

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA



“LIBRO DE TEXTO DE QUIMICA ORGANICA I”

PROGRAMA NO. 5.

ELABORACION DE MATERIAL, RECURSOS O AUXILIARES DIDACTICOS.

5.2. ELABORACION DE UN LIBRO DE TEXTO DE QUIMICA ORGANICA I

REPORTE FINAL:

DEL 23 DE ENERO DEL 2017 AL 22 DE ENERO DEL 2018

ELABORADO POR

DRA. MARIA DEL SOCORRO HEREDIA RUIZ

La Química Orgánica es la química de los compuestos del carbono. Los compuestos del carbono son el centro de este planeta. Estos incluyen el ADN, molécula helicoidal que contiene nuestra información genética, las proteínas que actúan como catalizadores en reacciones en nuestro cuerpo y que constituyen compuestos esenciales en la sangre, músculo y piel. Juntos con oxígeno a partir del aire respiramos. Los compuestos del carbono proporcionan la energía para el sustento de la vida.

Índice

I. Fundamentos de reactividad	2
1.1. Orbitales en elementos y moléculas orgánicas.....	2
1.2. Ácidos y bases de Bronsted y Lowry.....	10
1.3. Ácidos y bases de Lewis.....	13
1.3.1. Características estructurales de electrófilos y nucleófilos.....	17
1.3.2. Reacciones entre electrófilos y nucleófilos.....	18
1.4 Tipos de reacciones orgánicas: sustitución, eliminación, adición, transposición y oxido-reducción.....	20
1.5 Catalizadores en Química Orgánica; inorgánicos, organometálicos y biocatalizadores.	41
II. Hidrocarburos saturados	45
2.1. Nomenclatura de alcanos.....	45
2.2. Isomería estructural y propiedades de alcanos y cicloalcanos.....	53
2.2.1. Proyecciones empleadas en estereoquímica.....	56
2.2.2. Estereoisomeria conformacional.....	57
2.2.3. Estereoisomeria configuracional.....	59
2.2.3.1. Isomería óptica.....	59
2.2.3.2. Isomería geométrica.....	62
2.3. Reacciones de los hidrocarburos saturados.....	62
2.4. Obtención y su impacto ambiental.....	64
2.4.1. A partir del petróleo: características de los petróleos crudos mexicanos, localización de refinerías en México y sus productos, obtención de gasolina comercial (destilación, desintegración catalítica, reformación catalítica, alquilación e isomerización).....	67
2.4.2. Por síntesis: hidrogenación de alquenos, reducción de halogenuros de alquilo, reacción de cupratos dialquilíticos, entre otras.....	73
III. Hidrocarburos insaturados	
3.1. Alquenos.....	76
3.1.1. Nomenclatura de alquenos.....	77
3.1.2. Isomería estructural, posicional y geometría.....	79

3.1.3. Resonancia.....	83
3.1.4. Estabilidad de alquenos: calor de hidrogenación y números de grupos enlazados al doble enlace.....	84
3.1.5 Reacciones de alquenos.....	87
3.1.5.1 Adición electrófilica.....	88
3.1.5.2. Adición catalizada por metales (proceso Wacker, proceso oxo).....	92
3.1.5.3. polimerización.....	94
3.1.6. Obtención de alquenos.....	96
3.1.7. Obtención industrial de etileno, propileno, buteno, complejos petroquímicos y su impacto industrial.....	101
3.1.8. Clasificación de dienos.....	104
3.1.9. Obtención de dienos.....	105
3.1.10. Reacciones de adición de dienos.....	107
3.2. Alquinos.....	111
3.2.1. Nomenclatura de alquinos.....	111
3.2.2. Obtención de alquinos.....	112
3.2.3. Principales reacciones de alquinos.....	113
3.2.4. Obtención industrial del acetileno y su impacto industrial.....	117
IV. Compuestos aromáticos.	
4.1. Aromaticidad, antiaromaticidad y no aromáticos.....	120
4.2. Nomenclatura de compuestos aromáticos.....	124
4.3. Propiedades físicas del benceno y benceno sustituidos.....	127
4.4. Obtención industrial de: benceno, tolueno, xilenos, estireno, cumeno y su impacto industrial.....	128
4.4.1. Sustitución electrofílica aromática.....	129
4.4.2. Reactividad y orientación.....	143
4.4.3. Sustitución nucleofílica aromática.....	146
4.5. Compuestos heterocíclicos.....	147
4.5.1. Características estructurales de los anillos pentagonales (pirrol, furano y tiofeno).....	147
4.5.2. Características estructurales de los anillos hexagonales (piridina y pirano).....	149
4.5.3. Características estructurales de los anillos fusionados (indol, quinolina e isoquinolina)...	150

Capítulo I

I. Fundamentos de reactividad

Las propiedades de una sustancia dependen de la constitución química y su conectividad, esto nos puede ayudar a predecir sus propiedades físicas y químicas. Este capítulo inicia con el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades en los compuestos orgánicos. Los principios fundamentales del enfoque de Lewis acerca de la estructura molecular y los enlaces, al aplicar estos principios, aprenderá a reconocer las estructuras más estables y desarrollará las habilidades para la comunicación de la información estructural en el estudio de la Química Orgánica.

1.1. Orbitales en elementos y moléculas orgánicas.

La estructura determina las propiedades y las propiedades de los átomos dependen de la estructura atómica. Todos los protones de un elemento están en su núcleo, pero los electrones del elemento están distribuidos en orbitales de diferente energía y a distancias variables del núcleo. Cuando se desea entender cómo se comporta un elemento, más que cualquier otra cosa, se observa su configuración electrónica.²

En 1887, se pensó que los electrones eran partículas, pero en 1924 Louis de Broglie sugirió que también tenían comportamiento de onda. Años después 1926, Erwing Schrödinger, empleando una ecuación matemática calculó la energía de un electrón de un átomo de hidrogeno, tratando al electrón con un comportamiento de una onda.

Obtuvo una serie de niveles de energía, cada uno de ellos correspondía a una descripción matemática diferente de la onda electrónica, estas descripciones reciben el nombre de funciones de onda y se simboliza con la letra griega ψ (psi). De acuerdo al principio de incertidumbre de Heisenberg, no se puede determinar con exactitud donde está el electrón, pero existe una probabilidad de saber en donde se encuentra el electrón. Esa probabilidad está dada por la función de onda (ψ^2), la cual nos dice el punto particular de encontrar al electrón en relación con el núcleo de un átomo. La probabilidad de encontrar un electrón en un punto en particular es mayor cerca del núcleo y disminuye con el aumento de la distancia del núcleo, pero nunca se vuelve cero.

La figura 1, muestra la probabilidad de encontrar un electrón en varios puntos en el estado menor de energía (más estable) de un átomo de hidrogeno, entre más oscuro es el color en una

región, sería mayor la probabilidad. Esta región se describe como una “nube electrónica”, en el átomo de hidrogeno esta representa solo un electrón.

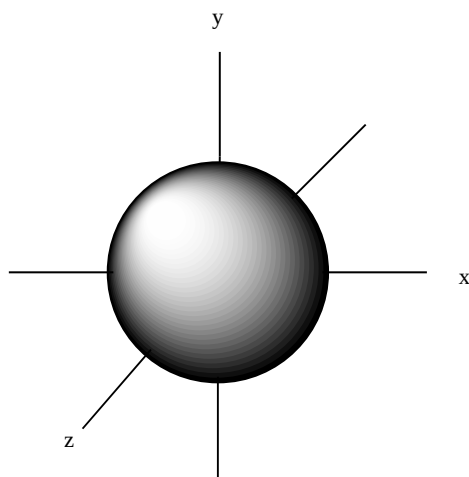
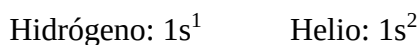


Figura 1. Distribución de probabilidad (ψ^2) para un electrón en un orbital 1s.

Los orbitales atómicos (funciones de onda), estos describen específicamente su tamaño, forma, y propiedades direccionales. En forma esférica, como el que se muestra en la figura 1, se llama **orbital s**. La letra **s** es precedida por el numero cuántico principal **n** ($n=1, 2, 3$, etc), el cual especifica el nivel, y se relaciona con la energía del orbital. Es más probable que un electrón en un orbital 1s se encuentre más cerca del núcleo, tenga menos energía y se sostenga con más fuerza que un electrón de u orbital 2s.

Los orbitales son comúnmente representados por sus contornos de superficie, como se muestra en la figura 2.

Un átomo de hidrógeno ($Z=1$) tiene un electrón; un átomo de helio ($Z=2$) tiene dos. El único electrón del hidrógeno ocupa un orbital 1s, al igual que los dos electrones del helio. Sus configuraciones electrónicas se escriben así:



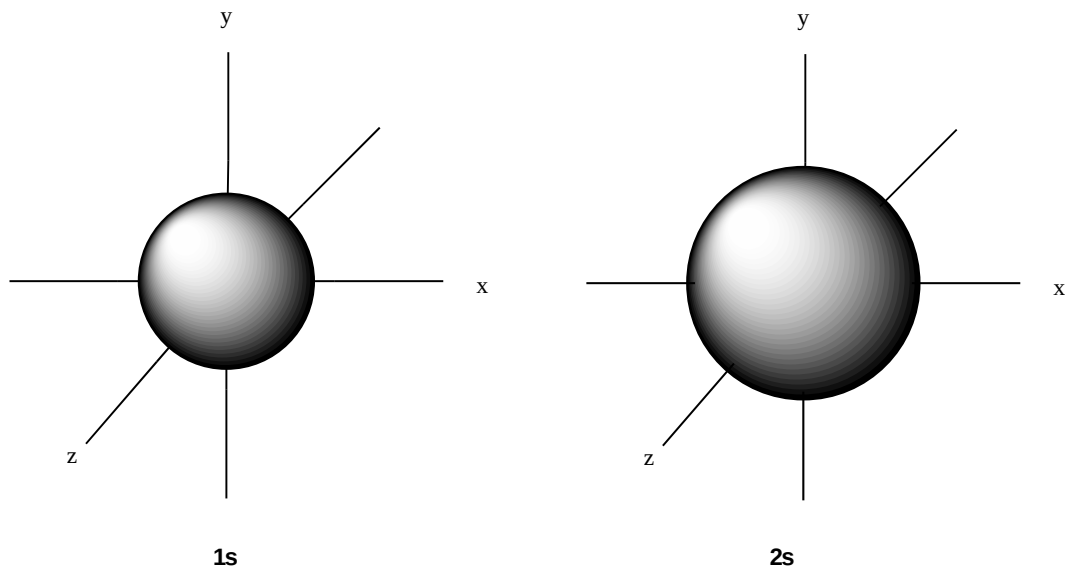


Figura 2. Representación del contorno de superficie de un orbital 1s y un orbital 2s. El contorno de superficie encierra el volumen donde hay una probabilidad de 90-95% de encontrar un electrón.

Además de tener carga negativa, los electrones poseen la propiedad de espín. El número cuántico de espín de un electrón puede tener un valor de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones pueden ocupar el mismo orbital solo cuando tienen espines opuestos “apareados”. Por esta razón ningún orbital puede contener más de dos electrones. Debido a que dos electrones llenan el orbital 1s, el tercer electrón en el litio ($Z=3$) debe ocupar un orbital de mayor energía. Después del orbital 1s, el siguiente de mayor energía es el orbital 2s, Por consiguiente, el tercer electrón en el litio ocupa el orbital 2s, y la configuración electrónica del litio es:

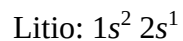


Tabla 1. Configuraciones electrónicas de los primeros 12 elementos de la tabla periódica.¹

Número de electrones en el orbital indicado							
Elemento	Z	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s
Hidrógeno	1	1					
Helio	2	2					
Litio	3	2	1				
Berilio	4	2	2				
Boro	5	2	2	1			
Carbono	6	2	2	1	1		
Nitrógeno	7	2	2	1	1	1	
Oxígeno	8	2	2	2	1	1	
Fluor	9	2	2	2	2	1	
Neón	10	2	2	2	2	2	
Sodio	11	2	2	2	2	2	1
Magnesio	12	2	2	2	2	2	2

Desarrollo de teoría del enlace químico:

A mediados de 1800, la nueva ciencia química se desarrolló rápidamente y los químicos comenzaron a probar las fuerzas que mantienen juntos a los compuestos. En 1858, August Kekulé y Archibald Couper propusieron en forma independiente que, en todos estos compuestos, el carbono es *tetravalente*, es decir, siempre tiene cuatro enlaces cuando se une a otros elementos para formar compuestos estables; además, Kekulé dijo que los átomos de carbono pueden unirse entre sí para formar cadenas largas de átomos unidos.

Poco después de la propuesta de la naturaleza tetravalente del carbono, se amplió la teoría de Kekulé-Couper cuando se sugirió la posibilidad de la unión *múltiple* entre los átomos. Emil Erlenmeyer propuso un enlace triple carbono-carbono para el acetileno, y Alexander Crum Brown propuso un enlace doble carbono-carbono para el etileno. En 1865, Kekulé impulsó otro gran avance cuando sugirió que las cadenas de carbono se pueden doblar a sí mismas para formar *anillos* de átomos.

Aunque Kekulé y Couper estaban en lo cierto al describir la naturaleza tetravalente del carbono, la química se seguía viendo de una manera bidimensional hasta 1874. En este año, Jacobus Van't Hoff y Joseph Le Bel añadieron una tercera dimensión a nuestras ideas acerca de los

compuestos orgánicos cuando propusieron que los cuatro enlaces del carbono no están orientados al azar, sino que tienen direcciones espaciales específicas. Van't Hoff fue aún más lejos y siguió que los cuatro átomos a los que está unido el carbono se sitúan en los vértices de un tetraedro regular, con el carbono en el centro. En la figura 3 se muestra una representación de un átomo de carbono tetraédrico, nótese las convenciones utilizadas para mostrar la tridimensionalidad: las líneas llenas representan enlaces sobre un plano, la línea gruesa en forma de cuña representa un enlace que sale del plano hacia el espectador y la línea punteada un enlace que sale hacia atrás del plano alejándose del espectador.²

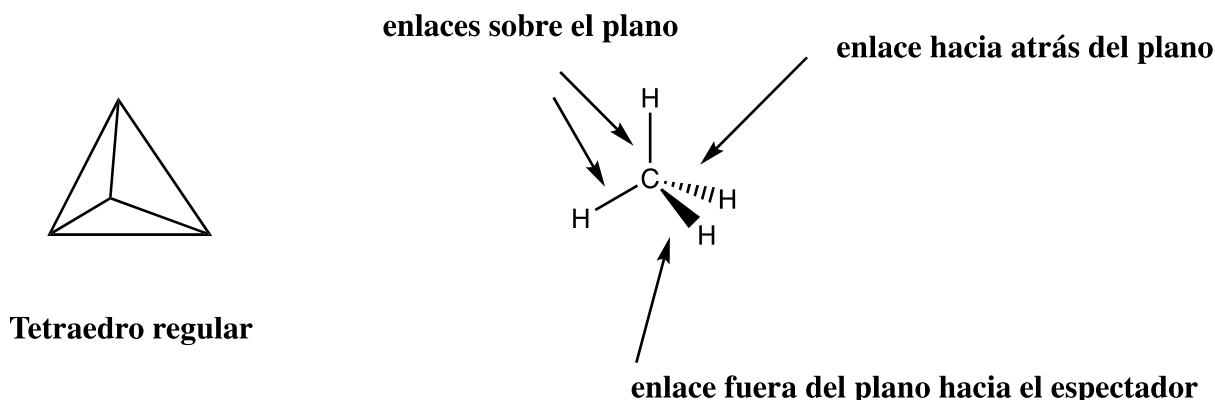


Figura 3. Representación del átomo de carbono tetraédrico de Van't Hoff.

Por qué se unen los átomos, y como se pueden describir los enlaces electrónicamente?, los átomos se unen porque los compuestos resultantes tienen menos energía, y, por tanto son más estables que los átomos separados. La energía (por lo general en forma de calor), siempre fluye fuera del sistema químico cuando se forma un enlace químico y por el contrario, debe agregarse energía para romper el enlace químico. La generación de enlaces siempre libera energía y el rompimiento de enlaces absorbe energía.

En la capa externa de un átomo, o **capa de valencia**, imparten una estabilidad los ocho electrones a los elementos de los gases nobles en el grupo 8A de la tabla periódica: Ne (2+8); Ar (2+8+8); Kr (2+8+18+8). También sabemos que la química de los elementos de los grupos principales está regida por su tendencia a adquirir la configuración electrónica del gas noble más cercano; por ejemplo, los metales alcalinos del grupo 1A, adquieren una configuración de gas noble perdiendo su único electrón de su capa de valencia para formar un catión, mientras que los halógenos del grupo 7A adoptan una configuración de gas noble ganando un electrón *p* para llenar su capa de valencia, formando así un anión, por lo que los iones resultantes se mantienen unidos en compuestos como Na^+Cl^- por una atracción electrostática llamada **enlace iónico**.

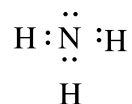
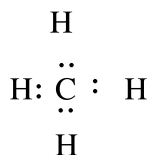
Como se forman los enlaces de los elementos más cercanos a la parte media en la tabla periódica?, por ejemplo el CH_4 (metano), el principal compuesto del gas natural, el enlace en el metano no es iónico, porque el carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) requeriría de mucha energía para ganar o perder cuatro electrones y adquirir una configuración de gas noble; de esta manera, el carbono se une con otros átomos, no ganando o perdiendo electrones, sino compartiéndolos. A tal unión con electrones compartidos se le llama **enlace covalente**, propuesto por primera vez por G. N. Lewis en 1916. El conjunto neutro de átomos unidos por enlaces covalentes se le denomina molécula.

Una manera sencilla de indicar los enlaces covalentes en una molécula es utilizando lo que se conoce como **estructuras de Lewis** (o estructuras electrón-punto) donde un punto representa un electrón, y los electrones de valencia están representados con puntos.

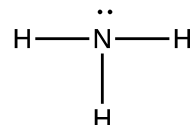
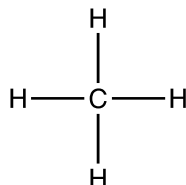
En las *estructuras de Kekulé* o **estructuras de enlace-línea** (una línea representa un enlace), en las cuales un enlace covalente de dos electrones se representa con una línea trazada entre los átomos.

El número de enlaces covalente que forma un átomo depende de cuántos electrones de valencia adicionales necesita para alcanzar una configuración de gas noble. El carbono tiene cuatro electrones de valencia ($2s^2 2p^2$) y necesita cuatro más para alcanzar la configuración del gas noble, el neón ($2s^2 2p^6$), por lo que forma cuatro enlaces. El nitrógeno tiene cinco electrones de valencia ($2s^2 2p^3$), necesita tres más y forma tres enlaces ($2s^2 2p^6$).²

**Estructuras de Lewis
(electrón-punto)**



**Estructuras de Kekulé
(enlace-línea)**



Metano CH₄

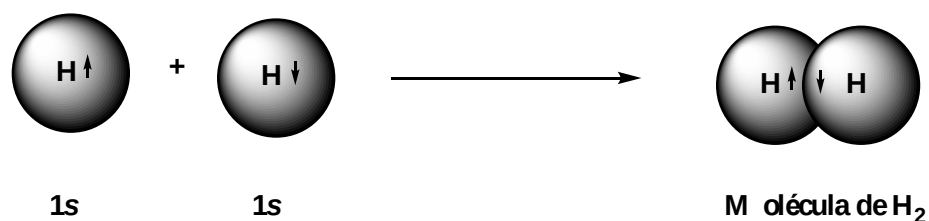
Amoníaco NH₃

Los electrones de valencia que no se utilizan para formar el enlace se conocen como **par de electrones no enlazado**, o *electrones de no enlace*; por ejemplo el átomo de nitrógeno del amoníaco comparte seis electrones de valencia en tres enlaces covalentes y le restan dos electrones de valencia en un par de electrones no enlazados.

Teoría de enlace de valencia:

Se han desarrollado dos modelos para describir el enlace covalente: la *teoría de enlace de valencia* y la *teoría del orbital molecular*.

De acuerdo con la **teoría de enlace de valencia**, se forma un enlace cuando dos átomos se aproximan mucho entre sí y un orbital ocupado por un electrón en un átomo se *traslapa* con un orbital ocupado por un electrón en el otro átomo. Los electrones quedan apareados en los orbitales que se traslapan y son atraídos por los núcleos de ambos átomos, de tal manera que estos átomos quedan unidos; por ejemplo, en la molécula de H₂, el enlace H-H resulta a partir del traslape de los orbitales 1s de los hidrógenos ocupados cada uno por un electrón.



Los orbitales traslapados en la molécula de H_2 tienen la forma de huevo extendido que obtendríamos al presionar dos esferas entre sí, y si pasara un plano por la mitad del enlace la intersección del plano y los orbitales traslapados sería un círculo, en otras palabras, el enlace H-H es cilíndricamente simétrico, estos enlaces que se forman por el traslape de frente de dos orbitales atómicos a lo largo de una línea dibujada entre los núcleos se llaman **enlaces sigma (σ)**. Durante la reacción de formación del enlace 2 átomos de hidrógeno para producir la molécula de H_2 , se liberan 436 KJ/mol (104 kcal/mol) de energía, esta molécula es más estable, ya que tiene 436 kJ/mol menos que los átomos de H, y se dice que tiene una **fuerza de enlace** H-H de 436 kJ/mol.

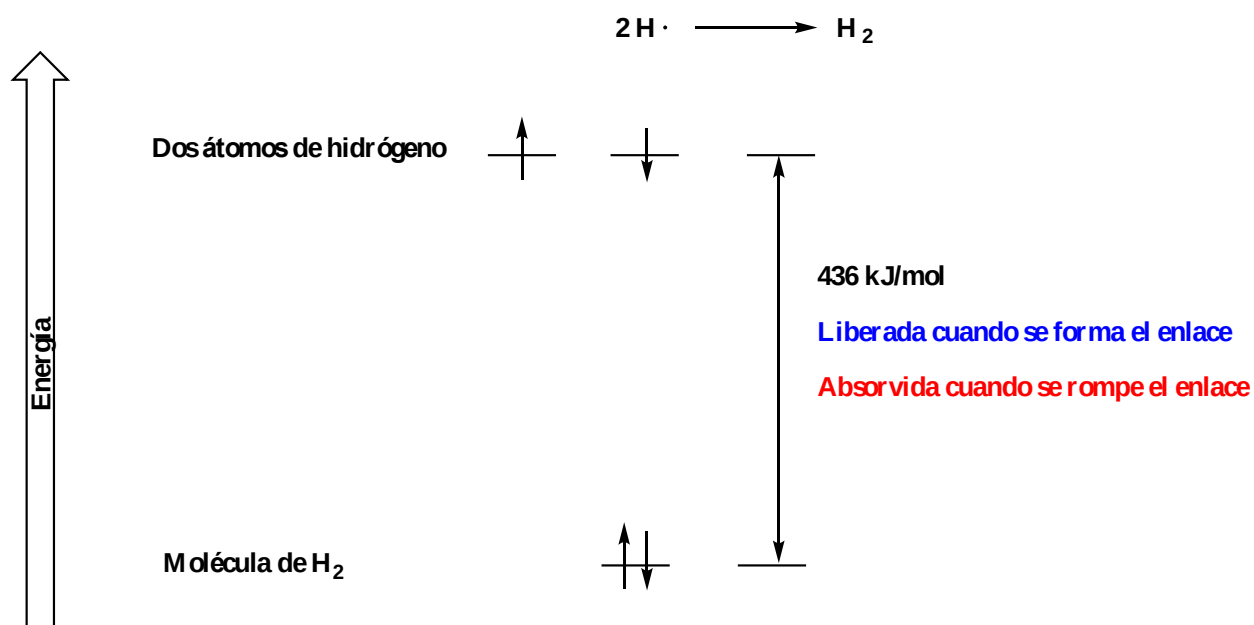


Figura 4. Niveles de energía relativos de los átomos de H y de la molécula de H_2 .

Existe una distancia óptima entre los núcleos de los átomos enlazados, entre más cercanos estén estos se repelerán ya que el núcleo está cargado positivamente, y si están muy alejados no podrán compartir sus electrones, esa distancia óptima se le denomina **longitud de enlace**, para la molécula de H_2 la longitud de enlace es de 74 pm. Cada enlace covalente tiene una longitud de enlace y una fuerza de enlace.

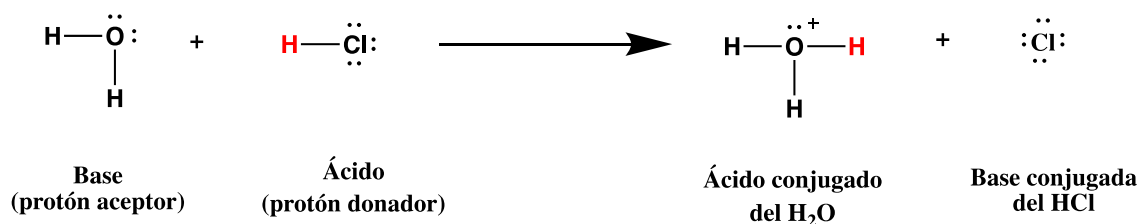
Teoría del orbital molecular:

La **teoría del orbital molecular (OM)** describe que la formación del enlace covalente se debe a una combinación matemática de orbitales atómicos (funciones de onda), sobre diferentes átomos para formar orbitales moleculares, llamados así porque pertenecen a toda la molécula en lugar de un átomo individual. Así como orbital atómico, ya sea hibridado o sin hibridar, describe una región en el espacio que rodea un átomo donde es probable que se encuentre un electrón, un orbital molecular describe una región del espacio en una molécula donde es más factible que se encuentren los electrones.

1.2. Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

Cuando estudiamos las reacciones químicas, examinamos algunos principios básicos de la química ácido-base. Las reacciones ácido-base, son también reacciones fundamentales para representar el mecanismo de reacción, también es importante porque involucra la relación entre la estructura de la molécula y su reactividad y se ve como ciertos parámetros termodinámicos pueden ser usados para predecir que tanto producto será formado cuando la reacción ácido-base este en equilibrio. Las reacciones ácido-bases también muestran un papel importante en el que juegan los solventes en las reacciones químicas.

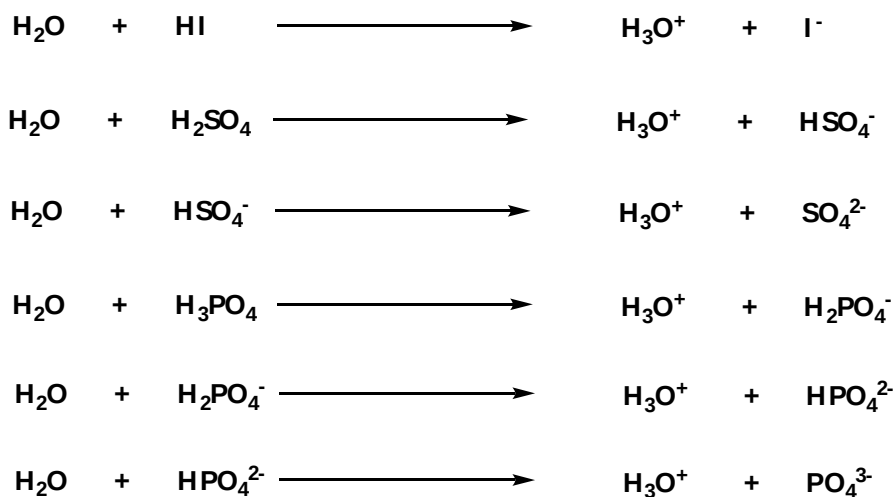
En 1923 Johannes Brønsted de Dinamarca y Thomas M. Lowry de Inglaterra, propusieron una teoría general para los ácidos y bases. Según el enfoque de Brønsted-Lowry, un **ácido es un donador de protones** y una **base es un aceptor de protones**. La reacción que ocurre entre un ácido y una base es una transferencia de protones.¹



El cloruro de hidrógeno, un ácido muy fuerte transfiere su protón al agua. El agua actúa como una base y acepta el protón. Los productos formados que resultan a partir de esta reacción son el ion hidronio (H_3O^+) y el ion cloruro (Cl^-).

La molécula o ión que se forma cuando un ácido pierde su protón se le llama **base conjugada** de su ácido. La molécula o ión que forma cuando la base acepta un protón se le llama **ácido conjugado** de su base. El ion hidronio por lo tanto es el ácido conjugado del agua.

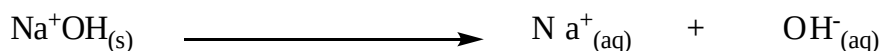
Otros ácidos fuertes que transfieren completamente un protón cuando se disuelven en agua: yoduro de hidrógeno, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.³



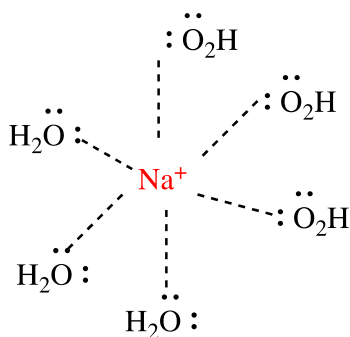
El yoduro de hidrógeno transfiere su protón a la base, y es llamado ácido monoprótico. El ácido sulfúrico puede transferir sus dos protones a la base, y es llamado ácido diprótico por lo que el ácido

fosfórico transfiere sus tres protones a la base, y es llamado ácido triprótico. El primer protón de el ácido sulfúrico se transfiere completamente, el segundo únicamente se transfiere aproximadamente un 10%.

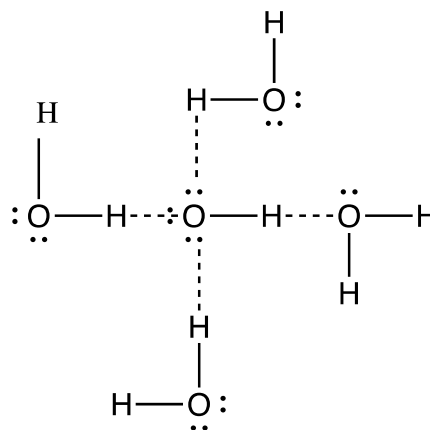
El ion hidronio y el ion hidróxido son, el ácido y base más fuertes que existen en solución acuosa en cantidades significativas. Cuando el hidróxido de sodio (compuesto cristalino) se disuelve en agua, el resultado es una solución solvatada de iones sodio y de iones hidróxido.



El ion sodio (y otros cationes similares) son solvatados, cuando la molécula de agua dona su par de electrones no compartido de su orbital vacante. Por otro lado el ión hidróxido (y otros aniones con pares de electrones no compartidos) son solvatados, cuando la molécula de agua forma enlaces a partir de sus electrones no compartidos.



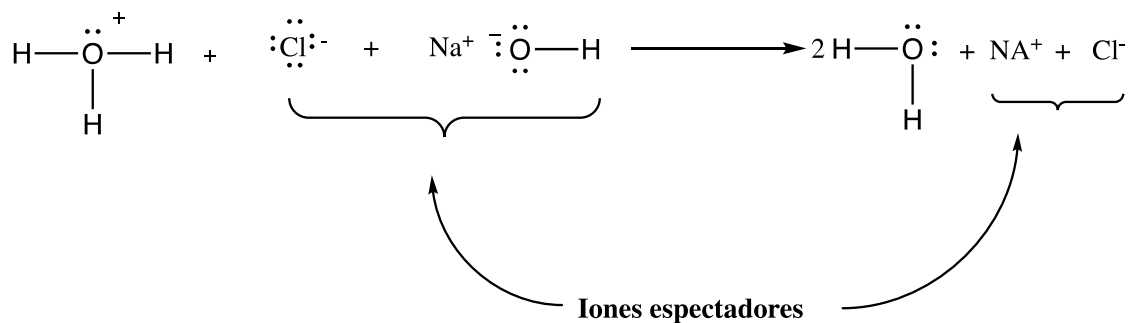
Solvatación de iones sodio



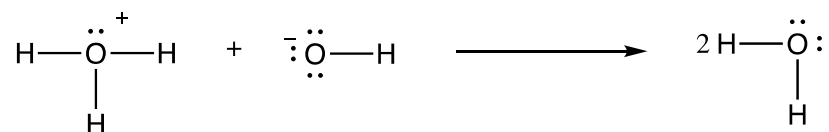
Solvatación de iones hidróxido

Cuando en solución acuosa el hidróxido de sodio es mezclado con una solución acuosa de ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno), la reacción ocurre entre los iones hidronio e hidróxido. Los iones sodio y cloruro son llamados iones espectadores, porque no forman parte de la reacción ácido-base. ³

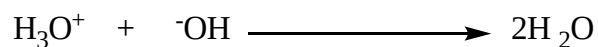
Reacción iónica total:



Reacción neta:

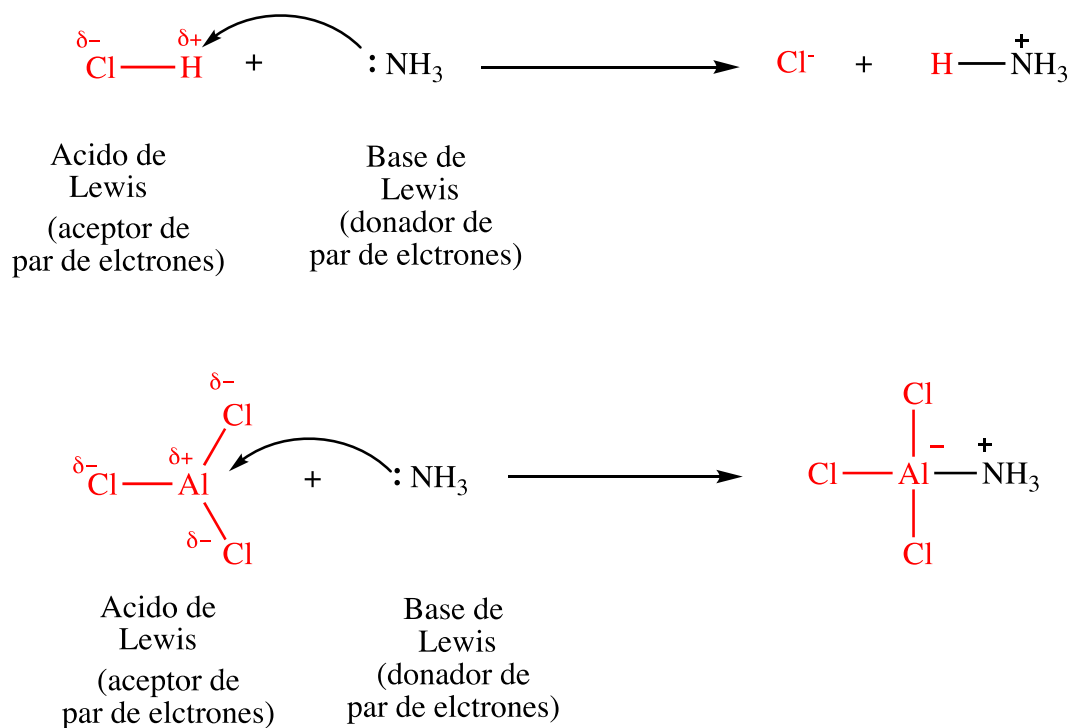


Cuando los ácidos fuertes y las bases en solución acuosa son mezcladas, la reacción neta iónica simplemente es:



1.3. Ácidos y bases de Lewis

En 1923, G.N. Lewis, definió a los **ácidos aceptores de pares de electrones** y las **bases donadoras de pares de electrones**. En la teoría ácido-base de Lewis, los donadores de protones no son únicamente los ácidos; algunas otras especies también. El cloruro de aluminio por ejemplo, reacciona con amoníaco en el mismo camino como lo hace un donador de protones.

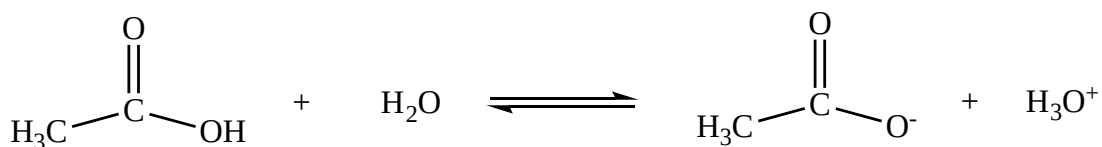


En la reacción del ácido clorhídrico y el amoníaco, el amoníaco dona su par de electrones al hidrogeno del ácido, formando así un nuevo enlace con el nitrógeno y adquiriendo una carga formal positiva el nitrógeno por su pérdida el electrón.

Por otra parte el aluminio no tiene llena su capa de valencia, por lo que acepta el par de electrones del amoníaco, adquiriendo una carga formal negativa, y el nitrógeno una carga formal positiva.

La fuerza de los ácidos y bases, es caracterizada por los valores de la constante de acidez ***K_a* o *pK_a***.

Experimentos muestran que una solución de 0.1M de ácido acético a 25⁰C, únicamente el 1% del ácido se ioniza transfiriendo su protón al agua. Por lo tanto se dice que el ácido acético es un ácido débil.



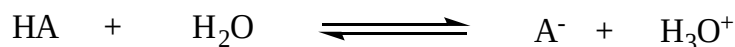
La reacción del ácido acético en solución acuosa procede en equilibrio, podemos describir con una expresión matemática la constante de equilibrio K_{eq} :

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H][H_2O]}$$

En una solución acuosa diluida, la concentración de agua es esencialmente constante (~55.5M), por lo tanto se obtiene una nueva expresión para la constante de equilibrio (**K_a**) en términos de la **constante de acidez**.

$$K_a = K_{eq} [H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$$

A 25°C, la constante de acidez del ácido acético es 1.76×10^{-5} . Podemos escribir expresiones similares para cualquier ácido débil disuelto en agua, usando la reacción generalizada hipotética de un ácido (HA), en agua.



Y la expresión de la constante de acidez es:

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

A mayor valor de K_a significa que es un ácido fuerte, a menor valor de K_a , significa un ácido débil. Si el valor de K_a es mayor que 10, el ácido será totalmente disociado en agua.

Los químicos generalmente expresan la constante de acidez, K_a , como su logaritmo de negativo:

$$pK_a = -\log K_a$$

Esta expresión es análoga a la concentración del ion hidronio como pH:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Para el ácido acético el pK_a es 4.75:

$$pK_a = -\log (1.76 \times 10^{-5}) = -(-4.75) = 4.75$$

Lo que nos indica el valor de pK_a , es que a valores mayores de pK_a significa un ácido débil y a menor valor de pK_a , significa ácido fuerte. Por ejemplo el ácido acético con un $pK_a=4.75$, es más débil que el ácido trifluoroacético $pK_a=0.18$, y el ácido clorhídrico $pK_a=-7$, es más fuerte que el ácido trifluoroacético.³

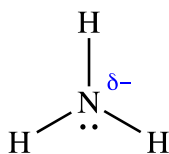
Tabla 2. Fuerza relativa de ácidos y sus bases conjugadas.

	Ácido	pK_a (aproximado)	Base conjugada	
Ácido fuerte	HSbF ₆	< - 12	SbF ₆ ⁻	Base débil
	HI	-10	I ⁻	
	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	
	HBr	-9	Br ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	
	(CH ₃) ₂ OH ⁺	-3.8	(CH ₃) ₂ O	
	(CH ₃) ₂ C=OH ⁺	-2.9	(CH ₃) ₂ C=O	
	CH ₃ OH ₂ ⁺	-2.5	CH ₃ OH	
	H ₃ O ⁺	-1.74	H ₂ O	
	HNO ₃	-1.4	NO ₃ ⁻	
	CF ₃ CO ₂ H	0.18	CF ₃ CO ₂ ⁻	
	HF	3.2	F ⁻	
	CH ₃ CO ₂ H	4.75	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	6.35	HCO ₃ ⁻	
	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9	CH ₃ COC ⁻ HCOCH ₃	
	NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃	
	C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	
	HCO ₃ ⁻	10.2	CO ₃ ²⁻	
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6	CH ₃ NH ₂	
	H ₂ O	15.7	OH ⁻	
	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	(CH ₃) ₃ COH	18	(CH ₃) ₃ CO ⁻	
	CH ₃ COCH ₃	19.2	CH ₂ COCH ₃ ⁻	
	HC=CH	25	HC=C ⁻	
	H ₂	35	H ⁻	
	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =CH ⁻	
Acido débil	CH ₃ CH ₃	50	CH ₃ CH ₂ ⁻	Base fuerte

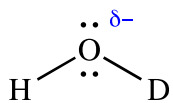
1.3.1. Características estructurales de electrófilos y nucleófilos.

La especie tanto rica o pobres en electrones que se involucran en reacciones químicas, utilizan el término **nucleófilo y electrófilo**. Un nucleófilo es un átomo rico en electrones polarizado negativamente y puede formar enlace al donar su par de electrones a un átomo deficiente en electrones y polarizado positivamente. Los nucleófilos pueden ser neutros o cargados negativamente (aniones), por ejemplo; el amoníaco, el agua, el ión hidróxido, el ión cloruro. Al contrario, los electrófilos son átomos deficientes en electrones polarizados positivamente y puede formar un enlace al aceptar un par de electrones de un nucleófilo. Los electrófilos pueden ser neutros o cargados positivamente (cationes), por ejemplo; los ácidos (donadores de H^+), los haluros de alquilo y los compuestos carbonílicos.³

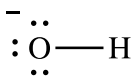
Algunos nucleófilos:



Amoníaco



Agua

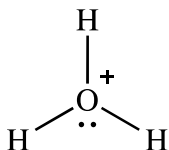


Ión hidróxido

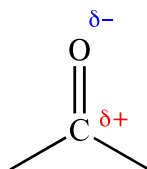


ión cloruro

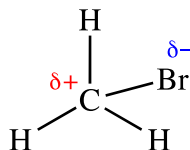
Algunos electrófilos:



Ión hidronio



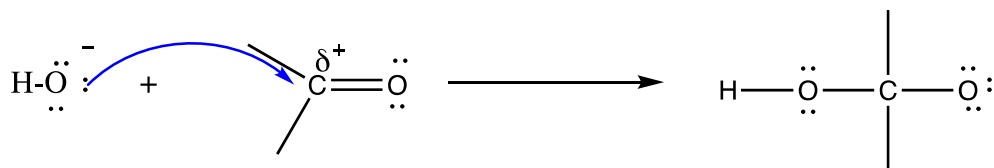
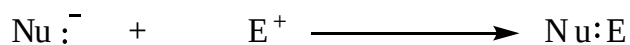
Carbonilo



halogenuro de alquilo
(bromuro de metilo)

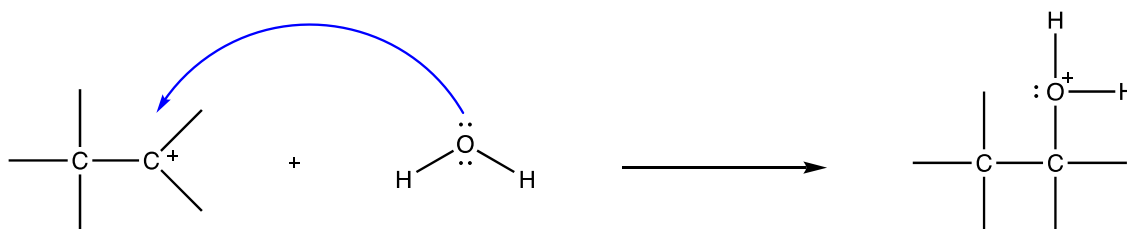
Las definiciones de nucleófilos y electrófilos se asemejan a las descritas (sección 1.3) a los ácidos y bases de Lewis, se debe a que en realidad existe una correlación, porque las bases de Lewis son donadores de electrones y se comportan como nucleofilos, mientras que los ácidos de Lewis son aceptores de electrones y se comportan como electrófilos; es por eso que gran parte de la química orgánica se puede explicar en términos de reacciones ácido-base, pero los términos nucleófilo y electrófilo se emplean principalmente cuando se involucran enlaces a un carbono. ²

1.3.2. Reacciones entre electrófilos y nucleófilos.

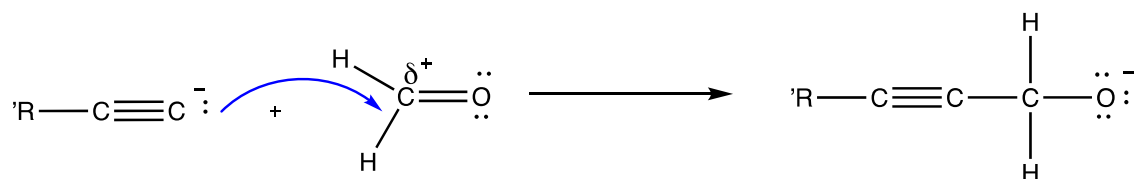


Los electrófilos (E^{+}) reaccionan con nucleofilos (Nu^{-}), pero deben de tomarse en cuenta algunas condiciones:

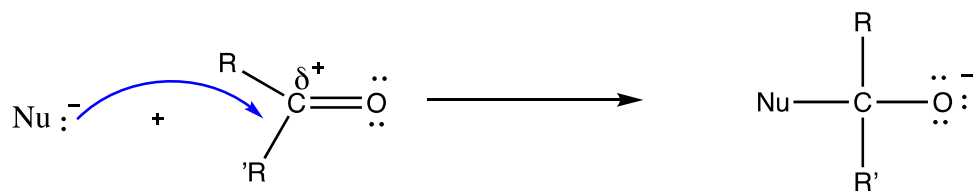
Reacciones con electrófilos fuertes: carbocationes, átomos de oxígeno protonado, átomos de nitrógeno protonado, y algunos ácidos fuertes involucrarse con nucleofilos débiles.



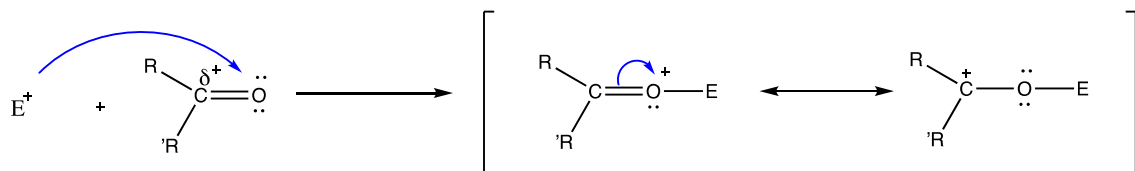
Reacciones con electrófilos débiles: las cadenas carbonadas que tienen sustituyentes de mayor polaridad que el átomo de hidrógeno, ocasionando una ligera densidad positiva sobre el carbono al cual se encuentra unido directamente.



Adición nucleofílica al grupo carbonilo:



Adición electrofílica al grupo carbonilo:

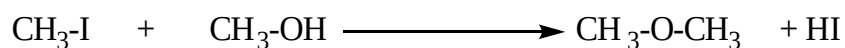


1.4. Tipos de reacciones orgánicas: sustitución, eliminación, adición, transposición y oxidoreducción.

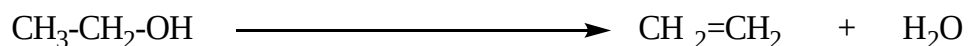
Las reacciones de la química orgánica pueden organizarse en dos maneras generales: por los tipos de reacciones y como ocurren estas reacciones.

Por el tipo de reacciones orgánicas: sustitución, eliminación, adición, y reordenamiento (transposición).

Reacción de sustitución: dan lugar cuando dos reactivos intercambian partes para formar dos nuevos productos; un ejemplo es la reacción del metanol con yoduro de metilo, para producir éter dimetílico y HI.



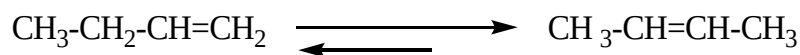
Reacción de eliminación: es cuando un reactivo único se separa en dos productos, a menudo con la formación de una molécula pequeña como el agua o el HBr. Un ejemplo es la reacción catalizada con ácido de un alcohol para producir agua y un alqueno. (en cierta forma es lo opuesto de las reacciones de adición)



Reacción de adición: tienen lugar cuando dos reactivos se adicionan a uno para formar un solo producto.



Reacciones de reordenamiento: tiene lugar cuando un reactivo único experimenta una reorganización de enlaces y átomos para formar un producto isomérico; un ejemplo es la conversión del alqueno 1-buteno en su isómero constitucional 2-buteno cuando se trata con un catalizador ácido.



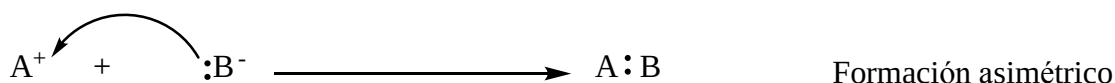
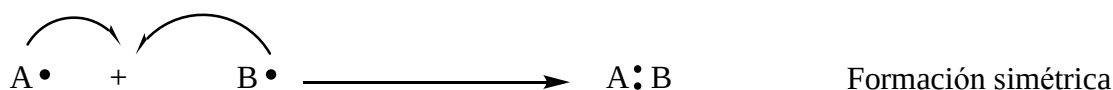
Una vez visto los tipos de reacciones, ahora vemos como se llevan a cabo; se llama *mecanismo de reacción* a una descripción general de como ocurre una reacción. Un mecanismo describe a detalle lo que pasa en cada etapa de la reacción química, así como cuales enlaces se rompen y en que orden, cuales enlaces se forman y en que orden y cual es la rapidez relativa de las etapas. También en un mecanismo completo debe involucrar todos los reactivos utilizados y todos los productos formados.

Todas las reacciones químicas involucran la ruptura de enlaces y la formación de estos. Cuando dos moléculas se unen, reaccionan y forman productos, se rompen enlaces específicos en las moléculas de los reactivos y se forman enlaces específicos en las moléculas de los productos. Fundamentalmente, hay dos maneras en las que puede romperse un enlace covalente de dos electrones; un enlace puede romperse de forma simétrica electrónicamente de tal manera que un electrón permanece con cada fragmento producido, o un enlace puede romperse en una forma asimétrica electrónicamente de tal manera que ambos electrones del enlace permanezcan en un fragmento del producto, dejando al otro fragmento con un orbital vacío. Se considera que el rompimiento **simétrico** es **homolítico** y el rompimiento **asimétrico** es **heterolítico**.

Debe notarse que el movimiento de un electrón en el rompimiento homolítico se indica utilizando una flecha con media punta o “anzuelo” ($\curvearrowright$), mientras que el movimiento de dos electrones en el rompimiento heterolítico se indica utilizando una flecha curva con la punta completa ($\curvearrowleft$).



Así como existen dos formas en las que puede romperse un enlace, hay dos formas en las que se puede formar un enlace covalente. Un enlace puede formarse en una manera simétrica electrónicamente si cada reactivo dona un electrón al nuevo enlace, o en una forma asimétrica si un reactivo dona los electrones enlazantes.



Las *reacciones por radicales* son aquellas que involucran rompimientos y formaciones de enlaces simétricos. Un radical, también llamado radical libre, es una especie química neutra que contiene un número impar de electrones y, por lo tanto, tiene solo un electrón sin aparear en uno de sus orbitales. Las *reacciones polares*, involucran rompimientos y formaciones de enlaces asimétricos, en estas reacciones participan especies químicas que contienen un par de electrones y por lo tanto únicamente tienen pares de electrones en sus orbitales. Los procesos polares son los más comunes en la química orgánica y biológica.

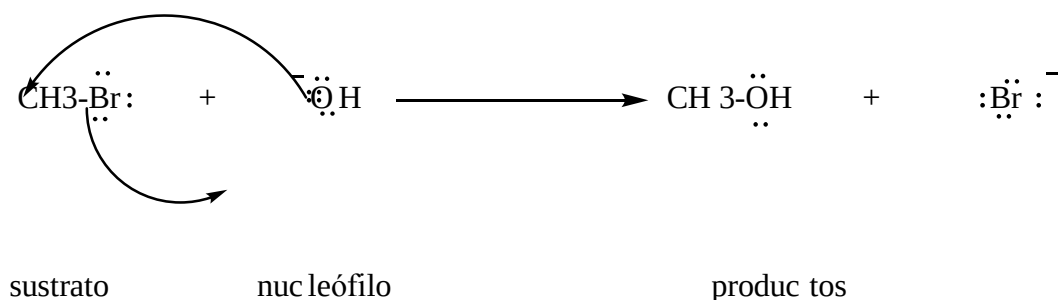
Las *reacciones pericíclicas* es aquella que ocurre por un proceso concertado a través de un estado de transición cíclico. La palabra concertado significa que todos los cambios de enlace tienen lugar al mismo tiempo, en un solo paso, y no se involucran intermediarios. Existen tres principales tipos de reacciones pericíclicas: electrocíclicas, cicloadiciones y rearreglos sigmatrópicos.

1.4.1. Reacciones de sustitución.

Existen dos tipos de reacciones de sustitución: sustitución nucleofílica y sustitución electrofílica.

Sustitución nucleofílica: de acuerdo a como ocurre la reacción pueden llevarse de dos tipos, sustitución nucleofílica bimolecular (S_N^2) y sustitución nucleofílica unimolecular (S_N^1).

Sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 : En toda reacción química existe una relación directa entre la velocidad a la cual ocurre la reacción y las concentraciones de los reactivos. Cuando medimos esta relación, medimos la cinética de la reacción. Por ejemplo, observe la *cinética* de una sustitución nucleofílica sencilla, la reacción de CH_3Br con OH^- para producir CH_3OH mas Br^- .



A una temperatura y a una concentración de los reactivos dadas, la sustitución ocurre con una cierta velocidad. Si duplicamos la concentración del OH^- , se duplica la frecuencia del encuentro entre los reactivos de la reacción y encontramos que también se duplica la velocidad de la reacción. De manera similar, si duplicamos la concentración del CH_3Br (haluro de alquilo primario), de nuevo se duplica la velocidad de la reacción y llamamos a tal reacción, en la cual la velocidad es linealmente dependiente a las concentraciones de las dos especies (sustrato y nucleófilo), reacción de segundo orden. Matemáticamente podemos expresar esta dependencia de segundo orden de la reacción de sustitución nucleofílica al establecer la ecuación de la velocidad. La velocidad de la reacción cambia proporcionalmente, a medida que cambia $[\text{RX}]$ o $[\text{OH}^-]$.²

velocidad de reacción = velocidad de desaparición de los reactivos

$$\begin{aligned}\text{velocidad de reacción} &= k [\text{sustrato}][\text{nucleófilo}] \\ &= k [\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]\end{aligned}$$

Las concentraciones son en molaridad y k es un valor constante (constante de velocidad).

En 1937 E.D. Hughes y Christopher Ingold sugirieron un mecanismo que explica la inversión de la configuración y la cinética de segundo orden observadas en las reacciones de sustitución nucleofílica el cual formularon con el nombre de S_N^2 .

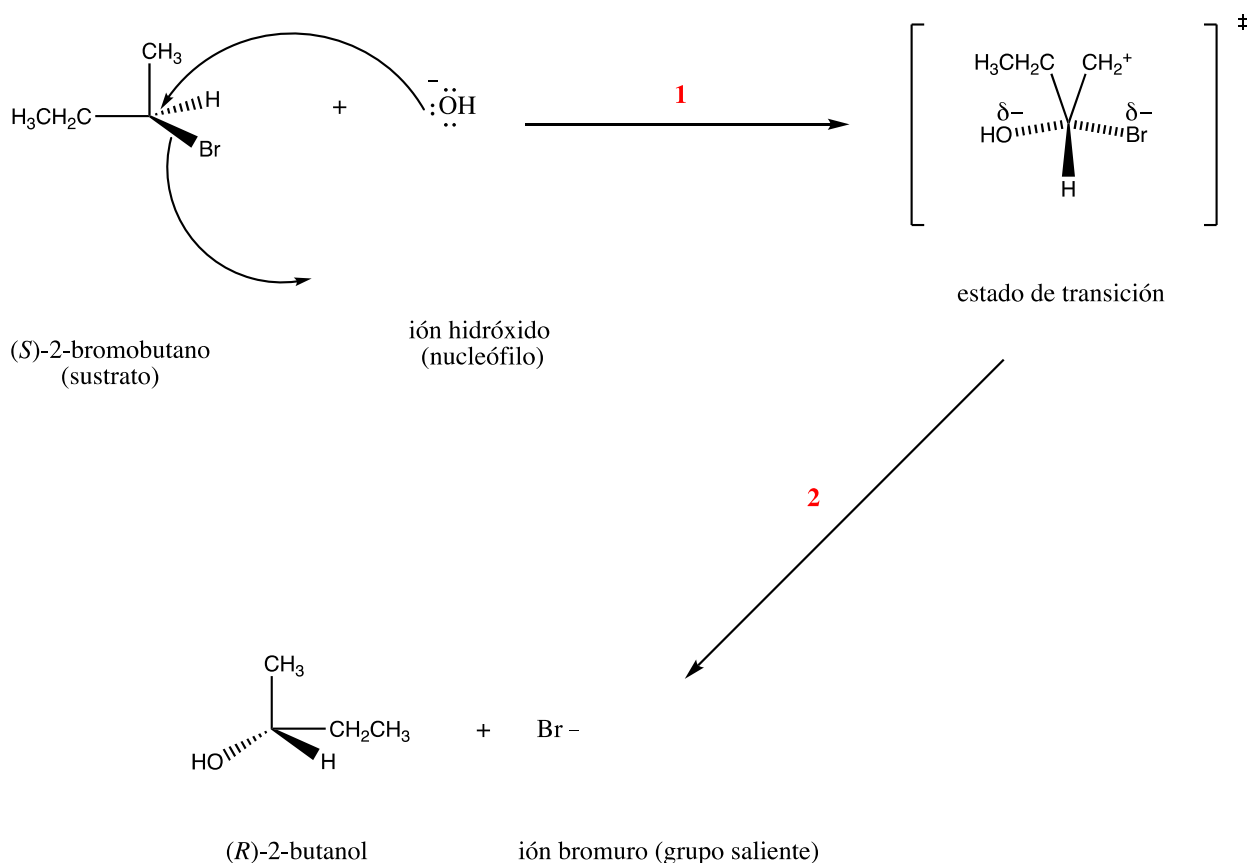


Figura 5. Mecanismo de reacción del (S)-2-bromobutano con el ión hidróxido para dar (R)-2-butanol.

La característica esencial del mecanismo S_N^2 es que se lleva a cabo en un solo paso sin intermediarios cuando el nucleófilo entrante reacciona con el sustrato (haluro de alquilo) desde una dirección opuesta al grupo saliente (grupo que se desplaza). A medida que el nucleófilo entra del lado contrario del grupo saliente y se une al carbono, el grupo saliente es separado, por lo que se invierte la configuración (estereoquímica de la molécula). En la figura 5, se muestra el mecanismo de reacción del (S)-2-bromobutano con el ión hidróxido para dar (R)-2-butanol.

En la reacción de la figura 5 (parte 1) el nucleófilo ^-OH utiliza su par de electrones no enlazados para atacar el carbono del haluro de alquilo a 180° con respecto al halógeno (grupo saliente). Esto da lugar a un estado de transición con una formación parcial del enlace C-OH y con una ruptura parcial del enlace C-Br. En la parte 2, se invierte la estereoquímica en el carbono a medida que se forma por completo el enlace C-OH y que el ión bromuro se separa con el par de electrones del enlace C-Br.

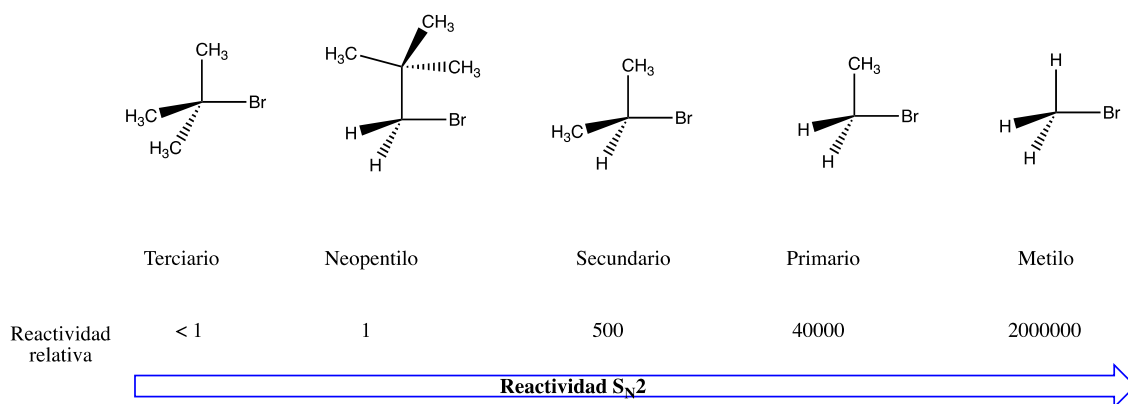
Características de la reacción S_N^2 :

Algunas reacciones S_N^2 son rápidas y algunas son lentas; algunas suceden con altos o bajos rendimientos, comprender los factores involucrados puede ser de mucha utilidad. La velocidad de una reacción química está determinada por $\Delta\text{G}^\ddagger$, la diferencia de energía entre el estado inicial del reactivo y el estado de transición. Un cambio en las condiciones de la reacción puede afectar a $\Delta\text{G}^\ddagger$ al cambiar el nivel de energía del reactivo o al cambiar el nivel de energía del estado de transición. Al disminuir la energía del reactivo o al aumentar la energía del estado de transición se incrementa $\Delta\text{G}^\ddagger$ y se disminuye la velocidad de la reacción; al aumentar la energía del reactivo o al disminuir la energía del estado de transición se disminuye $\Delta\text{G}^\ddagger$ y se aumenta la velocidad de la reacción.

El sustrato:

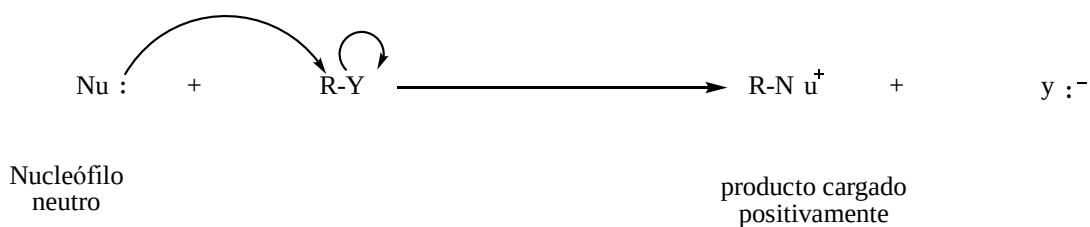
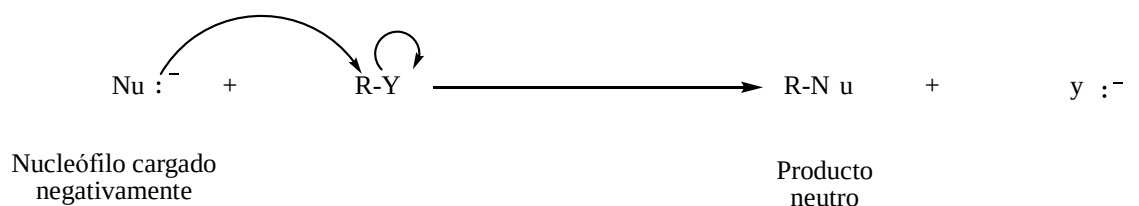
La estructura del sustrato es una variable muy importante, ya que en el estado de transición, involucra la formación de enlaces parciales entre el nucleófilo y el carbono del sustrato, por lo que un sustrato impedido y voluminoso debe impedir una aproximación fácil del nucleófilo, lo que hace difícil la formación del enlace. En otras palabras, el estado de transición para la reacción de un haluro de alquilo estéricamente impedido, cuyo átomo de carbono está protegido de la aproximación del nucleófilo entrante, es mayor en energía y se forma con mayor lentitud que el estado de transición correspondiente para un haluro de alquilo menos impedido.

Las reacciones S_N^2 únicamente ocurren en sitios relativamente no impedidos y por lo regular son útiles los haluros de metilo, haluros primarios y algunos haluros secundarios sencillos. Lo siguiente es la reactividad relativa para algunos sustratos diferentes.



El nucleófilo:

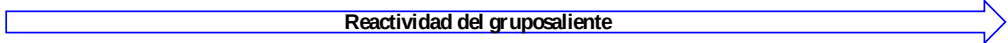
La naturaleza del nucleófilo tiene gran efecto sobre la reacción; especie neutra o cargada negativamente, puede actuar como nucleófilo siempre y cuando tenga un par de electrones no enlazados, esto es, mientras sea una **base de Lewis**. Si el nucleófilo está cargado negativamente, el producto será neutro; si el nucleófilo es neutro, el producto estará cargado positivamente.



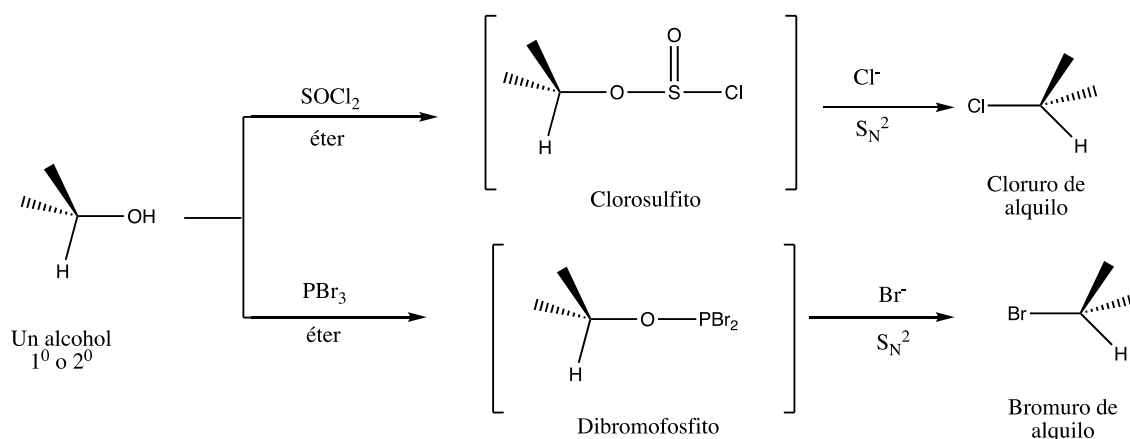
El grupo saliente:

Otra variable que puede afectar la reacción S_N^2 es la naturaleza del grupo saliente (grupo desplazado por el nucleófilo). Los mejores grupos salientes, son aquellos que estabilizan la carga negativa en el estado de transición. A mayor grado de estabilización de la carga por el grupo saliente, más baja es la energía en el estado de transición y más rápida es la reacción. Aquellos grupos que estabilizan una carga negativa son bases débiles. Por lo tanto las bases débiles de Lewis son grupos salientes buenos (Cl^- , I^- , Br^- y el ión tosilato), mientras que las bases fuertes como el OH^- y el NH_2^- forman grupos salientes malos.

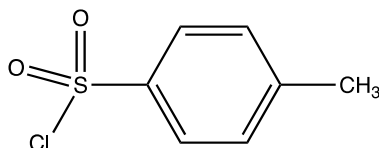
	OH^-, NH_2^-, OR^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	TosO $^-$
Reactividad relativa	$<< 1$	1	200	10000	30000	60000



Los fluoruros de alquilo, los alcoholes, los éteres y las aminas no experimentan típicamente reacciones S_N^2 . Para realizar una reacción S_N^2 con un alcohol, es necesario convertir el OH^- en un buen grupo saliente. Esto sucede cuando un alcohol primario o secundario se convierte en un cloruro de alquilo por la reacción de $SOCl_2$ o en un bromuro de alquilo por la reacción con PBr_3 .



Un alcohol puede hacerse más reactivo hacia una sustitución nucleofílica al tratarlo con cloruro de *p*-toluensulfonilo para formar un tosilato.



Cloruro de *p*-toluensulfonilo

El disolvente:

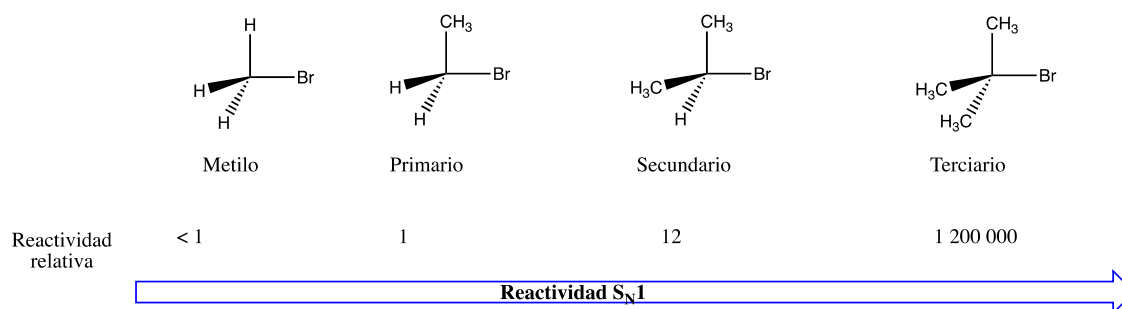
Los disolventes próticos, aquellos que contienen un grupo -OH o uno -NH- son por lo general los peores para las reacciones S_N^2 , mientras que los disolventes polares apróticos, los cuales son polares pero no tienen grupo -OH o uno -NH-, son los mejores. Los disolventes próticos, como el metanol y etanol, hacen lentas las reacciones S_N^2 por la solvatación de un nucleófilo reactivo. Las moléculas del disolvente forman enlaces por puente de hidrógeno con el nucleófilo y forman una malla alrededor de él, por lo que se disminuye su energía y su reactividad.

Los disolventes polares aproticos incrementan la velocidad de las reacciones S_N^2 al aumentar la energía del estado fundamental del nucleofilo. Son particularmente útiles el acetonitrilo (CH_3CN), dimetilformamida [$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, abreviada como DMF], sulfoxido de dimetilo [$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, abreviada como DMSO] y hexametilfosforamida [$(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{PO}$, abreviada como HMPA].⁵

Disolvente	CH_3OH	H_2O	DMSO	DMF	CH_3CN	HMPA
Reactividad relativa	1	7	1300	2800	5000	200000

Sustitución nucleofílica unimolecular S_N1 :

Las reacciones S_N2 son mejores cuando se lleva con sustratos no impedidos y con un nucleófilo cargado negativamente en un disolvente polar aprótico, pero son pésimas cuando el sustrato es impedido y con el nucleófilo neutro en un disolvente prótico. La reacción con un sustrato impedido, el bromuro de *ter*-butilo $[(CH_3)_3CBr]$, haluro terciario] con agua (H_2O , disolvente prótico) para dar el alcohol terciario 2-metil-2-propanol es más de un millón de veces más rápida que la reacción correspondiente del bromuro de metilo (CH_3Br) para dar metanol (CH_3OH).



A este mecanismo se le llama mecanismo de sustitución alternativo, y se refiere a las reacciones de *sustitución nucleofílica unimolecular* S_N1 . La reacción S_N1 del $(CH_3)_3CBr$ con el H_2O tiene una velocidad de reacción que depende únicamente de la concentración del $(CH_3)_3CBr$ (sustrato) y es independiente de la concentración del H_2O . En otras palabras la reacción es un proceso de primer orden, la concentración del nucleófilo no aparece en la ecuación de velocidad;

velocidad de reacción = velocidad de desaparición del haluro de alquilo (sustrato)

velocidad de reacción = $k[\text{sustrato}]$

Dentro de las etapas en un mecanismo de reacción, existe una etapa más lenta que las otras. Esta etapa, se le denomina etapa limitante de la velocidad o etapa determinante de la velocidad. En la reacción S_N1 del $(CH_3)_3CBr$ con el H_2O , el hecho de que el nucleófilo no aparece en la ecuación de velocidad de primer orden significa que el haluro de alquilo está involucrado en un paso limitante de la velocidad unimolecular, pero si el nucleófilo no está involucrado en el paso

limitante de la velocidad, entonces debe estarlo en algún otro paso no limitante de la velocidad. La figura 6 muestra el mecanismo de reacción de $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ con el H_2O .

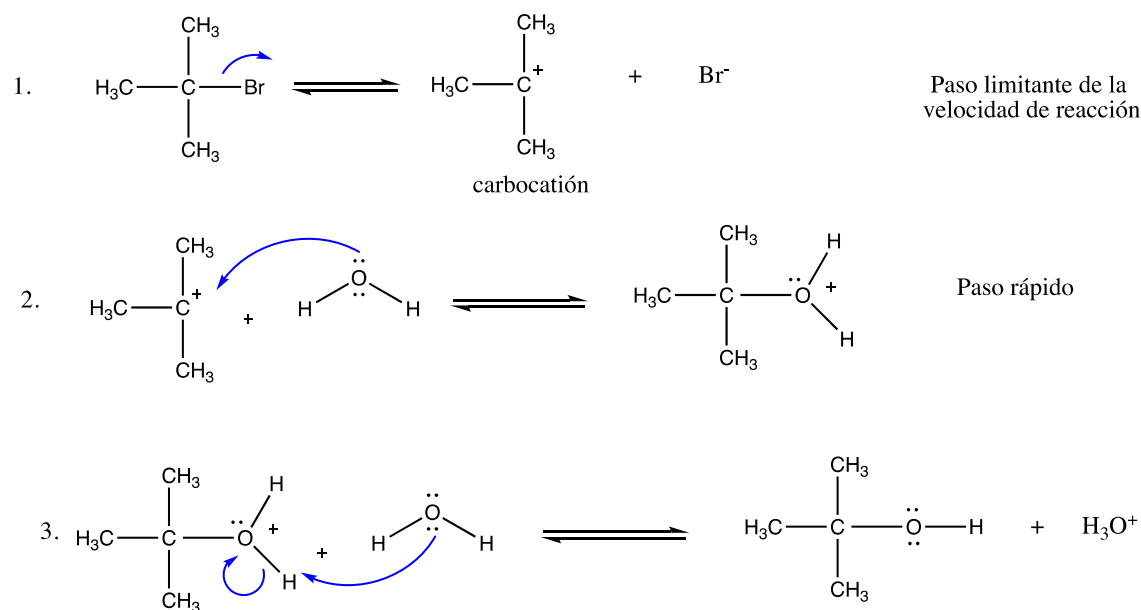
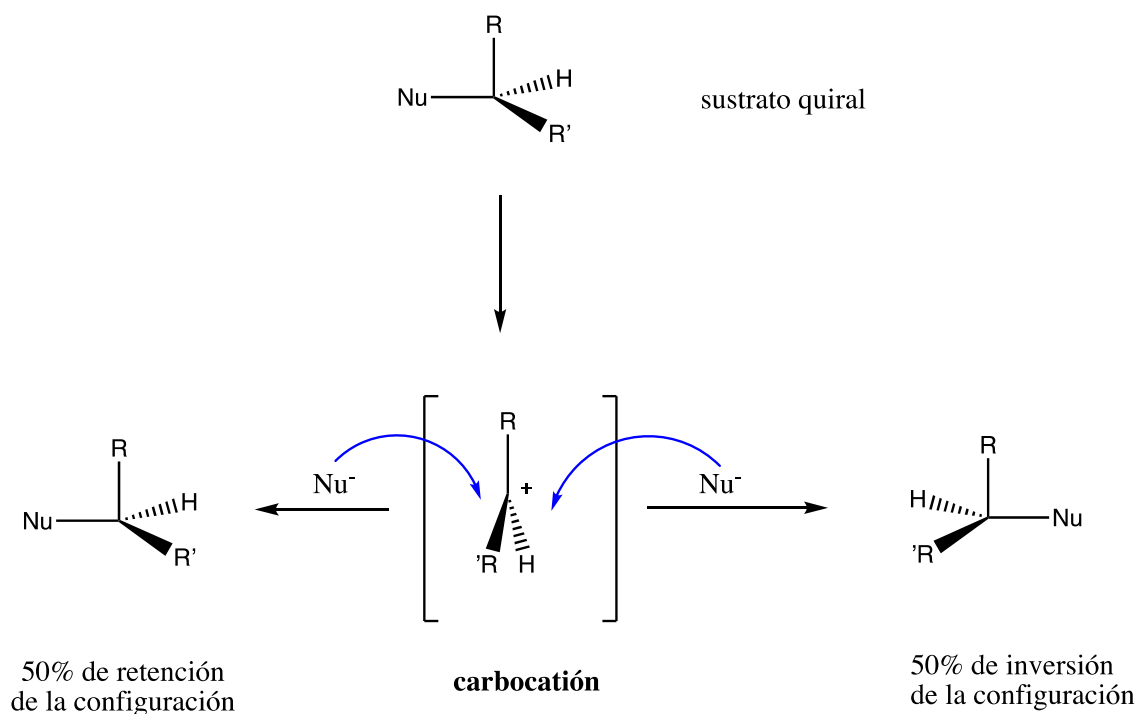


Figura 6. Mecanismo de reacción S_N^1 del bromo-2-metilpropano con H_2O , involucra tres pasos. El primer paso, la disociación unimolecular espontánea del bromuro de alquilo para producir el carbocatión, esta es la etapa limitante de la velocidad.

En la etapa 1 de la figura 6, la disociación espontánea del bromuro de alquilo ocurre en un paso lento limitante de la velocidad para generar un carbocatión intermediario más un ion bromuro. El carbocatión formado en la etapa 1 reacciona con el agua (actúa como nucleófilo) en un paso rápido para producir el alcohol protonado. Este alcohol protonado reacciona con otra molécula de agua en la etapa 3 y desprotona al alcohol protonado generando así un alcohol.

Debido a que una reacción S_N^1 ocurre a través de un carbocatión intermediario, su estereoquímica resultante es diferente a la de una reacción S_N^2 . Los carbocationes, como hemos visto son planos, tienen hibridación sp^2 y son aquirales; por lo tanto, si llevamos a cabo una reacción S_N^1 en un enantiómero de un reactivo quiral y lo pasamos a través de un carbocatión intermediario aquiral, el producto debe de ser ópticamente inactivo. El carbocatión intermediario

simétrico puede reaccionar con un nucleófilo por ambos lados, lo que produce una mezcla racémica 50:50 de enantiómeros.



Características de la reacción S_N1 :

Sustrato:

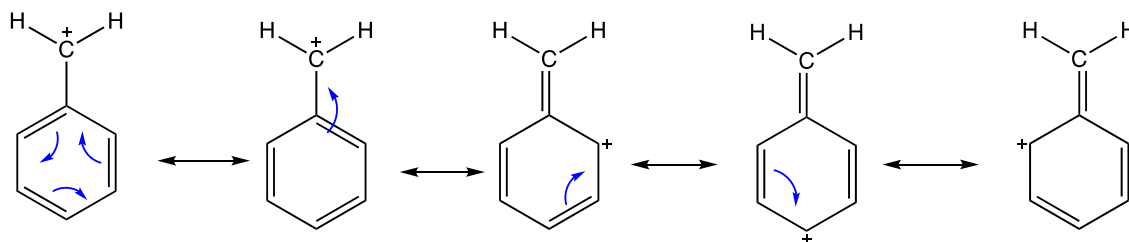
De acuerdo al postulado de Hammond (un carbocatión más sustituido se forma con mayor rapidez que uno menos sustituido, y, una vez formado continua rápidamente para dar el producto final. Un carbocatión más sustituido es más estable que uno menos sustituido. Esto es el orden de estabilidad del carbocatión es terciario > secundario > primario > metilo)) cualquier factor que estabiliza a un intermediario con alta energía también estabiliza el estado transición que conduce a ese intermediario. El paso limitante de la velocidad de la reacción, en la disociación unimolecular espontanea del sustrato para producir el carbocatión, la reacción se favorece con la formación del carbocatión estable, y cuanto más estable es el carbocatión más rápida es la reacción S_N1 .

La estabilidad de los carbocationes de alquilo es $3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ} > -\text{CH}_3$. Adiciones también a los cationes de alilo y bencilo estabilizados por resonancia. Al igual que en los radicales alílicos son inusualmente estables debido a que el electrón sin aparear puede deslocalizar sobre un sistema extendido de orbitales π , los carbocationes alílicos y bencílicos son inusualmente estables.

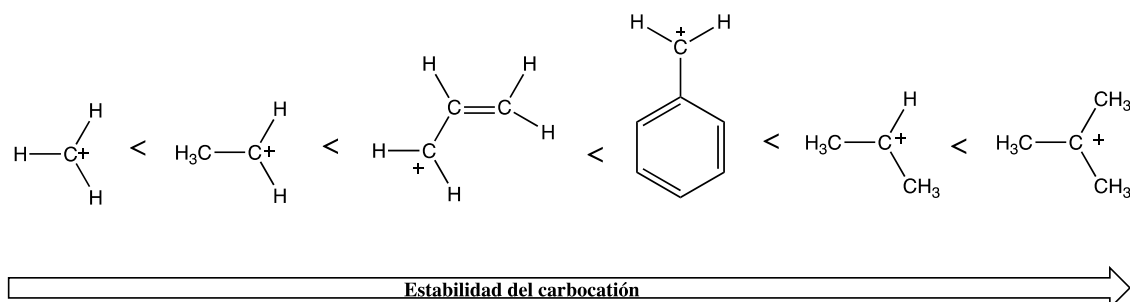
Carbocatión alílico



Carbocatión bencílico



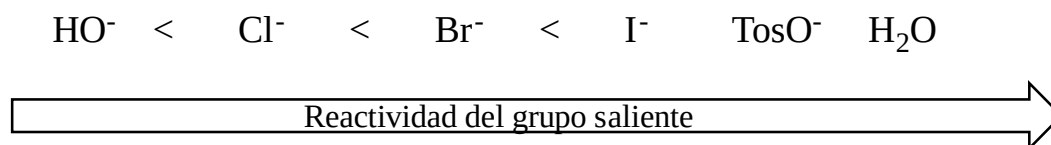
Las formas de resonancia de los carbocationes alilo y bencilo, muestran que la carga positiva está deslocalizada sobre el sistema π en ambos.



Este orden de estabilidad de los carbocationes es el mismo que el orden de reactividad para los haluros de alquilo y los tosilatos.

El grupo saliente:

Ya se explicó anteriormente que los mejores grupos salientes, son las bases conjugadas de los ácidos fuertes. El orden de reactividad es idéntico a las reacciones de S_N^2 , debido a que el grupo saliente está involucrado directamente en el paso limitante de la velocidad de la reacción.



El nucleófilo:

La naturaleza del nucleófilo juega un importante papel en las reacciones S_N^2 , pero no afecta a una reacción S_N^1 . Debido a que la reacción S_N^1 ocurre a través de un paso limitante de la velocidad de reacción, en donde el nucleófilo no forma parte y este no afecta la velocidad de la reacción. Por ejemplo, la reacción del 2-metil-2-propanol con HX ocurre a la misma velocidad independientemente del halógeno. Además, los nucleófilos neutros son igual de efectivos que los cargados negativamente, por lo que las reacciones S_N^1 ocurren con frecuencia bajo condiciones neutras o ácidas.

El disolvente:

El efecto del disolvente en las reacciones S_N^1 y S_N^2 no son las mismas. Los efectos del disolvente en las reacciones S_N^2 se deben a que estabilizan o desestabilizan al nucleófilo. Sin embargo, los efectos del disolvente en la reacción S_N^1 , se deben a la estabilización o desestabilización del estado de transición.

El postulado de Hammond, dice que cualquier factor que estabiliza al carbocatión debe incrementar la velocidad de la reacción S_N^1 . La solvatación del carbocatión (interacción del ión con las moléculas del disolvente) tienen tal efecto. Las moléculas del disolvente se orientan alrededor del carbocatión por lo que los extremos de los dipolos del disolvente ricos en electrones encaran la carga positiva (figura 7), por lo tanto, se disminuye la energía del ión y se favorece su formación.

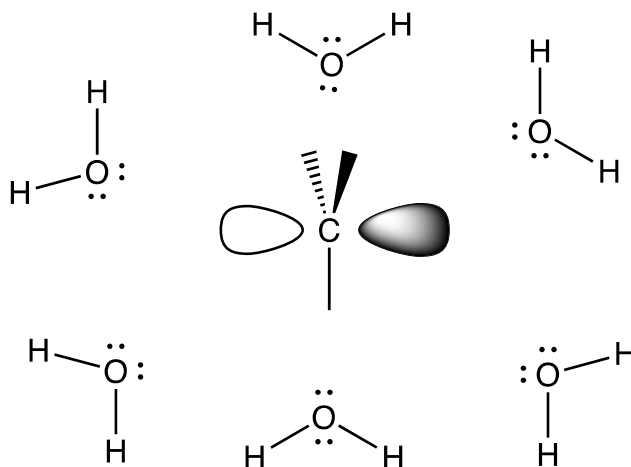
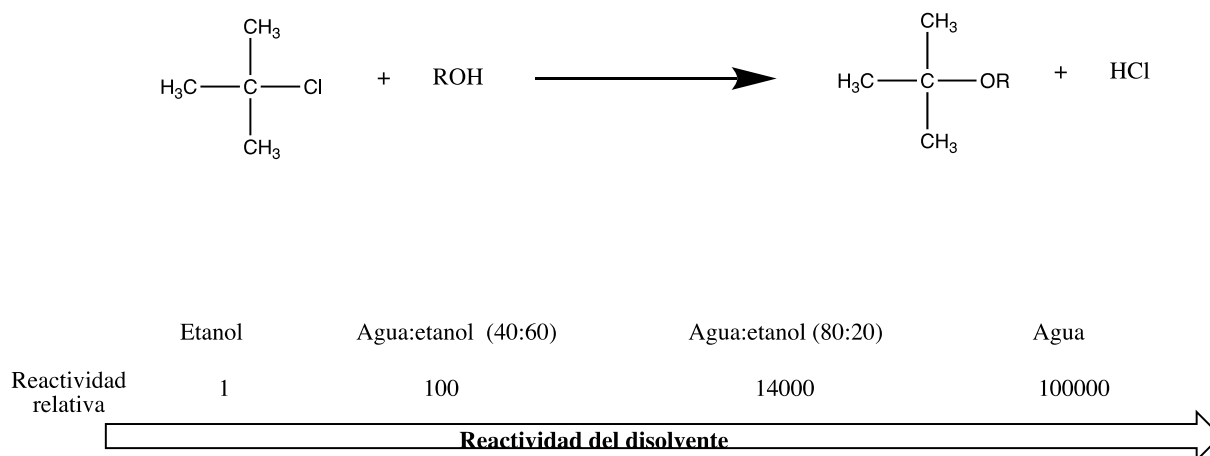


Figura 7. Solvatación de un carbocatión por moléculas de agua.

Las propiedades de un disolvente que contribuyen a su habilidad para estabilizar iones a través de la solvatación están relacionadas con la polaridad del disolvente. Las reacciones S_N^1 suceden favorablemente en disolventes fuertemente polares, como el agua y metanol, que en disolventes menos polares, como el éter y cloroformo. Por ejemplo, en la reacción del 2-cloro-2-metilpropano se observa un incremento en la velocidad de 1000000 al ir del etanol (menos polar) al agua (mas

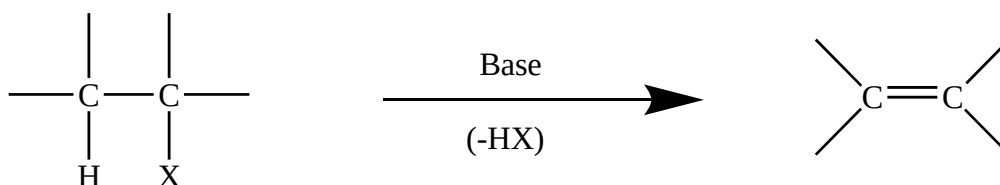
polar). Los incrementos de la velocidad al ir de disolventes de hidrocarburo a agua son tan grandes que no pueden medirse con precisión.



Las reacciones S_{N}^1 y S_{N}^2 , muestran efectos del disolvente pero por razones diferentes. Las reacciones S_{N}^2 son desfavorecidas en disolventes próticos debido a que la energía del estado fundamental del nucleófilo es disminuida por la solvatación. Las reacciones S_{N}^1 son favorecidas por los disolventes próticos debido a que la energía en el estado de transición que conduce al carbocatión intermediario es disminuida por la solvatación.²

1.4.2. Reacciones de eliminación.

Las reacciones de eliminación de haluros de alquilo compiten con las reacciones de sustitución. En una reacción de eliminación el fragmento de una molécula (sustrato) es removido (eliminado) a partir del carbono adyacente al halógeno (grupo saliente). Esta eliminación da como resultado la formación de enlaces múltiples.



En las reacciones de eliminación ocurren por dos mecanismos. Con haluros de alquilo, los dos mecanismos son especialmente relacionados con las reacciones S_N^2 y S_N^1 . Un mecanismo denominado reacciones E_2 (eliminación bimolecular) y reacciones E_1 (eliminación unimolecular).

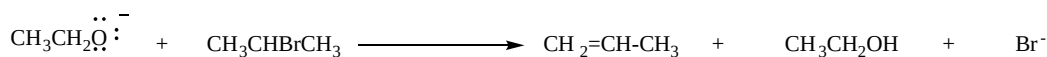
Eliminación bimolecular (E_2):

Cuando el bromuro de isopropilo es calentado con etóxido de sodio en etanol se forma propeno, la velocidad de reacción depende de la concentración de ambos reactivos, el sustrato (halogenuro de alquilo) y la base (etóxido de sodio). La ecuación de velocidad es de segundo orden.

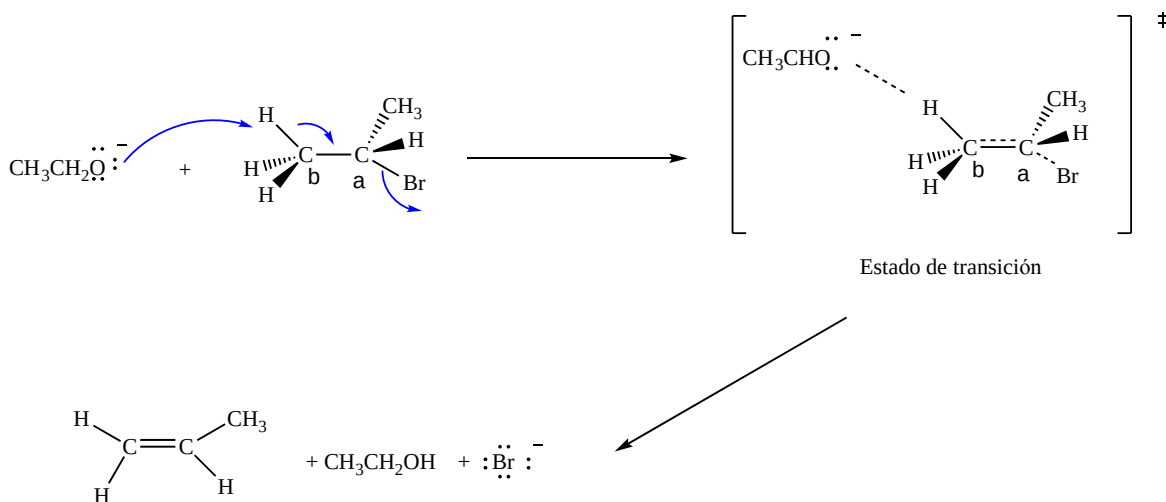
Velocidad de reacción $\propto$ a la concentración de los reactivos

Velocidad de reacción = $[CH_3CHBrCH_3][CH_3CH_2O^-]$

A partir de esta ecuación se predice que el estado de transición es el paso que determina la velocidad de reacción en donde se involucran ambos, el halogenuro de alquilo y el ión etóxido. Por lo tanto esta reacción es bimolecular.



Mecanismo de reacción:



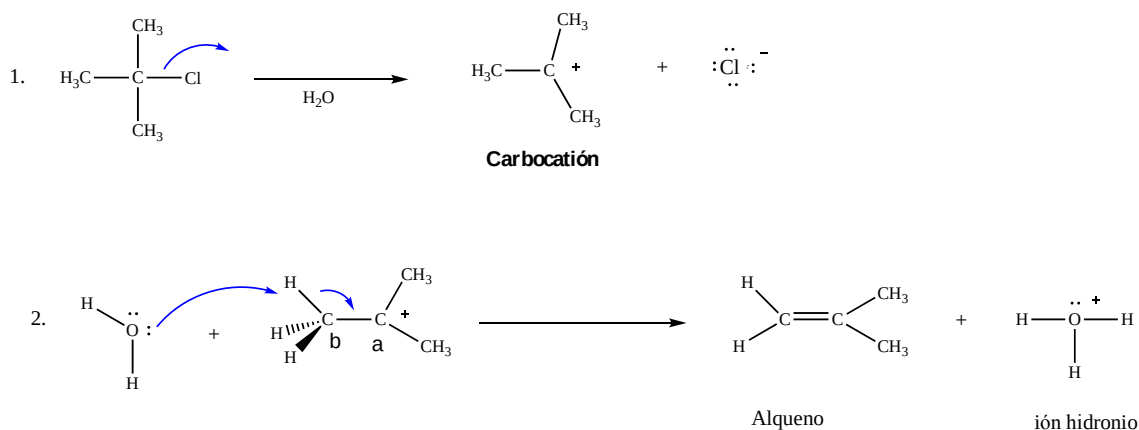
El ion etoxido (base) inicia removiendo el proton del carbono β usando su par de electrones libres para formar un enlace O-H. Al mismo tiempo, el par de electrones del enlace C_{β} -H son removidos para formar un enlace π de un doble enlace $C=C$, y el bromo es eliminado del carbono α . La reacción completa se forma un alqueno, etanol y el ión bromuro.

