

# QUÍMICA ORGÁNICA BÁSICA Y APLICADA

*De la molécula a la industria*

Eduardo PRIMO YÚFERA

**Tomo I**



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.





# **QUÍMICA ORGÁNICA** **BÁSICA Y APLICADA**

*De la molécula a la industria*

**Tomo I**



# QUÍMICA ORGÁNICA BÁSICA Y APLICADA

*De la molécula a la industria*

Eduardo PRIMO YÚFERA

**Tomo I**



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA



EDITORIAL REVERTÉ, S.A.  
Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México

**Propiedad de:**

**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**

Loreto, 13-15. Local B  
08029 Barcelona. ESPAÑA  
Tel: (34) 93 419 33 36  
reverte@reverte.com

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1995, 2012  
ISBN 978-84-291-7953-8

Edición e-book (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2020  
ISBN 978-84-291-9347-3

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos quedan rigurosamente prohibidas sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

# PRÓLOGO

---

## PROPÓSITO Y ESTRUCTURA DEL LIBRO

*El propósito de esta obra es ofrecer un texto en el que los fundamentos científicos de la Química Orgánica se relacionen con sus aplicaciones tecnológicas.*

*No se trata de un libro de técnicas industriales ni de una química orgánica básica, aislada de la realidad industrial, sino que se trata de exponer los principios científicos vigentes en su relación con las aplicaciones técnicas y como fuerza impulsora del extraordinario desarrollo de la Industria Química Orgánica y de la Biotecnología.*

*El libro está escrito para estudiantes universitarios y puede servir para un curso de introducción y para un segundo curso de ampliación; para ello está impreso en dos tipos de letra, siendo recomendable que en la primera lectura se prescindiera de la tipografía más pequeña. Además, contiene muchas tablas y cuadros para que sirva también como libro de consulta y conserve su validez después de superados los estudios oficiales.*

*En cuanto a la parte básica, los primeros capítulos se dedican a los principios teóricos que son el fundamento de la Química Orgánica actual. En ellos se incluye un tema general de mecanismos de reacción que se desarrolla posteriormente para las reacciones más importantes que van apareciendo, sin hacer en este aspecto un tratamiento exhaustivo de todas ellas.*

*El texto está ordenado según grupos funcionales lo que, para alumnos de primero y segundo ciclo universitario, nos ha parecido más didáctico y capaz de despertar el interés por la Química Orgánica y sus aplicaciones. La tendencia a la ordenación por mecanismos de reacción, tan de moda en los últimos años, está abandonándose ahora.*

*Para los alumnos que se inician en el estudio de la Química Orgánica siempre es una dificultad las intrincadas relaciones que existen entre funciones, compuestos, propiedades y reacciones que obligan a utilizar, en lecciones tempranas, conocimientos que se desarrollan más tarde. Para un mejor entendimiento por parte de dichos alumnos, se ha intentado evitar este problema introduciendo, en los primeros capítulos, un tema general sobre la estructura de los grupos funcionales y de las relaciones entre ellos y tratando las reacciones orgánicas, en los capítulos siguientes, como propiedades funcionales y no como métodos de obtención. Aun así, es inevitable alguna repetición y algún salto. Además se ha introducido una extensa red de llamadas que permiten localizar fácilmente las relaciones con ideas expuestas en otros capítulos. El texto se ha dividido convenientemente en apartados numerados que, además de facilitar la búsqueda de las relaciones antes mencionadas, permite a los profesores seleccionar las partes de cada capítulo que importan a su asignatura, adaptándose así a distintos grados de docencia y a distintas especialidades profesionales.*

*El libro pretende ser:*

- a) Un texto claro que se entienda bien y que prenda, en el alumno, el interés por la Química Orgánica.*
- b) Un libro en el que el conocimiento de los fundamentos científicos de la Química Orgánica sirva para elaborar una línea de pensamiento que conduce, sin esfuerzo, a las propiedades de los compuestos orgánicos y*

- a los métodos de síntesis, para desembocar en sus aplicaciones tecnológicas y en los procesos industriales de fabricación.
- c) Un texto completo que no tenga lagunas de información y donde se encuentren fácilmente las cosas que el alumno debe saber o que desea consultar. Para ello se ha elaborado un índice muy amplio.
  - d) Un texto ordenado y racionalmente construido, donde cada nuevo conocimiento tenga su base en ideas adquiridas en capítulos anteriores y en el que las propiedades de los compuestos orgánicos aparezcan como consecuencia natural de las estructuras moleculares y de unos principios científicos.

Los productos orgánicos naturales, por su importancia en el conocimiento de la naturaleza y en la "cultura" química orgánica, y por su creciente trascendencia industrial y económica, merecen aquí una consideración especial. Ello contrasta con el tratamiento secundario e incompleto que se da a estos productos en los textos usuales de Química Orgánica. Actualmente, una parte muy importante de la Industria Química Orgánica se basa en la explotación de productos microbianos, vegetales y animales. Además, el espectacular desarrollo de la Biotecnología hace imprescindible el conocimiento de los compuestos producidos por los seres vivos. Así, por la trascendencia actual y evolución previsible de esta rama de la tecnología, se dedica a ella un capítulo en el que se tratan sus distintos aspectos (utilización de los microorganismos por la industria química, ingeniería genética, etcétera).

Por otra parte, quienes hayan de seguir cursos de Bioquímica o de Biología Molecular, o estudiar tecnologías específicas como las de las industrias de alimentos, farmacéutica, de fermentaciones, agroquímica, etcétera, necesitan el conocimiento previo de la química de los productos naturales.

Para poder entender la Biotecnología es necesario que el estudiante conozca los fundamentos de la Biología Molecular. Este conocimiento no está contemplado en los textos actuales de Química Orgánica. Aquí se expone brevemente en el capítulo 43 porque es imprescindible para algunas ramas de la tecnología química actual y futura.

El impacto de la Química Orgánica en la sociedad, en la calidad de vida, en la economía y en la industria, se pone de manifiesto, en los distintos capítulos, mediante cuadros con los compuestos de utilización práctica, con las aplicaciones industriales de las distintas reacciones y con esquemas de las instalaciones de fabricación; todo ello mostrando que el conocimiento científico básico es el motor y la causa racional de todas estas aplicaciones.

El último capítulo recopila todos los aspectos tecnológicos, mostrando la estructura de los distintos sectores de la Industria Química Orgánica, su relación con las materias primas básicas, sus principales productos y una visión de los métodos industriales de síntesis, donde se ve que las reacciones estudiadas en el texto y sus mecanismos no son cuestiones científicas desligadas de la realidad industrial sino la base de realizaciones tecnológicas de gran importancia económica. Hay, en él, tres tipos de cuadros:

- a) Unos son ramificados y, partiendo de las materias primas, conducen a los productos terminados; en ellos, se dan datos comparativos del volumen de su producción industrial para que el alumno confirme la trascendencia económica de reacciones estudiadas anteriormente. Una observación atenta de estas vías, es instructiva.
- b) Otros cuadros recogen los productos más importantes fabricados por los sectores (agroquímico, farmacéutico, colorantes, disolventes, etc.) con sus estructuras, sus nombres técnicos usuales y los científicos según la IUPAC. Además, son cuadros para consultar.

- c) Finalmente, otros exponen ejemplos de las síntesis industriales de productos importantes y deben servir para fijarse en los productos de partida, repasar los métodos estudiados anteriormente, buscar la razón de cada paso, cuestionar la economía de los mismos y ejercitarse en plantear otras vías de síntesis alternativas.

Ninguno de estos tres tipos de cuadros debe suponer esfuerzo memorístico.

Debo hacer una advertencia adicional sobre el capítulo 45, en el que se estudian los sectores de la Industria Química Orgánica. En diversos capítulos anteriores se tratan productos y procesos industriales: por ejemplo, distintos plásticos aparecen al estudiar los alquenos (cap. 8), los poliésteres (cap. 26), las poliamidas (cap. 27), etc. Sin embargo, en el cap. 45, se da una visión conjunta de la industria de los plásticos, como también de los demás sectores. Esto sirve para conocer las características técnico-económicas del sector y para interrelacionar los conocimientos expuestos anteriormente, por lo que es conveniente releer las llamadas que aparecen en este capítulo.

No se incluyen problemas porque pensamos que los profesores suelen tener sus propias colecciones adaptadas a las exigencias de sus cursos.

Se han introducido muchas tablas sobre propiedades físicas, no sólo como referencias de consulta sino, sobre todo, para que se medite, en cada una, las relaciones estructura-propiedades.

En el apéndice I se describen brevemente algunas técnicas usuales en los laboratorios de Química Orgánica, que se citan repetidamente en el texto. Es conveniente que el alumno acuda a este apéndice cuando le sea necesario.

En el apéndice II se da una lista de abreviaturas usuales. En general, en el texto se utilizan las siglas internacionales (DNA, PVC, etcétera).

En el apéndice III, los sistemas de unidades, sus abreviaturas internacionales y sus equivalencias.

Deseo agradecer al profesor Jaime Primo Millo, sus valiosas observaciones, a D. Julio Bueno corrector de pruebas de la Editorial Reverté por su fina y atenta labor, y a los dibujantes D. Raul Diez y D. Daniel Diez por su buen hacer.

Eduardo Primo Yúfera



# ALGUNAS RECOMENDACIONES PARA LOS ESTUDIANTES

---

1) Los primeros capítulos constituyen la base racional de la Química Orgánica. Deben aprenderse muy bien y volver a ellos continuamente a lo largo del curso.

El capítulo 2, en el que se describen las funciones orgánicas y sus relaciones, es especialmente importante para el buen entendimiento de todas las siguientes. Es necesario aprenderlo muy bien.

Conviene estudiar la lección de Isomería (cap. 3) ayudándose de una caja de modelos moleculares.

2) Las tablas están pensadas para que el alumno adquiera la mentalidad que permite relacionar un compuesto, cuya estructura conocemos, con una serie de propiedades; su objeto es comprobar las relaciones entre diversas características estructurales y las propiedades físicas y químicas y para consultar datos concretos.

Las tablas son formativas y están para ser observadas, meditar sobre los datos que ofrecen, contrastar diferencias y relacionarlos con los conocimientos adquiridos. Nunca deben ser un ejercicio de memoria.

3) Lo mismo se aplica a los cuadros de productos y de sus estructuras. Sirven para adquirir una visión amplia de la trascendencia de cada función, de los compuestos que tienen importantes aplicaciones y de las extraordinarias posibilidades que la Química Orgánica ofrece y para despertar el interés y la imaginación creadora del alumno. Todo ello se perdería si se pretendiera un estudio memorístico de las estructuras. Se pretende que, al observar estos cuadros, el alumno adquiera una visión del papel que desempeña la Química Orgánica en nuestra sociedad.

4) Las fotos de modelos moleculares dan una idea de la forma real de las moléculas, la cual influye también en sus propiedades. El estudiante debe observarlas con atención y tratar de deducir algunas consecuencias.

5) De los procesos industriales más interesantes se da un diagrama y se procura distinguir entre aquellas reacciones que se utilizan en los laboratorios de investigación o en la fabricación de productos comerciales de gran precio (química fina), de aquellas otras que se utilizan en la gran Industria Química Orgánica para producciones masivas. Las referencias a las escalas de producción y a la economía de los procesos, contribuyen a educarse en el espíritu industrial.

Del mismo modo se debe procurar establecer relaciones entre diferentes procesos industriales y formarse una idea global de la estructura de la Industria Química Orgánica, con la ayuda del capítulo 45.

6) Es conveniente que el alumno se haga una colección de productos industriales importantes (materias primas, plásticos, colorantes, disolventes, detergentes, etcétera).

7) *Los diagramas industriales son esquemas del proceso industrial; el estudiante debe seguir, en ellos, el flujo de materias y comprender los cambios químicos que se producen.*

8) *Los catalizadores que se citan para muchos procesos industriales, se dan con carácter indicativo; muchos son secretos o los datos publicados son incompletos. En ningún caso deben memorizarse.*

9) *La química orgánica debe estudiarse sin prisa, meditando cada párrafo y parándose a relacionar cada nuevo concepto con los conocimientos ya aprendidos, pensando y volviendo atrás. Es lo más eficaz y, al final, ahorra tiempo.*

# ÍNDICE ANALÍTICO

---

<b>Capítulo 1</b>	<b>LA QUÍMICA ORGÁNICA.....</b>	<b>1</b>
	1.1 Qué es la Química Orgánica .....	1
	1.2 Productos orgánicos naturales y sintéticos: Análisis y Síntesis.....	3
	1.3 La estructura de la Industria Química Orgánica .....	5
	1.4 Un poco de Historia.....	6
	1.5 La Química Orgánica como Ciencia .....	7
	1.6 Ciencia básica y tecnología.....	9
<b>Capítulo 2</b>	<b>ARQUITECTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS I: FUNCIONES Y SERIES HOMÓLOGAS; NOMENCLATURA.....</b>	<b>13</b>
	2.1 Las estructuras fundamentales de las moléculas orgánicas.....	13
	2.2 Las combinaciones de C e H o hidrocarburos como esqueletos fundamentales de las moléculas orgánicas .....	13
	2.3 Las funciones como grupos atómicos típicos .....	15
	2.4 Familias de funciones y relaciones sencillas entre éstas .....	24
	2.5 La Nomenclatura de la Química Orgánica .....	24
	2.5.1 Conceptos generales.....	24
	2.5.2 Nomenclatura de los hidrocarburos saturados .....	29
	2.5.3 Hidrocarburos insaturados lineales y ramificados .....	31
	2.5.4 Nomenclatura de los compuestos monofuncionales .....	33
	2.5.5 Nomenclatura de los compuestos polifuncionales .....	35
	2.5.6 Otras formas de nomenclatura aceptadas por la IUPAC .....	37
<b>Capítulo 3</b>	<b>LA ARQUITECTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS II: ISOMERÍA.....</b>	<b>41</b>
	3.1 Conceptos generales .....	41
	3.2 Tipos de isómeros distinguibles en representación plana .....	42
	3.3 Tipos de isómeros sólo distinguibles en representación tridimensional (estereoisomería) .....	44
	3.3.1 Isomería geométrica (cis-trans) .....	44
	3.3.2 Isomería quiral (Isomería Óptica) .....	47
	3.3.3 Importancia biológica y tecnológica de la estereoisomería .....	59
	3.4 Conformaciones de las moléculas orgánicas.....	60
<b>Capítulo 4</b>	<b>DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA, POLARIZACIÓN, RESONANCIA, ENTALPÍA, ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....</b>	<b>63</b>
	4.1 Introducción.....	63
	4.2 Polaridad del enlace covalente .....	63
	4.3 El efecto inductivo.....	65
	4.4 La resonancia.....	65
	4.5 La entalpía en las moléculas orgánicas. Calores de formación y energías de enlace .....	68
	4.5.1 Calores de formación .....	68
	4.5.2 Energías de enlace .....	70
	4.5.3 Empleo de los valores de energía de enlace para cálculos termoquímicos.....	70

	4.6 Energía de resonancia. Estabilidad de los híbridos resonantes . . . . .	71
	4.7 Relaciones entre la estructura de las moléculas orgánicas y las propiedades físicas de los productos correspondientes . . . . .	73
	4.7.1 Momento dipolar . . . . .	73
	4.7.2 Temperaturas de ebullición (P. eb., T. eb.) . . . . .	75
	4.7.3 Temperaturas de fusión (P. f., T. f.) . . . . .	79
	4.7.4 Solubilidad . . . . .	81
	4.7.5 Tensoactividad y poder detergente . . . . .	83
	4.7.6 Absorción de la luz . . . . .	88
	4.8 Quelatos . . . . .	88
<b>Capítulo 5</b>	<b>TIPOS Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS . . . . .</b>	<b>91</b>
	5.1 Sistemática de las reacciones orgánicas . . . . .	91
	5.2 Tipos generales de reacciones orgánicas . . . . .	92
	5.3 Ruptura de los enlaces en los mecanismos generales de las reacciones orgánicas . . . . .	94
	5.4 Radicales y iones de carbono . . . . .	96
	5.5 Estabilidad de los radicales y de los iones de carbono . . . . .	98
	5.5.1 Radicales libres transitorios y radicales libres estables . . . . .	98
	5.5.2 Iones carbonio transitorios y estables . . . . .	100
	5.5.3 Carbaniones transitorios y estables . . . . .	102
	5.6 Los ácidos y bases de Lewis en las reacciones orgánicas. Reactivos electrófilos y nucleófilos . . . . .	103
	5.7 Algunos mecanismos importantes de las reacciones orgánicas . . . . .	106
	5.8 Cambios energéticos en el mecanismo de las reacciones orgánicas . . . . .	110
<b>Capítulo 6</b>	<b>HIDROCARBUROS I. FUENTES DE LOS HIDROCARBUROS . . . . .</b>	<b>113</b>
	6.1 Introducción . . . . .	113
	6.2 El petróleo . . . . .	114
	6.3 Refinación de petróleo . . . . .	116
	6.3.1 La destilación fraccionada del crudo . . . . .	116
	6.3.2 Fracciones gaseosas y ligeras. Gases liquidados de petróleo (GLP) . . . . .	119
	6.3.3 Las gasolinas . . . . .	119
	6.3.4 El queroseno y el gasóleo . . . . .	120
	6.3.5 Las fracciones pesadas . . . . .	121
	6.3.6 Procesos complementarios de las refinerías para aumentar el rendimiento en gasolinas y su calidad . . . . .	122
	6.4 El gas natural . . . . .	129
	6.5 El carbón . . . . .	130
	6.5.1 Destilación seca . . . . .	130
	6.5.2 Gasificación . . . . .	132
	6.5.3 Metanación o hidrogenación del carbón . . . . .	132
	6.6 Petroquímica y carboquímica . . . . .	133
<b>Capítulo 7</b>	<b>HIDROCARBUROS II. ALCANOS . . . . .</b>	<b>135</b>
	7.1 Definición . . . . .	135
	7.2 Propiedades físicas de los alcanos . . . . .	135
	7.3 Propiedades químicas de los alcanos . . . . .	138
	7.3.1 Pirolysis . . . . .	138
	7.3.2 Combustión . . . . .	139
	7.3.3 Oxidación catalítica . . . . .	140
	7.3.4 Halogenación . . . . .	140
	7.3.5 Isomerización . . . . .	140

	7.4 Síntesis de los alcanos . . . . .	141
	7.5 Usos de los alcanos . . . . .	141
<b>Capítulo 8</b>	<b>HIDROCARBUROS III. ALQUENOS . . . . .</b>	<b>143</b>
	8.1 Definición . . . . .	143
	8.2 Propiedades físicas de los alquenos . . . . .	144
	8.3 Obtención de los alquenos . . . . .	146
	8.3.1 Alquenos de producción masiva industrial . . . . .	146
	8.3.2 Métodos de síntesis orgánica para la creación de un enlace doble. . . . .	147
	8.4 Reacciones de los alquenos . . . . .	147
	8.4.1 Reacciones de adición. Aspectos generales . . . . .	147
	8.4.2 Hidrogenación de alquenos . . . . .	148
	8.4.3 La adición electrófila al doble enlace. . . . .	150
	8.4.4 Reacciones de oxidación de alquenos . . . . .	161
	8.4.5 Polimerización de alquenos . . . . .	165
	8.5 Tecnología de los polímeros de alquenos . . . . .	171
	8.5.1 Introducción. Conceptos generales . . . . .	171
	8.5.2 Procesos industriales de polimerización . . . . .	171
	8.5.3 Propiedades técnicas de los polímeros en relación con su estructura molecular . . . . .	173
	8.5.4 El polietileno y los plásticos vinílicos . . . . .	174
<b>Capítulo 9</b>	<b>HIDROCARBUROS IV. HIDROCARBUROS ALICÍCLICOS . . . . .</b>	<b>181</b>
	9.1 Definición . . . . .	181
	9.2 Consideraciones estéricas . . . . .	182
	9.2.1 Conformaciones del ciclohexano . . . . .	182
	9.2.2 Conformaciones e isómeros en los cicloalcanos sustituidos . . . . .	184
	9.3 Propiedades físicas y químicas . . . . .	186
	9.3.1 Propiedades físicas . . . . .	186
	9.3.2 Propiedades químicas. . . . .	187
	9.4 Métodos generales de obtención de cicloalcanos . . . . .	188
	9.5 Interés industrial del ciclohexano . . . . .	188
	9.6 Macrociclos . . . . .	190
	9.7 Cicloalcanos policíclicos . . . . .	191
<b>Capítulo 10</b>	<b>HIDROCARBUROS V. POLIENOS. ELASTÓMEROS . . . . .</b>	<b>195</b>
	10.1 Alquenos con dos o más enlaces dobles . . . . .	195
	10.2 Alenos . . . . .	195
	10.3 Dienes conjugados. . . . .	196
	10.3.1 Estructura . . . . .	196
	10.3.2 Reacciones de adición . . . . .	198
	10.3.3 La síntesis diénica (cicloaddición 1-4, o síntesis de Diels y Alder) . . . . .	198
	10.3.4 La formación de anillos condensados . . . . .	200
	10.3.5 Concepto extenso de conjugación . . . . .	202
	10.3.6 Polienos conjugados . . . . .	202
	10.4 Polimerización de dienos conjugados . . . . .	204
	10.5 Elastómeros naturales y sintéticos. . . . .	205
	10.5.1 Elastómeros . . . . .	205
	10.5.2 El caucho natural y la gutapercha . . . . .	205
	10.5.3 Los cauchos sintéticos . . . . .	206

<b>Capítulo 11</b>	<b>HIDROCARBUROS VI. ALQUINOS.....</b>	<b>215</b>
	11.1 Definición .....	215
	11.2 Propiedades físicas de los alquinos .....	216
	11.3 Métodos de obtención de los alquinos.....	217
	11.4 Propiedades químicas de los alquinos .....	218
	11.4.1 Aspectos generales.....	218
	11.4.2 Hidrogenación .....	219
	11.4.3 Otras reacciones de adición .....	220
	11.4.4 Carácter ácido del grupo $\text{— C}\equiv\text{CH}$ .....	222
	11.4.5 Unión de un enlace triple a una cadena carbonada por medio de los alquinos alcalinos .....	223
	11.4.6 Copulación y polimerización de alquinos .....	224
	11.5 La industria del acetileno.....	224
	11.5.1 El acetileno .....	224
	11.5.2 Obtención del acetileno .....	225
	11.5.3 Propiedades técnicas y usos del acetileno .....	227
<b>Capítulo 12</b>	<b>HIDROCARBUROS VII. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS....</b>	<b>231</b>
	12.1 Definición y sinónimos .....	231
	12.2 La molécula del benceno: La estructura aromática.....	233
	12.2.1 La estructura molecular del benceno.....	233
	12.2.2 Anillos aromáticos no bencénicos. Regla de Hückel.....	237
	12.3 Propiedades físicas de los hidrocarburos aromáticos .....	238
	12.4 Síntesis de ciclos aromáticos.....	238
	12.5 Reacciones de los hidrocarburos aromáticos.....	239
	12.5.1 Sustitución electrófila en el núcleo aromático.....	240
	12.5.2 Sustitución electrófila en núcleos aromáticos previamente sustituídos. Orientación de los nuevos sustituyentes a las posiciones orto, meta y para.....	243
	12.5.3 Otras sustituciones electrófilas por ataque de iones carbonio .....	249
	12.5.4 Sustituciones nucleófilas en el núcleo aromático .....	250
	12.5.5 Reacciones de adición en el núcleo aromático .....	252
	12.5.6 Reacciones en las cadenas laterales.....	253
	12.5.7 Oxidaciones con ruptura del núcleo aromático .....	254
	12.5.8 Isomerizaciones .....	255
	12.6 Hidrocarburos aromáticos con dos o más ciclos .....	255
	12.6.1 Naftaleno .....	255
	12.6.2 Antraceno.....	257
	12.6.3 Fenantreno .....	259
	12.6.4 Policiclos aromáticos.....	260
	12.7 Tecnología de los hidrocarburos aromáticos .....	261
	12.7.1 Fuentes.....	261
	12.7.2 Destilación de la hulla .....	261
	12.7.3 Aromáticos del reformado catalítico .....	262
	12.7.4 El craqueo con vapor como fuente de hidrocarburos aromáticos ..	263
	12.7.5 Principales hidrocarburos aromáticos .....	265
<b>Capítulo 13</b>	<b>COMPUESTOS HALOGENADOS .....</b>	<b>271</b>
	13.1 Aspectos generales. Estructura molecular.....	271
	13.2 Propiedades físicas .....	272
	13.3 Reacciones de los compuestos halogenados .....	276
	13.3.1 Reducción a alcanos .....	276
	13.3.2 Formación de compuestos organometálicos .....	276
	13.3.3 Formación de enlaces $\text{C—C}$ .....	277
	13.3.4 Sustitución nucleófila (desplazamiento nucleófilo).....	277
	13.3.5 Sustitución de los halógenos unidos a anillos aromáticos.....	285
	13.3.6 Reacciones de eliminación (deshidrohalogenación) .....	286

