

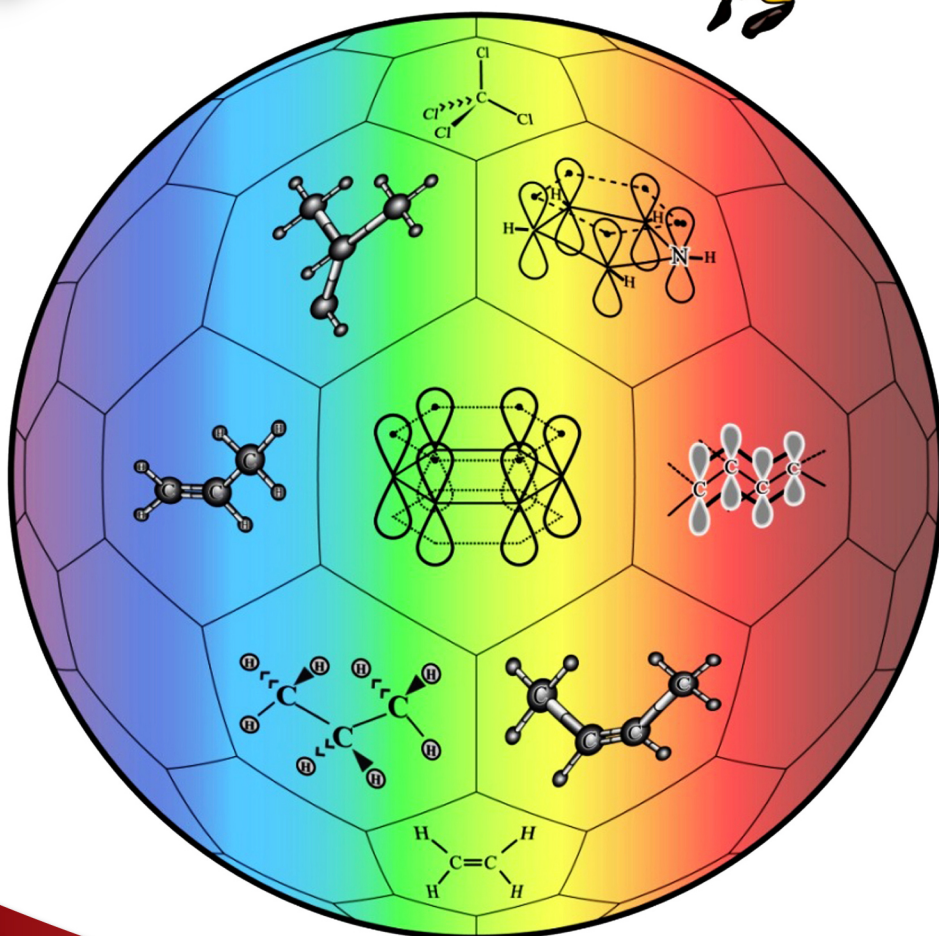


Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

Guía temática para el curso de Química Orgánica I



Francisco **Cruz Sosa**

Jorge Armando **Haro Castellanos**

Ignacio **López y Celis**

Sergio **Alatorre Santamaría**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Salvador Vega y León
Rector General

Mtro. Norberto Manjarrez Álvarez
Secretario General

UNIDAD IZTAPALAPA

Dr. José Octavio Nateras Domínguez
Rector de Unidad

Dr. Miguel Ángel Gómez Fonseca
Secretario de Unidad

Dra. Edith Ponce Alquicira
Directora de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Dra. Milagros Huerta Coria
Coordinadora de Extensión Universitaria

Lic. Adrián Felipe Valencia Llamas
Jefe de la Sección de Producción Editorial

Primera Impresión 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina,
Del. Iztapalapa, C.P 09340, México D.F. Tel.: 5804 4600

Impreso y hecho en México/*Printed in Mexico*

Índice

Prólogo	5
Introducción	7
Tema 1. Formulación y nomenclatura de los compuestos orgánicos.....	9
Tema 2. El enlace químico en los compuestos orgánicos	21
Tema 3. Alcanos	33
Tema 4. Alquenos.....	39
Tema 5. Resonancia	57
Tema 6. Alcoholes	77
Tema 7. Haluros de alquilo y arilo	91
Tema 8. Estereoquímica.....	105
Tema 9. Mecanismos de reacción SN y E.....	113
Tema 10. Fenoles	117
Tema 11. Éteres	121
Bibliografía	127

Prólogo

Esta obra contiene la descripción esquemática del contenido sintético del Programa de Estudios de la Unidad de Enseñanza – Aprendizaje (UEA) de formación básica Química Orgánica I correspondiente a los nuevos planes de estudio aprobados para las Licenciaturas en Ingeniería de los Alimentos e Ingeniería Bioquímica Industrial que ofrece la División de Ciencias Biológicas y de la Salud desde el trimestre 13-I (enero del 2013) ya que esta UEA fue aprobada por el Colegio Académico en la sesión 344 celebrada el 19 de abril de 2012 con los Acuerdos 344.4 y 344.5.

Esta obra está elaborada como una herramienta adicional de enseñanza de los elementos de aprendizaje tradicionales tales como los libros de texto tanto para los alumnos como para los profesores con base en la descripción de los elementos básicos que debe de contener cada tema y subtema del Programa de Estudios de Química Orgánica I.

Los temas del texto están ordenados según el Programa de Estudios de la Unidad de Enseñanza – Aprendizaje y cada Tema está dividido en subtemas que corresponden a cada punto del Contenido Sintético. En algunos subtemas se presentan ejemplos de reacciones y estructuras moleculares para ilustrar el punto a desarrollar. No se presentan ejercicios o problemas en cada capítulo de la obra ya que no es un libro de texto.

Jefe de Departamento

Introducción

El objetivo central de esta obra es ser una guía esquemática del Contenido Sintético de la Unidad de Enseñanza Aprendizaje del primer curso de Química Orgánica de las licenciaturas en Ingeniería de los Alimentos e Ingeniería Bioquímica Industrial, con el objetivo de que en cada tema y subtema los alumnos sepan lo que deben estudiar y aprender y los profesores tengan un apoyo didáctico para impartir en cada sesión del curso.

Tomando en cuenta que todos los profesores enseñan de manera diferente la Química Orgánica y que los alumnos la aprenden de manera heterogénea entonces se pensó en elaborar esta guía esquemática para auxiliar en el proceso de enseñanza y aprendizaje, como material adicional a los libros tradicionales de Química Orgánica tanto para los profesores como para los alumnos. Además de que como cada profesor puede dar menor o mayor énfasis en cada tema del contenido sintético según vaya avanzado en el curso, por lo tanto en esta guía temática de Química Orgánica I los alumnos pueden revisar cuales temas han cubierto con el profesor y cuales pueden adelantar, cubrir o reforzar fuera de clase.

En cada uno de los once temas del contenido sintético del Programa de Química Orgánica I se han elaborado cuadros verticales que representan de manera esquemática los subtemas de cada tema para que los usuarios obtengan la información básica sobre la nomenclatura, formulación, síntesis, reacciones, usos y aplicaciones de los compuestos orgánicos. La bibliografía es común para todos los once temas y está basada en los libros de texto más comunes y utilizados por los profesores que imparten los cursos de Química Orgánica, los alumnos pueden consultar estos libros de texto en las bibliotecas si es que no pueden adquirir algún ejemplar del texto solicitado por el profesor del curso o del autor de su preferencia.

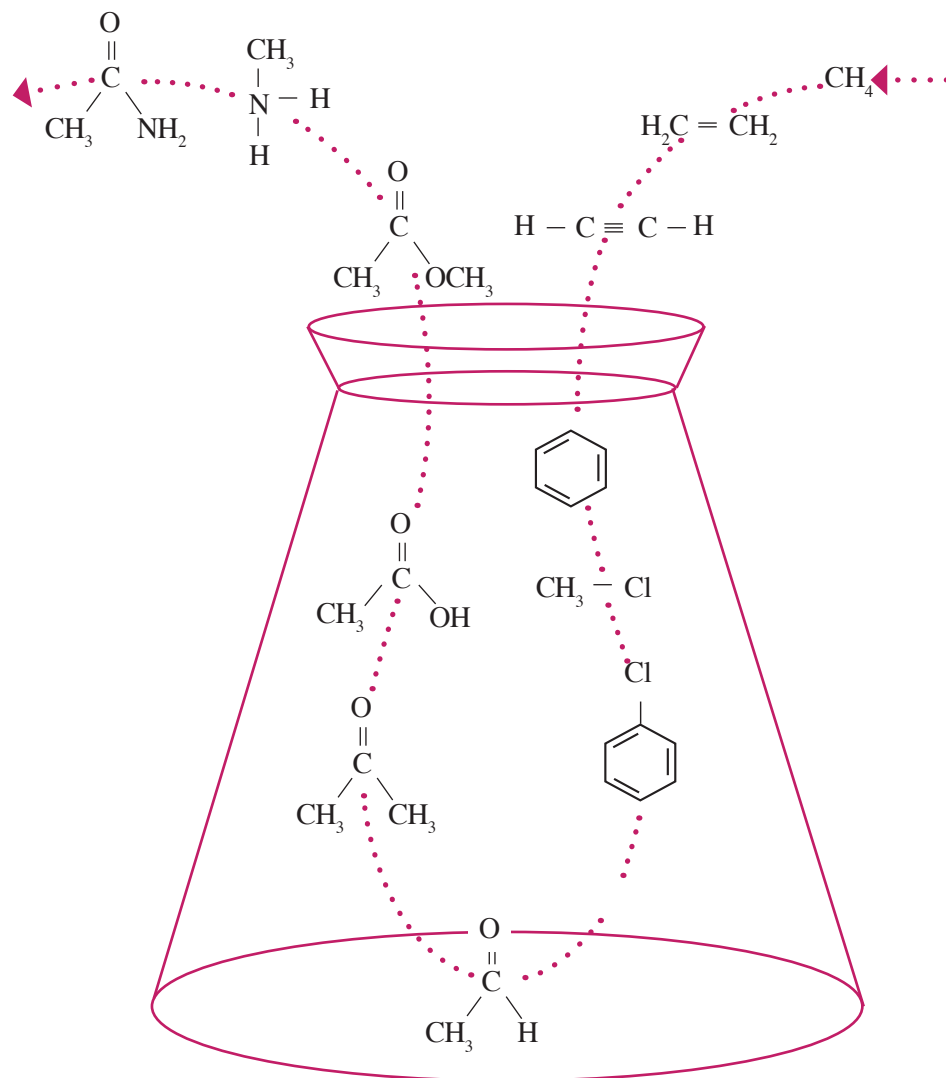
Los autores esperan que esta obra sea de utilidad para todos los involucrados en la enseñanza y en el aprendizaje de la Química Orgánica y agradecen al Ilustrador Fredy Rodríguez Jiménez por el arte y diseño gráfico que ilustra el inicio de cada tema y por las imágenes, fórmulas o reacciones que están al final de algunos esquemas.

Los autores

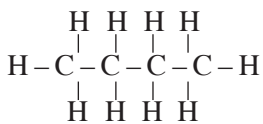
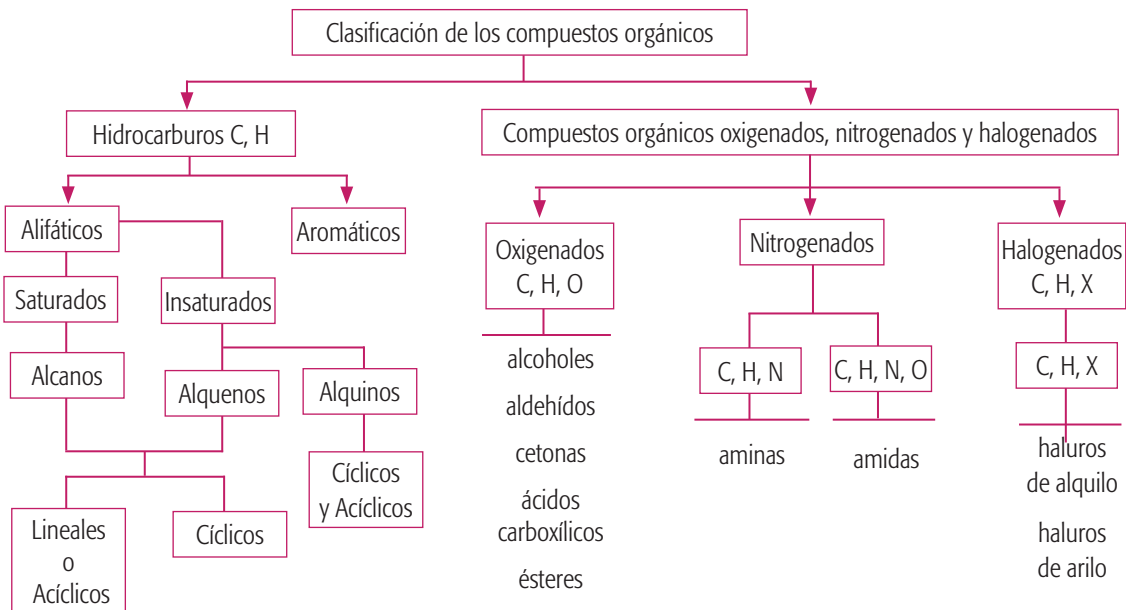
Tema 1

Formulación y nomenclatura de los compuestos orgánicos

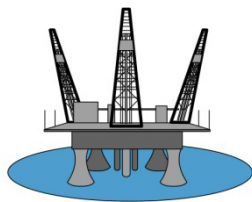
1.1 Alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, haluros de alquilo y de arilo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, aminas y amidas.



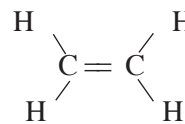
Esquema 1.1 Compuestos Orgánicos. Clasificación



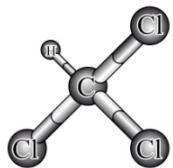
butano



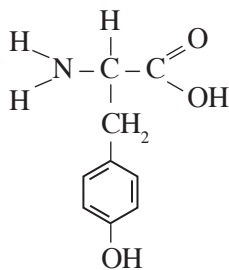
hidrocarburos



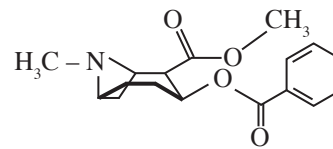
eteno



triclorometano



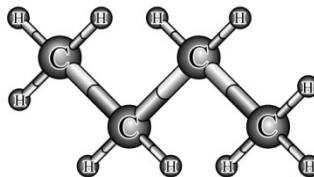
tirosina



cocaína






Esquema 1.2 Alcanos. Formulación y nomenclatura

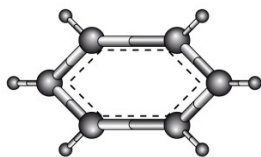
Alcanos lineales		
Nombre	Fórmula condensada	Fórmula semidesarrollada
Alcanos C 1 a C 6	$C_n H_{2n+2}$	Serie homóloga
metano	CH_4	CH_4
etano	$C_2 H_6$	$CH_3 - CH_3$
propano	$C_3 H_8$	$CH_3 - CH_2 - CH_3$
butano	$C_4 H_{10}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
pentano	$C_5 H_{12}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
hexano	$C_6 H_{14}$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
Alcanos C 10 a C 12	$C_n H_{2n+2}$	Serie homóloga
decano	$C_{10} H_{22}$	$CH_3 - (CH_2)_8 - CH_3$
undecano	$C_{11} H_{24}$	$CH_3 - (CH_2)_9 - CH_3$
dodecano	$C_{12} H_{26}$	$CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_3$
Alcanos C 20 a C 22	$C_n H_{2n+2}$	Serie homóloga
eicosano	$C_{20} H_{42}$	$CH_3 - (CH_2)_{18} - CH_3$
heneicosano	$C_{21} H_{44}$	$CH_3 - (CH_2)_{19} - CH_3$
docosano	$C_{22} H_{46}$	$CH_3 - (CH_2)_{20} - CH_3$



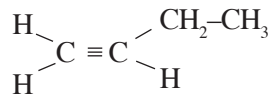
butano

Esquema 1.3 Alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos: Formulación y nomenclatura

Hidrocarburos C, H			
Familia	Grupo Funcional	Fórmula General	Ejemplos
alcanos	- CH ₂ - CH ₂ -	C _n H _{2n+2}	CH ₄ metano CH ₃ - CH ₃ etano
alquenos	- CH = CH -	C _n H _{2n}	H ₂ C = CH ₂ eteno etileno H ₂ C = CH - CH ₃ propeno propileno
alquinos	- C ≡ C -	C _n H _{2n-2}	H - C ≡ C - H etino acetileno
cicloalcanos	_____	C _n H _{2n}	 ciclohexano
cicloalquenos	_____	_____	 ciclopenteno  1, 4-ciclohexadieno
aromáticos		_____	 benceno


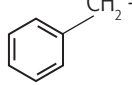


benceno

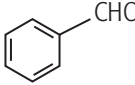
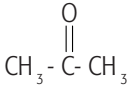
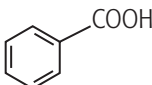
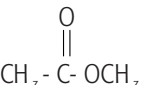


1-buteno

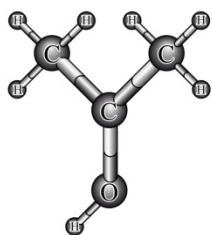
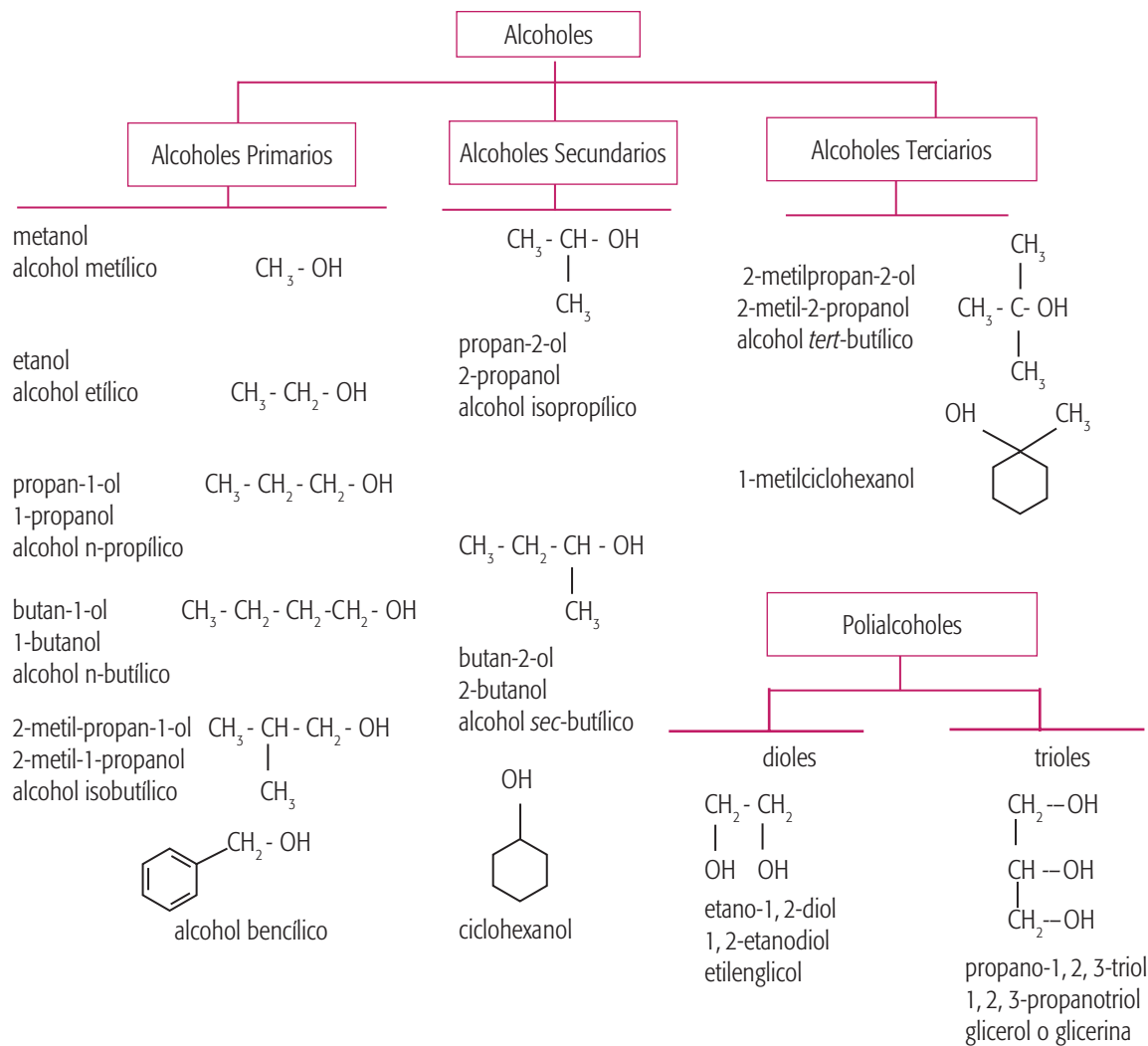
Esquema 1.4 Nomenclatura de grupos alquilo y arilo

Grupo alquilo y arilo		
<hr/>		
Metano	Etano	Propano
metilo CH_3-	etilo $\text{CH}_3 - \text{CH}_2-$	n-propilo $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
metileno $-\text{CH}_2-$		1-metiletilo $\text{CH}_3 - \text{CH} -$
metino $\text{H} - \underset{\text{ }}{\text{C}} -$		isopropilo CH_3
<hr/>		
Butano		Pentano
n-butilo $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2-$	1-metilpropilo $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} -$	n-pentilo $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2-$
2-metilpropilo $\text{CH}_3 - \underset{\text{ }}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$	sec-butilo CH_3	3-metilbutilo $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
isobutilo CH_3	1, 1-dimetiletilo $\text{CH}_3 - \underset{\text{ }}{\text{C}} -$	isopentilo CH_3
	tert-butilo CH_3	
<hr/>		
Eteno	Propeno	Arilo
etenilo $\text{CH}_2 = \text{CH} -$	1-propenilo $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} -$	fenilo $\text{C}_6\text{H}_5 -$ 
vinilo $\text{CH}_2 = \text{CH} -$	2-propenilo $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	bencilo $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 -$ 
etilideno $\text{CH}_3 - \text{CH} =$	propilideno $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} =$	

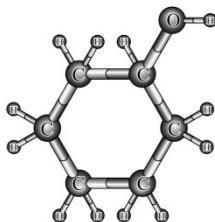
Esquema 1.5 Alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres. Formulación y nomenclatura

Hidrocarburos oxigenados C, H, O					
Familia	Grupo Funcional	Fórmula	Ejemplos		
alcoholes	grupo hidroxilo -OH	R - OH	CH ₄ - OH metanol alcohol metílico	CH ₃ - CH ₂ - OH etanol alcohol etílico	
aldehídos	grupo carbonilo unido a un hidrógeno	R - CHO	CH ₃ - CHO etanal acetaldehído		benzaldehído
cetonas	grupo carbonilo unido a carbonos	R - CO - R	propanona dimetil cetona acetona		
ácidos carboxílicos	grupo carboxilo	R - COOH	CH ₃ - COO H ácido etanoico ácido acético		ácido benzoico
ésteres	grupo alcoxycarbonilo	R - COOR	etanoato de metilo acetato de metilo		

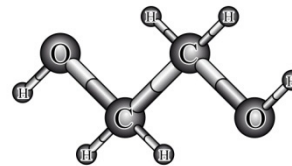
Esquema 1.6 Alcoholes. Formulación y nomenclatura



alcohol isopropílico



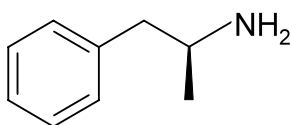
ciclohexanol



1,2-etanodiol

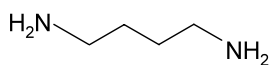
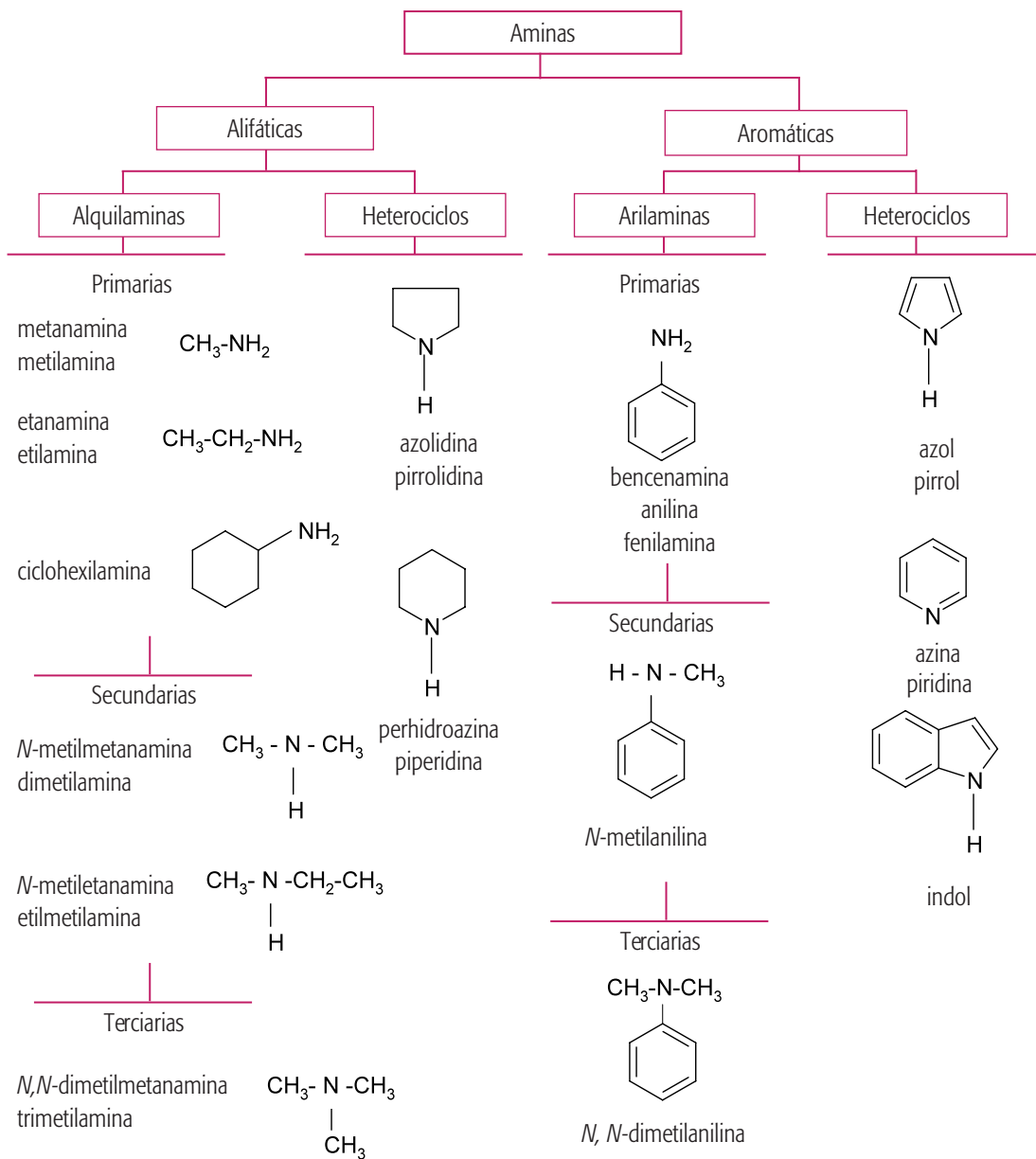
Esquema 1.7 Aminas, amidas. Formulación y nomenclatura

Hidrocarburos nitrogenados C, H, N				
Familia	Grupo Funcional	Fórmula	Ejemplos	
aminas	grupo amino	-NH ₂	R-NH ₂	CH ₃ -NH ₂ metanamina metilamina
	grupo alquilamino	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{H} \end{array}$ N-metiletanamina dimetilamina
	grupo dialquilamino	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ N,N-dimetilmetanamina trimetilamina
amidas	grupo carboxamida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	etanamida acetamida $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$
	grupo N-alquilcarboxamida	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{C}-\text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	N-metiletanamida $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}-\text{H} \end{array}$
	grupo N,N-dialquilcarboxamida	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{C}-\text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R} \end{array}$	N,N-dimetiletanamida $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$

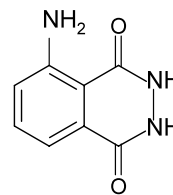


metanfetamina

Esquema 1.8 Aminas. Formulación y nomenclatura

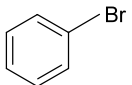
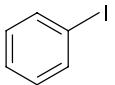


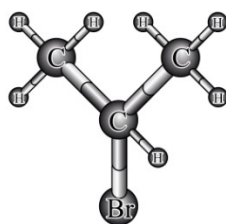
butan-1,4-diamina
(putrescina)



luminol

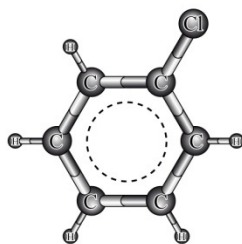
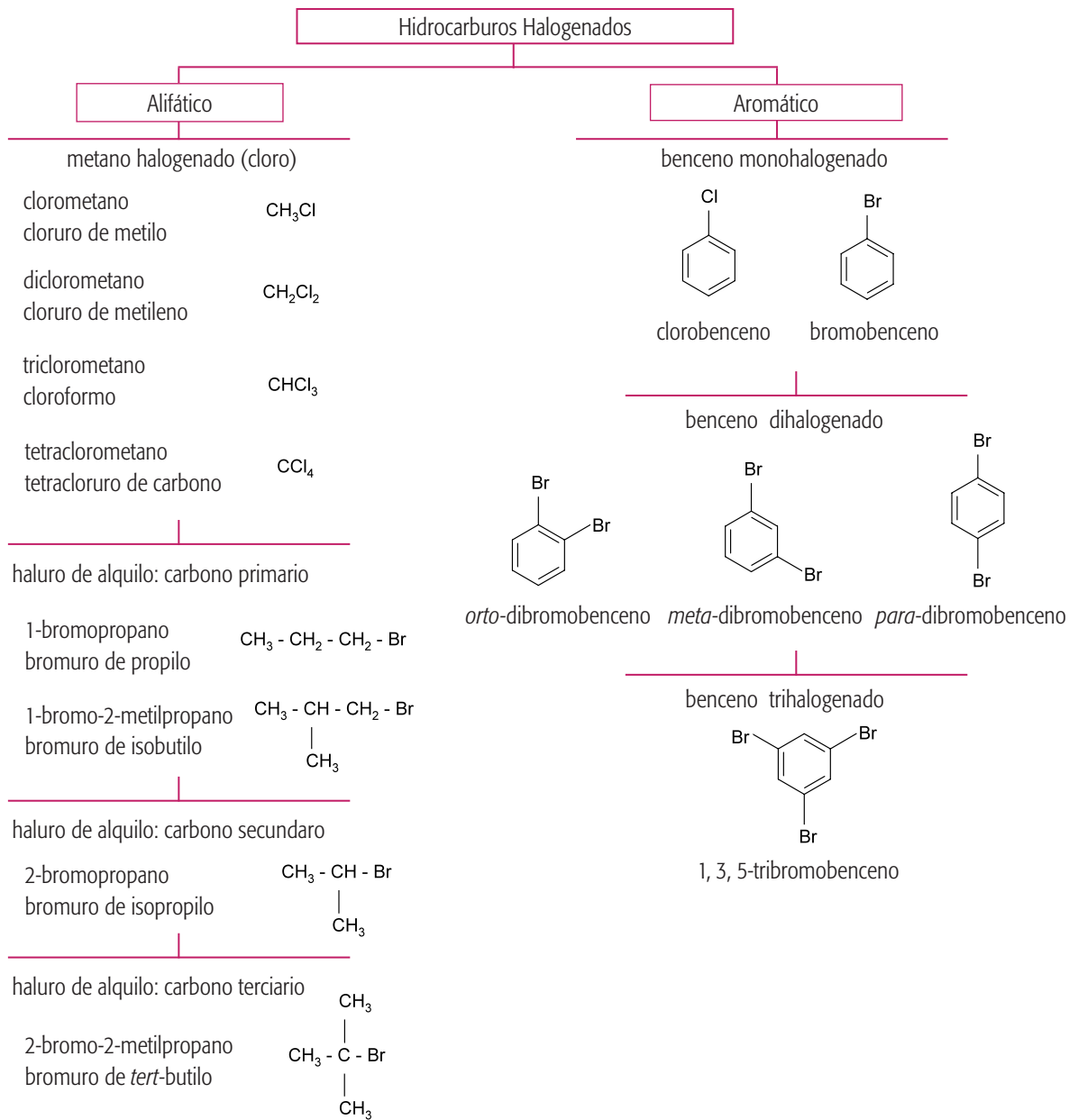
Esquema 1.9 Haluros de alquilo y arilo. Formulación y nomenclatura

Hidrocarburos halogenados C, H, X				
Familia	Grupo Funcional	Fórmula General	Ejemplos	
haluros de alquilo	grupo haluro	—X	R - X	clorometano cloruro de metilo $\text{CH}_3 - \text{Cl}$
				bromoetano bromuro de etilo $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$
haluros de arilo	grupo haluro	—X	Ar - X	 Br bromobenceno  I iodobenceno



2-bromopropano

Esquema 1.10 Haluros de alquilo y arilo. Formulación y nomenclatura

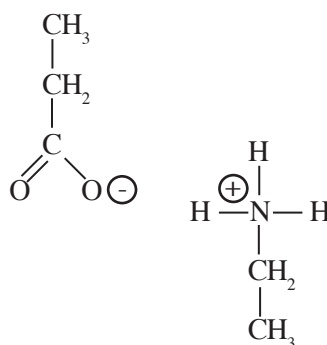


clorobenceno

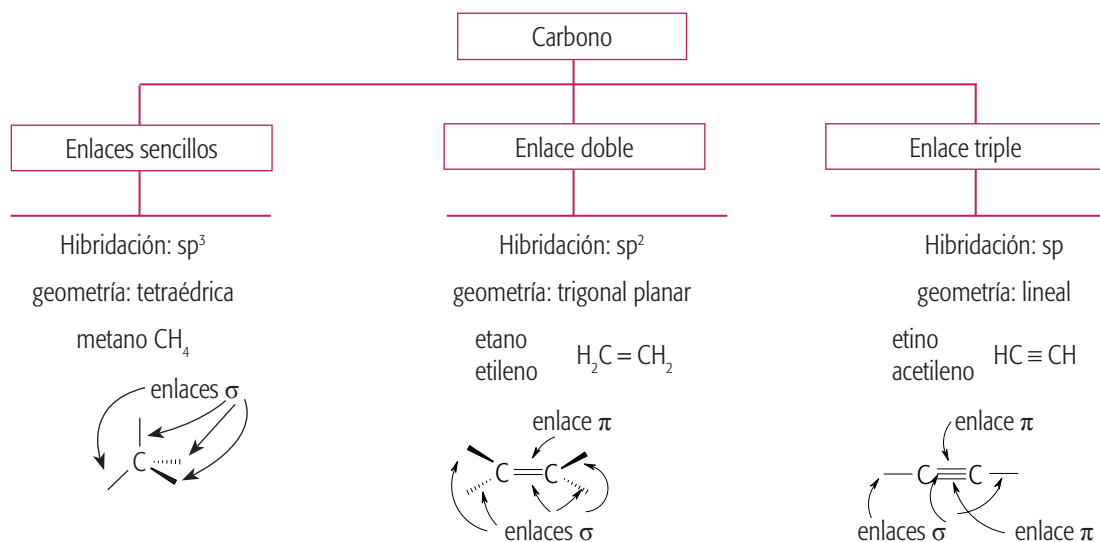
Tema 2

El enlace químico en los compuestos orgánicos

- 2.1 El enlace iónico, enlace covalente y enlace covalente coordinado
- 2.2 Polaridad de enlace y su efecto sobre las propiedades químicas de los compuestos
- 2.3 Rompimiento del enlace covalente: homólisis y heterólisis
 - 2.3.1 Homólisis. Formación de radicales libres; su estructura y reactividad. Factores que catalizan la homólisis. Efecto de los radicales libres sobre los organismos vivos
 - 2.3.2 Heterólisis. Formación de iones. Producción de carbocationes y carbaniones



Esquema 2.1 Número y tipos de enlaces en el átomo de carbono



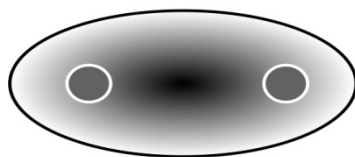
En la hibridación tetraédrica hay cuatro orbitales sp^3 idénticos. Los orbitales sp^3 forman cuatro enlaces sencillos (σ) con ángulos de $109^\circ 28'$ y están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

En la hibridación trigonal hay tres orbitales sp^2 idénticos y un electrón en un orbital puro 2p. Los orbitales sp^2 forman tres enlaces sencillos (σ) con ángulos de 120° y están dirigidos hacia los vértices de forma planar triangular. El orbital puro 2p forma el enlace π .

En la hibridación lineal hay dos orbitales sp idénticos y dos electrones, cada uno en un orbital puro 2p. Los orbitales sp forman dos enlaces sencillos (σ) con ángulos de 180° . Los dos orbitales puros 2p forma dos enlaces π .

Enlace sencillo carbono - carbono

El enlace covalente sencillo está conformado por la unión de dos átomos de carbono mediante la compartición de dos electrones en un orbital molecular sigma (σ). Los electrones corresponden uno a cada átomo que forma la unión.



Enlace σ entre dos átomos de carbono: Localización de la densidad electrónica

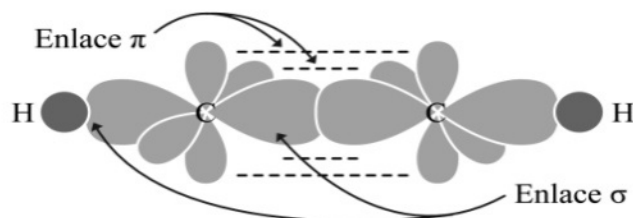
Enlace doble carbono - carbono

El enlace doble está conformado por un enlace covalente σ y un enlace covalente π . El primero (σ) es un orbital molecular que se forma con un par de electrones ubicados originalmente en orbitales atómicos sp^2 y el segundo (π), también es un orbital molecular, pero a diferencia del anterior, éste está compuesto por un par de electrones de orbitales atómicos "p".

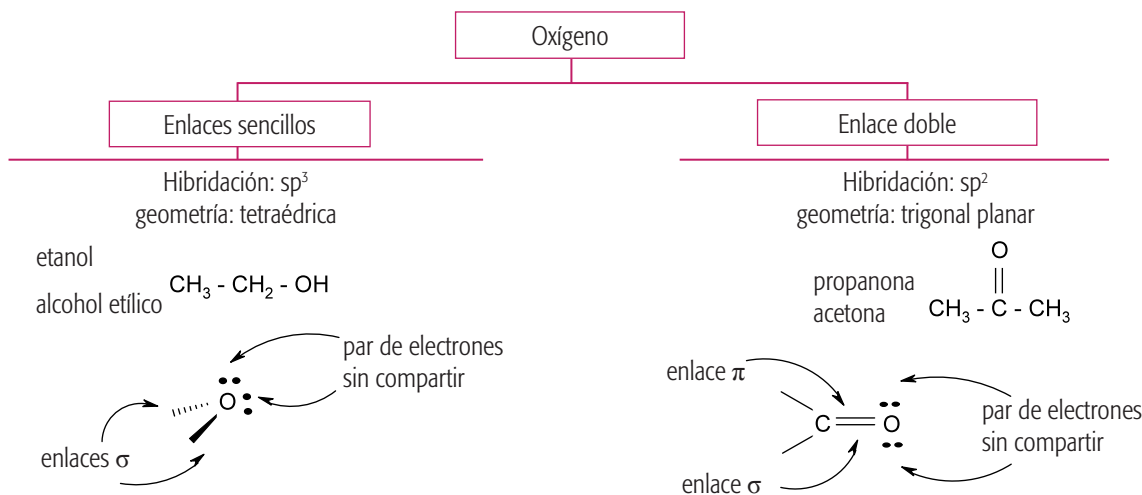


Enlace triple carbono - carbono

El enlace covalente triple está conformado por un enlace σ y dos enlaces π , se forma cuando se comparten un par de electrones ubicados en orbitales atómicos sp dando lugar al orbital molecular σ y dos pares de electrones originalmente ubicados en orbitales atómicos p dando como resultado dos orbitales moleculares π , uno por arriba y abajo en el plano, y el otro adelante y atrás del plano.



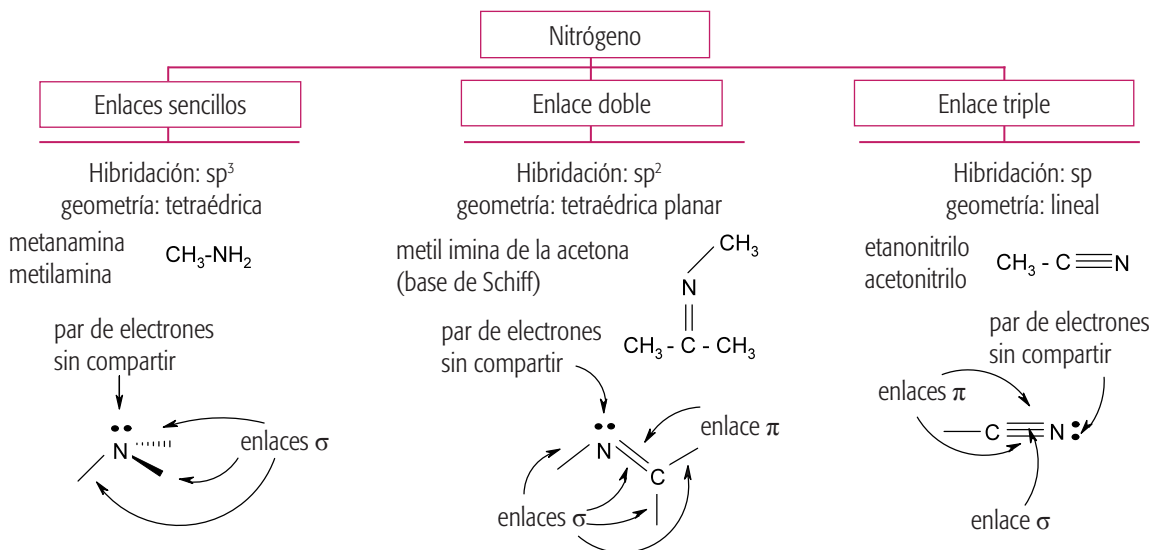
Esquema 2.2 Número y tipos de enlaces en el átomo de oxígeno



En la hibridación tetraédrica hay cuatro orbitales sp^3 idénticos. Dos orbitales sp^3 forman dos enlaces sencillos (σ) y dos orbitales sp^3 tienen cada uno un par de electrones sin compartir. Los ángulos de los enlaces sigma son de $108^\circ 9'$ y están dirigidos hacia los vértices de un tetraédro.

En la geometría planar trigonal el oxígeno tiene un enlace σ y uno π . Para el orbital σ , el oxígeno contribuye con un electrón de un orbital híbrido sp y para el enlace π contribuye con un electrón en un orbital "p" puro; y dos orbitales sp^2 tienen c/u un par de electrones sin compartir. Los ángulos que forman los orbitales σ son de 120° .

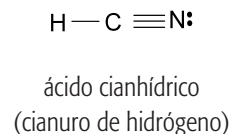
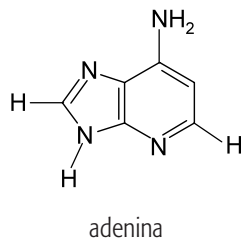
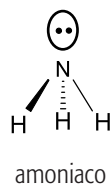
Esquema 2.3 Número y tipos de enlaces en el átomo de nitrógeno



En la hibridación tetraédrica hay cuatro orbitales sp^3 idénticos. Tres orbitales sp^3 forman tres enlaces sencillos (σ) y un orbital sp^3 tiene un par de electrones sin compartir. Los ángulos de los enlaces sp^3 son de 109.5° y están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

En la hibridación trigonal hay tres orbitales sp^2 idénticos y un electrón en un orbital puro $2p$. Los tres orbitales sp^2 , dos forman enlaces sencillos (σ) y el otro orbital sp^2 tiene un par de electrones sin compartir, los orbitales sp^2 tienen ángulos de 120° y están dirigidos hacia los vértices de forma planar triangular. El orbital puro $2p$ forma el enlace π .

En la hibridación lineal hay dos orbitales sp idénticos y dos electrones, cada uno en un orbital puro $2p$. Un orbital sp forma un enlace sencillo (σ) y el otro orbital sp tiene un par de electrones sin compartir, los orbitales sp tienen ángulos de 180° . Los dos orbitales puros $2p$ forman dos enlaces π .



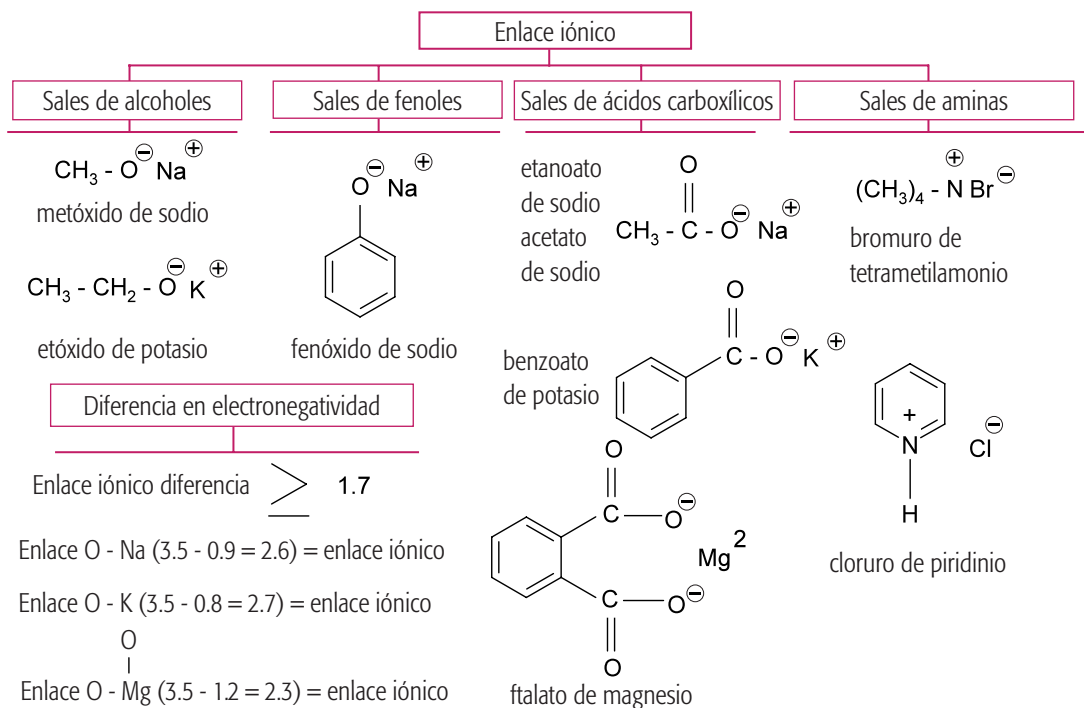
2.1.1 Enlace iónico

En un enlace iónico la diferencia en los valores de electronegatividad entre los dos átomos que forman el enlace es alta (mayor a 1.7) formándose iones positivos (átomos que pierden su electrón) además de iones negativos (átomos que ganan el electrón).

Esquema 2.4 Valores de electronegatividad de los elementos más comunes en química orgánica. La electronegatividad es la capacidad de un átomo de atraer a los electrones del enlace en una molécula.

1A		Electronegatividad					3A	4A	5A	6A	7A
H 2.1	2A	Valores de electronegatividad de los elementos más comunes en química orgánica (Escala de Pauling)					B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Li 1.0	Be 1.5						Al 1.5		P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
Na 0.9	Mg 1.2										Br 2.8
K 0.8	Ca 1.0										I 2.5

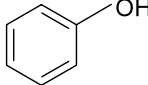



Esquema 2.5 El enlace iónico

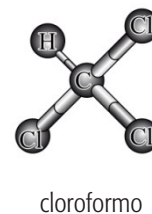
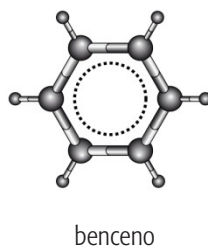
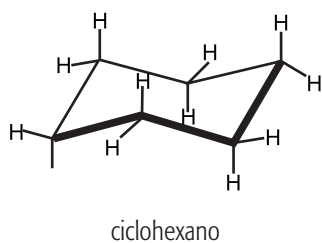


2.1.2 Enlace covalente

En un enlace covalente la diferencia en los valores de electronegatividad entre los dos átomos que forman el enlace es baja (menor a 1.7) formándose un enlace en el cual los dos átomos comparten uno o más pares de electrones para estabilizar la unión entre los átomos.

Esquema 2.6 El enlace covalente

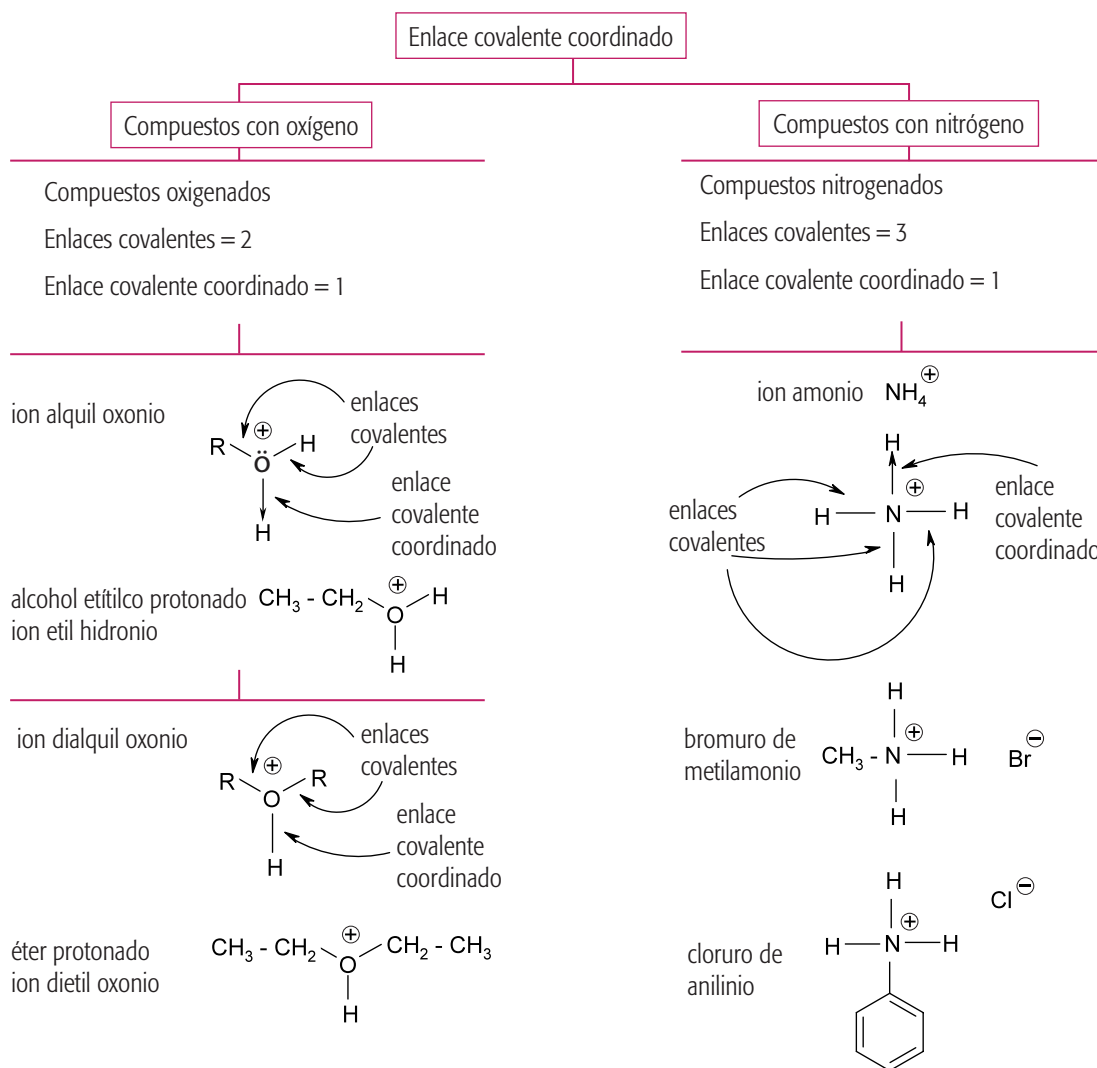
Enlace covalente			
Covalente no polar	Diferencia en electronegatividad	Covalente polar	
Hidrocarburos		metanol alcohol metílico	$\text{CH}_3 - \text{OH}$
etano	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	fenol	
eteno etileno	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$		
etino acetileno	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	dimetiléter éter dimetilico	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
ciclohexano		etanal acetaldehído	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$
ciclohexeno		propanona dimetil cetona acetona	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$
benceno		ácido etanoico ácido acético	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$
		metanamina metilamina	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$
		triclorometano cloroformo	CHCl_3



2.1.3 Enlace covalente coordinado

En un enlace covalente coordinado los dos átomos que forman el enlace no dependen de la electronegatividad si no de un átomo que aporte un par de electrones y de otro átomo que aporte un orbital vacío, dando como resultado un ion positivo y un ion negativo.

