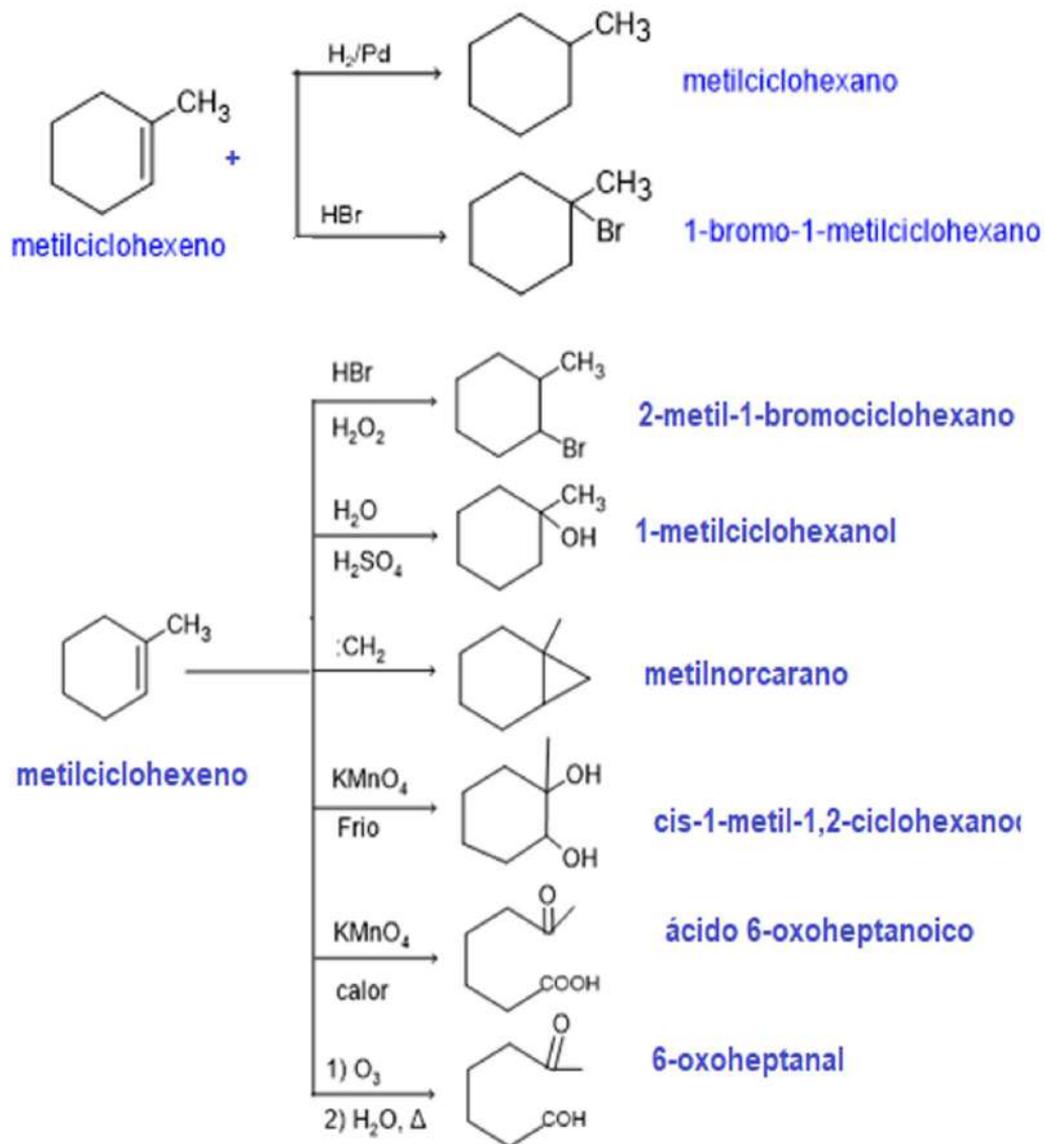
## 5.7. REACCIONES DE LOS ALCANOS

Los cicloalcanos pueden halogenarse en presencia de luz o calor.



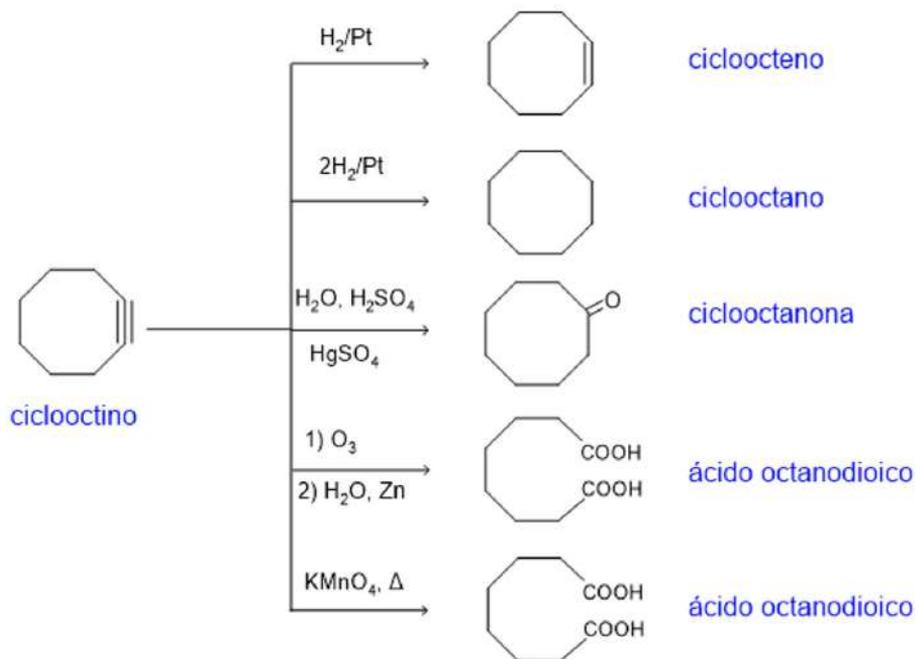
## 5.8. REACCIONES DE LOS ALQUENOS

A continuación se presentan algunas reacciones del metilciclohexeno.



## 5.9. REACCIONES DE LOS ALQUINOS

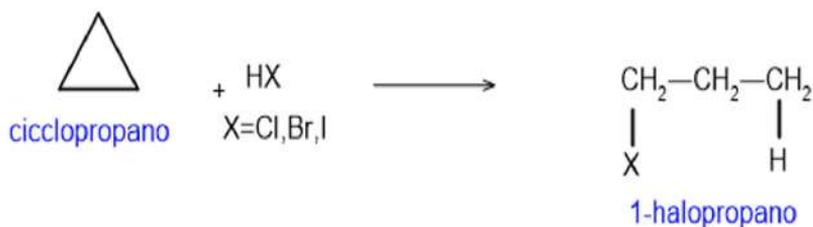
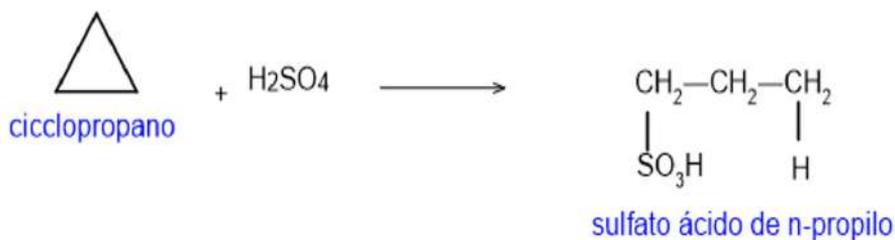
Algunas reacciones de los alquinos son las siguientes:



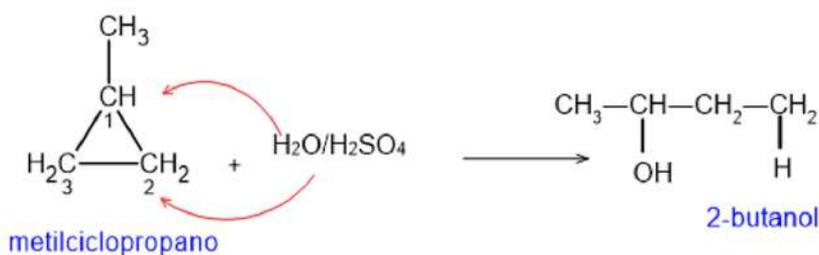
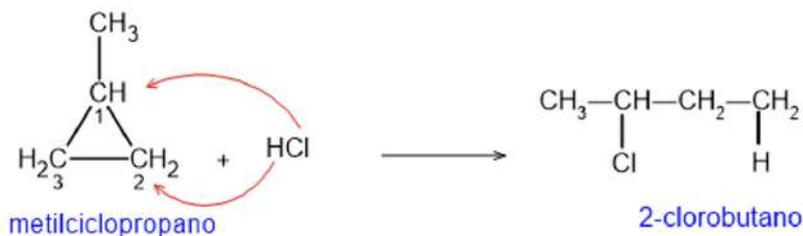
## 5.10. REACCIONES DEL CICLOPROPANO

Debido a su gran reactividad, el ciclopropano sufre reacciones de adición electrofílica, al igual que los alquenos. En estas reacciones el anillo se rompe liberando la tensión.



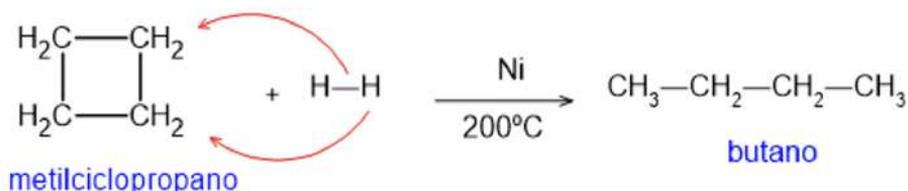


En el caso de que el ciclopropano tenga sustituyentes, la adición ocurre con la orientación Markovnikov.



## 5.11. REACCIONES DEL CICLOBUTANO

Al ser más estable que el ciclopropano, la única reacción que sufre el ciclobutano es la hidrogenación catalítica.



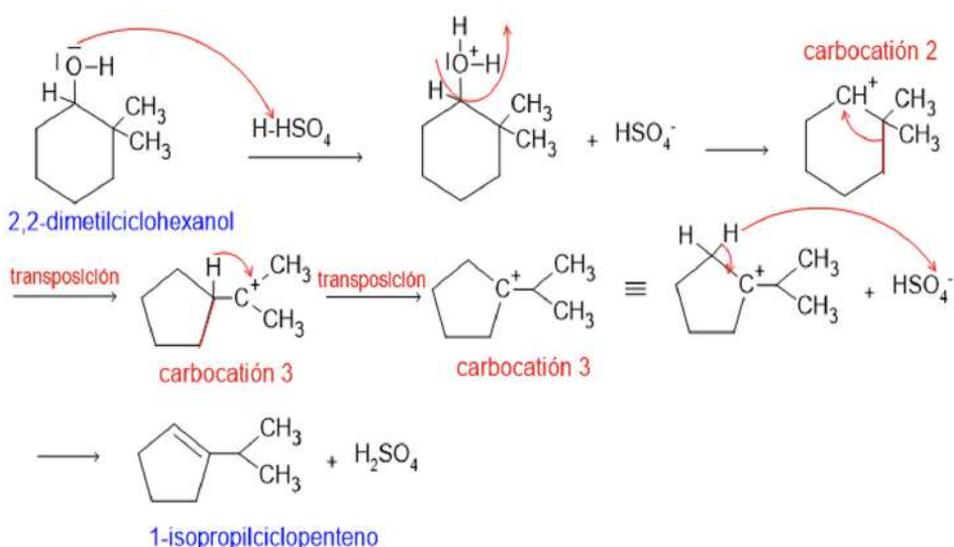
## 5.12. TRANSPOSICIONES DE COMPUESTOS CÍCLICOS

Los carbocationes presentes en los anillos, pueden transponerse para ganar estabilidad. Para ello, los anillos pueden abrirse o cerrarse.

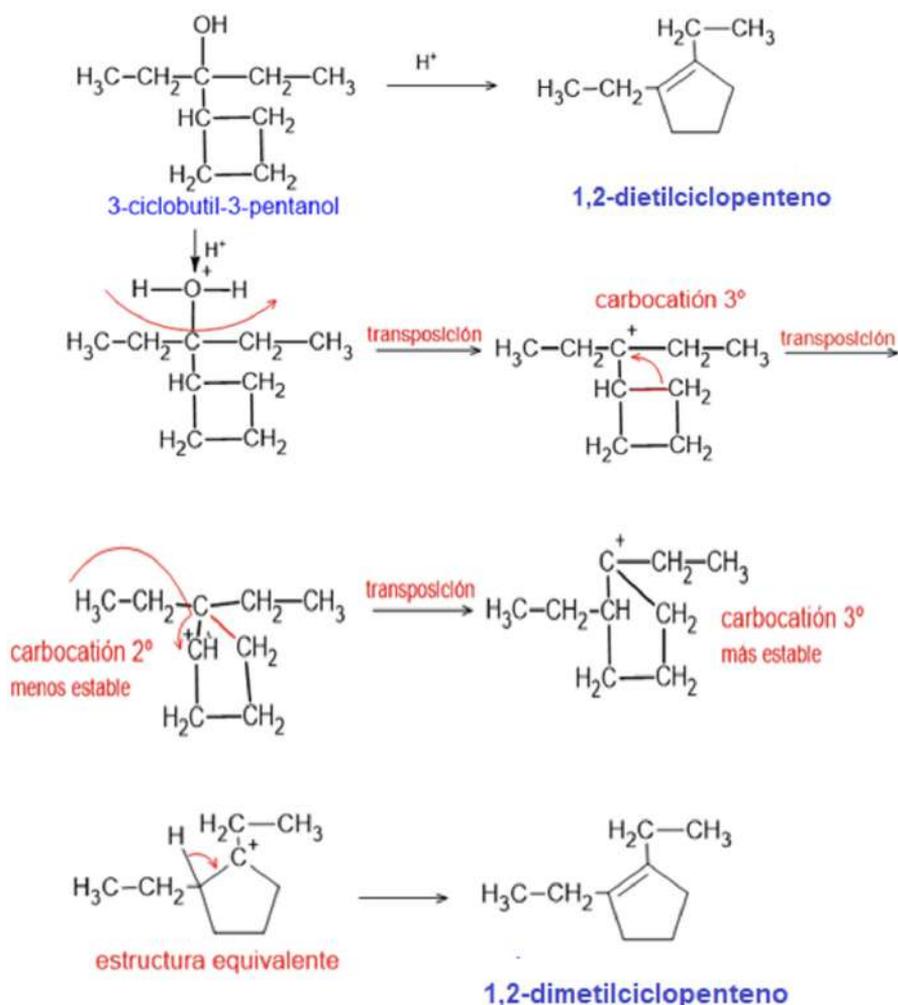
El cierre de un anillo, se ejemplifica con la formación del 1-isopropilciclopenteno partiendo del 2,2-dimetilciclohexanol en presencia de ácido sulfúrico.



El oxígeno del alcohol, con su par de electrones libres, recibe el protón del ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , formando un alcohol protonado y  $-\text{OSO}_3\text{H}$ . A continuación, sale la molécula de agua y se forma un carbocatión secundario. Es aquí donde ocurre la transposición: los electrones en rojo se dirigen al carbocatión y forman un anillo de 5 carbonos y un carbocatión terciario en un carbono externo. Ocurre una nueva transposición y el carbocatión se ubica en un carbono del anillo. Finalmente, se regenera el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y resulta el alqueno cíclico.



Los anillos también pueden abrirse, como es el caso de la reacción del 3-ciclobutil-3-pentanol con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para formar 1,2-dietilciclopenteno.



### 5.13. ÍNDICE DE DEFICIENCIA DE HIDRÓGENO

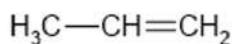
El índice de deficiencia de hidrógeno ayuda a establecer el número de insaturaciones que presenta un compuesto, sea por la presencia de enlaces  $\pi$  o por anillos.

Para esto, es necesario recordar que por cada enlace  $\pi$  y por cada anillo hay dos hidrógenos menos, como se puede ver al comparar el propano con el propeno y el ciclopropano.



propano

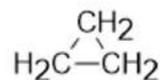
$\text{C}_3\text{H}_8$



propeno

un enlace  $\pi$

$\text{C}_3\text{H}_6$



ciclopropeno

un anillo

$\text{C}_3\text{H}_6$

Para conocer el índice de deficiencia de hidrógeno se siguen los siguientes pasos:

- Se debe conocer la fórmula molecular del compuesto del que se quiere determinar el índice de deficiencia de hidrógeno.
- Esta fórmula se la lleva a la del alcano (un hidrocarburo saturado).
- Se resta los H y se divide para dos (pues hay 2H menos por cada insaturación).
- Ese número se conoce como ÍNDICE DE DEFICIENCIA DE HIDRÓGENO.
- Para conocer el número de enlaces  $\pi$  se debe analizar la información presentada en el ejercicio.
- El número de anillos se obtiene al restar el número de enlaces  $\pi$  del índice de deficiencia de hidrógeno.

### Ejercicio resuelto

Determinar el índice de deficiencia de hidrógeno y el número de enlaces  $\pi$  y de anillos de un compuesto de fórmula  $\text{C}_6\text{H}_6$ , un compuesto que absorbe tres moles de  $\text{H}_2$  en presencia de un catalizador metálico.

### Resolución

- Se lleva la fórmula del compuesto a la de un alcano.



- Se resta:  $\text{C}_6\text{H}_6$



$$-8\text{H} / 2 \text{H} = 4 \text{ Índice de deficiencia de hidrógeno}$$

- El ejercicio dice que el compuesto  $C_6H_6$  absorbe  $3H_2$ : esto significa que hay **tres enlaces  $\pi$** .
- Para saber el número de anillos:  $4-3 = 1$  **anillo**.

El compuesto  $C_6H_6$  tiene un índice de deficiencia 4 y presenta 3 enlaces  $\pi$  y 1 anillo. Esta información indica que el compuesto  $C_6H_6$ , corresponde a la estructura del benceno.



