

# Curso de Química Orgánica

# Criterios de evaluación

**70%**

**20% (14PTS) TAREAS**

**60% (42PTS) EXAMENES**

**10% (7PTS) PARTICIPACIONES**

**10% (7PTS) EXPOSICION**

**30%**

**LABORATORIO**

# LABORATORIO

Cuaderno de laboratorio (bitácora)	40%
Proyecto por equipo	30%
Examen de laboratorio	20%
Trabajo en el laboratorio y participaciones	10 %
	<hr/>
	100%

## Cuaderno de laboratorio (bitácora)

Es un registro escrito del trabajo realizado tanto en el laboratorio como fuera de él para la realización exitosa de una actividad y/o experimento. Éste documento deberá contar con las siguientes características: debe ser un cuaderno exclusivo para la materia, las hojas deberán estar foliadas, se deberá escribir en la bitácora preferentemente con tinta, cada práctica deberá contar con:

- a) Título y nombre de la práctica.
- b) Fecha de realización.
- c) Cuestionario previo (con bibliografía),
- d) Objetivo,
- e) Reactivos a utilizar (es importante especificar la información más relevante sobre las MSDS de los reactivos)
- f) Procedimiento de la práctica usando dibujos del experimento y explicar con un pie de figura los pasos a seguir incluyendo, si las hay, advertencias o precauciones que deben tomarse al momento de su realización,
- g) Observaciones o notas,
- h) Actividad o cuestionario propuesto en la práctica
- i) Breve descripción del aprendizaje adquirido con la actividad o experimento.

Al inicio de cada sesión será revisada en la bitácora los puntos de *a* hasta *f* (de la lista anterior) de cada práctica para tener *derecho a realizar la práctica* correspondiente.

## **Proyecto por equipo**

Consiste en desarrollar un trabajo que permita entender la aplicación de algún concepto de la química orgánica el cual puede ser demostrativo a través de la realización de un experimento, didáctico a través de juegos y/o divulgativo a través de una investigación profunda de un tema de interés.

Las propuestas serán recibidas en la primera semana de Septiembre-2016 mediante un reporte denominado Anteproyecto.

*Los proyectos desarrollados podrán ser presentados en el evento Jornadas de Ingeniería, para aquellos estudiantes que se presenten los tres días del evento se harán merecedores a un estímulo de 5 puntos sobre el promedio global de la materia de Química Orgánica siempre y cuando publiquen el escrito del proyecto realizado en las memorias del evento.*

Si el proyecto no es presentado solo contara para la evaluación del laboratorio.

## **Examen de laboratorio**

Se realizara durante la quinta sesión de laboratorio.

## **Trabajo en el laboratorio y participaciones**

Se evaluara en cada sesión su participación en el desarrollo de las actividades o experimentos así como el conocimiento del trabajo previo de cada práctica.

# Contenido temático y calendarización

SEMESTRE: 

1	2	3	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---	---	---

Mes	D	L	M	M	J	V	S	Sem	Tema	Práctica
Agosto		15	16	17	18	19	20	1	Grupos funcionales: nomenclatura de compuestos organicos	0
	21	22	23	24	25	26	27	2	Grupos funcionales: nomenclatura de compuestos organicos	1
Septiembre	28	29	30	31	1	2	3	3	Hibridacion de orbitales atomicos y formacion de orbitales moleculares	2
	4	5	6	7	8	9	10	4	Resonancia y aromaticidad	3
	11	12	13	14	15	16	17	5	Acidos y bases. Constantes de acidez y basicidad	
	18	19	20	21	22	23	24	6	Propiedades acidas y basicas de grupos funcionales	4
Octubre	25	26	27	28	29	30	1	7	Estereoisomeria	5
	2	3	4	5	6	7	8	8	Estereoisomeria	6
	9	10	11	12	13	14	15	9	Mecanismos de reaccion	
	16	17	18	19	20	21	22	10	Jornadas de Ingeniería	
	23	24	25	26	27	28	29	11	Reacciones de ruptura y eliminacion	7
Noviembre	30	31	1	2	3	4	5	12	Reacciones de compuestos con doble ligadura y sustitucion	
	6	7	8	9	10	11	12	13	Reacciones de sustitucion aromatica electrofilica	8
	13	14	15	16	17	18	19	14	Propiedades fisicoquimicas de compuestos organicos	
	20	21	22	23	24	25	26	15	Alcoholes, eteres, epoxidos, aldehidos, cetonas, acidos	9
Diciembre	27	28	29	30	1	2	3	16	Reacciones de sintesis y transformacion	
	4	5	6	7	8	9	10	17	Exámenes ordinarios (departamentales)	
	11	12	13							

Mes	D	L	M	M	J	V	S	Se m	Tema	Práctica	Observaci ones
Agosto		15	16	17	18	19	20	1	Criterios de evaluación. Seguridad en el laboratorio	0	
	2 1	22	23	24	25	26	27	2	Manejo de material de laboratorio y preparación de disoluciones	1	
Septiembre	2 8	29	30	31	1	2	3	3	Modelos moleculares	2	
	4	5	6	7	8	9	10	4	Diferencia entre compuestos orgánicos e inorgánicos.	3	
	1 1	12	13	14	15	16	17	5			
	1 8	19	20	21	22	23	24	6	Cristalización de compuestos orgánicos	4	
Octubre	2 5	26	27	28	29	30	1	7	Reactividad de hidrocarburos	5	Examen
	2	3	4	5	6	7	8	8	Destilación	6	
	9	10	11	12	13	14	15	9	Proyectos Jornadas		
	1 6	17	18	19	20	21	22	10	Jornadas de Ingeniería		
	2 3	24	25	26	27	28	29	11	Síntesis de Aspirina	7	
Noviembre	3 0	31	1	2	3	4	5	12			
	6	7	8	9	10	11	12	13	Saponificación de grasas y aceites para la obtención de jabón	8	
	1 3	14	15	16	17	18	19	14			
	2 0	21	22	23	24	25	26	15	Exposición de artículo	9	
Diciembre	2 7	28	29	30	1	2	3	16	Entrega de calificación ordinaria		
	4	5	6	7	8	9	10	17	Exámenes Ordinarios (Departamentales)		
	1 1	12	13								

# Introducción

“La *química orgánica* comprende el estudio de los compuestos del carbono”.

## *Los números cuánticos*

### **Número cuántico principal ( $n$ )**

Este número se relaciona con la distancia promedio del electrón al núcleo del átomo un orbital particular. A mayor valor, mayor es la distancia promedio de un electrón en el orbital respecto del núcleo. Este número se asocia con los niveles de energía, en orbitales, alrededor del núcleo del átomo y puede tomar los valores enteros 1,2,3, y así sucesivamente.

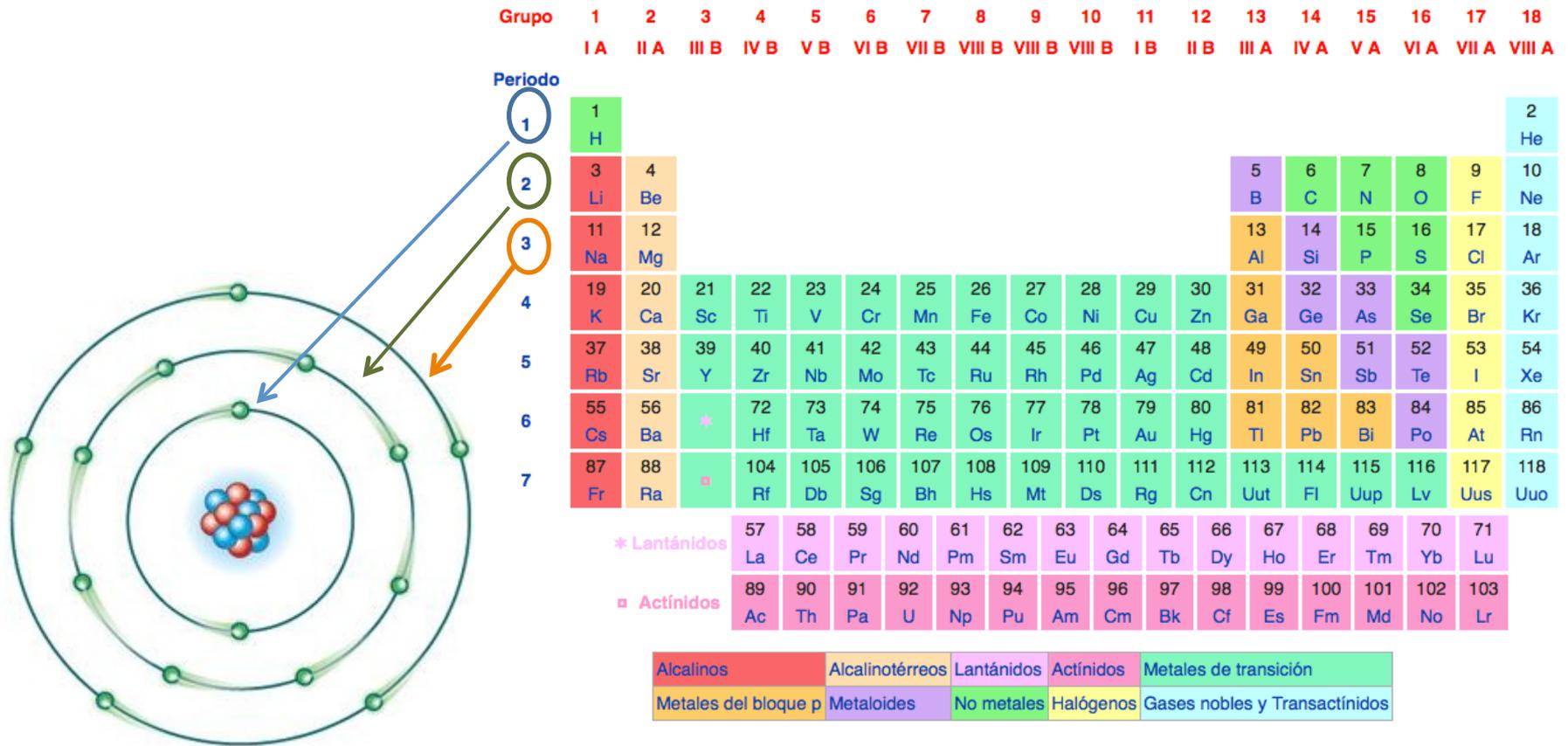


Figura 6. Representación de los niveles de energía u orbital en el modelo atómico y en la tabla periódica de los elementos.

## Número cuántico del momento angular ( $l$ )

Éste indica la forma de la orbitales. Los valores que toma  $l$  dependen del valor del número cuántico principal,  $n$ . Para un valor dado de  $n$ ,  $l$  tiene los valores enteros posibles de 0 a  $(n-1)$ .

$$\begin{array}{ccc} n = 1 & n = 2 & n = 3 \\ l = n-1 = 1-1 = 0 & l = n-1 = 2-1 = 1, 0 & l = n-1 = 3-1 = 2, 1, 0 \end{array}$$

El valor de  $l$ , en general, esta representado por las letras  $s, p, d...$

$l$	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

S: Sharp, p: principal, d: diffuse y f: fundamental.

## Número cuántico magnético ( $m_l$ )

Éste describe la orientación del orbital en el espacio. Dentro de un subnivel  $m_l$  depende del valor que tenga el número cuántico del momento angular. Para cierto valor de  $l$  existen  $(2l + 1)$  valores enteros de  $m_l$ :

$$-l, (-l, +1), \dots, 0, \dots, (+l-1), +l.$$

$$l = 0 \\ m_l = 0$$

$$l = 1 \\ m_l = -1, 0, 1$$

$$l = 2 \\ m_l = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$l = 3 \\ m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

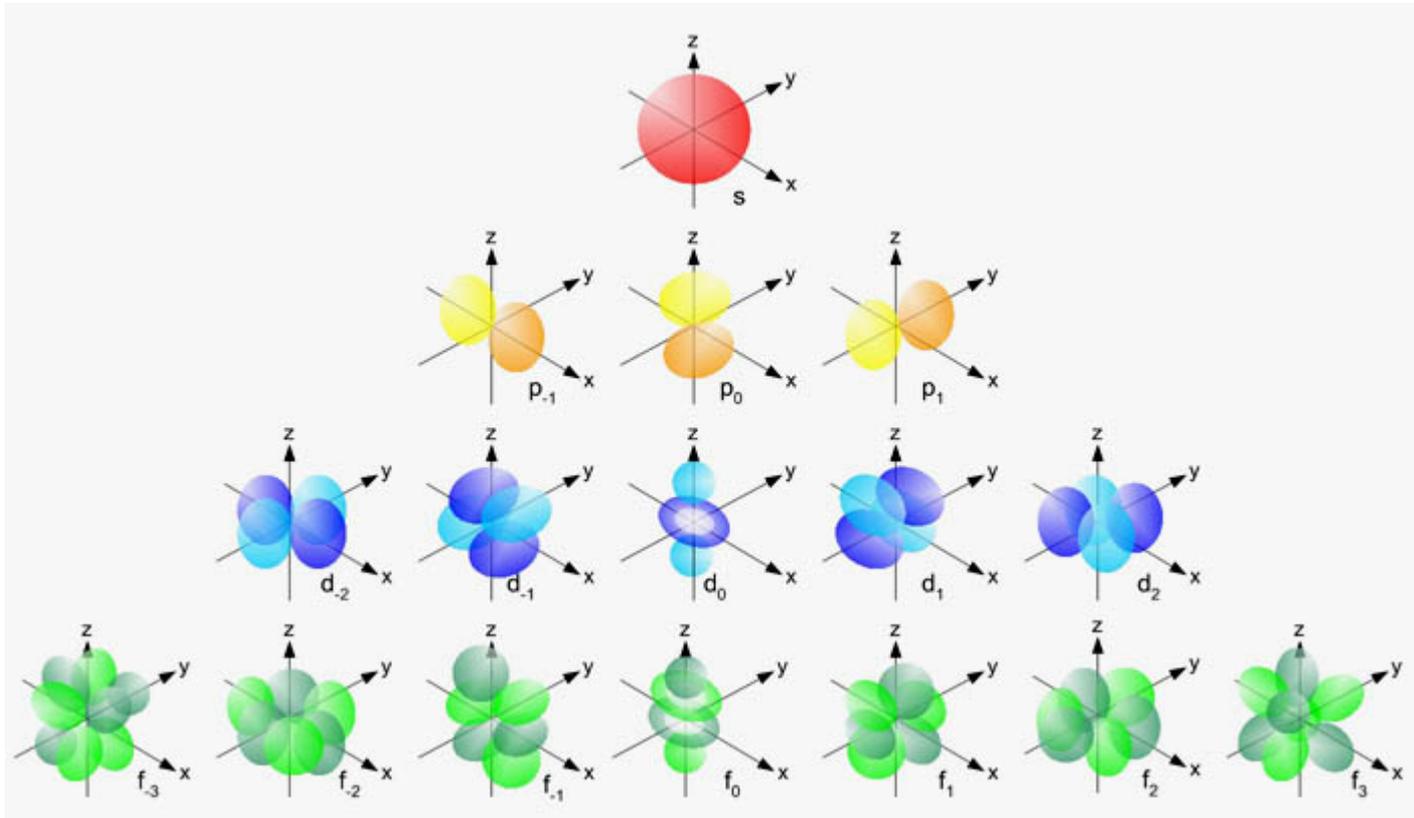


Figura 7. Representación de los orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$ .

## Número cuántico de espín electrónico ( $m_s$ )

Éste describe el giro del electrón sobre su eje pudiendo ser a favor o en contra de las manecillas del reloj. Los valores que toma son  $+1/2$  o  $-1/2$ .

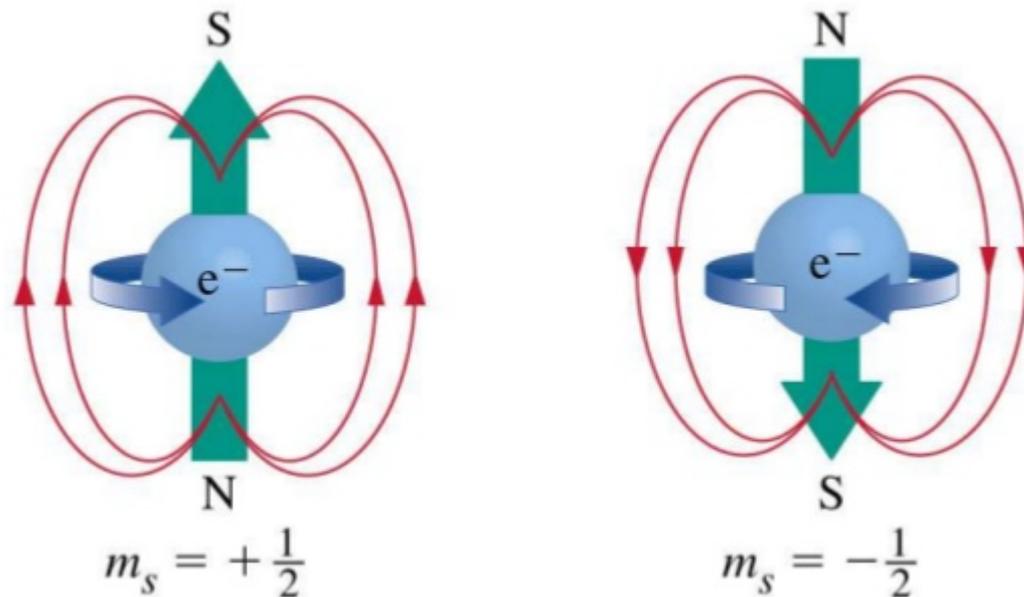


Figura 8. Representación del spin electrónico.

## *Orbitales atómicos*

**Orbital s:** se representa con una forma esférica, es decir, la región mas probable para localizar al electrón describe una trayectoria esférica alrededor de núcleo del átomo.

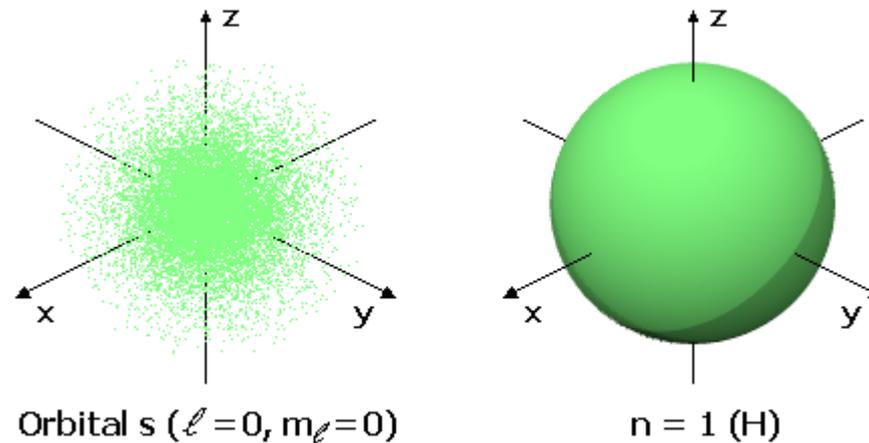


Figura 9. Representación del orbita; s.

**Orbitales  $p$ :** se representan con forma de dos lóbulos a los lados opuestos del núcleo. Estos dos lóbulos describen la región de mayor probabilidad en donde se localiza el electrón. Se tiene tres orbitales  $p$  y se clasifican como  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ .

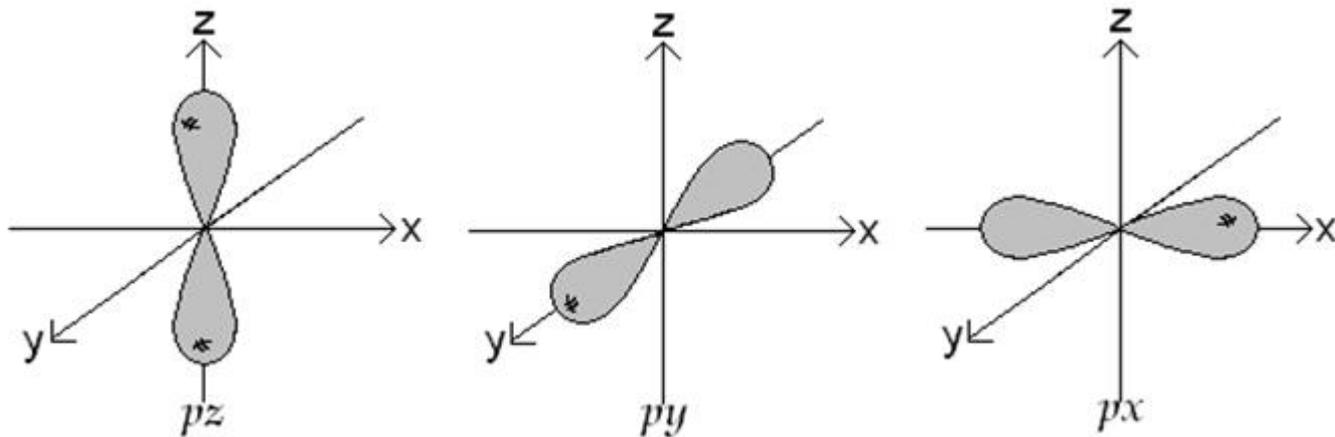


Figura 10. Representación del orbital  $p$ .

**Orbitales  $d$  y  $f$ .** Poseen formas de mayor complejidad. Se tienen cinco orbitales  $d$  y se clasifican como  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ . Y siete orbitales  $f$  con la clasificación  $fz^3$ ,  $fxz^2$ ,  $fyz^2$ ,  $fxyz$ ,  $fz(x^2-y^2)$ ,  $fx(x^2-3y^2)$  y  $fy(3x^2-y^2)$ .

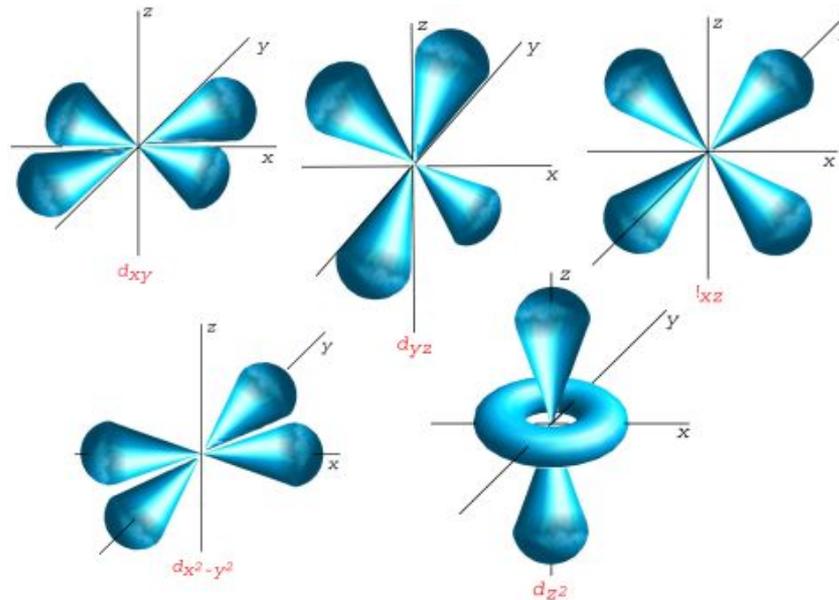


Figura 11. Representación de los orbitales  $p$  y sus diferentes orientaciones en el espacio.

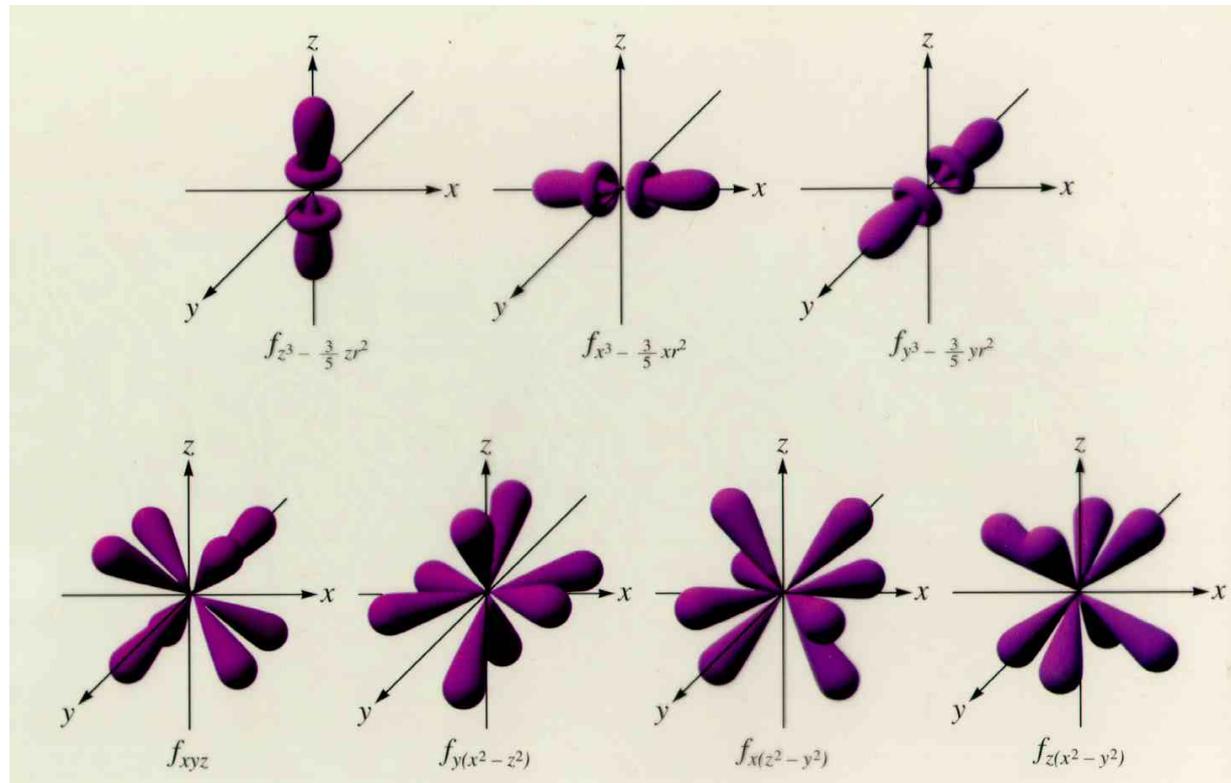


Figura 12. Representación de los orbitales  $d$  y  $f$  y sus diferentes orientaciones en el espacio.C

**Cada orbital atómico puede contener 2 electrones como máximo.**

*orbital s*  $\Rightarrow 2e^-$  x 1 orientación = **2e<sup>-</sup>** máximo  
*orbital p*  $\Rightarrow 2e^-$  x 3 orientación = **6e<sup>-</sup>** máximo  
*orbital d*  $\Rightarrow 2e^-$  x 5 orientación = **10e<sup>-</sup>** máximo  
*orbital f*  $\Rightarrow 2e^-$  x 7 orientación = **14e<sup>-</sup>** máximo

Tabla I. numero cuánticos par los primero niveles de energía.

n	l	m <sub>l</sub>	# orbital es	Orbital atómico
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
3	1	-1, 0, 1	3	2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>
	0	1	1	3s
	1	-1, 0, 1	3	3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub> , 3p <sub>z</sub>
...	...	...	...	...

## *Configuración electrónica*

Esta corresponde al acomodo o distribución de los electrones de los átomos en los diferentes niveles de energía y orbitales atómicos.

**Principio de exclusión de Pauli: “dos electrones en un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos idénticos”.**

**Principio de construcción o principio de Aufbau:** los electrones van llenando los niveles y orbitales de menor energía antes de pasar a un nivel de mayor energía.

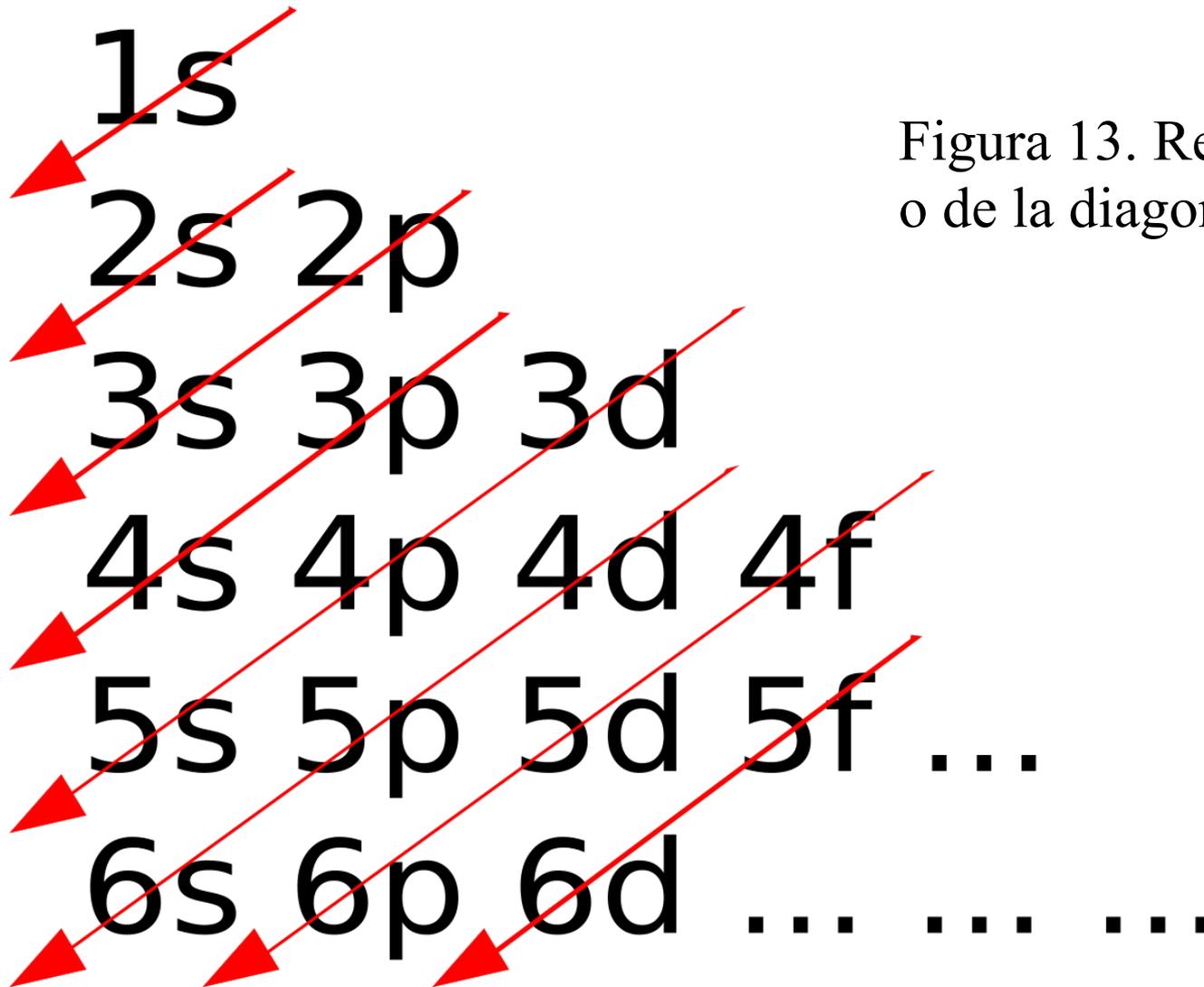


Figura 13. Regla de serrucho o de la diagonal.

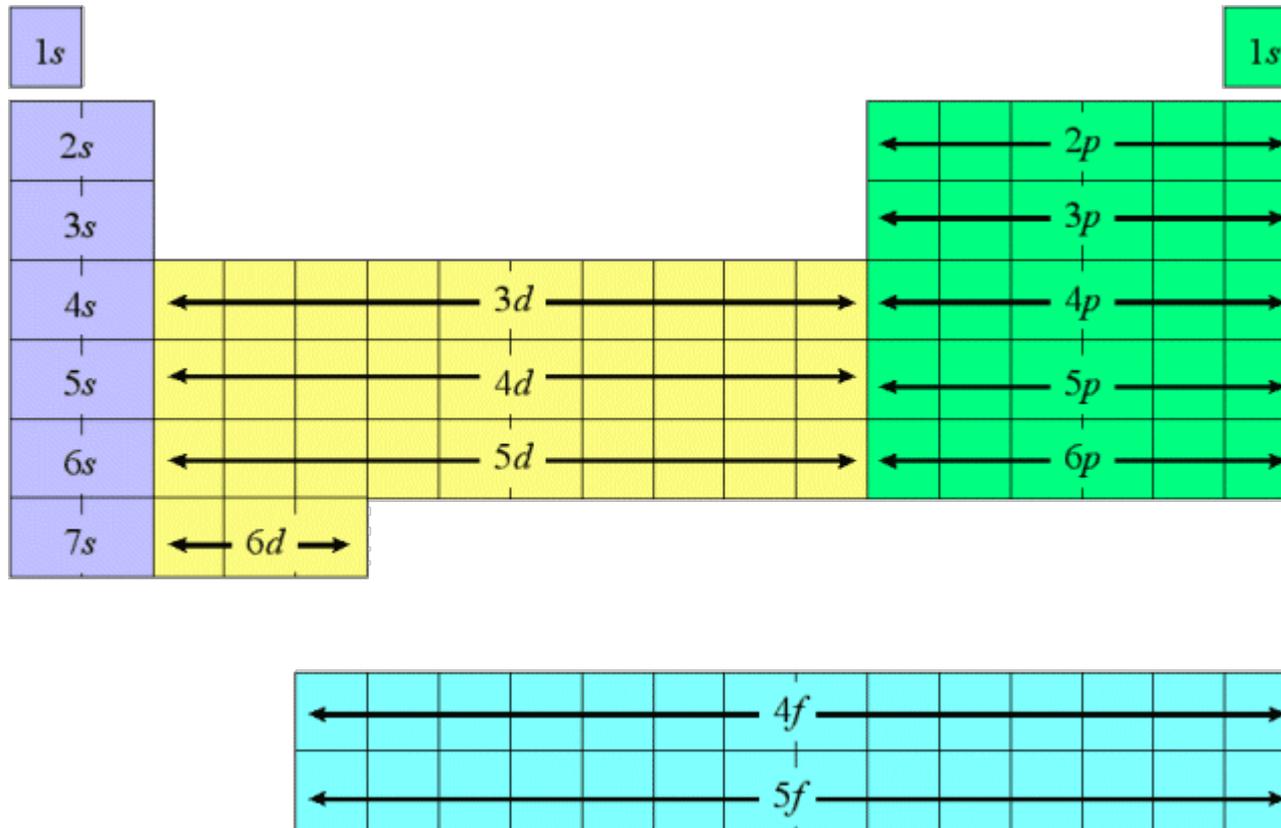
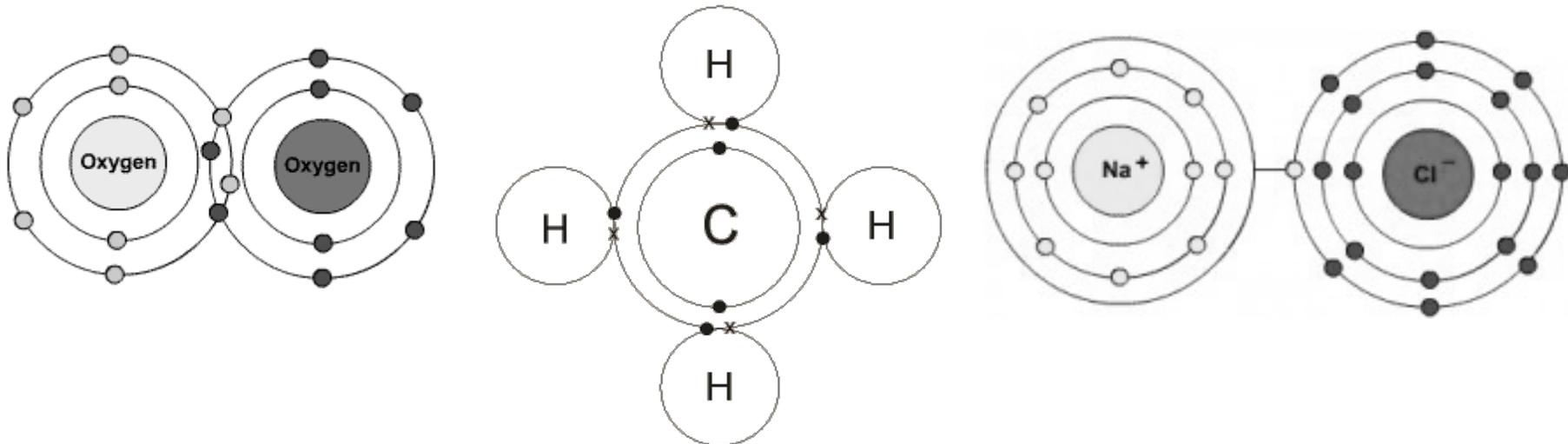


Figura 14. Distribución de los diferentes orbitales atómicos al final de la configuración electrónica de cada elemento en la tabla periódica.

***Electrones de valencia:*** corresponde a los electrones que se encuentran en el nivel de energía más alejado del núcleo del átomo. Estos electrones son los únicos que participan en la formación de enlaces químicos.

Ejemplos:

$O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $NaCl$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$



Los químicos representan a los electrones de valencia por medio de puntos ( un punto por cada electrón) alrededor el símbolo químico del elemento. Este tipo de representación de los electrones de valencia se conoce como *estructuras de Lewis*.

I	II			III	IV	V	VI	VII	0
H •									He ••
Li •	•Be •			•B •	•C •	•N •	•O •	•F •	•Ne ••••
Na •	•Mg •			•Al •	•Si •	•P •	•S •	•Cl •	•Ar ••••
K •	•Ca •			•Ga •	•Ge •	•As •	•Se •	•Br •	•Kr ••••
Rb •	•Sr •			•In •	•Sn •	•Sb •	•Te •	•I •	•Xe ••••
Cs •	•Ba •			•Tl •	•Pb •	•Bi •	•Po •	•At •	•Rn ••••

## *El enlace covalente.*

Este tipo de enlace se lleva a cabo por compartición de electrones entre los átomos que forman el enlace químico.

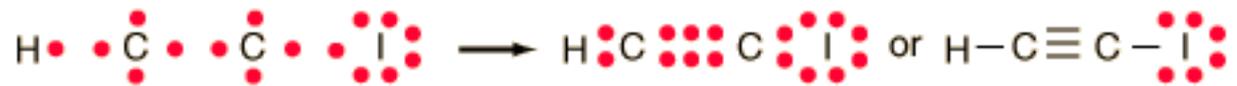
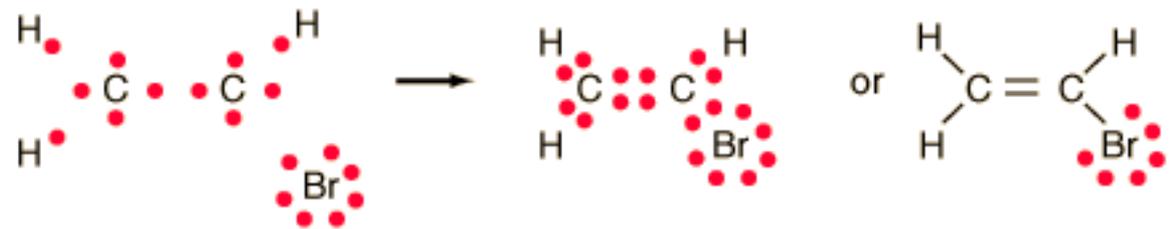
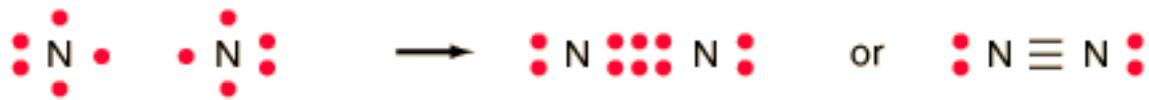
Los enlaces covalentes se representan a través de las estructuras de Lewis. En este tipo de enlace se debe cumplir la regla del octeto y esta dice que en un enlace covalente de deben completar 8 e- en el nivel de valencia para cada átomo que participa en el enlace.

*\*Pares de electrones libres*

*\*Enlaces sencillos*

*\*Enlaces dobles*

*\*Enlaces triples*



## *El enlace covalente polar y no polar.*

En el enlace covalente polar los electrones no se comparten por igual ya que pasan mas tiempo en la vecindad de un átomo que del otro por tanto hay un desplazamiento de la densidad electrónica.

Ejemplc



HCl  
Molécula polar covalente.



H<sub>2</sub>

Moléculas no polares.



Cl<sub>2</sub>

# Unidad I Grupos funcionales, formacion de enlaces y estructura molecular

## 1.1 Grupos funcionales

Para facilitar el estudio de la química del carbono, los compuestos se agrupan en ***grupos funcionales***. Estos grupos engloban compuestos con estructuras similares, y por lo tanto, propiedades físicas y químicas muy parecidas.

Los grupos funcionales son átomos o grupos de átomos unidos a cadenas de hidrocarburos alifáticas o aromáticas y es la zona de reactividad de las moléculas.

Las reglas de nomenclatura de la IUPAC para los compuestos con diferentes grupos funcionales son semejantes, sólo se tiene que tomar en consideración el o los grupos presentes en las moléculas para indicar cuál es el sustituyente de un grupo funcional. En general la nomenclatura esta formada por dos partes, un prefijo que indica el numero de carbonos en la cadena y la terminación que caracteriza la función.

# Alcanos

Estos compuestos se componen sólo de átomos de carbono y de hidrógeno y tienen únicamente enlaces **sencillos**.

La fórmula general de la molécula de un alcano no cíclico es  $C_nH_{2n+2}$ , donde  $n$  es cualquier número entero . La fórmula general de un alcano cíclico es  $C_nH_{2n}$ , pues la estructura cíclica reduce en dos el número de hidrógenos

Sus nombres forman la **base** para los nombres de casi todos los compuestos orgánicos siguiendo una **nomenclatura sistemática**.

**Para nombrarlos: (nomenclatura IUPAC** porque fue diseñada por una comisión de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) )

1. Determinar el número de carbonos de la cadena más larga, llamada cadena principal del alcano. Obsérvese en las figuras que no siempre es la cadena horizontal.

Número de carbonos	Fórmula molecular	Nombre	Estructura condensada
1	CH <sub>4</sub>	metano	CH <sub>4</sub>
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etano	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>

## Nomenclatura de los sustituyentes alquil

Al eliminar un hidrógeno de un alcano se obtiene un **sustituyente alquilo** (o grupo alquil). Los sustituyentes alquilo se designan reemplazando el sufijo “ano” del alcano por “il” o “ilo”. Se utiliza la letra “*R*” para señalar cualquier grupo alquilo.

$\text{CH}_3\text{—}$   
un grupo metil

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$   
un grupo etil

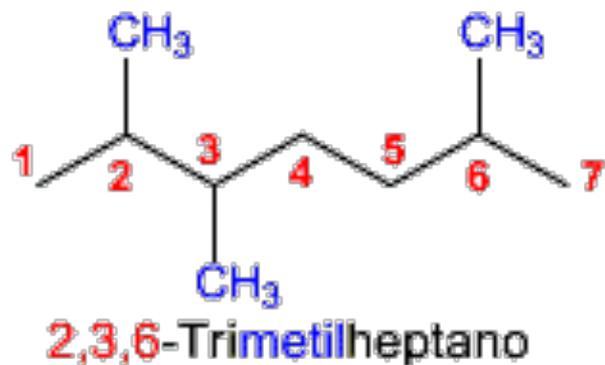
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$   
un grupo propil

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$   
un grupo butil

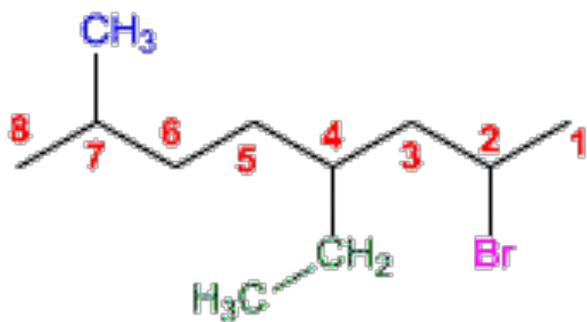
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$   
un grupo pentil

$\text{R—}$   
cualquier grupo alquilo

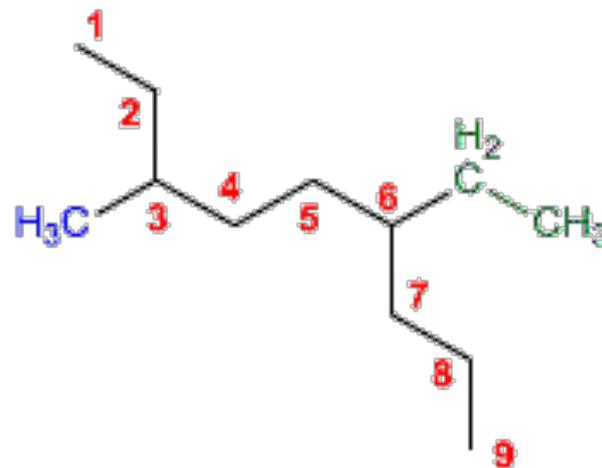
2. Nombran sustituyentes acompañados de un localizador que indique su posición dentro de la cadena principal. La numeración parte del extremo más cercano a un sustituyente. Si por ambos lados hay sustituyentes a igual distancia de los extremos, se tienen en cuenta el resto de sustituyentes del alcano.



3. El nombre del alcano comienza especificando los sustituyentes, ordenados alfabéticamente y precedidos de sus respectivos localizadores. Para terminar, se indica el nombre de la cadena principal.

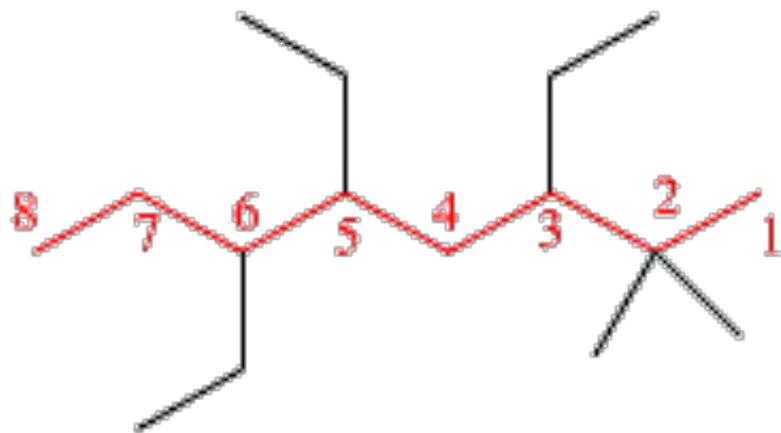


**2-Bromo-4-etil-7-metil**octano

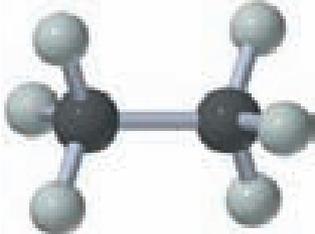
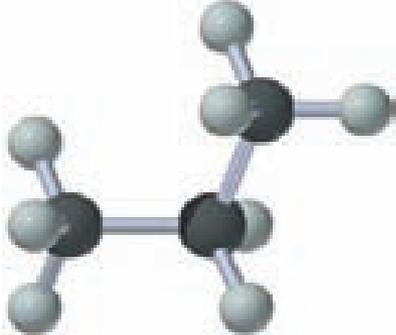
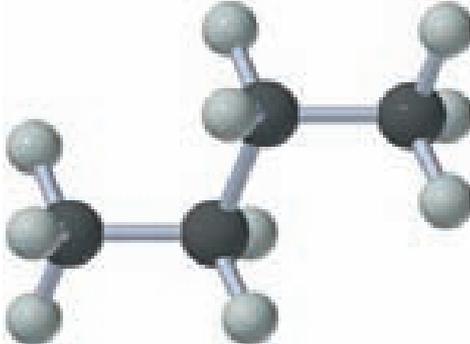


**6-Etil-3-metil**nonano

4. Si varios sustituyentes son iguales, se emplean los prefijos di, tri, tetra, penta, hexa, para indicar el número de veces que aparece cada sustituyente en la molécula. Los localizadores se separan por comas y debe haber tantos como sustituyentes.