Esquema 2.7 El enlace covalente coordinado



2.2 Polaridad de enlace y su efecto sobre las propiedades químicas de los compuestos

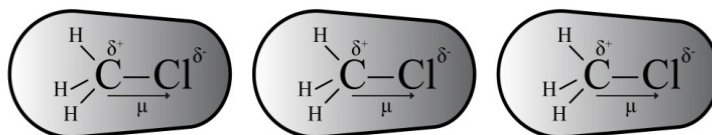
La polaridad de un enlace entre dos átomos depende de que un átomo tenga una electronegatividad mayor a la del otro por lo que el desplazamiento de la nube electrónica será hacia el átomo más electronegativo que tendrá una carga parcial negativa, delta negativa (δ^-), mientras que el otro átomo tendrá una carga parcial positiva, delta positiva (δ^+).

Esquema 2.8 Polaridad del enlace y de moléculas

Polaridad del enlace y de moléculas			
Polaridad del enlace		Polaridad en moléculas	
Momentos dipolares de enlace		Momentos dipolares moleculares	
enlaces sencillos	momento dipolar en enlace (debye)	moléculas asimétricas	momento dipolar en enlace (debye)
C — N	0.22	CH ₃ Cl	1.9
C — O	0.86	CHCl ₃	1.0
C — F	1.51	HCHO	2.3
C — Cl	1.56	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	2.9
C — Br	1.48	CH ₃ -CN	3.9
C — I	1.29	NH ₃	1.5
H — C	0.3	H ₂ O	1.9
H — N	1.31		
H — O	1.53		
enlace doble	momento dipolar en enlace (debye)	moléculas simétricas	momento dipolar en enlace (debye)
C = O	2.4	CCl ₄	0
enlace triple	momento dipolar en enlace (debye)	CO ₂	0
C ≡ N	3.6		

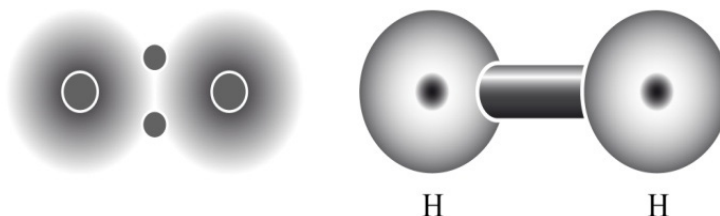
Moléculas polares

Una característica importante de los compuestos polares es la interacción dipolo-dipolo, por ejemplo: entre moléculas de clorometano se presenta una orientación en las moléculas, debido a las fuerzas atractivas de las cargas positivas en la región de los hidrógenos (menos electronegativos) con las negativas en la región del átomo de cloro (más electronegativo).

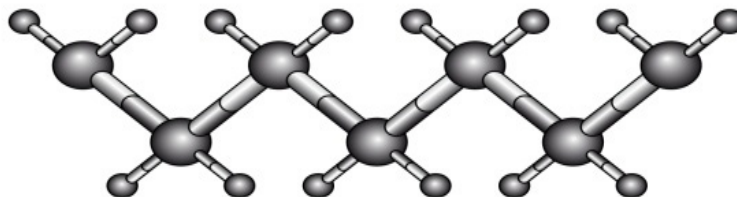


Moléculas apolares

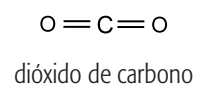
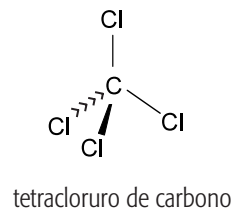
Las moléculas apolares o no polares están conformadas por enlaces entre átomos con igual o similar electronegatividad, por lo que la densidad electrónica se distribuye de forma simétrica en la molécula y no se crean cargas, por ejemplo en la molécula de hidrógeno los átomos tienen la misma electronegatividad y por lo tanto su enlace es apolar o no polar.



Los alcanos son moléculas no polares, ya que poseen átomos con electronegatividad similar.

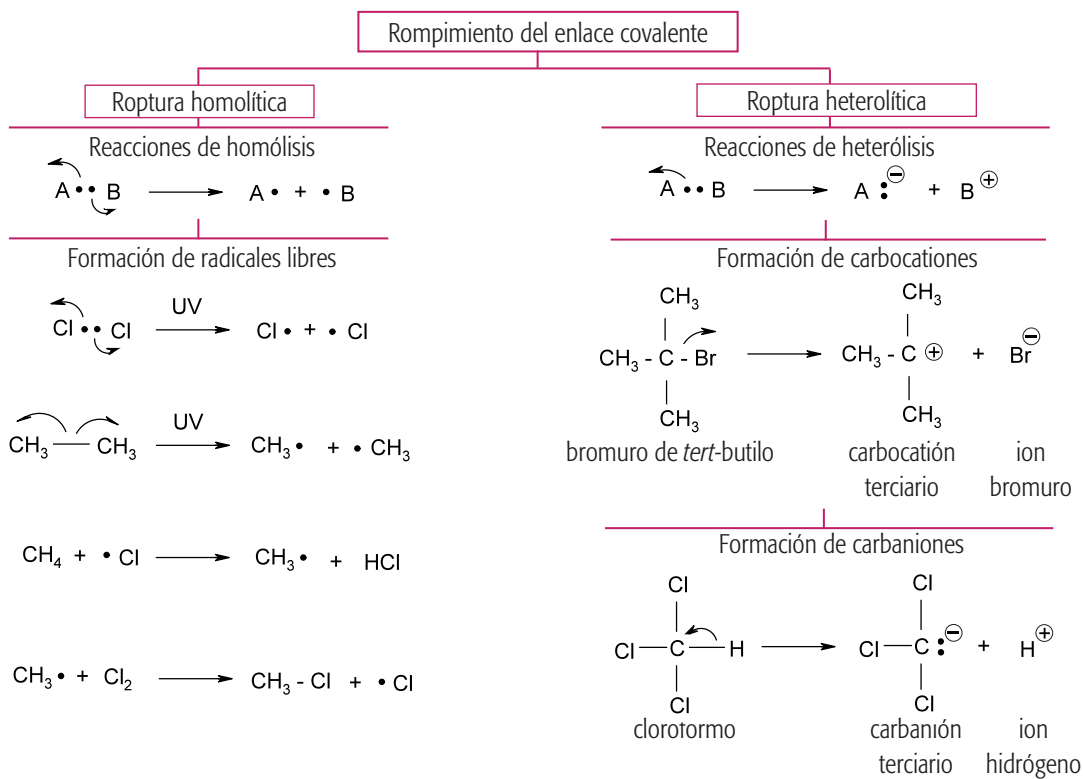


Las moléculas simétricas están conformadas por átomos que tienen diferente electronegatividad, pero por su arreglo geométrico hace que se anule esta polaridad, ejemplos de este tipo de compuestos no polares es el tetracloruro de carbono (CCl_4) y el dióxido de carbono (CO_2).



2.3 Rompimiento del enlace covalente: homólisis y heterólisis.

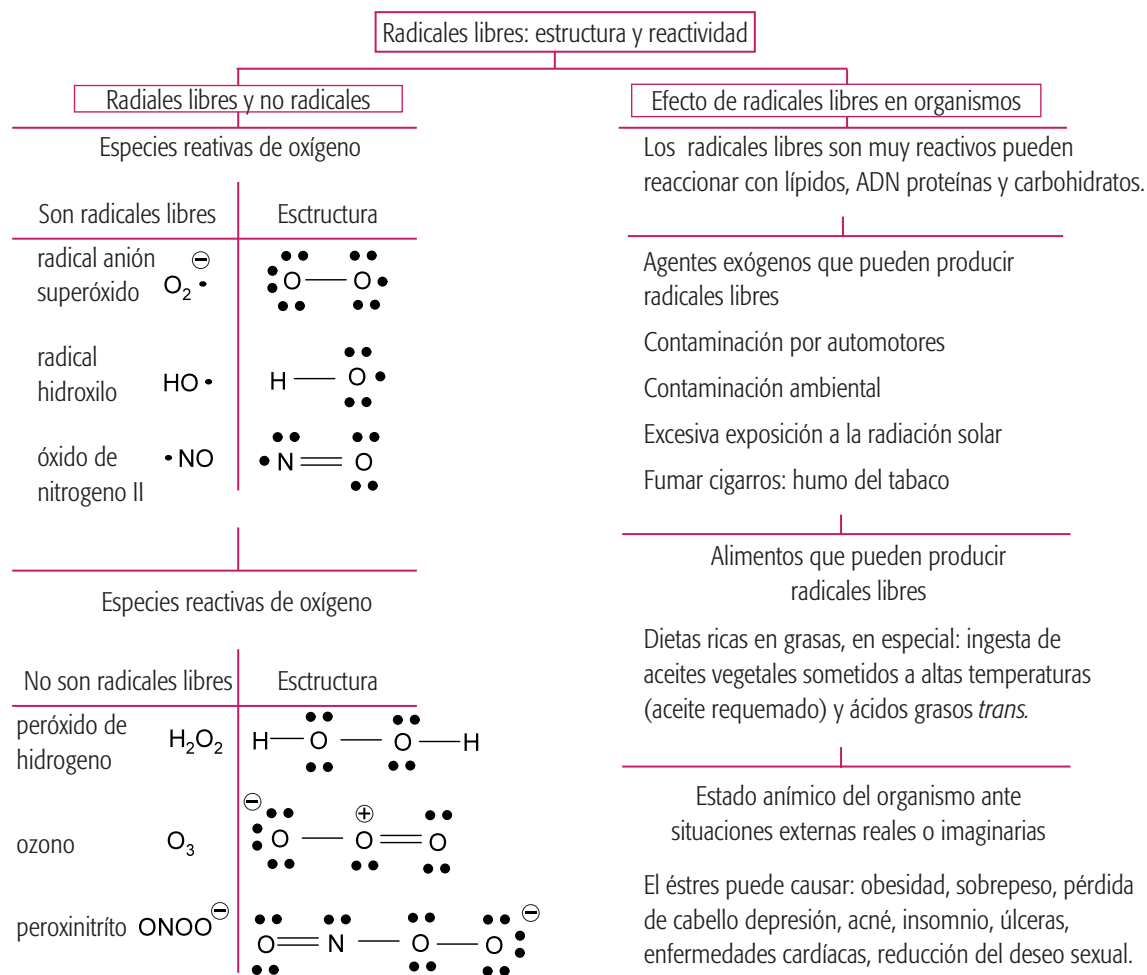
Esquema 2.9 Rompimiento del enlace covalente



2.3.1 Homólisis es la ruptura de un enlace covalente en el que los dos átomos que lo forman tienen la misma o similar electronegatividad por lo que cada átomo retiene su electrón que compartía y esto da lugar a la formación de dos radicales libres, los cuales pese a no tener carga son muy reactivos debido al electrón que queda desapareado.

Formación de radicales libres; su estructura y reactividad. Factores que catalizan la homólisis. Efecto de los radicales libres sobre los organismos vivos.

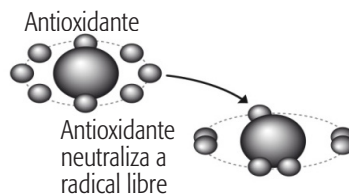
Esquema 2.10 Radicales libres: estructura y reactividad



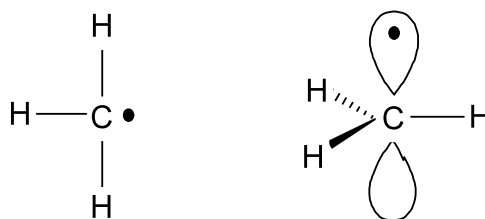
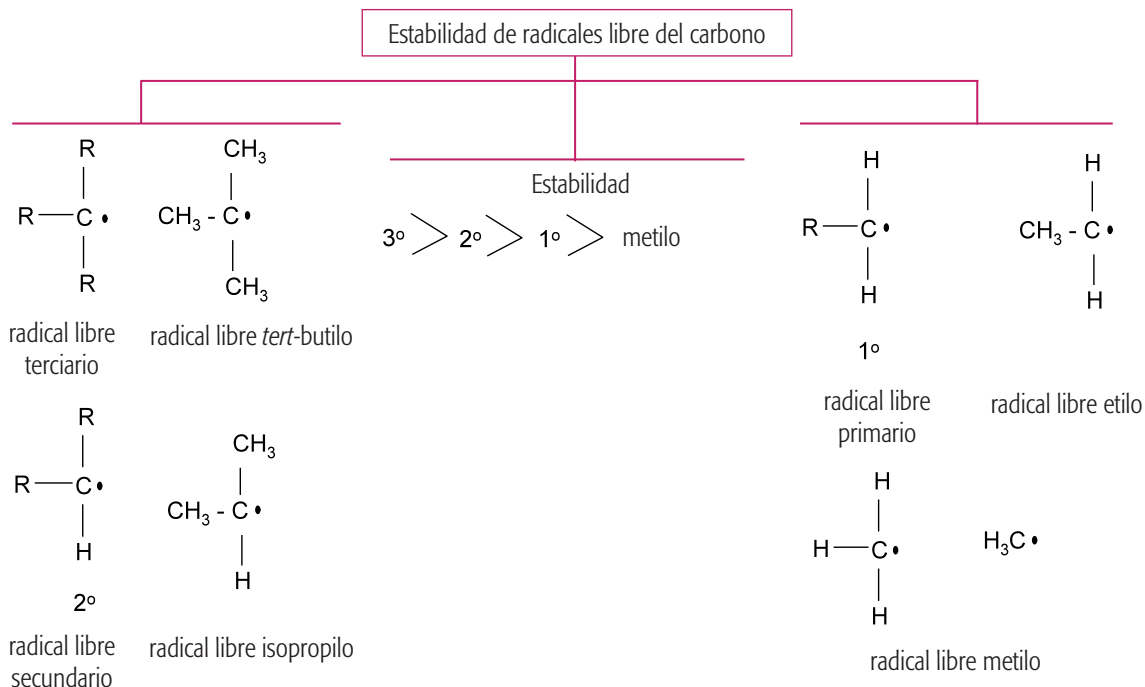
Especies reactivas de oxígeno (ROS)

El efecto de especies reactivas de oxígeno (ROS) en los organismos vivos produce el deterioro del ADN y la modificación de la estructura de las proteínas, además del proceso de peroxidación lipídica que lleva a la degradación y destrucción de la membrana celular; dando como consecuencia la modificación de las características estructurales y funcionales en un tejido vivo.

Los alimentos como el aguacate contienen antioxidantes, que son compuestos que inhiben la actividad (oxidación) de las especies reactivas de oxígeno.

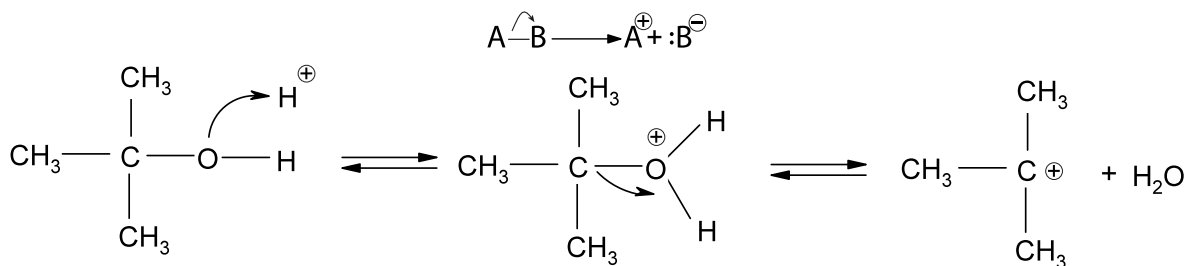


Esquema 2.11 Estabilidad de radicales libre del carbono

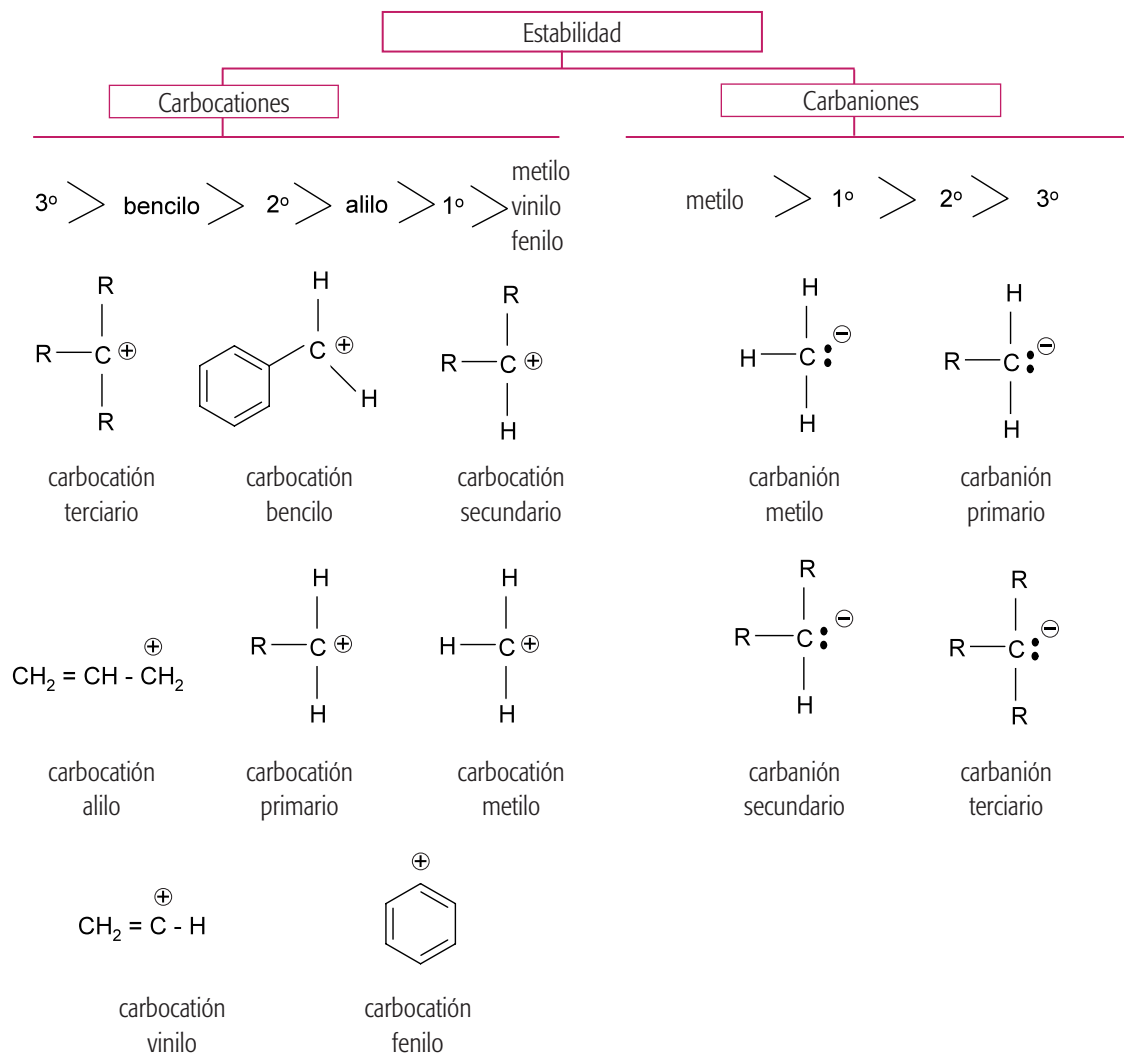


Radical libre metilo

2.3.2 La heterólisis es la ruptura de un enlace covalente muy polarizado, en donde el átomo que presenta mayor electronegatividad se lleva el par de electrones del enlace formando iones negativos llamados carbaniones, y por otra parte se forman los iones positivos conocidos como carbocationes o iones carbonio.



Esquema 2.12 Estabilidad de carbocationes y carbaniones



Tema 3

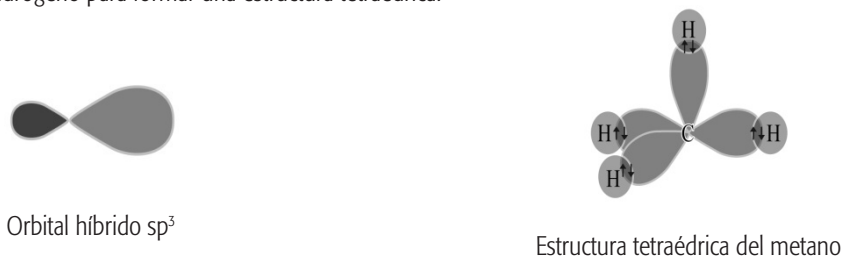
Alcanos

- 3.1 El metano como alcano típico; su estructura y tipo de enlace. La hibridación sp^3 característica de los alcanos. Orbitales sigma y sus propiedades
- 3.2 Reacciones de alcanos
 - 3.2.1 Sustitución por radicales libres; ejemplo: halogenación
 - 3.2.2 Pirólisis (Cracking)
 - 3.2.3 Combustión

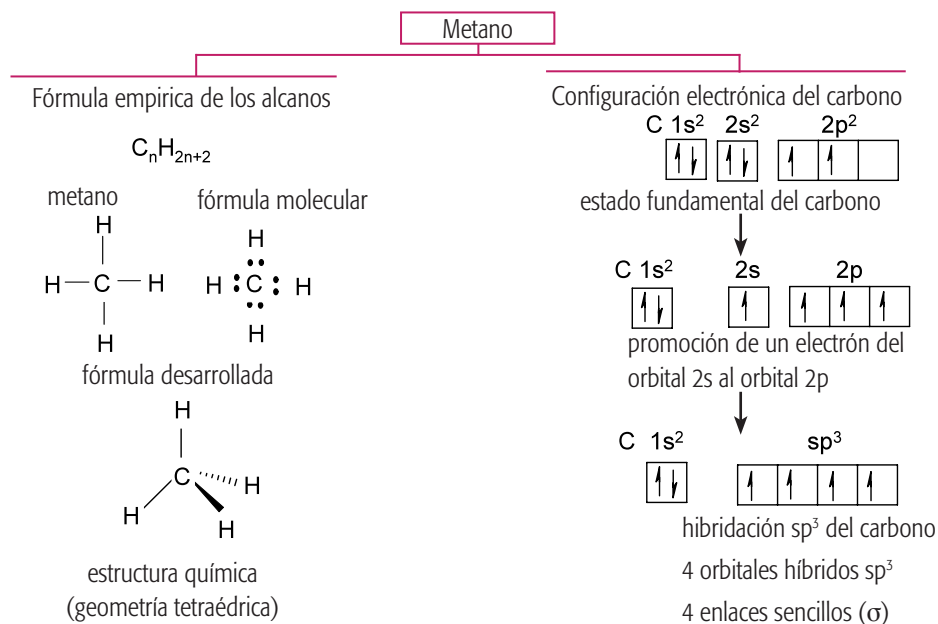


3.1 El metano como alcano típico; su estructura y tipo de enlace. La hibridación sp^3 característica de los alcanos. Orbitales sigma y sus propiedades

El metano es el hidrocarburo saturado más sencillo, el átomo de carbono presenta hibridación sp^3 la cual consiste en la combinación del orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$ para generar cuatro orbitales híbridos sp^3 , los cuales forman enlaces sencillos sigma con los 4 átomos de hidrógeno para formar una estructura tetraédrica.



Esquema 3.1 Metano

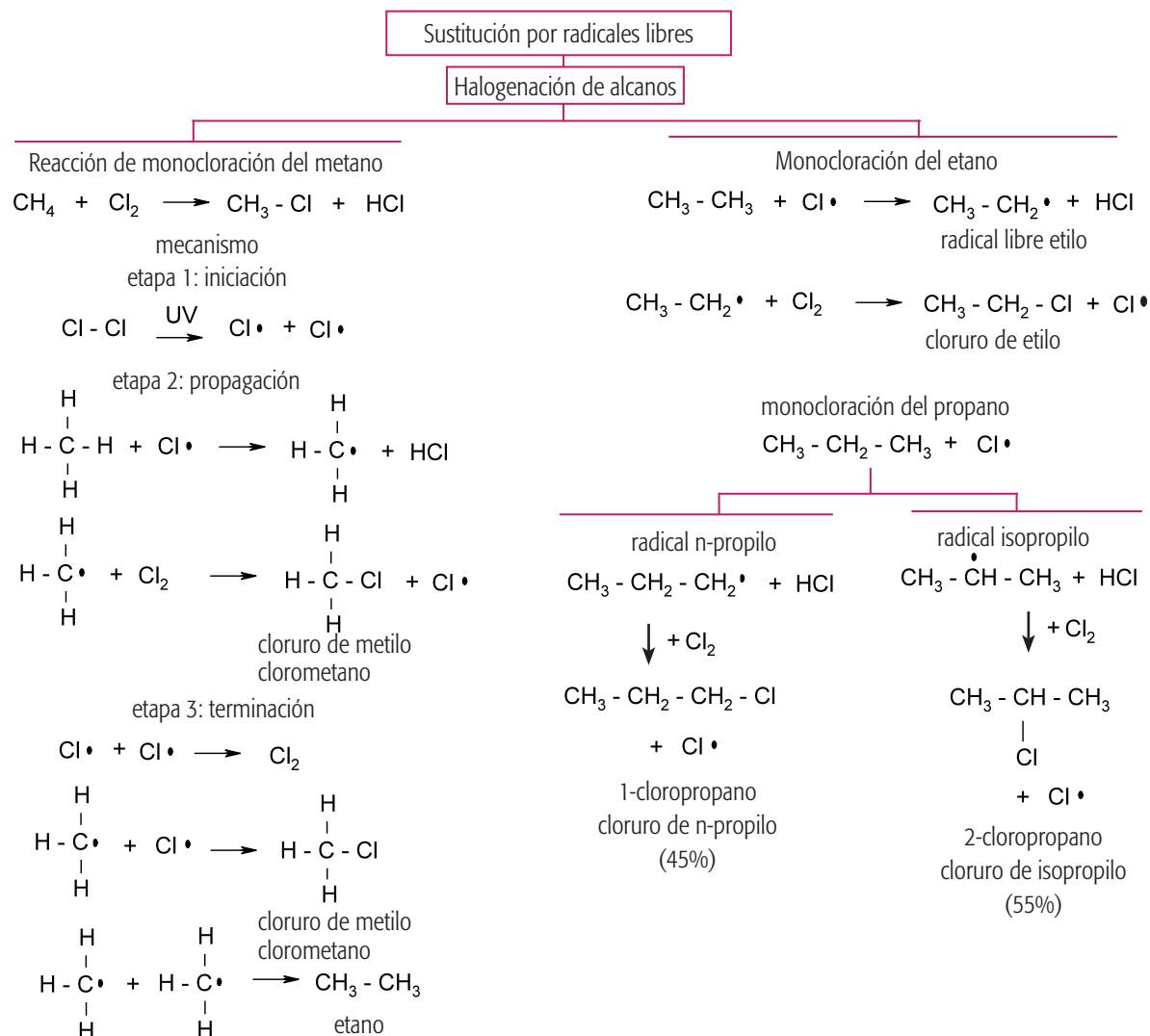


3.2 Reacciones de alcanos

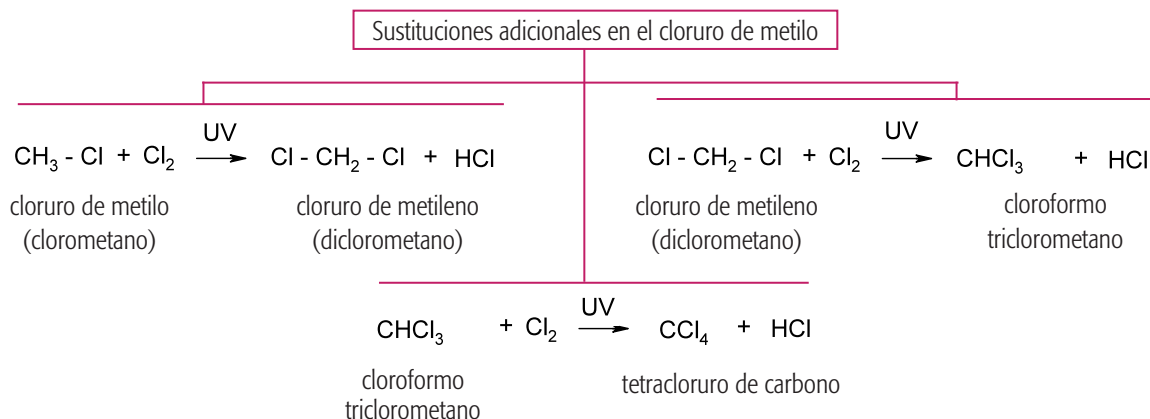
3.2.1 Sustitución por radicales libres; ejemplo: halogenación

La halogenación de los alcanos es un proceso químico mediante el cual se van a sustituir los átomos de hidrógeno por los halógenos (F, Cl, Br y I). El halógeno más comúnmente usado para este tipo de reacciones es el cloro (Cl_2), que se emplea en forma de gas, en presencia de luz y a temperatura ambiente. La bromación requiere de luz y temperatura ($125\text{ }^\circ\text{C}$), la reacción con flúor requiere condiciones especiales, ya que es explosiva y con yodo es endotérmica.

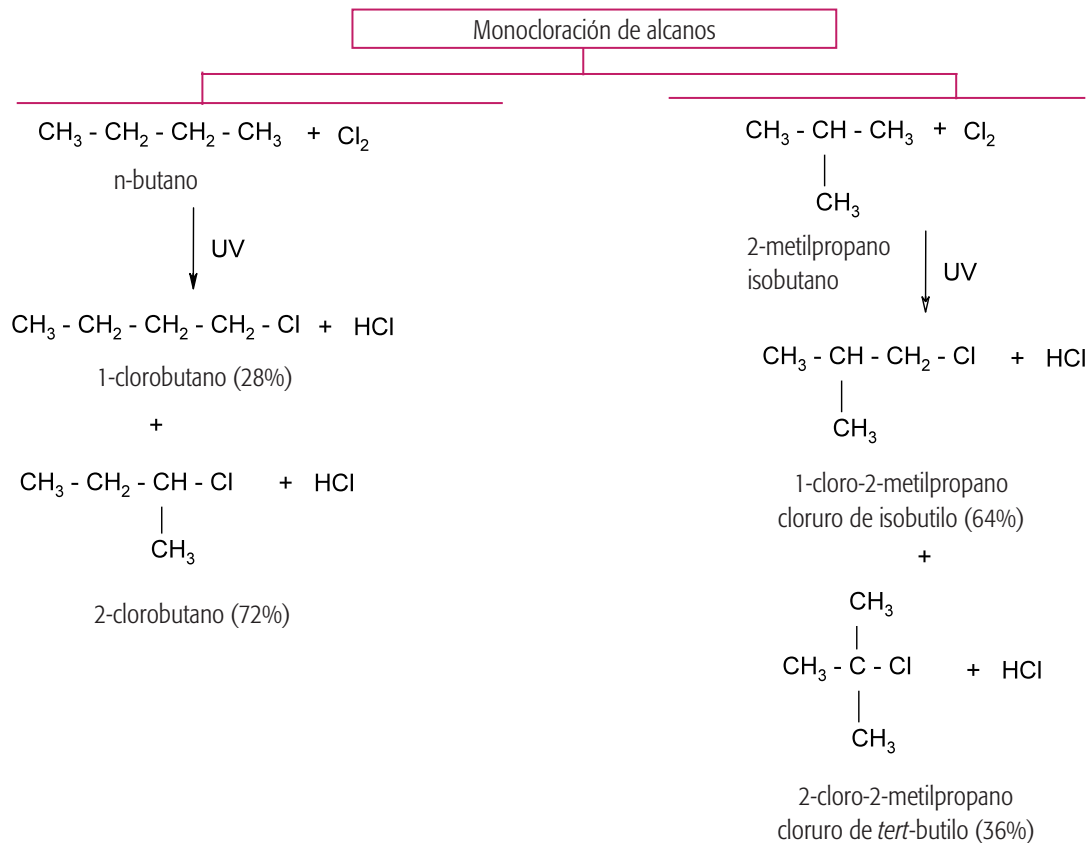
Esquema 3.2 Sustitución por radicales libres: halogenación



Cloruro de metilo ($\text{CH}_3\text{-Cl}$). Es un hidrocarburo que se comercializa como gas licuado comprimido, se emplea en la fabricación del sellador de silicón y en la fabricación de metil celulosa, entre otros productos.

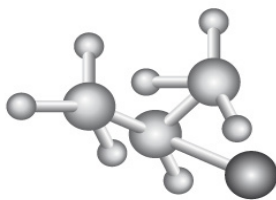
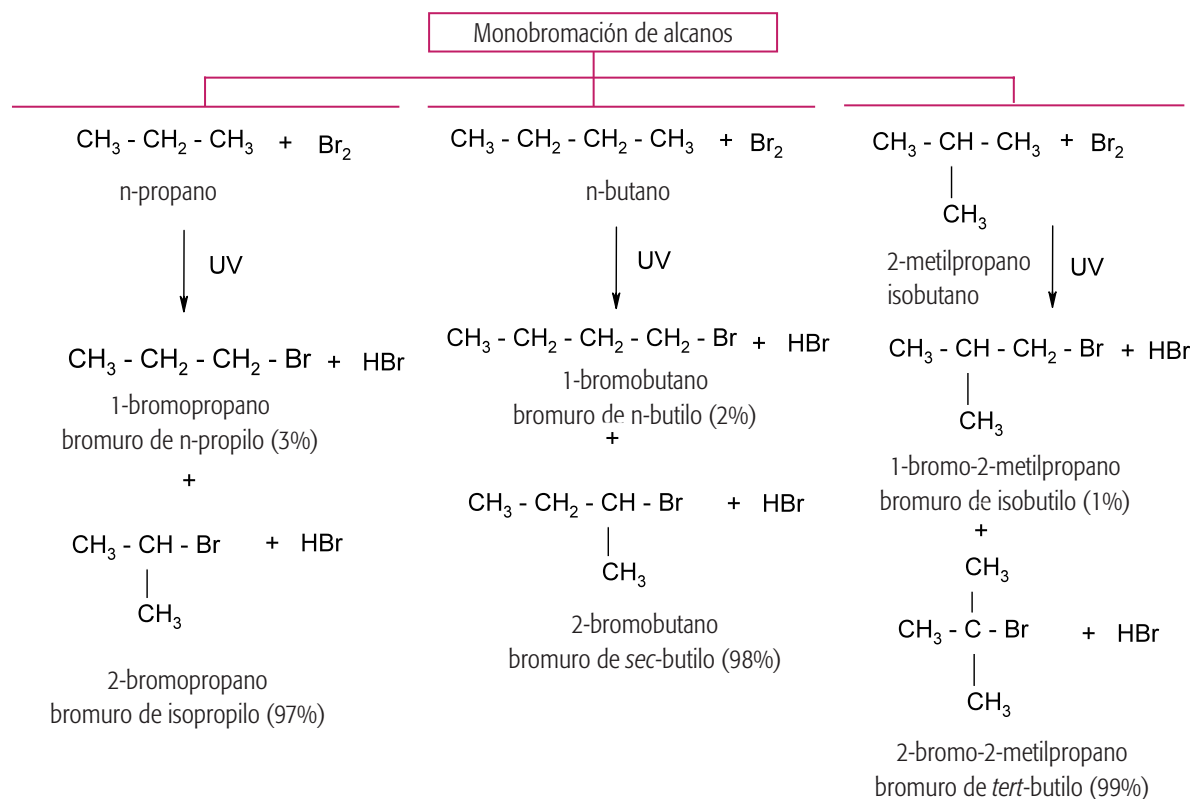


El cloruro de metileno o diclorometano es un líquido incoloro, tiene múltiples usos como disolvente, se usa en la limpieza de equipo de cómputo entre otras aplicaciones. El cloroformo se utiliza como materia prima en la industria química y como disolvente mientras que el tetracloruro de carbono actualmente, ya no se utiliza debido a su toxicidad.



La bromación es una reacción más regioselectiva que la cloración, por lo que se pueden formar isómeros constitucionales, en donde uno de ellos predomina más que otro de una manera significativa. Por ejemplo: la bromación del propano se realiza a 330 °C en fase vapor para dar un 97% de bromuro de isopropilo y 3% de bromuro de n-propilo.

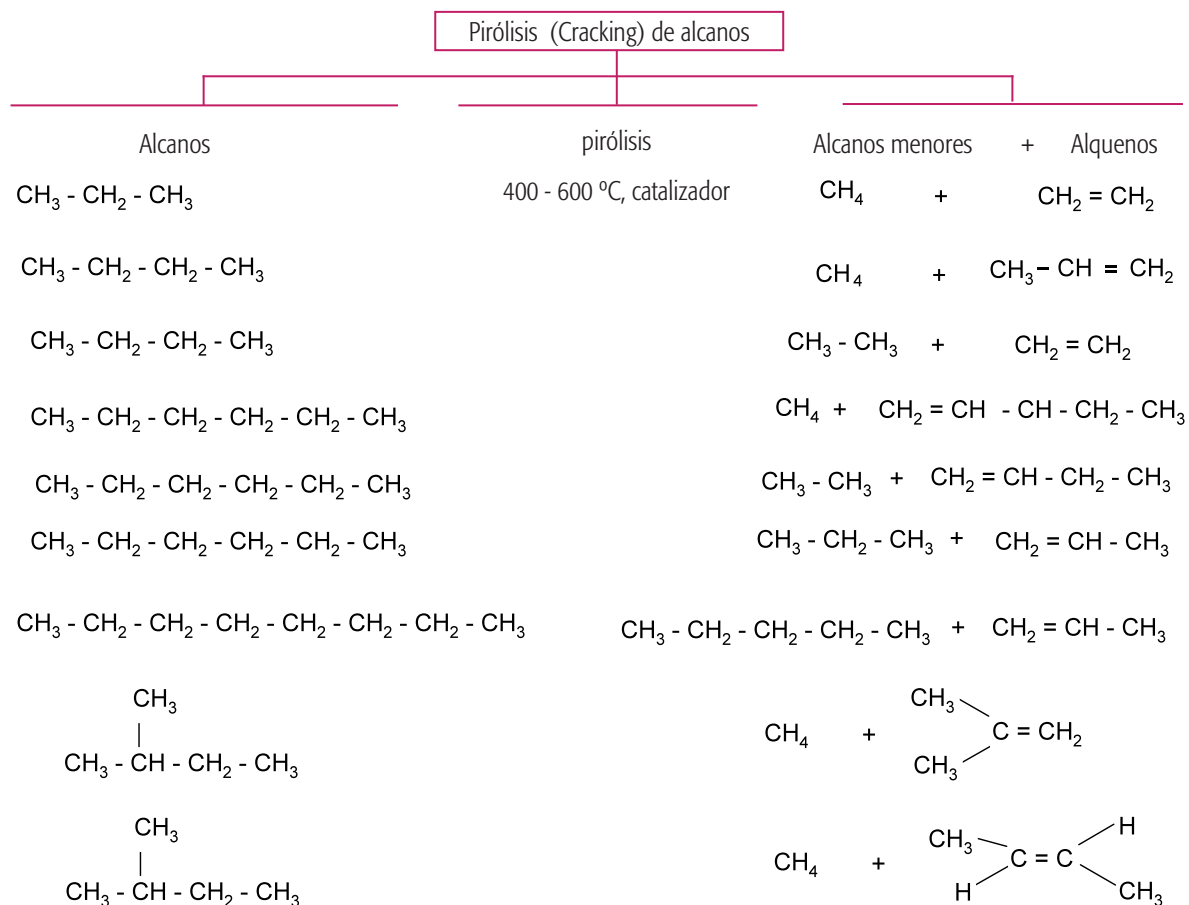
Esquema 3.3 Monobromación de alcanos



2-bromopropano

3.2.2 Pirólisis o cracking se define como la descomposición de un compuesto orgánico originada por calor en ausencia de oxígeno. Cuando se hace pasar un alcano a través de una cámara de calentamiento con temperatura entre 400-600°C se produce la fragmentación de estas moléculas en alcanos de peso molecular menor y en alquenos.

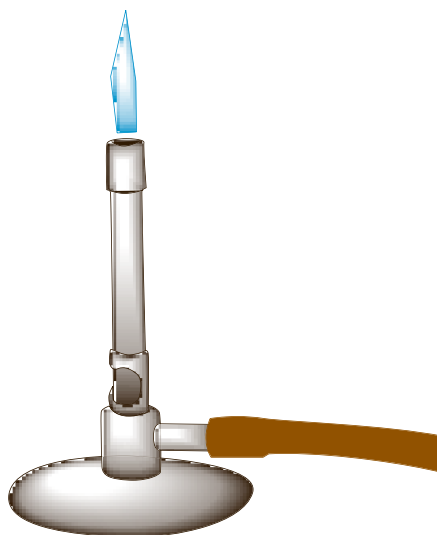
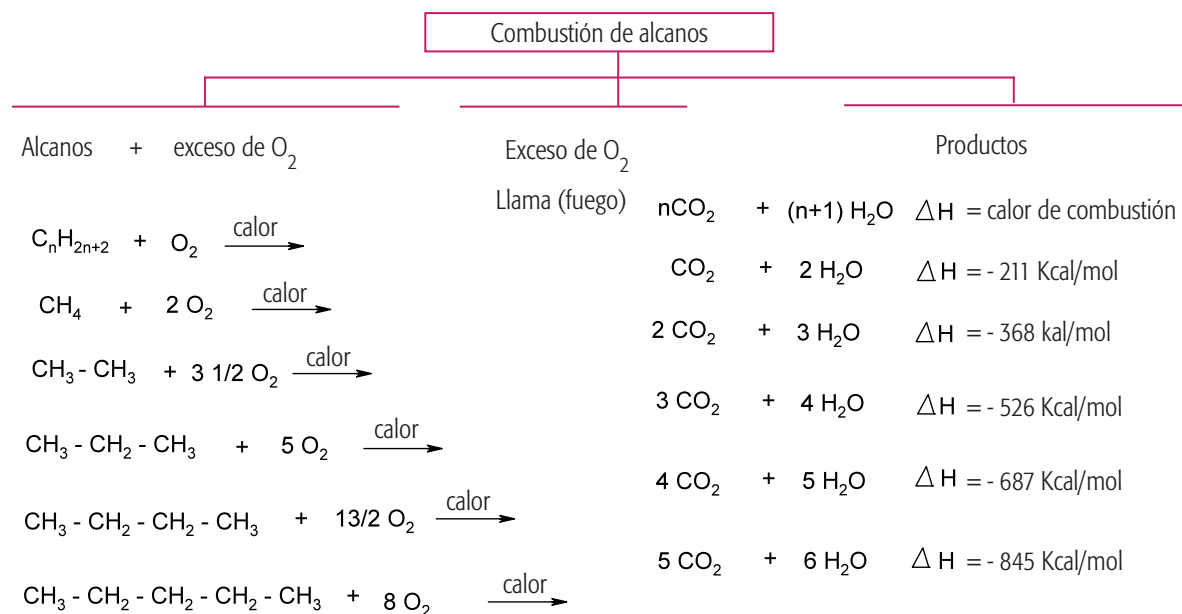
Esquema 3.4 Pirólisis de alcanos



3.2.3 Combustión de Alcanos

La combustión es un proceso de las moléculas orgánicas, en la cual los átomos de carbono de la molécula se combinan con el oxígeno convirtiéndose en moléculas de dióxido de carbono y los átomos de hidrógeno en agua. La combustión es una reacción exotérmica, el calor desprendido se llama calor de combustión.

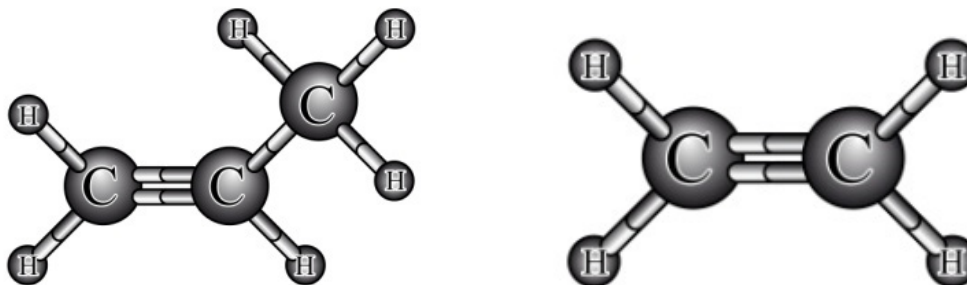
Esquema 3.5 Combustión de alcanos



Tema 4

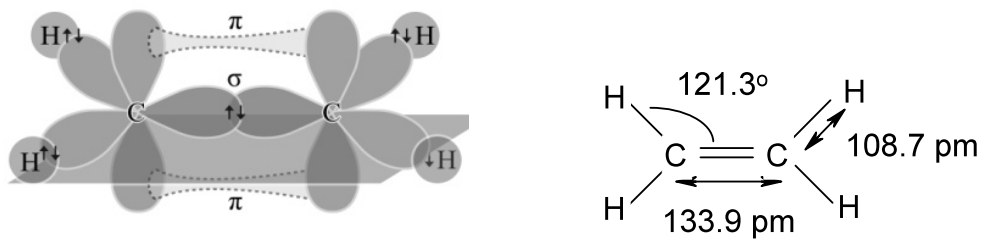
Alquenos

- 4.1 Estructura. La hibridación sp^2 y la formación del enlace π en los alquenos
- 4.2 Características de los enlaces π . Rigidez, isomería, polarización, efecto inductivo
- 4.3 Isomería *cis-trans* y *E-Z*: reacciones de adición característica de los alquenos
 - 4.3.1 Adición de haluros de hidrógeno
 - 4.3.2 Adición de ácido sulfúrico
 - 4.3.3 Adición de halógenos
 - 4.3.4 Hidratación de alquenos catalizada por ácidos
 - 4.3.5 Hidrogenación de alquenos
 - 4.3.6 Polimerización de alquenos. Obtención de polietileno: Polimerización catiónica y polimerización por radicales libres, su aplicación en la industria
- 4.4 Oxidación de alquenos: Reacciones con permanganato, ácido nítrico y ozono
- 4.5 Obtención de alquenos a partir de compuestos halogenados
- 4.6 Identificación de alquenos
- 4.7 Dienos acumulados, dienos conjugados y dienos aislados



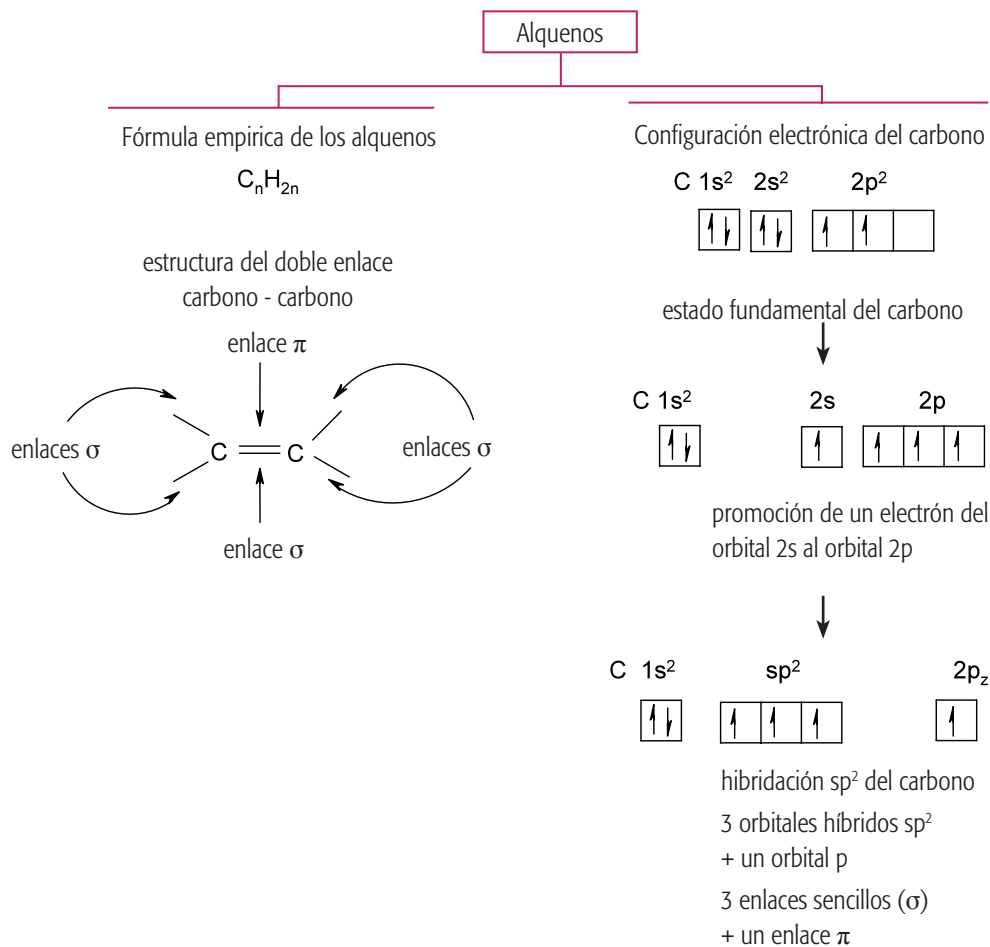
4.1 Estructura. La hibridación sp^2 y la formación del enlace π en los alquenos

Los alquenos u olefinas son hidrocarburos insaturados que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. El alqueno más simple es el eteno o etileno, es una molécula coplanar debido a que los núcleos de sus átomos se encuentran en el mismo plano. El etileno se usa en la industria para la obtención de polímeros (polietileno). Se considera una hormona vegetal en la maduración de cítricos (limones, naranjas) y de algunas frutas como plátanos.



