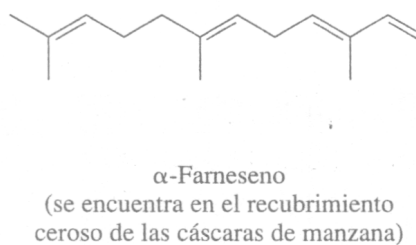
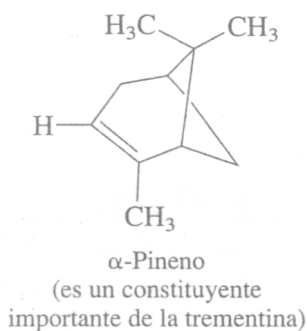
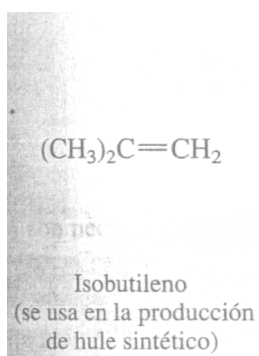


Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación

CAPÍTULO 5

Los alquenos son hidrocarburos que contienen un enlace doble carbono-carbono. Un enlace doble carbono-carbono es una unidad estructural y un grupo funcional importantes en la química orgánica. Este enlace influye en la forma de una molécula orgánica, y además, en él ocurren la mayoría de las reacciones químicas que experimentan los alquenos. Algunos alquenos representativos son el *isobutileno* (una sustancia química de uso industrial), el *α-pineno* (un líquido fragante obtenido de los árboles de pino) y el *farneseno* (un alqueno de origen natural con tres enlaces dobles).



Este capítulo es el primero de dos que tratan de los alquenos; en él se describe su estructura, enlaces y preparación; en el capítulo 6 se estudian sus reacciones químicas.

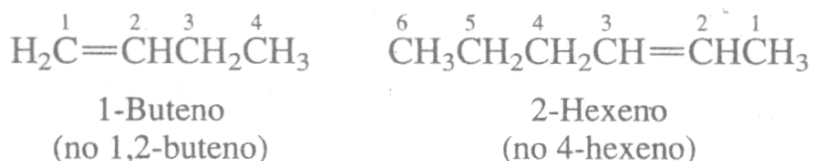
NOMENCLATURA DE LOS ALQUENOS

Se nombra a los alquenos con la nomenclatura de la IUPAC reemplazando la terminación *-ano* del alcano correspondiente por la terminación *-eno*. Los dos alquenos más simples son el eteno y el propeno. Ambos son muy conocidos también por sus nombres comunes *etileno* y *propileno*.



Etileno es un sinónimo aceptado para el *eteno* en el sistema de la IUPAC. *Propileno*, *isobutileno* y otros nombres comunes que terminan en *-ileno* no son nombres aceptados por la IUPAC

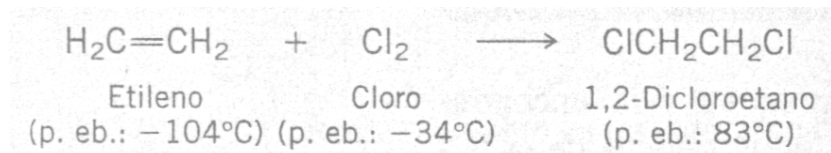
La cadena continua más larga que incluye el enlace doble forma el nombre base del alqueno, y la cadena se numera en la dirección que le da a los carbonos con enlaces dobles números más bajos. En el nombre se especifica sólo el localizador (o posición numérica) de uno de los carbonos con enlace doble; se entiende que el otro carbono con enlace doble debe seguir en la secuencia.



Los enlaces dobles carbono-carbono tienen prioridad sobre los grupos alquilo y los halógenos en la selección de la cadena principal de carbonos y en la dirección de la numeración.

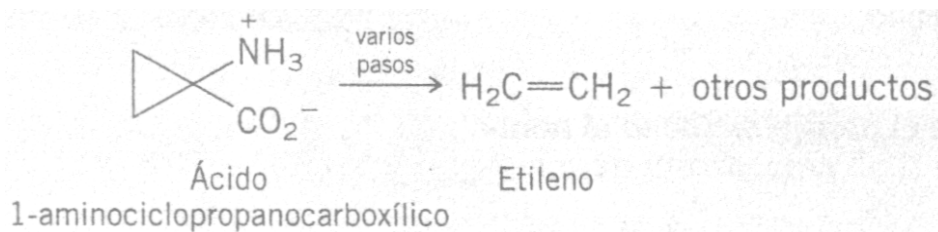
ETILENO

El etileno ya era conocido por los químicos en el siglo XVIII y se aisló en forma pura en 1795. Un nombre antiguo del etileno fue gaz oléfiante ("gas formador de aceite", en francés), para describir la formación de un producto líquido oleoso cuando dos gases, etileno y cloro, reaccionan entre sí.



El término gaz oléfiante fue el antecedente del término general olefina, usado antes como el nombre de la clase de compuestos que ahora se llaman alquenos.

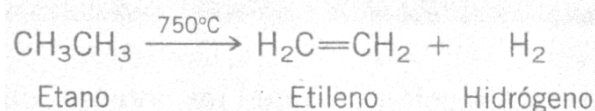
El etileno se encuentra en la naturaleza en pequeñas cantidades como hormona vegetal. Las hormonas son sustancias que actúan como mensajeros en la regulación de procesos biológicos. El etileno es importante en el proceso de maduración de muchos frutos, en los que se forma mediante una serie de pasos complejos a partir de un compuesto que contiene un anillo de ciclopropano:



Incluso en cantidades diminutas el etileno puede estimular la maduración; es decir, la velocidad de ésta aumenta con la concentración de etileno. Esta propiedad es de mucha utilidad en la comercialización del plátano. Los plátanos se cosechan verdes en los trópicos, y así se mantienen al ser almacenados con ventilación adecuada que limita la cantidad de etileno presente, y luego, ya en su destino, se induce su maduración con etileno.*

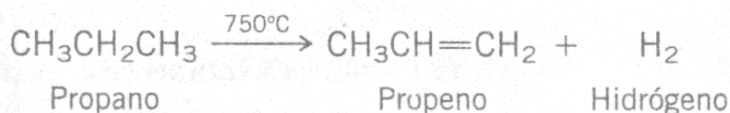
El etileno es la piedra angular de la descomunal industria petroquímica del mundo y se produce en grandes cantidades. En un año típico la cantidad de etileno producida en Estados Unidos (5×10^{10} lb) excede el peso total de todos sus

habitantes. Mediante un proceso, el etano del gas natural es calentado para causar su disociación en etileno e hidrógeno:



Esta reacción se conoce como **deshidrogenación**, y es tanto una fuente de etileno como uno de los métodos mediante los que se prepara hidrógeno a escala industrial. La mayor parte del hidrógeno generado así se usa después para reducir nitrógeno a amoníaco para la preparación de fertilizantes.

Del mismo modo, la deshidrogenación del propano forma propeno:



El propeno es el segundo petroquímico en importancia y se produce en cantidades que representan más o menos la mitad del etileno.

Casi cualquier hidrocarburo puede servir como material inicial en la producción de etileno y propeno. El traqueo del petróleo (sección 2.16) forma etileno y propeno por procesos que implican la ruptura de los enlaces carbono-carbono de hidrocarburos de peso molecular más alto.

El etileno y el propeno se usan principalmente como materias primas para la preparación de plásticos, fibras y películas de polietileno y polipropileno. Éstas y otras aplicaciones se describirán en el capítulo 6.

*Para una revisión, vea "Ethylene—An Unusual Plant Hormone" en el ejemplar de abril de 1992 de *Journal of Chemical Education* (pp. 315-318).

ESTRUCTURA Y ENLACES EN LOS ALQUENOS

La estructura del etileno y el modelo de hibridación orbital para su enlace doble se presentaron en la sección 2.20 y se repasan en forma breve en la figura 5.1. El etileno es plano, cada carbono tiene hibridación sp^2 y se considera que el enlace doble tiene un componente σ y un componente π . El componente π surge del traslape de orbitales híbridos sp^2 a lo largo de una línea que conecta los dos carbonos, el componente π vía un traslape "paralelo" de dos orbitales p . Arriba y

abajo del plano de la molécula aparecen regiones de alta densidad electrónica, atribuidas a los electrones π , y son evidentes en el mapa del potencial electrostático. La mayoría de las reacciones del etileno y otros alquenos implican a estos electrones.

El enfoque aritmético más simple resta la energía del enlace σ C—C del etano (368 kJ/mol; 88 kcal/mol) de la energía de enlace C=C del etileno (605 kJ/mol; 144.5 kcal/mol). Esto da un valor de 237 kJ/mol (56.5 kcal/mol) para la energía de enlace π .

El enlace doble en el etileno es más fuerte que el enlace sencillo C—C en el etano, pero no es el doble de fuerte. Los químicos no están de acuerdo respecto a cómo se reparte con exactitud la energía total del enlace C=C entre sus componentes π y σ , pero todos convienen en que el enlace π es más débil que el enlace σ .

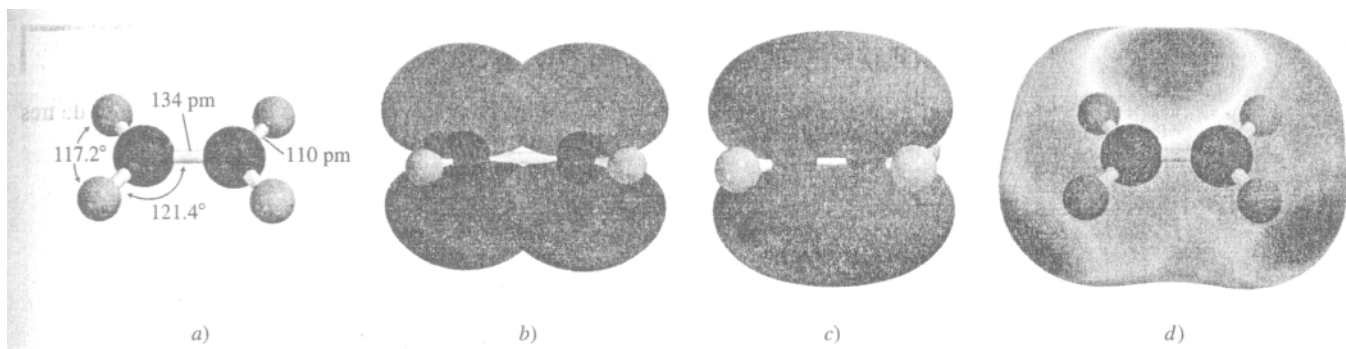
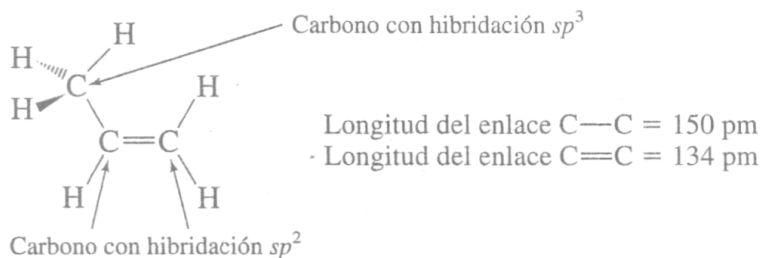


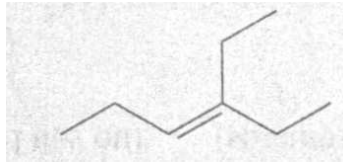
FIGURA 5.1 a) Estructura plana de los enlaces σ en el etileno mostrando distancias y ángulos de enlace. b) y c) Los orbitales p de los dos carbonos con hibridación sp^2 se traslapan para producir un enlace π . d) El mapa del potencial electrostático muestra una región de potencial negativo alto encima y debajo del plano de los átomos, debido a los electrones π . (Vea sección a color, p. C-7.)

Hay dos tipos diferentes de enlaces carbono-carbono en el propeno, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. El enlace doble es del tipo $\sigma + \pi$, y el enlace con el grupo metilo es un enlace σ formado por un traslape sp^3-sp^2 .



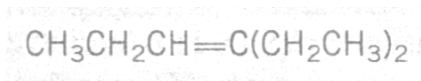
PROBLEMA

Se pueden usar fórmulas de enlace con líneas para representar alquenos en forma muy parecida a la que se usa para representar alcanos. Considere el siguiente alqueno:



- ¿Cuál es la fórmula molecular de este alqueno?
- ¿Cuál es su nombre de la IUPAC?
- ¿Cuántos átomos de carbono tienen hibridación sp^2 en este alqueno?
¿Cuántos tienen hibridación sp^3 ?
- ¿Cuántos enlaces σ son del tipo sp^2-sp^3 ? ¿Cuántos son del tipo sp^3-sp^3 ?

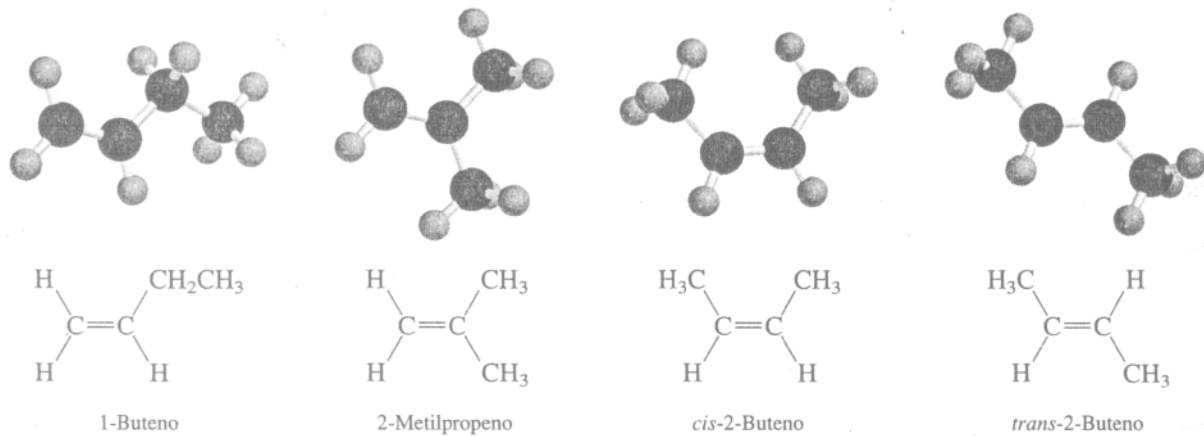
SOLUCIÓN MUESTRA a) Al escribir fórmulas de enlace con líneas para los hidrocarburos, se debe recordar que hay un carbono en cada extremo y en cada ángulo de una cadena de carbonos. Se pone el número apropiado de hidrógenos de modo que cada carbono tenga cuatro enlaces. Por tanto, el compuesto mostrado es



La fórmula molecular general de un alqueno es C_nH_{2n} , la del etileno es C_2H_4 y la del propeno C_3H_6 . Los carbonos e hidrógenos del compuesto mostrado (C_8H_{16}) revelan que también corresponde a C_nH_{2n} .

ISOMERISMO EN LOS ALQUENOS

Aunque el etileno es el único alqueno de dos carbonos, y el propeno el único alqueno de tres carbonos, hay *cuatro* alquenos isoméricos de fórmula molecular C_4H_8 :

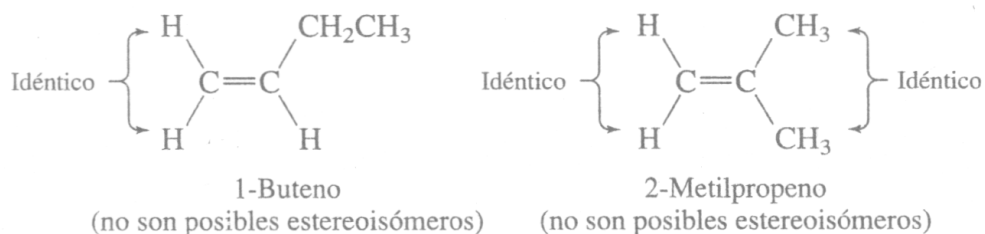


El 1-buteno tiene una cadena de carbonos no ramificada con un enlace doble entre C-1 y C-2. Es un isómero constitucional de los otros tres. Del mismo modo, el 2-metilpropeno, con una cadena de carbonos ramificada, es un isómero constitucional de los otros tres.

Los isómeros designados *cis*- y *trans*-2-buteno tienen la misma constitución; ambos tienen una cadena de carbonos no ramificada con un enlace doble que conecta C-2 y C-3. Difieren entre sí, sin embargo, en que el isómero *cis* tiene sus dos grupos metilo en el mismo lado del enlace doble, pero los grupos metilo en el isómero *trans* están en lados opuestos del enlace doble. Se ha de recordar de la sección 3.11 que los isómeros que tienen la misma constitución pero difieren en el arreglo espacial de sus átomos, se clasifican como estereoisómeros. Son estereoisómeros el *cis*-2-buteno y el *trans*-2-buteno, y los términos *cis* y *trans* especifican la configuración del enlace doble.

En ocasiones se hace referencia a los alquenos estereoisoméricos como *isómeros geométricos*.

El estereoisomerismo *cis-trans* en los alquenos no es posible cuando uno de los carbonos del enlace doble tiene dos sustituyentes idénticos. Esto significa que ni el 1-buteno ni el 2-metilpropeno pueden tener estereoisómeros.



PROBLEMA

Cuántos alquenos tienen la fórmula molecular C_5H_{10} ? Escriba sus estructuras y dé nombres de la IUPAC. Especifique la configuración de los estereoisómeros como cis o trans según corresponda.

La energía de activación para la rotación en torno a un enlace doble carbono-carbono típico es muy alta, del orden de 250 kJ/mol (alrededor de 60 kcal/mol). Esta cantidad puede considerarse como parte de la contribución del enlace π a la fuerza total del enlace $C=C$ de 605 kJ/mol (144.5 kcal/mol) en el etileno, y se compara en forma cercana al valor estimado por manipulación de los datos termoquímicos en la página 195.

En principio, el cis-2-buteno y el trans-2-buteno pueden interconvertirse por rotación del enlace *doble* $C-2=C-3$. Sin embargo, a diferencia de la rotación en torno al enlace *sencillo* $C-2-C-3$ en el butano, que es bastante rápida, la interconversión de los 2-butenos estereoisoméricos no ocurre bajo circunstancias normales. En ocasiones, se dice que la rotación alrededor de un enlace doble carbono-carbono está *restringida*, pero esto es un eufemismo. Las fuentes de calor de laboratorio convencionales no proporcionan suficiente energía para la rotación alrededor del enlace doble en los alquenos. Como se muestra en la figura 5.2, la rotación

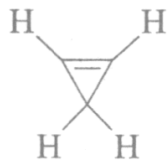
PROBLEMA

A pesar de numerosos intentos, el alqueno 3,4-diter-butil-2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno nunca se ha sintetizado. ¿Puede explicar por qué?

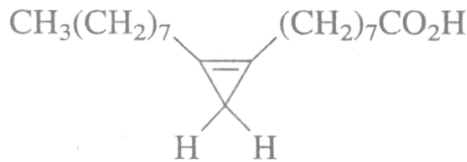
CICLOALQUENOS

Los enlaces dobles son acomodados por anillos de todos tamaños. El cicloalqueno más pequeño, el ciclopropeno, fue sintetizado por primera vez en 1922. Un anillo de ciclopropeno está presente en el ácido estercúlico, una sustancia derivada de uno de los componentes del aceite de las semillas de un árbol (*Sterculia foelida*) que crece en Filipinas e Indonesia.

El ácido estercúlico y sustancias relacionadas son el tema de un artículo en el ejemplar de julio de 1982 de *Journal of Chemical Education* (pp. 539-543).



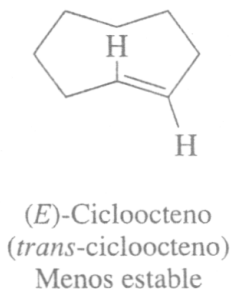
Ciclopropeno



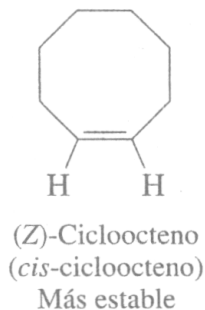
Ácido estercúlico

Como se vio en la sección 3.5, el ciclopropano está desestabilizado por la tensión angular debido a que sus ángulos de enlace de 60° son mucho más pequeños que los ángulos normales de 109.5° asociados con los carbonos con hibridación sp^3 . El ciclopropeno tiene aún más tensión debido a la distorsión de los ángulos de enlace en sus carbonos con enlace doble con respecto a su valor normal de hibridación sp^2 de 120° . El ciclobuteno tiene, por supuesto, menos tensión angular que el ciclopropeno, y la tensión angular en el ciclopenteno, ciclohexeno y cicloalquenos superiores es insignificante.

Hasta ahora se han representado los cicloalquenos por fórmulas estructurales en las que los enlaces dobles son de la configuración cis. Sin embargo, si el anillo es lo bastante grande, también es posible un estereoisómero trans. El cicloalqueno trans más pequeño que es lo bastante estable para ser aislado y almacenado en una forma normal es el trans-cicloocteno.



Diferencia de energía =
39 kJ/mol (9.2 kcal/mol)

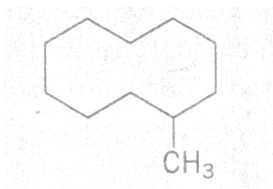


El trans-ciclohepteno ha sido preparado y estudiado a temperatura baja (-90°C), pero es demasiado reactivo para ser aislado y almacenado a temperatura ambiente. También se ha presentado evidencia de la existencia efímera del trans-ciclohexeno con aún más tensión como un intermediario reactivo en ciertas reacciones.

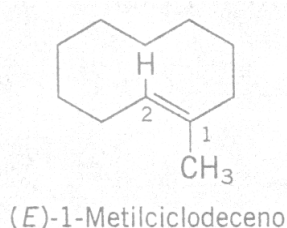
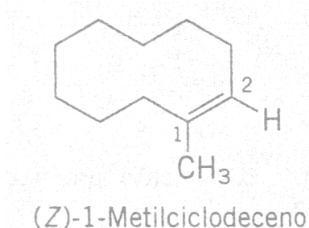
PROBLEMA

Ponga un enlace doble en el esqueleto de carbonos mostrado de modo que represente

- (Z)-1-Metilciclodeceno
- (E)-1-Metilciclodeceno
- (Z)-3-Metilciclodeceno
- (E)-3-Metilciclodeceno
- (Z)-5-Metilciclodeceno
- (E)-5-Metilciclodeceno



SOLUCIÓN MUESTRA a) y b) Debido a que el grupo metilo debe estar en C-1, sólo hay dos lugares posibles para poner el enlace doble:



En el estereoisómero *Z* los dos sustituyentes de menor prioridad, el grupo metilo y el hidrógeno, están en el mismo lado del enlace doble. En el estereoisómero *E* estos sustituyentes están en lados opuestos del enlace doble. Los carbonos del anillo son los sustituyentes de mayor prioridad en los carbonos del enlace doble.

Debido a que los anillos más grandes tienen más carbonos con los que extender los extremos de un enlace doble, la tensión asociada con un cicloalqueno trans disminuye al aumentar el tamaño del anillo. La tensión desaparece al fin cuando se alcanza un anillo de 12 miembros, y el *cis*- y el *trans*-ciclododeceno

son de estabilidad aproximadamente igual. Cuando los anillos tienen más de 12 miembros, los transcicloalquenos son más estables que los cis. En estos casos, el anillo es lo bastante grande y flexible para ser similar en energía a un alqueno no cíclico. Al igual que en los alquenos cis no cíclicos, la tensión de van der Waals entre carbonos en el mismo lado del enlace doble desestabiliza a un cicloalqueno cis.

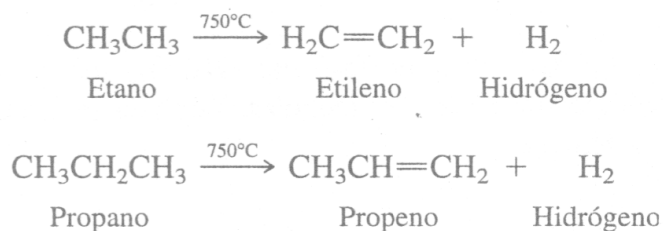
PREPARACIÓN DE ALQUENOS: REACCIONES DE ELIMINACIÓN

En el resto de este capítulo se describe cómo se preparan los alquenos por eliminación; es decir, reacciones del tipo:



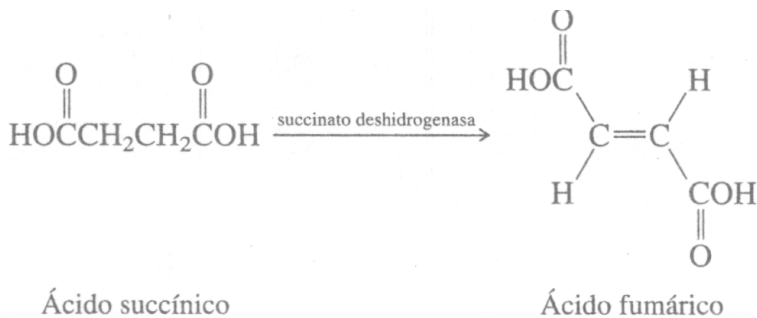
La formación de alquenos requiere que X y Y sean sustituyentes en átomos de carbono adyacentes. Al ser X el átomo de referencia e identificar el carbono unido a él como el carbono α , se observa que el átomo Y es un sustituyente en el carbono β . En seguida, los carbonos más remotos del átomo de referencia se designan γ , δ , etc. En este capítulo sólo se expondrán las reacciones de eliminación p. [Las reacciones de eliminación beta (β) también se conocen como *eliminaciones 1,2.*]

El lector ya está familiarizado con un tipo de eliminación β , habiendo visto en la sección 5.1 que el etileno y el propeno se preparan a escala industrial por *deshidrogenación* de etano y propano a alta temperatura. Ambas reacciones implican la eliminación β de H_2 .



Muchas reacciones clasificadas como deshidrogenaciones ocurren dentro de las células de sistemas vivos a 25°C . Sin embargo, el H_2 no es uno de los productos. En cambio, los hidrógenos se pierden en pasos separados de un proceso catalizado por enzimas. La enzima indicada en la reacción: es de una clase especial, conocida como *flavoproteína*.

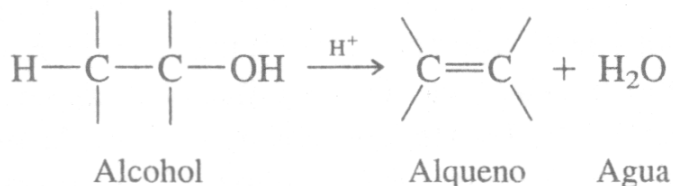
Aquí resulta instructiva una cita de un texto de bioquímica: "Ésta no es una reacción fácil en química orgánica. Sin embargo, es un tipo de reacción muy importante en la química metabólica y un paso integral en la oxidación de carbohidratos, grasas y varios aminoácidos." G.L. Zubay, *Biochemistry*, 4a. ed., William C. Brown Publishers, 1996, p. 333.



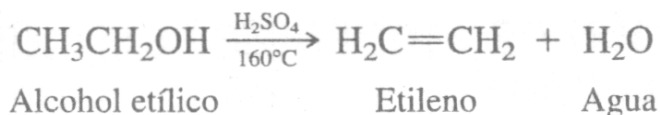
La deshidrogenación de alcanos no es una síntesis de *laboratorio* práctica para la gran mayoría de los alquenos. Los métodos principales por los que se preparan los alquenos en laboratorio son otras dos eliminaciones β: la **deshidratación** de alcoholes y la **deshidrohalogenación** de halogenuros de alquilo. Una exposición de estos dos métodos constituye el resto de este capítulo.

DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES

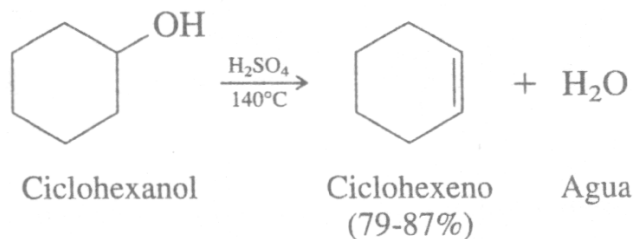
En la deshidratación de alcoholes, el H y el OH se pierden de carbonos adyacentes. Es necesario un catalizador ácido.



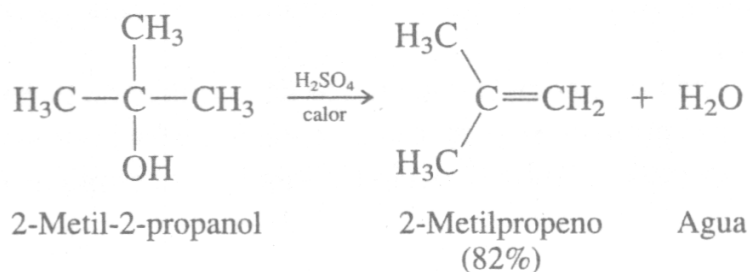
Antes de que la deshidrogenación del etano se convirtiera en el método dominante, el etileno se preparaba calentando alcohol etílico con ácido sulfúrico.



Otros alcoholes se comportan del mismo modo. Los alcoholes secundarios experimentan eliminación a temperaturas inferiores respecto a los alcoholes primarios.



y los alcoholes terciarios se deshidratan a temperaturas inferiores respecto a los alcoholes secundarios.



El HSO_4^- y el H_3PO_4 son muy similares en fuerza ácida. Ambos son mucho más débiles que el H_2SO_4 , el cual es un ácido fuerte.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido fosfórico (H_3PO_4) son los ácidos usados con más frecuencia en las deshidrataciones de los alcoholes. También se usa con frecuencia el hidrógeno sulfato de potasio (KHSO_4).

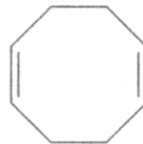
CLASES DE DIENOS

Los carbocationes alílicos y los radicales alílicos son sistemas conjugados implicados como intermediarios reactivos en reacciones químicas. El tercer tipo de sistema conjugado que se examinará **dienos conjugados**, consiste en moléculas estables.

Un hidrocarburo que contiene dos enlaces dobles se llama **alcadieno**, y la relación entre los enlaces dobles puede describirse como *aislada*, *conjugada* o *acumulada*. Las unidades de **dieno aislado** son aquellas en que dos unidades de enlace doble carbono-carbono están separadas entre sí por uno o más átomos de carbono con hibridación sp^3 . El 1,4-pentadieno y el 1,5-ciclooctadieno tienen enlaces dobles aislados:

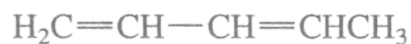


1,4-Pentadieno



1,5-Ciclooctadieno

Los **dienos conjugados** son aquellos en que dos unidades de enlaces dobles carbono-carbono están conectadas entre sí por un enlace sencillo. El 1,3-pentadieno y el 1,3-ciclooctadieno contienen enlaces dobles conjugados:



1,3-Pentadieno



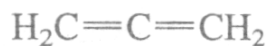
1,3-Ciclooctadieno

PROBLEMA

¿Los enlaces dobles en el 1,4-ciclooctadieno son aislados o conjugados?

Los **dienos acumulados** son aquellos en que un átomo de carbono es común a dos enlaces dobles carbono-carbono. El dieno acumulado más simple es 1,2-propadieno, también llamado *aleno*, y los compuestos de esta clase por lo general se conocen como *alenos*.

Aleno es un nombre aceptado por la IUPAC para el 1,2-propadieno.



1,2-Propadieno

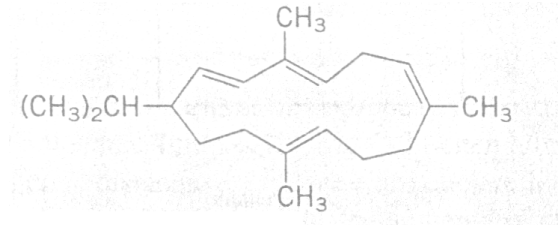
PROBLEMA

Muchas sustancias de origen natural contienen varios enlaces dobles carbono-carbono: algunos aislados, algunos conjugados y algunos acumulados. Identifique los tipos de enlaces dobles carbono-carbono encontrados en cada una de las siguientes sustancias:

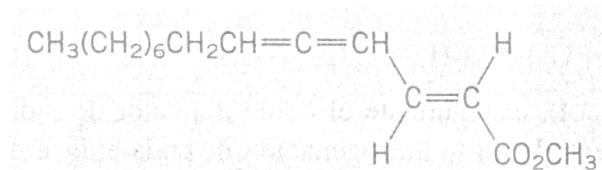
- a) β -Espringeno (una sustancia aromática de la glándula dorsal de la gacela saltarina)



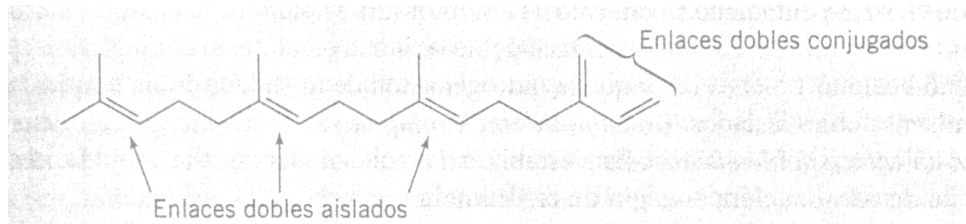
- b) Cembreno (se encuentra en la resina del pino)



- c) El atrayente sexual del gorgojo pinto macho

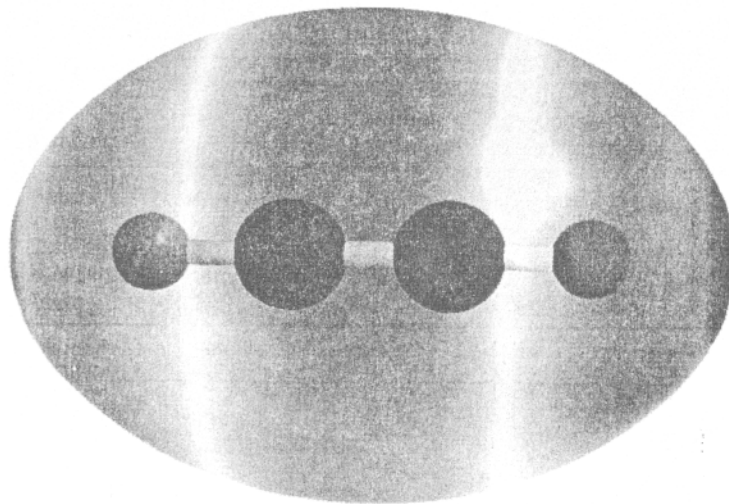


SOLUCIÓN MUESTRA a) El β -espringeno tiene tres enlaces dobles aislados y un par de enlaces dobles conjugados:



Los enlaces dobles aislados están separados de otros enlaces dobles al menos por un carbono con hibridación sp^3 . Los enlaces dobles conjugados están unidos por un enlace sencillo.

Los alcadienos se nombran de acuerdo con las reglas de la IUPAC reemplazando la terminación *-ano* de un alcano por *-adieno*, y localizando la posición de cada enlace doble con un número. Los compuestos con tres enlaces dobles carbono-carbono se llaman *alcatrienos* y se nombran de igual manera, los que tienen cuatro enlaces son *alcatetraenos*, etcétera.



Alquinos

CAPITULO 9

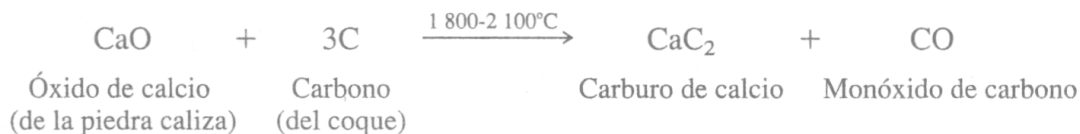
Los hidrocarburos que contienen un enlace triple carbono-carbono se llaman **alquinos**. Los alquinos acíclicos tienen la fórmula molecular C_nH_{2n-2} . El *acetileno* ($HC\equiv CH$) es el alquino más simple. Los compuestos que tienen su enlace triple al final de una cadena de carbono ($RC\equiv CH$) se llaman *alquinos monosustituídos* o *terminales*. Los alquinos disustituídos ($RC\equiv CR'$) tienen enlaces triples *internos*. Se verá en este capítulo que un enlace triple carbono-carbono es un grupo funcional, que reacciona con muchos de los mismos reactivos que reaccionan con los enlaces dobles de los alquenos.

El aspecto más distintivo de la química del acetileno y los alquinos terminales es su acidez. Como una clase, los compuestos del tipo $RC\equiv CH$ son los más ácidos de todos los hidrocarburos. Las razones estructurales para esta propiedad, al igual que las formas en que se usan para aprovecharlos en las síntesis químicas, son elementos importantes de este capítulo.

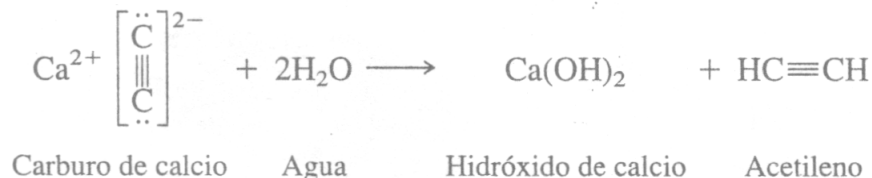
FUENTES DE ALQUINOS

El acetileno fue descubierto en 1836 por Edmund Davy y caracterizado por el químico francés P. E. M. Berthelot en 1862. No obtuvo mucha atención hasta que su preparación a gran escala a partir de carburo de calcio, en la última década del siglo XIX, estimuló el interés en sus aplicaciones industriales. En la primera etapa

de esa síntesis, la piedra caliza y el coque, un material rico en carbono elemental obtenido del carbón, se calentaron en un horno eléctrico para formar carburo de calcio.



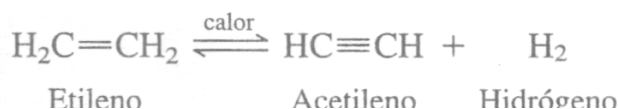
El carburo de calcio es la sal de calcio del ion carburo doblemente negativo ($\text{:}\bar{\text{C}}\equiv\bar{\text{C}}\text{:}$). El ion carburo es fuertemente básico y reacciona con agua para formar acetileno:



PROBLEMA

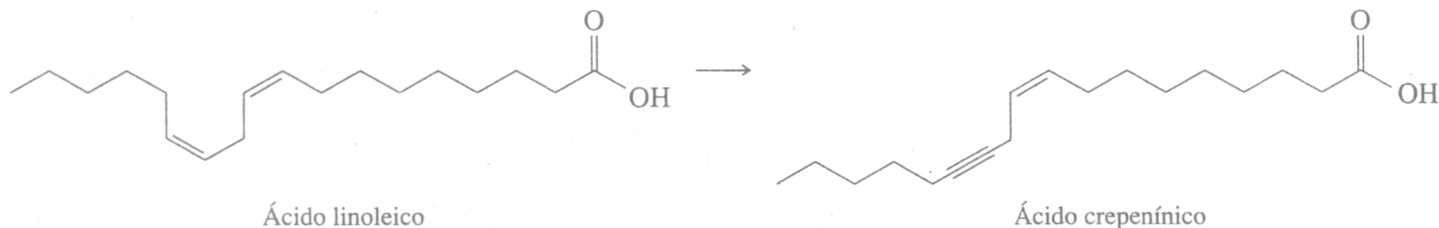
Use flechas curvas para mostrar cómo reacciona el carburo de calcio con agua para formar acetileno.

A mediados del siglo XX, algunos métodos alternativos para la producción de acetileno se volvieron prácticos. Uno de éstos es la deshidrogenación del etileno.



La reacción es endotérmica y el equilibrio favorece al etileno a temperaturas bajas, pero cambia para favorecer al acetileno por encima de 1 150°C. En efecto, a temperaturas muy altas la mayoría de los hidrocarburos, incluso el metano, son convertidos en acetileno. El acetileno no sólo tiene valor por sí mismo sino también como materia prima a partir de la que se preparan alquinos superiores.

Más de 1 000 productos naturales contienen enlaces triples carbono-carbono; varios se muestran en la figura 9.1. La mayor parte de ellos parecen ser biosintetizados por oxidación catalizada por enzimas de compuestos que tienen enlaces dobles carbono-carbono, en especial, ácidos grasos insaturados. Las enzimas responsables (*acetilenasas*) pertenecen a una clase llamada *desaturasas*.

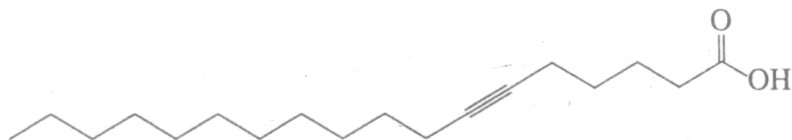


El diacetileno ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) ha sido identificado como un componente de las atmósferas de Urano, Neptuno y Plutón ricas en hidrocarburos. También está presente en las atmósferas de Titán y Tritón, satélites de Saturno y Neptuno, respectivamente.

NOMENCLATURA

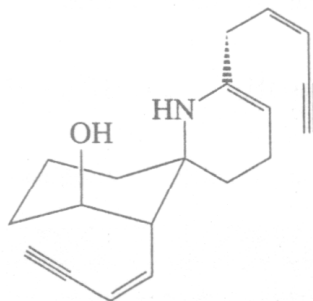
Al nombrar alquinos se siguen las reglas usuales de la IUPAC para hidrocarburos, y el sufijo *-ano* es reemplazado por *-ino*. Tanto acetileno como etino son nombres aceptados por la IUPAC para $\text{HC}\equiv\text{CH}$. La posición del enlace triple a lo largo de la cadena se especifica con un número en una manera análoga a la nomenclatura de los alquenos.



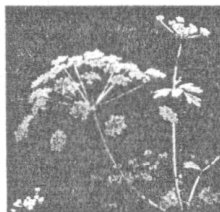
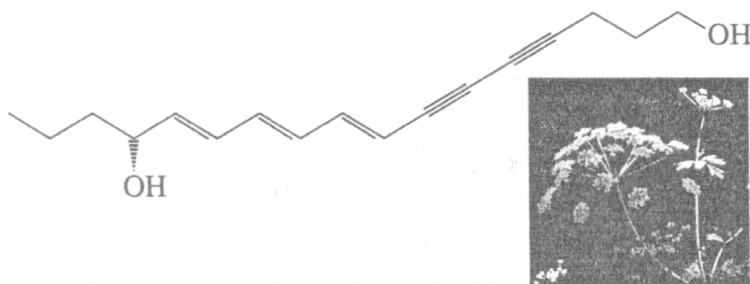


Ácido tartrónico (presente en la grasa de la semilla de una planta de Guatemala)

FIGURA 9.1 Algunos productos acetilénicos de origen natural.



