

REACCIONES DE ALQUENOS Y ALQUINOS

reacción de adición

reacción en la cual se adicionan átomos o grupos a átomos adyacentes de un enlace múltiple

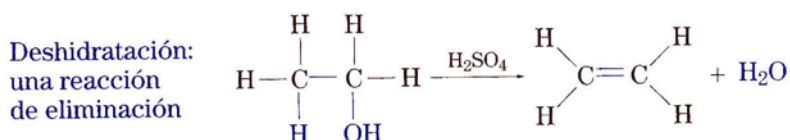
deshidratación

reacción en la cual se eliminan de una molécula los elementos del agua (H y OH)

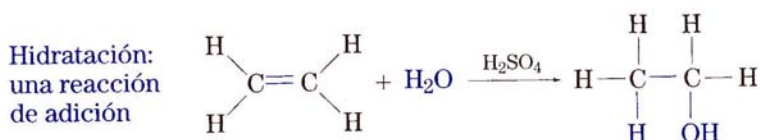
En el capítulo anterior (sección 4.1.A) vimos que hay tres tipos principales de reacciones orgánicas —sustitución, eliminación y **adición**—. La halogenación de alcanos (sección 4.4) nos proporcionó un ejemplo de sustitución, y en la preparación de alquenos y alquinos (sección 4.5) vimos ejemplos de reacciones de eliminación.

En este capítulo, continuaremos examinando la química de los hidrocarburos echando una mirada a las reacciones características de alquenos y alquinos—reacciones de adición— y la aplicación comercial de estas reacciones para producir polímeros de adición (plásticos, fibras y resinas).

Expresado en palabras sencillas, una reacción de adición es precisamente lo opuesto de las reacciones de eliminación que hemos estudiado. La **deshidratación**, por ejemplo, produce un doble enlace por eliminación de los elementos del agua, H y OH, de carbonos adyacentes en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Esto se ilustra con la reacción del alcohol etílico con ácido sulfúrico para producir eteno:



Ocurre lo contrario en la hidratación: los elementos del agua se adicionan al doble enlace del eteno y producen un enlace sencillo y alcohol etílico. De hecho, la hidratación y la deshidratación están en equilibrio una con otra, y el sentido de la reacción depende de las condiciones.



Las reacciones de adición son características de los alquenos y los alquinos porque éstos son no saturados. Puesto que los carbonos de un doble o triple enlace no tie-

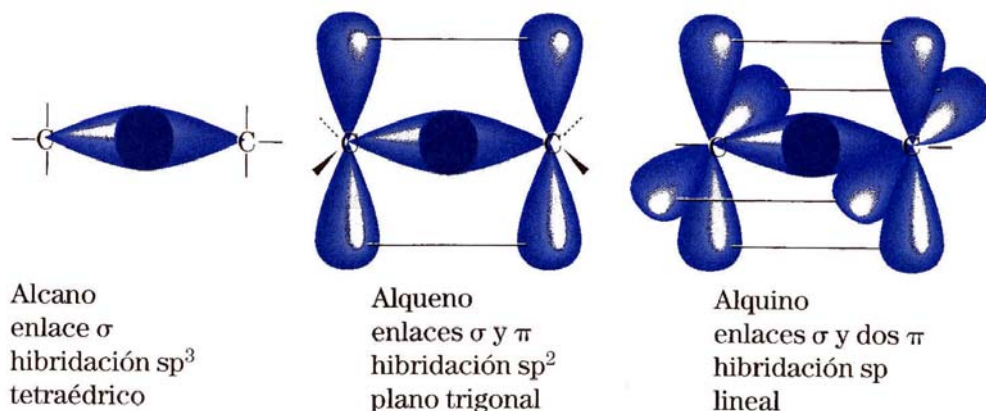


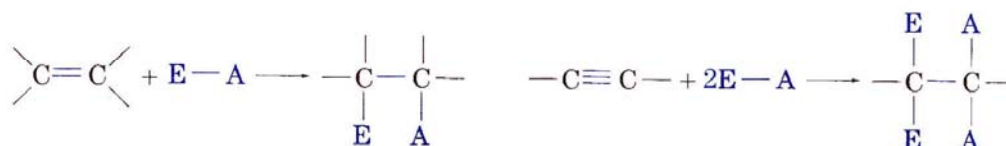
FIGURA 5.1

Enlaces en los hidrocarburos.

nen el número máximo posible de átomos unidos a ellos, pueden incorporar más átomos o grupos. Los dobles enlaces sufren adición una vez, y los triples enlaces pueden sufrir adición dos veces, si hay suficiente reactivo.

Adición a alquenos

Adición a alquinos



Es comprensible que la adición sea la reacción característica de alquenos y alquinos, pero, ¿qué los hace reactivos? La respuesta se encuentra en el enlace múltiple. Los enlaces tanto dobles como triples tienen un enlace σ en el cual los electrones están concentrados entre los átomos unidos y se hallan fuertemente sujetos. Los enlaces σ no son especialmente reactivos, y ya hemos visto que los alcanos, que se componen sólo de enlaces σ (enlaces sencillos), son relativamente inertes en comparación con otros grupos funcionales. Sin embargo, los enlaces dobles y triples también están contruidos con enlaces π (uno en el doble enlace y dos en el triple, véanse la figura 5.1 y la sección 1.5.D-F). Estos enlaces están orientados hacia afuera de los carbonos; los electrones están débilmente sujetos y son muy accesibles. Como consecuencia, los enlaces π atraen con facilidad especies deficientes en electrones que buscan una fuente de los mismos. Esto explica la reactividad de alquenos y alquinos.

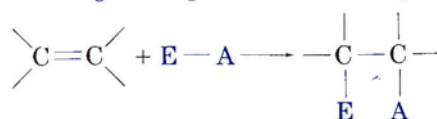
5.1 Reacciones de adición de alquenos

Las reacciones de adición de los alquenos se presentarán con una ecuación general de reacción seguida de ejemplos. Después examinaremos el mecanismo de reacción paso por paso. Por último, usaremos el mecanismo para predecir la orientación de la adición cuando es posible más de un producto.

A. Ecuación general de reacción para adición a alquenos

El carbono forma cuatro enlaces; si todos ellos son enlaces sencillos, el número máximo de átomos unidos es cuatro. Cada carbono que participa en un doble enlace tiene sólo tres átomos unidos a él y, potencialmente, puede adicionar un átomo. Esto es lo que ocurre en una reacción de adición. Los reactivos se adicionan al doble enlace carbono-carbono de un alqueno para formar un compuesto saturado. En la ecuación siguiente, donde interviene un reactivo general EA, E se une a un carbono, A se une al otro carbono y el doble enlace se convierte en un enlace sencillo; ocurre una adición.

Reacción general para adición a alquenos

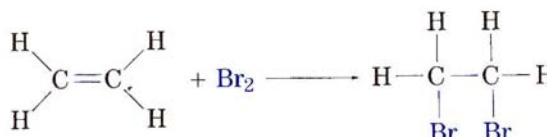


Las posibilidades comunes para EA son hidrógeno, halógeno, halogenuro de hidrógeno y agua; a continuación se muestran ejemplos con base en el alqueno más sencillo, el eteno.

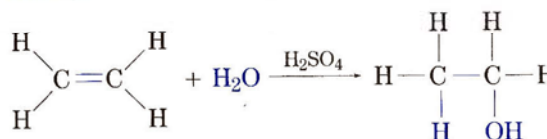
1. *Adición de halogenuros de hidrógeno.* (E = H, A = X; HX = HCl, HBr, HI.)



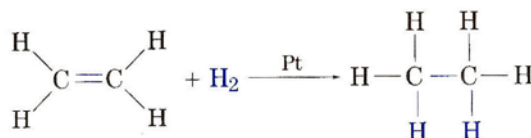
2. *Halogenación.* (E = X, A = X; X₂ = Cl₂ o Br₂, F₂ es demasiado reactivo; I₂ es demasiado poco reactivo.)



3. *Hidratación.* (E = H, A = OH; H₂SO₄ es el catalizador.)



4. *Hidrogenación.* (E = H, A = H; catalizador metálico como níquel, platino o paladio; la reacción se efectúa a presión.)



Ejemplo 5.1

Escriba ecuaciones de reacción para las reacciones de propeno con hidrógeno (catalizador: Pt) y bromo, la reacción de 2,2-dimetil-2-buteno con HCl, y la reacción de ciclohexeno con agua (catalizador: H₂SO₄).

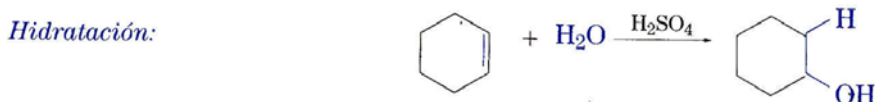
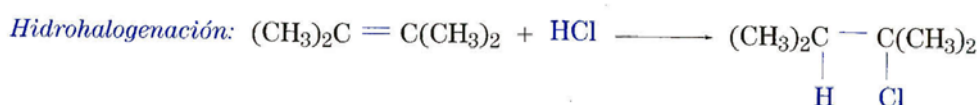
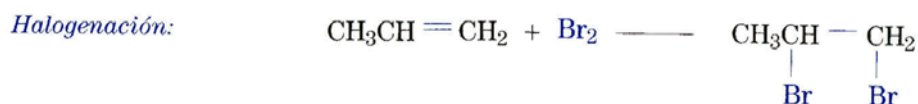
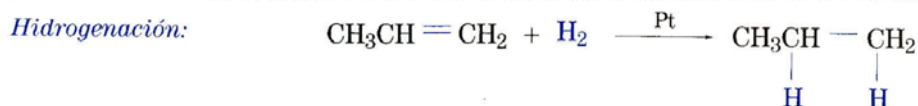
halogenación
reacción en la cual se introduce halógeno en una molécula

hidratación
reacción en la cual se introducen los elementos del agua (H y OH) en una molécula

hidrogenación
reacción en la cual se introducen los elementos del hidrógeno (H₂) en una molécula

Solución

Escriba la estructura del alqueno, concentrando la atención en el doble enlace carbono-carbono; ahí es donde ocurre la reacción. Ahora determine las dos partes del reactivo de adición (están resaltadas en los ejemplos; H y H en el primero, H y OH en el último). Coloque una en cada carbono del doble enlace y cambie el doble enlace a un enlace sencillo.

**Problema 5.1**

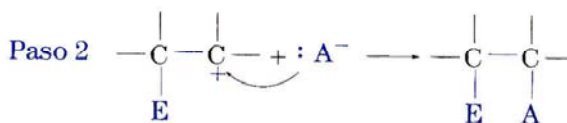
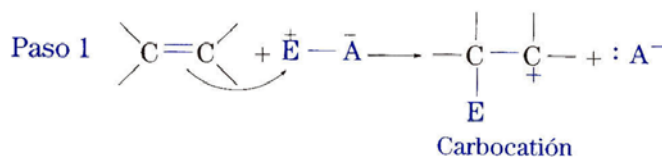
Escriba ecuaciones que muestren la reacción de 2-buteno con cada uno de los reactivos siguientes: (a) H_2/Pt ; (b) Cl_2 ; (c) HBr ; (d) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

B. Mecanismo de adición electrofílica

Las ecuaciones de reacción de la sección 5.1.A muestran sólo reactivos y productos, no el mecanismo. Con excepción de la hidrogenación, las reacciones de adición descritas para los alquenos ocurren por un mecanismo de **adición electrofílica**. En este mecanismo, una especie deficiente en electrones, llamada *electrófilo* (recuérdese que electrófilo significa “amante de electrones”) busca electrones y es atraída hacia el doble enlace rico en electrones de un alqueno. El doble enlace es una fuente accesible de electrones porque los electrones del enlace π componente están en orbitales p que se traslapan por arriba y por debajo del enlace σ (figura 5.2). El enlace π se puede imaginar como una nube débilmente sujeta de carga negativa que atrae al electrófilo positivo e inicia la reacción (de ahí el término adición electrofílica). El resultado es un **carbocación**, el cual es neutralizado rápidamente en el segundo paso del mecanismo.

adición electrofílica
reacción de adición iniciada por una especie deficiente en electrones (electrófilo)

carbocación
especie con un carbono que tiene sólo tres enlaces, seis electrones de capa externa y una carga positiva



Examinaremos ejemplos específicos de mecanismos de adición electrofílica en las próximas secciones.

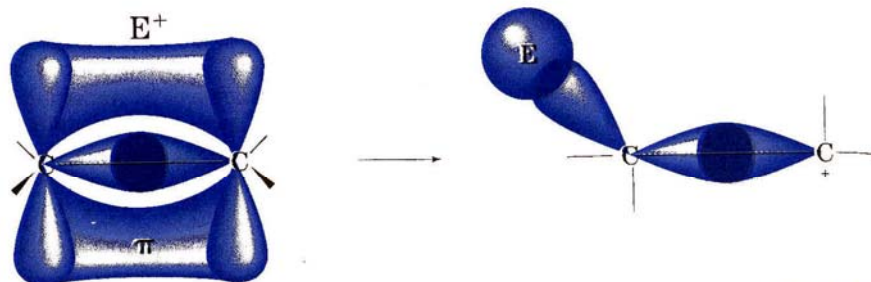


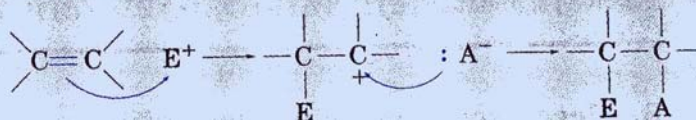
FIGURA 5.2

Imagen de enlaces de un alqueno, la cual muestra los enlaces σ y π del doble enlace carbono-carbono. El electrófilo E^+ se incrusta en la nube π e inicia con ello la reacción de adición.

Uso de flechas curvas

En química orgánica se usan flechas curvas para indicar el movimiento de un par de electrones en un mecanismo de reacción. Se entiende que el par de electrones se mueve de la cola de la flecha (una fuente de electrones) a la

cabeza (un átomo deficiente en electrones). La formación y neutralización del carbocatión siguiente, proveniente del mecanismo de adición electrofílica, ilustra el uso de estas flechas.

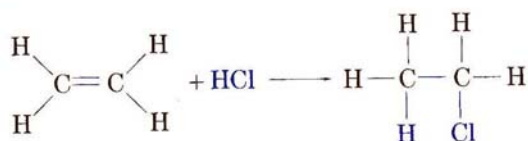


Las flechas de tipo "anzuelo" se usan para indicar el movimiento de un solo electrón, como en las reacciones de radicales libres.

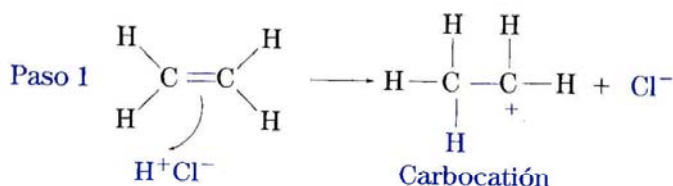


1. *Mecanismo de adición de halogenuros de hidrógeno (HX).* (HX = HCl, HBr y HI.)

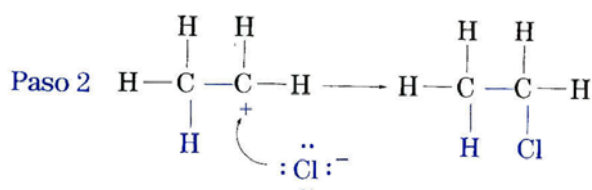
Como ejemplo, examinaremos la adición de HCl a eteno. Primero, debemos escribir la ecuación de reacción, mostrando todos los enlaces cercanos a la reacción.



