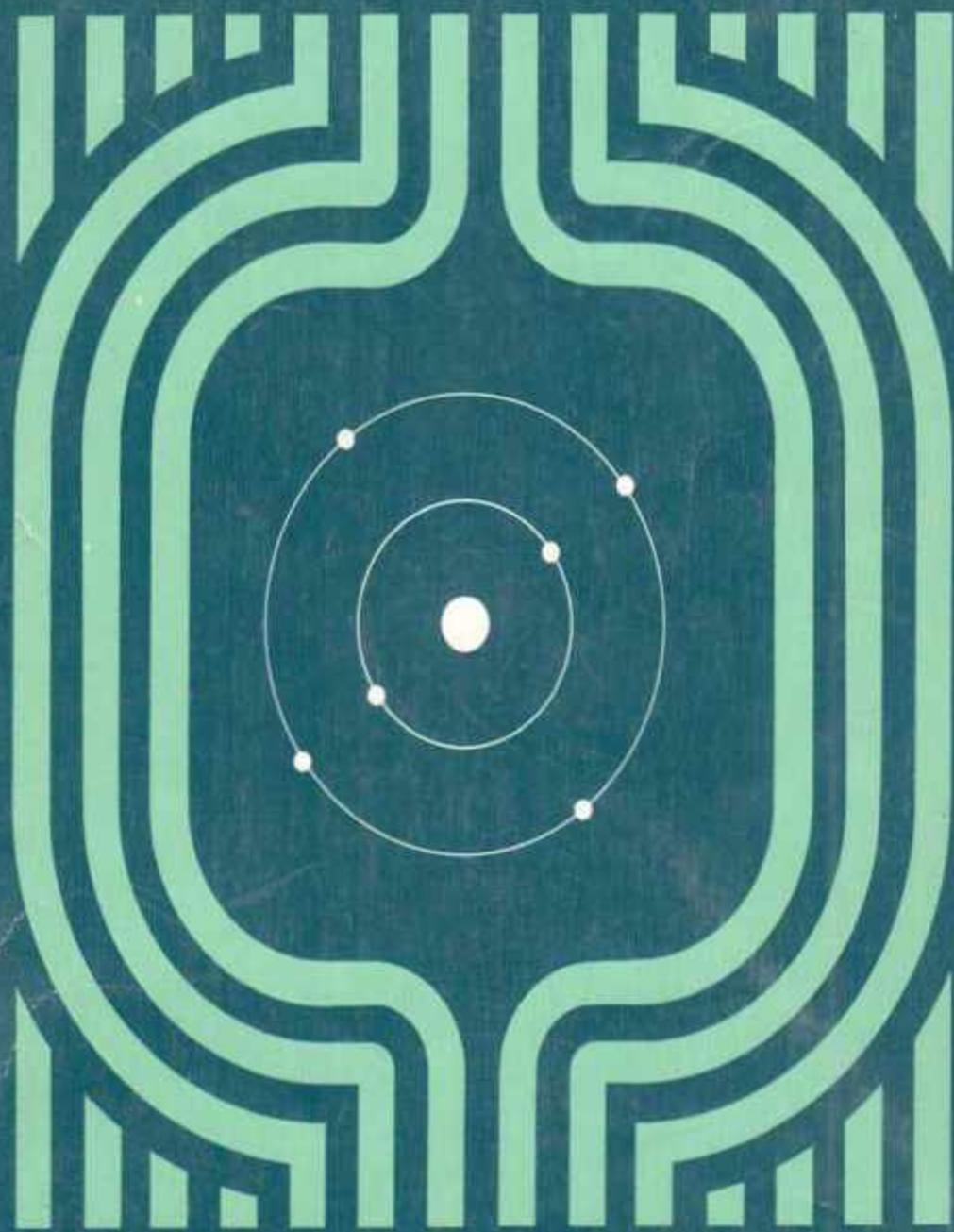


# FUNDAMENTOS DE QUIMICA ORGANICA



ESTEBAN SANTIAGO - FELIX M. GONI

# FUNDAMENTOS DE QUIMICA ORGANICA



© Copyright 1976. Esteban Santiago y Félix M. Goñi.  
© Ediciones Universidad de Navarra, S. A. (EUNSA)  
Plaza de los Sauces, 1 y 2. Barañain-Pamplona (España)  
ISBN: 84-313-0238-0  
Depósito legal: M-34.948-1976  
Printed in Spain - Impreso en España  
Ilustraciones y portada: J. Arguiñáriz (EUNSA)  
Impreso en Novograph, S. A. - Madrid-34

**ESTEBAN SANTIAGO**

*Catedrático de Bioquímica  
Profesor Ordinario de la Universidad de Navarra*

**FELIX M. GOÑI**

*Doctor en Medicina*

**FUNDAMENTOS  
DE  
QUIMICA ORGANICA**

**EUNSA**

EDICIONES UNIVERSIDAD DE NAVARRA, S. A.  
PAMPLONA



## PROLOGO

Con frecuencia el desarrollo actual de la Química Orgánica no se refleja en los manuales escolares de carácter elemental, y su exposición queda reservada a gruesos volúmenes de cursos universitarios superiores. Los cursos de Química General adolecen a menudo de la ausencia de una exposición actualizada aunque sumaria de la Química Orgánica. Esta realidad es más palpable en los cursos dirigidos a futuros médicos, biólogos o ingenieros, que no van a tener más ocasión a lo largo de sus estudios de conocer principios que hoy se consideran fundamentales para un cabal entendimiento de ciencias tan variadas como la Bioquímica, la Farmacología, la Biología Molecular, y numerosas Tecnologías especiales.

Por otra parte, los alumnos que comienzan a cursar los estudios de Química carecen en los cursos tradicionales de Química General de una visión convenientemente equilibrada del panorama actual de la Química, ya que en ocasiones la atención que se presta a la Química Orgánica está por debajo de lo que exigiría el extraordinario desarrollo de esta ciencia.

Conscientes de estos problemas hemos querido poner a disposición de los que se inician en los estudios de Medicina, Ciencias o Ingeniería un manual, que en un espacio reducido refleje, con el mayor rigor científico posible, una visión actual de la Química Orgánica. Nos hemos esforzado en todo momento por mantener el carácter introductorio de la obra, sin minimizar por ello algunas cuestiones más arduas cuando su interés exigía que fueran tratadas.

Por todo esto pensamos que el libro puede tener un lugar adecuado dentro de un curso de Química General, o bien como parte de un curso de Bioquímica destinado a alumnos sin una formación química previa.

E. S.  
F. M. G.



# INDICE

	<u>Págs</u>
1. CONCEPTOS BASICOS.....	13
1.1. Estructura del átomo.....	14
1.2. El sistema periódico de los elementos .....	20
1.3. Enlace químico. Orbitales moleculares. Hibridación de orbitales atómicos .....	22
1.4. Determinación de la estructura de un compuesto .....	35
1.5. Resonancia .....	39
1.6. Métodos físicos para el estudio de estructuras .....	40
1.7. Nomenclatura de los compuestos orgánicos. Sistema IU- PAC .....	44
1.8. Las reacciones químicas .....	45
1.9. Acidez y basicidad .....	50
Test de autovaloración.....	52
<b>HIDROCARBUROS .....</b>	<b>57</b>
2. HIDROCARBUROS SATURADOS-ALCANOS .....	59
2.1. Estructura .....	59
2.2. Nomenclatura .....	62
2.3. Propiedades físicas de los alcanos. Series homólogas .....	66
2.4. Propiedades químicas .....	67
2.5. Síntesis de alcanos .....	70
Ejercicios .....	73
3. HIDROCARBUROS CON DOBLES ENLACES-ALQUENOS..	75
3.1. Estructura .....	75
3.2. Nomenclatura .....	77
3.3. Propiedades .....	78
3.4. Síntesis .....	86
Ejercicios .....	88
4. HIDROCARBUROS CON TRIPLES ENLACES-ALQUINOS	91
4.1. Estructura molecular .....	91
4.2. Nomenclatura .....	92
4.3. Propiedades .....	93
4.4. Reacciones de preparación de alquinos .....	96
Ejercicios .....	98
Test de autovaloración número 2. Alcanos, alquenos, alquinos.	100

	<u>Págs</u>
5. HIDROCARBUROS ALICICLICOS, CICLOALCANOS, CICLOALQUENOS .....	105
5.1. Nomenclatura .....	105
5.2. Estructura y conformaciones .....	107
5.3. Propiedades de los hidrocarburos alicíclicos .....	112
5.4. Preparación .....	113
Ejercicios .....	114
6. HIDROCARBUROS AROMATICOS.....	117
6.1. Carácter aromático y estructura de resonancia .....	118
6.2. Formulación y nomenclatura .....	119
6.3. Propiedades .....	121
6.4. Reacciones de preparación .....	132
Ejercicios .....	133
7. DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS	135
7.1. Nomenclatura .....	136
7.2. Propiedades .....	137
7.3. Síntesis de halógenos de alquilo .....	144
Ejercicios.....	146
Test de autovaloración número 3.....	148
8. DERIVADOS ORGANOMETALICOS. REACTIVOS DE GRIGNARD.....	153
8.1. Preparación .....	154
8.2. Estructura química y reactividad .....	155
8.3. Reacciones .....	155
Ejercicios.....	163
Ejercicios de revisión sobre síntesis de hidrocarburos y temas afines.....	165
9. ALCOHOLES .....	167
9.1. Estructura molecular y nomenclatura .....	168
9.2. Propiedades físicas: el enlace de hidrógeno .....	169
9.3. Propiedades químicas .....	170
9.4. Reacciones de preparación de alcoholes .....	176
Ejercicios .....	180
10. FENOLES .....	183
10.1. Grupo funcional y nomenclatura .....	183
10.2. Propiedades .....	184
10.3. Reacciones de preparación de fenoles .....	186
11. ETERES .....	189
11.1. Formulación y nomenclatura .....	189
11.2. Propiedades .....	190
11.3. Reacciones de preparación .....	191

	<u>Págs</u>
Ejercicios.....	193
Test de autovaloración número 4 .....	195
12. AMINAS Y NITRODERIVADOS .....	199
12.1. Estructura y nomenclatura .....	199
12.2. Propiedades .....	201
12.3. Preparación de aminas y compuestos de amonio cuaternario .....	205
Ejercicios .....	207
13. ALDEHIDOS Y CETONAS .....	209
13.1. Estructura.....	209
13.2. Nomenclatura .....	210
13.3. Propiedades comunes a aldehidos y cetonas .....	211
13.4. Reacciones de diferenciación de aldehidos y cetonas .....	217
13.5. Reacciones de preparación de compuestos carbonílicos .....	218
Ejercicios.....	220
14. ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS .....	223
14.1. Estructura y fuerza de un ácido .....	223
14.2. Nomenclatura .....	225
14.3. Reacciones .....	226
14.4. Reacciones de preparación .....	228
14.5. Cloruros de acilo .....	230
14.6. Anhídridos de ácido .....	231
14.7. Esteres .....	232
14.8. Amidas .....	233
14.9. Nitrilos .....	235
Ejercicios .....	236
Test de autovaloración número 5 .....	239
15. ISOMERIA .....	245
15.1. Introducción y tipos de isómeros .....	245
15.2. Isomería óptica .....	247
Ejercicios .....	261
APÉNDICE .....	265
REVISION DE LOS MECANISMOS DE REACCION .....	265
A.1. Mecanismos iónicos y radicálicos.....	265
A.2. Reactivos nucleofílicos y electrofílicos .....	266
A.3. Reacciones de sustitución .....	267
A.4. Reacciones de eliminación.....	268
A.5. Reacciones de adición .....	269
A.6. Reacciones de transposición.....	271
SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS .....	273
RESPUESTAS A LOS TEST DE AUTOVALORACION .....	305



# 1. CONCEPTOS BASICOS

La *Química Orgánica* estudia compuestos cuya estructura consta fundamentalmente de átomos de carbono. Originariamente, el calificativo «orgánica» se refería a la creencia de que los compuestos orgánicos sólo podían ser sintetizados por organismos vivos. Desde Wöhler (1828) y Liebig\* sabemos que esto no es así. Hoy en día, se ha logrado sintetizar en el laboratorio la gran mayoría de los compuestos presentes en los seres vivos, y muchísimos más, en número de cientos de miles.

Por otra parte, el desarrollo, acusadísimo y con una metodología propia, de la química de los productos biológicos, ha hecho que a lo largo del siglo xx se haya configurado una nueva ciencia, la *Bioquímica*, dedicada exclusivamente al estudio de los citados compuestos. Se ha producido así una delimitación de campos entre la *Química Orgánica* y la *Bioquímica*, de manera que, a pesar del significado originario de su nombre, la *Química Orgánica* incluye sobre todo, dentro de su ámbito, el estudio de una multitud de compuestos de esqueleto carbonado que no se encuentran en los seres vivos.

Sin embargo, la disparidad de su objeto no nos debe hacer olvidar los aspectos fundamentales que tienen en común todas las ramas de la química, como son los datos sobre la estructura atómica y molecular, los principios fisico-químicos sobre el comportamiento de las moléculas, los fundamentos cinéticos de las reacciones químicas y la validez de

\* *Friedrich Wöhler* (1800-1882) nació en Estrasburgo. Su trabajo se desarrolló en la Universidad de Göttingen. *Justus von Liebig* (1803-1873) nació en Darmstadt. Trabajó en Giessen y Munich. En 1828, Wöhler sintetizó la urea a partir de productos inorgánicos. Liebig sintetizó en 1837 el ácido úrico y reconoció la posibilidad de síntesis química de cualquier compuesto orgánico.

las leyes termodinámicas. El conocimiento madurado, ya que no extenso, de estos conceptos básicos, se hace imprescindible para el estudio de cualquier rama de la Química.

En este primer capítulo hemos reunido de modo abreviado todos estos aspectos fundamentales de la Química. Es absolutamente necesario dominarlos antes de pasar adelante. El test de autovaloración situado al final del capítulo servirá para confirmar hasta qué punto se han alcanzado estos objetivos.

## 1.1. ESTRUCTURA DEL ATOMO

El átomo está formado por un **núcleo** que encierra casi toda su masa en un pequeño volumen, y una **nube electrónica** de masa muy pequeña comparada con la del núcleo, y que ocupa la casi totalidad del volumen atómico.

### 1.1.1. Estructura del núcleo

El núcleo está formado fundamentalmente por dos tipos de partículas: **protones** y **neutrones**. La masa de unos y otros es aproximadamente igual a una **unidad atómica de masa**, definida arbitrariamente como la doceava parte de la masa de un átomo del isótopo más abundante del carbono ( $^{12}\text{C}$ ). Una unidad atómica de masa (u.a.m.) equivale a  $1,6 \times 10^{-24}$  gramos.

El *protón* contiene una carga eléctrica igual a la unidad elemental de carga positiva, es decir,  $4,8 \times 10^{-10}$  u.e.c. El *neutrón* no tiene carga eléctrica.

El número de protones que contiene el núcleo de un átomo se denomina **número atómico** y define la naturaleza del átomo en cuestión. Todo átomo de carbono contiene seis protones en su núcleo, y todo núcleo que contenga seis protones corresponde por definición a un átomo de carbono.

La suma de las masas de los protones y de los neutrones de un átomo constituye a efectos prácticos su **masa atómica**, puesto que la masa de los electrones es comparativamente despreciable. No todos los átomos del mismo elemento tienen necesariamente la misma masa atómica, porque, aunque todos tienen el mismo número de protones, pueden sin embargo diferir en el número de neutrones. Los átomos que contienen el mismo número de protones y distinto número de neutrones se consideran **isótopos** del mismo elemento. Los isótopos tie-

nen a efectos prácticos las mismas propiedades químicas pero difieren en sus constantes físicas. Por ejemplo el carbono presenta tres isótopos fundamentales, con masas atómicas aproximadas de 12, 13 y 14. Todos ellos tienen seis protones en su núcleo, pero su número de neutrones es respectivamente de seis, siete y ocho. El isótopo  $^{12}\text{C}$  es con mucho el más abundante en la naturaleza.

### 1.1.2. Estructura electrónica

En el átomo, la carga positiva del núcleo, contenida en los protones, está exactamente compensada por la carga negativa de los **electrones**. Estas partículas son de muy pequeña masa (1/1836 unidades atómicas de masa) y cada una de ellas contiene una carga eléctrica igual a la del protón pero de signo contrario. La neutralidad eléctrica se consigue porque el número de electrones es igual al número de protones. Los electrones están distribuidos en *orbitales* y estos se agrupan en *subniveles* y *niveles*. Cada *orbital* posee una energía característica que es mayor en los niveles superiores. Cada orbital puede contener como máximo dos electrones, cada uno de los cuales gira en sentido contrario (posee un *spin* contrario). Por lo tanto, cada electrón viene definido por cuatro números cuánticos,  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y  $s$ , que determinan respectivamente el nivel, el subnivel, el orbital y el spin según indica la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Estructura electrónica y números cuánticos

Nombre	Símbolo	Valores posibles	Características Energéticas
Principal	$n$	1, 2, 3... $n$	Niveles o pisos
Azimutal (o secundario)	$l$	0, 1, 2... $n-1$	Subniveles
Magnético	$m$	$-n \dots -1, 0, 1 \dots n$	Orbitales
Spin	$s$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	Electrones

Del examen de la tabla se deduce que los electrones están distribuidos en una serie de niveles definidos por el número cuántico principal  $n$  (1, 2, 3...). Cada nivel energético comprende varios **subniveles**. El nivel 1 contiene un solo subnivel; el nivel 2 contiene dos subniveles; en general, el número de subniveles es igual al número  $n$  que determina el nivel. A su vez, dentro de cada subnivel existen distintos **orbitales**. El número de orbitales en un nivel dado resulta ser igual al cuadrado del número cuántico principal  $n$  que designa ese nivel.

Dentro de cada nivel los orbitales se agrupan en subniveles, como sigue: el subnivel más cercano al núcleo contiene un solo orbital, denominado orbital *s*. El siguiente subnivel contiene tres orbitales, denominados orbitales *p*; el tercero y cuarto subniveles contienen respectivamente cinco y siete orbitales (orbitales *d* y *f*). Cada orbital se designa por su letra precedida por el número del nivel a que pertenece. Por ejemplo, el orbital  $3s$  corresponde al único orbital *s* del primer subnivel del nivel 3. (Figura 1.1.)

Valores de los números cuánticos			Tipos de orbitales que determinan			
<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
1	0	0	○			
2	0	0	○	○ ○ ○		
3	1	-1, 0, 1	○	○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	
	2	-2, -1, 0, 1, 2				
4	1	-1, 0, 1	○	○ ○ ○		
	2	-2, -1, 0, 1, 2			○ ○ ○ ○ ○	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3				○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

Fig. 1.1. Subniveles, niveles y orbitales.

Pasemos ahora a considerar como se van rellenando los distintos orbitales conforme aumenta el número atómico. Un orbital puede contener como máximo dos electrones y éstos deben tener números cuánticos de spin opuestos (**Principio de exclusión de Pauli\***). En los átomos pequeños, un orbital se rellena sólo cuando todos los demás orbitales más cercanos al núcleo, y por tanto, de menor energía, están ya ocupados. En Química Orgánica nos interesan fundamentalmente los átomos cuyos electrones ocupan orbitales hasta  $3p$ . Al rellenarse los orbitales *p*, cada uno de los tres orbitales debe estar ocupado por un electrón antes de que ninguno de ellos contenga dos electrones (**Regla de Hund**). Según estas reglas la Tabla 1.2. muestra la distribución electrónica de los 17 primeros elementos.

\* Wolfgang Pauli (1900-1958). Nació en Viena, estudió en Munich. Fue Profesor de Física en Hamburgo, Zürich y Princeton. Premio Nobel de Física en 1945.

Tabla 1.2. **Distribución electrónica de los átomos de los diecisiete primeros elementos**

Nivel	1					2				3			
Subnivel	1	1	2			1	2						
Orbital	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>				
H	1												
He	2												
Li	2	1											
Be	2	2											
B	2	2	1										
C	2	2	1	1									
N	2	2	1	1	1								
O	2	2	2	1	1								
F	2	2	2	2	1								
Ne	2	2	2	2	2								
Na	2	2	2	2	2	1							
Mg	2	2	2	2	2	2							
Al	2	2	2	2	2	2	1						
Si	2	2	2	2	2	2	1	1					
P	2	2	2	2	2	2	1	1	1				
S	2	2	2	2	2	2	2	1	1				
Cl	2	2	2	2	2	2	2	2	1				

### 1.1.3. Representación gráfica de los orbitales

No se puede precisar con exactitud simultáneamente la posición y el momento de un electrón (**Principio de indeterminación de Heisenberg\***). A pesar de este principio de incertidumbre, se pueden calcular ciertos volúmenes o porciones del espacio, con relación al núcleo atómico, que son propios de cada orbital, y en los cuales la probabilidad de encontrar un electrón es máxima. Utilizaremos estos volúmenes como representación gráfica de los orbitales.

Los **orbitales s** presentan simetría esférica en torno al núcleo. La *superficie* de la esfera representa la zona de máxima densidad electrónica, es decir, la zona donde la probabilidad de encontrar un electrón es máxima.

Los tres **orbitales p** están orientados según los tres ejes cartesianos. Son energéticamente idénticos. Cada uno de ellos consta de dos lóbulos,

\* Werner Heisenberg (1901-1976). Nació en Duisburg (Alemania). Estudió en Munich, Göttingen y Copenhague. Profesor en Leipzig y Göttingen. Enunció en 1927 su «principio de indeterminación». Premio Nobel de Física en 1932.

dirigidos en sentidos opuestos. Los tres orbitales  $p$  se designan respectivamente  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , según el eje a que se refieren.

Los **orbitales**  $d$  adoptan disposiciones más complejas.

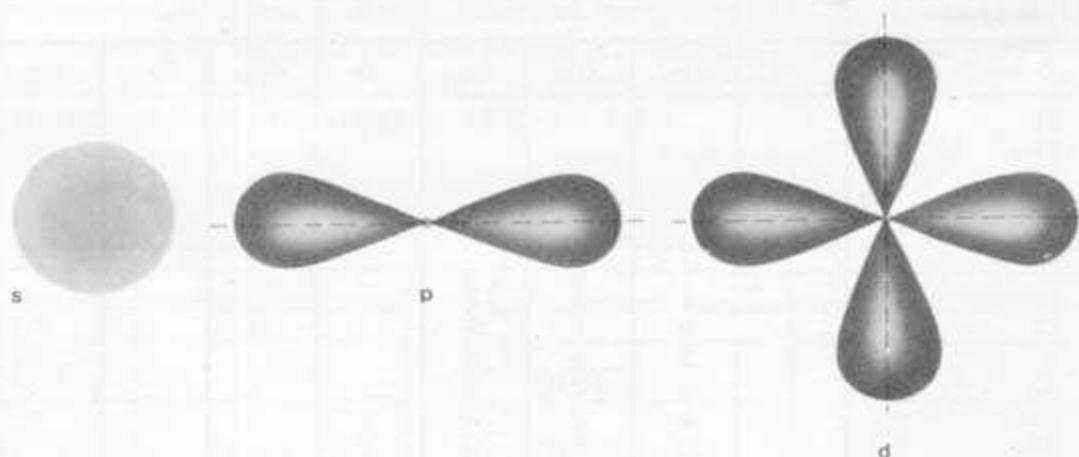


Fig. 1.2. Representación gráfica de los orbitales  $s$ ,  $p$ , y  $d$ .

#### 1.1.4. Representación gráfica de los orbitales de algunos átomos

1.1.4.1. El **hidrógeno**,  ${}^1_1\text{H}$  sólo tiene un electrón, que está contenido en el orbital  $1s$ .

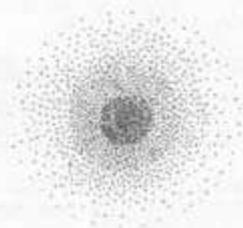


Fig. 1.3. Representación del átomo de hidrógeno.

1.1.4.2. El **carbono**,  $^{12}_6\text{C}$  posee seis electrones: dos en el primer nivel y cuatro en el segundo. De estos cuatro, dos ocupan el orbital  $2s$  y cada uno de los restantes ocupa un orbital  $2p$  distinto, según la regla de Hund. Por lo tanto, hay un orbital  $2p$  que se encuentra vacío. La configuración electrónica del carbono es, pues,  $1s^2, 2s^2p^2$  ( $p_x^1, p_y^1, p_z^0$ ).

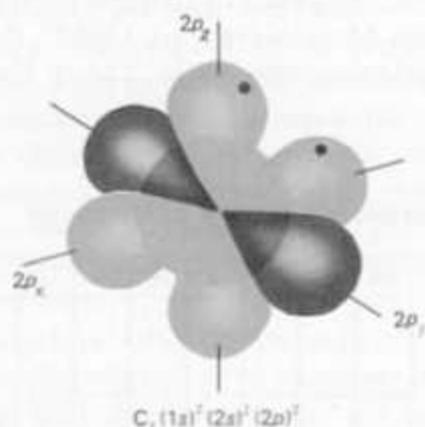


Fig. 1.4. Configuración electrónica del átomo de carbono.

1.1.4.3. El **nitrógeno**,  $^{14}_7\text{N}$ , según todo lo antedicho, tendrá como configuración electrónica  $1s^2, 2s^2p^3$  ( $p_x^1, p_y^1, p_z^1$ ).

1.1.4.4. En el **oxígeno**,  $^{16}_8\text{O}$  hay cuatro electrones a repartir entre los tres orbitales  $p$ , que estarán ocupados de esta manera:  $p_x^2, p_y^1, p_z^1$ .

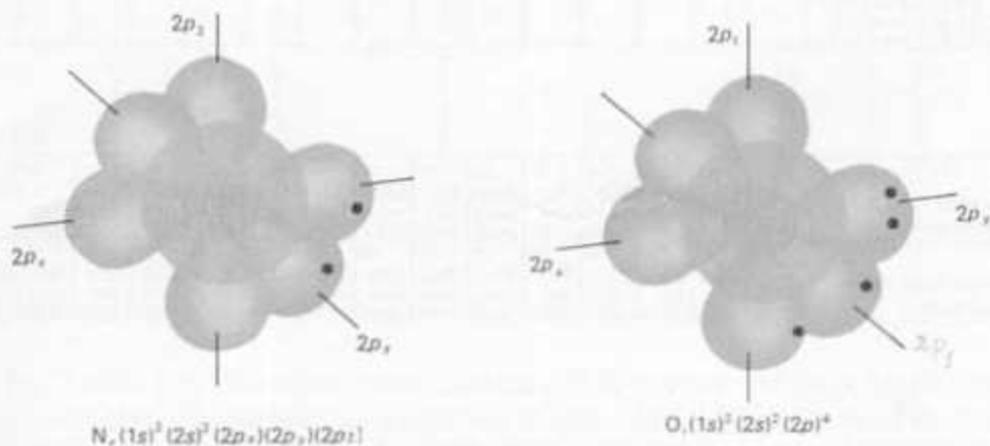


Fig. 1.5. Configuración electrónica del nitrógeno y del oxígeno.

## 1.2. EL SISTEMA PERIÓDICO DE LOS ELEMENTOS

Si se colocan todos los elementos químicos por orden creciente de número atómico, se observa una *periodicidad* en sus propiedades químicas, que se van repitiendo cada cierto número de elementos o *período*. La tabla 1.3. nos muestra el sistema periódico de los elementos, que fue introducido por Mendeleev en 1869\*. Podemos señalar ahora dos características fundamentales de la Tabla Periódica:

Tabla 1.3. Sistema periódico de los elementos

Grupo	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	8	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
Período	1																	2
1	H 1,0080 1																	He 4,003 2
2	Li 6,940 2-1	Be 9,013 2-2											B <sup>5</sup> 10,82 2-3	C <sup>6</sup> 12,011 2-4	N <sup>7</sup> 14,006 2-5	O <sup>8</sup> 16 2-6	F <sup>9</sup> 19,00 2-7	Ne <sup>10</sup> 20,183 2-8
3	Na <sup>11</sup> 22,991 2-8-1	Mg <sup>12</sup> 24,32 2-8-2											Al <sup>13</sup> 26,98 2-8-3	Si <sup>14</sup> 28,09 2-8-4	P <sup>15</sup> 30,975 2-8-5	S <sup>16</sup> 32,066 2-8-6	Cl <sup>17</sup> 35,457 2-8-7	A <sup>18</sup> 39,944 2-8-8
4	K <sup>19</sup> 39,100 3-8	Ca <sup>20</sup> 40,08 3-1	Sc <sup>21</sup> 44,96 3-2	Ti <sup>22</sup> 47,90 10-2	V <sup>23</sup> 50,95 11-2	Cr <sup>24</sup> 52,01 12-2	Mn <sup>25</sup> 54,94 13-2	Fe <sup>26</sup> 55,85 14-2	Co <sup>27</sup> 58,94 15-2	Ni <sup>28</sup> 58,71 16-2	Cu <sup>29</sup> 63,54 18-1	Zn <sup>30</sup> 65,38 18-2	Ga <sup>31</sup> 69,72 18-3	Ge <sup>32</sup> 72,60 18-4	As <sup>33</sup> 74,91 18-5	Se <sup>34</sup> 78,96 18-6	Br <sup>35</sup> 79,916 18-7	Kr <sup>36</sup> 83,80 18-8
5	Rb <sup>37</sup> 85,48 2-8-18	Sr <sup>38</sup> 87,63 3-1	Y <sup>39</sup> 88,92 3-2	Zr <sup>40</sup> 91,22 10-2	Nb <sup>41</sup> 92,91 12-1	Mo <sup>42</sup> 95,95 13-1	Tc <sup>43</sup> 99 14-1	Ru <sup>44</sup> 101,3 15-1	Rh <sup>45</sup> 102,91 16-1	Pd <sup>46</sup> 106,4 18-0	Ag <sup>47</sup> 107,86 18-1	Cd <sup>48</sup> 112,41 18-2	In <sup>49</sup> 114,82 18-3	Sn <sup>50</sup> 118,70 18-4	Sb <sup>51</sup> 121,76 18-5	Te <sup>52</sup> 127,61 18-6	I <sup>53</sup> 126,91 18-7	Xe <sup>54</sup> 131,30 18-8
6	Cs <sup>55</sup> 132,91 2-8-18	Ba <sup>56</sup> 137,34 18-8-1	La* <sup>57</sup> 138,92 18-8-2	Hf <sup>72</sup> 178,50 32-10-2	Ta <sup>73</sup> 180,95 32-11-2	W <sup>74</sup> 183,86 32-12-2	Re <sup>75</sup> 186,22 32-13-2	Os <sup>76</sup> 190,2 32-14-2	Ir <sup>77</sup> 192,2 32-17	Pt <sup>78</sup> 195,09 32-17-1	Au <sup>79</sup> 197,0 32-18-1	Hg <sup>80</sup> 200,61 32-18-2	Tl <sup>81</sup> 204,39 32-18-3	Pb <sup>82</sup> 207,21 32-18-4	Bi <sup>83</sup> 209,00 32-18-5	Po <sup>84</sup> 210 32-18-6	At <sup>85</sup> 210 32-18-7	Rn <sup>86</sup> 222 32-18-8
7	Fr <sup>87</sup> (223) 18-8-1	Ra <sup>88</sup> 226,05 18-8-2	Ac** <sup>89</sup> 227 18-8-2	104														

* Tierras raras (lantánidos)		58 Ce 140,13 20-8-1	59 Pr 140,92 31-8-2	60 Nd 144,27 32-8-2	61 Pm (145) 33-8-2	62 Sm 150,35 34-8-2	63 Eu 151,9 35-8-2	64 Gd 157,26 35-9-2	65 Tb 158,93 27-8-2	66 Dy 162,51 28-8-2	67 Ho 164,94 29-8-2	68 Er 167,27 30-8-2	69 Tm 168,94 31-8-2	70 Yb 173,04 32-8-2	71 Lu 174,99 32-9-2
** Elementos raros (actínidos)		90 Th 232,05 18-10-2	91 Pa 231 20-9-2	92 U 238,07 21-9-2	93 Np (237) 23-9-2	94 Pu (242) 24-9-2	95 Am (243) 25-9-2	96 Cm (245) 25-9-2	97 Bk (249) 27-9-2	98 Cf (249) 28-9-2	99 Es (255) 29-9-2	100 Fm (255) 30-9-2	101 Mv (256) 31-9-2	102 No (253) 32-8-2	103 Lw (256) 32-9-2

\* Dimitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907). Nació en Tobolsk (Siberia). Estudiante y Profesor de Química en San Petersburgo. Al final de su vida fue nombrado Director de la Oficina de Pesas y Medidas.

- Los elementos de cada columna vertical tienen propiedades químicas y físicas semejantes.
- De ordinario, existe un cambio gradual de muchas propiedades físicas y químicas de los elementos con el aumento de número atómico.

Esto se debe a que la periodicidad corresponde a la repetición de la estructura electrónica. Cada **período** (línea horizontal) supone con respecto al período anterior una nueva órbita o nivel electrónico completo. Así, todos los elementos del tercer período tienen completos los niveles 1 y 2; los del cuarto período, tienen completos los niveles 1, 2 y 3, y así sucesivamente. Cada **grupo** (línea vertical) contiene átomos con la misma distribución electrónica en la última capa, y por lo tanto con propiedades similares, pero con mayor número de niveles completos conforme se avanza hacia la parte inferior del grupo (últimos períodos), lo que origina que las mismas propiedades se manifiesten con distinta intensidad.

Como ejemplo, consideraremos la periodicidad de una propiedad muy importante en química orgánica: la *electronegatividad* de los distintos elementos. La electronegatividad no es un parámetro que se pueda medir de modo absoluto, sino más bien se trata de una indicación de las capacidades relativas de los átomos para atraer electrones.

Tabla 1.4. **Electronegatividades de algunos elementos químicos.**

I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2,1						
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04				Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89						I 2,21
Cs 0,86						

La Tabla 1.4. muestra cómo, dentro del sistema periódico, la electronegatividad de los elementos aumenta dentro de cada período al desplazarse hacia la derecha, y disminuye dentro de cada grupo al desplazarse hacia abajo.

### 1.3. ENLACE QUIMICO. ORBITALES MOLECULARES. HIBRIDACION DE ORBITALES ATOMICOS

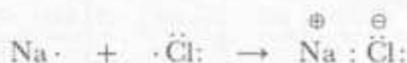
Los átomos muestran una tendencia a quedar con ocho electrones en su último nivel ocupado, bien sea ganando o perdiendo electrones en virtud de distintos mecanismos.

#### 1.3.1. Enlace iónico

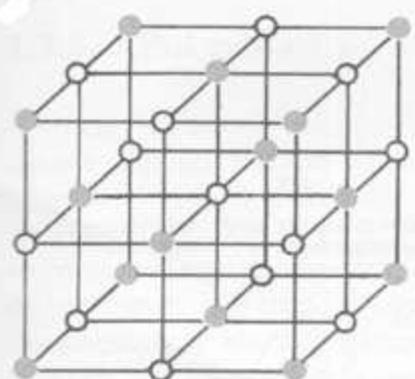
Los átomos a los que faltan uno o dos electrones en su último nivel, tienen gran tendencia a captarlos: son muy **electronegativos**. Otros átomos, por el contrario, con sólo uno o dos electrones en su nivel superior, muestran gran tendencia a cederlos: son muy **poco electronegativos**.

Se explica por tanto que átomos muy poco electronegativos puedan ceder sus electrones de la última órbita a otros muy electronegativos, de manera que unos y otros queden con una estructura electrónica estable. La transferencia de electrones implica una descompensación de la carga neta de cada uno de los átomos; el *dador* de electrones quedará con una o varias cargas nucleares positivas no compensadas mientras que el *ceptor* queda con un exceso de cargas negativas. Ambos átomos, al adquirir una carga eléctrica neta, se han convertido en **iones**. Estos iones tienen cargas de signo contrario, y por lo tanto, según las leyes de la electrostática, se atraen. En el caso *ideal* de que dos átomos se unieran en virtud exclusivamente de la ionización y subsiguiente atracción electrostática, diríamos que estos dos átomos estaban unidos por un *enlace iónico puro*. En la práctica, no se encuentran sino átomos unidos por enlaces de carácter predominantemente iónico. Este «enlace de carácter predominantemente iónico» es el que se llama abreviadamente «**enlace iónico**».

Un ejemplo del enlace iónico es el que se da en las *mallas cristalinas* del cloruro de sodio.

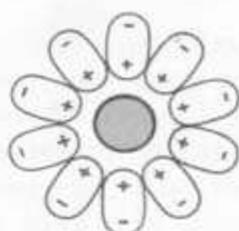
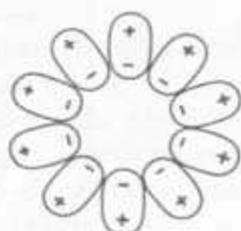


La energía que mantiene a los iones unidos para formar una red o malla cristalina se denomina *energía reticular*. Al disolverse en agua, los cristales pierden su estructura y los iones adquieren un carácter independiente, puesto que son estabilizados por las moléculas del disolvente, que orientan sus dipolos de modo que las cargas eléctricas de los iones se neutralizan. Este fenómeno se llama *solvatación*.



Malla cristalina de  
cloruro de sodio

● IONES CLORO ○ IONES SODIO



Iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$   
rodeados por las moléculas  
de agua.

Fig. 1.6. Malla cristalina y solvatación

### 1.3.2. Enlace covalente

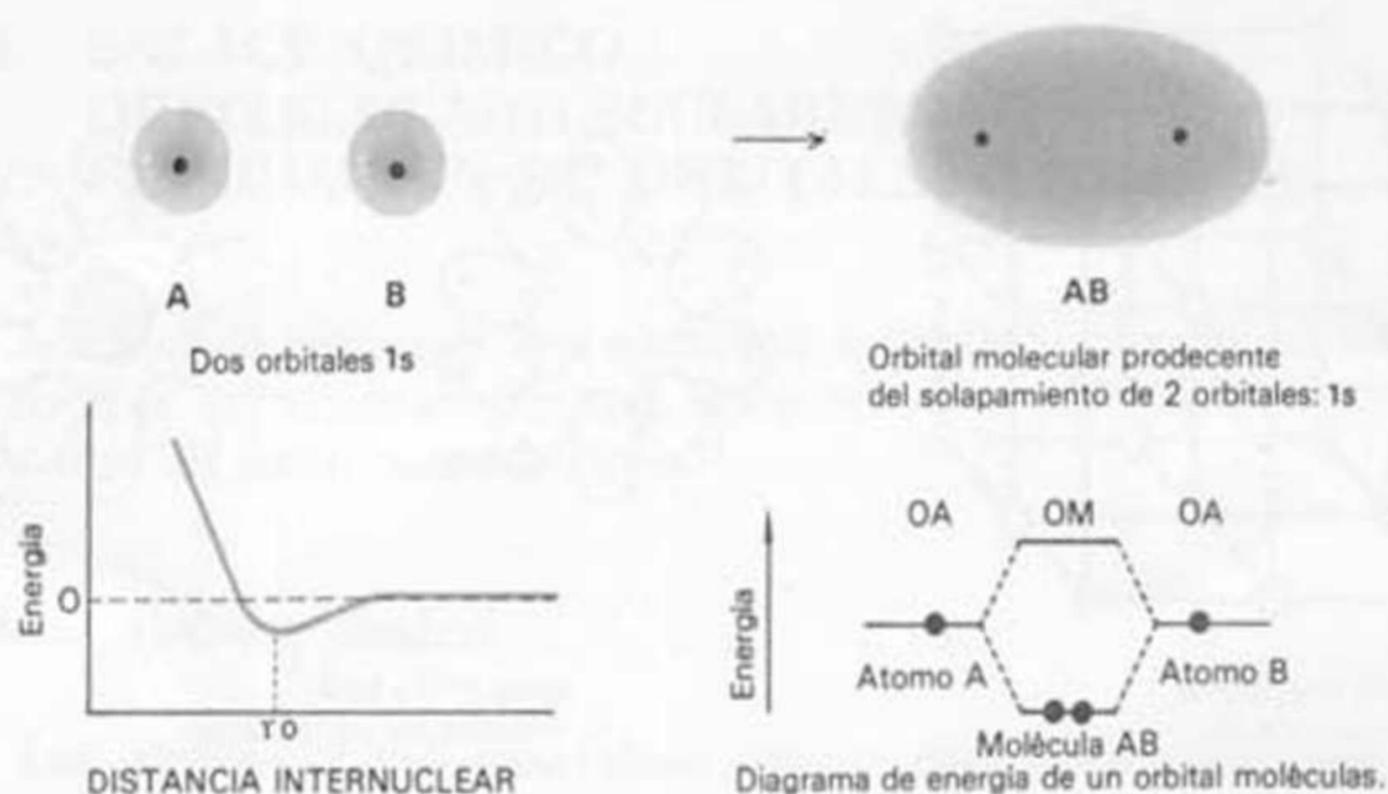
Pasemos ahora a considerar otro caso extremo, en el que dos átomos iguales, es decir, cuya diferencia de electronegatividades es nula, alcanzan la situación de máxima estabilidad compartiendo uno o más electrones que no abandonan la esfera de influencia de cada átomo, sino que se integran en un **orbital molecular** más estable que los orbitales atómicos a partir de los cuales se ha originado. Este tipo de enlace es el que se conoce con el nombre de **enlace covalente**. El ejemplo más sencillo lo constituye la molécula de hidrógeno,  $\text{H}_2$ :



Ni siquiera en este caso nos hallamos en presencia de un enlace covalente puro, ya que en el enlace de la molécula de hidrógeno hay siempre una escasísima proporción de iones  $\text{H}^{\oplus}$  y  $\text{H}^{\ominus}$ , por más que esta proporción sea despreciable a efectos prácticos.

En el ejemplo citado, los orbitales atómicos  $1s$  de dos átomos de hidrógeno se fusionan para dar una molécula de hidrógeno con un orbital molecular del tipo denominado  $\sigma$  (sigma).

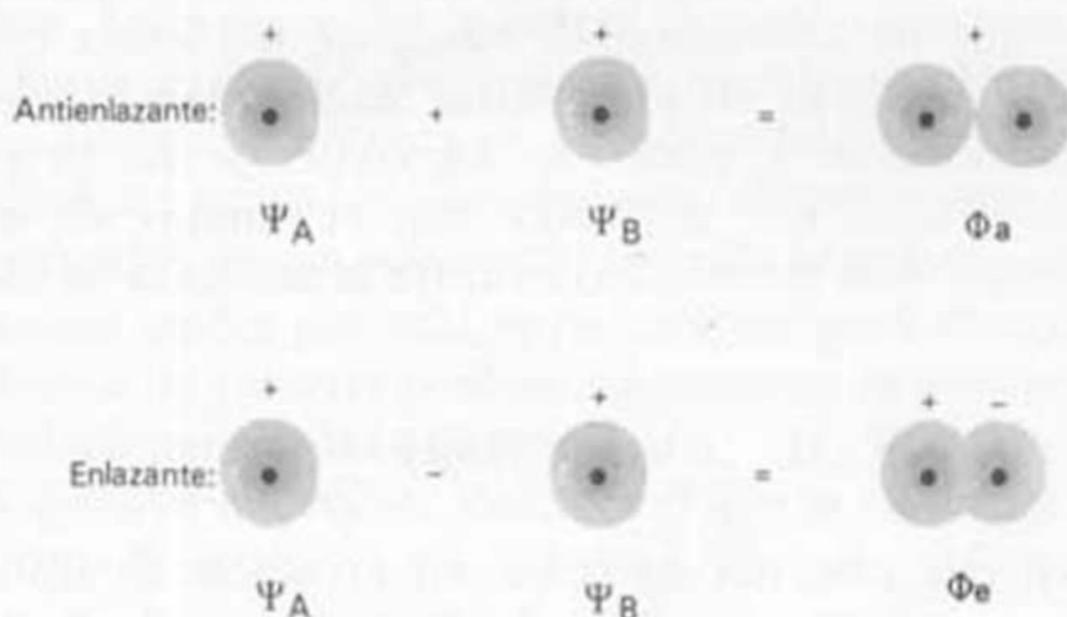
Los orbitales moleculares  $\sigma$  pueden obtenerse aproximadamente por el sistema de «combinación lineal de orbitales atómicos» que produce tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos se combinan.

Fig. 1.7. Orbital molecular de la molécula de H<sub>2</sub>

De la combinación de los orbitales  $\psi$  (psi) procedentes de los átomos de hidrógeno A y B se obtienen dos orbitales moleculares  $\Phi$  (fi).

$$\Phi_e = N_1(\psi_A + \psi_B)$$

$$\Phi_a = N_2(\psi_A - \psi_B)$$

Fig. 1.8. Combinación lineal de orbitales atómicos. Dos orbitales atómicos  $\psi_A$  y  $\psi_B$  originan dos orbitales moleculares  $\Phi_e$  y  $\Phi_a$ .

El primero es un orbital molecular de baja energía, denominado *orbital enlazante* ( $\Phi_e$ ). El segundo es un orbital de mayor energía, denominado *orbital antienlazante* ( $\Phi_a$ ). En los enlaces covalentes que hallamos habitualmente, los electrones se disponen de modo que ocupan sólo los orbitales enlazantes.

### 1.3.3. Polaridad en los enlaces. Enlaces reales

Los enlaces que se encuentran habitualmente en las moléculas tienen características intermedias entre el enlace covalente puro y el enlace iónico puro. La diferencia de electronegatividades entre los átomos hace que los electrones que participan en el enlace estén más o menos desplazados hacia uno de ellos y, en consecuencia, que el enlace que los une tenga un carácter más o menos iónico. Como consecuencia de este desplazamiento de los electrones del enlace, se genera en la molécula un **momento dipolar**, vector cuyo módulo depende de la diferencia de electronegatividades y de la distancia entre los centros de las cargas.

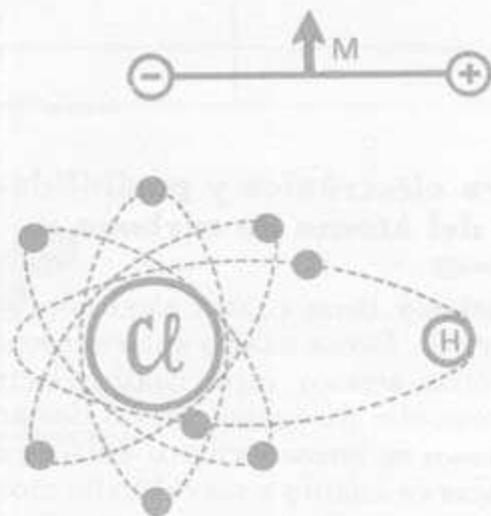


Fig. 1.9. Molécula polar (HCl) y vector momento dipolar (M).

Pauling\* ha relacionado la diferencia de electronegatividades con el «porcentaje de carácter iónico» que posee un enlace. En la Tabla 1.5. se muestran algunos resultados de sus cálculos.

\* Linus Carl Pauling (1901- ), natural de Portland (Oregon). Pertenece al Instituto Tecnológico de California desde 1927. Además de la teoría de hibridación de orbitales, ha publicado trabajos fundamentales sobre estructura de proteínas, el enlace químico, plásticos, química farmacéutica, etc. Nobel de Química en 1954 y de la Paz en 1962.

Tabla 1.5. **Relación entre diferencia de electronegatividades y porcentaje de carácter iónico.**

Diferencia de negatividad ( $X_1 - X_2$ )	Carácter iónico parcial (en %)
0,0	0
0,2	1
0,4	3
0,6	7
0,8	12
1,0	18
1,2	25
1,4	32
1,6	40
1,8	47
2,0	54
2,2	61
2,4	68
2,6	74

### 1.3.4. Estructura electrónica y posibilidades de enlace del átomo de carbono

El átomo de carbono tiene cuatro electrones en el último nivel. Para completar el octeto, forma cuatro enlaces covalentes, compartiendo, por tanto, con otros átomos, otros cuatro electrones. Estos cuatro electrones pueden proceder de cuatro, tres o dos átomos distintos. En cada uno de estos casos se forman cuatro enlaces covalentes, pero de distintas características en cuanto a sus orbitales moleculares.

**1.3.4.1. Atomo de carbono unido a cuatro átomos.** El caso más sencillo lo constituye la molécula de metano  $\text{CH}_4$ . Todas las pruebas experimentales demuestran que los cuatro enlaces covalentes entre el carbono y cada uno de los cuatro hidrógenos, son indistinguibles.

La experiencia de la equivalencia entre los cuatro enlaces C-H parecería estar en contraposición con el hecho de que los cuatro electrones de la última órbita del carbono, que participan en los cuatro enlaces, proceden, dos de ellos, de un orbital  $2s$  y los otros dos, de dos orbitales  $2p$ . Para resolver esta aparente contradicción, Pauling postuló la teoría de la **hibridación de orbitales atómicos**, que posteriormente ha recibido amplia confirmación experimental. Según esta teoría, a partir del orbital  $2s$  y de los tres orbitales  $2p$ , se originarían cuatro **orbitales híbridos  $sp^3$** , (1 orbital  $2s + 3$  orbitales  $2p = 4$  orbitales  $sp^3$ ). Cada orbital híbrido está ocupado por un electrón.

En la figura 1.10. se representa un átomo de carbono con los cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  orientados de manera que el ángulo que forman entre sí es máximo ( $109^\circ 28'$ ), y por lo tanto la repulsión entre los electrones es mínima.

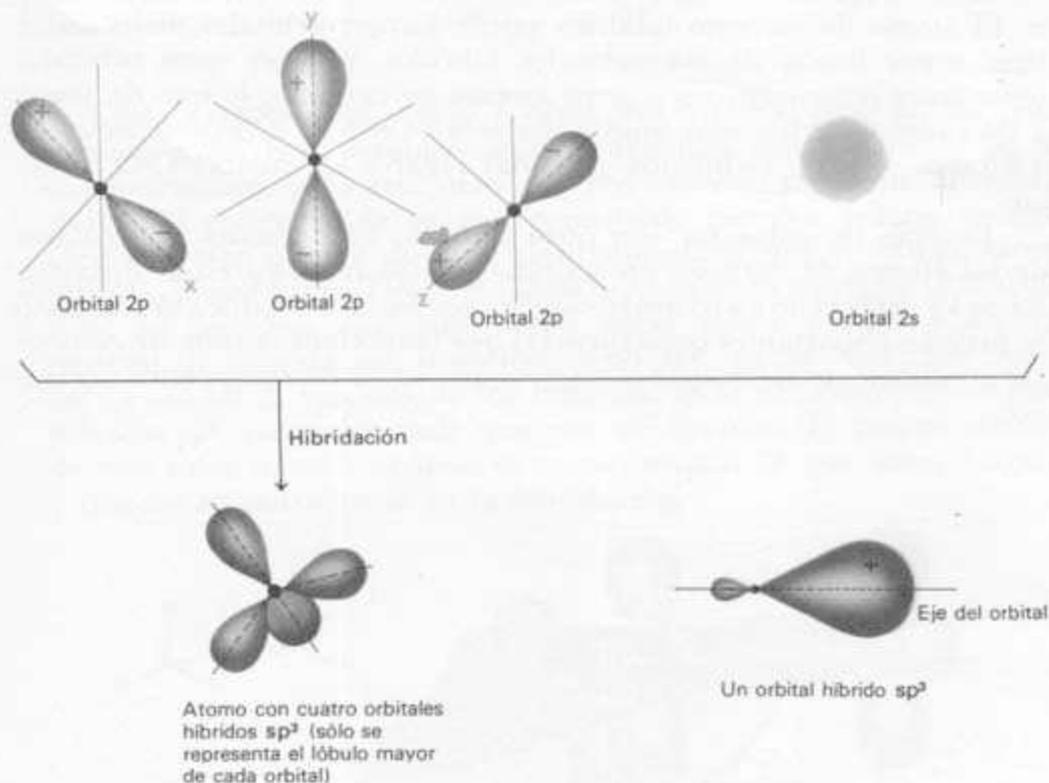


Fig. 1.10. Hibridación  $sp^3$

De esta manera, el átomo de carbono puede representarse esquemáticamente como un punto en el centro de un tetraedro imaginario, a cuyos vértices apuntarían los cuatro orbitales híbridos (figura 1.11.).

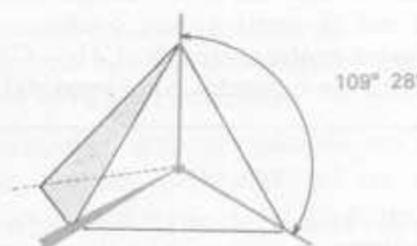


Fig. 1.11. Ejes tetraédricos de hibridación  $sp^3$

Esta imagen tetraédrica del carbono fue ya intuida en la segunda mitad del siglo pasado independientemente por J. H. Van't Hoff y J. A. Le Bel\*.

La fusión de cada uno de los orbitales híbridos  $sp^3$  con un orbital  $1s$  del hidrógeno da lugar a *cuatro orbitales moleculares enlazantes tipo  $\sigma$* . El átomo de carbono también puede formar orbitales moleculares tipo  $\sigma$  por fusión de sus orbitales híbridos  $sp^3$  con otros orbitales semejantes pertenecientes a otros átomos de carbono, lo que da lugar a las cadenas carbonadas unidas por enlaces sencillos, o pertenecientes a átomos de otros elementos, para dar lugar a los enlaces C-O, C-N, etc.

Después de enlazarse con otros átomos, los orbitales moleculares de los átomos de carbono en hibridación  $sp^3$  también están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro: de la geometría tetraédrica del carbono se derivan importantes consecuencias que tendremos ocasión de comentar ampliamente al estudiar la estereoquímica de los compuestos orgánicos.

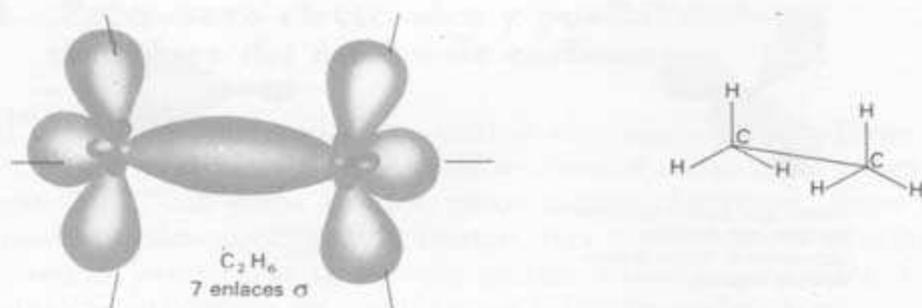


Fig. 1.12. Orbitales moleculares del etano  $C_2H_6$

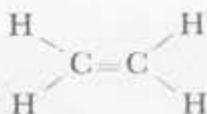
### EJERCICIO

Dibujar los orbitales moleculares de  $CH_3-CH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3NH_2$ . Ténganse en cuenta los orbitales completos del O y del N.

\* Jacques Henri van't Hoff (1851-1911). Nació en Rotterdam y trabajó en Amsterdam. Premio Nobel en 1901.

Joseph Achilles Le Bel (1847-1930). Nació en Péchelbronn, Francia. Fue profesor de Química en París.

**1.3.4.2. Atomo de carbono unido a tres átomos.** Tomemos como ejemplo la molécula del etileno:



Cada carbono está unido a otros tres átomos, pero no de igual manera a los tres: establece enlaces sencillos con cada uno de los dos hidrógenos, pero está unido al otro carbono mediante un enlace doble. El enlace doble *no* está constituido por dos enlaces sencillos idénticos, sino que los dos orbitales moleculares que lo forman tienen distintas propiedades. Desde el punto de vista de la teoría de la hibridación, los carbonos implicados en el doble enlace presentan un tipo especial de hibridación conocido como  $sp^2$ , en la cual, por fusión de un orbital  $2s$  con dos de los orbitales  $2p$  se obtienen *tres* orbitales híbridos  $sp^2$ , ocupados cada uno por un electrón. El cuarto electrón de este nivel sigue ocupando el mismo orbital  $2p$  que antes ocupara y que no ha participado en la hibridación.

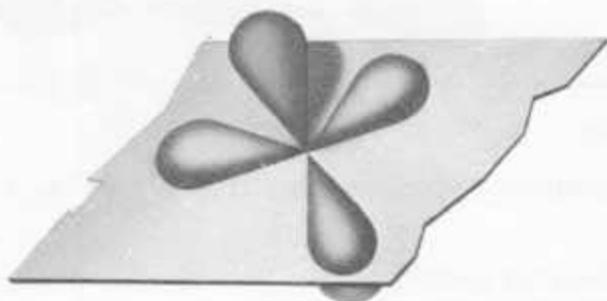


Fig. 1.13. Atomo de carbono en hibridación  $sp^2$

Como se observa en la figura 1.13, los tres orbitales híbridos ocupan un mismo plano, apuntando a los vértices de un triángulo equilátero. El orbital  $p$  no híbrido, con sus dos lóbulos, es perpendicular al plano que determinan los tres orbitales híbridos.

La figura 1.14. representa la formación de un enlace doble  $C=C$ . Como se ve, la fusión de dos orbitales  $sp^2$  da origen a un orbital molecular  $\sigma$ , y la fusión de los dos orbitales  $p$  no híbridos origina un nuevo tipo de orbital molecular enlazante denominado  $\pi$  (pi), que tiene *dos lóbulos*, correspondientes a los dos lóbulos de cada orbital atómico

*p*. El orbital  $\pi$  es perpendicular al plano que determinan los cinco orbitales  $\sigma$  de la molécula.

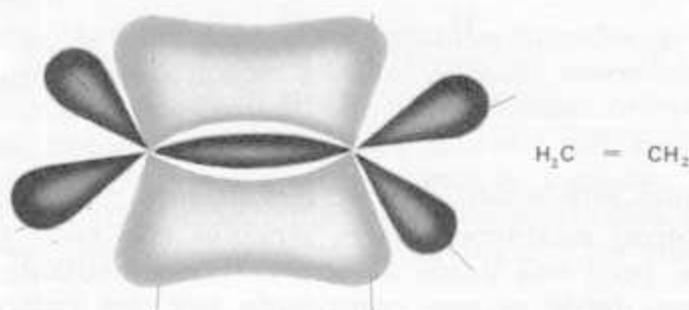
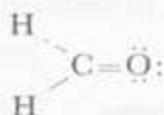


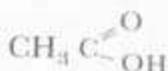
Fig. 1.14. Orbitales moleculares del eteno  $C_2H_4$

En química orgánica tienen también gran importancia los enlaces dobles C=O. En este caso, dos de los orbitales híbridos  $sp^2$  del oxígeno están completos, es decir, contienen dos electrones cada uno, y por eso no originan orbitales moleculares.



### EJERCICIO

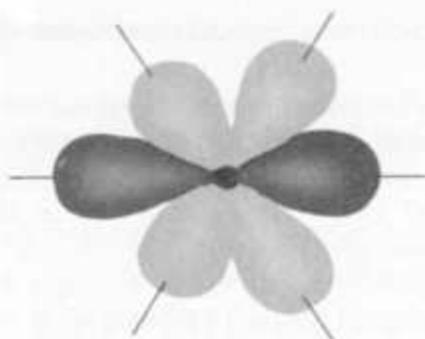
Dibujar los orbitales moleculares de  $CH_3-CH=CH_2$ ;  $CH_3\overset{\text{O}}{\parallel}CCH_3$ ;



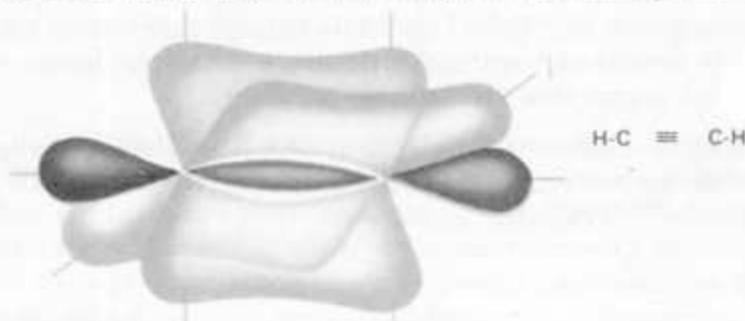
**1.3.4.3. Atomo de carbono unido a dos átomos.** Consideraremos como ejemplo la molécula del acetileno



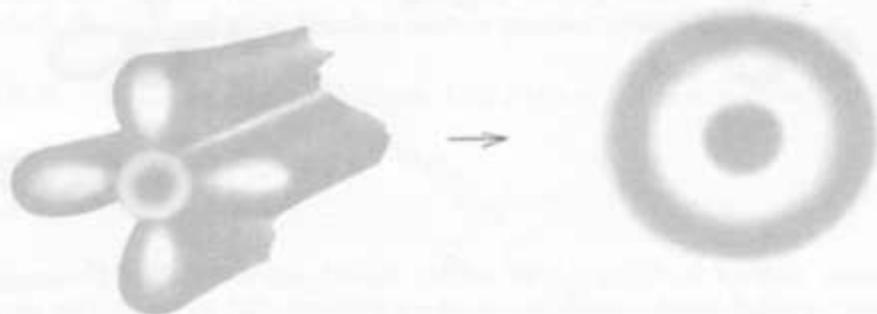
Los carbonos implicados en enlaces triples presentan el tipo de hibridación conocido como  $sp$ . En este caso la fusión de un orbital  $2s$  con un orbital  $2p$  origina dos nuevos orbitales híbridos  $sp$ , situados sobre una recta y orientados en sentido opuesto. Los dos orbitales  $p$  no híbridos restantes se sitúan sobre rectas perpendiculares entre sí y a la contenida en los orbitales híbridos.

Fig. 1.15. Atomo de carbono en hibridación  $sp$ 

El enlace triple consiste en un orbital molecular  $\sigma$ , procedente de la fusión de dos orbitales híbridos  $sp$ , y dos orbitales  $\pi$ , originados por la combinación dos a dos de los cuatro orbitales  $p$  no híbridos.

Fig. 1.16. Orbitales moleculares del acetileno  $C_2H_2$ 

Los dos orbitales  $\pi$  determinarían dos planos perpendiculares entre sí. Sin embargo, sufren una nueva hibridación entre ellos, de manera

Fig. 1.17. Simetría circular de los electrones  $\pi$  del acetileno

que la nube de los electrones  $\pi$  adquiere una *simetría circular*, como muestra la figura 1.17.

El mismo tipo de hibridación  $sp$  es el que presenta el nitrógeno en el grupo funcional  $-C \equiv N$ , aunque con uno de los orbitales híbridos completo.

### EJERCICIOS

Dibujar los orbitales moleculares del  $H-C \equiv N$

### 1.3.5. Enlace dativo (covalente coordinado)

Es un tipo de enlace covalente que no difiere de éste por los orbitales moleculares, sino porque *ambos electrones proceden de un solo orbital atómico*. La fusión se produce entre un orbital completo de un átomo neutro y un orbital vacío de un ión positivo. Como consecuencia, hay un desplazamiento de la carga positiva hacia el átomo que ha puesto en juego dos electrones.

El ejemplo clásico es la cesión de dos electrones por parte del nitrógeno de la molécula de  $NH_3$  a un hidrogenión  $H^+$ , para formar el ion amonio  $^+NH_4$  (fig. 1.18.).

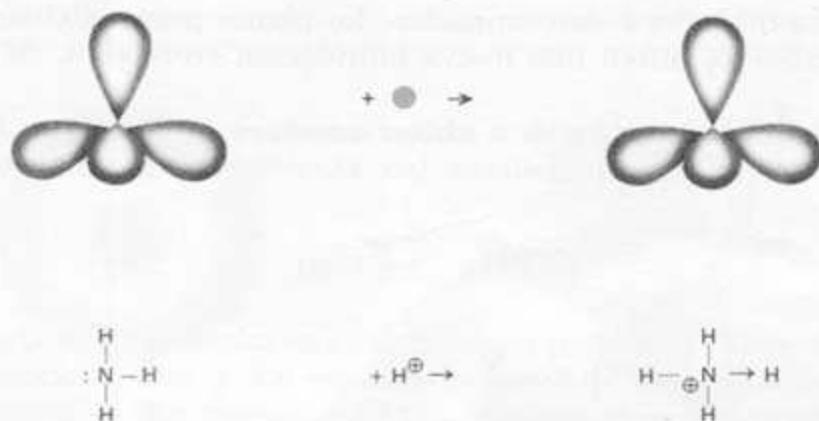


Fig. 1.18. Formación del enlace dativo en el ion amonio.

### 1.3.6. Fuerzas intermoleculares

Las moléculas experimentan entre sí una compleja serie de atracciones y repulsiones que, si bien individualmente consideradas son despreciables frente a los fuertes enlaces interatómicos, tienen extraordinaria importancia debido al gran número de estas fuerzas que adicionan sus efectos en el seno de un compuesto o de un matraz de reacción. Particularmente, en el caso de la química biológica, se dan ocasiones en que los enlaces más difíciles de romper proceden, no ya de fuerzas covalentes, sino de una infinidad de atracciones intermoleculares que se crean, cada una de las cuales resulta despreciable individualmente considerada.

**1.3.6.1. Las fuerzas de van der Waals\*** son fuerzas eléctricas muy débiles que se ejercen entre las moléculas debido a irregularidades de la distribución electrónica en las mismas. Sus efectos se hacen notar particularmente en los gases, pues estas fuerzas son las responsables de que los gases reales se aparten de las leyes de los gases ideales y así puedan licuarse, disolverse en líquidos, etc.

**1.3.6.2.** Cuando la distribución de la nube electrónica sobre la molécula es decididamente asimétrica, es decir, cuando los enlaces están polarizados, las fuerzas electrostáticas de Coulomb\*\* actúan sobre las *cargas parciales* de los átomos, tanto más fuertemente cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos. Las llamadas **fuerzas de polaridad** son las responsables de la solvatación. (1.3.3.) (1.3.1.)

**1.3.6.3.** Algunas moléculas, sobre todo en el caso de los grandes *polímeros* de interés biológico (proteínas, ácidos nucleicos, etc.) contienen átomos con cargas netas positivas o negativas. Estas cargas están sujetas a las leyes de la electrostática, por lo que puede hablarse con toda propiedad de un **enlace iónico intermolecular**.

**1.3.6.4. Enlace hidrofóbico.** Cuando en el seno de un disolvente

\* Johannes Diderik van der Waals (1837-1923). Nació en Leiden (Holanda) y educado en esta Universidad. Profesor de Física en Amsterdam. Premio Nobel 1910.

\*\* Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Natural de Angoulême, Francia. Ingeniero de la Armada. Académico (1781). Superintendente de Aguas y Fuentes en 1784, a partir de 1789 abandona el cargo para dedicarse a la investigación. Formó parte del Comité del Sistema Métrico Decimal.

muy polar, como el agua, se introducen especies químicas poco polares, insolubles por tanto en ese disolvente, estas muestran tendencia a agregarse entre sí con exclusión de cualquier molécula del disolvente. Esta tendencia a la agregación se conoce con el nombre de *enlace hidrofóbico*. Nótese que en este enlace no hay una especial afinidad entre las moléculas que se agregan, sino que más bien es el efecto de una repulsión común hacia el medio polar que las rodea. El enlace hidrofóbico sólo se manifiesta cuando las moléculas están muy próximas entre sí, a una distancia de 1,2 Å como máximo, pero, a pesar de ello, juega un papel importantísimo en la estabilidad de la estructura de las membranas biológicas, que contienen compuestos apolares (lipidos) en medio acuoso.

**1.3.6.5. Enlace de hidrógeno.** Se produce cuando un átomo de hidrógeno está unido covalentemente a átomos muy electronegativos, como flúor, oxígeno, nitrógeno. Si este hidrógeno está en la proximidad de otro átomo muy electronegativo con dos electrones no compartidos se establece una unión electrostática entre el hidrógeno y el nuevo átomo electronegativo, de esta manera el hidrógeno sirve de puente entre los dos átomos electronegativos lo que justifica el nombre de *puente de hidrógeno* que a veces se da a este tipo de enlace. En estos casos, el enlace covalente está muy polarizado, es decir, la nube electrónica del hidrógeno está muy desplazada hacia el otro átomo, y consecuentemente el hidrógeno tiene una carga parcial positiva. Al estar el hidrógeno desguarnecido de electrones, un par electrónico no compartido del otro átomo electronegativo es atraído hacia el hidrógeno (fig. 1.19.).

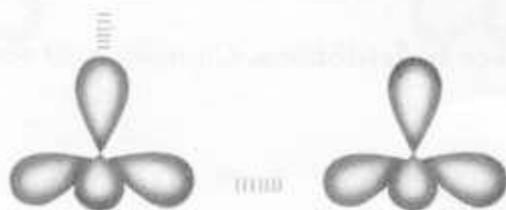


Fig. 1.19. Enlaces de hidrógeno-entre moléculas de  $H_2O$ .

## 1.4. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE UN COMPUESTO

### 1.4.1. Análisis elemental cualitativo

Una vez que el compuesto está purificado, paso previo indispensable para la determinación de su estructura, se procede a su análisis elemental cualitativo, que por métodos muy sencillos nos indica la presencia de carbono, hidrógeno, halógenos o azufre. Estos son, con mucho, los elementos más frecuentemente hallados en los compuestos orgánicos. El oxígeno también se halla muy frecuentemente, pero no hay ningún procedimiento sencillo para caracterizarlo.

### 1.4.2. Análisis elemental cuantitativo

Una vez conocidos los elementos presentes en el compuesto, es preciso averiguar las proporciones que guardan entre ellos. Para este análisis se requieren técnicas e instrumentación especializadas. El *carbono* y el *hidrógeno* se miden por combustión de una muestra de peso conocido y posterior pesada de las cantidades de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  formados.

El *nitrógeno* en las mismas condiciones se desprende en forma de gas que se determina volumétricamente después de haber absorbido el  $\text{CO}_2$  en una disolución de KOH.

Para medir *los demás elementos* se obtienen a partir de ellos derivados inorgánicos que se valoran después con las técnicas habituales de la Química Analítica. Habitualmente el contenido de oxígeno se calcula por diferencia. De este modo se obtiene la **composición centesimal** del compuesto.

A partir de la composición centesimal obtenemos la **fórmula empírica**, que nos da la relación entre los átomos presentes en la molécula. Por ejemplo,  $\text{CH}_2\text{O}$  indica que en ese compuesto hay dos átomos de hidrógeno por cada uno de carbono o de oxígeno.

### 1.4.3. Determinación de la masa molecular.

Existen muchos métodos desarrollados para este fin, que se hallan descritos en todos los manuales de Físico-Química. Un método muy utilizado es el de la crioscopia, basado en el descenso del punto de congelación de disolventes, como el agua, benceno, alcanfor, etcétera, al incorporarse a su seno un soluto. El descenso crioscópico se

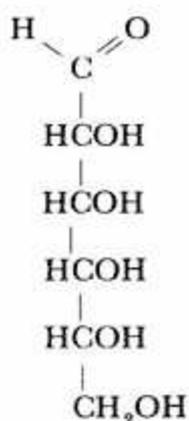
relaciona con la masa molecular del soluto por la fórmula de Raoult:

$$\Delta t = K \frac{c}{M}$$

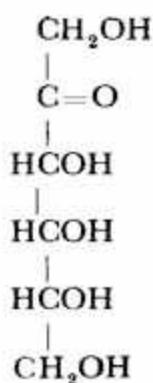
Descenso del punto de congelación = Constante crioscópica del disolvente  $\times$  concentración de la disolución (gramos/litro) / Masa molecular del soluto.

Después de averiguar la masa molecular podemos ya conocer el número de átomos de cada elemento, presentes en una molécula del compuesto problema.

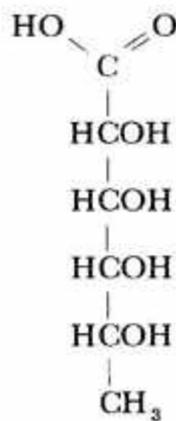
La fórmula que nos indica el número de átomos de cada elemento, y no sólo la relación que existe entre ellos se denomina **fórmula molecular**. Si para el mismo compuesto de fórmula empírica  $\text{CH}_2\text{O}$  obtenemos una masa molecular de 180 su *fórmula molecular* será  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . A pesar de todo la fórmula molecular es aún muy imprecisa para conocer la estructura de un compuesto, ya que no indica el modo en que los átomos están enlazados dentro de la molécula. Así la fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  podría corresponder, entre otras muchas, a las siguientes estructuras:



A



B



C

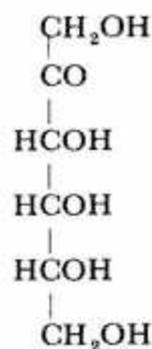
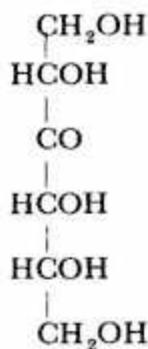
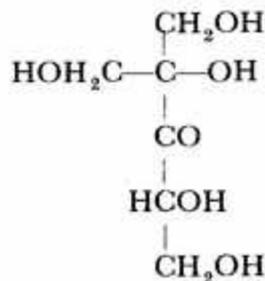
Estos tres compuestos son diferentes desde el punto de vista químico, porque poseen distintas **funciones**, o sea, *grupos de átomos que reaccionan según ciertos esquemas típicos*. Así, los tres poseen la función *alcohol*  $\text{C}-\text{OH}$ , pero **A** posee, además, la función *aldehído*  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ , mientras que **B** posee la función *cetona*  $\text{C}=\text{O}$  y **C**, la función *ácido*  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ .

Los compuestos que poseen distinta función pero idéntica fórmula molecular, se llaman **isómeros de función**, y, en general, el fenómeno de presentar *distintas propiedades con fórmulas idénticas* se llama **isomería**.

#### 1.4.4. Análisis sistemático de las funciones orgánicas

El siguiente paso en la investigación de la estructura de una molécula es la averiguación de las funciones orgánicas que contiene. Existe un procedimiento sistemático de análisis sucesivos que no vamos a detallar aquí, pero que permite fácilmente averiguar qué funciones orgánicas posee una molécula. De este modo se resuelve la elección entre los varios isómeros de función que corresponden a una fórmula molecular, y se puede dibujar ya una posible **fórmula estructural**. Así, por ejemplo, si sabemos que nuestro compuesto  $C_6H_{12}O_6$  contiene alguna función *cetona* podemos decir que nos hallamos en presencia de un isómero de función del tipo **B**.

Ahora bien, esto no quiere decir que la fórmula estructural de nuestro problema sea precisamente la dibujada arriba. En efecto, puede haber varios compuestos con las mismas funciones químicas pero con distintas propiedades. El compuesto  $C_6H_{12}O_6$  que contiene grupos cetona y grupos hidroxilo puede ser, entre otras muchas posibilidades:

 $B_1$  $B_2$  $B_3$ 

$B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  tienen la misma fórmula molecular y las mismas funciones químicas, pero distinta fórmula estructural, y distintas propiedades: son *isómeros*.  $B_1$  y  $B_2$  difieren sólo en la *posición* del grupo  $C=O$ . Son dos **isómeros de posición**.  $B_3$ , en cambio, difiere de los otros dos en que la *estructura de la cadena carbonada* es diferente.  $B_1$  y  $B_3$ ,  $B_2$  y  $B_3$  son **isómeros de cadena**.

### 1.4.5. Determinación de la fórmula estructural

Para decidir entre varios isómeros de posición o de cadena, difícilmente podemos servirnos de pruebas químicas. El mejor procedimiento consiste en observar una serie de constantes físicas del compuesto, sobre todo el **punto de fusión** si es un sólido y el punto de ebullición o el **índice de refracción** si se trata de un líquido. Con estos procedimientos, muy sencillos, suele bastar para distinguir entre estos isómeros por comparación con valores tabulados. Así se determina la **fórmula estructural**.

### 1.4.6. Procedimiento de comprobación

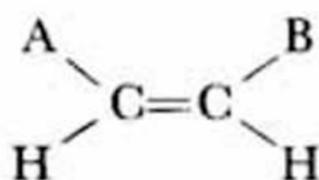
Una vez identificado el compuesto conviene llevar a cabo algunas experiencias para cerciorarnos de la exactitud de nuestra identificación. Habitualmente se recurre a dos técnicas, a saber, punto de fusión cruzado y obtención de derivados. El *punto de fusión cruzado* consiste en la observación simultánea del punto de fusión del problema, de una muestra del producto que se cree tener, obtenida del laboratorio, y de una mezcla de la substancia problema y la sustancia patrón. Si las tres muestras funden exactamente a la misma temperatura, hay una gran probabilidad de que nuestro análisis sea correcto.

La *obtención de derivados* del problema, y posterior comparación de sus puntos de fusión con valores tabulados es otro punto importante para la verificación de una estructura.

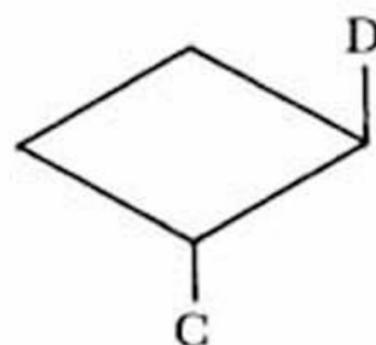
### 1.4.7. Isómeros cis-trans e isómeros ópticos.

Todavía hay una serie de problemas que pueden surgir a la hora de determinar una estructura, y que se revelan sólo en alguno de los últimos pasos, o incluso pasan desapercibidos salvo que se aplique una serie de técnicas muy específicas. Se trata de la distinción entre los *isómeros cis-trans*, *isómeros ópticos*, y otros, cuya presencia se irá haciendo notar a lo largo del curso.

La *isomería cis-trans*, como la óptica, se refiere a la *disposición relativa* que pueden guardar dos átomos o grupos de átomos. Cuando las características del enlace, o de la molécula, hacen que resulte fijo (sin posibilidad de rotación) un enlace, o un plano, puede resultar que dos átomos o grupos de átomos queden del mismo lado del enlace (en *cis*) o en distinto lado (en *trans*). Así, en las dos moléculas que se representan, los sustituyentes A y B están en *cis*, los C y D están en *trans*.



*cis*: al mismo lado del doble enlace  $C = C$ .



*trans*: a uno y otro lado del plano que determina el anillo.

La **isomería óptica** recibe este nombre porque, en el laboratorio, este tipo de isómeros sólo son distinguibles por su distinto comportamiento ante la *luz polarizada* (o sea, que vibra en un solo plano). Los seres vivos distinguen perfectamente entre ambos isómeros, ya que habitualmente sólo asimilan uno de ellos.

Las únicas moléculas que presentan este tipo de isomería son aquellas que **no tienen ningún plano de simetría**. En estos casos, suele haber un isómero (+) que desvía el plano de la luz polarizada hacia la derecha, y un isómero (-) que lo desvía hacia la izquierda.

**No hay** una relación unívoca entre la desviación del plano de la luz polarizada hacia un lado u otro y la estructura real de la molécula. Esto debe ser determinado en cada caso según procedimientos especiales. Sólo una vez resueltos todos estos problemas, podemos conocer la **fórmula tridimensional** del compuesto problema.

## 1.5. RESONANCIA

Las fórmulas, por detalladas que sean, no dejan de ser esquemas muy simplificados del aspecto que ofrecen las moléculas. Las fórmulas pueden representar (*¿simbolizar?*) con más o menos fortuna las moléculas reales. Pero hay un importante número de moléculas en química orgánica que no pueden representarse satisfactoriamente por *una sola fórmula* estructural, sino que la molécula real consiste en una forma *intermedia entre varias* fórmulas estructurales. Decimos que la molécula real es un *híbrido* entre varias *fórmulas-límite*, y este fenómeno lo denominamos **resonancia**.

El fenómeno de la resonancia se observa con frecuencia en las moléculas que poseen varios enlaces dobles separados por enlaces sencillos (*dobles enlaces conjugados*), como es el caso del 1,3-butadieno.

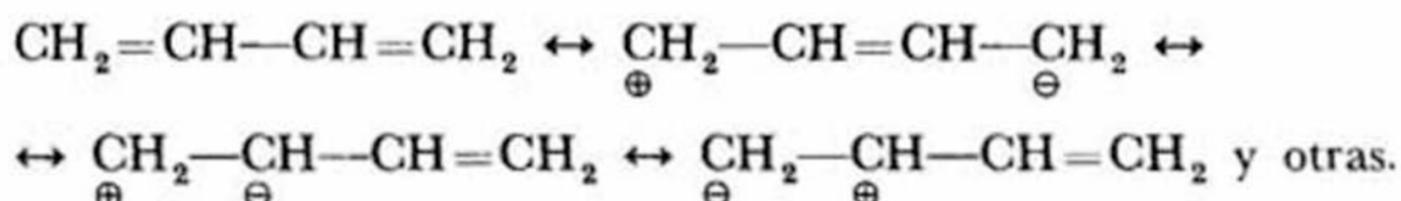


La experiencia del laboratorio demuestra que los electrones  $\Phi$  no están localizados entre los carbonos 1 y 2 y 3 y 4, sino que más bien están formando un orbital híbrido a todo lo largo de la molécula, porque los tres enlaces C-C tienen propiedades intermedias entre las del enlace sencillo y doble.



Los electrones  $\pi$  están deslocalizados, por lo que tienen menor energía, esto es, son menos reactivos que los hipotéticos electrones de la molécula sin resonancia (I). La diferencia de energía entre los electrones localizados y los deslocalizados se llama **energía de resonancia**, y es responsable de la menor reactividad de la molécula.

La estructura real del 1,3-butadieno puede considerarse un *híbrido de resonancia* entre las estructuras:



Las flechas no indican que estas estructuras están en rápida interconversión, sino que son todas ellas estructuras límite inexistentes, de las cuales participa, en distinta proporción, la estructura real. De la misma forma que calculamos con cierta aproximación los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos, en el caso de las estructuras resonantes podemos calcular la ecuación de onda  $\Phi$  por combinación lineal de las varias funciones ( $\Phi'_1$ ,  $\Phi'_2$ ,  $\Phi'_3$ , etc.) que presentan las estructuras límite, con enlaces fijos.

$$\Phi = k_1 \Phi'_1 + k_2 \Phi'_2 + k_3 \Phi'_3 + k_4 \Phi'_4 \dots$$

Los coeficientes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , etc. representan la importancia relativa de cada una de las formas límite en cuanto a su contribución al híbrido de resonancia.

## 1.6. METODOS FISICOS PARA EL ESTUDIO DE ESTRUCTURAS

La correlación entre la estructura molecular y ciertas propiedades físicas es extremadamente fina, lo que ha permitido el desarrollo de

una serie de técnicas de investigación de estructuras mucho más sencillas y útiles que las técnicas convencionales del laboratorio químico. De estas técnicas, las más importantes son las espectrofotométricas.

### 1.6.1. Espectrofotometría de absorción

Cuando un haz de luz monocromática (o sea, de una sola longitud de onda) atraviesa un medio transparente, parte de su energía puede ser absorbida por el medio. La **ley de Beer y Lambert** relaciona la intensidad de la luz antes ( $I_0$ ) y después ( $I$ ) de la absorción. Como se puede observar la intensidad de luz decrece exponencialmente al atravesar el medio transparente

$$I = I_0 e^{-k\epsilon c l}$$

siendo  $k$  una constante propia del medio y de la longitud de onda de la luz incidente, que se denomina *coeficiente de extinción molar*;  $l$ , la longitud en cm del trayecto de la luz a través del medio;  $c$ , concentración en moles por litro de la sustancia absorbente.

A partir de esta relación, se define:

$$\text{Transmisión: } T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{y}$$

$$\text{Absorbancia: } A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

siendo  $\epsilon = k/2,3$ , para incluir en la constante el factor de cambio de base del logaritmo. Si se representa gráficamente la absorción de un compuesto en forma de  $T$  o  $A$  en función de la longitud de onda de la luz incidente se obtiene un trazado que es el *espectro de absorción* de ese compuesto. Cuando la absorbancia presenta un máximo, se dice que tenemos una *banda de absorción* que se caracteriza por sus valores de longitud de onda y coeficiente de extinción,  $\lambda_{\max}$  y  $\xi_{\max}$ . Habitualmente, estas mediciones se hacen entre ciertas longitudes de onda:

*ultravioleta*, longitud de onda entre 2.000 y 3.200 Å

*visible*, entre 3.200 y 7.000 Å

*infrarrojo medio*, entre 2 y 15  $\mu$ .

### 1.6.2. Ultravioleta y visible. Espectros electrónicos

La radiación ultravioleta que está asociada a *alta energía* puede provocar modificaciones en la situación de los electrones, especialmente de los electrones que son los más móviles. Por lo tanto, las bandas

de absorción del ultravioleta corresponden sobre todo a grupos *insaturados*.

Ejemplos:

	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$	1.850 $\text{\AA}$	8.000
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	2.040 $\text{\AA}$	41

Las cadenas *saturadas* tienen poca influencia sobre el espectro de absorción y todos los compuestos que poseen un mismo grupo funcional con doble enlace presentan espectros muy parecidos. Las únicas características de la cadena lateral que alteran profundamente el espectro ultravioleta son las que afectan a electrones  $\pi$ , muy especialmente en caso de dobles enlaces conjugados. La conjugación desplaza la absorción hacia longitudes de onda mayores y la hace más intensa, como se observa en el ejemplo del etileno ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) y del 1,3-butadieno ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ).

	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
Etileno	1.850 $\text{\AA}$	8.000
1,3-butadieno	2.170 $\text{\AA}$	21.000

Cuando el número de dobles enlaces conjugados aumenta, la absor-

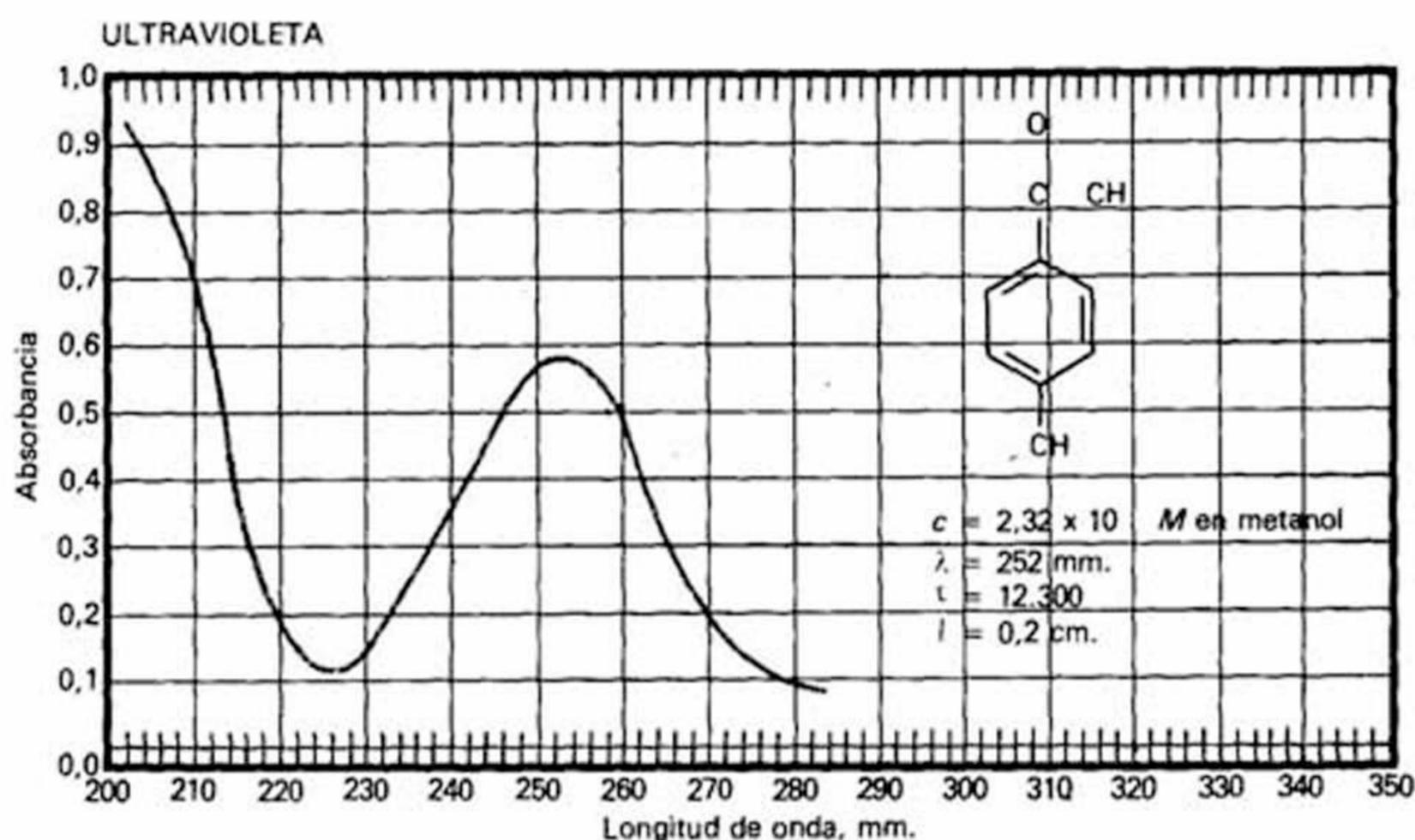


Fig. 1.20. Espectro UV.

ción llega a efectuarse a longitudes de onda correspondientes al espectro visible. Si se absorbe en el violeta, el compuesto será de color amarillo; si se absorbe en el verde, será de color rojo.

### 1.6.3. Infrarrojos

*Espectros de rotación y vibración.* La energía asociada a la radiación infrarroja es mucho más débil que la asociada a la radiación ultravioleta-visible y no puede provocar modificaciones en el estado energético de los electrones. En cambio, esta energía sí es susceptible de transformarse en energía vibracional o rotacional de un grupo de átomos que efectúa estos movimientos con una frecuencia característica. A cada uno de estos grupos de átomos corresponde una banda de absorción con una longitud de onda determinada. Las vibraciones suelen ser de dos tipos principales:

- *Vibraciones de valencia* o vibraciones longitudinales sobre el enlace que une dos átomos.
- *Vibraciones de deformación* en las que se modifican los ángulos de enlace. En la tabla 1.6. se indican las posiciones de la tabla de absorción expresadas en *número de onda* ( $n = 1/\lambda \text{ cm}^{-1}$ ).

Tabla 1.6. **Algunas bandas típicas de absorción en el infrarrojo**

n	Grupo de átomos	Observaciones
3.200-3.600	O - H	El enlace de H ensancha la banda Banda ancha con varios máximos
2.800-3.600	COOH	
2.200	- C $\equiv$ C - ó - C $\equiv$ N	
1.740	R - COOR' R - COOH	
1.710	C = O	Se intensifican por conjugación con otros dobles enlaces.
1.610-1.670	- C = C -	

Como todos los átomos de una molécula son susceptibles de vibración, los espectros infrarrojos presentan numerosas bandas de absorción, sin que se pueda asignar siempre cada banda a una determinada vibración. Esta misma complejidad añade un interés especial a los espectros infrarrojos, pues es una garantía de que dos muestras que dan el mismo espectro infrarrojo corresponden al mismo compuesto.

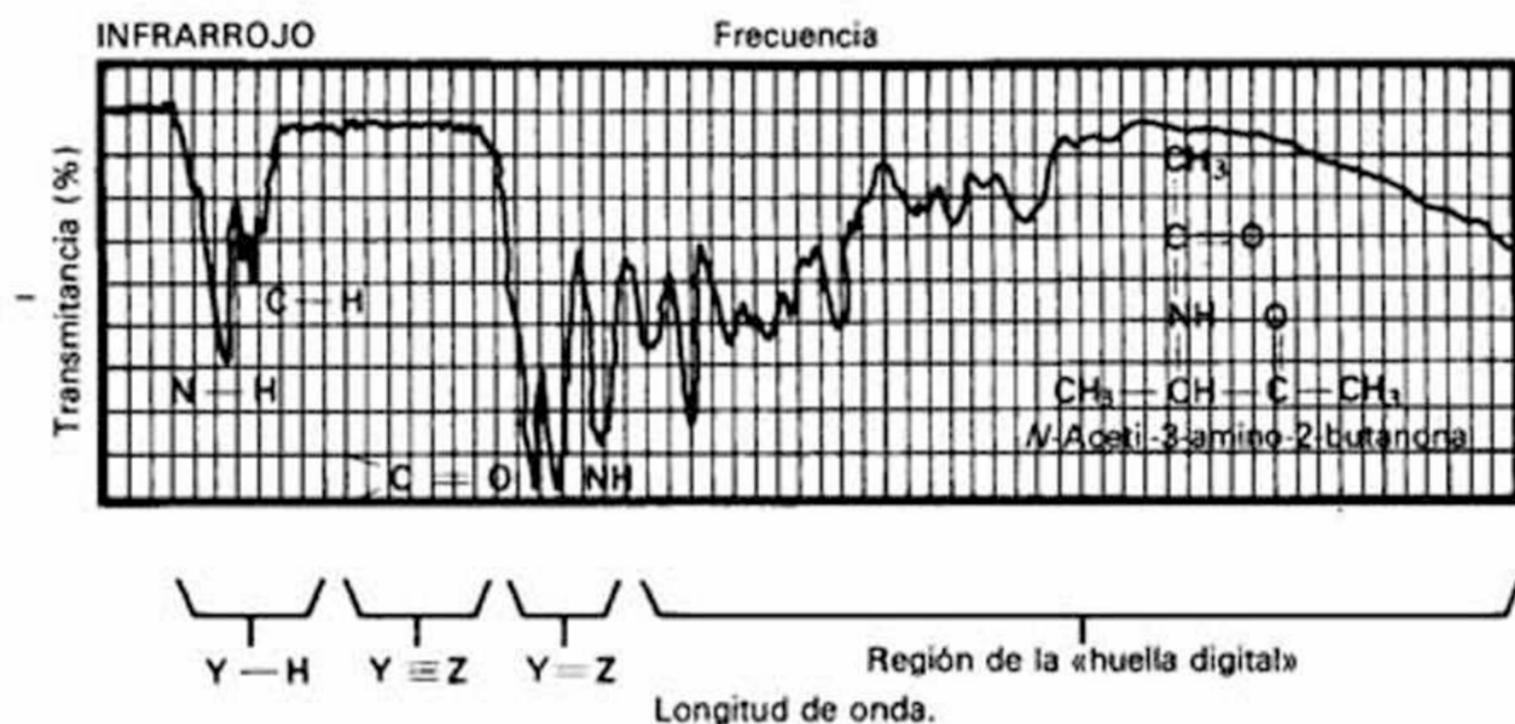


Fig. 1.21. Espectro IR

la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la resonancia magnética de spin, la espectrometría de masas y otros muchos que están adquiriendo importancia creciente en los laboratorios de Química Orgánica y de Biología Molecular.

## 1.7. NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS. SISTEMA IUPAC

En un principio los alquimistas y los químicos de los primeros tiempos daban nombres a los compuestos que descubrían atendiendo a criterios variados, y, por supuesto, sin ninguna relación con la estructura. Llegó el momento en que el gran número de compuestos orgánicos conocidos comenzó a dificultar la comunicación científica. Esto indujo a un grupo de químicos a reunirse en Ginebra en 1892 para adoptar un sistema de nomenclatura coherente y relacionado con la estructura. El sistema que entonces se estableció fue revisado y ampliado en 1930 en la reunión de la Unión Internacional de Química (*International Union of Chemistry, IUC*) en Lieja. A partir de entonces el sistema es continuamente puesto al día por la comisión de nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), conocida de ordinario por las siglas **IUPAC**.

Junto a la nomenclatura sistemática, y a veces sobreponiéndose a ella, coexiste todavía una larga serie de nombres tradicionales muy arraigados entre los químicos.

## 1.8. LAS REACCIONES QUIMICAS

### 1.8.1. Concepto de reacción química

La **reacción química** consiste en un *choque orientado* de moléculas con redistribución de la nube electrónica y reorganización de enlaces. El proceso detallado de estos cambios que tienen lugar en las moléculas constituye el *mecanismo de reacción*.

### 1.8.2. ¿Cuál es la fuerza que dirige una reacción en un sentido determinado?

Es un hecho de experiencia que cada vez que se ponen en contacto una disolución ácida y una alcalina se produce una neutralización de los caracteres ácido y básico, con formación de una sal. Este es un ejemplo de reacción espontánea. Las reacciones espontáneas son aquellas que van acompañadas de una disminución de la magnitud termodinámica denominada *energía libre de Gibbs\** o simplemente **energía de Gibbs (G)**. **La fuerza impulsora de una reacción química espontánea es la pérdida de energía de Gibbs** que tiene lugar durante la reacción. El concepto de energía de Gibbs puede expresarse matemáticamente en relación con otras magnitudes termodinámicas.

$$\Delta G \equiv \Delta H - T \Delta S$$

siendo  $\Delta H$  el incremento de entalpía en la reacción,  $T$ , la temperatura absoluta y  $\Delta S$  el incremento de entropía.

De manera más intuitiva podemos asimilar el concepto químico de energía de Gibbs al concepto mecánico de energía potencial; por ejemplo, los cuerpos caen porque su energía potencial disminuye al acercarse al centro de la Tierra. El ácido y la base reaccionan porque la energía de Gibbs de la sal es menor que la de los reactantes.

### 1.8.3. Fenómenos espontáneos y fenómenos posibles

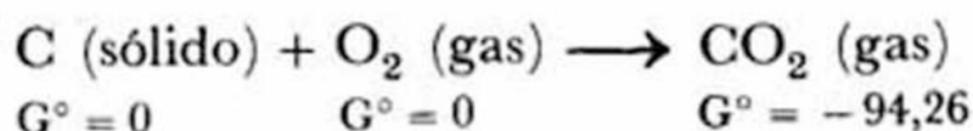
En el apartado anterior hemos mencionado una reacción espontánea: la que tiene lugar al reaccionar un ácido con una base. Esta reacción además de ser espontánea es *inmediata*, es decir, llega a su

\* Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico y matemático nacido en New Haven, (Estados Unidos). Estudiante y luego profesor en Yale. Se le considera el fundador de la energética química.

punto final inmediatamente después de puestos en contacto los reactantes. Es cierto que esta reacción es un ejemplo de reacción espontánea, pero sólo una pequeña fracción de las reacciones espontáneas son, además, inmediatas. *Un proceso espontáneo es el que tiene potencial para actuar sin mediación de ningún agente externo.* Obsérvese que en esta definición no se dice nada sobre la velocidad a la que ocurre el proceso. En Termodinámica química consideramos sinónimos los términos *espontáneo*, *natural* y *posible*. En efecto todos los procesos espontáneos son posibles y de hecho se están realizando en la naturaleza en todo momento, aunque sea a un ritmo muy lento.

### 1.8.4. Energía de activación

Puesto que hemos dicho que en toda reacción espontánea hay un descenso de la energía de Gibbs,  $G$ , o, lo que es lo mismo, que los compuestos químicos tienden siempre a adquirir el estado de mínima energía de Gibbs, podemos preguntarnos ahora por qué las reacciones químicas espontáneas son siempre inmediatas. Por ejemplo, la combinación del carbono con el oxígeno a la temperatura ambiente es un proceso espontáneo.



El signo  $^\circ$  significa que las concentraciones de los reactivos son 1 M. El incremento de energía de Gibbs es  $\Delta G^\circ = -94,26$  Kcal/mol, es decir, es francamente negativo. A pesar de lo cual los depósitos

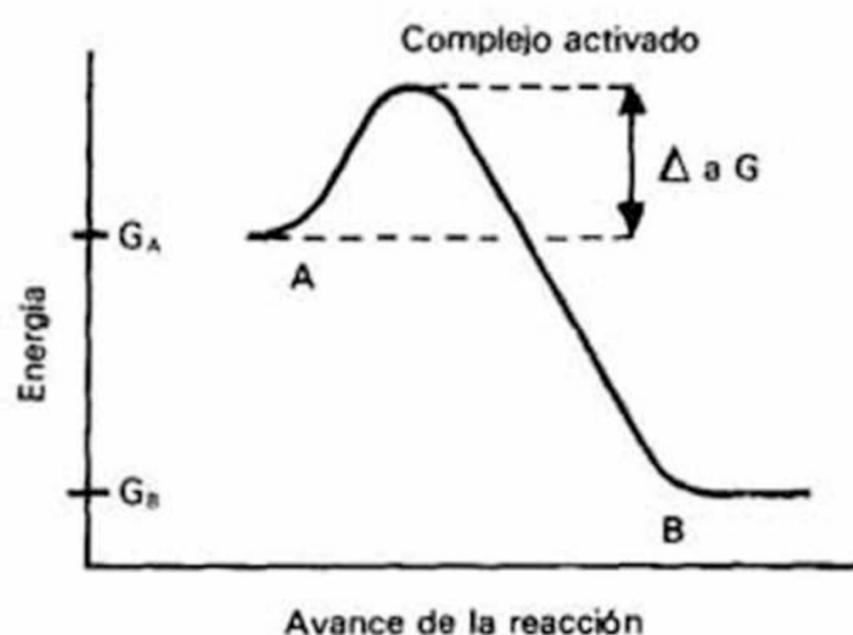


Fig. 1.22. Diagrama de energía de la reacción  $A \rightarrow B$

de carbón se mantienen perfectamente estables en la atmósfera, sin que se aprecie de modo sensible una conversión en  $\text{CO}_2$ . No ocurre lo mismo cuando al carbón se le acerca una cerilla. A partir de este momento hay una reacción claramente apreciable con combustión del carbón y desprendimiento de calor. Desde el punto de vista termodinámico, decimos que, en toda reacción, antes de que se produzca el descenso de  $G$ , hay que salvar una **energía de activación**  $\Delta_a G$  que se puede comparar en el símil mecánico a la inercia. La energía de activación corresponde a la formación del llamado *complejo activado* cuya existencia efímera se postula como un paso intermedio entre el choque efectivo de las moléculas, y la reorganización de enlaces y subsiguiente descenso de  $G$ .

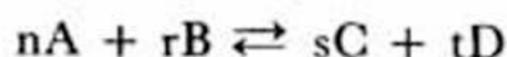
Existen sustancias capaces de disminuir la energía de activación, con lo que la velocidad de reacción aumenta a veces de modo muy considerable.

Estas sustancias se llaman **catalizadores**.

### 1.8.5. Equilibrio químico

En las reacciones inmediatas,  $\Delta G$  es suficientemente grande como para que todos los reactivos se conviertan en productos finales. Esto no es la regla, sino más bien la excepción en Química Orgánica. Lo más frecuente es que la reacción llegue a un punto en que la suma de las energías de Gibbs de los productos iguale a la de los reactantes. En este momento la velocidad de transformación de los reactantes en productos finales es igual a la velocidad de descomposición del producto final en los productos iniciales. Decimos que la reacción ha llegado al **equilibrio**. Naturalmente *en el equilibrio*  $\Delta G = 0$ . El punto de equilibrio expresado como proporción entre concentraciones de productos finales e iniciales en el momento del equilibrio es característico y constante para cada reacción. Este punto o **constante de equilibrio** se representa por  $K$  y su valor depende de las concentraciones de reactantes y productos finales en el equilibrio.

En la reacción



$$K = \frac{[C]^s [D]^t}{[A]^n [B]^r}$$

Ejemplo: En la reacción:



la constante de equilibrio se calculará del siguiente modo:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

considerando todas las concentraciones en el punto de equilibrio.

### 1.8.6. Energía de Gibbs y constante de equilibrio

Del mismo concepto de equilibrio se desprende que ha de existir una relación entre la constante de equilibrio,  $K$ , y la energía de Gibbs,  $G$ . Esta relación es de tipo exponencial, como indica la siguiente ecuación:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / R.T}$$

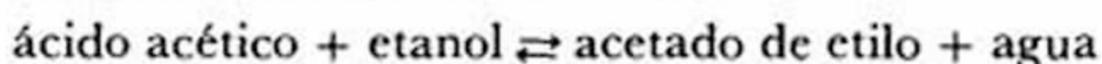
o lo que es lo mismo:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,3 RT \log K$$

donde  $R$  es la constante de los gases, con un valor de dos calorías/ $^\circ\text{K} \times \text{mol}$ , y  $T$  es la temperatura absoluta.

#### EJERCICIO

La constante de equilibrio de la reacción:



es 4 a  $27^\circ\text{C}$  y 1 atm. Calcular el incremento de energía de Gibbs standard para esta reacción.

*Solución:* Aplicando la fórmula que acabamos de mencionar, se obtiene para  $\Delta G^\circ$  un valor de  $-830$  calorías/ml. Este valor negativo de  $\Delta G^\circ$  justifica la  $K > 1$ , es decir, el equilibrio desplazado hacia la derecha.

Este es un buen momento para subrayar la diferencia entre  $\Delta G$  y  $\Delta G^\circ$  que ya hemos señalado en 1.8.4.  $\Delta G^\circ$  se refiere a aquellas reacciones en las que la concentración de los productos iniciales y finales es 1 M. Aparte de este caso especial, todas las demás variaciones de energía libre se representan por  $\Delta G$ , pero  $\Delta G^\circ$  tiene la ventaja de representar unas condiciones conocidas para la tabulación de este valor. Por lo tanto, dados los productos iniciales y finales de una hipotética reacción, podremos averiguar a partir de los datos contenidos

en las tablas termodinámicas si  $\Delta G^\circ$  es negativo. Ahora bien, el que esto sea así, no nos garantiza que los productos iniciales vayan a convertirse espontáneamente en productos finales cuando se disponen en una determinada concentración. En otras palabras el que  $\Delta G^\circ$  sea negativo no garantiza que  $\Delta G$  sea negativo y viceversa. La relación que une estas dos magnitudes es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{C_s}{C_e}$$

siendo  $C_s$  el producto de las concentraciones de los productos salientes y  $C_e$ , el producto de las concentraciones de los productos entrantes.

### EJERCICIO

Calcular  $\Delta G$  para la reacción expuesta en el ejercicio anterior, cuando las concentraciones de reactivos son las siguientes: etanol: 0,4 M; ácido acético, acetato de etilo y agua: 4 M.

*Solución:* En este caso,  $C_s/C_e$  tiene un valor de 10, y  $\Delta G = +550$  cal/mol. Esto quiere decir que, en estas condiciones, la reacción se desplazará hacia la izquierda.

### 1.8.7. Reacciones acopladas

De una reacción que tiene  $G^\circ < 0$  y que de hecho está llevándose a cabo en un laboratorio se dice que transcurre bajo *control termodinámico*.

De una reacción que tiene  $G^\circ > 0$ , a pesar de lo cual se da en un momento dado, se dice que transcurre bajo *control cinético*.

Todas las reacciones espontáneas son posibles. En cambio, no es cierto que las reacciones que transcurren con un aumento de  $G$  ( $\Delta G > 0$ ) sean imposibles: lo que ocurre es que no son espontáneas, es decir, que requieren que un agente externo les proporcione la energía necesaria para compensar el aumento de energía de Gibbs de los reactantes. Muchas veces, el agente externo es otra reacción con un  $\Delta G$  suficientemente negativo. Este caso es particularmente frecuente en Química Biológica. Se dice que estas reacciones están *acopladas*.

### 1.8.8. Reacciones exoergónicas y reacciones espontáneas

Una dificultad que puede surgir es la identificación de energía de Gibbs con energía calorífica absorbida o desprendida por la reacción.

(1.6.2) Según esto las reacciones espontáneas serían las exotérmicas y las no espontáneas, las endotérmicas. Pero esto no es así. Recordemos que la energía libre  $G$  es función de otras dos funciones de estado, a) la *entalpía*,  $H$ , que depende del intercambio calórico y de las variaciones de presión y volumen a temperatura constante y b) la *entropía*,  $S$ , que depende del desorden ganado o perdido por el sistema.

$$G \equiv H + TS$$

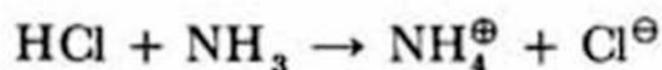
Sin variación de entalpía, o incluso con entalpía positiva (absorción de calor), una reacción puede ser espontánea si  $T \cdot \Delta S$  es suficientemente negativo.

## 1.9. ACIDEZ Y BASICIDAD

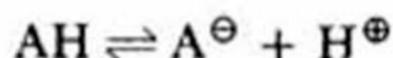
El concepto de acidez y basicidad ha evolucionado profundamente a partir de las ideas tradicionales basadas en propiedades organolépticas, reacción al tornasol, etc.

### 1.9.1. Ácidos y bases de Brönsted\*

Según Brönsted, los ácidos son sustancias capaces de liberar un protón, y las bases son sustancias capaces de fijarlo. Esto no tiene por qué ocurrir necesariamente siempre en disolución acuosa. Así, por ejemplo, en la reacción en fase gaseosa:



el  $\text{HCl}$  es un ácido, y el  $\text{NH}_3$  es una base. Por lo tanto, según Brönsted, a cada ácido corresponde una *base conjugada* y viceversa. Cuando un ácido  $\text{AH}$  se disocia:



el ión  $\text{A}^{\ominus}$  que se forma tiene naturalmente una cierta tendencia a captar protones.  $\text{A}^{\ominus}$  es la base conjugada del ácido  $\text{AH}$ . De la misma manera, se puede decir que  $\text{AH}$  es el *ácido conjugado* de la base  $\text{A}^{\ominus}$ .

La **fuerza** de un ácido o de una base es su capacidad de ceder

\* Johannes Nicolaus Brönsted, químico danés nacido en Varde en 1879.

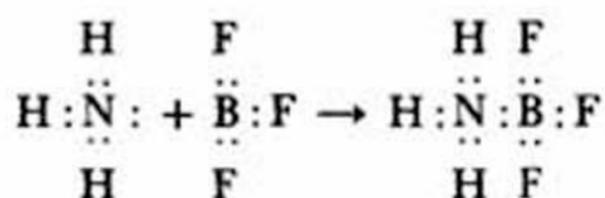
y captar protones, respectivamente. Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa.

### 1.9.2. Ácidos y bases de Lewis

Lewis\* amplía el concepto de Brönsted de ácido y base para aquellas reacciones en las que no hay intercambio de protones. Según esta teoría, un ácido sería una sustancia que contiene átomos con orbitales vacíos. De esta manera, el hidrogenión  $H^{\oplus}$  sería por sí mismo un ácido, como también lo serían moléculas del tipo  $BF_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ , etc. Estos compuestos se llaman **ácidos de Lewis**.

Las **bases de Lewis** son aquellas especies químicas que contienen pares de electrones no compartidos, como el  $NH_3$ . Una reacción ácido-base consiste en la formación de un enlace covalente coordinado, que resulta de la cesión del doblete de la base al ácido.

(1.3.5)



\* Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Nacido en Weymouth, Estados Unidos. Profesor de la universidad de California en Berkeley.

## TEST DE AUTOVALORACION N.º 1

### CONCEPTOS BASICOS

Tiempo: 20 minutos

#### Seleccionar la respuesta más correcta

1. El número atómico:
  - expresa la masa del átomo en u.a.m. (A),
  - es el número de partículas subatómicas con carga (B),
  - es el número de partículas subatómicas sin carga (C),
  - es característico de cada isótopo de un mismo elemento (D)
  - es la base de la ordenación de la tabla periódica (E).
2. Un subnivel *d* puede contener un máximo de:
  - 8 electrones (A)
  - 10 electrones (B)
  - 12 electrones (C)
  - 14 electrones (D)
  - 16 electrones (E)
3. Un subnivel que contiene 11 electrones puede ser el:
  - s (A)
  - p (B)
  - d (C)
  - f (D)
  - ningún subnivel puede contener once electrones (E)
4. El enlace covalente:
  - mantiene las mallas cristalinas (A),
  - es frecuente entre elementos de muy distinta electronegatividad (B),
  - es más débil que el enlace iónico (C),
  - todo lo anterior (D),
  - nada de lo anterior (E).

5. Los orbitales híbridos  $sp^3$ :
  - son orbitales moleculares (A)
  - proceden de la fusión de tres orbitales no híbridos (B),
  - pueden participar en enlaces  $\pi$ . (C),
  - están orientados según las tres direcciones del espacio (D),
  - pueden contener dos electrones (E).
  
6. El enlace dativo:
  - es un tipo de enlace covalente (A),
  - requiere un átomo que ponga en juego dos orbitales completos (B),
  - es típico de las macromoléculas (C),
  - es un enlace intermolecular (D),
  - se da sólo en química inorgánica (E),
  
7. La variación standard de energía de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) de una reacción:
  - indica en cualquier caso si la reacción es espontánea (A),
  - indica si la reacción es exoenergónica o endoenergónica (B),
  - indica si la reacción es posible o no (C),
  - permite calcular inmediatamente la constante de equilibrio K (D),
  - permite calcular inmediatamente la variación de entropía  $\Delta S$  (E).

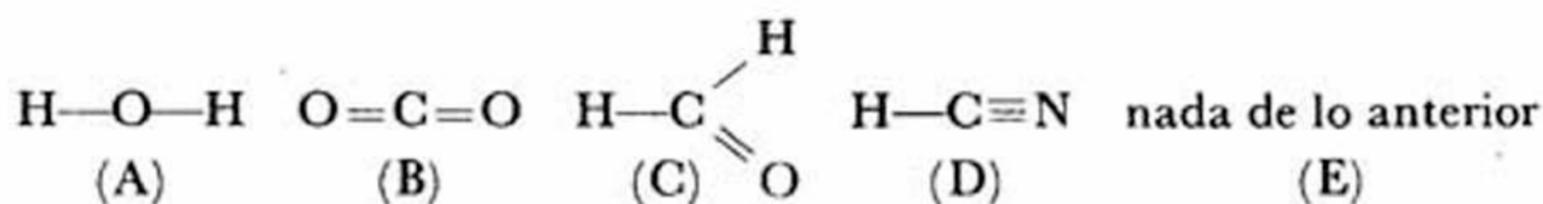
---

—Emparejar cada número con su correspondiente letra:  
 —enlace hidrofóbico (A),  
 —enlace iónico (B),  
 —ambos (C),  
 —ninguno (D),

8. Puede establecerse entre moléculas distintas.
9. Mantiene la estructura de las moléculas de los disolventes orgánicos.
10. Es importante en las membranas biológicas.

---

Emparejar cada número con la correspondiente letra:



11. Sólo posee orbitales moleculares  $\sigma$ .
  12. Posee átomos en hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ .
  13. No contiene orbitales híbridos.
- 

Las preguntas números 14, 15 y 16 se contestan de acuerdo con la siguiente clave:

- (A) Si las respuestas 1, 2 y 3 son correctas.
- (B) Si las respuestas 1 y 3 son correctas.
- (C) Si las respuestas 2 y 4 son correctas.
- (D) Si las respuestas 1, 2, 3 y 4 son correctas.
- (E) Si sólo la respuesta 4 es correcta.

14. Contienen orbitales 3s:

- F (1)
- Na (2)
- N (3)
- Al (4)

15. Son bases de Brönsted:

- Ba(OH)<sub>2</sub> (1)
- Na<sup>⊕</sup> (2)
- Cl<sup>⊖</sup> (3)
- CH<sub>3</sub> — OH (4)

16. Son ácidos de Lewis:

- BF<sub>3</sub> (1)
  - AlCl<sub>3</sub> (2)
  - FeBr<sub>3</sub> (3)
  - PCl<sub>3</sub> (4)
- 

Las preguntas números 17 a 20 se contestan de acuerdo con la siguiente clave:

- (A) Si las dos proposiciones son verdaderas, y la relación causal que las une es correcta.
- (B) Si ambas proposiciones son verdaderas, pero no están unidas por una relación causal.

- (C) Si la primera proposición es verdadera y la segunda es falsa.  
(D) Si la primera proposición es falsa y la segunda verdadera.  
(E) Si ambas proposiciones son falsas.
17. Los compuestos que presentan resonancia no pueden ser representados por una sola fórmula convencional *porque* estos compuestos contienen cierto número de electrones sin una localización fija.
18. Una reacción en que  $\Delta G^\circ < 0$  ocurrirá siempre espontáneamente *porque* las reacciones espontáneas siempre cursan con disminución de la energía de Gibbs.
19. Una reacción en que  $\Delta G^\circ > 0$  es imposible *porque* sólo son posibles las reacciones en que  $\Delta G^\circ < 0$ .
20. La metilamina,  $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ , es una base de Lewis *porque* posee orbitales vacíos.
- 

Las **respuestas correctas** del test se hallan en la página 305.

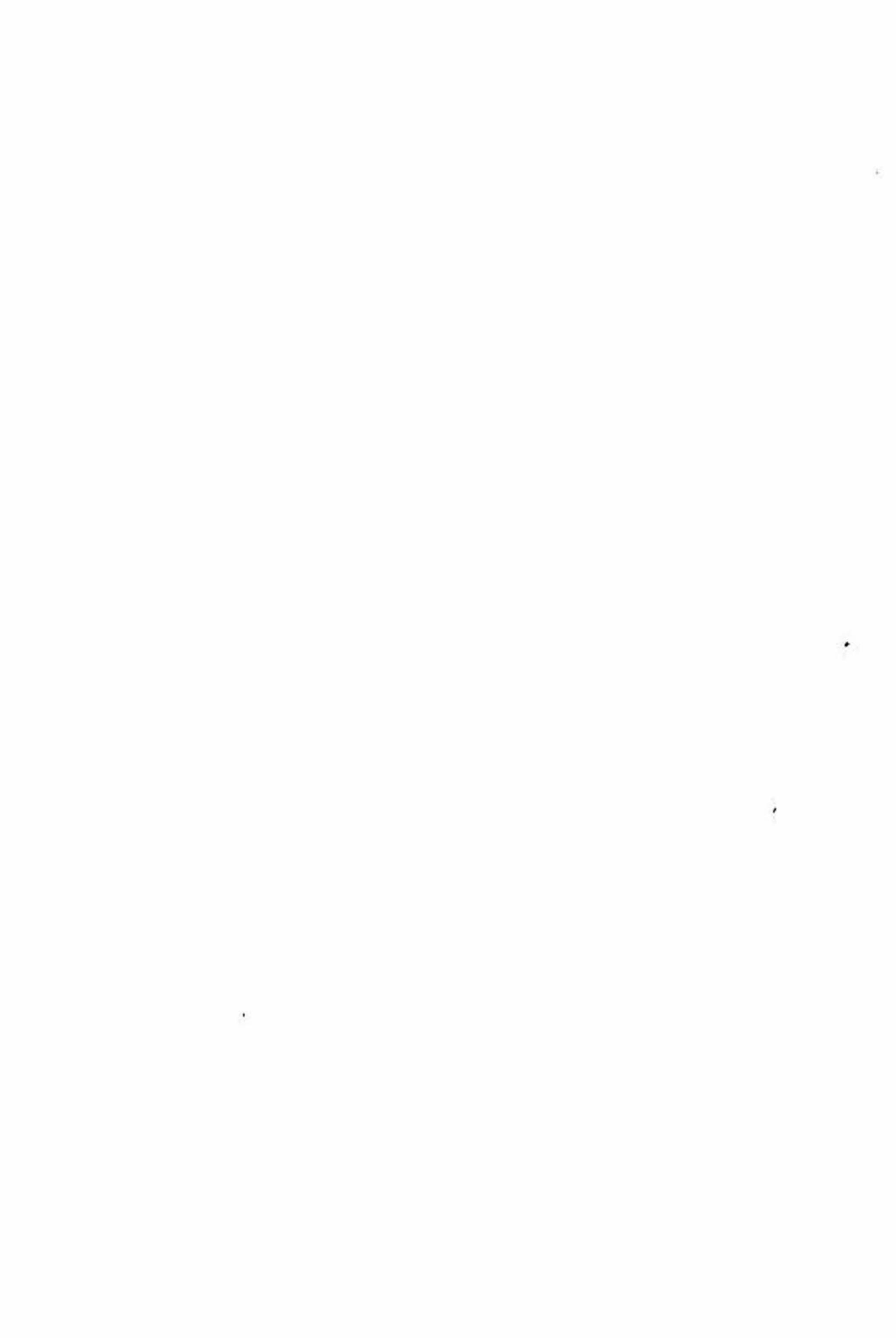
18-20 respuestas correctas es un resultado **MUY BUENO**

15-17 respuestas correctas es un resultado **BUENO**

13-15 respuestas correctas es un resultado **REGULAR**

Menos de 13 respuestas correctas es un resultado **INSUFICIENTE**.

Revise los puntos en que sus respuestas no han sido correctas. Si su resultado es **INSUFICIENTE**, revise toda la materia correspondiente al test.



# HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos constituidos exclusivamente por carbono e hidrógeno. Se distinguen varios tipos según sus características estructurales:

- a) Hidrocarburos saturados o **alcanos**, que contienen sólo enlaces sencillos.
- b) **Alquenos**, o hidrocarburos que contienen dobles enlaces.
- c) **Alquinos**, o hidrocarburos que contienen triples enlaces.
- d) Hidrocarburos **alicíclicos**, cuyas cadenas carbonadas están cerradas formando anillos, saturados o no, con la excepción del benceno y compuestos relacionados, que constituyen el grupo siguiente.
- e) Hidrocarburos **aromáticos**, que contienen anillos muy estabilizados por energía de resonancia.

Todos ellos pueden presentar ramificaciones a lo largo de la cadena principal, a veces bastante complejas.

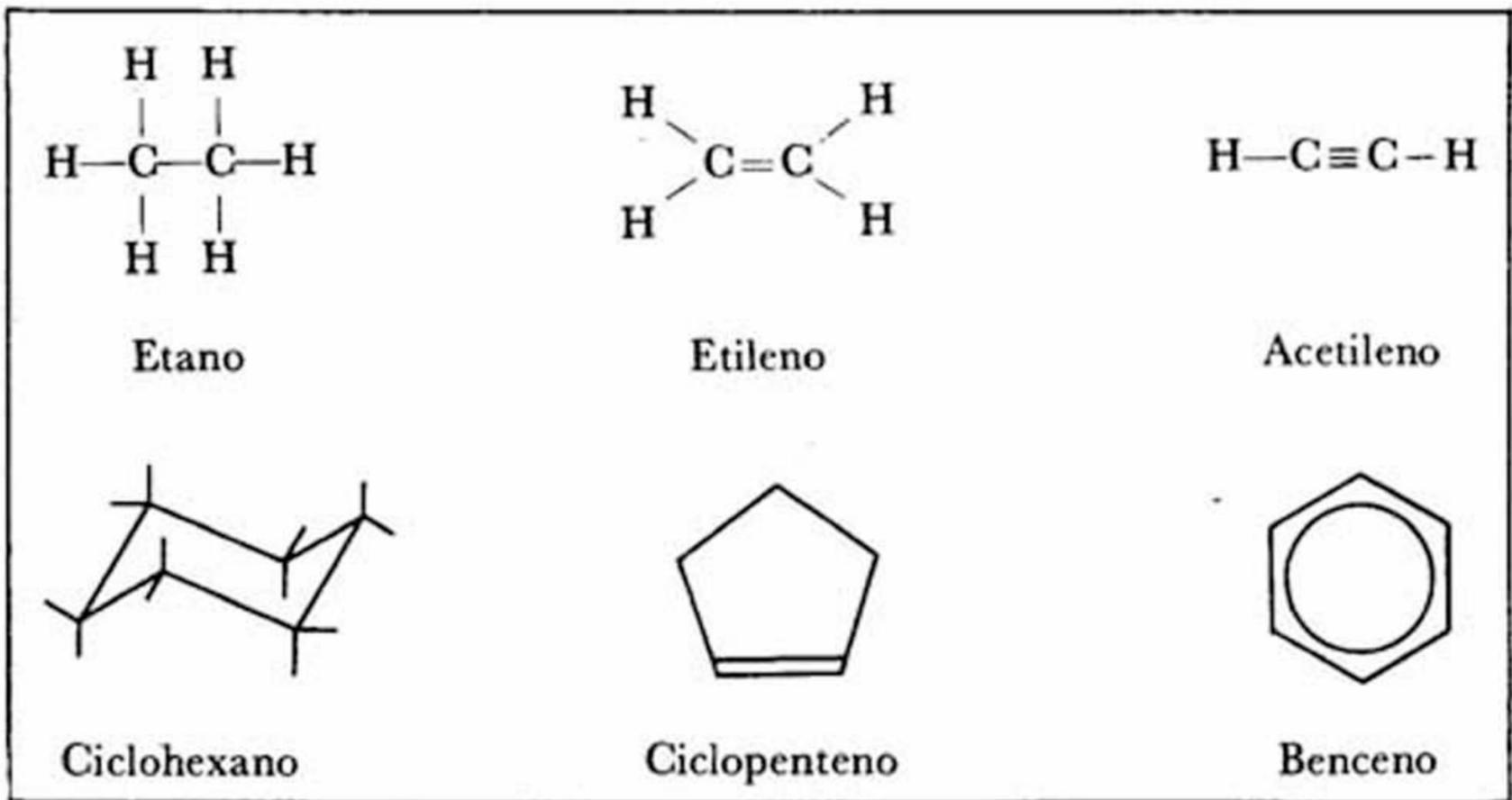
Según sus relaciones dentro de la cadena, los carbonos pueden ser:

- primarios*, cuando están unidos a un solo carbono.
- secundarios*, cuando están unidos a dos carbonos.
- terciarios*, cuando están unidos a tres carbonos.
- cuaternarios*, cuando están unidos a cuatro carbonos.

Los hidrocarburos son compuestos que se hallan ampliamente distribuidos en la naturaleza. Aparte de los grandes yacimientos de petróleo, constituido sobre todo por alcanos, estos hidrocarburos saturados pue-

den hallarse también en pequeñas proporciones en las membranas de algunos seres vivos. Al grupo de los alquenos pertenecen los *terpenos*, que forman parte de las esencias vegetales. Algunos microorganismos son capaces de vivir y multiplicarse utilizando hidrocarburos como única fuente de carbono, y otros microorganismos son capaces de producir estos compuestos en cantidades apreciables.

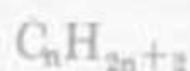
En el cuadro adjunto podemos ver algunos hidrocarburos representativos:



## 2. HIDROCARBUROS SATURADOS<sup>o</sup> ALCANOS

### 2.1. ESTRUCTURA

Su estructura responde a la fórmula empírica general:



Lo más característico de su estructura es que sólo contienen enlaces sencillos carbono-carbono o carbono-hidrógeno. El enlace sencillo está formado por un orbital enlazante  $\sigma$ , procedente del solapamiento de dos orbitales atómicos hibridizados  $sp^3$  (carbono-carbono) o de un  $sp^3$  de un carbono y un orbital atómico  $s$  de un hidrógeno.

La figura 2.1. representa los orbitales moleculares del etano, el alcano con dos átomos de carbono.

(1.3.4.1.)

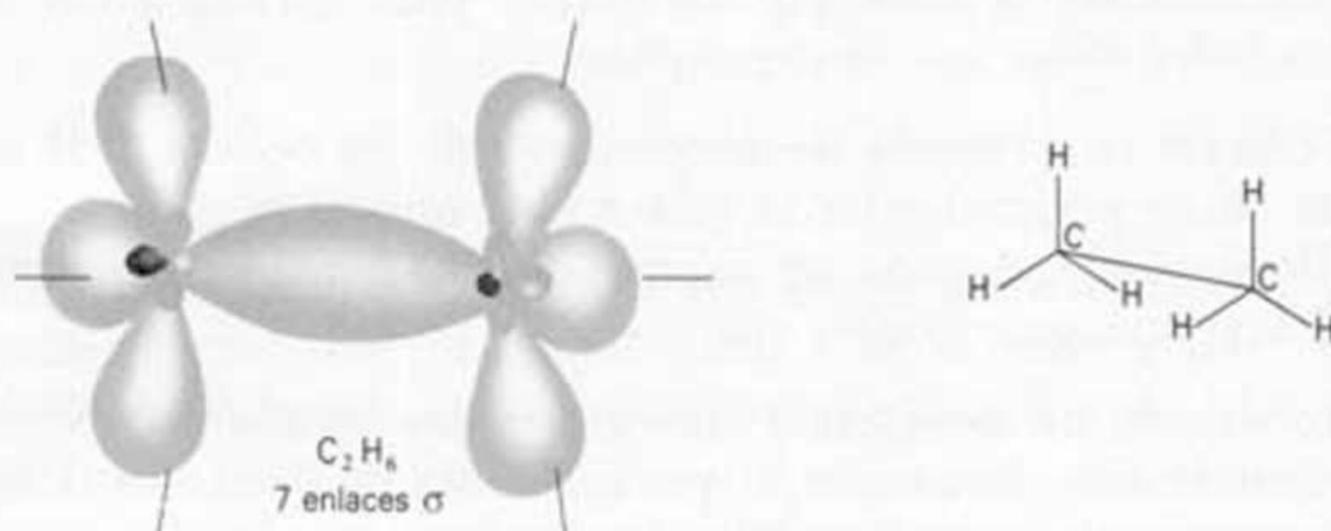


Fig. 2.1. Orbitales moleculares del etano  $C_2H_6$ .

El esquema de la figura 2.1. suele simplificarse a efectos prácticos representando por líneas las direcciones de los enlaces como se indica en la figura 2.2. En este esquema la estructura tridimensional viene indicada por la siguiente convención:

- la *línea sencilla* corresponde a enlaces en el plano del dibujo,
- la *línea punteada* representa enlaces orientados hacia la parte posterior del plano,
- el *trazo más grueso* corresponde a enlaces dirigidos hacia adelante del plano del dibujo.

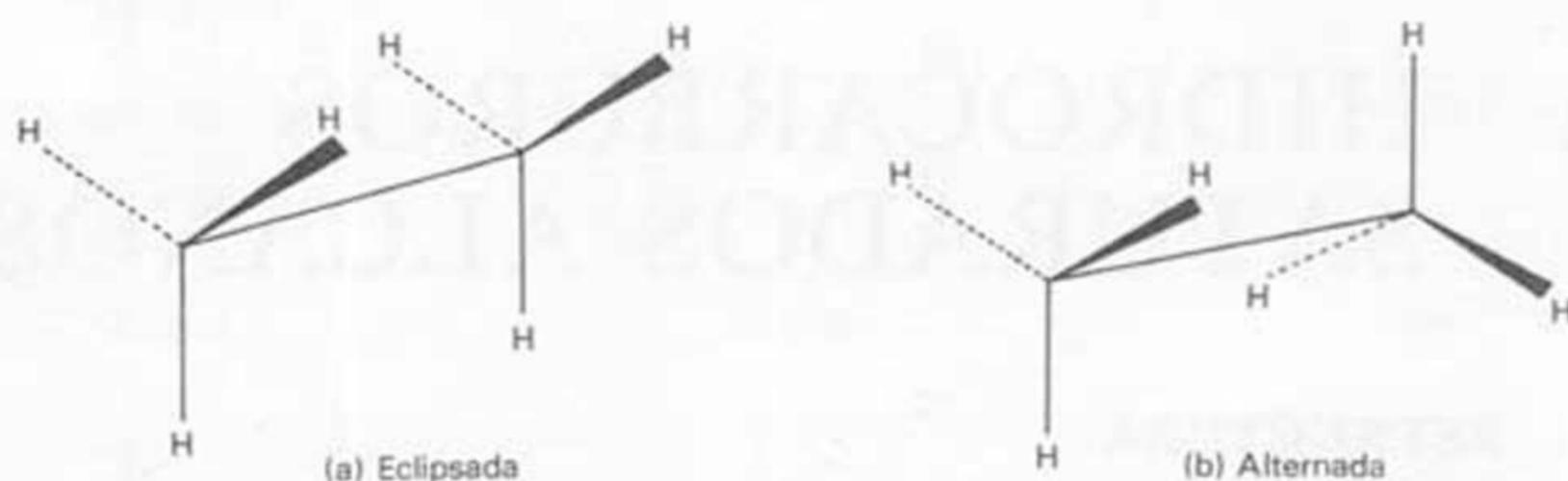


Fig. 2.2. Representación esquemática de las dos conformaciones del etano.

En la figura 2.2. se han representado dos esquemas distintos que corresponden sin embargo a la misma molécula del etano. Ello se debe a que el orbital molecular  $\sigma$  que enlaza los dos carbonos permite **una libre rotación** alrededor de su eje. De este modo la orientación relativa de los enlaces C-H de ambos carbonos puede presentar un número ilimitado de variantes. Cada una de estas posibles disposiciones relativas de los enlaces en el espacio recibe el nombre de **conformación**. En la figura 2.2. se han representado sólo dos de las infinitas conformaciones de la molécula del etano; éstas corresponden a las dos situaciones límite que se denominan:

- Eclipsada (a)*, cuando las proyecciones de los enlaces C-H sobre un plano perpendicular al enlace C-C coinciden.
- Alternada (b)*, cuando las mismas proyecciones forman entre sí el mayor ángulo posible ( $60^\circ$ ).

Otro sistema de representar conformaciones ideado por Newman puede ilustrar más claramente lo que acabamos de decir. En la figura 2.3. se representan nuevamente las dos conformaciones.

En el esquema de Newman el círculo corresponde al átomo de carbono más cercano al observador y que oculta al segundo átomo

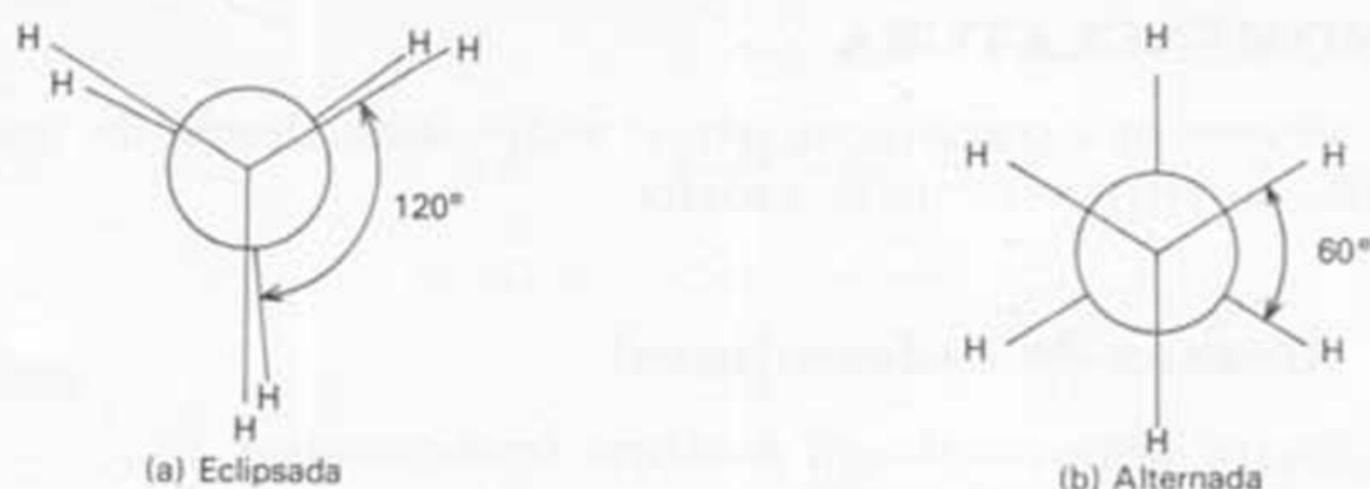


Fig. 2.3. Representación de las conformaciones límites del etano según Newman.

de carbono. Del centro del círculo parten por lo tanto los enlaces C-H del carbono más cercano, mientras que los enlaces C-H del átomo de carbono posterior emergen por detrás del círculo.

**EJERCICIO**

A imitación de las figuras 2.2. y 2.3., represente con gráficas de caballero y gráficas de Newman una conformación del etano intermedia entre las dos propuestas.

La figura 2.4. representa tres conforméromos del butano, en representación de Newman\*:

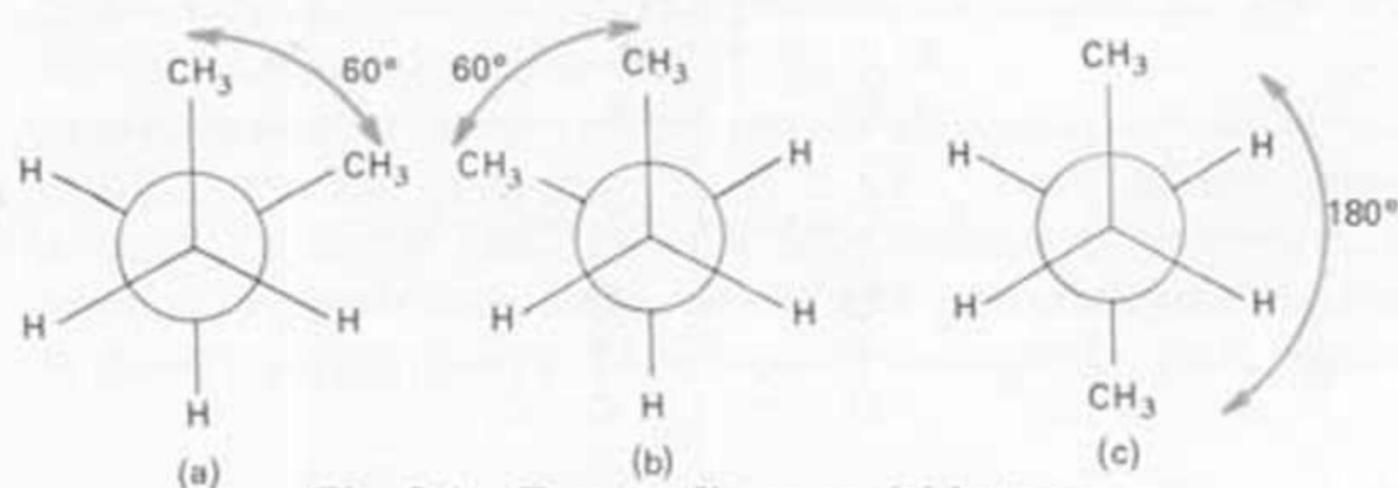


Fig. 2.4. Tres conforméromos del butano.

Se puede observar que *a* y *b* son conforméromos idénticos, ya que se pueden superponer. El conforméromo *c* es el más estable, ya que los dos grupos metilo, más voluminosos, están lo más lejos posible uno del otro.

\* Melvin S. Newman, nació en Nueva York en 1908. Actualmente es profesor de Química en la Universidad de Ohio.

## 2.2. NOMENCLATURA

Los alcanos se caracterizan por el sufijo **-ano** detrás de una raíz que indica la estructura de la cadena.

### 2.2.1. Alcanos de cadena lineal

Los cuatro primeros tienen nombres tradicionales:

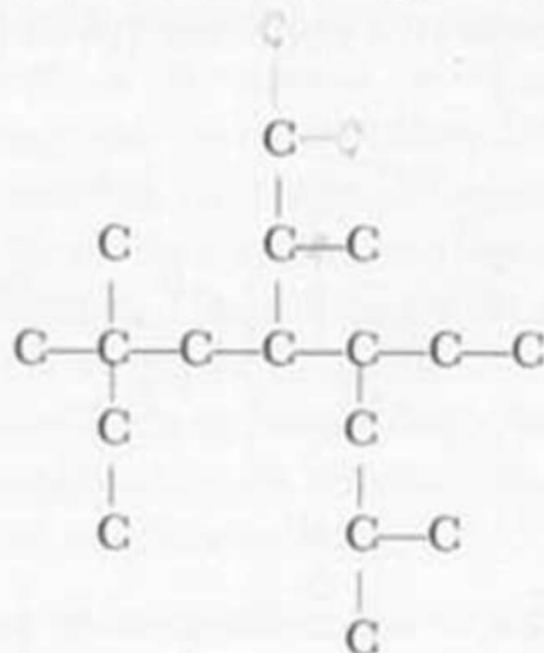
$\text{CH}_4$	metano
$\text{C}_2\text{H}_6$	etano
$\text{C}_3\text{H}_8$	propano
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	butano

Los de cinco carbonos y más indican la longitud de la cadena mediante raíces griegas:

$\text{C}_5\text{H}_{12}$	pentano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	undecano
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	hexano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	eicosano
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	decano	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	triacontano

### 2.2.2. Alcanos de cadena ramificada

Supongamos que se trata de averiguar el nombre del siguiente alcano:



Aplicamos las reglas de la IUPAC:

- a) Se determina la cadena carbonada más larga, y se escribe el nombre fundamental.

En este caso, la cadena más larga es la que aquí aparece señalada con los átomos de carbono en color.



- c) Se asigna a cada ramificación un nombre, según la raíz correspondiente al número de carbonos, y el sufijo **-il**, y se le antepone un número, el del carbono a que esté unida. Si hubiera varias ramificaciones iguales, se emplean los prefijos **di**, **tri**, etc. En el caso de ramificaciones distintas, se nombran primero las de menor tamaño.
- d) Los números van separados entre sí por comas, y de las palabras, por guiones.

Según esto, el hidrocarburo será, por de pronto, **2,7,7-trimetil-4-etil ...nonano**.

La ramificación del carbono 5 es algo más compleja, puesto que posee, a su vez, una ramificación. Para nombrarla empleamos la siguiente regla.

- e) Las cadenas laterales ramificadas se nombran con numeración independiente, siendo el carbono 1 el que está unido a la cadena principal, y escribiendo todo el nombre de la cadena entre paréntesis.

La cadena lateral del carbono 5 es, por lo tanto (2-metilpropil), y el nombre completo del hidrocarburo, **2,7,7-trimetil-4-etil-5-(2-metilpropil)-nonano**.

### 2.2.3. Radicales alquilo

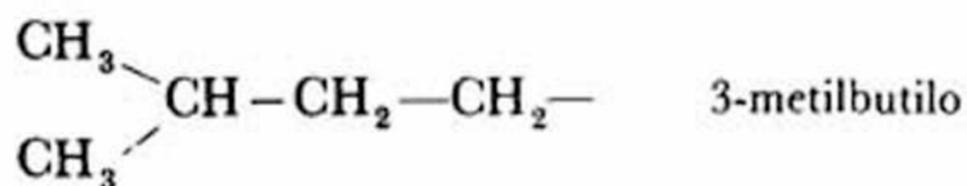
Se denominan radicales alquilo a aquellas especies químicas similares por su estructura a los hidrocarburos, pero que tienen una valencia libre en uno de los carbonos. En realidad, las cadenas laterales de los hidrocarburos ramificados pueden asimilarse a radicales alquilo que han saturado su valencia libre al unirse a la cadena principal. Ya hemos visto que se nombran como el hidrocarburo correspondiente, pero cambiando el sufijo *-ano* por *-ilo* ó *-il*. En rigor, esto sólo es válido cuando la valencia libre corresponde al carbono 1 de la cadena. En caso contrario, hay que indicar el número del carbono de que se trate.

Ejemplo:

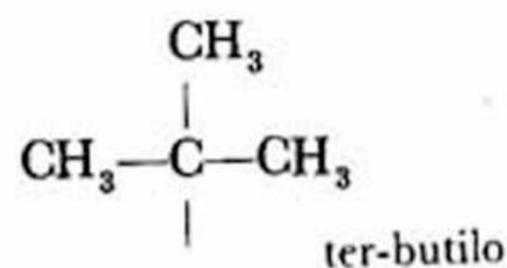
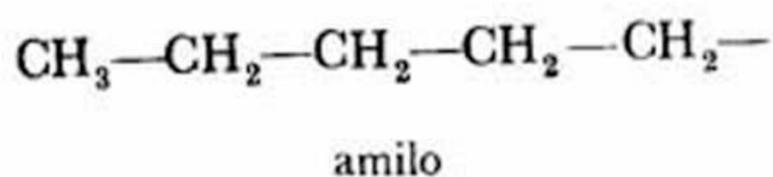
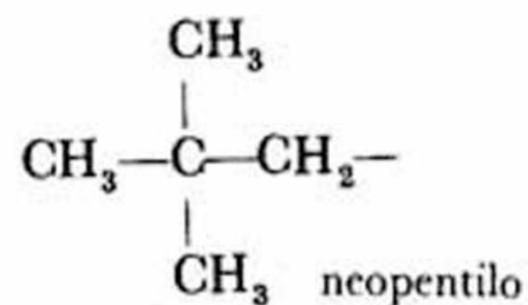
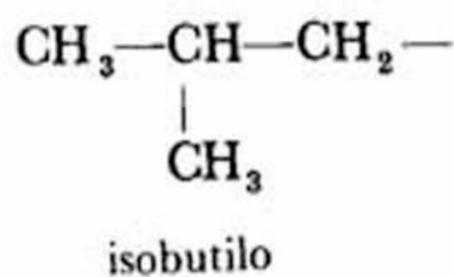
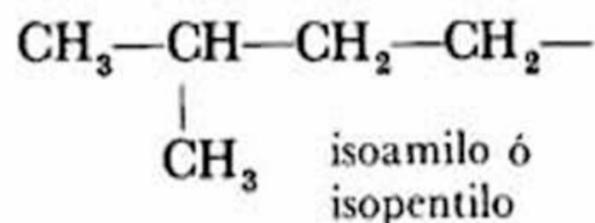
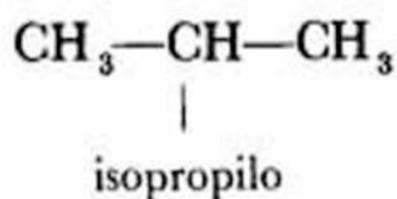


Puede darse el caso de radicales ramificados, como hemos visto en el carbono 5 del hidrocarburo en 2.2.2. Las mismas reglas de nomenclatura de cadenas se aplican en ese caso a los radicales.

Ejemplo:

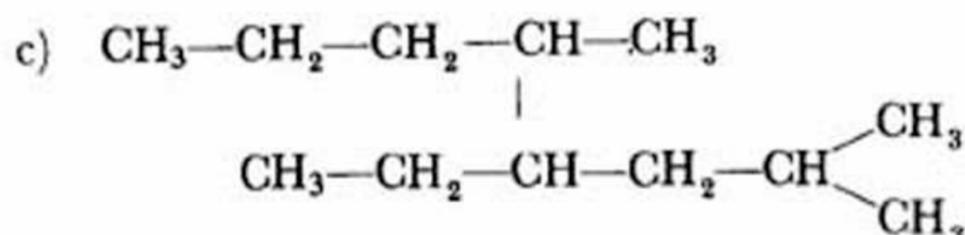
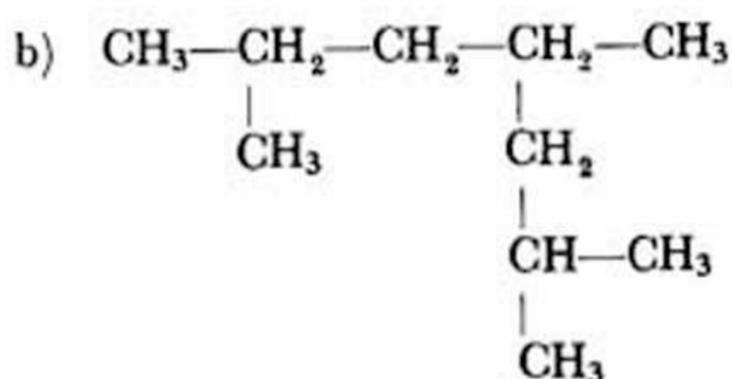
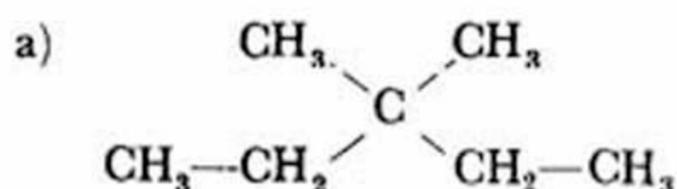


Estos tres radicales que acabamos de mencionar, y algunos más, son muy frecuentemente empleados, por lo que se suele recurrir a designarlos con los nombres tradicionales, que conviene conocer:



**EJERCICIO**

Nombrar los siguientes hidrocarburos:



### 2.3. PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCANOS SERIES HOMOLOGAS

La serie de los alcanos de cadena lineal ofrece una notable gradación de sus propiedades físicas, en relación directa con el número de carbonos.

El conjunto de compuestos químicos que poseen las mismas propiedades químicas y propiedades físicas gradualmente crecientes según el número de grupos  $\text{---CH}_2\text{---}$  en que se van incrementando, constituye una **serie homóloga**.

En los alcanos de cadena ramificada, estas regularidades no son tan aparentes. Como regla general, baste decir que las ramificaciones hacen descender el punto de fusión del compuesto, con respecto a su isómero lineal.

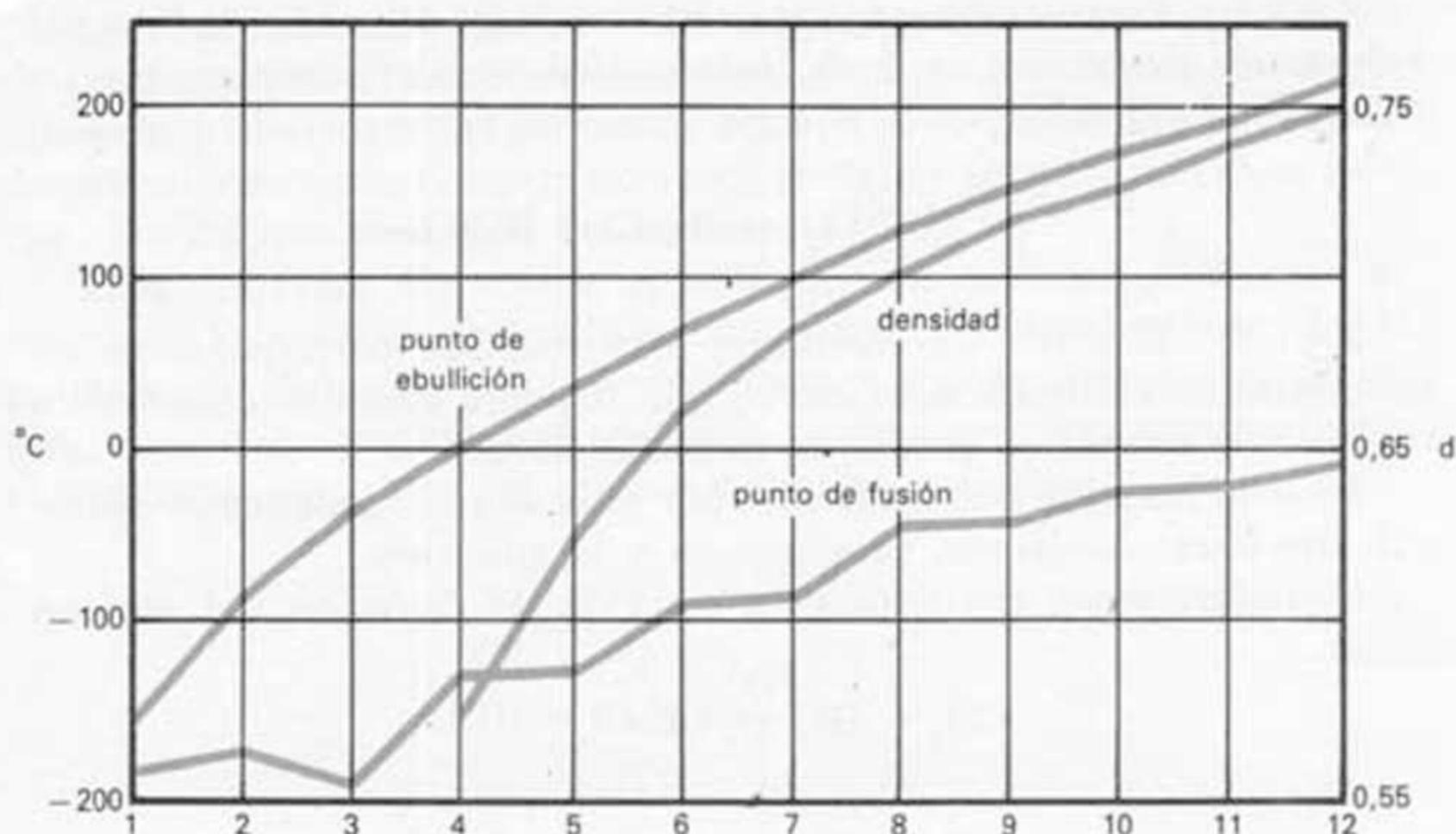


Fig. 2.5. Relación entre punto de fusión, punto de ebullición y densidad de los alcanos con la longitud de su cadena.

## 2.4. PROPIEDADES QUÍMICAS

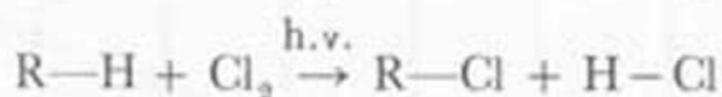
Desde el punto de vista químico, los alcanos se caracterizan por ser extremadamente *poco reactivos*. Esto se debe a que, como hemos dicho, todos sus orbitales moleculares son de tipo  $\sigma$ . Los electrones  $\sigma$  poseen muy baja energía de Gibbs y, por tanto, difícilmente pueden pasar a un estado en que  $G$  sea todavía menor; en otras palabras, los electrones  $\sigma$  difícilmente pueden reaccionar.

Por otra parte, debemos recordar que los alcanos son compuestos totalmente saturados, por lo tanto, sólo hay posibilidad de reacciones de *substitución* (de un átomo de hidrógeno por uno de otro elemento).

### 2.4.1. Acción de los halógenos ( $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{I}_2$ )

En esta sección, como en el resto del libro, nos referiremos a los «halógenos» como grupo de elementos formado por el cloro, bromo y yodo. El flúor, a pesar de ser un halógeno en el más estricto sentido de la palabra, quedará fuera de nuestras consideraciones porque su comportamiento es especialmente peculiar dentro de la química orgánica.

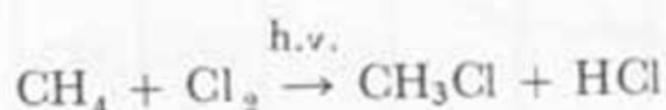
2.4.1.1. La reacción más característica de los alcanos es la llamada *halogenación fotoquímica*, es decir, sustitución de un hidrógeno por un halógeno, catalizada por la energía luminosa (representada por h.v).



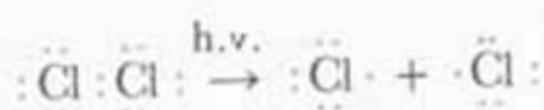
(1.6.10) 2.4.1.2. El modo de efectuarse esta reacción corresponde a un **mecanismo radicalico**, es decir, que requiere como intermediarios reactivos la formación previa de radicales libres.

En toda reacción que transcurre por radicales libres podemos distinguir tres fases: iniciación, propagación y terminación.

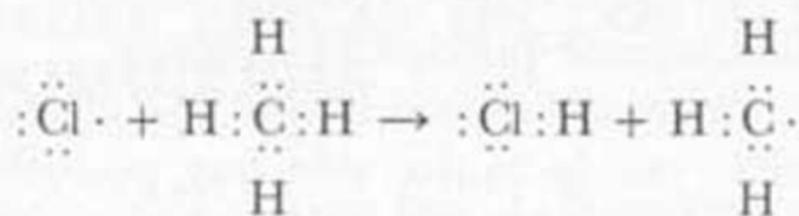
Consideraremos con detalle la reacción de cloración del metano



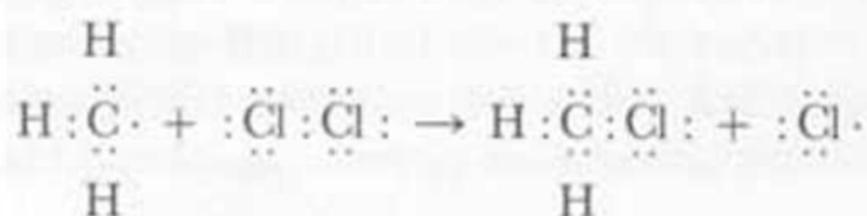
**Iniciación.** El fotón al incidir sobre una molécula de gas cloro proporciona energía más que suficiente para romper la molécula en dos átomos de cloro.



(1.6.3) **Propagación.** Una vez liberados los átomos de cloro, uno de éstos puede incidir sobre una molécula de metano y romper la molécula arrancando un átomo de hidrógeno de manera que resultan una molécula de cloruro de hidrógeno y un radical metilo. Esta reacción es ligeramente exoenergónica.

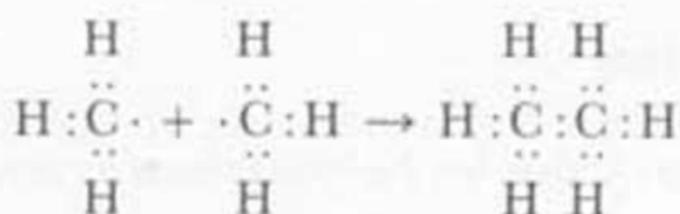
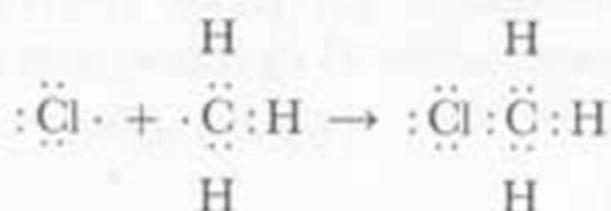
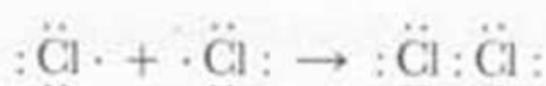


(1.6.8) El radical metilo formado puede incidir sobre una nueva molécula de cloro para formar *clorometano* y otro átomo de cloro. Este paso es francamente exoenergónico, lo que permite asegurar que el equilibrio estará desplazado hacia la derecha en *casi* cualquier caso.



La repetición de estas dos últimas reacciones constituye la fase de propagación. Obsérvese que al final de este ciclo queda un nuevo átomo de cloro dispuesto para reaccionar con otra molécula de metano desprendiendo como consecuencia más energía y permitiendo el establecimiento de una **reacción en cadena**.

**Terminación.** En teoría, si hubiera una cantidad suficiente de reactivos, la reacción en cadena continuaría indefinidamente. En la práctica, sin embargo, llega un momento en que la abundancia de radicales hace que predominen una serie de reacciones que conducen a la eliminación mutua de estos mismos radicales.



2.4.1.3. Bajo ciertas condiciones el clorometano formado puede integrarse en un nuevo ciclo de halogenación y dar lugar a una serie de *derivados polihalogenados*.

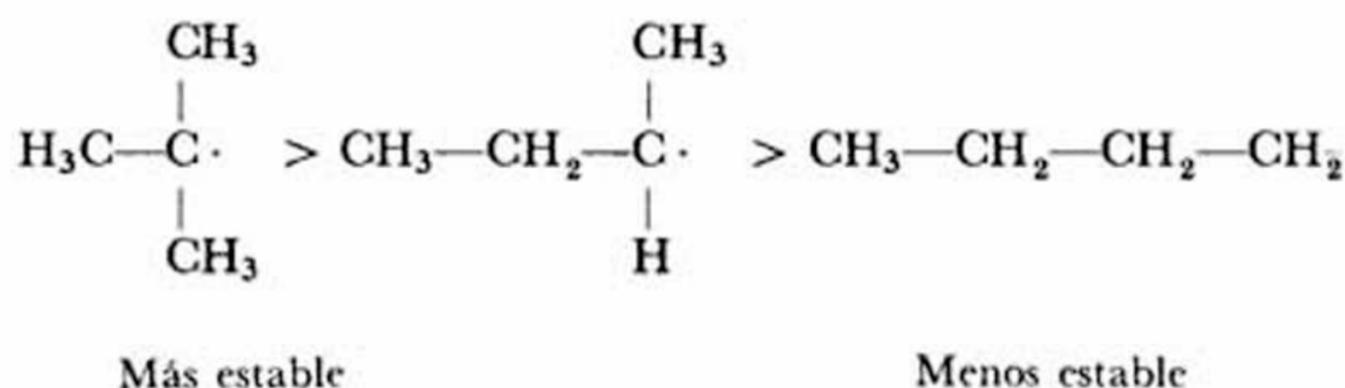


Metano	Clorometano	Cloruro de metileno	Cloroformo	Tetracloruro de carbono
--------	-------------	---------------------	------------	-------------------------

2.4.1.4. Hay una gradación en la reaccionabilidad de los distintos halógenos según su posición en el sistema periódico. El cloro es el que reacciona con más facilidad, de incluso lo hace con luz tenue a temperatura ambiente. El bromo requiere luz intensa y temperatura elevada. El yodo no reacciona.

2.4.1.5. **Estabilidad de los radicales libres.** La posibilidad de reaccionar entre un átomo de halógeno y un radical. En general pode-

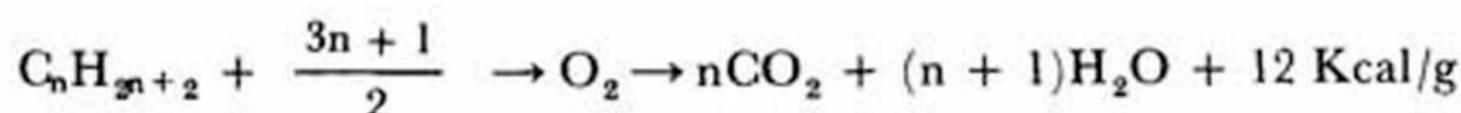
mos decir que los radicales terciarios son más estables que los secundarios y éstos lo son más que los primarios.



(1.4.6) La *mayor estabilidad* de los radicales terciarios se debe a una mayor deslocalización de sus electrones o, en otras palabras, a que poseen una *mayor energía de resonancia*. La nube electrónica de la molécula tendería a estar desplazada hacia el carbono que tiene el octeto incompleto. En este sentido se dice que los grupos metilos son dadores de electrones.

## 2.4.2. Combustión

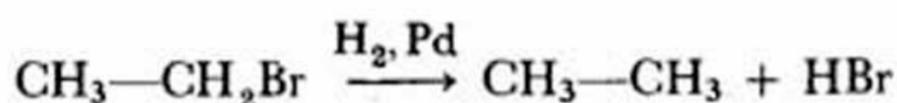
Los alcanos, como todos los hidrocarburos, reaccionan con el oxígeno, y llegan a la combustión completa en una reacción fuertemente exoenergónica.



## 2.5. SINTESIS DE ALCANOS\*

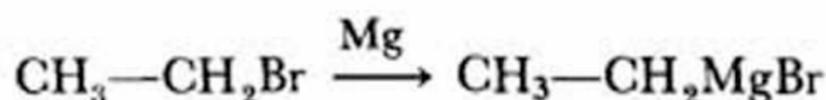
2.5.1. Los alcanos pueden obtenerse **a partir de halogenuros de alquilo** por medio de las siguientes reacciones:

2.5.1.1. Reduciendo el halogenuro con hidrógeno en presencia de Pd.

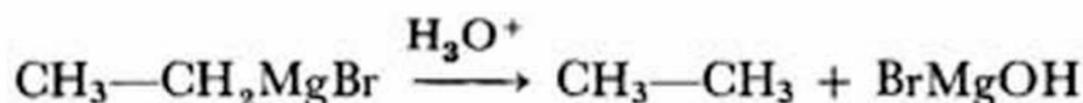


\* Las reacciones de síntesis de hidrocarburos están basadas en principios de química orgánica que aún no han sido expuestos. Por ello, los apartados de «Síntesis» de los capítulos 2 al 7 no deben ser estudiados hasta que se conozcan los reactivos de Grignard (capítulo 8).

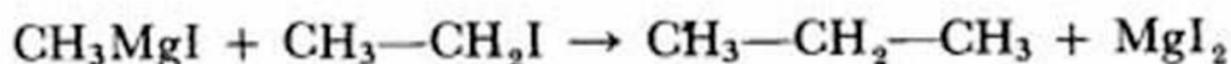
2.5.1.2. Por intermedio de un reactivo de Grignard.



Bromuro de etilmagnesio  
(un reactivo de Grignard)



O por medio de un halogenuro de alquilo con un reactivo de Grignard,



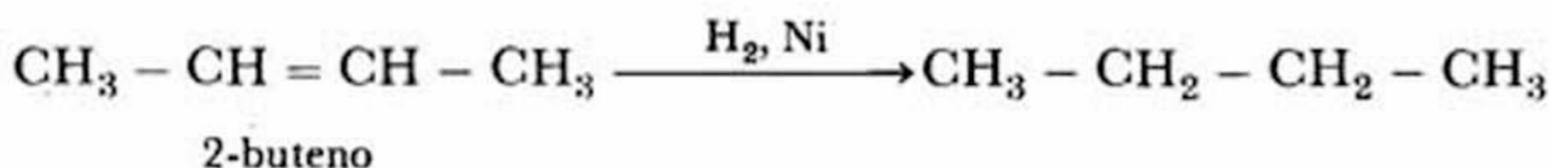
Ioduro de metil- Ioduro de etilo  
magnesio  
(un reactivo de  
Grignard)

2.5.1.3. Por la acción de un metal sobre los halogenuros. (*Reacción de Wurtz\**).



Obsérvese que en el ejemplo concreto, la reacción daría lugar a una mezcla de propano, etano y butano. Este hecho es precisamente uno de los factores que limitan la utilidad práctica de la reacción de Wurtz.

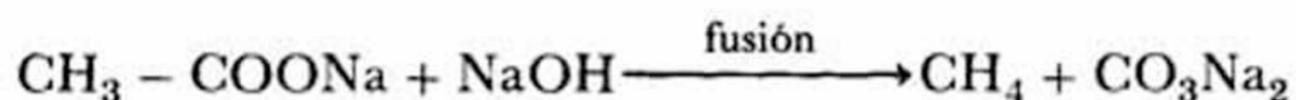
2.5.2. También pueden obtenerse los alcanos por **reducción catalítica** de hidrocarburos insaturados.



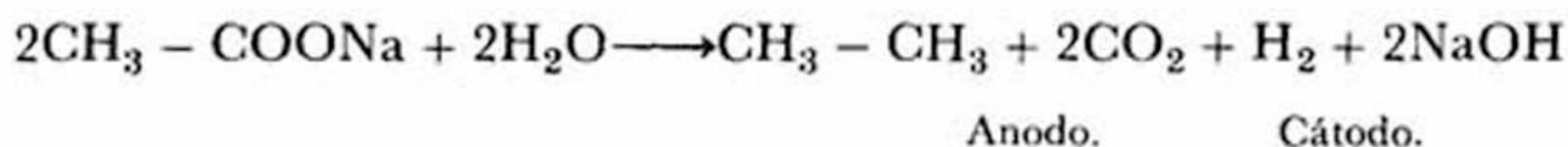
2.5.3. A partir de **funciones oxigenadas**.

\* Adolphe Wurtz (1817-1884). Nació en Estrasburgo. Fue profesor de la Universidad de París.

2.5.3.1. Por fusión de un ácido carboxílico con hidróxido sódico.



2.5.3.2. Por electrolisis de una disolución acuosa de una sal de ácido carboxílico (*Síntesis de Kolbe\**).

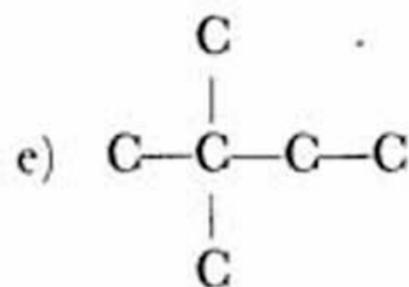
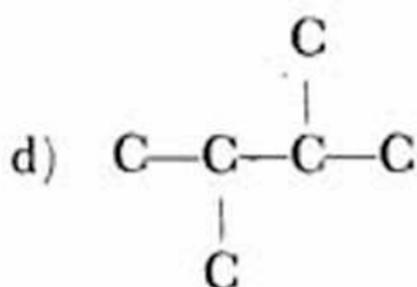
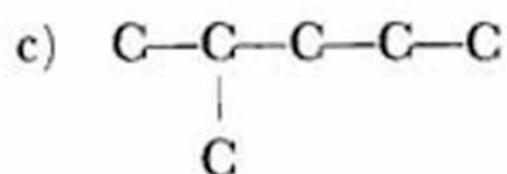
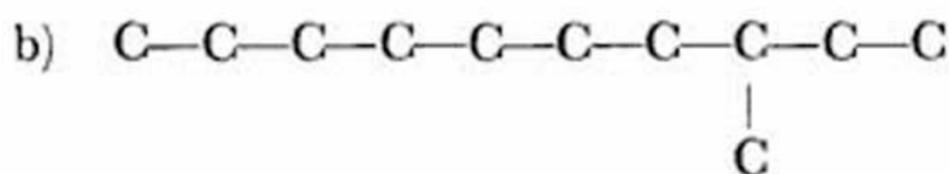
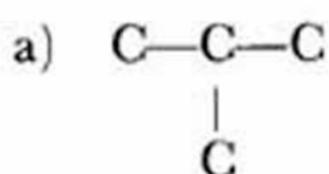


\* Herman Kolbe (1818-1884) nació en Elichausen (Alemania) y se doctoró en Göttingen. Fue profesor en las universidades de Marburgo y Leipzig.

## EJERCICIOS

### CAPITULO 2\*

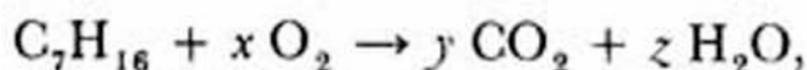
2.1. Nombrar, según las reglas de la IUPAC, los alcanos cuyas cadenas carbonadas se representan a continuación:



2.2. Dibujar las cadenas carbonadas de todos los isómeros posibles de  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

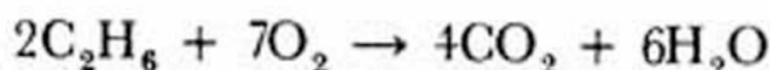
2.3. La combustión de 0,1050 g de un hidrocarburo A da 0,3247 g de  $\text{CO}_2$  y 0,1490 g de agua. Indicar una estructura posible de A.

2.4. Dada la reacción:



calcular los valores de x, y, z.

2.5. El etano se quema en el aire según la reacción:



\* Las soluciones a los ejercicios situados al final de cada capítulo se hallan en las páginas 273 a 304.

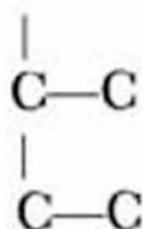
Determinar:

- Número de moles de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que se forman al quemar una mol de etano.
- Litros de  $\text{O}_2$  necesario para quemar un litro de etano.
- Litros de  $\text{CO}_2$  que se liberan en condiciones normales cuando se quema una mol de etano.
- Moles de  $\text{CO}_2$  que se forman al quemar 25 l de etano en con
- Id. al quemar 25 l de etano a  $200^\circ\text{C}$  y 2 atmósferas.

2.6. Escribir la fórmula de:

- 2, 3, 4-trimetilpentano.
- 5-(2, 2-dimetilpropil)-nonano.
- 5-metil-7-(1-metil-2-etilbutil)-dodecano.

2.7. ¿Por qué es erróneo el nombre de 4-(1, 2-dimetiletil)-heptano aplicado a



¿Cuál sería el nombre correcto IUPAC?

2.8. ¿Cuál de las siguientes reacciones conducirá más fácilmente a la formación de un único compuesto monoclorado?

¿Por qué?

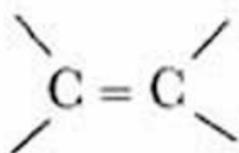
- cloración del propano,
- cloración del 2-metilpropano,
- cloración del etano.

2.9. Un alcano de masa molecular  $M = 72$  da, por halogenación, un solo compuesto monohalogenado. Indicar la estructura del hidrocarburo.

# 3. HIDROCARBUROS CON DOBLES ENLACES • ALQUENOS

## 3.1. ESTRUCTURA

Los alquenos se caracterizan por contener uno o varios enlaces dobles carbono-carbono.



Los alquenos con un solo doble enlace responden a la **fórmula empírica** general  $C_nH_{2n}$ .

3.1.1. Los dos **orbitales moleculares** que constituyen el doble enlace no son idénticos. Esto se debe a que los carbonos que participan en el doble enlace presentan una reorganización de los orbitales atómicos de la segunda capa de manera que un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  se conjugan para dar lugar a tres nuevos orbitales híbridos  $sp^2$  situados en un solo plano. Queda por tanto un orbital  $p$  no híbrido perpendicular al plano que determinan los orbitales  $sp^2$ . De la superposición de dos orbitales híbridos  $sp^2$ , procedentes cada uno de ellos de un carbono distinto, se origina un orbital molecular  $\sigma$ . De la superposición de los dos orbitales  $p$  no híbridos se origina un orbital molecular

(1.3.3)

- (1.6.2)  $\pi$ . El orbital molecular enlazante  $\pi$  contiene dos lóbulos correspondientes a los dos lóbulos de los orbitales atómicos  $p$ . Estos dos lóbulos determinan un plano. El orbital  $\pi$  tiene una energía de Gibbs más alta que el orbital  $\sigma$ .

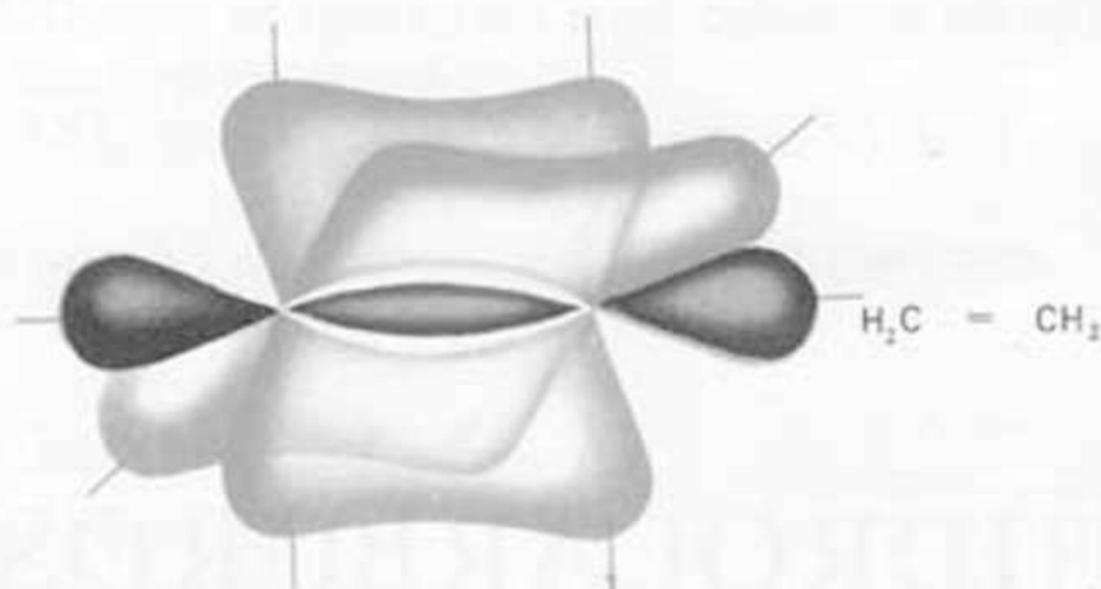


Fig. 3.1. Orbitales moleculares del etileno, el alqueno de dos carbonos.

### 3.1.2. Posibilidad de isomería cis-trans

- (2.1) El doble enlace que queda formada por un orbital  $\sigma$  y un orbital  $\pi$  se encuentra todo él contenido en un solo plano, lo que impide la libre rotación característica del enlace sencillo. En cada uno de los carbonos, los dos orbitales híbridos  $sp^2$  no implicados en el doble enlace quedan contenidos en un plano normal al que determinan los orbitales enlazantes,  $\sigma$  y  $\pi$  que constituyen el doble enlace. Esos orbitales híbridos  $sp^2$  pueden dar lugar a orbitales moleculares  $\sigma$  con otros átomos. La posición de estos nuevos enlaces con respecto al doble enlace es, por lo tanto, fija. Cuando dos sustituyentes determinados se hallan al mismo lado del doble enlace se dice que están en *cis*; en caso contrario se dice que están en *trans*.

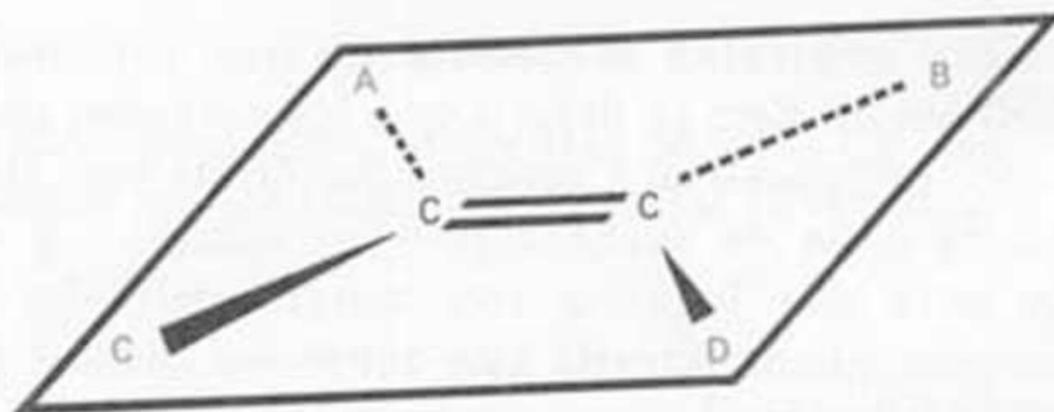


Fig. 3.2. Posibilidad de isomería cis-trans.

Los sustituyentes A y B, así como los C y D, están en *cis* en la figura 3.2., y los A y D, así como los B y C, están en *trans*. Cuando los dos sustituyentes de un mismo carbono son idénticos es evidente que los isómeros *cis* y *trans* son indistinguibles.

### 3.2. NOMENCLATURA

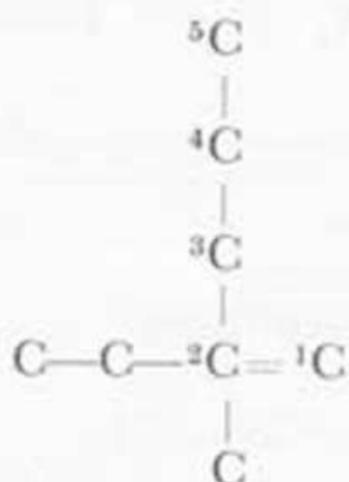
Las reglas básicas son las mismas que se mencionaron para los alcanos, aunque hay que tener en cuenta los siguientes puntos: (2.2)

3.2.1. El sufijo característico de los hidrocarburos con dobles enlaces es **-eno**.

3.2.2. La cadena fundamental debe ser la más larga que contenga el doble enlace.

3.2.3. La cadena debe numerarse de modo que los carbonos implicados en el doble enlace tenga los números más bajos posibles.

Ejemplo:

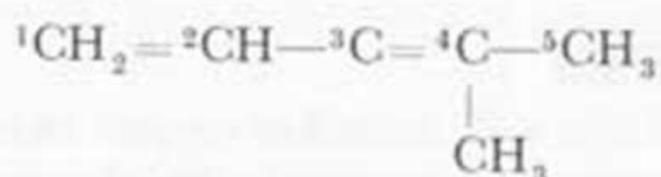


3.2.4. Se antepone a la palabra que designa la cadena fundamental el número más bajo de los asignados a los dos carbonos que participan en el doble enlace.

Ejemplo: El hidrocarburo anterior es el 2-(metiletil)-1-penteno.

3.2.5. Si hay más de un doble enlace se aplican las mismas reglas anteriores fijando la posición de cada uno de ellos e incluyendo las partículas di, tri, etc., entre la raíz que indica la longitud de la cadena y el sufijo -eno.

Ejemplo:



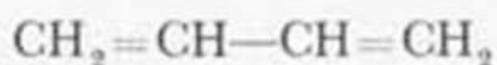
4-metil-1,3-pentadieno

3.2.6. Cuando varios dobles enlaces se hallan en carbonos consecutivos a lo largo de la cadena se dice que los dobles enlaces están *acumulados*:



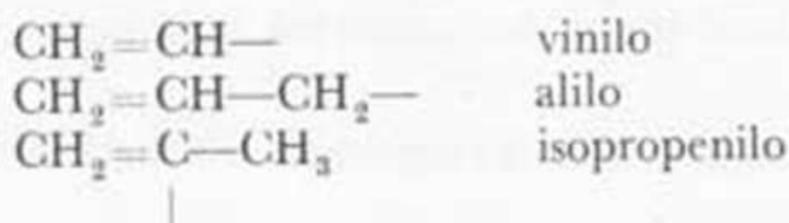
propadieno o aleno

Cuando en una cadena se presentan alternadamente enlaces sencillos y enlaces dobles se habla de dobles enlaces *conjugados*.



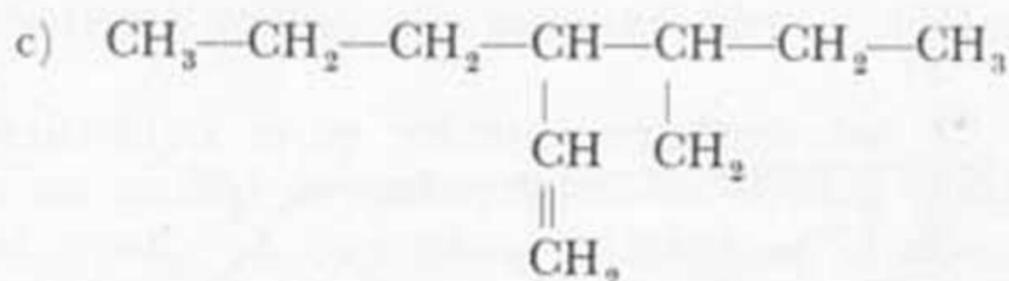
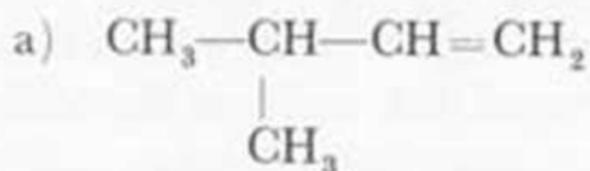
1,3-butadieno

3.2.7. Algunos radicales procedentes de alquenos se suelen designar por su nombre tradicional:



### EJERCICIO

Nombrar los siguientes hidrocarburos:



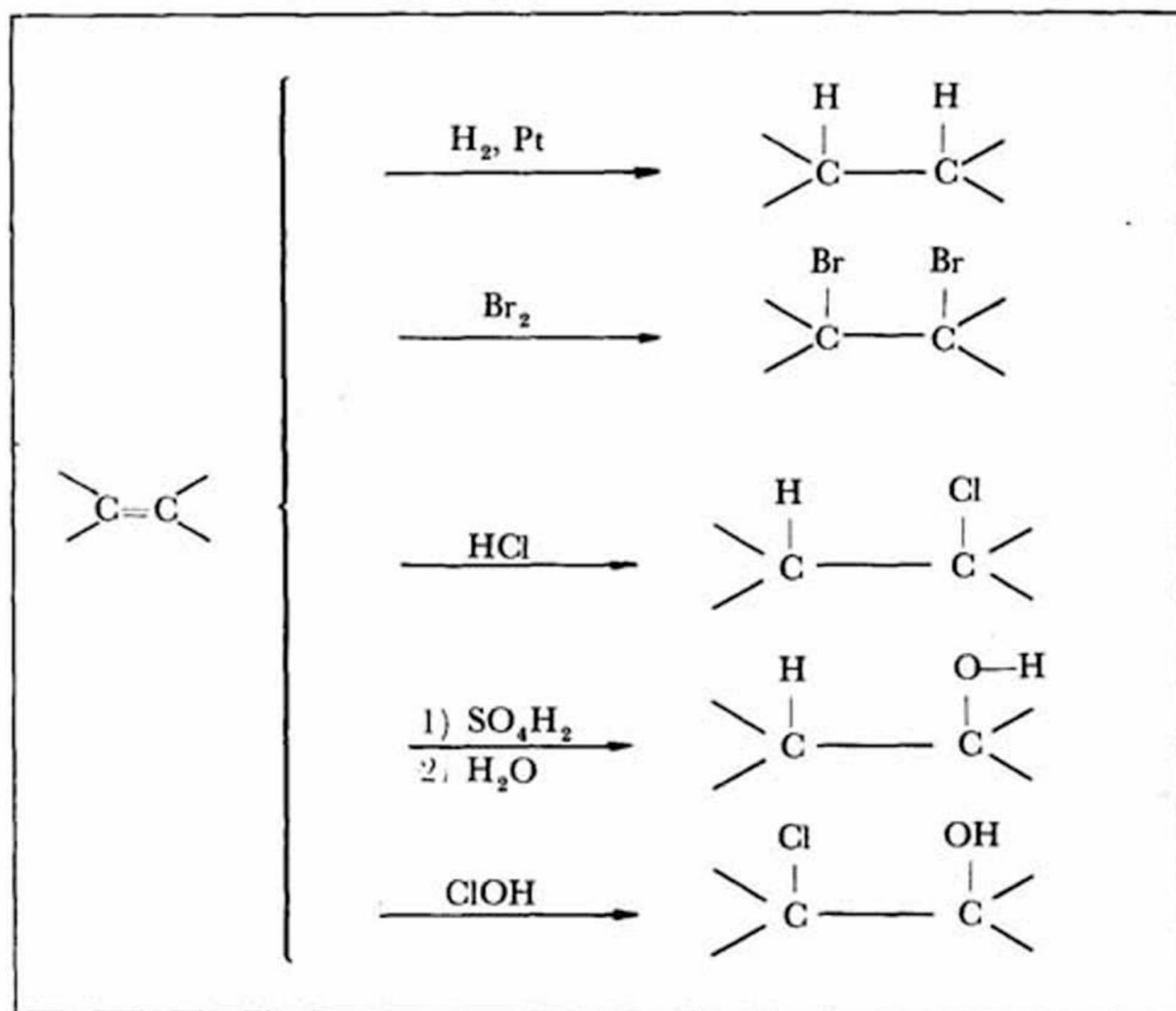
### 3.3. PROPIEDADES

Los alquenos tienen puntos de ebullición y puntos de fusión más bajos que sus correspondientes homólogos saturados. Desde el punto

de vista químico, los electrones  $\pi$ , de más alta energía que los electrones  $\sigma$ , hacen a los compuestos que los contienen *más reactivos* frente a una serie de moléculas que tienden a romper el enlace  $\pi$  para dar lugar a dos enlaces  $\sigma$  de más baja energía. En esto consisten las reacciones de *adición* típicas de los alquenos. Por otra parte el doble enlace es un centro rico en electrones, que, por lo tanto, tiene tendencia a *oxidarse* (Recuérdese que oxidación es igual a cesión de electrones).

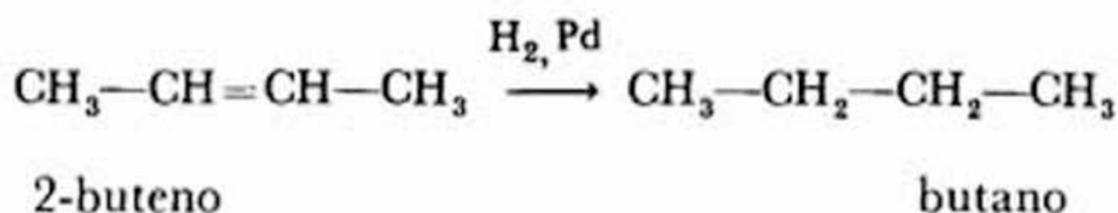
### 3.3.1. Reacciones de adición

Tabla 3.1. Principales reacciones de adición al doble enlace de los alquenos.

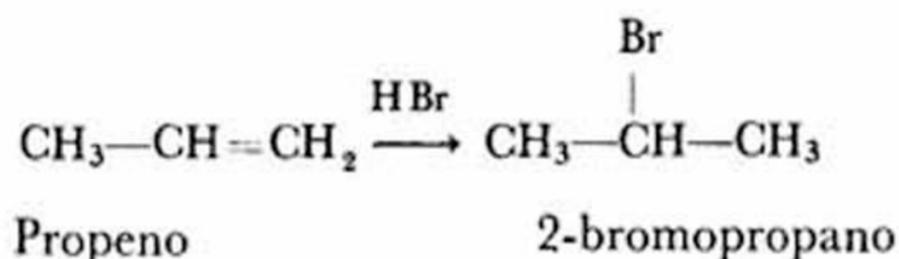


**3.3.1.1. Hidrogenación catalítica.** Los dobles enlaces se saturan con hidrógeno en presencia de *catalizadores metálicos* como el paladio. Generalmente los dos hidrógenos se adicionan por el mismo lado del

doble enlace, pero el mecanismo de la reacción no está confirmado.

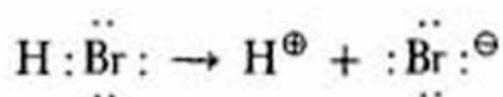
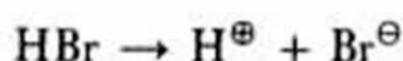


### 3.3.1.2. Mecanismo de la adición de halogenuro de hidrógeno al doble enlace.



Consideremos en detalle el mecanismo del ejemplo propuesto, que, por otra parte, tiene validez general. Para que se adicione el bromuro de hidrógeno al doble enlace, tiene que producirse previamente la escisión de la molécula del HBr.

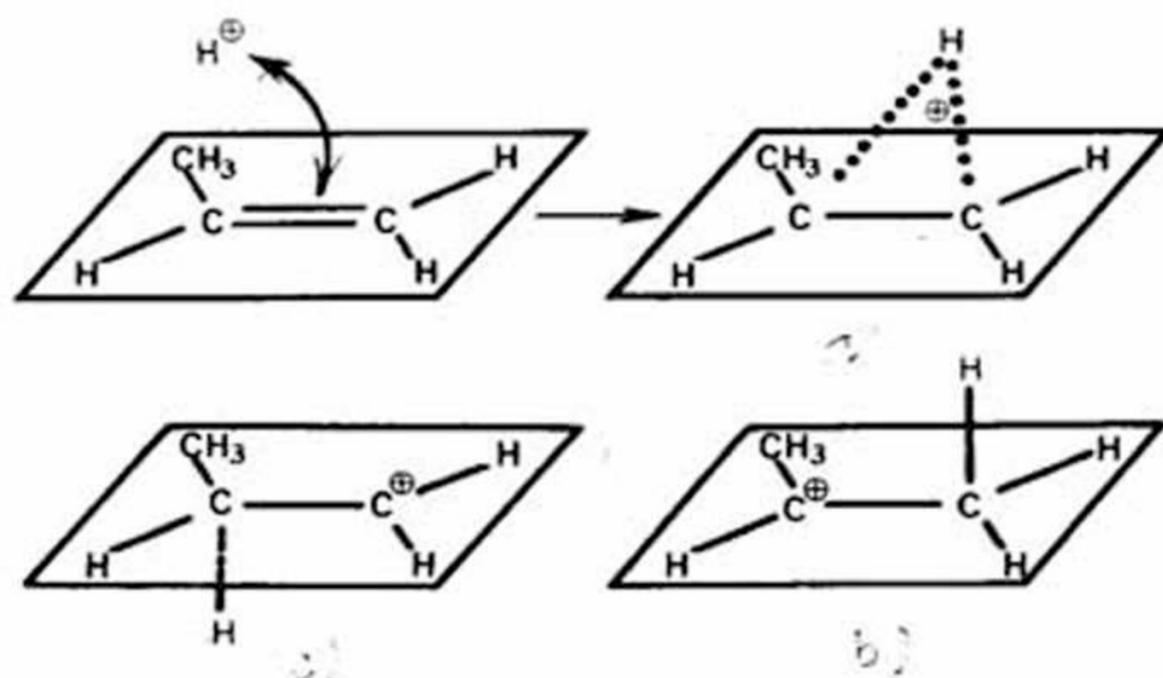
En las condiciones en que se verifica la reacción, la molécula de HBr se disocia en dos iones de carga opuesta:



(1.4.4) Este tipo de escisión en la que cada una de las especies resultantes son iones de carga opuesta, debido a que los dos electrones que forman el enlace marchan exclusivamente con una de ellas, se denomina **escisión heterolítica**, y es característica de las reacciones que transcurren por un **mecanismo iónico**. Como es lógico, los electrones del enlace quedan en la órbita del átomo más electronegativo.

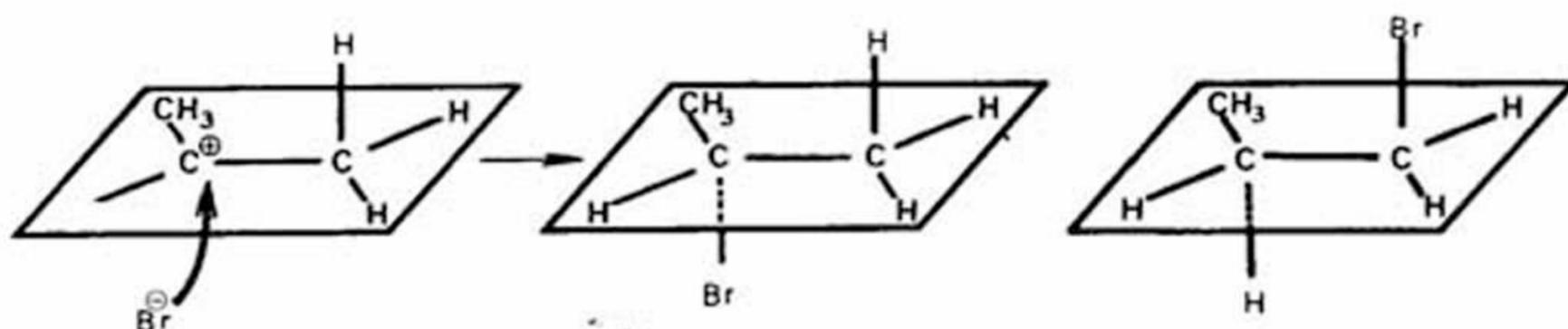
Veamos ahora qué ocurre una vez que ha tenido lugar la escisión heterolítica. Por de pronto, sabemos que el doble enlace es un lugar de la molécula con una densidad electrónica especialmente elevada. Esta electronegatividad localizada hace que las especies químicas resultantes de la escisión con una carga positiva, en este caso los hidrogeniones, sean atraídos hacia el doble enlace.

Las especies químicas que por su estructura son atraídas por los centros de elevada densidad electrónica se conocen con el nombre de **agentes electrofílicos**.



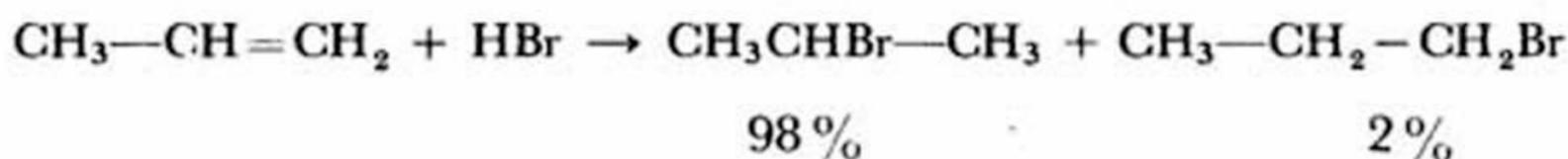
En el esquema se puede observar cómo se forma un **intermedio de reacción electropositivo** (a) que está estabilizado por resonancia entre las formas límites b y c, que son dos **iones carbonio**.

El centro de carga positiva (de baja densidad electrónica) así creado, ejerce una atracción sobre la especie química con carga negativa resultante de la escisión heterolítica, en este caso el ión bromuro. El acercamiento se hace *por el lado opuesto* al que lo ha hecho el hidrogenión. El ión bromuro, como todas aquellas especies químicas que son atraídas por los centros de baja densidad electrónica, es un **agente nucleofílico**.



Como se observa, la reacción podría dar lugar teóricamente a dos productos distintos, 1-bromopropano y 2-bromopropano según se hayan originado de los iones carbonio b' ó c'.

En la práctica, según demostró empíricamente Markovnikov, se obtiene casi exclusivamente el 2-bromopropano. O, en general, «*el hidrógeno se une al carbono que posee más hidrógenos*» (**Regla de Markovnikov\***).

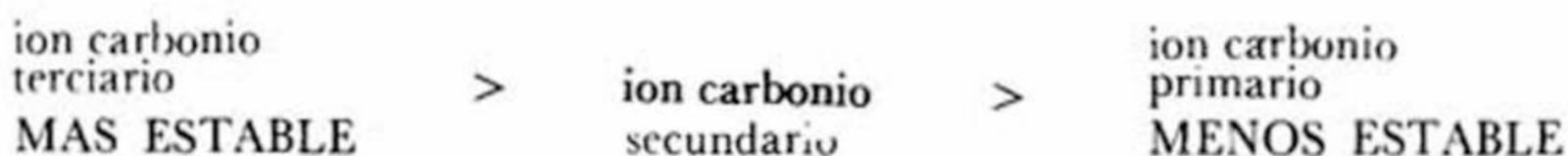


\* Vladimir W. Markovnikov (1838-1904). Nacido en Nishni-Novgorod (Rusia). Profesor en Kazán, Odesa y Moscú.

Esta regla que, como decimos, fue obtenida exclusivamente por inducción a partir de múltiples experiencias, puede ser explicada a la luz de los conocimientos actuales sobre mecanismos de reacción.

(2.4.1.5) En nuestro ejemplo, la formación marcadamente preferente del 2-bromopropano puede explicarse por el hecho de que el ión carbonio *b* contribuya más que el *c* a la estructura de resonancia, o, lo que es lo mismo, que el ión intermedio *b* sea más estable que el *c*. En efecto, ya hemos mencionado que los grupos metilo son *dadores de electrones*. Por lo tanto, la carga positiva del ión está más compensada en el caso *b* (dos metilos adyacentes) que en el *c* (un metileno adyacente). De este modo, el carbonio *b* contribuye más que el *c* a la fórmula de resonancia *a*, y por ello es más probable que el ataque nucleofílico se produzca a *b*.

(2.4.1.5) En general, y por consideraciones similares a las señaladas con respecto a la estabilidad de radicales, podemos establecer una *escala de estabilidad* de iones carbonio, según que la carga esté situada en un carbono terciario, secundario o primario.

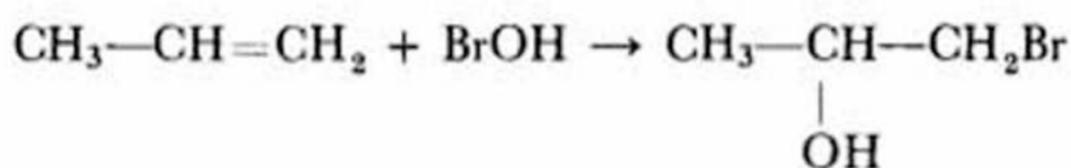


Por lo tanto, la interacción del agente electrofílico con el doble enlace dará lugar preferentemente al ión carbonio más estable.

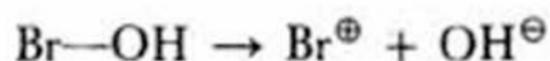
Teniendo en cuenta todo esto, podría hoy enunciarse la regla de Markovnikov con un sentido mucho más amplio, como sigue:

*«En las reacciones de adición a alquenos asimétricos que transcurren por un mecanismo iónico, el agente electrofílico se une al carbono con más hidrógenos.»*

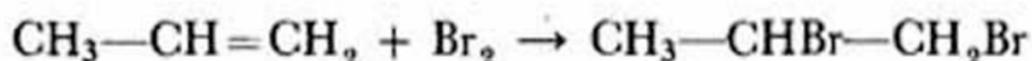
### 3.3.1.3. Adición de ácidos hipohalogenosos



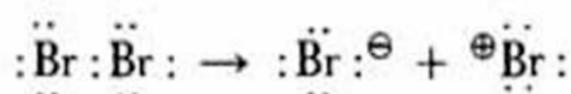
Al contrario de la adición de halogenuros de hidrógeno, la adición de ácidos hipohalogenosos produce derivados con el halógeno unido al carbono más sustituido. Este es el resultado esperable según el mecanismo propuesto, ya que en la escisión de BrOH, la carga positiva queda en el halógeno, por ser menos electronegativo que el anión hidroxilo OH<sup>⊖</sup>.



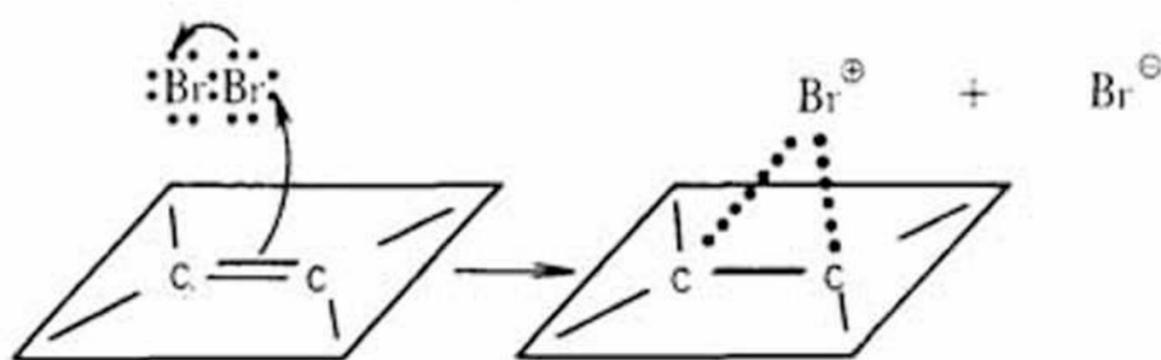
### 3.3.1.4. Adición de halógenos



La adición de halógenos al doble enlace de los alquenos obedece a un mecanismo similar a los estudiados anteriormente. Puede presentar dificultades la comprensión de la escisión heterolítica de una molécula simétrica:



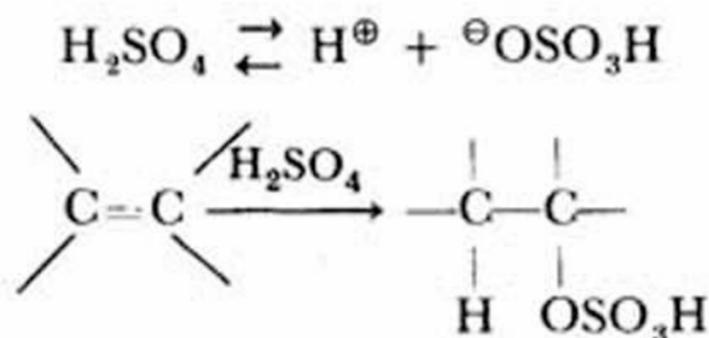
Aunque es cierto que en determinadas circunstancias cabe esperar una escisión homolítica de las moléculas de los halógenos, en otros casos puede producirse una escisión heterolítica. Al aproximarse una molécula del halógeno a un centro de elevada densidad electrónica, como es un doble enlace, hay una *reorganización de las cargas* dentro de la molécula del halógeno de modo que la nube electrónica queda desplazada sobre uno de los átomos de halógeno. Este queda con una *carga parcial negativa* que se suele representar por  $\delta^\ominus$  y el otro con una carga parcial positiva  $\delta^\oplus$ . Este efecto de redistribución electrónica dentro de la molécula por influencia de un campo eléctrico se conoce con el nombre de **efecto inductivo**. (2.4.1.2)



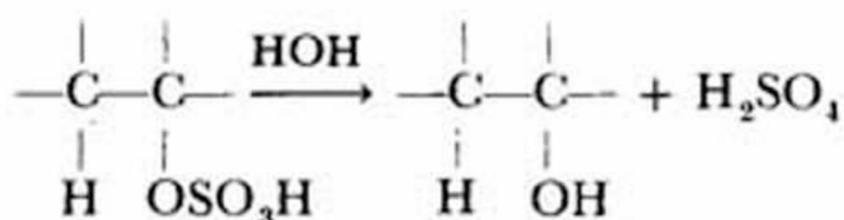
En el caso que nos ocupa, el efecto inductivo facilita la escisión heterolítica de una molécula simétrica.

### 3.3.1.5. Reacción con sulfúrico diluido. Adición de agua

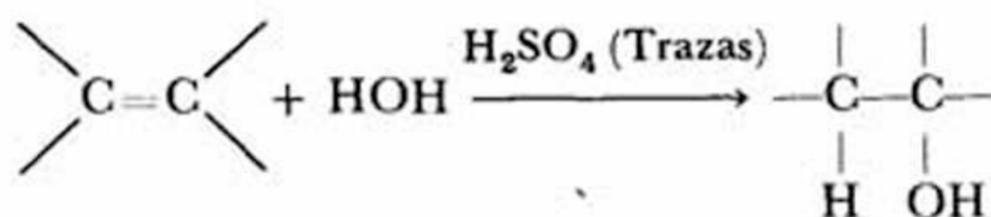
La reacción consta de dos partes. En primer lugar, hay una adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según el mecanismo iónico que ya hemos detallado:



Posteriormente, grupos  $\text{OH}^\ominus$  procedentes del agua *sustituyen* el grupo  $\ominus\text{OSO}_3\text{H}$  y el sulfúrico se regenera:

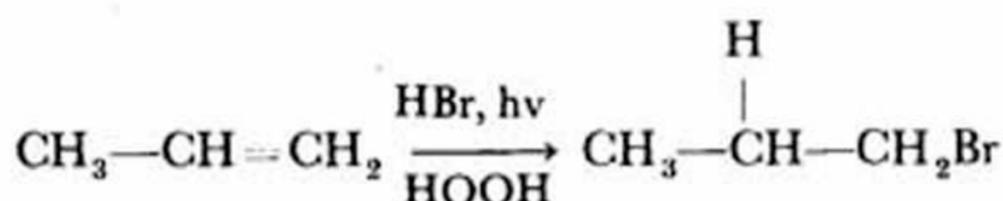


El resultado final equivale a una *teórica* adición de agua ( $\text{H}^\oplus$   $\ominus\text{OH}$ ) catalizada por el sulfúrico.



### 3.3.1.6. Efecto Kharasch\* o efecto peróxido en la adición de HBr al doble enlace

En presencia de *peróxidos* (peróxido de hidrógeno,  $\text{HOOH}$ ; peróxido de bario,  $\text{BaOOH}$ ) y de luz ultravioleta, se puede lograr una escisión homolítica del  $\text{HBr}$  y una adición al doble enlace por *mecanismo radicalico*, con lo que el producto principal *no* es el esperado según la regla de Markovnikov.



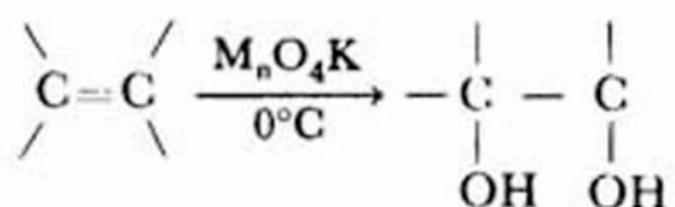
\* Norman Kharasch, químico polaco, nació en 1914. Se doctoró en EE. UU. en la Northwestern University. Actualmente es profesor de la universidad de California del Sur.

### 3.3.2. Reacciones de oxidación

Según las condiciones de la reacción la oxidación puede ser más o menos energética y conducir a distintos productos finales.

#### 3.3.2.1. Oxidación suave

De ordinario se lleva a cabo con permanganato potásico diluido en solución alcalina tamponada, a 0°C, y da lugar a *dioles*.

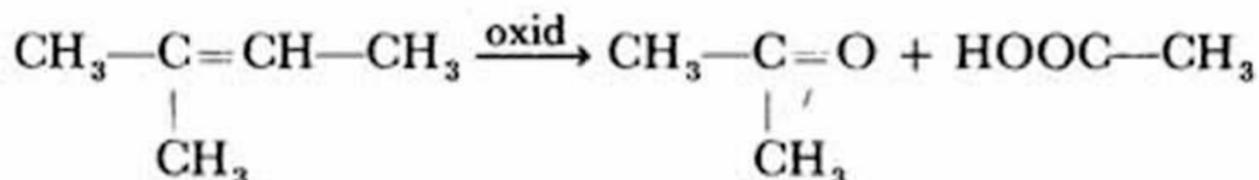
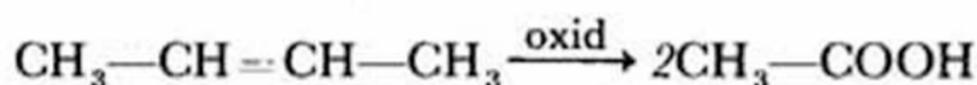
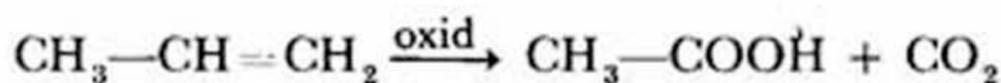


#### 3.3.2.2. Oxidación energética. Rotura del doble enlace

Se suele llevar a cabo con permanganato concentrado y caliente o con *mezcla crómica* ( $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

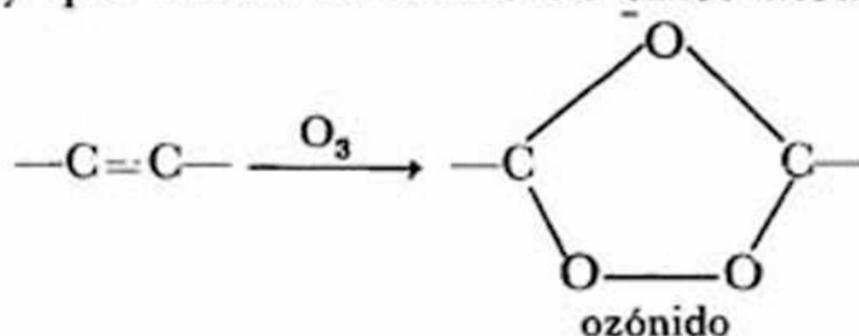
En este caso los carbonos que participan en el doble enlace llegan al máximo grado posible de oxidación.

- Si se trata de un *carbono primario* se libera  $\text{CO}_2$ .
- Si es un *carbono secundario* dará lugar a una función ácido carboxílico.
- Si es un *carbono terciario* dará lugar a una cetona.

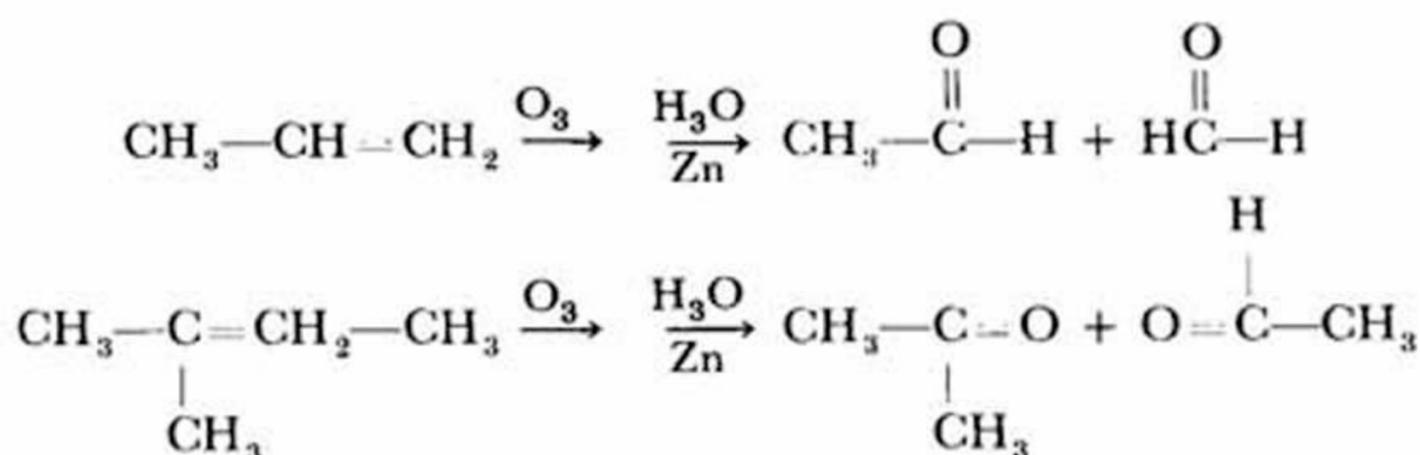


#### 3.3.2.3. Ozonolisis

El ozono ( $\text{O}_3$ ) se adiciona al doble enlace dando lugar a compuestos llamados *ozónidos* y que tienen un anillo de cinco átomos.



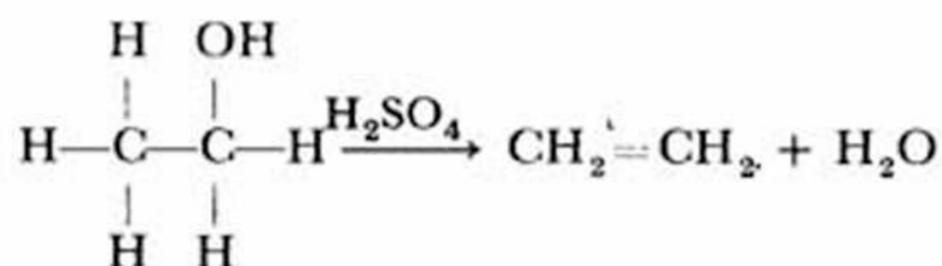
En medio ácido débil y en presencia de Zn, cuyas propiedades reductoras evitan la oxidación a fondo, se consigue la rotura del ozónido con creación de funciones aldehído en los carbonos *primarios* y *secundarios* y cetona en los carbonos *terciarios*.



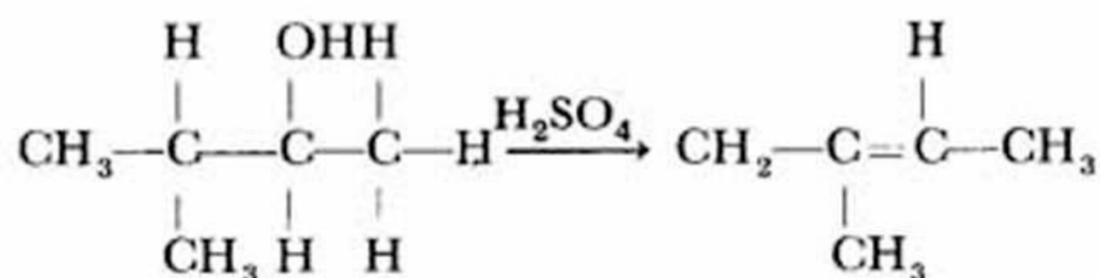
### 3.4. SINTESIS

#### 3.4.1. Deshidratación de alcoholes

Los alquenos se pueden obtener deshidratando los alcoholes por el calor, en presencia de un catalizador ácido.



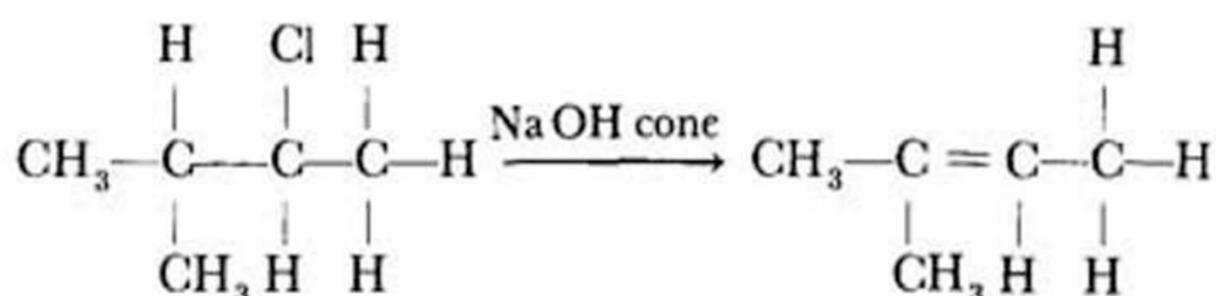
Si la deshidratación puede dar lugar a varios alquenos, *el hidrógeno se arranca del carbono que tiene menos hidrógenos* originándose así el alqueno más sustituido posible. (**Regla de Zaitsev\***).



\* Alexander M. Zaitsev (1841-1919). Nació en Kazán, en cuya universidad fue profesor. Estudió en Marburgo y se doctoró en París.

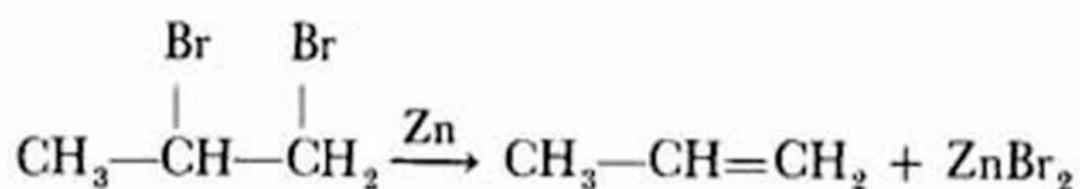
### 3.4.2. Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo

También se pueden obtener los alquenos a partir de halogenuros de alquilo por tratamiento con una base fuerte concentrada. También en este caso, cuando teóricamente sea posible la formación de dos alquenos, está favorecida preferentemente la de aquel que esté más sustituido.



### 3.4.3. Deshalogenación de dihalogenuros vecinales con metales.

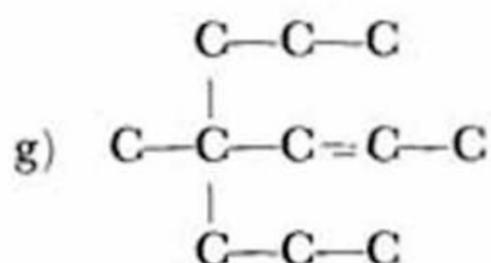
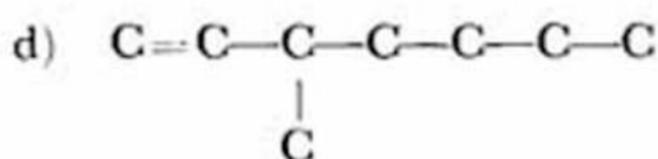
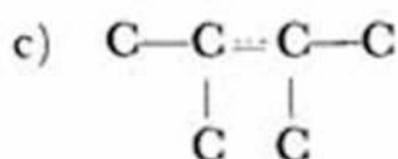
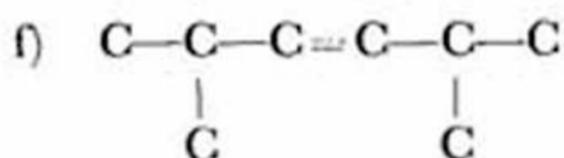
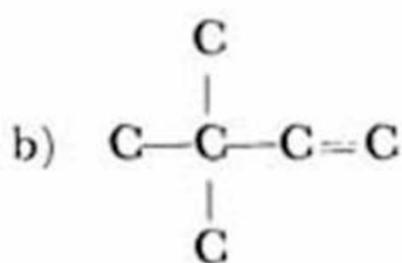
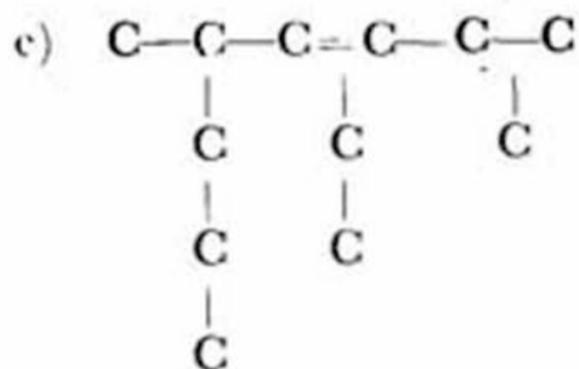
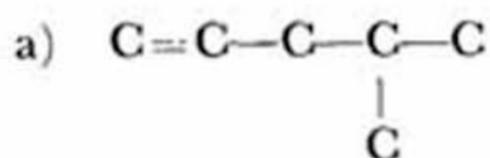
Habitualmente el metal que se utiliza es el Zn.



## EJERCICIOS

### CAPITULO 3

3.1. Nombrar los hidrocarburos cuya cadena carbonada se indica.



3.2. Formular los siguientes hidrocarburos, rectificando su nombre si no es correcto.

- 2,4,4-trimetil-1-penteno
- 2,2-dietil-3-buteno
- 3-propil-4-penteno
- 1,4,7-octatrieno

3.3. ¿Cuáles de los hidrocarburos citados en los problemas 3.1. y 3.2. pueden existir en formas *cis* y *trans*?

3.4. Formular y completar las siguientes reacciones:

- propeno + Br<sub>2</sub>
- 1-buteno + KMnO<sub>4</sub> concentrado y caliente
- propeno + HBr + peróxidos
- ozonolisis de 1,3,8-nonatrieno
- 1,6-heptadieno con K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2-buteno con KMnO<sub>4</sub> diluido y frío

3.5. ¿Cuál es la estructura de los alquenos que, por ozonolisis, dan los siguientes compuestos?

- CH<sub>3</sub>CHO y CH<sub>3</sub>—CH—CO—CH<sub>3</sub>  
 |  
 CH<sub>3</sub>
- CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>; HCHO y OHC—CHO
- OHC—CH<sub>2</sub>—CHO y CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—CO—CH<sub>3</sub>

3.6. El compuesto A (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>) dio los mismos productos por ozonolisis que por oxidación vigorosa con permanganato en medio alcalino. ¿Cuál es su estructura?

3.7. 0,700 g del alqueno A reaccionan con 2,00 g de bromo. El tratamiento de A con HBr da un monobromoalcano B. El tratamiento de A con HBr y peróxidos conduce al mismo compuesto B. ¿Cuál es la estructura de A y B?

3.8. La ozonolisis de una mol de A (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>) dio dos moles de acetona CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub> y un mol de OHC—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CHO. Dar la fórmula y nombre (IUPAC) de A.

3.9. ¿Cómo se podría distinguir entre el hexano y el 1-hexeno?

3.10. Si X es la masa de alqueno (con un sólo enlace doble) que decolora Y gramos de bromo, dar las fórmulas moleculares de los alquenos A, B y C.

	A	B	C
X	5,6	8,9	11,7
Y	16,0	14,5	26,7

3.11. Un compuesto A es 2-penteno o 2-hexeno. Para la hidrogenación catalítica de 0,100 g de A se consumen 26,7 ml, de H<sub>2</sub> en condiciones normales. ¿Cuál es la estructura de A?

3.12. La oxidación de un alqueno A con KMnO<sub>4</sub> da un solo producto: CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub>. 1 g de A fija 1,9 g de bromo. ¿Cuál es la estructura de A?



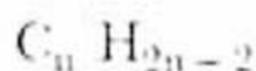
# 4. HIDROCARBUROS CON TRIPLES ENLACES • ALQUINOS

## 4.1. Estructura molecular

Los alquinos se caracterizan por contener en su cadena algún **triple enlace carbono-carbono**.



Los que contienen un solo triple enlace tienen una **fórmula empírica** del tipo:



Como en el caso de los alcanos y alquenos, la consideración de los **orbitales moleculares** típicos de la serie nos puede ilustrar acerca de sus propiedades. Los carbonos implicados en el triple enlace presentan dos orbitales híbridos  $sp$ , cuyos ejes longitudinales se hallan sobre una recta, formando ángulo de  $180^\circ$ . Quedan en la segunda órbita del carbono otros dos orbitales  $p$  no híbridos, que se disponen perpendicularmente entre sí y a la línea de los orbitales híbridos (Fig. 4.1.). (1.3.4)

Los tres orbitales moleculares enlazantes se forman así: un orbital  $\sigma$ , por superposición frontal de dos orbitales híbridos  $sp$  procedentes

cada uno de un carbono; dos orbitales  $\pi$ , perpendiculares entre sí, cada uno de ellos por superposición lateral de dos orbitales  $p$  no híbridos.

Una vez formados los orbitales moleculares, tiene lugar una nueva hibridación, esta vez entre los dos orbitales moleculares  $\pi$ , de manera que sus electrones pasan a ocupar una zona continua del espacio, cuya sección transversal presenta una simetría circular. Esta nueva hibridación supone una *mayor deslocalización* de los electrones  $\pi$ . Por lo tanto, los electrones  $\pi$  en los alquinos tienen todavía *menor energía de Gibbs* que en los alquenos, y por eso son *menos reactivos*.

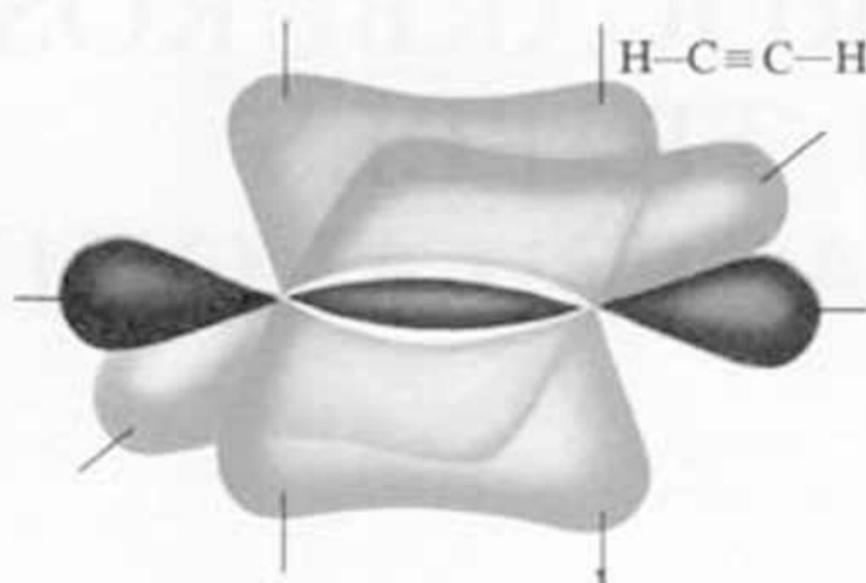


Fig. 4.1. Orbitales moleculares del acetileno, el alquino de dos carbonos.

Cada carbono de los implicados en el triple enlace queda con un orbital híbrido  $sp$  cuyo electrón está sin aparear. Este orbital atómico da lugar a orbitales moleculares con el hidrógeno o con carbonos contiguos de la cadena, cuando los hay.

### EJERCICIO

Dibujar los orbitales moleculares del propino.

## 4.2. NOMENCLATURA

4.2.1. El primer término de la serie  $\text{HC} \equiv \text{CH}$  se conoce por su nombre tradicional de **acetileno**. Su radical es el *etinilo*  $\text{HC} \equiv \text{C} -$ .

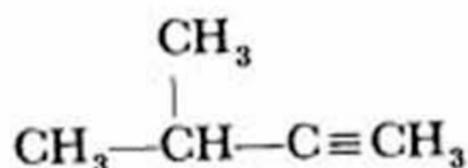
También se conoce por su nombre tradicional el radical *propargilo*  $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 -$ .

4.2.2. El sistema de nomenclatura **IUPAC** para los alquinos es muy similar al de los alquenos, teniendo en cuenta estas salvedades:

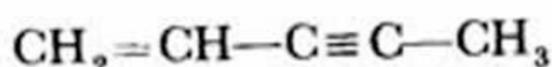
4.2.2.1. El sufijo propio de los alquinos es **-ino**.

4.2.2.2. Cuando en una cadena hay enlaces dobles y triples, se numera atendiendo a los enlaces *dobles*. En cambio, el nombre de la cadena principal lleva la terminación *-ino*, precedida inmediatamente del número que indica su posición.

Ejemplos:



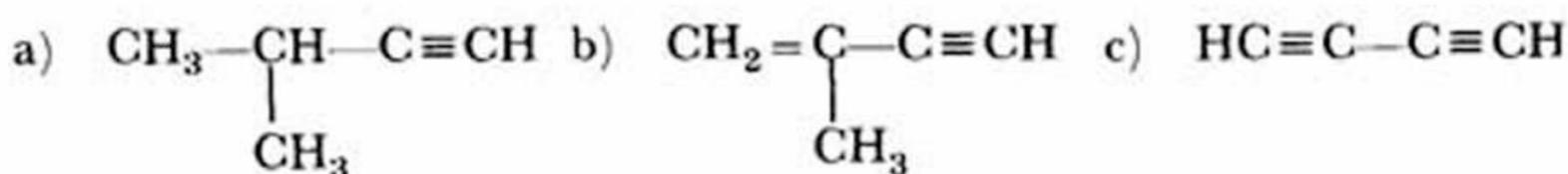
4-metil-2-pentino (no 2-metil-4-pentino)



1-penten-3-ino

### EJERCICIO

Nombrar los siguientes hidrocarburos:



### 4.3. PROPIEDADES

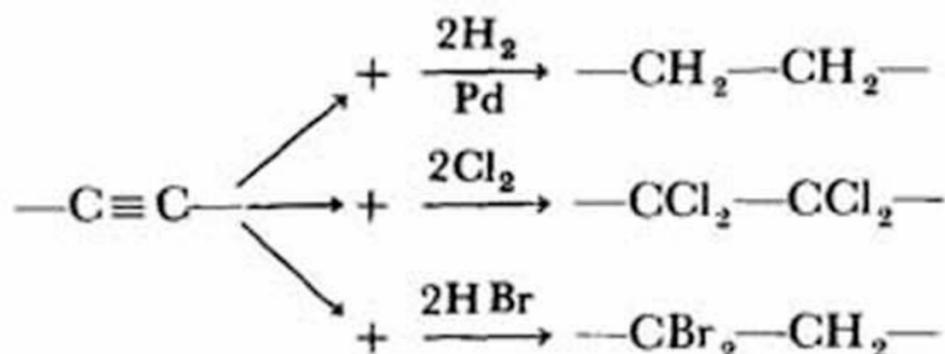
El acetileno es el compuesto más interesante de la serie. Todos los demás pueden derivarse de él por reacciones sencillas de síntesis, como ya veremos. El acetileno es un gas poco soluble en agua, y *muy soluble en acetona*. Disuelto en acetona es como se expende comercialmente. Es *inestable al aire* y a menudo se descompone en forma violenta.

Suelen distinguirse dos tipos de alquinos: los que tienen el triple enlace en un carbono terminal, **alquinos verdaderos**  $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$ , y los que lo tienen en otro lugar de la cadena, **alquinos disustituídos**  $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$ . Sus propiedades difieren en algunos aspectos.

### 4.3.1. Propiedades comunes: Reacciones de adición

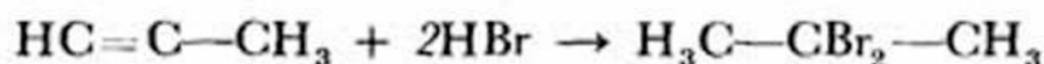
**4.3.1.1. Los alquinos dan reacciones de adición**, pero *no tan fácilmente* como los alquenos, por la mayor deslocalización de los electrones  $\pi$ .

(4.1)

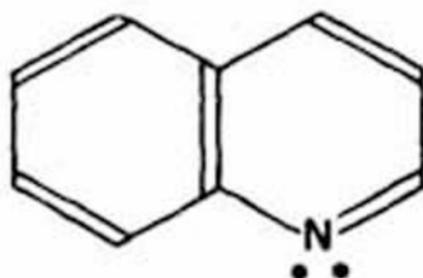


Como se ve, se trata en cada caso de dos adiciones sucesivas, una a cada doble enlace. Las dos adiciones no ocurren con la misma facilidad. Al principio, por las razones señaladas, el alquino adiciona *lentamente* una molécula del compuesto de que se trate, para transformarse en un compuesto con doble enlace. Este, inmediatamente después de formado, reacciona *más rápidamente* que el alquino, adicionando una nueva molécula del compuesto.

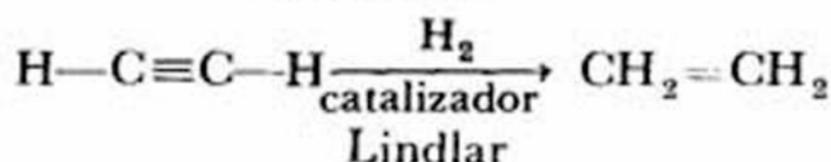
Ambas adiciones transcurren según el mismo mecanismo iónico que ya comentamos a propósito de las adiciones a alquenos. Por lo tanto, las adiciones en que intervienen moléculas asimétricas obedecen también a la regla de Markovnikov.



**4.3.1.2. Hidrogenación catalítica parcial.** En determinadas condiciones, puede conseguirse que la adición de  $\text{H}_2$  se detenga en el primer paso, es decir, *a nivel de alqueno*. Esto se consigue mediante el llamado «**catalizador Lindlar**», que consiste en paladio sobre sulfato de bario, con acetato de plomo y quinoleína. La quinoleína es una base orgánica heterocíclica, de fórmula:

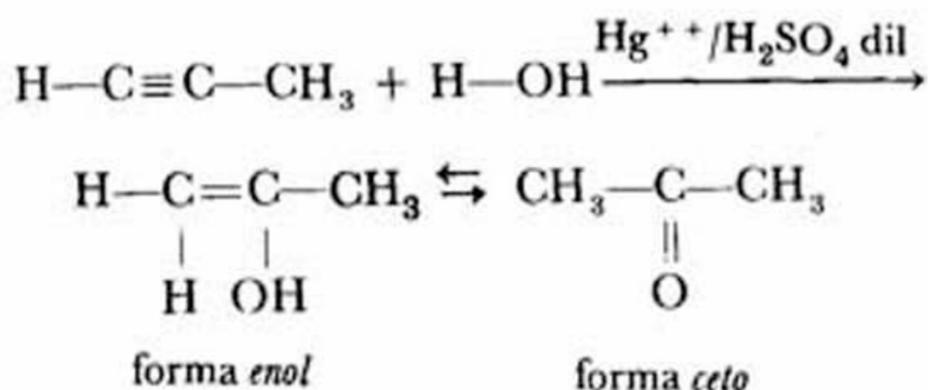


Quinoleína



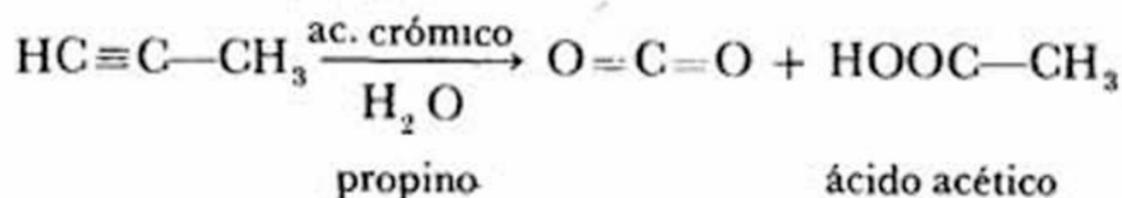
4.3.1.3. **Adición de agua con ácido sulfúrico diluido.** Esta reacción no se da en los alquinos si no es catalizada por iones  $Hg^{++}$ .