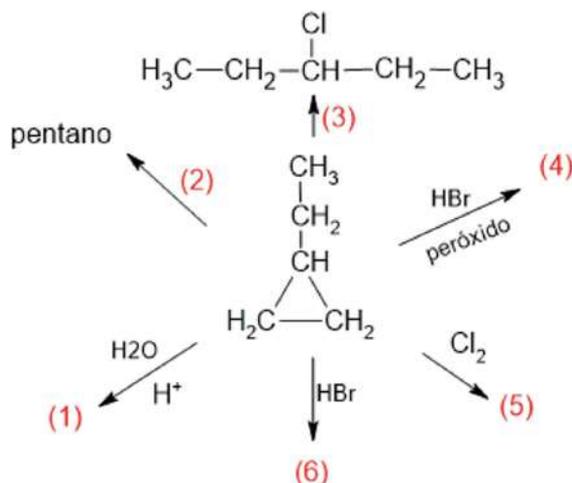
benceno

Hay que indicar que, en la mayoría de los casos, no se puede determinar la estructura exacta del compuesto, solamente el número de enlaces  $\pi$  y de anillos.

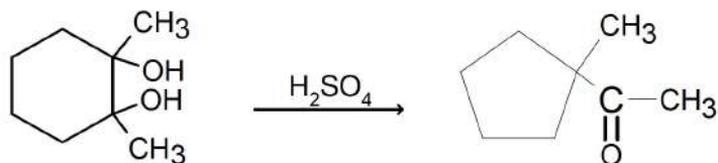
### EJERCICIOS

1. ¿Por qué el ciclopropano es poco abundante en la naturaleza?
2. ¿Cuál es la forma más estable del ciclohexano? ¿Por qué?
3. Escriba el isómero más estable de los siguientes compuestos:
  - a) 1-etil-2-metilciclohexano
  - b) 1,3-diisopropilciclohexano
  - c) 1,4-dietilciclohexano
4. Escriba los productos (si los hay) de las siguientes reacciones:
  - a) ciclopenteno +  $H_2$ , Pt
  - b) ciclohexano +  $Cl_2$ , calor
  - c) metilciclohexeno + HCl
  - d) metilciclobutano +  $H_2$ , Pd, calor
  - e) ciclohexeno +  $:CH_2$
  - f) isopropilciclohexeno +  $O_3$ , seguido de  $H_2O$ , Zn

- g) ciclopenteno + NBS  
 h) ciclooctino + 2 HBr  
 i) ciclodeceno +  $\text{KMnO}_4$ , calor, seguido de  $\text{H}_3\text{O}^+$
5. Escriba los reactivos y/o productos faltantes en las siguientes reacciones; los elementos faltantes se indican con un número.

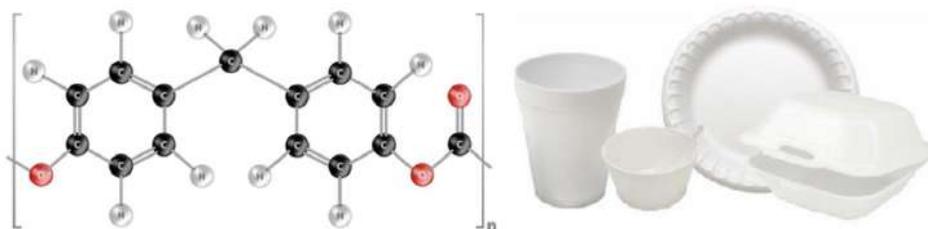


6. Haga paso a paso el mecanismo de la siguiente reacción:



7. Establezca el índice de deficiencia de hidrógeno en las siguientes fórmulas moleculares. Con la información proporcionada, indique cuántos enlaces  $\pi$  y cuántos anillos se presentan.
- a)  $\text{C}_7\text{H}_8$ , un hidrocarburo que absorbe tres moles de hidrógeno en las condiciones adecuadas.
- b)  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ , un compuesto que absorbe cinco moles de hidrógeno con un catalizador metálico.
- c)  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ , un hidrocarburo que absorbe nueve moles de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico.

## CAPÍTULO VI 6. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS



### ¿Sabías que...?

El poliestireno es un polímero obtenido a partir del estireno. Es el cuarto polímero más utilizado a escala mundial debido a sus múltiples usos y nula toxicidad. Se clasifica en poliestireno cristal (rígido y quebradizo), de alto impacto (resistente y opaco), expandido (de bajo peso) y extrusado (denso e impermeable).

Es muy utilizado en la industria electrónica, de alimentos, farmacéutica, manufacturera, química artesanal e inclusive dentro de los campos de la biología y microbiología. Se lo encuentra en las cubiertas de las computadoras, piezas de automóviles, utensilios de cocina.

Es fácilmente reciclable, los envases y materiales utilizados son triturados y empleados en la fabricación de nuevas piezas de embalaje en el sector de la construcción para fabricar ladrillos ligeros y porosos, morteros, enlucidos aislantes y hormigones ligeros. Mediante procesos simples de fusión o sintetizado regresa al material de partida para elaborar carcasas, bolígrafos, perchas, material de oficina, bancos, postes o celosías. El poliestireno triturado se puede añadir al suelo para mejorar su drenaje y aireación (Ocles, 2017).

## 6. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

El estudio de los hidrocarburos aromáticos ha sido fundamental para el desarrollo de la industria. El benceno es el compuesto más representativo de este tipo de hidrocarburos. Su aislamiento fue reportado por primera vez en 1825 por Michael Faraday (1791-1867), quién lo separó de los residuos del gas de alumbrado público (queroseno) y determinó una composición de carbono e hidrógeno 1:1. Una década más tarde, el químico Eilhard Mitscherlich (1794-1863) reportó su obtención al vaporizar en calor el ácido benzoico proveniente de la goma de Benjuí, en inglés benzoin; de ahí el nombre de benceno. Por gasometría, se estableció un peso molecular de setenta y ocho unidades (Ledesma, 2020), lo que corresponde a una fórmula molecular  $C_6H_6$ , lo que denota un alto grado de insaturación.

En la actualidad, son innumerables los usos que tienen los compuestos aromáticos, siendo intermediarios importantes para la elaboración de saborizantes, conservantes, colorantes, estabilizantes, edulcorantes de alimentos, pigmentos, lubricantes, pinturas, adhesivos, detergentes, explosivos, combustibles, plásticos, cauchos, suministros médicos, desinfectantes, analgésicos, pesticidas, herbicidas, fungicidas y una infinidad de productos de importancia industrial y comercial.

En la fig. 6.1, se esquematizan algunas aplicaciones del benceno y sus derivados.

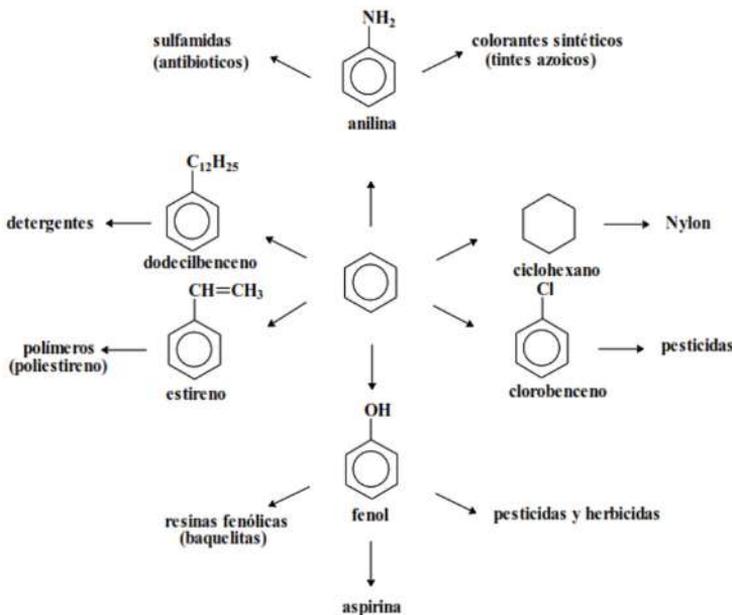
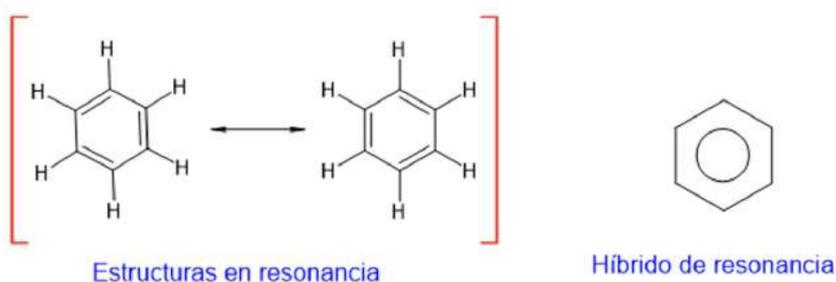


Figura 6.1. Aplicaciones del benceno y sus derivados  
Fuente: Clemente, 2016, p. 63

## 6.1. EL BENCENO

### 6.1.1. Estructura

La determinación de su estructura constituyó un gran reto para los químicos del siglo XIX. Fue Friedrich August Kekulé quien, en 1865, estableció que los seis átomos de carbono con enlaces dobles conjugados formaban un ciclo. Estos enlaces  $\pi$  se ubican en dos posiciones diferentes, siendo el híbrido de resonancia la mejor representación; el círculo representa los seis electrones  $\pi$ , es decir el sexteto aromático.



Si bien la longitud de los enlaces dobles C=C es 1,34 Å y de los enlaces simples C-C es 1,48 Å, la longitud de todos los enlaces carbono-carbono del benceno es 1,397 Å, por lo que todos sus carbonos son equivalentes. Esto evidencia la deslocalización de los electrones  $\pi$ .

Sus carbonos presentan una hibridación  $sp^2$ , por lo que la molécula es plana trigonal, con ángulos de enlace de 120°. En la fig. 6.2, se esquematiza la molécula de benceno y sus orbitales  $\pi$ .



Figura 6.2. Estructura del benceno.  
Fuente: Clemente, 2016, p. 8

Todos los compuestos aromáticos son muy estables debido a la conjugación de los enlaces simples y dobles.

## 6.2. NOMENCLATURA

La nomenclatura de los bencenos sustituidos depende básicamente del número y tipo de sustituyentes.

### 6.2.1. Bencenos monosustituídos

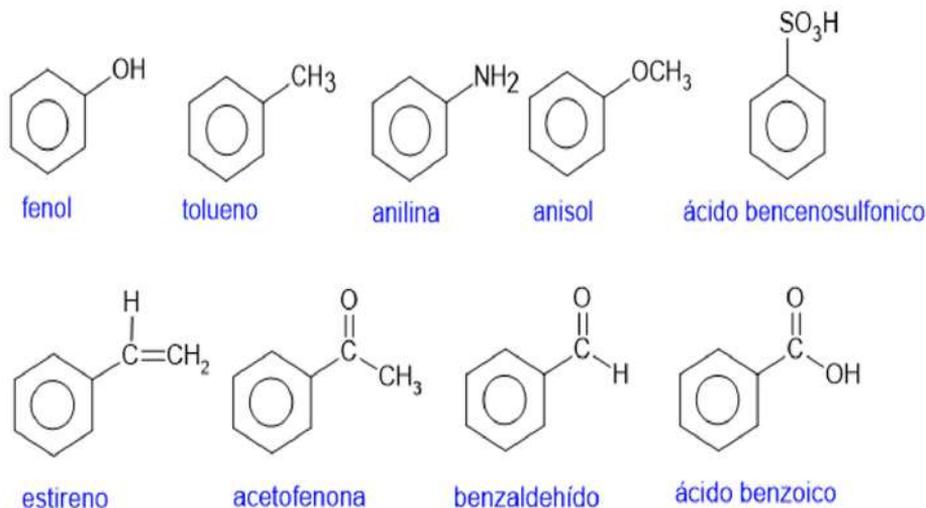
a) Sustituyentes que no le confieren un nombre especial.

Se nombra el sustituyente seguido de la palabra benceno, sin ninguna separación.



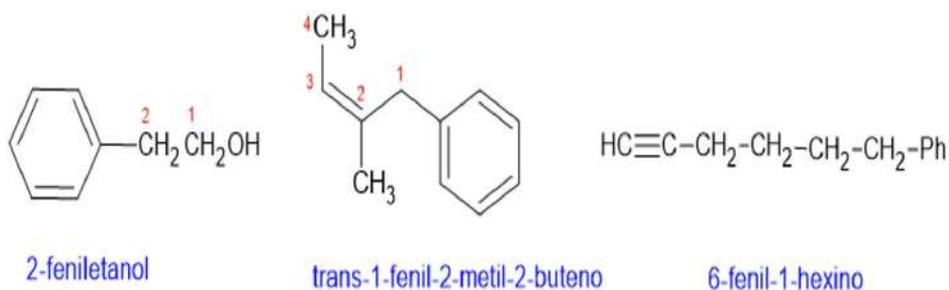
b) Sustituyentes que le confieren un nombre especial.

Entre estos están los siguientes:



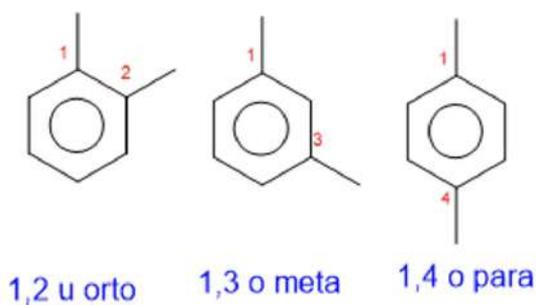
c) El benceno actúa como sustituyente

Se presenta cuando el benceno está unido a una cadena carbonada principal. En este caso, el grupo  $C_6H_5-$  se nombra como grupo fenil o fenilo y puede representarse con la letra griega  $\phi$ , Ph o Ar.



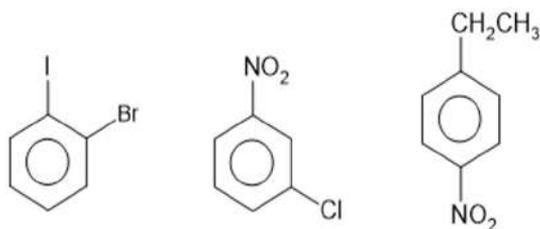
### 6.2.2. Bencenos disustituídos

Cuando el benceno presenta dos sustituyentes es importante reconocer la presencia de los isómeros *orto* (*-o*), *meta* (*-m*) y *para* (*-p*) en dependencia de su posición.



a) Sustituyentes que no le confieren un nombre especial.

Si ninguno de los sustituyentes le da un nombre especial, se nombran los dos sustituyentes en orden alfabético seguido de la palabra benceno. Al nombre se antepone el tipo de isómero (*o*, *m*, *p*). Según la IUPAC, se pueden utilizar números para indicar la posición de los sustituyentes. Se prefiere el uso de nombres comunes.

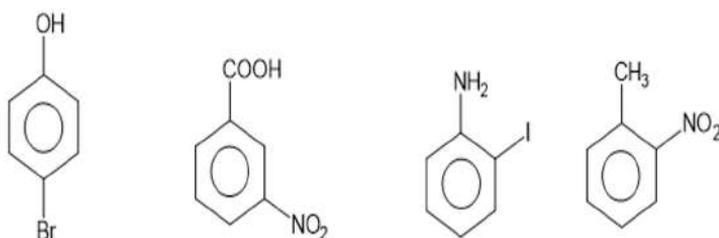


COMÚN o-bromoyodobenceno m-cloronitrobenceno p-etilnitrobenceno

IUPAC 2-bromoyodobenceno 3-cloronitrobenceno 4-etilnitrobenceno

b) Un sustituyente le confieren un nombre especial.

En este caso, el compuesto se nombra como derivado de esta sustancia.



COMÚN p-bromofenol

ácido m-nitrobenzoico

o-yodoanilina

o-nitrotolueno

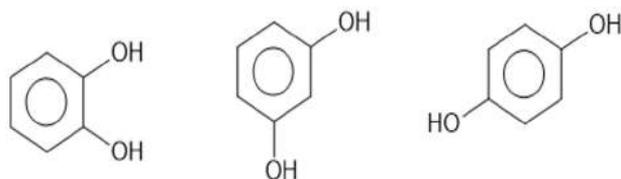
IUPAC 4-bromofenol

ácido 3-nitrobenzoico

2-yodoanilina

2-nitrotolueno

c) Sustituyentes que le confieren un nombre especial.



COMÚN

catecol

resorsinol

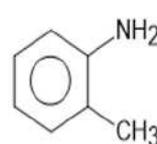
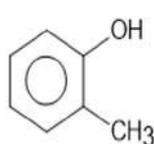
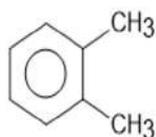
hidroquinona

IUPAC

1,2-dihidroxibenceno

1,3-dihidroxibenceno

1,4-dihidroxibenceno



COMÚN

o-xileno

cresol

o-toluidina

IUPAC

2-metiltolueno

2-metilfenol

2-metilaniлина

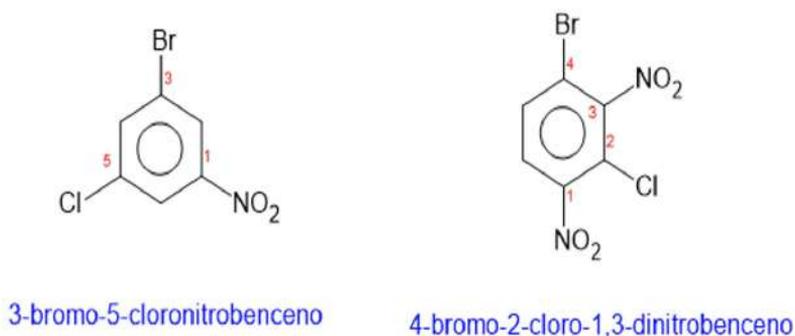


### 6.2.3. Bencenos polisustituídos

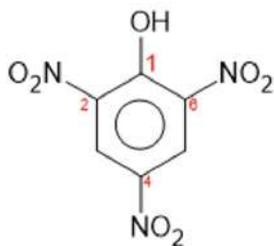
a) Si todos los grupos son iguales se asigna un número a cada uno de ellos, siendo la secuencia, aquella que dé la combinación numérica más baja.



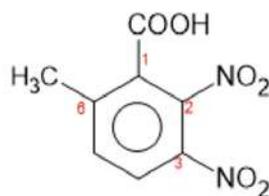
b) Si ninguno de los sustituyentes le da un nombre, se nombra en orden alfabético buscando la combinación numérica más baja.



c) Si uno de los grupos le da un nombre especial recibe el número 1 y los demás sustituyentes la combinación numérica menor. Se nombra como derivado de este.