13.4	Métodos de obtención de los compuestos halogenados	290
13.4.1	A partir de hidrocarburos	290
13.4.2	A partir de otros haluros	296
13.4.3	A partir de alcoholes	299
13.4.4	Otras reacciones que producen compuestos halogenados	299
13.5	Otros compuestos halogenados de importancia industrial	300
13.5.1	Introducción	300
13.5.2	Insecticidas clorados	300
13.5.3	Compuestos bromados	302
13.5.4	Polímeros de alquenos fluorados	303
13.5.5	Compuestos fluorados anestésicos y sustitutivos de la sangre	304
<b>Capítulo 14</b>	<b>COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS</b>	<b>305</b>
14.1	Aspectos generales	305
14.2	Compuestos orgánicos de litio y magnesio (organolíticos y magnesianos o compuestos de Grignard)	306
14.2.1	Obtención	306
14.2.2	Propiedades y aplicaciones	306
14.3	Compuestos de boro y aluminio de interés en síntesis orgánica	307
14.4	Compuestos orgánicos de mercurio, estaño y plomo	310
14.5	Metalocenos	311
<b>Capítulo 15</b>	<b>ALCOHOLES Y FENOLES</b>	<b>313</b>
15.1	Estructura molecular	313
15.2	Propiedades físicas	314
15.3	Propiedades químicas de los alcoholes y fenoles	318
15.3.1	Formación de iones oxonio	318
15.3.2	Reacciones debidas a la polaridad O—H	319
15.3.3	Reacciones con ruptura del enlace C—O	322
15.3.4	Ruptura de un enlace C—H en el carbono funcional. Oxidación de los alcoholes	327
15.3.5	Sustituciones electrófilas en el núcleo de los fenoles	329
15.4	Obtención de alcoholes y fenoles	331
15.4.1	A partir de alquenos	331
15.4.2	Hidrólisis de haluros de alquilo y de arilo	333
15.4.3	A partir de aldehídos, cetonas y ácidos	334
15.4.4	Otras síntesis de alcoholes y fenoles	334
15.5	Alcoholes insaturados y alcoholes aromáticos	335
15.6	Otros aspectos industriales de los alcoholes y fenoles	337
15.6.1	Metanol	337
15.6.2	Etanol	338
15.6.3	Alcoholes C <sub>3</sub> a C <sub>5</sub> y ciclohexanol	339
15.6.4	Alcoholes C <sub>8</sub> y superiores	341
15.6.5	Fenoles	341
<b>Capítulo 16</b>	<b>ÉTERES. HALOHIDRINAS. EPÓXIDOS. POLIALCOHOLES. POLIÉTERES</b>	<b>345</b>
16.1	Éteres	345
16.1.1	La función éter	345
16.1.2	Propiedades físicas	346
16.1.3	Propiedades químicas	348
16.1.4	Obtención de los éteres	350
16.1.5	Éteres de importancia industrial	352
16.2	Halohidrinas, epóxidos y glicoles	353
16.2.1	Relaciones estructurales	353
16.2.2	Clorhidrinas	354
16.2.3	Epóxidos	355

16.3 Epiclorhidrina .....	362
16.4 Polialcoholes .....	363
16.4.1 Glicoles .....	363
16.4.2 La glicerina y polialcoholes superiores .....	368
16.5 Hidroxiéteres y poliéteres .....	373
16.5.1 Éteres de glicoles utilizados como disolventes .....	373
16.5.2 Compuestos de polioxietileno .....	375
16.5.3 Resinas epoxi (resinas epoxídicas) .....	377
16.6 Polifenoles y quinonas .....	379
16.6.1 Polifenoles .....	379
16.6.2 Quinonas .....	385

### ZUFRE MONOSUSTITUIDOS

.....	393
s .....	393
. Tiofenoles .....	394
rales .....	394
17.2.2 Propiedades físicas .....	395
17.2.3 Propiedades químicas .....	395
17.2.4 Obtención y aplicaciones .....	396
17.3 Tioéteres .....	397
17.3.1 Aspectos generales .....	397
17.3.2 Derivados de los tioéteres .....	398
17.3.3 Obtención .....	399
17.3.4 Usos y derivados .....	399
17.4 Ácidos sulfónicos y sulfatos de alquilo. Derivados de los ácidos sulfónicos .....	400
17.4.1 Conceptos generales .....	400
17.4.2 Obtención .....	400
17.4.3 Propiedades .....	402
17.4.4 Propiedades de los haluros de los ácidos sulfónicos .....	404
17.4.5 Ésteres sulfónicos y sulfúricos. Agentes de alquilación .....	405
17.4.6 Aplicaciones de los derivados sulfónicos y de los sulfatos de alquilo .....	407

## Capítulo 18 AMINAS..... 415

18.1 Aspectos generales .....	415
18.2 Estructura molecular .....	417
18.3 Propiedades físicas de las aminas .....	418
18.4 Propiedades químicas de las aminas .....	421
18.4.1 Características de su reactividad .....	421
18.4.2 Reacciones nucleófilas de las aminas .....	422
18.4.3 Reacciones con ruptura del enlace $\text{>N-H}$ .....	428
18.4.4 Reacciones con ácido nitroso. Ruptura del enlace $\text{C-N}$ en las aminas primarias y del enlace $\text{N-H}$ en las aminas secundarias .....	429
18.4.5 Oxidación de las aminas .....	430
18.4.6 Sustituciones en el núcleo de las aminas aromáticas .....	432
18.5 Las sales y bases de amonio cuaternario .....	432
18.6 Obtención de las aminas .....	434
18.6.1 Sustitución nucleófila en el $\text{NH}_3$ .....	435
18.6.2 Métodos por reducción .....	436
18.6.3 Aminas a partir de ácidos carboxílicos y sus derivados .....	438
18.7 Aminas de interés industrial .....	438
18.8 Resinas de intercambio iónico .....	442

<b>Capítulo 19</b>	<b>OTROS COMPUESTOS NITROGENADOS CON ENLACE SIMPLE C—N</b>	<b>447</b>
19.1	Nitroderivados	447
19.1.1	Aspectos generales	447
19.1.2	Propiedades químicas	448
19.1.3	Obtención	450
19.1.4	Explosivos nitrados	451
19.1.5	Otros nitrocompuestos de interés industrial	452
19.2	Sales de diazonio aromáticas y azoderivados	453
19.2.1	Aspectos generales	453
19.2.2	Reacciones con ruptura del enlace C—N	454
19.2.3	Reacciones de copulación	457
19.2.4	La industria de los azocolorantes y pigmentos	458
19.2.5	Pigmentos orgánicos	465
19.3	Compuestos diazo. El diazometano	465
19.4	Alquil y arilhidracinas. Azidas	467
19.4.1	Hidracinas	467
19.4.2	Azidas	469
19.5	Alquil y arilhidroxilaminas	469
<b>Capítulo 20</b>	<b>COMPUESTOS CON ENLACE DOBLE C=O. EL GRUPO CARBONILO</b>	<b>471</b>
20.1	Aspectos generales y estructurales	471
20.2	Propiedades físicas	474
20.3	Propiedades químicas de los compuestos carbonílicos	475
20.3.1	Aspectos generales	475
20.3.2	Reacciones de adición al grupo carbonilo	480
20.3.3	Reacciones debidas a la labilidad de los H en $\alpha$ respecto al	
	$\text{>C=O}$	493
20.4	Reacciones de sustitución del oxígeno mediante derivados del fósforo	499
20.5	Reacciones de oxidación y reducción de aldehídos y cetonas	500
20.5.1	Oxidación de aldehídos y cetonas	500
20.5.2	Reducción de aldehídos y cetonas	502
20.5.3	Desproporción oxidorreductora de aldehídos	503
20.6	Métodos de obtención de aldehídos y cetonas	504
20.6.1	Hidrólisis de <i>gem</i> -halogenados	505
20.6.2	Métodos por oxidación	505
20.6.3	A partir de ácidos carboxílicos y sus derivados	507
20.6.4	Métodos que implican una transposición	508
20.6.5	Métodos que introducen el grupo C=O mediante el óxido de carbono	509
20.7	Aldehídos y cetonas de mayor importancia industrial	510
20.7.1	Aldehído fórmico o formol	510
20.7.2	Resinas y plásticos derivados del formol	511
20.7.3	Acetaldehído y benzaldehído	513
20.7.4	Acetona y otras cetonas industriales	515
20.7.5	Disolventes industriales derivados de los aldehídos y cetonas por condensación aldólica	517
20.7.6	Aldehídos y cetonas en la industria de los aromas	519



	23.6.4 Ésteres de ácidos inorgánicos . . . . .	596
	23.6.5 Ortoésteres . . . . .	597
23.7	Aspectos genéricos de las amidas. Otras funciones acilnitrogenadas . . . . .	598
	23.7.1 Amidas . . . . .	598
	23.7.2 Las amidas de los ácidos sulfónicos . . . . .	599
	23.7.3 Otras funciones aclicas . . . . .	602
<b>Capítulo 24</b>	<b>DERIVADOS DEL ÁCIDO CARBÓNICO. TIOÁCIDOS Y DERIVADOS . . . . .</b>	<b>605</b>
	24.1 Aspectos generales . . . . .	605
	24.2 Haluros y ésteres del ácido carbónico . . . . .	605
	24.2.1 El fosgeno, materia prima . . . . .	605
	24.2.2 Ésteres del ácido carbónico . . . . .	607
	24.2.3 Policarbonatos . . . . .	608
	24.3 Isocianatos, carbamatos y uretanos . . . . .	609
	24.3.1 Ácido isocianico e isocianatos de alquilo . . . . .	609
	24.3.2 Carbamatos y uretanos . . . . .	611
	24.3.3 Los poliuretanos (PU) . . . . .	613
	24.3.4 Otros derivados de los ácidos cianico e isocianico . . . . .	617
	24.4 La urea y sus derivados . . . . .	621
	24.4.1 Urea . . . . .	621
	24.4.2 Ureas sustituidas . . . . .	624
	24.4.3 Resinas de urea-formol (UF) y melamina-formol (MF) (resinas amínicas) . . . . .	625
	24.4.4 Derivados de la urea con 3 átomos de N . . . . .	628
	24.5 Tioderivados de los ácidos carboxílicos y del ácido carbónico . . . . .	629
	24.5.1 Aspectos generales . . . . .	629
	24.5.2 Tioderivados de los ácidos carboxílicos . . . . .	629
	24.5.3 Tioderivados del ácido carbónico . . . . .	631
	24.6 Amidas e imidas de los ácidos tio- y ditiocarbónicos . . . . .	631
	24.6.1 Tiocianatos . . . . .	631
	24.6.2 Tiocarbamatos y ditiocarbamatos . . . . .	633
	24.6.3 Tiourea y tioureas sustituidas . . . . .	636
<b>Capítulo 25</b>	<b>NITRILOS. NITRILOS Y ÁCIDOS CARBOXÍlicos INSATURADOS . . . . .</b>	<b>639</b>
	25.1 Nitrilos . . . . .	639
	25.1.1 Estructura . . . . .	639
	25.1.2 Propiedades físicas y fisiológicas . . . . .	641
	25.1.3 Propiedades químicas de los nitrilos $R-C\equiv N$ . . . . .	641
	25.1.4 Métodos generales de obtención de nitrilos . . . . .	646
	25.1.5 Ácido cianhídrico . . . . .	647
	25.2 Nitrilos y ácidos carboxílicos insaturados . . . . .	648
	25.2.1 Aspectos generales . . . . .	648
	25.2.2 Acrilonitrilo . . . . .	649
	25.2.3 Ácidos carboxílicos insaturados y derivados . . . . .	652
<b>Capítulo 26</b>	<b>CETOÁCIDOS, ÁCIDOS DICARBOXÍlicos Y SUS DERIVADOS . . . . .</b>	<b>659</b>
	26.1 Conceptos generales . . . . .	659
	26.2 Propiedades físicas de los cetoácidos y de los ácidos dicarboxílicos . . . . .	659
	26.3 Acidez de los cetoácidos y ácidos dicarboxílicos . . . . .	662
	26.4 Reacciones de los cetoácidos y ácidos dicarboxílicos . . . . .	663
	26.4.1 Reacciones con pérdida de carbono. Descarboxilación y descarboxilación . . . . .	663

26.4.2	Reacciones debidas a la acidez en el $\alpha$ -CH <sub>2</sub> de los $\beta$ -cetoácidos y ácidos $\beta$ -dicarboxílicos y de sus ésteres y derivados	665
26.5	Formación de anhídridos, amidas e imidas de los ácidos dicarboxílicos	677
26.5.1	Formación de anhídridos cíclicos	677
26.5.2	Formación de diamidas cíclicas: Barbitúricos	679
26.5.3	Formación de imidas cíclicas.	680
26.6	Obtención de cetoésteres, ácidos dicarboxílicos y derivados	683
26.7	Aplicaciones de algunos cetoácidos y ácidos dicarboxílicos	689
26.8	Ácidos dicarboxílicos y derivados de producción masiva para la industria de resinas, fibras sintéticas y plásticos.	689
26.8.1	Aspectos generales.	689
26.8.2	Anhídrido maleico	690
26.8.3	Ácido adípico y adiponitrilo	692
26.8.4	Ácidos sebácico y $\omega$ -dodecanodioico	693
26.8.5	Anhídrido ftálico	694
26.8.6	Ácido tereftálico (ATF)	694
26.9	Fibras, películas y resinas de poliéster	698
26.9.1	Polímeros de ácido tereftálico y etilenglicol	698
26.9.2	Otros tipos de fibras de poliéster	699
26.9.3	Resinas de poliéster	700
26.10	Cetoácidos y ácidos policarboxílicos en la naturaleza	703
<b>Capítulo 27</b>	<b>HIDROXIÁCIDOS, AMINOÁCIDOS, LACTONAS Y LACTAMAS</b>	<b>705</b>
27.1	Hidroxiácidos y lactonas	705
27.1.1	Aspectos generales.	705
27.1.2	Propiedades físicas de los hidroxiácidos	705
27.1.3	Propiedades químicas de los oxiácidos	708
27.1.4	Propiedades y usos de las lactonas	712
27.1.5	La cumarina y sus derivados	713
27.1.6	Métodos de obtención de los hidroxiácidos.	714
27.1.7	Utilización industrial de los hidroxiácidos	716
27.1.8	Hidroxiácidos y derivados en la naturaleza.	717
27.2	Aminoácidos y lactamas	718
27.2.1	Aspectos generales.	718
27.2.2	Propiedades físicas de los aminoácidos.	720
27.2.3	Reacciones de los aminoácidos	720
27.2.4	Obtención de aminoácidos.	723
27.2.5	Aminoácidos de interés industrial	726
27.2.6	Lactamas industriales.	728
27.2.7	Fibras y plásticos de poliamida (Nylon, Perlon, etc.)	730
27.2.8	Aminoácidos y lactamas naturales.	739
<b>Capítulo 28</b>	<b>COMPUESTOS ORGÁNICOS CON P Y SI</b>	<b>741</b>
28.1	Compuestos fosforados	741
28.1.1	Conceptos generales	741
28.1.2	Alquilfosfinas. Fosfacenos	742
28.1.3	Fosfitos y fosfatos de alquilo	746
28.1.4	Ácidos alquil (o aril) fosfónicos y sus ésteres	747
28.1.5	Tiofosfatos y tiofosfonatos	749
28.2	Compuestos orgánicos con silicio	749
28.2.1	Silanos	750
28.2.2	Alquilsilanos	750

	28.2.3 Funciones orgánicas unidas al silicio .....	751
	28.2.4 Silanoles y siliconas .....	752
<b>Capítulo 29</b>	<b>COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS .....</b>	<b>755</b>
	29.1 Conceptos generales .....	755
	29.1.1 Clasificación y estructura .....	755
	29.1.2 Nomenclatura .....	756
	29.1.3 Propiedades generales .....	757
	29.2 Heterociclos pentagonales con un heteroátomo .....	757
	29.2.1 Furano y derivados: Furfural. Tiofeno .....	757
	29.2.2 Pirrol .....	760
	29.3 El núcleo de porfina. Porfirinas y metaloporfirinas .....	761
	29.3.1 Aspectos generales .....	761
	29.3.2 Porfirinas y metaloporfirinas .....	762
	29.4 Heterociclos pentagonales con varios heteroátomos.	
	Azoles de interés bioquímico e industrial .....	763
	29.4.1 Aspectos generales .....	763
	29.4.2 Heterociclos pentagonales con más de dos heteroátomos .....	766
	29.5 Heterociclos pentagonales condensados con anillos bencénicos .....	767
	29.5.1 Núcleos fundamentales y derivados importantes .....	767
	29.5.2 Colorantes indólicos .....	768
	29.6 Heterociclos hexagonales con un heteroátomo y derivados .....	769
	29.6.1 Aspectos generales .....	769
	29.6.2 La piridina y sus derivados .....	769
	29.6.3 Núcleos condensados de piridina y benceno .....	773
	29.6.4 $\gamma$ -Pirano y ion pirilio .....	774
	29.6.5 Benzopiranos y derivados .....	776
	29.7 Heterociclos hexagonales con dos o más heteroátomos .....	776
	29.7.1 Aspectos generales .....	776
	29.7.2 Las diazinas. Derivados de interés bioquímico e industrial .....	777
	29.7.3 El núcleo de la purina .....	778
	29.7.4 Pteridinas .....	779
	29.7.5 <i>s</i> -Triazina .....	780
	29.7.6 Otros heterociclos .....	782



# CAPÍTULO 1

## LA QUÍMICA ORGÁNICA

---

### 1.1 QUÉ ES LA QUÍMICA ORGÁNICA

La definición más usual dice que la Química Orgánica es la química de los compuestos del carbono. Algunos compuestos, como los carbonatos metálicos que son típicamente inorgánicos, son excepciones de esta definición.

Además del carbono, la inmensa mayoría de los compuestos orgánicos contienen H, y pueden contener O, N, S, P y halógenos; con menos frecuencia, contienen, también, B, Si, As y elementos metálicos. El número de compuestos orgánicos conocidos (del orden de  $10^6$ ) es mucho mayor que el de todos los demás elementos del sistema periódico juntos; todos los años se conocen miles de otros nuevos y las posibilidades de aumento son prácticamente ilimitadas.

Por ejemplo, se conocen cerca de 2500 combinaciones de C e H mientras que éste sólo forma 6 con el N y 2 con el O. La razón de esta riqueza de compuestos orgánicos es el carácter singular del átomo de C que, con sus 4 valencias, forma enlaces covalentes consigo mismo, constituyendo cadenas lineales o ramificadas más o menos largas, anillos, etc.

En la figura 1.1a se representan algunos tipos de cadenas de carbonos.

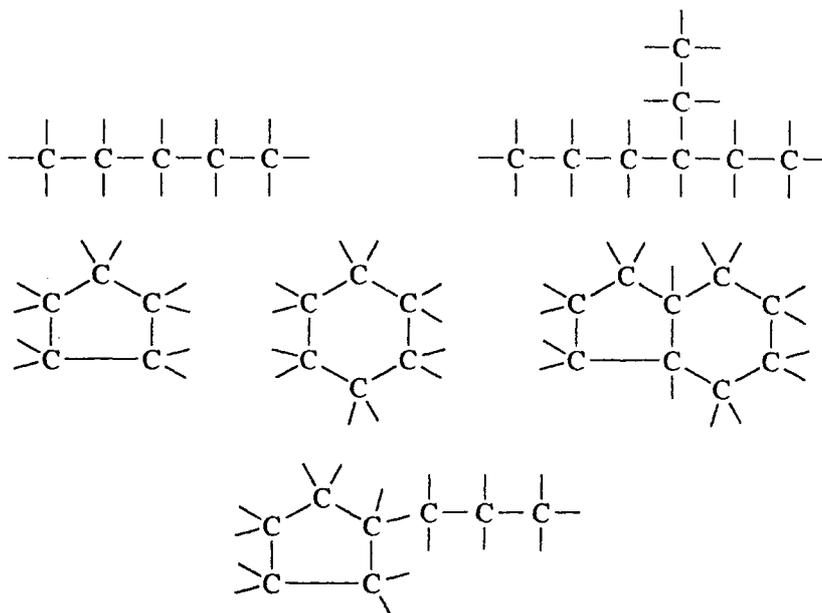


Fig. 1-1a  
Tipos de esqueletos de C.

Las valencias libres de los “esqueletos” de C se saturan con H, O, N, S, etc., con lo cual las posibilidades estructurales son ilimitadas y alcanzan, en muchos casos, una gran complejidad; como ejemplo de esto en la figura 1.1b puede observarse la estructura de la cobalamina.

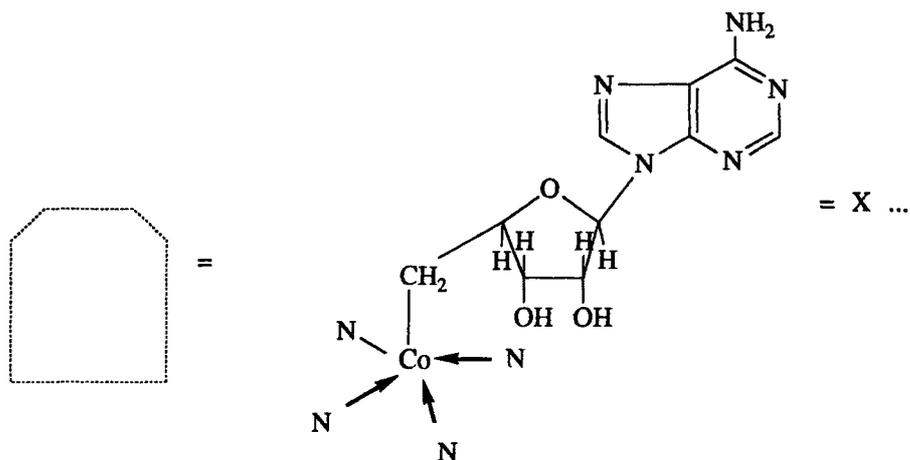
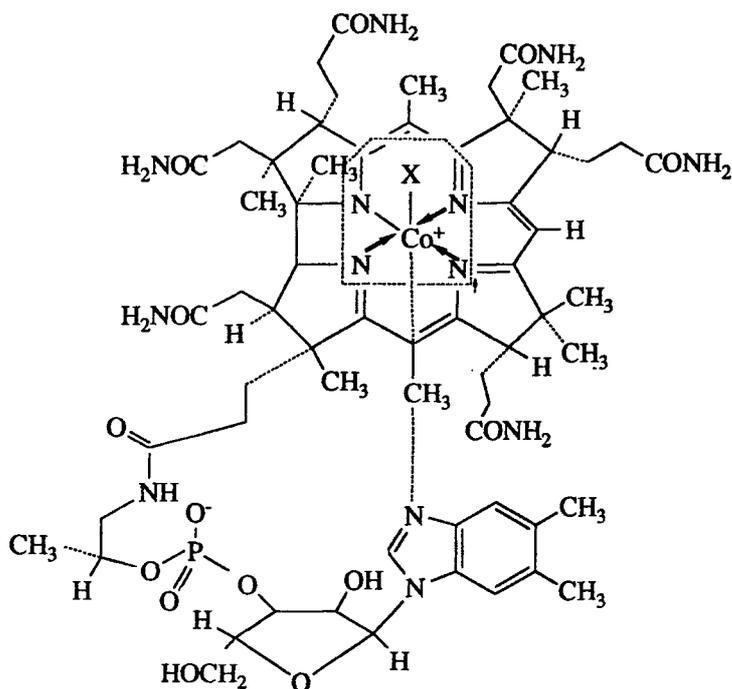
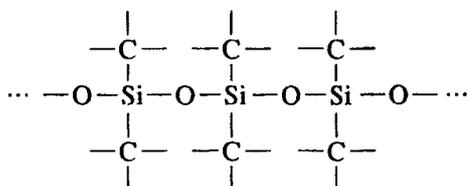


Fig. 1-1b  
Estructura molecular de la Cobalamina (Vitamina B<sub>12</sub>).

El Si tiene también la propiedad de dar cadenas de este tipo, pero el enlace  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{Si} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$  es débil, y sus compuestos se oxidan con facilidad dando enlaces  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} -$  mucho más estables (recordar el SiO<sub>2</sub>).



Silicona

Las siliconas son productos industriales muy importantes, formados por cadenas unidas a átomos de carbono, pero no existe una química del Si comparable con la química del carbono.

Los productos orgánicos tienen propiedades muy distintas de los inorgánicos: sus temperaturas de fusión son bajas o muy bajas, son casi todos combustibles y, en general, se descomponen a temperaturas poco altas; compárese, por ejemplo, la cera y el mármol. Puede decirse que los productos orgánicos son, fundamentalmente, los de enlaces covalentes. Buen número de compuestos orgánicos constituyen la sustancia de los seres vivos y otros miles de ellos son indispensables para nuestra forma moderna de vida; los plásticos, los cauchos, los colorantes, los plaguicidas, los medicamentos, las fibras textiles y otros menos fundamentales como

los perfumes, etc., todo es Química Orgánica que nos rodea y a la que consideramos como inherente a nuestro hábitat natural.

Para los ingenieros y tecnólogos, el conocimiento de la Química Orgánica es fundamental. Ello es evidente para los que dirigen su atención a la industria química; pero las industrias mecánicas y electrónicas, la ingeniería civil, la arquitectura, etc., son dependientes de materiales orgánicos, siempre innovados, cada día más complejos y dotados de propiedades específicas difíciles de entender y aprovechar sin su conocimiento químico. Para las tecnologías “biológicas” (Agronomía, Biotecnología, Industrias de Alimentos, etc.) el conocimiento de la química orgánica es indispensable para entender el comportamiento de los seres vivos, de sus productos y de las transformaciones de éstos.

El estudio de la Química Orgánica por parte de los estudiantes de Ingeniería y de tecnologías específicas debe ser participativo, tratando de relacionar los principios básicos y sus conocimientos con el mundo que nos rodea, con la vida y con los hechos tecnológicos de nuestro tiempo.

## 1.2 PRODUCTOS ORGÁNICOS NATURALES Y SINTÉTICOS: ANÁLISIS Y SÍNTESIS

A cada sustancia orgánica pura le corresponde una estructura molecular y se designa como compuesto orgánico, producto orgánico o especie química orgánica.

### a) Productos orgánicos extraídos de plantas y animales

Los primeros compuestos orgánicos obtenidos por el hombre fueron productos naturales extraídos de plantas y animales o formados por microorganismos. Se calcula que el proceso fotosintético apareció en la Tierra hace unos 3.000 millones de años y, a partir de sus productos primarios, se han formado cientos de miles de compuestos, de los cuales el hombre ha extraído y purificado algunos miles que, en gran parte, tienen aplicaciones de gran interés.

Muchos de ellos se preparan en grandes cantidades (aceite, azúcar, celulosa, almidón, alcohol etílico de fermentación, etc.) y son productos de elevado consumo y bajo coste. Otros se preparan en cantidades pequeñas (quinina del árbol de la quina, cafeína del café, digitalina de la digital, atropina de la belladona, la reserpina, hipotensor extraído de *Rauwolfia serpentina*, etc.); son productos que se utilizan en pequeñas cantidades y cuyo precio por kg es muy elevado. Otros productos naturales, extraídos por los químicos, no tienen por ahora ninguna aplicación, pero su aislamiento e identificación tienen gran valor científico porque van ampliando el conocimiento de los reinos vegetal y animal. El estudio de la funcionalidad y de las reacciones de los productos constituyentes de los seres vivos es el objeto de la Bioquímica y la Biología Molecular. Los bioquímicos han descubierto cómo el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ , con la luz solar y la clorofila, se convierten en glucosa y en otros muchos compuestos orgánicos (fotosíntesis); cómo la glucosa se oxida en las células, en muchos pasos escalonados, para dar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y energía; cómo se almacenan y se manifiestan los caracteres genéticos, y otras series de reacciones metabólicas que integran la vida de cada organismo.

