



CORPORACIÓN
UNIVERSITARIA
REMINGTON

TECNOLOGÍA AGROINDUSTRIAL

ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA

CORPORACIÓN UNIVERSITARIA REMINGTON
DIRECCIÓN DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

Este material es propiedad de la Corporación Universitaria Remington (CUR), para los estudiantes de la CUR en todo el país.

2011

CRÉDITOS



El módulo de estudio de la asignatura Química Orgánica es propiedad de la Corporación Universitaria Remington. Las imágenes fueron tomadas de diferentes fuentes que se relacionan en los derechos de autor y las citas se relacionan en la bibliografía. El contenido del módulo está protegido por las leyes de derechos de autor que rigen al país.

Este material tiene fines educativos y no puede usarse con propósitos económicos o comerciales.

AUTOR

Andrés Mauricio de la Ossa

Candidato a Magister En Biotecnología UNAL
mauriciodelaosa@hotmail.com

Nota: el autor certificó (de manera verbal o escrita) No haber incurrido en fraude científico, plagio o vicios de autoría; en caso contrario eximió de toda responsabilidad a la Corporación Universitaria Remington, y se declaró como el único responsable.

RESPONSABLES

Ignacio Ramos Jaramillo

Decano del programa Tecnología Agroindustrial

Elkin Darío Ocampo Toro

Director general de Educación a Distancia

Octavio Toro Chica

Vicerrector Académico de Educación a Distancia

Angélica Ricaurte Avendaño

Coordinadora de la Unidad de Medios y Mediaciones Educativas

GRUPO DE APOYO

Personal de la Unidad de Medios y Mediaciones

EDICIÓN Y MONTAJE

Unidad de Medios y Mediaciones
Primera versión. Febrero de 2011.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	6
2.	OBJETIVO GENERAL	8
3.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
4.	REQUISITOS DE INGRESO	10
5.	COMPETENCIAS DE EGRESO	11
6.	FICHA TÉCNICA DEL MÓDULO	12
7.	MAPA DE LA ASIGNATURA	13
8.	UNIDAD 1 PANORAMA GENERAL DEL CURSO	14
8.1.	OBJETIVO GENERAL.....	14
8.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	14
9.	PRUEBA INICIAL	15
10.	UNIDAD 1 PANORAMA GENERAL DEL CURSO	16
10.1.	Principios y hechos fundamentales	18
10.2.	Visión general de todas las funciones orgánicas fundamentales.....	18
10.2.1.	Grupos funcionales.....	19
10.2.2.	Funciones orgánicas	20
10.2.3.	Ester	21
10.2.4.	Amida	23
10.2.5.	Aldehídos y cetonas.....	24
10.2.6.	Propiedades de Aldehídos y Cetonas	24
10.2.7.	Ejercicio	25
11.	PRUEBA FINAL	26
11.1.	Actividad.....	26
12.	UNIDAD 2 TEORÍA DE LA HIBRIDACIÓN	27
12.1.	OBJETIVO GENERAL	27
12.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	27

13. Prueba inicial.....	28
14. TEMAS	29
14.1. Teoría de la hibridación	29
14.1.1. Hibridación sp ³	29
14.1.2. Hibridación sp ²	31
14.2. Forma y polaridad de las moléculas orgánicas	32
14.3. El carbono y los compuestos orgánicos	38
14.4. El enlace covalente en química orgánica	41
14.5. Energías de enlace.....	43
14.5.1. El tipo de enlace	43
14.5.2. La longitud de enlace.....	44
14.5.3. El carácter iónico parcial del enlace covalente	44
14.5.4. La existencia de resonancia en las moléculas	44
14.5.5. Las tensiones de enlace en las moléculas.....	45
14.5.6. Estereoquímica e isomería	45
14.5.7. Métodos de representación de moléculas orgánicas	46
14.6. Fórmulas empíricas y moleculares	46
14.6.1. Fórmulas semidesarrolladas y desarrolladas.....	47
14.6.2. Modelos tridimensionales	52
14.6.3. Ejercicios.....	65
15. Prueba final.....	67
15.1. Actividad.....	67
16. UNIDAD 3 TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS.....	68
16.1. OBJETIVO GENERAL	68
16.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	68
17. Prueba inicial.....	69
18. TEMAS	70
18.1. Tipos de reacciones orgánicas	70
18.1.1. Reacciones de sustitución	70

18.1.2.	Reacciones de eliminación	72
18.1.3.	Reacciones de condensación	74
18.1.4.	Reacciones de transposición	74
18.1.5.	Reacciones de combustión	74
18.1.6.	ejercicios.....	75
19.	PRUEBA FINAL	76
19.1.	Actividad.....	76
20.	UNIDAD 4 MECANISMOS DE REACCIÓN	77
20.1.	OBJETIVO GENERAL	77
20.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO	77
21.	Prueba inicial.....	78
22.	TEMAS	79
22.1.	Mecanismos de reacción	79
22.2.	Mecanismo de las reacciones orgánicas.....	81
22.2.1.	Bases cinéticas.....	82
22.3.	Reactivos e intermedios en las reacciones orgánicas	83
22.3.1.	Reactivos nucleófilos	83
22.3.2.	Reactivos electrófilos Intermedios de reacción	84
22.3.3.	Intermedios de reacción.....	85
22.3.4.	Ejercicios.....	86
23.	PRUEBA FINAL	87
23.1.	Actividad.....	87
24.	BIBLIOGRAFÍA.....	88

1. INTRODUCCIÓN

Mediante el módulo de química orgánica el estudiante podrá entender los procesos básicos que se presentan en la vida y de esta manera adquirir un pensamiento científico esto se logrará por medio del desarrollo de las cuatro unidades presentes en este módulo de la siguiente manera, entender la importancia de las funciones orgánicas y sus propiedades. Comprender la hibridación química y como se pueden obtener compuestos con la hibridación la necesidad de las reacciones orgánicas que se hacen en los problemas de síntesis orgánica, la manera en que los componentes alcanos y alquenos son importantes en la vida en conjunto con los componentes biológicos interactúan para llevar a cabo los procesos que dan lugar a la vida.

Importancia

La inclusión de la química Orgánica dentro de los cursos que integran el programa de Tecnología Agroindustrial corresponde al papel que esta disciplina (la química orgánica) juega dentro de las ciencias y la relación que sostiene con un considerable número de sectores y áreas de la producción.

Por lo anterior, lo primero que se visualiza es que el objeto de transformación de la Agroindustria contacta a diario con sustancias orgánicas cuyo comportamiento químico se ajusta a las leyes establecidas para los compuestos orgánicos. Y no puede ser de otra manera, los lípidos, las grasas, los carbohidratos, los aminoácidos, los almidones, etc. como sustancias químicas son compuestos orgánicos que presentan características típicas de compuestos orgánicos, puesto que poseen como componente central de sus moléculas al carbono. Por tanto, que el tecnólogo agroindustrial conocerá la esencia del carbono, de los compuestos que forma ya que es fundamental, puesto que ello le permitirá comprender, desde el punto de vista químico, los fenómenos que se dan en el seno de su labor profesional.

En segunda instancia, la cobertura mutua entre la Química Orgánica y la Agroindustria se da a raíz del uso masivo e intensivo de sustancias químicas en la producción agrícola, en forma de insecticidas, fungicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, y en la industria con los desinfectantes, surfactantes, etc., en especial en la época de la llamada “Revolución Verde”. Por lo general, todas estas sustancias, genéricamente denominadas insumos agrícolas o agroquímicos, como los cicloalcanos, aceites minerales, ésteres, tioesteres, carbamatos, tiocarbamatos, organofosforados, organoclorados, nitrofenoles, fenoxiácidos, carbamidas, etc. no son ni más ni menos, químicamente hablando, que compuestos orgánicos, cuyo comportamiento químico y sus características físicas son las de compuestos orgánicos como es completamente lógico. Por tanto

el tecnólogo agroindustrial debe reconocer con considerable grado de profundidad las leyes de la ciencia química que rige la conducta de estas sustancias que no es otra que la química orgánica.

2. OBJETIVO GENERAL

Introducir al estudiante en el estudio y análisis de la composición, estructura, propiedades y obtención de los compuestos del carbono.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Dar una visión general de la química orgánica, por medio del estudio de las estructuras y nombres de las diversas funciones orgánicas
- Iniciar al estudiante en los temas de la isomería estructural y de la estereo isomería
- Relacionar la acidez y la basicidad con las funciones orgánicas y con los cambios estructurales
- Analizar la incidencia de la resonancia sobre la acidez y la basicidad

4. REQUISITOS DE INGRESO

Capacidad de abstracción, análisis y síntesis de lecturas y textos

Capacidad para aplicar los conocimientos en la práctica de laboratorios

Capacidad para buscar procesar y analizar información procedente de diversas fuentes

Capacidad de trabajo en equipo

Tener claros los conceptos aprendidos en las asignaturas de química general

5. COMPETENCIAS DE EGRESO

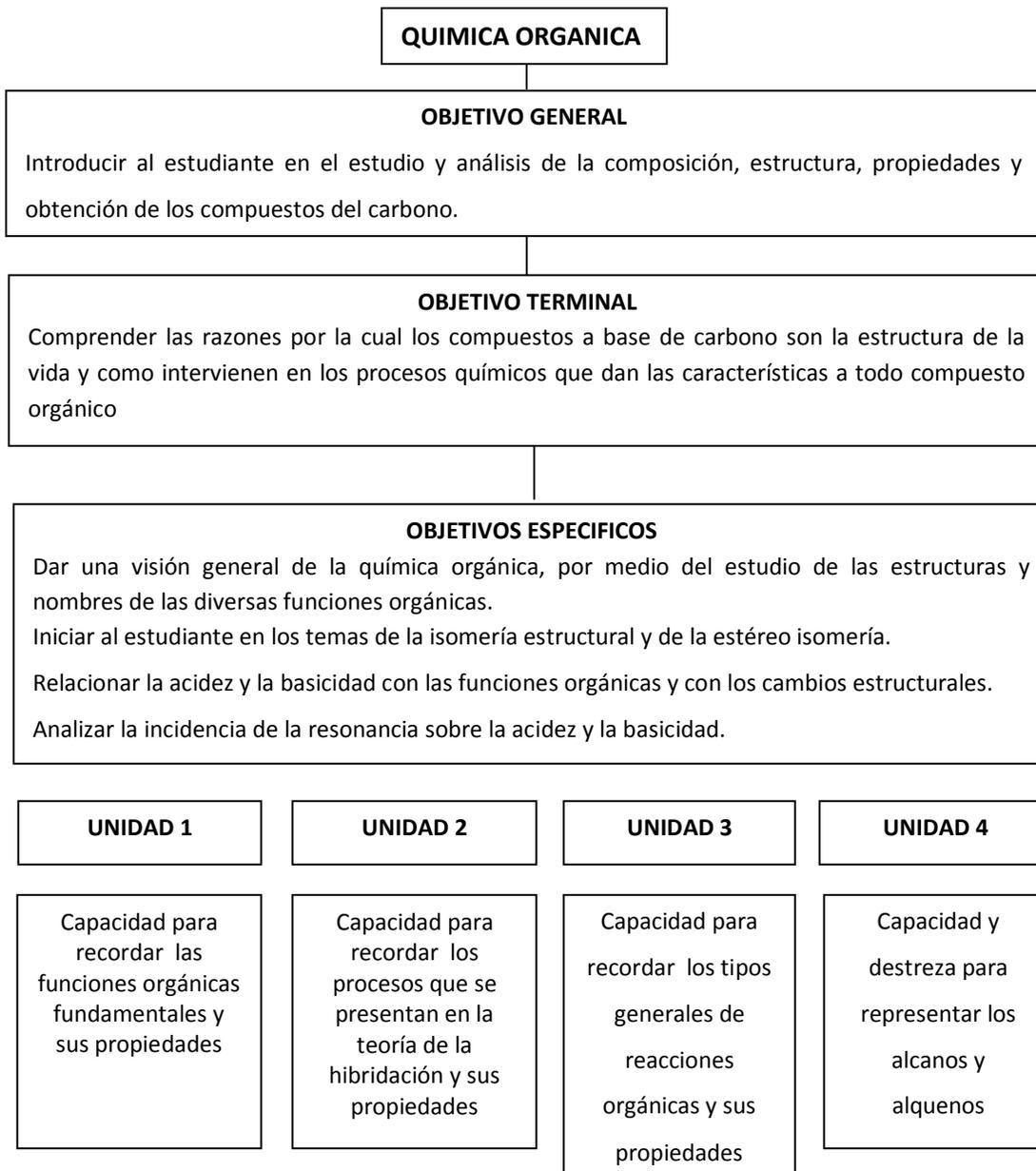
El estudiante estará en capacidad de:

- Capacidad para recordar las funciones orgánicas fundamentales y sus propiedades
- Capacidad para recordar los procesos que se presentan en la teoría de la hibridación y sus propiedades
- Capacidad para recordar los tipos generales de reacciones orgánicas y sus propiedades
- Capacidad y destreza para representar los alcanos y alquenos

6. FICHA TÉCNICA DEL MÓDULO

Área		Nivel de formación		Objetivos			
Global	especifica			general		Específicos	
Ciencias naturales	QUÍMICA		Perceptual		Explorar		Explorar
					Describir		Describir
		x	Aprehensivo		Comparar	x	Analizar
				x	Analizar		Comparar
		x	Comprensivo		Explicar	x	Explicar
				x	Predecir		Predecir
					Proponer		Proponer
			Interrogativo		Modificar		Modificar
					Confirmar		Confirmar
					Evaluar		Evaluar
Indicadores metodológicos							
Propósito de formación		x	Fundamentación conceptual				
			Fundamentación procedimental				
			Aplicación en el saber				
Competencias a desarrollar		X	Interpretativas				
			Argumentativas				
			Propositivas				
Uso del conocimiento		X	Capacidad para representar				
			Capacidad para reconocer equivalencias				
		X	Capacidad para recordar objetos y sus propiedades				
uso de procedimientos			habilidad y destreza para usar equipos				
		X	habilidad y destreza para procedimientos de rutina				
			habilidad y destreza para usar procedimientos complejos				

7. MAPA DE LA ASIGNATURA



8. UNIDAD 1 PANORAMA GENERAL DEL CURSO

8.1. OBJETIVO GENERAL

Capacidad para recordar las funciones orgánicas fundamentales y sus propiedades.

8.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Dar una visión general de la química orgánica, por medio del estudio de las estructuras y nombres de las diversas funciones orgánicas.

9. PRUEBA INICIAL

- Defina que es la química orgánica.
- Qué es una función química
- Explique qué es un grupo funcional
- Qué es un aldehído
- Qué es un Ester

10.UNIDAD 1 PANORAMA GENERAL DEL CURSO

“La química orgánica se relaciona con nuestra vida cotidiana probablemente más que cualquier otra rama de la ciencia. Los alimentos que comemos; los vestidos que usamos; la madera y el papel de muebles y libros, las medicinas que ingerimos; los plásticos que utilizamos en las más variadas aplicaciones; las gasolinas, aceites y lubricantes ; el caucho de los aviones y automóviles, y, en fin, una larga lista de productos, todos ellos de innegable familiaridad, son compuestos orgánicos”¹.

Importancia de química orgánica en el currículo y en el perfil profesional

“Todos los seres vivos estamos constituidos por sustancias diversas, tanto sencillas como complejas. Nuestro organismo es una fábrica permanente mientras vivimos y un recipiente de constantes reacciones químicas.

Por ello y por mucho más, la Química es una ciencia activa y en constante crecimiento.

Una de las ciencias con que está estrechamente relacionada con la Química es la Biología, que en conjunto con la Química estudia la composición química de las sustancias, y el lugar de localización, a través de la formación y transformación denominada Bioquímica.

Los seres vivos poseen características biológicas y químicas. Entre las biológicas están: la nutrición, la reproducción, el movimiento, la relación y crecimiento. Las características químicas son: catálisis, almacenamiento de la energía e información y la motilidad.

Para explicar estas características, la biología se apoya en la química con el propósito de investigar el intercambio de sustancias (metabolismo) y su regulación, los procesos energéticos de la célula (bioenergía), el conocimiento de la naturaleza, de la acción de los fermentos (enzimología) y la determinación de la evolución de los organismos vivos.

Con el desarrollo de la Química se ha logrado explicar muchos fenómenos ocurridos en los seres vivos.

Por ejemplo, con el descubrimiento del O₂ y H₂, se condicionó el desarrollo de la investigación de los procesos oxidantes y fotosintéticos, entre otros.

¹ Fabio Restrepo Merino, Jairo Restrepo Merino. (2003): “Hola, Química” – Ed. SUSAETA Ediciones - books.google.com/books?isbn=9580711739...

La Química, además de contribuir en el conocimiento de la composición química de los seres vivos, explica los cambios químicos que en ellos ocurre y proporciona respuesta a problemas externos que les afecta”².

“¿De qué manera es posible garantizar alimentos a la población mundial que crece rápidamente?

En los países tercermundistas, la agricultura ocupa un lugar primordial, ya que ocupa cerca del 80% de la fuerza laboral y la mayor parte del presupuesto familiar es destinado a la alimentación.

La producción agrícola es afectada por diversos factores, tales como la riqueza del suelo, la maleza que compite por los nutrientes, los insectos y las enfermedades que perjudican a los cultivos. Para mejorar la producción, los agricultores hacen uso de fertilizantes, herbicidas e insecticidas. Con el uso de estos productos químicos han contaminado la tierra, el agua y el aire.

Con el propósito de satisfacer las demandas alimenticias de este siglo, se están desarrollando nuevas estrategias para la agricultura. La Biotecnología ha demostrado que puede lograr mejores cultivos y más extensos. Estas técnicas permiten mejorar la producción y aumentar las cosechas. Por ejemplo, los científicos han encontrado la forma de prevenir la reproducción de la plaga de los insectos, ya que éstos se comunican entre sí al producir o reaccionar a moléculas especiales llamadas feromonas, identificando y sintetizando las feromonas implicadas en el apareamiento de los insectos o bien engañando a las hembras para que éstas se apareen con machos estériles.