La reacción da origen a un *enol*, cuya estructura está en resonancia con una *cetona*. Este tipo de resonancia en el que intervienen como estructuras límite dos funciones químicas distintas se llama **tautomería**. El ejemplo de la *tautomería cetoenólica* encontrará frecuente aplicación a lo largo del curso. (1.4.6)



### 4.3.2. Propiedades comunes: reacciones de oxidación

También en este caso la reactividad de los alquinos es *escasa* frente a la de los alquenos, y por ello se requieren oxidantes enérgicos, como la mezcla crómica en caliente, el ácido crómico, etc.



En todos los casos, los carbonos del triple enlace alcanzan el *máximo grado de oxidación*, es decir,  $CO_2$  los carbonos primarios y ácido carboxílico los secundarios.

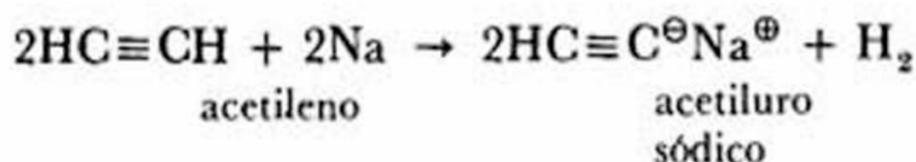
### 4.3.3. Propiedades de los alquinos verdaderos

La alta densidad electrónica del triple enlace constituye un centro muy electronegativo, que mantiene centrada sobre él toda la nube electrónica de la molécula, a causa del efecto inductivo. En los alquinos verdaderos, el doblete electrónico del enlace C-H también se halla desplazado hacia el triple enlace. (3.3.1.4)



Por este motivo, el hidrógeno terminal goza de una relativa movilidad. En los términos de la teoría de Brönsted, es un hidrógeno relativamente *ácido*, es decir, fácilmente liberable en forma de hidrogenión. (1.6.11)

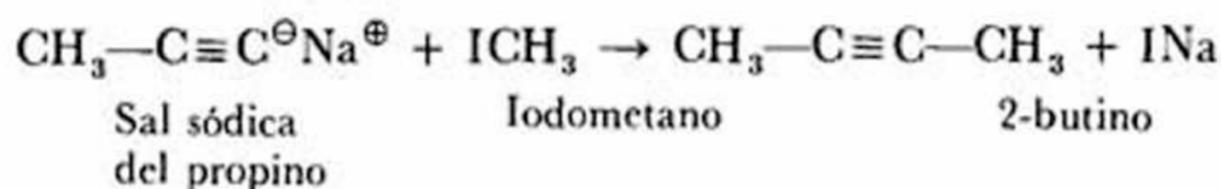
4.3.3.1. La **acidez** del hidrógeno terminal de los alquinos verdaderos se pone de manifiesto frente a bases enérgicas como el sodio metálico:



4.3.3.2. Según esta misma reacción, *los alquinos verdaderos precipitan* con las disoluciones amoniacaes de nitrato de plata, en forma de acetiluros de plata. Los acetiluros son explosivos muy sensibles al choque y a la fricción. Esta reacción de precipitación tiene interés analítico, pues sirve para distinguir los alquinos verdaderos de los disustituídos.

4.3.3.3. La acidez del hidrógeno terminal se aprovecha para **sintetizar** toda clase de alquinos disustituídos a partir del acetileno o de los alquinos verdaderos.

En primer lugar, se forma la sal sódica correspondiente al alquino. A continuación, se trata el acetiluro con un derivado halogenado de un hidrocarburo.



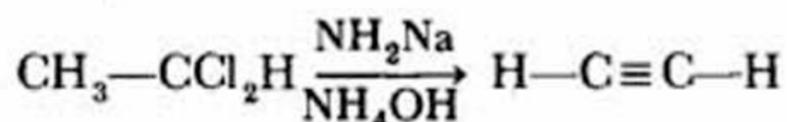
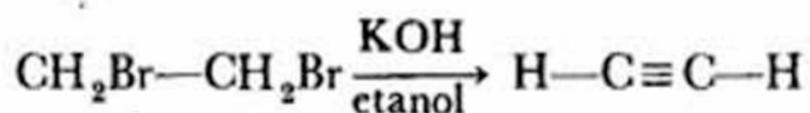
## 4.4. REACCIONES DE PREPARACION DE ALQUINOS

(4.3.3.3) Podemos distinguir dos tipos de reacciones: en primer lugar, aquellas en que se crea un triple enlace dentro de la cadena; en segundo lugar, las que están basadas en la acidez del hidrógeno terminal y sirven para alargar la cadena, como ya hemos visto.

### 4.4.1. Creación de enlaces triples

(3.4.2) La creación de enlaces triples en una cadena suele hacerse por eliminación de dos moléculas de halogenuro de hidrógeno en un compuesto dihalogenado. En la síntesis de alquenos se utiliza una reacción similar, pero aquí hay un especial requerimiento por la *base fuerte*: la reacción sólo da buenos rendimientos con KOH alcohólica o con

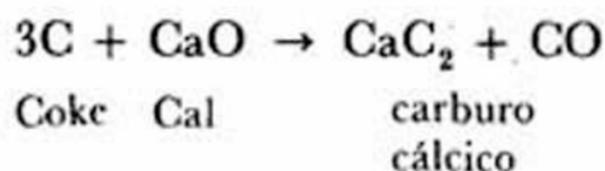
*amiduro sódico*  $\text{NH}_2\text{Na}$ , que se prepara disolviendo sodio metálico en amoníaco en el mismo matraz de la reacción.



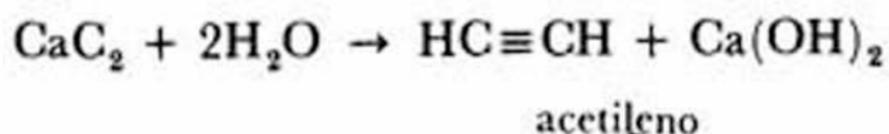
#### 4.4.2. Síntesis del acetileno

La síntesis del acetileno tiene gran interés industrial, pues sus derivados son, a su vez, indispensables para sintetizar productos de gran importancia práctica, sobre todo en el terreno de los plásticos.

El acetileno se prepara en dos fases. En la primera se obtiene carburo cálcico calentando el coke con cal en un horno eléctrico a  $2.500^\circ\text{C}$ .



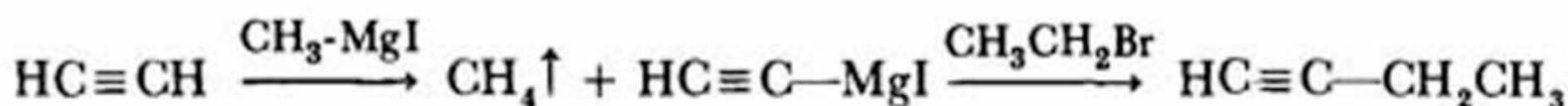
A continuación se trata el carburo con agua, para dar acetileno:



#### 4.4.3. Síntesis de alquinos a partir del acetileno

El procedimiento más ampliamente utilizado en la industria es la síntesis por intermedio de *derivados sodados*, que ya hemos comentado a propósito de las propiedades de los alquinos verdaderos. (4.3.3.3)

Otra reacción que proporciona buenos rendimientos utiliza un *reactivo de Grignard* para arrancar el hidrógeno terminal:



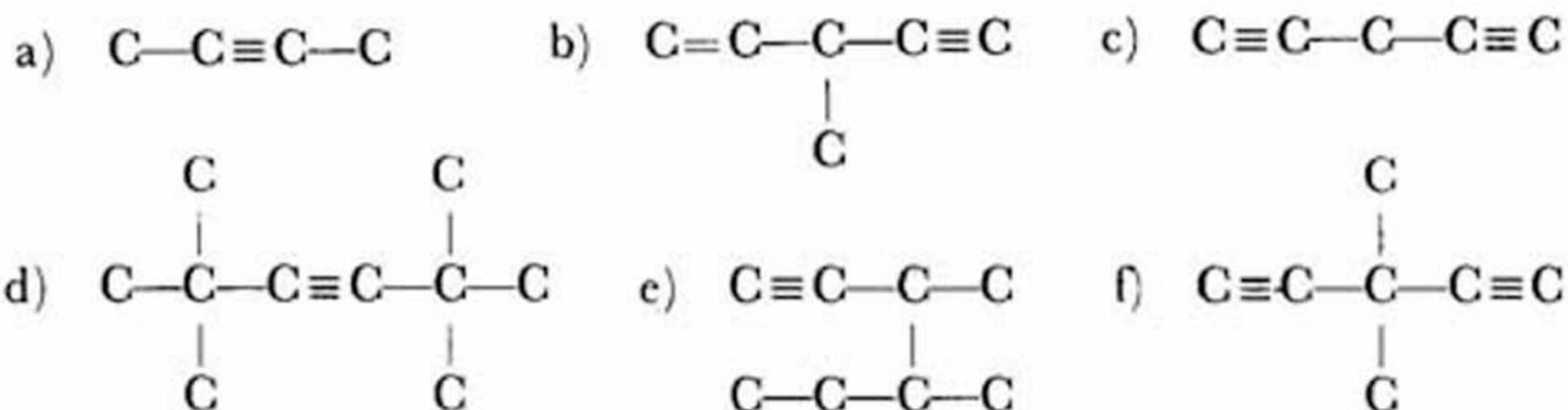
(un reactivo  
de Grignard)

1-butino

## EJERCICIOS

### CAPITULO 4

4.1. Nombrar los hidrocarburos cuya estructura se indica a continuación:



4.2. Escribir la fórmula de los hidrocarburos siguientes:

- 1-butino
- 2-butino
- 2,5-dimetil-3-hexino
- 3-metil-2-penten-4-ino
- 5,5-dimetil-1,3-hexadiino

4.3. Formular y completar las siguientes reacciones:

- 2-butino +  $2\text{Br}_2$
- propino +  $\text{Hg}^{++}$  en medio ácido
- 2-hexino +  $\text{AgNO}_3$  amoniacal
- propino +  $2\text{HBr}$

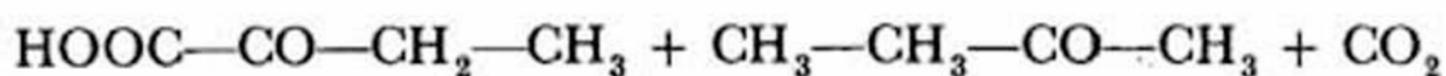
4.4. Un compuesto X ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), dio 2-metilpentano por tratamiento con  $\text{H}_2$  y Pd. Con solución ácida de  $\text{HgSO}_4$  dio  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ . No dio reacción con la plata amoniacal ni con el sodio metálico. ¿Cuál es la estructura de X?

4.5. ¿Cómo se podría eliminar una impureza de acetileno presente en etileno?

4.6. ¿Cuántos ml de hidrógeno absorberán 5,2 g de 1-buten-3-ino en presencia de Pt?

4.7. ¿Cómo se puede distinguir entre 1-butino y 2-butino?

4.8. La oxidación con permanganato de un compuesto A ( $C_9H_{14}$ ) da origen a los siguientes productos:



Al tratarlo con plata amoniacal, el compuesto A se transforma en otro B ( $C_9H_{13}Ag$ ) que precipita. Escribir la fórmula estructural de A.

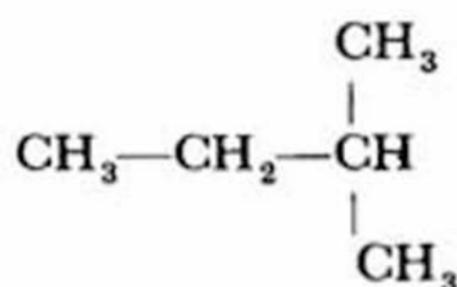
## TEST DE AUTOVALORACION NUMERO 2

### ALCANOS, ALQUENOS, ALQUINOS

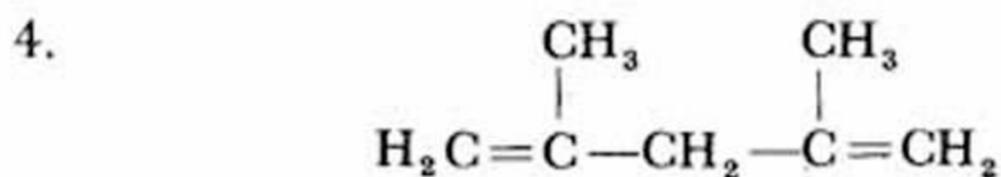
Tiempo: 20 minutos

#### Seleccionar la respuesta más correcta

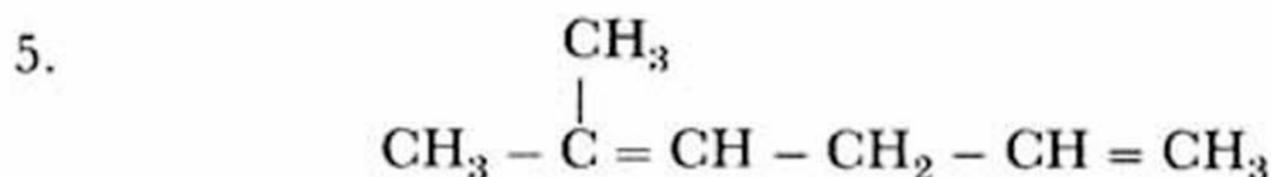
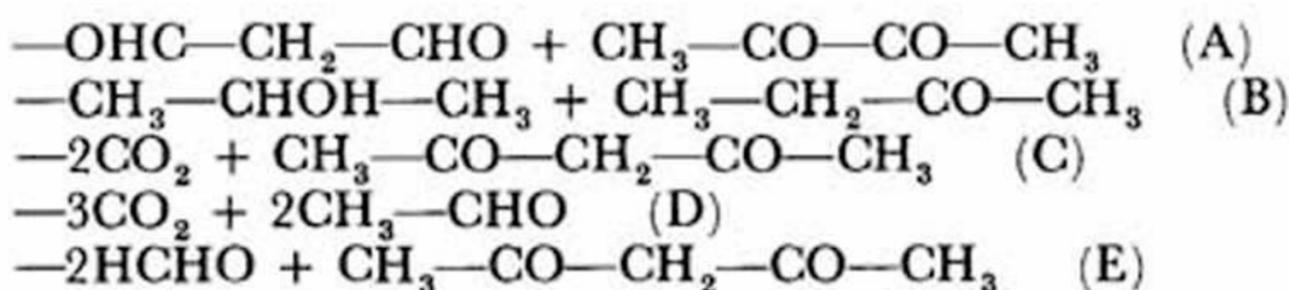
1. Señalar un nombre correcto, dentro de la nomenclatura IUPAC, para la siguiente estructura:



- neo-pentano (A)
  - iso-amilo (B)
  - 1,1-dimetilpropano (C)
  - ter-pentano (D)
  - 2-metilbutano (E)
2. La halogenación fotoquímica de un alcano:
- Es una reacción de adición (A)
  - Transcurre por un mecanismo iónico (B)
  - Requiere la formación de un ión carbonio positivo (C)
  - Transcurre por un mecanismo radicalico (D)
  - Es inhibida por los peróxidos (E)
3. La adición de bromo a un alqueno:
- Es una reacción de sustitución (A)
  - Transcurre por un mecanismo radicalico (B)
  - Requiere la formación de un ión carbonio positivo (C)
  - Se favorece por los peróxidos (D)
  - Sólo se efectúa a elevada presión y temperatura (E).

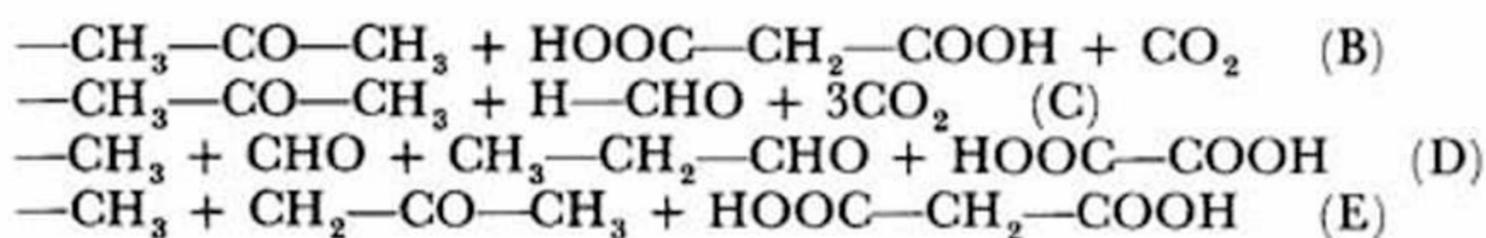


Los productos de oxidación de este alqueno, tratado por ozonolisis en medio reductor, son:



Los productos de oxidación de este alqueno, tratado con permanganato potásico concentrado, en medio alcalino, son:

7 moléculas de CO<sub>2</sub> (A)



6. El acetileno C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:

- Es muy soluble en agua (A)
- Es muy soluble en acetona (B)
- Es muy estable al aire (C)
- Todo lo anterior (D)
- Nada de lo anterior (E)

7. Todos los alquinos:

- Dan reacciones de adición (A)
- Se oxidan a ácidos carboxílicos con permanganato diluido y frío (B)
- Se reducen a alcanos con H<sub>2</sub> y catalizador Lindlar (C)
- Precipitan la disolución amoniacal de nitrato de plata (D)
- Nada de lo anterior (E)

Emparejar cada número con la correspondiente letra:

—2-buteno (A)

—2-butino (B)

—ambos (C)

—ninguno (D)

8. Reacciona con ácido sulfúrico puro diluido.
9. Precipita el nitrato de plata amoniacal.
10. Decolora la solución de bromo en  $\text{CCl}_4$ .

Emparejar cada número con la correspondiente letra:

—metilpropano (A)

—2-metil-2-buteno (B)

—1-pentino (C)

—dimetilpropano (D)

—2-metil-3-buteno (E)

11. Reacciona con el sodio metálico.
12. Da un solo derivado monohalogenado.
13. No es un nombre correcto en la nomenclatura IUPAC.

Las preguntas números 14, 15 y 16 se contestan de acuerdo con la siguiente clave:

(A) Si las respuestas 1, 2 y 3 son correctas.

(B) Si las respuestas 1 y 3 son correctas.

(C) Si las respuestas 2 y 4 son correctas.

(D) Si las respuestas 1, 2, 3 y 4 son correctas.

(E) Si sólo la respuesta 4 es correcta.

14. En la halogenación fotoquímica de los alcanos:
  - la molécula de halógeno se escinde homolíticamente (1),
  - el cloro reacciona con más facilidad que el yodo (2),
  - los radicales terciarios reaccionan más fácilmente que los primarios (3),
  - hay una fase final llamada «reacción en cadena» (4).
15. En la adición de ácido hipocloroso al 1-buteno:
  - el ácido se escinde en H y Cl (1),
  - ambos iones se adicionan en «trans» (2),
  - el ion electropositivo queda unido al carbono 2 (3),
  - el ión electrofilico queda unido al carbono 1 (4).

## 16. Los alquinos verdaderos:

- son relativamente «ácidos» (1),
- son menos reactivos que los alquenos frente a las reacciones de adición (2),
- se oxidan más difícilmente que los alquenos (3),
- poseen orbitales  $\pi$  de menos energía que los de los alquenos (4).

Las preguntas números 17 a 20 se responden según la siguiente clave:

- si las dos proposiciones son verdaderas, y la relación causal que las une es correcta (A),
  - si ambas proposiciones son verdaderas, pero no están unidas por una relación causal (B),
  - si la primera proposición es verdadera y la segunda es falsa (C),
  - si la primera proposición es falsa y la segunda, verdadera (D),
  - si ambas proposiciones son falsas (E).
17. Los radicales terciarios son menos estables que los secundarios, *porque*, los radicales terciarios tienen sus electrones más deslocalizados.
18. El nombre 2-metil-4-pentino es inadecuado, *porque*, la cadena se numera atendiendo a los enlaces dobles.
19. En la ozonolisis, los carbonos terciarios se oxidan a grupos carbonilo, *porque*, el Zn empleado en la ozonolisis tiene propiedades reductoras.
20. La adición de bromo a los dobles enlaces transcurre por un mecanismo homolítico, *porque*, la molécula de bromo presenta una distribución regular y simétrica de la nube electrónica.

Las **respuestas correctas** del test se hallan en la página 306

18-20 respuestas correctas es un resultado MUY BUENO.

15-17 respuestas correctas es un resultado BUENO

13-15 respuestas correctas es un resultado REGULAR

Menos de 13 respuestas correctas es un resultado INSUFICIENTE.

Revise los puntos en que sus respuestas no han sido correctas. Si su resultado es INSUFICIENTE, revise toda la materia correspondiente al test.



# 5. HIDROCARBUROS ALICICLICOS, CICLOALCANOS, CICLOALQUENOS

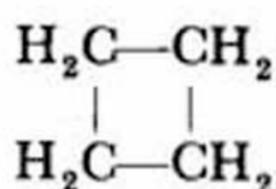
Los hidrocarburos alicíclicos contienen en su molécula *anillos* formados por átomos de carbono unidos entre sí. Si todos esos enlaces son sencillos el hidrocarburo es un *cicloalcano*. Si en el anillo existe algún doble enlace el hidrocarburo es un cicloalqueno.

Los cicloalcanos responden a la fórmula general  $C_n H_{2n}$

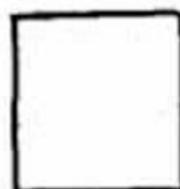
## 5.1. NOMENCLATURA

5.1.1. Básicamente los hidrocarburos alicíclicos se nombran anteponiendo el prefijo **ciclo-** al nombre del hidrocarburo lineal correspondiente.

Por ejemplo:

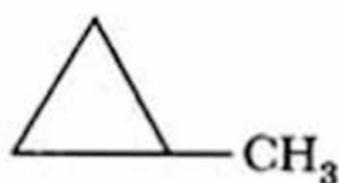


*o bien*

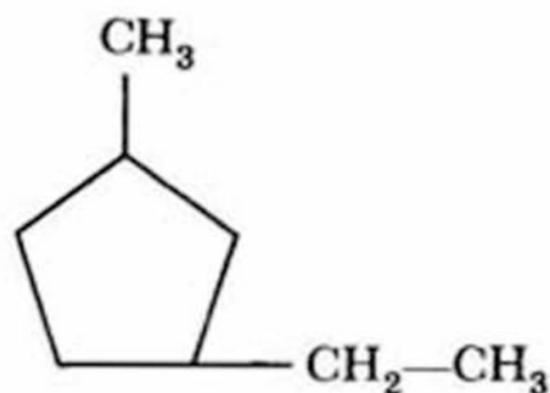


ciclobutano

5.1.2. Las cadenas laterales se numeran ordenadamente de modo que tengan los números *más bajos posibles*. Si hay un sólo sustituyente no se escribe número alguno.

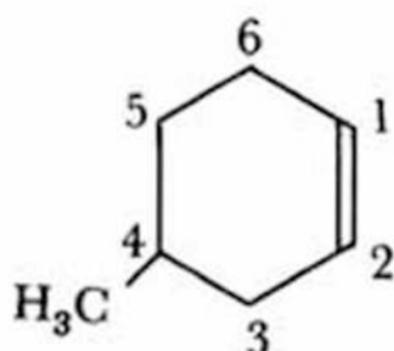


Metilciclopropano



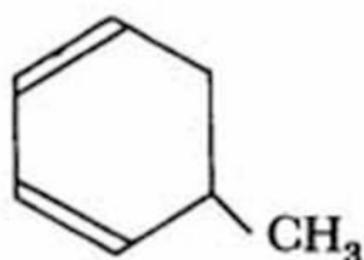
1-metil-3-etilciclopentano

5.1.3. Si existe *doble enlace en el anillo*, el número 1 y el número 2 se asignan a los carbonos implicados en el doble enlace; por lo tanto resulta innecesario en este caso señalar la posición de este doble enlace en el nombre del compuesto.



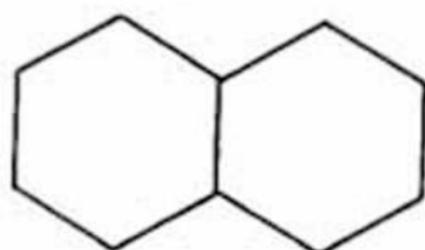
4-metilciclohexeno

5.1.4. Si existe *más de un doble enlace*, se fija la posición de cada uno escribiendo los números más bajos de cada doble enlace *delante* del prefijo *ciclo-*.

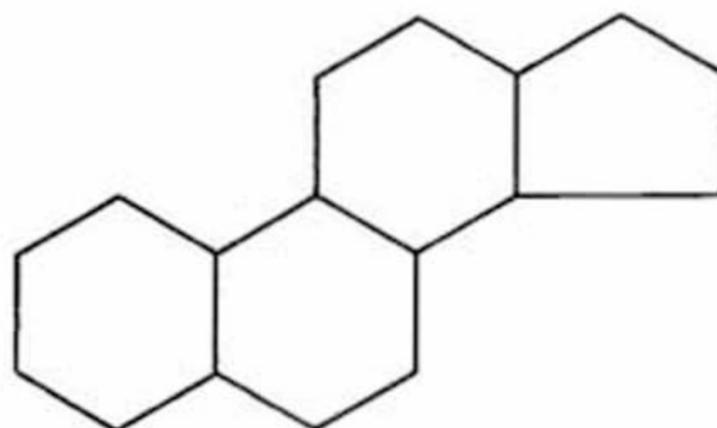


5-metil-1,3-ciclohexadieno

5.1.5. Estos dos hidrocarburos alicíclicos reciben nombres tradicionales.



Decalina



Esterano

## 5.2. ESTRUCTURA Y CONFORMACIONES

5.2.1. Tanto en los cicloalcanos como en los cicloalquenos los **orbitales moleculares** son del mismo tipo que en los hidrocarburos de cadena abierta. (2.1)

(3.1.1.)

5.2.2. La **posibilidad de libre rotación** del enlace sencillo está impedida en los hidrocarburos alicíclicos. Este impedimento es prácticamente absoluto en los ciclos pequeños, de tres o cuatro átomos de carbono, en los cuales los ángulos de enlace están *muy distorsionados*. Así en el ciclopropano el ángulo entre los enlaces carbono-carbono es de unos  $60^\circ$  y en el ciclobutano de unos  $90^\circ$ . El ángulo normal entre los enlaces del carbono tetraédrico es de  $109^\circ 28'$ . Esto quiere decir que tanto el ciclopropano como el ciclobutano presentan una *gran tensión* o tendencia a dar reacciones con rotura del anillo.

5.2.3. El impedimento de la libre rotación de los enlaces que forman parte del ciclo determina una posición relativa fija del resto de los enlaces que pertenecen a los carbonos del ciclo. Estos enlaces quedan así fijados a uno y otro lado del plano del ciclo.

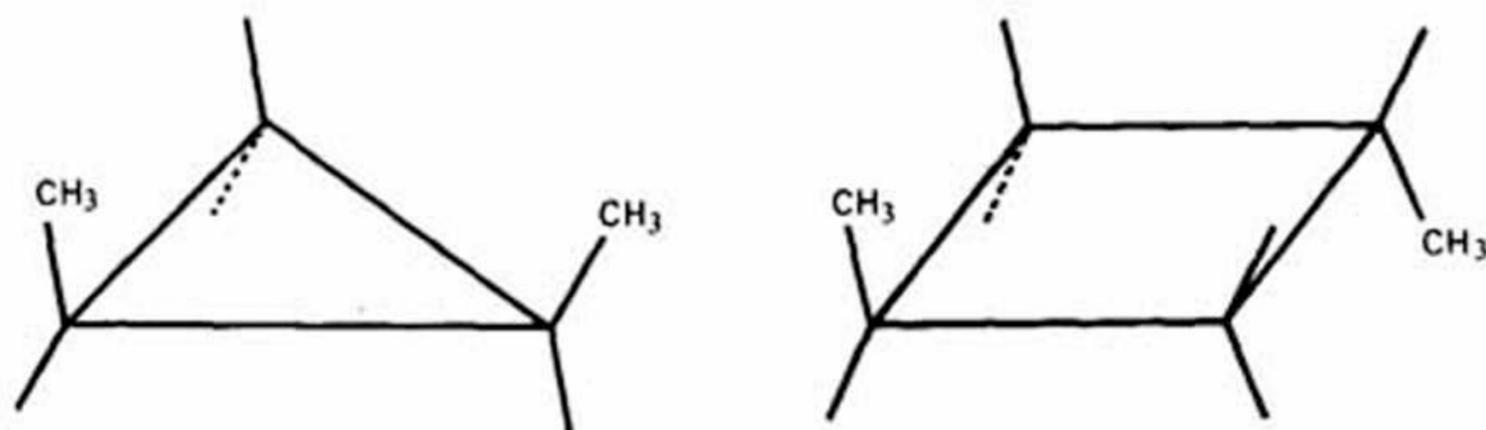


Fig. 5.1. Posibilidad de isomería cis-trans en los cicloalcanos.

Esta condición fija de los enlaces determina la posibilidad de **isómeros cis-trans**. En la figura 5.1. se representa un ejemplo de cada posibilidad de isomería.

5.2.4. La posibilidad de rotación *no está totalmente impedida* en anillos de cinco átomos de carbono y superiores. Por ejemplo, en el ciclopentano, un cierto grado de rotación permite a la molécula adoptar múltiples **conformaciones** cuyas expresiones límites aparecen en la figura 5.2. Cada una de estas dos *conformaciones límite* representan los estados de mínima energía para la molécula, que en realidad está transformándose continuamente de una a otra.



Fig. 5.2. Ciclopentanos.

(2.1) 5.2.5. La posibilidad de rotación en el ciclohexano permite a éste adoptar conformaciones distintas de la plana, en las que *la tensión del anillo es nula*, porque los ángulos entre los enlaces carbono-carbono son los mismos que entre los orbitales  $sp^3$  del átomo de carbono y porque todos los carbonos están en *conformación alternada*. Existe una conformación intermedia, denominada **«conformación en bote»**, pero que posee mayor energía que las formas en silla, debido a las

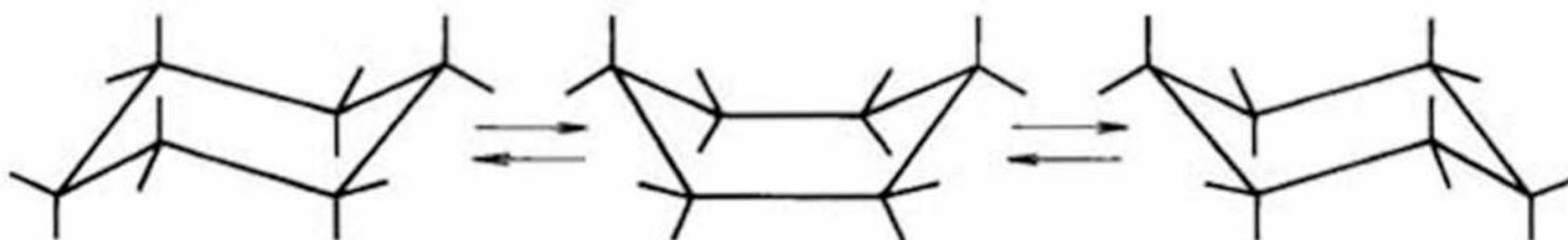


Fig. 5.3. Conformaciones límite del ciclohexano.

interacciones de los orbitales antienlazantes  $C^1$  y  $C^4$  además de las repulsiones entre  $C^2$  y  $C^3$  por la conformación eclipsada que presentan. Por estas razones, la forma «bote» es inestable frente a las «silla» y no será tenida en cuenta de aquí en adelante.

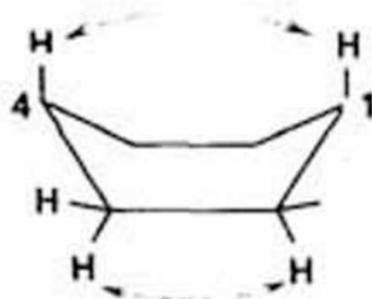


Fig. 5.4. Interacciones no enlazantes en la forma bote.

5.2.6. Estudiando la conformación silla del ciclohexano, podemos observar que seis de los enlaces C-H están más o menos contenidos en el plano del anillo. Estos enlaces reciben el nombre de **ecuatoriales**. Los otros seis aparecen perpendiculares a este plano: son los enlaces **axiales**.

*Al pasar de una a otra forma silla, los enlaces ecuatoriales en la primera forma son axiales en la segunda, y viceversa.*

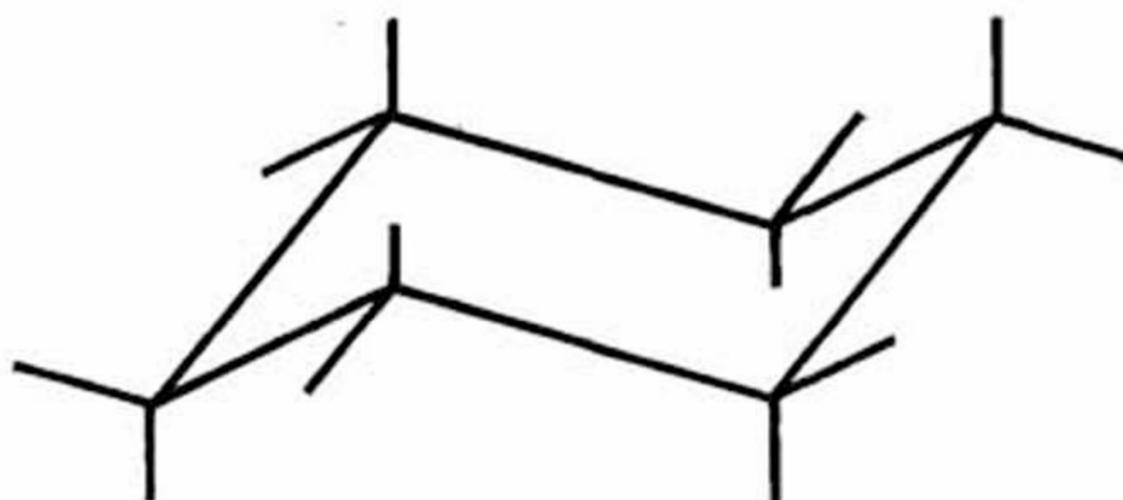


Fig. 5.5. Enlaces ecuatoriales (en rojo) y axiales (en negro).

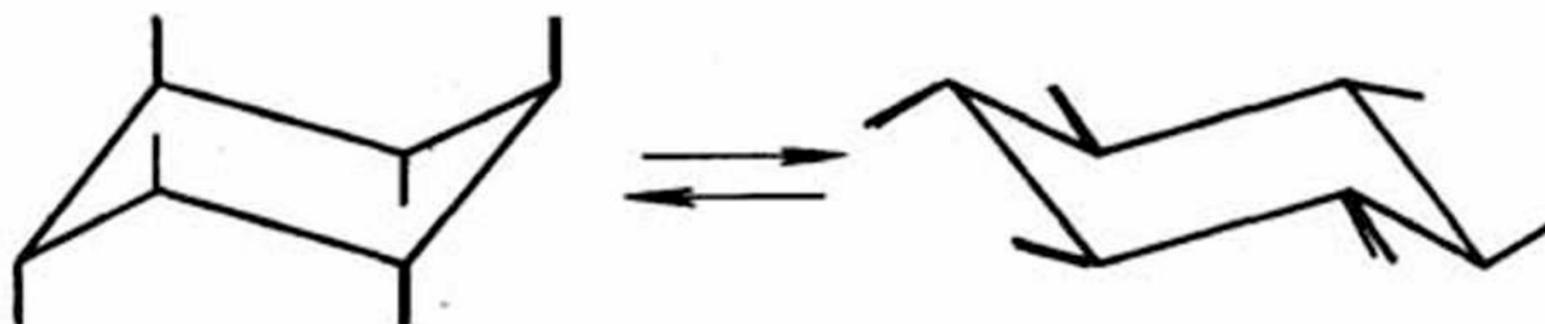


Fig. 5.6. Cambio de conformación de la molécula y cambio de orientación de los enlaces.

5.2.7. Las predicciones teóricas de la mecánica cuántica sobre interacciones de orbitales antienlazantes, que han recibido un amplio apoyo experimental, señalan que las repulsiones más fuertes en la forma silla del ciclohexano corresponden a las interacciones entre dos valencias axiales separadas por un carbono, es decir, lo que se llama la **repulsión 1,3-diaxial**. Teniendo en cuenta que para que existan estas repulsiones no son precisos grupos voluminosos, sino que se dan ya de modo apreciable entre cualquier sustituyente y los hidrógenos en posición 3, podemos pasar a considerar las conformaciones preferidas de unos cuantos derivados del ciclohexano.

### 5.2.8. Ciclohexanos monosustituídos

De las dos conformaciones la más estable será aquella que tenga el sustituyente en posición ecuatorial, porque así no habrá posibilidad de interacción 1,3-diaxial.

### 5.2.9. Ciclohexanos disustituídos

Tenemos que considerar los derivados 1,2-, 1,3- y 1,4-, cada uno con sus posibilidades *cis* y *trans*. Como ejemplo, utilizamos los dimetil derivados.

#### 5.2.9.1. *cis*-1,2-dimetilciclohexano.

Para que ambos metilos estén en *cis*, uno de ellos ha de ser axial y el otro, ecuatorial (Nota: esto no es una errata. Reflexione sobre la figura y se dará cuenta). Tanto en una como en otra conformación límite, tendremos un metilo axial, sujeto por lo tanto a interacciones antienlazantes, y otro ecuatorial, libre de ellas. Por lo tanto, ambas conformaciones son equivalentes.

#### 5.2.9.2. *trans*-1,2-dimetilciclohexano.

En la conformación *b* no hay sustituyentes axiales, y, por lo tanto, tampoco hay repulsiones 1,3-diaxial. La conformación *b* es, pues la más estable.

#### 5.2.9.3. *cis*-1,3 dimetilciclohexano.

En el caso 1,3, los sustituyentes *cis* pueden ser diaxiales o diecuatoriales (Nota: no se sorprenda. Si no lo entiende pruebe a dibujarlo por su cuenta). Evidentemente, la forma *a* es la más sujeta a repulsiones 1,3-diaxial, y, por lo tanto, la menos favorecida.

#### 5.2.9.4. *trans*-1,3-dimetilciclohexano.

Como en ambos casos hay un sustituyente en axial y otro en ecuatorial, ambas conformaciones son equivalentes.

5.2.9.5. *cis*-1,4-dimetilciclohexano.

5.2.9.6. *trans*-1,4-dimetilciclohexano.

### EJERCICIO

Con los criterios expuestos, principalmente en el caso de los derivados 1,2-, razone cuál sería la conformación más estable en cada uno de los dos últimos casos.

### 5.2.10. Conformaciones de las decalinas

Supuestas para los dos anillos de la decalina la conformación más estable, «*en silla*», la inspección de la molécula nos indica que hay una nueva posibilidad de isomería.

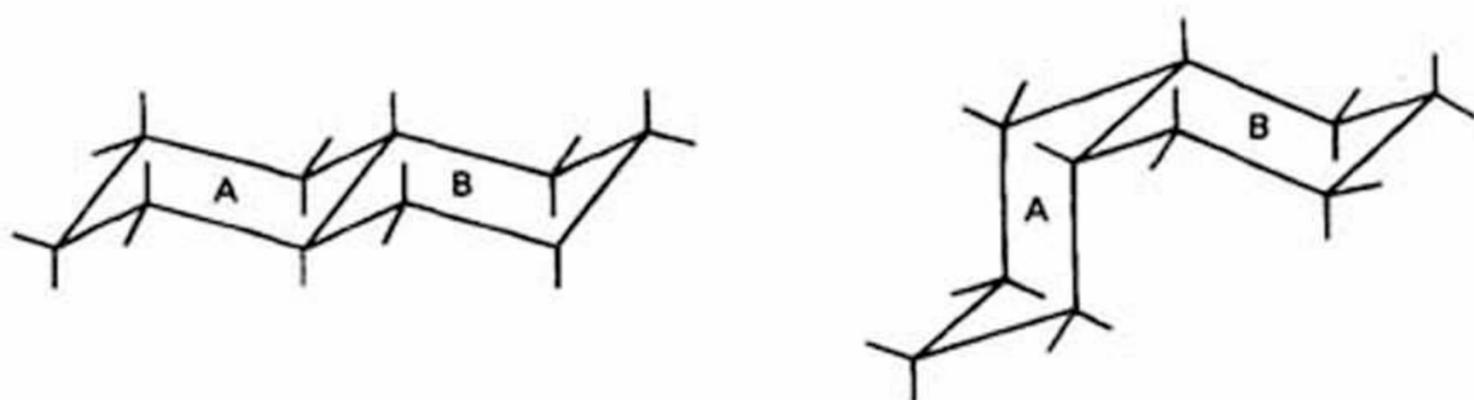


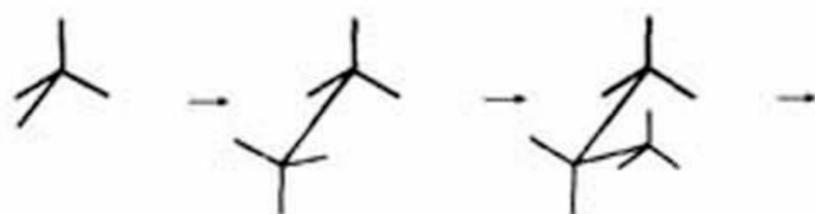
Fig. 5.7. *trans*-decalina y *cis*-decalina.

Los dos carbonos *comunes* a los ciclos A y B presentan cada uno un enlace C-H, representado en color en la figura. Estos dos enlaces pueden quedar en *cis* o en *trans* según la posición relativa de los anillos; hablamos entonces de *cis*- o *trans*- decalina.

### EJERCICIO

Dibuje la *cis* y la *trans*- decalina, representando cada carbono con sus cuatro valencias en los ángulos apropiados antes de pasar a dibujar el siguiente. Sugerencia: empiece por el anillo B.

Ejemplo



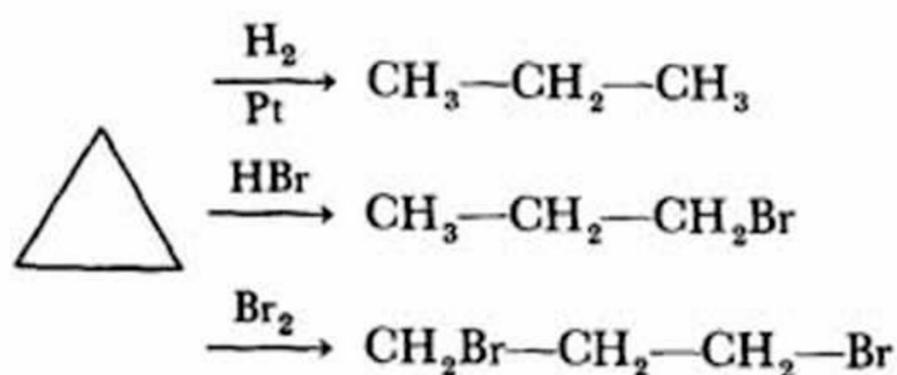
### 5.3. PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS ALICICLICOS

Los hidrocarburos de la serie alicíclica tienen, en general, punto de ebullición y densidad más altos que los homólogos de cadena abierta. Los ciclos que presentan *escasa o nula tensión* (pentano y superiores) reaccionan como los alcanos, dando derivados de sustitución por mecanismos radicálicos. Los ciclos pequeños son más reactivos, y sus propiedades químicas recuerdan en cierto modo las de los alquenos. Por último, las reacciones de los *cicloalquenos* también presentan algunas características de interés.

#### 5.3.1. Reacciones de adición a ciclos pequeños

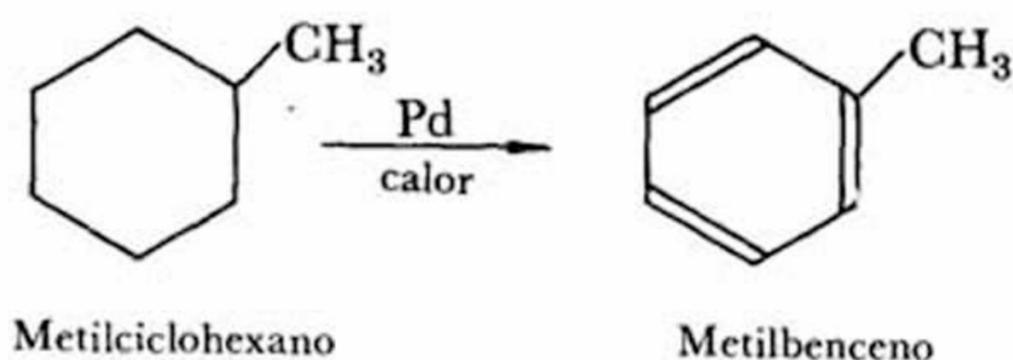
Debido a la tensión a que están sometidos los ciclos de tres y cuatro carbonos, estas moléculas tienen tendencia a reaccionar con *apertura del ciclo* frente a reactivos como hidrógeno, halógenos o halogenuros de hidrógeno, según mecanismos iónicos.

(3.3.1.2)



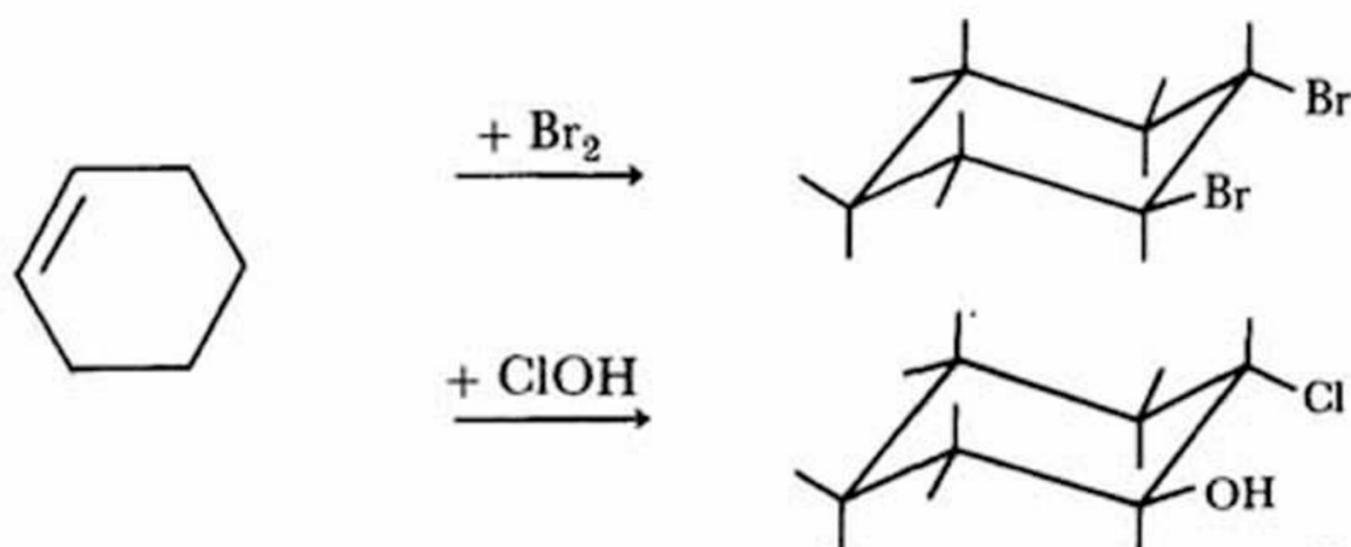
#### 5.3.2. Deshidrogenación catalítica

La deshidrogenación catalítica del ciclohexano da lugar al benceno con buenos rendimientos. Lo mismo ocurre con sus derivados.



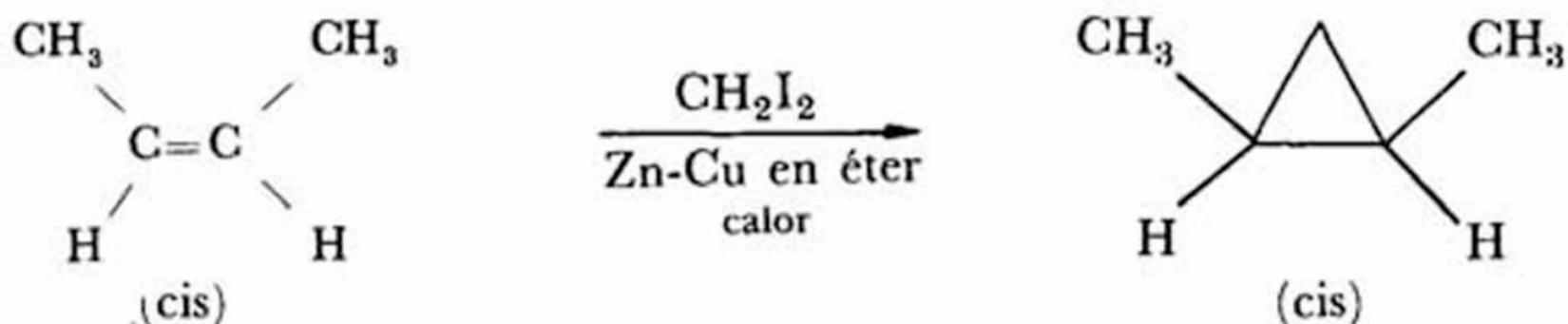
### 5.3.3. Adiciones al ciclohexeno

Las reacciones de adición al doble enlace del ciclohexeno no difieren desde el punto de vista mecanístico de las adiciones a alquenos de cadena abierta. Su interés especial es que han contribuido a aclarar en parte esos mismos mecanismos y concretamente la cuestión del ataque del nucleófilo *por el lado opuesto al del electrófilo*. En efecto, la adición del bromo o de ClOH al ciclohexeno, da *trans*-1,2-dibromociclohexano y *trans*-2-clorociclohexanol.



### 5.4. PREPARACION

Sólo mencionaremos aquí una síntesis reciente (1960) para la preparación del ciclopropano, conocida como **reacción de Simmons y Smith\***. Consiste en la adición de un radical metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) a un alqueno, utilizando como catalizador un «*par zinc-cobre*», es decir, zinc metálico sobre el que se ha depositado una capa de cobre introduciéndolo en una disolución de  $\text{Cu}^{++}$ .



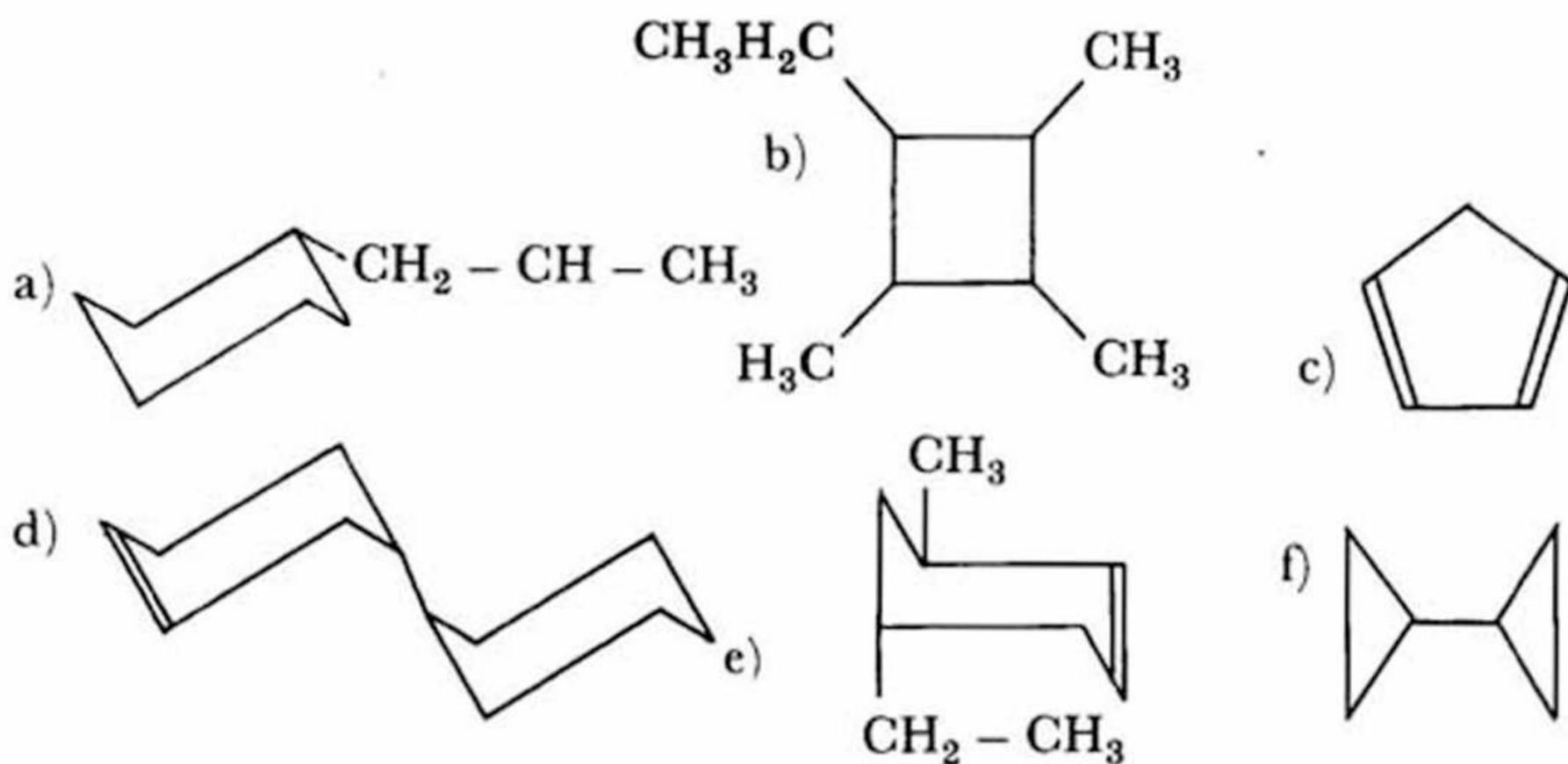
\* Howard E. Simmons nació en 1929 en Norfolk (U.S.A.). Se doctoró en el Instituto Tecnológico de Massachusetts. Actualmente trabaja en la compañía Du Pont.

Ronald D. Smith nació en 1930 en Oakland. Se doctoró en el M.I.T. y trabaja también en la Du Pont.

## EJERCICIOS

### CAPITULO 5

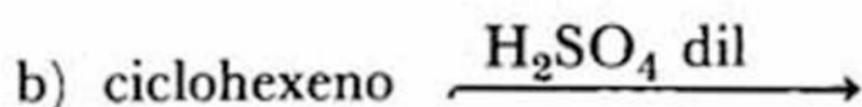
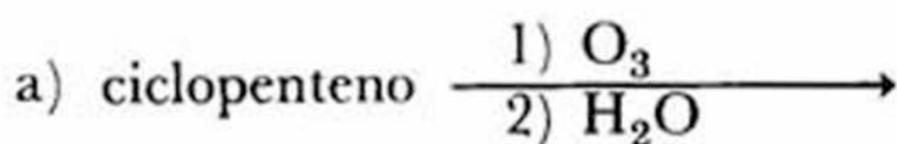
5.1. Nombrar los siguientes compuestos:

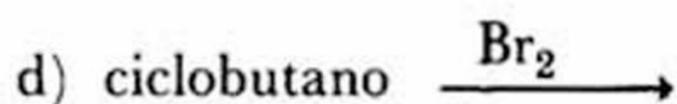
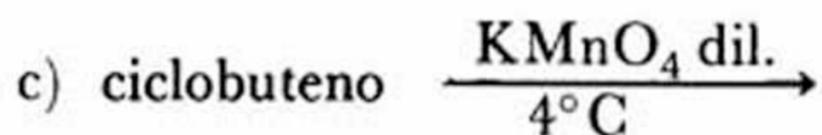


5.2. Formular los siguientes compuestos:

- 1,3-dimetilciclooctano,
- 1,3,3-trimetil-5-etilcicloheptano,
- 3-metilciclohexeno,
- 1,4-ciclooctadieno.

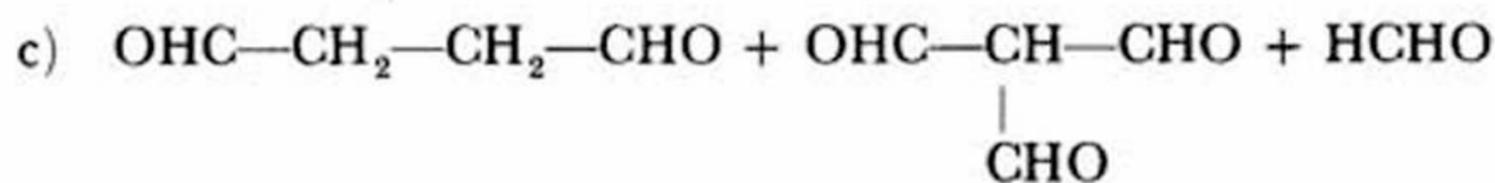
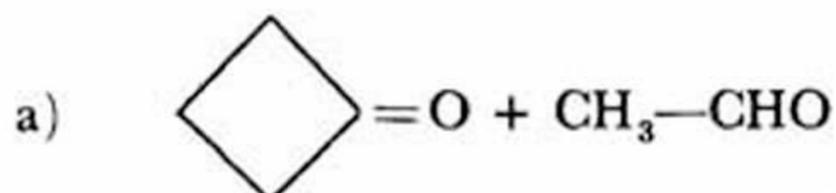
5.3. Formular y completar las reacciones





5.4. Indique un procedimiento químico para distinguir entre propano y ciclopropano.

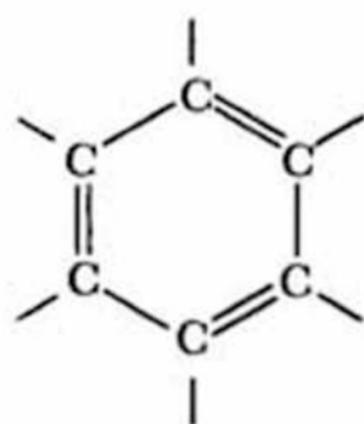
5.5. ¿Cuáles son los hidrocarburos alicíclicos que dan por ozonólisis:



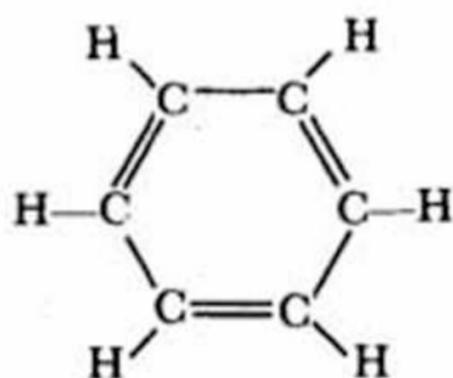


## 6. HIDROCARBUROS AROMATICOS

La llamada «*serie aromática\**» comprende todas las moléculas que contienen uno o más anillos bencénicos o bien otros anillos con dobles enlaces conjugados cuyas características señalaremos más adelante.



El miembro más sencillo de la serie es el **benceno**,  $C_6H_6$



o bien



\* Como su nombre indica, los primeros compuestos de la serie que se conocieron desprendían un olor agradable. Después, la palabra vino a referirse a la estabilización por resonancia que presentan estos compuestos.

La contraportada posterior muestra las fórmulas de algunos hidrocarburos aromáticos representativos, con sus nombres comunes correspondientes.

### 6.1. CARACTER AROMATICO Y ESTRUCTURA DE RESONANCIA

Los anillos aromáticos tienen siempre una **estructura plana**, en la cual la distancia C – C es igual en todos los enlaces. Si tomamos como ejemplo el benceno, vemos que los seis carbonos están en hibridación  $sp^2$ , y que tienen uno de los orbitales híbridos formando un enlace sencillo con el hidrógeno, y los otros dos, implicados en sendos enlaces sencillos con los carbonos adyacentes. Quedan, pues, seis electrones, uno por cada carbono, en otros tantos orbitales  $p$  no híbridos. Estos electrones no están organizados, como pudiera pensarse, en tres orbitales  $\pi$ , sino que más bien están deslocalizados simétricamente por toda la zona de los orbitales  $p$  no híbridos de la molécula. De este modo, una representación gráfica conveniente de los orbitales de la molécula de benceno puede ser la de la figura 6.1:

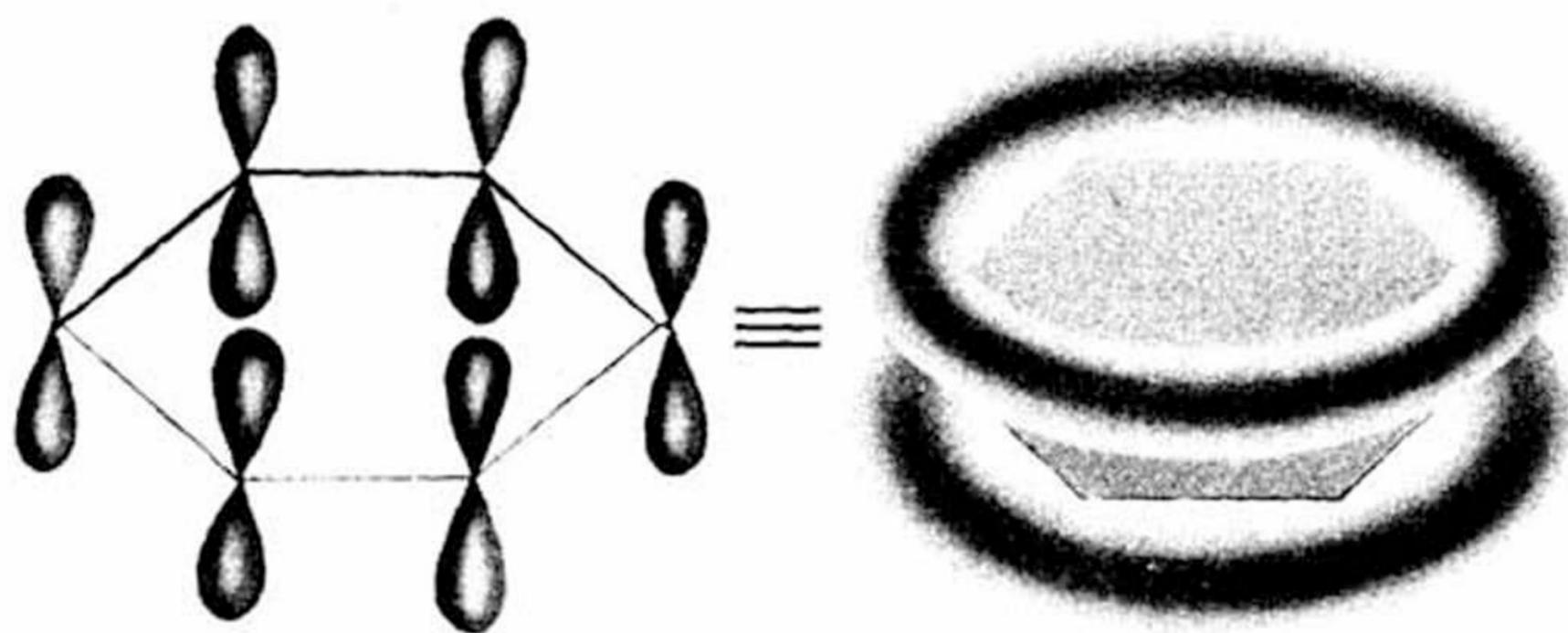
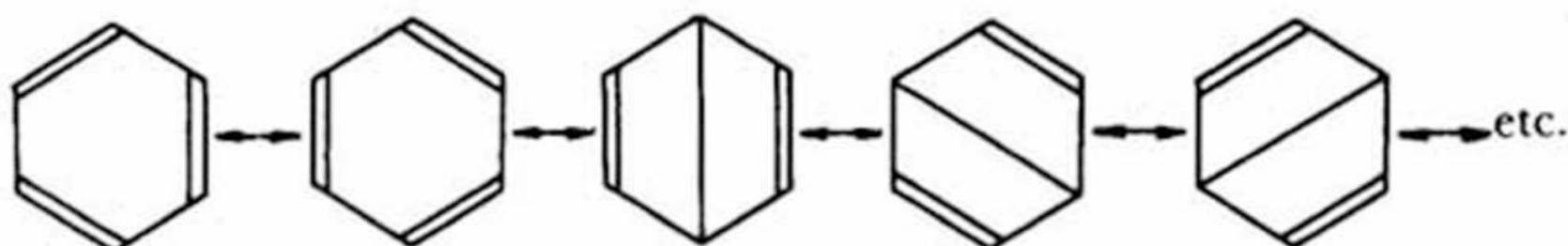


Fig. 6.1.

Por lo tanto, los enlaces C – C en los anillos aromáticos tienen un *carácter intermedio* entre el enlace sencillo y el doble enlace, de lo que se derivan importantes consecuencias en cuanto a la química de estos compuestos.

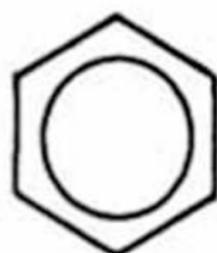
En otras palabras, el anillo bencénico, y, como él, todos los anillos aromáticos, pueden considerarse como *híbridos de resonancia* entre múltiples formas límite. En el caso del benceno, algunas de éstas son las clásicas propuestas por Kekulé y Dewar\*.



La energía real de la molécula de benceno es bastante menor que la calculada para cualquiera de sus formas límites. La diferencia entre la energía calculada y la energía real se denomina **energía de resonancia**. Esta diferencia de energía le da a la molécula de benceno una estabilidad adicional. La energía de resonancia corresponde a la *deslocalización de los seis electrones p*. (1.4.6)

## 6.2. FORMULACION Y NOMENCLATURA

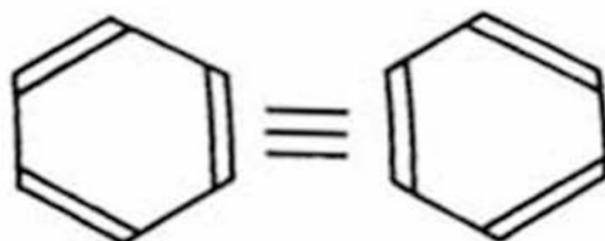
6.2.1. La representación de los anillos aromáticos puede hacerse de varias maneras, todas con sus ventajas e inconvenientes. Es bastante gráfica la representación del benceno que utilizaremos frecuentemente en el libro:



\*Friedrich August von Kekulé (1829-1896) nació en Darmstadt. Enseñó primero en la Universidad de Heidelberg y Gante, para pasar luego a la de Bonn, donde permaneció hasta su muerte. En 1858 estableció de manera definitiva la representación de las moléculas como grupos de átomos, y estudió la naturaleza de los enlaces químicos. Uno de los frutos más brillantes de sus teorías fue su contribución al estudio de la estructura de los compuestos aromáticos. Fue, a demás, un gran profesor, y su *Lehrbuch der Organischen Chemie* (1861-67) fue durante muchos años un texto clásico de la especialidad.

Sir James Dewar (1824-1923) era natural de Kincardine-on-Forth (Escocia). Estudió en Edimburgo, fue profesor de Filosofía Experimental en Cambridge (1875) y de Química en la Royal Institution. Además de sus trabajos sobre estructura de moléculas resonantes, merecen recordarse sus estudios sobre licuefacción de gases y calorimetría.

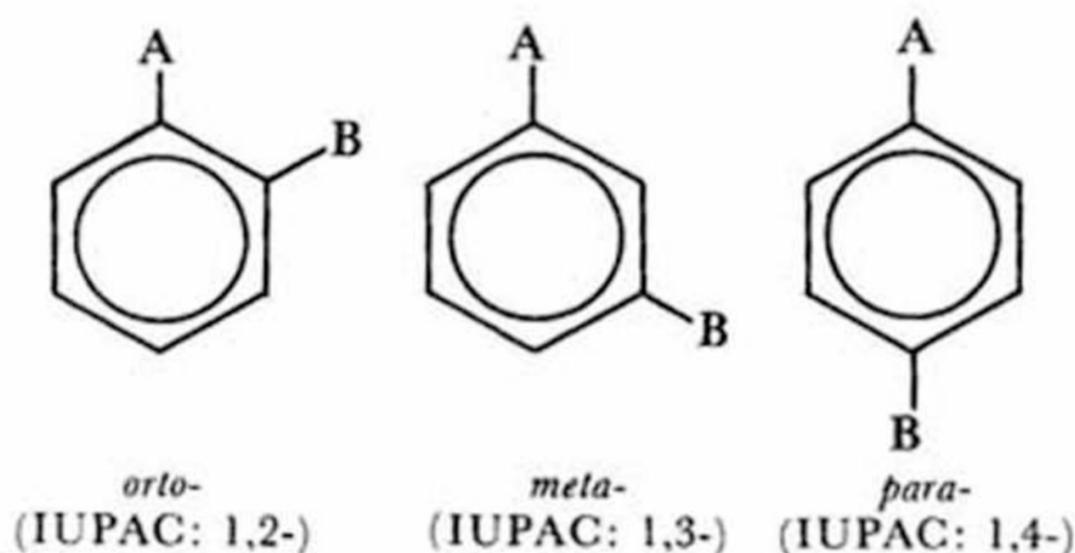
Pero para la comprensión de algunos mecanismos de reacción, es conveniente suponer momentáneamente fijos los electrones en tres dobles enlaces. En esos casos utilizaremos indistintamente las formas:



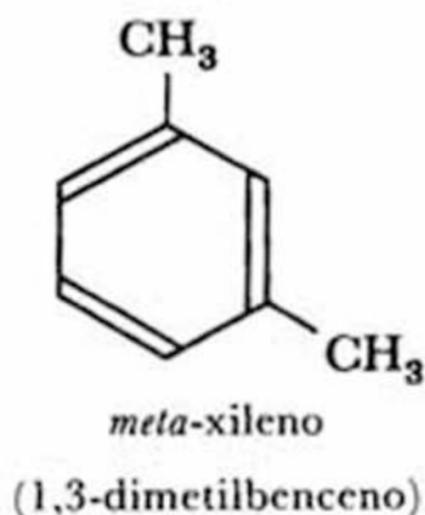
6.2.2. La mayoría de los hidrocarburos aromáticos y sus derivados son conocidos por *nombres tradicionales*. Los más importantes de éstos aparecen en la contraportada posterior.

6.2.3. Los **radicales aromáticos** reciben el nombre genérico de radicales arilo. Abreviadamente, se representan por  $\Phi$ .

6.2.4. En los **anillos bisustituídos**, los sustituyentes pueden adoptar las formas:



Ejemplo:



6.2.5. Los anillos se numeran de manera que los sustituyentes tengan el número *más bajo posible*. La numeración de los hidrocarburos

policíclicos es algo compleja. En la contraportada posterior figura la de algunos de ellos.

### 6.3. PROPIEDADES

Los aspectos más importantes de la reaccionabilidad de los hidrocarburos aromáticos se derivan de sus características estructurales:

- a) *los seis enlaces C-C son idénticos y los seis enlaces C-H lo son también,*
- b) *el anillo está estabilizado por la energía de resonancia.*

El carácter intermedio de los enlaces C-C es responsable de que los hidrocarburos aromáticos reaccionen *a la vez como alcanos y como alquenos*, es decir, dando reacciones de adición, de sustitución y de oxidación.

#### 6.3.1. Reacciones de adición

En estas reacciones los seis electrones  $\pi$  se comportan como si estuvieran fijos en tres dobles enlaces, adicionando tres moléculas de hidrógeno o de halógenos, con lo que el derivado no tiene ya carácter aromático.

El catalizador apropiado para la hidrogenación es el **níquel Raney**, que es una aleación de níquel y aluminio tratada con una disolución acuosa de NaOH.

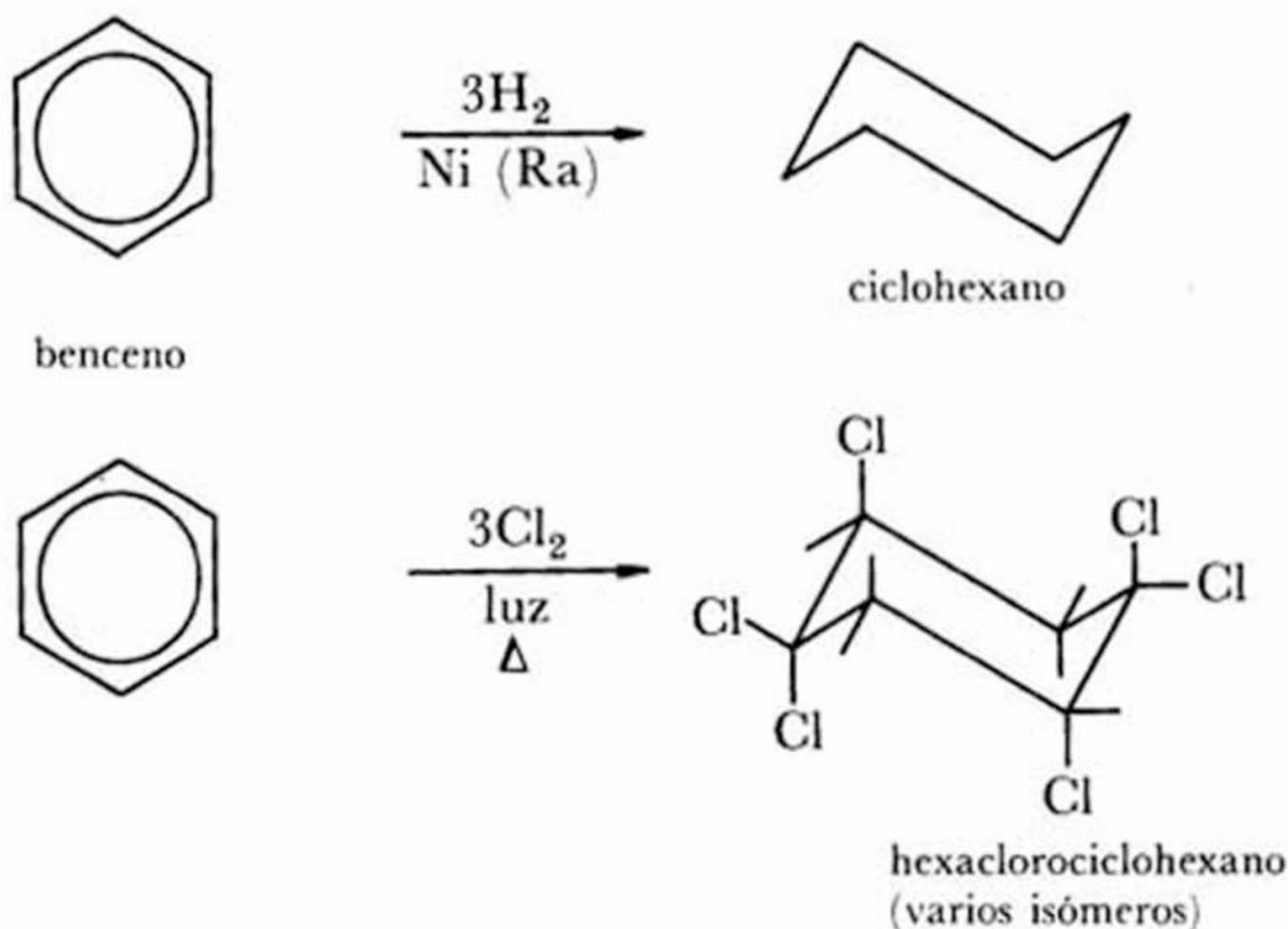
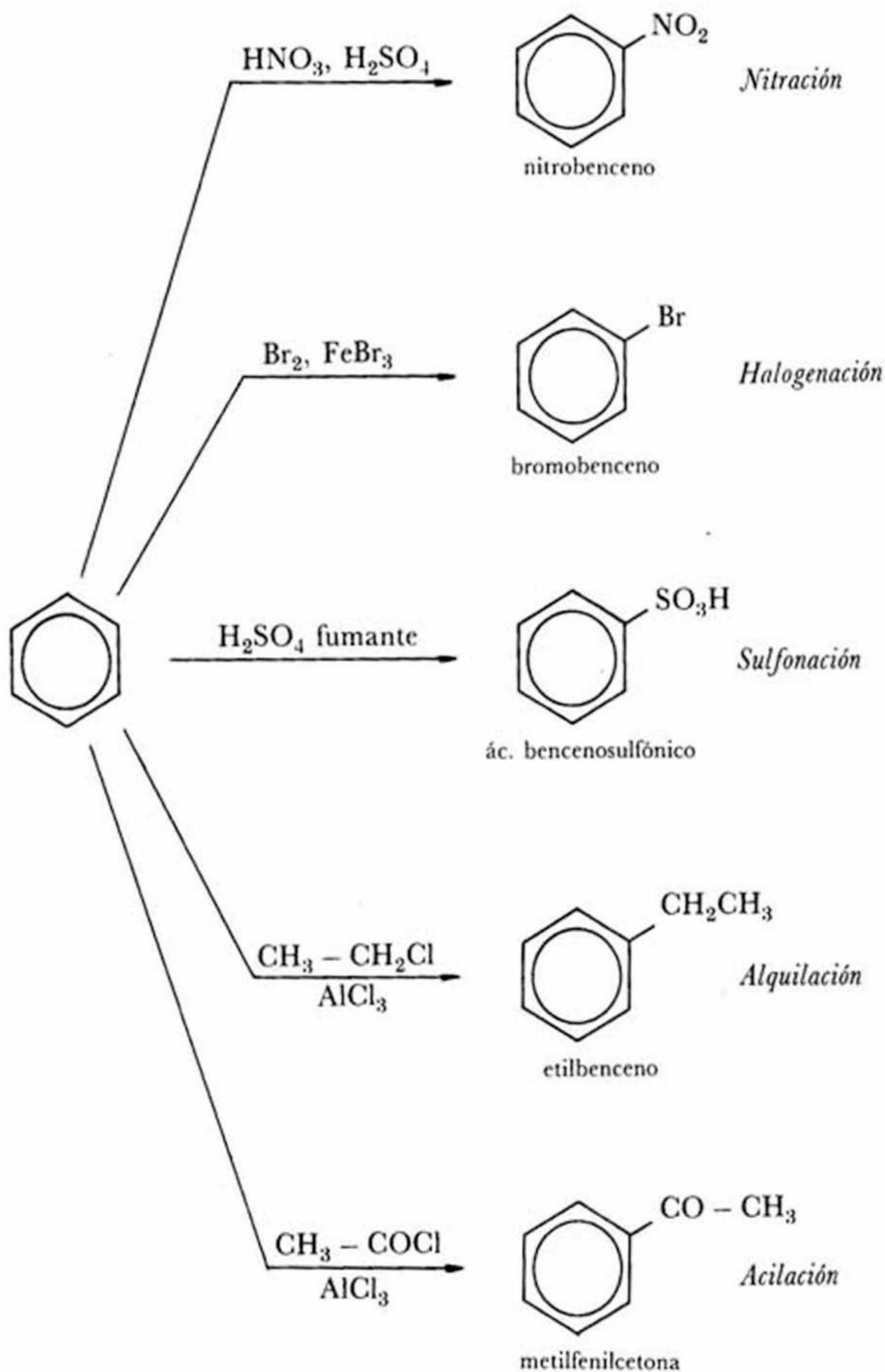


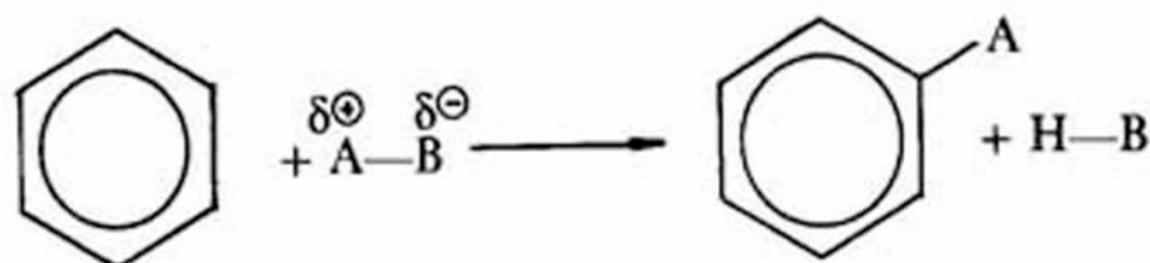
Tabla 6.2. Reacciones de sustitución electrofílica aromática.



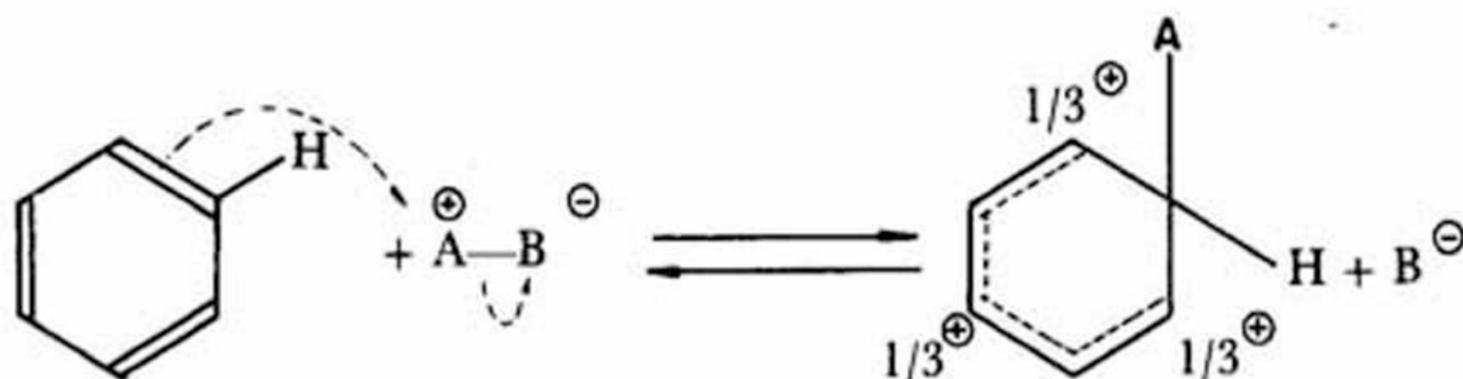
### 6.3.2. Reacciones de sustitución

El anillo aromático es denso en electrones y por ello, su mecanismo de reacción más característico es la sustitución de un hidrógeno por un agente electrofilico: es la **sustitución electrofilica aromática**, que vamos a ver con detalle a continuación.

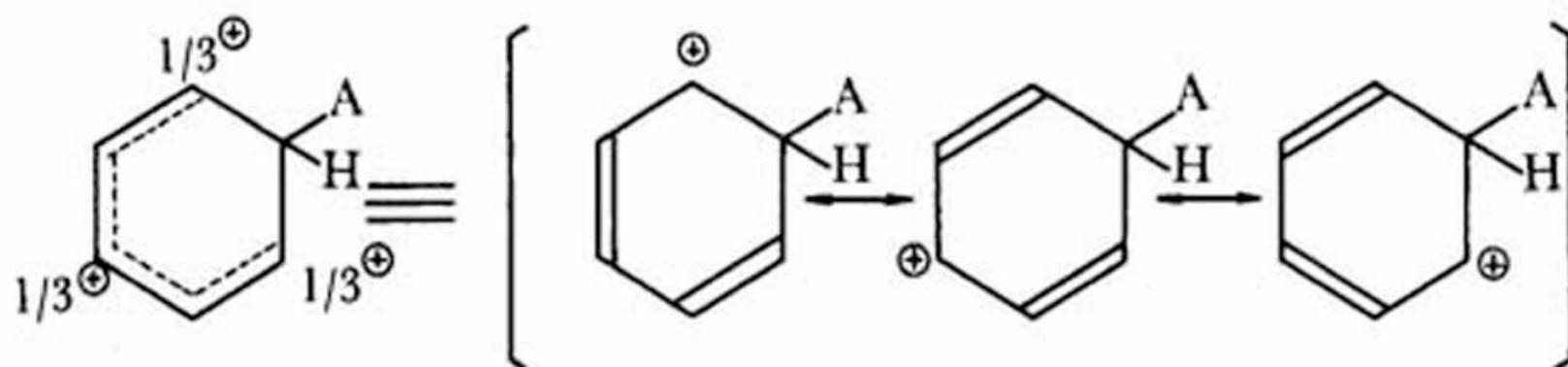
El esquema general de la reacción es como sigue:



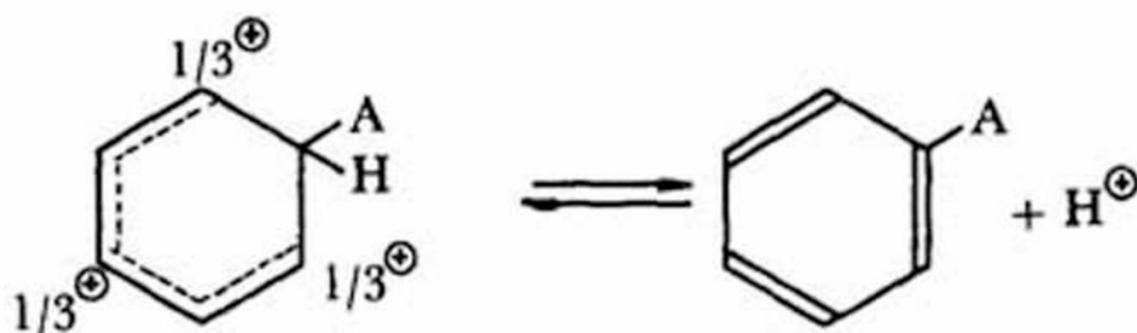
En el mecanismo de la reacción, que transcurre según *el esquema iónico*, podemos distinguir dos pasos. El primero y principal de ellos es el ataque del electrófilo a un carbono para formar un *intermedio catiónico*:



Nótese que el intermedio de reacción así formado *no tiene ya carácter aromático*, sino que es un catión muy inestable, con cuatro electrones  $\pi$  deslocalizados sobre cinco átomos de carbono, y un sexto carbono saturado con cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ . También puede formularse en términos de sus estructuras de resonancia:



En el segundo paso, el intermedio catiónico cede un protón, con lo que recupera su carácter aromático.

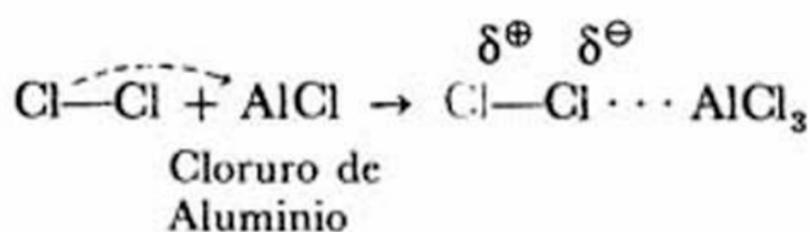


El descenso de energía de Gibbs que acompaña a la aromatización del anillo, es suficiente, desde el punto de vista termodinámico, para explicar que los equilibrios estén desplazados hacia la formación de productos finales.

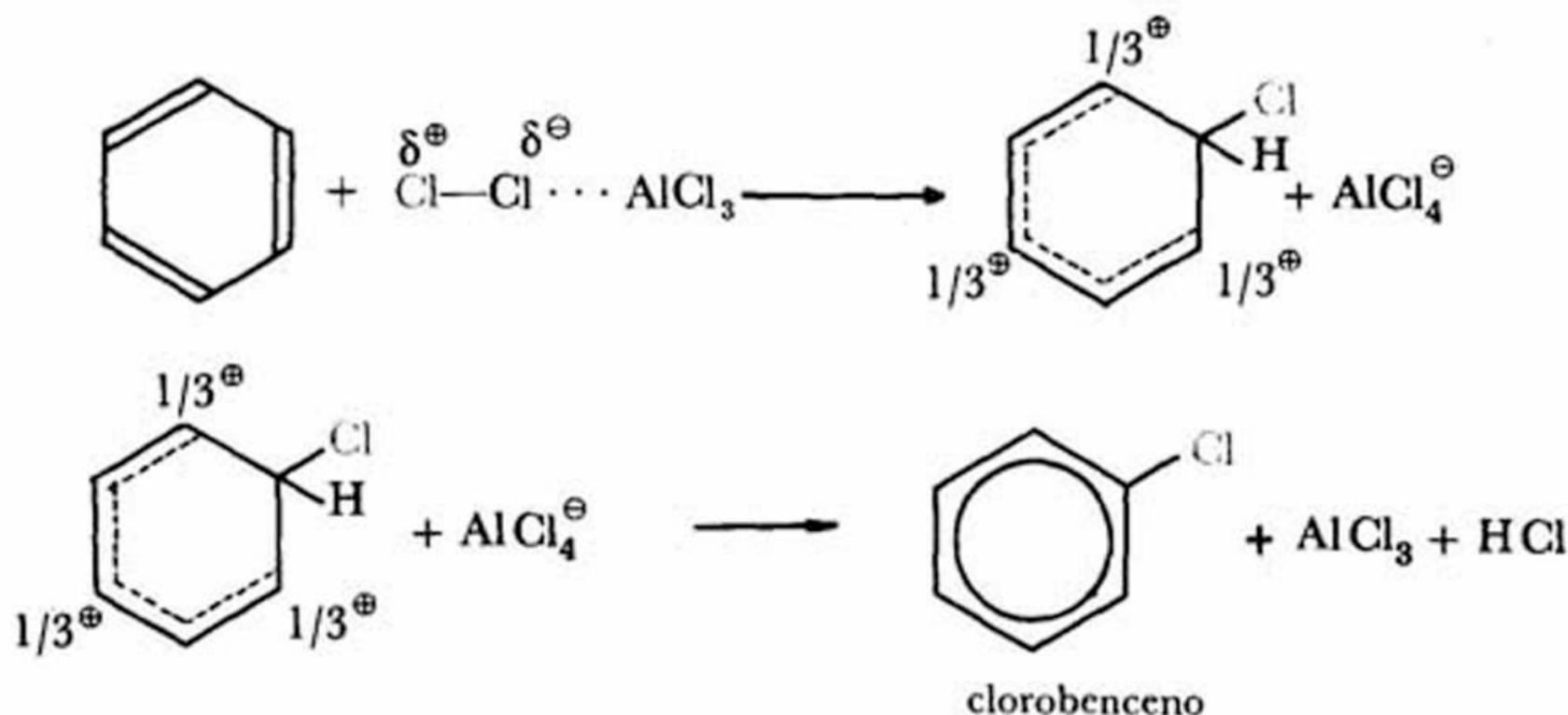
(1.6.12) A menudo, la formación del electrófilo activo  $A^{\oplus}$  es catalizada por un **ácido de Lewis**, es decir, una especie química que posee un orbital vacío. Representando el ácido de Lewis por Z,



**6.3.2.1. Halogenación.** Para la formación del *electrófilo activo* se requiere un ácido de Lewis, habitualmente un halogenuro metálico ( $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$ ,  $ZnCl_2$ ...) capaz de aceptar electrones.

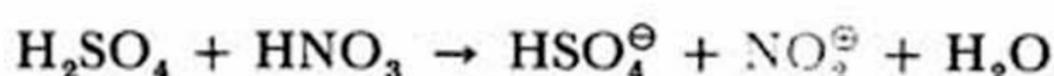


Al reaccionar con el benceno se produce el catión intermedio:

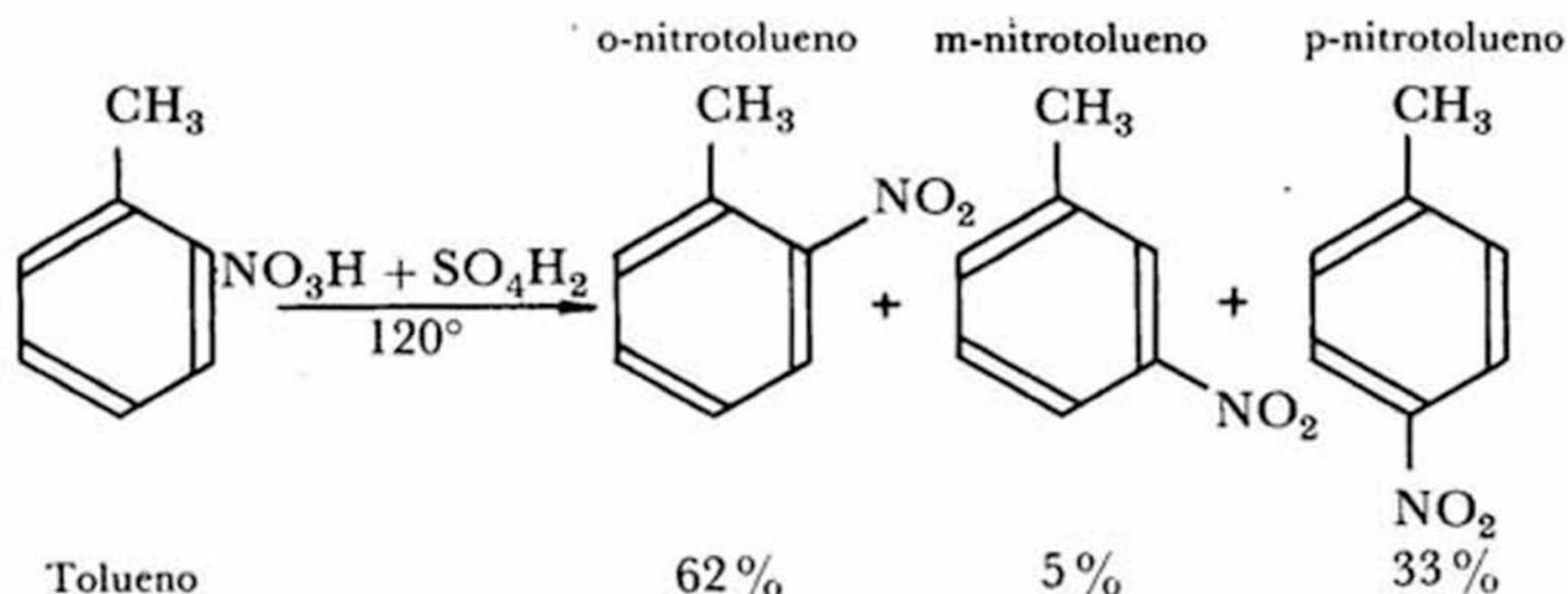


La halogenación de cadenas laterales puede darse con independencia del anillo, pues la primera transcurre por mecanismo radicalico, en presencia de luz, calor, etc.

**6.3.2.2. Nitración.** El agente electrófilo es el *ión nitronio*  $\text{NO}_2^+$ . Para obtenerlo se recurre a una *mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico*, en proporción 1:2 y ambos en estado fumante, ya que la presencia de agua favorece la reversibilidad de la reacción de formación del ión nitronio:

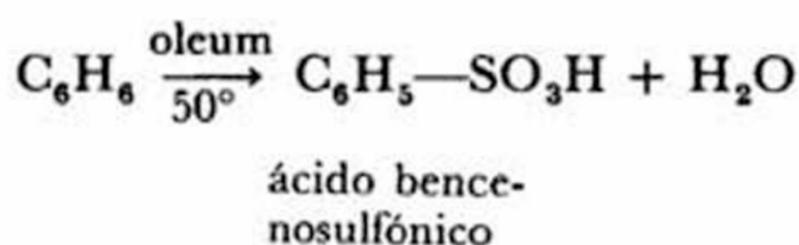
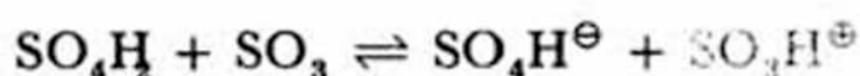


El ejemplo típico de nitración es la reacción con tolueno:



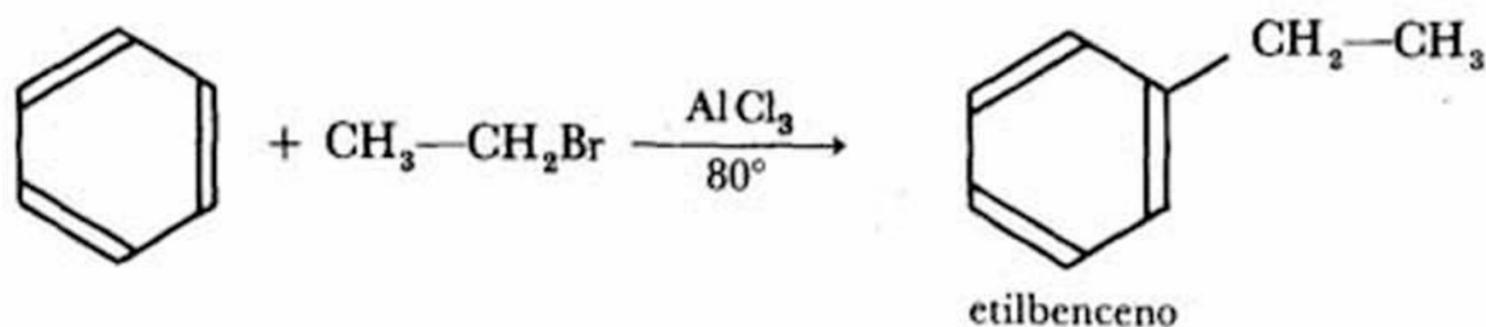
Más adelante veremos la razón por la cual se obtiene tan escasa cantidad de *meta*-derivado.

**6.3.2.3. Sulfonación.** Habitualmente, la substitución de un hidrógeno del benceno por un grupo *ácido sulfónico* ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) se suele conseguir calentando ligeramente el hidrocarburo con *ácido sulfúrico fumante*, es decir, una disolución de  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que recibe a menudo el nombre comercial de **oleum**.

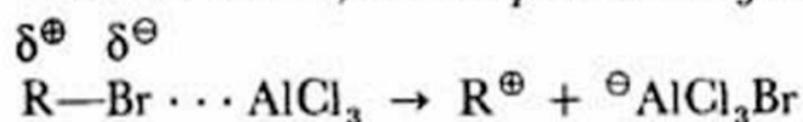


### 6.3.2.4. Alquilación (Reacción de Friedel y Crafts\*).

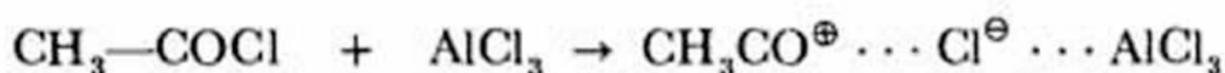
El método usual de preparar hidrocarburos aromáticos con cadenas laterales es el tratamiento del benceno con halogenuros de alquilo, en presencia de ácidos de Lewis como catalizadores.



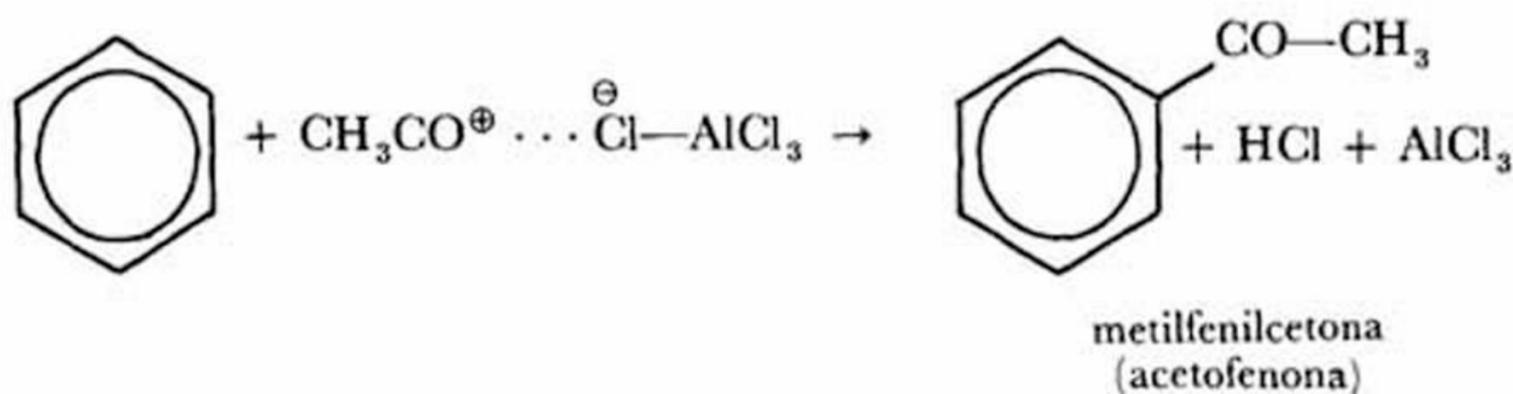
De manera similar el caso de la halogenación, el ácido de Lewis proporciona, al menos en teoría, una *especie electrofílica*:



**6.3.2.5. Acilación.** Está muy relacionada con la anterior y fue estudiada por los mismos autores. Consiste en la introducción de *grupos acilo* R - CO-. El resultado es la formación de una cetona acil-aromática.



Cloruro de  
acetilo



### 6.3.3. Efecto de los sustituyentes sobre la reactividad y orientación en sustituciones sucesivas

(6.3.2.2) Como hemos visto en el caso de la nitración del tolueno, los hidrocar-

\* Charles Friedel (1832-1899). Nació en Estrasburgo. En 1877, era profesor en París cuando, trabajando con su colaborador americano James M. Crafts (1839-1917), descubrió la reacción que lleva el nombre de ambos. Crafts fue luego profesor del Instituto Tecnológico de Massachusetts.

buros aromáticos sustituidos pueden someterse a nuevas reacciones de sustitución. Ahora bien, algunos de estos derivados son *más reactivos* a la sustitución que el propio benceno original, (**sustituyentes activadores**), mientras que otros lo son *menos*, (**sustituyentes de V, activadores**). Además, los productos de esta nueva sustitución no son, como veíamos en el mismo ejemplo, los *orto-*, *meta-* y *para-* en cantidades iguales, sino que *en unos casos predominan los orto- y para-*, y *en otros, los meta-*. Todos estos datos se hallan esquematizados en la tabla 6.3.

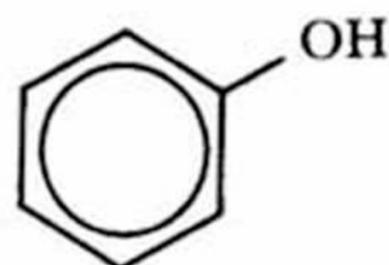
Tabla 6.3. **Efecto de los grupos sustituyentes en la disustitución electrofílica aromática.**

Dirigentes <i>orto</i> y <i>para</i> (Activadores)	Dirigentes <i>orto</i> y <i>para</i> (Desactivadores)	Dirigentes <i>meta</i> (Desactivadores)
$\text{—}\ddot{\text{N}}$ amina $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$ hidroxilo $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—R}$ éter $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ éster $\text{—R}$ alquilo $\text{—}\Phi$ fenilo ó arilo	$\text{—X}$ halógenos	$\text{—}\overset{\oplus}{\text{N}}\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ ion amonio $\text{—N}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ nitro $\text{—C}\equiv\text{N}$ cianuro $\text{—S}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$ sulfonilo $\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ cetona $\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ amida

### 6.3.3.1. Grupos con electrones no compartidos junto al anillo

En la consideración de los efectos cara a una segunda sustitución entren en juego dos factores.

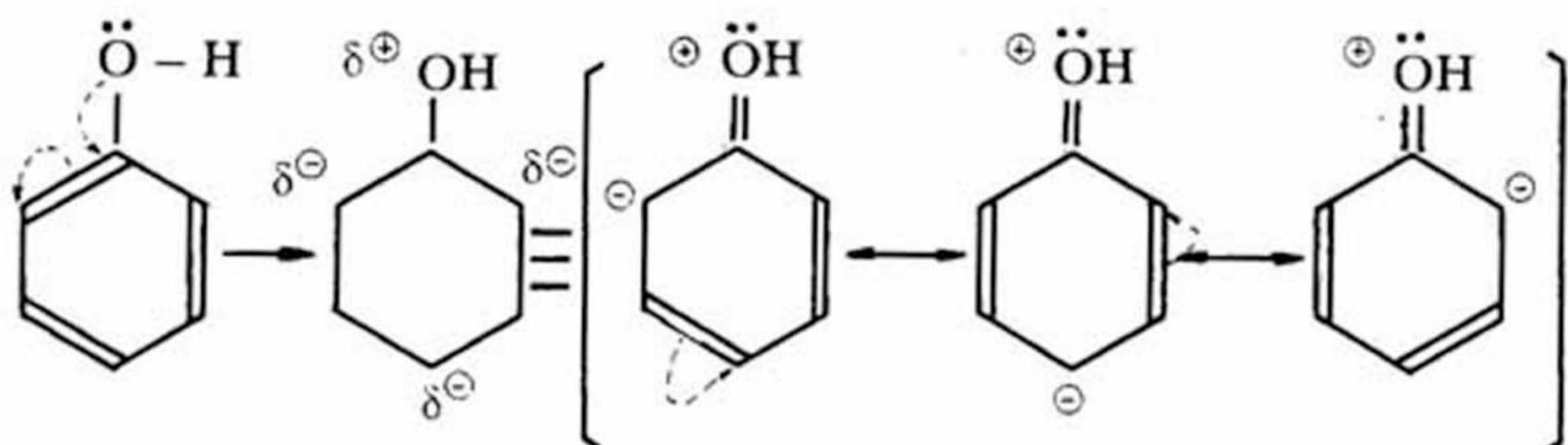
Consideremos el ejemplo del *fenol*:



(3.3.1.4)

Por un lado, al ser el oxígeno más electronegativo que el carbono, el *efecto inductivo* desplaza la nube electrónica del anillo hacia el grupo hidroxilo.

Por otra parte, las *estructuras límites de resonancia* favorecen con más densidad electrónica los carbonos *orto* y *para* del anillo, *oponiéndose y superando* el efecto inductivo.

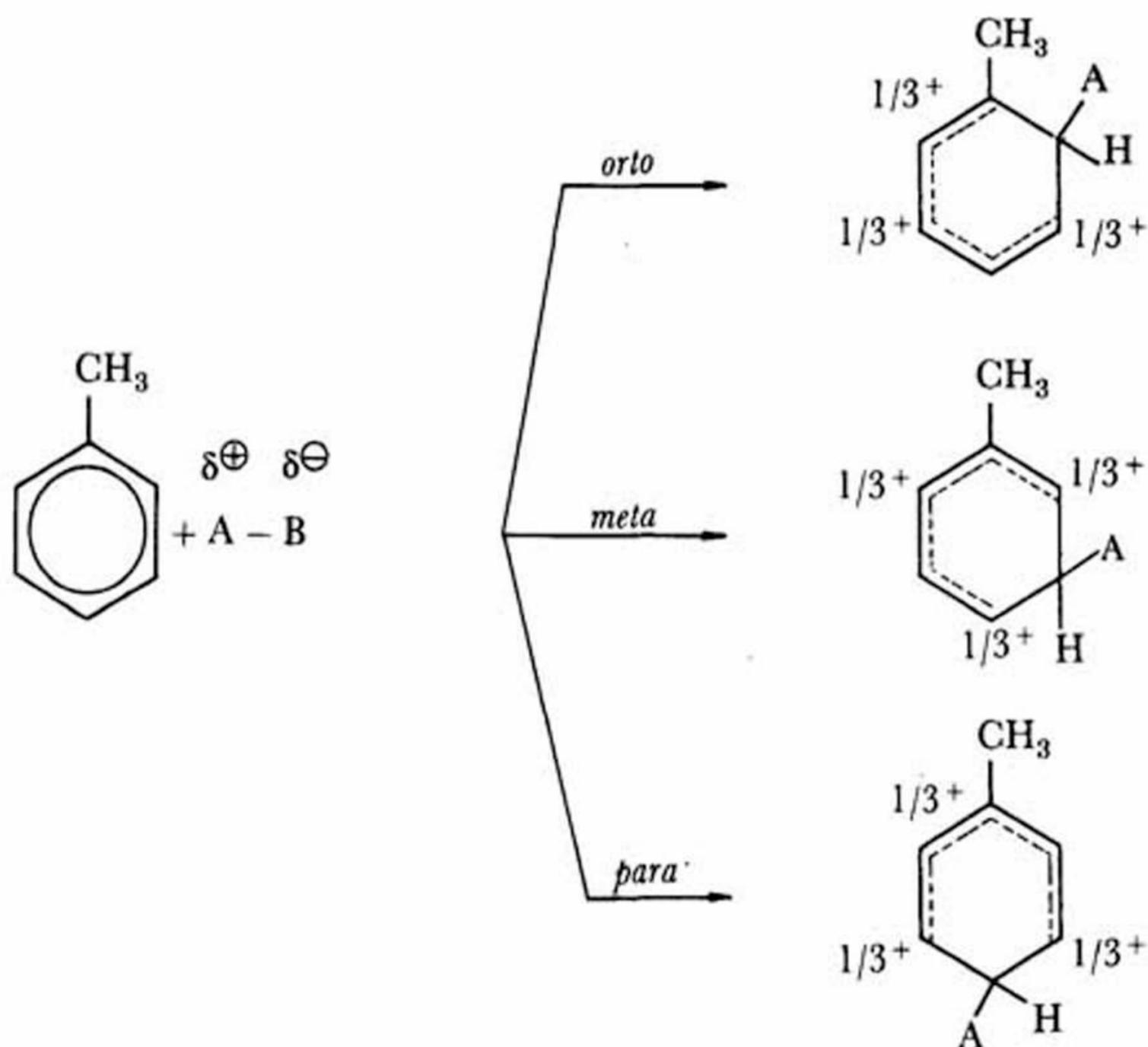


En el fenol el efecto resonante es más poderoso que el inductivo, esto es, el anillo está **activado** cara a la nueva sustitución electrofílica.

Por otra parte, como los carbonos *más favorecidos* con el aporte de electrones son los *orto* y *para* (ver las estructuras de resonancia), este tipo de activadores favorecen especialmente los *orto* y *para* derivados.

### 6.3.3.2. Los radicales alquilo y fenilo como sustituyentes

Los radicales alquilo y fenilo son activadores, *orto* y *para* dirigentes de la disustitución. A pesar de ello, resulta difícil aplicarles los argumentos de resonancia y efecto inductivo que comentábamos en el apartado anterior. Pero su efecto puede explicarse considerando la distinta *estabilidad de los cationes intermedios*. De hecho, este criterio de estabilidad puede aplicarse también a los otros casos.



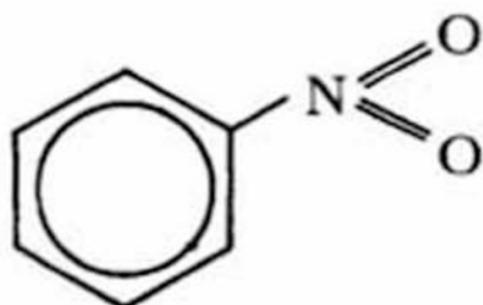
En los casos *orto* y *para*, el alquilo puede movilizar su nube electrónica en virtud del efecto inductivo para compensar parcialmente la carga eléctrica positiva, lo cual da estabilidad adicional al catión intermedio, y hace que sean las formas *orto* y *para* las que predominen al final. (3.3.1.4)

### 6.3.3.3. Los halógenos: *orto* y *para* dirigentes pero desactivadores

Los halógenos contienen tres dobletes electrónicos no compartidos junto al anillo, a pesar de lo cual, los halogenobencenos son menos reactivos que el benceno frente a una nueva sustitución. La explicación de esta aparente contradicción con lo mencionado en el apartado 6.3.3.1. radica en la *gran electronegatividad de los halógenos*, que hace que el efecto inductivo sea suficientemente intenso como para contrarrestar el efecto resonante. De todas formas, los carbonos *menos desguarnecidos* de electrones son los *orto* y *para*, pues a pesar de todo están favorecidos por la resonancia, y por eso los halógenos son *orto* y *para* dirigentes.

### 6.3.3.4. Grupos con enlaces múltiples junto al anillo

Un buen ejemplo del efecto de los grupos de este tipo es la sustitución del nitrobenceno.

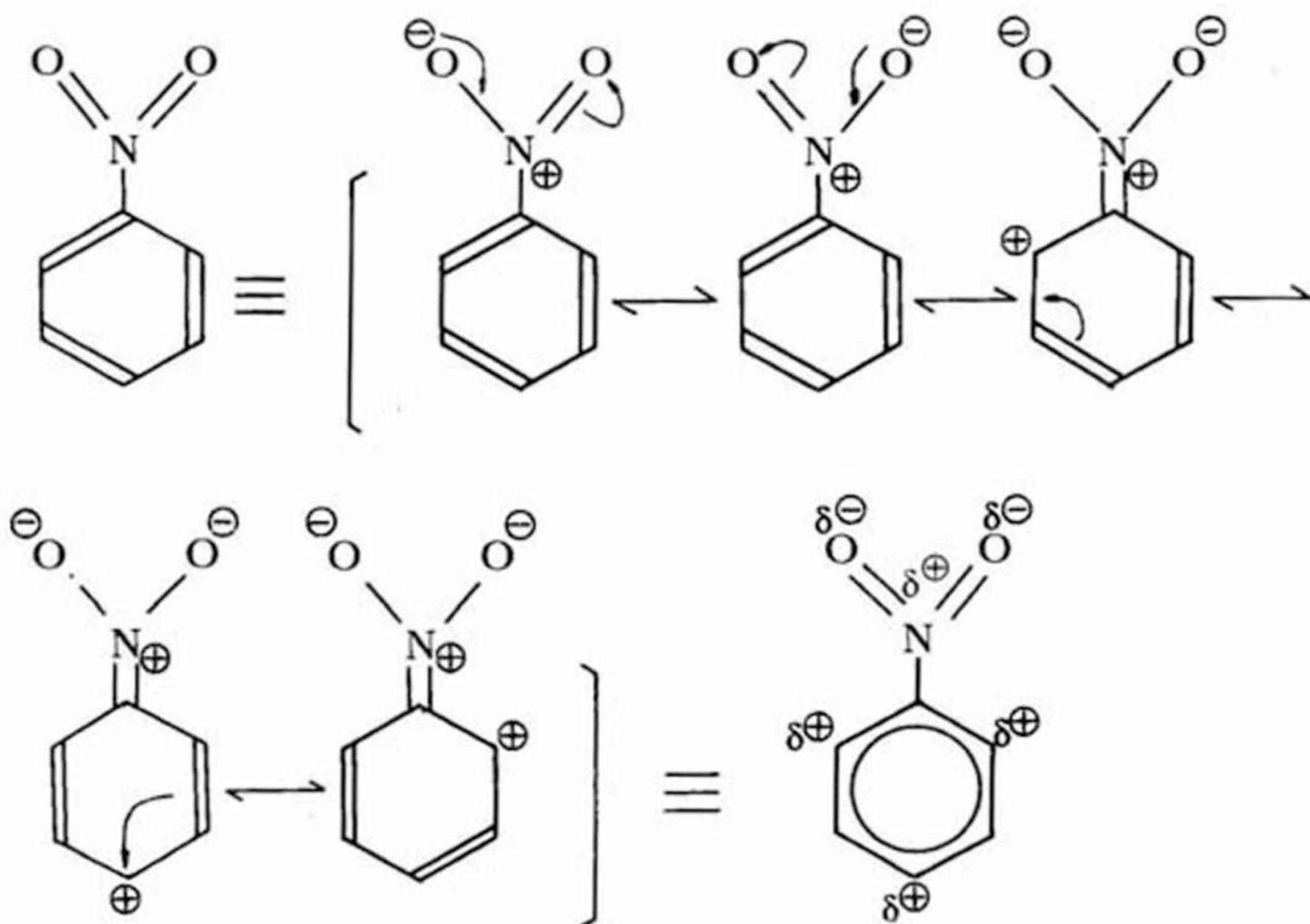


Los derivados por sustitución del nitrobenceno se obtienen *más difícilmente* que los del benceno, y los grupos sustituyentes se localizan de modo preferente en *meta*.