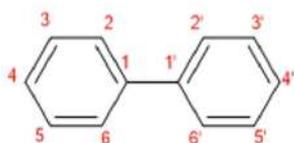


2,4,6-trinitrofenol

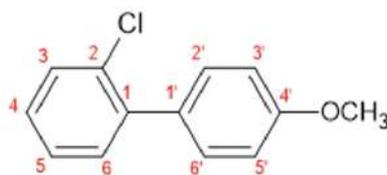


ácido 6-metil-2,3-dinitrobenzoico

Los bifenilos son compuestos aromáticos formados por dos anillos de benceno unidos mediante un enlace simple. En caso de tener sustituyentes en los dos anillos se nombran de la siguiente manera:



bifenilo



2-cloro-4'-metoxibifenilo

### 6.3. PROPIEDADES FÍSICAS

El benceno es un líquido incoloro o ligeramente amarillento, volátil, de olor característico e inflamable. Los puntos de fusión y de ebullición son superiores a los de los hidrocarburos alifáticos correspondientes, debido a que empacan mejor en la red cristalina. Funde a 5,4 °C y hierve a 80,1 °C. En el caso de los bencenos sustituidos, estas propiedades dependen del tipo de sustituyentes. En general, los puntos de fusión aumentan en los isómeros para, con respecto a los *orto* y *meta*, debido a su mayor simetría.

Aunque son ligeramente más densos que los hidrocarburos alifáticos, su densidad es inferior a la del agua. En cuanto a su solubilidad, son solubles en solventes orgánicos de baja polaridad y, como todos los hidrocarburos, son insolubles en agua.

En general, los hidrocarburos aromáticos y sus derivados son tóxicos y pueden ocasionar daños a la salud de los seres vivos y del ambiente.

### 6.4. CARÁCTER AROMÁTICO. REGLA DE HÜCKEL

En el siglo XIX, se denominaron como aromáticos los compuestos que contenían átomos de benceno, debido a que presentaban olores característicos. En la actualidad, para que un compuesto sea clasificado como aromático, debe reunir una serie de características:

- Ser compuestos cíclicos con orbitales p solapados.
- Presentar átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (eventualmente  $sp$ ).
- Ser planos.
- Presentar dobles enlaces conjugados.

Adicionalmente, deben cumplir con la regla de Hückel, que indica que la relación  $(4N + 2) e^-$  debe dar un número de los conocidos como números de Hückel (2, 6, 10, 14), de tal manera que N sea un número entero (1, 2, 3...). Esta condición es imprescindible para que un compuesto sea considerado aromático.

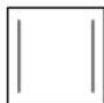
El benceno tiene  $6e^- \pi$  y cumple con todos los requisitos, incluyendo la regla de Hückel; la relación  $(4N + 2) e^- \pi$  es igual a  $6e^- \pi$ , por lo tanto,  $N=1$ . El benceno, es entonces, un compuesto aromático.



benceno

Regla de Hückel  $(4N + 2) e^- \pi = 6 e^- \pi$ ; donde  $N=1$

Existen compuestos cíclicos, con enlaces  $\pi$  conjugados y carbonos con hibridación  $sp^2$ , pero no cumplen con la regla de Hückel. Este es el caso, del ciclobutadieno. Estos compuestos son considerados antiaromáticos.



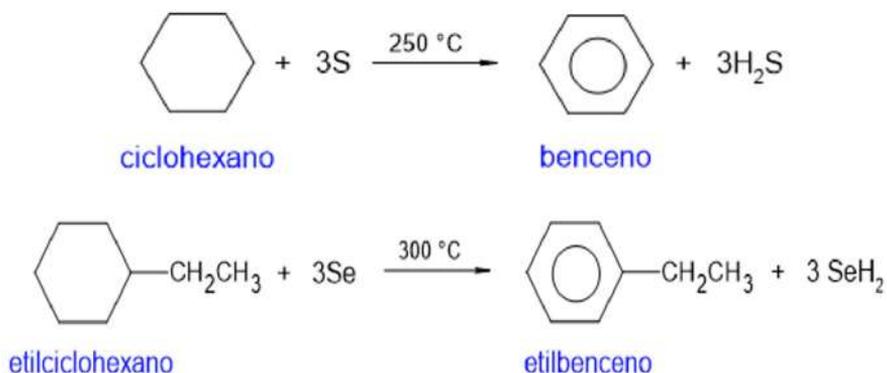
ciclobutadieno

$(4N + 2) e^- \pi = 4 e^- \pi$      $N \neq$  número entero

## 6.5. MÉTODOS DE PREPARACIÓN

En general, el benceno y sus derivados se encuentran en el petróleo y las minas de carbón. Su presencia se ha determinado en los procesos de combustión de basura, incendios forestales y erupciones volcánicas.

A nivel de laboratorio, se emplea la deshidrogenación catalítica del ciclohexano y sus derivados carbonados en presencia de azufre, selenio y/o paladio.

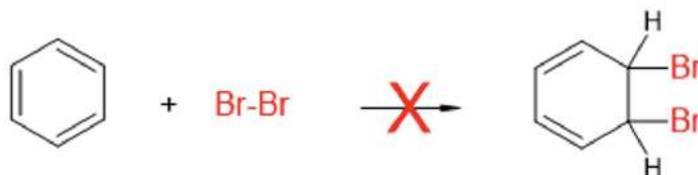


## 6.6. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA)

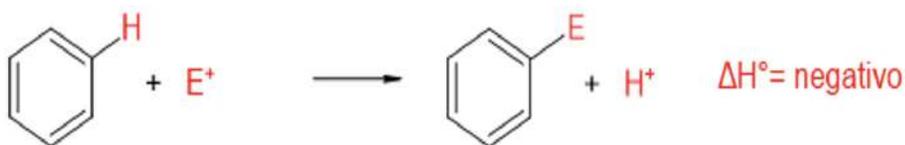
Se podría pensar que el benceno, al tener dobles enlaces, podría sufrir las reacciones de adición electrofílica, típicas de los alquenos.



Sin embargo, el benceno no puede sufrir este tipo de reacciones, pues se perdería el carácter aromático responsable de su estabilidad. El  $\Delta\text{H}^\circ = +2\text{Kcal/mol}$  ratifica que esta reacción sería endotérmica, por lo tanto, energéticamente desfavorable.



Las reacciones características del benceno y sus derivados son de sustitución electrofílica aromática (SEA). En estas reacciones, un átomo de hidrógeno es sustituido por un electrófilo. De esta manera, el benceno mantiene su aromaticidad. Estas reacciones son exotérmicas.



El benceno, al ser una fuente de electrones, actúa como base, recibe el ataque de un electrófilo, es decir, una especie deficiente en electrones.

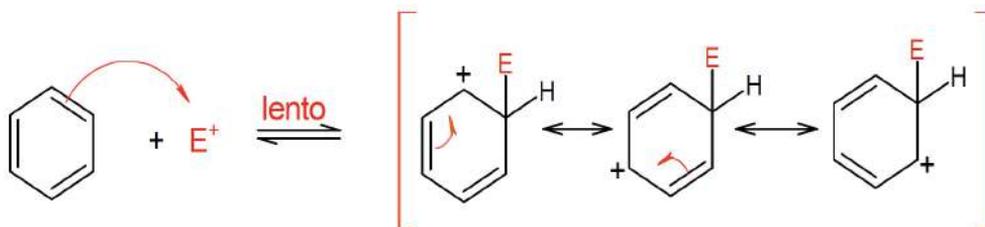
El mecanismo general de la reacción es el siguiente:

Paso 1. Formación del electrófilo.

En este paso, no interviene el benceno. El electrófilo formado depende de la reacción en particular.

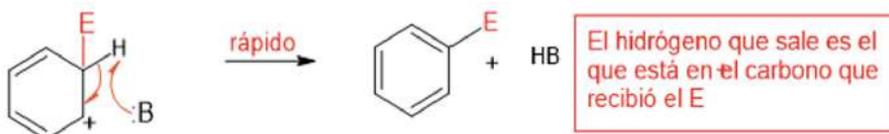
Paso 2. Ataque del electrófilo al benceno.

El electrófilo se une al benceno por medio de un par de electrones  $\pi$  del benceno. Este paso es lento y requiere energía, pues se rompe momentáneamente la aromaticidad.



Paso 3. Regeneración de la aromaticidad.

Salen un átomo de hidrógeno como protón y con los electrones que deja se regenera la aromaticidad. Este paso es rápido, pues se gana estabilidad.

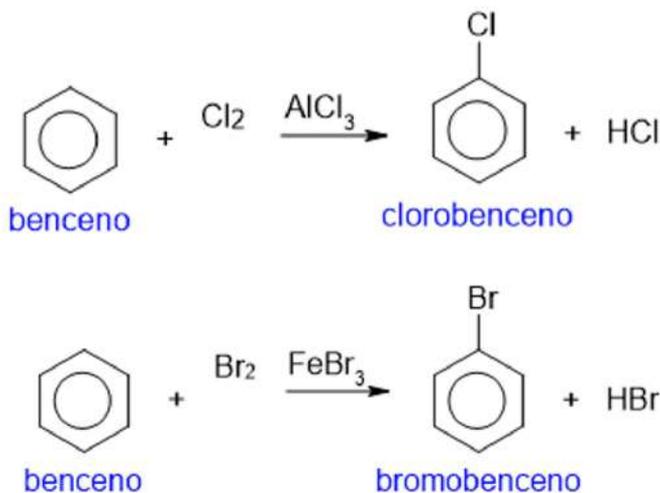


Las reacciones de sustitución electrofílica aromática son cinco: halogenación, nitración, sulfonación, alquilación y acilación de Friedel y Crafts.

### 6.6.1. Halogenación: bromación y cloración

El benceno reacciona con cloro o bromo molecular en presencia de un ácido de Lewis como catalizador.

En el caso de la cloración, se suele emplear  $\text{AlCl}_3$  y en la bromación  $\text{FeBr}_3$ . Estos catalizadores ayudan a generar los electrófilos.



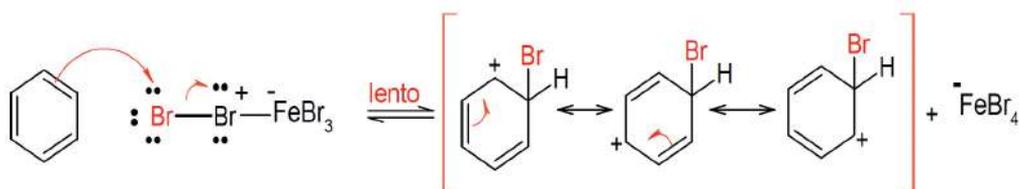
El mecanismo de bromación es el siguiente:

Paso 1. Formación del electrófilo.



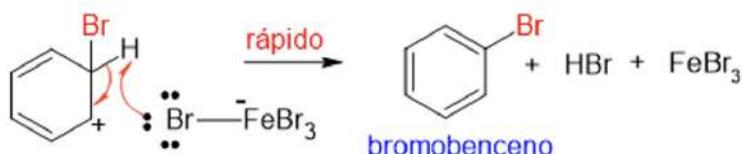
El átomo de bromo, con un par de electrones libres, se une al hierro para formar el electrófilo.

Paso 2. Ataque del electrófilo al anillo de benceno.



El benceno, con su par de electrones  $\pi$ , forma el nuevo enlace con el bromo y se interrumpe momentáneamente la aromaticidad. El carbocatión formado está estabilizado por resonancia. Este paso necesita energía y es el paso lento.

Paso 3. Regeneración de la aromaticidad.

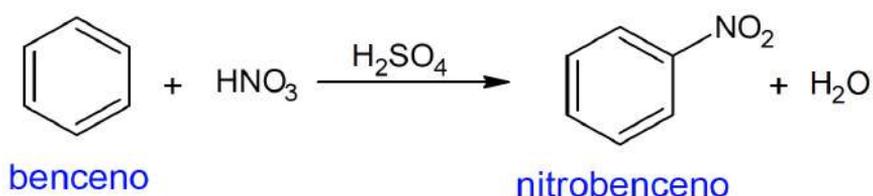


El bromo, con un par de electrones libres, saca el hidrógeno como protón para regenerar la aromaticidad. De esta manera, se forma el bromobenceno como producto final y se regenera el ácido de Lewis.

## 6.6.2. Nitración

El nitrobenceno se forma cuando el benceno reacciona con una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , conocida como mezcla nitrante. La temperatura de la reacción es de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

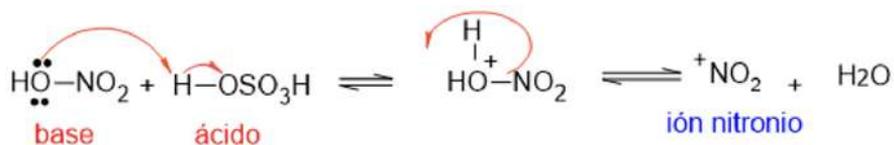
La reacción general es la siguiente:



El mecanismo de reacción, involucra los siguientes pasos:

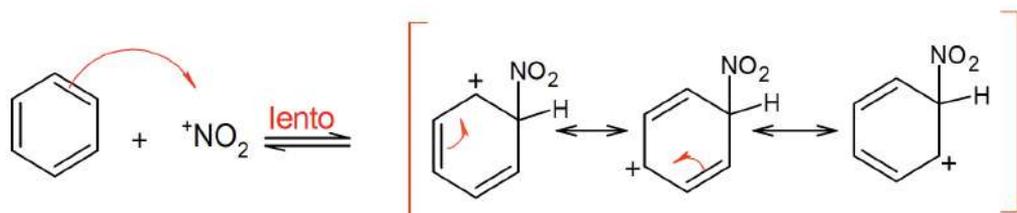
Paso 1. Formación del electrófilo.

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , actúa como ácido al donar un protón, mientras que el  $\text{HNO}_3$  actúa como base. De esta manera se forma el ion nitronio que actúa como electrófilo.



2. Ataque del electrófilo al benceno.

El carbocatión formado está estabilizado por resonancia.



Paso 3. Regeneración de la aromaticidad.

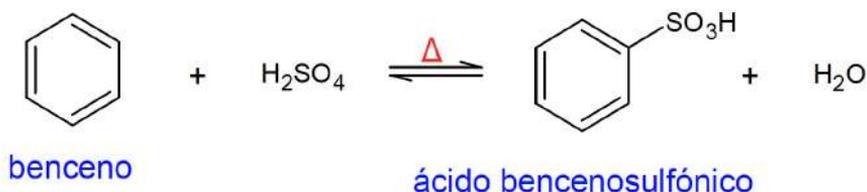
Se forma el nitrobenceno como producto principal. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se regenera, pues actúa como catalizador.



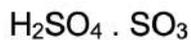
El nitrobenceno es un líquido de color ligeramente amarillento y presenta un olor a almendras. Es utilizado en síntesis orgánica como materia prima para la elaboración de anilina, empleada para preparar colorantes azoicos.

### 6.6.3. Sulfonación

El benceno reacciona con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado o ácido sulfúrico fumante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ). El trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) actúa como electrófilo. El producto principal de esta reacción es el ácido bencenosulfónico. Esta reacción es reversible.

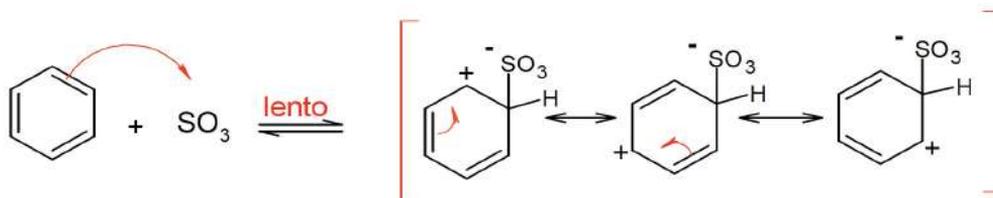


Paso 1. El  $\text{SO}_3$  es un electrófilo neutro, presente en el ácido sulfúrico fumante.

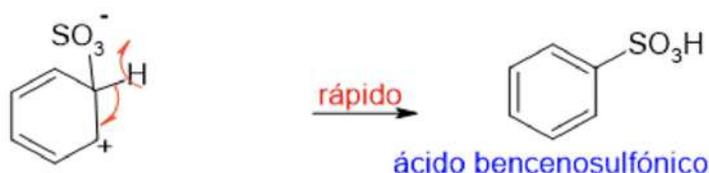


Electrófilo

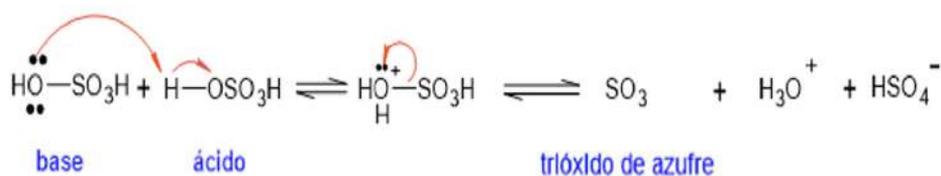
Paso 2. Ataque del electrófilo al benceno.



Paso 3. Regeneración de la aromaticidad.

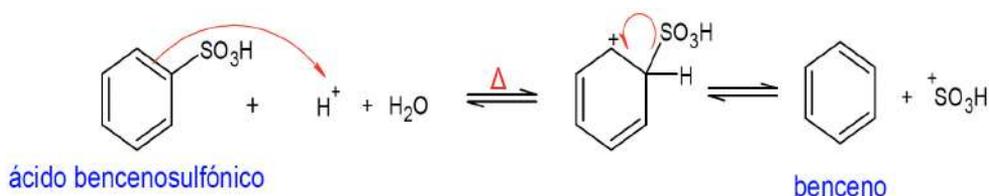


Cuando se emplea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, lo primero que ocurre es la formación del electrófilo.



Los demás pasos son idénticos al mecanismo descrito.

Este compuesto es utilizado en la fabricación de detergentes. Al ser una reacción reversible, el ácido bencenosulfónico, en las condiciones apropiadas, regenera el benceno y el ácido sulfúrico. Esta reacción es conocida como desulfonación y se da en presencia de ácido sulfúrico diluido y calor.