En la vida actual, particularmente en las actividades productivas del hombre, la Química juega un papel importante y exclusivo. No hay tan solo un área de la producción que no esté relacionada con la Química.

La naturaleza nos proporciona la materia prima: madera, minerales, petróleo y otros. Sometiendo estos materiales naturales a un tratamiento químico, se obtienen diversas sustancias, necesaria para la producción agrícola, para la preparación de artículos industriales y para el acondicionamiento de nuestra casa: abonos, fertilizantes, metales, plásticos, pintura, medicamentos, jabón, soda, etc.

Para el tratamiento químico de la materia prima, es necesario saber las leyes generales de la transformación de las sustancias y estos conocimientos sólo la Química nos los proporciona.

² Oscar Meynard Alvarado. (S.F): “Química Básica Para la Formación de docentes de la educación primaria” www.sica.int/busqueda/busqueda_archivo.aspx?Archivo=libr... Pág. 14 en documento pdf

Se hace química al cocinar y el cocinero sabe que el agua se evapora al calentarse. El bicarbonato de sodio es usado para hornear el pan, la olla de presión es utilizada para cocer más rápido los alimentos, para quitar el olor del pescado se usa jugo de limón. Todo esto ocurre diariamente sin pensar en la naturaleza química³.

10.1.Principios y hechos fundamentales

P. Ballesteros por muchos años se pensó que los compuestos orgánicos no podían ser sintetizados en el laboratorio porque tenían algo así como una fuerza vital que impedía su formación en fuentes distintas a las naturales. En 1828, sin embargo, el químico alemán Friedric Wohler (1800-1882) logro obtener urea -un compuesto presente en la orina- a partir de cianato de amonio, lo que represento la conversión de una sustancia inorgánica en otra orgánica. Este y otros experimentos posteriores desacreditaron gradualmente la teoría de la fuerza vital (también conocida como teoría vitalista) y abrieron el campo para la síntesis de nuevos compuestos orgánicos.

P. Ballesteros “en la actualidad, el número de compuestos orgánicos preparados artificialmente es mucho mayor que el de obtenidos de fuentes naturales. Tanto los unos como los otros tienen como constituyente fundamental el carbono, por lo que se les conoce conjuntamente como compuestos del carbono. Por consiguiente, se puede considerar que la Química Orgánica es la rama de la química que se dedica al estudio de los compuestos del carbono”⁴.

10.2.Visión general de todas las funciones orgánicas fundamentales

F.A. Carey “se llama función Química al conjunto de propiedades comunes a una serie de compuestos análogos. Se conocen funciones en las dos químicas, mineral y orgánica; así son funciones de la química mineral la función anhídrido, función óxido, función ácido, función base y función sal.

Las funciones de la química orgánica son muchas más, destacándose entre todas la función hidrocarburo, porque de ella se desprenden todas las demás. Para mayor claridad dividimos las funciones orgánicas en dos grupos, que designamos con los nombres de fundamentales y especiales. Las funciones fundamentales son: la función alcohol, función aldehído, función cetona

³ Oscar Meynard Alvarado. (S.F): “Química Básica Para la Formación de docentes de la educación primaria” www.sica.int/busqueda/busqueda_archivo.aspx?Archivo=libr... Pág. 15 en documento pdf

⁴ Fabio Restrepo Merino, Jairo Restrepo merino. (2003): “Hola, Química” – Unidad N° 3 - books.google.com/books?isbn=9580711739...

y función ácido. Las funciones especiales son: la función éter, la función éster, función sal orgánica, función amina y amida y funciones nitrilo y cianuro.

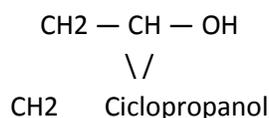
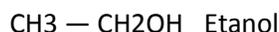
10.2.1. Grupos funcionales

Los compuestos orgánicos son mucho más numerosos que los inorgánicos. Estos alcanzan a unos 100.000, mientras que los orgánicos sobrepasan los dos millones (y aun los tres millones, según algunos autores).

Para estudiarlos debemos reunir aquellos compuestos que presentan un comportamiento químico similar, y analizar las características estructurales que le son comunes a cada grupo.

Al hacer esto, se encuentra que todos los compuestos de propiedades químicas semejantes poseen un mismo conjunto de átomos en sus moléculas. Este conjunto o grupo de átomos que determina el comportamiento químico de una clase de compuestos recibe el nombre de grupo funcional. Cada clase de compuestos se denomina función.

Así, por ejemplo, los alcoholes constituyen la función alcohol y presentan el grupo funcional OH. Veamos:



El grupo funcional es, por consiguiente, el centro reactivo de la molécula. En las reacciones químicas, es este grupo el que se modifica, permaneciendo intacto el resto de la molécula. En la tabla 1 se indican los principales grupos funcionales de la Química Orgánica.

Tabla 1 grupos funcionales más comunes

Grupo funcional	Nombre
C = C	Enlace doble
- C \equiv C -	Enlace triple
- OH	Hidroxilo

C = O	Carbonilo
- COOH	Carboxilo
- NH ₂	Amino
- CONH ₂	Amido

10.2.2. Funciones orgánicas

De esta manera el estudio de los compuestos orgánicos se simplifica enormemente. Ya no son dos o tres millones de sustancias diferentes, sino veinticinco clases de compuestos de propiedades afines. Basta conocer cuáles son éstas para aplicarlas en general a todos los miembros de una misma clase.

En la tabla 2 se presentan las principales clases de compuestos orgánicos, es decir, las principales funciones orgánicas. En la fórmula general, R representa el resto de la molécula, es decir, la parte diferente al grupo funcional. Este resto recibe comúnmente el nombre de grupo alquílico y tiene gran influencia en las propiedades físicas del compuesto (solubilidad, punto de fusión, etc.); también puede influir en la velocidad de las reacciones, pero no en su naturaleza, la cual está determinada por el grupo funcional. De acuerdo con esto, dos alcoholes, por ejemplo, reaccionan similarmente de una determinada manera, pero la velocidad a la que se realiza la reacción depende del tamaño y de la forma de las moléculas de cada uno de los dos alcoholes.

Se incluye también en la tabla un ejemplo de cada función, simplemente para ilustrar la presencia del grupo funcional en una molécula real.

Tabla 2 principales funciones orgánicas

Clase o función	Formula general	Ejemplos	
		Formula	Nombre
Alcano	R – H*	CH ₃ – CH ₃	Etano
Alqueno	R ₂ – C = C – R ₂	CH ₂ = CH ₂	Eteno
Alquino		CH ≡ CH	Etino
Alcohol	R – C ≡ C – R	CH ₃ – CH ₂ – OH	Etanol
Éter		CH ₃ – O – CH ₃	Eter dimetilico
Aldehído	R – OH	O	Acetaldehído
Cetona	R – O – R	CH ₃ – C – H	Acetona
Acido carboxílico			

Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} \end{array}$	Acido etanoico
Amina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	Acetato de metilo
Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OCH}_3 \end{array}$	Etil amina
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OR} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	Etanamida
	$\text{R} - \text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	

Como caso particular, los alcanos no poseen grupo funcional específico. En las reacciones de estos compuestos participan principalmente los enlaces carbono-hidrógeno que podrían así ser considerados como SU grupo funcional.

Grupos funcionales

Llamamos grupo funcional al átomo o grupo de átomos que caracteriza una clase de compuestos orgánicos en cuanto a sus propiedades químicas.

Salvo en el caso de los hidrocarburos, que están formados exclusivamente por carbono e hidrógeno, el grupo funcional se forma por la unión de uno o más heteroátomos a átomos de carbono. Llamamos heteroátomos a aquellos que son distintos del carbono y del hidrógeno (como el oxígeno, el nitrógeno, azufre, fósforo, metales, etc.).

Muchas moléculas orgánicas presentan en su estructura dos o más grupos funcionales que pueden ser iguales o distintos. Por ello se les denomina moléculas polifuncionales.

10.2.3. Ester

P. Ballesteros “Éster en química orgánica, compuesto formado (junto con agua) por la reacción de un ácido y un alcohol. Puesto que este proceso es análogo a la neutralización de un ácido por una base en la formación de una sal, antiguamente los ésteres eran denominados sales etéreas. Este término es incorrecto porque los ésteres, a diferencia de las sales, no se ionizan en disolución.

Estos compuestos se pueden obtener a partir de ácidos orgánicos y de ácidos inorgánicos. Por ejemplo, un éster simple, el nitrato de etilo, se puede preparar a partir de etanol y ácido nítrico (un ácido inorgánico), y el etanoato de etilo haciendo reaccionar etanol y ácido etanoico (un ácido orgánico). Otro método de preparar ésteres es emplear no el ácido en sí, sino su cloruro. Por ejemplo, el etanoato de etilo se puede obtener por la acción del alcohol sobre el cloruro del ácido etanoico. Otro método importante de obtención consiste en hacer reaccionar las sales de plata de los ácidos con un halogenuro de alquilo (normalmente de yodo). Por ejemplo, el etanoato de etilo se puede preparar a partir de etanoato de plata y yoduro de etilo.

P. Ballesteros: Los ésteres se descomponen por la acción del agua en sus correspondientes ácidos y alcoholes, una reacción que es catalizada por la presencia de los ácidos. Por ejemplo, el etanoato de etilo se descompone en ácido etanoico y etanol. La conversión de un ácido en un éster se denomina esterificación. La reacción entre un éster y una base se conoce como saponificación. Cuando se produce la descomposición de un éster por su reacción con agua, se dice que el éster ha sido hidrolizado.

P. Ballesteros: En general, los ésteres de los ácidos orgánicos son líquidos neutros, incoloros, con olor agradable e insoluble en agua, aunque se disuelven con facilidad en disolventes orgánicos. Muchos ésteres tienen un olor afrutado y se preparan sintéticamente en grandes cantidades para utilizarlos como esencias frutales artificiales, como condimentos y como ingredientes de los perfumes”⁵.

P. Ballesteros “todas las grasas y aceites naturales (exceptuando los aceites minerales) y la mayoría de las ceras son mezclas de ésteres. Por ejemplo, los ésteres son los componentes principales de la grasa de res (sebo), de la grasa de cerdo (manteca), de los aceites de pescado (incluyendo el aceite de hígado de bacalao) y del aceite de linaza. Los ésteres de alcohol cetílico se encuentran en el espermaceti, una cera que se obtiene del esperma de ballena, y los ésteres de alcohol miricílico en la cera de abeja. La nitroglicerina, un explosivo importante, es el éster del ácido nítrico y la glicerina.

Los ésteres como el etanoato de isoamilo (aceite de banana), el etanoato de etilo y el etanoato de ciclohexanol, son los principales disolventes en las preparaciones de lacas. Otros ésteres, como el ftalato de dibutilo y el fosfato de tricresilo se usan como plastificadores en las lacas. El etanoato de amilo se emplea como cebo odorífero en venenos para la langosta, y algunos de los metanoatos son buenos fumigantes. Los ésteres tienen también importancia en síntesis orgánica.

⁵ Evangelina Brenda. (2008, Noviembre): “esterificación de Fisher” Laboratorio / Campo II Química orgánica - <http://es.scribd.com/doc/22038381/Tp-3-Sintesis-de-Acetato-de-Etilo>

Además, estos compuestos tienen aplicaciones médicas importantes. El nitrito de etilo es diurético y antipirético. El nitrito de amilo se usa en el tratamiento del asma bronquial y de las convulsiones epilépticas, y como antiespasmódico. La nitroglicerina y el nitrito de amilo producen la dilatación de los vasos sanguíneos, disminuyendo por tanto la presión sanguínea. El chaulmugrato de etilo se ha empleado en el tratamiento de la enfermedad de Hansen. El sulfato de dimetilo (utilizado con frecuencia en síntesis orgánica como agente desnaturizador) y el sulfato de dietilo son extremadamente peligrosos en forma de vapor, y deben ser manejados con cuidado”⁶.

“Los ésteres reciben nombres como si fueran sales inorgánicas. La terminación ico del ácido correspondiente se cambia a ato y luego se menciona el grupo alcoholilo con la terminación ilo separando las dos palabras con la palabra de”⁷.

10.2.4. Amida

P. Ballesteros: “Amida, cada uno de los compuestos orgánicos que se pueden considerar derivados de un ácido carboxílico por sustitución del grupo —OH del ácido por un grupo —NH₂, —NHR o —NRR’ (siendo R y R’ radicales orgánicos). Formalmente también se pueden considerar derivados del amoníaco, de una amina primaria o de una amina secundaria por sustitución de un hidrógeno por un radical ácido, dando lugar a una amida primaria, secundaria o terciaria, respectivamente.

F.A. Carey Todas las amidas, excepto la primera de la serie, son sólidas a temperatura ambiente y sus puntos de ebullición son elevados, más altos que los de los ácidos correspondientes. Presentan excelentes propiedades disolventes y son bases muy débiles. Uno de los principales métodos de obtención de estos compuestos consiste en hacer reaccionar el amoníaco (o aminas primarias o secundarias) con ésteres.

Las amidas son comunes en la naturaleza, y una de las más conocidas es la urea, una diamida que no contiene hidrocarburos. Las proteínas y los péptidos están formados por amidas. Un ejemplo de poliamida de cadena larga es el nailon. Las amidas también se utilizan mucho en la industria farmacéutica.

Las amidas se nombran a partir del ácido que les da origen, eliminando la palabra ácido y cambiando la terminación oico o ico por amida o la terminación carboxílico por carboxamida. Si la amida tiene sustituyentes alquílicos en el átomo de nitrógeno, se indica su posición con el prefijo N-⁸.

⁶ (S.A). (S.F): Ácidos Carboxílicos - http://html.rincondelvago.com/acidos-carboxilicos_3.html

⁷ (S.A). (S.F): “Función Química” - <http://html.rincondelvago.com/funcion-quimica.html>

⁸ (S.A). (S.F): “Función Química” - <http://html.rincondelvago.com/funcion-quimica.html>

10.2.5. Aldehídos y cetonas

P. Ballesteros “los aldehídos y cetonas se encuentran entre los compuestos de mayor importancia, tanto en bioquímica como en la industria química. En el laboratorio, los aldehídos normalmente se elaboran por ruptura oxidativa de alquenos, por oxidación de alcoholes primarios o por reducción parcial de cloruros de ácidos o ésteres. Las cetonas se producen de manera similar por ruptura oxidativa de alquenos, por oxidación de alcoholes secundarios, o por adición de diorganocupratos a cloruros de ácido.

La reacción de adición nucleofílica es la reacción más importante de los aldehídos y las cetonas, siendo posible elaborar una gran cantidad de productos por adición nucleofílica. Las reacciones son aplicables a cetonas y aldehídos, pero en general estos últimos son más reactivos por razones tanto estéricas como electrónicas.

P. Ballesteros: Los aldehídos y cetonas se encuentran entre los compuestos de más importancia tanto en la naturaleza como en la industria química. En la naturaleza, muchas de las sustancias necesarias para los sistemas vivos son aldehídos y cetonas. En la industria química se sintetizan grandes cantidades de tales compuestos, que se usan como solventes o como materias primas para una multitud de otros productos.

10.2.6. Propiedades de Aldehídos y Cetonas

P. Ballesteros: El doble enlace carbono-oxígeno de los grupos carbonilos es similar en muchos aspectos al doble enlace carbono-carbono de los alquenos. El átomo de carbono carbonílico tiene hibridación sp^2 y tres enlaces sigma. El cuarto electrón de valencia permanece en un orbital p del carbono, y por superposición con un orbital p del oxígeno forma con él un enlace pi. El átomo de oxígeno tiene otros dos pares de electrones no compartidos, que ocupan los dos orbitales restantes.

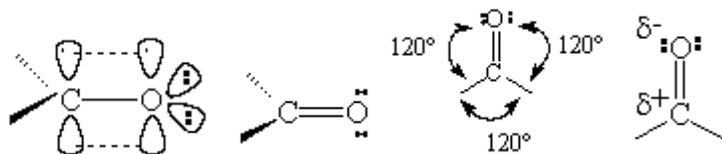


Figura 1 conformación electrónica del oxígeno

F.A. Carey : Como los alquenos, los compuestos carbonílicos son planares respecto al doble enlace, y tienen ángulos de enlace de 120° aproximadamente. Como podría esperarse, el doble enlace carbono-oxígeno es más corto (1.22 \AA contra 1.43 \AA) y más fuerte (175 kJ/mol contra 92 kJ/mol) que un enlace sencillo carbono-oxígeno. Los dobles enlaces carbono-oxígeno se encuentran polarizados debido a la elevada electronegatividad del oxígeno respecto a la del carbono.

La consecuencia más importante de la polarización del grupo carbonilo es la reactividad química del doble enlace carbono-oxígeno. En vista de que el carbono carbonílico tiene carga parcial positiva, éste es un sitio electrófilo y es atacado por nucleófilos. A la inversa, el oxígeno carboxílico tiene carga parcial negativa y es un sitio nucleófilo (básico)

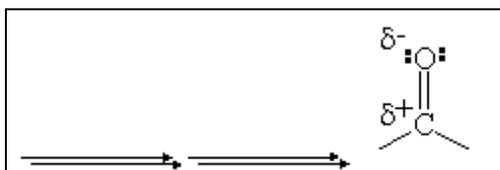


Figura 2 Oxígeno nucleófilo; reacciona con ácidos y electrófilos
Carbono electrófilo; reacciona con bases y nucleófilos

F.A. Carey: Otra consecuencia de la polaridad del enlace carbonílico es que las moléculas de aldehídos y cetonas se asocian débilmente, lo cual hace que tengan puntos de ebullición mayores que los alcanos con peso molecular semejante. Sin embargo, debido a que no pueden formar puentes de hidrógeno, los aldehídos y las cetonas tienen puntos de ebullición menores que los alcoholes correspondientes. El formaldehído, el aldehído más simple, es gaseoso a temperatura ambiente, pero todos los otros aldehídos y cetonas son líquidos”⁹.