Histronicotoxina (veneno obtenido de una rana que vive en Centro y Sudamérica)



Cicutoxina (una neurotoxina responsable de la toxicidad de la cicuta acuática)



Montiporina A (aislada de una especie de coral coreano)

PROBLEMA

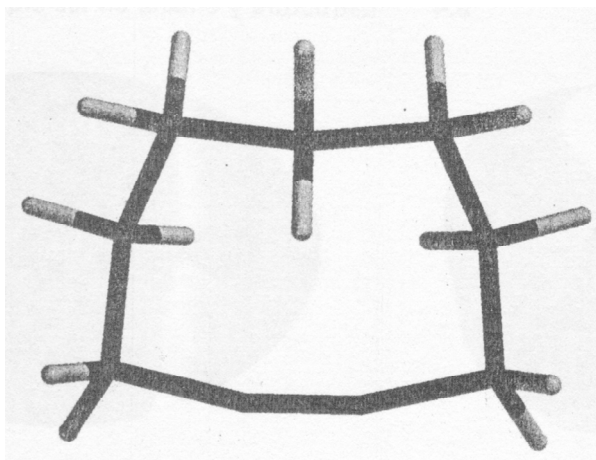
Escriba fórmulas estructurales y dé los nombres de la IUPAC para todos los alquinos de fórmula molecular C_5H_8 .

Cuando el grupo $\text{—C}\equiv\text{CH}$ es nombrado como un sustituyente, es designado como un grupo *etino*lo.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUINOS

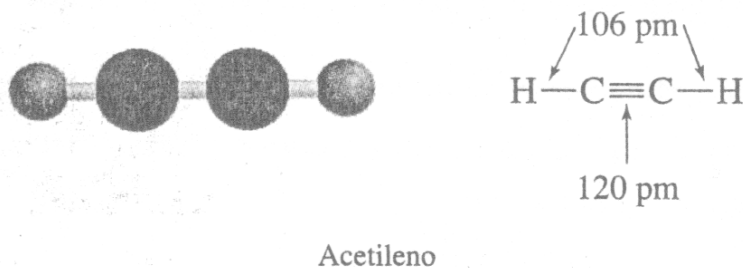
Los alquinos se parecen a los alcanos y alquenos en sus propiedades físicas. Comparten con estos hidrocarburos las propiedades de densidad y solubilidad en agua bajas. Son ligeramente más polares y, por lo general, tienen puntos de ebullición ligeramente más altos que los alcanos y los alquenos correspondientes. En el apéndice 1 se enlistan las propiedades físicas de algunos alquinos representativos.

FIGURA 9.2 Modelo molecular del ciclononino mostrando la flexión de los ángulos de enlace asociados con los carbonos del enlace triple. Este modelo representa la estructura obtenida cuando la energía de tensión es minimizada de acuerdo con la mecánica molecular, y corresponde muy de cerca a la estructura determinada de manera experimental. Observe también el grado en que los enlaces escalonados en átomos adyacentes rigen la forma general del anillo.



ESTRUCTURA Y ENLACE EN LOS ALQUINOS: HIBRIDACIÓN sp

El acetileno es lineal, con una distancia de enlace carbono-carbono de 120 pm y distancias de enlace carbono-hidrógeno de 106 pm.

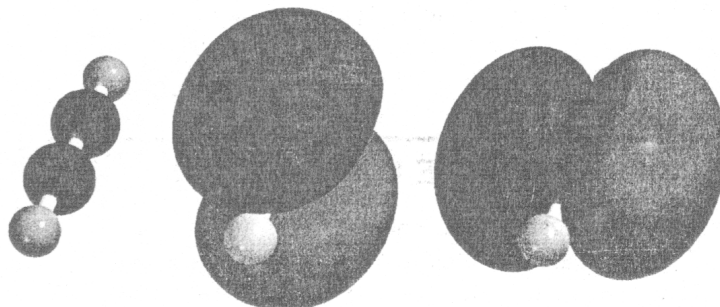


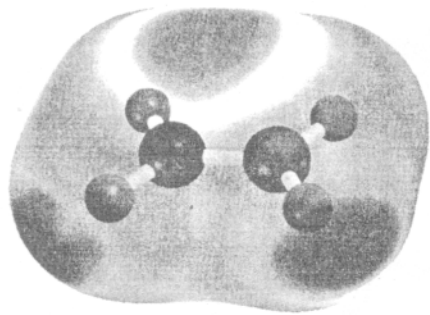
La geometría lineal caracteriza también a las unidades $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ de los enlaces triples terminales e internos, respectivamente. Esta geometría lineal es responsable del número relativamente pequeño de cicloalquinos conocidos. La figura 9.2 muestra un modelo molecular para el ciclononino en el cual es evidente la flexión de la unidad $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$. La tensión angular desestabiliza a los cicloalquinos a tal grado que el ciclononino es el más pequeño, y lo bastante estable para almacenarse por periodos largos. El ciclooctino, más pequeño, ha sido aislado, pero es relativamente reactivo y se polimeriza en forma permanente al estar almacenado.

A pesar del hecho de que pocos cicloalquinos son de origen natural, hace poco fueron objeto de atención cuando se descubrió que algunos prometían como fármacos anticancerosos. (Vea el recuadro con el ensayo *Antibióticos enodinos de origen natural y de "diseño"* en la página 375.)

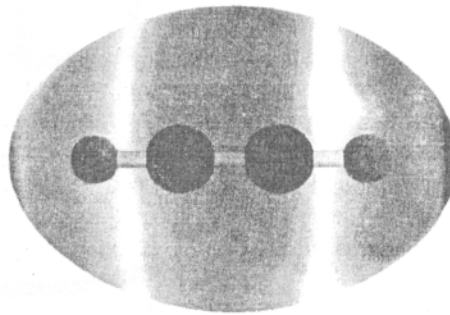
En la sección 2.21 se desarrolló un modelo de hibridación sp para el enlace triple carbono-carbono y se repasa para el acetileno en la figura 9.3. La figura 9.4 compara los mapas del potencial electrostático del etileno y el acetileno y muestra cómo los dos enlaces π en el acetileno causan una banda de alta densidad electrónica que rodea a la molécula

FIGURA 9.3 Los átomos de carbono del acetileno están unidos por un enlace triple $\sigma + \pi + \pi$. a) Ambos átomos de carbono tienen hibridación sp y cada uno está enlazado a un hidrógeno por un enlace σ . Los dos enlaces π son perpendiculares entre sí y se muestran por separado en b) y c).





Etileno



Acetileno

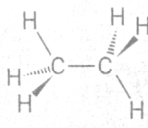
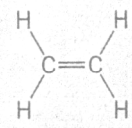

FIGURA 9.4 Mapas del potencial electrostático del etileno y el acetileno. La región de mayor carga negativa (rojo) se asocia con los enlaces π y se encuentra entre los dos carbonos en ambos. Esta región rica en electrones está por arriba y por abajo del plano de la molécula en el etileno. Debido a que el acetileno tiene dos enlaces π , una banda de alta densidad electrónica rodea a la molécula. (Vea sección a color, p. C-7.)

En este punto es útil comparar algunas características estructurales de los alcanos, los alquenos y los alquinos. La tabla 9.1 proporciona algunas de las más fundamentales. En resumen, conforme se progresa a lo largo de la serie en el orden etano \rightarrow etileno \rightarrow acetileno:

1. La geometría en el carbono cambia de tetraédrica \rightarrow plana trigonal \rightarrow lineal.
2. Los enlaces C—C y C—H se vuelven más cortos y más fuertes.
3. Aumenta la acidez de los enlaces C—H.

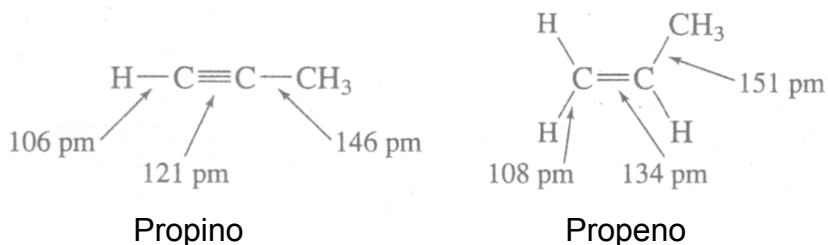
Todas estas tendencias pueden explicarse con el modelo de hibridación orbital. Los ángulos de enlace son característicos del carbono con hibridación sp^3 , sp^2 y sp y no requieren comentario adicional. Las distancias de enlace, fuerzas de enlace y acidez se relacionan con el carácter s de los orbitales que se enlazan. El carácter s es un concepto simple, que no es más que el porcentaje del orbital híbrido con que contribuye un orbital s . Por tanto, un orbital sp^3 tiene una cuarta parte de carácter s y tres cuartas partes de p , un orbital sp^2 tiene una tercera parte de s y dos terceras partes de p , y un orbital sp tiene una mitad de s y una mitad de p . Esta información se usa posteriormente para analizar cómo varias cualidades de un orbital híbrido reflejan las de sus contribuyentes s y p .

TABLA 9.1 Características estructurales del etano, etileno y acetileno

Características	Etano	Etileno	Acetileno
Nombre sistemático	Etano	Eteno	Etino
Fórmula molecular	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
Fórmula estructural			
Distancia de enlace C—C, pm	153	134	120
Distancia de enlace C—H, pm	111	110	106
Ángulos de enlace H—C—C	111.0°	121.4°	180°
Energía de disociación de enlace C—C, kJ/mol (kcal/mol)	368 (88)	611 (146)	820 (196)
Energía de disociación de enlace C—H, kJ/mol (kcal/mol)	410 (98)	452 (108)	536 (128)
Hibridación del carbono	sp ³	sp ²	sp
Carácter s en enlaces C—H	25%	33%	50%
pK _a aproximado	62	45	26

Vea, por ejemplo, la distancia del enlace C—H y la fuerza del enlace. Recuerde que un electrón en un orbital 2s está, en promedio, más cerca del núcleo y sostenido con más fuerza que un electrón en un orbital 2p, de lo que resulta que un electrón en un orbital con más carácter s estará más cerca del núcleo y sostenido con más fuerza que un electrón en un orbital con menos carácter s. Por tanto, cuando un orbital *sp* del carbono se traslapa con un orbital 1s del hidrógeno para formar un enlace σ C—H, los electrones son sostenidos con más fuerza y el enlace es más fuerte y más corto que uno entre el hidrógeno y un carbono con hibridación *sp*². Un razonamiento similar sigue siendo válido para la distancia del enlace C—C más corta del acetileno comparada con el etileno, aunque aquí el enlace π adicional en el acetileno también es un factor que debe tomarse en cuenta.

El patrón se repite en alquinos superiores, como se muestra cuando se compara el propino con el propeno. Los enlaces con los carbonos con hibridación *sp* del propino son más cortos que los enlaces correspondientes con los carbonos con hibridación *sp*² del propeno.