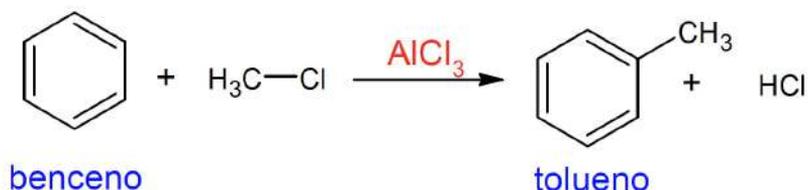
### 6.6.4. Alquilación de Friedel-Crafts

Mediante esta reacción se obtienen alquil bencenos. Para esto, el benceno reacciona con halogenuros de alquilo en presencia de un ácido que puede ser de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{Fe}$ ). De esta manera, se forma un carbocatión que actúa como un electrófilo débil.

La reacción general es la siguiente:

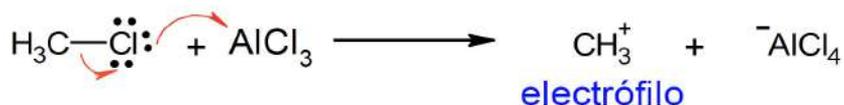


Así por ejemplo, la reacción del benceno con clorometano forma el tolueno.



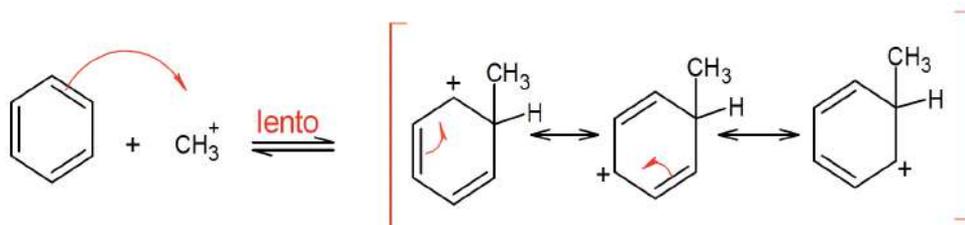
El mecanismo es el siguiente:

Paso 1. Formación del electrófilo.

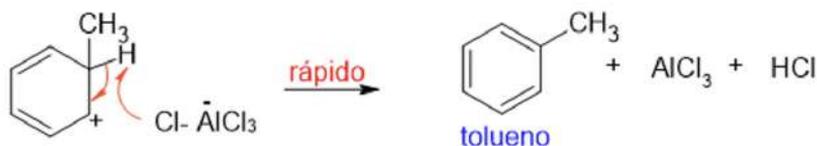


El electrófilo formado es un carbocatión, un electrófilo débil.

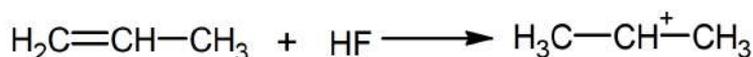
Paso 2. Ataque del electrófilo al anillo.



Paso 3. Regeneración de la aromaticidad.

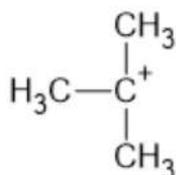
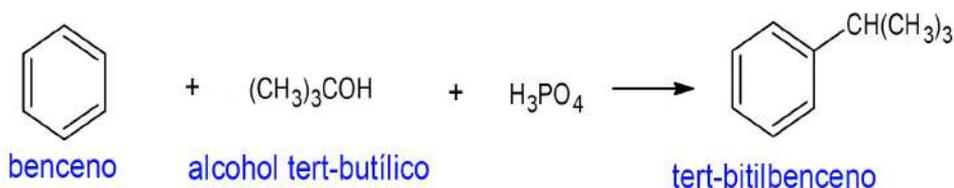


Cualquier otro compuesto que forme carbocationes puede alquilarse. Este es el caso de los alquenos cuando reacciona con HF. Esta reacción, sigue la orientación Markovnikov, pues permite formar el carbocatión más estable.



Una vez formado el carbocatión, la reacción continúa hasta obtener el isopropilbenceno.

También los alcoholes pueden alquilarse:



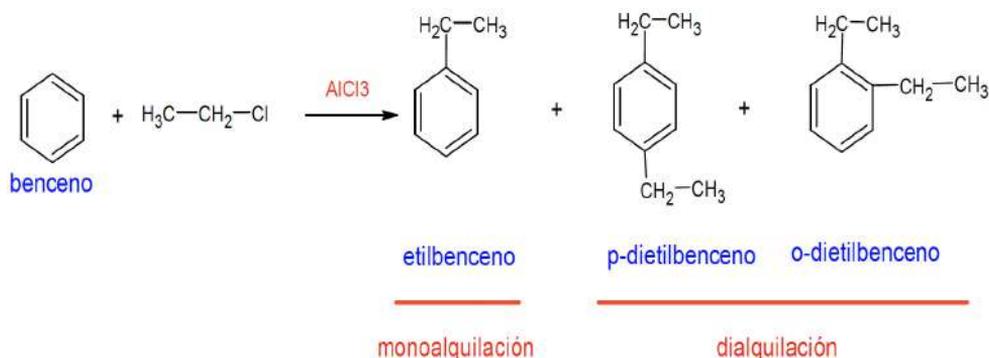
Se forma el carbocatión terciario que actúa como electrófilo

### 6.6.5. Limitaciones de la alquilación de Friedel-Crafts

Existen varias limitaciones para esta reacción, entre las más importantes están:

a) Pueden ocurrir polisustituciones, debido a que, en el momento que ocurre una primera alquilación, este compuesto es más reactivo por lo que compite con el benceno en una siguiente reacción.

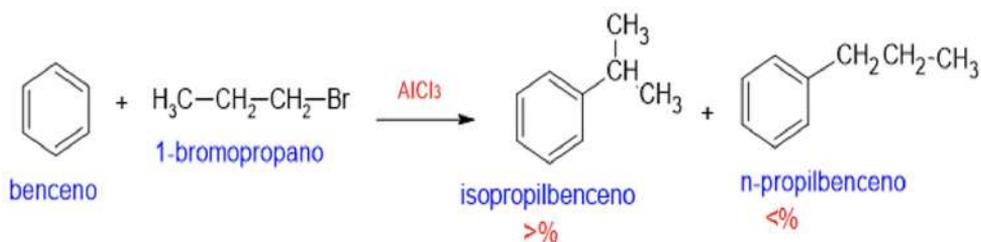
Esta limitación puede superarse al añadir un exceso de benceno a la mezcla



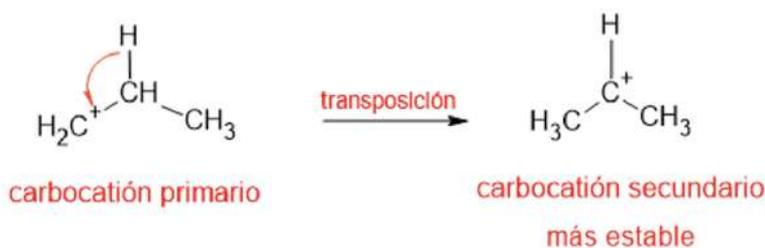
de reacción; de esta manera, habría más moles de benceno en relación a la cantidad del producto monoalkilado.

b) Pueden ocurrir transposiciones.

Al formarse el carbocatión inicial, este puede transponerse, si la estructura lo permite, para ganar estabilidad. Este es el caso de la reacción del benceno con 1-bromopropano. El producto teóricamente esperado es el n-propilbenceno, pero en la práctica, el producto mayoritario es el isopropilbenceno.



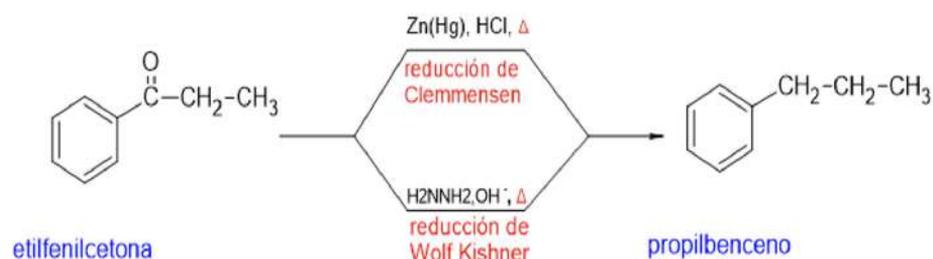
Como ya se indicó, en el primer paso, se forma el carbocatión primario, pero este sufre una transposición para formar un carbocatión secundario más estable.



Por esta razón, por medio de esta reacción, no se pueden obtener bencenos con cadenas carbonadas lineales.

Para superar esta limitación, el benceno se acila para obtener una cetona aromática y luego se reduce el grupo carbonilo.

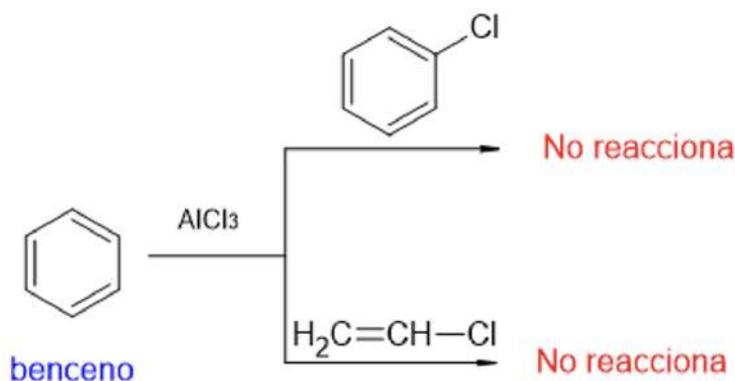
A continuación, se esquematizan las reacciones involucradas para formar n-alquilbencenos:



c) Solo se alquilan bencenos, halobencenos y bencenos activados.

No pueden alquilarse los anillos de benceno que tengan sustituyentes que los desactivan, como es el caso del nitrobenceno, cetonas aromáticas y ácido bencen-sulfónico.

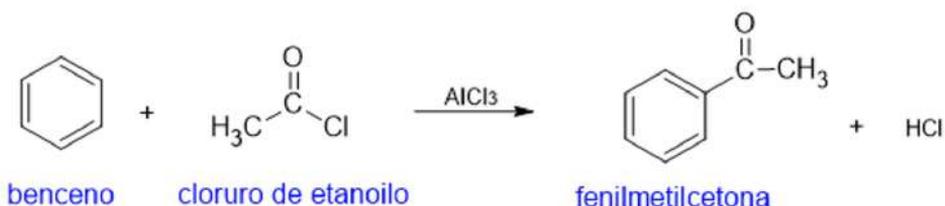
d) La alquilación no se da con halogenuros de arilo ni de vinilo.



### 6.6.6. Acilación de Friedel-Crafts

La alquilación y la acilación fueron realizadas por los químicos Charles Friedel y James Crafts.

Esta reacción permite preparar cetonas aromáticas a partir de benceno y cloruros de acilo en presencia de  $\text{AlCl}_3$  como catalizador.



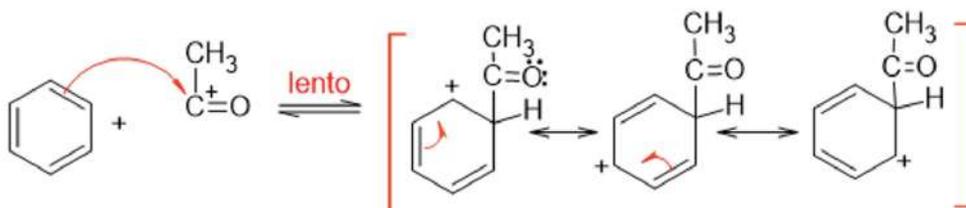
El mecanismo de esta reacción se detalla a continuación:

Paso 1. El átomo de cloro comparte un par de electrones no compartidos con el aluminio, debilitando el enlace C-Cl, de tal manera que el carbono carbonílico acomoda la carga positiva y se forma el electrófilo.



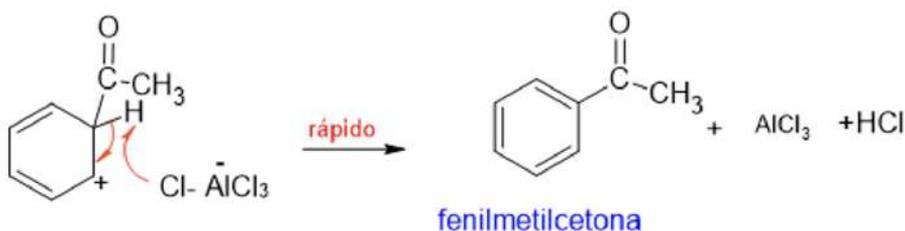
Paso 2. Ataque del electrófilo al anillo de benceno.

Es el paso lento, pues se rompe momentáneamente la aromaticidad y se forman carbocationes estabilizados por resonancia.



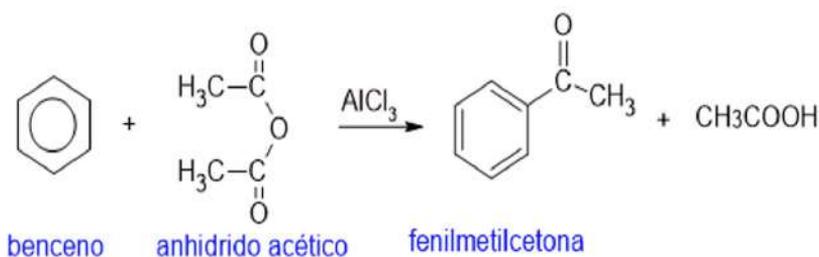
Paso 3. Regeneración de la aromaticidad.

El átomo de cloro saca un hidrógeno como protón, con los electrones que deja, se regenera la aromaticidad y, como productos secundarios, se forma ácido clorhídrico y se recupera el catalizador  $\text{AlCl}_3$ .



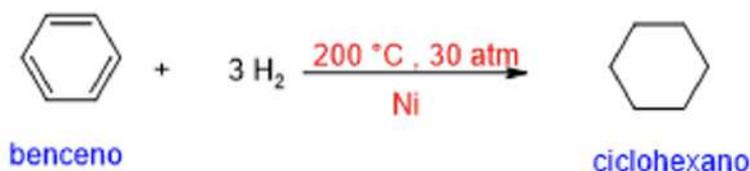
Un halogenuro de acilo que no puede emplearse en la acilación es el cloruro de metanoilo, puesto que es inestable.

Los ácidos carboxílicos y los anhídridos también son reactivos apropiados para las reacciones de acilación.



En esta reacción, no es posible la ocurrencia de transposiciones.

A más de estas reacciones de sustitución electrofílica aromática, el benceno puede hidrogenarse en condiciones drásticas.



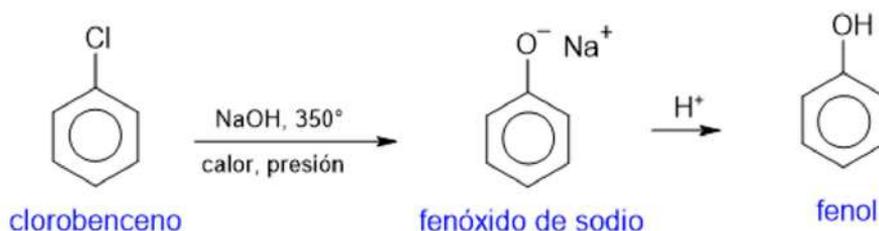
## 6.7. GRUPOS QUE SE INTRODUCEN AL ANILLO EN FORMA INDIRECTA

Por medio de las cinco reacciones de sustitución electrofílica aromática pueden ingresar directamente al anillo los siguientes grupos funcionales:  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{R}$ ,  $-\text{COR}$ . Sin embargo, en forma indirecta, pueden ingresar otros grupos:

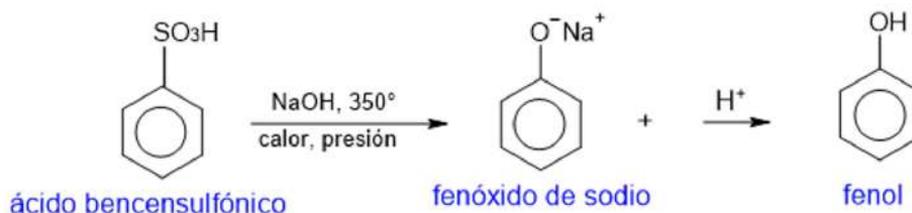
$-\text{F}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{H}$ . Para esto, se emplean reacciones de síntesis orgánica.

### 6.7.1. Formación de fenoles

Los fenoles se forman por reacción de halobencenos con bases en presencia de calor y presión. De esta manera se sintetiza el fenol de forma industrial. Esta síntesis se conoce como Proceso Dow.

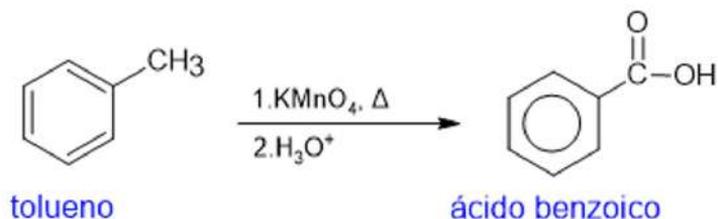


Otra manera de obtener fenol es haciendo reaccionar el ácido bencensulfónico con NaOH a  $350^\circ\text{C}$ .

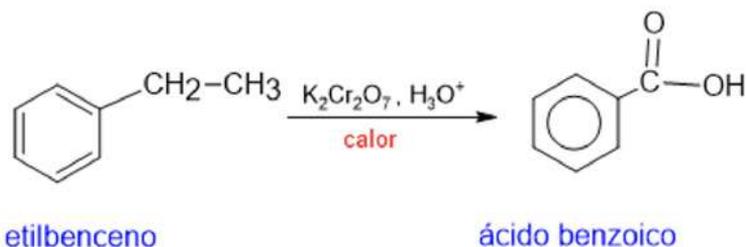


### 6.7.2. Formación de ácido benzoico

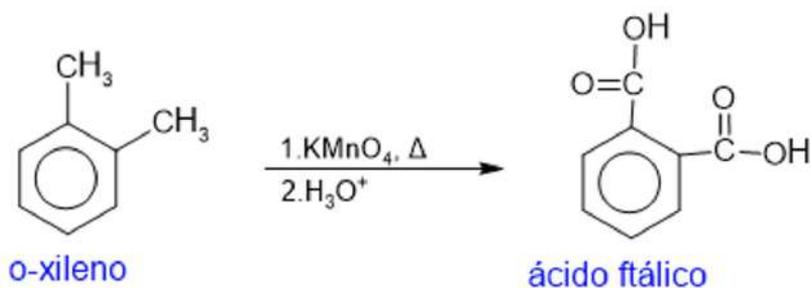
Los alquilbencenos forman ácido benzoico mediante una reacción de oxidación con permanganato de potasio o dicromato de potasio, seguido de una hidrólisis ácida.\*\*



No importa cuán larga sea su cadena carbonada, siempre se va a oxidar el carbono bencílico para formar, en todos los casos, ácido benzoico.