Eliminación unimolecular (E_1):

Las reacciones E_1 compiten con las reacciones S_N^1 , ya que ambas son reacciones de primer orden, porque su velocidad de reacción depende solo del sustrato y de la estabilidad del carbocatión formado en el estado de transición. También son favorecidas con bases débiles (nucleófilos débiles) y generalmente involucran el empleo de disolventes polares. Las reacciones S_N^1 , son favorecidas a bajas temperaturas, con el incremento en la temperatura se ven favorecidas las reacciones E_1 .



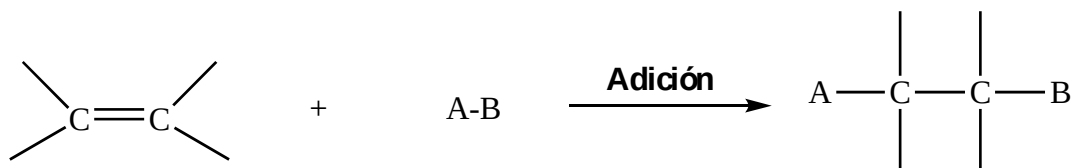
Mecanismo de reacción:



Todos los nucleófilos son bases potenciales y todas las bases son nucleófilos potenciales. Esto es, porque ambos reactivos tienen un par de electrones libres (donan electrones, bases de Lewis).²

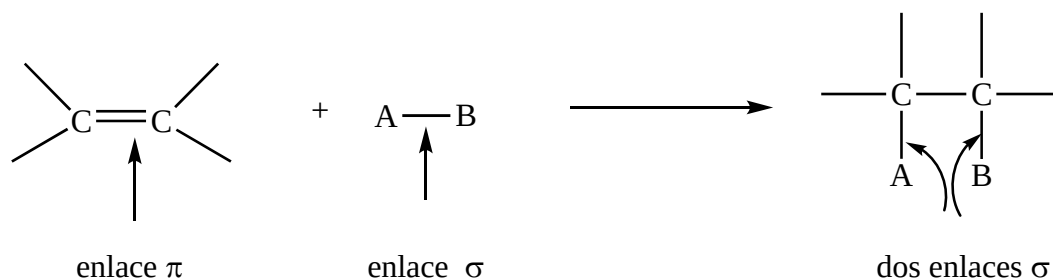
1.4.3. Reacciones de adición.

Una reacción característica de compuestos con doble enlace C-C es una reacción de adición.



Existen dos características para entender como ocurren las reacciones de adición:

1. las reacciones de adición resultan de la conversión de un enlace π y un enlace σ en dos enlaces σ . El resultado de este cambio es usualmente favorable energéticamente. El calor envolto hace que dos enlaces σ es excedido y es necesario para romper un enlace π (enlace débil) y un enlace σ , por lo tanto las reacciones de adición son exotérmicas.

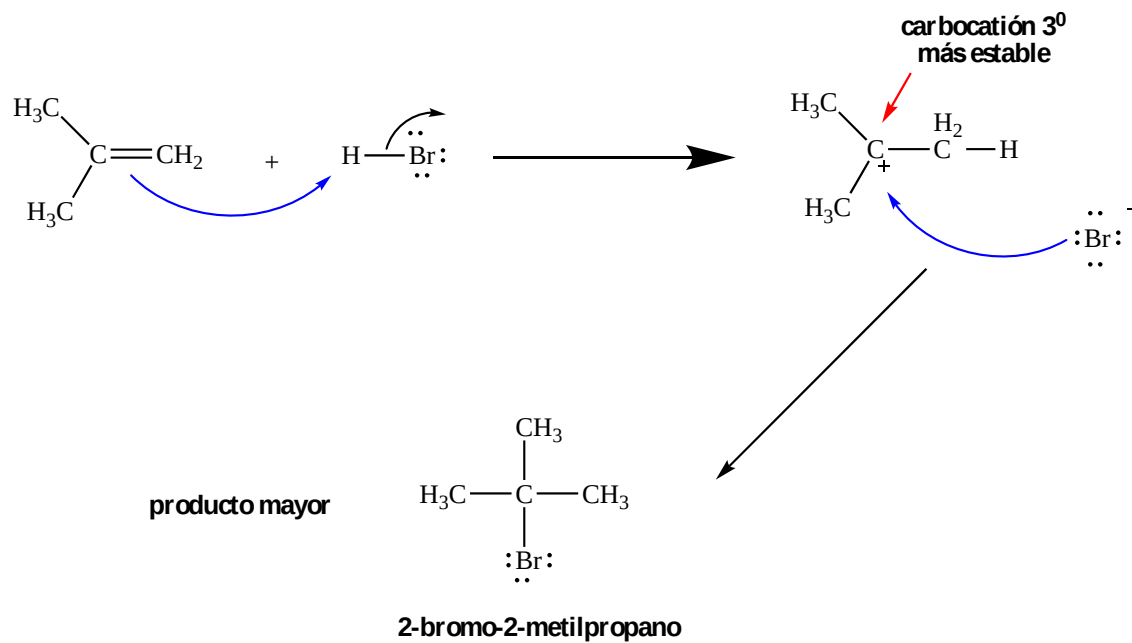


2. Los electrones del enlace π son expuestos, porque el enlace π es el resultado del traslape de orbitales p , los electrones π caen en un plano del doble enlace.

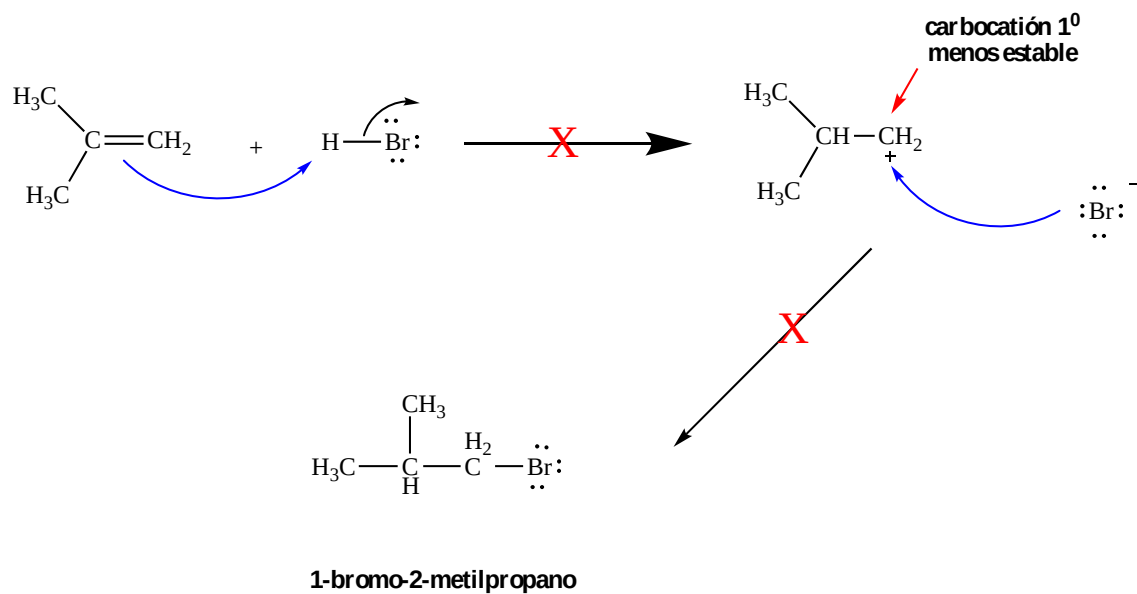
Adición electrofílica:

Los electrones del enlace π son particularmente susceptibles a reactivos buscadores de electrones, los cuales se le denominan electrófilos. Los electrófilos incluyen reactivos como protones (H^+), reactivos neutrales como bromo (puede ser polarizado con un reactivo electropositivo), los ácidos de Lewis como BH_3 , BF_3 y $AlCl_3$. Iones metálicos que contienen orbitales vacantes, como la plata (Ag^+), el mercurio (Hg^{2+}) y el platino (Pt^{2+}), también actúan como electrófilos.

Por ejemplo la reacción del 2-metilpropeno con HBr produce 2-bromo-2-metilpropano.



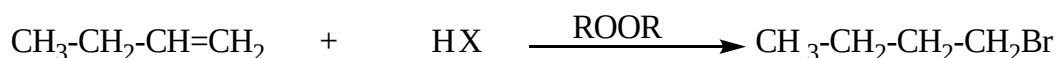
La reacción no ocurre por este mecanismo:



Considerando el ejemplo anterior cae en la regla postulada en 1870 por el químico ruso **Vladimir Markovnikov**, que menciona: *en la adición de HX a un alqueno, el átomo de hidrógeno se adiciona al carbono del doble enlace, aquel que tenga el mayor número de átomos hidrógenos.*

En el ejemplo de la adición de HBr al 2-metilpropeno el producto formado es el 2-bromo-2-metilpropano y no el 1-bromo-2-metilpropano, y esto es a que cumple con la regla de Markovnikov, en el estado de transición el carbocatión intermediario formado es el más estable.

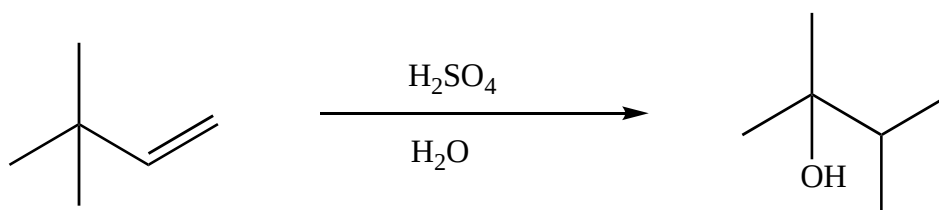
Una excepción de la regla de Markovnikov es cuando la reacción se somete a las condiciones de peróxidos (ROOR). Cuando los alquenos son tratados con HBr en presencia de peróxidos, ocurre una adición **anti-Markovnikov**, en esta reacción el hidrogeno se adiciona al carbono del doble enlace con menos átomos de hidrógenos.⁵



1.4.4. Reacciones de rearreglo.

En las reacciones orgánicas, existen en algunas ocasiones la posibilidad de que se genere un rearreglo en el mecanismo de reacción y obtener un producto en mayor proporción no deseado y esto es por la naturaleza del sustrato. Es por esta razón la gran importancia de analizar perfectamente la naturaleza del sustrato para tener éxito en nuestra síntesis química.

En una reacción de hidratación de un alqueno, la reacción involucra la formación de un carbocatión en el primer paso, este invariablemente sufre un rearreglo a la formación del carbocatión más estable. Se ilustra en la reacción del 3,3-dimetil-1-buteno que es tratado con agua en condiciones ácidas y da como resultado 2,3-dimetil-2-butanol como producto mayor.⁴

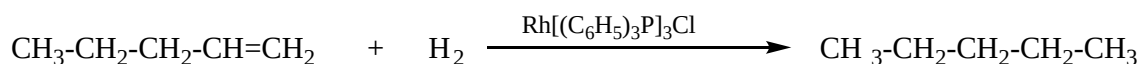
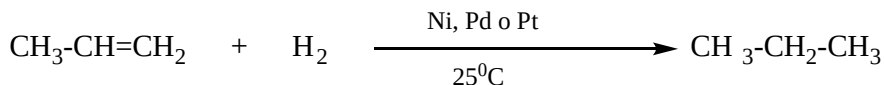
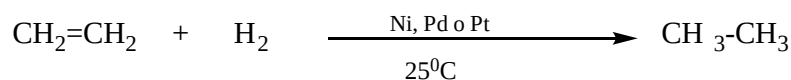


1.5 Catalizadores en Química Orgánica; inorgánicos, organometálicos y biocatalizadores.

La catálisis es el proceso por el cual, se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una molécula llamada catalizador. Una característica importante es que la estructura química del catalizador no se modifica durante la reacción química. En cambio los que desactivan una catálisis se denominan inhibidores.

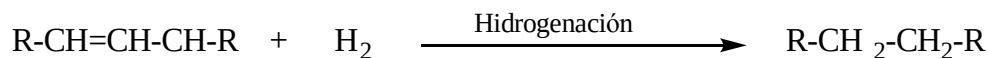
En la industria química, existen procesos importantes en la síntesis de productos químicos que son requeridos una catálisis química. La desactivación de los catalizadores, generalmente es un proceso no deseado, puede ser utilizado en la industria química, por ejemplo la reducción del etino a eteno, el catalizador empleado es paladio (Pd) y es desactivado parcialmente con acetato de plomo II $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (compuesto **organometálico**) sin la desactivación del catalizador, eteno se reduciría a etano.

La reacción en la cual el sustrato es soluble y el catalizador es insoluble en la mezcla de reacción, se le denomina, catálisis heterogénea, por ejemplo la reacción de hidrogenación donde pueden ser empleados como **catalizadores inorgánicos** como platino, paladio o níquel. La catálisis homogénea es aquella donde el sustrato y el catalizador son solubles en la mezcla de reacción, por ejemplo la reacción de hidrogenación con complejos de rodio y rutenio.



Función de un catalizador en una reacción de hidrogenación:

La reacción de hidrogenación de un alqueno es una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ = -120 \text{ kJmol}^{-1}$)



A pesar de que el proceso es exotérmico, usualmente tiene una alta energía libre de activación la reacción de hidrogenación sin utilizar catalizador, y por lo tanto la reacción no catalizada, no da lugar a temperatura ambiente. Sin embargo, la reacción da lugar en presencia de un catalizador y a temperatura ambiente, ya que el catalizador provee una ruta que involucra una baja energía libre de activación.

Los catalizadores pueden afectar favorablemente al entorno de reacción, por ejemplo, los catalizadores ácidos para las reacciones de los compuestos carbonílicos forma intermedios específicos que no se producen naturalmente, tales como los ésteres de osmio en la dihidroxilación de alquenos catalizadas por el tetróxido de osmio, o hacer la ruptura de los reactivos a formas reactivas, como el hidrogeno atómico en la hidrogenación catalítica.

Las reacciones catalíticas se comportan cinéticamente como una típica reacción química, es decir, la velocidad de reacción depende de la frecuencia de contacto de los reactivos en la etapa determinante de velocidad, que normalmente es donde participa el catalizador y es la etapa lenta de la reacción, las velocidades están limitadas por la cantidad de catalizador.

Los **biocatalizadores**, son comúnmente las enzimas, moléculas de naturaleza proteica, que catalizan reacciones químicas siempre que sean termodinámicamente posibles. Casi todos los procesos de las células necesitan enzimas para que ocurran a unas tasas significativas, a estas reacciones se les denomina reacciones enzimáticas.

Las enzimas suelen ser muy específicas tanto del tipo de reacción que catalizan como del sustrato involucrado en la reacción. La forma, la carga y las características hidrofílicas/hidrofóbicas de las enzimas y los sustratos son los responsables de dicha especificidad. Las enzimas requieren de cofactores (especie no proteica) para su actividad. Algunos fármacos son moléculas inhibidoras para su actividad catalítica y también es afectada por la temperatura, pH, concentración (sutrato y/o enzima) y factores físico-químicos.

El mecanismo de reacción de las enzimas es, actúan sobre un sustrato formando el complejo sustrato-enzima, posteriormente modifican la estructura química del sustrato formando un producto y liberando la enzima finalmente.



No todos los catalizadores bioquímicos son proteínas, pues algunas moléculas de ARN son capaces de catalizar reacciones, (ribozima aminoacil tranferasa que realiza la función esencial de los ribosomas).³

Capítulo II

II. Hidrocarburos saturados.

La familia de compuestos orgánicos llamados hidrocarburos pueden ser divididos en grupo, dependiendo del tipo de enlace que existe entre los átomos de carbonos individuales. Los hidrocarburos que tienen enlaces sencillos entre los átomos de carbono son llamados **alcanos**, aquellos hidrocarburos que contienen enlaces dobles entre los átomos de carbonos se les llama **alquenos** y los hidrocarburos con enlaces triples entre átomos de carbono son llamados **alquinos**. Los **cicloalcanos** son alcanos en donde sus átomos de carbono se encuentran en un arreglo de un anillo.

La fórmula general para los alcanos es C_nH_{2n+2} ; los cicloalcanos contienen menos átomos de hidrógenos por su estructura con enlaces sencillos y formando anillos, su fórmula general es C_nH_{2n} . Los alcanos y cicloalcanos tiene propiedades similares que serán consideradas cada una.

La fuente primaria de los alcanos es el petróleo (mezcla compleja de compuestos orgánicos, la mayoría de los cuales son alcanos, e hidrocarburos aromáticos), también contiene pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno y compuestos sulfurados.²

2.1. Nomenclatura de alcanos.

La forma sistemática de nombrar los compuestos orgánicos es mediante la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Este sistema fue desarrollado en 1892 y se ha revisado regularmente hasta la fecha. La IUPAC tiene un principio fundamental: cada compuesto diferente podrá tener un nombre ambigüo

En la tabla 3 se enlistan alcanos no ramificados. La terminación de los nombres en los alcanos lleva el sufijo *ano*.

El sistema de la IUPAC para nombrar alcanos no es difícil de prender, y principalmente involucra nombres de compuestos usados en otras familias también. Por esta razón iniciaremos con la nomenclatura de alcanos con el sistema de la IUPAC.

Tabla 3. Alcanos no ramificados.²

Nombre	Número de átomos de carbono	Estructura	Nombre	Número de átomos de carbono	Estructura
Metano	1	CH ₄	Heptadecano	17	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
Etano	2	CH ₃ CH ₃	Octadecano	18	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
Propano	3	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Nonadecano	19	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃
Butano	4	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	Eicosano	20	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃
Pentano	5	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Heneicosano	21	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH ₃
Hexano	6	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Docosano	22	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ CH ₃
Heptano	7	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	Tricosano	23	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ CH ₃
Octano	8	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	Triacontano	30	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃
Nonano	9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	Hentriacontano	31	CH ₃ (CH ₂) ₂₉ CH ₃
Decano	10	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	Tetracontano	40	CH ₃ (CH ₂) ₃₈ CH ₃
Undecano	11	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	Pentacontano	50	CH ₃ (CH ₂) ₄₈ CH ₃
Dodecano	12	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	Hexacontano	60	CH ₃ (CH ₂) ₅₈ CH ₃
Tridecano	13	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	Heptacontano	70	CH ₃ (CH ₂) ₆₈ CH ₃
Tetradecano	14	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	Octacontano	80	CH ₃ (CH ₂) ₇₈ CH ₃
Pentadecano	15	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	Nonacontano	90	CH ₃ (CH ₂) ₈₈ CH ₃
Hexadecano	16	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	Hectano	100	CH ₃ (CH ₂) ₉₈ CH ₃

Nomenclatura de los grupos alquilo no ramificados:

Si se remueve un átomo de hidrógeno de un alcano, obtenemos un grupo llamado **alquilo**. Los grupos **alquil** tienen su nombre con el sufijo *il*. Cuando el alcano no es ramificado y es removido un átomo de hidrógeno terminal, recibe el nombre que se enlista en la tabla 4.

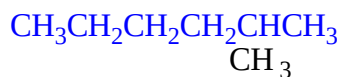
Table 4. Nomenclatura de grupos alquilo no ramificados.²

Alcano	Estructura	Grupo alquilo	Estructura	Abreviatura
Metano	CH ₄	Metil	CH ₃ -	Me-
Etano	CH ₃ CH ₃	Etil	CH ₃ -CH ₂ -	Et-
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propil	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Pr-
Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	Butil	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -	Bu

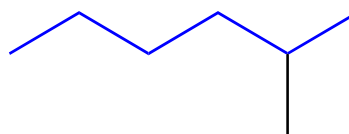
Nomenclatura de alcanos:

Reglas para asignar el nombre químico al compuesto de acuerdo al sistema de la IUPAC.

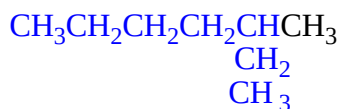
1. Localizar la cadena más larga de átomos de carbono: la cadena determina el nombre base del alcano. Designamos al compuesto hexano, porque la cadena tiene 6 átomos de carbono.



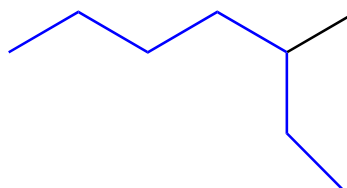
o



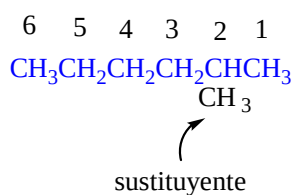
En este ejemplo la cadena más larga de átomos de carbono es de 7 por lo tanto se le asigna heptano.



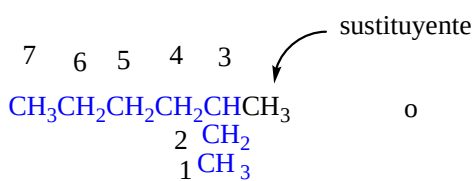
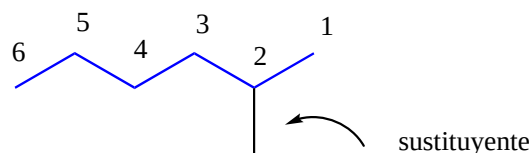
o



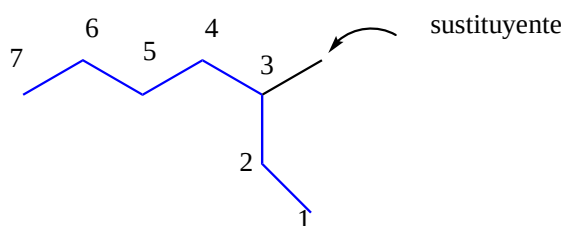
2. Asignar el número a los carbonos, iniciando donde se encuentre más cercano un grupo sustituyente. Aplicando la regla, enumeramos los alcanos como se ilustra adelante.



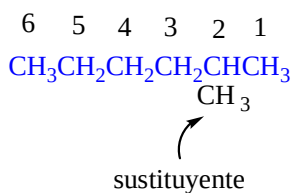
o



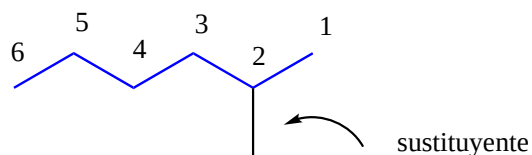
o



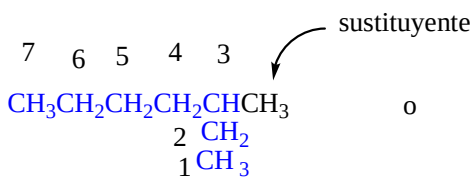
3. Se emplea el número del carbono donde se encuentra el sustituyente para ubicar a este. Se nombra el compuesto, iniciando con el grupo sustituyente indicando el número de carbono donde este está ubicado.



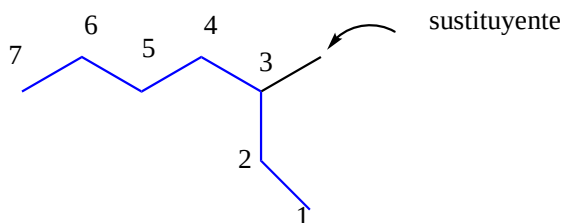
o



2-metilhexano

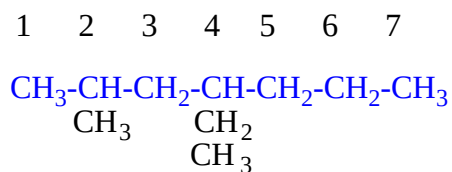


o



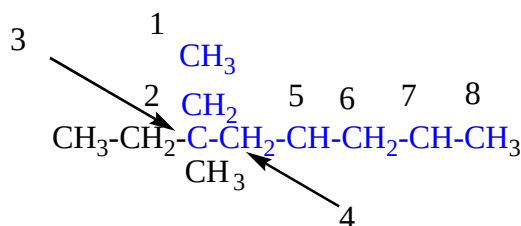
3-metilheptano

4. Cuando dos o más sustituyentes están presentes, se da a cada sustituyente el número correspondiente del átomo de carbono donde esté ubicado, y se coloca en orden alfabético.



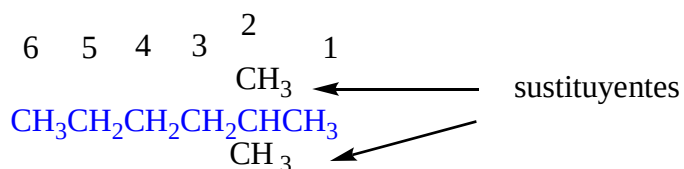
4-etil-2-metilheptano

5. Cuando dos sustituyentes están en el mismo carbono se emplea el numero del carbono dos veces.



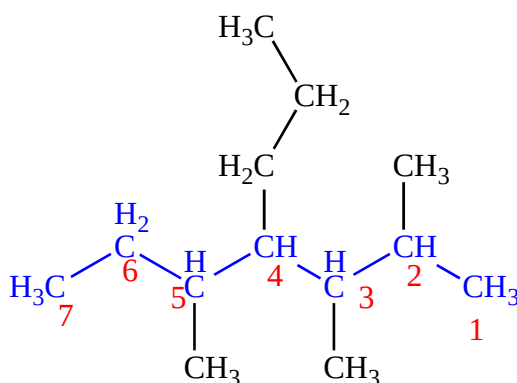
3-etil-3-metiloctano

6. Cuando dos o más sustituyentes son idénticos, se emplean los prefijos di, tri, tetra, etc, y se colocan el número del carbono las igual al número de sustituyentes.



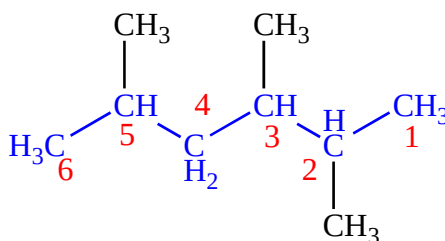
2,2-dimetilhexano

7. Cuando dos cadenas sean de igual longitud selecciona la cadena donde tenga mayor número de sustituyentes.



2,3,5-trimetil-4-propilheptano

8. Cuando en la cadena existen sustituyentes que están ubicados a las orillas en la misma distancia del carbono, se enumera donde tengan un mayor número de sustituyentes.



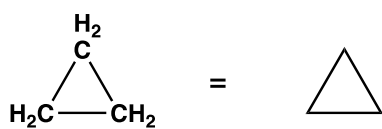
2,3,5-trimetilhexano

(no 2,4,5-trimetilhexano)

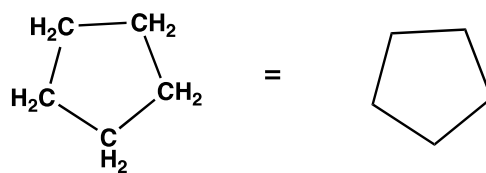
Nomenclatura de cicloalcanos:

Compuestos monocíclicos:

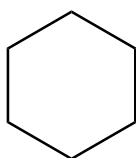
Los cicloalcanos con un solo anillo son nombrados con el prefijo *ciclo-* y se agrega el nombre del alcano de acuerdo al número de carbonos que contenga.³



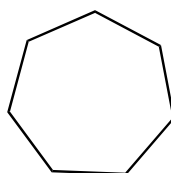
Ciclopropano



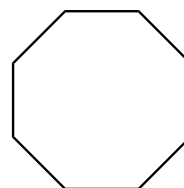
Ciclopentano



Ciclohexano

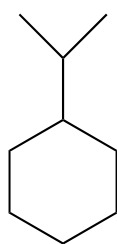


Cicloheptano

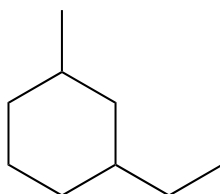


Ciclooctano

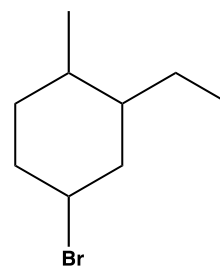
Los cicloalcanos pueden estar monosustituídos, disustituídos, etc., cuando solo tienen un sustituyente, no es necesario designar la posición. Cuando están presentes dos o más sustituyentes, se nombra en el anillo el sustituyente por orden alfabético, y se enumera de acuerdo donde se encuentre el sustituyente más cercano.



Isopropilciclohexano

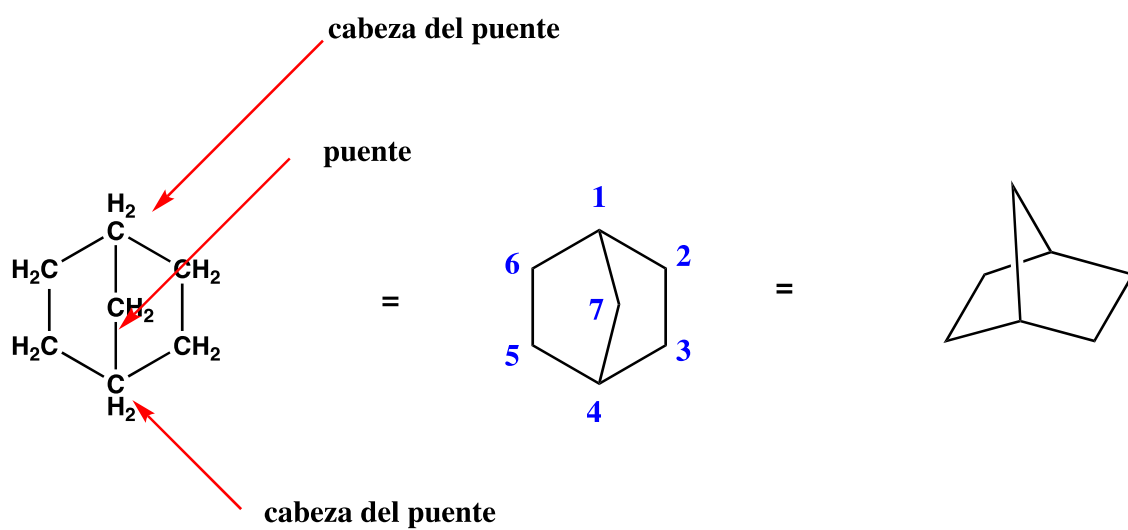


1-etil-3-metilciclohexano

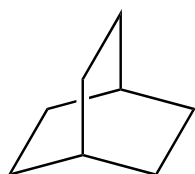


1-bromo-3-etil-4-metilciclohexano

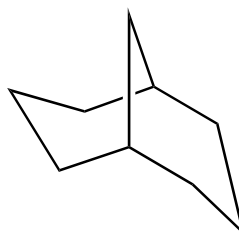
Compuestos bicíclicos:



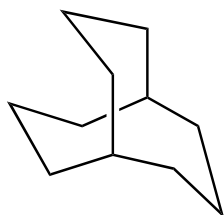
Bicicloheptano



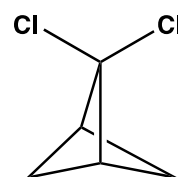
Biciclo[2.2.2]octano



Biciclo[3.3.1]heptano



Biciclo[3.3.3]nonano

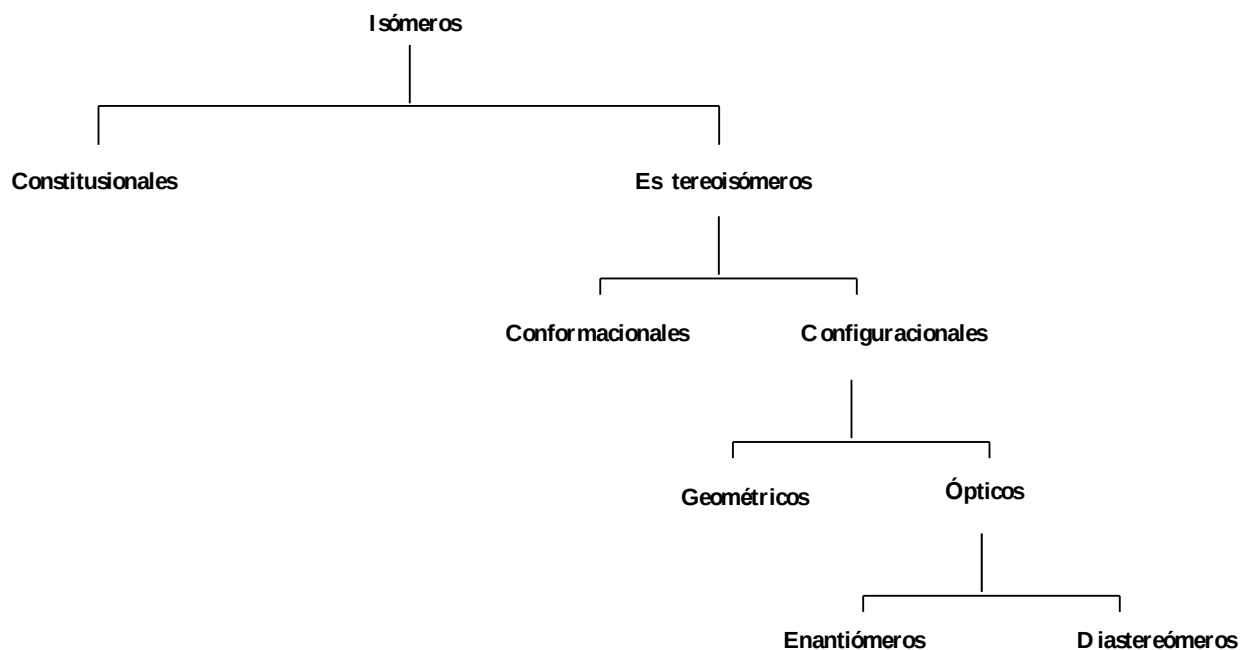


4,4-diclorobiciclo[1.1.1]pentano

2.2. Isomería estructural y propiedades de alcanos y cicloalcanos.

Isomería estructural:

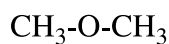
Los isómeros son compuestos diferentes que tiene la misma fórmula molecular.



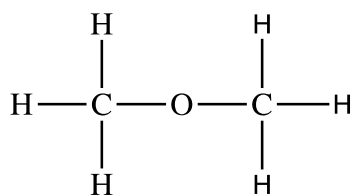
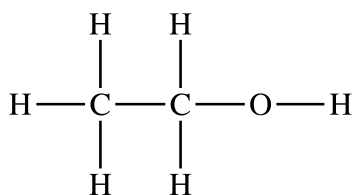
Los **isómeros constitucionales** son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente conectividad. Por ejemplo, el etanol y el éter dimetílico, compuestos diferentes pero que tienen la misma fórmula molecular C_2H_6O .



Etanol



éter dimetílico

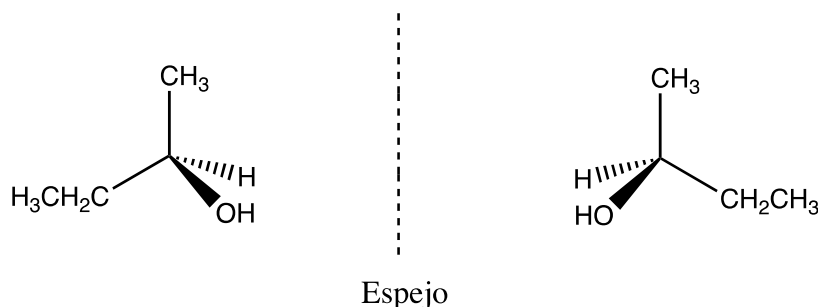


La conectividad entre sus átomos los hace compuestos con propiedades físicas y químicas diferentes.

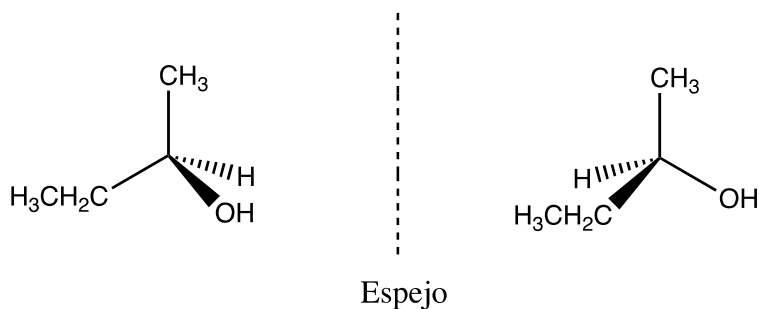
Los estereoisómeros se dividen en dos tipos de compuestos; enantiómeros y diastereoisómeros. Los **enantiómeros**, son moléculas que son su imagen en el espejo una de otra y no son superponibles. Los **diastereómeros**, son moléculas que no son su imagen en el espejo una de otra.

Nuestras manos colocadas con la palma hacia arriba, es un claro un ejemplo de un par de enantiómeros, una mano colocada con la palma hacia arriba y otra hacia abajo es un ejemplo de un par de diastereómeros.

Enantiómeros



Diastereómeros



Los enantiómeros ocurren únicamente con aquellas moléculas que son quirales. Una molécula quiral, tiene por lo menos un carbono quiral. Un carbono quiral se define,

como aquel carbono que tiene sus cuatro sustituyentes diferentes. Si una molécula tiene un carbono quiral, entonces tiene dos estereoisómeros posibles, si tiene dos carbonos quirales, tendría cuatro estereoisómeros, por lo que se aplica 2^n , donde n es igual al número de carbonos quirales presentes en la molécula.

Propiedades de alcanos y cicloalcanos:

Los alcanos muestran poca afinidad química hacia otras sustancias y son químicamente inertes a la mayoría de reactivos. También son relativamente inertes biológicamente y no están involucrados en la química de los organismos vivos; sin embargo, los alcanos reaccionan con oxígeno, halógenos y algunas otras sustancias bajo condiciones apropiadas.

La reacción con oxígeno ocurre durante la combustión en un motor o en un horno cuando se utiliza alcano como combustible. Se forman como productos el dióxido de carbono, agua, y se libera una gran cantidad de calor; por ejemplo, el metano (gas natural) reacciona con el oxígeno de acuerdo con la siguiente ecuación.



Los alcanos muestran incrementos regulares en sus puntos de ebullición y fusión a medida que aumenta la masa molecular, un efecto debido a las fuerzas de dispersión débiles entre las moléculas. Solo cuando se aplica la energía suficiente para vencer esas fuerzas se funde el sólido o hierve el líquido. Como se esperaría, las fuerzas de dispersión se incrementan cuando aumenta el tamaño molecular, lo que explica los mayores puntos de fusión y ebullición para los alcanos más grandes.

Otro efecto interesante en los alcanos es al incrementar la ramificación, es menor el punto de ebullición del alcano; por tanto, el pentano no ramificado hierve a 36.1°C , el isopentano (2-metilbutano) tiene una ramificación y hierve a 27.85°C y el neopentano (2,2-dimetilpropano) tiene dos ramificaciones y hierve a 9.5°C .

Los alcanos de cadenas ramificadas tienen puntos de ebullición más bajos debido a que son un poco más esféricos que los alcanos de cadena recta (lineales), tienen áreas de superficie menores y en consecuencia tienen fuerzas de dispersión menores.

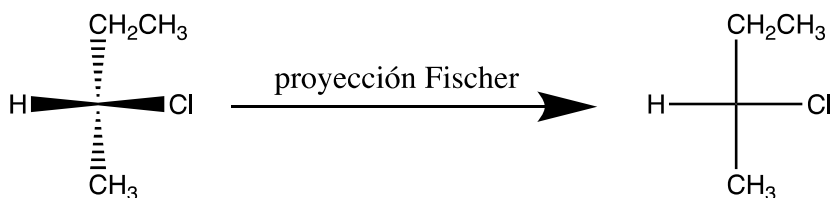
2.2.1. Proyecciones empleadas en estereoquímica

Se considera a Louis Pasteur como el primer químico en observar y describir la estereoquímica. La estereoquímica es la rama de la química que se encarga de estudiar la disposición espacial de los átomos pertenecientes a una molécula y como afecta esto a las propiedades y reactividad de dichas moléculas. Para comprender las propiedades de los compuestos orgánicos es necesario considerar las tres dimensiones espaciales.

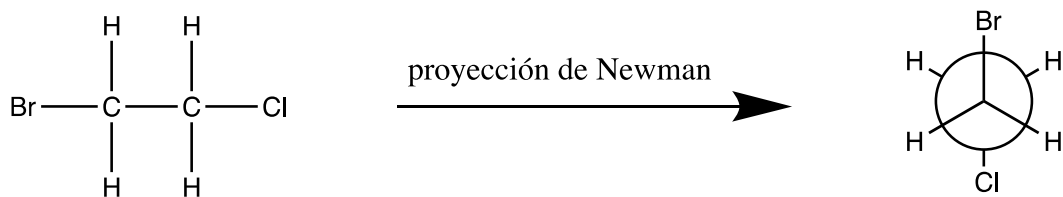
Los estereoisómeros son moléculas isoméricas que tienen la misma composición y conectividad entre sus átomos pero difieren en cómo estos se ubican en el espacio. Esta disposición diferente puede ocasionar que dos estereoisómeros tengan propiedades distintas o reaccionen en forma diferente.

Los estereoisómeros se pueden representar en papel por medio de proyecciones de Fischer, Newman o Caballete.

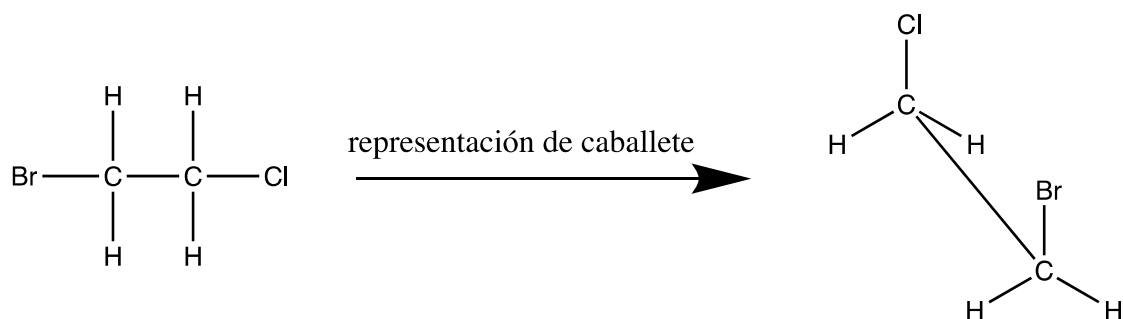
Las **proyecciones de Fischer**, consiste en dibujar en dos dimensiones (plano) una molécula. En la proyección de Fischer la molécula se dibuja en forma de cruz con los sustituyentes que van al fondo del plano en la vertical y los grupos que salen hacia nosotros en la horizontal, el punto de intersección de ambas líneas representa el carbono proyectado.



Las **proyecciones de Newman** es una forma de representación bidimensional útil para visualizar conformaciones en un enlace simple carbono-carbono de una molécula orgánica. Consiste en visualizar la estructura a lo largo del enlace que une ambos átomos de carbono y proyectarla sobre el plano, de tal forma que los grupos unidos al átomo de carbono más próximo al observador se dibujan enlazados al punto central de un círculo, que representa al átomo, mientras los más alejados se dibujan como si partieran desde atrás del círculo, y por tanto sus enlaces solo son visibles parcialmente. Se usa principalmente en la estereoquímica de los alcanos.



Las **representaciones de caballete** (también llamada en perspectiva), la línea de observación forma un ángulo de 45° con el enlace carbono-carbono.⁵



2.2.2. Estereoisomeria conformacional.

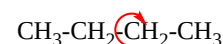
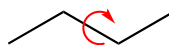
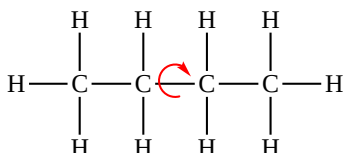
Los grupos enlazados únicamente mediante enlaces σ , pueden rotar con respecto una a otra. Las formas temporales que adquieren a partir de la rotación los grupos enlazados mediante enlaces sencillos son llamados **conformaciones** de la molécula. Cada posible estructura es llamada **confórmero**. Un análisis en donde se asocia el cambio de energía de la molécula al rotarla es llamado **análisis conformacional**.

Cuando hacemos análisis conformacional, encontramos ciertos tipos de fórmulas estructurales, a esas estructuras se le denomina proyecciones de Newman y otro tipo es formulas del caballete. En un análisis conformacional el más empleado son las proyecciones de Newman.

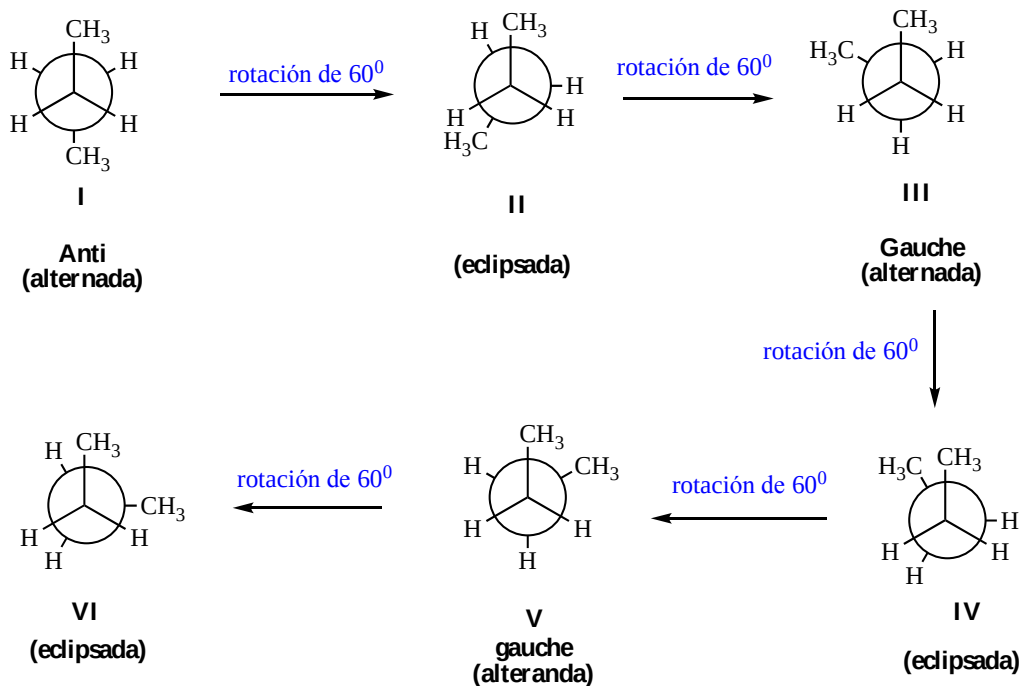
Análisis conformacional del butano:

Si consideramos una rotación entre el carbono 2 y carbono 3 del butano, encontraremos 6 importantes conformémeros como se muestran enseguida:

Butano



Análisis conformacional:



La conformación **anti** (conformero **I**) no presenta tensión torsional por impedimento estérico porque los grupos más voluminosos están totalmente separados, esta conformación es la más estable. Los grupos metilo en los conformémeros **gauche** **III** y **V**, están lo suficientemente cerca uno del otro y existe repulsión por el efecto de las fuerzas de Van der Waals. Esta repulsión causa las conformaciones de gauche que tienen aproximadamente 3.8 kJ/mol, mayor energía que la conformación anti.

Las conformaciones eclipsadas **II**, **IV** y **VI**, representan mayor energía que las conformaciones alternadas. La conformación **IV**, representa la conformación mas

inestable debido a la repulsión que causan los grupos metilo que se encuentran traslapados uno del otro y esto causa una mayor energía potencial.⁵

2.2.3. Estereoisomeria configuracional.

Son estereoisómeros que tienen la misma constitución y diferente arreglo de sus átomos en el espacio y son estructuralmente estables, es decir sus átomos no se pueden intercambiar libremente alrededor de los enlaces porque requieren la ruptura e intercambio de los átomos, esto genera a la formación de imágenes especulares. Estas se dividen en isomería óptica e isomeria geométrica.

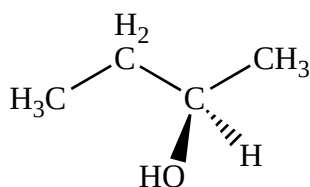
2.2.3.1. Isomería óptica

Cuando un compuesto tiene al menos un átomo de carbono asimétrico o quiral, es decir, un átomo de carbono con cuatro sustituyentes diferentes, pueden formarse dos moléculas distintas llamadas estereoisómeros ópticos, enantiómeros o formas quirales, aunque todos los átomos están en la misma posición y conectados de igual manera. Los isómeros ópticos no se pueden superponer y uno es como la imagen especular del otro. Como ocurre con las manos derecha e izquierda.

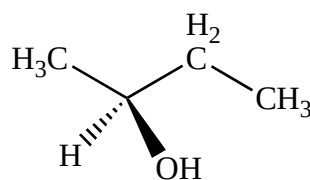
Presentan las mismas propiedades físicas y químicas pero se diferencian en que desvían el plano de la luz polarizada en diferente dirección; uno hacia la derecha (en orientación a las manecillas del reloj) y se representa con el descriptor químico **D** o el signo (+) (isómero dextrógiro) y otro hacia la izquierda (en orientación contraria a las manecillas del reloj) y se representa con el descriptor químico **L** o el signo (-) (isómero levógiro).

También se puede representar con los descriptores químicos **R** (en orientación a las manecillas del reloj) y **S** (en orientación contraria a las manecillas del reloj). Esta nomenclatura se utiliza para determinar la configuración absoluta de los carbonos quirales. Si la molécula tiene **n** carbonos quirales, tendrá un total de 2^n isómeros ópticos.

El 2-butanol, tiene un carbono quiral, por lo tanto presenta un par de enantiómeros ($2^1=2$).



I



II

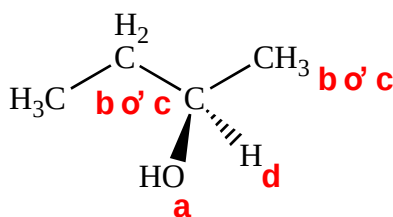
Si nombramos estos dos compuestos I y II empleando el sistema de la IUPAC, ambas estructuras tendrían el mismo nombre químico; 2-butanol (*sec*-butanol). Esto no es correcto porque cada compuesto debe tener su nombre químico diferente.

Tres químicos, R. S. Cahn (England), C. K. Ingold (England) y V. Prelog (Switzerland), implementaron un sistema de nomenclatura para este tipo de compuestos, que fue aceptado en la IUPAC y se resuelve el problema de nombrar este tipo de compuestos. El sistema llamado **R, S** o el sistema **Cahn-Ingold-Prelog**, y es ampliamente usado en el sistema de la IUPAC.

De acuerdo a este sistema, un enantiómero del 2-butanol, ser designado como (*R*)-2-butanol y el otro enantiómero será designado como (*S*)-2-butanol. [(*R*) y (*S*) provienen de las palabras en latín *rectus* y *sinister*, que significan derecha e izquierda respectivamente]. Esta molécula tiene dos configuraciones opuestas en el carbono 2.

Las configuraciones (*R*) y (*S*) son designadas en base a las siguientes reglas:

1. Cada grupo sustituyente enlazado al carbono quiral es asignado por prioridad de preferencia *a*, *b*, *c* y *d*. La prioridad es basada al número atómico del átomo enlazado directamente al carbono quiral. El grupo con el menor número atómico es dado la menor prioridad *d*; y el de mayor prioridad *a*. (en caso de isótopos, el isótopo de mayor masa molecular es el de mayor prioridad).

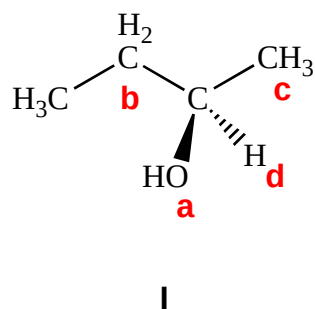


I

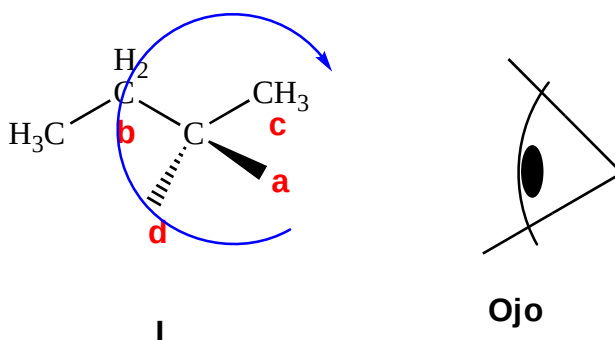
El oxígeno tiene la mayor prioridad de los cuatro átomos enlazados al carbono quiral, por lo que se asigna **a**. El de menor prioridad de número atómico es el hidrógeno, y se asigna **d**.

2. Cuando la prioridad no puede ser asignada con los átomos que están directamente enlazados al carbono quiral, se examinan los átomos enlazados a esos grupos.

Cuando examinamos el grupo metilo del enantiomero I, encontramos que los átomos enlazados al carbono, consiste en tres hidrógenos (H, H, H). En el grupo etilo los átomos enlazados consiste en dos hidrógenos y un carbono (C, H, H). por lo que el carbono de los grupos sustituyentes al carbono quiral se le asigna la mayor prioridad al grupo etilo **b**, y al grupo metilo **c**.



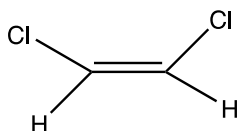
3. Ahora nos colocamos del lado contrario al grupo de menor prioridad **d**.



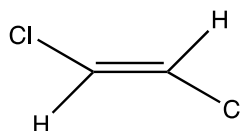
Entonces trazamos un camino de **a**, **b** y **c**. Y resulta de acuerdo a las manecillas del reloj y se le asigna al enantiomero I la **R**, (*R*)-2-butanol, por lo que el enantiomero II sería el (*S*)-2-butanol.²

2.2.3.2. Isomería geométrica

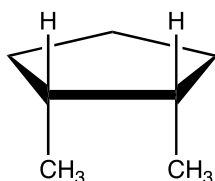
Los **estereoisómeros geométricos**, son compuestos que tienen la misma fórmula molecular, misma conectividad pero diferente acomodo de sus átomos en el espacio. Por ejemplo, las formas *cis* y *trans* de los alquenos, las formas *cis* y *trans* de moléculas cíclicas sustituidas.



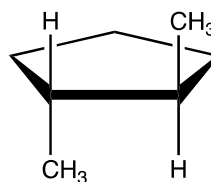
cis-1,2-dicloroeteno
(C₂H₂Cl₂)



trans-1,2-dicloroeteno
(C₂H₂Cl₂)



cis-1,2-dimetilciclopentano
(C₇H₁₄)

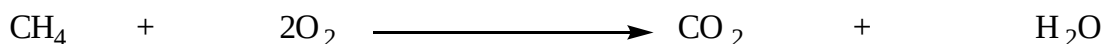


trans-1,2-dimetilciclopentano
(C₇H₁₄)

2.3. Reacciones de los hidrocarburos saturados.

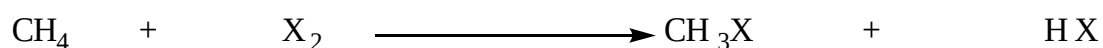
Reacción de combustión:

La reacción con oxígeno ocurre durante la combustión en un motor o en un horno cuando se utiliza al alcano como combustible. Se forman como productos el dióxido de carbono, agua, y se libera una gran cantidad de calor; por ejemplo, el metano (gas natural) reacciona con el oxígeno de acuerdo con la siguiente ecuación.³



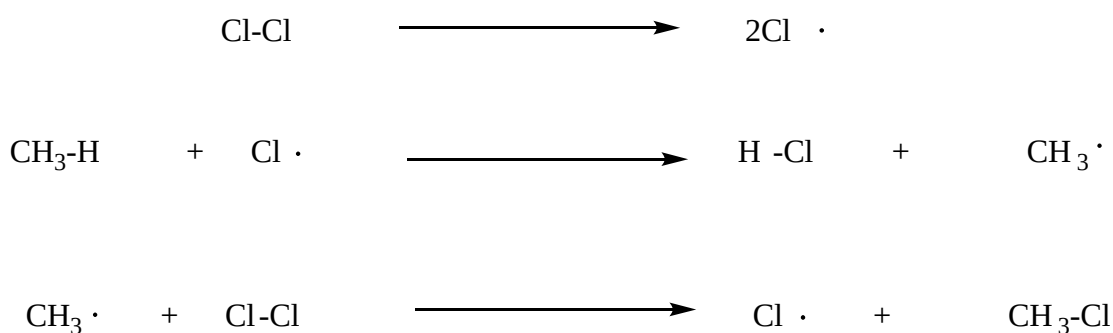
Reacción de halogenación:

La reacción de halogenación de alcanos es aquella en la uno de los hidrógenos existentes en la molécula de un alcano es reemplazado por alguno de los elementos del grupo de los halógenos. Si a este lo representamos por medio de una X y consideramos al metano, la reacción se representa así:



Las condiciones a las cuales esta reacción tiene lugar, varían marcadamente dependiendo del halógeno con el que se trabaje. Por ejemplo, para la cloración se mezcla el alcano con cloro gaseoso a temperatura ambiente en presencia de luz. La bromación por su parte requiere de condiciones más severas, puesto que además que además de la luz es necesario calentar a 125°C, para que esta reacción se lleve a cabo. La reactividad de los halógenos es; $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Cloración del metano:



2.4. Obtención y su impacto ambiental.

Según la definición de la ONU, se entiende por **contaminación marina** la inmisión en el mar, directa o indirectamente, de sustancias y/o energía que produce efectos negativos sobre la calidad de las aguas, sobre la salud humana, y sobre los recursos biológicos.

Las mareas negras son impactos puntuales, pero agudos, de contaminación. Generan efectos a corto plazo, evidentes y ocasionalmente espectaculares, y efectos a medio y largo plazo, menos aparentes, pero en ocasiones con mayor impacto ecológico y económico.

Los **efectos ecológicos** de los vertidos de hidrocarburos son muy variables, aún en vertidos similares. Estas variaciones dependen de diversos factores, tales como la composición química del producto vertido, el tipo de sedimento afectado, la época del año y su relación con los ciclos reproductivos y/o migratorios de las especies afectadas, entre otros. Además hay que tener en cuenta que los ecosistemas (incluyendo al hombre como integrante del mismo) son sistemas complejos con numerosos elementos interactuando, creando dinámicas no lineales difíciles de predecir.

El factor fundamental que va a determinar el grado de impacto sobre los organismos y comunidades va a ser la presencia de fuel y sus derivados en sus hábitats, su persistencia, y la biodisponibilidad del mismo. Los niveles de contaminantes presentan una alta variabilidad espacial, tanto en la estratificación vertical del ecosistema marino (con niveles bajos de hidrocarburos en la columna de agua y más elevados en los fondos), como horizontalmente, con mayores concentraciones en las zonas costeras. De este modo, los organismos pelágicos (tanto el plancton como necton) presumiblemente se verán menos afectados directamente. Aún así, no debemos obviar que los desplazamientos de las manchas de fuel, pueden afectar el comportamiento de aquellos organismos móviles (nectónicos) que se encuentran en su trayectoria, provocando cambios en los patrones de distribución de las especies.

Los **impactos de mayor alcance**, debido al comportamiento físico-químico del fuel en el medio marino, se producen sobre las comunidades de especies bentónicas, que viven en contacto con los fondos marinos, y sobre las comunidades de especies

demersales, asociadas a esos fondos pero con movilidad vertical hacia el sistema pelágico, y muy particularmente en las zonas litorales, afectando también a las especies infaunales e intermareales.

En los fondos de la plataforma continental (profundidades de aprox. 50 m. a 200 m.) y talud (profundidades superiores a 200 m.), suelen ser esperables, con el tiempo, concentraciones de fuel inferiores a las detectadas en zona litorales. De este modo sufrirán probablemente un impacto global medio o bajo, siendo la mayor afección la de aquellas especies asociadas con el sedimento en dichas zonas.

En la zona costera, los impactos potenciales son mucho más elevados, tanto por la cantidad de vertido que suele llegar a la costa, como por la extensión de la zona afectada (tramos de costa y afectación de la zona intermareal e infralitoral). El nivel de impacto va a depender del tipo hábitat y de la movilidad de las especies, por lo que posiblemente los organismos móviles tendrán niveles intermedios, y las especies sésiles y sedentarias sufrirán la mayor afección.

Los vertidos de hidrocarburos originan diferentes problemas fisiológicos y/o bioquímicos en los organismos afectados. Estos impactos van a tener consecuencias sobre su viabilidad y éxito reproductivo, pudiendo provocar alteraciones genéticas. Todas estos impactos determinan cambios en la eficacia biológica de los organismos afectados, y por lo tanto generan respuestas demográficas (cambios en el tamaño y crecimiento de las poblaciones de cada especie). Estos cambios en las poblaciones, junto con las modificaciones en hábitat en que se encuentran, generarán cambios en las relaciones entre los diferentes componentes de los ecosistemas.

Los hidrocarburos aromáticos (tolueno, naftaleno, benzopireno, fenantreno) son los más tóxicos: tienden a acumularse en las grasas y por ello son difícilmente eliminables por el organismo. Para comprender el alcance de los vertidos contaminantes, los impactos se clasifican en tres grandes apartados:

Efectos directos letales: provocan mortalidad al impedir la respiración o modificar la resistencia térmica (como sucede por ejemplo en el caso de las aves marinas). Se trata de un efecto físico, derivado de la impregnación o sofocación, al entrar el organismo en contacto directo con el fuel, sin necesidad, en muchos casos, de que se produzca la ingestión de los contaminantes.

Efectos directos subletales: motivados por el contacto directo (fundamentalmente a nivel de los tejidos corporales) tras la ingestión de los hidrocarburos contaminantes por el organismo, sin que lleguen a provocar la muerte del mismo, aunque sí alteraciones genéticas, bioquímicas o fisiológicas que pueden reducir su viabilidad y eficacia biológica. Aquí se encuentran todos los efectos tóxicos de los hidrocarburos, en particular de los HAPs (Hidrocarburos aromáticos policíclicos), que aunque menos evidentes al inicio de episodio, son de mayor importancia con el paso del tiempo. La bioacumulación de los contaminantes puede determinar efectos subletales de considerable relevancia, incluso en organismos que aparentemente no han estado en contacto con el fuel del vertido.

Efectos indirectos: fundamentalmente perturbaciones sobre los ecosistemas. Las alteraciones de la biología de las poblaciones y sus consecuencias demográficas, en último término, desembocarán en cambios en la estructura de las comunidades ecológicas y, por lo tanto, en una alteración de la red de interrelaciones existentes. Entre los principales procesos afectados, cabe destacar: alteraciones del hábitat, cambios en las relaciones entre predadores y presas, cambios en las relaciones entre competidores, alteraciones en los niveles de productividad y cambios en las redes tróficas, probablemente una de las claves para comprender los impactos en el ecosistema a medio y largo plazo.

En las zonas litorales los efectos potenciales son muy superiores a los de zonas oceánicas y en particular, dentro de los ecosistemas costeros, el riesgo es más elevado para aquellas especies que tienen un tamaño de población reducido y/o hábitats restringidos. Existen una serie de factores que incidirán en la magnitud del impacto sobre las comunidades litorales:

Los grandes vertidos de hidrocarburos pueden cubrir buena parte del área de distribución de ciertas especies o poblaciones, ocasionando una gran afección espacial.

Si los vertidos son coincidentes con periodos de puesta, el principal impacto afecta a los procesos reproductivos, siendo además las fases vitales iniciales (embriones, larvas) de las especies mucho más sensibles a este tipo de contaminantes que otras fases de su desarrollo.

Afección de hábitats clave y restringidos para ciertas especies (rías, marismas, bahías o estuarios) que pueden constituir lugares de invernada, reproducción o de cría en numerosas especies.

Los impactos citados afectan asimismo a especies comerciales, con el consiguiente impacto ecológico, económico y social.

2.4.1. A partir del petróleo: características de los petróleos crudos mexicanos, localización de refinerías en México y sus productos, obtención de gasolina comercial (destilación, desintegración catalítica, reformación catalítica, alquilación e isomerización).

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados principalmente por carbono e hidrógeno). Adicionalmente contiene algunos contaminantes, entre los que se pueden citar pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. El total de hidrocarburos que típicamente están presentes en el petróleo crudo, varían desde un átomo de carbono hasta varios cientos. Debido a la complejidad de identificar toda esta gama de componentes, la industria petrolera los agrupa en familias, así se tienen la de las parafinas (cuya fórmula típica es C_nH_{2n+2}), siendo la más simple el metano (CH_4); las olefinas (fórmula típica C_nH_{2n}), éstos son hidrocarburos insaturados como es el caso del etileno ($CH_2=CH_2$); los nafténicos (fórmula típica C_nH_{2n}), representado por el ciclohexano; los aromáticos (fórmula típica C_nH_{2n-6}), cuyo compuesto más conocido es el benceno.⁵

El Instituto Americano del Petróleo estableció la unidad API (American Petroleum Institute); como una escala que sirve para medir el nivel de pureza e impureza de este hidrocarburo. Así, la pureza del petróleo se mide en grados API.²

De acuerdo con lo establecido por el instituto, entre menos grados API contenga un crudo es más pesado que el agua y se califica como extra pesado y entre más grados API contenga es más ligero.

La pureza del petróleo determina el precio, en el mercado es más valioso un barril de crudo más liviano.²

La clasificación del petróleo

Las proporciones de los diferentes elementos en un petróleo varían ligeramente en un intervalo relativamente estrecho independientemente de la amplia variación en las propiedades físicas.

Los métodos de clasificación constituyen elementos indicativos de las características generales de un tipo de crudo. Uno de los sistemas más utilizados es el de gravedad específica o grado API.

El petróleo crudo en el mercado internacional se clasifica como ligero y pesado, en base a su gravedad API; valores menores de 30 se consideran pesados y por arriba se definen como ligeros. Otra forma de identificación se basa en la familia de hidrocarburos predominante en el crudo; bajo este concepto se les identifica como la base parafínica, intermedia y nafténica; caracterización basada en un factor desarrollado por Universal Oil Products (UOP).

El petróleo crudo es la materia prima de la industria de refinación. De sus características fisicoquímicas se derivan necesidades de infraestructura de proceso requeridas en las refinerías para lograr la producción y calidad de los productos derivados del petróleo (gasolinas, diesel, gas licuado, etc.).

Los crudos mexicanos y su clasificación

México produce tres tipos de crudo: el Maya-22 pesado, que constituye casi la mitad del total de la producción con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso; el Istmo-34, ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso, bajo en azufre, que representa casi un tercio del total de la producción; y el Olmeca-39, extra ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso., aproximadamente la quinta parte del total de la producción.

El petróleo que se tiene en México es, en un 60 por ciento, crudo pesado, que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos.

Localización de refinerías en México

Las refinerías son complejas instalaciones industriales donde el petróleo crudo es transformado en combustibles y en toda clase de materias primas para la industria.

Actualmente Pemex cuenta con una capacidad conjunta de refinación de 1, 560,000 barriles diarios distribuidas en seis refinerías, como se muestra a continuación:

	Capacidad (BD) barriles diarios	Inauguración
Cadereyta	270	1979
Madero	195	1960
Minatitlán	200	1967
Salamanca	245	1950
Salina Cruz	330	1979
Tula	320	1976

Además Pemex tiene en copropiedad con Shell la refinería Deer Park en Tejas. A partir de 1990 Pemex ha hecho inversiones por 10,000 millones de dólares, no para aumentar la capacidad de refinación, sino para modernizar las plantas y mejorar la calidad de los combustibles; en esto último se ha alcanzado un considerable éxito, como lo demuestra el notable descenso de la contaminación ambiental en la ciudad de México.

En los años recientes la principal fuente de producción de crudo en México es la Sonda de Campeche, región que obtiene principalmente crudo del tipo pesado, volumen que representa aproximadamente 1.2 millones de barriles por día (1 barril = 159 litros); mientras que la de crudos ligeros y de otros tipos es de cerca de 1.4 millones de barriles por día a nivel nacional. De lo anterior, se puede observar que de los 2.6 millones de barriles por día de crudo producido por nuestro país, el 46 por ciento es pesado y la diferencia (54 por ciento) corresponde a los ligeros y otros.

De la producción total de crudo en México, el 50 por ciento se destina a la exportación y la diferencia al consumo doméstico, procesándose aproximadamente 1.3 millones de barriles en las refinerías del sistema nacional de refinación.

Procesos de obtención de gasolina comercial.

Como se sabe de antemano la gasolina es un derivado del petróleo, esto significa que la gasolina no se obtiene naturalmente, sino que es fabricada por el hombre. Esto se debe a que en el petróleo se encuentra la “gasolina natural”, esta representa muy poca cantidad con forme a la cantidad de petróleo en un barril.

La refinación de crudos involucra una serie de procesos tanto físicos como químicos a los cuales se somete el petróleo crudo. Los procesos de conversión se aplican con el objeto de obtener productos más ligeros cuyo valor comercial es mayor. La gasolina que compramos en las gasolineras se hace mezclando gasolina natural con diferentes porcentajes de gasolina proveniente de los procesos de polimerización, alquilación, isomerización, reformación y desintegración.²

A estas mezclas se les determina su octanaje, y se les agrega una serie de aditivos antes de venderlas al público.²

Fraccionamiento del petróleo.

Es el proceso al que se somete el petróleo en una refinería, el cual consiste en separar un crudo en varias fracciones, en función de sus puntos de ebullición. Estas fracciones a su vez son mezclas de hidrocarburos con diferentes propiedades individuales pero que en conjunto le otorgan a cada fracción sus características más comunes, por lo que en el fraccionamiento no se puede hablar de un punto de ebullición específico para cada fracción sino de un rango de ebullición en el cual se puede obtener. Para la gasolina su rango está entre los 30 y 200°C, es decir, si un crudo se somete a calentamiento en un proceso de fraccionamiento, cuando éste alcance una temperatura de 30°C, lo más probable es que se comience a evaporar “Gasolina”. Ya cerca de los 200°C, la gasolina presente se termina y de ahí en adelante estaremos evaporando otra mezcla que necesariamente no sea gasolina.

El fraccionamiento se realiza en dos etapas:

1. Destilación atmosférica

2. Destilación al vacío

La destilación atmosférica, se realiza a presiones ligeramente superiores a la atmosférica ($P < 5 \text{ atm}$) en torres en las cuales la temperatura disminuye con la altura y en el punto en el cual se alcance el rango de ebullición de la gasolina se coloca una toma, por la cual se retira el producto que posee las características más significativas de la gasolina comercial.

Los residuos de la destilación atmosférica, se someten a una destilación al vacío (presiones menores de 100mmHg) para separar los hidrocarburos de alto peso molecular, con puntos de ebullición superiores a los 350°C , pero que si se intentaran recuperar en una destilación atmosférica traería como consecuencia la ruptura de las demás fracciones, como la gasolina, que aún se encuentran en el residuo que son aprovechables y que aumentan la eficiencia del proceso de fraccionamiento.³

La finalidad del proceso de fraccionamiento es cubrir las demandas de productos de la refinería o la empresa que se dedique a ello. Generalmente la demanda de gasolina es mayor que la de los demás productos, por lo tanto, para cumplir con ello se necesitan procesos adicionales al fraccionamiento.

Entre los procesos adicionales se encuentran los de acondicionamiento y adecuación de la gasolina para obtener las propiedades físicas necesarias para cumplir con el desempeño esperado dentro del motor de combustión interna.³

Elaboración de gasolina.

El crudo de cual se obtiene la gasolina, contiene compuestos que no son hidrocarburos tales como sal, metal y azufre. El contenido de azufre varía de acuerdo al lugar de origen del crudo, sin embargo, se puede decir que la gasolina que se obtiene de la destilación primaria, contiene alrededor 800 partes por millón de peso.¹

Destilación directa: este proceso inicia la refinación del petróleo y su función es separar los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación. Los productos del

proceso son: gas combustible, gasolina de destilación directa, crudo reducido, etc. Luego se manda a las unidades de hidrotratamiento.¹

Hidrotratamiento: en esta unidad se purifica la corriente alimentada eliminándole básicamente los compuestos de azufre; también se eliminan nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Todo esto con el objetivo de proteger los catalizadores empleados en el proceso de la refinería.

Isomerización: este es el proceso mediante el cual se modifica la estructura de las moléculas de los hidrocarburos para obtener productos con diferentes características.¹

Alquilación: es una síntesis química de gases, por medio de este proceso hace reaccionar olefinas con las olefinas ligeras (propileno y/o butenos producidos) con isobutano (proveniente de la fracción de gas LP recuperada en la destilación atmosférica del petróleo y complementada con corrientes). Es una reacción química de una olefina con una parafina ramificada, en presencia de un catalizador. Al producto que se obtiene de esta reacción se le llama gasolina alquilada, que contiene un alto índice de octanos por sus ramificaciones de los hidrocarburos que lo conforman, este último proceso es utilizado en la producción de gas avión.¹

Coquización: los residuos de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros. Los productos del proceso son: gas combustible, gasóleos ligeros y pesados.

Mezclado de gasolina: en esta unidad se reciben todos los componentes para el mezclado de gasolinas, estas provienen de las diferentes unidades o etapas. Una vez formada una mezcla se le agregan aditivos que son compuestos oxigenados; éter metil *ter*-butílico o éter metil *ter*-amílico que sirven como antidetonantes y que dan el grado de octanaje.¹

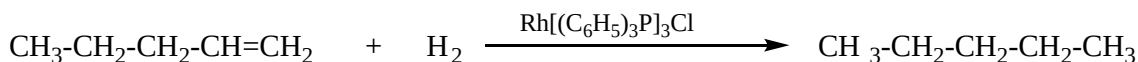
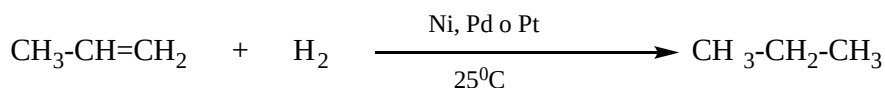
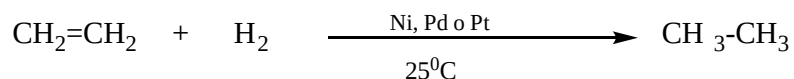
Octanaje: es la medida de la tendencia de la gasolina a la detonación (sonido metálico que percibimos acompañado de recalentamiento, pérdida de potencia). El octanaje nos sirve para clasificar las gasolinas.¹

2.4.2. Por síntesis: hidrogenación de alquenos, reducción de halogenuros de alquilo, reacción de cupratos dialquilíticos, entre otras.

Hidrogenación de alquenos:

La reacción de hidrogenación de alquenos, se lleva a cabo en presencia de catalizadores (metales), en esta reacción se adiciona un átomo de hidrógeno a cada carbono del doble enlace.

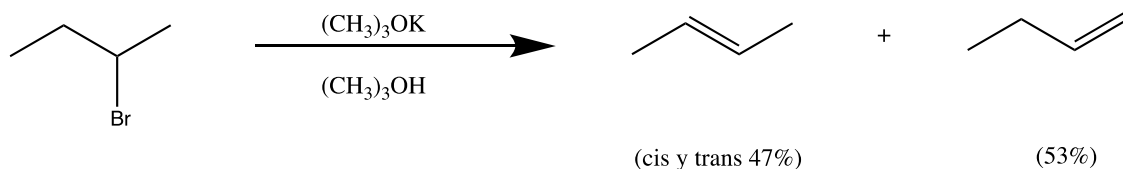
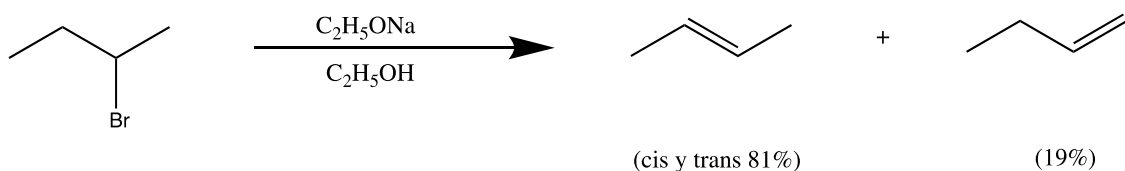
Las reacciones de hidrogenación se dividen en: catálisis heterogénea y catálisis homogénea. La catálisis heterogénea es cuando el catalizador es insoluble y el sustrato es soluble en la mezcla de reacción. Por otro lado la catálisis homogénea es cuando ambos catalizador y sustrato son solubles en la mezcla de reacción.



El tipo de reacción que da lugar en estos ejemplos es una reacción de adición. El producto que resulta de la adición de hidrógeno a un alqueno es un alcano.

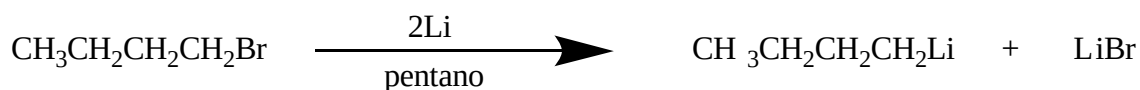
Reducción de haluros de alquilo:

Las reacciones de reducción de haluros de alquilo, son reacciones muy empleadas para la síntesis de alquenos, estas se basan en reacciones de eliminación.

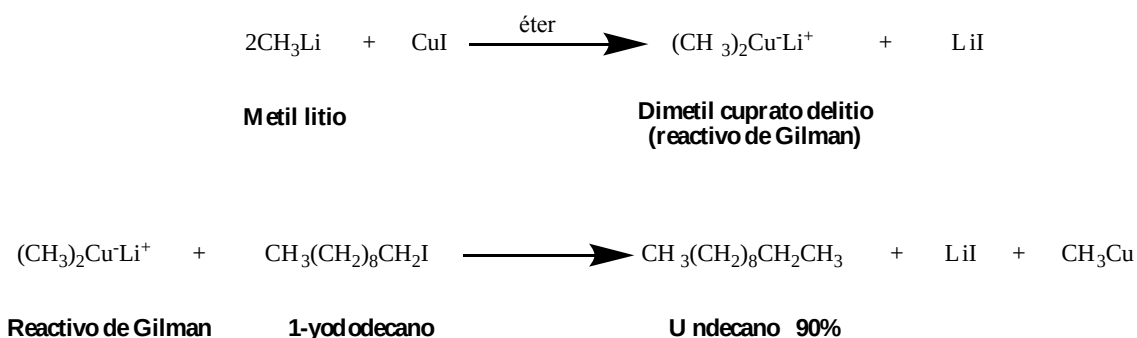


Reacción de cupratos dialquilo:

Los reactivos de alquilo litio, RLi, pueden prepararse por la reacción de un haluro de alquilo con litio metálico. Los alquilo litio son nucleófilos y bases fuertes, y su química es similar en varios aspectos a la de los haluros de alquilmagnesio.⁵



Una reacción de los alquilo litios particularmente valiosa es la preparación de compuestos diorgánicos de cobre y litio, LiR_2Cu , a través de la reacción con yoduro de cobre (I) en éter dietílico como disolvente. Los llamados reactivos de Gilman, son estos compuestos diorgánicos de cobre y litio y son útiles debido a que experimentan una reacción de acoplamiento con organocloruros, organobromuros (pero no fluoruros). Uno de los grupos alquilo de reactivo de Gilman reemplaza al halógeno del organohaluro, formando un nuevo enlace carbono-carbono y generando un hidrocarburo como producto. Por ejemplo, el dimetilcuprato de litio reacciona con 1-yododecano para dar undecano con un 90% de rendimiento.



Capítulo III

III. Hidrocarburos insaturados.

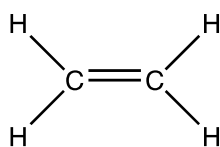
La membrana celular actúa como una barrera selectiva entre la célula interna y el ambiente externo para mantener el flujo. Un factor que influye en la fluidez de la membrana celular es la relación de los ácidos grasos saturados e insaturados en la membrana. Las especies de sangre fría, adaptan la fluidez de su membrana celular a la temperatura de su ambiente alterando la relación de ácidos grasos saturados e insaturados. Los renos los cuales viven en ambientes fríos, tienen una alta proporción de ácidos grasos insaturados en las membranas celulares de sus piernas que en su cuerpo, manteniendo así la membrana celular una fluidez en sus extremidades. En estos ejemplos se ve la importancia de la relación entre la estructura molecular, propiedades físicas y función biológica.

Los ácidos grasos, son ácidos carboxílicos con una larga cadena hidrocarbonada (cola) a partir de un grupo (ácido carboxílico). La mayoría de ácidos grasos en animales superiores, tienen de 16 a 18 carbonos. Un ácido graso saturado es uno que no contiene dobles enlaces en su cadena hidrocarbonada. Un ácido graso insaturado contiene por lo menos un doble enlace.⁴

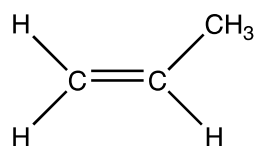
3.1. Alquenos

Un **alqueno**, llamado a veces olefina, es un hidrocarburo que contiene un enlace doble carbono-carbono, estos se encuentran de manera abundante en la naturaleza. En 1935, Crocker propuso que el etileno era la hormona de la planta responsable de la maduración de los frutos. Los dobles enlaces carbono-carbono están presentes en la mayor parte de las moléculas orgánicas y biológicas.

Los alquenos más sencillos; etileno y propileno, son compuestos químicos muy importantes que se producen en forma industrial.²



Etileno
(eteno)



Propileno
(propeno)

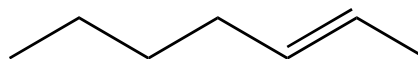
3.1.1. Nomenclatura de alquenos

Los alquenos se nombran empleando una serie de reglas similares para los alcanos (capt 2), utilizando el sufijo **–eno** para identificar la familia de alquenos.

1. Localice la cadena de carbonos más larga que contenga el doble enlace carbono-carbono y nombre el compuesto, utilizando el sufijo **–eno**:

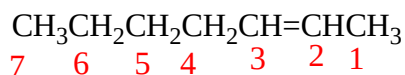


Hepteno

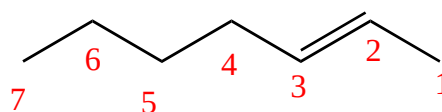


Hepteno

2. Asignar el número a los carbonos, iniciando donde este localizado más cercano el doble enlace carbono-carbono:

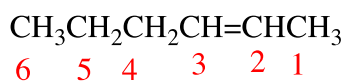


2-hepteno

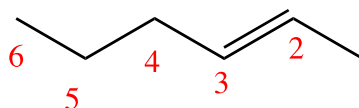


2-hepteno

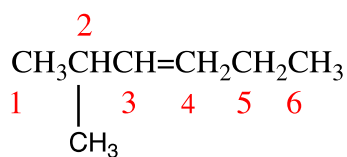
3. Si el doble enlace es equidistante de los dos extremos, comience con el extremo más cercano al primer punto de ramificación.



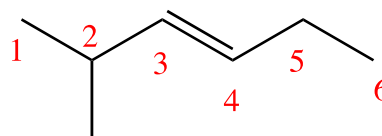
2-hexeno



2-hexeno

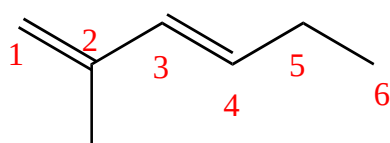


2-metil-3-hexeno

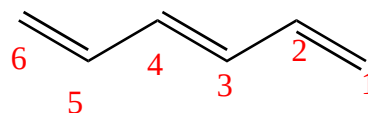


2-metil-3-hexeno

4. Para asignar la nomenclatura correcta del compuesto, nombre los sustituyentes con su posición en el doble enlace y lístelos en orden alfabético. Si se presenta más de un enlace doble, indique la posición de cada uno y utilice los sufijos **-dieno**, **-trieno**, y así sucesivamente.

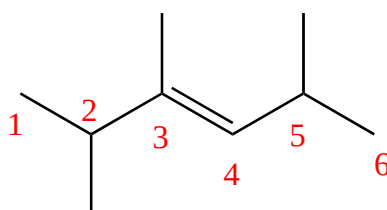


2-metil-1,3-hexadieno



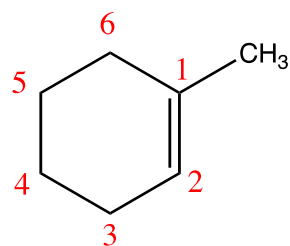
1,3,5-hexatrieno

5. Cuando dos o más sustituyentes son idénticos, se emplean los prefijos di, tri, tertra, etc., y se colocan el número del carbono donde estén localizados los sustituyentes:

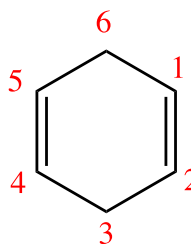


2,3,5-trimetil-3-hexeno
(2,3,5-trimetilhexa-3-eno)

Los cicloalquenos se nombran de manera similar a los alquenos de cadena abierta pero, debido a que no hay un extremo de cadena de donde iniciar, numeramos a los cicloalquenos de tal manera que el enlace doble entre carbono-carbono y el primer sustituyente tiene un número lo más bajo posible.



1-metilciclohexeno



1,4-ciclohexadieno
(Ciclohexa-1,4-dieno)

Hay algunos alquenos cuyos nombres están firmemente establecidos en el uso común pero no conforme a las reglas, por ejemplo, el eteno, pero el nombre etileno ha sido utilizado por tanto tiempo que lo ha aceptado la IUPAC. La tabla 5 se encuentran nombres comunes de algunos alquenos que se utilizan frecuentemente y que son conocidos por la IUPAC. Nótese también que un sustituyente $=\text{CH}_2$ se llama *grupo metileno*, un sustituyente $\text{CH}_2=\text{CH}-$ *grupo vinilo* y un $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ *grupo alilo*.

Tabla 5. Nombres comunes de algunos alquenos.²

Compuesto	Nombre sistemático	Nombre común
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Eteno	Etileno
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propeno	Propileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-metilpropeno	Isobutileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-metil-1,3-butadieno	Isopropeno

3.1.2. Isomería estructural, posicional y geometría.

El doble enlace carbono-carbono puede describirse de dos maneras. En la teoría de enlace de valencia, los carbonos que presentan hibridación sp^2 y tienen tres orbitales híbridos equivalentes que están en un plano con ángulos de 120° uno del otro. Los carbonos forman un enlace σ por un traslape frontal de los orbitales sp^2 y un enlace π por un traslape lateral de los orbitales no híbridos p orientados perpendicularmente al plano sp^2 . En la teoría de orbitales moleculares, la interacción entre los orbitales p lleva a un orbital molecular π de enlace y a uno de antienlace. El OM π de enlace no tiene un nodo entre los núcleos y resulta a partir de la combinación de los lóbulos del orbital p

con el mismo signo algebraico. El OM de antienlace tiene un nodo entre los núcleos y resulta a partir de la combinación de los lóbulos con diferentes signos algebraicos.

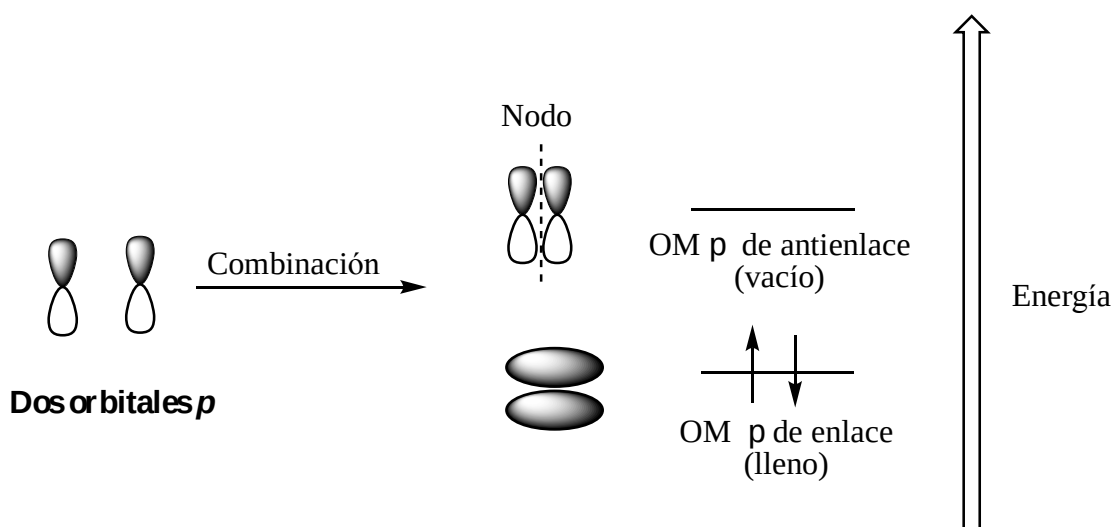


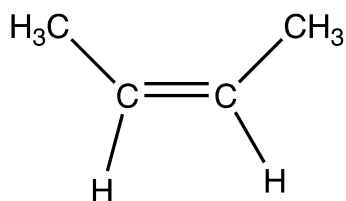
Figura 8. Descripción del orbital molecular de enlace π C=C en el etileno. El OM de enlace π de menor energía resulta de la combinación de los lóbulos del orbital *p* con el mismo signo algebraico y está lleno. El orbital de antienlace π de mayor energía resulta de la combinación de los lóbulos del orbital *p* con signos algebraicos opuestos y está vacío.²

La rotación libre es posible entre los enlaces sencillos, esto no ocurre en los dobles enlaces. Para que ocurra la rotación alrededor de un enlace doble, debe romperse y volver a formarse el doble enlace π , la barrera para la rotación de un enlace doble debe ser por lo menos tan grande como la fuerza del mismo enlace π , un estimado de 350 kJ/mol (84 kcal/mol). Recordemos que la barrera para una rotación del enlace en el etano es de solo 12 kJ/mol.

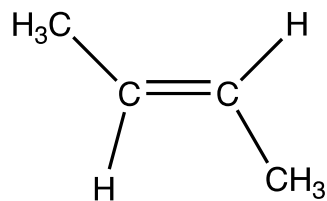
La ausencia de rotación alrededor de los enlaces dobles carbono-carbono es algo más que sólo interés teórico, también tiene consecuencias químicas. Imagínese la situación para un alqueno disustituido como el 2-buteno (que tiene dos sustituyentes distintos al hidrógeno que están enlazados a los carbonos que forman el doble enlace). Los grupos metilo en el 2-buteno pueden estar en el mismo lado o en lados opuestos del doble enlace, una situación similar a los cicloalcanos disustituídos.

Dado que no tiene lugar la rotación del enlace, los dos 2-butenos no pueden interconvertirse espontáneamente, porque son compuestos aislados distintos. Al igual que con los cicloalcanos disustituídos, podemos llamar a tales compuestos **estereoisómeros** *cis* y *trans*. El compuesto con los sustituyentes en el mismo lado del

enlace doble se llama *cis*-2-buteno y el isómero con los sustituyentes en lados opuestos es *trans*-2-buteno.

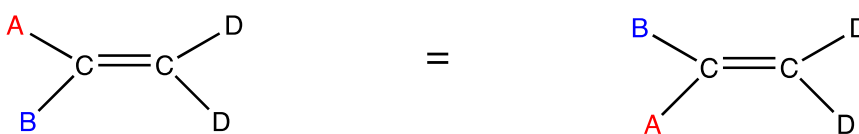


cis-2-buteno



trans-2-buteno

La isomería *cis-trans* no está limitada a alquenos disustituídos, ya que puede ocurrir en cualquier sitio donde ambos carbonos en el enlace doble estén unidos a dos grupos diferentes; sin embargo, si uno de los carbonos en el enlace doble está unido a dos grupos idénticos no es posible la isomería *cis-trans*.



Estos dos compuestos son idénticos, no hay isómeros *cis-trans*



Estos dos compuestos son distintos, hay isómeros *cis-trans*

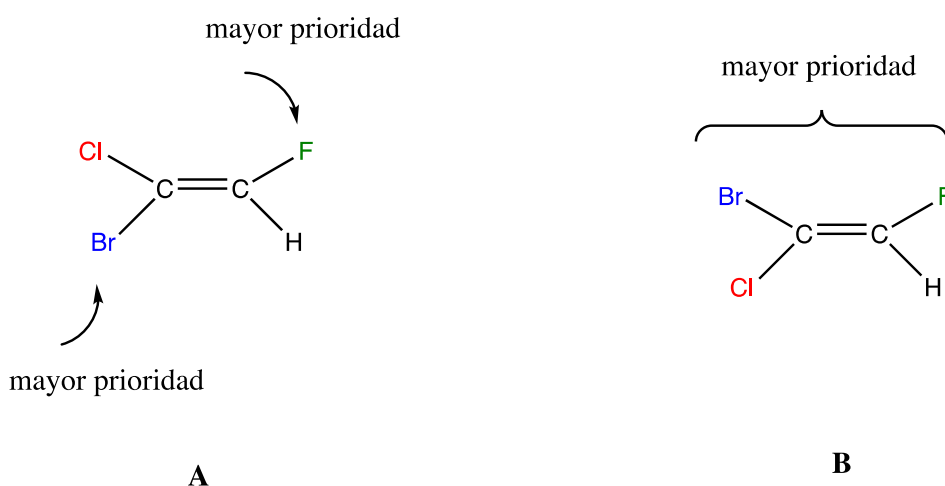
Designación del sistema *E*, *Z*, para alquenos sustituidos:

El sistema de nomenclatura *cis-trans* utilizado en secciones anteriores solo funciona para alquenos disustituídos (compuestos que tienen dos sustituyentes distintos al

hidrogeno en el enlace doble). Con alquenos trisustituídos (tres sustituyentes distintos al hidrogeno en el enlace doble), tetrasustituídos (cuatro sustituyentes distintos al hidrogeno en el enlace doble), se requiere un método mas general para describir la geometría del enlace doble.