### b) Productos orgánicos naturales de yacimientos geológicos

El petróleo, el carbón y el gas natural constituyen yacimientos que, probablemente, son fósiles de transformación de organismos vivos. De ellos se obtienen muchos productos orgánicos que son materias primas para la industria química.

La mayor parte de las necesidades materiales del hombre están cubiertas, actualmente, por la explotación del petróleo.

### c) Productos sintetizados por el hombre

A partir del año 1828, el hombre aprendió que sometiendo unos productos orgánicos a reacciones controladas se obtenían otros nuevos; estos productos se llaman sintéticos, para diferenciarlos de los naturales. Por ejemplo, cuando se calienta alcohol etílico con ácido sulfúrico concentrado se forma una sustancia nueva, volátil y anestésica, llamada éter etílico. Esto es una síntesis orgánica sencilla. En otros casos se obtienen compuestos más complejos mediante síntesis que exigen muchos pasos



Un ejemplo señero es la síntesis de la cobalamina, o Vitamina B<sub>12</sub>, cuya estructura vimos en la Fig. 1.1b. La consiguieron los equipos de Woodward en Harvard y Eschenmoser en el Instituto Politécnico de Zurich, investigando coordinadamente, y exigió 10 años de trabajo. Mediante síntesis orgánicas se han obtenido cientos de miles de compuestos que no existen en la naturaleza (se calcula que el 90 % de los productos orgánicos conocidos son sintéticos). Muchos de ellos son productos útiles; constituyen el objeto de la industria química orgánica y son usuales en nuestra vida cotidiana, por ejemplo, la aspirina y cientos de medicamentos, los plásticos y elastómeros, los colorantes textiles, las fibras sintéticas (perlon, nylon, poliéster, etc.), los insecticidas, los herbicidas, los disolventes para barnices y pinturas, los aromas y sabores para alimentos, los perfumes, etc., etc. El éter etílico, cuya obtención hemos puesto como ejemplo de síntesis sencilla, es un anestésico que se utilizó en cirugía. Algunos de estos compuestos "no naturales", que han alcanzado un uso masivo, están produciendo graves contaminaciones al medio ambiente y daños ecológicos. Es bien conocido el caso del DDT cuya contaminación alcanzó a los animales de las regiones polares; la producida por el tetraetilplomo que se añade a la gasolina; por los compuestos orgánicos de mercurio que se usan como fungicidas, por los plaguicidas cuyos residuos quedan en los alimentos y por miles de otros menos conocidos. En una publicación de la Administración de Drogas y Alimentos de los EE.UU. se dice que el medio ambiente se está contaminando con más de 500 000 especies distintas de compuestos orgánicos. Un caso sorprendente es que los anticonceptivos, que llegan a algunos lagos con las aguas residuales urbanas, están produciendo alteraciones de las gónadas de los peces.

En muchos casos, en la industria química orgánica se obtienen productos naturales por síntesis. Por ejemplo, toda la vitamina C que se utiliza en farmacia y para enriquecer los alimentos es de síntesis, como también otras vitaminas, colorantes naturales, hormonas, medicamentos, aromas, etc. La razón es económica: cuando un producto natural tiene una propiedad útil, pero se encuentra en pequeña cantidad y su extracción es muy cara, los químicos investigan un procedimiento de síntesis que permita producirlo en las cantidades adecuadas y con un coste competitivo para su uso.

Otras veces, la síntesis de productos naturales tiene una finalidad científica: confirmar las estructuras propuestas para aquéllos, después de aislarse y someterse a los métodos de análisis orgánico. La prueba definitiva de que una estructura es verdadera, es obtenerla por síntesis y comprobar que el producto sintético sea igual que el natural, es decir, que tenga las mismas propiedades.

Muchas veces la síntesis mejora a la naturaleza y obtiene productos nuevos cuyas estructuras son más o menos parecidas a la del producto natural, pero sus propiedades están mejor adaptadas al uso para el que se destinan. Así, los detergentes modernos tienen analogías estructurales con los jabones grasos, el nylon y otras fibras de poliamida con la lana y la seda, los cauchos sintéticos con los naturales, los antipalúdicos con la quinina y otros muchos medicamentos con sus antecedentes naturales; por ejemplo, los anticonceptivos son modificaciones sintéticas de las hormonas sexuales naturales.

Es evidente que el campo de la síntesis orgánica es ilimitado y apasionante, y cada año vemos con admiración el nacimiento de nuevos sorprendentes compuestos.

### 1.3 LA ESTRUCTURA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA ORGÁNICA

La Industria Química Orgánica utiliza varias fuentes de materias primarias: el carbón, el petróleo, el gas natural, y materias obtenidas de plantas y animales (semillas oleaginosas, sebos, madera, etc.). En nuestro tiempo, la más importante es el petróleo; vivimos, para bien o para mal, en un sistema socioeconómico basado en el petróleo y dependiente de él, no sólo respecto a la energía y los alimentos, sino también para la obtención de los productos más usados.

Las refinerías de petróleo obtienen, por destilación fraccionada de éste, una larga serie de productos que son la base de la industria orgánica petroquímica. Las coquerías, por fuerte calentamiento de la hulla, obtienen el carbón de coque, necesario para la industria siderúrgica, y otra serie de productos básicos para la industria química orgánica.

El gas natural es una mezcla de compuestos de C e H en la que predomina el metano ( $\text{CH}_4$ ), producto de partida para numerosas industrias.

De las plantas y animales se obtienen grasas, aceites, celulosa, azúcares, etc. que son la base de numerosas síntesis industriales.

Así pues, partiendo de 4 clases de materias primarias, la Industria Química Orgánica pesada (refinerías de petróleo, gas natural, coquerías, fábricas de celulosa de madera, etc.) obtiene productos (benceno, metano, etano, etileno, propileno y otros muchos hidrocarburos, metanol, etanol, ácido acético, ácido cianhídrico, anilina, grasas, celulosa, etc.) que son las materias primas básicas de las industrias más específicas, que podríamos llamar finalistas.

Estas, según sus productos finales, pueden clasificarse en los siguientes grupos:

- a) Industrias de los fertilizantes orgánicos (urea y derivados)
- b) Industrias de los plásticos
- c) Industrias del caucho y elastómeros sintéticos
- d) Industrias de las fibras sintéticas
- e) Industrias de los medicamentos
- f) Industrias de los plaguicidas
- g) Industrias de los colorantes
- h) Industrias de los disolventes, pinturas y barnices
- i) Industrias de los productos orgánicos finos (reactivos para análisis, perfumes, etc.) (Fine chemicals).
- j) Industrias de productos intermediarios entre las básicas y otras finalistas.

La Industria Química Orgánica pesada produce millones de toneladas de compuestos de bajo coste.

En las industrias “finalistas” de plásticos, fibras y cauchos se fabrican pocos productos en cantidades muy importantes de cada uno (por ejemplo el polietileno, las fibras sintéticas, los cauchos sintéticos, etc.). Son productos de un coste medio.

Las industrias de medicamentos y las del grupo i), producen una gran variedad de compuestos muy específicos, de coste muy alto y en cantidades pequeñas; sus gastos de investigación son muy elevados y también el “ingrediente intelectual” del valor en el mercado. Es evidente que un producto que resuelva un problema clínico grave, y se use en proporciones muy pequeñas, puede soportar un precio alto. En cambio, un plástico, un disolvente o un caucho, tienen un límite de precio porque deben competir con otros materiales análogos.

Existen muchas industrias de la Química Orgánica que, fabricando sólo unos cientos de kg/año, obtienen grandes beneficios. Así, el 1-hidroxicolecalciferol alcanza, hoy, el sorprendente precio de 1 500 000 Ptas/g; el 25-hidroxicolecalciferol, 150 000 Ptas/g; la metilergometrina 4 900 Ptas/g y la vitamina B<sub>12</sub> 820 Ptas/g.

Las industrias que fabrican productos orgánicos muy sofisticados, cuyas complejas síntesis requieren muchos pasos, no parten de las materias primas citadas, sino de compuestos parcialmente elaborados que son producidos por las industrias llamadas de productos intermediarios.

#### 1.4 UN POCO DE HISTORIA

Los antiguos egipcios ya conocían las técnicas de la fermentación alcohólica. Un bajo relieve del siglo XXIV a.C. describe muy bien la fabricación de la cerveza. Sin embargo, hasta el siglo X, no se inventó la obtención de alcohol concentrado por destilación.

También los egipcios, los fenicios y los romanos usaban colorantes vegetales (el añil de la planta *Indigofera tinctoria*, y la alizarina de *Rubia tinctorum*) y animales, como la púrpura de los mantos de los emperadores, obtenida de *Murex brandaris*, pequeño caracol mediterráneo.

En el siglo XVII se obtuvieron varios compuestos orgánicos puros por destilación de diversos materiales (metanol, acetona y ácido acético por destilación seca de la madera, el ácido benzoico de la resina aromática del benjuí, y el ácido succínico por destilación del ámbar). También se obtuvo el jabón de grasas y lejía de sosa.

En el siglo XVIII, Scheele aisló algunos productos orgánicos naturales: varios ácidos de origen vegetal (oxálico, tartárico, málico, gálico, etc.) y de origen animal (ácido úrico y ácido láctico). En esta época aisló también la urea (1773).

En los primeros años del siglo XIX, se aislaron productos naturales mucho más complejos (la morfina del opio en 1805, la colesteroína de los cálculos biliares en 1816, la quinina de la corteza de quina en 1820, etc.); es una época de gran interés por las plantas medicinales.

En 1784 Lavoisier realizó la combustión de estos productos naturales, viendo que formaban CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y deduciendo que todos contenían C e H. Midiendo el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O formados, pudo determinar la proporción de éstos, iniciando así el análisis orgánico cuantitativo que fue desarrollado por Gay-Lussac, Liebig y Dumas. Pronto se vio que algunas de estas sustancias contenían también, oxígeno o nitrógeno. En 1807, el químico sueco Berzelius propuso el nombre de compuestos orgánicos para estos productos y se consideraba que sólo podían ser producidos por los seres vivos (teoría vitalista).

En 1828, Wöhler obtuvo la urea en el laboratorio, a partir del cianato amónico, y luego Kolbe sintetizó el ácido acético (1845) y Berthelot el

metano (1858). Con estos descubrimientos nació la síntesis orgánica y quedó desautorizada la teoría vitalista. No obstante, ha perdurado el nombre de "Química Orgánica" para la química de los compuestos del carbono.

De todos los compuestos descubiertos o sintetizados se iba conociendo su composición centesimal y su fórmula molecular, pero no se sabía nada de su estructura, es decir de su arquitectura molecular. Se vio que compuestos diferentes tenían la misma composición molecular por ejemplo, el etanol y el dimetiléter:  $C_2H_6O$ . Estos compuestos, llamados isómeros, debían tener estructuras diferentes. En 1858 Kekulé publicó su teoría estructural: el átomo de C tiene cuatro valencias por las que se une a otros átomos de C, de H, de O, etc. Según esta teoría el alcohol y el dimetiléter tienen fórmulas estructurales distintas ( $H_3C-CH_2OH$  y  $H_3C-O-CH_3$ ).

Actualmente, toda la Química Orgánica se basa en la teoría estructural muy evolucionada.

En el primer tercio del siglo XX se produce una extraordinaria expansión de la Química Orgánica; es el tiempo de los grandes descubrimientos de las hormonas, vitaminas y productos activos de plantas, que se aislaron, identificaron y sintetizaron en una carrera admirable de los investigadores.

Al mismo tiempo se desarrolló la química de los azúcares, se inició el conocimiento del mecanismo de las reacciones orgánicas, se sintetizaron muchos compuestos importantes y se inició la gran Industria Química Orgánica.

En 1900 se inicia, en Alemania, la industria de los derivados de la hulla y en 1920 comienza, en los Estados Unidos, la petroquímica, que se desarrolla fuertemente durante la Segunda Guerra Mundial y ha alcanzado, en nuestros días, un papel decisivo para nuestra calidad de vida.

Actualmente, mediante la utilización de microorganismos y enzimas para la obtención de compuestos orgánicos, la Biotecnología promete una rápida expansión en los próximos años y la Agricultura será una fuente de materias primas industriales cada vez más importante.

## 1.5 LA QUÍMICA ORGÁNICA COMO CIENCIA

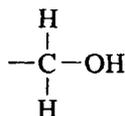
Una ciencia no es un catálogo de conocimientos. Un conjunto de conocimientos alcanza la categoría de ciencia cuando todos ellos pueden deducirse de unos pocos principios científicos o leyes fundamentales. A medida que una ciencia se desarrolla van unificándose sus principios fundamentales.

La química orgánica trata de cientos de miles de productos naturales o sintéticos, de sus variadas propiedades y de las reacciones entre ellos. Para comprender este cúmulo de conocimientos se han desarrollado unos principios fundamentales y un sistema de grupos basado en dos conceptos: función y serie homóloga.

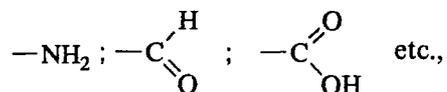
La Química Orgánica es una ciencia estructural, es decir, se basa en el conocimiento de las estructuras moleculares, o sea en la arquitectura de las moléculas. Si se conoce la estructura molecular de un compuesto orgánico pueden deducirse, y explicarse, sus propiedades y sus reacciones con otros compuestos y diseñarse métodos para su síntesis. Por eso, la determinación de las estructuras moleculares es una tarea fundamental de la investigación en Química Orgánica. A medida que ésta avanza, la predicción de los fenómenos se hace más precisa y sus principios fundamentales se hacen más unitarios.

Hemos dicho que la sistemática de las estructuras se basa en los conceptos de función y serie homóloga. Las funciones son agrupaciones típicas de átomos que dan a las moléculas sus propiedades específicas.

Por ejemplo, si en una estructura molecular aparece la función

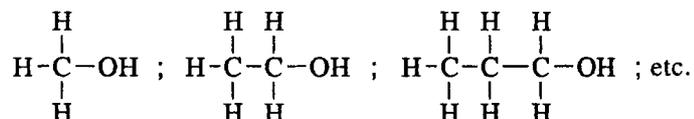


podemos decir, simplificando las cosas, que esa sustancia tendrá propiedades y dará reacciones que son propias de los alcoholes primarios. Otros grupos funcionales son:



los cuales se estudiarán en el capítulo 2.

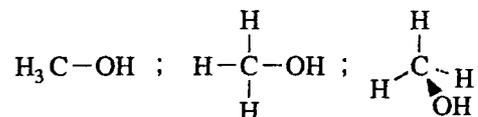
Las funciones están unidas (ligadas por valencias) a un esqueleto, o cadena, de carbono e hidrógeno que puede ser lineal, ramificado, cíclico o policíclico (ver apartado 1.1) y tener un número pequeño o grande de carbonos. Una función unida a una serie de cadenas de número creciente de carbonos forma una serie homóloga. Por ejemplo, el grupo  $\text{---OH}$  con cadenas lineales forma:



La función  $\text{---OH}$  produce, en todos los compuestos de la serie homóloga, unas propiedades comunes las cuales están moduladas por el tamaño del esqueleto o la posición en la serie homóloga. Este sistema permite agrupar miles de compuestos de propiedades comunes y establecer un orden en el caos que formarían los cientos de miles de productos orgánicos conocidos, si se estudiaran de forma inconexa.

Por otra parte, los millones de reacciones posibles se han ordenado agrupándolas en unos pocos tipos y, sobre todo, se han descubierto los principales mecanismos moleculares, que las explican y permiten predecirlas y establecer las condiciones para mejorar sus rendimientos.

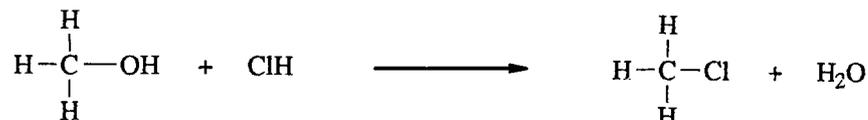
Todo ello exige unas formas de representación y una nomenclatura que se han convenido por organizaciones internacionales. Por ejemplo, el metanol se puede representar según las formas convencionales siguientes:



o según los modelos de la figura 1.5a.

Cuando vemos estos dibujos debemos trasladarlos, en nuestro pensamiento, a dos niveles: a) el de la verdadera arquitectura de una molécula real que tratan de representar y b) la sustancia que representan con su color, olor y todas sus propiedades.

Del mismo modo una reacción química representada por



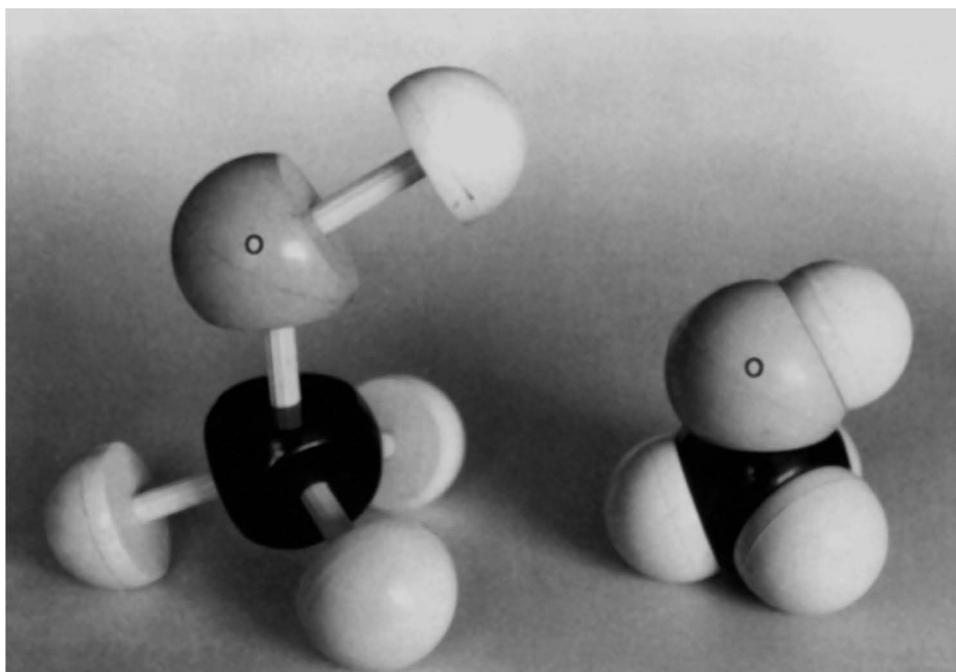


Fig. 1-5a  
Modelos del  $\text{H}_3\text{C-OH}$   
a) de varillas; b) de Hirschfelder

(a)

(b)

nos debe hacer pensar en un intercambio de átomos entre las moléculas reales, en el fenómeno visible en el que desaparecen unas sustancias y aparecen otras con propiedades diferentes y, también, en las condiciones necesarias para que la reacción se produzca. Los cambios en las sustancias, que vemos en el matraz de laboratorio o en el reactor industrial, son el resultado de los intercambios de átomos que se repiten  $6,022 \times 10^{23}$  veces, cuando reacciona un mol. En la figura 1.5b se dan los cuatro puntos de vista de una reacción.

## 1.6 CIENCIA BÁSICA Y TECNOLOGÍA

La ciencia básica persigue, puramente, el conocimiento del Universo, de la Tierra y de la Vida, de sus materiales y de los fenómenos que suceden, de sus causas y de sus leyes, tratando de encontrar los principios fundamentales que los unifican. La investigación básica busca avanzar en este conocimiento sin otra motivación que él mismo. Por ejemplo, muchos investigadores se ocupan de aislar e identificar compuestos orgánicos nuevos existentes en las especies botánicas, con la única intención de aumentar el conocimiento del reino vegetal.

Pero la riqueza de conocimientos científicos básicos acumulados es la fuente de la tecnología. Esta utiliza la ciencia básica para resolver problemas técnicos utilitarios. Por ejemplo, el descubrimiento de los fundamentos fisicoquímicos de la detergencia dio lugar a la síntesis de los detergentes modernos, que difícilmente hubieran nacido por casualidad, como sucedió con el jabón.

El conocimiento de la absorción de la luz por los compuestos orgánicos y su relación con la estructura molecular ha sido decisivo para el desarrollo de la industria de los colorantes sintéticos. Del mismo modo, el descubrimiento de la estructura de las proteínas de la lana y de la seda abrió el camino para la fabricación de fibras sintéticas.



Sin la ciencia básica, la investigación tecnológica se reduce a una serie de pruebas al azar para ver si, de alguna, sale una solución por casualidad (método de la prueba y error).

Muchas veces, la investigación básica busca conocimientos científicos con una intención utilitaria en segundo término. Por ejemplo, los químicos alemanes se encontraron con la necesidad de producir materiales sustitutivos del caucho natural, importado de las Indias orientales; no iniciaron tanteos al azar sino que se plantearon el problema científico previo de conocer su naturaleza química. Cuando se descubrió que era un polímero del metilbutadieno (isopreno) y se aclararon las causas de sus propiedades elásticas, se abrió el camino para la síntesis de elastómeros análogos que floreció en la gran industria de los cauchos sintéticos. También la investigación de nuevos productos orgánicos naturales, sobre todo de plantas, se hace en muchos casos para encontrar productos útiles (fármacos, insecticidas, aromas, etc.).

El conocimiento tecnológico se ha de traducir en una técnica, es decir en un modo de hacer las cosas, en una receta, en un *modus operandi*, en un procedimiento detallado de fabricación, en lo que se llama *Know-how*.

Esto exige una investigación de desarrollo que conducirá a la innovación industrial (puesta a punto de un nuevo proceso, de la fabricación de un nuevo producto, de una nueva técnica analítica, etc.).

Así pues, las etapas de la investigación productiva son:

Ciencia básica → Tecnología → Técnicas → Producción

Un ejemplo brillante es el de la penicilina. Cuando Fleming descubre que el hongo *Penicillium notatum* impide el crecimiento de un cultivo bacteriano, se abre el camino. Un equipo de Oxford, dirigido por Florey y Chain, aisló la penicilina que se ensayó, con éxito, en enfermos. A partir de aquí se inicia la carrera tecnológica: cultivo del hongo en grandes cantidades, aislamiento y obtención del producto puro a escala industrial, precauciones para evitar su inactivación, etc. Todo este trabajo, y su perfeccionamiento posterior, condujo al establecimiento del modo de operar de las fábricas actuales. Al desarrollo de este proceso contribuyeron, decisivamente, los tecnólogos de la empresa C. Pfizer & Co de los EE.UU. que tenían gran experiencia en la fabricación de ácido cítrico por cultivo de otros hongos. Posteriormente, varios grupos investigadores dilucidaron la estructura y, actualmente, se fabrican penicilinas modificadas o semisintéticas que mejoran la eficacia de la inicial penicilina G.

El papel del ingeniero, en la sociedad tecnificada actual, es producir tecnología e innovación. No es su misión aprender recetas, conocer técnicas y aplicarlas rutinariamente y bien, sino mejorar las técnicas, es decir utilizar los conocimientos científicos básicos para resolver problemas técnicos. Así pues, lo primero es adquirir una formación fuerte en las ciencias básicas.



## CAPÍTULO 2

# ARQUITECTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS I: FUNCIONES Y SERIES HOMÓLOGAS NOMENCLATURA\*

---



### 2.1 LAS ESTRUCTURAS FUNDAMENTALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

En este capítulo vamos a considerar las moléculas orgánicas en su estricto aspecto estructural, es decir como arquitecturas moleculares construidas por átomos de C, H, O, N, S, halógenos, P y algunos otros.

En los capítulos siguientes aprenderemos a relacionar las estructuras con las propiedades y reacciones de las sustancias que representan.

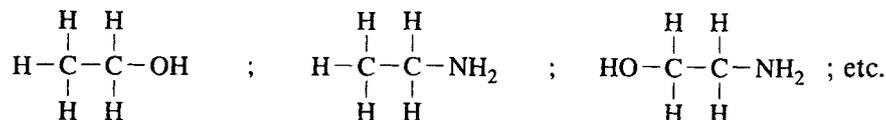
En este capítulo todas las estructuras se representan en un plano. En el siguiente las estudiaremos en tres dimensiones.

### 2.2 LAS COMBINACIONES DE C E H O HIDROCARBUROS COMO ESQUELETOS FUNDAMENTALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

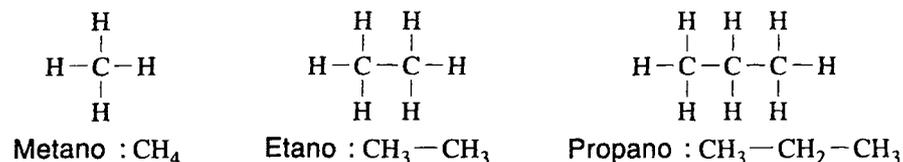
Cualquier molécula orgánica puede considerarse como derivada de un hidrocarburo o esqueleto de C e H, en el cual se sustituyen hidrógenos por uno o varios átomos o grupos atómicos típicos o funciones (§ 1.5).

Así, del  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  podrían derivarse muchas estructuras como,

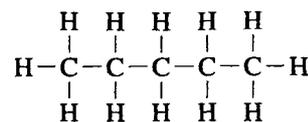
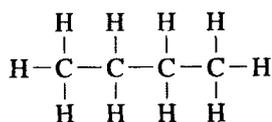
por ejemplo:



Las funciones  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$  están “enganchadas” a los carbonos, sustituyendo a un hidrógeno. Los esqueletos de hidrocarburo pueden ser lineales, ramificados, cíclicos, policíclicos y mixtos. Las cadenas de hidrocarburos lineales forman una serie homóloga que, en representación plana, es así:



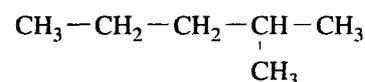
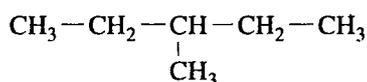
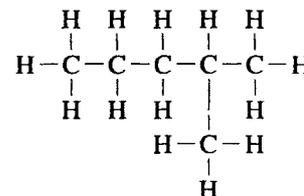
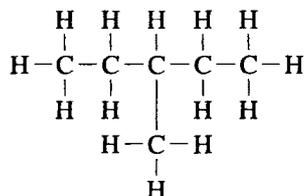
\* El conocimiento sólido de este capítulo es necesario para el estudio de los siguientes. El alumno debe hacer un esfuerzo para conocer bien las funciones y la nomenclatura.