**3,5,6-Trietil-2,2-dimetiloctano**

nombre	estructura de Kekulé	estructura condensada	modelo de esferas y postes
metano	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>4</sub>	
etano	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	
propano	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
butano	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

A medida que número de carbonos de un alcano aumenta más allá de tres, se incrementa el número de estructuras posibles.

Por ejemplo:  $C_6H_{14}$



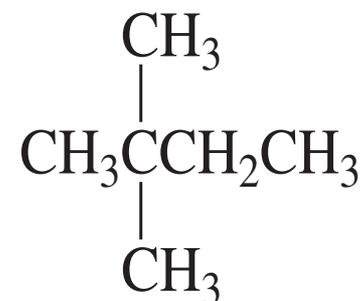
hexano

hexano



isohexano

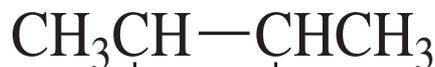
2-metilpentano



2,2-dimetilbutano



3-metilpentano



2,3-dimetilbutano

## Ejercicios:

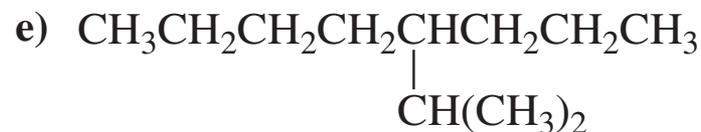
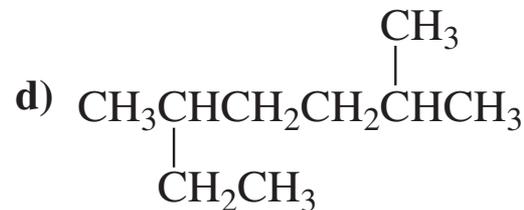
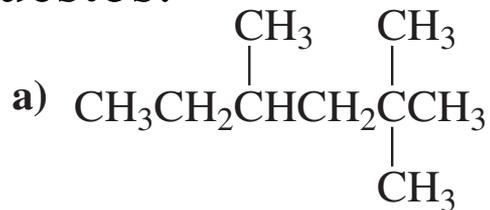
1. Dibuje las estructuras y encuentre el nombre los isómeros estructurales con fórmula molecular  $C_4H_{10}$ .

2. Dibuje la estructura de cada uno de los siguientes compuestos:

a) 2,3-dimetilhexano. b) 4-isopropil-2,4,5-trimetilheptano.

c) 2,2-dimetil-4-propiloctano. d) 4-isobutil-2,5-dimetiloctano.

3. Encuentre el nombre sistemático de cada uno de los siguientes compuestos:



# Alquenos

Los hidrocarburos que tienen un enlace *doble* carbono-carbono se denominan **alquenos**

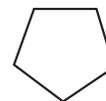
La fórmula molecular general de un *alqueno no cíclico* también es  $C_nH_{2n}$  porque, como resultado de un enlace doble, un alqueno tiene dos hidrógenos menos que un alcano con el mismo número de carbonos. De tal modo, la fórmula molecular general de un *alqueno cí- clico* debe ser  $C_nH_{2n-2}$ .



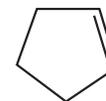
un alcano



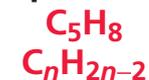
un alqueno



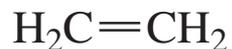
un alcano cíclico



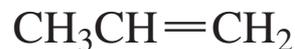
un alqueno cíclico



En un alqueno, el enlace doble es el grupo funcional. El nombre sistemático de un alqueno se obtiene reemplazando la terminación "ano" del nombre del hidrocarburo base con el sufijo "eno" y la posición del doble enlace se indica mediante el número inmediato previo al alqueno.



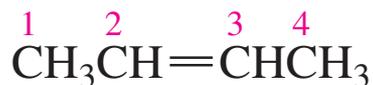
**eteno**  
**etileno**



**propeno**  
**propileno**



**1-buteno**



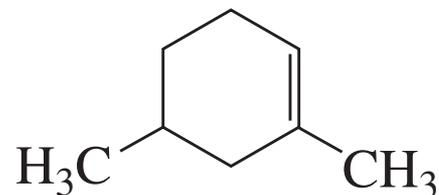
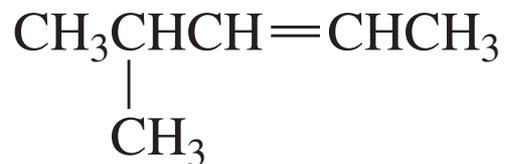
**2-buteno**



**2-hexeno**

## Ejercicios:

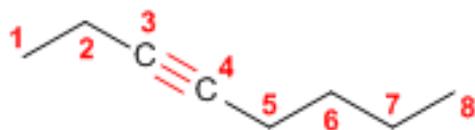
1. Encuentre el nombre sistemático de cada uno de los siguientes compuestos:



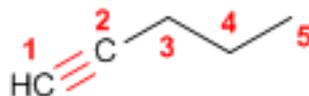
# Alquinos

Los alquinos responden a la fórmula  $C_nH_{2n-2}$  y se nombran sustituyendo el sufijo -ano del alca-no con igual número de carbonos por -ino.

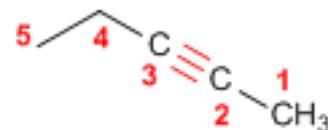
Para nombrarlos: se elige como cadena principal la de mayor longitud que contiene el triple enlace. La numeración debe otorgar los menores localizadores al triple enlace.



Oct-3-ino

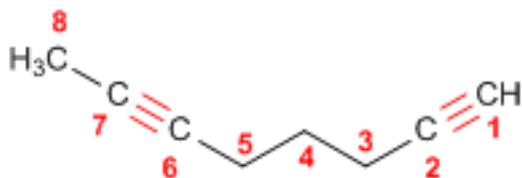


Pent-1-ino

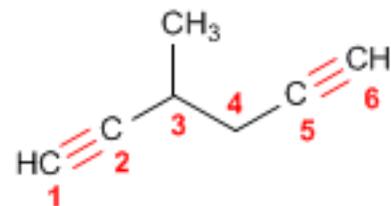


Hex-2-ino

Cuando la molécula tiene más de un triple enlace, se toma como principal la cadena que contiene el mayor número de enlaces triples y se numera desde el extremo más cercano a uno de los enlaces múltiples, terminando el nombre en -diino, triino, etc.



Octa-1,6-diino



3-Metilhexa-1,5-diino

Si el hidrocarburo contiene dobles y triples enlaces, se procede del modo siguiente:

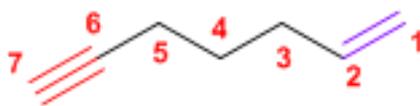
1. Se toma como cadena principal la que contiene al mayor número posible de enlaces múltiples, prescindiendo de si son dobles o triples.

2. Se numera para que los enlaces en conjunto tomen los localizadores más bajos. Si hay un doble enlace y un triple a la misma distancia de los extremos tiene preferencia el doble.

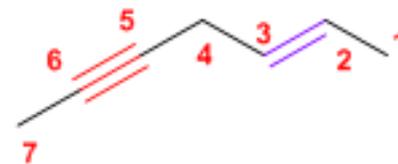
3. Si el compuesto tiene un doble enlace y un triple se termina el nombre en -eno-ino; si tiene dos dobles y un triple, -dieno-ino; con dos triples y un doble la terminación es, -eno-diino



Hept-5-eno-1-ino



Hept-1-eno-6-ino



Hept-2-eno-5-ino

# Halogenuros de alquilo

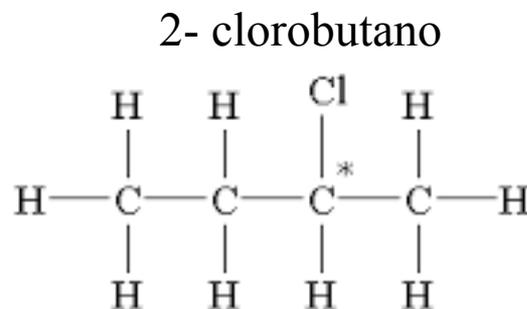
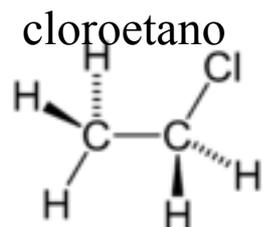
## R-X

En estos compuestos los átomos del hidrogeno del hidrocarburo son sustituidos por átomos de halógenos formando derivados halogenados.



Para nombrar el halógeno se antepone el numero del carbono(s) en donde esta ligado, empleando prefijos bi, tri, etc., según las veces que aparezca el halógeno en la molécula y al final se pone el nombra del hidrocarburo.

Ejemplos:



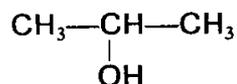
# Alcoholes

## R-OH

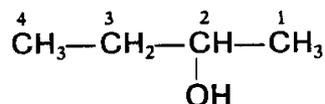
En estos compuestos resultan de la sustitución de los átomos del hidrogeno del hidrocarburo por el radical oxidrilo “OH”.

Para nombrarlos se nombra el hidrocarburo correspondiente y la terminación “ol” o la terminación “ílico”. La posición del radical “OH” (el numero del carbono donde esta ligado) se indica antepuesto al nombre del alcohol.

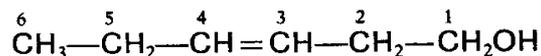
Ejemplos:



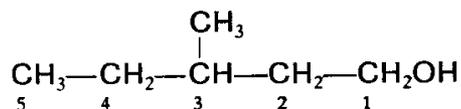
2-propanol



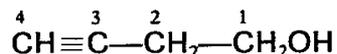
2-butanol



3-hexen-1-ol



3-metil-1-pentanol



3-butin-1-ol

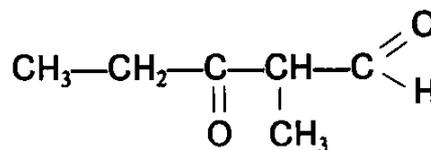
# Aldehidos

## R-CH=O

En estos compuestos resultan cuando a un carbono primario de un hidrocarburo se le sustituyen dos átomos de hidrogeno por un oxigeno.

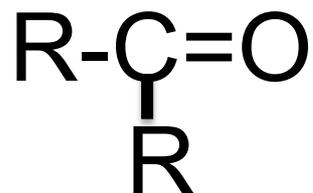
Para nombrarlos primero se nombra el hidrocarburo correspondiente y con la terminación “al”.

Ejemplos:



2-metil-3-oxopentanal

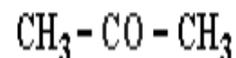
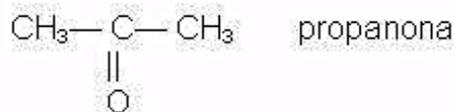
# Cetonas



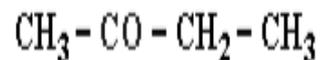
En estos compuestos se parecen a los aldehídos, resultan cuando a un carbono primario se le sustituyen dos átomos de hidrogeno por un oxigeno y además esta ligado a un carbón secundario.

Para nombrarlos primero se nombra el hidrocarburo correspondiente y con la terminación “ona” o bien se pueden nombrar considerando los radicales que están a su alrededor y al final la palabra cetona.

Ejemplos:

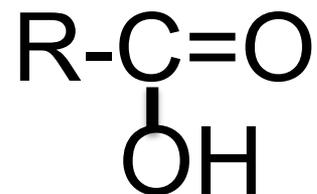


dimetilcetona



etilmetilcetona

# Ácidos Orgánicos



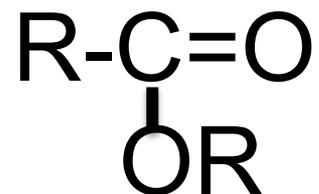
En estos compuestos son derivados de los aldehídos por adición de otro átomo de oxígeno.

Para nombrarlos primero se nombra el hidrocarburo correspondiente y con la terminación “oico” y anteponiendo la palabra acido.

Ejemplos:

H—COOH	ácido metanoico
CH <sub>3</sub> —COOH	ácido etanoico
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	ácido propanoico
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	ácido butanoico
CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH	ácido pentanoico
HOOC—COOH	ácido etanodioico
HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH	ácido propanodioico
HOOC—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	ácido butanodioico
HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH	ácido pentanodioico

# Ésteres Orgánicos

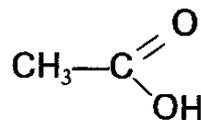


En estos compuestos son derivados de los ácidos por sustitución del átomo de hidrogeno por un radical alquilo.

Para nombrarlos primero se nombra la parte acida correspondiente con la terminación “oato” seguido por la posición y el nombre del radical alquilo.

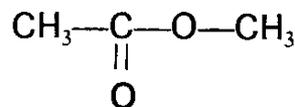
Ejemplos:

*Ácido*



Ácido etanoico  
(acético)

*Éster*



Etanoato de metilo  
(acetato)

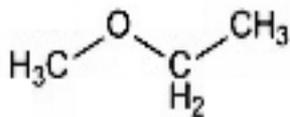
# Éteres

## R-O-R

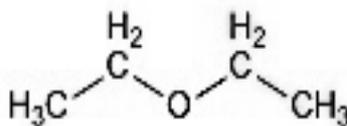
Estos compuestos tienen dos radicales alquilo ligados con un átomo de oxígeno.

Para nombrarlos se emplea la palabra éter seguida del nombre de los radicales alquilo.

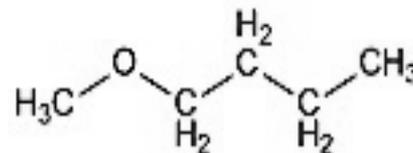
Ejemplos:



Etil metil éter



Diethyl éter



Butil metil éter

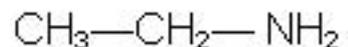
# Aminas



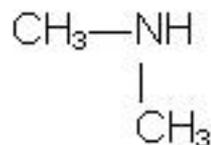
Estos compuestos son derivados del amoniaco ( $NH_3$ ), por sustitución de los hidrógenos por radicales alquilo, por lo pueden ser primarias, secundarias, o terciarias.

Se nombran agregando la palabra amina a continuación del nombre del radical(es) alquilo y este va precedido de los prefijos di o tri en el caso de que sean dos o tres radicales.

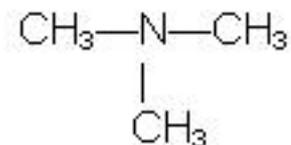
Ejemplos:



Etilamina



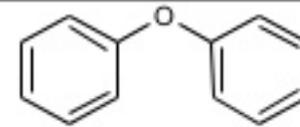
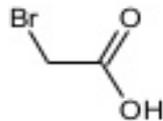
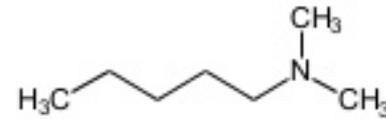
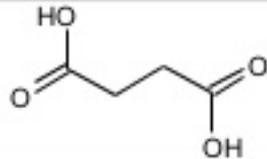
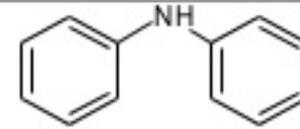
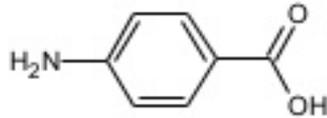
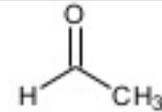
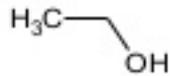
Dimetilamina

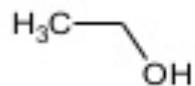


trimetilamina

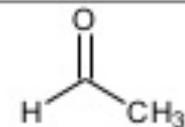
# Ejercicios:

Escriba el nombre correcto de los siguientes compuestos:

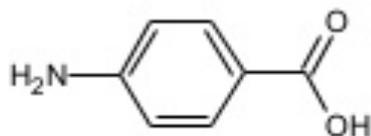




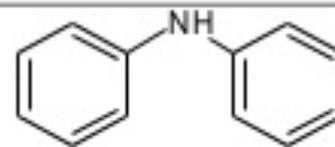
25. Etanol



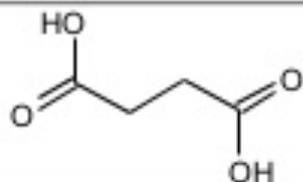
26. Etanal (acetaldehído)



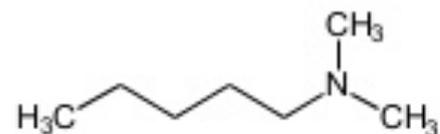
27. Ácido p-aminobenzoico



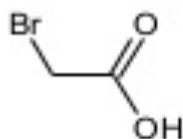
28. Difenilamina



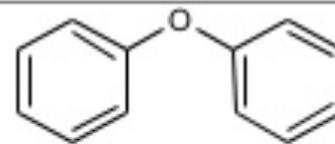
29. Ácido butanodiolico



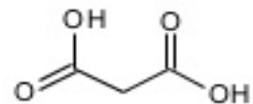
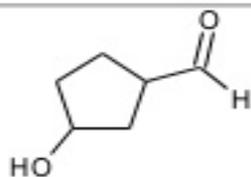
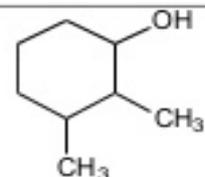
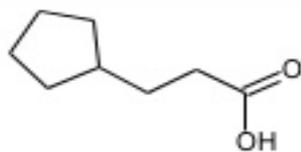
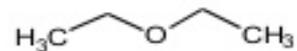
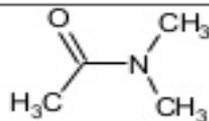
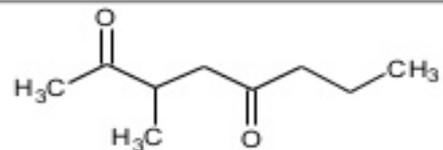
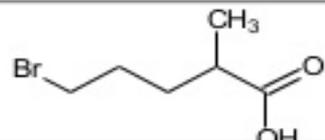
30. N,N-Dimetilpentanamina

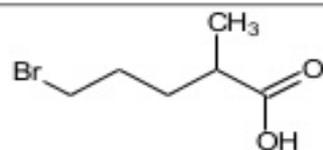


31. Ácido bromoacético (ácido bromoetanoico)

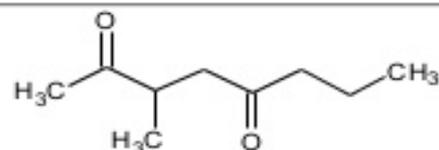


32. Difenil éter

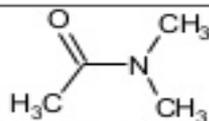




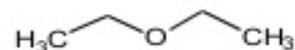
33. Ácido 5-bromo-2-metilpentanoico



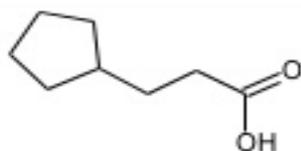
34. 3-Metil-2,5-octanodiona



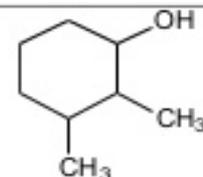
35. N,N-Dimetiletanamida



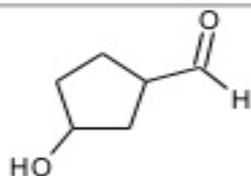
36. Dietil éter



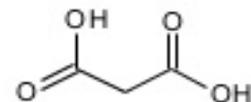
37. Ácido 3-ciclopentilpropanoico



38. 2,3-Dimetilciclohexanol



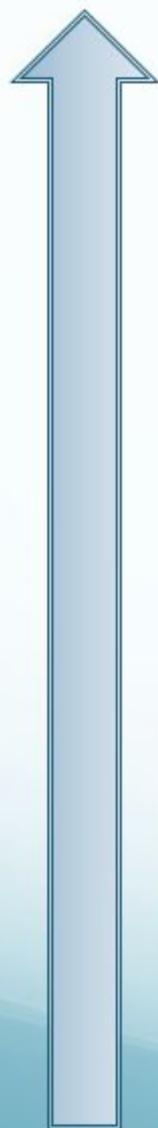
39. 3-Hidroxiciclohexanocarbaldehido



40. Ácido propanodioico

	<i>Nombre de la función</i>	<i>Grupo funcional y fórmula general</i>
1. HIDROCARBUROS	1.1. Alcanos (Parafinas)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \end{array}$
	1.2. Alquenos (Olefinas)	$\begin{array}{c} \text{—CH=CH—} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n} \end{array}$
	1.3. Alquinos (Acetilenos)	$\begin{array}{c} \text{—C}\equiv\text{C—} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n-2} \end{array}$
	1.4. Hidrocarburos cíclicos	
	1.5. Hidrocarburos aromáticos	
	1.6. Derivados halogenados	R—X
2. COMPUESTOS OXIGENADOS	2.1. Alcoholes	R—CH <sub>2</sub> OH
	2.2. Fenoles	Ar—OH
	2.3. Éteres	R—O—R'
	2.4. Aldehídos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
	2.5. Cetonas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—R}' \end{array}$
	2.6. Ácidos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
	2.7. Ésteres (y sales)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—O—R}' \end{array}$
3. COMPUESTOS NITROGENADOS	3.1. Aminas	R—NH <sub>2</sub>
	3.2. Amidas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—NH}_2 \end{array}$
	3.3. Nitrilos	R—C≡N
	3.4. Nitrocompuestos	R—NO <sub>2</sub>

# Jerarquía de grupos funcionales

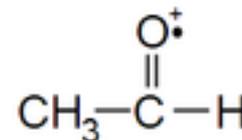
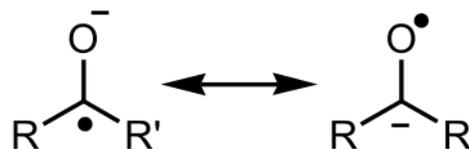
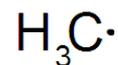
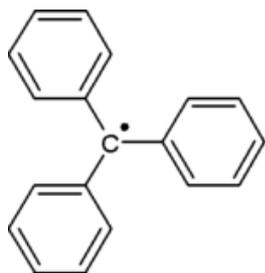
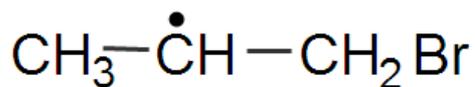


Grupo funcional	Nombre:	Nomenclatura:
-COOH	Grupo Carboxilo	ácido _____ oico
-COO <sup>-</sup>	Grupo Carboxilato	ácido _____ ato
-CONH <sub>2</sub>	Grupo Amida	_____ amida
-C≡N	Grupo Nitrilo	_____ nitrilo
-COH	Grupo Aldehído	_____ aldehído (al)
-CO-	Grupo Cetona	_____ ona
-OH	Grupo Alcohol	_____ hidroxí (ol)
-NH <sub>2</sub>	Grupo Amina	_____ amina
-O-	Grupo Éter	_____ eter (metoxi)
C≡C	Grupo Alquino	_____ ino
C=C	Grupo Alqueno	_____ eno
C-C	Grupo Alcano	_____ ano
-CH <sub>3</sub>	Grupo ___ Alquilo	_____ il (o)

# Radicales

Especie química que posee electrones desapareados por lo que tiene gran poder reactivo. Es también conocido como grupo sustituyente que hace referencia a una especie hidrocarbonada. Pueden ser: alquilos, arilos, primarios, secundarios o terciarios. Con carga: neutros, anionicos y cationicos.

Ejemplos:



## Tablas de los Radicales Orgánicos

Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
-CH <sub>3</sub>	Metil	-CH=CH <sub>2</sub>	Vinil
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Etil	-CH=CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propenil
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propil	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Alil
	Isopropil	=CH <sub>2</sub>	Metileno
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Butil	-C≡CH <sub>2</sub>	Etil
	Isobutil	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Propargil
	Secbutil	-C≡C-CH <sub>2</sub>	Propinil
	Terbutil		Isobutnil
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Pentil	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Crotil
	Isopentil		Ciclopropil
	Secpentil		Ciclobutil
	Terpentil		Ciclopentil
	Neopentil		Ciclohexil
	Alfa-Naftil		Fenil
	Beta-Naftil	-CH <sub>2</sub> -	Bencil

## 1.2 Propiedades físicas generales de compuestos orgánicos

Algunas de las propiedades físicas a tener en cuenta son: polaridad del compuesto, punto de fusión, punto de ebullición, fuerzas intermoleculares (interacciones dipolo-dipolo) y solubilidad.

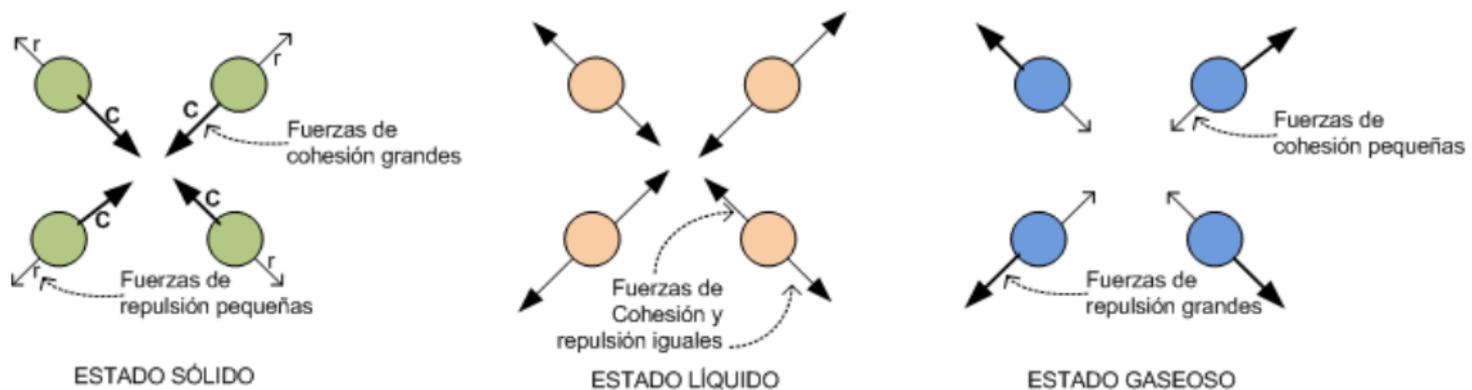
# PUNTO DE FUSIÓN

El punto de fusión da el cambio de un arreglo ordenado de partículas en el rededes cristalinas a uno más desordenado que caracteriza a los líquidos. La fusión se produce cuando se alcanza una temperatura en la que la energía cinética de las partículas es suficientemente grande como para vencer las fuerzas que las mantiene en sus lugares.

En organica se forman unidades estructurales llamadas moléculas, en estas las fuerzas de atracción son mucho más débiles por lo queno se debe suministrar energía para romper enlaces entre carbono e hidrógeno.

# PUNTO DE EBULLICION

El punto de ebullición implica la separación de moléculas individuales, o pares de iones con carga opuesta, del seno del líquido. Esto sucede, cuando se alcanza una temperatura suficiente para que la energía interna de las partículas alcance a superar las fuerzas de cohesión que las mantienen en el líquido.



# FUERZAS INTERMOLECULARES

¿Qué tipos de fuerzas mantienen juntas a las moléculas neutras?. Se ha podido demostrar que son de naturaleza electrostática, es decir, cargas positivas atraen cargas negativas. Hay tres clases de fuerzas intermoleculares: *interacciones ión-ión, dipolo-dipolo y fuerzas de London o de Van der Waals.*

Un tipo de atracción dipolar particularmente fuerte, es el *punte de hidrógeno*, en el cual un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente y al otro con fuerzas puramente electrostáticas. Como resultado de esta interacción dipolar, las moléculas polares generalmente se unen entre sí más firmemente que las no polares de peso molecular comparable.

En los compuestos covalentes apolares (como los alcanos) se ha demostrado la existencia de fuerzas entre las moléculas de estos compuestos,tales atracciones se conocen como *fuerzas de London o de Van der Waals*.

# SOLUBILIDAD

Cuando se disuelve un sólido o un líquido, las moléculas se separan una de otra y el espacio entre ellas pasa a ser ocupado por moléculas del solvente. Durante la disolución, tal como en la fusión y en la ebullición, se debe suministrar energía para vencer las fuerzas intermoleculares.

Las características de solubilidad de los compuestos orgánicos están determinadas fundamentalmente por su polaridad. Los compuestos no polares o débilmente polares se disuelven en solventes no polares o apenas polares.

“Una sustancia disuelve a otra similar”

# ENLACE COVALENTE POLAR

En la mayoría de los compuestos orgánicos el átomo de carbono se enlaza a átomos más electronegativos, esta situación conduce a la polarización del enlace covalente, al estar el par de electrones más próximo al átomo electronegativo éste sustentará una densidad de carga negativa ( $\delta(-)$ ), mientras que el otro átomo del enlace adopta una densidad de carga positiva ( $\delta(+)$ ).

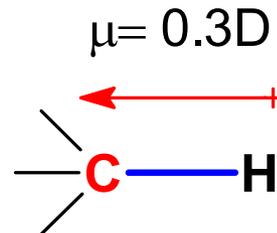
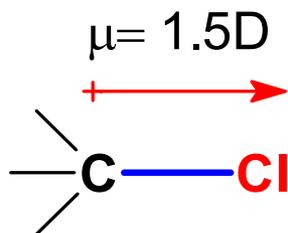
La polarización de ese enlace se mide mediante su momento dipolar ( $\mu$ ).

# MOMENTO DIPOLAR DE ENLACE

Este descriptor fisicoquímico es un vector cuya dirección es del enlace covalente a estudio, su sentido es hacia el átomo electronegativo y el módulo resulta, del producto escalar entre la carga del átomo (la carga positiva o la negativa) y la distancia entre las cargas.

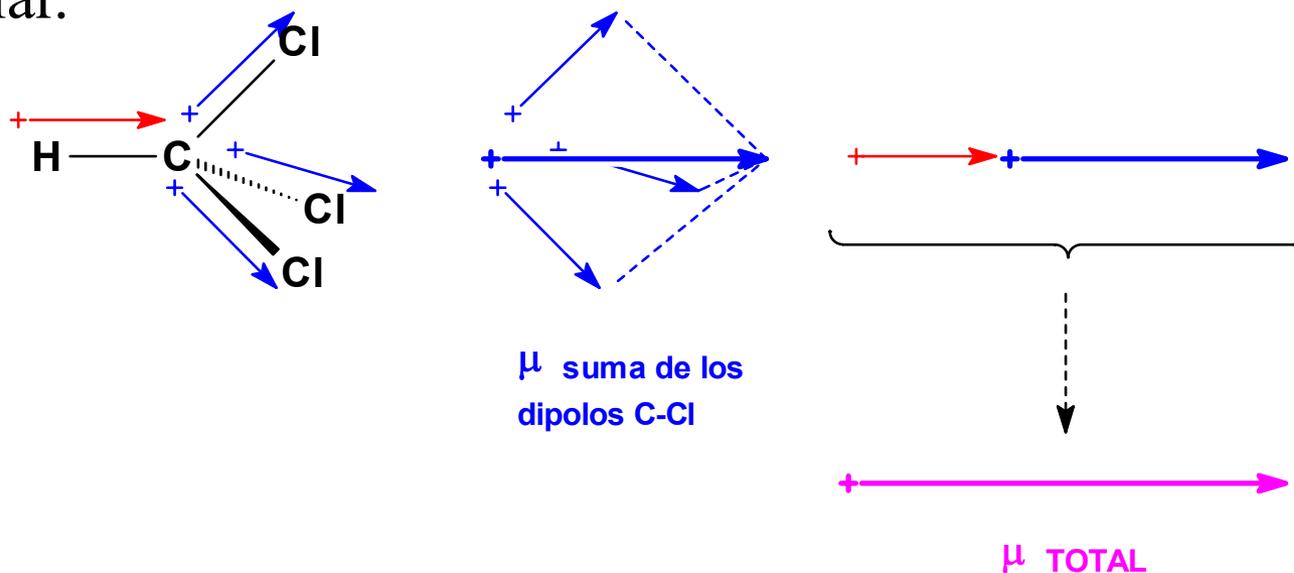
La unidad del momento dipolar es el Debye (D)

$$\mu = q \times d$$



# MOMENTO DIPOLAR MOLECULAR

Los momentos dipolares de enlace pueden promover la existencia de un momento dipolar molecular. Éste será el resultado de la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace. Sin embargo, en una molécula, de un momento dipolar de enlace no garantiza que la misma posea momento dipolar molecular.

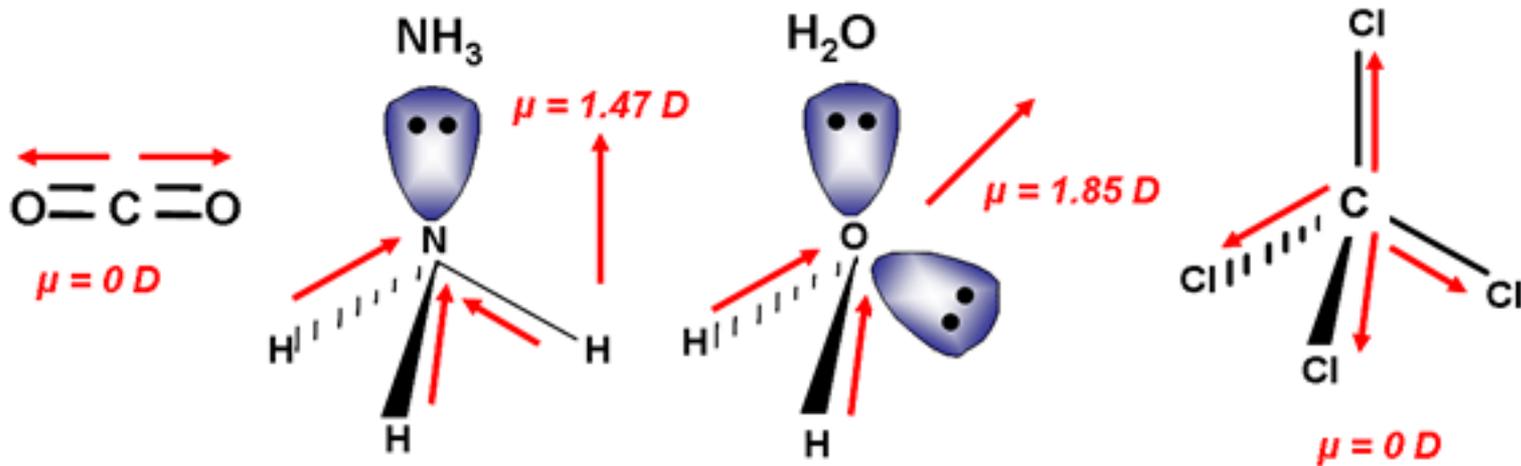


## Las moléculas con pares de electrones libres:

- se polarizan
- tienen momento dipolar

## Las moléculas simétricas:

- no son polares
- tienen un momento dipolar cero



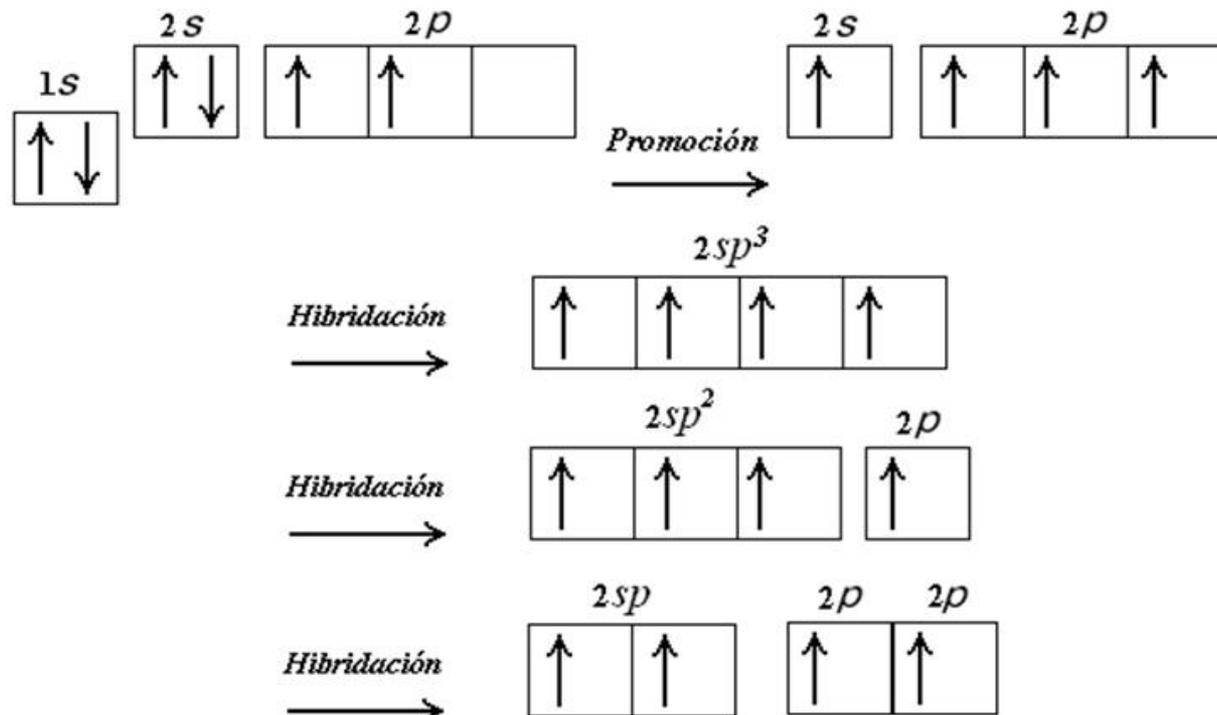
# Hibridación

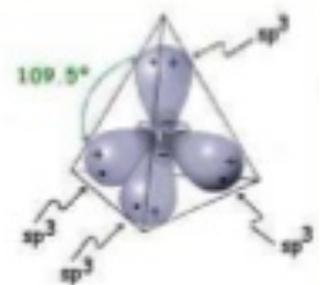
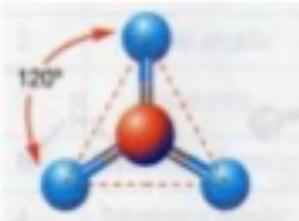
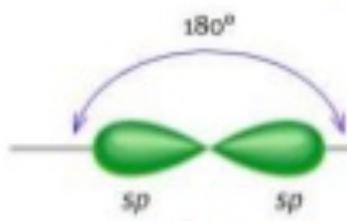
En Química la **hibridación** es el proceso que consiste en mezclar a través de la energía orbitales atómicos para obtener orbitales híbridos.

**Hibridación  $sp^3$** : en esta hibridación se forman cuatro orbitales híbridos resultantes de la combinación de un orbital s y tres p. En esta hibridación el carbono forma 4 enlaces sencillos.

**Hibridación  $sp^2$** : en esta hibridación se combinan solo dos orbitales -p- con un orbital -s- formándose 3 orbitales híbridos. El carbono forma un enlace doble y dos sencillos.

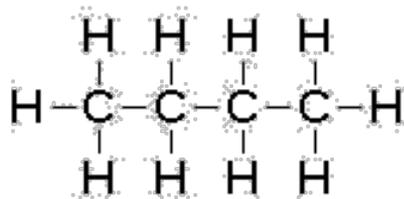
**Hibridación sp:** en esta hibridación solo se combinan un orbitale -p- con un orbital -s- formándose 2 orbitales híbridos. El carbono forma un triple enlace y uno sencillo.



Tipo de Hibridación	No. de orbitales	Tipo de enlace C-C, C=C ó C≡C	Geometría	Angulo	Imagen de la geometría
SP <sup>3</sup>	S,P,P,P	C-C Simple	Tetraédrica	109.5°	
SP <sup>2</sup>	S,P,P	C=C Doble	Trigonal plana	120°	
SP	S,P	C≡C Triple	Lineal	180°	

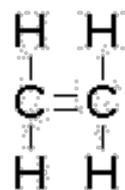
**Ejercicios:** determine la hibridación de todos los carbonos en los siguientes compuestos.

a)



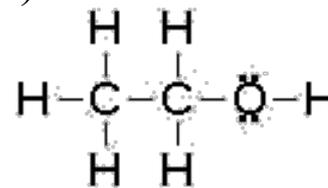
butano

b)



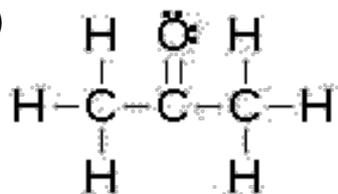
etileno

c)



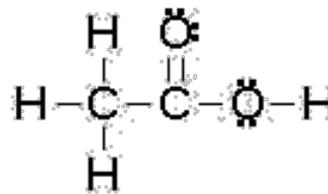
etanol

d)



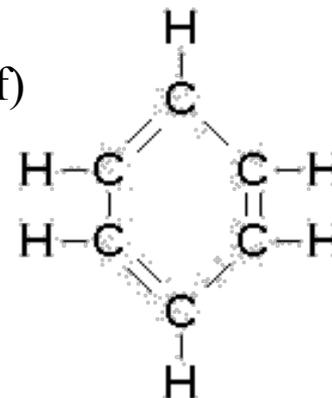
acetona

e)



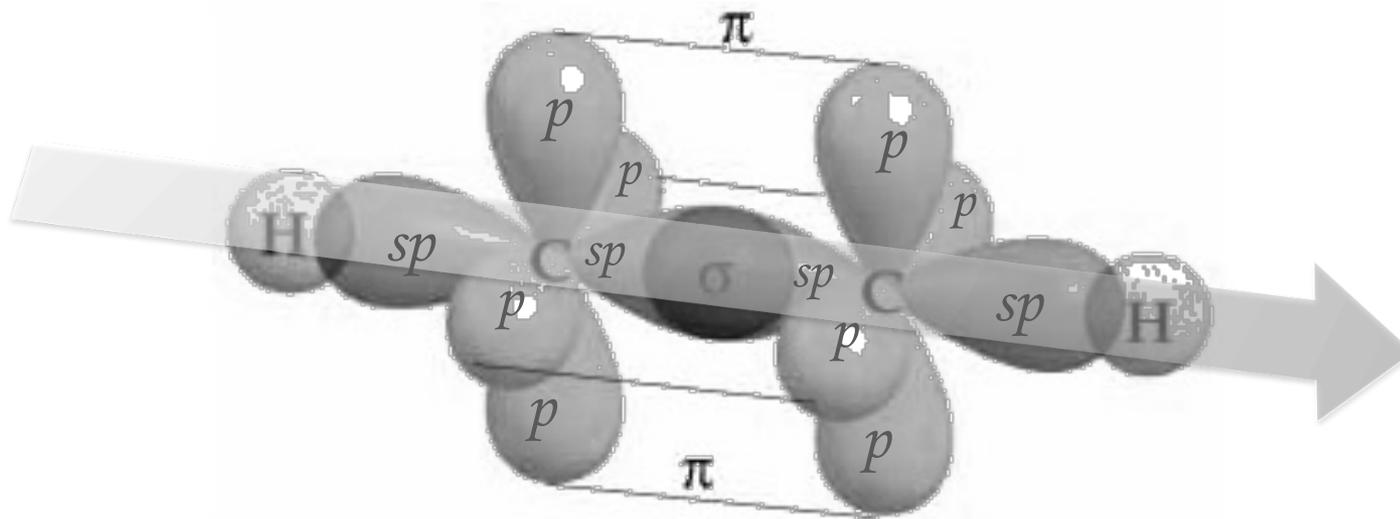
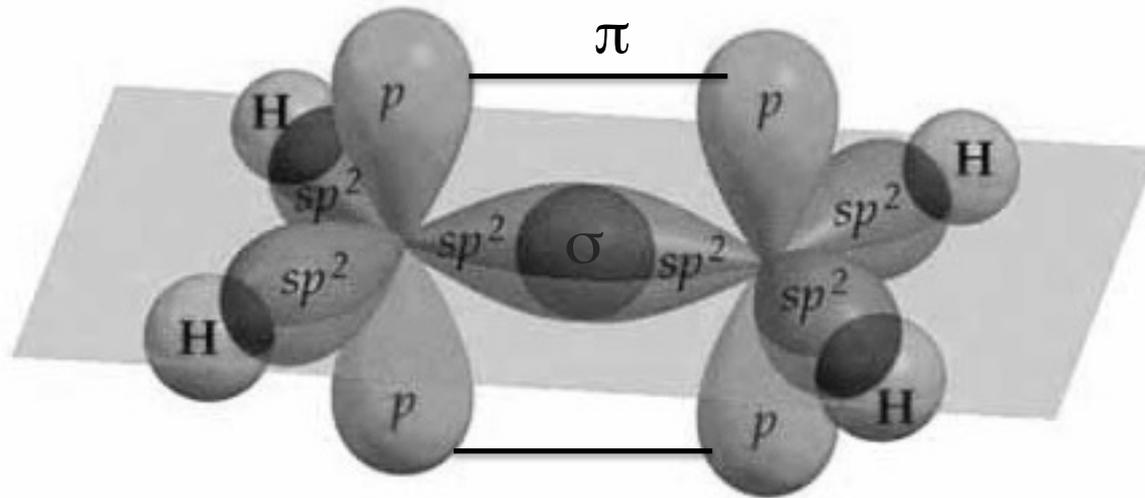
ácido acético

f)



benceno

# Enlaces múltiples



# Carga formal

El concepto de **carga formal** ayuda a decidir cuál estructura es más correcta (cual de ellas es más estable que la otra). La carga formal nos representa la carga eléctrica que posee un átomo en una determinada molécula.

La carga formal de un determinado átomo se calcula de la siguiente forma:

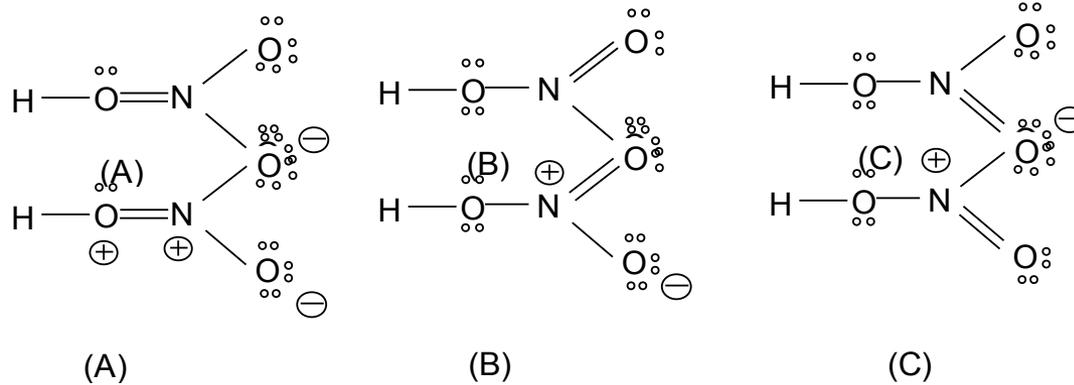
$$\text{CARGA FORMAL} = [\text{N}^\circ \text{ electrones de valencia}] - [\text{N}^\circ \text{ electrones no enlazados}] - [\text{N}^\circ \text{ de enlaces que tiene el átomo}]$$

\*Es importante notar que debemos calcular la carga formal de TODOS los átomos que conforman una molécula (o ión) y que la suma de cargas formales debe ser igual a la carga eléctrica de la especie en estudio (si es una molécula neutra, debe ser cero; si es un ión, debe coincidir con la carga de éste).

La **ESTRUCTURA MÁS ESTABLE** será aquella que:

1. Tenga a sus átomos con cargas formales igual a cero.
2. Tenga a sus átomos con cargas formales similares y más cercanas a cero.
3. Tenga a los átomos más electronegativos soportando las cargas negativas.