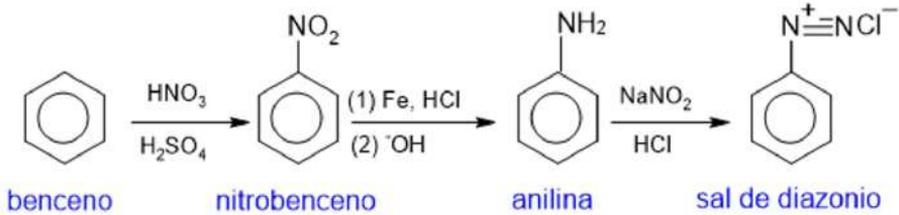
Si el benceno tiene más de un grupo alquilo, se oxidan todos y se forman ácidos di o polisustituidos.



### 6.7.3. Formación y reacciones de sales de diazonio

Las sales de diazonio aromáticas son intermedios sintéticos muy importantes, pues permiten obtener una serie de compuestos orgánicos primordiales en el ámbito industrial y en el laboratorio.

La función  $\pm\text{N}\equiv\text{N}$  es un buen grupo saliente, por lo que puede ser sustituido y formar una serie de grupos funcionales de importancia. El compuesto precursor es la anilina, obtenida por reducción del nitrobeneno.



Una vez formada, la sal de diazonio reacciona con los reactivos apropiados como se esquematiza en la fig. 6.3.

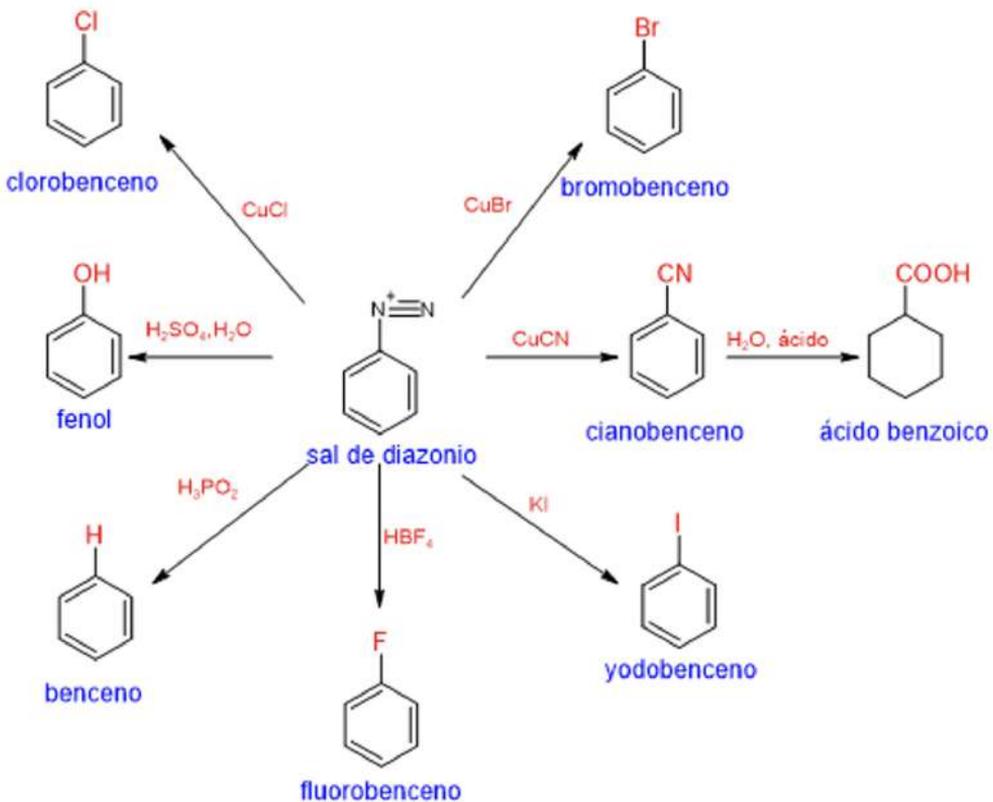
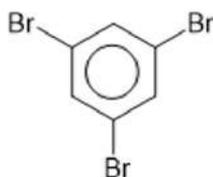


Figura 6.3. Reacciones de las sales de diazonio

Por medio de las sales de diazonio, pueden sintetizarse compuestos con sustituyentes ubicados en posiciones aparentemente contradictorias. Este es el caso, por ejemplo, de la obtención del 1,3,5-tribromobenceno.

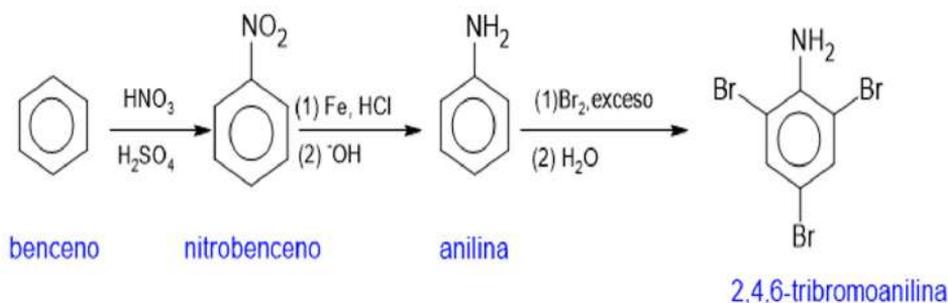


1,3,5-tribromobenceno

La dificultad de sintetizar este compuesto radica en que los halógenos son directores *o + p*, pero los 3 átomos de bromo están en posición *m*.

Para resolver este problema, se coloca el grupo amino en uno de los carbonos. Luego se halogena y los tres bromos se dirigen a las posiciones *orto* y *para* libres. Finalmente, se diazota el grupo amino y la sal de diazio formada se sustituye por un átomo de hidrógeno.

Se presenta la secuencia descrita:



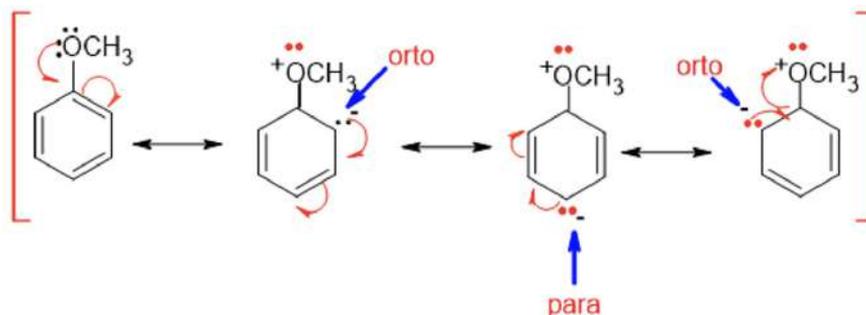
## 6.8. EFECTO DE LOS GRUPOS SUSTITUYENTES: GRUPOS ACTIVANTES Y DESACTIVANTES

La presencia de un sustituyente en el anillo de benceno hace que se modifique su comportamiento en posteriores reacciones de sustitución electrofílica aromática.

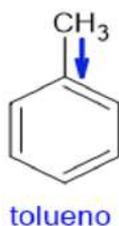
Un grupo de sustituyentes, conocidos como *activantes*, hacen que el anillo aromático aumente su reactividad y dirija la nueva sustitución a las posiciones



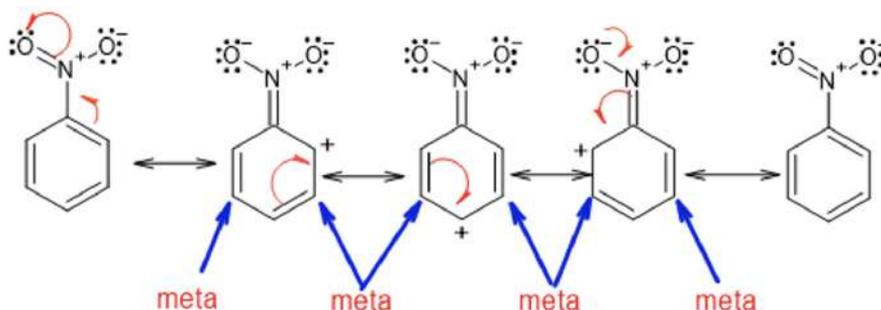
Los activantes fuertes y moderados aumentan el carácter básico del benceno por efectos de resonancia. Este es el caso del anisol, un compuesto aromático presente en el anís.



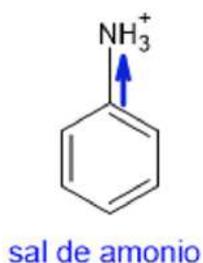
Como se puede apreciar, las posiciones más básicas son las orto y para: por esa razón, se consideran directores *orto + para*. En el caso de los activantes débiles, aumentan el carácter básico por efectos inductivos. Estos efectos son menos fuertes que los de resonancia.



Por otra parte, todos los desactivantes sacan electrones por efectos de resonancia (fuertemente desactivantes) e inductivos (débilmente desactivantes).



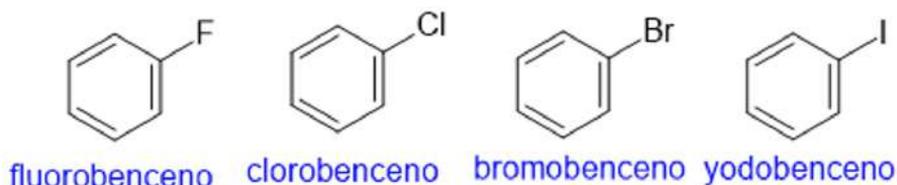
Las posiciones *meta* son más básicas, pues no soportan una carga positiva; por esa razón, los desactivantes son directores *meta*. Por efectos inductivos, el nitrógeno tiende a sacar electrones del anillo para dispersar su carga positiva.



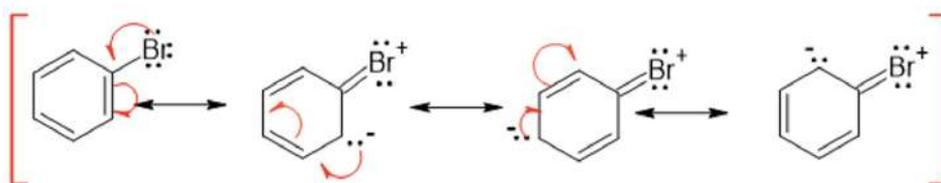
## 6.9. EL EFECTO HALÓGENO

Los halógenos presentan un comportamiento diferente a los grupos funcionales estudiados: se comportan como desactivantes débiles, pues, al ser átomos electronegativos, sacan electrones del anillo por efectos inductivos. Sin embargo, al tener pares de electrones libres, comparten electrones por efectos de resonancia y dirigen el nuevo electrófilo a las posiciones *orto* + *para*, pues son las más básicas.

En el caso de los halógenos, los efectos inductivos son tan fuerte como los de resonancia.



Los efectos de resonancia se ejemplifican con el bromobenceno:

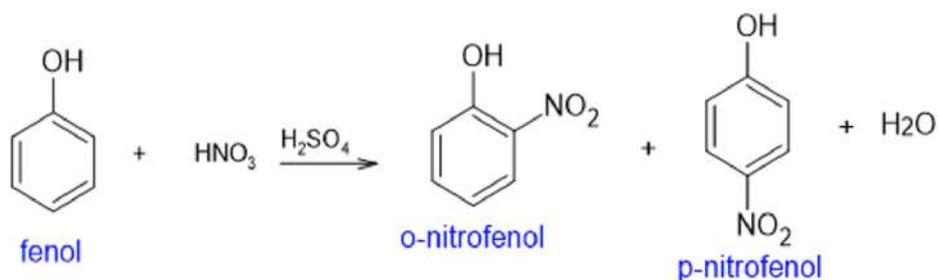


### Ejercicios resueltos

Mediante el mecanismo de reacción, indique por qué el fenol es un director *orto* y *para*.

## Resolución

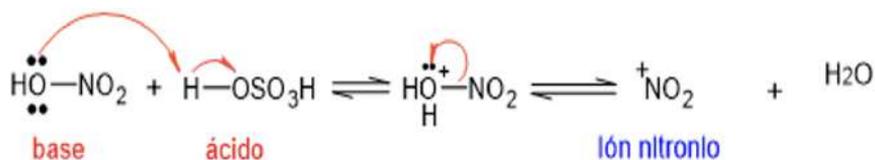
A manera de ejemplo, se realiza la nitración del fenol. La reacción general es:



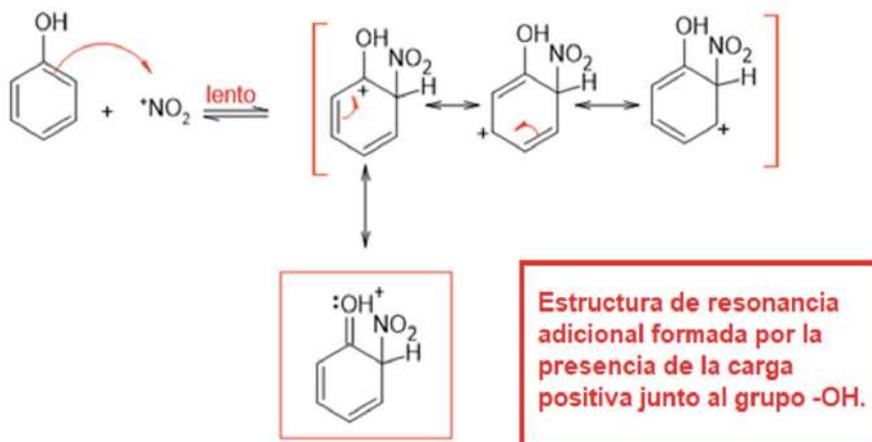
Mecanismo de reacción.

Ataque a la posición *orto*.

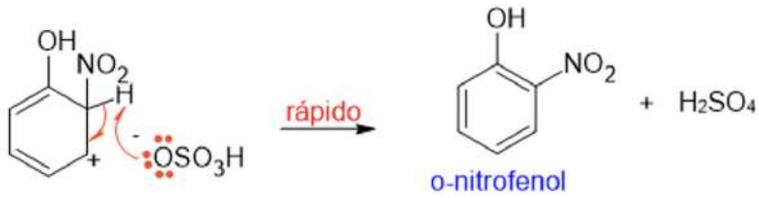
Paso 1.



Paso 2.

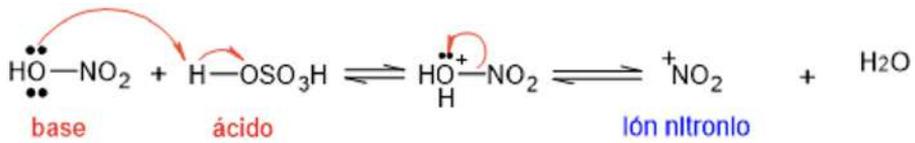


Paso 3.

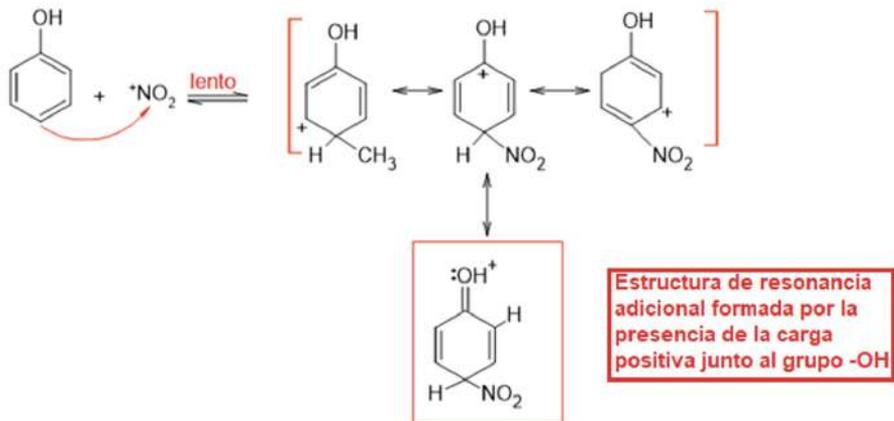


Ataque a la posición *para*.

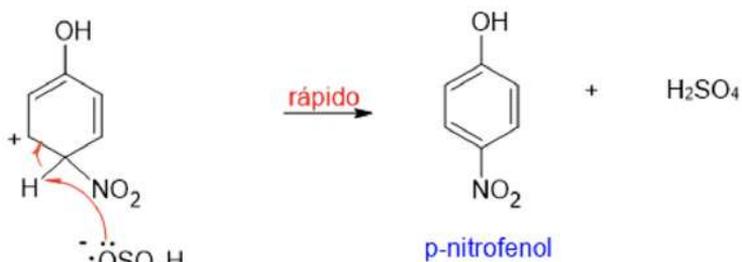
Paso 1.



Paso 2.



Paso 3.



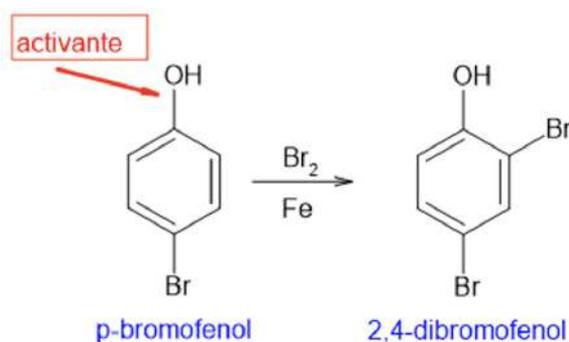
El fenol es un compuesto muy reactivo y dirige la nueva sustitución a las posiciones *orto* y *para*, pues son las posiciones más estables. El intermedio de reacción está estabilizado por cuatro estructuras de resonancia.