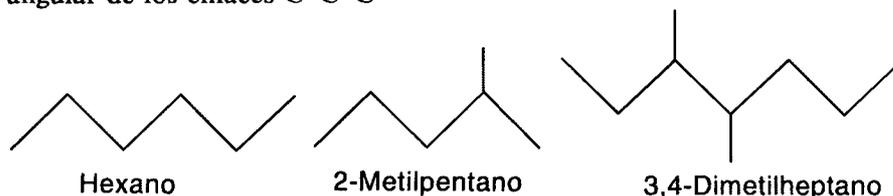
Butano:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$     Pentano:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

y así sucesivamente.

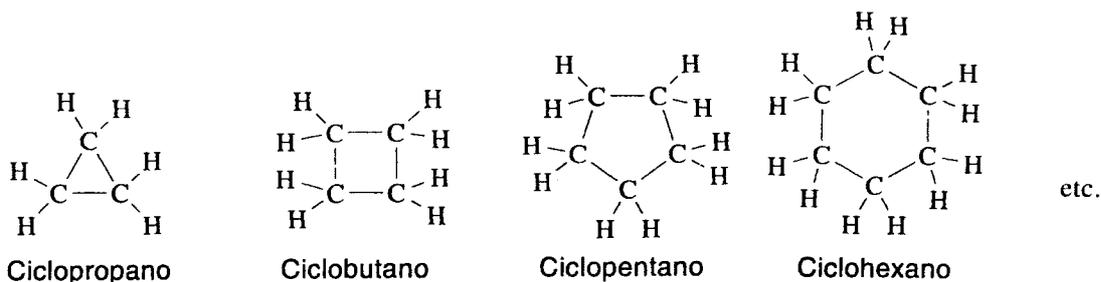
Las cadenas ramificadas son esqueletos diferentes y mucho más variados, como los siguientes:



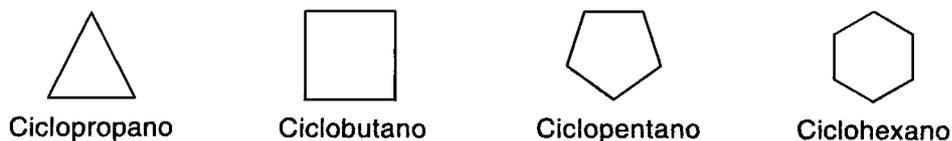
Una representación muy usada es la siguiente, que manifiesta el carácter angular de los enlaces C-C-C



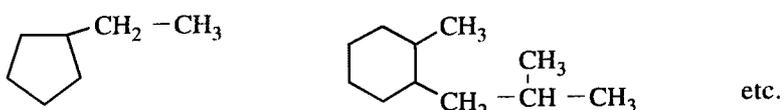
Los esqueletos cíclicos principales son:



Estos suelen representarse, simplemente, por sus polígonos regulares



Estos ciclos pueden estar unidos a cadenas laterales lineales o ramificadas, como por ejemplo:

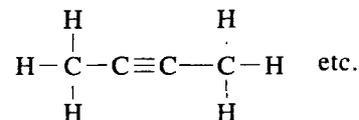
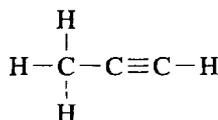
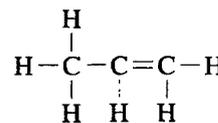
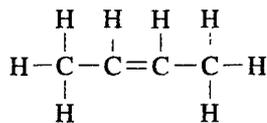




Hay dos grupos funcionales que no van “enganchados” al esqueleto sino que forman parte del mismo; estos son las funciones alqueno y alquino



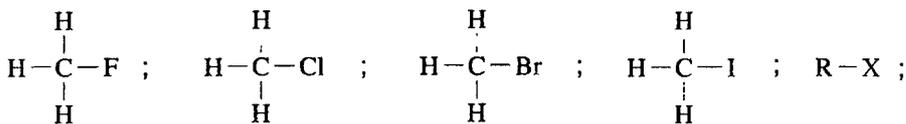
Ejemplo:



Las demás, son grupos “añadidos” al esqueleto. Las principales son las siguientes:

**a) La función halógeno (-F, -Cl -Br, -I)**

Ejemplo:

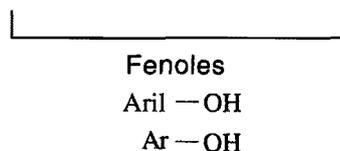
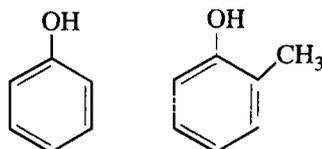
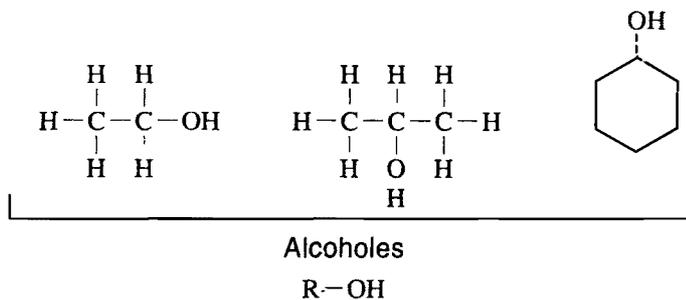


etc.

**b) Funciones fundamentales con oxígeno**

**- La función oxhidrilo (-OH) (alcohol o fenol)**

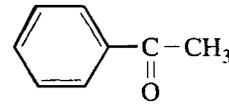
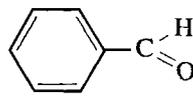
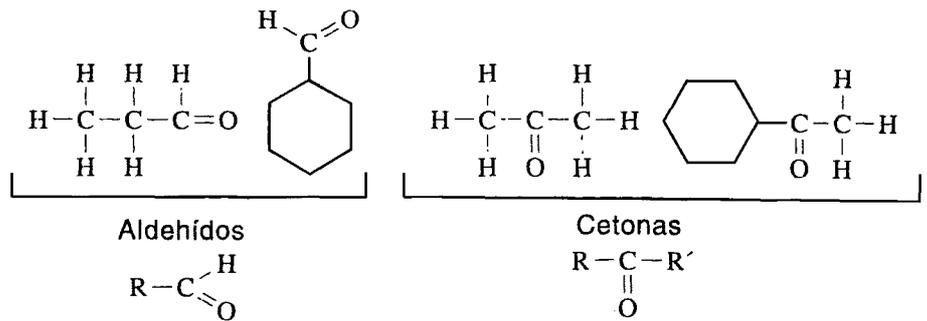
Ejemplo:



- La función carbonilo (  $\text{>C=O}$  )

Cuando está situada en el extremo de una cadena es la función aldehído y si está en un carbono interno es la función cetona.

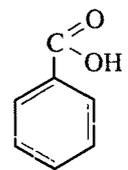
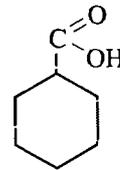
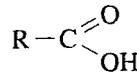
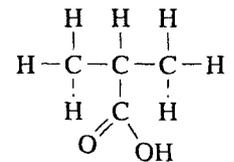
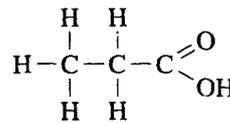
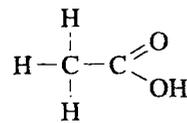
Ejemplo:



Aldehídos y cetonas con anillos de benceno

- La función carboxilo (  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  ) (ácidos carboxílicos)

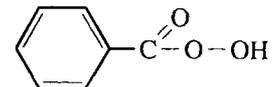
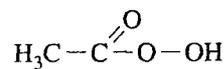
Ejemplo:



etc.

- La función peroxiácido carboxílico  $-\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$

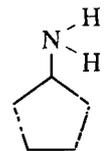
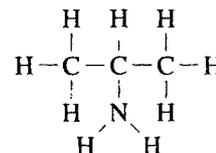
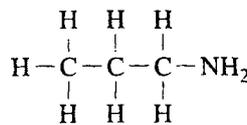
Ejemplo:

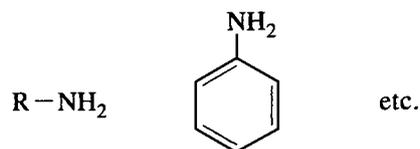


c) Funciones fundamentales con nitrógeno

- La función amina ( $-\text{NH}_2$ )

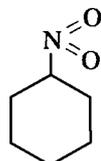
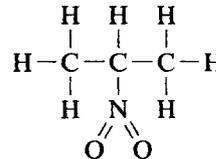
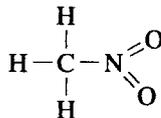
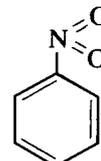
Ejemplo:





### - La función nitro (-NO<sub>2</sub>)

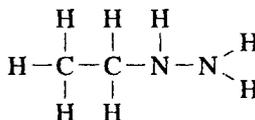
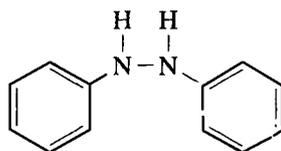
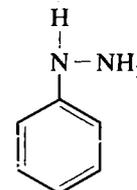
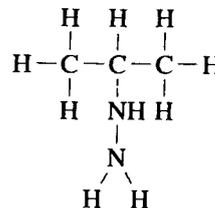
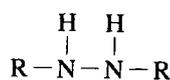
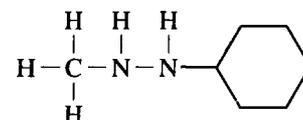
Ejemplo:

R-NO<sub>2</sub>

etc.

### - La función hidracina ( -N-NH<sub>2</sub> ) ( -N-N- )

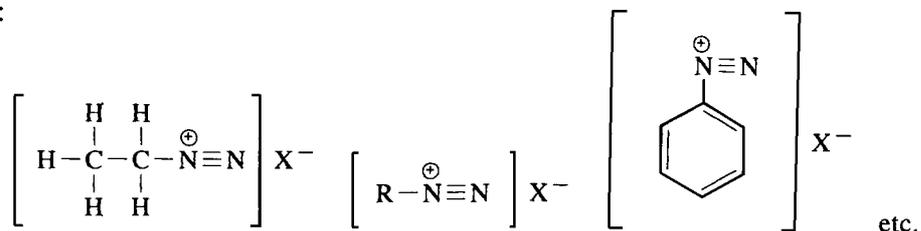
Ejemplo:

R-NH-NH<sub>2</sub>

etc.

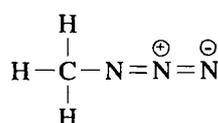
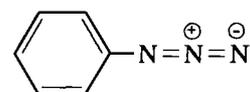
### - La función diazonio (-N≡N<sup>⊕</sup>) (sales de diazonio)

Ejemplo:



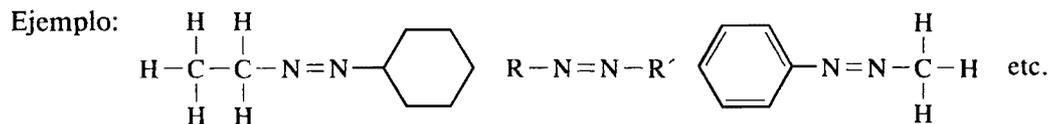
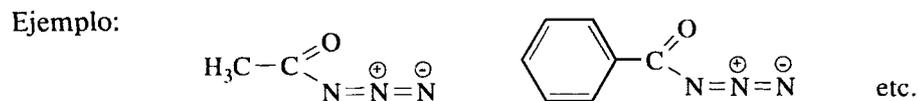
### - La función azida -N=N<sup>⊕</sup>=N<sup>⊖</sup>

Ejemplo:

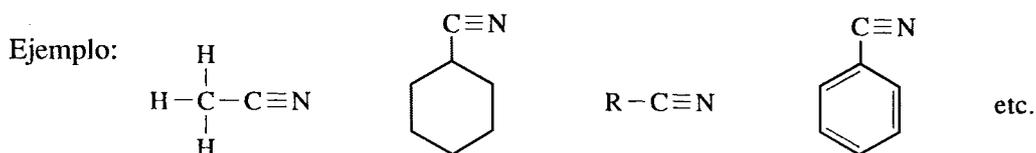
R-N=N<sup>⊕</sup>=N<sup>⊖</sup>

etc.

## - La función azo (-N=N-) (azoicos)

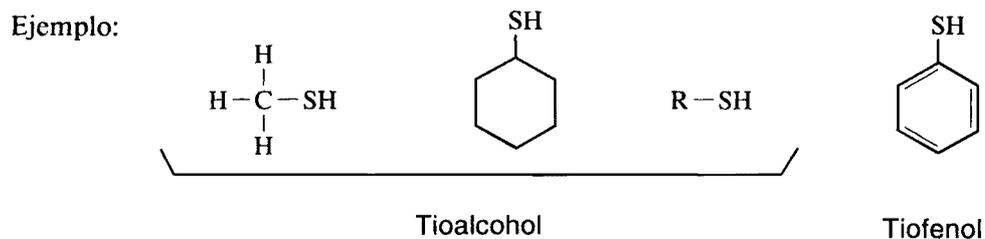
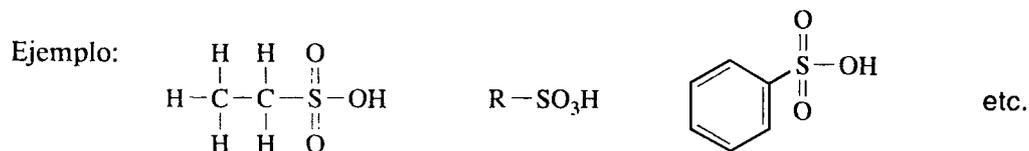
- La función acil-azida:  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N} \end{array}$ 

## - La función nitrilo (-C≡N)



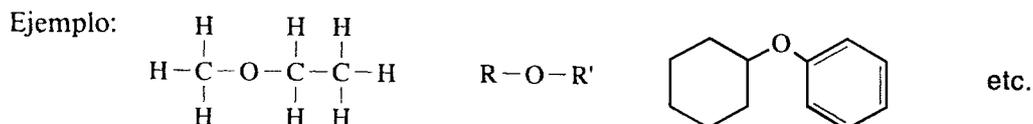
## d) Funciones con azufre

## - La función mercaptano, tioalcohol o tiofenol

- La función sulfónico ( $\text{R}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ || \\ \text{---} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{OH}$ ;  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (ácidos sulfónicos)

## e) Funciones derivadas de las anteriores:

## e.1) De los alcoholes (R-OH)

- Función éter ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ )

- Función epóxido o epoxi ( $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$ ) (éter interno, cíclico)

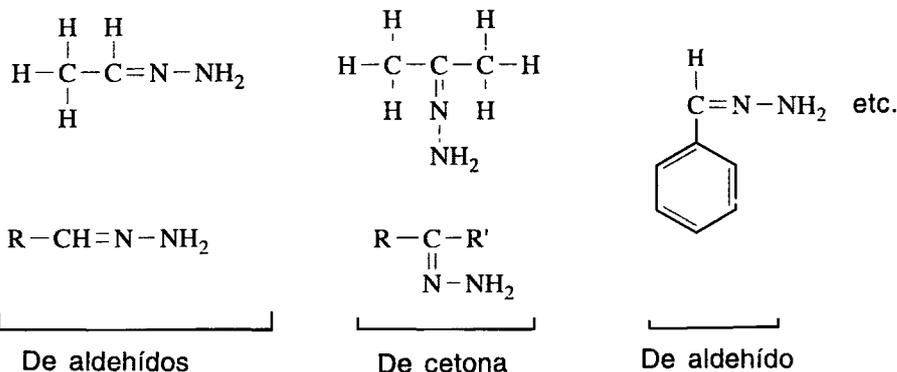
Ejemplo:



e.2) De la función carbonilo ( $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ // \\ \text{O} \end{array}$  y  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{R}' \\ // \\ \text{O} \end{array}$ ) (aldehídos y cetonas)

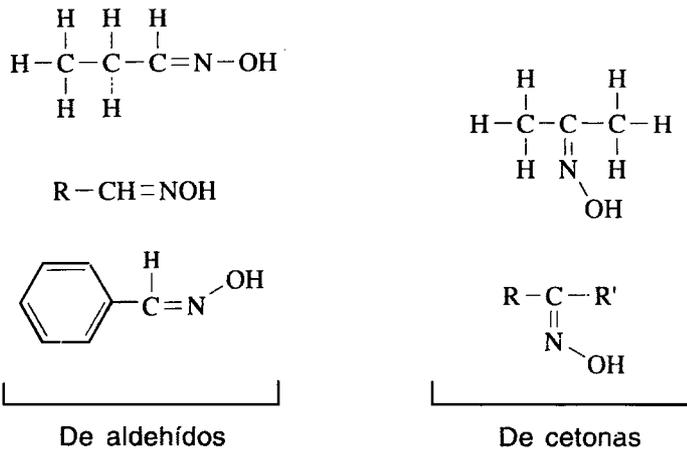
- La función hidrazona  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$

Ejemplo:



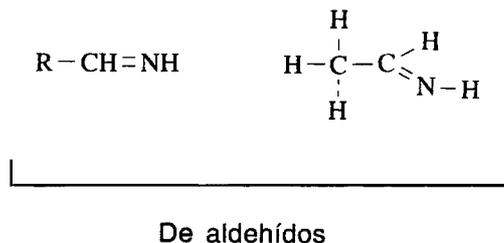
- La función oxima ( $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ )

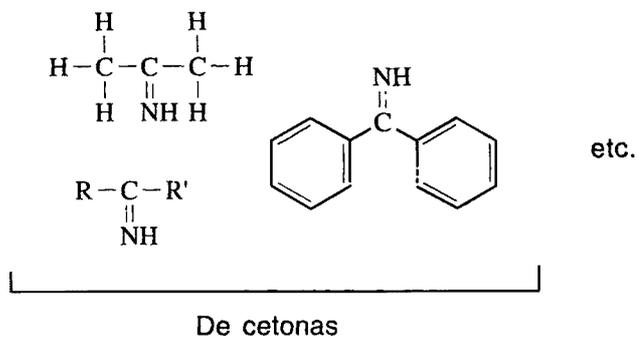
Ejemplo:



- La función imina ( $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ )

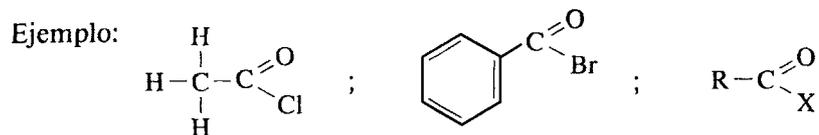
Ejemplo:



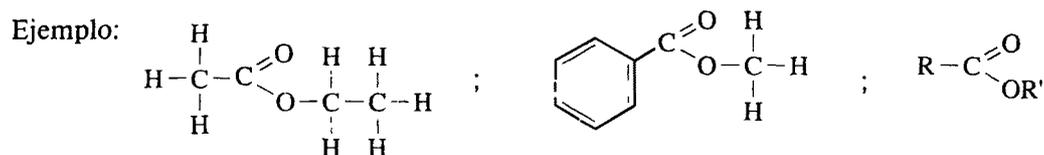


### e.3) De los ácidos carboxílicos ( $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ )

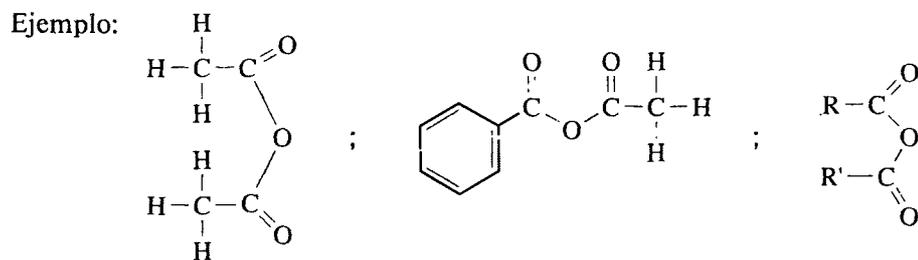
- Función haluro de ácido ( $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{X} \end{array}$ ) X=F, Cl, Br o I.



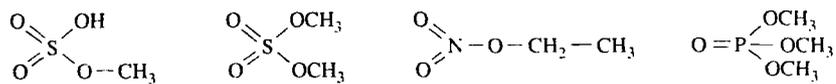
- Función éster ( $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{C}- \end{array}$ ) \*



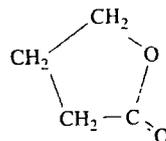
- Función anhídrido de ácido ( $\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \text{C} \\ // \quad // \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ )



\* Existen también los ésteres de ácidos inorgánicos.

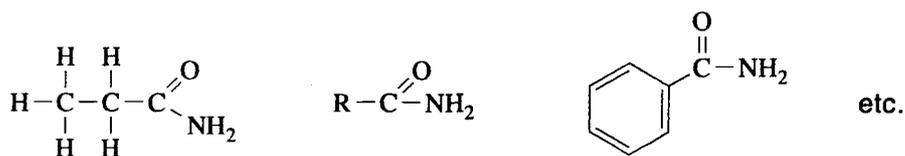


Los ésteres internos (cíclicos) se llaman lactonas.



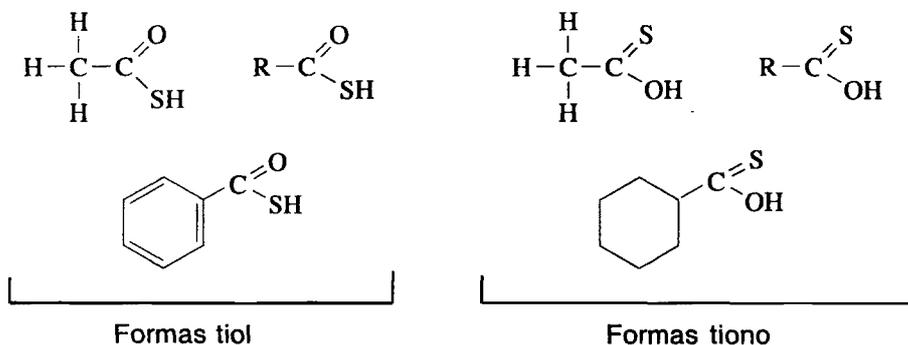
- Función amida ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ) \*

Ejemplo:

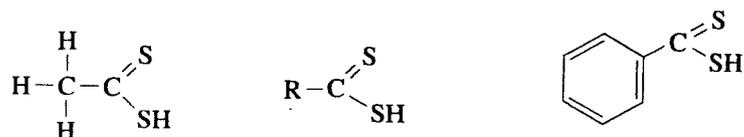


- Función ácido tiocarboxílico ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$  ;  $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ )

Ejemplo:

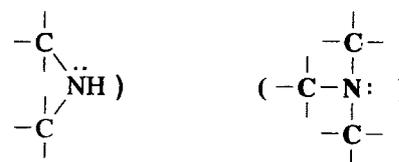


- Función ácido ditiocarboxílico ( $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$ )

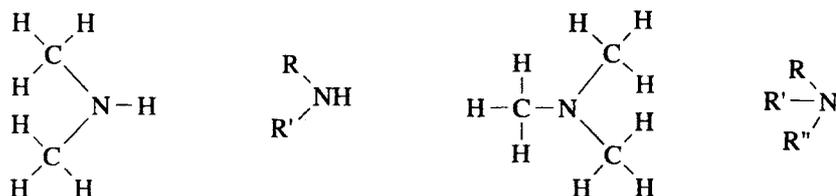


e.4) De la función amina

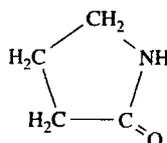
- Aminas secundarias y terciarias (



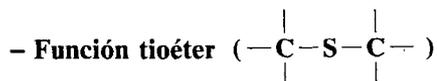
Ejemplo:



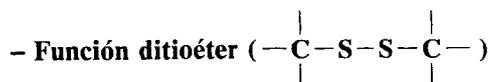
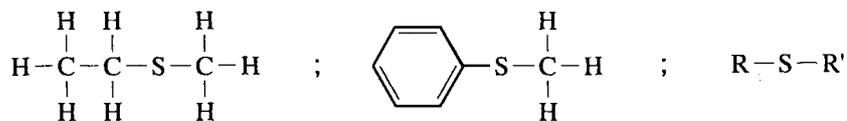
\* Las amidas internas (cíclicas) se llaman lactamas.