Ejemplo:

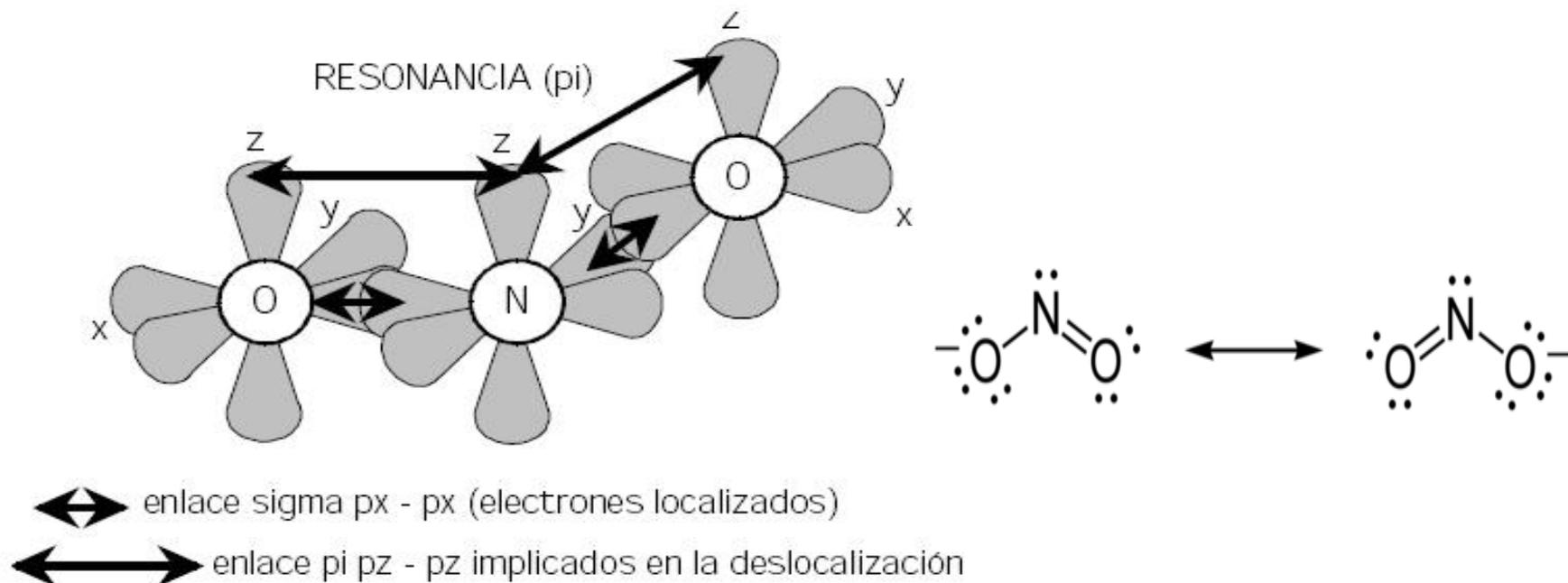


# Resonancia

El efecto resonante de un átomo o grupo de átomos es aquel efecto electrónico que resulta de la presencia de orbitales p – llenos, parcialmente llenos o vacíos- en el átomo que está separado por un enlace  $\sigma$  de una nube  $\pi$  de la cadena hidrocarbonada en cuestión.

Este orbital p debe ser capaz de ubicarse en el mismo plano de los orbitales p de la nube  $\pi$  (lo que se conoce como coplanaridad).

En esta situación, los orbitales p pueden adoptar otro arreglo diferente, al inicialmente propuesto, y por ende los electrones involucrados en dichos orbitales ya no estarán confinados (localizados) en los orbitales originales. Este fenómeno es conocido como deslocalización electrónica o resonancia o mesomerismo.



Cada una de las representaciones que se obtienen se conocen como formas resonantes (o mesoméricas).

Las formas resonantes:

- 1) resultan por movimiento de electrones ubicados en orbitales p o que cambian su hibridación a p,
- 2) no involucran rupturas de enlaces  $\sigma$  y pérdida de átomos (esto no siempre es así, pero para los intereses de nuestro curso consideraremos que sí),
- 3) involucran rupturas y formaciones de enlaces  $\pi$ ,
- 4) conservan la carga neta,
- 5) pueden involucrar cargas formales,
- 6) no poseen la misma energía (ver más adelante reglas para elegir la forma resonante más contribuyente).

Sustituyentes pueden ser capaces de atraer hacia sí los electrones de la nube  $\pi$  se clasificarán como electrón atrayentes, y los que son capaces de ceder los electrones hacia la nube  $\pi$  se clasificarán como electrón dadores. Dicho sustituyentes debe presentar las siguientes características:

**-M**= átomo más electronegativo que el carbono

**+I**= átomo con un par de electrones "solapables"

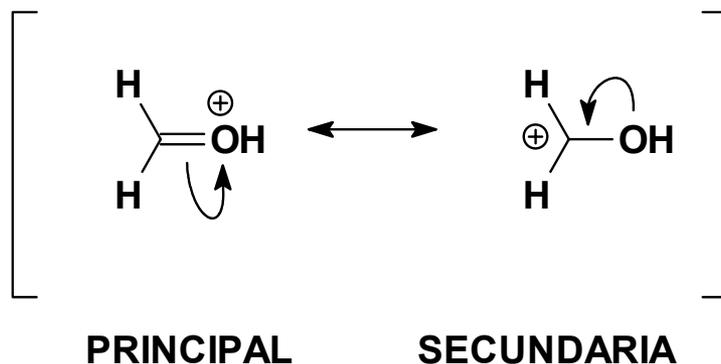
<b>-M</b>
-CN
-NO <sub>2</sub>
-CO <sub>2</sub> H
-CO <sub>2</sub> R
-CONR <sub>2</sub>
-CHO
Cetonas
-SO <sub>3</sub> H

<b>+I</b>
-NR <sub>2</sub> *
-OR
halógenos
-SR

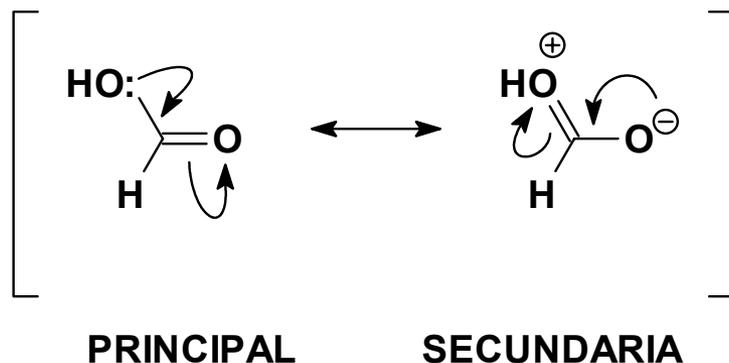
\*- R= hidrógeno  
o alquilos

# Reglas para elegir la forma resonante más contribuyente

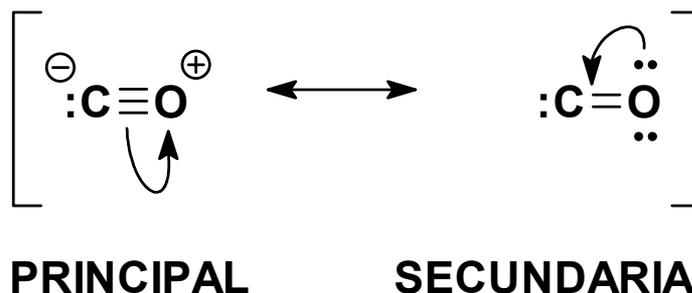
REGLA 1: Regla del octeto completo, aquellas estructuras resonantes en donde los átomos tengan su octeto completo son más importantes que aquellas en donde no lo tengan.



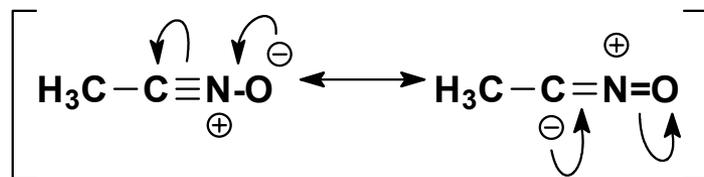
REGLA 2: Las estructuras resonantes sin cargas son más estables que aquellas que poseen cargas



REGLA 3: La regla del octeto (1) se impone a la regla de las cargas (2)



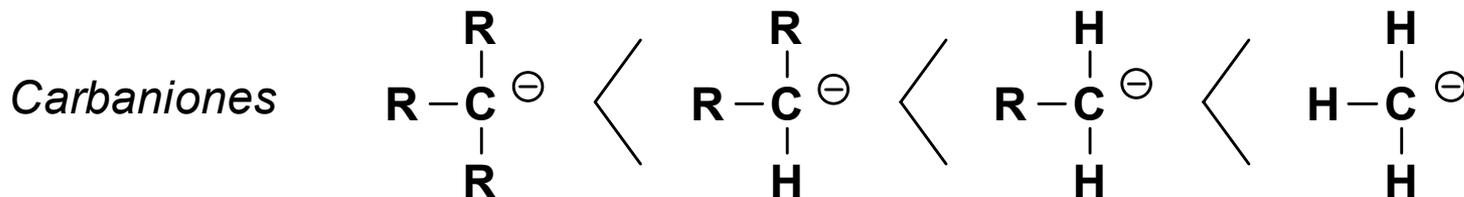
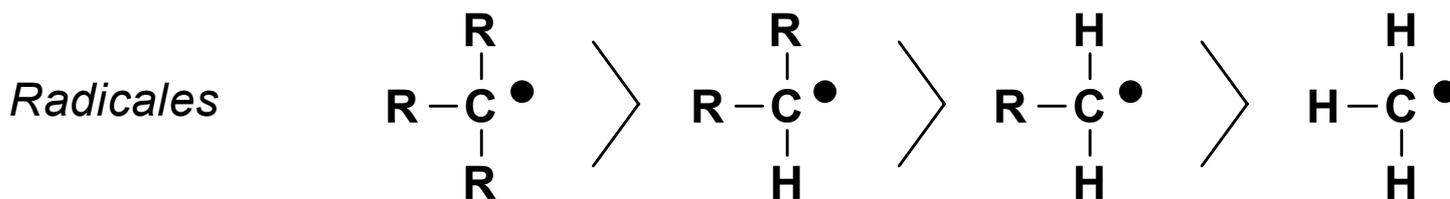
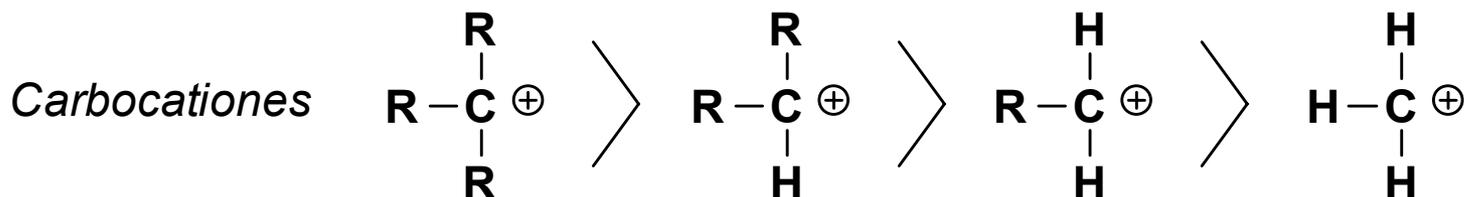
REGLA 4: Las cargas negativas se ubican mejor sobre los átomos más electronegativos y las cargas positivas se ubican mejor sobre los átomos más electropositivos



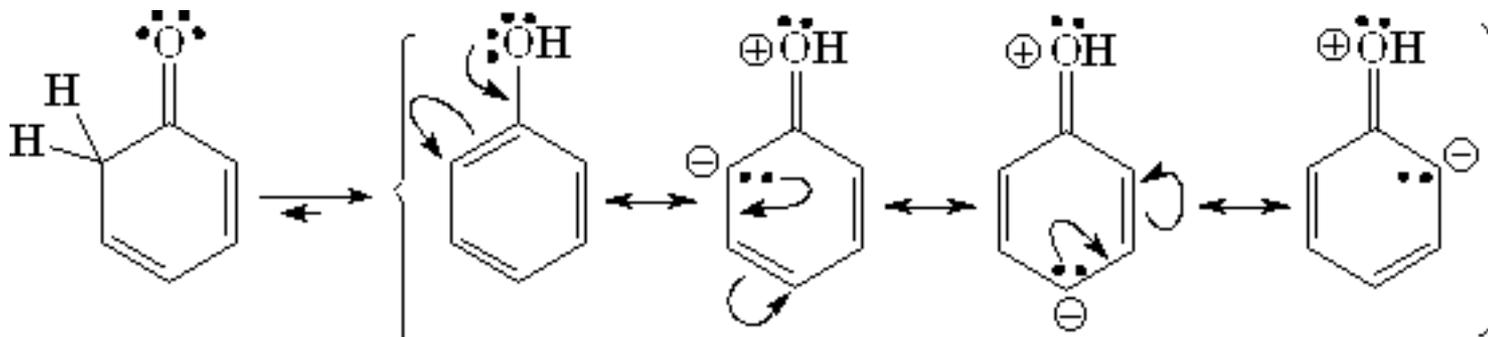
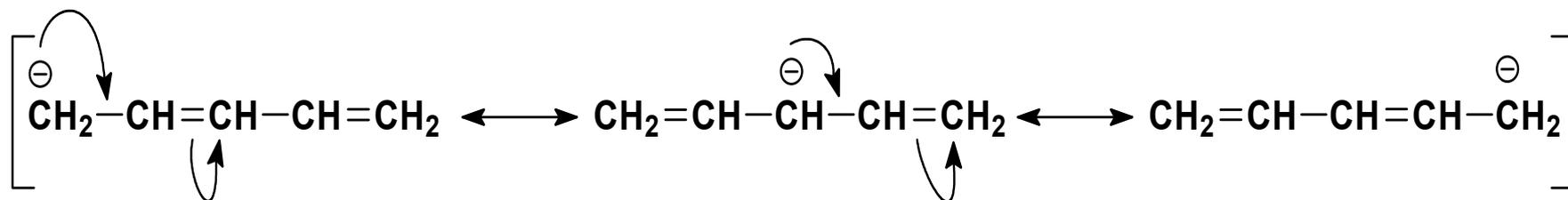
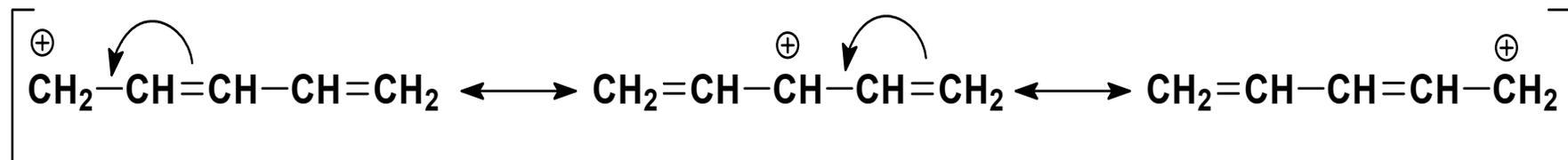
**PRINCIPAL**

**SECUNDARIA**

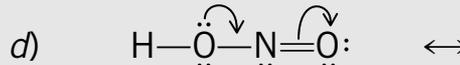
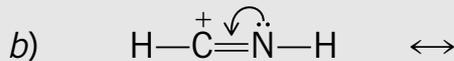
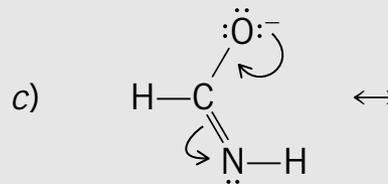
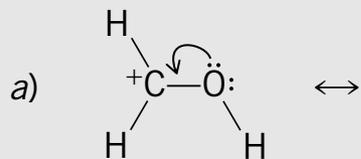
REGLA 5: En caso de no poder aplicarse ninguna de las reglas anteriores, para seleccionar la forma resonante más estable hay que tener en cuenta el orden de estabilidad de carbocationes, carbaniones y especies radicales, según:



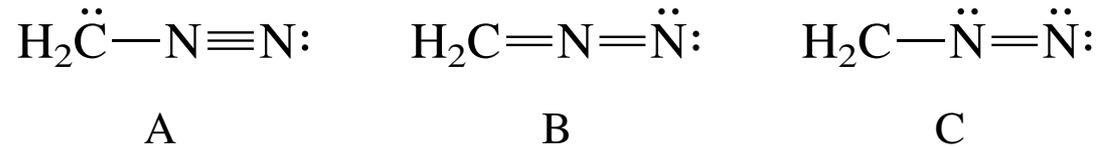
Ejemplos:



Escriba la estructura de resonancia que se obtiene al mover los electrones como lo indican las flechas curvas. Comparar las estabildades de las dos estructuras de Lewis de acuerdo con los lineamientos de resonancia. ¿Las dos estructuras de Lewis tienen la misma estabilidad, o una es más estable que la otra? ¿Por qué?

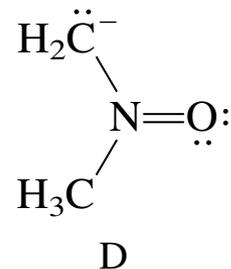
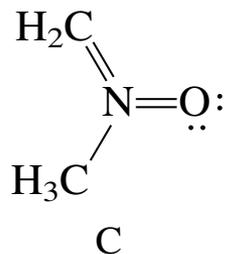
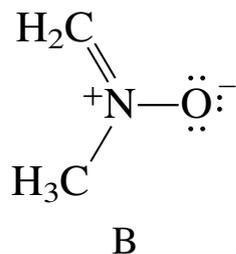
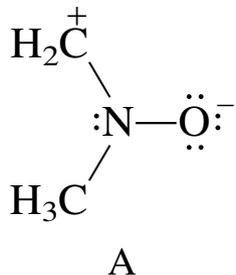


Considere las fórmulas de Lewis A, B y C:



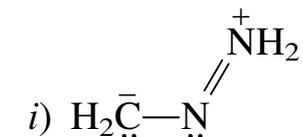
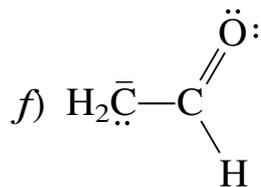
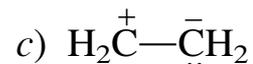
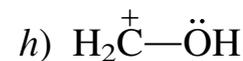
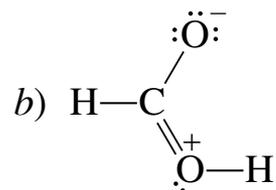
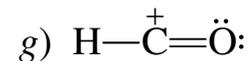
- a) ¿A, B y C son isómeros constitucionales o formas de resonancia?
- b) ¿Cuál tiene un carbono con carga negativa?
- c) ¿Cuál tiene un carbono con carga positiva?
- d) ¿Cuál tiene un nitrógeno con carga positiva?
- e) ¿Cuál tiene un nitrógeno con carga negativa?
- f) ¿Cuál es la carga neta en cada una?
- g) ¿Cuál es la estructura más estable, A o B? ¿Por qué?
- h) ¿Cuál es la estructura más estable, B o C? ¿Por qué?

Una de las siguientes cuatro fórmulas estructurales *no* es un contribuyente de resonancia permitido. ¿Cuál? ¿Por qué?



- b) Clasifique las tres estructuras restantes en orden de su contribución al híbrido de resonancia. Explique el razonamiento.
- c) Usando flechas curvas, muestre el movimiento de los electrones que conecta los tres contribuyentes de resonancia.

**1.50** Escriba un contribuyente de resonancia más estable para cada una de las siguientes estructuras. Use flechas curvas para mostrar cómo se transforma la fórmula de Lewis original en la nueva. Asegúrese de especificar las cargas formales, si hay alguna.



## Criterios de aromaticidad

El benceno es un compuesto especialmente estable, debido a que su **estabilización por resonancia** (la estabilidad extra que obtiene por tener electrones deslocalizados) es anormalmente grande. Los compuestos con una cantidad de estabilización por resonancia anormalmente grande se denominan **compuestos aromáticos**.

¿Cómo saber si un compuesto es aromático observando sólo su estructura? En otras palabras, ¿qué características estructurales tienen en común los compuestos aromáticos?

Para clasificar un compuesto como aromático debe satisfacer los siguientes dos criterios:

*1. Debe tener una nube cíclica ininterrumpida de electrones p (llamada nube p) sobre y debajo del plano de la molécula.*

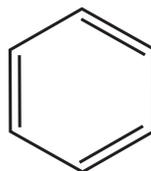
Veamos con más detalle lo que esto significa: para que la nube p sea cíclica, la molécula debe ser cíclica. Para que la nube p sea ininterrumpida, cada átomo del anillo debe tener un orbital p. Para que se forme la nube p, cada orbital p se debe traslapar con los orbitales p de cualquiera de sus lados. Por lo tanto, la molécula debe ser plana.

*2. La nube p debe tener un número impar de pares de electrones p.*

El benceno es un compuesto aromático porque es cíclico y plano, todos los carbonos del anillo tienen un orbital  $p$  y la nube  $p$  tiene *tres* pares de electrones  $p$ . Mientras que el ciclobutadieno tiene dos pares de electrones  $p$ , y el ciclooctatetraeno tiene cuatro. A diferencia del benceno, estos compuestos *no* son aromáticos porque tienen un número *par* de pares de electrones  $p$ .



**ciclobutadieno**  
**[4]-anuleno**



**benzeno**  
**[6]-anuleno**



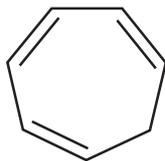
**ciclooctatetraeno**  
**[8]-anuleno**

El catión ciclopentadienil tampoco es aromático porque, aunque tiene un anillo continuo de átomos con orbitales  $p$ , su nube  $p$  tiene *dos* (número par) pares de electrones  $p$ . El anión ciclopentadienil es aromático: tiene un anillo continuo de átomos con orbitales  $p$ , y su nube  $p$  tiene *tres* (número impar) pares de electrones  $p$  deslocalizados.

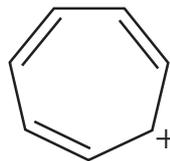
Observe que el carbono con carga negativa del ciclopentadienil tiene hibridación  $sp^2$ , si tuviera hibridación  $sp^3$ , el ión no sería aromático. El híbrido de resonancia muestra que todos los carbonos del anión ciclopentadienil son equivalentes. Cada carbono tiene exactamente la quinta parte de la carga negativa asociada con el anión.



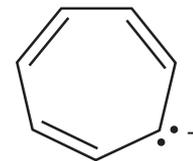
¿Cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos? Explique su selección.



**cicloheptatrieno**

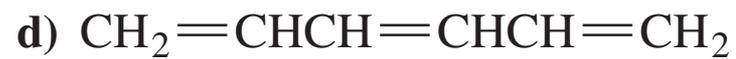
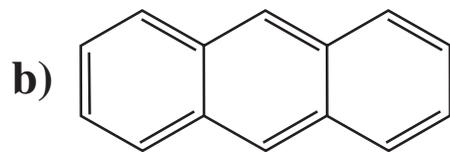
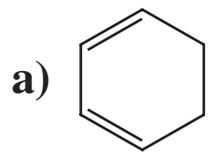


**cación  
cicloheptatrienil**



**anión  
cicloheptatrienil**

¿Cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos?





# Curso de Química Orgánica

# **Unidad II Propiedades acido- basicas y estereoquímica de compuestos orgánicos.**

## **1.1 Teoría de ácidos y bases.**

El conocimiento de las teorías de acidez y basicidad es un elemento importantísimo en el entendimiento de la reactividad en química organica, por lo que es necesario dominar los principios y propiedades de ácidos y bases, y como estos principios se aplican a los diferentes grupos funcionales.

La definición de **Arrhenius** nos dice que, en disolución acuosa, los ácidos forman cationes  $H^+$  mientras que las bases forman aniones  $OH^-$ .

La reacción ácido-base según Arrhenius es



La disociación en iones de los ácidos puede expresarse mediante ecuaciones químicas:



Las bases se disocian en iones positivos (cationes) y iones negativos ( $OH^-$ , hidróxido) según ecuaciones como:



En 1923 **Bronsted y Lowry** propusieron una nueva teoría de ácidos y bases.

**Ácidos:** son las sustancias (moleculares o iónicas) que pueden ceder iones  $H^+$ .



**Bases:** son las sustancias (moleculares o iónicas) que pueden aceptar iones  $H^+$ .



Son ácidos de Bronsted-Lowry:

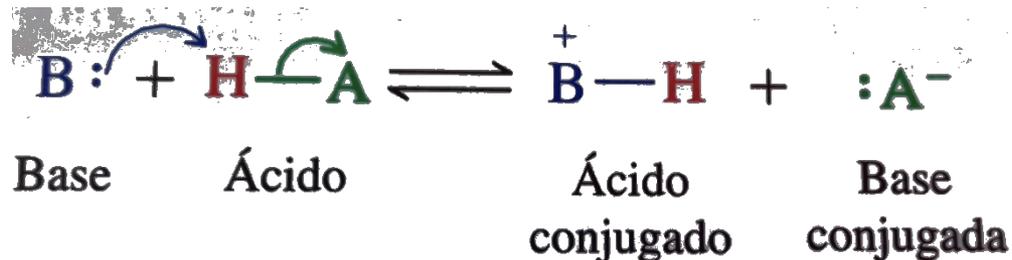
- moléculas como: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O...
- \* cationes como: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ...
- aniones como: HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>...

## Son bases de Bronsted-Lowry:

- \* moléculas como:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ...
- \* aniones como:  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ...

En la teoría de Bronsted y Lowry resulta fundamental el concepto de ácidos y bases conjugados. Cuando un ácido cede un protón se forma un anión negativo que tendrá la capacidad de capturar un protón para regenerar el ácido. El anión, en este caso, se comporta como una base.

Todos los ácidos al ceder un protón producen las bases conjugadas de dichos ácidos, y todas las bases que toman un protón producen ácidos conjugados de las bases.



Ácido	Nombre	Base Conjugada	Nombre
HClO <sub>4</sub>	ácido perclórico	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ion perclorato
HI	ácido yodhídrico	I <sup>-</sup>	ion yoduro
HBr	ácido bromhídrico	Br <sup>-</sup>	ion bromuro
HCl	ácido clorhídrico	Cl <sup>-</sup>	ion cloruro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido sulfúrico	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ion bisulfato
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ion nitrato
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	ion hidronio	H <sub>2</sub> O	agua
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ion bisulfato	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ion sulfato
HF	ácido fluorhídrico	F <sup>-</sup>	ion fluoruro
HNO <sub>2</sub>	ácido nitroso	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ion nitrito
HCOOH	ácido fórmico	HCOO <sup>-</sup>	ion formiato
CH <sub>3</sub> COOH	ácido acético	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	ion acetato
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ion amonio	NH <sub>3</sub>	amoniaco
HCN	ácido cianhídrico	CN <sup>-</sup>	ion cianuro
H <sub>2</sub> O	agua	OH <sup>-</sup>	ion hidroxilo
NH <sub>3</sub>	ámoniac	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ion amiduro

Aumento de la fuerza ácida

Ácidos fuertes

Ácidos débiles

Aumento de la fuerza básica

## Cuadro comparativo de las teorías acido-base

TEORÍA	<b>Arrhenius</b> (teoría iones en agua)	<b>Brönsted-Lowry</b> (teoría protónica)	<b>Lewis</b> (teoría electrónica)
Definición de ácido	Da iones H <sup>+</sup> en agua.	Dador de protones.	Aceptor par de electrones.
Definición de base	Da iones OH <sup>-</sup> en agua.	Aceptor de protones.	Dador par de electrones.
Reacciones ácido-base	Formación de agua	Transferencia protónica.	Formación de enlace covalente coordinado.
Ecuación	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$	$A + :B \rightleftharpoons A:B$
Limitaciones	Aplicable únicamente a disoluciones acuosas	Aplicable únicamente a reacciones de transferencia protónica	Teoría general



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Como  $[\text{H}_2\text{O}]$  es constante:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$   
“producto iónico del agua”

El valor de dicho producto iónico del agua es:  $K_w (25^\circ\text{C}) = 10^{-14} \text{ M}^2$ .

En el caso del agua pura:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (10^{-14} \text{ M}^2)^{1/2} = 10^{-7}$

Dado que las concentraciones de los iones de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  son numeros muy pequeños, Soren Sorensen (1909) propuso una medida mas practica denominada pH.

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

**Ácidas:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7$

**Básicas:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7$

**Neutras:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$

A veces se usa este otro concepto, casi idéntico al de pH:

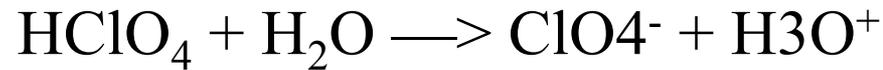
$$\mathbf{pOH = -\log[OH^-]}$$

Como  $\mathbf{K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \text{ M}^2}$

Aplicando logaritmos y cambiando el signo:

$$\mathbf{pH + pOH = 14 (25^\circ\text{C})}$$

**a) Calcule el pH de una disolución de HClO<sub>4</sub> 0.03 M .**



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,03 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(0,03)$$

$$\text{pH} = 1,5$$

**b) Calcule el pH de una disolución 0.05 M de NaOH.**



$$[\text{OH}^-] = 0,05 \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 0,05 = 2 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(2 \cdot 10^{-13})$$

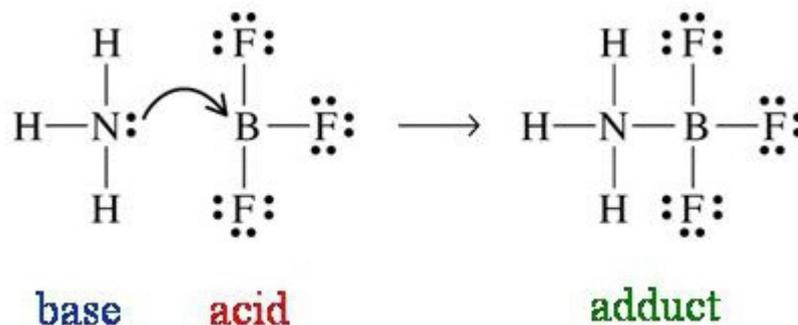
$$\text{pH} = 12,7$$



**Lewis** define un ácido como toda sustancia capaz de aceptar uno o mas pares de electrones en un enlace covalente. Una base es toda sustancia capaz de ceder un par de electrones en un enlace covalente; es decir, la teoría de ácidos y bases de Lewis no se limita a  $H^+$  y  $OH^-$  en disolución sino que también vale para gases y sólidos:



Siendo  $B : A$  el aducto o producto. Se forma, según la teoría de Lewis, un enlace coordinado dativo.



Las reacciones de ácidos y bases tienen definidas sus constantes de equilibrio como en cualquier otro equilibrio.

La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) para la reacción entre un ácido  $HA$  y agua, es una medida relacionada con la fuerza del ácido:



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Si consideramos la concentración del agua como constante, se incorpora una nueva constante  $K_a$  denominada constante de disociación del ácido o constante de ionización.

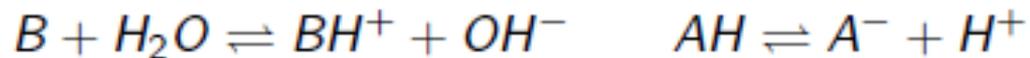
$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Una forma apropiada de expresar la fuerza de un acido es utilizando el pka, definido como sigue:

$$pKa = -\log_{10} Ka$$

A mayor fuerza del acido mayor valor de Ka y mas pequeño valor de pka; y es proporcional a la diferencia de energía entre productos y reactivos. Por tanto, los valores de pKa serán útiles para predecir si una reacción se llevará a cabo o no.

Las constantes de basicidad y acidez de una reacción son:



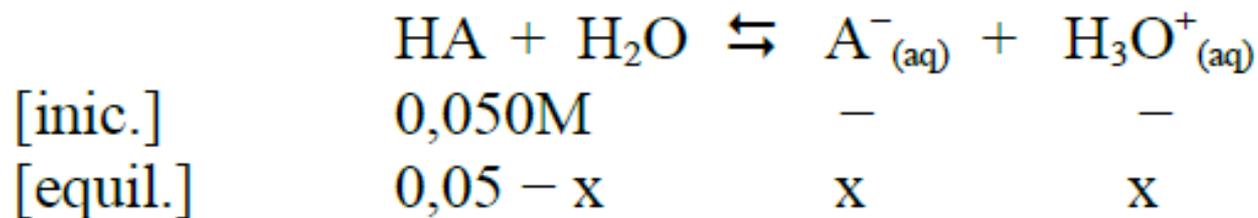
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

En los ácidos y bases débiles se define el **grado de disociación  $\alpha$**  como la fracción de moléculas disociadas inicialmente del acido o de la base que se puede expresar en tanto por ciento.

	Ionization Equilibrium	Ionization Constant $K$	pK	
<b>Acid</b>		$K_a =$	$pK_a =$	
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80	
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96	
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85	
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14	
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18	
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74	
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	$6.3 \times 10^{-5}$	4.20	
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72	
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2.9 \times 10^{-8}$	7.54	
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21	
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00	
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	$1.8 \times 10^{-12}$	11.74	
<b>Base</b>		$K_b =$	$pK_b =$	
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$6.9 \times 10^{-4}$	3.16	
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.37	
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$9.1 \times 10^{-9}$	8.04	
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^{-9}$	8.82	
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7.4 \times 10^{-10}$	9.13	

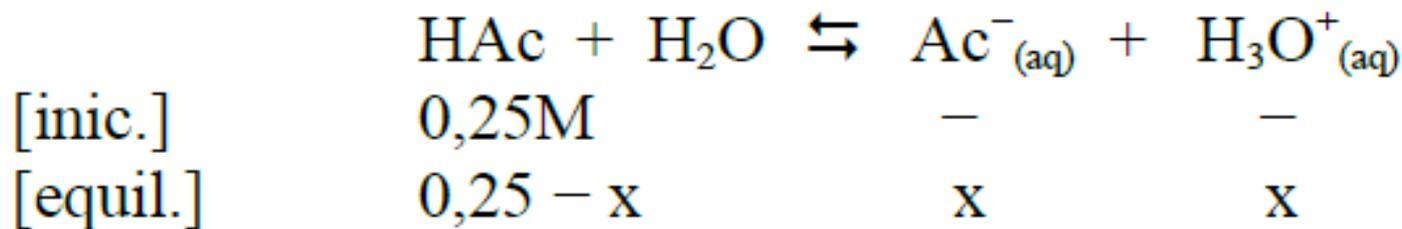
## Ejercicios:

1) En una disolución 0,050M de un acido HA mono prótico se determina que la concentración de  $H_3O^+$  en la disolución es  $4 \cdot 10^{-5}M$ . Calcula el valor de la constante de ionización del acido.



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{(4 \cdot 10^{-5})^2}{0,05 - 4 \cdot 10^{-5}} = \underline{\underline{3,20 \cdot 10^{-8}}}$$

Calcula el grado de disociación y la concentración de las especies presentes en el equilibrio en una disolución de ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH, 0,25M. La constante de disociación del ácido es  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0,25 - x} = \frac{x^2}{0,25} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Como  $K_a \ll 1 \Rightarrow x \ll 0,25 \Rightarrow 0,25 - x \approx 0,25$  Podemos despreciar  $x$  frente a  $0,25$

$$x = \sqrt{0,25 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HAc}] = 0,25 - x = 0,25 - 2,12 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{0,248 \text{ M}}}$$

$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x = \underline{\underline{2,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}}}$$

$$\alpha = \frac{\text{cant. disociada}}{\text{cant. inicial}} \cdot 100 = \frac{2,12 \cdot 10^{-3}}{0,25} \cdot 100 = \underline{\underline{0,85\%}}$$

Problema:

Calcula el grado de disociación y la concentración de las especies presentes en el equilibrio en una disolución de amoníaco,  $\text{NH}_3$ , 0,40M. La constante de disociación del amoníaco es  $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$

Recordar que cuanto más pequeño es el pKa, más fuerte el ácido.

ácidos muy fuertes

$$pK_a < 1$$

ácidos moderadamente fuertes

$$pK_a = 1-3$$

ácidos débiles

$$pK_a = 3-5$$

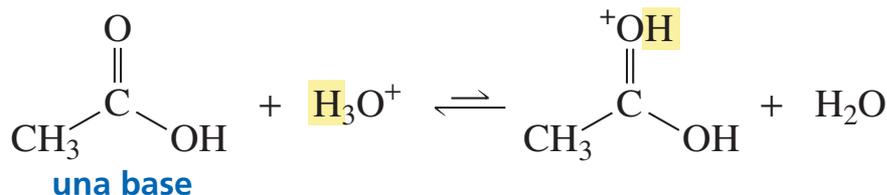
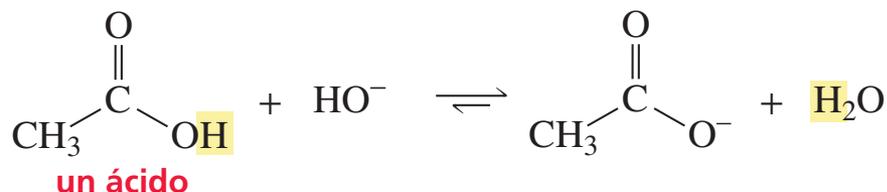
ácidos muy débiles

$$pK_a = 5-15$$

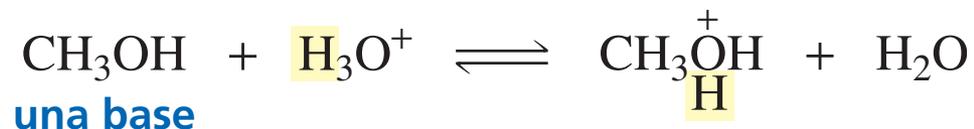
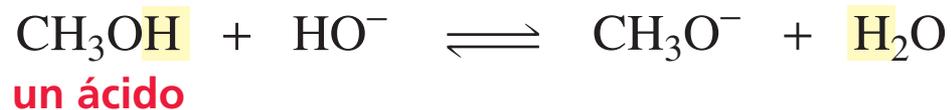
ácidos extremadamente débiles

$$pK_a > 15$$

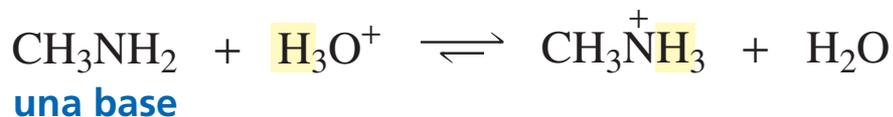
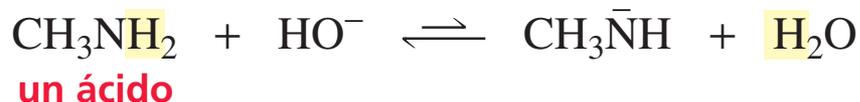
Los ácidos orgánicos más comunes son los ácidos carboxílicos, compuestos que tienen un grupo COOH. Estos ácidos carboxílicos tienen valores pKa que oscilan entre 3 y 5 aproximadamente.



Los alcoholes son compuestos que tienen un grupo OH, son ácidos más débiles que los ácidos carboxílicos, con valores de pKa están cercanos a 16; además, se pueden comportar como ácido y donar un protón, o como base y aceptarlo.



Las aminas se puede comportar como ácido y donar un protón, o como base y aceptarlo, sin embargo, las aminas tienen valores de pKa tan altos que rara vez se comportan como ácidos.



## Valores de pKa aproximados.

$pK_a < 0$	$pK_a \sim 5$	$pK_a \sim 10$	$pK_a \sim 15$
$\text{ROH}_2^+$ un alcohol protonado	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ un ácido carboxílico	$\text{RNH}_3^+$ una amina protonada	$\text{ROH}$ un alcohol
$\text{R}-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ácido carboxílico protonado			$\text{H}_2\text{O}$ agua
$\text{H}_3\text{O}^+$ agua protonada			

\* Asegurese de memorizar los valores aproximados.

# Efecto de la estructura sobre el pKa

Primero a que tener en cuenta que: *cuanto más fuerte sea el ácido, más débil es su base conjugada o cuanto más fuerte sea el ácido, más estable es su base conjugada*. La estabilidad de la base conjugada de un ácido se determina por medio de dos factores, su *tamaño* y su *electronegatividad*.

electronegatividades relativas: C < N < O < F

\*La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha.

más  
electronegativo

acidez relativa: CH<sub>4</sub> < NH<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>O < HF

ácido  
más fuerte

estabilidades relativas: <sup>-</sup>CH<sub>3</sub> < <sup>-</sup>NH<sub>2</sub> < HO<sup>-</sup> < F<sup>-</sup>

más  
estable

*Cuando los átomos tienen un tamaño semejante, el ácido más fuerte tendrá su hidrógeno ligado al átomo con mayor electronegatividad.*

Este efecto de la electronegatividad del átomo ligado a un hidrógeno se aprecia al comparar los valores  $pK_a$  de alcoholes y aminas.



Como el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, un alcohol es más ácido que una amina.

El *tamaño* del átomo es mucho más importante, que su *electronegatividad*.

A medida que los átomos son más grandes aumenta su estabilidad y la fuerza de su ácido conjugado.

*Cuando los átomos tienen un tamaño muy distinto, el ácido más fuerte tendrá su hidrógeno ligado al átomo más grande.*

**electronegatividades relativas:**  $F > Cl > Br > I$

más electronegativo

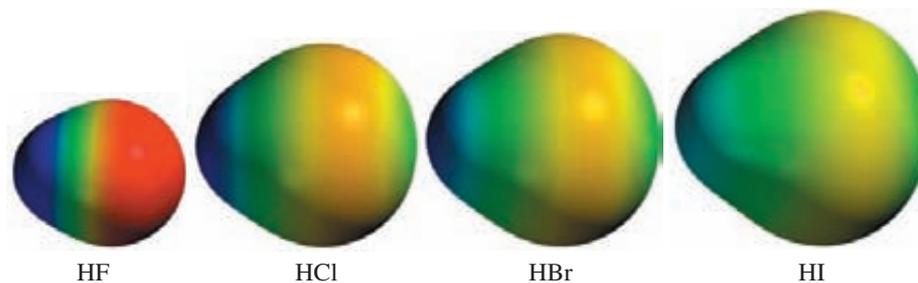
más grande

**estabilidades relativas:**  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

más estable

**acidez relativa:**  $HF < HCl < HBr < HI$

ácido más fuerte



## Efecto del pH en la estructura del compuesto orgánico

El que un ácido pierda un protón en una solución acuosa depende tanto del  $pK_a$  del ácido como del pH de la solución.

*Un compuesto existirá principalmente en su forma **ácida** si el pH de la solución es menor que su  $pK_a$ .*

*Un compuesto existirá principalmente en su forma **básica** si el pH de la solución es mayor que su  $pK_a$ .*

## Problemas:

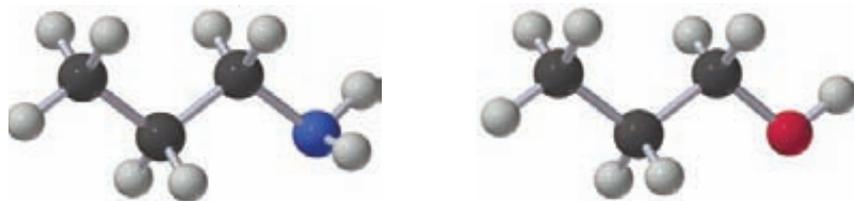
- a) ¿Cuál es la base más fuerte,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  o  $\text{HCOO}^-$ ? (El  $\text{p}K_a$  del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  es 4.8; el  $\text{p}K_a$  del  $\text{HCOOH}$  es 3.8).
- b) ¿Cuál es la base fuerte,  $\text{HO}^-$  o  $^-\text{NH}_2$ ? (el  $\text{p}K_a$  del  $\text{H}_2\text{O}$  es 15.7; y del  $\text{NH}_3$  es 36).
- c) ¿Cuál es la base más fuerte,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CH}_3\text{OH}$ ? (el  $\text{p}K_a$  del  $\text{H}_3\text{O}^+$  es 1.7; y del  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  es 2.5).

En cada uno de los siguientes pares, indique cuál es el ácido más fuerte:

1) HCl o HBr

2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  o  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$

3)



d) ¿Cuál de los iones halogenuros (F, Cl, Br, I) es la base más fuerte?

e) ¿Cuál es la base más débil?

f) ¿Cuál es más electronegativo, el oxígeno o el azufre?

h) ¿Cuál es un ácido más fuerte,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{S}$ ?

i) ¿Cuál es un ácido más fuerte,  $\text{CH}_3\text{OH}$  o  $\text{CH}_3\text{SH}$ ?

j) En cada uno de los siguientes pares, indique cuál es el ácido más fuerte:

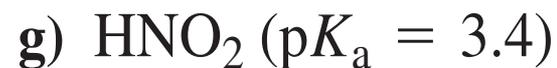
a)  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{HO}^-$

b)  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NH}_3$

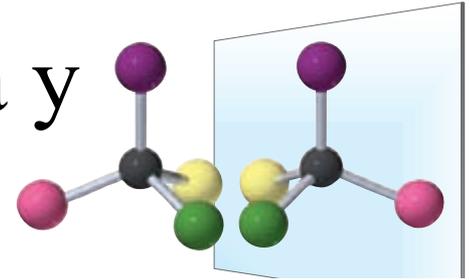
c)  $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}^-$  o  $\text{CH}_3\text{O}^-$

d)  $\text{CH}_3\text{O}^-$  o  $\text{CH}_3\text{S}^-$

Muestre cada uno de los siguientes compuestos en sus formas ácidas, esboce la forma en la que predominarán en una solución con pH 5.5:

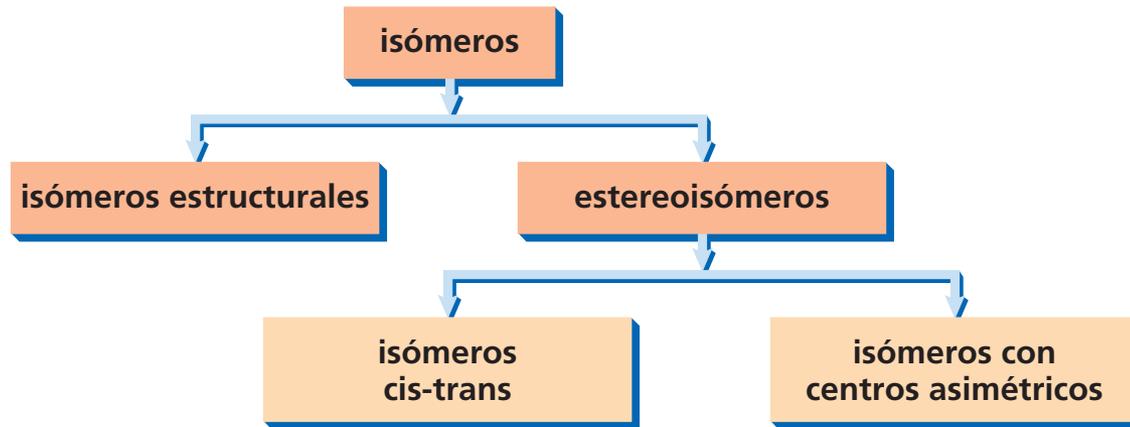


# Estereoisomería, isomería óptica y geométrica



Se llama **isómeros** a los compuestos con la misma fórmula química pero que no son idénticos.

Los isómeros se clasifican en dos clases principales: *isómeros estructurales* y *estereoisómeros*.



Los **isómeros estructurales o constitucionales** se diferencian en la forma en la que están unidos sus átomos.

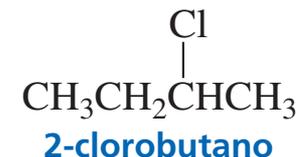
isómeros estructurales



y



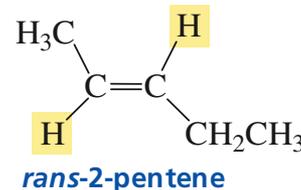
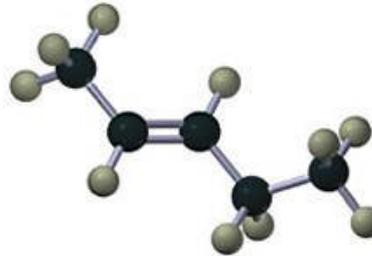
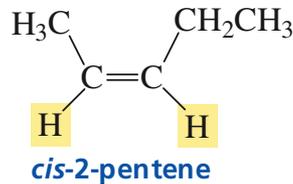
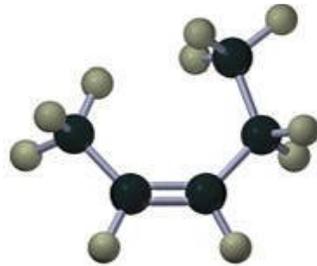
y



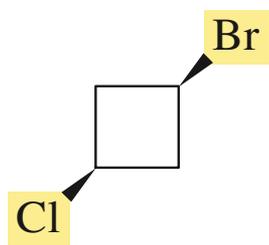
Los **estereoisómeros** se distinguen por la forma en que sus átomos están ordenados en el espacio. Existen dos clases de estereoisómeros: los **isómeros cis-trans** y los isómeros que contienen **centros asimétricos**.