Nota: dirija el grupo nitro a la posición meta y cuente el número de estructuras de resonancia.

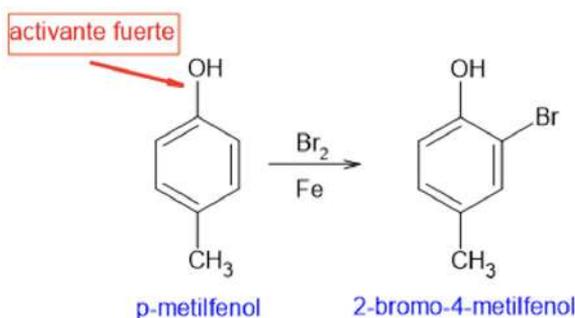
## 6.10. ORIENTACIÓN DE BENCENOS POLISUSTITUIDOS

Cuando el benceno presenta dos o más sustituyentes, es importante establecer cuál de ellos dirige en caso de una nueva sustitución. Para esto, se siguen las siguientes directrices:

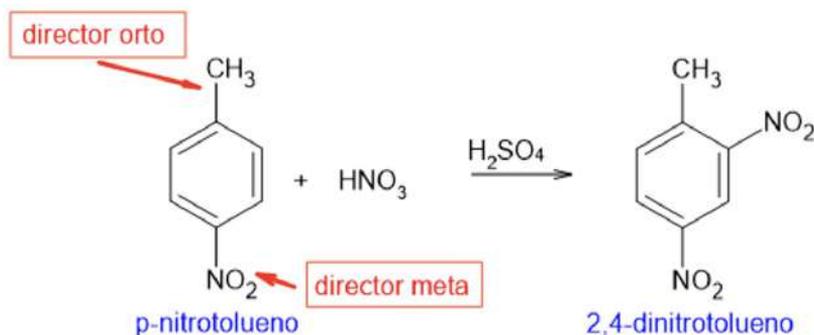
- a) El activante dirige sobre el desactivante.



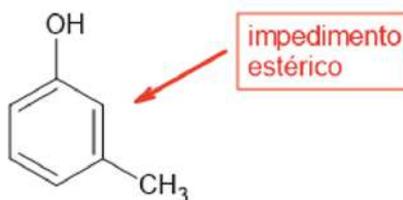
- b) Si hay dos activantes, el fuerte dirige sobre el moderado y este, sobre el débil.



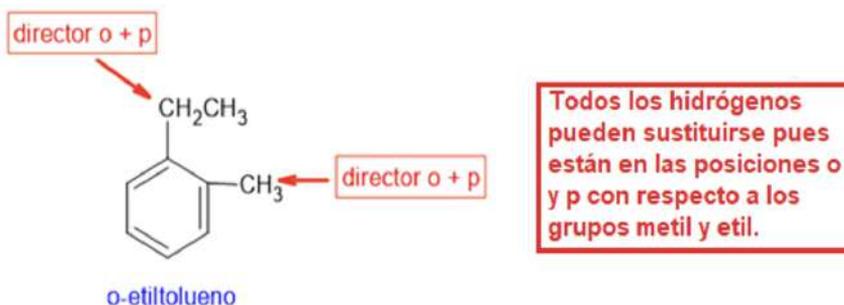
c) La fuerza directora de un grupo refuerza la del otro. Este es el caso ideal.



d) Si hay dos sustituyentes en posición meta, es difícil que el nuevo sustituyente ingrese a la posición intermedia. Esto se debe a que esta posición está menos disponible por efectos estéricos.



e) Si existen dos o más grupos que presentan fuerzas directoras similares, se formarían mezclas de productos, pues los dos grupos dirigirían la nueva sustitución.



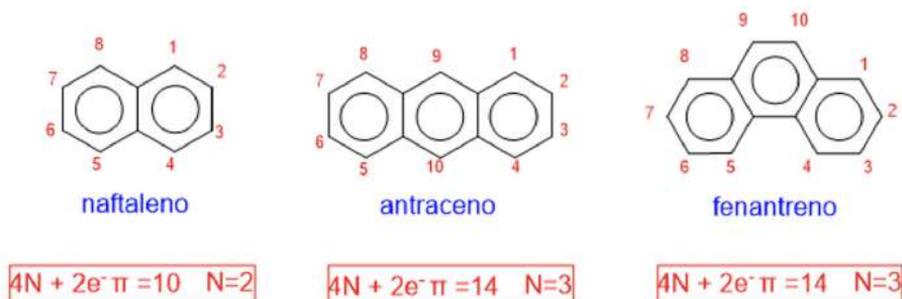
f) Si hay dos o más desactivantes, no es posible una nueva sustitución, debido a que el anillo está muy desactivado. Los halógenos son la excepción a esta regla, debido a que son desactivantes débiles.



## 6.11. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS

Además del benceno y sus derivados, existen otros compuestos aromáticos. Entre estos están los hidrocarburos aromáticos policíclicos, llamados también polinucleares, de anillos condensados o fusionados y los compuestos aromáticos heterocíclicos.

Entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos están los siguientes:



Estos compuestos cumplen con todas las características para ser considerados aromáticos, incluso con la regla de Hückel.

Los compuestos están formados por dos o más anillos de benceno y comparten átomos de carbono y electrones  $\pi$ .

El naftaleno, llamado comúnmente naftalina, es empleado para combatir las polillas, en la industria de pinturas, barnices, medicamentos, repelentes de insectos, entre los usos más importantes.

El antraceno es un sólido cristalino e incoloro usado en la elaboración de insecticidas y conservantes. Sirve de base para la preparación de antraquinona empleada en la industria de colorantes.

El fenantreno se presenta en forma de un sólido cristalino transparente o ligeramente blanco. Al igual que la mayoría de hidrocarburos aromáticos, es utilizado en la industria de colorantes, conservantes, fármacos, pesticidas y plásticos.

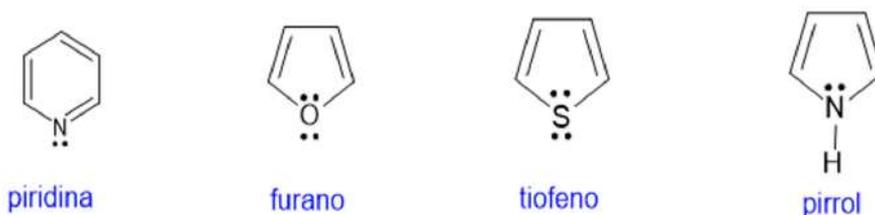
En general, todos estos hidrocarburos aromáticos causan serios problemas a la salud al entrar en contacto con la piel o con las vías respiratorias; incluso se consideran carcinógenos, como es el caso del pireno, benzopireno y dibenzopireno presentes en los procesos de combustión y en el humo de cigarrillo.



También son considerados contaminantes ambientales, sobre todo de los recursos suelo y aire.

En cuanto a sus propiedades químicas, son menos estables que el benceno, por lo que, además de sufrir reacciones de sustitución electrofílica aromática, dan reacciones de adición electrofílica, típicas de los compuestos insaturados como los alquenos.

Los *compuestos aromáticos heterocíclicos*, además de carbono, contienen átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre, por lo que dejan de ser hidrocarburos y quedan fuera del alcance de este libro. Entre los más importantes están:

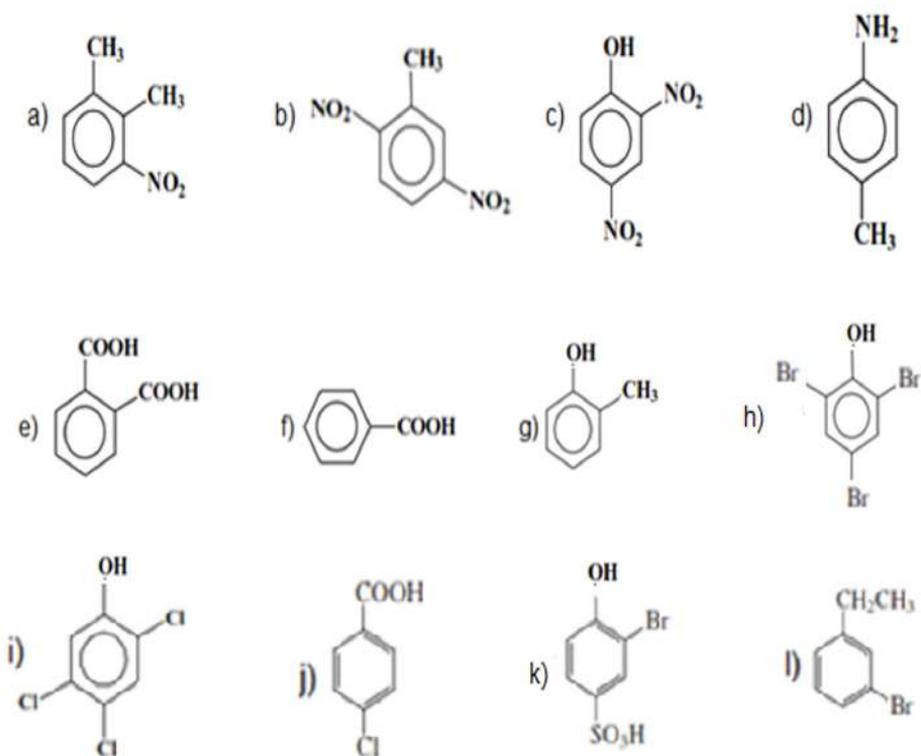


## EJERCICIOS

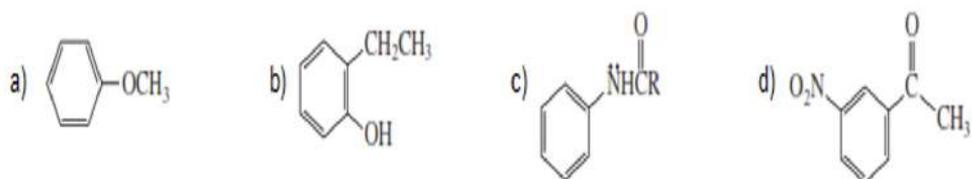
1. Dibuje las estructura de los siguientes compuestos:

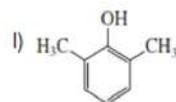
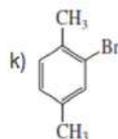
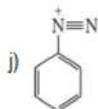
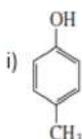
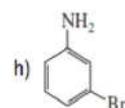
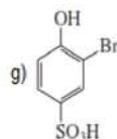
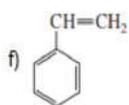
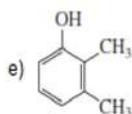
- |                                  |              |                       |
|----------------------------------|--------------|-----------------------|
| a) sec-butilbenceno              | b) anisol    | c) 2-fenilpentano     |
| d) 2-metilnaftaleno              | e) o-xileno  | f) ácido tereftálico  |
| g) estireno                      | h) antraceno | i) m-etilmetilbenceno |
| j) ácido 2-bromo-5-nitrobenzoico |              |                       |

2. Dé el nombre de los siguientes compuestos:



3. Escriba el producto y dé el nombre de los compuestos resultantes de la monoclорación (si la hay) de:

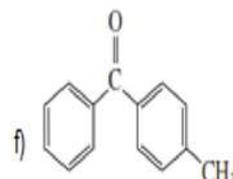
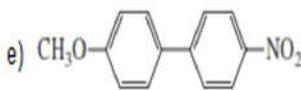
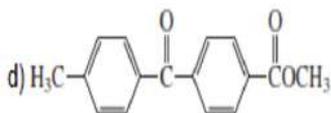
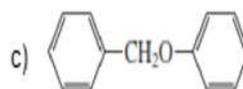
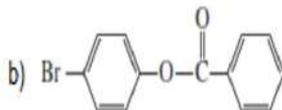
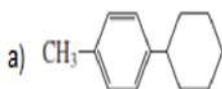




4. Haga paso a paso el mecanismo de alquilación del tolueno con 1-bromobutano. Obtenga solo el producto principal.

a) En las siguientes estructuras, indique cuál anillo sería más reactivo y por qué.

b) Indique el producto de sulfonación de cada uno.



6. Explique en qué consiste el efecto halógeno.

7. Partiendo de benceno e hidrocarburos de hasta cuatro átomos de carbono, como únicas fuentes de carbono, sintetice los siguientes compuestos.

a) m-bromonitrobenzénico

b) ácido 3-bromobenzoico

c) o-yodotolueno

d) p-bromofenol

e) 4-etilanilina

f) ácido p-fluorobenzoico

g) p-nitrotert-butilbenzénico

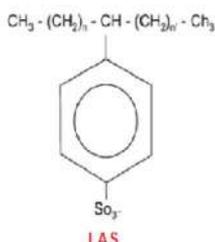
h) m-cianonitrobenzénico

i) m-xileno

j) ácido 3-bromo-4-metilbencensulfónico

## CAPÍTULO VII

### 7. COMPUESTOS AROMÁTICOS ALIFÁTICOS



#### ¿Sabías que...?

Los surfactantes o tensoactivos son un amplio grupo de compuestos orgánicos que, en su estructura, presentan grupos hidrófilos o solubles en agua, e hidrófobos que la repelen. Esta particularidad, les confiere características especiales diversas y son empleados en la metalurgia, agricultura, productos farmacéuticos, pinturas, barnices, fibras, textiles, etc. Sin embargo, su mayor uso se da en la limpieza, siendo muy importante su aplicación en detergentes de uso doméstico. Actúan reduciendo la tensión superficial y tienen una gran tendencia a formar micelas en solventes.

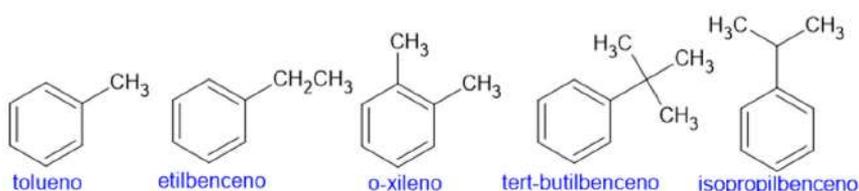
Los alquilbencenos lineales, obtenidos a partir del petróleo, son ampliamente utilizados a escala mundial en la fabricación de alquilbencenos lineales sulfonados (LAS). En la actualidad, LAS es el surfactante de mayor importancia en el mercado y el más económico. Fue desarrollado como una alternativa menos contaminante para los surfactantes usados en la industria de los detergentes, como por ejemplo los sulfonatos de alquilbenceno ramificados (BAS). Su ventaja radica en que el LAS es biodegradable, lo que ayuda a la conservación del ambiente (Álvarez et al., 2004).

## 7.1. ESTRUCTURA

Estos compuestos están formados por anillos de benceno u otros hidrocarburos aromáticos y cadenas de hidrocarburos alifáticos. Como el benceno es el compuesto aromático más importante, se clasifican en alquilbencenos, alquenilbencenos y alquinilbencenos.

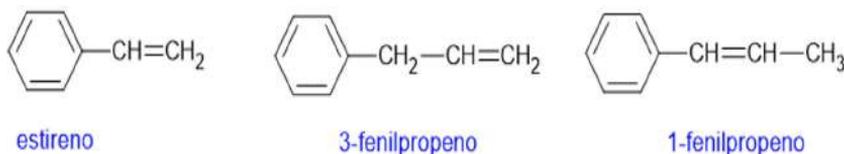
### 7.1.1. Alquilbencenos

Presentan una o más cadenas carbonadas saturadas.



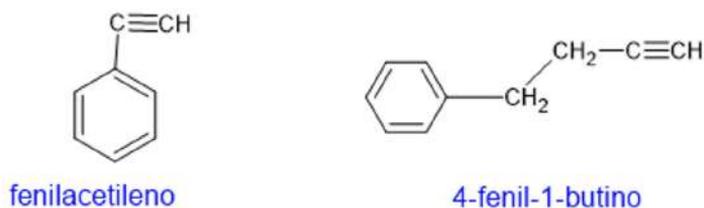
### 7.1.2. Alquenilbencenos

La cadena carbonada, directamente unida al anillo de benceno, presenta dobles enlaces.



### 7.1.3. Alquinilbencenos

Básicamente, son alquinos unidos a un anillo de benceno.



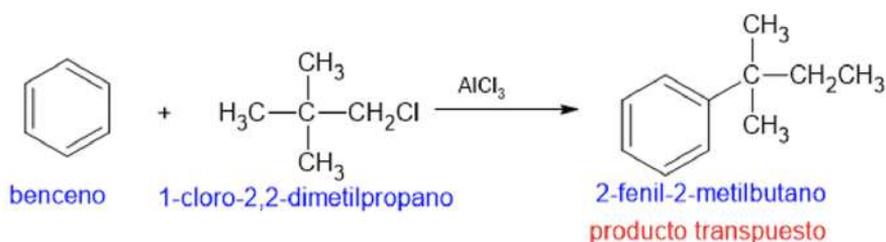
## 7.2. FUENTE INDUSTRIAL

Como todos los hidrocarburos, provienen del petróleo y de las minas de carbón. Existen petróleos ricos en compuestos aromáticos y, por esta razón, se los conoce como crudos de base aromática. En estos, abundan el benceno, etilbenceno, isopropilbenceno (cumeno), xilenos y naftaleno, y son utilizados para aumentar el octanaje de las gasolinas.

## 7.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE ALQUILBENCENOS

### 7.3.1. Alquilación de Friedel y Crafts

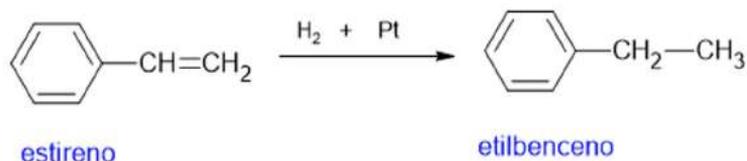
Se forman alquilbencenos cuando el benceno reacciona con halogenuros de alquilo, alquenos y alcoholes en condiciones adecuadas para formar intermedios carbocatiónicos.