Estudiemos también en este caso el efecto inductivo y el resonante.

Como en el caso anterior, el *efecto inductivo* tiende a desplazar la nube electrónica fuera del anillo, por lo que el resultado es *desactivante*.

El *efecto resonante* concuerda aquí con el inductivo. En efecto, algunas de las estructuras de resonancia más importantes podrían esquematizarse como sigue:

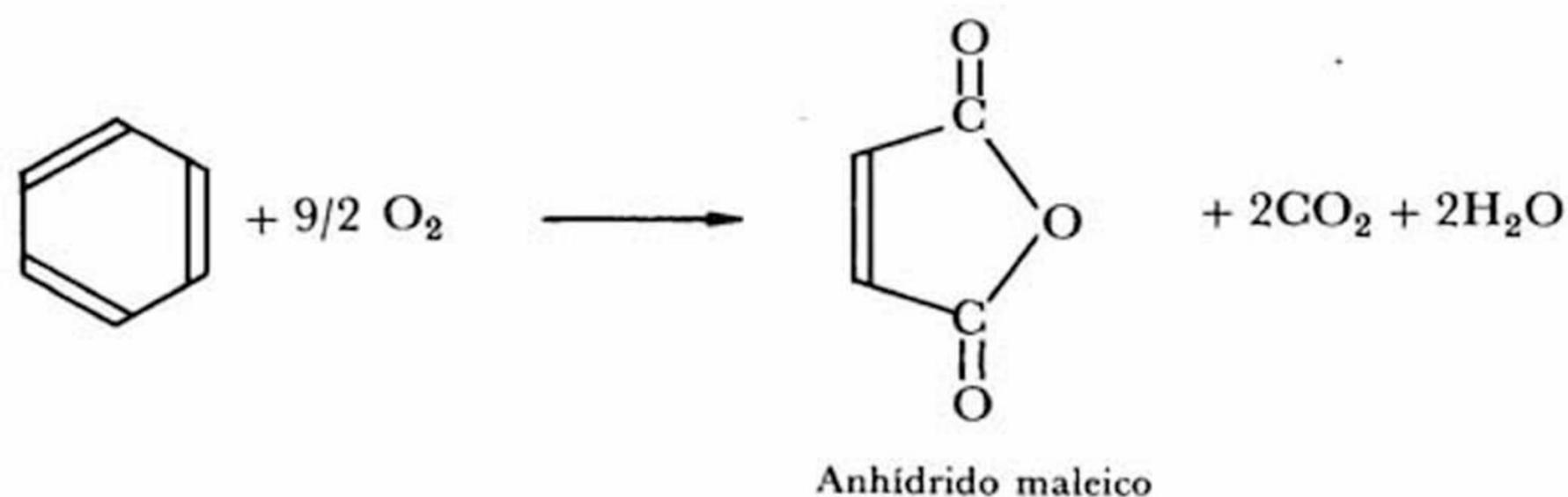


En resumen, por la acción conjunta de los efectos inductivo y resonante, la nube electrónica queda desplazada hacia fuera del anillo, es decir, el anillo queda **desactivado** frente a una nueva sustitución electrofílica.

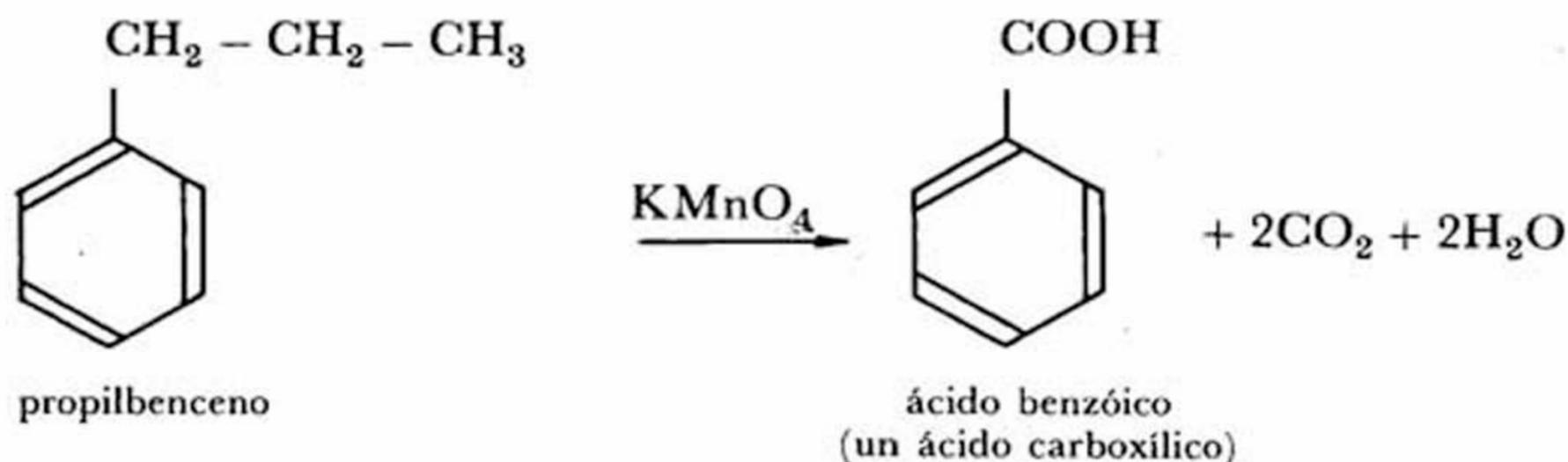
Los átomos del anillo que quedan más desguarnecidos de electrones son los de las posiciones *orto* y *para*. Por lo tanto, este tipo de grupos son *meta*-dirigentes, *no porque los carbonos meta queden activados*, sino porque son los menos desactivados.

### 6.3.4. Reacciones de oxidación

Gracias a la estabilidad adicional que le da la energía de resonancia, el anillo bencénico es muy **resistente a la oxidación**. Los oxidantes normales no le atacan. En condiciones muy enérgicas, puede darse oxigenación catalítica con ruptura del anillo.



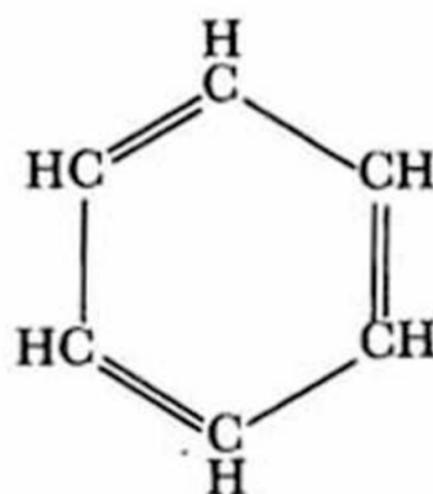
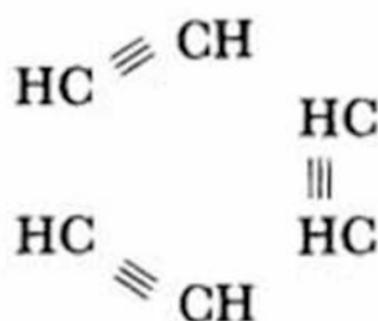
Las **cadenas laterales** se oxidan con mucha mayor facilidad, perdiendo todos sus carbonos en forma de  $\text{CO}_2$  excepto uno, que se oxida dando un grupo *carboxílico*.



## 6.4. REACCIONES DE PREPARACION

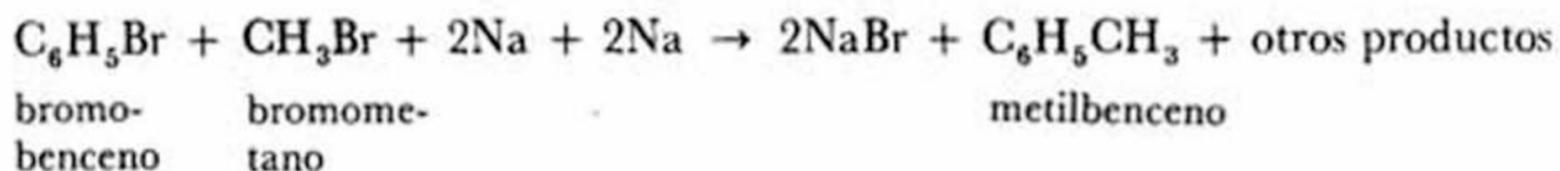
6.4.1. Los hidrocarburos bencénicos se hallan en gran abundancia en algunos **pozos petrolíferos**, sobre todo en Extremo Oriente. Por ello, uno de los métodos de obtención es la *destilación fraccionada* de los crudos. El alquitrán de hulla también es una buena fuente de estos hidrocarburos.

6.4.2. El anillo bencénico se puede sintetizar a partir del acetileno, por **polimerización**, aunque los rendimientos son débiles.

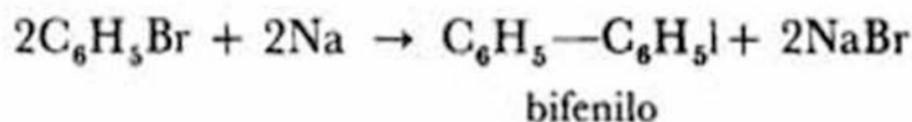


(6.3.2.4.) 6.4.3. La **inclusión de una cadena alifática** puede hacerse según la reacción de alquilación de Friedel y Crafts.

(2.5.1.3) 6.4.4. En algunos casos puede ser útil la **reacción de Fittig\***, que es una modificación de la Wurtz para la serie aromática.



6.4.5. La misma reacción de Fittig puede servir para *unir dos ciclos*:



\* Rudolph Fittig (1835-1910) era natural de Hamburgo. Se doctoró en Göttingen y fue profesor de la Universidad de Estrasburgo.

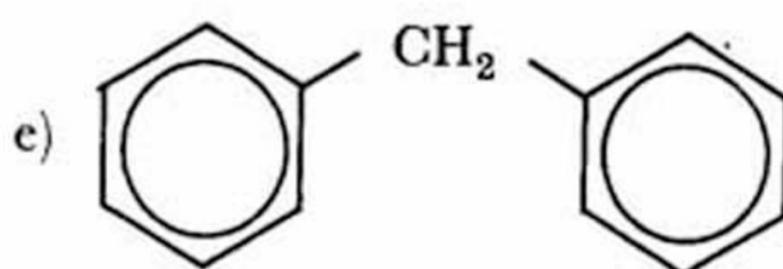
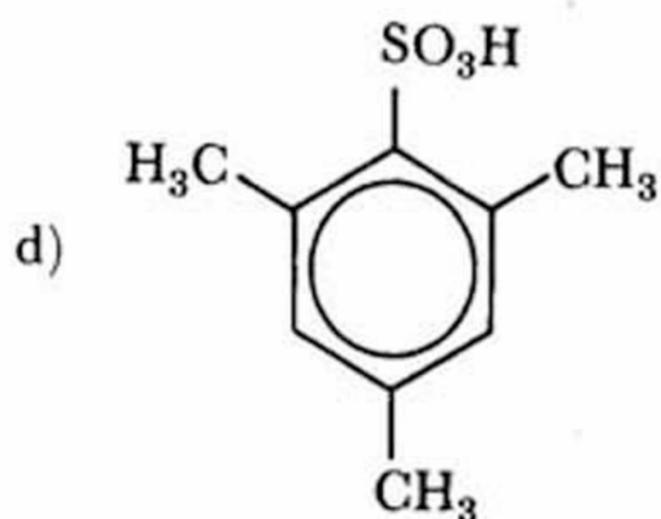
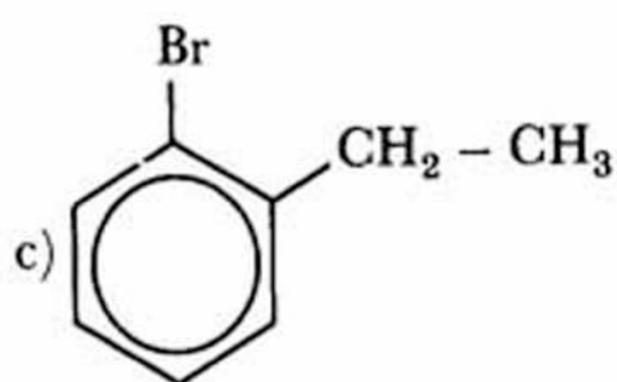
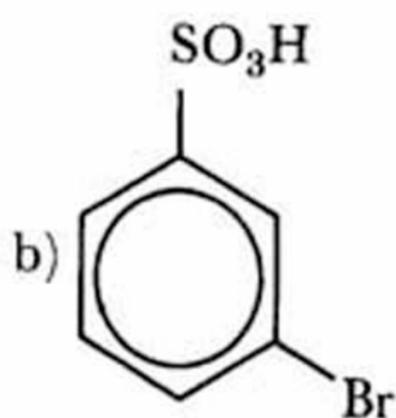
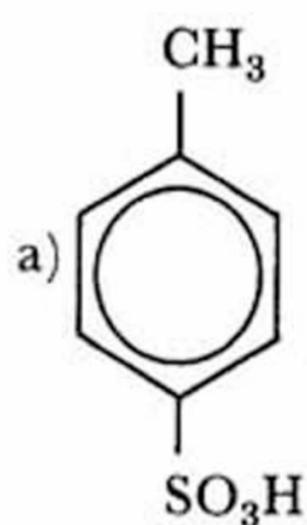
## EJERCICIOS

### CAPITULO 6

6.1. Formular:

- m*-bromonitrobenceno,
- 3-bromonitrobenceno,
- trifenilmetano,
- bencenosulfonato de sodio,
- fenilciclohexano,
- bifenilo.

6.2. Nombrar los siguientes compuestos:



6.3. Completar las reacciones:

- a) benceno + ?  $\xrightarrow{?}$  *t*-butilbenceno,  
 b) tolueno + ?  $\xrightarrow{?}$  metilciclohexano,  
 c) tolueno + ?  $\xrightarrow{?}$  2,4,6-trinitrotolueno (TNT),  
 d) tolueno + ?  $\xrightarrow{?}$  4-clorometilbenceno,

6.4. Sintetizar:

- a) etilbenceno a partir de benceno,  
 b) ácido benzóico a partir de *n*-butilbenceno,  
 c) ác. 4-metilbencenosulfónico a partir de tolueno.  
 d) iodobenceno a partir de benceno.

6.5. Sugiera un método para distinguir entre las siguientes parejas de compuestos:

- a) benceno y ciclohexano,  
 b) benceno y 1,4-dihidroxibenceno,  
 c) benceno y ciclohexeno,  
 d) benceno y ácido benzóico.

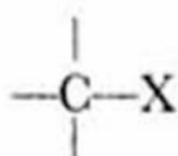
6.6. Sintetizar los siguientes compuestos a partir de benceno o tolueno, teniendo en cuenta las reglas de las sustituciones sucesivas:

- a) *o*-bromoetilbenceno,  
 b) bencenosulfonato de metilo,  
 c) *p*-clorobencenosulfónico,  
 d) ácido *m*-sulfobenzóico,  
 e) 2,5-dietilbencenosulfónico,  
 f) *o*-cloronitrobenceno,  
 g) *m*-cloronitrobenceno,  
 h) *m*-nitrobenzóico.

# 7. DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS

Como se recordará, los hidrocarburos pueden dar derivados halogenados por diversos procedimientos, según sea el tipo de hidrocarburo. (2.4.1)  
En un derivado halogenado puede haber uno, dos o más átomos de halógeno por molécula. (5.3.1)  
(6.3.2.1)

Los derivados monohalogenados responden a la fórmula general:



siendo  $X$  una forma de representar en general los halógenos de interés para nosotros:  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ . (2.4.1)

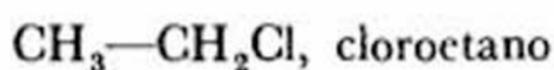
Los enlaces son idénticos a los de los hidrocarburos saturados. El enlace carbono-halógeno es un enlace sencillo constituido por un orbital molecular  $\sigma$ .

Tabla 7.1. Algunos derivados halogenados de interés.

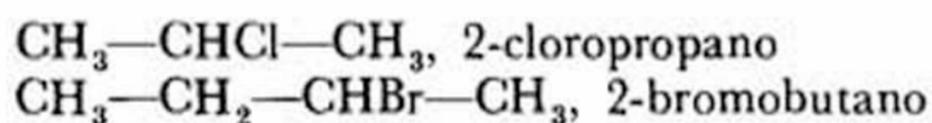
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ bromopropano (bromuro de propilo)	$\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_3$ 2-bromopropano (bromuro de isopropilo)
$\text{CH}_3\text{Cl}$ clorometano (cloruro de metilo)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ diclorometano (cloruro de metileno)
$\text{CHCl}_3$ triclorometano (cloroformo)	$\text{CCl}_4$ tetraclorometano (tetracloruro de carbono)

## 7.1. NOMENCLATURA

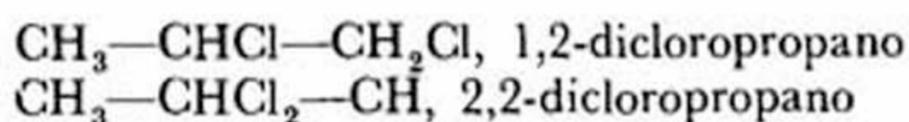
7.1.1. Los derivados halogenados de los hidrocarburos se nombran *anteponiendo el nombre del halógeno* al del hidrocarburo:



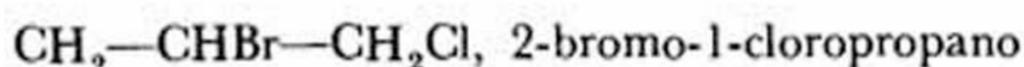
7.1.2. Si es necesario, se indica el lugar que ocupa cada átomo de halógeno, numerando la cadena de manera que los sustituyentes en conjunto tengan los números *más bajos posibles*.



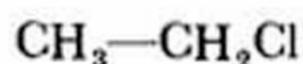
Recuérdese que si hay varios átomos del mismo halógeno, se antepone el prefijo *di*, *tri*, etc. al nombre del mismo.



7.1.3. Si la molécula contiene átomos de halógenos diferentes, se nombran éstos por orden alfabético:



7.1.4. Para los derivados monohalogenados, se utiliza a menudo el sistema de nomenclatura tradicional, que los considera como *halogenuros de un radical*. Así, por ejemplo,:



cloruro de etilo



cloruro de isopropilo

## 7.2. PROPIEDADES

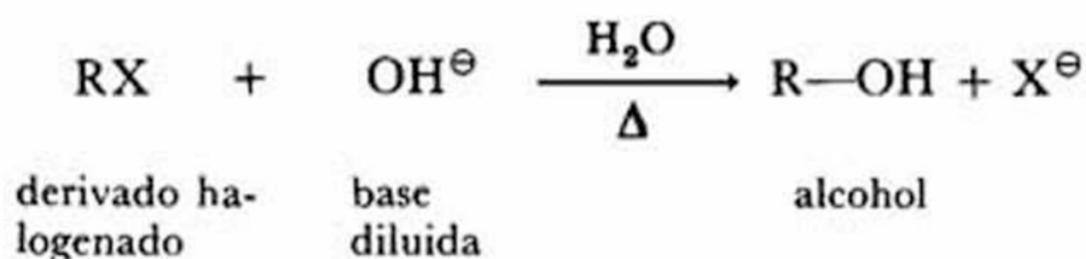
La presencia del halógeno *eleva* los puntos de ebullición y la densidad de estos compuestos con respecto a los hidrocarburos de los que derivan. Algunos de ellos tienen propiedades anestésicas, como el triclorometano o cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ , aunque actualmente no se emplea ya en la clínica.

Los derivados halogenados reaccionan siguiendo dos mecanismos principales:

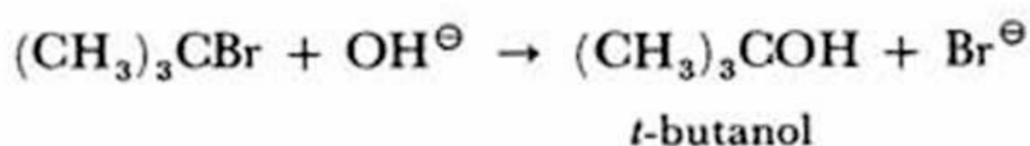
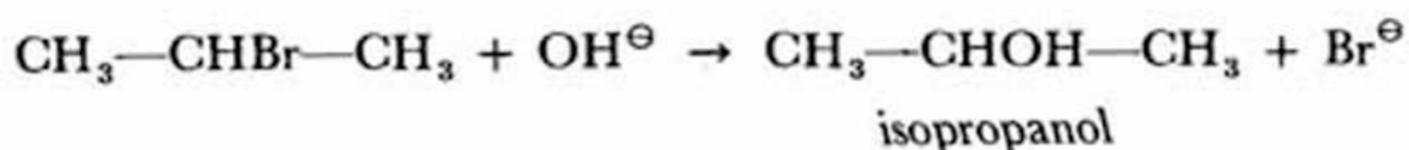
- la **sustitución** del halógeno por un nucleófilo (sustitución **nucleofílica** en vez de la sustitución electrofílica típica del anillo aromático), (3.3.1.2) (6.3.2)
- la **eliminación** del halógeno y de un hidrógeno de un carbono vecino para dar lugar a un doble enlace. Es la reacción opuesta a la adición.

### 7.2.1. Reacciones de sustitución

Los halogenuros pueden reaccionar con una gran variedad de **agentes nucleofílicos**, que desplazan el halógeno:







En el caso del *bromuro de t-butilo* comprobaron que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de halogenuro, sin que la concentración de la base intervenga:

$$v_1 = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Cuando la velocidad de reacción depende sólo de uno de los reactivos se dice que esa reacción es de **primer orden**, o que el orden cinético de esa reacción es uno.

Para el *bromuro de isopropilo*, encontraron que, según las condiciones en que se lleve a cabo la reacción, ésta puede ser de primer orden, es decir:

$$V_2 = k_2[\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_3]$$

o de **segundo orden**: es decir, que la velocidad depende del producto de las concentraciones de dos reactivos.

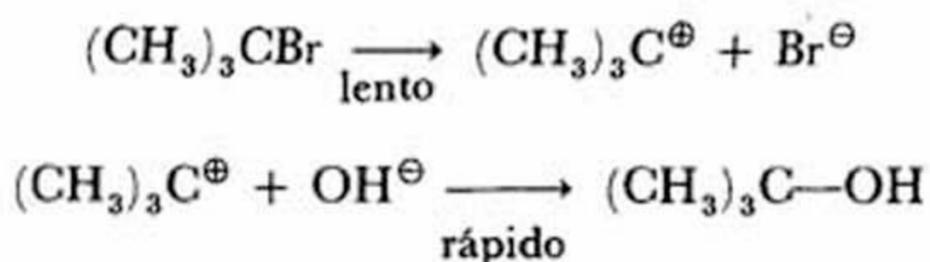
$$V_3 = k_3[\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_3][\text{OH}^\ominus]$$

La velocidad de la reacción de sustitución del *bromuro de etilo* depende siempre de las concentraciones de los dos reactivos.

$$V_4 = k_4[\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Br}][\text{OH}^\ominus]$$

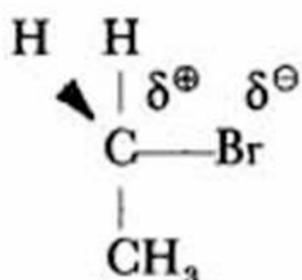
Ingold designa abreviadamente a las sustituciones nucleofílicas de primero y segundo orden con las siglas  $\text{SN}_1$  y  $\text{SN}_2$  respectivamente. Los mecanismos postulados para las reacciones  $\text{SN}_1$  y  $\text{SN}_2$  son bastante diferentes.

En la reacción  $\text{SN}_1$ , la velocidad depende exclusivamente de la concentración del derivado halogenado. Esto nos hace pensar, que el primer paso de la reacción consiste en una *escisión heterolítica* del halogenuro de alquilo, y que este paso es el determinante de la velocidad de reacción. La ionización, *lenta*, es seguida del ataque nucleofílico, *rápido*.

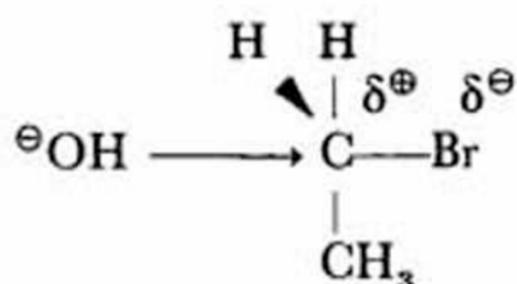


En la reacción  $\text{SN}_2$  la velocidad depende del producto de las concentraciones del derivado halogenado y del nucleófilo. Esto significa que en el paso más lento están implicadas ambas especies, es decir, que la rotura y formación de enlaces se dan simultáneamente en un *complejo* que reúne ambos reactantes.

Este punto se comprende mejor examinando la disposición espacial de los átomos en el llamado «**complejo de transición  $\text{SN}_2$** ». El enlace C-Br está bastante polarizado por la diferencia de electronegatividades de los átomos.



El átomo de bromo, parcialmente electronegativo, repele el ión hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , y hace que el acercamiento de éste tenga lugar por el lado opuesto al del halógeno, y en la misma dirección del enlace carbono-halógeno:



Como consecuencia del ataque nucleofílico, se forma un complejo

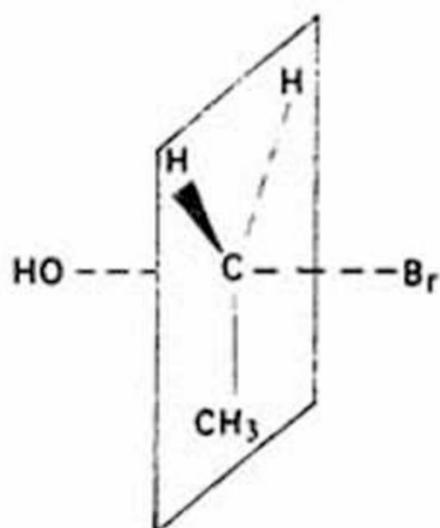


Fig. 7.1.

en el que el halógeno y el nucleófilo se disponen sobre un mismo eje a uno y otro lados del carbono, y los tres enlaces restantes de éste están *contenidos en un plano perpendicular* a dicho eje (Fig. 7.1.).

Las líneas de puntos (...) representan los enlaces entre la ruptura y la formación. Una vez que el nucleófilo queda unido al carbono, el mantenimiento de la estructura tetraédrica de éste exige que las otras tres valencias se extiendan ahora respecto del plano que las contiene hacia el lado opuesto del que ocupaban antes del ataque nucleofílico (**inversión de Walden\***).

Al llegar a este punto, nos podemos preguntar por qué los halogenuros primarios siguen un mecanismo  $SN_2$ , y en cambio los terciarios transcurren según el esquema  $SN_1$ .

Tres son los factores más importantes que contribuyen a explicar este hecho experimental:

a) De la observación de la figura 7.1. se deduce que el ataque del nucleófilo se verá dificultado por la existencia de sustituyentes voluminosos del carbono unido al halógeno (caso de los carbonos terciarios), lo cual dificultará la reacción  $SN_2$ . Lo contrario ocurrirá con los carbonos primarios. El efecto mediante el cual la presencia física de ciertos sustituyentes o grupos modifica, o incluso impide, el curso de una reacción, se llama **efecto estérico**.

b) En el mecanismo  $SN_1$ , un factor muy importante es la estabilidad del ión carbonio intermedio. A mayor estabilidad, más fácil será su formación, desde el punto de vista termodinámico, y, por lo tanto, más posibilidades habrá de que reaccione con el nucleófilo. Como ya vimos en otro lugar, la *estabilidad de los iones carbonio* intermedios decrece en el orden terciario > secundario > primario, y por lo tanto, los radicales terciarios siguen el esquema  $SN_1$  con más facilidad.

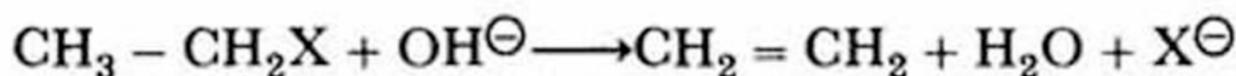
(3.3.1.2)

c) El tercer factor que influye en la elección de uno u otro mecanismo, independientemente de la estructura del halogenuro, es la *polaridad del disolvente* en cuyo seno tiene lugar la reacción. Los disolventes más polares tienden a favorecer el esquema  $SN_1$ . Esto es explicable, debido a que en el mecanismo  $SN_1$  hay una separación neta de cargas en dos iones, cosa que no ocurre en  $SN_2$ , y los disolventes polares tienden a favorecer la disociación iónica porque rodean a los iones formados, solvatándolos e impidiendo su reasociación. Por esta misma razón la sal de cocina es más soluble en agua que, pongamos por caso, en alcohol.

\* Paul von Walden (1863-1957). Nació en Livland (Lituania). Estudió en Riga, Leipzig, Munich y Odesa. Fue profesor de las universidades de San Petersburgo, Riga, Rostock y Tübingen.

### 7.2.2. Reacciones de eliminación

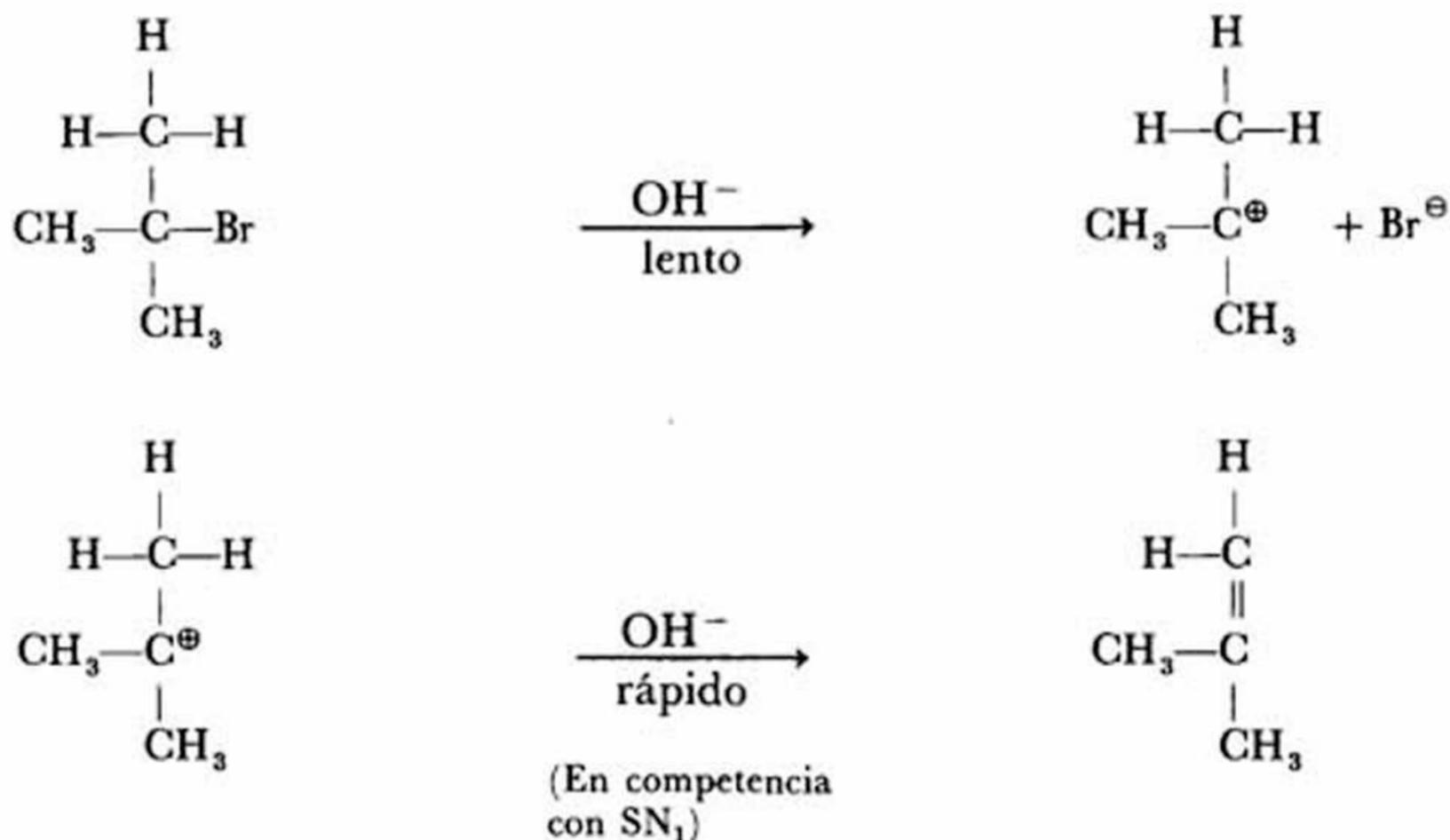
(3.4.2) Ya hemos mencionado en las reacciones de preparación de alquenos que éstos pueden obtenerse tratando con base fuerte concentrada los derivados halogenados:



Evidentemente, esta reacción se produce *en competencia* con la de sustitución, y frecuentemente se dan las dos a la vez, aunque un control cuidadoso de las condiciones puede favorecer grandemente uno u otro mecanismo.

Veamos ahora el esquema de la reacción de eliminación. Al igual que en las reacciones de sustitución nucleofílica, los derivados halogenados de radicales terciarios siguen un mecanismo de reacción de orden uno ( $E_1$ ), mientras que los primarios y secundarios siguen preferentemente un mecanismo  $E_2$ .

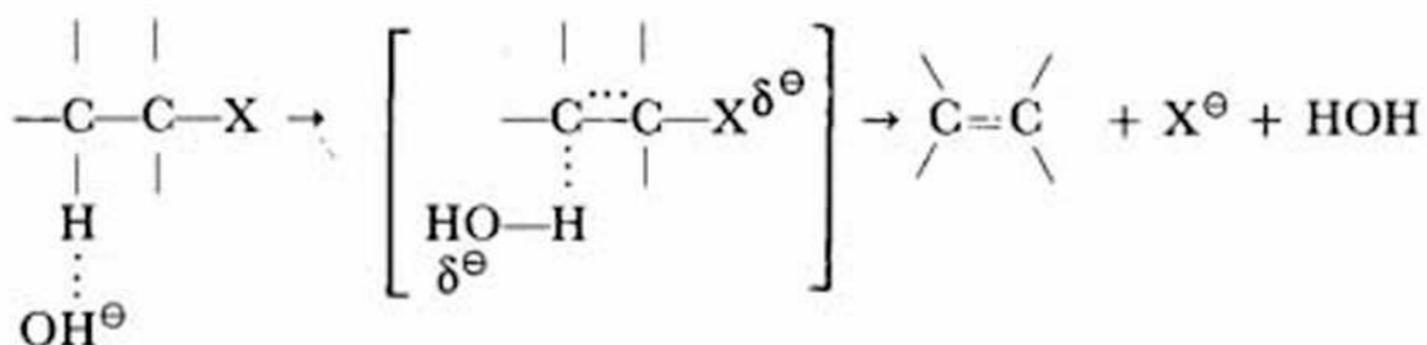
En el mecanismo  $E_1$  a la formación del ión carbonio sigue la pérdida de un protón del carbono adyacente.



En la práctica es muy difícil separar las reacciones  $\text{SN}_1$  de las  $E_1$  ya que ambas requieren la formación previa de un ión carbonio como intermedio de reacción.

En las reacciones  $E_2$ , el intermedio de reacción, al igual que en las  $\text{SN}_2$  contiene ambos reactantes, sin que haya separación de cargas en dos especies iónicas distintas.

Por el contrario, a partir del intermedio de transición se obtienen los productos finales:



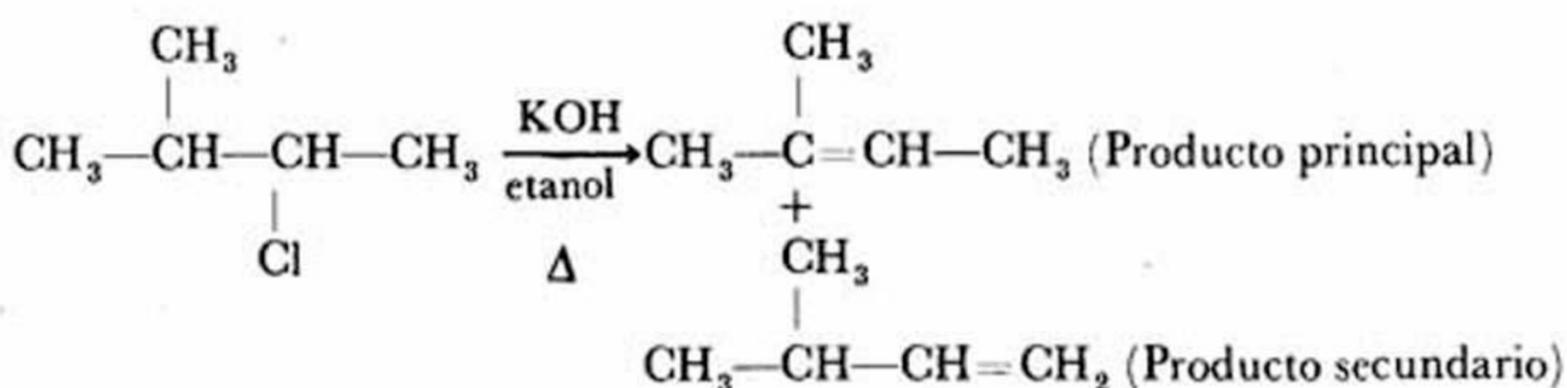
Se puede favorecer la reacción de eliminación por alguno de estos tres procedimientos:

- aumentando la concentración de la base,
- utilizando disolventes poco polares,
- elevando la temperatura.

### EJERCICIO

¿Por qué los disolventes polares favorecen las reacciones de sustitución?

En las reacciones de eliminación en las que exista la posibilidad teórica de que el protón se arranque de varios carbonos adyacentes se arranca preferentemente del carbono con *menos hidrógenos* (**Regla de Zaitsev, 1875**), porque la olefina así formada es la más estabilizada por la resonancia.



## 7.3. SINTESIS DE HALOGENUROS DE ALQUILO

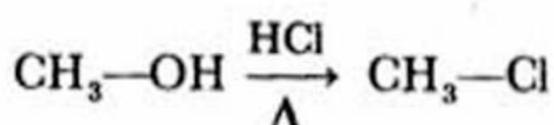
### 7.3.1. Síntesis de derivados monohalogenados

(3.3.1.2) 7.3.1.1. Se pueden sintetizar derivados monohalogenados a partir de los *alquenos*, por adición de halogenuros de hidrógeno al doble enlace.

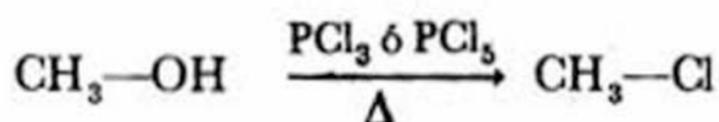


7.3.1.2. Igualmente pueden ser útiles las reacciones de sustitución nucleofílica a partir de alcoholes

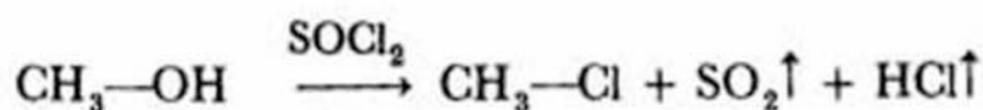
—con halogenuros de hidrógeno (HCl, HBr, HI):



—con trihalogenuros o con pentahalogenuros de fósforo:



—con cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>):

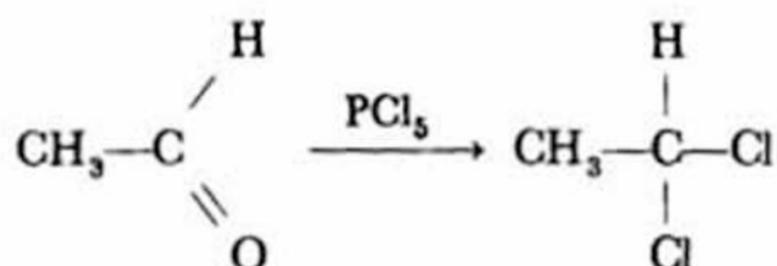


Este último reactivo es particularmente útil porque sus productos secundarios son gaseosos.

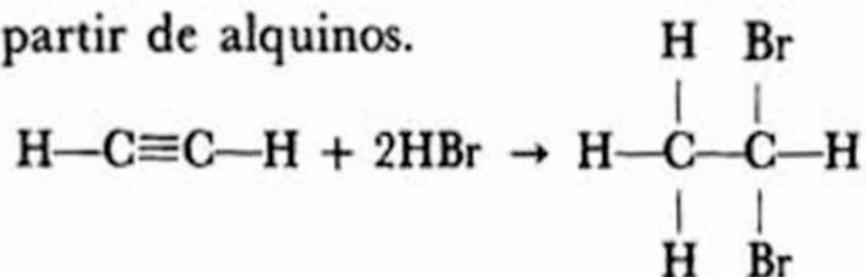
### 7.3.2. Síntesis de derivados dihalogenados

Los derivados dihalogenados se sintetizan a partir de *compuestos carbonílicos* (aldehidos o cetonas), de *alquinos* o de *alquenos*.

7.3.2.1. A partir de compuestos con grupos carbonilo.

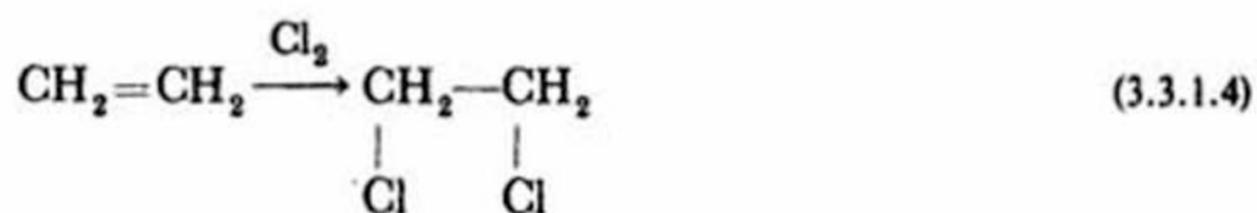


7.3.2.2. A partir de alquinos.



Estos derivados halogenados que contienen dos átomos de halógeno unidos al mismo carbono se llama **geminales**. Los que tienen dos átomos de halógeno unidos a dos átomos contiguos se llaman **vecinales**.

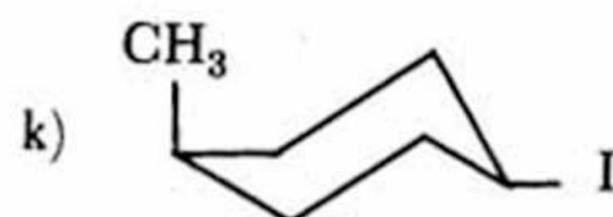
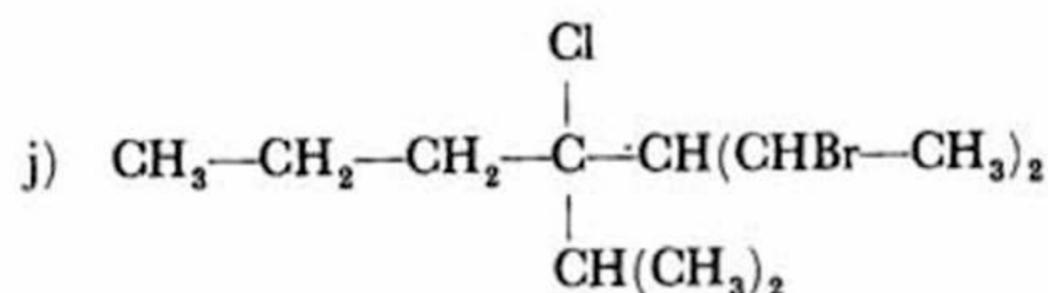
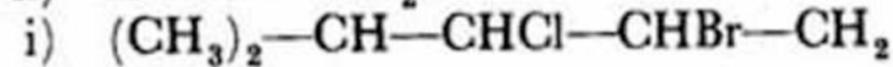
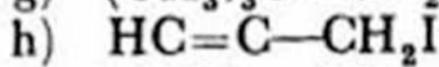
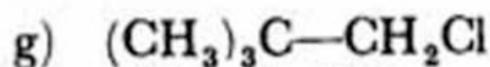
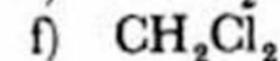
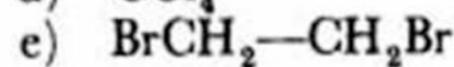
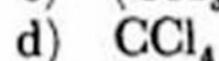
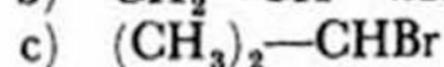
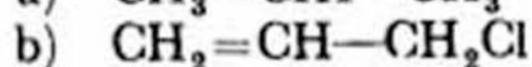
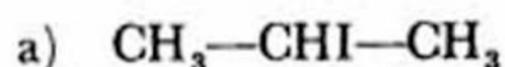
7.3.2.3. Se pueden preparar derivados dihalogenados vecinales adicionando halógenos al doble enlace.



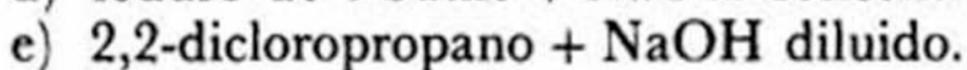
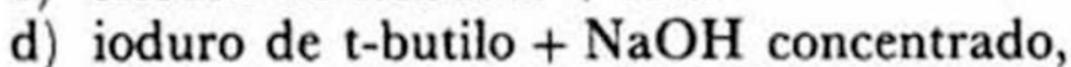
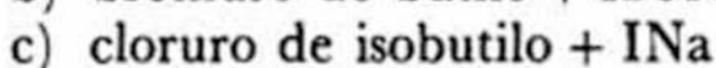
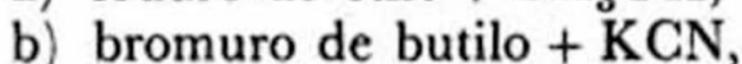
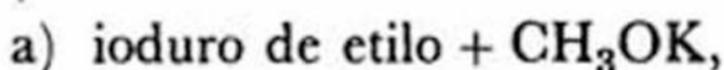
## EJERCICIOS

### CAPITULO 7

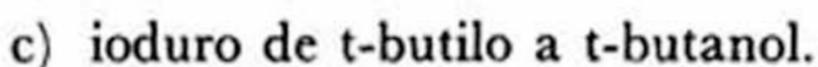
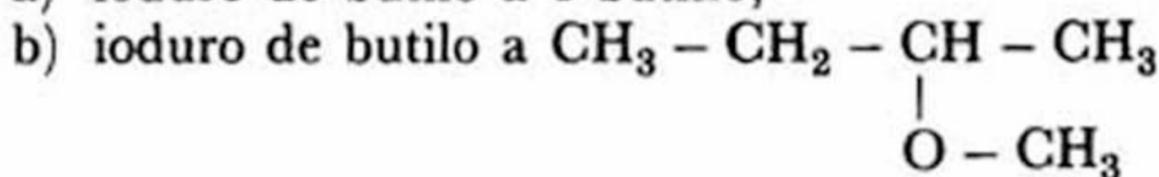
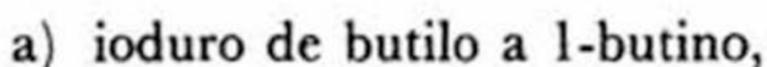
7.1. Nombrar los siguientes compuestos:



7.2. Formular y completar las ecuaciones:



7.3. Llevar a cabo las siguientes conversiones:



7.4. Indicar un procedimiento basado en diferentes solubilidades para distinguir entre:

- a) yoduro de etilo y etanol,
- b) cloroformo y cloruro de butilo.

7.5. Escribir esquemáticamente las estructuras de los nueve diclorobutanos.

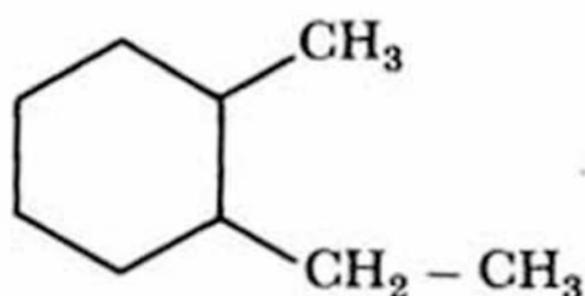
## TEST DE AUTOVALORACION NUMERO 3

### HIDROCARBUROS ALICICLICOS; HIDROCARBUROS BENCENICOS; DERIVADOS HALOGENADOS

Tiempo: 20 minutos

#### Seleccionar la respuesta más correcta

1. Señalar un nombre correcto, dentro de la nomenclatura IUPAC, para la siguiente estructura:



- o*-etiltolueno (A),
  - o*-metiletilbenceno (B),
  - o*-metiletilciclohexano (C),
  - 1-metil-2-etilciclohexano (D),
  - metil-2-etilciclohexano (E),
2. La adición de cloro al ciclohexeno:
    - es una reacción de sustitución (A),
    - transcurre por un mecanismo radicalico (B),
    - requiere la formación de un ion carbonio positivo (C),
    - se favorece por los peróxidos (D),
    - requiere elevada presión y temperatura (E).
  3. Se trata el 1-hidroxi-2-propil-benceno con mezcla crómica. El producto resultante de la oxidación será:

- 1-oxo-2-propilbenceno (A),
- 2-hidroxifenilacético (B),
- 2-hidroxibenzóico (C),
- 2-hidroxifenilpropionico (D),
- 1-oxo-2-n-propionilbenceno.

4. La alquilación de Friedel y Crafts:

- es un método de síntesis de cetonas (A),
- requiere un ácido de Lewis como catalizador (B),
- se lleva a cabo por un mecanismo radicalico (C),
- requiere una base orgánica (p.e. piridina) como disolvente (D),
- Requiere un alcoholato entre los reactantes (E).

5. Se trata el 4-bromo-1-penteno con KOH alcohólica concentrada. El producto obtenido será:

- 1,3-pentadieno (A),
- 1,4-pentadieno (B),
- 4-hidroxi, 1-penteno (C),
- 5-hidroxi, 1-penteno (D),
- 4-bromo-pentano (E).

6. La sustitución de un hidrógeno por un halógeno en el benceno:

- requiere un ácido de Lewis como catalizador (A),
- implica la formación de un intermedio de reacción catiónico (B),
- hace menos favorables las sucesivas sustituciones (C),
- todo lo anterior (D),
- nada de lo anterior (E).

7. En la sustitución nucleofílica de los halogenuros de alquilo:

- se requiere siempre un ácido de Lewis como catalizador (A),
- la cinética depende sólo de la concentración de halogenuro (B),
- se da siempre con inversión de la configuración (inversión de Walden) (C),
- los radicales primarios siguen preferentemente el mecanismo  $SN_1$  (D),
- los disolventes más polares favorecen el esquema  $SN_1$  (E).

Emparejar cada número con la letra correspondiente.

- hidroxibenceno (fenol) (A),
- metoxibenceno (metilfeniléter) (B),

- bromobenceno (C),
  - nitrobenceno (D),
  - ácido bencenosulfónico (E).
8. Es el más activo de los citados frente a la sustitución electrofílica aromática.
  9. Dará, aunque difícilmente, derivados preferentemente en *orto* y *para*.
  10. Requiere una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico para su síntesis.

Emparejar cada número con la letra correspondiente:

- cis*-1,2-dimetilciclohexano (A),
  - trans*-1,2-dimetilciclohexano (B),
  - ambos (C),
  - ninguno (D).
11. Uno de los metilos es axial, y el otro, ecuatorial.
  12. La conformación 1,2-diaxial es la más estable.
  13. La conformación en silla es la más estable.

Las preguntas números 14, 15 y 16 se contestan de acuerdo con la siguiente clave:

- Si las respuestas 1, 2 y 3 son correctas (A).
- Si las respuestas 1 y 3 son correctas (B).
- Si las respuestas 2 y 4 son correctas (C).
- Si las respuestas 1, 2, 3 y 4 son correctas (D).
- Si sólo la respuesta 4 es correcta (E).

14. Los cicloalcanos:
  - pueden reaccionar con apertura del ciclo cuando este es pequeño (1),
  - tienen todos los carbonos del anillo en un mismo plano (2),
  - pueden dar compuestos aromáticos por deshidrogenación (3),
  - se sintetizan a partir de derivados dihalogenados de los alcanos (4).
15. Los hidrocarburos aromáticos:
  - adicionan hidrógeno en presencia de níquel Raney (1),
  - adicionan halógenos por mecanismo fotoquímico (2),
  - dan reacciones de sustitución electrofílica con catalizadores ácidos (3),
  - son susceptibles de halogenación por mecanismo iónico (4).

16. Las reacciones de eliminación de los derivados halogenados:

- se favorecen por una elevada concentración de base (1),
- se favorecen por los disolventes apolares (2),
- se favorecen aumentando la temperatura (3),
- se favorecen por los reactivos nucleofílicos (4).

Las preguntas números 17 a 20 se responden según la siguiente clave:

- si las dos proposiciones son verdaderas y la relación causal que las une es correcta (A),
  - si ambas proposiciones son verdaderas, pero no están unidas por una relación causal (B),
  - si la primera proposición es verdadera y la segunda es falsa (C),
  - si la primera proposición es falsa y la segunda, verdadera (D),
  - si ambas proposiciones son falsas (E).
17. El grupo *nitro* ( $-\text{NO}_2$ ) es *meta*-dirigente en la sustitución electrofílica del anillo bencénico, porque, el grupo *nitro* hace que los electrones *orto* y *para* se dirijan a la posición *meta*.
18. Las reacciones de preparación de los hidrocarburos bencénicos tienen, en general, poca importancia, porque, la mayoría de los hidrocarburos bencénicos son muy abundantes en los petróleos naturales.
19. El cloruro de tionilo  $\text{SOCl}_2$  es muy útil para obtener derivados clorados a partir de alcoholes, porque, sus productos secundarios son gaseosos, y se elimina espontáneamente.
20. El pentacloruro de fósforo  $\text{PCl}_5$  no sirve para obtener derivados dihalogenados geminales, porque, la sustitución del primer átomo de cloro hace muy desfavorable la sustitución del segundo.

**Las respuestas correctas** del test se hallan en la página 306.

18-20 respuestas correctas es un resultado **MUY BUENO**

15-17 respuestas correctas es un resultado **BUENO**

13-15 respuestas correctas es un resultado **REGULAR**

Menos de 13 respuestas correctas es un resultado **INSUFICIENTE**.

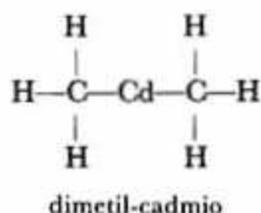
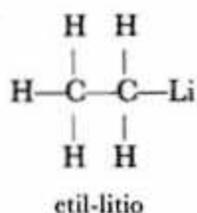
Revise los puntos en que sus respuestas no han sido correctas. Si su resultado es **INSUFICIENTE**, revise toda la materia correspondiente al test.



## 8. DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS. REACTIVOS DE GRIGNARD

La inmensa mayoría de los compuestos orgánicos no tienen otros elementos que carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y, a veces, halógenos o azufre. A pesar de esto, hay un reducido número de los llamados **compuestos organometálicos**, es decir, estructuras que contienen *enlaces covalentes entre un átomo de carbono y un elemento metálico*. Algunos de estos compuestos, sobre todo los que contienen magnesio, poseen un interés extraordinario para la síntesis de una variada gama de compuestos orgánicos.

Son ejemplos de compuestos organometálicos:

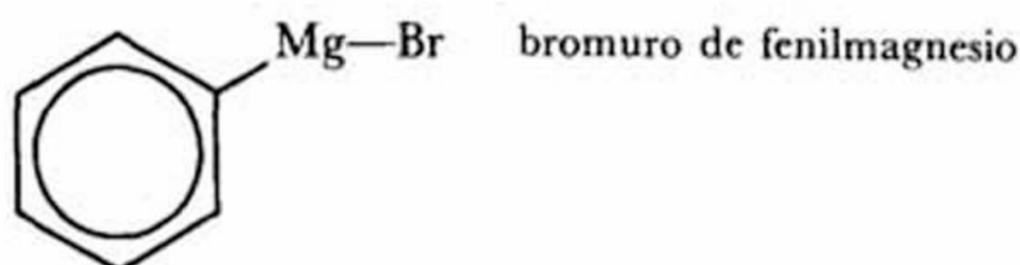
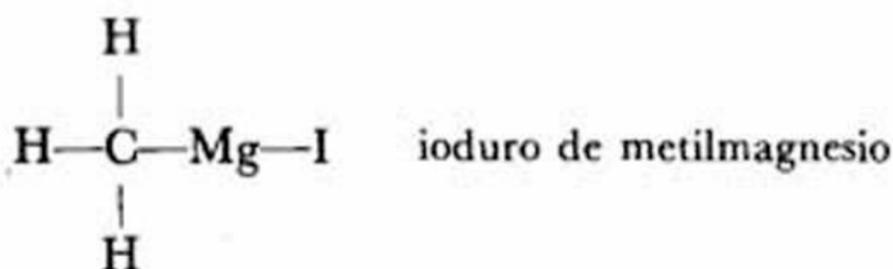


Los compuestos organomagnesianos mixtos, de fórmula general



donde X es algún halógeno, son, con mucho, los compuestos organometálicos más importantes. También son conocidos, en memoria de su descubridor, como «**reactivos de Grignard\***».

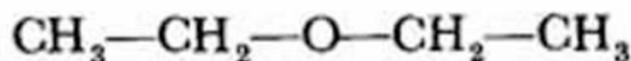
Ejemplo:



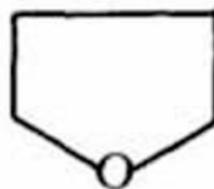
## 8.1. PREPARACION

La preparación de los reactivos de Grignard es muy sencilla. Debe tenerse en cuenta que estos reactivos *no se aislan* nunca como tales, sino que se preparan en el momento de su uso y en el mismo recipiente en que van a ser utilizados para una determinada síntesis.

La obtención del organomagnesiano se logra simplemente adicionando limaduras de magnesio a un halogenuro de alquilo en condiciones anhidras. Es importante la elección del disolvente, que de ordinario es éter etílico o tetrahidrofurano.



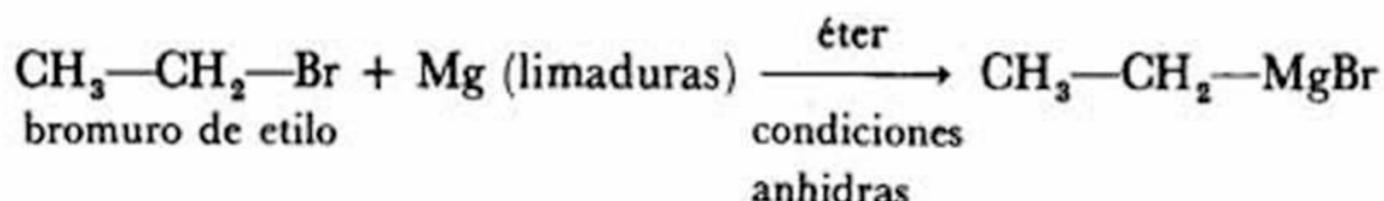
éter etílico



tetrahidrofurano

Ejemplo: Preparación del bromuro de etilmagnesio.

\* Víctor Grignard (1871-1935) nació en Cherburgo. Estudió en la Universidad de Lyon, de la que fue profesor. Su descubrimiento de los reactivos organomagnesianos le proporcionó, aparte de una regular fortuna, el reconocimiento de todos los químicos del mundo. Fue elegido Académico, y recibió el Premio Nobel en 1912, junto con su compatriota Paul Sabatier.



La reacción es ligeramente exotérmica y prosigue espontánea y fácilmente hasta su término.

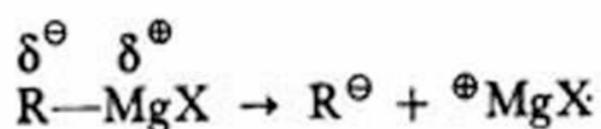
## 8.2. ESTRUCTURA QUIMICA Y REACTIVIDAD

A pesar de los muchos estudios que se llevan a cabo en este sentido, aún no se ha conseguido determinar con certeza la estructura molecular de los compuestos de Grignard.

Convencionalmente, y en conformidad con su fórmula empírica, su estructura molecular se presenta como



donde debe señalarse el *carácter polar del enlace carbono-magnesio*, con la nube electrónica desplazada hacia el no-metal, que facilita las reacciones por escisión heterolítica: (3.3.1.2)



Esta característica de los organomagnesianos es la que les presta su especial interés para la síntesis, ya que de este modo, estos reactivos se convierten en una fuente de carbaniones, es decir, iones carbono con carga negativa, que constituyen una especie química muy reactiva y difícil de obtener por otro procedimiento.

## 8.3. REACCIONES

Los reactivos de Grignard pueden dar reacciones de sustitución y de adición. Aunque las segundas son prácticamente las únicas que tienen interés para la síntesis, las primeras deben estudiarse con atención sobre todo por su interés como reacciones secundarias.

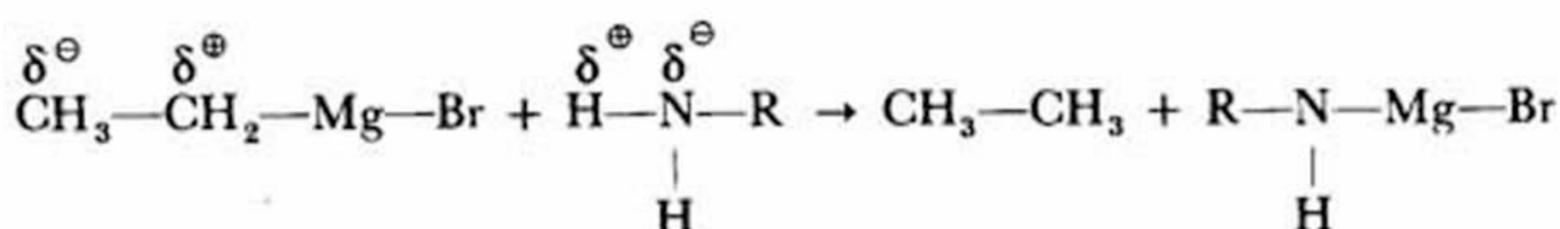
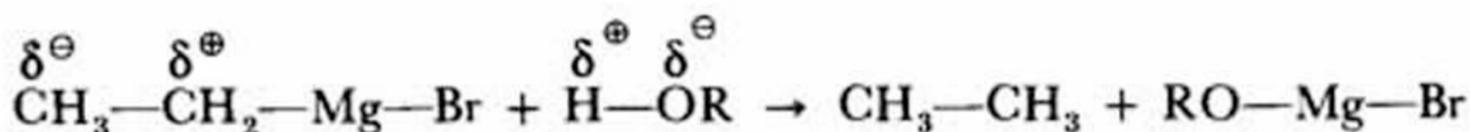
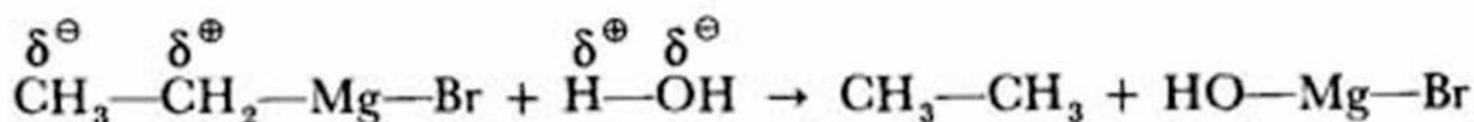
### 8.3.1. Reacciones de sustitución

#### 8.3.1.1. Sustitución de un hidrógeno

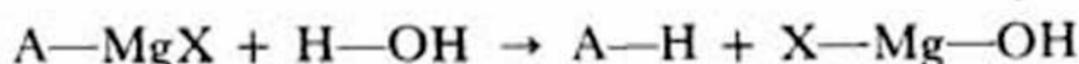
Los reactivos de Grignard reaccionan con cualquier compuesto

que posea algún hidrógeno «protonable», es decir, con una pequeña carga parcial positiva. Estos hidrógenos se llaman también *hidrógenos ácidos*, siguiendo la teoría de Brönsted de los ácidos y las bases, o **hidrógenos activos**. Así, por ejemplo, tenemos la reacción del bromuro de etilmagnesio con agua, con un alcohol o con una amina:

(1.7)

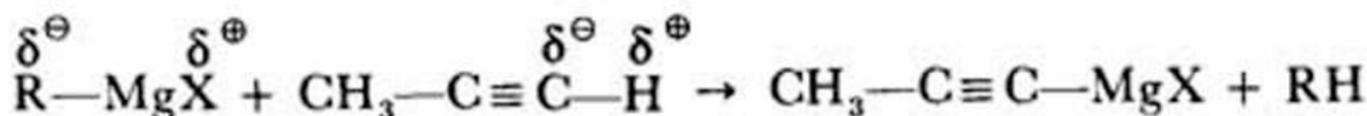


Los nuevos compuestos organometálicos que se forman suelen ser inestables, y se hidrolizan fácilmente según la fórmula general:

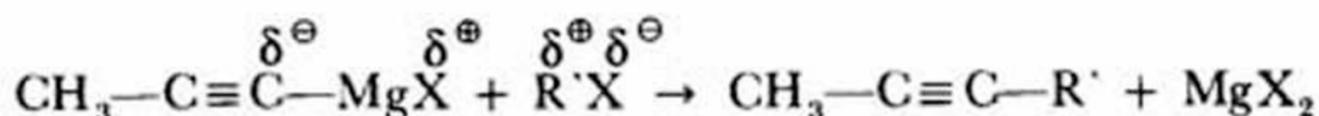


Como se ve, este es un tipo de *reacción destructiva*, en la que el reactivo de Grignard se pierde y la sustancia con hidrógeno activo A-H se regenera.

Hay un ejemplo en que esta reacción de sustitución de un hidrógeno ácido tiene interés práctico, y es el caso de la reacción con un hidrocarburo acetilénico verdadero.



El compuesto organomagnesiano así formado puede reaccionar a continuación con un halogenuro de alquilo con lo que se obtiene un *alargamiento de la cadena carbonada*.

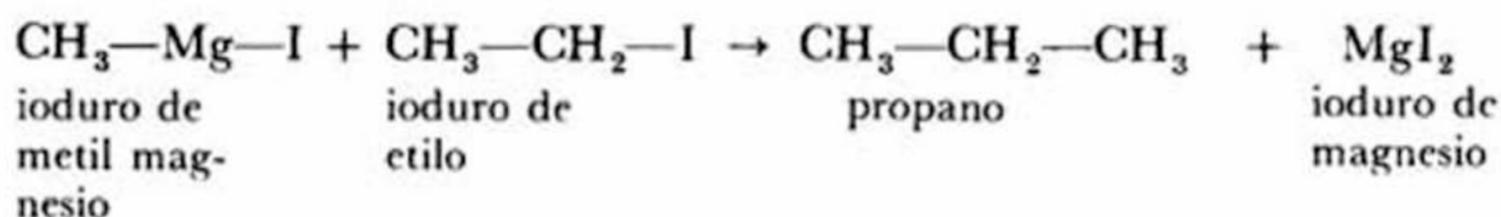


### EJERCICIO

¿De qué tipo es esta reacción? Describa un posible mecanismo.

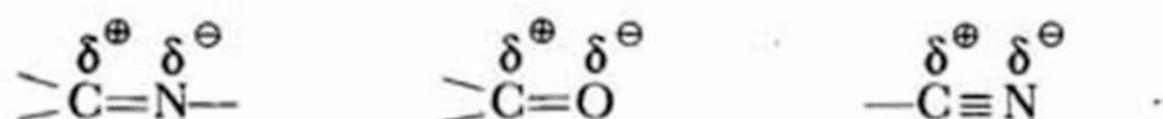
### 8.3.1.2. Sustitución de un halógeno

De modo muy similar a la reacción que acabamos de exponer, los reactivos de Grignard reaccionan directamente con los derivados halogenados para dar hidrocarburos de cadena más larga.



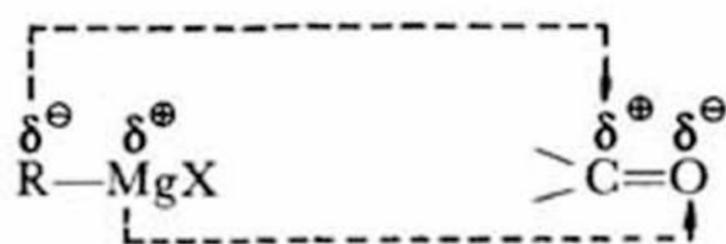
### 8.3.2. Reacciones de adición

Los reactivos de Grignard se comportan como adendos asimétricos, es decir, con desigual distribución de cargas. Por ello se adicionan fácilmente a los enlaces dobles o triples con distribución asimétrica de la nube electrónica, del tipo:



Se comprende, pues, fácilmente, que los enlaces dobles o triples carbono-carbono no participarán en este tipo de reacciones.

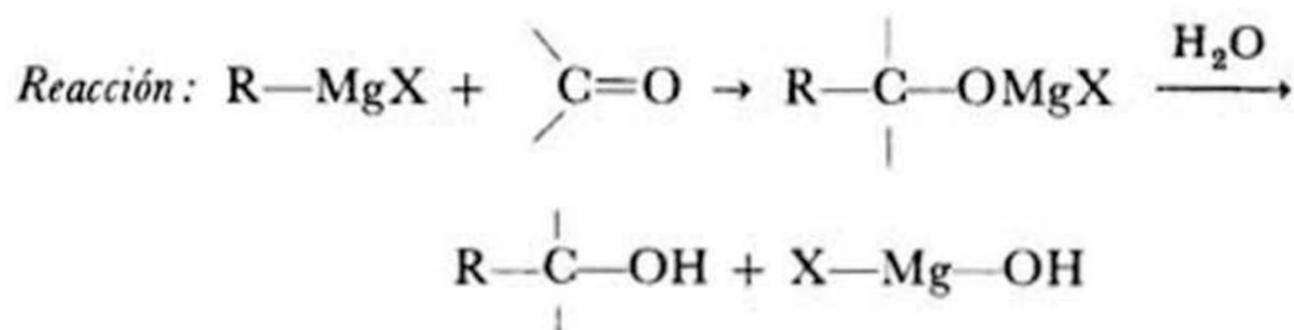
Han de tenerse en cuenta, por lo tanto, la polarización del enlace y la del reactivo:



Reactivo de Grignard      Doble enlace asimétrico

#### 8.3.2.1. Adiciones al grupo carbonilo

Las reacciones de adición más importantes son las que tienen lugar sobre el grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ . Este grupo se halla presente en muchos tipos de moléculas, y en cada caso se obtienen resultados distintos por tratamiento con los compuestos organomagnesianos. Con todo, estas reacciones siguen un mecanismo común.

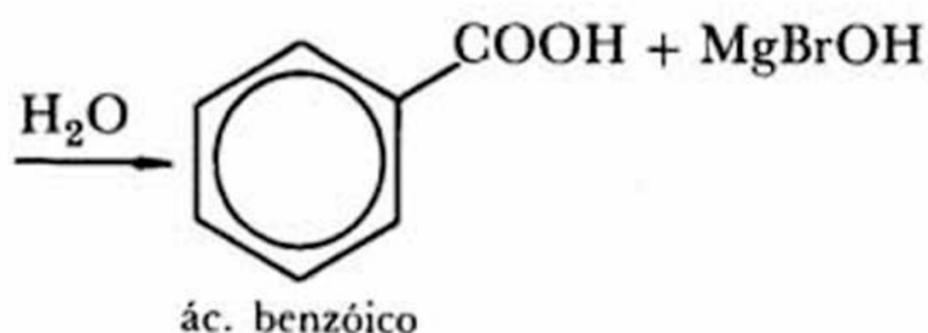
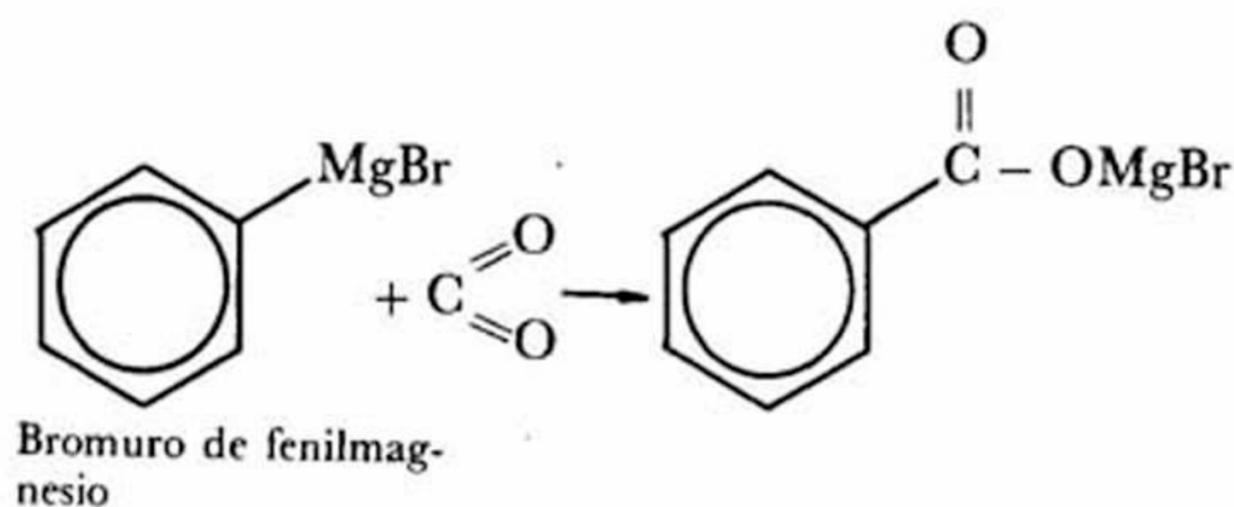




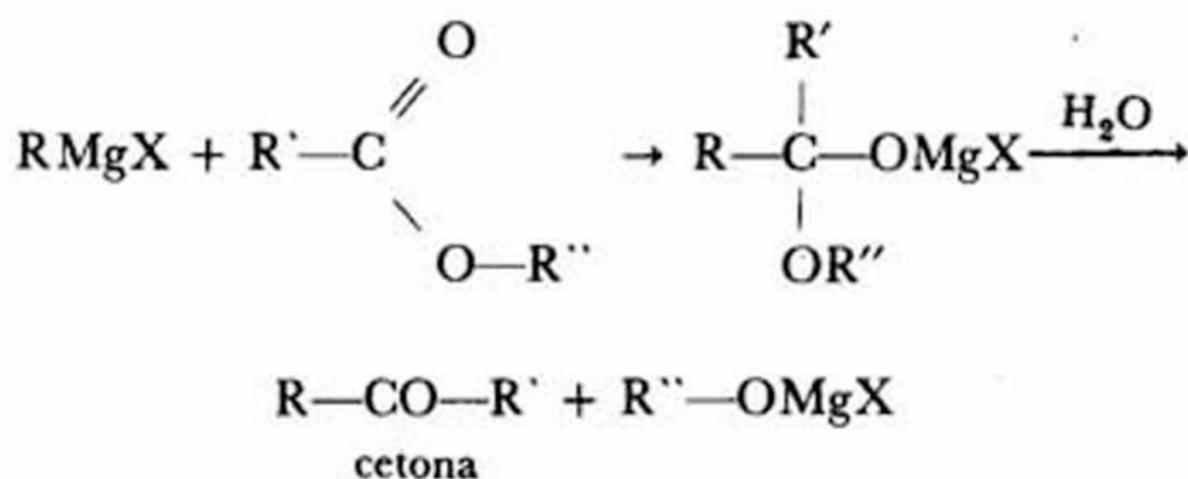
**EJERCICIO**

Detallar los mecanismos para las tres reacciones citadas.

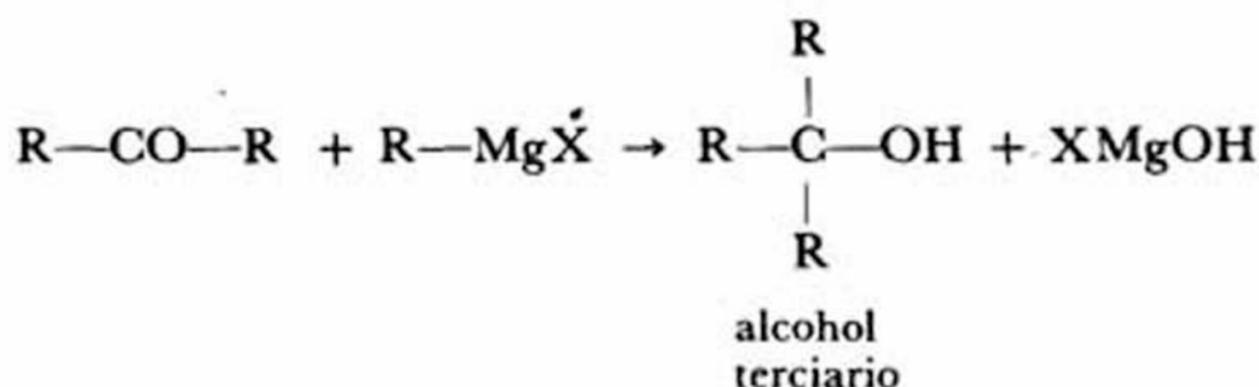
8.3.2.3. La reacción de los compuestos de Grignard con el anhídrido carbónico seco (**nieve carbónica**) y posterior hidrólisis es un método excelente para preparar *ácidos carboxílicos*:


**8.3.2.4. Reacción con el grupo carbonilo de los ésteres**

Los compuestos organomagnesianos se adicionan al grupo carbonilo de los **ésteres** dando, en primer lugar, una cetona.



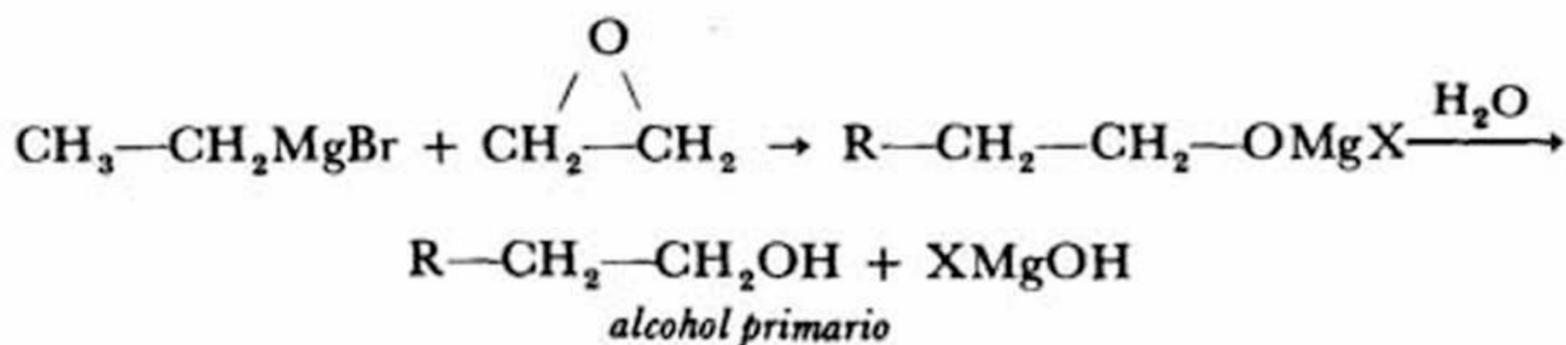
Pero inmediatamente la cetona formada reacciona con otra molécula del Grignard, para dar lugar a un *alcohol terciario*:



Obsérvese que el alcohol terciario así formado posee dos *radicales iguales*, procedentes del reactivo de Grignard, y un tercero, que es el procedente del ácido del cual se deriva el éster.

### 8.3.2.5. Reacción con el óxido de etileno

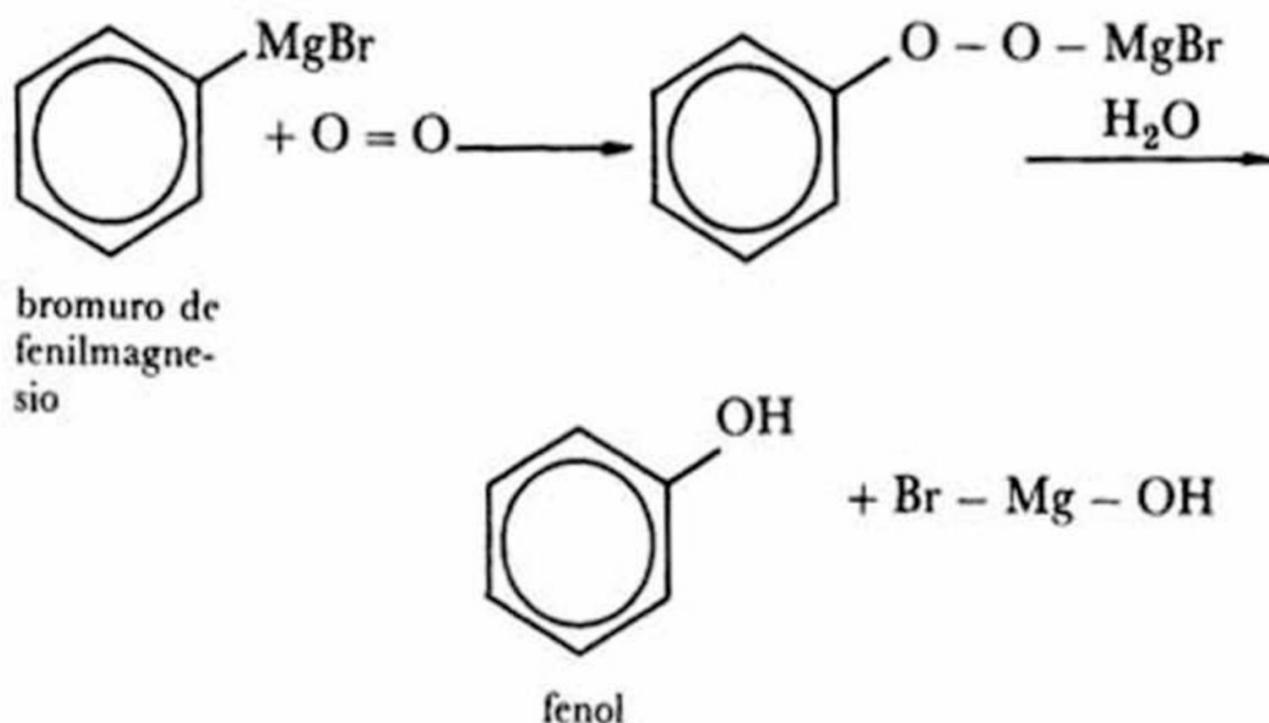
Aunque no se trate propiamente de un doble enlace carbono-oxígeno, el *anillo epóxido* puede abrirse dando una reacción de pseudoadición en presencia de derivados organomagnesianos. Se obtienen así *alcoholes primarios*, como en el aldehído fórmico, pero con la diferencia de que se añaden *dos carbonos a la vez*.



### 8.3.2.6. Reacción con el oxígeno (O<sub>2</sub>)

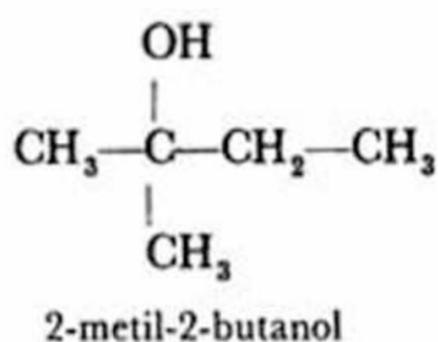
También pueden los reactivos de Grignard reaccionar con el *oxígeno*, en una reacción que lleva a la formación de alcoholes. Esta reacción constituye un buen método de preparación de *fenoles*, y, como puede verse, es una excepción a la regla de que los reactivos de Grignard se adicionan a dobles enlaces con separación de cargas.

Salvo en este caso, el interés de la reacción es negativo, ya que es una de las reacciones que destruyen los reactivos de Grignard en contacto con el aire.

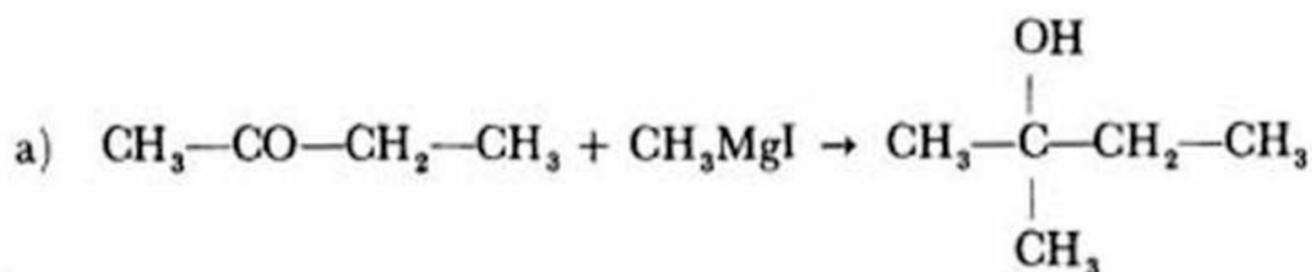


### 8.3.2.7. Síntesis de un alcohol con reactivos de Grignard

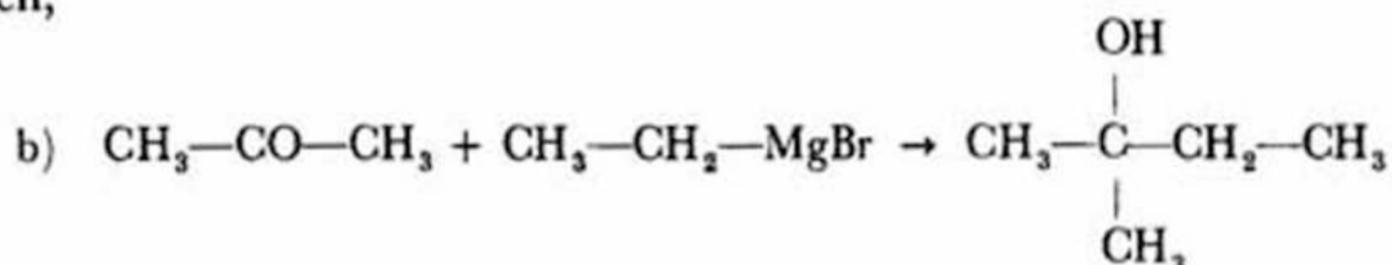
Un ejemplo concreto ayudará a comprender mejor los principios anteriormente expuestos. Se trata de sintetizar el alcohol.



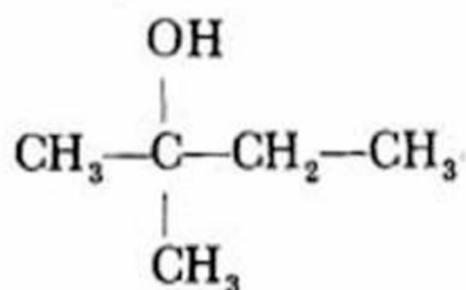
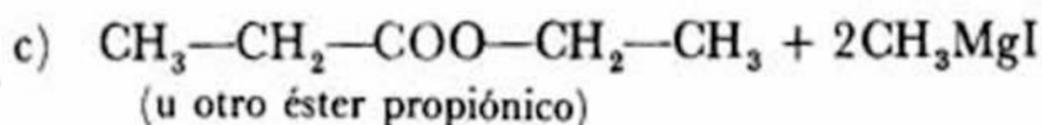
Si partimos de una *cetona*, hemos de tener en cuenta que el grupo OH queda siempre unido al carbono portador del carbonilo. En este caso, las posibles vías de síntesis son: (8.3.2.2)



o bien,



(8.3.2.4) También se puede diseñar una síntesis conveniente a partir de un *éster*. En este caso, recordaremos que, del éster, sólo pasa al alcohol la porción correspondiente al ácido. Por otra parte, hay dos adiciones sucesivas del magnesiano:



Cualquiera de estas vías nos conducirá al alcohol deseado. En la práctica, la elección de una de ellas dependerá de toda una gama de factores, tales como los rendimientos reales, el precio de los reactivos, la pureza deseada, el tiempo de reacción, etc.

## EJERCICIOS

### CAPITULO 8

8.1. Completar y formular las reacciones (tras la hidrólisis):

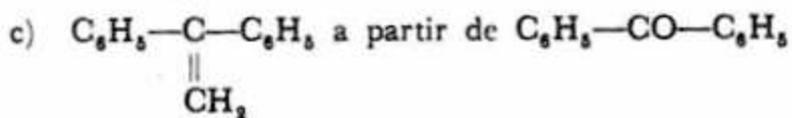
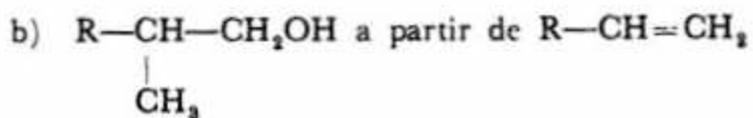
- a)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—MgBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow ?$
- b)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—MgBr} + ? \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$
- c)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—MgBr} + \text{HCHO} \rightarrow ?$
- d)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—MgBr} + ? \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$
- e)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—MgBr} + ? \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3 + \text{MgBr}_2$
- f)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—MgBr} + \text{aire} \rightarrow ? + ? + ?$

8.2. Sintetizar, a partir del bromuro de fenilmagnesio:

- a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- b)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{CH}$
- c)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}=\text{CH}_2$
- d)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$
- e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$
- f)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$

8.3. Sintetizar:

- a)  $\text{R—CH}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$  a partir de  $\text{R—CH}=\text{CH}_2$



## EJERCICIOS DE REVISION SOBRE SINTESIS DE HIDROCARBUROS Y TEMAS AFINES

R.1. Sintetizar:

- propano a partir de 2-iodopropano,
- 2,3-dimetilbutano a partir de 2-bromopropano,
- butano a partir de etano.

R.2. Un monobromoalcano A se trata sucesivamente con magnesio y agua. 2,74 g de A origina 1,160 g de otro compuesto B. La bromación de A origina una mezcla de tres isómeros dibromados. Dar una posible estructura de A y B.

R.3. Dos compuestos A y B reaccionan con el magnesio dando dos derivados C y D. La acción del agua sobre C y D da en ambos casos butano. La acción del sodio sobre A lleva al octano y su acción sobre B da 3,4-dimetilhexano. ¿Cuál es la estructura de A y B?

R.4. Indicar mediante qué reacciones se puede pasar, en una o en varias etapas:

- de  $\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_2\text{Br}$  a  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
- de  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$  a  $\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_2\text{Br}$
- de  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$  a  $\text{CH}_3\text{—C—OH—CH}_3$
- de  $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_3$  a  $\text{CH}_3\text{—CHO}$

R.5. Sintetizar los siguientes compuestos a partir de acetileno, etileno y iodometano:

- 3-hexino,
- 2,2-dicloropropano,
- 2-iodobutano,
- 2-pentino,
- 2-bromo-1-propeno.

R.6. Sintetizar:

- 2-butino a partir de 1-buteno,

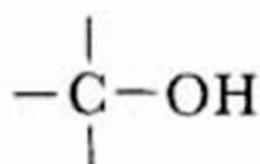
- b) acetona a partir de propileno,
- c) hexano a partir de propino,
- d) 2,3-dimetilbutano a partir de propino.

R.7. Sintetizar:

- a) 1-buteno a partir de ciclobutano,
- b)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  a partir de ciclobutano,
- c)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$  a partir de ciclobutano,
- d)  $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$  a partir de clorociclohexano,
- e) hexano a partir de ciclopropano,
- f) bifenilo a partir de benceno.

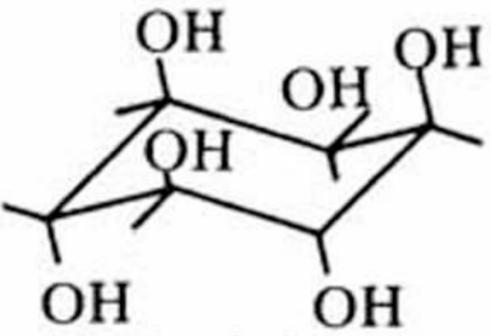
## 9. ALCOHOLES

Los alcoholes pueden ser considerados como derivados de hidrocarburos, en los que un hidrógeno se ha sustituido por el grupo  $-\text{OH}$  o **hidroxilo**. Los alcoholes pueden tener uno o más hidroxilos en su molécula, en cuyo caso se habla de polialcoholes o *polioles*. Los monoalcoholes forman una serie homóloga, cuyo grupo funcional es:



Los alcoholes se clasifican en *primarios*, *secundarios*, o *terciarios*, según que el hidroxilo esté unido a un carbono primario, secundario o terciario.

Tabla 9.1. **Algunos alcoholes**

$\text{CH}_3\text{OH}$ metanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanol (un alcohol primario)	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 2-propanol (un alcohol secundario)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ pentanol (alcohol amílico)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	 ciclohexanol	 inositol
ter-butanol IUPAC: 2-metil-2-propanol (un alcohol terciario)		

Muchos compuestos de interés biológico presentan funciones alcohólicas. A título de ejemplo, señalaremos aminoácidos, como la serina y la treonina, todos los azúcares, el colesterol, algunos fosfolípidos, etc.

## 9.1. ESTRUCTURA MOLECULAR Y NOMENCLATURA

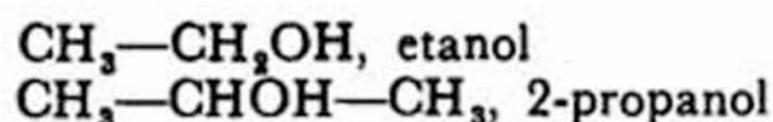
Los alcoholes tienen una estructura muy simple. El oxígeno, y el carbono al que va unido, presentan una hibridación del tipo  $sp^3$ . El oxígeno tiene, como es natural, dos dobletes electrónicos no compartidos ocupando sendos orbitales híbridos. Todos los orbitales moleculares son de tipo  $\sigma$

### EJERCICIO

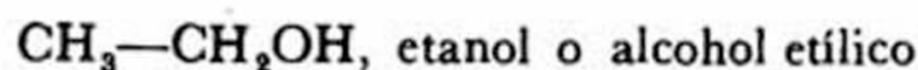
Dibuje la configuración electrónica de la molécula del metanol.

Según el sistema IUPAC los alcoholes se nombran por el hidrocarburo del mismo número de átomos de carbono, con la terminación **-ol**. Si es preciso, se indica con un prefijo numérico la situación del grupo funcional.

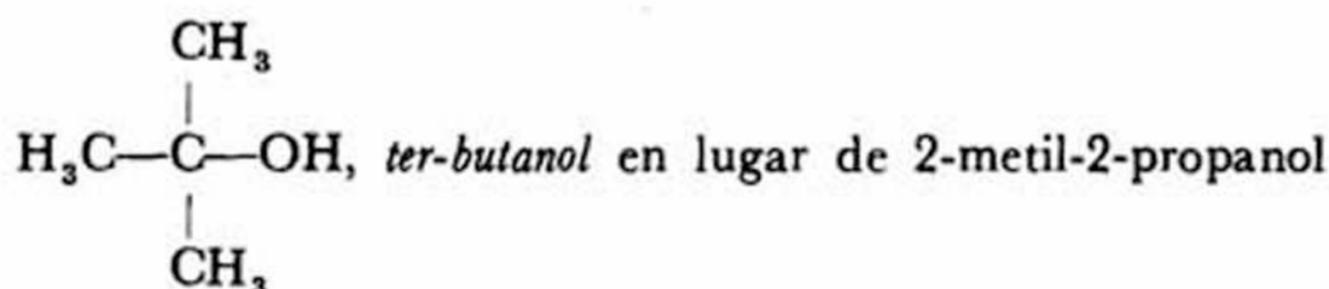
Ejemplo:



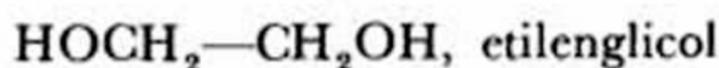
Algunos alcoholes sencillos se nombran según el *radical alquílico* correspondiente.



Otras veces se recurre con frecuencia a *nombres tradicionales*:



Los dialcoholes se llaman con frecuencia *glicoles*.



**EJERCICIO**

¿Por qué cree usted que el nombre tradicional de «etilenglicol» es desafortunado?

## 9.2. PROPIEDADES FISICAS: EL ENLACE DE HIDROGENO

El primer miembro de la serie hierve a 67°C, y el punto de ebullición crece rápidamente a medida que aumenta el peso molecular. Así, por ejemplo, el 1-butanol hierve a 118°C. Si se comparan estos valores con los puntos de ebullición de los hidrocarburos del mismo número de átomos de carbono, o de peso molecular semejante, se observa que son *anormalmente altos*. Algo parecido sucede con el agua, que tiene un punto de ebullición muy superior al esperable en una sustancia de  $M = 18$ .

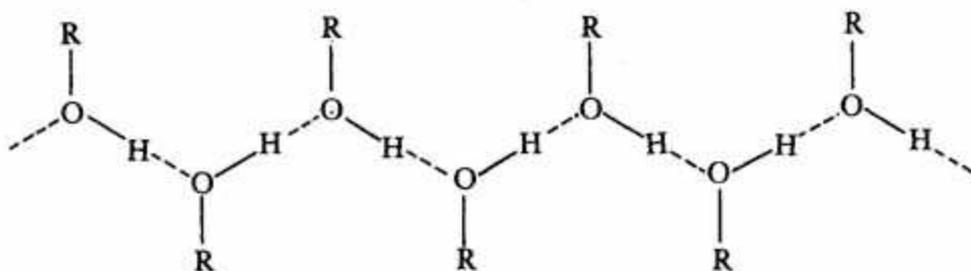
Tabla 9.3. **Puntos de ebullición:**

Comparación de las propiedades físicas de alcoholes y alcanos.			
Alcohol	Alcano	Masa molecular	Punto de ebullición (°C)
CH <sub>3</sub> OH		32	65
	CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	30	—89
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> OH		46	78,5
	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	44	—42,2
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OH		60	97,2
	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	58	—0,6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> OH		88	138
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	86	69

Tanto en el agua como en los alcoholes existen unas fuerzas intermoleculares de atracción, que resultan ser lo suficientemente considerables para explicar la aparente anomalía de los puntos de ebullición elevados. Se trata de los llamados enlaces de **hidrógeno**, cuyo fundamento radica en la presencia del oxígeno, átomo electronegativo con dobletes no compartidos, como ya vimos anteriormente.

(1.3.6.5)

Cada enlace de hidrógeno, individualmente considerado, es muy débil, pues presenta energías de enlace del orden de 4-8 Kcal/mol, frente a las 60-80 Kcal/mol del enlace covalente. A pesar de ello, su importancia práctica es grande, debido a la multiplicidad de enlaces de este tipo que se forman, y que *adicionan sus efectos*.



### 9.3. PROPIEDADES QUIMICAS

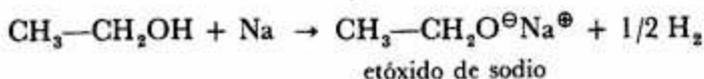
Las propiedades químicas de los alcoholes se derivan de los siguientes datos estructurales.

- (1.3.3.) a) *el carácter polar del enlace O-H*, parcialmente iónico, que en el caso del metanol llega a tener una constante dieléctrica tan elevada como 33,1 (v. tabla 1.4 y 1.5),
- (1.9.1.) b) la consiguiente movilidad («acidez») del hidrógeno del grupo funcional,
- c) la presencia de *dos dobles electrónicos no compartidos* en el átomo de oxígeno.

#### 9.3.1. Carácter ácido de los alcoholes.

El hidrógeno del grupo funcional tiene, como hemos dicho, un ligero carácter ácido, que sólo se pone de manifiesto en presencia de metales, preferentemente alcalinos.

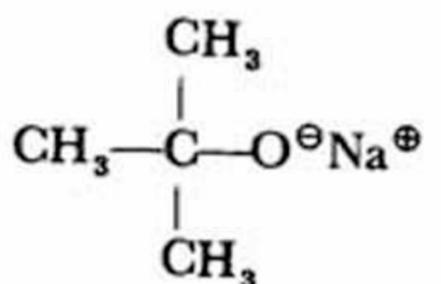
Así, añadiendo un pequeño fragmento de sodio a un recipiente con etanol se observa cómo reaccionan vigorosamente.



Al ser los alcoholes unos ácidos muy débiles (el etanol tiene una acidez similar a la del agua), sus bases conjugadas, los **alcóxidos**

son *muy fuertes*, por lo que se usan en síntesis orgánicas cuando conviene arrancar un protón a una molécula.

Por razones que ya nos son conocidas, el alcóxido que se emplea más frecuentemente cuando se precisa una base fuerte es el *ter-butóxido de sodio*.



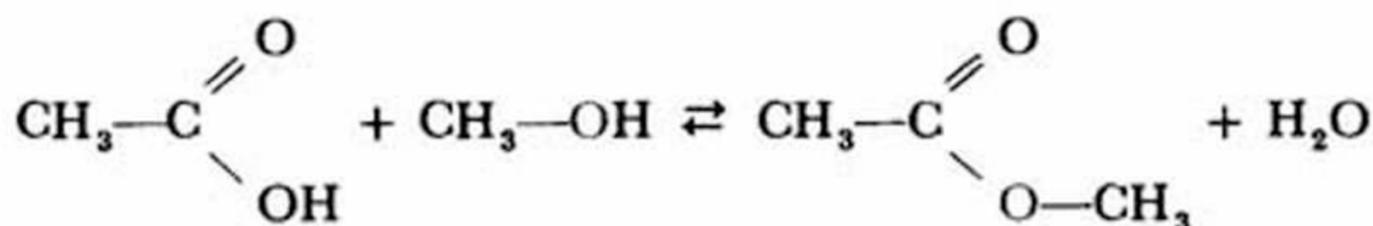
ter-butóxido de sodio

### EJERCICIO

¿Por qué se emplea el ter-butóxido con preferencia al etóxido?

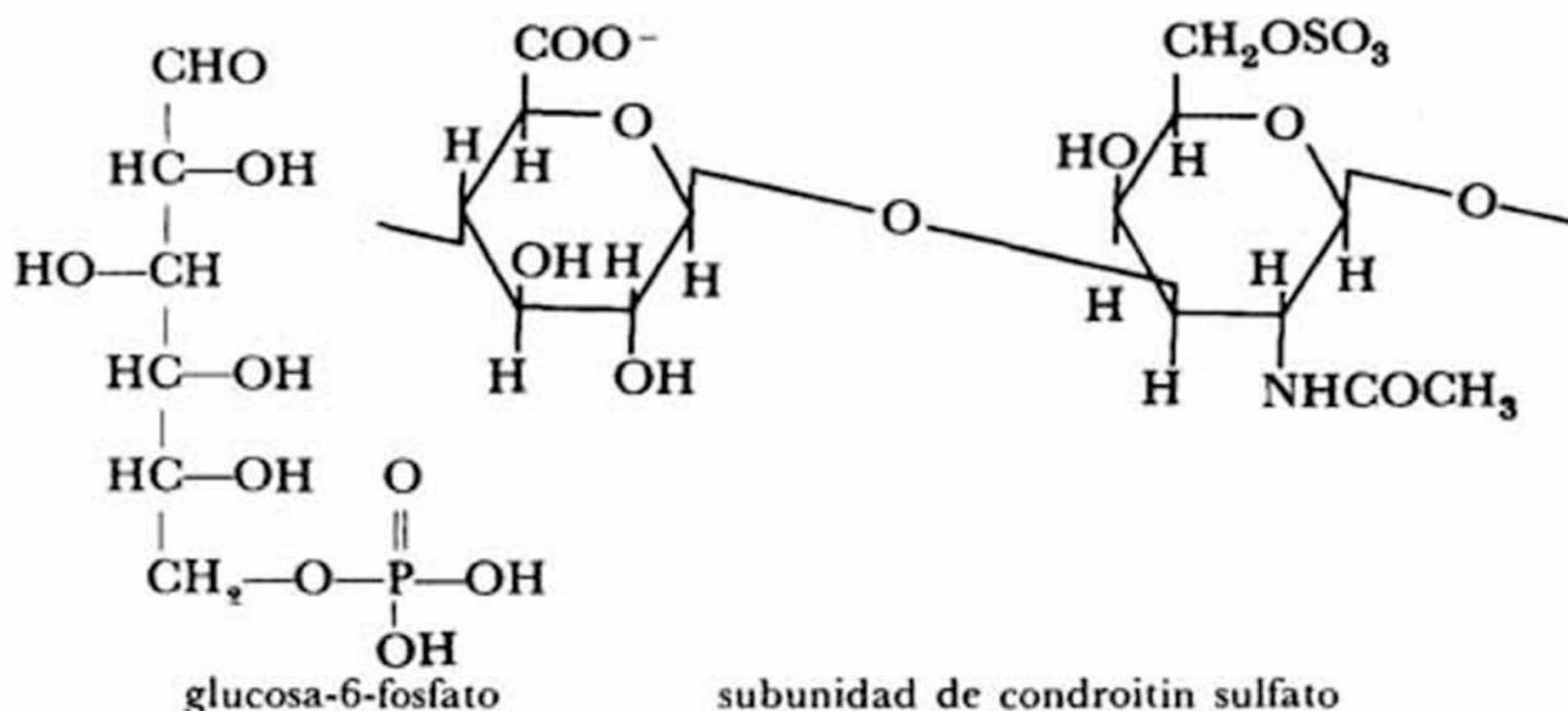
### 9.3.2. Esterificación.

La tradicional reacción de esterificación de un alcohol con un ácido carboxílico transcurre por mecanismos complicados. Bástenos recordar el esquema de reacción, observando que, en una buena parte de los casos, el oxígeno hidroxílico que pasa a formar parte del éster es el procedente del alcohol.



En la práctica, la reacción de esterificación se suele llevar a cabo con cloruros o anhídridos de ácido, como veremos más adelante, con lo que se consiguen mejores rendimientos.

Los alcoholes también pueden esterificarse con ácidos inorgánicos. En química biológica tienen particular interés los **ésteres de fosfato y sulfato**. Así, por ejemplo, la esterificación o fosfato del hidroxilo en C<sub>6</sub> de la glucosa es un paso previo a su metabolización. Igualmente, los grupos alcohol de otros azúcares se encuentran sulfatados en algunos *polisacáridos*.



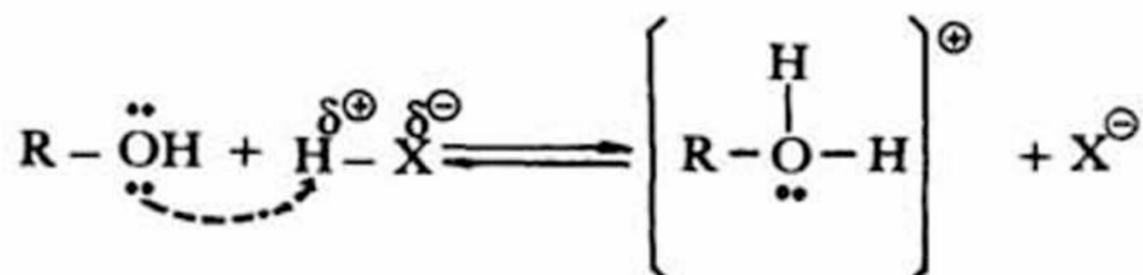
### 9.3.3. Reacción con halogenuros de hidrógeno

El tratamiento de los alcoholes con los halogenuros de hidrógeno produce la conversión del alcohol en el correspondiente halogenuro de alquilo.



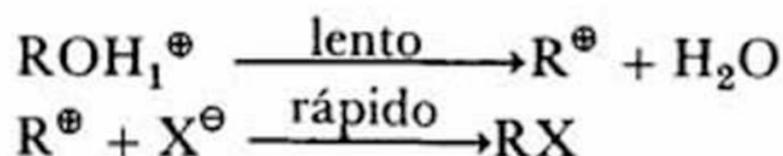
El bromuro y ioduro de hidrógeno son, respectivamente, menos reactivos que el cloruro. En cambio, la mezcla de ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhidro es muy reactiva. Esta mezcla se utiliza en la llamada **«reacción de Lucas»**, que sirve para determinar si un alcohol es primario, secundario o terciario, mezclando el alcohol en un tubo con el clorhídrico y el cloruro de zinc. El final de la reacción se caracteriza por la separación de una *fase líquida no acuosa*, que es el cloruro de alquilo formado. Si esta segunda fase aparece en menos de un minuto, se trata de un *alcohol terciario*. Los *alcoholes secundarios* reaccionan en unos 5-10 minutos. Los *alcoholes primarios* no reaccionan a temperatura ambiente en menos de una hora.

El mecanismo de la reacción de los alcoholes con los halogenuros de hidrógeno requiere inicialmente el establecimiento del equilibrio:

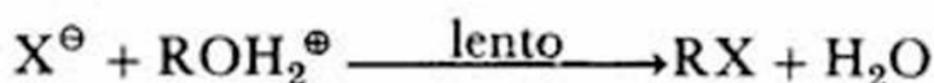


El siguiente paso es el desplazamiento del  $H_2O$  del catión por

el ion halogenuro  $X^{\ominus}$ , y esto puede ocurrir, como explicábamos en el capítulo 7, según un mecanismo  $SN_1$  ó  $SN_2$ . Si el mecanismo es  $SN_1$ ,



Y si el mecanismo es  $SN_2$ :



Los mismos factores estructurales que ya fueron expuestos para la sustitución nucleofílica en halogenuros de alquilo, son válidos para la sustitución de alcoholes. Así, por ejemplo, el orden decreciente de preferencia de los alcoholes terciarios, secundarios y primarios por los mecanismos  $SN_1$ , por la mayor tendencia de los primeros a dar iones carbonio intermedios más estables. (7.2.1)

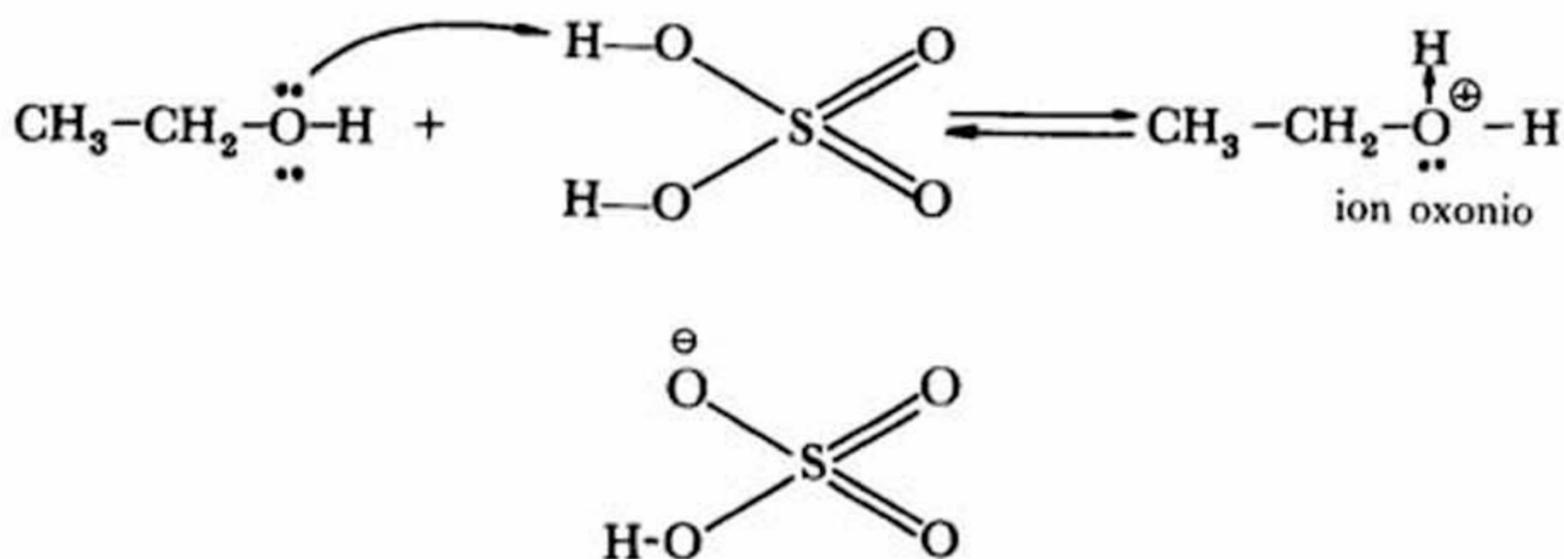
Igualmente se observan aquí las reacciones secundarias de eliminación, con formación de olefinas, como las explicadas a propósito de las reacciones de sustitución de los halogenuros de alquilo. (7.2.2)

### EJERCICIO

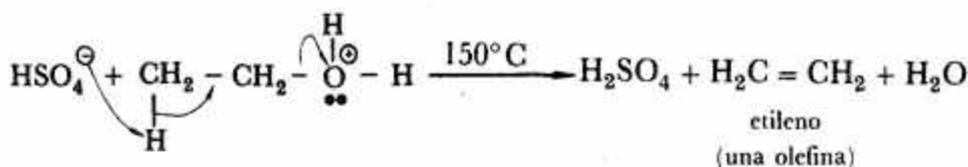
¿Cuál es el fundamento de la reacción de Lucas?

#### 9.3.4. Deshidratación a olefinas y éteres

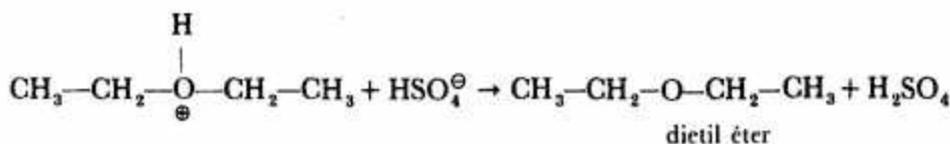
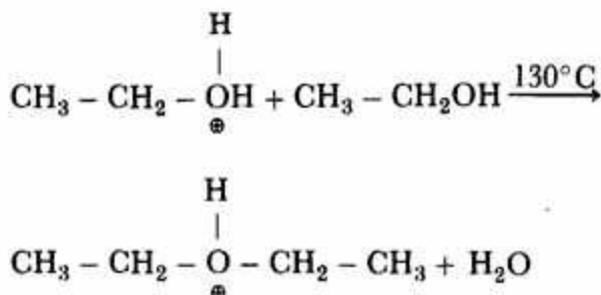
El tratamiento de los alcoholes con ácido sulfúrico conduce fácilmente a la formación de un **ion oxonio**:



- (1.3.5) A altas temperaturas, el ión bisulfato puede provocar una reacción del tipo  $E_2$  sobre el oxonio:



A temperaturas algo más bajas, el oxonio puede reaccionar con una nueva molécula de alcohol, originando un éter:



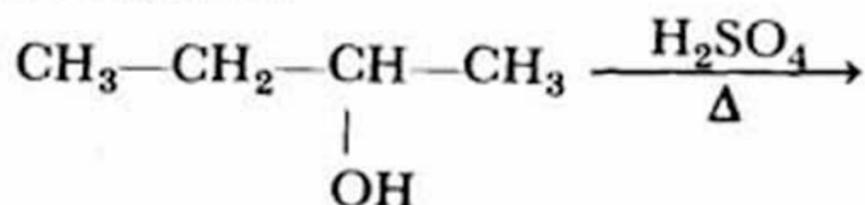
Esta reacción es el fundamento de la preparación industrial de éter etílico.

Los alcoholes pueden también deshidratarse para dar olefinas o éteres en presencia de *catalizadores sólidos*, como el óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- (7.2.2) A estas reacciones se aplica lo dicho anteriormente sobre mecanismos de las reacciones de eliminación. Así por ejemplo, los alcoholes terciarios se deshidratarán preferentemente según un esquema  $E_1$ . Los alcoholes terciarios reaccionarán con sulfúrico más diluido, y a temperaturas más baja que los secundarios y primarios, en este orden. Por último, los alcoholes terciarios tenderán más fácilmente a dar olefinas que a dar éteres. La regla de Zaitsev conserva igualmente toda su validez.

**EJERCICIO**

Escribir los productos de la reacción:



¿Cuál será el producto predominante?

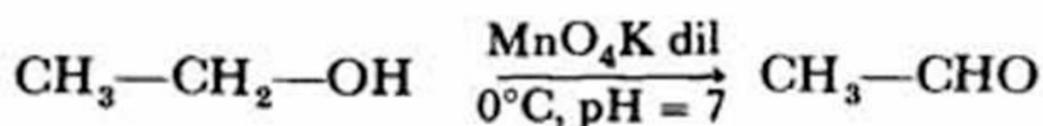
**9.3.5. Reacciones de oxidación**

Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan con facilidad para dar compuestos carbonílicos. Los alcoholes terciarios se oxidan difícilmente y dan mezclas complejas de derivados con ruptura de la cadena carbonada original.

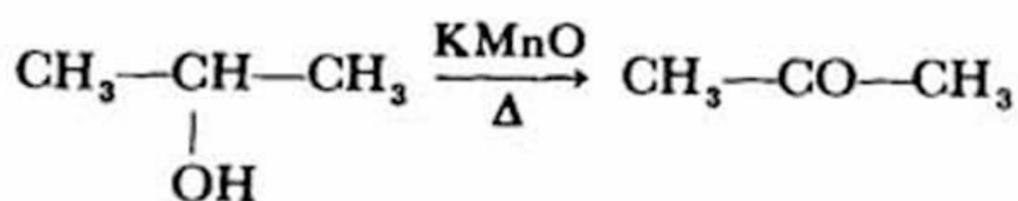
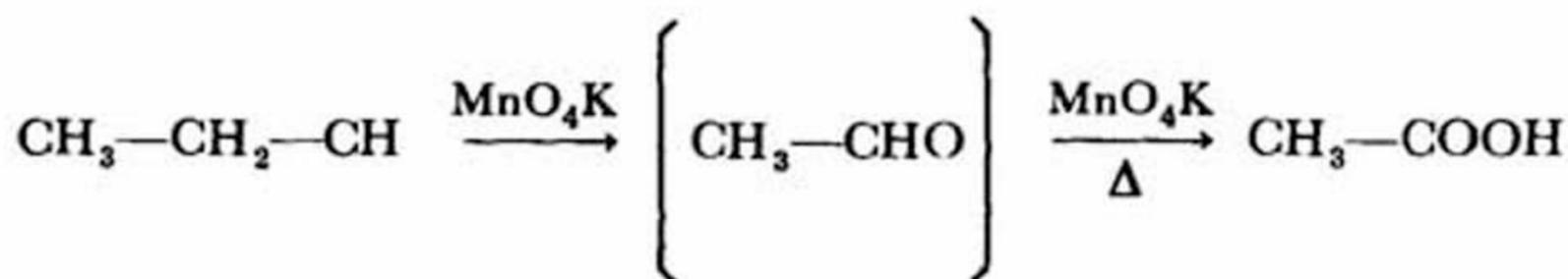
Los oxidantes más empleados en el laboratorio de química orgánica son de dos tipos:

- los que actúan por reducción del Mn (VII) a Mn (IV),
- los que actúan por reducción del Cr (VI) a Cr (III).

El manganeso se utiliza en forma de permanganato potásico,  $\text{KMnO}_4$ . Su poder oxidante es más enérgico a altas temperaturas y pH alcalinos. El permanganato diluido y frío, a pH neutro tamponado, oxida los alcoholes primarios a aldehidos:



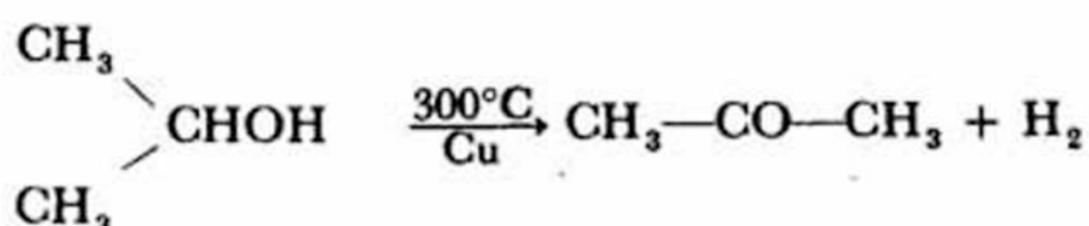
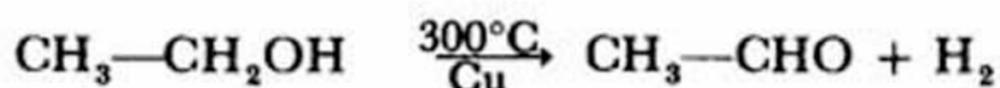
El permanganato concentrado y caliente oxida los alcoholes primarios a aldehidos, y los secundarios, a cetonas. Pero la reacción no se detiene en ese punto, sino que actúa también sobre el aldehido recién formado, y los oxida a ácido carboxílico.



Los oxidantes de cromo son generalmente energicos, y no permiten la detención en la etapa de aldehido. Se utiliza a menudo la «mezcla crómica», formada por dicromato potásico  $K_2Cr_2O_7$  y ácido sulfúrico.

### 9.3.6. Deshidrogenación de alcoholes

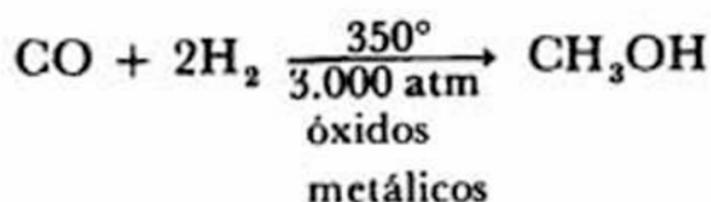
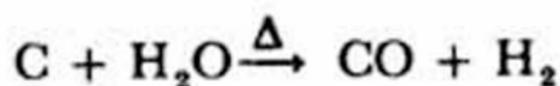
Haciendo pasar una corriente de alcohol primario o secundario en estado de vapor a través de limaduras de cobre a  $300^\circ C$ , se obtienen los correspondientes compuestos carbonílicos, aldehidos o cetonas, así como hidrógeno libre.



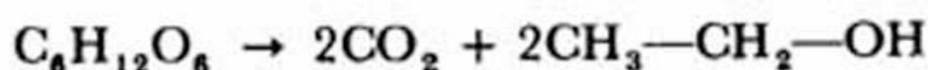
Sometiendo a esta reacción una corriente de vapor de metanol, sintetizado a partir del monóxido de carbono, se prepara un formaldehido, que contiene aproximadamente un 5 por 100 de metanol sin reaccionar y que es el «formol» comercial, que se utiliza para la conservación de piezas anatómicas en disolución al 10 por 100.

## 9.4. REACCIONES DE PREPARACION DE ALCOHOLES

Desde un punto de vista cuantitativo, los alcoholes más importantes en cuanto a sus aplicaciones son el metanol y el etanol. El metanol se sintetiza industrialmente por reacciones del tipo:

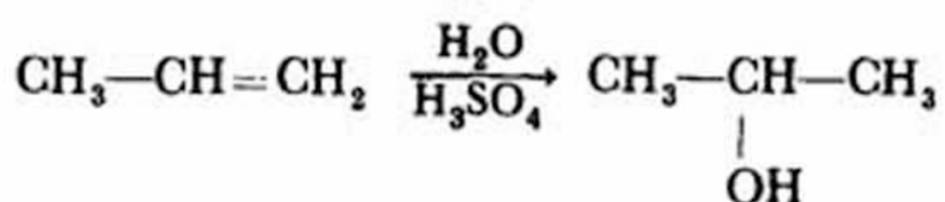


El etanol se obtiene en la industria por un proceso biológico: la *fermentación* de productos vegetales ricos en glúcidos.



### 9.4.1. Preparación a partir de un alqueno.

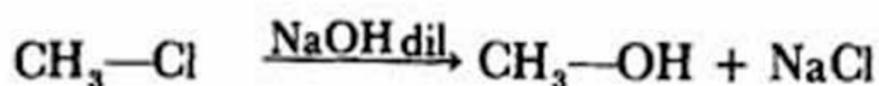
Como ya vimos al hablar de los alquenos, la *adición de agua* al (3.3.1.5) doble enlace, catalizada por trazas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , da lugar a alcoholes:



La adición sigue la regla de Markovnikov.

### 9.4.2. Preparación a partir de un halogenuro

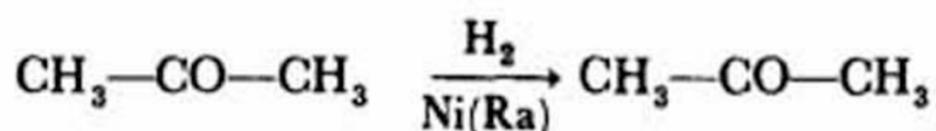
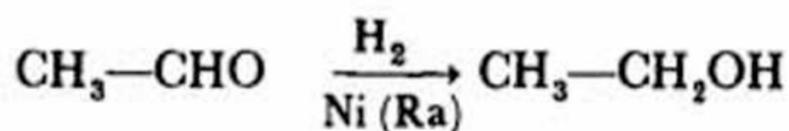
También pueden obtenerse alcoholes tratando los derivados haloge- (7.2.1) nados de hidrocarburos con una base diluida:



### 9.4.3. Preparación a partir de aldehidos y cetonas

De la misma manera que la oxidación de alcoholes primarios y (9.3.4) secundarios podía conducir, respectivamente, a la formación de aldehidos y cetonas, la *reducción* de estos compuestos nos permite preparar los correspondientes alcoholes.

La reducción suele llevarse a cabo por hidrogenación con catalizado- (6.3.1) res como el *níquel Raney*, o con **hidruros metálicos**, como el  $\text{NaBH}_4$  o el  $\text{LiAlH}_4$ .

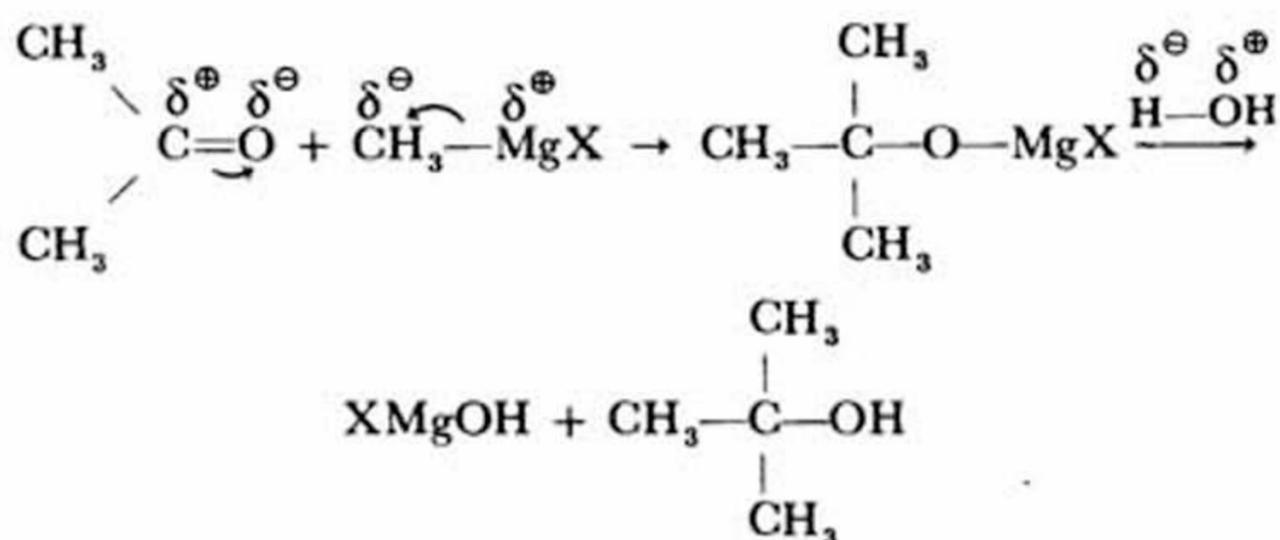


Más adelante iremos viendo otras numerosas aplicaciones de los hidruros metálicos como reductores. Estos reactivos, descubiertos recientemente, se han impuesto en el laboratorio por la comodidad de su manejo y su altísimo poder reductor. En la industria, sin embargo, su *coste elevado* los hace prohibitivos.

Los más utilizados son el hidruro de aluminio y litio,  $\text{LiAlH}_4$ , y el hidruro de boro y sodio  $\text{NaBH}_4$ .

El primero es el más energético, y reduce todas las funciones oxigenadas excepto los *acetales*. El segundo se utiliza cuando se quieren respetar enlaces éster o amida, que no son reducidos por el  $\text{NaBH}_4$  y sí por el  $\text{H}_4\text{AlLi}$ . Los dobles enlaces no polarizados no son susceptibles de reducción por hidruros metálicos.

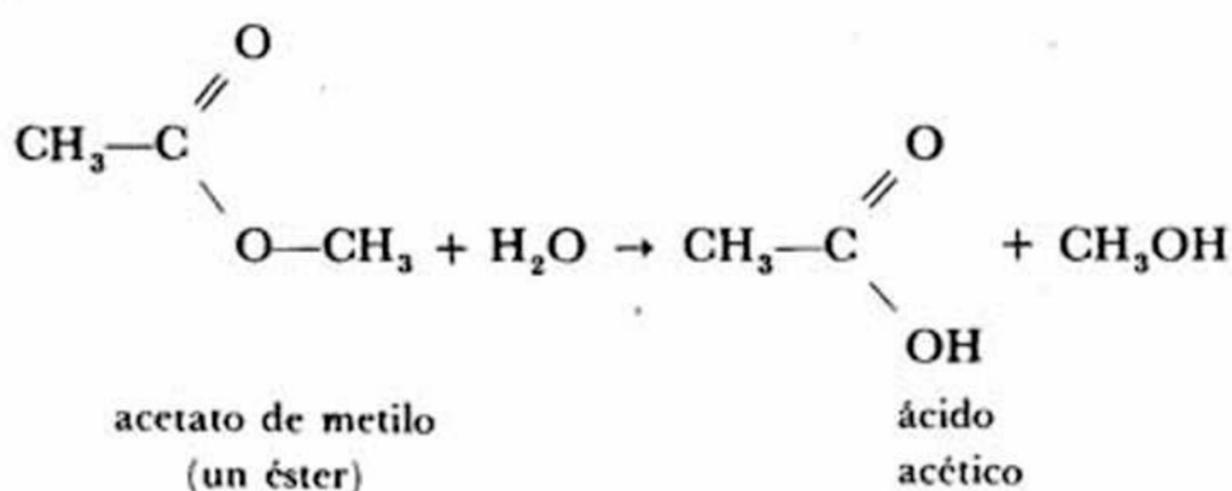
(8.3.2.1) La *adición de los reactivos de Grignard* a los aldehidos o cetonas, y posterior hidrólisis, conduce también a alcoholes, aunque con modificaciones en la cadena carbonada:



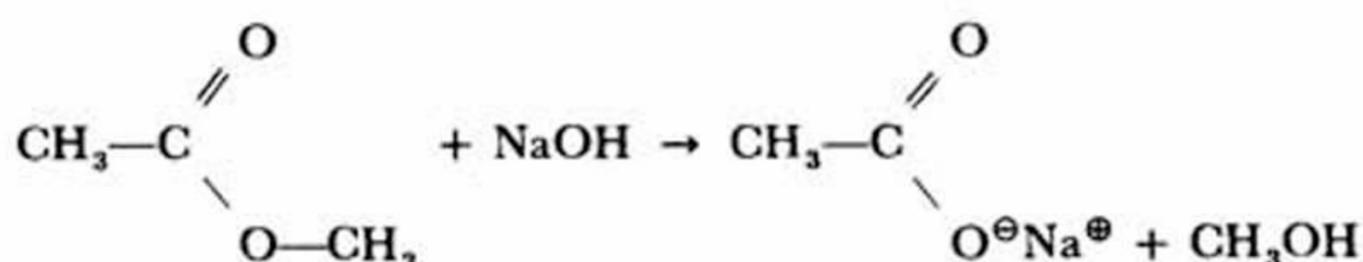
#### 9.4.4. Preparación a partir de ésteres

9.4.4.1. Se pueden obtener alcoholes por **hidrólisis** o **saponificación** de los ésteres, según el esquema bien conocido:

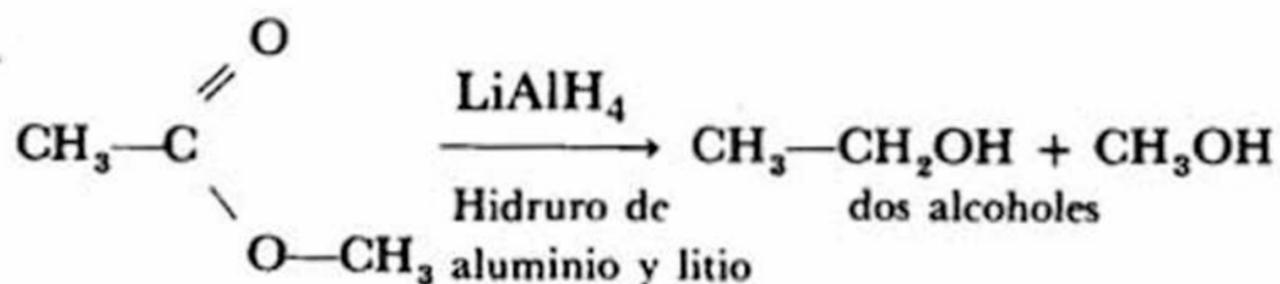
*Hidrólisis:*



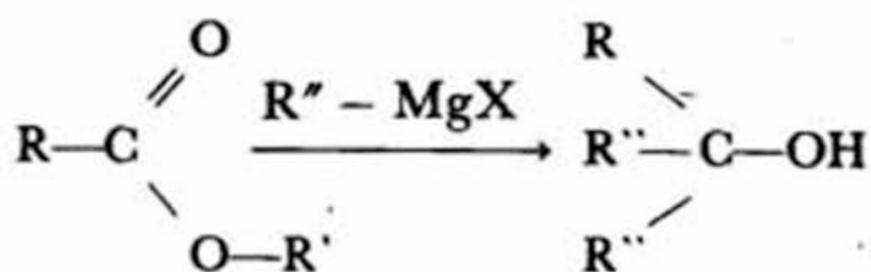
*Saponificación:*



9.4.4.2. La reducción de los ésteres con *hidruros metálicos* es un procedimiento excelente para obtener alcoholes, aunque el elevado coste del reactivo no permita su aplicación sino a casos muy específicos:



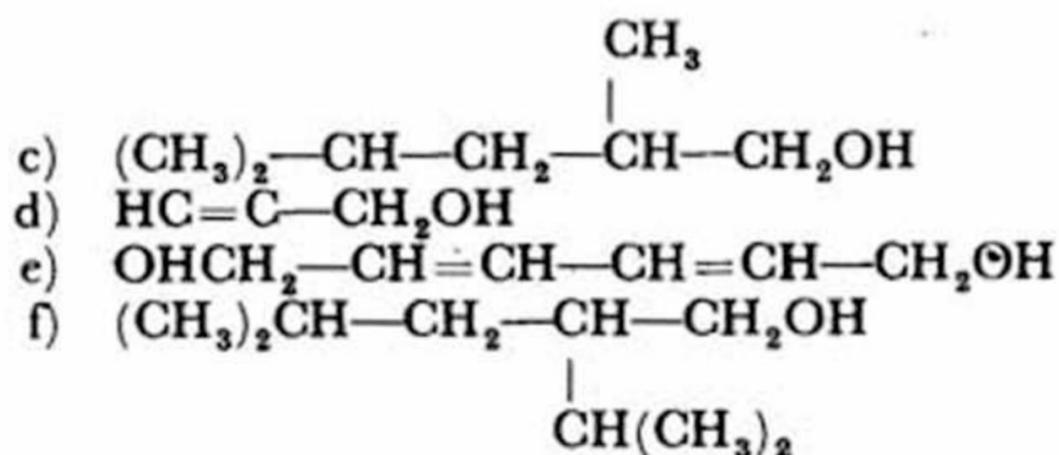
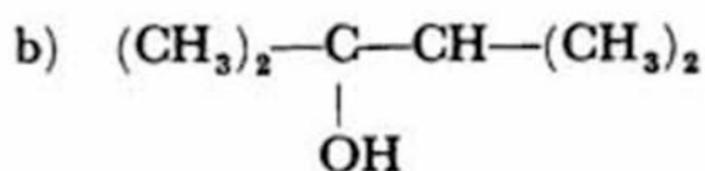
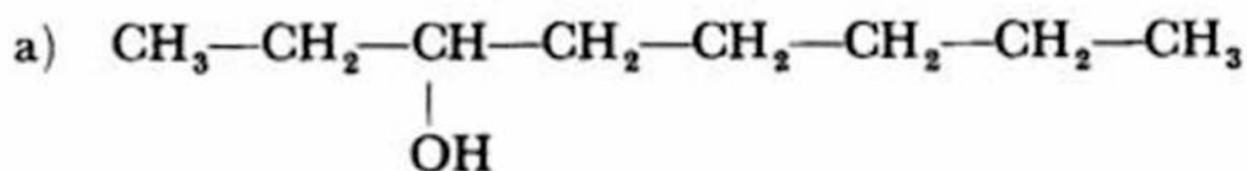
9.4.4.3. En este caso, el tratamiento con reactivos de Grignard (8.3.2.4) conduce a *alcoholes terciarios*.



## EJERCICIOS

### CAPITULO 9.

9.1. Nombrar los siguientes compuestos:



9.2. Formular y completar las reacciones siguientes:

- etanol + cloruro de tionilo,
- etóxido sódico + agua,
- metanol + calcio,
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$  concentrado,
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$  anhidro.

9.3. Efectuar las siguientes conversiones, utilizando los compuestos indicados, etanol y metanol.

- 1-propanol a 2-propanol,
- propeno a acetona,
- etanol a 1-propanol,

- d) etanol a butano,
- e) butanol a 2-metil-2-butanol,
- f)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{COOH}$  a 2-iodobutano,
- g) metanol a butanol,
- h) ác. acético a 2-butanol.

9.4. Un compuesto hidrosoluble  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  libera  $\text{H}_2$  al ser tratado con Na, y reacciona exotérmicamente con cloruro de acetilo. Da un test de Lucas inmediato. ¿Cuál puede ser su estructura?

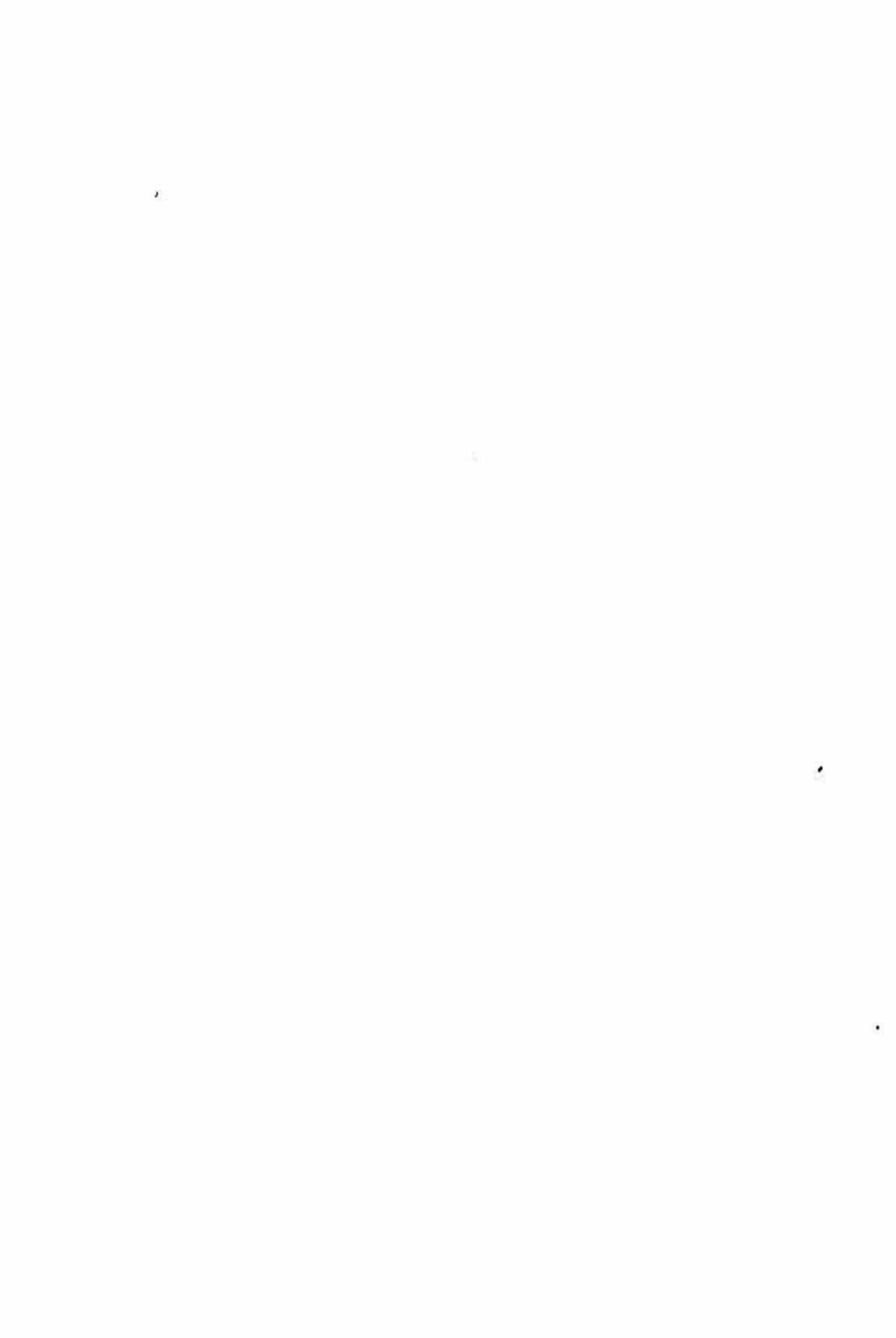
9.5. Una sustancia  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  liberó  $\text{H}_2$  al ser tratada con Na, y dio el test de Lucas después de 5 minutos. Al pasar por alúmina caliente ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dio una olefina, que por oxidación vigorosa originó dos productos, uno de los cuales era neutro, y el otro, un ácido de equivalente de neutralización  $60 \pm 1$ . Indicar una estructura compatible con estos datos.

9.6. Un compuesto A dio el test de Lucas inmediato. Al tratar 0,88 g de A con exceso de  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , se liberaron 224 ml de metano, medidos en c.n. Suponiendo que A contiene un sólo átomo de oxígeno por molécula, ¿cuál es su estructura?

9.7. Indicar un método sencillo para distinguir entre:

- a) hexano y hexanol.
- b) 1-hexino y 1-butanol.
- c) 2-propanol y 1-propanol.

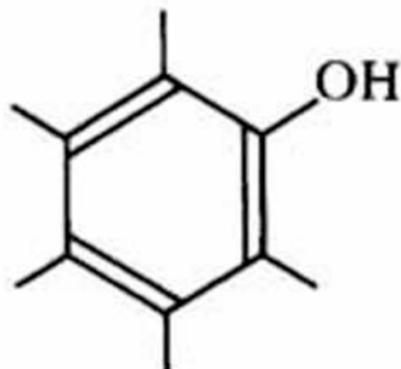
9.8. Al disolver 0,0102 g de X en 0,5 g de alcanfor, el punto de fusión de éste bajó  $8^\circ\text{C}$ . X contenía 70,6 por 100 de C y 13,7 por 100 de H. X reaccionaba con cloruro de acetilo, y liberaba  $\text{H}_2$  con el sodio. Al pasar X por alúmina caliente a  $350^\circ\text{C}$  se obtenía Y. Por ozonolisis de Y se obtuvieron dos compuestos. Uno era un compuesto neutro, y el otro, un ácido de E. N. =  $74 \pm 1$ . Sugerir una estructura para X.



# 10. FENOLES

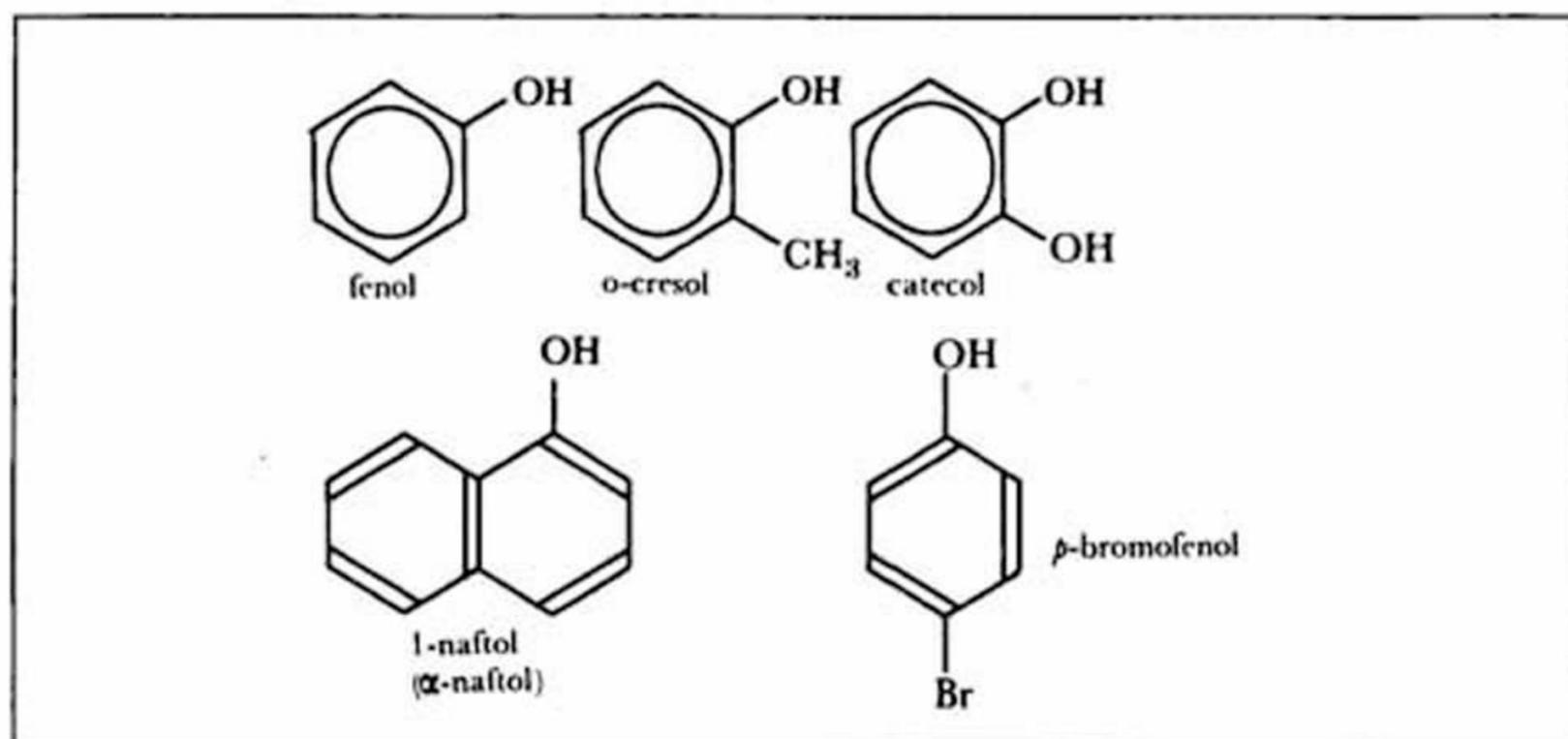
## 10.1. GRUPO FUNCIONAL Y NOMENCLATURA

Los fenoles son aquellos compuestos que poseen un grupo hidroxilo unido *directamente* a un anillo bencénico. Su grupo funcional es, pues:



El término «**fenol**» es también el nombre propio del más sencillo

Tabla 10.1 **Algunos fenoles sencillos:**



de estos compuestos (v. tabla 10,1). Por lo demás, casi todos ellos se designan por nombres tradicionales.

Los grupos fenólicos se encuentran en numerosos productos naturales: *aminoácidos*, como la tiroxina, *neurotransmisores*, como la adrenalina (una catecolamina), *hormonas*, como la estrona, etc.

## 10.2. PROPIEDADES

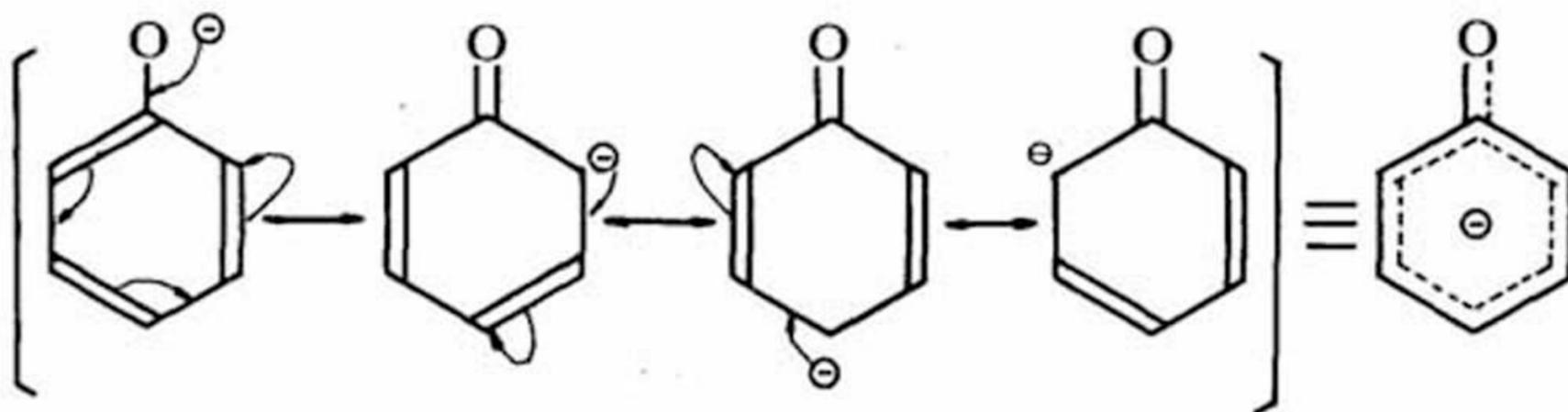
La misma estructura del grupo funcional de los fenoles indica un fuerte parecido con los alcoholes. Esto es cierto, pero no lo es menos que existen entre ambos grupos importantes diferencias en cuanto a su comportamiento químico, que vamos a detallar:

### EJERCICIO

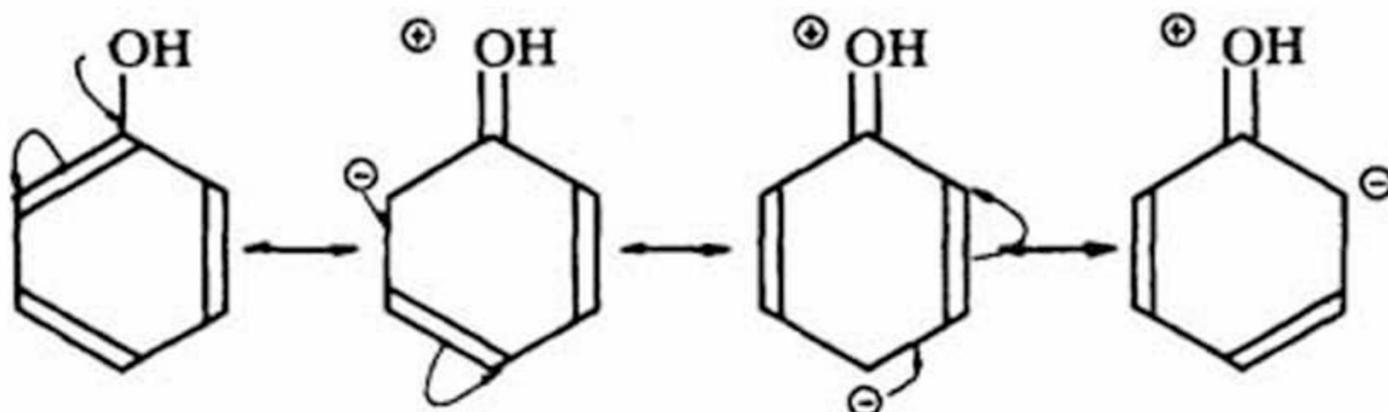
¿Hay en los fenoles enlace de hidrógeno? ¿Por qué?

En comparación con los alcoholes, los fenoles presentan:

- a) *Mayor movilidad del hidrógeno del grupo funcional*, debido a que el anión fenato se halla estabilizado por resonancia.

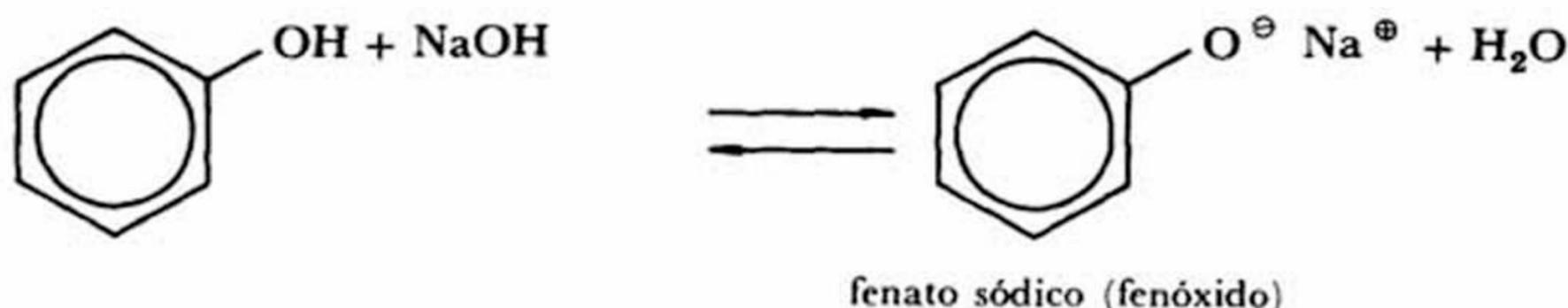


- b) *Menor movilidad del grupo -OH*, debida a una razón parecida, ya que la conjunción entre los electrones  $\pi$  del anillo y los dobles no compartidos del oxígeno, hace más densa la nube electrónica que une este átomo al anillo bencénico.



### 10.2.1. Propiedades ácidas

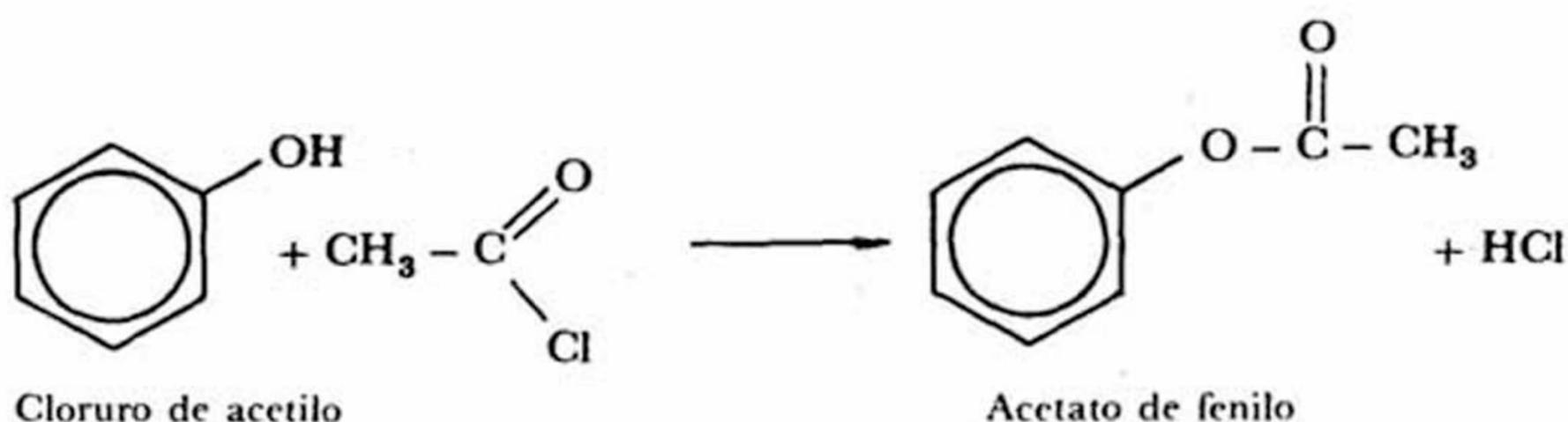
Al ser los fenatos *más estables* que los alcoholatos, los fenoles manifiestan su carácter ácido no sólo frente a los metales en disolución, sino también frente al hidróxido de sodio.



Los fenoles reaccionan para dar **fenóxidos** incluso con *metales de transición*, como el hierro, frente a los cuales los alcoholes son inertes. Los fenóxidos de hierro (III) presentan coloraciones púrpura o azuladas, según el fenol del que deriven, y éste es el fundamento de la técnica de detectar fenoles con unas gotas de cloruro férrico diluido.

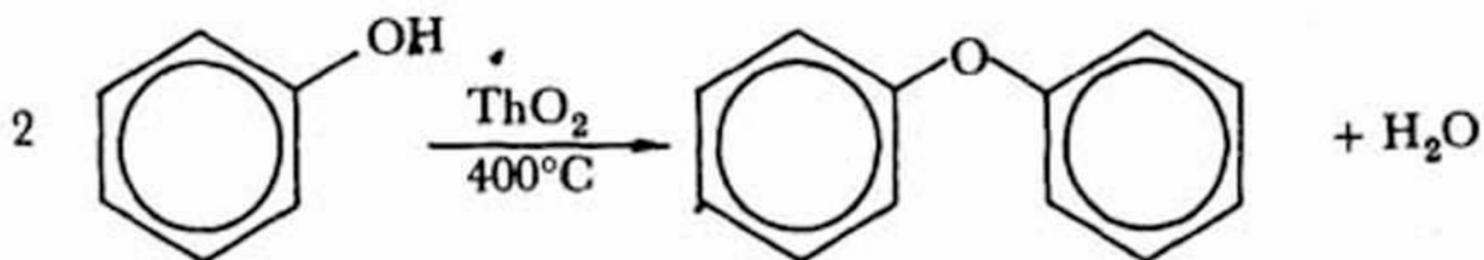
### 10.2.2. Formación de ésteres

Los ácidos orgánicos no son capaces de esterificar los fenoles, sino que se requiere la utilización de *anhídridos* o cloruros de *radical ácido*. Así por ejemplo:



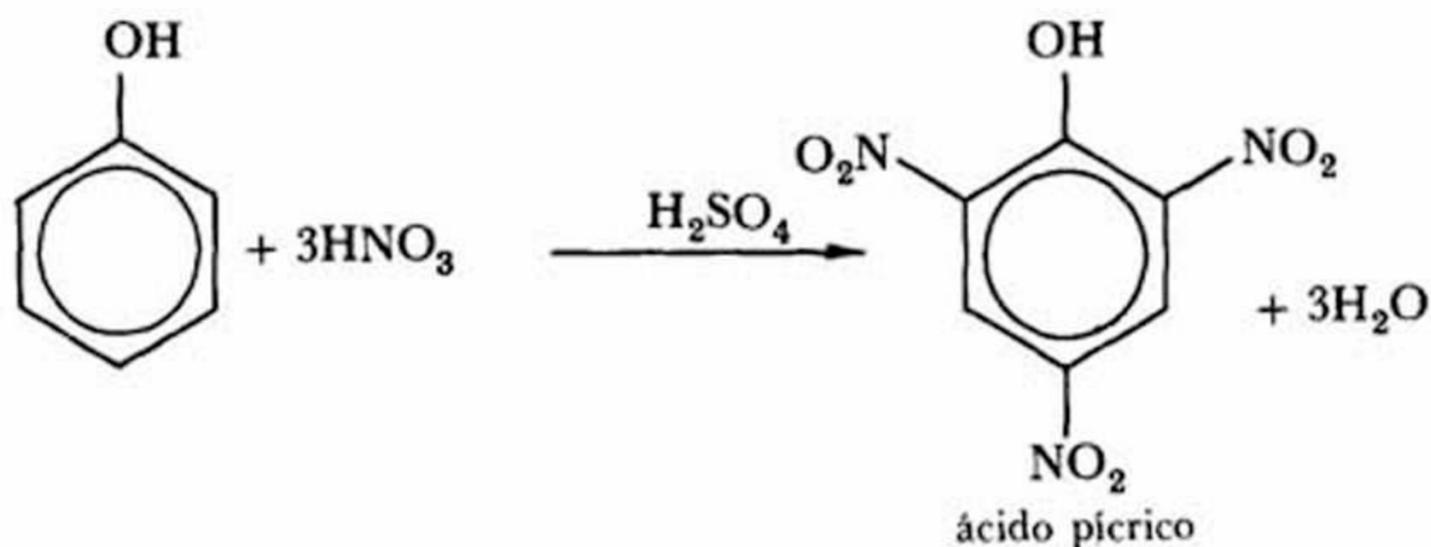
### 10.2.3. Formación de éteres

La estructura de los fenoles no permite una deshidratación intramolecular, como en el caso de los alcoholes, por lo que se obtienen *éteres en todos los casos*. Un catalizador especialmente útil para la deshidratación de fenoles es el óxido de torio, o **torina** ThO<sub>2</sub>.

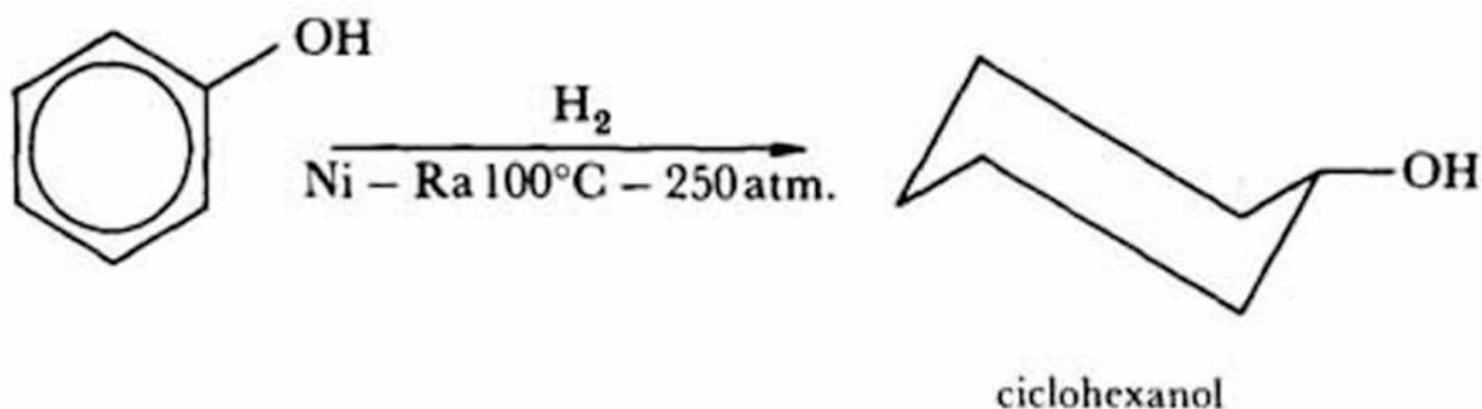


### 10.2.4. Reacciones del anillo bencénico

- (6.3.3) Recordemos que el grupo  $-\text{OH}$  era un sustituyente activador del anillo frente a la sustitución electrofílica. Por lo tanto, se ve facilitada la sustitución en *orto* y *para*.



Por lo demás, el anillo bencénico de los fenoles tiene las *mismas propiedades* que el de los hidrocarburos aromáticos. Así, por ejemplo, frente a reacciones de adición:



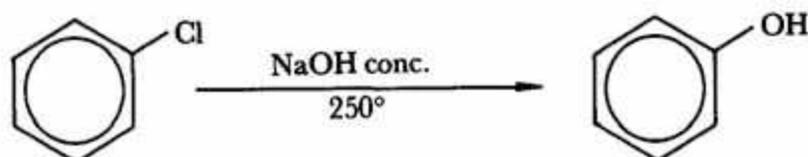
### 10.3. REACCIONES DE PREPARACION DE FENOLES

El fenol se utiliza en grandes cantidades como materia prima para la síntesis de muchos productos químicos. El fenol mismo se sintetiza a partir del benceno, por dos procedimientos distintos:

### 10.3.1. Sustitución de un halogenuro de arilo

Se parte generalmente de clorobenceno obtenido con un ácido de Lewis como catalizador:

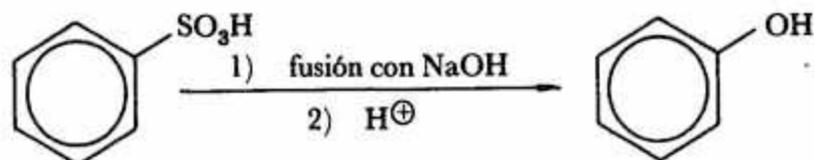
(6.3.2.1)



### 10.3.2. Fusión con sosa de los ácidos sulfónicos

Otras veces se aprovecha el derivado sulfonado del benceno:

(6.3.2.3)





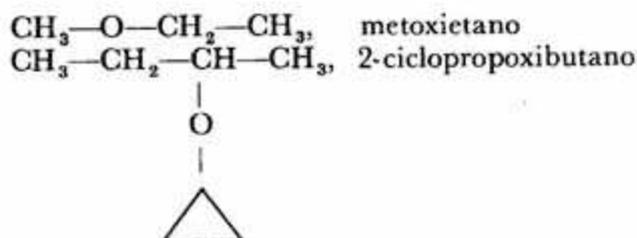
# 11. ETERES

## 11.1. FORMULACION Y NOMENCLATURA

Los éteres son compuestos que están formados por un oxígeno sustituido por dos radicales alquilo o arilo. Su grupo funcional es:

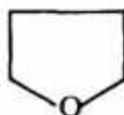


Los éteres se nombran considerando al grupo **alcoxi** R - O - como sustituyente de la cadena más larga. Así, por ejemplo:



El éter más comúnmente utilizado es el etoxietano,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ , llamado más frecuentemente por nombres convencionales, como *éter etílico*, o *éter sulfúrico* (por el papel que este ácido juega en su síntesis).

También hay éteres intramoleculares, que se conocen por nombres tradicionales, por ejemplo, el tetrahydrofurano, THF:



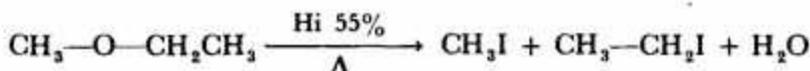
(8.1.) muy utilizado como disolvente para preparar reactivos de Grignard.

## 11.2. PROPIEDADES

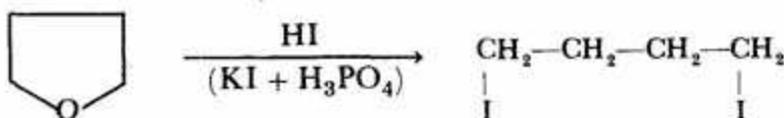
Los éteres son compuestos muy poco reactivos, y en consecuencia el número de sus reacciones es limitado. Por esta razón, los éteres se utilizan como disolventes en muchas reacciones orgánicas.

### 11.2.1. Ruptura de la molécula por HBr y HI

Los compuestos lineales reaccionan en caliente con HBr o HI dando ruptura de la molécula.

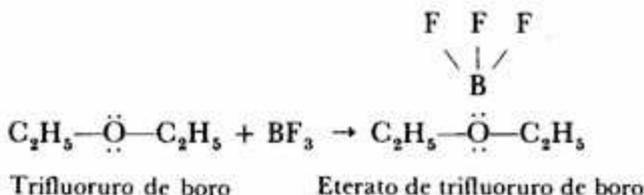


Los éteres cíclicos requieren un catalizador de ioduro potásico y ácido fosfórico.



### 11.2.2. Carácter básico de los éteres

(1.7) Debido a la presencia de dobletes no compartidos, los éteres tienen cierto carácter de *base de Lewis*, por lo que pueden formar *compuestos de coordinación* con ácidos de Lewis, como  $\text{BF}_3$  o  $\text{RMgX}$ .



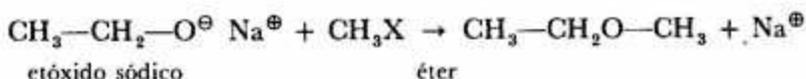
### 11.2.3. Sustitución electrofílica aromática de los alquil-aril éteres

En los alquil-aril éteres (ej. metoxibenceno), la sustitución electrofílica aromática se ve **favorecida**, pues el grupo alcoxi es activador (aunque no tanto como el hidroxilo) y *orto-para* dirigente. (6.3.3)

## 11.3. REACCIONES DE PREPARACION

### 11.3.1. Acción del ion alcóxido sobre los halogenuros de alquilo

Un buen procedimiento para sintetizar éteres se basa en la sustitución nucleofílica del halógeno de un halogenuro de alquilo por un anión alcóxido  $\text{RO}^-$ .



Esta reacción se conoce con el nombre de **síntesis de Williamson**. La reacción transcurre según el esquema  $\text{S}_{\text{N}}2$ , y, por tanto, sólo es útil para halogenuros primarios y algunos secundarios.

#### EJERCICIO

¿Qué resultaría del tratamiento de un halogenuro de alquilo terciario con un alcóxido (p.ej. etóxido sódico)? Escriba la reacción.

### 11.3.2. Deshidratación de alcoholes y fenoles

Como ya hemos mencionado, la mayoría de los alcoholes primarios, por tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dan olefinas o éteres según las condiciones de reacción. El mecanismo requiere la formación de un ion carbonio intermedio. Para obtener éteres con buen rendimiento, se precisa un *control cuidadoso de la temperatura*. Por otra parte, se requiere ir separando el éter por destilación a medida que se va formando, para desplazar el equilibrio en el sentido deseado. Por ejemplo, deshidratando el (9.3.4) (1.6.5)

etanol con ácido sulfúrico a 150° y destilando el producto, se obtiene éter etílico con buenos rendimientos, pero a 170° y sin destilación, el producto predominante es el etileno.

- (10.2.3) La deshidratación con *catalizadores sólidos* (ej.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ), también produce éteres con un control adecuado de la temperatura. En este caso, el mecanismo de la reacción parece ser del tipo  $\text{SN}_2$ , aunque en el caso de la formación de carbonio intermedio sea  $\text{SN}_1$ .

## EJERCICIOS

### CAPITULOS 10 y 11

11.1. ¿Cómo se podría convertir:

- el benceno en *p*-nitrofenol?,
- el benceno en 4-propilciclohexanol?,
- el fenol en ciclohexeno?,
- el tolueno en ácido *p*-nitrobenzoico?,
- el ciclohexanol en éter ciclohexílico?

11.2. Indique un procedimiento químico para distinguir entre:

- p*-clorofenol y *p*-clorobenzoico,
- 2,4-dinitrofenol y *m*-nitrofenol,
- o*-nitrofenol y *o*-aminofenol.

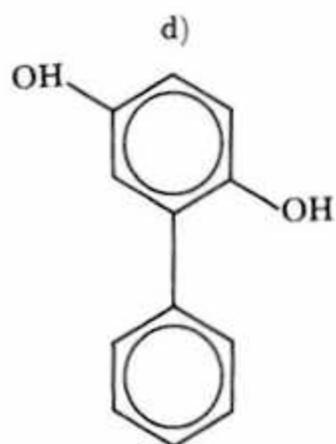
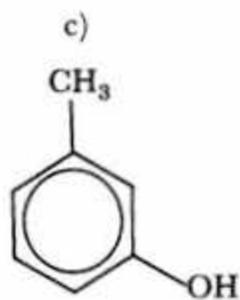
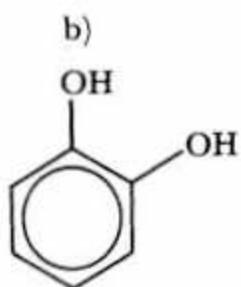
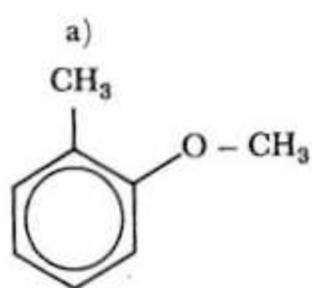
11.3. Formular y completar las ecuaciones siguientes:

- o*-cresol + H<sub>2</sub> (Ni Raney),
- m*-cresol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumante,
- p*-hidroxietilbenceno + NaOH,
- p*-nitrofenol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>,
- fenol + cloruro de etilo + AlCl<sub>3</sub>,
- metilpropiléter + HI 55 % (Δ),
- fenóxido potásico + clorobenceno (Δ).

11.4. Sintetizar, a partir de acetileno y los compuestos inorgánicos necesarios:

- éter etílico,
- 1-butanol.

11.5. Nombrar los siguientes compuestos:



## TEST DE AUTOVALORACION NUMERO 4

### COMPUESTOS ORGANOMETALICOS; ALCOHOLES; FENOLES

Tiempo: 20 minutos

#### Seleccionar la respuesta más correcta

Un compuesto X de composición centesimal: C = 45,9%  
H = 3,19%, Br = 51,0% se trata con magnesio en éter anhidro para dar Y. Al tratar Y con formaldehído y posterior hidrólisis, se obtiene Z. Calentando Z con  $\text{KMnO}_4$  concentrado y caliente se obtiene V que, por fusión con sosa da W. V es un líquido insoluble en agua pero soluble en disolventes apolares.

1. Señalar una posible estructura para X.

- bromocetano (A),
- bromobenceno (B),
- bromotolueno (C),
- bromuro de isopropilo (D),
- ninguno de los anteriores (E).

2. Señalar una posible estructura para Z.

- hidroximetilbenceno (A),
- iso*-butanol (B),
- etilfenol (C),
- p*-dimetilbenceno (D),
- Fenol (E).

3. Señalar una posible estructura para W.

- ác. benzoico (A),
- ác. bencenosulfónico (B),
- ác. butanoico (C),

- ác. 2-metilpentanoico (D),
- ninguno de los anteriores (E).

4. Señalar una posible estructura para V.

- ciclopentano (A),
- 2-penteno (B),
- fenol (C),
- benceno (D),
- tolueno (E).

5. A partir de V, el compuesto X puede obtenerse fácilmente:

- con bromuro de metilmagnesio (A),
- con bromo y bromuro sódico (B),
- con bromo y tribromuro de aluminio (C),
- con bromuro sódico y radiación ultravioleta (D),
- con ninguno de los anteriores (E).

6. El carácter ácido de los alcoholes:

- es más marcado que el de los fenoles (A),
- se debe a los dobles no compartidos del oxígeno (B),
- se pone de manifiesto frente a la sosa concentrada (C),
- es más marcado en los alcoholes terciarios (D),
- va acompañado de un carácter básico débil de los alcóxidos (E).

7. Los éteres:

- se obtienen por reacción del ion alcóxido sobre los halogenuros de alquilo (A),
- reaccionan en caliente con los halogenuros de hidrógeno (B),
- tienen cierto carácter de base de Lewis (C),
- todo lo anterior (D),
- nada de lo anterior (E).

8. Para la obtención de alcoholes:

- se tratan los derivados halogenados con NaOH concentrado y caliente (A),
- se recurre a reacciones de eliminación de halogenuros (B),
- se puede utilizar la hidrogenación catalítica de las cetonas (C),
- hay que partir de aldehído fórmico cuando se utiliza un reactivo de Grignard (D),
- no es conveniente la reducción de aldehídos o cetonas con  $\text{LiAlH}_4$  (E).

Emparejar cada número con la correspondiente letra:

- bromuro de metilmagnesio (A),
- bromuro de etilmagnesio (B),
- bromuro de 2-propilmagnesio (C),
- cualquiera de los anteriores (D),
- ninguno de los anteriores (E).

9. Puede reaccionar con la acetona para dar ter-butanol.
10. Puede reaccionar con fenol y  $\text{CO}_2$  para dar ácido benzóico.
11. Puede reaccionar con  $\text{O}_2$  para dar un alcohol secundario.

Emparejar cada número con la correspondiente letra.

- alcoholes (A),
- fenoles (B),
- ambos (C),
- ninguno (D).

12. Dan sales de sodio con NaOH concentrado.
13. Dan fácilmente reacciones de sustitución electrofílica.
14. Poseen hidrógeno activo.

Las preguntas números 15, 16 y 17 se contestan de acuerdo con la siguiente clave:

- Si las respuestas 1, 2 y 3 son correctas (A).
- Si las respuestas 1 y 3 son correctas (B).
- Si las respuestas 2 y 4 son correctas (C).
- Si las respuestas 1, 2, 3 y 4 son correctas (D).
- Si sólo la respuesta 4 es correcta (E).

15. La reacción de los reactivos de Grignard con óxido de etileno:
  - requiere un paso de hidrólisis para dar el alcohol (1),
  - introduce de una vez dos átomos de carbono (2),
  - da origen siempre a alcoholes primarios (3),
  - se debe al doble enlace  $\text{C} = \text{O}$  del óxido de etileno (4).
16. El *ter*-butanol (2-metil-2-propanol):
  - es un ácido más débil que el butanol (1),
  - sigue preferentemente mecanismos  $\text{S}_{\text{N}}2$  (2),
  - da reacciones de eliminación más difícilmente que el butanol (3),
  - tiende a dar olefinas más que éteres en las reacciones de eliminación (4).

## 17. Los fenoles:

- son ácidos incluso frente a metales de transición (1),
- son difícilmente esterificables por los ácidos (2),
- se deshidratan a éteres y nunca a olefinas (3),
- son más activos que el benceno frente a la sustitución electrofílica (4).

Las preguntas números 18, 19 y 20 se responden según la siguiente clave:

Si las dos proposiciones son verdaderas, y la relación causal que las une es correcta (A).

Si ambas proposiciones son verdaderas, pero no están unidas por una relación causal (B).

Si la primera proposición es verdadera y la segunda es falsa (C).

Si la primera proposición es falsa y la segunda verdadera (D).

Si ambas proposiciones son falsas (E).

18. Los fenoles son ácidos más fuertes que los alcoholes porque, el ion fenato es menos estable que el ion alcoholato (alcóxido).
19. Los alquilariléteres son más activos que el benceno en la sustitución electrofílica, porque, los alquilariléteres tienen cierto carácter de base de Lewis.
20. Los reactivos de Grignard reaccionan con los acetilenos verdaderos, porque, los acetilenos verdaderos tienen un «hidrógeno activo».

Las **respuestas correctas** del test se hallan en la página 307.

18-20 respuestas correctas es un resultado **MUY BUENO**.

15-17 respuestas correctas es un resultado **BUENO**.

13-15 respuestas correctas es un resultado **REGULAR**.

Menos de 13 respuestas correctas es un resultado **INSUFICIENTE**.

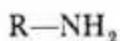
Revise los puntos en que sus respuestas no han sido **correctas**. Si su resultado es **INSUFICIENTE**, revise toda la materia **correspon-**diente al test.

# 12. AMINAS Y NITRODERIVADOS

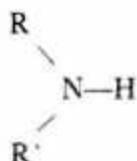
## 12.1. ESTRUCTURA Y NOMENCLATURA

Las aminas son compuestos que pueden ser considerados como derivados del amoníaco  $\text{NH}_3$ , por sustitución de los hidrógenos por radicales alquilo. Así pues, el nitrógeno de estos compuestos tiene siempre el número de oxidación +3. La sucesiva sustitución de los hidrógenos de una misma molécula de amoníaco determina cambios cualitativos en la reaccionabilidad de la amina formada, y así se distinguen:

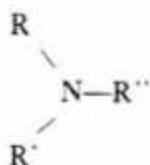
—las aminas primarias



—las aminas secundarias

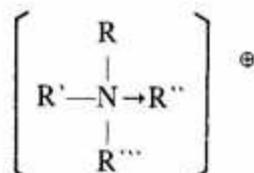


—las aminas terciarias



(1.7) Algunas de las propiedades de las aminas son específicas de uno de estos grupos, pero todas ellas tienen en común las propiedades «básicas» (según Lewis) debidas al doblete electrónico no apareado que posee el nitrógeno.

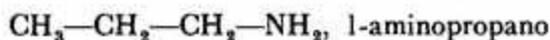
(1.3.5) Por otra parte, el mismo doblete puede, por medio de un enlace dativo, originar una cuarta sustitución en el nitrógeno, con lo que se obtienen compuestos del tipo:



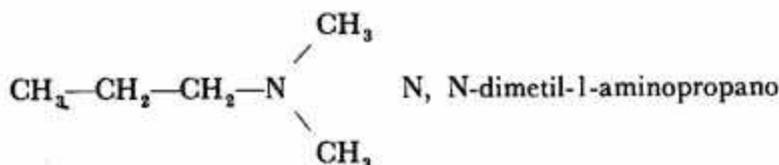
Estos derivados no pertenecen al grupo de las aminas, sino que se denominan **compuestos de amonio cuaternario**.

Las aminas primarias se nombran según el hidrocarburo correspondiente, precedido del prefijo **amino-** y del número que indica la posición del grupo nitrogenado.

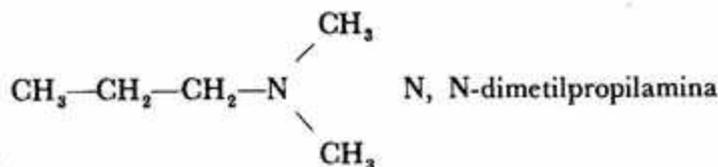
Ejemplo:



Las aminas secundarias y terciarias se nombran considerando las sustituciones sucesivas del segundo y tercer átomo de hidrógeno por radicales alquilo:



También es muy frecuente nombrar las aminas con el nombre de los radicales alquilo sustituyentes y la terminación amina.



Por último, recordaremos que algunas aminas reciben preferentemente nombres tradicionales, como la *anilina* (IUPAC: aminobenceno).

**EJERCICIO**

Dibujar la estructura molecular e indicar las hibridaciones y tipos de enlace de la metilamina y la dimetilamina.

**12.2. PROPIEDADES**

Según lo expuesto en la sección anterior, algunas propiedades dependen del *doblete electrónico no apareado del nitrógeno*, y son por ello comunes a todas las aminas. Otras propiedades exigen al menos *un hidrógeno unido al nitrógeno*, y son privativas, por lo tanto, de las aminas primarias y secundarias. Finalmente, hay reacciones exclusivas del grupo  $-\text{NH}_2$ , y que sólo se dan, en consecuencia, en las aminas primarias.

**12.2.1. Reacciones del N y su doblete no apareado (comunes a todas las aminas)**

12.2.1.1. Las aminas, en disolución acuosa, se comportan como *bases*. La basicidad de las aminas experimenta una serie de variaciones fácilmente correlacionables con su estructura, y que vamos a comentar a continuación.

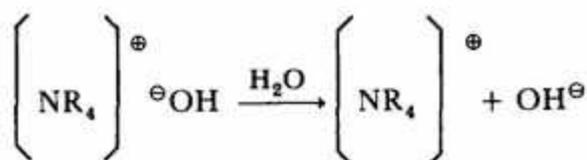
Las aminas secundarias son más básicas que las primarias, lo cual se explica por el efecto dador de electrones de los grupos alquilo. Al haber dos grupos en vez de uno, el doblete responsable de la basicidad se halla más activado en las aminas secundarias y, al mismo tiempo, el ácido conjugado está más estabilizado.



En cambio, las aminas terciarias y aromáticas son bases más débiles que las primarias. La explicación de este hecho experimental hemos de buscarla en la estabilización adicional que proporciona en estos casos la resonancia al doblete no apareado.

Los compuestos de amonio cuaternario son mucho más básicos que cualquiera de las aminas, pero su basicidad no depende ya de ningún doblete no apareado, sino de su capacidad de disociación con liberación de hidróxilos.

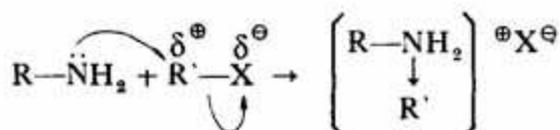
(1.5)



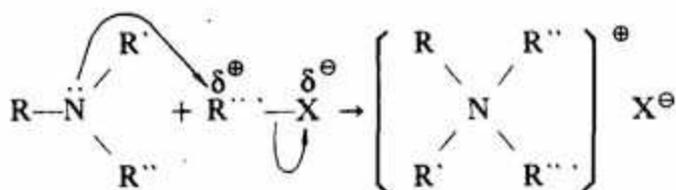
Podemos resumir la diferencia de basicidad de esta serie de compuestos como sigue:



12.2.1.2. El doblete no apareado del nitrógeno de las aminas puede ser atacado por un núcleo electrófilo: si este núcleo es un carbono, se originan *sales de amonio sustituidas*:



Estas sales de amonio suelen ser inestables, salvo en el caso en que procedan de aminas terciarias, con lo que se obtienen *sales de amonio cuaternario*.

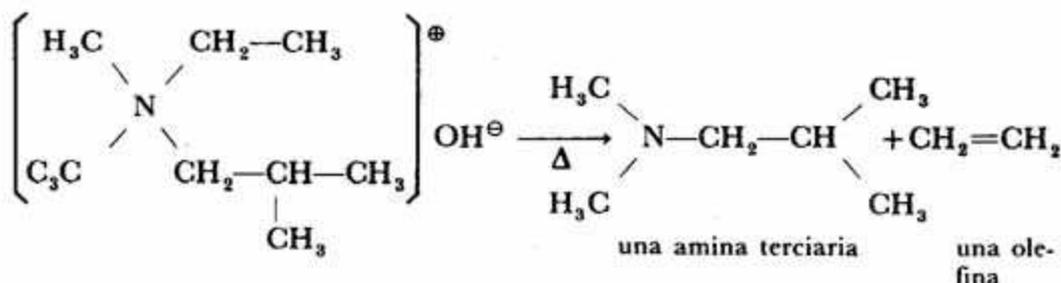


Las sales cuaternarias, por tratamiento con óxido de plata húmedo, dan lugar a los correspondientes **hidróxidos**, cuyo fuerte carácter básico ya hemos comentado.

Las bases de amonio cuaternario se descomponen por el calor, dando una olefina y una amina terciaria (**degradación de Hofmann\***). El mecanismo

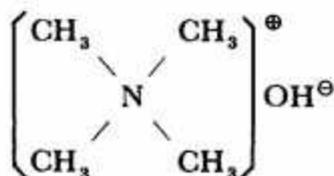
\* August Wilhelm von Hofmann (1818-1892). Nació en Giessen (Alemania). Fue alumno de Liebig y profesor en Bonn, Londres y Berlín. Fue Presidente de la Sociedad Química Inglesa y de la Sociedad Química Alemana.

es parecido a la eliminación  $E_2$  de los halogenuros de alquilo. En el caso en que puedan eliminarse varias olefinas distintas, se elimina preferentemente la menos ramificada, *al contrario de lo que postula la regla de Zaitsev* para los halogenuros de alquilo.



También aquí, como en el caso de los derivados halogenados, la eliminación  $E_2$  se produce por un ataque del hidroxilo a un carbono en posición  $\beta$  respecto del heteroátomo. Las razones por las que la regla de Zaitsev no es válida en esta ocasión no están bien aclaradas.

En el caso del hidróxido de tetrametilamonio

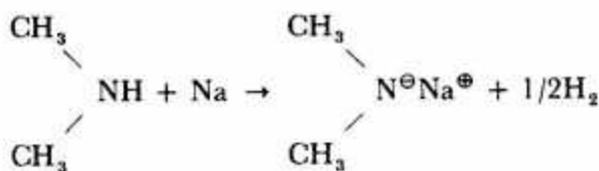


el calentamiento conduce a la formación de la amina terciaria, trimetilamina y metanol.

La reacción de degradación de Hofmann tiene importancia para la determinación de estructuras de productos naturales complejos que contienen nitrógeno, como los *alcaloides*.

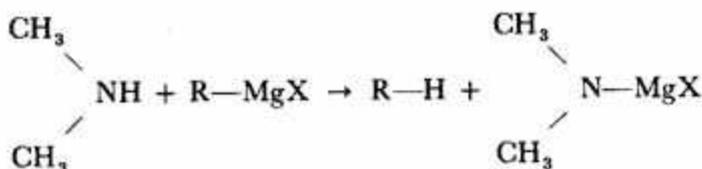
### 12.2.2. Reacciones del grupo N - H (aminas primarias y secundarias)

El carácter básico bastante marcado de las aminas primarias y secundarias nos hace olvidar a veces que poseen también estos compuestos un **carácter ácido**, aunque muy débil. En efecto, el átomo de hidrógeno unido al nitrógeno puede protonarse frente a bases muy fuertes, como el sodio metálico. La *dialquilamida sódica* así formada es una base muy fuerte, que se utiliza en reacciones de deshidrohalogenación.



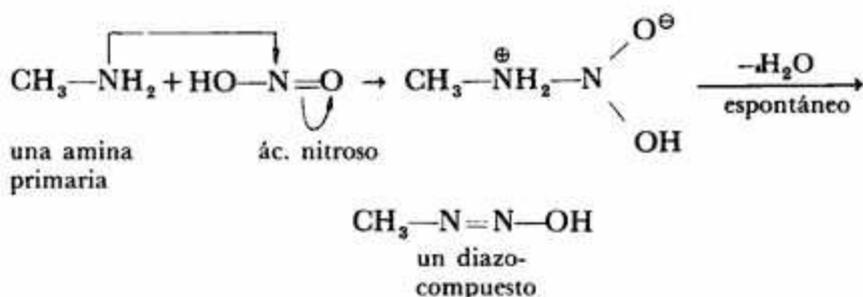
El carácter ácido de estos hidrógenos se manifiesta también frente a los reactivos de Grignard.

(8.3.1.1)



### 12.2.3. Reacciones del grupo $\text{NH}_2$ (exclusivas de las aminas primarias)

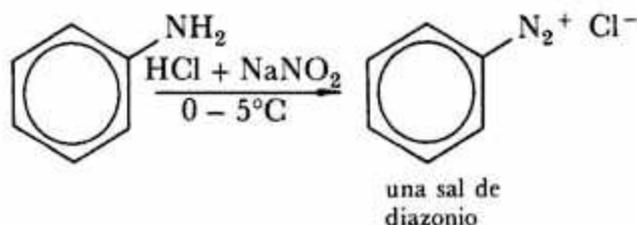
Una serie de reacciones de las aminas que ofrece gran interés es la que dan con el ácido nitroso. Habitualmente este ácido se prepara en el mismo matraz de reacción, con nitrito sódico y ácido clorhídrico:



Estas reacciones de diazoación conducen en el caso de las aminas primarias alifáticas, a compuestos que se destruyen al poco tiempo por desaminación:



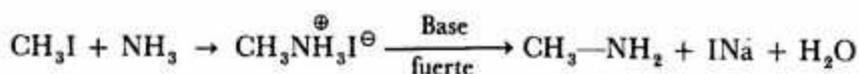
En cambio, las aminas aromáticas, dan diazocompuestos particularmente estables, llamados **sales de diazonio**:



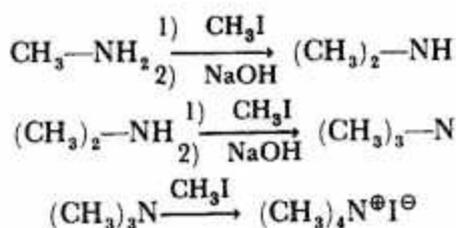
Estas sales de diazonio, fácilmente obtenibles a partir del benceno, son muy útiles para la síntesis de derivados aromáticos.

### 12.3. PREPARACION DE AMINAS Y COMPUESTOS DE AMONIO CUATERNARIO

12.3.1. *A partir del amoníaco y de un halogenuro de alquilo, es fácil obtener una serie de derivados progresivamente más sustituidos:*



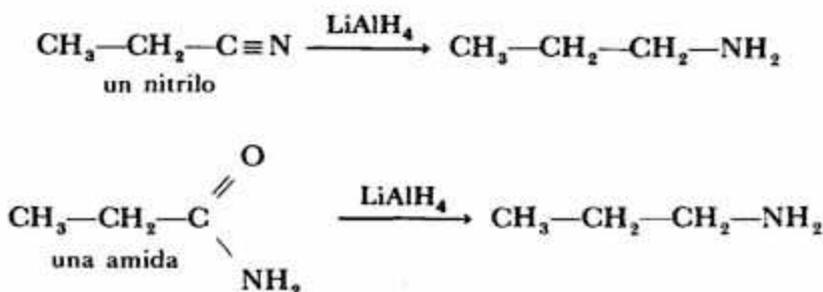
La amina primaria continúa reaccionando para dar los productos más sustituidos:



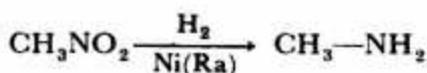
Esta serie de reacciones se ve muy facilitada cuando el derivado halogenado es susceptible de reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  pero no de eliminación  $\text{E}_2$ . (7.2.)

#### 12.3.2. Reducción de compuestos nitrogenados

Muchas aminas pueden obtenerse por reducción de otros compuestos nitrogenados. La reacción más conveniente se verifica reduciendo los nitrilos a las amidas con hidruros metálicos:

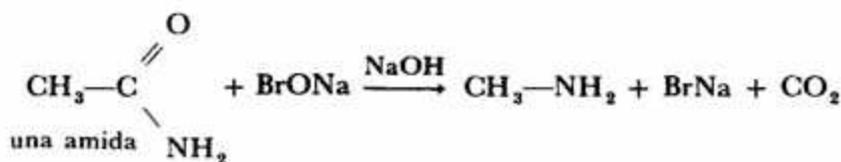


Los *nitroderivados* se reducen con buenos rendimientos por hidrogenación catalítica:



### 12.3.3. Reacción de Hofmann

Un caso particular de obtención de aminas por reducción es la reacción de las amidas con *hipobromito sódico*, conocida como **reacción de Hofmann**:

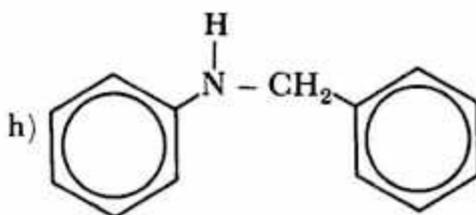
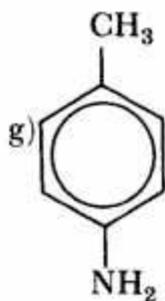
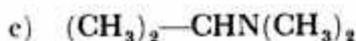
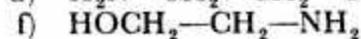
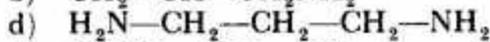
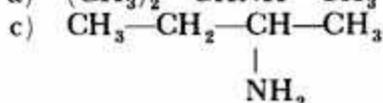
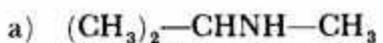


La amina así formada tiene un átomo de carbono menos que la amida original.

## EJERCICIOS

### CAPITULO 12

12.1. Nombrar los siguientes compuestos:



12.2. Formular y completar las reacciones:

- ác. acético + etilamina,
- ác. nitroso + metilamina,
- ioduro de tetrametilamonio +  $\text{Ag}_2\text{O}$  húmedo,
- ác. nitroso + trietilamina,
- metilamina + ioduro de metilmagnesio,
- metiletilamina + Na.

12.3. Indicar como podría hacerse las siguientes conversiones:

- acetona a 2-propilamina,
- cloruro de metilo o etilamina,
- etano a etilamina,

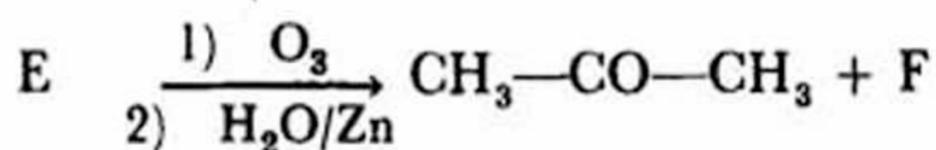
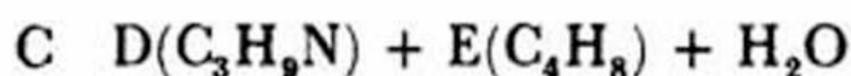
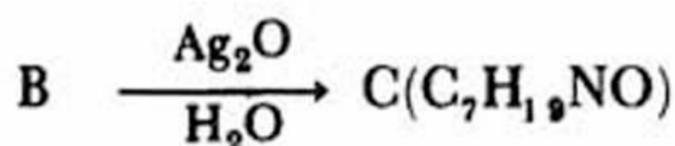
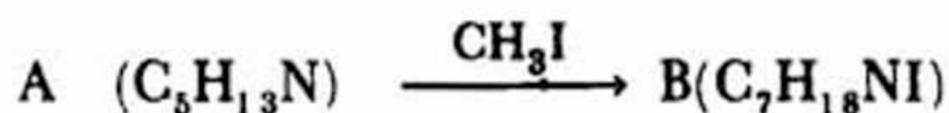
- d) propileno a propilamina,
- e) dimetilamina a trimetilamina,
- f) butilamina a 1-buteno.

12.4. Indicar un método químico para distinguir entre:

- a) hexilamina y hexanol,
- b) dibutilamina y butanonitrilo.

12.5. ¿Qué productos se obtendrán por la reacción de degradación de Hofmann de la t-butilamina? ¿Y de la ciclopentilamina?

12.6. Identificar los compuestos A, B, C, D, E y F que participan en la siguiente serie de reacciones:



# 13. ALDEHIDOS Y CETONAS

## 13.1. ESTRUCTURA

Los aldehidos y las cetonas constituyen un bloque único de compuestos, puesto que, en realidad, poseen un grupo funcional común, el llamado grupo **carbonilo**.



Los compuestos carbonílicos que poseen el grupo funcional en un carbono primario se llaman **aldehidos**, y los que lo poseen en un carbono secundario, se llaman **cetonas**.

Tanto el oxígeno como el carbono implicados en el grupo poseen orbitales híbridos  $sp^2$ . Dos de estos orbitales, uno procedente de cada átomo, se superponen frontalmente para originar un orbital molecular tipo  $\sigma$ . Los dos orbitales  $p$ , uno de cada átomo, que no habían participado en la hibridación, se superponen lateralmente originando un orbital molecular  $\pi$ . (1.3.4.2)

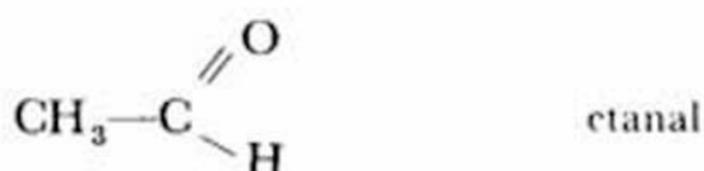
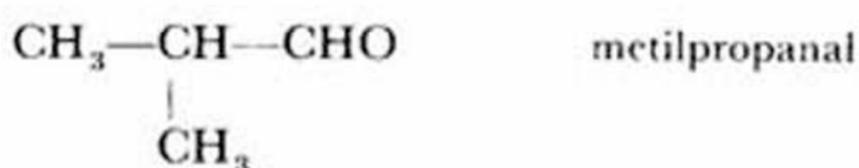
Pero, a diferencia del doble enlace carbono-carbono, la nube electrónica del orbital *no está dispuesta simétricamente* sobre los dos átomos. El oxígeno, al ser más electronegativo, atrae los electrones con más fuerza que el carbono. (1.3.3)

Podemos, pues, hablar de una carga parcial negativa sobre el oxígeno, y una carga parcial positiva sobre el carbono.



## 13.2. NOMENCLATURA

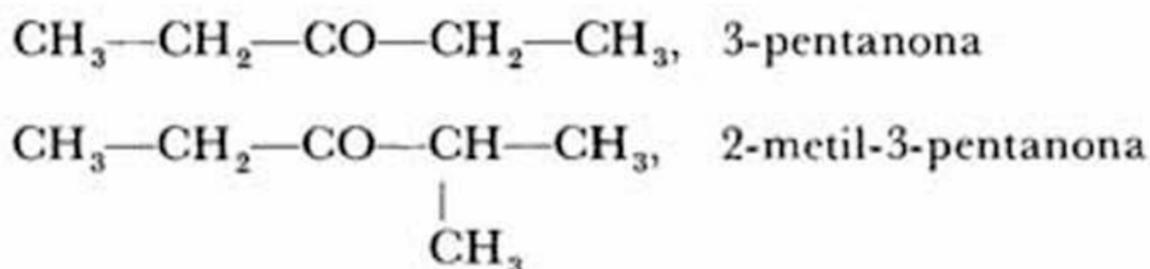
13.2.1. La IUPAC recomienda nombrar los **aldehidos** con la raíz correspondiente a la cadena carbonada y la terminación **-al**. Así, por ejemplo:



A menudo se nombran también con nombres vulgares, como aldehido fórmico o formaldehido (IUPAC: metanal), aldehido acético o acetaldehido (IUPAC: etanal), etc.

13.2.2. Las **cetonas** se nombran, en la nomenclatura IUPAC, con la raíz correspondiente a la cadena carbonada, seguida de la terminación **-ona** y precedida del número que indica su localización en la cadena.

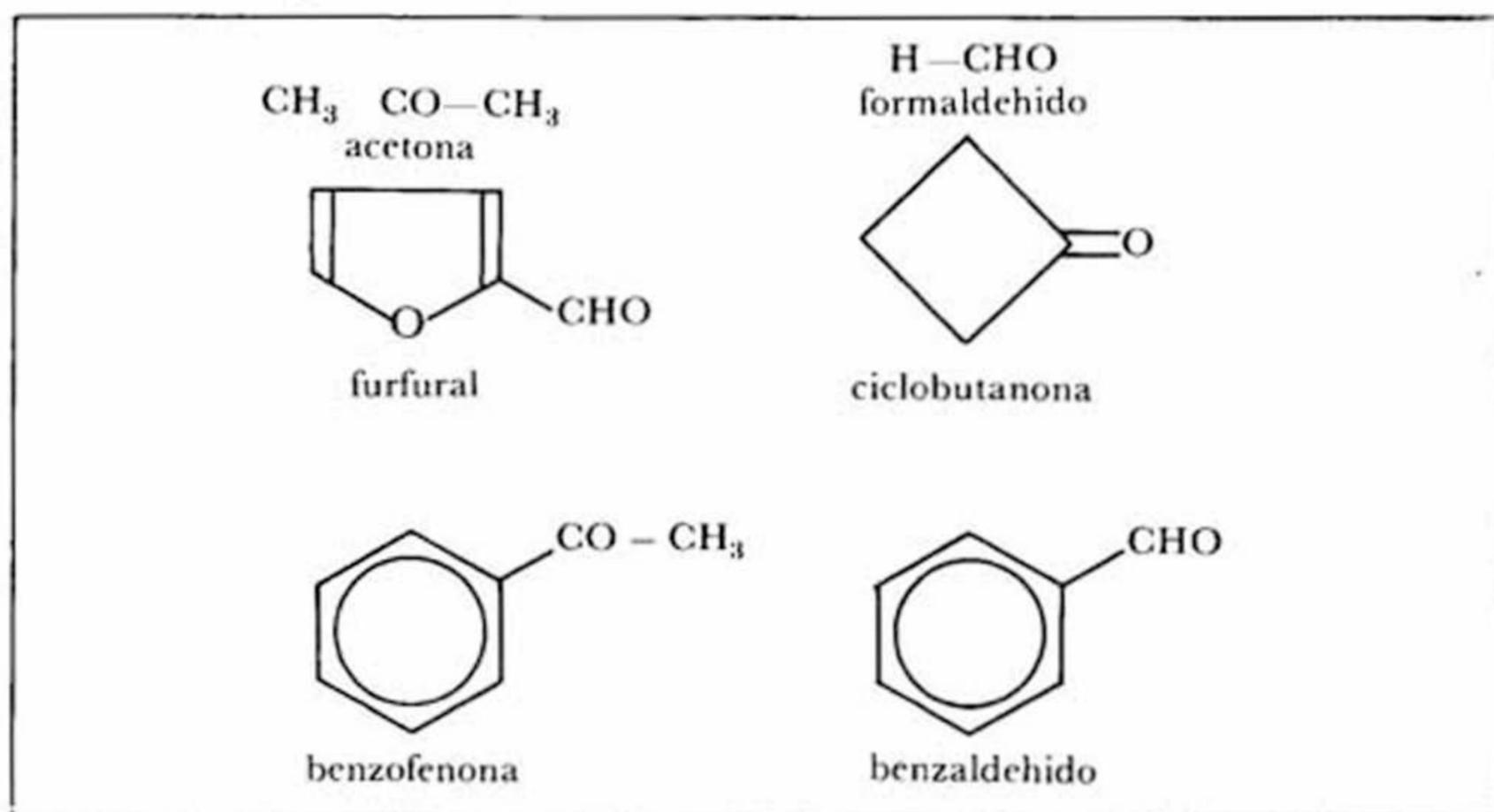
Así, por ejemplo:



También es habitual designarlas con los nombres de los radicales que sustituyen el grupo carbonilo, seguidos de la terminación **-cetona**. Así, la metiletilcetona (IUPAC: butanona), o la dietilcetona (IUPAC: 3-pentanona).

Además la propanona suele designarse comúnmente con el nombre tradicional de **acetona**.

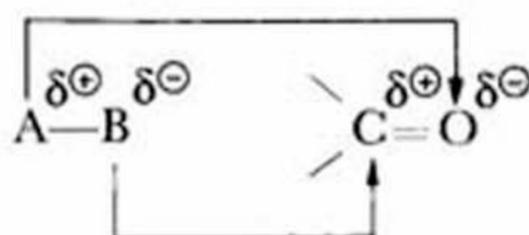
Tabla 12.1. Algunos compuestos carbonílicos de interés



### 13.3. PROPIEDADES COMUNES A ALDEHIDOS Y CETONAS

Las reacciones típicas del grupo carbonilo siguen el esquema de las reacciones de adición. Ahora bien, como el doble enlace no es simétrico, la incorporación de adendos asimétricos se orienta de modo que *la parte más electropositiva del adendo enlaza con el oxígeno, y la más electronegativa con el carbono.*

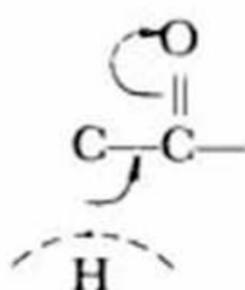
(8.3.2.1)



Por otra parte, los aldehidos y cetonas muestran reacciones que no se deben inmediatamente al grupo funcional, sino a la influencia que éste ejerce en los carbonos vecinos. El desplazamiento de la nube electrónica hacia el oxígeno repercute también en los carbonos contiguos, a causa del *efecto inductivo*. Así, pues, la nube electrónica de estos carbonos se halla debilitada, y los hidrógenos que están unidos a ellos pueden liberarse más fácilmente, es decir, son más «ácidos».

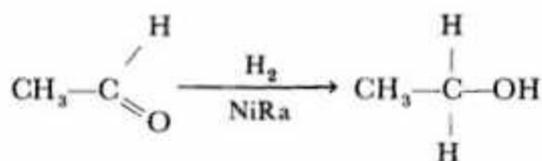
(3.3.1.4)

(1.7)

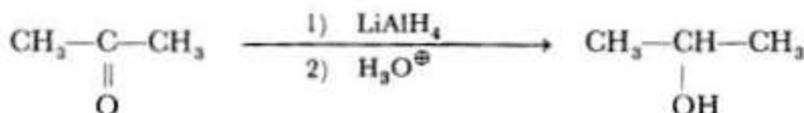


### 13.3.1. Reacciones de adición al carbonilo

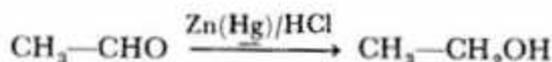
- (3.3.11) **13.3.1.1. Hidrogenación.** El grupo carbonilo es susceptible de hidrogenación catalítica, por los mecanismos anteriormente señalados, sin que en la reacción intervenga la asimetría del grupo.



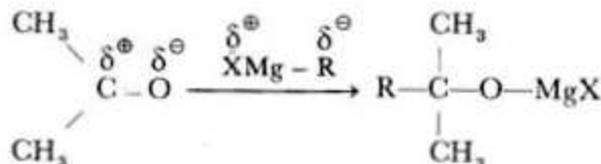
- (9.4.3) Igualmente se pueden aplicar al grupo carbonilo los procedimientos de reducción por hidruros metálicos,



o la reducción con amalgama de zinc y ácido clorhídrico (**reducción de Clemmensen\***).

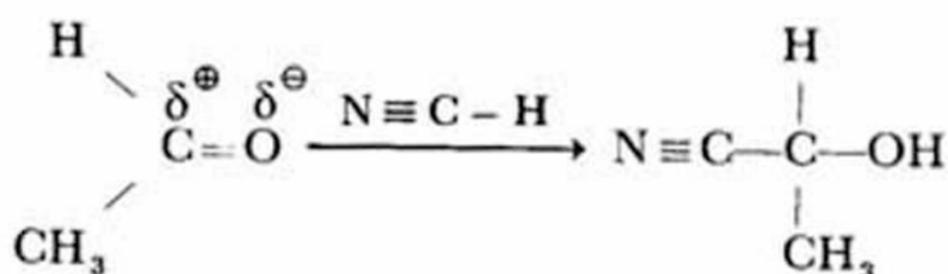


13.3.1.2. En el capítulo 8 ya quedó sobradamente detallada la adición al grupo carbonilo de los **reactivos de Grignard**.

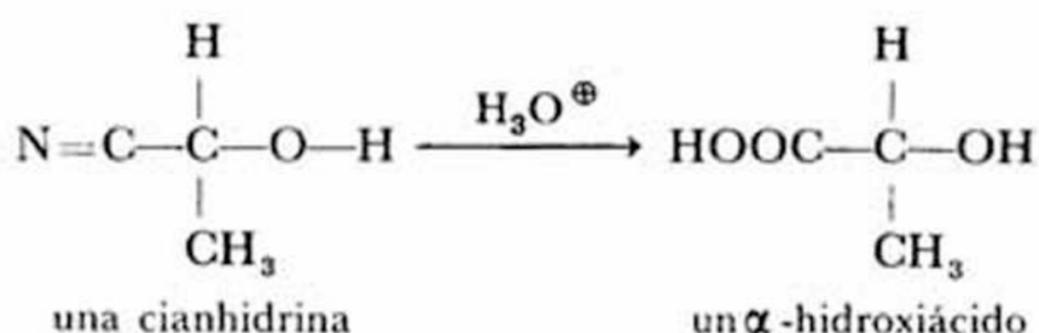


13.3.1.3. Es clásica la adición del cianuro de hidrógeno ( $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ ) a los aldehidos y cetonas, para dar las llamadas **cianhidri-  
nas**.

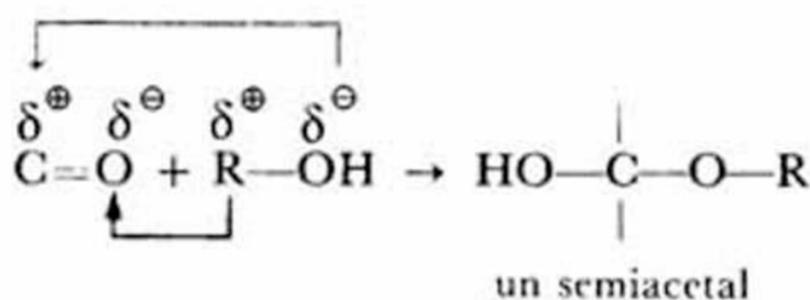
\* E. Ch. Clemmensen (1876-1941). Nació en Odense (Dinamarca). Se doctoró en Coopenhague. Fundó y dirigió la compañía «Clemmensen Chem. Corp.» en Newark (Nueva York, U.S.A.).



Las cianhidrinas son muy útiles en síntesis porque constituyen un método sencillo para alargar paso a paso la cadena carbonada. En efecto, el grupo *ciano* se hidroliza fácilmente para dar un grupo *carboxilo*.

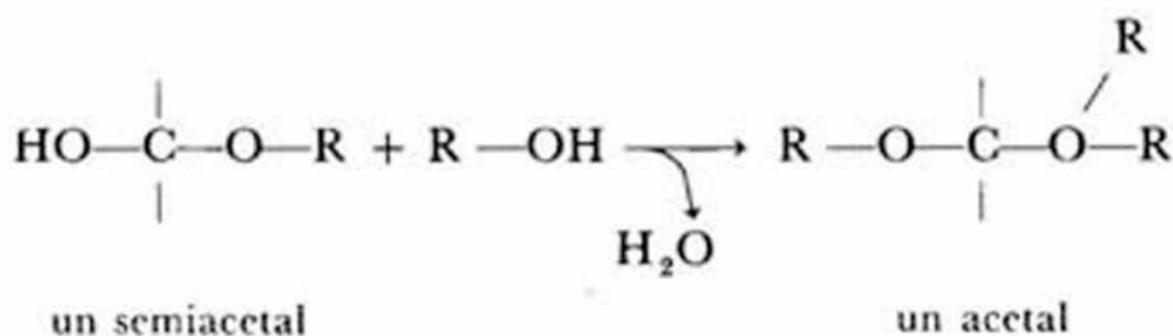


13.3.1.4. También pueden los compuestos carbonílicos adicionar alcoholes, para dar los llamados **semiacetales**.



En la reacción aparece un grupo hidroxilo unido al carbono que antes era carbonílico. Nótese que este hidroxilo procede del alcohol. También se observa un grupo C – O – R. Este grupo *no es un éter*, sino un semiacetal, *bastante más reactivo* que los éteres.

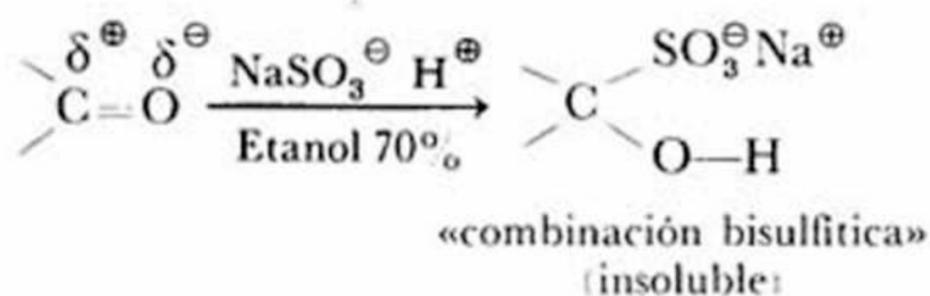
Los semiacetales pueden reaccionar con una nueva molécula de alcohol, para dar **acetales**.



La química de *glúcidos* presenta numerosos ejemplos de semiacetales y acetales de interés biológico.

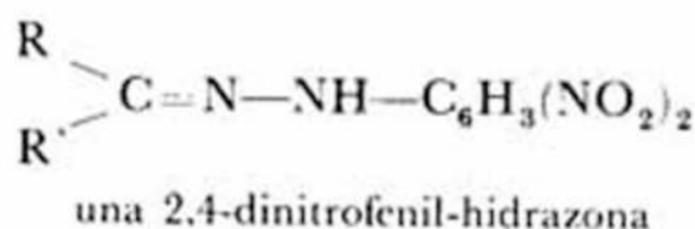
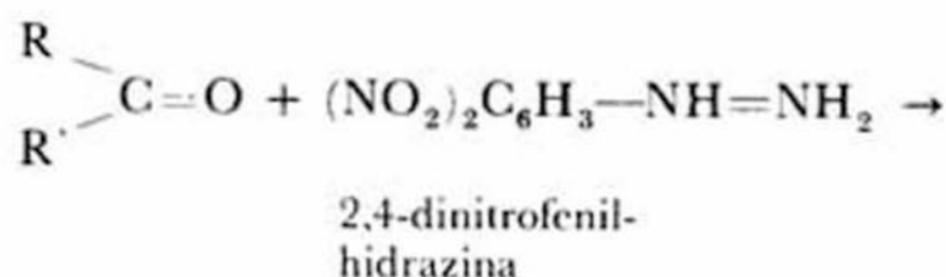
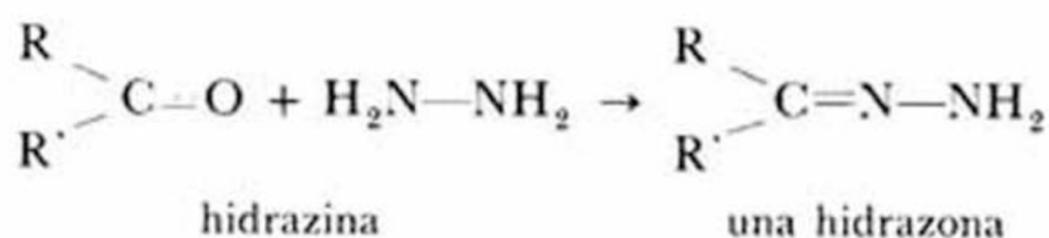
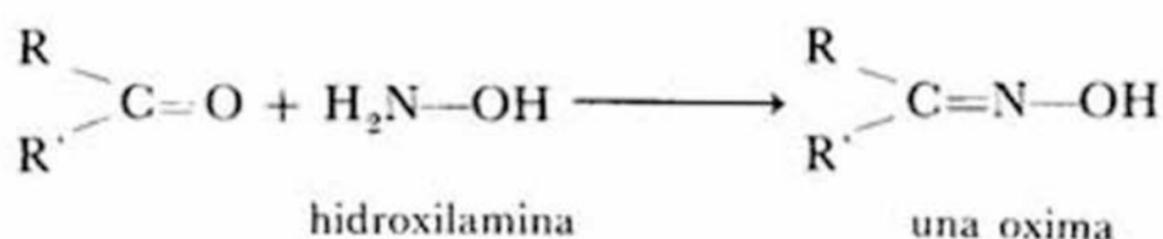
13.3.1.5. **Para purificar** compuestos carbonílicos a partir de una mezcla que contiene moléculas con otros grupos funcionales, es útil la precipitación de aldehidos y cetonas con **bisulfito sódico**, que

se adiciona reversiblemente a los compuestos carbonílicos y los hace insolubles en disolventes orgánicos. La «combinación bisulfítica» así formada se extrae fácilmente en medio acuoso.



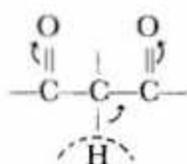
El compuesto carbonílico se regenera fácilmente una vez purificado, por acidificación y extracción en fase orgánica.

(1.4.6) 13.3.1.6. Cuando se hace necesario recurrir a la **síntesis de derivados** para identificar un aldehído o una cetona, se suelen emplear, entre otras, las siguientes adiciones:

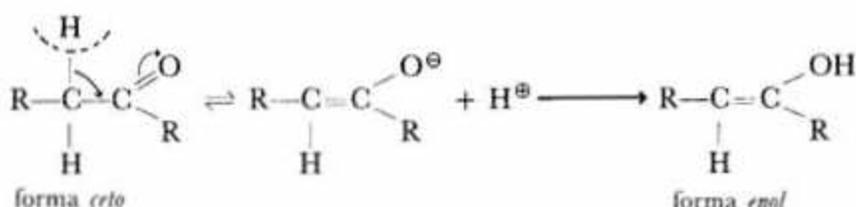


### 13.3.2. Reacciones debidas a la movilidad del hidrógeno del carbono adyacente

De la acidez del hidrógeno situado en un carbono en posición  $\alpha$  (contiguo) al carbonilo dependen una serie de reacciones del máximo interés, particularmente cuando el carbono portador de *hidrógenos activos* se hallan entre dos grupos carbonilo, cuyos efectos inductivos se suman.



13.3.2.1. Un caso muy frecuente de reacción intramolecular debida a hidrógenos activos lo constituye la llamada **tautomería cetoenólica**, (4.3.1.3) en la que la proporción de forma enólica aumenta con la mayor movilidad del hidrógeno unido a un carbono  $\alpha$ .

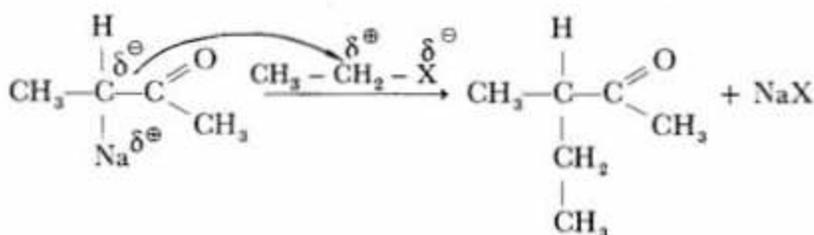


13.3.2.2. Otra reacción muy importante, debida a los hidrógenos activos, es la llamada **sodación-alkilación**.

La reacción se lleva a cabo en un *medio básico muy fuerte*, etóxido o terbutóxido sódico, que sirve para poner de manifiesto la acidez del hidrógeno en  $\alpha$ . En primer lugar, un ion sodio sustituye al hidrógeno que abandona la molécula.



Se forma así un intermedio de reacción de alta energía, que reacciona inmediatamente en presencia de un halogenuro de alquilo, dando un alargamiento de la cadena carbonada.



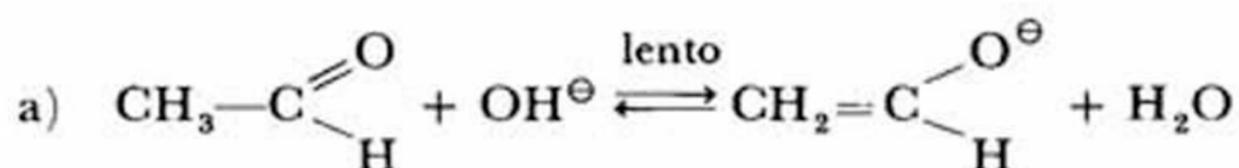
13.3.2.3. **Condensación aldólica.**

En este tipo de condensación reaccionan dos aldehidos, o dos cetonas, o un aldehido y una cetona, para dar un compuesto con una función carbonilo y una función alcohol, llamado **aldol**. Uno de los dos compuestos carbonílicos que intervienen en la condensación ha de tener un hidrógeno activo.

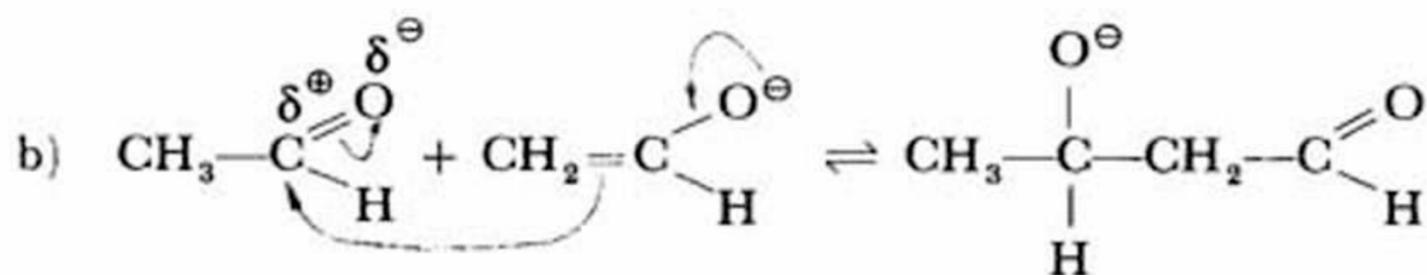
Una dificultad esencial es que la condensación *transcurre a través de varios equilibrios*, y hay que forzar las condiciones para desplazarlos en el sentido deseado. Aun así, el rendimiento nunca es del 100%.

Presentamos a continuación el mecanismo de una condensación aldólica catalizada por una base.

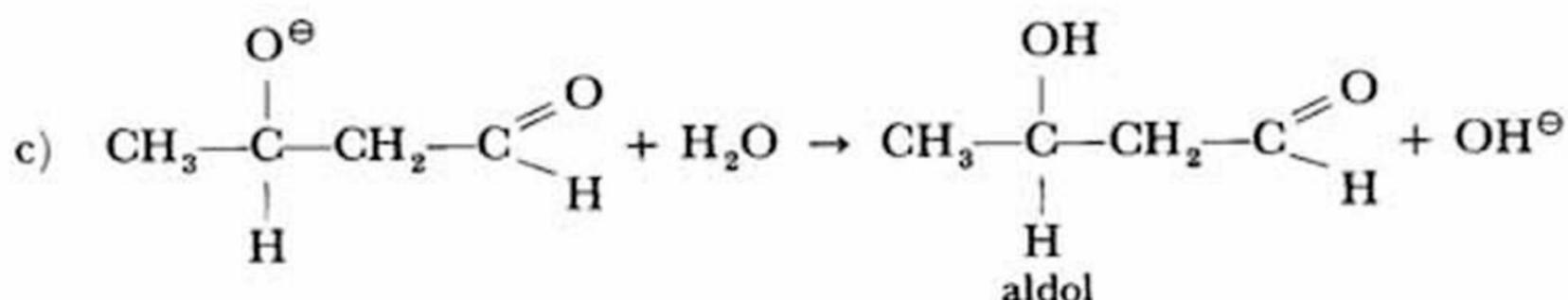
En primer lugar, hay una *tautomería cetoenólica* del compuesto con hidrógeno activo.



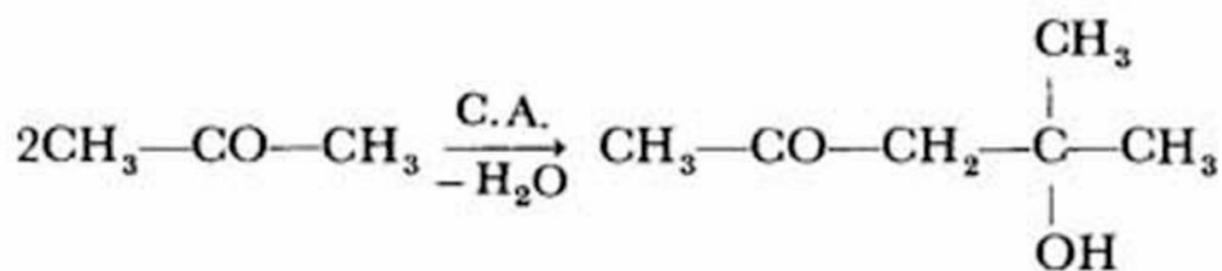
El doble enlace del enol constituye un *centro nucleofílico* que ataca al carbono con carga parcial positiva de una nueva molécula de compuesto carbonílico:



La base así formada está en equilibrio con el aldol:



A modo de resumen veamos ahora el *balance global* de la condensación aldólica de dos moléculas de propanona.

**EJERCICIO**

¿Cuántos productos diferentes da la condensación del etanal con la acetona? Escribir sus fórmulas.

¿Con qué compuesto se podría condensar el acetaldehído para que diera un sólo derivado de condensación?

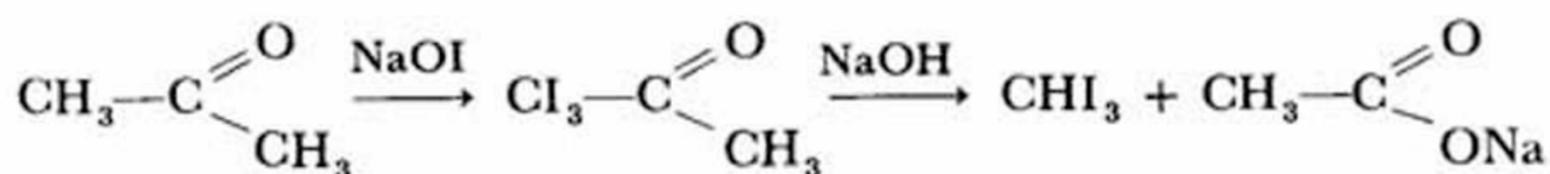
### 13.4. REACCIONES DE DIFERENCIACION DE ALDEHIDOS Y CETONAS

13.4.1. El procedimiento más clásico y más sencillo de cuantos se usan en el laboratorio para distinguir los aldehídos de las cetonas es el ensayo de su poder reductor mediante el «**dicor de Fehling**», solución alcalina de Cu (II).

Los aldehídos reducen el Cu (II), azul, a Cu (I), rojo ladrillo, a costa de oxidarse a ácidos. Las cetonas no pueden oxidarse, y por eso no dan color rojo con el reactivo de Fehling.

Por la misma razón, los aldehídos y no las cetonas reducen la plata Ag (I) en una disolución de AgNO<sub>3</sub>, depositando un «*espejo de plata*» en las paredes del tubo.

13.4.2. La llamada «**reacción del iodoformo**» es positiva para las metilcetonas (CH<sub>3</sub> - CO - R). Se basa en que la halogenación en medio alcalino del carbono en α facilita la sustitución sucesiva de los otros hidrógenos, hasta que se obtiene el derivado trihalogenado. A continuación, la hidrólisis alcalina libera una sal sódica y una molécula de *iodoformo* CHI<sub>3</sub>, que precipita en forma de sólido amarillo.

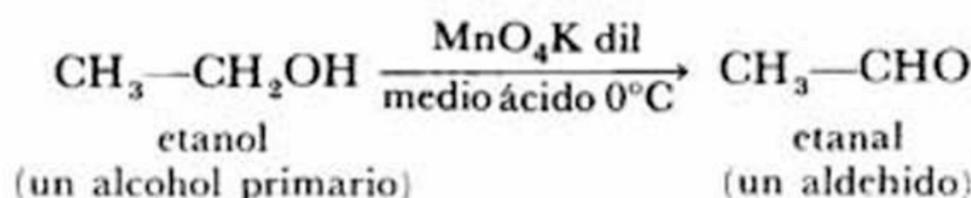
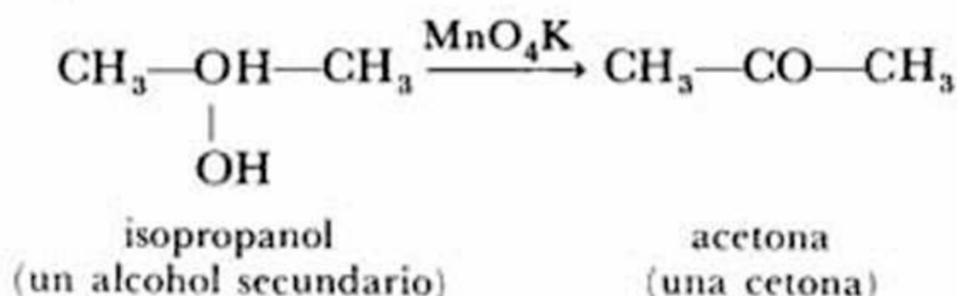


También dan la reacción del iodoformo el acetaldehído, el etanol, y otros compuestos que conducen a metilcetonas en las condiciones en que tienen lugar la reacción.

## 13.5. REACCIONES DE PREPARACION DE COMPUESTOS CARBONILICOS

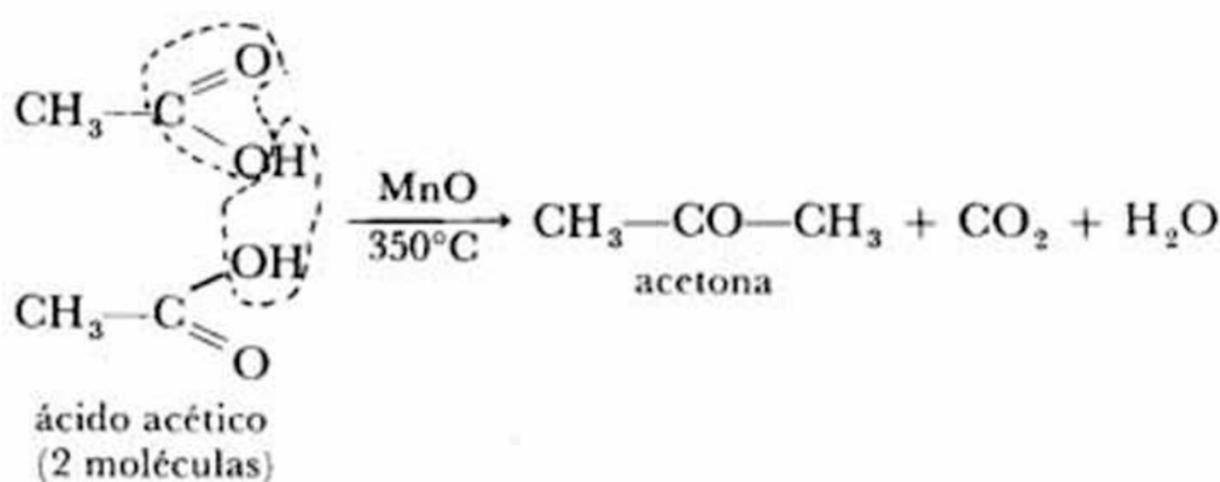
Los compuestos carbonílicos están en un grado de oxidación intermedio entre los alcoholes y los ácidos carboxílicos. Por ello, aldehidos y cetonas pueden obtenerse por oxidación de los primeros, o por reducción de los segundos.