Eteno (etileno)

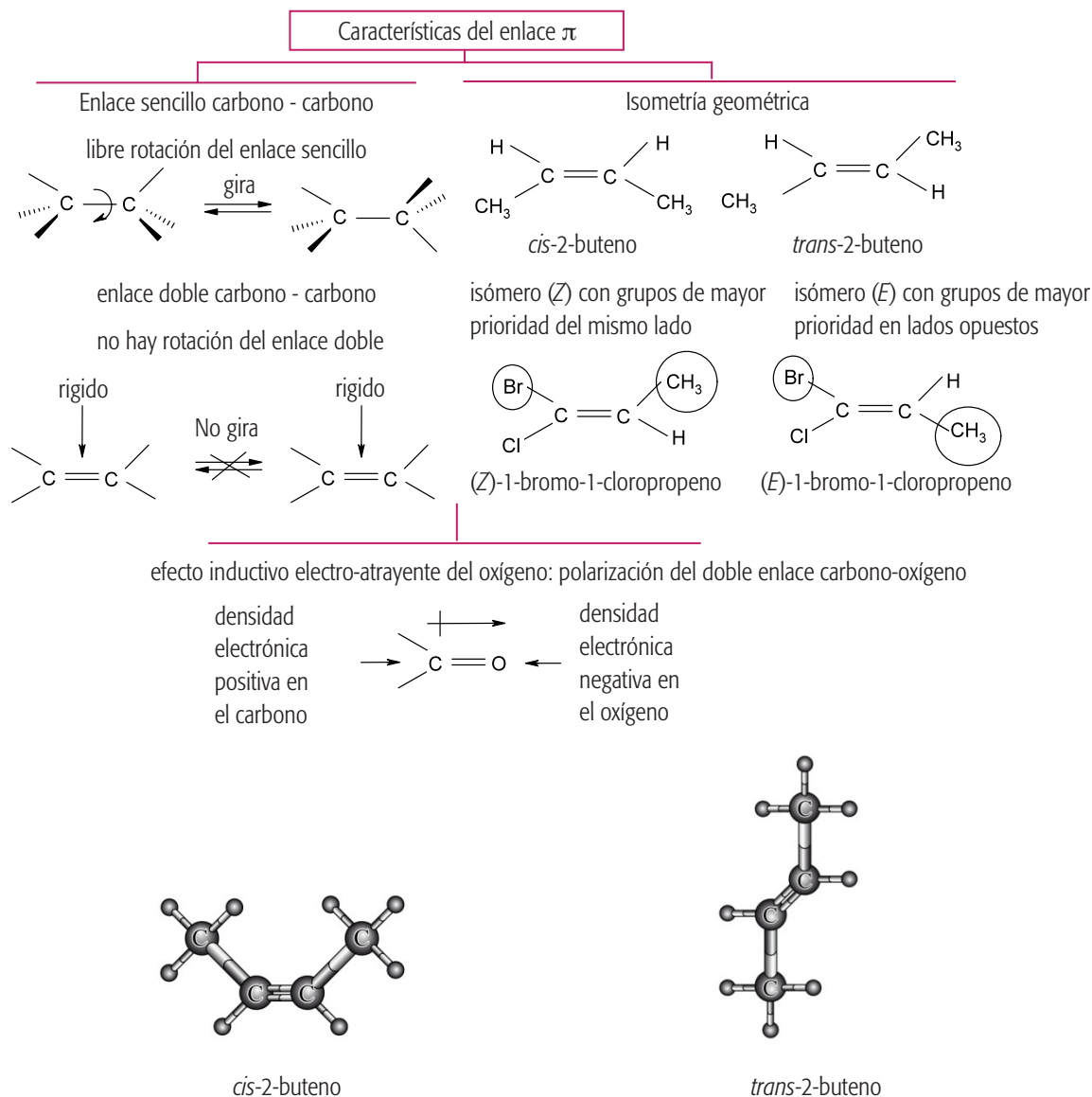
Esquema 4.1 Formación del enlace π en los alquenos e hibridación sp^2



4.2 Características de los enlaces π . Rigidez, isomería, polarización, efecto inductivo.

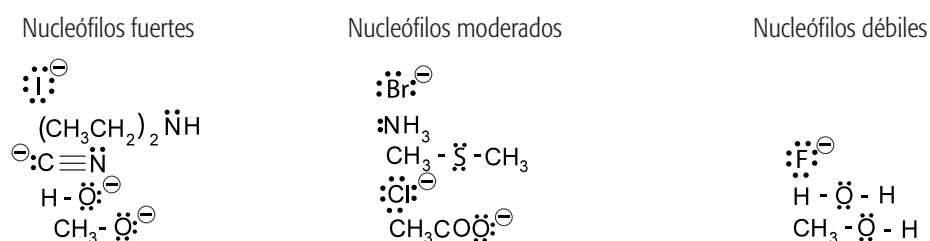
Los enlaces moleculares π se forman por el traslape de los orbitales atómicos p en la hibridación sp^2 . El enlace π es más débil (más reactivo) que el enlace σ . La isomería *cis-trans* o isomería geométrica es una característica de los alquenos, en el isómero *cis* los sustituyentes están en el mismo lado del doble enlace y en el isómero *trans*, se encuentran en lados opuestos, ambos tienen la misma fórmula condensada pero diferente arreglo en el espacio y presentan diferentes propiedades físicas y químicas.

Esquema 4.2 Enlace π



4.3 Reacciones de adición característica de los alquenos

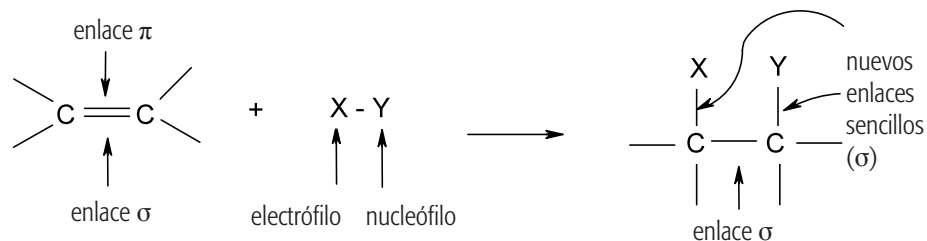
Los alquenos tienen una característica importante, la posición de los electrones π ; estos se encuentran alejados de los núcleos de los átomos del enlace carbono-carbono y por lo tanto son retenidos con menor fuerza, por lo que están expuestos a sufrir un ataque por un electrófilo (molécula o grupo con carga parcial o formal positiva), para formar un enlace σ y un carbocatión que puede tener afinidad por un nucleófilo. Un nucleófilo es una especie química que contiene un par de electrones o una carga negativa que puede ceder o compartir con un electrófilo, el cual puede aceptar un par de electrones para formar un enlace.



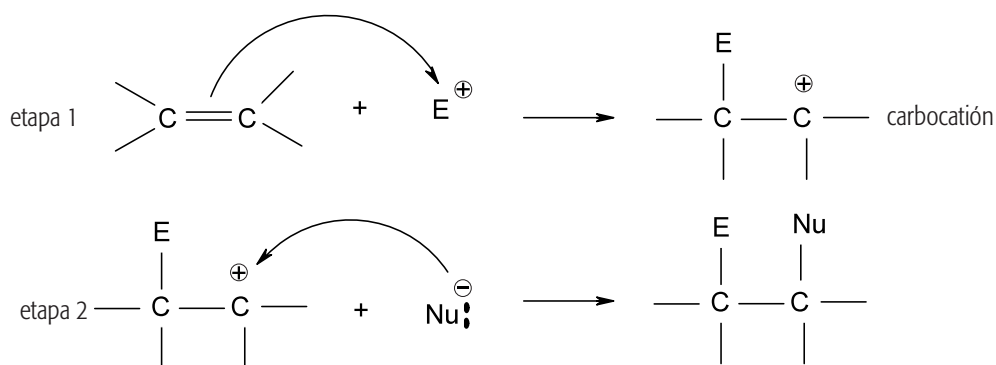
Esquema 4.3 Adición electrofílica al doble enlace carbono - carbono

Adición electrofílica al doble enlace carbono - carbono

Reacción General



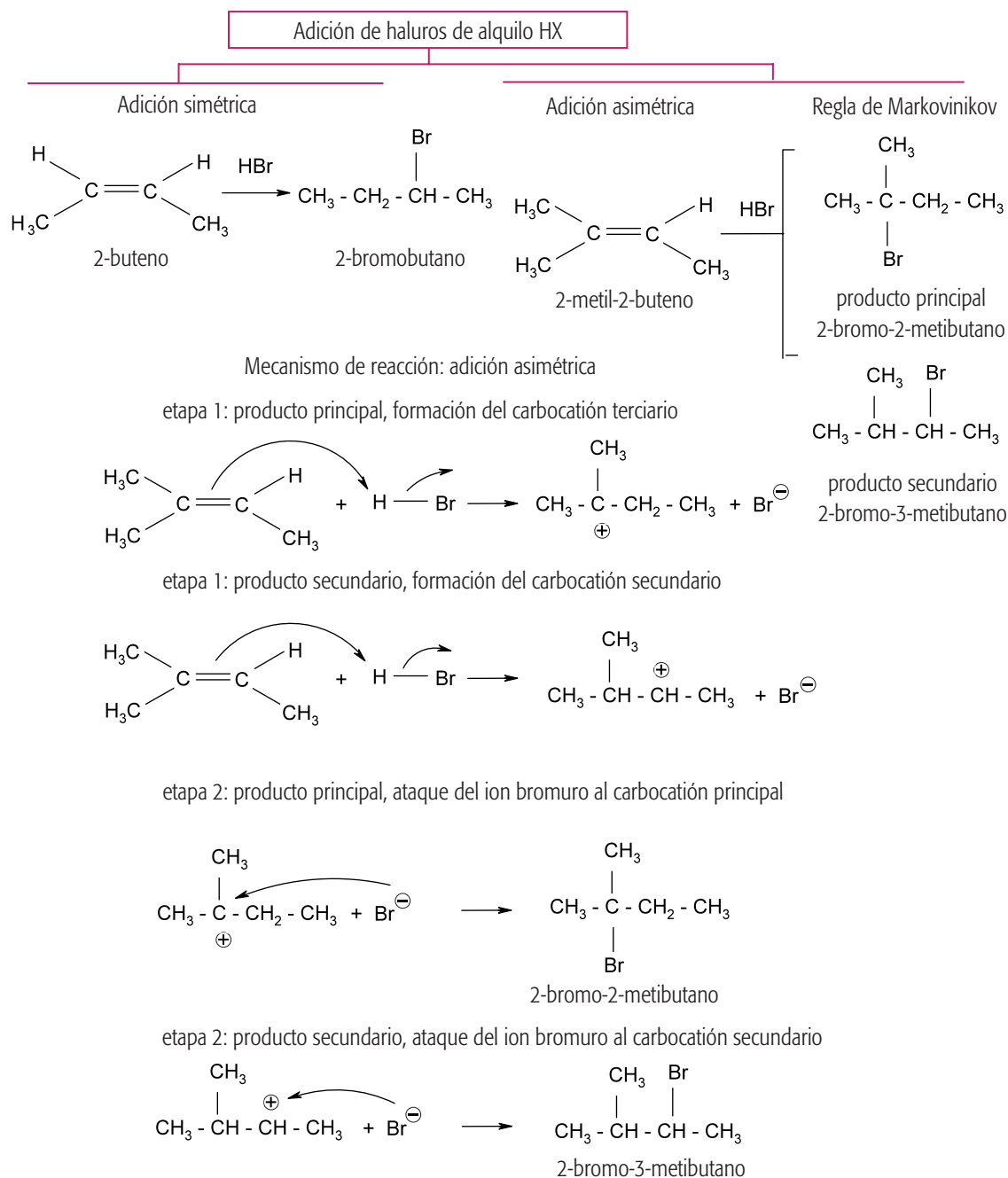
Mecanismo general de la adición electrofílica a alquenos



4.3.1 Adición de haluros de hidrógeno

Los alquenos reaccionan con reactivos simétricos como el hidrógeno (H-H) o un halógeno (X-X) o con moléculas asimétricas como el ácido clorhídrico (HCl). Cuando los carbonos del doble enlace tienen sustituyentes iguales y/o el reactivo de adición es simétrico, también la adición es simétrica, pero cuando los sustituyentes de los carbonos del doble enlace son diferentes y el reactivo es asimétrico, la adición es asimétrica. La regla de Markovnikov indica que cuando un reactivo asimétrico como el HCl reacciona con un alqueno, el átomo de hidrógeno se acopla al carbono con el mayor número de átomos de hidrógeno y el halógeno al carbono más sustituido, es decir en esta adición ocurre la formación del carbocatión más estable.

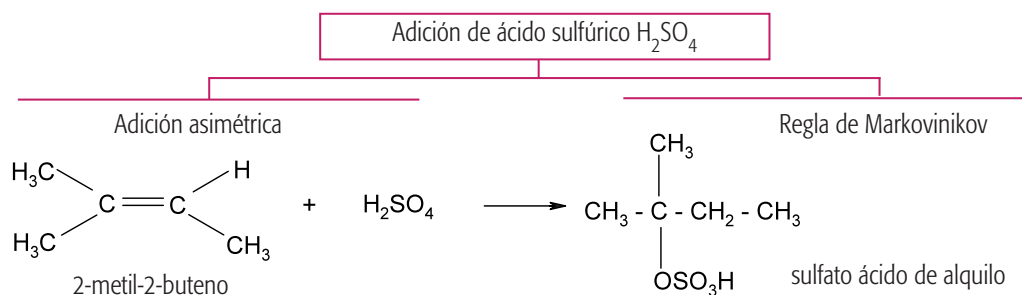
Esquema 4.4 Adición de haluros de alquilo



4.3.2 Adición de ácido sulfúrico

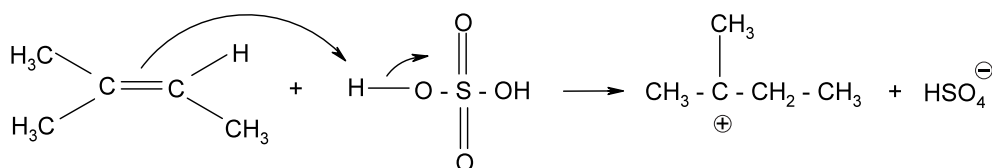
Los alquenos reaccionan con el ácido sulfúrico concentrado y frío formando sulfatos ácidos de alquilo, los cuales se producen por adición de un átomo de hidrógeno a un carbono del enlace π y la adición del ión bisulfato, al otro carbono del mismo enlace π . Estos compuestos también se conocen como ésteres del ácido sulfúrico, los cuales pueden convertirse a alcoholes al reaccionar en caliente con agua.

Esquema 4.5 Adición de ácido sulfúrico

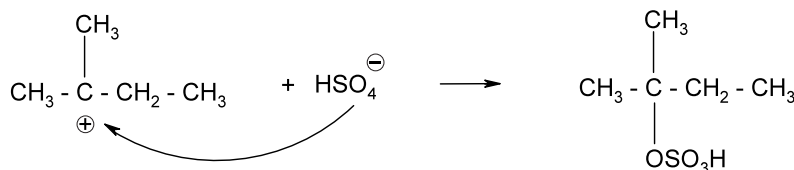


Mecanismo de reacción: adición asimétrica

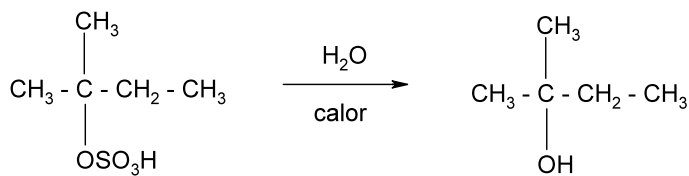
etapa 1: formación del carbocatión terciario



etapa 2: ataque del ion bisulfato al carbocatión



conversion del sulfato de alquilo a un alcohol

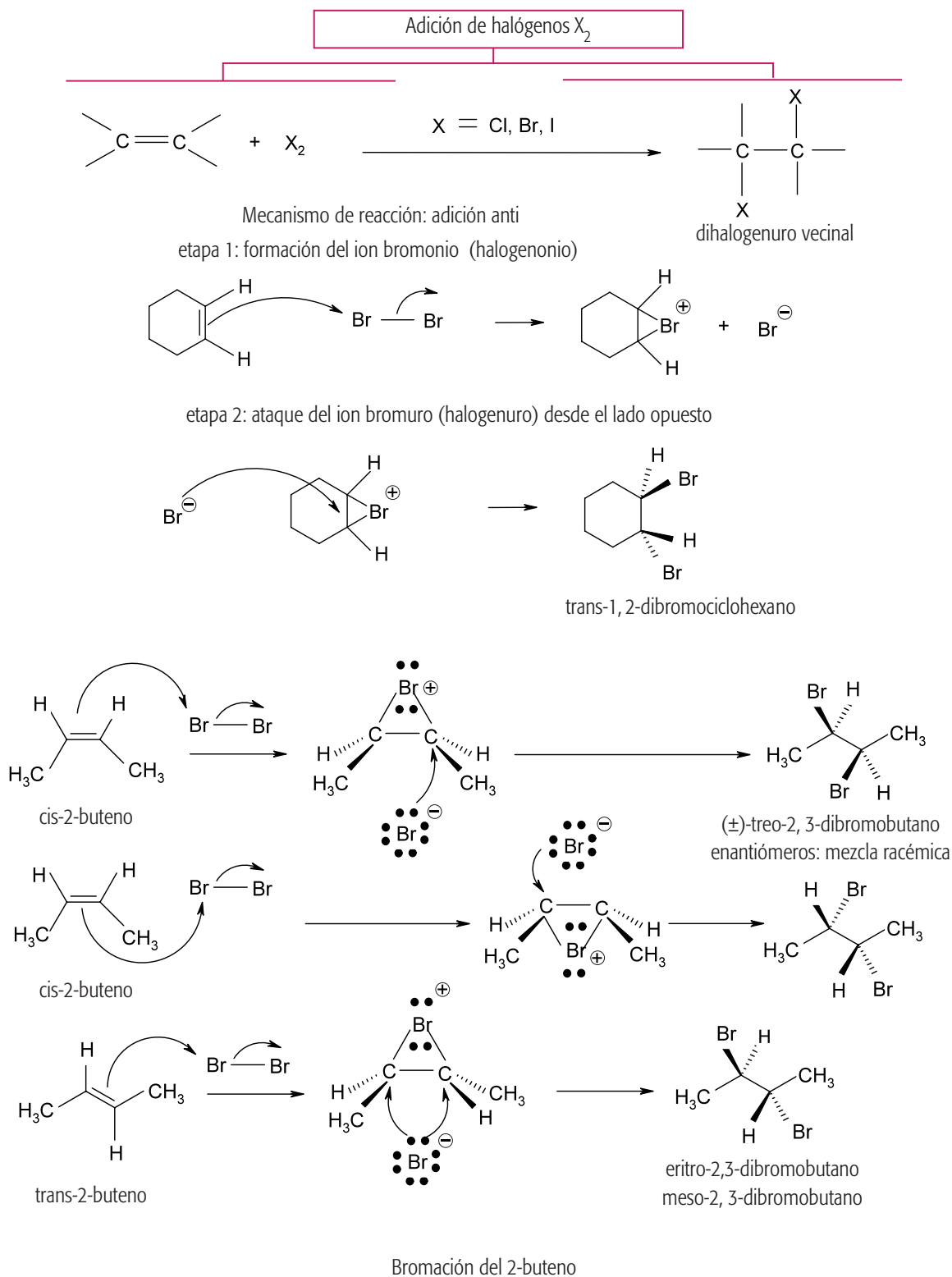


2-metil-2-butanol

4.3.3 Adición de halógenos

La halogenación de alquenos se efectúa principalmente con cloro y bromo para dar como producto un dihalogenuro vecinal.

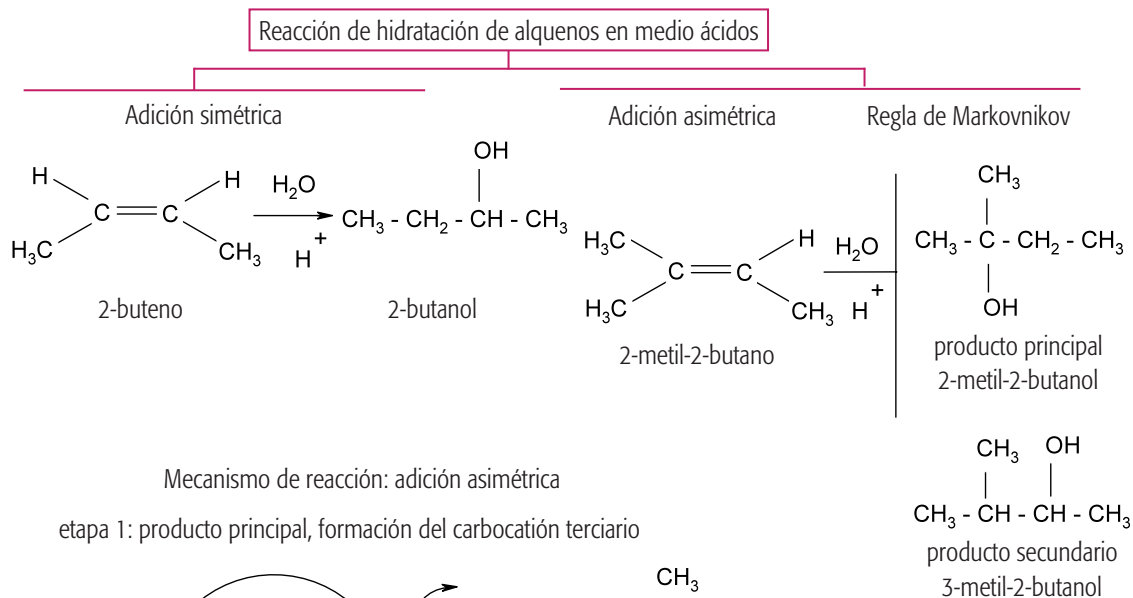
Esquema 4.6 Adición de halógenos



4.3.4 Hidratación de alquenos catalizada por ácidos

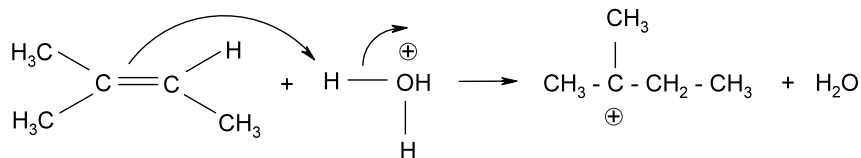
Los alquenos reaccionan con el agua en presencia de ácidos como catalizadores, dando como producto alcoholes, esta es una reacción de adición que sigue la regla de Markovnikov.

Esquema 4.7 Hidratación de alquenos catalizada por ácidos

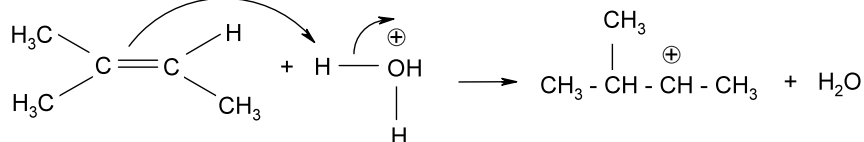


Mecanismo de reacción: adición asimétrica

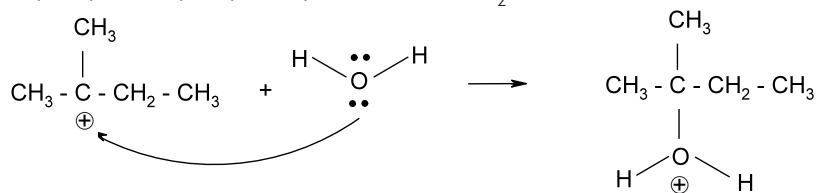
etapa 1: producto principal, formación del carbocatión terciario



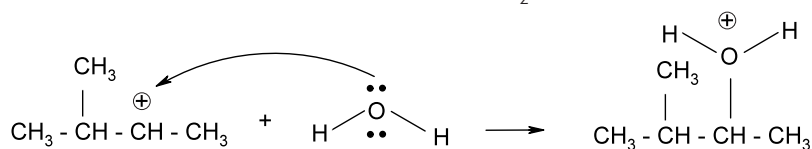
etapa 1: producto secundario, formación del carbocatión secundario



etapa 2: producto principal, ataque nucleofílico del H₂O

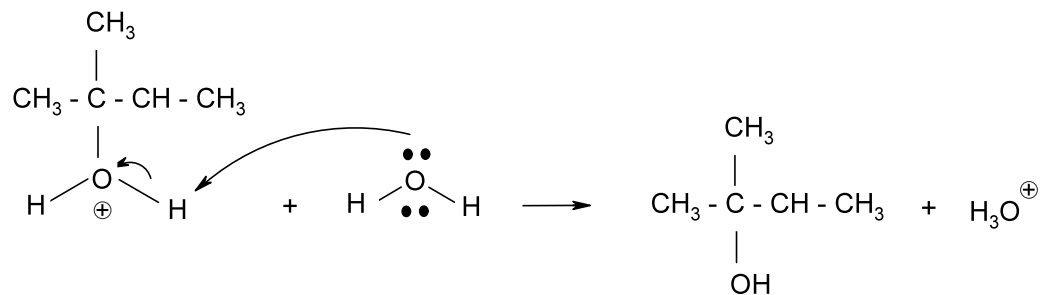


etapa 2: producto secundario, ataque nucleofílico del H₂O

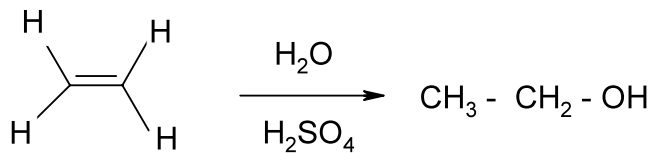
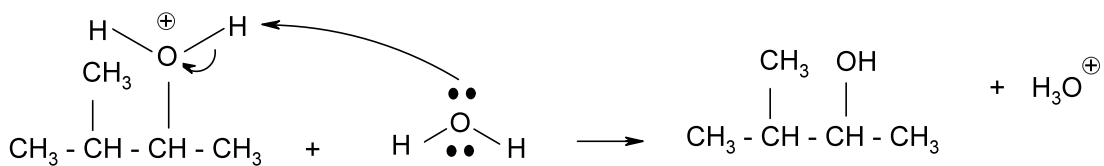


Continúa esquema

etapa 3: producto principal, pérdida del protón



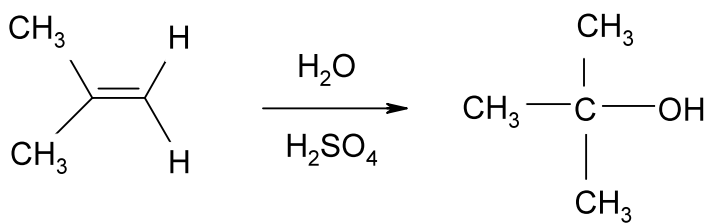
etapa 3: producto secundario, pérdida del protón



etano

etanol

Adición de H₂O al eteno en medio ácido (adición simétrica)



isobuteno

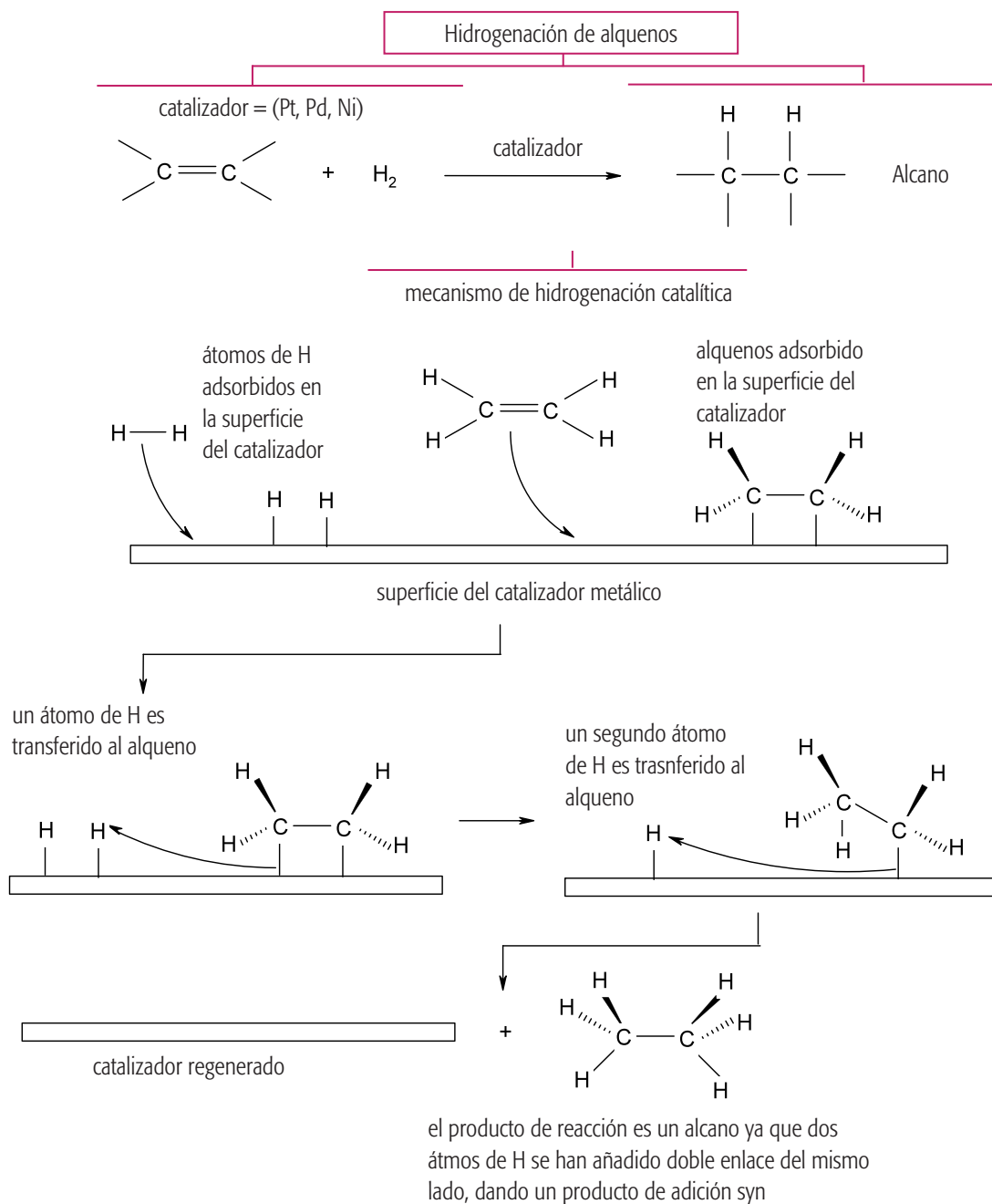
alcohol *tert*-butílico

Adición de H₂O al isobuteno en medio ácido (adición asimétrica)

4.3.5 Hidrogenación de alquenos

La hidrogenación es la adición de hidrógeno al doble enlace carbono – carbono (enlace π), para la obtención de alcanos, utilizando como catalizadores platino, paladio o níquel, en donde el paladio se encuentra en forma de polvo adsorbido en carbón (Pd/C).

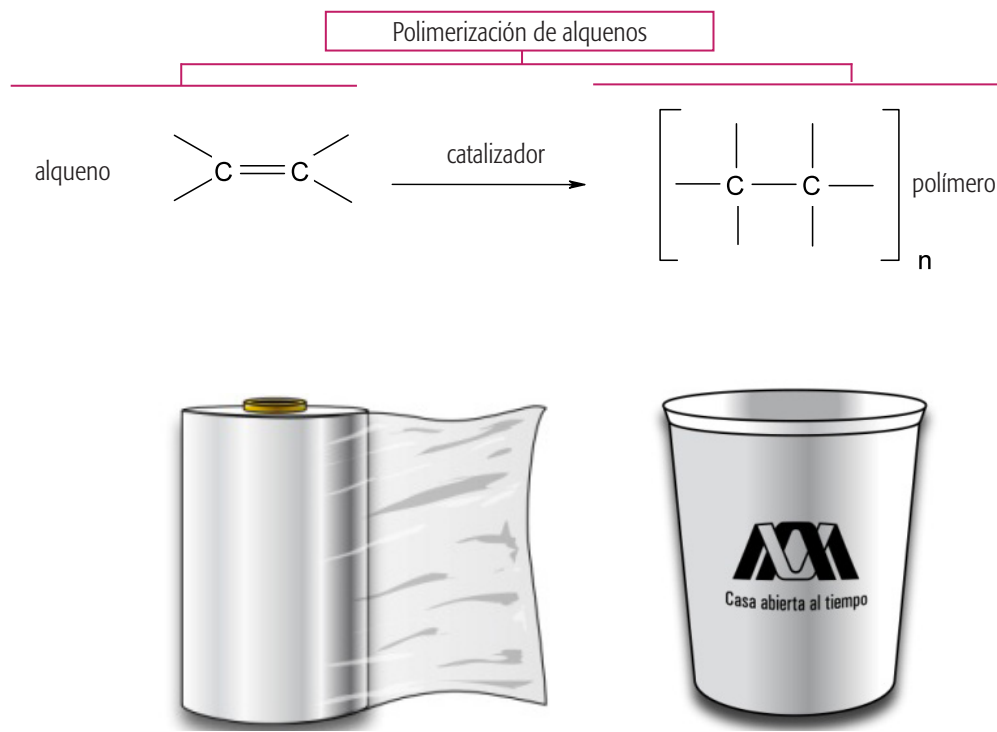
Esquema 4.8 Hidrogenación de alquenos



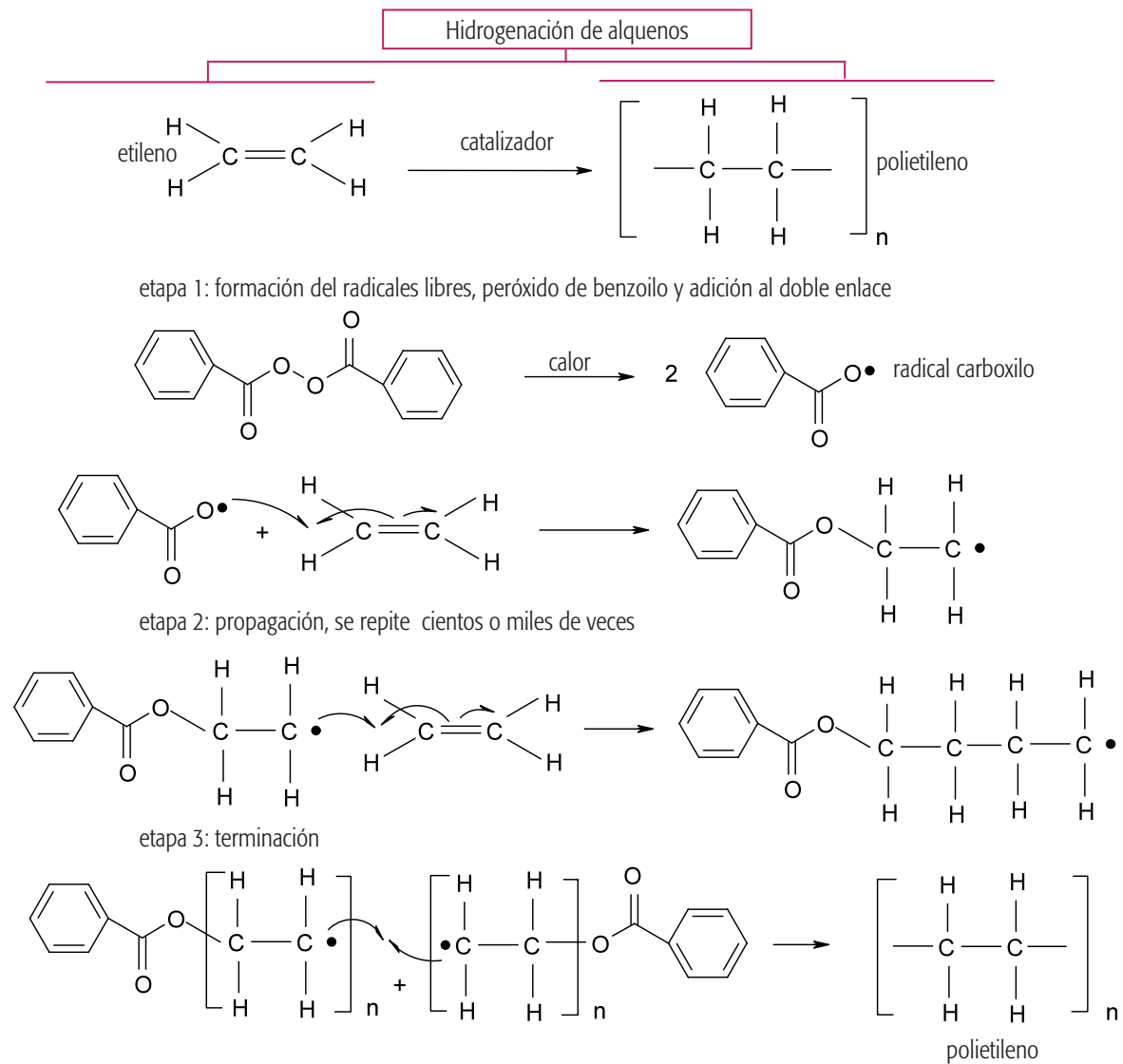
4.3.6 Polimerización de alquenos. Obtención de polietileno: Polimerización catiónica y Polimerización por radicales libres, su aplicación en la industria

En la producción de polietileno, un aspecto importante es utilizar etileno puro, se requiere de un reactor de alta presión, para llevar a cabo la polimerización rápida y tener un equipo para la compresión, para trabajar a 1000 atm bajo un control estricto de la temperatura, ya que la reacción es exotérmica. La polimerización se efectúa en presencia de catalizadores que producen radicales libres. El polietileno se utiliza en la fabricación de bolsas, botellas, aislantes para cables, tubería de riego, envases industriales entre otros.

Esquema 4.9 Polimerización de alquenos



Esquema 4.10 Polimerización de alquenos: etileno



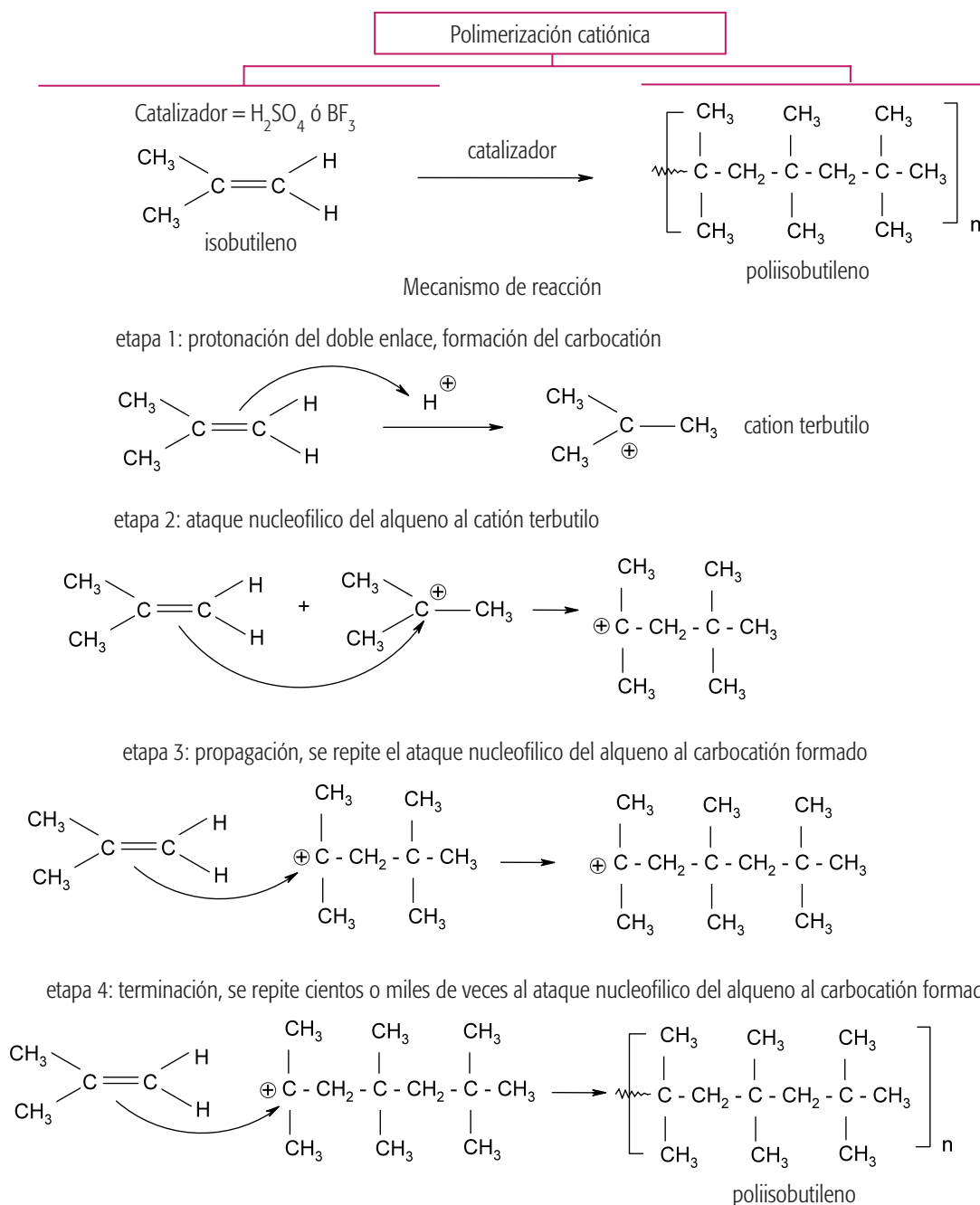
Polimerización Catiónica. Etapas

Iniciación: Se adiciona un ácido en donde los electrones π del alqueno atrapan al protón, generándose de esta manera un carbocatión.

Propagación: El carbocatión formado ataca a los electrones π de la otra molécula, formándose un nuevo carbocatión y así continua la reacción.

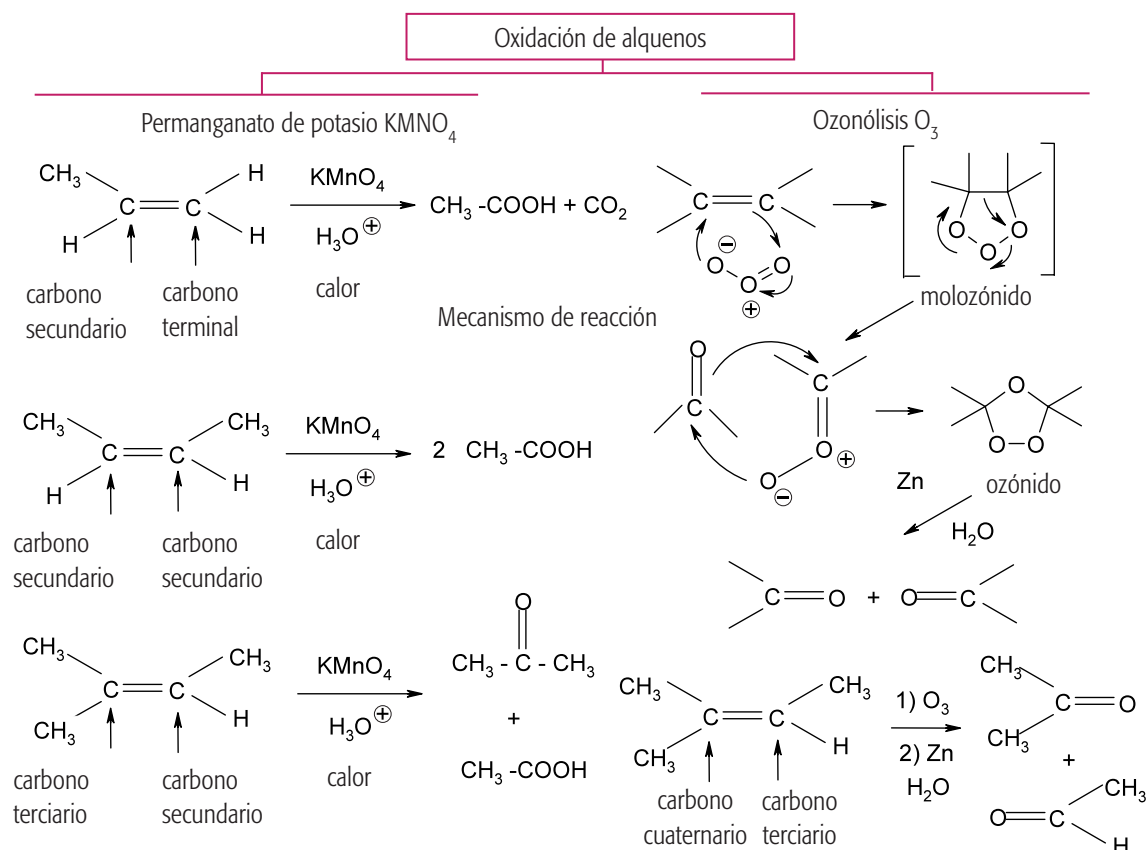
Terminación: La cadena deja de crecer y en ese momento el carbocatión reacciona con el anión.

Esquema 4.11 Polimerización de alquenos: polimerización catiónica

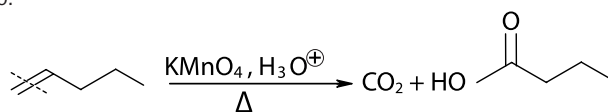


4.4 Oxidación de alquenos: Reacciones con permanganato, ácido nítrico y ozono

Esquema 4.12 Oxidación de alquenos



El permanganato de potasio ($KMnO_4$) es un agente oxidante fuerte, que se utiliza en la oxidación de alquenos en medio ácido o básico y calentamiento, los alquenos son transformados en aldehídos pero la reacción continúa hasta la formación de ácidos carboxílicos. Los alquenos terminales en su proceso de oxidación con permanganato de potasio liberan dióxido de carbono y la formación del ácido carboxílico.

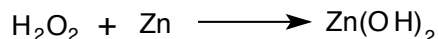


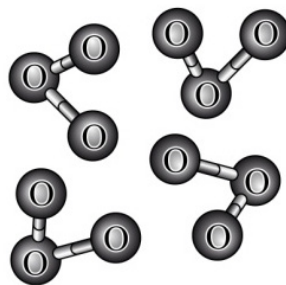
Oxidación del 1-penteno con $KMnO_4$ en medio ácido y calor

Ozonólisis reductiva

El ozono en presencia de un alqueno asimétrico (un carbono cuaternario y un carbono terciario formando el doble enlace carbono-carbono) da como producto de reacción un molozónido, especie química inestable, que inmediatamente sufre un rearrreglo para dar una molécula más estable llamado ozónido, y este en presencia de agua da dos productos: una cetona y un aldehído.

Como subproducto de la reacción se forma el peróxido de hidrógeno que también es un agente oxidante (H_2O_2) transformando al aldehído en ácido carboxílico, para evitar esta oxidación se agrega Zn metálico para detener la oxidación.



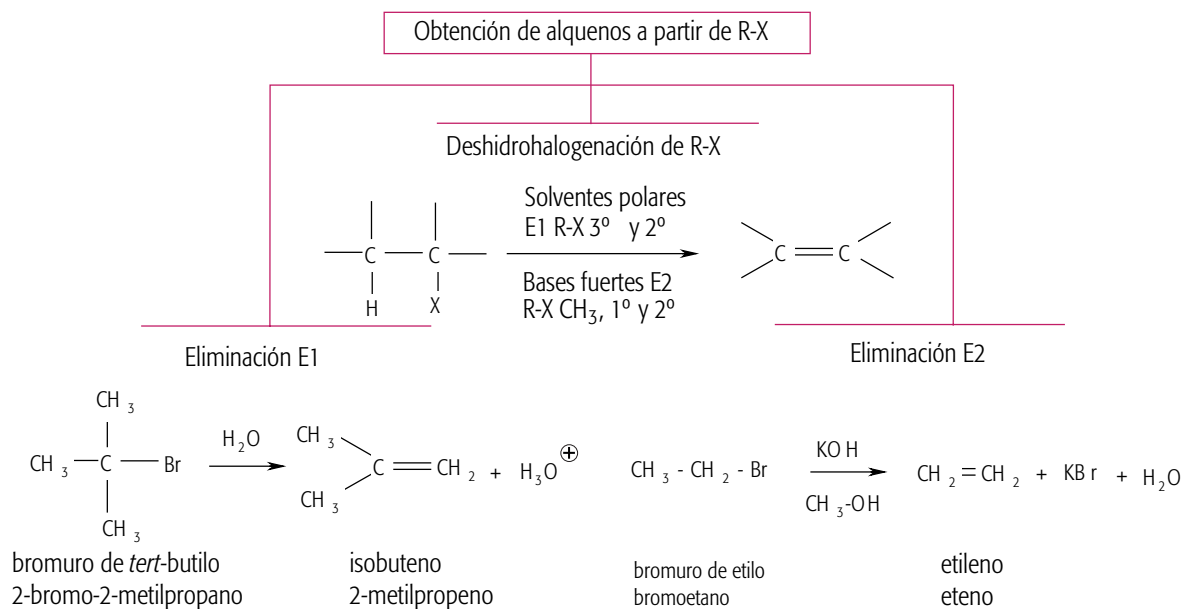


Moléculas de ozono

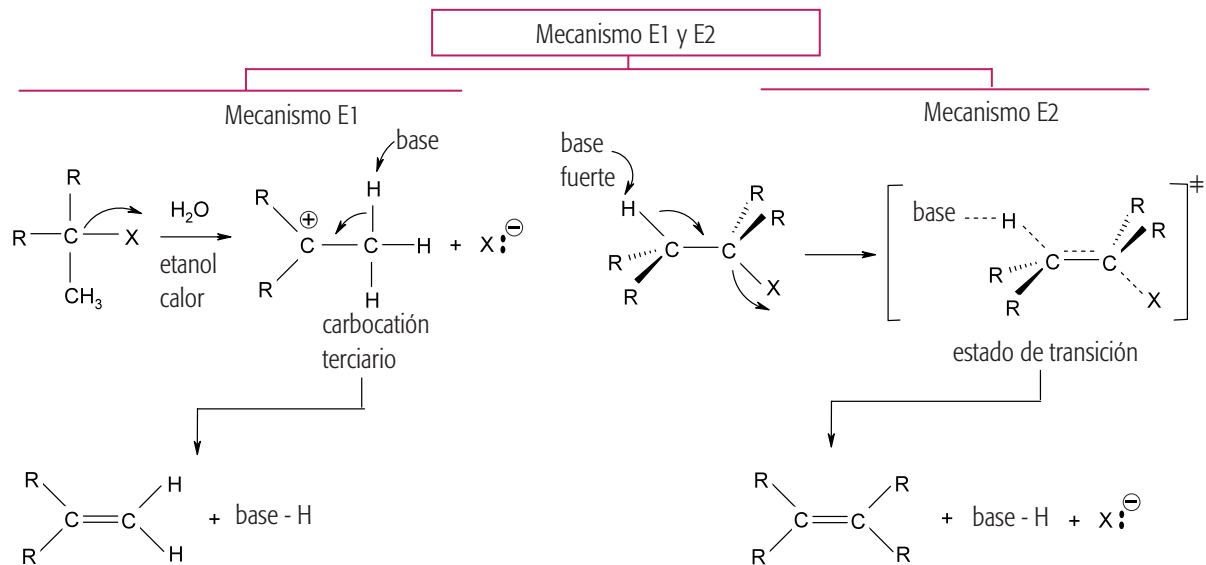
4.5 Obtención de alquenos a partir de compuestos halogenados

Los halogenuros de alquilo se comportan como electrófilos debido al enlace polar que forman el carbono-halógeno, reaccionan fácilmente con bases fuertes para producir alquenos.