¿Qué atracción existe entre el eteno y el HCl? El doble enlace del eteno es rico en electrones, que están accesibles en el enlace π . El HCl es polar y se puede pensar en él como en H^+ y Cl^- . El ion hidrógeno, el electrófilo, es positivo; es atraído hacia los electrones negativos de la nube π del doble enlace, y se enlaza a uno de los carbonos usando los dos electrones del enlace π . Esto deja al otro carbono deficiente en electrones, de modo que se forma un carbocatión (sección 4.1.B-C).



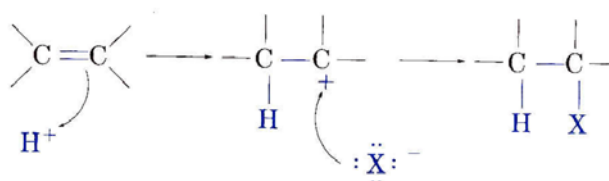
Con sólo seis electrones de capa externa, un carbocatión es un intermediario de corta duración, inestable y reactivo cuya carga positiva es susceptible de neutralización inmediata. El ion cloruro negativo (un nucleófilo) es atraído hacia la carga positiva y usa uno de sus pares solitarios de electrones para unirse al carbono positivo. Éste es el segundo y último paso del mecanismo.



Este mecanismo para la adición de HCl a eteno se puede generalizar para la adición de cualquier halogenuro de hidrógeno a cualquier alqueno. En todos los casos, el mecanismo comprende dos pasos: primero, unión del electrófilo, el ion hidrógeno; segundo, neutralización del intermediario carbocatiónico por un ion halogenuro **nucleofílico**.

nucleófilo
especie con disponibilidad de electrones, los cuales donan electrones a electrófilos en una reacción química. Los nucleófilos son bases de Lewis

Mecanismo general para la adición electrofílica de halogenuros de hidrógeno a alquenos

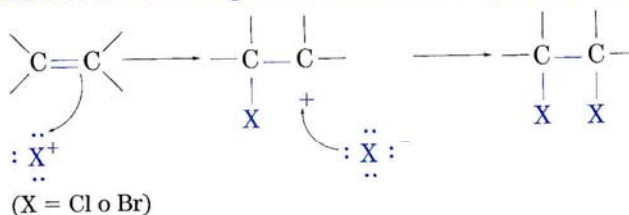


Paso 1. Los electrones π se unen al electrófilo H^+ para formar un nuevo enlace σ C-H y un carbocatión.

Paso 2. El ion halogenuro negativo dona un par de electrones al carbocatión para formar el producto final de adición.

2. *Mecanismo de adición de halógeno (X_2).* ($\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$.) El mecanismo de reacción para la halogenación de alquenos es similar a la adición de halogenuros de hidrógeno. Aunque Cl_2 y Br_2 son no polares, conforme se aproximan a la nube π del doble enlace la repulsión entre sus electrones de capa externa y la nube π polariza momentáneamente la molécula de halógeno (X^+X^-). Cuando esto sucede, el halógeno positivo es atraído instantáneamente hacia la nube π y se enlaza a uno de los carbonos, formando un carbocatión en el otro, el cual es neutralizado por el ion halogenuro negativo.

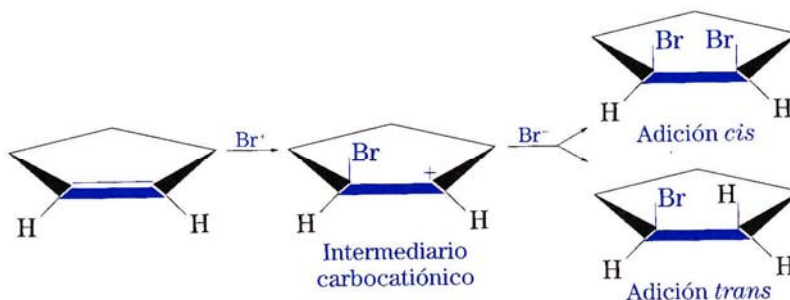
Mecanismo de reacción para la adición electrofílica de halógeno a alquenos



Paso 1. El ion halógeno positivo se une a los dos electrones π y el resultado es un carbocatión.

Paso 2. El otro ion halógeno es negativo y actúa como nucleófilo para neutralizar el carbocatión y formar el producto final.

De hecho, este mecanismo de halogenación no es del todo correcto y no explica los productos que se forman en ciertas reacciones. Por ejemplo, la bromación de ciclopenteno da exclusivamente el producto *trans*. Si un carbocatión simple fuera el intermediario, uno esperaría algo de producto *cis*, puesto que, en apariencia, el ion bromuro debería ser capaz de neutralizar el carbocatión plano desde arriba o desde abajo.



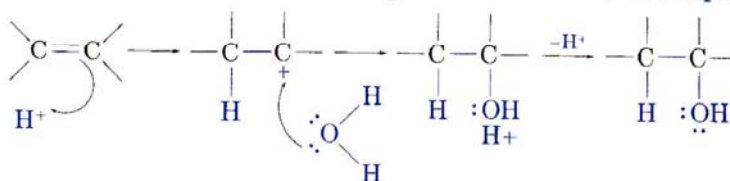
La formación exclusiva del producto *trans* se explica por la formación de un tipo especial de catión llamado *ion bromonio*. En este ion, un par solitario de electrones del bromo se traslapa con el orbital p vacío del carbocatión. El anillo queda protegido contra el ataque desde arriba, y el ion bromonio es neutralizado exclusivamente desde abajo del anillo, dando lugar a *trans* 1,2-dibromociclopentano.



3. *Mecanismo de adición de agua.* En la hidratación de alquenos, la adición de agua a un doble enlace, el electrófilo es un ion hidrógeno positivo suministrado por el catalizador, que es ácido sulfúrico. Este ion se une al alqueno y forma un carbocatión. Puesto que no hay OH^- en un medio ácido, el carbocatión se neutraliza enlazándose a uno de los pares solitarios de electrones de una molécula neutra de agua, la cual actúa como nucleófilo. La pérdida

de un ion hidrógeno del oxígeno genera un producto neutro de adición y regenera el catalizador. El mecanismo es exactamente el inverso del mecanismo de deshidratación de alcoholes para formar alquenos (sección 4.5.A y C).

Mecanismo general de reacción para la hidratación de alquenos



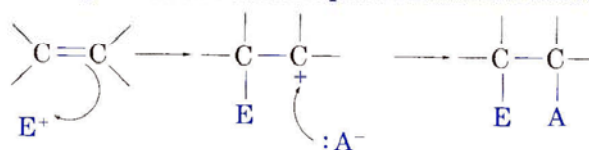
Paso 1. El ion hidrógeno se enlaza usando dos electrones de la nube π ; el resultado es un carbocatión.

Paso 2. El par solitario de electrones del agua neutraliza el carbocatión.

Paso 3. Sale el ion hidrógeno y se forma el producto neutro final.

4. *Resumen de la adición electrofílica.* La adición electrofílica comprende básicamente dos pasos. En el primero, un electrófilo (H^+ o X^+ en los casos que hemos examinado) ataca el enlace π de un doble enlace, extrae los electrones π , y los usa para formar un enlace a un carbono; el resultado es un carbocatión, con la carga positiva en el otro carbono. En el segundo paso el carbocatión es neutralizado por la especie nucleofílica del reactivo de adición.

Mecanismo general de reacción para la adición electrofílica



Paso 1. Ataque electrofílico; se forma el carbocatión.

Paso 2. Ataque nucleofílico; la otra parte del reactivo de adición neutraliza el carbocatión.

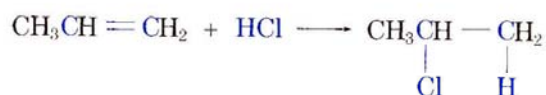
En la hidrogenación de alquenos tiene lugar un mecanismo diferente, que se analiza en la sección 5.2.B.

Ejemplo 5.2

Escriba el mecanismo de reacción de adición electrofílica que ilustra la adición de HCl a propeno para formar 2-cloropropano.

Solución

Primero, asegúrese de que sabe cuál es el producto de la reacción. Concentre su atención en el doble enlace; adicione el hidrógeno del HCl a un carbono y el cloruro al otro. El doble enlace se convierte en un enlace sencillo.



En seguida, muestre cómo ocurre la reacción —el mecanismo—. Mientras escribe el mecanismo, recuerde que todo lo que tiene que hacer es mostrar cómo se unió el hidrógeno a un

estabilidad de carbocationes
el orden de estabilidad es $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

grupo R
R es un símbolo genérico para un grupo alquilo

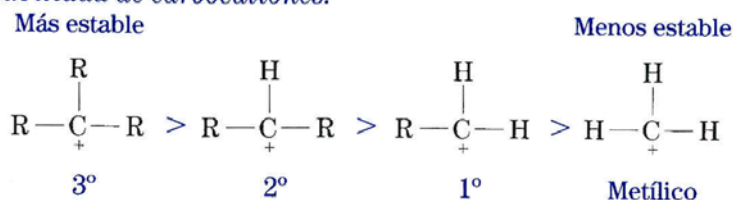
átomo terciario
átomo con tres carbonos (grupos alquilo) unidos directamente a él

átomo secundario
átomo con dos carbonos (grupos alquilo) unidos directamente a él

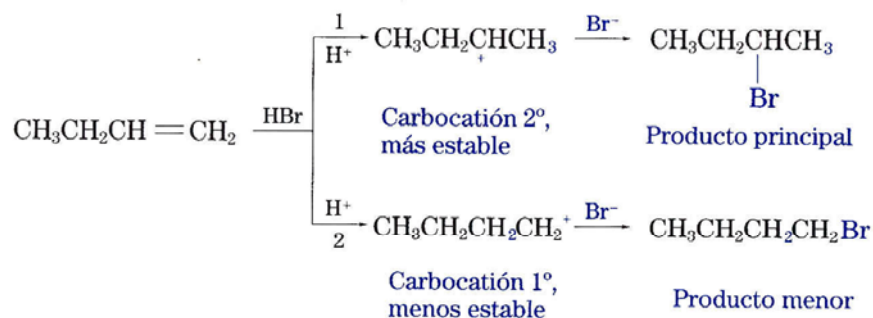
átomo primario
átomo con un carbono (grupo alquilo) unido directamente a él

1. *Estabilidad de carbocationes.* Desde el punto de vista estructural, un carbocatión comprende un carbono con tres enlaces, seis electrones de capa externa (en los tres enlaces) y una carga positiva. El más sencillo es el carbocatión metílico, CH_3^+ . Los grupos directamente unidos al carbono positivo y que pueden neutralizar parcialmente o dispersar la carga positiva estabilizan el carbocatión. Los grupos alquilo (**grupos R**: metilo, etilo, propilo y otros similares) son grupos liberadores de electrones y estabilizan los carbocationes. La densidad electrónica de los enlaces σ adyacentes se "extiende" al carbono positivo, con lo que neutraliza parcialmente la carga. Cuantos más grupos alquilo estén unidos directamente al carbono positivo, más estable es el carbocatión. Un carbocatión **terciario** (3°) tiene tres grupos alquilo unidos a él y es más estable que un carbocatión **secundario** (2°) con dos o un carbocatión **primario** (1°) con uno solo. Para determinar el número de grupos alquilo directamente unidos, cuente el número de carbonos enlazados directamente al carbono positivo. El orden de estabilidad de los carbocationes es el siguiente:

**Estabilidad de carbocationes:*



2. *Cómo predecir los productos de adición.* La reacción del 1-buteno (un alqueno asimétrico) con bromuro de hidrógeno (un reactivo asimétrico) proporciona dos productos de adición, 1-bromobutano y 2-bromobutano. Para predecir cuál producto predomina, se escribe un mecanismo de reacción (adición electrofílica, sección 5.1.B) que conduzca a cada producto, y se determina cuál carbocatión es más estable.



Si el ion hidrógeno del bromuro de hidrógeno se une al primer carbono, el segundo carbono se vuelve positivo (los dos electrones π son arrancados de él). Puesto que hay dos grupos alquilo unidos, se trata de un carbocatión secundario. La neutralización por parte del ion bromuro forma 2-bromobutano. Puesto que este carbocatión secundario es más estable que el carbocatión primario que se forma si el ion hidrógeno se une al segundo carbono (lo que conduce a 1-bromobutano luego de la neutralización por Br^-), se forma con más facilidad, y el 2-bromobutano es el producto que predomina.

El trabajo pionero en este campo de la química orgánica fue obra del químico ruso Vladimir Markovnikov. De manera apropiada, la regla para predecir la orientación de adición se conoce como regla de Markovnikov, la

*R representa un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo, etcétera).

regla de Markovnikov
regla para predecir la orientación de la adición de reactivos asimétricos a alquenos asimétricos

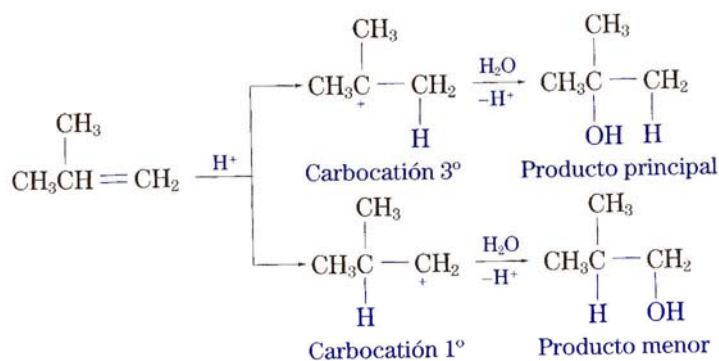
cual se puede expresar en términos modernos como sigue: *Cuando un reactivo asimétrico se adiciona a un alqueno asimétrico, la porción positiva del reactivo se adiciona al carbono que da como resultado la formación del carbocatión más estable.* La **regla de Markovnikov** se refería, de hecho, a la adición de un reactivo como HX a un doble enlace carbono-carbono y afirmaba que el H se une al carbono con más hidrógenos (o menos grupos alquilo). Podemos identificar el carbocatión más estable de esta misma forma.

Ejemplo 5.3

Usando el mecanismo de adición electrofílica, prediga el producto predominante de la reacción entre metilpropeno y agua (con H_2SO_4 como catalizador).

Solución

El ion hidrógeno del H_2SO_4 se adiciona primero, uniéndose a uno de los carbonos que participan en el doble enlace. La adición al carbono 1 produce el carbocatión 3°, más estable, y el producto resultante es el que predomina.



Problema 5.3

Prediga el producto principal de adición en las reacciones siguientes escribiendo los dos posibles carbocationes intermediarios que se forman en el mecanismo de adición electrofílica, y determine cuál es más estable.