10.2.7. Ejercicio

Qué diferencia hay entre aldehídos y esterés

⁹ (S.A). (S.F): “Función Organicas” - <http://html.rincondelvago.com/funcion-quimica.html>

11. PRUEBA FINAL

- ¿Qué diferencias existen entre un aldehído y una cetona?
- ¿El grupo NH₂ pertenece a qué grupo funcional?
- ¿Según el compuesto cómo se llama CH₃ – C – CH₃?
- ¿Cómo se llama el CH₃ – CH₂ – NH₂?
- De ejemplos de los diferentes grupos funcionales

11.1. Actividad

Investiga que utilidad le pueden dar en el agro a los compuestos anteriormente vistos.

12.UNIDAD 2 TEORÍA DE LA HIBRIDACIÓN.

12.1.OBJETIVO GENERAL

Capacidad para recordar las funciones orgánicas fundamentales y sus propiedades

12.2.OBJETIVO ESPECÍFICO

Dar una visión general de la química orgánica, por medio del estudio de las estructuras y nombres de las diversas funciones orgánicas.

13.PRUEBA INICIAL

- ¿Qué sabe acerca de la teoría de la hibridación?
- ¿Cuál es la razón por la cual existe la hibridación?
- ¿Cuáles son las razones por la cual los compuestos orgánicos están compuestos por carbono?
- ¿Qué es isomería?
- ¿Qué factores influyen en la acides o basicidad?

14.TEMAS

14.1. Teoría de la hibridación

Enlaces híbridos

“Ahora nos dedicaremos a describir la manera que estos orbitales atómicos son utilizados para formar los enlaces y los sitios en que residen los pares solitarios no ocupados”¹⁰.

14.1.1. Hibridación sp³

W. R. Peterson: “para comenzar, recordemos la estructura de octetos para la molécula Metano CH₄ que ya hemos estudiado, que exige que la disposición de los pares de electrones adopte una geometría tetraédrica alrededor del C, En general, estos enlaces usan electrones ubicados en los orbitales de la capa de valencia que son los 2s, 2p del átomo C central, como los que muestran más abajo”¹¹.

Si recordamos la disposición tetraédrica perfecta, ocupando los vértices de un cubo de manera alternada, es posible demostrar que el ángulo H-C-H vale 109.5°, que coincide perfectamente con el experimental.

“Sin embargo, los Orbitales Atómicos de valencia (2s, 2p) del C central, no apuntan a las direcciones que se encuentran ocupadas por los H de la molécula, en circunstancias que son los que realmente contienen los electrones.

$$OA(\text{híbrido}) = a 2s + b 2px + c 2py + d 2pz$$

Así, es necesario que cambien su “dirección” mediante interacciones entre sí, formando nuevos Orbitales Atómicos conocidos como híbridos, esta vez formados como combinación lineal entre los originales atómicos, donde los “ coeficientes de mezcla “ a,b,c “ indican el ‘aporte’ de cada uno de los originales atómicos a la dirección tetraédrica requerida. Si bien no haremos uso de los valores

¹⁰ (S.A). (S.F): “Enlaces Híbridos” - http://www.uc.cl/sw_educ/qda1106/CAP3/3C/3C2/index.htm

¹¹ (S.A). (S.F): “Hibridación Química” - http://e-ciencia.com/recursos/enciclopedia/Hibridaci%C3%B3n_%28qu%C3%ADmica%29

de estas constantes de mezcla, es conveniente presentar los resultados para cada una de las mezclas de 2s con 2px, 2py, 2pz, en total 4 posibilidades:

$$[sp^3]_1 = [2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z]/2$$

$$[sp^3]_2 = [2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z]/2$$

$$[sp^3]_3 = [2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z]/2$$

$$[sp^3]_4 = [2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z]/2$$

Lo que se logra entonces, es una mezcla de un 2s con tres 2p, lo que genéricamente se denomina Hibridación sp³

Así, en cada uno de los vértices marcados “sp³” se encuentra preparado el átomo C para formar enlaces con los H en la molécula metano, como se observa en la disposición tetraédrica a continuación. Los electrones apareados ocupan la región de los enlaces que, a su vez, forman el octeto alrededor del C.

Visto de otra manera, lo que se tiene es un nuevo “Diagrama de Energía “para estos orbitales centrados en el C, a valores intermedios entre los 2s y los 2p originales.

Recuerde el siguiente Principio: Tan pronto un átomo requiera un conjunto de Orbitales Atómicos dirigidos a los vértices de un Tetraedro, adoptará una nueva forma de orbitales locales atómicos tipo sp³ útiles para enlaces

Realmente, no es extraño que esto ocurra cuando se forman moléculas, ya que los electrones en OA's originales 2s, 2p en átomos libres, hacen que la energía sea mínima en este caso. Sin embargo, cuando este átomo se usa para formar parte en moléculas, habrá que satisfacer nuevos requerimientos de mínima energía. Este esquema es consistente con la idea que una molécula no es simplemente una simple suma de sus partes.

Ejemplo

¿Cómo es la molécula NH₃, en cuanto a sus partes constituyentes?

La respuesta es muy, fácil, es el mismo caso anterior salvo que en lugar de C es N y solo hay 3H's, un vértice lo ocupa un par solitario. Se forman 4 híbridos sp³ que aogan los e' s de valencia más su par solitario, de modo que NH₃ está preparado para actuar como Donador de e- y ligarse a otra molécula o ion (ej H⁺) a través del sitio no ocupado. En esta forma, se minimiza la energía de repulsión entre el par de electrones que forma uno de los enlaces con H, con los otros enlaces y con el par solitario . Obsérvese que los H no sufren hibridación, solo usan el orbital 1s que aloja su único electrón de valencia.

14.1.2. Hibridación sp²

Iniciemos el estudio de esta hibridación usando como ejemplo, la molécula “etileno”, C₂H₄, de gran importancia en la industria del plástico.

Como ya se ha visto, etileno tiene 12 e⁻s de valencia que se agrupan según la siguiente estructura de octetos, donde se ve claramente que cada C se une trigonalmente en un plano a 2 H's y un tercer C, con el ángulo HCH de 120°, lo mismo para el ángulo H-C-C. Sin embargo, los orbitales de valencia 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z del C no poseen esta dirección para formar enlaces, así es que nuevamente necesitamos orbitales híbridos.

Los orbitales sp³ recién discutidos no sirven para este caso porque fueron construidos para formar ángulos de 109,5° entre enlaces en vez de los 120° que aquí se requiere. Un set de tres orbitales formando 120° entre sí, centrados en cada C, puede lograrse combinando un orbital 2s con 2 orbitales tipo 2p, específicamente 2p_x y 2p_y, como lo muestra la figura. Allí hay OA's S y P_x, con similar existencia para P_y a lo largo del eje y. Se observa que los ángulos pueden ser 90° entre P_x, P_y.

Sin embargo una combinación lineal del tipo OA (híbrido sp²) = a 2s + b 2p_x + c 2p_y esto es, un orbital 2s más los orbitales 2p_x, 2p_y produce la dirección deseada, combinados de la forma

$$\begin{aligned} [sp^2]_1 &= [\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot 2s + \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot 2p_x] / \sqrt{6} \\ [sp^2]_2 &= [\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot 2s - \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot 2p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2p_y] / \sqrt{6} \\ [sp^2]_3 &= [\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot 2s - \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot 2p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2p_y] / \sqrt{6} \end{aligned}$$

Se ve que se generan tres orbitales híbridos en el plano xy, dirigidos a 120° entre sí como se muestra a continuación.

Esta hibridación sp², aplicable a todas las estructuras trigonales planas, permite que se enlacen otros tres átomos formando 120° entre sí.

Obsérvese que aún queda libre un OA 2p_z original que no participa en esta hibridación trigonal, por lo que efectivamente la forma final es la que se muestra, con el 2p_z perpendicular a los sp². En general, cualquier átomo que requiera una disposición trigonal planar para formar enlaces llamados sigma (s) deberá reorganizar sus OA's originales a la forma sp². En el caso del C, con 4 e⁻ de valencia, cada sp² dispone de un electrón para compartir en el enlace y el 2p_z también dispone de un electrón para formar enlaces de características pi (π)

La molécula etileno $H_2C=CH_2$ con todos sus enlaces σ provenientes de la hibridación sp^2 usados en cada centro atómico C, como se muestra en la figura, indica que la unión C=C es un doble enlace, uno de características sigma y otro de características pi, uno firme (σ) que une directamente los átomos C-H y C-C y otro, no igualmente firme (π), sobre y bajo el plano xy de la hibridación sp^2 , que ayuda a la unión C-C¹².

14.2. Forma y polaridad de las moléculas orgánicas

La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR)

A diferencia del enlace iónico, el enlace covalente es *direccional*. La forma de una molécula explica una parte esencial de sus propiedades. La teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (VSEPR) hace una simple adición a las ideas de Lewis que permite prever la forma de una molécula dada: "Los pares electrónicos se repelen unos a otros, por lo que se sitúan lo más alejados posible entre sí"¹³.

Moléculas sin pares solitarios. La VSEPR predice las siguientes formas de moléculas:

¹² (S.A). (S.F): "Hibridación Química" - http://e-ciencia.com/recursos/enciclopedia/Hibridaci%C3%B3n_%28qu%C3%ADmica%29

¹³ (S.A). (S.F): "Teoría de enlaces" - <http://www.slideshare.net/mirarnosti/teoras-de-enlace-presentation>

<i>Mol.</i>	<i>Est. de Lewis</i>	<i>PE</i>	<i>PS</i>	<i>P</i>	<i>Geom. electrónica</i>	<i>Geom. Mol.</i>
SnCl ₂		2	1	3	triangular plana	angular
NH ₃		3	1	4	tetraédrica	pirámide trigonal
H ₂ O		2	2	4	tetraédrica	angular
SF ₄		4	1	5	bipirámide trigonal	tetraedro deformado o balancín
ClF ₃		3	2	5	bipirámide trigonal	forma de T
I ₃ ⁻		2	3	5	bipirámide trigonal	lineal
BrF ₅		5	1	6	octaédrica	pirámide cuadrada
XeF ₄		4	2	6	octaédrica	plano-cuadrada

Tabla 3 moléculas formadas con elementos que tienen un par de electrones solitarios

Moléculas con enlaces múltiples. La VSEPR supone que un enlace múltiple ocupa la misma dirección y aproximadamente el mismo sitio que uno simple. A la hora de contar los pares electrónicos, un enlace múltiple se cuenta como uno sencillo. Ejemplo

<i>Molécula</i>	<i>Estructura de Lewis</i>	<i>Pares electrónicos</i>	<i>Geometría molecular</i>
CO ₂		2	O=C=O lineal
C ₂ H ₄		3	 120° triangular plana

Figura 3 moléculas con enlaces múltiples por pares electrónicos

Las moléculas polares

Una de las propiedades que depende de la forma de una molécula es su polaridad. Una molécula polar es una molécula con un momento dipolar eléctrico no nulo. Es importante diferenciar entre enlace polar y molécula polar. En algunas moléculas, la suma de los momentos dipolares de los enlaces puede ser nula, dando lugar a una molécula no polar.

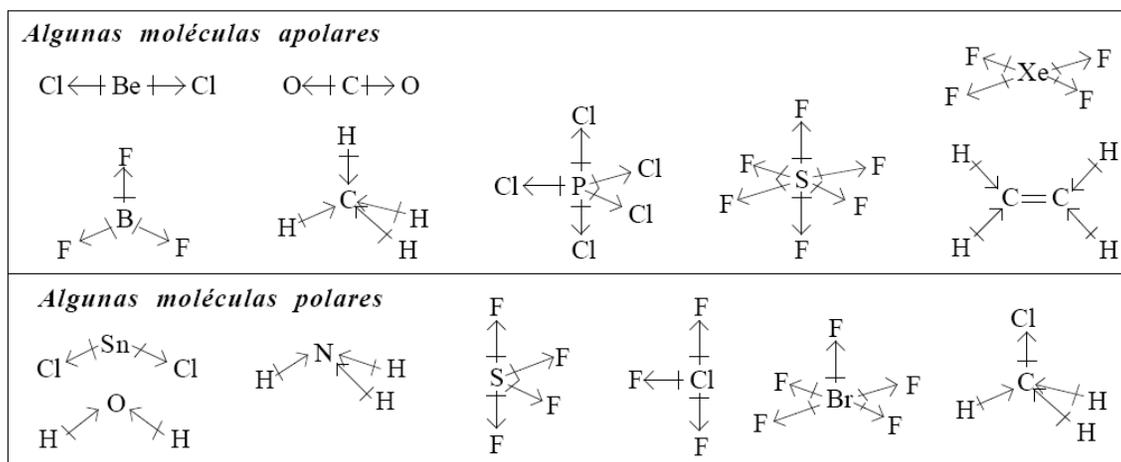


Figura 4 moléculas apolares y polares

La descripción mecano-cuántica del enlace químico

“La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger es imposible para moléculas polielectrónicas, por lo se precisa realizar algunas aproximaciones. Estas aproximaciones se basan en dos modelos alternativos.

La *teoría del enlace de valencia* construye la función de onda de la molécula vista como un conjunto de pares electrónicos *localizados* en un átomo o entre dos átomos. Se trata de la versión mecano-cuántica de las ideas de Lewis y comparte con ellas conceptos como la resonancia.

La *teoría de los orbitales moleculares* construye la función de onda de la molécula como un conjunto de *orbitales moleculares deslocalizados* por toda la molécula.

En ambas teorías, el *solapamiento* de orbitales atómicos juega un papel fundamental. Cuando participan orbitales direccionales, el solapamiento depende de la dirección de interacción:

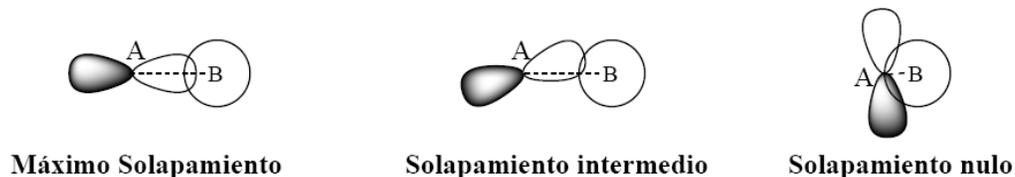


Figura 5 formas de solapamiento según la dirección del orbital

La teoría del enlace de valencia (TEV)

La teoría de enlace de valencia supone que un enlace entre dos átomos se forma por el solapamiento de dos orbitales, uno de cada átomo, si el total de electrones que ocupan ambos orbitales es de dos.

W. R. Peterson 1993⁴³ un enlace óptimo exige un máximo solapamiento entre los orbitales participantes, por lo que cada átomo debe tener orbitales adecuados dirigidos hacia los otros átomos con los que se enlaza. A menudo esto no es así, y en la formación de un enlace no participa un orbital atómico puro sino una mezcla (*hibridación*) de orbitales atómicos adecuada para que los orbitales híbridos se encuentren orientados en las direcciones de enlace. Por ejemplo, en una molécula lineal como BeCl₂, los enlaces Be–Cl estarán previsiblemente formados por orbitales híbridos *sp* (50% *s*, 50% *p*) del berilio:

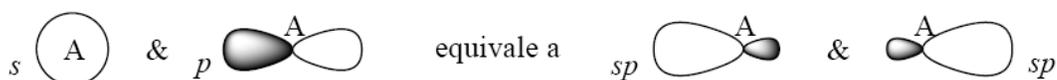


Figura 6 moléculas lineales de BeCl₂

En la tabla 4 se da la hibridación necesaria para cada tipo de geometría. En los ejemplos, la hibridación dada es la de los orbitales del átomo central¹⁴.

¹⁴ Ernesto de Jesús Alcañiz. (2003): “Orbitales y enlaces Químicos” - http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_3.pdf

<i>Geometría electrónica</i>	<i>Orbitales necesarios</i>	<i>Orbitales híbridos</i>	<i>Ejemplos</i>
Lineal	$s + p$	sp	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
Triangular plana	$s + p + p$	sp^2	$\text{BF}_3, \text{SnCl}_2, \text{C}_2\text{H}_4$
Tetraedro	$s + p + p + p$	sp^3 (o sd^3)	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
Bipirámide trigonal	$s + p + p + p + d$	sp^3d (o spd^3)	$\text{PCl}_5, \text{SF}_4, \text{ClF}_3, \text{I}_3^-$
Octaedro	$s + p + p + p + d + d$	sp^3d^2	$\text{SF}_6, \text{BrF}_5, \text{XeF}_4$

Tabla 4 hibridación de orbitales atómicos y geometría electrónica

La energía de un orbital híbrido es la media aritmética de la de los orbitales mezclados. Es importante resaltar que la tabla anterior *predice* los orbitales híbridos que participarán en los enlaces a partir de la geometría de molécula (estimada por la VSEPR u obtenida experimentalmente), y no viceversa.

Enlaces sencillos.