Los **isómeros cis-trans** son resultado una rotación restringida que puede ser causada por un *enlace doble* o por una *estructura cíclica*. Como consecuencia de la rotación, puede existir isómero cis y trans.

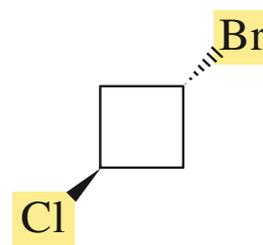
El **isómero cis** tiene los hidrógenos o grupos alquilo del *mismo lado* del enlace doble, mientras que el **isómero trans** los tiene en *lados opuestos* del enlace doble.



Los compuestos cíclicos también tienen isómeros cis y trans, el isómero cis tiene los hidrógenos del mismo lado del anillo, mientras que el isómero trans los tiene en lados opuestos.



*cis*-1-bromo-3-chlorocyclobutane



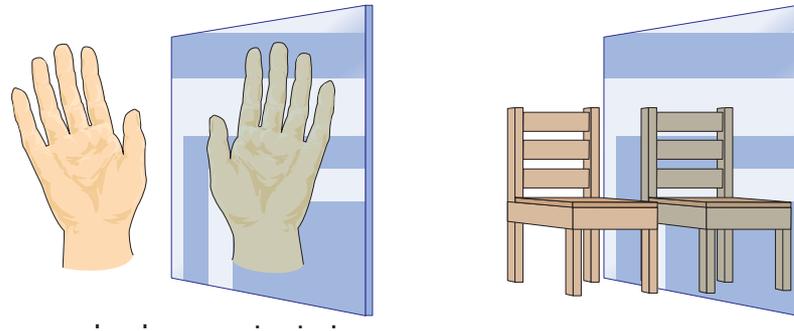
*trans*-1-bromo-3-chlorocyclobutane

**Ejercicios:** represente los isómeros cis y trans de los siguientes compuestos:

- 1-etil-3-metilciclobutano
- 1-bromo-4-clorociclohexano
- 2-metil-3 hepteno

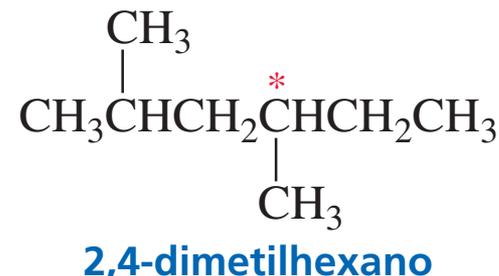
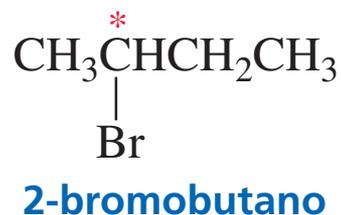
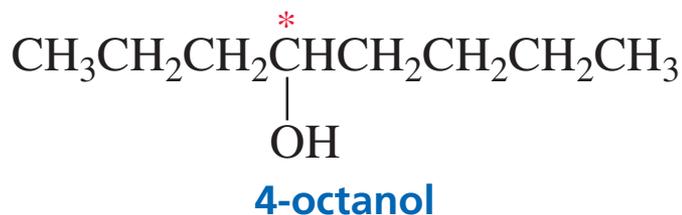
**Quiralidad:** cuando un objeto tiene forma derecha e izquierda, es decir, tiene una *imagen especular que no se traslapa*. El nombre procede de la palabra griega *kiral*, que significa “mano”.

Una mano es quiral porque si la mano derecha se observa al espejo no se ve como una mano derecha, se ve una mano izquierda. Por el contrario, una silla es *no quiral* porque su imagen al espejo se ve igual.



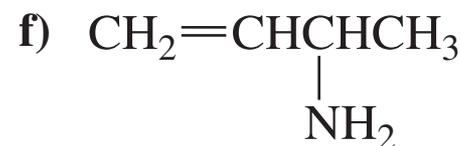
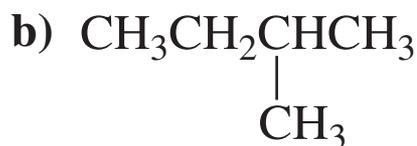
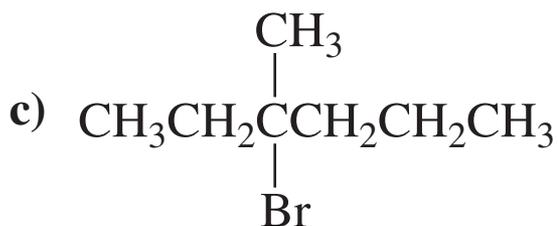
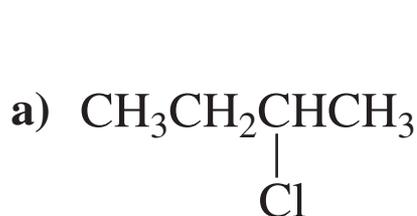
Los objetos que no son quirales son **aquirales**.

La característica que con más frecuencia provoca la quiralidad de una molécula es un *centro asimétrico*. Un *centro asimétrico* es un átomo que está unido con cuatro grupos distintos.

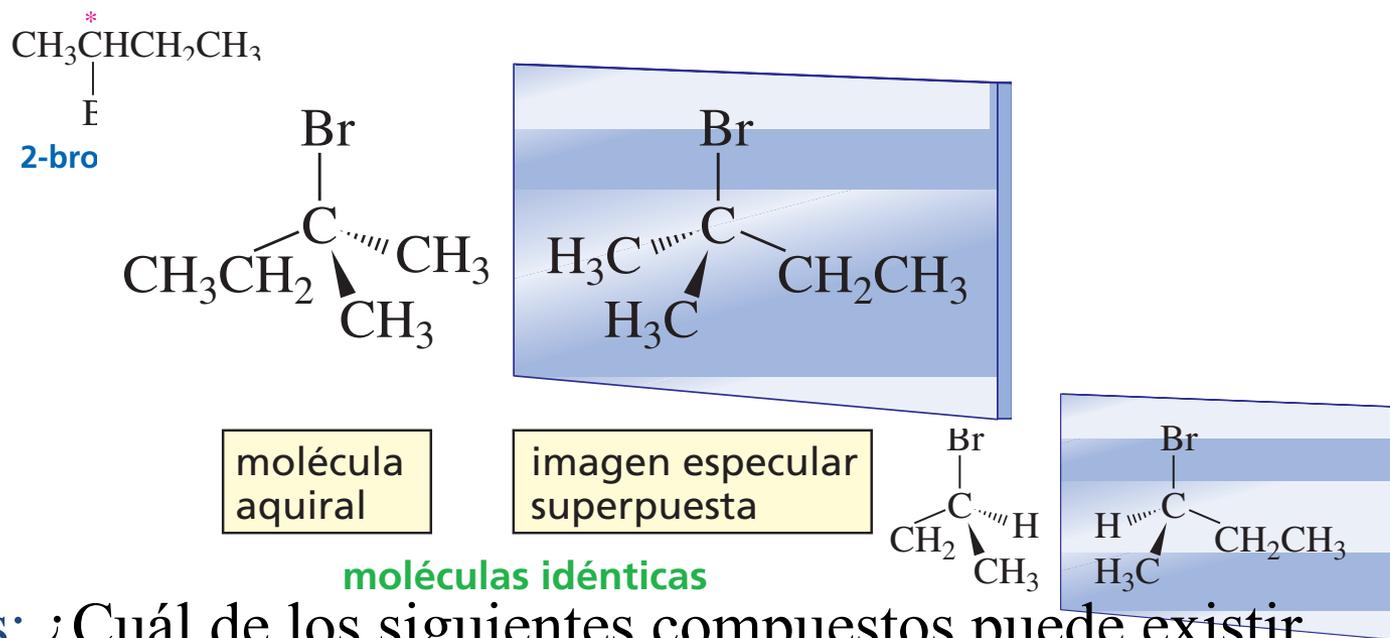


### Ejercicio:

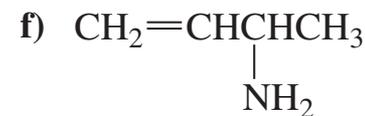
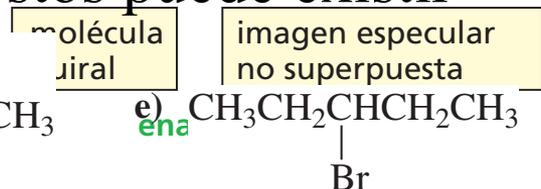
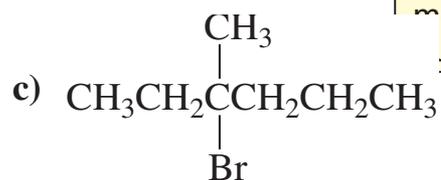
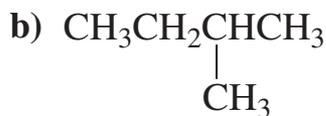
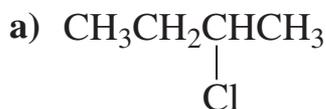
¿Cuáles de los siguientes compuestos tiene un centro asimétrico?



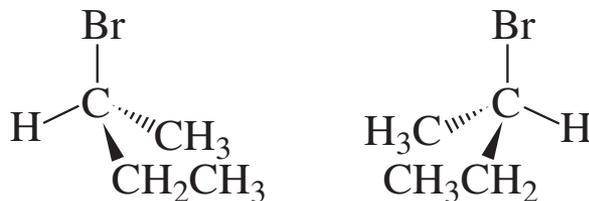
Las moléculas especulares no superpuestas se denominan **enantiómeros**, y todos los enantiómeros son quirales.



**Ejercicios:** ¿Cuál de los siguientes compuestos puede existir en forma de enantiómeros?

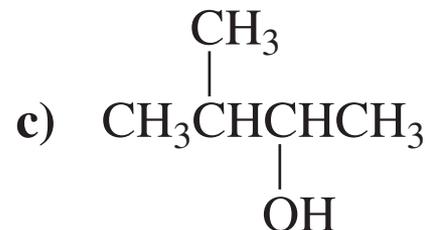
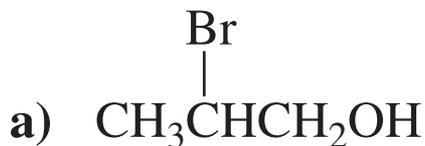


Para representar a los **enantiómeros**, los químicos utilizan **fórmulas de perspectiva**. Estas, muestran dos de los enlaces del centro asimétrico en el mismo plano del papel, otro como una línea triangular sólida que sale hacia fuera del papel, y el cuarto como una línea triangular punteada que se extiende por detrás del mismo; las líneas triangulares sólida y punteada deben ser adyacentes



fórmulas de perspectiva de los enantiómeros del 2-bromobutano

**Ejercicios:** dibuje los enantiómeros de cada uno de los siguientes compuestos, utilizando fórmulas de perspectiva:



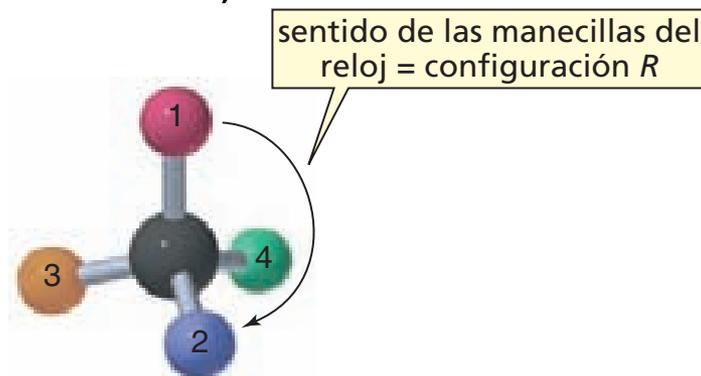
## **Nomenclatura de los enantiómeros:**

Sistema que indica la **configuración** (disposición) de los átomos o grupos con respecto al centro asimétrico, utilizando las letras *R* y *S* para indicar la configuración con respecto a un centro asimétrico.

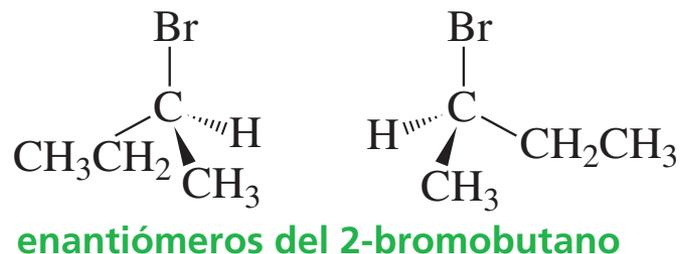
Primero se determina la configuración de compuesto:

*1. Se ordenan los grupos (o átomos) unidos al centro asimétrico en orden de prioridad. Como, con prioridades relativas de acuerdo a los números atómicos de los átomos directamente unidos con el centro asimétrico.*

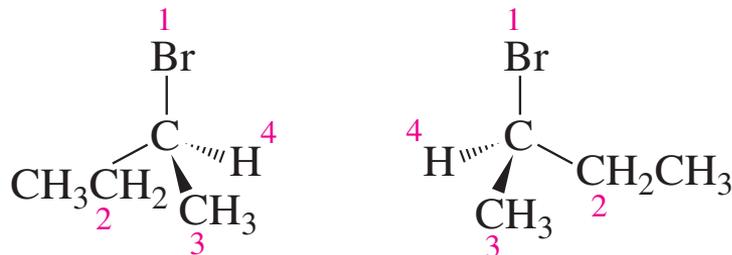
2. Se orienta la molécula de tal manera que el grupo (o átomo) con menor prioridad (4) se proyecte hacia atrás del plano. Después se traza una flecha imaginaria desde el grupo (o átomo) con mayor prioridad (1) hacia el siguiente grupo (o átomo) con la siguiente mayor prioridad, (2). Si la flecha sigue el sentido de las manecillas del reloj, el centro asimétrico tiene una configuración *R* (la *R* es de *rectus*, “derecha” en latín). Si la flecha sigue el sentido opuesto a las manecillas del reloj, el centro asimétrico tiene una configuración *S* (la *S* es de *sinnestrus*, “izquierda” en latín).



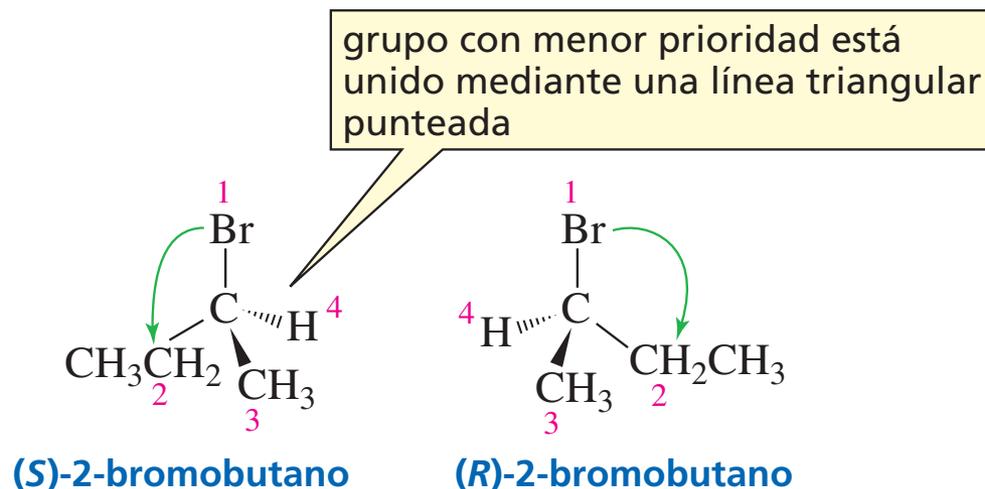
Por ejemplo, determinaremos cuál de los enantiómeros del 2-bromobutano tiene configuración *R* y cuál tiene configuración *S*.



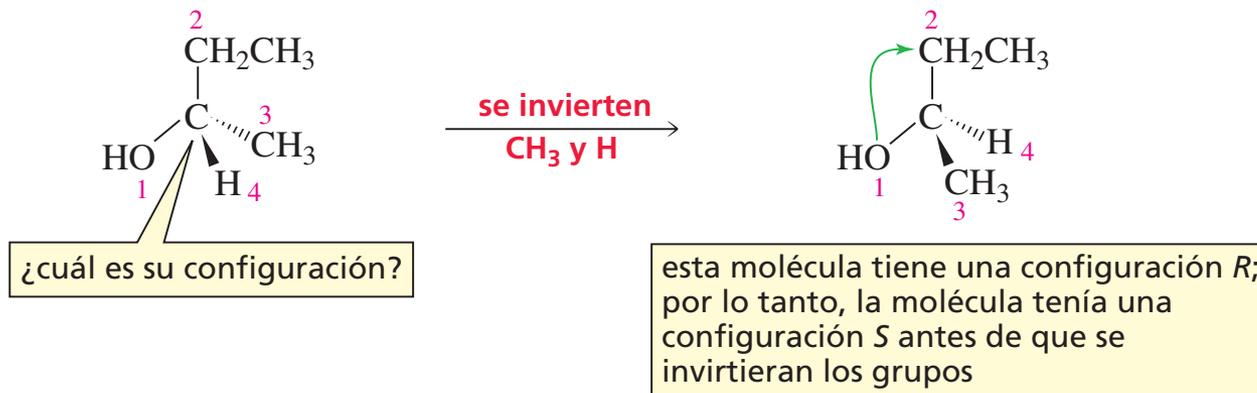
1. Ordenamos los grupos (o átomos) unidos al centro asimétrico por su prioridad.



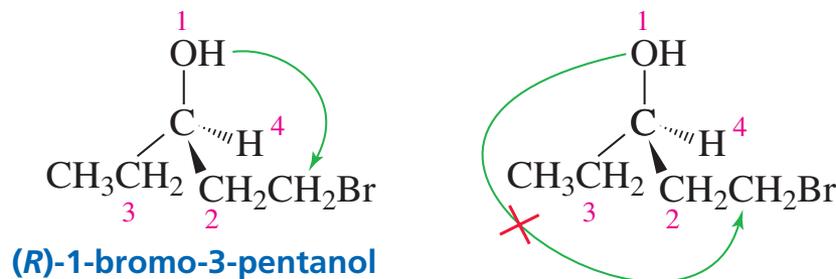
2. Trace una flecha desde el grupo (o átomo) con mayor prioridad (1) hacia el siguiente grupo (o átomo) con mayor prioridad (2). Si la flecha sigue el sentido de las manecillas del reloj, el compuesto tiene la configuración *R*, si sigue el sentido opuesto, el compuesto tiene una configuración *S*.



3. Si el grupo con menor prioridad (4) NO está unido mediante una línea triangular punteada, entonces invierta los dos grupos de manera que el grupo 4 quede unido mediante una línea triangular punteada.



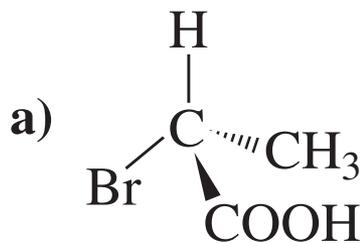
4. Al trazar la flecha desde el grupo 1 hacia el 2, puede pasar por encima del grupo (o átomo) con menor prioridad (4), pero nunca lo haga por encima del grupo (o átomo) con la penúltima prioridad (3).



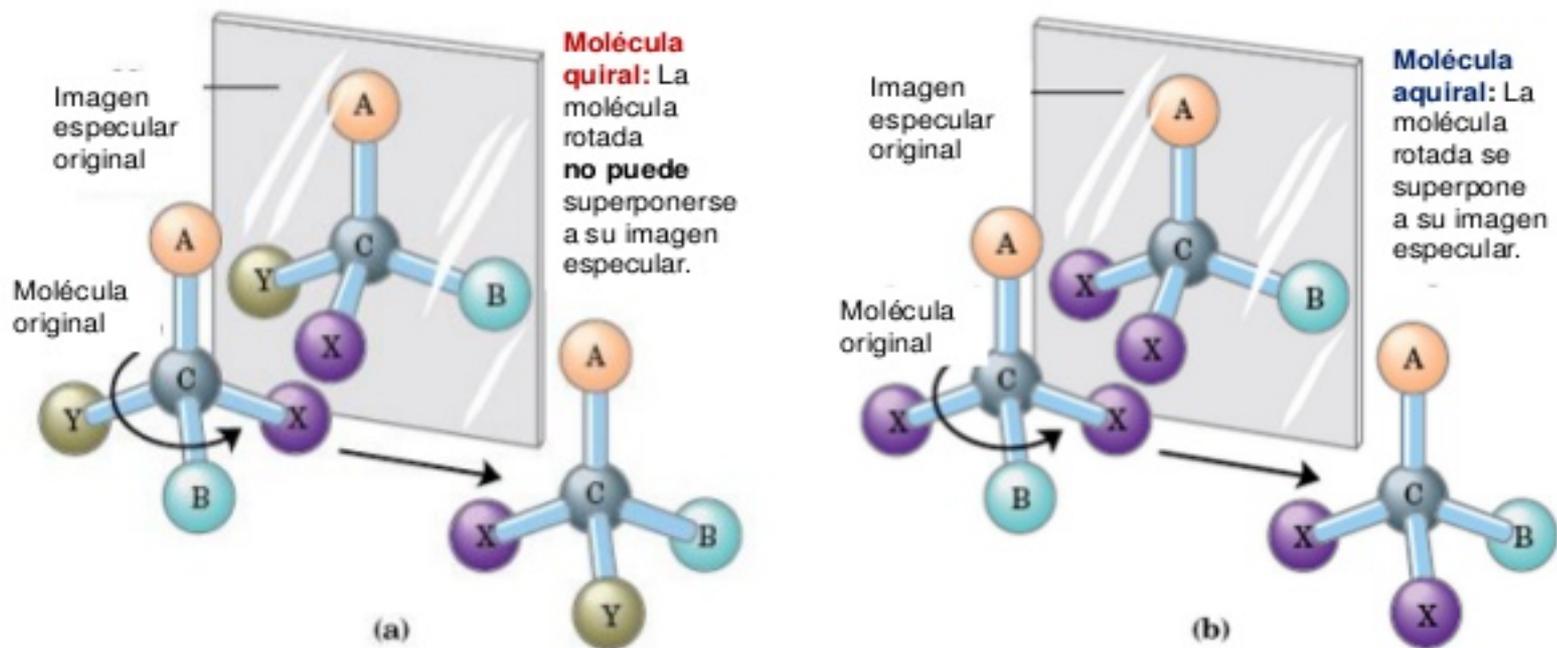
Asigne a los siguientes grupos sus prioridades relativas:

- a)  $-\text{CH}_2\text{OH}$        $-\text{CH}_3$        $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$        $-\text{H}$
- b)  $-\text{CH}=\text{O}$        $-\text{OH}$        $-\text{CH}_3$        $-\text{CH}_2\text{OH}$
- c)  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$        $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$        $-\text{Cl}$        $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
- d)  $-\text{CH}=\text{CH}_2$        $-\text{CH}_2\text{CH}_3$        $-\text{C}\equiv\text{CH}$        $-\text{CH}_3$

Indique si cada una de las siguientes estructuras tiene una configuración *R* o *S*:



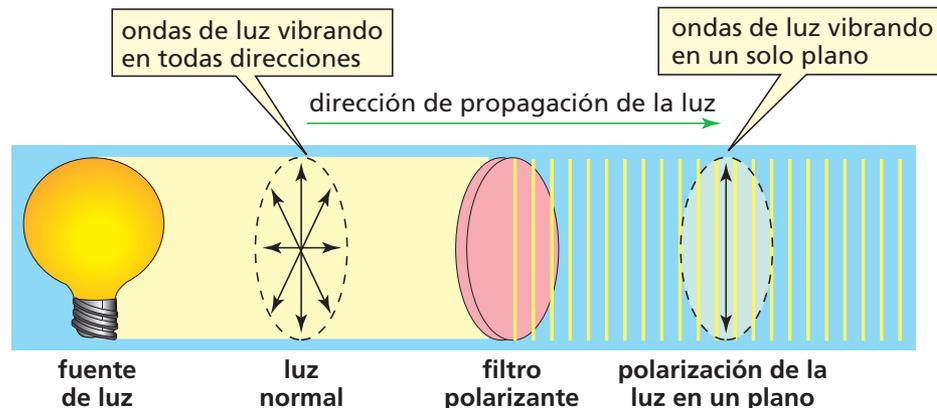
**Nota:** un átomo de carbono es quiral si tiene cuatro sustituyentes diferentes. Los átomos de carbono con solo tres grupos diferentes no son quirales, por que las imágenes de espejo se pueden superponer. Para observar que la molécula aquiral superpuesta sobre su imagen especular (es decir, se trata de moléculas idénticas), gírela mentalmente en el sentido de las manecillas del reloj  $180^\circ$ .



# Actividad óptica

Los enantiómeros comparten muchas de sus propiedades, de hecho, todas las propiedades físicas de los enantiómeros son iguales, con excepción de su manera de actuar con *el plano de polarización de la luz*.

¿Qué es el plano polarización de la luz? La luz normal oscila en todas direcciones. La **polarización de la luz en un plano** (o sólo luz polarizada) oscila únicamente en un sólo plano. El plano polarización de la luz se produce al pasar la luz normal a través de un filtro polarizante.



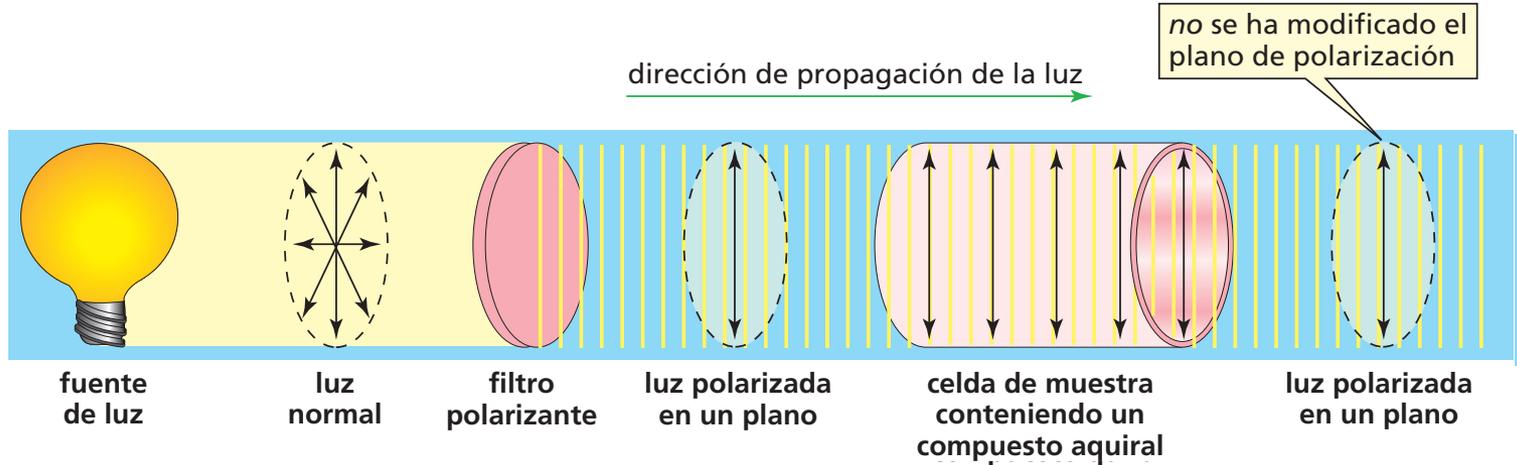
En 1815, Jean Baptiste descubrió que ciertas sustancias orgánicas de origen natural, podían girar el plano de polarización y que algunos compuestos giraban el plano en el sentido de las manecillas del reloj y otros en sentido opuesto, mientras que algunos sencillamente no lo giraban. Con esto el predijo que la capacidad para girar el plano de polarización se podía atribuir a alguna asimetría de las moléculas.

Más adelante determinó que la asimetría molecular se relaciona con los compuestos que tienen uno o más centros asimétricos.

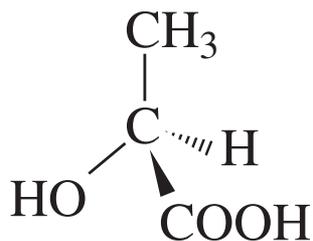


**Jean-Baptiste Biot**  
(1774-1862)

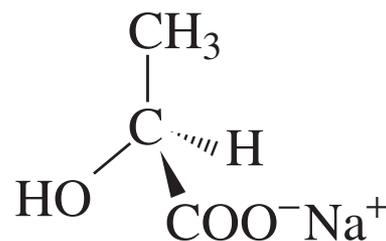
Cuando se pasa luz polarizada a través de una solución de un compuesto quiral, cambia el plano de polarización de la luz que sale de ella. Un compuesto quiral puede girar el plano de polarización en el sentido de las manecillas del reloj o en opuesto. Si un enantiómero gira el plano de polarización en el sentido de las manecillas del reloj, su imagen especular lo hará con la misma magnitud pero en sentido opuesto.



Si un compuesto ópticamente activo gira el plano de polarización en el sentido de las manecillas del reloj (hacia la derecha), se denomina **dextrógiro o dextrorrotatorios**, representado mediante (+). Si gira el plano de polarización en el sentido opuesto al de las manecillas del reloj (hacia la izquierda), se le denomina **levógiro o levorrotatorios**, que se representa mediante (-).



**(S)-(+)-ácido láctico**



**(S)-(-)-lactato de sodio**

## Problema:

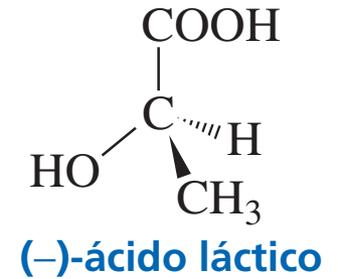
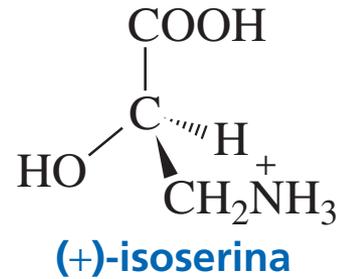
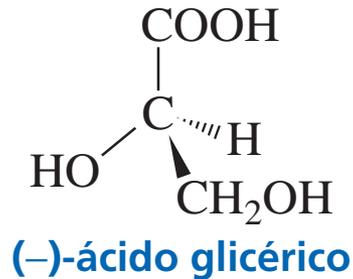
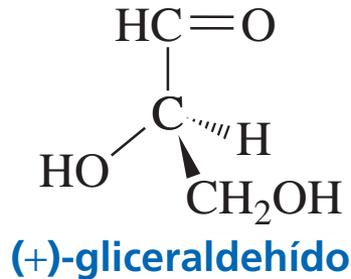
¿Cuál es la configuración de los siguientes compuestos?

a) (–)-gliceraldehído

b) (–)-ácido glicérico

c) (+)-isoserina

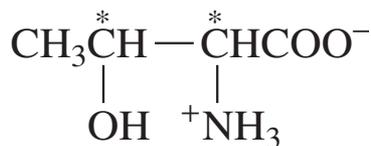
d) (+)-ácido láctico



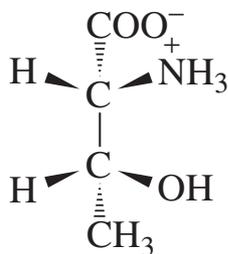
# Isómeros con más de un centro asimétrico

Muchos compuestos orgánicos tienen más de un centro asimétrico. Cuantos más centros asimétricos tenga un compuesto, más estereoisómeros puede tener.

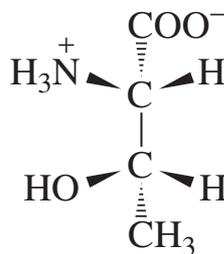
*Un compuesto puede tener un máximo de  $2^n$  estereoisómeros, donde  $n$  es igual al número de centros asimétricos.*



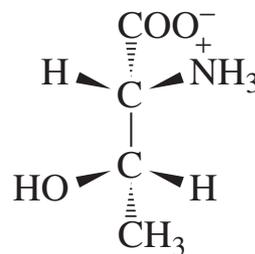
treonina



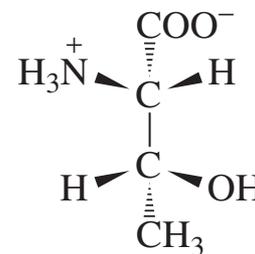
1



2



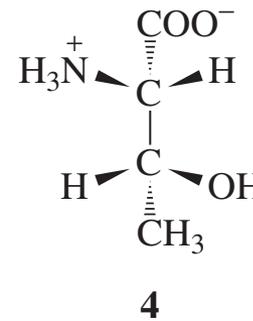
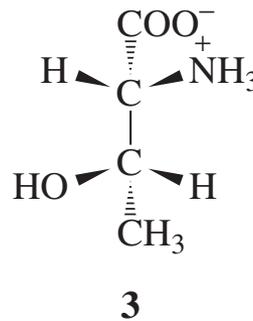
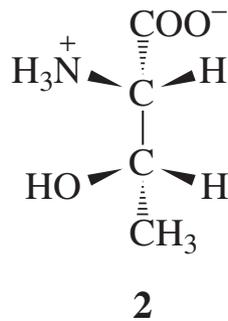
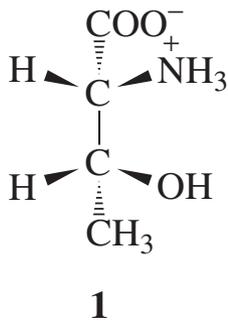
3



4

Los **diastereoisómeros** son estereoisómeros que no son enantiómeros.

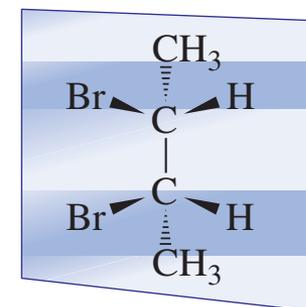
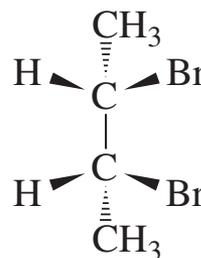
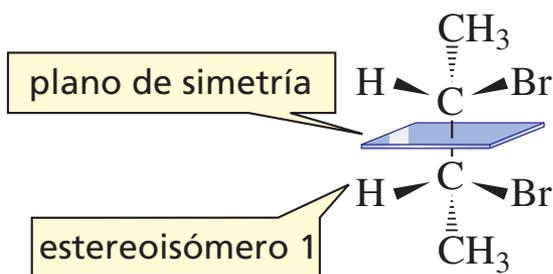
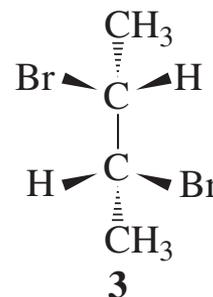
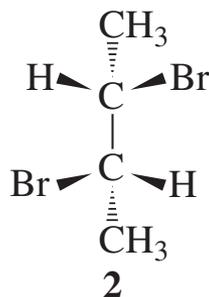
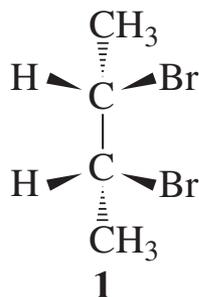
Los cuatro estereoisómeros de la treonina son dos pares de enantiómeros. Los estereoisómeros **1** y **2** así como **3** y **4** son imágenes especulares no superponibles, por lo tanto, son enantiómeros. Los estereoisómeros **1** y **3** no son idénticos, y no son imágenes especulares, por lo tanto son diastereoisómeros.



Un **compuesto meso** tiene dos o más centros asimétricos y un plano de simetría, y es una molécula aquiral.



**2,3-dibromobutano**

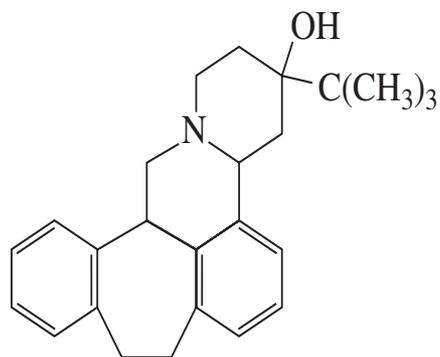


**imagen especular superponible**

¿Cuál de los siguientes compuestos tiene un estereoisómero aquiral?

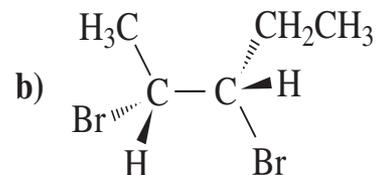
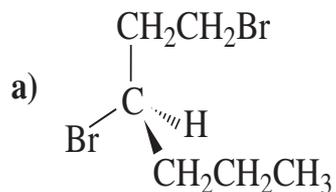
- a) 2,3-diclorobutano                      b) 2,3-dicloropentano                      c) 2,4-dibromopentano                      d) 2,3-dibromopentano

El Butaclamol es un potente antipsicótico que se emplea clínicamente en el tratamiento de la esquizofrenia. ¿Cuántos centros asimétricos tiene?



Butaclamol

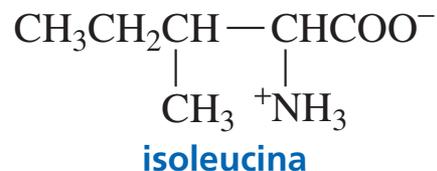
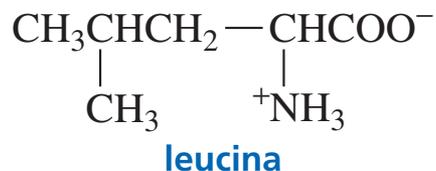
Indique la configuración de los centros asimétricos de las siguientes moléculas:



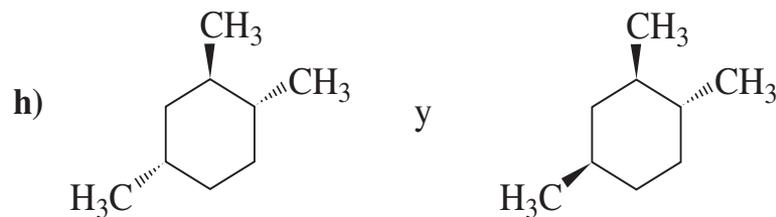
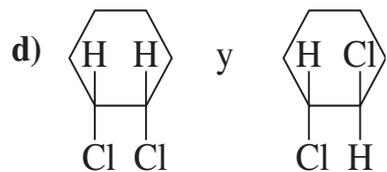
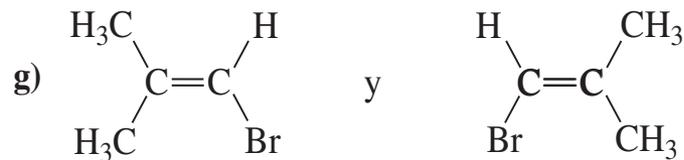
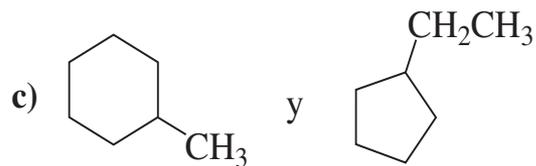
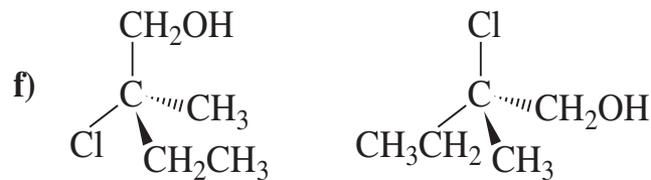
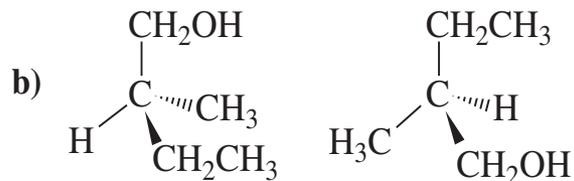
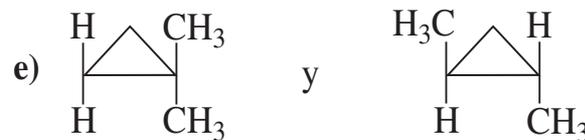
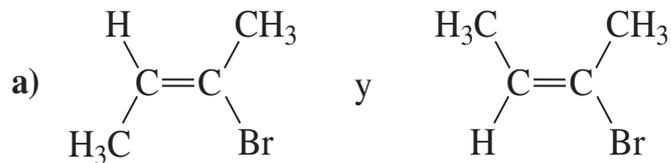
Indique si cada uno de los siguientes pares de compuestos son idénticos o enantiómeros:



Construya los estereoisómeros de los siguientes aminoácidos. Indique los pares de enantiómeros y los pares de diastereoisómeros.



Indique si cada uno de los siguientes pares de compuestos son idénticos o son enantiómeros, diastereoisómeros o isómeros constitucionales:



# Curso de Química Orgánica

# Unidad III REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

▪

## 1.1 Mecanismos de reacción

La química orgánica se interesa no sólo por los reactivos y los productos de una reacción, sino también por los detalles, especialmente el orden de los procesos de rotura y formación de enlaces, las velocidades de reacción, cambios estereoquímicos y finalmente se postulan los detalles del proceso o camino que los reactivos siguen durante su transformación en productos.

En esencia, la química orgánica trata sobre la interacción entre átomos y moléculas, son las fuerzas de atracción las que hacen ocurrir las reacciones químicas.

*Los átomos o moléculas ricos en electrones son atraídos por los átomos o moléculas con déficit de electrones.*

Electrófilo: compuesto que tiene un átomo que puede aceptar un par de electrones.

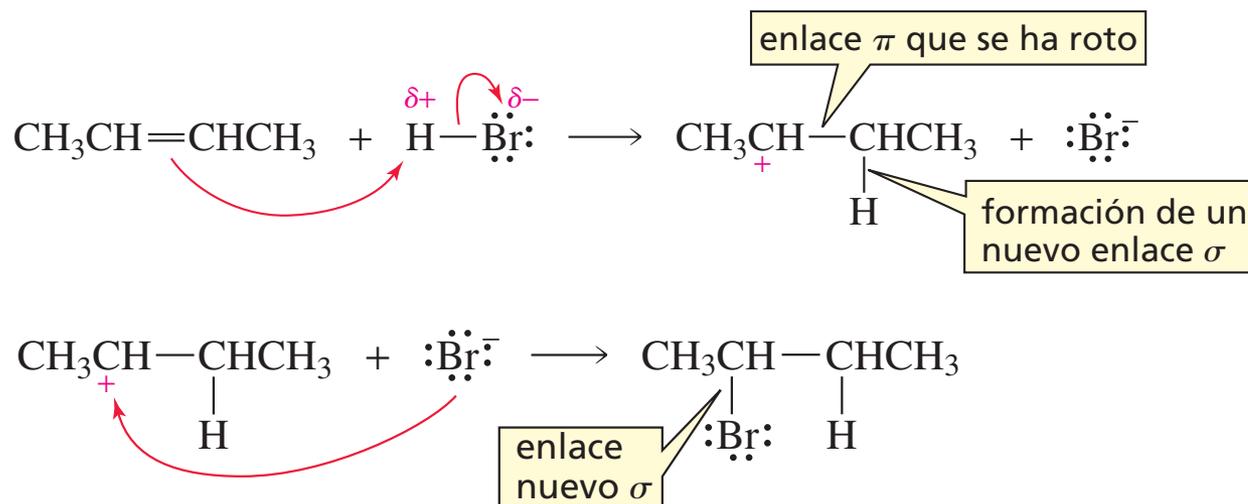
Nucleófilo: compuesto que tiene un par de electrones que puede compartir.

De tal modo, la regla anterior se puede rescribir como *un nucleófilo reacciona con un electrófilo.*

La descripción paso a paso del proceso por medio del cual los reactivos se convierten en productos se denomina **mecanismo de reacción**.

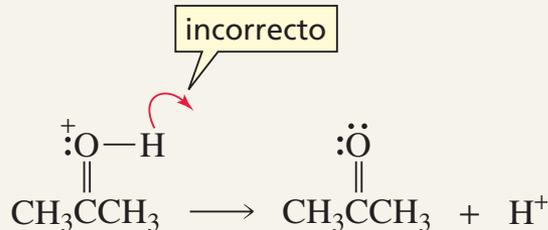
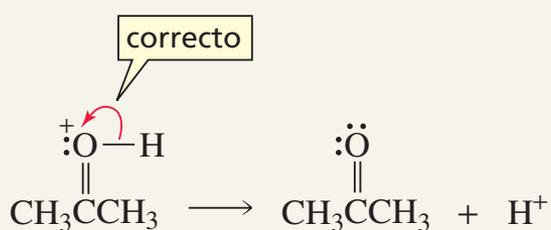
Para entender el mecanismo, se trazan flechas curvas que muestran cómo se mueven los electrones a medida que se forman nuevos enlaces y se rompen los antes existentes.

*Las flechas se trazan desde un centro rico en electrones (parte final de la flecha) hacia un centro bajo en electrones (punta de la flecha).*

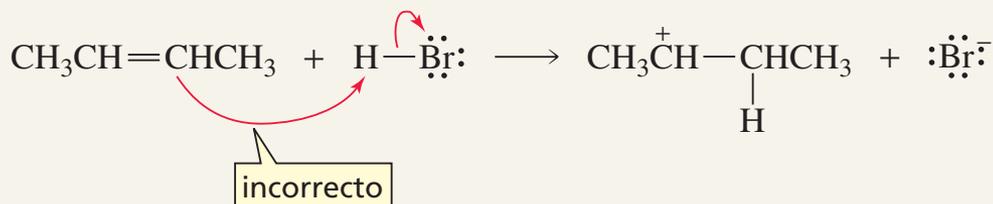
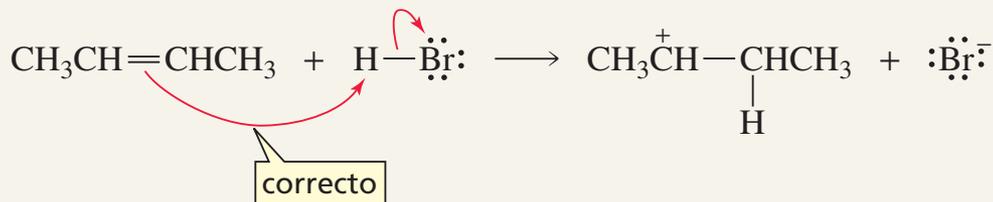


Ambos pasos de la reacción implican la reacción de un electrófilo con un nucleófilo.