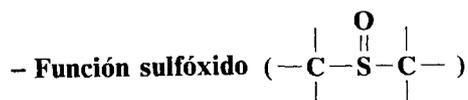
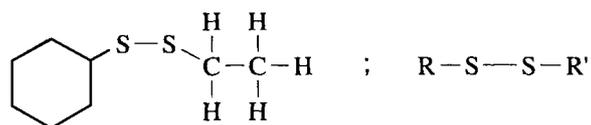
## e.5) De la función mercaptano (R-SH)



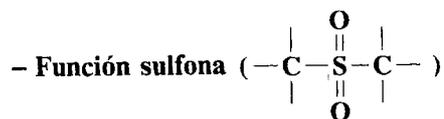
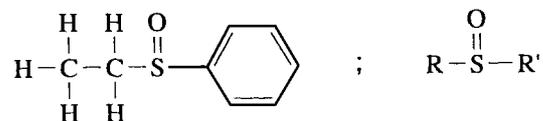
Ejemplo:



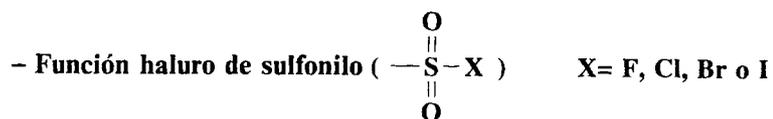
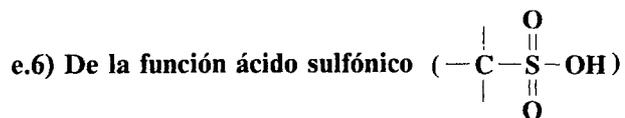
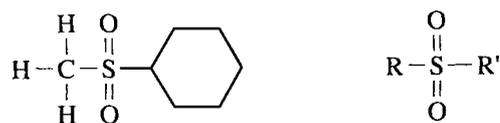
Ejemplo:



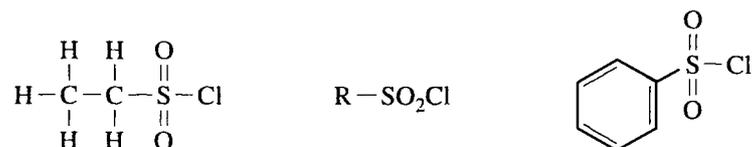
Ejemplo:



Ejemplo:

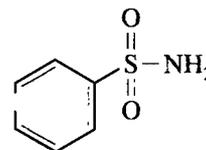
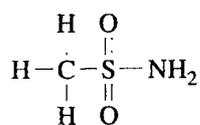


Ejemplo:



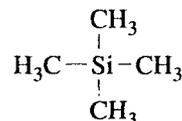
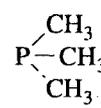
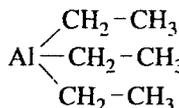
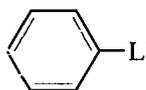
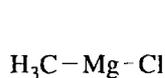


Ejemplo:



Además, hay importantes compuestos orgánicos de P, Si, metales, etc., que estudiaremos en lecciones más avanzadas.

Ejemplo:



## 2.4 FAMILIAS DE FUNCIONES Y RELACIONES SENCILLAS ENTRE ÉSTAS

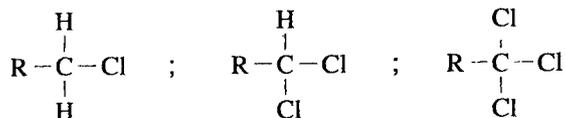
En algunas funciones, como alcohol, amina, etc., el carbono va unido a los átomos de O, N, o S por una sola valencia (R-OH, etc.). R- puede ser H<sub>3</sub>C-, H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>- o cualquier otro esqueleto; en otras, como los aldehídos,

va unido por dos valencias (  $\text{R--C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$  ); finalmente, en otras como los

ácidos carboxílicos va unido por tres valencias (  $\text{R--C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$  ). Según este

criterio, todas las funciones pueden agruparse en tres grandes familias y, dentro de ellas, subdividirse según sean oxigenadas, azufradas, nitrogenadas o mixtas.

Cada una de estas familias pueden considerarse derivadas de un compuesto monohalogenado, dihalogenado o trihalogenado, respectivamente, en un carbono.



En el cuadro 2.4 pueden estudiarse estas agrupaciones.

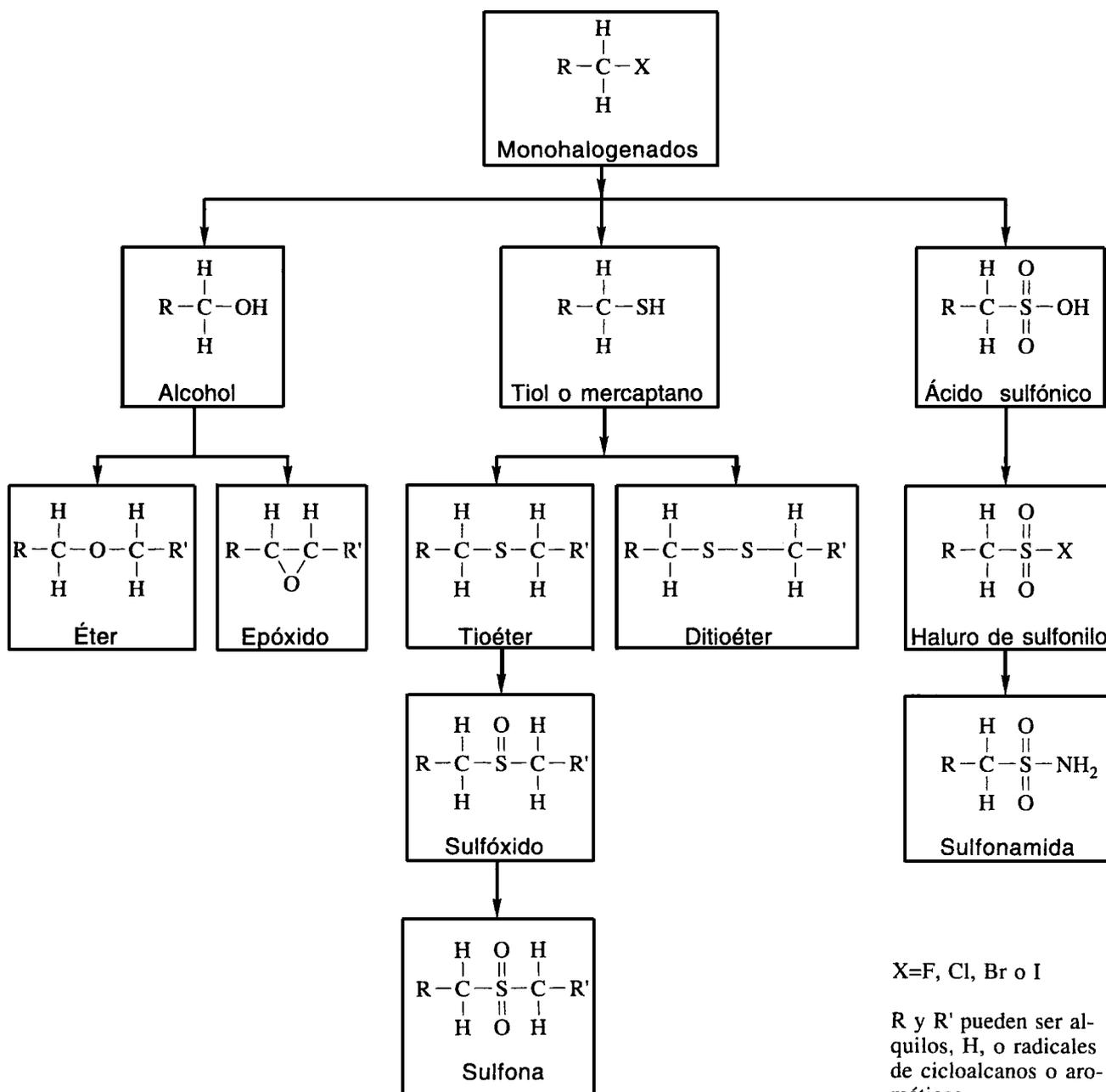
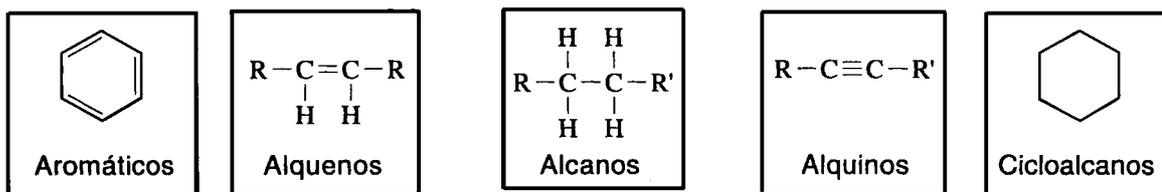
## 2.5 LA NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

### 2.5.1 Conceptos generales

Aparte de sus nombres usuales, comunes o comerciales (etileno, anilina, formol, piretrina, etc.) cada compuesto orgánico tiene un nombre científico que se le asigna según las normas establecidas por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Estas normas, complejas por la magnitud del problema, han sido editadas recientemente en español, por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Real Sociedad Española de Química, adaptadas por los profesores E. Fernández Álvarez y F. Fariña Pérez del CSIC.

Cuadro 2.4  
Familias de funciones orgánicas\*

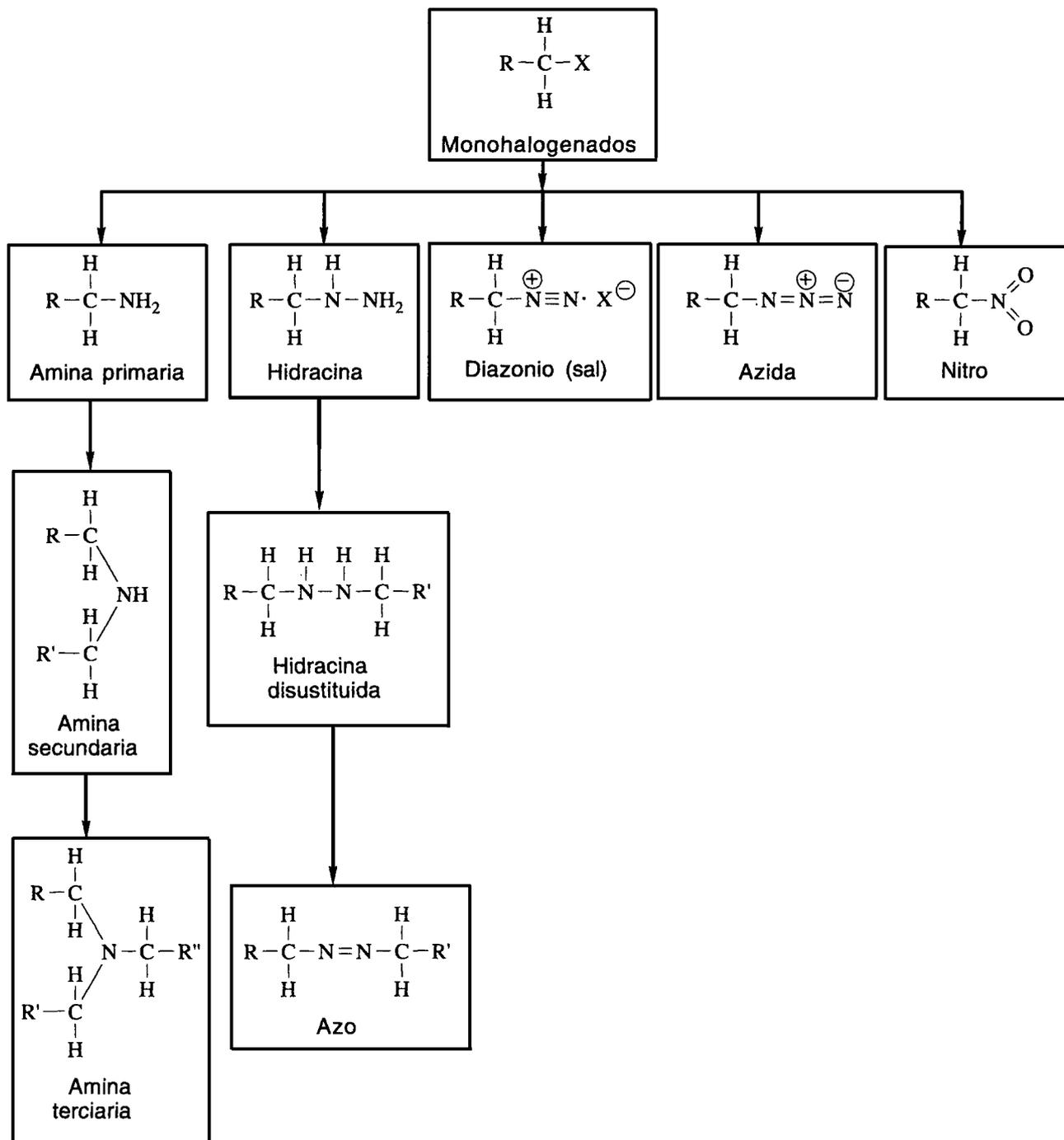
## Hidrocarburos



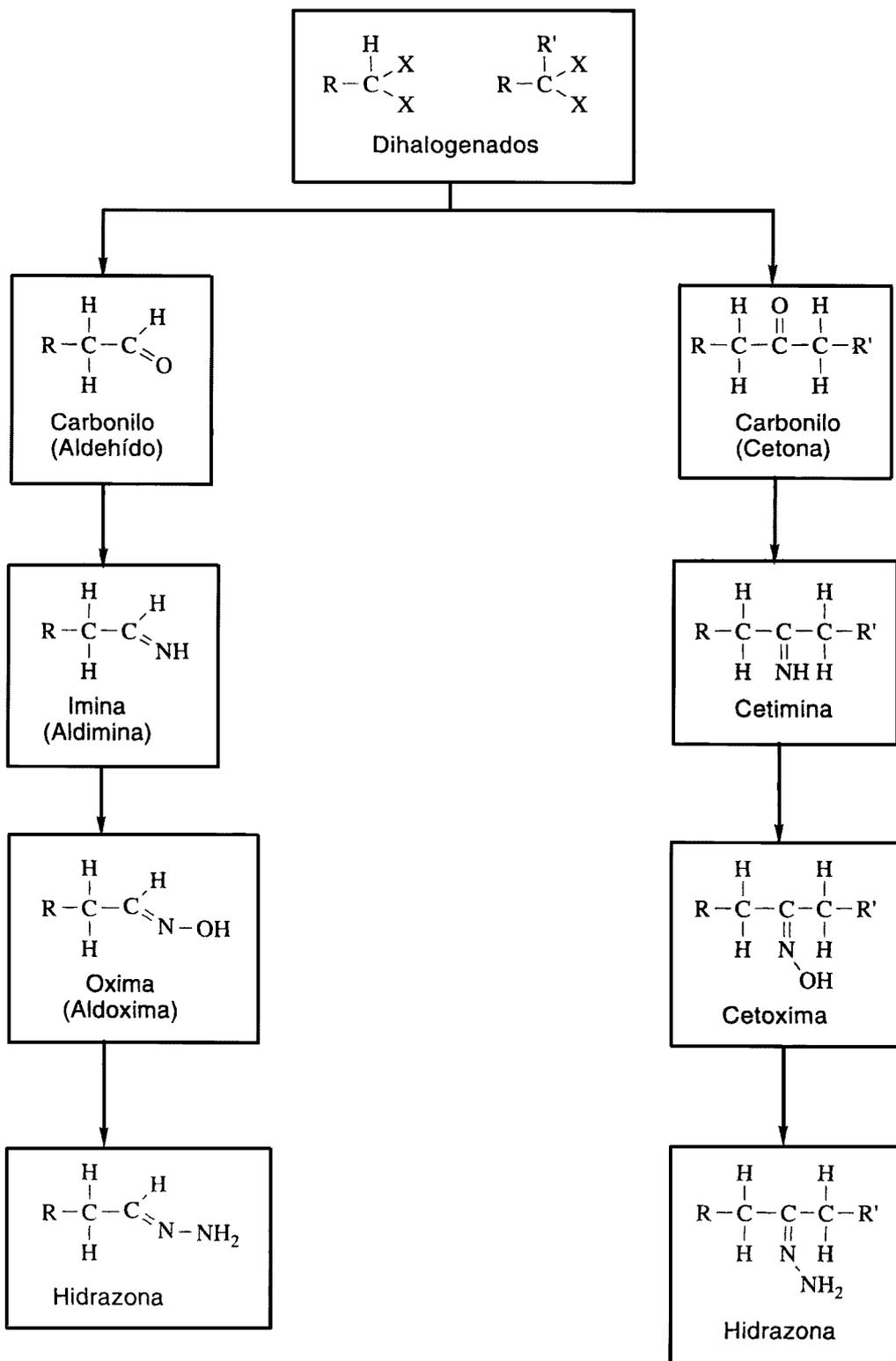
X=F, Cl, Br o I

R y R' pueden ser alquilos, H, o radicales de cicloalcanos o aromáticos.

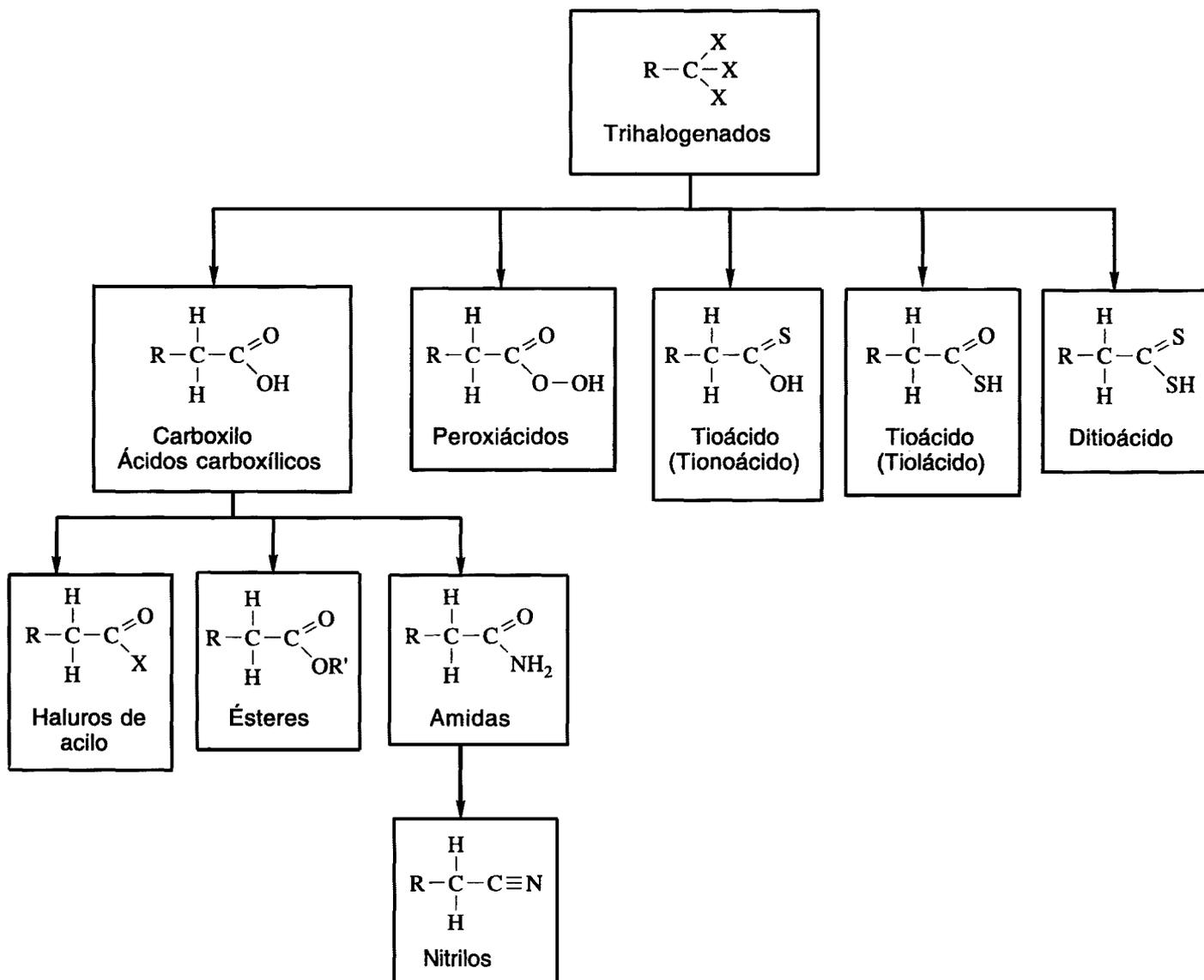
Cuadro 2.4. (Continuación)



Cuadro 2.4. (Continuación)



Cuadro 2.4. (Continuación)



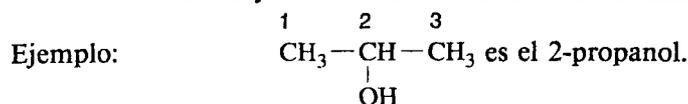
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 Obsérvese el enlace directo C-Función. Los H pueden estar sustituidos por R.

-R puede ser una cadena normal o ramificada, un radical de cicloalcano o de hidrocarburo aromático.

-R' puede ser H, ser igual a R, o distinto de R.

El Chemical Abstracts usa una nomenclatura que es algo diferente. En este apartado vamos a ver un breve resumen de las normas de la IUPAC. Para un conocimiento completo de la nomenclatura se recomienda consultar el citado libro.

La nomenclatura IUPAC es también un sistema estructural y se basa, en general, en dar un nombre al esqueleto carbonado de la molécula, asignar un número a cada carbono y señalar las sustituciones con este número y con el nombre de la función sustituyente.



## 2.5.2 Nomenclatura de los hidrocarburos saturados

### 2.5.2.1 De cadena lineal

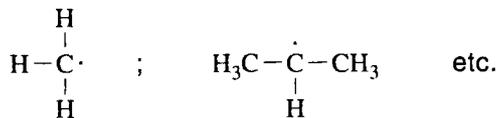
En el cuadro 2.5.2.1 se dan los nombres de los esqueletos carbonados lineales. La nomenclatura de los compuestos cíclicos y de grupos especiales se estudia en los capítulos correspondientes. (Compuestos homocíclicos en §§ 9.1 y 9.7, aromáticos en § 12.1, heterociclos en § 29.1.2, compuestos organometálicos en § 15.1 y de fósforo y silicio en §§ 28.1 y 28.2.)

**Cuadro 2.5.2.1**  
Nombre de los alcanos de cadena lineal

C	C	C
1 Metano	14 Tetradecano	27 Heptacosano
2 Etano	15 Pentadecano	28 Octacosano
3 Propano	16 Hexadecano	29 Nonacosano
4 Butano	17 Heptadecano	30 Triacontano
5 Pentano	18 Octadecano	40 Tetracontano
6 Hexano	19 Nonadecano	50 Pentacontano
7 Heptano	20 Icosano	60 Hexacontano
8 Octano	21 Henicosano	70 Heptacontano
9 Nonano	22 Docosano	80 Octacontano
10 Decano	23 Tricosano	90 Nonacontano
11 Undecano	24 Tetracosano	100 Hectano
12 Dodecano	25 Pentacosano	132 Dotriacontahectano
13 Tridecano	26 Hexacosano	

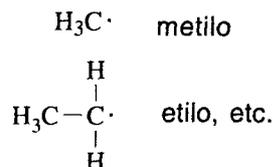
Si a una molécula de hidrocarburo se le separa un H, dejando una valencia libre, se tiene un radical univalente.

Ejemplo:



Los radicales univalentes se nombran cambiando la terminación “ano” por “ilo”.

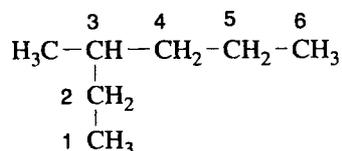
Ejemplo:



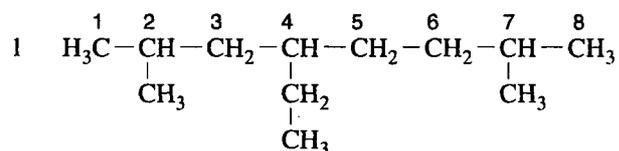
## 2.5.2.2 Hidrocarburos saturados de cadena ramificada

Para nombrar un hidrocarburo saturado de cadena ramificada hay que seguir los siguientes pasos:

- a) Elegir la cadena principal y considerar el resto como ramas (radicales) que están empalmados, sustituyendo a un H. La cadena principal se elige de tal modo que sea la más larga posible (hexano y no pentano en el ejemplo que se da al margen).

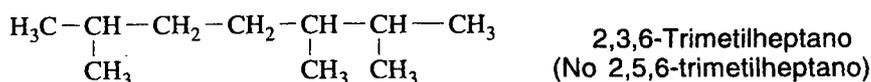
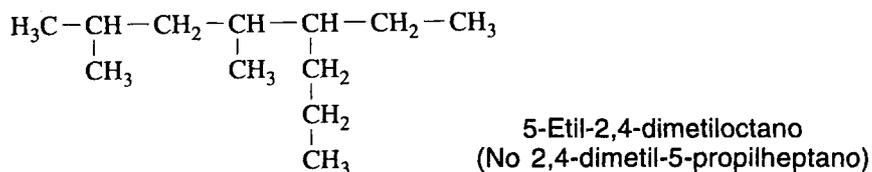
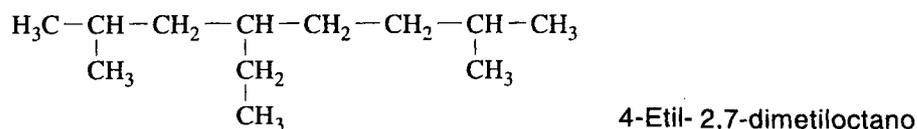


- b) Numerar la cadena principal, comenzando por el extremo más próximo a una ramificación (en caso de duda se consideran la primera y la segunda ramificación más próximas), p. ej.:

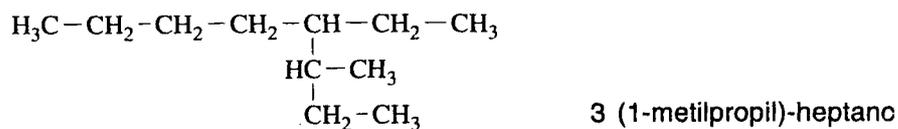


- c) Se nombran los radicales sustituyentes, precedidos del número correspondiente a su posición en la cadena principal, terminando con el nombre del hidrocarburo saturado correspondiente a la cadena principal.

- d) El orden de designación de los radicales sustituyentes es el alfabético. En los siguientes ejemplos podemos ver la aplicación de estas reglas:



Cuando los sustituyentes son también ramificados se nombran del mismo modo, p. ej.:



Algunos radicales ramificados tienen nombres consagrados por el uso que han sido aceptados por la IUPAC (tabla 2.5.2.2).

Tabla 2.5.2.2  
Nombres comunes de algunos radicales ramificados

Isopropilo	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Isopentilo	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \diagup \quad   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$
Isobutilo	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad   \\ \text{CH}-\text{C}- \\ \diagup \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	Neopentilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$
sec-Butilo	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ter-Pentilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
ter-Butilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isohexilo	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \diagup \quad   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$

### 2.5.3 Hidrocarburos insaturados lineales y ramificados

Los hidrocarburos con un enlace doble se nombran cambiando la terminación “ano” por “eno”

Ejemplo:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  Eteno

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  Propeno

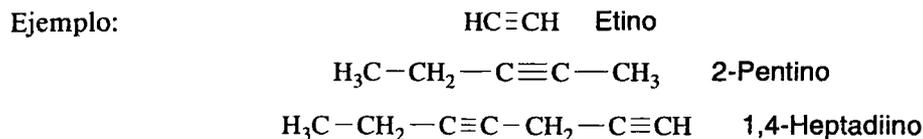
Si hay dos o más enlaces dobles se cambia “ano” por “adieno”, “atrieno”, etc.