W. R. Peterson: Se forman por solapamiento frontal de orbitales.

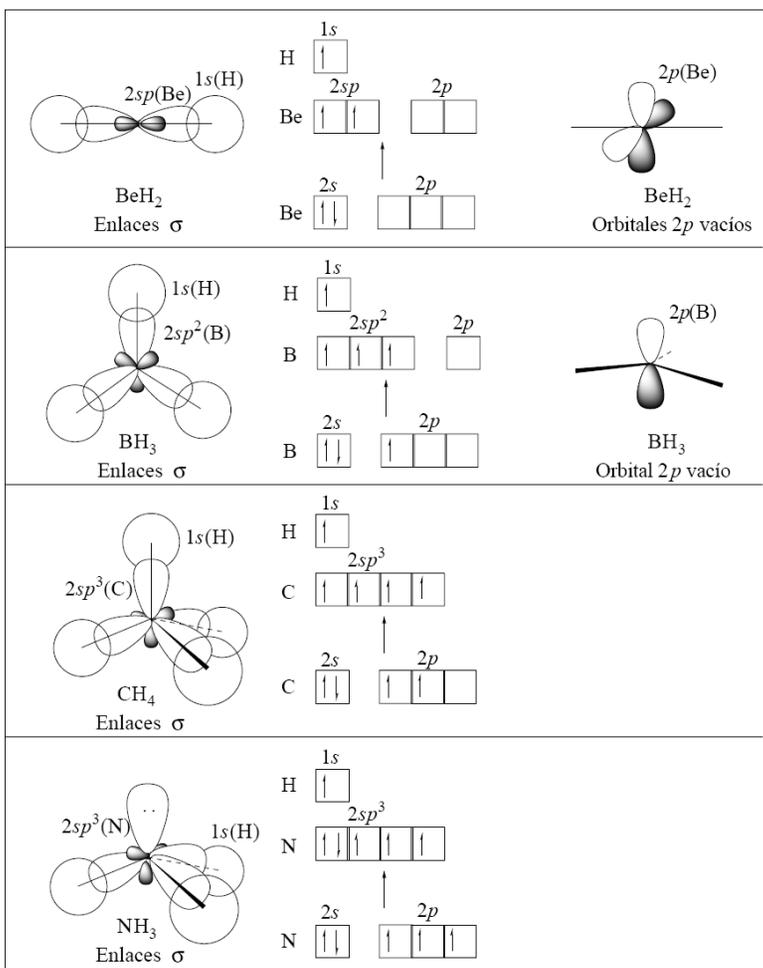


Figura 7 enlaces sencillos formados por solapamiento frontal

Enlaces dobles y triples

Sólo se puede formar un enlace entre dos átomos por solapamiento. En los enlaces múltiples, un enlace se forma por solapamiento frontal σ y el resto por solapamiento lateral π fig. 2.8

<i>Molécula</i>	<i>Estructura de Lewis</i>	<i>Pares electrónicos</i>	<i>Geometría molecular</i>
BeCl ₂		2	lineal
BF ₃		3	triangular plana
CH ₄		4	tetraédrica
PCl ₅		5	bipirámide trigonal
SF ₆		6	octaédrica

Tabla 3 moléculas posibles según la VSEPR

Moléculas con pares solitarios

“Para los pares solitarios se sigue el mismo esquema que para los pares de enlace. Ahora bien, la forma de una molécula viene dada por la disposición de los átomos alrededor del átomo central, por lo que los pares solitarios son, desde ese punto de vista, transparentes. Por otra parte, los pares solitarios provocan mayores repulsiones que los pares de enlace debido a su mayor extensión espacial (los pares solitarios son atraídos sólo por un núcleo mientras que los de enlace son atraídos por dos). La VSEPR supone que las repulsiones entre pares decrecen en el orden (PS, PS) > (PS, PE) > (PE, PE). Por eso, el ángulo H–N–H es de 107° en NH₃ y el H–O–H es de 105° en H₂O, frente a los 109.5° de un tetraedro perfecto. Por lo mismo, los pares solitarios se sitúan en el plano ecuatorial en las bipirámides trigonales. (PE = pares de enlace, PS = pares solitarios, P = pares electrónicos totales)”¹⁵.

14.3.El carbono y los compuestos orgánicos

¹⁵ (S.A). (S.F): “La Forma de las Moléculas” - www2.uah.es/edejesus/resumenes/IQI/tema_3.pdf

Podemos considerar que la química en general, y la química orgánica, en particular, inician como ciencia, tal como hoy las conocemos, a partir de finales del siglo XVIII.

El investigador francés Lavoisier con su obra Tratado elemental de Química, publicada en 1789, inicia la llamada revolución química creando las bases de la química moderna.

Quemando diversos compuestos orgánicos y recogiendo y analizando los productos de la combustión, llegó a la conclusión de que las sustancias orgánicas estaban formadas por múltiples combinaciones de un reducido número de elementos, tales como carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N).

Hasta los primeros años del siglo XIX se creía que el conjunto de sustancias que se obtenían de la materia viva se podían sintetizar, a partir de sus elementos, solamente con la intervención de una fuerza vital que residía en los organismos vivos, y por tanto no podían obtenerse fuera de ellos. En 1807, el químico sueco Berzelius los designó por ello con el nombre de compuestos orgánicos o derivados de los sistemas organizados. De aquí data la gran división de aquella parte de la química que estudia la estructura y las propiedades de las sustancias, en inorgánicas (que se ocupa de la materia no organizada o mineral) y orgánicas.

La teoría de la fuerza vital sufrió un gran revés cuando, en 1828, el químico alemán Wöhler obtuvo casualmente, a partir de una sal inorgánica, una sustancia de propiedades idénticas a la urea, importante producto del metabolismo animal.

En la actualidad se conocen gran cantidad de compuestos orgánicos. Se calculan en más de dos millones el número de sustancias orgánicas sintetizadas, muchas de las cuales no se presentan en la naturaleza.

Las sustancias orgánicas, tanto sintéticas como naturales, se caracterizan por estar constituidas por estructuras complejas basadas en un esqueleto de carbono. Los átomos de C se unen entre sí, con el hidrógeno y con otros muchos elementos tales como el nitrógeno, fósforo, azufre, halógenos y algunos metales.

En 1858, Kekulé y Couper, de forma simultánea e independiente, enunciaban las reglas que rigen los enlaces que unen los átomos en las moléculas así como la representación gráfica de las mismas.

La compleja estructura de la mayoría de las moléculas orgánicas y el gran número de compuestos existentes tiene su fundamento en la gran facilidad con que el átomo de carbono se combina con otros átomos de carbono, por medio de enlaces covalentes de gran estabilidad. Esta propiedad es única en todo el sistema periódico de los elementos.

Tan sólo el carbono es capaz de construir un esqueleto para compuestos naturales que forman parte de los seres vivos, tales como azúcares, grasas, proteínas, hormonas, vitaminas, etc., así como para la gran diversidad de compuestos orgánicos sintéticos, tales como los polímeros (fibras, plásticos, cauchos, resinas), los detergentes, los derivados del petróleo, los pesticidas y los productos farmacéuticos.

Las fórmulas estructurales y los isómeros

El químico alemán Liebig ideó en 1831 un método bastante preciso de análisis de materiales orgánicos. Consistía en oxidar las sustancias orgánicas con monóxido de cobre (CuO) al rojo y recoger el CO₂ desprendido sobre cal sodada, y el vapor de agua formado sobre perclorato de magnesio. Pesando antes y después de la combustión estos productos y conociendo la cantidad de sustancia orgánica empleada, pudo calcular el porcentaje en peso de cada elemento (C, H, O) en dicha sustancia.

Sabiendo el peso de cada elemento (en porcentaje) y conociendo los pesos atómicos se puede hallar una fórmula que expresa la relación correcta entre el número de átomos de cada elemento que están presentes en la molécula. Así se obtiene la llamada fórmula empírica del compuesto, que se expresa por el menor grupo posible de números enteros.

La verdadera fórmula molecular puede coincidir con la empírica o puede ser un múltiplo de ella; para saberlo es preciso conocer el peso molecular. Así, por ejemplo, la fórmula molecular de la glucosa es C₆H₁₂O₆, mientras que su fórmula empírica es CH₂O.

En química orgánica ocurre con mucha frecuencia que con la expresión de la fórmula molecular no queda suficientemente definido un compuesto, ya que se encuentran varios, con distintas propiedades, que responden a la misma.

Por ejemplo, se conocen compuestos distintos que pueden representarse por la misma fórmula. La diferencia debe hallarse en su estructura molecular, es decir, en el distinto orden en que se enlazan los átomos. Estas sustancias se llaman isómeros.

El problema de las estructuras tuvo una explicación razonable cuando en 1858 Kekulé y Couper postularon que el átomo de C actúa normalmente con valencia 4, tanto en los compuestos orgánicos como en los inorgánicos.

14.4.El enlace covalente en química orgánica

El C se une consigo mismo y con otros átomos exclusivamente mediante enlaces covalentes. Para formar un enlace covalente dos orbitales atómicos, uno de cada átomo que se une con otro, se combinan linealmente dando dos orbitales moleculares, uno de menor energía u orbital enlazante y otro de mayor energía que la de los orbitales atómicos u orbital antienlazante. Los electrones aportados por aquellos se sitúan en el orbital molecular enlazante (desprendiéndose energía), debido a que en éste se hallan en una posición más estable, y tendiendo, por tanto, a unir los núcleos atómicos con la formación de lo que denominamos enlace covalente.

Al aproximarse los dos átomos que van a formar el enlace a cierta distancia internuclear (r), la energía potencial del sistema es mínima (E_m), formándose el enlace covalente. Variación de la energía del sistema formado por dos átomos que se aproximan para formar un enlace covalente, en función de la distancia internuclear.

- Los electrones están situados en los orbitales atómicos y tienen una energía E_a .
- Los electrones están situados en el orbital molecular enlazante, pasando la energía por un mínimo $E_m < E_0$ (formación del enlace covalente), cuando la distancia internuclear es r (longitud del enlace).
- Los electrones están situados (hipotéticamente) en el orbital molecular antienlazante, siendo su energía superior en todos los casos a E_0 , lo cual tiende a separar los átomos. Llamamos longitud del enlace, a la distancia que existe entre los núcleos atómicos. Se mide en Å (angstroms): $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$. La longitud del enlace es $0,74 \text{ Å}$.

La explicación de la facilidad del átomo C para formar enlaces covalentes puede hallarse en el examen de su estructura electrónica, que es la siguiente:



La formación de estos orbitales híbridos direccionales se justifica por el hecho de que permiten la formación de enlaces covalentes más fuertes y por tanto más estables. Ello es debido a que al presentar prácticamente toda la densidad electrónica concentrada en una zona del espacio pueden superponerse de forma más eficaz con los orbitales atómicos de los otros átomos que intervienen en el enlace.

Los enlaces covalentes formados por los orbitales sp^3 se denominan enlaces σ (sigma), porque son simétricos respecto al eje que une los dos átomos.

Los ángulos de enlace se modifican según la naturaleza de los átomos o grupos que se unen al carbono. Así, el enlace H-C-H presenta un ángulo de $109,5^\circ$, los enlaces C-C-C y C-C-Cl presentan ambos un ángulo de $111,5^\circ$ y el enlace C-C-Br, de 109° . La longitud de un enlace también depende de la naturaleza de los átomos que se unen. De esta forma, el enlace H-C tiene una longitud de 1,07 Å; el C-C, de 1,54 Å y el C-Cl de 1,76 Å.

A medida que se fueron conociendo las estructuras de otros compuestos orgánicos, se hallaron otros tipos de enlace del carbono, que pueden explicarse por la misma teoría de la hibridación. Por ejemplo, el hidrocarburo denominado etileno de fórmula molecular C_2H_4 , presenta una longitud de enlace

C-C de 1,34 Å.

En el etileno, los ángulos de enlace H-C-H y H-C-C son de 120° y se comprueba que la molécula es plana.

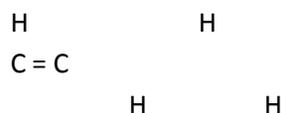
La estructura del etileno y de sus derivados se puede explicar por el hecho de que entre los orbitales de la segunda capa electrónica del carbono, son ahora el orbital 2s y dos de los orbitales 2p (por ejemplo, el 2px y el 2py) los que se combinan dando tres orbitales híbridos denominados sp^2 (1/3 de carácter s y 2/3 de carácter p), que son equivalentes.

Su forma es parecida a la de los orbitales sp^3 y se orientan según los vértices de un triángulo equilátero (los lóbulos mayores) formando entre sí ángulos de 120° . En cada átomo de C queda un orbital 2p (por ejemplo el 2pz) que no entra en la hibridación y que permanece perpendicular al plano de los orbitales sp^2 . Los orbitales sp^2 son también orbitales direccionales y su formación se justifica por las mismas razones que para los orbitales sp^3 .

Al formar la molécula de etileno cada átomo de C se une a dos átomos de H (con orbitales 1s) y al otro átomo de C por medio de los orbitales sp^2 , formando enlaces σ .

Por otra parte, los orbitales pz de cada carbono se superponen lateralmente formando dos orbitales moleculares. El orbital enlazante es ocupado por los dos electrones correspondientes dando lugar a un nuevo enlace que se denomina π (pi) por su perpendicularidad al plano de la molécula. El orbital enlazante π tiene dos lóbulos como los orbitales p. Pero al unirse éstos lateralmente, la superposición es menos efectiva por lo que el enlace π es más débil y por tanto más reactivo, que el enlace σ . La necesidad de la máxima superposición posible entre los orbitales p hace que la longitud de el enlace sea algo más corta que la que proporcionaría el enlace σ por sí solo. Por tanto, puede verse que entre ambos átomos de C existe un doble enlace ($\sigma + \pi$) que permite mantener la tetravalencia del carbono. El doble enlace impide la libre rotación de los

grupos =CH₂ en la molécula. Podemos representar por tanto la molécula de etileno por su fórmula molecular desarrollada:



Otro tipo de hibridación es la lineal o sp

La mayoría de los compuestos orgánicos presentan estructuras formadas por cadenas carbonadas más o menos largas (hay hidrocarburos que poseen más de 100 átomos de carbono), lineales ramificadas o cíclicas.

Se denomina conformación a la geometría molecular de una determinada estructura química.

Un átomo de C puede ser primario si está unido a un solo átomo de C, secundario, si lo está a dos, terciario, a tres, y cuaternario, a cuatro.

14.5. Energías de enlace

Podemos definir la energía de enlace como la cantidad de energía necesaria para romper dicho enlace. Varios factores afectan a la energía de enlace.

14.5.1. El tipo de enlace

La energía aumenta según que el enlace sea sencillo, doble o triple. Para la unión C-C, el enlace sencillo tiene una energía de 347 kJ/mol, el enlace doble de 607 kJ/mol y el enlace triple de 820 kilocalorías/mol.

En una unión doble el enlace π es más fuerte (419 kJ/mol) que el enlace σ (188 kJ/mol). Obsérvese que la presencia de un enlace π fortalece al σ (su energía pasa de 347 kJ/mol a 419 kJ/mol), pues acorta su longitud.

La unión doble o la triple entre dos átomos de C es más reactiva que la unión sencilla pues puede ser atacada por el débil enlace π .

14.5.2. La longitud de enlace

A menor longitud de enlace, mayor energía. Probablemente ocurre un aumento de atracción de cargas opuestas que a su vez aumenta la estabilidad.

14.5.3. El carácter iónico parcial del enlace covalente

En un enlace covalente formado por dos átomos distintos tendrá lugar generalmente una polarización, es decir, un desplazamiento de los electrones del enlace que se situarán más cerca de uno de los dos átomos. La electronegatividad es una medida relativa de la fuerza con que los átomos atraen los dos electrones de un enlace covalente.

Debido al desplazamiento de los electrones hay una separación de los centros de las cargas positivas y de las cargas negativas, lo que equivale a la formación de un dipolo. Su momento dipolar nos da una medida de la electronegatividad.

14.5.4. La existencia de resonancia en las moléculas

Denominamos resonancia a la propiedad de algunas moléculas de presentar dos o más configuraciones electrónicas posibles, debido a la movilidad que tienen los electrones de algunos enlaces.

Este fenómeno se presenta generalmente en moléculas con dobles o triples enlaces y con átomos que poseen pares de electrones en orbitales no enlazantes (que no intervienen en la formación de enlaces) en la última capa electrónica.

Así, por ejemplo, en el ion carbonato CO_3^{2-} el estudio de su estructura indica que se trata de una molécula plana en la que los 3 átomos de oxígeno son equivalentes, estando situados a la misma distancia del átomo de carbono. Por tanto son lógicas tres estructuras son:

Obsérvese que estas estructuras representan los pares de electrones situados en orbitales no enlazantes por pares de puntos situados junto al símbolo del átomo al que pertenecen. Los enlaces covalentes los seguimos representando por guiones entre los símbolos atómicos. A su vez las cargas negativas las representamos por el símbolo e^- . Hay que notar la diferencia que existe entre los símbolos e^- y o^- ; el símbolo e^- representa una carga negativa completa por ganancia total de un electrón que pertenece exclusivamente al átomo que sustenta la carga; en cambio, o^- representa una ganancia parcial de carga negativa por parte de un átomo electronegativo al

situarse el par electrónico del enlace más cerca de él que del otro átomo, sin que se pierda, sin embargo, la compartición de los dos electrones.

Volviendo al ion carbonato, como tiene los 3 oxígenos equivalentes es lógico pensar que ni el doble enlace ni las dos cargas negativas están situados en oxígenos determinados, sino que en realidad están «deslocalizados» en la molécula y que la estructura real de la molécula es una estructura intermedia o híbrida entre las tres que hemos representado.

Éstas representan por tanto situaciones límite posibles y no tienen existencia real, por lo que se denominan estructuras límite o resonantes.

Esto es lo que quiere representar el símbolo \longleftrightarrow que se sitúa entre ellas. La resonancia produce una estabilización adicional en las moléculas que la presentan. El descenso de energía que tiene lugar se conoce con el nombre de energía de resonancia.

14.5.5. Las tensiones de enlace en las moléculas

La forma geométrica de una molécula puede dar lugar a ángulos de enlace que distan mucho de los valores expresados según los orbitales empleados en la formación de enlaces.

Por ejemplo, en el ciclopropano, tiene una fórmula C_3H_6 y su estructura es la de un triángulo equilátero. Los ángulos de enlace C-C-C son de 60° , valor que dista mucho del $109,5^\circ$ que es el que corresponde a la hibridación sp^3 que usan los átomos de C en esta molécula. La tensión de los enlaces es muy grande, dada la poca superposición de estos orbitales sp^3 y, por tanto, su estabilidad es pequeña. En otras ocasiones, la presencia de grupos sustituyentes grandes puede producir el mismo efecto por su mutua repulsión o por la falta de espacio.

14.5.6. Estereoquímica e isomería

La estereoquímica es la rama de la química que estudia la estructura espacial de las moléculas. Esta ciencia se desarrolló gracias a los trabajos de Kekulé y Couper, que establecieron la tetravalencia del carbono en 1828, y a los de Van't Hoff y Le Bel, que postularon en 1874 la geometría tetraédrica de la molécula de metano.

La gran diversidad y complejidad de las moléculas orgánicas y la existencia de isomería ha hecho necesario el estudio de la disposición de los compuestos orgánicos en el espacio. Algunos isómeros sólo serán distinguibles una vez se haya realizado el modelo espacial de sus moléculas.

14.5.7. Métodos de representación de moléculas orgánicas

Se utilizan modelos tridimensionales que representan la imagen real de la molécula. Junto a éstos, se utilizan modelos bidimensionales, sobre el papel. En el siguiente cuadro pueden verse algunos de tales sistemas.