Las flechas curvas se trazan para indicar el movimiento de los electrones. Nunca se emplea una flecha curva para señalar el movimiento de un átomo. Por ejemplo, no se puede usar una flecha como lazo para remover al protón, como se muestra a continuación:

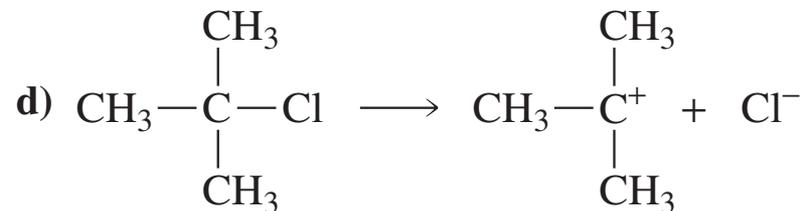
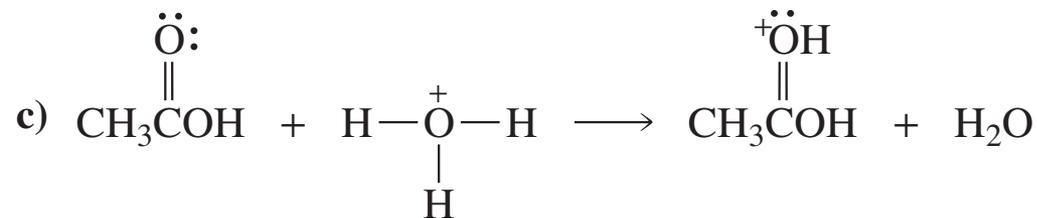
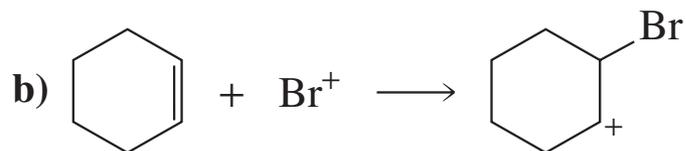
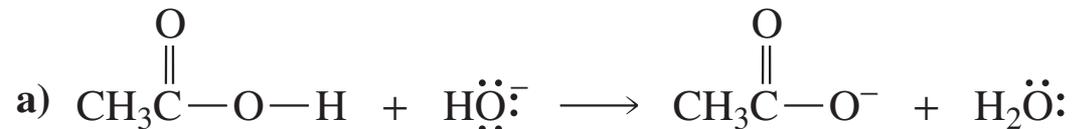


La flecha comienza en la zona rica en electrones. No lo hace desde un átomo. En el siguiente ejemplo, la flecha comienza en los electrones del enlace  $\pi$ , y no en el átomo de carbono:

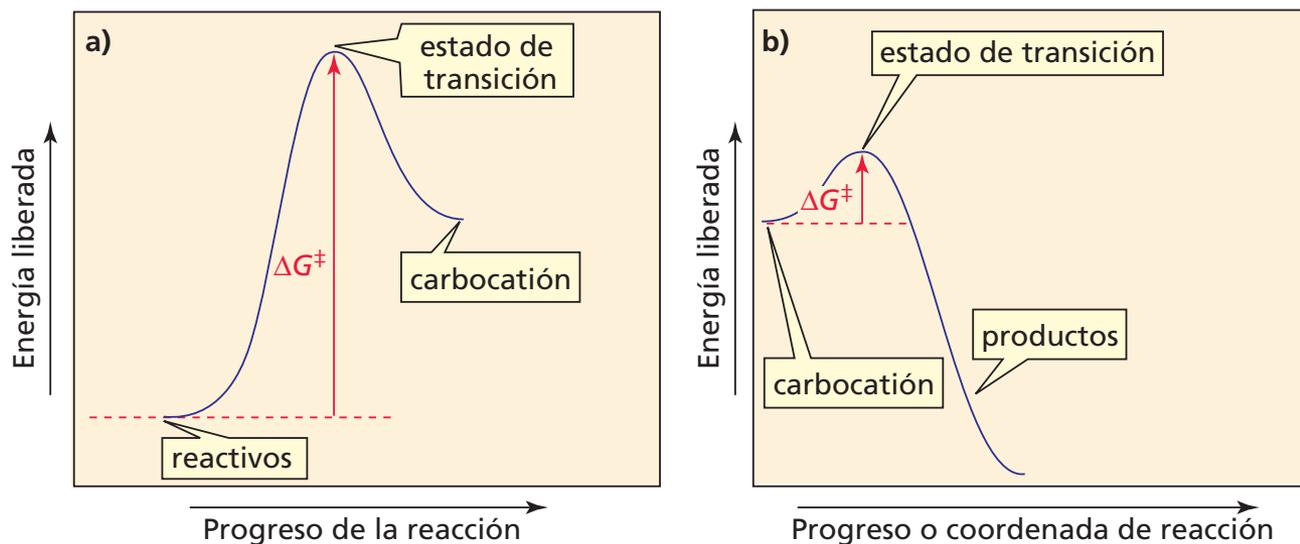


## Ejercicios:

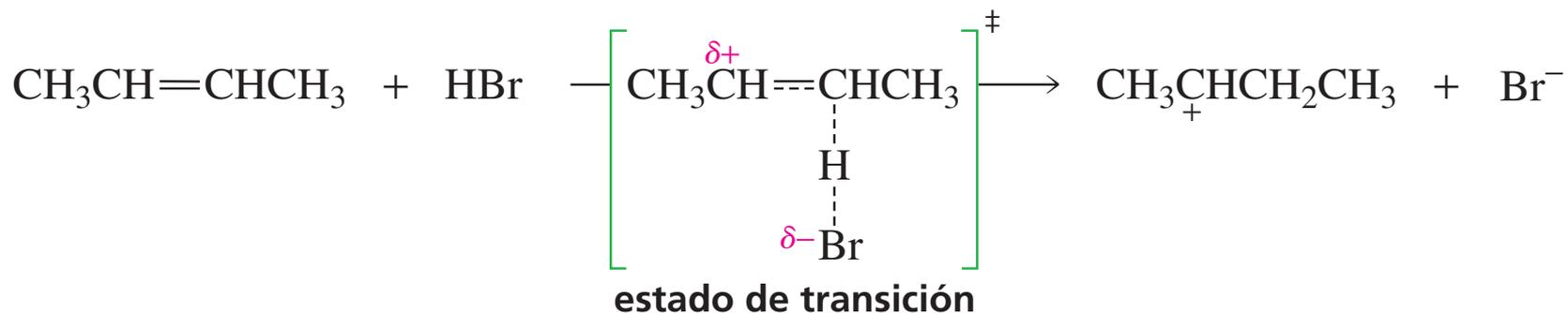
Utilice flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones en las siguientes reacciones:



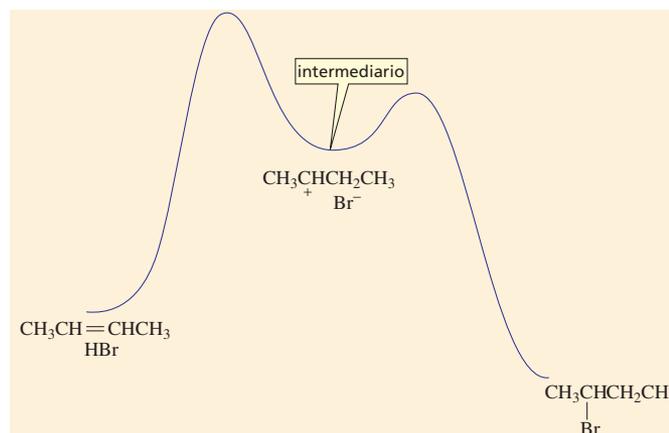
Los cambios de energía que tienen lugar en cada paso de la reacción se pueden describir mediante un **esquema o diagrama de energía de reacción**. En un diagrama de energía de reacción se grafica la energía potencial total de todas las especies o sustancias implicadas contra la coordenada de reacción que simboliza el progreso de la reacción o la dirección en la que se efectúa la reacción. Cabe mencionar que *cuanto más estables son las especies, menos es su energía*.



En cada paso de la reacción, los reactivos pasan a través de un *estado de transición* a medida que se convierten en los productos.



Una especie química que es producto de un paso de la reacción y reactivo del siguiente, se denomina **intermediario**.



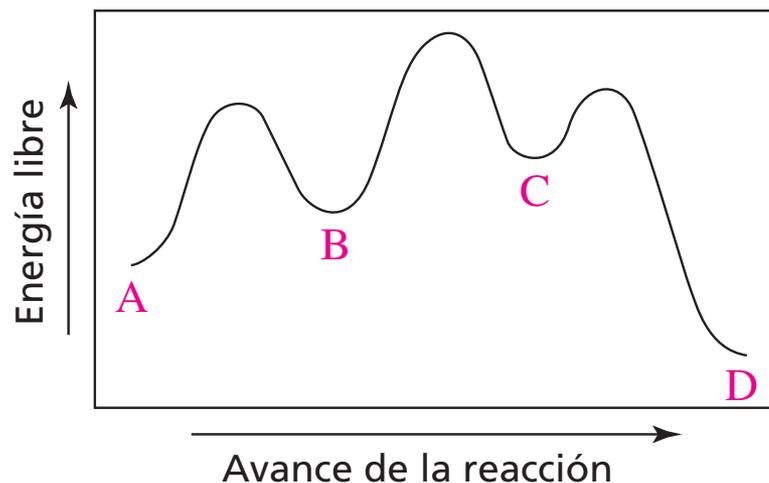
*los estados de transición tienen enlaces formados de manera parcial, en tanto que los intermediarios tienen enlaces formados en su totalidad.*

La rapidez de la reacción depende de la “colina” de energía que se debe escalar para que los reactivos se conviertan en productos. Cuanto mayor sea la barrera de energía, más lenta será la reacción.

La barrera de energía se denomina **energía libre de activación**.

## Ejercicio:

Dado el siguiente diagrama de energía de reacción de A para producir D, responda las preguntas:



- ¿Cuántos intermediarios hay?
- ¿Cuál intermediario es más estable?
- ¿Cuántos estados de transición hay?
- ¿Cuál estado de transición es más estable?
- ¿Cuáles son más estables, los reactivos o los productos?
- ¿Cuál es el paso más rápido de la reacción?
- ¿Cuál es el reactivo del paso determinante de la velocidad?
- ¿La reacción general es espontánea?

Teniendo en cuenta el mecanismo de ruptura o formacion de enlaces, las reacciones se clasifican:

- a) Reacciones de homólisis/homogénicas
- b) Reacciones de heterólisis / heterogénicas
- c) Reacciones pericíclicas

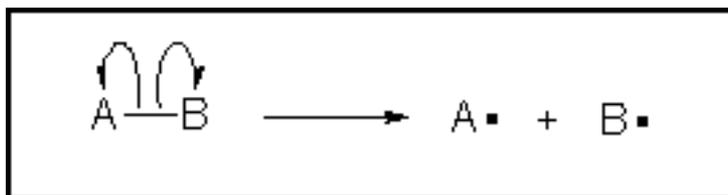
- Reacciones de **homólisis** (ruptura homolítica u homopolar)

Estas reacciones tienen lugar cuando el enlace covalente se rompe de manera equitativa; esto es cada uno de los fragmentos que surgen de la ruptura se lleva consigo a uno de los electrones que formaban parte del enlace original.

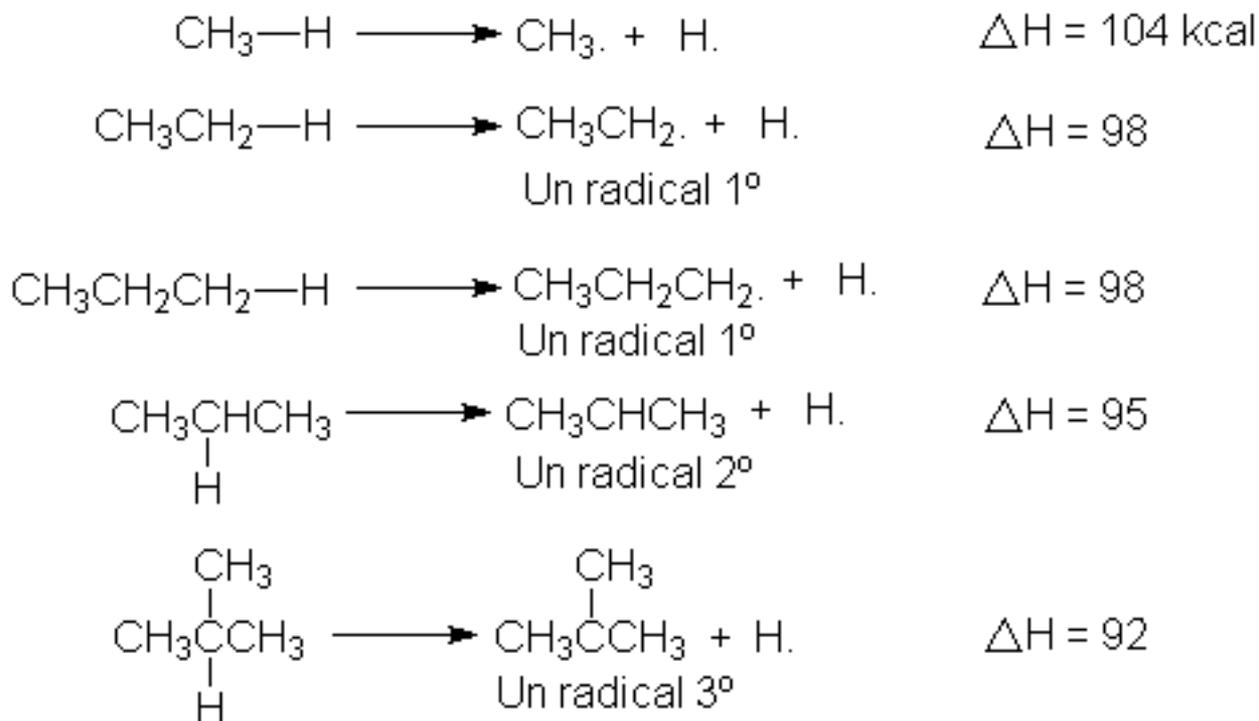
- Reacciones de **homólisis** (ruptura homolítica u homopolar)

Estas reacciones tienen lugar cuando el enlace covalente se rompe de manera equitativa; esto es cada uno de los fragmentos que surgen de la ruptura se lleva consigo a uno de los electrones que formaban parte del enlace original.

Normalmente, este proceso da lugar a especies radicalarias, y la formulación general de un proceso de homólisis es:



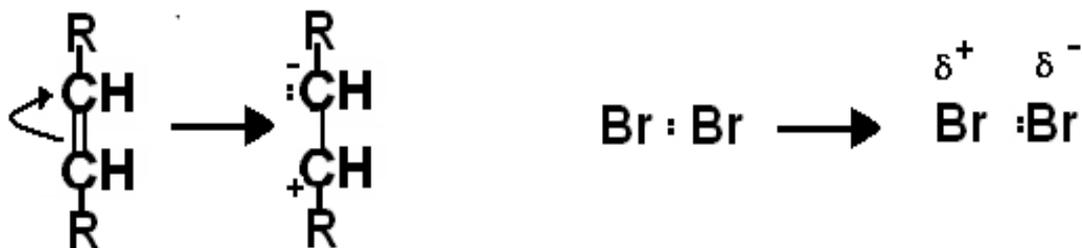
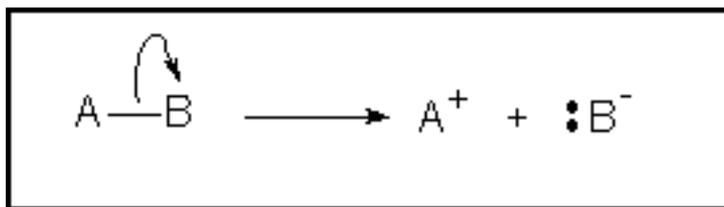
La energía de disociación de enlace es una manera de medir la fuerza de un enlace químico. Se puede definir como la energía que se necesita para disociar un enlace mediante homólisis.



## Reacciones de **heterólisis** (ruptura heterolítica o heteropolar)

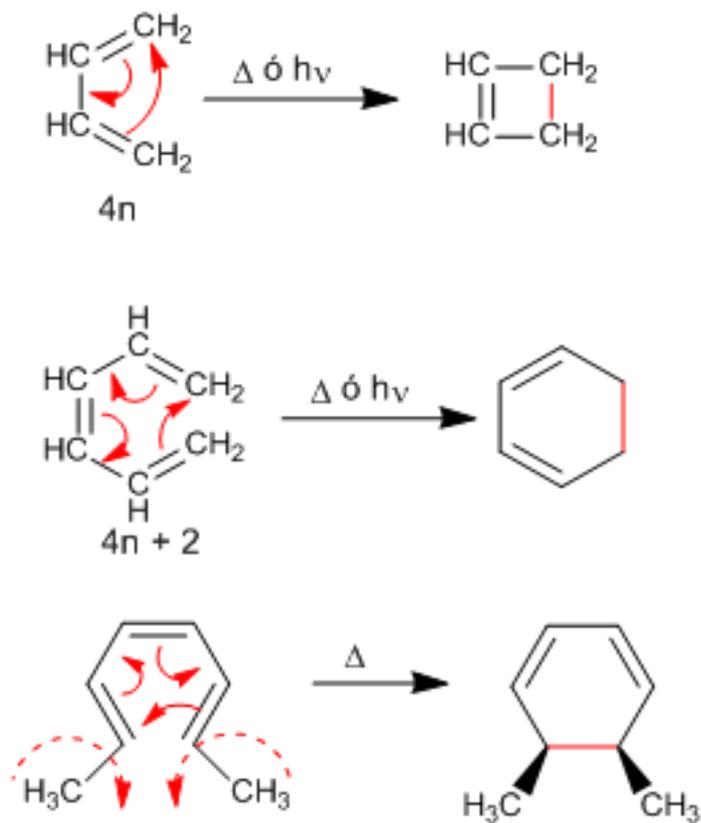
Este tipo de reacciones se producen cuando la ruptura del enlace es asimétrica, donde uno de los átomos del enlace se queda con los dos electrones del enlace covalente original.

Esta ruptura se presenta en enlaces covalentes muy polarizados dando lugar a los carbocationes y carbaniones.



# REACCIONES PERICÍCLICAS

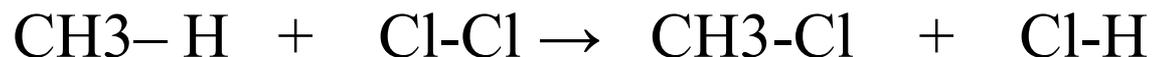
Se forman nuevos enlaces de un ciclo simultáneamente, por movimiento cíclico simultáneo de electrones.



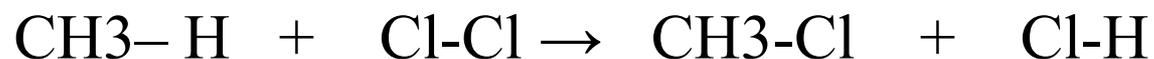
Ejemplo: en la reacción de cloración del metano, las energías de disociación de enlace son las siguientes:

Cl-Cl	+58 kcal/mol
Cl-H	+103 kcal/mol
CH <sub>3</sub> -H	+104 kcal/mol
CH <sub>3</sub> -Cl	+84 kcal/mol

En la reacción se rompen los enlaces CH<sub>3</sub>-H y Cl-Cl, y se forman los enlaces CH<sub>3</sub>-Cl y Cl-H



Que tipo de proceso será?



Primero sumamos la energía consumida en los enlaces rotos:

+58 kcal/mol

+104 kcal/mol

+162 kcal/mol.

Luego sumamos la energía desprendida en los enlaces formados:

-103 kcal/mol

- 84 kcal/mol

-187 kcal/mol.

Por lo tanto tenemos que:

162-187, es igual a -25 kcal/mol.

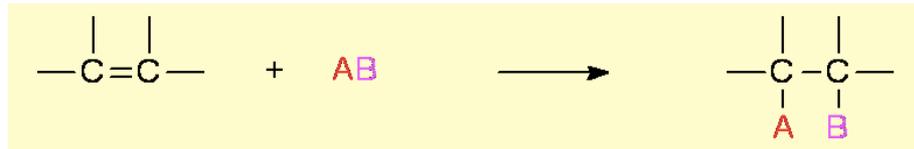
por lo tanto el proceso de la reacción total es exotérmica.

## CLASIFICACIÓN SEGÚN CAMBIO ESTRUCTURAL:

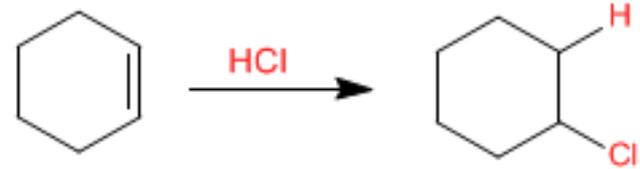
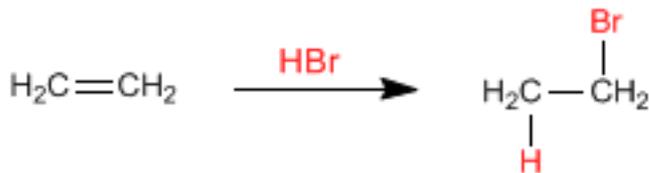
- ADICIÓN
- ELIMINACIÓN
- SUSTITUCIÓN
- OXIDACIÓN REDUCCIÓN

## Reacciones de adición

Este tipo de reacciones consiste en la adición de una molécula al enlace múltiple de otra, tal y como se indica de forma genérica en la siguiente ecuación química:

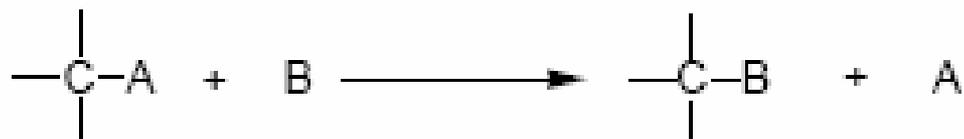


Este tipo de reacciones se dan en los compuestos olefínicos. Por ejemplo la adición de bromo a un doble enlace, la adición de HBr o la hidrogenación:



## Reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución son aquellas en las que un átomo o grupo atómico es sustituido o desplazado por otro. La ecuación general para un proceso de sustitución es:



Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica:

a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido

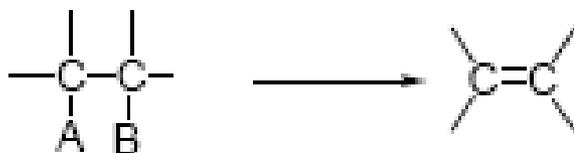


b) Reacción de sustitución nucleofílica



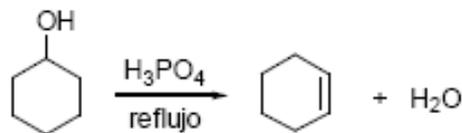
## Reacciones de eliminación

Este tipo de reacciones constituyen el proceso inverso de las reacciones de adición y consisten en la pérdida de átomos, ó grupo de átomos de una molécula, con formación de enlaces múltiples o anillos. La formulación general de las reacciones de eliminación es:

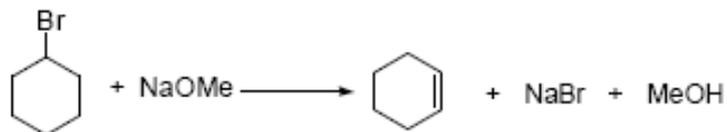


La reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno ó la reacción de eliminación de halogenuros inducida por bases son ejemplos de reacciones de eliminación:

a) Deshidratación ácida de un alcohol

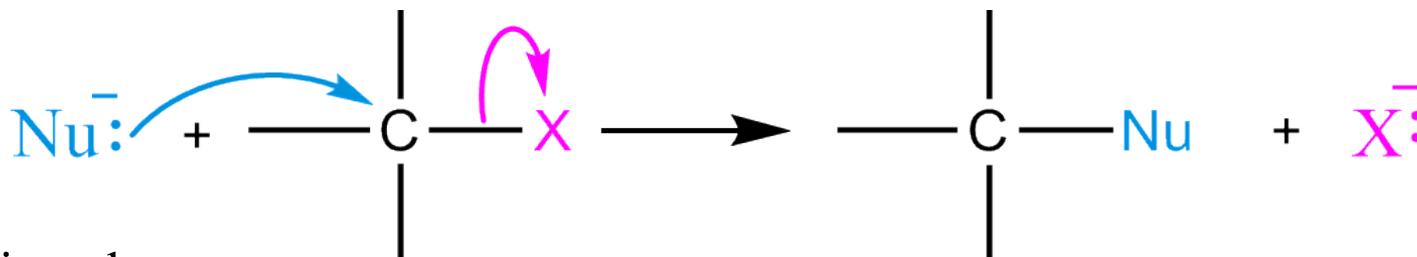


b) Reacción de eliminación básica en un haluro de alquilo

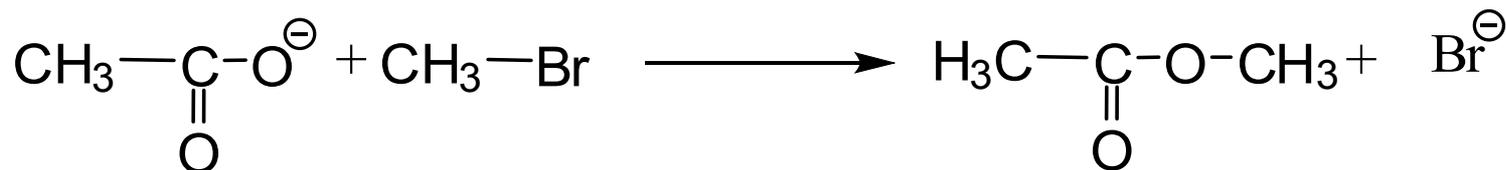


## Reacciones de Sustitución Nucleófila

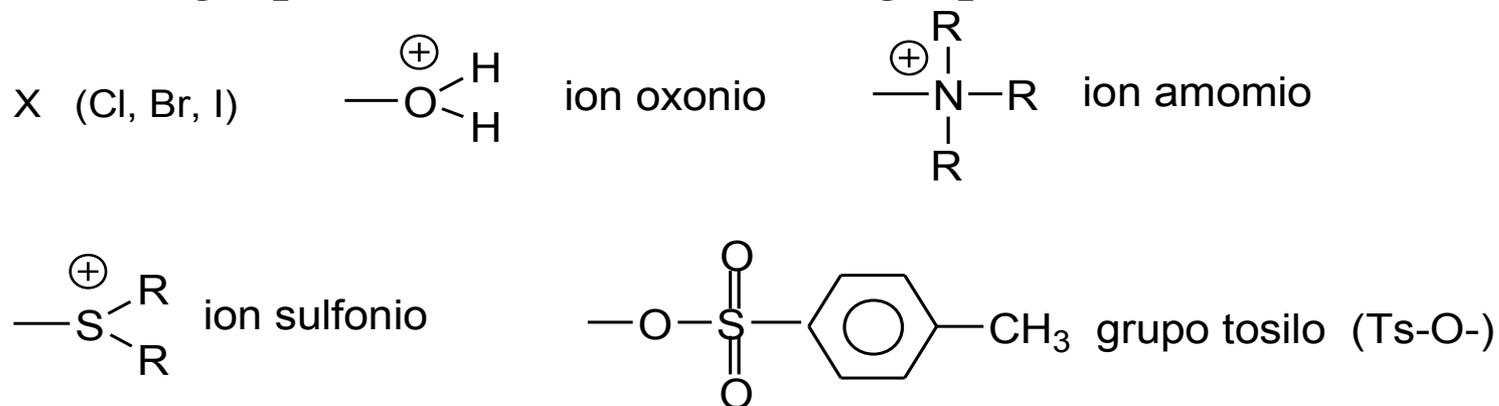
- Las reacciones de sustitución nucleófila transcurren generalmente sobre los haluros de alquilo.
- Estos compuestos están polarizados en el enlace del halógeno generando un carbono electrófilo.
- Los que sustituyen el halógeno en el enlace C-X son los nucleófilos (Reacción tipo base de Lewis).



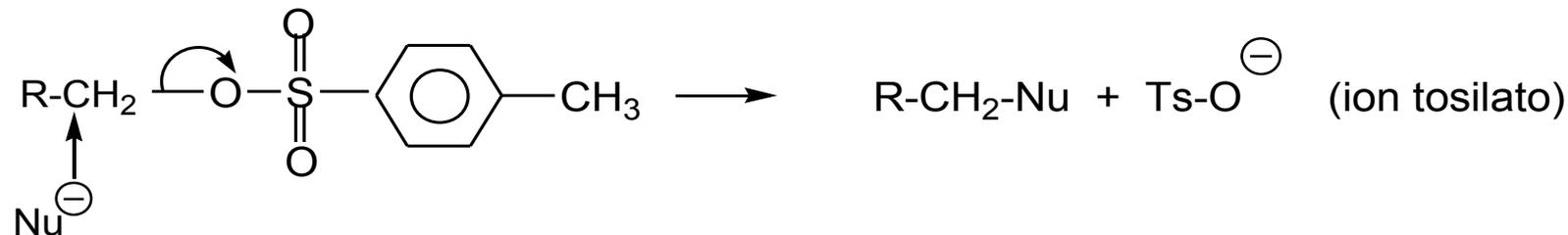
- Ejemplo:



- Un nucleófilo puede ser neutro « Nu » (una molécula con un par libre de electrones) o un anión ( $\text{Nu}^-$ ).
- X es el grupo saliente, los buenos grupos salientes son:



Ejemplo:



- Una sustitución requiere un acercamiento de los reactivos. El impedimento estérico, tanto en el nucleófilo como en el carbono donde se realiza la sustitución, disminuye la velocidad de reacción.
- Una sustitución requiere que un grupo saliente (que es también una base de Lewis) abandone la molécula.

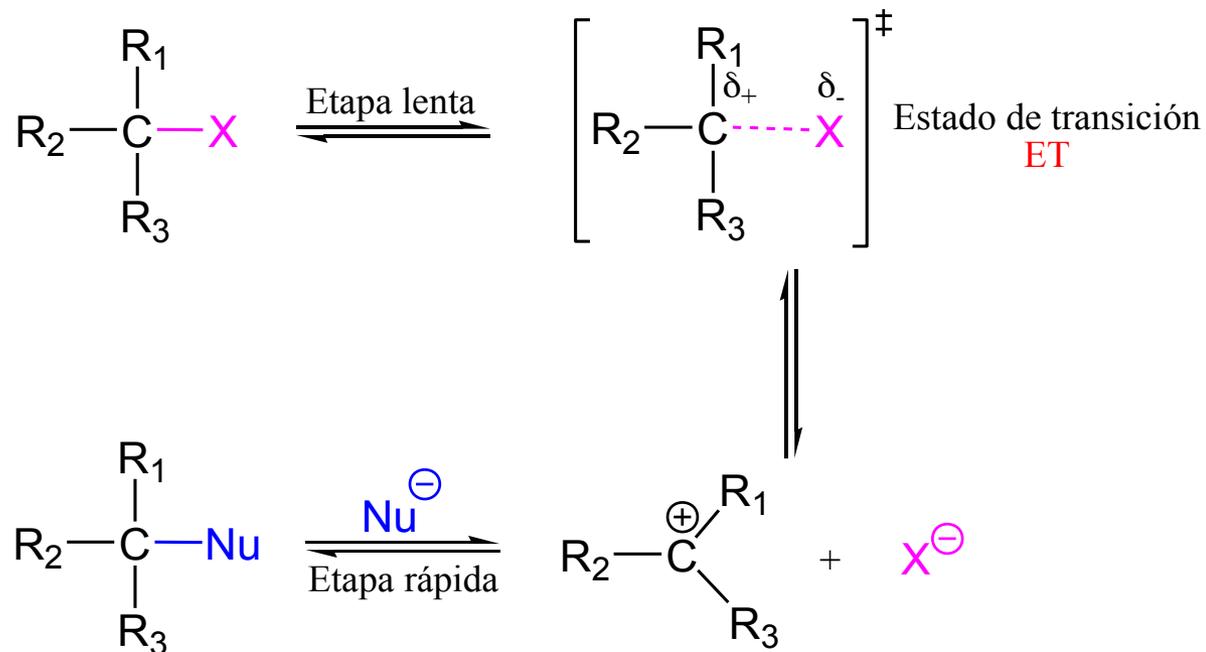
Principalmente existen dos mecanismos de sustitución:

El mecanismo SN1                    y                    el mecanismo SN2.

# Sustitución Nucleófila de primer orden $SN_1$

## Mecanismo de reacción $SN_1$

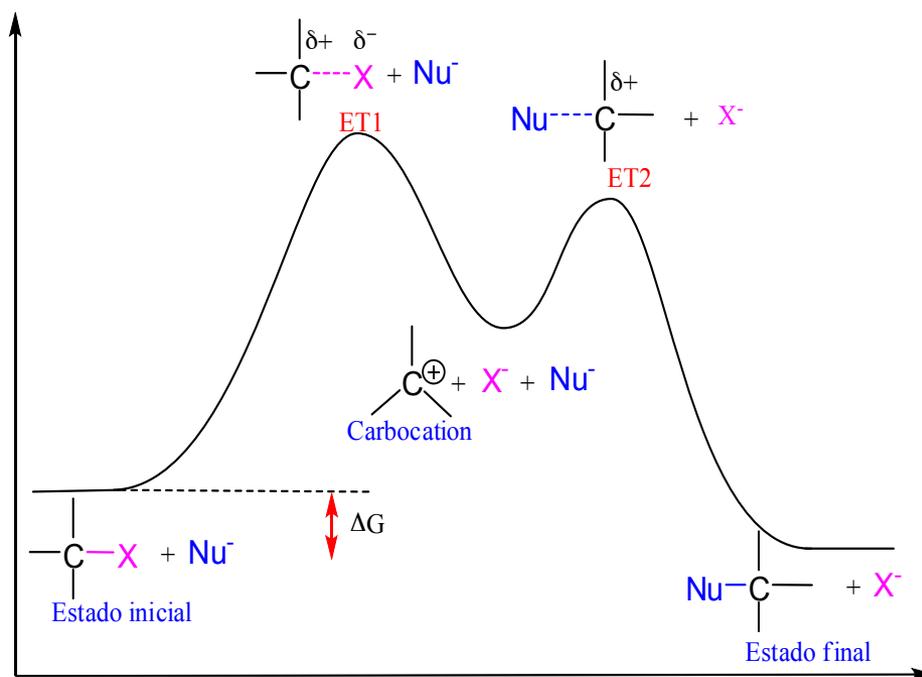
El mecanismo de sustitución nucleofílica de primer orden ( $SN_1$ ) es un mecanismo en dos etapas, una lenta y una rápida.



La velocidad de reacción depende sólo de la etapa lenta y por lo tanto sólo de la concentración del sustrato  $RX$  y no de la del nucleófilo  $Nu^-$ .

$$v = k[RX]$$

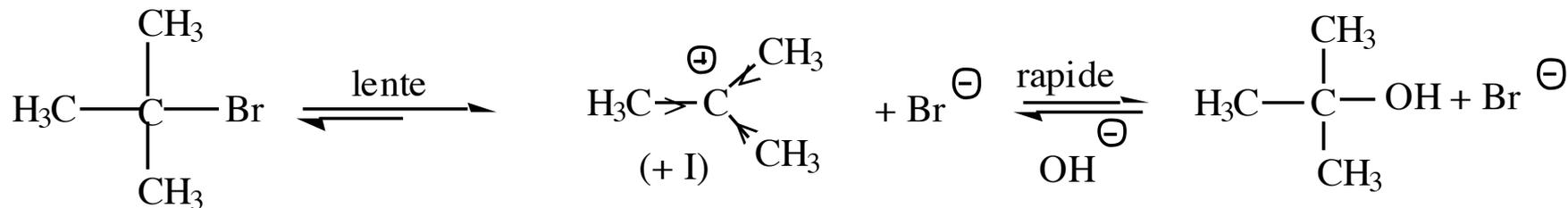
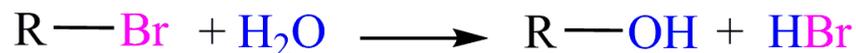
La ecuación de velocidad es de primer orden: primer orden respecto a la concentración del haluro de alquilo y de orden cero respecto a la concentración del nucleófilo.

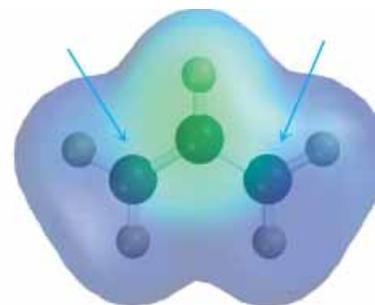
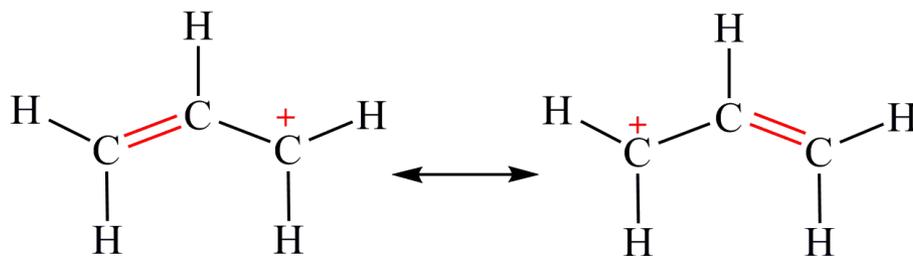
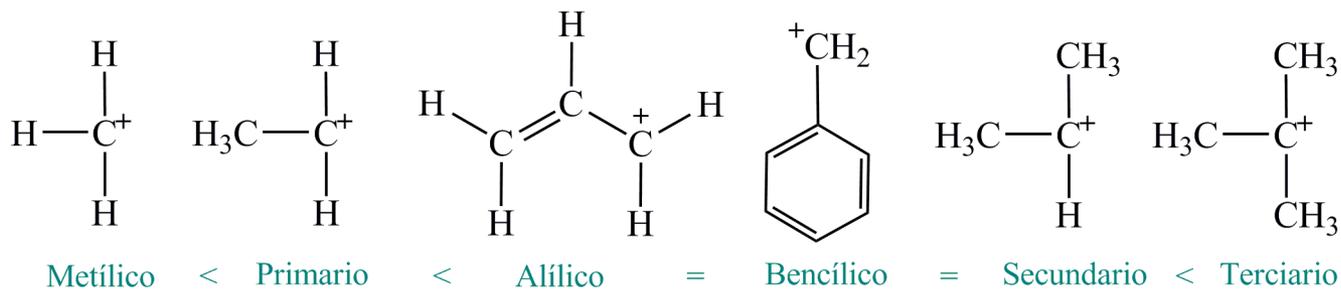


# Factores determinantes en una $SN_1$

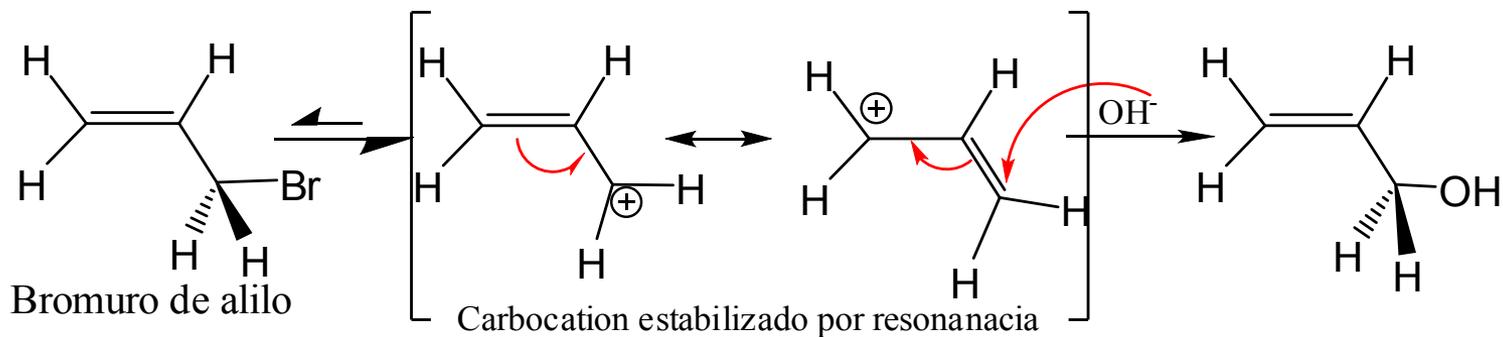
## Naturaleza del sustrato:

La etapa lenta es la formación del carbocatión, por lo tanto todo derivado orgánico que pueda dar lugar a un carbocatión estabilizado por el efecto (+I) conducirá a un mecanismo  $SN_1$ .

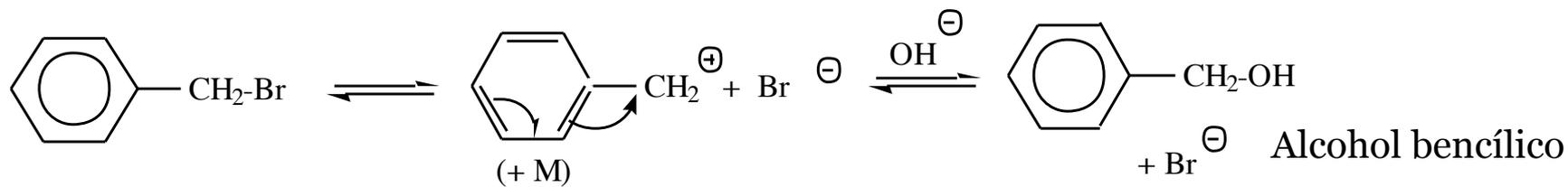
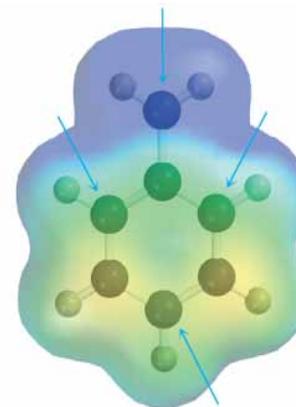
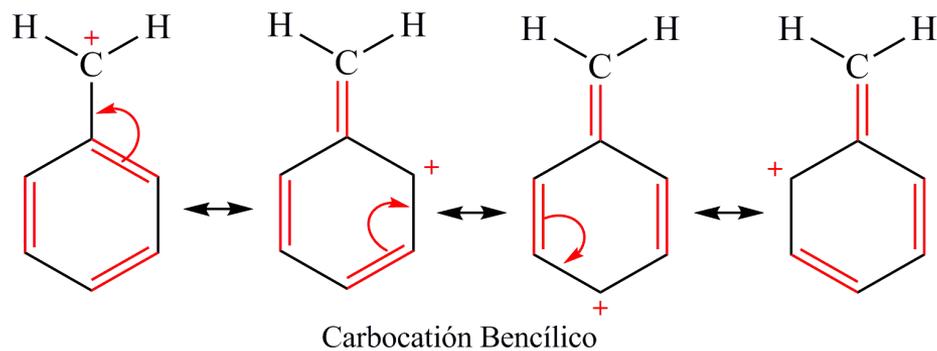




Carbocation Alílico



## Carbocatión bencílico



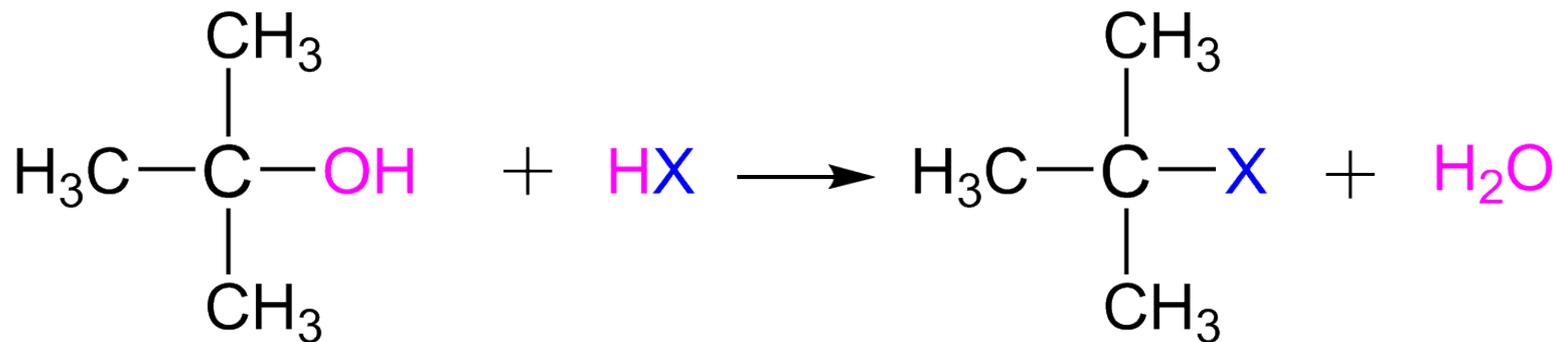
## Naturaleza del grupo saliente:

- Cuanto más débil sea el enlace C-X más favorecida está la formación del carbocatión (X debe atraer los electrones ).
- La  $SN_1$  depende del grupo saliente. Los mejores grupos salientes son bases débiles.
- Los mejores grupos salientes son los iones más voluminosos o capaces de estabilizar la carga negativa.
- En medio ácido el OH de un alcohol se protona y el grupo saliente es el  $H_2O$ , que es mejor grupo saliente que el halógeno.
- El *para*-tolueno sulfonato (tosilato) es un excelente grupo saliente ( $TsO^-$ ).

<b>Grupos salientes</b>	<b>OH-,NH<sub>2</sub>-, OR-</b>	<b>F-</b>	<b>Cl-</b>	<b>Br-</b>	<b>I-</b>	<b>TosO-</b>
-------------------------	---------------------------------	-----------	------------	------------	-----------	--------------

## Naturaleza del nucleófilo:

- La adición del nucleófilo ocurre después de la formación del carbocatión, lo que significa que la velocidad de la reacción no se afecta ni por la naturaleza ni por la concentración del nucleófilo.

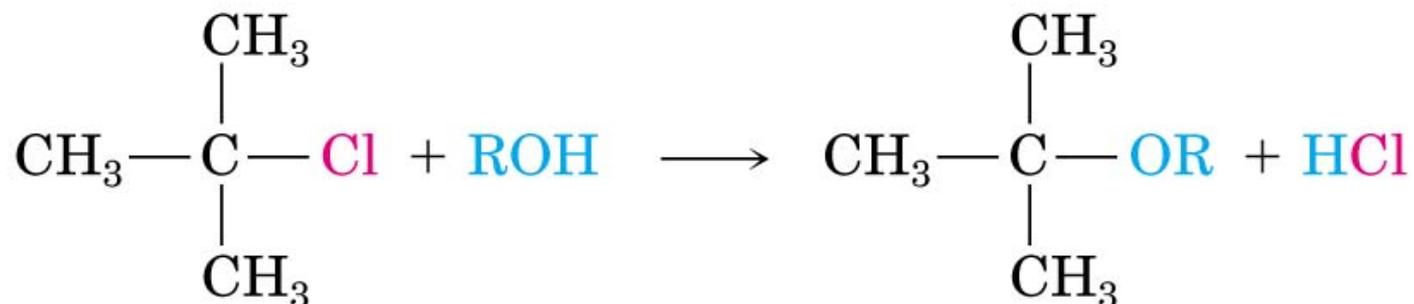


2-Metilpropanol

La misma tasa para **X= Cl, Br, I**

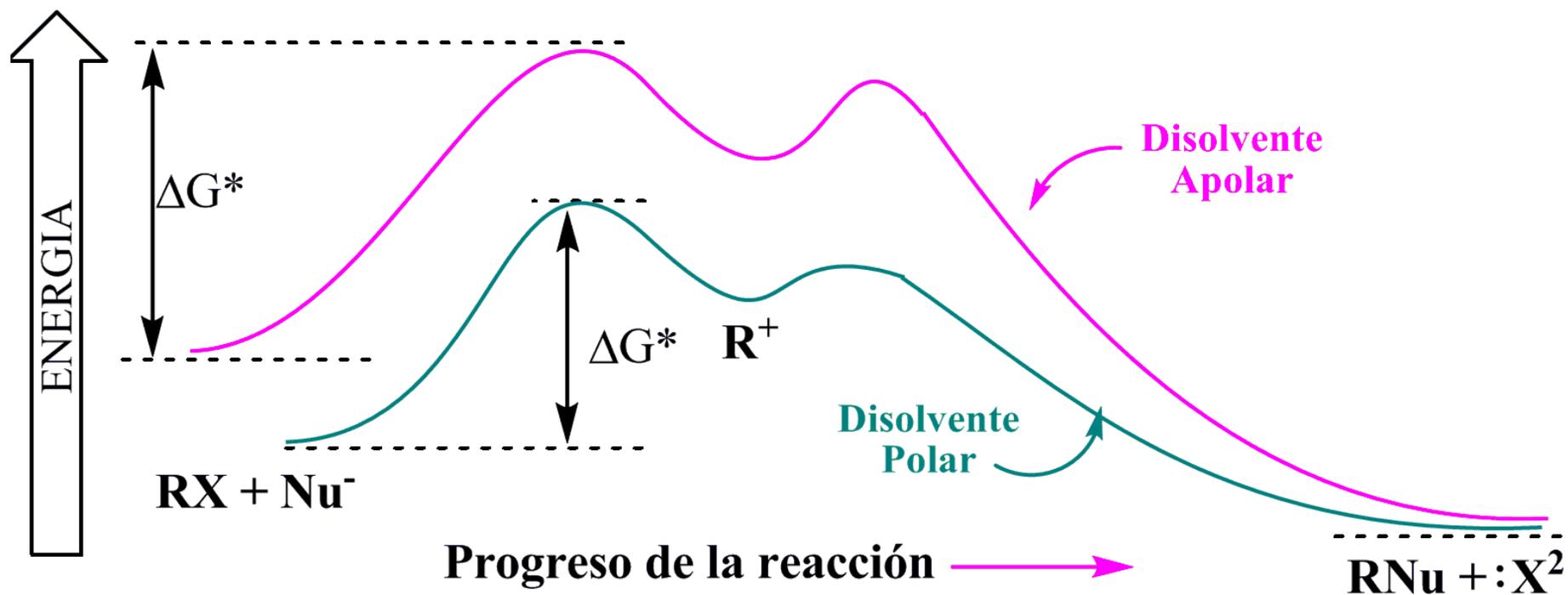


- Cuanto más polar es el disolvente más fácil es la formación del carbocatión, lo que aumenta la velocidad de reacción.