13.5.1. La oxidación de *alcoholes secundarios* conduce fácilmente a cetonas. Los *alcoholes primarios*, en cambio, deben oxidarse en condiciones cuidadosas para evitar la ulterior oxidación del aldehido a ácido.



(9.3.5) También se puede recurrir a *deshidrogenar los alcoholes* en forma de vapor por cobre a  $300^\circ\text{C}$ .

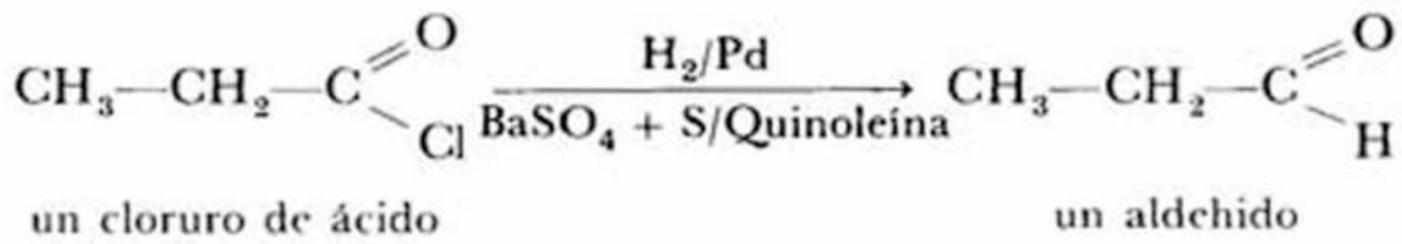
13.5.2. Los *ácidos orgánicos*, en presencia de  $\text{MnO}$  a  $350^\circ\text{C}$ , se reducen y descarboxilan de modo que se obtiene una molécula de aldehido o cetona por cada dos de ácido.



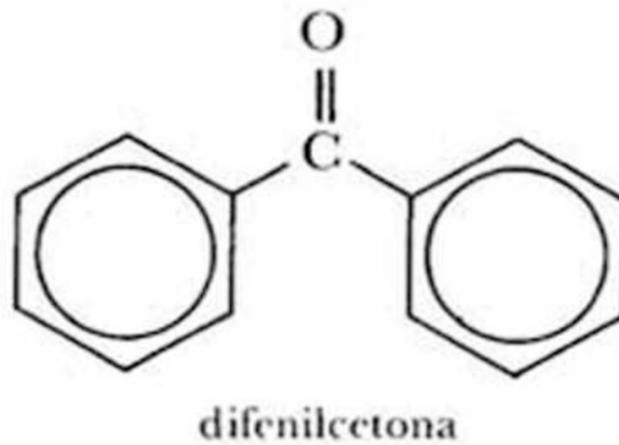
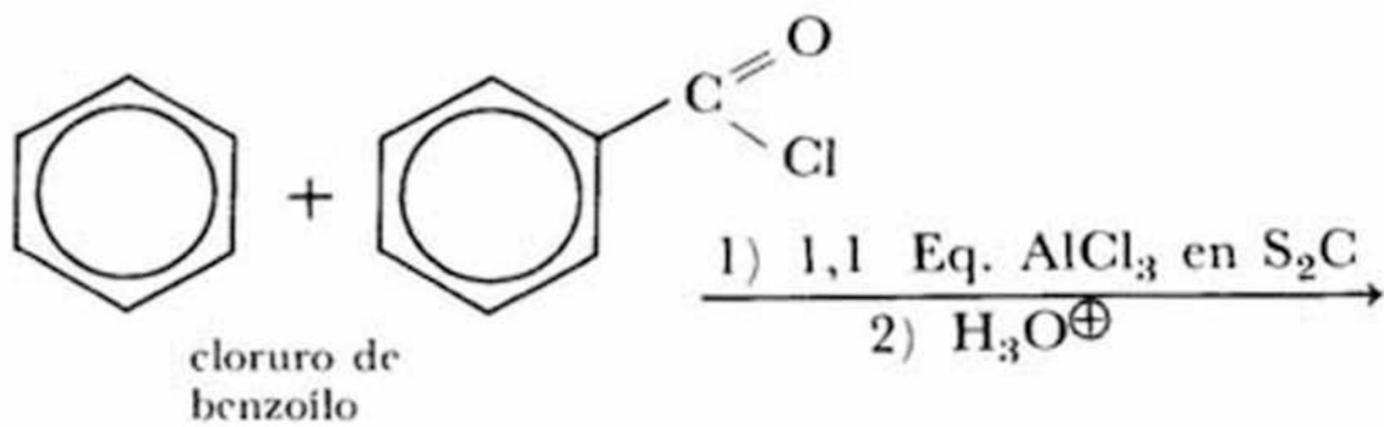
13.5.3. Un método de obtención específico para aldehidos es la hidrogenación catalítica de los cloruros de ácido (**método de Rosenmund\***). Se emplea un catalizador «envenenado» con sulfato de bario

\* Karl W. Rosenmund nació en 1884 en Berlín, en cuya Universidad se doctoró con Diels. Posteriormente, fue profesor en la Universidad de Kiel.

y azufre en quinoleína para impedir que la reducción prosiga hasta el alcohol.



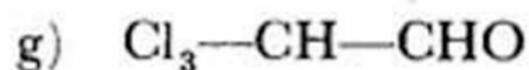
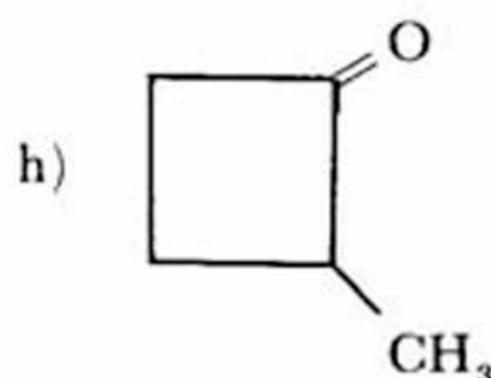
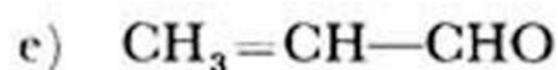
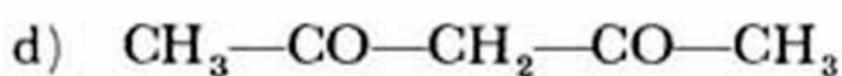
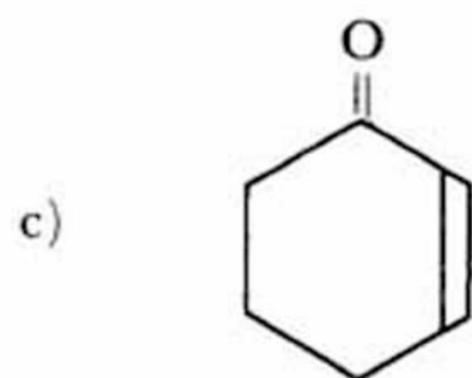
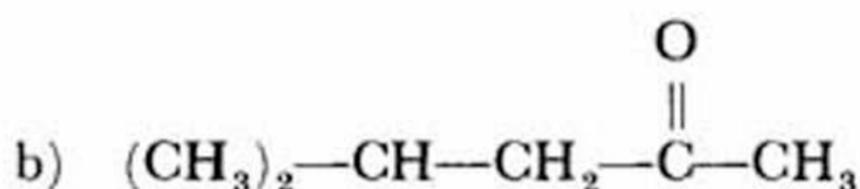
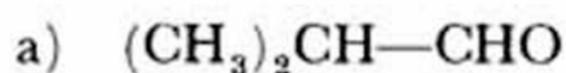
13.5.4. Por último, citaremos un método de obtención específico para cetonas. Se trata de la ya conocida *acilación de Friedel y Crafts*.



## EJERCICIOS

### CAPITULO 13

13.1. Nombrar las siguientes sustancias:



13.2. Formular y completar las ecuaciones siguientes:

- Acetona + hidroxilamina,
- Etanodial + 3,5-dinitrofenilhidrazina,
- Butanal +  $\text{OH}^-$  (condensación aldólica),
- Ciclobutanona + hidroxilamina,
- propanonitrilo +  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,
- ác. acético +  $\text{MnO} + \text{calor}$ ,
- 2-metil-2-propanol +  $\text{Cu}$  ( $300^\circ\text{C}$ ),
- 2-butanona +  $\text{NaHSO}_3$ ,
- 3-pentanona +  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,
- $\text{LiAlH}_4$  + metilalilcetona.

13.3. Efectuar las siguientes conversiones:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  a propanal,
- Propanal a propino,
- ác. acético a 2-propanol,
- etanal a 2-butenal,
- butanal a 2-metil-1,3-pentanodiol,
- Acetaldehido a butanol.

13.4. Indicar un método sencillo para distinguir entre:

- ácido acético y propanal,
- acetaldehido y propanal,
- 2-pentanona y 3-pentanona,
- butanal y 1-butanol.

13.5. Se han perdido las etiquetas de cuatro frascos del laboratorio que contenían ioduro de isopropilo, acetona, propionaldehido y heptano. Indique qué conducta seguiría para etiquetarlos de nuevo.

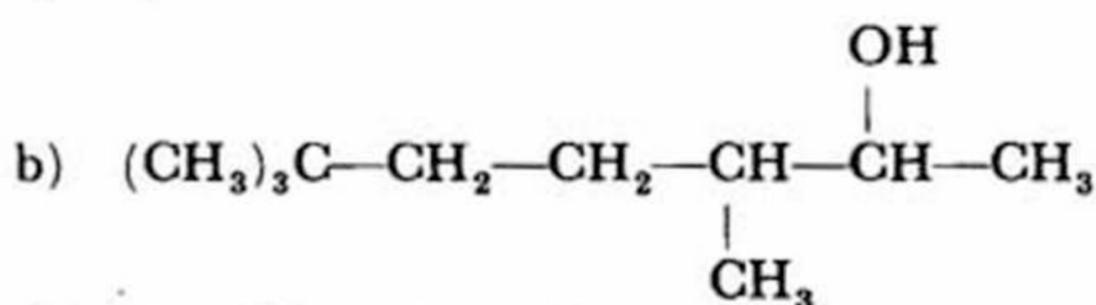
13.6. Cierta alcohol de bajo punto de ebullición no dio el test de Lucas, pero sí el del iodoformo. Sugerir una posible estructura.

13.7. Un compuesto hidrosoluble no desprende hidrógeno con el sodio ni da positivo el Fehling. Da iodoformo positivo y reacciona con el bisulfito. Sugerir una posible estructura.

13.8. El compuesto A  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , reacciona con la hidroxilamina, pero no con  $\text{NaHSO}_3$  o con la solución de Fehling. Por hidrogenación catalítica, A dio B  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ , que, al pasar por alúmina caliente, dio C  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Por ozonolisis de C, se obtienen dos productos: uno es Fehling positivo y iodoformo negativo; el otro es Fehling negativo y iodoformo positivo. Dar las estructuras de A, B y C.

13.9. A partir de metanol, etanol, propanol, acetileno, y los compuestos inorgánicos necesarios, sintetizar:

- 2,3-butanodiona



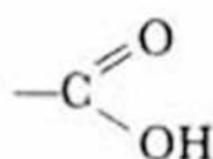
- 3-metil-3-etilpentano



# 14. ACIDOS CARBOXILICOS

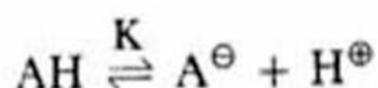
## 14.1. ESTRUCTURA Y FUERZA DE UN ACIDO

Los ácidos carboxílicos se llaman así porque poseen un **grupo carboxilo**

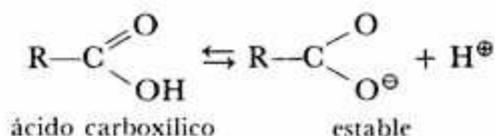


y porque dan fuerte **reacción ácida**. El primer concepto se explica por sí mismo; el segundo requiere algún comentario. (1.9.1)

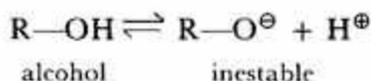
Recordemos que la **fuerza de un ácido** puede medirse por su capacidad de disociarse en un anión o en uno o más hidrogeniones. La reacción de disociación tiene una **constante de equilibrio, K**. (1.6.5)



Muchas sustancias orgánicas (alcoholes, acetiluros verdaderos, hidrógenos  $\alpha$ -carbonílicos, etc.) pueden disociarse así, pero la disociación de los ácidos está particularmente favorecida porque *el anión carboxilato está estabilizado por resonancia*, y esto desplaza hacia la derecha el equilibrio de disociación.



En cambio:



La capacidad de disociarse, liberando hidrogeniones, se mide por el *cologaritmo de la constante de disociación K*, llamado **pK**.

$$\text{pK} = -\log K = \log \frac{1}{K}$$

*A mayor pK corresponde menor K, y menor fuerza del ácido.*

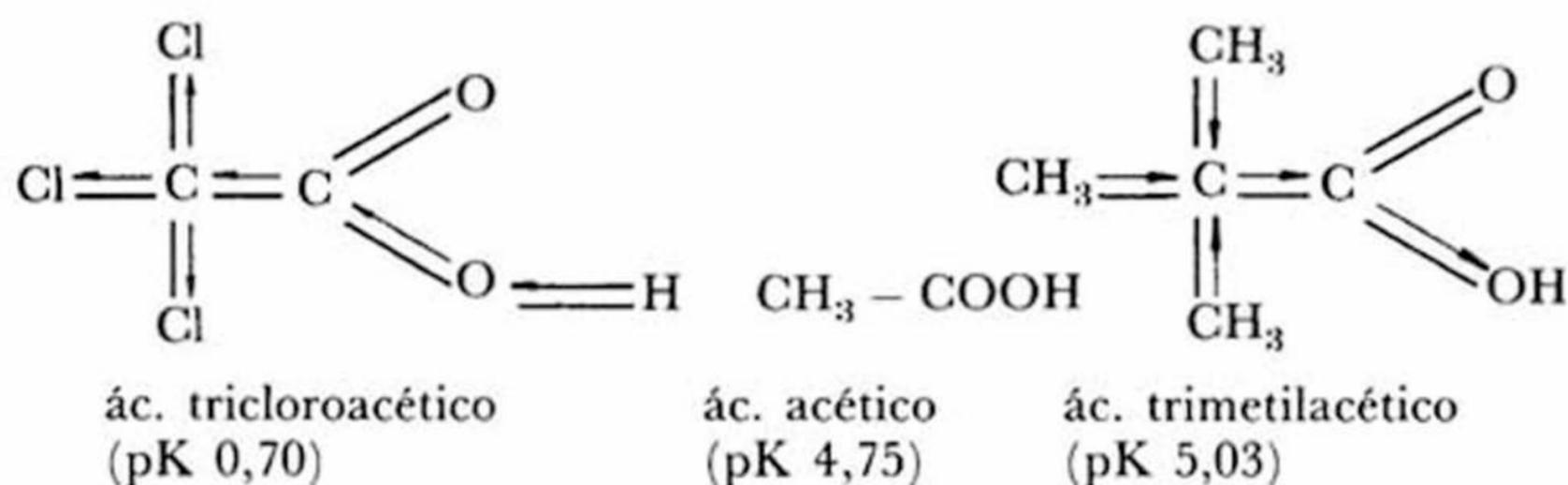
Como ejemplo de lo que va dicho, vemos aquí una tabla de pK de varios «ácidos» (aunque no todos sean ácidos carboxílicos).

«ácidos»	pK
CH <sub>3</sub> - COOH	5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - OH	10
HO - H	14
R - OH	16-18

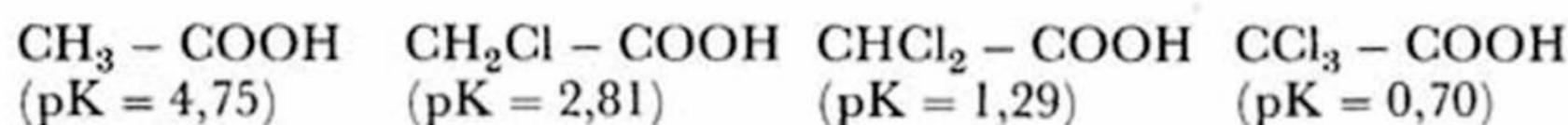
En el grupo carboxilo, el enlace O - H puede debilitarse (aumentando la fuerza del ácido, o lo que es lo mismo, bajando el pK cuando la nube electrónica es atraída en virtud del efecto inductivo por, digamos, algún átomo halogenado.

Inversamente, los grupos repulsores de electrones, como substituyentes alquilo, etc. refuerzan la nube electrónica O - H y, por lo tanto, disminuyen la fuerza del ácido.

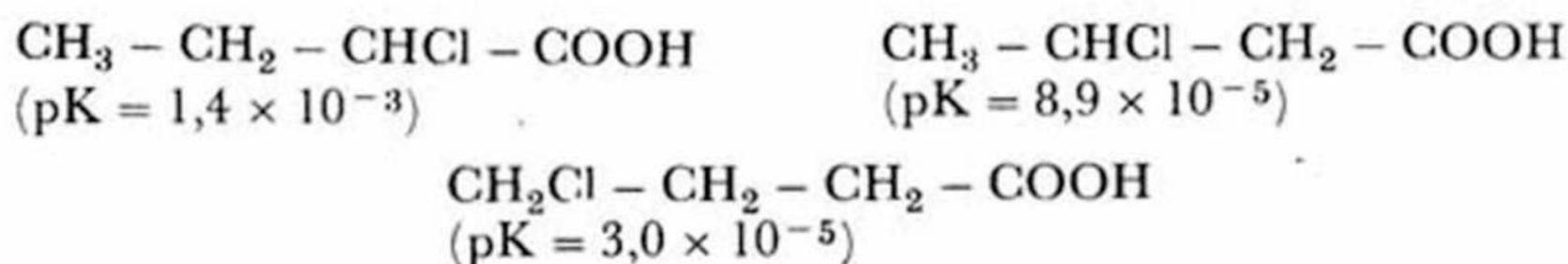
Así, por ejemplo, el ácido tricloroacético es mucho más fuerte que el acético, porque el carbono α-carboxílico posee tres átomos de cloro que atraen sobre ellos fuertemente la nube electrónica. Lo contrario ocurre con el ácido trimetilacético:



El efecto inductivo es *aditivo*, como lo demuestra la comparación de la fuerza de los ácidos mono, di y tricloroacético:



Por último, el efecto inductivo *se debilita con la distancia*:

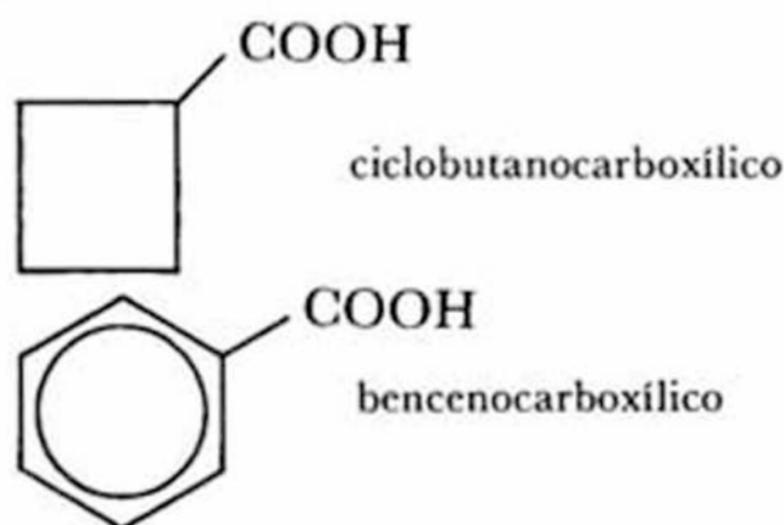


## 14.2. NOMENCLATURA

14.2.1. La nomenclatura IUPAC aconseja utilizar la raíz correspondiente a la cadena carbonada, con la terminación **-oico**. Por ejemplo,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  propanoico.

14.2.2. Los ácidos con dos grupos carboxílicos se nombran de igual manera, pero con la terminación **-dioico**. Así por ejemplo,  $\text{HOOC} - \text{COOH}$  etanodioico.

14.2.3. Cuando el carboxilo está unido directamente a un hidrocarburo cíclico alifático o aromático, el ácido lleva el nombre del hidrocarburo, seguido de la terminación **carboxílico**. Así por ejemplo,

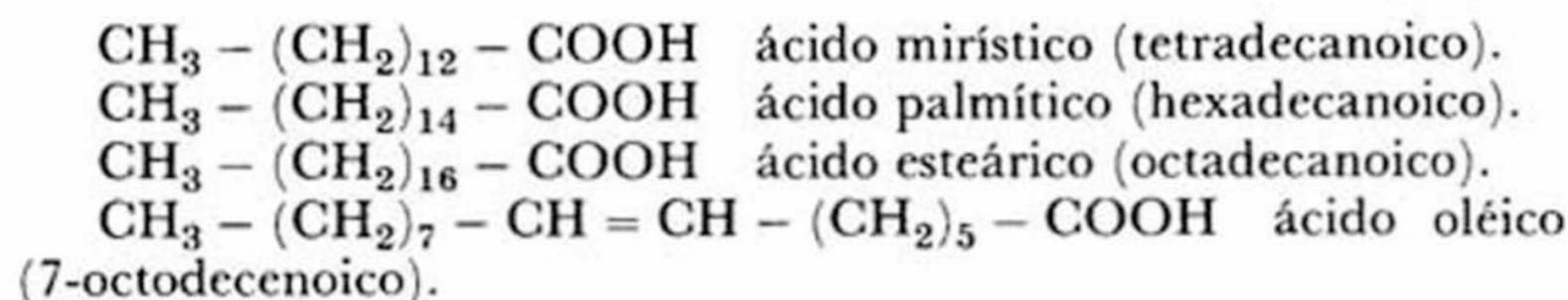


14.2.4. Pero quizá sea entre los ácidos donde la nomenclatura tradicional está más extendida. La Tabla 14.1. indica algunos de los nombres tradicionales utilizados, junto con los correspondientes nombres sistemáticos:

Tabla 14.1. **Nombres y estructuras de algunos ácidos carboxílicos.**

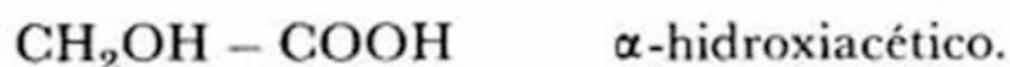
Nombre sistemático	Nombre tradicional	Estructura
Metanoico	Ac. fórmico	H—COOH
Etanoico	Ac. acético	CH <sub>3</sub> —COOH
Propanoico	Ac. propiónico	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH
Butanoico	Ac. butírico	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH
Metilpropanoico	Ac. isobutírico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH—COOH
2-clorobutanoico	Ac. α-clorobutírico	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CHCl—COOH
Bencenocarboxílico	Ac. benzoico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —COOH
Etanodioico	Ac. Oxálico	HOOC—COOH
Propanodioico	Ac. malónico	HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH

14.2.5. Los ácidos carboxílicos de cadena larga reciben el nombre de «**ácidos grasos**» por ser los que se hallan presentes en los *lípidos* naturales. Algunos de los más abundantes son:



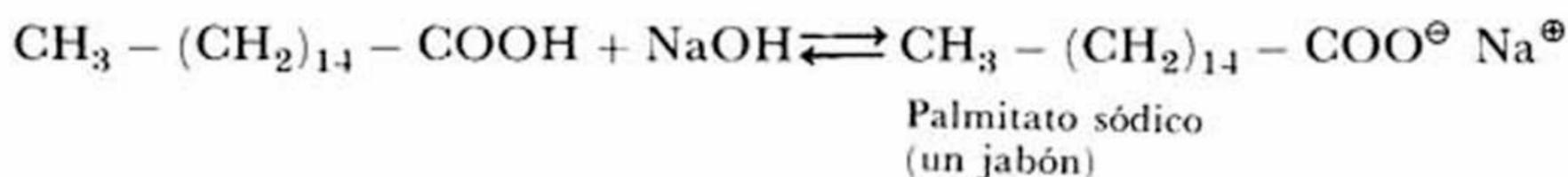
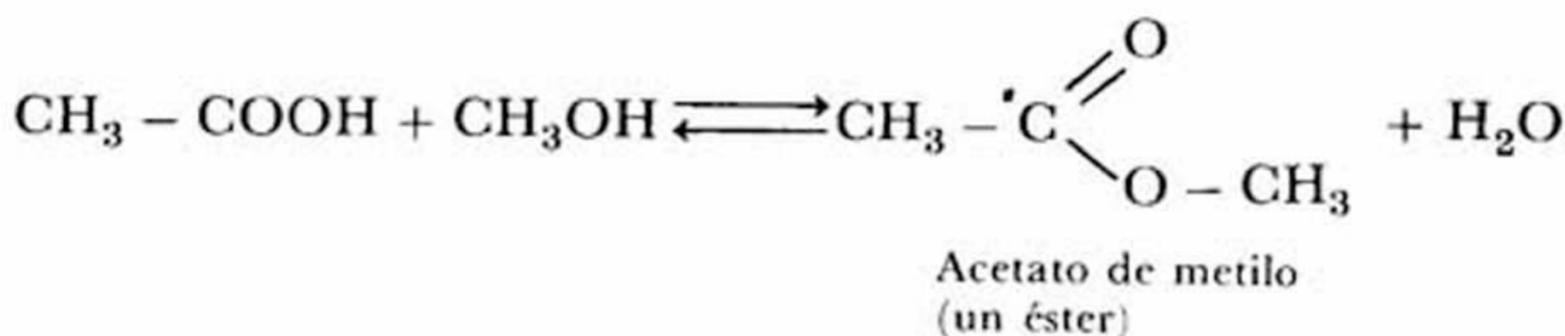
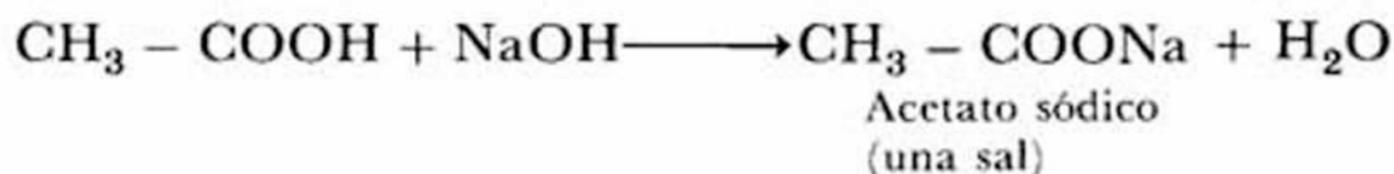
14.2.6. Un sistema de nomenclatura muy utilizado designa con letras griegas (α, β, etc.) los carbonos 2, 3, etc. de los ácidos grasos. Obsérvese que el carbono carboxílico no tiene ninguna letra asignada. En este caso, se prefiere utilizar los nombres tradicionales.

Ejemplo:

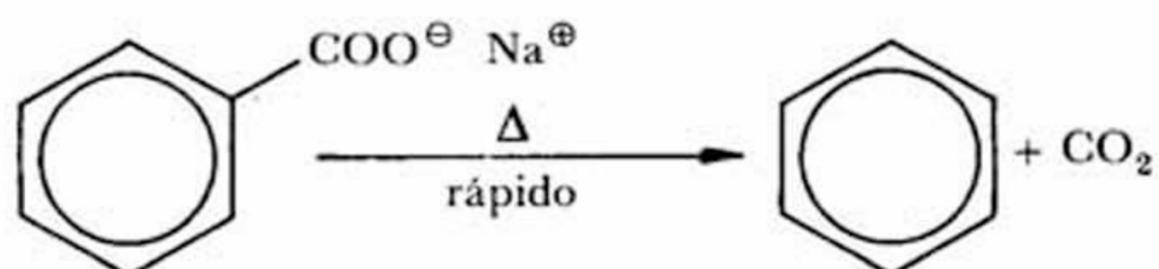
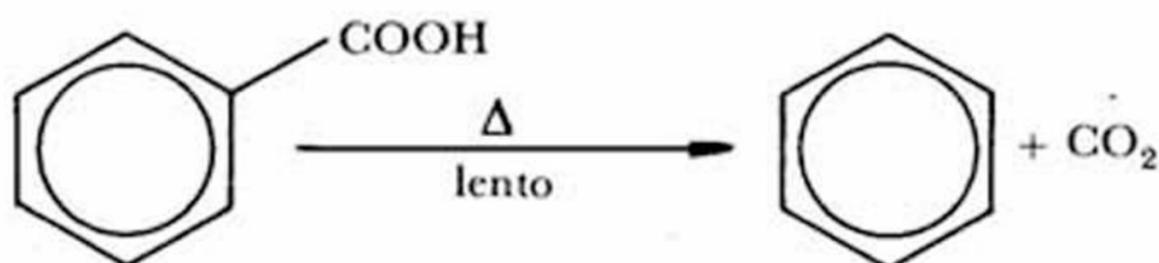


### 14.3. REACCIONES

14.3.1. Evidentemente, la propiedad más importante de los ácidos radica precisamente en su **acidez**. Así, los ácidos carboxílicos forman *sales* al reaccionar con las bases inorgánicas, y *ésteres* al reaccionar con los alcoholes. Las sales de los ácidos grasos suelen llamarse *jabones*.



14.3.2. Las sales de los ácidos orgánicos presentan la particularidad de descomponerse con el calor, *liberando*  $\text{CO}_2$ , mucho más fácilmente que el ácido del que proceden.

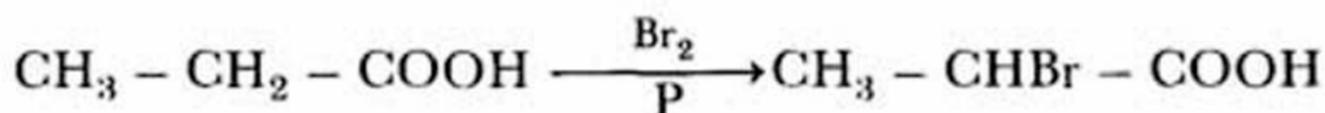


14.3.3. Como es natural, los ácidos son susceptibles de reducción por los procedimientos usuales.

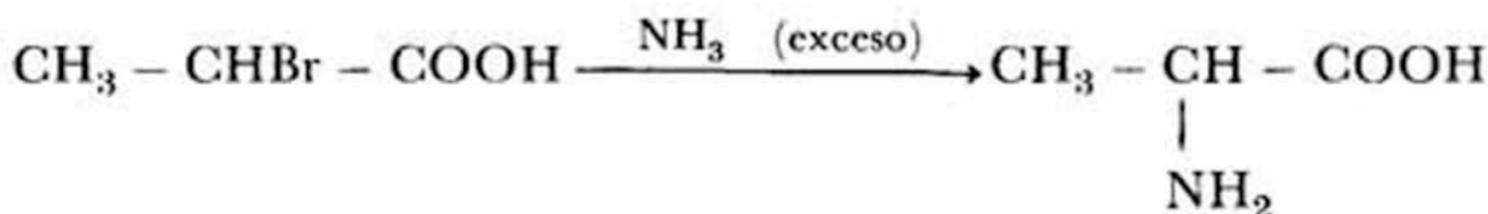
### EJERCICIO

Enumere algunos de esos procedimientos, y los productos resultantes.

14.3.4. Una reacción que tiene utilidad en síntesis es la bromación del carbono en  $\alpha$  (**reacción de Hell-Volhard-Zelinsky**), que tiene lugar en presencia de pequeñas cantidades de fósforo:



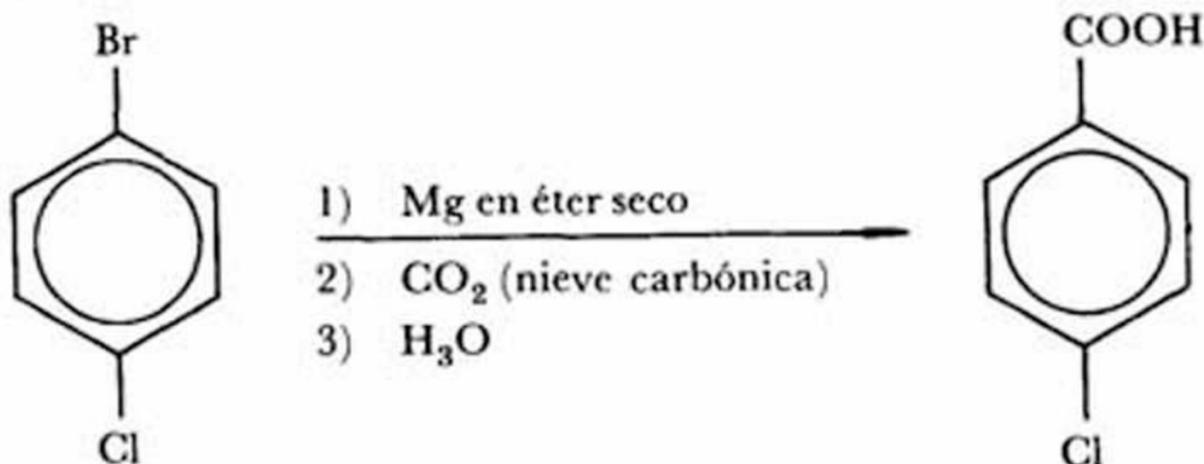
El derivado  $\alpha$ -halogenado puede someterse a sustitución, por ejemplo, con  $\text{NH}_3$  en exceso, para dar un  $\alpha$ -aminoácido.



#### 14.4. REACCIONES DE PREPARACION

(3.3.2.2) 14.4.1. Teóricamente, se puede proceder a la preparación de ácidos  
 (9.3.5) a partir de la **oxidación** de diversas sustancias, y por distintos procedi-  
 (13.4.2) mientos que ya han sido detallados. Lo cierto es que estas reacciones  
 dan rendimientos variables, y sólo en ciertos casos pueden recomendarse  
 como vías sintéticas.

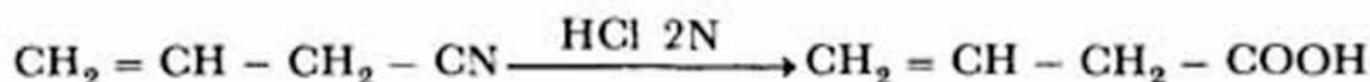
(8.3.2.3) 14.4.2. También se ha mencionado ya la posibilidad de la **carbo-**  
**natación** de un reactivo de Grignard. Esta reacción se suele llevar  
 a cabo en una bomba, en la cual se prepara el reactivo organomagnesia-  
 no. Sobre éste se vierte el  $\text{CO}_2$  en forma de nieve carbónica y se  
 cierra la bomba para que transcurra la reacción. Cuando esto ha  
 ocurrido, la hidrólisis se verifica añadiendo agua al mismo recipiente.  
 El procedimiento es especialmente útil para grupos carboxilo unidos  
 a ciclos aromáticos.



#### EJERCICIO

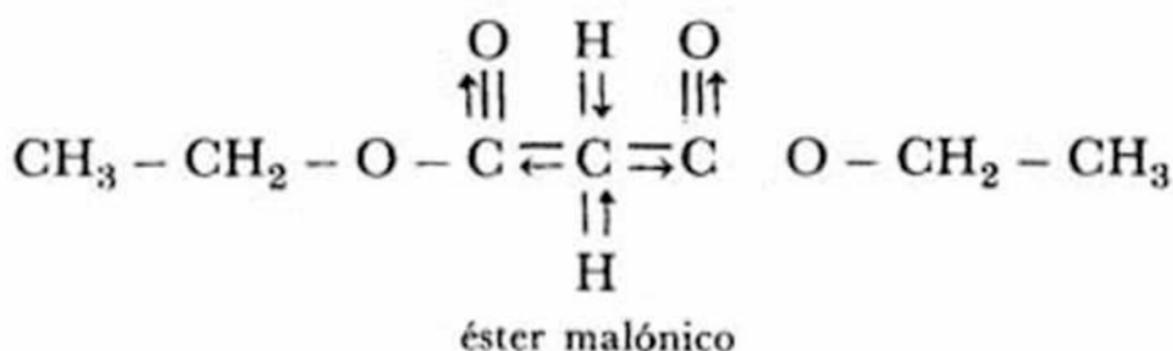
¿Por qué el magnesiano se forma con el bromo, y no con el cloro?

(13.3.1.3) 14.4.3. La hidrólisis de los **nitrilos** produce también ácidos carbo-  
 xílicos con buenos rendimientos:

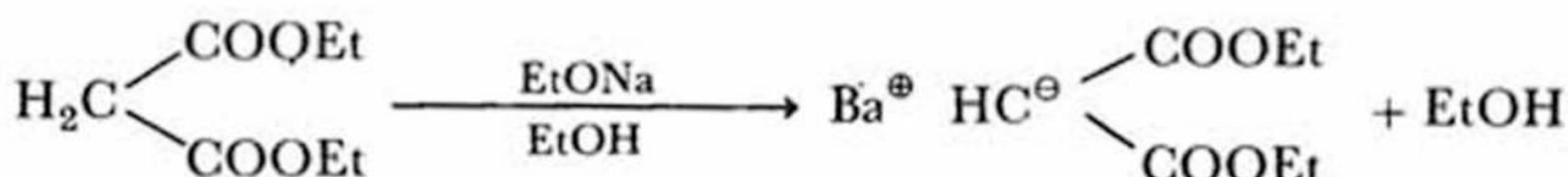


### 14.4.4. Síntesis malónica

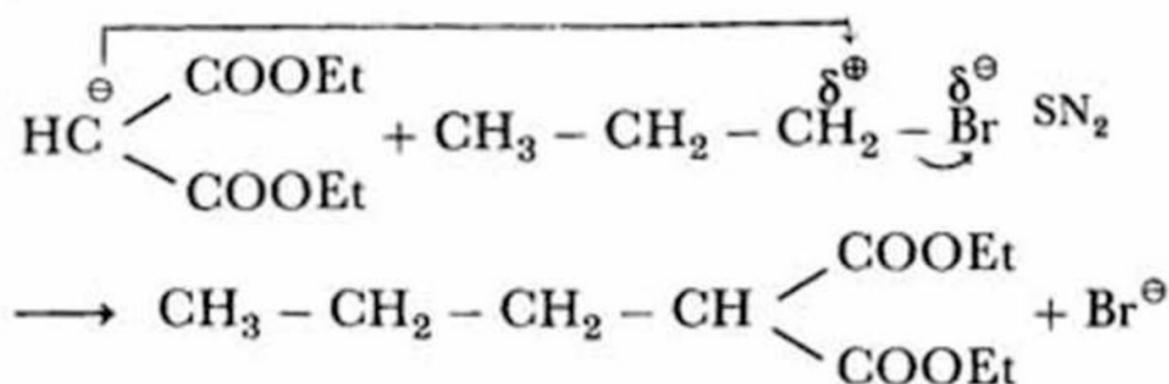
Pero el método sintético que ofrece mayores posibilidades es el que utiliza el carácter de *hidrógenos activos* que poseen los del carbono central del malonato de dietilo, llamado por antonomasia *éster malónico*, y por él, la reacción, **síntesis malónica**.



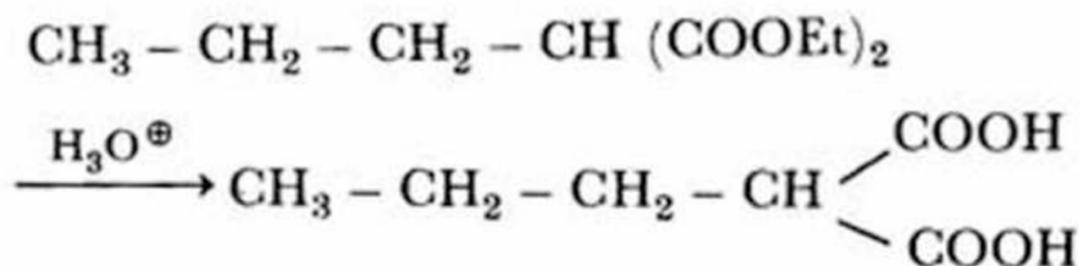
Estas síntesis parten de una reacción de *sodación-alquilación*: (13.3.2.)



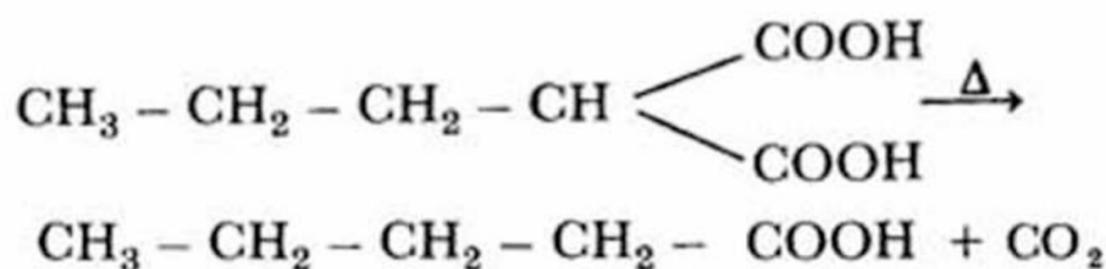
La alquilación transcurre por un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ : (7.2.1)



El nuevo éster dietílico formado se somete a hidrólisis:



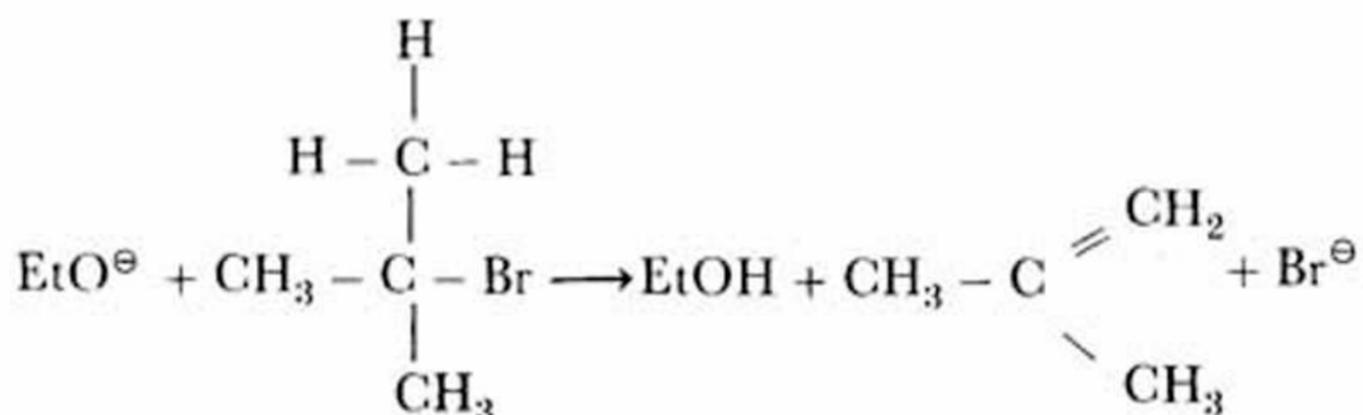
Por último, este ácido dicarboxílico pierde fácilmente, por calentamiento, uno de los grupos  $\text{COOH}$ . Esta es una característica de todos los ácidos dicarboxílicos *con los carboxilos unidos a un carbono común*.



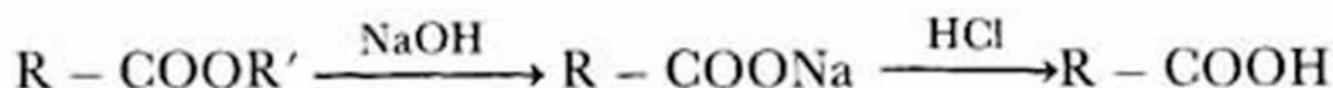
**EJERCICIO**

¿Aparte del efecto inductivo, hay alguna otra razón para que el anión malonato sea estable?

(7.2.2) Cuando los halogenuros sustituyentes son terciarios, hay riesgo de *reacciones secundarias de eliminación E<sub>2</sub>*:



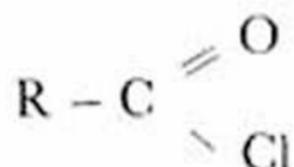
14.4.5. Algunos ácidos costosos que se hallan en la naturaleza se suele obtener por **hidrólisis** de los ésteres naturales. Muchas veces es útil obtener primero la sal sódica del ácido.



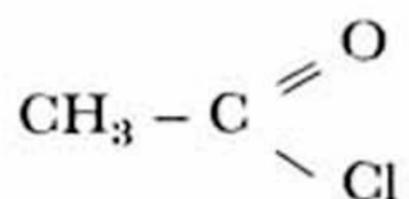
## DERIVADOS DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS

### 14.5. CLORUROS DE ACILO

14.5.1. Este es un tipo de derivados de los ácidos carboxílicos que se caracteriza por su **gran reactividad**, y por ello son útiles como intermedios de síntesis. La fórmula general es:

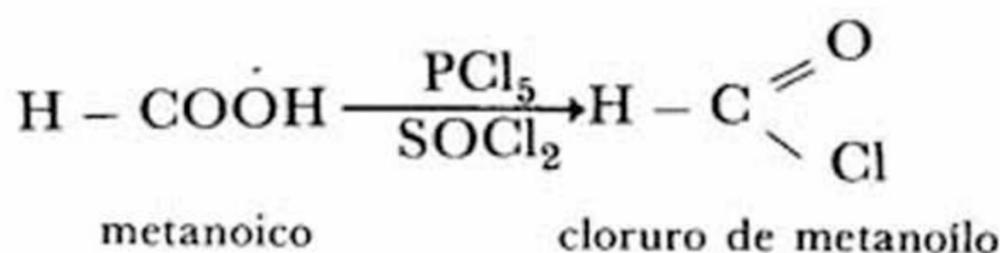


Los cloruros de acilo se nombran con las palabras «**cloruro de**», seguidas de la raíz correspondiente al número de carbonos y de la terminación **-oilo**, o del nombre tradicional, con la terminación **-ilo**. Así, por ejemplo:

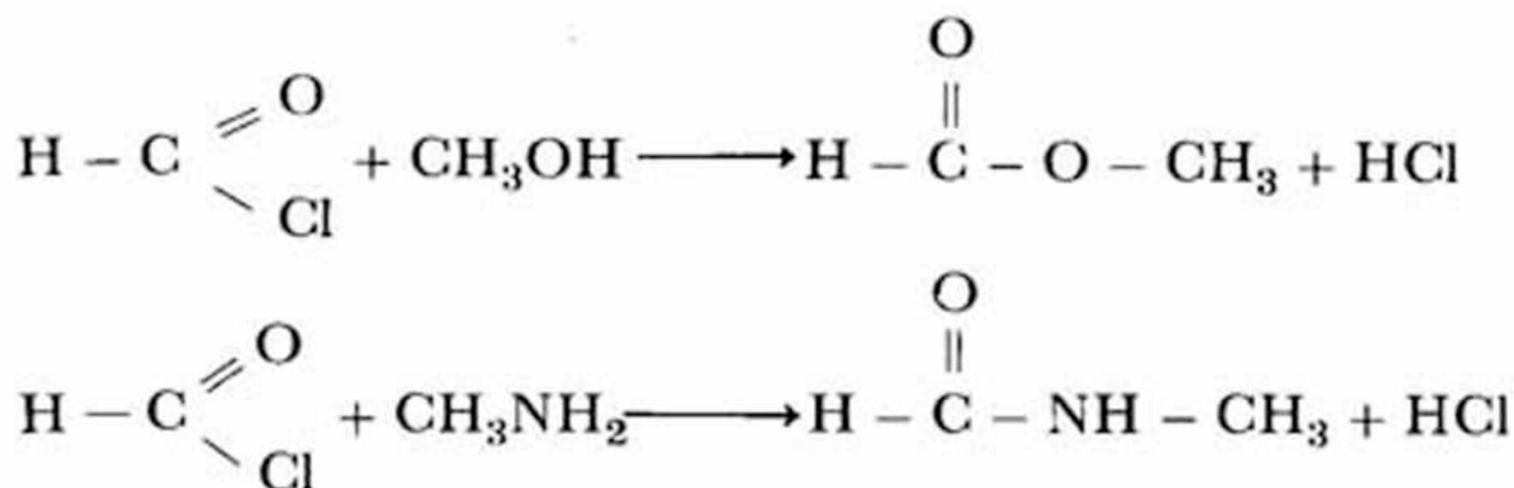


Cloruro de etanoilo (cloruro de acetilo)

14.5.2. Se sintetizan fácilmente a partir de los ácidos correspondientes, por tratamiento con un agente clorante como el pentacloruro de fósforo o, mejor todavía, el cloruro de tionilo, cuyos productos secundarios son volátiles:



14.5.2. Los cloruros de acilo reaccionan *eliminando hidrógenos activos* con el cloro, debido a la gran polaridad del enlace C - Cl. Por ejemplo, reaccionan con los hidrógenos «ácidos» de los alcoholes, para dar ésteres y con los de las aminas, para dar amidas.

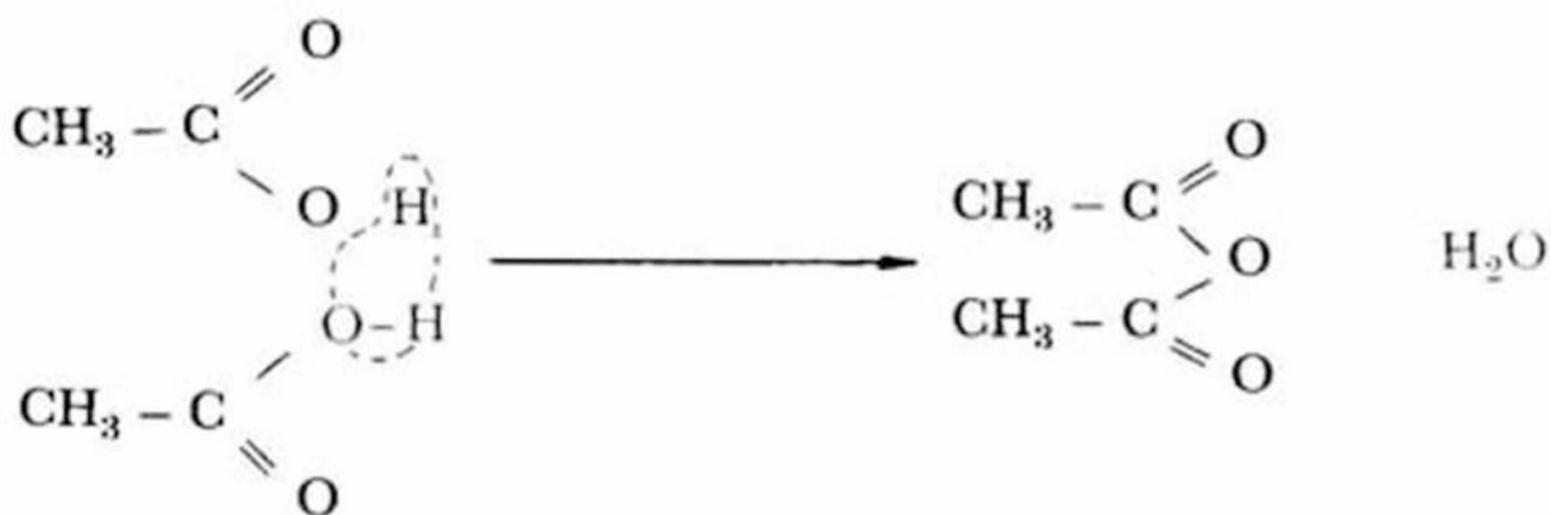


14.5.3. Los cloruros de acilo son la base de la acilación de Friedel y Crafts y de la reacción de Rosenmund para la síntesis de aldehidos.

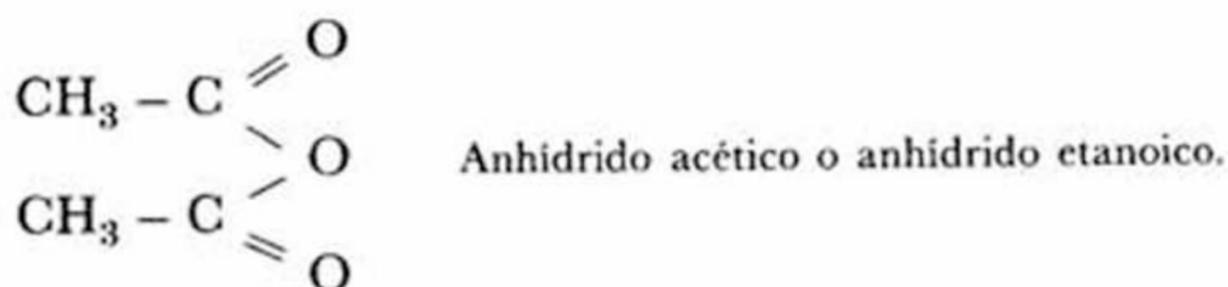
## 14.6. ANHIDRIDOS DE ACIDO

**14.6.1. Los anhídridos de ácido son muy similares a los cloruros** de acilo por su carácter muy reactivo y sus mecanismos de reacción. De hecho, todas las reacciones del tipo de las mencionadas en 14.5.2. son igualmente válidas aquí, con la particularidad de que los anhídridos dan mejores rendimientos en las esterificaciones.

14.6.2. La estructura general de los anhídridos corresponde teóricamente, como su nombre indica, a la eliminación de una molécula de agua entre dos de ácido:

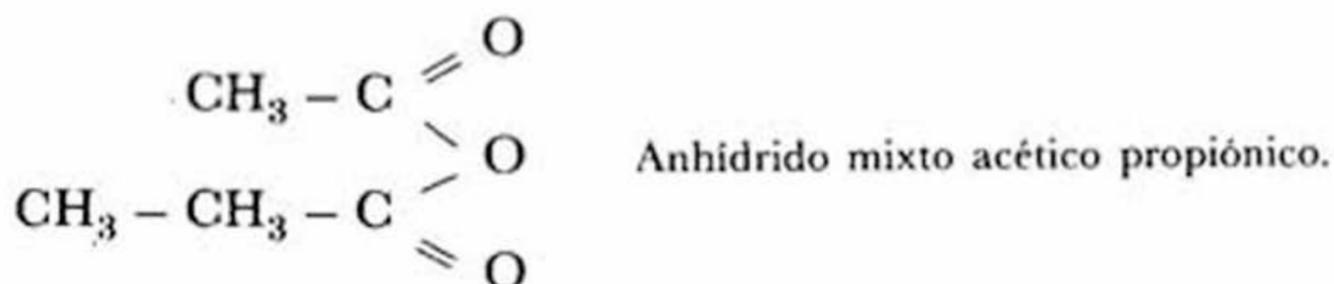


Los anhídridos se nombran con la misma palabra «**anhídrido**», seguida del nombre, IUPAC o tradicional, del ácido de que provienen. Ejemplo:



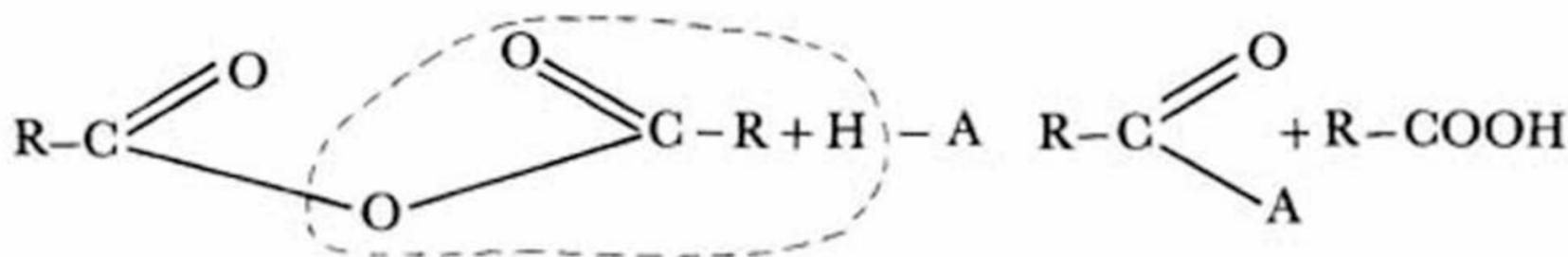
Puede haber anhídridos derivados de dos moléculas de ácido diferentes, son los llamados *anhídridos mixtos*.

Ejemplo:



En la práctica, esta deshidratación se suele llevar a cabo con pentóxido de fósforo,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

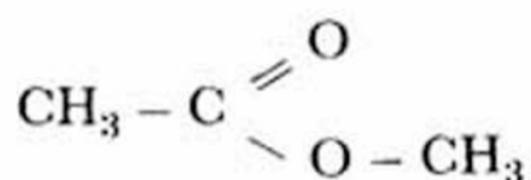
14.6.3. Ya hemos mencionado el esquema general de reacción con los *hidrógenos activos* que es como sigue:



## 14.7. ESTERES

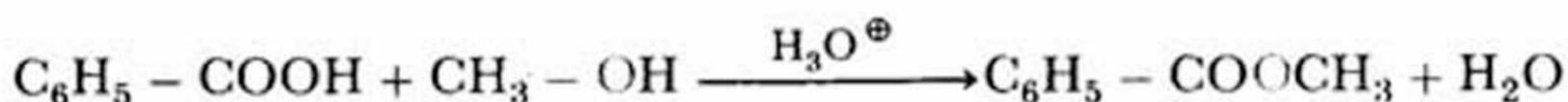
14.7.1. Los ésteres resultan de la reacción de un ácido con un alcohol. Se nombran con el nombre del ácido, cambiando la termina-

ción **-ico** por **-ato**, seguido de la preposición «de», y del nombre del radical correspondiente al alcohol. Ejemplo:



Etanoato de metilo  
(acetato de metilo)

14.7.2. Ya nos hemos referido a los ésteres en numerosas ocasiones, y por ello sus características son bien conocidas. Es clásica la reacción de **esterificación de Fischer\***, aunque estudios recientes muestran que el mecanismo no es tan sencillo como aparenta.



14.7.3. No volveremos a insistir en las reacciones de saponificación (13) o hidrólisis, reducción con hidruros metálicos, acción de los reactivos (9) de Grignard, etc., y nos limitaremos a recordar el papel de los ésteres (8) en la naturaleza, sobre todo en los lípidos, donde los ácidos grasos están esterificados con el *glicerol*, o propanotriol.

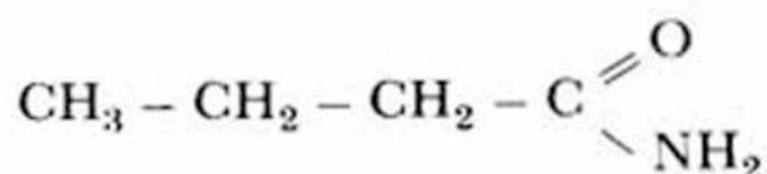
## 14.8. AMIDAS

14.8.1. También las amidas juegan un papel de primera importancia en la naturaleza, pues los aminoácidos se unen entre sí para formar proteínas precisamente mediante enlaces amida. Su fórmula general es:



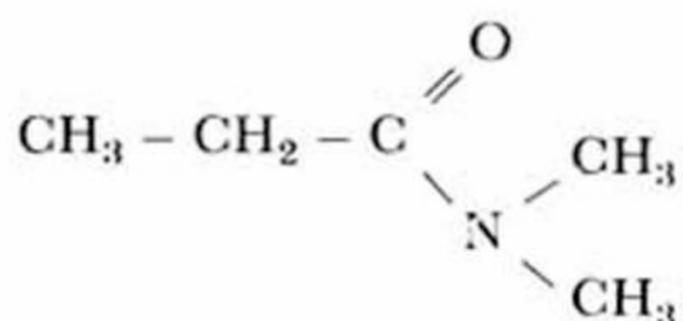
Cuando los sustituyentes  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  son átomos de hidrógeno, se habla de amidas sencillas. Estas se nombran con la raíz del ácido correspondiente y la terminación **-amida**. Así,

\* Emil Fischer (1852-1919). Nació en Euskirchen (Alemania); se doctoró en Estrasburgo con von Baeyer. Fue profesor de química en Erlangen, Wurzburg y Berlín. Premio Nobel de Química en 1902.



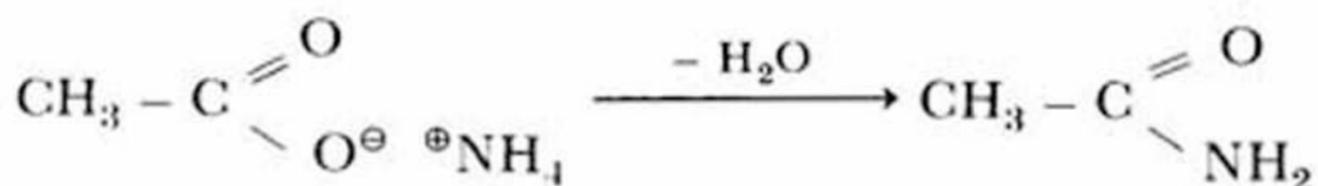
Butanoamida (butiramida)

Cuando R' y R'' son radicales alquilo, se habla de *amidas sustituidas*. Estas se nombran como las anteriores, indicando las radicales alquilo como sustituyentes del nitrógeno. Ejemplo:

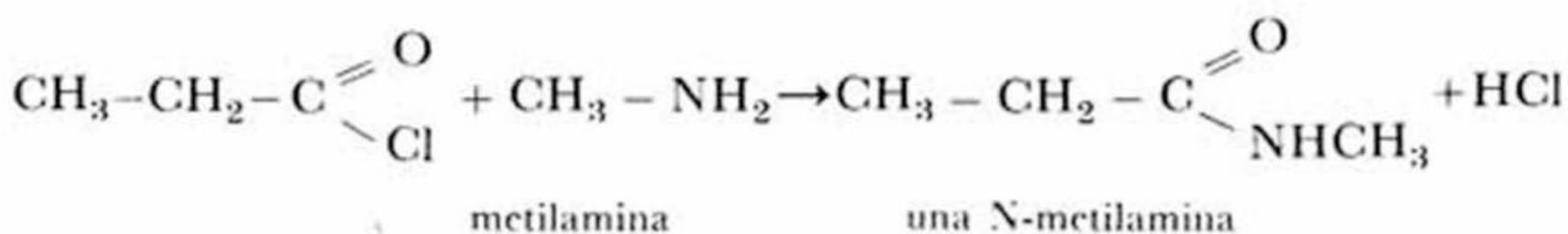


N, N-dimetilpropanoamida

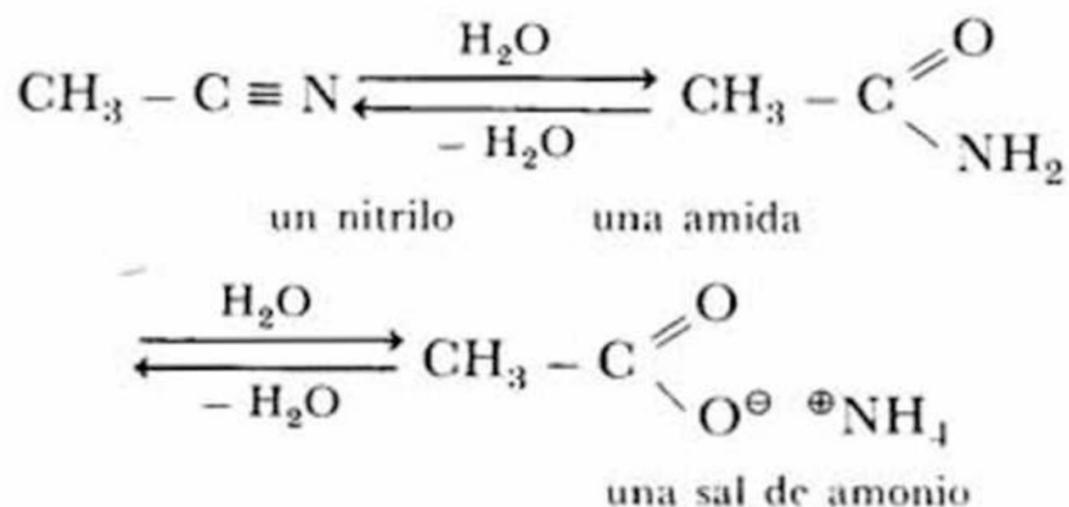
14.8.2. Las amidas se sintetizan a partir de las sales de amonio por deshidratación:



Igualmente, tratando un cloruro de acilo con amoníaco o una amina.



14.8.3. Las amidas están relacionadas con los nitrilos y con las sales de amonio mediante un juego de reacciones de *hidratación y deshidratación*:



14.8.4. Las amidas, en contra de lo que sucede con las aminas, **no son básicas**, debido a la resonancia entre estas dos formas:

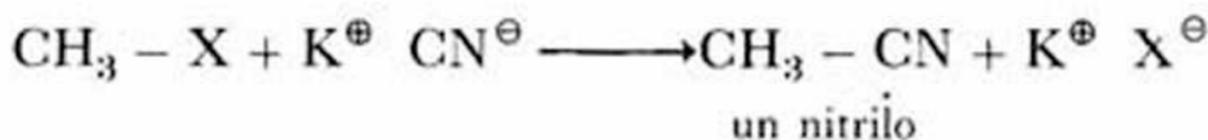


14.8.5. El tratamiento de las amidas con hipobromito sódico las transforma en aminas, con desprendimiento de  $\text{CO}_2$  (**reacción de Hofmann**). (12.)



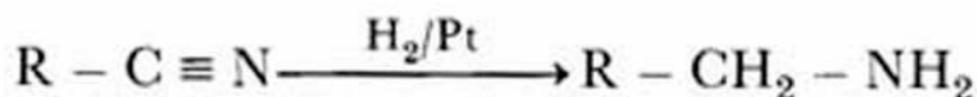
## 14.9. NITRILOS

14.9.1. Como acabamos de exponer en 14.8.3. los nitrilos pueden obtenerse por deshidratación de las amidas, pero es más frecuente su obtención por acción del cianuro potásico  $\text{K}^+ \text{CN}^-$  sobre un halogenuro:

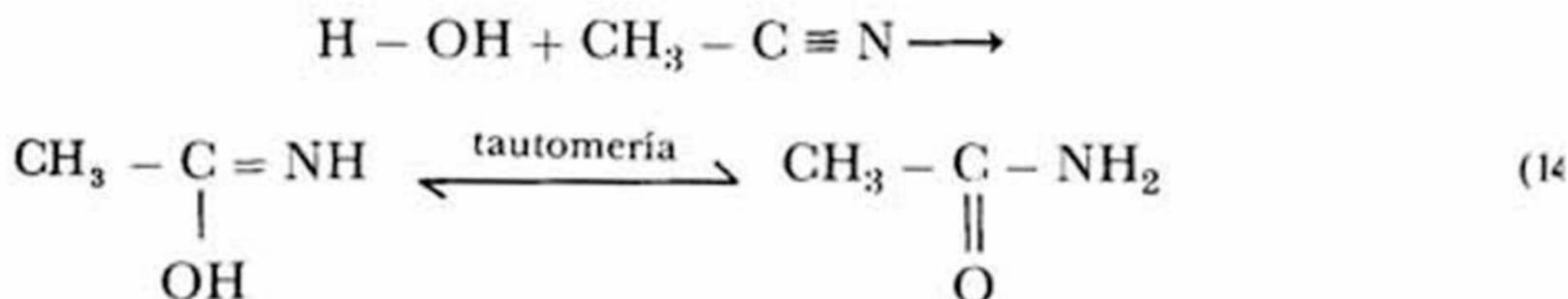


14.9.2. El primer miembro de la serie es el  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ , *metanonitrilo*, llamado también ácido cianhídrico por el carácter fácilmente protonable de su hidrógeno. El resto de los miembros de la serie se nombra también como el hidrocarburo del mismo número de átomos de carbono y la terminación **-nitrilo**.

14.9.3. En los nitrilos se dan reacciones de adición al triple enlace, como la hidrogenación catalítica:



En el caso de que el adendo sea asimétrico, la parte más electronegativa del mismo se unirá al carbono, que lleva una carga parcial positiva:



## EJERCICIOS

### CAPITULO 14

14.1. Nombrar los siguientes compuestos:

- a)  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
- b)  $\text{CH}_3 - \text{CBr}_2 - \text{COOH}$
- c)   $- \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- d)  $(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{COOH}$
- e)  $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

14.2. Formular y completar las siguientes reacciones:

- a) butanoato sódico + ácido clorhídrico,
- b) ácido esteárico +  $\text{SOCl}_2$ ,
- c) ácido dodecanóico +  $\text{LiAlH}_4$ ,
- d) Acetato de plata + Ioduro de etilo,
- e) ácido trimetilacético +  $\text{Br}_2 + \text{P}$ ,
- f) ácido fórmico + butanol + calor.

14.3. Efectuar las siguientes conversaciones:

- a) ácido hexanoico a pentano,
- b) propanol a cloruro de propionilo,
- c) ácido butanoico a ácido 2-butenóico,
- d) ácido acético a 2-hidroxi-2-metilpropanoico,
- e) ácido propiónico a 2-pentino,
- f) 2-butanona a cloruro de propionilo,
- g) ácido isobutírico a isobutano.

14.4. Indique un método sencillo para distinguir:

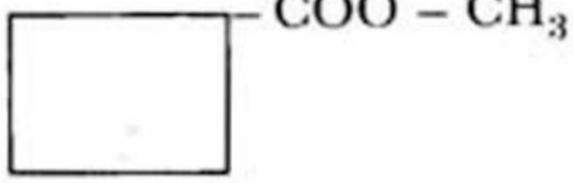
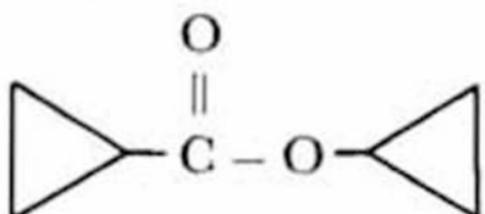
- a) acetato de magnesio y ioduro de etilmagnesio,
- b) propanol y octanol,
- c) ácido hexanoico y 1-hexino,
- d) butanal y 2-butanona.

14.5. Un ácido A tiene un E.N. = 104. Reacciona con el cloruro de acetilo pero no con fenilhidrazina ni con hipiodito. Por oxidación de A se obtiene otro ácido B, de E.N. = 59. Indicar dos posibles estructuras para A y otras dos para B.

14.6. A partir de metanol, etanol, propanol y los reactivos inorgánicos necesarios, sintetizar:

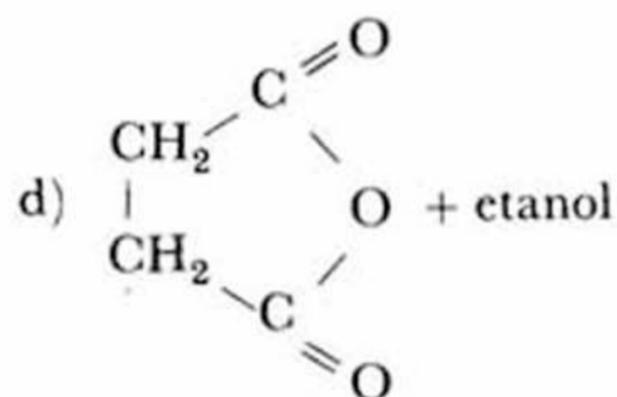
- a) ácido 4-metilpentanóico,
- b) ácido 2,4-dimetilpentanóico.

14.7. Nombrar los siguientes compuestos:

- a)  $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COCl}$
- b)  $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO})_2\text{O}$
- c)  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- d)  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- e)  $\text{HCOO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- f)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO} - \text{CH}_3$
- g) 
- h)  $\text{CH}_3 - \text{CONH} - \text{CH}_3$
- i) 
- j)  $\text{HC} = \text{C} - \text{CONH}_2$
- k)  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CONH}_2$

14.8. Formular y completar las siguientes reacciones:

- a) ácido cloroacético +  $\text{SOCl}_2$
- b) ácido hidroxiaacético +  $\text{PCl}_5$ ,
- c) pentanoato sódico + cloruro de acetilo,



- e) cloruro de propionilo + alcohol isobutílico,
- f) anhídrido acético + 2-propanol,
- g) propanoato de metilo +  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,
- h) acetato de plata +  $\text{CH}_3\text{I}$ ,
- i) tributirato de glicerilo +  $\text{H}_2$  + catalizador,
- j) cloruro de acetilo + dimetilamina,
- k) acetamida +  $\text{LiAlH}_4$ .

14.9. Efectuar las siguientes conversiones:

- acetona a anhídrido acético,
- ácido acético a  $\text{BrCH}_2 - \text{COCl}$ ,
- ácido acético a oxima del acetaldehído,
- etanal a 2-hidroxi-1-aminopropano,
- ácido acético a N, N-dietilacetamida.

14.10. A partir del metanol, etanol, propanol, acetona e isopropanol, sintetizar:

- cloruro de 2-metil-2-pentenoílo,
- anhídrido isobutírico,
- cloruro de 3-metil-2-butenóilo,
- 2-metil-2-etilbutanoato de etilo,
- butanoato de isopropilo,
- trimetilacetato de 2-butilo,
- N-butilacetamida,

14.11. Un compuesto A,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ , reacciona vigorosamente con agua para dar un compuesto no halogenado,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Sugerir una posible estructura de A.

14.12. Calcular los equivalentes de saponificación de:

- butanoato de metilo,
- estearato de etilo,
- formiato de pentilo.

14.13. ¿Cuántos gramos de los siguientes ésteres reaccionarán con 50 ml de NaOH 0,5 N?

- acetato de etilo,
- triestearato de glicerilo,
- oxalato de dietilo.

14.14. Un compuesto tiene dos grupos éster y un equivalente de saponificación de 94. Indicar una posible estructura.

14.15. Un éster **A** tiene E.S. = 116. La reacción con  $\text{LiAlH}_4$  da un sólo producto.

14.16. 3,42 g. de **A** consumen 33,5 ml. de NaOH 1N para su hidrólisis. La reducción con  $\text{LiAlH}_4$  dio dos productos, uno de los cuales daba positiva la reacción del iodoformo.

14.17. **A**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  decolora el bromo y tiene E.S. = 99. Por hidrólisis da **B** y **C**. **B** es un compuesto neutro que incorpora acetilos y no decolora el bromo. **C** es un ácido de E. N. = 72.

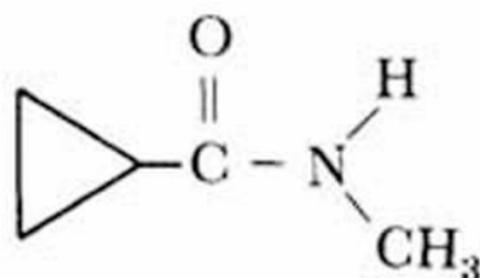
## TEST DE AUTOVALORACION NUMERO 5

### AMINAS Y NITROCOMPUESTOS; ALDEHIDOS Y CETONAS; ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS DERIVADOS

Tiempo: 20 minutos

#### Seleccionar la respuesta más correcta

1. Señalar un nombre correcto, dentro de la nomenclatura IUPAC, para la siguiente estructura.



- ciclopropanoato de amilo (A),
  - metilciclopropoxiamina (B),
  - N-metilciclopropilamina (C),
  - N-metilciclopropilmetanoamida (D),
  - N-metilcarboxicicloamida (E).
2. La hidrogenación de los cloruros de ácido:
- puede conducir a alcoholes primarios (A),
  - puede detenerse a nivel de aldehído (B),
  - requiere un catalizador metálico (C),
  - todas las anteriores son ciertas (D),
  - ninguna es cierta (E).
3. Señalar en cuál de las siguientes especies químicas *NO* hay ningún átomo en hibridación *sp*.
- acetiluro de plata (A),
  - 3-butino (B),
  - CO<sub>2</sub> (C),
  - fenilhidrazina (D),
  - metanonitrilo (E).

4. ¿Cuál de las siguientes sustancias posee *hidrógenos activos* (hidrógenos protonables)?

- difenilcetona:  $C_6H_5 - CO - C_6H_5$  (A),
- benzaldehido:  $C_6H_5 - CHO$  (B),
- etilfenilcetona:  $C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_3$  (C),
- metanal:  $HCHO$  (D),
- etanodial:  $OHC-CHO$  (E).

5. Un compuesto decolora el agua de bromo, no incorpora acetilos, no contiene halógenos, se disuelve en agua dando reacción neutra, y da color rojo ladrillo con el test de Fehling. Señalar una posible estructura.

- $CH_3 - CO - CH_2 - CH = CH_3$  (A),
- $CH_3 - CH = CHOH$  (B),
- $CH_3 - CH_2Cl - CH_2Cl - COONa$  (C),
- $CH_3 - CH = CH - CHO$  (D),
- $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_3$  (E).

Un compuesto **A** ( $C_6H_{13}ON$ ) se calienta con ácido clorhídrico 6 N durante 12 horas. Al cabo de este tiempo, la solución se alcaliniza y se extrae un compuesto **B**.

6. Lo más probable es que el compuesto **A** sea:

- una amina secundaria (A),
- una amida (B),
- un aminoalcohol (C),
- una imina (base de Schiff) (D),
- una amina aromática (E).

7. El compuesto **B** no contiene nitrógeno ni halógenos, su p.m. = 74, su estructura más probable será:

- ácido carboxílico (A),
- ácido graso (B),
- aldehido (C),
- alcohol secundario (D),
- cetona (E).

8. Después de extraer **B**, del residuo se destiló a  $49^\circ C$  un líquido **C**. Su estructura más probable es:

- propilamina (A),
- iso*-butilamina (B),
- pentilamina (C),
- fenilamina (anilina) (D),
- metanonitrilo (E).

9. ¿Qué prueba le parece más oportuna y accesible para distinguir entre las posibles estructuras citadas para **B**?
- pruebas de solubilidad, test de Fehling y test de Lucas (A),
  - pruebas de solubilidad, test de hidrazina y test de Lucas (B),
  - Fehling, Lucas y test de acetilos (C),
  - hidrazina, acetilos y Fehling (D),
  - agua de bromo, hidrazina y test de Beilstein (E).
10. ¿Qué pruebas se podrían utilizar para distinguir de modo concluyente entre las cinco estructuras propuestas para **C**?
- crioscopia (A),
  - ebulloscopia (B),
  - osmometría (C),
  - cualquiera de ellas (D),
  - ninguna de ellas (E).

---

Emparejar cada número con la correspondiente letra:

- 2-butanol (A),
  - dietiléter (B),
  - etanal (C),
  - metóxido sódico (D),
  - anhídrido etanoico (E).
11. Da el test de Lucas a los 5 minutos.
12. Es Fehling positivo.
13. Se obtiene por deshidratación del etanol.

---

Emparejar cada número con la correspondiente letra:

- anhídridos de ácido (A),
  - cloruros de ácido (B),
  - esteres (C),
  - amidas (D),
  - nitrilos (E).
- 14.** Proceden de las sales de amonio cuaternario por deshidratación.
- 15.** No contienen carbonilo.
- 16.** Contienen dos carbonilos.

---

**Las** preguntas números 17 y 18 se contestan de acuerdo con **la** siguiente clave:

- Si las respuestas 1, 2 y 3 son correctas (A),  
 Si las respuestas 1 y 3 son correctas (B),  
 Si las respuestas 2 y 4 son correctas (C),  
 Si las respuestas 1, 2, 3 y 4 son correctas (D),  
 Si sólo la respuesta 4 es correcta (E).

17. Las aminas terciarias:

- apenas tienen carácter básico (1),
- dan reacciones de sustitución con los reactivos de Grignard (2),
- resultan de la degradación de Hofmann de las bases de amonio cuaternario (3),
- dan diazocompuestos por tratamiento con ácido nitroso seguido de eliminación de agua (4).

18. Los aldehidos pueden diferenciarse de las cetonas:

- por la reacción de Fehling (reducción del  $\text{Cu}^{++}$ ) (1),
- por la reacción de reducción del  $\text{Ag}^+$  (2),
- por la espectroscopía infrarroja (3),
- por la crioscopía (4).

---

Las preguntas números 19 y 20 se responden según la siguiente clave:

Si las dos proposiciones son verdaderas, y la relación causal que las une es correcta (A).

Si ambas proposiciones son verdaderas, pero no están unidas por una relación causal (B).

Si la primera proposición es verdadera y la segunda es falsa (C).

Si la primera proposición es falsa y la segunda, verdadera (D).

Si ambas proposiciones son falsas, (E).

19. Los ácidos carboxílicos tienen un pK más bajo que los alcoholes, **porque**, el ión carboxilato está estabilizado por el efecto inductivo de los radicales adyacentes.

20. Las aminas secundarias son más básicas que el amoníaco, **porque**, los grupos alquilo son dadores de electrones.

---

Las **respuestas correctas** del test se hallan en la página 308.

18-19 respuestas correctas es un resultado MUY BUENO.

15-17 respuestas correctas es un resultado BUENO

13-15 respuestas correctas es un resultado **REGULAR**.  
Menos de 13 respuestas correctas es un resultado **INSUFICIENTE**.  
Revise los puntos en que sus respuestas no han sido correctas.

Si su resultado es **INSUFICIENTE**, revise toda la materia correspondiente al test.



# 15. ISOMERIA

## 15.1. INTRODUCCION Y TIPOS DE ISOMEROS

Recordemos que **isómeros** son aquellos compuestos que coinciden (1. en tener la misma fórmula molecular pero que difieren en sus propiedades químicas, en sus propiedades físicas, o en ambas. Hasta ahora

Tabla 15.1.

a) <i>Isómeros de cadena</i>	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
La fórmula molecular de ambos es $\text{C}_6\text{H}_{14}$	
b) <i>Isómeros de posición</i>	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
1-propanol	2-propanol
La fórmula molecular de ambos es $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	
c) <i>Isómeros de función</i>	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{metoxietano} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{1-propanol} \end{array}$
La fórmula molecular de ambos es $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	

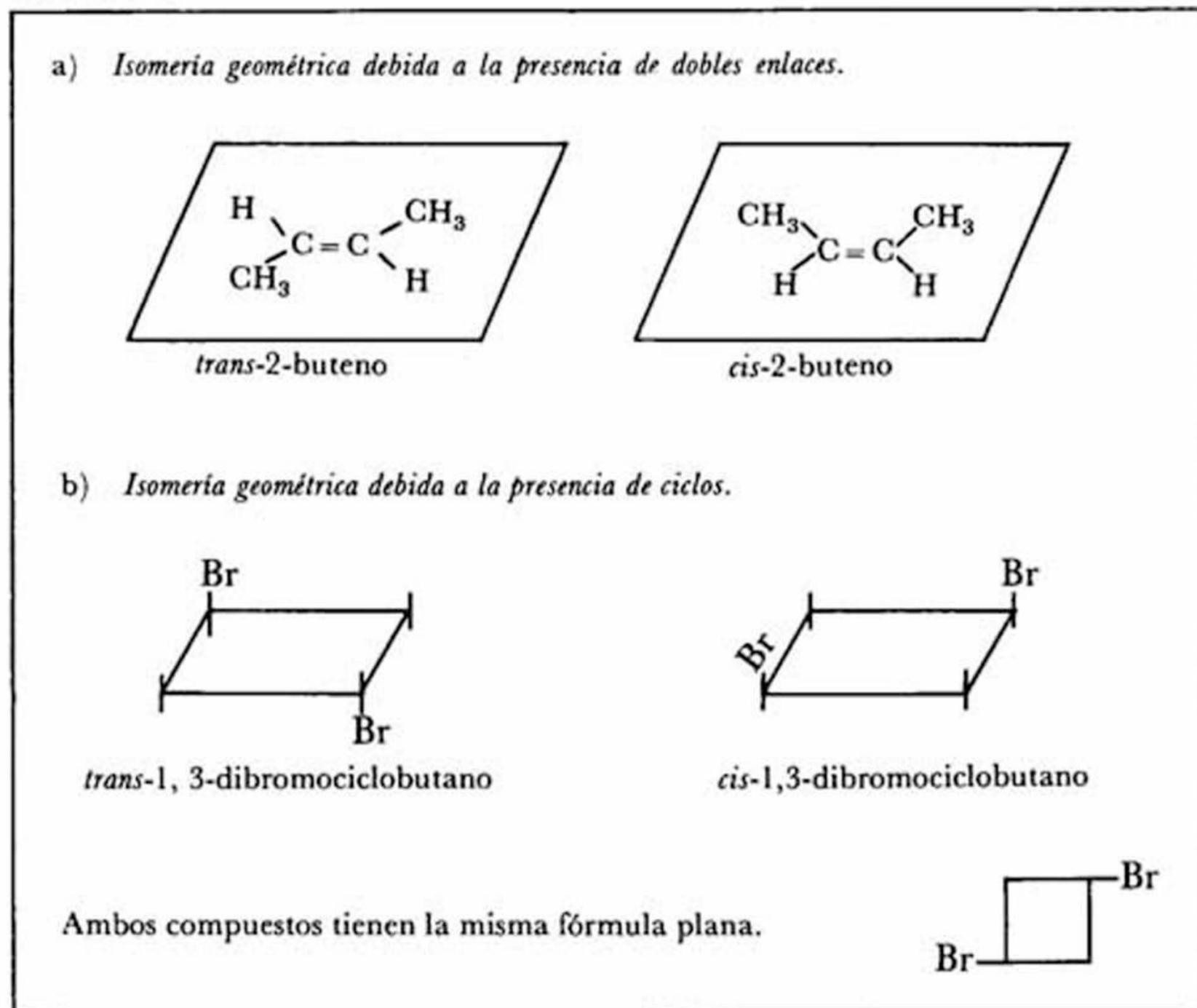
nos hemos encontrado con distintos tipos de isomería que podríamos clasificar en dos amplios grupos: isomería *estructural* y *estereoisomería*. La **isomería estructural** comprende a su vez distintas variantes que se resumen en la tabla 15.1.

La distinción entre los isómeros estructurales puede establecerse con fórmulas planas.

La **estereoisomería** comprende a su vez la *isomería geométrica* y la *isomería óptica*. Para establecer la distinción entre estereoisómeros es preciso recurrir a modelos tridimensionales o bien a fórmulas que permitan visualizar la disposición en el espacio de los distintos átomos que forman parte de las moléculas.

La isomería geométrica ha quedado ya descrita y se resume en la tabla 15.2.

Tabla 15.2.



Recordemos que la isomería geométrica se debe a una rigidez de la molécula originada en un caso por el orbital molecular  $\pi$  junto al orbital  $\sigma$  en el doble enlace, y en el otro por la limitación de la posibilidad de rotación del enlace simple en el ciclo.

## 15.2. ISOMERIA OPTICA

### 15.2.1. Bases físicas y polarimetría

A continuación vamos a describir el tipo especial de estereoisomería constituido por la **isomería óptica**. Esta isomería se pone de manifiesto por la rotación que imprimen al plano de la luz polarizada ciertas moléculas en estado gaseoso, líquido o sólido, o bien en disolución. De estas moléculas se dice que tienen *actividad óptica* o que son *ópticamente activas*.

El físico francés Etienne Louis Malus descubrió que la luz reflejada por cuerpos opacos o transparentes en un cierto ángulo tiene unas características especiales determinadas por el hecho de vibrar en un solo plano, llamado *plano de polarización*. A este tipo de luz que vibra en un solo plano se le conoce con el nombre de **luz polarizada**. Una polarización de la luz se produce también en el fenómeno de la *doble refracción* al atravesar la luz ordinaria un cristal de espato de Islandia (carbonato de calcio cristalino). Los dos rayos que se producen están polarizados en planos perpendiculares entre sí. William Nicol ideó un sistema que permite eliminar uno de los dos rayos de luz. En honor a su descubridor este artificio se conoce con el nombre de **prismas de Nicol**.

Para observar la propiedad que exhiben determinados compuestos orgánicos de hacer rotar el plano de la luz polarizada se suele utilizar el *polarímetro*. Este instrumento consiste fundamentalmente en dos prismas de Nicol atravesados por un haz de luz monocromática. Uno de los dos prismas, el *polarizador*, está fijo y transmite la luz polarizada a un tubo de una longitud determinada, cerrado en ambos extremos por dos ventanas de vidrio y que contiene la disolución del compuesto a estudiar. En el otro extremo se coloca el segundo prisma de Nicol, el *analizador*, que está montado sobre un eje que permite hacerlo girar en torno a una escala circular. En el punto cero de la escala los dos prismas de Nicol están orientados de tal modo que el analizador permite una transmisión máxima de la luz procedente del polarizador si el tubo está vacío o contiene una disolución de un compuesto que carece de actividad óptica. Si en esas condiciones se gira el prisma analizador  $90^\circ$ , la transmisión de la luz es mínima. Al colocar en el tubo del polarímetro disoluciones de compuestos con actividad óptica habrá que hacer girar desde el punto cero un determinado ángulo, a la derecha o a la izquierda, hasta conseguir recibir un máximo de luz. Este ángulo de rotación de la luz polarizada,  $\alpha$ , producido por un compuesto en disolución, depende de su concentración, longitud

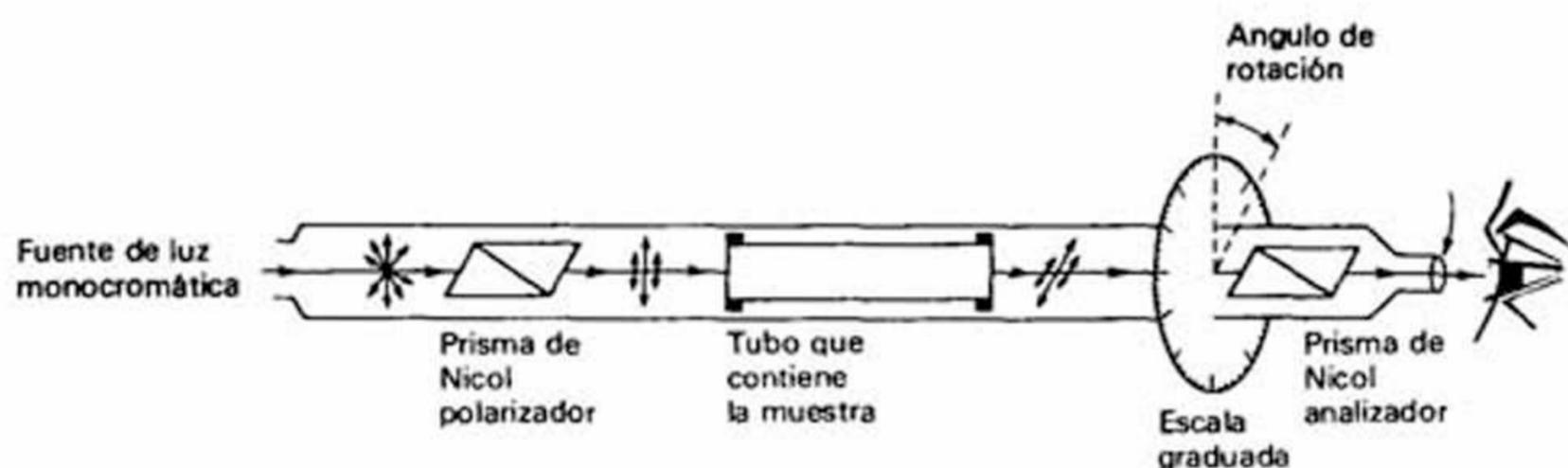


Fig. 15.1. Representación esquemática de un polarímetro.

del tubo del polarímetro, temperatura, longitud de onda de la luz utilizada y de la naturaleza del disolvente. Según la ley de Biot

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c$$

donde  $[\alpha]$  es la rotación específica,  $l$ , la longitud del tubo en decímetros y  $c$ , la concentración en gramos por mililitro. La rotación específica  $[\alpha]$  se define a partir de la fórmula

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

como la rotación producida por 1 g del compuesto en 1 ml de disolución en un tubo de 1 dm de largo.

Si el ángulo de giro está hacia la derecha del 0, se le asigna un valor positivo (+) y se dice entonces que el compuesto que lo provoca es *dextrógiro* o *dextrorrotatorio*. Si, por el contrario, está hacia la izquierda, se asigna al ángulo un valor negativo (-) y se dice que el compuesto que lo origina es *levógiro* o *levorrotatorio*.

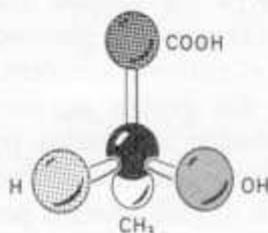
El valor de la rotación específica se da con una notación de la temperatura y la naturaleza o la longitud de onda de la fuente luminosa. Frecuentemente se emplea la luz de sodio y se indica por la letra D (línea D del espectro). Así por ejemplo la rotación específica de la sacarosa es  $[\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}\text{C}} = +66,5^{\circ}$ .

Al llegar a este punto podemos plantearnos la siguiente pregunta: ¿qué relación existe entre estructura molecular de un compuesto y el hecho de poseer actividad óptica? La contestación correcta a esta pregunta había sido entrevista en 1860 por Pasteur, quien emitió la hipótesis de que la actividad óptica debía ser consecuencia de una asimetría molecular. En 1874, y como resultado de trabajos inde-

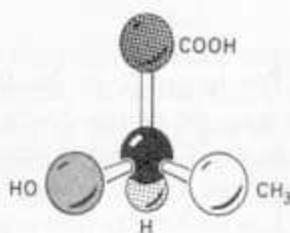
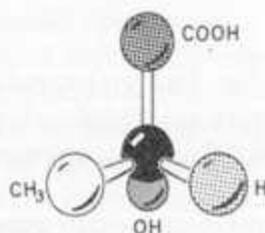
pendientes, van't Hoff en Holanda y Le Bel en Francia expusieron la teoría de que el fenómeno de la rotación óptica se debe a la presencia en la molécula de átomos de carbono substituidos asimétricamente. De acuerdo con la teoría de van't Hoff y Le Bel, un átomo de carbono unido a cuatro substituyentes ocuparía el centro de un tetraedro y los enlaces estarían dirigidos hacia los vértices del mismo. El átomo de carbono unido a cuatro substituyentes distintos se conoce con el nombre de *carbono asimétrico*. (1.3.4.1)

### 15.2.2. Compuestos con un solo carbono asimétrico

Consideremos el caso del ácido láctico  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ . El carbono número 2 sería un carbono asimétrico puesto que está unido a cuatro grupos distintos entre sí. La representación espacial de su molécula podría ser:

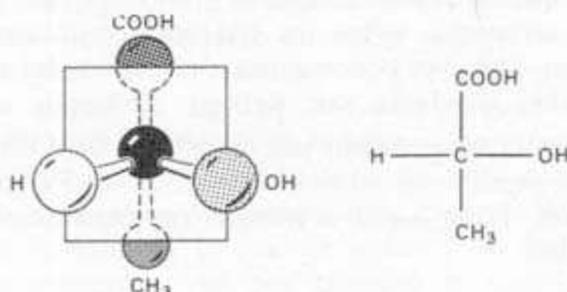


Tal y como queda representada la molécula, los grupos H, OH y  $\text{CH}_3$  estarían asentados sobre un triángulo equilátero. Los grupos H y OH estarían situados por encima del plano del papel, mientras que el grupo  $\text{CH}_3$  quedaría por debajo. Podemos ahora imaginar que la molécula está suspendida por el grupo COOH y que se hace girar el triángulo equilátero sobre el que asientan los grupos restantes. Esta reorientación daría lugar a nuevas representaciones posibles de la misma molécula:



En todas esas representaciones se mantiene constante la disposición relativa de los distintos sustituyentes en el átomo de carbono asimétrico respecto a dicho átomo. Esta disposición relativa en el espacio de los distintos grupos unidos a un carbono asimétrico se conoce con el nombre de **configuración**. *Configuración* es por tanto un concepto teórico, y que hace referencia a la arquitectura tridimensional de las moléculas. Para establecer la configuración del centro o centros asimétricos en una molécula habrá que recurrir a *modelos tridimensionales*, o bien a fórmulas que reflejen de algún modo la orientación de los distintos átomos en el espacio.

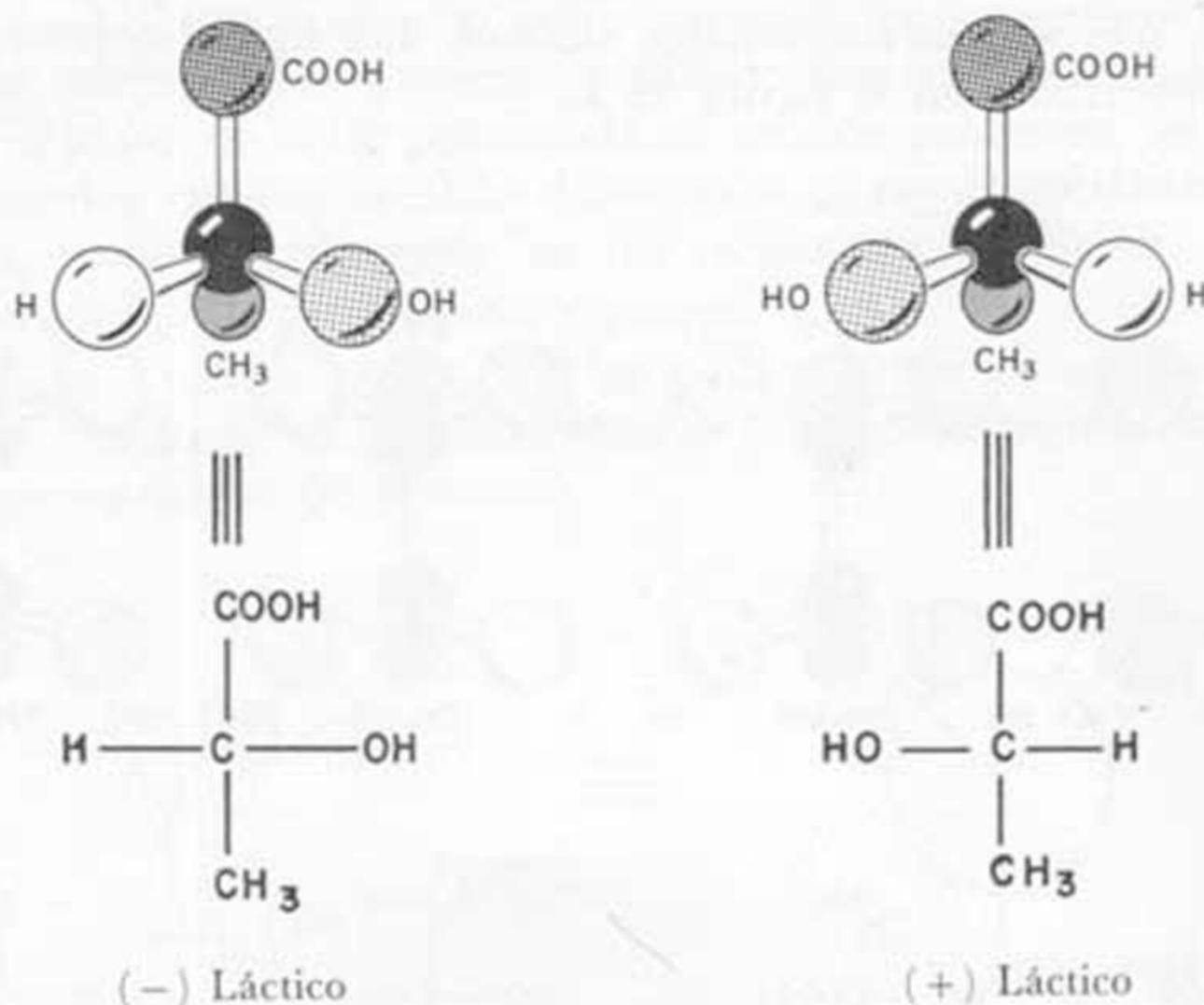
Como las representaciones tridimensionales suelen ser a menudo complicadas, sobre todo cuando en la molécula existen varios carbonos asimétricos, se recurre de ordinario a fórmulas de proyección en un plano. Emil Fischer propuso en 1891 una fórmula de proyección que sigue hoy día gozando de un uso generalizado. Para comprender este tipo de representación basta imaginar el átomo de carbono con sus cuatro enlaces dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Podríamos orientarlo de modo que el carbono asimétrico estuviera en el plano de proyección y que dos de los grupos, uno arriba y otro abajo, quedaran inclinados por debajo del plano (o lo que es lo mismo, que entre ambos grupos y el carbono asimétrico delimitaran un ángulo abierto hacia atrás); los dos grupos restantes, uno a la derecha y otro a la izquierda, quedarían inclinados por encima del plano (o lo que es lo mismo, entre estos dos últimos grupos y el carbono asimétrico delimitarían un ángulo abierto por delante). Una vez así orientada, la molécula se proyecta en forma de una cruz.



Por lo tanto, en las fórmulas de proyección de Fischer los enlaces que van de arriba hacia abajo, delimitan siempre un ángulo abierto hacia atrás y los que van de izquierda a derecha delimitan necesariamente un ángulo abierto hacia adelante.

Las moléculas que contienen un carbono asimétrico pueden presen-

tarse en dos configuraciones distintas. Las moléculas que corresponden a esas dos configuraciones *no son superponibles*. La relación entre ellas es la misma que existe entre un objeto y su imagen especular. Volvamos nuevamente al ejemplo del ácido láctico.



Entre estas dos moléculas existe una simetría de reflexión. Las moléculas así relacionadas poseen propiedades químicas idénticas; sus propiedades físicas son también idénticas con la sola excepción de que su poder rotatorio tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario. Estas dos formas especulares se conocen con el nombre de **enantiómeros, enantiomorfos o antípodas ópticos**.

Las moléculas cuyas imágenes especulares no son superponibles con ellas mismas se llaman **quirales** (del griego, *queir*, mano) o *disimétricas*, mientras que las que dan lugar a imágenes especulares idénticas a ellas mismas se llaman **aquirales**. Por lo tanto, son quirales cada una de las moléculas correspondientes a una pareja de antípodas ópticos.

Una mezcla equimolecular de una pareja de enantiómeros carece de actividad óptica; se le da el nombre de **mezcla racémica**. La carencia de actividad óptica de la mezcla racémica se explica por el hecho de que, al tener cada uno de los enantiómeros un poder rotatorio igual en magnitud, pero de signo contrario, sus efectos sobre la rotación del plano de la luz polarizada se anulan entre sí.

### 15.2.3. Compuestos con dos carbonos asimétricos desiguales

Consideremos ahora el caso de compuestos que contienen en su molécula dos carbonos asimétricos. Un ejemplo lo constituyen las aldotetrosas, azúcares de cuatro átomos de carbono, con un grupo funcional aldehído y tres grupos funcionales alcohol. Las distintas posibilidades están representadas en la figura 15.2.

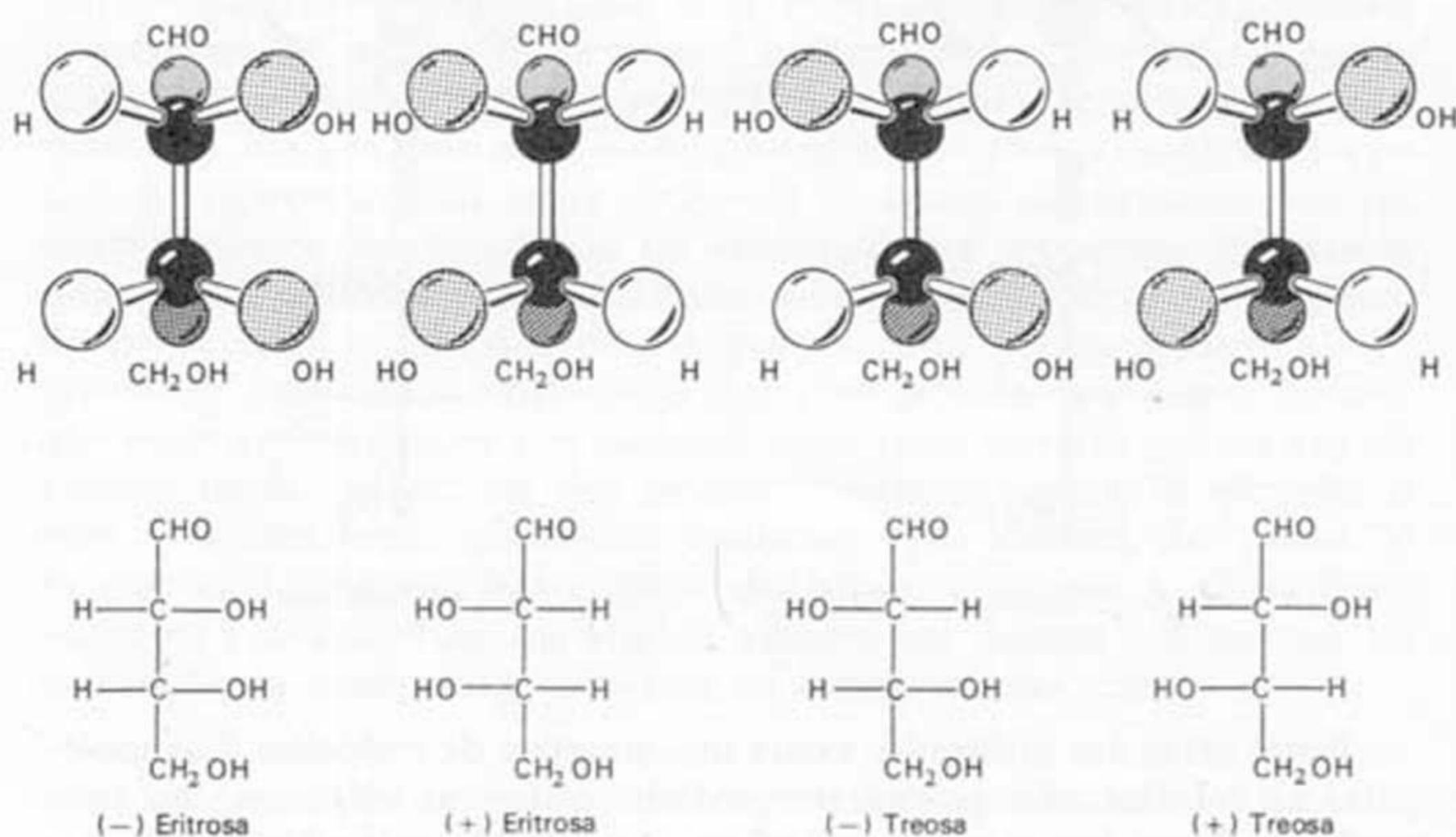


Fig. 15.2. Las aldotetrosas y sus fórmulas de proyección (-) - eritrosa (+) - eritrosa (-) - treosa (+) - treosa.

Puede observarse que las moléculas de (+)-eritrosa y (-)-eritrosa constituyen una pareja de enantiómeros, al igual que las moléculas de (+)-treosa y (-)-treosa, por el hecho de ser entre sí imágenes especulares.

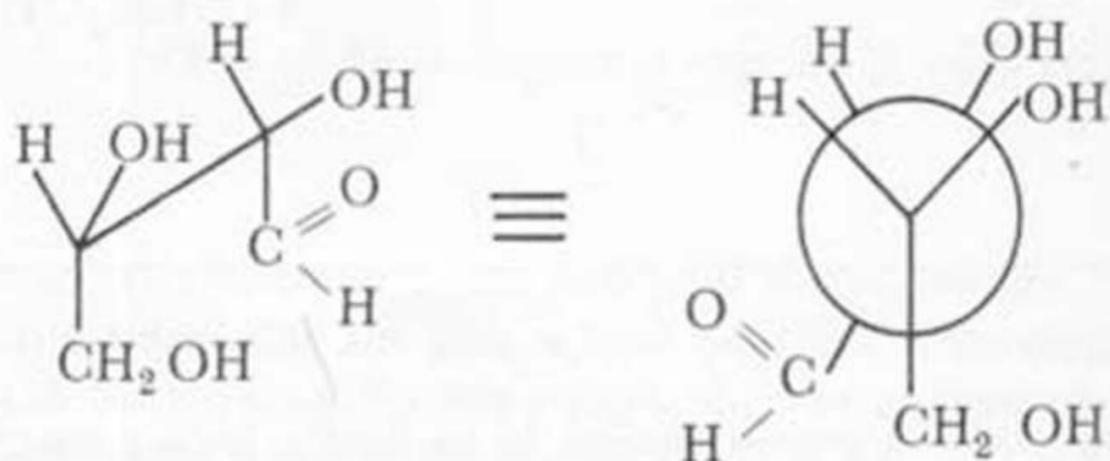
Si comparamos ahora la molécula de (+)-eritrosa con la de (+)-treosa vemos que no son imágenes especulares entre sí. Este tipo de isómeros, con idénticos grupos funcionales en sus carbonos asimétricos, pero cuyas moléculas no son imágenes especulares entre sí, se conocen con el nombre de **diastereoisómeros** o **diastereómeros**.

**EJERCICIO**

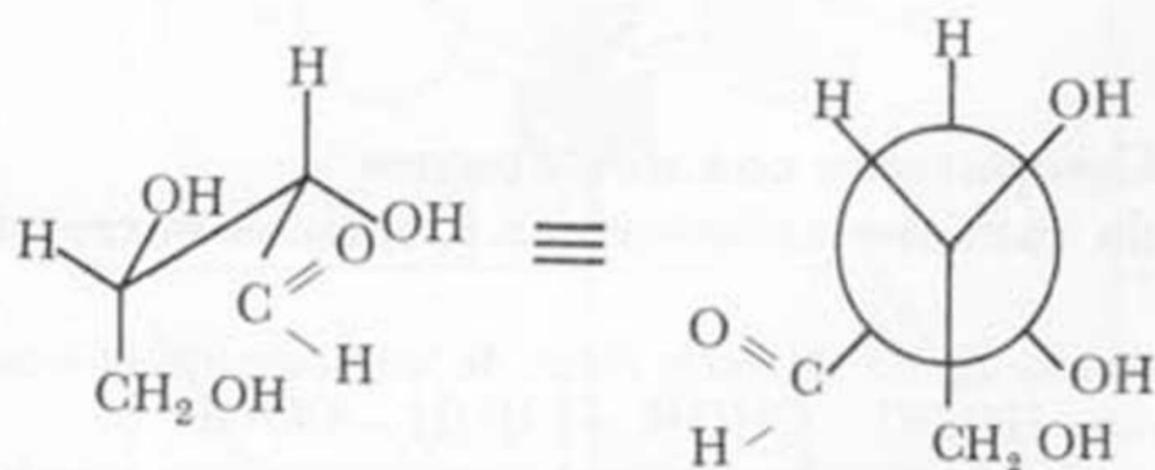
Verifique si la (-)-treosa y la (+)-eritrosa constituyen una pareja de enantiómeros o de diastereómeros.

Un hecho interesante es que, mientras los enantiómeros poseen idénticas propiedades químicas y físicas, con la única excepción de desviar el plano de la luz polarizada en sentido contrario, los diastereómeros pueden exhibir notables diferencias en sus propiedades químicas y físicas, como por ejemplo, en sus puntos de ebullición, puntos de fusión, solubilidad, propiedades espectrales, etc.

Fijémonos ahora en una de las cuatro aldotetrosas, por ejemplo, en la (-)-eritrosa. Podríamos utilizar la representación en caballete (2.1) o la representación de Newman.

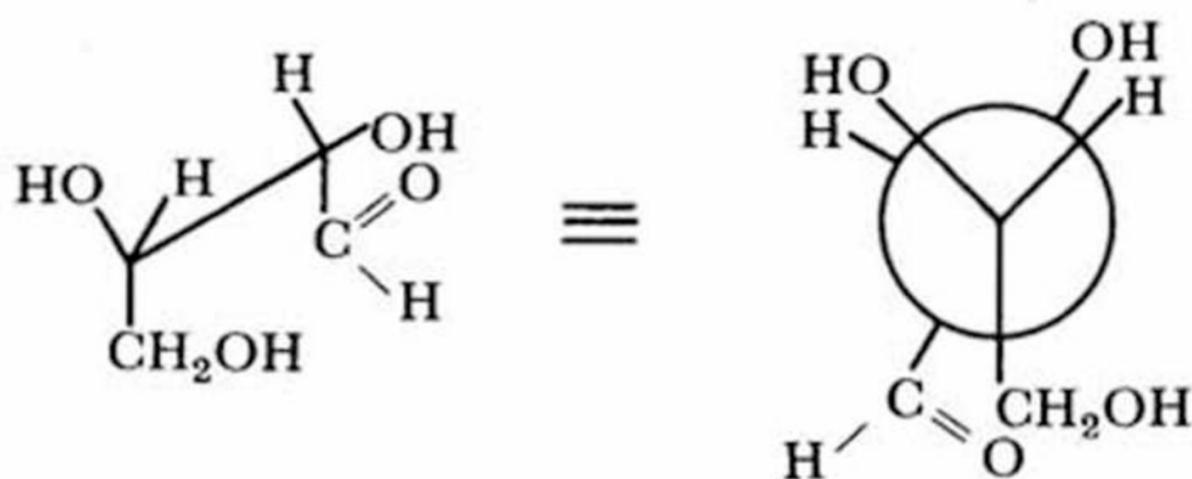


Como ambos carbonos asimétricos están unidos entre sí por enlaces  $\sigma$ , pueden darse distintas conformaciones, entre ellas ésta:

**EJERCICIO**

¿Podría establecer en este momento una clara distinción entre los conceptos de «configuración» y «conformación»?

Valiéndonos de la representación en caballete o de la representación de Newman podemos ver fácilmente que en el caso de la (-)-eritrosa es posible obtener una conformación eclipsada en la cual los grupos -H y -OH de ambos carbonos asimétricos quedan enfrentados entre sí. Siempre que una molécula con dos carbonos asimétricos permita una conformación tal que quedan enfrentados entre sí los grupos iguales o análogos, se dice que está en la forma **eritro**. Si esto no es posible, como ocurre, por ejemplo con la (+)-treosa, se dice que está en la forma **treo**.



### EJERCICIO

Intente ahora la representación de las formas *eritro* y *treo* del 3-bromo-2-butanol. Considere para ello como grupos análogos -Br y -OH. ¿Constituyen estas dos formas una pareja de enantiómeros o pareja de diastereómeros?

#### 15.2.4. Compuestos con dos átomos de carbono asimétricos idénticos entre sí

Un ejemplo típico de esta clase de compuestos lo constituye el *ácido tartárico*:  $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ .

En su molécula, los dos carbonos secundarios son asimétricos. Por tanto esta molécula se podría dar en distintas configuraciones representadas en la figura 15.3.

Las estructuras A y B que corresponden a dos formas *treo* son entre sí imágenes especulares y por tanto constituyen una pareja de *enantiómeros*. Uno de ellos, el A, corresponde al ácido (-)-tartárico, y desvía el plano de la luz polarizada a la izquierda mientras que el B, (+)-tartárico lo hace hacia la derecha. Las estructuras C y

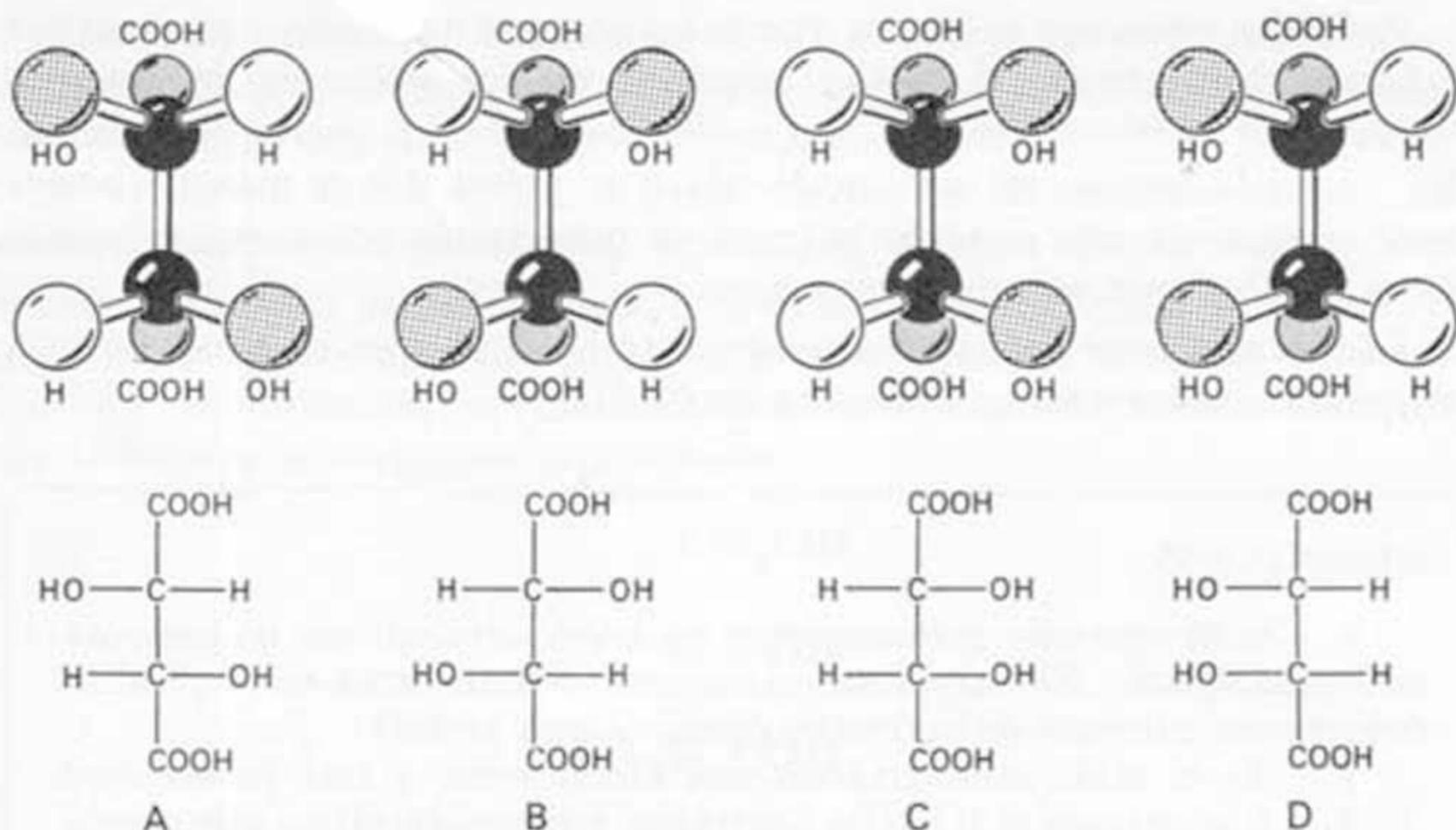


Fig. 15.3. Distintas configuraciones de la molécula de ácido tartárico.

