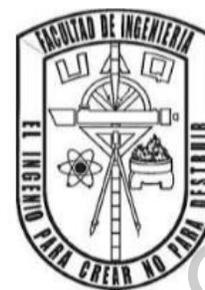




**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO**



Facultad de Ingeniería

Ingeniería en nanotecnología

Guía del maestro para la impartición de la asignatura

Química orgánica I

**Para obtener el Título de
Ingeniero en Nanotecnología**

Sergio Arriaga Cerriteño

Directora

Dra. Karen Esquivel Escalante

ÍNDICE

Introducción.....	5
Unidad 1. Introducción a la Química orgánica.....	8
1.1 Teoría estructural.....	8
1.2 Enlaces químicos.....	9
1.3 Orbitales atómicos y moleculares.....	10
1.3.1 Orbitales atómicos-.....	10
1.3.2 Orbitales moleculares.....	10
1.4 Orbitales híbridos.....	15
1.4.1 Hibridación sp.....	15
1.4.2 Hibridación sp ²	16
1.5 Polaridad, acidez y basicidad.....	17
1.5.1 Polaridad de los enlaces.....	17
1.5.2 Polaridad de las moléculas.....	17
1.5.3 Acidez y basicidad.....	18
Ejercicios Unidad I.....	19
Unidad 2. Hidrocarburos alifáticos.....	21
2.1 Alcanos.....	21
2.1.1 Nomenclatura de los alcanos.....	21
2.1.2 Propiedades de los alcanos.....	23
2.1.3 Obtención de alcanos.....	24
2.1.3.1 Hidrogenación de alquenos.....	25
2.1.3.2 Reducción de halogenuros de alquilo.....	25
2.1.3.3 Halogenación de alquenos.....	25
2.1.4 Reacciones de sustitución de alcanos.....	25
2.1.4.1 Combustión.....	26
2.1.4.2 Craqueo e hidrocraqueo.....	26
2.1.4.3 Hidrocraqueo catalítico.....	26
2.1.4.4 Craqueo catalítico.....	27
2.1.4.5 Halogenación.....	27
2.1.5 Combustión de alcanos, índice de octano y cetano.....	27
2.2 Estereoquímica.....	28
2.2.1 Importancia de la estereoquímica.....	28
2.2.2 Carbón quiral.....	29
2.2.3 Representación de las moléculas en un plano.....	29

2.2.4 Impedimento estérico.....	32
2.2.5 Clasificación de los estereoisómeros.....	32
2.2.6 Análisis conformacional.....	33
2.3 Alquenos.....	34
2.3.1 Nomenclatura de alquenos.....	34
2.3.2 Propiedades de alquenos.....	34
2.3.3 Obtención de alquenos.....	35
2.3.3.1 Deshidratación de alcoholes.....	35
2.3.3.2 Deshidroalogenación de haluros.....	36
2.3.3.3 Deshalogenación de haluros.....	36
2.3.3.4 Reducción de alquilos.....	36
2.3.4 Adición electrofílica.....	37
2.3.5 Reacciones de alquenos.....	37
2.3.5.1 Adiciones electrofílicas.....	37
2.3.5.2 Reducción: hidrogenación catalítica.....	39
2.3.5.3 Adiciones oxidativas.....	41
2.3.5.4 Ruptura oxidativa de alquenos.....	42
2.3.5.5 Metátesis de olefinas (alquenos).....	43
2.3.6 Análisis de alquenos.....	43
2.4 Dienos.....	43
2.4.1 Movimiento y resonancia de los electrones.....	43
2.4.2 Nomenclatura de los dienos.....	44
2.4.3 Propiedades de los dienos.....	45
2.4.4 Reacciones de adición.....	45
2.4.5 Análisis de dienos.....	46
2.5 Alquinos.....	46
2.5.1 Nomenclatura de los alquinos.....	46
2.5.2 Propiedades de los alquinos.....	46
2.5.3 Obtención de alquinos.....	47
2.5.4 Reacciones de adición.....	47
2.5.4.1 Formación de aniones acetiluro.....	47
2.5.4.2 Alquilación de iones acetiluro.....	48
2.5.4.3 Reacciones con grupo carbonilo.....	48
2.5.4.4 Reducción para formar alcanos.....	48
2.5.4.5 Adición de halógenos.....	48

2.5.4.6 Adición de haluros de hidrogeno.....	48
2.5.4.7 Adición de agua.....	49
2.5.5 Análisis de alquinos.....	49
Ejercicios Unidad II.....	49
Unidad 3. Compuestos aromáticos.....	52
3.1 Estructura del benceno.....	52
3.2 Concepto de aromaticidad.....	54
3.3 Nomenclatura de los derivados del benceno.....	54
3.4 Síntesis del benceno.....	55
3.5 Reacciones del benceno.....	56
3.6 Arenos.....	57
3.7 Nomenclatura de arenos.....	57
3.8 Sustitución electrofílico.....	58
Ejercicios Unidad III.....	59
Bibliografía.....	62

INTRODUCCIÓN

La química es el estudio de las propiedades de los materiales y de los cambios que sufren éstos. Uno de los atractivos de aprender química es ver cómo los principios químicos operan en todos los aspectos de nuestra vida, desde las actividades cotidianas hasta cuestiones más trascendentes como el desarrollo de medicamentos. [1]

La química orgánica, como ya se sabe es la química del carbono y de sus compuestos. Los seres vivos estamos formados por moléculas orgánicas, proteínas, ácidos nucleicos, azúcares y grasas, todos ellos son compuestos cuya base principal es el carbono. Los productos orgánicos están presentes en todos los aspectos de nuestra vida por eso es tan importante. [1]

Pero ¿Qué tienen de especial los compuestos del carbono que justifique su separación de los otros cientos de elementos de la tabla periódica? Al menos parcialmente, la respuesta parece ser ésta: hay muchísimos compuestos del carbono, y sus moléculas pueden ser muy grandes y complejas. El número de compuestos que contienen carbono es muchas veces mayor que el número de los que no lo contienen. Estos compuestos orgánicos se han dividido en familias que, en general, no tienen equivalentes entre los inorgánicos. [2]

El elemento carbono forma un número inmenso de compuestos, se conocen alrededor de 16 millones de productos químicos derivados de este vital elemento. La noción de que las sustancias químicas orgánicas y los organismos vivos están ligados es indudablemente cierta en un sentido; la vida como la conocemos no podría existir sin un enorme conjunto de moléculas orgánicas complejas de importancia biológica. [1]

A diferencia de la mayoría de los otros elementos, el carbono forma enlaces fuertes con otros átomos de carbono hasta grados imposibles para los átomos de cualquier otro elemento. Se pueden generar cadenas y anillos de átomos de carbono para formar una variedad infinita de moléculas, y es esta diversidad de compuestos de carbono la que representa la base de la vida en la Tierra. A los carbonos de estas cadenas y anillos se unen otros átomos; principalmente hidrógeno, pero también de flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y muchos otros. [3]

La estructura tridimensional de las moléculas orgánicas y bioquímicas desempeña un papel fundamental en la determinación de su comportamiento físico y químico, eso gracias a que el

carbono tiene cuatro electrones de valencia lo cual le permite formar enlaces con muchos elementos además que al unirse con el hidrógeno que tiene dos electrones en su capa de valencia y forma un enlace covalente por lo tanto los átomos de hidrógeno siempre se encuentran en la superficie de las moléculas orgánicas. [1]

¿Por qué se debe estudiar la química orgánica?, La respuesta a esta pregunta se encuentra en todas partes. Todo organismo vivo está constituido por sustancias orgánicas. Las proteínas que forman el pelo, la piel y los músculos, el ADN que controla la herencia genética, los alimentos que nos nutren, las prendas que nos mantienen calientes y las medicinas que nos curan, son sustancias orgánicas. Cualquiera que muestre cierta curiosidad por la vida y las cosas vivientes, debe tener un conocimiento básico de la química orgánica. [4]

Hay muchas maneras en que estas complicadas moléculas pueden romperse o reordenarse para generar moléculas nuevas; hay muchas formas de agregar átomos a estas moléculas o de sustituir átomos nuevos por antiguos. Una parte importante de la química orgánica se dedica a encontrar estas reacciones, como suceden y como pueden emplearse para sintetizar las sustancias que queremos. [2]

Los químicos han aprendido a sintetizar o simular muchas de estas moléculas complejas. Los productos sintéticos sirven como fármacos, medicamentos, plásticos, pesticidas, pinturas y fibras. Muchos de los avances médicos más importantes son en realidad avances en la química orgánica. Se desarrollan nuevos fármacos sintéticos para combatir enfermedades, y los nuevos polímeros son moldeados para reemplazar los órganos dañados. [3] La química orgánica es una ciencia relacionada con la vida de todos. Su estudio es una actividad fascinante. [4]

Dirección General de Bibliotecas UAQ

UNIDAD I: INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA

1.1. Teoría estructural

¿Como se puede comenzar el estudio de una materia sumamente compleja como lo es la Química orgánica?, la teoría estructural es la encargada de comenzar a resolvernos ciertas dudas y nos ayuda emprender el camino tan vasto de la Química orgánica.

La teoría estructural es la base sobre la cual se han acumulado millones de hechos acerca de cientos de miles de compuestos individuales, ordenándolos en forma sistemática. Es la base sobre la cual estos hechos pueden explicarse y comprenderse mejor.

Es el conjunto de ideas acerca de cómo se unen los átomos para formar moléculas, como afecta el orden en que los átomos se juntan y de los electrones que los mantienen unidos. Tiene que ver con las formas y tamaños de las moléculas que generan estos átomos y con la distribución electrónica.

A menudo se representa una molécula por un dibujo o modelo, los cuales, al ser interpretados en función de la teoría estructural, nos revelan bastante a cerca del compuesto como lo son sus propiedades físicas esperadas, los reactivos que pueden reaccionar con él entre otras. Se podría saber todo esto acerca del compuesto simplemente partiendo de su fórmula estructural.

El átomo de carbono tiene cuatro electrones en su capa de valencia, según la regla del octeto se necesitan ocho para completarlo, por lo cual puede llegar a formar hasta cuatro enlaces, es la base de los compuestos orgánicos y es ahí donde radica la importancia de su estudio estructural.

También puede darse la unión carbono-carbono, formando cadenas de distintos tipos y pueden darse enlaces simples, dobles y triples; cuando los enlaces de esas cadenas son con hidrógeno se habla de hidrocarburos, que pueden ser:

- Saturados: Con enlaces covalente simples (alcanos).
- Insaturados: Con dobles enlaces covalentes (alquenos) o triples (alquinos).
- Aromáticos: Con una estructura cíclica.

1.2. Enlaces químicos

Los seres vivos se componen de átomos, pero en la mayoría de los casos estos átomos no están flotando por ahí individualmente, sino todo lo contrario, generalmente se encuentran interactuando unos con otros y esto es posible gracias a los enlaces químicos.

Un enlace químico es el proceso químico responsable de las interacciones atractivas entre átomos y moléculas, el cual además confiere estabilidad a los compuestos químicos. Una definición más sencilla es la fuerza que existe entre los átomos una vez que se ha formado un sistema estable.

Un núcleo cargado positivamente está rodeado de electrones ordenados en capas o niveles energéticos concéntricos y existe un número máximo de electrones que se pueden acomodar en cada capa. La estabilidad máxima se alcanza cuando se completa la capa externa del mismo. Tanto los enlaces iónicos como los covalentes surgen de la tendencia de los átomos a alcanzar esta configuración electrónica estable.

El **enlace covalente** resulta de compartir electrones, básicamente uno o más electrones son llevados al espacio entre los dos núcleos atómicos. El enlace covalente involucra la compartición de electrones en los que los núcleos positivamente cargados de dos o más átomos atraen simultáneamente a los electrones negativamente cargados que están siendo compartidos. El enlace covalente es típico de los compuestos de carbono, por lo cual es el enlace de mayor importancia en el estudio de la química orgánica.

Una forma taquigráfica simple para indicar los enlaces covalentes en una molécula es la estructura de Lewis, o estructura de punto por electrón, en la cual los electrones de valencia de un átomo se representan con puntos.

Sin embargo, se puede utilizar de igual manera la estructura de Kekulé, estructuras de líneas por enlace o "estructuras de raya", en la cual un enlace covalente de dos electrones se representa con una línea entre los átomos.

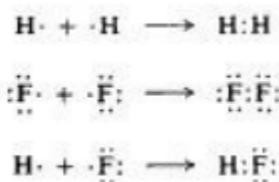


Figura 1. Ejemplificación del enlace covalente. (Morrison, 1998)

El **enlace iónico** es resultado de la transferencia de electrones, básicamente el electrón de enlace no es compartido, sino que es transferido. En este tipo de enlace, el orbital atómico más externo del átomo tiene un lugar libre que permite la adición de uno o más electrones para alcanzar su estabilidad electrónica. Esta transferencia ocasiona que un átomo asuma una carga neta positiva, y que el otro asuma una carga neta negativa.

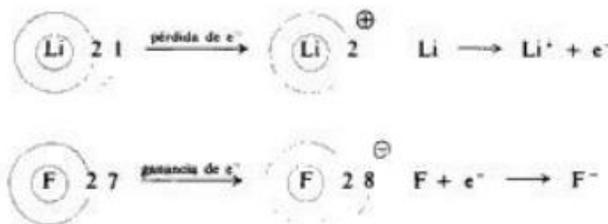


Figura 2. Ejemplificación del enlace iónico. (Morrison, 1998)

1.3. Orbitales atómicos y moleculares

¿Por qué es importante hablar de orbitales?, debido a que una ecuación de onda no puede indicarnos exactamente el lugar en el cual se encuentra un electrón en un instante, ni lo rápido que se mueve; únicamente nos brinda una probabilidad de encontrar al electrón en un lugar y esto no nos permite dibujar una órbita precisa entorno al núcleo.

Es aquí donde radica su importancia, debido a que la región en el espacio en la que es probable que se encuentre un electrón es denominada como orbital. Hay muchos tipos de orbitales, con diversas formas y tamaños, todos ellos dispuestos en torno al núcleo de maneras específicas, lo que más interesa en cuanto a estos orbitales es la forma de los mismos y sus posiciones recíprocas debido a que determinan la disposición espacial, inclusive su comportamiento químico.

1.3.1 Orbitales atómicos

Los orbitales atómicos son el lugar donde tenemos una mayor probabilidad de encontrar al menos un electrón, esta definición parte de la ecuación planteada por Erwin Schrodinger.

Cada electrón ocupa un orbital atómico que se define por una serie de números cuánticos n , l , m_l , m_s . En cualquier átomo cada orbital puede contener dos electrones.

Cada orbital de un átomo puede definirse como una capa de ese mismo átomo por lo que la capa principal se relaciona con el número cuántico n .

Este número cuántico asociado a la capa principal de cada átomo toma valores enteros y positivos, entre más se acerque la capa al núcleo menor será su número cuántico principal, por ejemplo, el número cuántico principal igual a 1 se encuentra mucho más cerca del núcleo del átomo que el siguiente número cuántico principal, es decir, 2. Cuanto más elevado sea el número cuántico principal mayor será la distancia a la que se encuentra el electrón del núcleo. De igual manera para cada capa electrónica se tiene una capacidad máxima para alojar electrones en sus orbitales la cual viene dada por una simple regla matemática $2n^2$.

Para cada capa principal o nivel de energía principal se tiene asociado un subnivel de energía que se designa por el número cuántico l y se encuentra dado por la regla de $n-1$.

El siguiente es el número cuántico magnético m_l el cual indica la orientación espacial de cada subnivel de energía, se rige bajo la ecuación $2l + 1$, en pocas palabras es la representación de los valores del número cuántico l desde su parte negativa a la positiva tomando en cuenta al cero. Por ejemplo, para el valor del número cuántico $l = 1$ se obtienen 3 valores para $m_l = -1, 0, 1$.

Por último, el número cuántico m_s o de espín, el cual describe el momento angular intrínseco del electrón el cual fue definido como el “autogiro” del electrón y solo se puede encontrar en dos sentidos, lo cual le brinda los dos únicos valores de $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$.

Existen diversas formas y tipos de orbitales atómicos como lo son:

Orbitales s : El cual es esférico y tiene una orientación única, se encuentra fijado junto al núcleo y centrado.