Representación molecular

Formulas

bidimensionales	empíricas	de proyección plana
Moleculares	de proyección Newman	
Semidesarrolladas	de proyección de Fisher	
Desarrolladas	perspectivas	
tetraédrica		

Modelos tridimensionales	compacto
De bolas interpenetradas	
De bolas y bastones	
De bastones o esq	

14.6. Fórmulas empíricas y moleculares

Estas fórmulas señalan la relación entre el número de átomos de cada clase que componen la molécula, expresada con el menor grupo posible de números enteros. Son especialmente útiles en cálculos estequiométricos, pero no expresan la composición real de la molécula en cuanto al número de átomos.

Para ello es necesario conocer su peso molecular por alguno de los diversos métodos que existen (desde las simples medidas de presión, volumen y temperatura de los gases o medidas de crioscopia y ebulloscopia en sólidos y líquidos, hasta el costoso método de la espectrometría de masas). Con la fórmula empírica y el peso molecular podemos conocer la fórmula molecular real del compuesto, que puede coincidir con la primera o ser un múltiplo de ella.

14.6.1. Fórmulas semidesarrolladas y desarrolladas

Para muchos fines basta utilizar las llamadas fórmulas semidesarrolladas en las que se hacen notar los enlaces de los átomos de carbono. Así, el butano de fórmula molecular C_4H_{10} tiene una fórmula semidesarrollada:

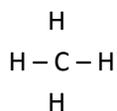


Esta representación ya permite distinguir entre isómeros y es muy utilizada en la formulación corriente.

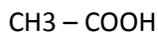
En otras ocasiones se necesitará una mayor especificación de la estructura molecular ya sea en su totalidad o en alguna de sus partes que es objeto de estudio. Para ello se utilizan las llamadas fórmulas desarrolladas. Entre éstas son muy usadas las fórmulas de proyección y las fórmulas en perspectiva. Con objeto de resaltar la geometría tetraédrica de los enlaces de carbono se pueden emplear las fórmulas tetraédricas.

Las fórmulas de proyección plana se obtienen proyectando ortogonalmente sobre el papel, los átomos y enlaces de la molécula

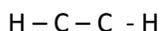
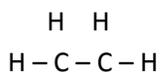
Así, por ejemplo, el metano tiene la fórmula:



A veces, a partir de la fórmula semidesarrollada se puede expresar con mayor desarrollo alguna parte de la molécula. Así, para representar el ácido acético, se puede escribir:



En la representación de moléculas cíclicas se pueden escribir los símbolos de todos los átomos que intervienen o simplificar y escribir el símbolo de la figura geométrica de la molécula. En el caso del ciclobutano:



H H

O bien figura 1

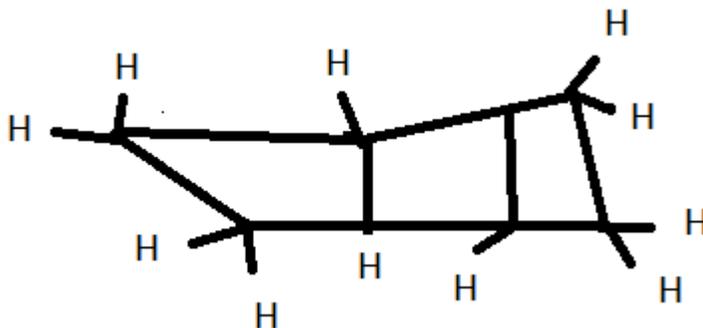


Figura 1 estructura isomérica del isobutano

Un caso especial es el del benceno (C_6H_6), cuya estructura se puede considerar híbrida entre las dos formas resonantes figura 2:

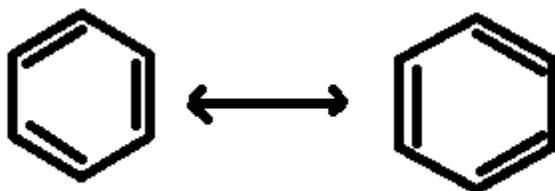


Figura 2 estructura del benceno

O sea, los electrones de los tres dobles enlaces se hallan deslocalizados entre los seis átomos de carbono de la molécula, lo cual puede representarse por figura 3:



Figura 3 anillo de benceno

En estas representaciones, cada vértice de la figura representa un átomo de carbono.

Tampoco se indican expresamente los átomos de hidrógeno que faltan para completar la tetravalencia del carbono.

En muchas ocasiones interesa estudiar las posiciones relativas de los sustituyentes de los dos átomos de carbono que forman un enlace simple entre ellas. Para ello es muy útil emplear las llamadas proyecciones de Newman.

En este tipo de proyección, se observa la molécula desde uno de los átomos de carbono del enlace y en su misma dirección. Se supone la molécula situada de tal forma que el enlace estudiado sigue una dirección perpendicular al plano del papel.

Podemos representar por líneas más gruesas aquellos enlaces que se hallan más cerca del observador, es decir, supuestamente por encima del plano del papel.

Por el contrario, aquellos enlaces que se alejen del observador por debajo del plano del papel pueden representarse mediante líneas más delgadas o bien se esquematizarán mediante líneas a trazos.

Por ejemplo, la molécula de metano y sus derivados en proyección plana presentan dos enlaces dirigidos al observador y dos enlaces que se alejan de él figura 4:

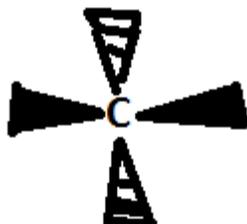


Figura 4 enlaces de carbono

Las moléculas cíclicas pueden representarse en perspectiva, al igual que para las proyecciones planas, por medio de figuras geométricas.

Así, el ciclohexano C_6H_{12} puede representarse en proyección plana por un hexágono, pero en realidad esta molécula es plana y en la representación en perspectiva puede apreciarse mejor su forma real figura 5.

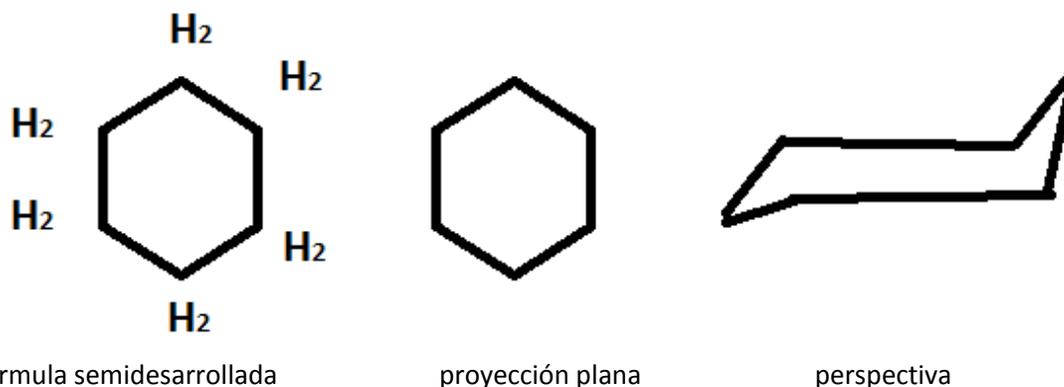


Figura 5 configuraciones del hexano

Existe un tipo de isomería, denominado isomería óptica, que se da en moléculas que no tienen plano de simetría y produce dos ordenaciones distintas que son imágenes especulares no superponibles. Se originan por la existencia de un carbono asimétrico, unido a cuatro sustituyentes distintos. Se representan estos isómeros mediante las proyecciones de Fisher. Podemos representar una molécula con un C asimétrico, según las proyecciones plana y en perspectiva ortogonal y oblicua de la forma figura 6:

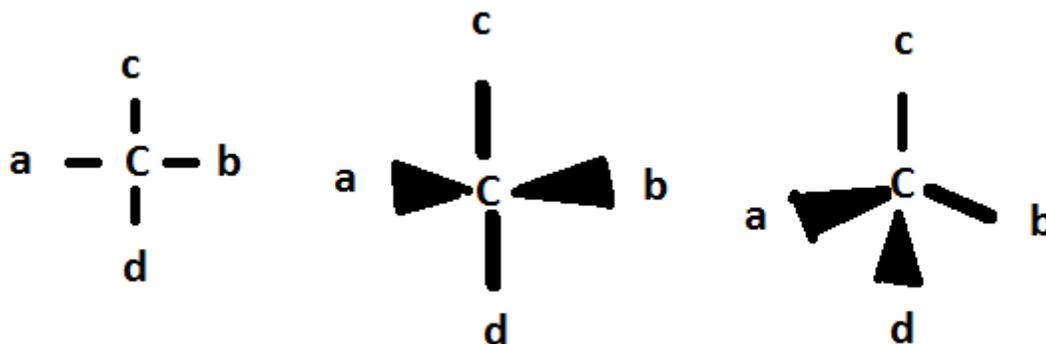


Figura 6 proyecciones de Fisher

La proyección de Fischer correspondiente a esta estructura es figura 7:

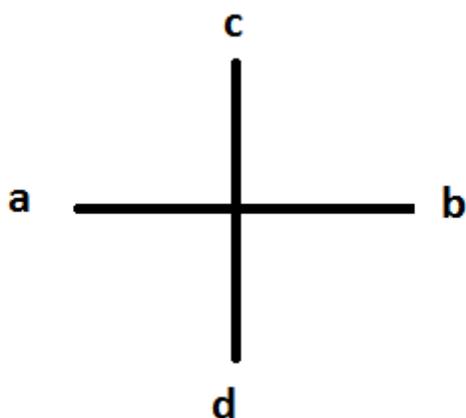


Figura 7 ubicación en el plano de las posibles proyecciones de Fisher

El átomo de carbono queda representado por el punto de intersección de los enlaces. La representación se efectúa de tal forma que, por convenio, los enlaces horizontales son los que están por encima del plano del papel y los verticales los que están por debajo, tal como se indica en la perspectiva ortogonal.

Aplicando las proyecciones de Fischer al caso del gliceraldehído, tendremos que figura 8:

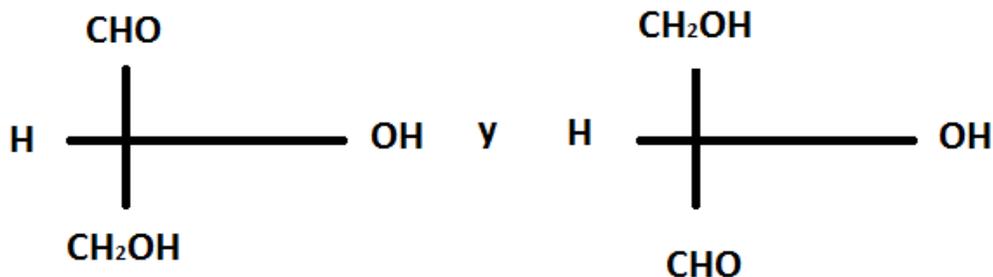


Figura 8 configuraciones del D – gliceraldehído y L – Gliceraldehído, no representan la misma estructura sino que cada una es imagen especular de la otra.

Por supuesto que cuando hay al menos dos sustituyentes iguales entre sí, se pierde la asimetría del carbono y la molécula tiene plano de simetría, con lo que sus imágenes especulares coinciden. Tal como se verá, cuando esto suceda, la molécula no presenta isómeros ópticos.

Se pueden adoptar otros tipos de representaciones que convendrán según cada caso particular. Por ejemplo, los modelos tetraédricos resaltan la geometría de los enlaces de carbono. Así

podemos representar las moléculas de metano (CH_4), etano ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$) y etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) de la siguiente forma figura 9:

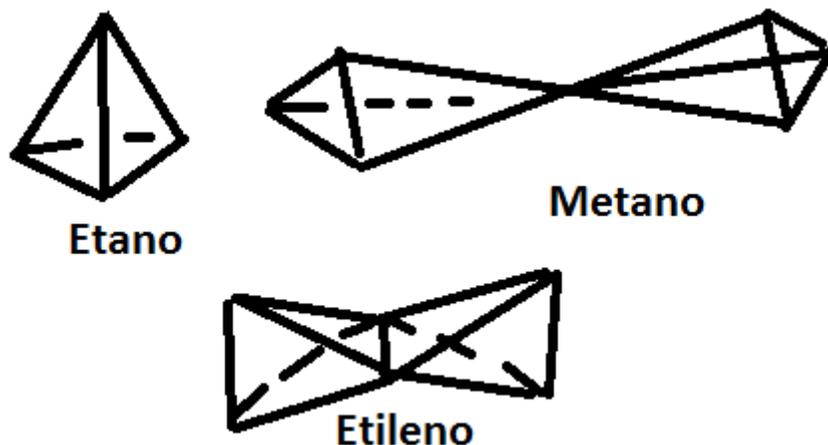


Figura 9 figuras geométricas del etano, metano y etileno

Obsérvese que cada sistema formado por un átomo de carbono y sus cuatro sustituyentes se representan por un tetraedro. Una unión doble entre dos átomos de carbono se representa por una arista compartida por ambos tetraedros.

El triple enlace se representa a su vez por una cara compartida entre los dos tetraedros.

14.6.2. Modelos tridimensionales

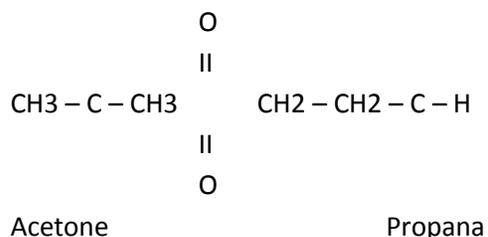
La mejor manera de hacer visible la estructura tridimensional de la molécula es precisamente a partir de modelos tridimensionales que se puedan construir en plástico, metales u otros materiales corrientes y en los que se puedan usar distintos colores para diferenciar átomos y enlaces. Los modelos más usados son principalmente:

Los compactos o de bolas interpenetrables, los de bastones o esquemáticas y los de bolas y bastones.

14.6.2.1 El fenómeno de la isomería

El fenómeno de la isomería es uno de los más importantes en química orgánica y es una de las principales razones de la existencia de gran cantidad de compuestos orgánicos.

Existen dos tipos de isomería: la estructural y la configuracional. Los isómeros estructurales se diferencian en el orden en que se distribuyen los átomos en la molécula. Por ejemplo, son isómeros estructurales la acetona y el propanal, que tienen una fórmula molecular C_3H_6O y cuyas fórmulas semidesarrolladas son:



Los isómeros configuracionales o estereoisómeros tienen sus átomos ordenados de la misma forma, pero difieren en su posición relativa en el espacio.

Desde el punto de vista geométrico pueden clasificarse en isómeros ópticos y geométricos. Los primeros están relacionados entre sí como un objeto con su imagen especular, siendo los dos superponibles. Se denominan también enantiómeros.

Los estereoisómeros que no se relacionan entre sí de esta forma se llaman diastereómeros o isómeros geométricos. Atendiendo a su estabilidad relativa, o más concretamente al proceso que puede convertirlos entre sí, podemos clasificarlos como isómeros fácilmente interconvertibles o difícilmente interconvertibles. Los primeros difieren tan sólo en la posición relativa de los grupos sustituyentes alrededor de un enlace sencillo por simple rotación. Retienen el nombre de isómeros conformacionales o conformeros y su estudio recibe el nombre de análisis conformacional.

Los isómeros de difícil interconversión requieren la rotura de enlaces.

Esta clasificación indicada aquí se puede visualizar mejor en el siguiente cuadro:

Isómeros

Estructurales
(Estereoisómeros)

configuracionales

Por sus propiedades

por el proceso
de simetría

de interconvenmcion

Enantiómeros

Diastómeros

Conformeros

Difícilmente

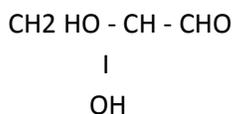
interconvertibles

14.6.2.2 Isomería óptica

Los isómeros ópticos o enantiómeros son aquellos que se relacionan entre sí como un objeto con su imagen especular, siendo ambos no superponibles.

En 1815, el físico francés Biot observó esta facultad en algunas sustancias en estado líquido o disuelto, como la esencia de trementina o las disoluciones azucaradas. En el caso del cuarzo se vio que la propiedad era debida a la ordenación propia del cristal, pues desaparecía cuando éste se disolvía o se fundía. En cambio, en el caso de los azúcares o la esencia de trementina, la actividad óptica tendría que ser una propiedad molecular, pues no dependía del estado físico de la sustancia.

La teoría de la geometría tetraédrica de los enlaces simples de carbono, publicada por Van't Hoff y Le Bel en 1874, permitió hallar la explicación satisfactoria a este fenómeno. En aquella época se estudiaron compuestos con un átomo de carbono asimétrico (es decir, con cuatro sustituyentes distintos), tales como el gliceraldehído:



Y se empezaron a establecer métodos de nomenclatura que diferenciaran los isómeros ópticos. Al compuesto que desvía la luz polarizada a la derecha (dextrorrotatorio) se le asignó como prefijo un signo (+) y al que lo hacía a la izquierda (levorrotatorio) se le asignó como prefijo un signo (—).

Por ejemplo (—)-gliceraldehído y (+)-gliceraldehído. Más tarde, en 1891, Fisher propuso la representación conocida como proyección de Fisher, mediante la cual el gliceraldehído podía simbolizarse de la forma figura10:

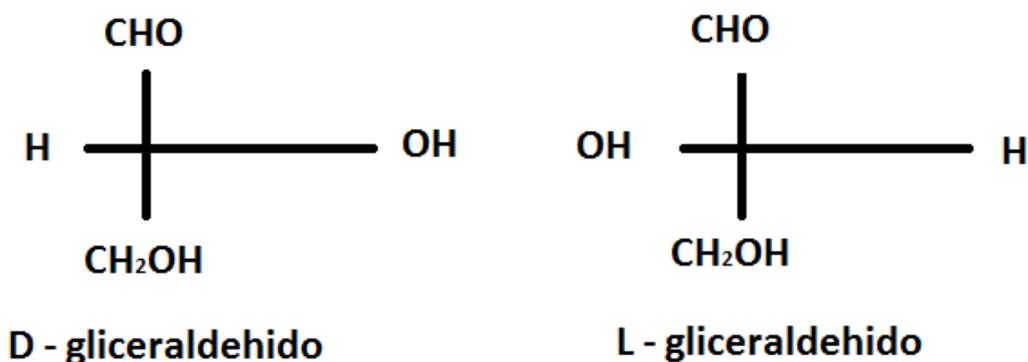


Figura 10 proyecciones de Fisher del D – Gliceraldehido y L – Gliceraldehido

Al no poder determinarse qué configuración correspondía a la forma (+) y cuál a la forma (–), se asignó a una de ellas el prefijo D (o d), del latín dexter, derecha; a la otra se le asignó el prefijo L (o l), del latín laevus, izquierda.

De forma arbitraria se asoció la estructura D al (+)-gliceraldehído y L al (–)-gliceraldehído.

Todos los demás compuestos ópticamente activos se relacionaron con ellos por reacciones que convertía unos en otros y se les asignó por ello los prefijos D y L.

Existen muchas configuraciones, como las de la molécula de 2,2-bromoclorobutano figura 11:

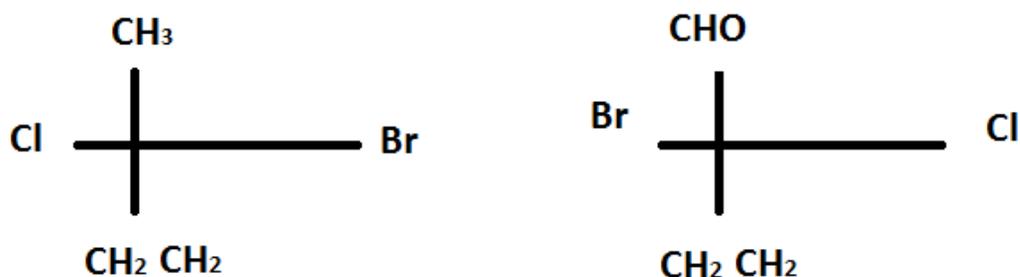


Figura 11 proyecciones de Fisher del cicl bromoclorobutano

forma D o L.

Por ello, en 1956, Cahn, Ingold y Prelog propusieron un nuevo método basado en asignar a los grupos sustituyentes un orden de prioridad, del 1 al 4, en orden decreciente de pesos atómicos de

los átomos ligados al átomo de carbono. En caso de igualdad, se prosigue con los átomos unidos directamente a los anteriores hasta llegar a establecer la prioridad.

Entonces, si para pasar del grupo 1 al 2 y del 2 al 3 debemos seguir el sentido del giro de las agujas del reloj, a la configuración se le asigna el prefijo R (del latín rectus, derecha); si debemos seguir el sentido contrario, le asignamos el prefijo S (del latín sinister, izquierda). Veamos como ejemplo la forma S de la molécula de 2,2-bromoclorobutano figura 12:

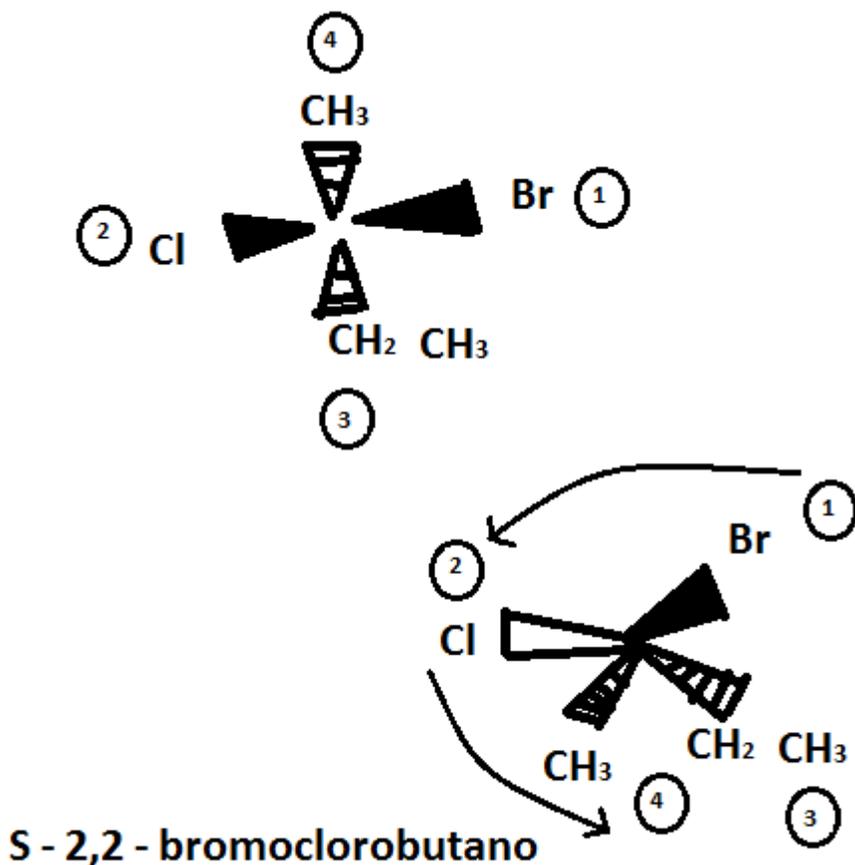


Figura 12 forma s del compuesto bromoclorobutano

14.6.2.3 Propiedades de simetría de los isómeros ópticos

La propiedad de la no superponibilidad de una molécula (o un objeto en general) con su imagen especular recibe el nombre de disimetría y es la causa fundamental de la existencia de la isomería óptica.

La disimetría está relacionada con las propiedades de simetría de las moléculas. Existen tres elementos de simetría importantes: el plano (σ), el eje de rotación de orden n (C_n) y el eje alternante de rotación-reflexión de orden n (S_n).

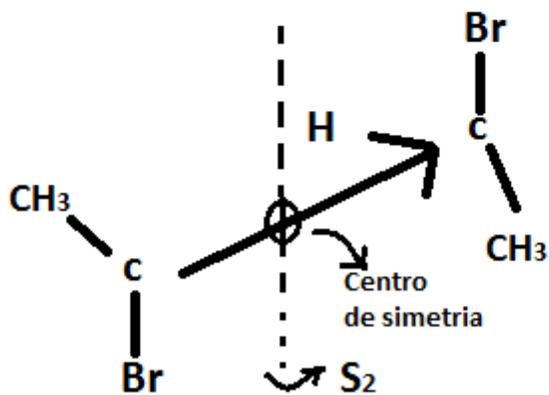
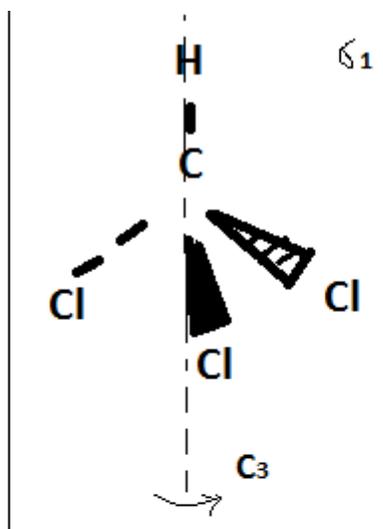
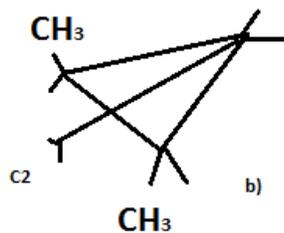
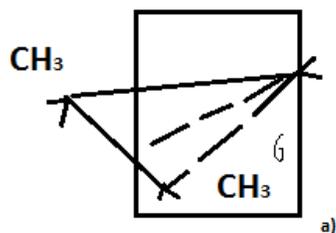
El plano de simetría (σ) divide en dos partes un objeto de tal forma que cada mitad coincide con la imagen especular de la otra mitad. Se dice que un objeto tiene un eje de rotación de orden n , si una rotación de $360/n$ grados, alrededor del mismo, da una posición indistinguible de la original. Un objeto tiene un eje alternante de rotación-reflexión de orden n , si una rotación de $360/n$ grados, alrededor del mismo, seguida de una reflexión de un plano perpendicular al eje da una posición indistinguible de la original. En particular, el eje alternante de orden 2 equivale al centro de simetría que es el cuarto elemento de simetría importante.

Las moléculas disimétricas no pueden tener planos de simetría ni ejes alternantes de orden n , aunque sí que pueden tener ejes de rotación de orden n .

No se debe identificar el término disimetría con asimetría. Una molécula asimétrica carece de elementos de simetría, mientras que una molécula disimétrica puede tener ejes de rotación de orden n . Puede afirmarse, en cambio que toda molécula asimétrica es a su vez disimétrica.

Las moléculas disimétricas, en su mayor parte, deben esta propiedad a la existencia de uno o más átomos de carbono asimétricos en su estructura.

Por otra parte, existen otras moléculas que presentan disimetría sin tener átomos de carbono asimétricos. Es el caso del compuesto 2,2' - dicarboxi - 6,6' - dinitrobifenilo, derivado del benceno, formado por dos anillos sustituidos por grupos voluminosos que se intervienen entre sí e impiden que la molécula sea plana. En ocasiones se emplean las palabras quiralidad y aquiralidad como sinónimos de disimetría y no disimetría respectivamente, figura13



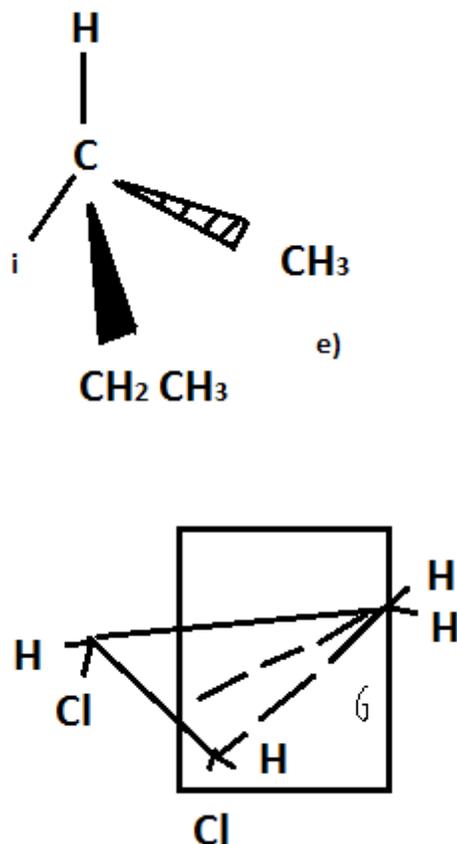


Figura 13 simetría del 2,2' - dicarboxi y 6,6' – dinitrobenilo

El cis-1,2-diclorociclopropano tiene dos carbonos asimétricos, pero no es disimétrico pues tiene el plano de simetría σ .

La estabilidad de los conformeros puede ser distinta debido a la porción relativa de los distintos grupos sustituyentes alrededor del enlace sencillo. Efectuemos, como ejemplo, el análisis conformacional de la molécula más sencilla que presenta este fenómeno: la del etano.

En la conformación eclipsada todos los átomos de hidrógeno quedan superpuestos entre sí, dos a dos. En la conformación alternada los átomos de hidrógeno quedan lo más alejados posible entre sí

La conformación eclipsada es la menos estable, siendo la barrera energética para pasar de una a otra de 11,7 kJ/mol (valor calculado termodinámicamente).

Las causas internas de tales barreras rotacionales no se han esclarecido aún, pero puede observarse que, en general, las formas eclipsadas son más energéticas. Esto puede deberse a la

repulsión por fuerzas de Van der Waals, la llamada repulsión estética, entre los sustituyentes próximos

Además deben existir otros factores, como se puede apreciar en la molécula de etano, ya que la repulsión entre átomos de hidrógeno en la forma eclipsada contribuye sólo en un 10 % en la magnitud de la energía observada (11,7 kJ/mol). Para dar cuenta de estos factores" se han propuestos varias teorías, entre ellas la de Pauling (1958) que postula la existencia de fuerzas de repulsión entre los pares de electrones de los orbitales moleculares enlazantes que forman los enlaces C - H de uno y otro carbono.

14.6.2.4 Isomería geométrica

La diastereomería o isomería geométrica se presenta en moléculas con dos o más átomos de carbono asimétricos. Consideremos, en general, una molécula con n átomos de carbono asimétricos, cada uno de los cuales es capaz por sí mismo de dar dos configuraciones ópticamente activas (D y L). El número total de configuraciones posibles para la molécula entera estará por todas las ordenaciones distintas que se puedan formar con las dos formas D y L.

En una molécula con dos carbonos asimétricos se pueden obtener cuatro configuraciones posibles:

DD, DL, LD, LL

La combinatoria dice que el número de variaciones o de configuraciones distintas que se pueden obtener es 2^n .

En el caso de moléculas cíclicas se utilizan otras representaciones y terminología.

Veamos como ejemplo un derivado disustituido de ciclopropano cuyas configuraciones representaremos en perspectiva en la forma siguiente figura 14:

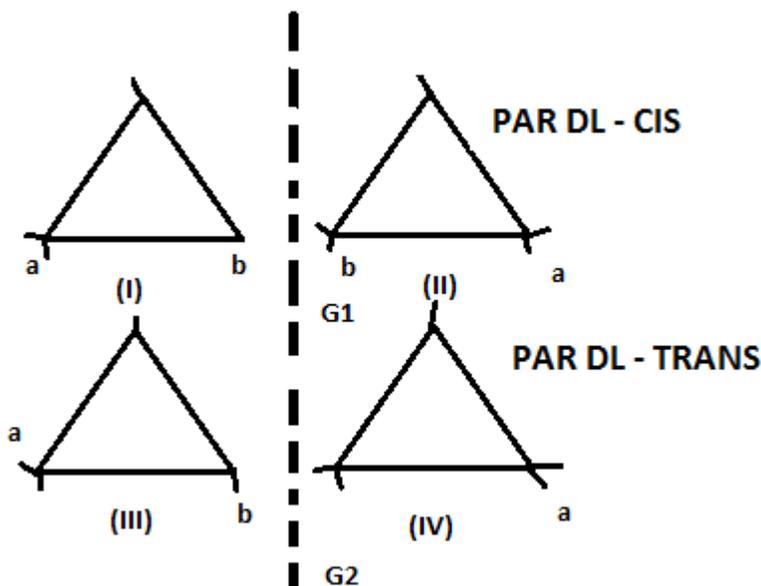


Figura 14 configuración del ciclopropano

Si los dos sustituyentes se hallan al mismo lado respecto al plano de la molécula los diastereómeros se distinguen con el término cis (al mismo lado en latín), mientras que si los dos están a distinto lado del plano, se usa el término trans (del latín, opuesto).

La terminología cis-trans se aplica también a los sustituyentes de los carbonos de un doble enlace. En realidad, podemos considerar al doble enlace como un ciclo de dos átomos de carbono. Veamos los dos isómeros del 2-buteno:



Cis – 2 – buteno

Trans – 2 - buteno

Aquí la isomería geométrica sólo es posible si los dos carbonos no están idénticamente sustituidos. También se aplica la terminología, en general, a moléculas del tipo:

14.6.2.5 Interconversión de isómeros

Denominamos racemización a la conversión de un enantiómero en una mezcla que contiene ambos isómeros ópticos en cantidades iguales. Esta mezcla recibe el nombre de forma racémica y presenta unas propiedades físicas distintas a las de los enantiómeros puros, careciendo, naturalmente, de actividad óptica.

Por otra parte, se llama epimerización a la interconversión de diastereómeros. Esta transformación suele darse en moléculas con más de un carbono asimétrico, por cambio en la configuración de uno de ellos. En este caso se obtiene una mezcla de isómeros cis-trans que presenta una actividad óptica distinta a la del diastereómero inicial.

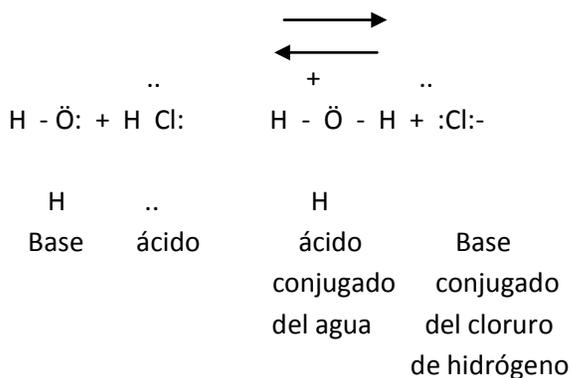
Ambos tipos de conversión requieren reactivos que sean capaces de romper enlaces. La racemización puede seguirse por la pérdida de actividad óptica, lo que no siempre es posible en la epimerización.

Acidez y basicidad

El comportamiento ácido-base de los compuestos orgánicos, a menudo ayuda a explicar su comportamiento químico; esto resulta totalmente cierto en el caso de los alcoholes.

Por tanto, resulta buena idea revisar los conceptos básicos de acidez y basicidad. Los ácidos y las bases se definen de dos maneras. De acuerdo con la definición de Bronsted-Lowry, un ácido es una sustancia que dona protones, y una base es una sustancia que acepta protones.

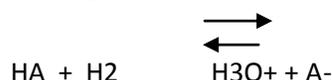
Un ácido de Bronsted-Lowry es una sustancia que dona protones, mientras que una base de Bronsted-Lowry es una sustancia que acepta protones.



Aquí, el agua actúa como una base o una sustancia aceptara de protones, y el cloruro de hidrógeno actúa como un ácido o una sustancia donadora de protones. Los productos obtenidos al producirse este intercambio de protones reciben el nombre de ácido conjugado y base conjugada.

La fortaleza de un ácido (en agua) se mide cuantitativamente mediante su constante de acidez, o constante de ionización, K_a . Por ejemplo, cualquier ácido disuelto en agua se encuentra en equilibrio con los iones hidronio y con su base conjugada, A

La constante de acidez (o de ionización), K_a , de un ácido es una medida cuantitativa de su fortaleza en medio acuoso.



K_a hace referencia a la constante de equilibrio para esta reacción y se define como se indica a continuación:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Cuanto más fuerte sea un ácido, más desplazado se encontrará el equilibrio hacia la derecha, lo que conduce a un aumento de la concentración de iones H_3O^+ y del valor de K_a . Para el agua, las expresiones correspondientes son las siguientes:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-16}$$

Los corchetes empleados en la expresión para definir K_a indican concentraciones de equilibrio para las especies encerradas entre ellos en moles por litro. La constante de acidez K_a hace referencia a la constante de equilibrio únicamente se omite la concentración de agua $[\text{H}_2\text{O}]$ en el denominador de la expresión debido a que ésta permanece casi constante en 55,5 M, siendo ésta muy elevada en comparación con las concentraciones de las otras especies.

Para evitar el empleo de números con exponentes negativos, tales como los mostrados para la constante de acidez K_a para el agua, a menudo se expresa la acidez como pK_a , el valor negativo del logaritmo de la constante de acidez:

$$pK_a = -\log K_a$$

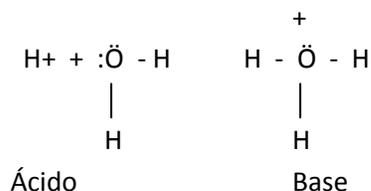
El pK_a para el agua viene dado por:

$$-\log(1,8 \times 10^{-16}) = -\log 1,8 - \log 10^{-16} = -0,26 + 16 = +15,74$$

La relación matemática entre los valores de K_a y pK_a significa que cuanto menor es el valor de K_a o mayor es el valor de pK_a más débil es el ácido.

Resulta bastante útil tener en mente que existe una relación inversamente proporcional entre la fortaleza de un ácido y la fortaleza de su base conjugada.

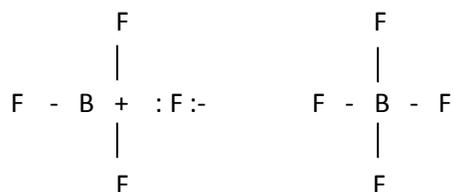
G. N. Lewis fue el primero en proponer otra manera de definir los ácidos y las bases. Un ácido de Lewis es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones, mientras que una base de Lewis es una sustancia capaz de donar un par de electrones. De acuerdo con esta definición, un protón se considera un ácido de Lewis, ya que es capaz de aceptar un par de electrones procedentes de una sustancia donadora (una base de Lewis) para llenar su capa 1s.



De Lewis de Lewis

Cualquier átomo con un par de electrones desapareados es capaz de actuar como base de Lewis.

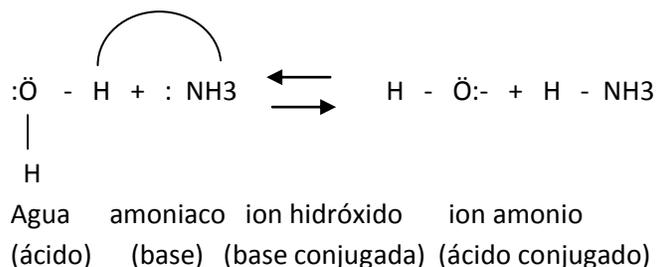
Los compuestos que poseen un elemento cuya capa de valencia se encuentre incompleta, también son capaces de actuar como ácidos de Lewis. Por ejemplo:



Ácido base
 De Lewis de Lewis

De manera similar, cuando sustancias como FeCl₃ o AlCl₃ actúan como catalizadores para la reacción de cloración electrófila aromática o en la reacción de Friedel-Crafts lo hacen en calidad de ácidos de Lewis; el átomo metálico acepta un par de electrones del cloro o de un cloruro de alquilo o de acilo para completar con los electrones su capa de valencia.

Por último, algunas sustancias son capaces de actuar como ácidos o como bases, dependiendo del otro reactante al cual se enfrentan. Por ejemplo, el agua actúa como una base (un aceptor de protones). Sin embargo, en su reacción con amoníaco, el agua actúa como un ácido (un donador de protones).



El agua actúa como una base frente a los ácidos que son más fuertes que ella (HCl) y como un ácido frente a las bases que son más fuertes que ella (NH₃). A las sustancias capaces de actuar tanto como un ácido como una base se les denomina anfotéricas o anfóteros.

El valor de Ka para el etanol es 1,0 X 10⁻¹⁶. ¿Cuánto vale su pKa?

Los valores de pKa para el cianuro de hidrógeno y para el ácido acético son de 9,2 y 4,7 respectivamente. ¿Cuál de ellos resulta ser el ácido más fuerte?

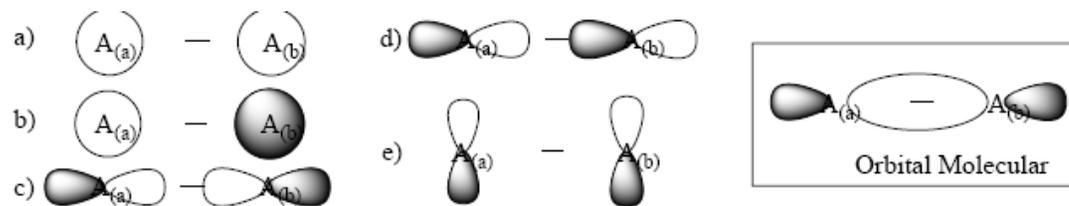
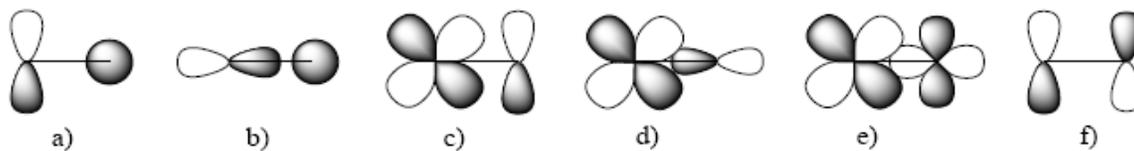
¿Cuáles de las siguientes sustancias se comportan como ácidos de Lewis y cuáles como bases de Lewis?

- a. (CH₃)₃C: ~ b. (CH₃)₃B c. Zn²⁺
- d. CH₃OCH₃ e. (CH₃)₃C⁺ f. CH₃NH₂
- g. (CH₃)₃N h. H : " i. Mg²⁺

14.6.3. Ejercicios

- En tu cuaderno investiga la importancia de los electrones de valencia en la forma y polaridad de las moléculas
- Proponer los nombres por sustitución para las siguientes moléculas A – Q
- Consulte la estereoisomeria de la glucosa
- En tu cuaderno describe la importancia de la resonancia en la basicidad de los compuestos
- Con palillos y plastilina elabora en tres dimensiones los orbitales estudiados

15. PRUEBA FINAL



15.1. Actividad

Con palillos y bolas de icopor de diferentes tamaños y colores construya la estructura de la guanina.

16.UNIDAD 3 TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

16.1.OBJETIVO GENERAL

Capacidad para recordar los tipos generales de reacciones orgánicas y sus propiedades.

16.2.OBJETIVO ESPECÍFICO

Relacionar la acidez y la basicidad con las funciones orgánicas y con los cambios estructurales.

17.PRUEBA INICIAL

- ¿Qué es una reacción?
- ¿Qué tipos de reacción existen?
- ¿Qué es oxido reducción?
- ¿Qué es extracción?
- ¿Qué es degradación?

18.TEMAS

18.1.Tipos de reacciones orgánicas

Se puede decir que en general la mayoría de reacciones en química orgánica se verifican siguiendo, fundamentalmente, unos mecanismos bastante análogos que permiten encuadrarlas dentro de un reducido grupo de reacciones, que vamos a ver a continuación.

18.1.1. Reacciones de sustitución

Llamadas también reacciones de desplazamiento en las cuales un átomo o grupo atómico sustituye a otro en una molécula.

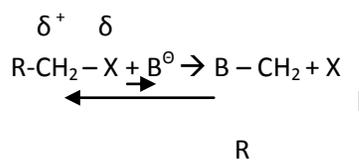
Se distinguen tres tipos de sustituciones: Homolíticas: son aquellas que se producen en los hidrocarburos saturados, reemplazando un átomo de hidrógeno por otro átomo o grupo de átomos, como Cl, NO, SO₂Cl, etc.

Estas sustituciones suponen la formación de radicales libres y son, generalmente, reacciones en cadena:

- Cl:Cl --> Cl. + Cl
- CH₄ + Cl --> CH₃. + H:Cl
CH₃. + Cl:Cl --> CH₃:Cl + Cl.
- CH₃. + CH. --> CH₃:CH₃
Cl. + Cl. --> Cl:Cl

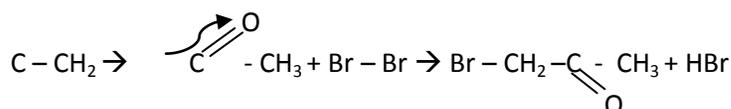
frecuentes en los derivados alifáticos. A estas reacciones pertenecen la transformación de halogenuros de alquilo (R — X) en alcoholes, éteres, aminas y ésteres correspondientes.

Esquemáticamente se pueden representar así:



Nucleófilo como OH⁻, H₂O (obtención de alcoholes), RO⁻, ROH (obtención de éteres), NH₃ (obtención de aminas) y R - C O⁻ (obtención de ésteres).

Electrófilas (SE): en estas reacciones, el par de electrones que constituye el nuevo enlace en el producto de la reacción, proviene del sustrato y no del reactivo, por ejemplo, la halogenación de la acetona:



En la que un bromo desplaza a un hidrógeno.

Sustitución en núcleos aromáticos: Las sustituciones en núcleos bencénicos, como la nitración, halogenación, sulfonación y alquilación, se pueden reducir a la siguiente ecuación figura 15:

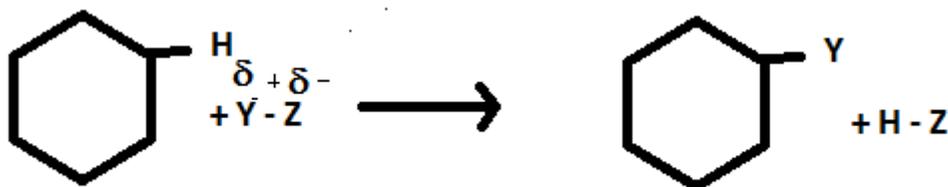


Figura 15 Sustitución en núcleos aromáticos

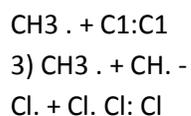
T donde Y - Z es un reactivo con propiedades electrófilas que actúa sobre el compuesto aromático precisamente por estas propiedades; todas estas sustituciones en núcleos aromáticos son sustituciones electrófilas.

El reactivo Y - Z está constituido en cada caso por distintos compuestos.

En la nitración:

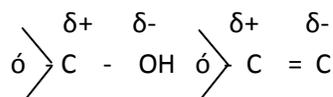
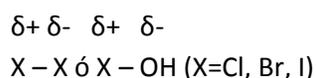
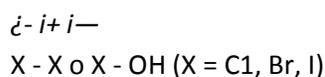
Ni+O ó — a — OH - En la sulfonación:
 HSO₃ - X (X = Cl, OH)

En la halogenación:



Nucleófilas (SN): son las sustituciones más frecuentes en los derivados alifáticos. A estas reacciones pertenecen la transformación de halogenuros de alquilo (R — X) en alcoholes, éteres, aminas y ésteres correspondientes.

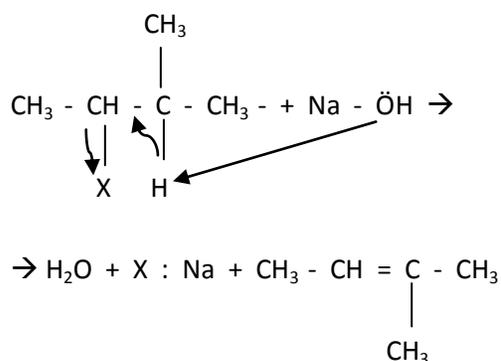
Esquemáticamente se pueden representar así:



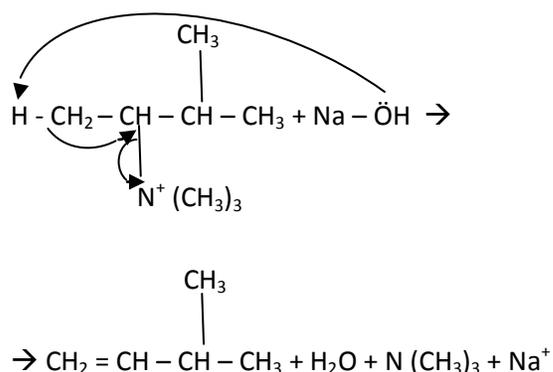
18.1.2. Reacciones de eliminación

En estas reacciones se pierde, dentro de una determinada molécula, un fragmento estable de ella, que se separa. Con lo cual produce la formación de un doble enlace en la molécula inicial.

La deshidrohalogenación de los haluros de alquilo primarios y secundarios sigue, al reaccionar con nucleófilos fuertes o medianamente básicos, como OH⁻, R - O⁻, :N, la llamada regla de Zaitsev, según la cual el H que interviene en la reacción pertenece al C más sustituido:



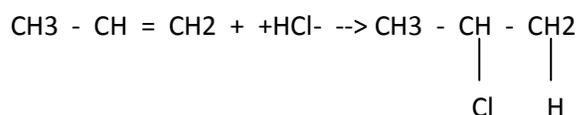
En cambio, la deshidratación de las sales de amonio cuaternario, sigue la llamada regla de Hofmann según la cual, el H que interviene en la reacción pertenece al C menos sustituido:



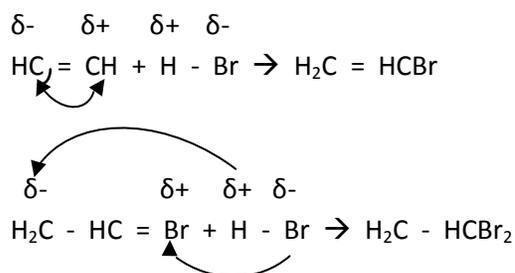
Es la reacción inversa a la de eliminación y consiste en la incorporación de una molécula al enlace π de los dobles o triples enlaces de compuestos etilénicos y acetilénicos.

Ello es debido a la debilidad de dicho enlace π , por su poca energía y su fácil polarizabilidad.

Las adiciones pueden ser homolíticas (por la pequeña energía de enlace) o heterolíticas (por la fácil polarización del enlace). La adición de un haluro de hidrógeno, en ausencia de luz y peróxidos, a un doble enlace se realiza de forma heterolítica, siguiendo la llamada regla de Markownikov, según la cual el halógeno (polo negativo) se une siempre al carbono más sustituido y el hidrógeno (polo positivo) al menos sustituido.

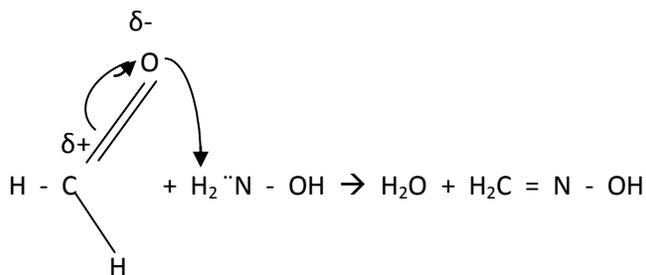


Los alquinos dan productos de adición con la mayoría de reactivos que se adicionan a los alquenos. Adicionan reactivos electrófilos como H_2 , Cl_2 , Br_2 , $\text{H} - \text{X}$ (X = halógeno).



18.1.3. Reacciones de condensación

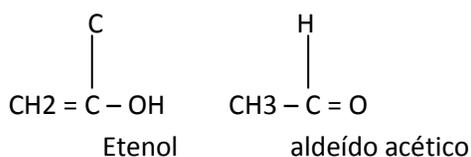
Son reacciones en las que se elimina una molécula pequeña entre dos moléculas de reactivos. Es frecuente la eliminación de agua. Así, por ejemplo, la condensación de un aldehído con la hidroxilamina da lugar a la formación de una oxima:



18.1.4. Reacciones de transposición

Se producen por una reorganización de átomos en la molécula, dando lugar a una nueva estructura, isómera de la anterior, aunque con propiedades distintas.

Ejemplo:

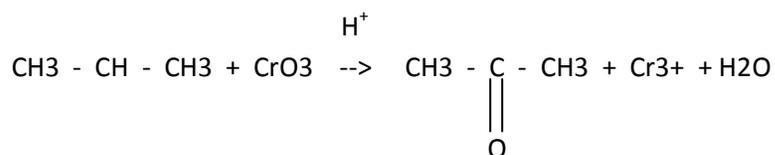


18.1.5. Reacciones de combustión

La combustión es una oxidación de una sustancia en presencia de oxígeno. La reacción es violenta y suele ir acompañada de desprendimiento de luz y calor.

Como todos los compuestos orgánicos contienen carbono e hidrógeno, el CO₂ y el H₂O son productos en las combustiones de los mismos.

Ejemplos:

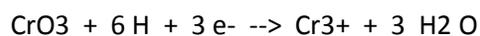


Que supondremos que tiene lugar en medio ácido (acético).

Semirreacción de oxidación:

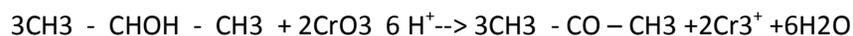


Semirreacción de reducción:



Se toman los hidrógenos necesarios (en forma iónica) del medio ácido según el número de oxígenos perdidos, para formar agua.

Se equilibran las cargas con electrones. Igualando y sumando ambas reacciones

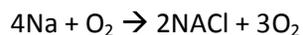
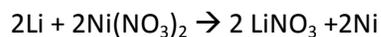
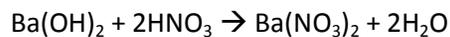
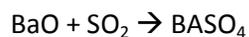
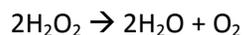
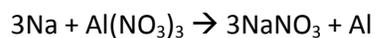


18.1.6. ejercicios

Investigue 10 ejemplos de cada reacción

19.PRUEBA FINAL

- Haga 5 ejemplos de reacción de eliminación
- Según la ecuación $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ decir que tipo de reacción
- Una reacción de síntesis es
- Que es una reacción de oxido reducción
- Identifique los tipos de reacción



19.1.Actividad

De ejemplos de las reacciones anteriores en reacciones de tipo agroindustriales explica

20. UNIDAD 4 MECANISMOS DE REACCIÓN

20.1. OBJETIVO GENERAL

Capacidad y destreza para representar los alcanos y alquenos.