Esquema 4.13 Obtención de alquenos a partir de compuestos halogenados

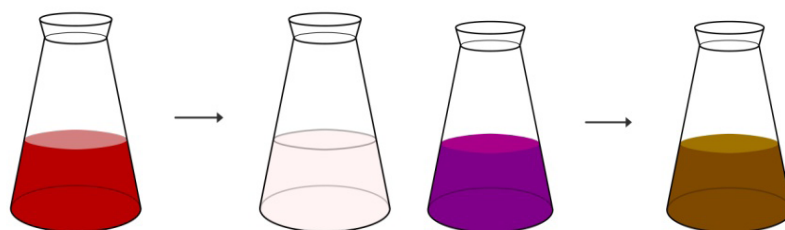
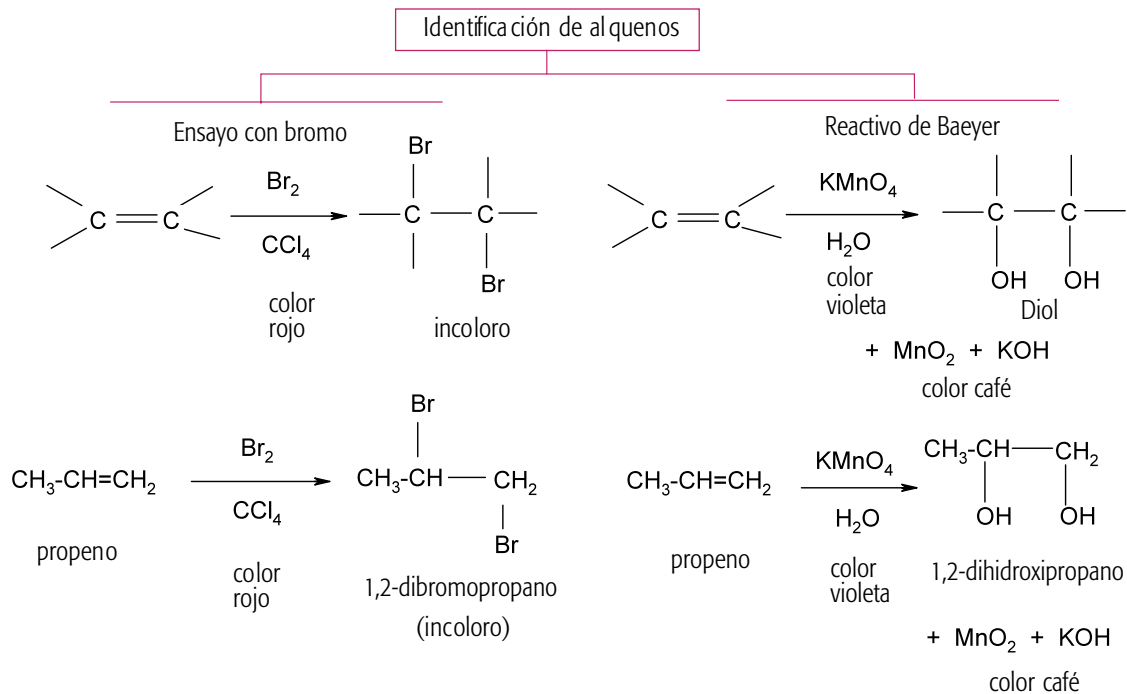


Esquema 4.14 Mecanismo E1 y E2

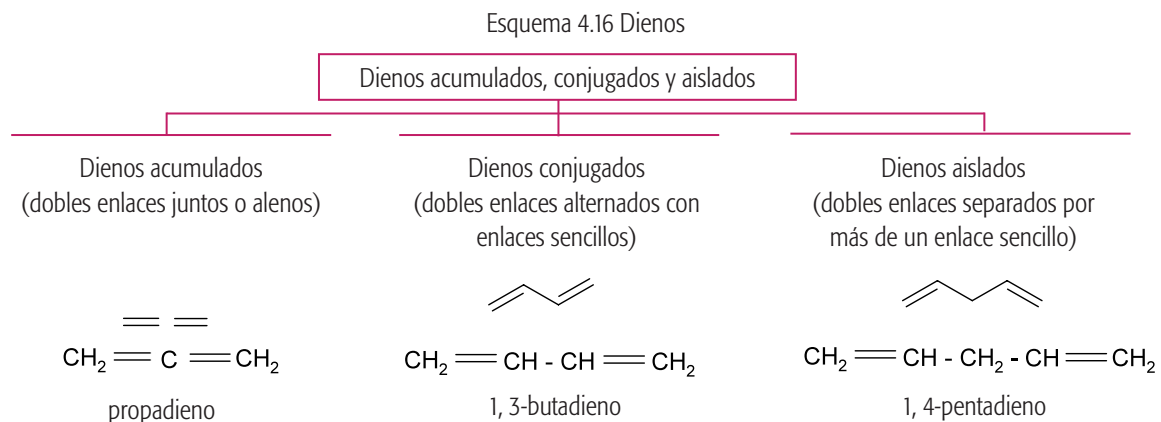


4.6 Identificación de alquenos

Esquema 4.15 Identificación de alquenos



4.7 Dienes acumulados, dienos conjugados y dienos aislados



Esquema 4.17 Estabilidad de dienos

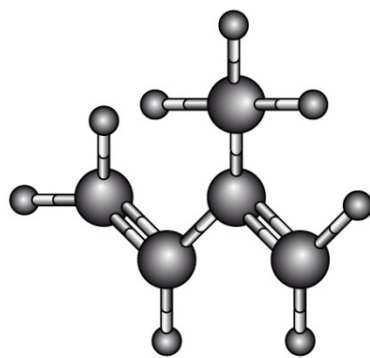
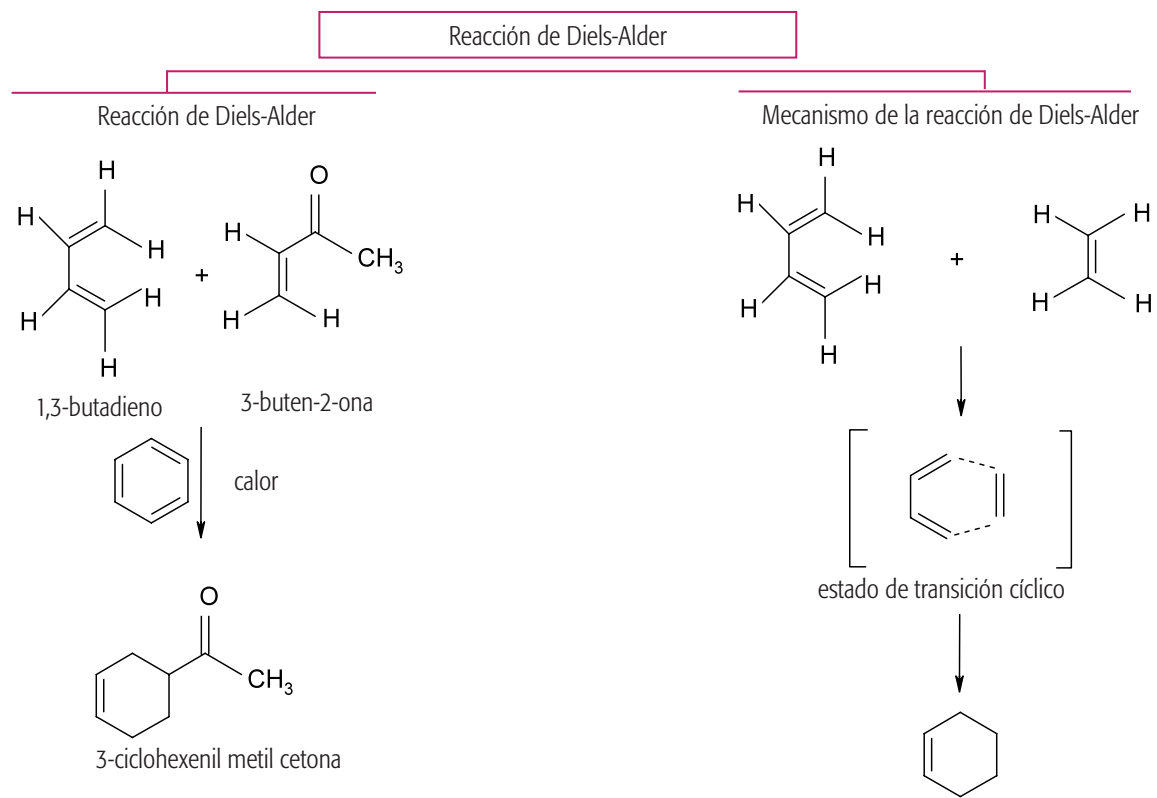
Calores de hidrogenación de alquenos y dienos

alquenos	Δ H medido	dienes	Δ H medidos	Δ H calculado	diferencia
CH ₃ - CH ₂ - CH = CH ₂ 1-buteno	-30.3	CH ₂ = CH ₂ - CH = CH ₂ 1, 3-butadieno	-57.3	-60.6	-3.5
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH = CH ₂ 1-penteno	-30.1	CH ₃ - CH = CH ₂ - CH = CH ₂ 1, 3-pentadieno	-54.1	-57.7	-3.6
CH ₃ - CH ₂ - CH = CH - CH ₃ 2-penteno	-27.6	CH ₂ = CH - CH ₂ - CH = CH ₂ 1, 4-pentadieno	-60.2	-60.2	-0.0

Energía de resonancia o energía de deslocalización o energía de conjugación

El valor medido para el 1,3-pentadieno es de -54.1 Kcal/mol y el valor calculado es de -57.7 Kcal/mol lo que da una diferencia de -3.6 Kcal/mol, lo que indica que un doble enlace conjugado es aproximadamente 3.6 Kcal/mol más estable de lo esperado. A diferencia del 1,4-pentadieno en el cual el valor medido y el esperado son iguales (doble enlace aislado).

Esquema 4.18 Reacción de Diels-Alder

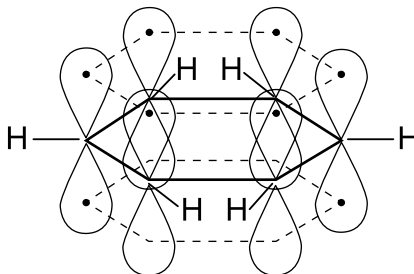


isopreno

Tema 5

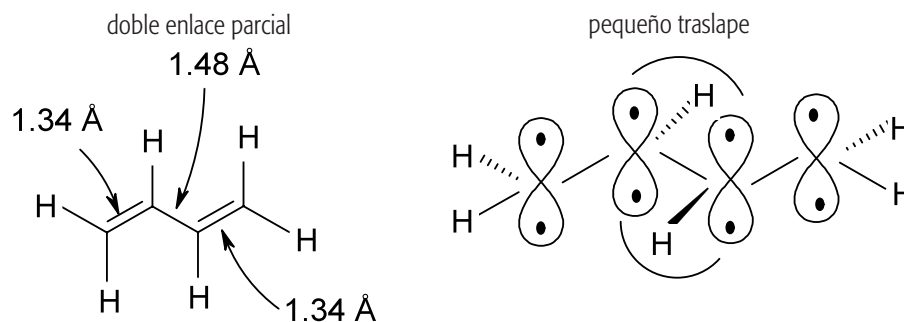
Resonancia

- 5.1 Definición. Ejemplos: La adición 1,4 de los dienos explicada en función de la resonancia. Resonancia del ion carbonato. Resonancia de los sistemas conjugados
- 5.2 Reglas de resonancia
- 5.3 Aplicación de la teoría de la resonancia
- 5.4 El benceno y su resonancia
- 5.5 Estabilidad y energía de resonancia
- 5.6 Aromaticidad: coplanaridad, alternancia y regla de Hückel
- 5.7 Compuestos aromáticos heterocíclicos: pirrol, furano, piridina
- 5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: nitración, halogenación, sulfonación, alquilación y acilación
- 5.9 Efecto de los sustituyentes sobre la sustitución electrofílica en el benceno

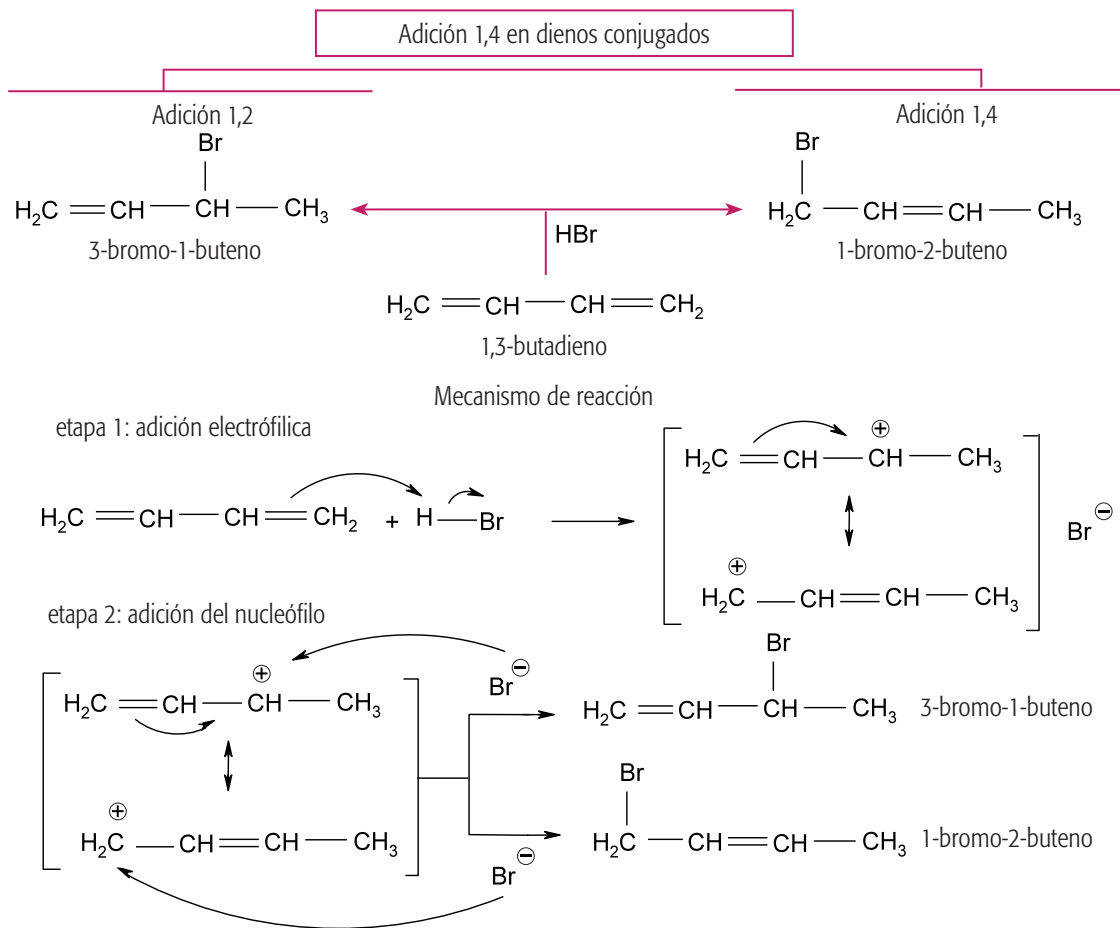


5.1 Definición. Ejemplos: La adición 1,4 de los dienos explicada en función de la resonancia. La resonancia describe la deslocalización de electrones π en un sistema en el cual los electrones π se encuentran en más de dos átomos.

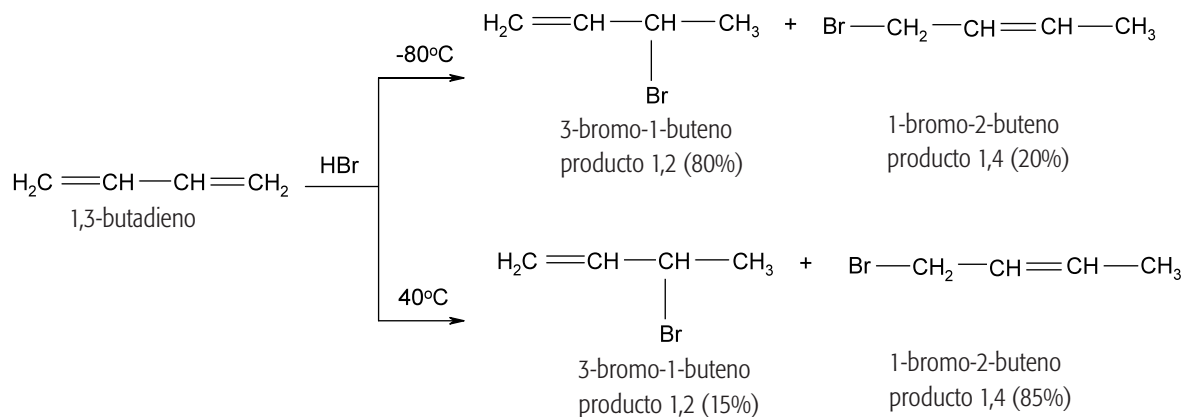
Los dienos presentan resonancia. Son compuestos relativamente estables, pero muy reactivos en presencia de radicales libres y sufren reacciones de adición (1-2) y (1-4).



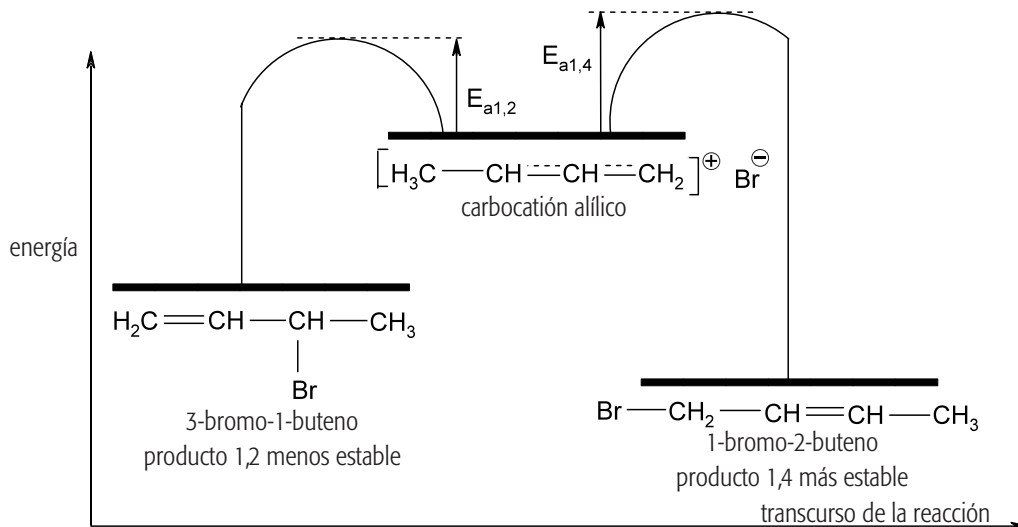
Esquema 5.1 Adición 1,4 de los dienos



Control cinético y control termodinámico en la adición de HBr al 1,3-butadieno. En la adición electrofílica del ácido bromhídrico al 1,3-butadieno a -80°C , el producto principal formado es el 3-bromo-1-buteno con un 80% adición (1-2) y el 20% de 1-bromo-2-buteno por adición (1-4). Si la reacción anterior se efectúa calentando a 40°C , el producto que predomina es de la adición (1-4) con un porcentaje del 85%.



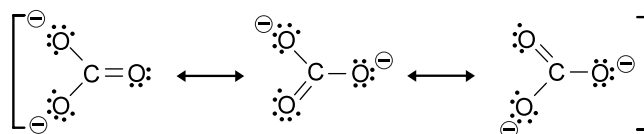
Los porcentajes de cada isómero están en función de la temperatura de reacción, el producto de control cinético (formación más rápida) es el producto 1,2 y el producto de control termodinámico (producto más estable) es el producto 1,4.



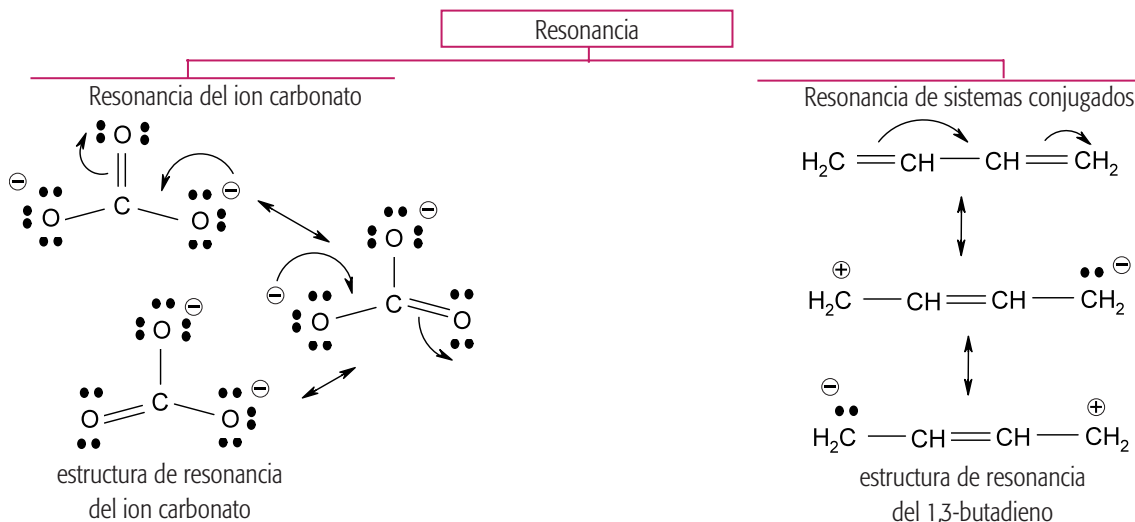
La adición 1,2 tiene menor energía de activación que la adición 1,4 y se lleva a cabo con mayor rapidez (a todas las temperaturas); aunque el producto 1,2 se forma con más rapidez también revierte con más rapidez al carbocatión alílico intermedio. A 40°C se establece un equilibrio y la concentración de los productos se determina por sus estabilidades relativas. A 40°C el producto 1,4 es el más estable y es el que predomina (85%).

5.1 (Continuación) Resonancia del ion carbonato. Resonancia de los sistemas conjugados

La determinación experimental de la longitud de los tres enlaces carbono-oxígeno da como resultado que tiene la misma longitud (1.31 Å) por lo tanto, se puede concluir que la estructura es un híbrido en resonancia, en donde la carga negativa está deslocalizada entre los tres átomos de oxígenos.



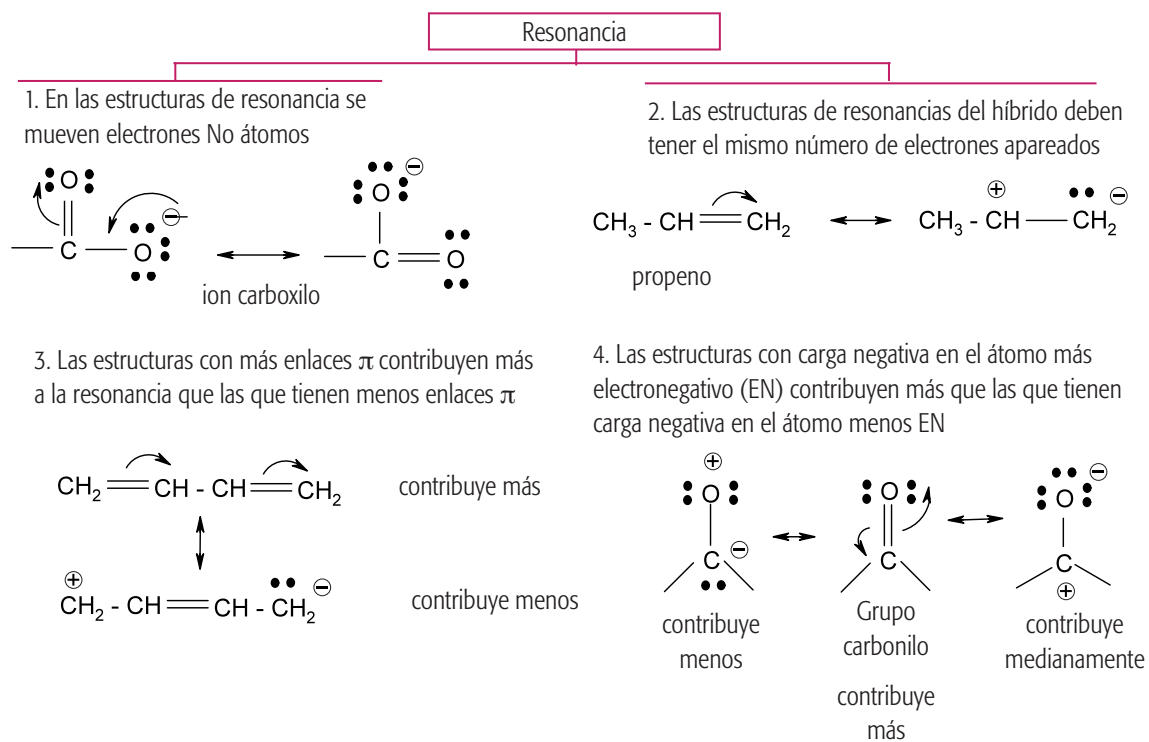
Esquema 5.2 Resonancia

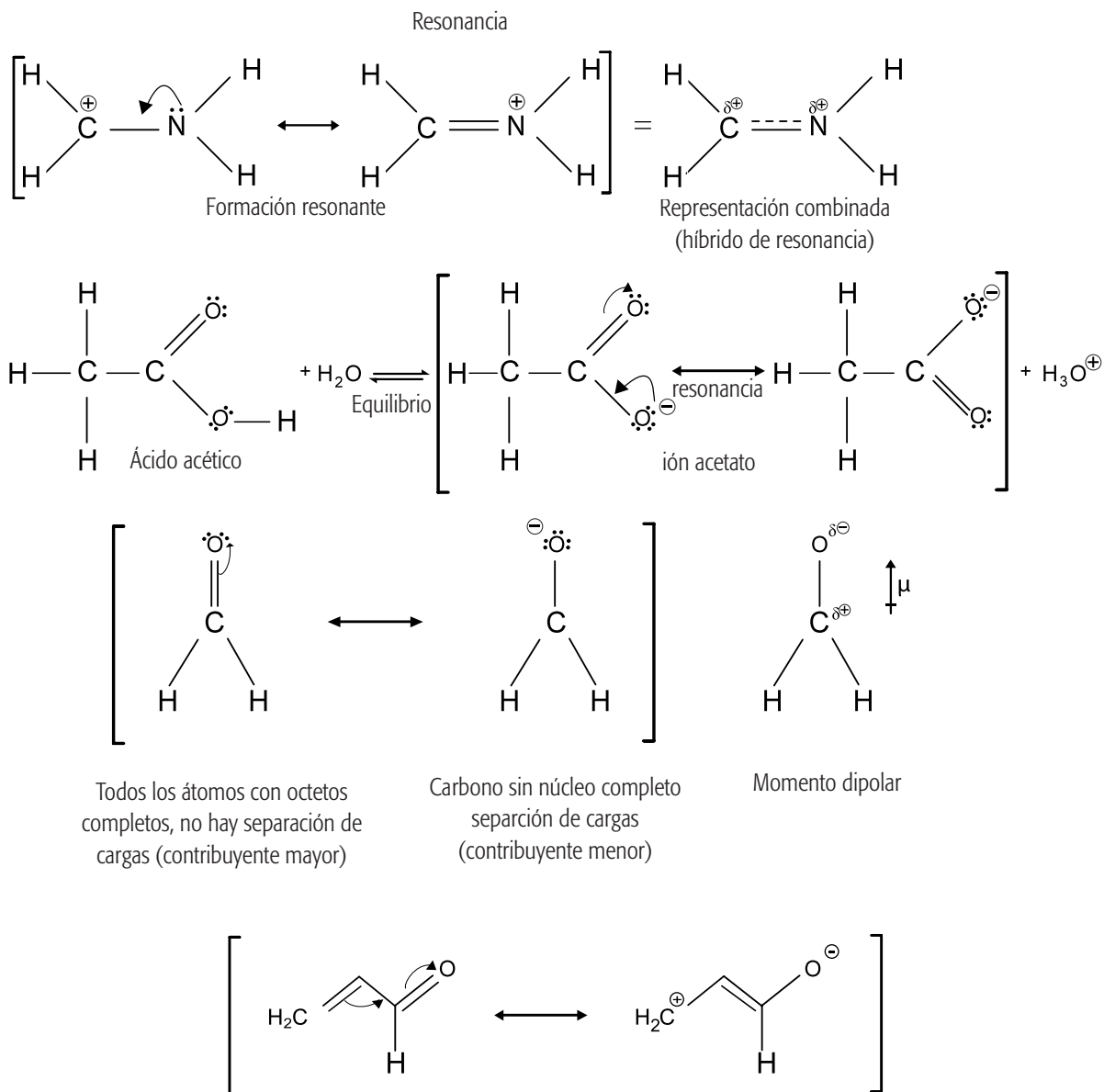


5.2 Reglas de resonancia

1. En las estructuras resonantes el movimiento de electrones se realiza desde posiciones adyacentes. Solo constituye la distribución de electrones, no hay cambios de posiciones de los átomos.
2. Los átomos que poseen su octeto completo, contribuyen más al híbrido de resonancia que los que no tienen.
3. Las estructuras que presentan la mínima separación de carga, serán las más importantes.
4. Las estructuras más importantes son aquellas en donde el átomo más electronegativo tiene la carga negativa y la carga positiva se encuentra en el átomo más electropositivo.

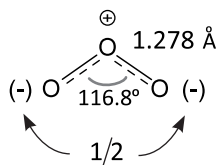
Esquema 5.3 Reglas de resonancia





5.3 Aplicación de la teoría de la resonancia

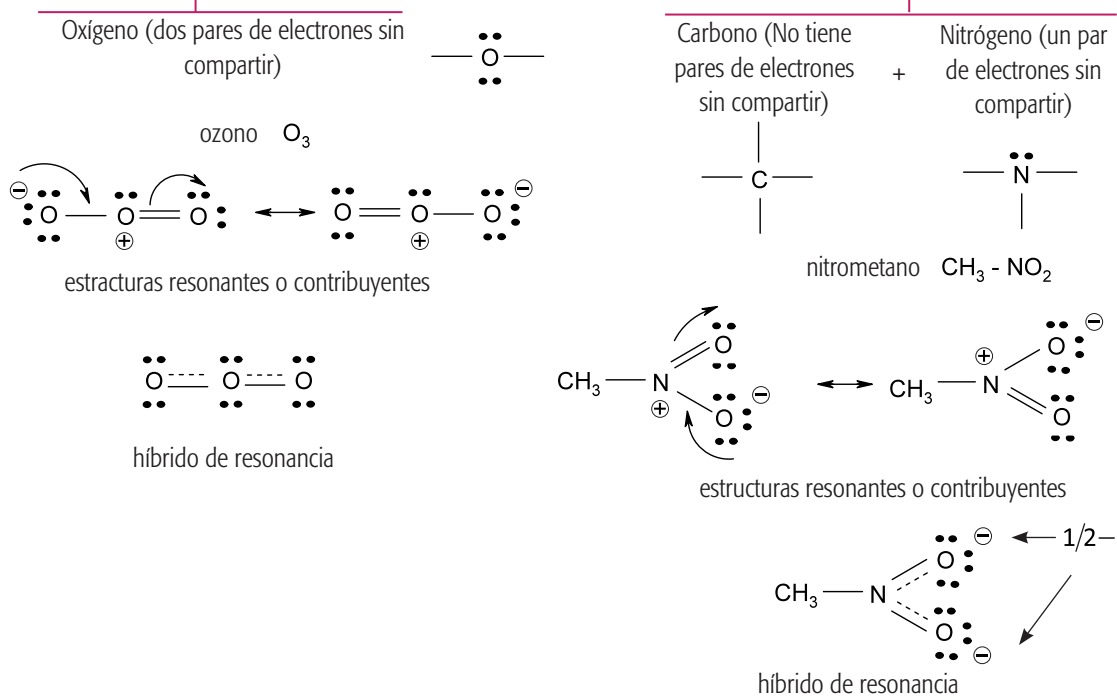
La molécula de ozono se representa por dos estructuras resonantes, en donde los oxígenos terminales son equivalentes debido a la hibridación de la molécula. La carga queda repartida entre los átomos externos (-1/2), y el ángulo que forman entre ellos es de 116.8°.



Esquema 5.4 Teoría de la resonancia

Aplicación de la teoría de la resonancia

Explica la manera en que unen los átomos y como se distribuyen los electrones como una respuesta teorica a datos experimentales que la teoría estructural no puede explicar por sí misma.

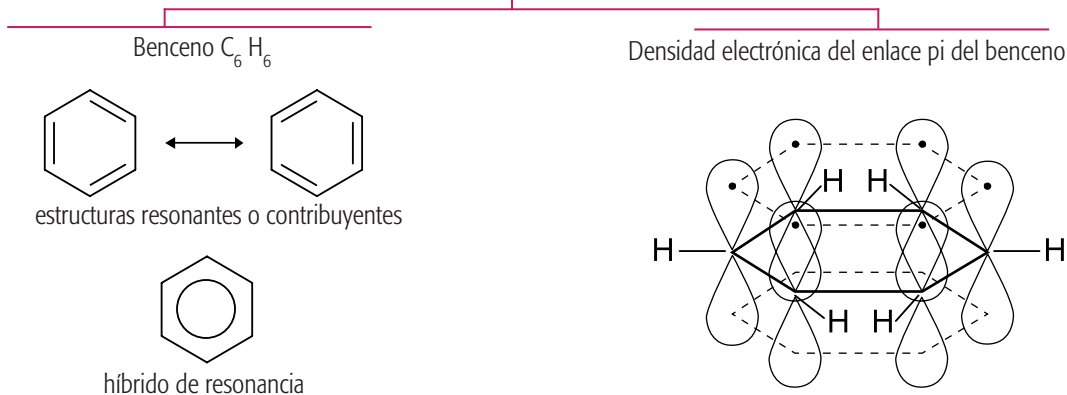


5.4 El benceno y su resonancia

El benceno es un hidrocarburo aromático con fórmula molecular C_6H_6 y con una estructura hexagonal regular, en donde cada vértice está ocupado por un átomo de carbono con hibridación sp^2 y la sobreposición de los orbitales atómicos "p" permite la deslocalización de los electrones π . La longitud del enlace carbono-carbono en el benceno es igual para todos los enlaces 139 pm (picómetros), contrastando con la longitud en un enlace simple carbono-carbono de 154 pm, y con la longitud en un enlace carbono-carbono π de un alqueno que es de 133 pm por lo tanto los enlaces en el benceno son de una longitud intermedia.

Esquema 5.5 Benceno y su resonancia

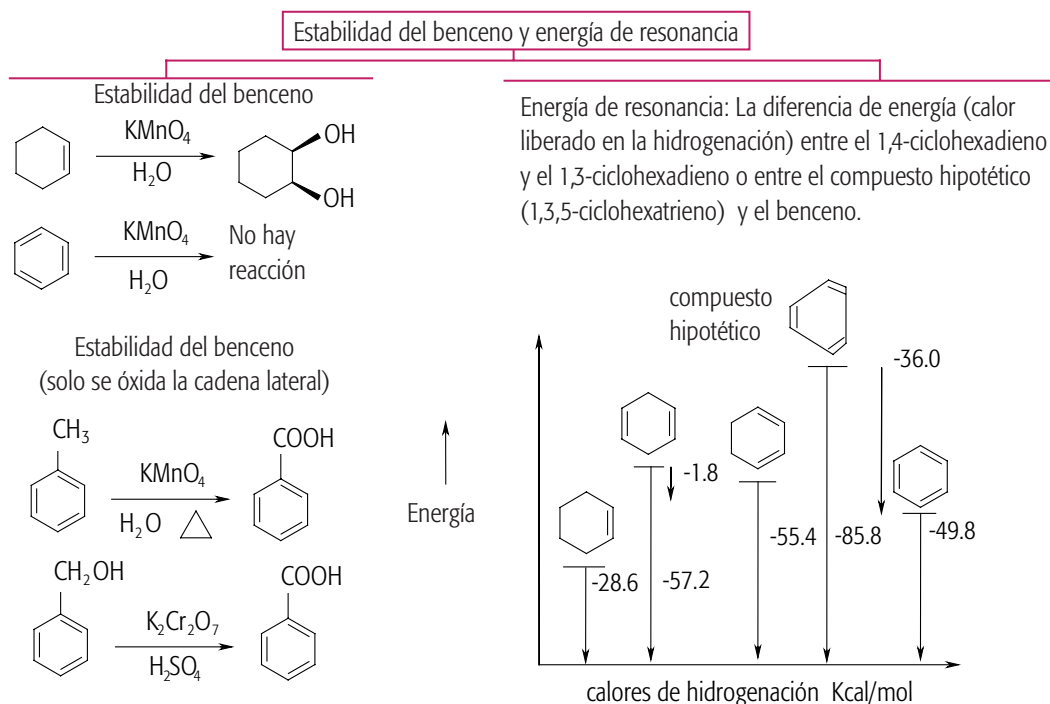
El benceno y su resonancia



5.5 Estabilidad y energía de resonancia

La estabilidad del benceno se debe a la energía de resonancia que presenta por la deslocalización de los electrones π en el anillo, formando la densidad electrónica representada por un híbrido de resonancia. La energía de resonancia se define como la diferencia de energía (calor liberado en la hidrogenación) entre el 1,3,5-ciclohexatrieno (hipotético) y el benceno (real) como se puede observar en el esquema 5.6.

Esquema 5.6 Estabilidad del benceno y energía de resonancia



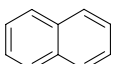
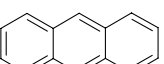
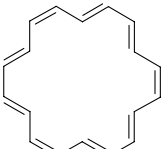


5.6 Aromaticidad: coplanaridad, alternancia y regla de Hückel

La regla de Hückel define cuando una molécula es aromática, si cumple con el criterio $4n+2$. El valor de $4n+2$ debe ser igual al número de electrones deslocalizados, en donde "n" es siempre un número entero 0, 1, 2, 3, 4, etc.



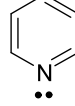
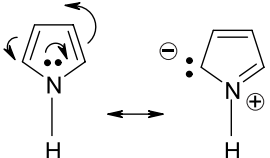
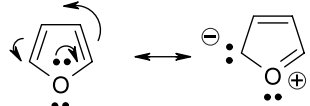
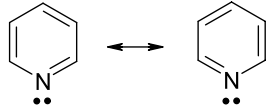
Esquema 5.7 Aromaticidad

Aromaticidad	
Condiciones para la aromaticidad	Regla de Hückel $4n + 2$
1) El compuesto debe tener estructura cíclica y dobles enlaces + electrones libres alternados	n número de electrones π en el ciclo
2) Todos los átomos de carbono del ciclo deben de tener hibridación sp^2	0 $4 \times 0 + 2 = 2$
3) Tener una estructura plana y casi plana para el solapamiento de los orbitales p	1 $4 \times 1 + 2 = 6$
4) Cumplir con la regla de Hückel: el número de electrones π de ciclo debe ser $4n + 2$ siendo n = Número entero (0, 1, 2, 3, 4, etc.)	2 $4 \times 2 + 2 = 10$
	3 $4 \times 3 + 2 = 14$
	4 $4 \times 4 + 2 = 18$
	etc.

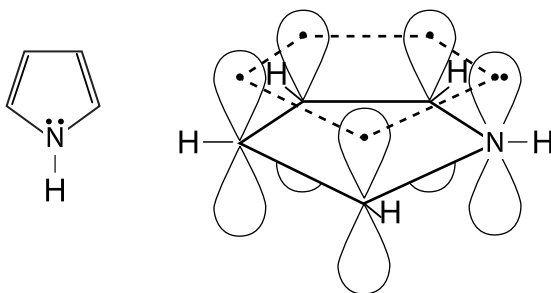
				
cation ciclopropenilo 2 electrones π	benceno 6 electrones π	naftaleno 10 electrones π	antraceno 14 electrones π	[18] anuleno 18 electrones π

5.7 Compuestos aromáticos heterocíclicos: pirrol, furano, piridina

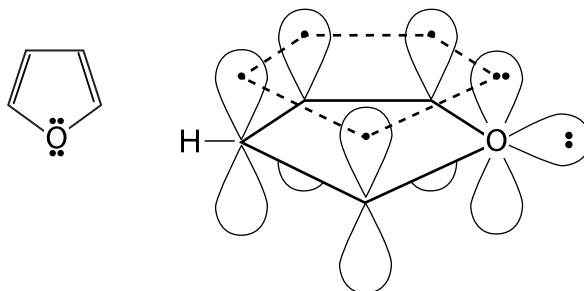
Esquema 5.8 Compuestos aromáticos heterocíclicos

Compuestos aromáticos heterocíclicos		
pirrol	furano	piridina
4 electrones π + 2 electrones ρ	4 electrones π + 2 electrones ρ	6 electrones π
		
$\left[\begin{array}{l} 2 \text{ enlaces dobles} = 4 \text{ electrones } \pi \\ + \\ \text{un par de electrones} \text{ sin compartir del nitrógeno} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{l} 2 \text{ enlaces dobles} = 4 \text{ electrones } \pi \\ + \\ \text{un par de electrones} \text{ sin compartir del oxígeno} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{l} 3 \text{ enlaces dobles} = 6 \text{ electrones } \pi \\ \text{el par de electrones sin compartir del nitrógeno no interviene para la suma de los 6 electrones} \end{array} \right]$
 estructuras resonantes del pirrol	 estructuras resonantes del furano	 estructuras resonantes de la piridina

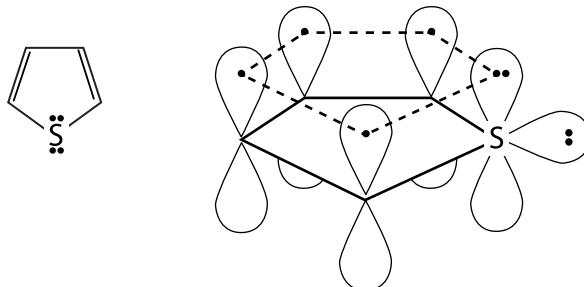
El átomo de nitrógeno en el pirrol presenta una hibridación sp^3 , y cuando aporta su par de electrones no enlazantes al anillo se convierte en sp^2 , así como los átomos de carbono participan con cuatro electrones de los enlaces π para que la molécula cumpla con la regla de Hückel.



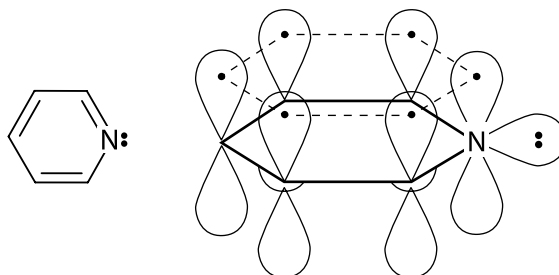
De la misma forma que el nitrógeno en el pirrol, el átomo de oxígeno en el furano aporta un par de electrones al anillo para darle el carácter aromático a la molécula.



También el átomo de azufre en el tiofeno aporta un par de electrones al anillo para formar el sexteto de electrones.



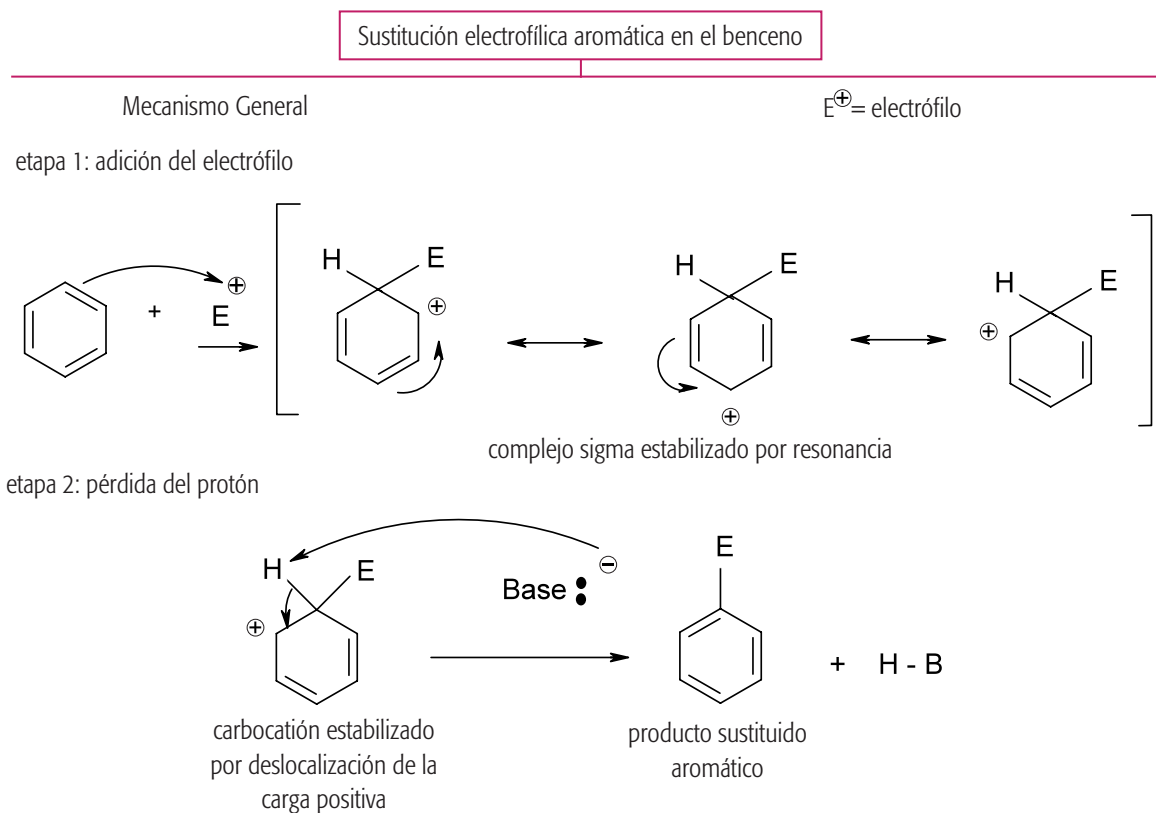
El átomo de nitrógeno en la piridina tiene una hibridación sp^2 , pero debido a que ya está formando un enlace π en el anillo, no aporta el par de electrones no enlazantes puesto que no se encuentran en el plano del anillo aromático.



5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: nitración, halogenación, sulfonación, alquilación y acilación

En la sustitución electrofílica aromática un electrófilo reacciona con un par de electrones π del anillo para formar un enlace σ . En algunas ocasiones se requiere de un ácido de Lewis; al final existe la pérdida de un átomo de hidrógeno en el anillo para que la molécula recupere su aromaticidad. Cuando el electrófilo se une al anillo se forma un carbocatión (complejo sigma) que es estabilizado por resonancia. Este tipo de reacciones son importantes en la síntesis de compuestos para la industria química.

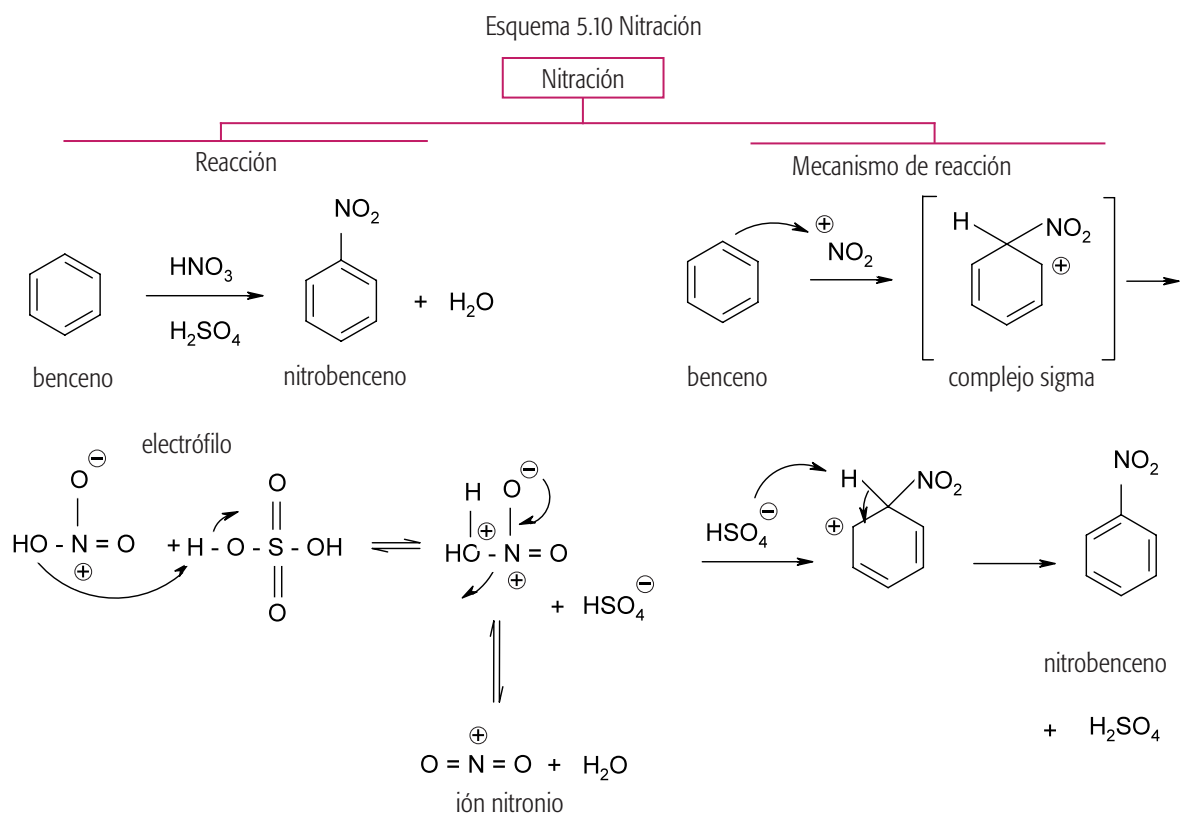
Esquema 5.9 Sustitución electrofílica aromática



5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: nitración

La nitración del benceno se realiza con ácido nítrico concentrado caliente, esta reacción presenta algunos inconvenientes importantes a considerar, es lenta y el uso de ácidos nítrico caliente puede causar una explosión. Existe un procedimiento más seguro, el uso de una mezcla de los ácidos sulfúrico y nítrico, en donde el ácido sulfúrico actúa como un catalizador acelerando la reacción y permitiendo que la temperatura empleada en el proceso sea menor. El benceno reacciona con una mezcla sulfonítrica que genera iones nitronio (NO_2^+), los cuales se adicionan al benceno formando un complejo sigma, y luego pierde un protón para dar el nitrobenceno.

El nitrobenceno se usa en la fabricación de aceite lubricante para los motores y en la maquinaria industrial además de manufactura de pesticidas, colorantes y medicamentos.

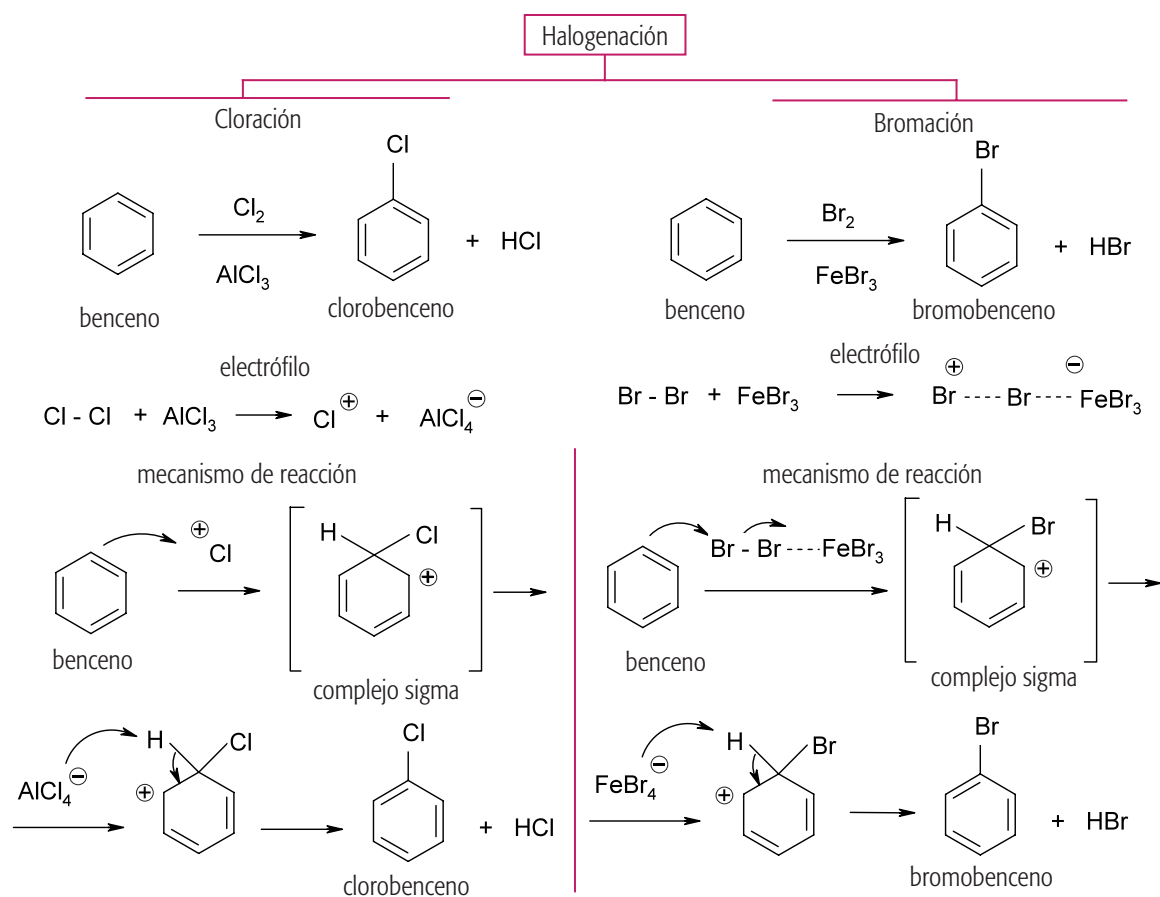


5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: halogenación

El benceno reacciona con los halógenos moleculares (Cl_2 , Br_2 , I_2 y F_2) en presencia de ácidos de Lewis. Los más usados son cloro y bromo, ya que reaccionan de forma similar con el benceno. La reacción con yodo es muy lenta y el manejo de la reacción con el flúor es difícil. El bromo benceno es un líquido incoloro de olor característico, se utiliza como solvente y aditivo de aceites de motor.