D constituirían aparentemente otra pareja de enantiómeros. Sin embargo, vemos que basta dar un giro a una de ellas, colocando la parte superior hacia abajo, para darnos cuenta de que se trata de la misma molécula. Esto no es posible en el caso de A y B.

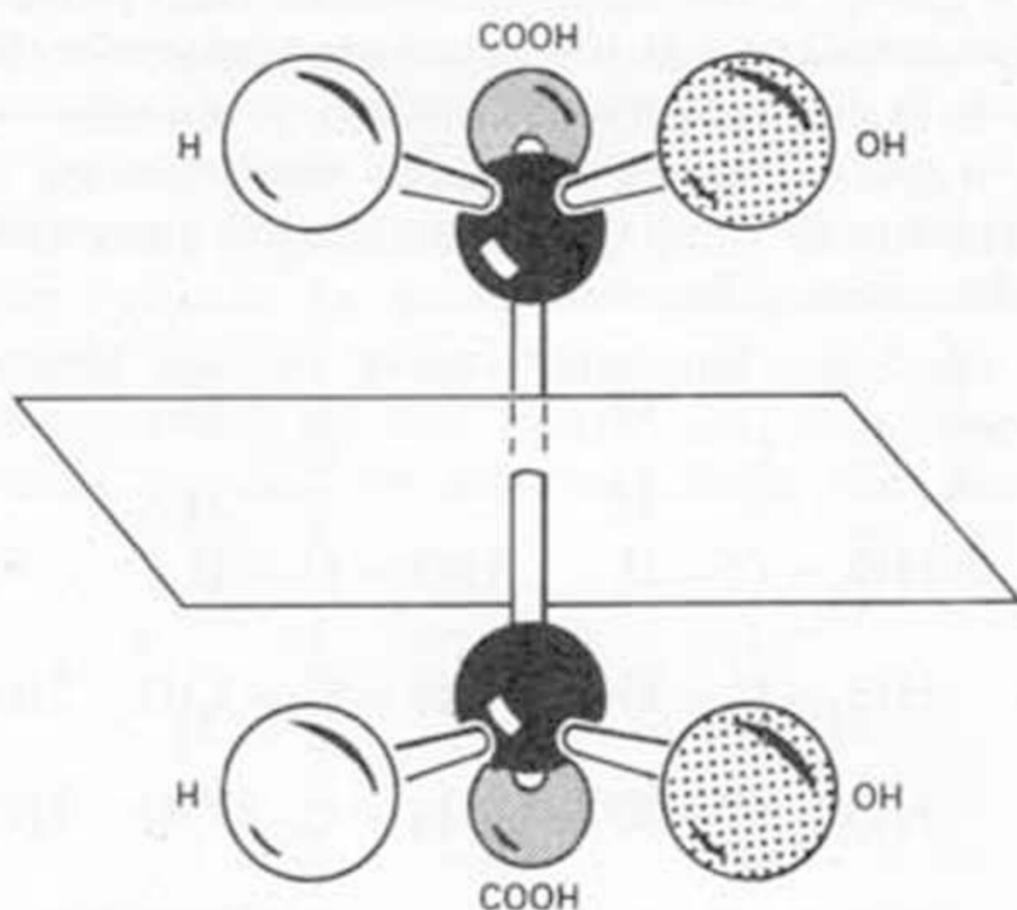


Fig. 15.4. Forma *meso* del ácido tartárico.

Podemos observar también que si colocamos un plano entre ambos carbonos asimétricos, la mitad superior de la molécula es imagen especular de la mitad inferior. La molécula posee un plano de simetría (fig. 15.4.). Cuando en una molécula que posea dos o más carbonos asimétricos se da esta simetría interna en una de sus posibles conformaciones se dice que es una forma *meso*.

Las formas *meso* son ópticamente inactivas, ya que se produce una compensación interna en la misma molécula.

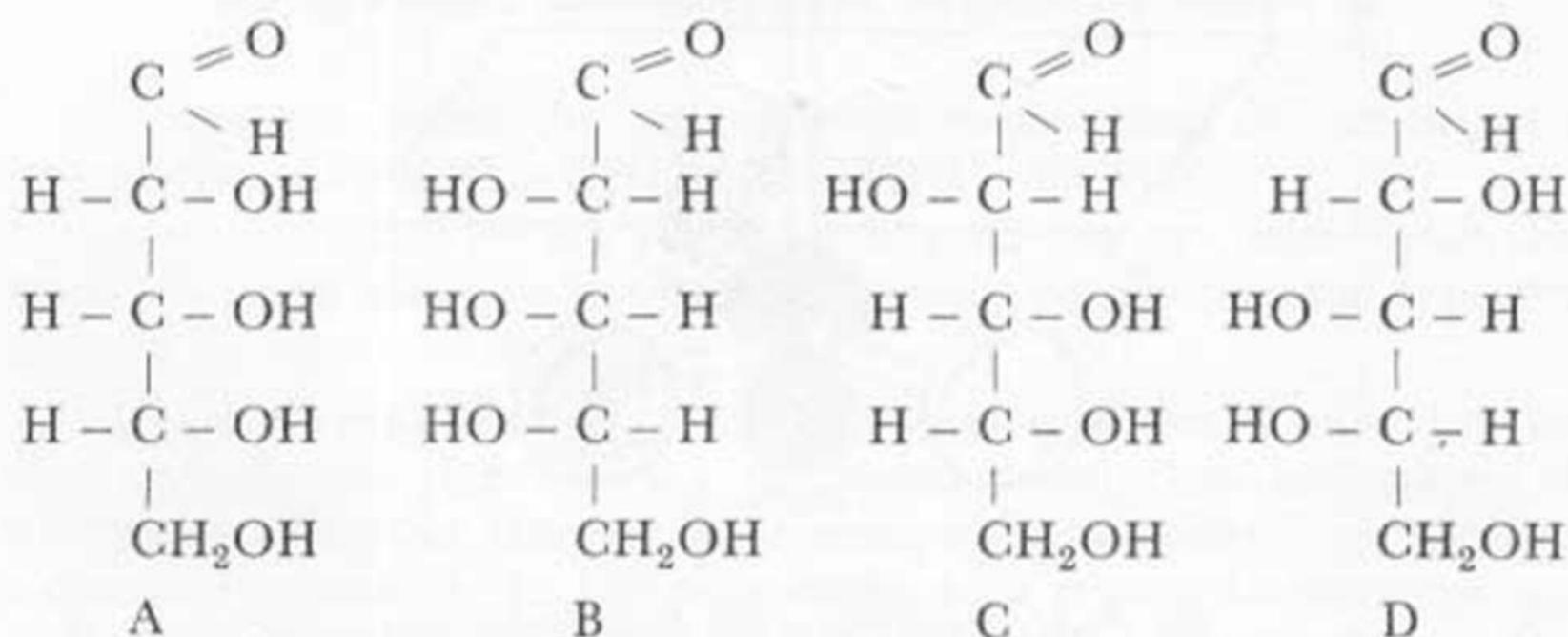
### EJERCICIOS

1. Se ha obtenido químicamente un ácido tartárico que no presenta actividad óptica. ¿Se tratará necesariamente de una forma *meso*? ¿Podría deberse esa carencia de actividad óptica a otro hecho?
2. ¿Es el ácido *meso*-tartárico una forma *eritro*, o una forma *treo*?
3. ¿Constituyen el ácido (+)-tartárico y el *meso*-tartárico una pareja de enantiómeros? ¿O por el contrario constituyen una pareja de diastereómeros?

### 15.2.5. Compuestos con más de dos carbonos asimétricos

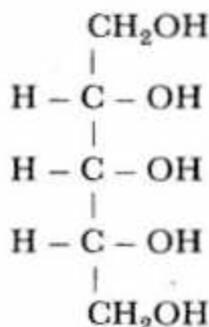
Los compuestos que tengan en su molécula más de dos carbonos asimétricos podrán presentar distintas configuraciones en cada uno de ellos dando lugar a distintos isómeros. Las parejas constituidas por isómeros que sean entre sí imágenes especulares serán *enantiómeros*; si por el contrario la configuración coincide en algunos carbonos asimétricos, pero no en todos, los isómeros serán *diastereómeros*.

Se han representado mediante fórmulas de proyección de Fischer las estructuras de varias aldopentosas:



Tanto las prejas A y B, como la C y D, constituyen cada una de ellas un par de enantiómeros, mientras que las prejas A y C o la B y D son entre sí diastereómeros.

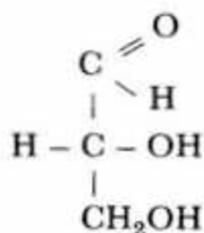
Si en la molécula existe, a pesar de sus carbonos asimétricos, un **plano interno de simetría**, se tratará de una forma *meso* y por lo tanto *carecerá de actividad óptica*. Un ejemplo es el ribitol: al examinar su fórmula se ve que un plano que pase por el carbono número 3 divide la molécula en dos mitades, una superior y otra inferior que son entre sí imágenes especulares.



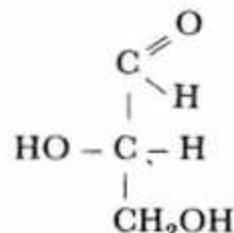
ribitol

### 15.2.6. Configuración absoluta

Desde muy pronto, se sintió la necesidad de conocer la configuración real o *absoluta* de los carbonos asimétricos. Los medios técnicos necesarios para este estudio no han estado disponibles hasta hace poco tiempo (década de los 50). Sin embargo, para indicar la configuración absoluta de un carbono asimétrico, se han propuesto notaciones en casos concretos como los de los azúcares o los aminoácidos. Por ejemplo, en el caso de un glícido, como el gliceraldehído, para hallar la configuración absoluta hay que orientar la molécula utilizando la representación de Fischer de modo que el grupo funcional aldehído quede hacia arriba. Es posible obtener así dos figuras distintas, correspondientes a los dos antípodas ópticos del gliceraldehído. En uno de ellos el



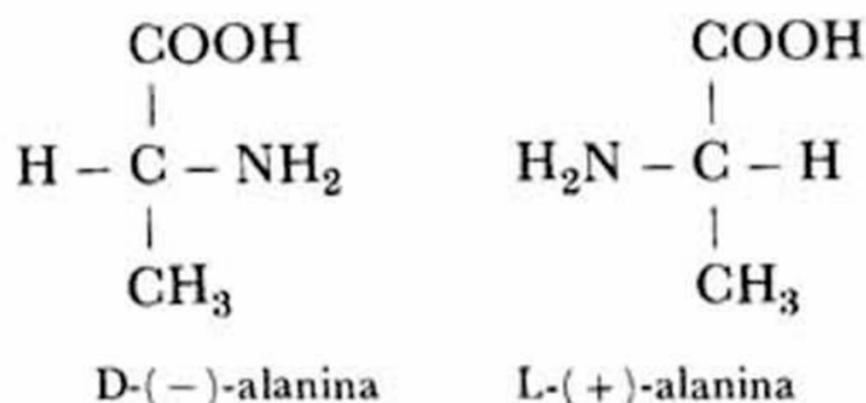
D-(+)-gliceraldehído



L-(-)-gliceraldehído

grupo  $-OH$  del carbono asimétrico quedaría proyectado hacia la derecha, y correspondería al llamado enantiómero D, mientras que la fórmula con el grupo  $-OH$  proyectado hacia la izquierda, correspondería al llamado enantiómero L.

En los  $\alpha$ -aminoácidos, hay que orientar la molécula de modo que el carboxílico quede hacia arriba. De este modo el grupo amino quedará proyectado hacia la derecha, o hacia la izquierda. En el primer caso tendríamos el enantiómero D y en el segundo, el L. Así, en el caso del  $\alpha$ -aminopropiónico o alanina, los dos antípodas ópticos serían:



Ha de tenerse siempre en cuenta que las letras D y L hacen referencia a la *configuración*, por lo tanto la disposición relativa de los distintos sustituyentes del carbono asimétrico es el espacio, mientras que el signo (+) ó (-) se refiere a la *propiedad física* de hacer rotar el plano de la luz polarizada hacia la derecha o hacia la izquierda.

### 15.2.7. Configuración absoluta: convención de Cahn-Ingold-Prelog

Además de estas notaciones para indicar la configuración en casos particulares se ha visto la necesidad de utilizar un sistema que tenga una aplicación más universal. El sistema de notación propuesto por Cahn, Ingold y Prelog, en 1956, ha recibido una amplia aceptación y su uso se ha generalizado ya entre los químicos.

Según este sistema las dos configuraciones posibles de cada carbono asimétrico se designarían por las letras R o S (iniciales de las palabras latinas *rectus*, derecho, y *sinister*, izquierdo). Para determinar la configuración de un carbono hay que seguir los siguientes pasos:

- 1.º Ordenar los cuatro grupos substituyentes del carbono asimétrico por orden decreciente de número atómico de los átomos *enlazados directamente* con dicho carbono.
- 2.º Si dos o más de estos átomos son iguales, se recurre a considerar los átomos unidos a ellos dando preferencia nuevamente a los de mayor número atómico.

- 3.º Si la ambigüedad persiste, se atiende al tipo de enlace que une los carbonos en cuestión, y se da preferencia al enlace triple sobre el doble, y a éste sobre el sencillo.

Veamos todos estos puntos en el caso concreto del gliceraldehido,  $\text{CHO} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ :

- 1.º Los grupos unidos al carbono 2, asimétrico, son  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Como el átomo de mayor número atómico unido *directamente* al carbono asimétrico es el oxígeno del grupo  $-\text{OH}$ , se asigna a éste el primer lugar. Por otra parte, el  $-\text{H}$  ocupa, evidentemente, el último lugar. Los grupos  $-\text{CHO}$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$  presentan ambigüedad.
- 2.º En ambos casos, los carbonos están unidos exclusivamente a átomos de hidrógeno y de oxígeno. La ambigüedad, por lo tanto, se mantiene.
- 3.º Como en el grupo  $-\text{CHO}$  el enlace carbono-oxígeno es doble, mientras que en el  $-\text{CH}_2\text{OH}$  lo es sencillo, el primero es el que precede.

El orden de prioridad será, por lo tanto,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  y  $-\text{H}$ .

Una vez establecido el orden de prioridad, es preciso orientar la molécula en el espacio, en una representación tridimensional del imaginario tetraedro correspondiente al carbono asimétrico. El tetraedro se orienta de modo que el sustituyente número cuatro ocupe el vértice más alejado del observador. En ese momento los otros tres sustituyentes determinan un plano que constituye la parte de la molécula más cercana al observador.

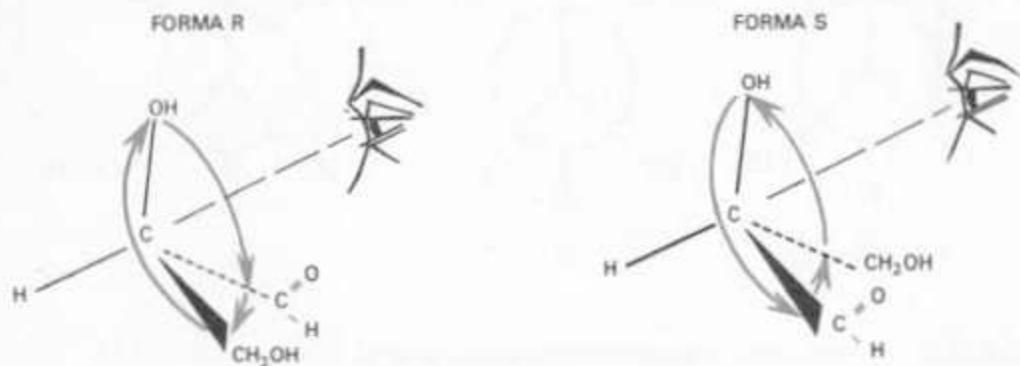


Fig. 15.5. Configuración absoluta según Cahn-Ingold-Prelog.

Se comprueba entonces si para establecer la secuencia de los sustituyentes 1.<sup>o</sup>-2.<sup>o</sup>-3.<sup>o</sup> hay que hacer su lectura en el sentido de las agujas del reloj, o bien en sentido contrario (fig. 15.5.). En el primer caso, la configuración absoluta del carbono asimétrico en cuestión es R, y en el segundo, es S.

## EJERCICIOS

### CAPITULO 15

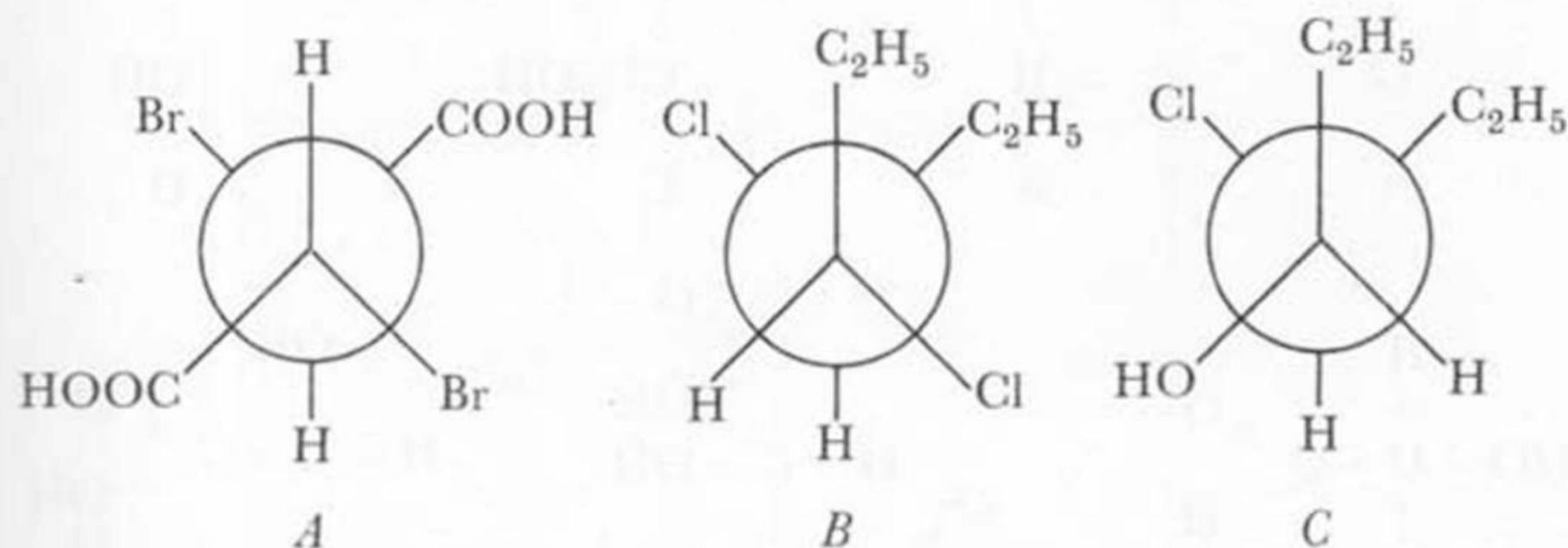
15.1. Escribir la fórmula y nombre de los distintos isómeros que tienen de fórmula molecular  $C_6H_{14}$ .

15.2. Escribir la fórmula de 11 hidrocarburos cíclicos cuya fórmula molecular sea  $C_6H_{12}$ .

15.3. Escribir las fórmulas esteroquímicas de todos los isómeros posibles del dimetilciclohexano.

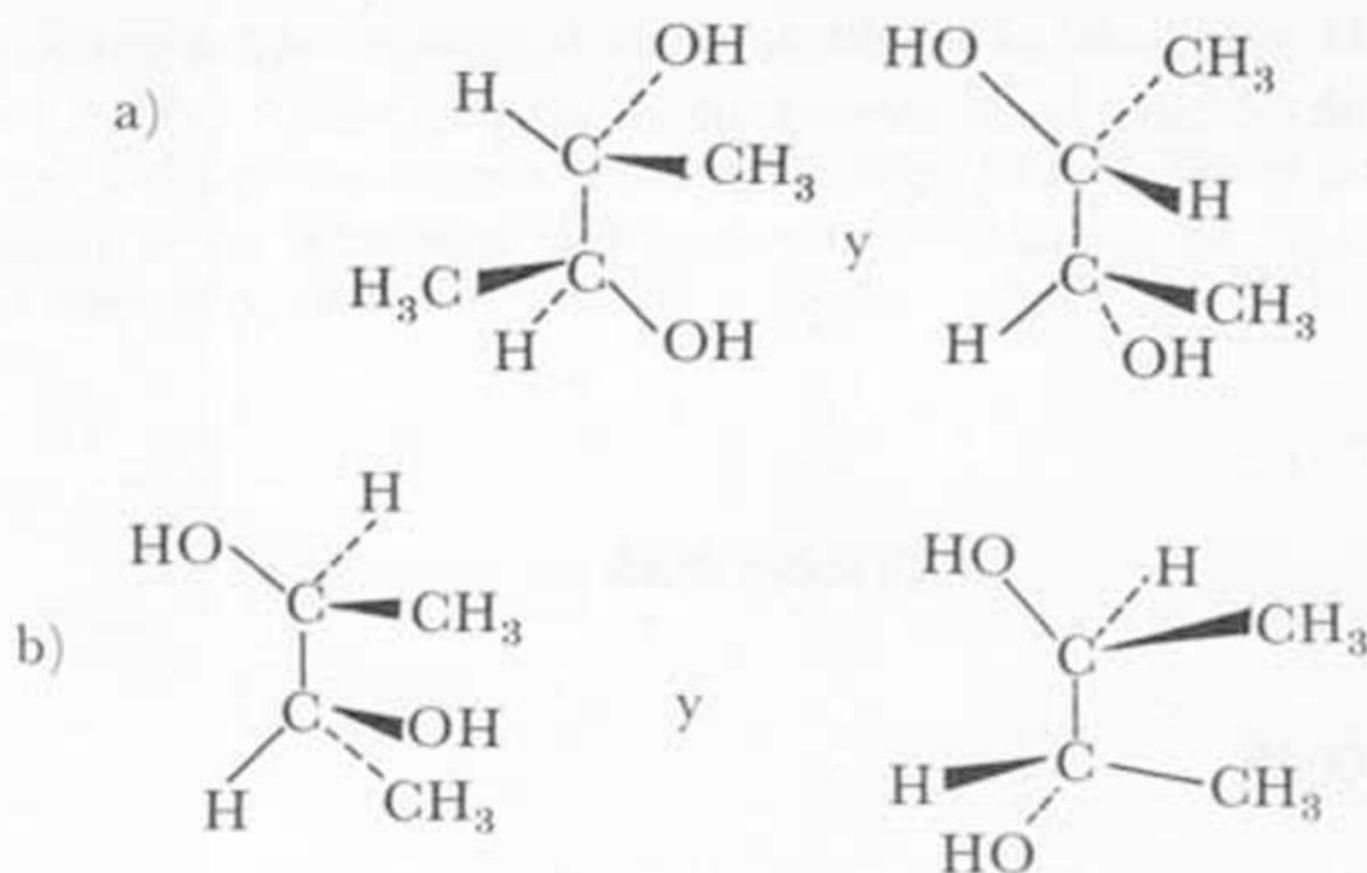
15.4. Un alcohol de fórmula molecular  $C_4H_{10}O$  es ópticamente activo. Indicar su fórmula molecular plana y representar en perspectiva sus dos enantiómeros.

15.5. Indicar si los compuestos siguientes corresponden a formas *eritro*, *treo* o *meso*.

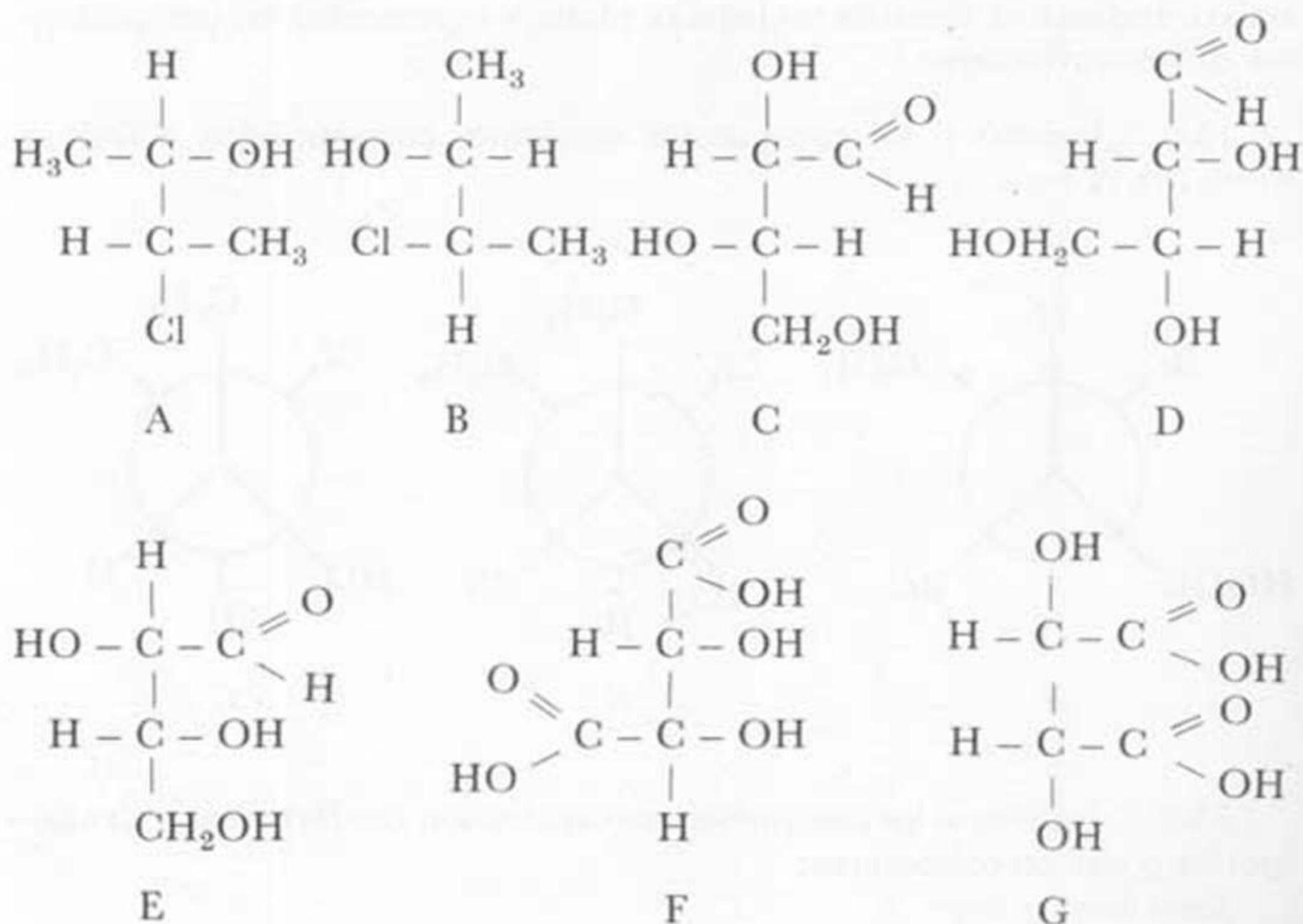


15.6. Indicar si los compuestos siguientes son conformeros, enantiomorfos o diastereoisómeros:

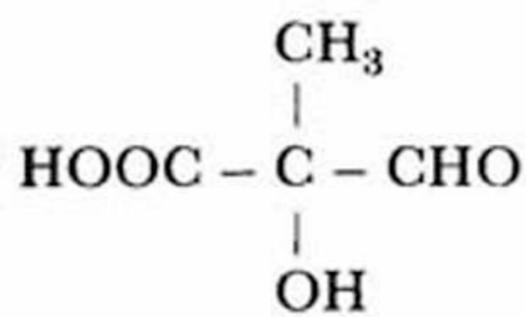
¿Son *meso* o *treo*?



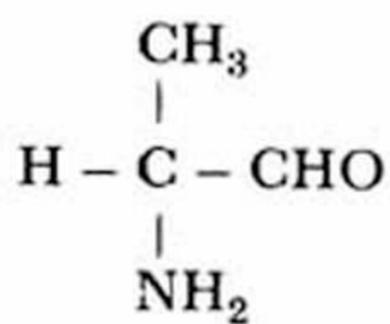
15.7. Utilice la representación en caballete para transcribir las siguientes fórmulas de proyección de Fischer e indique, si la hubiere: a) una pareja de enantiómeros; b) una pareja de diastereoisómeros; c) una pareja de conformeros; d) una forma treo; e) una forma eritro; f) una forma meso. En caso de que no se diese alguno de los apartados precedentes indíquelo expresamente. (Refiérase a cada compuesto por la letra correspondiente: A, B, C...).



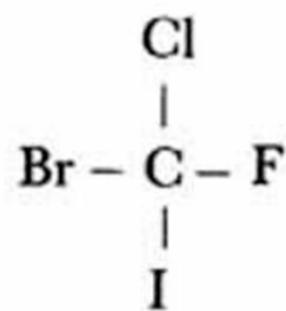
15.8. Determinar la configuración absoluta (R o S) del C asimétrico en los compuestos:



A



B



C



# APENDICE I

## REVISION DE LOS MECANISMOS DE REACCION

Llegado este momento, parece oportuno hacer un estudio sistemático de los distintos mecanismos de reacción y que han sido expuestos a lo largo de los distintos capítulos en relación con algunos de los grupos funcionales.

Recordaremos el concepto de reacción química que ya quedó expuesto anteriormente: la **reacción química** consiste en un *choque orientado de moléculas con redistribución de la nube electrónica y reorganización de enlaces*. El proceso detallado de estos cambios que tienen lugar en las moléculas constituye el **mecanismo de la reacción**. (1.8)

Se pueden establecer distintos criterios de clasificación de las reacciones orgánicas. Mencionamos aquí las dos clasificaciones más relacionadas con los mecanismos de las reacciones.

Por una parte las reacciones orgánicas se pueden clasificar *atendiendo al modo de rotura de los enlaces de los reactantes*. Según que los reactantes den lugar a intermedios de reacción de naturaleza iónica o radicalica, se habla de mecanismos iónicos o radicalicos.

Atendiendo a las *modificaciones que sufre el producto de partida* para dar el producto final, se habla de reacciones de sustitución, adición, eliminación o transposición.

### A.1. MECANISMOS IONICOS Y RADICALICOS

Un enlace se rompe según un **mecanismo iónico** cuando el doblete de electrones que participa en el enlace queda unido a una sola

de las especies químicas resultantes de la escisión. Por esta razón esa especie química queda con una carga neta negativa, mientras que la otra queda necesariamente con una carga neta positiva. Es decir una molécula da origen a dos iones, mediante una **escisión heterolítica**.



o lo que es lo mismo



Por el contrario en las reacciones radicáticas tiene lugar una escisión homolítica en la que cada electrón que participa en el enlace queda retenido en una de las dos especies químicas resultantes. Una molécula da por tanto origen a dos radicales:



## A.2. REACTIVOS NUCLEOFILICOS Y ELECTROFILICOS

En la escisión heterolítica se producen dos especies químicas que en virtud de su distinta carga eléctrica muestran distintas afinidades. La especie química que resulta con una carga positiva exhibirá una afinidad dirigida hacia especies químicas que posean centros con una densidad electrónica suficientemente alta para compensar su defecto de electrones. Decimos en este caso que la especie con carga positiva es un **reactivo electrofilico**. Recíprocamente la especie química con centros de alta densidad electrónica constituirá un **reactivo nucleofilico**.

La especie que tras la escisión heterolítica quedó con una carga negativa será un agente nucleofilico que tenderá a reaccionar con otras especies químicas de baja densidad electrónica (agentes electrofilicos).

- (1.9) En este sentido se pueden considerar equivalentes los conceptos de electrófilo, ácido de Lewis y agente oxidante; y por otra parte los de nucleófilo, base de Lewis y agente reductor.

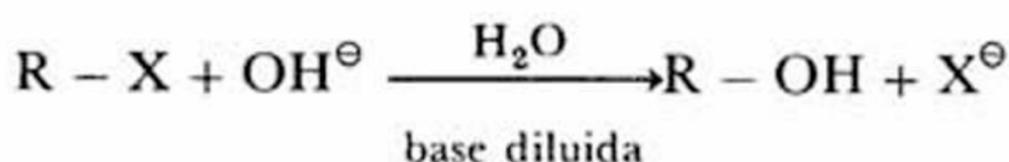
### A.3. REACCIONES DE SUBSTITUCION

La **reacción de sustitución** consiste en el reemplazamiento en una molécula de un grupo de átomos por otro.



#### A.3.1. Sustitución nucleofílica

Las reacciones de sustitución pueden ser **nucleofílicas** (SN) o **electrofílicas** (SE) según que el grupo sustituyente provenga de un nucleófilo o de un electrófilo. Un ejemplo de sustitución nucleofílica es la obtención de alcoholes a partir de los halogenuros de alquilo:



Esta reacción puede tener lugar de dos formas:

- De manera que el enlace R-X se rompa por completo antes de que se produzca el ataque por parte del ion hidroxilo, es decir, se necesite la formación previa de un ion carbonio. En este caso, la velocidad de la reacción depende sólo de uno de los reactantes, es decir del halogenuro de alquilo. Se dice que la reacción es una **sustitución nucleofílica de orden 1** (SN1).
- De manera que el establecimiento del nuevo enlace tiene lugar simultáneamente con la rotura del enlace original. En este caso hay una inversión de la configuración (*inversión de Walden*) como ya quedó explicado en el capítulo 7. La cinética de estas reacciones depende de la concentración de ambos reactantes. Por ello se habla de una cinética de **orden 2** (SN2).  
(¿De qué depende que una sustitución nucleofílica sea SN1 o SN2?)

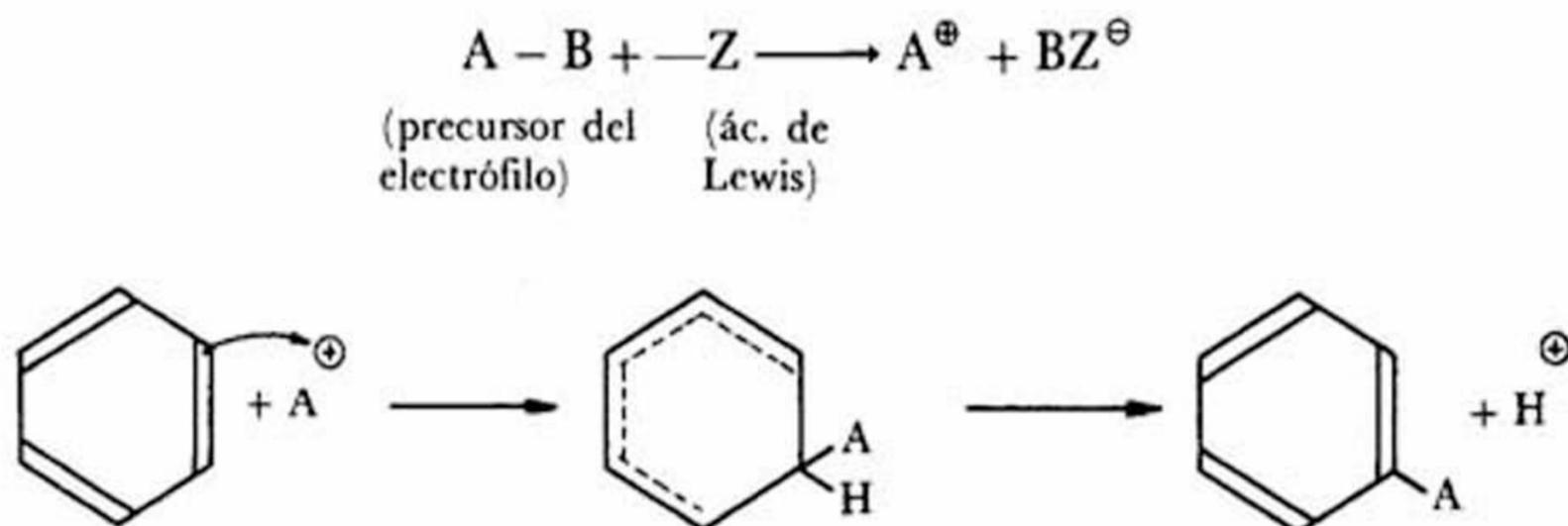
Los halogenuros primarios reaccionan preferentemente según mecanismos SN2 y los terciarios según mecanismos SN1. Los halogenuros secundarios siguen uno u otro mecanismo según los casos. Como ya quedó detallado, esto se explica principalmente por:

- (3.3.1.2) a) *El efecto estérico*: el ataque nucleófilo se ve dificultado en el caso de los halogenuros terciarios por la existencia de sustituyentes de carbono unido al halógeno, lo cual hace poco probable el mecanismo  $S_N2$ .
- b) La mayor *estabilidad de los iones carbonio terciario* que facilita que los halogenuros terciarios sigan un mecanismo  $S_N1$

Además hay que tener en cuenta la *naturaleza del disolvente* en que tiene lugar la reacción. Cuanto más polar sea el disolvente más favorecido se halla el mecanismo  $S_N1$ , al favorecer tanto la formación como la estabilización del ion carbonio.

### A.3.2. Substitución electrofílica

- (6.3.2) Las reacciones de sustitución más frecuentes en el anillo bencénico transcurren según un mecanismo de **substitución electrofílica**. Entre éstas se encuentran las reacciones de nitración, sulfonación, halogenación, alquilación, acilación, etc. El núcleo bencénico, por la gran densidad de su nube electrónica, presenta afinidad por una gama variada de reactivos electrofílicos. En efecto, en todos los casos citados la reacción está mediada por la formación previa de un agente electrófilo. La formación de este reactivo está catalizada en todos los casos por un ácido protónico o por un ácido de Lewis.



**A.3.3.** Se conocen también reacciones de **substitución radicalica**, cuya discusión escapa a los objetivos de este curso.

### A.4. REACCIONES DE ELIMINACION

Las **reacciones de eliminación** consisten en la pérdida de dos átomos o grupos de átomos de dos carbonos vecinos con formación de un doble enlace.



Las reacciones de eliminación pueden ser de tipo E<sub>2</sub> o E<sub>1</sub> según que los dos grupos abandonen la molécula simultáneamente o en dos pasos. A menudo las reacciones de eliminación ocurren *en competencia* con las reacciones de sustitución. Las moléculas que siguen mecanismos de segundo orden en la sustitución nucleofílica siguen también mecanismos del tipo E<sub>2</sub> y análogamente muestran mecanismos de eliminación E<sub>1</sub> los que siguen mecanismos de sustitución de primer orden. (7.2.2)

## A.5. REACCIONES DE ADICION

Las **reacciones de adición** se dan sobre moléculas que contienen dobles o triples enlaces y consisten en la introducción de dos átomos o grupos de átomos por cada orbital π.

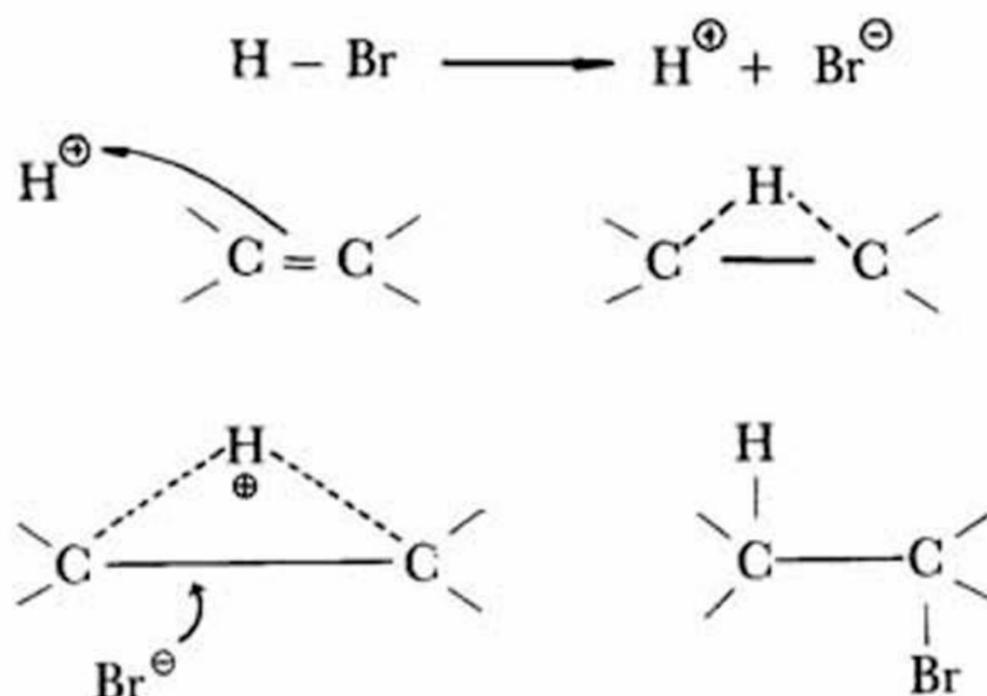
*Los átomos o grupos de átomos que se adicionan pueden ser iguales o desiguales y, a su vez, los átomos implicados en el doble o triple enlace pueden también ser iguales entre sí (caso de los enlaces dobles o triples entre dos carbonos), o desiguales (grupos carbonilo, nitrilo, etc.).*

### A.5.1. Adición de hidrógeno a doble enlace carbono-carbono

Esta reacción requiere catalizadores metálicos, como el paladio (3.3.1.1) o el platino. Su mecanismo no está totalmente aclarado.

### A.5.2. Adición de adendos asimétricos por mecanismo iónico

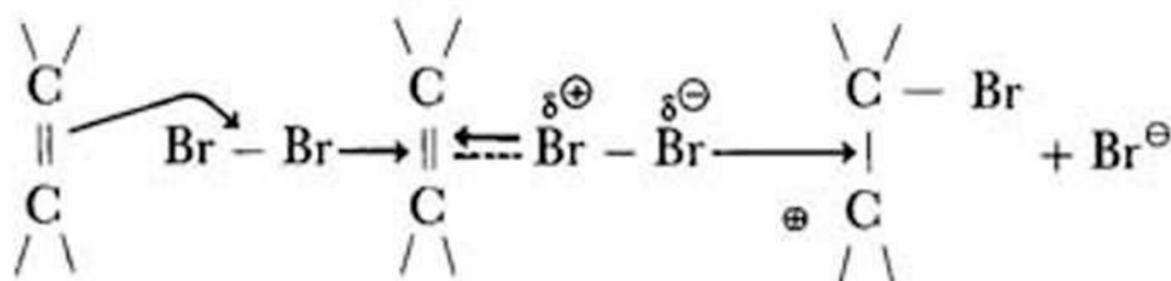
Ejemplos de este tipo de adendos lo constituyen los halogenuros de hidrógeno, ácidos hipohalogenosos, ácido sulfúrico, etc. La reacción requiere la escisión heterolítica del adendo que se adiciona en dos pasos sucesivos. El mecanismo iónico de esta reacción se pone de manifiesto en el esquema siguiente. (3.3.1.2)



Recordemos también que cuando el alqueno es asimétrico el agente electrofílico se une al carbono que tiene más hidrógenos. (*Regla de Markovnikov*).

### A.5.3. Adición de adendos simétricos por mecanismo iónico

- (3.3.1.4) Este tipo de mecanismo se da en la adición de halógenos. Aunque la molécula del halógeno tiene la nube electrónica simétricamente distribuida, la proximidad a la región rica en electrones del doble enlace determina por un efecto electrostático una cierta separación de cargas.



### A.5.4. Adición de adendos asimétricos por mecanismo radicalico

- (3.3.1.6) En determinadas condiciones (luz ultravioleta, presencia de peróxidos, etc.) se puede lograr la adición de bromuro de hidrógeno por un *mecanismo radicalico*. Esta reacción suele conducir a productos contrarios a los esperados según la regla de Markovnikov (*Efecto Kharasch*).

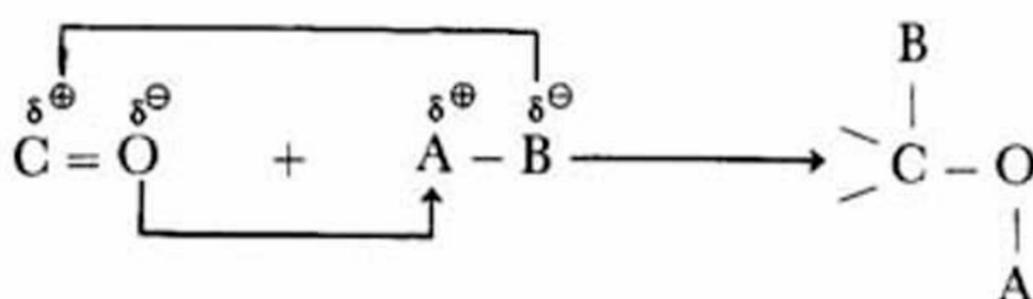
### A.5.5. Adición a dobles enlaces asimétricos

En esta sección se engloban las numerosas reacciones de adición al grupo carbonilo, que ya fueron detalladas en el capítulo 13.

La polarización del enlace



determina la orientación de los adendos asimétricos, según las atracciones electrostáticas:



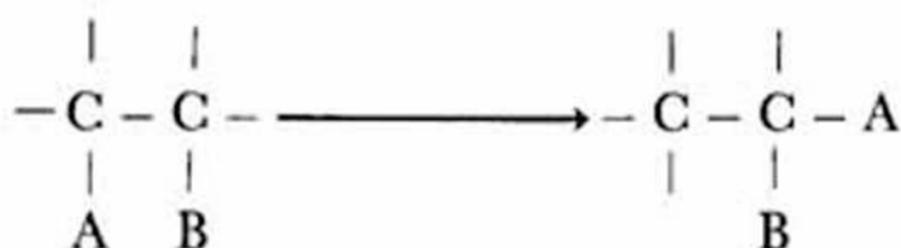
Es evidente que estas reacciones de adición transcurren por un mecanismo iónico.

### A.5.6. Adición a enlaces triples

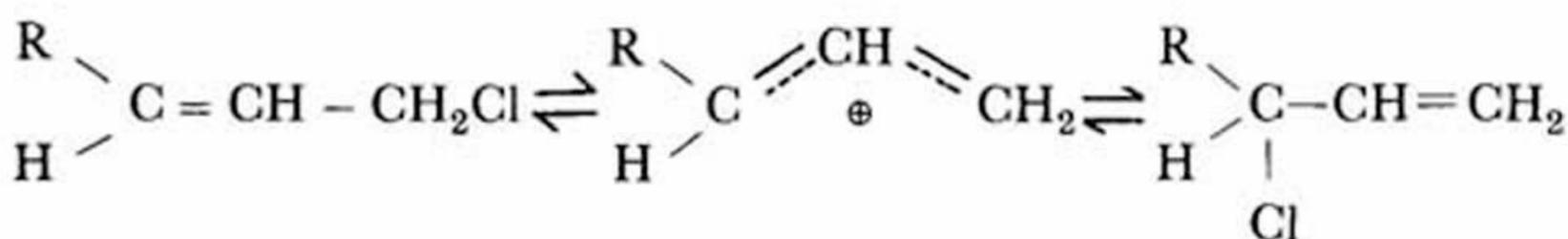
Básicamente los mecanismos de reacción son los mismos que se han descrito para los enlaces dobles. Hay, en cambio, algunas particularidades cinéticas, que ya fueron detalladas a propósito de la química de los alquinos. (4.3.1.1)

## A.6. REACCIONES DE TRANSPOSICION

Las **reacciones de transposición** consisten en la reorganización interna de los átomos o grupos de átomos de una molécula.



Un ejemplo de transposición es el que sigue:

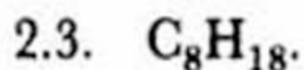
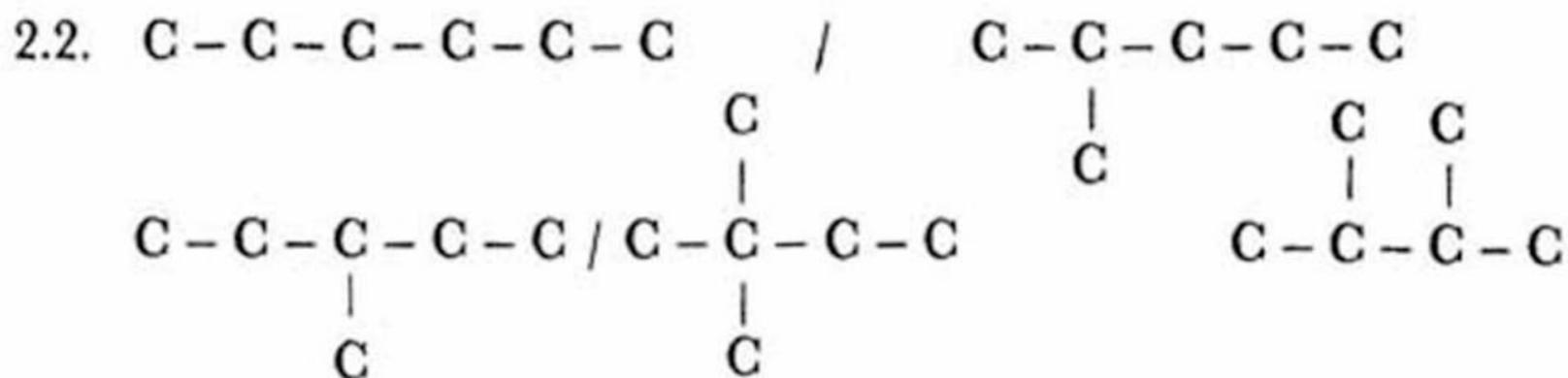




# SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS

## CAPITULO 2

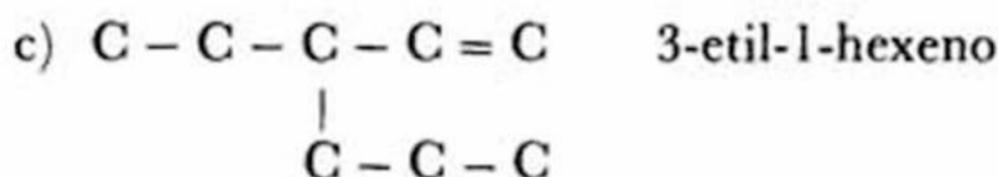
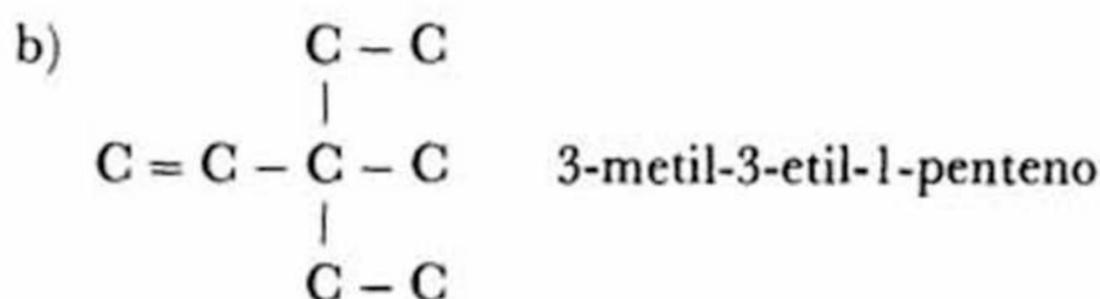
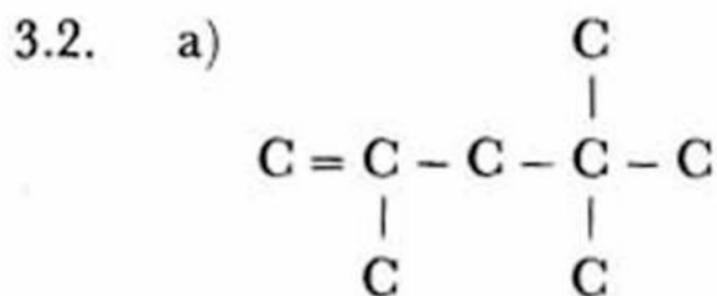
- 2.1. a) metilpropano  
 b) 3-metildecano  
 c) 2-metilpentano  
 d) 2,3-dimetilbutano  
 e) 2,2-dimetilbutano



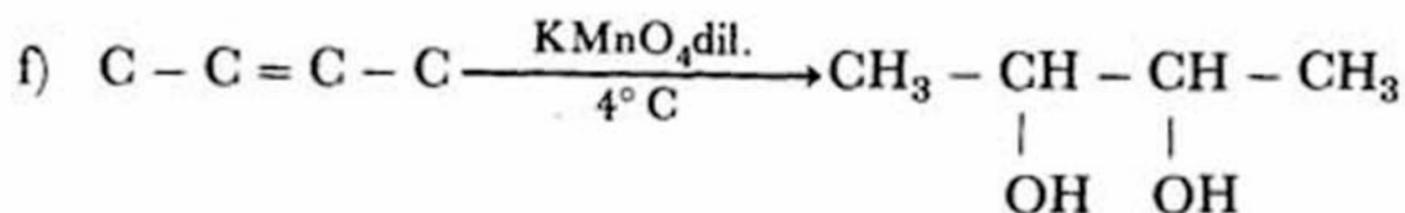
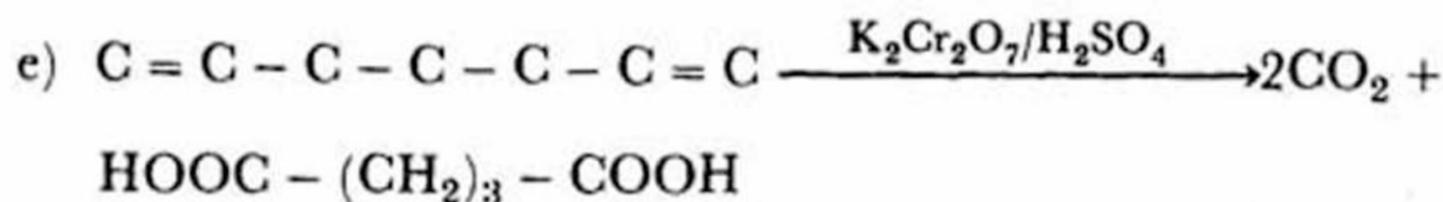
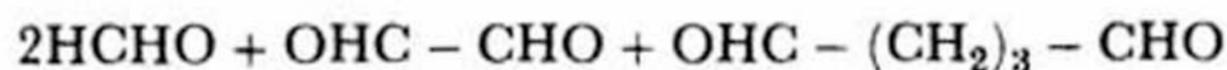
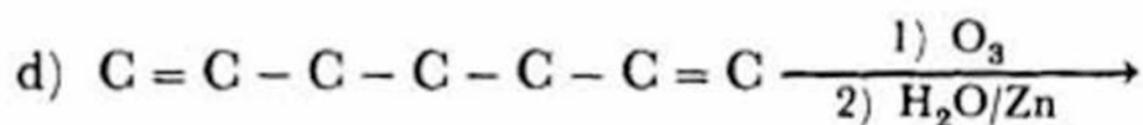
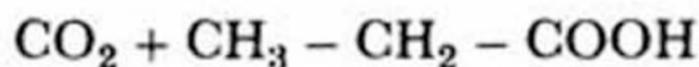
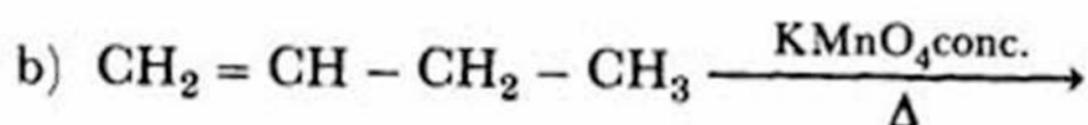
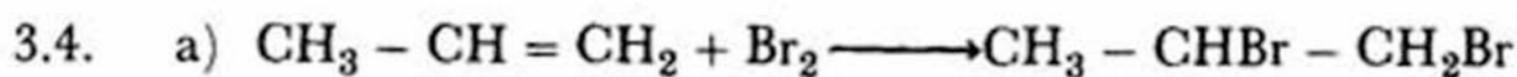
2.4.  $x = 11; y = 7; z = 8$ .

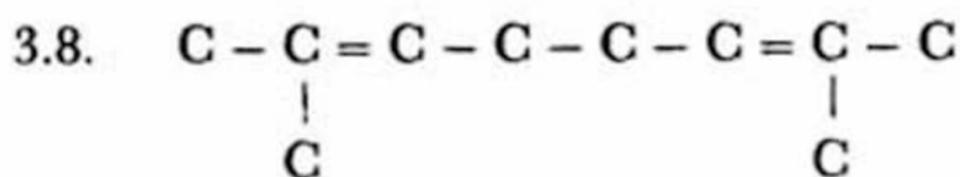
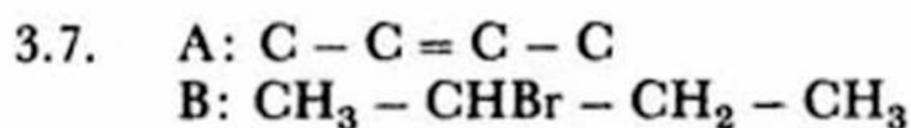
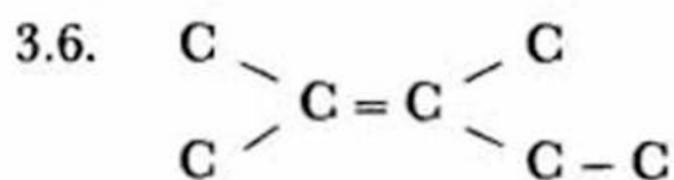
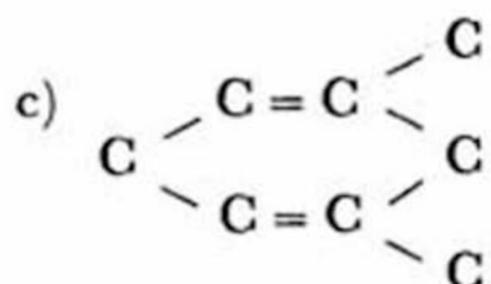
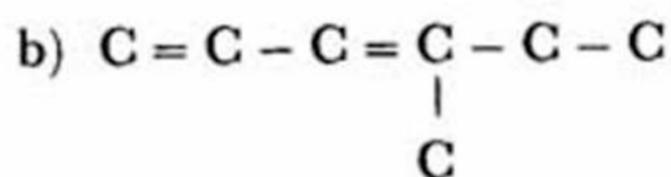
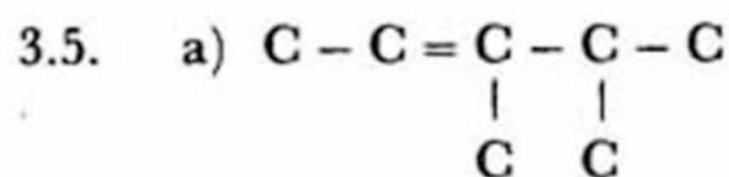
- 2.5. a) 2 moles de  $\text{CO}_2$  y 3 de  $\text{H}_2\text{O}$   
 b) 3,5 l  
 c) 44,8 l  
 d) 2,23 moles  
 e) 0,87 moles





3.3. 3.1.: e, f, g  
3.2.: d



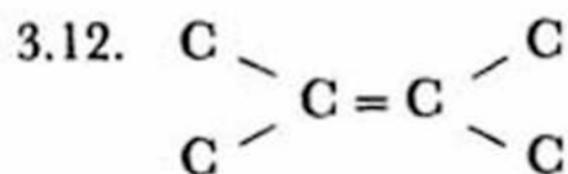


2,7-dimetil-2,6-octadieno

3.9. El alqueno decolora la solución de bromo en tetracloruro de carbono, porque el bromoderivado es incoloro.

3.10. A: alguno de los butenos.  
B: alguno de los heptenos.  
C: alguno de los pentenos.

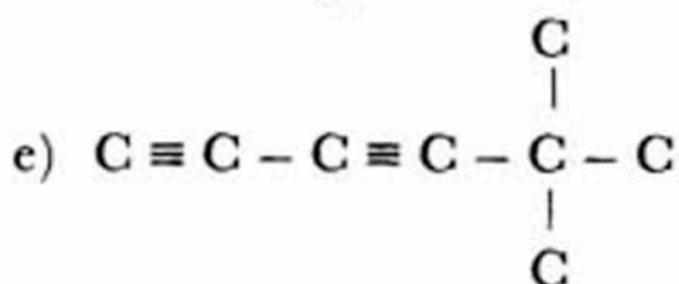
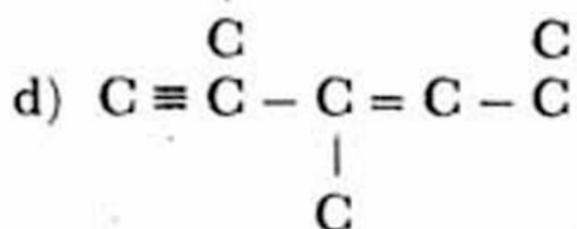
3.11. 2-hexeno.



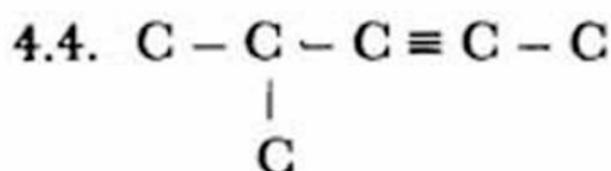
## CAPITULO 4

- 4.1. a) 2-butino  
 b) 2-metil-1-penten-4-ino  
 c) 1,4-pentadiino  
 d) 2,2,5,5-tetrametil-3-hexino  
 e) 3,4-dimetil-1-hexino  
 f) 3,3-dimetil-1,4-pentadiino

- 4.2. a)  $C \equiv C - C - C$   
 b)  $C - C \equiv C - C$   
 c)  $C - C - C \equiv C - C - C$



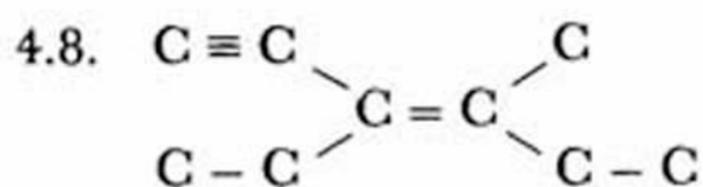
- 4.3. a)  $C - C \equiv C - C \xrightarrow{2Br_2} CH_3 - CBr_2 - CBr_2 - CH_3$   
 b)  $C - C \equiv C \xrightarrow[H_3O^{\oplus}]{Hg^{\oplus\oplus}} CH_3 - \underset{\substack{| \\ HO}}{C} = CH_2 \rightleftharpoons CH_3 - CO - CH_3$   
 c)  $C - C - C - C \equiv C - C \xrightarrow{AgNO_3/NH_4OH} \text{No reacciona}$   
 d)  $C - C \equiv C \xrightarrow{2HBr} CH_3 - CBr_2 - CH_3$



4.5. Precipitando el acetileno con plata amoniacal.

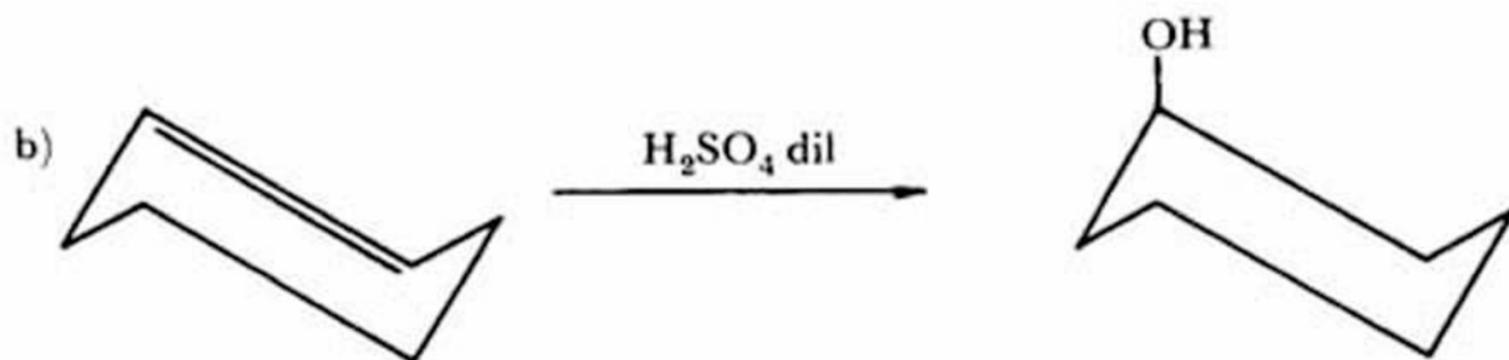
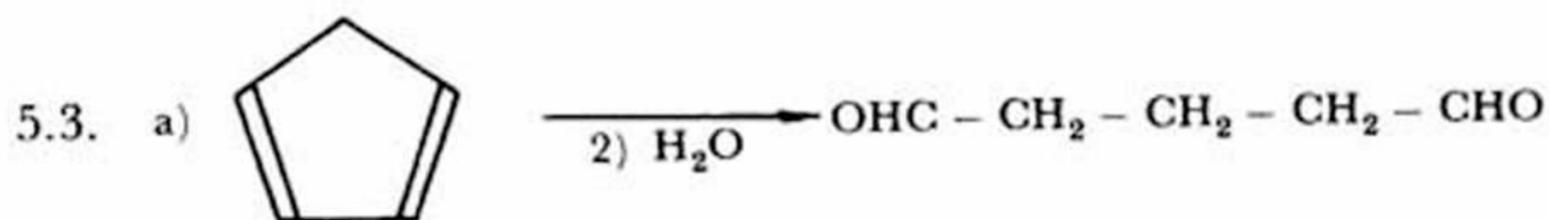
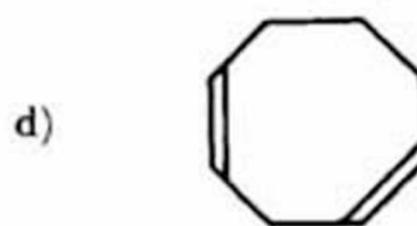
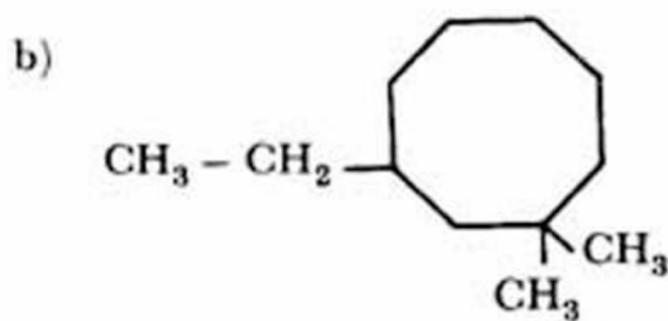
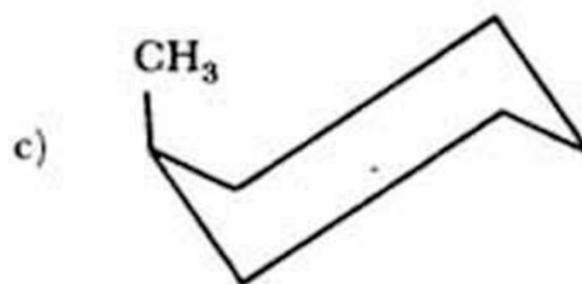
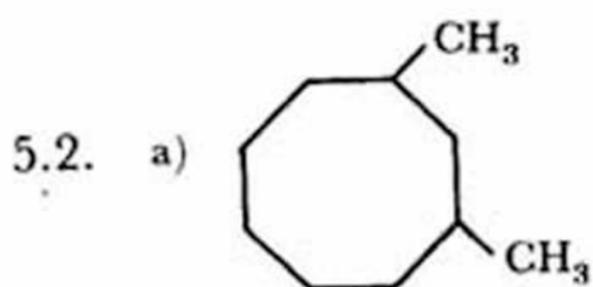
4.6. 6.720 ml.

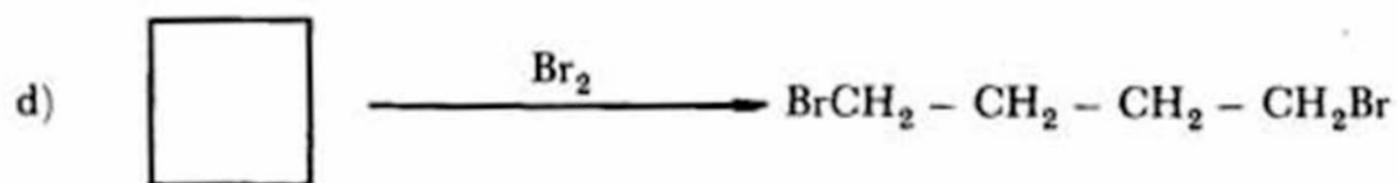
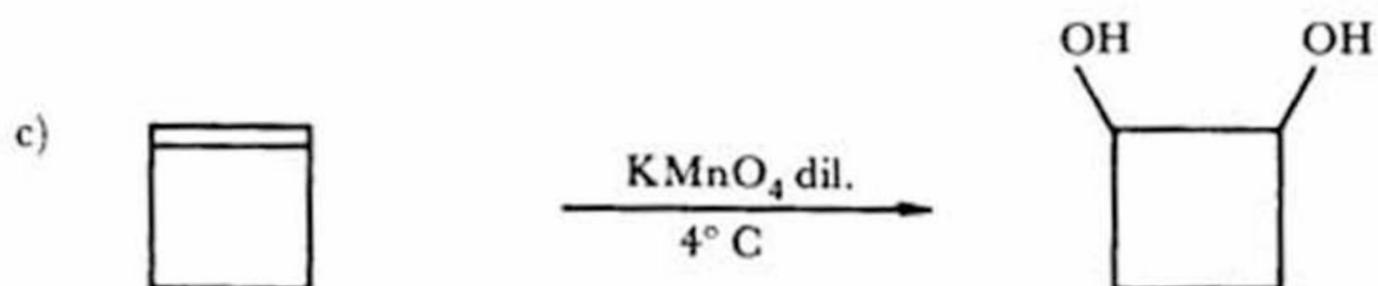
4.7. El 1-butino precipita la plata amoniacal.



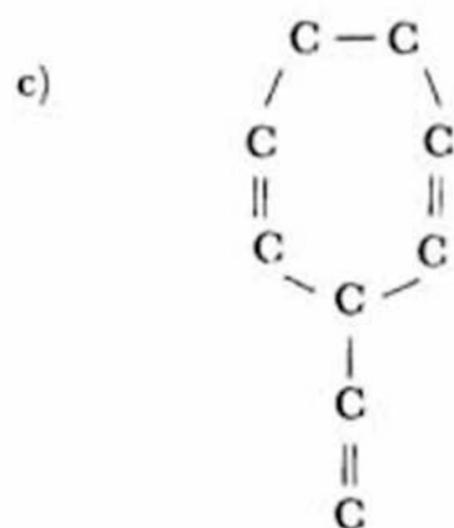
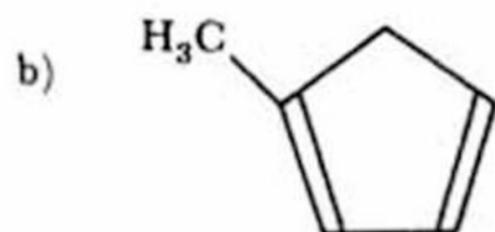
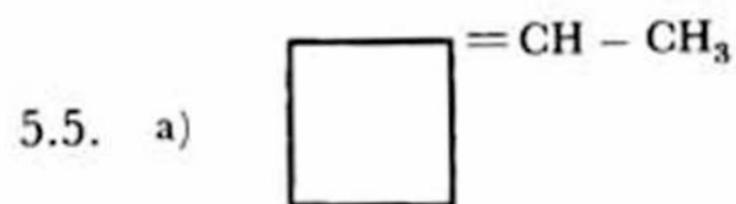
## CAPITULO 5

- 5.1. a) (2-metilpropil)-ciclohexano  
 b) 1,2,3,4-tetrametilciclobutano  
 c) 1,3-ciclopentadieno  
 d) 4-ciclohexilciclohexeno  
 e) 3-metil-5-etilciclohexeno  
 f) ciclopropilciclopropano



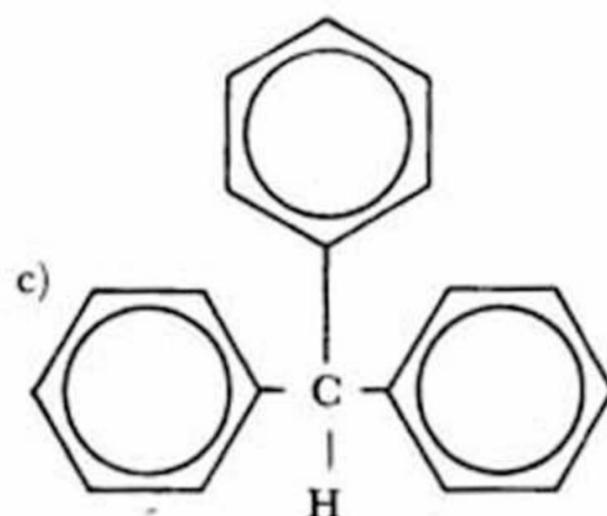
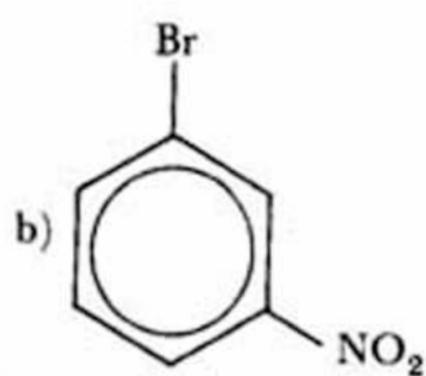
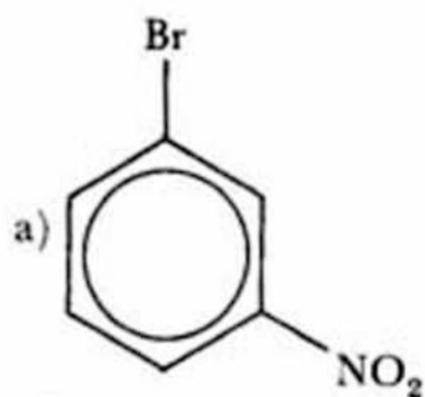


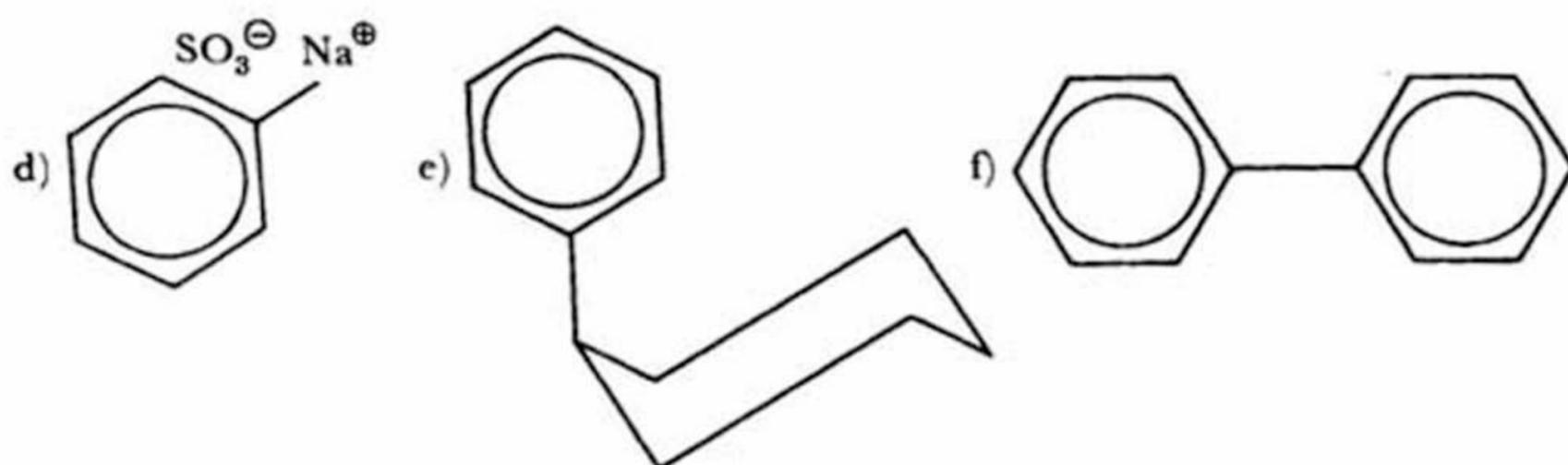
5.4. El ciclopropano decolora la disolución de bromo en  $\text{CCl}_4$ .



## CAPITULO 6

6.1.





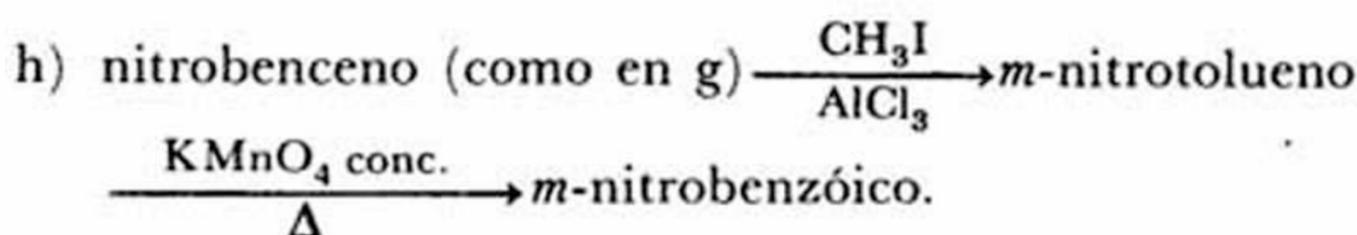
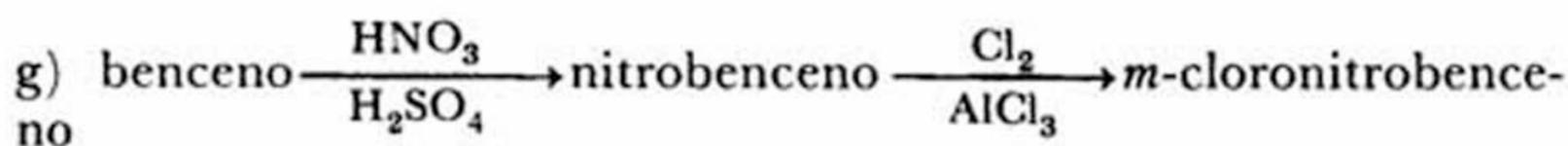
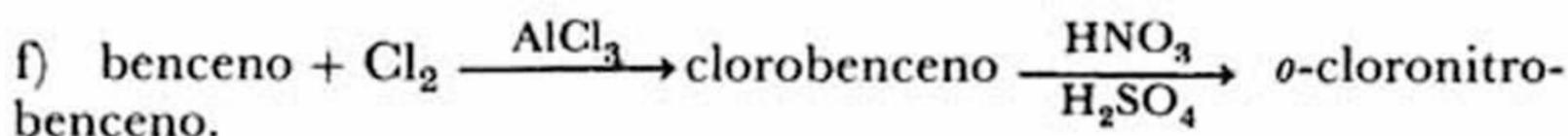
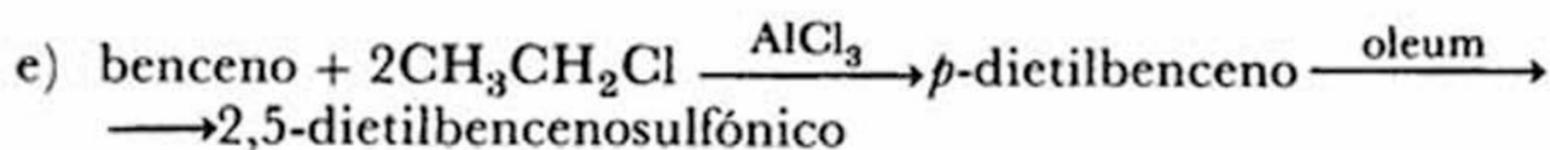
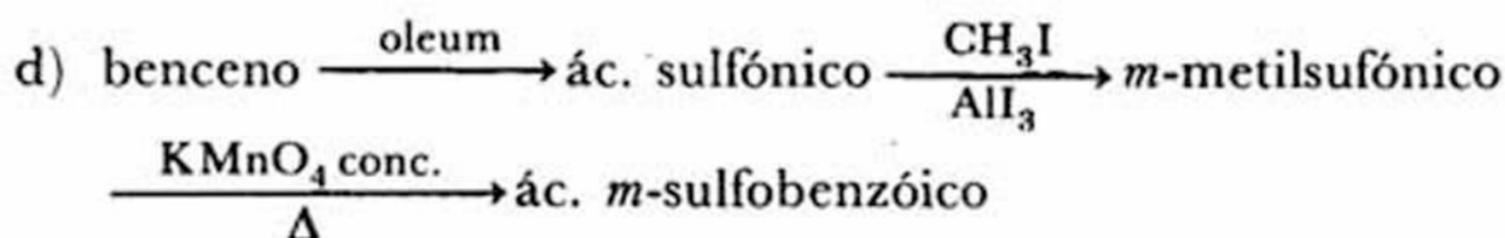
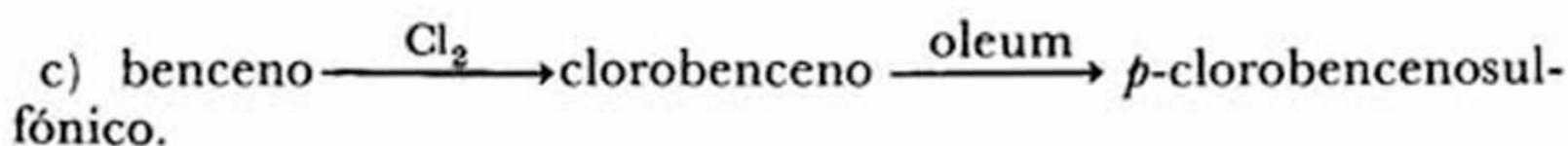
- 6.2. a) ácido 4-metilbencenosulfónico (*p*-metilbencenosulfónico)  
 b) ácido 3-bromobencenosulfónico (*m*-bromobencenosulfónico)  
 c) 2-bromoetilbenceno (*o*-bromoetilbenceno)  
 d) ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfónico  
 e) difenilmetano

- 6.3. b) 1,3-dimetilbenceno  
 c)  $3\text{H}_2$ , Pt  
 d)  $3\text{HNO}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{SO}_4$   
 e)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$

- 6.4. a)  $\text{benceno} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{etilbenceno}$   
 b)  $\text{butilbenceno} \xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4 \text{ conc.}} \text{ác. benzóico}$   
 c)  $\text{tolueno} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ fum.}} \text{ác. 4-metilbencenosulfónico}$   
 d)  $\text{benceno} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{FeI}_3} \text{iodobenceno}$

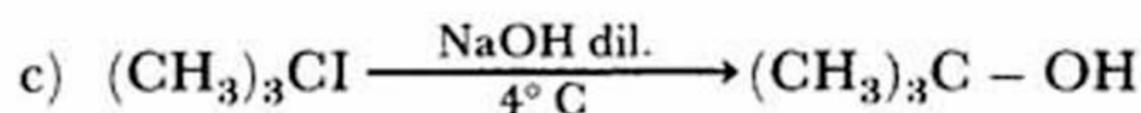
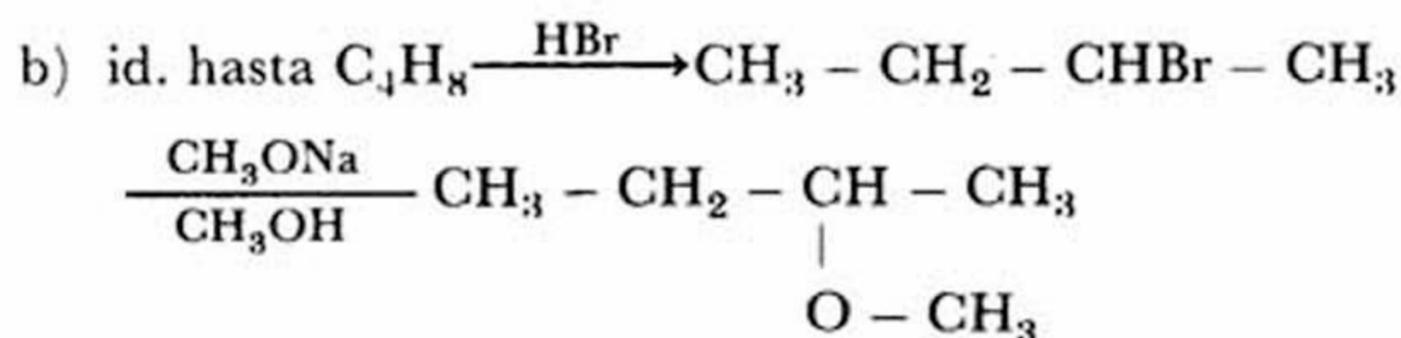
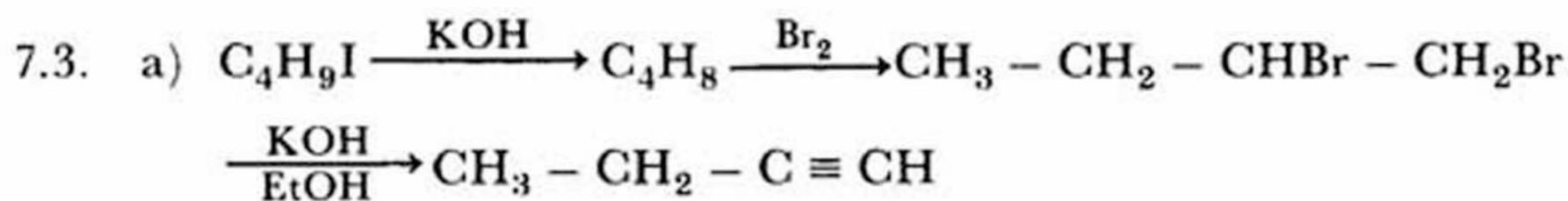
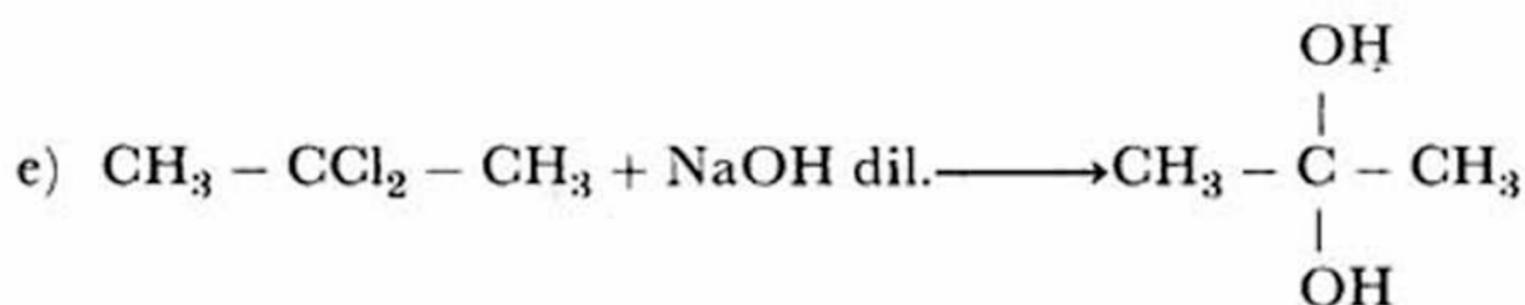
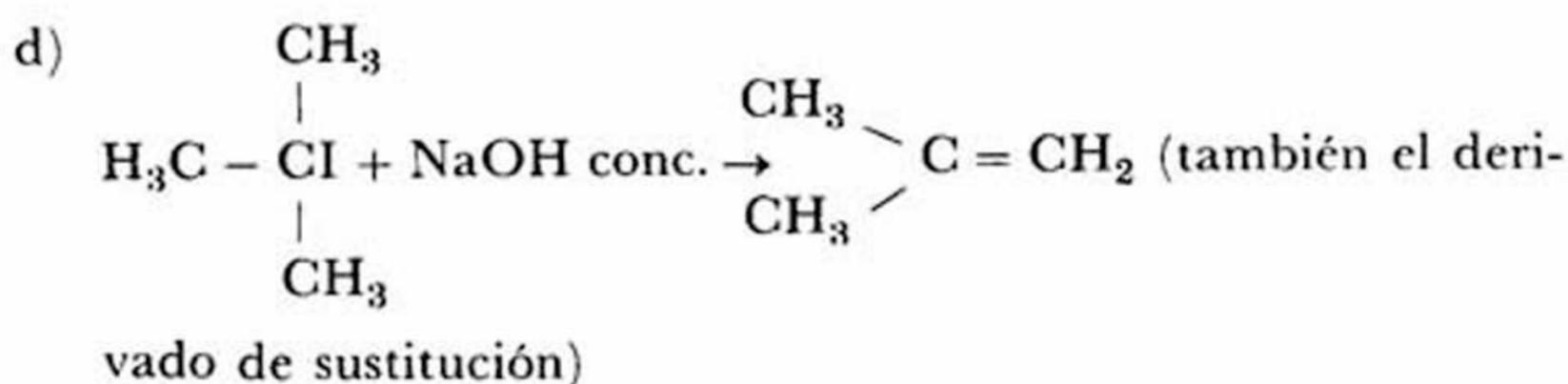
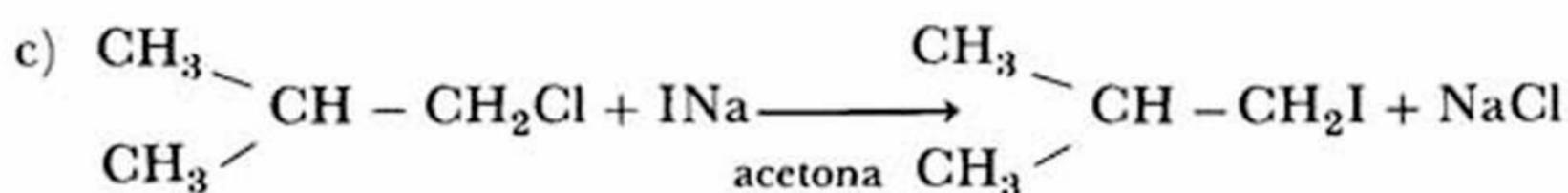
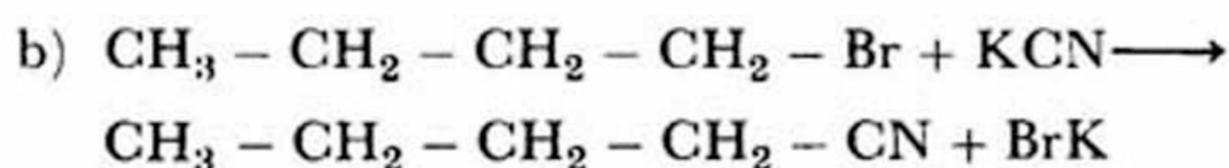
- 6.5. a) el benceno se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante  
 b) el derivado hidroxilado es soluble en agua  
 c) el compuesto alifático decolora la disolución de bromo  
 d) el ácido es soluble en bases diluidas

- 6.6. a)  $\text{benceno} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{etilbenceno}$   
 $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{o-bromoetilbenceno}$   
 b)  $\text{benceno} + \text{oleum} \longrightarrow \text{ác. bencenosulfónico} + \text{CH}_3\text{OH}$   
 $\xrightarrow{\Delta} \text{bencenosulfonato de etilo}$



## CAPITULO 7

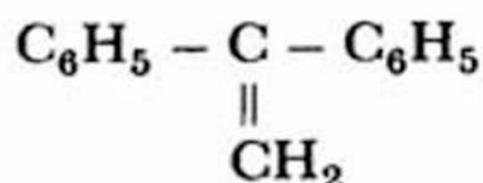
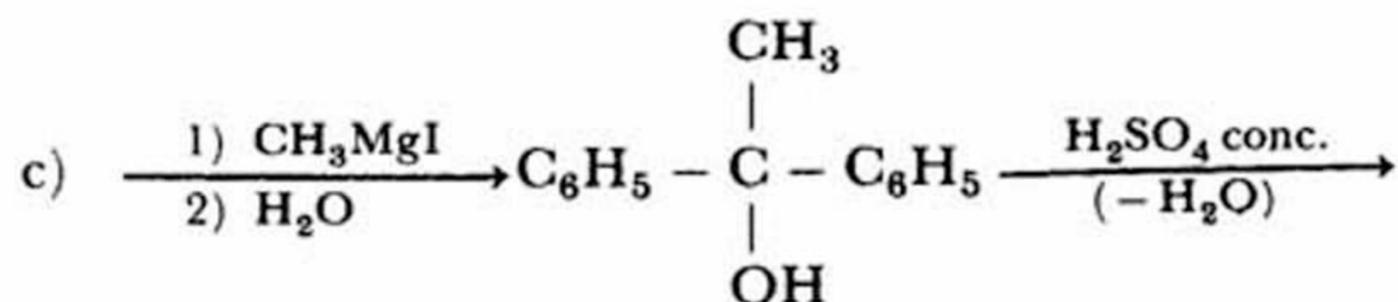
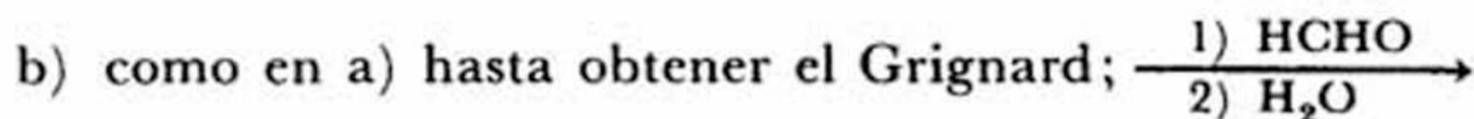
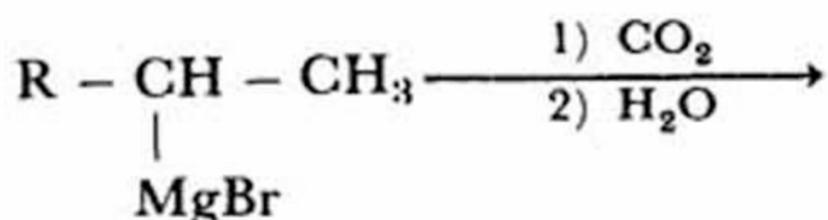
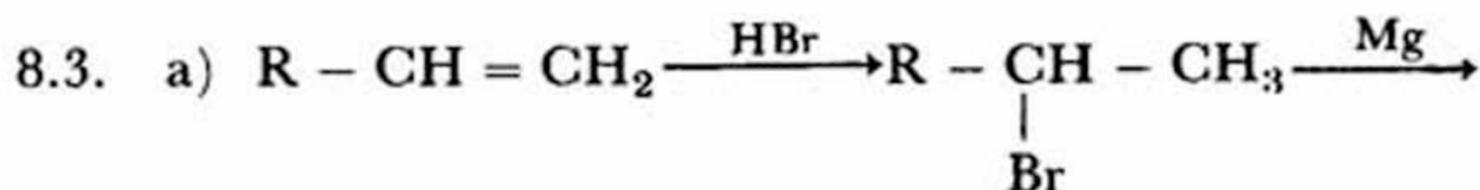
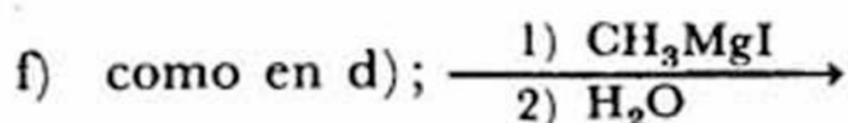
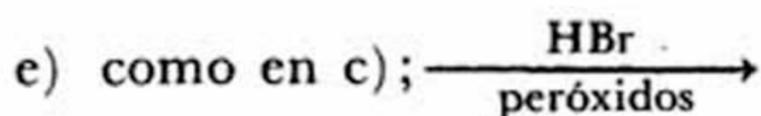
- 7.1. a) 2-iodopropano  
 b) 3-cloropropeno  
 c) 2-bromopropano  
 d) tetraclorometano (tetracloruro de carbono)  
 e) 1,2-dibromoetano  
 f) diclorometano (cloruro de metileno)  
 g) 1-cloro-2,2-dimetilpropano  
 h) 3-iodopropino  
 i) 2-bromo-3-cloro-4-metilpentano  
 j) 2-bromo-4-cloro-3-(1-bromoetil)-4-(metiletil)-heptano  
 k) 4-metiliiodociclohexano



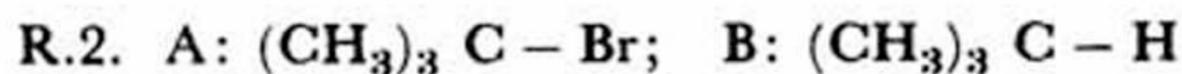
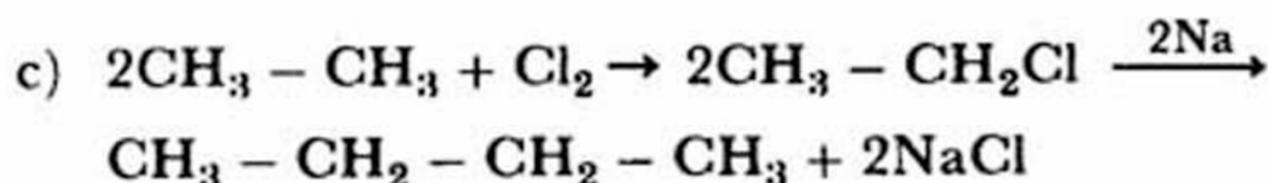
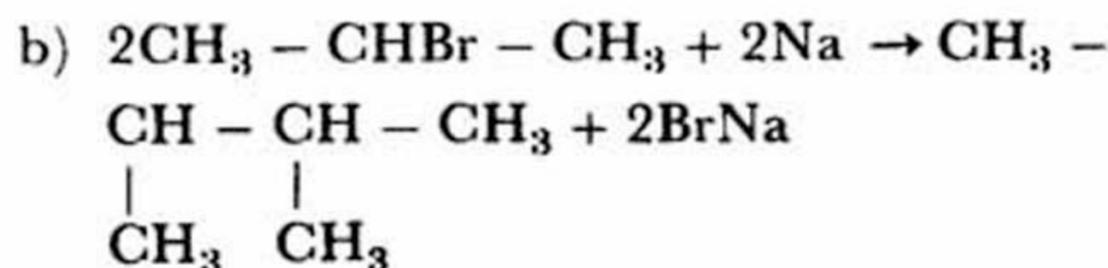
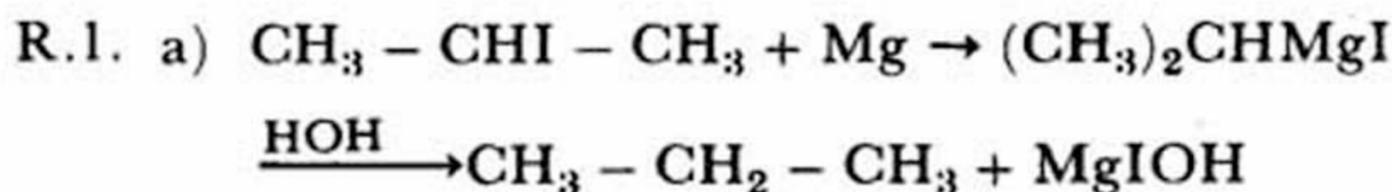
7.4. a) los derivados halogenados no son hidrosolubles

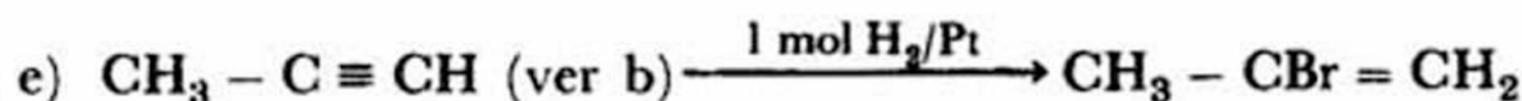
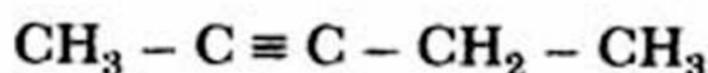
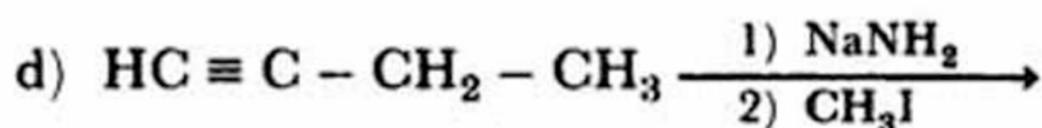
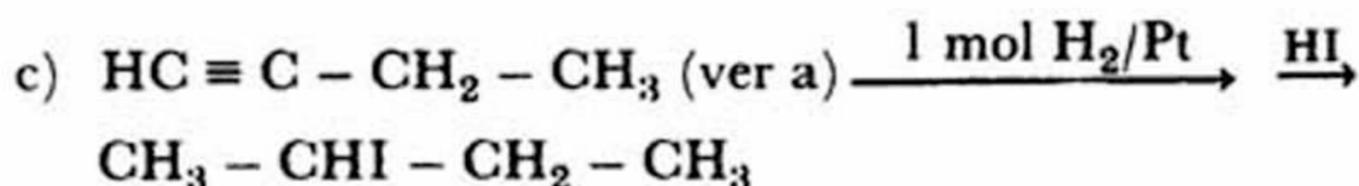
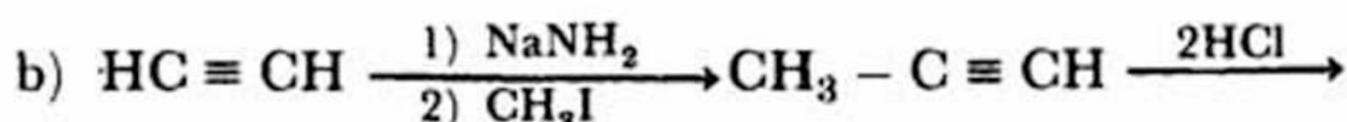
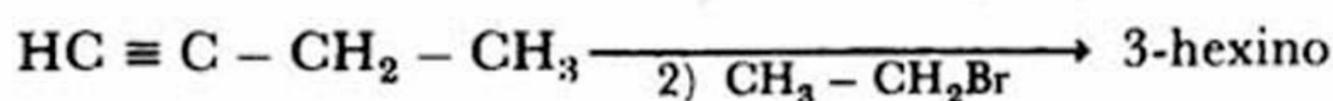
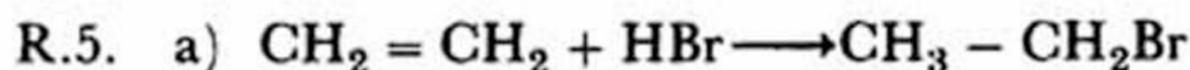
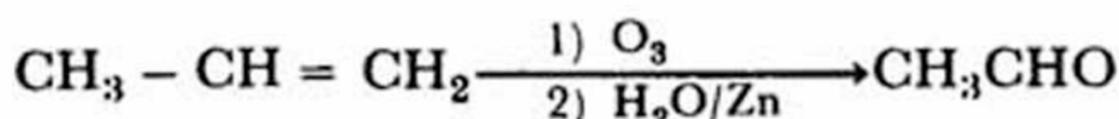
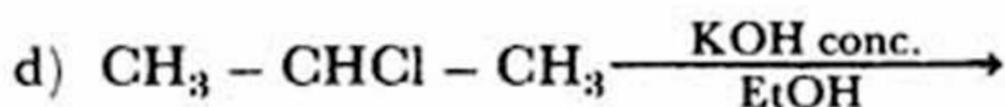
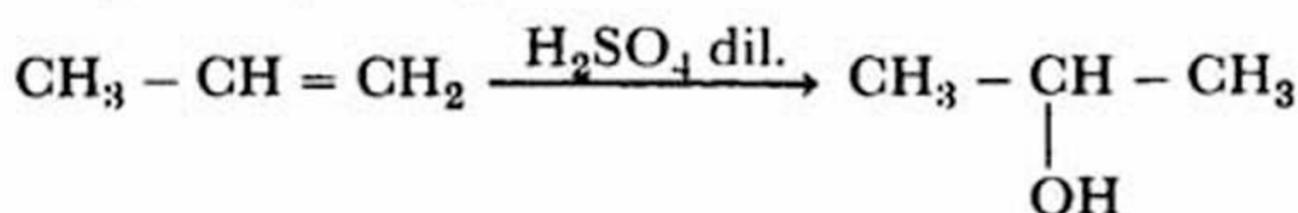
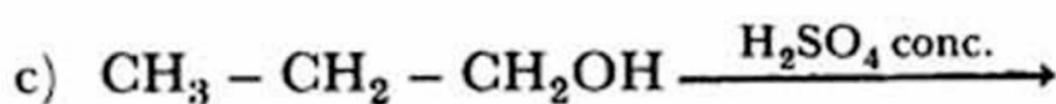
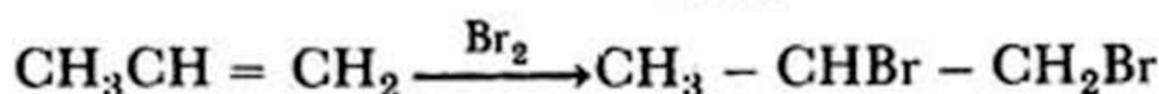
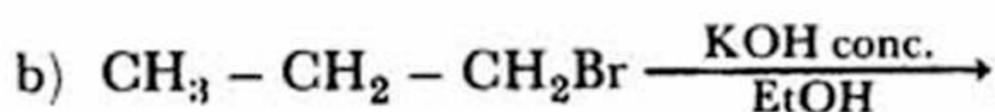
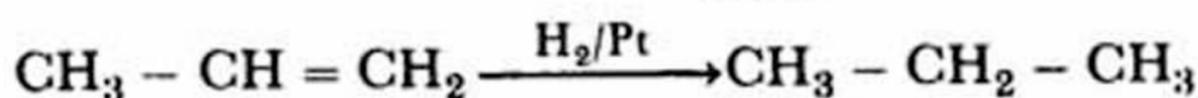
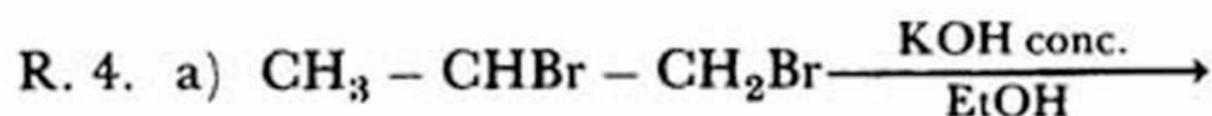
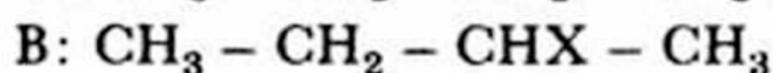
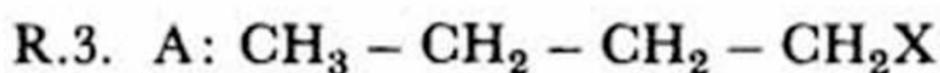
b) el cloruro de butilo es soluble en sosa diluida

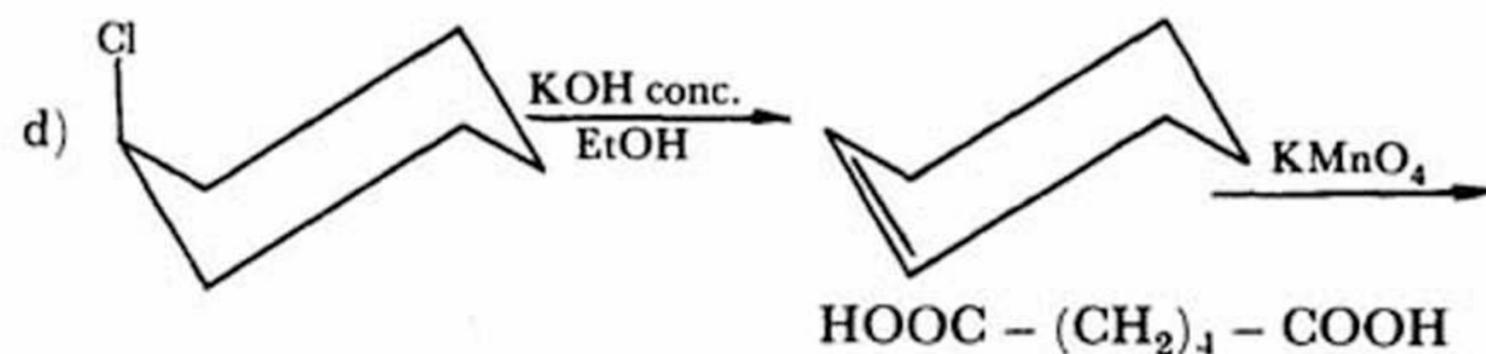
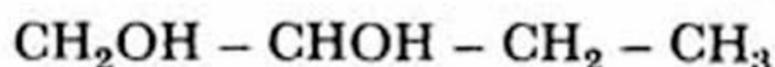
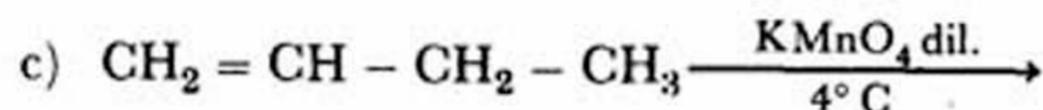
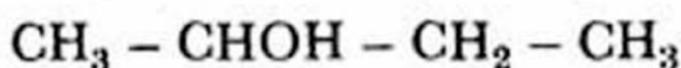
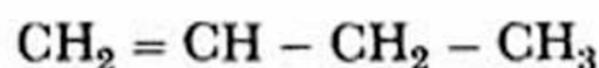
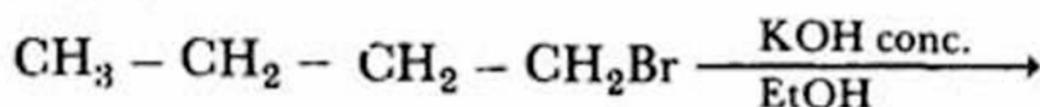
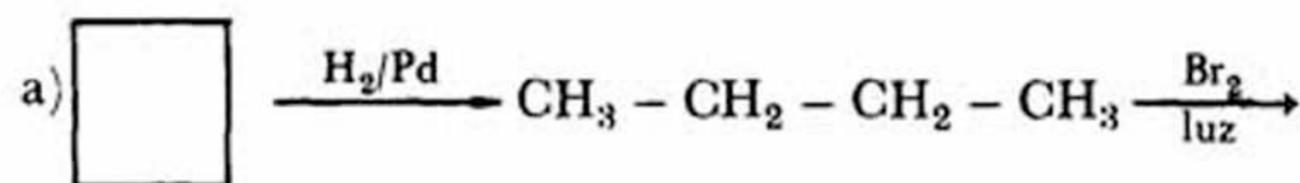
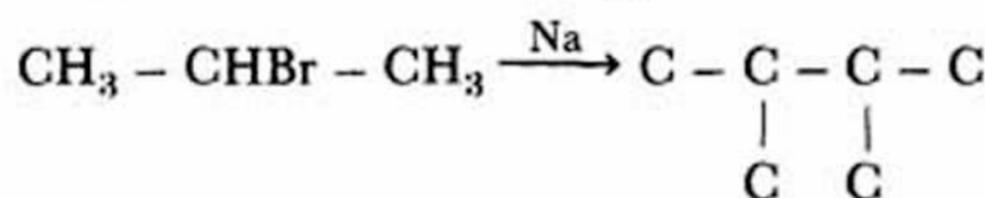
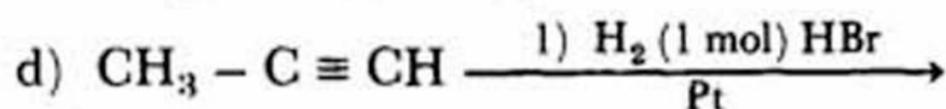
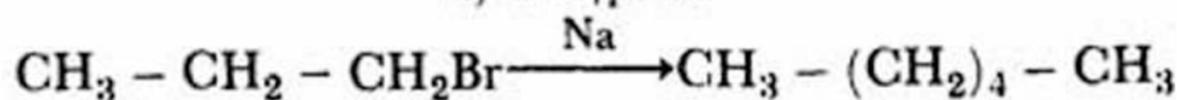
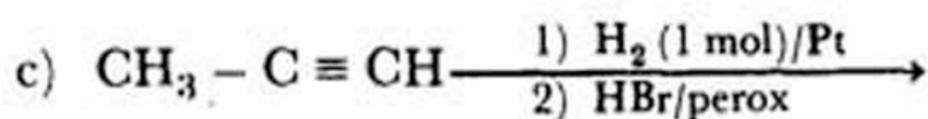
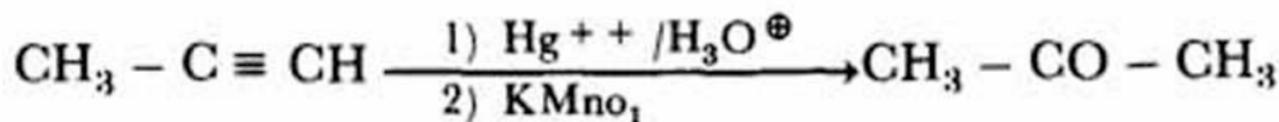
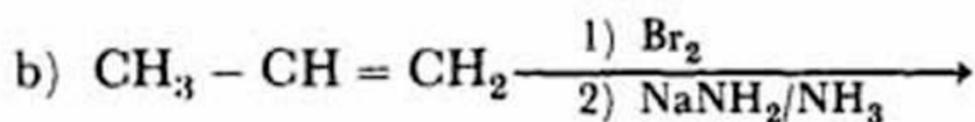
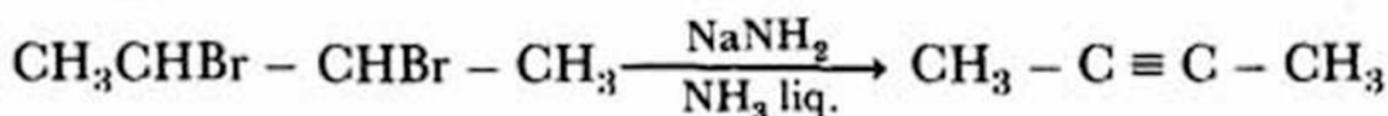
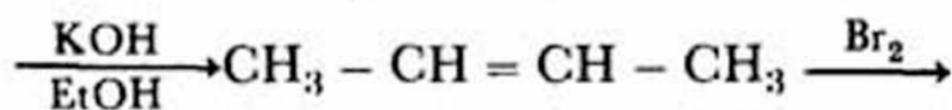
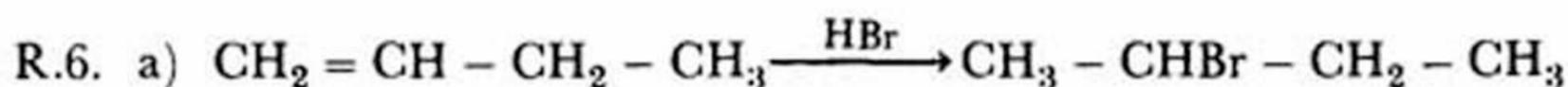


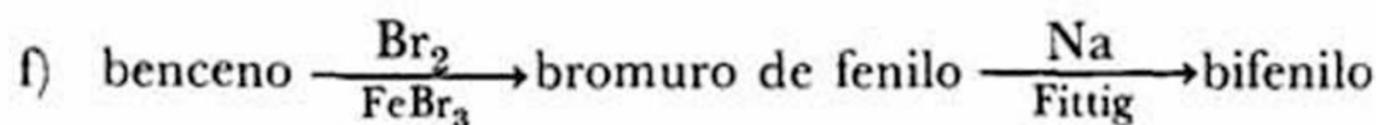
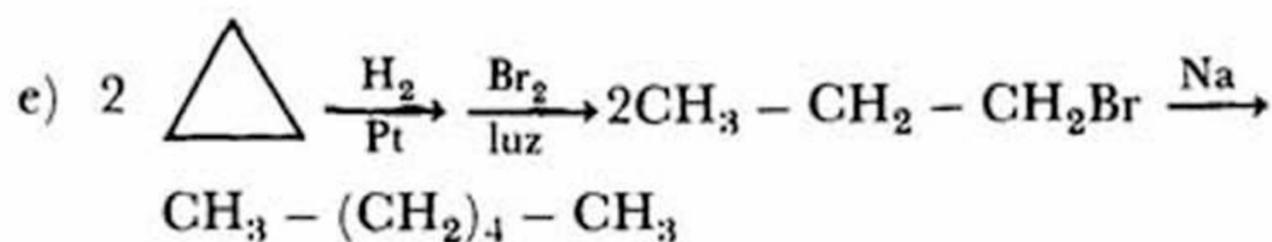


## EJERCICIOS DE REVISION









## CAPITULO 9

9.1. a) 3-heptanol

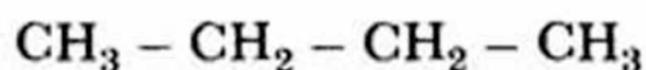
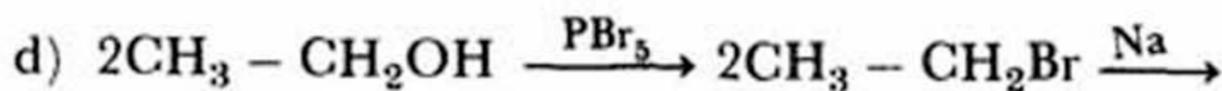
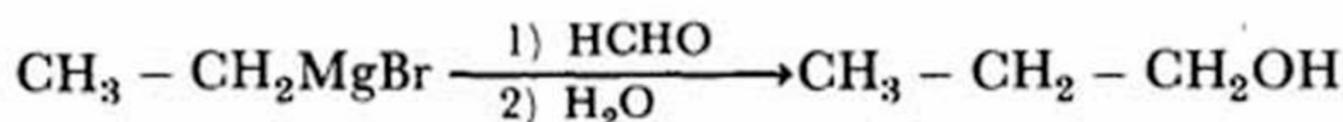
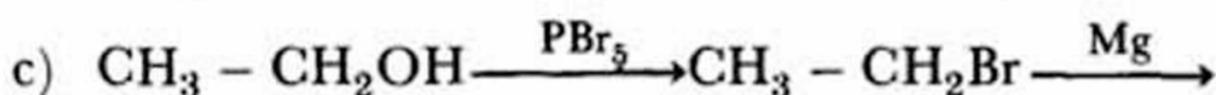
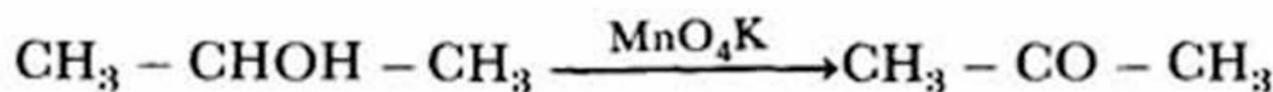
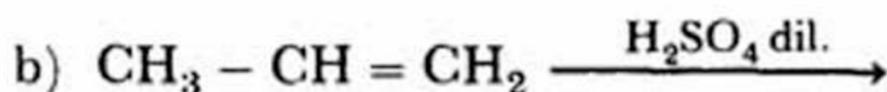
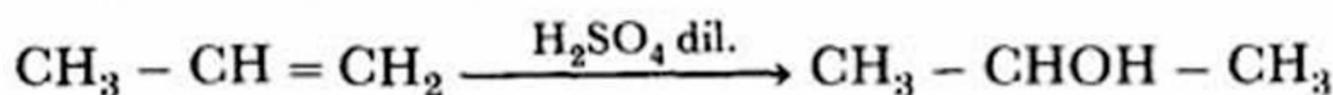
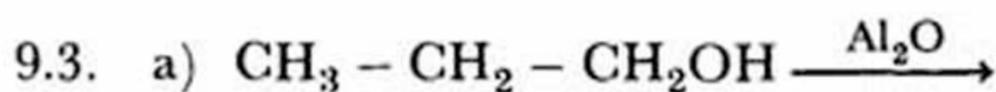
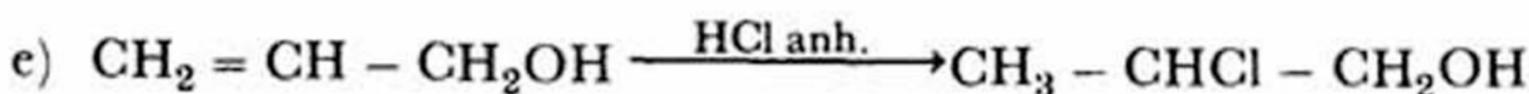
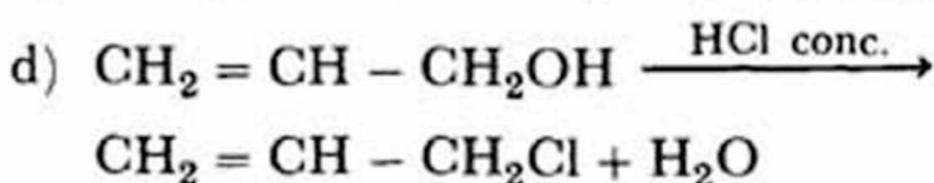
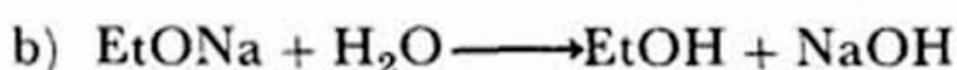
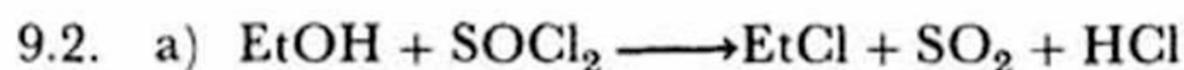
b) 2,4-dimetil-2-butanol

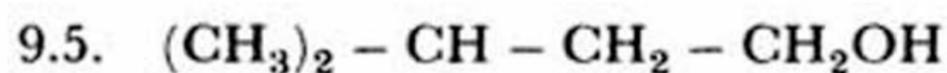
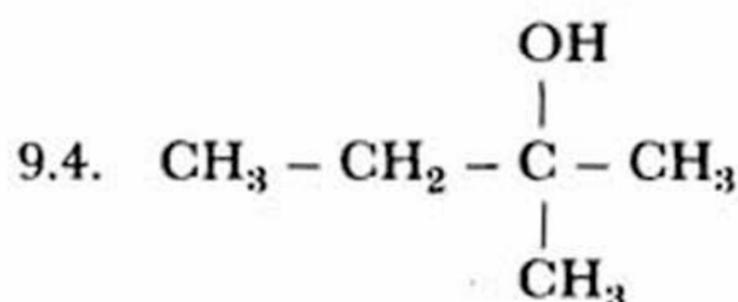
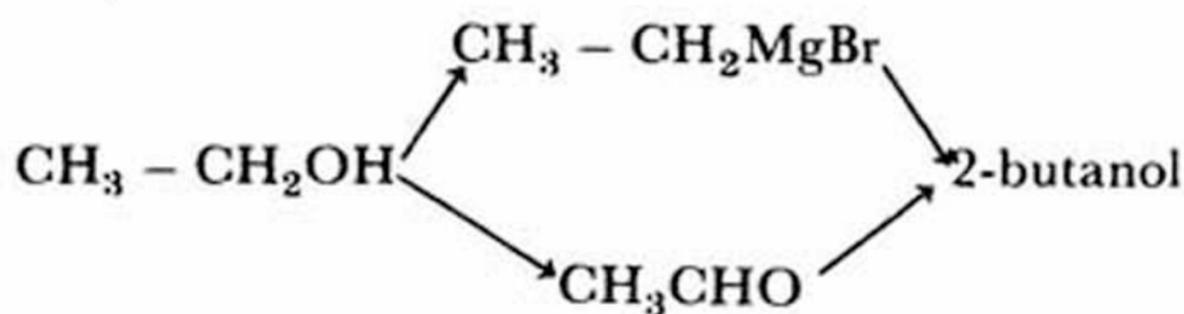
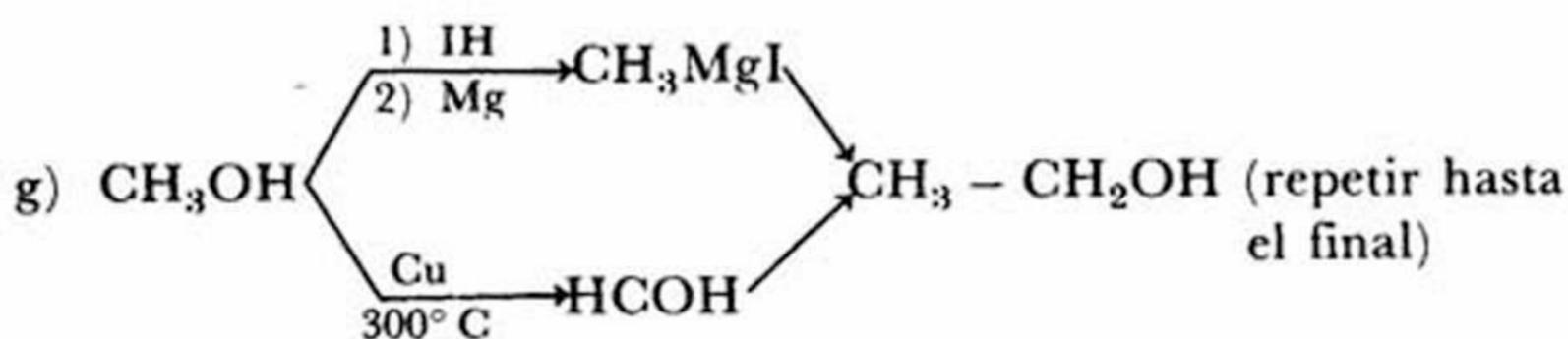
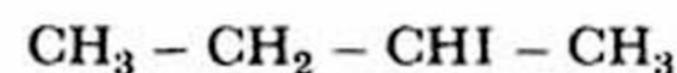
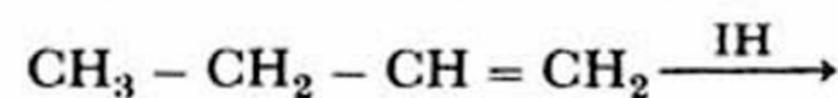
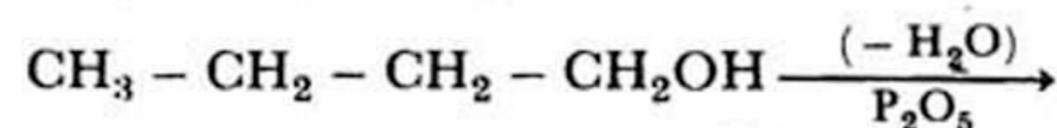
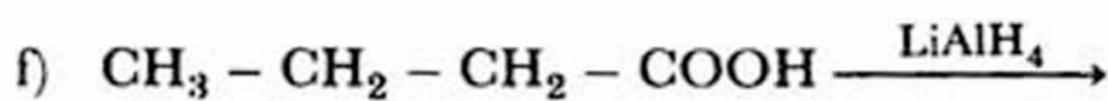
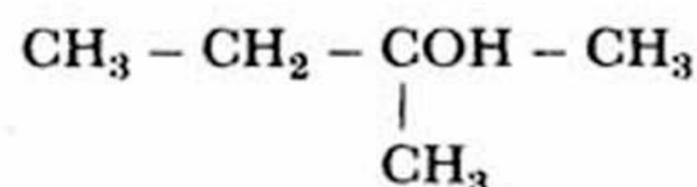
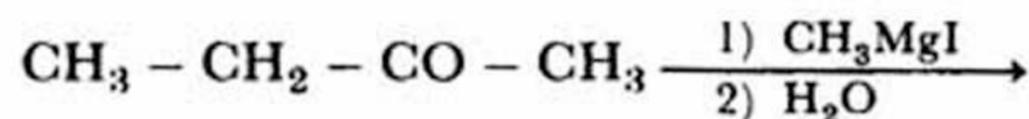
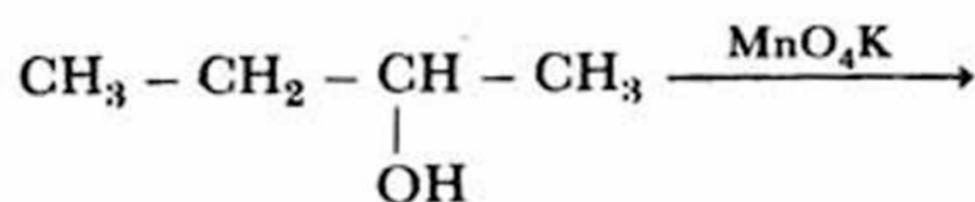
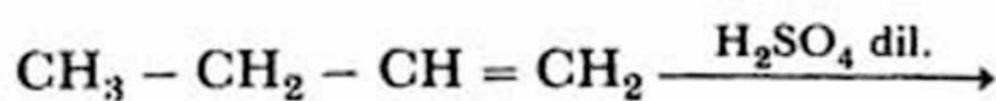
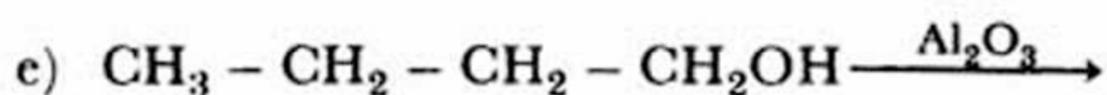
c) 2,5-dimetil-1-pentanol

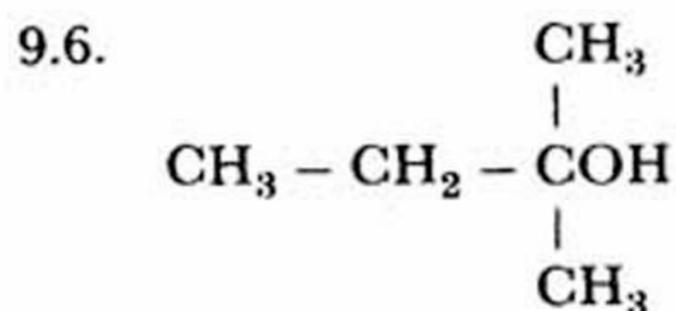
d) 2-propin-1-ol

e) 2,4-hexadien-1,6-diol

f) 2,5-dimetil-3-hexanol





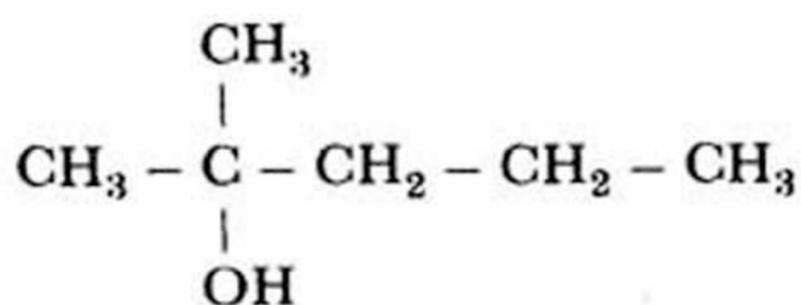


9.7. a) el hexanol desprende  $\text{H}_2$  con Na y se calienta con cloruro de acetilo

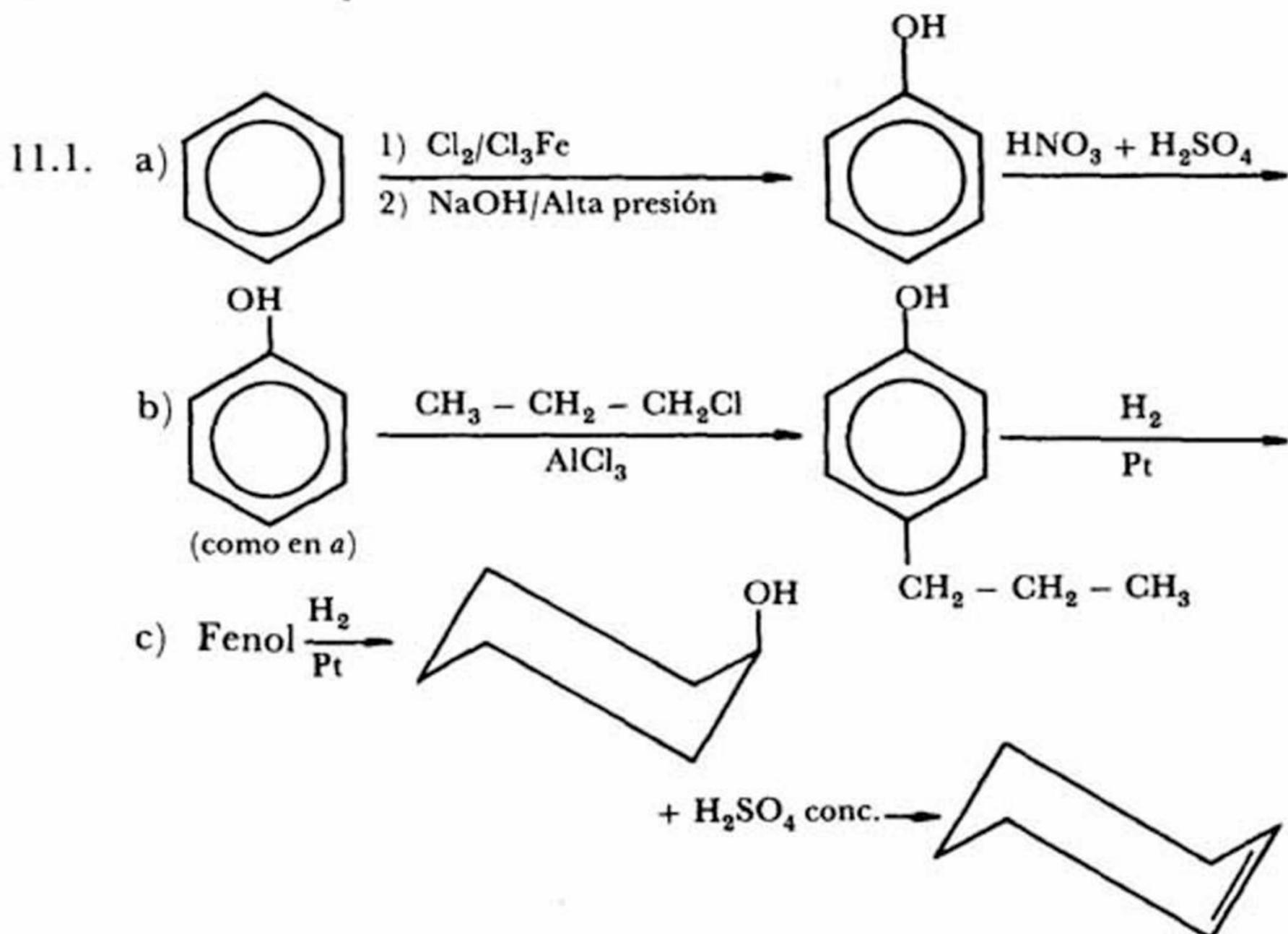
b) el butanol es hidrosoluble; el 1-hexino precipitará con  $\text{AgNO}_3$

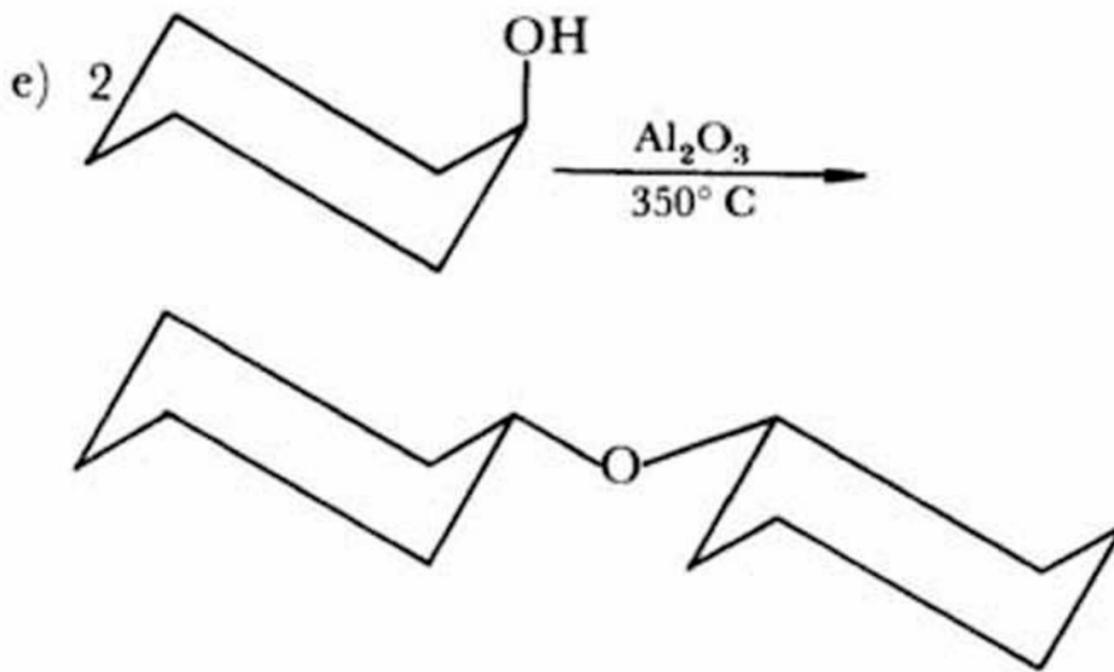
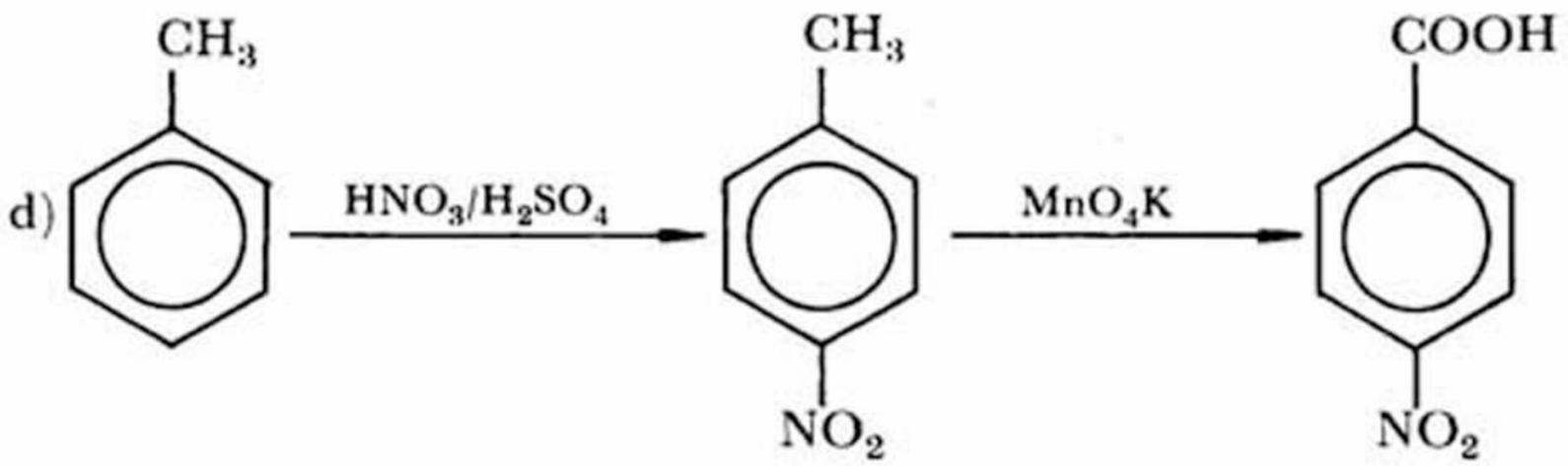
c) El 2-propanol dará el test de Lucas positivo

9.8. Masa molecular  $M = \frac{39,7 \times \text{peso de compuesto} \times 1.000}{\Delta t \times \text{peso de alcanfor}} = 101,2$

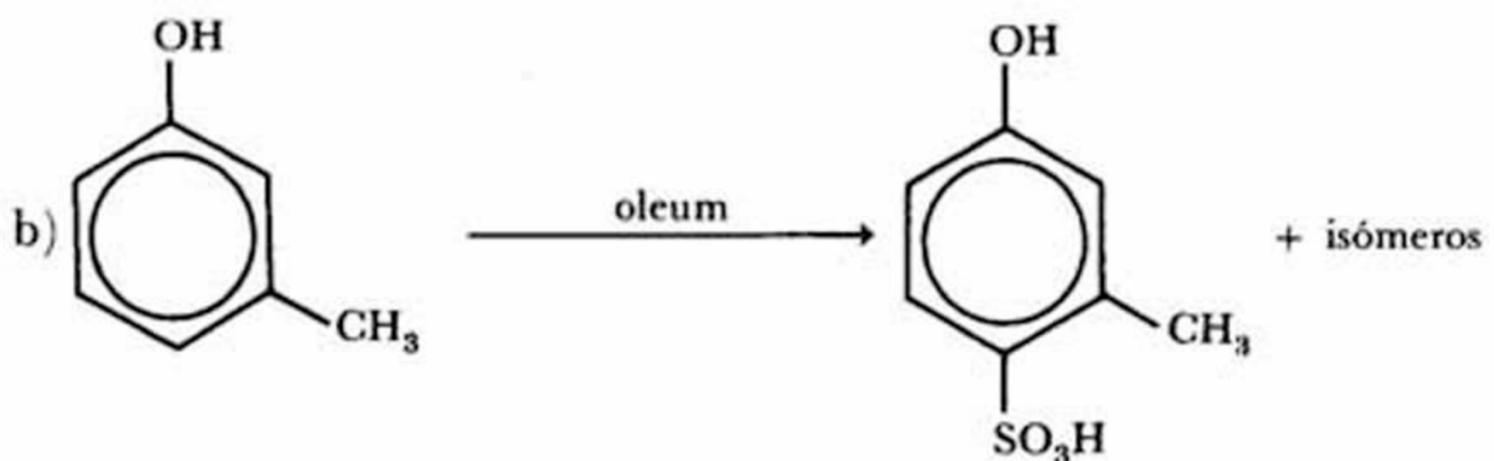
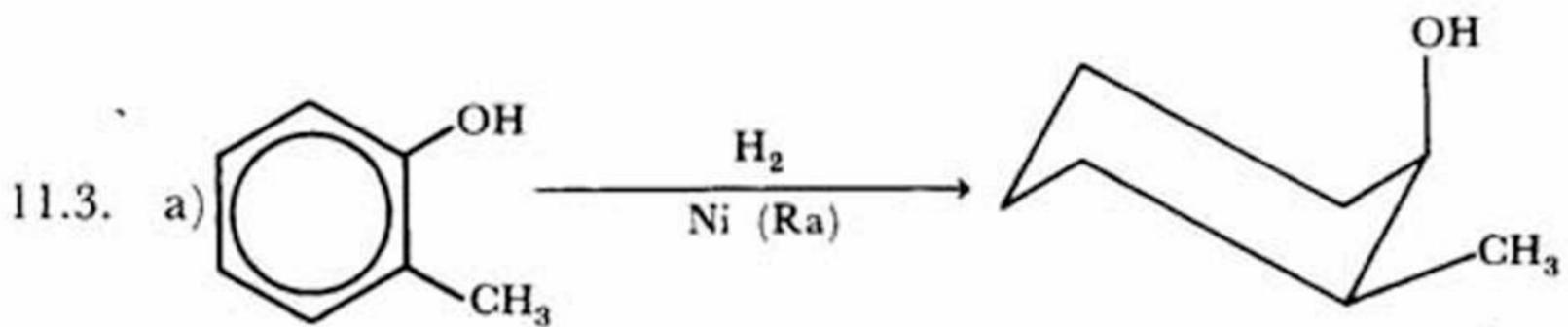


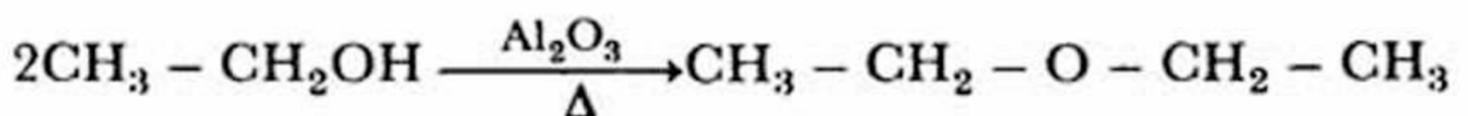
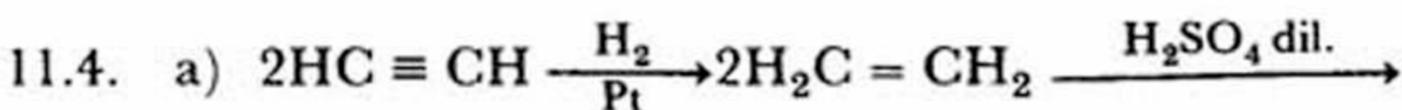
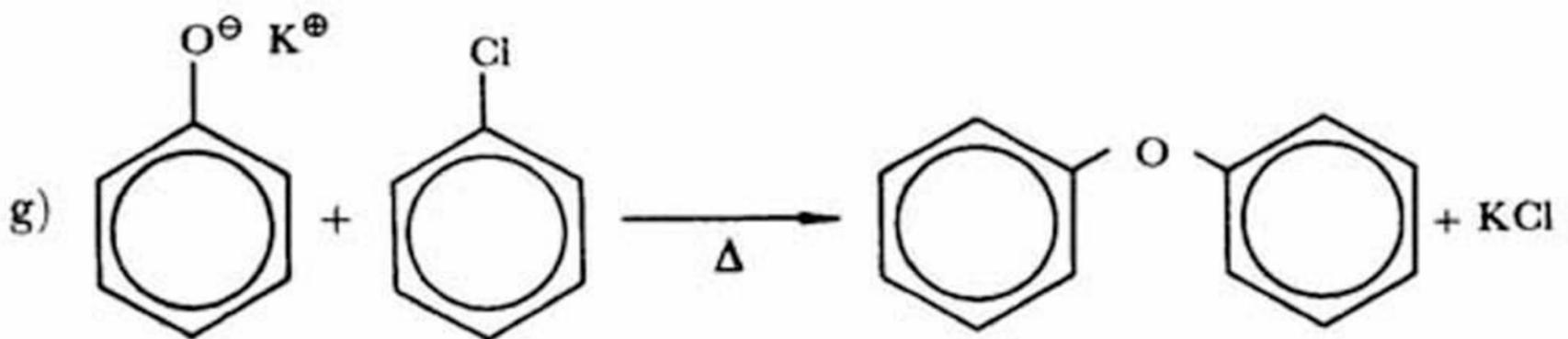
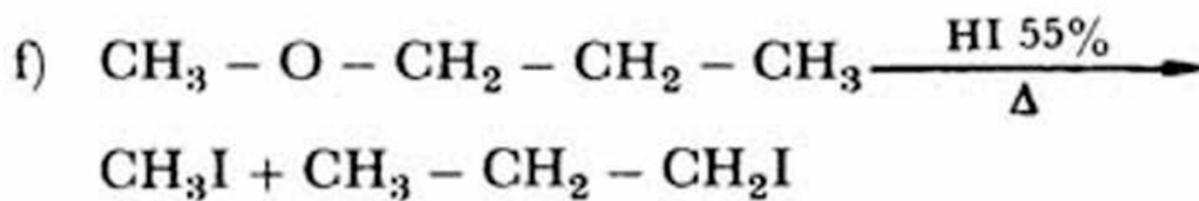
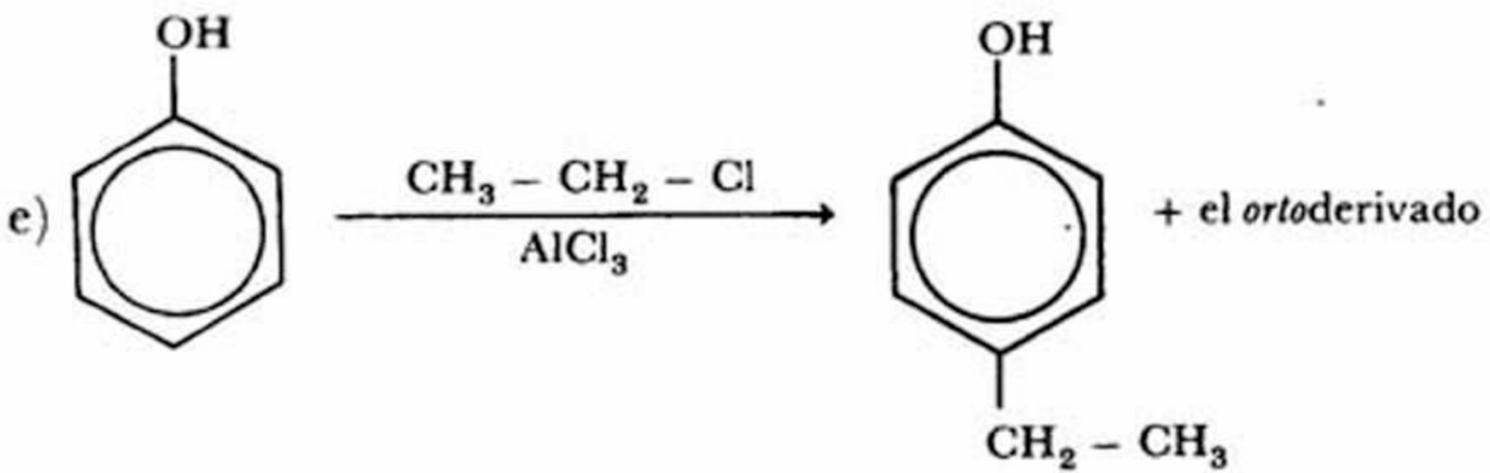
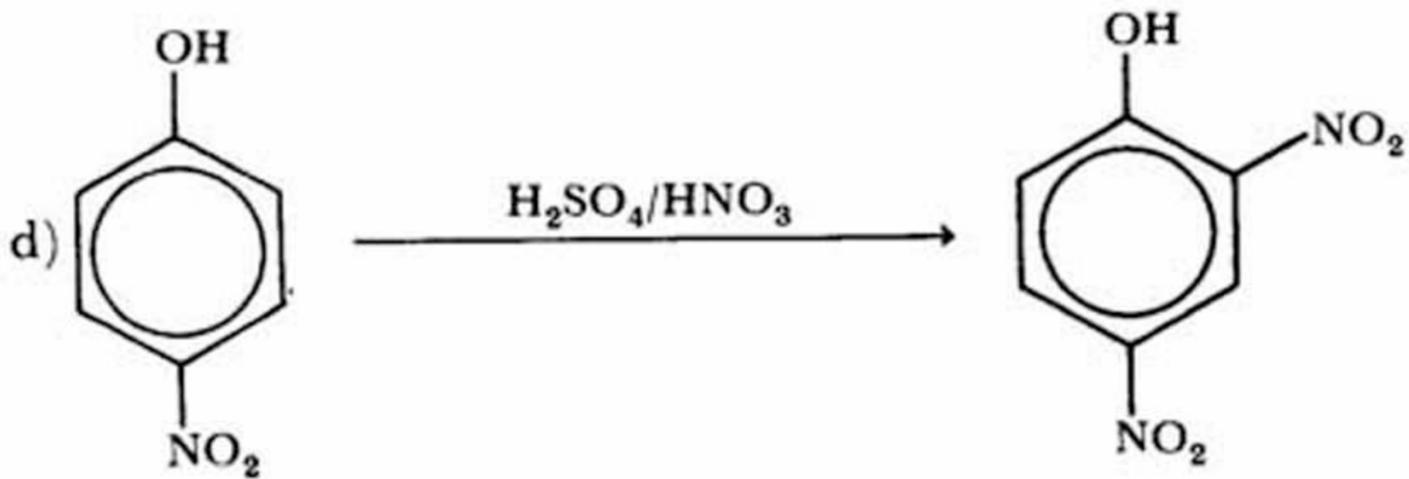
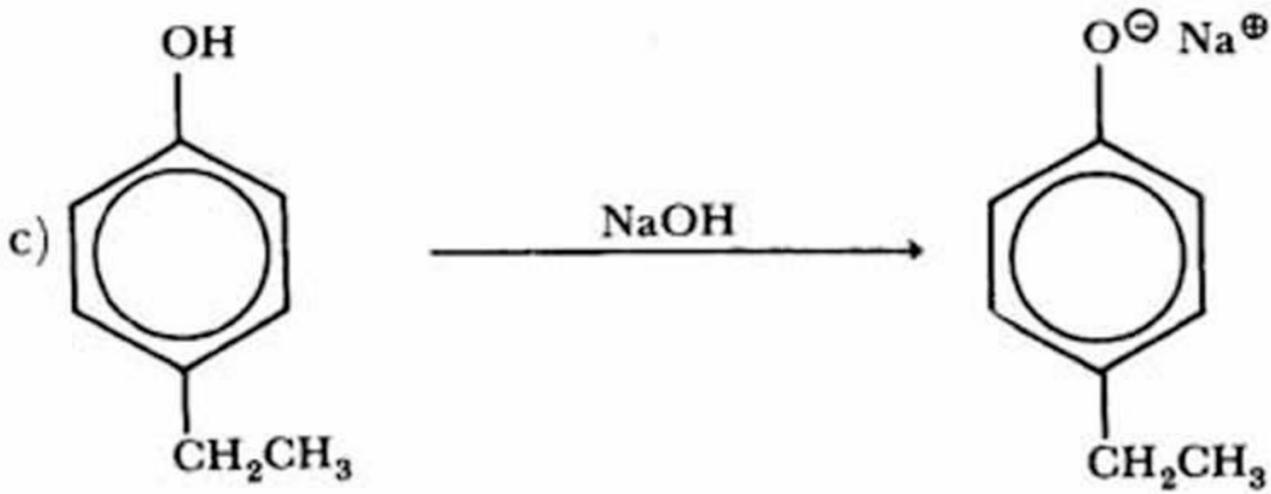
**CAPITULOS 10 y 11**



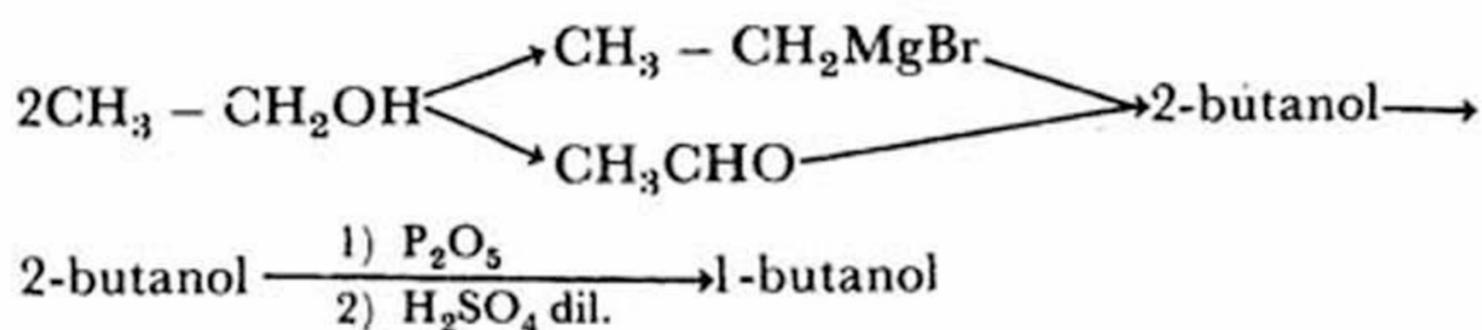


- 11.2. a) el ácido es soluble en sosa diluida  
 b) el derivado 2,4 se nitrará más fácilmente para dar ácido pícrico  
 c) el aminofenol decolorará más fácilmente la disolución de  $\text{Br}_2/\text{Br}_3\text{Fe}$





b) Hasta etanol como en a)

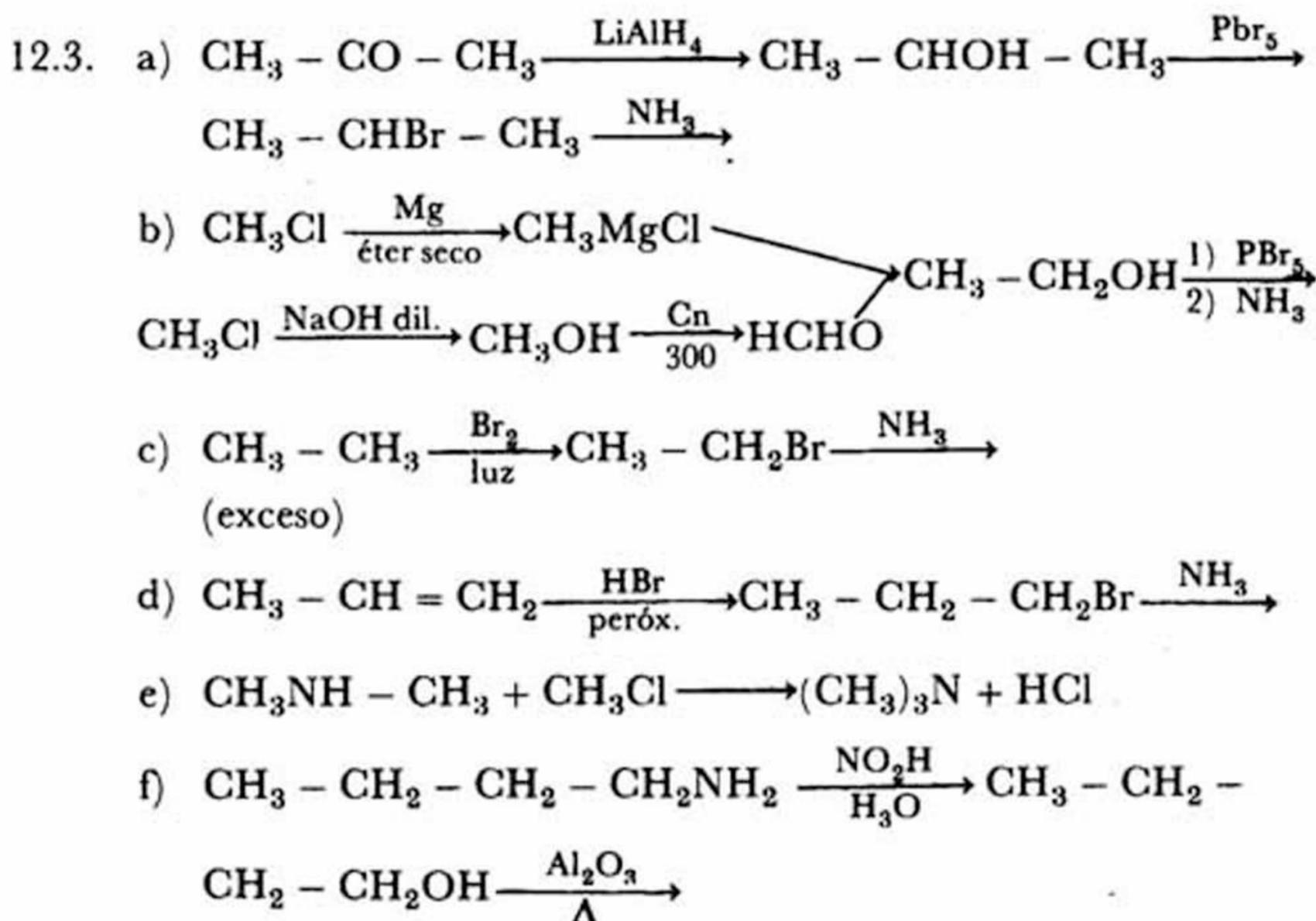


- 11.5. a) 2-metoxitolueno  
 b) 1,2-difenol  
 c) 3-hidroxitolueno  
 d) 2,5-dihidroxifenilbenceno  
 e) ciclopropoxibenceno

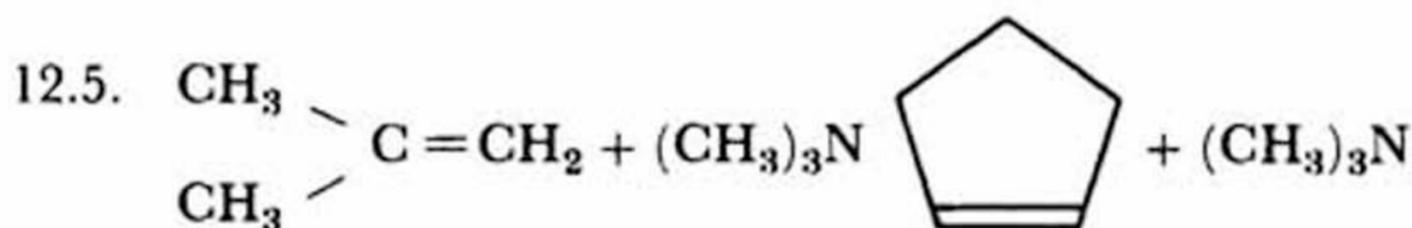
## CAPITULO 12

- 12.1. a) metilisopropilamina  
 b) 2-propilen-1-amina  
 c) 2-butilamina  
 d) 1,3-propildiamina  
 e) N,N-dimetilisopropilamina  
 f) etanolamina  
 g) 4-metilaminobenceno  
 h) N-fenilbencilamina

- 12.2. a)  $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$   
 b)  $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NO}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$   
 c)  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus \text{I}^\ominus + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus \text{OH}^\ominus$   
 d)  $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_3\text{N} + \text{NO}_2\text{H} \longrightarrow \text{No Reacciona}$   
 e)  $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{MgI} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{NHMgI}$   
 f)  $\text{CH}_3\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Na}} \text{CH}_3\text{N}^\ominus - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \text{Na}^\oplus$



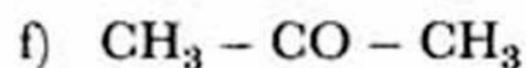
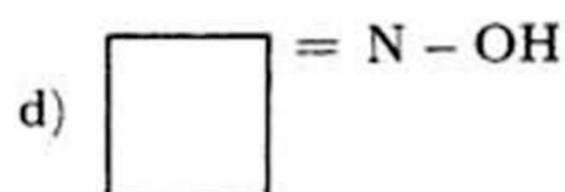
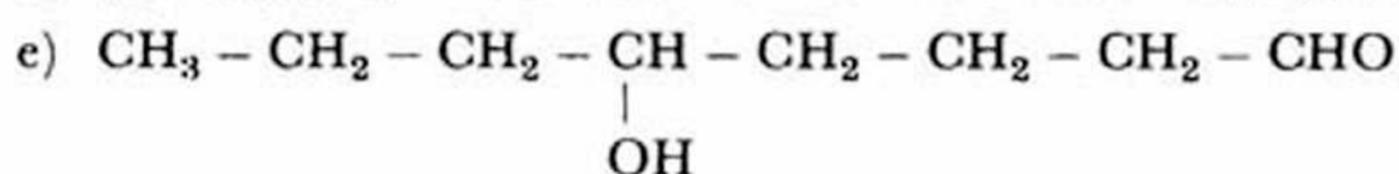
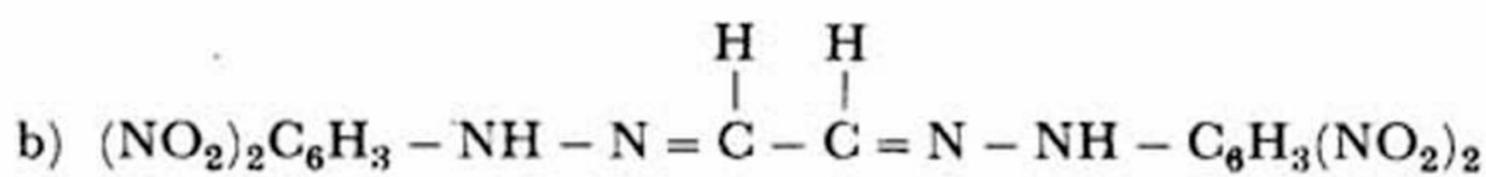
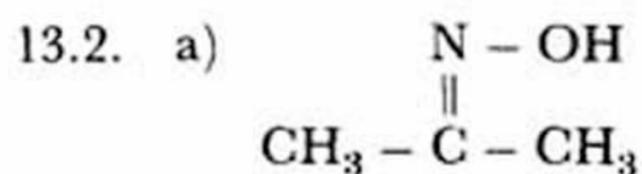
- 12.4. a) Análisis elemental. El hexanol no es soluble en agua.  
 b) Hidrógenos activos de la amina.



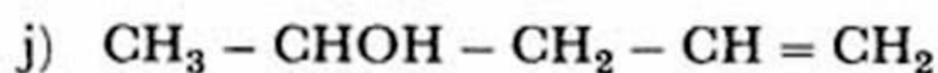
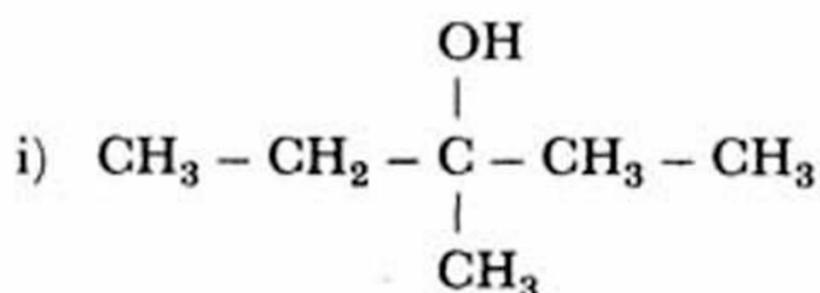
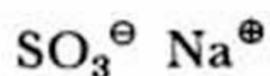
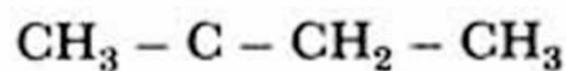
- 12.6. A,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- B,  $(\text{CH}_3)_3 \overset{\oplus}{\text{N}} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{I}^\ominus$
- C,  $(\text{CH}_3)_3 \overset{\oplus}{\text{N}} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{OH}^\ominus$
- D,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- E,  $\text{CH}_3 \diagdown \text{C} = \text{CH}_2$   
 $\text{CH}_3 \diagup$
- F, HCHO

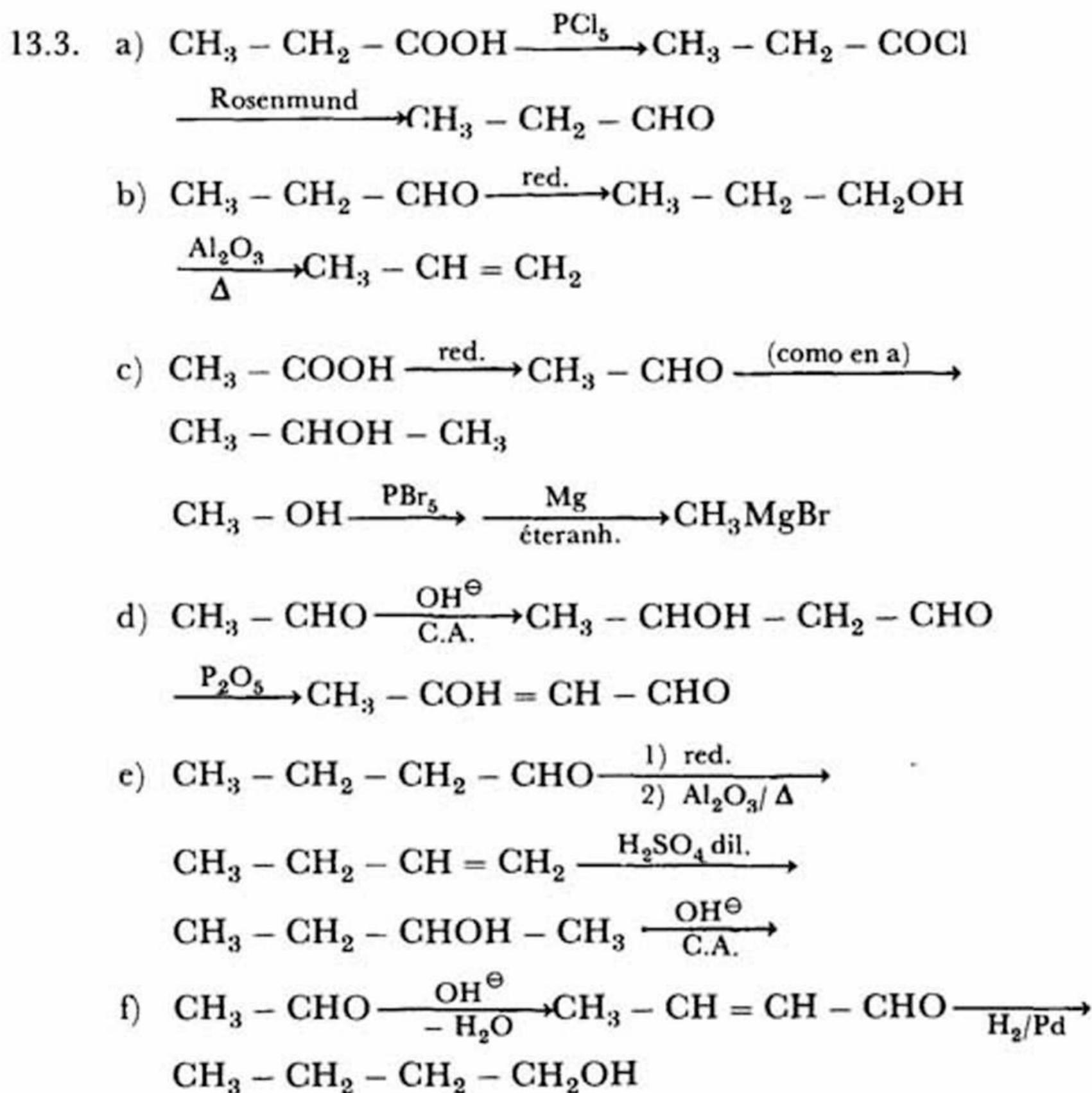
## CAPITULO 13

- 13.1. a) 2-metilpropanal  
 b) 4-metil-2-pentanona  
 c) 3-ciclohexenona  
 d) 2,4-pentadiona  
 e) 2-propenal  
 f) etanodial  
 g) tricloroetanal  
 h) 2-metilciclobutanona



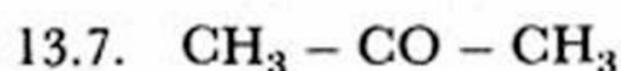
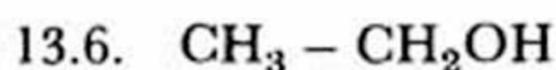
g) No Reacciona



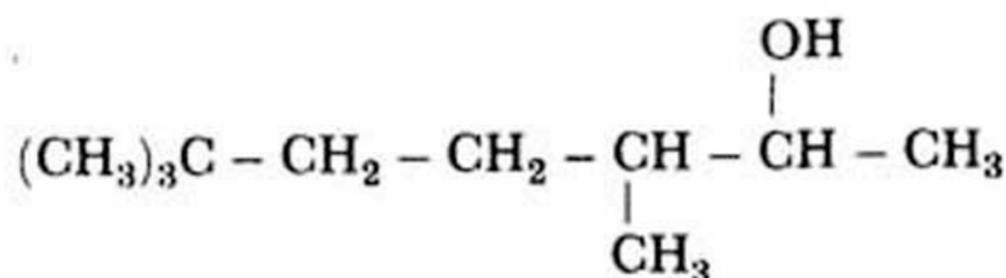
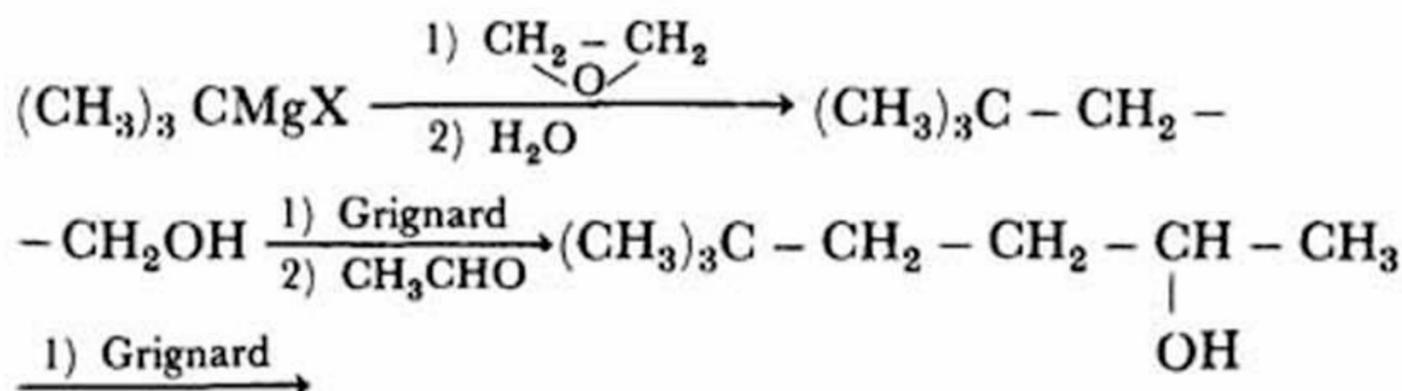
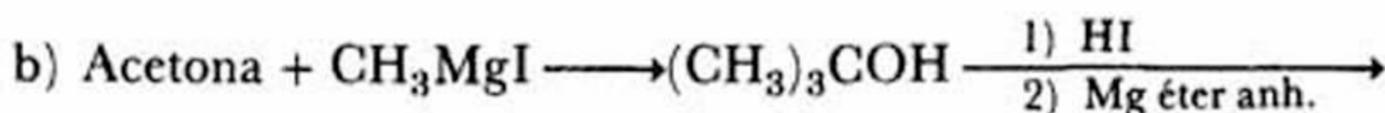
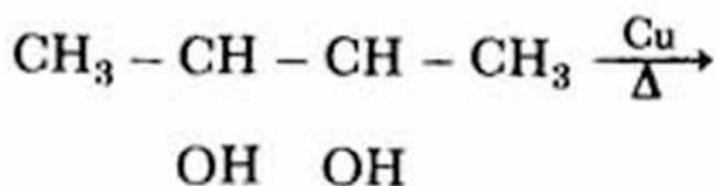
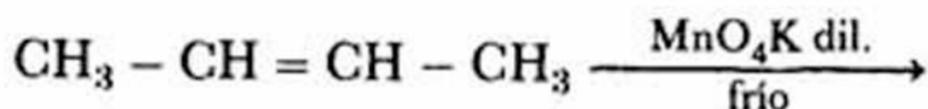
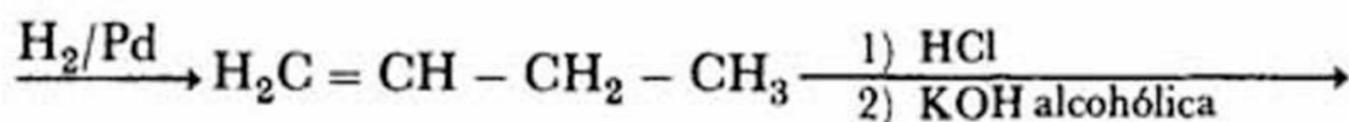
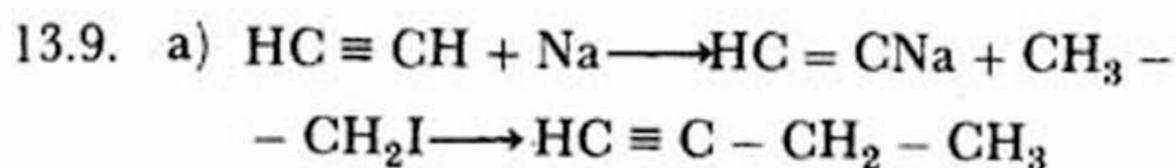
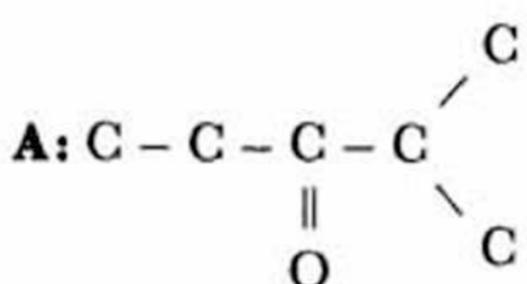
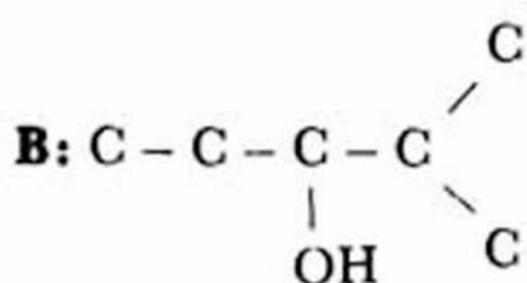
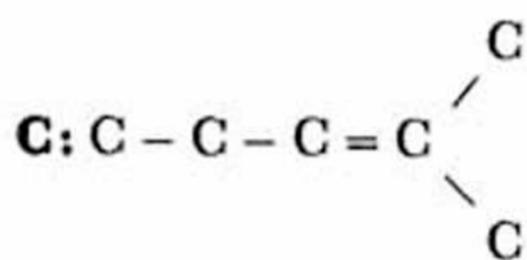


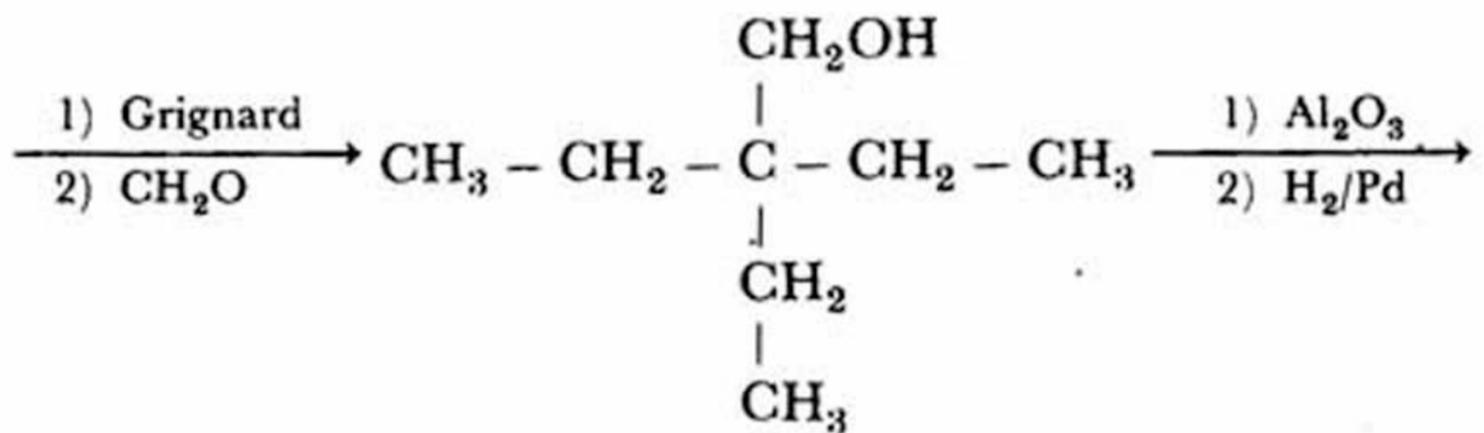
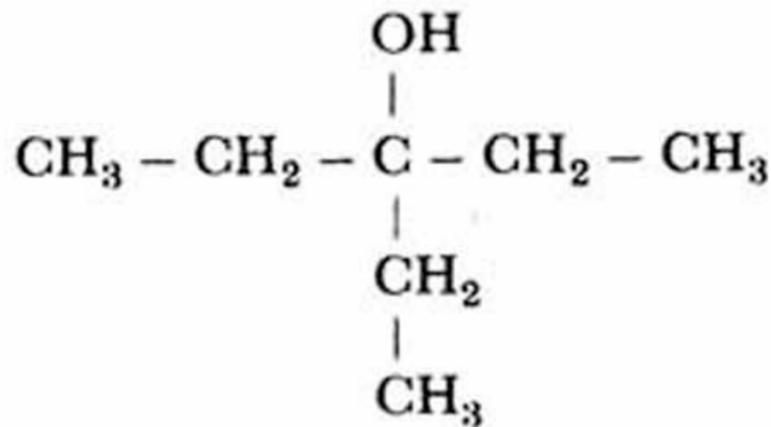
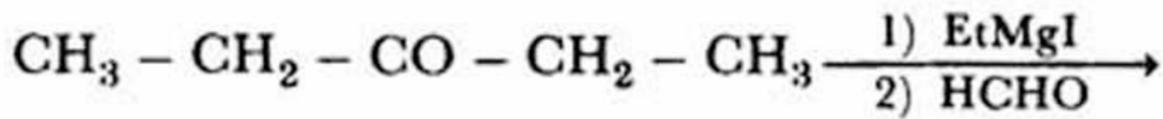
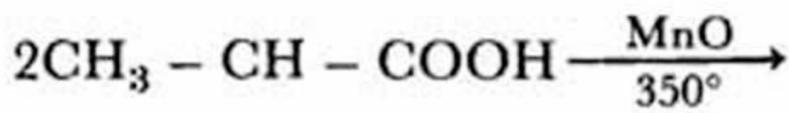
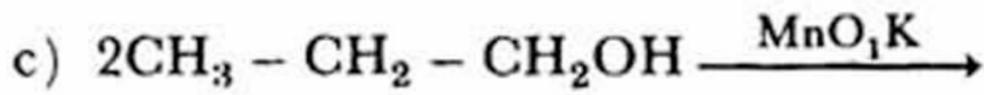
- 13.4. a) el ácido decolora la fenolftaleína  
 b) el etanal es iodoformo positivo  
 c) la 2-pentanona es iodoformo positivo  
 d) el butanal es Fehling positivo

- 13.5. a) ioduro: el análisis elemental detecta halógenos  
 b) acetona: Iodoformo  
 c) propionaldehído: Fehling  
 d) heptano: el restante



13.8.

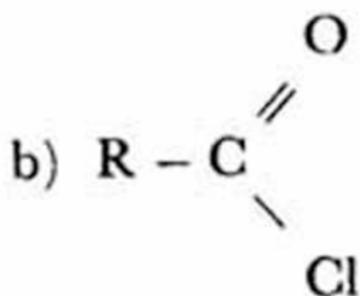




## CAPITULO 14

- 14.1. a) 2-butenoico  
 b) 2,2-dibromopropanoico  
 c) ciclopropiletanoico  
 d) 2,2-dimetilpropanoico  
 e) 3-metilbutanoico

- 14.2. a)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COONa} + \text{HCl}$   
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{NaCl}$



- c)  $R - CH_2OH$   
 d) Acetato de etilo + AgI  
 e) No Reacciona  
 f)  $HCOO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

14.3. a) fusión con sosa

b) oxidar a propanoico y tratar con SOCl

c)  $\xrightarrow[2) KOH/EtOH]{1) Br_2/P}$  2-butenoico

d)  $2CH_3 - COOH \xrightarrow[\Delta]{MnO} CH_3 - CO - CH_3 \xrightarrow{2) H_3O}$

e)  $2CH_3 - CH_2 - COOH \xrightarrow[\Delta]{MnO} CH_3 - CH_2 -$

$- CO - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[2) Al_2O_3]{1) H_2/Pd}$

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[2) KOH/EtOH]{1) Br_2}$

f)  $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[2) NaOH]{1) IONa}$

$CH_3 - CH_2 - COOH \xrightarrow{SOCl_2}$

g) ácido  $\xrightarrow{LiAlH_4}$  alcohol

$\xrightarrow[2) H_2/Pd]{1) Al_2O_3} C - C \begin{array}{l} / C \\ \backslash C \end{array}$

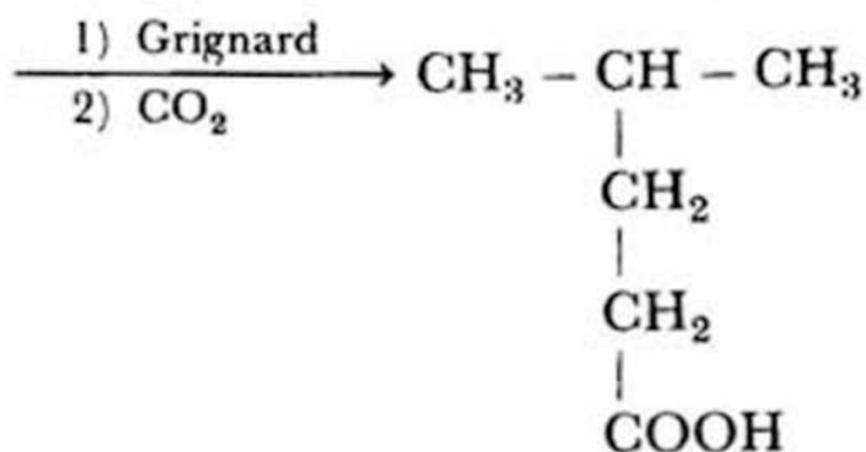
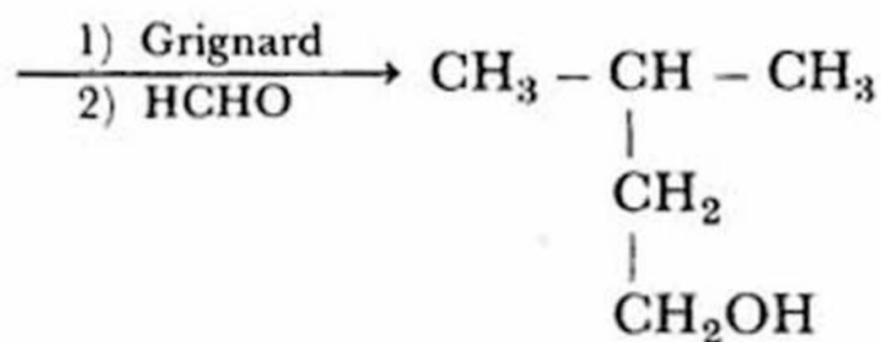
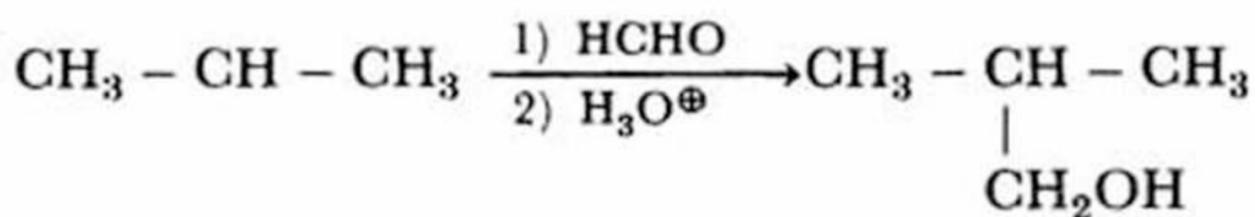
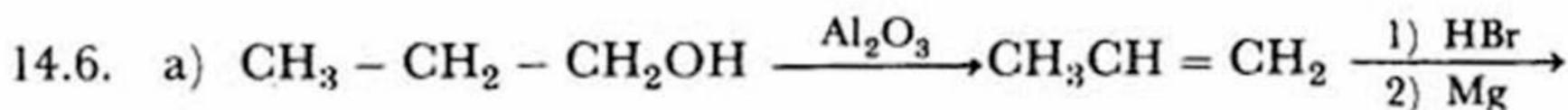
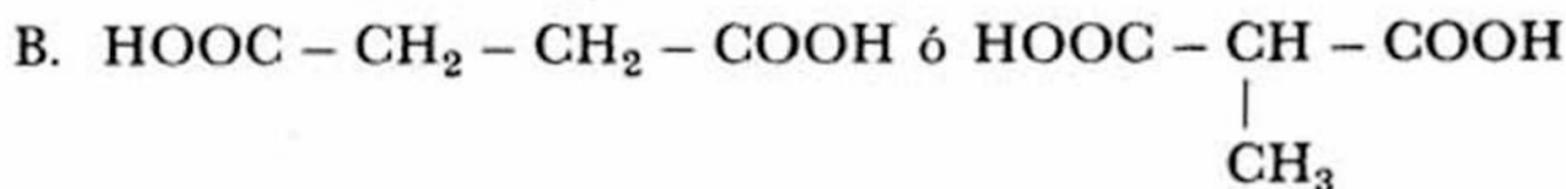
14.4. a) El Grignard reacciona con  $H_2O$ .

b) El propanol es soluble en agua.

c) El ácido decolora la fenolftaleína.

d) Fehling.

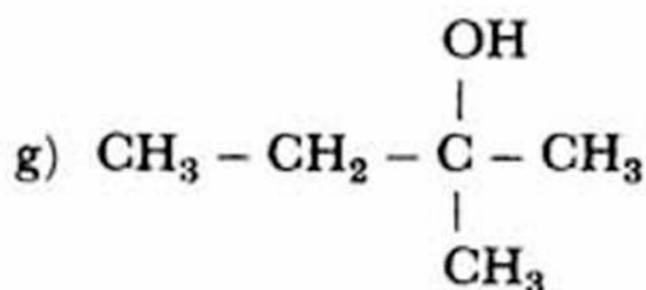
14.5. A.  $CH_2OH - CH_2 - CH_2 - COOH$  ó  $CH_2OH - \underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH} - COOH$



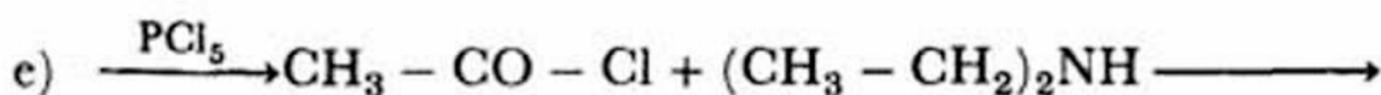
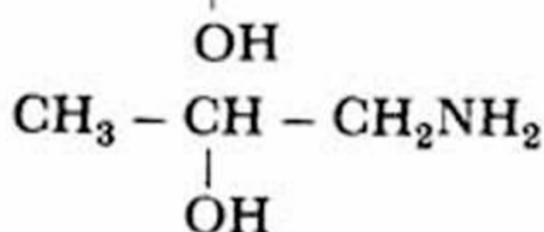
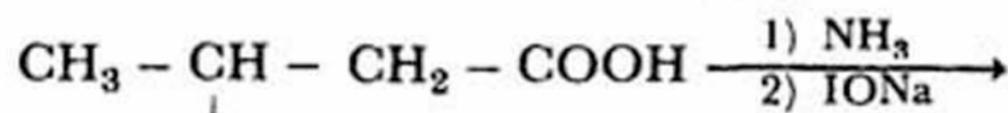
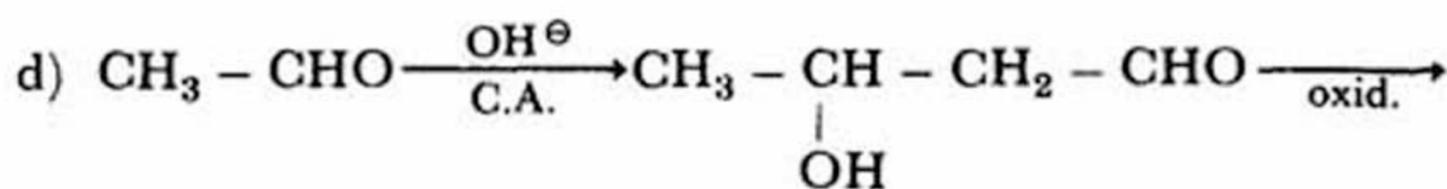
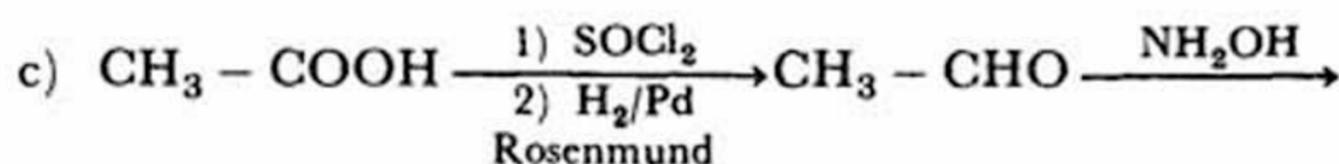
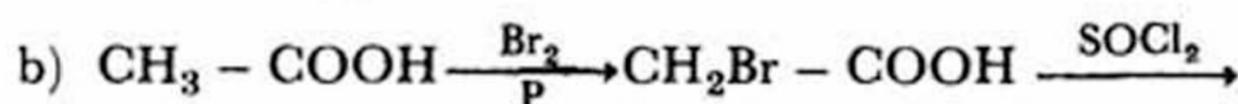
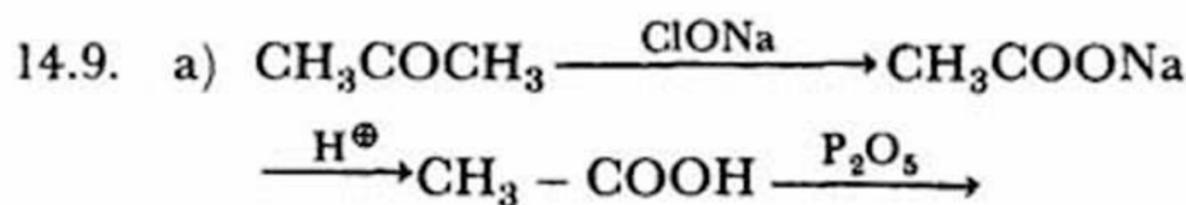
b) Reducir el ácido de a) al alcohol con  $\text{LiAlH}_4$ , deshidratar a la olefina y adicionar  $\text{HOH}$ . Convertir el bromuro en ácido con Grignard +  $\text{CO}_2$  o con  $\text{KOH}$  + hidrólisis.

- 14.7. a) Cloruro de 3-metilbutanoilo  
 b) Anhídrido propanoico  
 c) Anhídrido mixto metanoico y metilpropanoico  
 d) Etanoato de propilo  
 e) Metanoato de 2-propilo  
 f) 2-metilbutanoato de metilo  
 g) Ciclobutanocarboxilato de metilo  
 h) N-metiletanoamida  
 i) Ciclopropanocarboxilato de ciclopropilo  
 j) Propinoamida  
 k) 2-butenamida

- 14.8. a)  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COCl} + \text{CHCl}_2 - \text{COCl} + \text{CCl}_3 - \text{COCl}$   
 b)  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COCl}$   
 c) Pentanoato de acetilo +  $\text{NaCl}$   
 d)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$   
 e) Propanoato de isobutilo  
 f) Acetato de propilo + ác. acético

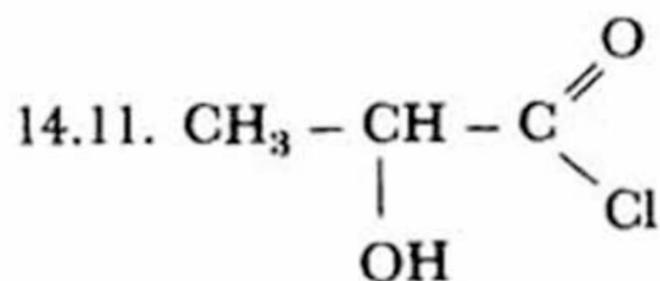
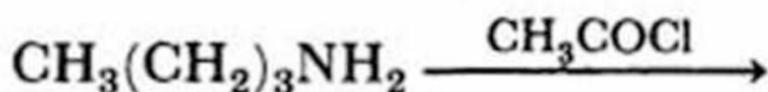
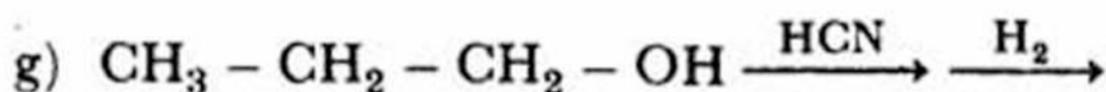
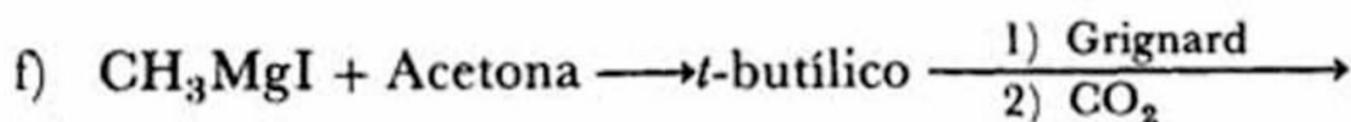
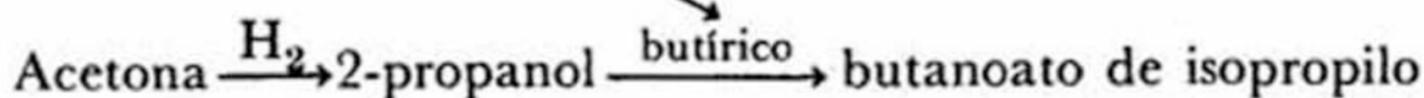
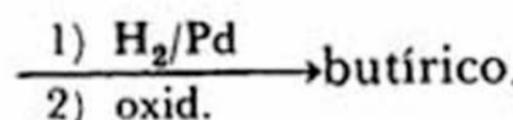
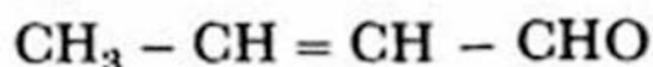
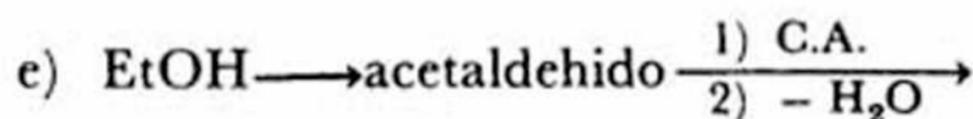
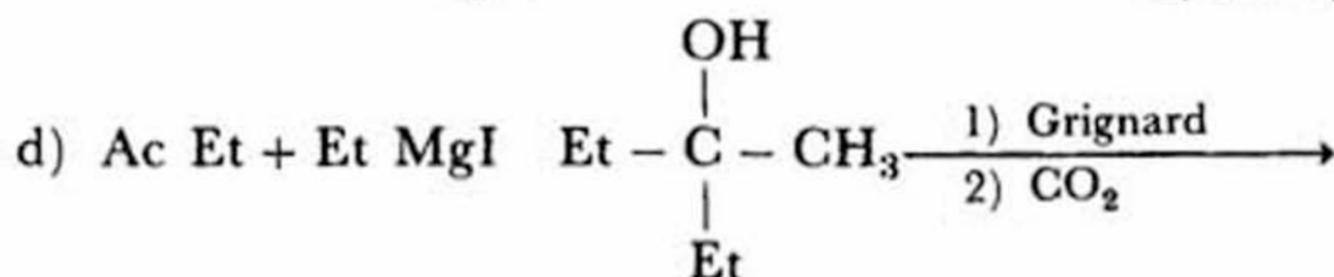
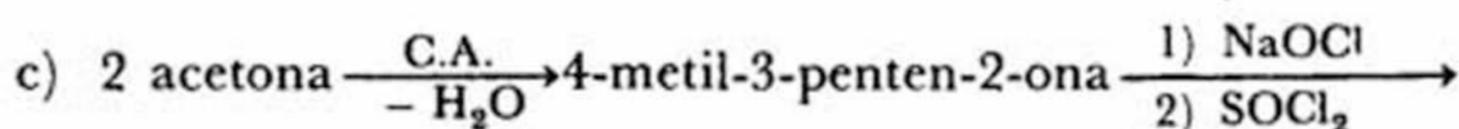
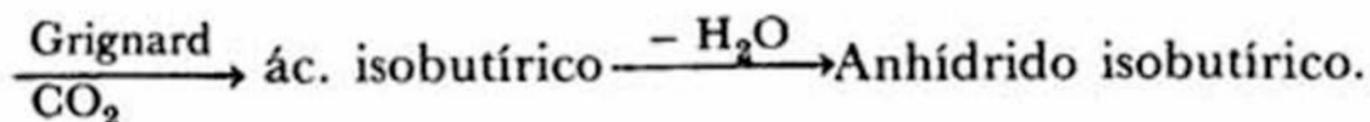


- h) Ac. Me +  $\text{AgI}$   
 i) 3-butanol + glicerol  
 j) N,N-dimetiletanoamida  
 k) Etanol +  $\text{NH}_3$



14.10. a) Deshidratar propanol a aldehído y condensación aldólica.  
Deshidratar y oxidar a 2-metil-2-pentenoico. Añadir  $\text{SOCl}_2$ .

b) Deshidratar propanol a propeno. Adicionar  $\text{HBr}$ .



14.12. a) 102 g

b) 312 g

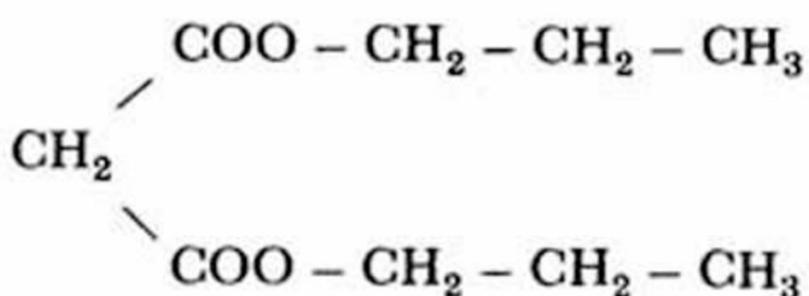
c) 116 g

14.13. a) 2,125 g

b) 7,425 g

c) 1,825 g

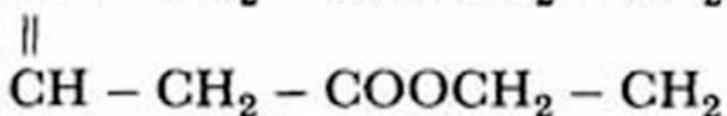
14.14. Una de las estructuras posibles es:



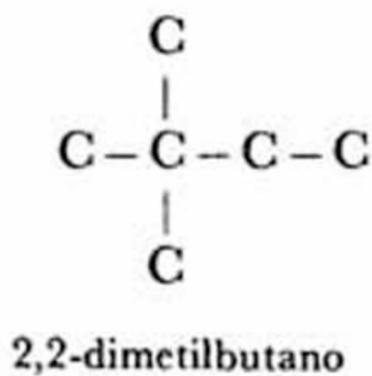
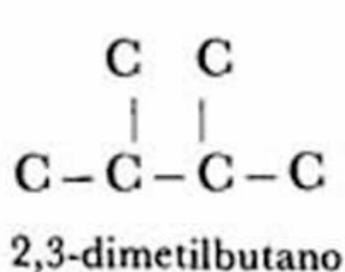
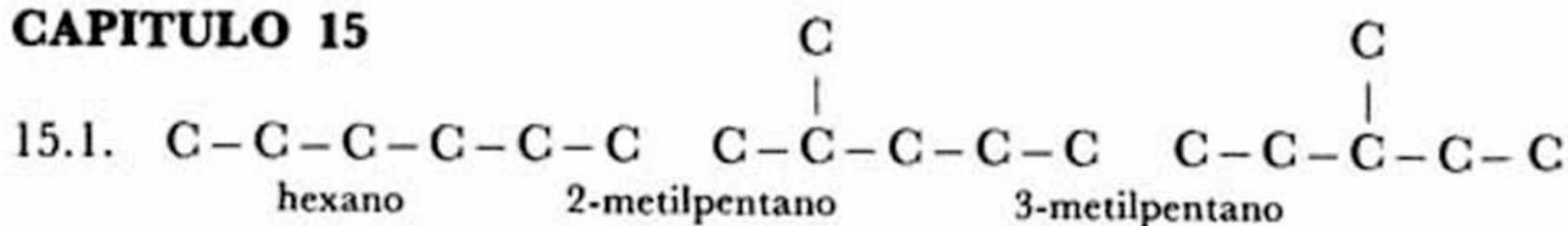
Malonato de dipropilo

14.15. Propanoato de propilo.

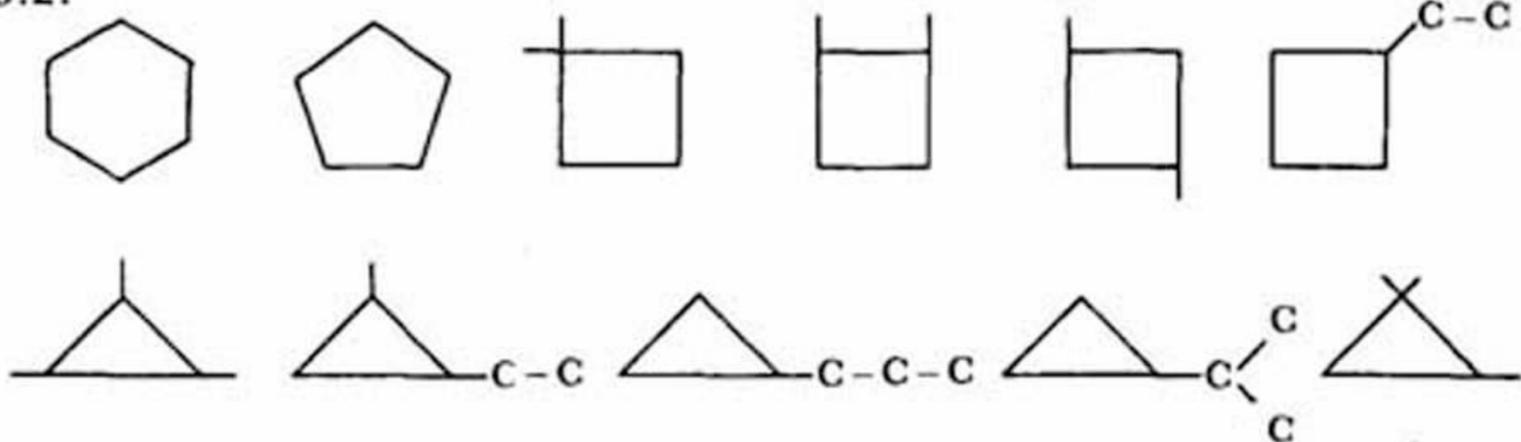
14.16. Propanoato de etilo

14.17.  $\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2$ 

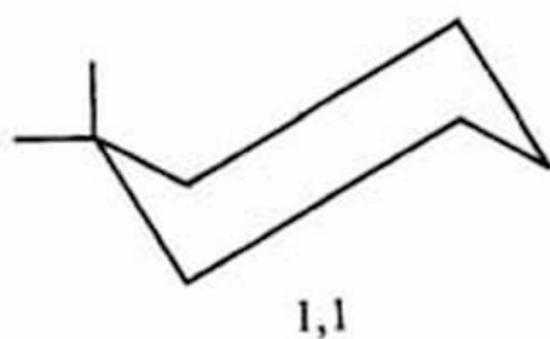
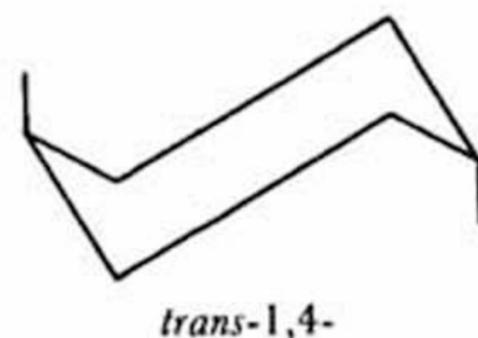
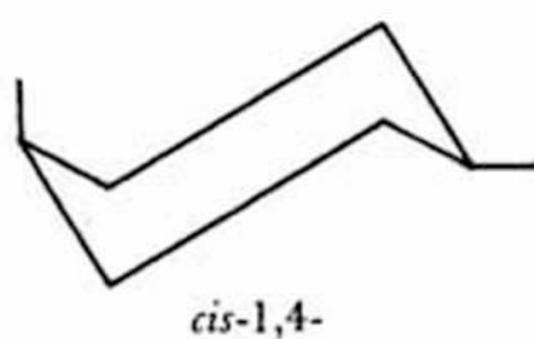
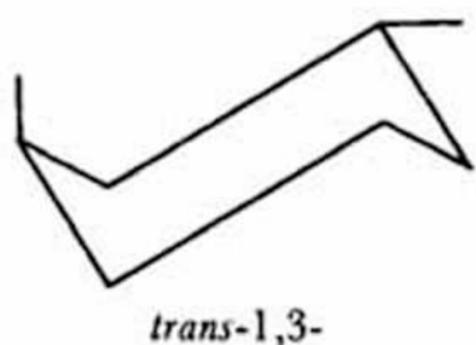
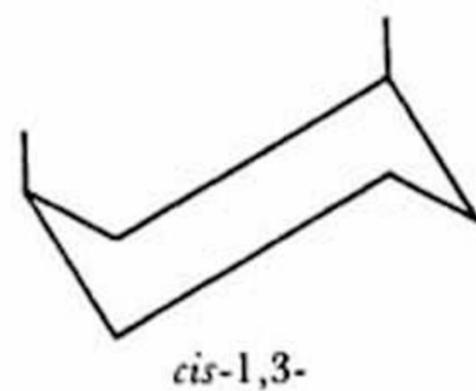
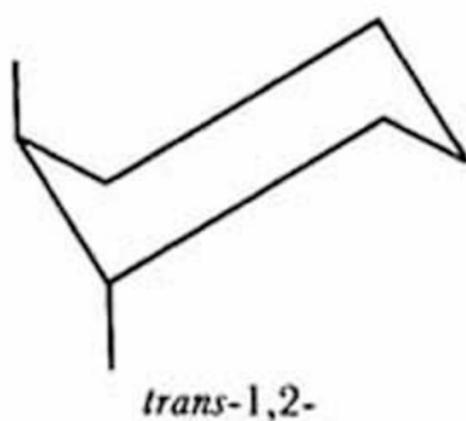
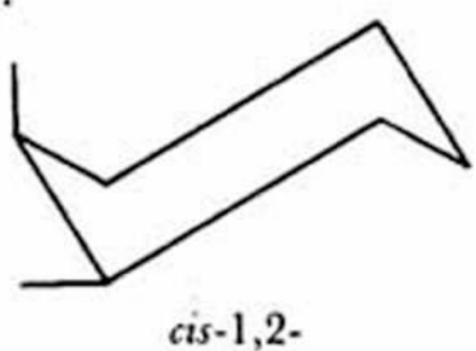
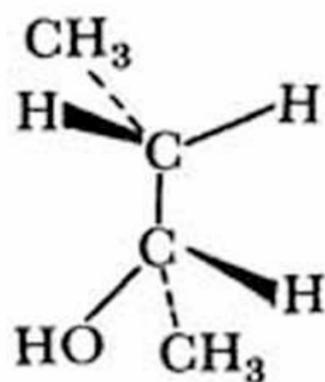
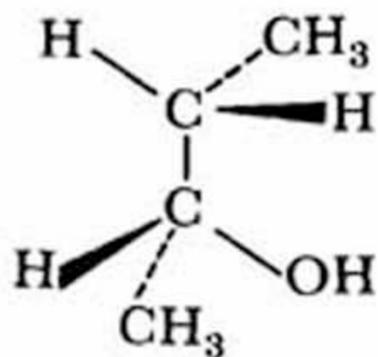
A

**CAPITULO 15**

15.2.



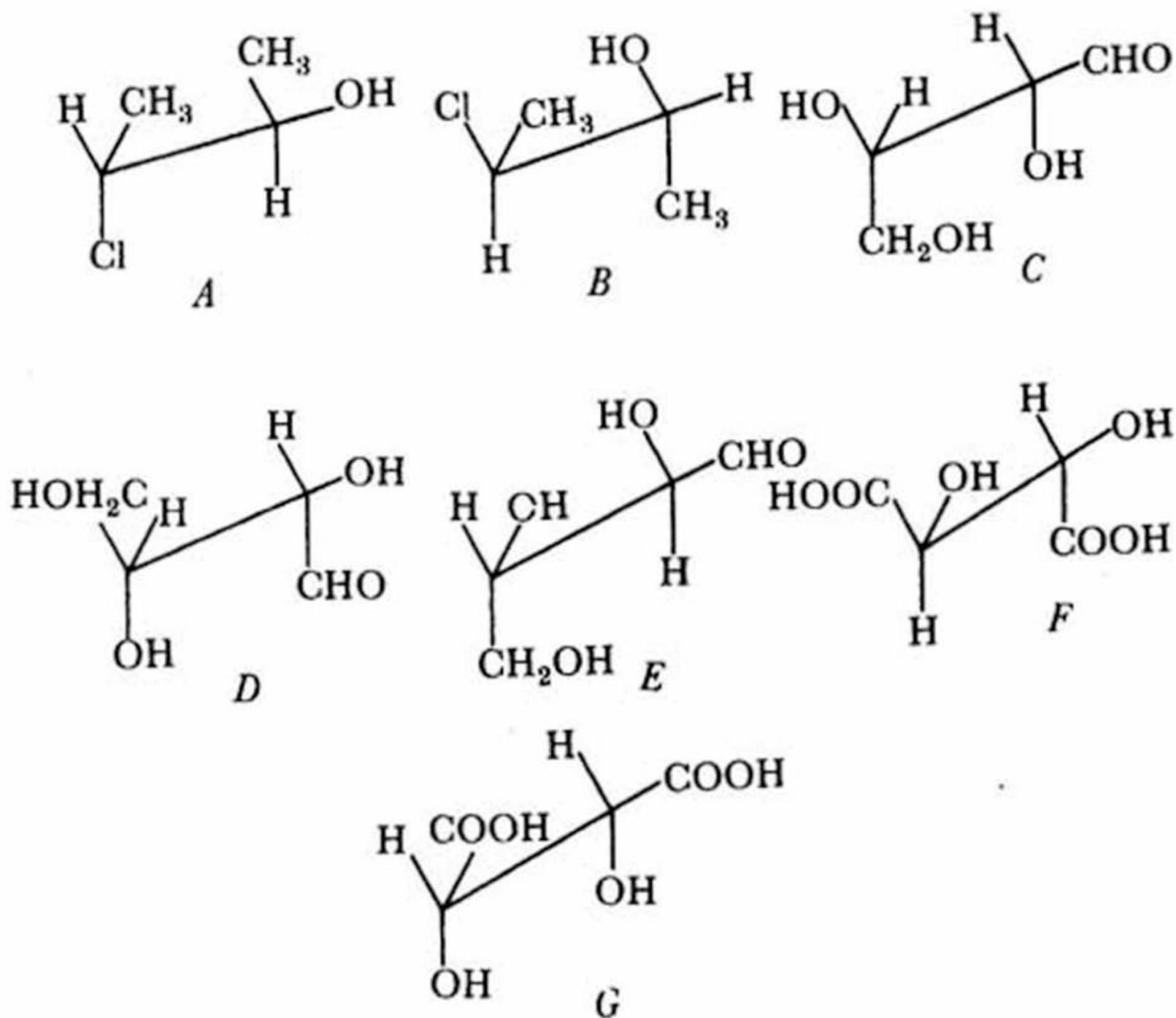
15.3.

15.4.  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ 

15.5. A: *eritro*, *meso*,  
 B: *treo*,  
 C: *eritro*

15.6. a) *conformeros (meso)*  
 b) *enantiomorfos (treo)*

15.7.



- a) C y D  
 b) A y B  
 c) D y E  
 d) F  
 e) C  
 f) G

15.8. A: R  
 B: S  
 C: R

# RESPUESTAS A LOS TESTS DE AUTOVALORACION

## TEST n.º 1.

Pregunta n.º	Respuesta Correcta	Párrafo del texto a que corresponde
1	E	1.1. y 1.2.
2	B	1.1.2.
3	D	1.1.2.
4	E	1.3.1. y 1.3.2.
5	E	1.3.4.1.
6	A	1.3.5.
7	D	1.8.6.
8	C	1.3.1.
9	D	1.3.6.3.
10	A	1.3.6.4.
11	A	1.3.
12	B	1.3.
13	E	1.3.
14	C	1.1.2.
15	B	1.9.1.
16	A	1.9.2.
17	A	1.5.
18	D	1.8.6.
19	E	1.8.6.
20	C	1.9.2.

**TEST n.º 2**

Pregunta n.º	Respuesta correcta	Párrafo del texto a que corresponde
1	E	2.2.
2	D	2.4.2.
3	C	3.3.1.4.
4	E	3.3.2.3.
5	B	3.3.2.2.
6	B	4.3.
7	A	4.3.
8	A	4.3.1.3.
9	D	4.3.3.2.
10	C	4.3.1.1. y 3.3.1.4.
11	B	4.3.3.1.
12	D	2.4.1.
13	E	3.2.3.
14	A (1,2 y 3)	2.4.1.
15	C (2 y 4)	3.3.1.2. y 3.3.1.3.
16	D (1,2,3,4)	4.3.3.
17	D (F/V)	2.1.4.5.
18	A (V,V, si)	4.2.2.2.
19	B(V,V no)	3.3.2.3.
20	D (F,V)	3.3.1.4.

**TEST n.º 3**

Pregunta n.º	Respuesta correcta	Párrafo del texto a que corresponde
1	D	5.1.
2	C	5.3.3.
3	C	6.3.4.
4	B	6.3.2.4.
5	A	7.2.1.
6	D	6.3.2.1. y 6.3.3.
7	E	7.2.1.

Pregunta n.º	Respuesta correcta	Párrafo del texto a que corresponde
8	A	6.3.3.
9	C	6.3.3.3.
10	D	6.3.2.2.
11	A	5.2.9.
12	D	5.2.9.
13	C	5.2.9.
14	B (1 y 3)	5.3. y 5.4.
15	D (1,2,3 y 4)	6.3.1. y 6.3.2.
16	A (1, 2 y 3)	7.2.2.
17	C (V/F)	6.3.3.4.
18	A (V,V, si)	6.4.
19	A (V,V, si)	7.3.1.2.
20	E (F,F)	7.3.2.

**TEST n.º 4**

Pregunta n.º	Respuesta correcta	Párrafo del texto a que corresponde
1	B	8.3.2.2.
2	A	6.3.4.
3	A	
4	D	
5	C	
6	D	9.3.1.
7	D	11.2. y 11.3.
8	C	9.4.
9	A	8.3.2.2.
10	E	8.3.2.3.
11	C	8.3.2.6.
12	B	9.3.1.
13	B	10.2.4.
14	C	
15	A (1,2 y 3)	8.3.2.5.
16	E (4)	9.3.1.; 9.3.3. y 9.3.4.
17	D (1,2,3, y 4)	10.2.
18	C (V/F)	10.2.1.
19	B (V,V, no)	11.2.2. y 11.2.3.
20	A (V,V, si)	8.3.1.1.

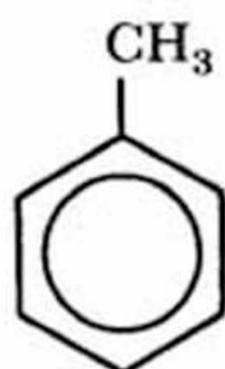
**TEST n.º 5**

Pregunta n.º	Respuesta correcta	Párrafo del texto a que corresponde
1	D	14.8.1
2	D	14.5.3.
3	D	13.3.1.6.
4	C	14.1.
5	D	13.3. y 13.4.
6	B	14.8.
7	A	13.4.1.
8	A	9.3.3.
9	A	1.4.3.
10	D	
11	B	9.3.3.
12	D	13.4.1.
13	C	11.3.2.
14	D	14.8.2.
15	E	14.9.1.
16	A	14.6.1.
17	B (1,3)	12.2.1.
18	A (1,2,3,)	13.4 y 1.5.3.
19	C (V/F)	14.1.
20	A (V,V, si)	12.2.1.1.

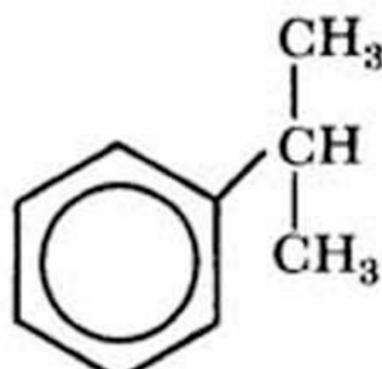
# APENDICE II

## ALGUNOS COMPUESTOS CICLICOS

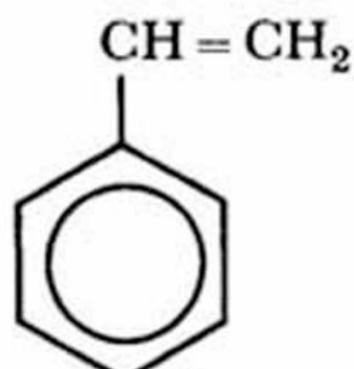
### a) Hidrocarburos bencénicos y sus derivados



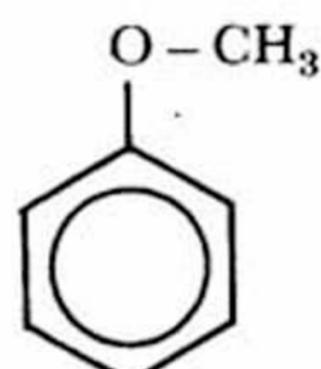
*tolueno*



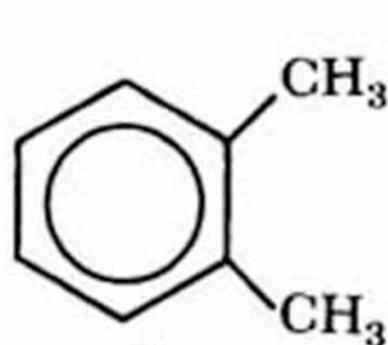
*cumeno*



*estireno*



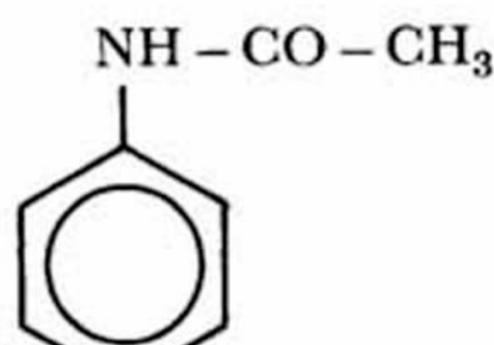
*anisol*



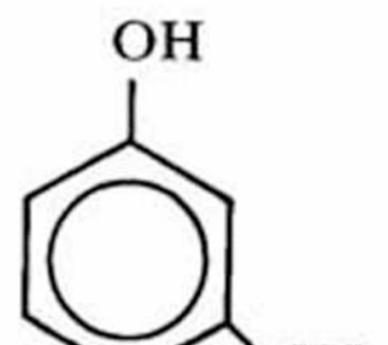
*o-xileno*



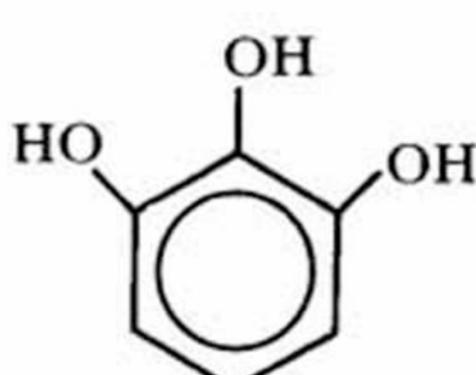
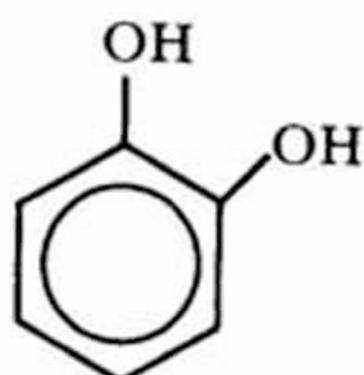
*anilina*



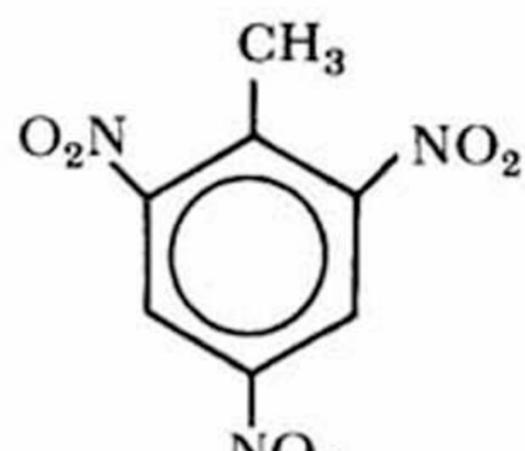
*acetanilida*



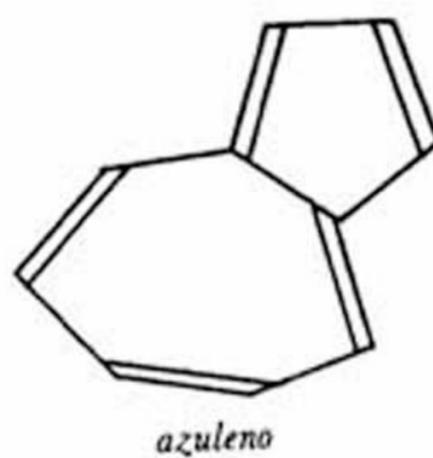
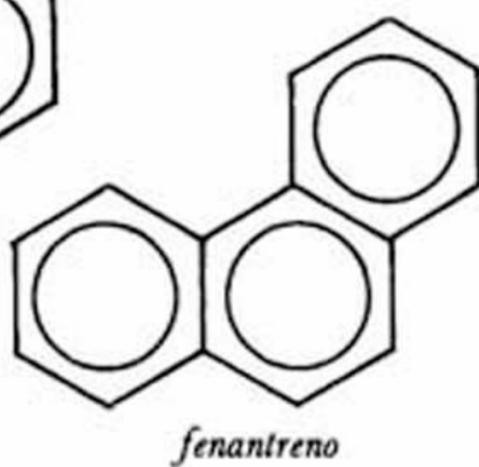
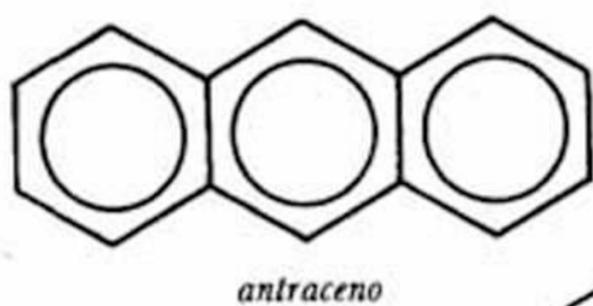
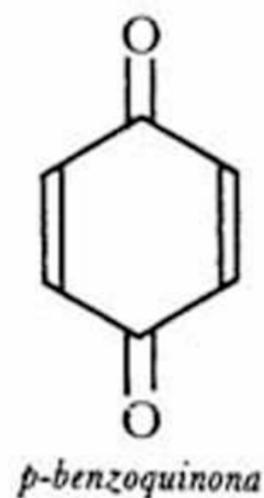
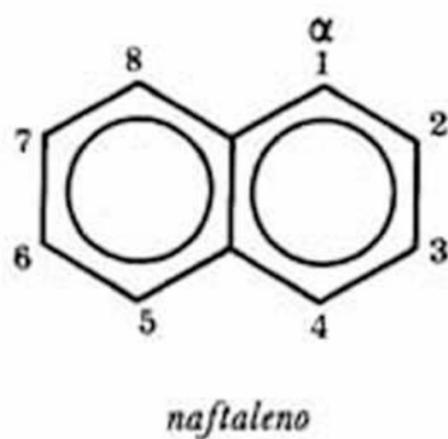
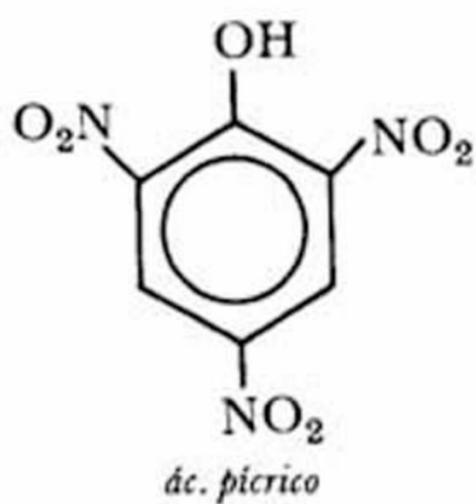
*m-cresol*



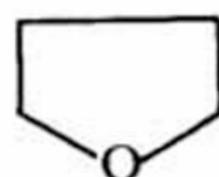
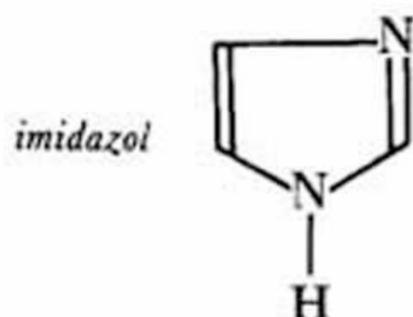
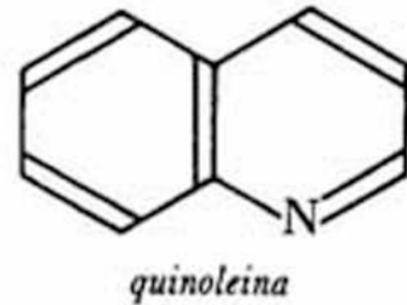
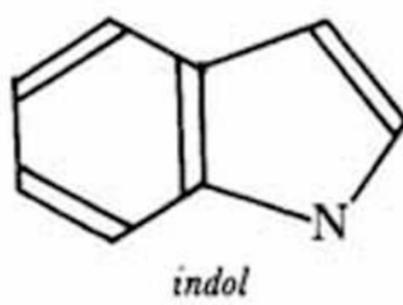
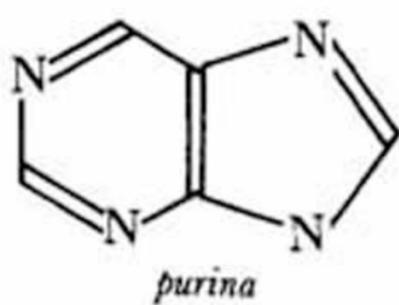
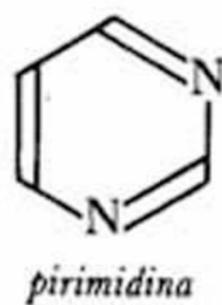
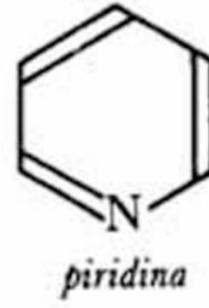
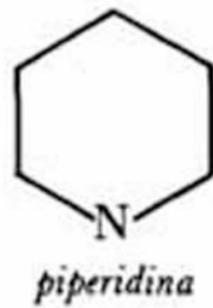
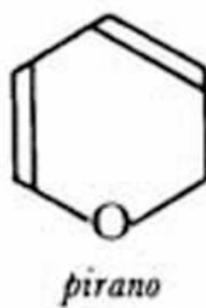
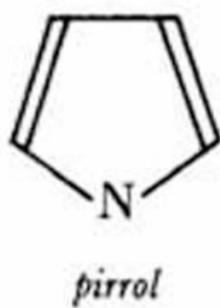
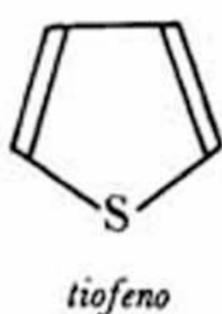
*pirogalol*



*T.N.T.*



## b) Compuestos heterocíclicos









LIBROS DE BIOLOGIA