Las posiciones de los enlaces dobles se sitúan de modo que les corresponda el número más bajo posible.

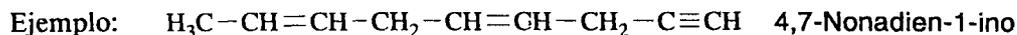
Ejemplo:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  2-Penteno

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  1,3,6-Heptatrieno  
(No 1,4,6-heptatrieno)

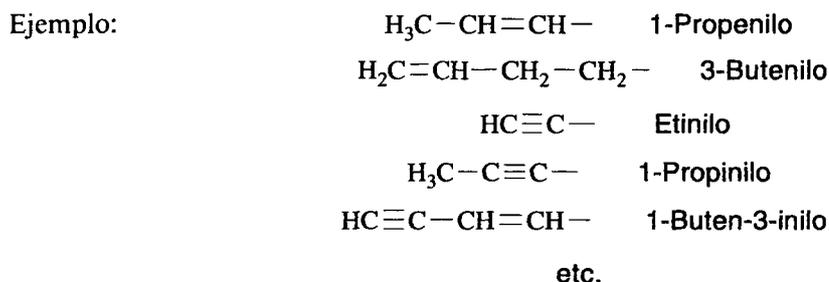
Cuando hay enlaces triples la terminación “ano” se cambia por “ino”, “adiino”, “atriino”, etc.



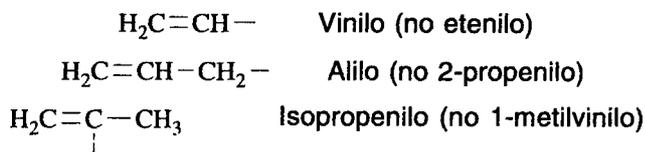
Cuando hay enlaces dobles y triples se usan las terminaciones “enino”, “adienino” “enodiino”, etc.



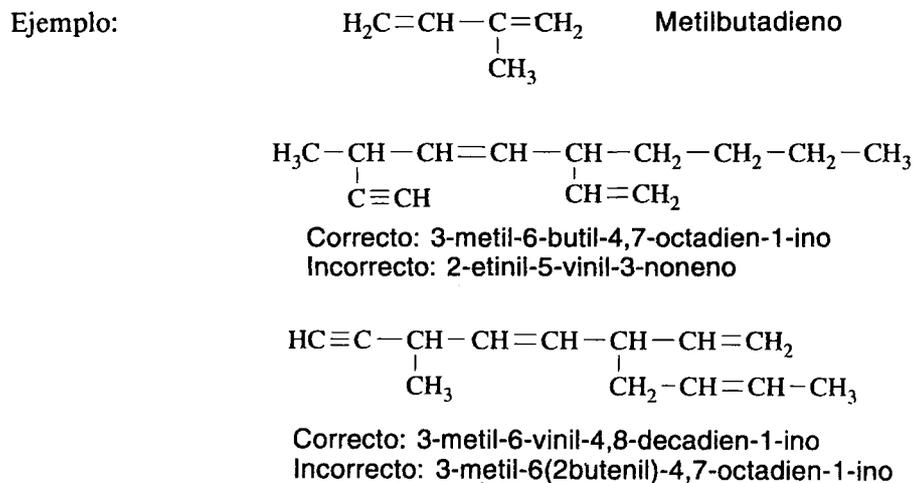
Los radicales univalentes insaturados se nombran con las terminaciones siguientes: “enilo”, “dienilo”, “inilo”, etc.



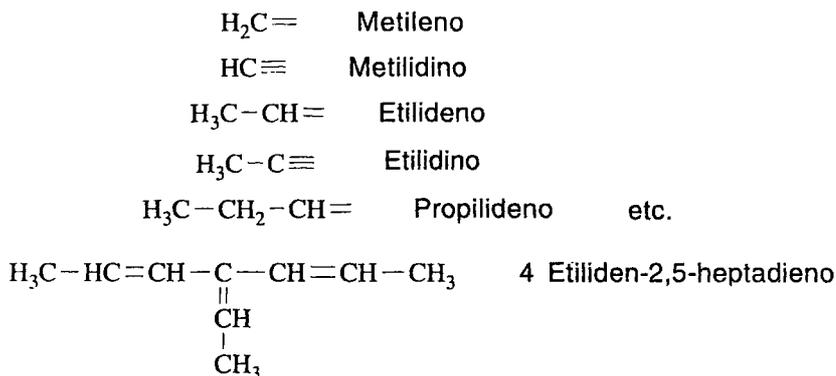
Varios nombres usuales han sido adoptados por la IUPAC:



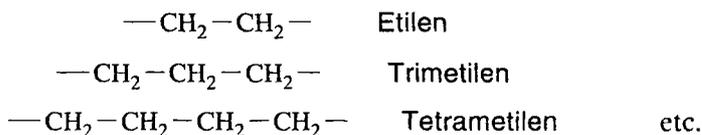
Para nombrar los hidrocarburos ramificados con enlaces dobles, hay que elegir la cadena principal y numerar las sustituciones. Como cadena principal se toma la que tiene más enlaces dobles y triples; y si hay dos posibilidades iguales se toma la que tiene mayor número de carbonos y, en caso de nuevo empate, de éstas la que tenga más enlaces dobles. Las demás normas son las mismas que en los hidrocarburos saturados.



Los radicales sustituyentes bivalentes o trivalentes, en el mismo carbono, se nombran del modo siguiente:



Cuando llevan sustituyentes funcionales, los radicales que tienen valencias libres en los extremos se nombran del modo siguiente:



#### 2.5.4 Nomenclatura de los compuestos monofuncionales

El modo más usual para nombrar estos compuestos es considerar la molécula como resultado de sustituciones. Cuando hay una sola función la cadena principal es la que lleva este grupo y las ramificaciones se nombran como hemos visto en los apartados 2.5.2 y 2.5.3; para la numeración de la cadena, el grupo funcional tiene preferencia a los dobles enlaces.

La función se designa con los sufijos que se ven en la tabla 2.5.4.

Tabla 2.5.4

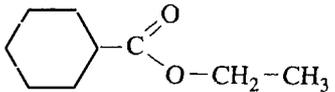
Grupo	Función	Sufijo	Ejemplo
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}  $	ácido carboxílico	-oico -carboxílico	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ácido 3-butenoico ácido 2-propen-1-carboxílico
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}  $	ácido sulfónico	-sulfónico	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ácido etano sulfónico
$  \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}  $	éster	-oato de R -carboxilato de R	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{O} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} \text{--CH}_2-\text{CH}_3$ propanoato de etilo   ciclohexancarboxilato de etilo

Tabla 2.5.4 (continuación)

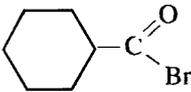
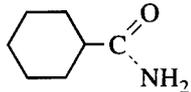
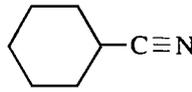
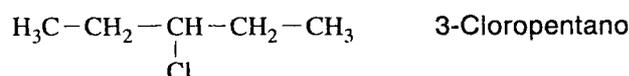
Grupo	Función	Sufijo	Ejemplo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	haluros de ácido	haluro de -oilo	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$ cloruro de propanoilo
		haluro de -carbonilo	 bromuro de ciclohexancarboxilo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	amida	-amida carboxiamida	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$ propanamida
			 ciclohexancarboxiamida
$-\text{C}\equiv\text{N}$	nitriilo	-nitriilo -carbonitriilo	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ butanonitriilo
			 ciclohexancarbonitriilo
			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ acetoniitrilo ó etanonitriilo
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	aldehído	-al	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 3-pentenal
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	cetona	-ona	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 4-penten-2-ona
$-\text{OH}$	alcohol	-ol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 1-propanol
			$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 2-propanol

Tabla 2.5.4 (continuación)

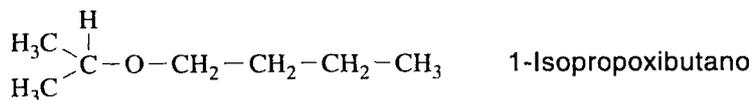
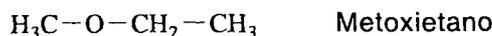
Grupo	Función	Sufijo	Ejemplo
—SH	tiol	-tiol	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{SH} \end{array}$ 2-propanotiol
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	amina	-amina	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ butilamina  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ isopropilamina

Otras funciones se designan como prefijos; tales son los halógenos:

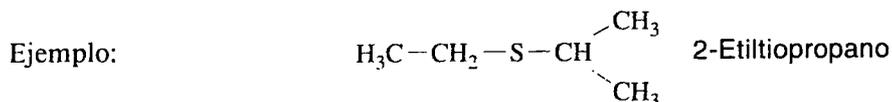


Para nombrar los éteres (C—O—C) y los sulfuros (C—S—C) se usan también prefijos; para los éteres el prefijo es R-oxi.

Ejemplo:



y para los sulfuros o tioéteres es R-tio.



Para estos compuestos son más usuales otras formas de nomenclatura que veremos más tarde.

### 2.5.5 Nomenclatura de los compuestos polifuncionales

Para nombrar estos compuestos debe elegirse la cadena principal, numerarla y nombrar las sustituciones.

La cadena principal debe contener el grupo funcional principal. Para determinar dicho grupo se sigue el siguiente orden de preferencia (se dan los más importantes):

1) Cationes

3)  $\text{SO}_3\text{H}$

2)  $\text{COOH}$

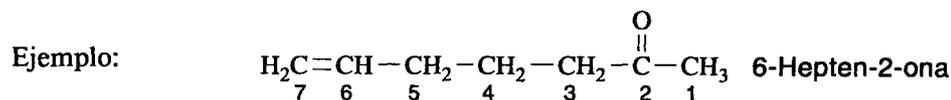
4)  $\begin{array}{c} \text{---C---O---C---} \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

- |  |   |
|--|---|
| 5) $\begin{array}{c} \text{---C---O---R} \\    \\ \text{O} \end{array}$                      | 11) OH  |
| 6) $\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ (X= halógeno)       | 12) SH  |
| 7) $\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$                  | 13) NH <sub>2</sub>   |
| 8) $\text{---C}\equiv\text{N}$   | 14) $\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---O---C---} \\   \quad   \end{array}$ |
| 9) $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{---C} \\    \\ \text{O} \end{array}$ y derivados | 15) $\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---S---C---} \\   \quad   \end{array}$ |
| 10) $\begin{array}{c} \text{---C---} \\    \\ \text{O} \end{array}$ y derivados              | 16) Halógenos   |

Para la elección de la cadena principal se siguen los siguientes criterios:

- 1.º) La que tenga más veces el grupo funcional principal.
- 2.º) En caso de duda, la que contenga el mayor número de dobles y triples enlaces.
- 3.º) En caso de duda, la cadena más larga.
- 4.º) En caso de duda, la que contenga mayor número de enlaces dobles.

Se numera comenzando por el extremo más cercano al grupo funcional principal.

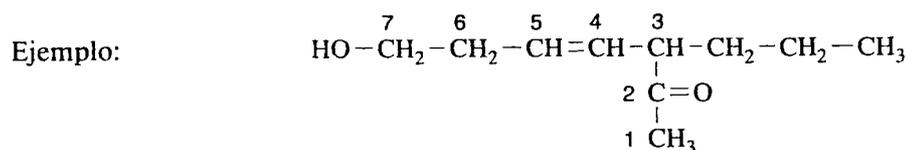


Las funciones distintas a la principal se nombran como prefijos según se indica en la tabla 2.5.5.

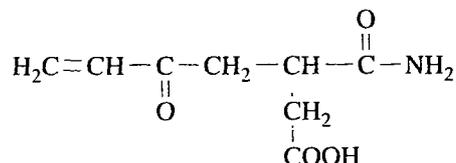
Tabla 2.5.5

Grupo	Prefijo	Grupo	Prefijo
-COOH	carboxi	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{---C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	formil
-SO <sub>3</sub> H	sulfo		oxo
-COOR	R-oxicarbonil		
$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	haloformil	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---} \end{array}$	oxo
$\begin{array}{c} \text{---C---NH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	carbamoil	-OH	hidroxi
-C≡N	ciano	-SH	mercapto
-NO	nitroso	-NH <sub>2</sub>	amino
-NO <sub>2</sub>	nitro	-OR	R-oxi
		-SR	R-tio

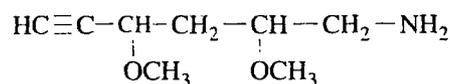
Los sustituyentes se nombran por orden alfabético.



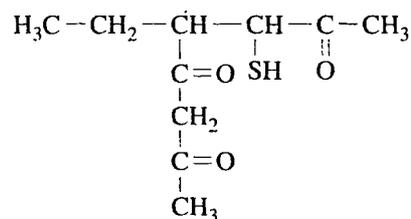
7-Hidroxi-3-propil-4-hepten-2-ona



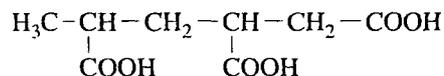
Ácido 3-carbamoil-5-oxo-6-heptenoico



2,4-Dimetoxi-5-hexin-1-amina



5-Etil-6-mercapto-2,4,7-octatriona

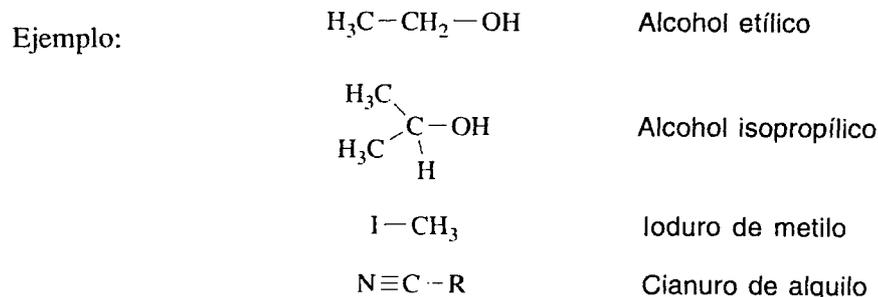


Ácido 1,3,5-pentanotricarboxílico

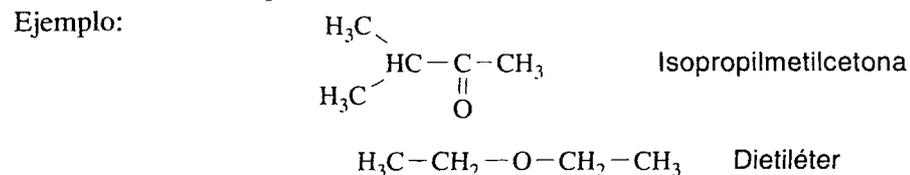
## 2.5.6 Otras formas de nomenclatura aceptadas por la IUPAC

### 2.5.6.1. Nomenclatura radicofuncional

En esta nomenclatura, el nombre de la función, cuando es monovalente, se antepone al de radical al que está unido.



Cuando el grupo funcional es bivalente, se nombra, anteponiendo los radicales que van unidos en él.



El orden para nombrar los radicales es el alfabético. En la tabla 2.5.6.1 se dan los nombres de las funciones

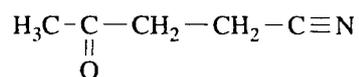
Tabla 2.5.6.1

Estructura	Nombre funcional	Nombre de los radicales	Ejemplo
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{X}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	Fuoruro Cloruro Bromuro Ioduro	Acilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ Cloruro de etanoilo (o de acetilo)
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{X}-\text{S}-\text{R} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Fluoruro Cloruro etc.	Sulfonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$ Cloruro de metán-sulfonilo
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$	Cianuro	Alquilo	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$ Cianuro de isopropilo
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	Cetona	Alquil-alquil	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Butilmetilcetona
$\text{R}-\text{OH}$	Alcohol	Alquilico	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ Alcohol etílico
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	Éter	Alquil-alquil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>t</i> -Butilmetiléter
$\text{X}-\text{R}$	Fluoruro Cloruro Bromuro Ioduro	Alquilo	$\text{I}-\text{CH}_3$ Ioduro de metilo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ Cloruro de <i>sec</i> -butilo

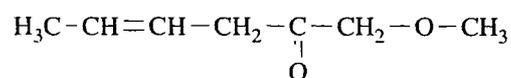
Los ácidos carboxílicos, las amidas, los ésteres, los aldehídos y las aminas se nombran como se ha descrito para la nomenclatura de sustitución (tabla 2.5.4).

En la nomenclatura radicalaria, cuando un compuesto tiene dos o más funciones, hay que elegir una como principal y las demás se nombran como sustituciones. Se elige como principal la que está más alta en la tabla 2.5.6.1.

Ejemplo:



Cianuro de 3-oxo-butilo



2-Butenil-(metoximetil) cetona

**2.5.6.2 Algunos otros prefijos admitidos en la nomenclatura IUPAC****Des:** Significa la eliminación de un grupo.

Ejemplo:

deshidro o dideshidro: eliminación de 2 H

tetradeshidro: eliminación de 4 H

desoxi: eliminación de un grupo OH, que se sustituye por un H.

**Anhidro:** Significa la eliminación de un OH y un H.**Nor:** Significa la eliminación de un  $-\text{CH}_3$  que se sustituye por un H o la pérdida de un  $\text{CH}_2$  de un anillo que queda con un eslabón menos, como por ejemplo, un anillo hexagonal que pasa a pentagonal.**Homo:** Significa la sustitución de un H por un  $\text{CH}_3$ .

Estos prefijos se usan para la nomenclatura de compuestos cíclicos y, en la mayor parte de los casos, con los nombres comunes de éstos.

Ejemplo:

Deshidrocolesterol.

Normorfina, etc.



## CAPÍTULO 3

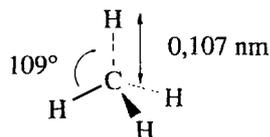
# LA ARQUITECTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS II: ISOMERÍA

---

### 3.1 CONCEPTOS GENERALES

Las moléculas orgánicas están construidas con átomos de C, H, O, N, S, etc., con los cuales se forma un edificio molecular o estructura. Es evidente que con los mismos átomos pueden construirse arquitecturas moleculares distintas.

La arquitectura de cada molécula depende de la situación de sus átomos, de las longitudes de los enlaces y de los ángulos de enlace. El metano, por ejemplo, puede representarse así:

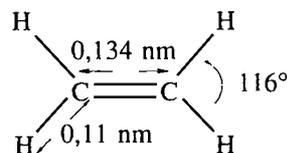


Todos los enlaces C-H tienen la misma longitud (del centro del átomo de C al centro del átomo de H) de 0,17 nm, están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro y forman ángulos iguales de  $109^{\circ}28'$ .

La representación anterior está deformada, pero un modelo a escala de los radios relativos y de las longitudes de enlaces (como el de la Fig. 3-1a), puede construirse con las piezas de plástico empalmables que habitualmente pueden adquirirse en los comercios especializados.

En otras moléculas los ángulos están distorsionados y las longitudes de los enlaces son diferentes.

Ejemplo:



Eteno o etileno

La forma de la molécula de eteno se puede observar en la Fig. 3.1b.

Fig. 3.1a.  
Modelo molecular del metano.

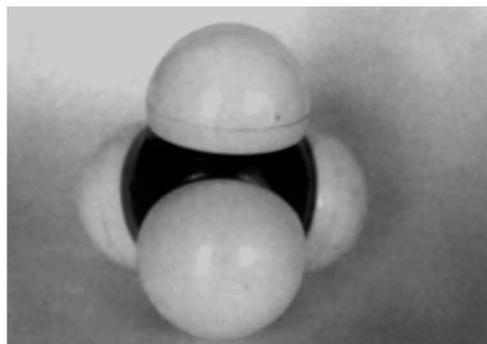
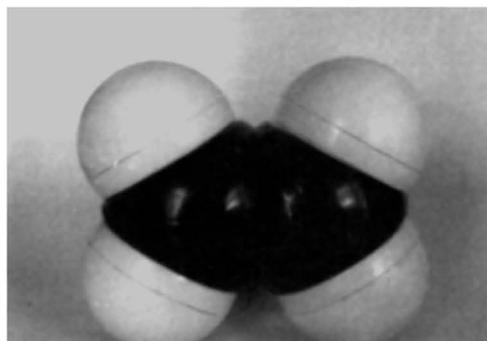
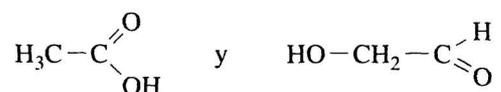


Fig. 3.1b.  
Modelo molecular del eteno.



Existen compuestos orgánicos que tienen la misma fórmula molecular y son distintos, es decir tienen propiedades físicas y químicas distintas (al menos una). Tales compuestos se llaman **isómeros**. Así, por ejemplo, tenemos que la fórmula molecular  $C_2H_4O_2$ , corresponde a dos productos diferentes,

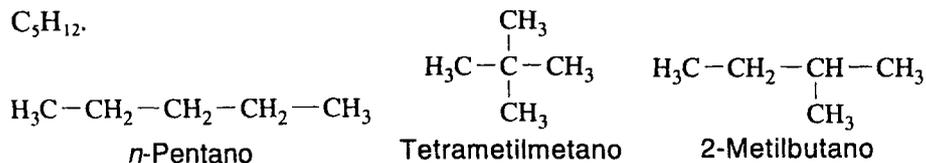


El primero es el ácido acético (del vinagre), y el segundo es un aldehído-alcohol; sus propiedades físicas y químicas son completamente distintas. Los dos están compuestos por los mismos átomos pero su arquitectura molecular es diferente, es decir, tienen fórmulas estructurales distintas. Existen varios tipos de isomería que a continuación vamos a describir. En algunos de ellos las estructuras de las moléculas pueden distinguirse en una representación plana; en otros, deben representarse en tres dimensiones (isomería espacial o estereoisomería).

### 3.2 TIPOS DE ISÓMEROS DISTINGUIBLES EN REPRESENTACIÓN PLANA

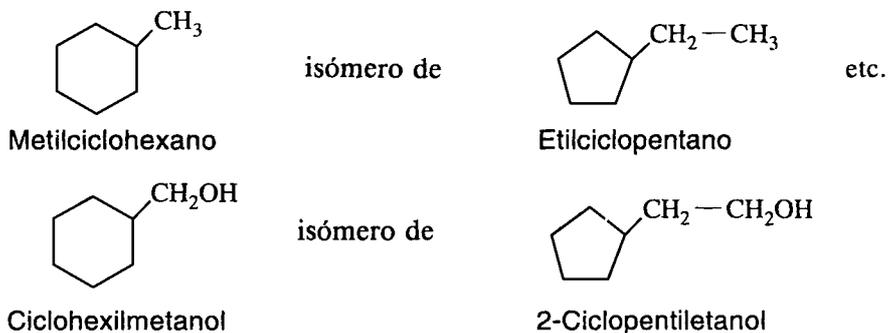
#### a) Isomería de esqueleto

Los isómeros difieren en la estructura de las cadenas o los anillos de carbono.

Ejemplo:  $C_5H_{12}$ .

Del mismo modo, los derivados de los esqueletos cíclicos con el mismo número de carbonos y con los mismos grupos funcionales también serían isómeros.

Ejemplo:



Ambas parejas son isómeros de esqueleto.

El número de isómeros de esqueleto posibles aumenta con el número de átomos de C, como se ve en la tabla 3.2.

Tabla 3.2  
Isómeros de cadena de los alcanos

N.º de C	N.º de isómeros	N.º de C	N.º de isómeros
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	11	159
5	3	12	355
6	5	13	802
7	9	14	1858
8	18	15	4347

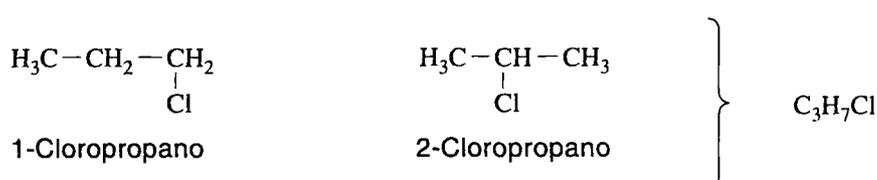
El estudiante debe ejercitarse en formular todos los isómeros de los hidrocarburos de  $C_6$ ,  $C_7$  y  $C_8$ .

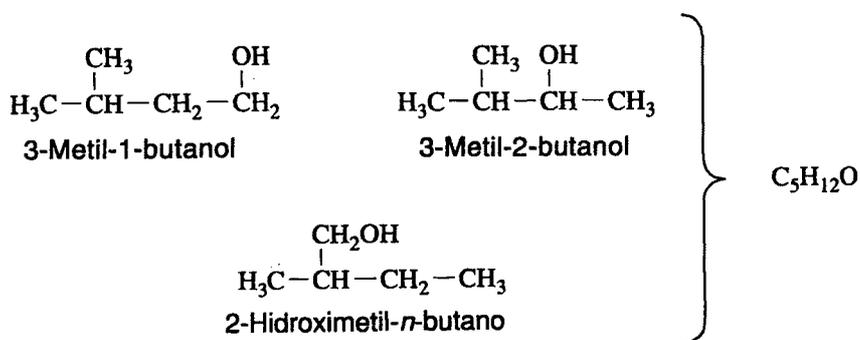
Aquí se pone de manifiesto, otra vez, la necesidad de formas de representación y nomenclatura sistemáticas, sin las cuales sería imposible entenderse.

#### b) Isomería de posición

Puesto que las funciones pueden unirse a diferentes carbonos del esqueleto, los compuestos en que sólo varía la posición de las funciones son isómeros de posición.