El mecanismo de halogenación se realiza en dos etapas: Etapa 1. El catalizador (ácido de Lewis), interacciona con la molécula del halógeno, polarizando el enlace y así uno de los halógenos adquiere una carga positiva permitiendo ser atacado por el benceno. Etapa 2. Recuperación de la aromaticidad del anillo cuando este pierde un protón.

Esquema 5.11 Halogenación

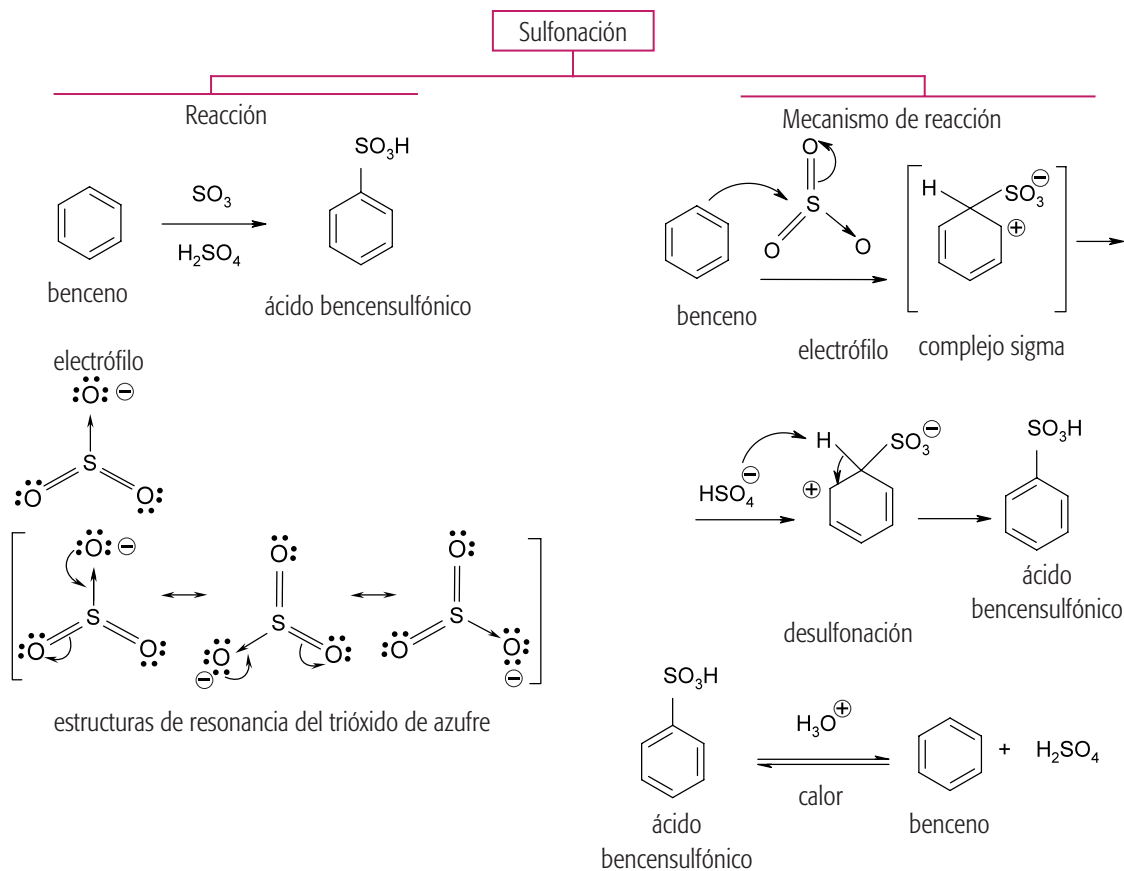


5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: sulfonación

El benceno reacciona con trióxido de azufre disuelto en ácido sulfúrico, la reacción procede en dos etapas: Etapa 1. Reacción del benceno con el trióxido de azufre Etapa 2. Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón.

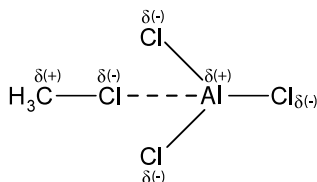
La sulfonación del benceno es una reacción reversible, en donde el grupo sulfónico (-SO₃H) posteriormente puede ser removido por medio de una reacción con ácido sulfúrico acuoso. Esta propiedad se puede emplear para proteger posiciones del benceno con el grupo sulfónico (-SO₃H) en la síntesis de compuestos con mayor complejidad.

Esquema 5.12 Sulfonación



5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: alquilación

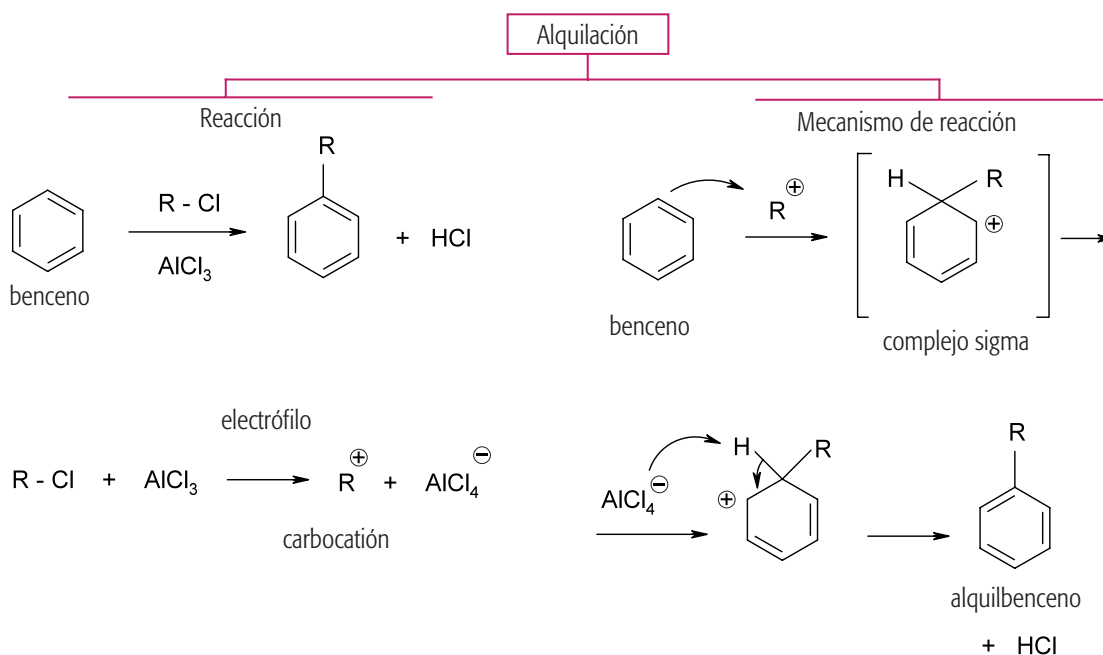
En la alquilación de Friedel-Crafts un átomo de hidrógeno del anillo aromático es sustituido por un alquilo. La reacción procede cuando el halogenuro de alquilo primario y el ácido de Lewis forman un aducto ($R-X-AlX_3$) generándose la formación de una carga parcial positiva (δ^+) sobre el carbono que se encuentra unido al halógeno lo cual le proporciona un carácter electrofílico. Los halogenuros de alquilo secundarios y terciarios reaccionan con AlX_3 para formar carbocationes y el anión AlX_4^- . Los catalizadores comúnmente utilizados son haluros de aluminio (AlX_3) o de hierro (FeX_3).



Cloruro de metilo. Formación de aducto

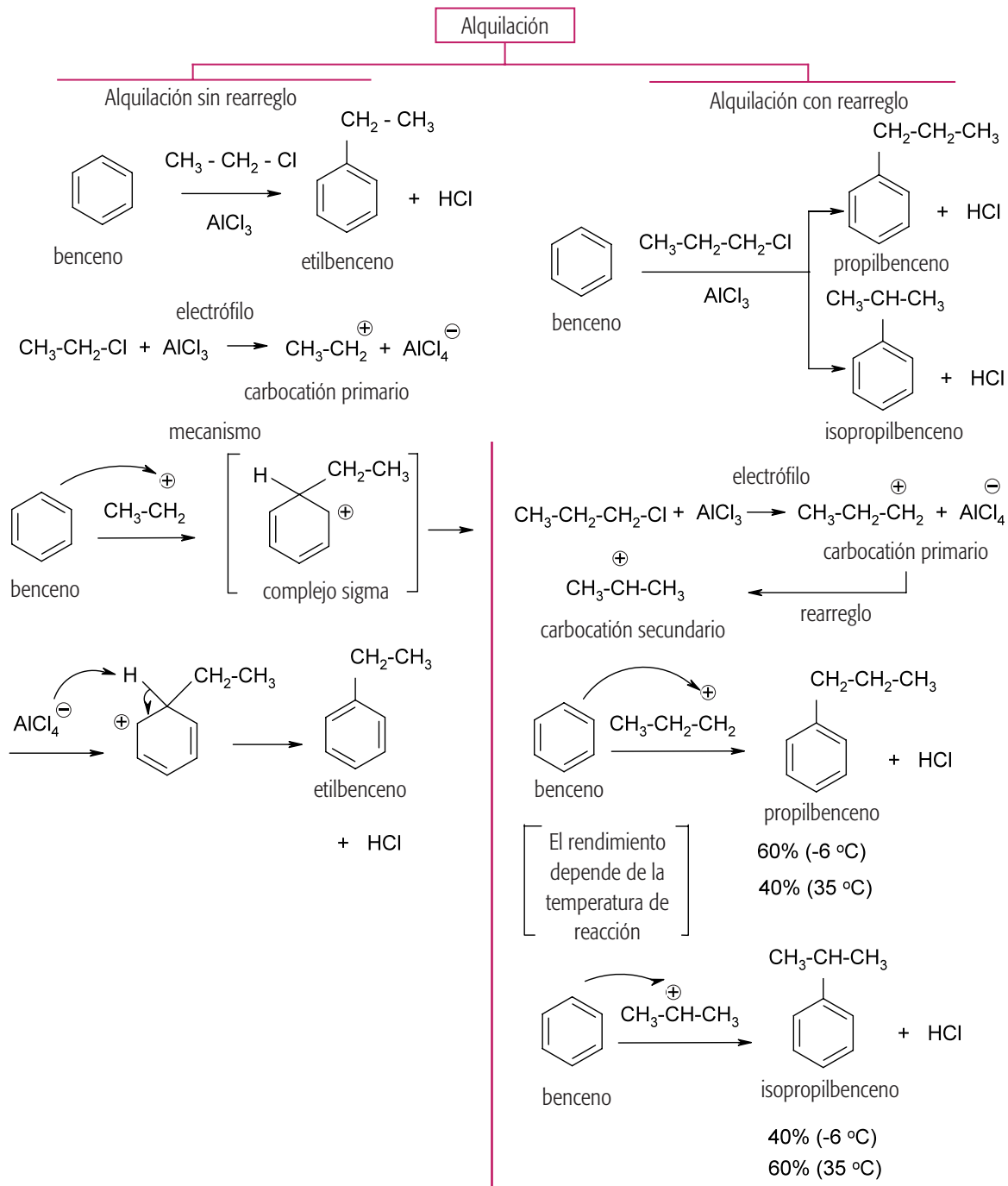
En la alquilación de Friedel-Crafts del benceno hay polisustitución de grupos alquilo al anillo, debido a que el grupo entrante lo vuelve más nucleófilo.

Esquema 5.13 Alquilación



La transposición de un carbocatión primario a uno secundario o terciario, debido a la estabilidad de los mismos, puede dar como resultado productos no deseados.

Esquema 5.14 Alquilación con y sin transposición



5.8 Sustitución electrofílica en el benceno, mecanismos: acilación

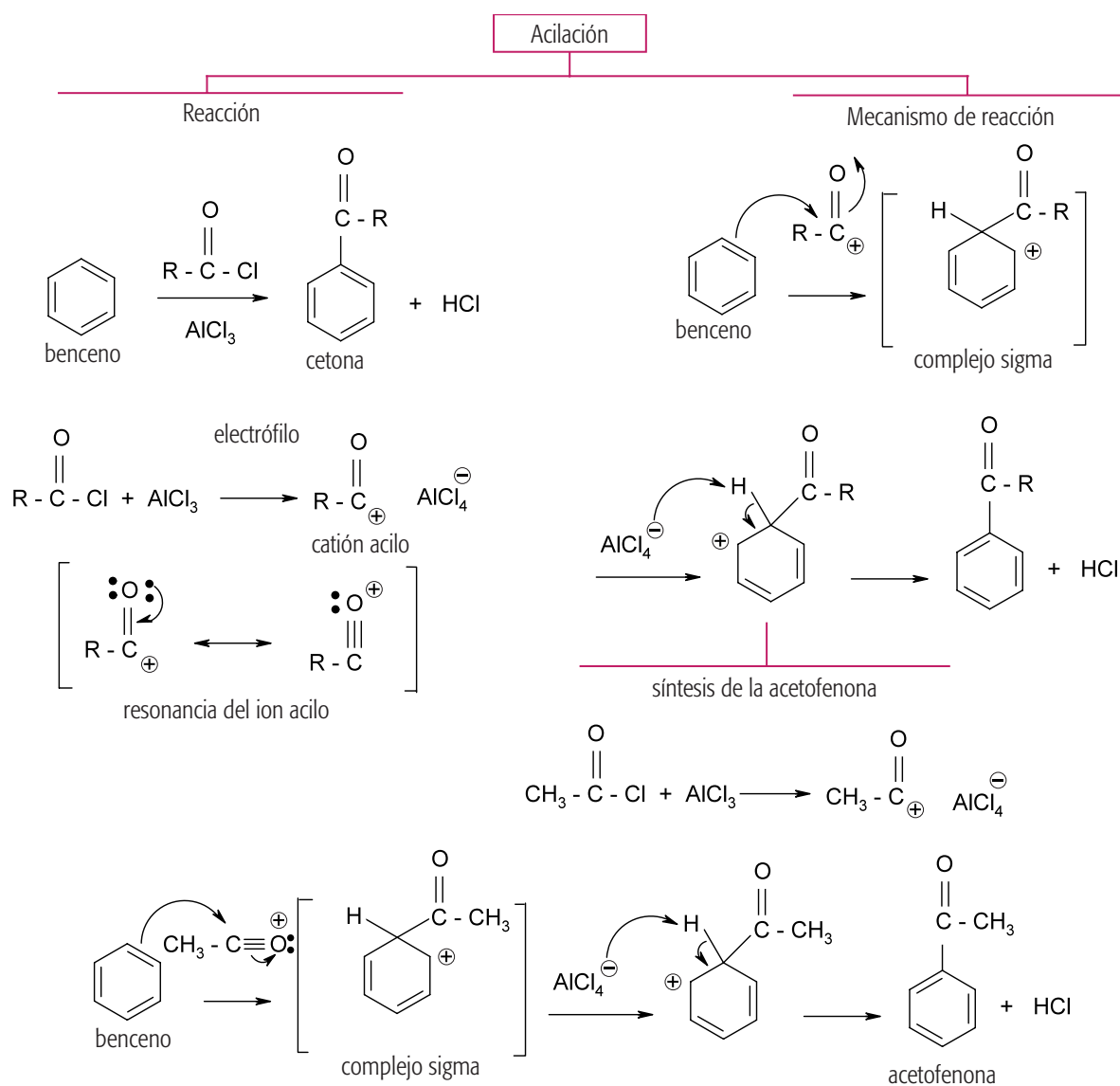
En la acilación de Friedel-Crafts del benceno un átomo de hidrógeno es sustituido por un grupo acilo. El mecanismo de la reacción procede en varias etapas:

Etapas 1.- Reacción del cloruro de acilo y el ácido de Lewis como catalizador para la preparación del catión acilonio.

Etapas 2.- Reacción del benceno con el catión generado y formación del complejo σ .

Etapas 3.- Recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón para la obtención de una cetona.

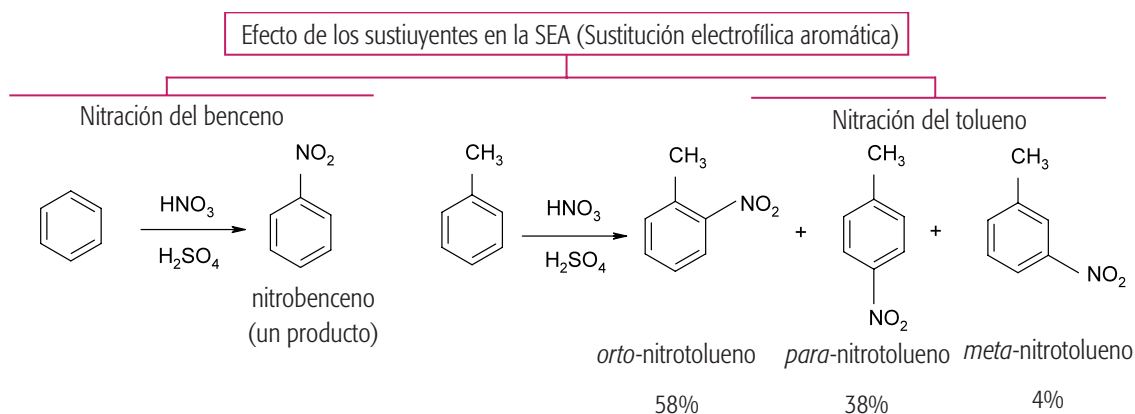
Esquema 5.15 Acilación



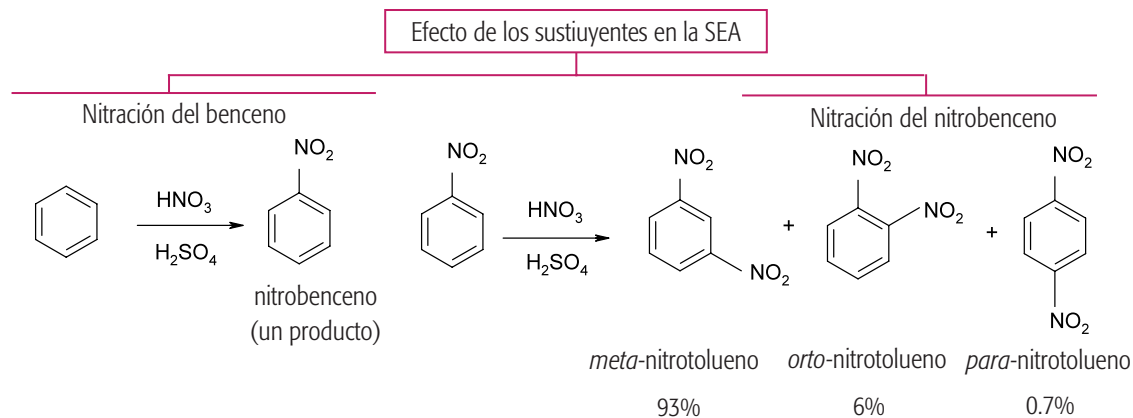
5.9 Efecto de los sustituyentes sobre la sustitución electrofílica en el benceno

Cuando el benceno reacciona con una mezcla sulfonítrica da como producto el nitrobenceno, este sustituyente será el que determine donde sucederá el ataque de otro sustituyente como en el caso de la nitración del mismo compuesto, obteniéndose tres productos en proporciones diferentes, el *meta*-dinitrobenceno (93%), *orto*-dinitrobenceno (6%) y *para*-dinitrobenceno (0.7%).

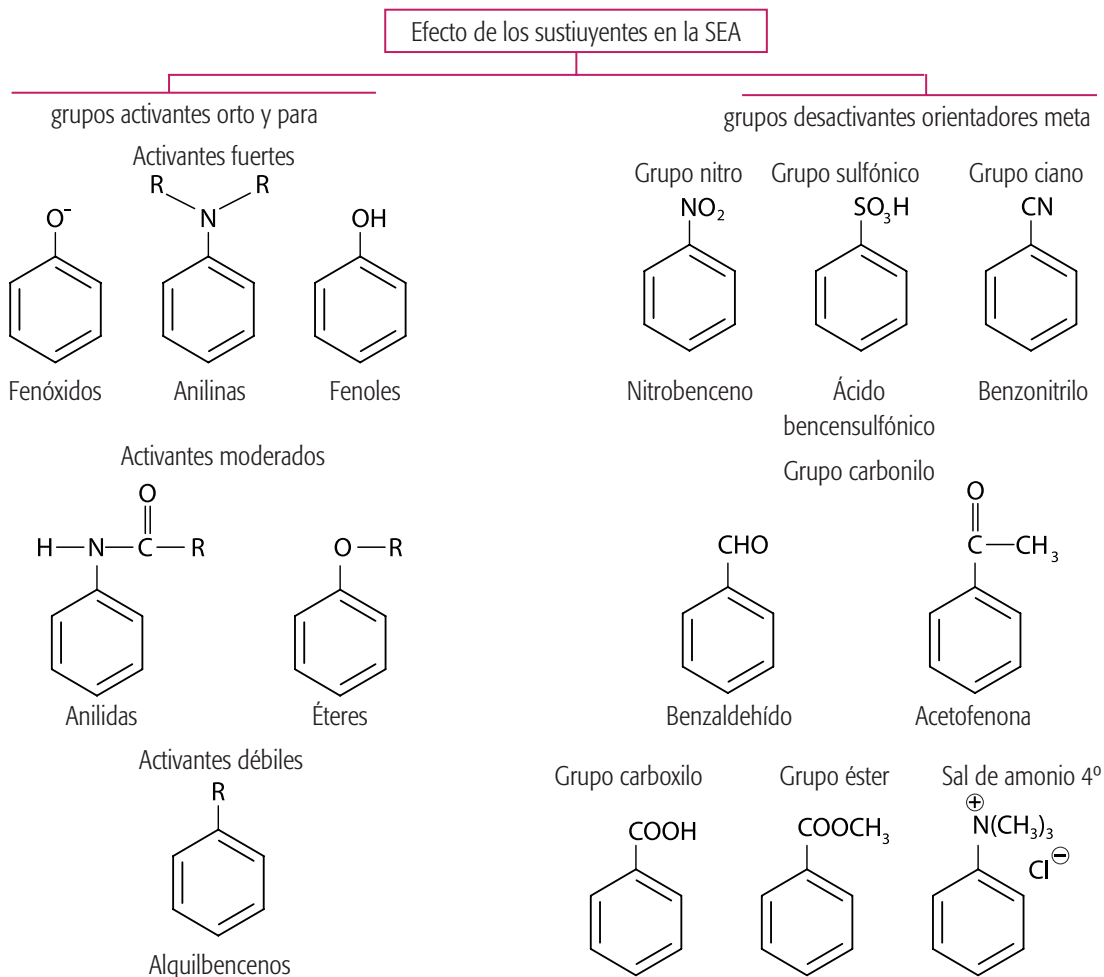
Esquema 5.16 Nitración del benceno y del tolueno



Esquema 5.17 Nitración del benceno y del nitrotolueno



Esquema 5.18 Grupos activantes y grupos desactivantes

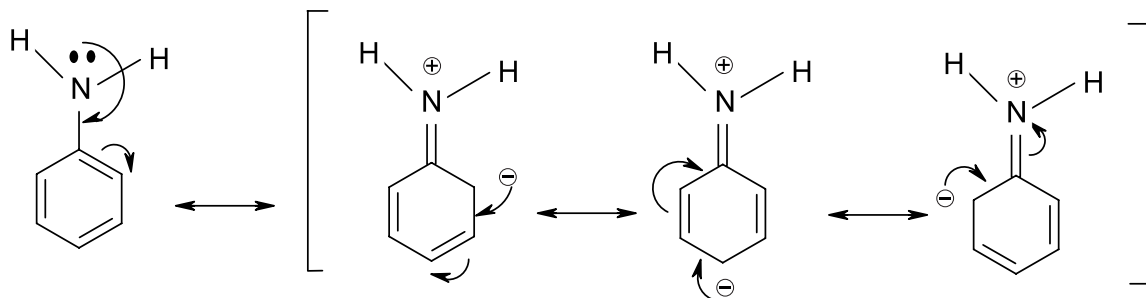


Efectos de los sustituyentes en las sustitución electrofílica aromática

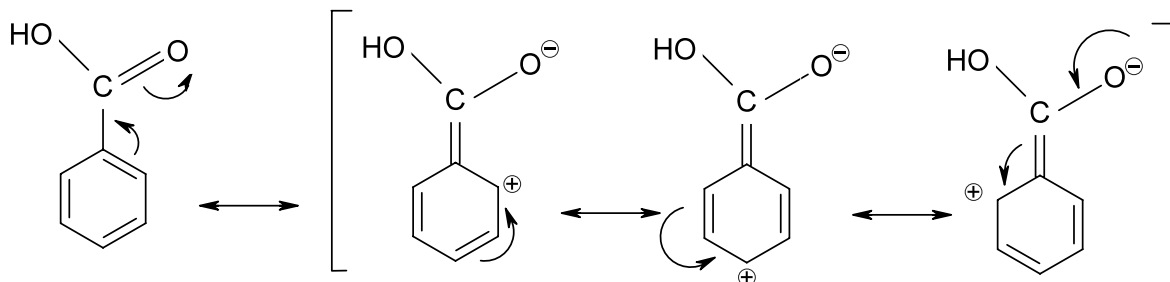
Sustituyente	reactividad	orientación	efecto inductivo	efecto de resonancia
-OH -NH ₂	activante	orto, para	debil atrayernte de electrones	fuerte donante de electrones
-CH ₃	activante	orto, para	debil donante de electrones	ninguno
-F, -Cl -Br, -I	desactivante	orto, para	fuerte atrayernte de electrones	debil donante de electrones
-NO ₂ , -C N -CHO, -COOCH ₃ -COCH ₃ , -COOH	desactivante	meta	fuerte atrayernte de electrones	fuerte atrayernte de electrones
⁺ -N(CH ₃) ₃	desactivante	meta	fuerte atrayernte de electrones	ninguno

Un grupo activante es una especie química que le confiere al anillo aromático la capacidad de realizar la sustitución electrofílica aromática (SEA) con una velocidad de reacción mayor o bien realizar la reacción en menor tiempo. La razón es que este grupo activante tiene la propiedad de estabilizar a un carbocatión de un sistema aromático por medio de un efecto inductivo o por resonancia. La activación por efecto inductivo, es una característica de los grupos alquilo, pero son clasificados como débiles, un ejemplo es el tolueno.

La activación por efecto de resonancia se presenta cuando los sustituyentes tienen electrones no compartidos y los pueden ceder al anillo, como se puede observar en la resonancia que presenta la anilina.



Un grupo desactivante es una especie química que disminuye la reactividad y la velocidad de reacción del sistema aromático, debido a la sustracción de electrones del anillo por parte del sustituyente como en el caso del ácido benzoico.



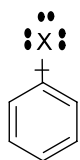
Los halógenos contienen electrones no enlazantes que pueden aportar al anillo, pero debido a su electronegatividad, pueden atraer a la nube de electrones π , por lo tanto son desactivantes débiles, sin embargo orientan a *orto* y *para* la entrada de un electrófilo.

Esquema 5.19 Halógenos

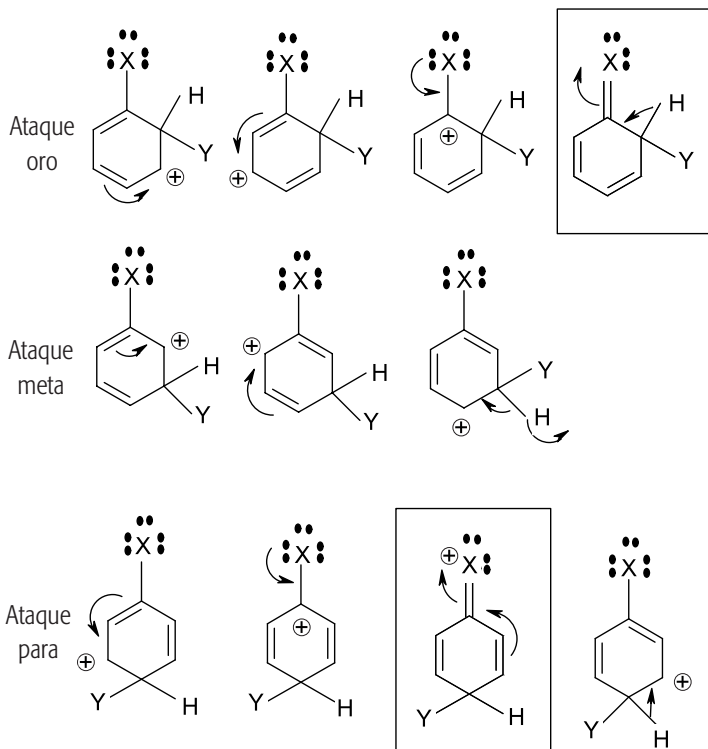
Halógenos: desactivantes y orientadores o y p

Halógenos: efectos inductivo negativo (atrae electrones) desactiva el ciclo aromático, por lo que en el efecto inductivo predomina la reactividad

Halógenos: resonancia (introduce electrones) el efecto de la resonancia predomina en la orientación. El ataque en *orto* y *para* da estructuras resonantes más estables que en *meta*



Enlace carbono - halógeno polarizado con el extremo positivo en el átomo de carbono y el extremo negativo en el átomo de halógeno



Tema 6

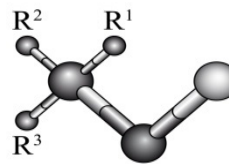
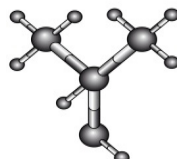
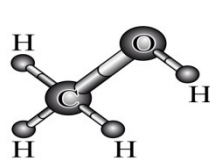
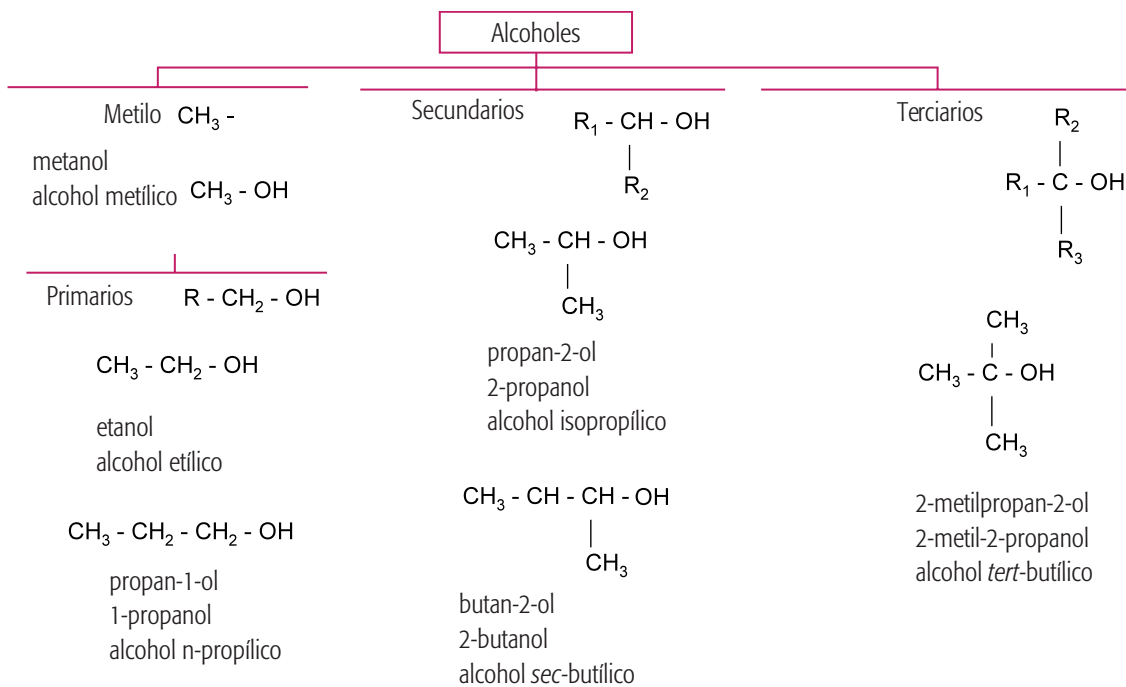
Alcoholes

- 6.1 Estructura
- 6.2 Propiedades físicas
- 6.3 Alcohol etílico: importancia química y fisiológica
- 6.4 Obtención de alcoholes
- 6.5 Alcoholes como ácidos y bases
- 6.6 Reacciones de sustitución y de eliminación en los alcoholes
- 6.7 Oxidación de alcoholes
- 6.8 Polioles. Glicerol. Acción del peróxido sobre los vic-dioles (diol vecinal)

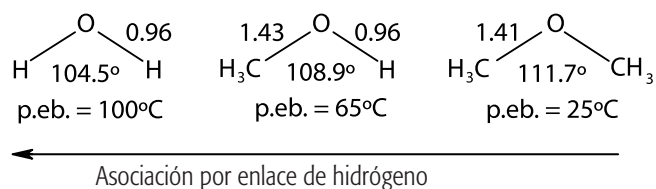


6.1 Estructura

Esquema 6.1 Alcoholes



Ángulos de enlace del agua, metanol y éter dimetilico, en donde se observa la influencia de los sustituyentes: En el metanol el ángulo del enlace C-O-H es de 108.9°, mayor al ángulo conformado por los átomos de hidrógeno en el agua que es de 104.5°, esto se debe que en el metanol el grupo metilo es más voluminoso que el hidrógeno.



6.2 Propiedades físicas

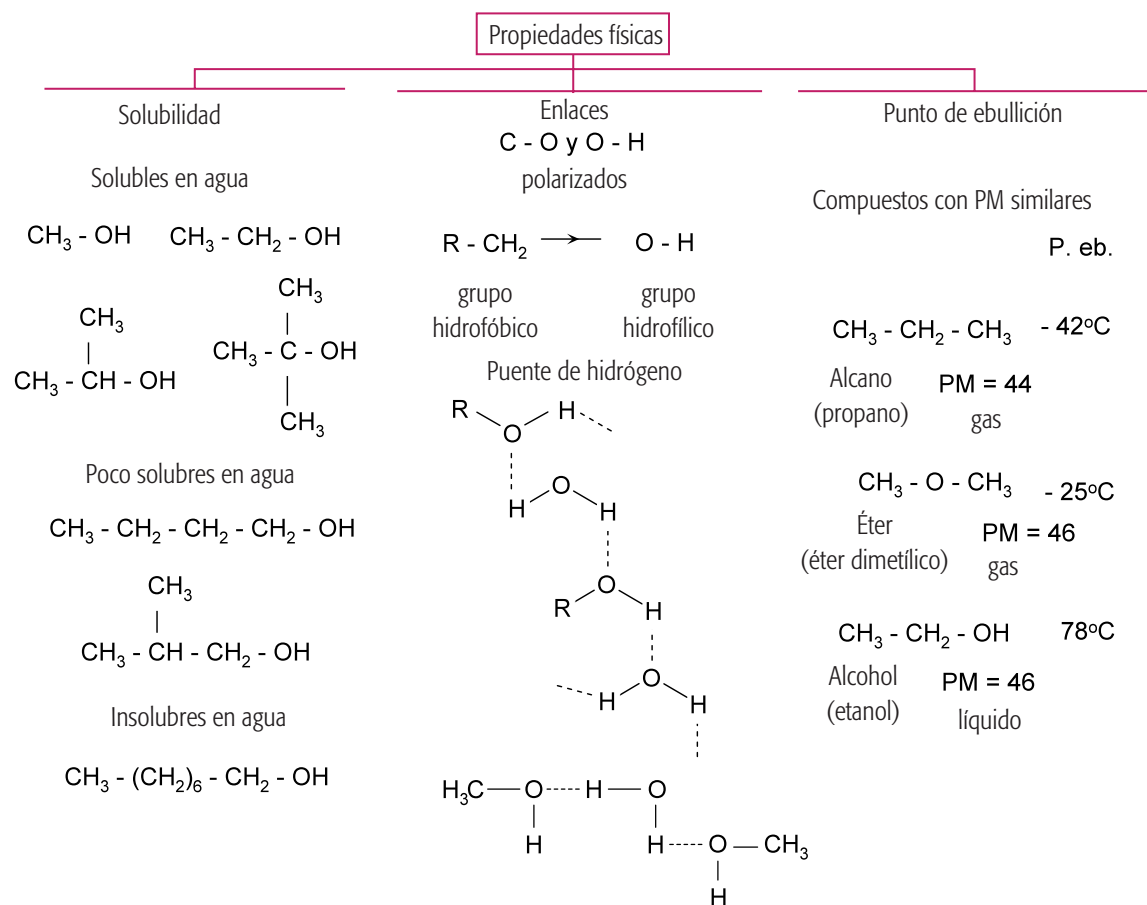
Solubilidad

Los alcoholes pueden ser líquidos o sólidos dependiendo de su peso molecular, debido a la presencia del grupo hidroxilo y a su polaridad pueden formar puentes de hidrógeno con el agua facilitado su solubilidad. Cuando los alcoholes tienen peso molecular elevado, estos serán solubles en solventes no polares (benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, etc.).

Punto de Ebullición

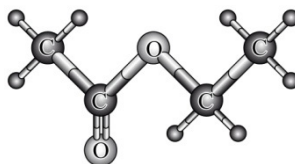
Los alcoholes presentan puntos de ebullición más elevados que los alcanos con peso molecular similar, esto se debe a que los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno entre sí, requiriéndose mayor cantidad de energía para romperlos. Mientras mayor sea la cadena el punto de ebullición se va elevando y disminuye cuando estos presentan ramificaciones, esto se debe a la presencia de las fuerzas de Van der Waals.

Esquema 6.2 Propiedades físicas



6.3 Alcohol etílico: importancia química y fisiológica

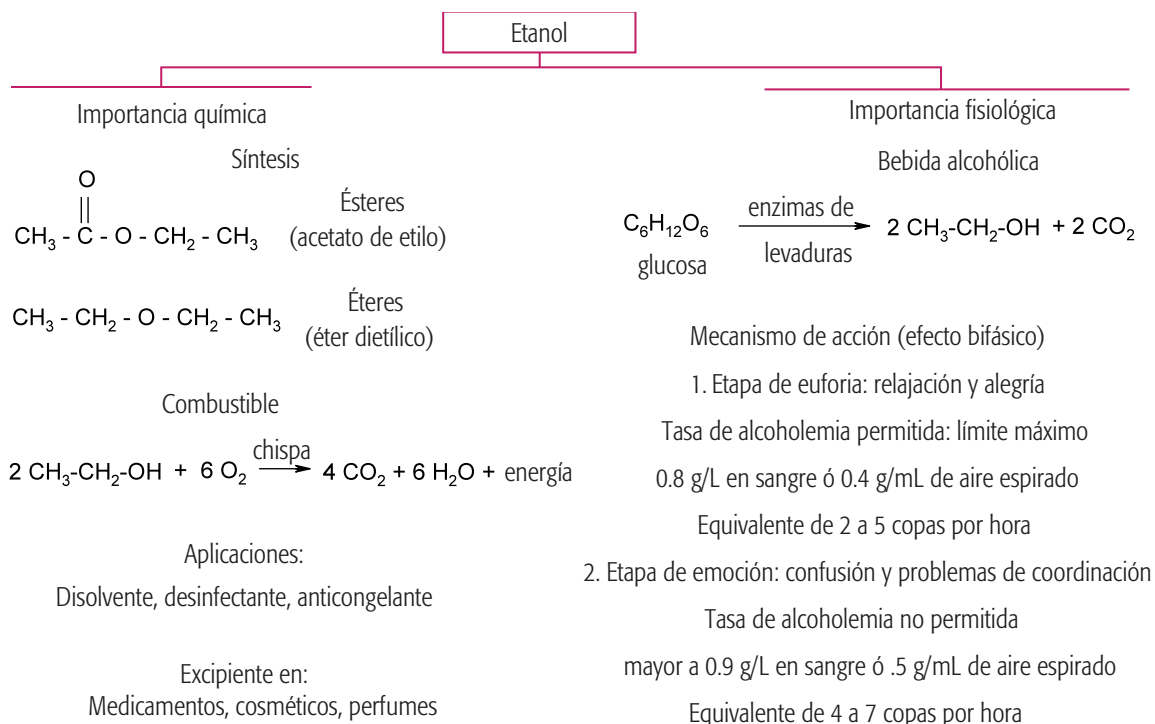
El alcohol etílico reacciona fácilmente con ácidos carboxílicos para obtener ésteres, que son utilizados como aditivos en jugos, refrescos, jarabes, perfumes, aromatizantes ambientales y en bebidas alcohólicas. El alcohol etílico es utilizado como un aditivo en la gasolina. En la industria química se utiliza para la síntesis del acetato de etilo que sirve como disolvente para pegamentos y pinturas.



Acetato de etilo

Los efectos del alcohol etílico en la fisiología humana, han demostrado que el abuso en el consumo de este producto es tóxico para los tejidos del organismo. Algunas de las enfermedades más frecuentes son la cirrosis hepática, cáncer de hígado y la afectación del sistema nervioso central, entre otras.

Esquema 6.3 Etanol



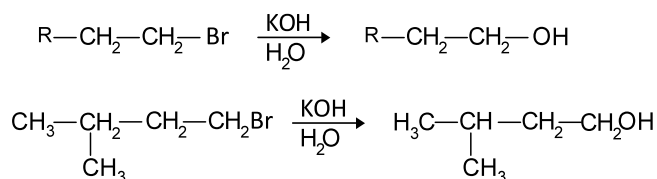
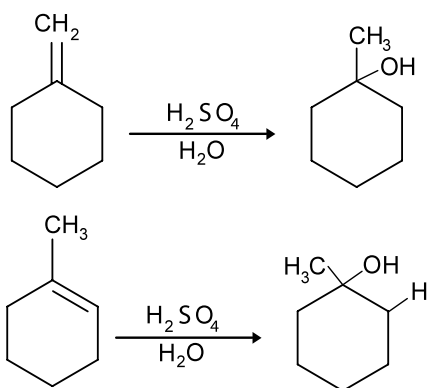
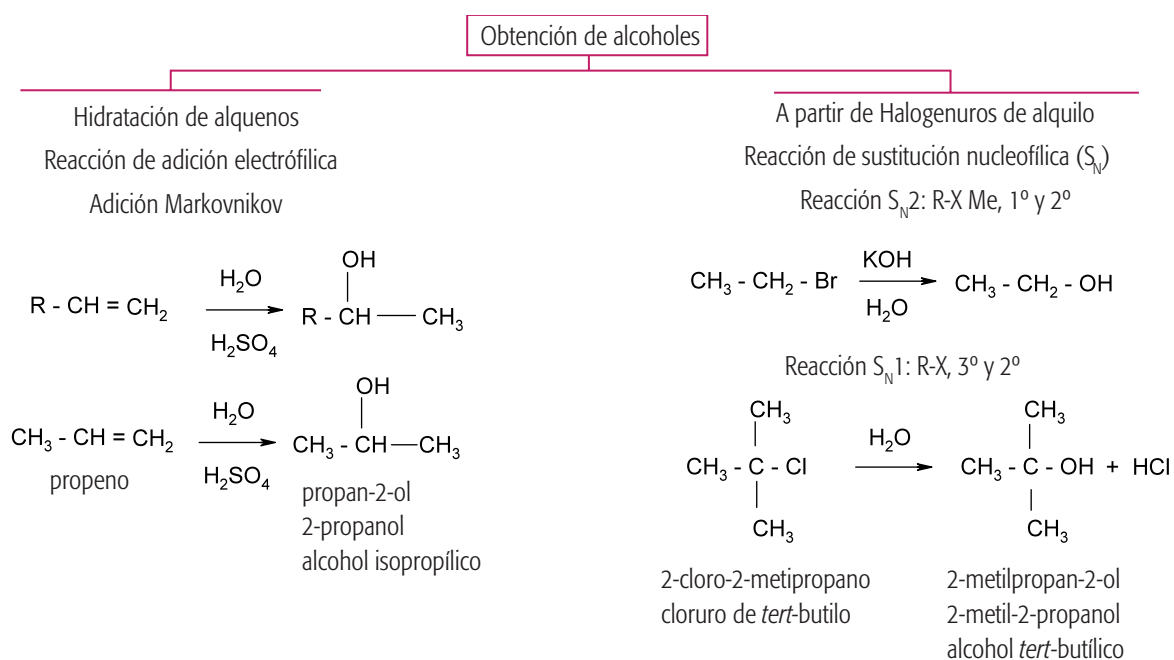
6.4 Obtención de alcoholes

Hidratación de alquenos

Los alquenos realizan reacciones de adición electrofílica (AE), en donde los electrones π actúan como base atrapando protones, permitiendo así la formación de carbocationes siguiendo la regla de Markovnikov. Los alquenos reaccionan con el agua en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4 al 50%) que actúa como catalizador, obteniéndose como producto alcoholes.

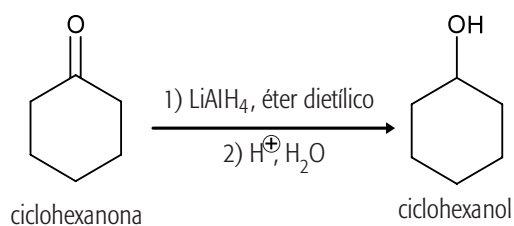
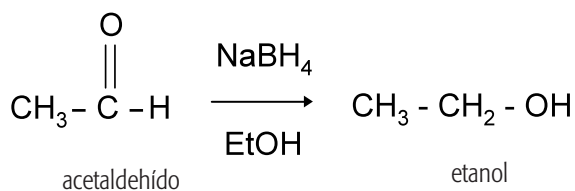
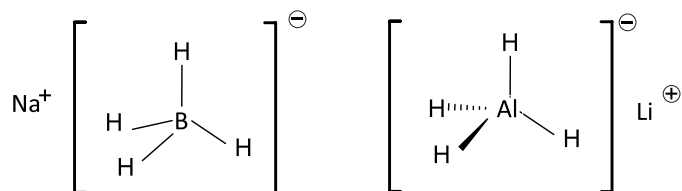
Los halogenuros de alquilo se comportan como electrófilos por la presencia del halógeno unido a un carbono (C-X) haciendo a éste, un enlace polar. Las reacciones de halogenuro de alquilo con hidróxido proceden mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica (S_N) de primer orden S_N1 o de segundo orden S_N2 .

Esquema 6.4 Obtención de alcoholes: hidratación y reacción S_N



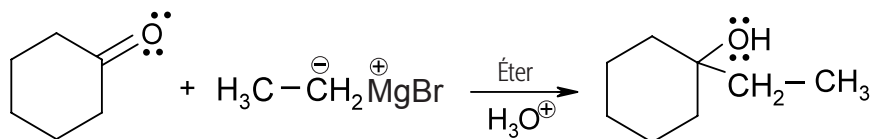
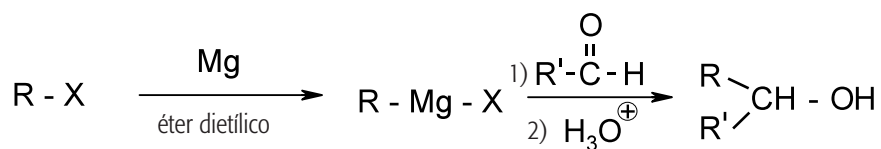
Reducción de Aldehídos y Cetonas

Los aldehídos y cetonas se reducen con NaBH_4 (borohidruro de sodio) o LiAlH_4 (hidruro de litio y aluminio) transformándose en alcoholes primarios y secundarios debido a la presencia del grupo carbonilo. El NaBH_4 es un agente reductor suave, mientras que el LiAlH_4 es muy fuerte.



Reacción de aldehídos y cetonas con el reactivo de Grignard

El reactivo de Grignard es un compuesto organometálico con fórmula molecular R-MgX , en donde R es un grupo alquilo y X un halógeno, la presencia del carbono del grupo alquilo frente al magnesio le da una característica de reaccionar rápidamente con electrófilos.

