

17 Principios generales de química orgánica

17.1 Los compuestos orgánicos

17.2 Isomería

17.3 Características químicas generales de los compuestos orgánicos

17.4 Tipos de reacciones orgánicas

17.5 Propiedades físicas de los compuestos orgánicos

17.1 Los compuestos orgánicos

Un *hidrocarburo saturado* es aquel que no tiene enlaces múltiples carbono-carbono.

Un *hidrocarburo insaturado* es aquel que tiene al menos un enlace múltiple carbono-carbono.

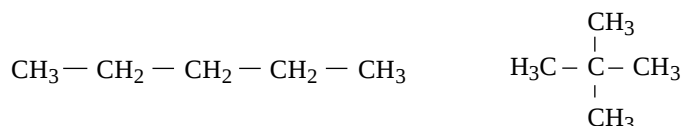
Los *hidrocarburos alifáticos* incluyen a todos los hidrocarburos (de cadena recta, de cadena ramificada o cíclicos, saturados o insaturados) salvo a los *hidrocarburos aromáticos*.

Una *serie homóloga* es una familia de compuestos con fórmulas moleculares que se obtienen insertando un grupo dado (normalmente $\text{—CH}_2\text{—}$) en la estructura original. Por ejemplo, los *alcanos* son una serie homóloga derivada del CH_4 insertando grupos $\text{—CH}_2\text{—}$.

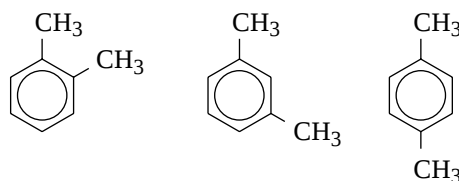
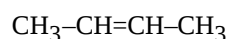
17.2 Isomería

Isomería estructural. Se da en compuestos con la misma fórmula molecular pero con los átomos enlazados de diferente forma. Algunos ejemplos son:

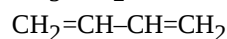
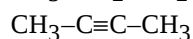
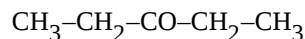
• **isomería de cadena:**



• **isomería de posición:** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



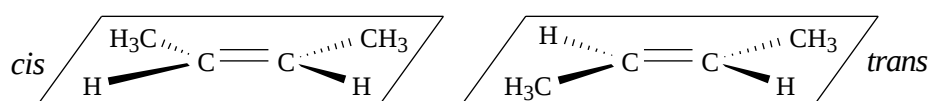
• **isomería de función:** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COH}$



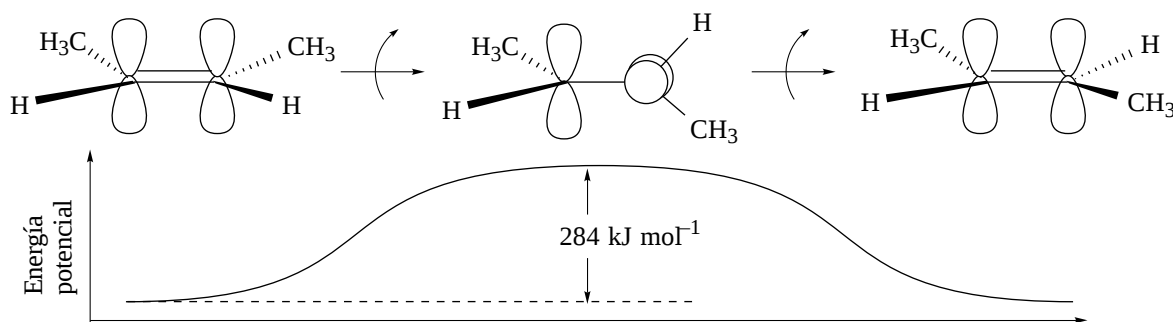
Los isómeros anteriores tienen distintas propiedades y son sustancias diferentes.

Estereoisomería. Se da en compuestos con la misma fórmula molecular y con los átomos enlazados de la misma forma pero con diferente disposición espacial.

• **isomería geométrica:**

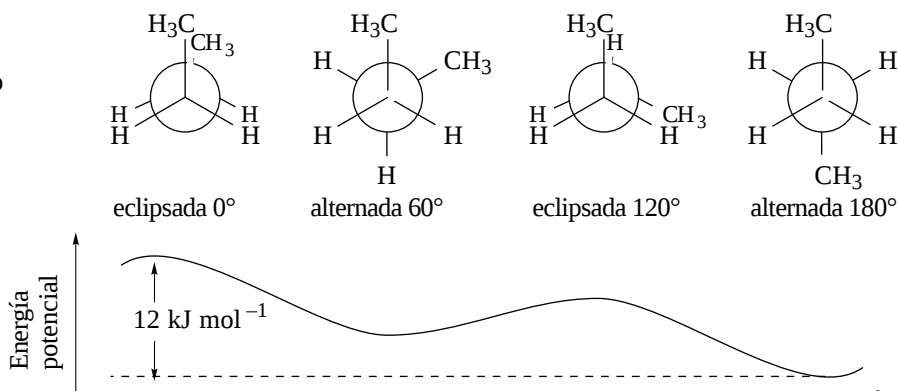
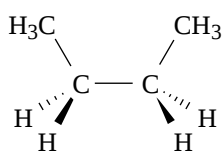


Cada isómero geométrico del 2-buteno es una especie química diferente. Estas dos moléculas generan compuestos diferentes porque el doble enlace impide la rotación de uno de los grupos $\text{—CH}(\text{CH}_3)$ entorno al otro, lo que produciría la conversión de un isómero en otro. Una rotación como la señalada obliga a los orbitales p que forman el enlace π a separarse y destruir el enlace.



Cuando en lugar de enlaces dobles tenemos enlaces sencillos, también son posibles distintas disposiciones geométricas, como se ilustra en la siguiente figura para el butano.

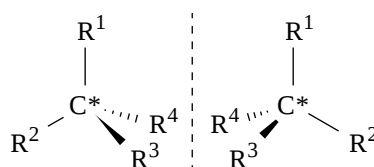
Proyecciones de Newman para las diferentes conformaciones del butano



Sin embargo, la energía de rotación entorno a un enlace simple es tan pequeña (12 kJ mol^{-1}) que a temperatura ambiente la agitación térmica de las partículas es suficiente para provocar la rotación. Una muestra de butano es una sustancia *única* que contiene moléculas de C_4H_{10} que están en continuo intercambio entre sus diferentes formas, que reciben el nombre de *confórmeros* o *conformaciones*. Los confórmeros del butano más estables son aquellos que más alejan los grupos sustituyentes entre sí, y con preferencia los más voluminosos (los metilos).

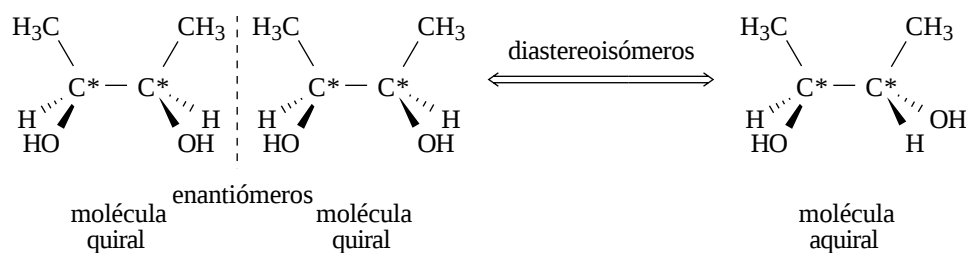
• **isomería óptica.** Una molécula se dice que es *quiral* cuando no es superponible con su imagen en el espejo. Generalmente, las moléculas orgánicas que tienen algún carbono asimétrico (unido a cuatro sustituyentes diferentes) son quirales. Sin embargo, ni todas las moléculas con carbonos asimétricos son quirales, ni todas las que no tienen carbonos asimétricos son aquirales.

Una molécula con un carbono asimétrico tiene dos *enantiómeros* (imágenes especulares no superponibles).

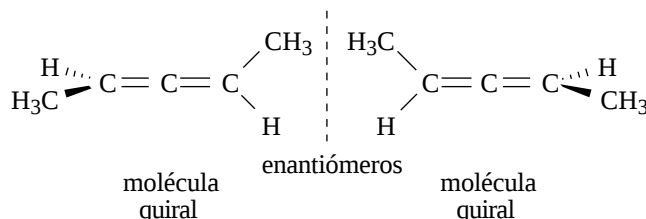


Si una molécula tiene dos centros asimétricos puede tener hasta cuatro isómeros ópticos que serán imágenes especulares (enantiómeros) dos a dos. Los isómeros ópticos que no son imágenes especulares entre sí se denominan *diastereoisómeros*.





Hay moléculas que sin tener ningún carbono asimétrico son quirales:



Los isómeros ópticos tienen idénticas propiedades físicas y químicas salvo que pueden reaccionar de forma diferente con otros compuestos quirales, y que desvían de diferente forma la luz polarizada (son ópticamente activos). Cuando se sintetiza un compuesto quiral a partir de compuestos no quirales, se obtiene una *mezcla racémica* (una mezcla que contiene idénticas cantidades de ambos enantiómeros y que, por tanto, es ópticamente inactiva).

17.3 Características químicas generales de los compuestos orgánicos

Los enlaces del carbono. La tabla 17.1 muestra que:

1. Las energías de los enlaces C–C y C–H son superiores a la mayor parte de energías de enlace C–X, salvo C–O, C–F. Este hecho explica la estabilidad de las cadenas carbonatadas y de los enlaces C–H.
2. Un enlace doble es menos fuerte que dos enlaces sencillos y uno triple es menos fuerte que tres sencillos. Los enlaces dobles y triples tenderán a convertirse en sencillos.
3. Como la diferencia de electronegatividad es pequeña, los enlaces del carbono con los no metales son básicamente covalentes, salvo C–F y en menor medida C–O.

Tala 17.1 Energías de enlace del carbono

Enlace C–X	Energía de enlace (kJ mol ⁻¹)	Electronegatividad de X	Porcentaje ionicidad
C–F ^{δ-}	484	4,0	43
C–O ^{δ-}	360	3,5	22
C=O	743		
C–N ^{δ-}	305	3,0	6
C=N	613		
C≡N	890		
C–Cl ^{δ-}	338	3,0	6
C–Br ^{δ-}	276	2,8	2
C–C	348	2,5	0
C=C	612 (306 por enlace)		
C≡C	837 (279 por enlace)		
C–I	238	2,5	0
C–H ^{δ+}	412	2,1	4

En los hidrocarburos saturados, el carbono no tiene orbitales de baja energía vacíos (no tienen orbitales *d* y tiene el octeto completo). Como además es un átomo pequeño, normalmente debe romper un enlace antes de formar uno nuevo. Como los enlaces C–C y C–H se caracterizan por ser fuertes y covalentes, las energías de activación son altas y las reacciones lentas. Por ello, la reactividad de un compuesto orgánico suele centrarse en aquellas partes de la molécula donde hay insaturaciones y/o enlaces polarizados, es decir, en los grupos funcionales. Los aspectos generales de la reactividad de cada uno de estos grupos es generalmente muy semejante independientemente de la molécula donde se sitúen, por lo que la reactividad

orgánica se estudia de forma muy sistemática en base a una división en grupos funcionales (tabla 17.2).

Tabla 17.2. Grupos funcionales más importantes

Grupo funcional	Nombre	Grupo funcional	Nombre
C=C	alqueno	R'-COOR	éster
C≡C	alquino	R-COX	haluro de acilo
R-X	haluro de alquilo	R-CO-O-CO-R'	anhídrido de ácido
R-OH	alcohol	R-CO-NH ₂	amida
R-O-R'	éter	R-CO-NHR'	"
R-SH	mercaptano	R-CO-NR'R"	"
R-S-R'	sulfuro	R-NH ₂	amina
R-S-S-R'	disulfuro	R-NHR'	"
R-COH	aldehído	R-NR'R"	"
R-CO-R'	cetona	R-C≡N	nitrilo
R-C(=NR')-R"	iminas	R-NO ₂	nitrocompuesto
R-COOH	ácidos carboxílicos	R-NO	nitrosocompuesto
R-COO ⁻	sal de ácido carboxílico	R-SO ₂ -R'	sulfona

Las moléculas orgánicas tienen muchos enlaces de fuerza parecida, por lo que las reacciones orgánicas suelen ser poco selectivas (se obtienen otros productos además del deseado).

Reactivos electrófilos y nucleófilos. Las reacciones orgánicas son gobernadas en gran parte por la polarización de los enlaces, es decir por la distribución de cargas parciales positivas y negativas entre los átomos. Los grupos aceptores de electrones (por ejemplo, ácidos de Lewis) tienden a buscar puntos de reacción en los que la densidad electrónica sea elevada. Se les denominan *reactivos electrófilos* (tabla 17.3). Los grupos dadores de electrones (por ejemplo, bases de Lewis) tienden a buscar puntos de reacción de baja densidad electrónica. Se les denomina *reactivos nucleófilos*.

Tabla 17.3. Reactivos electrófilos y nucleófilos

Reactivos electrófilos

H⁺, H₃O⁺, NO₂⁺, SO₃, NO⁺, BF₃, AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃, X₂, I*Cl, R₃C⁺, R₂C*=O, RCOX (X = halógeno), C*O₂

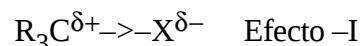
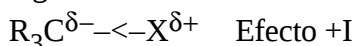
* = átomo electrófilo

Reactivos nucleófilos

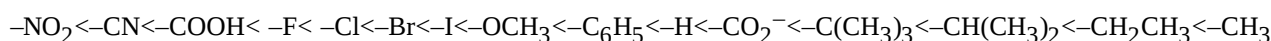
H⁻, NH⁻, OH⁻, RO⁻, RS⁻, RCO₂⁻, X⁻, HSO₃⁻, CN⁻, RC≡C⁻, =O:, ≡N:, =S:, R⁻ (RLi, RMgBr)

La distribución de carga en los átomos y enlaces de un compuesto puede razonarse en base a varios factores entre los que destacaremos el efecto inductivo y el efecto mesómero.

Efecto inductivo. Es el desplazamiento del par de electrones del enlace sencillo hacia el átomo o grupo más electronegativo. Para una molécula R₃C—X podemos tener dos situaciones distintas:

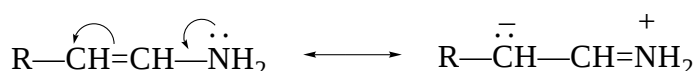


El orden de efecto inductivo obtenido experimentalmente es (tomando al hidrógeno como referencia):

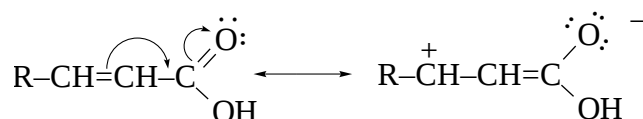


Para los alquilos, el efecto +I aumenta con el número de átomos de carbono y con el número de hidrógenos sustituidos.

Efecto mesómero. Es un efecto que se refiere a la polarización de la densidad electrónica de tipo π. Nuevamente podemos tener dos tipos de efecto. Los grupos capaces de actuar como dadores π, como -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -OR y -X (X = halógeno) ejercen un efecto +M:



Los grupos capaces de actuar como aceptores π, como -NO₂, -CN, -COOH y -COOR ejercen efecto -M



17.4 Propiedades físicas de los compuestos orgánicos

Los alcanos, alquenos y alquinos son poco polares por lo que las fuerzas intermoleculares dominantes son las de London. Por ello, se vuelven menos volátiles conforme aumenta su peso molecular (tabla 17.4). Los alcanos ramificados son más volátiles que los no ramificados ya que sus átomos no pueden acercarse tanto a causa de las ramificaciones, lo que hace que las fuerzas de London sean más débiles. El enlace múltiple en las moléculas de alquenos les quita flexibilidad lo que hace que no puedan empaquetarse tan juntas como las moléculas de alcanos y, tienen generalmente puntos de fusión y ebullición menores.

Tabla 17.4. Puntos de fusión y ebullición de algunos alcanos y alquenos en °C

Alcano	P.f.	P.eb.	Alcano ramificado	P.f.	P.eb.	Alqueno	P.f.	P.eb.
Metano	-183	-162						
Etano	-172	-89				Etileno	-169	-102
Propano	-187	-42				Propeno	-185	-48
Butano	-138	0	Isobutano	-159	-12	1-Buteno	-185	-6,5
Pentano	-130	36	Isopentano	-160	28	1-Penteno	-165	30
Decano	-30	174						

La poca polaridad de alcanos, alquenos y alquinos hace que sean muy poco solubles en agua. Los aldehídos y cetonas son más polares por lo que son más solubles en agua y además tienen mayores puntos de fusión. Los alcoholes y ácidos carboxílicos presentan además puentes de hidrógeno por lo que son muy solubles en agua y tienen puntos de fusión y ebullición muy altos comparados con los alcanos.

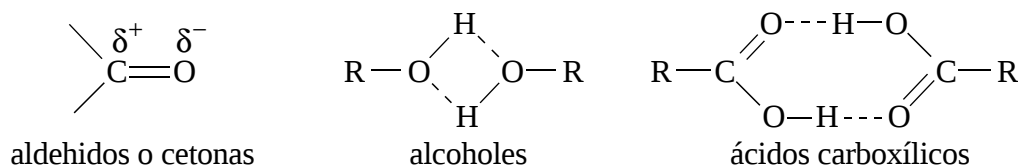


Tabla 17.5. Comparación de los puntos de ebullición y solubilidad de aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos carboxílicos

Compuesto	Propano	Propanal	Propanona	1-Propanol	Ácido propanoico
P.eb (°C)	-42	49	56	97	141
Solubilidad (g/100 g de agua)	insoluble	soluble	miscible	miscible	miscible
Compuesto	Butano	Butanal	Butanona	1-Butanol	Ácido butanoico
P.eb (°C)	0	76	80	118	163
Solubilidad (g/100 g de agua)	insoluble	soluble	muy soluble	7,9	miscible

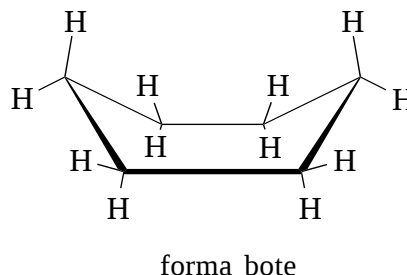
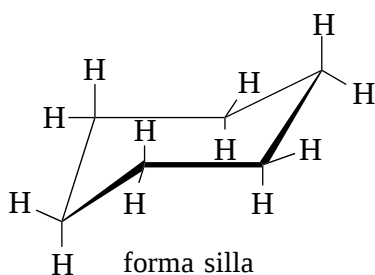
Bibliografía

Atkins, págs. 839–896 (para temas 17 y 18); Masterton, págs. 381–388, 771–803; Russell, págs. 735–770.

Seminarios

- 17.1 ¿Qué es una serie homóloga? ¿Y un grupo funcional?
- 17.2 Dibuja los isómeros que presentan:
 - a) C₄H₁₀, b) C₅H₁₂, c) C₄H₉OH (butanol).
- 17.3 ¿Por qué no se encuentran isómeros *cis-trans* en los alcanos? ¿Es esto posible en los cicloalcanos?
- 17.4 Dibuja los isómeros geométricos del 2-penteno.
- 17.5 ¿Cuántos isómeros tiene el 1,2-dimetilciclohexano?

17.6 La forma silla del ciclohexano es más estable que la forma bote, siendo la diferencia de varios julios por mol. Examinando estas dos estructuras, ¿puedes sugerir por qué la forma de bote tiene una mayor energía?



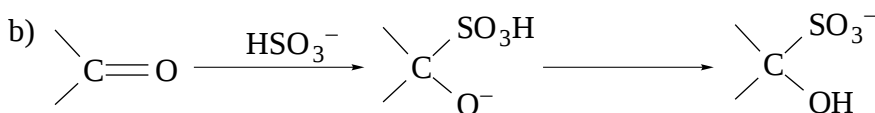
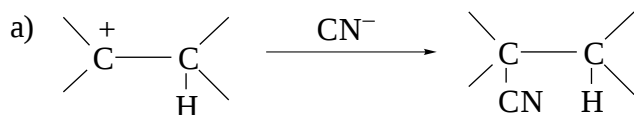
17.7 Indica cuáles de los siguientes moléculas presentan carbonos quirales:

a) $\text{CH}_3\text{--CO--CHCl}_2$, b) $\text{CH}_2\text{=CH--CH=CH}_2$, c) $\text{CH}_2\text{OH--CHOH--CHO}$, d) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH(NH}_2\text{)--CH}_3$.

17.8 Da un orden creciente de acidez para los siguientes compuestos:

a) $(\text{CH}_3)_3\text{C--COOH}$, b) $\text{CCl}_3\text{--COOH}$, c) $\text{CH}_2\text{Cl--COOH}$, d) $\text{CHCl}_2\text{--COOH}$, e) $\text{CH}_3\text{--COOH}$, f) $(\text{CH}_3)_2\text{CH--COOH}$, g) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$.

17.9 En los siguientes ataques, señala el carácter electrófilo y nucleófilo de las especies implicadas:



17.10 ¿Por qué aumentan los puntos de ebullición de los alcanos lineales al aumentar el tamaño de la cadena?

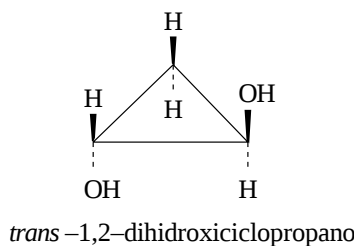
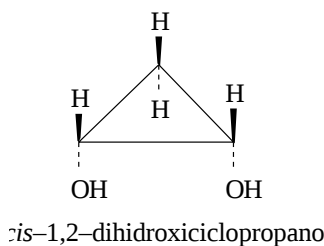
17.11 ¿Por qué el punto de ebullición del éter dimetílico es más bajo que el de su isómero estructural etanol?

Soluciones a los seminarios

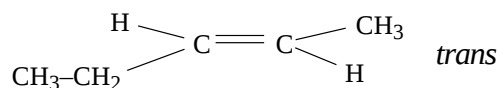
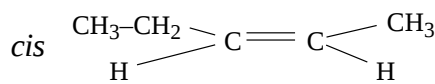
17.1 Ver teoría

17.2

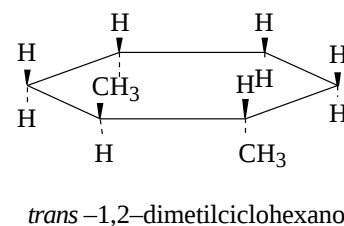
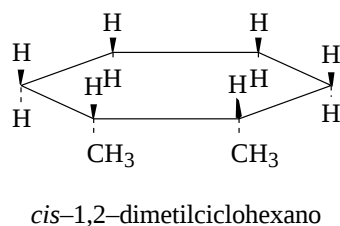
17.3 Por la libre rotación en torno a los enlaces sencillos C–C. En los cicloalcanos sí puede haber isómeros *cis* y *trans*, ya que el ciclo impide la rotación. Ejemplo:



17.4



17.5



17.6 La forma bote tiene mayor energía porque las repulsiones dentro de la molécula son mayores.

17.7 Se marca con un * el carbono quiral: c) $\text{CH}_2\text{OH--C}^*\text{HOH--CHO}$; d) $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C}^*\text{H(NH}_2\text{)--CH}_3$.

17.8 La acidez aumenta al aumentar el efecto de atracción (efecto -I) del grupo R unido al grupo carboxílico: R–COOH. Por ello el orden de acidez es: b > d > c > e > g > f > a.

- 17.9 a) Ataque nucleófilo del CN^- al carbono con carga positiva.
b) Ataque nucleófilo del HSO_3^- al carbono de la cetona y ataque electrófilo del H^+ al oxígeno.
- 17.10 Porque aumentan las fuerzas de London.
- 17.11 Porque en el etanol existen enlaces de hidrógeno entre sus moléculas, lo cual eleva su punto de ebullición.