Ejemplo:



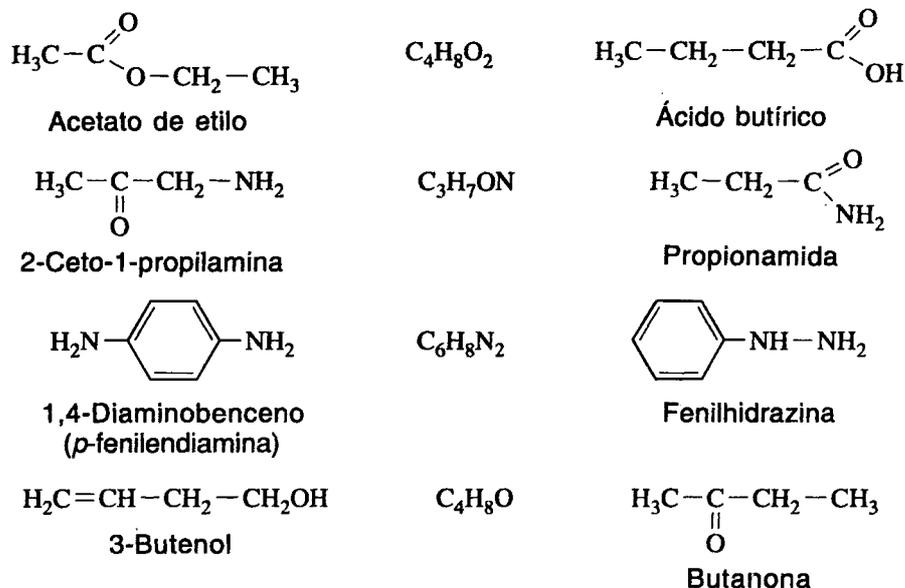


Todos ellos tienen propiedades físicas y químicas diferentes.

### c) Isomería de función

Puesto que con los mismos átomos pueden construirse funciones diferentes, existen isómeros funcionales.

Ejemplo:



Tales isómeros difieren, en sus propiedades físicas y químicas, mucho más que los de las clases a) y b).

### 3.3 TIPOS DE ISÓMEROS SÓLO DISTINGUIBLES EN REPRESENTACIÓN TRIDIMENSIONAL (ESTEREOISOMERÍA)

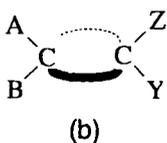
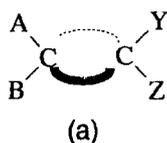
Existen dos tipos de isomería espacial: la geométrica y la quiral. En ambos casos las estructuras moleculares no son superponibles en el espacio tridimensional; se dice que tienen “configuraciones” diferentes.

#### 3.3.1 Isomería geométrica (cis-trans)

Esta es la denominación clásica de un tipo de isomería que se produce a causa de la situación de los sustituyentes a uno y otro lado de un plano molecular.

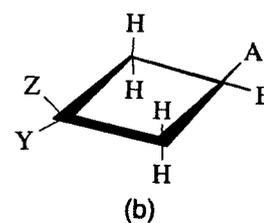
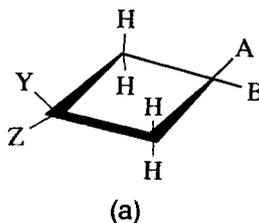
Hay dos clases de moléculas con planos fijos: las que tienen enlaces dobles y las cíclicas. El enlace doble no tiene rotación y forma un plano con los dos carbonos participantes\*.

\* En el apartado 8.1 veremos las razones de esta planaridad.



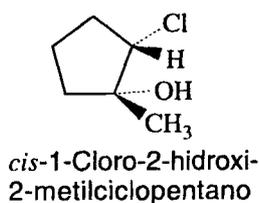
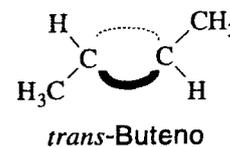
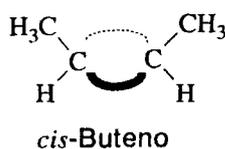
En la representación al margen el plano C=C es perpendicular al papel: tanto A y B como Y y Z están arriba y abajo de dicho plano. Los compuestos (a) y (b) son diferentes y sus estructuras no son superponibles en el espacio, es decir en representación tridimensional.

La existencia de un plano en los compuestos cíclicos se debe a la estructura rígida del esqueleto de carbonos:

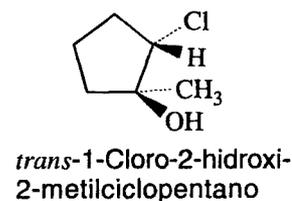


El plano de los anillos de ciclobutano es perpendicular al del papel. Los compuestos (a) y (b) son diferentes puesto que sus estructuras espaciales no son superponibles. Para que puedan existir estos isómeros es suficiente y necesario que, en cada uno de los carbonos sustituidos (causantes de la isomería) los átomos o grupos enlazados sean diferentes entre sí.

Ejemplo:



ciclo en el plano del papel



En las representaciones anteriores podemos ver que cuando el anillo se representa en un plano perpendicular al plano del papel, los lados que están hacia el lector se representan en trazo grueso. Cuando el anillo se representa en el mismo plano del papel, los enlaces que van hacia atrás se representa a trazos (---) y los que van hacia delante con una línea gruesa creciente (—).

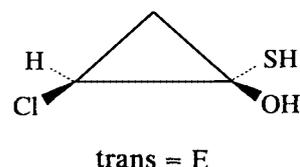
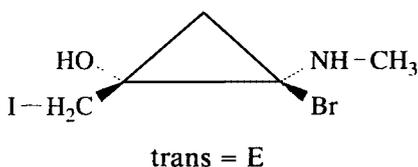
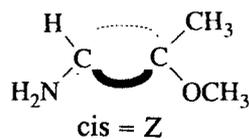
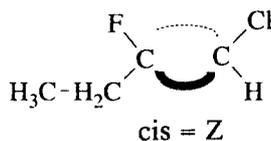
Los isómeros se distinguen con los prefijos *cis*- y *trans*-. Cuando los sustituyentes mayores de cada carbono están al mismo lado del plano, es el isómero *cis*; si están en lados opuestos, es el *trans*. (En latín, *cis* significa “de esta parte” y *trans* “de la parte alejada”). Más modernamente se utilizan las letras Z (*zusammen* = juntos) y E (*entgegen* = contrarios), adoptadas por la IUPAC. En general, ambas nomenclaturas se usan indistintamente.\* Las reglas para atribuir el orden de tamaños a los sustituyentes son, resumidas, las siguientes:

Se considera el peso atómico del primer átomo enlazado:

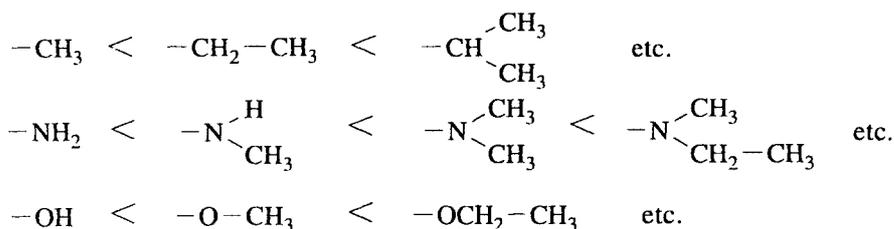


\* Anteriormente, se llamaban *cis* los isómeros que tienen, en un lado, sustituyentes iguales, lo que daba lugar a ambigüedades y dudas.

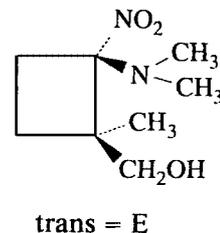
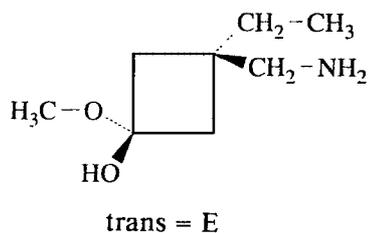
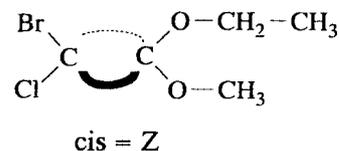
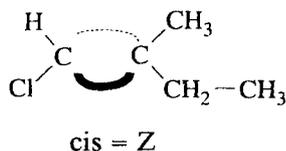
Ejemplo:



Cuando el primer átomo es igual en los dos sustituyentes del mismo C, se ordenan por el 2.º, 3.º, etc. En este caso:



Ejemplo:

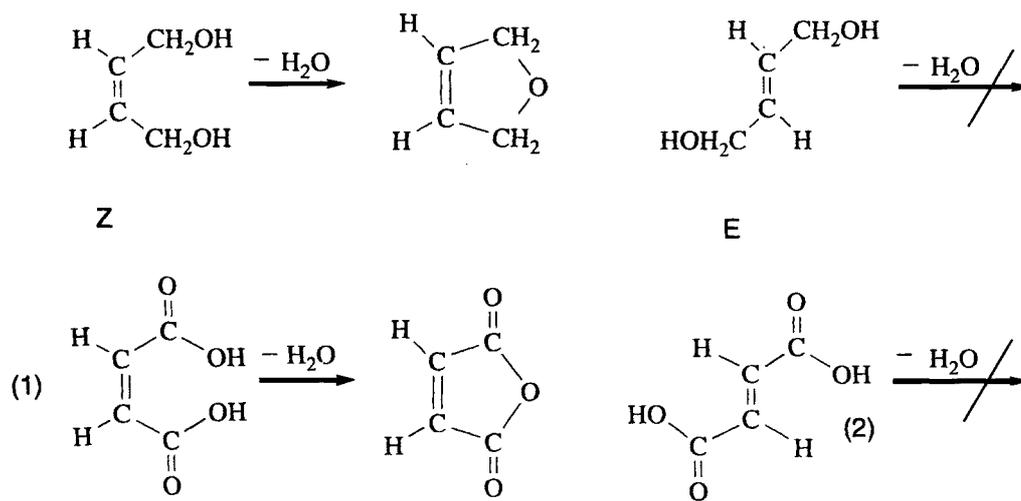


Los isómeros geométricos tienen propiedades físicas y químicas distintas. Las temperaturas de fusión y los momentos dipolares, así como la solubilidad (§ 4.7.4), difieren mucho en función de la configuración (ver § 4.7).

Las diferencias entre las temperaturas de ebullición dependen mucho de los sustituyentes y son menos previsibles.

Las propiedades químicas también son distintas; así, el 1,4-butenodiol Z puede transformarse, por deshidratación, en un éter cíclico, reacción que no es posible con el isómero E. Es decir, que muchas reacciones dependen de la proximidad o alejamiento de los sustituyentes.

Del mismo modo, en el ejemplo siguiente el ácido (1) (Z) da un anhídrido interno (anhídrido maleico) y el (2) (E) no lo da.

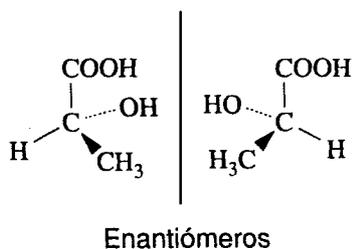


Muchas reacciones de este tipo permiten conocer la configuración cis o trans de cada isómero.

Por otra parte, en algunas reacciones que exigen aportación de energía, los isómeros geométricos se pueden interconvertir.

### 3.3.2 Isomería quiral (Isomería Óptica)

#### 3.3.2.1 El C asimétrico: configuraciones R y S



Cuando una molécula no tiene ningún plano de simetría, pero existe otra que es como su imagen en un espejo y ambas estructuras no son superponibles en el espacio, se dice que son enantiómeros.

Tales moléculas asimétricas son como la mano derecha y la izquierda; una es la imagen de la otra en un espejo, pero un guante derecho no puede colocarse (superponerse) en la mano izquierda. Esto se debe a que son asimétricas y su ordenación es opuesta. Las moléculas que tienen este tipo de configuración se llaman quirales (de *quiros* = manos)

Los enantiómeros tienen, en general, propiedades físicas y químicas iguales, pero se diferencian siempre en una propiedad óptica: el poder de girar el plano de la luz polarizada (poder rotatorio). Por este motivo también, se llaman isómeros ópticos.

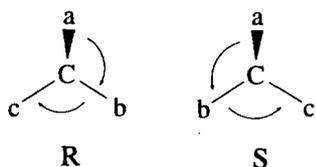
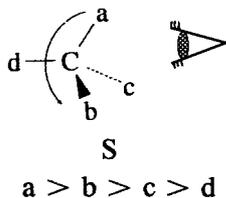
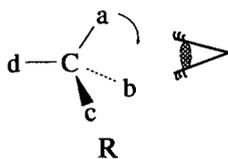
Cuando una molécula orgánica tiene un C con cuatro sustituyentes distintos hay también asimetría molecular (quiralidad) y, por lo tanto, dos enantiómeros diferentes. Este tipo de C se llama carbono asimétrico. En la representación hecha al margen (2) es la imagen especular de (1), y viceversa.

La asimetría y el poder rotatorio aparecen incluso cuando uno de los sustituyentes es hidrógeno y otro es deuterio.

Ejemplo:



Cada uno de los enantiómeros tiene una ordenación diferente de los cuatro sustituyentes, y estas dos ordenaciones se designan con las letras R



(derecha) y S (izquierda)\*.

Para asignar la ordenación correspondiente (R o S), se tiene en cuenta el tamaño relativo de los cuatro átomos enlazados con el C asimétrico y se siguen las reglas siguientes:

1) Se sitúa la estructura molecular, como se indica al margen, de modo que el átomo sustituyente de menor peso atómico quede en la parte más alejada respecto del observador. De este modo, los otros tres enlaces quedan de cara al observador como si fueran tres varillas de un paraguas invertido\*\*.

2) Se trazan flechas desde los sustituyentes de mayor prioridad a los sustituyentes de menor prioridad, es decir,  $a \rightarrow b \rightarrow c$ ; si las flechas siguen la dirección de las agujas del reloj, la configuración es R, si siguen la contraria es S. Si se mirara desde el “mango” del paraguas, la dirección del giro sería la contraria.

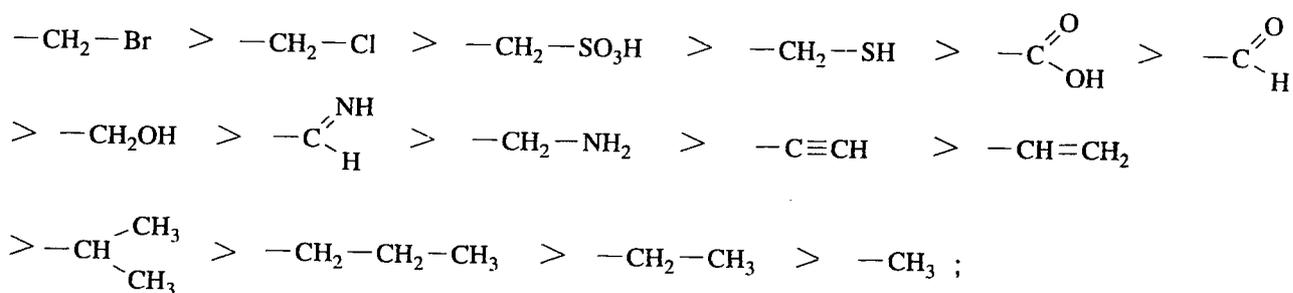
3) Las reglas para determinar la prioridad de los sustituyentes son las siguientes:

a) Es prioritario el sustituyente cuyo átomo directamente unido al C asimétrico es de mayor número atómico. Si son isótopos, es prioritario el de mayor peso atómico (p. ej.,  $O > H$ ;  $D > H$ ).

b) Si dos o más sustituyentes son iguales, según la condición anterior, la prioridad se determina considerando los átomos unidos en 2.º lugar. Esta regla se amplía a la 3.ª posición y siguientes, cuando es necesario.

c) Si la sustitución con el mismo átomo, es doble o triple o si el enlace es doble o triple se cuenta como 2 ó 3, a efectos de la prioridad, pero no elimina la preferencia del número atómico.

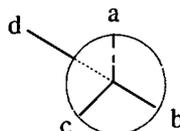
Los siguientes ejemplos aclaran la aplicación de estas reglas:

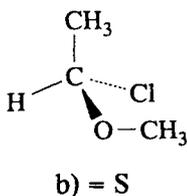
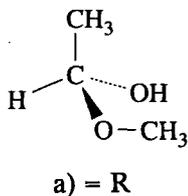
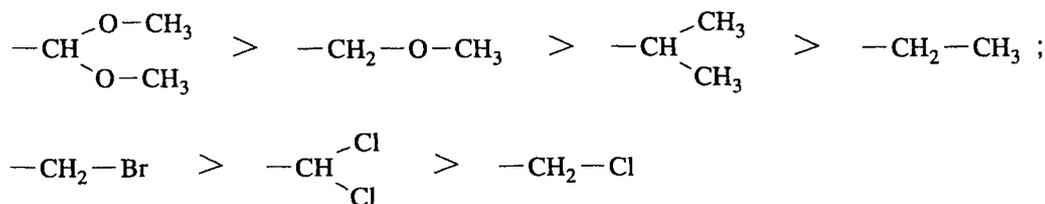


(\*) La denominación R y S es la adoptada por la IUPAC. Fue propuesta por Cahn, Ingold y Prelog en 1956. Antes se usaban las letras D (dextro) y L (levo), que todavía se usan para azúcares, aminoácidos y otros productos naturales.

D = inicial de Dextro } Derecha | L = inicial de Levo } Izquierda  
 R = inicial de Rectus } | S = inicial de Sinister }

(\*\*) Si se aplastaran las varillas del paraguas quedarían como los radios de un volante de coche:



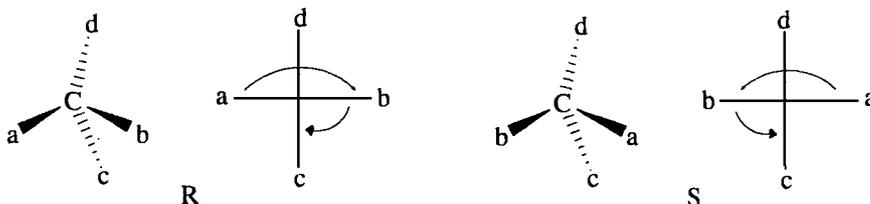


El alumno debe ejercitarse en situar distintos grupos en un C asimétrico y determinar si la configuración (ordenación) es R o S.

Conviene considerar que estas reglas (de Cahn, Ingold y Prelog) sólo son una forma convencional de representación. En el ejemplo indicado al margen, el compuesto a) es R, y el compuesto b) es S, según la nomenclatura adoptada; sin embargo, estructuralmente son análogos (sustitución de un -Cl por un -OH).

### 3.3.2.2 La representación de Fischer

Para no tener que dibujar, cada vez, el C tetraédrico, Fischer propuso una proyección plana convencional que permite expresar la configuración espacial. Su norma se ve con claridad en la figura siguiente:



d = sustituyente menor

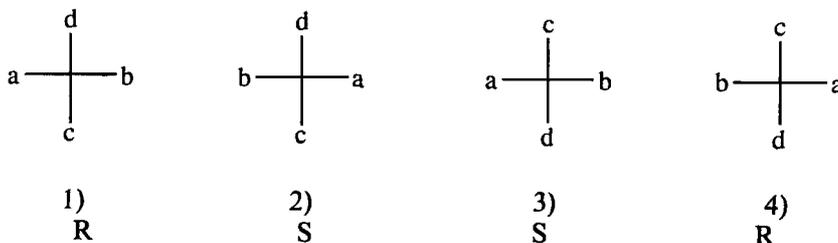
Carbono tetraédrico:

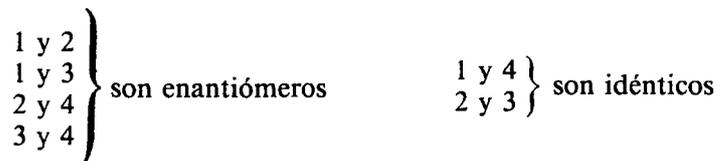
Las valencias se sitúan en dos planos perpendiculares al papel: uno vertical y otro horizontal. Las del plano vertical están dirigidas hacia atrás y las del plano horizontal están dirigidas hacia el observador.

Proyección de Fischer:

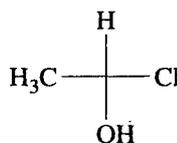
Se conviene que a y b están dirigidas hacia el observador; c y d están dirigidas hacia atrás del plano del papel.

En esta proyección, si se hace un cambio de dos sustituyentes entre sí, resulta la configuración enantiómera y si se hacen dos intercambios resulta la configuración idéntica. Así, si intercambiamos a con b o c con d, se obtiene el enantiómero; si hacemos dos cambios se obtiene una molécula idéntica.

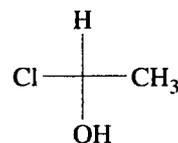




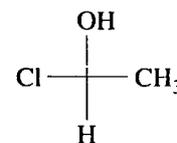
Ejemplo:



R

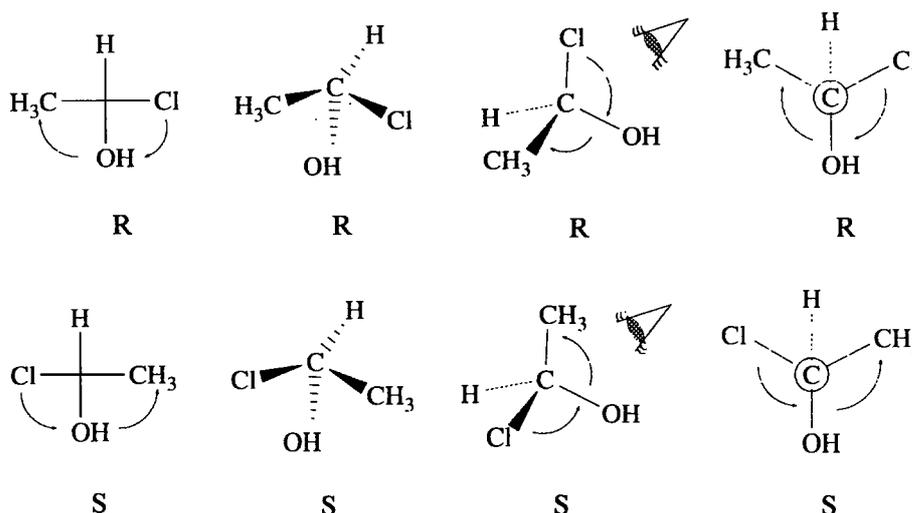


S



R

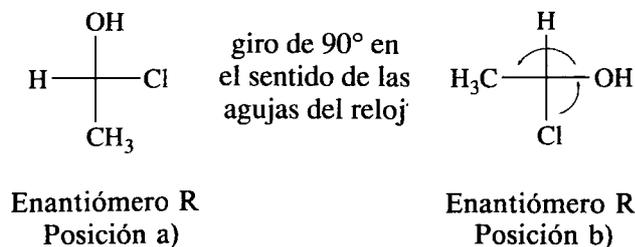
En la figura siguiente se ven estos dos enantiómeros en cuatro representaciones:



El alumno debe ejercitarse en formular enantiómeros, según todas las representaciones, y en comprobar el efecto de los cambios de sustituyentes sobre la configuración.

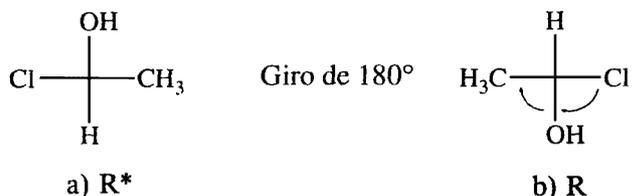
Según la representación convencional de Fischer, si una fórmula plana se gira  $90^\circ$ , en la nueva posición representaría al enantiómero. Dos giros vuelven a la representación inicial, etc.

Para determinar fácilmente la quiralidad R o S de una representación de Fischer puede operarse como se describe en la figura siguiente:



Se sitúa el sustituyente más pequeño (en este caso el H) en la posición superior mediante un giro, de  $90^\circ$  o  $180^\circ$  si es necesario; girando  $90^\circ$  la configuración resultante, b), es la opuesta. Se ve la orientación de los otros tres sustituyentes según la flecha y la configuración de a) será la inversa.

Girando 180°, la configuración resultante es idéntica.

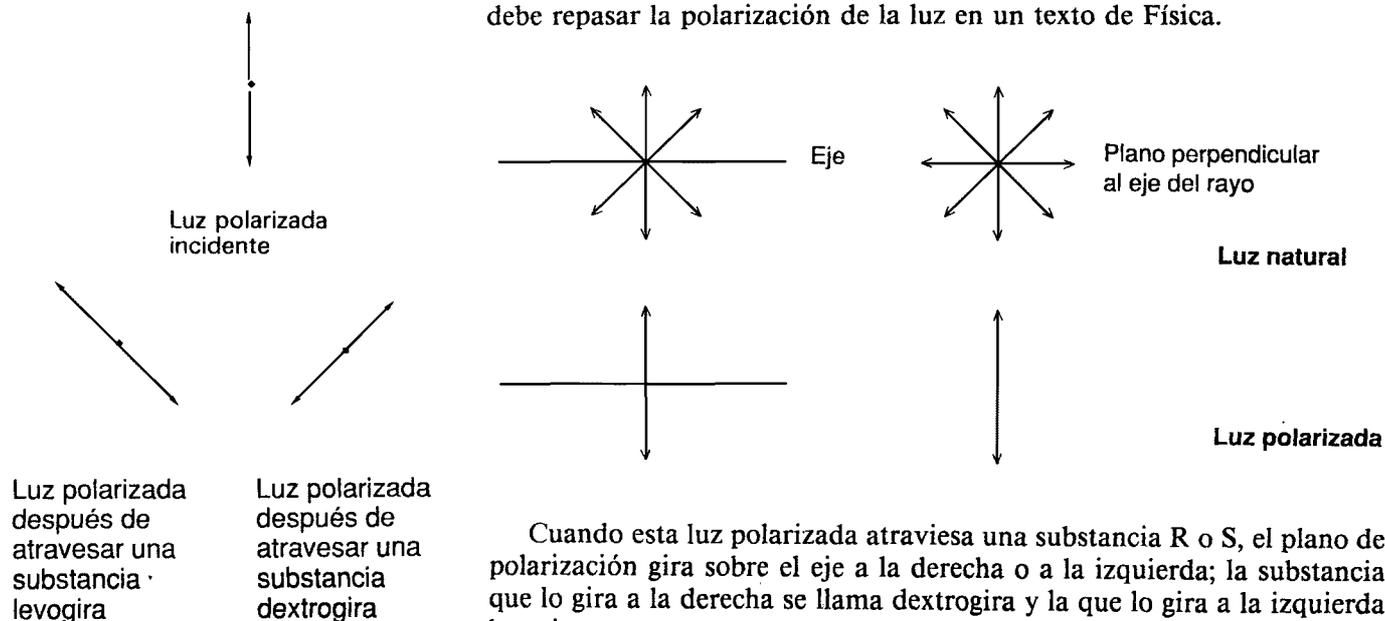


### 3.3.2.3 El poder rotatorio (PR)

Los dos enantiómeros de un compuesto orgánico que posee un carbono asimétrico tienen las mismas temperaturas de fusión y ebullición e idénticos índices de refracción, solubilidades, propiedades químicas, etc. Sólo se diferencian en una propiedad: **el poder rotatorio**.