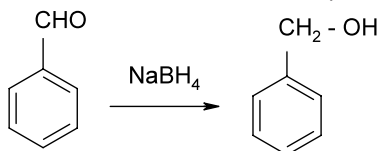


Esquema 6.6 Obtención de alcoholes: reducción y reactivo de Grignard

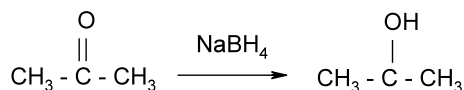
Obtención de alcoholes

Reducción de compuestos carbonílicos

Reducción de aldehídos: Alcoholes primarios

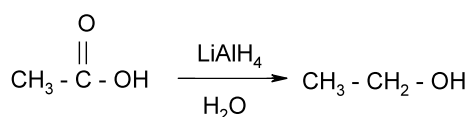


Reducción de cetonas: Alcoholes secundarios

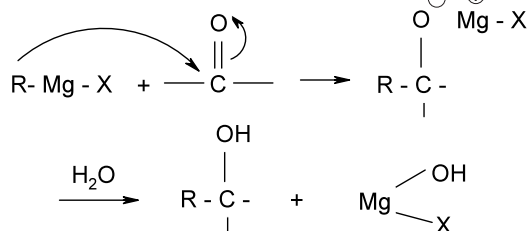


Reducción de ácidos carboxílicos:

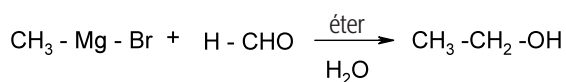
Alcoholes primarios



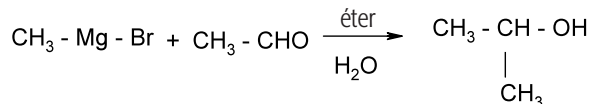
Adición del reactivo de Grignard R-Mg-X



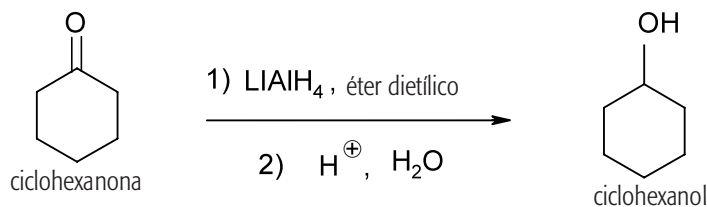
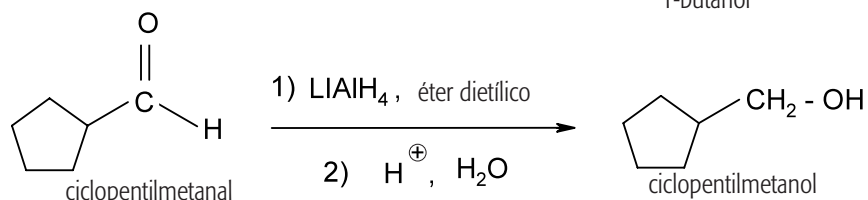
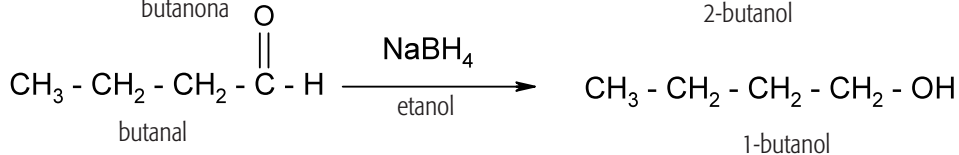
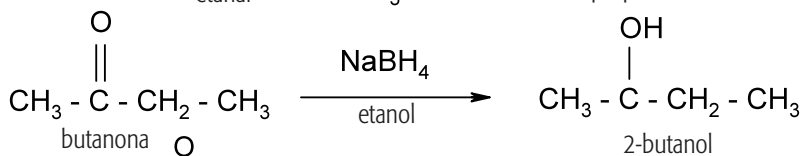
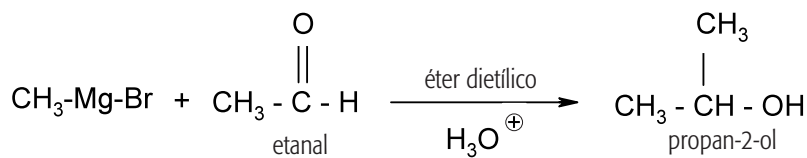
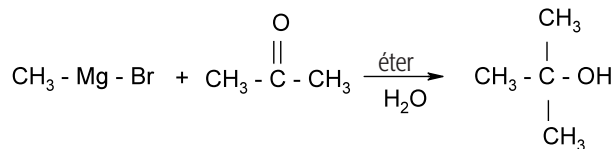
Adición a formaldehído: Alcohol primario



Adición a aldehídos: Alcoholes secundarios



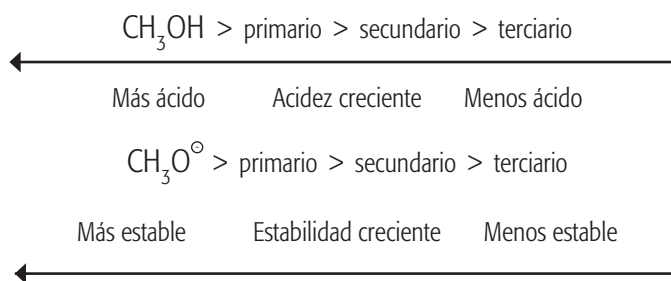
Adición a cetonas: Alcoholes terciarios



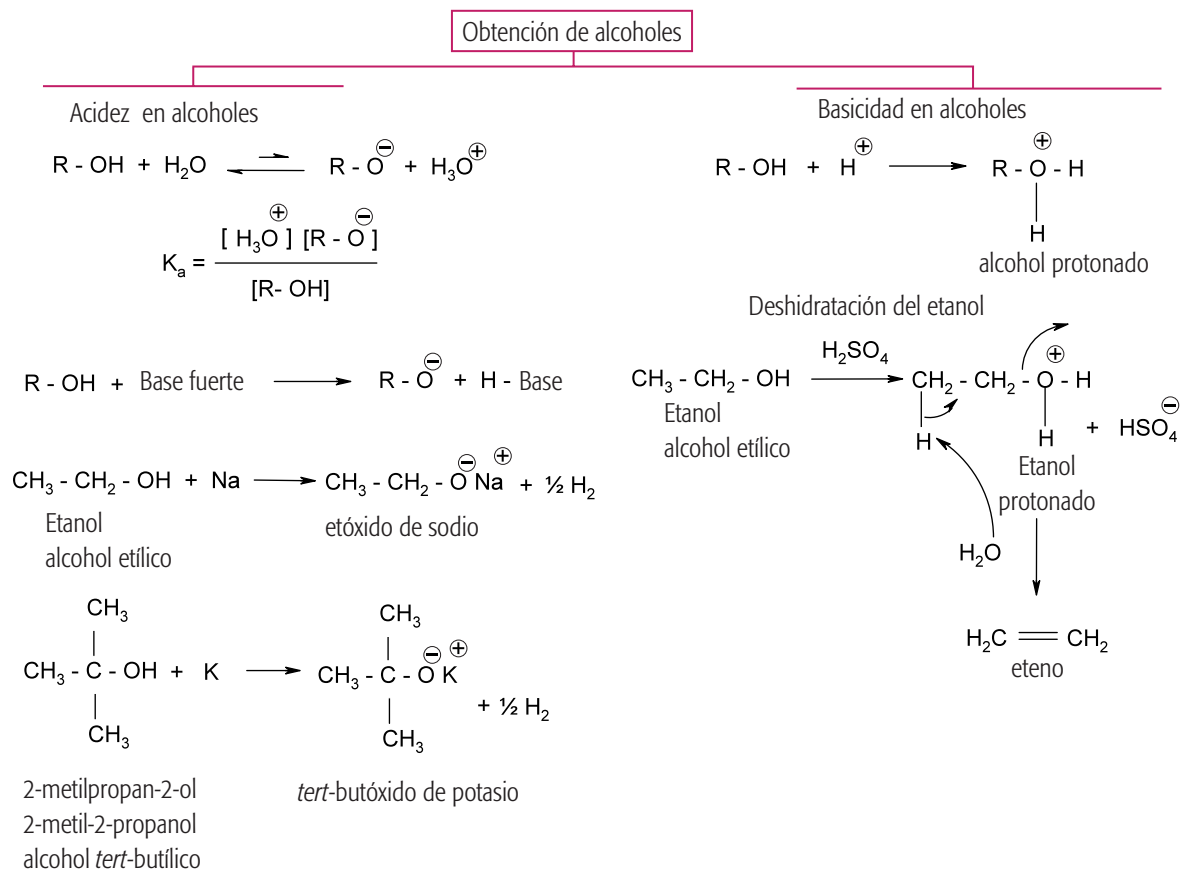
6.5 Alcoholes como ácidos y bases

Los alcoholes pueden comportarse como ácidos o bases, debido al dipolo que forma el grupo hidroxilo. Al reaccionar con una base fuerte como NaH (hidruro de sodio) se forma un grupo alcoxi, debido a que el alcohol pierde su protón formándose alcóxido de sodio y desprendiéndose hidrógeno molecular. Los alcoholes se comportan como bases, debido a la presencia de los electrones no enlazantes del oxígeno, captando protones de ácidos fuertes como el H_2SO_4 (ácido sulfúrico). Los alcoholes terciarios, son menos ácidos que los secundarios y que los primarios, debido al impedimento estérico producido por sus sustituyentes que impiden la substracción del ión hidrógeno de manera efectiva.

La acidez de un alcohol se puede establecer cualitativamente observando la estabilidad del ion alcóxido correspondiente



Esquema 6.7 Alcoholes como ácidos y bases

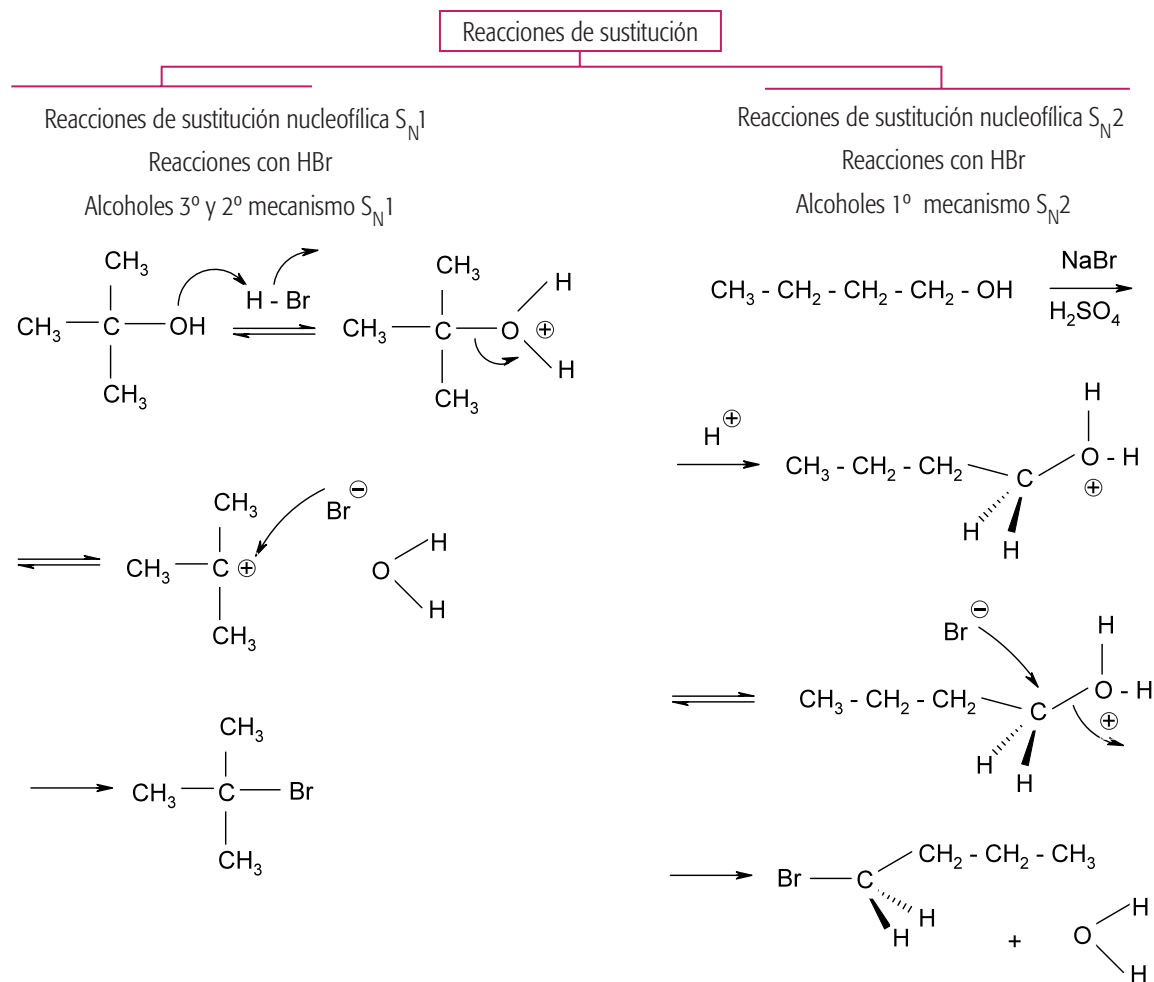


6.6 Reacciones de sustitución en los alcoholes

Los alcoholes reaccionan con HCl o con HBr para dar como productos halogenuros de alquilo y agua. Los alcoholes primarios y secundarios reaccionan con HCl en presencia de $ZnCl_2$ y calentamiento, los alcoholes terciarios como el alcohol *tert*-butílico reacciona rápidamente sin calentar.

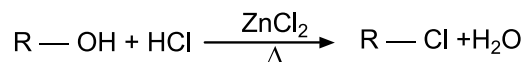
El orden de reactividad de los alcoholes es: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

Esquema 6.8 Reacciones de sustitución. Con HBr



6.6 Reacciones de sustitución en los alcoholes

Los alcoholes pueden identificarse mediante el reactivo de Lucas, este consiste en una disolución de ZnCl_2 en HCl concentrado. El reactivo de Lucas reacciona con alcoholes primarios, secundarios y terciarios a diferentes velocidades de reacción para formar sus respectivos cloruros de alquilo.

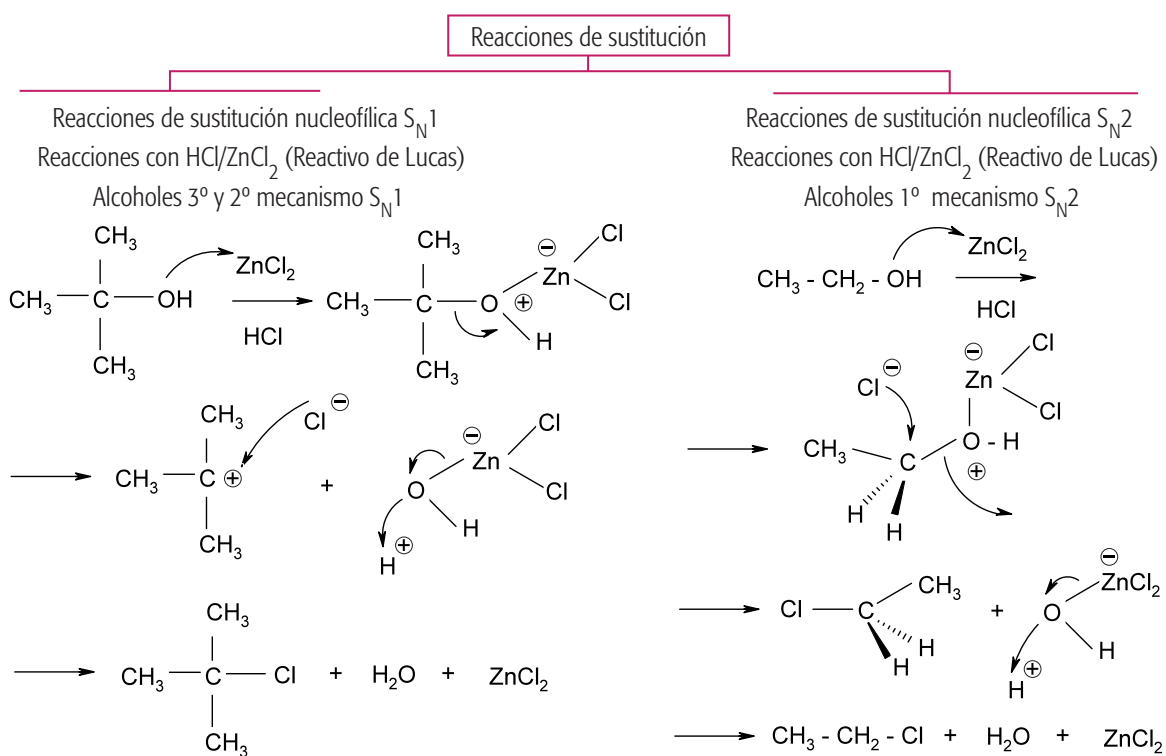


Alcoholes primarios: no presentan turbidez (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$)

Alcoholes secundarios: aparición de la turbidez entre 3 a 5 minutos (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$)

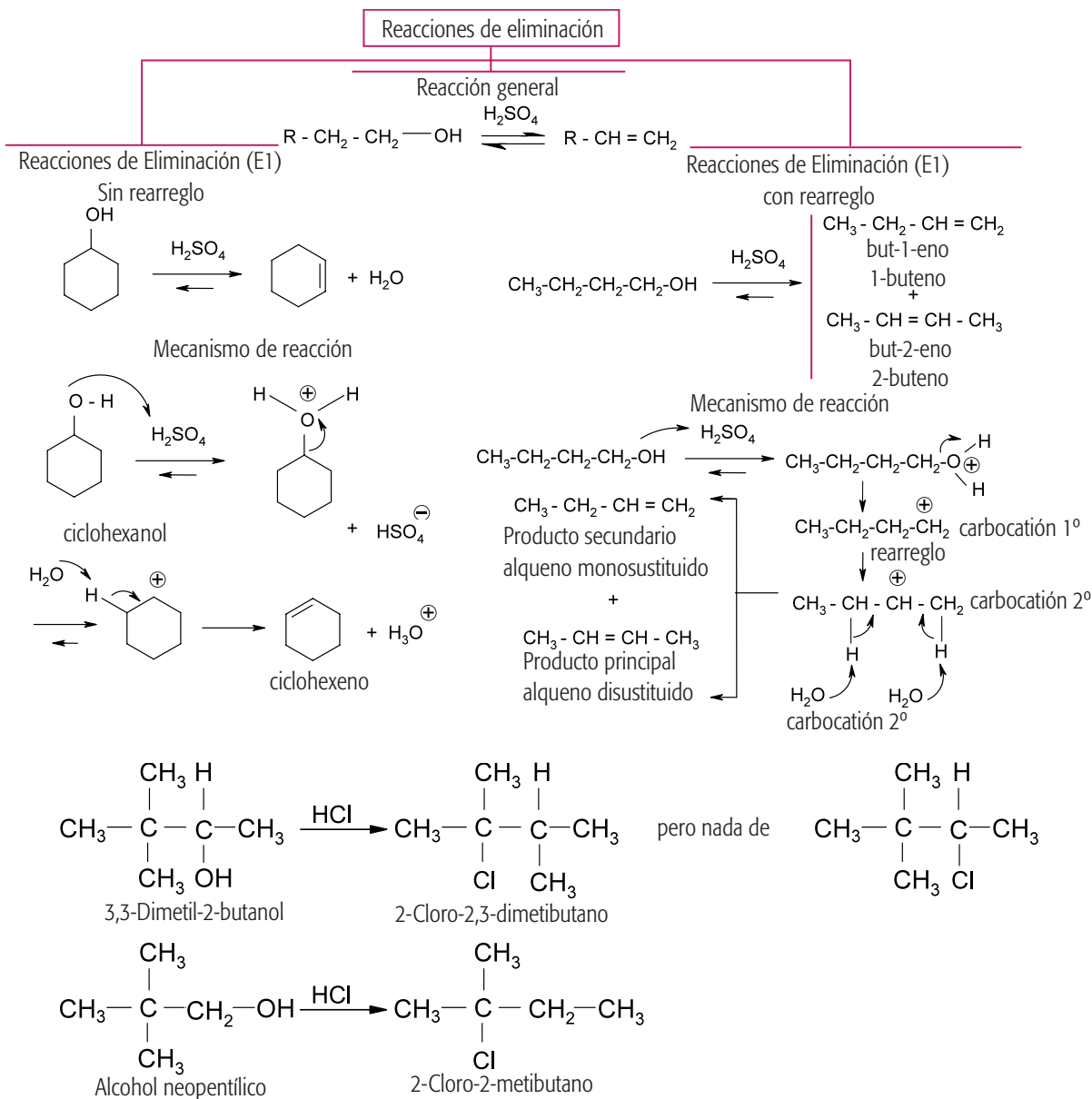
Alcoholes terciarios: aparición de turbidez inmediata (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$)

Esquema 6.9 Reacciones de sustitución: reactivo de Lucas



6.6 Reacciones de eliminación en los alcoholes

Esquema 6.10 Reacciones de eliminación

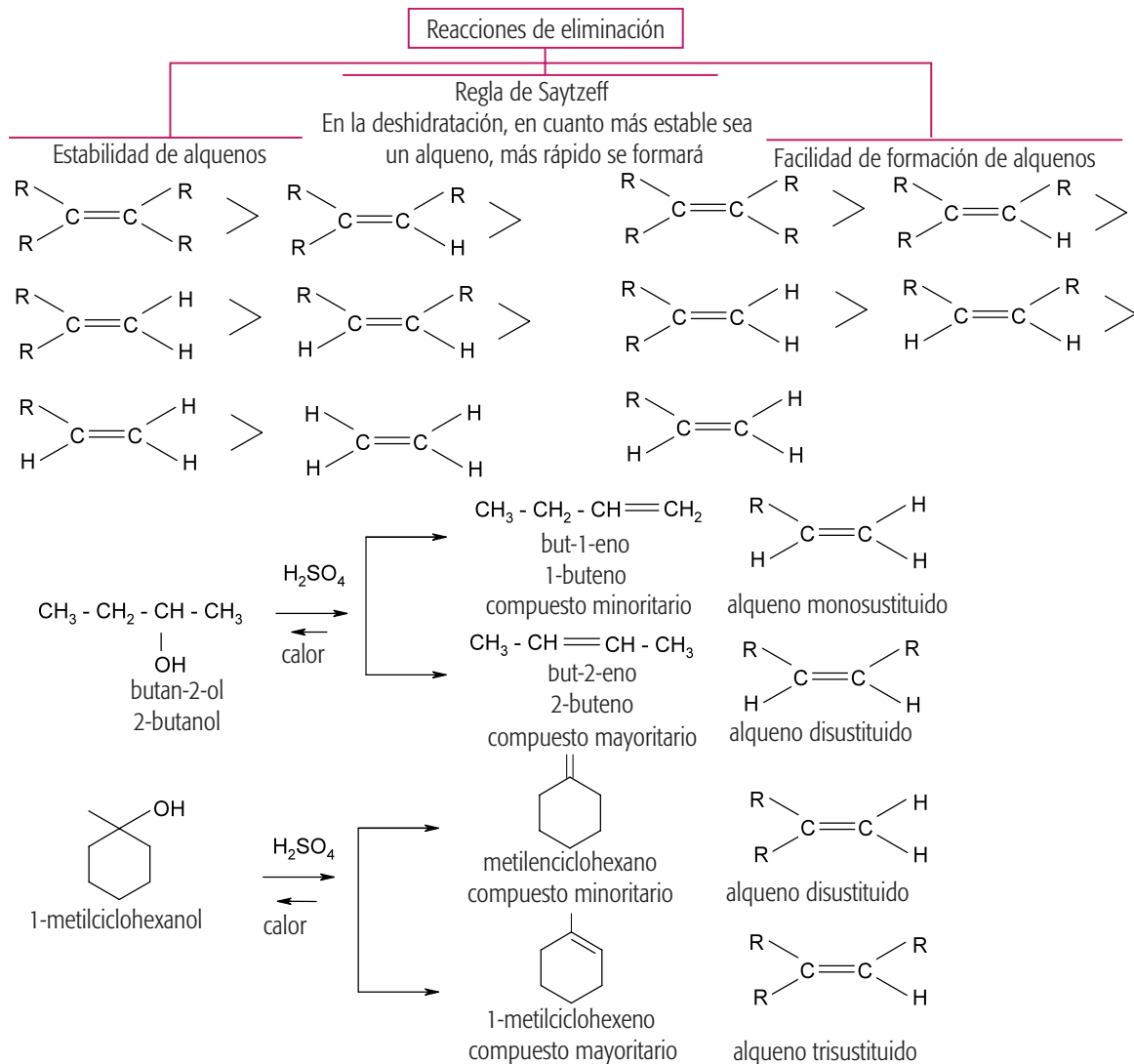


Cuando hay transposición del grupo alquilo

6.6 Reacciones de eliminación en los alcoholes. Regla de Saytzeff

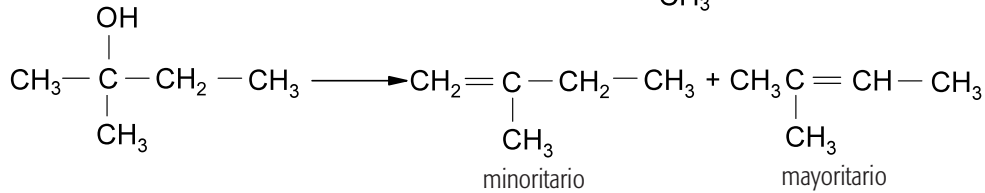
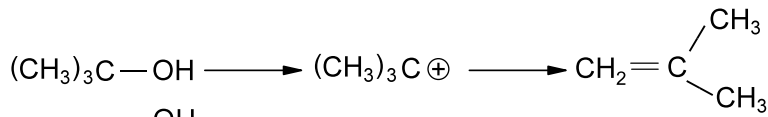
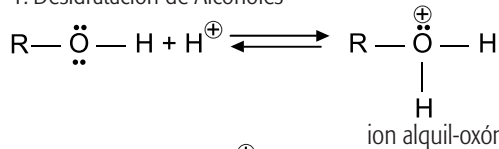
Los alcoholes secundarios y terciarios reaccionan con facilidad con ácido sulfúrico para formar iones alquil-oxonio, los cuales al perder agua producen carbocationes estables, capaces de atraer electrones y formar dobles enlaces con la consiguiente pérdida de protón.

Esquema 6.11 Reacciones de eliminación



Reacciones

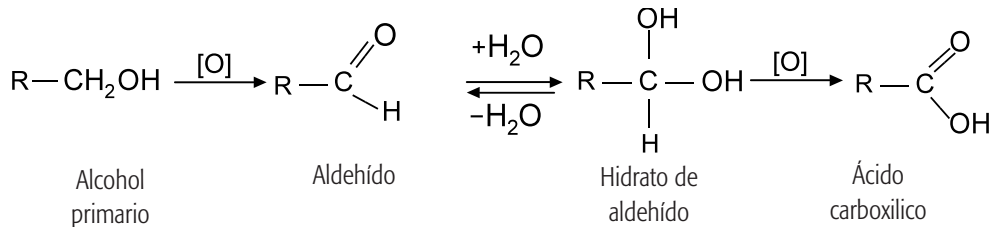
1. Deshidratación de Alcoholes



6.7 Oxidación de alcoholes

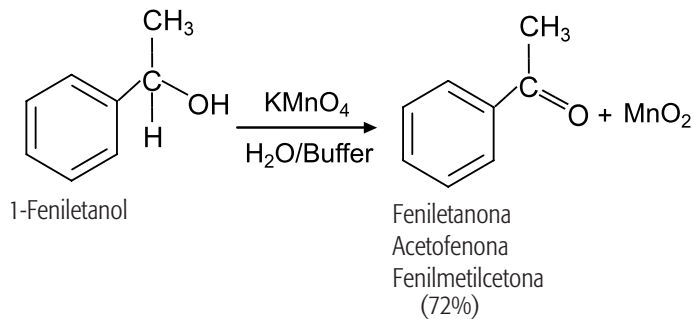
Alcoholes primarios

Se oxidan de manera selectiva a aldehídos (R-CHO), en presencia de clorocromato de piridinio (PCC) o el dicromato de piridinio (PDC). Para obtener ácidos carboxílicos a partir de alcoholes primarios, los aldehídos obtenidos deberán reaccionar con agua para formar hidratos de aldehído [R-CH(OH)₂] y después continuar con la oxidación a ácidos carboxílicos. Los alcoholes primarios pueden oxidarse directamente a ácidos carboxílicos utilizando permanganato de potasio (KMnO₄) o dicromato de potasio K₂Cr₂O₇.



Alcoholes secundarios

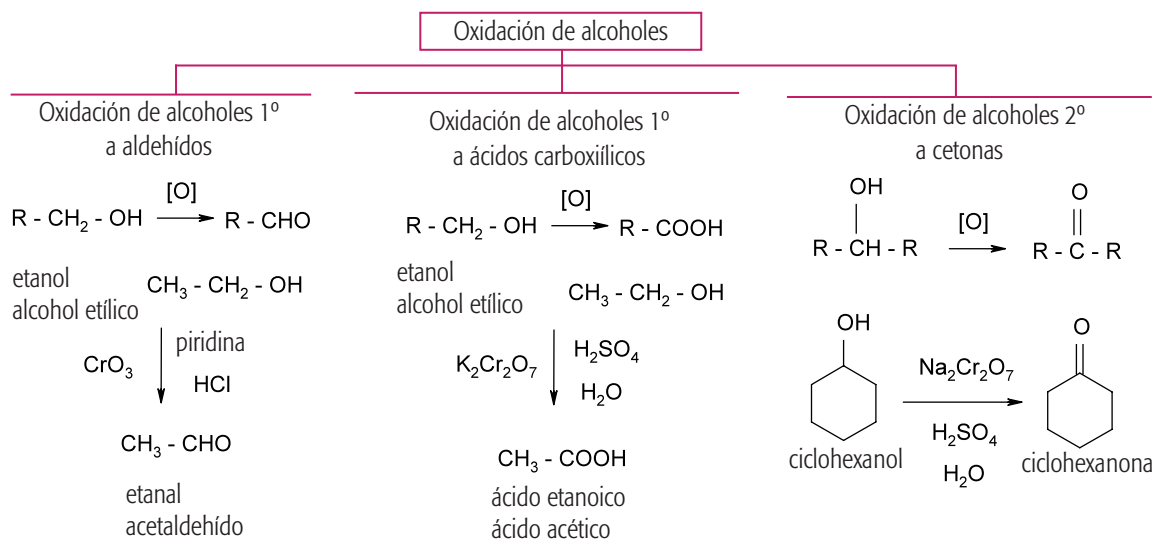
Se pueden oxidar para la obtención de cetonas, el reactivo más común es el ácido crómico H₂CrO₄.



Los alcoholes terciarios.

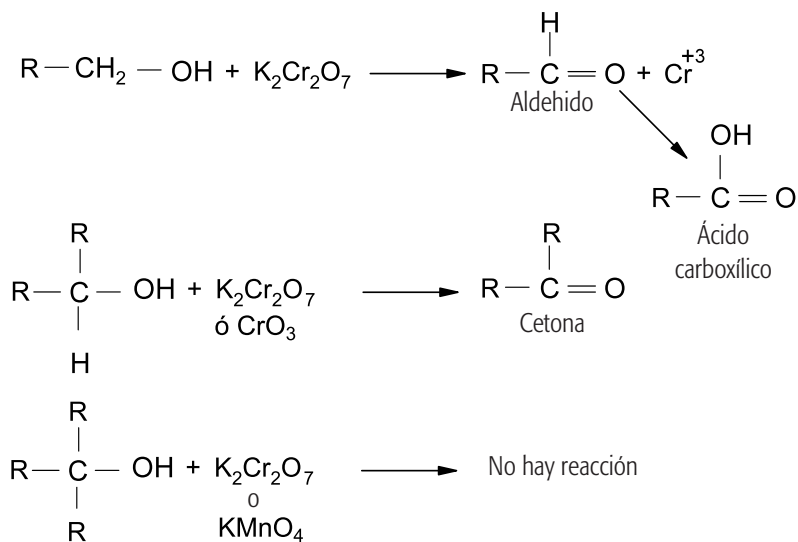
Estos generalmente no sufren oxidación.

Esquema 6.12 Reacciones de oxidación



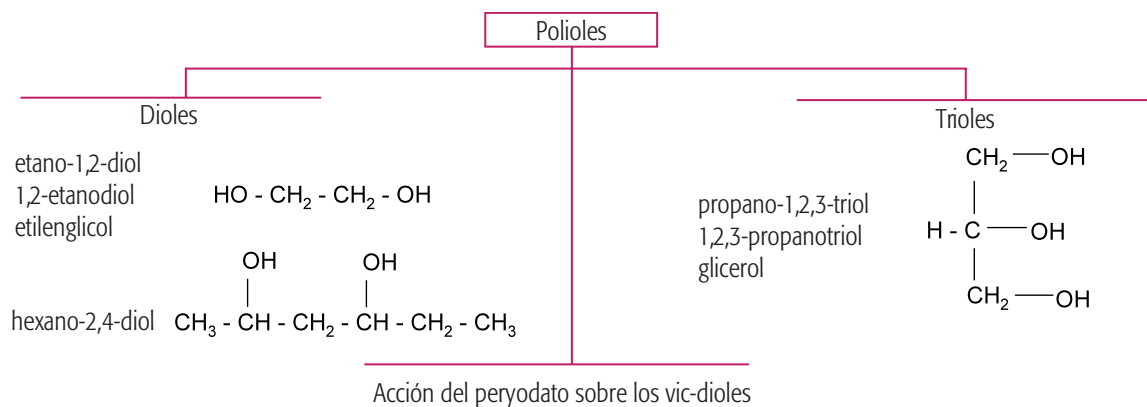
Oxidación de los Alcoholes

Los alcoholes primarios pueden también oxidarse a aldehídos con $K_2Cr_2O_7$, los cuales deben ser separados rápidamente de la reacción para que no sigan oxidándose hasta ácidos carboxílicos.



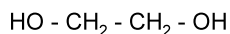
6.8 Polioles. Glicerol. Acción del peryodato sobre los vic-dioles

Esquema 6.12 Polioles

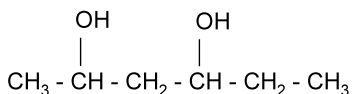


Dioles

etano-1,2-diol
1,2-etanodiol
etilenglicol

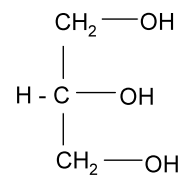


hexano-2,4-diol



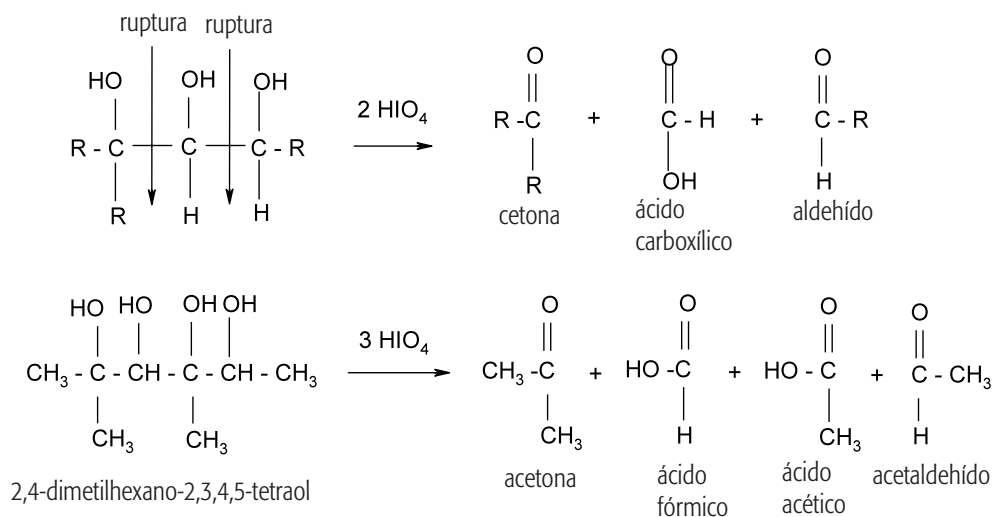
Trioles

propano-1,2,3-triol
1,2,3-propanotriol
glicerol



Acción del peryodato sobre los vic-dioles

vic-diol: es un diol con dos grupos hidroxilo en posiciones vecinales, es decir, unidos a átomos de carbono adyacentes. Ejemplo: etilenglicol



Por cada ruptura C-C se forma un nuevo enlace C-O para cada carbono.

Tema 7

Haluros de Alquilo y Arilo

7.1 Estructura y nomenclatura

7.2 Obtención

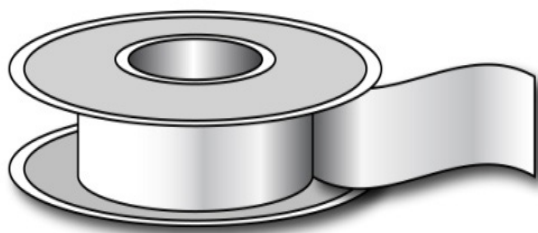
7.3 Reacciones de sustitución nucleofílica y reacciones de eliminación en los haluros de alquilo

7.4 Importancia de los haluros de alquilo en la síntesis de compuestos orgánicos

7.5 Obtención de compuestos órgano metálicos. Reactivos de Grignard y reactivos de litio

7.6 Uso de compuestos de Grignard en síntesis orgánica

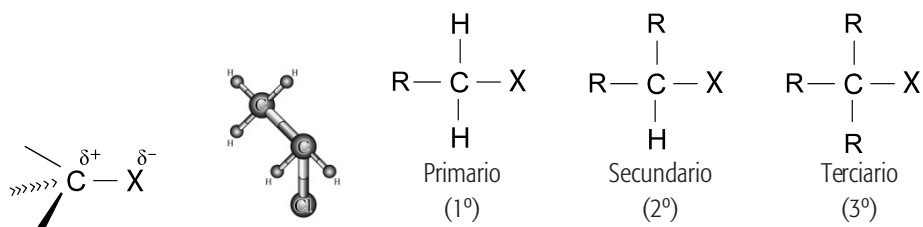
7.7 Estabilidad de los haluros de alquilo, toxicidad



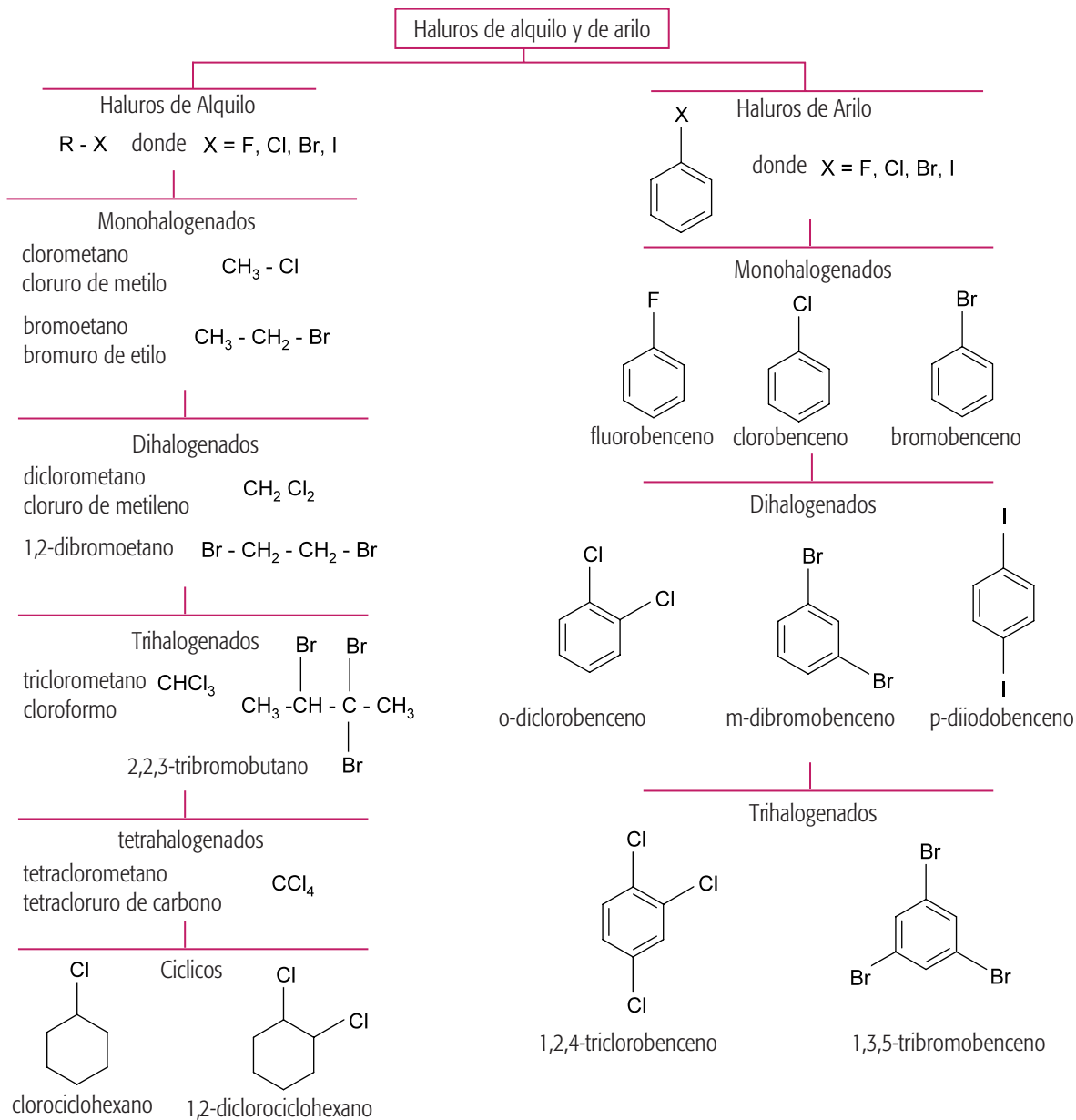
Teflón (politetrafluoroetileno)

7.1 Estructura y nomenclatura

Los haluros de alquilo tienen la fórmula general (R-X) en donde R representa un grupo alquilo y X un halógeno (F, Cl, Br, I), la diferencia entre la electronegatividad de los átomos proporciona la polaridad al enlace carbono-halógeno. Los haluros de alquilo se clasifican en primarios, secundarios y terciarios según el número de átomos de carbono unidos al carbono enlazado al halógeno.



Esquema 7.1 Haluros de alquilo y de arilo



Haluros de Alquilo
R - X donde X = F, Cl, Br, I

Monohalogenados

clorometano $\text{CH}_3 - \text{Cl}$
cloruro de metilo

bromoetano $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$
bromuro de etilo

Dihalogenados

diclorometano $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$
cloruro de metileno

1,2-dibromoetano $\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$

Trihalogenados

triclorometano CHCl_3
cloroformo

2,2,3-tribromobutano

$$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{array}$$

tetrahalogenados

tetraclorometano CCl_4
tetracloruro de carbono

Ciclicos



clorociclohexano



1,2-diclorociclohexano

Haluros de Arilo
donde X = F, Cl, Br, I



Monohalogenados



fluorobenceno



clorobenceno



bromobenceno

Dihalogenados



o-diclorobenceno



m-dibromobenceno



p-diiodobenceno

Trihalogenados



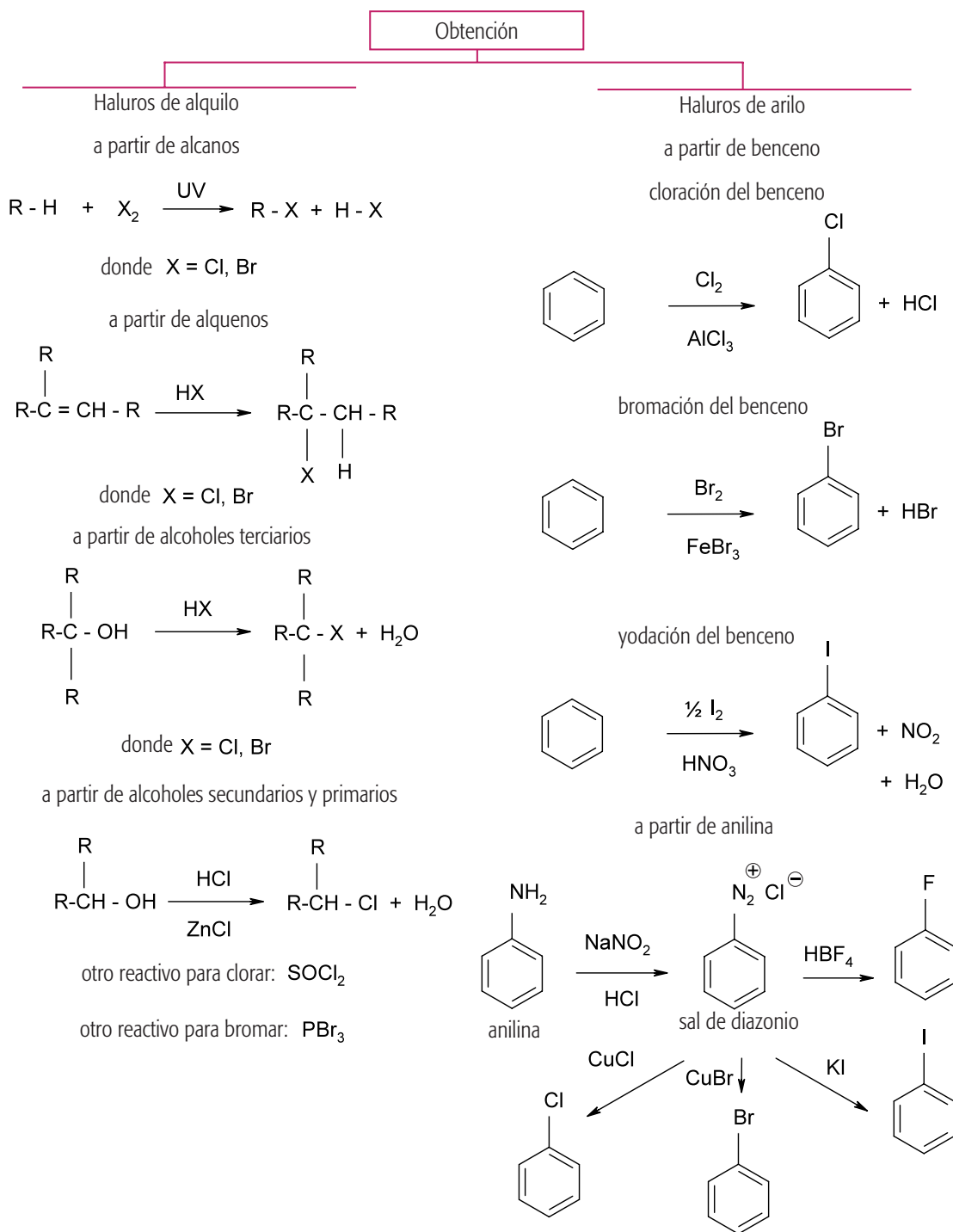
1,2,4-triclorobenceno



1,3,5-tribromobenceno

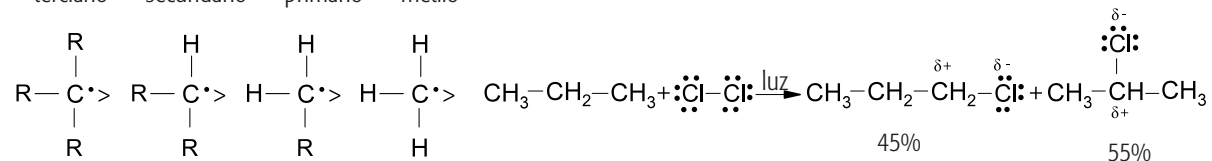
7.2 Obtención

Esquema 7.2 Obtención de haluros de alquilo y de arilo

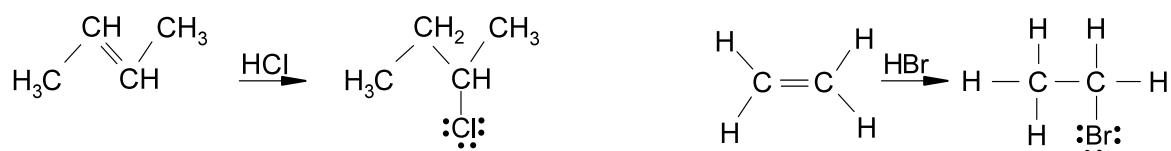


Los haluros de alquilo pueden obtenerse por halogenación de alcanos vía el mecanismo de formación de radicales, que puede involucrar la obtención de una mezcla de haluros debido a la inestabilidad de los radicales alquilo formados.

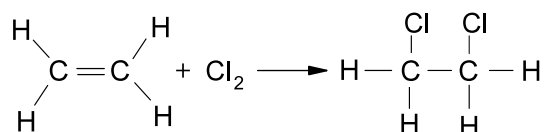
terciario > secundario > primario > metilo



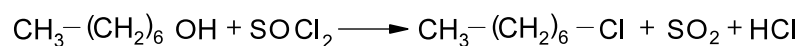
Los haluros de alquilo también pueden obtenerse por medio de la reacción de un alqueno en presencia de ácido clorhídrico o ácido bromhídrico.



Los alquenos reaccionan con cloro y bromo para formar 1,2- dihaloalcanos, con halógenos vecinales.



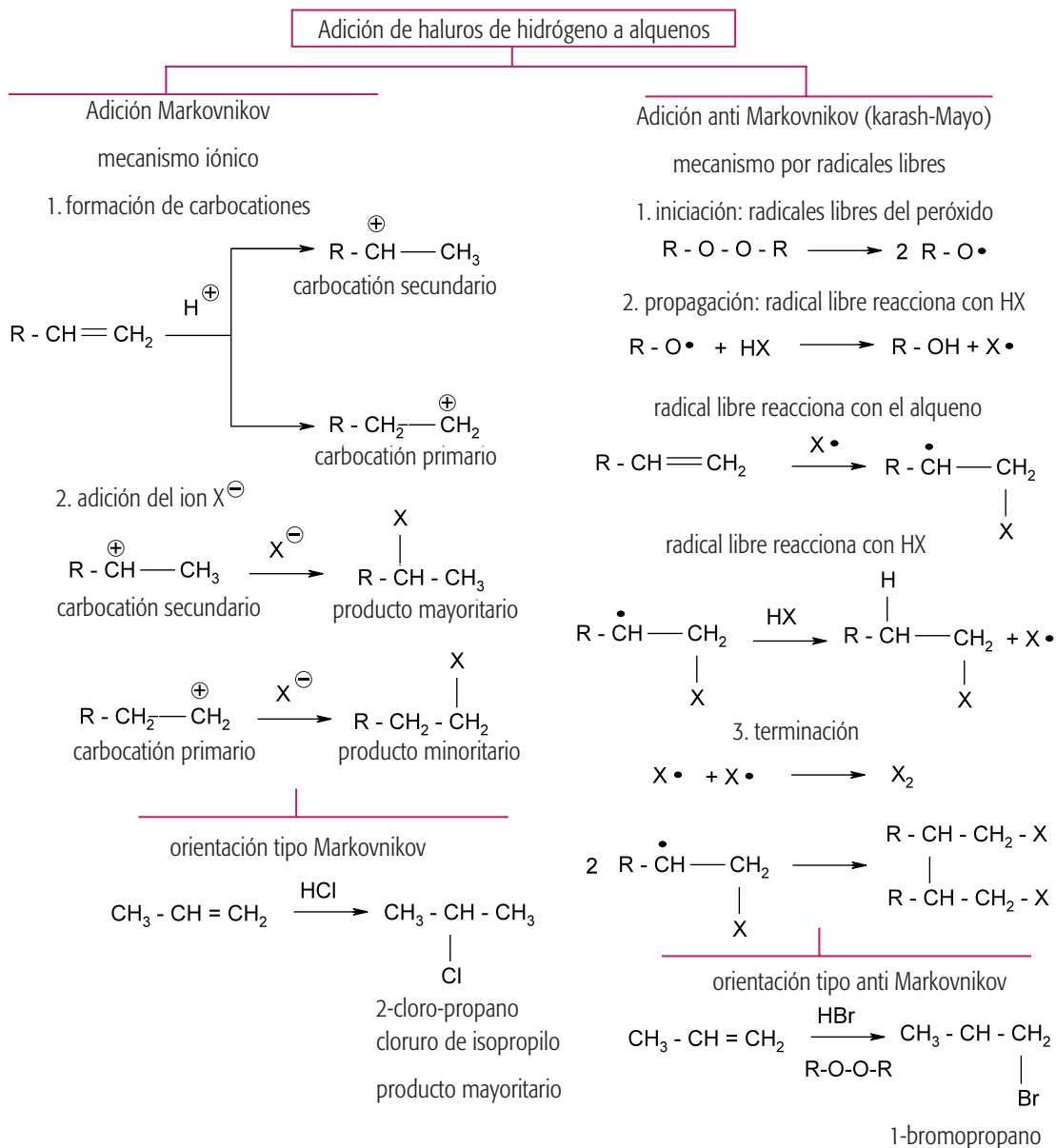
Los cloruros de alquilo se pueden obtener a partir de alcoholes primarios y secundarios utilizando cloruro de tionilo (SOCl₂) en presencia de piridina.



Los cloruros de alquilo se pueden obtener mediante la reacción de alcoholes en presencia de ácido clorhídrico. Este procedimiento se emplea principalmente con alcoholes terciarios, ya que estos forman carbocationes estables y reaccionan instantáneamente. Se les adiciona ZnCl₂ a los alcoholes secundarios y primarios para que reaccionen con una velocidad adecuada.

7.2 Obtención. Adición Markovnikov y antiMarkovnikov (Karash-Mayo)

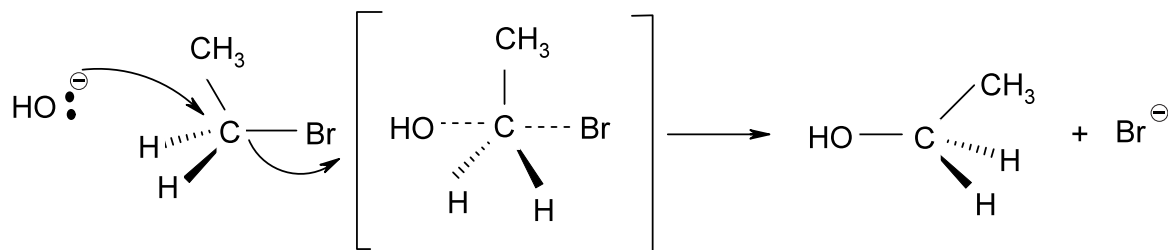
Esquema 7.3 Adición de haluros de hidrógeno a alquenos



7.3 Reacciones de sustitución nucleofílica y reacciones de eliminación en los haluros de alquilo

Reacciones de Sustitución Nucleofílica en haluros de alquilo primario

Los haluros de alquilo primarios reaccionan con nucleófilos mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2), la reacción se caracteriza por la formación de un estado de transición y no hay formación de carbocationes. En la reacción del bromuro de etilo con una base fuerte, el ión bromuro saliente es desplazado por el nucleófilo, el cual aporta un par de electrones para formar un nuevo enlace y el ión bromuro se lleva el par de electrones del enlace σ . Este tipo de ruptura es llamada heterolítica.

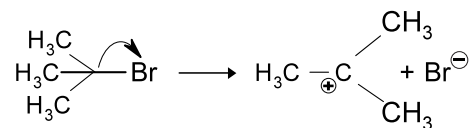


Reacción de sustitución nucleofílica en haluros de alquilo secundario y terciario

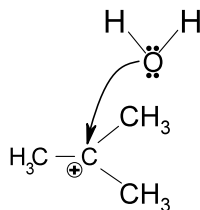
Los halogenuros de alquilo secundarios y terciarios reaccionan con nucleófilos mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica unimolecular (S_N1), la reacción involucra la formación de un carbocatión promovido al aplicar calor a la reacción. En la reacción del bromuro de *tert*-butilo se ioniza en presencia del nucleófilo.