Una forma fácil de seguirle la pista al efecto del carácter s del carbono es asociarlo con su electronegatividad. A medida que aumenta el carácter s del carbono, también lo hace la electronegatividad de ese carbono (los electrones en el enlace que implica ese orbital están más cerca del carbono). Los hidrógenos de los enlaces C—H se comportan como si estuvieran unidos a un carbono cada vez más electronegativo en la serie etano → etileno → acetileno.

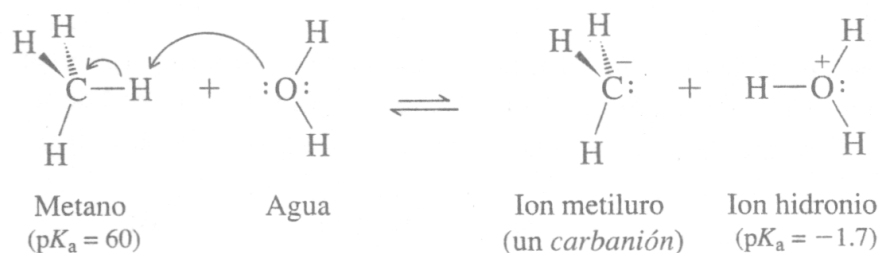
PROBLEMA

¿Cómo cambian las distancias de enlace y las fuerzas de enlace con la electronegatividad en la serie NH₃, H₂O y HF?

La propiedad que más separa al acetileno del etano y el etileno es la acidez. Ésta puede explicarse, también, con base en la mayor electronegatividad del carbono con hibridación *sp* comparado con *sp*³ y *sp*².

ACIDEZ DEL ACETILENO Y DE ALQUINOS TERMINALES

Los enlaces C—H de los hidrocarburos muestran poca tendencia a ionizarse, y los alcanos, los alquenos y los alquinos son todos ácidos muy débiles. La constante de disociación de acidez *K_a* para el metano, por ejemplo, es demasiado pequeña para medirse en forma directa pero se estima que es, aproximadamente, de 10⁻⁶⁰ (p*K_a* 60).



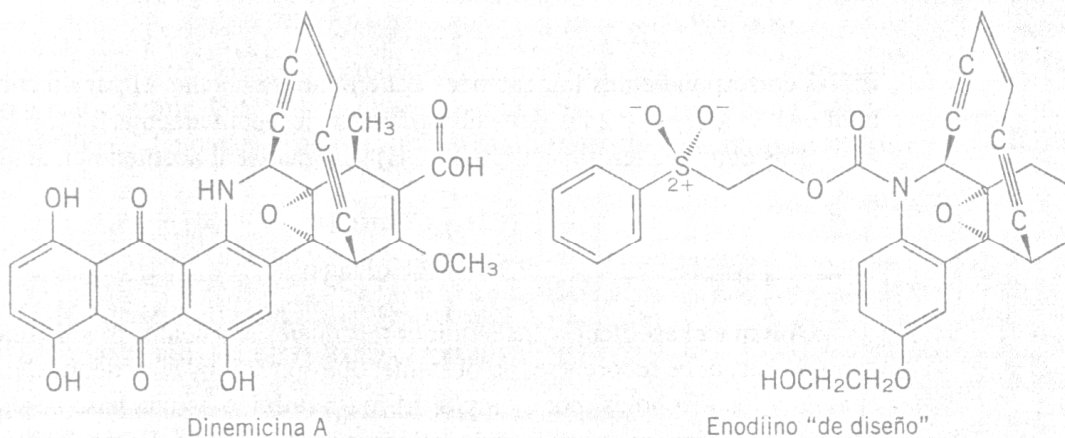
La base conjugada de un hidrocarburo se llama carbanión. Es un anión en el que la carga negativa es llevada por el carbono. Debido a que se deriva de un ácido muy débil, un carbanión como ⁻:CH₃ es una base excepcionalmente fuerte.

Antibióticos enodiinos de origen natural y de “diseño”.

En los inicios de la década de 1980, la investigación sobre el aislamiento de fármacos nuevos derivados de fuentes naturales identificó una familia de sustancias antibióticas inhibidoras de tumores caracterizadas por estructuras novedosas que contienen una unidad $C\equiv C-C=C-C\equiv C$ como parte de un anillo de nueve o 10 miembros. Con un enlace doble y dos enlaces triples (-eno + di- + -ine), estos compuestos pronto se conocieron como antibióticos *enodiinos*. El miembro más simple de la clase es la *dinemicina A*; la mayoría de los otros enodiinos tienen estructuras aún más complicadas.

Los enodiinos representan una promesa importante como fármacos anticancerosos debido a su potencia y selectividad. No sólo inhiben el crecimiento celular, también tienen una tendencia mayor a actuar sobre células cancerosas que sobre células normales. El mecanismo por el cual los enodiinos actúan implica una química novedosa descrita en la sección 23.10, la cual es única para la unidad $C\equiv C-C=C-C\equiv C$ y forma una especie que rompe el ADN y detiene el crecimiento del tumor.

La historia del desarrollo de fármacos se ha basado desde hace mucho en sustancias de origen natural. Con frecuencia, sin embargo, compuestos que podrían ser fármacos efectivos son producidos por plantas y microorganismos en cantidades tan pequeñas que su aislamiento de fuentes naturales es poco práctico. Si la estructura es relativamente simple, la síntesis química proporciona una fuente alternativa del fármaco, haciéndola más disponible a un precio menor. De igual importancia, la síntesis química, la modificación, o ambas, pueden mejorar la efectividad de un fármaco. Por ejemplo, basándose en el núcleo enodiino de la *dinemicina A*, el profesor Kyriacos C. Nicolaou y sus asociados en el Instituto de Investigación Scripps y en la Universidad de California en San Diego, han preparado un análogo más simple que es más potente y más selectivo que la *dinemicina A*. Es un "enodiino de diseño" ya que su estructura fue concebida con base en razonamientos químicos de modo que lleve a cabo su tarea bioquímica. El enodiino de diseño ofrece la ventaja adicional de ser más manejable para su síntesis a gran escala.



Como se vio en la sección 1.15, la capacidad de un átomo para llevar una carga negativa se relaciona con su electronegatividad. Tanto la electronegatividad de un átomo X como la acidez de H—X se incrementan a lo largo de una fila en la tabla periódica.

CH ₄	<	NH ₃	<	H ₂ O	<	HF
Metano		Amoníaco		Agua		Fluoruro de hidrógeno
pK _a ≈ 60		36		15.7		3.1
(ácido más débil)						(ácido más fuerte)

ANILLOS PEQUEÑOS: CICLOPROPANO Y CICLOBUTANO

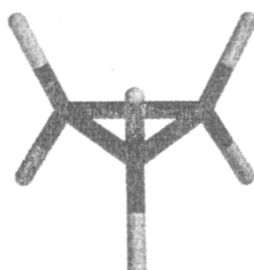
El análisis conformacional es mucho más simple en el ciclopropano que en cualquier otro cicloalcano. Los tres átomos de carbono del ciclopropano forman, por necesidad geométrica, un plano, y la rotación alrededor de sus enlaces carbono-carbono es imposible. Se vio en la sección 3.4, cómo la tensión angular en el ciclopropano conduce a un calor de combustión anormalmente grande. Ahora se estudiará el ciclopropano con más detalle para ver cómo el modelo de enlace de hibridación orbital puede adaptarse a moléculas de geometría inusual.

Los fuertes enlaces o sp^3-sp^3 no son posibles para el ciclopropano, debido a que los ángulos de enlace de 60° del anillo no permiten que los orbitales queden alineados en forma apropiada para un traslape efectivo (figura 3.10). El traslape menos efectivo que ocurre conduce a lo que los químicos conocen como enlaces "curvos". La densidad electrónica en los enlaces carbono-carbono de ciclopropano no se encuentra a lo largo del eje internuclear sino que se distribuye a lo largo de

Conforme a la descripción del "enlace curvo" de la figura 3.10, la distancia del enlace carbono-carbono en el ciclopropano (151 pm) es ligeramente más corta que la del etano (153 pm) y el ciclohexano (154 pm). Los valores calculados con modelos moleculares reproducen estos valores experimentales.

un arco entre los dos átomos de carbono. Los enlaces del anillo del ciclo-propano son más débiles que otros enlaces o- carbono-carbono.

Además de la tensión angular, el ciclopropano está desestabilizado por la tensión torsional. Cada enlace C—H del ciclopropano es eclipsado con otros dos.



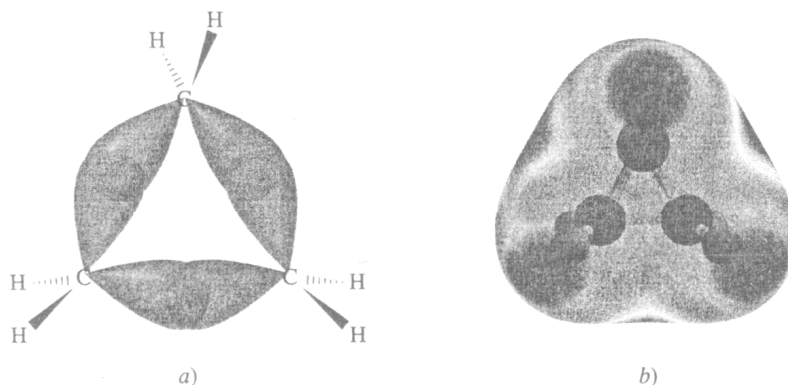
Todos los pares de enlaces adyacentes están eclipsados

El ciclobutano tiene menos tensión angular que el ciclopropano y puede reducir la tensión torsional de la geometría plana adoptando la conformación "plegada" no plana mostrada en la figura 3.11.

PROBLEMA

Los calores de combustión del etilciclopropano y el metilciclobutano se han medido como 3 352 y 3 384 kJ/mol (801.2 y 808.8 kcal/mol). Asigne el calor de combustión correcto a cada isómero.

FIGURA 3.10 "Enlaces curvos" en el ciclopropano. a) Los orbitales implicados en la formación del enlace carbono-carbono se traslapan en una región que está desplazada del eje internuclear. b) Las tres áreas de mayor potencial electrostático negativo (rojo) corresponden a las predichas por la descripción del enlace curvo. (Vea sección a color, p. C-5.)



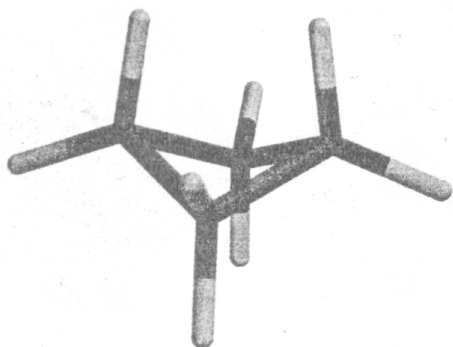


FIGURA 3.11 Conformación no plana (“plegada”) del ciclobutano. La conformación no plana evita el eclipsamiento de enlaces en carbonos adyacentes que caracterizan a la conformación plana.