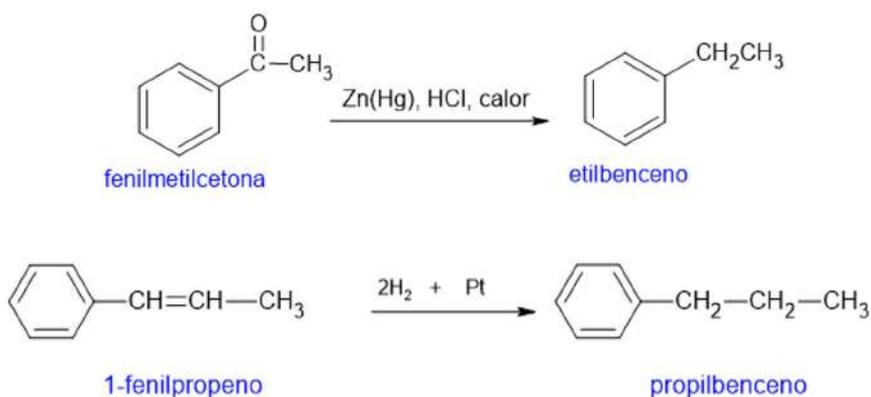


En esta reacción, se ha producido una transposición para formar el carbocatión más estable.

### 7.3.2. Modificación de la cadena carbonada

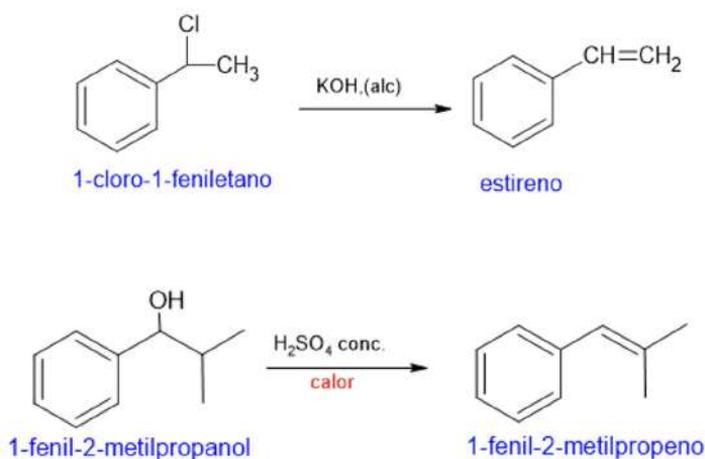
Se utilizan los reactivos apropiados, en dependencia del grupo funcional ubicado en la cadena carbonada.





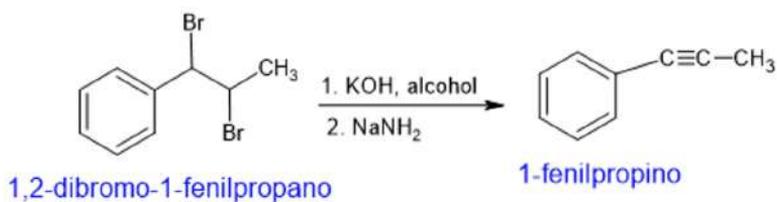
#### 7.4. PREPARACIÓN DE ALQUENILBENCENOS

A nivel de laboratorio, generalmente se preparan por modificación de los grupos funcionales presentes en la cadena lateral unida al anillo.



#### 7.5. PREPARACIÓN DE ALQUINILBENCENOS

La cadena lateral se modifica con las reacciones típicas para la preparación de alquinos.

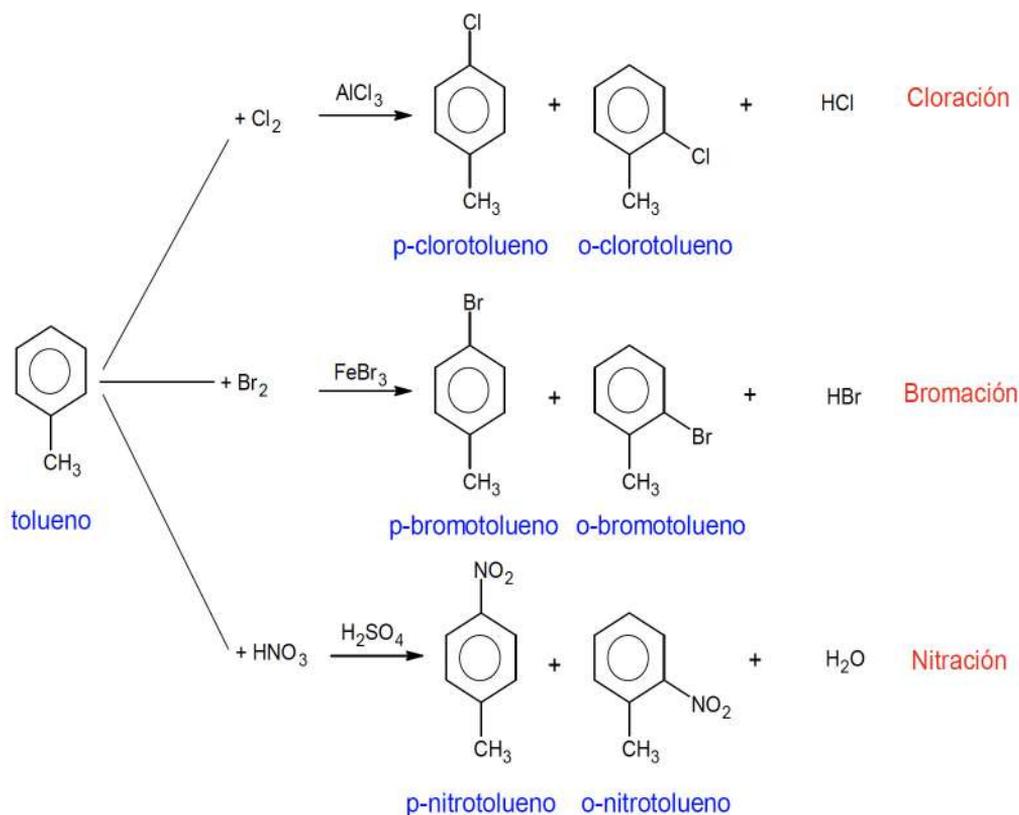


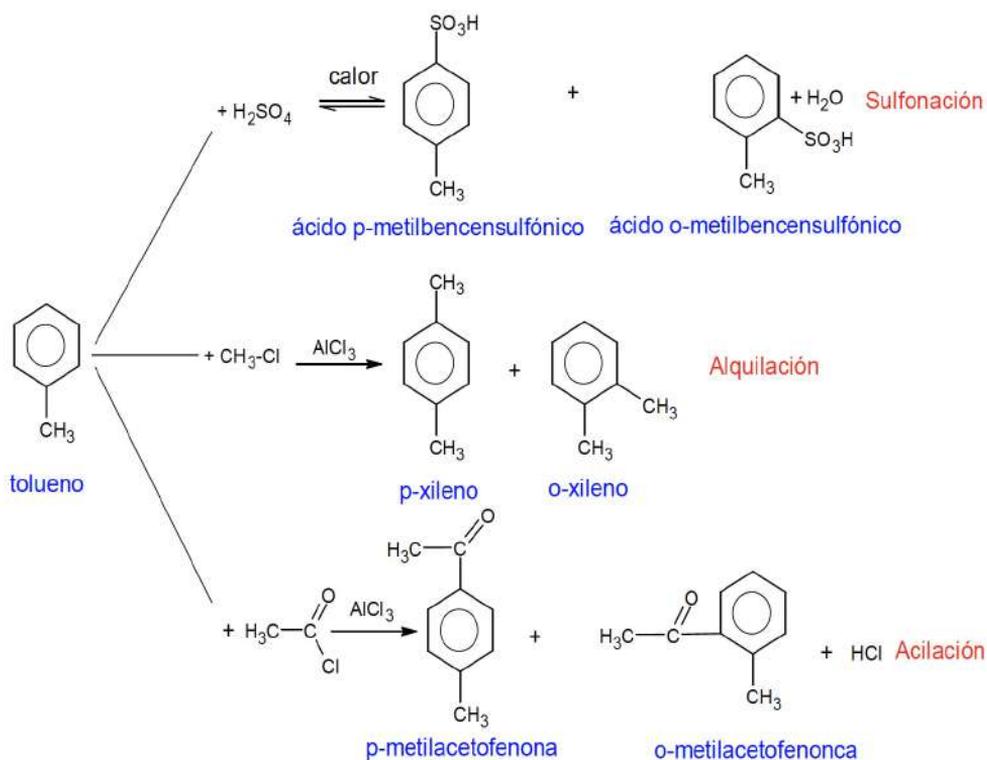
## 7.6. REACCIONES DE LOS ALQUILBENCENOS

La presencia de las cadenas carbonadas saturadas y del anillo de benceno hacen que las reacciones sean las que corresponden a estos compuestos. Así, el benceno sufre reacciones de sustitución electrofílica aromática y la cadena lateral, reacciones de sustitución radicalica. Sin embargo, los dos tipos de reacciones se ven modificadas en la reactividad y la orientación por la proximidad de los grupos.

### 7.6.1. Reacciones de Sustitución electrofílica aromática

Debido a la presencia del grupo alquilo, el benceno se comporta como un activante y un director o + p. Pueden sufrir reacciones de halogenación, nitración, sulfonación, alquilación y acilación de Friedel y Crafts.

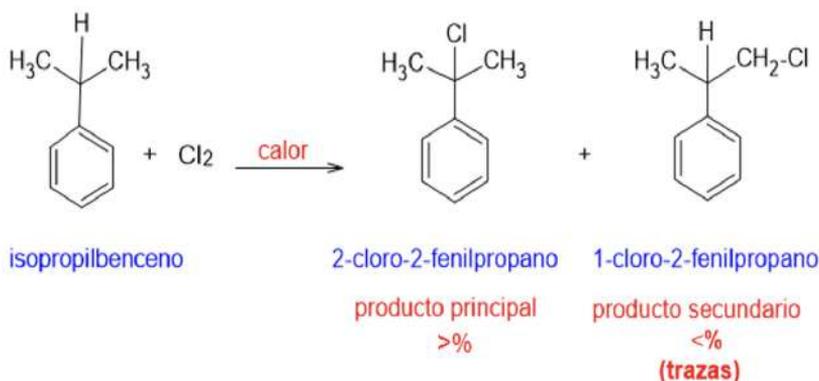




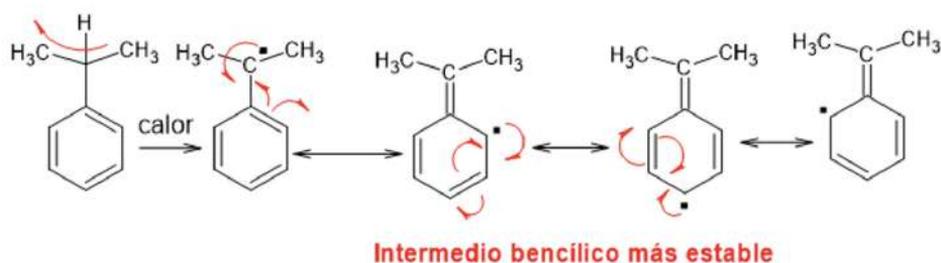
### 7.6.2. Reacciones de sustitución radicalica

Estas reacciones son típicas de los alcanos. Sin importar cuán larga sea la cadena carbonada, la sustitución se da en la posición bencílica, pues es la posición que forma el radical más estable.

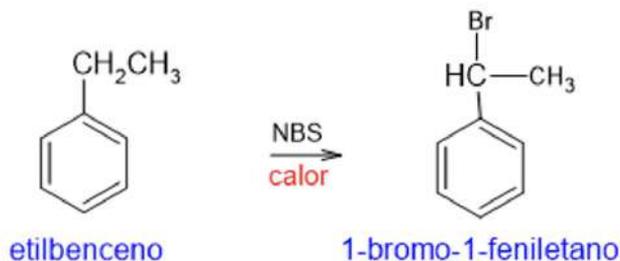
En el caso de la cloración del isopilbenceno se forman dos productos, siendo el principal el 2-cloro-2-fenilpropano, pues proviene del radical bencilo, estabilizado por resonancia.



A continuación se presenta la formación de los radicales libres involucrados en la reacción:

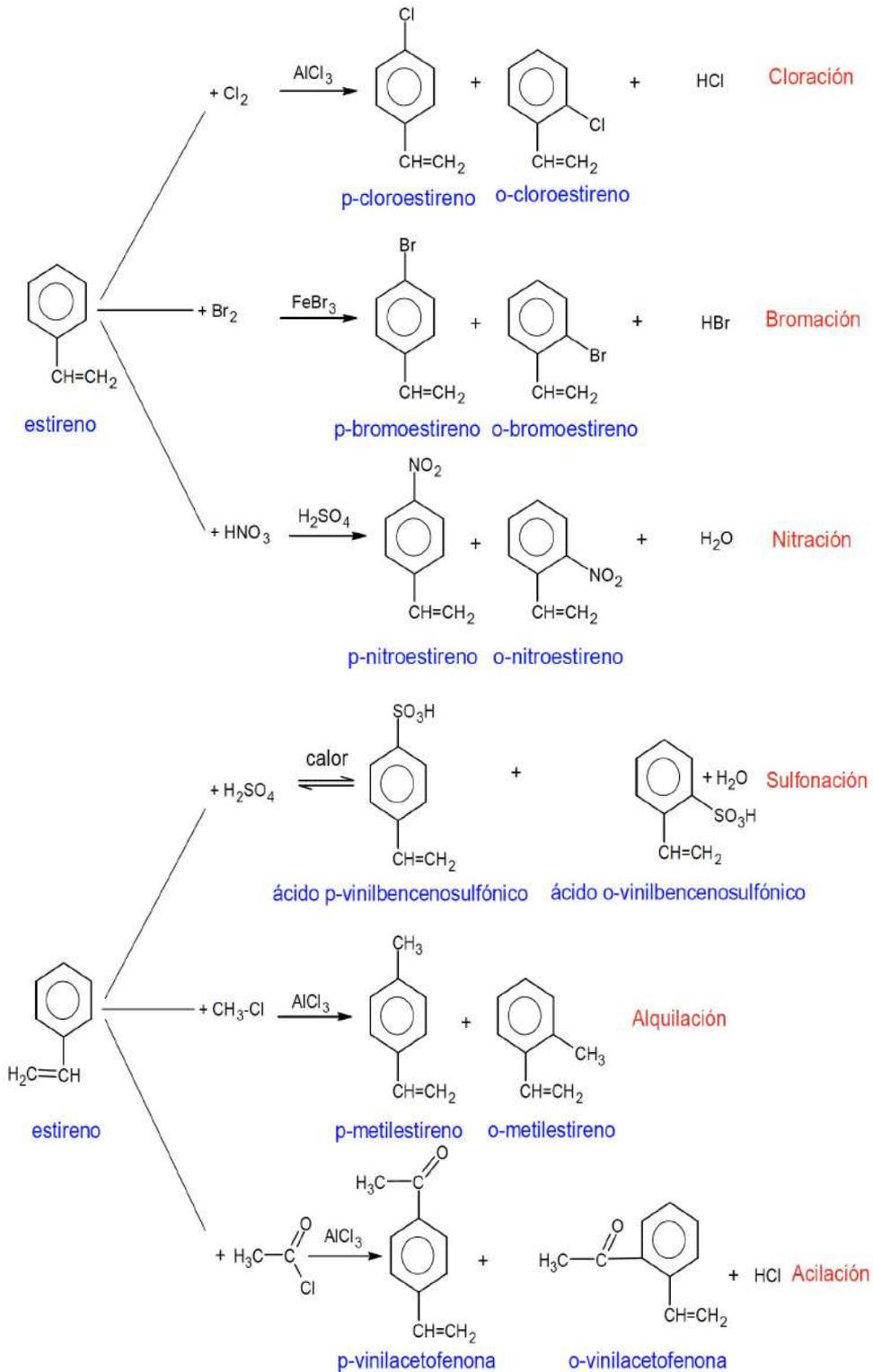


Los alquilbencenos también reaccionan con N-bromosuccinimida (NBS), y se obtienen bromuros de alquilo.

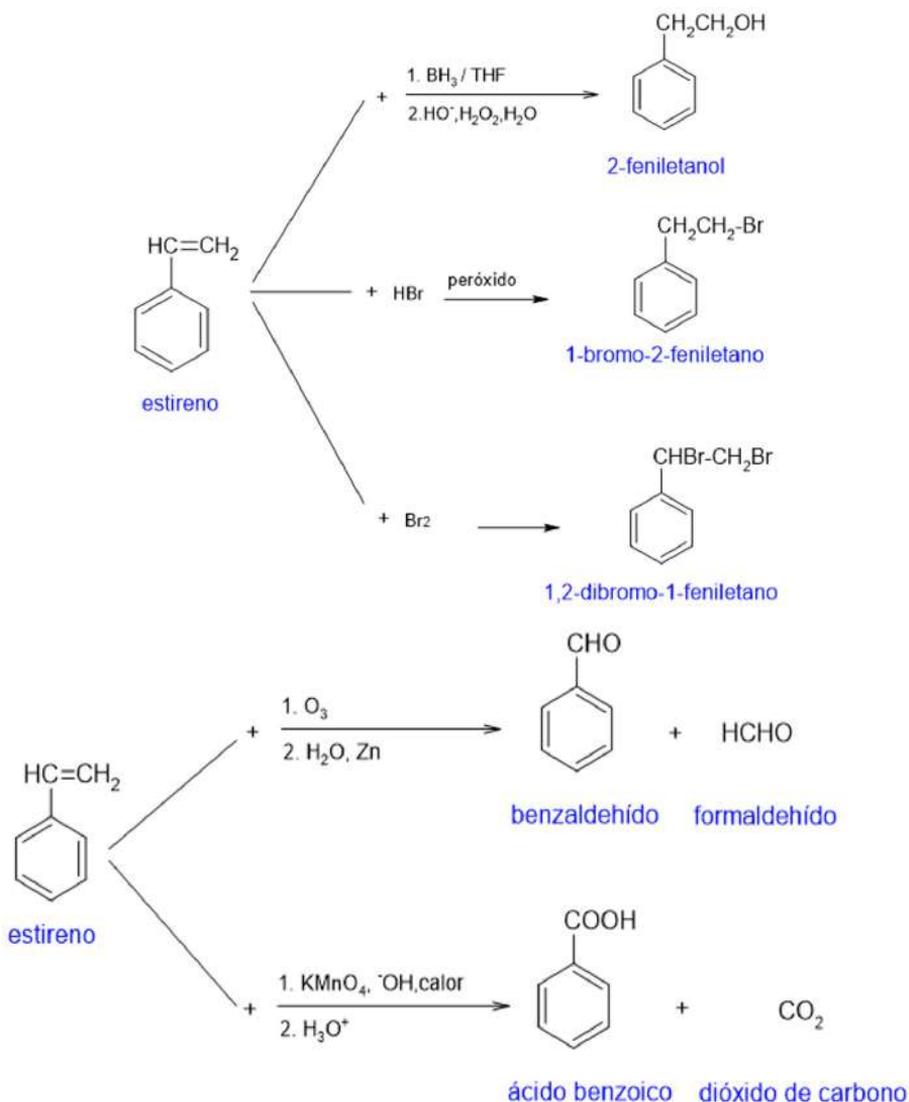


## 7.7. REACCIONES DE LOS ALQUENILBENCENOS

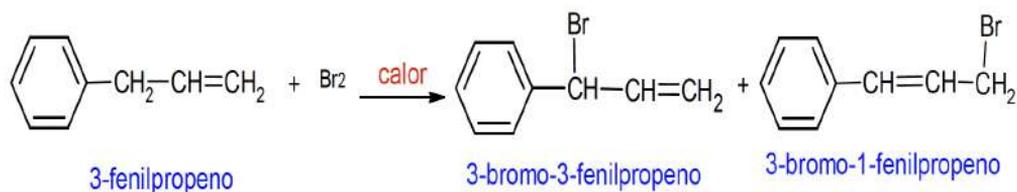
El benceno sufre reacciones de sustitución electrofílica aromática, comportándose como un activante débil y un director *o* + *p*.