La reacción S_N1 tiene lugar en tres etapas:

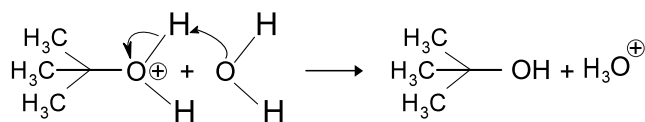
Etapas 1. Formación de un carbocatión *tert*-butilo al salir el halógeno (anión bromuro). Esta etapa es lenta.



Etapas 2. La etapa 2 es rápida, se realiza por el ataque del nucleófilo al carbocatión.



Etapas 3. Es la eliminación de un protón sustraído por el agua que actúa como base, obteniéndose un alcohol y un ion oxonio.

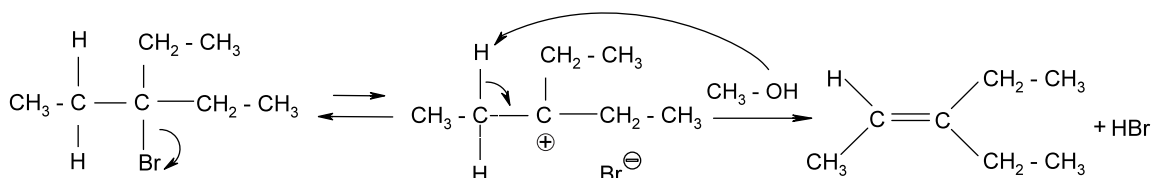


Reacción de Eliminación E1

La eliminación unimolecular o E1 se realiza en los haluros de alquilo secundarios y terciarios, esta reacción se efectúa en dos etapas.

Eta 1. Formación de un carbocatión, promovido por la salida del haluro.

Eta 2. Pérdida de un protón sustraído por una base y formación de un enlace π .

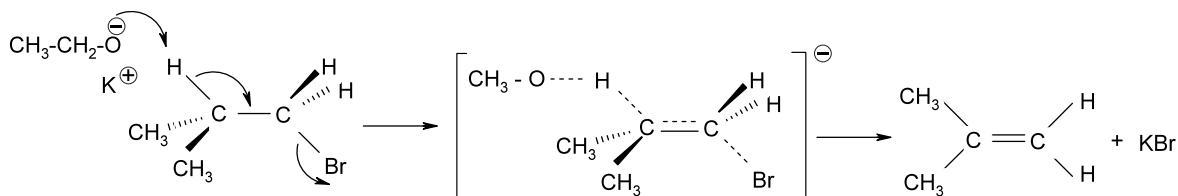


Reacción de Eliminación E2

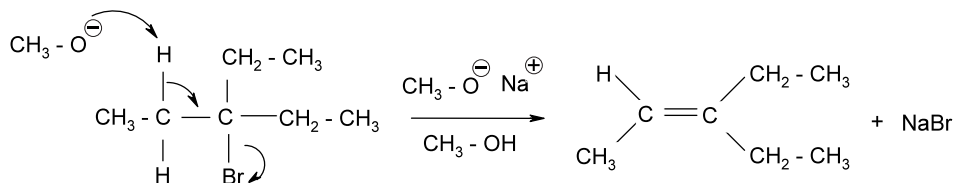
La eliminación bimolecular o E2 es un mecanismo concertado, en donde un protón es sustraído por una base fuerte y de manera simultánea se efectúa la salida del grupo saliente, dando lugar a la formación de un enlace π .

Estereoquímica de la eliminación E2

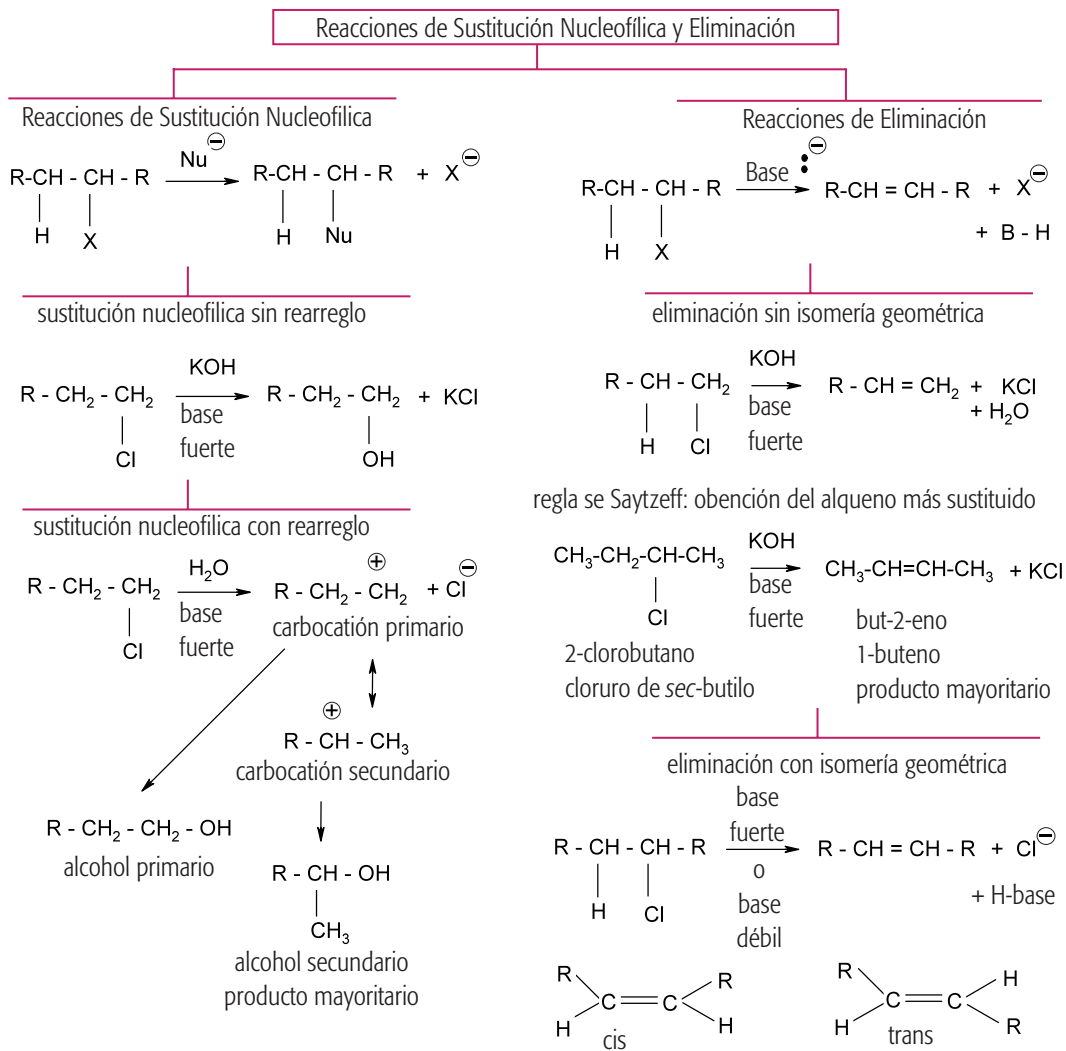
geometría antiperiplanar, hidrógeno y halógeno están en lados opuestos de la molécula



estado de transición



Esquema 7.4 Reacciones de sustitución nucleofílica (S_N) y eliminación (E)

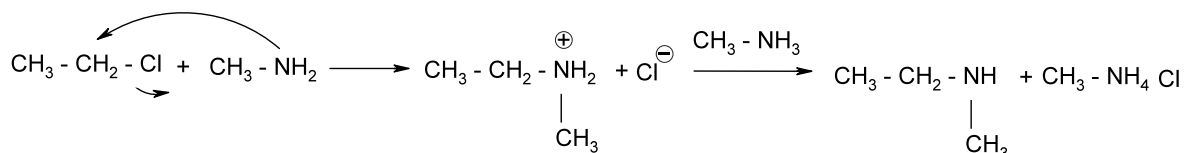
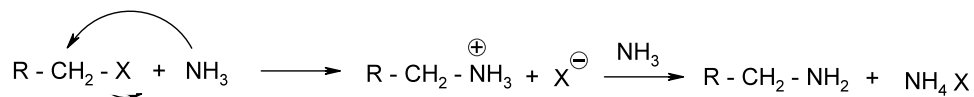
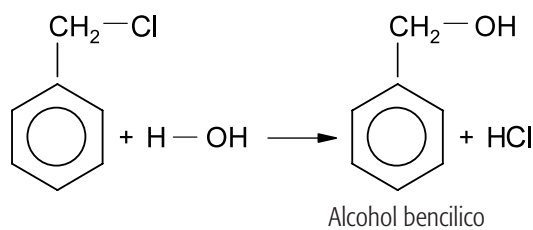


7.4 Importancia de los haluros de alquilo en la síntesis de compuestos orgánicos

La característica principal de los haluros de alquilo es el halógeno, que es el que determina las propiedades de la molécula y a éste se le llama grupo funcional. En los haluros de alquilo el halógeno está unido a un átomo de carbono, y de acuerdo a la diferencia de electronegatividad entre estos dos átomos la molécula es polar, y es el carbono en donde se efectúan las reacciones con los diferentes nucleófilos, dando como producto una gran variedad de compuestos de importancia comercial.

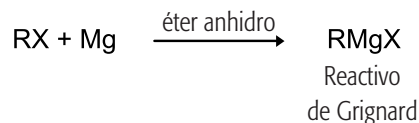
Esquema 7.5 Reacciones de sustitución nucleofílica (S_N)

Haluros de alquilo en la síntesis orgánica		Producto	
R - X + Nucleófilo			
R - X + OH [⊖]	_____	R - OH + X [⊖]	alcoholes
R - X + H ₂ O	_____	R - OH + X [⊖]	alcoholes
R - X + R-O [⊖]	_____	R - OR + X [⊖]	éteres
R - X + C ≡ CR	_____	RC ≡ CR + X [⊖]	alquinos
R - X + I [⊖]	_____	R - I + X [⊖]	yoduros de alquilo
R - X + CN [⊖]	_____	R - CN + X [⊖]	nitrilos
R - X + RCOO [⊖]	_____	R - OOCR + X [⊖]	ésteres
R - X + NH ₃	_____	R - NH ₂ + X [⊖]	amina primaria
R - X + RNH ₂	_____	R - NHR + X [⊖]	amina secundaria
R - X + RNHR	_____	R - N - R + X [⊖]	amina terciaria

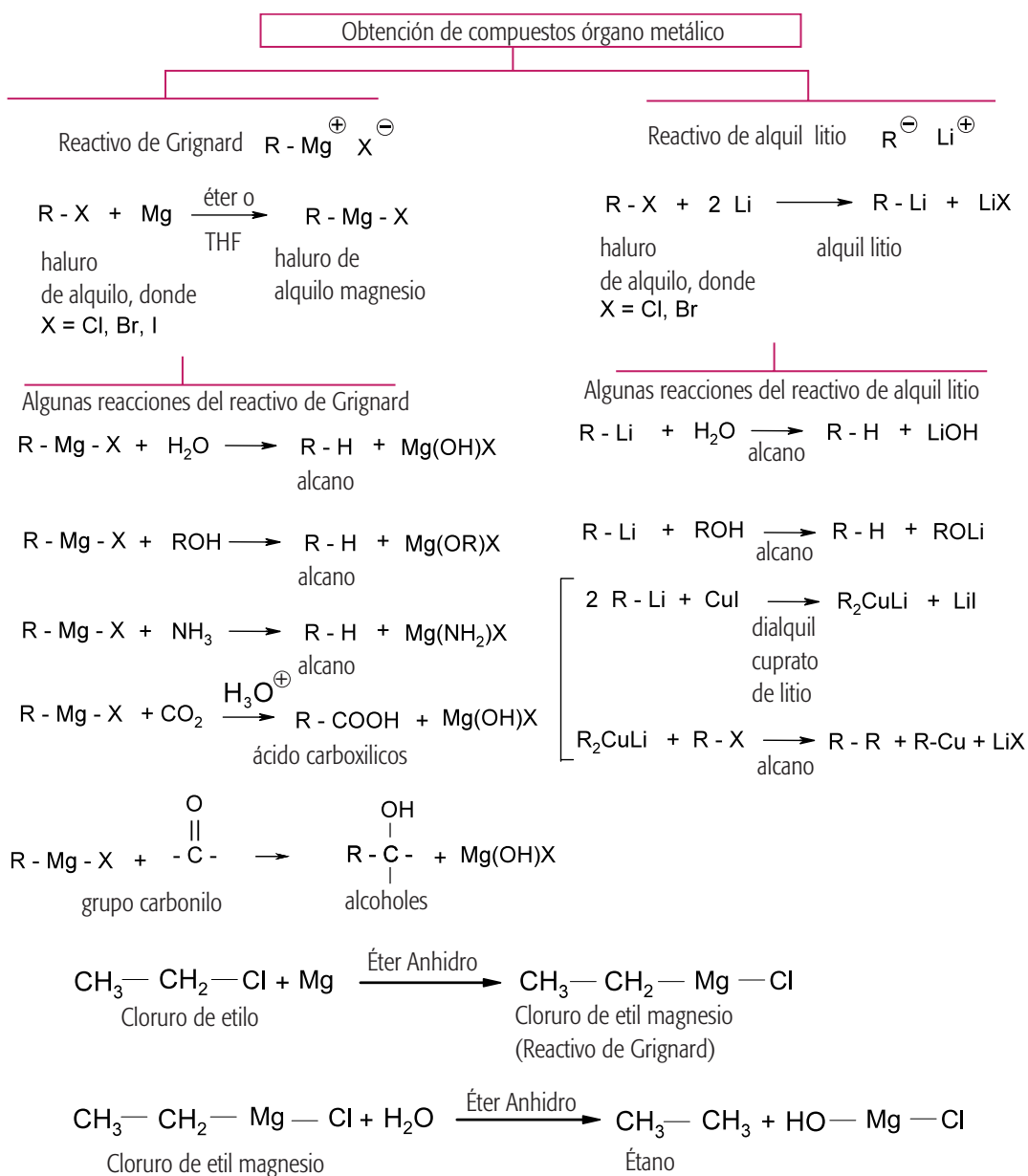


7.5 Obtención de compuestos órgano metálicos. Reactivos de Grignard y reactivos de litio

El reactivo de Grignard se prepara por medio de la reacción entre magnesio metálico y un halogenuro de alquilo y tiene la fórmula R-Mg-X. El halógeno puede ser (Cl, Br o I) y el halogenuro de alquilo empleado puede ser 1°, 2°, 3° o arilo (fenilo).

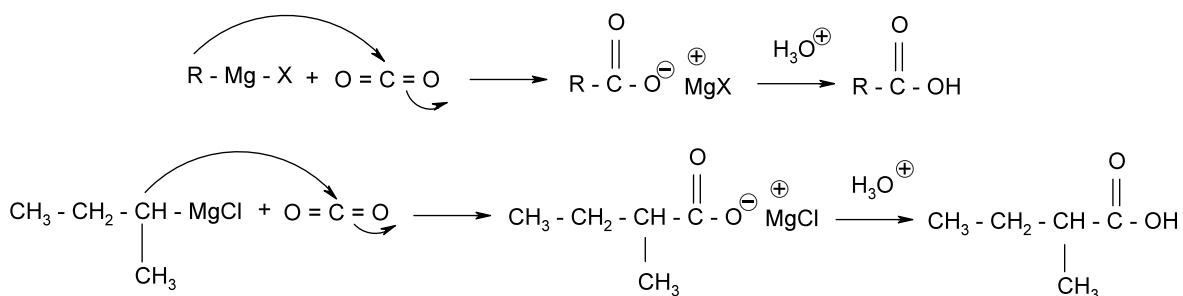
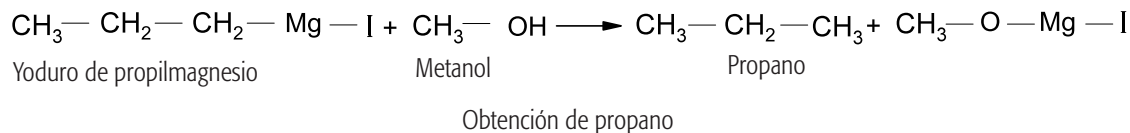


Esquema 7.6 Reactivo de Grignard y reactivos de litio

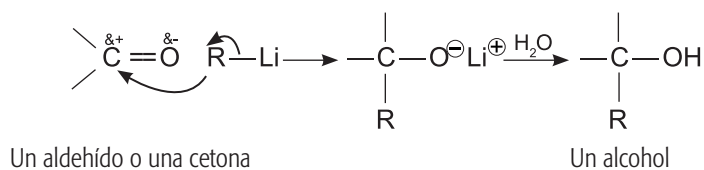


Obtención de etano

1er paso:



Obtención de ácidos carboxílicos.



Obtención de alcoholes

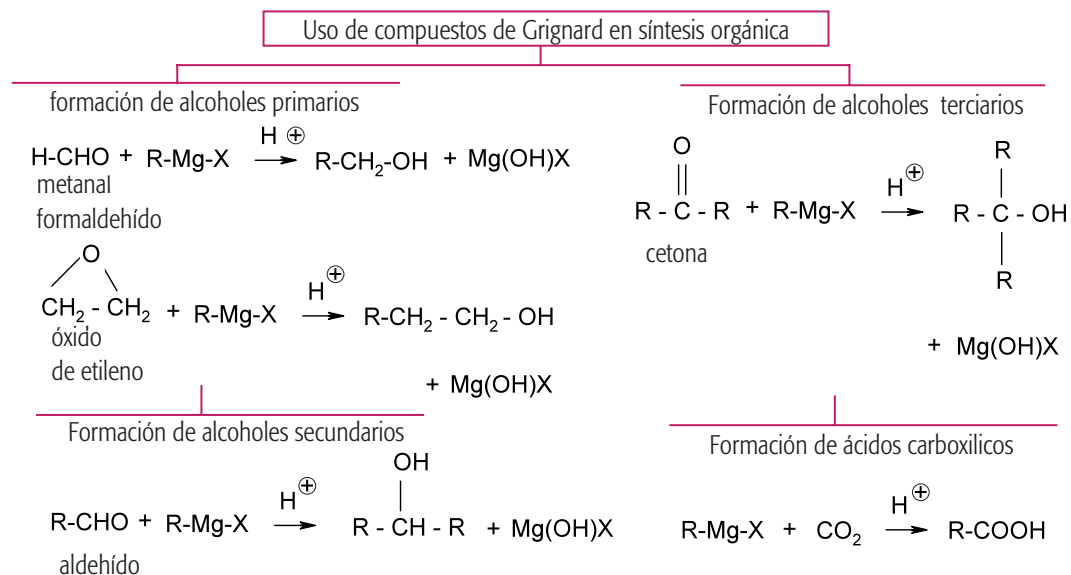


Reacción del dimetilcuprato de litio en presencia de 1-iododecano, obteniéndose como productos el undecano, ioduro de litio y metilcobre

7.6 Uso de compuestos de Grignard en síntesis orgánica

Un método de obtención de alcoholes es la reacción de aldehídos o cetonas con el reactivo de Grignard. Debido a los valores de electronegatividad del Mg (1.2) y del C (2.5), el enlace entre estos dos átomos es polar con la mayor densidad electrónica ubicada en el carbono (ya que es el más electronegativo), por lo cual tiene la capacidad para llevarse el par de electrones de enlace con el Mg en la ruptura heterolítica. Esto hace que actúe como carbanión para atacar como nucleófilo tanto a carbonilos de cetonas o aldehídos, como a dióxido de carbono y a oxiranos, entre otros, para producir los compuestos que se aprecian en el esquema 7.7.

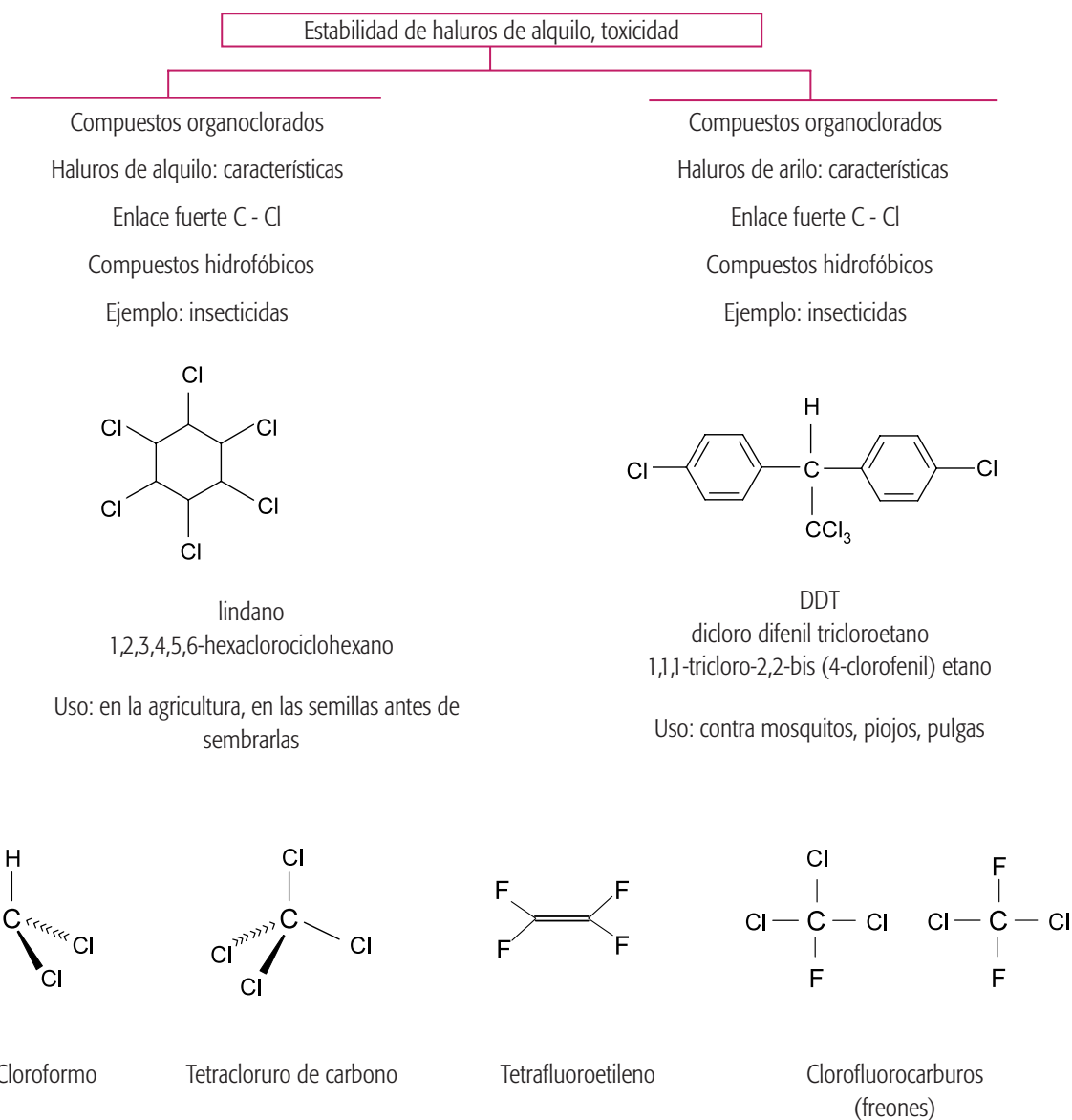
Esquema 7.7 Compuesto de Grignard en síntesis orgánica



7.7 Estabilidad de los haluros de alquilo, toxicidad

Los halogenuros de alquilo son compuestos tóxicos, utilizados en la agricultura como plaguicidas e insecticidas, pero su uso se está restringido debido al daño que causa al medio ambiente y a los humanos. La toxicidad de los halogenuros de alquilo se debe a la capacidad de estos para reaccionar con grupos amino o mercapto de enzimas, dando productos alquílicos tóxicos.

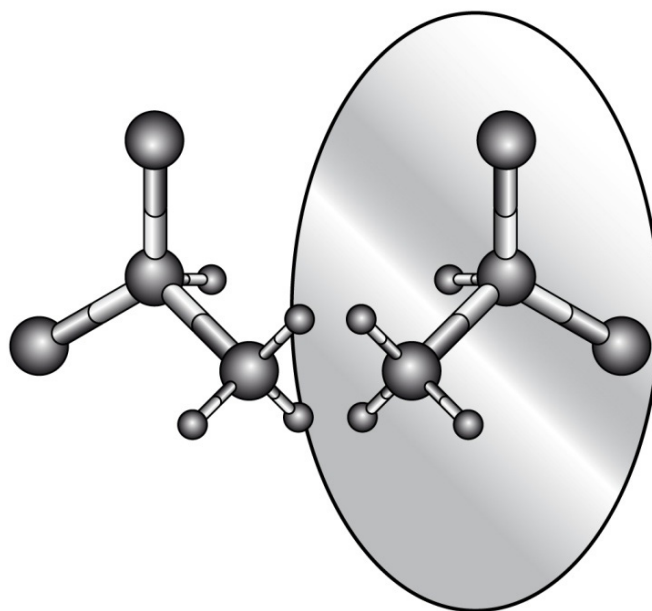
Esquema 7.8 Estabilidad y toxicidad



Tema 8

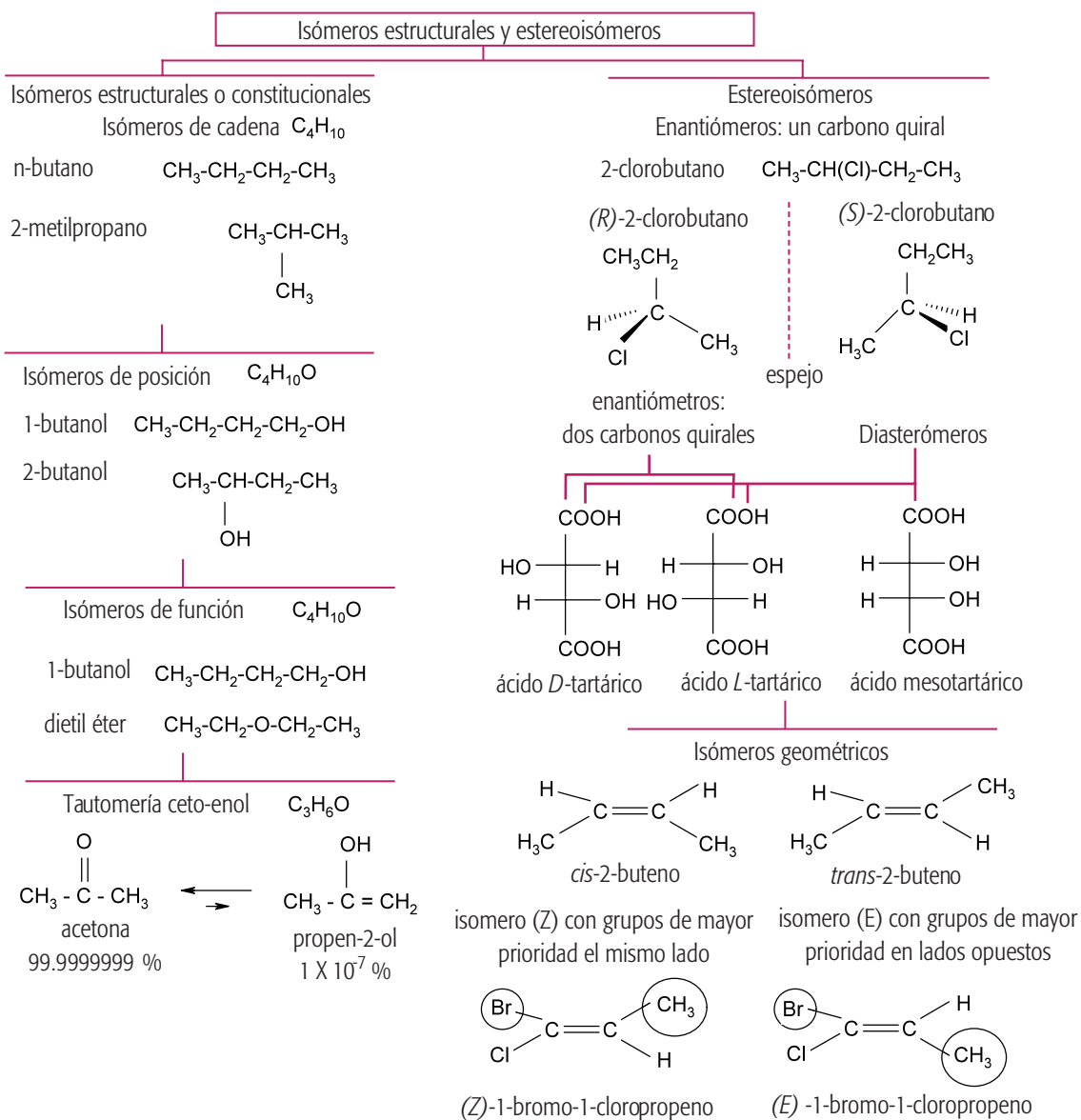
Estereoquímica

- 8.1 Isómeros estructurales y estereoisómeros
- 8.2 Enantiómeros y moléculas quirales
- 8.3 Nomenclatura de enantiómeros. El sistema D-L y el sistema R-S
- 8.4 Propiedades de enantiómeros
- 8.5 Separación de enantiómeros. Trabajos de Pasteur
- 8.6 Moléculas quirales que no poseen centro quiral
- 8.7 Isomería cis-trans. Sistema E-Z para designar diastereómeros de alquenos



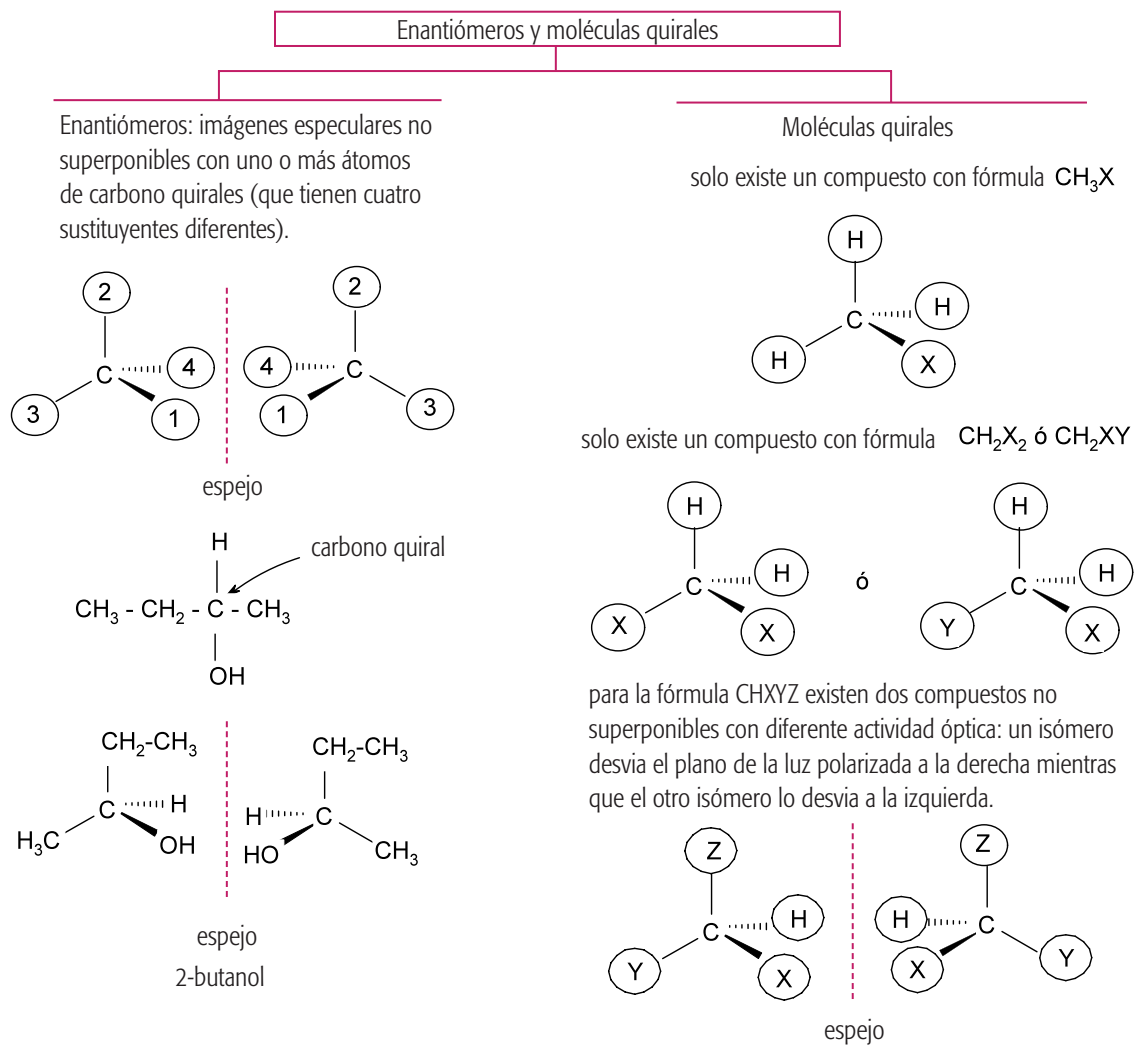
8.1 Isómeros estructurales y estereoisómeros

Esquema 8.1 Isómeros estructurales y estereoisómeros



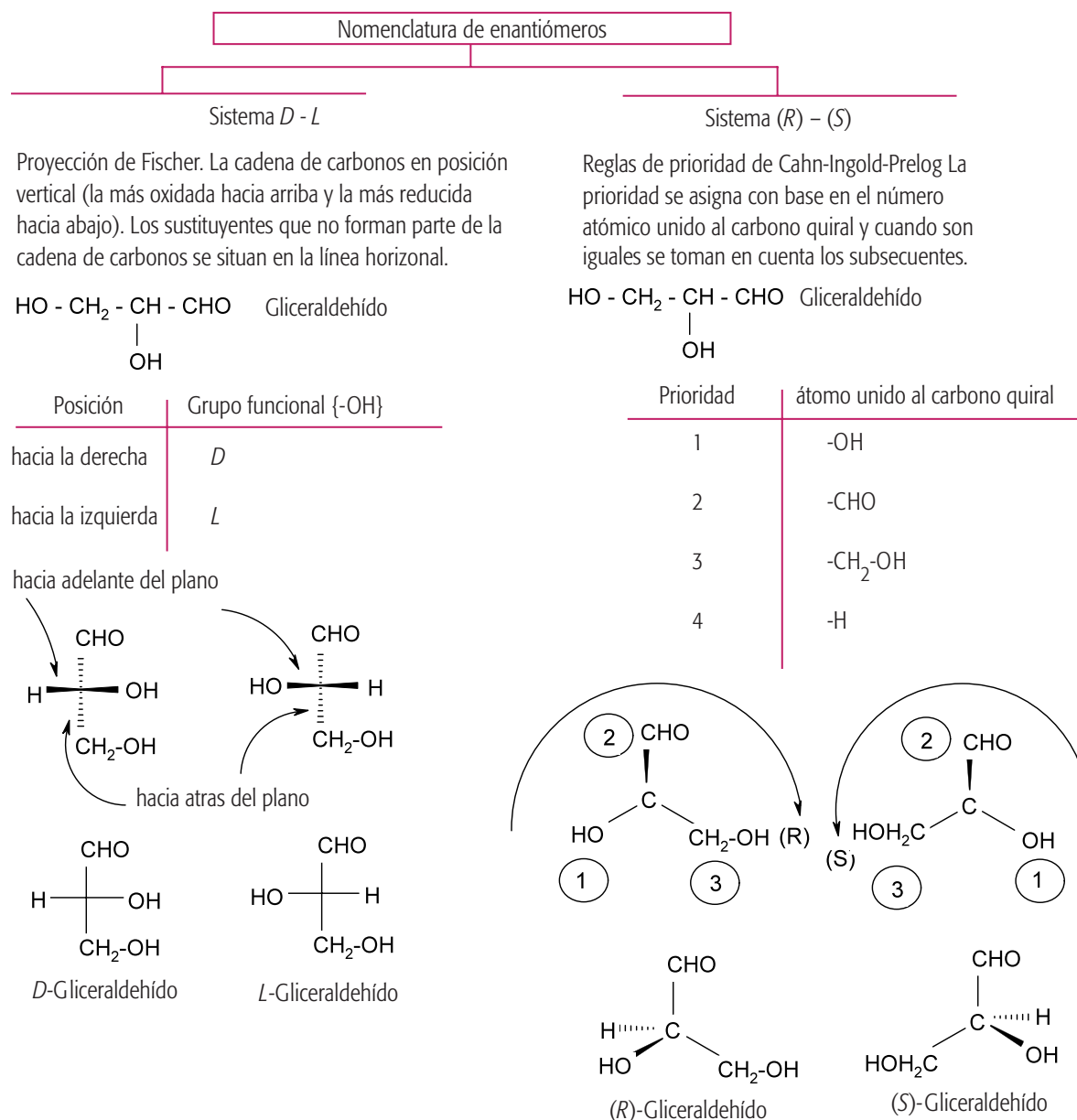
8.2 Enantiómeros y moléculas quirales

Esquema 8.2 Enantiómeros y moléculas quirales



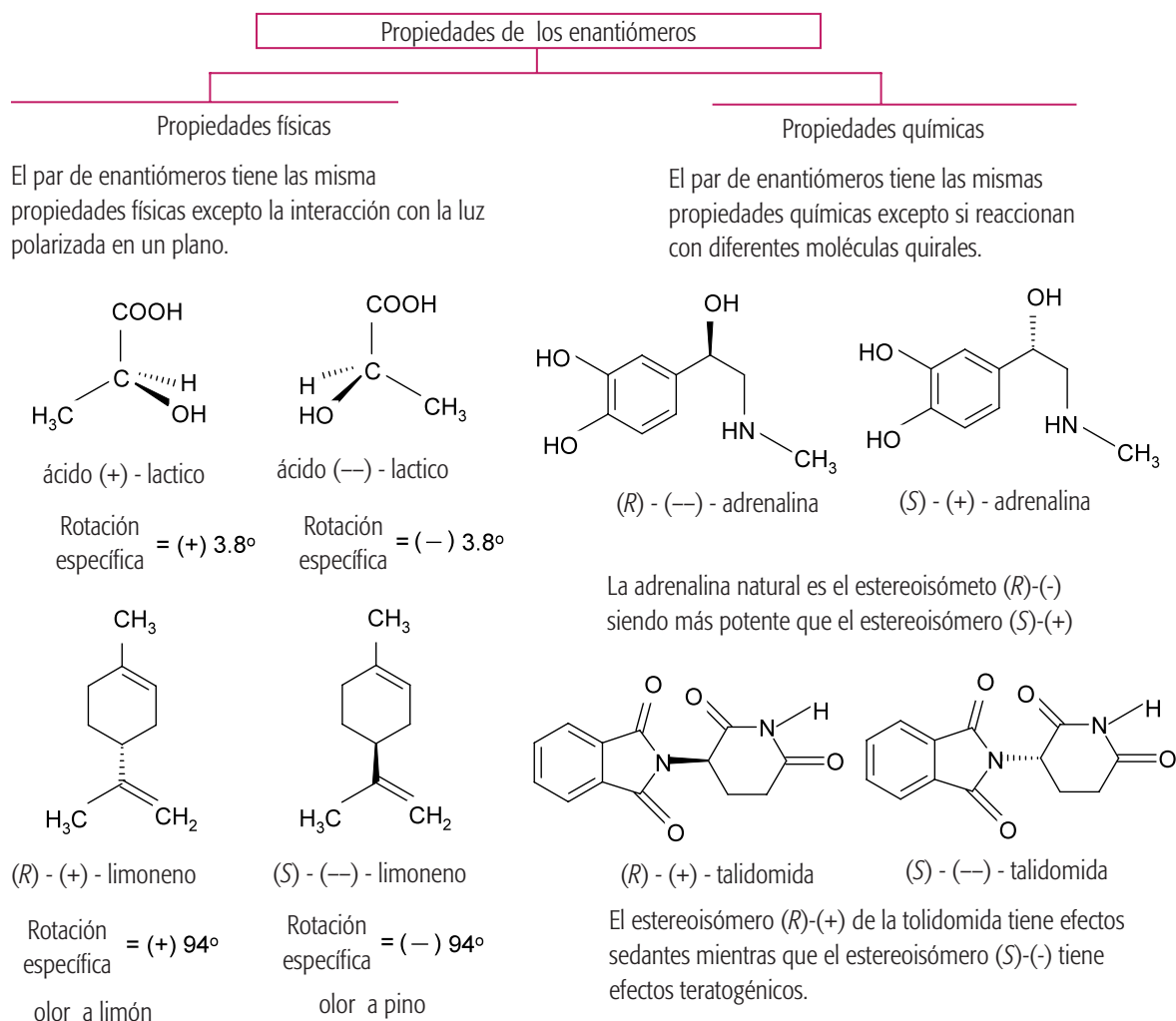
8.3 Nomenclatura de enantiómeros. El sistema D-L y el sistema R-S

Esquema 8.3 Nomenclatura de enantiómeros



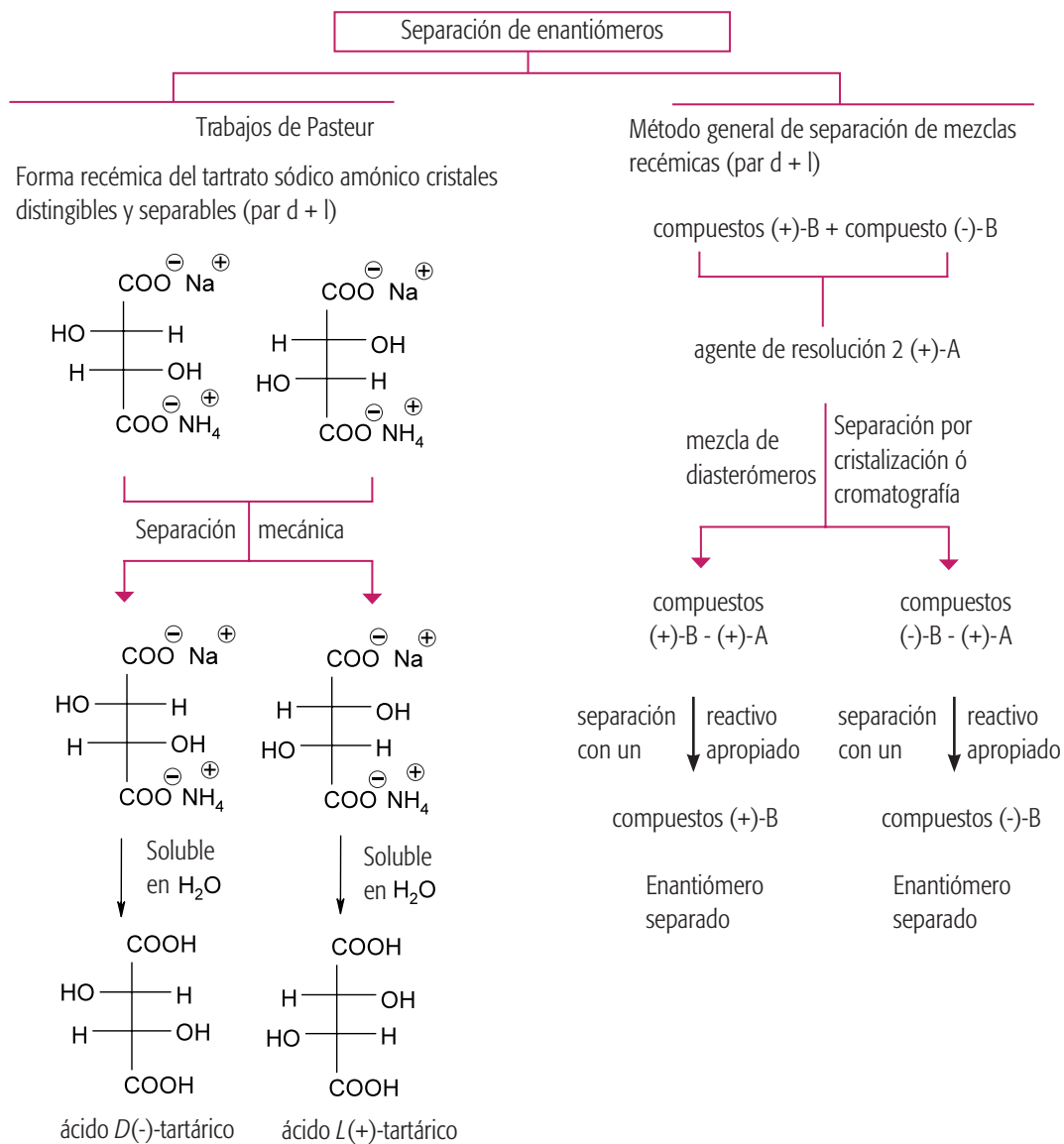
8.4 Propiedades de enantiómeros

Esquema 8.4 Propiedades de enantiómeros



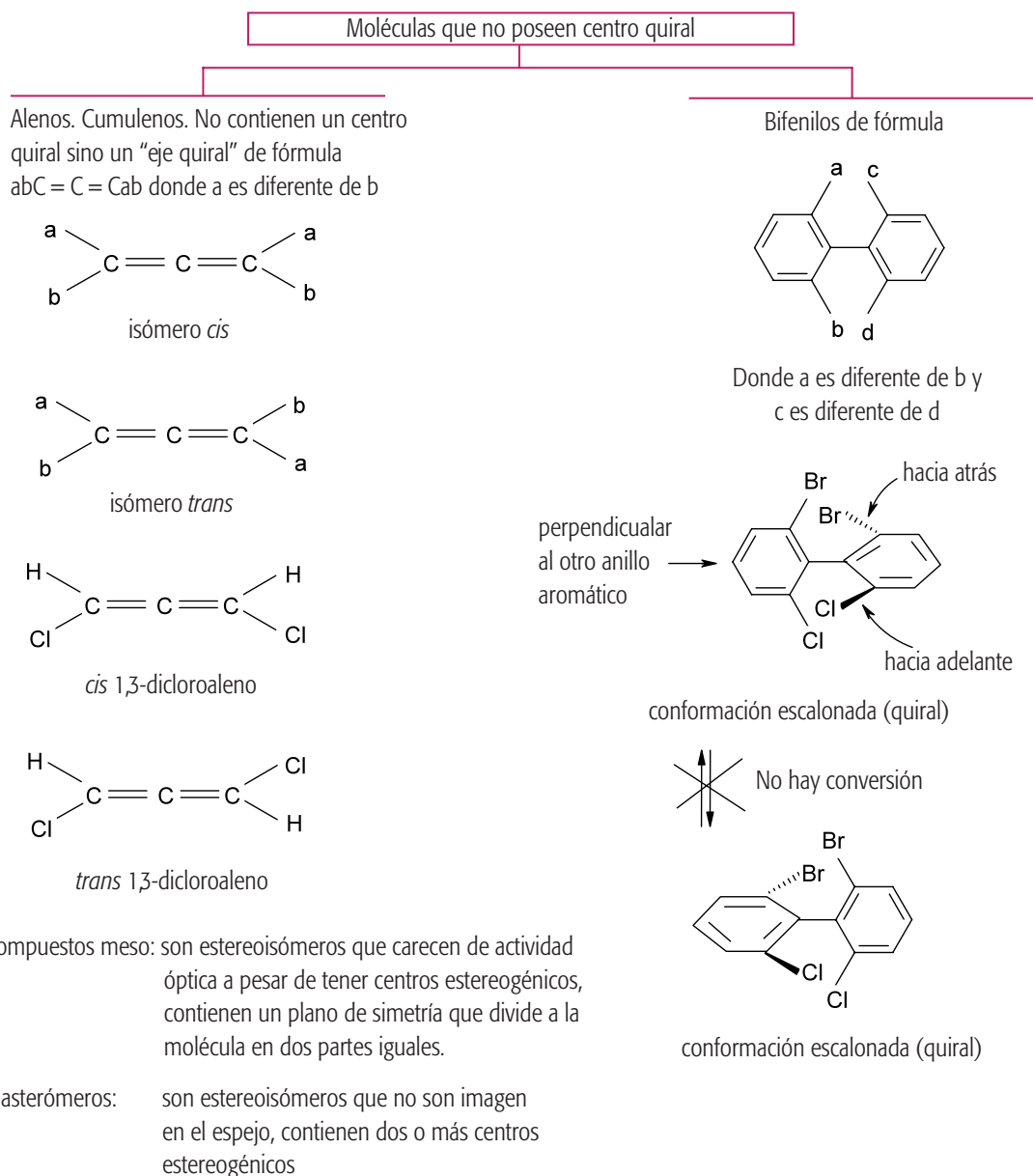
8.5 Separación de enantiómeros. Trabajos de Pasteur

Esquema 8.5 Separación de enantiómeros



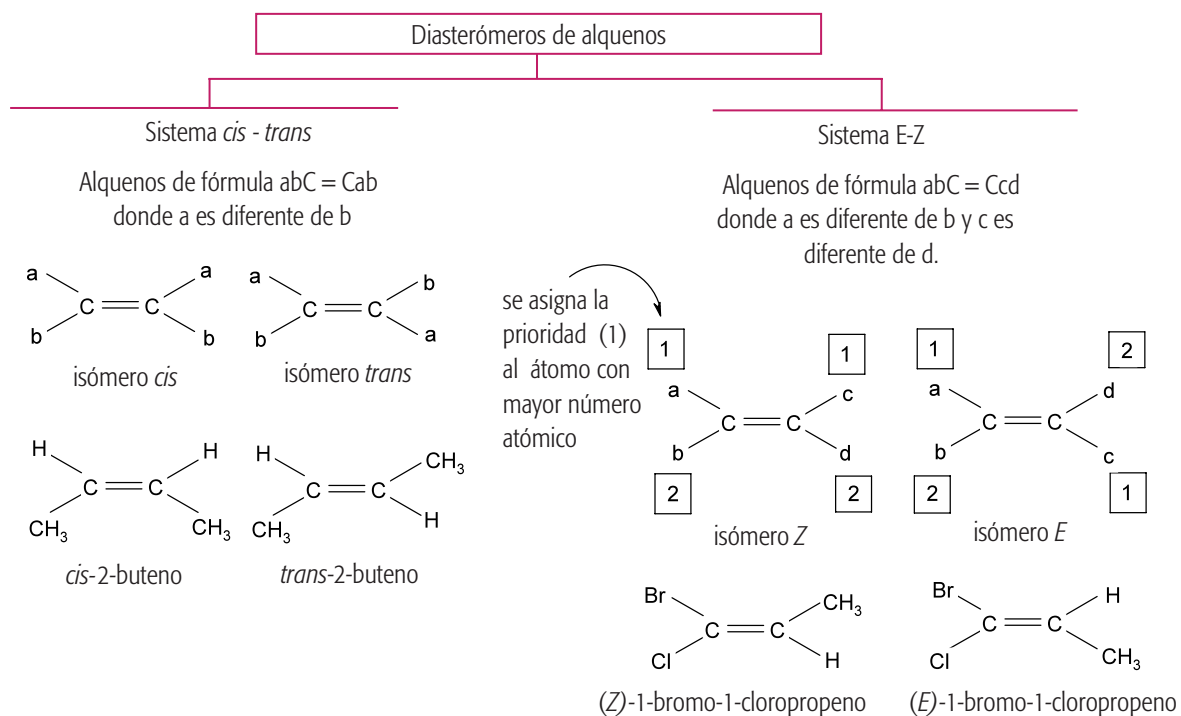
8.6 Moléculas quirales que no poseen centro quiral

Esquema 8.6 Moléculas que no poseen centro quiral



8.7 Isomería *cis-trans*. Sistema E-Z para designar diastereómeros de alquenos

Esquema 8.7 Isomería *cis-trans*, sistema E - Z



Tema 9

Mecanismos de reacción S_N y E

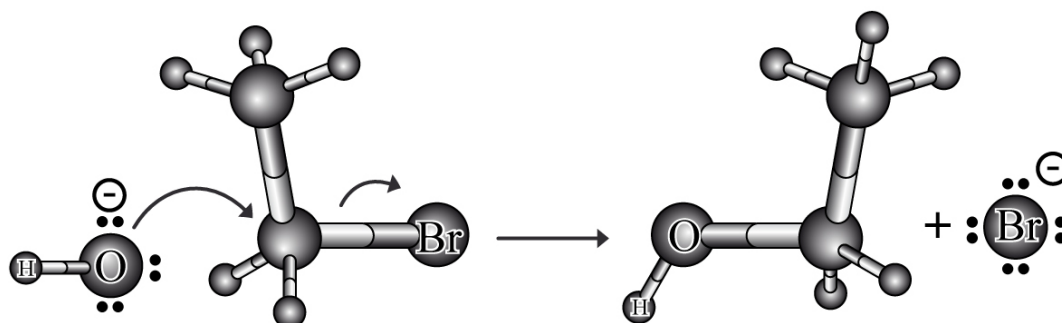
9.1 Sustitución nucleofílica en carbono saturado