CICLOPENTANO

La tensión angular en la conformación plana del ciclopentano es relativamente pequeña porque los ángulos de 108° de un pentágono regular no son muy diferentes de los ángulos de enlace normales de 109.5° del carbono con hibridación sp^3 . La tensión torsional, sin embargo, es considerable, debido a que cinco enlaces están eclipsados en la cara superior del anillo, y otro conjunto de cinco están eclipsados en la cara inferior (figura 3.12a). Algo de esta tensión torsional, pero no toda, es liberada en conformaciones no planas. Dos conformaciones no planas del ciclopentano, la de **sobre** (figura 3.12b) y la de **semisilla** (figura 3.12c) tienen energía similar.

Los enlaces C—H vecinos están eclipsados en cualquier cicloalcano plano. Por tanto, todas las conformaciones planas están desestabilizadas por la tensión torsional.

En la conformación de sobre, cuatro de los átomos de carbono están en el mismo plano. El quinto carbono está fuera del plano de los otros cuatro. Hay tres carbonos en el mismo plano en la conformación de semisilla, con un átomo de carbono desplazado por encima del plano y otro debajo de él. Tanto en la conformación de sobre como en la de semisilla, los carbonos en el plano

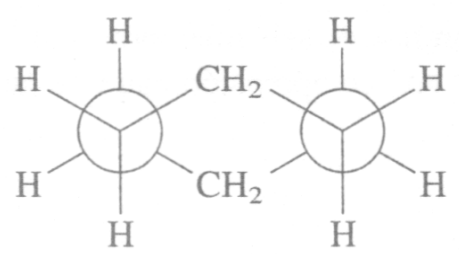
y fuera del plano intercambian las posiciones con rapidez. El equilibrio entre las conformaciones de ciclopentano es muy rápido y ocurre a velocidades similares a las de rotación en torno al enlace carbono-carbono del etano.

CONFORMACIONES DEL CICLOHEXANO

La evidencia experimental que indicaba que los anillos de seis miembros no son planos comenzó a acumularse en la década de 1920. Con el tiempo, Odd Hassel, de la Universidad de Oslo estableció que la conformación más estable del ciclohexano tiene la forma que se muestra en la figura 3.13. Ésta se llama conformación de **silla**. Con ángulos de enlace C—C—C de 111° , la conformación de silla está casi libre de tensión angular. Todos sus enlaces están escalonados, lo

Hassel compartió el premio Nobel de Química en 1969 con sir Derek Barton del Colegio Imperial (Londres). Barton demostró cómo los resultados estructurales de Hassel podían extenderse a un análisis de los efectos conformacionales en la reactividad química.

que la hace también libre de tensión torsional. El arreglo escalonado de enlaces en la conformación de silla del ciclohexano es evidente en una proyección estilo Newman.



Arreglo escalonado de enlaces en la conformación de silla del ciclohexano

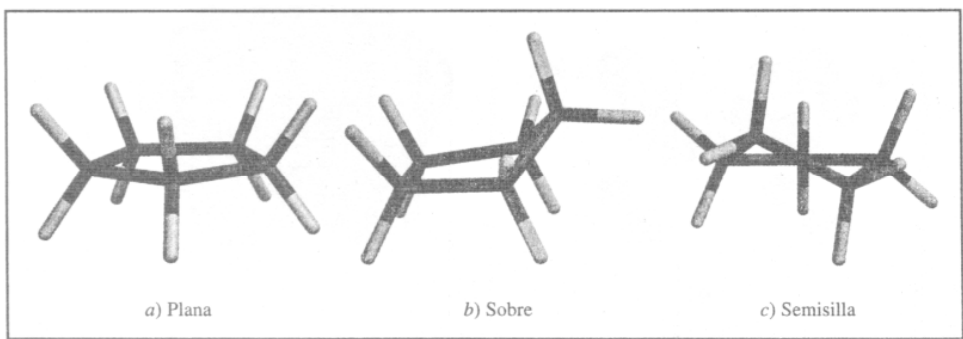
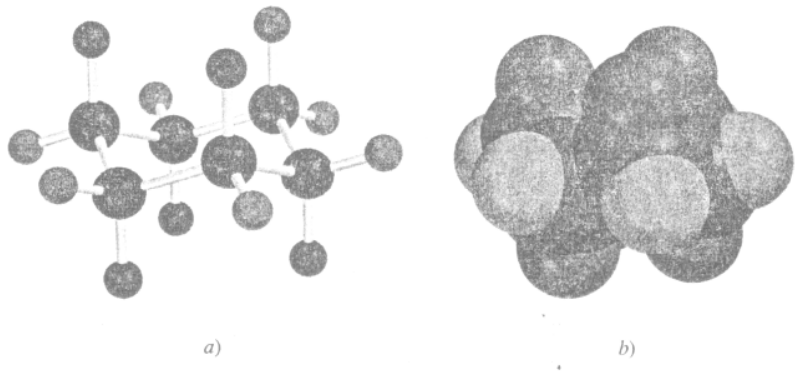


FIGURA 3.12 Las conformaciones a) plana, b) de sobre y c) de semisilla del ciclohexano.

FIGURA 3.13 a) Modelo de esferas y barras; y b) modelo espacial de la conformación de silla del ciclohexano.



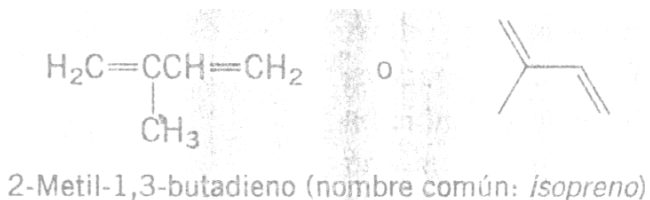
Las fuentes de tensión en la conformación de bote se exponen con detalle en el ejemplar de marzo de 2000 del *Journal of Chemical Education*, p. 332.

Una segunda conformación no plana, pero mucho menos estable, llamada de bote se muestra en la figura 3.14. Como la de silla, la conformación en bote tiene ángulos de enlace que son aproximadamente tetraédricos y está relativamente libre de tensión angular. Sin embargo, está desestabilizada por la tensión torsional asociada con los enlaces eclipsados de cuatro de sus carbonos. La cercanía de los dos hidrógenos en "asta de bandera", que se muestran en la figura 3.14, contribuye también con una pequeña cantidad de tensión de van der Waals. Ambas fuentes de tensión son reducidas por rotación en torno al enlace carbono-carbono para lograr la conformación ligeramente más estable de **bote torcido**, o **bote sesgado** (figura 3.15).

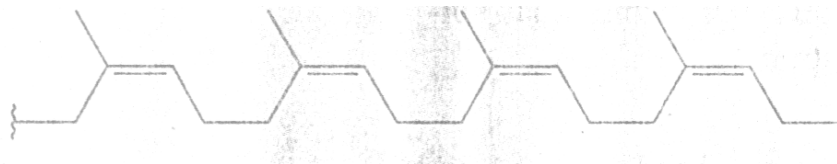
Las diversas conformaciones del ciclohexano están en equilibrio rápido entre sí, pero en cualquier momento casi todas las moléculas existen en la conformación de silla. Menos de cinco moléculas por 100 000 están presentes en la conformación en bote torcido a 25°C. Por tanto, la siguiente exposición del análisis conformacional del ciclohexano se centra en forma exclusiva en la conformación de silla.

Polímeros de dienos

Hace aproximadamente 500 años, cuando Colón llegó por segunda vez a ahora es América, él y sus compañeros vieron jugando con pelotas de caucho, materia que se obtenía ciertos árboles que crecían ahí. Años después, Joseph Priestie y llamó a este material "goma" por su capacidad para borrar las marcas de lápiz frotándolas con ella, y en 1823 Charles Macintosh demostró cómo podía usarse el caucho para hacer abrigo y zapatos impermeables. Poco después, Michael Faraday determinó una fórmula empírica de C₅H₈ para el caucho. Con el tiempo se determinó que éste es un polímero del 2-metil-1,3-butadieno.



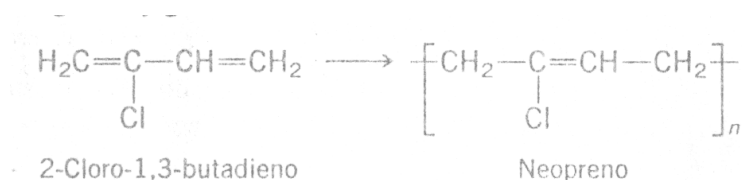
La estructura del caucho corresponde a la adición 1,4 de varios miles de unidades de isopreno entre sí:



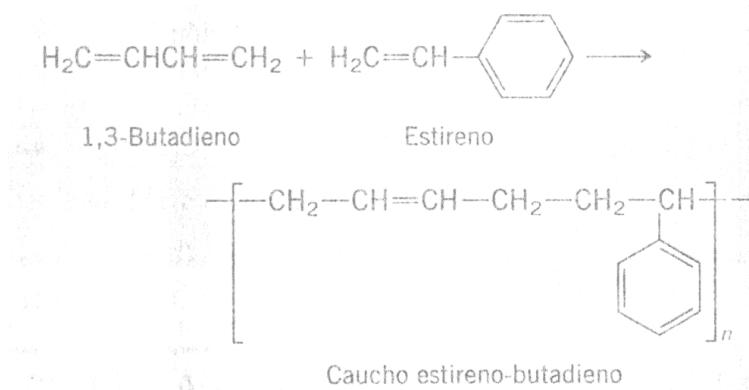
Todos los enlaces dobles en el caucho tienen la configuración Z (o cis). Un polímero diferente del isopreno, llamado *gutapercha*, tiene cadenas de polímero más cortas y enlaces dobles E (o trans). La gutapercha es una sustancia resistente que antes se usaba como material para recubrir pelotas de golf.*

En el caucho natural las fuerzas de atracción entre las cadenas de polímero vecinas son relativamente débiles y hay poco orden estructural general. Las cadenas se deslizan con facilidad entre sí cuando se estiran y regresan, con el tiempo, a su estado desordenado, luego de que se elimina la fuerza deformadora. La capacidad de una sustancia para recuperar su forma original después de una deformación se llama elasticidad. La del caucho natural es satisfactoria sólo dentro de un intervalo de temperatura limitado, pues es demasiado rígido cuando está frío y demasiado pegajoso cuando está caliente para ser útil. La elasticidad del caucho mejora por la *vulcanización*, un proceso descubierto por Charlés Goodyear en 1839. Cuando el caucho natural se calienta con azufre, ocurre una reacción química en la que las cadenas de poliisopreno vecinas se conectan por medio de enlaces covalentes con el azufre. Aunque estos "puentes" de azufre sólo permiten el movimiento limitado de una cadena con respecto a otra, su presencia asegura que el caucho regresará a su forma original una vez que se elimine la fuerza deformadora.