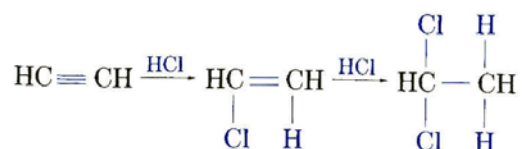


5.2 Reacciones de adición de alquinos

A. Ecuación general de reacción para adición a alquinos

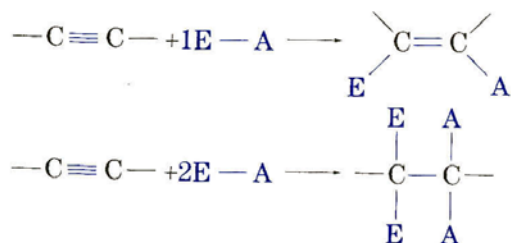
Los alquinos presentan similitudes estructurales con los alquenos, y podríamos predecir para ellos propiedades químicas similares. Al igual que los alquenos, los alquinos son no saturados y capaces de reacciones de adición. Puesto que un triple enlace se compone de un orbital molecular σ y dos π , se esperaría que fuera muy atractivo para los electrófilos. La reacción característica de los alquinos es la misma que la de los alquenos: adición electrofílica.

A diferencia de los alquenos, sin embargo, los alquinos pueden adicionar ya sea uno o dos equivalentes del reactivo, con lo que el triple enlace carbono-carbono se convierte en un doble enlace o un enlace sencillo. El hidrógeno, los halógenos y los halogenuros de alquilo se adicionan con facilidad a los alquinos. Por ejemplo, un mol de cloruro de hidrógeno se adiciona a una molécula de acetileno para producir cloruro de vinilo (a partir del cual se hace el PVC), o se adicionan dos moles para formar 1,1-dicloroetano.



Las reacciones de adición de los alquinos se pueden generalizar como sigue:

Ecuación general para reacciones de adición de alquinos



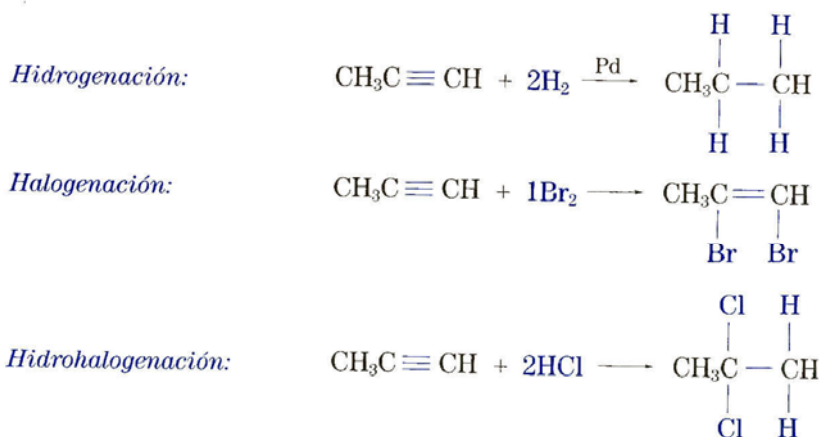
Hidrogenación: EA es H₂ con un metal catalizador tal como Pt, Pd, o Ni
 Halogenación: EA es Cl₂ o Br₂
 Hidrohalogenación: EA es HCl, HBr o HI

Ejemplo 5.4

Escriba ecuaciones que muestren las reacciones del propino con dos moles de H₂ (catalizador: Pd), un mol de Br₂ y dos moles de HCl.

Solución

Como hizo con los alquenos, concentre primero su atención en el triple enlace carbono-carbono del alquino; aquí es donde ocurre la reacción. Ahora determine la naturaleza del reactivo; un átomo se une a un carbono, y el otro, al otro carbono. Si se emplea un mol de reactivo, el triple enlace se convertirá en doble enlace, y si se usan dos moles, se convertirá en un enlace sencillo.

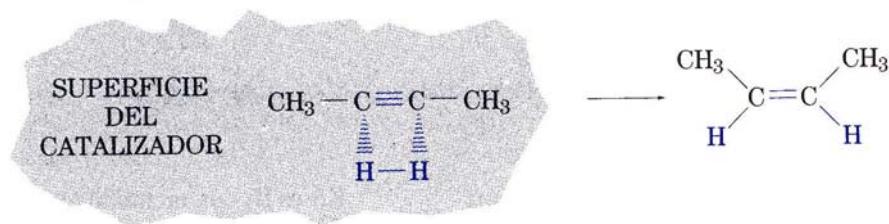


Problema 5.4

Escriba ecuaciones que muestren la reacción del 2-butino con cada uno de los siguientes reactivos: (a) 1Br_2 ; (b) 2Br_2 ; (c) 1Cl_2 ; (d) $2\text{H}_2/\text{Ni}$.

B. Mecanismo de hidrogenación catalítica de alquenos y alquinos

En la hidrogenación, un alqueno o alquino se combina con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador metálico como paladio o platino. En este sistema heterogéneo (en el que interviene más de una fase), el alqueno o alquino y el hidrógeno se adsorben sobre la superficie metálica. Tanto el enlace múltiple como el enlace hidrógeno-hidrógeno se debilitan como resultado de esta adsorción y el hidrógeno se adiciona al enlace múltiple desde la superficie del catalizador. Puesto que ambos reactivos están sobre la superficie del catalizador, los hidrógenos se adicionan al mismo lado del enlace múltiple: adición *cis*. Esto se ilustra en seguida para la hidrogenación de un alquino; en este caso, el resultado es necesariamente un alqueno *cis*.

**Problema 5.5**

Escriba ecuaciones que muestren la reacción del 2-pentino con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico. Escriba una ecuación donde se adicione un mol y otra que muestre la adición de dos moles. En la primera, asegúrese de mostrar cuál isómero geométrico se forma como producto de adición.

C. Mecanismo de adición electrofílica para alquinos

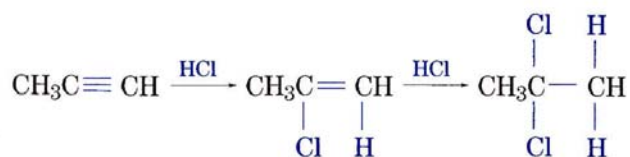
Los halógenos y los halogenuros de hidrógeno se adicionan a los alquinos por un mecanismo de adición electrofílica como el que hemos aprendido para los alquenos; difiere sólo en cuanto a que los reactivos se pueden adicionar dos veces. Examinemos el mecanismo de adición de HCl a propino ilustrado en el ejemplo 5.5.

Ejemplo 5.5

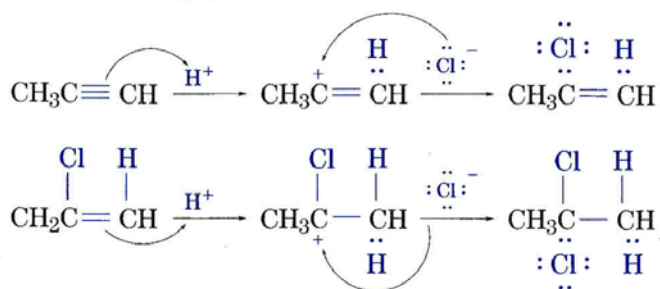
Escriba un mecanismo de reacción paso por paso para ilustrar la adición de dos moles de HCl a propino por un mecanismo de adición electrofílica.

Solución

Escribamos primero la reacción. El primer mol de HCl se adiciona al triple enlace del propino para formar un doble enlace. Después, se adiciona el segundo mol para dar el producto saturado final.



Básicamente, es necesario escribir los mismos mecanismos de adición electrofílica que ya hemos escrito, pero debemos hacerlo dos veces. La reacción se inicia con un ion hidrógeno, el cual se une al carbono exterior del propino para formar el carbocatión secundario, más estable (la unión con el carbono interior habría formado un carbocatión primario en el carbono 1), el cual es neutralizado por un ion cloruro. Ahora se adiciona un ion hidrógeno al doble enlace para formar el carbocatión más estable en el carbono interior. Como antes, un ion cloruro neutraliza este carbocatión.

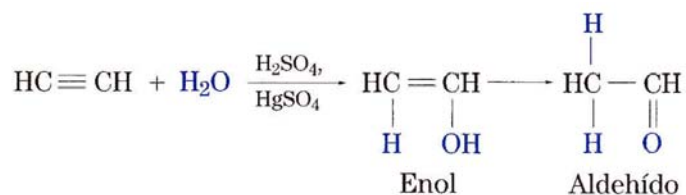


Problema 5.6

Escriba una ecuación de reacción que muestre la reacción de 1-pentino con dos moles de HBr. Usando el ejemplo 5.5 como guía, escriba un mecanismo de reacción que ilustre esta reacción.

D. Adición de agua a alquinos

El agua se adiciona a los alquinos, pero no de la manera que hemos descrito para otras reacciones de adición de alquinos. La diferencia está en la formación de un enol intermediario (un compuesto con un doble enlace y una función alcohol) a partir de la adición de un mol de reactivo. Los enoles son inestables y se reorganizan a aldehídos y cetonas. Esto se puede ilustrar adicionando agua a acetileno en presencia de ácido sulfúrico y sulfato de mercurio (II) como catalizadores.

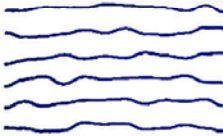
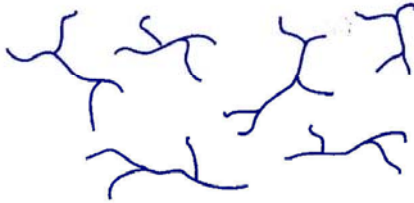


5.3 Polímeros de adición

polímero
molécula gigante
compuesta de unidades
estructurales repetitivas

Un **polímero** es una molécula gigante compuesta por una unidad estructural repetitiva llamada **monómero** (*poli* significa muchos, *mono* significa uno, y *mero* significa unidad). Las unidades monoméricas se repiten cientos e incluso miles de veces en una molécula de polímero. La formación de un polímero a partir de un monómero se puede generalizar por medio de la ecuación siguiente.

TABLA 5.1 ♦ Aplicaciones comerciales de polímeros de adición

Polietileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	<p><i>De alta densidad:</i> compuesto por cadenas largas, no ramificadas y estrechamente empaquetadas; plástico fuerte que se usa para tambores grandes, tubos, conductos, tanques, cajones y biberones para bebé.</p>
		<p><i>De baja densidad:</i> compuesto por cadenas de polímero altamente ramificadas y holgadamente empaquetadas; plástico más suave y de punto de fusión más bajo que se usa para embalaje de alimentos, prendas de ropa y lavado en seco, además de otros usos como bolsas para basura y forros de pañales desechables.</p>
Alta densidad	Baja densidad	
Polipropileno	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Filamentos y fibras para alfombras de interiores y exteriores; se usa en aparatos, equipaje, cajas de embalaje y piezas de automóviles y camiones.</p>
Poliestireno	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	<p><i>Espuma:</i> hieleras de espuma de poliestireno, vasos desechables y embalajes protectores; buenas propiedades de aislamiento.</p> <p><i>Sólido duro:</i> juguetes para niños, utensilios de plástico para días de campo, accesorios para iluminación, recubrimientos para muros y muebles de plástico.</p>
Polimetacrilato de metilo	$\text{CH}_2=\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	<p>También se le llama lucite o plexiglás; vidrio de seguridad (lucite más vidrio) para parabrisas de automóviles, recubrimiento de plástico en estuco y ciertas pinturas, letreros y anuncios publicitarios. Este polímero y otros derivados similares, se usan en lentes de contacto duros y blandos.</p>
Orlón	$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Prendas de vestir, cobertores y alfombras.</p>
Cloruro de polivinilo	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>PVC; se usa como sustituto de hule en impermeables, cortinas para ducha, mangueras de jardín, pantalones para bebé, forros para alberca, burletes, revestimientos exteriores y canalones. Conductos eléctricos y tubos para plomería. También botellas de plástico, discos fonográficos (hasta hace poco tiempo), tarjetas de crédito, juguetes, tapetes para automóvil y tapicería.</p>
Cloruro de polivinilideno	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$	<p>Sarán; película para empaquetado de alimentos.</p>
Teflón	$\text{CF}_2=\text{CF}_2 \longrightarrow \left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$	<p>Recubrimiento antiadhesivo de superficies en utensilios de cocina, válvulas y juntas.</p>

CONEXIONES 5.1

La serendipia en el descubrimiento de los polímeros

La serendipia ha desempeñado un papel importante en los descubrimientos que han hecho posibles los avances en ciencia y tecnología que afectan la vida actual. En cada caso, una mente inquisitiva y plena de imaginación rescató del olvido un descubrimiento accidental y lo desarrolló hasta convertirlo en algo de valor. Las anécdotas siguientes, e incontables relatos más de serendipia, suerte, determinación y persistencia muestran las raíces de la gigantesca industria actual de los polímeros.

Un día de 1846, mientras realizaba ciertos experimentos en la cocina de su casa, Christian Schoenbein, un profesor de química de la Universidad de Basilea en Suiza, limpió un derrame de ácidos nítrico y sulfúrico con el delantal de algodón de su mujer. Enjuagó el delantal y lo colgó delante de la estufa caliente para secarlo. Para su sorpresa, el delantal se incendió instantáneamente y desapareció. Se había descubierto la nitrocelulosa, la cual, en 1869, fue convertida por John Wesley Hyatt, un impresor de Nueva York, en el primer plástico, el celuloide (la película de cine se fabricaba a partir de celuloide; era muy inflamable y peligrosa).

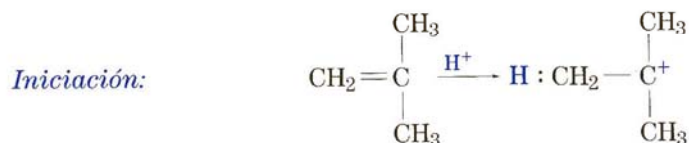
Tan sólo unos pocos años antes, Charles Goodyear había derramado una mezcla de hule látex (un polímero natural) y azufre sobre su estufa caliente. Durante la fastidiosa tarea de limpiar el material de la estufa, encontró que las propiedades del hule habían mejorado notablemente; había tropezado accidentalmente con el proceso de vulcanización.

En 1907, un químico llamado Leo Baekeland experimentaba con una reacción química que tendía a ensuciar su material de vidrio a tal grado que tenía que descharlo. A diferencia de sus predecesores, investigó el ma-

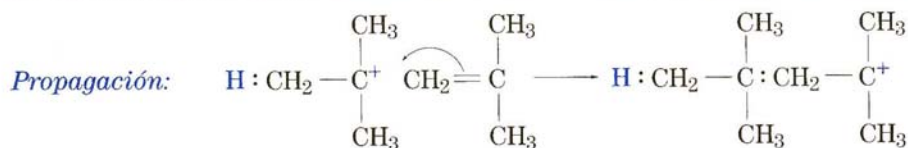
terial en vez de arrojarlo a la basura con disgusto y, como resultado, descubrió el primer polímero (plástico) verdaderamente sintético, la baquelita (entre sus usos, los interruptores para luz eléctrica). Al principio de su carrera, Baekeland inventó el Velox, el primer papel fotográfico que se podía exponer con luz artificial. George Eastman (inventor de la cámara Kodak) le ofreció a Baekeland un millón de dólares por su patente de Velox momentos antes de que Baekeland se dispusiera a adoptar una posición inicial de negociación de \$25 000.

A finales de la década de 1920, Arnold Collins, miembro del grupo de Wallace Carothers que desarrolló el nylon para la Dupont, desconectó un aparato de destilación en la tarde de un viernes y salió para descansar el fin de semana. Cuando regresó el lunes por la mañana, encontró que el material destilado se había solidificado. Casi como un reflejo ante su apariencia, arrojó el material contra un banco; rebotó de manera muy animada. Las ventas de hule de neopreno (manguera para bombas de gases) se iniciaron en 1932.

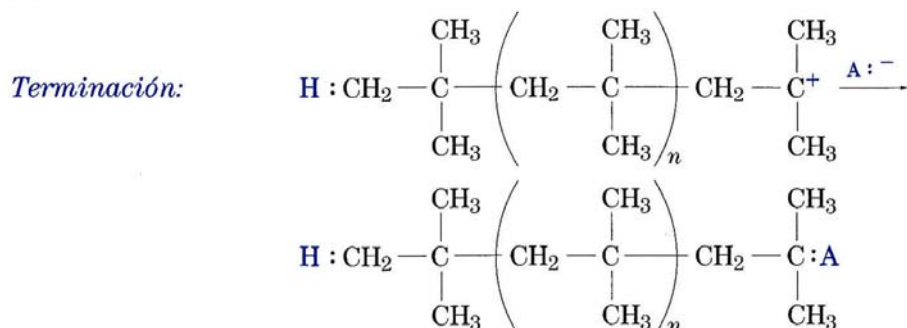
Una mañana de 1938, Roy Plunkett, también químico de la Dupont, encontró que el indicador de presión de un cilindro que se había llenado recientemente con tetrafluoroetileno gaseoso mostraba una lectura de cero. Como los empaques eran herméticos, pesó el cilindro y encontró que pesaba lo mismo que justo después de haberlo llenado. En vez de simplemente llenar otro cilindro y continuar con sus experimentos, Plunkett optó por investigar la lectura de cero cortando el cilindro para abrirlo, y encontró un sólido blanco céreo; había nacido el teflón.



Puesto que sólo hay una cantidad minúscula de ácido en relación con el abundante isobutileno, el carbocatión tiene pocas probabilidades de encontrarse con un A^- y ser neutralizado. En vez de ello, es atraído hacia el doble enlace rico en electrones de otra molécula de isobutileno. El carbocatión extrae los electrones π para enlazarse y forma un nuevo carbocatión; ahora están conectadas dos moléculas de isobutileno. Este nuevo carbocatión puede continuar el proceso con la formación de nuevos carbocationes muchas veces; la reacción se propaga y el polímero crece.



Finalmente, la polimerización termina por una reacción que no produce un carbocatión; por ejemplo, la captura del anión y la neutralización resultante del carbocatión.



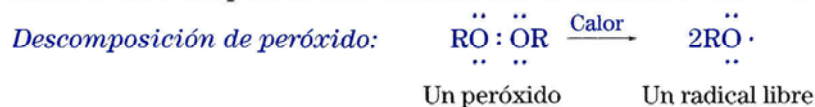
El resultado neto es un polímero de adición en el cual los dobles enlaces de alqueno se adicionan básicamente unos a otros una y otra vez para producir largas cadenas de polímero.

polimerización por radicales libres

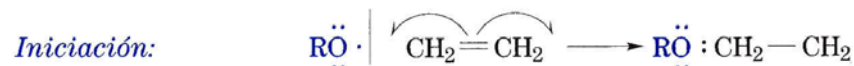
polimerización de adición de alquenos iniciada por un radical libre

B. Polimerización por una reacción en cadena de radicales libres

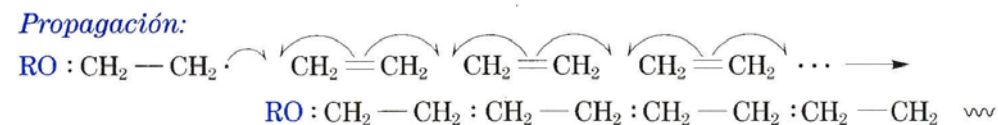
Consideremos la polimerización del monómero etileno para formar polietileno. La reacción se puede inducir combinando una pequeña cantidad de peróxido (ROOR) con un gran volumen de etileno. Cuando los peróxidos se calientan, se descomponen con facilidad para formar radicales libres altamente reactivos.



Estos radicales libres buscan de inmediato una fuente de electrones para completar sus octetos. El enlace π de una molécula de etileno suministra un electrón que se aparea con el radical, pero en el proceso se forma un nuevo radical libre.



Como en el caso anterior, este nuevo radical busca un electrón con el cual aparearse atacando otra molécula de etileno y produciendo a su vez otro radical libre. El proceso se repite muchas veces conforme se construye el polímero.



La polimerización tiene lugar a través de una reacción en cadena de radicales libres análoga a la cloración de alcanos (sección 4.4.D). El ataque por parte del peróxido es el paso de iniciación, y las adiciones repetidas son pasos de propagación. Ocasionalmente, dos cadenas en propagación se topan extremo con extremo para concluir la reacción y formar una molécula de polímero completa —un paso de terminación.



CONEXIONES 5.2

Reciclado de plásticos

Los plásticos constituyen un volumen significativo de basura doméstica y de oficina, pero la sociedad ha tardado en reciclar estos materiales en comparación con el aluminio, vidrio y papel. Un problema del reciclado de plásticos es que comúnmente se emplean varias docenas de diferentes formulaciones de plásticos para fabricar productos tan diferentes como envolturas de plástico, botellas para bebidas gaseosas y cascos protectores. A menos que los distintos polímeros plásticos se puedan separar por tipo, el reciclado tiene un valor práctico limitado. Además, a diferencia del metal y el vidrio, pero al igual que el papel, los plásticos tienen una vida de reprocesado limitada, puesto que las cadenas de polímero se degradan en cierta medida durante cada ciclo y la coloración indeseable se puede convertir en un problema.

Se están desarrollando métodos para clasificar los plásticos en diversos tipos aprovechando diferencias en cuanto a densidad y puntos de fusión o características espectrales (como la interacción con la luz infrarroja). Los plásticos de alta densidad se pueden separar de los de baja densidad en gigantescas máquinas parecidas a centrifugas. El calentamiento cuidadoso de mezclas de plásticos puede separar polímeros de bajo punto de fusión de materiales de más alta temperatura de fusión. Un método adicional consiste en clasificar antes de reciclar, usando los códigos de identificación que es común encontrar en las resinas reciclables. Estos códigos y su significado se presentan en este ensayo.

Se pueden hacer muchos artículos a partir de plásticos reciclados, entre ellos, macetas, botellas para detergente, tubos de drenaje, fibra de relleno para almohadas, compartimientos para ducha, alfombras, estuches de videocasetes, artículos de escritorio y bancas de jardín. Un objetivo en el reciclado de plásticos es convertir productos de corta duración en su primer uso, como la espuma de poliestireno, en algo con un segundo uso relativamente prolongado, como un tubo de drenaje, un portacasete o una mesa para día de campo.



PETE

CÓDIGOS DE RECICLADO DE PLÁSTICOS

Tereftalato de polietileno, un polímero de condensación de poliéster que se usa en botellas grandes para bebidas gaseosas.



HDPE

Polietileno de alta densidad que se usa en recipientes para detergentes, blanqueadores líquidos, aceite para motores, champús, talcos y leche; también en bolsas de plástico para comestibles.



V

Cloruro de polivinilo, PVC, que se usa en diversos recipientes, transparentes u opacos, como los destinados a jabones líquidos para el cuerpo, enjuagues bucales, champús y acondicionadores.



LDPE

Polietileno de baja densidad que se usa para envoltura de alimentos, bolsas para prendas de vestir, bolsas para compras en tiendas departamentales y envoltura contraíble.



PP

Polipropileno que se usa en recipientes de plástico para crema agria, salsas para bocadillos, yogurt, salsas en general y margarina.



PS

Poliestireno: envases y vasos de espuma plástica; recipientes transparentes de plástico para ensaladas, utensilios de plástico para comer.



OTROS

Otros: materiales mixtos.

5.4 Adición electrofílica a dienos conjugados

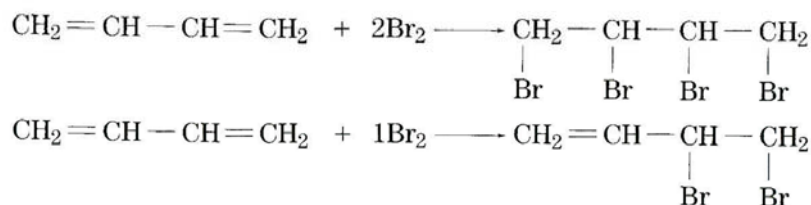
conjugación
enlaces dobles y sencillos alternados en una molécula

Los dienos son compuestos con dos dobles enlaces carbono-carbono. Cuando los dobles enlaces están separados por un enlace sencillo, el dieno se describe como **conjugado**, como en el caso del 1,3-butadieno. Los sistemas conjugados tienen enlaces dobles y sencillos alternados, y esto puede dar lugar a ciertas propiedades químicas interesantes.

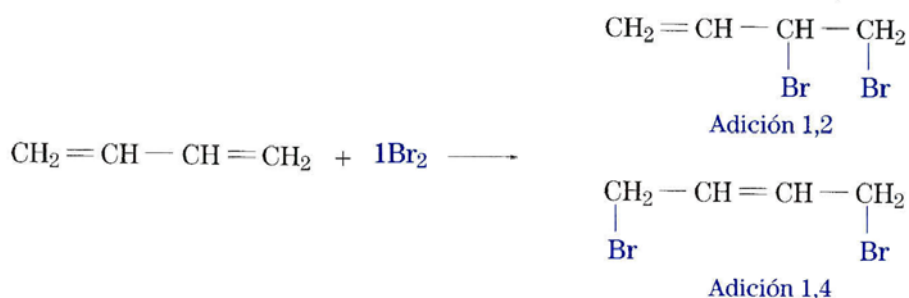


Si el 1,3-butadieno se tratara con dos moles o más de bromo, se podría esperar que el bromo se adicionara a ambos dobles enlaces, y así ocurre: el resultado sería

1,2,3,4-tetrabromobutano. Si sólo se usara un mol de bromo, sería razonable esperar que sólo participe uno de los dos dobles enlaces; podríamos predecir la formación de 3,4-dibromo-1-buteno.



Si esto es lo que usted predijo, tendría razón en parte. Se forman dos productos cuando se adiciona un mol de bromo a 1,3-butadieno. Uno de ellos es el producto 3,4-dibromo antes indicado, que se forma por lo que se conoce como adición 1,2, pero el otro es el desconcertante producto 1,4-dibromo-2-buteno, que se forma por adición 1,4 del bromo.

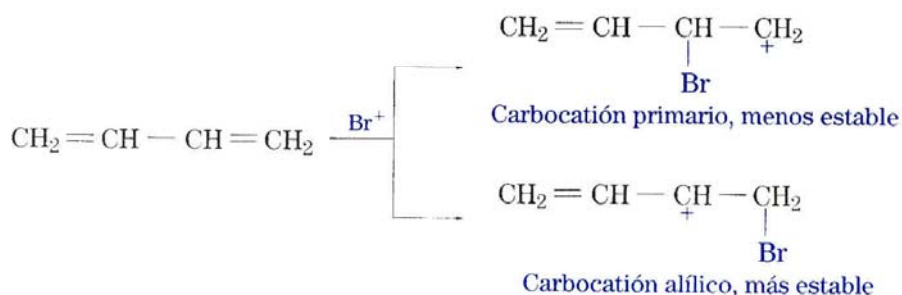


carbocatión alílico
carbocatión en el cual un carbono positivo es adyacente a un doble enlace carbono-carbono

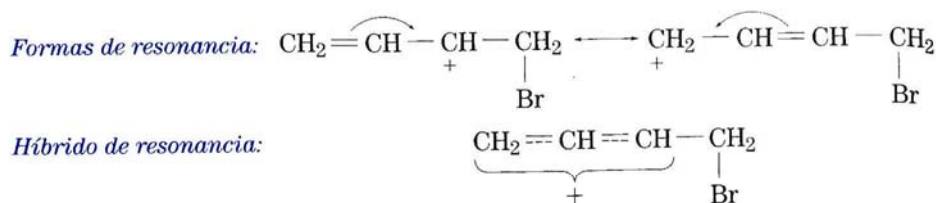
Para entender este comportamiento, aparentemente fuera de lo ordinario, es necesario echar un vistazo al muy especial tipo de carbocatión que se forma conforme esta reacción tiene lugar, un **carbocatión alílico**. Un carbocatión alílico es aquel donde el carbono que tiene la carga positiva está directamente adyacente a un doble enlace carbono-carbono. En esta reacción, un bromo positivo ataca al dieno, de preferencia formando el carbocatión alílico, más estable.

formas de resonancia
estructuras simbólicas, inexistentes, que difieren sólo en la posición de los electrones, las cuales se usan para describir una molécula o ion real

híbrido de resonancia
"promedio" de las formas de resonancia que se usan para describir una molécula o un ion que no se puede describir por medio de una sola estructura



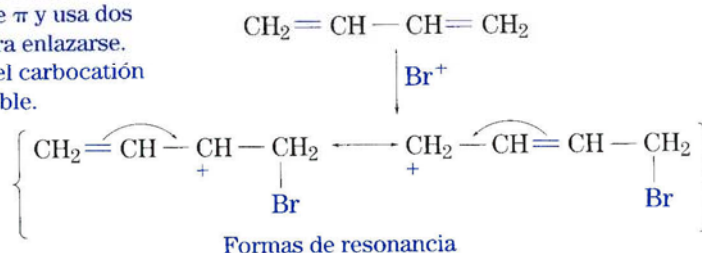
Los carbocationes alílicos se cuentan entre los carbocationes más estables. Es posible escribir estructuras donde los electrones del doble enlace parecen emigrar al carbono con carga positiva y neutralizarlo, mientras la carga se transfiere a otro carbono. Estas dos estructuras se llaman **formas de resonancia**. Ninguna de ellas existe en realidad; representan simplemente una forma simbólica de mostrar de qué manera la deslocalización de los electrones π del doble enlace puede estabilizar el carbocatión. Un **híbrido de resonancia**, que se puede visualizar como un promedio de las formas de resonancia, es la verdadera estructura del carbocatión.



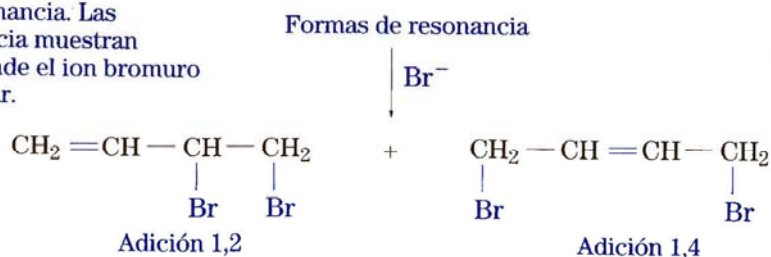
La resonancia es un concepto muy importante y de uso frecuente en química orgánica. La presencia de resonancia en una especie es siempre una influencia estabilizadora. Para ilustrar esto, así como la manera de dibujar formas de resonancia, echemos un vistazo al carbocatión alílico en cuestión. Primero, adviértase que las formas de resonancia difieren en la posición de los electrones, en particular de los electrones π , no en la posición de los átomos. Podemos convertir una forma en otra simplemente moviendo el par de electrones π (simbolizado por una línea del doble enlace) como indican las flechas. La flecha de dos cabezas que separa las dos estructuras indica que éstas son formas de resonancia. Esta flecha distingue las formas de resonancia de las especies que están en equilibrio mutuo. Las dos formas de resonancia ni siquiera existen, así que no pueden estar en equilibrio; son simplemente representaciones útiles del carbocatión alílico real, el cual se representa con más exactitud con el híbrido de resonancia. El híbrido de resonancia es un promedio de las formas de resonancia. Examinemos los tres átomos que participan en la resonancia. Siempre que hay un doble enlace en uno, hay un enlace sencillo en el otro. Como consecuencia, dibujamos algo que se parece más a un enlace y medio en el híbrido de resonancia, como lo indican las líneas punteadas. En las formas de resonancia, la carga positiva parece estar concentrada en átomos individuales. En el híbrido, se muestra deslocalizada en el sistema de tres átomos. Es esta deslocalización lo que estabiliza el carbocatión alílico. La carga positiva, que normalmente es una influencia desestabilizadora, se aloja de manera más estable si se distribuye a lo largo de varios átomos en vez de estar concentrada en uno. Esta deslocalización de carga y estabilidad son análogas a un suave viento que sopla por toda la ciudad en contraste con un violento tornado que toca un área pequeña; el viento suave es energía deslocalizada, que es menos desestabilizadora para la comunidad.

No obstante que el híbrido de resonancia es probablemente una representación más exacta que las formas de resonancia del carbocatión alílico, plantea ciertos problemas, como el lugar donde se va a unir una especie negativa como un ion bromuro. A causa de estas ambigüedades, se suelen usar las formas de resonancia al escribir mecanismos de reacción, aunque sobreentendiéndose que las mismas no existen, sino que son simplemente representaciones del ion real. A continuación se muestra el mecanismo de adición electrofílica de bromo a 1,3-butadieno. Al dibujar las formas de resonancia del carbocatión alílico, ilustramos dos sitios para la neutralización, lo que da por resultado los productos de adición 1,2 y 1,4.

Paso 1: El electrófilo Br^+ es atraído a la nube π y usa dos electrones π para enlazarse. El resultado es el carbocatión alílico, más estable.



Paso 2: El carbocatión alílico se estabiliza por resonancia. Las formas de resonancia muestran los dos lugares donde el ion bromuro lo puede neutralizar.



Echemos otro vistazo rápido al carbocatión alílico para entender mejor cómo ocurre la deslocalización de electrones y de la carga positiva. Para ello, dibujaremos una imagen de enlaces π de cada una de las formas de resonancia. Esto se muestra en la figura 5.3. En cada doble enlace hay un traslape de dos orbitales p para formar el enlace π (los enlaces σ se representan con líneas). El carbono carbocatiónico positivo tiene un orbital p vacío. Ahora, si se examina todo esto más de cerca, se puede ver que la única diferencia entre las dos formas de resonancia tal como las hemos dibujado es cuáles orbitales p se traslapan. Un poco más de reflexión sugiere que el orbital p medio debe traslaparse inevitablemente con los de un lado u otro a causa de su tamaño y proximidad. Por tanto, la estructura real del carbocatión alílico es el híbrido de resonancia, en el cual hay un traslape continuo de los tres orbitales p y donde la carga positiva está deslocalizada a lo largo del sistema triatómico.

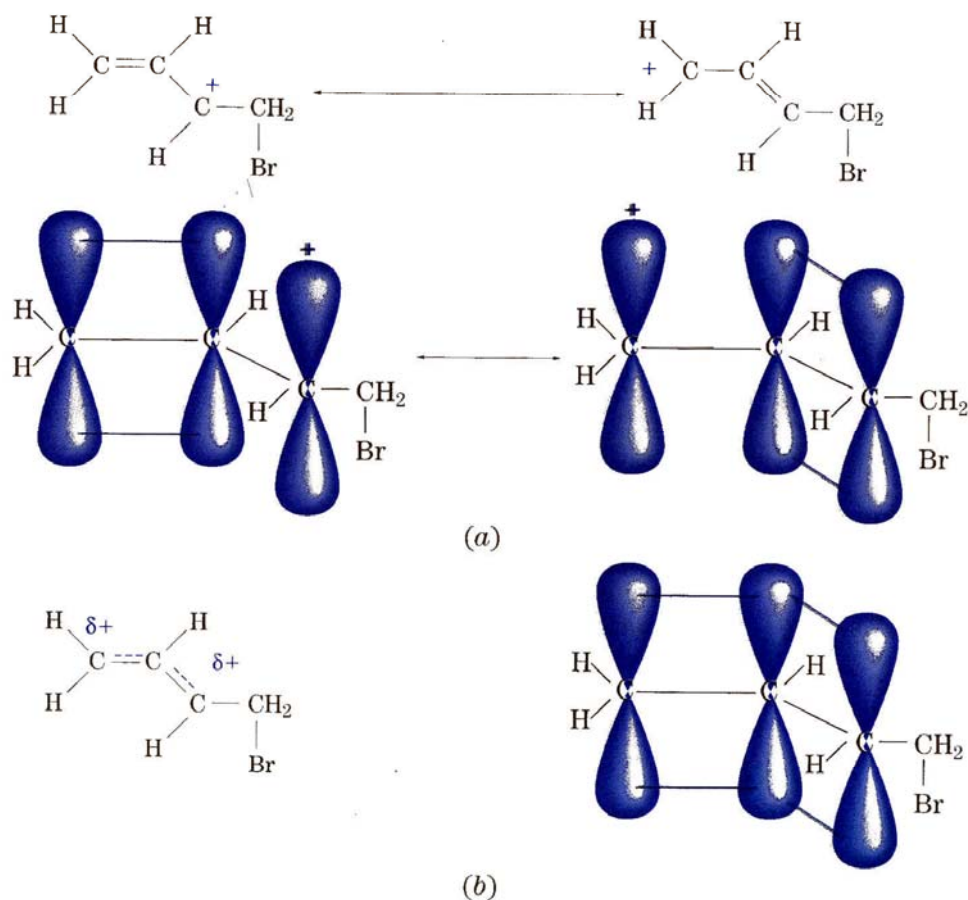


FIGURA 5.3
Imagen de enlaces π del carbocatión alílico que se forma durante la bromación del 1,3-butadieno. (a) Formas de resonancia. (b) Híbrido de resonancia.

Problema 5.7

Se adiciona HBr al 1,3-butadieno para dar los productos de adición tanto 1,2 como 1,4. Usando la bromación de 1,3-butadieno como guía, escriba la ecuación de reacción, mostrando ambos productos y luego escriba el mecanismo de reacción.

5.5 Estabilización de intermediarios reactivos por resonancia

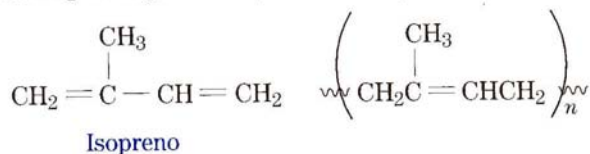
Hemos examinado el carbocatión alílico y su estabilización por resonancia. Los radicales libres y carbaniones alílicos también se estabilizan por resonancia. Un intermediario reactivo alílico es aquel donde la carga positiva del carbocatión, el electrón no apareado del radical libre, o el par de electrones no enlazante y la carga negativa del carbanión están en un carbono directamente adyacente a un doble enlace carbono-carbono. Puesto que el doble enlace tiene dos orbitales p que participan en un enlace π y el carbono del intermediario reactivo tiene un orbital p con cero (carbocatión), uno (radical libre) o dos electrones (carbanión), el sistema alílico de tres átomos tiene un orbital p en cada carbono. A causa del traslape continuo de estos orbitales p, la carga o el electrón no apareado del intermediario reactivo está deslocalizada a lo largo del sistema triatómico y el intermediario se estabiliza.

Para usar la resonancia en forma eficaz, es necesario poder dibujar estructuras de resonancia e híbridos de resonancia. Las estructuras de resonancia difieren sólo en las posiciones de los electrones, no de los átomos, como se muestra para el carbocatión, radical libre y carbanión alílicos en la figura 5.3. Dibujar formas de resonancia implica fundamentalmente representar electrones dentro de estos sistemas triatómicos para mostrar deslocalización de la carga o electrones no apareados. Al examinar la figura 5.4, obsérvese que el híbrido de resonancia se dibuja como un promedio de las estructuras de resonancia. Adviértase también, en la imagen de enlaces, que cada carbono del sistema posee un orbital p y que hay un traslape continuo entre ellos. Por último, obsérvese que el intermediario se puede neutralizar ya sea en el primero o en el tercer carbono del sistema.

5.6 Hule natural y sintético

A. Hule natural

El hule o caucho natural se produce a partir de un látex coloidal blanco lechoso que se encuentra en los tallos de ciertas plantas (incluso en el diente de león y la varilla de oro comunes). La fuente comercial es el árbol del caucho, que puede producir hasta una tonelada de hule por acre (2.5 toneladas por hectárea). El término en inglés *rubber* (frotador) fue acuñado por Joseph Priestley, quien lo usaba para borrar marcas de lápiz. Desde el punto de vista estructural, el hule natural es un politerpeno (véase Conexiones 5.3 sobre terpenos) compuesto de muchos esqueletos recurrentes de isopreno (2-metil-1,3-butadieno).



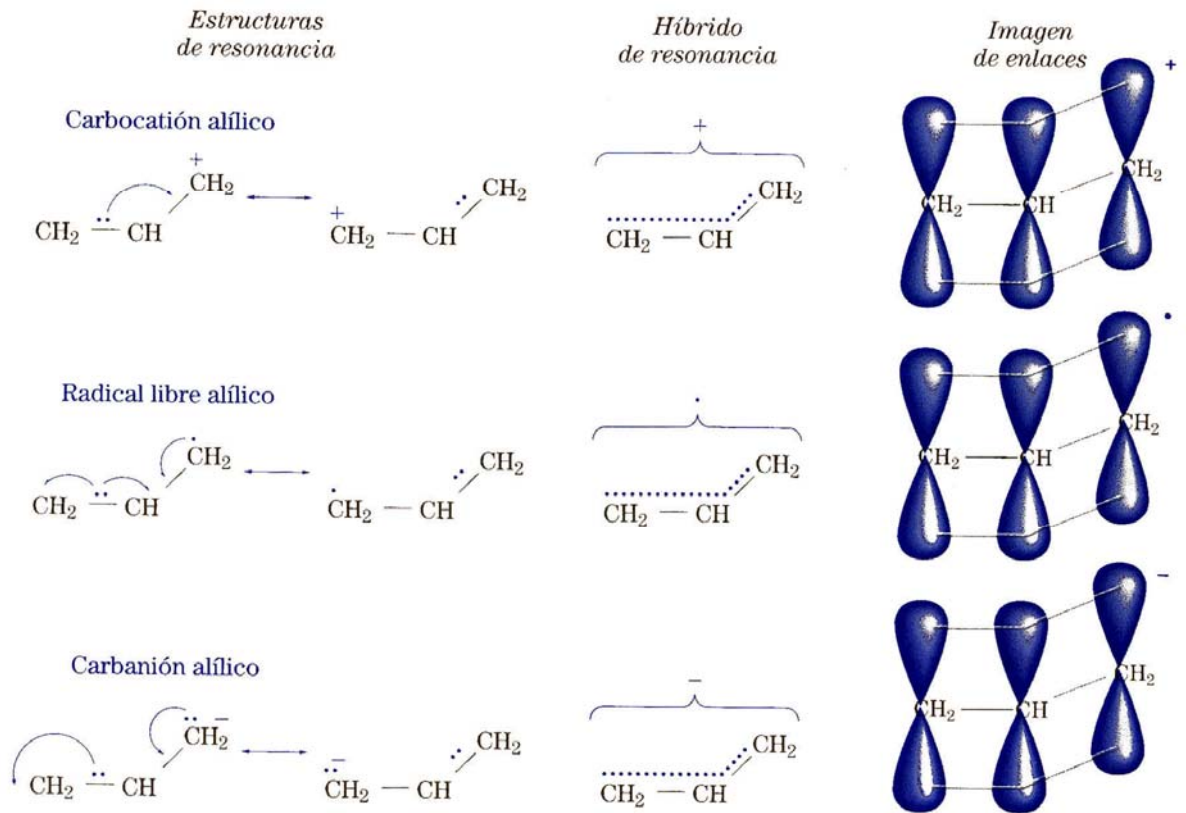


FIGURA 5.4

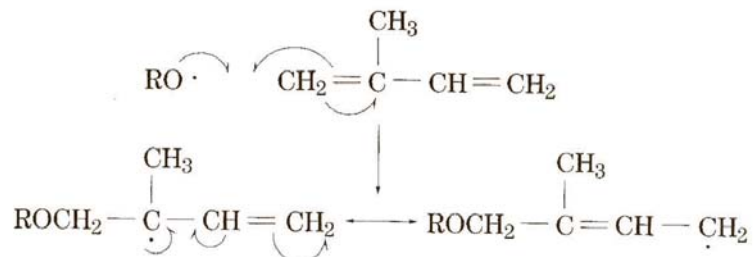
Estructuras de resonancia para el sistema alílico ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$).

B. Hule sintético de poliisopreno

El hule de poliisopreno también se puede producir sintéticamente mediante la polimerización por adición del isopreno (2-metil-1,3-butadieno), un dieno conjugado, en una reacción en cadena de radicales libres en la que ocurre adición 1,4 análoga a la estudiada en la sección 5.4. La reacción se inicia con radicales libres provenientes de la descomposición de peróxidos; los radicales atacan las moléculas de isopreno para formar un **radical libre alílico** estabilizado por resonancia.

radical libre alílico
 carbono radical libre
 directamente unido a un
 doble enlace
 carbono-carbono

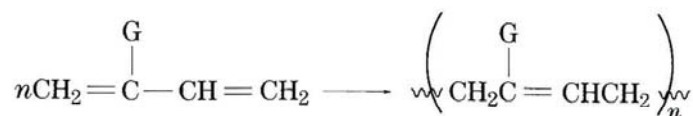
Iniciación:



Radical libre alílico estabilizado por resonancia

Un radical libre alílico es aquel donde el electrón no apareado está en un carbono directamente adyacente a un doble enlace carbono-carbono. Se pueden dibujar formas de resonancia como se muestra, colocando el electrón solitario en uno u otro extremo del sistema alílico de tres átomos. Éstas son sólo formas de resonancia.

Los hules sintéticos polibutadieno, poliisopreno y neopreno se hacen todos mediante polimerización por adición 1,4 de dienos:



donde G = CH₃ para poliisopreno,
= H para polibutadieno y
= Cl para neopreno.

Como casi todos los hules naturales y sintéticos, el polibutadieno y el poliisopreno tienen como uso predominante la fabricación de neumáticos. El neopreno, sin embargo, es más resistente a los aceites, sustancias químicas, calor y aire que la mayoría de los hules y por ello encuentra usos especiales, como en mangueras para bombas de gasolina y tubería de hule en motores automotrices.

Problema 5.8

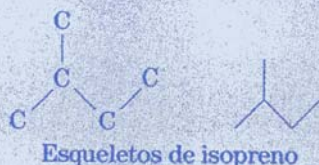
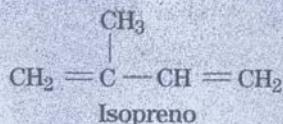
Escriba un mecanismo de reacción en cadena de radicales libres para la producción de un hule a partir de 1,4-butadieno. Ocurre principalmente adición 1,4.

CONEXIONES 5.3

Terpenos

El olor de la menta, el aroma del cedro y el pino, la fragancia de las rosas y el color de las zanahorias y tomates se deben en gran medida a una clase de compuestos que se conocen como terpenos. Los terpenos se encuentran en diversas especies y sabores, como albahaca, gengibre, menta verde, hierbabuena, limón y clavo, y en varios productos comerciales, como trementina, cera de arrayán, colofonia, corcho y ciertos medicamentos. El tonificante olor de los bosques de pinos, cedros y eucaliptos, así como el dulce aroma de los huertos de naranjos y limoneros se deben a los terpenos.

Los terpenos se caracterizan por esqueletos de carbono contruidos con unidades de isopreno. El isopreno (3-metil-1,3-butadieno) es un dieno conjugado.



De hecho, los terpenos se clasifican de acuerdo con el número de unidades de isopreno que hay en la molécula. Los terpenos más sencillos tienen dos unidades de isopreno (diez carbonos) y se llaman monoterpenos. A continuación se enumeran otras clases.

Monoterpenos	Dos unidades de isopreno	C ₁₀
Sesquiterpenos	Tres unidades de isopreno	C ₁₅
Diterpenos	Cuatro unidades de isopreno	C ₂₀
Triterpenos	Seis unidades de isopreno	C ₃₀
Tetraterpenos	Ocho unidades de isopreno	C ₄₀

Las moléculas de los terpenos se clasifican además según el número de anillos que contienen.

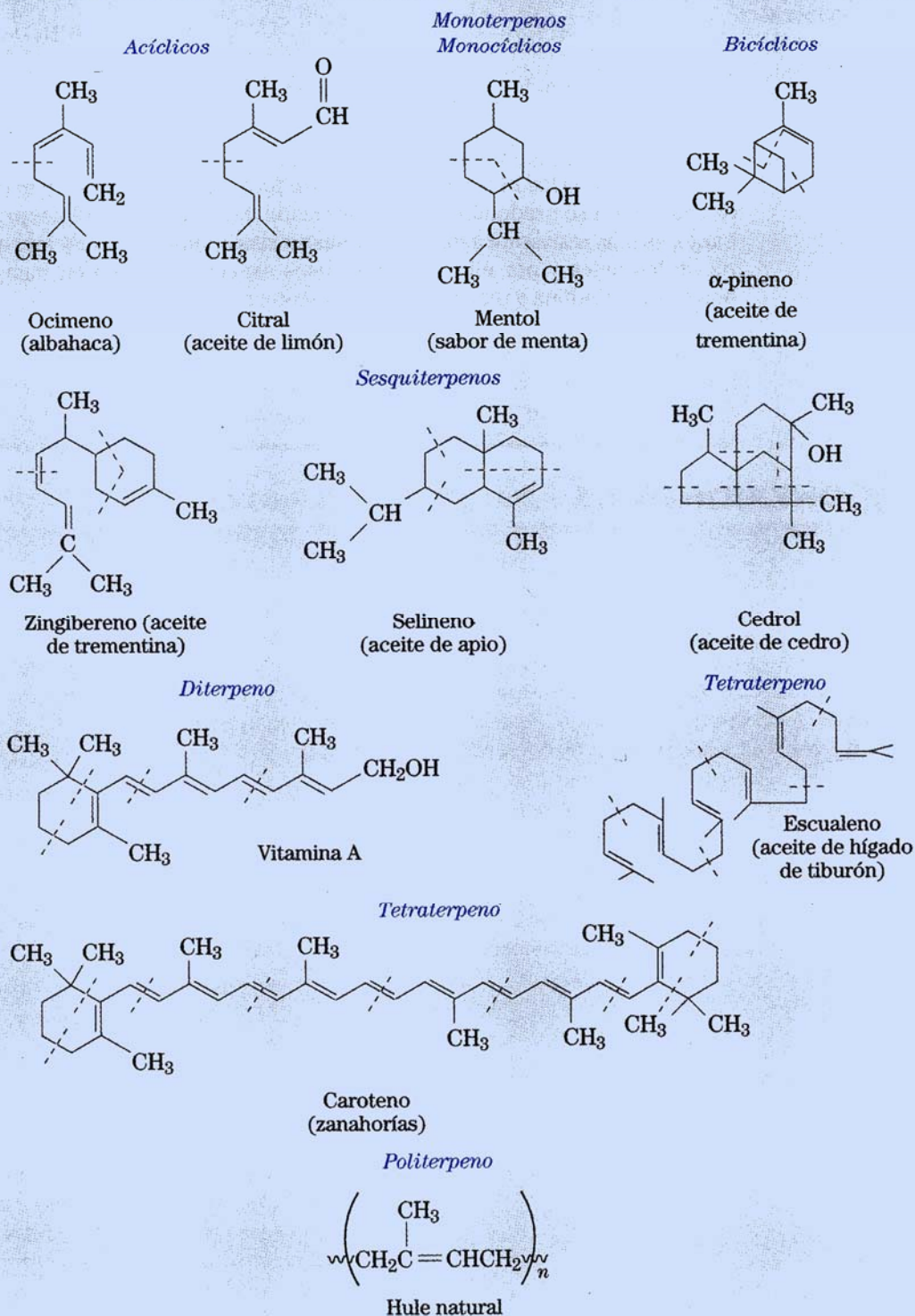
Acíclicos	Sin anillos	Bicíclicos	Dos anillos
Monocíclicos	Un anillo	Tricíclicos	Tres anillos

El número de anillos de un compuesto policíclico se puede determinar contando el número mínimo de cortes en el esqueleto de carbono que serían necesarios para convertirlo en una estructura de cadena abierta.

La tabla 5.2 proporciona ejemplos de algunos terpenos comunes. Advértanse los esqueletos de isopreno de cada compuesto (están marcados con líneas punteadas en las estructuras). Obsérvese también que muchos terpenos contienen oxígeno y son aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ácidos, etcétera.

CONEXIONES 5.3 (CONT.)

TABLA 5.2 ♦ Terpenos



D. Vulcanización

vulcanización
proceso en el cual se
trata hule con azufre
para mejorar sus
propiedades

Aunque el hule se introdujo en Europa poco después de que Colón navegó hacia el Nuevo Mundo, tenía un uso limitado hasta 1839, cuando Charles Goodyear descubrió accidentalmente la **vulcanización**. El hule natural tiende a ser pegajoso cuando está tibio y quebradizo cuando está frío y, aunque es elástico, no recupera su forma con rapidez ni por completo cuando se estira. Un día de 1839, Charles Goodyear derramó por accidente uno de sus experimentos, una mezcla de látex de hule y azufre, sobre una estufa caliente. La sustancia que despegó de ella no era pegajosa y mostraba una elasticidad mucho mayor. En la actualidad, el proceso se conoce como vulcanización.

En la vulcanización, se adiciona azufre a los dobles enlaces del hule y se construyen enlaces transversos entre cadenas de polímero (figura 5.5). Los puentes de azufre se tensan cuando el hule se estira; la tensión se alivia sólo cuando se deja que el hule adopte la conformación original. El hule suave tiene de 1 a 3% de azufre por peso, mientras que el hule duro (como el de los mazos de hule) tiene de 20 a 30% de azufre.

Aunque su descubrimiento hizo posible el enorme crecimiento de la industria hulera, Goodyear no obtuvo beneficios personales de él. Murió en 1860, luego de años de pleitos en los tribunales en relación con patentes, dejando a su esposa y seis hijos con deudas de más de 200 000 dólares.

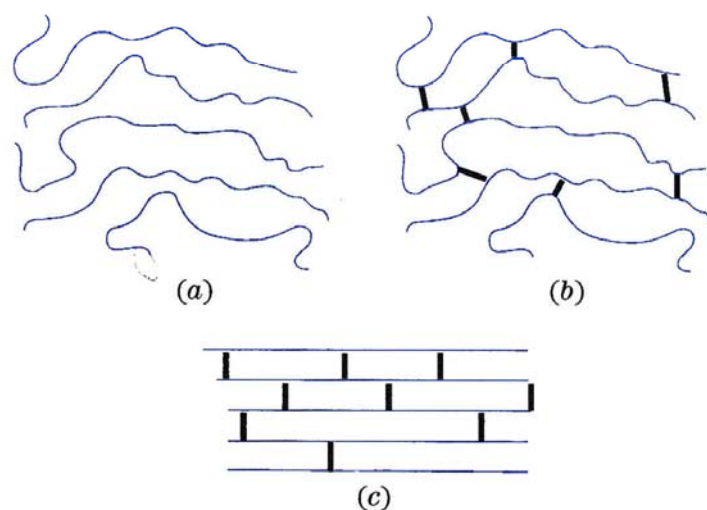


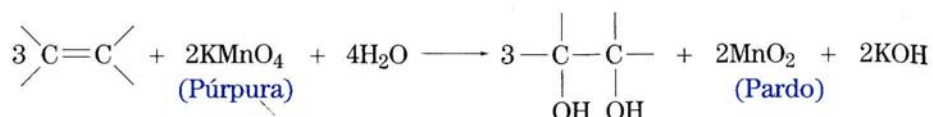
FIGURA 5.5

(a) Las moléculas de hule sin tratamiento están dobladas y retorcidas. (b) El hule vulcanizado tiene muchos puentes de azufre que ligan las cadenas de polímero, con lo cual proveen una "memoria química" de la forma original previa al estiramiento. (c) Cuando se estiran, las moléculas de hule se alinean. Esto impone una tensión al sistema, puesto que los puentes de azufre tienden a mantener las moléculas en la conformación original. La tensión se alivia cuando se permite que el hule regrese a la conformación original.

5.7 Oxidación de alquenos

A. Hidroxilación de permanganato de potasio

Los alquenos reaccionan con permanganato de potasio para formar 1,2-dioles.



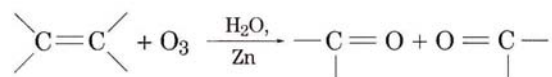
Esta reacción, que se conoce como prueba de Baeyer, es útil para distinguir alquenos de alcanos. Los alcanos no reaccionan con permanganato de potasio. Una prueba positiva es fácil de detectar visualmente porque las soluciones de permanganato de potasio son de color púrpura intenso. Cuando esta solución se agrega a un alqueno, el color púrpura desaparece rápidamente, dejando un precipitado pardo turbio de óxido de manganeso.

Problema 5.9

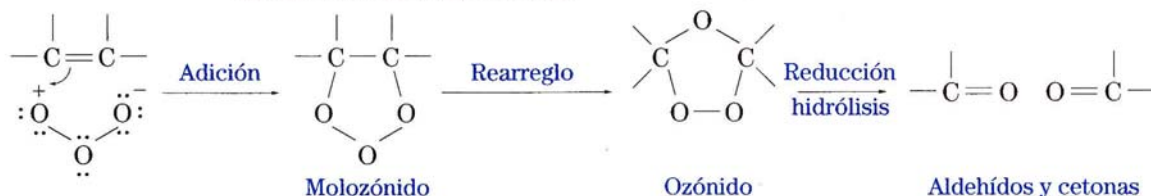
Escriba ecuaciones que muestren la reacción de los siguientes compuestos con permanganato de potasio: (a) eteno; (b) buteno; (c) ciclohexeno.

B. Ozonólisis

Los dobles enlaces se rompen con facilidad en forma oxidante por reacción con ozono seguido de zinc y agua.



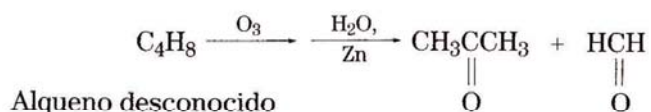
Los productos de reacción son aldehídos y cetonas. El ozono, que se prepara haciendo pasar oxígeno gaseoso a través de una descarga eléctrica, se burbujea dentro de una solución del alqueno en un disolvente inerte como tetracloruro de carbono. Desde el punto de vista del mecanismo, el ozono se adiciona al doble enlace y se forma un molozónido. Éste se reorganiza para dar un ozónido, donde el enlace carbono-carbono se rompe por completo. La reducción e hidrólisis del ozónido produce aldehídos y cetonas.



La ozonólisis es particularmente útil para dilucidar la ubicación de dobles enlaces en alquenos. Un alqueno desconocido se rompe para formar aldehídos y cetonas más pequeños y más fáciles de identificar. Los aldehídos y cetonas se arman luego como un rompecabezas. Siempre que está presente un doble enlace carbono-oxígeno, originalmente ese carbono participaba en un doble enlace carbono-carbono.

Ejemplo 5.6

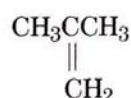
Suponga que tiene un alqueno desconocido con fórmula molecular C_4H_8 . Después de una ozonólisis, el alqueno se ha convertido en los compuestos siguientes:



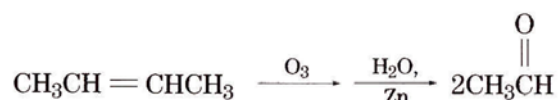
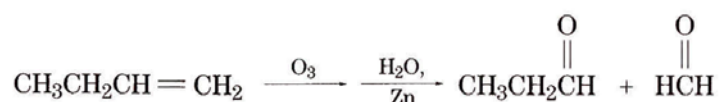
¿Cuál es el alqueno?

Solución

Los dobles enlaces carbono-oxígeno identifican los carbonos que participan en el doble enlace del alqueno. Al conectar estos dos carbonos se obtiene la estructura del alqueno desconocido, 2-metilpropeno.



Los otros dos alquenos isómeros de fórmula C_4H_8 dan productos de ozonólisis muy distintos.

**Problema 5.10**

Escriba los productos que se forman por ozonólisis de los alquenos siguientes: (a) 2-metil-2-penteno; (b) 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (ocimeno, un componente de la albahaca); (c) ciclohexeno.

Problema 5.11

Determine la estructura del alqueno de fórmula C_5H_{10} con base en los productos de ozonólisis.



5.8 Acidez de alquinos terminales

Los alquinos terminales, en los cuales el triple enlace está en el extremo de una cadena de carbono, son muy débilmente ácidos. El hidrógeno puede ser extraído por bases fuertes como la amida de sodio $:\ddot{N}H_2^-$ es una base más fuerte que $:\ddot{O}H^-$).



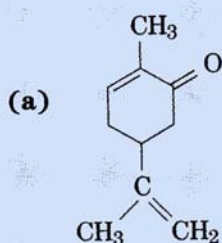
Los alcanos y alquenos no son ácidos y no sufren esta reacción. Estas sales de sodio de alquinos son útiles para producir alquinos más grandes por reacciones de sustitución nucleofílica (sección 8.4.A).

Problema 5.12

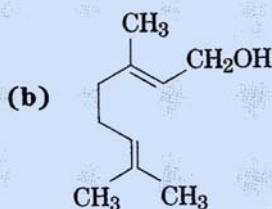
Escriba una ecuación que muestre la reacción entre 1-butino y amida de sodio.

Problema 5.13

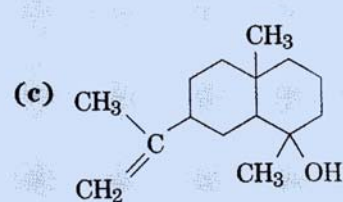
Las siguientes estructuras corresponden a terpenos comunes. Clasifique cada compuesto como mono, di, tri o tetraterpeno y como acíclico, mono, bi, tri o tetracíclico. Usando líneas punteadas o círculos, identifique cada unidad de isopreno.



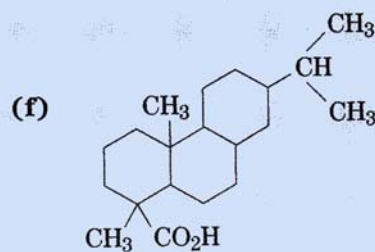
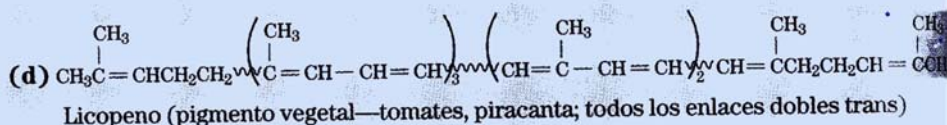
Carvona
(aceite de menta verde)



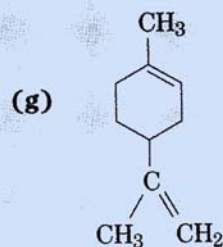
Geraniol
(aceite de rosa)



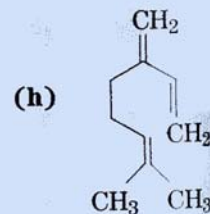
Eudesmol
(de aceites de eucalipto)



Ácido abiético
(principal componente
de la colofonia)



Limoneno
(aceite de limón
y naranja)



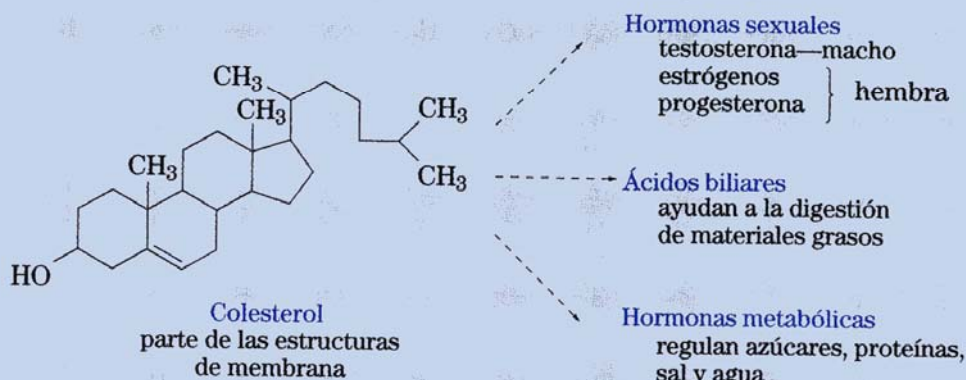
Mirceno
(arrayán
brabántico)

CONEXIONES 5.4

El tratamiento de la aterosclerosis

LA CONEXIÓN DEL COLESTEROL

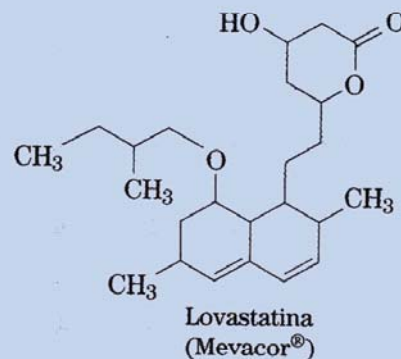
La formación de terpenos (Conexiones 5.3) es un proceso de polimerización que puede continuar en los organismos biológicos hasta el punto de formar ciertas moléculas muy complejas. Un proceso de este tipo es la formación del colesterol, un precursor multicíclico de hormonas metabólicas y sexuales que se forma a partir de unidades similares al isopreno.



El colesterol ha sido tratado muy mal en muchas publicaciones en el pasado, en cuanto a que demasiado colesterol en circulación en la sangre se puede depositar en las paredes de las arterias. Estos depósitos, que se conocen como placa aterosclerótica, pueden crecer hasta obstruir por completo el flujo de la sangre. Cuando esto ocurre en el corazón, el oxígeno no puede llegar a las células de ese órgano y ocurre un ataque cardíaco, o infarto al miocardio. Si la obstrucción ocurre en un vaso sanguíneo que conduce al cerebro, el resultado es un ataque de apoplejía. Las consecuencias pueden ir desde la invalidez relativamente leve que implica tener hipertensión (alta presión sanguínea), hasta incapacidad mental y física o la muerte.

Ciertas personas tienen una predisposición genética a la producción y circulación de grandes cantidades de colesterol. Ellas sufren de un padecimiento que se conoce como hipercolesterolemia. Otros llevan un estilo de vida que incluye dietas en las que abundan las grasas y el colesterol, lo cual puede ser tan mortal como un defecto genético. Un cambio en la dieta puede ayudar en ciertos casos, pero otros requieren fármacos o intervenciones quirúrgicas.

El tratamiento farmacológico más reciente que se ha desarrollado para retardar la biosíntesis de colesterol implica detener (inhibir) la enzima que inicia el proceso de polimerización. La enzima tiene como nombre el trabalenguas 3-hidroxi-3-metil glutaril coenzima A reductasa; HMG-CoA reductasa para abreviar. Los fármacos se llaman inhibidores de HMG-reductasa; la lovastatina fue el primero que se comercializó.



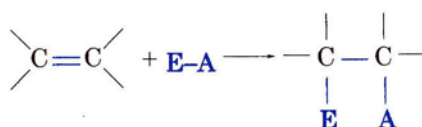
También se usan resinas ingeribles para “absorber” colesterol y grasas en el intestino, y otros fármacos pueden alterar la proporción de lipoproteínas de alta densidad (complejos de grasa, colesterol y proteína), o HDL (High-Density lipoproteins), a lipoproteínas de baja densidad, LDL (Low-Density Lipoproteins). Las HDL son lo que se podría llamar una forma “buena” de colesterol en circulación, la cual se metaboliza y sale del sistema, en tanto que las LDL son colesterol “malo”, que puede llegar a terminar depositado en las paredes de las arterias y causar aterosclerosis.

RESUMEN DE REACCIONES

A. Reacciones de alquenos

Reacciones de adición

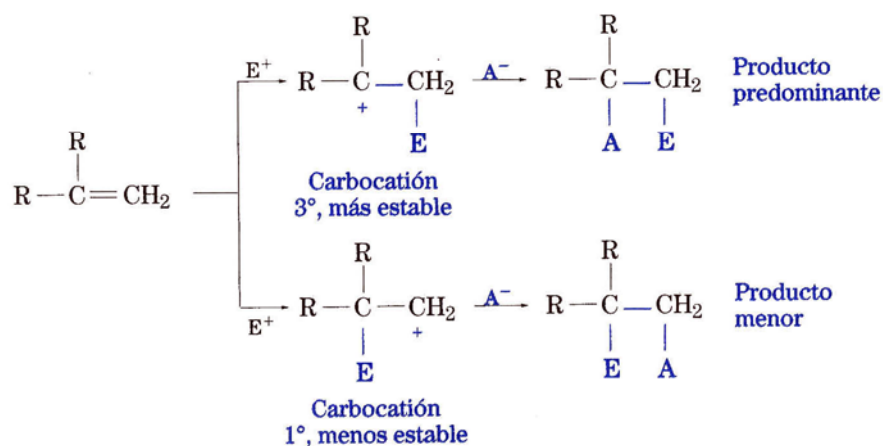
Sección 5.1; ejemplos 5.1-5.3; problemas 5.1-5.3, 5.14, 5.16, 5.33.



- **Hidrohalogenación:** EA = HX; E = H y X = Cl, Br, o I
- **Halogenación:** EA = X₂; X₂ = Cl₂ o Br₂; E = X y A = X
- **Hidratación:** EA = H₂O con H₂SO₄ como catalizador; E = H y A = OH
- **Hidrogenación:** EA = H₂ con catalizador de Ni, Pt o Pd; E = H y A = H

Orientación de la adición

Cuando un reactivo asimétrico se adiciona a un alqueno asimétrico, la porción positiva del reactivo se adiciona al carbono que da por resultado la formación del carbocatión más estable.

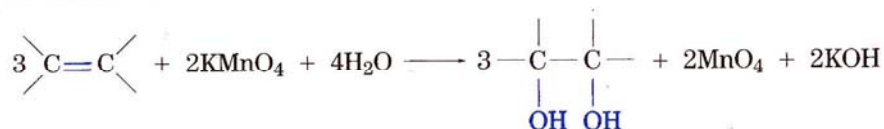


Estabilidad de carbocationes

Más estable 3° > 2° > 1° > CH₃⁺ menos estable

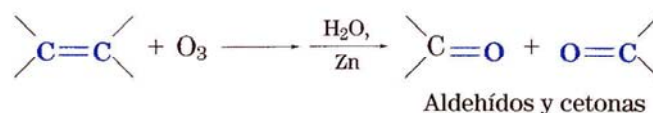
Oxidación de alquenos

Sección 5.7; ejemplo 5.6; problemas 5.9-5.11, 5.19, 5.21-5.22.

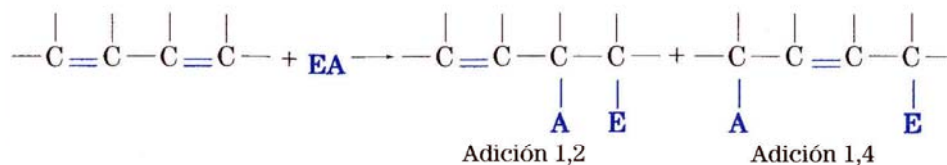
Hidroxilación:

RESUMEN DE REACCIONES (CONT.)

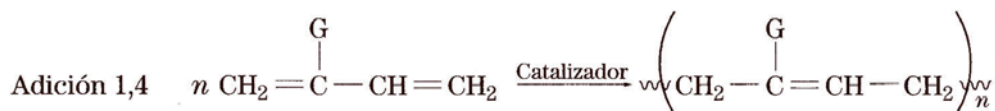
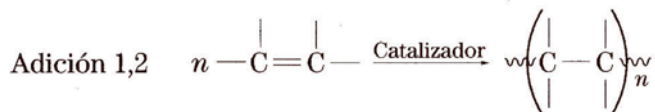
Ozonólisis:

**Adición de alquenos conjugados**

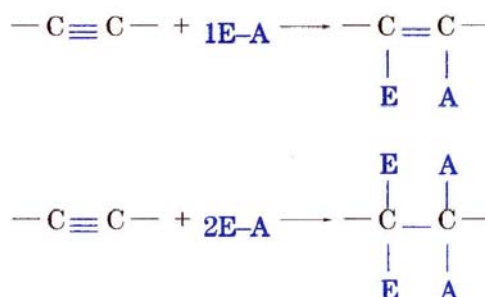
Sección 5.4; problemas 5.7, 5.25.

EA = H₂ (Ni, Pt, o Pd); X₂; HX, H₂O (H₂SO₄). X = Cl, Br**Polimerización por adición**

Sección 5.4, 5.6; problemas 5.8, 5.28–5.29.

**B. Reacciones de alquinos****Ecuaciones generales para reacciones de adición de alquinos**

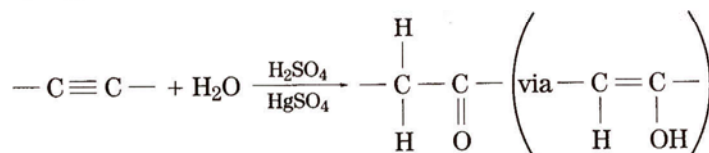
Sección 5.2A-B; ejemplo 5.4; problemas 5.5–5.6, 5.15, 5.17.

**Hidrogenación:** EA es H₂ con un metal catalizador como Pt, Pd o Ni**Halogenación:** EA es Cl₂ o Br₂**Hidrohalogenación:** EA es HCl, HBr o HI

RESUMEN DE REACCIONES (CONT.)

Adición de agua a alquinos

Sección 5.2.D; problema 5.18.

**Acidez de alquinos terminales**

Sección 5.8; problemas 5.12, 5.20.



COMPROBACIÓN DE HABILIDADES

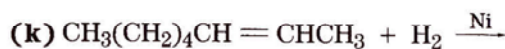
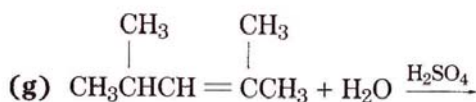
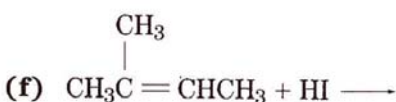
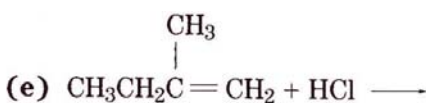
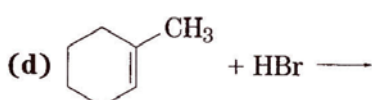
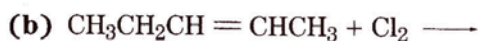
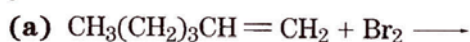
Habilidades	Referencias/Problemas	Habilidades	Referencias/Problemas
1. describir los orbitales moleculares, la hibridación y la geometría de dobles y triples enlaces carbono-carbono	Introducción al capítulo; problema 5.39.	6. escribir ejemplos generales y específicos de la adición de hidrógeno (incluida la estereoquímica), halógeno y halogenuros de hidrógeno a alquinos	Sección 5.2.A-B; ejemplo 5.4; problemas 5.4-5.5.
2. escribir ejemplos generales y específicos que ilustren la adición de halogenuros de hidrógeno, halógenos, agua e hidrógeno a alquenos	Sección 5.1.A; ejemplo 5.1; problemas 5.1.	7. escribir el mecanismo de adición electrofílica a alquinos y predecir la orientación de adición a alquinos asimétricos	Sección 5.2.C-D; ejemplo 5.5; problemas 5.6, 5.15, 5.18.
3. escribir ejemplos generales y específicos que ilustren el mecanismo de adición electrofílica de halogenuros de hidrógeno, halógenos (incluida la estereoquímica) y agua a alquenos.	Sección 5.1.B; ejemplo 5.2; problemas 5.2, 5.16, 5.33.	8. escribir la estructura de polímeros de adición con base en los materiales monoméricos de partida	Sección 5.3; tabla 5.1; problema 5.28.
4. escribir ejemplos de carbocationes 1°, 2° y 3° y determinar las estabildades relativas	Sección 5.1.C.1; problema 5.43.	9. escribir el mecanismo de polimerización por adición catiónica y de radicales libres	Sección 5.3.A-B; problema 5.29a-b.
5. predecir los productos de la adición de halogenuros de hidrógeno y agua a alquenos asimétricos	Sección 5.1.C.2; ejemplo 5.3; problemas 5.3, 5.14.	10. escribir ecuaciones y mecanismos de reacción para la adición electrofílica 1,2 y 1,4 a dienos conjugados	Sección 5.4; problemas 5.7, 5.25.

COMPROBACIÓN DE HABILIDADES (CONT.)

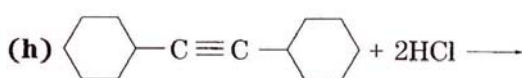
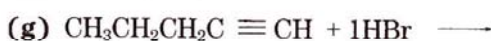
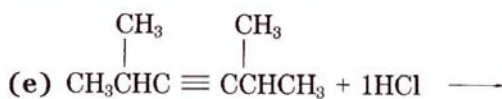
Habilidades	Referencias/Problemas	Habilidades	Referencias/Problemas
11. dibujar formas de resonancia, híbridos de resonancia e imágenes con enlaces π para carbocationes, radicales libres y carbaniones alílicos	Sección 5.5; problemas 5.26-5.27.	14. escribir los productos de la reacción de alquinos terminales con amida de sodio	Sección 5.8; problemas 5.12, 5.20.
12. escribir estructuras de hules naturales y sintéticos con base en sus materiales monoméricos de partida y el mecanismo de formación	Sección 5.6; problemas 5.8, 5.29c.	15. exponer los conceptos y términos presentados en este capítulo	Use las definiciones de los márgenes y los títulos de sección como guías de estudio, y repase los ejemplos y problemas apropiados.
13. escribir los productos de hidroxilación y ozonólisis de alquenos	Sección 5.7; ejemplo 5.6; problemas 5.9-5.11, 5.19, 5.21-5.22.		

PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO

5.14 Reacciones de adición de alquenos: Escriba los productos de las reacciones de adición siguientes:



5.15 Reacciones de adición de alquinos: Escriba los productos de las reacciones de adición siguientes:



PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

5.16 Bromación: Muestre el producto (con estereoquímica, *cis* o *trans*) de la bromación de ciclohexeno.

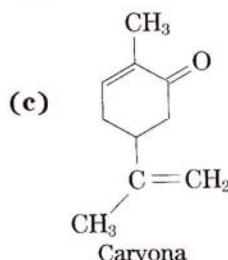
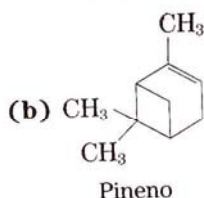
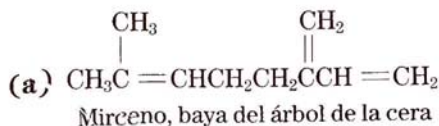
5.17 Hidrogenación: Escriba ecuaciones que muestren la reacción de un mol de hidrógeno más un catalizador metálico apropiado, como Pd, con cada uno de los compuestos siguientes. En cada caso muestre el producto que se forma por la adición de ambos hidrógenos al mismo lado del enlace múltiple. (a) 4-metil-2-pentino; (b) 1,2-dimetilciclopenteno.

5.18 Hidratación de alquinos: Escriba ecuaciones que muestren las reacciones de los alquinos siguientes con agua en presencia de ácido sulfúrico y sulfato de mercurio(II): (a) 1-butino; (b) 2-butino.

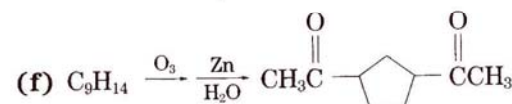
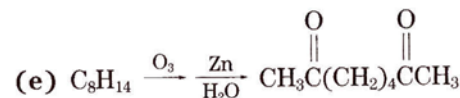
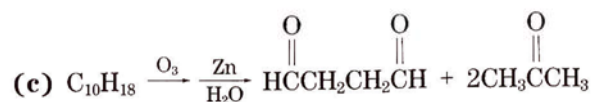
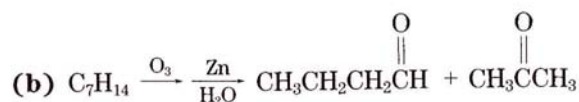
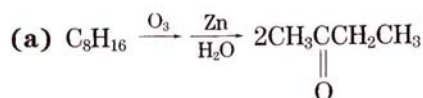
5.19 Oxidación de alquenos: Escriba ecuaciones que muestren las reacciones de los alquenos siguientes con una solución de permanganato de potasio: (a) propeno; (b) ciclopenteno.

5.20 Acidez de alquinos terminales: Escriba ecuaciones que muestren las reacciones de los alquinos siguientes con amida de sodio: (a) propino; (b) 1-pentino; (c) 2-pentino.

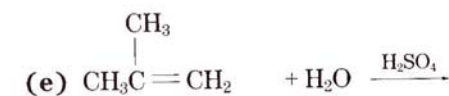
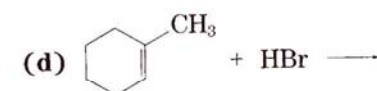
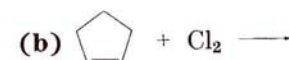
5.21 Ozonólisis: Escriba los productos de ozonólisis de los compuestos siguientes con O_3 , seguido de Zn/H_2O :



5.22 Ozonólisis: Escriba estructuras moleculares para los compuestos siguientes con base en las fórmulas moleculares y los productos de ozonólisis que se muestran:



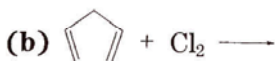
5.23 Mecanismos de reacción—adición electrofílica a alquenos: Escriba mecanismos paso por paso para las reacciones siguientes:



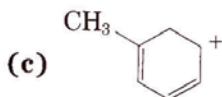
PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

5.24 Mecanismos de reacción—adición electrofílica a alquinos: Escriba un mecanismo paso por paso para la reacción de 1-butino con dos moles de HBr.

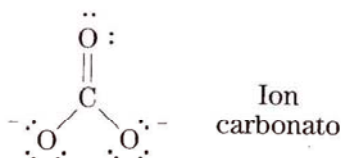
5.25 Adición electrofílica a dienos conjugados: Escriba ecuaciones de reacción que muestren la adición 1,2 y 1,4 de los reactivos que se muestran a los dienos conjugados. Para cada uno, dibuje dos formas de resonancia del carbocatión alílico intermediario.



5.26 Formas de resonancia e híbridos de resonancia: Dibuje las formas de resonancia e híbridos de resonancia de los siguientes intermediarios reactivos. Los ejemplos (a) y (b) tienen cada uno dos formas de resonancia y el ejemplo (c) tiene tres. En cada caso, se muestra el primero.



5.27 Formas de resonancia e híbridos de resonancia: El ion carbonato tiene tres formas de resonancia (se muestra una en seguida). Dibuje estas formas de resonancia y el híbrido de resonancia. Todos los enlaces carbono-oxígeno son idénticos en el híbrido. Por último, dibuje una imagen de enlaces π .



5.28 Polímeros de adición: Escriba estructuras para los polímeros que se producen a partir de los monómeros siguientes:

(a) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ Su polímero es fluoruro de polivinilideno, el cual se usa para hacer artículos de aspecto ahulado.

(b) $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ El bromuro de vinilo se usa para producir polímeros retardantes de flama.

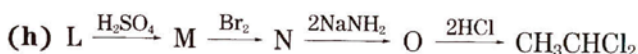
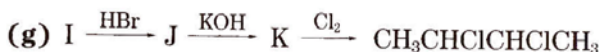
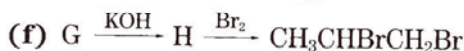
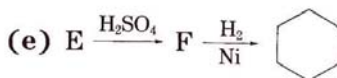
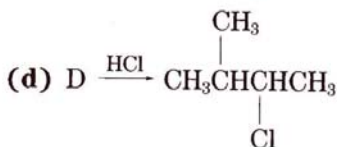
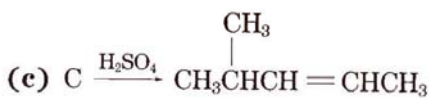
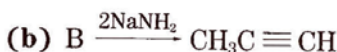
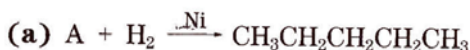
5.29 Mecanismos de reacción—polímeros de adición: Escriba mecanismos de reacción paso por paso para las reacciones de polimerización siguientes:

(a) polimerización catiónica de propeno a polipropileno

(b) polimerización por radicales libres de 1,1-dicloroeteno a sarán

(c) polimerización de cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) a hule de neopreno por una reacción en cadena de radicales libres en la que hay adición 1,4

5.30 Síntesis: Al formular una síntesis para un compuesto orgánico, se suele trabajar hacia atrás, a partir del producto deseado, hacia un material de partida que esté disponible. Intente algunas de las siguientes síntesis trabajando hacia atrás y proponiendo estructuras para los compuestos desconocidos A, B, C, etc. Las reacciones que necesitará son las reacciones de eliminación para preparar alquenos y alquinos (sección 4.5) y las reacciones de adición electrofílica de alquenos y alquinos (secciones 5.1 y 5.2).



PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

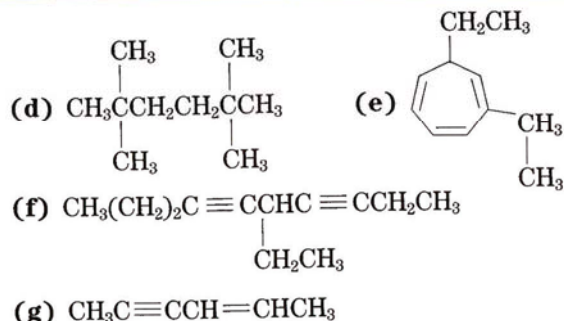
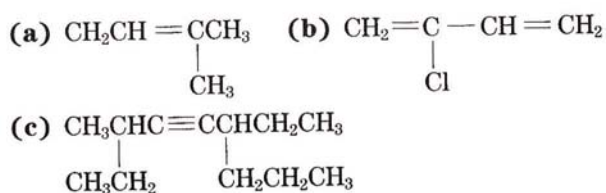
5.31 Reacciones industriales: En los párrafos siguientes se describen procesos para fabricar productos químicos industriales. Escriba ecuaciones de reacción que ilustren las descripciones:

- (a) alcohol de bebidas: hidratación de eteno
 (b) alcohol para fricciones: hidratación de propeno
 (c) cloruro de vinilo, monómero a partir del cual se hace el PVC: adición de cloro a eteno seguida de deshidrocloración
 (d) cloropreno, monómero a partir del cual se hace el hule de neopreno: adición de 1 equivalente de cloruro de hidrógeno a 1-buteno-3-ino (el triple enlace reacciona)
 (e) tricleno, agente de lavado en seco: adición de 2 equivalentes de cloro a etino seguida de deshidrocloración con 1 equivalente de base
 (f) cloruro de vinilideno, monómero a partir del cual se hace el sarán: 1 equivalente de cloruro de hidrógeno adicionado a acetileno, seguido de la adición de 1 equivalente de cloro; este producto se somete a deshidrocloración con 1 equivalente de base

5.32 Reforzadores de octano de la gasolina: El TBA (alcohol butílico terciario, 2-metil-2-propanol) se puede preparar industrialmente por la hidratación de isobutileno (metilpropeno) con catalizador ácido, y el MTBE (éter metil butílico terciario, 2-metil-2-metoxipropano) se prepara tratando isobutileno con metanol (CH_3OH) y un catalizador ácido. Ambos son reforzadores de octano que pueden adquirir cada vez más importancia conforme se deja de usar plomo en la gasolina. Escriba reacciones químicas para cada proceso. A continuación, escriba un mecanismo de reacción para cada una. En ambos ocurre adición electrofílica.

5.33 Mecanismos de reacción: Si se adiciona bromo, disuelto en una solución concentrada de cloruro de sodio, a ciclohexeno, el producto es principalmente 1-bromo-2-clorociclohexano. Explique esto usando un mecanismo de reacción.

5.34 Nomenclatura IUPAC: Dé nombre a los siguientes compuestos de acuerdo con el sistema de nomenclatura IUPAC:



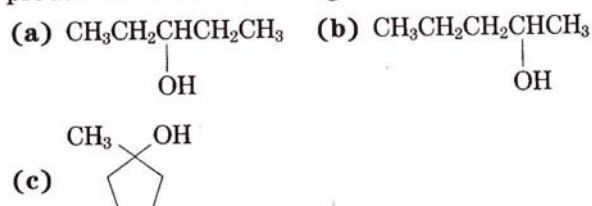
5.35 Nomenclatura IUPAC: Dibuje los siguientes compuestos a partir del nombre IUPAC:

- (a) 1-cloro-4-*t*-butilciclohexano
 (b) 2-metilpentano
 (c) 3,4-dietilhexano
 (d) 2-hexino
 (e) 5-propil-3-octino
 (f) 2-bromo-3-hepteno
 (g) 6-etil-4,8-dimetil-2,4,6-nonadieno
 (h) 1-buteno-3-ino

5.36 Reacción de agua de bromo con alquenos:

Escriba el producto que se esperaría de la reacción de ciclopenteno con bromo disuelto en agua. Los grupos que se adicionan pueden ser Br y OH. Muestre la estereoquímica probable y proporcione un mecanismo.

5.37 Hidratación: ¿Qué alquenos, al hidratarse, producirían los alcoholes siguientes?

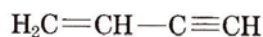


5.38 Mecanismo de reacción: La reacción siguiente ocurre en condiciones ácidas. Proponga un mecanismo. Comience por la adición del ion hidrógeno al doble enlace para producir un carbocatión.

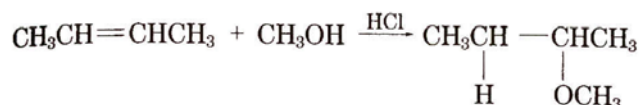


PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

5.39 Orbitales moleculares y enlaces: Dibuje una imagen de enlaces donde se muestren todos los enlaces σ y π para la molécula siguiente. Indique la geometría e hibridación de cada carbono.



5.40 Mecanismo de reacción: Proponga un mecanismo para la reacción siguiente:



5.41 Hidrogenación: Escriba ecuaciones de reacción que muestren la preparación de los compuestos siguientes por hidrogenación de alquinos: (a) *cis* 2-penteno; (b) *cis* 4-metil-2-hexeno.

5.42 Hidrogenación: Escriba una ecuación de reacción que muestre la preparación de *cis* 1,2-dimetilciclohexano a partir de un alqueno por hidrogenación.

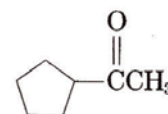
5.43 Carbocationes: Usando la fórmula C_4H_9 , dibuje las estructuras de carbocatión primario, secundario y terciario.

5.44 Reacciones de alquinos: Escriba ecuaciones de reacción que muestren la preparación de los compuestos siguientes a partir de alquinos: (a) 2,2-dibromopentano; (b) 3,3-dicloropentano; (c) 2,2,3,3-tetracloropentano.

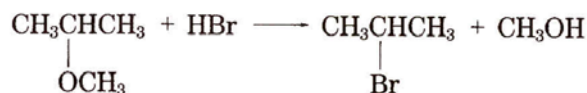
5.45 Unidades de insaturación: ¿Cuántas unidades de insaturación hay en el 1-buteno-3-ino? ¿Cuántos moles de bromo se podrían adicionar a un mol del compuesto?

5.46 Unidades de insaturación: Un hidrocarburo acíclico con ocho carbonos consume cuatro equivalentes molares de hidrógeno cuando se hidrogena por completo. Proporcione la fórmula molecular del material de partida y del producto de hidrogenación.

5.47 Hidratación de alquinos: La hidratación de un alquino produce el compuesto siguiente. Proporcione la estructura del alquino.



5.48 Mecanismos de reacción: Escriba un mecanismo para la reacción siguiente. Consulte el mecanismo de deshidratación para ayudarse.



5.49 Adición 1,4: Dibuje el dieno a partir del cual se formaría 1,4-dibromo-2-ciclohexeno por adición de un mol de bromo.

5.50 Carbocationes alílicos: Identifique los distintos carbonos a los que se podría unir un ion bromuro al neutralizar el carbocatión siguiente. Escriba las estructuras de los posibles productos.