9.2 Molecularidad de las reacciones de sustitución nucleofílica. Cinética de la reacción

9.3 Estereoquímica y mecanismos de las reacciones S_N1 y S_N2. Factores que afectan su velocidad

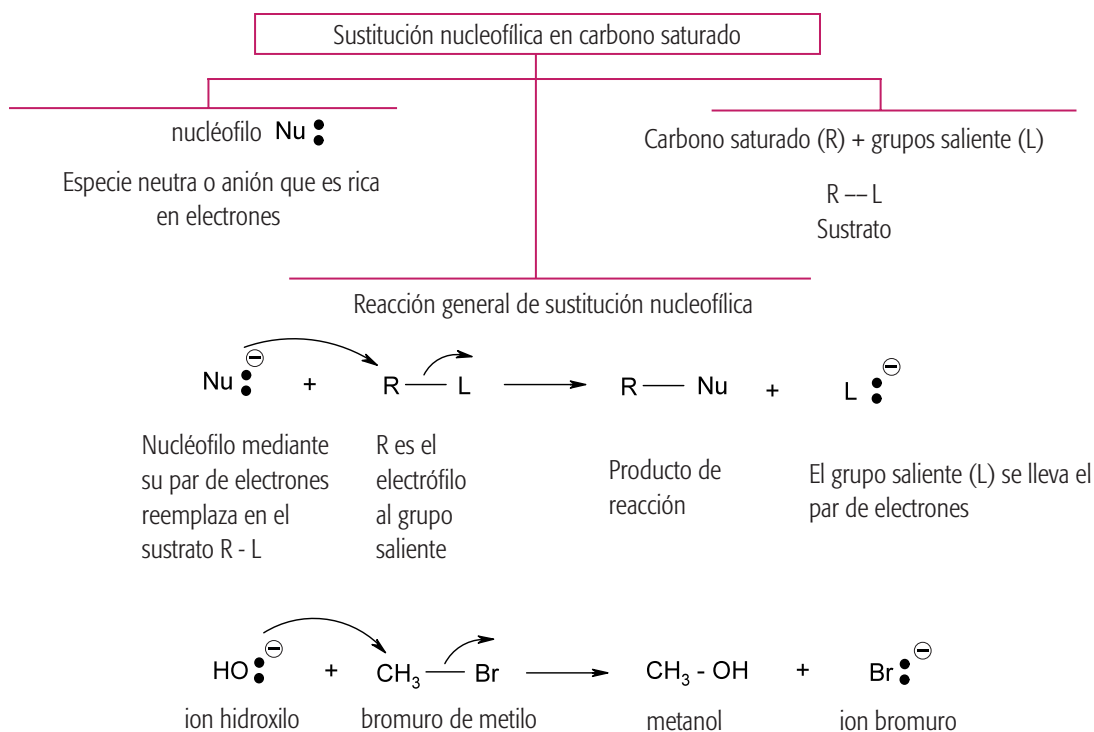
9.4 Reacciones de eliminación. Mecanismos de la reacción E1 y E2

9.5 Sustitución vs. Eliminación



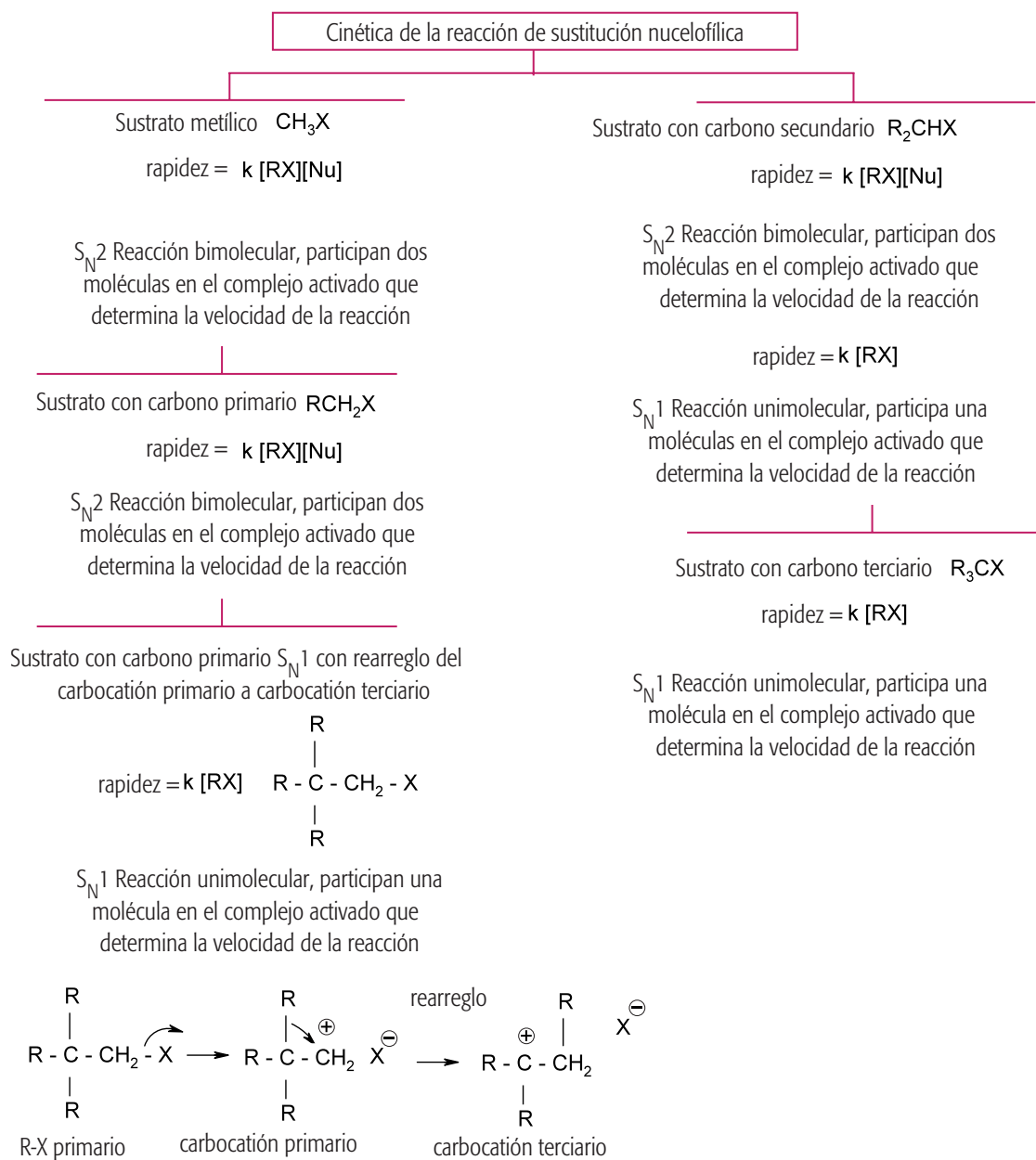
9.1 Sustitución nucleofílica en carbono saturado

Esquema 9.1 Sustitución nucleofílica



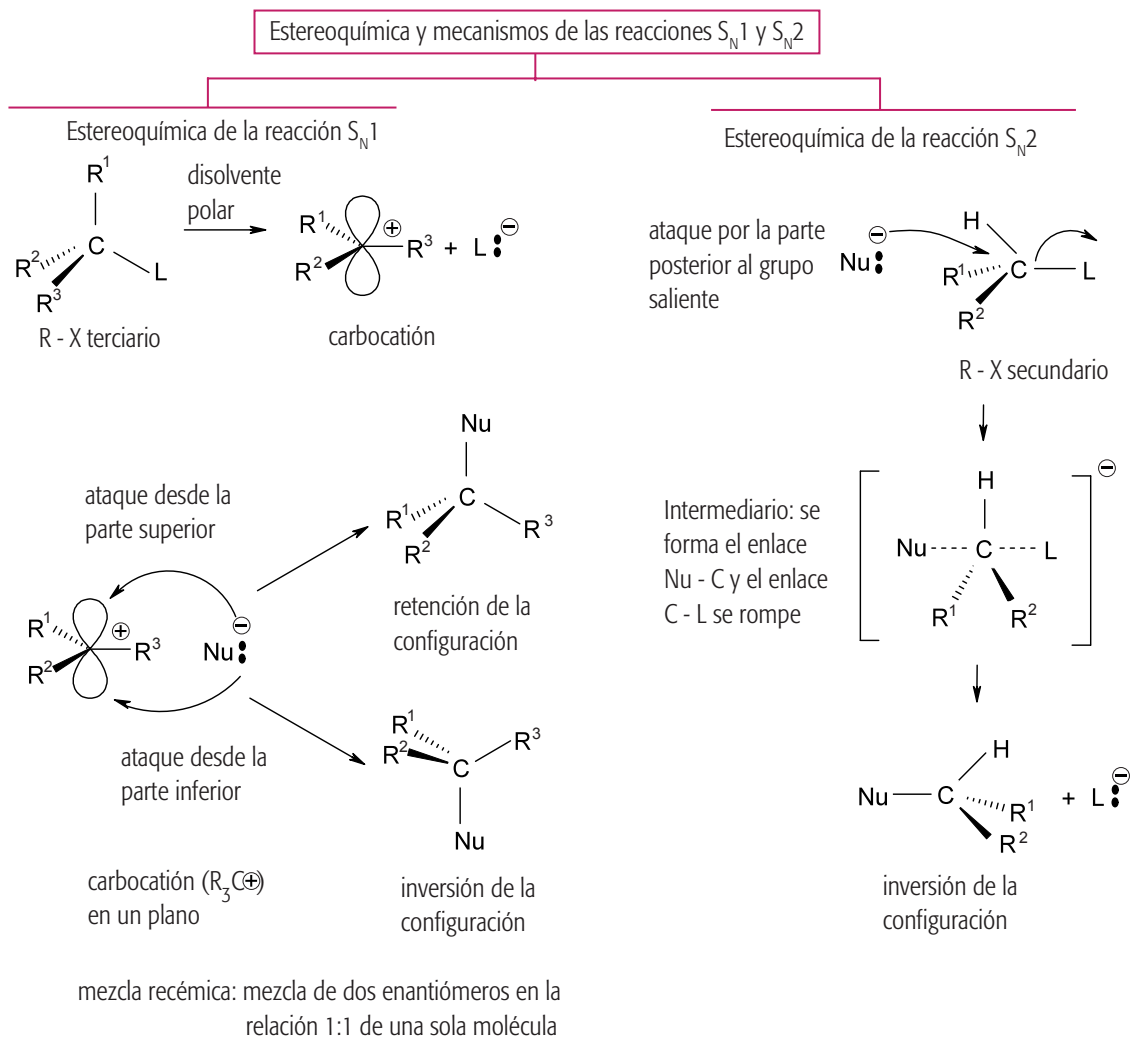
9.2 Molecularidad de las reacciones de sustitución nucleofílica. Cinética de la reacción

Esquema 9.2 Cinética de reacción



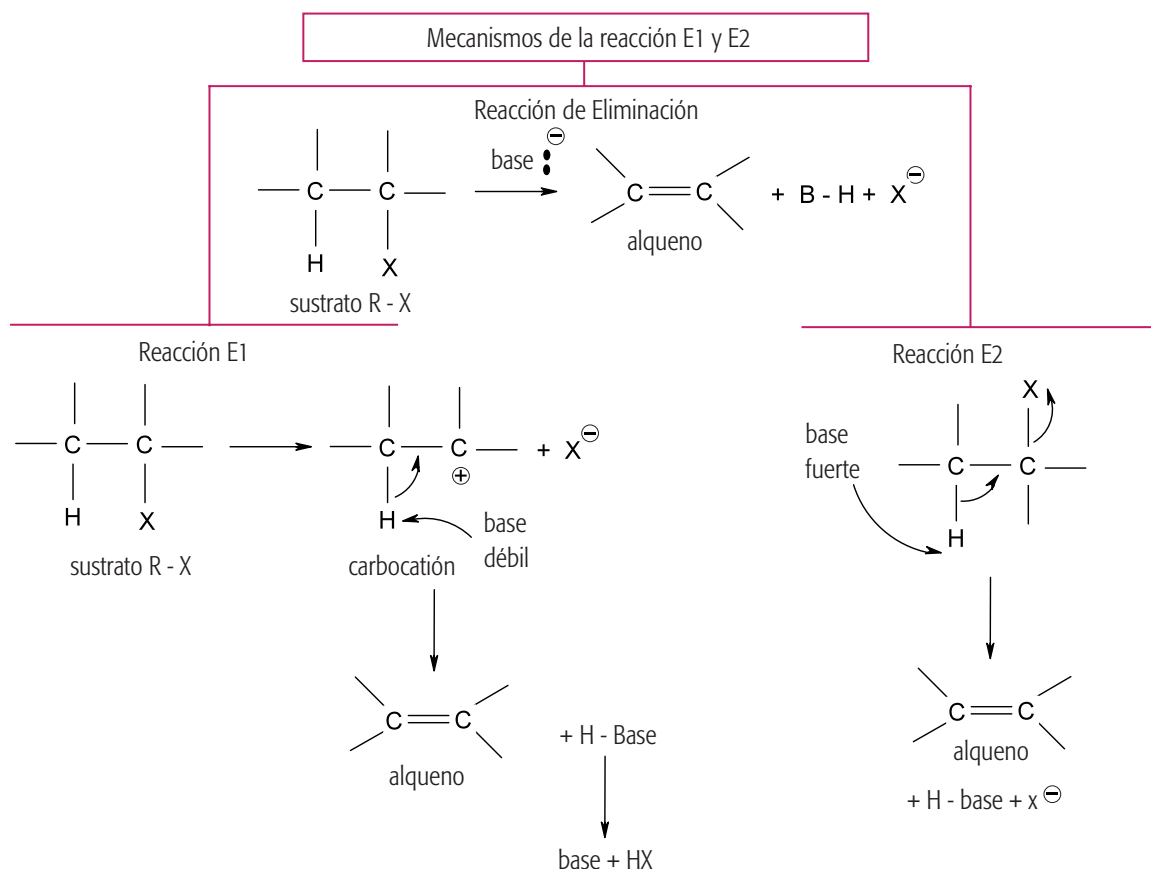
9.3 Estereoquímica y mecanismos de las reacciones S_N1 y S_N2. Factores que afectan su velocidad

Esquema 9.3 Estereoquímica



9.4 Reacciones de Eliminación. Mecanismos de la reacción E1 y E2

Esquema 9.4 Reacciones de Eliminación



9.5 Sustitución vs. Eliminación

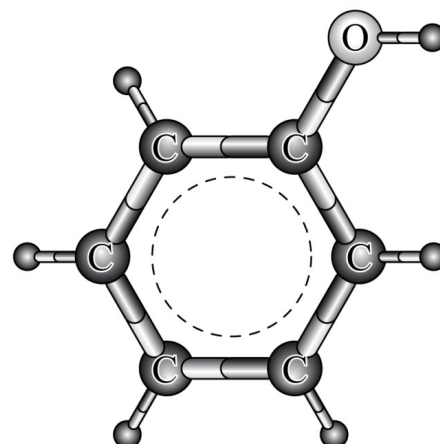
Esquema 9.5 Sustitución vs. Eliminación

Sustitución vs. Eliminación					
Sustitución			Eliminación		
R - X	base débil H ₂ O / R-OH	base fuerte RO [⊖] / OH [⊖] / CN [⊖]	R - X	base débil H ₂ O / R-OH	base fuerte RO [⊖] / OH [⊖] / CN [⊖]
CH ₃ - X	no hay reacción	S _N 2	R - X primario	no hay reacción	E2
R - X primario	Nota: Hay reacción cuando el carbocatión primario sufre un rearrreglo a un carbocatión más estable	S _N 2	R - X secundario	E1	E2
R - X secundario	S _N 1	S _N 2	R - X terciario	E1	E2
R - X terciario	S _N 1	no hay reacción			

Tema 10

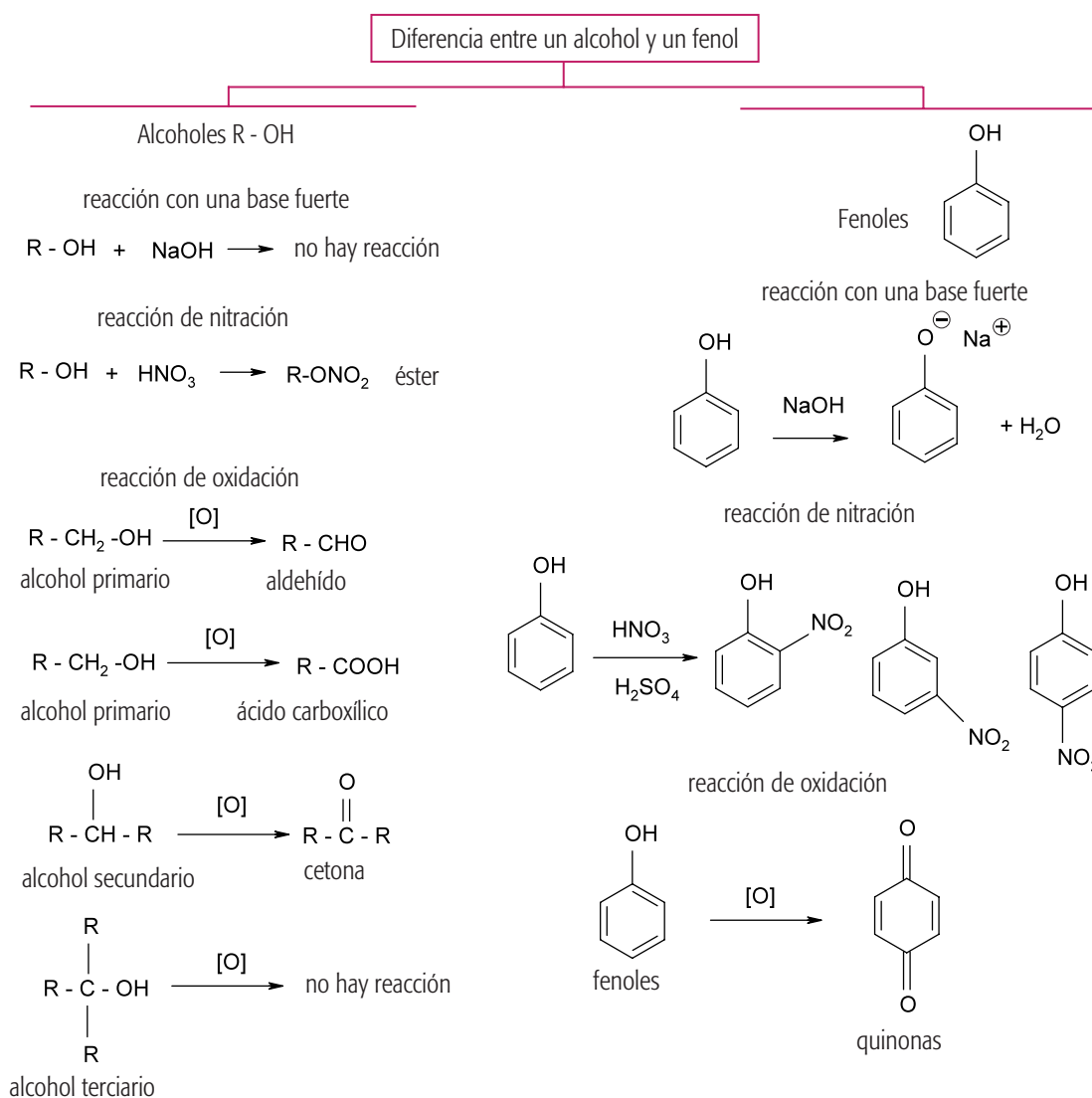
Fenoles

- 10.1 Diferencia entre un alcohol y un fenol y su aplicación en la industria
- 10.2 Acidez de fenoles
- 10.3 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez de los fenoles
- 10.4 Formación de éteres a partir de fenoles
- 10.5 Oxidación de fenoles



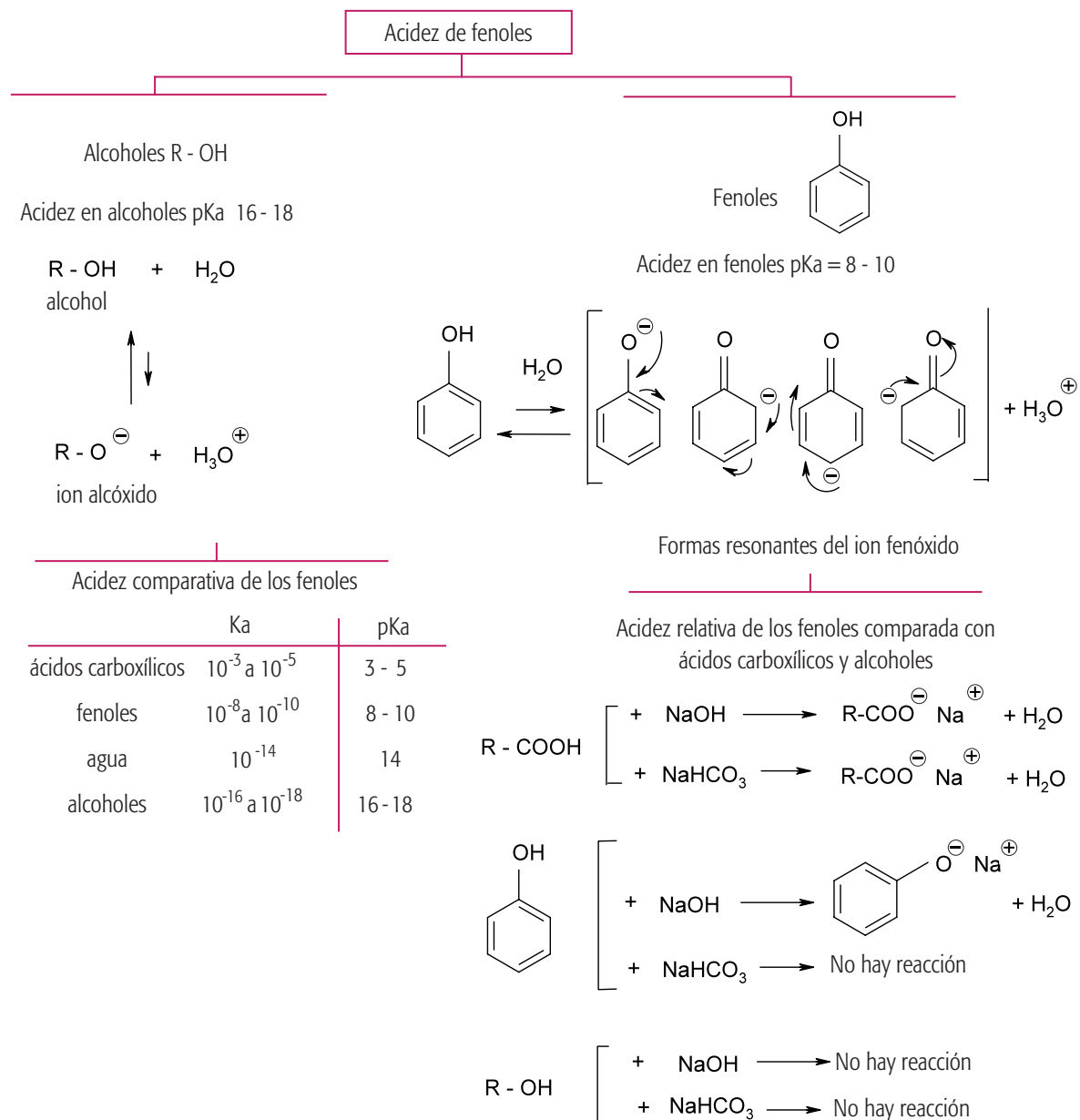
10.1 Diferencia entre un alcohol y un fenol y su aplicación en la industria

Esquema 10.1 Diferencia entre un alcohol y un fenol



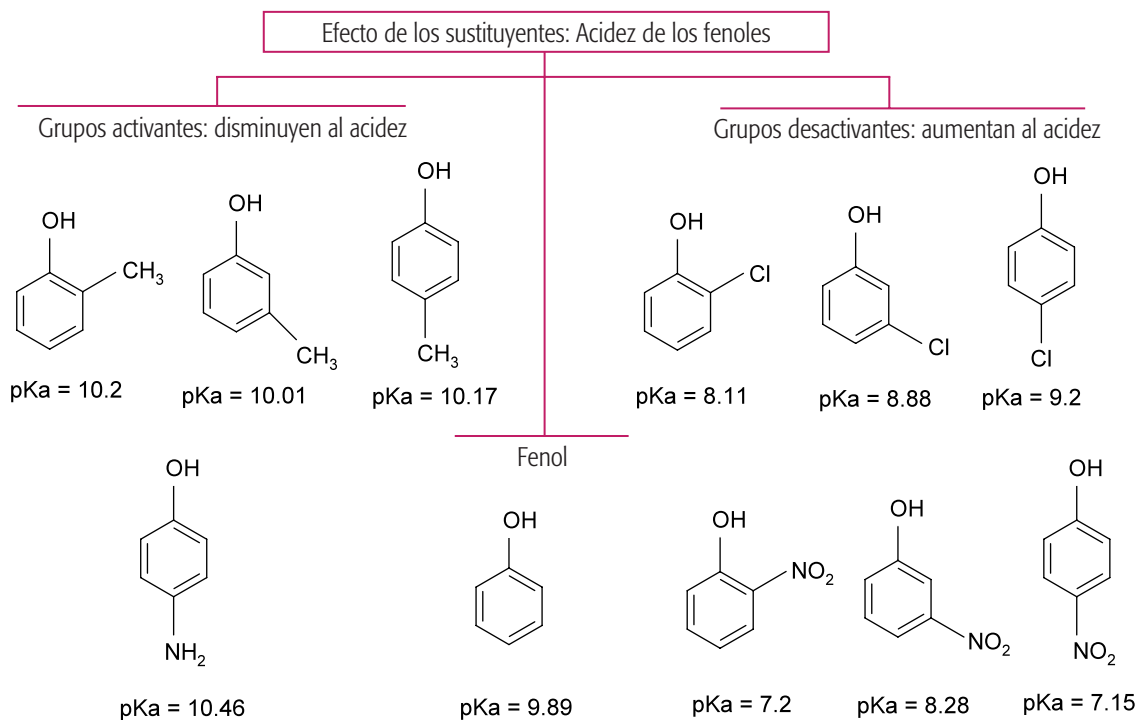
10.2 Acidez de fenoles

Esquema 10.2 Acidez de fenoles



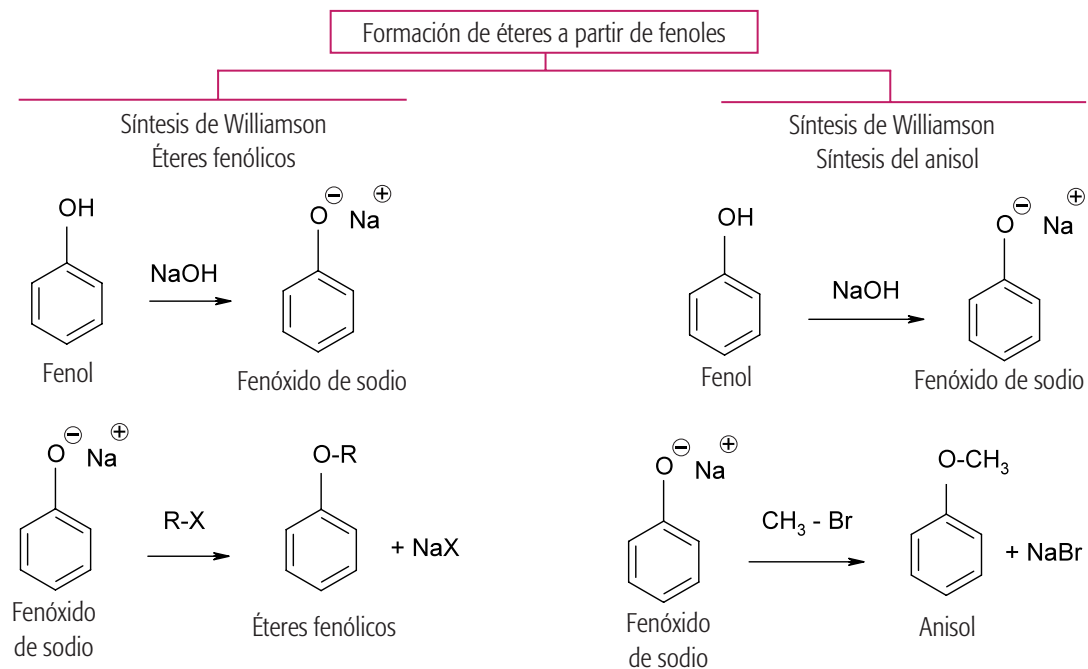
10.3 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez de los fenoles

Esquema 10.3 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez de los fenoles



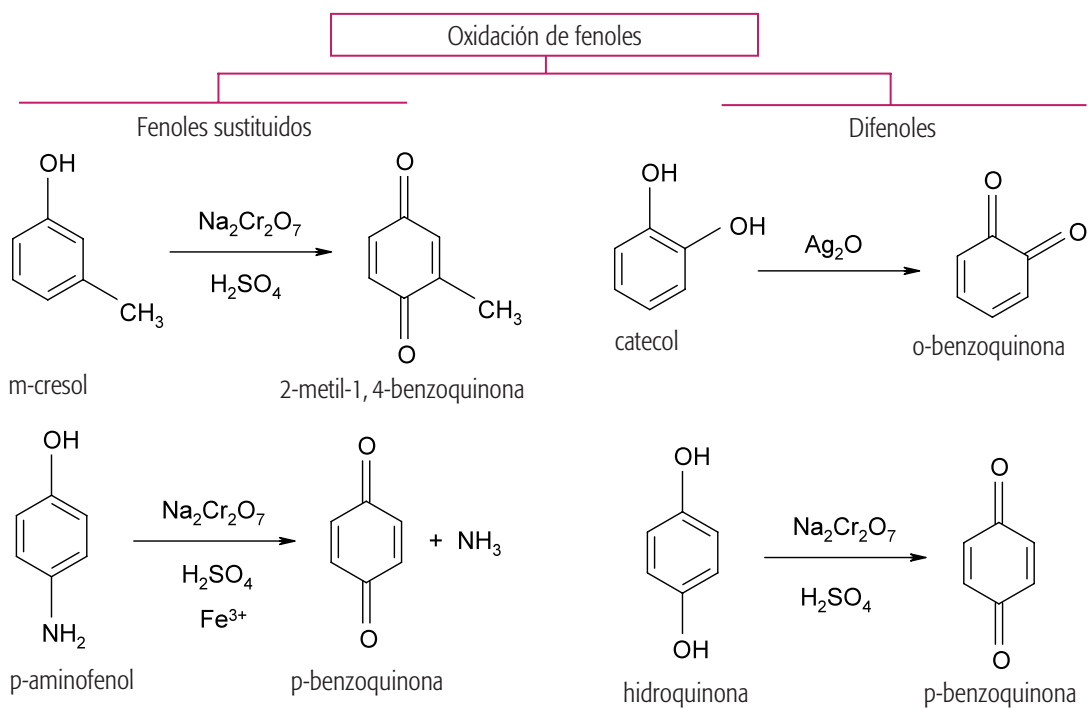
10.4 Formación de éteres a partir de fenoles

Esquema 10.4 Formación de éteres a partir de fenoles



10.5 Oxidación de fenoles

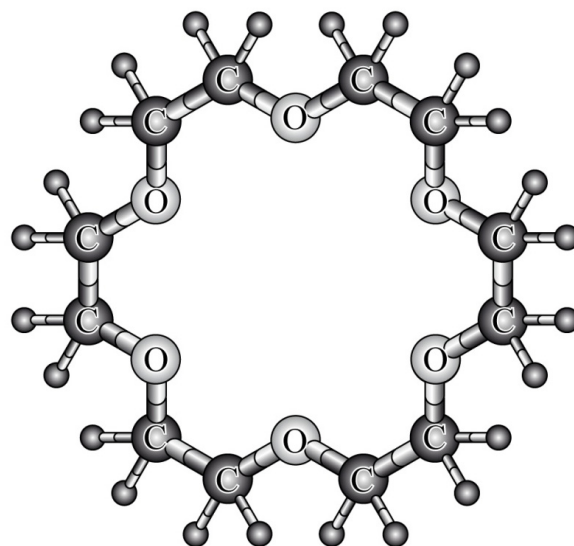
Esquema 10.5 Oxidación de fenoles



Tema 11

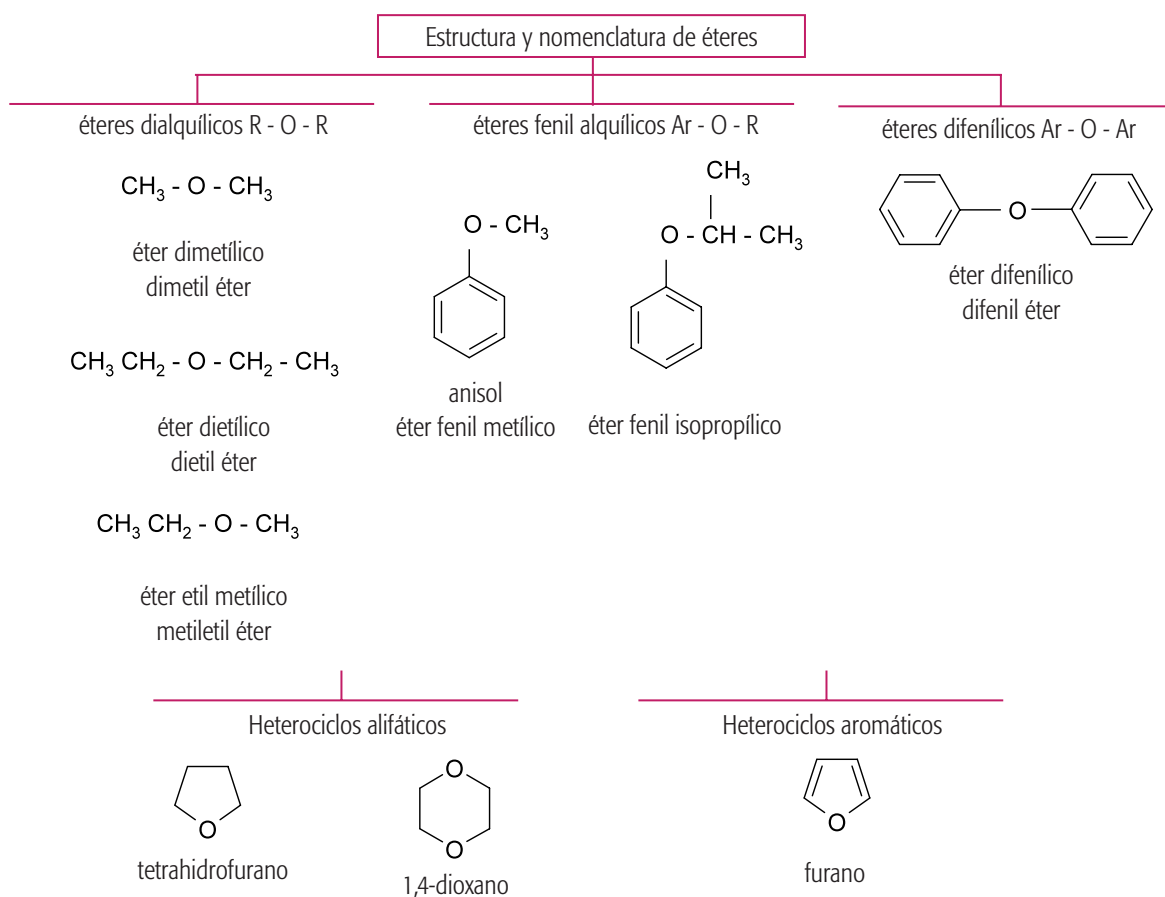
Éteres

- 11.1 Estructura y nomenclatura de éteres
- 11.2 Propiedades físicas
- 11.3 Preparación de éteres. Síntesis de Williamson
- 11.4 Reacciones de los éteres. Rompimiento por ácidos
- 11.5 Éteres cíclicos. Epóxidos



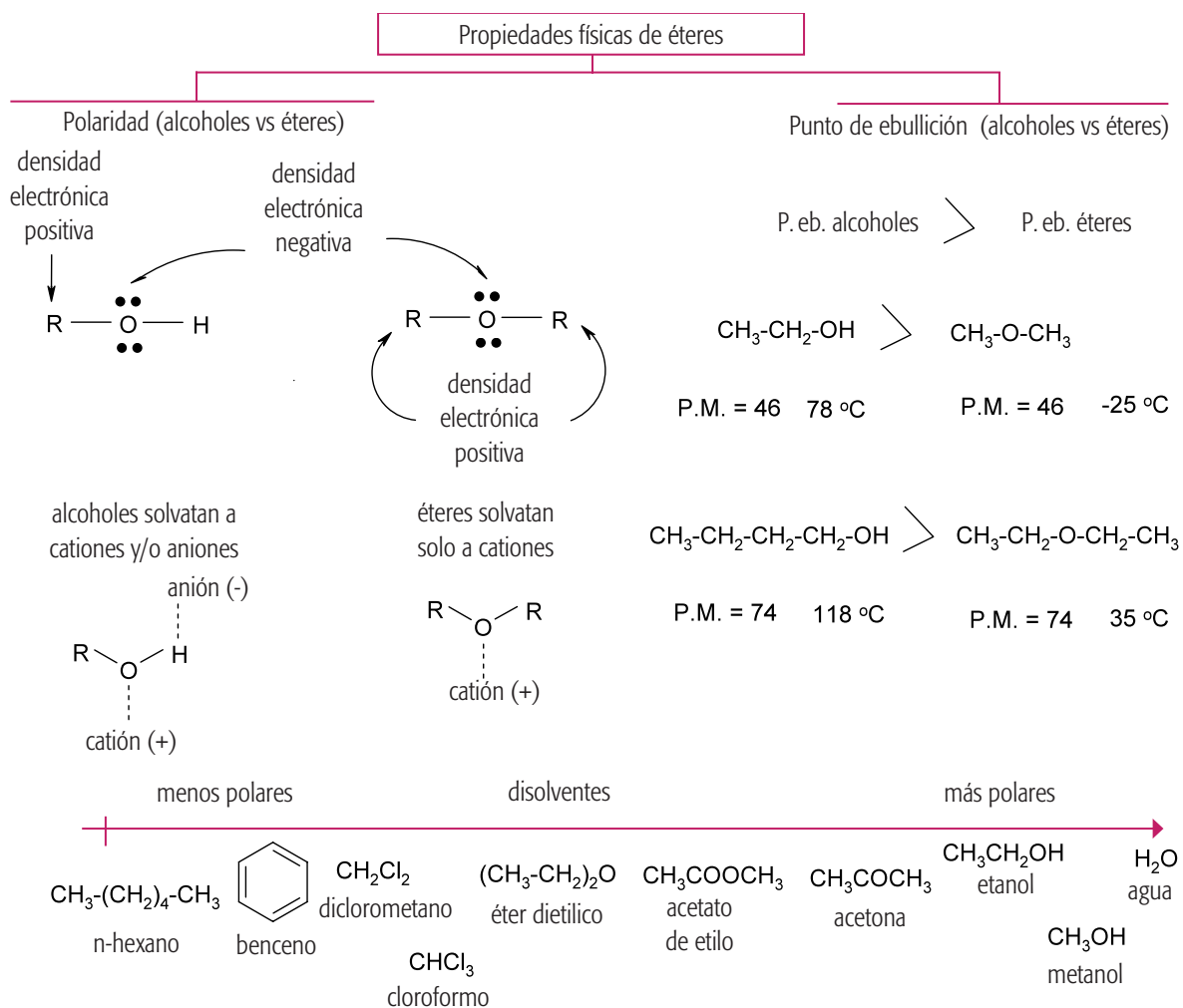
11.1 Estructura y nomenclatura de éteres

Esquema 11.1 Estructura y nomenclatura de éteres



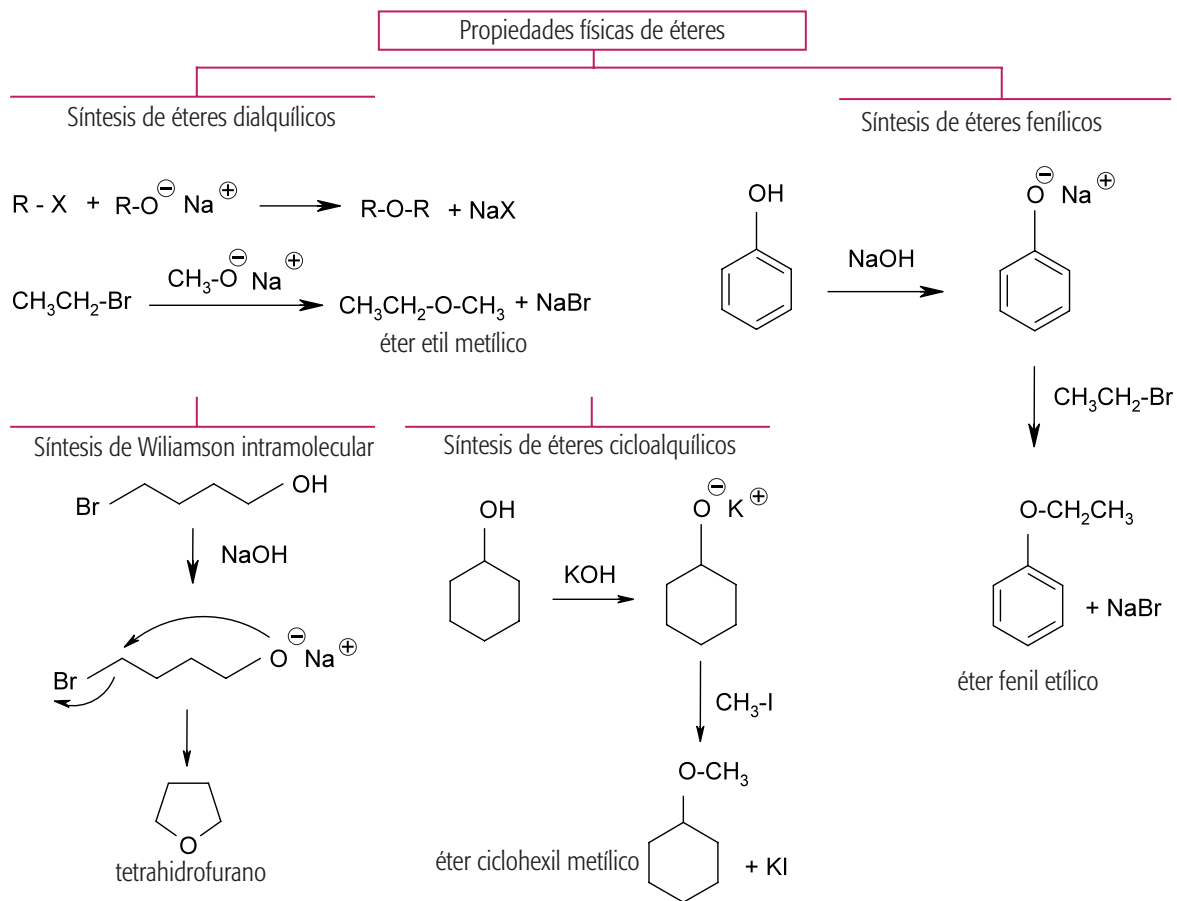
11.2 Propiedades físicas

Esquema 11.2 Propiedades físicas



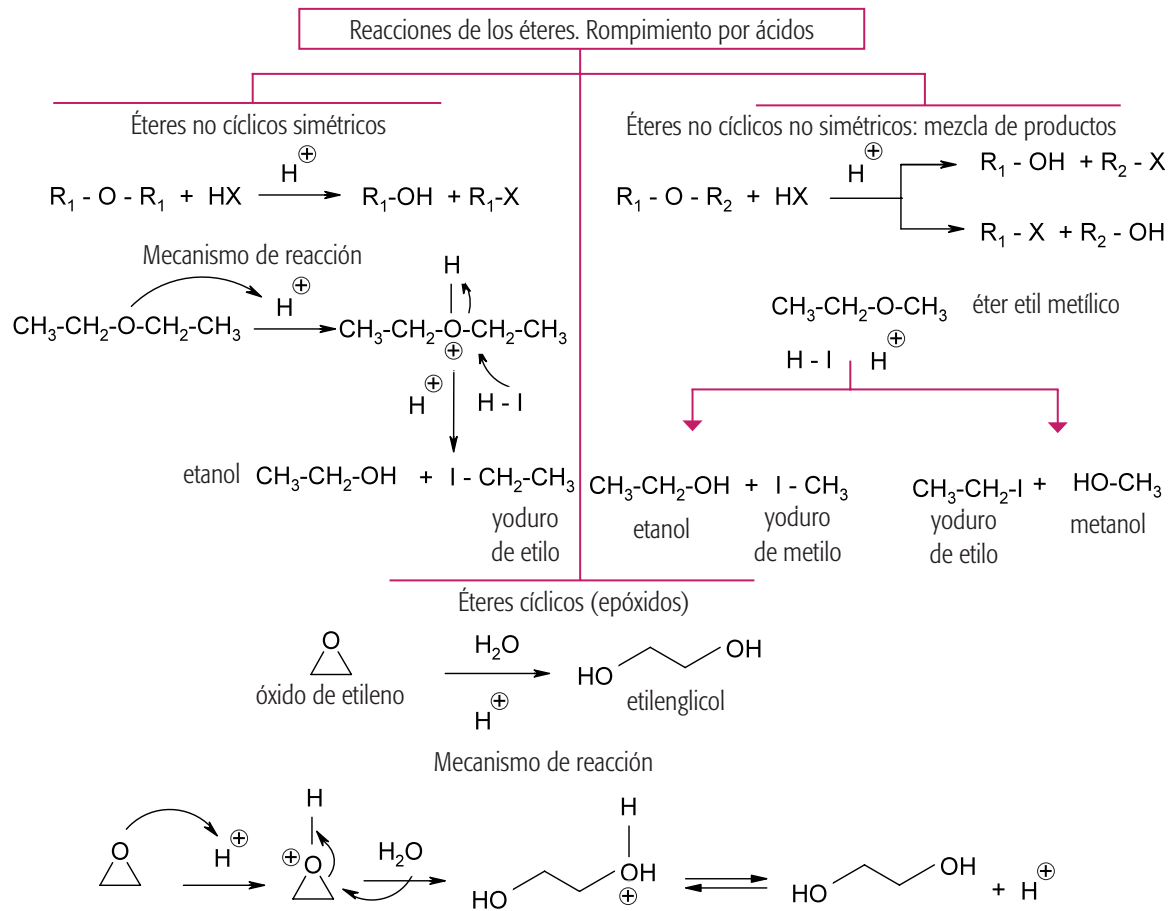
11.3 Preparación de éteres. Síntesis de Williamson

Esquema 11.3 Preparación de éteres. Síntesis de Williamson



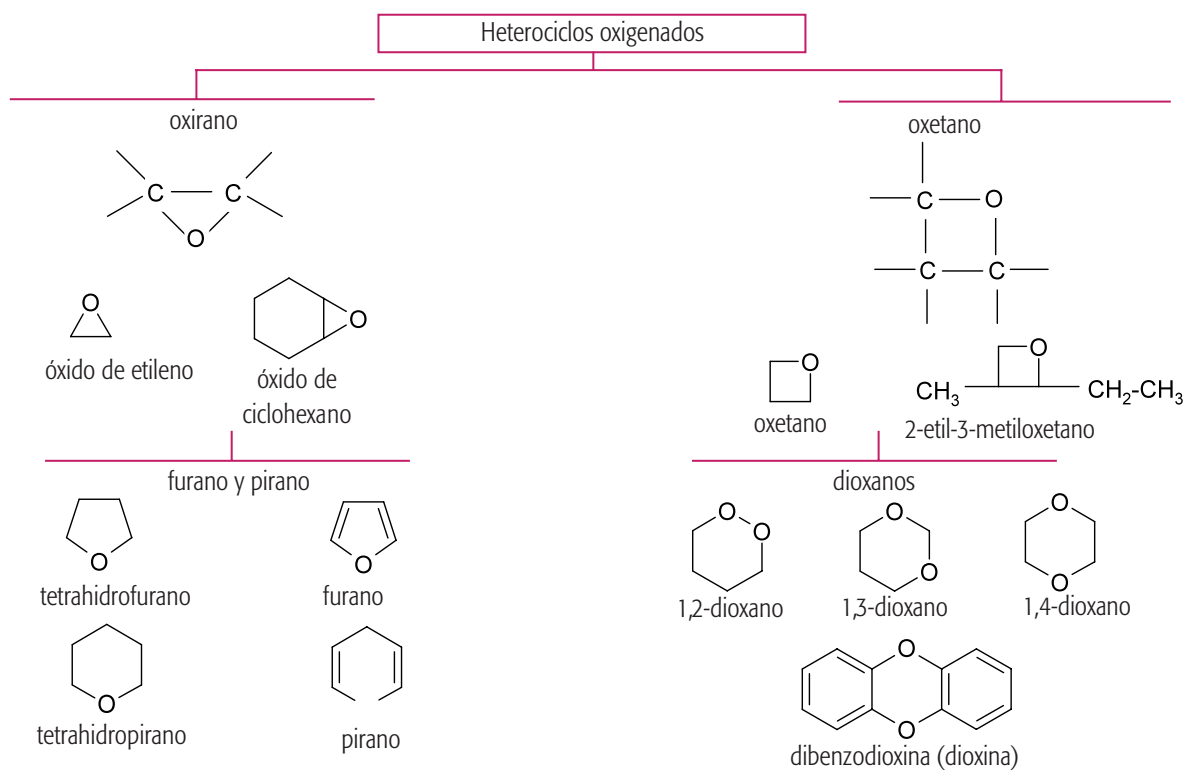
11.4 Reacciones de los éteres. Rompimiento por ácidos

Esquema 11.4 Reacciones de los éteres. Rompimiento por ácidos

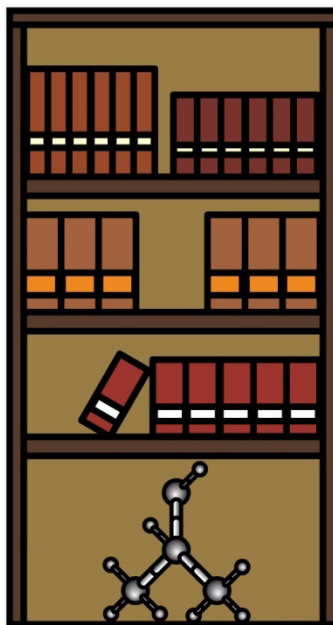


11.5 Éteres cíclicos (epóxidos)








Esquema 11.5 Éteres cíclicos



Bibliografía



Libros de Texto

-  Bruice, Paula Yurkanis Química Orgánica Pearson Educación México 5ª Edición México 2008.
-  Carey, Francis A. Química Orgánica Mc. Graw-Hill Interamericana 6ª Edición México 2006.
-  Fox, Marye Anne, Whitesell James K. Química Orgánica Addison Wesley Longman 2ª Edición México 2000.
-  McMurry, John Química Orgánica Thomson Paraninfo 7ª Edición México 2009.
-  Morrison, Robert T., Boyd, Robert N. Química Orgánica Pearson Addison Wesley 5ª Edición México 1998.
-  Solomons, Graham T.W. Química Orgánica Editorial Limusa, S.A. de C.V. 2ª Edición México 1999.
-  Wade, L.G. Jr. Química Orgánica Volumen 1 y Volumen 2 Pearson Educación 7ª Edición México 2011.

Guía Temática para el Curso de Química Orgánica I

Se terminó de imprimir en diciembre de 2015,
con un tiraje de 200 ejemplares, más sobrantes para reposición.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina
C.P. 09340, Del. Iztapalapa, México D.F.
Tel.: (01) 58044600