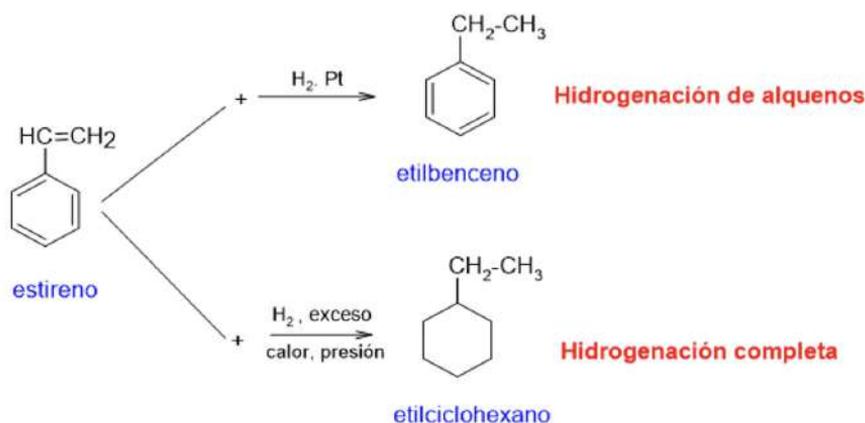
Por su parte, el doble enlace presente en la cadena lateral sufre reacciones de adición electrofílica, fisión o ruptura y sustitución alílica, si la estructura lo permite.



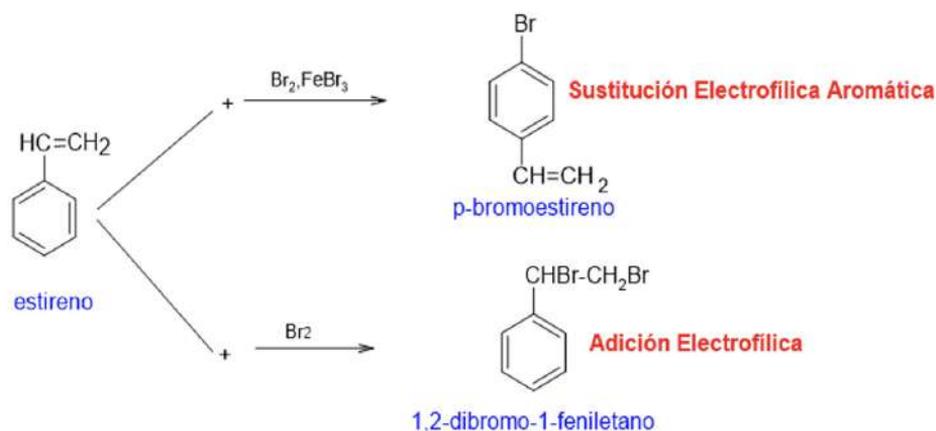
En el caso de la bromación del 3-fenilpropeno, la sustitución radicalica se da en la posición alílica-bencílica por ser la más estable. Por resonancia, se forma un segundo producto.



La reacción de hidrogenación puede ocurrir en el benceno, empleando un exceso de hidrógeno, calor y presión alta, o en el alqueno en condiciones más suaves.



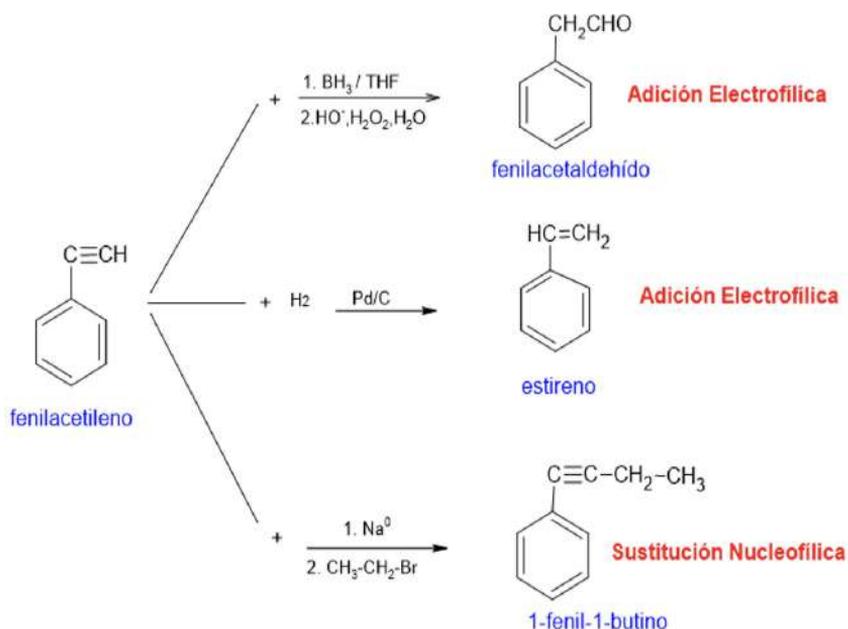
Tanto el anillo bencénico como el doble enlace compiten por los halógenos. Al controlar las condiciones de reacción, se puede direccionar el ataque.



## 7.8. REACCIONES DE LOS ALQUINILBENCENOS

Si se necesita preparar derivados de los alquinilbencenos, una vez que están los sustituyentes en las posiciones deseadas, se forma el triple enlace por reacciones de formación propias de los alquinos.

El triple enlace sufre las reacciones características de este grupo.

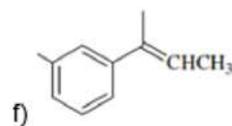
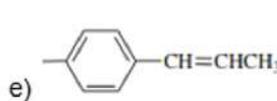
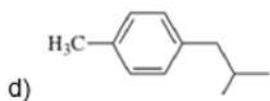
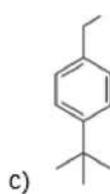
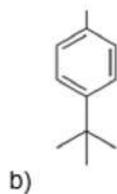
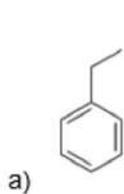


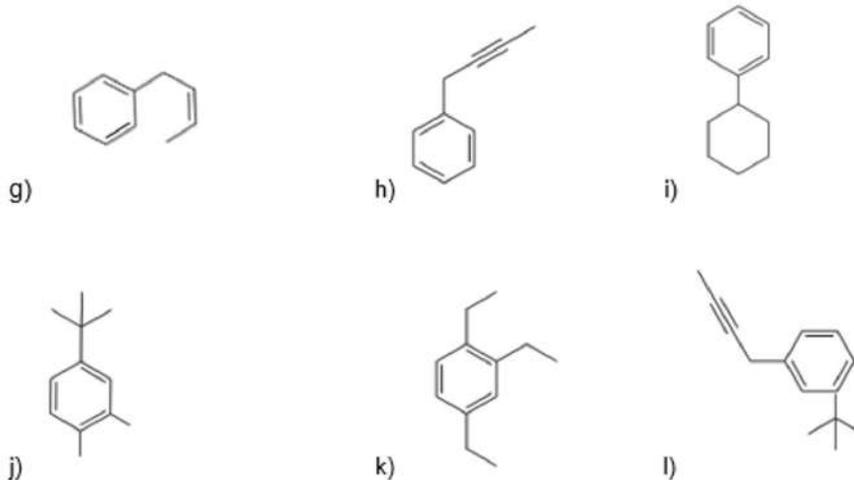
## EJERCICIOS

1. Escriba la estructura de los siguientes hidrocarburos:

- |                         |                         |               |
|-------------------------|-------------------------|---------------|
| a) sec-butilbenceno     | b) isobutilbenceno      | c) m-xileno   |
| d) o-butiletilbenceno   | e) o-etilfenilacetileno | f) mesitileno |
| g) 1-neopentilnaftaleno |                         |               |

2. Nombre los siguientes compuestos:





3. Escriba las estructuras de los compuestos y/o reactivos faltantes, indicados con números.

a) (1) + H<sub>2</sub>, Pd  $\longrightarrow$  alilbenceno

b) 1-fenilpropino + Na, NH<sub>2</sub>Na  $\longrightarrow$  (2)

c) estireno + HBr, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  (3)

d) o-xileno + (4)  $\longrightarrow$  ácido ftálico

e) alilbenceno + HCl  $\longrightarrow$  (5) + (6)

f) fenilacetileno + (7)  $\longrightarrow$  1-fenil-1,1,2,2-tetracloroetano

4. Partiendo de benceno y alcoholes de hasta cuatro átomos de carbono como única fuente de carbono, sintetice los siguientes compuestos:

a) fenilacetileno

b) 1-feniletanol

c) 3-fenilpropino

d) propilciclohexano

e) 1,2-difenilatano

f) 1,2-difenileteno

g) difenilacetileno

h) ácido benzoico

i) cis-1,2-difenileteno

j) trans-1,2-difenileteno

k) m-xileno

l) p-sec-butiltolueno

## BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, M. (2004). La industria de los surfactantes: tendencias mundiales y perspectivas para Colombia. *Revista Palmas*, 25 (especial), 340-353. <http://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1050>
- Carey, F. A., y Giuliano, R. M. (2014). *Química orgánica*, 9.a ed. McGraw Hill.
- Chemia. (s. f.). *Química orgánica*. <https://www.quimicaorganica.org/alquenos/424-sintesis-de-alquenos-mediante-e2.html>
- Clemente, E. (2016). *Los compuestos aromáticos, su reactividad, sus reacciones y aplicaciones*. [Tesis]. Instituto Politécnico Nacional. <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/17180/25-1-16613.pdf>
- Fernández, G. (2024). *Organic Chemistry*. <https://www.quimicaorganica.net/cicloalcanos.html>
- Fernández, T. y Tamaro, E. (2004). *Biografía de Adolf von Baeyer*. <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/b/baeyer.htm>
- Flowers, P., Klaus, T., Langley, R., Stephen, F., y William, R. (2022). *Química*, 2.a ed. <https://openstax.org/books/química-2ed/pages/20-1-hidrocarburos>
- Ledesma, J. (2020). La caracterización estructural del benceno de Kekulé: un ejemplo de creatividad y heurística en la construcción del conocimiento químico. *Ciencia & Educação (Bauru)*, 26, 1-13. <https://doi.org/10.1590/1516-731320200019>
- Liu., Xin. (s. f.). *Química orgánica*. LibreTexts. [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química\\_Orgánica/Química\\_Orgánica\\_I\\_%28Liu%29/10%3A\\_Alquenos\\_y\\_Alquinos/10.05%3A\\_Reacción\\_de\\_Alquenos-\\_Hidrogenación](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Orgánica/Química_Orgánica_I_%28Liu%29/10%3A_Alquenos_y_Alquinos/10.05%3A_Reacción_de_Alquenos-_Hidrogenación)

- Ocles, E. (2017). *Las industrias del sector poliestireno en el marco del Código Orgánico de la Producción* [Tesis]. Universidad Andina Simón Bolívar. <https://repositorio.uasb.edu.ec/handle/10644/6032>
- Ramos-González, A. M. (2016). *Síntesis orgánica: el arte de crear moléculas*. CEU Ediciones. [https://repositorioinstitucional.ceu.es/bitstream/10637/8254/1/Síntesis\\_AMRamosGonzalez\\_LMagistral\\_2016.pdf](https://repositorioinstitucional.ceu.es/bitstream/10637/8254/1/Síntesis_AMRamosGonzalez_LMagistral_2016.pdf)
- Rius, C. (2007). *Alquinos*. <https://www.slideserve.com/raine/alquinos>
- Roberts, J., y Caserio, M. C. (1977). *Basic Principles of Organic Chemistry*. W. A. Benjamin Inc. <https://authors.library.caltech.edu/records/z1ms9-63w28>
- Scarlat, N., Dallemand, J. F., y Fahl, F. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*, 129, 457-472. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
- Shutterstock. (2022). *Enlace iónico*. <https://www.shutterstock.com/es/search/enlace-i%C3%B3nico>
- Tárraga, A. (2017). *Un gigante de la química orgánica del siglo XX*. Academia de Ciencias de la región de Murcia. <https://portales.um.es/web/acc/-/un-gigante-de-la-química-orgánica-del-siglo-xx/1.0>
- Yurkanis, P. (2008). *Química orgánica*, 5.a ed. Pearson Educación.

**Acerca de la obra:** el texto *Química orgánica de los hidrocarburos* plasma los conocimientos y la experiencia de dos docentes e investigadores politécnicos a lo largo de años de trabajo. Este libro parte de conceptos fundamentales de Química General, necesarios para comprender la química del carbono y de los hidrocarburos y aborda temas fundamentales como la clasificación de los compuestos orgánicos de acuerdo con su grupo funcional, la nomenclatura, propiedades físicas, métodos de preparación, reactividad y la síntesis de moléculas orgánicas de variada complejidad y de importancia en el ámbito investigativo, comercial e industrial. Los alcanos, alquenos, alquinos, compuestos cíclicos y aromáticos, si bien están formados por átomos de carbono e hidrógeno, presentan las características propias del grupo funcional. Se pone énfasis en los mecanismos de reacción, pues ayudan a comprender cómo los reactivos se transforman en productos. Este conocimiento, permite a los químicos modificar las condiciones de reacción para planificar síntesis y preparar compuestos orgánicos específicos y de importancia en la vida diaria. Los ejercicios resueltos y propuestos consolidan los conocimientos.

## AUTORES

**Janneth Jara Samaniego**, Dra. en Química, Diplomado en Formulación y evaluación de proyectos de investigación, especialista en Computación aplicada al ejercicio docente, Máster en Administración educativa, Administración ambiental y en Gestión, tratamiento y valorización de residuos orgánicos. Doctora en Recursos y tecnologías agrarias, agroambientales y alimentarias. Docente titular de Química Orgánica en la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Autora y coautora de artículos científicos en revistas de alto impacto. Conferencista en congresos nacionales e internacionales. Miembro de comités científicos de revistas indexadas.

**Carlos Medina Serrano** obtuvo su Maestría en Química en 2013 en la Universidad de Navarra, España. Ha sido profesor de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Espoch), Ecuador, desde 2015. Ha participado en Congresos Nacionales e Internacionales y ha publicado algunos artículos indexados en SCOPUS sobre temas de investigación en materiales y nanomateriales enfocados en el tratamiento de aguas y el medio ambiente, descontaminación, uso de catalizadores en pirólisis de polímeros y otros temas. Forma parte de algunos programas de investigación en colaboración con instituciones y/o universidades nacionales e internacionales.

*Química orgánica de los hidrocarburos* plasma los conocimientos y la experiencia de dos docentes e investigadores politécnicos a lo largo de años de trabajo. Este libro parte de conceptos fundamentales de Química General, necesarios para comprender la química del carbono y de los hidrocarburos y aborda temas fundamentales como la clasificación de los compuestos orgánicos de acuerdo con su grupo funcional, la nomenclatura, propiedades físicas, métodos de preparación, reactividad y la síntesis de moléculas orgánicas de variada complejidad y de importancia en el ámbito investigativo, comercial e industrial. Los alcanos, alquenos, alquinos, compuestos cíclicos y aromáticos, si bien están formados por átomos de carbono e hidrógeno, presentan las características propias del grupo funcional. Se pone énfasis en los mecanismos de reacción, pues ayudan a comprender cómo los reactivos se transforman en productos. Este conocimiento, permite a los químicos modificar las condiciones de reacción para planificar síntesis y preparar compuestos orgánicos específicos y de importancia en la vida diaria. Los ejercicios resueltos y propuestos consolidan los conocimientos.

**Janneth Jara Samaniego.** Dra. en Química, Diplomado en Formulación y evaluación de proyectos de investigación, especialista en Computación aplicada al ejercicio docente, Máster en Administración educativa, Administración ambiental y en Gestión, tratamiento y valorización de residuos orgánicos. Doctora en Recursos y tecnologías agrarias, agroambientales y alimentarias. Docente titular de Química Orgánica en la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Autora y coautora de artículos científicos en revistas de alto impacto. Conferencista en congresos nacionales e internacionales. Miembro de comités científicos de revistas indexadas.

**Carlos Medina Serrano** obtuvo su Maestría en Química en 2013 en la Universidad de Navarra, España. Ha sido profesor de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (Espoch), Ecuador, desde 2015. Ha participado en Congresos Nacionales e Internacionales y ha publicado algunos artículos indexados en SCOPUS sobre temas de investigación en materiales y nanomateriales enfocados en el tratamiento de aguas y el medio ambiente, descontaminación, uso de catalizadores en pirólisis de polímeros y otros temas. Forma parte de algunos programas de investigación en colaboración con instituciones y/o universidades nacionales e internacionales.

ISBN: 978-9942-51-025-9