El PR es la propiedad que tienen las sustancias quirales, de girar el plano en que vibra la luz polarizada, cuando son atravesadas por ésta.

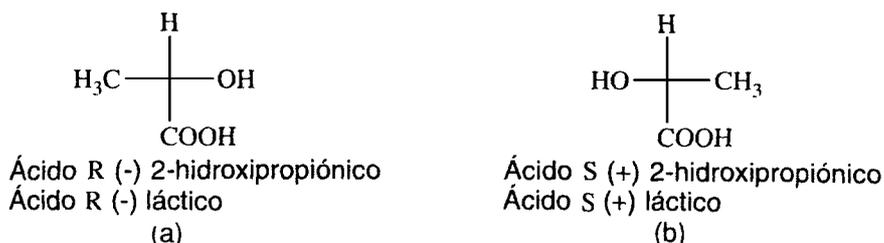
La luz natural vibra en los planos perpendiculares al eje del rayo y la onda se propaga por todos los planos que pasan por dicho eje. El alumno debe repasar la polarización de la luz en un texto de Física.



Cuando esta luz polarizada atraviesa una sustancia R o S, el plano de polarización gira sobre el eje a la derecha o a la izquierda; la sustancia que lo gira a la derecha se llama dextrogira y la que lo gira a la izquierda levogira.

La propiedad dextrogira o levogira no está relacionada con la configuración R o S. Una sustancia con configuración R puede ser dextrogira o levogira y lo mismo con la configuración S.

El sentido de la rotación óptica se representa por los signos (+) (dextrogiro) y (-) (levogiro). Como ejemplo veamos el ácido láctico de la fermentación láctica (a) y del músculo (b).



\* Comprobarlo en representación tridimensional, teniendo en cuenta la norma de representación de Fischer.

En una sustancia quiral, los enantiómeros R y S, puestos en las mismas condiciones, darán siempre rotaciones ópticas iguales pero de sentido contrario.

Para medir el poder rotatorio se usa el polarímetro, cuyo esquema se da en la figura 3.3.2.3.

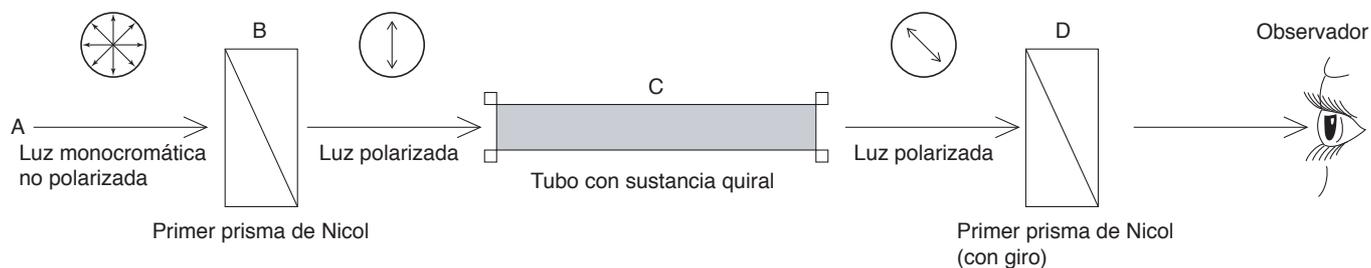


Fig. 3.3.2.3.  
Esquema del polarímetro.

A = Fuente luminosa.

B = Polarizador. Es un prisma de Nicol que sólo deja pasar luz polarizada en el plano de su red cristalina.

C = Tubo que contiene la sustancia.

D = Analizador. Es un prisma de Nicol fijado a un disco graduado.

En este aparato, si no hay rotación óptica, la máxima luminosidad pasa cuando los prismas están paralelos; cuando están perpendiculares no pasa luz.

Cuando el plano de polarización gira, es necesario girar el disco graduado, a la derecha o a la izquierda, para poder observar la máxima luminosidad.

Cada sustancia, R o S, tiene un PR propio, pero el giro medido es proporcional a la concentración de la disolución y a la longitud del tubo. Además, el poder rotatorio varía con la temperatura, la longitud de onda de la luz incidente y el disolvente. Por ello, para poder asignar un valor constante y específico del poder rotatorio, de una determinada sustancia, es necesario especificar todas las circunstancias citadas. Se llama **poder rotatorio específico** al giro producido por una disolución de concentración ideal (extrapolada) igual a 1 g/ml cuando la luz polarizada atraviesa un tubo de 1 dm de largo. Se suele medir con la luz de la banda D del sodio ( $\lambda = 5,893 \text{ \AA}$ ) y a  $25^\circ\text{C}$  y se designa  $PRE = [\alpha]_D^{25}$ ; además se debe indicar el disolvente y la concentración utilizada para la medida de la rotación  $\alpha$ .

Si se utiliza un tubo de  $l$  dm y una concentración de  $c$  g/100 ml, y el ángulo medido en estas condiciones es  $\alpha$ , tendremos:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c} = \text{Poder rotatorio específico.}$$

Si se mide con una sustancia líquida pura:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{l \cdot \rho}$$

siendo  $\rho$  la densidad.

También se utiliza el poder rotatorio molar o rotación molar que se define así:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{[\alpha]_D^{25} \cdot PM}{100}$$

Equivale a 1/100 de la concentración extrapolada de 1 mol/ml. El divisor 100 se ha adoptado para no manejar números grandes.

Dos sustancias enantiómeras tienen el mismo valor absoluto de  $[\alpha]_D^{25}$ , pero de signo contrario; por eso se llaman, también, antípodas ópticas.

Hay casos, poco comunes, en que la rotación es mayor que  $180^\circ$  y aparece una ambigüedad. Por ejemplo, una rotación  $+260^\circ$  aparecería como  $-100^\circ$ . Se puede dilucidar el dilema haciendo otra medida, con distinta concentración, y viendo a qué valor corresponde el aumento proporcional.

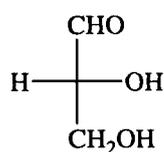
### 3.3.2.4 Configuración absoluta

Hemos visto que el poder rotatorio dextrogiro (+) o levogiro (-) no define la configuración R o S de la sustancia. Así pues, cuando se separan dos enantiómeros y se guardan en dos frascos, si disponemos de un polarímetro, podremos rotular a uno con (+) y a otro con (-), pero no sabremos cuál es R y cuál es S.

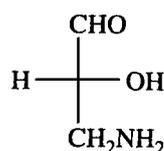
Fischer se planteó este problema cuando estudió los azúcares, y asignó, convencionalmente, la configuración D (R) al (+) gliceraldehído (2,3-dihidroxipropanal). Fischer tenía el 50 % de probabilidad de acertar. A todos los compuestos que, sin alterar los enlaces del C asimétrico, pueden derivarse del (+) gliceraldehído le asignó también la configuración D, independientemente de su poder rotatorio (+) o (-). (Ver al margen.)

Hacia 1951, mediante la técnica de difracción de rayos X, pudo deducirse la configuración absoluta del (+) gliceraldehído. Resultó ser D (R) y, por lo tanto, la elección al azar de Fischer fue acertada.

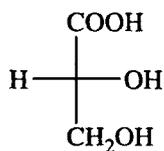
Conocida la configuración de un compuesto, pueden deducirse las de otros derivados de él por reacciones que no cambien la estructura asimétrica. Por ejemplo, podemos afirmar que el ácido láctico (-) es R por la siguiente serie de reacciones:



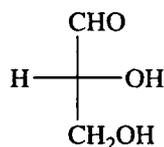
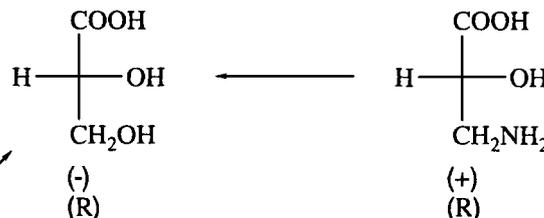
D (+)



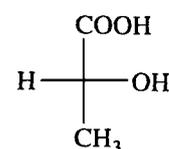
D (+)



D (-)



R (+) Gliceraldehído

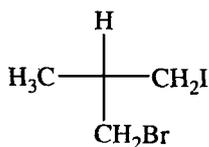
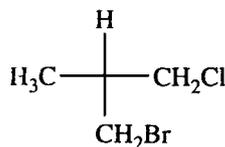
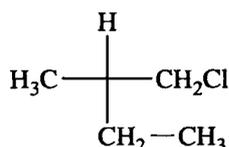


Ácido R (-) láctico

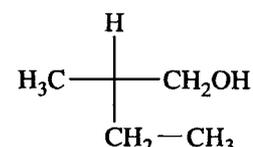
Las cuatro sustancias tienen configuración R.

Vemos que algunas sustituciones hacen cambiar el signo de la rotación sin cambiar la configuración R o S.

Ejemplo:

S  
a)R  
b)

R (-) 1-Cloro-2-metilbutano



R (+) 2-Metilbutanol

Pero también puede suceder que algunas sustituciones, sin afectar a la configuración del C asimétrico, cambien la designación que corresponde según las reglas convencionales de Cahn, Ingold y Prelog. Por ejemplo, si en el compuesto a), representado al margen, que es S, se sustituye el Cl por I, resulta el compuesto b) que se ha de designar como R.

Sin embargo, la ordenación de los sustituyentes queda bien definida en ambos casos y las relaciones espaciales son evidentes y sirven para designar cualquier nuevo derivado de éstos como R o S.

Ahora se conocen las configuraciones absolutas de muchos compuestos que se han demostrado directamente, por difracción de rayos X, o indirectamente, obteniendo derivados, observando los cambios en PR y comparándolos con otros conocidos y también por la técnica de Dispersión Óptica Rotatoria (ver un tratado de Física).

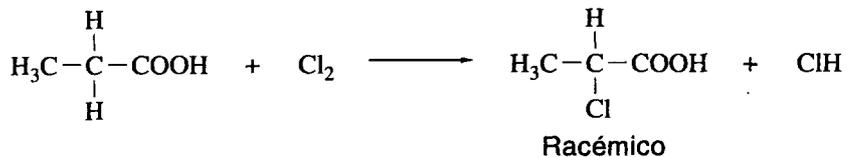
### 3.3.2.5 Mezclas racémicas

Una mezcla a partes iguales de dos enantiómeros, (+) y (-), se llama mezcla racémica, racémico, racemato o compuesto ( $\pm$ ). Su poder rotatorio es cero, por compensación.

Los racémicos líquidos, en disolución o en fase vapor, tienen las propiedades físicas iguales a las de los dos enantiómeros. En estado sólido tienen puntos de fusión y solubilidades diferentes. Esto se debe a que el empaquetamiento de moléculas R o de moléculas S, por separado es distinto al empaquetamiento de una mezcla de moléculas R y S.

Al cristalizar una mezcla racémica puede formarse una mezcla o conglomerado de cristales (+) y cristales (-) y también pueden formarse cristales mixtos en cuyo retículo alternan moléculas (+) y moléculas (-) que se suelen llamar racematos. Los índices de refracción y los espectros IR (ver el capítulo 31) de los racematos y de los enantiómeros son distintos en estado sólido.

Cuando se obtiene, por síntesis química, un compuesto quiral, partiendo de compuestos aquirales, siempre se obtiene el racémico.



Esto se debe a que el cloro ataca al C-2, por uno u otro lado, con la misma probabilidad\*.

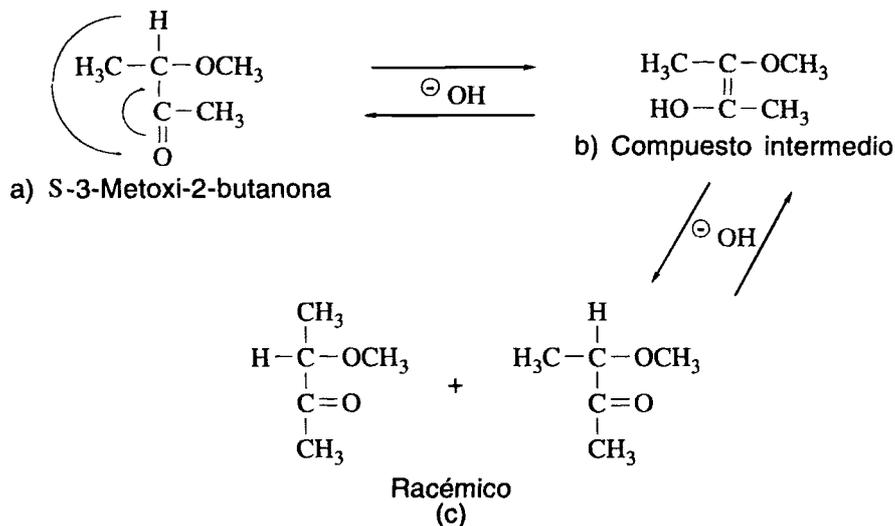
En cambio, los seres vivos sintetizan, normalmente, productos D o L; las síntesis biológicas son asimétricas. Esto se debe a que en ellas participan catalizadores llamados "enzimas" que son asimétricos (ver el capítulo 41).

\* El químico escocés McKenzie (1869-1951) obtuvo, por primera vez, un producto activo por síntesis química. El ácido 2-cetopropanoico (ácido pirúvico), por reducción química, da ácido láctico racémico ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ ). Reduciendo el éster de pirúvico y (-) mentol, obtuvo una mezcla en la que predominaba el (-) lactato de (-) mentol.

En el laboratorio pueden conseguirse síntesis asimétricas utilizando catalizadores asimétricos. Actualmente se está extendiendo el uso industrial de enzimas para obtener productos quirales con actividades biológicas (§ 41.15.3).

En muchos casos, uno de los dos enantiómeros puede transformarse en el otro, dando una mezcla racémica. Este proceso que se llama racemización, exige la ruptura de enlaces en el C asimétrico y se acelera al aumentar la temperatura y por la presencia de reactivos y catalizadores.

Ejemplo:



En presencia de bases, el compuesto a) está en equilibrio con b) pero, en la reacción hacia la izquierda, se forman indistintamente las formas R y S.

**Resolución de racémicos:** En 1848, L. Pasteur aisló las formas dextrogiro y levogiro del ácido tartárico racémico.

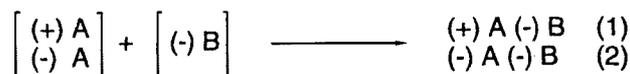
El bitartrato potásico,  $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOK}$  se encuentra en el zumo de uva y precipita durante la fermentación alcohólica. Se llamaba "cremor tártaro" y es dextrogiro.

De las aguas de cristalización se separan otros cristales inactivos, con la misma composición. A este nuevo producto le llamaron ácido racémico (de racimo). Pasteur preparó su sal sódica-amónica cristalizada y vio que los cristales eran asimétricos, hemiédricos y de dos clases opuestas; con un trabajo paciente separó los pequeños cristales de uno y otro tipo (dicen que con un pelo de vaca y una lupa) y vio que unos cristales eran (+) y los otros (-).

Pasteur\* relacionó la asimetría con el poder rotatorio pero en aquel entonces no se entendió la trascendencia de esta idea.

La separación de los dos enantiómeros que constituyen un racémico, es un importante proceso científico e industrial. En general, la actividad biológica de los productos orgánicos es propiedad de un enantiómero y el otro es inactivo. Muchos enantiómeros (medicamentos, nutrientes, atrayentes de insectos, etc.) se fabrican, económicamente, por síntesis química, pero la separación del isómero deseado sigue siendo el problema más difícil.

El método clásico para la resolución de racémicos parte de su combinación con un compuesto activo (+) o (-).



\* L. Pasteur (1822-1895), químico francés, descubrió también los microbios patógenos y la vacunación.

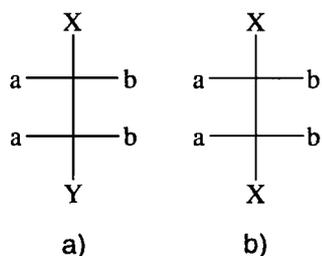
(1) y (2) son compuestos distintos no enantiómeros y pueden separarse por métodos físicos.

Otro método consiste en sembrar pequeños cristales de uno de los enantiómeros sobre la disolución saturada del racémico; aquellos actúan como núcleos de cristalización del enantiómero idéntico, dejando al otro en la disolución.

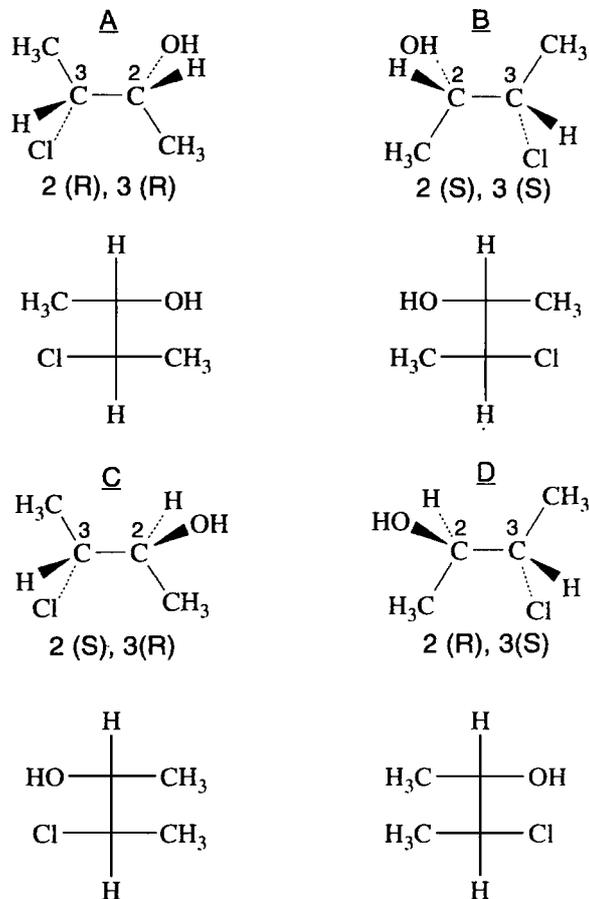
Industrialmente se emplean “enzimas” que transforman uno solo de los enantiómeros y columnas cromatográficas con un lecho formado por una sustancia quiral (§ 41.15.3).

### 3.3.2.6 Compuestos con dos o más átomos de C asimétricos

En los compuestos con dos C asimétricos se pueden dar dos casos: a) que los C quirales tengan algún sustituyente diferente y b) que tengan los mismos sustituyentes.



a) Cada uno de los centros de simetría puede ser R o S y aparecen 4 estereoisómeros: R-R; S-R; R-S; y S-S, cuyas representaciones son las siguientes, tomando como ejemplo el 2-hidroxi-3-clorobutano:



Los compuestos A y B son enantiómeros, imágenes especulares y antípodos ópticos. Lo mismo sucede con C y D. En cambio las parejas A:C, A:D, B:C y B:D, no son enantiómeros. Los compuestos que son estereoisómeros pero no son enantiómeros se llaman diastereómeros.

A los que tienen los sustituyentes iguales o más parecidos en lados opuestos se les designa como forma "treo" y si los tienen en el mismo lado como forma "eritro".

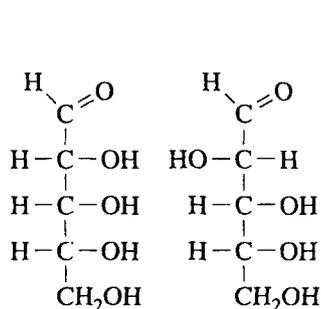
Los compuestos A y B son formas "treo" y C y D son formas "eritro". Esta nomenclatura, convencional, pero práctica, deriva del nombre de dos azúcares diastereómeros, la treosa y la eritrosa, que estudiaremos más adelante (§ 34.2.1).

Al aumentar el número de carbonos asimétricos, aumenta el número de estereoisómeros posibles (enantiómeros y diastereómeros):

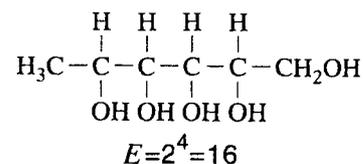
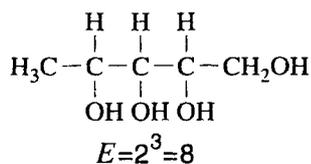
$$E = 2^M$$

donde  $E$  es el número de estereoisómeros y  $M$  es el número de C asimétricos, salvo en los casos que veremos en b).

Ejemplo:

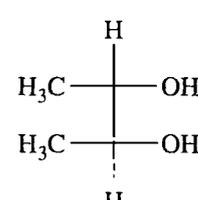
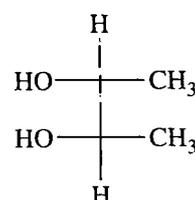
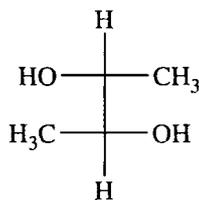
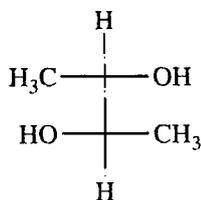
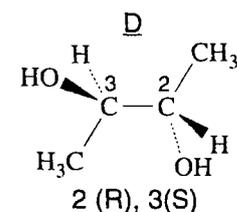
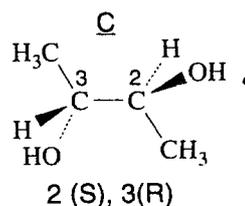
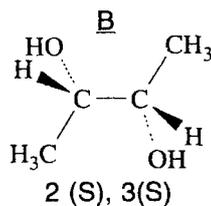
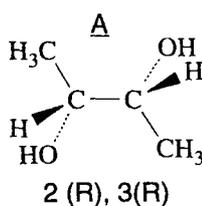


Epímeros



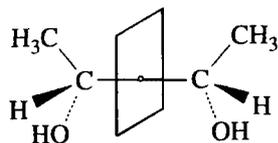
Los diastereómeros que sólo difieren en la orientación de un sustituyente quiral se llaman epímeros.

b) Cuando dos C asimétricos tienen los mismos sustituyentes hay menos estereoisómeros. Veamos, por ejemplo, lo que pasa con el 2,3-dihidroxibutano. Los compuestos R-R y S-S son enantiómeros, pero los compuestos S-R y S-R son idénticos y diastereómeros con los dos anteriores. Así pues, sólo hay 3 estereoisómeros cuyas configuraciones son:



enantiómeros

Idénticos

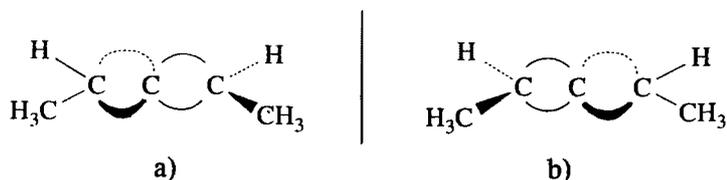


A y B son enantiómeros y antípodos ópticos; C y D son idénticos (basta girar la molécula  $180^\circ$  alrededor del eje C-C para que se vea claramente que son superponibles). Además, el compuesto S-R tiene un plano de simetría, como se indica al margen. Por tanto no tiene poder rotatorio y se llama forma “meso”.

Deben distinguirse claramente los compuestos “meso” de los racémicos. Los “meso” son ópticamente inactivos por compensación intramolecular, es decir por su configuración, a pesar de tener carbonos asimétricos. Un racémico es una mezcla de los compuestos (+) y (-), cuyas rotaciones se compensan. De un racémico pueden separarse los enantiómeros (+) y (-); de un compuesto “meso”, no es posible.

### 3.3.2.7 Isomería quiral sin carbono asimétrico

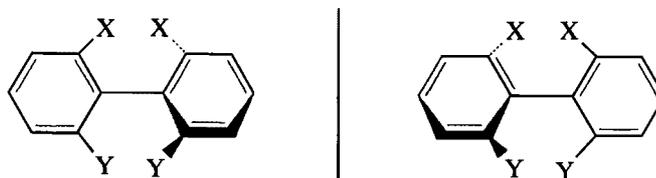
La condición para la isomería óptica es que la molécula sea asimétrica y pueden haber estructuras asimétricas sin que haya ningún C asimétrico. En este caso también hay enantiómeros con poder rotatorio (+) y (-). Por ejemplo, el 2,3-butadieno tiene los dos enlaces dobles en planos perpendiculares, y los sustituyentes de un mismo C son diferentes.



Las moléculas a) y b) son asimétricas, cada una es imagen especular de la otra, no son superponibles y son antípodos ópticos.

Estos compuestos, que tienen 2 enlaces dobles sobre el mismo C, se llaman alenos. Otros muchos casos de anillos acoplados en planos perpendiculares tienen el mismo tipo de isomería.

Otro ejemplo es el siguiente:



Si X e Y son sustituyentes de gran volumen, los dos anillos bencénicos no pueden girar y quedan en planos perpendiculares. Cuando X e Y son diferentes, la molécula es asimétrica, tiene su antípoda no superponible y ambas tienen poder rotatorio. P. ej., X =  $-\text{NO}_2$ ; Y = I.

### 3.3.2.8 Isómeros geométricos quirales

En algunos isómeros geométricos cíclicos, las formas trans son asimétricas y tienen isómeros quirales, con poder rotatorio (+) y (-).

Por ejemplo, de las dos formas geométricas del 1,2-diclorociclopropano: