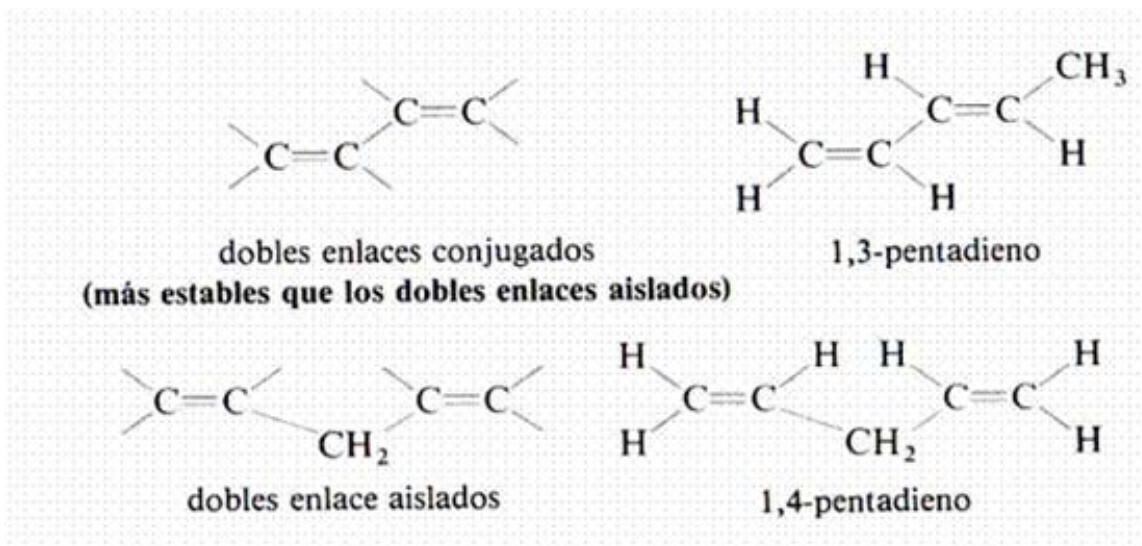


DIENOS

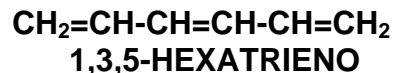
- SON ALQUENOS QUE CONTIENEN DOS DOBLES ENLACES.
- TIENEN ESENCIALMENTE LAS MISMA PROPIEDADES DE LOS ALQUENOS SIN EMBARGOS ESTAS PROPIEDADES ESTAN ALTERADAS EN CIERTA FORMA.
- CUANDO LOS DOBLES ENLACES ESTÁN SEPARADOS POR DOS O MÁS ENLACES SENCILLOS TIENEN POCA INTERACCIÓN ENTRE ELLOS Y SE LLAMAN DOBLES ENLACES AISLADOS.
- POR EJEMPLO, EL 1,3-PENTADIENO TIENE DOBLES ENLACES CONJUGADOS, MIENTRAS QUE EL 1,4-PENTADIENO TIENE DOBLES ENLACES AISLADOS.



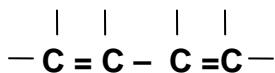
- DEBIDO A LA INTERACCIÓN ENTRE LOS DOBLES ENLACES, LOS SISTEMAS QUE CONTIENEN DOBLES ENLACES CONJUGADOS TIENDEN A SER MÁS ESTABLES QUE LOS SISTEMAS SEMEJANTES CON DOBLES ENLACES AISLADOS.

NOMENCLATURA

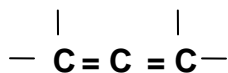
- DE ACUERDO CON LA IUPAC LOS DIENOS EN FORMA SIMILAR A LOS ALQUENOS SE NOMBRAN AGREGANDO AL FINAL DE LA TERMINACIÓN DIENO CON DOS NÚMEROS PARA INDICAR LA POSICIÓN DE LOS DOBLES ENLACES.
- ESTE SISTEMA SE PUEDE EXTENDER PARA NOMBRAR COMPUESTOS CON NÚMEROS MAYORES DE DOS DOBLE ENLACES.
- POR EJEMPLO:



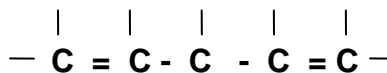
- TRES SITUACIONES POSIBLES PARA UN DIENO:



CONJUGADO



ALENO



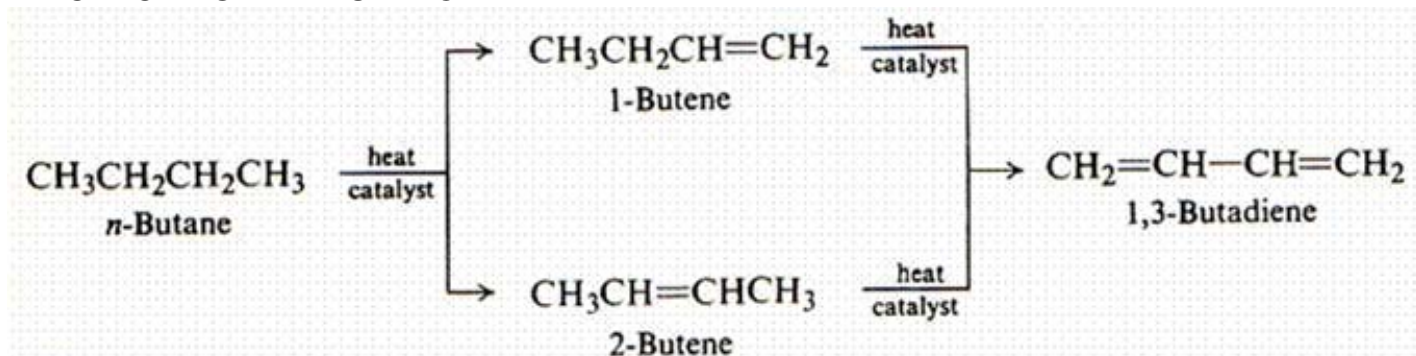
AISLADO

DOBLES ENLACES
QUE SE ALTERNAN
CON ENLACES
SIMPLES

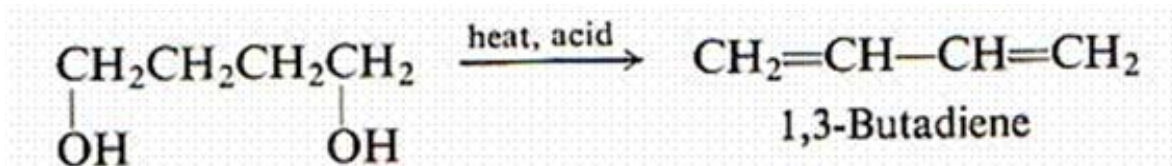
DOBLES ENLACES
SEPARADOS POR MÁS DE
UN ENLACE SIMPLE.

PREPARACIÓN DE LOS DIENOS

- SON USUALMENTE PREPARADOS POR ADOPCIÓN DE LOS MÉTODOS USADOS PARA HACER ALQUENOS SIMPLES.
- POR EJEMPLO EL DIENO MÁS IMPORTANTE, 1,3-BUTADIENO (USADO PARA LA SINTESIS DE CIERTAS GOMAS SINTÉTICAS "RUBBER" SE OBTIENE POR "CRACKING" DEL BUTANO:



- OTRA ALTERNATIVA ES VIA DESHIDRATACION DE UN DIOL:



PROPIEDADES DE LOS DIENOS

- LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE UN DIENO DEPENDE DEL ARREGLO DE SUS DOBLES ENLACES.
- DOBLES ENLACES AISLADOS EJERCEN POCO EFECTO ENTRE SI Y SU COMPORTAMIENTO QUÍMICO ES MUY SIMILAR AL DE UN ALQUENO.
- LOS DIENOS CONJUGADOS DEFIEREN DE LOS ALQUENOS SIMPLES EN TRES ASPECTOS:
 1. SON MAS ESTABLES
 2. TIENEN REACCIONES DE ADICIÓN 1,4.
 3. SON MAS REACTIVOS EN REACCIONES QUE PROCEDEN VÍA RADICALES LIBRES.

ESTABILIDAD DE LOS DIENOS CONJUGADOS

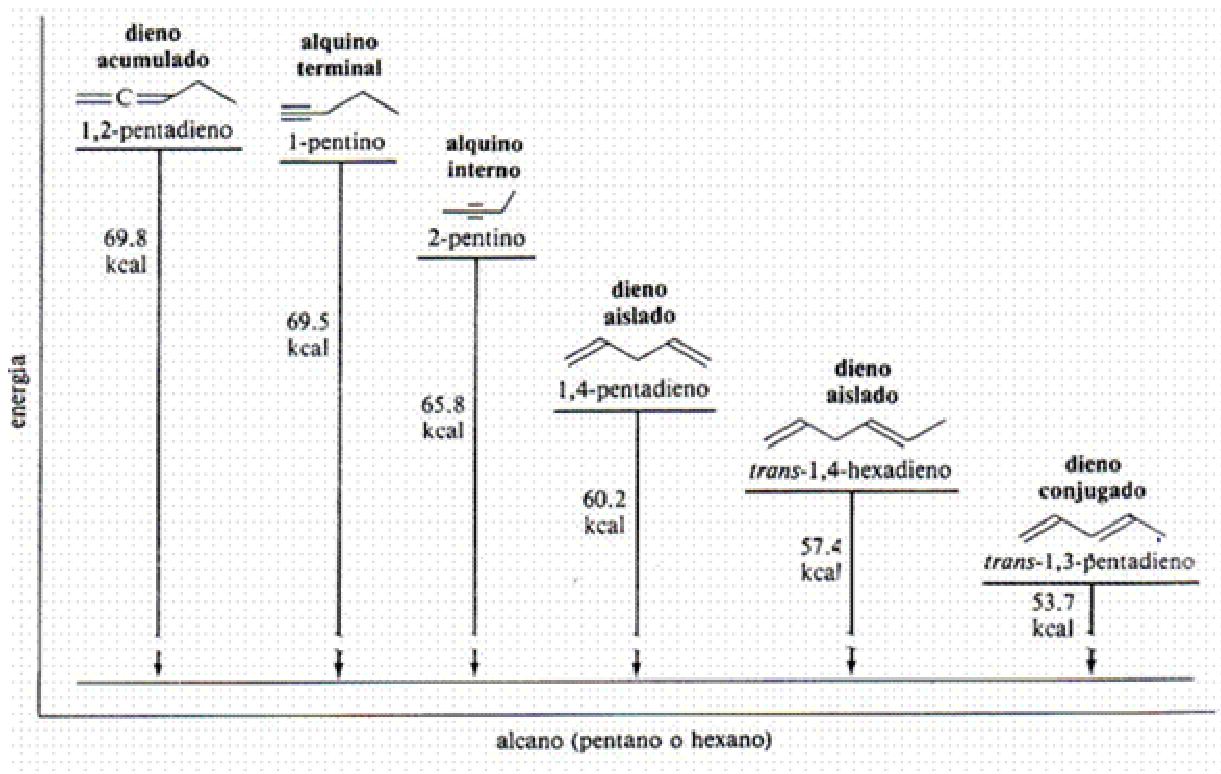
- LOS CALORES DE HIDROGENACIÓN DE ALQUENOS QUE TIENEN ESTRUCTURAS PARECIDAS SON BASTANTE SIMILARES.
- PARA LOS ALQUENOS MONOSUSTITUIDOS ($RCH = CH_2$) LOS VALORES ESTAN MUY CERCANOS A 30KCAL/MOL.
- PARA LOS DISUSTITUIDOS ($R_2C = CH_2$ ó $RCH = CHR$) ESTA ALREDEDOR DE 28 KCAL/ MOL.
- PARA LOS TRISUSTITUIDOS ($R_2C = CHR$) ES DE 27 KCAL/ MOL.
- PARA COMPUESTO CON DOS DOBLES ENLACE SE PODRÍA ESPERAR QUE LOS CALORES DE HIDROGENACIÓN FUESE EL DOBLE QUE LOS ENCONTRADOS PARA UN DOBLE ENLACE AISLADO,
- LOS CALORES DE HIDROGENACIÓN PARA LOS DIENOS CONJUGADOS SE ACERCAN A LA SUMA DE LOS CALORES DE HIDROGENACIÓN DE LOS DOBLES ENLACES INDIVIDUALES.
- TABLA CALORES DE COMBUSTIÓN DE DIENOS

DIENO	CALORES DE HIDROGENACIÓN	
$H_2C = CH - CH_2 - HC = CH_2$ 1,4-PENTADIENO	60,8	SUMA DE LOS CALORES DE HIDROGENACIÓN DE DOS DOBLES ENLACES: $2 \times 30KCAL = 60 KCAL/ MOL$
$H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - HC = CH_2$ 1,5-HEXADIENO	60,5	