20.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Analizar la incidencia de la resonancia sobre la acidez y la basicidad.

21.PRUEBA INICIAL

- Qué es un mecanismo de reacción
- Qué entiende por espontaneidad de la reacción
- Qué es un alcano
- Qué es un alqueno
- Explique qué propiedades fisicoquímicas tienen los alcanos

22.TEMAS

22.1.Mecanismos de reacción

Debido a la gran variedad de compuestos orgánicos que existen, el estudio de las reacciones por las que unas sustancias, orgánicas se transforman en otras es un capítulo fundamental en la química orgánica.

Para abordar el estudio de las reacciones orgánicas hay que recordar algunos principios de la termodinámica. La termodinámica estudia los fenómenos físico-químicos desde el punto de vista de los balances energéticos y las transformaciones de energía que tiene lugar en ellos.

Aunque una reacción esté permitida en el aspecto termodinámica, puede no producirse si existen impedimentos de tipo cinético o estructural.

El calor es la forma más elemental de energía, ya que todas las demás pueden convertirse cuantitativamente en calor, mientras que no pueden hacerlo entre sí. La energía de un sistema puede tratarse con exactitud en términos de contenido calorífico del mismo.

El primer principio de termodinámica afirma que la energía se transfiere, y la cantidad contenida en un sistema aislado permanece constante:

$$\Delta U = Q - W$$

Donde ΔU es la variación de la energía interna de un sistema; Q , el calor suministrado al mismo, y W el trabajo realizado por el sistema.

Si se trabajase a volumen constante no habría trabajo de expansión, por lo que:

$$Q = \Delta U$$

$$V = \text{cte.}$$

Trabajando a presión constante, al recibir una cantidad de calor Q , el sistema realiza un trabajo de expansión en contra del ambiente igual a $P \Delta V$, en donde P es la presión exterior y ΔV el aumento de volumen experimentado por el sistema. El primer principio, pues, queda ahora en la forma:

$$Q = \Delta U + P \Delta V$$

En los sistemas a presión constante, en lugar de la energía interna resulta más útil trabajar con otra variable termodinámica llamada *entalpía o contenido calorífico H*. La entalpía puede definirse a través de la relación:

$$H = U + PV$$

Según las ecuaciones anteriores:

$$Q = \Delta H$$

En una relación química, ΔH es conocido generalmente como calor de reacción y su valor es igual a la suma de contenidos caloríficos de los productos, menos la suma de contenidos caloríficos de los reactivos (se supone suma algebraica):

$$\Delta H = \sum H(\text{productos}) - \sum H(\text{reactivos})$$

El objeto consiste en estar en condiciones de predecir las entalpias relativas a los distintos estados con el fin de conocer cuándo una reacción química determinada será o no posible.

Cualquier reacción química puede escribirse como un equilibrio. Se ha hallado que la constante de equilibrio depende del cambio de entalpía ΔH y del cambio de otra magnitud denominada entropía ΔS .

La entropía puede definirse por la reacción (según Boltzmann):

$$S = R \cdot \log Q$$

Siendo R la constante de los gases y Q el número total de estados posibles de un sistema. En realidad, la entropía es una medida de la probabilidad de existencia de un estado en un sistema y también del grado de desorden de las partículas que componen el mismo. Cuanto mayor sea el desorden de sus componentes, más probabilidades de existencia tiene un estado de un sistema.

Definimos junto con la entropía otra variable de estado de un sistema, la llamada *entalpía libre G*, cuya variación vendrá dada por la ecuación:

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

Siendo T la temperatura absoluta.

Para una sustancia en su estado normal, se dice que tiene *entalpía H*, *entropía S* y *entalpía libre G* con relación a sus elementos en sus estados normales. Representaremos las variables de las sustancias en sus estados normales utilizando un exponente cero, siendo entonces el valor de ΔG° .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

y

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Siendo K la constante de equilibrio del sistema.

En este caso ΔH es el calor de formación de la sustancia a partir de sus elementos en sus estados normales.

Vista la definición de estas variables podemos recordar el enunciado de la segunda y tercera ley termodinámica.

La segunda ley de la termodinámica dice: cualquier proceso que ocurra en un sistema cerrado tendrá $\Delta S > 0$ para el sistema en conjunto.

Si se considera la entropía como desorden significa que el universo, en conjunto, tiende al desorden.

Se puede ordenar parte del universo, pero sólo a expensas de mayor desorden en otro lugar. De hecho Clausius, al enunciar la entropía afirmó que ésta siempre aumenta con el tiempo, lo que equivale a decir:

- Que el desorden aumenta
- Que las diferencias de concentración de energía en el universo van desapareciendo y cuando se hayan igualado no se podrá extraer más trabajo: «el universo se degradará».

La tercera ley termodinámica enunciada por Nernst, establece que un cristal perfecto a 0 K tiene entropía cero. Tiene todas las moléculas ordenadas en las tres direcciones del espacio y con sus estados cuánticos de menor energía.

22.2. Mecanismo de las reacciones orgánicas.

22.2.1. Bases cinéticas

Toda reacción supone una ruptura de los enlaces existentes en las moléculas de los reactivos y la formación de otros nuevos en los productos resultantes. Dado el carácter covalente de los enlaces en las sustancias orgánicas podemos considerar dos procesos de ruptura de dichos enlaces:

Ruptura homolítica u homopolar este tipo de ruptura se produce cuando cada átomo o grupo de átomos que se separan conservan un electrón de los dos que componen el enlace sencillo. Con ello se originan átomos o grupos de átomos eléctricamente neutros, denominados «radicales libres», que presentan la característica de poseer un electrón desapareado, lo que les da una apreciable reactividad.

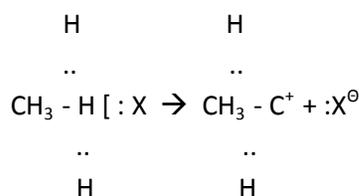
La ruptura homolítica se produce tanto más fácilmente cuanto menor sea la polaridad del enlace covalente.

Ruptura heterolítica o heteropolar en este tipo de ruptura uno de los átomos o grupos de átomos de la molécula conserva el par de electrones del enlace, con lo cual se forman dos iones (fragmentos orgánicos o inorgánicos) de una reactividad notablemente mayor que la de los radicales libres, y por lo tanto, mucho más inestables.

La ruptura heteropolar se producirá preferentemente en aquellas sustancias moleculares que, aun presentando enlaces covalentes, éstos se encuentran bastante polarizados debido a las distintas electronegatividades de los átomos que forman el enlace.

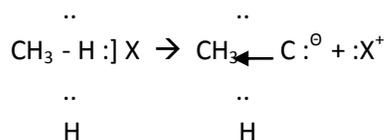
Ejemplos:

Consideramos primero el caso en que el par electrónico abandona la cadena carbonada separándose el fragmento orgánico como ion positivo o carbocatión.



En segundo lugar podemos considerar el caso en que el par electrónico queda unido a la cadena carbonada separándose el fragmento orgánico residual como ion negativo R e o carbanión:





La formación de estos carbocationes y carbaniones, denominados intermedios transitorios, es de gran interés en el estudio y conocimiento de los mecanismos de un elevado número de reacciones orgánicas.

22.3. Reactivos e intermedios en las reacciones orgánicas

Describiremos a continuación algunos tipos de sustancias que por tener unas propiedades características relacionadas con su estructura electrónica intervienen o determinan gran cantidad de reacciones orgánicas (reactivos nucleófilos y electrófilos) o bien se forman como productos intermedios de reacción (radicales libres, carbocationes y carbaniones).

22.3.1. Reactivos nucleófilos

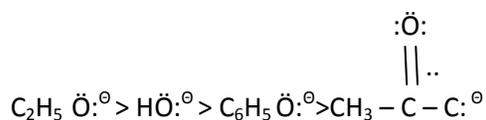
Un nucleófilo es un reactivo que posee un par de electrones disponibles, un par no enlazante, con el cual interfiere a un átomo de otra molécula para formar un nuevo enlace covalente.

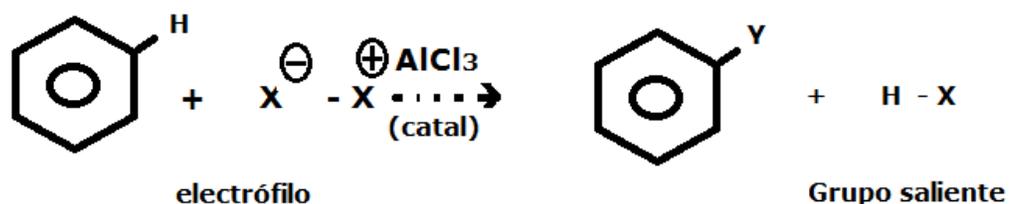
Un nucleófilo es por tanto una base de Lewis, pues es capaz de ceder un par de electrones, que busca una zona de baja densidad electrónica de otra molécula.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que basicidad y carácter nucleófilo no son sinónimos.

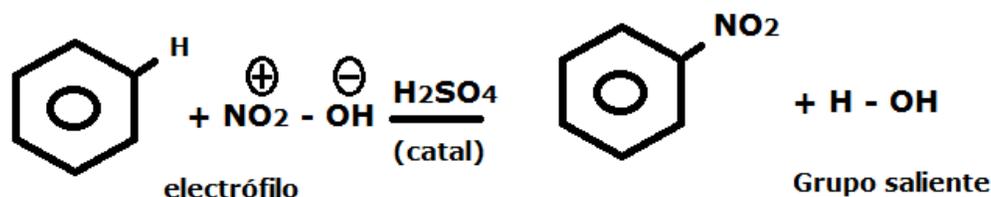
El mayor o menor carácter nucleófilo de una molécula viene dado por la mayor o menor velocidad de reacción con un sustrato y, por tanto, su fuerza está controlada cinéticamente.

Podemos establecer, basándonos en las velocidades de reacción, un orden respecto al carácter nucleófilo de algunas especies típicas:





- Nitrificación:



Otro tipo de reacciones de interés con reactivos electrófilos son las adiciones de alquenos y alquinos.

22.3.3. Intermedios de reacción

Son sustancias que se producen en alguno de los pasos intermedios de la reacción y que debido a su inestabilidad reaccionan con rapidez para dar lugar a otro paso de la reacción.

Son de tres tipos: radicales libres, carbocationes (positivos) y carbaniones (negativos).

Los radicales libres tienen un número impar de electrones y proceden de la ruptura homolítica de sustancias orgánicas.

Carbocationes: Se caracterizan por presentar deficiencia electrónica en un átomo de carbono y, por tanto, actúan como reactivos electrófilos (iónicos).

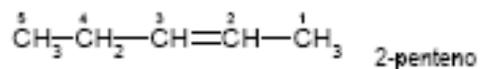
De modo análogo a los radicales libres, se clasifican en primarios, secundarios o terciarios según el grado de sustitución del carbono que sustenta la carga positiva.

Carbaniones: Se caracterizan por presentar un par de electrones no compartidos y por tanto actúan como reactivos nucleófilos (iónicos).

Suelen producirse como resultado de rupturas heterolíticas. Se clasifican también en primarios, secundarios o terciarios según el grado de sustitución del carbono que sustenta la carga negativa.

22.3.4. Ejercicios

- Consulta cuales son las razones por las cuales el agua moja
- Cuál es la razón por la cual algunas reacciones químicas generan calor durante este proceso
- Cómo se llama el compuesto



- Escriba las formulas estructurales de todos los isómeros de formula molecular C₅H₁₀ que tenga la cadena más larga de 4 carbonos

23.PRUEBA FINAL

- Investigue el nombre de 10 alquenos que se usen el proceso agroindustrial
- Mencione el nombre del compuesto
- Qué usos industriales tienen los alcanos
- Qué aplicaciones agroindustriales existen para los alquenos
- Dibuje al menos cinco cicloalquenos importantes en el agro

23.1.Actividad

Con palillos y plastilina de ejemplos de alcanos y alquenos usados en la agroindustria haciendo clara diferenciación entre los enlaces simples y dobles en cada uno.

24. BIBLIOGRAFÍA

Fuentes Bibliográficas

A. Jacobs, (1997). "Understanding organic reaction mechanisms". Cambridge University Press.

A. Streitwieser Jr., C. H. Heathcock. E. M. Kosower. (1998): "Organic Chemistry". 4ª Edición. Editorial: McMillan Publishing Co., Inc. New York, 1992. (Impresión revisada 4ª Ed. 1998)

A.R. Katritzky, (1985). "Handbook of Heterocyclic Chemistry". Pergamon Press. New York.

A.R. Katritzky, J.M. Lagowski, (1968). "Química fundamental de Heterociclos". Alhambra. Barcelona.

B. Miller. (1998). "Advanced Organic Chemistry. Reactions and Mechanisms". Prentice Hall.

Breuer y Hans. (S.F): "Atlas De Química. 2". química Orgánica Y Polímeros.

Cirelli – De Luca. (S.F): Aprendiendo Química Orgánica, EUDEBA

D.W. Young, (1978). "Química de los Heterociclos". Alhambra. Barcelona.

Driver. N (S.F): Química y Tecnología de los Plásticos, CECSA, México.

F.A. Carey, R.J. Sundberg. (2000). "Advanced Organic Chemistry". 4th edition. Plenum Press, N.Y.

F.A. Carey. "Química Orgánica". 3ª Edición. Editorial McGraw-Hill. Madrid 1998.

Fessenden, Fessenden. (S.F): Química Orgánica.

Fried, Joel R. (S.F): Polymer Science and Technology, Prentice – Hall – PTR

García BP, Claramunt Vallespí, Rosa Mª, Sanz Del Castillo, Dionisia, Teso Vilar, Enrique. (S.F): Química Orgánica Avanzada.

Geissman y Theodore Albert. (S.F): Fundamentos de química organica introduccion a los principios y teoria de la química organica. - 01.ED

H. Suschitzky & E.F.V. Scriven. (S.F): "Progress in Heterocyclic Chemistry". Editors Vol 1-5. Pergamon Press. New York.

Hart, H, Hart, D J, Craine, L E. (1995): Química Orgánica, Mc Graw Hill, México.

J.A. Joule and G.F. Smith. (1978). "Heterocyclic Chemistry". 2 nd edition. Van Nostrand Reinhold Company Ltd. Berkshire, England.

J.L. Finar. (1980): "Química Orgánica II. Estereoquímica y Química de los Productos Naturales". Alhambra. Madrid.

J.M. Tedder, A. Nechvatal, A.W. Murray y J. Carndull (1975): "Química Orgánica". (Parte 4: Los productos naturales). De. Urmo. Bilbao.

K. Peter, C. Vollhardt and N. E. Schore. (1999): "Organic Chemistry: Structure and Function". 3ª Edición. Editorial: W. H. Freeman & Co., New York. (traducción al castellano de la 3ª ed., Editorial Omega, Barcelona).

K.B.G. Torssell, (1997). "Natural Product Chemistry", 2 nd edition. Swedish. Pharmaceutical Press.

L.A. Paquette. (1987). "Fundamentos de Química Heterocíclica". Limusa. México.

M.B. Smith y J. March. (2001). "Advanced Organic Chemistry" 5th edition John Wiley and Sons.

M.G. Moloney, (2000). "Reaction Mechanisms at a Glance". Blackwell Science.

Montoya Potes Rafael. (S.F): Química organica moderna : los principios basicos y las aplicaciones de la química organica. - 2ed.

Morrison, Robert Thornton. (S.F): Química organica. - 5. ed.

Morrison, R T y Boyd, R N (1990): Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, Addison – Wesley Iberoamericana Welmington.

N.R., Krishnaswamy, (1999). "Chemistry of Natural Products: A Unified Approach". Universities Press (India).

(S.A). (1999): "Organic Chemistry, Structure and Reactivity". S. Ege. 4ª Edición. (Traducción castellana Editorial Reverté, Barcelona, 1997).

- P. Ballesteros, P. Cabildo, R.M. Claramunt y D. Sanz, (1991)., "Síntesis Orgánica". UNED.
- P. Ballesteros, R. M. Claramunt, D. Sanz y E. Teso, (2001). "Química Orgánica Avanzada". UNED.
- P. J. Kocierński, (2000). "Protecting Groups". Georg Thieme Verlag.
- P. Sikes. (1985): "Mecanismos de reacción en Química Orgánica". Reverté. Barcelona.
- P. Sykes. (1986). "A guidebook to mechanisms in Organic Chemistry". 6 th edition Longman Scientific & Technical. Exess, England.
- R. Bruckner. (2002). "Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms" Academic Press.
- R. Ikan. (1991). "Natural Products". 2 nd. Edition. Academic Press, Inc.
- R. T. Morrison, R. K. Boyd. (1997): "Organic Chemistry". 7ª Edición. Editorial: Prentice Hall, New Jersey.
- R.W. Alder, R. Baker and J.M. Brown. (1978). "Mechanisms in Organic Chemistry". Wiley Interscience. New York.
- S. Esteban, P. Cornago y C. Barthélemy. (1992): "Química Orgánica Heterocíclica". UNED
- T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle. (1999): "Organic Chemistry". 7ª Edición. Editorial: John Wiley & Sons, New York.
- T.L. Gilchrist. (1997). "Heterocyclic Chemistry". 3 th edition. Addison Wesley Longman. England.
- W. R. Peterson. (1993): "Formulación y Nomenclatura de Química Orgánica". Editorial Eunibar, 15ª Edición. Barcelona.

Fuentes Digitales

- Joaquín Recio Miñarro. (2003): "QuimicaWeb" www.quimicaweb.net/
- (S.A). (S.F): "Aldehídos y Cetonas" html.rincondelvago.com/aldehidos-y-cetonas.html
- (S.A). (S.F): "Fundamentos de Termodinámica" - "universidad autónoma de Madrid" joule.qfa.uam.es/beta-2.0/temario.php

Vladimir. (2011 Julio): www.monografias.com/trabajos11/tdequim/tdequim.shtml(S.A). (S.F):
“Clasificación por disciplina”

biblioteca.universia.net/html_bura/vernivel/params/nivel/3107.05.html