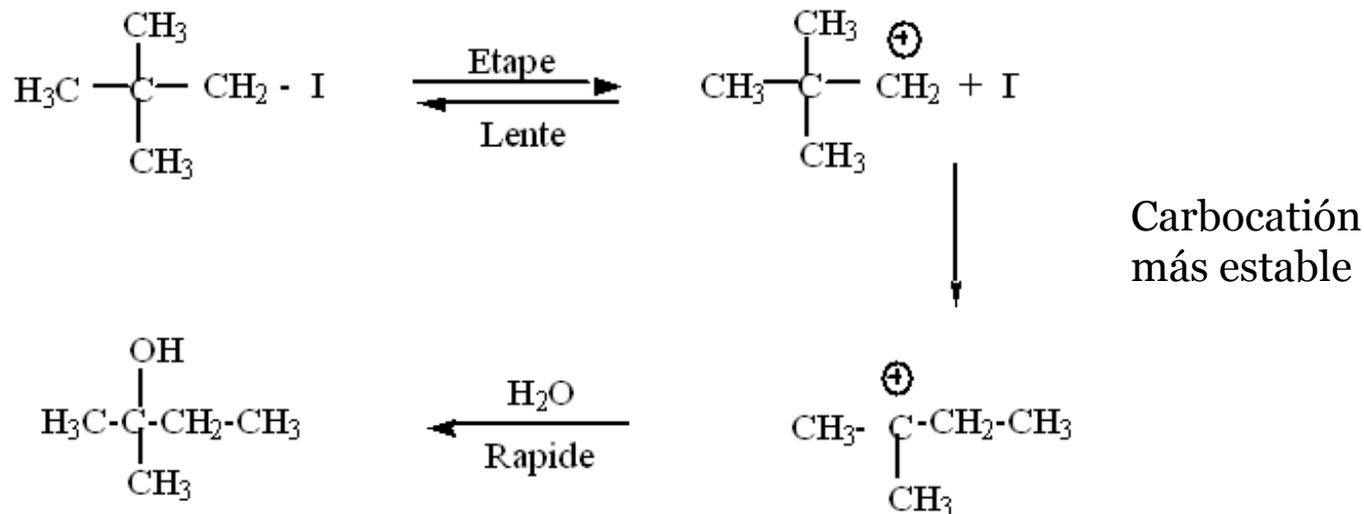


	<b>Etanol</b>	<b>40% Agua/ 60% Etanol</b>	<b>80% Agua/ 20% Etanol</b>	<b>Agua</b>
Reactividad Relativa	1	100	14,000	100,000

En un disolvente **polar**, la energía de activación asociada a la formación del carbocatión disminuye.



→ Ejemplo:



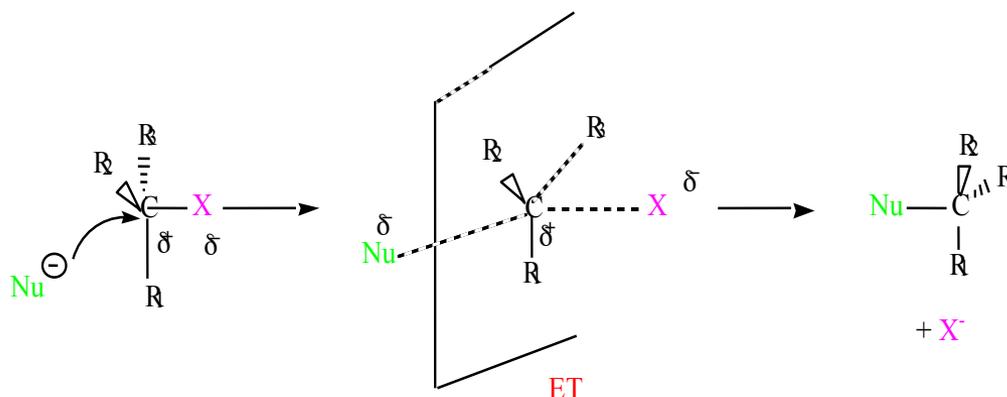
## Resumen de SN<sub>1</sub>

- **Sustrato**: alquilo terciario > bencílico ~ alílico ~ alquilo secundario > alquilo primario
- **Nucleófilo**: no afecta la reacción
- **Grupos salientes**: Los buenos grupos salientes (bases débiles) favorecen la reacción
- **Disolvente**: Los disolventes polares favorecen la reacción por estabilización del carbocatión.
- **Estereoquímica**: racemización

# Sustitución Nucleófila de segundo orden $SN_2$

## Mecanismo de reacción $SN_2$

El mecanismo de sustitución nucleofílica del segundo orden ( $SN_2$ ) es un mecanismo **concertado** que se efectúa en una única etapa.

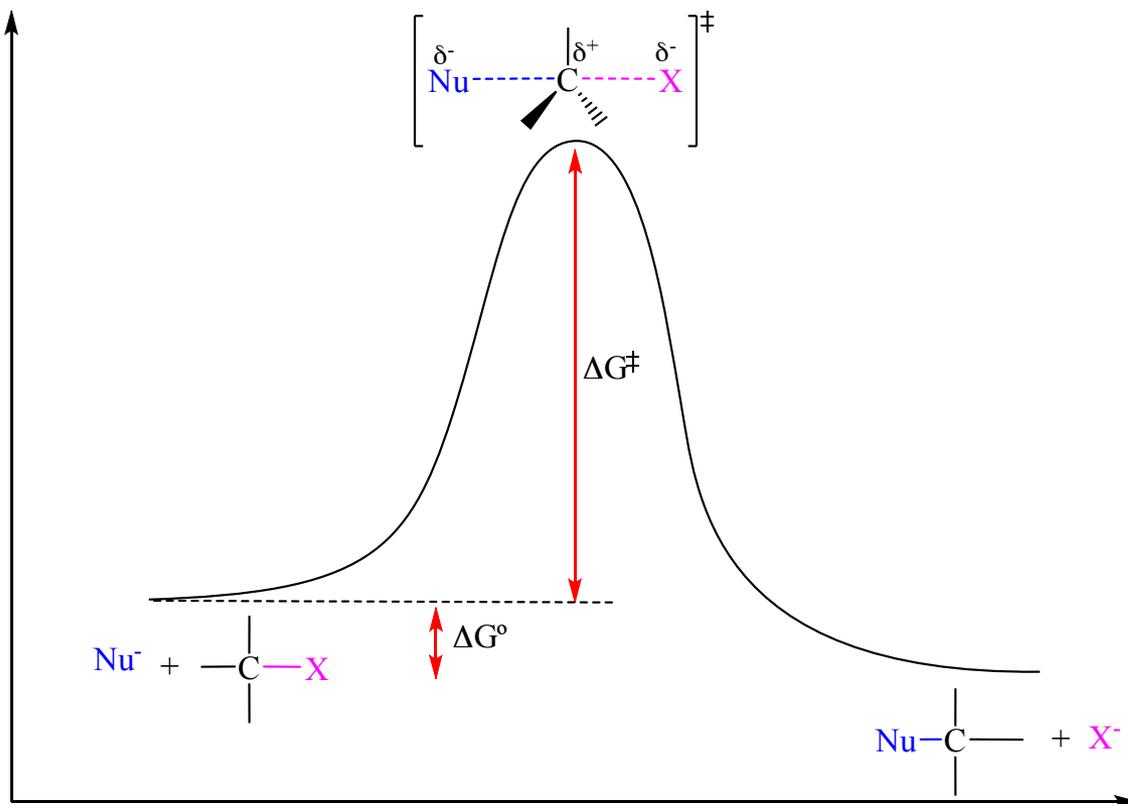


- $Nu^-$  se acerca del lado opuesto al enlace C-X, así las cargas negativas van a estar más alejadas.
- En el estado de transición (ET)  $Nu^-$  y  $X^-$  son casi colineales y los tres sustituyentes son coplanares. Como consecuencia en el estado final hay una inversión (como la inversión de un paraguas por el viento), lo que tendrá un papel muy importante en la estereoquímica.

- La velocidad esta función de RX y de Nu<sup>-</sup>

$$v = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$$

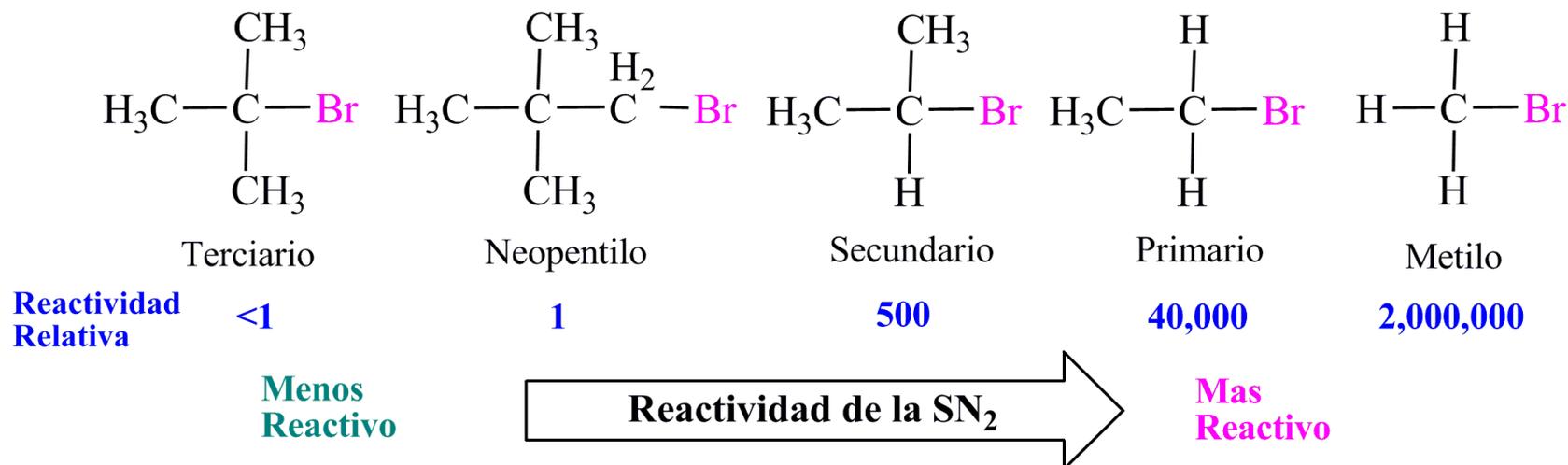
- La reacción es del orden 2 (1 respecto a RX y 1 respecto Nu<sup>-</sup>) → **SN<sub>2</sub>**  
(sustitución nucleofílica de segundo orden o bimolecular).



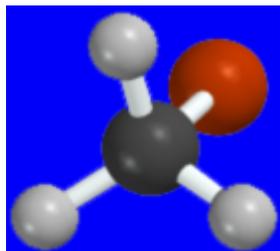
## Factores determinantes de una SN<sub>2</sub>

### Naturaleza del sustrato:

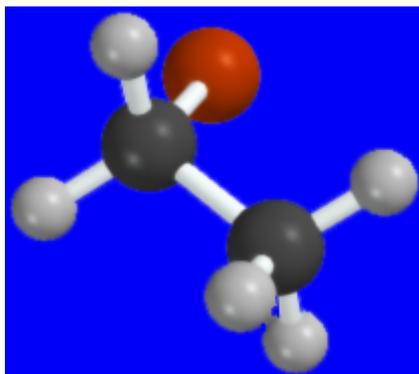
El impedimento estérico desfavorece la reacción SN<sub>2</sub>: Carbono primario > Carbono secundario > Carbono terciario



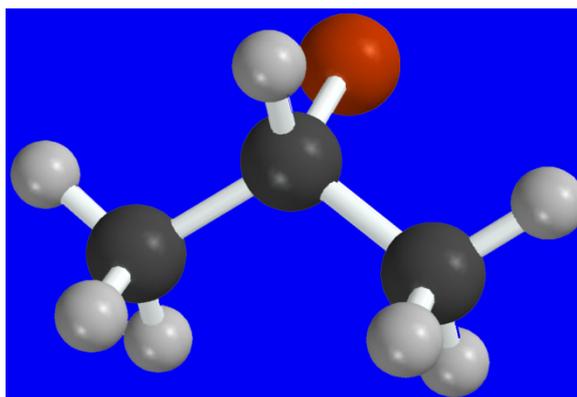
- La reacción transcurre con rapidez en los haluros de metilo y con los sustratos primarios; sin embargo, con los haluros secundarios es más lenta. Los haluros terciarios no reaccionan por mecanismos SN<sub>2</sub>.



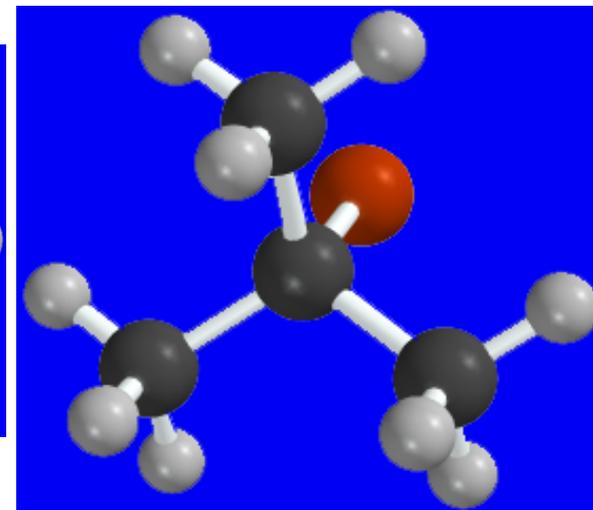
$\text{CH}_3\text{Br}$



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$



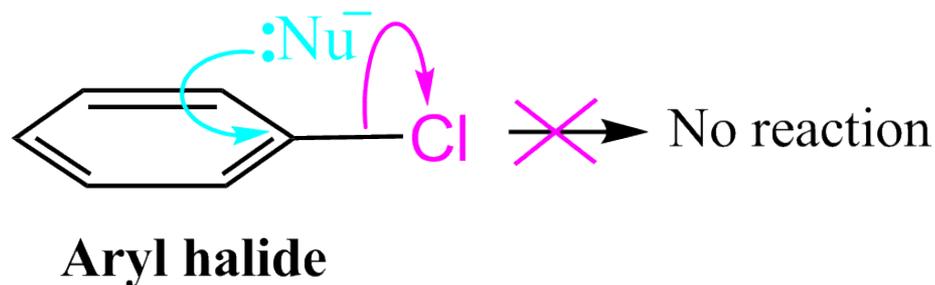
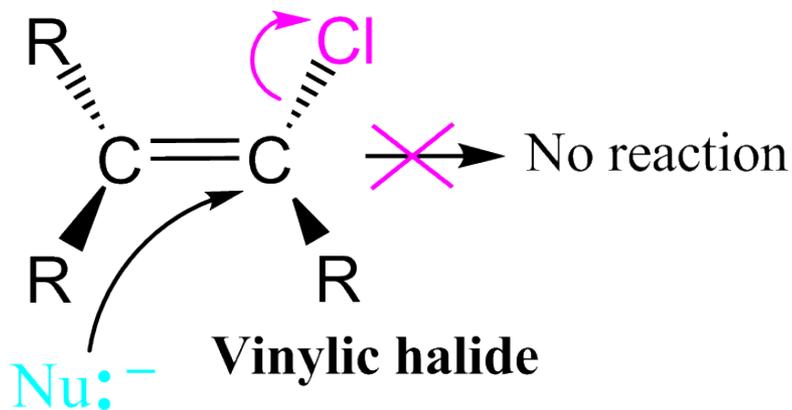
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$



$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

**Reactividad Decreciente**

Los haluros de vinilo (halogeno unido a un doble enlace) y del arilo (halogeno unido a un anillo) no dan reacciones de tipo  $S_N2$



## Naturaleza del grupo saliente:

- X debe ser un buen grupo saliente.
- Un buen grupo saliente reduce la energía de activación de la reacción.
- Los aniones estables (bases débiles: bases conjugadas de los ácidos fuertes) son generalmente los excelentes grupos salientes

	<b>OH<sup>-</sup>,NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, OR<sup>-</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>	<b>TosO<sup>-</sup></b>
Reactividad Relativa	<< 1	1	200	10,000	30,000	60,000

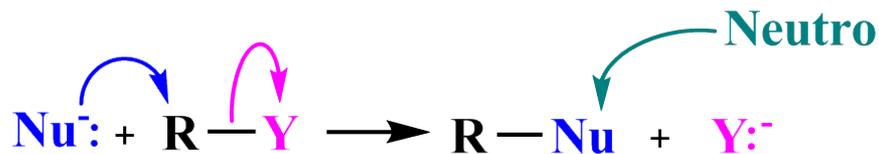
◆ Si un grupo es muy básico, no da una sustitución nucleofílica.



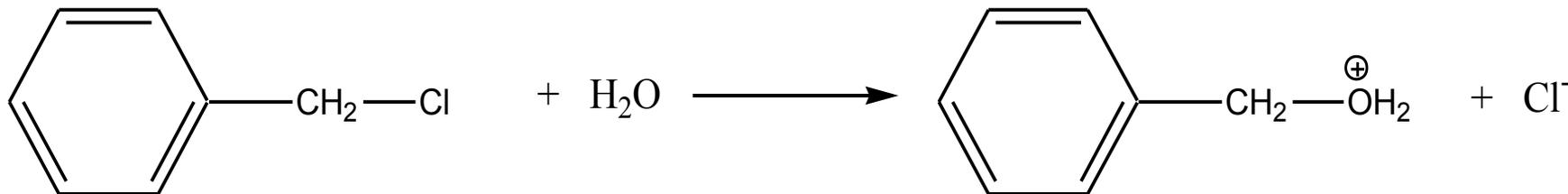
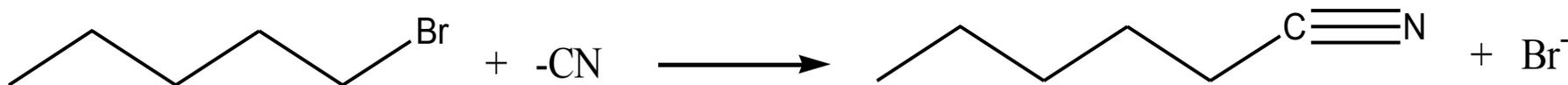
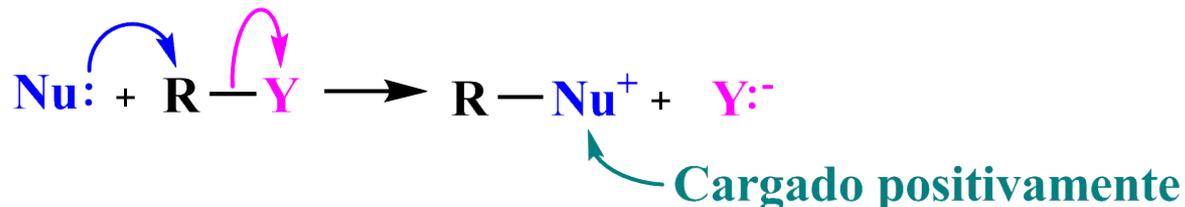
## Naturaleza del nucleófilo:

- Cuanto más fuerte sea el nucleófilo más favorecida estará la reacción  $S_N2$ .
- Los nucleófilos son, en general, bases de Lewis neutras o cargadas negativamente.

**Cargado negativamente**  
 $Nu:^-$



**Neutral Nu:**



## Reactividad relativa de los nucleófilos.

- Los nucleófilos más básicos reaccionan más rápidamente

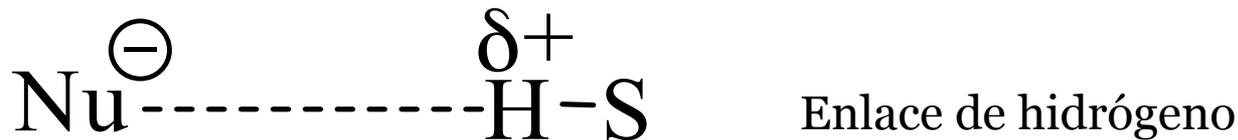
### Correlación entre Basicidad y Nucleofilia

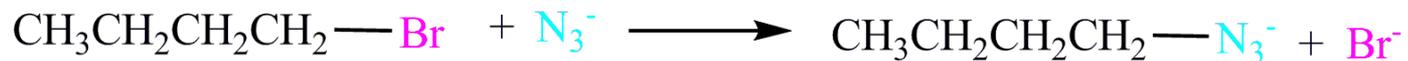
Nucleófilo	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
Tasa SN <sub>2</sub> en la reacción con CH <sub>3</sub> Br	25	16	0.5	0.001
pKa del ácido conjugado	15.5	15.7	4.7	- 1.7

- En la tabla periódica los mejores nucleófilos se sitúan en la parte baja de una columna.
- Los nucleófilos aniónicos son generalmente más reactivos que los neutros.

## Naturaleza del disolvente:

- En un disolvente **prótico** el nucleófilo, por formación de enlaces de hidrógeno, disminuye su fuerza. En el estado de transición hay una dispersión de las cargas negativas, como consecuencia de ello la solvatación es inferior a la del estado inicial lo que ralentiza la reacción.



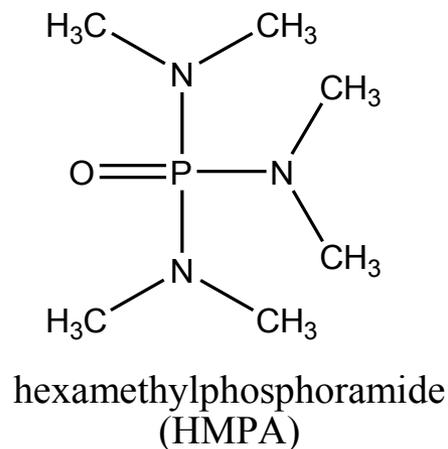
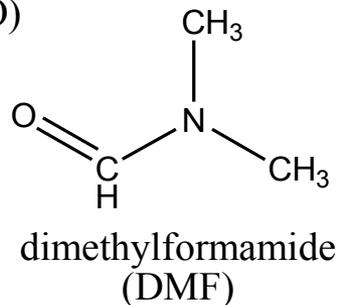
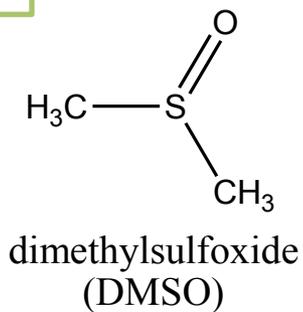


Disolvente	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	DMSO	DMF	CH <sub>3</sub> CN	HMPA
Reactividad Relativa	1	7	1,300	2,800	5,000	200,000

Menos reactivo

Reactividad según el disolvente

Mas reactivo

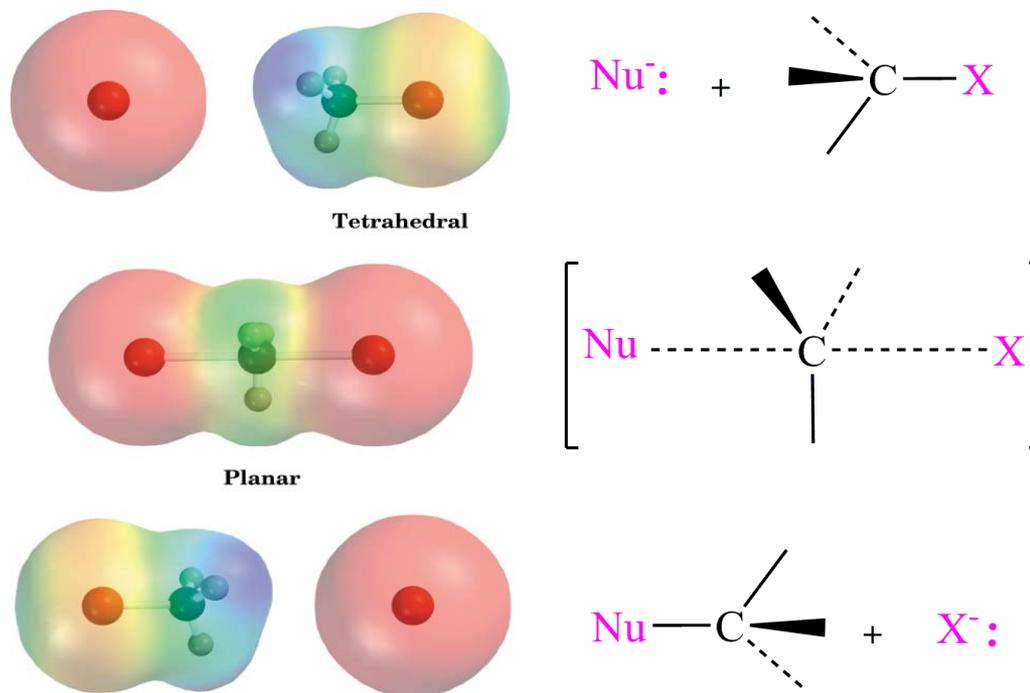


# Estereoquímica una SN<sub>2</sub>

## Mecanismo general

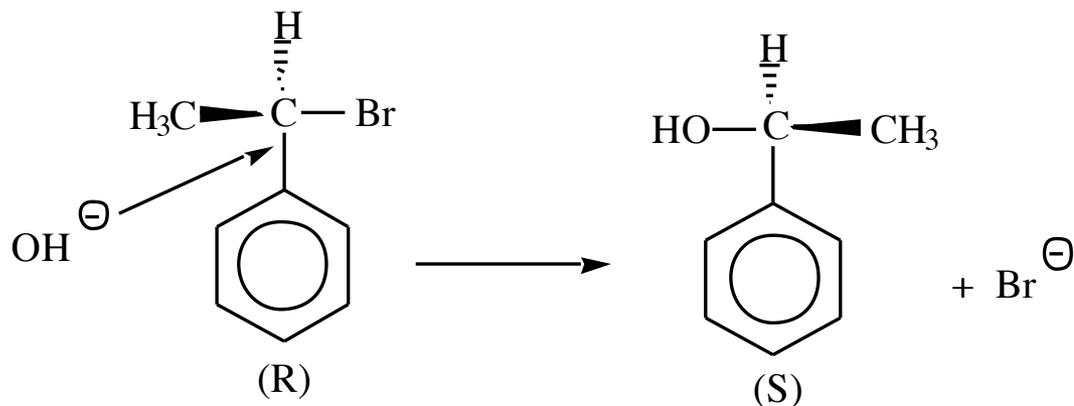
- El mecanismo SN<sub>2</sub> conduce a una **inversión de configuración** (inversión llamada de **Walden**). Si el sustrato de partida es un compuesto con actividad óptica y contiene un carbono asimétrico de configuración *R* el estado final tendrá una configuración *S* (*no siempre*).

✧ El estado de transición de la reacción SN<sub>2</sub> es una acomodación planar del átomo de carbono con los 3 grupos restantes y donde este átomo de carbono posee una hibridación *sp*<sup>2</sup>.

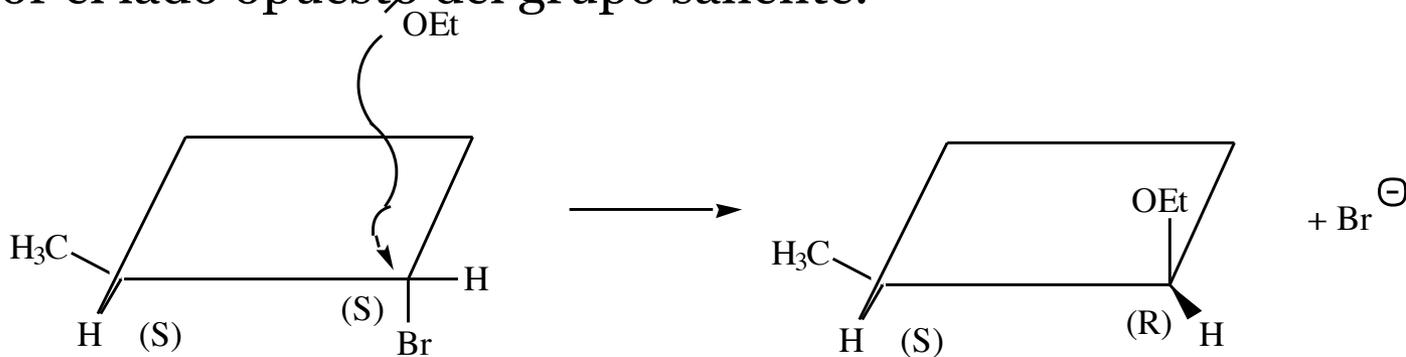


## Ejemplos:

(1-bromoetil)benceno  $\rightarrow$  (1-hidroxietil)benceno

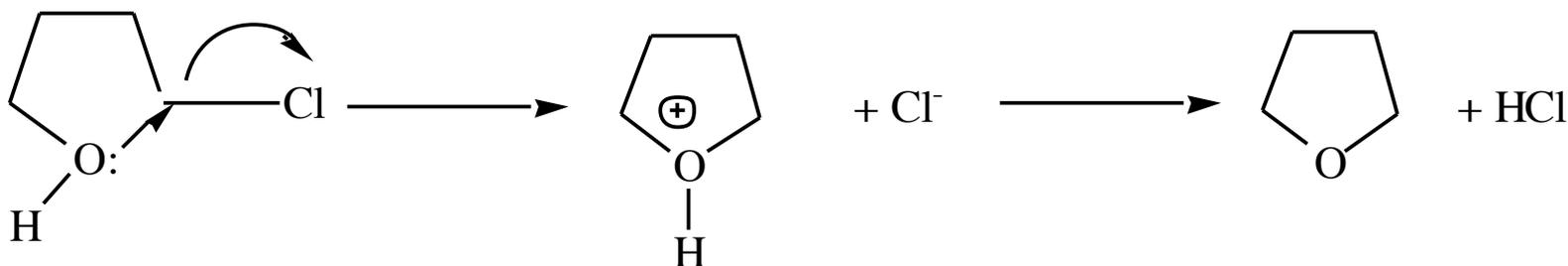


Una reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  es estereoespecífica. El ataque del nucleófilo ocurre por el lado opuesto del grupo saliente.

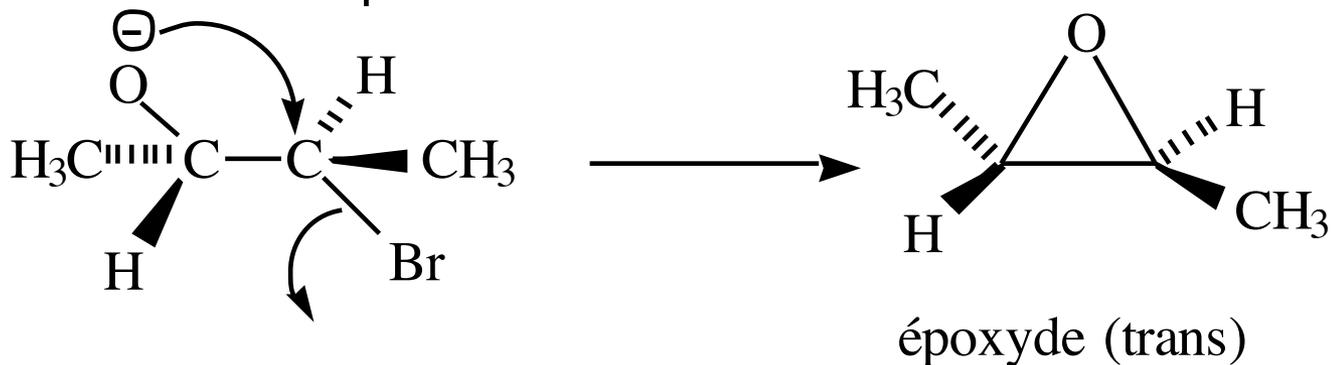


## SN<sub>2</sub> Intramolecular

- Reacciones intramoleculares:



- Formación del epóxido:



## Resumen de $SN_2$

**Sustrato**:  $CH_3$ ->alquilo primario > alquilo secundario > alquilo terciario (efecto estérico)

**Nucleófilo**: La reacción se favorece con nucleófilos fuertes y básicos

**Grupos salientes**: Los buenos grupos salientes (bases débiles) favorecen la reacción

**Disolvente**: Los disolventes apróticos polares favorecen la reacción

**Estereoquímica**: 100% inversión de configuración

## Comparación $SN_1$ y $SN_2$

	$SN_1$	$SN_2$
Factores que influyen		
Nucleófilo	Son apropiados los nucleófilos débiles	Se necesitan nucleófilos fuertes
Sustrato (RX)	$3^\circ > 2^\circ$	$CH_3X > 1^\circ > 2^\circ$
Disolvente	Se necesitan disolventes ionizantes buenos	Amplia variedad de disolventes
Grupo Saliente	Ha de ser bueno	Ha de ser bueno
Características		
Cinéticas	Primer orden $k_r[RX]$	Segundo orden, $k_r[RX][Nu^-]$
Estereoquímica	Mezcla de inversión y retención	Inversión completa
Transposiciones	Común	Imposible

# Tipos de reacciones

**Haluros de alquilo:** los haluros se pueden emplear como nucleofilos en ambas reacciones de sustitución SN1 y SN2 para generar los haluros de alquilo. Sin embargo, hay que mencionar que, en general y como lo muestra el ejemplo, la protonación con un ácido como HBr es necesaria para tener un buen grupo saliente.

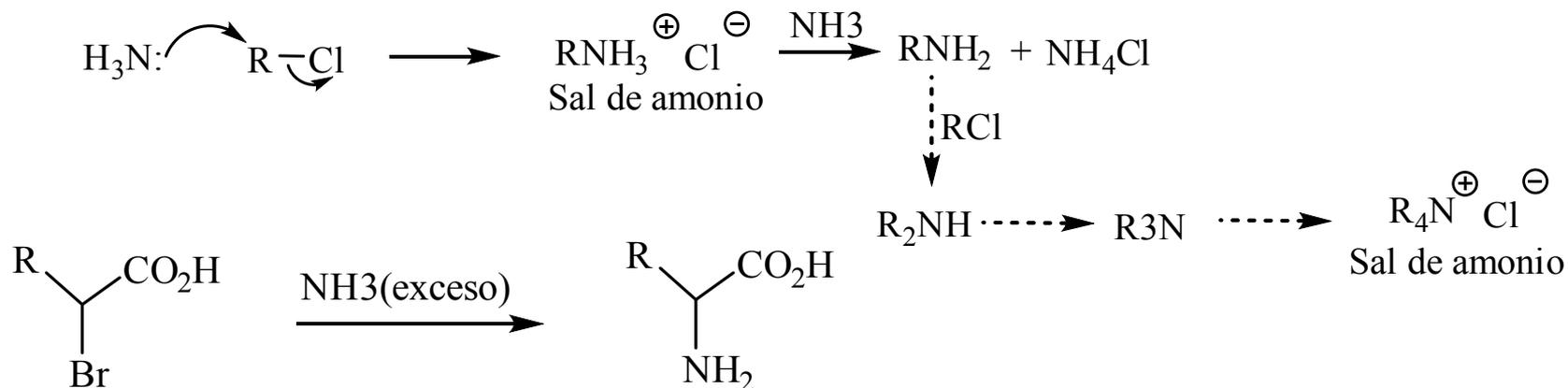


**Oxígeno y sulfuro como nucleofilos: éteres, ésteres.**

Los haluros de alquilo reaccionan con el agua o el alcohol (SN1 y SN2) para producir un alcohol o un éter respectivamente.

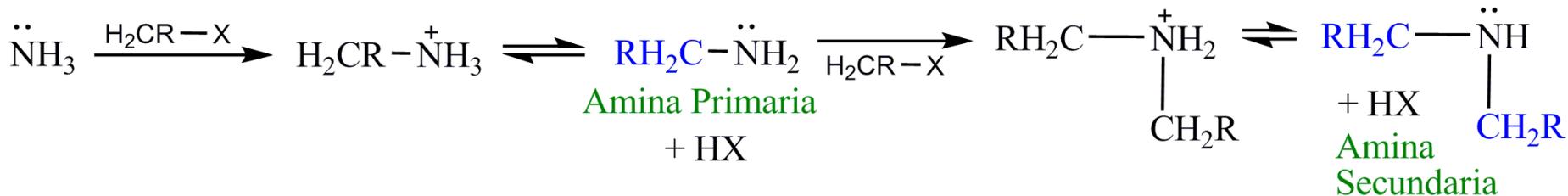
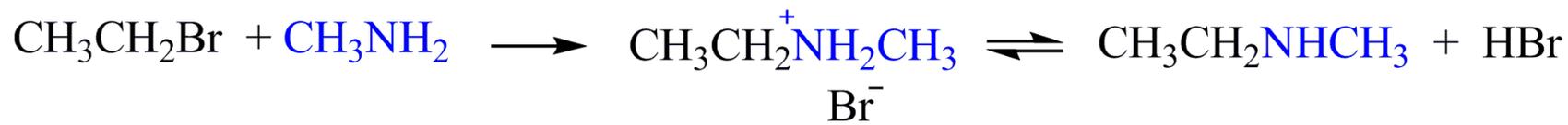


**Nitrógeno como nucleófilo: sales de amonio, aminas. SN2**

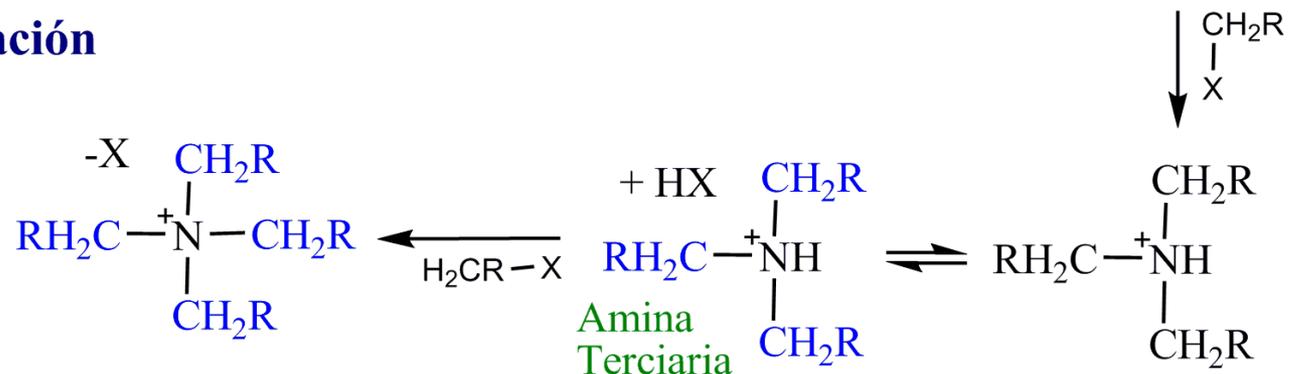


## Aminas como nucleófilos.

### N-Alquilación

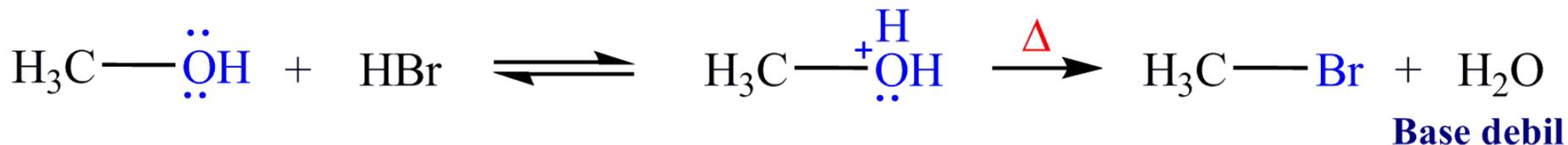
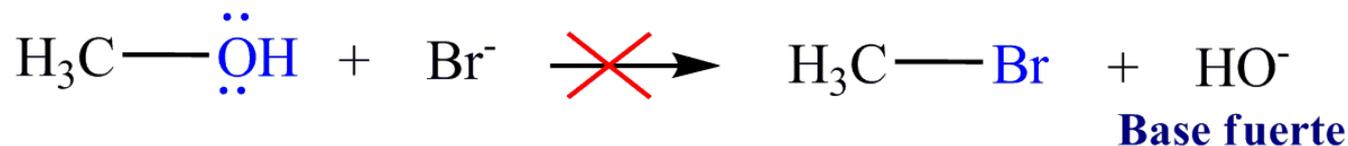


### Polialquilación



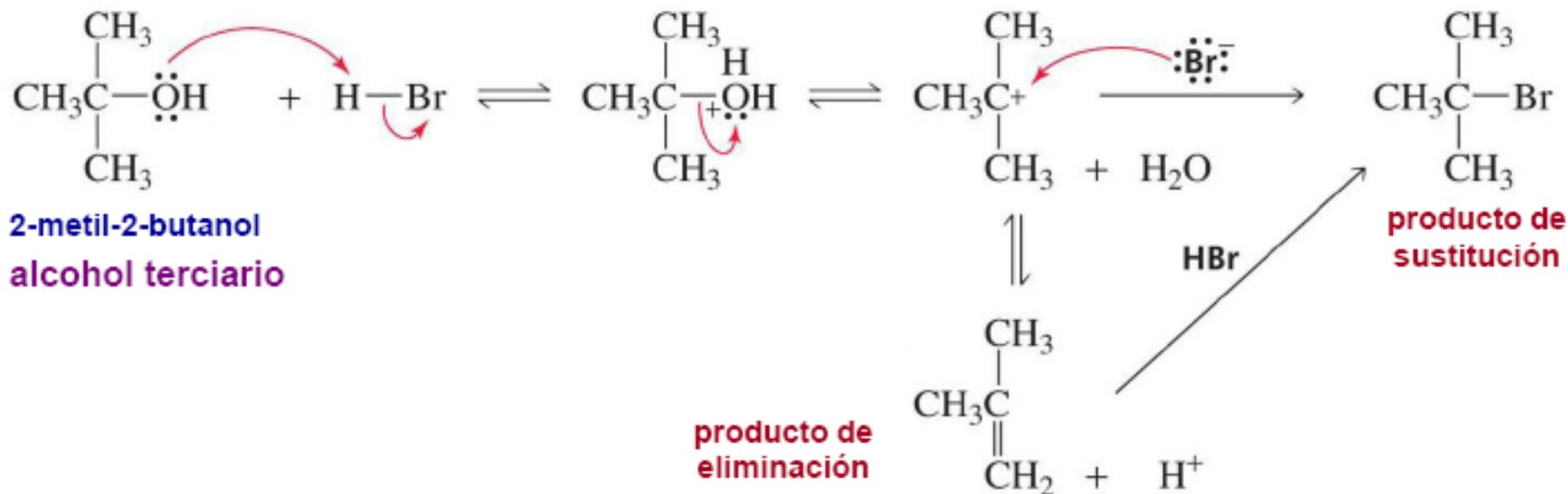
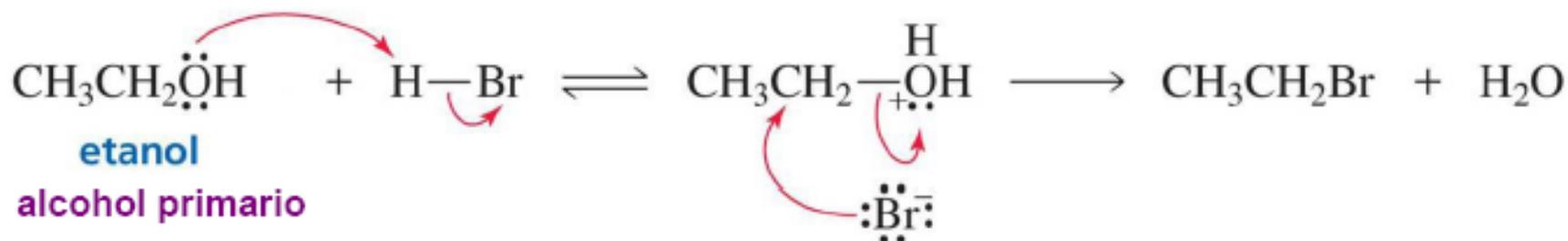
## Reacciones de sustitución del grupo OH

### a) Conversión en halogenuros de alquilo



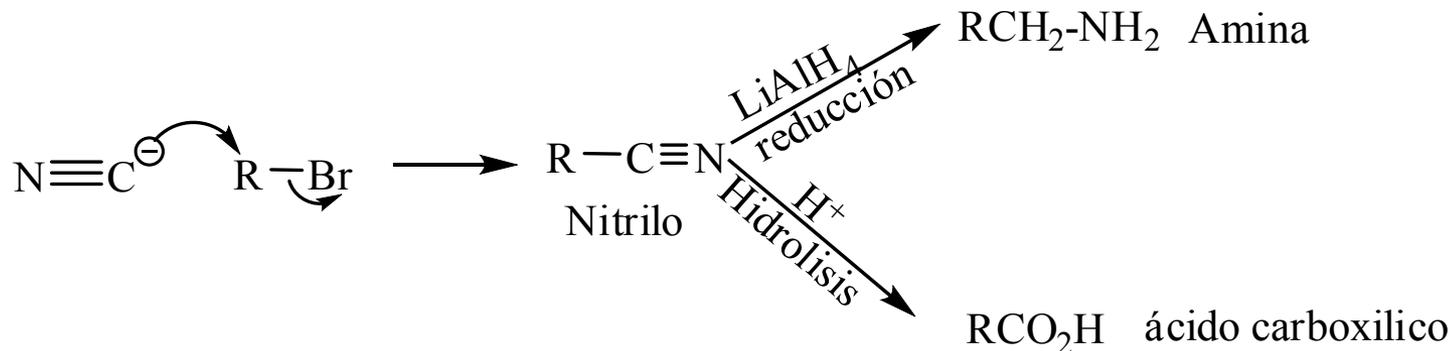


## Mecanismo

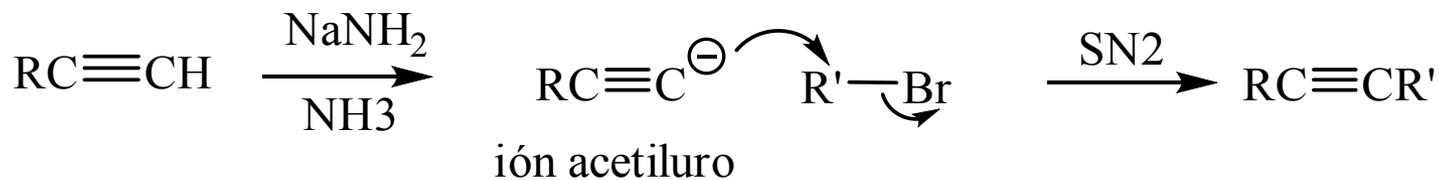


## El carbono como nucleófilo

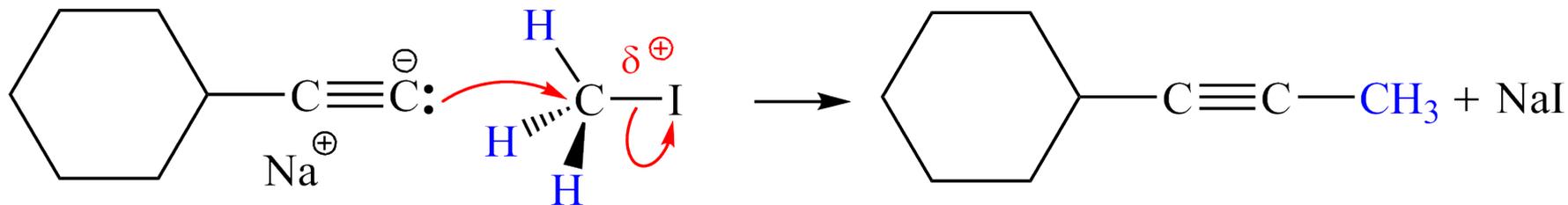
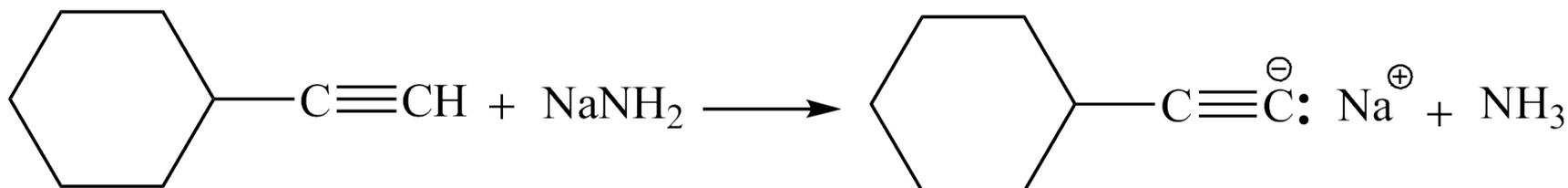
### → Nitrilos



### → Acetiluros



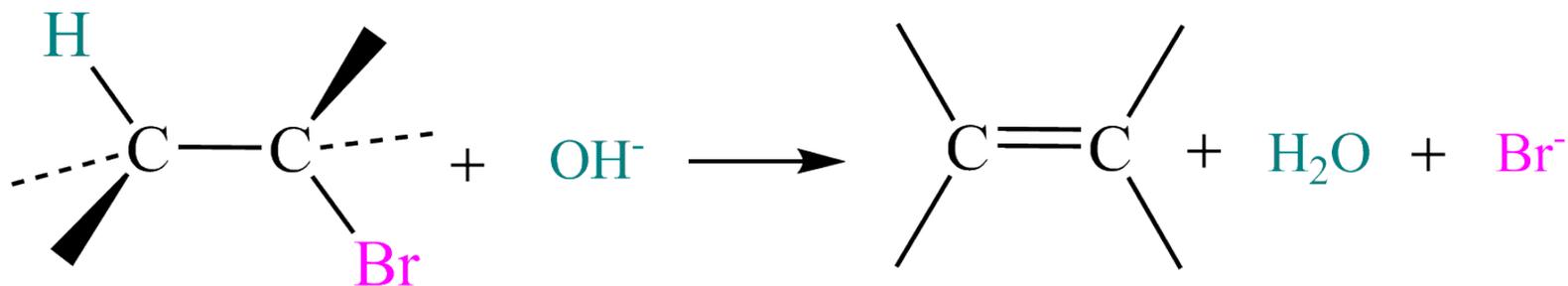
Los alquínidos, obtenidos por acción de una base fuerte sobre un alquino terminal, son excelentes nucleófilos, que pueden reaccionar en sustituciones nucleófilas y en adiciones a grupos carbonilo.



# Reacciones de Eliminación

La reacción más conocida es la reacción de eliminación de H-X (o  $\beta$  eliminación) provocada por la acción de una base B<sup>-</sup>.

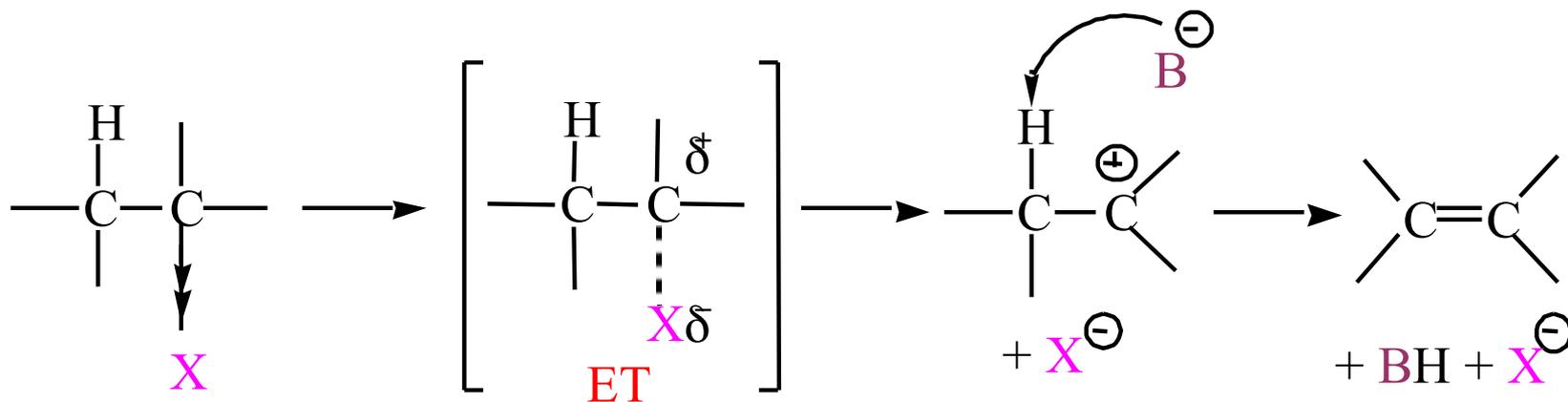
## Eliminación



Principalmente existen dos mecanismos en la reacción de eliminación: el mecanismo E<sub>1</sub> y el mecanismo E<sub>2</sub>.

## Reacciones de Eliminación de primer orden E<sub>1</sub>

El mecanismo de primer orden (E<sub>1</sub>) es un mecanismo en dos etapas, una lenta y una rápida..



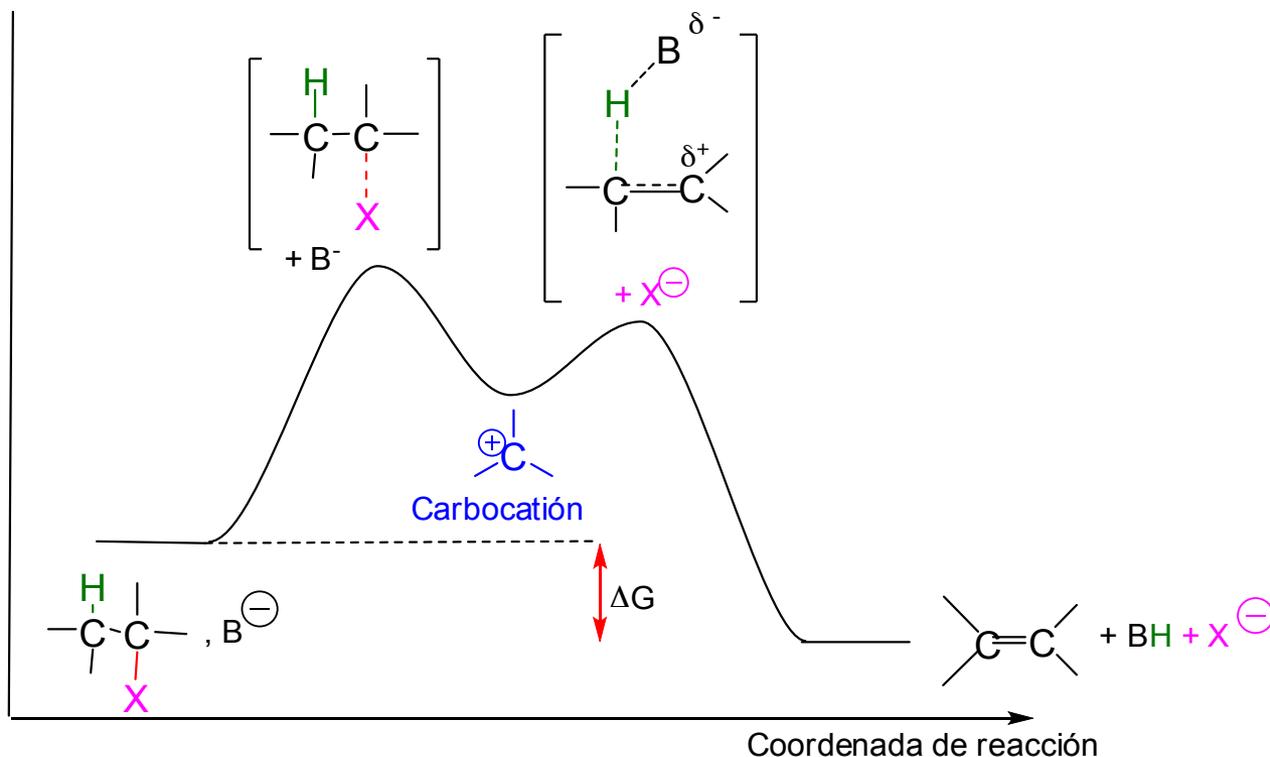
(1) Etapa lenta

(2) Etapa rápida

La etapa lenta es la formación del carbocatión y la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración del sustrato RX.

$$v = k[RX]$$

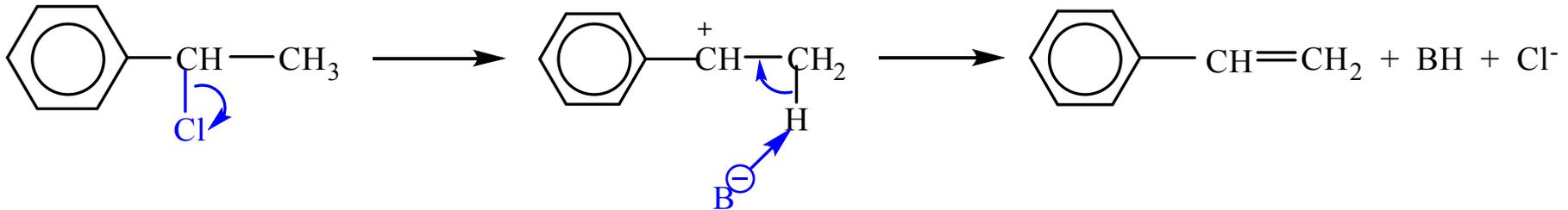
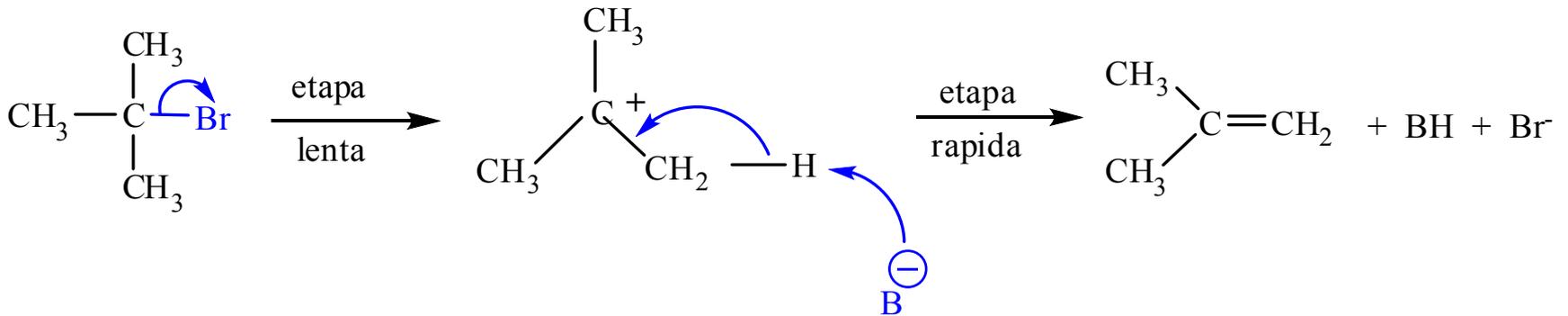
La reacción es de orden 1 por  $RX \rightarrow E_1$  (Eliminación de orden 1 o unimolecular).



## Factores determinantes de una E<sub>1</sub>

### Naturaleza del sustrato:

- La etapa limitante es la formación del carbocatión, los más estables estarán estabilizados por efectos +I y +M. Todo derivado que conduzca a un carbocatión estable reaccionara según un mecanismo E<sub>1</sub>.



## Naturaleza del grupo saliente:

- Cuanto más débil sea el enlace C-X, más fácil es la formación del carbocatión (X debe ser atractor de electrones).
- **X debe ser un buen grupo saliente**
- Los iones de gran tamaño son los mejores grupos salientes.



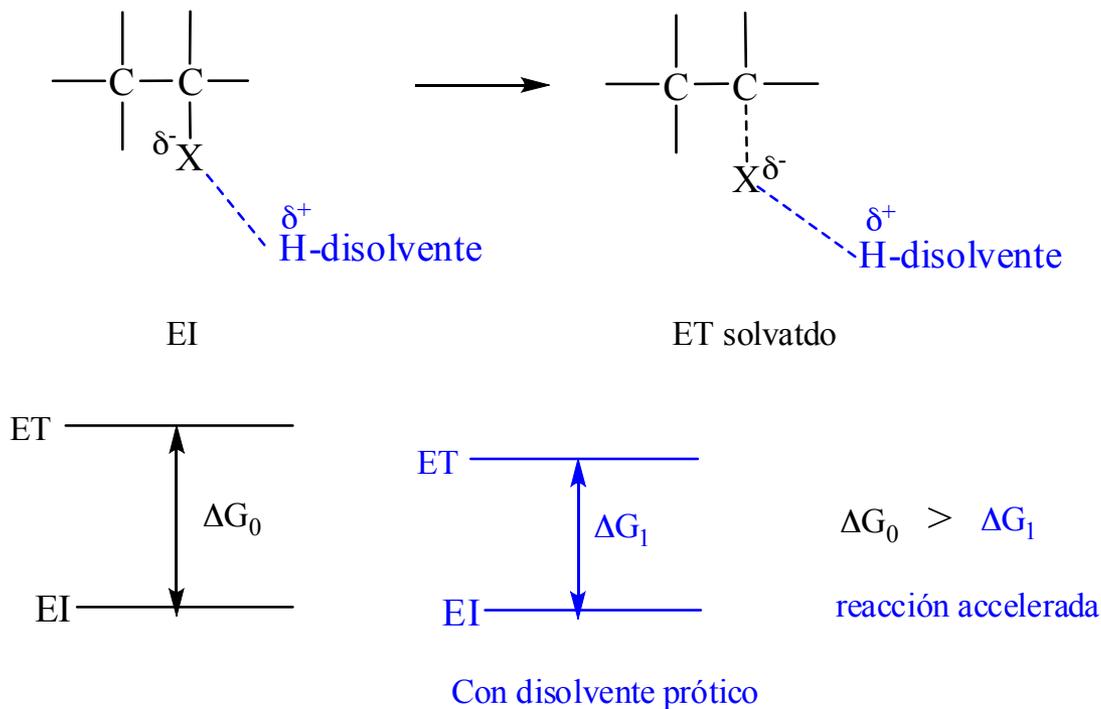
## Naturaleza de la base:

- **La base debe ser una base débil**



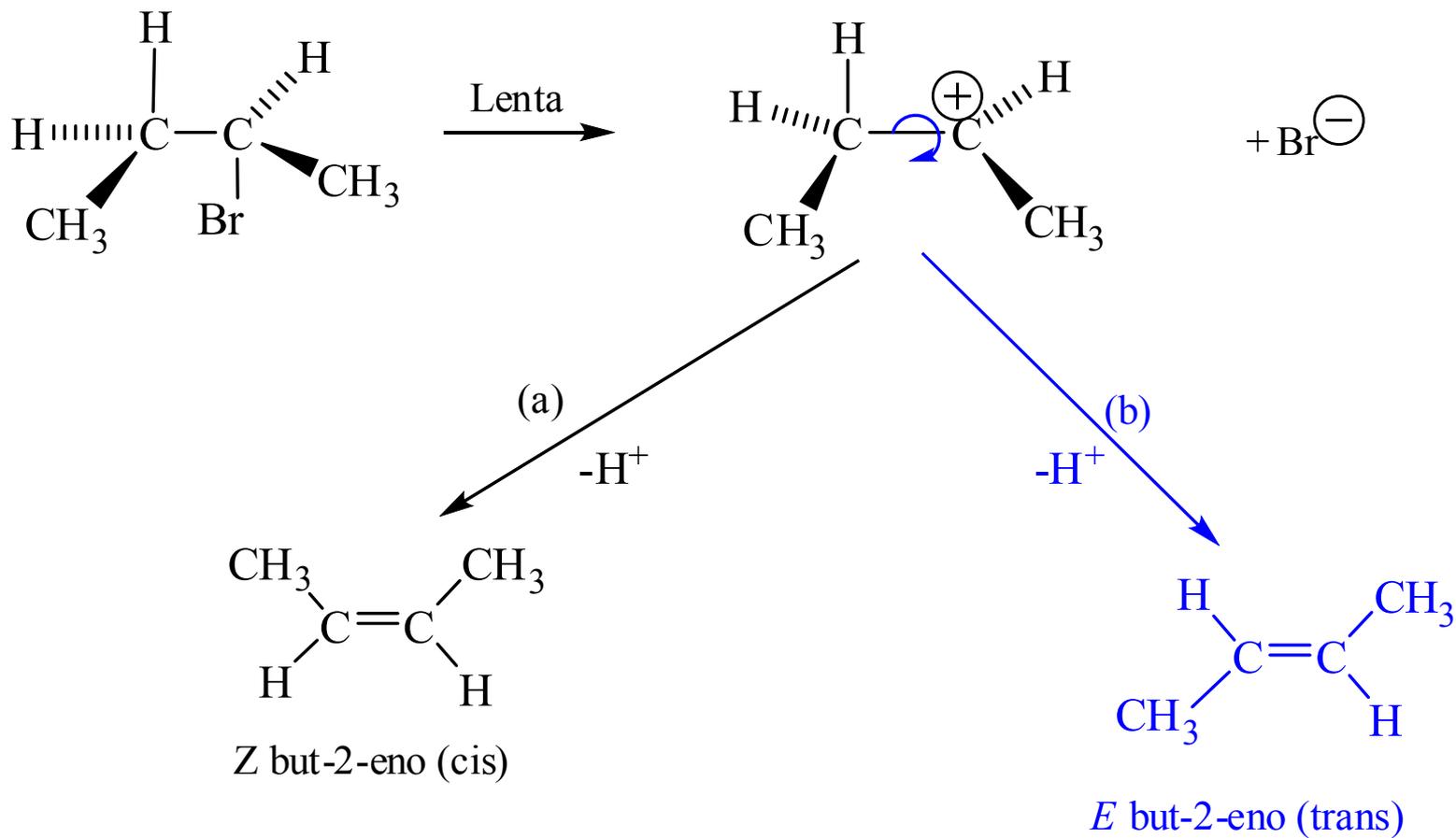
## Naturaleza del disolvente:

- El disolvente es importante en el mecanismo  $E_1$
- En un disolvente **prótico**, tenemos formación de enlaces de hidrógeno y por lo tanto polarización y debilitamiento del enlace C-X que acelera la reacción.
- Un disolvente **prótico polar** estabiliza el carbocatión,

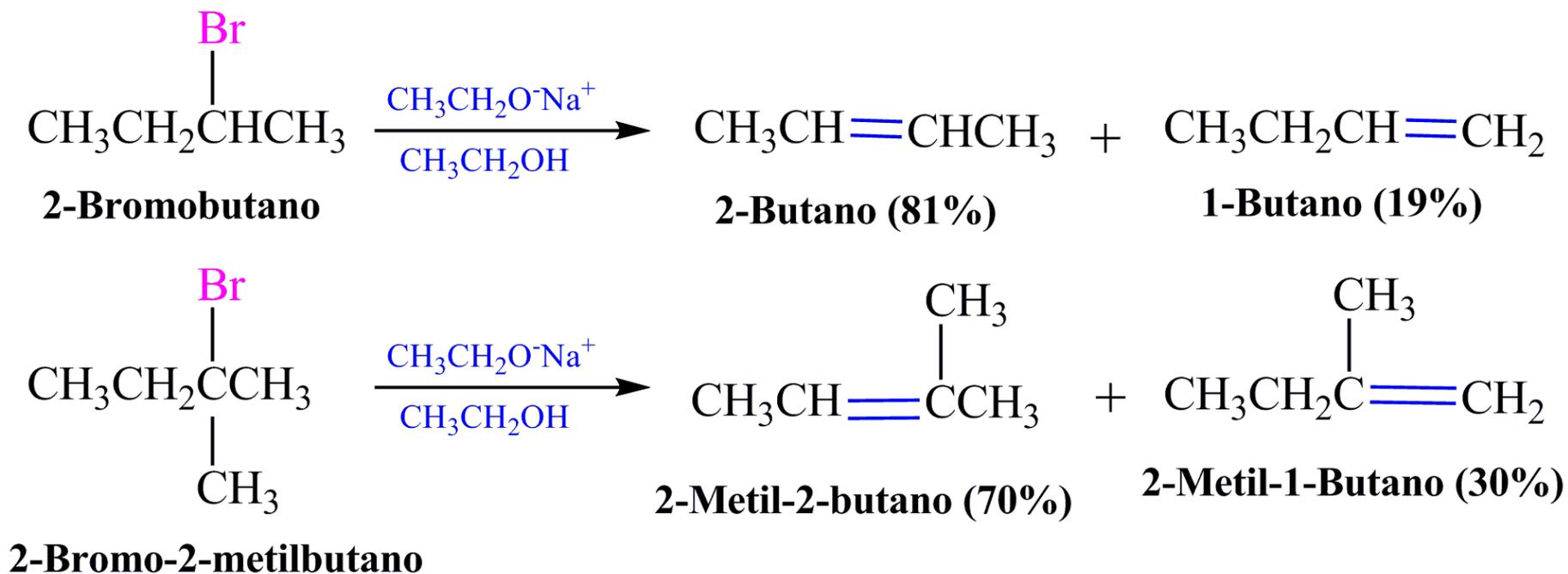


## Estereoquímica de una E<sub>1</sub>

La reacción de eliminación E<sub>1</sub> **no es estereoespecífica**

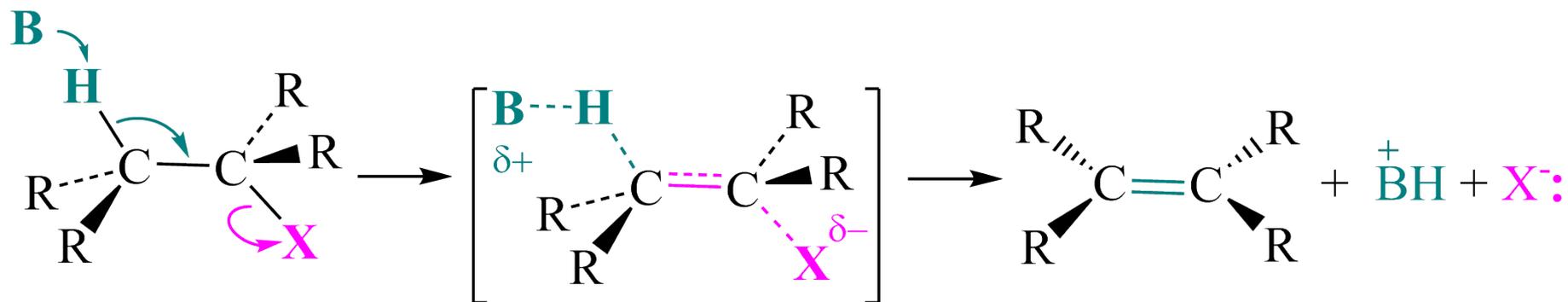


La reacción de eliminación  $E_1$  sigue la ley de **Saytzeff**: en las reacciones de eliminación, usualmente predominan los alquenos más sustituidos.



## Reacciones de eliminación de segundo orden E<sub>2</sub>

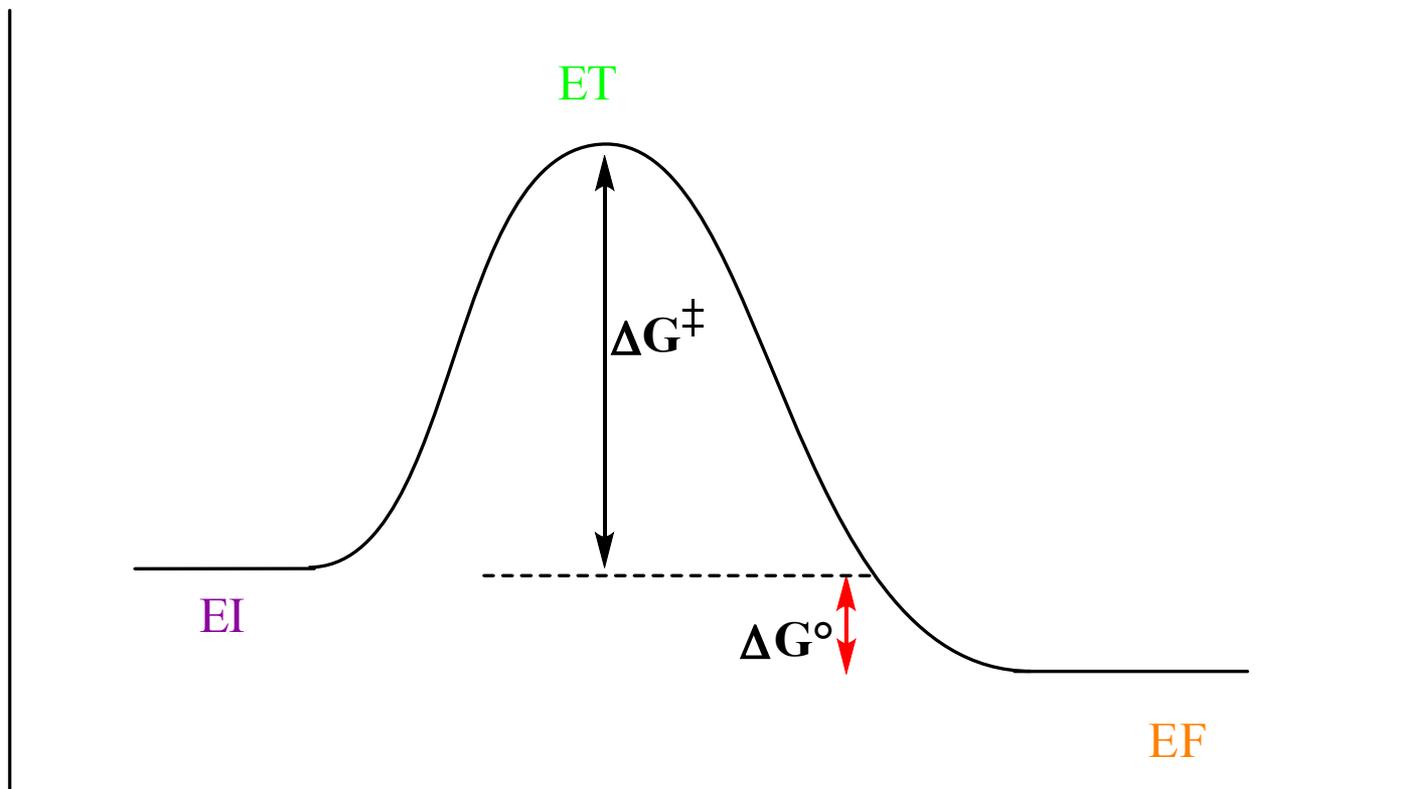
- El mecanismo de eliminación de orden 2 (E<sub>2</sub>) es un mecanismo en una sola etapa. Es un mecanismo **concertado**.
- Se transfiere un protón a la base mientras el grupo saliente empieza a alejarse del sustrato.
- El estado de transición combina la partida de X y la transferencia de H.



La velocidad es función de RX y de B<sup>-</sup>

$$v = k[RX][B^-]$$

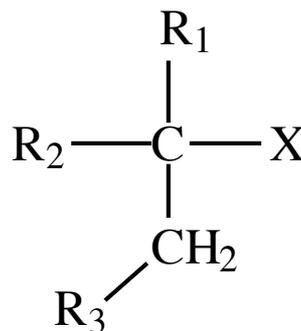
La reacción es del orden 2 por RX et B<sup>-</sup> → E2 (eliminación de segundo orden o bimolecular).



## Factores determinantes de la E<sub>2</sub>

### Naturaleza del sustrato:

- El impedimento estérico del sustrato es perjudicial para una reacción E<sub>2</sub>: Carbono primario > Carbono secundario > Carbono terciario
- Los compuestos con carbono terciario *sp*<sup>3</sup> reaccionan más fácilmente ya que la eliminación conduce a una descompresión del sistema.

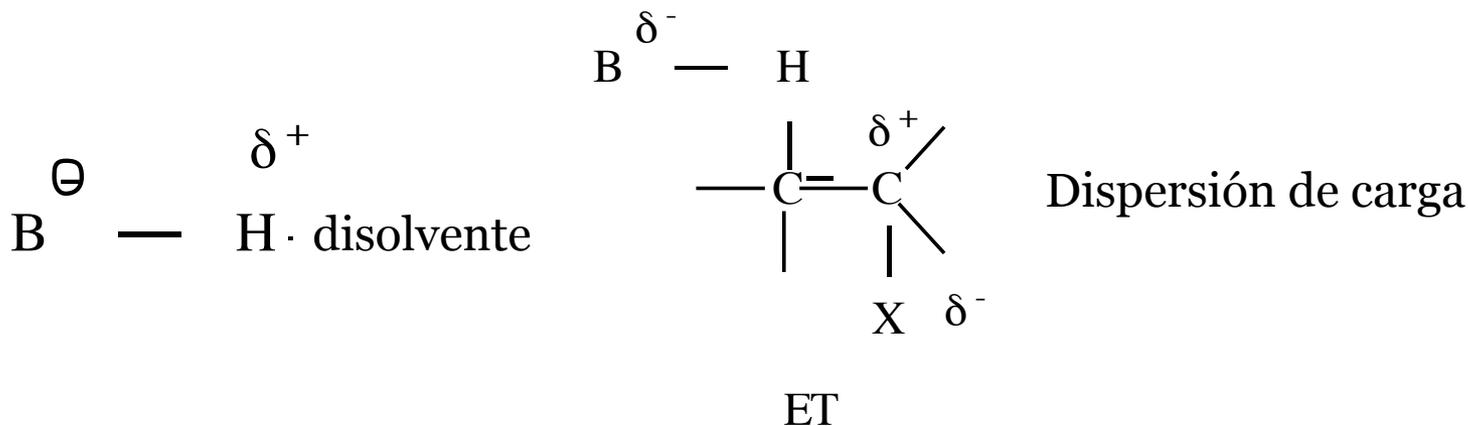


### Naturaleza de la base:

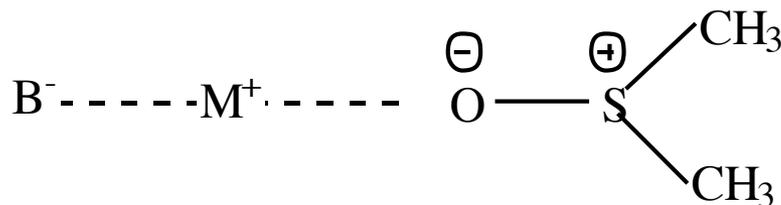
- **Cuanto más fuerte sea la base más fácil será la eliminación E<sub>2</sub>.**
  - $\text{H}_2\text{N}^- \text{Na}^+$  (amiduro de sodio)
  - $\text{EtO}^- \text{Na}^+$  (etóxido de sodio)
  - $\text{HO}^- \text{K}^+$  (hidróxido de potasio) ...

## Naturaleza del disolvente:

- En un disolvente prótico la fuerza de la base disminuye, por formación de enlaces de hidrógeno, por lo que la  $E_2$  está desfavorecida. Además, en el estado de transición la dispersión de las cargas hace que la solvatación sea menos fuerte. **La eliminación  $E_2$  se realentiza.**

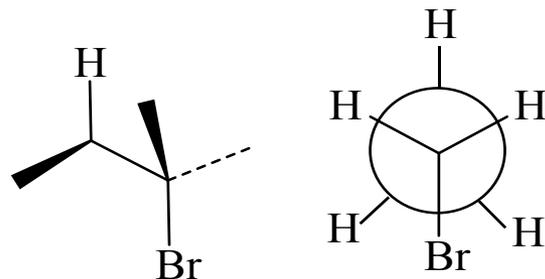


- Al contrario, en un disolvente aprótico y polar (DMSO), la fuerza de la base se refuerza ( $M^+$  asociado a  $B^-$  está mejor solvatado) y la reacción  $E_2$  se acelera.

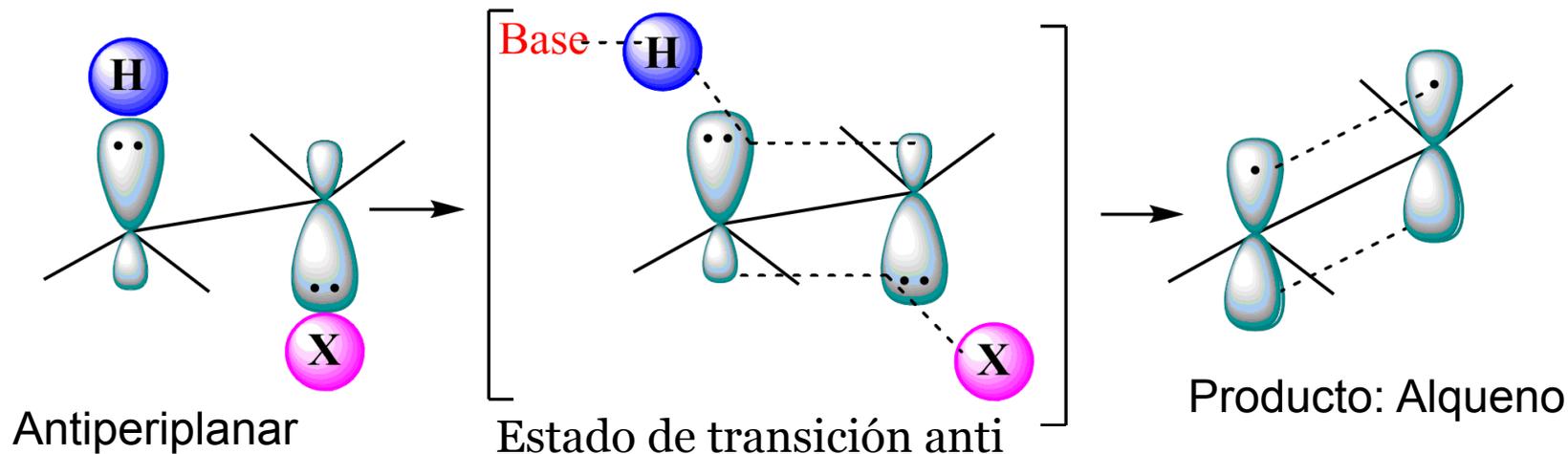


## Estereoquímica de la E<sub>2</sub>

- La reacción de eliminación E<sub>2</sub> **es estereoespecífica**
- H y X deben ser antiperiplanares para tener una **eliminación anti.**

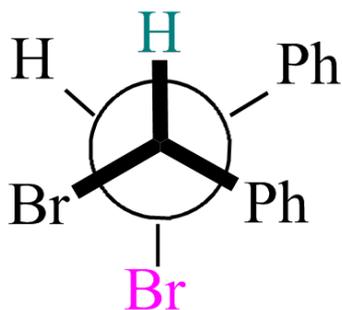
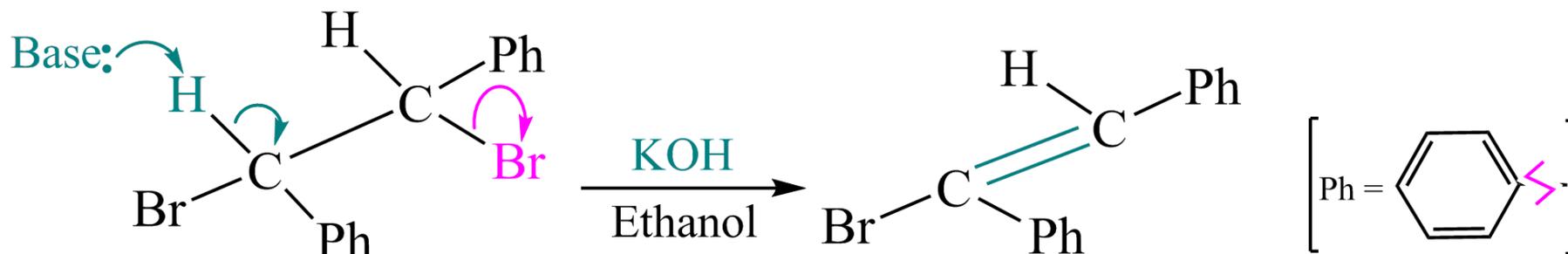


- El solapamiento de los orbitales  $\pi$  en el estado de transición

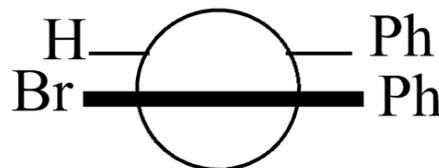


## La reacción de eliminación $E_2$ es estereoespecífica.

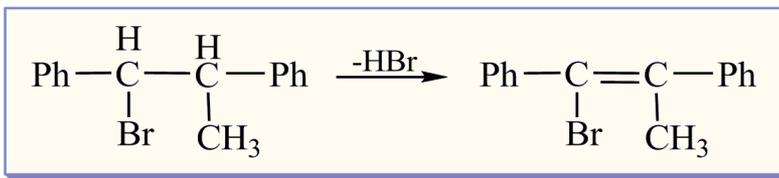
Ejemplo:



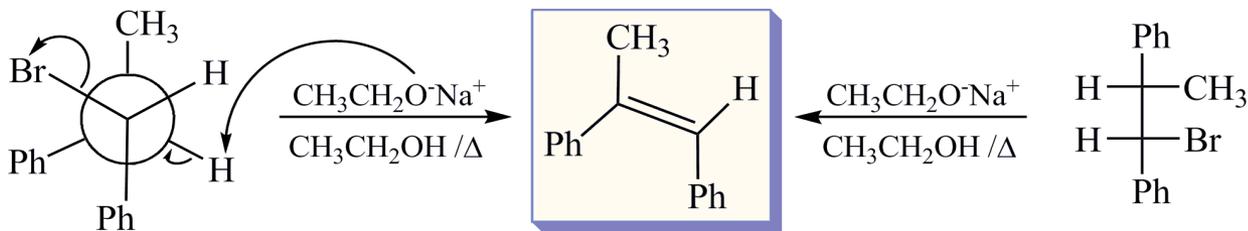
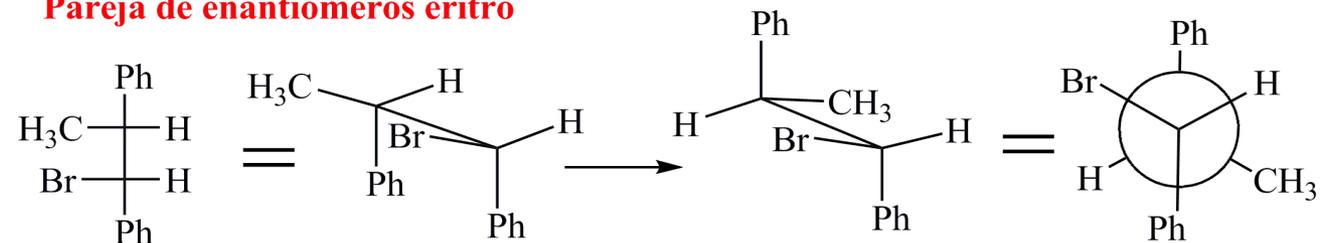
Meso-1,2-dibromo-1,2-difeniletano



(E)-1-Bromo-1,2-difeniletieno

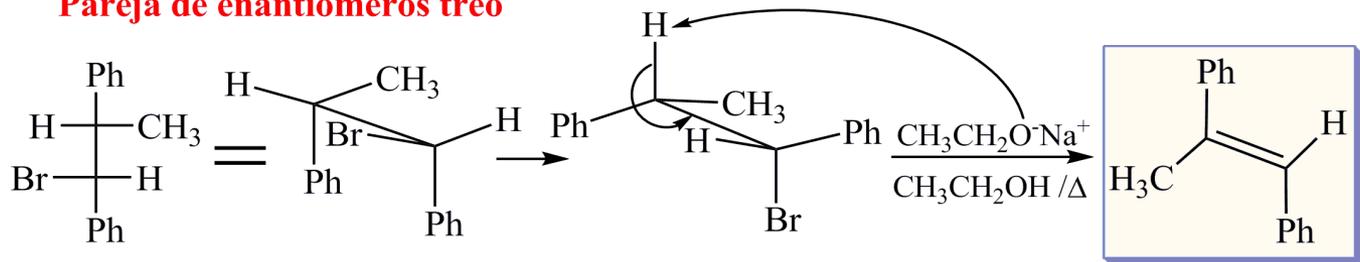


**Pareja de enantiómeros eritro**



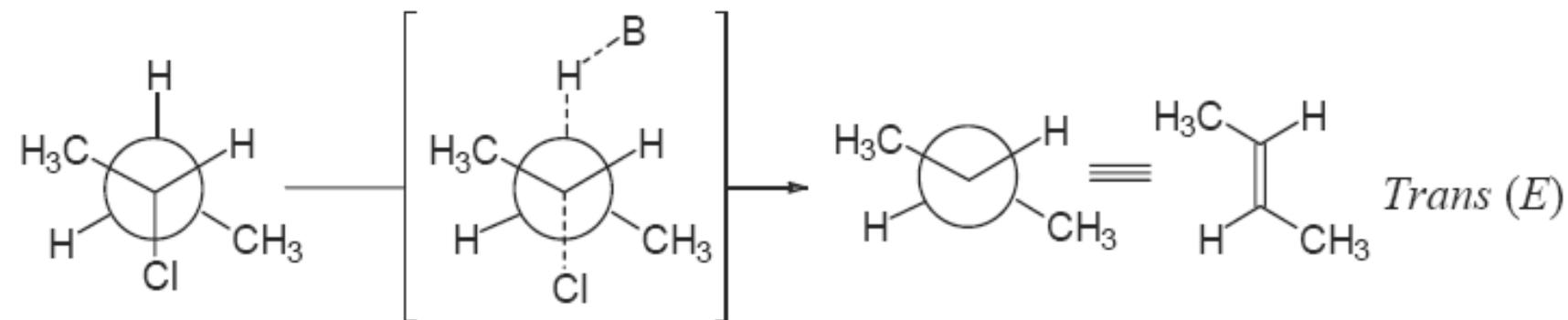
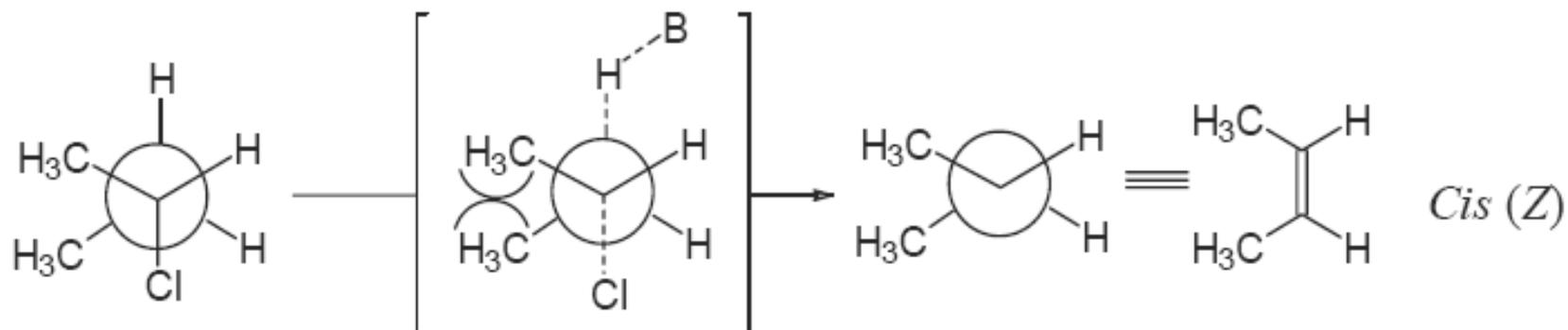
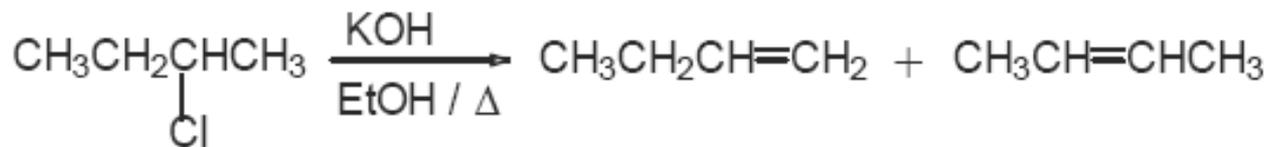
**(Z)-1-Metil-1,2-difeniletileno**

**Pareja de enantiómeros treo**



**(E)-1-Metil-1,2-difeniletileno**

## Efectos conformacionales sobre la estereoquímica

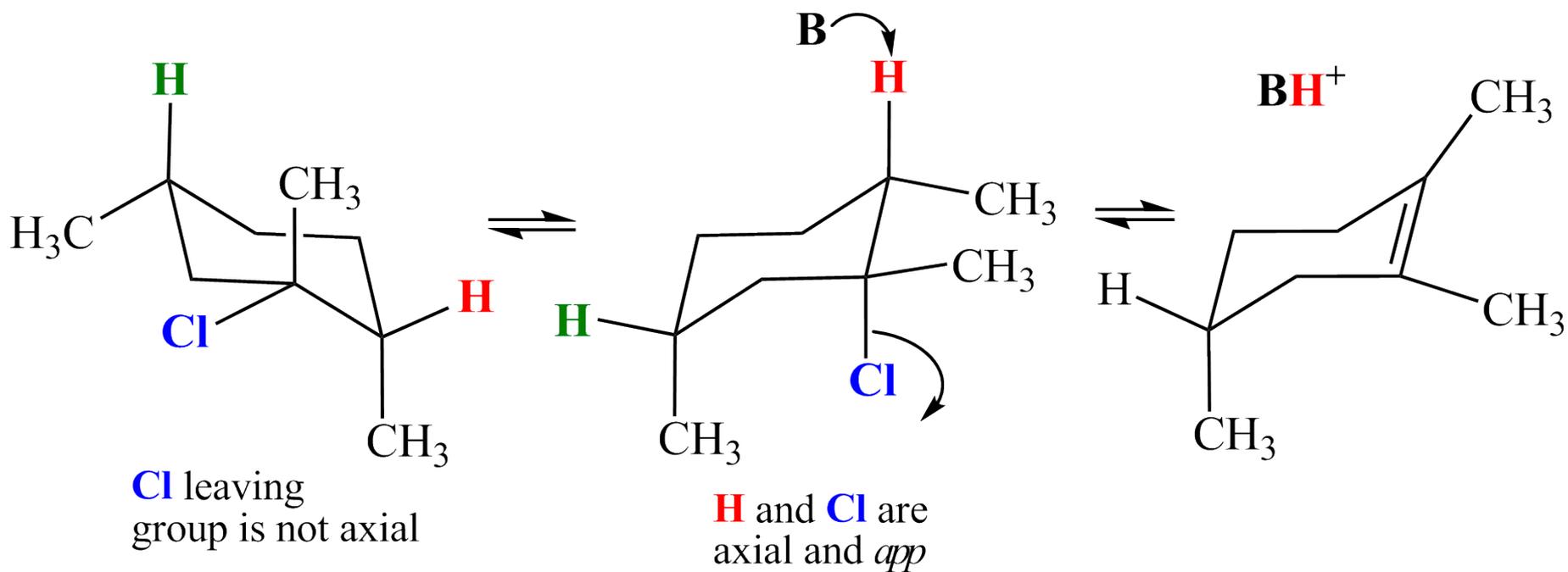


1

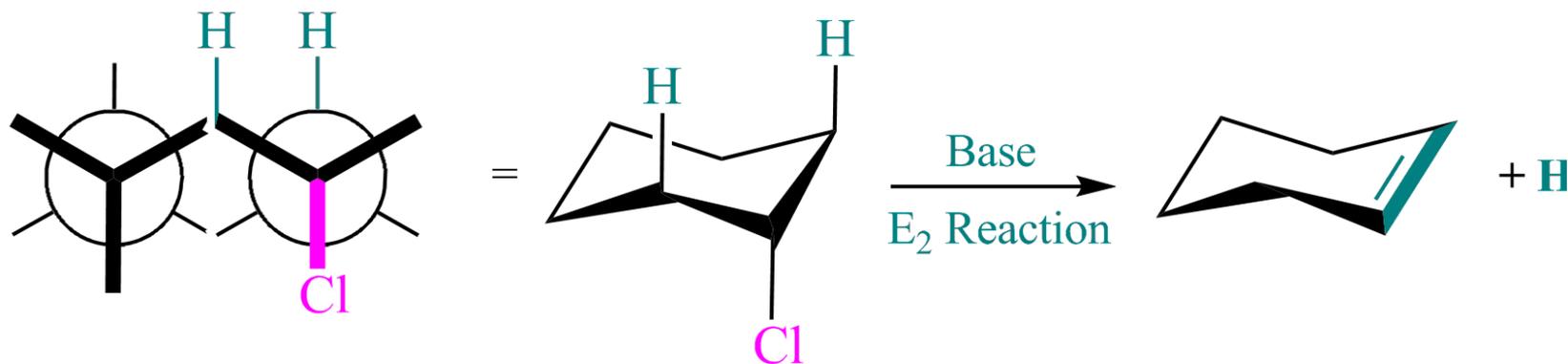
:

6

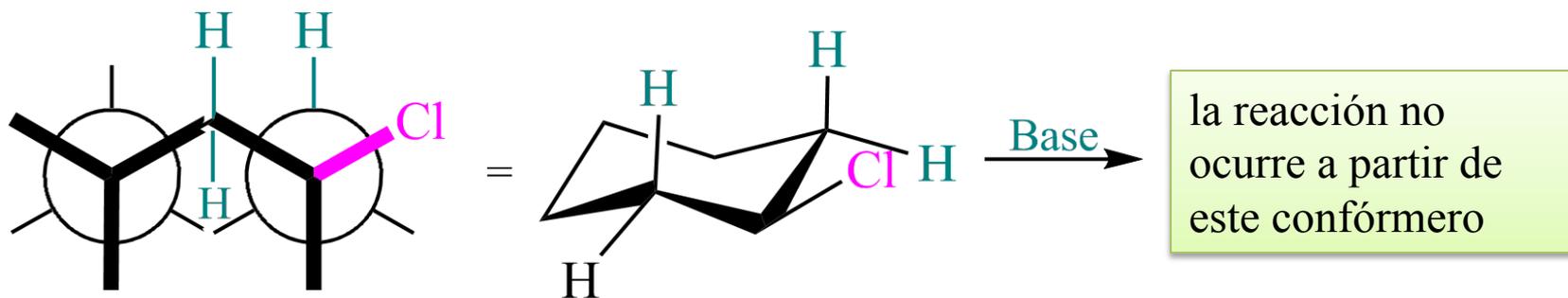
## La reacción de eliminación $E_2$ para los cicloalcanos



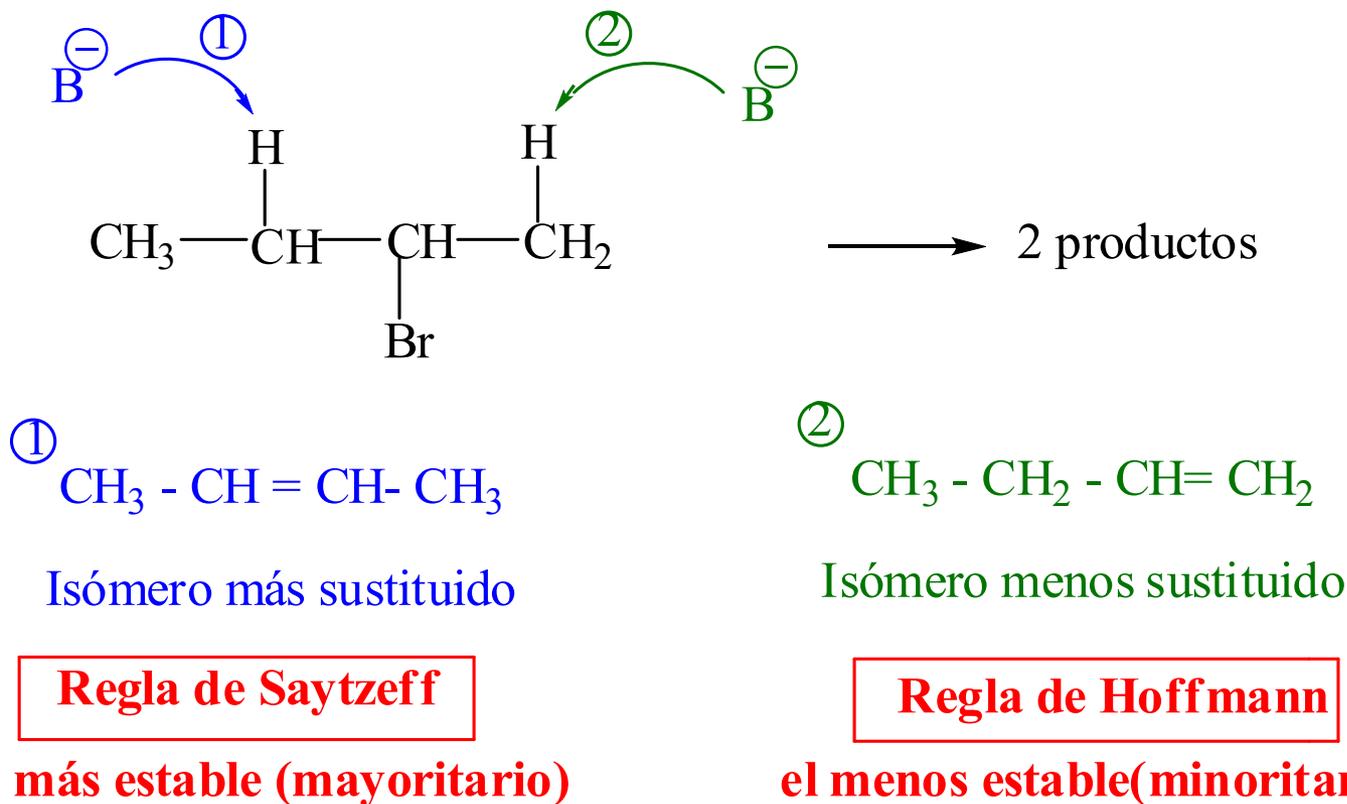
Cloruro axial: H y Cl antiperiplanares



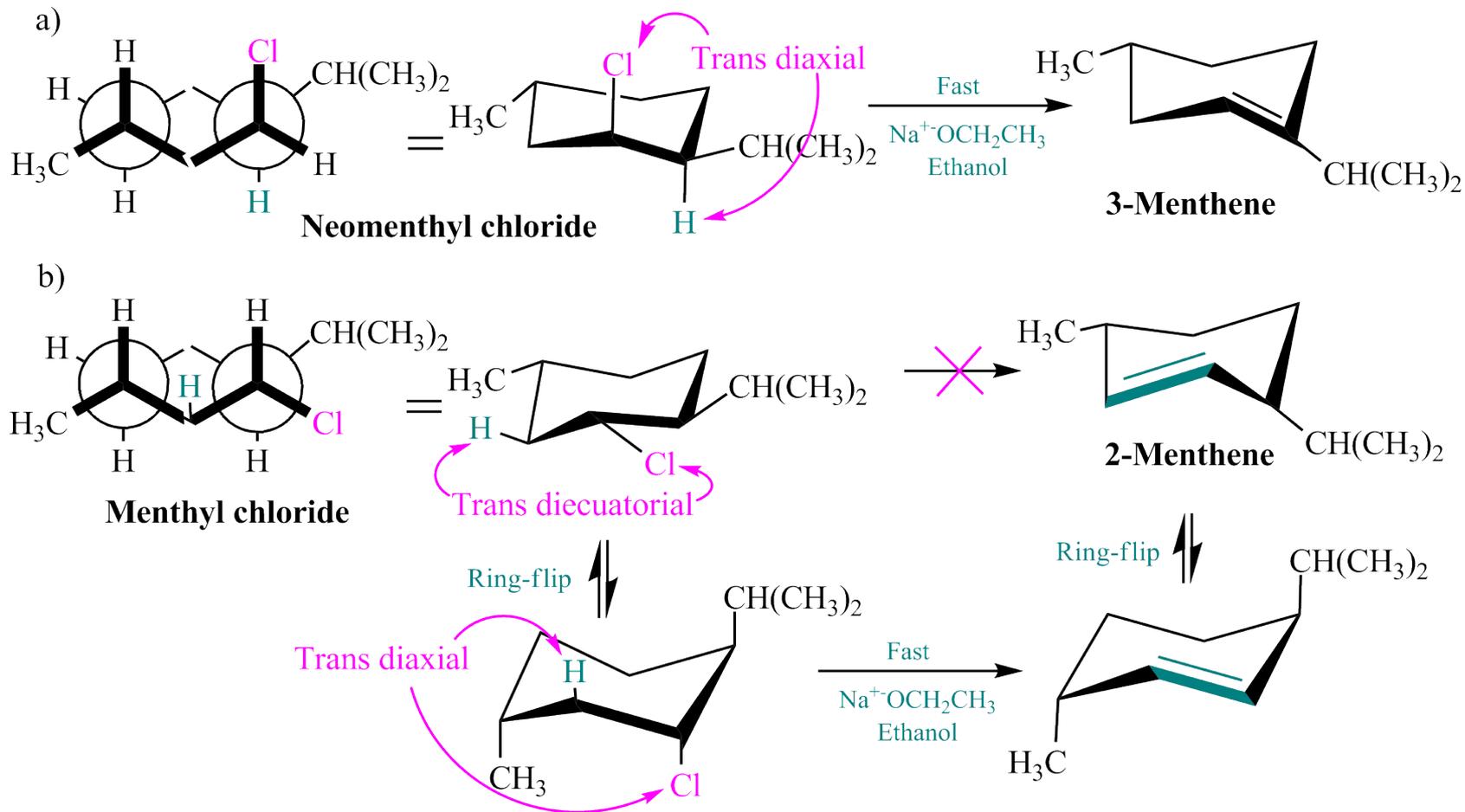
Cloruro ecuatorial: H y Cl no son antiperiplanares



- La reacción de eliminación  $E_2$  sigue la ley de **Saytzeff** cuando hay un buen grupo saliente.
- La reacción de eliminación  $E_2$  sigue la ley de **Hoffmann** cuando hay un grupo saliente débil (no sólo)

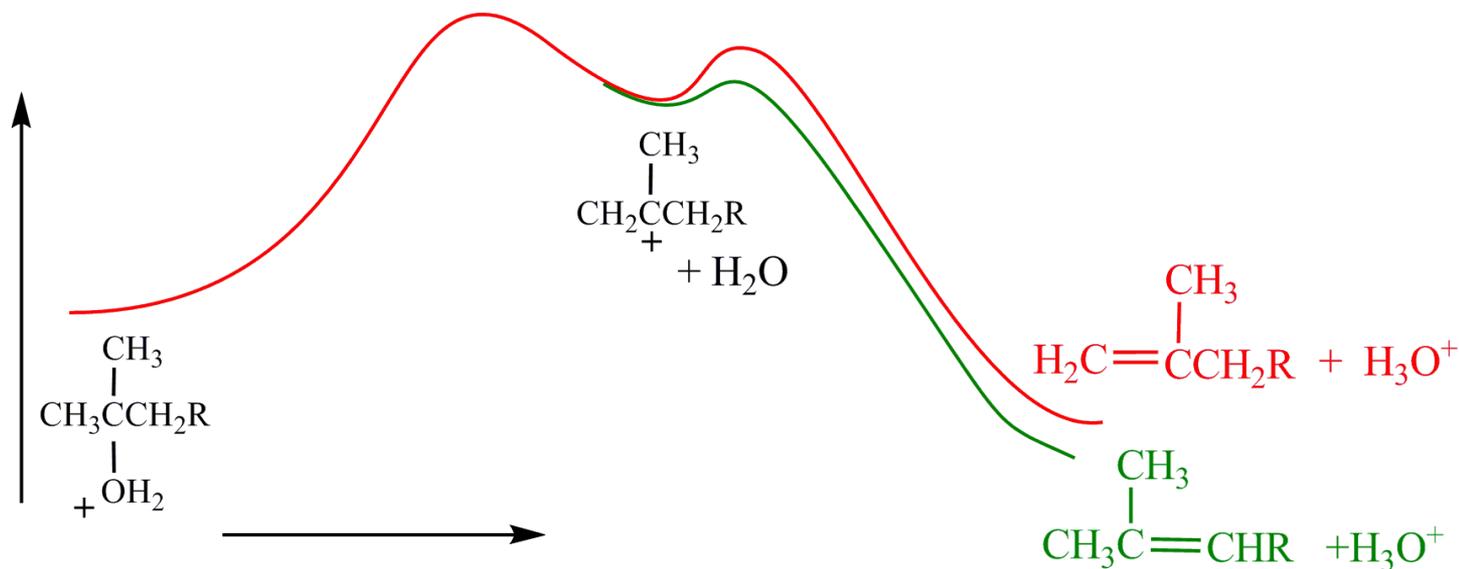
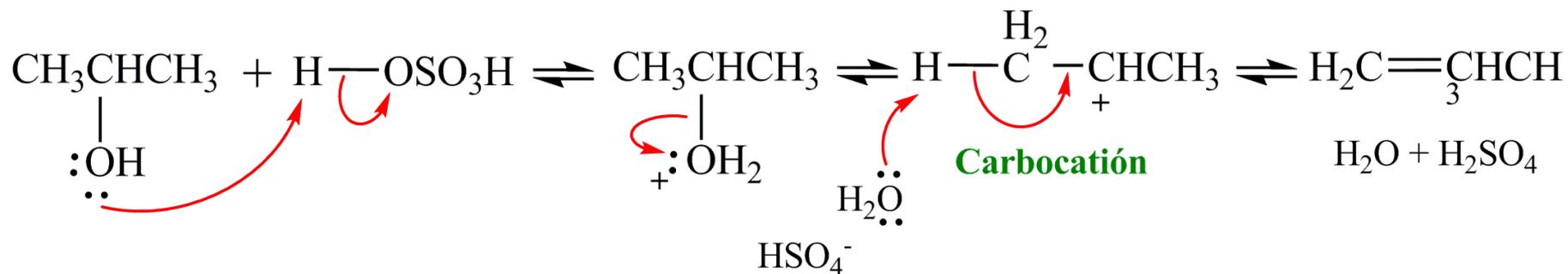


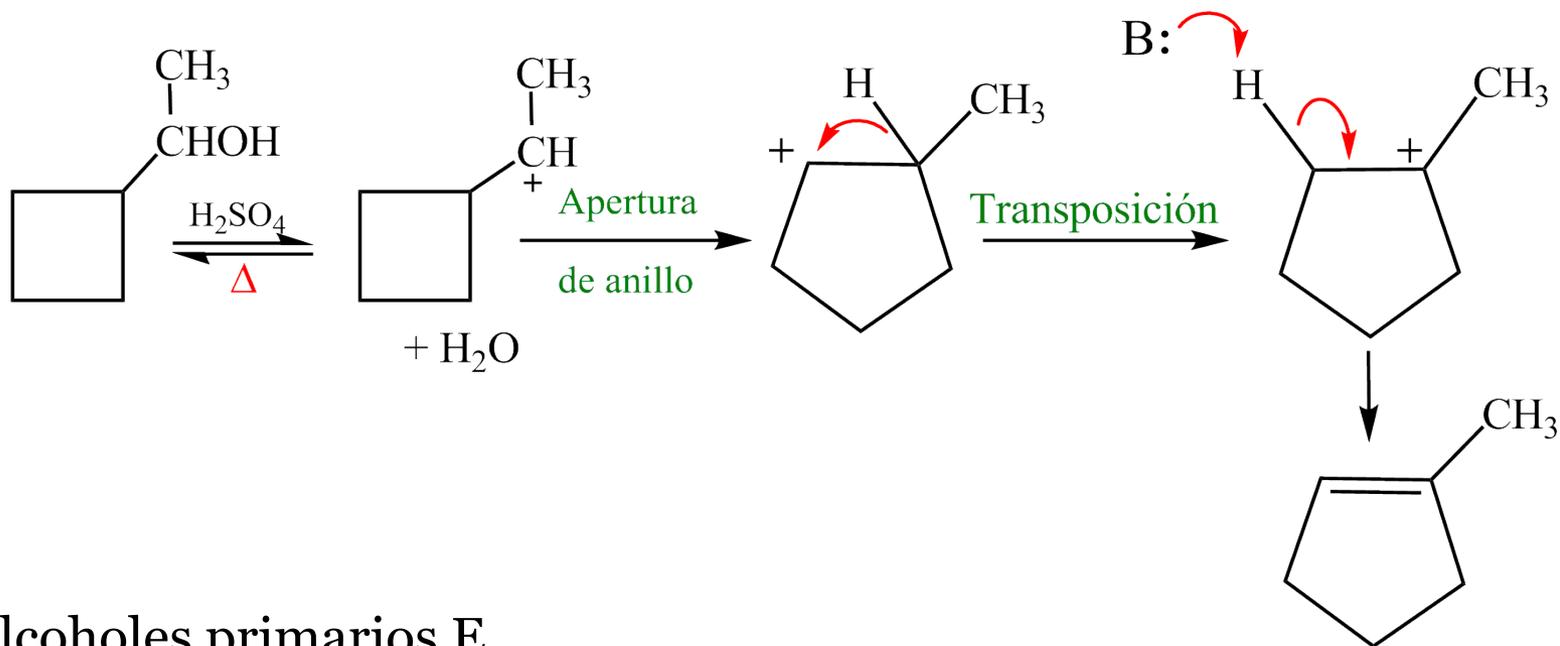
La reacción de eliminación  $E_2$  sigue la ley de **Saytzeff** cuando hay un buen grupo saliente: **salvo cuando es imposible por el mecanismo.**



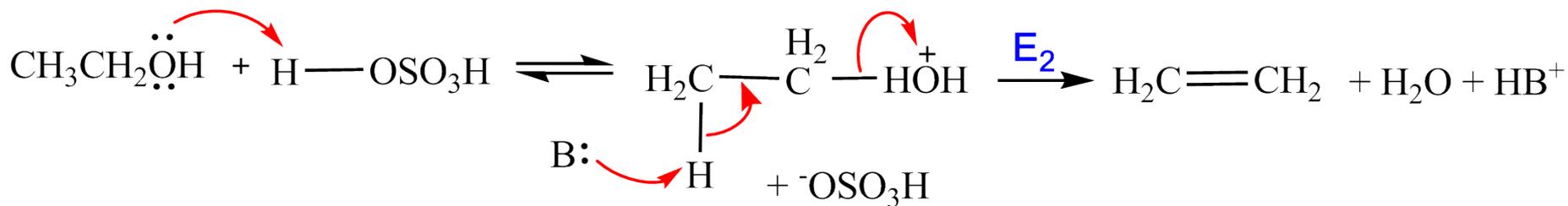
## Deshidratación de alcoholes

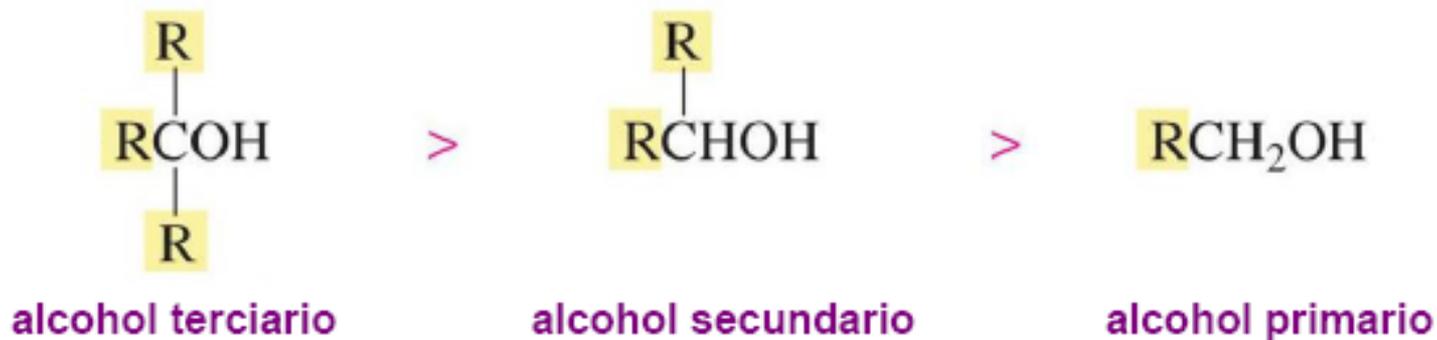
Alcoholes secundarios y terciarios:



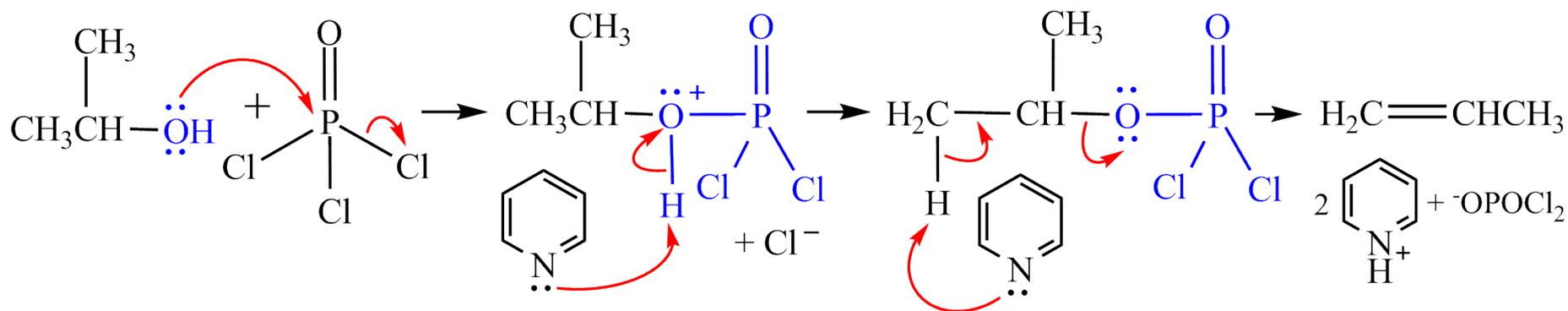


### Alcoholes primarios E<sub>2</sub>



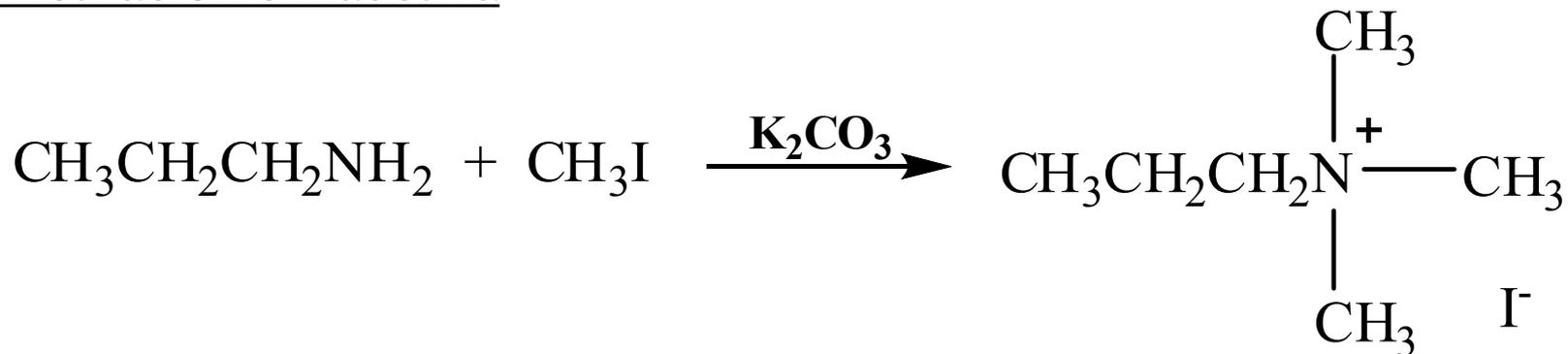


### Alternativa deshidratación formal con $\text{POCl}_3$

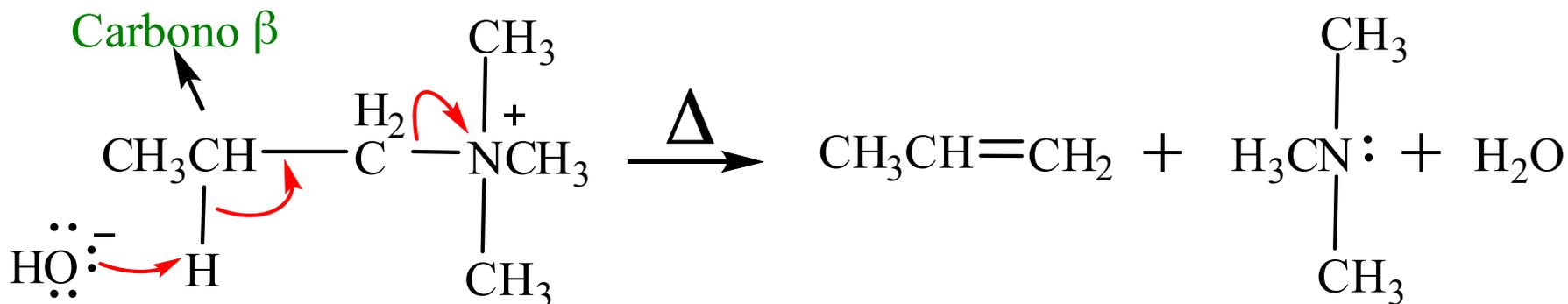


## Aminas como grupo saliente. Eliminación Hoffman

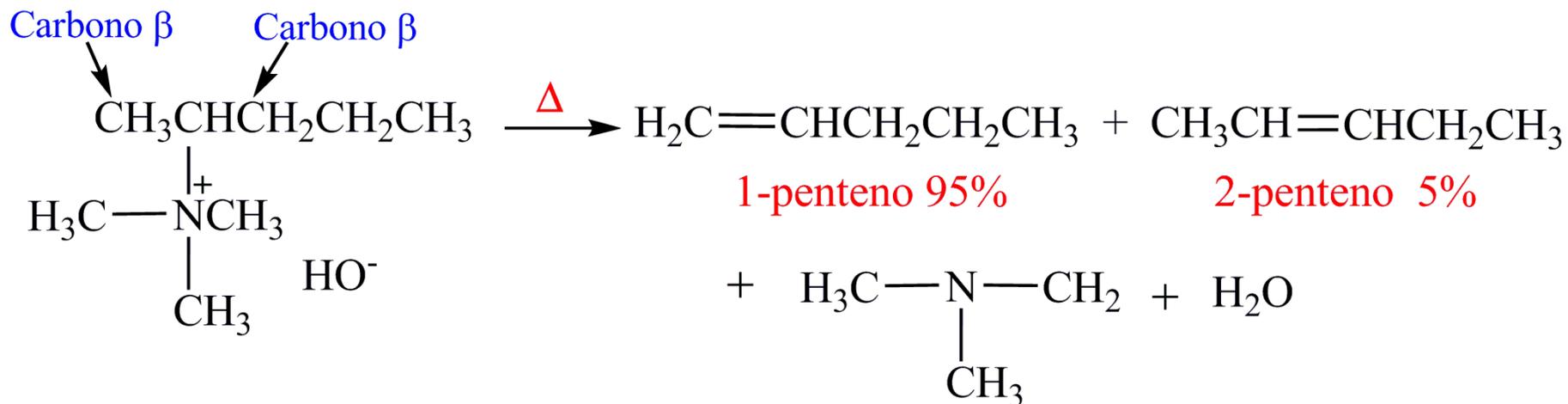
### Metilación exhaustiva



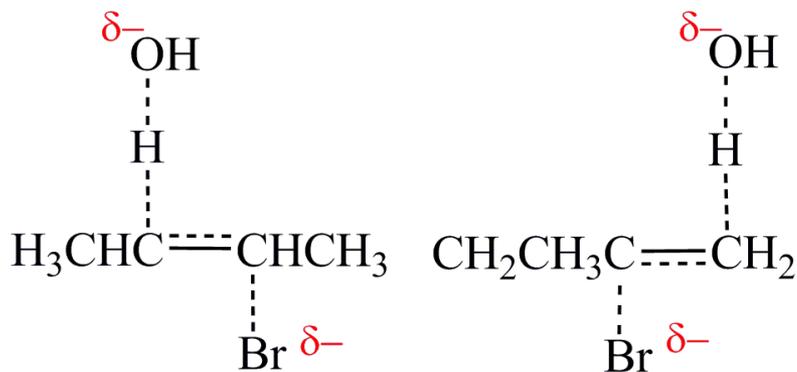
### Eliminación E<sub>2</sub>



## Regioquímica



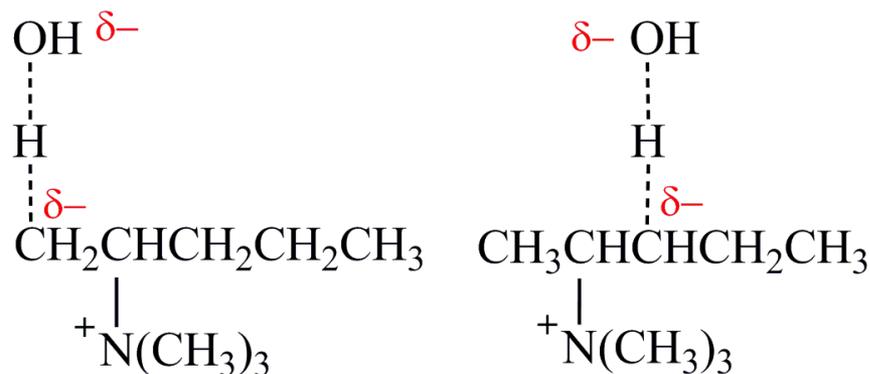
### Estados de transición Zaitsev



**Más estable**

**Menos estable**

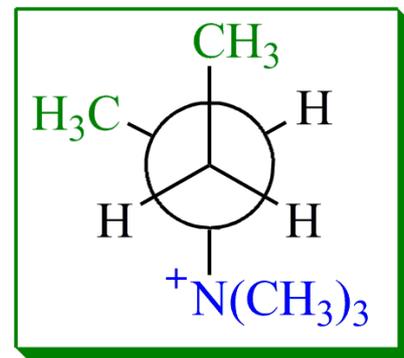
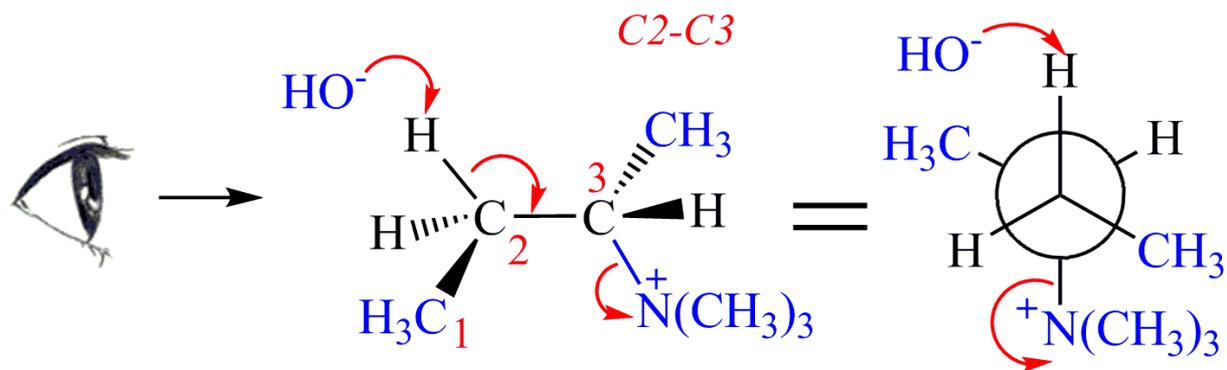
### Estados de transición anti-Zaitsev



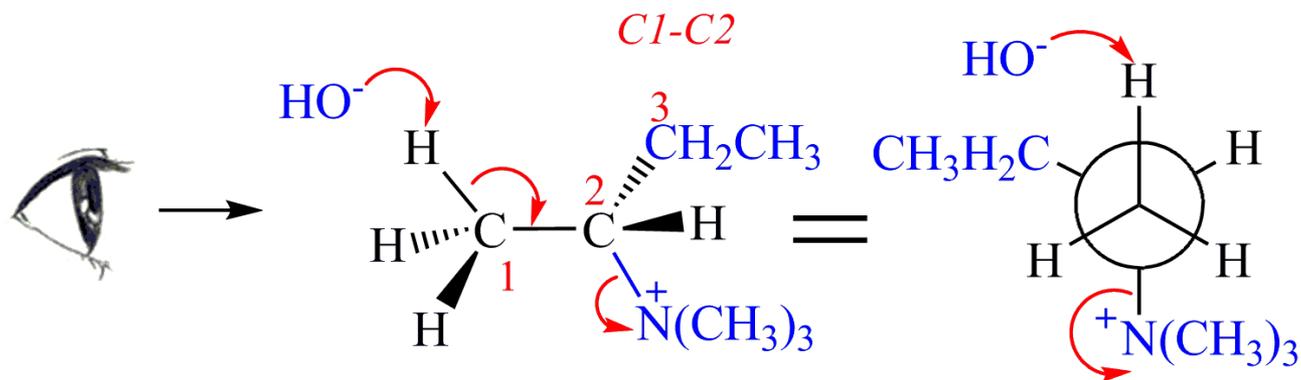
**Más estable**

**Menos estable**

## Factores estéricos de la Eliminación de Hoffman



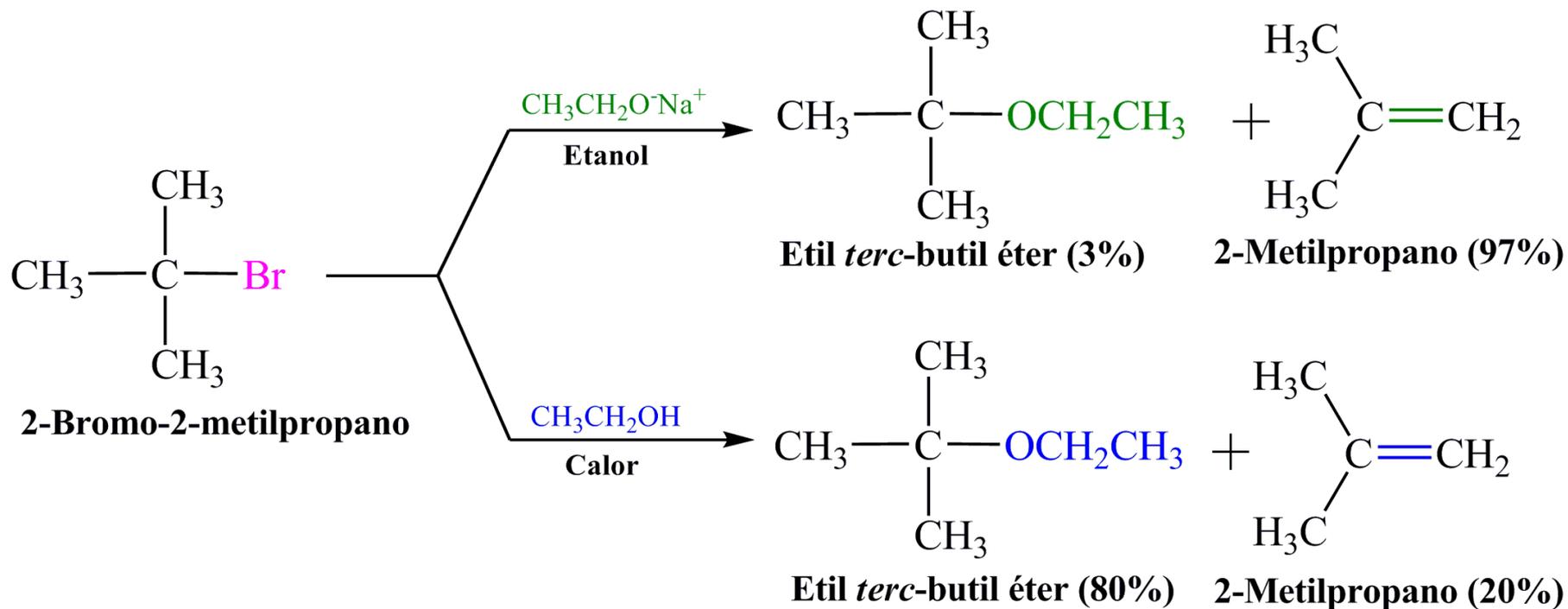
**Conformación mas estable**



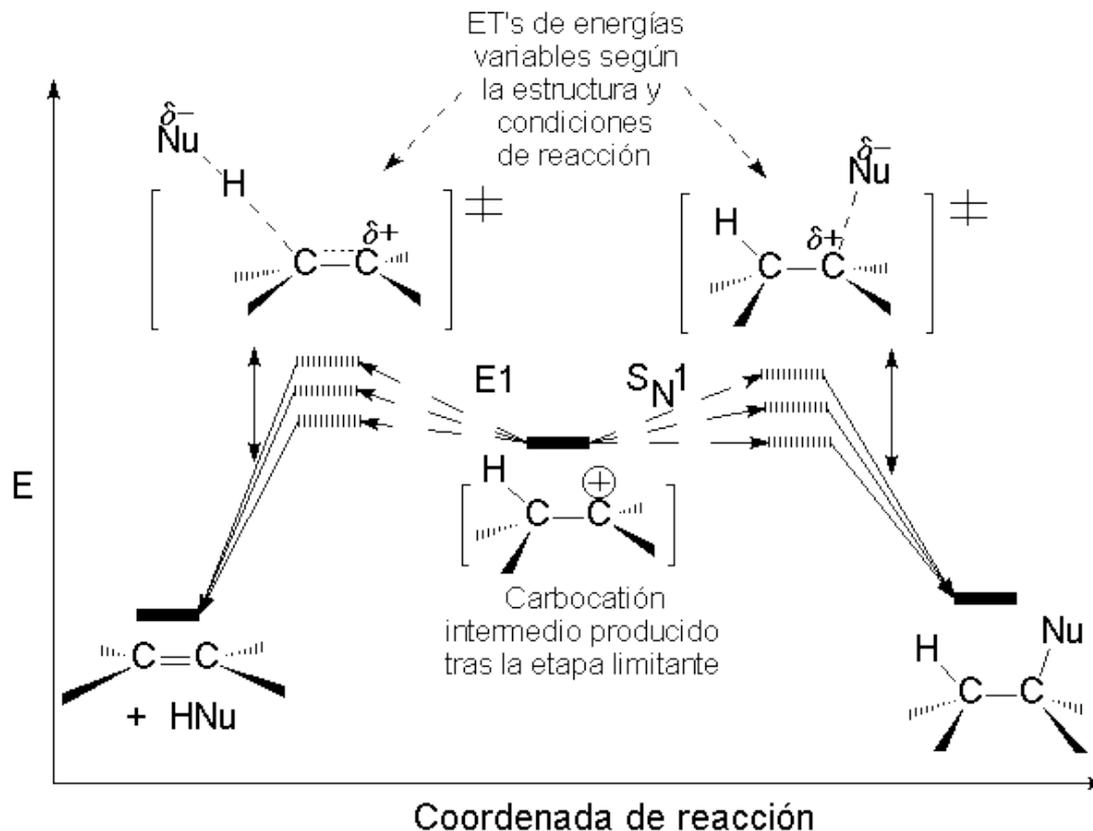
# Competición $S_N1 - E_1$

## Reglas generales

- Si el disolvente es polar y el nucleófilo es débilmente básico la sustitución  $S_N1$  es favorita;
- A bajas temperaturas la sustitución  $S_N1$  es favorita;
- A altas temperaturas la eliminación  $E_1$  es favorita.



## Evoluciones posibles del carbocatión

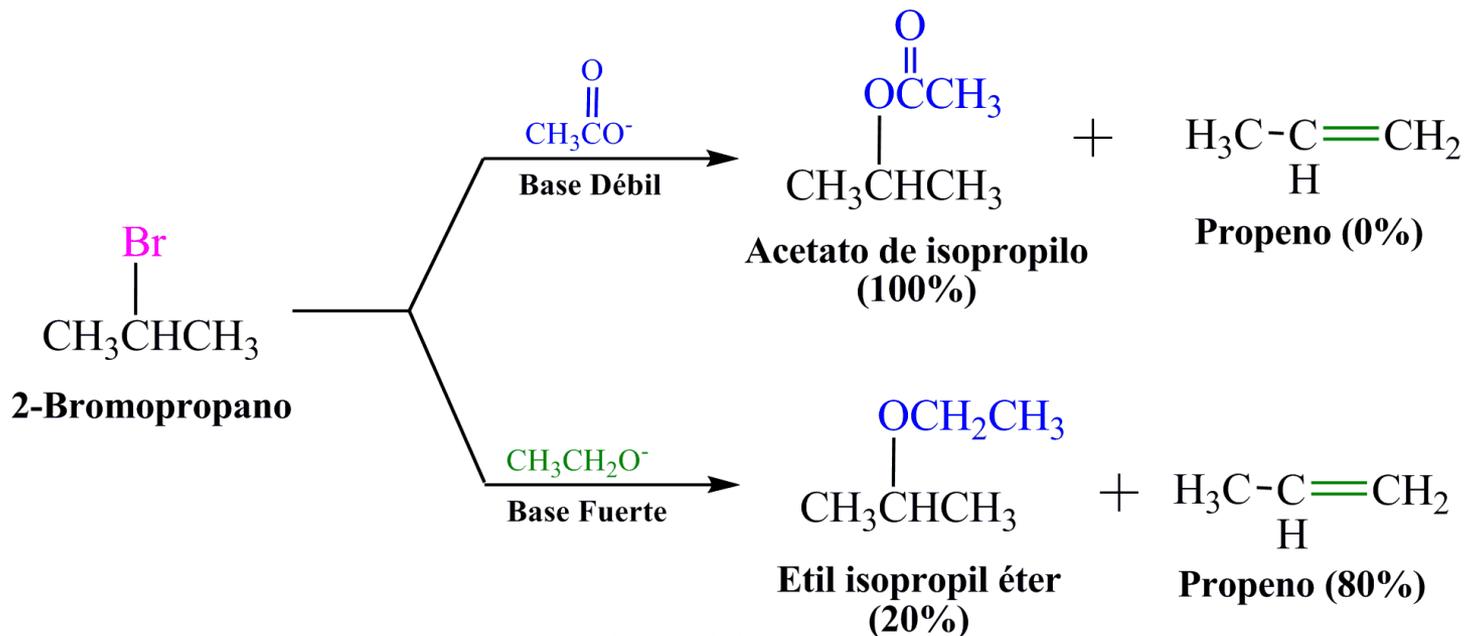


- La proporción entre sustitución y eliminación no depende del grupo saliente porque el carbocatión formado es el mismo, pero sí de la relación basicidad-nucleofilia de la base-nucleófilo atacante.

# Competición $S_N2 - E_2$

## Reglas generales

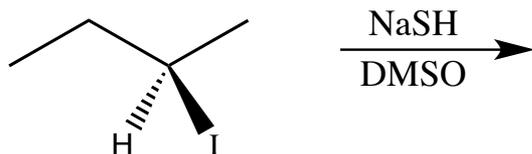
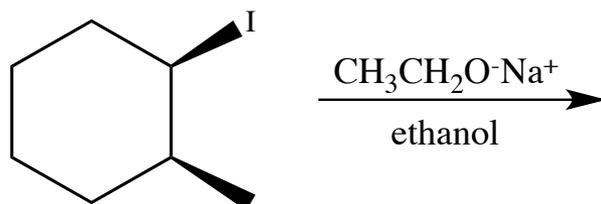
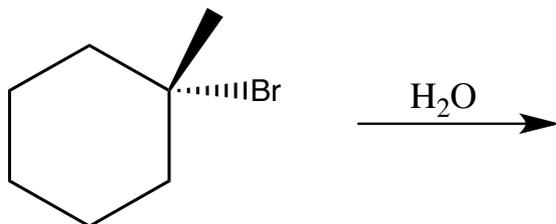
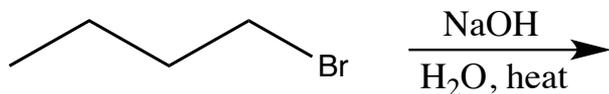
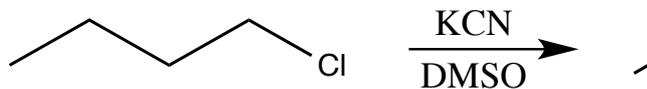
- Si R1 y R2 son voluminosos, la descompresión estérica favorece la eliminación E2 ;
- Si R es atrayentes de electrones, el hidrógeno en posición  $\alpha$  es más ácido (fácil de arrancar) la eliminación E2 es favorita;
- Si la base es fuerte E2 es favorita y al contrario si la base es débil (o el nucleófilo fuerte)  $S_N2$  es el mecanismo favorito;
- La dispersión de cargas es más importante en E2 que en  $S_N2$ . El estado de transición  $S_N2$  estará mejor solvatado con los disolventes polares y por lo tanto favorecido.



	<b>S<sub>N</sub>2</b>	<b>S<sub>N</sub>1</b>	<b>E2</b>	<b>E1</b>
<b>Sustrato</b>	Carbono primario, alílico, benzílico	Carbono terciario, algunos carbonos secundarios, alílico, benzílico	Cualquiere sustrato con un grupo saliente	Carbono terciario, algunos carbonos secundarios, alílico, benzílico
<b>Nucleófilo</b>	Requiere un buen nucleófilo	Cualquier Nucleófilo	Base fuerte (OH <sup>-</sup> , OR <sup>-</sup> , NR <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Si no hay ni nucleófilo ni base fuertes
<b>Grupo saliente</b>	Requiere un buen grupo saliente	Requiere un muy bueno grupo saliente	Requiere un grupo saliente (puede que no sea bueno)	Requiere un buen grupo saliente
<b>Disolvente</b>	Más rápido en disolvente aprótico polar	Requiere disolventes próticos para estabilizar el carbocation	El disolvente tiene menos efecto	Requiere disolventes próticos para estabilizar el carbocatión.
<b>Velocidad</b>	Rápida	Lenta	Rápida	Muy lenta (tiene lugar cuando las demás reacciones no pueden tener lugar).
<b>Competición</b>	E2 si el nucleófilo es muy básico; S <sub>N</sub> 1 si el sustrato es un carbono secundario o si el nucleófilo es de fuerza moderada.	S <sub>N</sub> 2 si el sustrato es un carbono primario ; E1 si el nucleófilo es de fuerza moderada o baja.	S <sub>N</sub> 2 si la base es un buen nucleófilo.	S <sub>N</sub> 1 si el nucleófilo es de fuerza moderada o baja

## Ejercicios:

Para cada uno de los siguientes sustratos escriba el producto formado, indique tipo de reacción y complete el mecanismo con flechas curvas.



- ¿Qué producto espera obtener de una reacción de sustitución nucleofílica entre el (S)-2-bromohexano y el ion acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ? Suponga que sucede una inversión de configuración e indique la estereoquímica del reactivo y del producto.
- ¿Qué sustancia de cada uno de los pares siguientes es más reactiva como nucleófilo? Explique por qué.
- $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$  o  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
  - $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  o  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
  - $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{S}$

Escriba una formula estructural para el producto orgánico formado en la reaccion del bromuro de metilo con cada uno de los siguientes compuestos:

- a) NaOH (hidróxido sódico)
- b) KOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (etóxido potásico)
- c) LiN<sub>3</sub> (azida de litio)
- d) NaSH (hidrógeno sulfuro de sodio)
- e) Benzoato de sodio.

➤ Identifique el compuesto en cada uno de los siguientes pares que reacciona con una velocidad más rápida en una reacción SN1:

- a) Bromuro de isopropilo o bromuro de isobutilo
- b) Yoduro de ciclopentilo o yoduro de 1-metilciclopentilo
- c) Bromuro de ciclopentilo o 1-bromo-2,2-dimetilpropano
- d) Cloruro de terc-butilo o yoduro de terc-butilo