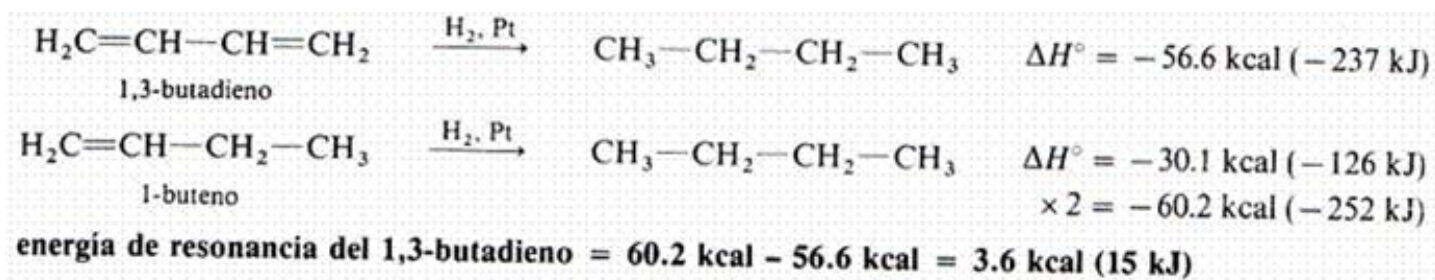
- PARA LOS DIENOS CONJUGADOS LOS CALORES DE HIDROGENACIÓN SON MENORES QUE LA SUMA DE LOS CORRESPONDIENTES DE LOS DOBLES ENLACES.
- POR EJEMPLO PARA EL 1,3-BUTADIENO, EL VALOR ESPERADO = $2 \times 30 = 60$ KCAL/ MOL Y EL VALOR OBSERVADO ES DE 56,6KCAL/MOL., $\Delta = 3,4$ KCAL/ MOL.
- PARA EL 1,3-PENTADIENO EL VALOR ESPERADO ES = $28 + 30 = 58$ KCAL/ MOL, EL VALOR OBSERVADO ES DE 54,1 KCAL/ MOL, $\Delta = 3,9$ KCAL/ MOL.

DIENO	CALOR DE COMBUSTIÓN, KCAL/ MOL.
$H_2 C = CH - HC = CH_2$ 1,3-BUTADIENO	56,6
$H_2 C = CH - CH = HC - CH_3$ 1,3-PENTADIENO	54,1
$H_2 C = CCH_3 - CH = HC_2$ 2-METIL-1,3-BUTADIENO (ISOPRENO)	53,4
$H_2 C = CCH_3 - CCH_3 = HC_2$ 2,3-DIMETIL-BUTADIENO	53,3
1,2-PROPADIENO (ALENO) $H_2 C = C = CH_2$	71,3

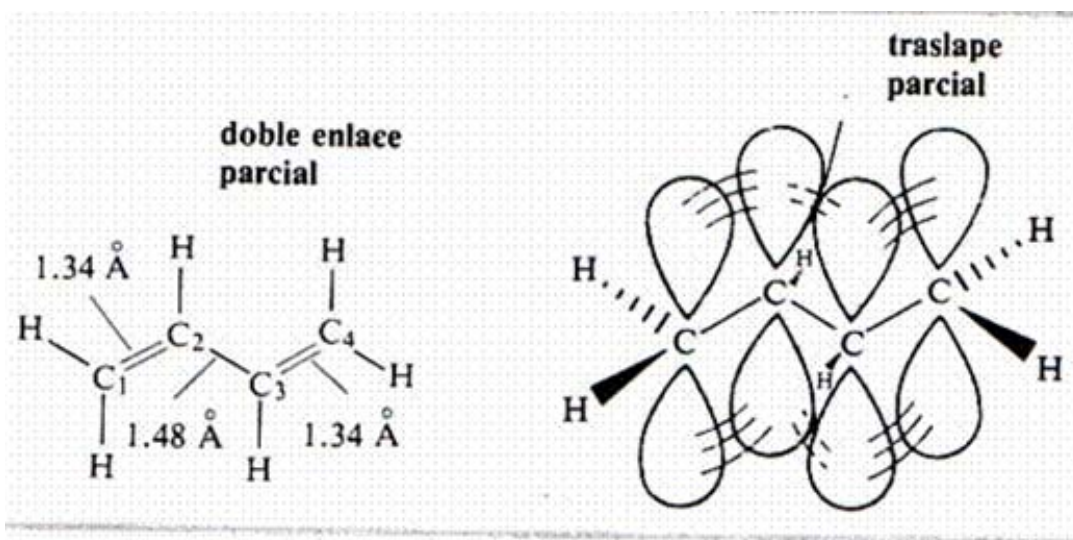
- EN LA FIGURA SE DAN ENERGIAS RELATIVAS DE LOS ALQUINOS Y DE LOS DIENOS CONJUGADOS, AISLADOS Y ACUMULADOS, BASADOS EN LOS CALORES DE COMBUSTIÓN (KCAL/ MOL).



- LA ESTABILIDAD ADICIONAL EN LA MOLÉCULA CONJUGADA SE LLAMA ENERGÍA DE RESONANCIA O ENERGÍA DE CONJUGACIÓN O ENERGÍA DE DESLOCALIZACIÓN O SIMPLEMENTE ENERGÍA DE ESTABILIZACIÓN.
- EL CALOR DE HIDROGENACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO ES 3,6KCAL MENOR QUE EL DOBLE DEL CORRESPONDIENTE AL 1-BUTENO, LO QUE INDICA QUE EL 1,3-BUTADIENO TIENE UNA ENERGÍA DE RESONANCIA DE 3,6 KCAL/ MOL.

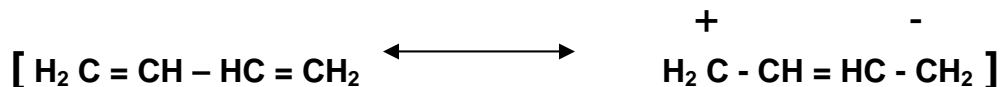


- LA CONFORMACIÓN MÁS ESTABLE DEL 1,3-BUTADIENO SE MUESTRA A CONTINUACIÓN.

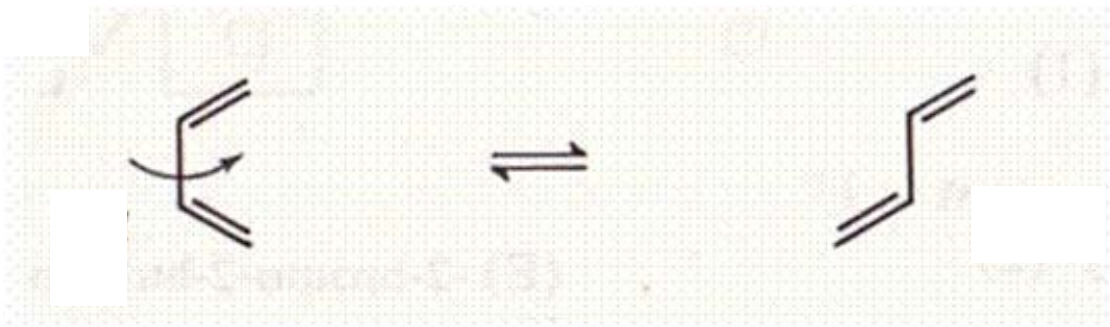


- NOTESE QUE ESTA CONFIGURACIÓN ES PLANA CON LOS ORBITALES P EN LOS ENLACES π ALINEADOS.
- EL ENLACE C2 - C3 EN EL 1,3-BUTADIENO ES MÁS CORTO QUE UN ENLACE SIMPLE CARBONO-CARBONO EN UN ALCANO, 1,48Å VERSUS 1,54Å.
- ESTE ENLACE ESTÁ LIGERAMENTE ACORTADO POR EL MAYOR CARÁCTER S DE LOS ORBITALES HIBRIDOS SP², PERO LA CAUSA MÁS IMPORTANTE ES EL SOBRELAPAMIENTO DEL ENLACE π Y SU CARÁCTER PARCIAL DE DOBLE ENLACE.

- LA ESTRUCTURAS DE RESONANCIA PARA 1,3-BUTADIENO PUEDE EXPLICAR ESTOS HECHOS:



- EN POLIENOS CONJUGADOS, LA PRESENCIA DE ENLACES SENCILLOS DA LUGAR A LA EXITENCIA DE EQUILIBRIOS CONFORMACIONALES QUE PUEDEN TENER IMPORTANCIA SOBRE LA REACTIVIDAD DE CIERTAS ESPECIES.
- PARA EL 1,3-BUTADIENO EXISTE UN EQUILIBRIO ENTRE LAS CONFORMACIONES SEÑALADAS:



- A ESTAS CONFORMACIONES POR ANALOGÍAS CON LA RELACIÓN CONFIGURACIONAL DE DOBLES ENLACES, SE LES DENOMINA S-CIS Y S-TRANS O CONFORMACIONES CISOIDES Y TRANSOIDE RESPECTIV
- LA CONFORMACIÓN TRANSOIDES DEL BUTADIENO ES APROXIMADAMENTE 2,3KCAL/ MOL MÁS ESTABLE QUE LA S-CIS.
- A TEMPERATURA AMBIENTE SE ESTIMA QUE UN 96% DEL BUTADIENO LO CONSTITUYE LA POBLACIÓN DE CONFORMEROS TRANSOIDES.

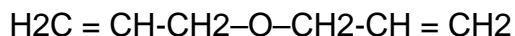
DIENOS

CATIONES ALILICOS

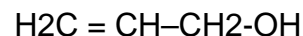
- AL GRUPO - CH₂ - CH = CH₂ SE LLAMA GRUPO ALILO. PARA NOMBRAR MUCHOS COMPUESTOS SE EMPLEA ESTA NOMENCLATURA:



BROMURO DE ALILO

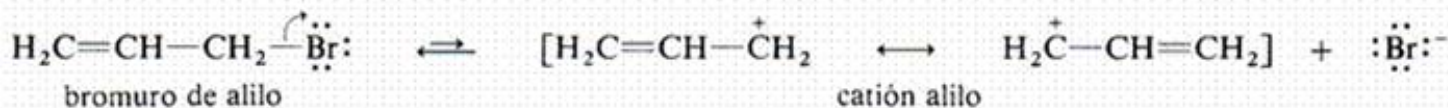


ÉTER ALÍLICO

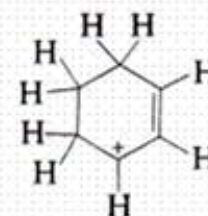
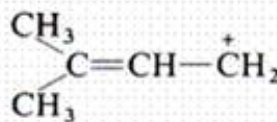
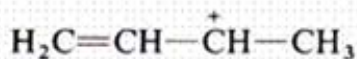


ALCOHOL ALÍLICO

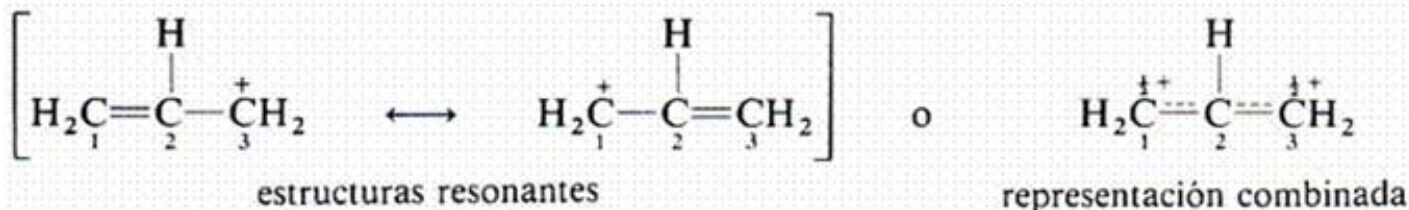
- CUANDO AL BROMURO DE ALILO SE CALIENTA EN UN BUEN SOLVENTE POLAR SE IONIZA PARA DAR UN CARBOCATION QUE ES UN GRUPO ALILO CON UNA CARGA POSITIVA.
- A ESTE CATION SE LE LLAMA CATION ALILO, Y A LOS ANÁLOGOS MÁS SUSTITUIDOS SE LES LLAMA CATIONES ALÍLICOS.
- TODOS LOS CATIONES ALÍLICOS ESTÁN ESTABILIZADOS POR RESONANCIA CON EL DOBLE ENLACE ADYACENTE, QUE DESLOCALIZA LA CARGA POSITIVA SOBRE DOS ÁTOMOS DE CARBONO.



Cationes alílicos sustituidos



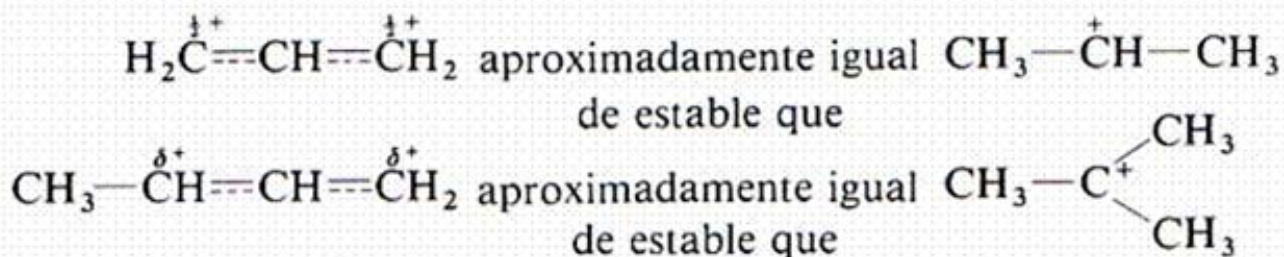
- DADA SU ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA, EL CATION ALILO (PRIMARIO) ES TAN ESTABLE COMO UN CARBOCATION SECUNDARIO, COMO POR EJEMPLO EL CATION ISOPROPILICO.



- LOS CATIONES ALÍLICOS SUSTITUIDOS TIENEN CUANDO MENOS UN ÁTOMO DE CARBONO SECUNDARIO QUE LLEVA PARTE DE LA CARGA POSITIVA, SU ESTABILIDAD ES SEMEJANTE A LA DE LOS CARBOCATIONES TERCIARIOS SIMPLES COMO POR EJEMPLO ES CATION t-BUTILO.

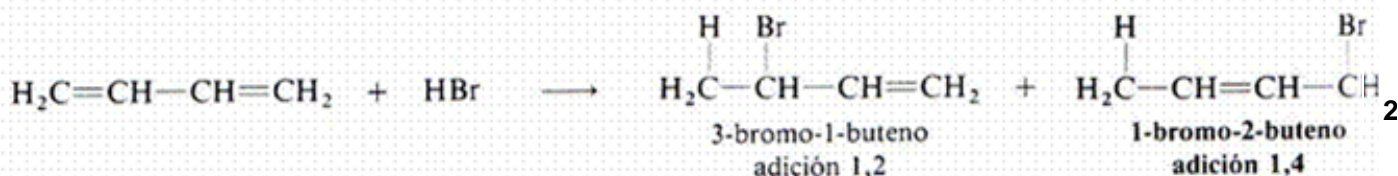
ESTABILIDAD DE LOS CARBOCATIONES

$H_3C^+ < 1^\circ < 2^\circ$, alilo $< 3^\circ$, sustitución alílica



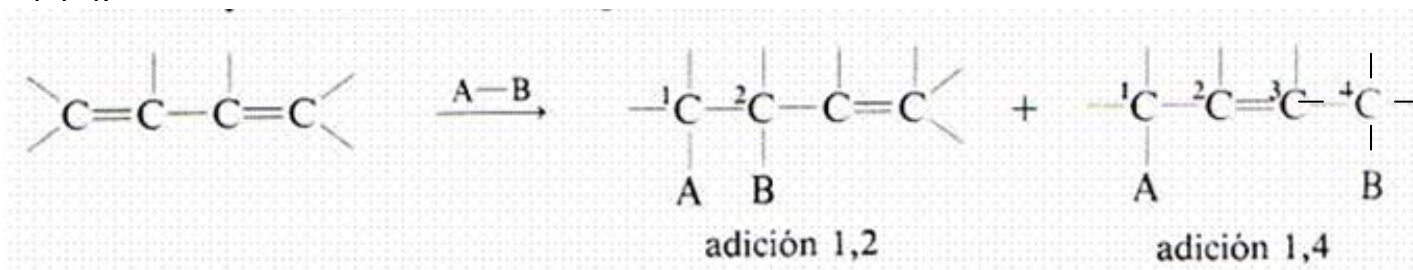
ADICIÓN 1,2 Y 1,4 A DIENOS CONJUGADOS

- UN CATION ALÍLICO PUEDE REACCIONAR CON UN NUCLEÓFILO EN CUALQUIERA DE LOS DOS CENTROS POSITIVOS.
- POR EJEMPLO: CUANDO SE AGREGA HBr AL 1,3 BUTADIENO, SE OBTIENE UNA MEZCLA DE PRODUCTOS.



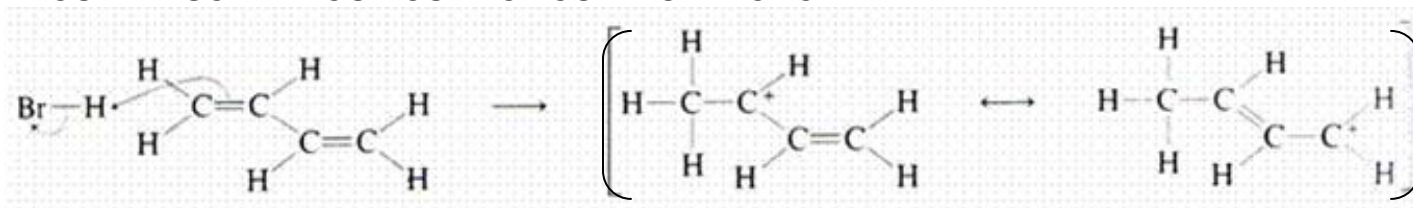
- EL PRIMER PRODUCTO SE FORMA POR LA ADICIÓN ELECTRÓFICA DE HBr A UN DOBLE ENLACE. AL PROCESO SE LLAMA ADICIÓN 1,2, SIN IMPORTAR SI A LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO LES CORRESPONDA O NO LA NUMERACIÓN 1,2 EN EL NOMBRE DEL COMPUESTO.
- EN EL SEGUNDO PRODUCTO, EL PROTÓN Y EL ION BROMURO SE AGREGAN EN LOS EXTREMOS DEL SISTEMA CONJUGADO A ÁTOMOS DE CARBONO CON UNA RELACIÓN 1,4.

- A ESTA ADICIÓN SE LE LLAMA ADICIÓN 1,4, INDEPENDIEMENTE DE SI ESOS ÁTOMOS DE CARBONO TIENEN EN SU NOMENCLATURA LOS NÚMEROS 1 Y 4.

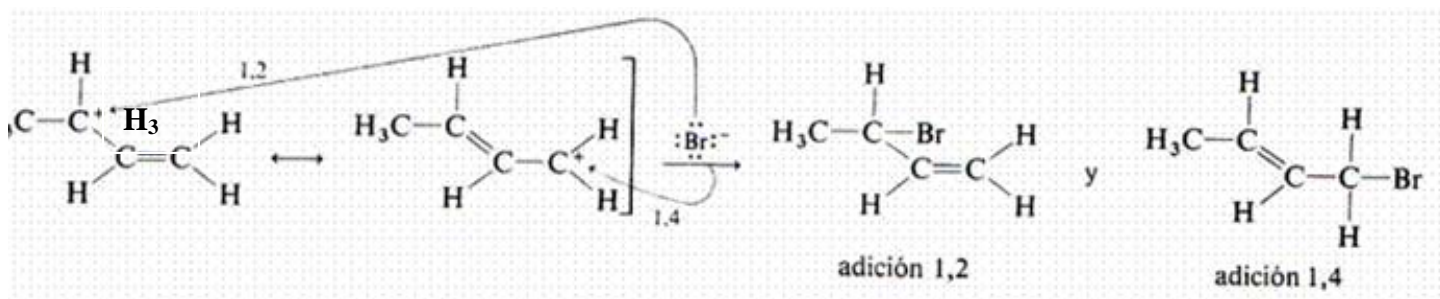


MECANISMO:

- EL HBr SE AGREGA AL 1,3-BUTADIENO MEDIANTE UN MECANISMO SEMEJANTE A OTRAS ADICIONES ELECTROFÍLICAS A ALQUENOS.
- EL PROTÓN ES UN ELECTRÓFILO Y SE UNE AL ALQUENO PARA DAR EL CARBOCATION MÁS ESTABLE.
- LA PROTONACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO DA UN CATION ALÍLICO, QUE ESTÁ ESTABILIZADO POR LA DESLOCALIZACIÓN RESONANTE DE LA CARGA POSITIVA SOBRE LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO.



- EL BROMURO PUEDE ATACAR A ESTE INTERMEDIARIO ESTABILIZADO POR RESONANCIA, EN CUALQUIERA DE LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO QUE COMPARTEN LA CARGA POSITIVA.
- EL ATAQUE EN EL ÁTOMO DE CARBONO SECUNDARIO DA ADICIÓN 1,2 MIENTRAS QUE EL ATAQUE EN EL CARBONO PRIMARIO PRODUCE ADICIÓN 1,4.

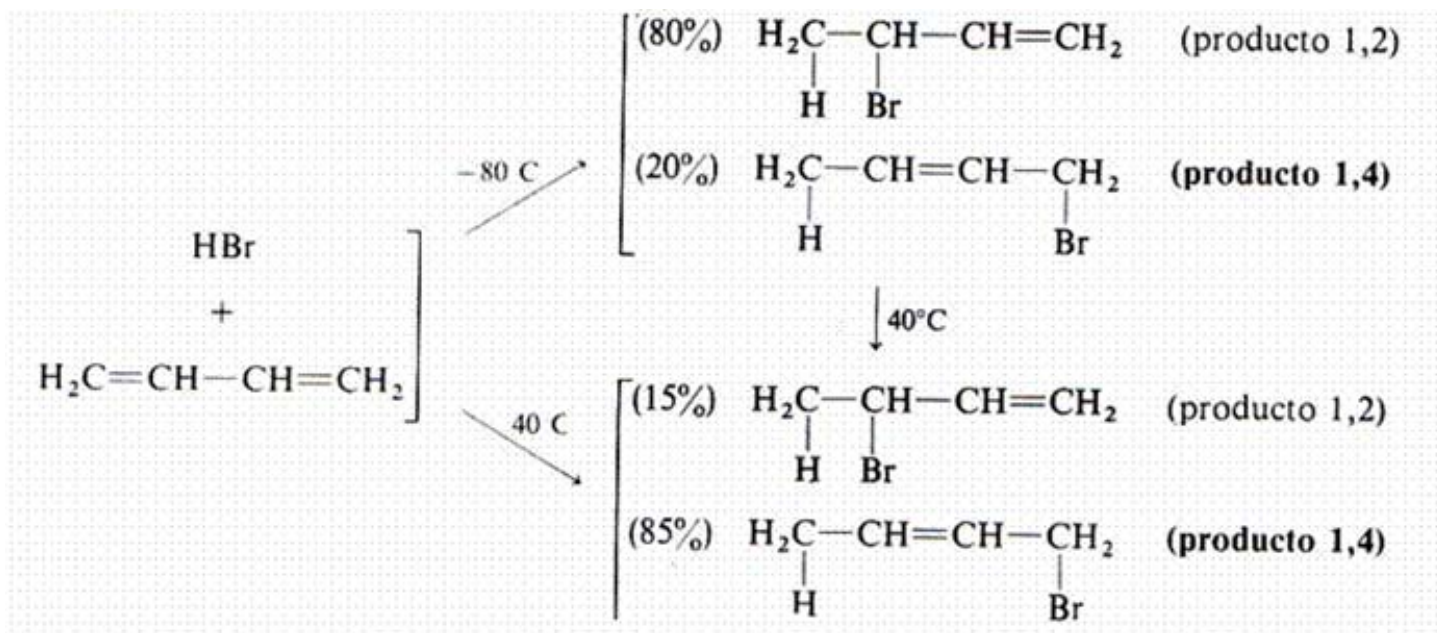


- LA CLAVE PARA LA FORMACIÓN DE ESOS DOS PRODUCTOS ES LA PRESENCIA DE UN DOBLE ENLACE EN LA POSICIÓN ADECUADA PARA GENERAR UN CATION ALÍLICO ESTABILIZADO POR RESONANCIA.

- LAS MOLÉCULAS QUE TIENEN ESTE TIPO DE DOBLES ENLACES, TIENDEN A SUFRIR REACCIONES CUYOS INTERMEDIARIOS TIENEN LA CAPACIDAD DE DESLOCALIZAR CARGAS Y ELECTRONES DESAPAREADOS (RADICALES).

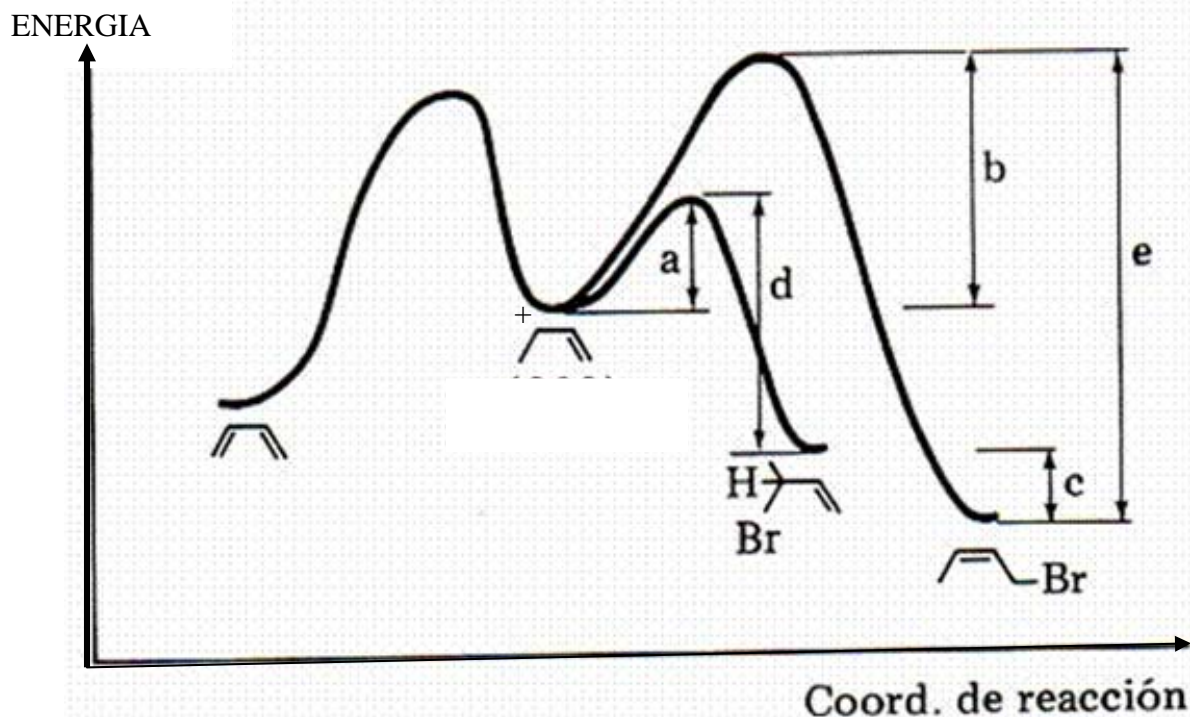
CONTROL CINÉTICO Y CONTROL TERMODINÁMICO EN LA ADICIÓN DE HBr AL 1,3-BUTADIENO.

- UNA DE LAS PECULIARIDADES INTERESANTES DE LA REACCIÓN DEL 1,3-BUTADIENO CON HBR ES EL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA MEZCLA DE PRODUCTOS.
- SI LOS REACTIVOS REACCIONAN A -80°C , PREDOMINA EL PRODUCTO DE ADICIÓN 1,2.
- SI POSTERIORMENTE ESTA MEZCLA DE REACCIÓN SE CALIENTA A 40°C , O SI LA REACCIÓN SE LLEVA A CABO A 40°C LA COMPOSICIÓN FAVORECE AL PRODUCTO DE ADICIÓN 1,4.



- DE LOS DOS PRODUCTOS SE ESPERA QUE SEA MÁS ESTABLE EL 1-BROMO-2-BUTENO (1,4), PORQUE TIENE EL DOBLE ENLACE MAS SUSTITUIDO.
- ESTA PREDICCIÓN SE APOYA EN EL HECHO DE QUE PREDOMINA ESTE ISÓMERO CUANDO SE CALIENTA LA MEZCLA DE REACCIÓN A 40°C Y SE DEJA LLEGAR AL EQUILIBRIO.
- GENERALMENTE SE ENCUENTRA QUE LOS PRODUCTOS ESTABLES SE FORMAN MÁS FÁCILMENTE.

- SIN EMBARGO EXISTE UNA GRAN CANTIDAD DE REACCIONES EN LA CUALES AL PRODUCTO QUE SE FORMA MÁS RÁPIDAMENTE (QUE EXIGE UNA MENOR ENERGÍA DE ACTIVACIÓN) A PARTIR DE UN INTERMEDIARIO COMÚN ES MENOS ESTABLE QUE OTRO CUYA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ES MAYOR Y QUE POR LO TANTO SE FORMA MÁS LENTAMENTE.
- ENTONCES SE DICE QUE HAY UN PRODUCTO CONTROLADO CINÉTICAMENTE (ÉL QUE SE FORMA A MAYOR VELOCIDAD) Y OTRO CONTROLADO TERMODINÁMICAMENTE (ÉL MÁS ESTABLE).
- LA ADICIÓN DE HBr AL 1,3-BUTADIENO ES UNA DE LAS REACCIONES EN LAS QUE OPERA UN CONTROL CINÉTICO VERSUS UN CONTROL TERMODINÁMICO.
- LA FIGURA ILUSTRAS LAS CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN.



a.- ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PROCESO 1,2

b.- ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PROCESO 1,4

d.- BARRERA DE ENERGÍA PARA GENERACIÓN DEL INTERMEDIARIO A PARTIR DEL PRODUCTO 1,2.

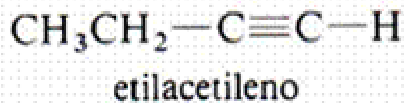
e.- BARRERA DE ENERGÍA PARA GENERACIÓN DEL INTERMEDIARIO A PARTIR DEL PRODUCTO 1,4.

c.- DIFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE LOS PRODUCTOS.

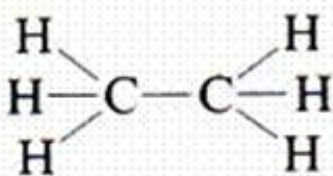
- FORMADO EL ION CARBONIO INTERMEDIARIO, ESTE PUEDE REACCIONAR POR DOS VÍAS: ATAQUE DEL BROMURO AL CARBONO 3 QUE CONDUCE AL 3-BROMO-1-BUTENO(VÍA 1,2) Y ATAQUE AL CARBONO 1, QUE CONDUCE AL 1-BROMO-2-BUTENO(VÍA 1,4).
- LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA EL PROCESO 1,2 ES MENOR QUE PARA EL 1,4 ($a < b$).
- ESTO PODRÍA ORIGINARSE A QUE LA DENSIDAD DE CARGA POSITIVA DEL CARBOCATION (CARBONIO) INTERMEDIARIO ES MAYOR EN EL CARBONO SECUNDARIO QUE EN EL PRIMARIO.
- PARA SUSTRATOS EN LOS QUE ES POSIBLE REGENERAR AL INTERMEDIARIO DEL CUAL SE FORMARON, COMO OCURRE CON ESTOS BROMODERIVADOS.
- POR ACCIÓN DEL CALOR, EL PRODUCTO DE CONTROL CINÉTICO CONDUCE MÁS FACILMENTE AL ION CARBONIO ($d < e$) QUE COMO LO HACE EL DE CONTROL TERMODINÁMICO Y SE IRÁ ACUMULANDO EL PRODUCTO CINÉTICAMENTE DEFAVORECIDO PERO TERMODINÁMICAMENTE MÁS ESTABLE, HASTA QUE SE ALCANCE UN EQUILIBRIO EN EL CUAL LAS VELOCIDADES DE LOS DOS PROCESOS SE IGUALEN Y LA PROPORCIÓN DE PRODUCTOS NO CAMBIE.

ALQUINOS

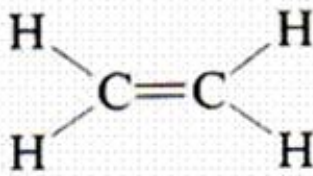
- LOS ALQUINOS SON HIDROCARBUROS QUE CONTIENEN TRIPLES ENLACES CARBONO-CARBONO.
- TAMBIÉN SE LES LLAMA ACETILENOS, POR SER DERIVADOS DEL ACETILENO, ALQUINO MÁS SIMPLE



- LA QUÍMICA DEL TRIPLE ENLACE ES SEMEJANTE A LA DEL DOBLE ENLACE.
- LOS ALQUINOS PRESENTA LA MAYOR PARTE DE LAS REACCIONES DE LOS ALQUENOS, ESPECIALMENTE ADICIONES Y OXIDACIONES.
- LA PRESENCIA DE UN TRIPLE ENLACE DA A UN ALQUINO CAUTRIO HIDRÓGENOS MENOS QUE EL ALCANO CORRESPONDEINTE.
- EL TRIPLE ENLACE ES EQUIVALENTE A DOS GRADOS DE INSATURACIÓN.



etano, C_2H_6
0 e. i., C_nH_{2n+2}



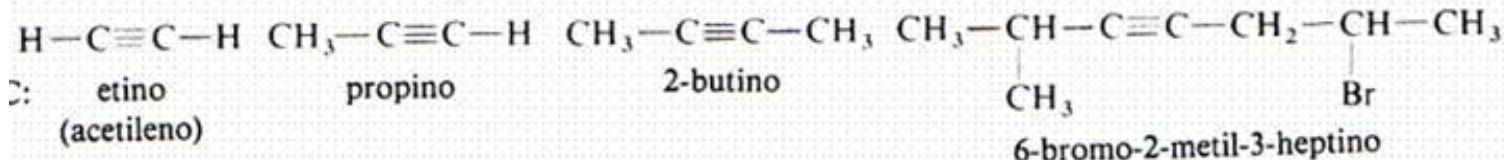
eteno, C_2H_4
1 e. i., C_nH_{2n}



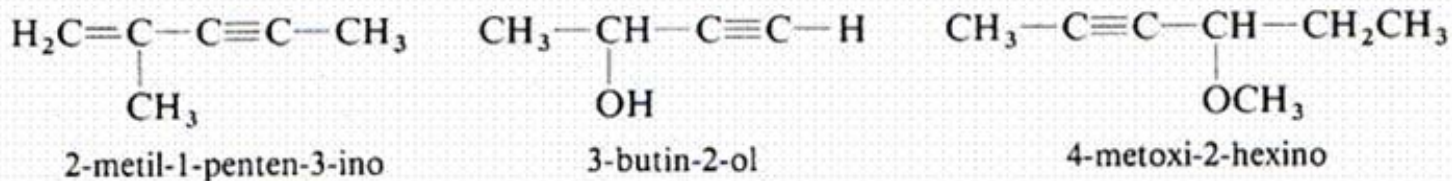
etino, C_2H_2
2 e. i., C_nH_{2n-2}

NOMENCLATURA

- ES SEMEJANTE A LA DE LOS ALQUENOS.
- SE LOCALIZA LA CADENA CONTINUA MÁS LARGA DE ÁTOMOS DE CARBONO QUE INCLUYA AL TRIPLE ENLACE Y SE CAMBIA LA TERMINACIÓN -ANO DEL ALCANO MATRIZ POR LA TERMINACIÓN -INO.
- SE ENUMERAN LA CADENA DESDE EL EXTREMO MÁS CERCANO AL TRIPLE ENLACE Y SE ESPECIFICA LA POSICIÓN DE ESTE MEDIANTE EL ÁTOMO DE CARBONO AL QUE LE CORRESPONDE EL NÚMERO MENOR.

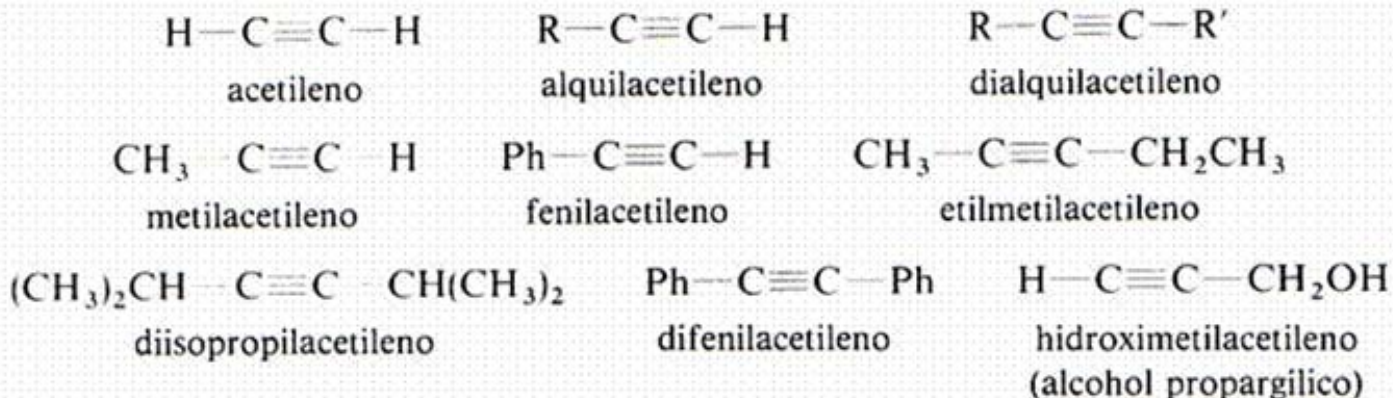


- SE ASIGNAN NÚMEROS A LOS SUSTITUYENTES QUE INDIQUEN SUS UBICACIONES:
- CUANDO ESTÁN PRESENTE OTROS GRUPO FUNCIONALES, SE COMBINAN LO SULFIJO PARA OBTENER LOS NOMBRES ALQUELINOS, ALQUINOLES, ETC.



NOMBRES COMUNES

- LOS NOMBRES COMUNES DE LOS ALQUINOS SE DESCRIBEN COMO DERIVADOS DEL ACETILENO.
- LA MAYOR PARTE DE LOS ALQUINOS SE PUEDEN NOMBRAR COMO UN ACETILENO CON UNO O DOS SUSTITUYENTES ALQUILO,



- MUCHAS DE LAS PROPIEDADES DE UN ALQUINO DEPENDE DE LA PRESENCIA DE UN HIDRÓGENO ACETILÉNICO, ES DECIR DE QUE EL TRIPLE ENLACE ESTÁ AL FINAL DE LA CADENA CARBONADA.
- A ESTE ALQUINO SE LE LLAMA ALQUINO TERMINAL O ACETILENO TERMINAL.
- SI EL TRIPLE ENLACE SE LOCALIZA EN ALGUNA OTRA PARTE QUE NO SEA EN EL EXTREMO DE LA CADENA CARBONADA, AL ETILENO SE LE LLAMA ALQUINO INTERNO O ACETILENO INTERNO,

hidrógeno acetilénico



1-butino, alquino *terminal*

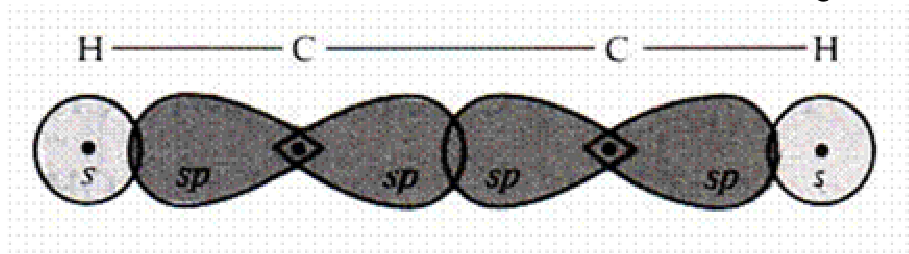
(sin hidrógeno acetilénico)



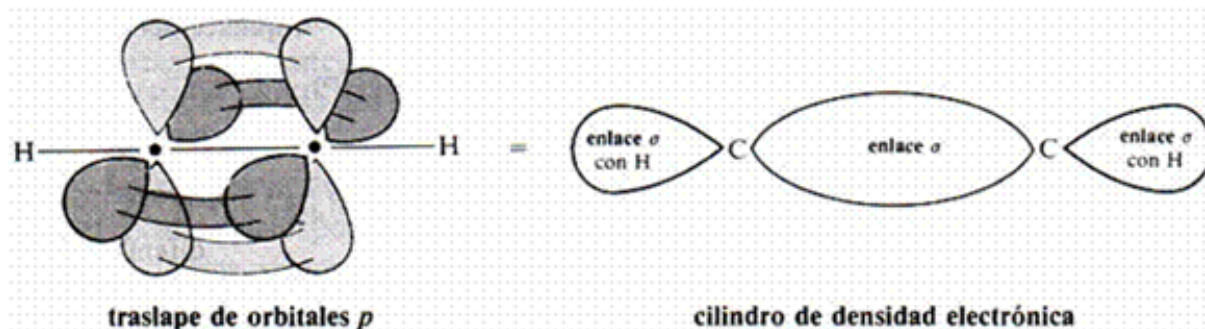
2-butino, alquino *interno*

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ALQUINOS

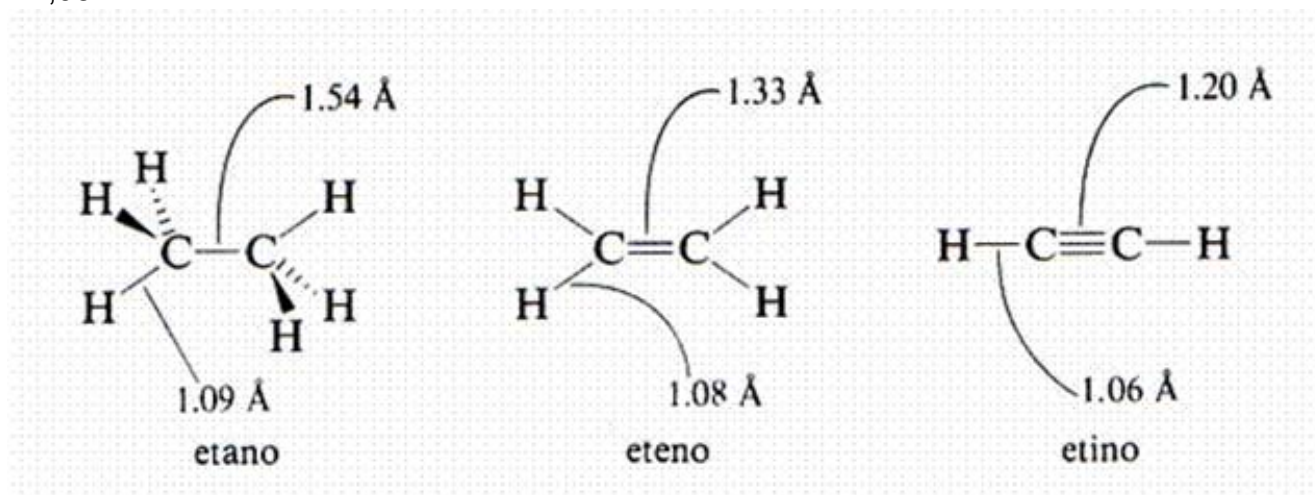
- LA ESTRUCTURA LEWIS DEL ACETILENO MUESTRA TRES PARES DE ELECTRONES EN LA REGIÓN ENTRE LOS NUCLEOS DE CARBONOS.
- CADA UNO DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO ESTÁ ENLAZADO A OTROS DOS ÁTOMOS Y NO HAY PARES DE ELECTRONES DE VALENCIA NO COMPARTIDOS.
- CADA ÁTOMO DE CARBONO NECESITA DE DOS ORBITALES HIBRIDOS PARA FORMAR EL ENLACE SIGMA.
- LA HIBRIDIZACIÓN DEL ORBITAL S CON UN ORBITAL P DA DOS ORBITALES HÍBRIDOS, DIRIGIDOS 180° ENTRE SI, PARA CADA ÁTOMO DE CARBONO.
- EL SOBRELAPAMIENTO DE ESO ORBITALES HIBRIDOS SP ENTRE SI Y CON LOS ORBITALES S DEL HIDRÓGENO FORMA EL CONJUNTO DE ENLACES SIGMA DEL ACETILENO.
- EVIDENCIAS EXPERIMENTALES HAN CONFIRMADO ESTA ESTRUCTURA LINEAL.



- LOS DOS ENLACES PI SE ORIGINAN POR SOBRELAPAMIENTO DE LOS ORBITALES P NO HIBRIDIZADOS QUE RESTAN EN CADA UNO DE LOS ÁTOMOS DE CARBONOS.
- ESOS ORBITALES SE SOBRELAPAN EN ÁNGULOS RECTOS ENTRE SÍ, FORMANDO UN ENLACE PI, CON DENSIDAD ELECTRÓNICA POR ENCIMA Y POR DEBAJO DEL ENLACE SIGMA.
- LA FORMA DE ESTOS ENLACE PI ES TAL QUE SE FUSIONAN PARA FORMAR UN CILINDRO DE DENSIDAD ELECTRÓNICA QUE CIRCUNDA AL ENLACE SIGMA ENTRE LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO.



- LA LONGITUD DEL ENLACE CARBONO-CARBONO EN EL ACETILENO ES 1,20Å Y CADA UNO DE LOS ENLACE CARBONO-CARBONO TIENE UN ENLACE C-H DE 1,06 Å.



PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALQUINOS

- LA PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUINOS SON SEMEJANTES A LAS DE LOS ALCANOS Y ALQUENOS CORRESPONDIENTES.
- LOS ALQUINOS SON HIDROCARBUROS RELATIVAMENTE NO POLARES, PRÁCTICAMENTE INSOLUBLES EN AGUA. SON MUY SOLUBLES EN LA MAYOR PARTE DE LOS SOLVENTES ORGÁNICOS.
- EL ACETILENO, EL PROPINO Y ALGUNOS DE LOS BUTINOS SON GASES A TEMPERATURA AMBIENTE Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA COMO LOS ALCANOS Y ALQUENOS CORRESPONDIENTES.

Nombre	Estructura	p.f., (°C)	p.eb., (°C)	Densidad (g/cm ³)
etino (acetileno)	H—C≡C—H	-82	-75	0.62
propino	H—C≡C—CH ₃	-101	-23	0.67
1-butino	H—C≡C—CH ₂ CH ₃	-122	8	0.67
2-butino	CH ₃ —C≡C—CH ₃	-28	27	0.69
1-pentino	H—C≡C—CH ₂ CH ₂ CH ₃	-98	40	0.70
2-pentino	CH ₃ —C≡C—CH ₂ CH ₃	-101	55	0.71
3-metil-1-butino	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$		28	0.67
1-hexino	H—C≡C—(CH ₂) ₃ —CH ₃	-124	71	0.72
2-hexino	CH ₃ —C≡C—CH ₂ CH ₂ CH ₃	-92	84	0.73
3-hexino	CH ₃ CH ₂ —C≡C—CH ₂ CH ₃	-51	82	0.73
3,3-dimetil-1-butino	(CH ₃) ₂ C—C≡C—H	-81	38	0.67
1-heptino	H—C≡C—(CH ₂) ₄ CH ₃	-80	100	0.73
1-octino	H—C≡C—(CH ₂) ₅ CH ₃	-70	126	0.75
1-nonino	H—C≡C—(CH ₂) ₆ CH ₃	-65	151	0.76
1-decino	H—C≡C—(CH ₂) ₇ CH ₃	-36	182	0.77

APLICACIONES DE LOS ALQUINOS

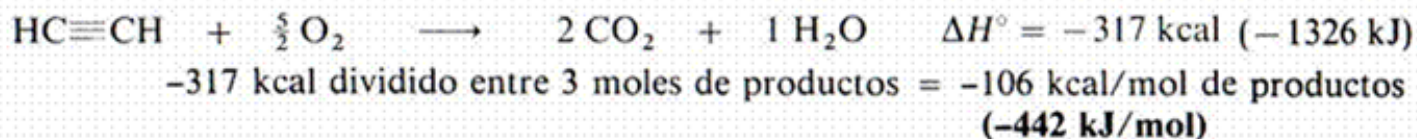
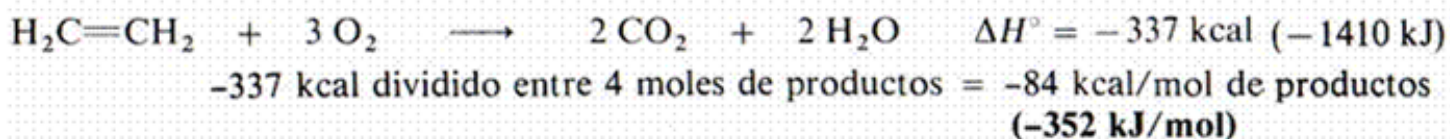
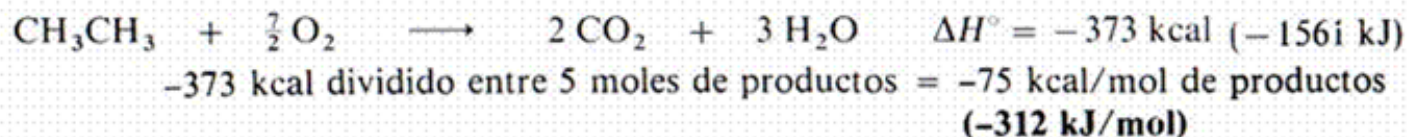
- EL ACETILENO ES EL ALQUINO DE MAYOR IMPORTANCIA COMERCIAL.
- SU PRINCIPAL APLICACIÓN ES COMO COMBUSTIBLE EN SOPLETES OXIACETILÉNICO.
- HASTA LA APARICIÓN DE LA PETROQUÍMICA EN EEUU, 1940, Y EN EUROPA OCCIDENTAL (1950) EL ACETILENO ERA UNA DE LAS MATERIAS PRIMAS MÁS IMPORTANTE EN LA INDUSTRIA DE LA QUÍMICA ORGÁNICA.
- LAS OLEFINAS HAN REPLAZADO AL ACETILENO COMO MATERIA PRIMA.
- LAS OLEFINAS SON MÁS ECONÓMICAS, MÁS ABUNDANTES Y MÁS FÁCIL DE MANIPULAR.

PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE QUÍMICOS BASADOS EN ACETILENO Y EN OLEFINAS EN EEUU (EN 1000 TM)

	EN BASE A ACETILENO				EN BASE A OLEFINAS			
	1965	1974	1980	1987	1974	1980	1987	
CLORURO DE VINILO	159	50	50	73	2490	2890	3657	CH ₂ = CHCl
ACRILONITRILLO	91	-	-	-	640	830	1157	CH ₂ = CHCN
CLOROPRENO	82	-	-	-	144	200	110	CH ₂ =CH-CCl=CH ₂
ACETATO DE VINILO	64	32	23	-	604	848	1137	CH ₂ =CHOCOCH ₃

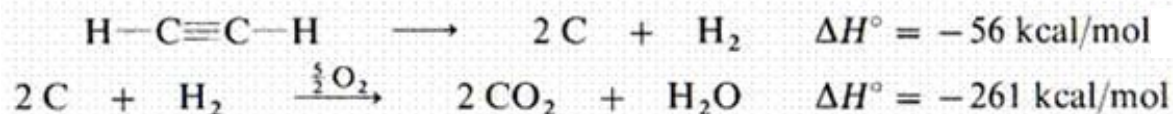
K. WASSERMET, H.-J. ARPE, INDUSTRIAL ORGANIC CHEMISTRY, WEINHEIM 1983, P.89.

- EL ACETILENO ES UN GAS INCOLORO, DE OLOR DESAGRADABLE, QUE SE QUEMA EN EL AIRE CON UNA LLAMA AMARILLA QUE DESPRENDE HUMO.
- CUANDO SE SUMINISTRA OXIGENO PURO A LA COMBUSTIÓN, EL COLOR DE LA LLAMA ES AZUL CLARO Y SU TEMPERATURA AUMENTA CONSIDERABLEMENTE.
- SI SE COMPARA LOS CALORES DE COMBUSTIÓN DEL ACETILENO CON LOS DEL ETENO Y ETANO, SE ENTIENDE POR QUÉ ESTE GAS ES UN COMBUSTIBLE EXCELENTE PARA OBTENER LLAMAS DE TEMPERATURA ELEVADA.



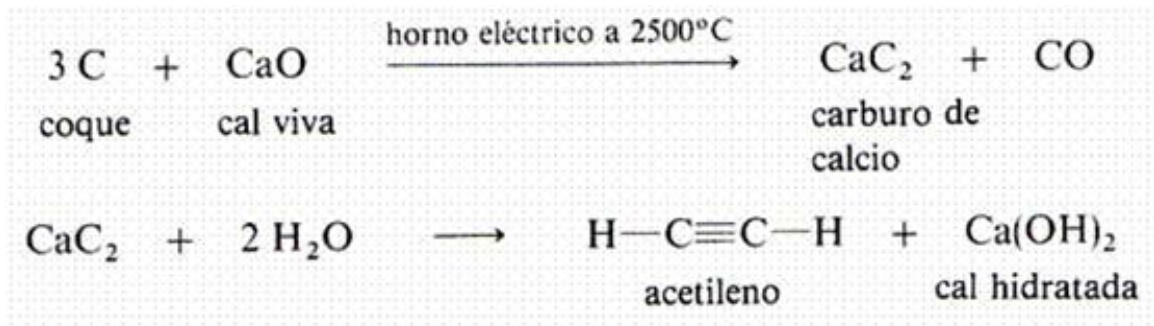
- EN EL SOPLETE DE SOLDADURA SE DESEA LOGRAR LA TEMPERATURA MÁXIMA POSIBLE DE LOS PRODUCTOS GASEOSOS.
- EL CALOR DE REACCIÓN DEBE ELEVAR LA TEMPERATURA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN HASTA LA TEMPERATURA DE LA LLAMA.
- EN GENERAL EL AUMENTO EN TEMPERATURA DE LOS PRODUCTOS ES PROPORCIONAL AL CALOR QUE SE EMITE POR MOL DE LOS PRODUCTOS QUE SE FORMAN.

- ESTE AUMENTO ES MÁXIMO PARA EL ACETILENO, QUE EMITE MAYOR CANTIDAD DE CALOR POR MOL DE PRODUCTOS.
- LA LLAMA OXIACETILÉNICA ALCANZA TEMPERATURAS DE 2800°C.
- CUANDO SE EMPLEÓ POR PRIMERA VEZ EL ACETILENO EN TRABAJOS DE SOLDADURAS SE LE CONSIDERABA PELIGROSOS Y EXPLOSIVO.
- EL ACETILENO ES TERMODINÁMICAMENTE INESTABLE Y CUANDO EL GAS COMPRIMIDO SE SOMETE A CHOQUE TÉRMICO O MECÁNICO SE DESCOMPONE EN SUS ELEMENTOS, LIBERANDO UNA ENERGÍA DE 56 KCAL/MOL.
- CON FRECUENCIA LA DESCOMPOSICIÓN INICIAL ROMPE EL RECIPIENTE, PERMITIENDO QUE LOS PRODUCTOS (HIDRÓGENO Y CARBÓN FINAMENTE DIVIDIDO) SE QUEMEN EN EL AIRE.

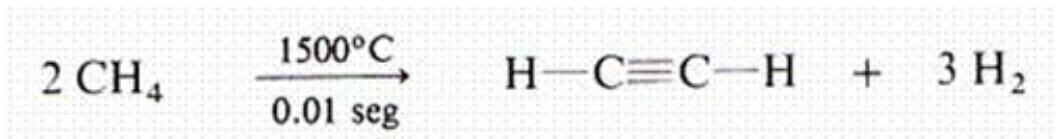


MANUFACTURA DE ACETILENO

- EL ACETILENO SE OBTIENE A PARTIR DE CARBÓN O DE GAS NATURAL
- LA SÍNTESIS A PARTIR DE CARBÓN CONSISTE EN CALENTAR CAL VIVA Y COQUE EN UN HORNO ELÉCTRICO PARA PRODUCIR CARBURO DE CALCIO.
- CUANDO SE AGREGA AGUA AL CARBURO DE CALCIO SE PRODUCE ACETILENO Y CAL HIDRATADA.



- LA OTRA VÍA DE SÍNTESIS ES A PARTIR DEL METANO



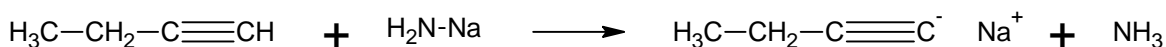
ACIDEZ DE LOS ALQUINOS

- LA PROPIEDAD MÁS DISTINTIVA DE LOS ALQUINOS ES SU ACIDEZ INUSUAL.
- LOS ALQUINOS SON MUCHOS MÁS ÁCIDOS QUE OTROS HIDROCARBUROS,
- ESTA ACIDEZ, QUE ES EL RESULTADO DE LA NATURALEZA DEL ENLACE C-H ADYACENTE A UN TRIPLE ENLACE C-C, FACILITA LA FORMACIÓN DE IONES ACETILURO CUYO USO ES UNA CARACTERISTICA IMPORTANTE DE LA QUÍMICA DE LOS ALQUINOS.
- EN LA TABLA DADA A CONTINUACIÓN INDICA QUE LA ACIDEZ DE UN ENLACE C-H VARIA CON SU HIDRIDIZACIÓN, PUES AUMENTA CUANDO EL CARÁCTER S DE LOS ORBITALES HÍBRIDOS AUMENTA: $sp^3 < sp^2 < sp$.

Acidez de alcanos, alquenos y alquinos

Compuesto	Base conjugada	Hibridación	Carácter s	pK_a
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \ominus \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	sp^3	25%	50
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \ominus$	sp^2	33%	44
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C} \ominus$	sp	50%	25
Para comparación:				
$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}:^-$			16-18
$:\text{NH}_3$	$:\ddot{\text{N}}:^-$			35

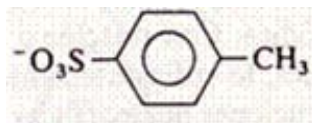
- EL PROTÓN ACETILENO ES 10^{19} VECES MÁS ÁCIDO QUE UN PROTÓN VINÍLICO.
- CUANDO SE ELIMINA UN PROTÓN ACETILÉNICO, AL CARBANIÓN RESULTANTE TIENE EL PAR DE ELECTRONES NO COMPARTIDO EN EL ORBITAL HIBRIDO sp .
- NOTESE QUE EL ACETILENO PUEDE PERDER UN PROTÓN CON UN ION AMIDURO ($-\text{NH}_2$), PERO NO CON UN ION ALCÓXIDO.



- LOS IONES ACETILURO SON NUCLEÓFILO FUERTES.
- DE HECHO, UNO DE LOS MEJORES MÉTODOS PARA SINTETIZAR ALQUIÑOS SUSTITUIDOS ES UN ATAQUE NUCLEOFÍLICO DE UN ION ACETILURO A UN HALURO O TOSILATO* DE ALQUILO NO IMPEDIDOS.

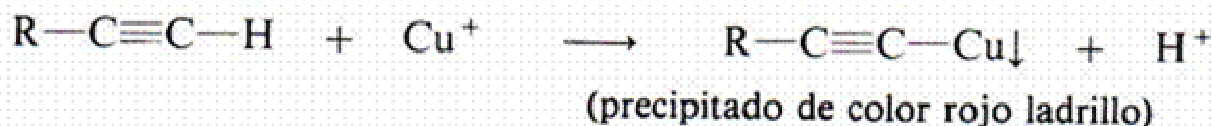
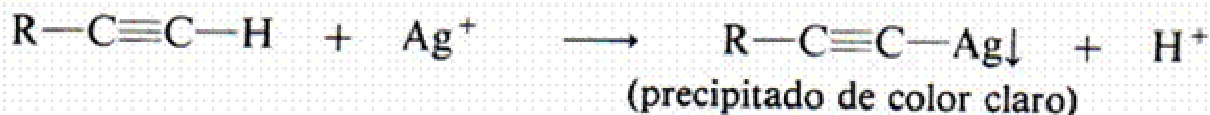


*NOTA:



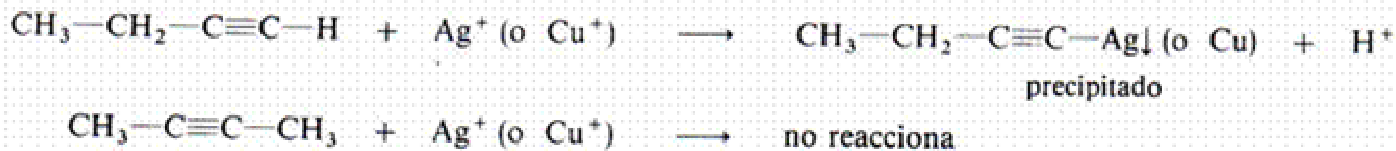
ACETILUROS DE METALES PESADOS

- LAS SALES DE PLATA(I) Y DE COBRE(I) REACIONAN CON LOS ALQUINOS TERMINALES PARA DAR ACETILUROS DE PLATA Y COBRE, DEL MISMO MODO QUE EL AMIDURO DE SODIO, LOS REACTIVOS DE GRIGNARD Y DE LOS ORGANOLITIO REACCIONAN PARA DAR ACETILUROS.
- SIN EMBARGO, LOS ACETILUROS DE PLATA Y COBRE FORMAN ENLACES MÁS COVALENTES QUE OTROS ACETILUROS Y SON MUCHOS MENOS BÁSICOS Y MENOS NUCLEOFÍLICOS.
- A DIFERENCIA DE LOS ACETILUROS DE SODIO, LOS DE PLATA Y COBRE NO SON MUY SOLUBLES, FORMAN PRECIPITADOS CARACTERÍSTICOS:

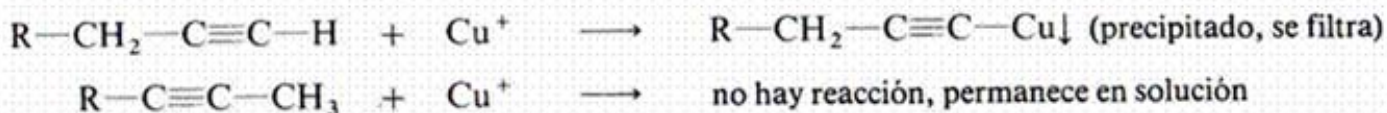


- LOS ACETILENOS INTERNOS SON INERTES HACIA LA Ag Y EL Cu+, PORQUE NO TIENEN PROTONES ACETILÉNICOS.

- MEDIANTE UN REACTIVO DE PLATA O DE COBRE(I) SE PUEDE SABER SI UN ALQUINO ES TERMINAL O INTERNO.
- ALQUINO TERMINAL FORMA UN PRECIPITADO, PERO EL ALQUINO INTERNO NO.



- ADEMÁS DE SU EMPLEO COMO PRUEBA CUALITATIVA, LA FORMACIÓN DE LOS ACETILUROS DE METALES PESADOS SE PUEDEN EMPLEAR PARA LA PURIFICACIÓN DE LOS ALQUINOS.
- POR EJEMPLO, CUANDO SE FORMA UNA MEZCLA DE ISÓMEROS DE ALQUINO TERMINAL E INTERNO.
- LA ADICIÓN DE Ag(I) O DE Cu(I) HACE QUE EL ALQUINO TERMINAL SE PRECIPITE COMO ACETILURO, QUE PUEDE FILTRARSE PARA SEPARARLO DEL ALQUINO INTERNO.



La adición de ácido diluido regenera al alquino terminal.

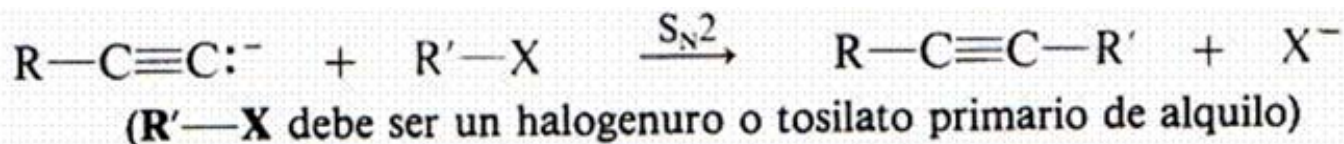


SINTESIS DE ALQUINOS A PARTIR DE ACETILUROS

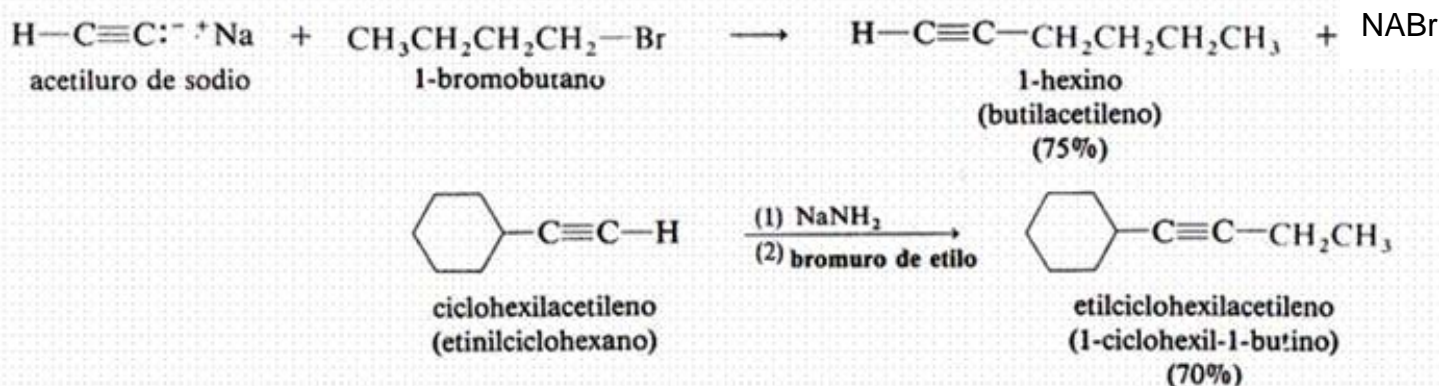
- PARA SINTETIZAR ALQUINOS SE SIGUEN GENERALMENTE DOS MÉTODOS.
 - EN EL **PRIMER MÉTODO**, UN ELECTRÓFILO ADECUADO SUFRE EL ATAQUE NUCLEOFÍLICO DE UN ION ACETILURO.
 - EL ELECTRÓFILO PUEDE SER UN HALURO PRIMARIO NO IMPEDIDO (EN EL QUE SE FAVORECE LA REACCIÓN SN2) O PUEDE SER UN COMPUESTO CARBÓNICO.
 - EN EL **SEGUNDO MÉTODO** SE FORMA EL TRIPLE ENLACE POR MEDIO DE UNA DOBLE DESHIDROHALOGENACIÓN DE UN DIHALOGENURO.
 - PUEDE DARSE LA ISOMERIZACIÓN DEL TRIPLE ENLACE.

ALQUILACIÓN DE IONES ACETILUROS

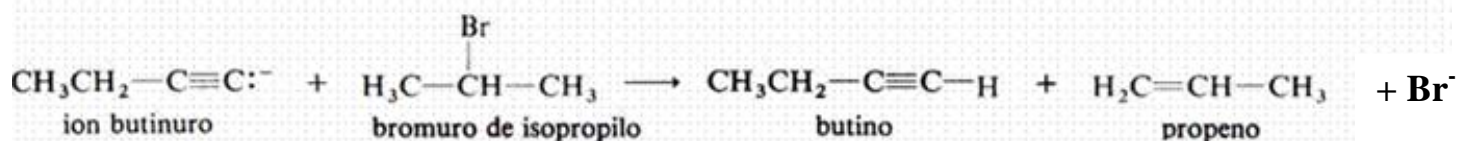
- UN ION ACETILURO ES UNA BASE FUERTE Y UN NUCLEÓFILO POTENTE.
- PUEDE DESPLAZAR A UN ION HALURO O TOSILATO DE UN SUSTRATO ADECUADO, DANDO ACETILENO SUSTITUIDO.



- SI ESTA REACCIÓN SN2 HA DE DAR UN BUEN RENDIMIENTO DEL PRODUCTO DE SUSTITUCIÓN, EL HALURO DE ALQUILO DEBE SER UN EXCELENTE SUSTRATO SN2, DEBE SER PRIMARIO Y NO DEBE HABER SUSTITUYENTE VOLUMINOSOS NI RAMIFICACIONES CERCA DEL CENTRO DE REACCIÓN.
- EJEMPLOS DE SINTESIS DE ALQUINOS QUE EMPLEAN EL DESPLAZAMIENTO DE HALUROS PRIMARIOS POR IONES ACETILUROS



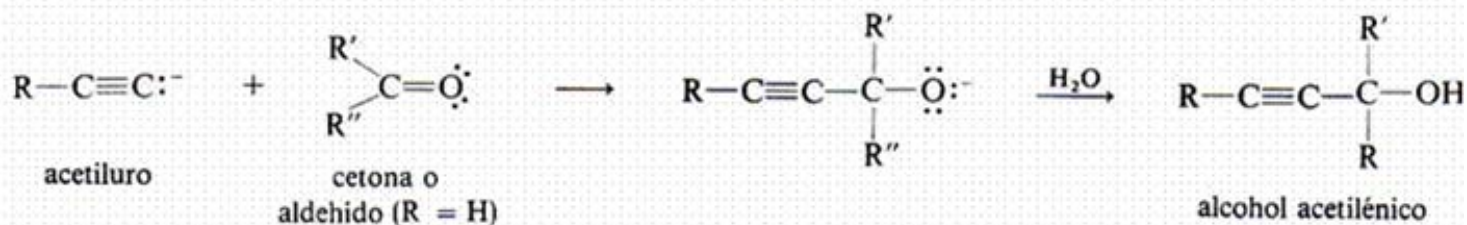
- SI SE ESTORBA EL ATAQUE POR LA PARTE POSTERIOR, EL ION ACETILURO PUEDE SUSTRAR UN PROTÓN, DANDO ELIMINACIÓN VÍA MECANISMO E2.



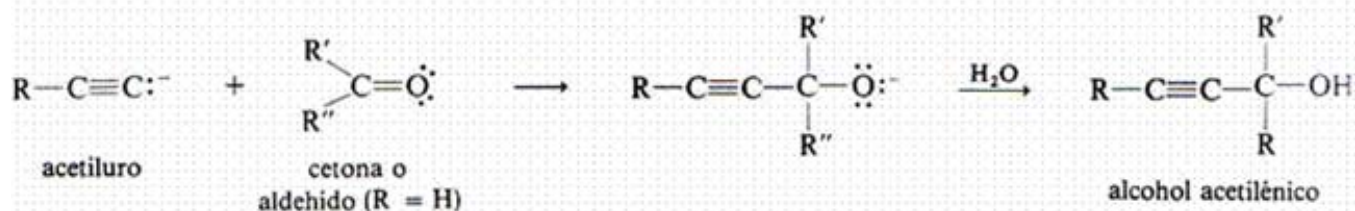
ADICIÓN DE IONES ACETILUROS A GRUPOS CARBONILOS Y A EPÓXIDOS

- LOS IONES ACETILUROS REACCIONAN IGUAL QUE LOS REACTIVOS DE GRIGNARD Y QUE LOS ORGANOLITIO EN LA MAYOR PARTE DE LAS SÍNTESIS DE GRIGNARD COMUNES, LO QUE PERMITE SINTESIS DE ALCOHOLES ACETILÉNICOS PRIMARIOS, SECUNDARIOS Y TERCARIO.

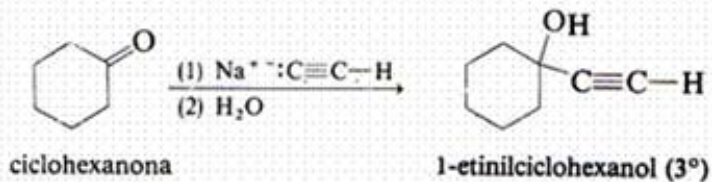
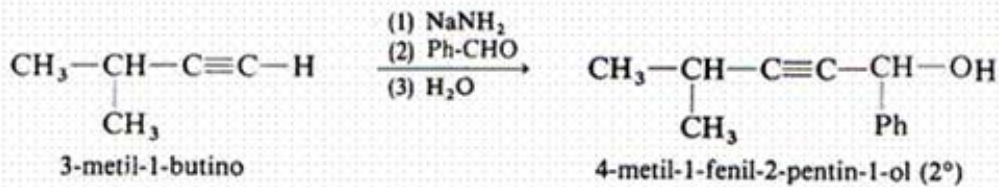
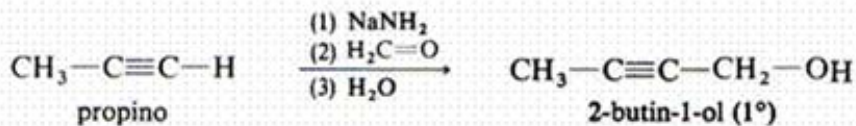
Reacción con cetonas y aldehídos



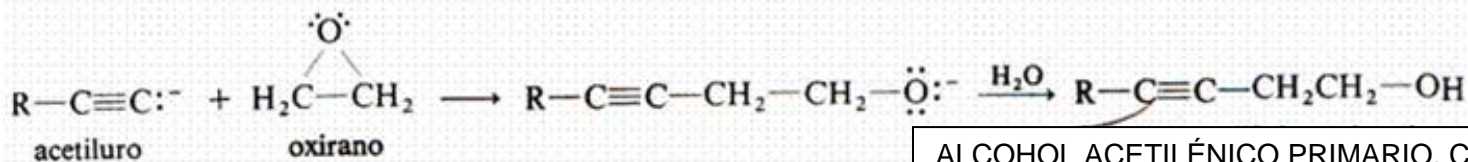
• EJEMPLOS:



Ejemplos

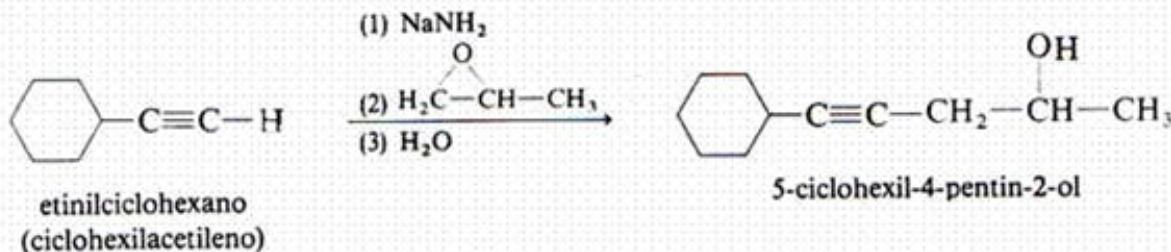


• REACCIÓN CON EPÓXIDOS



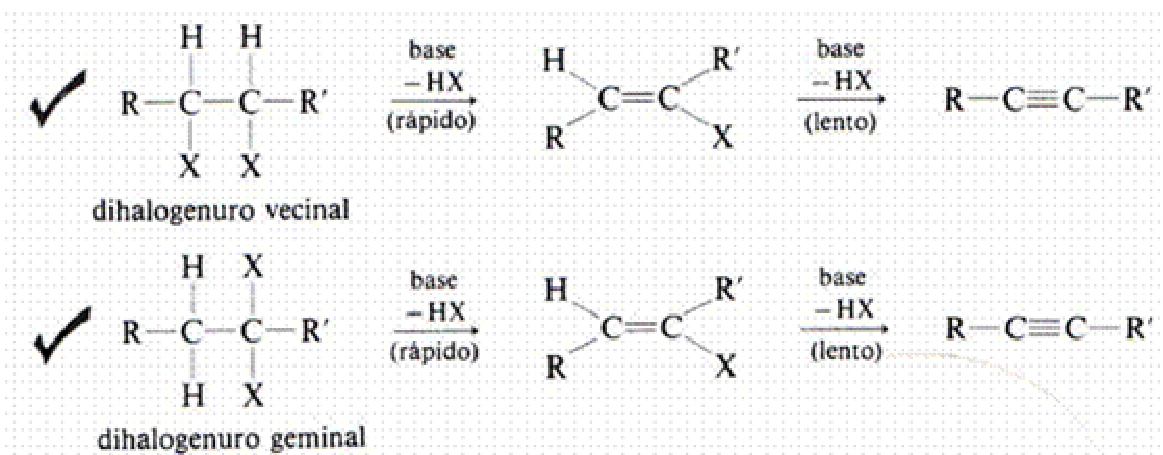
ALCOHOL ACETILÉNICO PRIMARIO, CON DOS ÁTOMOS DE CARBONO MÁS

Ejemplo



SÍNTESIS DE ALQUINOS POR REACCIÓN DE ELIMINACIÓN

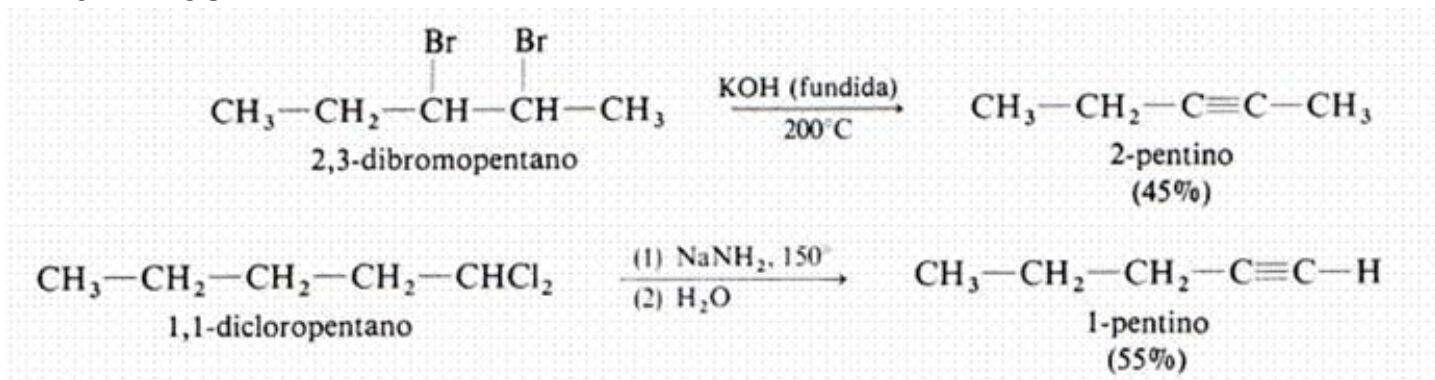
- A VECES ES POSIBLE GENERAR UN TRIPLE ENLACE CARBONO-CARBONO ELIMINANDO DOS MOLÉCULAS DE HX DE UN DIHALURO,
- LA DESHIDROHALOGENACIÓN DE UN DIHALURO GEMINAL O VECINAL DA UN HALURO VINÍLICO.
- BAJO CONDICIONES FUERTES BÁSICAS, SE PUEDE REALIZAR UNA SEGUNDA DESHIDROHALOGENACIÓN PARA FORMAR UN ALQUINO.



- LA SEGUNDA DESHIDROHALOGENACIÓN SÓLO SE LLEVA A CABO EN CONDICIONES EXTREMADAMENTE BÁSICAS.
- POR LO GENERAL SE USA KOH FUNDIDO O KOH ALCOHOLICO EN UN TUBO SELLADO CALENTADO A 200°C.

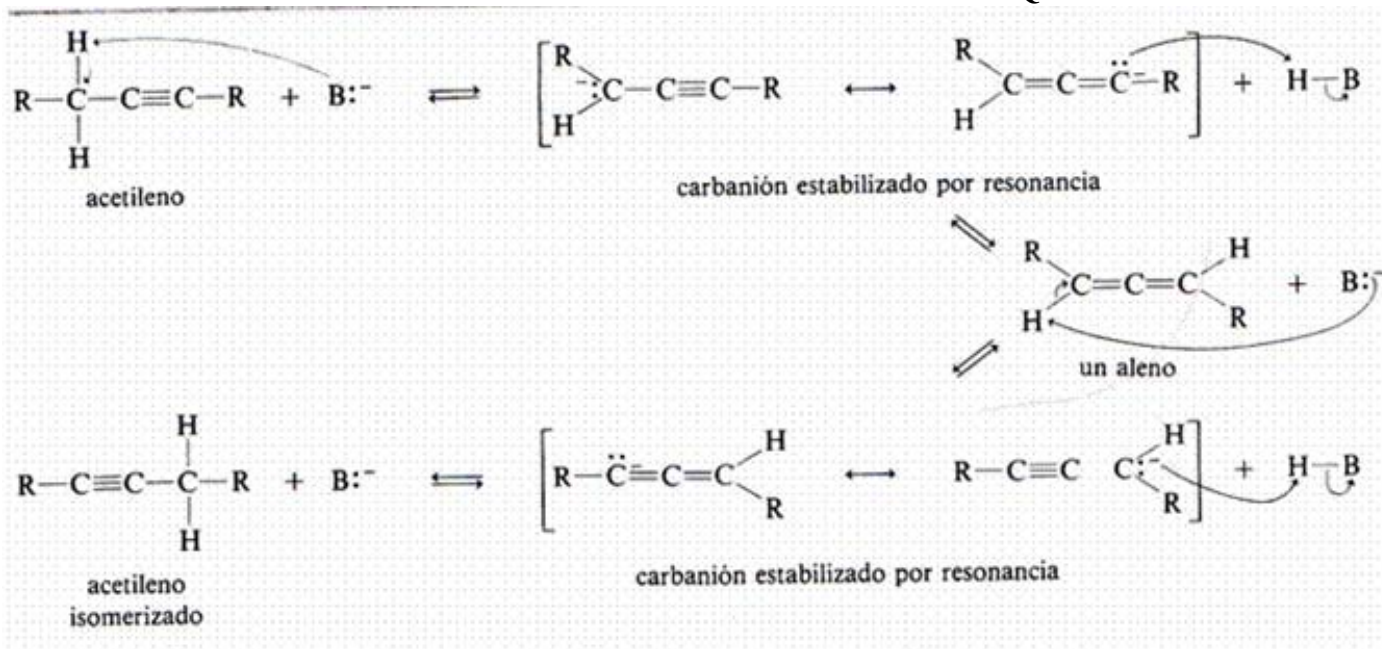
SE AGRADECE INFORMAR (rabolivar@yaho.com) DE ERRORES, PROBLEMAS DE REDACCION, ETC., QUE USTED CONSIDERA PUEDEN MEJORAR ESTAS NOTAS. IGUALMENTE CUALQUIER COMENTARIO EN EL MISMO SENTIDO.

- TAMBIÉN SE EMPLEA SODAMIDA (NaNH_2). SIENDO UN BASE MAS FUERTE QUE EL HIDROXIDO, LA REACCIÓN SE REALIZA A TEMPERATURA MÁS BAJA.
- EJEMPLOS:

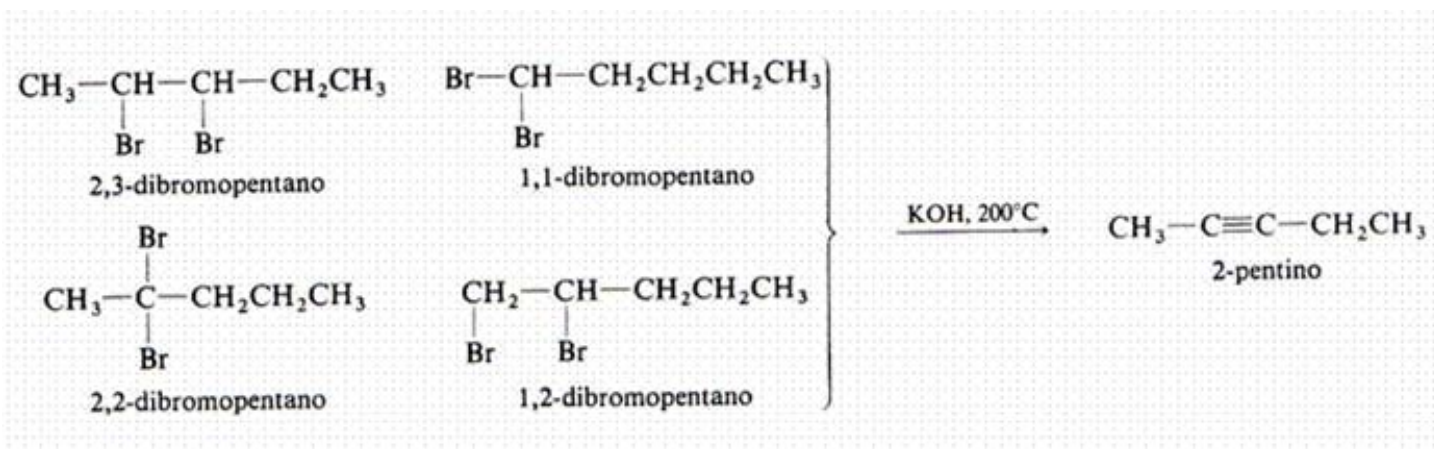


TRANSPOSICIONES CATALIZADAS POR BASES

- DESAFORTUNADAMENTE, LA DOBLE DESHIDROHALOGENACIÓN ESTÁ LIMITADA POR LAS SEVERAS CONDICIONES QUE SE EMPLEAN.
- CUALQUIER GRUPO FUNCIONAL SENSIBLE A LAS BASES FUERTES NO PUEDE SOBREVIVIR A ESTE TRATAMIENTO, IGUALMENTE LOS ALQUINOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN SE PUEDEN REARREGLAR BAJO ESTAS CONDICIONES.
- EN LA REACCIÓN DADA A CONTINUACIÓN SE MUESTRA COMO LA PÉRDIDA DE PROTONES EN UN ÁTOMO DE CARBONO Y SU TRANSPOSICIÓN EN OTRO SITIO CONDUCE A LA ISOMERIZACIÓN DEL TRIPLE ENLACE.
- ESTA CAPACIDAD DE ISOMERIZACIÓN IMPLICA QUE TODOS LOS ISOMEROS DE TRIPLE ENLACE ESTÁN EN EQUILIBRIO Y QUE PREDOMINE EL ISOMERO MÁS ESTABLE.
- EL ALQUINO ISÓMERO MAS ESTABLE ES AQUEL QUE EN EL TRIPLE ENLACE ESTÁ MÁS SUTITUIDO.



- CUALQUIERA DE LOS ISÓMEROS DEL DIBROMOPENTANO PRODUCE 2-PENTINO POR DESHIDROHALOGENACIÓN CON KOH A 200°C.
- EN CADA CASO EL ALQUINO QUE SE FORMA INICIALMENTE SE REARREGLE PARA FORMAR EL ISÓMERO MÁS ESTABLE EL 2-PENTINO.



- LA ISOMERIZACIÓN SE PRESENTA IGUALMENTE CUANDO SE USA SODAMIDA COMO BASE EN LA DOBLEHIDROHALOGENACIÓN.