Un sistema que trabaja para ese tipo de compuestos, es basado en la prioridad de grupos (sustituyentes), es el sistema *E*, *Z*, donde se aplican las reglas de Cahn-Ingold-Prelog.

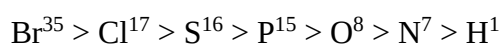
Este sistema considera a los grupos de mayor prioridad que están enlazados al carbono del enlace doble, si los grupos de mayor prioridad estan del mismo lado del enlace doble, se le asigna al alqueno como *Z* (alemán= *zusammen*, que significa juntos), si los grupos con mayor prioridad están en lados opuestos, el alqueno se designa como *E* (alemán= *entgegen*, que significa opuestos).⁵



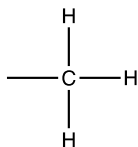
Alqueno trisustituído: sustituyentes Br, Cl y F. Prioridad por número atómico: Br > Cl > F

A: *Z*-1-bromo-1-cloro-2-fluoroeteno; B: *E*-1-bromo-1-cloro-2-fluoroeteno

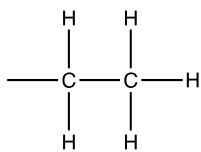
1. Considere por separado los carbonos del enlace doble, identifique los dos átomos directamente unidos y clasifíquelos de acuerdo con el número atómico. El átomo con número atómico más alto recibe una mayor prioridad que un átomo con número atómico más bajo.



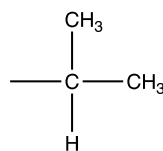
2. Si no se puede alcanzar una decisión al clasificar los primeros átomos en el sustituyente, busque en los segundos, terceros o cuartos átomos alejados de los carbonos del enlace doble hasta encontrar la diferencia.



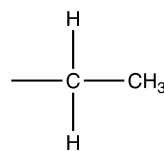
menor



mayor

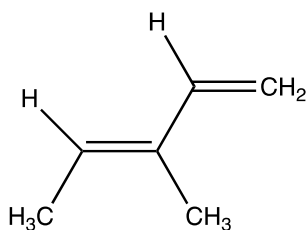


mayor

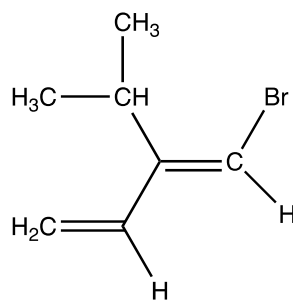


menor

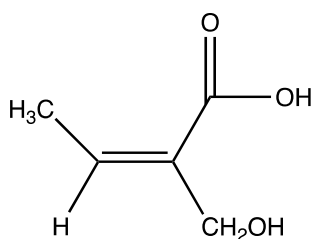
Tomando en cuenta las reglas de secuencia, podemos asignar el nombre químico correcto a los siguientes alquenos:



(*E*)-3-metil-1,3-pentadieno



(*E*)-1-bromo-2-isopropil-1,3-butadieno



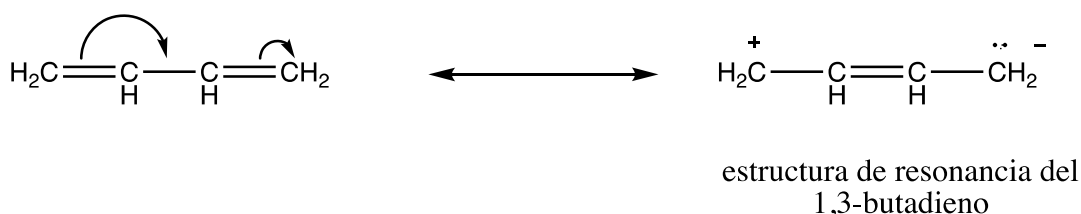
Acido (*Z*)-2-hidroximetil-2-butenico

3.1.3. Resonancia

La resonancia es la deslocalización de pares de electrones libres y electrones π .

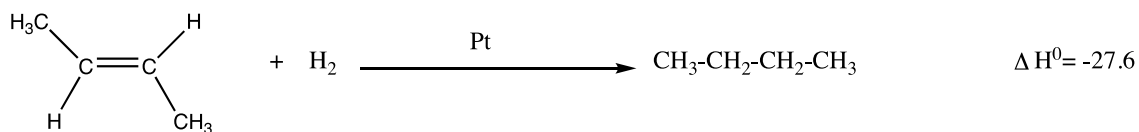
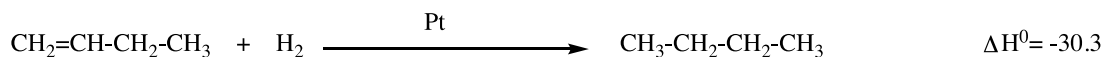
1. En las estructuras resonantes el movimiento de electrones se realiza desde posiciones adyacentes. Solo constituye la distribución de electrones, no hay cambios de posiciones de los átomos.
2. Los átomos que poseen su octeto completo, contribuyen más al híbrido de resonancia que los que no tienen.
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.⁵

Resonancia en sistemas conjugados:



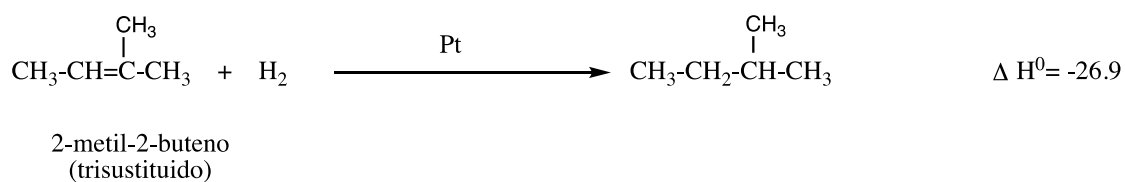
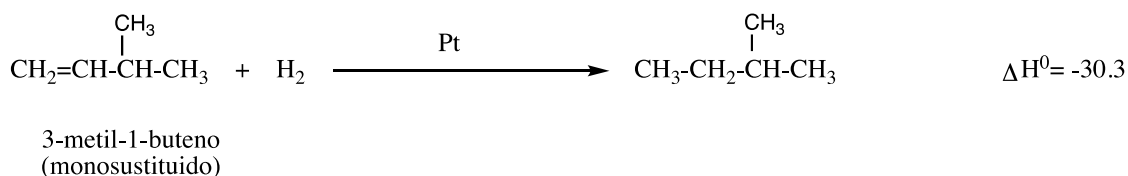
3.1.4. Estabilidad de alquenos: calor de hidrogenación y números de grupos enlazados al doble enlace.

Las energías relativas de los alquenos se pueden comparar midiendo el calor de hidrogenación, que es el calor que se libera (ΔH°) durante la hidrogenación catalítica. La reacción se lleva a cabo tratando el alqueno en una atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico. El alqueno se reduce a un alcano. La hidrogenación es ligeramente exotérmica y se desprenden aproximadamente entre 20 y 30 kcal por mol de hidrógeno consumido. Por ejemplo, para el 1-buteno y el (E)-2-buteno se desprenden 30.3 kcal/mol y 27.6 kcal/mol respectivamente.



La diferencia de estabilidad entre el 1-buteno y el (*E*)-2-buteno es la diferencia entre sus calores de hidrogenación, por tanto el (*E*)-2-buteno es 2.7 kcal/mol más estable que el 1-buteno. Esta diferencia de estabilidad es típica entre un alqueno monosustituido (1-buteno) y uno trans-disustituido ((*E*)-2-buteno).

La hidrogenación del 3-metil-1-buteno desprende 30.3 kcal/mol y la del 2-metil-2-buteno 26.9 kcal/mol. Por tanto, el alqueno trisustituido es más estable en 3.4 kcal/mol que el monosustituido.



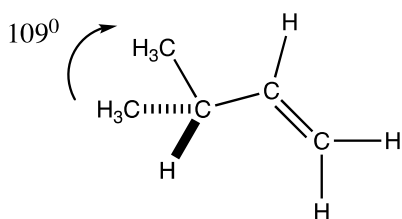
En los casos que se acaban de comentar se comparan los calores de hidrogenación de alquenos que dan el mismo alcano en la hidrogenación. En la práctica, los calores de hidrogenación se pueden emplear para comparar la estabilidad relativa de alquenos diferentes siempre que se hidrogenen para dar alcanos de energías similares. La conclusión más importante que se desprende de los calores de hidrogenación de los alquenos es que: los dobles enlaces más estables son aquellos que tienen el mayor número de grupos alquilo como sustituyentes.

A continuación se indican en la tabla 6 y en una representación gráfica las estabilidades de los alquenos según su grado de sustitución.

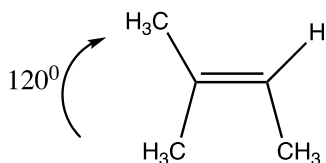
Tabla 6. Calores de hidrogenación de alquenos.²

Alqueno	Grado de sustitución	Calor de hidrogenación ΔH^0 (kcal/mol)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etileno	-32.8
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	monosustituido	-30.1
$\text{RCH}=\text{CHR}$	disustituido	-28.6
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	disustituido	-28
$\text{RCH}=\text{CHR}$	disustituido	-27.6
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	trisustituido	-26.9
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	tetrasustituido	26.6

El factor que explica el aumento de la estabilidad de los alquenos con el aumento de la sustitución es fundamentalmente el *efecto estérico*. En un alcano los grupos alquilo están separados por el ángulo tetraédrico de enlace de aproximadamente 109.5° . Un doble enlace aumenta esta separación a 120° . En general, los grupos alquilo están más separados en el doble enlace más sustituido y la compresión estérica que experimenta la molécula es menor.



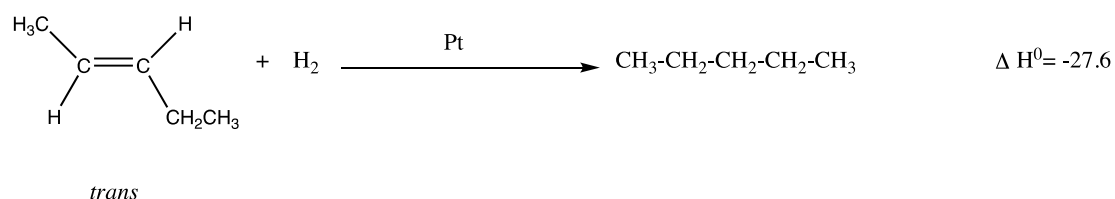
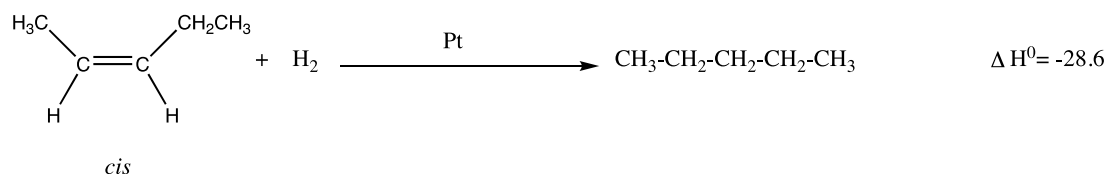
3-metil-1-buteno (alqueno monosustituido)
menor estabilidad
 mayor compresión estérica de los grupos metilo



2-metil-2-buteno (alqueno trisustituido)
mayor estabilidad
 menor compresión estérica de los grupos metilo

Figura 9. Estabilidad de alquenos sustituidos.

Los calores de hidrogenación de los isómeros cis y trans muestran que los isómeros trans son, por lo general, más estables que los cis.



La mayor estabilidad termodinámica de los alquenos trans se debe también a su menor compresión estérica, puesto que en los isómeros trans los sustituyentes alquilo están más separados que en los cis.

3.1.5 Reacciones de alquenos

Como el enlace σ C-C es más estable que el enlace π es de esperar que los alquenos reaccionen de modo que el enlace π se transforme en un enlace σ . En efecto, esta es la reacción más común de los enlaces dobles. Ya se acaba de ver un ejemplo de este tipo de comportamiento en las reacciones de hidrogenación catalítica, en las que el doble enlace π de los alquenos se convierte en dos enlaces σ C-H. De hecho, la reacción de hidrogenación de un alqueno es exotérmica en unas 20-30 kcal/mol, lo que demuestra que el producto es más estable que los reactivos.

La hidrogenación es un ejemplo de una reacción de **adición** al doble enlace. Cuando un alqueno participa en una adición se agregan dos grupos a los átomos de carbono del doble enlace y los carbonos se saturan:

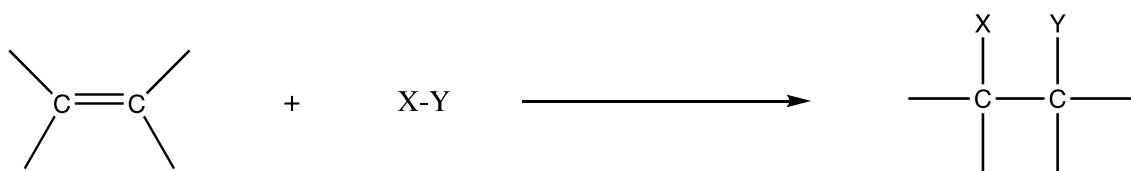


Figura 10. Reacción general de adición al doble enlace.

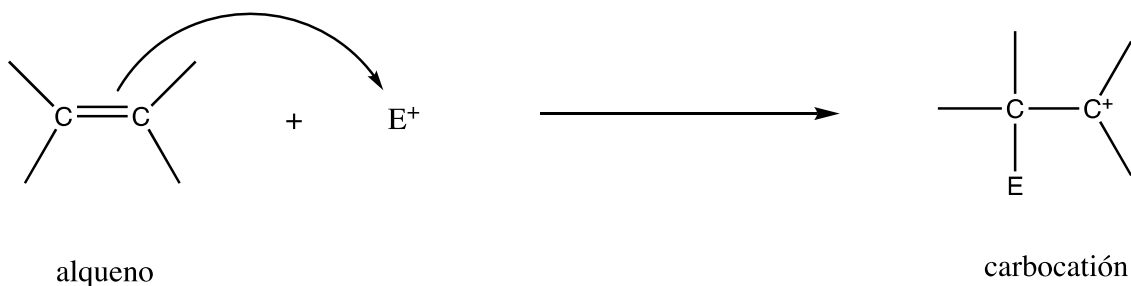
Mientras que los electrones del enlace σ están fuertemente unidos en el doble enlace $\text{C}=\text{C}$, la densidad electrónica que forma el enlace π está deslocalizada por arriba y por abajo del enlace σ . Los electrones del enlace π están colocados lejos de los núcleos de carbono y unidos con menos fuerza a éstos: la nube electrónica π es más deformable (más polarizable) por la acción de agentes externos que la nube electrónica σ .

3.1.5.1 Adición electrófila:

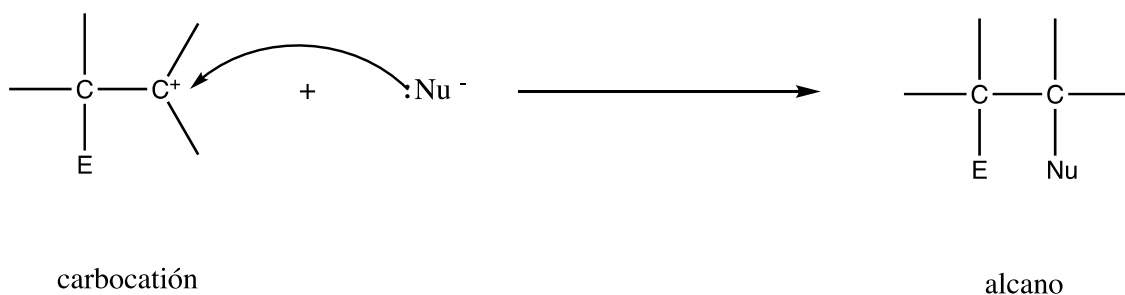
El electrófilo es una especie química que puede aceptar pares de electrones para formar un nuevo enlace. Una especie electrofílica fuerte tiene afinidad hacia los electrones π de los alquenos. La reacción del alqueno (nucleófilo) con una especie electrofílica crea un nuevo enlace y deja a uno de los átomos de carbono del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ con sólo tres enlaces y con una carga positiva, lo que genera un carbocatión. Este intermedio catiónico suele ser una especie de elevado contenido energético que se estabiliza por reacción con un nucleófilo, dando lugar al producto estable de adición.

El resultado neto de la adición es que el electrófilo y el nucleófilo se enlazan a los dos átomos de carbono que originalmente constituían el doble enlace $\text{C}=\text{C}$. Los pasos fundamentales del proceso de adición a enlaces dobles se indican a continuación:

1. Ataque al enlace π al E^+ (electrófilo):



2. Ataque del nucleófilo al carbocatión:



Adición de halogenuros de hidrógeno (HX):

Cuando un alqueno se trata con HBr se obtiene un bromoalcano. Esta reacción es un claro ejemplo del proceso general de adición electrófila al doble enlace. El protón del HBr es el electrófilo del proceso y el ión bromuro Br es el nucleófilo. El mecanismo específico para la adición al 2-buteno sería:

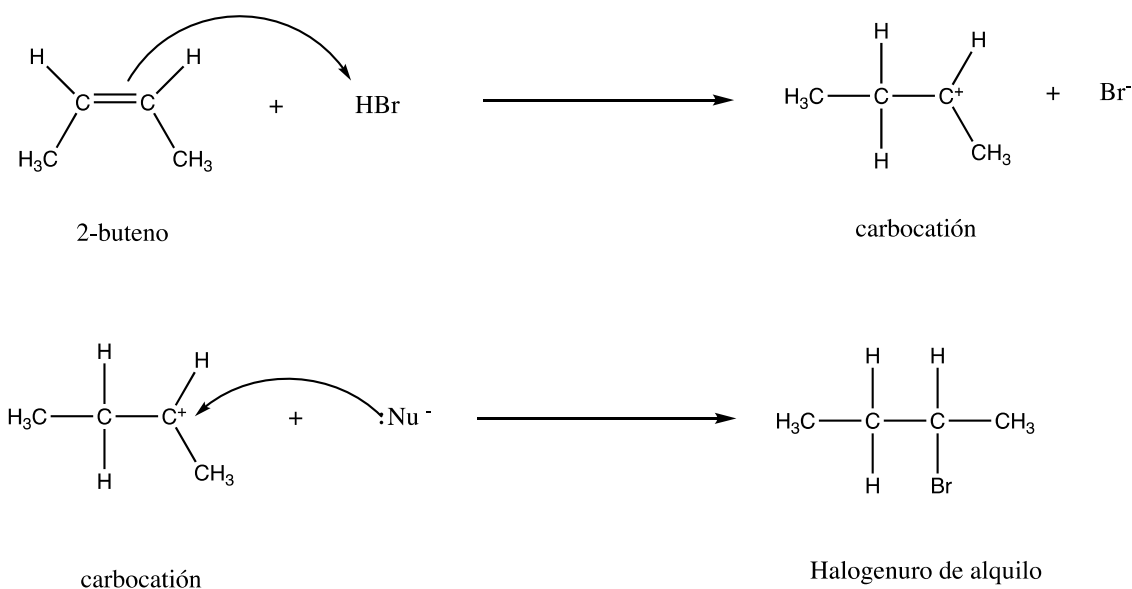
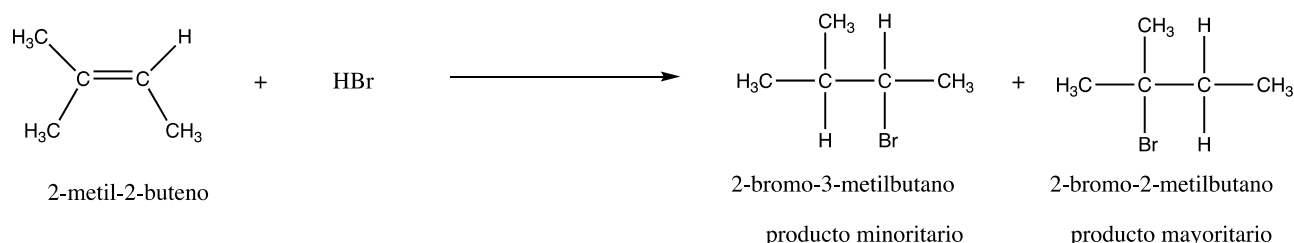


Figura 10. Mecanismo de reacción de la adición de HBr al 2-buteno, para obtener el 2-bromobutano.

Regla de Markovnikov; orientación de la adición:

La adición del HBr al 2-metil-2-buteno podría formar dos productos pero en realidad se forma muy preferentemente uno sólo de los dos:



El mecanismo del proceso permite explicar la formación preferente de uno de los dos posibles productos de la adición. Para ello hay que estudiar el paso clave del proceso que es el de la formación del carbocatión. En este primer paso, la protonación del doble enlace puede originar dos carbocationes diferentes, cuyas estructuras se indican en la figura 11.

En la primera reacción el protón se añade al carbono secundario del doble enlace generando un carbocatión terciario. En la reacción alternativa el protón se añade al carbono terciario del doble enlace formando un carbocatión secundario. La primera reacción de protonación está favorecida sobre la reacción alternativa porque se forma un carbocatión terciario, que es más estable que un carbocatión secundario. La adición de bromuro al carbocatión terciario explica la formación del producto final de la reacción.

En 1869 el químico ruso V. Markovnikov demostró que la orientación de la adición de HBr a los alquenos era regioselectiva y postuló el siguiente enunciado conocido como **regla de Markovnikov**: *el protón se adiciona al doble enlace de un alqueno enlazándose al carbono del doble enlace que contenga mayor número de átomos de hidrógeno.*

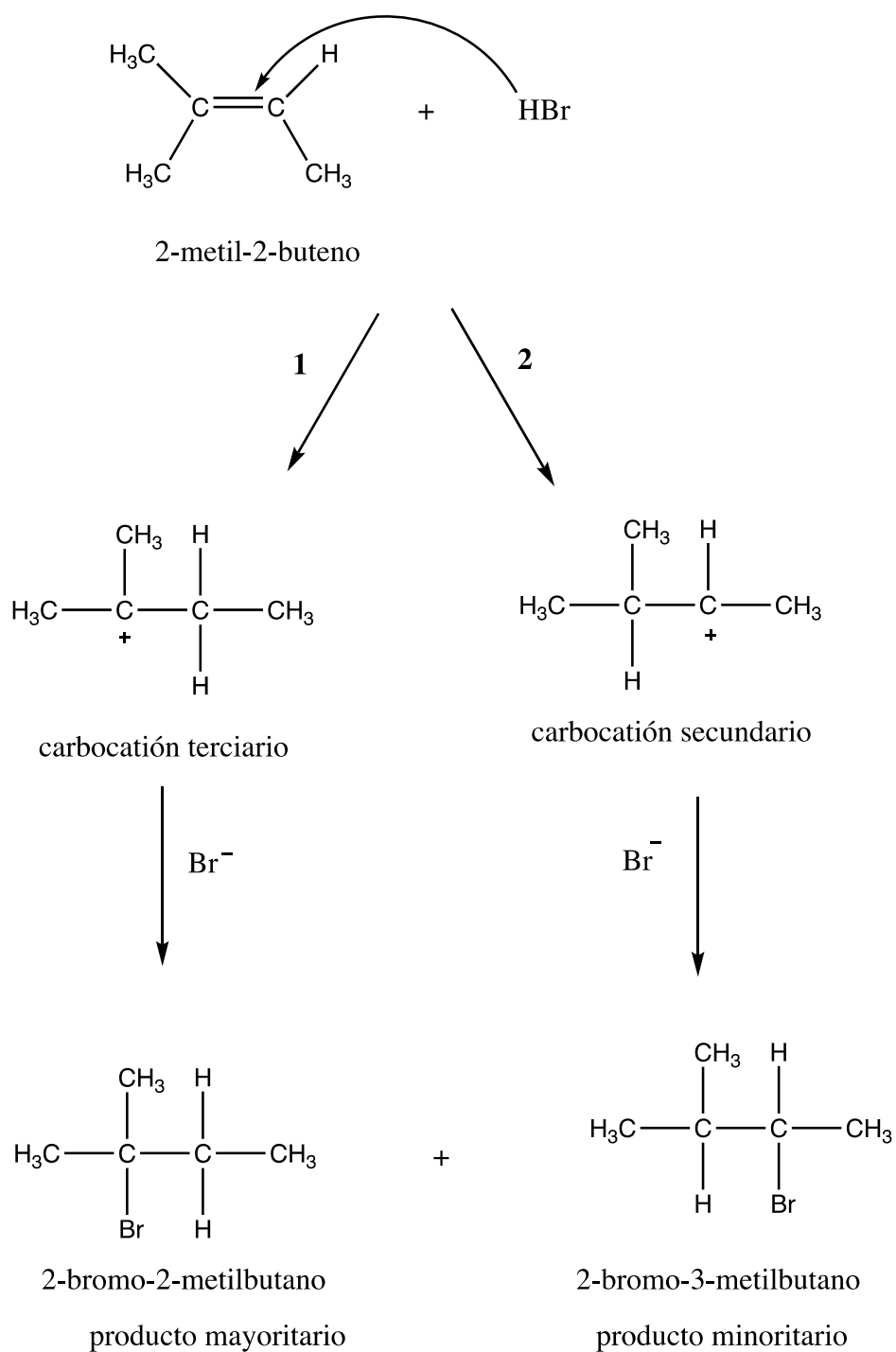
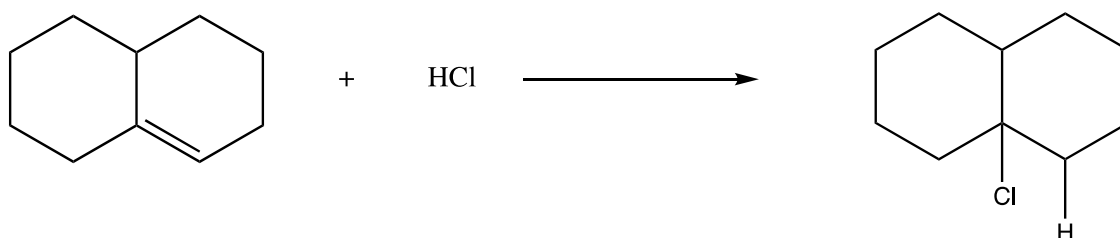
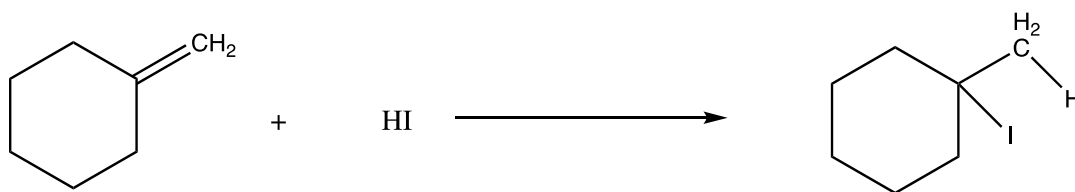


Figura 11. Mecanismo de reacción en la bromación de un alqueno.

Se dice que las reacciones de adición que cumplen esta regla dan el producto de Markonikov. La formulación moderna de la regla de Markovnikov se puede enunciar del siguiente modo: los electrófilos se adicionan al doble enlace generando el carbocatión más estable.

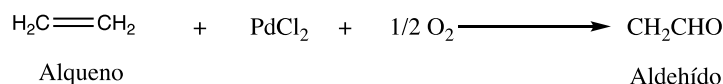
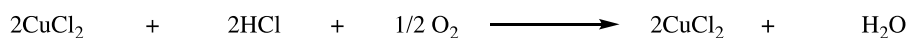
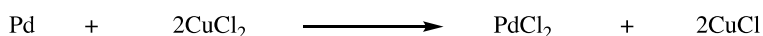
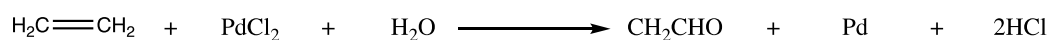
Al igual que el HBr, el HCl y el HI se adicionan a los alquenos siguiendo la regla de Markovnikov, como se pone de manifiesto en los siguientes ejemplos:



3.1.5.2. Adición catalizada por metales (proceso Wacker, proceso oxo)

Proceso Wacker:

El proceso Wacker es uno de los métodos más empleados para la síntesis de acetaldehído a partir de etileno. La reacción global es la oxidación indirecta del etileno con oxígeno y catalizada con cloruro de cobre y paladio.

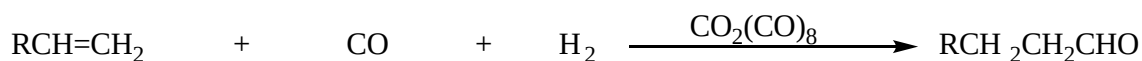


La reacción de Wacker se ha estudiado mucho desde el punto de vista mecanístico, preparativo y se ha establecido que cuando la reacción se efectúa en presencia de agua deuterada el átomo de deuterio no se incorpora al aldehído explicándose la reacción mediante un proceso de oxipaladación de etileno, β-eliminación para dar un alcohol vinílico que se compleja con HPdCl, reinserción del alcohol y formación del aldehído vía eliminación de Pd-H.

Proceso Oxo (hidroformilación):

La hidroformilación o síntesis-oxo es un proceso empleado en la gran industria para la obtención de aldehídos a partir de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno. El fundamento de la reacción fue descubierto en 1938 por O. Roelen en la Ruhrchemie, cuando observó, al hacer reaccionar etileno con CO y H₂ a presiones y temperaturas elevadas, con catalizadores que contenían cobalto y torio, que se formaba aldehído propiónico. La hidroformilación se desarrolló con relativa rapidez en los años siguientes, hasta llegar a ser un proceso industrial para la fabricación de alcoholes detergentes con longitudes de cadena de C₁₂ hasta C₁₄, de forma que ya en 1945 entró en funcionamiento la primera instalación de síntesis-oxo con una producción anual de 10 000 toneladas.

La hidroformilación se puede realizar con un gran número de olefinas de cadena lineal o ramificada con enlaces dobles terminales o internos. Prácticamente tienen importancia, como productos de partida, las olefinas con 2 hasta con 20 átomos de carbono. La hidroformilación produce, de forma característica, siempre mezclas de aldehídos isómeros excepto el etileno que da en principio sólo propionaldehído- a causa del enlace del grupo carbonilo a uno u otro de los átomos de carbono del enlace doble:

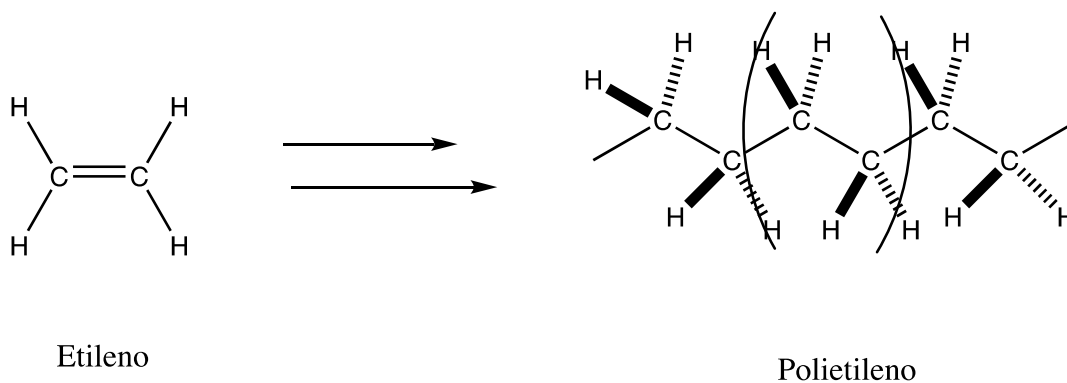


Alqueno

Aldehído

3.1.5.3. Polimerización

Un polímero es simplemente una molécula grande, a veces muy grande, formada por la unión repetitiva de varias moléculas entre sí, llamadas monómeros. La naturaleza hace un gran uso de los polímeros biológicos, por ejemplo la celulosa es un polímero construido por la repetición de unidades del monómero de glucosa; las proteínas son polímeros construidos por la repetición de monómeros de aminoácidos; y los ácidos nucleicos son polímeros contruidos por la repetición de monómeros de nucleótidos. Los polímeros sintéticos, como el polietileno, son químicamente mucho más sencillos que los biopolímeros, pero hay una gran diversidad en sus estructuras y propiedades, dependiendo de la identidad de los monómeros y de las condiciones de reacción utilizadas para la polimerización.²

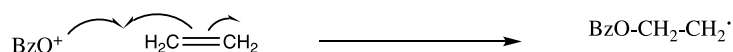
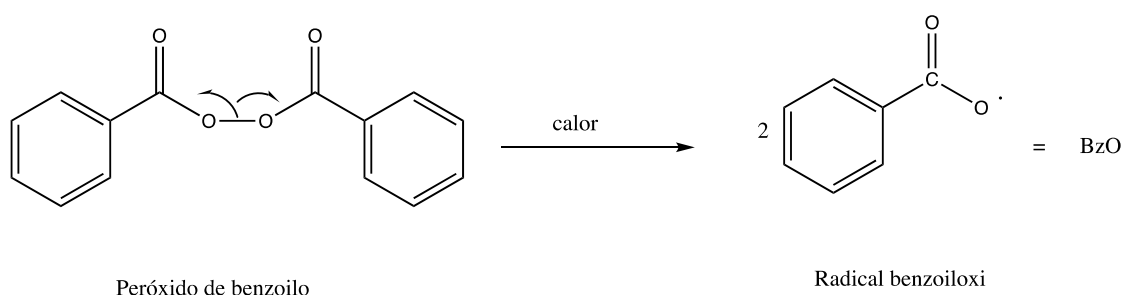


Los polímeros más sencillos son aquellos que resultan cuando un alqueno es tratado con una pequeña cantidad de un radical como catalizador; por ejemplo, el etileno produce polietileno, un alcano enorme que puede tener hasta 200000 unidades de monómeros incorporándose una gigantesca cadena de hidrocarburos.

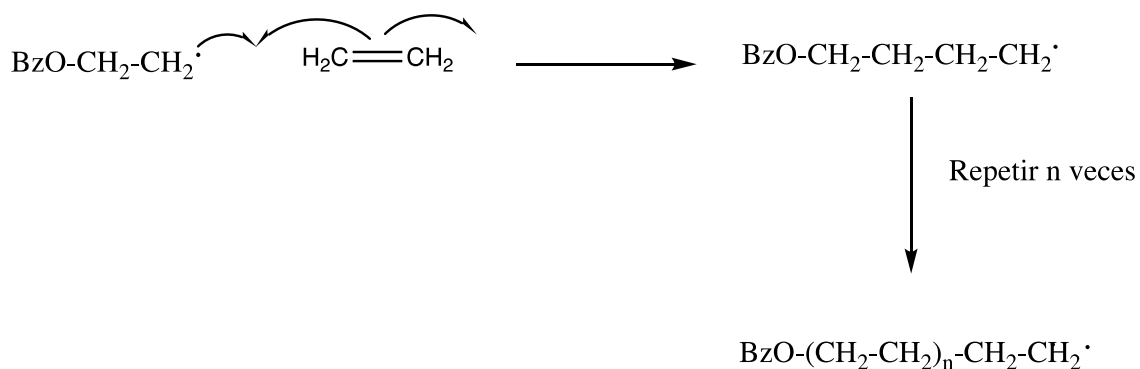
Históricamente, la polimerización del etileno se realizaba a alta presión (1000 a 3000 atm) y a temperatura elevada (100 a 250⁰ C) en presencia de un catalizador, como el peróxido de benzoilo, aunque ahora se utilizan con más frecuencia otros catalizadores y condiciones de reacción. La etapa clave es la adición de un radical al doble enlace,

una reacción similar en varios aspectos a la que sucede en la adición de un electrófilo.
Etapas de la reacción de polimerización:

1. Iniciación: la reacción de polimerización se inicia cuando unos cuantos radicales son generados por el calentamiento de una cantidad de catalizador peróxido de benzoilo rompiéndose el enlace débil O-O. Se añade un radical benzolixi al enlace C=C del etileno para generar un radical carbono. Un electrón del enlace C=C se aparea con el electrón impar en el radical benzoilo para formar un enlace C-O, y el electrón permanece en el carbono.



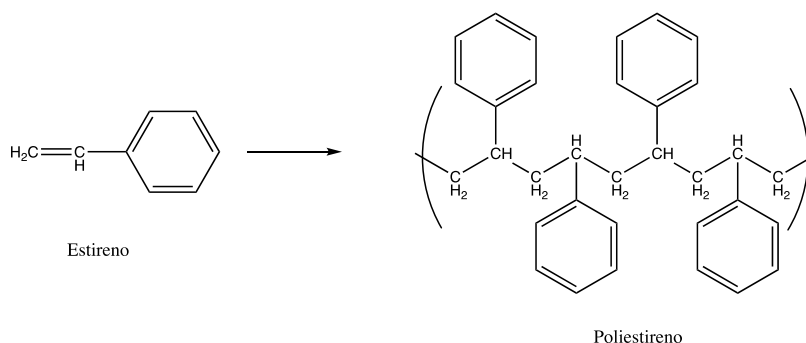
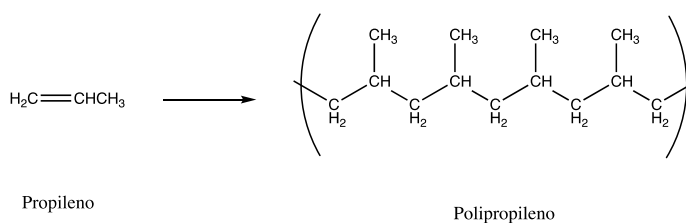
2. Propagación: la polimerización ocurre cuando se adiciona el radical carbono formado en la etapa de iniciación a otra molécula de etileno para producir otro radical; la repetición de cientos o miles de veces el proceso construye la cadena del polímero.



3. Terminación: se finaliza eventualmente el proceso en cadena por una reacción que consume el radical; la combinación de dos cadenas de crecimiento es una posible reacción de la cadena.

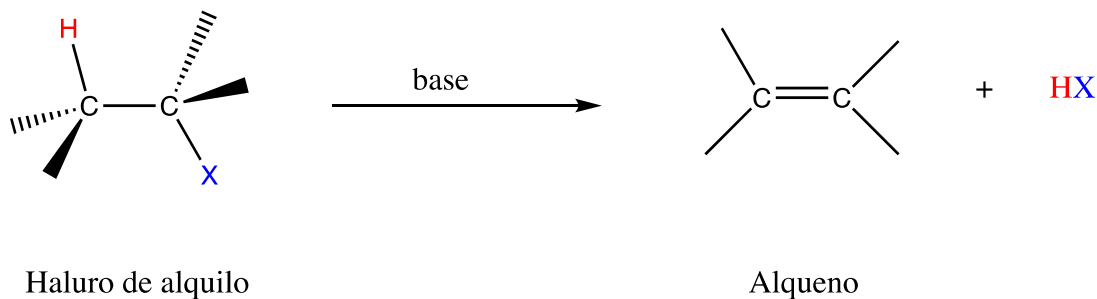


El etileno no es el único en su habilidad para formar un polímero. También experimentan polimerización varios etilenos sustituidos, llamados monómeros de vinilo, para producir polímeros con grupos sustituyentes espaciados de manera regular en los átomos de carbono alternados a lo largo de la cadena; por ejemplo, el propileno produce polipropileno y el estireno produce poliestireno.⁵

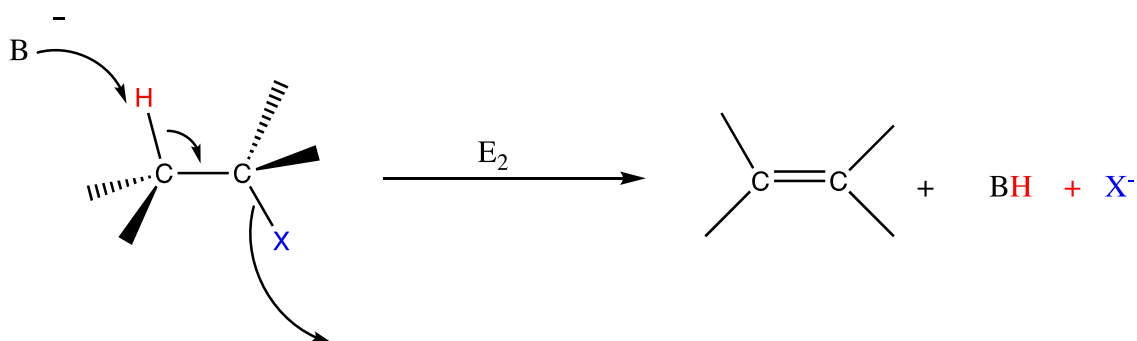


Deshidrohalogenación de haluros de alquilo:

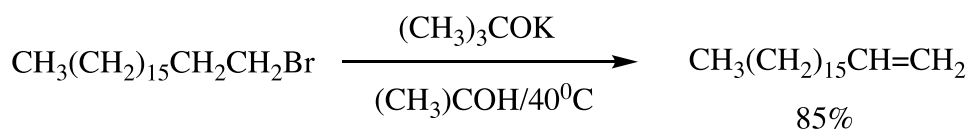
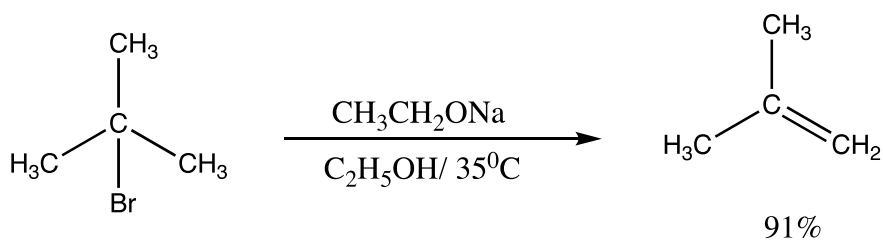
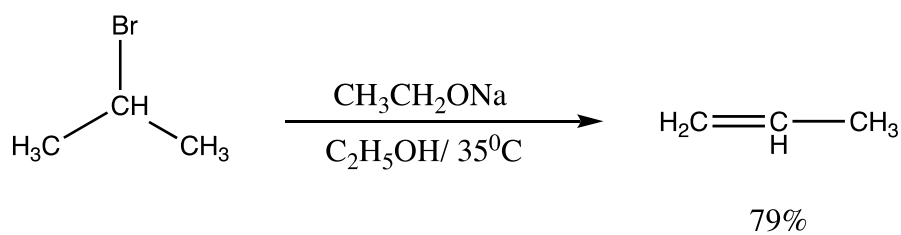
Reacción general:



Mecanismo de reacción:



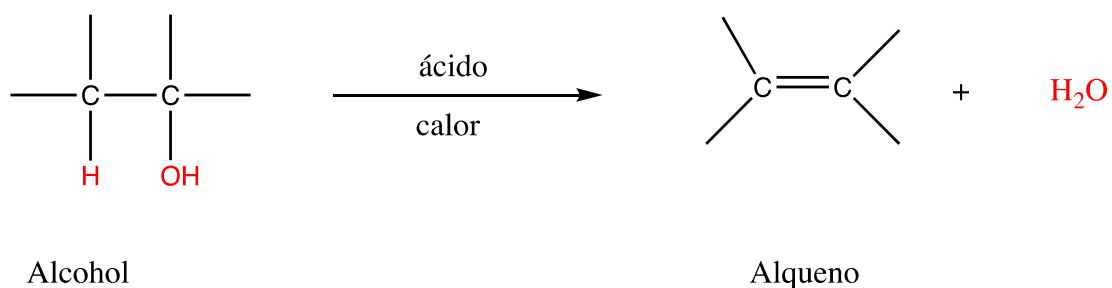
Para sintetizar alquenos, es mejor utilizar condiciones **E₂**. El reactivo que suele emplearse son bases fuertes como KOH, MeONa, (CH₃)₃COK, en EtOH o (CH₃)₃COH etc., y calor para favorecer los productos de eliminación. Con los haluros de alquilo secundarios y terciarios la **E₂** en estas condiciones suele dar buenos rendimientos de alquenos. Los haluros de alquilo primarios tienen mucha preferencia para dar reacciones S_N2. Hay que tener en cuenta que si hay más de un hidrógeno β se obtienen mezclas de alquenos en las que predomina el alqueno más sustituido según la **regla de Zaitsev** (favorece la formación de alquenos más sustituidos con bases pequeñas).



Deshidratación de alcoholes:

El calentar alcoholes con una base fuerte causa la pérdida de una molécula de agua.

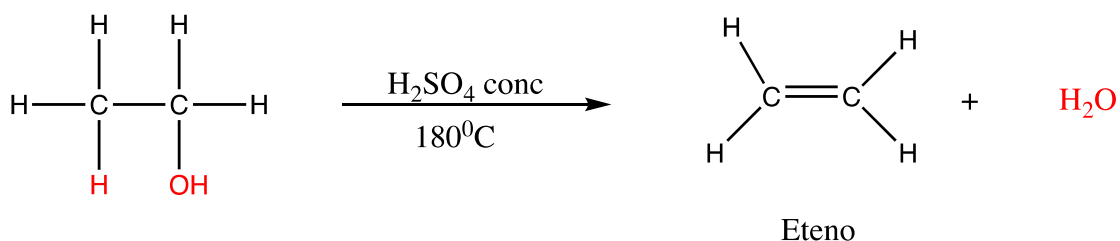
Reacción general:



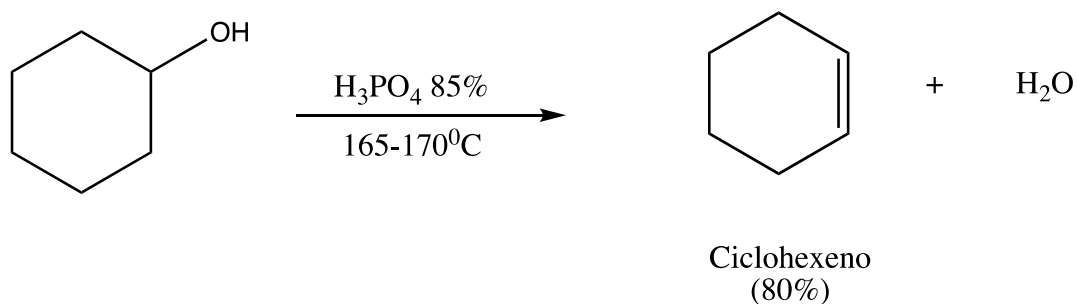
Esta es una reacción de eliminación que es favorecida a altas temperaturas, y muestra algunas características importantes.

1. La temperatura y la concentración del ácido requerida, depende de la estructura del sustrato (alcohol).

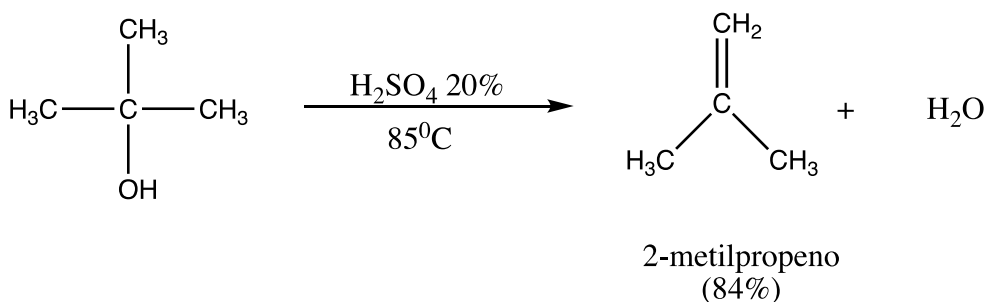
a. Alcoholes primarios: son más difíciles de deshidratar, la deshidratación de etanol por ejemplo, requiere de ácido sulfúrico concentrado y temperatura de 180⁰C.



b. Alcoholes secundarios: usualmente se deshidratan bajo condiciones suaves. El ciclohexanol, por ejemplo, se deshidrata en ácido fosfórico al 85% y a 165-170⁰C.

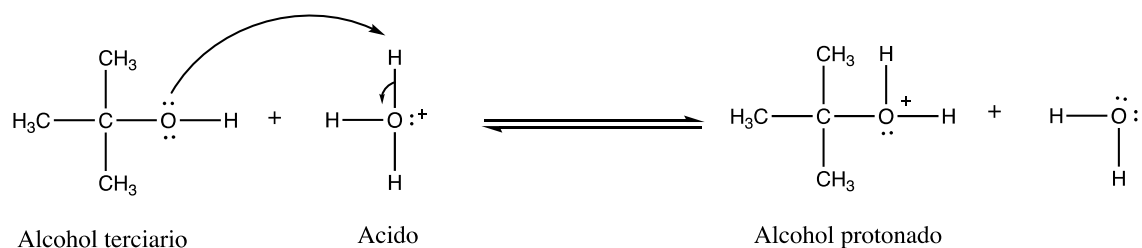


c. Alcoholes terciarios: son más fáciles de deshidratar y requiere condiciones extremadamente suaves, por ejemplo el alcohol terbutílico se deshidrata con ácido sulfúrico acuoso al 20% a 85⁰C.

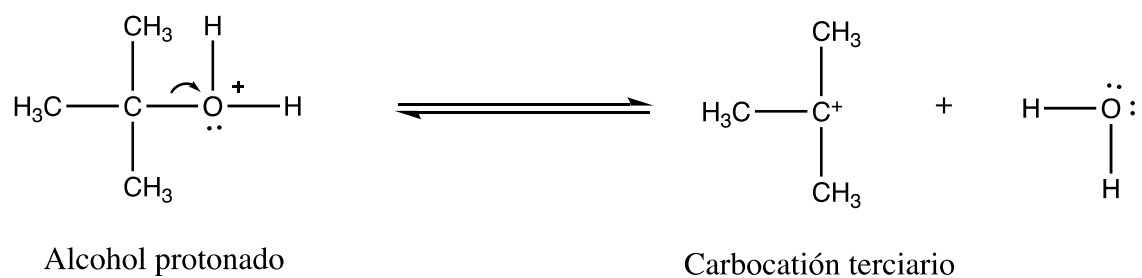


Mecanismo de reacción en la deshidratación de un alcohol terciario:

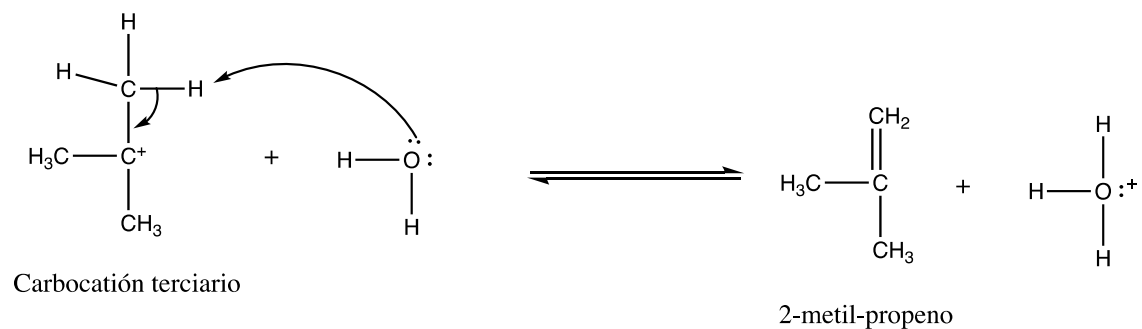
1. El mecanismo es una reacción E1, en este paso reacciona un ácido y una base. Se transfiere un protón del ácido a un par de electrones libres del alcohol, dando un alcohol protonado.



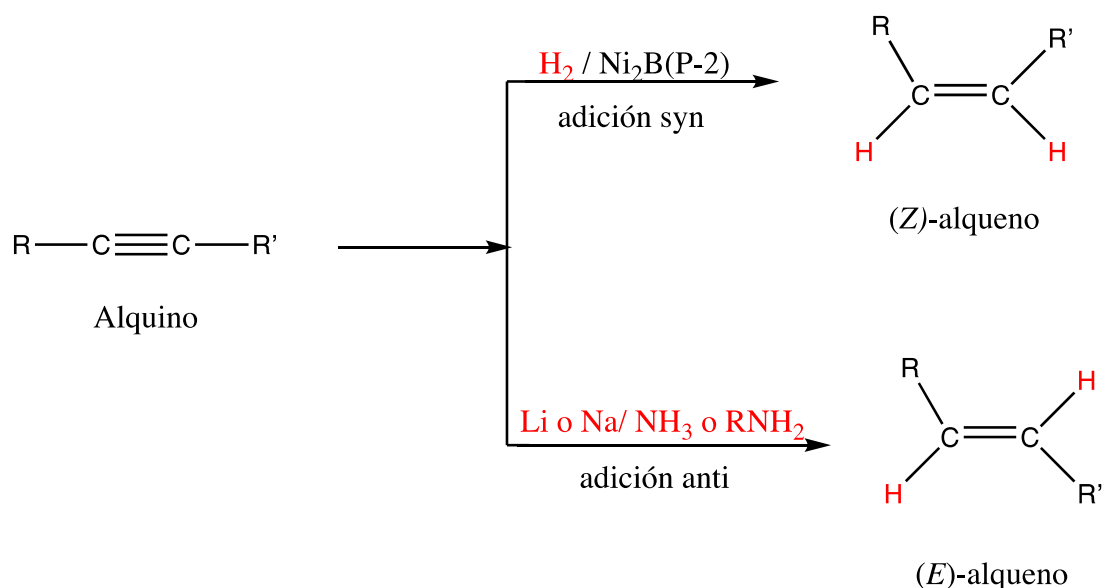
2. En este paso existe un rompimiento heterolítico del enlace carbono-oxígeno, y el grupo saliente es liberado (molécula de agua), formandose un carbocatión terciario muy estable.



3. Finalmente, el carbocatión le transfiere un protón a la molécula de agua, y el resultado es un alqueno y el ión hidronio.



Hidrogenación de alquinos:



3.1.7. Obtención industrial de etileno, propileno, buteno, complejos petroquímicos y su impacto industrial.

Etileno:

Es el compuesto insaturado más sencillo. En condiciones fisiológicas de temperatura y presiones un gas incoloro, de aroma similar al del éter etílico, más liviano que el aire, sumamente inflamable y volátil; muy hidrosoluble. El etileno, C_2H_4 .

La obtención industrial de etileno se lleva a cabo mediante la deshidrogenación del etano. Esta transformación es fuertemente endotérmica, es decir; requiere de calor para ocurrir. Por eso debe llevarse a cabo en hornos de pirolisis, a unos 1000°C . Esta alta temperatura produce el rompimiento de enlaces, así que la formación de etileno se ve acompañada de la creación de otros productos secundarios no deseados, que son separados posteriormente por destilación o absorción. Promueve la maduración de frutos. Por aumento en los niveles de enzimas hidrolíticas que ablandan el tejido, producen la hidrólisis de los productos almacenados, incrementan la velocidad de respiración y la pigmentación de los frutos. El etileno es un bloque de edificio extremadamente importante en la industria petroquímica.

Propileno:

La obtención del propileno C_3H_6 se lleva a cabo principalmente como subproducto junto con el etileno y otras olefinas. Bien mediante procesos de craqueo con vapor de hidrocarburos, bien en procesos de refinería. Unos de los métodos más utilizados para obtener el Propileno es la destilación a partir de G.L.P. (Gas Licuado de Petróleo) con una proporción mayoritaria de componentes livianos (Propano, Propileno, etc.). El proceso de destilación se compone de una serie de pasos que van eliminando los diferentes componentes no deseados hasta obtener Propileno.

1. Se “dulcifica” la mezcla en la Merichem en la cual se separan componentes tales como Anhídrido carbónico o Mercaptanos.
2. Se separan los componentes livianos en una columna de destilación “Deetanizadora”, tales como Metano, Etano o Nitrógeno. Después de esto llega el paso más complejo, que es el de separar el Propileno del Propano, los cuales poseen un peso específico muy similar, por lo tanto se necesita una columna de destilación “Splitter” muy larga con gran cantidad de platos y con un sistema muy complejo de reflujo de condensado.
3. Para finalizar, se eliminan los últimos componentes residuales, como Arsina, y se obtiene el Propileno listo para polimerizar.

Durante el proceso de craqueo con vapor de hidrocarburos, el propileno se separa por destilación de la fracción C3, compuesta por propano, propileno y otros componentes menores. En la torre C3, el propileno se separa por cabeza de la columna, mientras que por el fondo se separa una mezcla rica en propano. El tamaño de la columna varía según el grado de pureza buscando para el propileno.

Producción del propileno en refinería: En refinería, el propileno se obtiene principalmente como subproducto del craqueo catalítico en lecho fluido (FCC) de gasóleos. De nuevo, la producción depende del destino que se orienta la refinería.

Complejos petroquímicos y su impacto industrial:

Complejo petroquímico de La Cangrejera:

Se cubre la producción de algunos de los compuestos del diagrama de la figura 14, a saber; óxido de etileno, acetaldehído, etilén glicol y polietileno de baja densidad. Son múltiples los usos de estas sustancias: en fibras, películas, cables, tubos y láminas plásticas, cementos, cosméticos, desodorantes, fluidos para frenos, herbicidas, tintas, detergentes, líquidos para champús, telas de planchado.

Complejo petroquímico de Cosoleacaque:

Ubicado en Cosoleacaque, Veracruz. Inició operaciones en el año de 1962. Principalmente se produce Amoniaco y como producto secundario se obtiene Anhídrido Carbónico, los que se utilizan como materias primas en la industria de fertilizantes. Además, el Amoniaco se emplea en la fabricación de explosivos, fibras sintéticas, desengrasantes, etc., y el Anhídrido Carbónico.

Complejo petroquímico Morelos:

Los productos de este complejo constituyen una materia prima para la industria procesadora y transformadora de fibras sintéticas, envases de plástico, cremas, tuberías, solventes, pinturas, esmaltes, entre otros. El polietileno de baja densidad se utiliza principalmente para empaques y fármacos. El polietileno de alta densidad se utiliza para elaborar infinidad de artículos plásticos para uso doméstico y automotriz.

Complejo petroquímico Pajaritos:

Se producen productos petroquímicos derivados del etileno y el cloro. El Cloruro de vinilo también es un derivado de Etileno, sólo que éste presenta la característica de ser un derivado clorado, sirve para fabricar PVC (Policloruro de Vinilo) que se utiliza para tuberías, juguetes, material médico como jeringas, entre otros. Etileno, óxido de etileno y cloruro de vinilo.

Complejo petroquímico de Tula:

En este complejo petroquímico se produce acrilonitrilo, que se utiliza para piezas automotrices, de teléfonos, interiores de refrigeradores, paneles y juguetes, sellos, empaques, protectores para tubería, diafragmas para bombas, retenes, deflectores, mangueras para aceite y gasolina, rodillos para imprentas, suelas y tacones para calzado industrial y tapones para envases.

Complejo petroquímico Independencia:

Se localiza en San Martín Texmelucan, Puebla, está enfocado a la producción de metanol y acrilonitrilo. Metanol: materia prima para manufactura de proteínas sintéticas por fermentación continua, malatión, palatión metílico, salicilato de metilo, acetato de metilo, propionato de metilo, benzoato de metilo, antidetonante en la gasolina Magna sin acrilonitrilo: fibra sintética utilizada en la confección de ropa.

Los combustibles causan contaminación tanto al usarlos como al producirlos y transportarlos. Uno de los problemas más estudiados en la actualidad es el que surge de la inmensa cantidad de CO₂ que estamos emitiendo a la atmósfera al quemar los combustibles fósiles. Como estudiamos con detalle, este gas tiene un importante efecto invernadero y se podría estar provocando un calentamiento global de todo el planeta con cambios en el clima que podrían ser catastróficos. Otro impacto negativo asociado a la quema de petróleo y gas natural es la lluvia ácida, en este caso no tanto por la producción de óxidos de azufre, como en el caso del carbón, sino sobre todo por la producción de óxidos de nitrógeno. Los daños derivados de la producción y el transporte se producen sobre todo por los vertidos de petróleo, accidentales o no, y por el trabajo en las refinerías.

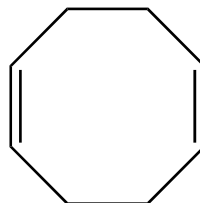
3.1.8. Clasificación de dienos

Un hidrocarburo que contiene dos dobles enlaces se llama dieno, un polidieno tiene más de dos. La relación entre los enlaces puede describirse como ***aislada***, ***conjugada*** o ***acumulada***.

Un dieno aislado es aquel que tiene dos enlaces dobles carbono-carbono separados entre sí por uno o más átomos de carbono con hibridación sp^3 . El 1,4-pentadieno y el 1,5-ciclooctadieno tienen dobles enlaces aislados.



1,4-pentadieno

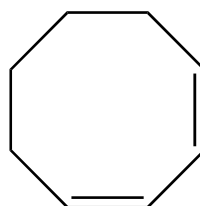


1,5-ciclooctadieno

Los dienos conjugados, son aquellos en que los enlaces dobles carbono-carbono están conectados entre sí por un enlace sencillo. El 1,3-pentadieno y el 1,3-ciclooctadieno tienen enlaces conjugados.

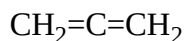


1,3-pentadieno



1,3-ciclooctadieno

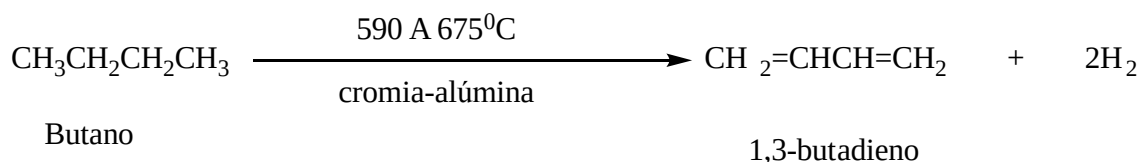
Los dienos acumulados, son aquellos en que un átomo de carbono es común a dos enlaces dobles carbono-carbono. El dieno acumulado más simple es 1,2-propadieno, también llamado *aleno*, y los compuestos de esta clase por lo general se conocen como *alenos*.



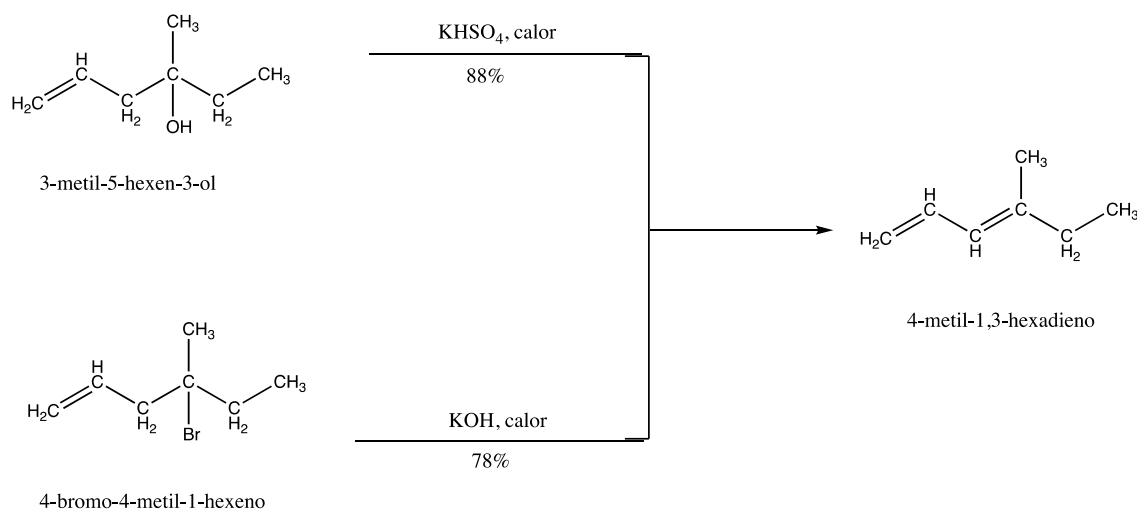
1,2-propadieno

3.1.9. Obtención de dienos.

El 1,3-butadieno se produce industrialmente a gran escala para la síntesis de polímeros. Uno de los procesos más usados es la deshidrogenación térmica de butano sobre un catalizador.

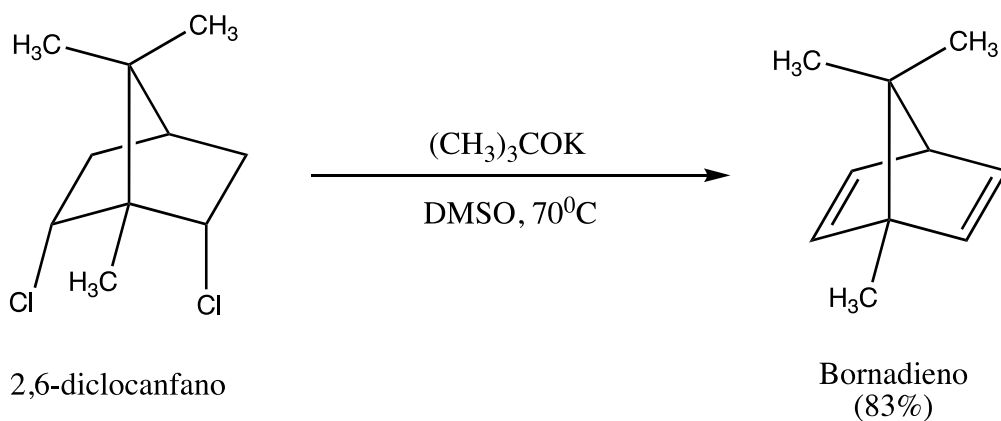


La síntesis de laboratorio puede lograrse por reacciones de eliminación de dioles, alcoholes insaturados y haluros de alquilo. En los ejemplos siguientes, el dieno conjugado se produce con un alto rendimiento, aun cuando también es posible un dieno aislado.



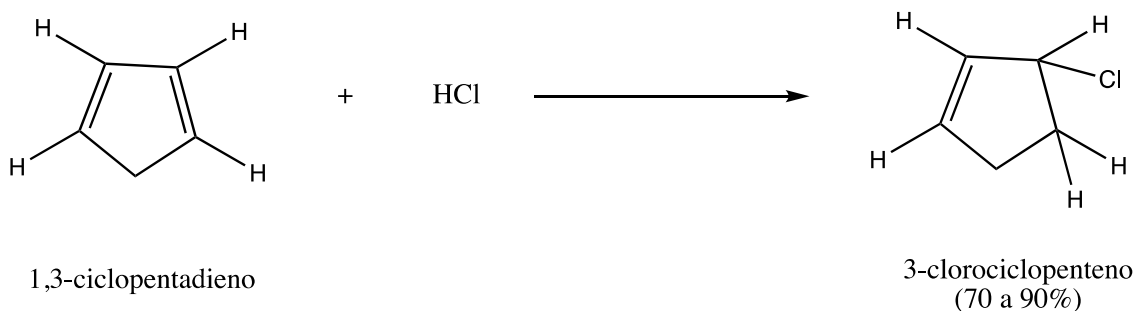
En las secciones se vió, que las deshidrataciones y deshidrohalogenaciones de manera típica son regioselectivas en la dirección que conduce al enlace doble más estable. Los dienos conjugados son más estables que los dienos aislados y se forman más rápido por medio de un estado de transición de menor energía.

Los dienos con enlaces dobles aislados pueden formarse cuando la estructura del halogenuro de alquilo no permite la formación de un dieno conjugado.



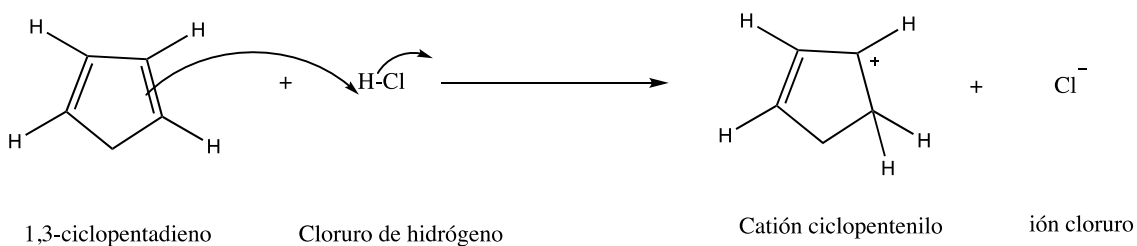
3.1.10. Reacciones de adición de dienos

La adición electrofílica es la reacción característica de los alquenos, y los dienos conjugados experimentan adición con los mismos electrófilos que reaccionan con los alquenos, por mecanismos similares. El cloruro de hidrógeno se adiciona al dieno 1,3-ciclopentadieno para formar 3-cloropenteno. El mecanismo es similar al de la sección 3.1.5.1.

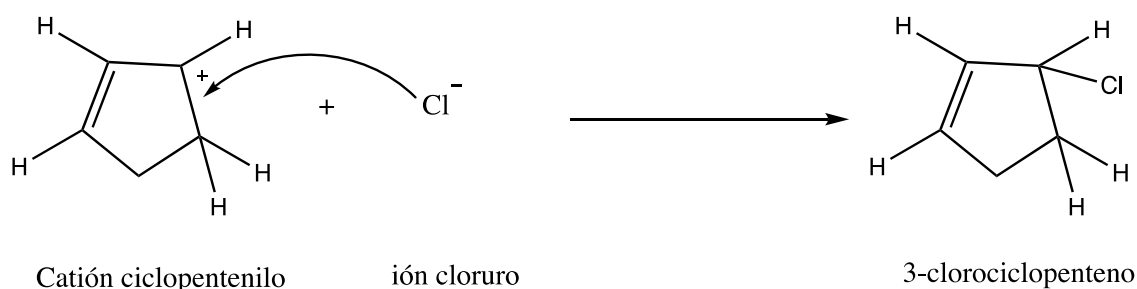


Mecanismo:

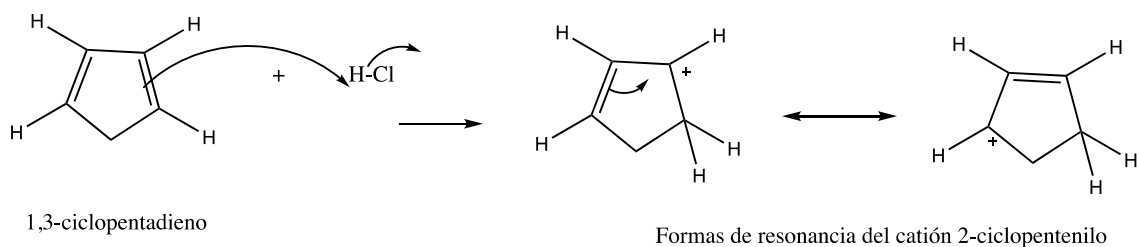
1. Un protón es transferido del HCl a un carbono del extremo del sistema del dieno para formar un carbocatión alílico.



2. El ión cloruro actúa como nucleófilo y se une al carbono con carga positiva del carbocatión.

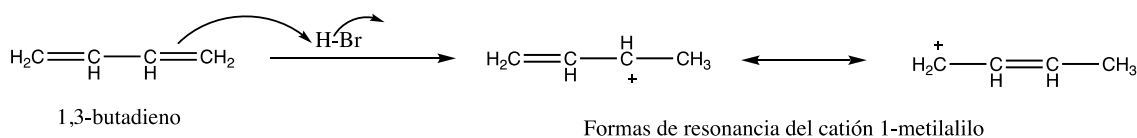


Como en los alquenos, la regioselectividad de la adición electrofílica a dienos conjugados se rige por la estabilidad del carbocatión resultante.

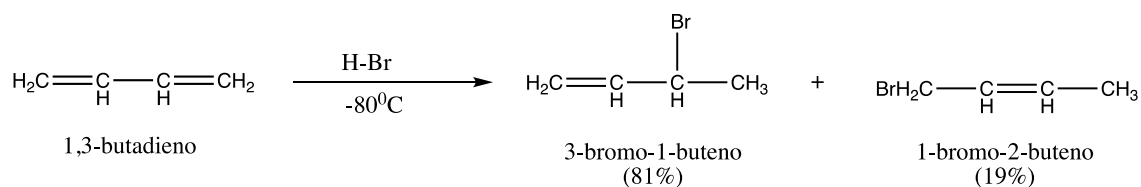


Ambas formas de resonancia del carbocatión alílico del 1,3-ciclopentadieno son equivalentes y, por lo tanto, el ataque por el ión cloruro en cualquiera de los carbonos que comparten la carga positiva forma el mismo producto, 3-clorociclopenteno.

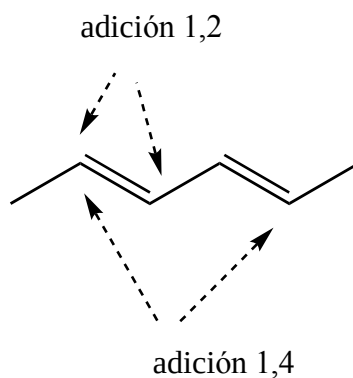
Esto no sucede con el 1,3-butadieno. La protonación del dieno es regioespecífica para el carbono final, pero las dos formas de resonancia del carbocatión alílico resultante no son equivalentes.



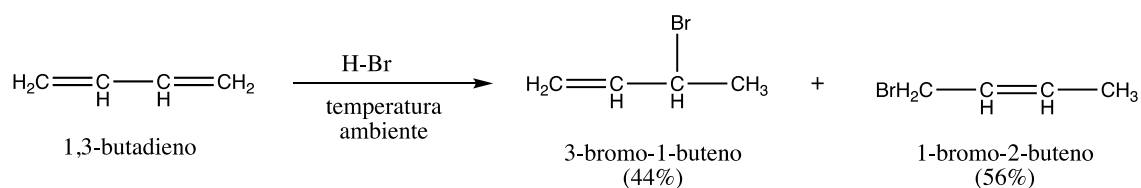
En consecuencia, se forma una mezcla de dos bromuros alílicos regioisoméricos cuando el HBr se adiciona al 1,3-butadieno.



Ambos productos se forman a partir del mismo carbocatión alílico. El producto principal corresponde a la adición a C-1 del 1,3-butadieno y el bromo al C-2. Este modo de adición se llama **adición 1,2** (adición directa). El producto menor tiene el protón y el bromuro en C-1 y C-4, respectivamente y, por lo tanto, se forma por **adición 1,4** (adición conjugada). A -800C el producto de la adición 1,2 predomina porque se forma más rápido que el producto de la adición 1,4. La distribución del producto está regida por **control cinético**.



A temperatura ambiente, se observa una proporción de productos muy diferente. Bajo estas condiciones predomina el producto de la adición 1,4.



Adición de halógenos a dienos:

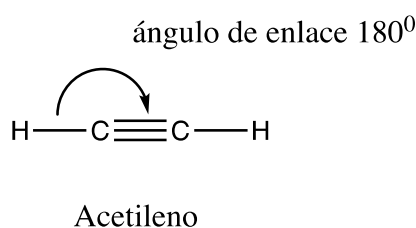
Cuando el 1,3-butadieno reacciona con cloro o bromo se obtienen mezclas de los productos de adiciones 1,2 y 1,4. La tendencia a la adición conjugada es pronunciada, y se generan enlaces dobles **E** casi en forma exclusiva.

La reacción Diels-Alder es **estereoespecífica**. Los sustituyentes que son *cis* en el dienófilo permanecen *cis* en el producto; los sustituyentes que son *trans* en el dienófilo permanecen *trans* en el producto.

3.2. Alquinos

Un alquino es un hidrocarburo que contiene un enlace triple carbono-carbono; el acetileno, C_2H_2 , el alquino más sencillo, fue en ciertas ocasiones ampliamente utilizado en la industria como materia prima para la preparación de acetaldehído, ácido acético, cloruro de vinilo y otras sustancias químicas producidas en grandes volúmenes. El acetileno sigue utilizándose en la preparación de polímeros acrílicos, pero probablemente es mejor conocido como el gas que se quema a altas temperaturas en los sopletes de oxiacetileno.

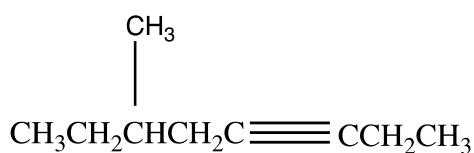
El triple enlace carbono-carbono resulta de la interacción entre dos átomos de carbono de hibridación *sp*. Los dos orbitales híbridos *sp* del carbono permanecen en un ángulo de 180° uno con respecto del otro a lo largo de un eje perpendicular a los ejes de los dos orbitales sin hibridar $2p_y$ y $2p_z$. Cuando dos carbonos con hibridación *sp* se aproximan entre sí, se forman un enlace σ *sp-sp* y dos enlaces π *p-p*. Los dos orbitales restantes forman enlaces con los otros átomos en un ángulo de 180° del enlace carbono-carbono, por tanto, el acetileno es una molécula lineal con los ángulos del enlace de 180° y una longitud de enlace del triple enlace carbono-carbono de 120 pm.



3.2.1. Nomenclatura de alquinos

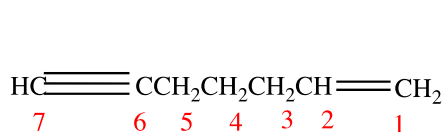
La nomenclatura de los alquinos sigue las reglas generales para hidrocarburos tratadas en la sección 2.1 y 3.1.1. Se utiliza el sufijo *-ino*, y la posición del enlace triple se indica dando el número del primer carbono del alquino en la cadena. La numeración de

la cadena principal comienza en el extremo más cercano al enlace triple, por lo que este recibe un número lo más bajo posible.

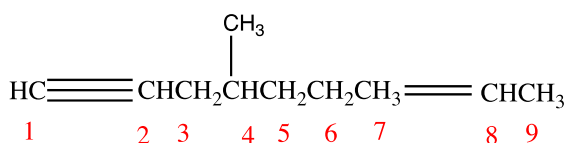


6-metil-3-octino
(6-metiloct-3-ino)

Los compuestos con más de un triple enlace se llaman *diinos*, *triinos* y así sucesivamente; los compuestos que contienen enlaces doble y triples se llaman *eninos*. La numeración de una cadena de enino comienza desde el exterior más cercano al primer enlace múltiple, ya sea doble o triple. Cuando hay una opción de numeración, los enlaces dobles reciben números menores que los enlaces triples, por ejemplo:



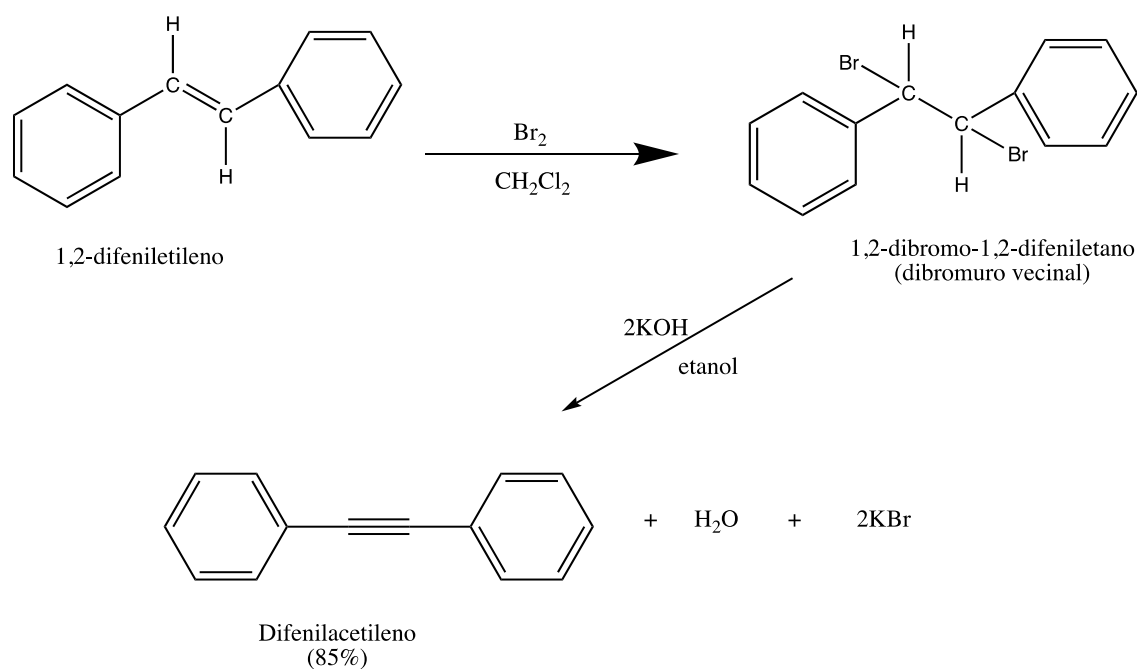
1-hepten-6-ino
(Hept-1-en-6-ino)



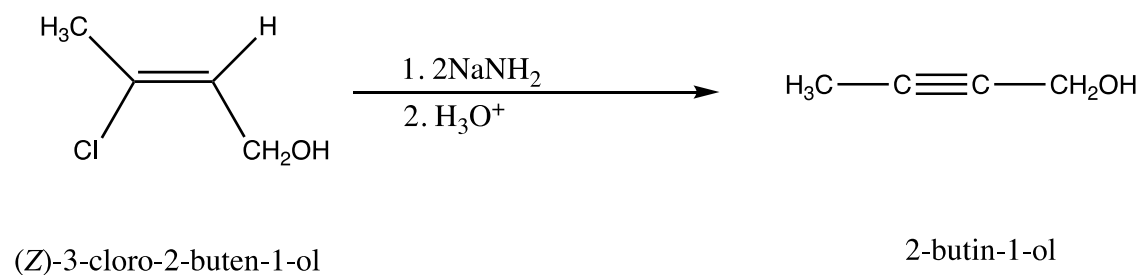
4-metil-7-nonen-1-ino
(4-metilnon-7-en-1-ino)

3.2.2. Obtención de alquinos

Los alquinos pueden prepararse a través de eliminación de haluros de alquilo HX, casi de igual manera que los alquenos. El tratamiento de un 1,2-dihaloalcano (dihalo *vecinal*) con una base fuerte en exceso como KOH o NaNH₂ resulta en una eliminación doble de HX y la formación de un alquino. Al igual que con la eliminación de HX para formar un alqueno. Los dihaluros vecinales necesarios están fácilmente disponibles por sí mismos por la adición de Br₂ o Cl₂ a alquenos, por tanto, la secuencia general de halogenación/deshidrohalogenación permite ir de un alqueno a un alquino; por ejemplo, el difeniletileno se convierte por la reacción con Br₂ y el tratamiento subsecuente con una base.



La deshidrohalogenación tiene lugar a un halogenuro vinílico intermediario, lo cual sugiere que los haluros vinílicos dan por si mismos alquinos cuando son tratados con una base fuerte.



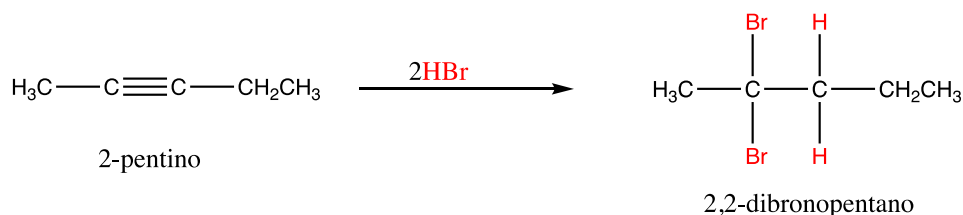
3.2.3. Principales reacciones de alquinos

Adición de halogenuros de alquilo (HX) y halógenos (X_2):

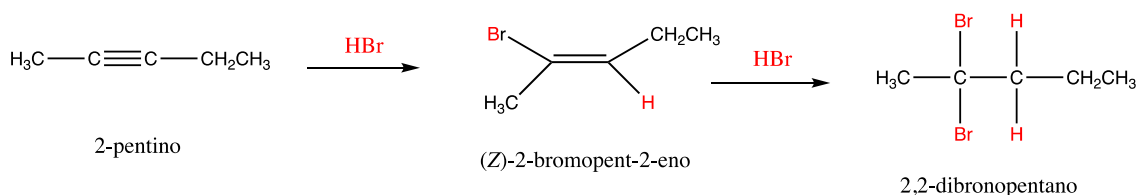
Los electrófilos se someten a reacciones de adición con alquinos similar a reacciones con alquenos; por ejemplo considere la reacción de alquinos con HX. La reacción con frecuencia puede detenerse después de la adición de 1 equivalente de HX,

pero con un exceso de HX genera un dihaluro como producto; por ejemplo, la reacción de 1-hexino con 2 equivalentes de HBr produce 2,2-dibromo hexano. Como los siguientes ejemplos indican, la regioquímica de la adición sigue la regla de Markovnikov: el halógeno se adiciona al carbono más sustituido del enlace del alquino y el hidrogeno se adiciona al carbono menos sustituido; normalmente, aunque no siempre, resulta en el producto estereoquímica trans de H y X.

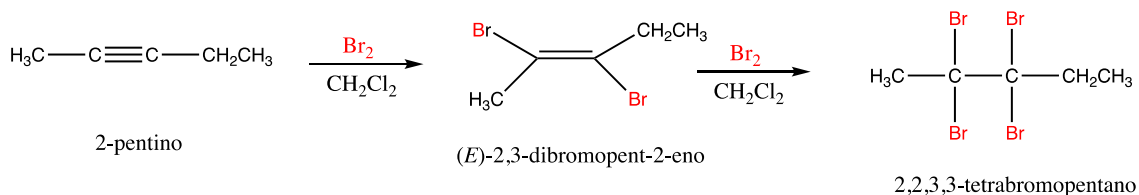
Reacción general:



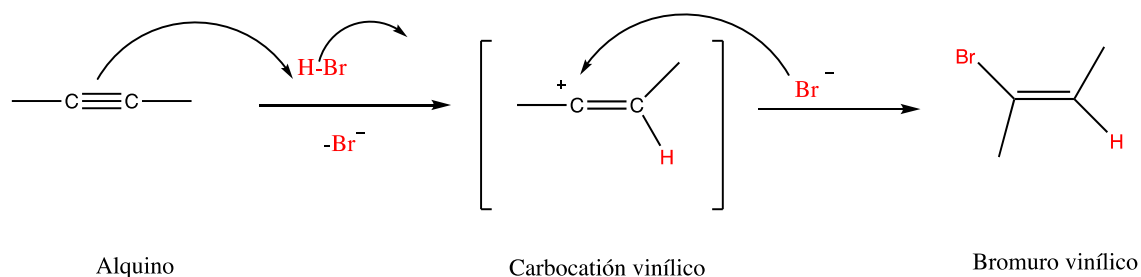
Formación del intermediario (halogenuro de alqueno):



La reacción de bromo o cloro a alquinos da productos de adición y resulta estereoquímica trans.

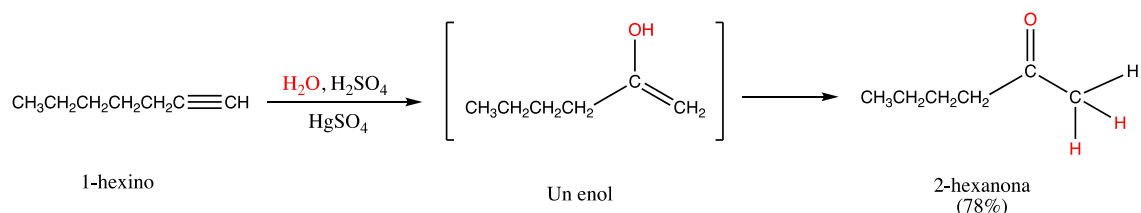


En el mecanismo de reacción de la adición de HBr al alquino s forma un carbocatión vinílico como intermediario.



Hidratación de alquinos catalizada con mercurio(II):

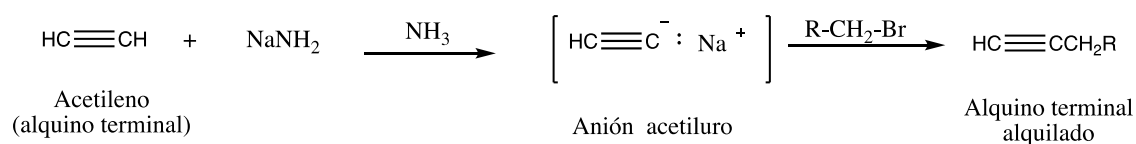
Los alquinos no reaccionan directamente con ácido acuoso pero se hidratan con facilidad en presencia de sulfato de mercurio II como un catalizador (ácido de Lewis). La reacción ocurre con regioquímica de Markovnikov: el grupo OH se adiciona al carbono más sustituido y el H se une al menos sustituido.



Hidroboración-oxidación de alquinos:

El borano se añade rápidamente a un alquino al igual de como lo hace a un alqueno, y el borano vinílico resultante puede oxidarse con H_2O_2 para producir un enol. La tautomerización da una acetona o un aldehído, dependiendo de la estructura del reactivo (alquino). Si el reactivo es un alquino interno, da como producto una cetona, si es un alquino terminal el resultado es un aldehído. El alquino terminal experimenta dos adiciones, dando un intermediario doblemente hidroborado. La adición con H_2O_2 a pH 8 reemplaza ambos átomos de boro por oxígeno y genera el aldehído.

Debido a su generalidad, la alquilación del acetiluro es un método excelente para la preparación de alquinos sustituidos a partir de precursores más sencillos.



3.2.4. Obtención industrial del acetileno y su impacto industrial

El acetileno o etino es el alquino más sencillo. Es un gas, altamente inflamable, un poco más ligero que el aire e incoloro. Produce una llama de hasta 3000 °C, una de las temperaturas de combustión más altas conocidas, superada solamente por la del hidrógeno atómico (3400–4000 °C).

En petroquímica se obtiene el acetileno por quenching (el enfriamiento rápido) de una llama de gas natural o de fracciones volátiles del petróleo con aceites de elevado punto de ebullición. El gas es utilizado directamente en planta como producto de partida en síntesis. Un proceso alternativo de síntesis, más apto para el laboratorio, es la reacción de agua con carburo cálcico (CaC_2); se forma hidróxido de calcio y acetileno, el gas formado en esta reacción a menudo tiene un olor característico a ajo debido a trazas de fosfina que se forman del fosfuro cálcico presente como impureza.



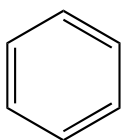
El acetileno se utilizaba como fuente de iluminación y de calor. En la vida diaria el acetileno es conocido como gas utilizado en equipos de soldadura debido a las elevadas temperaturas (hasta 3000 °C) que alcanzan las mezclas de acetileno y oxígeno en su combustión.

El acetileno es además un producto de partida importante en la industria química. Hasta la segunda guerra mundial una buena parte de los procesos de síntesis se basaron en el acetileno. Hoy en día pierde cada vez más en importancia debido a los elevados costes energéticos de su generación.⁴

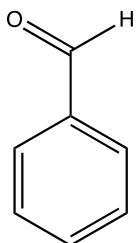
Capítulo IV

IV. Compuestos aromáticos.

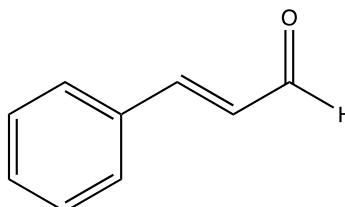
La palabra aromático implica una agradable sensación de placer, como el aroma fresco del café preparado por las mañanas, o la canela quemada. En los inicios de la química orgánica, la palabra *aromático*, se empleaba para describir las sustancias fragantes como el benzaldehído (de las cerezas, los duraznos y las almendras), el tolueno (del bálsamo de Tolú) y el benceno (del destilado del carbón). Sin embargo, pronto se comprobó que las sustancias agrupadas como aromáticas diferían de la mayor parte de los otros compuestos orgánicos en su comportamiento. Las siguientes estructuras químicas, son ejemplos de compuestos aromáticos incluyendo la estructura del benceno.⁵



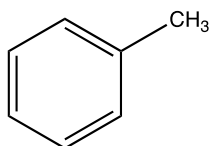
Benceno



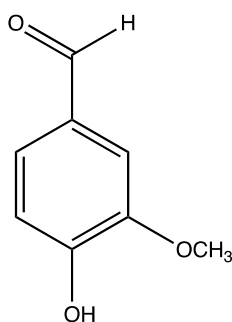
Benzaldehído
(aceite de almendras)



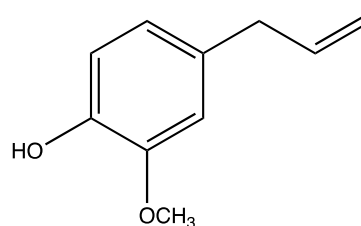
Cinnamalaldehído
(aceite de canela)



Tolueno



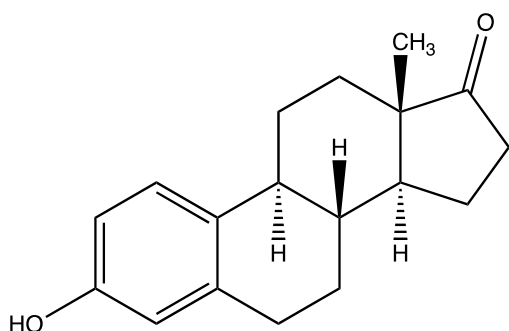
Vainillina
(aceite de vainilla)



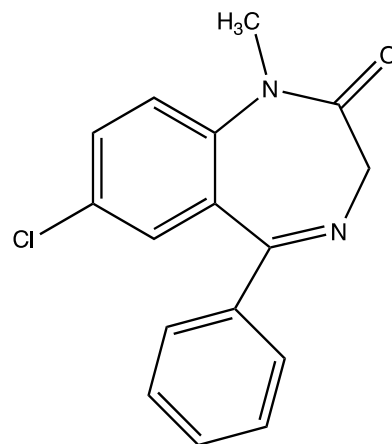
Eugenol
(aceite de clavos)

Actualmente empleamos la palabra aromático, a la clase de compuestos que contienen anillos de seis miembros altamente insaturados semejantes al benceno. Esta familia de compuestos muestra un comportamiento químico un poco diferente al de los compuestos alifáticos. Los químicos, a principios del siglo XIX estaban en lo correcto acerca de que hay diferencias químicas entre los compuestos aromáticos y los otros, pero se ha perdido la asociación de aromaticidad con fragancia.