A medida que creció la demanda de caucho, también aumentaron los esfuerzos de la industria química para preparar un sustituto sintético. Uno de los primeros elastómeros (un polímero sintético que posee elasticidad) que encontró un nicho comercial fue el *neopreno*, descubierto por los químicos de DuPont en 1931. El neopreno se produce por polimerización, por radicales libres, del 2-cloro-1,3-butadieno y tiene la mayor variedad de aplicaciones de cualquier elastómero. Algunos usos lo incluyen como aislante eléctrico, en cintas transportadoras, mangueras y globos sonda.



El elastómero producido en mayor cantidad es el *caucho estireno-butadieno* (SBR, por las siglas en inglés de *styrene-butadiene rubber*). En Estados Unidos se producen anualmente poco menos de 10^9 ib de SBR, y casi todo se usa en la fabricación de llantas para automóvil. Como su nombre lo indica, el SBR se prepara a partir de estireno y 1,3-butadieno. Es un ejemplo de un copolímero, un polímero formado a partir de dos o más monómeros diferentes. La polimerización, por radicales libres, de una mezcla de estireno y 1,3-butadieno forma SBR.



La polimerización por coordinación del isopreno usando sistemas catalizadores de Ziegler-Natta (sección 6.22) forma un material similar en propiedades al caucho natural, como lo hace la polimerización del 1,3-butadieno. El poli (1,3-butadieno) se produce en más o menos dos tercios de la cantidad de SBR cada año. También tiene su uso principal en la fabricación de llantas.

*Una exposición detallada de la estructura y las aplicaciones del caucho natural apareció en el ejemplar de mayo de 1990 del Journal of Chemical Education.

CURIOSIDADES ACERCA DE LA BIODEGRADABILIDAD DE ALGUNOS RESIDUOS URBANOS

La biodegradación es un proceso natural por el que determinadas sustancias pueden ser descompuestas con cierta rapidez en sus ingredientes básicos, debido a la acción de bacterias, levaduras y otros hongos microscópicos existentes en el suelo y las aguas. En cada gramo de tierra puede haber hasta diez millones de estas invisibles criaturas capaces de digerir los desechos orgánicos:

El tiempo de descomposición depende del tipo de residuo:

- **3 meses:** la lignina, el componente más importante del papel, no es fácilmente biodegradable, ya que está formada por unos moléculas gigantes, mucho más grandes que las bacterias encargadas de desintegrarla. En un sitio húmedo tarda tres meses en descomponerse; si es seco, el proceso es más largo. Pero también depende del tipo de papel: un kleenex, por ejemplo, dura varios meses y los periódicos depositados en los vertederos pueden permanecer intactos durante varias décadas.
- **3-4 meses:** cuando tiramos un billete de metro o de autobús al pavimento su descomposición puede comenzar con la lluvia, antes de que sea completamente degradado por las bacterias y los hongos en un plazo de tres o cuatro meses. Pero si el billete tiene una banda magnética su longevidad será aún mayor.
- **6 meses:** el deterioro de una cerilla de madera de chopo, por ejemplo, comienza con la invasión de la lignina (su principal componente) por mohos e insectos xilófagos, que son comedores de madera. De todas formas el proceso es lento, e incluso en un ambiente húmedo, un fósforo no se degrada hasta pasados unos seis meses.
- **6-12 meses:** la materia orgánica generalmente es transformada de forma eficaz por los microorganismos, insectos y otros seres invertebrados. El corazón de una manzana, que suele descomponerse en unos seis meses en un clima cálido, puede mantenerse hasta un año en un lugar frío, ya que la escarcha del suelo dificulta la proliferación de los microorganismos y ralentiza su capacidad devoradora.
- **1-2 años:** un cigarrillo con filtro tarda de uno a dos años en consumirse. Las enzimas de las bacterias y los hongos tienen muchas dificultades para digerir el acetato de celulosa, un compuesto de síntesis con el que se fabrican las boquillas. Arrojar una colilla sin filtro es menos nocivo pues, al estar compuesta sólo de

tabaco y celulosa, tarda unos cuatro meses en degradarse.

- **5 años:** un chicle tirado al suelo empieza a destruirse por la luz y el oxígeno del aire, que le hacen perder su elasticidad y viscosidad. Sin embargo, como contiene gamas, resinas naturales extraídas de árboles exóticos, resinas sintéticas, azúcar y otros ingredientes, el proceso puede durar hasta cinco años.
- **10 años:** los metales son esencialmente no biodegradables. Una lata de acero se desintegra en unos 10 años, convirtiéndose en óxido de hierro: hacen falta dos veranos lluviosos para que el oxígeno del agua comience a oxidar las 210 micras de espesor de acero recubierto de estaño y barniz. En cambio, una lata de aluminio no se corroe (debido a la capa protectora de óxido de aluminio que la recubre), lo cual es grave, porque estos envases acaparan la mayor parte del mercado de bebidas refrescantes.
- **100 años:** de todos los utensilios del fumador, el mechero de plástico es el más resistente a la biodegradación. Si a una altitud de 1.800 metros arrojásemos al suelo uno de estos encendedores desechables, el acero no empezaría apenas a oxidarse hasta pasados dos años, mientras que el plástico permanecería aún intacto.
- **Más de 100 años:** las buenas cualidades del plástico, su durabilidad y resistencia a la humedad y a los productos químicos, son las que impiden su descomposición. Debido a que este material existe desde hace apenas un siglo no es posible determinar exactamente su biodegradabilidad, aunque se estima que una botella de plástico tardaría cientos de años en desaparecer.

4.000 años: el vidrio no se biodegrada jamás. Tal es su dureza que los arqueólogos han encontrado utensilios de vidrio del año 2000 antes de Cristo. Al estar compuesto de arena (sílice), sosa, cal y varios aditivos, resulta un material no apto para los microorganismos. Un recipiente de vidrio tardaría unos 4.000 años en desintegrarse por acción de fenómenos como la erosión y los agentes químicos.

Reciclaje de plásticos

Reciclaje de plásticos

Los plásticos encontrados en los residuos urbanos proceden fundamentalmente del envasado de productos alimenticios, de bebidas y de productos de limpieza. Aunque los plásticos se vienen utilizando desde hace más de 50 años, su presencia en los residuos urbanos ha aumentado en gran medida, ya que su uso se ha incrementado considerablemente durante los últimos 20 años, sobre todo en los productos de consumo. La razón fundamental es que los plásticos han sustituido, en gran parte, a los metales y al vidrio como materiales para recipientes y al papel como material de embalaje. A pesar de que los materiales plásticos constituyen un bajo porcentaje del peso de los residuos urbanos, el porcentaje en base al volumen supone una cifra mayor. El incremento del uso de los plásticos se debe a que presentan diversas ventajas: son ligeros, y por tanto se reducen los costes de transporte, son duraderos, pueden presentarse en diversas formas y pueden ser fabricados para que sean flexibles o rígidos, son buenos aislantes y son aptos para ser usados con microondas.

El nombre genérico de plásticos engloba una gran variedad de familias de homopolímeros y copolímeros que difieren en su composición química y en su estructura molecular, con características muy distintas y que, por tanto, no pueden recuperarse conjuntamente. A pesar de ello, desde el punto de vista de su reciclaje, los materiales plásticos pueden clasificarse en termoestables y termoplásticos. Los primeros tienen una estructura compleja, en la que las moléculas forman enlaces químicos en tres dimensiones, lo que hace que sean materiales resistentes que con el calor se endurecen, por lo que se utilizan como componentes en distintas aplicaciones de ingeniería. No obstante, este tipo de plásticos actualmente no son reciclables, aunque pueden trocearse y utilizarse como materiales de relleno en la construcción o en otros usos. Por el contrario, los materiales termoplásticos, que son los que más se consumen, poseen una estructura bidimensional, en la que las moléculas se unen en una sola dirección preferencial, formando largas cadenas de polímero. Estos plásticos pueden ser ablandados por el calor, lo cual limita su aplicabilidad, aunque por otra parte los hace más fácilmente reciclables.

Con el fin de que el reciclaje del material plástico sea efectivo, es necesario que se proceda a separar los diferentes componentes según su naturaleza química, quitando los termoestables, que deberán tratarse posteriormente. La separación de los plásticos en las plantas de tratamiento suele ser manual, entrenando a los operarios para distinguirlos. Los plásticos que se separan son, fundamentalmente: el polietileno tereftálico (PET), el polietileno de alta y baja densidad (PE), el policloruro de vinilo (PVC), el polipropileno (PP) y el poliestireno (PS).

El PET (polietileno tereftálico) se recicla principalmente en fibras de poliéster utilizadas para fabricar ropa de invierno, edredones, almohadas, sacos de dormir, envases de comida y plásticos manejables en general.

El PE-HD (polietileno de alta densidad) tiene distintas propiedades según el producto fabricado. Los artículos de consumo más frecuentemente elaborados a partir de este plástico usado son botellas de detergentes y recipientes para aceites de motor, bolsas de plástico, tuberías y productos moldeados como juguetes y cubos.

El PE-LD (polietileno de baja densidad) se utiliza fundamentalmente para empaquetamiento de comida y para bolsas de basura y pañales desechables. Se recicla principalmente para rollos de película fina para envolturas y para bolsas de limpieza.

El PVC (policloruro de vinilo) se usa principalmente en el recubrimiento de cables eléctricos, molduras, decoración, mobiliario y perfiles. Se recicla fundamentalmente para recipientes que no estén en contacto con comidas, cortinas de duchas, azulejos de suelo, tiestos para plantas, tuberías y juguetes.

El PP (polipropileno) se utiliza para cajas de baterías de automóviles, tapas de recipientes, tapones, etiquetas de botellas y bidones, y en menor medida para envases de comida. El PP reciclado se usa solamente para productos de bajas especificaciones, como muebles de jardín, postes, vallas y para reutilizarlo en nuevas baterías.

El PS (poliestireno) se utiliza fundamentalmente para el empaquetamiento de comida en forma de espuma, como bandejas y material rígido de embalajes. El PS reciclado se utiliza para fabricar tablas de espuma aislante de cimentación, accesorios de oficina, bandejas para servir comida, recipientes de aislamiento y recipientes para basuras.

Aunque habitualmente la selección de los materiales se hace manualmente, podría separarse el PVC del resto de los materiales plásticos mediante la detección de los átomos de cloro de la molécula. Para ello, se hace pasar el flujo de materiales a través de Rayos X, los cuales son sensibles a este tipo de átomos. El procesamiento de los distintos materiales plásticos que se encuentran en los residuos urbanos también puede realizarse siguiendo los pasos indicados en la Figura 19.2. Para separar los diferentes tipos de polímeros, podría recurrirse a un proceso físico muy sencillo, basado en la distinta densidad de los mismos, que consiste en verterlos en una piscina llena de agua. Los polímeros de densidad inferior a la del agua (PE y PP) flotan, mientras que los más pesados, como el PVC y el PS se hunden. En otra unidad de separación, consistente en un contenedor donde hay una mezcla de agua y etanol de densidad 0,93 g/l, se separan el PP y el PE. Por último, en una piscina de agua salada de densidad 1,2 g/l, se puede separar el PVC del PS, el cual flota.