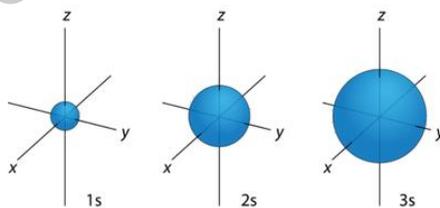


Figura 3. Representación esquemática de orbitales s . Carvajal L. Química para ingenieros (2018).
Recuperado de: <https://www.quimicaparaingenieros.com/que-son-los-orbitales-atomicos/>

Orbitales p : En estos orbitales se puede notar que se componen de dos lóbulos unidos entre sí por sus vértices y orientados de forma perpendicular al eje que los contiene. Cada una de las subcapas consta de tres orbitales atómicos p que corresponden a los tres valores permitidos del número cuántico magnético.

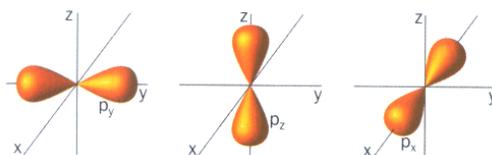


Figura 4. Representación esquemática de orbitales p. Carvajal L. Química para ingenieros (2018).
 Recuperado de: <https://www.quimicaparaingenieros.com/que-son-los-orbitales-atomicos/>

Orbitales d: Este tipo de orbitales los lóbulos que los forman se ubican a lo largo de los ejes, mientras que los otros están entre las diagonales de éstos. A partir de su tercera capa, cada orbital tiene una tercera subcapa que se compone de cinco orbitales atómicos.

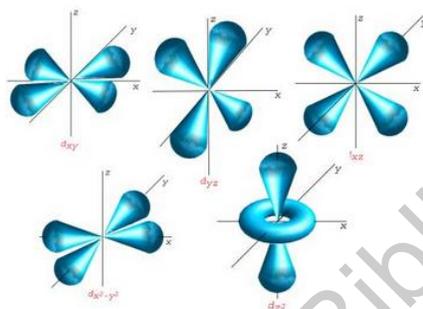


Figura 5. Representación esquemática de orbitales d. Carvajal L. Química para ingenieros (2018).
 Recuperado de: <https://www.quimicaparaingenieros.com/que-son-los-orbitales-atomicos/>

Orbitales f: Básicamente en ellos en su cuarta capa y en las capas más grandes también tenemos otras cuatro subcapas, en las cuales se encuentran siete orbitales atómicos.

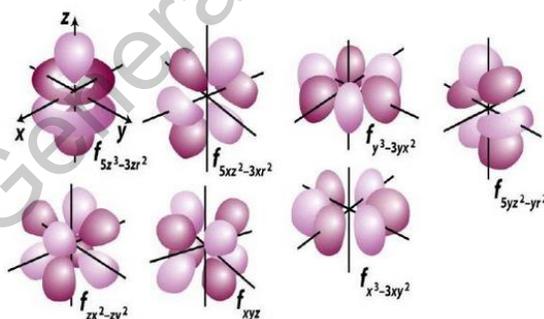


Figura 6. Representación esquemática de orbitales f. Carvajal L. Química para ingenieros (2018).
 Recuperado de: <https://www.quimicaparaingenieros.com/que-son-los-orbitales-atomicos/>

Existen ciertas reglas para determinar el modo de distribución de los electrones de un átomo, es decir, determinar la configuración electrónica. La más fundamental es conocida como el principio de exclusión de Pauli; donde un orbital atómica determinado puede ser ocupado por sólo dos electrones, que para ello deben tener espines opuestos.

El número cuántico de espín juega un rol muy importante debido a que como ya se dijo con anterioridad cada orbital atómico tiene la posibilidad de alojar dos electrones con carga negativa los cuales se comportan como si se encontraran girando alrededor de un eje, creando así un pequeño campo magnético.

Se considera que dos electrones con valores opuestos de espín ocupando un mismo orbital se encuentran apareados, en caso contrario se dice que están desapareados, con valores de espín iguales y tienden a separarse lo mayor posible.

1.3.2 Orbitales moleculares

Los orbitales moleculares son la combinación de orbitales atómicos de dos átomos enlazados.

Los orbitales moleculares son funciones matemáticas que definen el comportamiento ondulatorio de los electrones dentro de las moléculas, siempre bajo el punto de vista de la química cuántica. Estos orbitales se consideran centrados en torno a muchos núcleos, cubriendo quizá la molécula entera; la distribución tanto de núcleos y electrones es simplemente la que da como resultado la molécula más estable.

Generalmente están formados por un conjunto lineal de orbitales atómicos, son usados para determinar la configuración electrónica en las moléculas.

La combinación lineal de orbitales atómicos se utiliza para describir cualitativamente la estructura molecular, siguiendo tres sencillas reglas:

- El número de orbitales atómicos que se encuentran en la expansión lineal es igual que el número de orbitales moleculares.
- Si un orbital atómico tiene una energía similar a otro, éstos se mezclarán más fácilmente, es decir, ayuda a los orbitales moleculares.
- Los orbitales atómicos se mezclan, sólo si la simetría lo permite, y eso por eso que las participaciones más importantes las realizan los orbitales atómicos que más se solapan.

Existen varios tipos de orbitales moleculares, los cuales proceden de la fusión de los orbitales atómicos. Los orbitales moleculares más generales se pueden clasificar como:

- Orbitales enlazantes: Tienen menor energía que la que poseen los orbitales atómicos que contribuyeron a su formación. Colaboran de tal manera que los núcleos positivos vencen las fuerzas electrostáticas de repulsión debido a la atracción que crea la nube electrónica negativa, la distancia entre ellos se conoce como longitud de enlace.
- Orbitales antienlazantes: Éstos a su vez poseen mayor energía que los orbitales atómicos y es por ello que crean repulsión, al contrario que los enlazantes.

A su vez estos se dividen en varios tipos de orbitales moleculares, los cuales son:

- Orbitales σ enlazantes: Son los orbitales atómicos s y p, que se combinan entre sí de todas las maneras posibles (s-s, p-p, s-p, p-s). Poseen enlaces sencillos, y una geometría cilíndrica en torno al eje del enlace.
- Orbitales π enlazantes: Son aquellos que coordinan los orbitales atómicos p, perpendiculares al eje. Poseen electrones muy deslocalizados que interaccionan con gran facilidad.
- Orbitales σ^* antienlazantes: Son orbitales de mayor energía que en los orbitales enlazantes.
- Orbitales π^* antienlazantes: Son orbitales "pi" de alta energía.
- Orbitales n: Se producen en moléculas heteroatómicas. Los electrones que se encuentran desapareados ocupan estos orbitales.

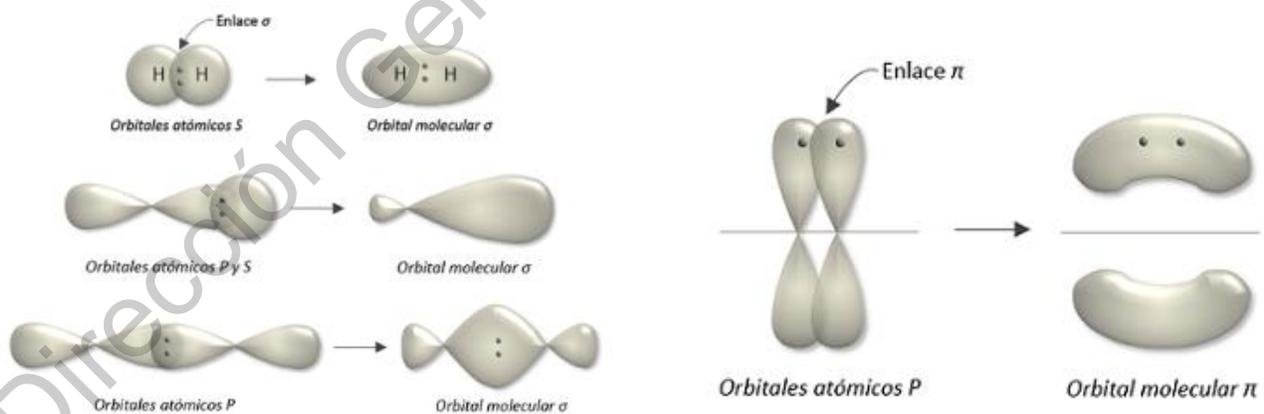


Figura 7. Diferentes tipos de orbitales moleculares. Químicas.net (2015). "Los orbitales moleculares"
 Recuperado de: <https://www.quimicas.net/2015/08/los-orbitales-moleculares.html>

Los Orbitales Moleculares se rellenan de electrones de acuerdo a las siguientes reglas:

- Niveles de energía crecientes: los electrones rellenan los orbitales enlazantes y antienlazantes por orden de energía menor a mayor.
- Principio de Exclusión de Pauli: cada orbital contiene un máximo de dos electrones de espín contrario.
- Regla de máxima multiplicidad de Hund: los orbitales de igual nivel de energía se reparten los electrones lo máximo posible con espines paralelos.

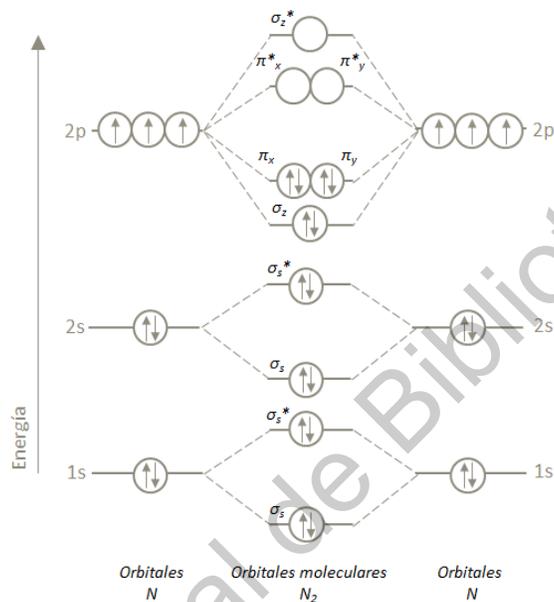


Figura 8. Diagrama de energía de los orbitales moleculares del N₂. Químicas.net (2015). “Los orbitales moleculares” Recuperado de: <https://www.quimicas.net/2015/08/los-orbitales-moleculares.html>

1.4. Orbitales híbridos

Los orbitales híbridos son aquellos que se forman por la fusión de otros orbitales creando así una nueva configuración electrónica, concretamente es la fusión de un orbital s y uno o varios p y son denominados orbitales sp; éstos orbitales híbridos describen la forma en la que realmente se disponen los electrones, es importante recalcar que la hibridación de orbitales es un modelo teórico.

Existen tres posibilidades, según si el orbital s se encuentra hibridado con uno, dos o tres orbitales p.

1.4.1 Hibridación sp

En este caso el orbital s sólo se junta con un p, dando dos orbitales híbridos y quedando dos orbitales p sin cambiar. Esto nos brinda la posibilidad de formar triples enlaces o dos dobles enlaces.

Cuanto más se concentra un orbital atómico en la dirección del enlace, mayor será el solapamiento y más fuerte el enlace que pueda formar. Con ello se obtiene que: a) el mejor orbital híbrido resulta mucho más direccional que el orbital s o el p; b) los dos orbitales mejores son exactamente equivalentes, y c) estos orbitales apuntan en direcciones opuestas, las disposiciones que les permite alejarse al máximo entre sí, dando como resultado que el ángulo entre los orbitales sea de 180° lo cual le da una orientación espacial lineal.

1.4.2 Hibridación sp^2

Para el segundo caso el orbital s se une a dos de los orbitales p, la hibridación nos proporciona tales orbitales: tres de ellos híbridos y exactamente equivalentes entre sí, estos orbitales híbridos se llaman sp^2 . Con ello se brinda la posibilidad de formar dobles enlaces.

Se encuentran en un plano que incluye el núcleo atómico y dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, de modo que el ángulo entre dos orbitales cualesquiera son de 120° . La geometría que permite la separación máxima posible de los orbitales en este caso es una disposición trigonal o triangular.

1.4.3 Hibridación sp^3

Para el último de los casos el orbital s se une a tres de los orbitales p para dar como resultado cuatro orbitales sp, esto permite que un átomo, por ejemplo, el carbono, forme cuatro enlaces covalentes sencillos con otros cuatro elementos.

Una vez más, los orbitales más intensamente direccionales son híbridos, esta vez llamados sp^3 , la disposición espacial de estos nuevos orbitales no es otra más que la que les permite separarse al máximo. En este caso se dirigen a los vértices de un tetraedro regular. El ángulo entre dos orbitales cualesquiera son de 109.5°

Básicamente se puede resumir esta información en que:

- Si el carbono sólo tiene enlaces sencillos, hibridación sp^3 .

- Si tiene un enlace doble, hibridación sp^2 .
- Si tiene un enlace triple o dos dobles enlaces, hibridación sp .

1.5. Polaridad, acidez y basicidad

1.5.1 Polaridad de los enlaces

La polaridad es otra propiedad de los enlaces covalentes en donde estos átomos comparten electrones, y sus núcleos son mantenidos en la misma nube electrónica. En la mayoría de los casos, estos núcleos no comparten los electrones por igual ya que la nube es más densa en torno a un átomo que al otro. Como consecuencia, un extremo del enlace es parcialmente negativo y el otro parcialmente positivo, es decir, se forma un polo positivo y otro negativo. A esto se le conoce como un enlace polar o que tiene polaridad. La polaridad de manera gráfica se puede indicar mediante los símbolos δ_+ y δ_- que indican las cargas parciales positivas y negativas.

Es de esperarse que un enlace covalente sea polar si une átomos que difieren en su tendencia a atraer electrones o electronegatividad. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, más polar será el enlace.

Los elementos más electronegativos se encuentran en el extremo superior derecho de la tabla periódica, algunos ejemplos de elementos que encontraremos en química orgánica de acuerdo a su electronegatividad son:



Las polaridades de los enlaces están bastante ligadas tanto a las propiedades físicas como a las químicas, La polaridad de los enlaces puede conducir a polaridades de moléculas, afectando considerablemente los puntos de fusión y ebullición, así como a la solubilidad. La polaridad también determina el tipo de reacción que puede suceder en ese enlace, e incluso afecta a la reactividad de los enlaces cercanos.

1.5.2 Polaridad de las moléculas

Una molécula es polar cuando el centro de la carga negativa no coincide con el de la positiva. Tal molécula constituye un dipolo, el cual se manifiesta como dos cargas iguales y opuestas separadas en el espacio. La molécula tiene un momento dipolar el cual es igual a la magnitud

de la carga, multiplicada por la distancia entre los centros de las cargas. Se tiene que tener en cuenta que la polaridad de una molécula es una combinación de las polaridades de los enlaces individuales.

Los momentos dipolares pueden dar información valiosa acerca de la estructura de las moléculas

Moléculas diatómicas como H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 y Br_2 tienen momentos dipolares nulos, o sea que no son polares, ya que la molécula está compuesta por dos átomos idénticos los cuales tienen la misma electronegatividad y comparten electrones por igual.

1.5.3 Acidez y basicidad

Los términos ácido y base se han definido de varias formas, correspondiendo cada definición a un modo particular de considerar las propiedades de acidez y basicidad.

Según la definición de *Lowry-Brønsted*, un ácido es una sustancia que entrega un protón, y una base es una que lo acepta. La fuerza de un ácido depende de su tendencia a entregar un protón, y la de una base, de su tendencia a aceptarlo.

De acuerdo a la definición de *Lewis*, una base es una sustancia que puede suministrar un par de electrones para formar un enlace covalente y un ácido es una sustancia que puede recibir un par de electrones para formar un enlace covalente. De este modo, un ácido es un aceptor de pares de electrones, y una base es un donante de pares de electrones. Este es el más fundamental de los conceptos ácido-base, y también el más general, ya que incluye todos los demás conceptos. El concepto de Lewis de ácidos y bases es fundamental para la comprensión de la química orgánica.

Para ser acida en el sentido de *Lowry-Brønsted* una molécula debe contener, desde luego, hidrógeno. En gran medida el grado de acidez lo determina la clase de átomo unido al hidrógeno y, en particular, la capacidad de ese átomo para acomodar el par de electrones que el ion hidrógeno saliente deja atrás. Esta capacidad depende de varios factores:

1. La electronegatividad del átomo. Así, dentro de un mismo periodo, la acidez aumenta con el aumento de la electronegatividad.
2. Su tamaño. Dentro de un grupo determinado, la acidez aumenta con el tamaño.
3. La resonancia.
4. Inducción. La cual se basa en la atracción de la densidad electrónica.

5. De acuerdo con el orbital. Basado en la estabilidad de este.



Entre los compuestos orgánicos, se esperaría que tengan una acidez de Lowry-Brønsted apreciable aquellos que contengan los grupos O-H, N-H y S-H.

Para que una molécula sea ácida en el sentido de Lewis, debe ser deficiente en electrones, particularmente se buscaría un átomo con un sexteto electrónico.

Para ser considerada básica, tanto en el sentido de Lowry-Brønsted como en el de Lewis, una molécula debe disponer de un par de electrones para compartir. Su disponibilidad está determinada en gran medida por el átomo que los contiene: su electronegatividad, su tamaño y su carga. La función de estos factores es opuesta a la que se observa en la acidez: cuanto mejor se acomode el par de electrones, menos disponible estará para ser compartido.

Ejercicios Unidad I

1. ¿Qué son electrones de valencia? ¿Cuántos electrones de valencia posee un átomo de nitrógeno? Un átomo tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. ¿Cuántos electrones de valencia tiene?
2. ¿Cuántos electrones de valencia tiene cada uno de los átomos siguientes?
(a) Magnesio (b) Azufre (c) Bromo
3. Escriba la configuración electrónica de estado fundamental de cada uno de los elementos que siguen: (a) Sodio (b) Aluminio (c) Silicio (d) Calcio
4. ¿Cuáles son las fórmulas probables de las moléculas siguientes? (a) $AlCl$ (b) CF_2Cl (c) NI
5. Trace una estructura de Lewis (de punto por electrón) del acetonitrilo, C_2H_3N , que contiene un triple enlace carbono-nitrógeno. ¿Cuántos electrones tiene el átomo de nitrógeno en su capa externa? ¿Cuántos son de enlace y cuántos son de antienlace?
6. ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en el acetonitrilo?
7. Trace una estructura de Lewis y otra de rayas para el cloruro de vinilo, C_2H_3Cl , materia prima de la cual se fabrica el PVC.
8. ¿Qué clase de hibridación espera que tenga cada átomo de carbono de las moléculas siguientes?
(a) Propano (b) 2-metilpropeno
9. ¿Cuál es la forma del benceno, y qué hibridación espera que tenga cada carbono?

10. ¿Qué ángulos de enlace supone que hay en cada uno de estos casos y qué tipo de hibridación cree que tiene el átomo central de ellos?
(a) El ángulo C-O-C en el $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, (b) El ángulo C-N-C en el $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$, (c) El ángulo C-N-H en el $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$
11. Proponga estructuras para moléculas que cumplan las descripciones siguientes:
(a) Contiene dos carbonos con hibridación sp^2 y dos carbonos con hibridación sp^3 .
(b) Sólo contiene cuatro carbonos, todos con hibridación sp^2 .
(c) Contiene dos carbonos con hibridación sp y dos carbonos con hibridación sp^2 .
12. ¿Por qué no puede haber moléculas con las siguientes fórmulas?
(a) CH_5 (b) $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$ (c) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$
13. El metóxido de sodio, NaOCH_3 , contiene enlaces covalentes y iónicos a la vez. ¿Cuáles cree que sean cuáles?
14. Diga cuáles son los enlaces iónicos y cuáles los covalentes en los compuestos que siguen: (a) NaCl (b) CH_3Cl (c) Cl_2 (d) HOCl
15. ¿Qué hay de malo en la afirmación siguiente? “El orbital molecular de enlace π del etileno se debe al traslape lateral de dos orbitales atómicos p .”

UNIDAD II: HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

2.1. Alcanos

Los compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno se llaman hidrocarburos. En la estructura más sencilla de los hidrocarburos, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. Estos compuestos se llaman alcanos. Los tres alcanos más simples, que contienen uno, dos y tres átomos de carbono, respectivamente, son metano (CH_4), etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8).

2.1.1. Nomenclatura de los alcanos

Los nombres metano, etano, propano y butano tienen raíces históricas. A partir del pentano, los alcanos se nombran utilizando el prefijo griego que corresponde al número de átomos de carbono, más el sufijo -ano para identificar la molécula como un alcano.

Si todos los alcanos tuvieran estructuras sin ramificaciones (lineales), su nomenclatura sería sencilla. Sin embargo, la mayoría de los alcanos tienen isómeros estructurales de posición y necesitamos una manera de nombrar los distintos isómeros. Por ejemplo, existen dos isómeros con la fórmula C_4H_{10} . El isómero no ramificado es llamado simplemente butano y el isómero ramificado se conoce como isobutano, que significa un "isómero del butano".

El isobutano, isopentano y neopentano son nombres comunes o nombres triviales, lo que significa que son nombres históricos que surgen del uso común. Sin embargo, los nombres comunes no pueden describir con facilidad a las moléculas más grandes y más complicadas que tienen muchos isómeros. El número de isómeros para cualquier fórmula molecular crece rápidamente conforme aumenta el número de átomos de carbono. Se necesita de un sistema de nomenclatura que nos permita nombrar moléculas complicadas sin tener que memorizar cientos de estos nombres.

El sistema IUPAC funciona de manera consistente para nombrar muchas familias distintas de compuestos. Analizaremos con detalle los nombres de los alcanos, y luego extenderemos estas reglas a otros tipos de compuestos, conforme los vayamos encontrando. El sistema IUPAC utiliza la cadena más larga de átomos de carbono como la cadena principal, la cual es numerada para dar las posiciones de cadenas laterales. Cuatro reglas rigen este proceso:

Regla 1: La cadena principal, la primera regla de nomenclatura da el nombre base del compuesto. Encontrar la cadena continua más larga de átomos de carbono, y utilice el nombre de esta cadena como el nombre base del compuesto.

Regla 2: Numerar la cadena principal, para dar las posiciones de los sustituyentes, asigne un número a cada átomo de carbono de la cadena principal. Numerar la cadena más larga, comenzando por el extremo de la cadena que se encuentre más cerca de un sustituyente. Comenzamos a numerar a partir del extremo más cercano a una ramificación, de tal manera que los números de los carbonos sustituidos sean lo más bajos posible.

Regla 3: Nombrar los grupos alquilo, después nombre los grupos sustituyentes. Nombre a los grupos sustituyentes unidos a la cadena más larga como grupos alquilo. Dar la posición de cada grupo alquilo mediante el número del átomo de carbono de la cadena principal al que está unido. Los grupos alquilo se nombran reemplazando el sufijo -ano del nombre del alcano por -ilo. El metano se convierte en metilo; el etano en etilo.

CH_4	metano	CH_3-	grupo metilo
CH_3-CH_3	etano	CH_3-CH_2-	grupo etilo
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	propano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	grupo propilo
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	butano	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$	grupo pentilo
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	pentano	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$	grupo pentilo (grupo n-amilo)

Regla 4: Organizar grupos múltiples, la última regla es sobre cómo nombrar compuestos con más de un sustituyente. Cuando estén presentes dos o más sustituyentes, menciónelos en orden alfabético. Si hay dos o más sustituyentes alquilo iguales, utilicé los prefijos di-, tri-, tetra-, etcétera, para evitar repetir el nombre del grupo alquilo.

di- significa 2

penta-significa 5

tri-significa 3

hexa-significa 6

tetra-significa 4

2.1.2. Propiedades de los alcanos

La molécula de un alcano sólo presenta enlaces covalentes, que enlazan dos átomos iguales, por lo que no son polares; o bien, unen dos átomos cuyas electronegatividades apenas difieren, por lo que son escasamente polares. Además, estos enlaces son direccionales de un modo muy simétrico, lo que permite que dichas polaridades débiles se cancelen; como resultado, un alcano es no polar o ligeramente polar.

La tabla 1 registra algunas constantes físicas para unos pocos alcanos. Se puede apreciar que los puntos de ebullición y fusión aumentan a medida que crece el número de carbonos. Los procesos de ebullición y fusión requieren vencer las fuerzas intermoleculares de un líquido y un sólido; los puntos de ebullición y fusión suben porque dichas fuerzas se intensifican a medida que aumenta el tamaño molecular.

Alcano	Número de carbonos	Estructura	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/mL a 20°C)
Metano	1	H-CH ₂ -H	-164	-183	0.55
Etano	2	H-(CH ₂) ₂ -H	-89	-183	0.51
Propano	3	H-(CH ₂) ₃ -H	-42	-189	0.50
Butano	4	H-(CH ₂) ₄ -H	0	-138	0.58
Pentano	5	H-(CH ₂) ₅ -H	36	-130	0.63
Hexano	6	H-(CH ₂) ₆ -H	69	-95	0.66
Heptano	7	H-(CH ₂) ₇ -H	98	-91	0.68
Octano	8	H-(CH ₂) ₈ -H	126	-57	0.70
Nonano	9	H-(CH ₂) ₉ -H	151	-51	0.72
Decano	10	H-(CH ₂) ₁₀ -H	174	-30	0.73

Undecano	11	H-(CH ₂) ₁₁ -H	196	-26	0.74
Dodecano	12	H-(CH ₂) ₁₂ -H	216	-10	0.75
Tridecano	13	H-(CH ₂) ₁₃ -H	235	-5	0.76
Tetradecano	14	H-(CH ₂) ₁₄ -H	254	6	0.76
Pentadecano	15	H-(CH ₂) ₁₅ -H	271	10	0.77
Hexadecano	16	H-(CH ₂) ₁₆ -H	287	18	0.77
Heptadecano	17	H-(CH ₂) ₁₇ -H	303	23	0.76
Octadecano	18	H-(CH ₂) ₁₈ -H	317	28	0.76
Nonadecano	19	H-(CH ₂) ₁₉ -H	330	32	0.78
Icosano	20	H-(CH ₂) ₂₀ -H	343	37	0.79
Triacontano	30	H-(CH ₂) ₃₀ -H	>450	66	0.81

Tabla 1. Propiedades de los alcanos. (Morrison, 1998)

El aumento del punto de fusión no es tan regular, debido a que en un cristal las fuerzas intermoleculares no sólo dependen del tamaño de las moléculas, sino también de su ajuste en el retículo cristalino. Los cuatro primeros n-alcanos son gases; como resultado del aumento del punto de ebullición y punto de fusión con la longitud creciente de la cadena, los trece siguientes (C₅-C₁₇) son líquidos, y los de 18 átomos de carbono o más, sólidos.

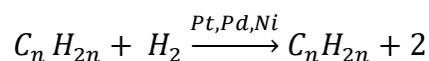
De acuerdo con la regla empírica, «una sustancia disuelve a otra similar», los alcanos son solubles en disolventes no polares como benceno, éter y cloroformo, e insolubles en agua y otros disolventes fuertemente polares. Considerándolos como disolventes, los alcanos líquidos disuelven compuestos de polaridad baja, pero no los de alta.

2.1.3. Obtención de alcanos

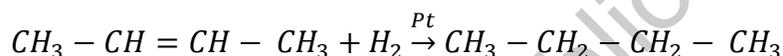
Los alcanos se derivan principalmente del petróleo y de sus subproductos. El primer paso en la refinación de petróleo es una cuidadosa destilación fraccionada. Los productos de esa destilación no son alcanos puros, sino mezclas de alcanos útiles con diversos puntos de

ebullición. Después de la destilación, el craqueo catalítico convierte algunas de las fracciones menos valiosas en productos más útiles. El craqueo catalítico involucra el calentamiento de los alcanos en presencia de materiales que catalizan la división de moléculas grandes para obtener unas más pequeñas. El craqueo se utiliza con frecuencia para convertir fracciones con puntos de ebullición más elevados en mezclas de alcanos que pueden combinarse con gasolina. Cuando el craqueo se realiza en presencia de hidrógeno (hidrocraqueo) el producto es una mezcla de alcanos libre de impurezas de azufre y nitrógeno.

2.1.3.1 Hidrogenación de alquenos

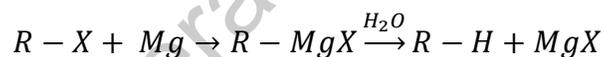


Ejemplo

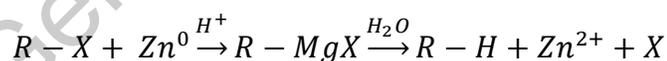


2.1.3.2 Reducción de halogenuros de alquilo

a) *Hidrolisis del reactivo de Grignard*



b) *Reducción de metal con ácido*



2.1.3.3 Halogenación de alquenos



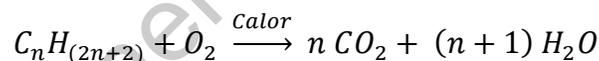
2.1.4. Reacciones de sustitución de alcanos

Los alcanos forman la clase menos reactiva de los compuestos orgánicos. Su baja reactividad se refleja en otro término que se utiliza para denominar a los alcanos: parafinas. El nombre parafina proviene de dos términos del latín, parum, que significa “muy poco”, y affinis, que significa “afinidad”. Los químicos descubrieron que los alcanos no reaccionan con ácidos o bases fuertes o con la mayoría de los demás reactivos. Atribuyeron esta baja reactividad a la

falta de afinidad por los demás reactivos, por lo que los denominaron “parafinas”. Las reacciones más útiles de los alcanos se llevan a cabo bajo condiciones drásticas o de temperaturas elevadas. Estas condiciones no son convenientes en un laboratorio, ya que se necesita equipo especializado, y la rapidez de la reacción es difícil de controlar. Las reacciones de los alcanos generalmente forman mezclas de productos que son difíciles de separar. Sin embargo, estas mezclas pueden ser comercialmente importantes para una industria, en donde los productos pueden ser separados y vendidos de manera individual. Métodos nuevos de funcionalización selectiva en algún momento podrían cambiar este escenario. Sin embargo, por el momento las siguientes reacciones de los alcanos rara vez se ven en aplicaciones de laboratorio, aunque se utilizan mucho en la industria química e incluso en los hogares y automóviles.

2.1.4.1 Combustión

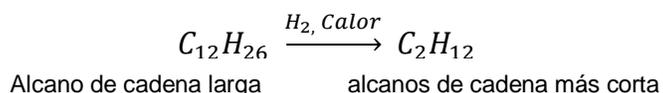
La combustión es una oxidación rápida que ocurre a temperaturas elevadas, en la cual los alcanos se convierten en dióxido de carbono y agua. Casi no es posible controlar la reacción, salvo al moderar la temperatura y controlar la proporción combustible/aire para lograr una combustión eficiente.



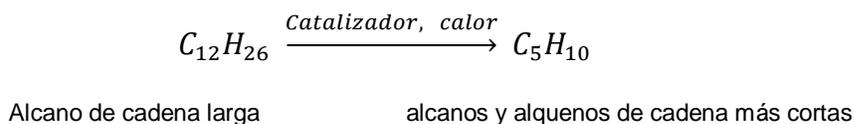
2.1.4.2 Craqueo e hidrocrqueo

El craqueo catalítico de hidrocarburos de cadena larga, a temperaturas elevadas, produce hidrocarburos más pequeños. El proceso de craqueo generalmente se lleva a cabo bajo condiciones que generan los rendimientos máximos de la gasolina. En el caso del hidrocrqueo, se agrega hidrógeno para producir hidrocarburos saturados; el craqueo sin hidrógeno da como resultado mezclas de alcanos y alquenos.

2.1.4.3 Hidrocrqueo catalítico

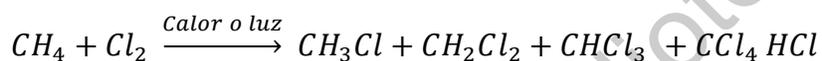


2.1.4.4 Craqueo catalítico



2.1.4.5 Halogenación

Los alcanos pueden reaccionar con los halógenos (F₂, Cl₂, Br₂, I₂) para formar haluros de alquilo. Por ejemplo, el metano reacciona con cloro (Cl₂) para formar clorometano (cloruro de metilo), diclorometano (cloruro de metileno), triclorometano (cloroformo) y tetraclorometano (tetracloruro de carbono).



2.1.5. Combustión de alcanos, índice de octano y cetano

La combustión es la reacción de los alcanos con oxígeno para formar CO₂, H₂O y calor. Esta reacción es de gran importancia práctica puesto que la mayoría de los alcanos se utilizan como combustibles. Los productos de la reacción son más estables que los reactivos, cuanto menos estables sean los reactivos, mayor será el calor liberado.

La combustión de los alcanos es un ejemplo de reacción de oxidación reducción. Cuando el metano o cualquier alcano sufre la combustión el carbono se oxida y el oxígeno se reduce de su estado elemental (número de oxidación = 0) a su estado de oxidación -2.

El término octano se encuentra relacionado con la gasolina (fracción de petróleo que entra en ebullición por debajo de 200°C y que en su formulación encontramos menos de 12 carbonos). Mientras que el cetano se relaciona directamente con el combustible diesel (fracción de petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra por debajo de los 350°C y que en su formulación encontramos entre 10 y 20 carbonos).

En la gasolina mide su capacidad antidetonante (es decir que explote en la etapa correspondiente y no en otra).

Un hidrocarburo que desempeña un valor óptimo es el isoctano con un índice de octano de 100, mientras que otro mucho más deficiente es el heptano con índice de octano 0. Combinando estos dos se pueden obtener diversas gasolinas con distintos tipos de índice de octano.

- RON (octanaje medido en laboratorio de investigación): se determina comparando la capacidad antidetonante de una gasolina respecto a una mezcla patrón.
- MON (medido en motor estático): en esta prueba se sobrecarga más el motor para el ensayo, se utiliza una mezcla precalentada, el motor más revolucionado y los tiempos de ignición son variables.

El índice de cetano guarda relación entre el momento de la inyección y cuando comienza la combustión. A mayor índice, menor será el tiempo entre la inyección y la combustión.

2.2. Estereoquímica

La ciencia de la química orgánica, como hemos dicho, se basa en la relación entre estructura molecular y propiedades. Aquella parte de la ciencia que se ocupa de la estructura en tres dimensiones se denomina estereoquímica (del griego stereos «sólido»).

Un aspecto de la estereoquímica es la estereoisomería. Recordemos que los isómeros son compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular. La clase particular de isómeros que sólo se diferencian por la orientación espacial de sus átomos (pero que son iguales entre sí en cuanto a qué átomos están unidos a cuáles otros) se llama estereoisómeros.

2.2.1. Importancia de la estereoquímica

Las diferencias relacionadas con la orientación espacial podrían parecer intrascendente, pero a menudo los estereoisómeros presentan propiedades físicas, químicas y biológicas notablemente distintas. Por ejemplo, los isómeros cis y trans del ácido butenodioico son un tipo especial de los estereoisómeros llamados isómeros cis-trans (o isómeros geométricos). Ambos compuestos tienen la fórmula $\text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$, pero difieren en la forma en que están distribuidos en el espacio. El isómero cis se conoce como ácido maleico, y el isómero trans como ácido fumárico. Este último es un intermediario metabólico esencial tanto

para las plantas como para los animales, pero el ácido maleico es tóxico e irritante para los tejidos.

El descubrimiento de la estereoquímica fue uno de los avances más importantes de la teoría estructural de la química orgánica. La estereoquímica explicó por qué existen diversos tipos de isómeros, y obligó a los científicos a proponer el átomo de carbono tetraédrico. En este capítulo estudiaremos las estructuras tridimensionales de las moléculas para comprender sus relaciones estereoquímicas. Compararemos los distintos tipos de estereoisómeros y las formas de diferenciarlos. En capítulos posteriores veremos la importante función de la estereoquímica sobre las propiedades y reacciones de los compuestos orgánicos.

2.2.2. Carbón quiral

La quiralidad es la propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular. Como ejemplo sencillo, la mano izquierda humana no es superponible con su imagen especular (la mano derecha).

En general, un objeto quiral carece de ejes de rotación impropios. Si los posee, sus imágenes especulares son superpuestas. Esta propiedad da lugar a la estereoquímica, a las reacciones estereoespecíficas y a los estereoisómeros. Se denomina enantiómeros o isómeros ópticos a dos imágenes especulares de una molécula quiral.

Esta definición presenta la quiralidad como una propiedad geométrica y dicotómica. Geométrica porque se basa en la aplicación de operaciones de simetría (reflexiones) sobre figuras geométricas o conjuntos de puntos. Dicotómica porque las imágenes especulares pueden ser superponibles mediante rotaciones y traslaciones (es decir, no quirales), o no superponibles (es decir, quirales). El centro quiral es la causa de la quiralidad. En cada una de las moléculas quirales hay un carbono (C) que tiene cuatro grupos o sustituyentes diferentes. Si en la molécula se determina que solo tiene un centro quiral, se puede asegurar que se trata de una molécula quiral. La presencia o ausencia del centro quiral va a determinar el criterio de quiralidad.

2.2.3. Representación de las moléculas en un plano

Las moléculas orgánicas en su mayoría presentan una estructura tridimensional, por lo tanto, el aspecto espacial que poseen, es fundamental para entender sus propiedades y para poder representarlas.

Una manera de poder representar las estructuras de las moléculas orgánicas es a través de las estructuras de cuñas y líneas. A través de ellas se indica la orientación espacial de un átomo usando trazos. De esta manera, un trazo sólido que se engruesa en forma de cuña, indica que el enlace se proyecta por encima del plano, el trazo punteado indica que el enlace se dirige hacia la parte de atrás del plano, y el trazo continuo y delgado, indica que el enlace se encuentra en la superficie del plano.

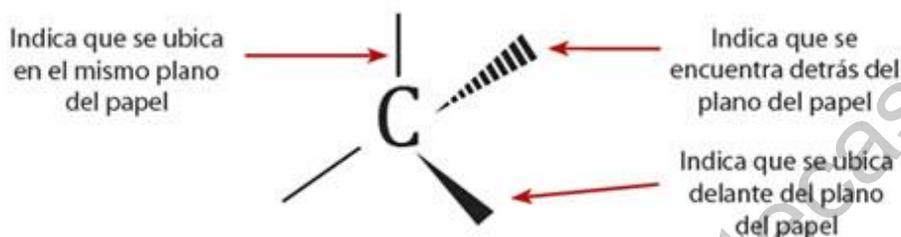


Figura 9. Estructura de cuñas y líneas. Recuperado de: <https://www.portaleducativo.net/segundo-medio/62/representacion-tridimensional-moleculas-organicas>

Corresponden a moléculas que presentan una representación a través de estructuras de líneas y cuñas, las siguientes:



Figura 10. Estructura de moléculas. Recuperado de: <https://www.portaleducativo.net/segundo-medio/62/representacion-tridimensional-moleculas-organicas>

Otra forma de representar las moléculas orgánicas es a través de las estructuras de esferas y varillas, en donde los enlaces son varillas y los átomos pequeñas esferas, cuyo color es característico del elemento al cual representa. Esta estructura no refleja ni el tamaño ni la forma real de la molécula, pero permite distinguir los diferentes átomos que forman la molécula y los enlaces presentes en ella.

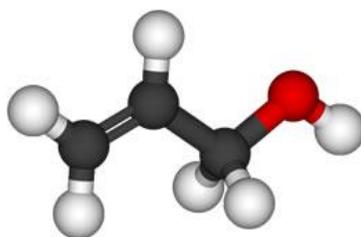


Figura 11. Estructura de esferas y varillas. Recuperado de: <https://www.portaleducativo.net/segundo-medio/62/representacion-tridimensional-moleculas-organicas>

Otra forma de

representar las moléculas orgánicas es a través de las proyecciones de caballete.

En estas estructuras la representación espacial, en donde un enlace particular de la molécula se muestra utilizando una línea en forma de cuña, sólida, lo que indica que ese enlace sale del plano. El resto de los enlaces se representa a través de líneas sencillas.

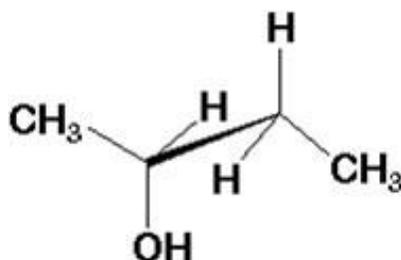


Figura 12. Estructura de proyecciones de caballete. Recuperado de: <https://www.portaleducativo.net/segundo-medio/62/representacion-tridimensional-moleculas-organicas>

Según la disposición de los átomos de hidrógenos enlazantes, se encuentran estructuras alternadas y estructuras eclipsadas.

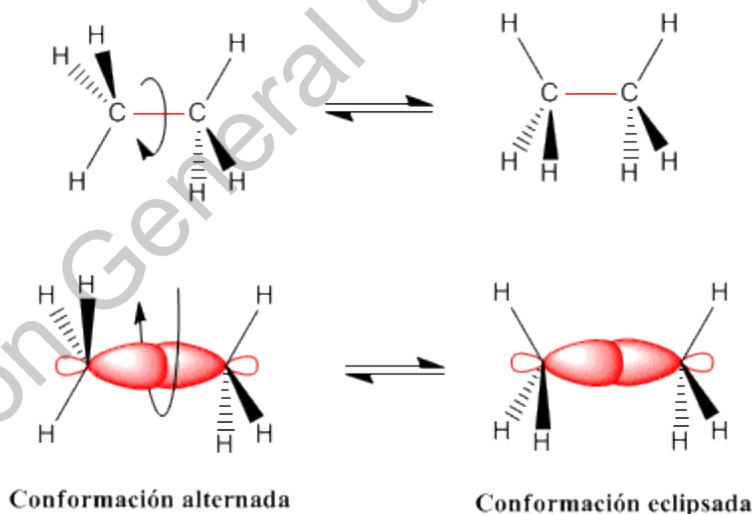


Figura 13. Estructura alterada y eclipsada. Recuperado de: <https://www.quimicaorganica.org/alcanos/68-isomeros-conformacionales.html>

Finalmente, a través de las proyecciones de Newman, en ellas se mira a la molécula a lo largo de un enlace entre átomos de carbono, de manera tal que, el átomo que está más próximo al observar se representa por un punto desde el cual emergen radialmente los tres enlaces entre carbono e hidrógeno. Por otro lado, el átomo de carbono que se encuentra en la parte posterior

y que está más lejano al observador, se representa por un círculo desde el cual salen radialmente también los enlaces entre carbono e hidrógeno.

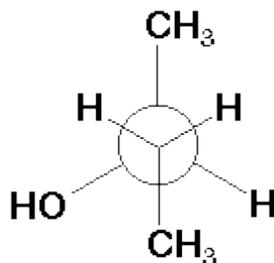


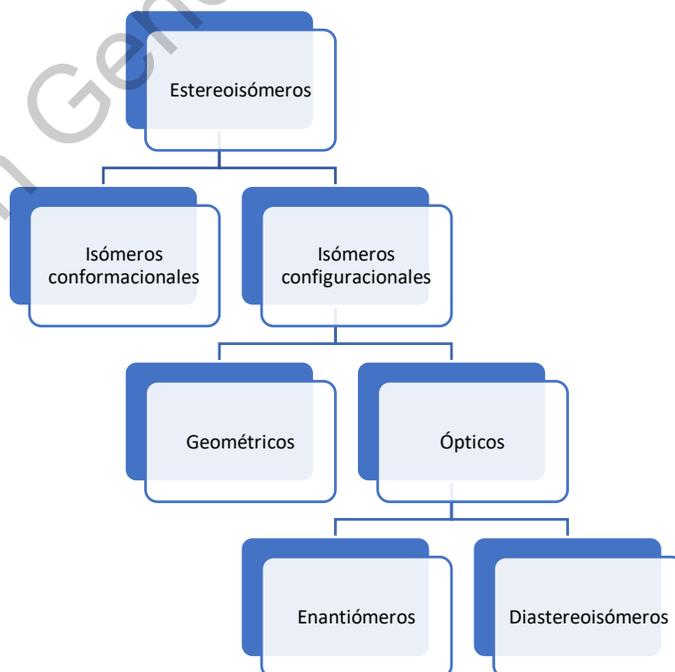
Figura 14. Estructura de proyecciones de Newman. Recuperado de: <https://www.quimicaorganica.org/alcanos/68-isomeros-conformacionales.html>

2.2.4. Impedimento estérico

El impedimento estérico hace que la reacción por una de las caras esté favorecida, y el resultado es una mezcla de diastereoisómeros (estereoisómeros tales que no son superponibles, pero tampoco son imagen especular uno del otro, es decir, no son enantiómeros) en proporciones diferentes. En pocas palabras es una propiedad de la estructura espacial de una molécula que impide o retarda la reacción con otra molécula en una cierta posición y se ve favorecida en otra.

2.2.5. Clasificación de los estereoisómeros

Los estereoisómeros pueden clasificarse del modo siguiente:



Los isómeros configuracionales no pueden interconvertirse a temperatura ambiente. Por ello, a diferencia de los isómeros conformacionales pueden separarse. Para pasar de uno a otro es preciso normalmente romper y formar enlaces ($E_a = 80-90$ kcal/mol).

Hay dos clases:

- a) Geométricos: Los que se originan por la distinta orientación de átomos o grupos respecto de un doble enlace o un plano de anillo.
- b) Ópticos: Los que se originan por la distinta orientación espacial en torno a un estereocentro (generalmente un C con hibridación sp^3 unido a 4 sustituyentes distintos). Se les denomina así por su distinto comportamiento frente a la luz polarizada. Esta clase abarca a dos tipos de isómeros configuracionales:
 - c) Los enantiómeros: que se relacionan por ser imágenes especulares no superponibles
 - d) Los diastereoisómeros o diastereómeros: isómeros configuracionales que no son imágenes especulares uno del otro.

2.2.6. Análisis conformacional

La Estereoquímica es la rama de la Química que se ocupa de los aspectos tridimensionales de las moléculas y de su reactividad. No se puede entender la química orgánica sin tener en cuenta la estereoquímica. Los sistemas biológicos son muy selectivos y a menudo discriminan moléculas con diferencias estereoquímicas muy pequeñas. El análisis conformacional forma parte del estudio espacial de las moléculas.

Se denominan isómeros a compuestos con la misma fórmula empírica pero diferente estructura.

Los **isómeros constitucionales** difieren en su secuencia de enlace, presentan diferente conectividad.

Los **isómeros configuracionales** tienen la misma conectividad, pero difieren en la disposición espacial de los átomos.

Los **isómeros conformacionales** tienen la misma constitución, igual configuración, pero difieren espacialmente en que se pasa de un isómero a otro por simple rotación de un enlace. Las diversas formas que adquieren las moléculas como resultado de la rotación en torno a un enlace sencillo, se llaman conformaciones y cada una de ellas constituye un conformero.

2.3. Alquenos

Los alquenos son hidrocarburos que contienen enlaces dobles carbono-carbono. Un enlace doble carbono-carbono es la parte más reactiva de un alqueno, por lo que decimos que el enlace doble es el grupo funcional del alqueno. Los nombres de los alquenos terminan con el sufijo -eno. Si el enlace doble pudiera encontrarse en más de una posición, entonces la cadena se numera y el número más bajo de los dos carbonos con enlace doble se agrega al nombre para indicar la posición del enlace doble.

2.3.1. Nomenclatura de alquenos

Los nombres de los alquenos se basan en la cadena continua más larga de carbono que contiene el doble enlace. El nombre que se da a la cadena se obtiene del nombre del alcano correspondiente cambiando la terminación -ano por -eno.

La ubicación del doble enlace a lo largo de una cadena de alqueno se indica mediante un prefijo numérico que designa el número del átomo de carbono que es parte del doble enlace y está más próximo a un extremo de la cadena. La cadena se numera siempre a partir del extremo que nos lleva más pronto al doble enlace y que, por tanto, da el prefijo numérico más pequeño. En el propeno la única ubicación posible del doble enlace es entre el primero y el segundo carbono; por consiguiente, es innecesario un prefijo que indique su ubicación. En el caso del buteno hay dos posiciones posibles del doble enlace: ya sea después del primer carbono (1-buteno) o después del segundo carbono (2-buteno).

Si una sustancia contiene dos o más dobles enlaces, cada uno se ubica mediante un prefijo numérico. La terminación del nombre se altera para identificar el número de dobles enlaces: dieno (dos), trieno (tres), y así sucesivamente. Por ejemplo, el $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ es el 1,4-pentadieno.

2.3.2. Propiedades de los alquenos

La mayoría de las propiedades físicas de los alquenos son parecidas a las de los alcanos. Al igual que los alcanos, los alquenos tienen densidades de aproximadamente 0.6 o 0.7 g/cm³. Los puntos de ebullición y las densidades de algunos alquenos representativos aparecen en la tabla 2. Esta tabla muestra que los puntos de ebullición de los alquenos aumentan

ligeramente con la masa molecular. Al igual que en los alcanos, una mayor ramificación implica una mayor volatilidad y puntos de ebullición más bajos. Por ejemplo, el 2-metilpropeno (isobutileno) tiene un punto de ebullición de $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, el cual es menor que el punto de ebullición de cualquiera de los butenos no ramificados.

Tabla 2: Propiedades de los alquenos

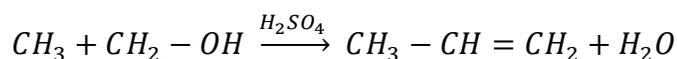
Nombre	Estructura	Carbonos	Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	Densidad (g/cm^3)
Eteno (etileno)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2	-104	0.52
Propeno (propileno)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3	-47	0.59
2-metilpropeno (isobutileno)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	4	-7	0.59
But-1-eno	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4	-6	0.60
2-metilbut-2-eno	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	5	39	0.66
Hex-1-eno	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	6	64	0.68

2.3.3. Obtención de alquenos

En general, los alquenos pueden obtenerse a partir de reacciones de eliminación, sin embargo, todos los alquenos de importancia industrial se producen por el cracking o craqueo del petróleo, a continuación, se describen algunas formas de sintetizar los alquenos:

2.3.3.1 Deshidratación de alcoholes:

Los alcoholes son abundantes y pueden obtenerse fácilmente en el laboratorio, este es un buen método de obtener alquenos. El proceso en si puede llevarse a cabo en solución o en fase de vapor: en solución se requiere la presencia de ácidos fuertes como H_2SO_4 ; en fase de vapor se requiere ácido fosfórico y alúmina, Al_2O_3 :



El tratamiento de alcoholes con ácidos minerales a elevadas temperaturas provoca la pérdida del agua, que transcurre a través de mecanismos E1 o E2.

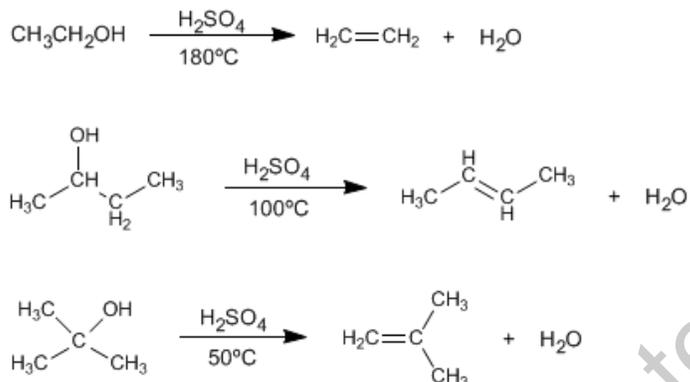


Figura 15. Mecanismos E1 y E2. Recuperado de: <https://sites.google.com/site/qoi2014ichocotocorenteriamadai/unidad-iy-hidrocarburos-insaturados/-4-obtencion-de-alquenos>

En las condiciones de reacción, se observa que los alcoholes terciarios deshidratan mejor que los secundarios, y estos a su vez mejor que los primarios.

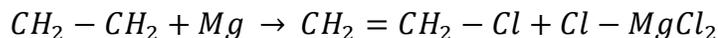
2.3.3.2 Deshidroalogenación de haluros

Esta reacción se lleva a cabo con KOH en etanol se remueve un átomo de halógeno y uno de hidrogeno de los carbonos vecinos:



2.3.3.3 Deshalogenación de haluros

También es posible obtener un alqueno por deshalogenación de dihaluros vecinales o dihalogenuros; los halogenuros se remueven con magnesio o con zinc. Así del 1,2 - dicloroetano puede obtenerse eteno:



2.3.3.4 Reducción de alquinos

En condiciones controladas puede obtenerse un alqueno a partir de un alquino adicionando solo una molécula de hidrogeno al enlace triple. esta reacción se lleva a cabo con sodio o litio en presencia de NH₃ líquido.

2.3.4. Adición electrofílica

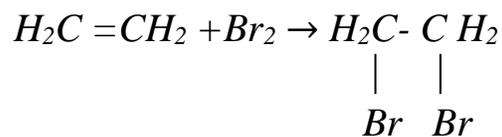
En principio, muchos reactivos diferentes pueden adicionarse a un enlace doble para formar productos más estables; es decir, las reacciones son muy favorables en energía, Sin embargo, no todas estas reacciones presentan una rapidez conveniente. Por ejemplo, la reacción del etileno con hidrógeno (para producir etano) es fuertemente exotérmica, pero la rapidez es muy lenta. Una mezcla de etileno e hidrógeno puede durar años sin mostrar una reacción considerable. Adicionar un catalizador como el platino, paladio o níquel, permite que ocurra la reacción con una gran rapidez. Algunos reactivos reaccionan con enlaces dobles carbono-carbono sin la ayuda de un catalizador. Para comprender qué tipos de reactivos reaccionan con enlaces dobles, considere la estructura del enlace pi. Aunque los electrones del esqueleto de enlaces sigma están muy unidos, el enlace pi se deslocaliza por arriba y por abajo del enlace sigma. Los electrones enlazantes pi se extienden más allá de los núcleos de carbono y están menos unidos. Un electrófilo fuerte tiene afinidad por estos electrones poco unidos y puede atraerlos para formar un nuevo enlace y dejar a uno de los átomos de carbono con sólo tres enlaces y una carga positiva: un carbocatión. En efecto, el enlace doble ha reaccionado como un nucleófilo, donando un par de electrones al electrófilo. La mayoría de las reacciones de adición involucran un segundo paso, en el que un nucleófilo ataca al carbocatión para formar un producto estable de adición. En el producto, tanto el electrófilo como el nucleófilo están enlazados a los átomos de carbono que estaban conectados por el enlace doble. Este tipo de reacción necesita un electrófilo fuerte que atraiga los electrones del enlace pi y genere un carbocatión en el paso limitante de la rapidez. La mayoría de las reacciones de alquenos caen dentro de esta gran clase de adiciones electrofílicas a alquenos.

2.3.5. Reacciones de alquenos

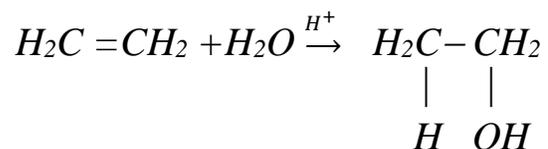
2.3.5.1 Adiciones electrofílicas

La presencia de dobles enlaces carbono-carbono en los hidrocarburos aumenta notablemente su reactividad química. Las reacciones más características de los alquenos son las reacciones de adición, en las que se adiciona un reactivo a los dos átomos que forman el enlace múltiple.

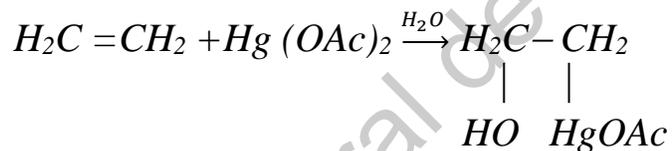
a) Adición de haluros de hidrógeno



b) Hidratación catalizada por un ácido



c) Oximercuración demercuración



d) Alcoximercuración demercuración

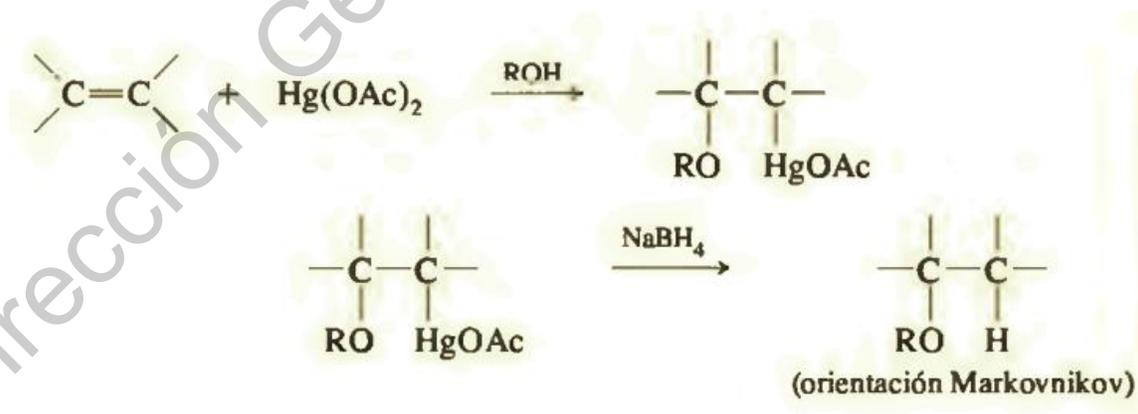


Figura 16. Alcoximercuración-demercuración. (L.G. Wade, 2011)

e) Hidrobotación-oxidación

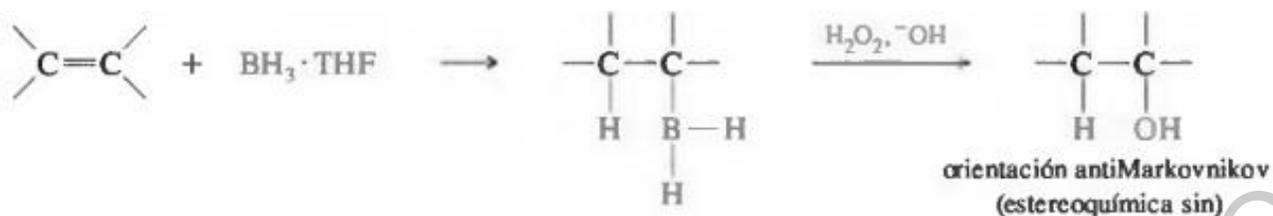


Figura 17. Hidrobotación-oxidación. (L.G. Wade, 2011)

f) Polimerización



Figura 18. Hidrobotación-oxidación. (L.G. Wade, 2011)

2.3.5.2 Reducción: hidrogenación catalítica

La hidrogenación de un alqueno es formalmente una reducción, con H₂ adicionándose a través del enlace doble para formar un alcano. El proceso por lo general requiere un catalizador que contenga Pt, Pd o Ni.

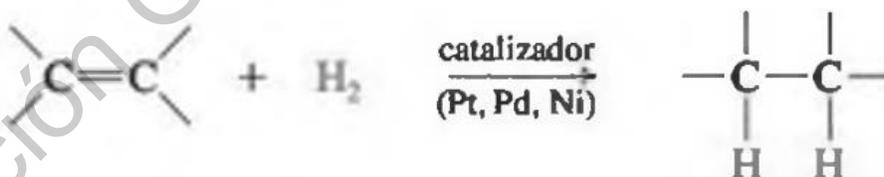


Figura 19. Hidrobotación-oxidación. (L.G. Wade, 2011)

Para la mayoría de los alquenos, la hidrogenación ocurre a temperatura ambiente, utilizando hidrógeno gaseoso a presión atmosférica. El alqueno por lo general está disuelto en un alcohol, un alcano, o ácido acético. Se adiciona una pequeña cantidad de catalizador de platino, paladio

o níquel, y el recipiente se sacude o agita mientras la reacción se lleva a cabo. La hidrogenación en realidad ocurre en la superficie del metal, donde la disolución líquida del alqueno entra en contacto con el hidrógeno y el catalizador.

2.3.5.3 Adiciones oxidativas

a) Adición de halógenos

Los halógenos se adicionan a los alquenos para formar dihaluros vecinales.

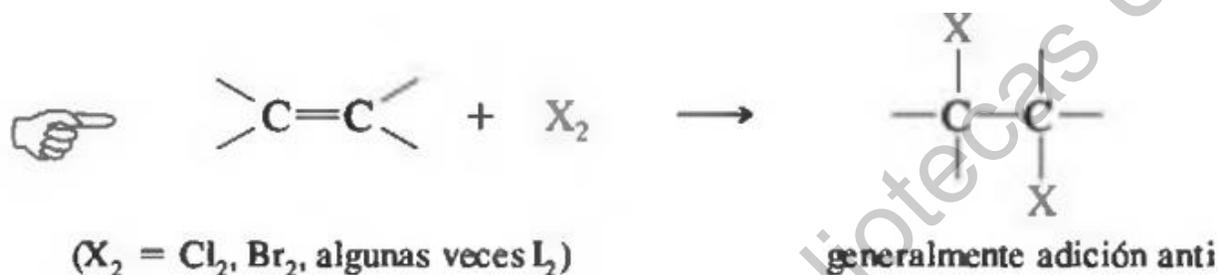


Figura 20. Hidrobotación-oxidación. (L.G. Wade, 2011)

b) Formación de halohidrinas

Una halohidrina es un alcohol con un halógeno en el átomo de carbono adyacente. En presencia de agua, los halógenos se adicionan a los alquenos para formar halohidrinas. El halógeno electrofílico se adiciona al alqueno para formar un ion halonio, el cual también es electrofílico. El agua actúa como un nucleófilo para abrir el ion halonio y formar la halohidrina.

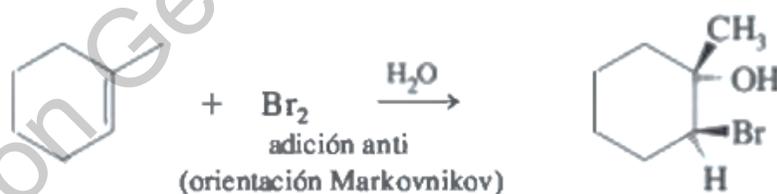


Figura 21. Hidrobotación-oxidación. (L.G. Wade, 2011)

c) Epoxidación

Algunas de las reacciones más importantes de los alquenos involucran una oxidación. Cuando hablamos de oxidación, por lo general implicamos reacciones que forman enlaces carbono oxígeno. (Los halógenos son agentes oxidantes, y la adición de una molécula de halógeno a través de un enlace doble también es formalmente una oxidación.) Las oxidaciones son muy

importantes, ya que muchos grupos funcionales comunes contienen oxígeno y las oxidaciones de los alquenos son algunos de los mejores métodos para adicionar oxígeno a las moléculas orgánicas. Consideraremos métodos de epoxidación, hidroxilación y ruptura oxidativa de los enlaces dobles de alquenos.

Un epóxido es un éter cíclico de tres miembros, también conocido como oxirano. Los epóxidos son intermediarios sintéticos valiosos que se utilizan para convertir alquenos en una variedad de grupos funcionales. Un alqueno se convierte en un epóxido a través de un peroxiácido, un ácido carboxílico que tiene un átomo de oxígeno adicional en un enlace -O-O- (peroxi).

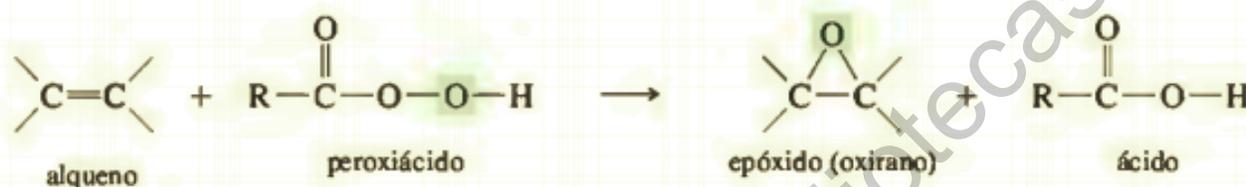


Figura 22. Epoxidación. (L.G. Wade, 2011)

d) Hidroxilación anti



Figura 23. Hidroxilación anti. (L.G. Wade, 2011)

e) Hidroxilación sin

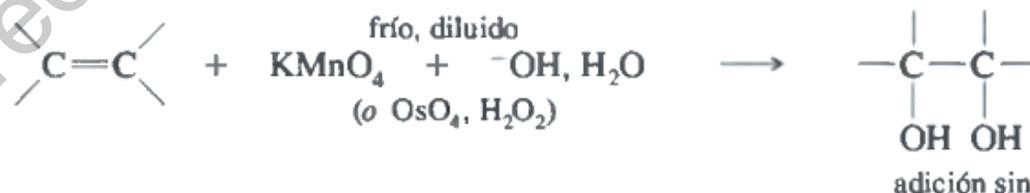


Figura 24. Hidroxilación sin. (L.G. Wade, 2011)

2.3.5.4 Ruptura oxidativa de alquenos

En una hidroxilación con permanganato de potasio, si la disolución está caliente, es ácida o está muy concentrada, puede ocurrir la ruptura oxidativa del glicol. En efecto, el enlace doble se rompe en dos grupos carbonilo. Los productos son, al inicio, cetonas y aldehídos, pero los aldehídos se oxidan y forman ácidos carboxílicos bajo estas fuertes condiciones oxidantes. Si la molécula contiene un grupo terminal =CH₂, ese grupo se oxida por completo hasta formar CO₂ y agua.

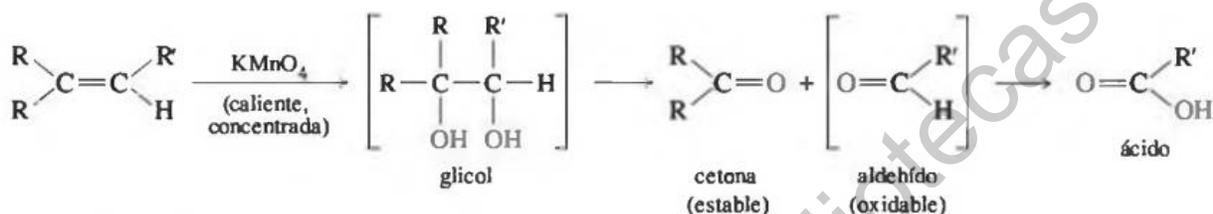


Figura 25. Ruptura oxidativa de alquenos. (L.G. Wade, 2011)

a) Ozonólisis

Al igual que el permanganato, el ozono rompe los enlaces dobles para formar cetonas y aldehídos. Sin embargo, la ozonólisis es moderada y tanto las cetonas como los aldehídos pueden recuperarse sin experimentar una oxidación posterior.

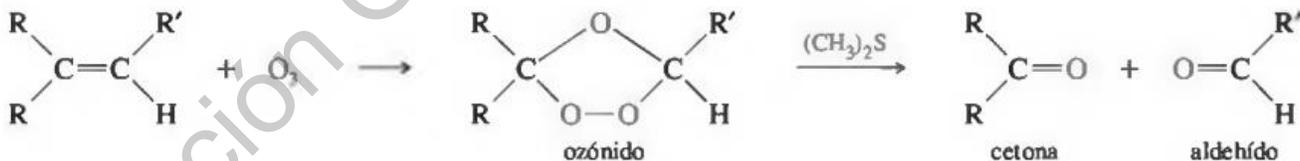


Figura 26. Ozonólisis. (L.G. Wade, 2011)

b) Permanganato de potasio

Tanto el permanganato como la ozonólisis rompen el enlace doble carbono-carbono y lo sustituyen con grupos carbonilo (C=O). En la ruptura con permanganato, todos los productos aldehídos se oxidan después para formar ácidos carboxílicos. En el procedimiento ozonólisis

reducción, los productos aldehído se generan en el paso de reducción con sulfuro de dimetil (y no en la presencia de ozono), por lo que no pueden oxidarse.

2.3.5.5 Metátesis de olefinas (alquenos)

El enlace doble es el enlace más fuerte de un alqueno, aunque también es el más reactivo. Imagine qué útil sería si pudiéramos romper moléculas en sus enlaces dobles y volver a unirlos como queramos. Ése es el objetivo de la metátesis de olefinas. Podemos pensar en un alqueno como dos grupos alquilideno (=CHR) unidos por el enlace doble, y dividirlo mentalmente como si tan sólo dividiéramos la molécula como cuando vamos a nombrarla E o Z. La metátesis de olefinas es cualquier reacción que cambie e intercambie estos grupos alquilideno. La palabra metátesis proviene de las palabras griegas meta (cambio) y thesis (posición), lo que significa que los grupos alquilideno cambian sus posiciones en los productos.

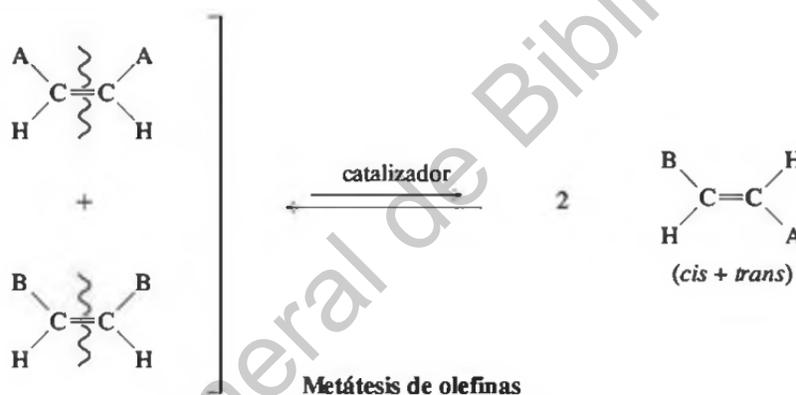


Figura 27. Metátesis de olefinas. (L.G. Wade, 2011)

2.3.6. Análisis de alquenos

2.4. Dienos

Los dienos son alquenos que contienen dos dobles enlaces carbono-carbono, por lo que tienen esencialmente las mismas propiedades que estos hidrocarburos.

2.4.1. Movimiento y resonancia de los electrones

Es una herramienta empleada para representar ciertos tipos de estructuras moleculares. La resonancia consiste en la combinación lineal de estructuras teóricas de una molécula (estructuras resonantes o en resonancia) que no coinciden con la estructura real, pero que

mediante su combinación nos acerca más a su estructura real. El efecto es usado en una forma cualitativa, y describe las propiedades de atracción o liberación de electrones de los sustituyentes, basándose en estructuras resonantes relevantes, y es simbolizada por la letra R o M. El efecto resonante es negativo (-R/-M) cuando el sustituyente es un grupo que atrae electrones, y el efecto es positivo (+R/+M) cuando, a partir de la resonancia, el sustituyente es un grupo que dona electrones.

La resonancia molecular es un componente clave en la teoría del enlace covalente. Para su existencia es imprescindible la presencia de enlaces dobles o triples en la molécula. El flujo neto de electrones desde o hacia el sustituyente está determinado también por el efecto inductivo. El efecto resonante se da como resultado del solapamiento (traslape) de orbitales p no tiene efecto alguno en este efecto inductivo, puesto que el efecto inductivo está relacionado exclusivamente con la electronegatividad de los átomos, y su química estructural.

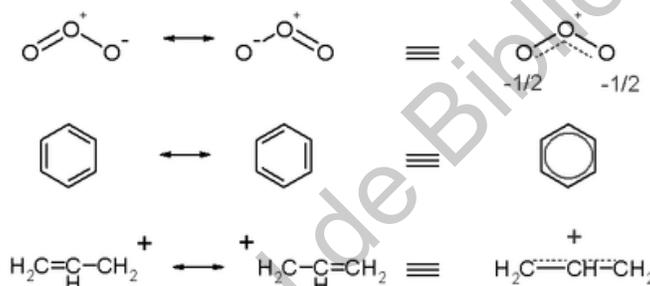


Figura 28. Ejemplos de resonancia de electrones. Recuperado de: [https://es.wikipedia.org/wiki/Resonancia_\(qu%C3%ADmica\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Resonancia_(qu%C3%ADmica))

2.4.2. Nomenclatura de los dienos

Se nombran por medio del sistema IUPAC en la misma forma que los alquenos, excepto que se usa la terminación “dieno” con dos números para indicar las posiciones de los dobles enlaces.

Ejemplos:

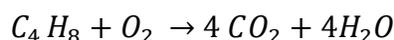
Formula	Nombre
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3 – Butadieno o divinilo
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,4 – Pentadieno

2.4.3. Propiedades de los dienos

Los hidrocarburos diénicos causan reacciones de adición corrientes, decoloran el agua de bromo. Las reacciones de adición tienen sus peculiaridades. Los dienos conjugados difieren de los alquenos simples en tres aspectos:

1. Son más estables
2. Sufren adición 1,4
3. Son más reactivos en la adición de radicales libres.

La combustión es mediante la siguiente reacción

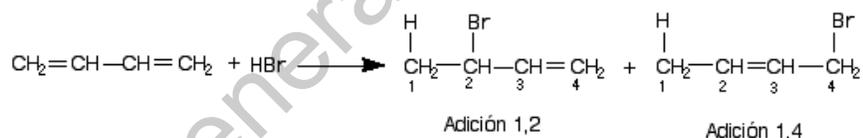


El 1,3-butadieno o divinilo es un gas fácilmente licuable (a -5°C) y el 2-metil-1,3-butadieno, o isopreno es un líquido de fácil ebullición.

2.4.4. Reacciones de adición

Adición directa y conjugada

Dos formas de reacción son posibles cuando los dienos conjugados sufren reacciones de adición: adición directa o adición 1,2 y adición conjugada o adición 1,4:



Mecanismo

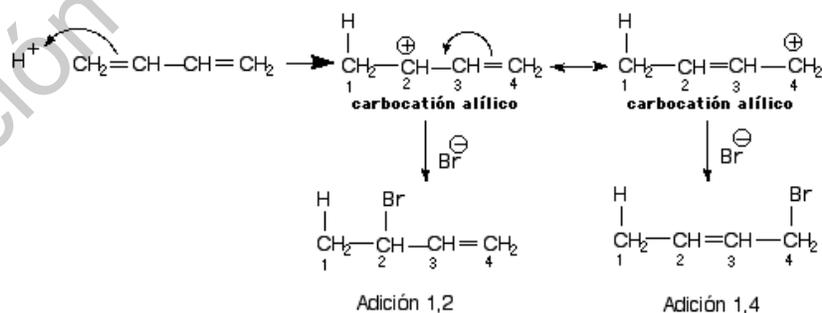


Figura 29. Adición directa y conjugada. (Recuperado de: <https://sites.google.com/site/qui2014ichocotecorenteriamadai/unidad-iv-hidrocarburos-insaturados/4-8-reacciones-de-adicion-de-dienos>)

2.4.5. Análisis de dienos

2.5. Alquinos

Los alquinos son hidrocarburos con enlaces triples carbono-carbono como su grupo funcional. Los nombres de los alquinos por lo general tienen el sufijo -ino aunque algunos de sus nombres comunes (por ejemplo, el acetileno) no cumplen con esta regla. El enlace triple es lineal, por lo que en los alquinos no existe posibilidad alguna de isomería geométrica (cis-trans).

2.5.1. Nomenclatura de los alquinos

La nomenclatura IUPAC para los alquinos es parecida a la de los alquenos. Localizamos la cadena continua más larga de átomos de carbono que incluya el enlace triple y cambiamos la terminación -ano del alcano precursor por la terminación -ino. La cadena se numera a partir del extremo más cercano al enlace triple, y la posición de este enlace se establece por su átomo de carbono con la numeración más baja. A los sustituyentes se les asignan números para indicar sus posiciones.

Cuando están presentes otros grupos funcionales, los sufijos se combinan para producir los nombres compuestos de los alquinos (un enlace doble y uno triple), los alquinoles (un enlace triple y un alcohol), etcétera. El nuevo sistema IUPAC (coloca el número inmediatamente antes del grupo) ayuda a que los nombres sean más claros. Las reglas IUPAC dan a los alcoholes una prioridad más alta que a los alquenos y alquinos, por lo que la numeración comienza en el extremo más cercano al alcohol. Si el enlace doble y el enlace triple están equidistantes a los extremos de la cadena, ésta se numera de tal forma que el enlace doble tenga el número más bajo y no el enlace triple (porque la terminación “-eno” está, por orden alfabético, antes que la terminación “-ino”).

2.5.2. Propiedades de los alquinos

Las propiedades físicas de los alquinos (tabla 2) son parecidas a las de los alcanos y alquenos con masas moleculares similares. Los alquinos son relativamente no polares y casi insolubles en agua. Son muy solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, incluidos la acetona, éter, cloruro de metileno, cloroformo y alcoholes. Muchos alquinos tienen olores característicos, algo desagradables. El acetileno, el propino y los butinos son gases a temperatura ambiente, al igual que los alcanos y alquenos correspondientes. De hecho, los

puntos de ebullición de los alquinos son casi iguales a los de los alcanos y alquenos con esqueletos de carbonos parecidos.

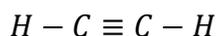


Tabla 3: Propiedades de alquinos seleccionados				
Nombre	Estructura	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm ³)
Etino (acetileno)	$H - C \equiv C - H$	-82	-84	0.62
Propino	$H - C \equiv C - CH_3$	-101	-23	0.67
But-1-ino	$H - C \equiv C - CH_2CH_3$	-126	8	0.67
But-2-ino	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	-32	27	0.69
3-metilbut-1-ino	$CH_3 - CH(CH_3) - C \equiv C - H$	-90	40	0.70
Hex-1-ino	$H - C \equiv C - (CH_2)_3 - CH_3$	-101	55	0.71

2.5.3. Obtención de alquinos

Los alquinos se obtienen mediante reacciones de eliminación a partir de dihaloalcanos vecinales o geminales. Se obtiene acetileno por la simple adición controlada de agua de Carburo de calcio (CaC₂) a temperatura normal.

2.5.4. Reacciones de adición

2.5.4.1 Formación de aniones acetiluro



Figura 30. Aniones acetiluro. (L.G. Wade, 2011)

2.5.4.2 Alquilación de iones acetiluro



Figura 31. Alquilación de iones acetiluro. (L.G. Wade, 2011)

2.5.4.3 Reacciones con grupos carbonilo

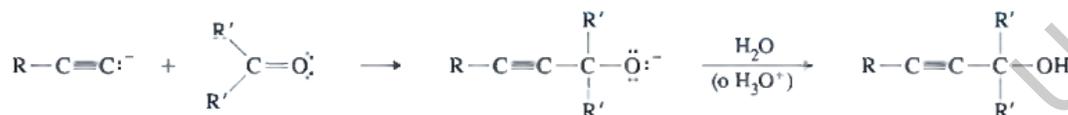


Figura 32. Reacciones con grupos carbonilo. (L.G. Wade, 2011)

2.5.4.4 Reducción para formar alcanos



Figura 33. Reducción para formar alcanos. (L.G. Wade, 2011)

2.5.4.5 Adición de halógenos

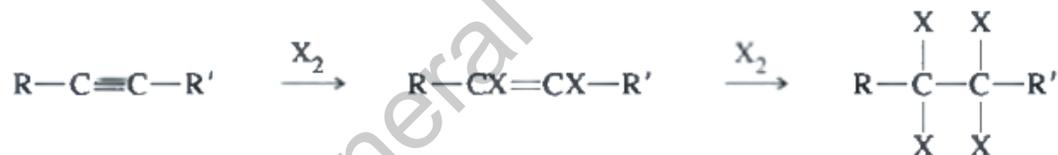


Figura 34. Adición de halógenos. (L.G. Wade, 2011)

2.5.4.6 Adición de haluros de hidrógeno (donde HX= HCl, HBr, HI)

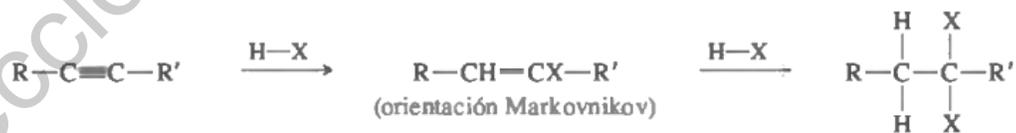


Figura 35. Adición de haluros de hidrógeno. (L.G. Wade, 2011)

2.5.4.7 Adición de agua

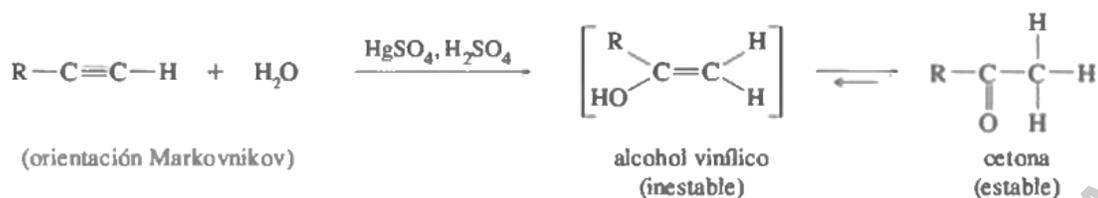


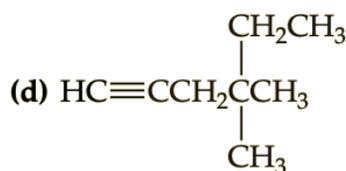
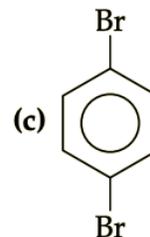
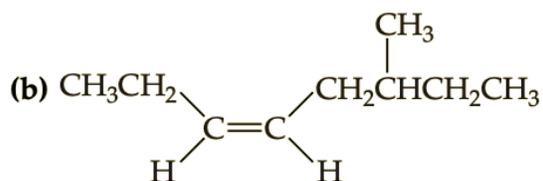
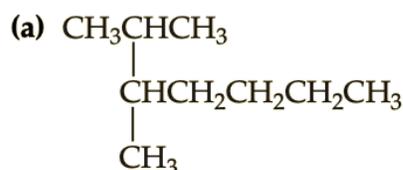
Figura 36. Adición de agua. (L.G. Wade, 2011)

2.5.5. Análisis de alquinos

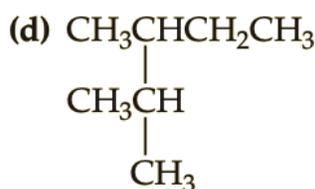
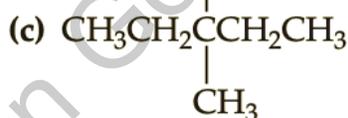
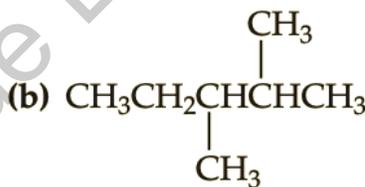
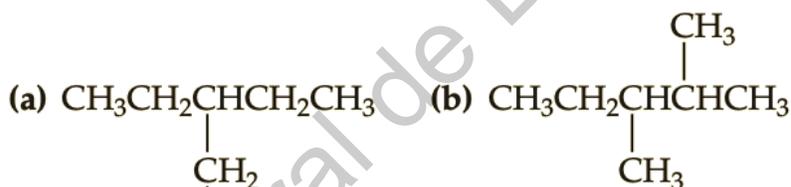
Ejercicios Unidad II

1. Escriba las estructuras de los siguientes compuestos.
(a) 3-etil-4-metilhexano (b) 3-etil-5-isobutil-3-metilnonano (c) 4-ter-butil-2-metilheptano
(d) 5-isopropil-3,3,4-trimetiloctano
2. Escriba las estructuras y los nombres de
(a) los cinco isómeros del C_6H_{14} (b) los nueve isómeros del C_7H_{16}
3. Dibuje las estructuras de los siguientes compuestos.
(a) 4-(1,1 dimetiletil) octano (b) 5-(1,2,2-trimetilpropil) nonano (c) 3,3-dietil-4(2,2-dimetilpropil) octano
4. Dibuje los dos isómeros de enlace del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{-SCN}]^{2+}$.
(b) Dibuje los dos isómeros geométricos del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{2+}$. (c) Se pueden preparar dos compuestos de fórmula $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}$. Muestre la diferencia entre ellos mediante fórmulas estructurales. ¿Qué tipo de isomería ilustra este caso?
5. Considere un complejo octaédrico MA_3B_3 . ¿Cuántos isómeros geométricos es de esperar que tenga este compuesto? ¿Son isómeros ópticos algunos de los isómeros? En caso afirmativo, ¿cuáles lo son?
6. Dibuje los isómeros *cis* y *trans* del ion $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{-Cl}]^{2+}$. ¿Es quiral alguno de ellos, o ambos? De ser así, dibuje los dos enantiómeros.
7. Dibuje todos los isómeros del penteno (C_5H_{10}). (Considere únicamente los que tienen una cadena de hidrocarburo no ramificada.)
8. ¿Por qué es posible la isomería geométrica en el caso de los alquenos, pero no en el de los alcanos ni alquinos?

9. Escriba el nombre de los siguientes compuestos:



10. ¿Cuáles de las estructuras siguientes representan la misma sustancia?



11. Los puntos de ebullición del hex-1-eno (64 °C) y el hex-1-ino (71 °C) son lo suficientemente cercanos por lo que resulta difícil lograr una separación limpia mediante una destilación. Muestre cómo utilizaría la acidez del hex-1-ino para eliminar la última traza de éste de una muestra de hex-1-eno.

12. Muestre cómo podría sintetizar el dec-3-ino a partir de acetileno y cualesquier haluros de alquilo necesarios.

13. Muestre los reactivos e intermediarios involucrados en el otro orden de la síntesis del dec-3-ino, adicionando primero el grupo etilo y el grupo exilo al final.

14. Muestre cómo podría sintetizar los siguientes compuestos, utilizando acetileno y cualesquier haluros de alquilo como materias primas. Si el compuesto dado no puede sintetizarse con este método, explique por qué. (a) hex-1 -ino (b) hex-2 -ino (c) hex-3-ino (d) 4-metilhex-2-ino
15. Muestre cómo sintetizaría 2-fenilhex-3-in-2-ol, comenzando con acetofenona (PhCOCH_3) y cualesquier reactivos necesarios. ("2-ol" significa que hay un grupo OH en el carbono C2).
16. Cuando el 2,2-dibromo-1 -fenilpropano se calienta durante mucho tiempo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en KOH fundido, el producto principal es un compuesto con un olor desagradable de fórmula C_9H_8 . Proponga una estructura para este producto y escriba un mecanismo que explique su formación.

UNIDAD III: COMPUESTOS AROMÁTICOS

Los químicos han considerado útil dividir todos los compuestos orgánicos en dos grandes clases: compuestos alifáticos y compuestos aromáticos. Los compuestos alifáticos son los de cadena abierta y los cíclicos que se les asemejan. A excepción de la aparición ocasional de un grupo fenilo (C_6H_5), las partes de hidrocarburo de los compuestos estudiados hasta ahora han sido alifáticas.

Los compuestos aromáticos son el benceno y los compuestos de comportamiento químico similar. Las propiedades aromáticas son las que distinguen al benceno de los hidrocarburos alifáticos. La molécula bencénica es un anillo de un tipo muy especial. Hay ciertos compuestos, también anulares, que parecen diferir estructuralmente del benceno y sin embargo se comportan de forma similar. Resulta que estos otros compuestos se parecen estructuralmente al benceno, en su estructura electrónica básica, por lo que también son aromáticos.

Veremos que los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su tendencia a la sustitución heterolítica. Además, estas mismas reacciones de sustitución son características de anillos aromáticos dondequiera que aparezcan, independientemente de los otros grupos funcionales que la molécula pudiera contener. Estos últimos afectan a la reactividad de los anillos aromáticos, y viceversa.

3.1. Estructura del benceno

En 1866, Friedrich Kekulé propuso una estructura cíclica para el benceno, con tres enlaces dobles. Considerando que en aquella época (1859) se habían propuesto los enlaces múltiples, la estructura cíclica con enlaces sencillos y dobles alternados se consideró algo extravagante. Sin embargo, la estructura de Kekulé tiene sus limitaciones. Por ejemplo, indica que hay dos 1,2-diclorobencenos, pero sólo se conoce la existencia de uno. Kekulé sugirió (en forma incorrecta) que un rápido equilibrio interconvierten a los dos isómeros del 1,2-diclorobenceno.

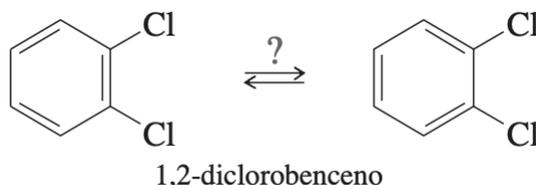


Figura 37. 1,2-diclorobenceno. (L.G. Wade, 2011)

La imagen de resonancia del benceno es una extensión natural de la hipótesis de Kekulé. En la estructura de Kekulé, los enlaces sencillos C-C serían más largos que los enlaces dobles. Con métodos espectroscópicos se ha demostrado que el anillo de benceno es plano, y que todos los enlaces tienen la misma longitud, 1.397 Å. Ya que el anillo es plano y los núcleos de carbono están a distancias iguales, las dos estructuras de Kekulé sólo deben diferir en las posiciones de los electrones pi.

En realidad, el benceno es un híbrido de resonancia de las dos estructuras de Kekulé. Esta representación implica que los electrones pi están deslocalizados, con un orden de enlace de $1\frac{1}{2}$ entre los átomos de carbono adyacentes. Las longitudes de enlace carbono-carbono en el benceno son menores que las de los enlaces sencillos típicos, pero mayores que las de los enlaces dobles típicos.

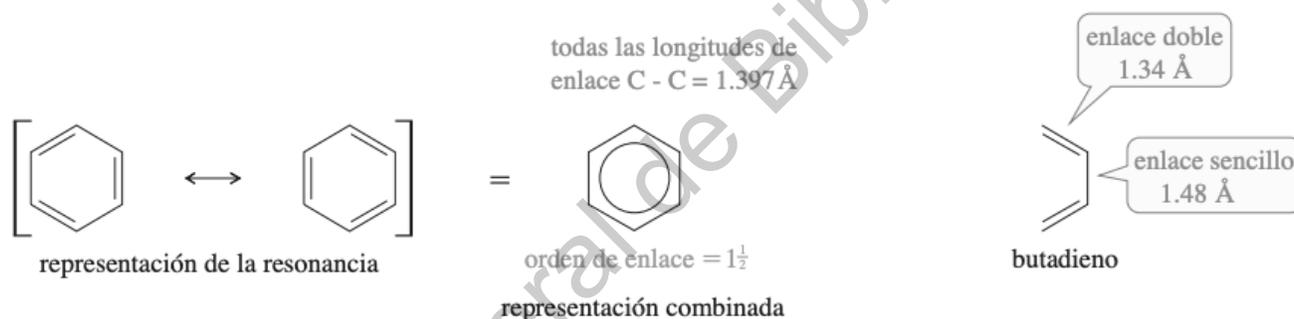


Figura 38. Deslocalización por resonancia. (L.G. Wade, 2011)

La imagen en la que se representa la deslocalización por resonancia explica la mayor parte de las propiedades estructurales del benceno y sus derivados: los compuestos aromáticos benzenoides. Como los enlaces pi están deslocalizados sobre el anillo, con frecuencia se inscribe un círculo en el hexágono, en vez de trazar tres enlaces dobles localizados. Esta representación nos ayuda a recordar que no hay enlaces sencillos o dobles localizados, y evita el tratar de dibujar isómeros supuestamente diferentes que sólo difieren en la posición de los enlaces dobles en el anillo. Sin embargo, con frecuencia se usan estructuras de Kekulé para representar mecanismos de reacción en los que se muestra el movimiento de pares individuales de electrones.

3.2. Concepto de aromaticidad

Si usamos esta representación de la resonancia, podemos considerar una representación más realista del benceno. El benceno es un anillo de seis átomos de carbono con hibridación sp^2 , cada uno unido a un átomo de hidrógeno. Todos los enlaces carbono-carbono tienen la misma longitud y todos los ángulos de enlace son exactamente 120° . Cada átomo de carbono sp^2 tiene un orbital p que no está hibridado y que es perpendicular al plano del anillo, y seis electrones ocupan este círculo de orbitales p .

En este punto, podemos definir a un compuesto aromático como un compuesto cíclico que contiene cierta cantidad de enlaces dobles conjugados y que tiene una energía de resonancia demasiado grande. Tomando al benceno como ejemplo, consideremos la forma en que difieren los compuestos aromáticos y los compuestos alifáticos. A continuación, se describirá por qué una estructura aromática da estabilidad adicional, y la forma en que podemos predecir la aromaticidad en algunos compuestos interesantes y excepcionales.

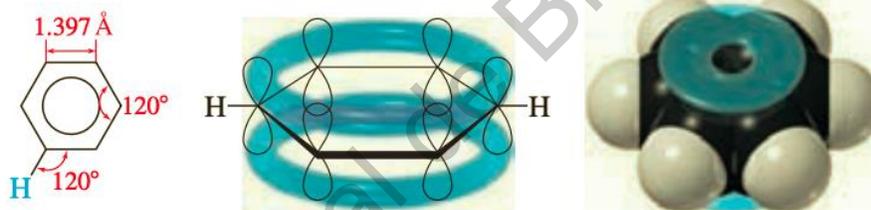


Figura 39. Representación más realista del benceno. (L.G. Wade, 2011)

3.3. Nomenclatura de los derivados del benceno

Según la IUPAC existen algunas reglas para la nomenclatura del benceno:

Regla 1. Cuando el benceno es monosustituido, se nombra primero el radical y se termina en la palabra benceno.

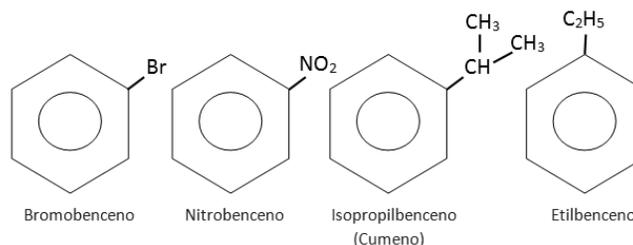


Figura 40. Nomenclatura del benceno monosustituido. Recuperado de: <https://www.fullquimica.com/2012/09/nomenclatura-de-los-derivados-del.html>

Regla 2. En bencenos disustituídos se indica la posición de los radicales mediante los prefijos *orto-* (*o-*), *meta* (*m-*) y *para* (*p-*). También pueden emplearse los localizadores 1,2-, 1,3- y 1,4-.

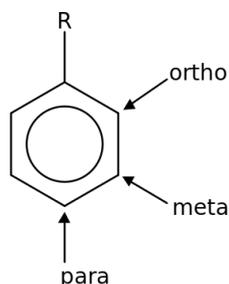


Figura 41. Sustitución (-ortho, -meta y -para) del benceno. Recuperado de: https://www.wikiwand.com/es/Patrones_de_sustituci%C3%B3n_en_hidrocarburos_arom%C3%A1ticos

Regla 3. En bencenos con más de dos sustituyentes, se numera el anillo de modo que los sustituyentes tomen los menores localizadores. Si varias numeraciones dan los mismos localizadores se da preferencia al orden alfabético.

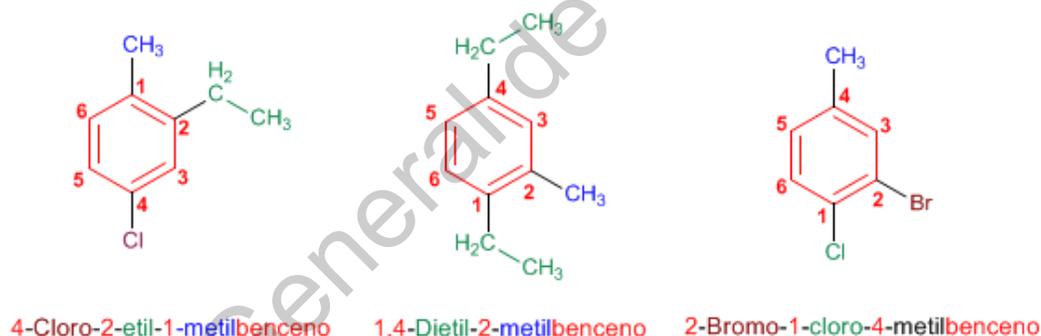


Figura 42. Nomenclatura del benceno con más de dos sustituyentes. Recuperado de: <https://www.quimicaorganica.org/benceno/problemas-nomenclatura-benceno/299-nomenclatura-de-benceno-reglas-iupac.html>

3.4. Síntesis del benceno

La primera síntesis del benceno fue realizada por M. Berthelot en 1868, el cual lo obtuvo haciendo pasar acetileno a través de un tubo de porcelana calentado al rojo. Una importante síntesis de laboratorio para obtener anillos aromáticos, es la deshidrogenación de derivados del ciclohexano, empleando como catalizadores S, Se y Pd.

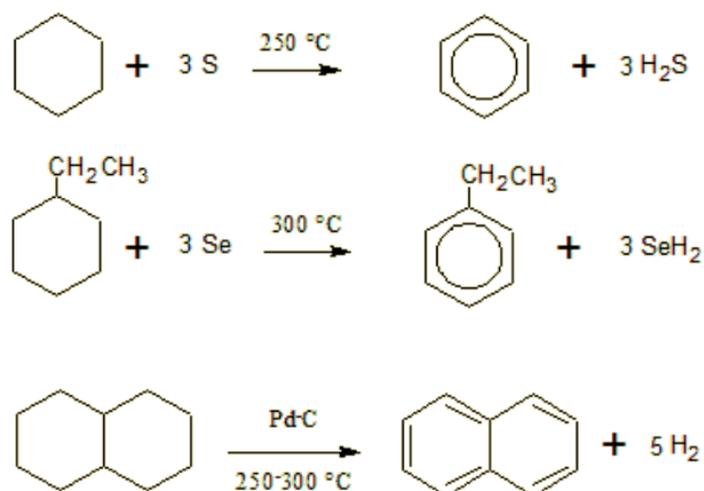


Figura 43. Síntesis del benceno. Recuperado de:
<https://www.textoscientificos.com/quimica/benceno/obtencion>

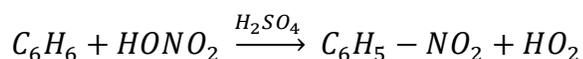
Puesto que los derivados del ciclohexano se pueden obtener por vía sintética, este procedimiento nos permite un método para preparar sustancias aromáticas específicas.

3.5. Reacciones del benceno

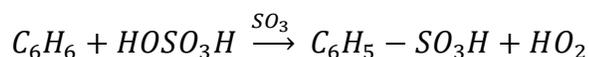
El benceno experimenta reacciones de sustitución, más que de adición. La estructura bencénica de Kekulé corresponde a una que llamaríamos “ciclohexatrieno”. Por esto, debería reaccionar con facilidad por adición, como lo hacen los compuestos similares, ciclohexadieno y ciclohexeno, que es una característica de la estructura de los alquenos. En condiciones donde los alquenos reaccionan rápidamente, el benceno no reacciona, o sólo lo hace muy lentamente.

En lugar de las reacciones de adición, el benceno experimenta con facilidad un conjunto de reacciones, todas de sustitución. A continuación, las más importantes.

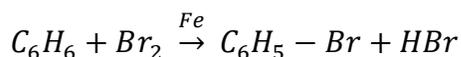
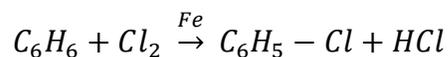
a) Nitración



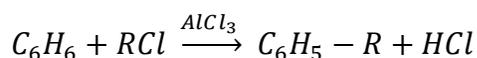
b) Sulfonación



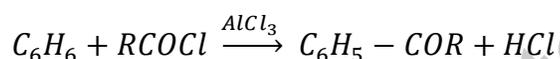
c) Halogenación



d) Alquilación de Friedel-Crafts



e) Acilación de Friedel-Crafts



En cada una de estas reacciones se ha sustituido un átomo, o grupo, por uno de los átomos de hidrógeno del benceno. A su vez, el producto puede sufrir sustitución posterior del mismo tipo. El hecho de que haya retenido las propiedades características del benceno indica que ha mantenido también su estructura característica. Es evidente que el benceno resiste la adición, que destruiría su sistema anular; en cambio, se sustituye con facilidad, conservando el sistema anular.

3.6. Arenos

Se le llama arenos a los derivados bencénicos que tienen cadenas laterales carbonatadas saturadas o insaturadas. Se le llama arilo a los radicales derivados de estos. Los arenos no son solubles en agua, pero sí lo son en solventes orgánicos. Son materia prima de muchos materiales en la industria. Algunos de los integrantes de esta familia son el benceno xileno, estireno, antraceno, naftaleno, fanantreno. Estos hidrocarburos se obtienen a partir de la refinación y transformación del petróleo.

3.7. Nomenclatura de arenos

Los hidrocarburos aromáticos monocíclicos simples se nombran sistemáticamente como derivados del benceno, especialmente cuando se tiene presente el mismo sustituyente.

El primer término de la serie es el benceno (C_6H_6). Al radical C_6H_5 - se le denomina fenilo (fenil). Cuando sobre el anillo de benceno existe un sustituyente, el hidrocarburo se nombra anteponiendo el nombre del radical, seguido de la palabra benceno.

Cuando hay dos sustituyentes sobre el anillo de benceno se puede nombrar mediante la correspondiente combinación de localizadores 1,2-, 1,3-, ó 1,4- o bien mediante los prefijos *o*- (orto), para el 1,2-, **meta**- para el 1,3- y **para**- para el 1,4- .

Algunos ejemplos se ven en la siguiente ilustración.

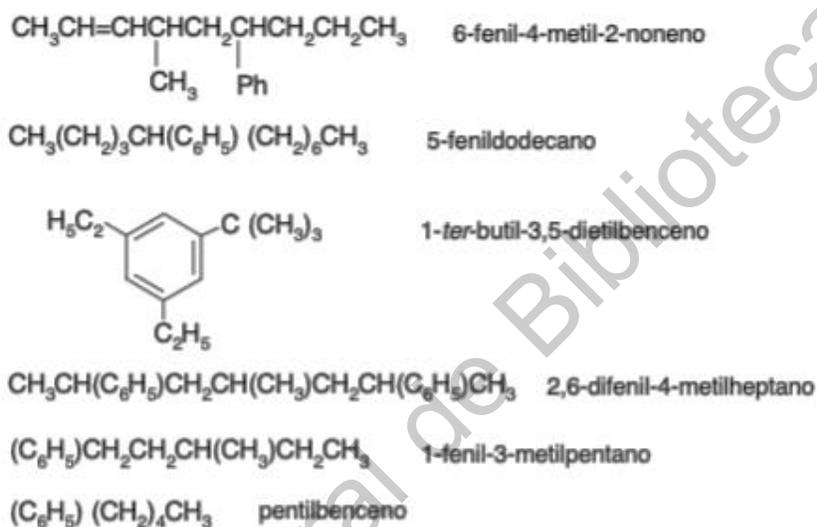


Figura 44. Ejemplos nomenclatura de bencenos. Recuperado de: <https://docplayer.es/16159287-Nomenclatura-de-los-arenos.html>

3.8. Sustitución electrofílica

El benceno tiene densidades de electrones pi que se encuentran por arriba y por abajo de la estructura plana formada por los enlaces sigma. Aunque los electrones pi del benceno se encuentran dentro de un sistema aromático estable, están disponibles para atacar a un electrófilo fuerte para formar un carbocatión. Este carbocatión, estabilizado por resonancia, se llama complejo sigma, porque el electrófilo está unido con el anillo de benceno mediante un nuevo enlace sigma.

El complejo sigma (que también se llama ion areno) no es aromático, porque el carbono que presenta una hibridación sp^3 interrumpe el anillo de orbitales p . La pérdida de la aromaticidad contribuye a la naturaleza altamente endotérmica de este primer paso. El complejo sigma se

vuelve a convertir en un compuesto aromático, ya sea por un paso inverso al primero (y regresando a los reactivos), o bien perdiendo el protón que está en el átomo de carbono tetraédrico sp^3 , formándose el producto de la sustitución aromática. La reacción global es la sustitución de un protón (H^+) por un electrófilo (E^+) en el anillo aromático; es la sustitución electrofílica aromática. Este tipo de reacciones incluye sustituciones por una gran variedad de reactivos electrofílicos. Como permite introducir grupos funcionales en forma directa al anillo aromático, la sustitución electrofílica aromática es el método más importante para llevar a cabo la síntesis de los compuestos aromáticos sustituidos.

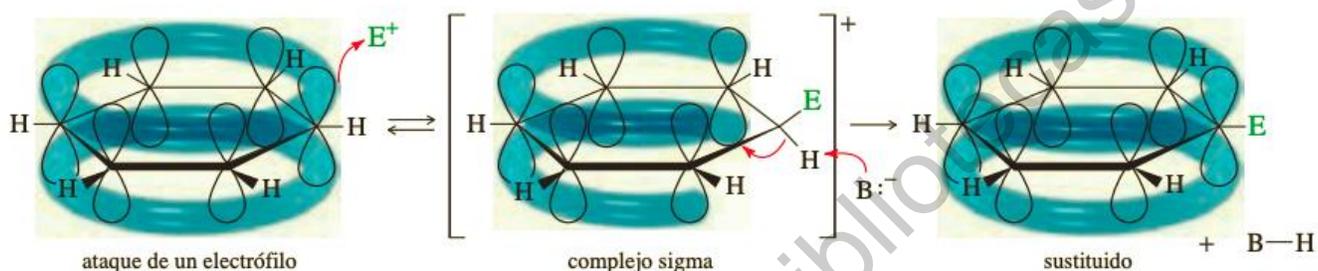


Figura 45. Sustitución electrofílica aromática. (L.G. Wade, 2011)

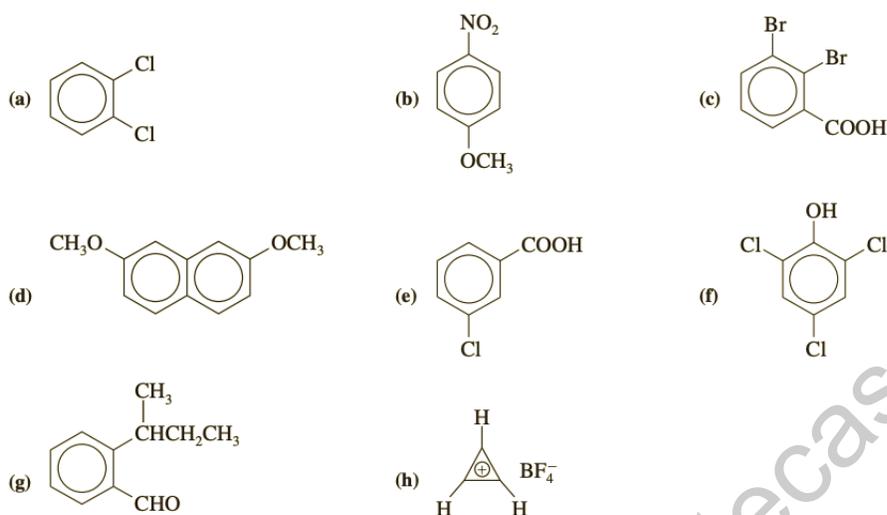
Ejercicios Unidad III

1. Dibuje la estructura de cada compuesto.

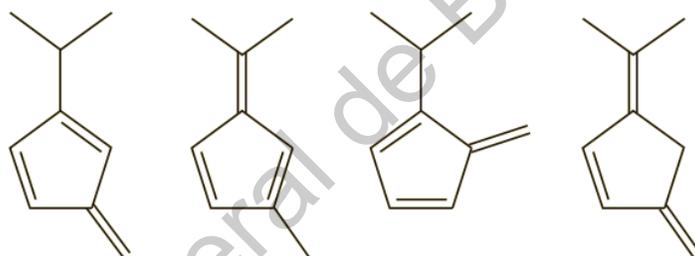
- (a) o-nitroanisol
- (b) 2,4-dimetoxifenol
- (c) ácido p-aminobenzoico
- (d) 4-nitroanilina
- (e) m-clorotolueno
- (f) p-divinilbenceno
- (g) p-bromoestireno
- (h) 3,5-dimetoxibenzaldehído
- (i) cloruro de tropilio
- (j) ciclopentadienuro de sodio
- (k) 2-fenilpropan-1-ol
- (l) éter bencil metílico
- (m) ácido p-toluensulfónico
- (n) o-xileno
- (o) 3-bencilpiridina

2. Dibuje e indique el nombre de todos los metil-, dimetil- y trimetilbencenos

3. Escriba el nombre de los siguientes compuestos:



4. Uno de los hidrocarburos siguientes es mucho más ácido que los demás. Indique cuál es y explique por qué es excepcionalmente ácido.



5. Proponga las síntesis de las sustancias siguientes a partir del benceno:
(a) m-Cloronitrobenzénico (b) m-Cloroetilbenzénico (c) p-cloropropilbenzénico

6. Pronostique el (los) producto(s) principal(es) de la mononitración de las sustancias siguientes. ¿Cuáles reaccionan más rápido que el benceno y cuáles más lento?
(a) Bromobenceno (b) Benzonitrilo (c) Ácido benzoico (d) Nitrobenzénico (e) Ácido benzenosulfónico (f) Metoxibenceno

7. Ordene los compuestos de cada grupo según su reactividad hacia la sustitución electrofílica.

- (a) Clorobenceno, o-diclorobenceno, benceno
(b) p-Bromonitrobenzénico, nitrobenzénico, fenol
(c) Fluorobenceno, benzaldehído, o-xileno

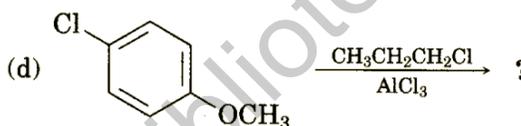
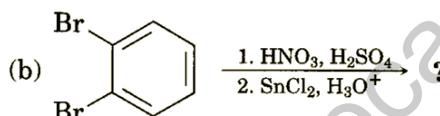
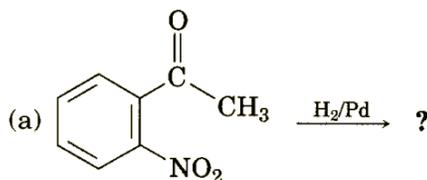
8. Pronostique los principales productos de monoalquilación que puede esperar obtener de la reacción de las sustancias siguientes con clorometano y AlCl_3 :
(a) Bromobenceno (b) m-bromofenol (c) p-cloroanilina (d) 2,4-Dicloronitrobenzénico (e)

2,4-Diclorofenol (f) Ácido benzoico (g) Ácido p-metilbencensulfónico (h) 2,5-Dibromotolueno

9. Pronostique el (los) producto(s) principal(es) que podría obtener por la sulfonación de los compuestos siguientes:

(a) m-Nitrofenol (b) o-Xileno (c) Ácido p-nitrobenzoico (d) Ácido p-bromobencensulfónico

10. ¿Qué producto(s) espera obtener de las reacciones siguientes?



11. ¿Cómo podría sintetizar las sustancias siguientes partiendo de benceno? Suponga que los productos de sustitución orto- y para- pueden separarse.

(a) p-Clorofenol (b) 2,4,6-Trinitrofenol (c) Ácido 2,4,6-trinitrobenzoico (d) m-Bromo anilina

12. Con el benceno como única fuente de compuestos aromáticos, ¿cómo puede sintetizar las sustancias siguientes?

(a) p-Clorofenol (b) m-Bromonitrobenzono (c) Ácido o-bromobencensulfónico (d) Ácido m-clorobencensulfónico

13. A partir de benceno o tolueno, ¿cómo puede sintetizar las sustancias siguientes?

(a) 2-Bromo-4-nitrotolueno (b) 1,3,5-Trinitrobenzono (c) 2,4,6-Tribromoanilina (d) 2-Cloro-4-metilfenol

14. El tratamiento del p-ter-butilfenol con un ácido fuerte, como el H_2SO_4 , produce fenol y 2-metilpropeno. Proponga un mecanismo.

15. ¿Esperaría que la reacción de Friedel-Crafts del benceno con (R)-2-clorobutano produzca un producto ópticamente activo o uno racémico? Explique su respuesta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hart. H., Química Orgánica, 9ª edición, México, Ed. McGraw-Hill, 1998.
- [2] Morrison R.T. y Boyd R. N., Química Orgánica, 5ª edición, México, Ed. Pearson Education, 1998.
- [3] Wade L. G. Jr., Química Orgánica, Volumen 1, 7ª edición, México, Ed. Pearson Education, 2011.
- [4] Wade L. G. Jr., Química Orgánica, Volumen 2, 3ª edición, México, Ed. Pearson Education, 2011
- [5] McMurry J., Química Orgánica, 5ª edición, México, Ed. International Thomson, 2001.
- [6] LeMay H. E., Química La Ciencia Central, 9ª edición, México, Ed. Pearson Education, 2004.
- [7] Ingold C. K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, New York, Ithaca, 1953.
- [8] Fox, M.A. y Whitesell, J.K., Química Orgánica, 2ª. Edición, México, Ed. Pearson Educación, 2000.
- [9] Carey, F.A., Química Orgánica, 3ª. Edición, México, Ed. McGraw-Hill, 1999.