Una serie de compuestos de gran importancia biológica son en parte aromáticos, como la hormona femenina llamada estrona (de la familia de los esteroides), y fármacos como el diazepam (valium) derivado de la 1,4-benzodiazepina con propiedades ansiolíticas, anticonvulsivas.⁵



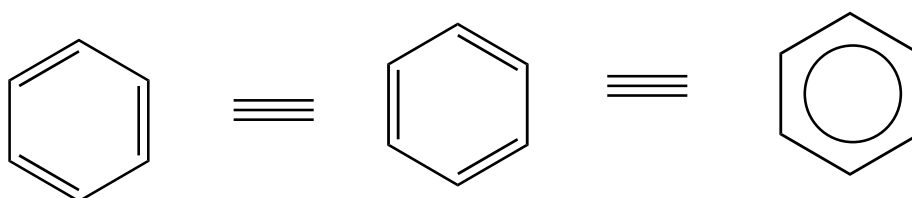
Estrona



Diazepam

4.1. Aromaticidad, antiaromaticidad y no aromáticos

Listemos las características del benceno y, por extensión, acerca de otras moléculas aromáticas parecidas al benceno.

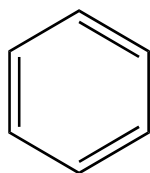


1. El benceno es cíclico y conjugado.
2. El benceno es inusualmente estable, teniendo un calor de hidrogenación de -206 kJ/mol, por lo tanto es 150 kJ/mol menos negativo de lo que podría esperarse para un trieno cíclico conjugado.
3. El benceno es plano y tiene la forma de un hexágono regular. Todos los ángulos de enlace son de 120° , todos los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y todas las longitudes de enlace carbono-carbono son de 139 pm.
4. El benceno experimenta reacciones de sustitución que retienen la conjugación cíclica en lugar de reacciones de adición electrofílica que destruirían la conjugación.

5. El benceno es un híbrido de resonancia cuya estructura es intermedia entre dos estructuras de enlace-línea.

La lista anterior nos provee una buena descripción del benceno y de otras moléculas aromáticas, pero no es suficiente. Se necesita algo más, la llamada **regla de Hückel $4n + 2$** , para completar una descripción de la aromaticidad. De acuerdo con la teoría ideada por el físico alemán Erich Hückel en 1931, una molécula es **aromática** solo si tiene un sistema de conjugación monocíclico plano y si contiene un total de **$4n+2$** electrones π , donde n es un número entero ($n= 0,1, 2, 3, \dots$). En otras palabras, solo pueden ser **aromáticas** las moléculas con 2, 6, 10, 14, 18, electrones π . Las moléculas con **$4n$** electrones π (4, 8, 12, 16, ...) no pueden ser aromáticas, aun cuando pueden ser cíclicas, planas y aparentemente conjugadas. De hecho, se dice que las moléculas conjugadas planas con **$4n$** electrones π son **antiaromáticas**, debido a que la deslocalización de sus electrones π llevan a su desestabilización. Observemos varios ejemplos para ver cómo funciona la regla de Hückel.^{3,4,5}

El **benceno**, tiene seis electrones π ($4n + 2 = 6$, cuando $n= 1$) y es **aromático**.

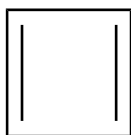


Benceno

Tres enlaces dobles
seis electrones π

$$\begin{aligned}4n+2 &= 6 \\4n &= 4 \\n &= 1\end{aligned}$$

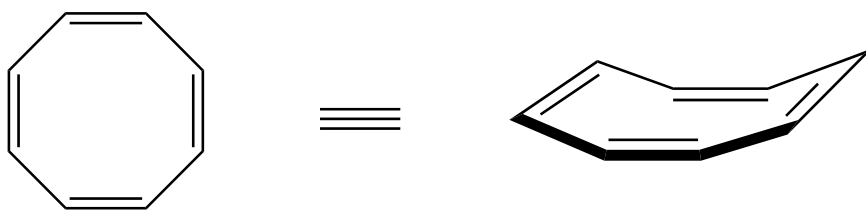
El **ciclobutadieno**, tiene cuatro electrones π y es **antiaromático**. Los electrones π se localizan en los dobles enlaces en lugar de deslocalizarse alrededor del anillo.



Ciclobutadieno

Dos enlaces dobles
cuatro electrones π

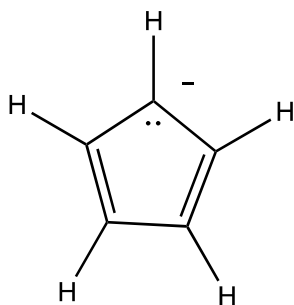
El **ciclooctatetraeno**, tiene ocho electrones π y **no es aromático**. Los electrones π se deslocalizan en los cuatro enlaces dobles en lugar de deslocalizarse alrededor del anillo, y la molécula tiene forma de cubo en vez de plana



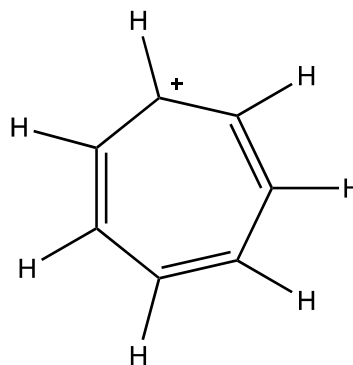
Ciclooctatetraeno

Cuatro enlaces dobles
ocho electrones p , y no es molécula plana

De acuerdo a los criterios de Hückel para la aromaticidad, una molécula debe ser cíclica, conjugada (esto es, ser casi plana y tener un orbital p en cada carbono) y tener $4n+2$ electrones π . Nada en esta definición dice que el número de orbitales p y que el número de electrones π en esos orbitales debe ser el mismo. De hecho, pueden ser diferentes; la regla $4n+2$ es ampliamente aplicable a varios tipos de moléculas y iones, no solo para hidrocarburos neutros; por ejemplo, el anión ciclopentadienilo y el catión cicloheptatrienilo son aromáticos.



Anión ciclopentadienilo



Catión cicloheptatrienilo

El ciclopentadieno por sí solo no es aromático debido a que no es completamente conjugado. El carbono del $-\text{CH}_2-$ en el anillo tiene hibridación sp^3 , por tanto impide la conjugación cíclica completa. Ahora, imagine que eliminamos un hidrógeno del grupo saturado CH_2 de tal manera que el carbono tenga hibridación sp^2 .

La especie resultante tendría cinco orbitales p , uno en cada uno de los cinco carbonos y sería completamente conjugada.

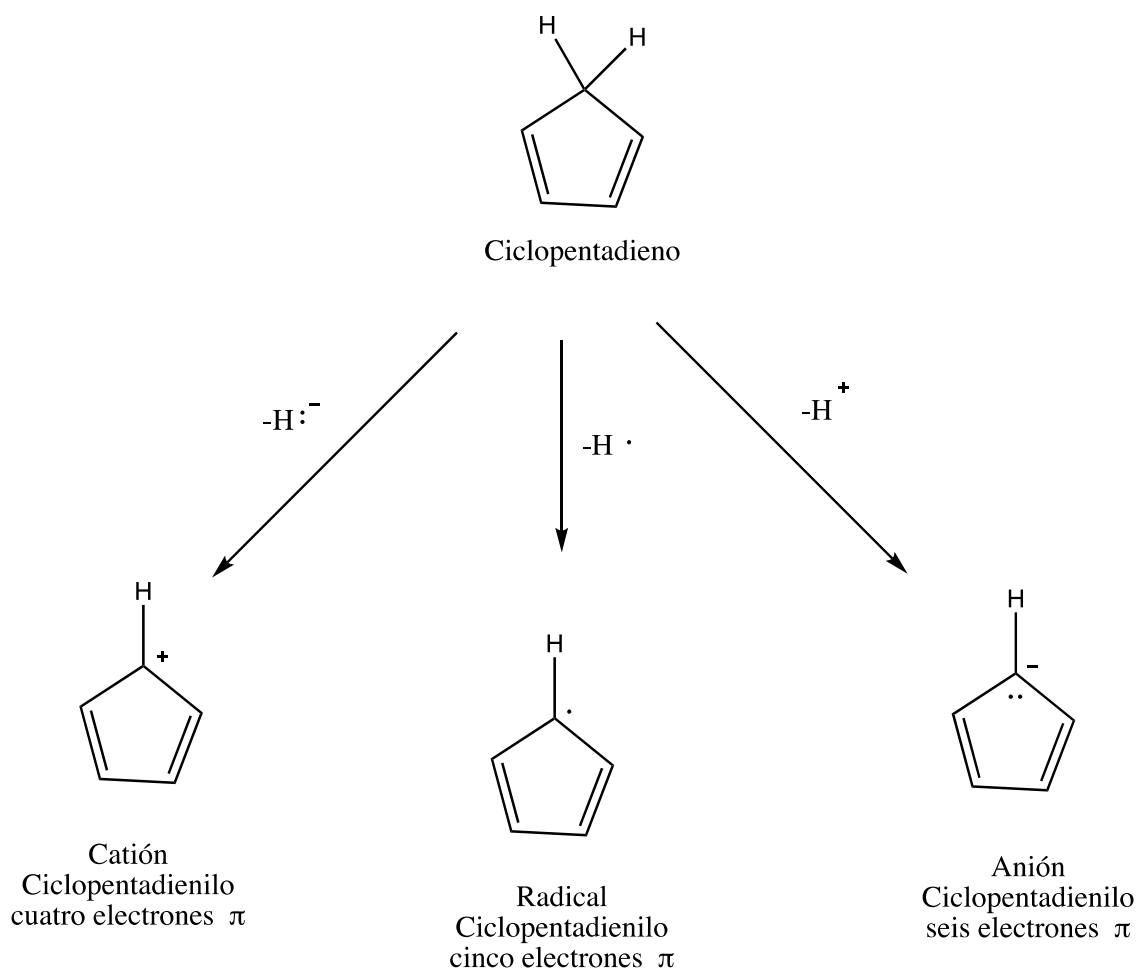


Figura 12. Formas del ciclopentadieno al eliminarse un hidrógeno.

Como muestra la figura 12, existen tres formas en la que podría eliminarse el hidrógeno:

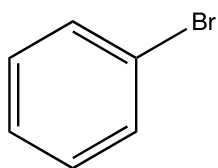
1. Podemos eliminar al átomo de hidrógeno y ambos electrones ($H:^-$) del enlace C-H, dejando un catión ciclopentadienilo.
2. Podemos eliminar el hidrógeno y un electrón ($H\cdot$) del enlace C-H, dejando un radical ciclopentadienilo.
3. Podemos eliminar un ión hidrógeno sin electrones (H^+), dejando un anión ciclopentadienilo.

Aunque se puedan dibujar cinco estructuras resonantes equivalentes para las tres especies, la regla de Hückel pronostica que solo el anión con seis electrones π debe ser

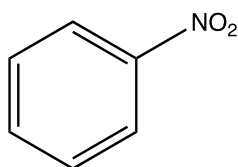
aromático. Se pronostica que el radical ciclopentadienilo con cinco electrones π y el carbocatión ciclopentadienilo con cuatro electrones π son inestables y antiaromáticos.

4.2. Nomenclatura de compuestos aromáticos

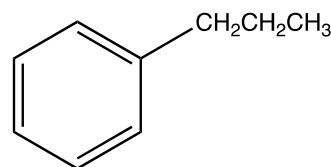
Los bencenos monosustituídos se nombran sistemáticamente de la misma manera que otros hidrocarburos, con **benceno** como nombre principal.



Bromobenceno



Nitrobenceno

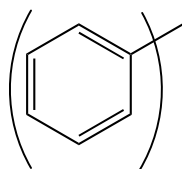


Propilbenceno

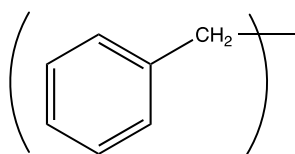
Algunas veces se refiere a los bencenos sustituidos por alquilo como **arenos** y se nombran de diferentes maneras dependiendo del tamaño del grupo alquilo.

1. Si el sustituyente es menor que el anillo (seis carbonos o menos), se nombra al areno como un benceno sustituido.
2. Si el sustituyente alquilo es mayor que el anillo (siete o más carbonos), se nombra al compuesto como un alcano sustituido por fenilo.

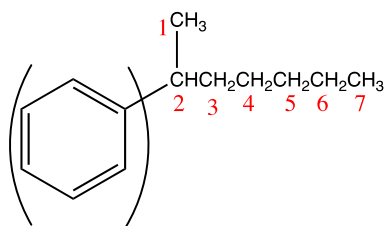
El nombre fenilo, algunas veces abreviado como Ph o Φ (del griego fi), se utiliza para el grupo $-\text{C}_6\text{H}_5$ cuando se considera como sustituyente el anillo de benceno. La palabra se deriva del griego *pheno* (llevo la luz) en conmemoración del descubrimiento del benceno por Michael Faraday en 1825, a partir del residuo aceitoso dejado por el gas alumbrante utilizado en las lámparas de las calles de Londres. Además, se utiliza el nombre **bencilo** para el grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$.



Grupo fenilo



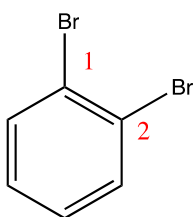
Grupo bencilo



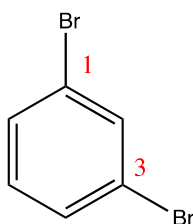
2-fenilheptano

El número de carbonos de la cadena alifática es mayor que el número de carbonos en el anillo.

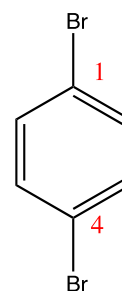
3. Se nombran a los bencenos disustituídos utilizando uno de los prefijos **orto-** (*o*), **meta-** (*m*) o **para-** (*p*). Un benceno orto-disustituído tiene sus dos sustituyentes en una relación 1,2 en el anillo, un benceno meta-disustituído tiene sus dos sustituyentes en una relación 1,3 en el anillo, y un benceno para-disustituído tiene sus dos sustituyentes en una relación 1,4 en el anillo.



orto-dibromobenceno
(1,2 disustituído)



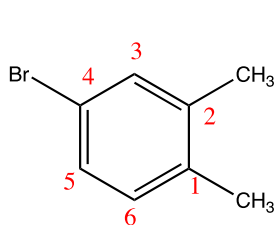
meta-dibromobenceno
(1,3 disustituído)



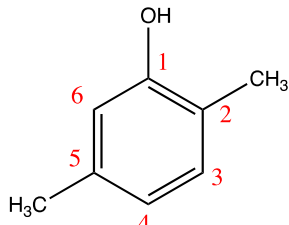
para-dibromobenceno
(1,4 disustituído)

4. Al igual que con los cicloalcanos, se nombran a los bencenos con más de dos sustituyentes escogiendo un punto de unión como carbono 1 y numerando los sustituyentes en el anillo de tal manera que el segundo sustituyente tenga un número lo más bajo posible. Si sigue existiendo la ambigüedad, numere de tal manera que el

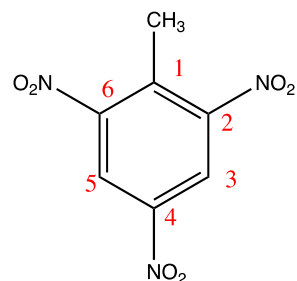
tercero o cuarto sustituyente tenga un número lo más bajo posible, hasta que se encuentre un punto de diferencia. Los sustituyentes se listan alfabéticamente cuando se escribe el nombre.



4-bromo-1,2-dimetilbenceno



2,5-dimetilfenol



2,4,6-trinitrotolueno (TNT)

Tabla 6. Nombres comunes de algunos compuestos aromáticos.

Estructura	Nombre	Estructura	Nombre
	Tolueno (pe. 111 ⁰ C)		Benzaldehído (pe. 178 ⁰ C)
	Fenol (pe. 43 ⁰ C)		Acido benzoico (pe. 122 ⁰ C)
	Anilina (pe. 184 ⁰ C)		<i>orto</i> -xileno (pe. 144 ⁰ C)
	Acetofenona (pe. 21 ⁰ C)		Estireno (pe. 1451 ⁰ C)

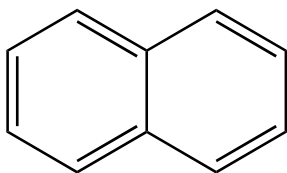
4.3. Propiedades físicas del benceno y benceno sustituidos

En general, los arenos se asemejan a otros hidrocarburos en sus propiedades físicas. Son no polares, insolubles en agua y menos densos que el agua. En ausencia de sustituyentes polares, las fuerzas intermoleculares son débiles y se limitan a atracciones de Van de Waals del tipo dipolo inducido-dipolo inducido.

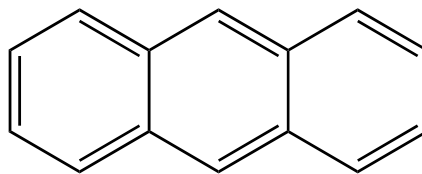
Son solubles en disolventes no polares, como el éter, el tetracloruro de carbono, el éter de petróleo, etc., sus puntos de ebullición aumentan conforme se incrementa su peso molecular. Los puntos de fusión no dependen únicamente del peso molecular, sino también de la estructura química. La relación que existe, entre la estructura y los puntos de fusión, es muy compleja, sin embargo se observa que, entre los isómeros disustituidos del benceno, los isómeros para, que son los más simétricos, generalmente funden a temperaturas más elevadas y son menos solubles, debido a que tanto en la disolución como en la fusión, se tienen que vencer las fuerzas de atracción intermoleculares y, entre más simétrico sea un compuesto, se ajusta mejor a la red. La introducción de un grupo metilo a la molécula de benceno, provoca un abatimiento del punto de fusión desde 5 a -95°C .

El benceno y los derivados del benceno que contienen hasta 10 o 12 átomos de carbono son generalmente líquidos, y los que tienen más de 12 átomos de carbono, son generalmente sólidos.

Los compuestos aromáticos que tienen varios anillos bencénicos, como el naftaleno, y antraceno, son sólidos.



Naftaleno



Antraceno

Tabla 7. Propiedades físicas de algunos hidrocarburos aromáticos.

Compuesto	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Densidad
Benceno	5.5	80	0.879
Tolueno	-95	111	0.866
Etilbenceno	-95	136	0.867
<i>o</i> -xileno	-25	144	0.880
<i>m</i> -xileno	-48	139	0.864
<i>p</i> -xileno	13	138	0.861
Naftaleno	80	218	1.145
Antraceno	216	340	1.25

4.4. Obtención industrial de: benceno, tolueno, xilenos, estireno, cumeno y su impacto industrial.

Los hidrocarburos aromáticos simples se usan como materia prima para la elaboración de los hidrocarburos más complejos y sus dos fuentes principales son el carbón (o hulla) y el petróleo. El carbón es una sustancia mineral constituida por anillos del tipo benceno unidos entre sí. Cuando se calienta a 1000°C en la molécula de Hulla ocurre desintegración térmica (pirólisis) y destila una mezcla de hidrocarburos volátiles denominada alquitrán de hulla. Cuando se destila esta mezcla se obtiene benceno, Xileno, Tolueno, Naftaleno, y una variedad de compuestos orgánicos.⁹ Al igual que cuando se calienta la hulla en ausencia de aire se descompone dando tres productos principales que son: gas de coquería, alquitrán de hulla y el coque.

El gas de coquerías está constituido fundamentalmente por metano (32%) e hidrógeno (52%) se purifica haciéndolo pasar a través de unas columnas y luego se utiliza como combustible doméstico e industrial. El coque que es carbono casi puro, se emplea en la reducción del mineral de hierro en los altos hornos. El alquitrán de hulla se somete a un proceso de destilación fraccionada y a procesos de separación química con el fin de recuperar los constituyentes aromáticos y heterocíclicos que contiene.¹⁰

De esta manera y en diferentes intervalos de destilación se obtienen una primera fracción de la que se extrae por destilación fraccionada la mezcla BTX (Benceno, Tolueno, Xileno), así como etilbenceno. En las siguientes fracciones y por extracción con NaOH se obtiene fenoles y un residuo. Finalmente en las siguientes fracciones y por procesos de cristalización se obtienen naftaleno y fenantreno (como se mencionó anteriormente).¹⁰

La otra fuente fundamental de aromáticos la constituye el petróleo. El propio petróleo en cada yacimiento contiene hidrocarburos aromáticos en cantidades variables, aunque en algunos yacimientos este contenido es bastante considerable. Los principales compuestos aromáticos que se obtienen del petróleo son el benceno, tolueno y xilenos, y en menor medida, naftaleno y antraceno. La mayor parte de las mezclas BTX que se producen en las refinerías se suelen obtener por los procesos de reformado catalítico y craqueo al vapor fundamentalmente.¹⁰

Algunos compuestos aromáticos se encuentran presentes en la naturaleza, obteniéndose a partir de sustancias de origen vegetal y con frecuencia constituyen una fuente de derivados aromáticos específicos. Ejemplos de algunos de ellos, los tenemos en algunos colorantes que más se han empleado desde la antigüedad como son el púrpura de Tiro que se extraía de un molusco, el Murex brandaris (cañailla), y el azul índigo que se extraía de las distintas especies de la planta del índigo.

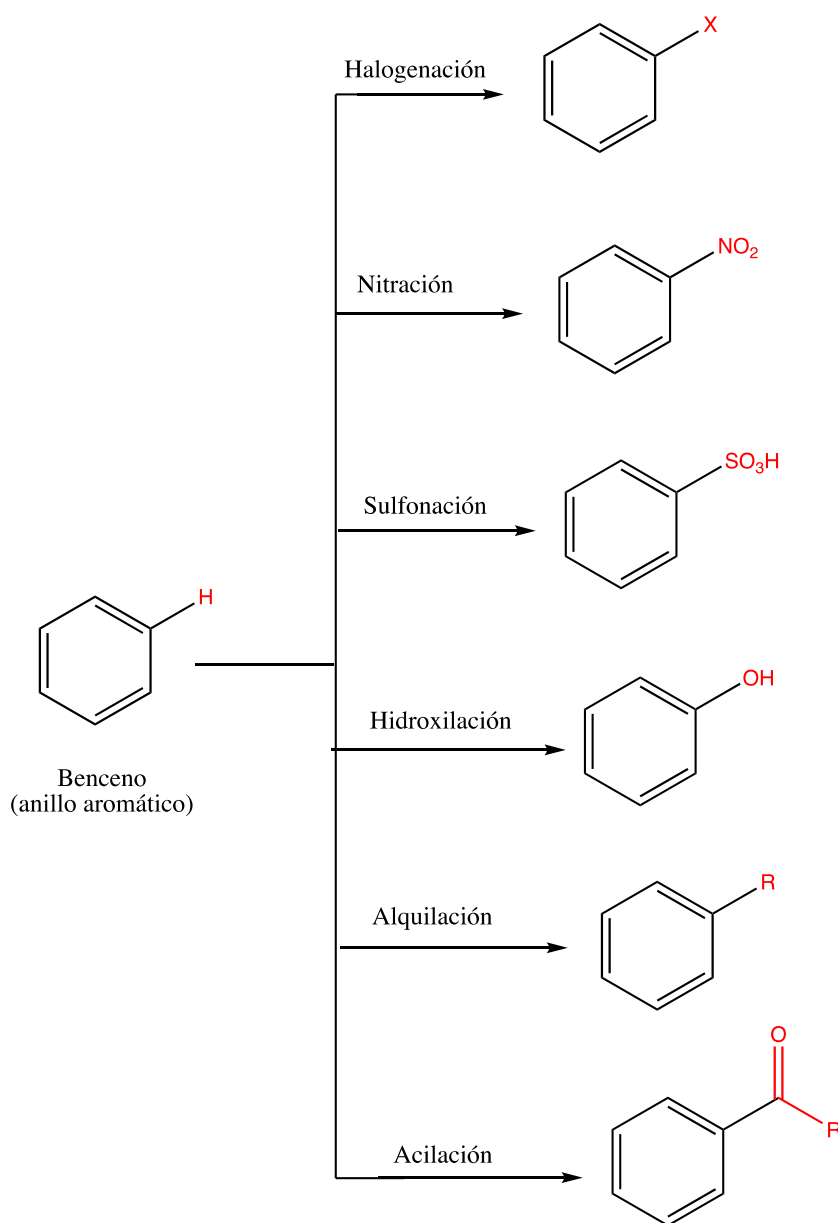
El petróleo consiste en una mezcla de alcanos y contiene pocos compuestos aromáticos. Sin embargo en la refinación del petróleo se forman compuestos aromáticos, cuando se hacen pasar los alcanos sobre un catalizador a 500°C, a altas presiones. El heptano (C_7H_{16}), por ejemplo se transforma en tolueno (C_7H_8) por deshidrogenación y ciclación.⁷

4.4.1. Sustitución electrofílica aromática

Aunque el benceno es claramente insaturado, es mucho más estable que los alquenos típicos y no experimenta las reacciones de alquenos usuales; por ejemplo, el ciclohexeno reacciona rápidamente con Br_2 y da el producto de adición 1,2-dibromociclohexano, pero el benceno reacciona lentamente con Br_2 y da el producto de

sustitución $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Como resultado de esta sustitución se retiene la conjugación cíclica del benceno.

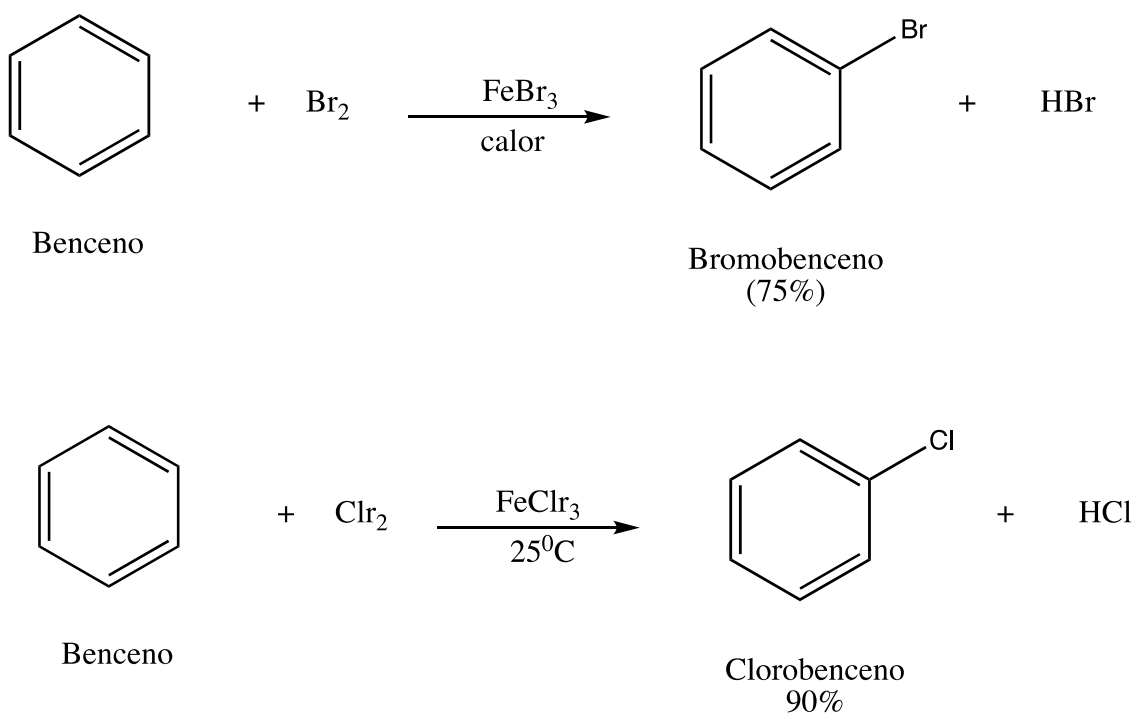
La reacción más común en los compuestos aromáticos es la **sustitución electrofílica aromática**. Esto es, un electrófilo reacciona con un anillo aromático y sustituye a uno de sus hidrógenos; la reacción es característica para todos los anillos aromáticos, no sólo benceno y bencenos sustituidos; de hecho, la habilidad de un compuesto a experimentar la sustitución electrofílica es una buena prueba de la aromaticidad.



Pueden introducirse varios grupos sustituyentes diferentes en un anillo aromático a través de las reacciones de **sustitución electrofílica**. Para listar algunas posibilidades, un anillo aromático puede sustituirse por un halógeno (-Cl, -Br, -I), grupo nitro (-NO₂), un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), un grupo hidroxilo (-OH), un grupo alquilo (-R), o un grupo acilo (-COR).

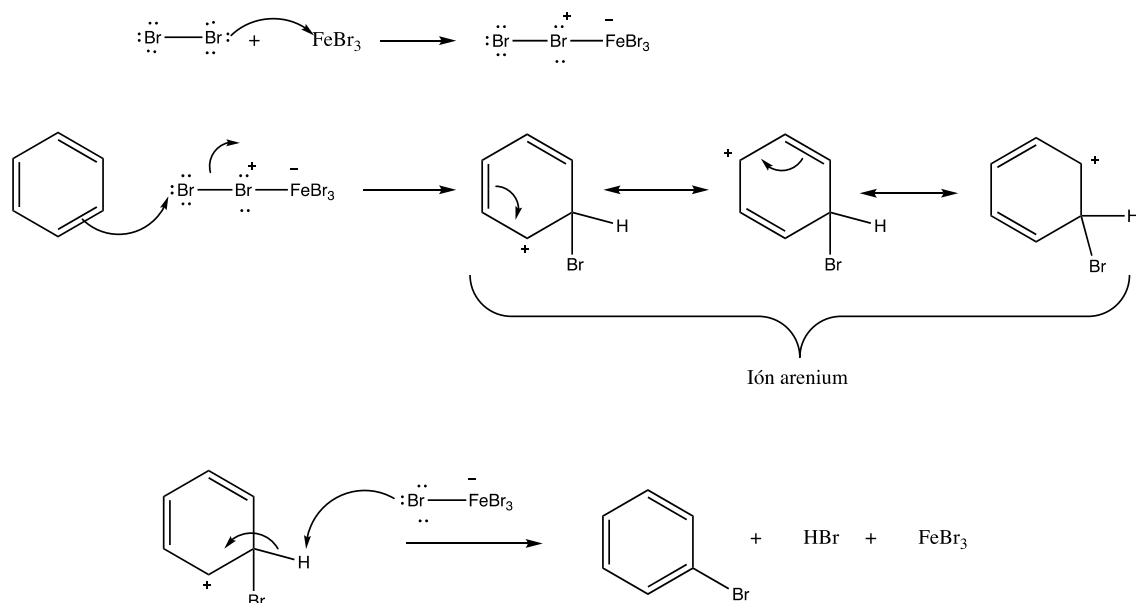
Bromación:

El benceno no reacciona con bromo o cloro sin un ácido de Lewis presente en la mezcla. Cuando el ácido de Lewis está presente, sin embargo, el benceno reacciona rápidamente con bromo y cloro, y el producto obtenido es bromobenceno y clorobenceno respectivamente en buenos rendimientos.



Para que tenga lugar la bromación del benceno se requiere de un catalizador como el FeBr₃, el cual hace la molécula de Br₂ más electrofílica, al polarizarla para dar una especie de FeBr₄⁻Br⁺ que reacciona como si fuera Br⁺. La molécula polarizada de Br₂ reacciona con el anillo de benceno nucleofílico para producir un carbocatión no aromático intermediario que es doblemente alílico, y que tiene tres formas resonantes.

Mecanismo de reacción de bromación de benceno:

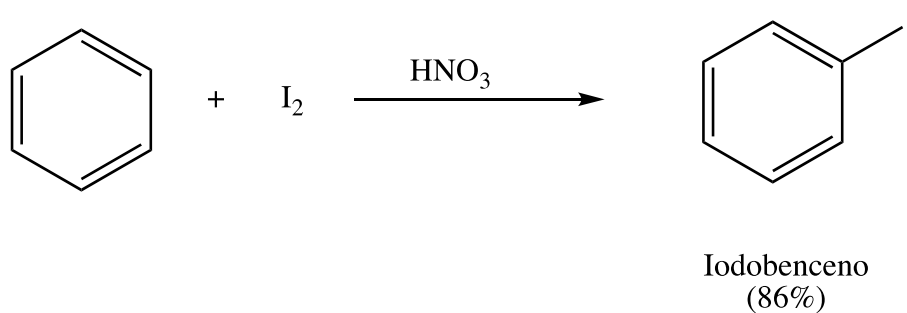


En el primer paso del mecanismo el bromuro férrico reacciona con el bromo para producir un complejo ácido-base de Lewis. En el segundo paso el complejo atacado por el anillo de benceno para producir el ión arenium. Y finalmente un protón del ión arenium es removido por el ión FeBr_4^- . Esta da como resultado el bromobenceno y el bromuro de hidrógeno, y al mismo tiempo se regenera el catalizador FeBr_3 .

El mecanismo para la cloración del benceno en presencia de FeCl_3 , es análogo a la reacción con bromo. El cloruro férrico tiene el mismo propósito para generar el electrófilo a partir de la molécula de cloro, como lo hace el bromuro férrico con la molécula de bromo.

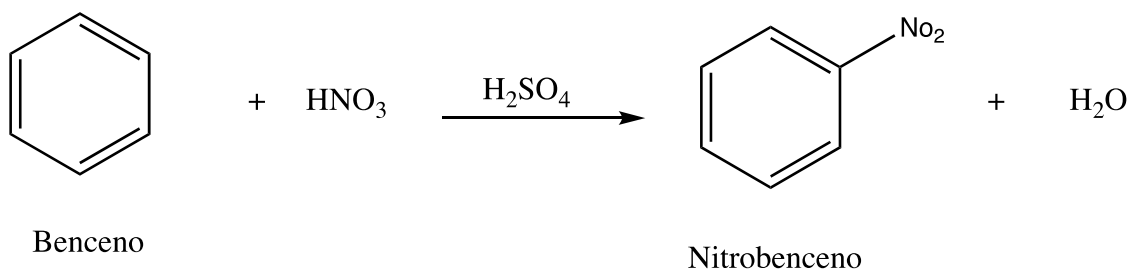
El fluoruro reacciona rápidamente con benceno, pero requiere condiciones y equipo especiales para llevar a cabo la reacción, incluso es difícil limitarla a una monofluorinación.

El yoduro, por otra parte, no reacciona bajo estas condiciones. Se emplea otra técnica en presencia de un agente oxidante, como el ácido nítrico.



Nitración:

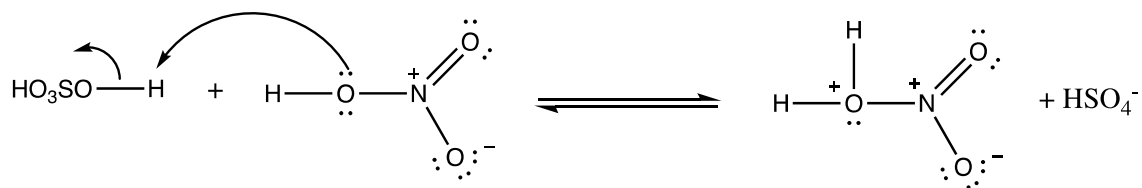
El benceno reacciona lentamente con ácido nítrico concentrado para producir nitrobenceno. La reacción es mucho más rápida si se calienta el benceno con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado.



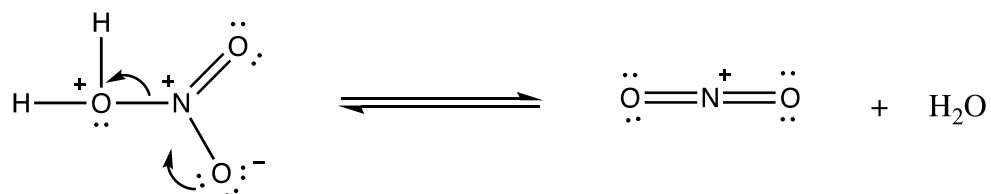
El ácido sulfúrico concentrado incrementa la velocidad de reacción, aumentando la concentración del electrófilo, el ión nitronium (NO_2^+), como se muestra en el primer paso del mecanismo de reacción.

Mecanismo de reacción:

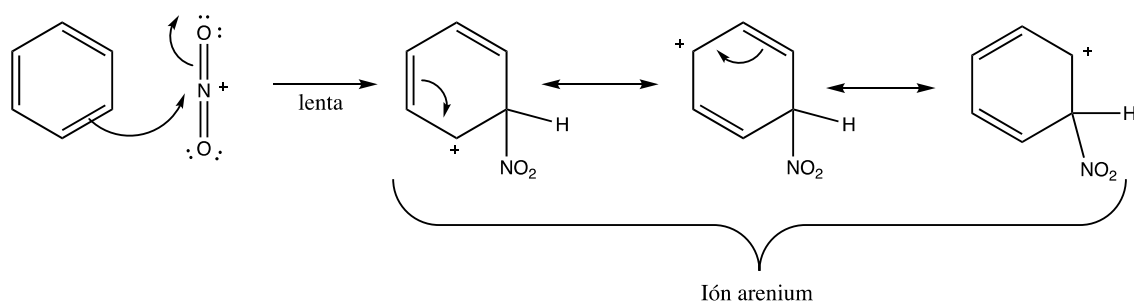
1. En este paso el ácido nítrico acepta un protón del ácido fuerte, ácido sulfúrico.



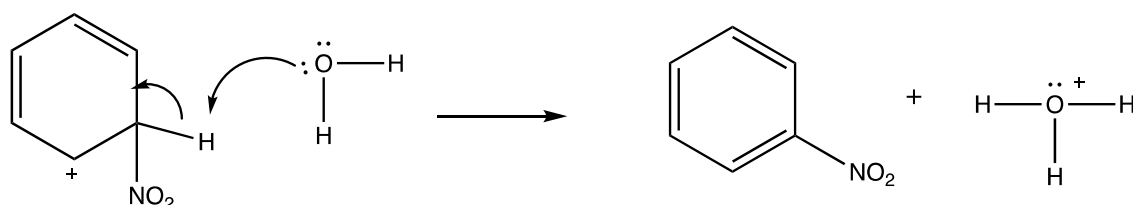
2. En este paso, el ácido nítrico protonado, puede disociarse para formar el ión nitronium.



3. El ión nitronium actúa como electrófilo en la nitración y reacciona con el benceno para formar el ión arenium estabilizado por resonancia.

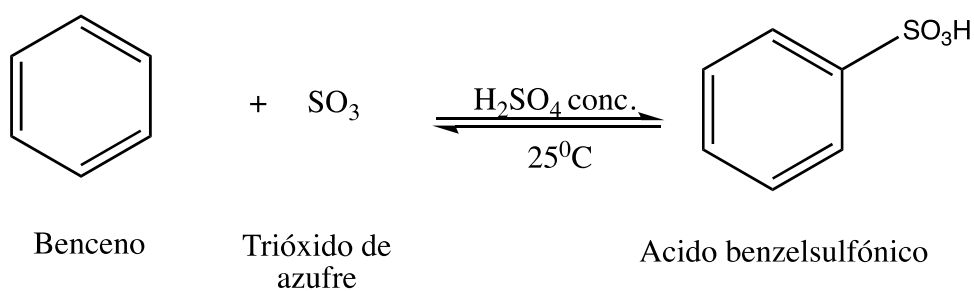


4. El ión arenium dona un protón a la base de Lewis, para dar el nitrobenceno.



Sulfonación:

El benceno reacciona con ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente para producir ácido benzensulfónico.



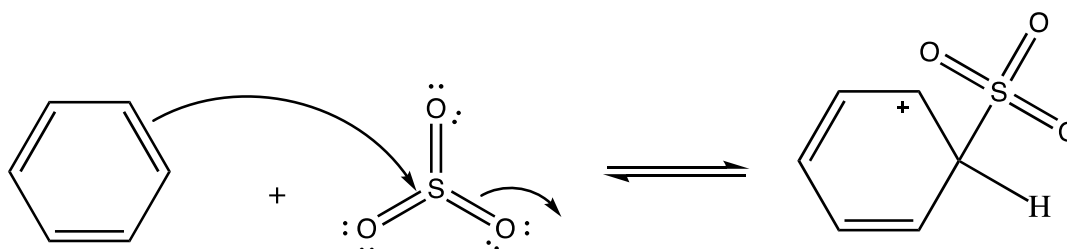
En la reacción 1 electrófilo es el trióxido de azufre. El trióxido de azufre es producido en un equilibrio en el cual el H_2SO_4 actúa como ambos, ácido y base.

Mecanismo de reacción:

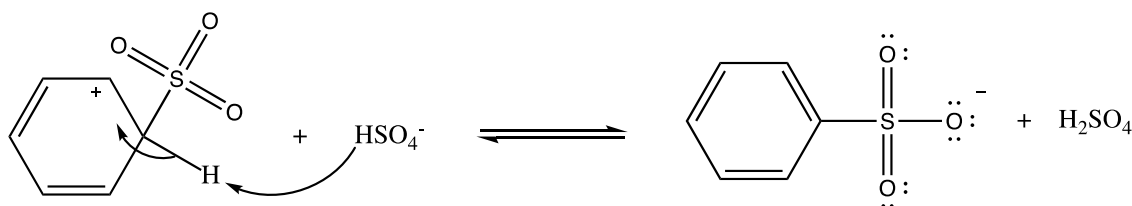
1. En este paso se produce el electrófilo SO_3 a partir del ácido sulfúrico concentrado.



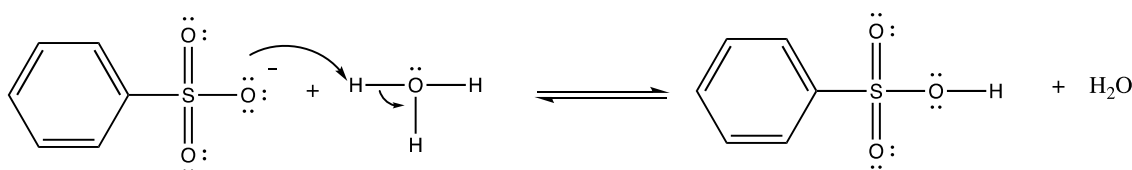
2. El SO_3 actúa atacando el anillo de benceno para formar el ión arenium. Etapa lenta de la reacción.



3. Un protón es removido del ión arenium para formar el ión bencensulfonato. Esta etapa es rápida.



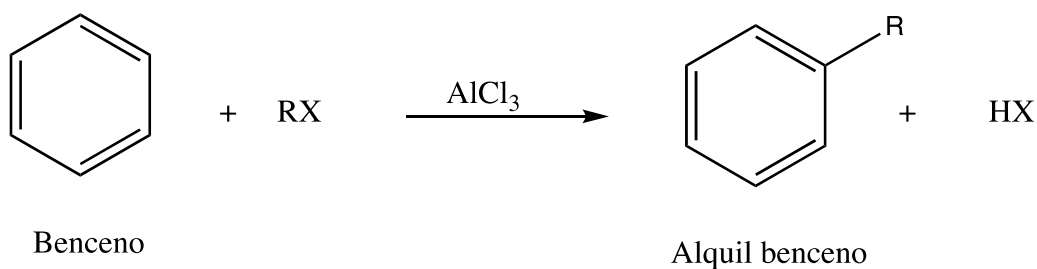
4. El ión bencensulfonato acepta un protón y se convierte en el ácido bencensulfónico.



Alquilación y acilación de Friedel-Crafts:

En 1877 un químico francés, Charles Friedel y su colaborador americano, James M. Crafts, descubrieron un nuevo método de preparación de alquilbencenos y acilbencenos. Estas reacciones son ahora llamadas alquilación y acilación de Friedel-Crafts.

Ecuación general de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts.



El mecanismo de la reacción inicia con la formación del carbocatión que actúa como electrófilo. El carbocatión E^+ , ataca el anillo del benceno para formar el ión arenium. El **ión arenium** pierde un protón para generar el benceno alquilado.

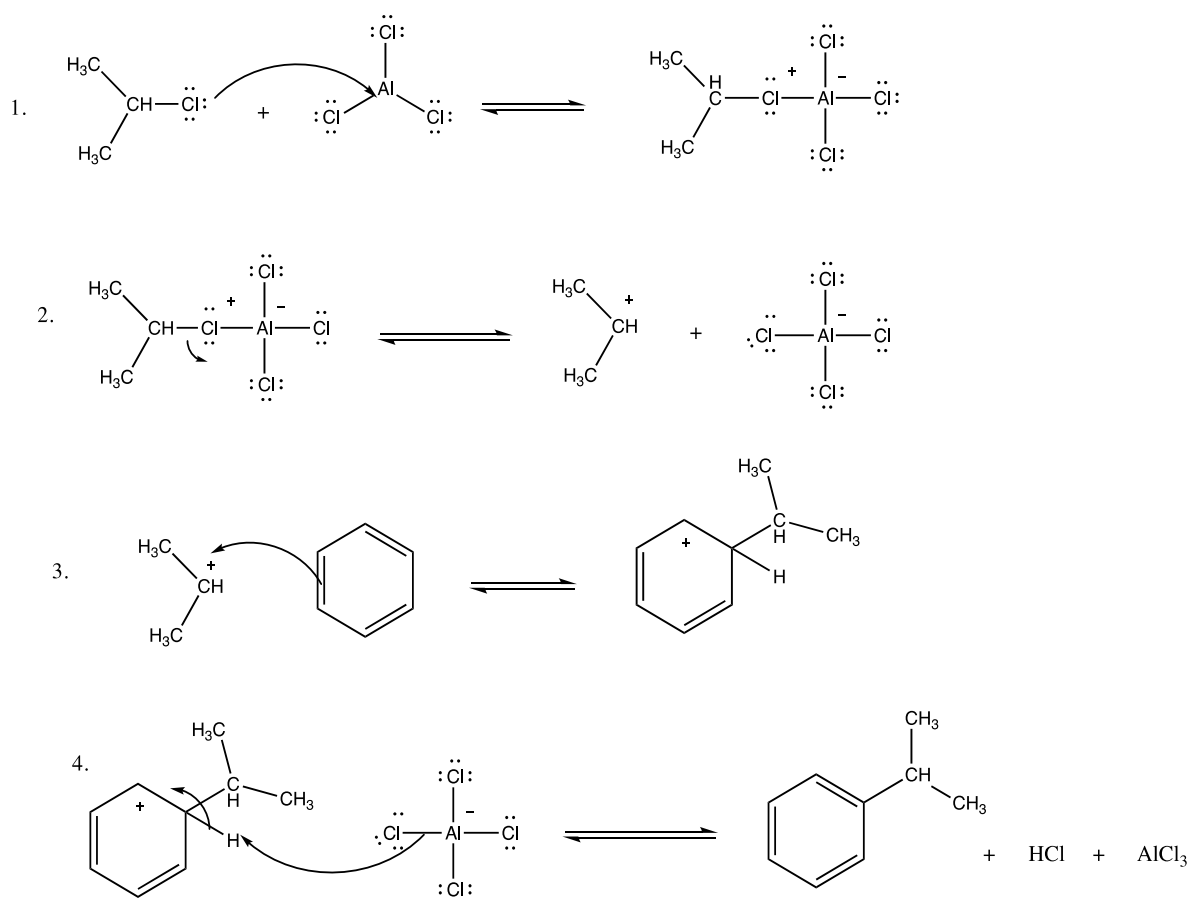
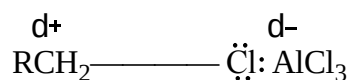
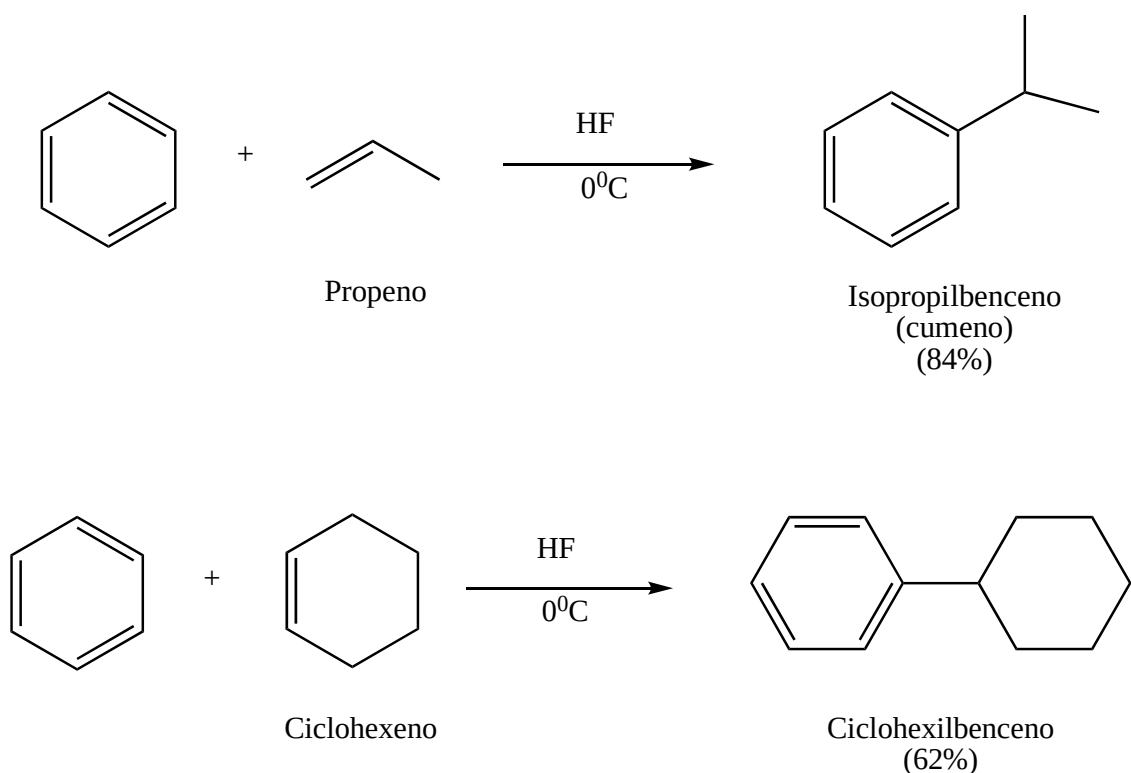


Figura 13. Mecanismo de reacción de la alquilación del benceno con cloruro de isopropilo

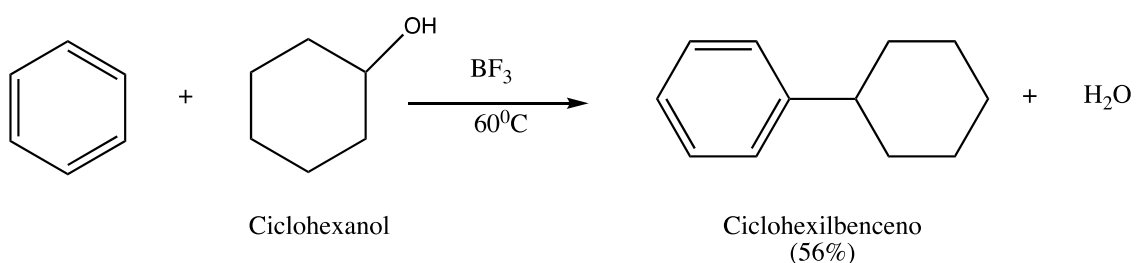
Cuando el haluro de alquilo es primario, es muy probable que el carbocatión no se forme. Por lo que, se forma un complejo con el cloruro de aluminio y el haluro de alquilo, este complejo actúa como electrófilo. El complejo en donde el enlace carbonohalogeno provoca que el carbono adquiera una carga positiva. **Solomons**



Las alquilaciones de Friedel-Crafts, no está restringida a usar solo haluros de alquilo y cloruro ferríco. Algunos otros pares de reactivos, son empleados para formar carbocationes. Estas posibilidades incluyen el uso de mezclas de un alqueno y ácidos.



Una mezcla de alcohol y ácido también son empleados:

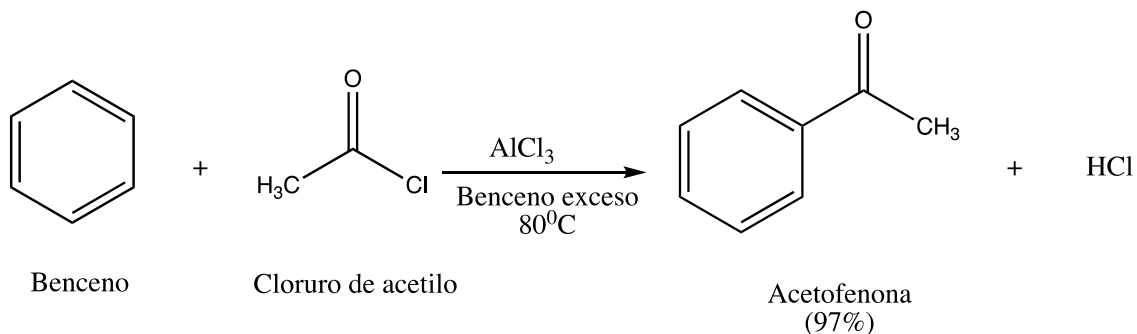


Acilación de Friedel-Crafts:

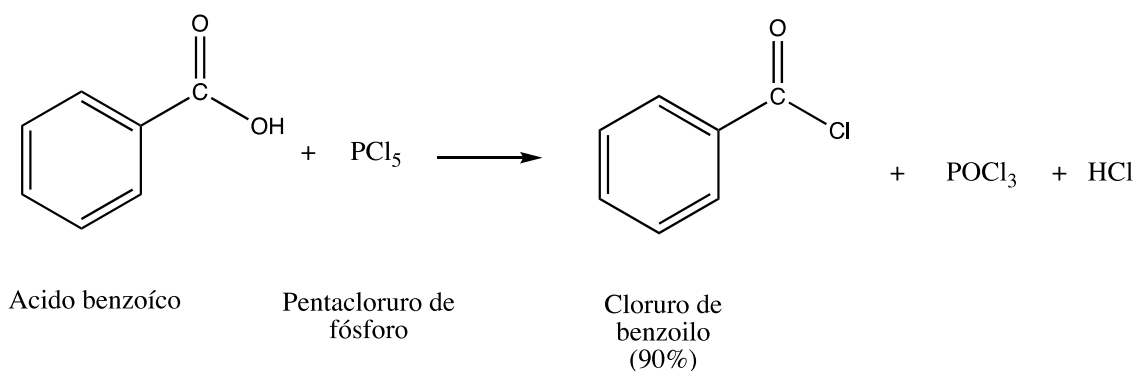
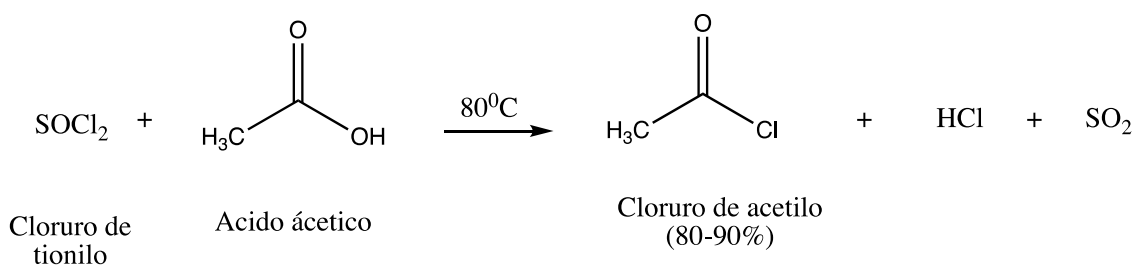
El grupo RCOO^- es llamado grupo acilo. Una reacción en la cual un grupo acilo es introducido a un compuesto es llamada reacción acilación, dos grupos acilos muy comunes son; el grupo acetil y el grupo benzoil.

La acilación de Friedel-Crafts, es un medio eficaz para introducir un grupo acilo en un anillo aromático. La reacción es tratada con un compuesto aromático y un haluro de acilo (generalmente cloruro de acilo). El compuesto aromático es altamente reactivo,

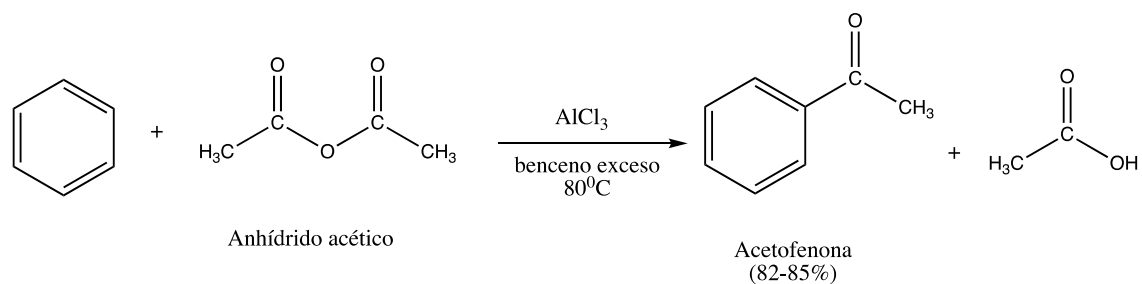
la reacción requiere de la adición de por lo menos un equivalente de un ácido de Lewis (como el AlCl_3), el producto de la reacción es un aril cetona.



Los cloruros de acilo, también conocidos como cloruros de ácido, son preparados fácilmente con un ácido carboxílico con cloruro de tionilo (SOCl_2) o pentacloruro de fósforo (PCl_5).

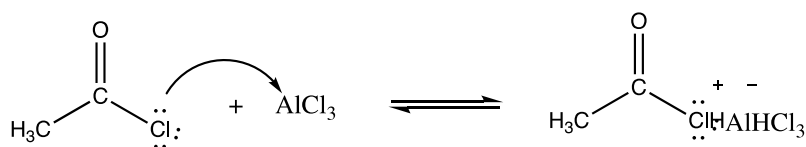


La acilaciones de Friedel-Crafts, también pueden emplearse anhídridos de ácidos carboxílicos, por ejemplo.

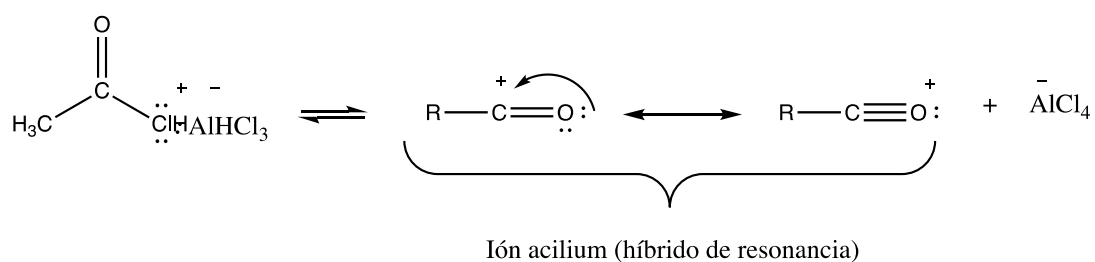


En las acilaciones, el electrófilo **ión acilium** que es formado a partir del haluro de acilo.

1.

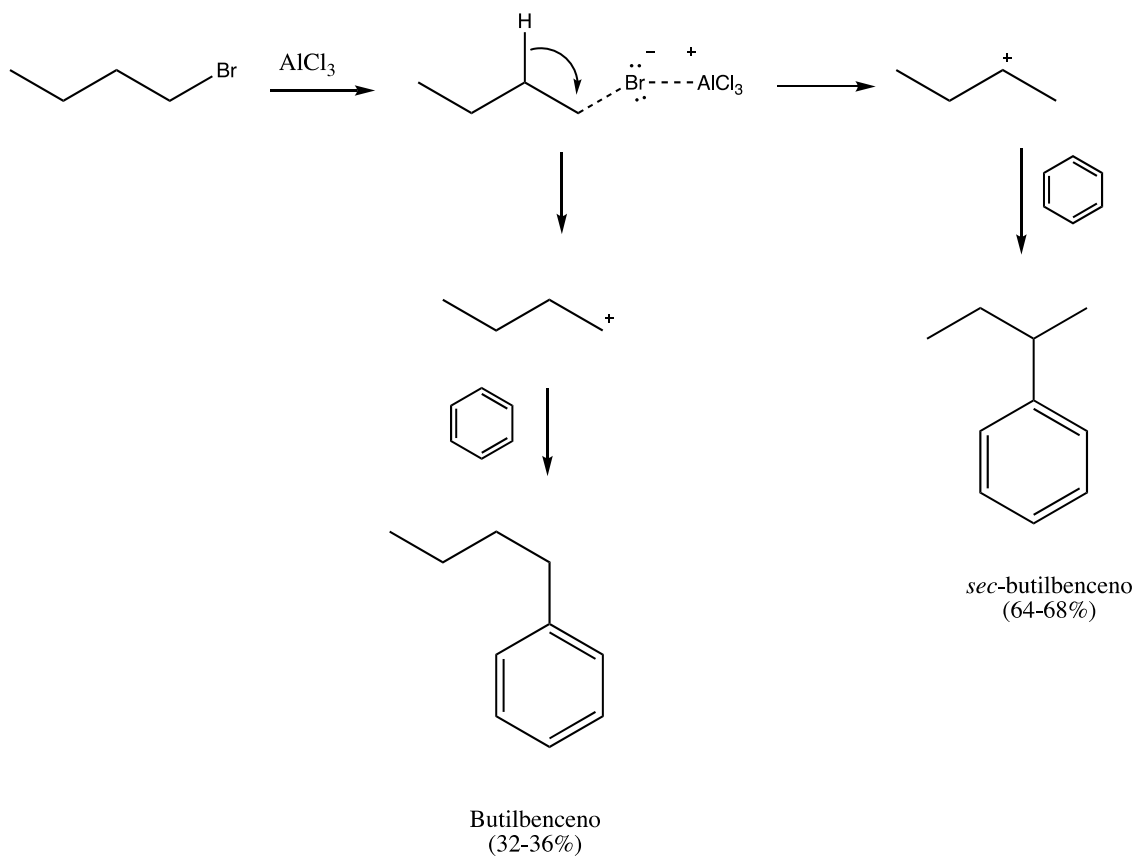


2.

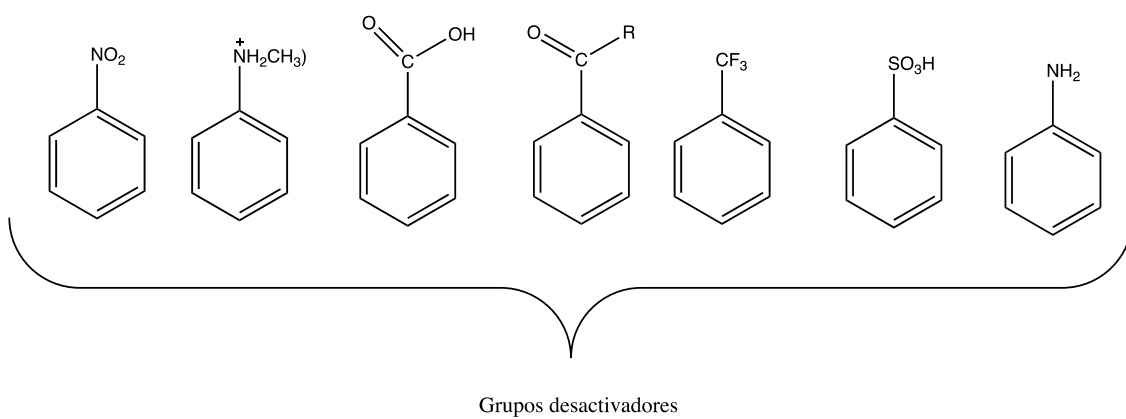


Existen ciertas limitaciones en las reacciones de Friedel-Crafts:

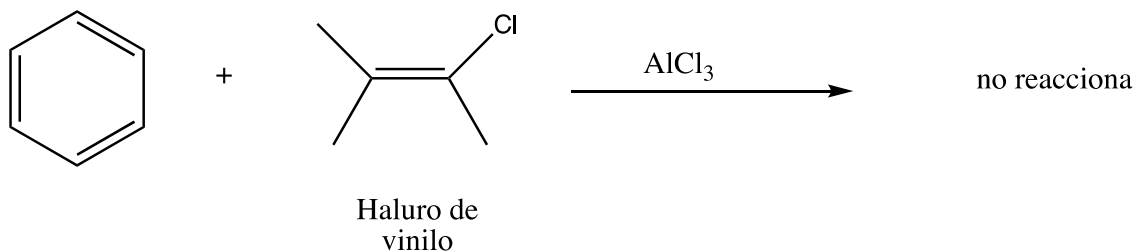
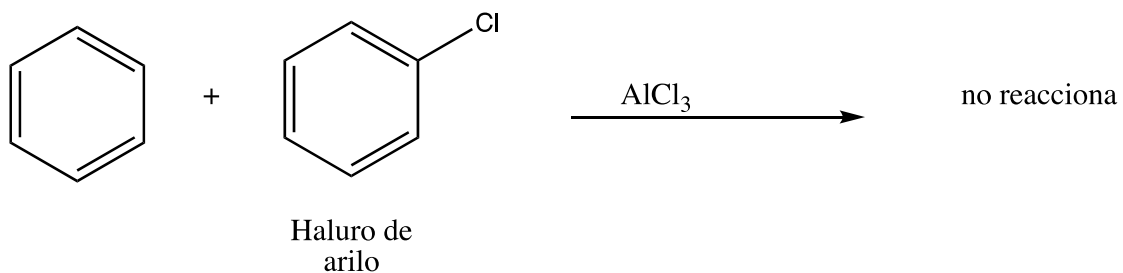
1. Cuando el carbocatión formado a partir de un haluro de alquilo, alqueno o alcohol da a la formación del carbocatión más estable mediante un rearrreglo, el producto formado en mayor proporción es a partir del carbocatión más estable.



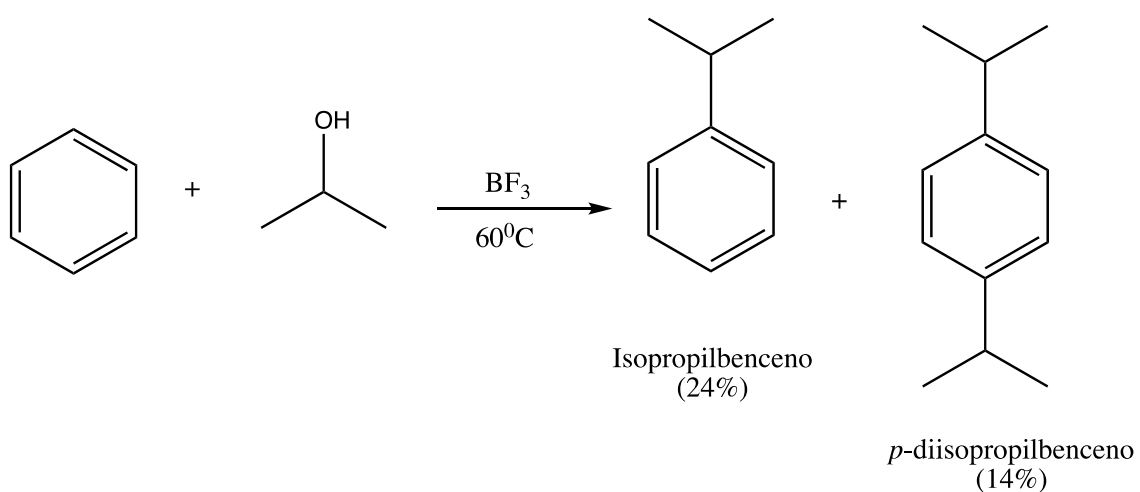
2. Las reacciones de Friedel-Crafts usualmente da un pobre rendimiento, cuando se tienen grupos desactivadores en el anillo aromático. (esto aplica a alquilaciones y acilaciones)



3. Los haluros de vinilo o arilo no pueden ser usados, porque no pueden formar rápidamente el carbocatión.



4. Las polialquilaciones pueden ocurrir. Los grupos alquilo son grupos activadores, y por lo tanto se introducen en el anillo activándolo y promoviendo las polialquilaciones.



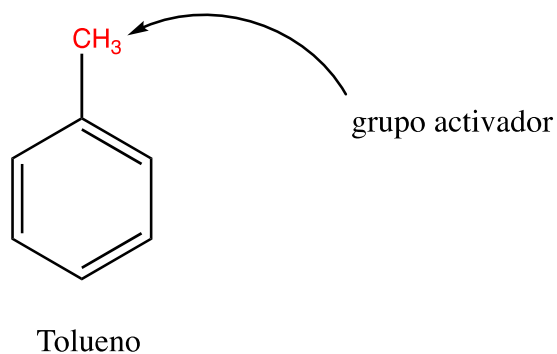
4.4.2. Reactividad y orientación.

Cuando el benceno sustituido está bajo un ataque electrofílico, los grupos en el anillo ejercen un **efecto sustituyente**, este efecto es entre la velocidad de reacción y el sitio de ataque. El grupo tiene un efecto de reactividad y orientación en el electrófilo sustituyente en el compuesto aromático.

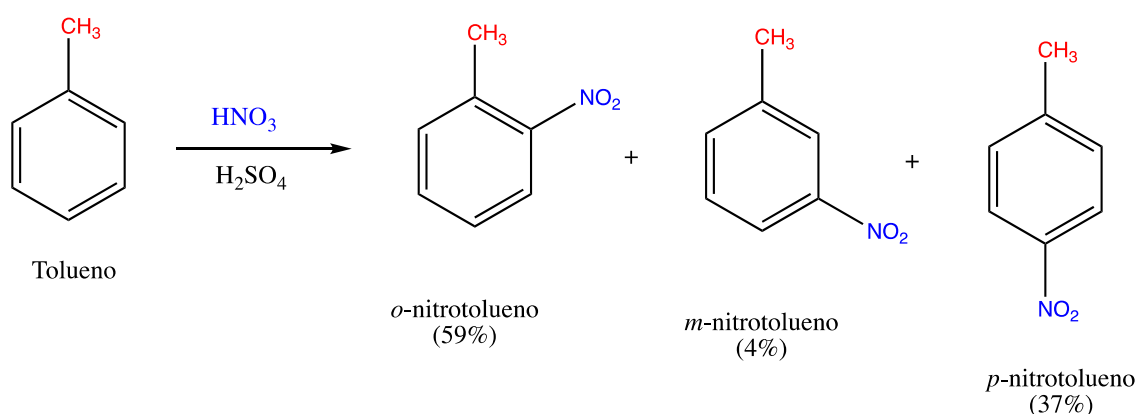
Los sustituyentes donadores de electrones sobre un anillo de benceno hacen que el anillo reaccione más rápido que el benceno, estos sustituyentes son llamados **grupos activadores**. Además, los grupos activadores causan una ubicación en la sustitución aromática electrofílica, orto y/o para. Por lo tanto los grupos activadores son directores orto-para.

Los sustituyentes atrayentes de electrones sobre el anillo de benceno, hacen que el anillo sea menos reactivo que el benceno, y por lo tanto son llamados **grupos desactivadores**. Estos grupos desactivadores causan una ubicación en la sustitución aromática electrofílica, meta. Por lo tanto los grupos desactivadores son directores meta. (los halógenos son una excepción).

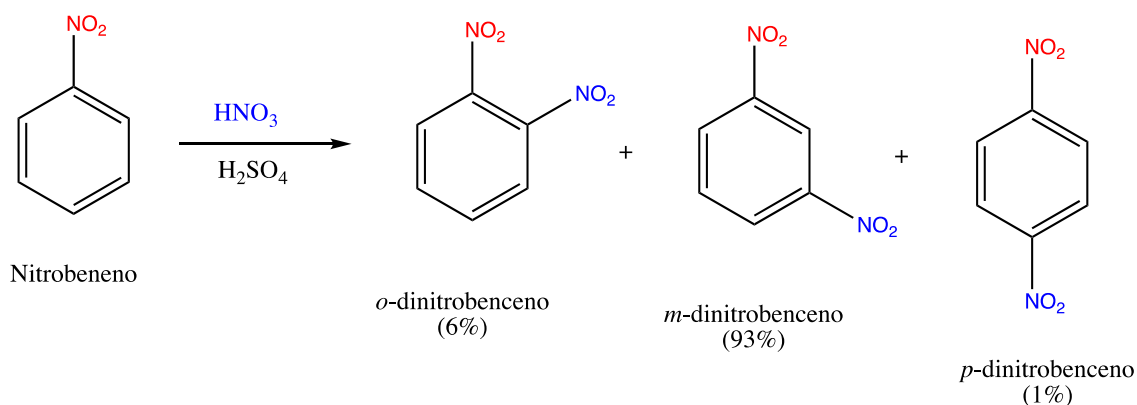
Grupos activadores: orientación orto-para: los sustituyentes alquilo son grupos activadores y directores orto-para. El tolueno por ejemplo, reacciona considerablemente más rápido que el benceno, con un ataque electrofílico.



Se ha encontrado, por ejemplo, que con el tolueno, a condiciones suaves (bajas temperaturas y concentraciones del electrófilo) puede ser empleado para reacciones de sustitución electrofílica y reacciona mucho más rápido que el benceno. Por ejemplo en la reacción de nitración del tolueno:



Grupos desactivadores: orientación meta: el grupo nitro es un fuerte desactivador. El nitrobeneno bajo condiciones de nitración, su velocidad de reacción es 10^{-4} veces que el benceno. Cuando el nitrobeneno, es sometido a una reacción de nitración, el 93% del producto obtenido es en posición meta.



El grupo carboxilo ($-\text{CO}_2\text{H}$), el grupo sulfonilo ($-\text{SO}_3\text{H}$) y el grupo trifluorometilo ($-\text{CF}_3$), también son grupos desactivadores, y son directores meta.

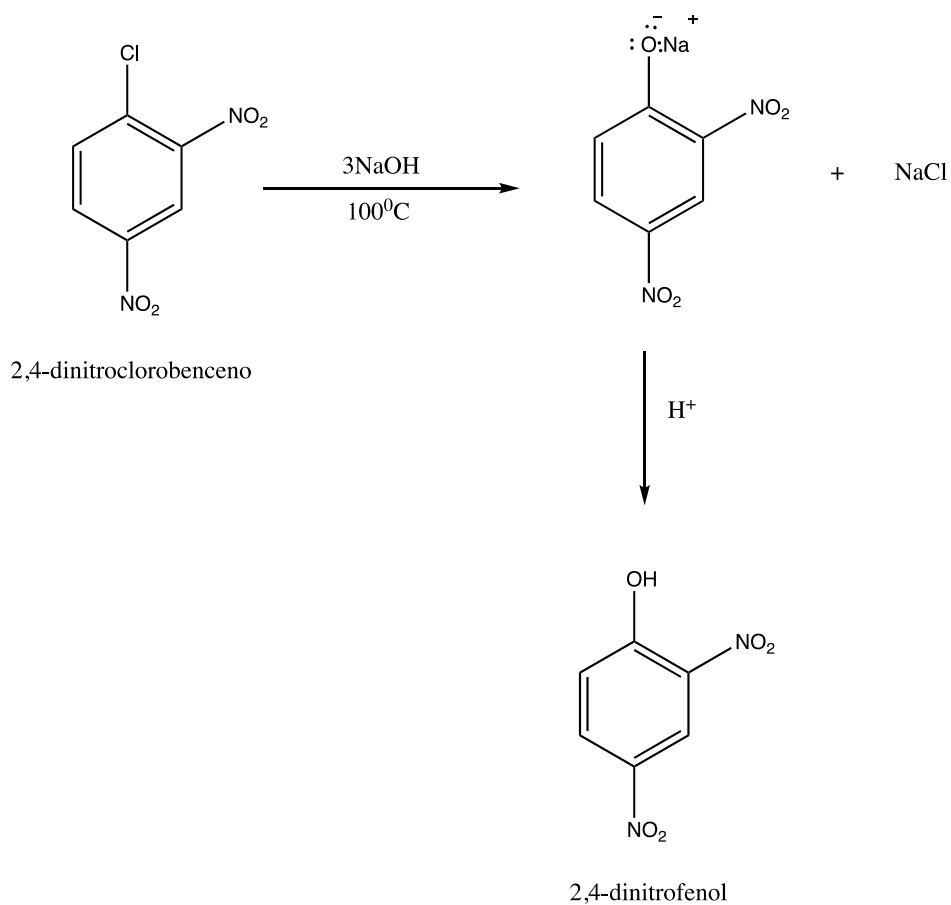
El cloro y bromo son grupos con orientación orto-para. Debido a sus pares de electrones libres, ellos actúan como desactivadores en sustituciones electrofílicas aromáticas, ya que los halógenos son muy electrogenativos. El clorobeneno y bromo beneno, tienen aproximadamente una velocidad de reacción 30 veces más baja que el benceno.

Tabla 8. Efecto de los sustituyentes en sustitución electrofílica aromática.⁵

Directores orto-para	Directores meta
Activadores fuertes	Desactivadores fuertes
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-C≡N
-OH, -O ⁻	-SO ₃ H
Activadores moderados	-CO ₂ H, -CO ₂ R
-NHCOCH ₃ , -NHCOR	-CHO, -COR
-OCH ₃ , -OR	Desactivadores moderados
Activadores débiles	-NO ₂
-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -R	-NR ₃ ⁺
-C ₆ H ₅	-CF ₃ , -CCl ₃
Desactivadores débiles	
-F, -Cl, -Br, -I	

4.4.3. Sustitución nucleofílica aromática.

Los nucleófilos pueden efectuar reacciones de sustitución sobre un anillo aromático si el anillo aromático presenta, en posición orto o para, grupos fuertemente electrón-atrayentes. En el siguiente ejemplo, el átomo de cloro del 2,4-dinitroclorobenceno es sustituido por el grupo hidroxilo mediante la reacción del compuesto aromático con hidróxido sólido a elevada temperatura:



El mecanismo de esta reacción se explica mediante el ataque nucleofílico del anión hidróxido al carbono del anillo aromático que soporta al grupo saliente. Esta reacción genera un complejo sigma aniónico. La carga negativa está deslocalizada sobre los carbonos orto y para y en estos carbonos se encuentran los grupos nitro que ayudan a deslocalizar a la carga negativa por efecto inductivo y resonante. La pérdida del ion cloruro en el complejo sigma produce el 2,4-dinitrofenol.

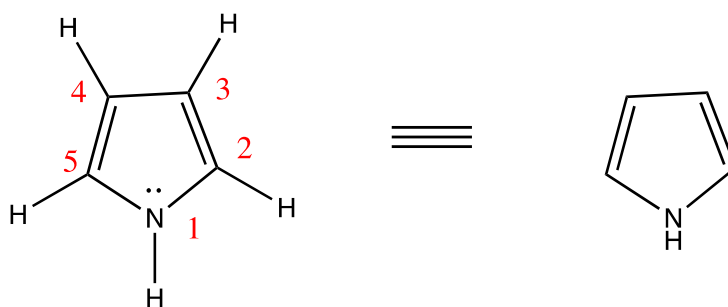
4.5. Compuestos heterocíclicos

Los compuestos heterocíclicos son compuestos orgánicos cíclicos en los que al menos uno de los componentes del ciclo es de un elemento diferente al carbono. Los átomos distintos de carbono presentes en el ciclo se denominan heteroátomos, siendo más comunes los heteroátomos de nitrógeno, oxígeno y azufre.

En la nomenclatura de los compuestos heterocíclicos predominan los nombres vulgares. Los heterocíclicos pueden ser alicíclicos o aromáticos y se aproximan en sus propiedades a los hidrocarburos de estructura semejante, si bien los heteroátomos les confieren a menudo características nuevas, por ejemplo, el nitrógeno suele conferir carácter básico al anillo heterocíclico. Para el estudio de los heterocíclicos se han clasificado según el número de átomos totales en el ciclo y el número de heteroátomos, además de su importancia biológica. Los heterocíclicos pueden ser saturados o insaturados. Los heterocíclicos insaturados pueden ser aromáticos o no aromáticos.

4.5.1. Características estructurales de los anillos pentagonales (pirrol, furano y tiofeno)

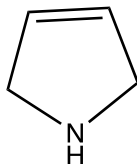
El pirrol es un líquido incoloro, con olor que recuerda al cloroformo. Es soluble en la mayor parte de los compuestos orgánicos. Se numera su estructura asignándole al nitrógeno la posición 1. Es aromático y, por lo tanto, presenta varias estructuras canónicas por su carácter resonante. El hidrógeno del nitrógeno 1 tienen carácter ácido y es fácilmente sustituible por potasio.



Pirrol

La pirrolina y la pirrolidina son productos de hidrogenación del pirrol. El aminoácido prolina es un derivado de pirrolidina con un grupo carboxilo en carbono 2. La 1-vinilpirrolidona (carbonilo en carbono 2) da un polímero denominado polivinil-

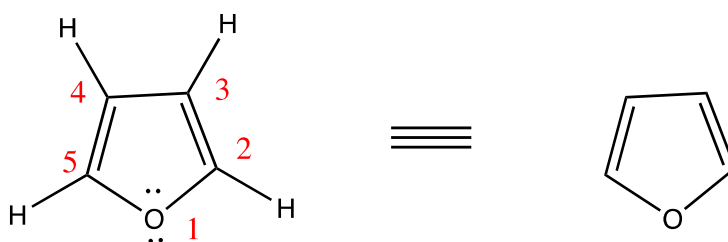
pirrolidona que es utilizado como sustituto del plasma sanguíneo. Bactericidas y antisépticos de amplísimo espectro para uso externo contienen yodo polivinil pirrolidona disuelto en un vehículo espumante y detergente.



Pirrolina

El furano es un líquido incoloro, con olor a cloroformo, poco soluble en agua y soluble en la mayor parte de los solventes orgánicos. Tiene carácter aromático y, por lo tanto, su estructura es resonante. El furfural o aldehído α -furóico (grupo aldehído en carbono 2) es un líquido incoloro cuando está recientemente destilado, con olor aromático, ligeramente soluble en agua. Las pentosas, por deshidratación producen furfural, reacción que es el fundamento de ensayos de reconocimiento de carbohidratos como el Ensayo de Molisch, Seliwanoff y otros. Ciertos carbohidratos, en sus formas cíclicas son derivados del furano, de aquí que se denominen como formas furanósicas.

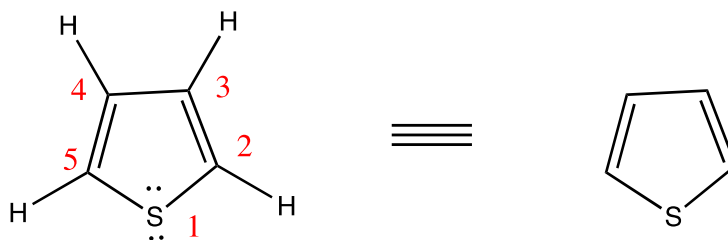
La nitrofurazona o furacin es la semicarbazona del aldehído 5-nitrofurílico. La nitrofurazona se emplea como tópico antibacteriano en el tratamiento de las infecciones mixtas de heridas superficiales y en dermatosis.



Furano

El tiofeno es un compuesto heterocíclico con fórmula C_4H_4S . Es un anillo plano de cinco miembros, aromático. Relacionados al tiofeno están el benzotiofeno y el dibenzotiofeno, que contienen el anillo de tiofeno unido a uno o dos anillos de

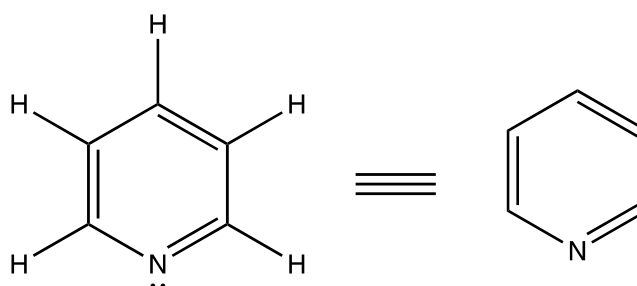
benceno respectivamente. Además, compuestos análogos al tiofeno son también el furano y pirrol. El tiofeno es un líquido con olor a benceno, insoluble en agua pero soluble en solventes orgánicos. Es aromático y presenta estructuras de resonancia similares a las del furano.



Tiofeno

4.5.2. Características estructurales de los anillos hexagonales (piridina y pirano)

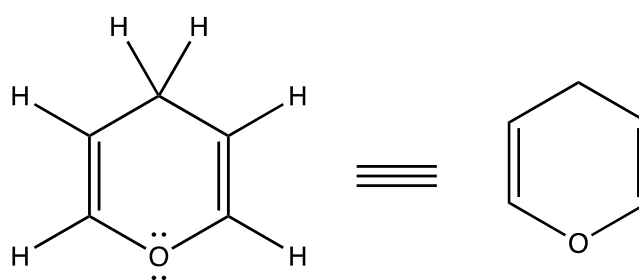
La piridina C_5H_5N , es un líquido incoloro de olor desagradable, similar al pescado en mal estado. Pertenece a la familia de los compuestos aromáticos heterocíclicos, y está estructuralmente relacionada al benceno, siendo la única diferencia entre ellos el reemplazo de un grupo CH del anillo bencénico por un átomo de nitrógeno. El olor puede llegar a ser nauseabundo y provocar estornudos. La piridina es un líquido incoloro, higroscópico, con olor característico desagradable y penetrante. Es soluble en agua y en la mayor parte de los solventes orgánicos.



Piridina

El pirano es un compuesto heterocíclico formado por cinco átomos de carbono y un átomo de oxígeno y que presenta dos dobles enlaces. La fórmula molecular es

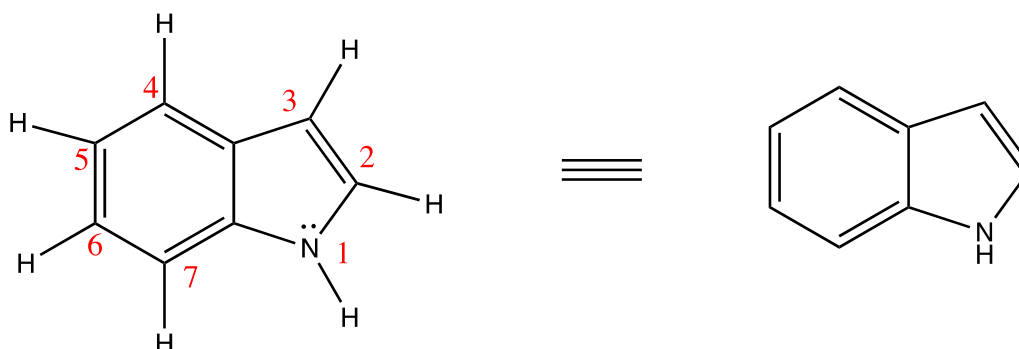
C_5H_6O . Existen dos tipos de isómeros, los cuales difieren en la localización de los dobles enlaces. En el 2H-pirano, el carbono saturado está en la posición 2, mientras que en el 4H-pirano se encuentra en la posición 4. Aunque los piranos tienen poca importancia en la química, gran variedad de sus derivados son importantes biomoléculas. El término pirano es también a menudo aplicado al anillo saturado tetrahidropirano. En este contexto los monosacáridos que contienen un anillo hexagonal son conocidos como anillos piranosos. De ahí que la forma de anillo hexagonal sea conocida como D-glucopiranososa.⁴



Pirano

4.5.3. Características estructurales de los anillos fusionados (indol, quinolina e isoquinolina)

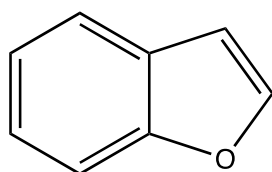
La química del indol comienza a desarrollarse con el estudio del colorante índigo. El índigo se puede convertir en isatina y luego en el oxoindol. En 1866 Adolf von Baeyer llevó a cabo la reducción del oxoindol en el indol usando zinc en polvo. En 1869, Baeyer propuso la siguiente fórmula para el indol.



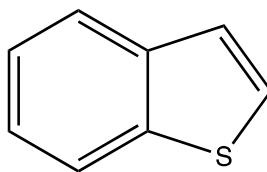
Indol

Ciertos derivados del indol fueron colorantes importantes hasta finales del siglo XIX. En la década de 1930, se intensificó el interés por el indol ya que el núcleo de este anillo heterocíclico se encuentra presente en alcaloides importantes, así como en la estructura del triptófano y en las auxinas (hormonas vegetales).

El indol es un sólido cristalino, soluble en muchos disolventes orgánicos. Es un producto probable del desdoblamiento del triptófano y se elimina por las heces. El escatol o β -metilindol es el componente de olor más intenso de las heces humanas. La cumarona es un líquido incoloro, mientras que el tionafteno es sólido. Las estructuras cumarona y tionafteno son las siguientes:

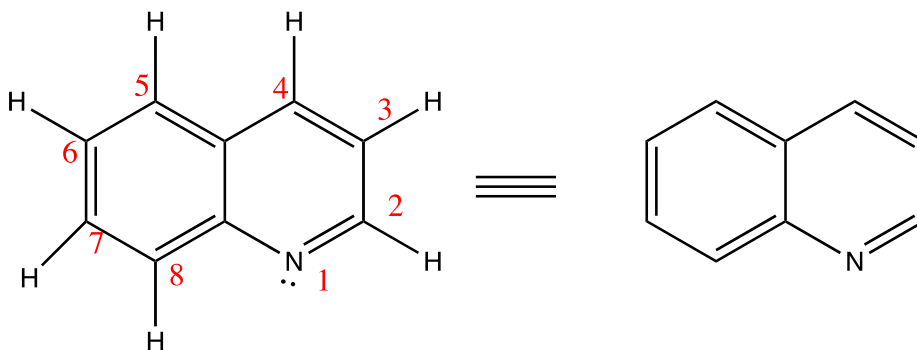


Cumarona



Tionafteno

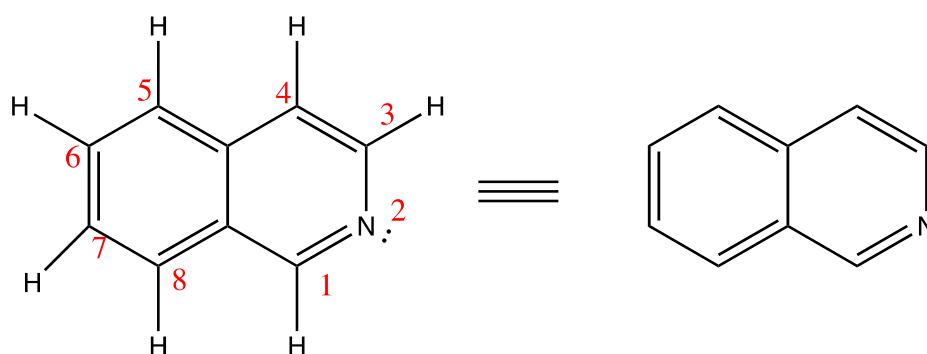
La quinolina puede considerarse como producto de la condensación de benceno y piridina con el nitrógeno, o bien como resultado de sustituir en el naftaleno un $-\text{CH}-$ por un nitrógeno. Es un líquido incoloro, con olor que recuerda a la piridina, soluble en solventes orgánicos y ligeramente soluble en agua. Es un aromático.



Quinolina

La Isoquinolina es un compuesto orgánico aromático heterocíclico. Es un isómero estructural de quinolina. Isoquinolina y quinolina son benzopyridines, que se componen de un anillo de benceno fusionado a un anillo de piridina. En un sentido más amplio, el término isoquinolina se utiliza para hacer referencia a los derivados de isoquinolina. 1-Benzylisoquinoline es la columna vertebral estructural de alcaloides como la papaverina natural. El anillo de isoquinolina en estos compuestos naturales se deriva de la tirosina aminoácido aromático.

La isoquinolina es un líquido higroscópico incoloro a temperatura ambiente con un penetrante, olor desagradable. Muestras impuras pueden aparecer de color marrón, como es típico de heterociclos nitrogenados. Se cristaliza plaquetas que tienen una baja solubilidad en agua, pero se disuelven bien en etanol, acetona, éter dietílico, disulfuro de carbono, y otros disolventes orgánicos comunes. También es soluble en ácidos diluidos como el derivado protonado. Siendo un análogo de piridina, isoquinolina es una base débil, con un pKa de 5.1.



Isoquinolina

Bibliografía:

1. F. A. Carey. *Química Orgánica*. 6ta ed., Mc Graw Hill, 2006.
2. J. Mc. Murry. *Química Orgánica*. 7ma ed., CENGAGE learning, 2008.
3. L. G. Wade. *Organic Chemistry*. 8ta ed., Pearson, 2013.
4. P. Y. Bruice. *Organic Chemistry*. 5ta ed., Prentice Hall, 2007.
5. T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle. *Organic Chemistry*. 10ma ed., John Wiley & Sons, Inc. 2011.