



UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA

ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERÍA

UNIDAD DE CIENCIAS BÁSICAS

100416 – QUÍMICA ORGÁNICA

JOHNY ROBERTO RODRÍGUEZ PÉREZ
(Director Nacional)

ALBA JANETH PINZÓN ROSAS
Acreditador

BOGOTÁ D.C.
Agosto 2012

Revisión 2.0: Agosto 2012

ASPECTOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL Y VERSIONAMIENTO

El presente módulo fue diseñado en el año 2009 y actualizado en el 2012 por el LQ. JOHNY ROBERTO RODRÍGUEZ PÉREZ, docente de la UNAD, adscrito a la Sede nacional José Celestino Mutis, el Lic. Rodríguez es Licenciado en Química, Especialista en Gestión ambiental y M.Sc(c) en desarrollo sustentable de la UDFJC. Se ha desempeñado como docente de la UNAD desde el año 2008, actualmente, es director del curso de Química Orgánica e Inorgánica industrial (Química inorgánica III) a nivel nacional, desde el 2012 asume las funciones de coordinador del Programa de Química de la UNAD. También ha sido catedrático de otras Universidades de Bogotá.

El documento tiene como antecedentes, el modulo de Química Orgánica escrito en 1995 para la entonces UNISUR por GERMÁN DE LA TORRE JARAMILLO y PEDRO MORENO VESGA, y el modulo diseñado en 2005 por el Qco. HUMBERTO GUERRERO funcionario de la UNAD, ubicado en la sede nacional; de los cuales respeta gran parte de su estructura.

Como novedades de este modulo se presentan nuevos apartados didácticos que facilitan el estudio autónomo de la química orgánica, así como la estructura y contenidos solicitados por la VIMMEP y la ECBTI.

En el 2009 la I.Q. ALBA JANETH PINZON ROSAS, docente del CEAD José Acevedo y Gómez, apoyó el proceso de revisión de estilo del módulo en el proceso de acreditación de material didáctico. El documento también ha recibido aportes de la docente Qca. JULIA STELLA DIAZ NEIRA, docente adscrita a la sede nacional José Celestino Mutis.

Este documento se puede copiar, distribuir y comunicar públicamente bajo las condiciones siguientes:

- *Reconocimiento.* Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciador (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- *No comercial.* No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- *Sin obras derivadas.* No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los *términos de la licencia* de esta obra.
- Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor
- Nada en esta menoscaba o restringe los derechos morales del autor.

INTRODUCCIÓN

El presente modulo esta dirigido a estudiantes de Ingeniería y tecnología de alimentos, ciencias agrarias (ingeniería agronómica, tecnología e ingeniería agroforestal), regencia de farmacia y en general, a cualquiera que requiera de conocimientos mínimos en el campo de la Química Orgánica, bajo la modalidad de estudio de educación superior a distancia.

El documento esta estructurado en tres grandes unidades, hidrocarburos y derivados, funciones oxigenadas y funciones con heteroatomos, que a su vez se subdividen en capítulos y lecciones.

El contenido de cada una de las partes fue seleccionado, teniendo en cuenta los saberes mínimos que se esperaría debe alcanzar un estudiante de la Universidad Nacional Abierta y a Distancia en el campo de la química orgánica.

No se ha pretendido ser exhaustivo en temas como mecanismos de reacción y procesos de síntesis complejos, se ha centrado más bien el interés en aquellos conocimientos que son necesarios para la comprensión de los sistemas y moléculas orgánicas, que a su vez pueden ser aplicables a los campos profesionales de estudio de los lectores de este documento.

Igualmente se dan las bases teóricas necesarias para afrontar las prácticas de laboratorio del curso, que son fundamentales para poner en práctica lo revisado en el documento, contrastando así la teoría con la práctica.

Para el aprovechamiento de este modulo se presupone el conocimiento por parte del estudiante, de principios vistos previamente en la química general entre ellas: estructura atómica, enlace químico, soluciones, teoría acido – base, estequiometria, entre otros.

Como puntos particulares, el modulo hace énfasis en los fundamentos teóricos de la química orgánica, en cuanto a reactividad y grupos funcionales. Se ha tratado de simplificar los aspectos más importantes de los principales grupos orgánicos

reactivos, sin dejar de lado la relación con el mundo productivo, e importancia biológica y fisiológica, cuando sea el caso.

En cada una de las unidades y capítulos se dan ejercicios resueltos a manera de autoevaluaciones que le permitirán al aprehendiente, determinar su grado de avance en relación al estudio de cada uno de los temas.

Finalmente, aunque el documento pretende servir como guía de aprendizaje autónomo, se recomienda apoyar este proceso por medio de lecturas especializadas, ayudas audiovisuales, visitas a sitios web y prácticas de laboratorio, para así lograr una efectiva asimilación, comprensión y aplicación del contenido seleccionado.

INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	3
UNIDAD 1: HIDROCARBUROS Y DERIVADOS	21
CAPITULO 1: PRINCIPIOS GENERALES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA	24
LECCIÓN 1: EL CARBONO	25
1.1 Estructura del átomo de carbono	25
LECCIÓN 2: HIBRIDACIÓN	26
2.1 Teoría de hibridación de orbitales	26
2.1.1 Hibridación tetraédrica o tetragonal	27
2.1.2 Hibridación trigonal	28
2.1.3 Hibridación digonal	29
LECCIÓN 3: PROPIEDADES FÍSICAS	30
3.1 Propiedades físicas de las sustancias orgánicas	30
LECCIÓN 4: FUERZAS INTERMOLECULARES	33
4.1 Fuerzas intermoleculares	33
LECCIÓN 5: REACTIVIDAD QUÍMICA	35
5.1 Generalidades sobre reactividad química de los compuestos orgánicos	35
5.1.1 Efecto inductivo	37
5.1.2 Resonancia	37
5.1.3 Propiedades ácido – base	38
EJERCICIOS (UNIDAD 1 – CAPITULO 1)	38
CAPITULO 2: CLASIFICACIÓN, ISOMERÍA Y TIPOS DE REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS	39
LECCIÓN 6: CLASIFICACIÓN Y GRUPOS FUNCIONALES	40
6.1 Clasificación de los compuestos orgánicos	40
6.1.1 Grupos funcionales	41

LECCIÓN 7: ISOMERÍA (GENERALIDADES, TIPOS E ISOMERÍA ESTRUCTURAL)	43
7.1 Isomería	43
7.1.1 Tipos de isómeros	43
7.1.1.1 Isomería plana o estructural	43
LECCIÓN 8: ESTEREOISOMERÍA	45
8.1 Estereoisomería	45
LECCIÓN 9: REACTIVIDAD ORGÁNICA I	49
9.1 Clasificación de las reacciones en química orgánica	49
9.1.1 Reacciones de adición	50
9.1.2 Reacciones de sustitución	50
9.1.3 Reacciones de eliminación	50
LECCIÓN 10: REACTIVIDAD ORGÁNICA II	51
10.1 Mecanismos de reacción	51
EJERCICIOS (UNIDAD 1 – CAPITULO 2)	52
CAPITULO 3: HIDROCARBUROS	53
LECCIÓN 11: ALCANOS	54
11.1 Compuestos alifáticos	54
11.1.1 Alcanos	55
11.1.1.1 Formula general	55
11.1.1.2 Estructura	55
11.1.1.3 Isomería	57
11.1.1.4 Nomenclatura	58
11.1.1.5 Propiedades físicas	63
11.1.1.6 Propiedades químicas	64
11.1.2 Cicloalcanos	67
11.1.2.1 Formula general y estructura	67
11.1.2.2 Isomería	68
11.1.2.3 Nomenclatura	70
11.1.2.4 Propiedades físicas y químicas	70
LECCIÓN 12: ALQUENOS	71
12.1 Alquenos	71
12.1.1 Formula general	71
12.2.2 Estructura e isomería	71
12.2.3 Nomenclatura	73
12.2.4 Propiedades físicas	76
12.2.5 Propiedades químicas	76
12.2 Dienos	83

LECCIÓN 13: ALQUINOS	84
13.1 Alquinos	84
13.1.1 <i>Formula general y estructura</i>	84
13.1.2 <i>Nomenclatura</i>	85
13.1.3 <i>Propiedades físicas</i>	86
13.1.4 <i>Propiedades químicas</i>	87
LECCIÓN 14: HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	90
14.1 Hidrocarburos aromáticos	90
14.1.1 <i>Formula general, estructura (concepto de aromaticidad)</i>	91
14.1.2 <i>Nomenclatura</i>	93
14.1.3 <i>Propiedades fisicoquímicas</i>	97
14.1.4 <i>Árenos</i>	101
14.1.5 <i>Hidrocarburos heterocíclicos</i>	103
14.1.5.1 <i>Heterocíclicos penta – atómicos con un heteroátomo</i>	103
14.1.5.2 <i>Heterocíclicos penta – atómicos con dos heteroátomos</i>	105
14.1.5.3 <i>Heterocíclicos hexa – atómicos con uno o dos heteroátomos</i>	106
LECCIÓN 15: DERIVADOS HALOGENADOS DE HIDROCARBUROS	108
15.1 Derivados halogenados de hidrocarburos	108
15.1.1 <i>Formula general y estructura</i>	109
15.1.2 <i>Nomenclatura</i>	110
15.1.3 <i>Propiedades físicas</i>	111
15.1.4 <i>Propiedades químicas</i>	112
EJERCICIOS (UNIDAD 1 – CAPITULO 3)	118
ACTIVIDADES DE AUTOEVALUACIÓN DE LA UNIDAD 1	121
FUENTES DOCUMENTALES DE LA UNIDAD 1	123
UNIDAD 2: FUNCIONES OXIGENADAS (ALCOHOLES, FENOLES, ÉTERES, ALDEHÍDOS, CETONAS, CARBOHIDRATOS, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ESTERES Y LÍPIDOS)	125
CAPITULO 4: ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES	128
LECCIÓN 16: ALCOHOLES	130
16.1 Alcoholes	130
16.1.1 <i>Formula general</i>	130
16.1.2 <i>Estructura e isomería</i>	131
16.1.3 <i>Nomenclatura</i>	132

16.1.4 <i>Propiedades físicas</i>	133
16.1.5 <i>Propiedades químicas</i>	134
LECCIÓN 17: ALCOHOLES II	139
17.1 <i>Alcoholes polihidroxilados</i>	139
17.2 <i>Algunos alcoholes, aplicaciones al sector productivo</i>	139
LECCIÓN 18: FENOLES	141
18.1 Fenoles	141
18.1.1 <i>Formula general</i>	141
18.1.2 <i>Estructura e isomería</i>	141
18.1.3 <i>Nomenclatura</i>	142
18.1.4 <i>Propiedades físicas</i>	143
LECCIÓN 19: FENOLES II	144
19.1 <i>Propiedades químicas</i>	144
19.2 <i>Algunos fenoles, aplicaciones en el sector productivo e importancia biológica</i>	146
LECCIÓN 20: ÉTERES	148
20.1 Éteres	148
20.1.1 <i>Formula general</i>	148
20.1.2 <i>Estructura</i>	148
20.1.3 <i>Nomenclatura</i>	149
20.1.4 <i>Propiedades físicas</i>	149
20.1.5 <i>Propiedades químicas</i>	150
20.1.6 <i>Algunos éteres de importancia, aplicación al sector Productivo</i>	152
EJERCICIOS (UNIDAD 2 - CAPITULO 4)	153
CAPITULO 5: ALDEHÍDOS, CETONAS, CARBOHIDRATOS	155
LECCIÓN 21: ALDEHÍDOS Y CETONAS	156
21.1 Aldehídos y cetonas	156
21.1.1 <i>Formula general</i>	156
21.1.2 <i>Estructura</i>	157
21.1.3 <i>Nomenclatura</i>	157
21.1.4 <i>Propiedades físicas</i>	159
LECCIÓN 22: ALDEHÍDOS Y CETONAS II	161
22.1 <i>Propiedades químicas</i>	161
22.1.1 <i>Algunos aldehídos y cetonas, aplicaciones al sector Productivo e importancia biológica</i>	170

LECCIÓN 23: CARBOHIDRATOS	171
23.1 Biomoléculas (I) – Carbohidratos	171
23.1.1 <i>Formula general</i>	172
23.1.2 <i>Nomenclatura y clasificación general</i>	172
23.1.3 <i>Estructura e isomería</i>	175
23.1.3.1 <i>Configuraciones de los monosacáridos</i>	177
LECCIÓN 24: MONOSACÁRIDOS	179
24.1 Monosacáridos	179
24.1.1 <i>Reacciones químicas</i>	180
LECCIÓN 25: DISACÁRIDOS, POLISACARIDOS E IMPORTANCIA BIOLÓGICA DE CARBOHIDRATOS	183
25.1 Disacáridos	183
25.2 Polisacáridos	186
25.3 Otros carbohidratos y derivados de importancia biológica	190
EJERCICIOS (UNIDAD 2 - CAPITULO 5)	191
CAPITULO 6: ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ESTERES Y LÍPIDOS	194
LECCIÓN 26: ÁCIDOS CARBOXILICOS	195
26.1 Ácidos carboxílicos	195
26.1.1 <i>Formula general y clasificación</i>	195
26.1.2 <i>Estructura</i>	195
26.1.3 <i>Nomenclatura</i>	197
26.1.4 <i>Propiedades físicas</i>	199
26.1.5 <i>Propiedades químicas</i>	200
LECCIÓN 27: ÁCIDOS CARBOXILICOS II	204
27.1 Ácidos carboxílicos sustituidos	204
27.1.1 <i>Ácidos dicarboxílicos</i>	204
27.1.2 <i>Hidroxiácidos</i>	205
27.1.3 <i>Cetoácidos</i>	206
27.1.4 <i>Ácidos insaturados</i>	207
27.1.5 <i>Ácidos halogenados</i>	207
27.2 Derivados de ácidos carboxílicos	207
27.2.1 <i>Haluros de ácido</i>	207
27.2.2 <i>Anhídridos de ácido</i>	210
27.3 Algunos ácidos carboxílicos, aplicación al sector Producto e importancia biológica	211

LECCIÓN 28: ESTERES	213
28.1 Esteres	213
28.1.1 <i>Formula general y estructura</i>	213
28.1.2 <i>Nomenclatura</i>	213
28.1.3 <i>Propiedades físicas</i>	214
28.1.4 <i>Propiedades químicas</i>	214
28.1.5 <i>Algunos ésteres, aplicación al sector productivo</i>	218
LECCIÓN 29: LÍPIDOS	219
29.1 Biomoléculas (II) – Lípidos	219
29.1.1 <i>Consideraciones generales y clasificación</i>	219
29.1.2 <i>Ácidos grasos</i>	220
29.1.3 <i>Propiedades químicas generales</i>	222
LECCIÓN 30: LÍPIDOS II	224
30.1 Descripción general de algunas clases de lípidos	224
30.1.1 <i>Acilglicéridos o glicéridos</i>	224
30.1.2 <i>Glucosilacilglicéridos o Glicolípidos</i>	225
30.1.3 <i>Fosfoglicéridos o glicerofosfátidos</i>	225
30.1.4 <i>Esfingolípidos</i>	227
30.1.5 <i>Ceras</i>	228
30.1.6 <i>Terpenos</i>	228
30.1.7 <i>Esteroides</i>	228
30.1.8 <i>Prostaglandinas</i>	229
30.2 Algunos lípidos, aplicación al sector productivo	229
EJERCICIOS (UNIDAD 2 - CAPITULO 6)	231
ACTIVIDADES DE AUTOEVALUACIÓN DE LA UNIDAD 2	233
FUENTES DOCUMENTALES DE LA UNIDAD 2	236
UNIDAD 3: FUNCIONES CON HETEROÁTOMOS (AMINAS, AMIDAS, NITRILOS, PROTEÍNAS, ÁCIDOS NUCLEÍCOS Y OTROS COMPUESTOS)	238
CAPITULO 7 AMINAS, AMIDAS Y NITRILOS	241
LECCIÓN 31: AMINAS	242
31.1 Aminas	242
31.1.1 <i>Consideraciones generales y grupo funcional</i>	242
31.1.2 <i>Clasificación</i>	244
31.1.3 <i>Nomenclatura</i>	245

LECCIÓN 32: AMINAS II	246
32.1 Propiedades físicas	246
32.1.1 <i>Propiedades químicas</i>	246
32.2 Algunas aminas, aplicación al sector productivo, e importancia fisiológica	249
LECCIÓN 33: AMIDAS	250
33.1 Amidas	250
33.1.1 <i>Consideraciones generales</i>	250
33.1.2 <i>Nomenclatura</i>	250
33.1.3 <i>Propiedades físicas</i>	251
LECCIÓN 34: AMIDAS II	252
34.1 Propiedades químicas	252
34.2 Amidas en el sector productivo	254
LECCIÓN 35: NITRILOS	255
35.1 Nitrilos	255
35.1.1 <i>Formula y consideraciones generales</i>	255
35.1.2 <i>Nomenclatura</i>	256
35.1.3 <i>Propiedades físicas</i>	256
35.1.4 <i>Propiedades químicas</i>	257
35.1.5 <i>Nitrilos, aplicaciones y acción fisiológica</i>	258
EJERCICIOS (UNIDAD 3 - CAPITULO 7)	259
CAPITULO 8 AMINOÁCIDOS, POLIPÉPTIDOS, PROTEÍNAS Y ÁCIDOS NUCLEÍCOS	261
LECCIÓN 36: AMINOÁCIDOS	262
36.1 Biomoléculas (III) - Aminoácidos, polipéptidos y proteínas	262
36.1.1 <i>Aminoácidos</i>	262
36.1.1.1 <i>Consideraciones generales y estructura</i>	262
36.1.1.2 <i>Clasificación</i>	263
36.1.1.3 <i>Propiedades físicas</i>	265
36.1.1.4 <i>Importancia de la cadena lateral en los aminoácidos (-R)</i>	265
36.1.1.5 <i>Aminoácidos esenciales</i>	266
LECCIÓN 37: PÉPTIDOS	267
37.1 Péptidos y enlace peptídico	267
LECCIÓN 38: PROTEÍNAS	269
38.1 Proteínas	269
38.1.1 <i>Consideraciones generales</i>	269
38.1.2 <i>Estructura</i>	270

38.1.3 <i>Clasificación de las proteínas</i>	274
38.1.4 <i>Funciones de las proteínas</i>	276
38.1.5 <i>Propiedades físicas</i>	279
LECCIÓN 39: REACTIVIDAD	279
39.1 Comportamiento químico de aminoácidos, Péptidos y proteínas	279
39.1.1 <i>Punto isoeléctrico de los aminoácidos</i>	279
39.1.2 <i>Calculo del punto isoeléctrico</i>	281
39.1.3 <i>Reactividad química de aminoácidos</i>	282
39.1.4 <i>Hidrólisis de péptidos</i>	283
39.1.5 <i>Reacciones para la identificación cualitativa de aminoácidos, péptidos y proteínas</i>	283
LECCIÓN 40: ÁCIDOS NUCLEÍCOS	285
40.1 Biomoléculas (IV) - Ácidos nucleicos	285
40.1.1 <i>Bases nitrogenadas</i>	285
40.1.2 <i>Nucleosidos</i>	287
40.1.3 <i>Nucleótidos</i>	288
40.1.4 <i>Estructura de ácidos nucleicos</i>	288
EJERCICIOS (UNIDAD 3 - CAPITULO 8)	290
CAPITULO 9 OTROS COMPUESTOS (COMPUESTOS ORGÁNICOS CON AZUFRE, ALCALOIDES Y VITAMINAS)	292
LECCIÓN 41: TIOLES O MERCAPTANOS	293
41.1 Compuestos orgánicos con azufre	293
41.1.1 <i>Tioles (mercaptanos)</i>	294
LECCIÓN 42: SULFUROS Y BISULFUROS	295
42.1 Sulfuros (tioéteres) y bisulfuros	295
LECCIÓN 43: ALCALOIDES	298
43.1 Alcaloides	298
43.1.1 <i>Algunos alcaloides</i>	298
LECCIÓN 44: VITAMINAS	304
44.1 Vitaminas	304
44.1.1 <i>Consideraciones generales, nomenclatura y clasificación</i>	304
LECCIÓN 45: ALGUNAS VITAMINAS	305
45.1 Algunas vitaminas	305

EJERCICIOS (UNIDAD 3 – CAPITULO 9)	314
ACTIVIDADES DE AUTOEVALUACIÓN DE LA UNIDAD 3	316
FUENTES DOCUMENTALES DE LA UNIDAD 3	318
INFORMACIÓN DE RETORNO DE EJERCICIOS Y AUTOEVALUACIONES	321
FUENTES DOCUMENTALES	340



LISTADO DE TABLAS

- Tabla 1. Resumen de algunos grupos funcionales orgánicos
- Tabla 2. Algunos miembros de la serie homologa de los alcanos
- Tabla 3. Isómeros de cadena para los diez primeros alcanos
- Tabla 4. Fórmulas y nombres algunos alcanos.
- Tabla 5. Ejemplos de algunos cicloalcanos
- Tabla 6. Formulas moleculares para algunos alquenos y cicloalquenos
- Tabla 7. Formulas moleculares para algunos alquinos
- Tabla 8. Nombres comunes de algunos alquinos
- Tabla 9. Estructuras y nombres de algunos compuestos aromáticos comunes
- Tabla 10. Nomenclatura para los derivados de hidrocarburos aromáticos
- Tabla 11. Sistemas de nomenclatura para los alcoholes
- Tabla 12. Estructuras y nombres comunes de algunos aldehídos y cetonas
- Tabla 13. Prefijos para las configuraciones de monosacáridos
- Tabla 14. Estructuras y nombres de algunos ácidos carboxílicos
- Tabla 15. Algunos esteres comunes
- Tabla 16. Clasificación de los lípidos
- Tabla 17. Ácidos grasos naturales
- Tabla 18. Sustituyentes sobre la estructura base de un fosfolípido
- Tabla 19. Estructura, nombre y abreviatura de los aminoácidos más comunes

Tabla 20. Clasificación de los aminoácidos con base en su cadena lateral.

Tabla 21. Estructuras de aminoácidos capaces de formar puentes de hidrógeno

Tabla 22. Algunas proteínas conjugadas y sus grupos prostéticos

Tabla 23. Clasificación de proteínas por su función biológica

Tabla 24. Grupos de los alcaloides



LISTADO DE GRÁFICOS Y FIGURAS

- Figura 1. *Notación espectral del elemento Carbono*
- Figura 2. *Fórmulas estructurales del metano, eteno y etino*
- Figura 3. *Notación espectral del elemento Carbono excitado*
- Figura 4. *Cambios en la distribución electrónica de un átomo, para la formación de orbitales híbridos sp^3 con ángulos de enlace de $109,28^\circ$*
- Figura 5. *Cambios en la distribución electrónica de un átomo de carbono, para la formación de orbitales híbridos sp^2 con ángulos de enlace de 120°*
- Figura 6. *Cambios en la distribución electrónica de un átomo de carbono, para la formación de orbitales híbridos sp con ángulos de enlace de 180°*
- Figura 7. *Representación de la interacción entre dos moléculas por fuerzas de Van der Waals.*
- Figura 8. *Interacción dipolo-dipolo (puentes de hidrogeno) entre moléculas de alcohol metílico*
- Figura 9. *Algunas formas de las cadenas carbonadas*
- Figura 10. *Momento dipolar del cloruro de metano*
- Figura 11. *Ejemplos de resonancia. química.*
- Figura 12. *Tipos de isómeros*
- Figura 13. *Isomería geométrica en alquenos.*
- Figura 14. *Confórmeros del ciclohexano*
- Figura 15. *Ejemplos de moléculas quirales y aquirales, la franja roja representa un espejo.*
- Figura 16. *Ejemplos de reacciones de sustitución*

- Figura 17. *Ejemplos de reacciones de eliminación*
- Figura 18. *Ejemplos de rupturas homolíticas y heterolíticas*
- Figura 19. *Clasificación de los hidrocarburos y sus derivados*
- Figura 20. *Representaciones de la estructura del etano.*
- Figura 21. *Isómeros de cadena del butano*
- Figura 22. *Algunos alcanos y su nomenclatura común*
- Figura 23. *Isómeros cis y trans del 1,2-dimetilciclopropano*
- Figura 24. *Posiciones de los átomos de hidrogeno en una molécula de ciclohexano, e isómeros geométricos posibles*
- Figura 25. *Molécula de eteno*
- Figura 27. *Ejemplo de deslocalización de electrones pi en los aromáticos. Estructura del benceno*
- Figura 28. *Ejemplos de compuestos aromáticos y no aromáticos*
- Figura 29. *Numeración de anillos aromáticos*
- Figura 30. *Orden de numeración del pirrol*
- Figura 31. *Estructura de un anillo de porfirina*
- Figura 32. *Estructura del triptófano (línea verde), estructura del indol (línea azul).*
- Figura 33. *Estructura del furano y orden de numeración*
- Figura 34. *Estructura del tiofeno y orden de numeración*
- Figura 35. *Estructura del imidazol, oxadol y tiazol y de algunos derivados*
- Figura 36. *Estructuras de compuestos heterocíclicos hexa-atómicos con un heteroátomo*
- Figura 37. *Estructuras de compuestos con anillos pirimidínicos*
- Figura 38. *Estructuras de compuestos con anillos purínicos*

Figura 39. *Reacción de eliminación.*

Figura 40. *Estructuras de algunos alcoholes*

Figura 41. *Representación de puentes de hidrogeno en alcoholes*

Figura 42. *Fenoles, mono, di y trihidroxilados*

Figura 43. *Estructura resonante del ión fenóxido (híbridos de resonancia del fenol)*

Figura 44. *Estructura y nomenclatura de algunos fenoles*

Figura 45. *Estructura y nombres de algunos éteres*

Figura 46. *Estructura y distribución espacial, del grupo carbonilo*

Figura 47. *Mecanismo de reacción de una adición nucleofílica al grupo carbonilo*

Figura 48. *Estructuras y nombres de los derivados de la 1,3-indandiona*

Figura 49. *Algunos aldehídos y cetonas de interés*

Figura 50. *Determinación de la nomenclatura de un monosacárido*

Figura 51. *Estructura, representaciones y ciclación de la glucosa.*

Figura 52. *Proyecciones de Fischer para las aldosas de la serie D*

Figura 53. *Formación de hemiacetales beta y alfa de una D-glucosa*

Figura 54. *Estructura de la 1-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranososa (Enlace: 1 \rightarrow 1) Trealosa*

Figura 55. *Estructura de la 4-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranososa (Enlace: 1 \rightarrow 4) maltosa*

Figura 56. *Estructura de la α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranosa (sacarosa)*

Figura 57. *Estructura de la 4-O-(β -D-galactopiranosil)-D-glucopiranososa, (sacarosa)*

Figura 58. *Estructura de la 4-O-(β -D-glucopiranosil)-D-glucopiranososa, celobiosa*

Figura 59. *Representación estructural de la amilosa*

- Figura 60. *Representación estructural de la amilopectina*
- Figura 61. *Representación estructural de la celulosa*
- Figura 62. *Estructuras de algunos carbohidratos o derivados de importancia biológica*
- Figura 63. *Grupo carboxilo*
- Figura 64. *Jabones, formación de emulsiones*
- Figura 65. *Estructura de un cerebrósido (glicolípido), formado por un azúcar, esfingosina y una molécula de ácido graso.*
- Figura 66. *Estructura base de para un fosfolípido*
- Figura 67. *Hibridación del átomo de nitrógeno*
- Figura 68. *Disposición de las nubes electrónicas del átomo de nitrógeno*
- Figura 69. *Estructuras y nombres de aminas*
- Figura 70. *Ejemplos de amidas*
- Figura 71. *Configuración básica de un aminoácido*
- Figura 72. *Estructura del enlace peptídico*
- Figura 73. *Secuencia de aminoácidos de la insulina*
- Figura 74. *Estructuras secundarias de una proteína.*
- Figura 75. *Interacciones presentes en la estructura terciaria de las proteínas*
- Figura 76. *Estructura cuaternaria de una proteína, se observa la agrupación de varias cadenas polipeptídicas.*
- Figura 77. *Interacciones de los grupos carboxilos de un aminoácido. Formación de Zwitterion, cationes y aniones.*
- Figura 78. *Punto isoeléctrico de un aminoácido*
- Figura 79. *Bases nitrogenadas derivadas de la pirimidina*
- Figura 80. *Bases nitrogenadas derivadas de la purina*

Figura 81. *Estructura de los monosacáridos presentes en el ARN y ADN*

Figura 82. *Algunos nucleosidos*

Figura 83. *Estructura de un nucleótido*

Figura 84. *Fracción de una molécula de ADN*

Figura 85. *Estructuras de los alcaloides coniina y nicotina*

Figura 86. *Estructuras de los alcaloides LSD y estricnina*

Figura 87. *Estructura del alcaloide Quinina*

Figura 88. *Estructuras de alcaloides derivados del anillo de tropano*

Figura 89. *Estructuras de los alcaloides opiáceos*

Figura 90. *Estructuras de las vitaminas hidrosolubles, C y B₁*

Figura 91. *Estructuras de las vitaminas hidrosolubles, B₂, B₃ y B₅*

Figura 92. *Estructuras del complejo hidrosoluble vitamina B₆*

Figura 93. *Estructuras de las vitaminas hidrosolubles B₇ y B₉*

Figura 94. *Estructura de la vitamina hidrosoluble B₁₂*

Figura 95. *Estructuras de la vitaminas liposolubles A, D₂ y E*

Figura 96. *Estructuras de la vitaminas liposolubles K*

UNIDAD 1 HIDROCARBUROS Y DERIVADOS

Introducción, justificación e intencionalidades formativas

La Química Orgánica es una especialidad de las ciencias químicas que tiene como objeto de estudio, la química de los compuestos del átomo de carbono. *La denominación de la química orgánica como tal surgió a principios del siglo XIX, cuando quedó esclarecido que las sustancias que contienen carbono son componentes principales de los organismos vegetales y animales* (Potatov & Tatarinchik, 1979, p15).

En esta primera unidad se presentan tres capítulos en los cuales se desarrollan los principios fundamentales para abordar el estudio de la química orgánica, tales como el comportamiento del átomo de carbono, reactividad, clasificación de los compuestos orgánicos e isomería, capítulos uno y dos.

En el tercer capítulo se inicia el estudio de las sustancias más sencillas en química orgánica, los hidrocarburos y sus derivados halogenados.

Como toda disciplina, la química orgánica requiere del estudio de los fundamentos teóricos que establecen los criterios de su estudio. En el caso de la orgánica estos, están íntimamente relacionados con el átomo de carbono.

Formalmente se ha designado a la química orgánica como la química de los compuestos del carbono, por lo tanto es importante comprender entre otras cosas, como se enlaza este elemento con átomos de su misma clase o con otros que le son compatibles, así como su organización en el espacio, logrando configuraciones y estructuras variadas que desembocan en un sinnúmero de compuestos, que a su vez manifiestan propiedades fisicoquímicas particulares.

Las sustancias más simples en la química orgánica son los hidrocarburos, compuestos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno. Sus propiedades físicas y químicas se toman como fundamento para analizar las de otros grupos de sustancias orgánicas más complejas, por ello su análisis y comprensión se hace vital para entender así a los demás grupos funcionales.

Dentro de las intencionalidades formativas que se persiguen en esta unidad se cuentan:

- Comprender la especificidad del átomo de carbono en la estructuración de las sustancias orgánicas, aplicando los fundamentos de la teoría atómica moderna.
- Identificar los principios fundamentales que exige el estudio de las moléculas orgánicas en cuanto a clasificación, isomería y reactividad.
- Estudiar los aspectos más relevantes y propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos y sus derivados.

A continuación se presenta un cuadro resumen con el contexto teórico al que responde esta unidad.

<p><i>Denominación de los capítulos</i></p>	<p>CAPITULO 1 Principios generales de la Química Orgánica</p> <p>CAPITULO 2 Clasificación, Isomería y tipos de reacciones de los compuestos orgánicos</p> <p>CAPITULO 3 Hidrocarburos y derivados</p>
<p><i>Nexos que se establecen entre la unidad y el campo disciplinario en el que se inscribe</i></p>	<p>Los estudiantes de la primera unidad, hidrocarburos y derivados estarán en capacidad de comprender los conceptos fundamentales de la química orgánica, en cuanto a: estructura, reactividad y propiedades de hidrocarburos, siendo competentes en la aplicación de estos a sus campos disciplinares.</p> <p>En este sentido se podrán identificar compuestos, reacciones típicas y organizaciones espaciales que son fundamentales para interpretar otras moléculas que requieren de un análisis ulterior como medicamentos en el caso de los regentes de farmacia; alimentos, conservantes, estabilizantes y otros para ingenieros y tecnólogos de alimentos; y fertilizantes, fungicidas y en general agroquímicos de uso común para los profesionales de las ciencias agrarias.</p>

<p><i>Relaciones que se establecen en la unidad entre los conceptos que presenta</i></p>	<p>La unidad esta diseñada de tal forma que la complejidad de las relaciones que se establecen entre las ideas, se estructuren en conceptos relevantes; es por ello que se inicia con el estudio del átomo de carbono, su estructura sus relaciones cuánticas y organización espacial.</p> <p>También se fundamentan los tipos de reacciones y las principales propiedades fisicoquímicas de las sustancias orgánicas, con el fin de abordar a los hidrocarburos y sus derivados al final de la unidad.</p>
<p><i>Problemáticas teóricas, metodológicas y recontextuales a las que responde la unidad</i></p>	<p>La unidad permite un estudio sistemático de la química orgánica en cuanto sus principios y sustancias más simples a través de:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Reconocimiento de conceptos básicos ■ Establecimiento de técnicas elementales aplicadas en el laboratorio en cuanto a: análisis cualitativo y elemental de sustancias orgánicas. ■ Identificación de problemas propios de un campo disciplinar que pueden ser solucionado desde la química orgánica.
<p><i>Competencias y aportes que fomenta la unidad</i></p>	<p>La unidad promueve competencias cognitivas, analíticas, contextuales, comunicativas y valorativas, asociadas a los bases conceptuales y metodológicas de la química orgánica y los hidrocarburos.</p>

CAPITULO 1: PRINCIPIOS GENERALES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

Introducción

Inicialmente la tarea de la química orgánica fue el estudio de la composición, propiedades, reacciones y estructuras de las sustancias que constituían la materia viva, es decir de organismos y microorganismos. Sin embargo el continuo avance de los estudios, desarrollos, cambios tecnológicos y revoluciones científicas incidieron en el avance de la química orgánica. Así, gradualmente el estudio de las cada vez más abundantes sustancias obtenidas por medio de síntesis orgánicas (sustancias que no se encuentran en la naturaleza) tomo una mayor relevancia.

Actualmente la química orgánica no solamente estudia los compuestos presentes en la naturaleza (sustancias naturales), sino también un amplio grupo de sustancias artificiales, obtenidas en procesos de síntesis orgánica, de estas estudia su estructura, vías de obtención, propiedades, posibilidades de utilización práctica y reactividad.

Los compuestos orgánicos están ampliamente difundidos. Naturalmente están presentes en las sustancias básicas para la vida: carbohidratos, aminoácidos, lípidos y ácidos nucleícos (que conforman las macromoléculas del material genético). A su vez, están presentes en diversos productos, alimentos, textiles, plásticos, medicamentos, combustibles, agroquímicos, detergentes y un sinnfín más de sustancias.

Desde este punto de vista, se puede comprender el objeto de estudio de la química orgánica, como aquella parte de la química que estudia las propiedades, reacciones e interrelaciones de los compuestos de carbono¹. Las sustancias orgánicas tienen dentro de su constitución mayoritariamente átomos de carbono, debido a esto estas sustancias tienen estructuras más grandes y complejas que las sustancias compuestas por otros tipos de átomos. *Así, el papel del carbono como columna vertebral o marco de todas las sustancias orgánicas está determinado por la estructura del átomo de carbono y la naturaleza de su enlace con otros átomos de carbono y átomos de otros elementos* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995).

¹ En contraste, la *Química Inorgánica* es la rama de la química que se ocupa de la obtención, propiedades y reacciones de compuestos y elementos diferentes al carbono, sin embargo algunos compuestos simples de carbono se tienen en cuenta en la química inorgánica, en estos se incluyen los ácidos, el bisulfuro de carbono, los haluros, el cianuro de hidrógeno, los óxidos de carbono y sales como los cianuros, cianatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos o bicarbonatos (Chang & College, 2002, p2)

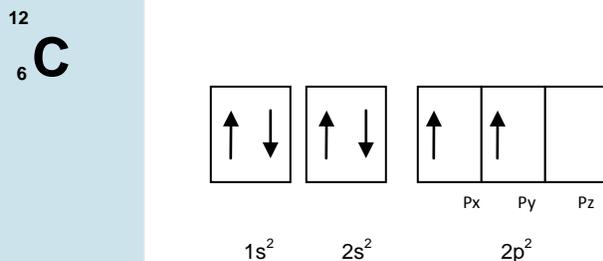
En esta unidad se iniciará el estudio de la química orgánica a través del análisis del átomo de carbono, la hibridación de orbitales, las propiedades físicas principales de las sustancias orgánicas y otros aspectos sobre reactividad y química de estos compuestos.

LECCIÓN 1: EL CARBONO

1.1 Estructura del átomo de carbono

El átomo de carbono se encuentra localizado en el segundo período, grupo 14 de la tabla periódica, familia IV A, número atómico $Z = 6$, masa atómica $A = 12$ u. Debido a estas características se ha comprobado que este sólo forma compuestos estables cuando comparte electrones consigo mismo o con otros átomos.

La notación espectral del átomo de carbono en estado basal (no excitado) es: $1s^2 2s^2 2p^2$ cuya representación se puede observar en la figura 1.



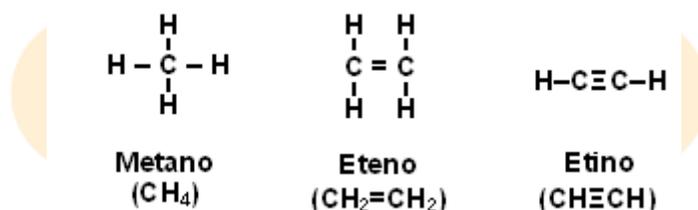
Adaptado de: (Guerrero, H., 2005)

Figura 1. Notación espectral del elemento Carbono.

De la notación espectral del carbono, se puede inferir que la capa externa del átomo corresponde al nivel dos, con dos subniveles (uno s y otro p); el subnivel 2s está lleno y el subnivel 2p tiene dos orbitales semi llenos (p_x y p_y) y uno de ellos está vacío (p_z). Tal distribución electrónica indica que el carbono es **bivalente** en estado basal o no excitado, o lo que es lo mismo, tiene la capacidad para formar dos enlaces químicos, como ocurre en el caso de la molécula del monóxido de carbono ($\text{C}=\text{O}$).

No obstante, al revisar moléculas orgánicas como el metano (CH_4), el eteno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y el etino ($\text{CH}\equiv\text{CH}$), se encuentra que el átomo de carbono tiene una

valencia de cuatro, es decir que tiene la capacidad para formar cuatro enlaces químicos. En la figura 2 se observa este hecho.



Adaptado de: (Guerrero, 2005, p9)

Figura 2. Fórmulas estructurales del metano, eteno y etino

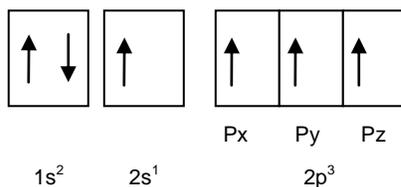
En estas formulas estructurales, cada una de las líneas representa una unión; si se cuentan las líneas que rodean al átomo de carbono en cualquiera de las fórmulas anteriores, siempre encuentra el mismo valor: *cuatro*. Esto significa que el átomo de carbono es también **tetravalente**.

LECCIÓN 2: HIBRIDACIÓN

2.1 Teoría de hibridación de orbitales

Cuando un átomo de carbono está en estrecha proximidad a otros átomos o cuando está enlazado a ellos, los contenidos de las energías y las formas de los orbitales atómicos pueden cambiar. La reordenación de los orbitales atómicos para formar en el espacio, orbitales compatibles y de la misma energía que sean geoméricamente estables se conoce como hibridación.

La hibridación en el caso del átomo de carbono es una “mezcla” singular del orbital 2s esférico y de los orbitales 2p_x y 2p_y elípticos. La distribución electrónica de esta situación se muestra en la figura 3.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 3. Notación espectral del elemento Carbono excitado

En la figura tres se observa que un electrón del orbital 2s pasa a ocupar el espacio disponible en el orbital 2p_z. Sin embargo, como es sabido la cantidad energética de los orbitales *p* es superior a la de los orbitales *s*, así este salto le provee al átomo de carbono un gasto de energía que se refleja en una mayor estabilidad para el mismo.

Experimentalmente se ha demostrado que el orbital 2s se puede combinar o hibridar con uno, dos o tres de los orbitales 2p, para formar dos, tres o cuatro orbitales híbridos.

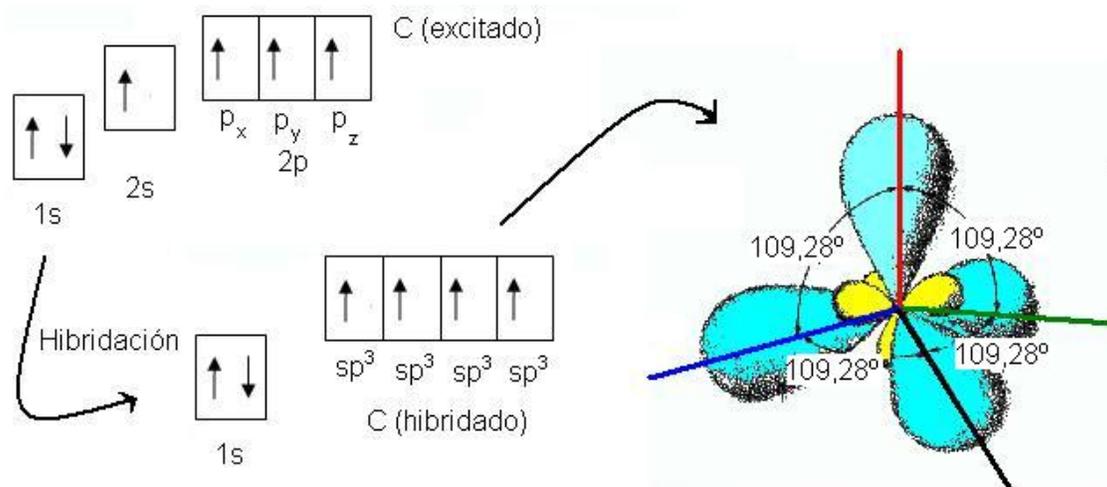
De acuerdo a esto se puede predecir que en el átomo carbono se deben formar tres tipos posibles de hibridación para explicar el enlace sencillo del metano, el enlace doble del eteno y el enlace triple del etino. Esto significa igualmente, que deben tener estructuras espaciales diferentes en cada caso, provocadas por la geometría de la molécula y esta a su vez por el contenido energético de los orbitales hibridados y puros.

2.1.1 Hibridación tetraédrica o tetragonal

Se presenta cuando se combinan tres orbitales 2p con el orbital 2s formando cuatro nuevos orbitales moleculares denominados sp^3 todos equivalentes y con una forma intermedia entre la esférica del orbital *s* y elíptica del *p*, esta explica la formación de cuatro enlaces sencillos.

En la figura 4, se observa la distribución electrónica y la orientación de los orbitales atómicos del carbono en estado de hibridación sp^3 . En esta se aprecia un esquema que muestra gráficamente como ocurre dicha hibridación: un electrón 2s pasa a ocupar el orbital 2p desocupado, ocasionando una reorganización que produce la mezcla con el orbital 2s formando así cuatro orbitales híbridos que tienen la misma cantidad de energía.

A la derecha se detalla la reorganización de las nubes electrónicas y su orientación espacial hacia la forma de un tetraedro regular que suele ser la orientación geométrica que tienen los átomos de carbono en las moléculas orgánicas que presentan enlaces sencillos.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 4. Cambios en la distribución electrónica de un átomo, para la formación de orbitales híbridos sp^3 con ángulos de enlace de $109,28^\circ$

El enlace sencillo proveniente de esta hibridación tiene un ángulo de $109^\circ 28'$ y se denomina como enlace *sigma* (σ).

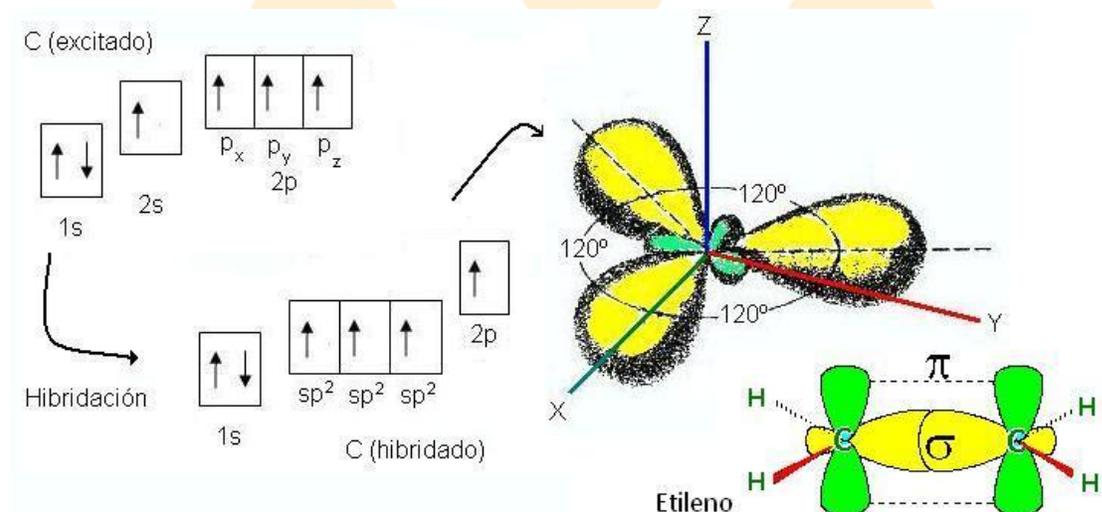
2.1.2 Hibridación trigonal

En esta hibridación se combinan dos orbitales 2p (uno semi lleno y uno vacío) con el orbital 2s para formar tres orbitales híbridos denominados sp^2 , quedando uno de los orbitales 2p con su electrón disponible.

Esta combinación, se presenta cuando el átomo de carbono se enlaza, no con cuatro átomos sino con tres, esto permite que se formen tres uniones sigma y un tipo de unión especial generada por el traslape de las nubes electrónicas disponibles del orbital 2p que no se hibrida (puro) y tienen un electrón libre respectivamente; la unión que se puede dar entre dos electrones de este tipo se denomina enlace *pi* (π). La interacción entre un enlace pi y uno sigma forman el doble enlace.

En la figura cinco se observa la estructura de la molécula de etileno formada por tres orbitales híbridos sp^2 que se orientan en el espacio con un ángulo de enlace de 120° definiendo uniones del tipo sigma, los orbitales 2p (puros) se disponen a 90° del plano anterior, geométricamente en el espacio la figura formada

correspondería a una pirámide de base triangular que da el nombre a la hibridación.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

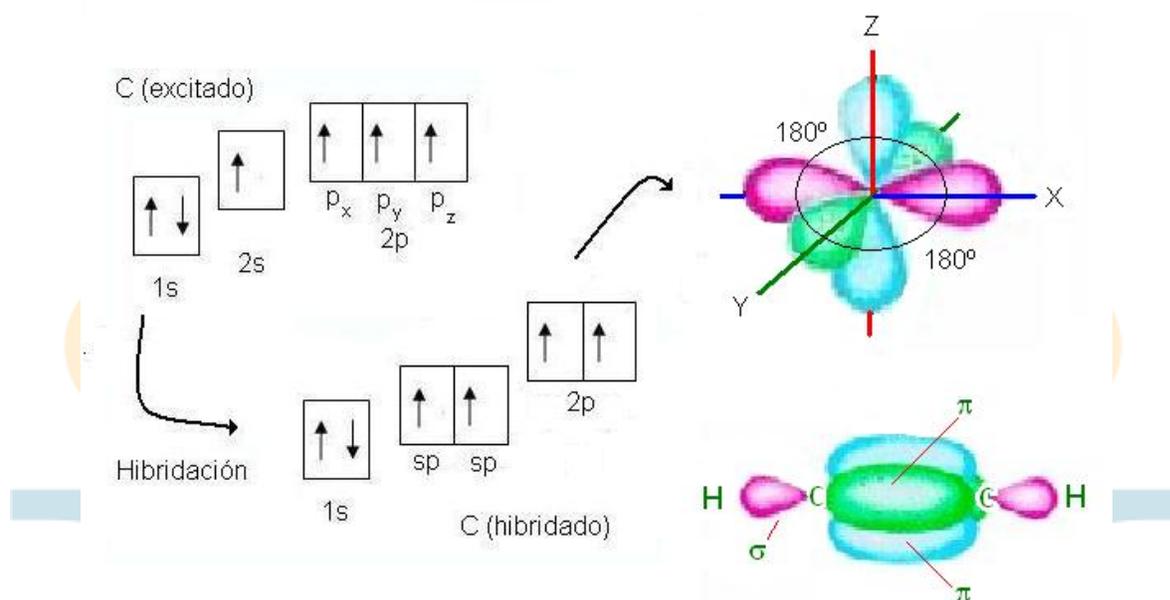
Figura 5. Cambios en la distribución electrónica de un átomo de carbono, para la formación de orbitales híbridos sp^2 con ángulos de enlace de 120°

2.1.3 Hibridación digonal

Sucede cuando el carbono se une solamente a dos átomos. En el átomo de carbono ocurre la combinación de un orbital $2s$ con un orbital $2p$ vacío dejando los otros $2p$ semillenos sin modificar. Como resultado de la combinación se forman dos orbitales híbridos sp que se colocan en un ángulo de 180° , mientras que los dos $2p$ (puros) se ubican a 90° .

En la figura 6, se observa la estructura del acetileno que esta definida por la aparición de enlaces de tipo sigma en el orbital híbrido y de uniones pi en cada uno de los orbitales $2p$ (puros), produciendo un triple enlace.

El enlace triple es simétrico de allí que la hibridación se denomine digonal. En los compuestos orgánicos esta estructura se da entre átomos de carbono o, entre el átomo de carbono y el de nitrógeno.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 6. Cambios en la distribución electrónica de un átomo de carbono, para la formación de orbitales híbridos sp con ángulos de enlace de 180°

LECCIÓN 3: PROPIEDADES FÍSICAS

3.1 Propiedades físicas de las sustancias orgánicas

El estudio de las sustancias orgánicas comenzó mediante la determinación de sus propiedades físicas y la explicación de sus comportamientos químicos. A partir de estas ideas se generaron criterios para clasificarles y con esto desarrollar el concepto de *Grupo Funcional*.

Estas propiedades permiten la caracterización de los compuestos orgánicos dando información valiosa sobre su estructura y reactividad. Las propiedades más comúnmente utilizadas son los puntos de fusión y ebullición, solubilidad, densidad, y propiedades organolépticas.

a. Punto de fusión

Las sustancias orgánicas en estado sólido pueden ser cristalinas o amorfas, de acuerdo a la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que se desarrollan en sus

moléculas, que también están influenciadas por los átomos próximos y la ubicación espacial de los mismos.

Si el enlace que predomina es iónico, las cargas se ordenan disminuyendo al máximo las fuerzas de repulsión y potenciando las de atracción. Cuando es covalente, las fuerzas de cohesión pueden ser del tipo dipolo – dipolo, fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno.

De acuerdo a esto es posible predecir ciertos criterios, *una sustancia que tenga un elevado punto de fusión probablemente es iónica, mientras que una que funda a temperaturas relativamente bajas -hasta unos 500 °C-, con seguridad es covalente* (Guerrero, 2005, p12). Este criterio debe aplicarse con cierta restricción ya que algunas sustancias orgánicas no funden sino que se descomponen dentro de un amplio rango de temperatura, como ocurre con los carbohidratos.

Por otro lado, el punto de fusión se puede tomar como criterio de pureza. Si una sustancia orgánica no se encuentra pura, en la determinación de su punto de fusión se puede esperar un intervalo mayor al normal, siendo superior a 1 °C.

b. Punto de ebullición

Esta propiedad tiene un comportamiento semejante a la anterior. Cuando se incrementa la cadena carbonada, hay un aumento de la temperatura de ebullición, lo mismo sucede cuando aparece un átomo diferente a carbono e hidrógeno, debido a que se generan interacciones intermoleculares que cohesionan mejor a las moléculas (como ocurre en la formación de puentes de hidrógeno) modificando la estructura y la simetría de las mismas (una estructura lineal tiene mayor temperatura de ebullición que una ramificada).

c. Solubilidad

Esta propiedad determina la cantidad de una sustancia (fase dispersa o soluto) que se disuelve en una fase dispersante llamada solvente. En el caso de las sustancias orgánicas un solvente es un fluido como el agua u otros orgánicos como el éter, la acetona, el etanol, el cloroformo, el éter de petróleo, el hexano o el tetracloruro de carbono.

Las solubilidad esta ampliamente relacionada con la polaridad, así una sustancia polar disuelve a sustancias igualmente *polares*; lo mismo ocurre con las no polares, estas solo disuelven a otras que sean no polares. En caso opuesto, las no polares serán insolubles en polares y viceversa.

Por ejemplo, si una sustancia se disuelve en agua se deduce que es polar o iónica debido a que el agua por la diferente electronegatividad de sus átomos (hidrógeno y oxígeno) exhibe esta característica, es polar.

Cuando no ocurre solubilidad, aparece la formación de dos fases por lo que se dice que el soluto es inmiscible o insoluble.

Se establecen a continuación, algunos criterios que deben ser tenidos en cuenta cuando se analice la solubilidad de las sustancias orgánicas:

A mayor cadena carbonada, el compuesto se hace más insoluble en agua, debido a que aumentan las fuerzas de cohesión hidrofóbicas entre sus cadenas.

Una sustancia orgánica puede incrementar su solubilidad en agua si dentro de su estructura aparecen átomos de oxígeno o nitrógeno o si su cadena carbonada no es mayor de cinco carbonos.

Todas las sales orgánicas son solubles en agua. Los compuestos orgánicos que contienen únicamente enlaces C-H, C-SH, C-XH, son insolubles en agua.

Un anillo aromático de seis carbonos unido a grupos polares como hidroxilo, amina o ácido carboxílico, tienen solubilidad semejante a la del compuesto alifático de cuatro átomos de carbono.

Las cadenas carbonadas de hasta cinco átomos de carbono que contengan grupos funcionales como alcohol, éter, aldehído, cetona y amina son parcialmente solubles en agua.

En los procesos de extracción de las sustancias orgánicas, por solubilidad, es necesario tener en cuenta que se establece un equilibrio entre el solvente y la fuente de donde se extrae la sustancia, el cual se identifica por el *Coefficiente de reparto* (este es el fundamento de la técnica de extracción con solventes)².

² Si existe un soluto en un sistema bifásico (por ejemplo: agua-solvente orgánico), se agita o se deja decantarse llega a un punto de equilibrio en el que las concentraciones en ambas fases en contacto se mantiene constante. Este punto se establece a través de la constante de reparto, también llamada de distribución ($K_d = \text{concentración en fase orgánica} / \text{concentración en fase acuosa}$), esta depende de la naturaleza del soluto, el par de solventes, la temperatura y el pH.

d. Color

Esta propiedad depende en las sustancias orgánicas de la presencia de grupos atómicos cromóforos que al interactuar con la luz visible, la descomponen emitiendo un paquete energético particular. La aparición de un color puede ser característica, para una determinada sustancia orgánica.

Son grupos cromóforos las funciones u organizaciones: nitro, quinonas, azóicos, carbonio (colorantes del trifenil metano) y sistemas insaturados extensos conjugados (caso del β -caroteno). En algunos casos, la presencia de color también puede ser señal de impurezas sobre todo en aquellos compuestos orgánicos que son fácilmente oxidables.

e. Olor

Es una característica particular asociada al peso molecular de la sustancia. Se genera por la facilidad o no de la molécula de poderse volatilizar a temperatura ambiente (esta facilidad esta mediada por las fuerzas de cohesión molecular).

Muchas veces no es posible describir el olor de una sustancia en particular; sin embargo se puede establecer diferencias, p. ej., los alcoholes tienen olores diferentes a los de los esteres (que suelen ser más agradables); los fenoles a los de las aminas y los aldehídos a las de las cetonas. Los olores de los mercaptanos, isonitrilos y la pentametilendiamina son muy desagradables. El benzaldehído, nitrobenceno y benzonitrilo recuerdan al olor de las almendras. El eugenol, cumarina, vainillina, salicilato de metilo y acetato de isoamilo tienen olores característicos, muchas veces asociados con aromas de frutas, especias o plantas medicinales.

La presencia de olor de una sustancia también se asocia a estructuras sencillas, poco polares y de bajo punto de ebullición.

LECCIÓN 4: FUERZAS INTERMOLECULARES

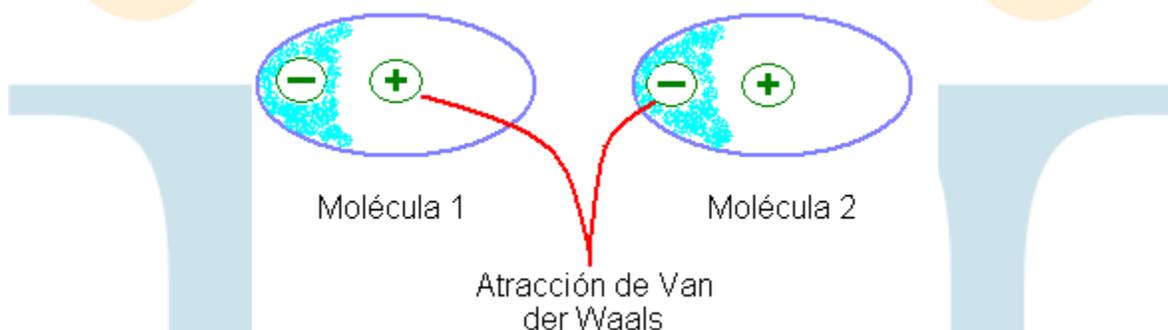
4.1 Fuerzas intermoleculares

a. Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de atracción entre moléculas sin carga se conocen como fuerzas de Van der Waals (Noller, 1968, p18), estas fuerzas se producen como resultado de un batir u oscilar periódico de los electrones en las moléculas próximas, dando

lugar a la formación de dipolos fluctuantes que, a su vez originan atracciones momentáneas. Las fuerzas de Van der Waals son más intensas cuanto más electrones contienen las moléculas y más débiles son las ligaduras que los unen (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p26 - tomo I).

Generalmente las moléculas en donde solo se presentan estas fuerzas tienen puntos de ebullición más bajos, lo que indica que estas atracciones son relativamente fáciles de romper. La figura 7, presenta el tipo de interacción que se puede dar entre dos moléculas no polares.



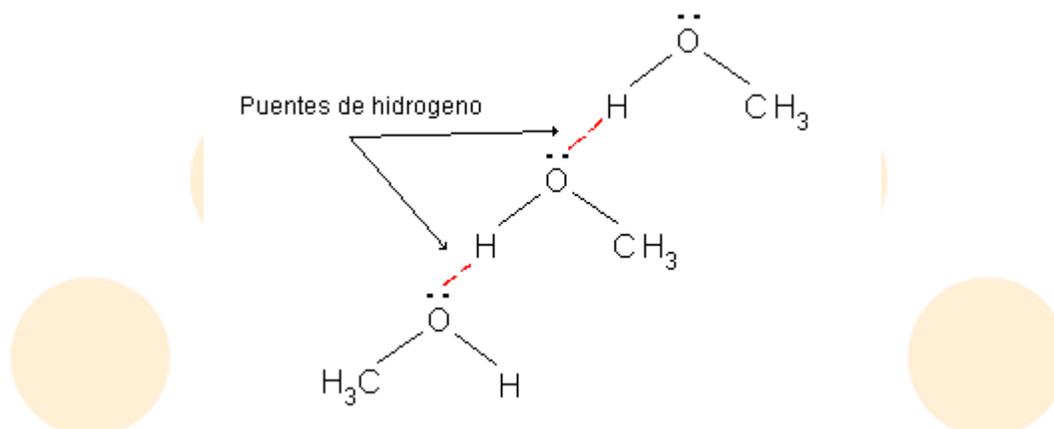
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 7. Representación de la interacción entre dos moléculas por fuerzas de Van der Waals.

b. Puentes de hidrogeno

Los puentes de hidrogeno son interacciones electrostáticas (dipolo – dipolo), que se producen en las moléculas que contienen átomos de hidrógeno enlazados a nitrógeno, oxígeno o fluor (Fessenger & Fessenger, 1983, p26).

Este tipo de interacción entre moléculas tiene incidencia en las propiedades físicas de las sustancias así p.ej., el alcohol metílico (CH_3OH), de masa molecular 32 g/mol, hierve a $65\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el etano de masa molecular 30 g/mol, lo hace a $-89\text{ }^\circ\text{C}$, esta diferencia se atribuye a la asociación que se produce en las moléculas del CH_3OH en fase líquida a través de puentes de hidrogeno (figura 8).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 8. *Interacción dipolo-dipolo (puentes de hidrogeno) entre moléculas de alcohol metílico*

LECCIÓN 5: REACTIVIDAD QUÍMICA

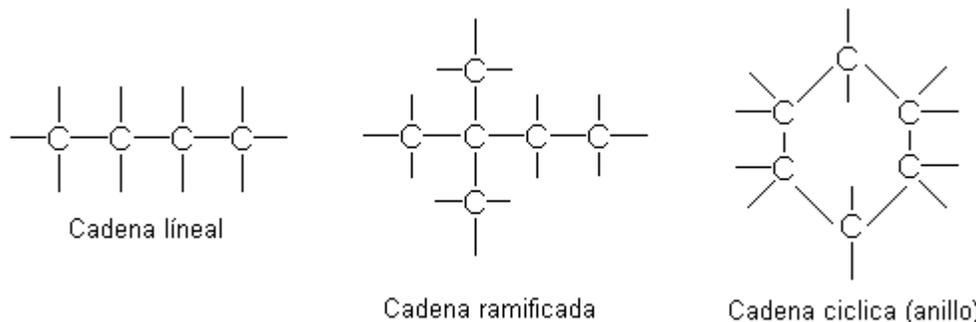
5.1 Generalidades sobre reactividad química de los compuestos orgánicos

La reactividad refleja la facilidad que tiene una sustancia para interactuar con otras y formar una nueva, mucho más estable y con un contenido energético menor. En las sustancias orgánicas, esta propiedad depende de la complejidad de la cadena carbonada³ y de la asociación de los átomos presentes de acuerdo a las interacciones que se puedan presentar.

La capacidad del átomo de carbono para formar cadenas implica que se pueden establecer uniones en cualquier dirección del espacio, por ello una cadena carbonada puede ser lineal, ramificada o cíclica.

En la figura 9 se observan representaciones bidimensionales de varias moléculas orgánicas, sin embargo en la realidad las cadenas carbonadas tienen una disposición espacial, se orientan en tres dimensiones. Los enlaces sencillos se enlazan a $109^{\circ} 28'$, los enlaces dobles y triples lo hacen a 120° y a 180° respectivamente, estos ángulos de enlace condicionan la reactividad de grupos reactivos sobre las cadenas, permitiendo o no la formación de productos estables.

³ Una cadena carbonada corresponde a la estructura proveniente de la unión mediante enlaces sigma y/o pi de átomos de carbono a manera de esqueleto.



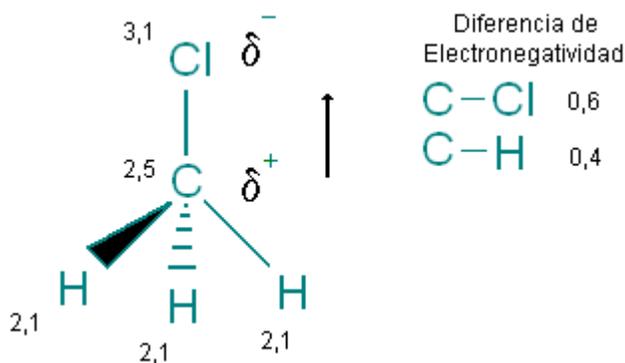
(Guerrero, 2005, p14)

Figura 9. Algunas formas de las cadenas carbonadas

Por otro lado, la reactividad también depende de los átomos que están ubicados sobre la estructura de soporte; en este caso, es importante tener presente la electronegatividad de los mismos ya que esta establece el tipo de enlace (iónico o covalente polar), de allí se deduce la determinación de cargas positivas, negativas o parciales.

Cuando la unión es iónica, la sustancia se comporta como un ión. Si el enlace es covalente polar, la aparición de una carga parcial permite la formación de un momento dipolar que determina la reactividad de la molécula.

Por ejemplo, para el caso del cloruro de metilo, los valores de electronegatividad de los átomos implicados son respectivamente: 2,10 hidrógeno, 3,16 cloro y 2,50 carbono, al hacer su comparación se encuentran diferencias entre cada uno de ellos, figura 10.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 10. Momento dipolar del cloruro de metano

En este caso, la diferencia de electronegatividad entre los átomos de carbono y cloro es mayor en comparación con la de los átomos de carbono e hidrógeno, lo cual provoca que la nube electrónica sea atraída más, hacia el átomo de cloro que hacia los átomos de hidrógeno y carbono. Esto a su vez provoca la aparición de una polaridad que se representa con una flecha y la descripción de cargas parciales (δ^+ y δ^-) que ilustran el momento dipolar de la molécula.

5.1.1 Efecto inductivo

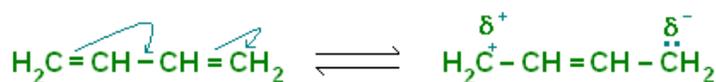
Cuando en una cadena carbonada se manifiesta la diferencia de electronegatividad entre los átomos de carbono e hidrógeno, se genera una tendencia a desplazar la carga positiva a un extremo de la molécula; este fenómeno se llama *efecto inductivo*.

Este efecto es de dos tipos. El efecto inductivo *negativo*, implica el desplazamiento de los electrones a un extremo de la cadena permitiendo la aparición sobre ellos de una carga parcial negativa, generalmente se asocia a grupos como: carboxilo ($-\text{COOH}$), nitro ($-\text{NO}_2$), cianuro ($-\text{CN}$) y halógenos ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$).

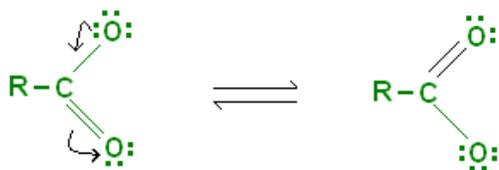
El efecto inductivo *positivo*, se da cuando aparece una carga parcial positiva, este va disminuyendo en la medida en que aumenta la cadena carbonada, aunque también depende de la ramificación de la misma.

5.1.2 Resonancia

Es un fenómeno de deslocalización de electrones, sucede en moléculas que tienen uniones alternas enlace sencillo – enlace múltiple (doble principalmente), para esto es necesario contar con un par de electrones libres que faciliten este movimiento. En la figura 11 se dan dos ejemplos de moléculas resonantes: el 1,3-butadieno y el ión carboxilato que identifica a los ácidos carboxílicos.



1,3-Butadieno



Ión carboxilato

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

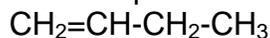
Figura 11. *Ejemplos de resonancia.* Las flechas muestran el movimiento de los electrones que se encuentran disponibles, estos facilitan ampliamente la reactividad química.

5.1.3 Propiedades ácido – base

Las sustancias orgánicas presentan características que las definen en su comportamiento químico como ácidas, básicas o neutras de acuerdo a la teoría de Bronsted – Lowry. En esta se considera la movilidad de los protones (iones hidronio) entre pares de sustancias ácidas y/o básicas. Este movimiento influye en la reactividad química, ya que favorece la formación de estados activados con reactivos o catalizadores promoviendo las reacciones.

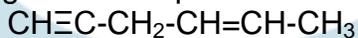
Ejercicios (Unidad 1 - capítulo 1)

1. Analice la estructura del siguiente compuesto:



- Establezca los tipos de enlace
- El número de enlaces sigma
- El número de enlaces pi
- El tipo de hibridación que presentan los átomos de carbono

2. Analice la estructura del siguiente compuesto:



- Establezca los tipos de enlace
- El número de enlaces sigma

- c. El número de enlaces pi
- d. El tipo de hibridación que presentan los átomos de carbono

Seleccione la respuesta correcta

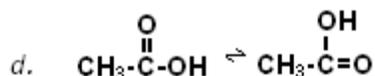
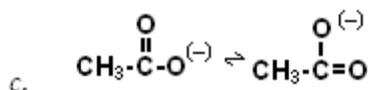
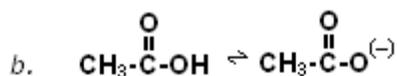
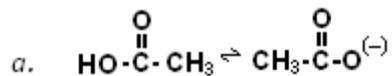
3. El orbital que interviene en todas las posibles hibridaciones del átomo de carbono es:

- a. 1s
- b. $2p_z$
- c. 2s
- d. $2p_y$

4. ¿Cuál es la hibridación que puede presentar el elemento boro, $Z=5$ (establezca la notación espectral)?

- a. sp
- b. sp^2
- c. sp^3
- d. spd

5. ¿Cuál de las siguientes estructuras de Lewis, son estructuras resonantes?



CAPITULO 2: CLASIFICACIÓN, ISOMERÍA Y TIPOS DE REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Introducción

Las sustancias orgánicas están ampliamente distribuidas, las iteraciones y combinaciones que se pueden lograr entre grupos funcionales y cadenas carbonadas, hace que estas sean muy numerosas.

Es por esto que la comunidad científica ha determinado ciertos criterios para la clasificación de los compuestos del carbono. Las más grandes categorías comprenden a los compuestos alifáticos y aromáticos.

Uno de los criterios más valiosos de clasificación es la determinación de grupos funcionales, estos pueden ser un átomo o un conjunto de ellos que le dan a la molécula unas características fisicoquímicas particulares. Son ejemplos de grupos funcionales conocidos, el hidroxilo, carbonilo, carboxilo, acilo, etc.

Otra característica de las sustancias orgánicas es la posibilidad de formar isómeros, sustancias que presentan la misma fórmula condensada pero distintas propiedades fisicoquímicas, debido a que los átomos que les constituyen se organizan en el espacio en distintas configuraciones.

Existen distintos tipos de isómeros que se agrupan en dos grandes grupos, isómeros estructurales y estereoisómeros.

Así mismo la gran variedad de moléculas orgánicas, isómeros, y grupos funciones, permite contar con una amplia gama de posibilidades de reacción con compuestos orgánicos o inorgánicos. Las reacciones en la química orgánica se suscriben a tres modelos generales, las de sustitución, adición y eliminación.

Una reacción química está enmarcada en la formación de productos a través de reactivos. Para poderla comprender es necesario identificar dos aspectos fundamentales las etapas que se surten en la reacción (mecanismo) y la velocidad a la que ocurren (cinética).

En tal sentido, en este capítulo se abordarán los conceptos de clasificación, isomería y reactividad de las sustancias orgánicas.

LECCIÓN 6: CLASIFICACIÓN Y GRUPOS FUNCIONALES

6.1 Clasificación de los compuestos orgánicos

Existe una amplia variedad de sustancias orgánicas. Debido a esto los compuestos derivados del carbono se han agrupado en dos grandes categorías: la serie alifática y la aromática.

a. Serie alifática

En esta se consideran los compuestos de estructura abierta o acíclicos (p.ej., alcanos, alquenos, alquinos) y ciertas cadenas cerradas que reciben el nombre de alicíclicas (p.ej., cicloalcanos).

b. Serie aromática

Esta formada por compuestos que presentan estructuras cíclicas resonantes y que pueden poseer más de un anillo. Cuando el anillo solo contiene carbono el compuesto recibe el nombre de carbocíclico (p.ej., benceno, naftaleno), si tiene otros elementos se denomina heterocíclico (p.ej., piridina, furano)

6.1.1 Grupos funcionales

Corresponde al átomo o grupo de átomos cuya presencia en una cadena carbonada le confiere propiedades físicas y una reactividad química características.

La determinación de un grupo funcional facilita por tanto, la predicción de comportamientos y particulares fisicoquímicas que sirven como criterio de identificación.

La longitud de la cadena carbonada a la que esta unido el grupo funcional también es un indicativo de la sustancia. La variación de esta, permite la aparición de las denominadas *series homólogas*, en las que lo único que cambia es la cantidad de átomos de carbono enlazados a una cadena.

En la tabla 1 se muestran las estructuras, fórmula general y el nombre de los principales grupos funcionales de las sustancias orgánicas.

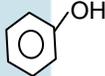
Aspectos a tener en cuenta sobre grupos funcionales

- Las funciones alcano, alqueno y alquino se caracterizan por estar formadas únicamente por carbono e hidrógeno, la diferencia entre estas radica en si presentan enlaces simples, dobles o triples, respectivamente. La reactividad química estas sustancias esta mediada por el tipo de enlace.
- La letra R indica en todos los casos la presencia de cadenas carbonadas o sustituyentes de cualquier tipo que sean compatibles con el grupo funcional.

Una letra R' establece la presencia de otro sustituyente distinto al descrito por la letra R.

- Las letras Ar, representan cadenas provenientes de anillos de compuestos aromáticos.
- La estructura del grupo funcional carbonilo (-CO-) indica que el átomo de carbono tiene un doble enlace con el oxígeno.

Tabla 1. Resumen de algunos grupos funcionales orgánicos

Grupo Funcional	Formula General	Nombre	Ejemplo
-C-C-	R-H	Alcano	H ₃ C-CH ₃ (Etano)
-C=C-	R-C=C-R'	Alqueno	H ₂ C=CH ₂ (Eteno)
-C≡C-	R-C≡C-R'	Alquino	HC≡CH (Etino)
	Ar-H	Aromático	 (Benceno)
-X	R-X Ar-X	Haluro	CHCl ₃ (Tetracloruro de metilo)
-OH	R-OH	Alcohol	CH ₃ CH ₂ OH (Etanol)
-OH	Ar-OH	Fenol	 (Hidroxibenceno)
-O-	R-O-R' Ar-O-Ar'	Éter	H ₃ C-O-CH ₃ (Dimetil éter)
-CHO	R-CHO Ar-CHO	Aldehído	H-CHO (Etanal)
-CO-	R-CO-R' Ar-CO-Ar'	Cetona	H ₃ C-CO-CH ₃ (2-propanona)
-COOH	R-COOH Ar-COOH	Ácido carboxílico	H-COOH (Ácido metanoico)
-COO-R'	R-COO-R' Ar-COO-R'	Éster	H-COOCH ₃ (Metanoato de metilo)
-CONH ₂	R-CONH ₂ Ar-CONH ₂	Amida	H ₃ C-CO-NH ₂ (Etanamida)

Grupo Funcional	Formula General	Nombre	Ejemplo
- COX	R-COX Ar-COX	Haluro de ácido	H ₃ C-CO-Cl (Cloruro de etanoilo)
-NH ₂	R-NH ₂ Ar-NH ₂	Amina primaria	H ₃ CNH ₂ (Metanamina)
-NH-	R-NH-R' Ar-NH-R'	Amina secundaria	(CH ₃) ₂ NH N-Metilmetanamina
- N - 	R-N(R') ₂ Ar-N(R') ₂	Amina terciária	(CH ₃) ₃ N N,N-Dimetilmetanamina
-SH	R-SH Ar-SH	Tiol	H ₃ C-CH ₂ -SH Etanotiol
-CN	R-C≡N Ar-C≡N	Nitrilo ó cianuros orgánicos	H ₃ C-C≡N Cianuro de metilo

Adaptada de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p31-33 – tomo I)

LECCIÓN 7: ISOMERÍA (GENERALIDADES, TIPOS E ISOMERÍA ESTRUCTURAL)

7.1 Isomería

Los isómeros son compuestos que presentan entre sí la misma fórmula molecular pero distinta distribución espacial o estructural. Los isómeros presentan propiedades fisicoquímicas distintas entre sí.

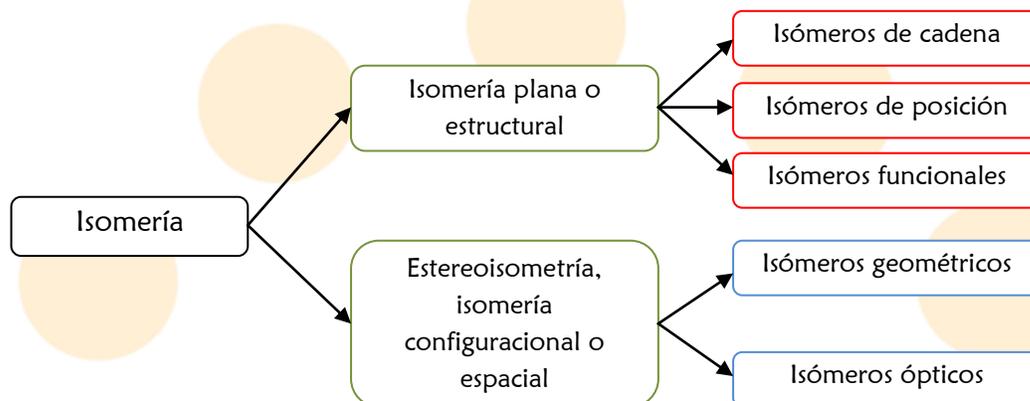
7.1.1 Tipos de isómeros

Los isómeros se pueden agrupar en dos clases: estructurales y configuracionales o estereoisómeros. En la figura 12 se presenta esta clasificación.

7.1.1.1 Isomería plana o estructural

Se refiere a compuestos que tienen una misma fórmula molecular pero diferente organización de los átomos constituyentes (p.ej., conformación de la cadena carbonada, posición del grupo funcional, agrupamiento de los átomos).

Existen tres clases isómeros estructurales: los de cadena, posición y funcionales.

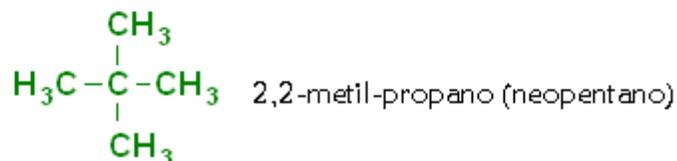
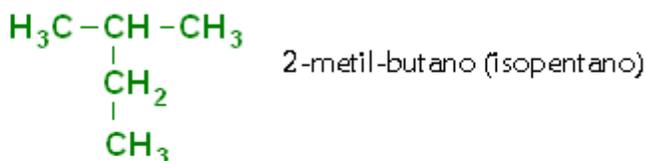


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 12. Tipos de isómeros

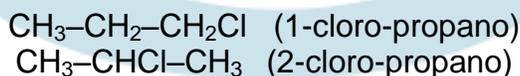
a. Isómeros de cadena

Son compuestos que solo varían en la organización de sus cadenas carbonadas, esto hace que presenten características fisicoquímicas distintas entre sí, ya que no son el mismo compuesto, p.ej., la molécula orgánica que tiene como fórmula C_5H_{12} , presenta los siguientes isómeros de cadena:



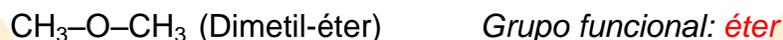
b. Isómeros de posición

Son sustancias que tienen el mismo grupo funcional, pero en distintas posiciones de la cadena carbonada, p.ej., el compuesto de fórmula C_2H_7Cl tiene sólo dos posibles isómeros de posición (el grupo funcional en este caso es el halógeno):



c. Isómeros funcionales

Corresponden a compuestos orgánicos que tienen la misma fórmula molecular condensada, pero los átomos de sus grupos funcionales se organizan de diferente forma. P.ej., el compuesto de fórmula condensada C_2H_6O tiene dos estructuras diferentes:



LECCIÓN 8: ESTEREOISOMERÍA

8.1 Estereoisomería

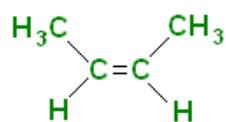
También denominada isomería espacial o conformacional. Los compuestos orgánicos son estereoisómeros cuando poseen la misma fórmula molecular, pero diferente posición en el espacio.

a. Isomería geométrica

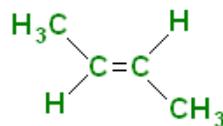
Se presenta en aquellos compuestos orgánicos que tienen impedimento en su rotación al poseer uniones múltiples o formar ciclos (cadenas en forma de anillo).

La rotación de los enlaces es una propiedad inherente a la formación de un enlace, de modo que le permite a la molécula disponer de la mejor distribución espacial para sus átomos y así disminuir las interacciones entre las nubes electrónicas, facilitando la estabilidad o reactividad de la misma.

Normalmente los isómeros geométricos se denominan con los prefijos **cis** (al mismo lado) y **trans** (diferente lado), para designar la presencia de sustituyentes en un eje de simetría. En la figura 13 se muestra los isómeros geométricos del 2-butano.



cis-2-buteno



trans-2-buteno

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 13. Isomería geométrica en alquenos. Un doble o triple enlace impide a una molécula que lo tenga rotar sobre su eje, por ello, si esta presenta sustituyentes estos pueden ubicarse por encima o por debajo de un plano de referencia.

Para establecer un isómero geométrico se debe tener en cuenta:

- Los sustituyentes sobre el doble enlace deben ser exactamente iguales.
- Los grupos sustituyentes deben estar asociados a átomos de carbono diferentes, si ello no ocurre no hay posibilidad de isomería geométrica.
- El isómero *cis* identifica a la estructura que tiene el grupo idéntico al mismo lado del doble enlace.
- El isómero *trans* se da cuando los grupos idénticos se encuentran en posiciones contrarias con respecto al doble enlace.

Isomería geométrica en anillos

Los compuestos orgánicos cuya cadena carbonada esté formando un anillo, siempre van a determinar un plano en donde se encuentran la mayoría de sus radicales, estableciendo posibilidades de isomería geométrica.

Por lo general, se establece un plano de referencia en el cual la mitad de los radicales se encuentran por encima de este y la otra mitad por debajo.

Es importante tener en cuenta que, la planaridad (formación de un plano ideal) de los anillos es relativa; sólo la cumplen las estructuras anulares de tres a cinco carbonos, mientras que a partir del anillo de seis comienza a desaparecer, formando otras más complejas, un anillo de ciclohexano puede adoptar muchas formas, *cualquier molécula de ciclohexano está en estado de continua flexión entre diferentes formas* (Fessender & Fessender, 1983).

En el ciclopropano, ciclobutano y ciclopentano existen dos isómeros geométricos únicamente. Sin embargo en el ciclohexano la situación se torna más compleja puesto que en él existe una ligera rotación entre los carbonos nodo, de modo que se da la posibilidad de varias configuraciones llamadas conformeros. Estas reciben los nombres de: *silla*, *semi-silla*, *bote torcido* y *bote*, estas conformaciones pueden coexistir, transformándose continuamente entre sí, por lo que se habla en general de un equilibrio de estructuras.

De las anteriores, la más estable energéticamente es el conformero en forma de silla. Se ha calculado que para cualquier momento, aproximadamente el 99,9% de las moléculas de ciclohexano están en esta conformación. La figura 14 muestra la interconversión entre los conformeros silla y bote para esta molécula.

Es necesario tener en cuenta que las conformaciones pueden ser restringidas cuando aparecen grupos sustituyentes sobre el anillo, esto dificulta la interconversión entre conformeros.

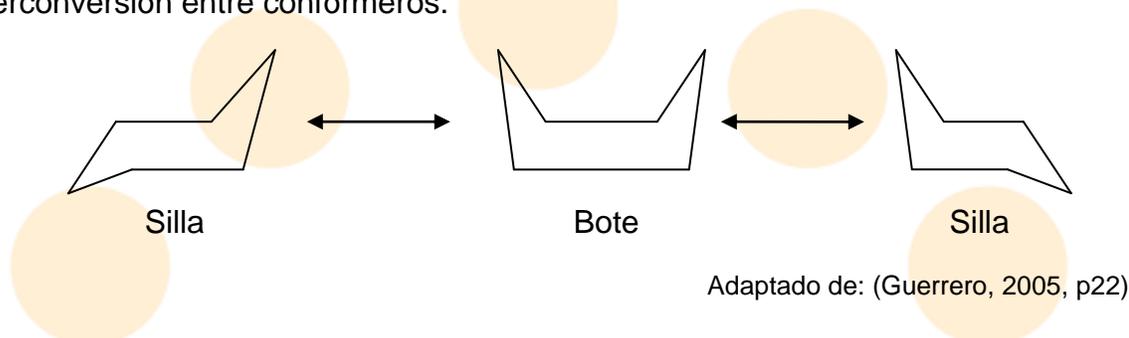


Figura 14. *Conformeros del ciclohexano*

b. Isomería óptica

Los isómeros ópticos son un grupo de estereoisómeros, que están condicionados por la presencia de asimetría molecular.

Luz polarizada

La luz visible es una mezcla de ondas electromagnéticas que corresponde a una sección del espectro electromagnético, que suele ubicarse dentro del rango de 400 a 750 nm. Su nombre deriva de la posibilidad del ojo humano de detectar esta franja de energía.

Cuando un haz de luz atraviesa un prisma sufre dos fenómenos, la reflexión, en la que la dirección del haz cambia manteniendo la velocidad; y la refracción, en la que cambia la dirección, mientras el haz se propaga en otro medio en el que puede sufrir algún cambio de velocidad (debido a la variación en el índice de refracción del medio).

La luz polarizada en un plano es luz que ha pasado a través de un polarizador (prisma), que permite solo el paso de un componente de esta que vibra en una dirección.

La luz visible vibra en todas las direcciones perpendiculares a la dirección en la cual se propaga, cuando esta incide sobre un polarizador, solo pasa a su través aquella que incide en dirección paralela a él, mientras que el resto de ondas que vibren en otras direcciones son retenidas (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995).

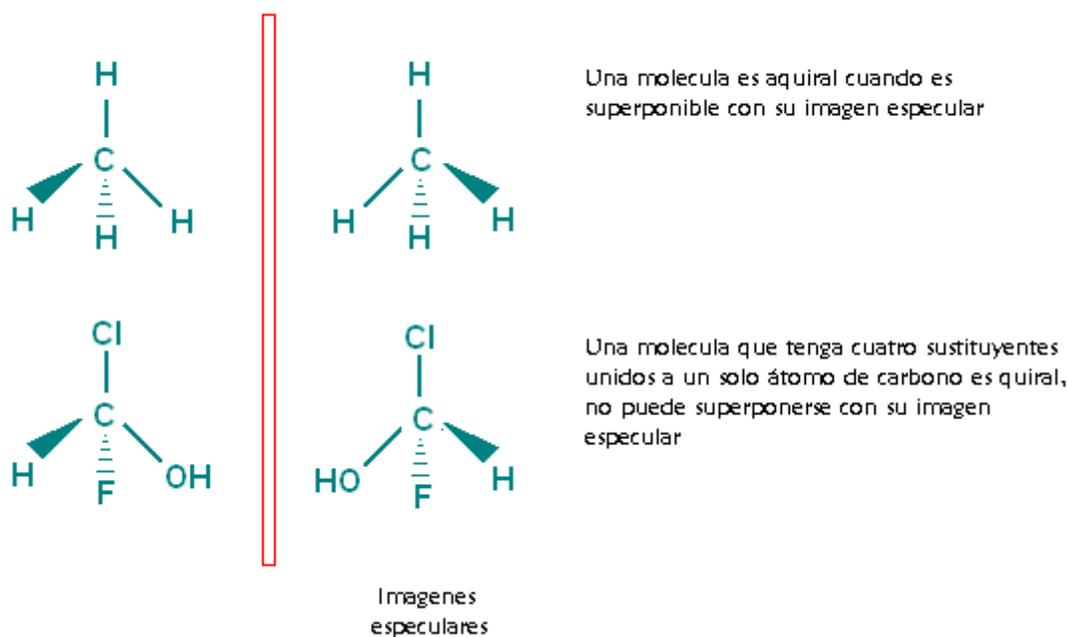
Algunas sustancias orgánicas tienen la posibilidad de hacer girar un plano de luz polarizada, cuando esto sucede se dice que dicho compuesto presenta actividad óptica.

Actividad óptica

Las sustancias ópticamente activas, pueden hacer girar el plano de luz polarizada de varias formas. Si giran el plano de luz hacia la derecha el compuesto recibe el nombre de dextrógiro o dextrorrotatorio, si lo hace la izquierda se denomina levógiro o levorrotatorio.

Asimetría del átomo de carbono (quiralidad)

Cualquier objeto que no pueda ser superpuesto con su imagen especular es llamado quiral, p.ej., las manos, guantes y zapatos son quirales (Fessender & Fessender, 1983, p138). En el caso de moléculas, una que pueda superponerse a su imagen especular es aquiral, una que no pueda superponerse es quiral (figura 15).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 15. Ejemplos de moléculas quirales y aquirales, la franja roja representa un espejo.

Al observar la fórmula estructural la primera molécula de la figura 15 (metano CH_4) es imposible diferenciar cada uno de los átomos, por lo cual se dice que la molécula es simétrica (no hay actividad óptica).

Al remplazar uno de los hidrógenos por un átomo de cloro, la molécula es más diferenciable, pero al ubicarla en el espacio y compárala con su imagen especular se apreciaría que siguen siendo iguales (no hay actividad óptica).

Nuevamente, al sustituir otro hidrógeno por un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$), se tiene que al observar su imagen especular la molécula puede ser superponible por lo tanto sigue siendo igual (no hay actividad óptica).

Ahora bien, si se sustituye un tercer hidrogeno por un átomo de flúor se tiene sobre el carbono cuatro sustituyentes distintos (figura 15), al observar su imagen especular se puede ver que no son superponibles, lo que indica que esta molécula tiene actividad óptica.

En este caso las estructuras de la segunda molécula de la figura 15 se denominan enantiómeros o antípodas ópticos, tienen las mismas propiedades físicas (puntos de fusión, ebullición, índice de refracción, solubilidad, etc.), sin embargo se diferencian en el signo de su propiedad óptica ya que una será dextrorrotatoria (+) y la otra levorrotatoria (-). En algunos textos, se pueden encontrar las letras *d* y *l*, para designar este mismo hecho.

LECCIÓN 9: REACTIVIDAD ORGÁNICA I

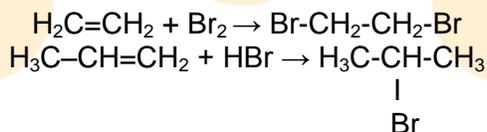
9.1 Clasificación de las reacciones en química orgánica

En una reacción química unas sustancias denominadas reactivos interactúan y producen unas nuevas llamadas productos. En cualquier reacción es necesario considerar la forma en la cual reaccionan los reactantes para formar los productos (el mecanismo) y la velocidad con la cual lo hacen (la cinética).

Las reacciones orgánicas pueden clasificarse de forma semejante a las inorgánicas, por sus resultados. En química orgánica las reacciones pueden ser primordialmente de: *adición*, *sustitución* y *eliminación* (Potatov & Tatarinchik, 1979, p42).

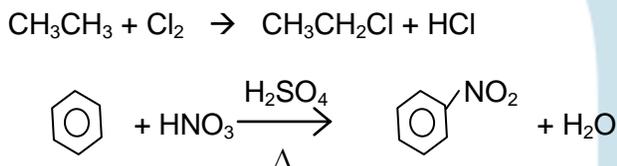
9.1.1 Reacciones de adición

Implica la adición de una molécula a un enlace múltiple (doble o triple), con el objeto de romperle, conduciendo al incremento de la cadena carbonada, ejemplos:



9.1.2 Reacciones de sustitución

Sucedan cuando un átomo o grupo de átomos se sustituye por otra especie química, cambiando una por otra (figura 16).

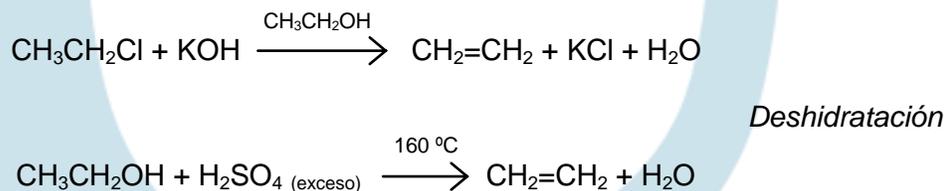


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 16. Ejemplos de reacciones de sustitución

9.3.3 Reacciones de eliminación

Ocurren cuando una molécula pierde átomos o iones de su estructura. Son ejemplos de reacciones de eliminación aquellas en las que hay pérdida intermolecular y formación de un doble enlace o eliminación intermolecular y formación de una especie de mayor masa molecular (figura 17).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 17. Ejemplos de reacciones de eliminación

LECCIÓN 10: REACTIVIDAD ORGÁNICA II

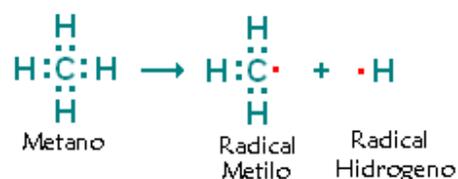
10.1 Mecanismos de reacción

Al estudiar los mecanismos de reacción se puede predecir como una molécula reacciona para formar los productos, determinando los pasos de reacción y la forma en la cual se forman o desaparecen los enlaces químicos.

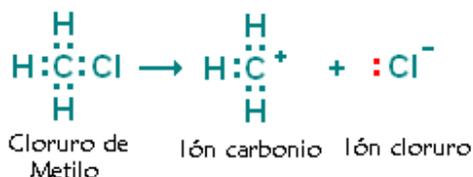
En estos se hace particular énfasis en la ruptura de enlaces. Los enlaces químicos se pueden romper de dos formas denominadas: ruptura homolítica y ruptura heterolítica.

a. Reacciones homolíticas

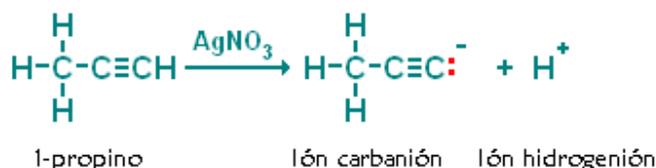
Suceden cuando los dos electrones que componen el enlace se separan, uno se queda con cada fracción, produciendo dos fragmentos eléctricamente neutros, que reciben el nombre de **radicales libres**. Los radicales libres son extremadamente reactivos debido a la posibilidad de reacción que ofrece el electrón libre disponible para realizar un enlace (figura 18).



Ruptura homolítica: Formación de radicales libres, la ruptura es simétrica



Ruptura heterolítica: Formación de iones, cationes y aniones, la ruptura es asimétrica



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 18. Ejemplos de rupturas homolíticas y heterolíticas

b. Reacciones heterolíticas

Conduce a la formación de fragmentos cargados eléctricamente (iones), produciendo cationes y aniones (figura 18). En este caso el par electrónico que forma el enlace migra completo hacia una especie, formando un anión de carga (-); la especie que pierde el par se convierte en un catión de carga (+).

En este mismo sentido, surgen dos especies químicas, una que tiene afinidad por los núcleos (partículas cargadas positivamente) denominadas **nucleófilos**; y otras que tienen afinidad por los electrones (partículas cargadas negativamente) llamadas **electrófilos**.

Ejercicios (Unidad I - capítulo 2)

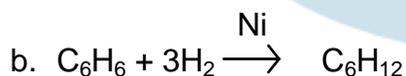
1. Relacione las siguientes fórmulas generales con el tipo de sustancia que representan:

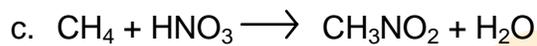
- | | | |
|--|-----|----------------------|
| a. CH ₃ CH ₂ CH ₂ -OH | ___ | 1. Alcohol |
| b. CH ₃ CH ₂ -CO-Cl | ___ | 2. Amina secundaria |
| c. CH ₃ -NH ₂ | ___ | 3. Haluro de ácido |
| d. C ₆ H ₆ | ___ | 4. Haluro de alquilo |
| e. CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CN | ___ | 5. Amina primaria |
| | | 6. Aromático |
| | | 7. Nitrilo |

2. Relacione los términos:

- | | | |
|--------------------------|-----|--|
| a. Carbocatión | ___ | 1. Sustancia habida por electrones |
| b. Carboanión | ___ | 2. Carbono con carga positiva |
| c. Mecanismo de reacción | ___ | 3. Sustancia habida por protones |
| d. Radical libre | ___ | 4. Etapas de una reacción |
| e. Electrófilo | ___ | 5. Carbono con carga negativa |
| f. Nucleófilo | ___ | 6. Carbono con carga nula y cantidad de electrones impar |

3. Identifique el tipo de reacción (adición, sustitución, eliminación)





Seleccione las respuestas correctas

4. ¿Cuáles de las parejas son isómeros?

- | | | |
|---|---|--|
| a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ | - | $\text{CH}_3\text{CHICH}_2\text{CH}_3$ |
| b. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ | - | $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | - | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | - | $\text{CH}_3\text{CHICH}_2\text{CH}_3$ |

5. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería geométrica?

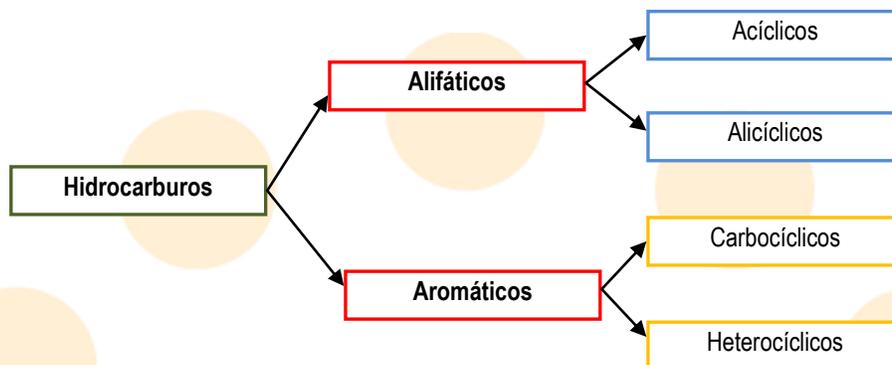
- $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$
- $(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}(\text{Cl})$

CAPITULO 3: HIDROCARBUROS Y DERIVADOS

Introducción

Los hidrocarburos son los compuestos orgánicos más simples, están formados únicamente por átomos de carbono e hidrogeno. De acuerdo a como se organice su cadena carbonada pueden ser alifáticos acíclicos de cadena abierta, alifáticos alicíclicos de cadena cerrada (ciclos) y aromáticos.

En general, los compuestos orgánicos se pueden clasificar por series o familias de acuerdo a la configuración de la cadena carbonada. En la figura 19 se muestra una clasificación general de los hidrocarburos.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 19. Clasificación de los hidrocarburos y sus derivados

La serie alifática se subdivide en dos, los compuestos de estructura abierta o acíclicos como los alcanos, alquenos, alquinos, entre otros y los alicíclicos que comprenden aquellos compuestos que tienen cadenas cerradas como es el caso de los cicloalcanos, terpenos y otros.

La serie aromática la forman los compuestos que tienen estructura cíclica resonante en uno o más anillos; si dicho anillo sólo contiene átomos de carbono, se dice que pertenece al grupo de los carbocíclicos como es el caso del benceno. Si el anillo tiene átomos diferentes al carbono, estos compuestos se agrupan en la familia de los heterocíclicos.

En este capítulo se abordará el estudio de los hidrocarburos alifáticos en las tres primeras lecciones, así como la de los hidrocarburos aromáticos (lección 4) y derivados halogenados de hidrocarburos (lección 5).

LECCIÓN 11: ALCANOS

11.1 Compuestos alifáticos

Corresponden a la serie de hidrocarburos de cadena abierta o cerrada, su grupo funcional está compuesto por la combinación de átomos de carbono e hidrógeno. Las diferencias fundamentales están los tipos de enlaces C-H que se forman, estos son: sencillos (alcanos, cicloalcanos), dobles (alquenos, cicloalquenos), triples (alquinos).

11.1.1 Alcanos

Los alcanos son compuestos orgánicos, pertenecientes a los hidrocarburos se caracterizan porque sus átomos de carbono emplean electrones de orbitales híbridos sp^3 , esto implica que la geometría de cada uno de estos carbonos es tetraédrica, formando ángulos de enlace de $109^{\circ},28'$.

Gracias a esto se da la posibilidad de formar cuatro enlaces sencillos alrededor de cada átomo de carbono, esto a su vez permite la rotación de enlaces entre los átomos de la cadena carbonada.

Estas sustancias se denominan a su vez como parafinas (del latín *parum*, poca y *affinis* afinidad) ya que son poco reactivas. También son conocidos bajo el nombre de hidrocarburos saturados ya que todas sus valencias están ocupadas por átomos de hidrógeno.

11.1.1.1 Fórmula general

Los alcanos comprenden una serie homóloga de compuestos que se diferencian entre sí por el número de grupos CH_2 , definiendo una fórmula condensada general C_nH_{2n+2} , p.ej.:

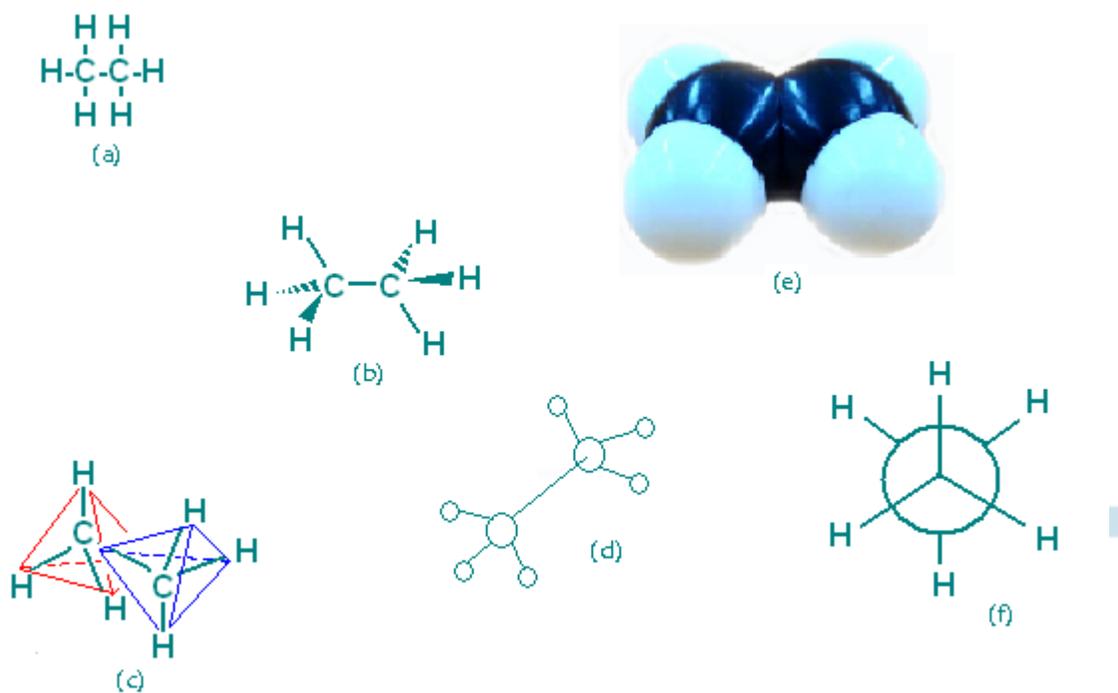
Tabla 2. Algunos miembros de la serie homóloga de los alcanos

<i>Formula general / Nombre</i>	<i>Formula condensada</i>	<i>Formula condensada general</i>
CH ₄ (Metano)	CH ₄	C ₁ H ₂₍₁₎₊₂
CH ₃ CH ₃ (Etano)	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂₍₂₎₊₂
CH ₃ CH ₂ CH ₃ (Propano)	C ₃ H ₈	C ₃ H ₂₍₃₎₊₂
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (Butano)	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₂₍₄₎₊₂
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₃ (Pentano)	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₂₍₅₎₊₂
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ CH ₃ (Hexano)	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₂₍₆₎₊₂

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

11.1.1.2 Estructura

Los alcanos son compuestos saturados, esto significa que forman únicamente enlaces simples. Por lo tanto en todos los casos los átomos de carbono se encontrarán en hibridación sp^3 . En la figura 20 se observan diferentes representaciones del segundo alcano, etano (H₃C-CH₃).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 20. Representaciones de la estructura del etano. (a) *Forma estructural, se dibuja sobre un solo plano aunque su comprensión es sencilla, no es real, ya que las moléculas ocupan las tres dimensiones.* (b) *Forma dimensional, indica que hay grupos por delante o detrás de un plano (línea gruesa y línea punteada).* (c) *Representación geométrica, presenta la geometría que adopta en el espacio una molécula.* (d) *Modelo de bolas y varillas.* (e) *Modelo de bolas.* (f) *Proyección de Newman.*

El enlace sencillo da la posibilidad de que los átomos de carbono roten alrededor de él, siempre y cuando no se pierda el ángulo de enlace. Esto produce reordenamientos en el espacio denominados conformaciones. En el caso de la molécula de etano (figura 20), se presentan dos configuraciones denominadas eclipsada y escalonada.

En la conformación escalonada, se pueden apreciar los sustituyentes de cada carbono, p.ej., en la figura 20f se pueden observar seis átomos de hidrogeno, tres correspondientes al átomo posterior de carbono y otros tres del átomo de carbono anterior.

En la conformación eclipsada los átomos posteriores no se podrían ver ya que estarían eclipsados por los átomos de hidrogeno anteriores, con lo que solo se

verían tres átomos si la molécula es vista de frente en una proyección de Newman.

Experimentalmente se ha demostrado que las conformaciones escalonadas de las moléculas son más estables que las eclipsadas, esto debido a fenómenos de repulsión electrostática.

11.1.1.3 Isomería

A partir del alcano de cuatro átomos butano (C_4H_{10}), se da la posibilidad de que la cadena carbonada adopte varias estructuras (isómeros de cadena). A medida que crece el número de átomos de carbono en los alcanos, aumenta el número de posibles isómeros de cadena. La tabla 3 presenta la cantidad de posibles isómeros para los diez primeros alcanos, la figura 21, establece los isómeros de cadena del butano.

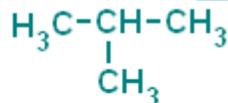
Tabla 3. *Isómeros de cadena para los diez primeros alcanos*

Formula condensada	Número de isómeros posibles
CH_4	1
C_2H_6	1
C_3H_8	1
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75

Adaptada de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p101 – tomo I)



Butano



Isobutano
(2-metil-propano)

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 21. *Isómeros de cadena del butano*

11.1.1.4 Nomenclatura

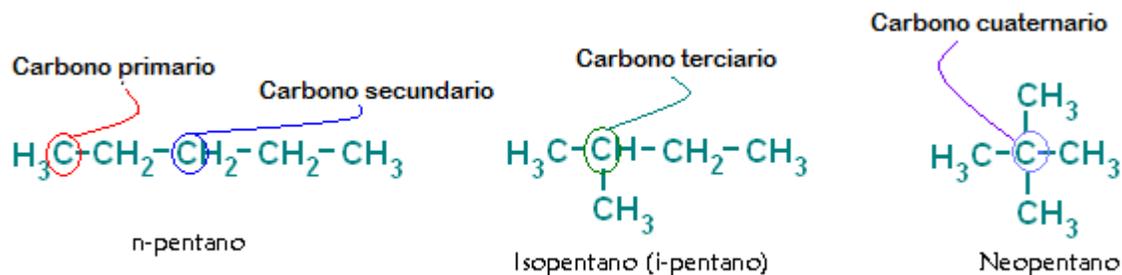
Inicialmente los nombres de las sustancias químicas provenían de las fuentes de origen o de aspectos asociados a su obtención o reactividad, actualmente la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) es la encargada de establecer el conjunto de reglas que designan los parámetros para nombrar las sustancias químicas, esto permite normalizar un lenguaje único que evita confusiones.

En el sistema común o vulgar de nomenclatura empleado anteriormente, los primeros cuatro alcanos tomaron nombres derivados de los alcoholes de la misma cantidad de átomos, así el primer término de los alcanos se denominó metano, el segundo etano, tercero propano y el cuarto butano. *Cuando se aisló otro alcano diferente con cuatro átomos de carbono, para diferenciarlo del butano, se le denominó isobutano. Al aumentar el número de isómeros se dificultó el empleo de prefijos, dándose paso al sistema de nomenclatura actual.*

Así cuando se presentan carbonos secundarios o terciarios se usan según la nomenclatura común sufijos como: iso, sec, ter y neo, correspondientemente, para designar la presencia de estos.

Ejemplos de compuestos en donde se puede aplicar esta nomenclatura, se observan en la figura 22.

Un carbono primario es aquel que solo está enlazado a un carbono, uno secundario está enlazado a otros dos, uno terciario está enlazado a tres más, y uno cuaternario existe si todas sus valencias están ocupadas por carbonos (figura 22).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 22. Algunos alcanos y su nomenclatura común

En el sistema de nomenclatura IUPAC, el nombre de los alcanos está formado por un prefijo derivado del griego que indica el número de átomos de carbono que tiene la cadena y un sufijo que siempre es **-ano**. En la tabla 4, se presentan las formulas condensadas y nombres de algunos alcanos.

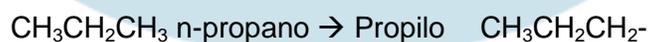
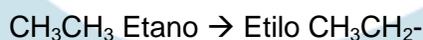
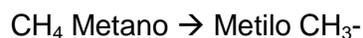
Tabla 4. Fórmulas y nombres algunos alcanos.

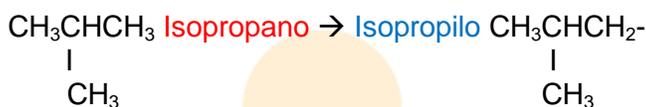
Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
CH ₄	Metano	C ₂₀ H ₄₂	Eicosano o Icosano
C ₂ H ₆	Etano	C ₂₁ H ₄₄	Uneicosano
C ₃ H ₈	Propano	C ₂₂ H ₄₆	Dueicosano o Docosano
C ₄ H ₁₀	Butano	C ₂₃ H ₄₈	Tricosano
C ₅ H ₁₂	Pentano	C ₂₄ H ₅₀	Tetracosano
C ₆ H ₁₄	Hexano	C ₂₅ H ₅₂	Pentaeicosano
C ₇ H ₁₆	Heptano	C ₂₆ H ₅₄	Hexaeicosano
C ₈ H ₁₈	Octano	C ₂₇ H ₅₆	Heptaeicosano
C ₉ H ₂₀	Nonano	C ₂₈ H ₅₈	Octoeicosano
C ₁₀ H ₂₂	Decano	C ₂₉ H ₆₀	Nonaeicosano
C ₁₁ H ₂₄	Undecano	C ₃₀ H ₆₂	Triacontano
C ₁₂ H ₂₆	Dodecano	C ₄₀ H ₈₂	Tetracontano
C ₁₃ H ₂₈	Tridecano	C ₅₀ H ₁₀₂	Pentacontano
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano	C ₆₀ H ₁₂₂	Hexacontano
C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano	C ₇₀ H ₁₄₂	Heptacontano
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano	C ₈₀ H ₁₆₂	Octacontano
C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano	C ₉₀ H ₁₈₂	Nonacontano
C ₁₈ H ₃₈	Octadecano	C ₁₀₀ H ₂₀₂	Hectano
C ₁₉ H ₄₀	Nonadecano	C ₁₃₂ H ₂₆₆	Dotriacontanhectano

(Guerrero, 2005, p34)

a. Nomenclatura de grupos alquilo

Un grupo o radical alifático, se denomina alquilo, son restos de hidrocarburos a los que se les ha eliminado un hidrógeno y que están unidos a una cadena mucho más grande a la que se le denomina principal o base, generalmente se presentan como ramificaciones o sustituyentes. Se nombran cambiando la terminación **-ano** por **-ilo**, en caso de que se considere como un sustituyente el cambio se hace por **il**, por ejemplo:





El prefijo *n-* indica la presencia de una cadena normal.

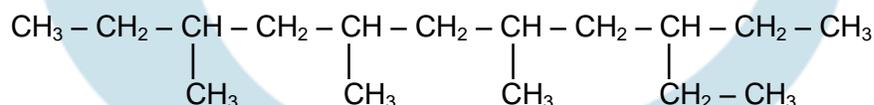
b. Nomenclatura de alcanos ramificados

Para nombrar hidrocarburos más complejos, el sistema común se torna difícil, de acuerdo al sistema IUPAC, se deben tener presentes algunas reglas:

- Seleccionar la cadena más larga o la que tenga el mayor número de átomos de carbono, como cadena base.
- Numerar la cadena base por uno de los extremos en forma continua de un extremo a otro, buscando que los sustituyentes queden con el número más bajo.
- Cuando se tienen sustituyentes idénticos, se les antepone al nombre del alquilo los prefijos *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, etc., según se encuentren dos, tres, cuatro, cinco, o más grupos, por ejemplo, dimetil indica la presencia de dos grupos metil.
- Para escribir el nombre, se puede hacer por orden alfabético o por orden de complejidad. En ambos casos, primero se escribe(n) el (los) número(s) de la(s) posición(es) que ocupa(n) separado por comas. Luego se coloca un guión y el nombre del (los) sustituyente(s), se finaliza con el nombre de la cadena principal y el sufijo de la función.
- Si en la estructura se encuentra un grupo sustituyente ramificado, se toma aparte, se halla la cadena base, se numera el sustituyente y se escribe. Se encierra en paréntesis y se le asigna el número de su posición seguido de un paréntesis, p.ej., *7-(1,2-dimetilpentil)-5-etil-tetradecano*.

Ejemplos de aplicación⁴

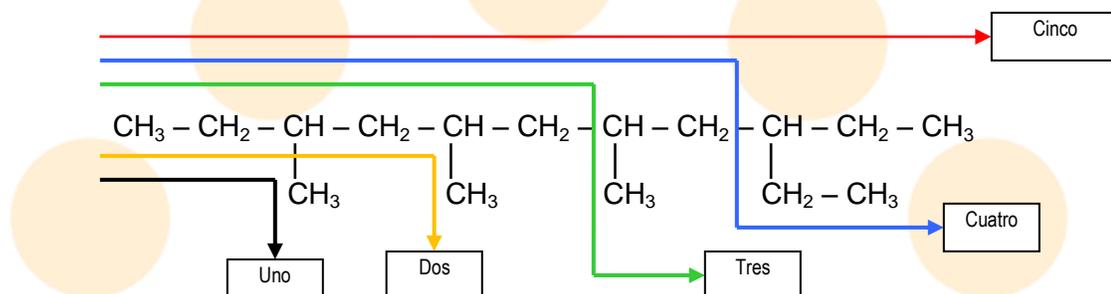
i) Nombre el compuesto orgánico de fórmula estructural:



⁴ Adaptados de: Guerrero, H. (2005). Módulo de química orgánica. Bogotá: UNAD.

1. Establecer la cadena base

Al numerar por diferentes lados la cadena carbonada se encuentran cinco formas de hacerlo, como se muestra a continuación:

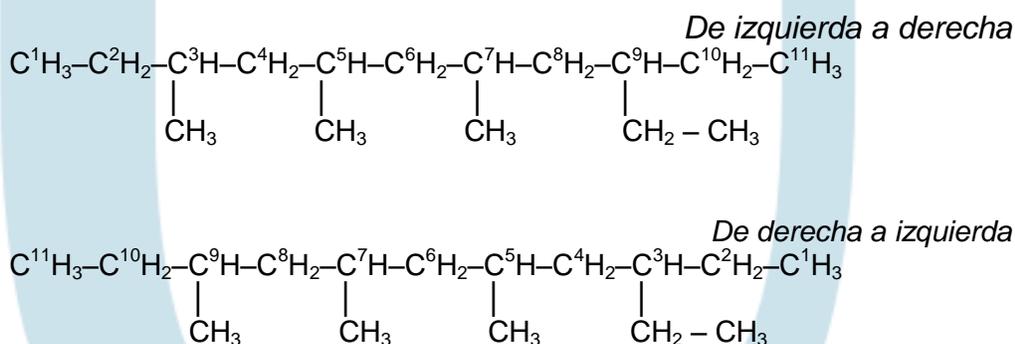


Siguiendo la dirección de cada una de las flechas, se encuentra que la cadena uno tiene cuatro carbonos, la cadena dos posee cinco carbonos, la cadena tres muestra ocho carbonos, la cadena cuatro dispone de diez carbonos y la cadena cinco presenta once carbonos.

Por tanto, la cadena cinco corresponde a la cadena más larga dando el prefijo del nombre al compuesto **undec**, como es un alcano (cadena únicamente con enlaces sencillos) su sufijo será **-ano**, el nombre es undecano.

2. Numeración de la cadena base y sustituyentes

En estos casos siempre existe la posibilidad de numerar la cadena dependiendo de la dirección que se tome. Para este caso se utilizan exponentes sobre los carbonos para numerarlos:

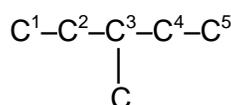


De la numeración realizada se deduce que la que se tomo de izquierda a derecha es la que designa el orden de los sustituyentes, ya que genera los menores números para estos.

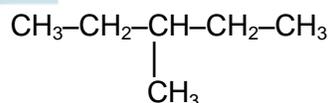
Ejemplo de aplicación

i) Escriba la fórmula estructural del 3-metil-pentano

El nombre final es **pent** prefijo lo que indica cinco carbonos, el sufijo **ano** sugiere a un alcano. Se dibuja y numera la cadena, luego se ubica el metilo sobre el carbono número tres, se tiene entonces:



Finalmente, se procede a saturar las valencias del carbono con hidrógenos, la estructura sería:



3.1.1.5 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los alcanos varían de acuerdo a la cantidad de átomos presentes y las interacciones que puedan generarse entre estos.

a. Punto de fusión

El punto de fusión de los alcanos alicíclicos varia de manera un tanto irregular al aumentar el tamaño, ya que la tendencia de los que tienen número par es presentar mayores puntos de fusión que los impares, *debido a que los primeros se organizan en capas aumentando la intensidad de las fuerzas de van der Waals y mostrando mejor estructura cristalina* (Guerrero, 2005, p38). Este comportamiento se pierde en moléculas más grandes y sigue una tendencia creciente. En los alcanos ramificados, mientras mayor sea la simetría y más compacta la molécula, más alto será el punto de fusión (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p120).

b. Punto de ebullición

Los puntos de ebullición siguen una tendencia particular, los primeros cuatro alcanos son gases, del C₅ al C₁₇ son líquidos, a partir del C₁₈ son sólidos. El punto de ebullición aumenta en la medida que crece el tamaño molecular, esto a su vez incrementa las fuerzas de atracción intermoleculares que se manifiestan en la necesidad de una mayor energía para producir el cambio de estado. Cuando

existen ramificaciones, el punto de ebullición disminuye al reducirse las fuerzas de atracción entre moléculas.

c. Solubilidad

Los alcanos son sustancias no polares, no iónicas, por lo tanto insolubles en agua, sólo se solubilizan en líquidos no polares como los solventes orgánicos.

d. Otras propiedades

La densidad de los alcanos es inferior a la del agua, las ramificaciones pueden aumentar o disminuir la densidad, por otro lado la viscosidad aumenta con la longitud de la cadena.

11.1.1.6 Propiedades químicas

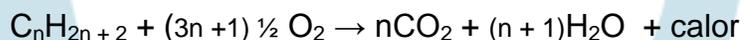
Los alcanos son pocos reactivos en condiciones ambientales no reaccionan con ácidos o bases, ni con agentes oxidantes o reductores fuertes.

En condiciones particulares (temperatura y presión controladas, y catalizadores) los alcanos pueden reaccionar. Las principales reacciones en estos casos son: la combustión, halogenación y nitración.

Las reacciones típicas de los alcanos son las de sustitución de un hidrógeno por otro grupo funcional; el mecanismo de reacción asociado es el de las reacciones de ruptura homolítica (reacciones de sustitución por radicales libres).

1. Combustión u oxidación

La combinación de los hidrocarburos con el oxígeno, en condiciones de un medio comburente produce dióxido de carbono, agua y energía (calor). Si la combustión se hace en una atmósfera pobre en oxígeno se forma monóxido de carbono y carbón (hollín), esto se denomina combustión incompleta. La fórmula general de una combustión completa es:



n, representa el número de átomos de carbono

Ejemplo:

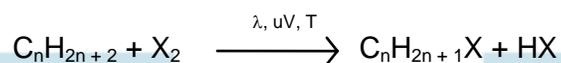


2. Halogenación

En la halogenación un átomo de hidrogeno o varios son sustituidos por un halógeno, esto conduce a obtener derivados halogenados. Para esto se hace reaccionar generalmente cloro o bromo como agentes halogenantes, *el flúor no se usa ya que puede conducir a explosiones, mientras que el yodo es inerte o poco reactivo* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p126).

La reacción requiere como condiciones luz solar (λ), radiación ultravioleta (uV) o altas temperaturas.

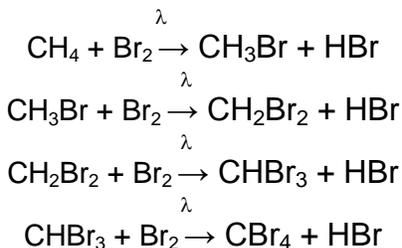
La reacción general de una halogenación (monohalogenación) es:



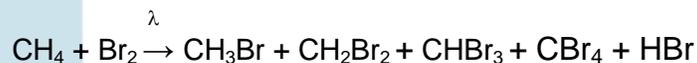
Donde, **X**, representa a un halógeno en estado gaseoso.

En esta reacción, siempre se obtiene una mezcla de derivados halogenados por lo que no se utiliza como método de síntesis de sus productos (halogenuros de alquilo).

Ejemplo:



La ecuación neta sería:

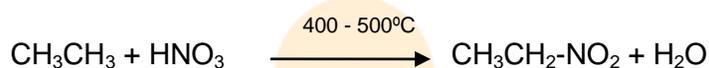


3. Nitración

En la nitración un átomo de hidrogeno o varios son sustituidos por grupos nitro (NO_2^-), formando una mezcla de nitrocompuestos. Como condiciones de reacción se requieren temperaturas altas entre 400 y 500 °C. Si el hidrocarburo es muy grande, se puede romper la cadena. La reacción general es:



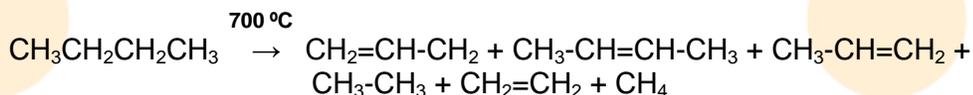
Ejemplo:



4. Pirolysis

Al someter a los alcanos a altas temperaturas en una atmosfera libre de oxigeno, la cadenas se rompen en fragmentos más pequeños. En la industria del petróleo este proceso se aplica para la obtención de gasolinas.

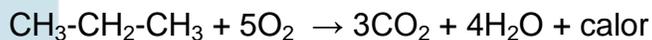
Ejemplo:



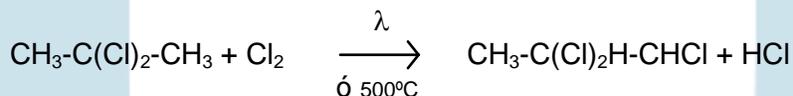
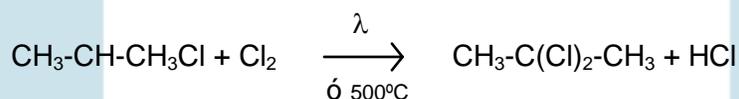
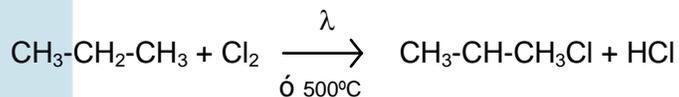
Compendio de reacciones de un alcano

Reacciones para el propano

1. Combustión

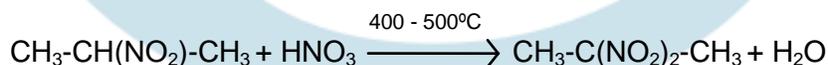
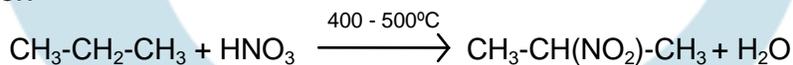


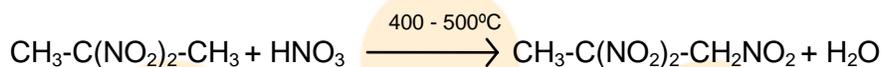
2. Halogenación



En la halogenación de alquenos, todos los productos están al final de la reacción como una mezcla de haluros de alquilo.

3. Nitración





Al igual que en la halogenación, en la nitración se produce una mezcla de nitrocompuestos, todos los productos están al final de la reacción.

11.1.2 Cicloalcanos

Los cicloalcanos pertenecen a la serie de compuestos alifáticos alicíclicos. La hibridación presente en sus carbonos es del tipo sp^3 , al igual que en los alcanos

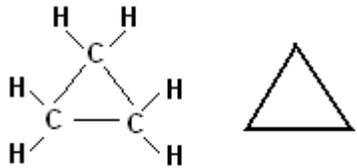
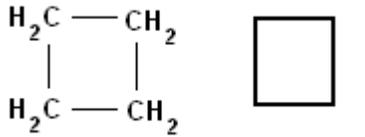
11.1.2.1 Formula general y estructura

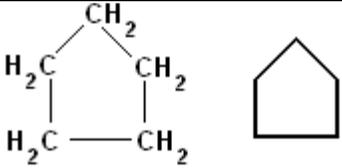
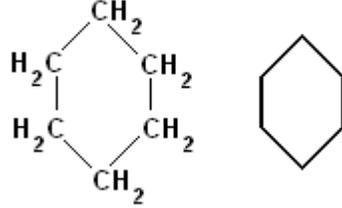
Los cicloalcanos forman estructuras cíclicas de enlace simple, por lo tanto presentan dos átomos de hidrogeno menos que los alcanos acíclicos correspondientes.

La formula general para los cicloalcanos es C_nH_{2n} , donde n es la cantidad de átomos de carbono presentes. Al igual que los alcanos, los cicloalcanos comprenden una serie homóloga de compuestos que se diferencian entre sí por el número de grupos CH_2 .

En la tabla 5, se presenta la formula general y estructura de los cuatro primeros cicloalcanos.

Tabla 5. Ejemplos de algunos cicloalcanos

Formula general	Representaciones estructurales
C_3H_6	
C_4H_8	

<i>Formula general</i>	<i>Representaciones estructurales</i>
C_5H_{10}	
C_6H_{12}	

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Las representaciones estructurales de la anterior tabla, aunque simples de asimilar, muestran orientaciones bidimensionales (es necesario tener en cuenta que las moléculas forman estructuras tridimensionales).

En este caso la disposición de cada carbono con hibridación sp^3 , debería adoptar una configuración tetraédrica, esta le da estabilidad energética a la molécula formada. Sin embargo, los dos primeros miembros de los cicloalcanos son altamente inestables al distorsionarse los ángulos de enlace de los carbonos por el cierre de la cadena carbonada.

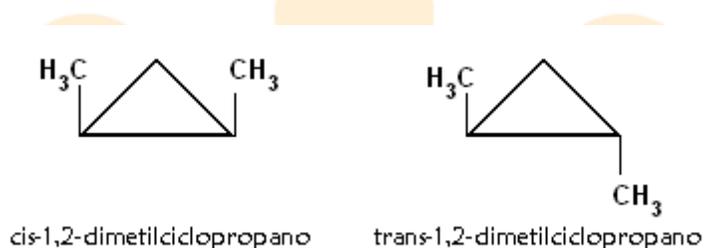
Los cicloalcanos de más de cinco carbonos no sufren este inconveniente, adoptando estructuras que se pliegan en el espacio, esto da la posibilidad de que se presenten ordenamientos geométricos llamados *conformeros* (figura 14).

11.1.2.2 Isomería

Los átomos unidos a un anillo no pueden girar libremente como lo harían en una cadena abierta. Esto ocasiona que los cicloalcanos presenten isomería geométrica (presencia de isómeros *cis* y *trans*). En la figura 23, se muestran los isómeros *cis* y *trans* del 1,2-dimetilciclopropano.

Para determinar el tipo de isómero geométrico en los cicloalcanos es necesario establecer un plano de referencia, que generalmente está señalado por los enlaces C-C de los átomos que los forman. Esto permite determinar las posiciones

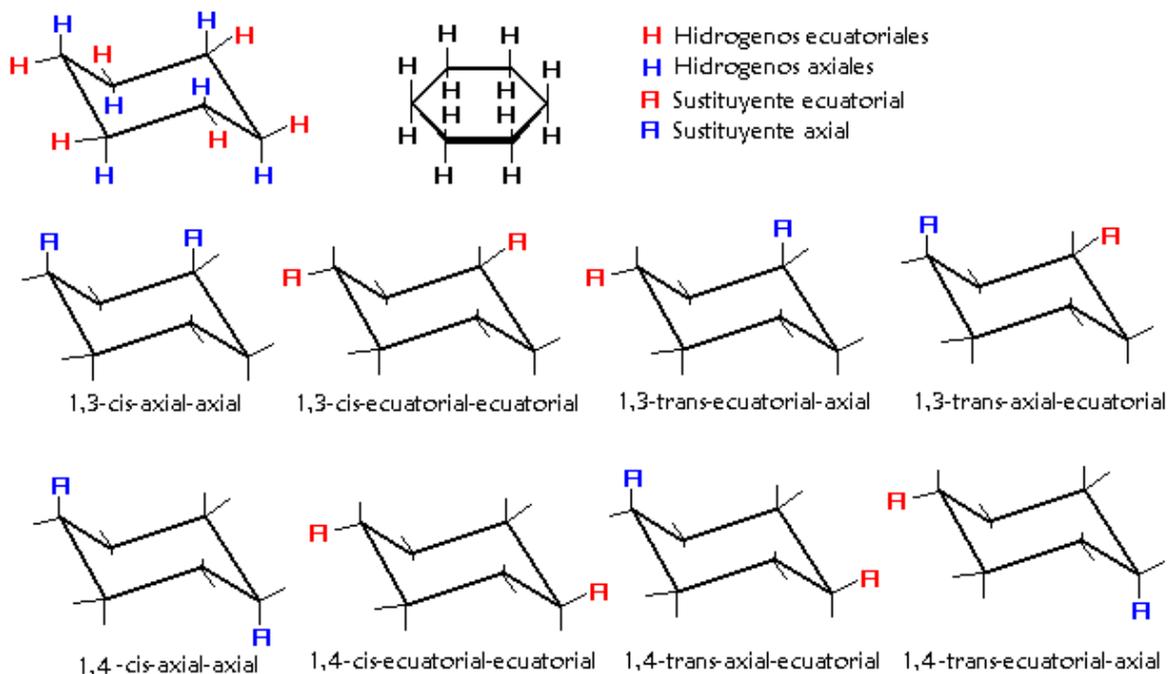
de los átomos o sustituyentes, encontrándose por encima o por debajo de una línea ecuatorial imaginaria, formada por el plano de referencia.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 23. Isómeros cis y trans del 1,2-dimetilciclopropano

La existencia de un plano de referencia también facilita la identificación de átomos o sustituyentes que queden perpendiculares respecto al plano, estos se denominaran axiales; los que queden sobre el plano se llamaran ecuatoriales. En la figura 24, se muestra un ejemplo que ilustra la presencia de hidrógenos ecuatoriales y axiales sobre una molécula de ciclohexano en conformación silla.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 24. Posiciones de los átomos de hidrogeno en una molécula de ciclohexano, e isómeros geométricos posibles.

11.1.2.3 Nomenclatura

El nombre IUPAC, de los cicloalcanos se forma anteponiendo el sufijo ciclo, al nombre del alcano de igual número de carbonos, p.ej., propano (alcano), ciclopropano (cicloalcano).

Para denominar los cicloalcanos se siguen en general las mismas reglas que para los alcanos (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995): los carbonos del anillo se numeran de manera continua de tal forma que los sustituyentes tengan los números más bajos posibles. Primero se mencionan los sustituyentes y luego el nombre del cicloalcano⁶, p.ej., 1,3-dietil-2-metilciclopentano.

11.1.2.4 Propiedades físicas y químicas

Los dos primeros cicloalcanos son gases, los cicloalcanos de cinco (C₅) a diez (C₁₀) carbonos son líquidos, los superiores a C₁₀ son sólidos. Los puntos de ebullición y fusión al igual que la densidad son algo mayores que los alcanos de igual número de carbonos. Son insolubles en agua.

En cuanto a reactividad química, los cicloalcanos reaccionan como los alcanos presentando los mismos tipos de reacciones.

Reacciones de apertura del anillo⁷

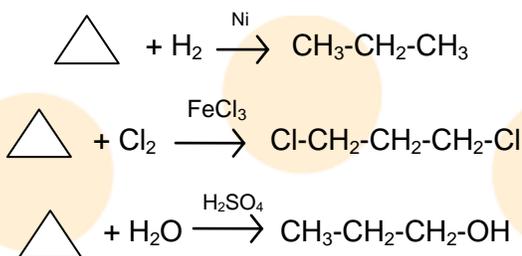
Debido a la inestabilidad de los anillos de tres y cuatro miembros por tensión de los ángulos de enlace, reaccionan con apertura del anillo para dar compuestos de cadena abierta.

Al tratar estos dos cicloalcanos con hidrógeno gaseoso y alta temperatura en presencia de níquel como catalizador se obtiene: propano o butano, o una mezcla isómeros de alquenos de la misma cantidad de átomos de carbono. El ciclopentano y el ciclohexano, no reaccionan bajo estas condiciones.

Las reacciones de apertura del anillo del ciclopropano se ilustran a continuación (Guerrero, 2005):

⁶ En el caso de que un cicloalcano aparezca unido a una cadena carbonada también puede considerarse como un sustituyente, en tal caso se agrega la terminación *-il*, en lugar de *-ano* en el nombre del cicloalcano.

⁷ Adaptado de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p144)



(Guerrero, 2005)

LECCIÓN 12: ALQUENOS

12.1 Alquenos

Los alquenos son hidrocarburos que tienen en su estructura dobles enlaces carbono – carbono, también reciben el nombre de olefinas o hidrocarburos insaturados.

Los átomos de carbono que forman los dobles enlaces presentan hibridación sp^2 , lo cual les confiere una estructura espacial trigonal, con ángulos de 120° para los enlaces sigma y de 90° perpendiculares al plano trigonal para los electrones pi, que forman el enlace del mismo nombre.

12.1.1 Fórmula general

La fórmula general que describe a los alquenos es C_nH_{2n} , diferenciándose de los alcanos en dos átomos de hidrógeno menos, de allí el nombre de insaturados, ya que todas las valencias de los átomos de carbono no están cubiertas por átomos de hidrógeno.

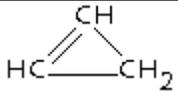
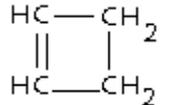
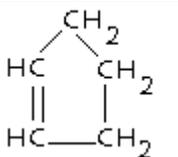
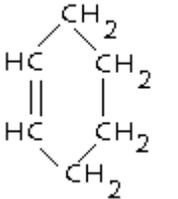
Los cicloalquenos tienen como fórmula general C_nH_{2n-2} . Alquenos y cicloalquenos forman series homólogas, que se diferencian en la cantidad de grupos $-CH_2-$ presentes. En la tabla 6, se presentan ejemplos de alquenos y cicloalquenos

12.1.2 Estructura e isomería

Los alquenos se caracterizan por la presencia de dobles enlaces entre los átomos de carbono.

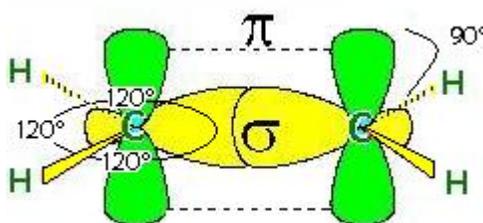
Para la formación de un doble enlace, dos átomos de carbono se deben encontrar en hibridación sp^2 , esto permite que se formen 3 enlaces sigma gracias a los orbitales hibridados sp^2 y 1 enlace pi por los electrones 2p desapareados.

Tabla 6. Formulas moleculares para algunos alquenos y cicloalquenos

Alqueno		Cicloalqueno	
<i>Formula estructural</i>	<i>Formula condensada</i>	<i>Formula estructural</i>	<i>Formula condensada</i>
$H_2C=CH_2$	C_2H_4		C_3H_4
$H_2C=CH-CH_3$	C_3H_6		C_4H_6
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	C_4H_8		C_5H_8
$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{10}		C_6H_{10}

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

En la figura 25 se muestran los ángulos entre los enlaces sigma (120°), y el ángulo del enlace pi (90°) (con respecto al plano formado por los enlaces sigma).



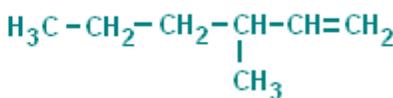
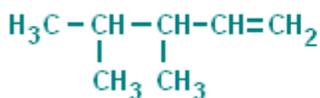
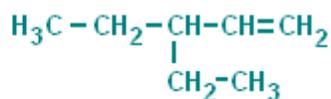
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 25. Molécula de eteno, los orbitales híbridos sp^2 (amarillos), se combinan para formar orbitales moleculares sigma (enlace sigma), los orbitales puros 2p (en verde) se unen formando un orbital molecular pi (enlace pi). Un enlace sigma y uno pi dan como resultado un enlace doble.

Los alquenos presentan isomería de posición, de cadena y geométrica, esta última ocasionada por el impedimento de rotación que tienen los dobles enlaces.

A continuación se presentan algunos ejemplos de isomería de los alquenos:

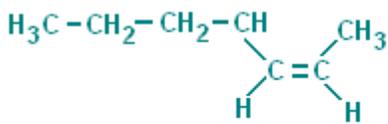
Isómeros de cadena de la fórmula condensada C_7H_{14}



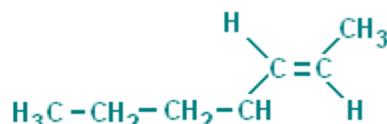
Isómeros de posición de la fórmula condensada C_7H_{14}



Algunos isómeros geométricos de la fórmula condensada C_7H_{14}



Isomero cis



Isomero trans

12.1.3 Nomenclatura

En el sistema común de nomenclatura los alquenos se nombran teniendo en cuenta la cantidad de carbonos de la cadena (para esto se tienen presentes los prefijos de la tabla 4). Así, los alquenos de cadena continua se nombran de la misma manera que los alcanos de la misma cantidad de carbonos cambiando la terminación **-ano**, por **-ileno**. En el sistema IUPAC, la terminación **-ano**, se cambia por **eno**.

Al igual que en el caso de los alcanos, para nombrar un alqueno en el sistema IUPAC, es necesario considerar algunas *reglas*, adicionales a las ya consideradas para los alquenos:

- La cadena base que dará el nombre al alqueno, será aquella cadena continua (de átomos de carbono) más larga que *contenga dobles enlaces*.
- La cadena base se numerará de tal manera que los átomos de carbono del doble enlace tengan los números más bajos posibles. La numeración debe incluir ambos *átomos del doble enlace*.
- Para indicar la presencia de un doble enlace, se cambia la terminación ano de los alcanos con el mismo número de átomos de carbono por la terminación *eno*.
- La posición del doble enlace se indica mediante un número (que debe ser el menor posible al numerar la cadena). Este número se coloca antes del prefijo o nombre de la cadena base.
- Si la molécula contiene más de un doble enlace, el número de éstos se indica sustituyendo la terminación **eno** del nombre por *adieno*, *atrieno*, *atetrieno*, etc., según sean dos, tres cuatro, etc., los dobles enlaces. Las posiciones de cada doble enlace se indican mediante el número que corresponda a los carbonos de cada doble enlace más próximos al principio de la cadena (aquellos con numeración más baja).
- Los sustituyentes se denominan mediante su nombre y un número, en la misma forma que en el caso de los alcanos. Cada sustituyente deberá indicarse mediante su nombre y un número separados con guiones.
- Para diferenciar los isómeros geométricos, se antepone al nombre del compuesto las palabras *cis* o *trans*.

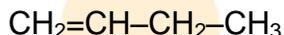
Nomenclatura de grupos alquenos

A continuación se presentan algunos grupos alquenos comunes y sus nombres comunes:

$-\text{CH}_2-$	(Metileno)
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	(Etileno o vinilo)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	(Alilo)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	(Propenilo)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	(Crotilo)

Ejemplos de aplicación

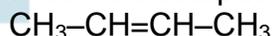
i) Nombre el siguiente compuesto:



Al tratarse de una cadena de 4 carbonos, su prefijo será **but**, ya que presenta dobles enlaces se infiere que es un alqueno, por lo tanto su terminación será **eno**, el nombre hallado es buteno.

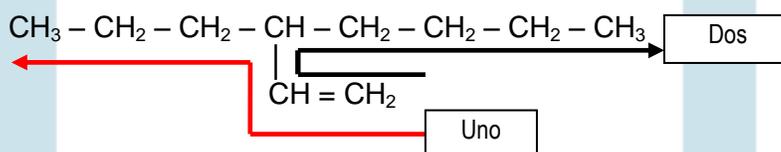
Ahora hay que indicar la posición del doble enlace, para esto se busca el menor número posible, si se numeran los carbonos de izquierda a derecha se logra este hecho, por lo tanto el nombre para el compuesto sería: **1-buteno**.

Análogamente para el caso de este compuesto:



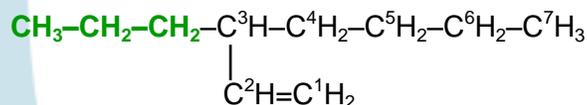
Su nombre sería: **2-buteno**

ii) Nombre el siguiente compuesto (Guerrero, 2005):



Se establece la cadena base. Existen dos formas de numerar la cadena (estas se indican con dos flechas uno y dos). De acuerdo a esto la cadena más larga sería la mostrada por la flecha dos.

A continuación se numera la cadena, buscando que el doble enlace tenga el número más bajo (los carbonos en este caso se numeran con superíndices)



Se halla que la cadena base tiene siete carbonos, el nombre sería: hepteno. Al observar la molécula se puede ver que sobre el carbono 3, queda un sustituyente, una cadena de 3 carbonos, así el nombre del compuesto sería: 3-**propil**-hepteno.

12.1.4 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los alquenos son muy similares a las de los hidrocarburos saturados correspondientes (Noller, 1968, p66). A temperatura ambiente, los alquenos lineales de hasta cuatro átomos de carbono (C_4) son gases; los de cinco a diecisiete son líquidos, los de más de dieciocho son sólidos.

En cuanto a sus puntos de fusión y ebullición, estos aumentan con el incremento en la masa molecular (aumento de la cadena carbonada).

Al igual que los alcanos, los alquenos son insolubles en agua. Sin embargo la presencia de dobles enlaces disminuye un poco este fenómeno por el carácter ligeramente polar que este tiene. Los alcanos son solubles en solventes orgánicos como alcanos líquidos, tetracloruro de carbono, éter etílico y otros.

Al comparar las propiedades físicas de isómeros geométricos de alquenos, se encuentra que los isómeros *cis* tienen mayor punto de ebullición al ser más polares y presentar mejores atracciones intermoleculares que los isómeros *trans*, a pesar de esto, éstos últimos tienen mayor punto de fusión al tener mayor simetría, por ejemplo, el *cis*-2-butano hierve a $4^{\circ}C$, mientras que el *trans*-2-butano lo hace a $-106^{\circ}C$ (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p168 – tomo I).

12.1.5 Propiedades químicas

El doble enlace presente en los alquenos condiciona la reactividad de estas sustancias. Los dobles enlaces se caracterizan por tener principalmente reacciones de adición y oxidación.

Las primeras permiten la reacción de los compuestos con ácidos y bases (sustancias electrofílicas) mientras que las segundas favorecen las reacciones con agentes oxidantes o reductores.

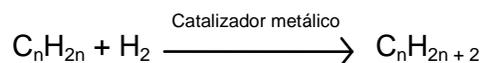
a. Reacciones de adición

De acuerdo a la especie química que se adicione al doble enlace, la adición será simétrica o asimétrica. Las reacciones de adición simétrica son aquellas provocadas por reactivos simétricos es decir que se fraccionan homolíticamente. Por el contrario, la adición asimétrica es provocada por reactivos asimétricos que se fraccionan heterolíticamente.

Reacciones de adición simétrica

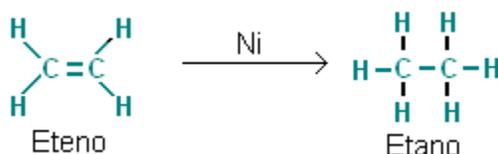
1. Hidrogenación

Corresponde a la adición de hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador metálico como el níquel, platino o paladio, al doble enlace. El producto es un hidrocarburo saturado. La reacción general es:



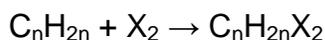
Por medio de esta reacción se obtienen alcanos a partir de alquenos

Ejemplo:



2. Halogenación

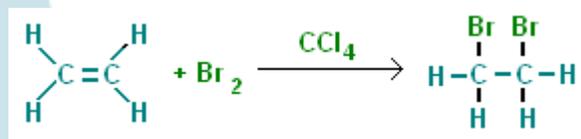
Es la adición simétrica de una molécula de cloro y bromo, al doble enlace para formar dihalogenuros. El flúor reacciona explosivamente por lo que es necesario realizar otras reacciones para obtener derivados difluorados, *el yodo produce derivados diyodados que son inestables* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995). La reacción general es:



Donde, X_2 corresponde a Br_2 ó Cl_2

La decoloración ocurrida en la prueba cualitativa de laboratorio para detectar compuestos insaturados (*solución de bromo en tetracloruro de carbono*) Es un ejemplo de este tipo de reacción.

Ejemplo:



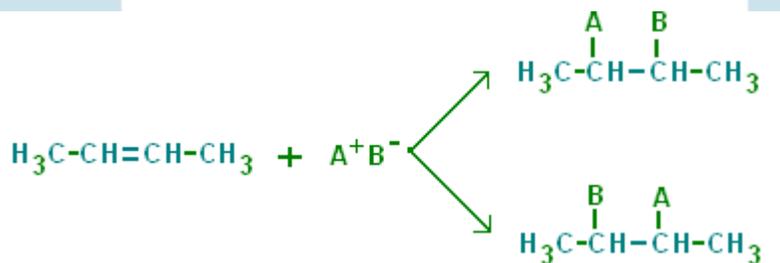
Reacciones de adición asimétrica

Un reactivo asimétrico es aquel que se fracciona heterolíticamente, esto implica la formación de una fracción positiva (catión) y una negativa (anión), p.ej., HBr, HCl, HCN.

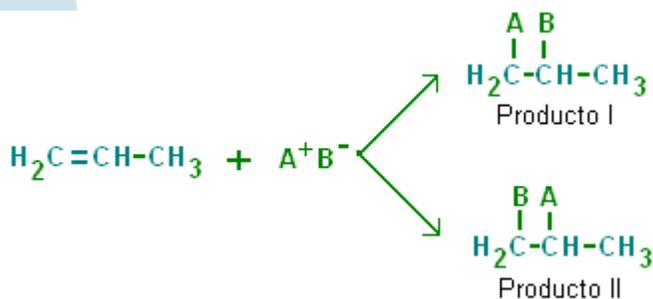
En estas reacciones, cuando el doble enlace se rompe el catión se une a uno de los carbonos, mientras el anión se dirige al otro átomo de carbono del doble enlace.

Cuando se adiciona un reactivo asimétrico a un alqueno es necesario establecer igualmente la simetría de la molécula, así cuando se agrega un reactivo asimétrico a una molécula simétrica se genera un solo producto. Sin embargo, en caso de agregar el reactivo asimétrico a una molécula asimétrica se pueden generar dos productos diferentes (Rodríguez Pérez, 2004).

A continuación se presenta un ejemplo de una adición asimétrica a un alqueno simétrico (formación de un solo producto).



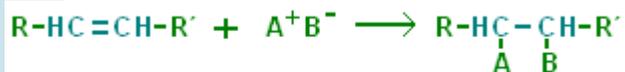
En la siguiente reacción se muestra una adición asimétrica a un alqueno asimétrico (formación posible de dos productos).



En estas reacciones aunque se pueden dar los dos productos siempre predomina uno, el producto que predomina se predice de acuerdo a una norma denominada **Regla de Markovnikov**, cuando un reactivo iónico asimétrico, se adiciona a un doble enlace asimétrico, la parte electrofílica del reactivo se adiciona al átomo de carbono más hidrogenizado, la parte nucleofílica se adiciona al otro átomo de carbono (Potatov & Tatarinchik, 1979, p88).

Así, en el ejemplo anterior el producto que predominaría sería el primero.

Ejemplos de reacciones asimétricas comprenden la incorporación de moléculas como los halogenuros de hidrógeno, agua, ácido sulfúrico y ácidos hipohalogenados, presentando la siguiente reacción general:



Donde, $\text{A}^+ \text{B}^-$, pueden ser según corresponda las siguientes especies: $(\text{H}^+ \text{X}^-)$, $(\text{H}^+ \text{OH}^-)$, $(\text{H}^+ \text{HSO}_4^-)$, $(\text{H}^+ \text{XO}^-)$, $(\text{X}^+ \text{OH}^-)$, X= Halógenos

Los productos de la reacción con halogenuros de hidrogeno, son halogenuros de alquilo estos se sintetizan por este método.

Los productos de la reacción con ácido sulfúrico, son sulfatos ácidos de alquilo, si se continua con la reacción en presencia de agua y altas temperaturas se regenera ácido sulfúrico y se obtiene un alcohol. Muchos alcoholes se obtienen por este método.

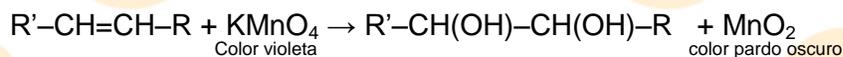
Los productos de la reacción con ácidos hipohalogenados, son denominados halohidrinas.

b. Reacciones de oxidación

Los alquenos son muy susceptibles a agentes oxidantes como el permanganato de Potasio (KMnO_4), bicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y el Ozono (O_3), como lo afirma, De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga (1995, p177)

1. Oxidación con Permanganato de potasio

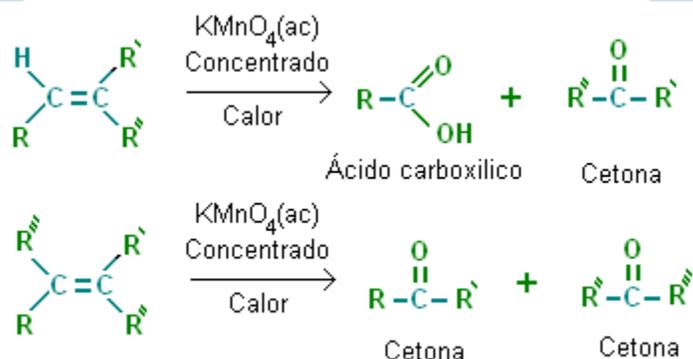
Las condiciones de reacción son: solución diluida de permanganato de potasio, temperatura ambiente. Los productos de reacción son alcoholes denominados glicoles (alcoholes que presentan grupos hidroxilos continuos). La reacción general es:



En esta reacción se basa una prueba de laboratorio, **la prueba de Bayer**, empleada para identificar compuestos insaturados. En esta el color del permanganato desaparece por la formación de un precipitado de color pardo oscuro (bióxido de manganeso) producto de la reducción del permanganato de potasio. *La prueba no es exclusiva para determinar insaturaciones, ya que también da positiva para compuestos fácilmente oxidables (p178).*

Cuando las condiciones de reacción cambian se pueden obtener otros productos. Al usar una solución concentrada de KMnO_4 en caliente, con un alqueno, se rompe el doble enlace y los carbonos se oxidan a grupos carbonilos (C=O), mientras que los hidrógenos se oxidan a grupos hidroxilos (OH^-) formándose ácidos o cetonas (estos productos dependerán del tipo de alqueno que se use en la reacción).

A continuación se muestran ejemplos de posibles productos de reacción:

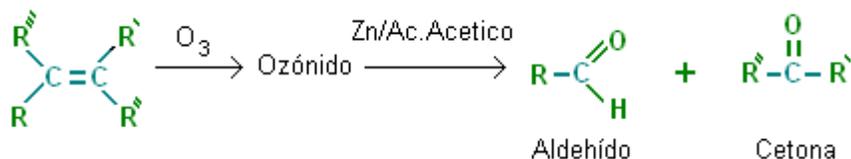


A partir de los productos de reacción en este caso es posible determinar la estructura del alcano que se usó como reactivo.

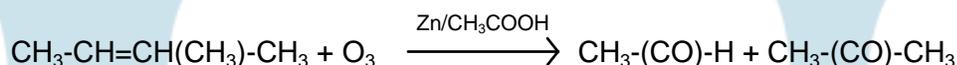
2. Ozonólisis

El ozono O_3 , es un agente oxidante, en presencia de un alqueno produce un producto intermedio ozónido, que a su vez en contacto con un catalizador (zinc en ácido acético), forma un aldehído y/o cetona (esto de acuerdo al tipo de alcano).

La reacción general es:



Ejemplo:



c. Polimerización

En ciertas condiciones y en presencia de catalizadores, los alquenos de baja masa molecular, pueden reaccionar con moléculas del mismo tipo o similares para formar grandes moléculas (macromoléculas) denominadas polímeros, son ejemplos de polímeros los plásticos usados ampliamente en la industria y la vida cotidiana.

Un ejemplo de este proceso es la polimerización del etileno para obtener polietileno:

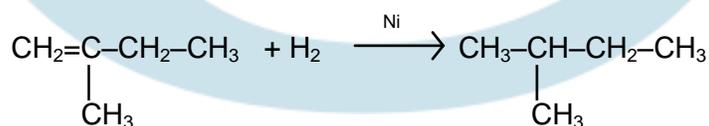


Compendio de reacciones de un alqueno

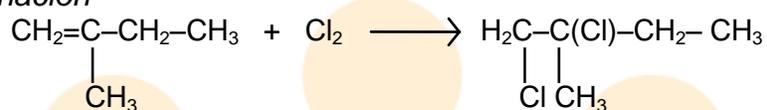
Reacciones para el 2-metil-1-butano

a. Reacciones de adición simétrica

1. Hidrogenación

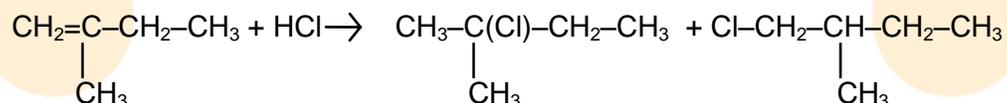


2. Halogenación

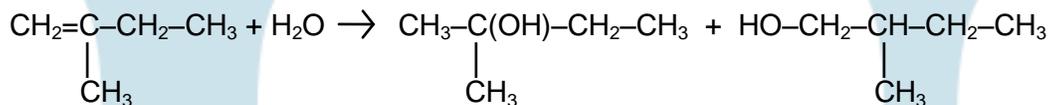


b. Reacciones de adición asimétrica

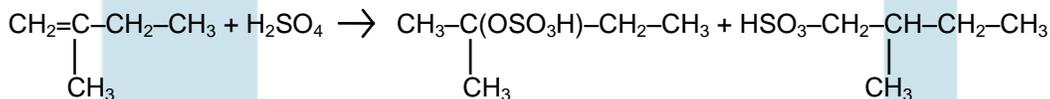
1. Con un halogenuro de hidrógeno



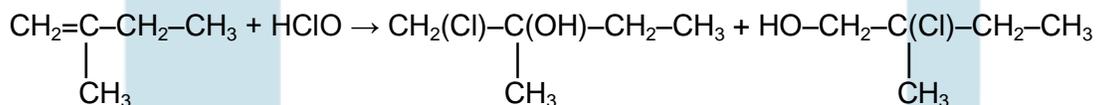
2. Con agua



3. Con ácido Sulfúrico

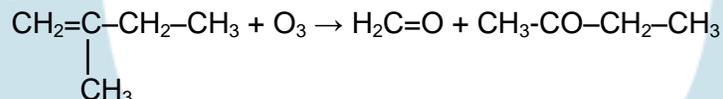


4. Con un ácido hipohalogenado (ácido hipocloroso)

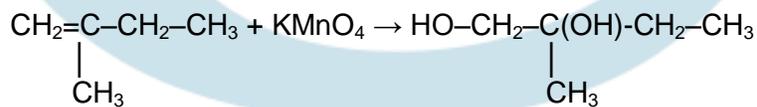


c. Reacciones de oxidación

1. Ozonólisis



2. Oxidación con permanganato de potasio diluido

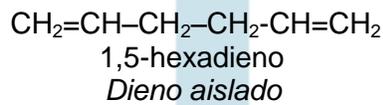
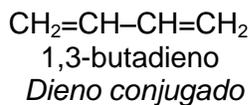
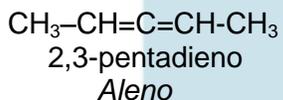


12.2 Dienos

Son alquenos que tienen en su molécula dos dobles enlaces carbono – carbono. Se nombran siguiendo el sistema IUPAC al igual que los alquenos, su diferencia radica en que se cambia la terminación **-eno** por **-diene**. Las posiciones donde se encuentran, los dobles enlaces se señalan con números.

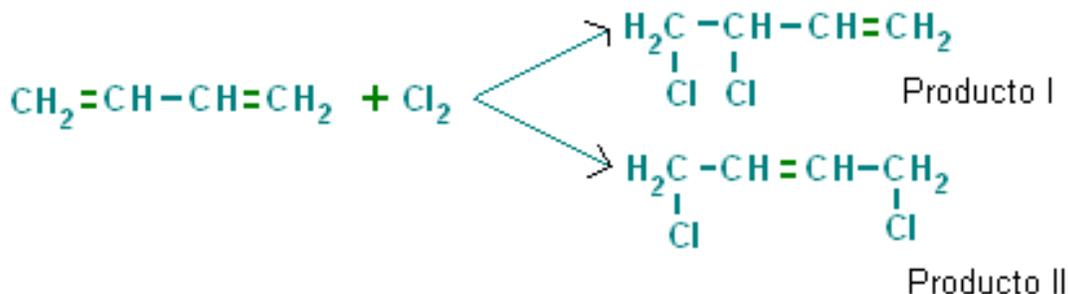
De acuerdo a la posición de los dobles enlaces se subdividen en varias clases. Aquellos que alternan los dobles enlaces con un enlace sencillo se denominan **dienos conjugados**, cuando los dobles enlaces se encuentran separados por varias uniones sencillas se les llama **dienos aislados**, finalmente cuando los dobles enlaces se encuentran seguidos o acumulados se nombran como **alenos** o **dienos acumulados**.

A continuación se presentan ejemplos de los tipos de dienios:



Las propiedades químicas de los dienios dependen del arreglo de sus dobles enlaces; las uniones dobles aisladas tienen poca influencia entre sí manifestando comportamientos independientes, mientras que los dienios conjugados son más estables, tienen una reacción de adición tipo 1,4 la cual favorece la adición por radicales libres y la formación de productos estabilizados por resonancia de los dobles enlaces (Guerrero, 2005, p50).

Ejemplo:



En esta reacción el producto II se obtiene en mayor cantidad, al favorecerse la adición en posiciones 1,4.

LECCIÓN 13: ALQUINOS

13.1 Alquinos

Los alquinos forman una serie homóloga de hidrocarburos en las que se presentan triples enlaces. También se les conoce como acetilenos.

13.1.1 Formula general y estructura

La formula general que describe a los alquinos es C_nH_{2n-2} . Un alquino tiene cuatro hidrógenos menos que un alcano. Al igual que los otros hidrocarburos los alquinos forman una serie homóloga que varía en la cantidad de grupos $-CH_2-$, enlazados. En la tabla 7 se muestran ejemplos de algunos alquinos.

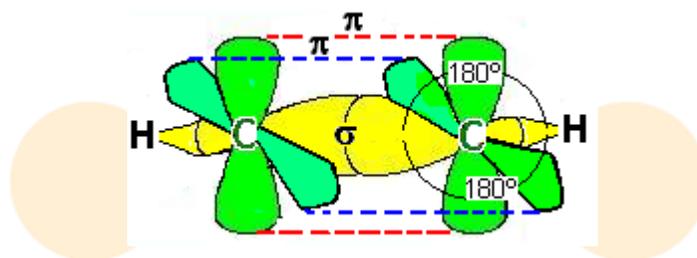
Tabla 7. Formulas moleculares para algunos alquinos

Alquino		Alquino	
Formula estructural	Formula condensada	Formula estructural	Formula condensada
$HC\equiv CH$	C_2H_2	$HC\equiv C-(CH_2)_4-CH_3$	C_7H_{12}
$HC\equiv C-CH_3$	C_3H_4	$HC\equiv C-(CH_2)_5-CH_3$	C_8H_{14}
$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	C_4H_6	$HC\equiv C-(CH_2)_6-CH_3$	C_9H_{16}
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_8	$HC\equiv C-(CH_2)_7-CH_3$	$C_{10}H_{18}$

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Los alquinos son hidrocarburos que están constituidos por enlaces triples carbono – carbono ($C\equiv C$). Los átomos de carbono que hacen parte del enlace presentan hibridación sp , lo cual provoca un arreglo espacial de 180° entre los enlaces sigma. Los electrones $2p$ puros se orientan a 90° en relación al plano de los enlaces sigma, a diferencia de los alquenos en los alquinos hay dos electrones $2p$ libres lo que les da la posibilidad de formar dos enlaces pi. En la figura 26 se muestra la representación de un triple enlace.

Al poseer enlaces triples, los alquinos no presentan isomería geométrica (por la linealidad que muestra la molécula).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 26. Molécula de etino, los orbitales híbridos sp (amarillos), se combinan para formar orbitales moleculares sigma (enlace sigma), los orbitales puros $2p$ (en verde) se unen formando dos orbitales moleculares pi (enlaces pi). Un enlace sigma y dos pi dan como resultado un enlace triple.

13.1.2 Nomenclatura

En el sistema común de nomenclatura los alquinos se nombran como derivados del primer miembro de la serie el etino, denominado como acetileno, la tabla 8 muestra algunos ejemplos.

Tabla 8. Nombres comunes de algunos alquinos

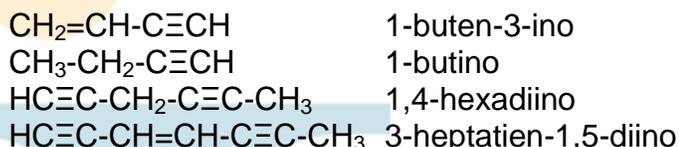
Estructura	Nombre común	Estructura	Nombre común
$H-C\equiv C-H$	Acetileno	$CH_3-C\equiv C-H$	Metilacetileno
$CH_3-CH_2-C\equiv C-H$	Etilacetileno	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	Dimetilacetileno
$\begin{array}{c} CH_3-CH-C\equiv C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Metilisopropilacetileno	$\begin{array}{c} CH_2-CH-C\equiv C-H \\ \\ CH_3 \end{array}$	Isopropilacetileno
$\begin{array}{c} CH_3-CH-C\equiv C-CH-CH_3 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	Diisopropilacetileno	$\begin{array}{c} CH_2-CH-C\equiv C-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \\ CH_3 \end{array}$	Ciclohexilisopropil acetileno

(Guerrero, 2005, p47)

Para nombrar un alquino según el sistema IUPAC, se mantienen las mismas reglas que para alcanos y alquenos:

- Se nombran igual que los hidrocarburos saturados correspondientes pero la terminación *-ano* se cambia por *-ino*.

- Las posiciones de los triples enlaces se señalan mediante números.
- Cuando existen varios triples enlaces en la misma cadena, se anteponen los prefijos **di**, **tri**, **tetra**, etc., a la terminación **-ino** para indicar el número de ellos.
- Si en la cadena base existen tanto dobles como triples enlaces, la terminación pasa a ser **-enino**. Cuando se numera un compuesto de este tipo obteniéndose los mismos números para el enlace doble y triple, la prioridad del número más bajo se le da al doble enlace, por ejemplo:



13.1.3 Propiedades físicas

Los alquinos mantienen la misma tendencia de alcanos y alquenos en sus puntos de ebullición, fusión y densidad, aunque con valores algo mayores. Se disuelven en solventes orgánicos poco o nada polares y son insolubles en agua.

13.1.4 Propiedades químicas

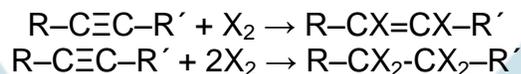
Las reacciones químicas típicas de los alquinos son: las de adición orientadas al enlace triple, reacciones de oxidación y de sustitución de hidrógeno.

a. Reacciones de adición

Al igual que los alquenos, los alquinos producen reacciones de adición al triple enlace, utilizando hidrógeno, halógenos, agua y/o halogenuros de hidrógeno.

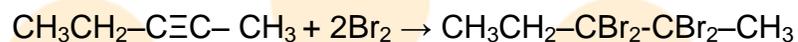
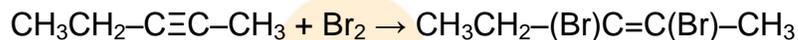
1. Halogenación

Los alquinos adicionan cloro o bromo para dar derivados di o tetrahalogenados de acuerdo a las condiciones de reacción. Las reacciones generales son:



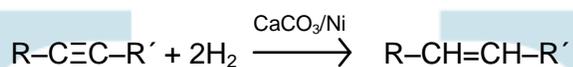
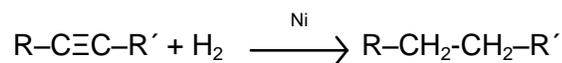
Donde X y X₂, pueden representar respectivamente Br, Cl y Br₂, Cl₂

Ejemplo:

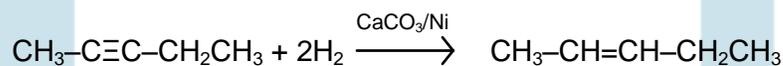
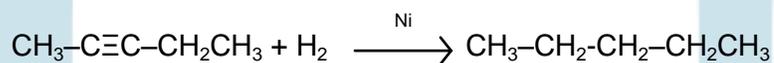


2. Hidrogenación

Los alquinos adicionan hidrogeno en presencia de un catalizador metálico, para dar alcanos. Si en la reacción se utiliza un catalizador (CaCO_3 /Ni Quinoleína), se producen alquenos.

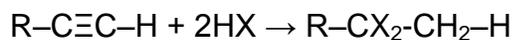
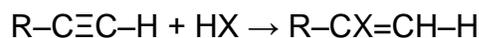


Ejemplo:



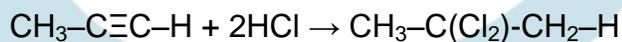
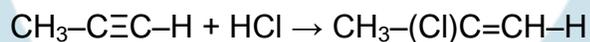
3. Hidrohalogenación

Los halogenuros de hidrogeno (HCl, HBr, HI) pueden adicionarse a los alquilos para producir halogenuros alquílicos (mono o dihalogenados). Las reacciones generales son:



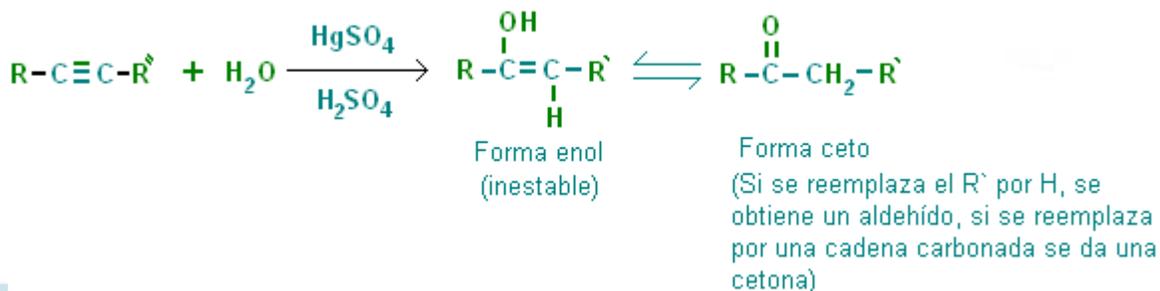
Donde X, pueden representar HBr, HCl y HI

Ejemplo:



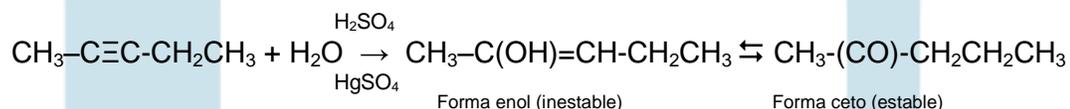
4. Hidratación

Los alquinos adicionan agua para producir enoles que derivan en aldehídos o cetonas (por medio de una reacción de este tipo se obtiene industrialmente acetaldehído).



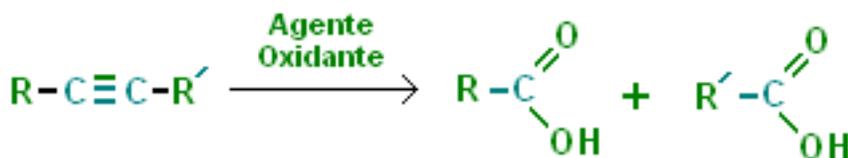
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Ejemplo:



b. Reacciones de oxidación

Los alquinos, reaccionan con agentes oxidantes gracias al triple enlace. Los productos de reacción serán una mezcla de ácidos carboxílicos. La reacción general es:



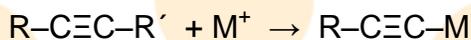
Ejemplo:



c. Reacciones por sustitución de hidrógenos

Los hidrógenos unidos a un átomo de carbono con hibridación sp, pueden desprenderse de una molécula (estos hidrógenos se conocen como: hidrógenos

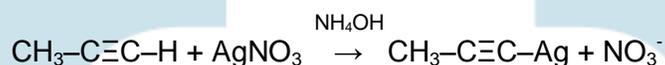
ácidos). Gracias a esta propiedad los alquinos pueden reaccionar con sales metálicas para producir un acetiluro metálico. La reacción general es la siguiente:



Donde M^+ , es un ión metálico, generalmente proveniente de una sal.

La reacción del nitrato de plata en medio amoniacal, produce un precipitado blanco en presencia de un alquino terminal, este hecho es utilizado para identificar cualitativamente a los alquinos terminales.

Ejemplo:

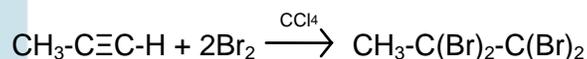


Compendio de reacciones de un alquino

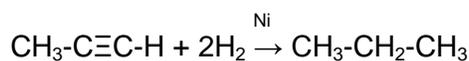
Reacciones para el propino

a. Reacciones de Adición

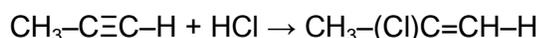
1. Halogenación



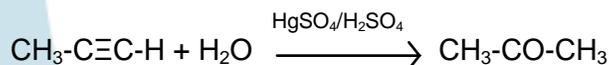
2. Hidrogenación



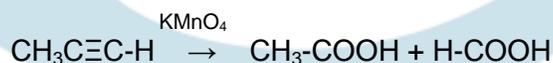
3. Hidrohalogenación



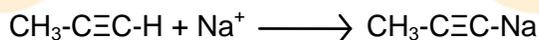
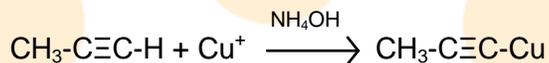
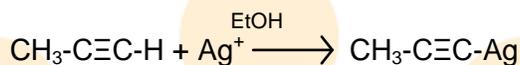
4. Hidratación



b. Reacciones de oxidación



c. Sustitución de hidrógeno



LECCIÓN 14: HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

14.1 Hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son sustancias que tienen estructura cíclica resonante conjugada. Su denominación de aromáticos procede de la propiedad de la mayoría de estas de poseer olores fuertes.

El miembro más simple de la serie es el benceno que tiene fórmula condensada C_6H_6 , los hidrocarburos aromáticos cumplen con la regla de Hückel ($4n + 2 =$ electrones π , en donde n es un número entero), la cual sirve para predecir la aromaticidad de los mismos.

Los compuestos aromáticos se subdividen en dos grupos: los carbocíclicos (aquellos en donde el anillo se encuentra únicamente formado por átomos de carbono) y los heterocíclicos (en donde en el anillo hay otros átomos diferentes al carbono, como nitrógeno, oxígeno o azufre, estos se denominan heteroátomos).

Los heteroátomos en los anillos, operan de forma similar a como lo haría un átomo de carbono en hibridación sp^2 , ya que tienen pares de electrones desapareados que favorecen los efectos de resonancia.

Muchos compuestos aromáticos se obtienen como derivados del alquitrán de hulla y son ampliamente utilizados en la industria, así mismo numerosos compuestos de importancia bioquímica son aromáticos: las vitaminas K y B, las bases nitrogenadas (p.ej., adenina, tirosina), entre otras.

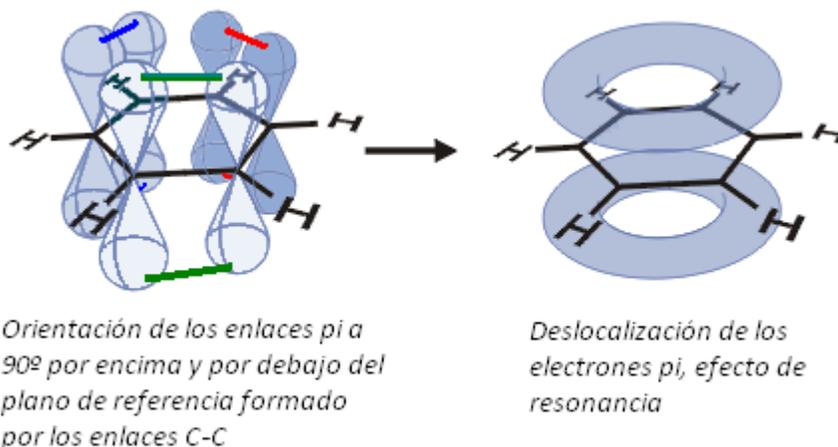
14.1.1 Fórmula general, estructura (concepto de aromaticidad)

Los compuestos aromáticos son sustancias cuyas fórmulas moleculares comprenden un alto grado de insaturación, no presentan reacciones de adición electrofílica como lo hacen los alquenos y alquinos sino sustituciones electrofílicas (Guerrero, 2005, p53).

El carácter aromático de este tipo de compuestos se relaciona con la susceptibilidad de estas sustancias por las reacciones de sustitución iónica o electrofílica, *el carácter aromático resulta de un orbital deslocalizado circular que contiene seis electrones. Si una sustancia cualquiera tiene un orbital molecular deslocalizado, es más estable que una similar, con electrones localizados* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p239 – tomo I), esto explica la estabilidad de las moléculas aromáticas como el benceno.

Las estructuras de los hidrocarburos aromáticos son planas, con nubes de electrones pi, perpendiculares al plano de los enlaces C-C (por encima y por debajo) y mutuamente paralelos, figura 27.

Las uniones entre los átomos de carbono están condicionadas por la hibridación que presentan sp^2 , siendo los ángulos de enlace de 120°



Adaptado y recuperado de: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ec/Benzene-orbitals3.png> (Junio, 2009)

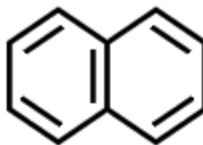
Figura 27. Ejemplo de deslocalización de electrones pi en los aromáticos. Estructura del benceno

Una sustancia se considera aromática si cumple con ciertos criterios: debe ser cíclica, plana, cada uno de los átomos del anillo o anillos deben contener un orbital p perpendicular al plano de estos y se debe cumplir la regla Hückel.

En 1931, el químico alemán Erich Hückel propuso que para que una sustancia fuera aromática debería tener $4n + 2 = \text{electrones pi } (e^- \pi)$, (Fessender & Fessender, 1983, p474), donde n es un número entero. En la figura 28 se presentan ejemplos de compuestos aromáticos y no aromáticos.



Benceno
 $n = 1$
 $e^- \pi = 6$
Aromático



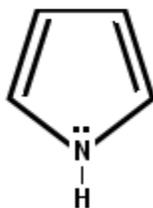
Naftaleno
 $n = 2$
 $e^- \pi = 10$
Aromático



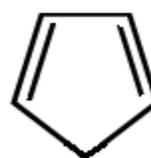
Ciclobutadieno
 $n = 0,5$
 $e^- \pi = 4$
No aromático



Ciclooctatetraeno
 $n = 1,5$
 $e^- \pi = 8$
No aromático



Pirrol
 $n = 1$
 $e^- \pi = 6$
Aromático



1,3-ciclopentadieno
 $n = 0,5$
 $e^- \pi = 4$
No aromático

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 28. Ejemplos de compuestos aromáticos y no aromáticos

Observando las fórmulas estructurales de la figura 28, se puede determinar si estas son o no aromáticas, p.ej., el benceno tiene tres dobles enlaces alternos, cada doble enlace tiene dos electrones pi (π), esto significa que hay 6 electrones pi (π). Al aplicar la regla de Hückel, se tiene:

$$4n + 2 = \text{electrones } \pi$$

$$4n + 2 = 6$$

Despejando, $4n = 6 - 2$
 $n = 4/4$
 $n = 1$

Para que una sustancia cíclica con electrones desapareados se considere como aromática el número hallado debe ser entero positivo, en el caso del benceno, naftaleno, y pirrol se cumple este hecho, son aromáticos.

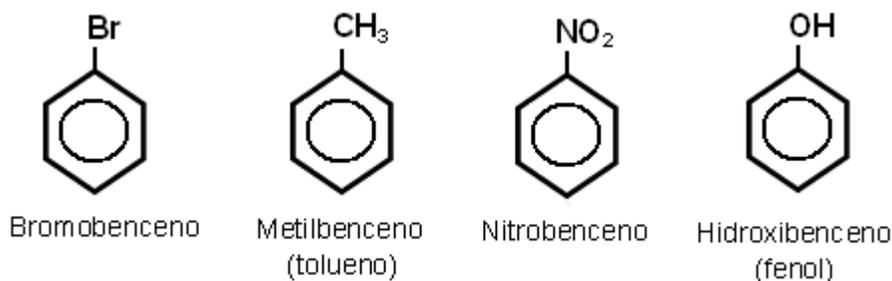
Por otro lado, el 1,3-ciclopentadieno, ciclotetraeno y ciclobutadieno, no son compuestos aromáticos ya que al aplicar la regla de Hückel, se encuentra que n , no da un número entero decimal, p.ej., al aplicar la regla de Hückel al 1,3-ciclopentadieno se encuentra que:

$$4n + 2 = 4$$

Despejado, $4n = 4 - 2$
 $n = 2/4$
 $n = 0,5$

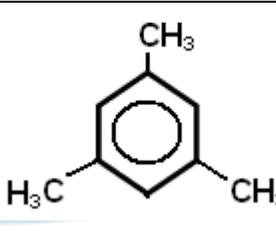
14.1.2 Nomenclatura

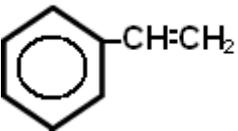
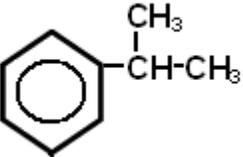
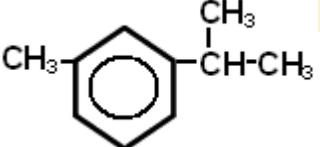
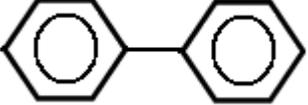
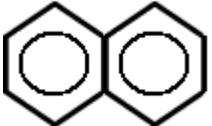
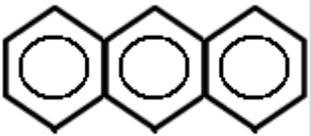
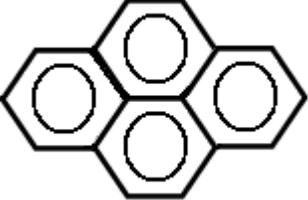
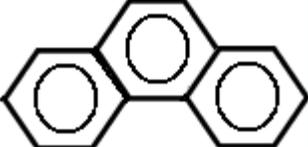
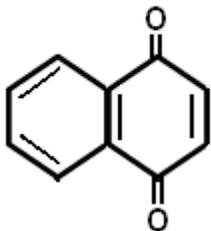
Los hidrocarburos aromáticos se nombran utilizando el sistema común o el IUPAC. La cadena base en un compuesto aromático es el anillo bencénico. Los derivados monosustituídos se nombran a partir del nombre del sustituyente seguido de la palabra benceno, p.ej.:



En la tabla 9, se muestran las estructuras y nombres de algunos compuestos aromáticos comunes.

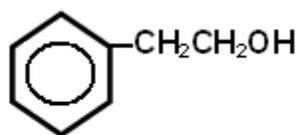
Tabla 9. Estructuras y nombres de algunos compuestos aromáticos comunes

Estructura	Nombre	Estructura	Nombre
	Xileno		Mesitileno

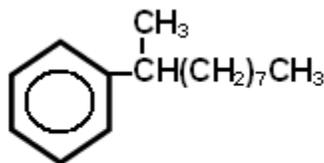
<i>Estructura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Estructura</i>	<i>Nombre</i>
	Estireno		Cumeno
	Cimeno		Bifenilo
	Fluoreno		Naftaleno
	Antraceno		Pireno
	Coroneno		3,4-benzopireno
	Fenantreno		1,4-naftoquinona

Adaptado de: (Guerrero, 2005, p55)

En caso de que un anillo bencénico este unido a una cadena carbonada de más de siete carbonos o este en presencia de un grupo funcional, el anillo aromático se puede considerar como un sustituyente, en ese caso es nombrado como fenilo o fenil, p.ej:



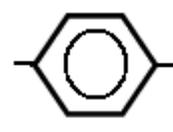
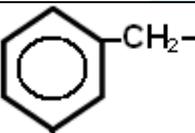
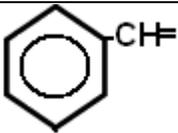
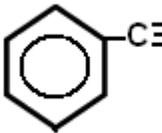
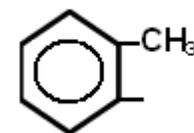
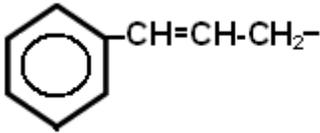
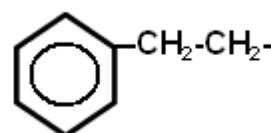
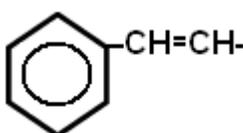
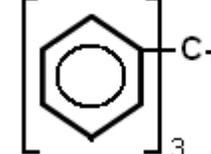
2-fenil-etanol



2-fenil-decano

La tabla 10 presenta la nomenclatura de algunos sustituyentes aromáticos.

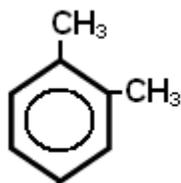
Tabla 10. Nomenclatura para los derivados de hidrocarburos aromáticos

<i>Estructura</i>	<i>Nombre</i>	<i>Estructura</i>	<i>Nombre</i>
	Fenilo		1,4–bifenilo
	Bencilo		Bencilideno
	Benzo		Tolilo
	Cinamilo		β-feniletilo
	Estirilo		Tritilo

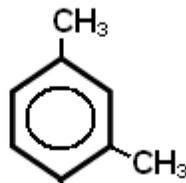
(Guerrero, 2005, p57)

La presencia de más de un sustituyente sobre el anillo produce isómeros de posición, así, para bencenos disustituídos, estos se nombran con los prefijos orto (*o-*), meta (*m-*) y para (*p-*). La posición *orto*, denota que los sustituyentes ocupan las posiciones 1,2; *meta* posiciones 1,3 y *para* posiciones 1,4.

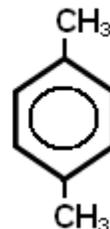
Ejemplos:



o-xileno



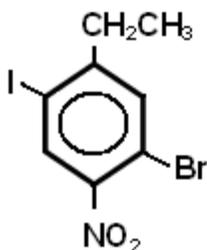
m-xileno



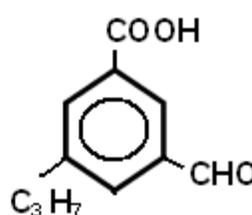
p-xileno

En caso de existir tres o más sustituyentes, estos se nombran con números, partiendo del átomo de carbono que tiene el sustituyente principal (los ordenes de prioridad se encuentran más adelante), los demás sustituyentes deben alcanzar el número más bajo posible.

Ejemplos:



3-bromo-6-yodo-4-nitro-etilbenceno



ácido-5-propilbenceno-3-metilal-carboxílico

Compendio de reglas de nomenclatura

- Todos los nombres de los hidrocarburos aromáticos deben referirse al compuesto fundamental, p.ej.: benceno, naftaleno, antraceno, etc.
- El carbono uno siempre llevará la función más característica del compuesto: ácido, fenol, amina, etc.
- Se deben nombrar antes que el hidrocarburo y en este orden:
 - F (flúor)
 - Cl (cloro)
 - Br (bromo)
 - I (yodo)
 - NO₂ (nitro)
 - NO (nitroso)
 - OH (oxi o hidroxilo)
 - OR (alcoxi)

- NH₂ (amino)
- NHR
- NR₂
- NHCO-R (acilaminas, amidas de aminas aromáticas)
- R (alquilo)

Ejemplo:
1-fluor-2-clorobenceno

■ Se nombran después del hidrocarburo en su orden:

- CH₂-OH (metilol, hidroximetil)
- CHO (metilal, carboxaldehído)
- CO- (ona, cetona)
- COOH (metiloico, carboxi)
- SO₃H (sulfónico)
- N=N- (azo)

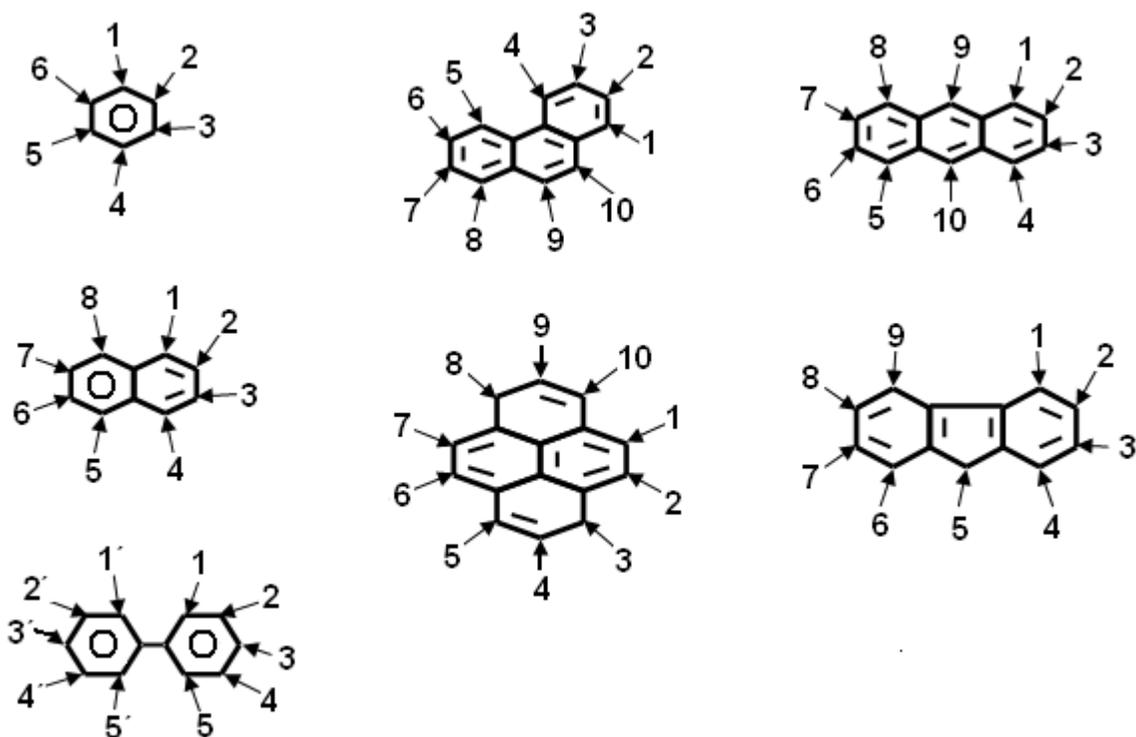
Ejemplo:
2-fenil-etanol

En la figura 29 se muestran ejemplos, que describen la forma de numerar estructuras aromáticas de uno o más anillos.

14.1.3 Propiedades fisicoquímicas

El primer miembro de la familia es líquido, lo mismo que algunos de sus derivados monosustituídos. *Los que tienen más de dos anillos por lo general son sólidos* (Guerrero, 2005, p58).

La reactividad química de los aromáticos está condicionada por el anillo bencénico, las reacciones predominantes son: las de sustitución nucleofílica aromática, reacciones de adición en presencia de catalizadores y reacciones de oxidación.



Adaptado de: (Guerrero, 2005, p56)

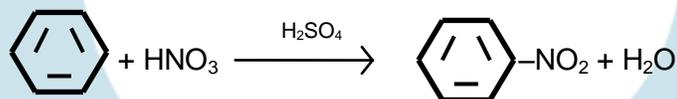
Figura 29. Numeración de anillos aromáticos

a. Reacciones de sustitución electrofílica

En estas un átomo de hidrógeno del anillo bencénico es sustituido por otros grupos deficientes en electrones (reactivos electrofílicos): grupos alquilo, halógeno, acilo, nitro y sulfónico.

1. *Nitración*

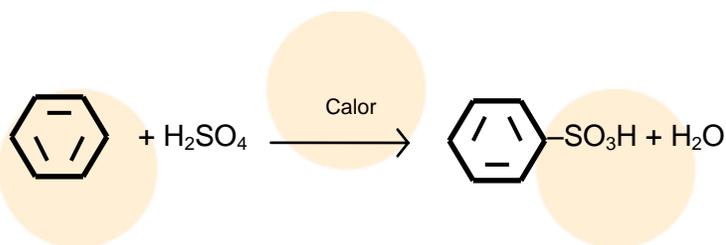
Se da cuando se reemplaza un hidrógeno del anillo bencénico por un grupo nitro, para esto se utiliza ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico y calor (estos últimos actúan como catalizadores). Ejemplo:



2. *Sulfonación*

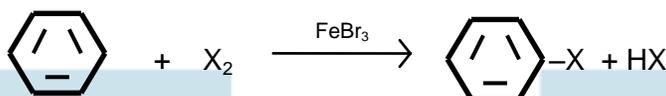
En esta se reemplaza un hidrógeno por un grupo sulfónico, para esto se utiliza ácido sulfúrico concentrado.

Ejemplo:

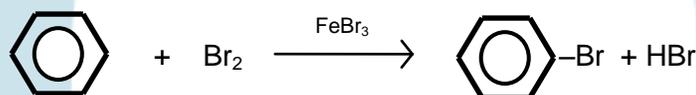


3. Halogenación

Ocurre cuando se reemplaza un hidrogeno por un halógeno como cloro o bromo. Se utiliza como catalizadores sales férricas. La reacción general es:

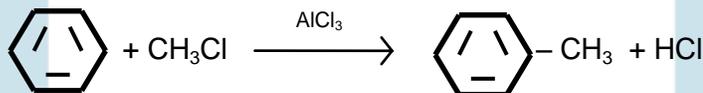


Ejemplo:



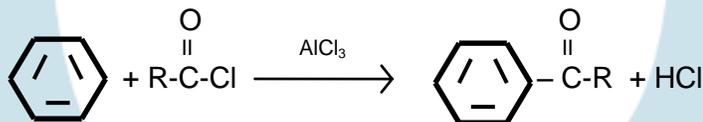
4. Alquilación de Friedel – Crafts

Permite combinar grupos alquilo con compuestos aromático, utilizando halogenuros de alquilo en presencia de AlCl_3 . Ejemplo:

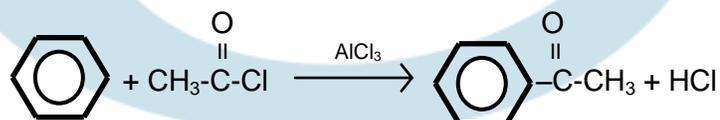


5. Acilación de Friedel – Crafts

Es una modificación de la alquilación de Friedel – Crafts, en esta se utilizan cloruros de ácido en lugar de halogenuros de alquilo, para obtener cetonas mixtas (con una parte aromática y una alifática), el catalizador es AlCl_3 . La reacción general es:



Ejemplo:

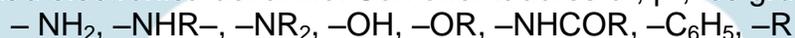


6. Di y polisustitución

Se dan cuando se reemplaza más de un hidrogeno en un anillo bencénico. En estas se tienen en cuenta los grupos o sustituyentes ya presentes en el anillo, ya que estos activaran y/o desactivaran ciertas posiciones en él, esto hace que los sustituyentes que entren al anillo solo lo puedan hacer en posiciones específicas.

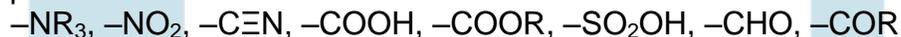
Existen dos clases de grupos orientadores (grupos ya presentes en el anillo):

Clase I: Orientadores *orto* y *para* (orientan para las posiciones 1,2 y 1,4), se conocen como activadores del anillo bencénico ya que aumentan la densidad electrónica del anillo. Son orientadores o-, p-, los grupos:

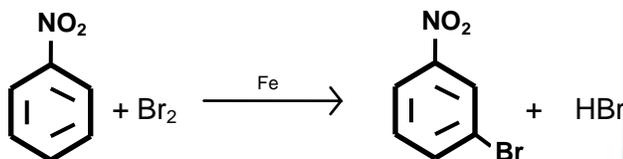


Los halógenos $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ son *orto* y *para* orientadores, sin embargo la presencia de estos grupos desactivan el anillo para una sustitución electrofílica (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p266 - tomo I).

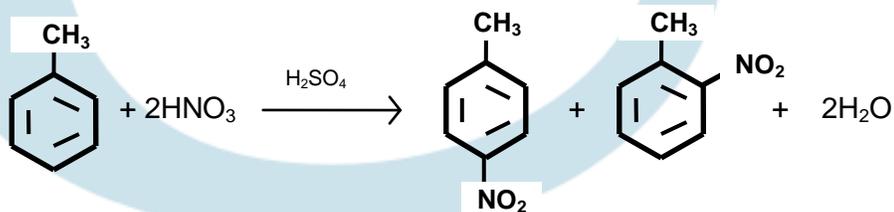
Clase II: Orientadores *meta* (orientan para las posiciones 1,3), se conocen como desactivadores del anillo bencénico porque disminuyen la densidad electrónica del anillo menos en la posición meta. Son orientadores m-, los grupos:



Ejemplos:



El grupo NO_2 , es un orientador meta, por lo tanto se deduce que el bromo será orientado a la posición 3 en el anillo bencénico.



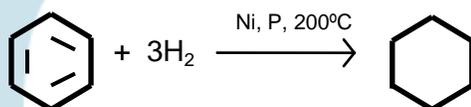
El grupo alquilo (-CH₃) es un orto y para orientador, se deduce que los grupos nitro serán orientados a dos posiciones la 2 y 4. Esta reacción produce dos isómeros.

b. Reacciones de adición

Estas reacciones para hidrocarburos aromáticos, requieren condiciones especiales de presión, temperatura y en algunos casos otros catalizadores.

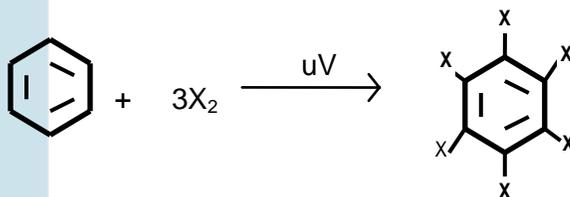
1. Hidrogenación

Permite la obtención del cicloalcano correspondiente. Las condiciones de reacción son: presencia de un catalizador metálico (níquel), alta temperaturas y presión. Ejemplo:



2. Halogenación

El cloro y el bromo se adicionan al benceno, formando derivados halogenados polisustituidos en presencia de una radiación de alta energía. La reacción general es:



c. Reacciones de oxidación

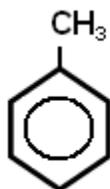
Los compuestos aromáticos, principalmente el benceno, resisten la acción de las soluciones diluidas de permanganato de potasio en caliente. Sin embargo, son afectados por el ozono, la reactividad frente a esta especie es la misma que la del enlace doble de los alquenos (Guerrero, 2005, p59).

14.1.4 Árenos

Los árenos son compuestos orgánicos que contienen fracciones aromáticas y alifáticas, también se denominan hidrocarburos alifáticos–aromáticos.

La reactividad química de estas sustancias está condicionada por el comportamiento de las fracciones aromática y alifática. La parte aromática presentará reacciones de sustitución electrofílica; mientras que la cadena alifática lateral, reacciones de sustitución y/o adición (si en ella se encuentran dobles o triples enlaces). En consecuencia, la presencia de una cadena carbonada particular, afecta la reactividad del anillo.

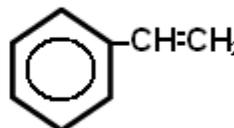
Algunos ejemplos de árenos son:



Tolueno



p-etil-tolueno



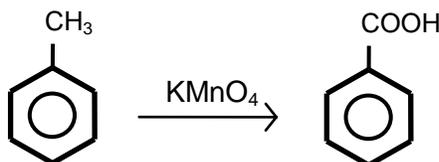
Fenileteno

Propiedades fisicoquímicas

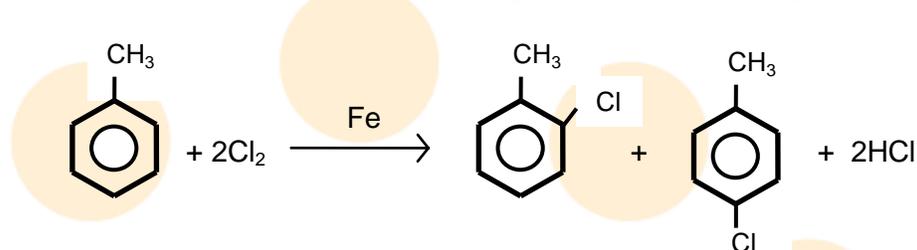
Los árenos son insolubles en agua pero solubles en solventes orgánicos no polares, menos densos que el agua. Los puntos de ebullición aumentan de 20 a 30°C por átomo de carbono adicional. Los puntos de fusión están asociados a la estructura que presentan (p61), p.ej., los isómeros del xileno tienen diferentes puntos de fusión, el p-xileno 13°C, o-xileno -25°C y m-xileno -40°C.

Las propiedades químicas de los árenos están relacionadas con el grupo orientador o reactivo que posean. Las principales reacciones de estas sustancias son: oxidación, sustitución en el anillo y sustitución en la cadena lateral. Son ejemplos de estas reacciones las siguientes:

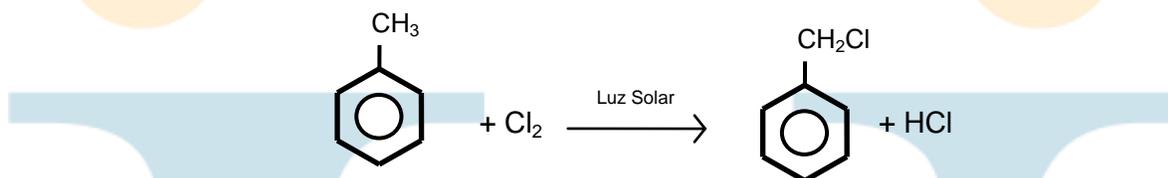
1. Oxidación



2. Sustitución en el anillo (la orientación del los grupos alquilo es o- y p-)



3. Sustitución en la cadena lateral



14.1.5 Hidrocarburos heterocíclicos

Los compuestos que contienen en su estructura anular un átomo distinto al carbono, se conocen como heterocíclicos. Los átomos diferentes al carbono, generalmente son: oxígeno, nitrógeno y azufre, a estos se les denomina heteroátomos.

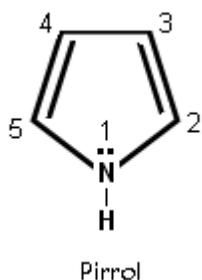
Los compuestos heterocíclicos pueden ser saturados, insaturados o aromáticos, estos se encuentran ampliamente distribuidos en los seres vivos. Sustancias tales como la clorofila, hemoglobina, porfirinas, bilirrubina, algunos aminoácidos, ácidos nucleicos, algunas vitaminas y alcaloides, entre otros, poseen anillos heterocíclicos.

14.1.5.1 Heterocíclicos penta – atómicos con un heteroátomo

Son compuestos orgánicos que tienen cuatro átomos de carbono y un heteroátomo; para su estudio se agrupan de acuerdo al compuesto más simple, formando tres tipos: derivados del pirrol, del furano y tiofeno.

a. Grupo del pirrol

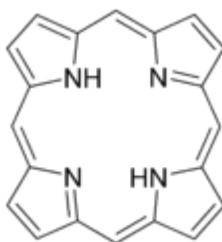
El heteroátomo presente es el nitrógeno. En la figura 30 se presenta la estructura del pirrol y el orden de numeración (generalmente se asignan los números más bajos a los heteroátomos):



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 30. Orden de numeración del pirrol

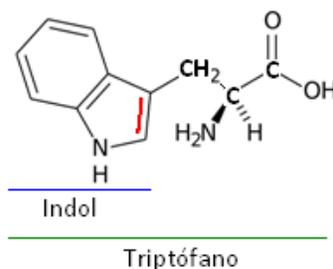
Desde el punto de vista biológico y bioquímico, el pirrol forma parte de sustancias como la hemoglobina componente fundamental de la sangre, la clorofila y los colorantes biliares, los esqueletos de estas sustancias corresponden a anillos de porfirina (figura 31), que a su vez están constituidos por cuatro anillos de pirrol.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 31. Estructura de un anillo de porfirina

Cuando se condensa un anillo bencénico, con un pirrol, se forma un núcleo heterocíclico llamado benzopirrol o indol (figura 32), este núcleo es importante ya que participa en la estructura del aminoácido triptófano (figura 32).

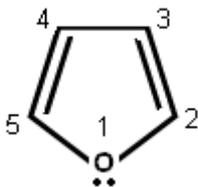


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 32. Estructura del triptófano (línea verde), estructura del indol (línea azul).

b. Grupo del furano

El heteroátomo presente en el anillo es el oxígeno (figura 33). Muchos carbohidratos se descomponen en furfurales, así mismo el furano hace parte de la estructura de ácidos nucleicos y la vitamina C, entre otros. Se numera en la misma forma del pirrol:

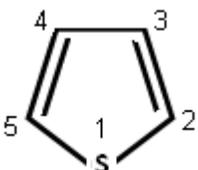


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 33. Estructura del furano y orden de numeración

c. Grupo del tiofeno

El heteroátomo es el azufre (figura 34). Se encuentra en el alquitrán de hulla y formando parte de la estructura de compuestos como el colorante índigo rojo y la vitamina H o biotina.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 34. Estructura del tiofeno y orden de numeración

14.1.5.2 Heterocíclicos penta – atómicos con dos heteroátomos

Presentan dos heteroátomos iguales o diferentes sobre el anillo. Son compuestos de este tipo: el imidazol y sus derivados que tienen dos átomos de nitrógeno, este se encuentra en compuestos tales como las purinas y el aminoácido histidina; el oxazol y derivados tienen un átomo de nitrógeno y uno de oxígeno, un ejemplo es el benzoxazol (principio activo usado en algunos medicamentos); el tiazol y derivados, tienen un átomo de azufre y uno de nitrógeno, este se encuentra en algunas sulfas como el sulfatiazol, en la penicilina y la tiamina (Vitamina B1).

En la figura 35, se muestran las estructuras de estos compuestos anulares aromáticos.

14.1.5.3 Heterocíclicos hexa-atómicos con uno o dos heteroátomos

Son sustancias orgánicas que tienen un anillo de seis átomos con uno o dos heteroátomos. En estos se destacan cuatro grupos: el del pirano, piridina, pirimidina y purina.

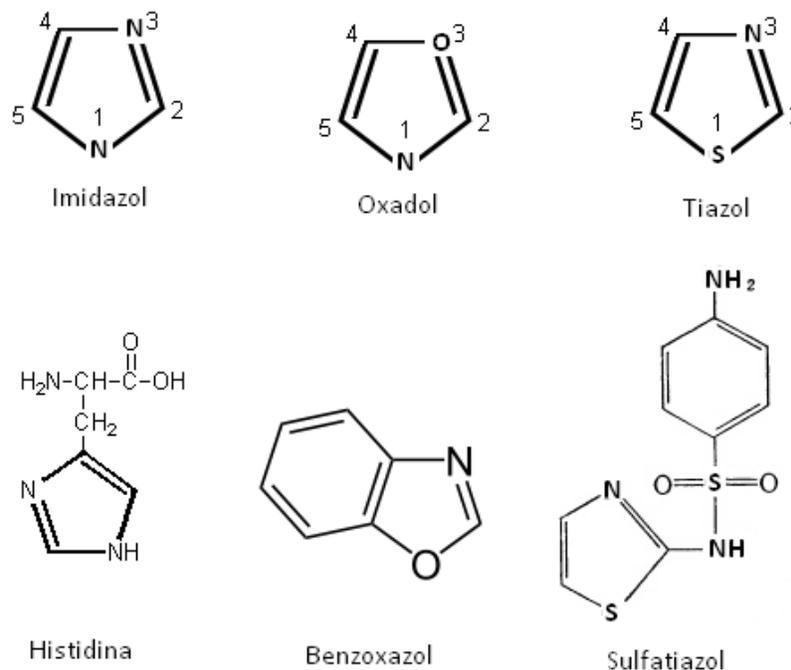
a. Grupo del pirano

Son compuestos heterocíclicos de seis miembros, con un heteroátomo: el oxígeno. Su estructura se relaciona con los carbohidratos piranósicos, la vitamina E, la antocianina (el colorante de las flores), y la rotenona un insecticida de origen vegetal.

b. Grupo de la piridina

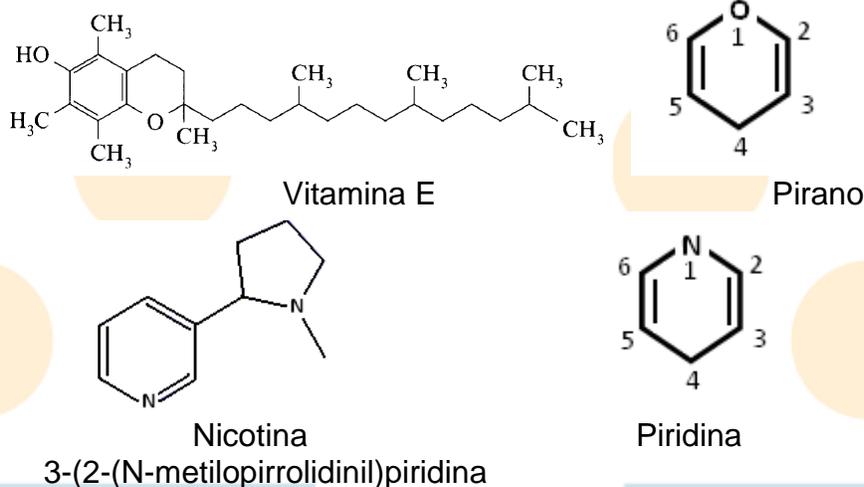
Son heterociclos con un solo heteroátomo, este es: el nitrógeno. El núcleo de la piridina forma parte de la estructura del piridoxal (componente de la vitamina B₆) y del ácido nicotínico o niacina (componente de la vitamina B₁), entre otros, también esta presente en la nicotina.

La figura 36, muestra la estructura del pirano y la pirimidina, sus órdenes de numeración y ejemplos en donde se encuentran sus núcleos como constituyentes.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 35. Estructura del imidazol, oxadiazol y tiazol y de algunos derivados

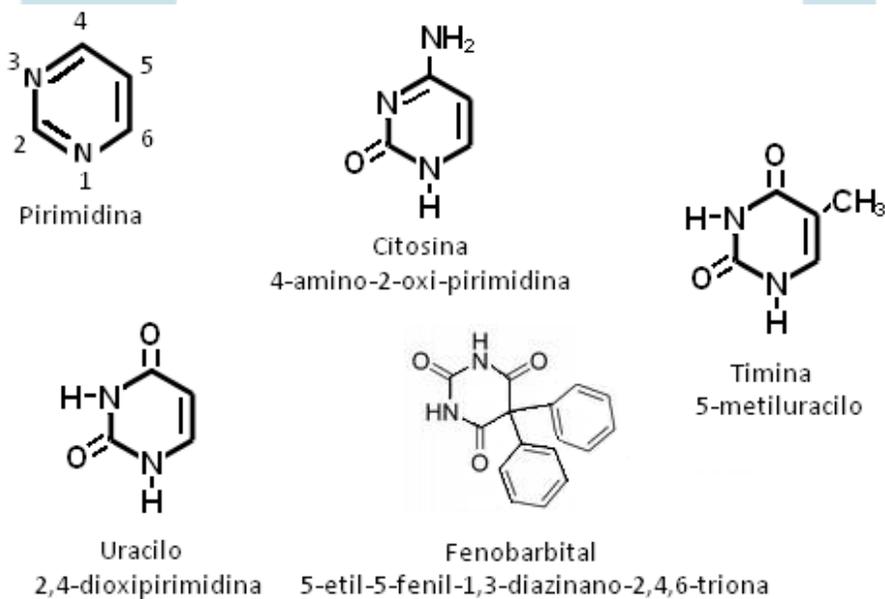


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 36. Estructuras de compuestos heterocíclicos hexa-atómicos con un heteroátomo

c. Grupo de las pirimidinas (1,3-diazina)

Corresponde a una serie de compuestos hexa-atómicos, con dos átomos de nitrógeno en posiciones 1,3. Los núcleos de pirimidina componen las bases pirimidinicas de ácidos nucleicos, también están presentes en la estructura de los barbitúricos (figura 37).

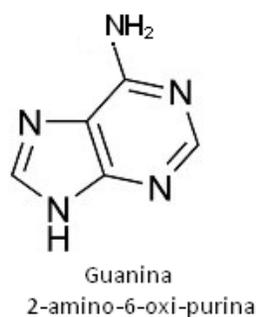
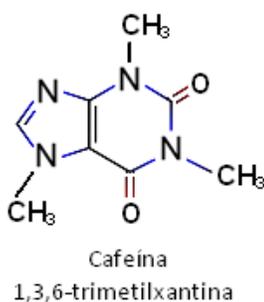
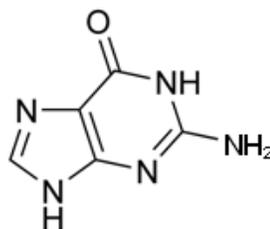
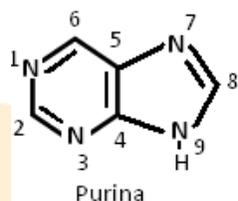


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 37. Estructuras de compuestos con anillos pirimidinicos

d. Grupo de las purinas

Comprenden a los productos obtenidos por hidrólisis de ácidos nucleicos. También están presentes en compuestos de actividad bioquímica como el ácido úrico y la cafeína (figura 38).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 38. Estructuras de compuestos con anillos purinicos

LECCIÓN 15: DERIVADOS HALOGENADOS DE HIDROCARBUROS

15.1 Derivados halogenados de hidrocarburos

Los hidrocarburos halogenados se consideran como derivados de alcanos, alquenos, alquinos, compuestos cíclicos o aromáticos a los que se les ha sustituido un hidrógeno por un halógeno.

Puntualmente, a los hidrocarburos alifáticos que tengan sustituyentes halogenados se les llama halogenuros de alquilo. Así mismo, los hidrocarburos aromáticos halogenados reciben el nombre de haluros de arilo. A los haluros de alquilo aril-sustituidos, se les denomina haluros aralquílicos.

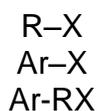
Los hidrocarburos halogenados se utilizan ampliamente en la industria como: productos intermediarios y materia prima para la síntesis de otros compuestos,

solventes, pesticidas, insecticidas, entre otros. Naturalmente son escasos, la mayor parte procede de síntesis orgánica.

Algunos compuestos naturales de este tipo que se encuentran en la naturaleza son: la tiroxina, un compuesto de yodo natural componente de la hormona tiroidea (tiroglobulina), y la *púrpura* una sustancia obtenida a partir de un caracol fue utilizado como colorante por los fenicios y romanos (Fessender & Fessender, 1983, p169).

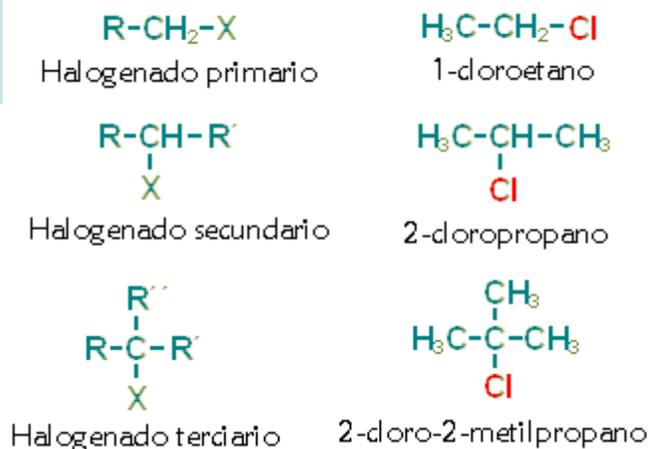
15.1.1 Formula general y estructura

Estos compuestos son considerados como producto de la sustitución de un hidrógeno en un hidrocarburo por halógenos como fluor⁸, cloro, bromo y yodo. En consecuencia, sus fórmulas generales serían:



Donde, R es una cadena alifática abierta o cíclica, Ar un anillo aromático, y X un halógeno (Cl, Br, I).

Los derivados halogenados pueden ser primarios, secundarios o terciarios, de acuerdo a si la sustitución del hidrogeno por el halógeno se realiza sobre un carbono primario, secundario o terciario, por ejemplo:



⁸ Las reacciones para la obtención de fluorados se realizan a partir de un halogenuro de alquilo o arilo, allí se reemplaza un halógeno por otro.

También es posible obtener halogenados en donde exista más de un halógeno, estos recibirán su nombre de acuerdo a la cantidad de átomos de halógeno presentes, dihalogenado, trihalogenado, tetrahalogenado, etc.

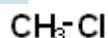
Los hidrocarburos halogenados son polares, ya que los halógenos sustituidos, son más electronegativos que los átomos de las cadenas carbonadas, esto produce una diferencia de cargas (dipolo). Esta característica facilita la reacción de estas sustancias con metales activos y compuestos órgano-metálicos.

15.1.2 Nomenclatura

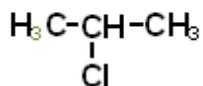
Estas sustancias se pueden nombrar de acuerdo al sistema común y el IUPAC. En el sistema común, el compuesto se nombra como un haluro (p.ej., fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro) derivado del hidrocarburo.

En el sistema IUPAC, el nombre del halógeno se integra al nombre del hidrocarburo indicando con un número la posición en donde se encuentra el halógeno (esto de ser necesario).

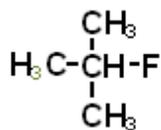
Cuando la cadena tiene varios grupos sustituyentes halogenados, estos se escriben por orden alfabético indicando con números la posición donde se encuentran, por ejemplo:



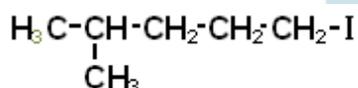
Clorometano
Cloruro de metilo



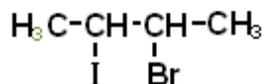
2-Cloropropano
Cloruro de isopropilo



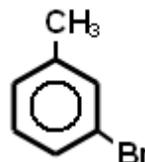
2-fluor-2-metilpropano
Yoduro de terbutilo



1-yodo-4-metilpentano
Yoduro de i-hexilo



2-bromo-3-yodobutano
2-bromuro de 3-yodo butilo



1-metil-3-bromo-benceno
m-bromotolueno

15.1.3 Propiedades físicas

Los hidrocarburos halogenados son compuestos polares, esto hace que los puntos de ebullición sean superiores a los de los alcanos de igual peso molecular, estos aumentan al incrementarse la cadena carbonada y la masa del halógeno. Así, en una serie de haluros del mismo grupo alquilo, el fluoruro tendrá el menor punto de ebullición y el yoduro el mayor (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p334 – tomo I).

En cuanto a solubilidad, los haluros no presentan fuertes atracciones intermoleculares entre sí o con el agua, por lo que son insolubles en esta. Son solubles en solventes orgánicos.

Los derivados mono fluorados y mono clorados son menos densos que el agua, mientras que los mono bromados y mono yodados son más densos (p334). Ninguno de ellos reacciona con el ácido sulfúrico concentrado en frío.

La mayoría de los derivados halogenados de hidrocarburos son líquidos incoloros, de olores agradables (dulces). Los derivados poli yodados son sólidos de color amarillo.

Algunos halogenuros de alquilo actúan como anestésicos (que quitan dolores), son ejemplos el cloroformo y el cloruro de etilo, el yodoformo posee propiedades antisépticas.

Muchos halogenuros son tóxicos, algunos como el bromuro de bencilo fueron utilizados como lacrimógenos en la primera guerra mundial (Potatov & Tatarinchik, 1979, p163).

15.1.4 Propiedades químicas

Los halogenuros sufren reacciones de sustitución y eliminación, debido al dipolo que forman el halógeno y el carbono unido a él.

En presencia de agentes nucleofílicos (tales como: OH^- , RO^- , X^- , CN^- , R-COO^- , SH^- , S-R^- , NH_3^- , $\text{NH}_2\text{-R}^-$, NH-R_2^- y R^-), estos compuestos sustituyen el halógeno (que se desprende en forma de ión haluro X^-) por el agente nucleofílico, este hecho constituye el fundamento de las reacciones de sustitución.

Cuando un hidrocarburo halogenado es tratado con una base fuerte, ocurre una reacción de eliminación, en estas se eliminan hidrógenos y halógenos del compuesto. La reacción es posible, debido a que el carbono que soporta el halógeno al tener una carga ligeramente positiva habilita la posibilidad de que uno de sus hidrógenos sea eliminado como un protón al mismo tiempo que libera el halógeno como ión halogenuro.

La facilidad con que ocurre una reacción de sustitución o de eliminación depende del tipo de derivado halogenado (primario, secundario o terciario), del halógeno presente, el tipo de sustituyente, el solvente y la temperatura.

Así, los halogenuros de metilo y de alquilo primarios tienden a dar productos de sustitución y no productos de eliminación. En condiciones semejantes, los halogenuros de alquilo terciarios dan principalmente productos de eliminación y no productos de sustitución. Los halogenuros de alquilo secundarios son de reactividad intermedia (Fessender & Fessender, 1983, p174).

La velocidad de reacción de estos compuestos principalmente esta mediada por el tipo de halógeno, el orden de reactividad creciente es: $R-F < R-Cl < R-Br < R-I$, siendo los derivados de yoduros aquellos con mayor reactividad. *Los derivados fluorados de los hidrocarburos por sus propiedades y métodos de obtención se diferencian de los otros derivados halogenados, esto debido a la propia reactividad del flúor (Potatov & Tatarinchik, 1979, p172).*

En términos generales, los haluros de alquilo reaccionan más fácilmente que los haluros de arilo. Además de las reacciones de sustitución y de eliminación, los hidrocarburos halogenados tienen reacciones de reducción y de formación de compuestos organometálicos.

a. Sustitución nucleofílica (S_N)⁹

Los derivados halogenados de hidrocarburos reaccionan con agentes nucleofílicos, que sustituyen al halógeno. Estas reacciones se representan como S_N .

⁹ Las reacciones de sustitución pueden explicarse a través de dos tipos de mecanismos de reacción S_N1 y S_N2 . En la sustitución nucleofílica unimolecular o S_N1 , la reacción tiene lugar en etapas, que comprenden la formación de un carbocatión y la unión de este con un nucleófilo. En la sustitución nucleofílica bimolecular S_N2 , el proceso ocurre en un solo paso *concertado*, en el cual dos especies químicas participan, un nucleófilo y el derivado halogenado. Debido a esto, en cada caso se presenta una cinética de reacción distinta, *velocidad de reacción*. Las reacciones de eliminación se explican mediante los mecanismos de reacción E_1 y E_2 . (Rodríguez Pérez, 2009).

La reacción general de una sustitución nucleofílica es:

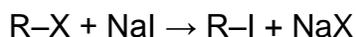


Donde, $\text{Nu:}^{(-)}$ es un agente nucleofílico y X un halógeno

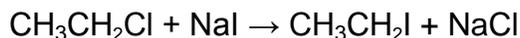
Debido a la forma en que se efectúan estas reacciones, y de acuerdo al agente nucleofílico empleado se pueden sintetizar una gran cantidad de sustancias (las condiciones de reacción generalmente emplean medios acuosos).

A continuación se presenta el compendio de reacciones para la obtención de otros compuestos a partir de halogenuros de alquilo por sustitución nucleofílica:

1. Intercambio de halógenos



Ejemplo:



2. Síntesis de alcoholes



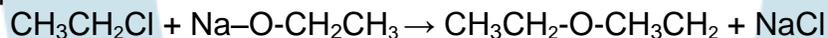
Ejemplo:



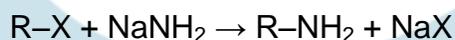
3. Síntesis de éteres



Ejemplo:



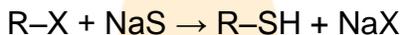
4. Síntesis de aminas



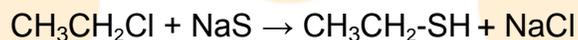
Ejemplo:



5. Síntesis de mercaptanos



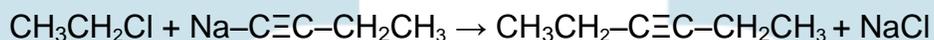
Ejemplo:



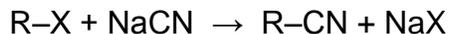
6. Síntesis de alquinos superiores



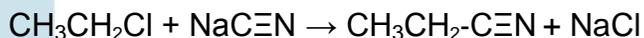
Ejemplo:



7. Síntesis de nitrilos



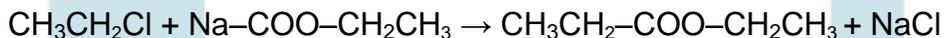
Ejemplo:



8. Síntesis de ésteres



Ejemplo:

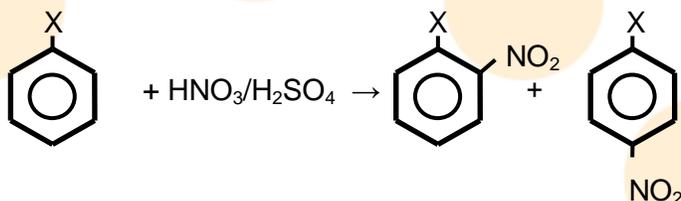


En condiciones normales los haluros de arilo, no producen reacciones de sustitución nucleofílica a menos que las condiciones de reacción cambien drásticamente. Las reacciones de los haluros de arilo son de sustitución electrofílica.

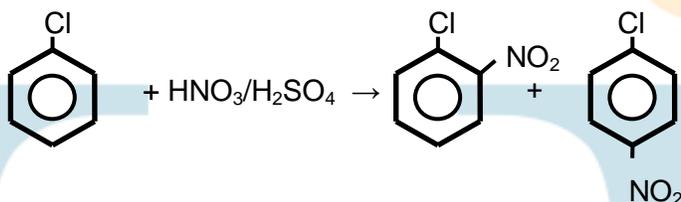
Ejemplos de estas reacciones son la nitración, sulfonación, la alquilación de Friedel – Crafts y la halogenación. En este caso, es importante anotar que los halógenos en anillos bencénicos son orientadores orto y para, por lo cual en todos los casos se obtendrán productos de estos dos tipos (mezcla de isómeros).

A continuación se describe el compendio de reacciones que puede sufrir un halogenuro de arilo por sustitución electrofílica:

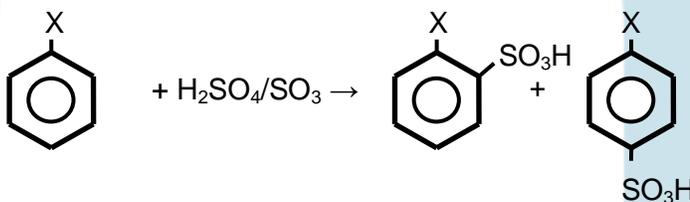
1. Nitración



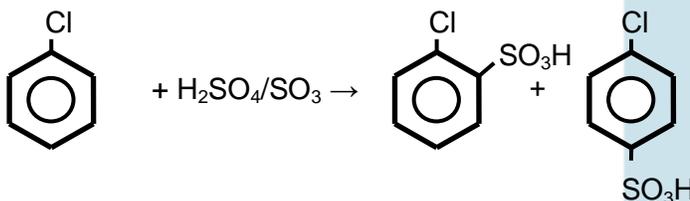
Ejemplo:



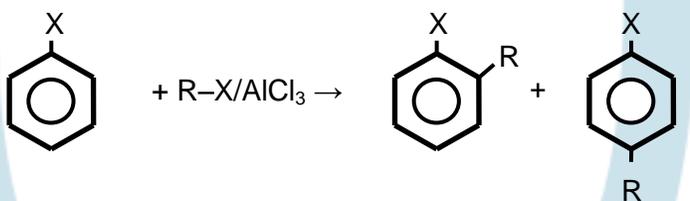
2. Sulfonación



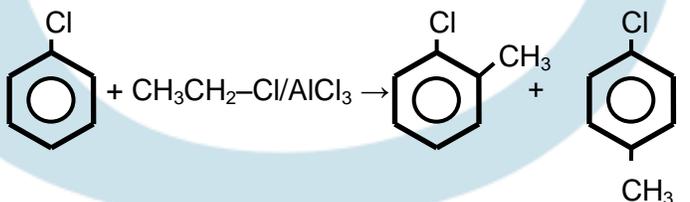
Ejemplo:



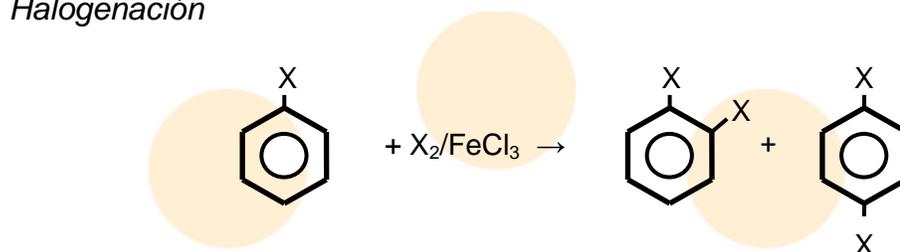
3. Alquilación de Friedel – Crafts



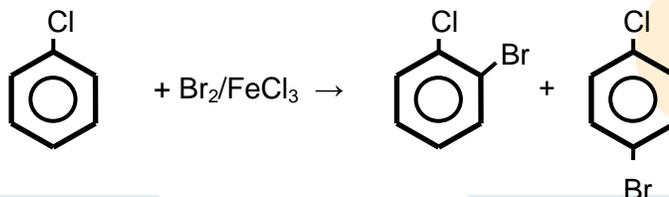
Ejemplo:



4. Halogenación



Ejemplo:

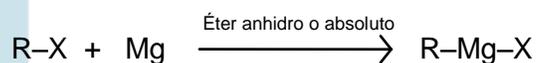


b. Formación de compuestos organometálicos (Reactivos de Grignard)

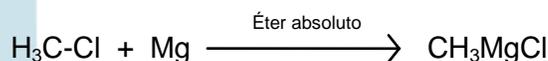
Los reactivos de Grignard son soluciones de halogenuros de alquil o aril magnesio en éter absoluto (haluros alquílicos) o tetrahidrofurano (cloruros arílicos).

Un halogenuro de alquil o aril magnesio se prepara colocando trozos de magnesio en una solución del halogenuro (Brewster, 1954, p129), estas sustancias revisten de una gran importancia en la síntesis de numerosas sustancias orgánicas.

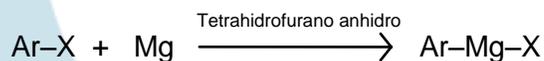
La reacción general para la formación de un haluro de alquilmagnesio es:



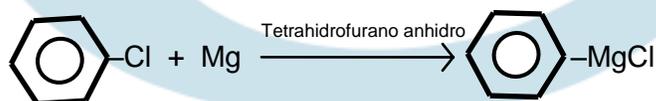
Ejemplo:



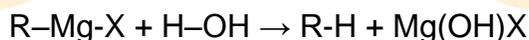
La reacción general para la formación de un haluro de arilmagnesio es:



Ejemplo:



Los reactivos de *Grignard*, entre otras reacciones forman hidrocarburos con compuestos que tengan hidrógenos susceptibles de reaccionar (hidrógenos activos), reaccionan con halógenos para obtener hidrocarburos halogenados (esta es una de las formas de síntesis de estas sustancias), en presencia de aldehídos forman alcoholes y en contacto con agua o ácidos producen alcanos. La reacción general para esta última reacción es:

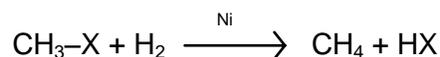


Ejemplo:



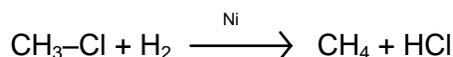
c. Reducción

Los haluros de alquilo se reducen a alcanos. Como agente reductor se emplea hidrógeno atómico (puede ser obtenido a través: de la reacción de un metal activo con ácido o de la reacción de sodio metálico con etanol), también se puede usar hidrógeno gaseoso (en presencia de catalizadores como níquel, platino o paladio). La reacción general es:



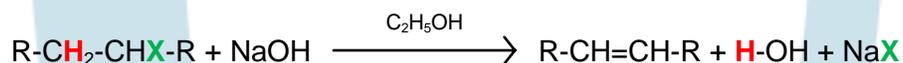
Donde, X puede ser Cl, Br ó I

Ejemplo:



d. Reacción de eliminación (deshidrohalogenación)

Los haluros de alquilo en medio alcohólico, reaccionan frente a bases fuertes permitiendo la eliminación de un hidrógeno y un halógeno para formar un doble enlace. La fórmula general es:



La formación del doble enlace sobre el átomo de carbono que tiene el halógeno puede ocurrir en direcciones diferentes, esto de acuerdo a la forma de la cadena carbonada. En una reacción de este tipo el producto de reacción es una mezcla de isómeros en los que cambia la posición del doble enlace. Sin embargo la regla de *Zaitsev*, indica que el doble enlace se formara preferencialmente hacia el átomo de carbono que tenga menos hidrógenos. La figura 39, presenta un ejemplo de esta reacción.

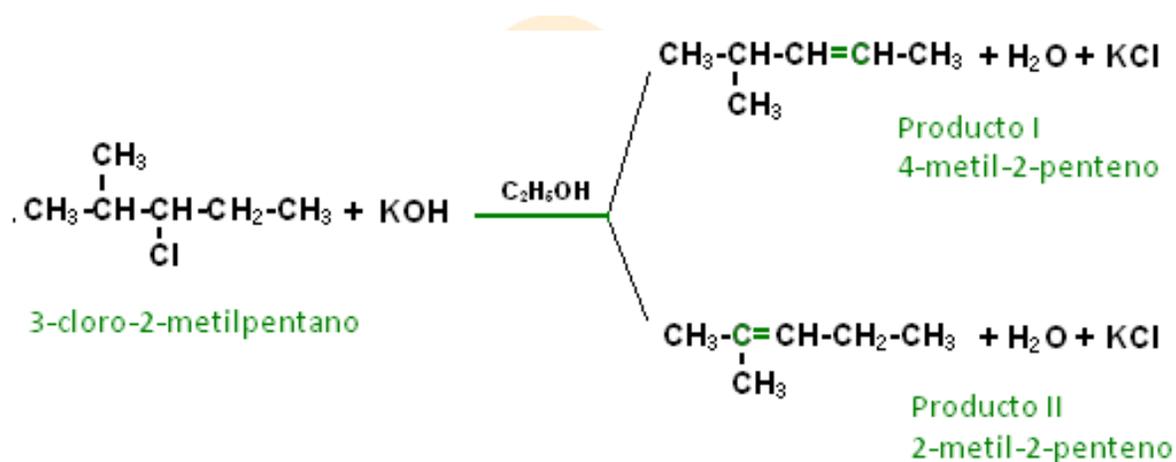


Figura 39. Reacción de eliminación. Según la regla de Zaitsev, el segundo producto se obtendría en mayor cantidad. El carbono hacia donde se forma el doble enlace es un carbono terciario (esta menos hidrogenado), que el carbono del primer producto (carbono secundario).

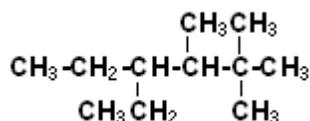
Ejercicios (Unidad I - capítulo 3)

Seleccione las respuestas correctas

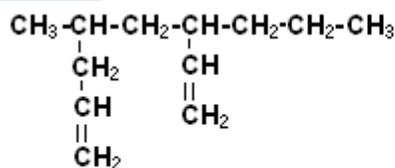
- Para la formación de un enlace sencillo, los átomos de carbono emplean electrones de orbitales:
 - s (puros)
 - sp (híbridos)
 - sp² (híbridos)
 - sp³ (híbridos)
- Para la formación de cicloalcanos, los átomos de carbono emplean electrones de orbitales:
 - s (puros)
 - sp (híbridos)
 - sp² (híbridos)
 - sp³ (híbridos)
- La fórmula condensada para el homólogo superior e inferior de un alcano de 30 átomos de carbono es:

- a. $C_{31}H_{64} - C_{29}H_{60}$
- b. $C_{30}H_{62} - C_{29}H_{60}$
- c. $C_{31}H_{64} - C_{30}H_{62}$
- d. $C_{31}H_{63} - C_{29}H_{61}$

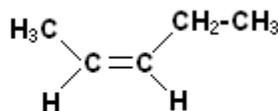
4. Seleccione el nombre IUPAC correcto para el compuesto:



- a. 2,3-trimetil-4-etilhexano
 - b. 2,2,3-trimetil-4-etilhexano
 - c. 4-etil-2,2,3-trimetilhexano
 - d. 3-etil-4,5,5-trimetilhexano
5. Para los siguientes alcanos con número impar de átomos de carbono
- 1. Nonano
 - 2. Heptano
 - 3. Pentano
 - 4. Undecano
 - 5. Tridecano
- El orden creciente del punto de fusión es:
- a. 2,5,4,1,3
 - b. 3,2,1,4,5
 - c. 1,2,3,4,5
 - d. 5,4,3,2,1
6. Determine el nombre IUPAC para los siguientes compuestos:

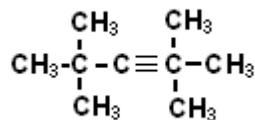


a.



b.

7. Determine el nombre común e IUPAC, para el compuesto:



8. Indique el número de carbonos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, en los siguientes compuestos:

- 2,2,3,3-tetrametilbutano
- 2-metilpropano
- 2,3,3-trimetilpentano
- 3-etil-2,2,4-trimetilpentano

9. De los siguientes compuestos, cuales son aromáticos:

- Furano
- Ciclopentadieno
- 1,3-ciclohexadieno
- Antraceno

10. Escriba dos estructuras posibles del derivado bromado del o-dinitrobenceno.

11. Indique el error en los siguientes nombres y defina el nombre IUPAC correcto:

- 6-clorotolueno
- trans-3-4dibromo-3-penteno
- 3-propil-4-yodopentano
- 1,3,6-tribromobenceno
- 1-yodo-2-ciclopenteno

12. Determine para los siguientes derivados halogenados, el orden creciente de punto de ebullición:

- Cloruro de etilo
- Yoduro de etilo
- Fluoruro de etilo
- Bromuro de etilo

ACTIVIDADES DE AUTOEVALUACIÓN DE LA UNIDAD 1

1. Escriba el nombre o la fórmula del grupo funcional para cada uno de los siguientes ítems:

- R-CN
- Amida primaria
- R-COO-R'
- Amida secundaria
- R-O-R'
- Fenol
- R-C≡C-R'
- Cetona
- R-COOH
- Tiol

2. Complete el siguiente cuadro, escribiendo un isómero para cada uno de los compuestos relacionados a la izquierda e indicar las clases de isomería que encuentre.

<i>Formula</i>	<i>Isómero</i>	<i>Clase de isomería</i>
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃		
CH ₃ CH ₂ OH		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br		
CH ₃ CH=CHCH ₃		

3. Un hidrocarburo contiene 82,75% de carbono y 17,25% de hidrogeno su fórmula empírica será:

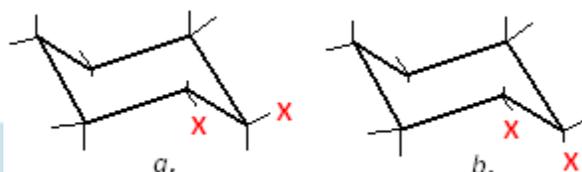
- CH
- CH₂
- CH₄
- C₂H₅

4. El número de moles de oxígeno necesarios para la combustión completa de dos moles de butano es:

- 5
- 9
- 13
- 12

5. Durante la halogenación del propano con cloro en presencia de calor, se obtiene:
- Únicamente 1-cloropropano
 - Únicamente 2-cloropropano
 - Una mezcla de todos los derivados halogenados del propano
 - Un producto de adición 1,4

6. Elija la conformación más estable para un cicloalcano de seis carbonos disustituido (observe la figura). Explique su respuesta.



7. Defina los posibles productos de reacción del 2-metil-2-buteno cuando este reacciona con:
- Bromo
 - Hidrógeno
 - Ácido sulfúrico y luego hidrólisis
 - Permanganato de potasio en solución concentrada y caliente
 - Ácido clorhídrico
8. Deduzca la estructura del alquino que por oxidación da una molécula de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) y una de ácido propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)
9. Defina los productos de reacción del 3-metil-1-butino cuando reacciona con:
- H_2/Pt
 - Br_2
 - $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$
 - HCl
10. La oxidación de un hidrocarburo olefínico en solución concentrada de permanganato de potasio produce, una mol de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) y una mol de ácido malónico (HOOC-CH-COOH). ¿Cuál es la estructura del hidrocarburo?, de su nombre IUPAC.
11. Determine los productos de reacción
- C_6H_6 (Benceno) + H_2SO_4

- b. $C_6H_5-CH_3 + HNO_3$ catalizador H_2SO_4
c. Ácido benzoico + Br_2 catalizador Fe

12. Indique el tipo de orientador según corresponda (orto, meta o para)

- a. -I
b. $-SO_3H$
c. -OH
d. $-CH_3$

13. Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones

- a. Bromuro de isobutilo más cianuro de sodio
b. Yoduro de metilo más etóxido de sodio
c. Yoduro de isopropilo más propinuro de sodio

14. ¿Por qué los reactivos de Grignard deben ser preparados en condiciones anhidras?

15. Escriba las reacciones necesarias para que el 1-buteno se convierta en 2-buteno

FUENTES DOCUMENTALES DE LA UNIDAD 1

Brewster, R. (1954). *Química orgánica*. Buenos Aires: Medico quirúrgica.

Chang, R., & College, W. (2002). *Química general 7ed.* México: Mc Graw Hill.

De la Torre Jaramillo, G., & Moreno Vesga, P. (1995). *Química Orgánica, modulo*. Bogotá: UNISUR.

Fessender, R., & Fessender, J. (1983). *Química Orgánica*. México: Iberoamericana.

Guerrero, H. (2005). *Modulo de Química Orgánica*. Bogotá: UNAD.

Noller, C. (1968). *Química Orgánica*. México: Interamericana.

Potatov, V. M., & Tatarinchik, S. N. (1979). *Química Orgánica*. Moscú: MIR.

Rodríguez Pérez, J. R. (2004). *Apuntes de Química Orgánica*. Bogotá: Sin publicar.

DIRECCIONES WEB DE INTERES

Química Orgánica, generalidades, grupos funcionales y nomenclatura (2009, junio). Disponible en: <http://www.quimicaorganica.net>

Isomería de compuestos orgánicos (2009, junio). Disponible en: <http://www.uhu.es/quimiorg/isomeria.html>

Hidrocarburos generalidades (2009, junio). Disponible en: <http://dta.ugal.cl/quimica/profesor/astudillo/Capitulos/capitulo03.htm>

Nomenclatura de hidrocarburos aromáticos (2009, junio). Disponible en: <http://www.alonsoformula.com/organica/aromaticos.htm>

UNIDAD 2

FUNCIONES OXIGENADAS

(ALCOHOLES, FENOLES, ÉTERES, ALDEHÍDOS, CETONAS, CARBOHIDRATOS, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ESTERES Y LÍPIDOS)

Introducción, justificación e intencionalidades formativas

Varias familias de compuestos orgánicos entre las que se cuentan los alcoholes, fenoles, éteres, aldehídos, cetonas, carbohidratos, ácidos carboxílicos, esteres, lípidos, entre otras, comparten una característica, la presencia en sus estructuras de átomos de oxígeno, además de los de carbono e hidrogeno.

La presencia de átomos de oxígeno en las cadenas carbonadas imprime características particulares a los compuestos que los presentan. Este átomo tiene en su último nivel de energía seis electrones, por lo que para alcanzar su octeto debe ganar dos electrones o compartir dos a través de enlaces covalentes sencillos o uno doble. En los compuestos orgánicos, el oxígeno se enlaza a las cadenas carbonadas por enlaces sencillos o dobles.

La siguiente unidad esta dividida en tres capítulos. En el primero se discutirán los grupos de sustancias que componen a los alcoholes y fenoles, los cuales comparten como grupo funcional al hidroxilo, sin embargo como se verá, a pesar de esta semejanza el comportamiento químico de estas sustancias es distinto, por la presencia de cadenas alifáticas y aromáticas respectivamente. En este mismo apartado también se abordara el estudio de los éteres, moléculas caracterizadas por tener como grupo funcional a un átomo de oxígeno al cual están enlazadas dos cadenas carbonadas.

En el segundo capítulo se aborda el estudio de los compuestos que comparten como característica la presencia del grupo carbonilo; aldehídos, cetonas y carbohidratos. El grupo carbonilo se caracteriza por poseer un carbono al cual se ha enlazado un oxígeno por un doble enlace, esta conformación particular le confiere a estas sustancias una reactividad única. En la tercera sección que corresponde al análisis de carbohidratos se introduce al estudio de las biomoléculas, sustancias que son fundamentales para la vida, en estas se cuentan: los carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos.

El estudio de ácidos carboxílicos, ésteres y lípidos, se realiza en el tercer capítulo. Los ácidos carboxílicos tienen como grupo emblema al carboxilo, caracterizado por poseer un carbono al cual se han unido un grupo hidroxilo y un oxígeno por un doble enlace. Estas moléculas y sus derivados (compuestos que se pueden obtener a través de ellos, o que por reacción los forman) son uno de los grupos de sustancias orgánicas más abundantes.

Los ésteres, los haluros de ácido y anhídridos de ácido son ejemplos de derivados de ácidos carboxílicos. Los lípidos definen a un grupo heterogéneo de sustancias que tienen gran importancia biológica, de allí que se consideren como biomoléculas, en los animales corresponden a la principal forma de almacenamiento de energía en las células, además de tener funciones estructurales y de recubrimiento de tejidos y órganos.

Por lo anterior, el estudio de las funciones oxigenadas permite incursionar en la estructura de una gran variedad de compuestos que están ampliamente distribuidos en la naturaleza y que a su vez cubren todos ámbitos del conocimiento humano. Desde materiales estructurales con los cuales nos cubrimos, o sirven para el sostén de artefactos, pasando por alimentos, olores y sabores, principios activos de medicamentos, insecticidas, biomoléculas y otros, los compuestos orgánicos con funciones oxigenadas están presentes.

Su comprensión también facilitará ahondar en el estudio de sustancias más complejas en las que se involucran más de un grupo funcional, como el caso de carbohidratos, lípidos o proteínas.

Dentro de las intencionalidades formativas que se persiguen en esta unidad se cuentan:

- Identificar las familias de sustancias alcohol, fenol y éter, diferenciando sus propiedades fisicoquímicas y estructura.
- Establecer las propiedades de los compuestos que presentan grupos carbonilo, aldehídos y cetonas.
- Examinar la reactividad del grupo carboxilo presente en ácidos carboxílicos y derivados.
- Analizar el papel de la química orgánica en la bioquímica de los seres vivos a través del estudio de las biomoléculas, carbohidratos y lípidos.

A continuación se presenta un cuadro resumen con el contexto teórico al que responde esta unidad.

<p><i>Denominación de los capítulos</i></p>	<p>CAPITULO 4 Alcoholes, fenoles y éteres CAPITULO 5 Aldehídos, cetonas y carbohidratos CAPITULO 6 Ácidos carboxílicos, esterres y lípidos</p>
<p><i>Nexos que se establecen entre la unidad y el campo disciplinario en el que se inscribe</i></p>	<p>Los estudiantes de la segunda unidad, funciones oxigenadas estarán en capacidad de comprender los conceptos asociados a la: estructura, reactividad y propiedades de las principales funciones oxigenadas, siendo competentes en la aplicación de estos a sus campos disciplinares.</p> <p>En este sentido se podrán identificar compuestos, reacciones típicas y organizaciones espaciales de sustancias tan importantes como los carbohidratos y lípidos, así como de alcoholes (ampliamente usados), fenoles y éteres, aldehídos y cetonas, y ácidos carboxílicos y derivados.</p>
<p><i>Relaciones que se establecen en la unidad entre los conceptos que presenta</i></p>	<p>La unidad esta diseñada de tal forma que la complejidad de las relaciones que se establecen entre las ideas, se estructuren en conceptos relevantes entorno a las funciones oxigenadas; es por ello que se analizan primero las sustancias que tienen como grupo funcional al hidroxilo y al átomo de oxígeno, pasando luego a las que poseen grupos carbonilos y dejando para el final de la misma, las moléculas con grupos carboxilos.</p> <p>También se fundamentan los tipos de reacciones y las principales propiedades fisicoquímicas y algunos ejemplos de aplicación, de esta clase de sustancias.</p>
<p><i>Problemáticas teóricas, metodológicas y recontextuales a</i></p>	<p>La unidad permite un estudio sistemático de la química de las sustancias orgánicas con funciones oxigenadas en cuanto a sus principios y compuestos más simples, a través de:</p>

<p><i>los que responde la unidad</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ Reconocimiento y profundización de conceptos básicos ■ Establecimiento de técnicas aplicadas en el laboratorio en cuanto a: análisis cualitativo y elemental de estas sustancias orgánicas. ■ Identificación de problemas propios de un campo disciplinar que pueden ser solucionados desde la química orgánica.
<p><i>Competencias y aportes que fomenta la unidad</i></p>	<p>La unidad promueve competencias cognitivas, analíticas, contextuales, comunicativas y valorativas, asociadas a los bases conceptuales y metodológicas de la química orgánica y los compuestos con funciones oxigenadas.</p>

CAPITULO 4: ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES

Introducción

En este apartado se discutirán un primer grupo de sustancias con funciones oxigenadas, los alcoholes, fenoles y éteres.

Los alcoholes, fenoles y éteres son tres familias de compuestos orgánicos con características fisicoquímicas particulares. Comparten como rasgo la presencia en sus estructuras de átomos de carbono, hidrogeno y oxigeno, de allí su nombre de funciones oxigenadas.

El oxigeno es un átomo perteneciente al grupo VIA de la tabla periódica, tiene 6 electrones en su ultimo nivel de energía. En los grupos funciones de los alcoholes, fenoles y éteres, el oxigeno se encuentra enlazado en distribuciones particulares a átomos de carbono e hidrogeno formando enlaces sencillos, por lo que quedan dos pares de electrones disponibles sobre este. Gran parte de las propiedades químicas de estas familias se relaciona con este hecho.

Los alcoholes y fenoles tienen como grupo funcional a la agrupación de átomos (-OH), denominada grupo hidroxilo. La diferencia entre estas dos familias de compuestos radica en que en los alcoholes, el grupo que acompaña al hidroxilo es un radical alifático (R-OH), en los fenoles es un anillo aromático (Ar-OH), esto hace que las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias sean diferentes.

Tanto fenoles como alcoholes, *se pueden considerar como derivados orgánicos del agua en los que un grupo orgánico ha sustituido a uno de los hidrógenos del agua* (McMurry, 2000, p654).

Los éteres son otro tipo de sustancias, tienen como grupo funcional a un átomo de oxígeno enlazado a dos átomos de carbono por enlaces sencillos (R-O-R). Las cadenas carbonadas que acompañan al oxígeno pueden ser aromáticas o alifáticas, teniendo así éteres alifáticos, aromáticos o con una fracción de cada tipo de cadena carbonada.

Todos estos grupos de compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza, hacen parte de los procesos metabólicos y tienen gran importancia en la industria.

Los alcoholes fueron unos de los primeros compuestos estudiados y obtenidos, son ejemplos de estas sustancias el etanol, conocido vulgarmente con el nombre de «alcohol», *el cual tiene importancia como disolvente industrial y farmacéutico, como medio de reacción e ingrediente activo de muchas bebidas y licores* (Allenger, et.al, 1991, p84); el 2-propanol (usado como bactericida); el metanol; entre otros.

Sustancias que tienen grupos alcohólicos también son ampliamente conocidas: gran parte de los carbohidratos, algunos lípidos, hormonas y vitaminas, etc., los poseen. La función fenol está presente en algunos aminoácidos como la tirosina, en hormonas como la estrona, en el alquitrán de hulla, timol, ácido gálico, entre otros. *La función éter hace parte de compuestos naturales como el guayacol, rotenona, eugenol, vainillina, etc.* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p368).

LECCIÓN 16: ALCOHOLES

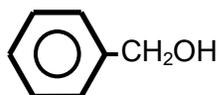
16.1 Alcoholes

16.1.1 Formula general

Como se ha dicho, los alcoholes tienen como característica la presencia del grupo hidroxilo (-OH), el cual está unido a una cadena alifática por un enlace sencillo. El carbono al cual se une el grupo funcional está en hibridación sp^3 , lo cual explica la formación de cuatro enlaces simples. La fórmula general para describir un alcohol es:



Los alcoholes pueden tener partes aromáticas, sin ser necesariamente fenoles, así si el grupo funcional está unido a un átomo de carbono alifático y este a su vez a un anillo bencénico, el compuesto es un alcohol, p.ej.:



Cuando el grupo hidroxilo está acompañado por un grupo alquilo (de cadena abierta), la fórmula general del alcohol se puede predecir: $(C_nH_{2n+1}OH)$, donde n , es la cantidad de átomos de carbono presentes.

De acuerdo a la cantidad de grupos hidroxilos que se hayan sustituido en una cadena carbonada, se pueden dar diversos tipos de alcoholes, de acuerdo a la cantidad de estos: monohidroxilados (con un solo grupo hidroxilo), dihidroxilados (dos grupos -dioles o glicoles-), trihidroxilados (trioles) y alcoholes polihidroxilados (polioles).

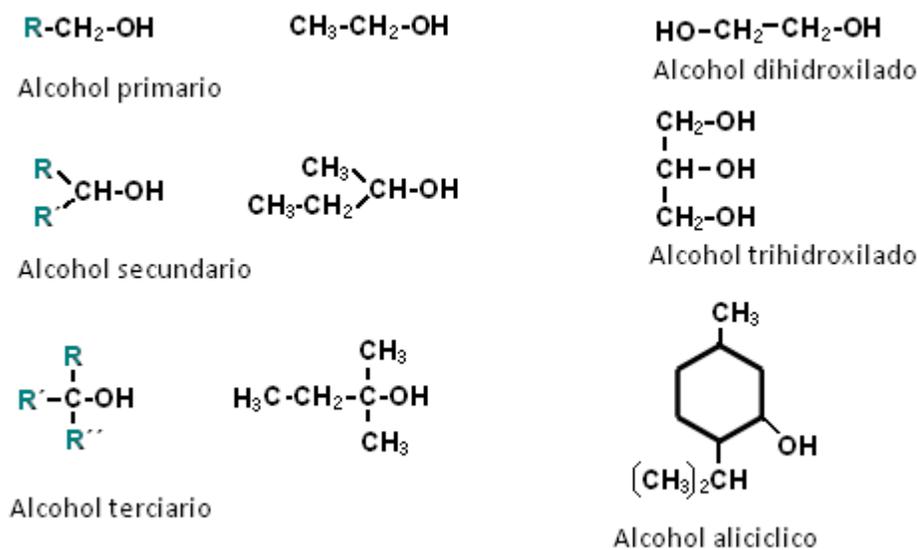
Así mismo, al igual que en el caso de los derivados halogenados de hidrocarburos, los alcoholes pueden ser primarios, secundarios o terciarios, dependiendo de la posición del grupo hidroxilo sobre la cadena carbonada, p.ej., si está sobre un carbono primario, el alcohol será primario. En la figura 40, se observan ejemplos de diversos tipos de alcoholes.

16.1.2 Estructura e isomería

En el grupo funcional hidroxilo (R-OH) el oxígeno tiene un papel fundamental. Este átomo es muy electronegativo y en consecuencia las nubes electrónicas de los átomos circundantes son atraídas hacia él. Esto sumado a la densidad electrónica del propio átomo, dada por los dos pares de electrones libres, hace que sobre este exista una carga débilmente negativa mientras que sobre el hidrogeno que le acompaña, se de una parcialmente positiva, esta diferencia de cargas en el enlace, se conoce como momento dipolar.

La aparición de este dipolo, facilita: el desprendimiento del átomo de hidrogeno del grupo hidroxilo (hidrogeno ácido), y la posibilidad de los alcoholes para formar puentes de hidrogeno.

Los puentes de hidrogeno son asociaciones intermoleculares dadas entre cargas parcialmente positivas de hidrógenos ácidos, con cargas parcialmente negativas de átomos con una alta densidad electrónica, como el oxígeno, en el caso de los grupos hidroxilos (figura 41).



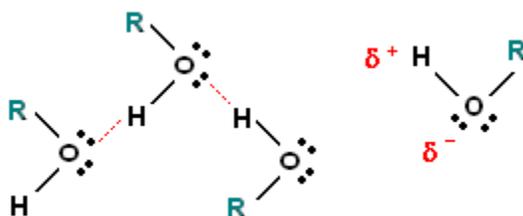
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 40. Estructuras de algunos alcoholes

Las sustancias que pueden establecer puentes de hidrogeno reciben el nombre de asociadas. Los compuestos asociados (*líquidos asociados*) presentan características fisicoquímicas particulares gracias a estas fuerzas, p.ej.: el punto

de ebullición de estas es superior a la de sustancias de similar masa molecular, ya que se requiere más energía para romper estas atracciones.

Los puentes de hidrogeno se representan por líneas discontinuas. En la figura 41, se observan la formación de puentes de hidrogeno en los alcoholes.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 41. Representación de puentes de hidrogeno en alcoholes

La isomería que pueden tener estas sustancias, depende del tipo de cadena carbonada a la cual esté asociado el grupo funcional, presentándose preferencialmente isomería de posición y geométrica.

16.1.3 Nomenclatura

De acuerdo al sistema común de nomenclatura los alcoholes pueden ser nombrados bajo dos subsistemas:

Sistema carbinol: considera a todos los alcoholes como derivados del alcohol metílico o metanol al cual denomina carbinol. Para nombrar un alcohol bajo este sistema se el nombra el grupo alquilo y se termina con la palabra carbinol, p.ej.:

CH ₃ OH	Carbinol
CH ₃ CH ₂ OH	Metil-carbinol
CH ₃ -CH(OH)-CH ₃	Dimetil-carbinol
CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ CH ₃	Metil-etil-carbinol

Sistema alquilo: considera a todos los alcoholes como derivados de un grupo alquilo o alquil-arilo. Para nombrar un alcohol bajo este sistema se menciona la palabra alcohol y a continuación la cadena carbonada que lo acompaña, seguida de la terminación **ico**, p.ej.:



En *sistema IUPAC*, los alcoholes se nombran como derivados del hidrocarburo fundamental, para esto se siguen las reglas establecidas para hidrocarburos.

Para los alcoholes el nombre de la cadena carbonada termina en **ol**, p.ej.: metanol, etanol, 1-propanol, etc., para seleccionar la cadena carbonada se establece la cadena continua más larga que tenga el grupo hidroxilo, si es necesario indicar la posición del grupo funcional a este se le asigna un número buscando la denominación más baja.

Si el alcohol tiene más de un grupo hidroxilo, se indican las posiciones y se emplean las terminaciones diol, triol, etc. La tabla 11, presenta ejemplos que ilustran la nomenclatura de alcoholes bajo el sistema IUPAC y los sistemas comunes.

Tabla 11. *Sistemas de nomenclatura para los alcoholes*

Alcohol	Sistema de nomenclatura		
	Sistema común		Sistema IUPAC
	Carbinol	Alquílico	
CH ₃ -OH	Carbinol	Alcohol metílico	Metanol
CH ₃ -CH ₂ -OH	Metil-carbinol	Alcohol etílico	Etanol
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Metil-propen-carbinol	Alcohol-4-pentenílico	4-penten-2-ol
	Fenilcarbinol	Alcohol bencílico	Fenil-metanol

(Guerrero, 2005, p84)

16.1.4 Propiedades físicas

Los alcoholes de cadena normal que poseen hasta once átomos de carbono son líquidos a temperatura ambiente (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p394 – tomo I), de allí en adelante son sólidos.

Los puntos de fusión de los alcoholes aumentan progresivamente a medida que se incrementa la cadena carbonada (excepto los tres primeros miembros). Estos también se afectan por la simetría de la molécula (condicionada por la organización en el espacio de las cadenas), entre mayor sea su simetría mayor es el punto de fusión.

Los puntos de ebullición también aumentan con el incremento de la cadena carbonada, siendo superiores a los de los alcanos de peso molecular homólogo. Este incremento es debido a las fuerzas de atracción intermolecular que presentan los alcoholes, gracias a la presencia de grupos hidroxilos y la posibilidad de formar puentes de hidrogeno.

Sin embargo, cuando hay ramificaciones los puntos de ebullición disminuyen dependiendo del carácter primario, secundario o terciario del alcohol, siendo éstos últimos los que presentan los más bajos: *el propanol hierve a 97 °C, el 2-propanol a 82 °C, el alcohol butílico a 117 °C, el secbutílico a 99,5 °C y el terbutílico a 83 °C* (Guerrero, 2005, p84).

Los alcoholes de bajo peso molecular son solubles en agua. Esta solubilidad se relaciona con la facilidad de formar puentes de hidrogeno. Al crecer el tamaño de la cadena carbonada en un alcohol, la solubilidad disminuye por la apolaridad de esta. *Las ramificaciones aumentan la solubilidad en agua* (Fessender & Fessender, 1983, p265), un incremento en el número de grupos hidroxilos acrecienta la polaridad del compuesto y con ello la solubilidad en solventes polares.

16.1.5 Propiedades químicas

Los alcoholes están ampliamente distribuidos, hacen parte de numerosas reacciones metabólicas de los seres vivos y se utilizan ampliamente en síntesis orgánica.

Químicamente estas sustancias presentan comportamientos característicos debido a la presencia del grupo hidroxilo. Las reacciones de los alcoholes pueden involucrar a todo el grupo hidroxilo (-OH), o al hidrogeno de éste.

Las principales reacciones de los alcoholes son: formación de alcoxidos (sales derivadas de alcoholes), formación de esterés y derivados halogenados, deshidratación y deshidrogenación (oxidación).

a. Formación de alcoxidos

Los alcoholes en presencia de un metal activo del grupo IA producen un alcoxido, una sal derivada de un alcohol. También se pueden utilizar organometálicos de litio o magnesio e hidruros de elementos IA, en su obtención.

De acuerdo al tipo de alcohol utilizado (1^{ro} , 2^{ro} , 3^{ro}), la velocidad de la reacción cambiara. Siendo menor la velocidad para un alcohol terciario, que para uno secundario o primario. La velocidad de reacción de mayor a menor es: $1^{\text{ro}} > 2^{\text{ro}} > 3^{\text{ro}}$

Ejemplo:

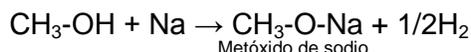
La reacción corresponde a la ruptura del enlace H-O, en el grupo hidroxilo:



Donde, M representa a un metal del grupo IA

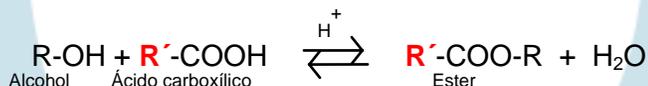
Los productos obtenidos se denominan de acuerdo al grupo alquilo seguido de la terminación óxido, p.ej., metóxido, etóxido, y el nombre del metal que contengan.

Ejemplo:

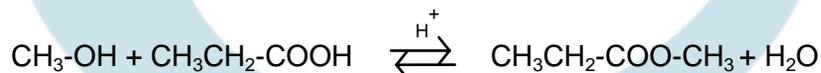
*b. Formación de esteres (reacciones de esterificación)*

Los alcoholes reaccionan con ácidos carboxílicos (R-COOH) o algunos derivados, para producir esteres. La reacción requiere de un catalizador para aumentar la velocidad de reacción. En caso de usarse un medio ácido la reacción es reversible (los productos tienden a formar los reactivos, mientras estos forman los productos).

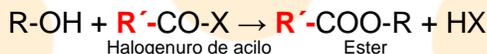
Al igual que en el caso anterior, en esta ocurre la ruptura del enlace O-H en el grupo hidroxilo. La reacción general es:



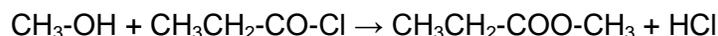
Ejemplo:



Si en lugar de un ácido carboxílico se utiliza un halogenuro de acilo (R-CO-X), se produce mayor cantidad de éster ya que el proceso no es reversible. La reacción general es:



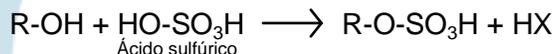
Ejemplo:



Ésteres inorgánicos

Con ácidos fuertes como el sulfúrico o nítrico se producen ésteres con una fracción inorgánica, denominados ésteres inorgánicos.

Ejemplo:



c. Reacciones de eliminación (Deshidratación)

Las reacciones de eliminación pueden ser intermoleculares o intramoleculares (los grupos eliminados proceden del mismo compuesto).

En el primer caso la reacción produce alquenos, esta recibe el nombre de deshidratación, por que en ella se elimina agua (Fessender & Fessender, 1983, p281). Las condiciones de reacción requieren de un agente deshidratante como un ácido fuerte (por lo general ácido sulfúrico) y temperatura.

La velocidad de reacción dependerá del tipo de alcohol utilizado, siendo más rápida para los terciarios. La formación del doble enlace del alqueno, seguirá la regla de Zaitsev (discutida para los halogenuros de alquilo). La reacción general es:

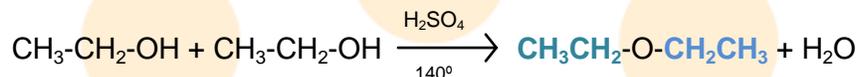


Ejemplo:



La reacción intramolecular de un alcohol en presencia de ácido sulfúrico, exceso de alcohol y temperatura controlada, produce un éter.

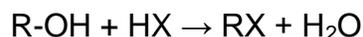
Ejemplo:



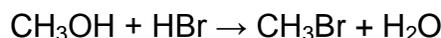
En ambos casos la reacción describe la ruptura del enlace R-OH del alcohol.

d. Formación de halogenuros de alquilo

Los alcoholes pueden ser convertidos a halogenuros de alquilo mediante una reacción de sustitución. La reacción requiere de la presencia de un haluro de hidrogeno. La velocidad de la misma depende del tipo de halogenuro usado (HF, HCl, HBr, HI; siendo el más reactivo el HI) y del alcohol (1^{rio}, 2^{rio}, 3^{rio}, bencilico, alílico), tal como lo afirma, Fessender & Fessender (1983, p276). Los alcoholes alílicos¹⁰ son los más reactivos. En este caso la reacción representa la ruptura del enlace R-OH en el alcohol:



Ejemplo:



La prueba cualitativa que diferencia alcoholes primarios, secundarios y terciarios denominada, **prueba de Lucas**, se basa en esta reacción. En esta se aprovecha el criterio de velocidad de reacción anteriormente enunciado para identificarlos. Un alcohol terciario reaccionará más rápido que uno secundario y este a su vez más rápido que uno primario, para formar el derivado halogenado correspondiente¹¹.

Otros reactivos que se pueden utilizar para obtener haluros de alquilo pueden ser otras sustancias halogenadas como: PCl₃, PBr₃, SOCl₂, PI₅, PCl₄, entre otros.

e. Reacciones de oxidación (deshidrogenación)

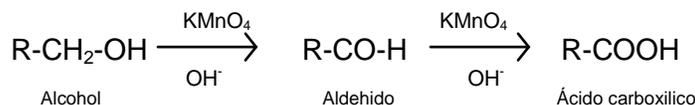
Una oxidación en química orgánica hace referencia la pérdida de hidrogenos o ganancia de oxigenos, analogamente, una reducción es la pérdida de oxigenos o la ganancia de hidrogenos.

¹⁰ Son sistemas con enlaces dobles, p.ej., los dienos

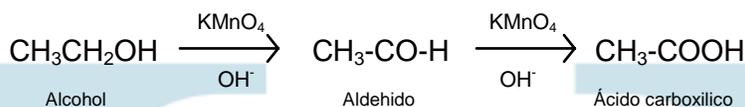
¹¹ Para un alcohol terciario, en la prueba de Lucas, la reacción produce enturbiamiento casi instantáneo; para un alcohol secundario, la reacción genera enturbiamiento de 2 a 5 minutos por la formación del derivado halogenado; para uno primario no se produce enturbiamiento o toma mucho tiempo.

En el laboratorio, los alcoholes primarios se oxidan a aldehídos y estos a su vez a ácidos carboxílicos y los secundarios a cetonas. Los alcoholes terciarios no reaccionan por no tener hidrógenos reactivos sobre el carbono terciario, sin embargo en condiciones particulares estos pueden ser oxidados, pasando por el alqueno correspondiente. Las reacciones generales son:

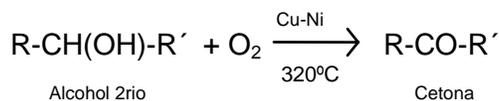
Para un alcohol primario



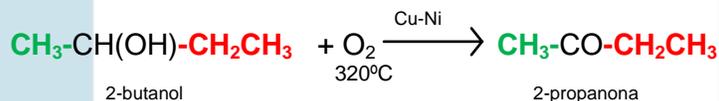
Ejemplo:



Para un alcohol secundario



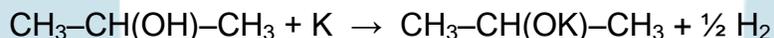
Ejemplo:



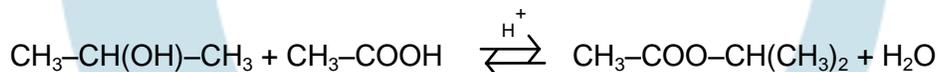
Compendio de reacciones para un alcohol

Reacciones para el 2-propanol

1. Formación de un alcoholido



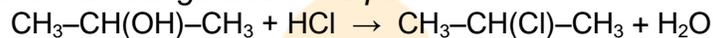
2. Formación de un éster



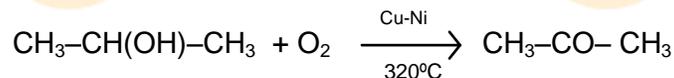
3. Reacción de eliminación



4. Formación de un halogenuro de alquilo



5. Reacción de oxidación



LECCIÓN 17: ALCOHOLES II

17.1 Alcoholes polihidroxiados

Corresponden a alcoholes que tienen más de un grupo hidroxilo. Entre estos resaltan los dihidroxilados llamados dioles o glicoles y los trihidroxilados o trioles.

Los alcoholes polihidroxiados se disuelven bien en el agua y mal en los disolventes orgánicos, tienen además altas temperaturas de ebullición (Potatov & Tatarinchik, 1979, p193).

En cuanto a propiedades químicas los alcoholes polihidroxiados sufren en general las mismas reacciones que los monohidroxiados.

Son representantes de este tipo de sustancias el etilenglicol (dihidroxiado) que es utilizado como anticongelante y la glicerina (trihidroxiado) componente fundamental de las grasas de origen natural.

17.2 Algunos alcoholes, aplicaciones al sector productivo

Una de las sustancias alcohólicas de mayor utilidad es el alcohol etílico o etanol, ya que suele ser el producto más importante de la fermentación biológica de materias provenientes de azúcares o de la hidrólisis de almidones; debido a esto se considera como fundamento de la industria del vino, aguardientes, cerveza (licores en general) y más recientemente de la producción de combustibles para motores (biocombustibles).

En la industria farmacéutica, los alcoholes son utilizados como antisépticos, depresores del sistema nervioso central (hipnóticos), sedantes y disoventes.

Por ejemplo: el hidrato de cloral (sustancia de dos carbonos, dihidroxilada y tres átomos de cloro), se utiliza como sedante ya que se absorbe fácilmente por el tracto gastrointestinal.

Los monoalcoholes más simples se utilizan como desinfectantes o antisépticos, caso del etanol e isopropanol, su eficacia aumenta con el peso molecular y la longitud de la cadena.

Los ésteres inorgánicos que se pueden obtener mediante la reacción de un alcohol con un ácido inorgánico, son importantes para la industria, un ejemplo de estos compuestos es la nitroglicerina (un explosivo), del cual se puede preparar la dinamita.

El 1-dodecanol en reacción con ácido sulfúrico produce sulfato de ácido de laurilo, el cual es ampliamente usado como detergente.

Biocombustibles

El etanol puede utilizarse como combustible para automóviles por sí mismo o en combinación con gasolina en cantidades variables para reducir el consumo de derivados del petróleo.

El combustible resultante se conoce como gasohol oalconafta. Existen numerosas mezclas que se pueden realizar; de estas se destacan las que contienen valores entre 10 y 85% de alcohol. La denominación de un gasohol se da por medio de siglas como las siguientes: E20 y E30. En estas se indica la cantidad de etanol presente 20 y 30% respectivamente.

El etanol también se utiliza para oxigenar la gasolina estándar, en reemplazo del metil terc-butil éter. El alcohol que proviene de los procesos de fermentación de productos agrícolas como azúcar, almidón, maíz, caña, palma, entre otros, es usualmente utilizado para este fin. Sin embargo, los actuales métodos de producción de bioetanol utilizan una cantidad significativa de energía comparada al valor de la energía del combustible producido, por esta razón, no es factible sustituir enteramente el consumo actual de combustibles fósiles por bioetanol.

El metanol, butanol y algunos otros tipos alcoholes derivados de aceites vegetales son alternativas también usadas en la preparación de biocombustibles. El biodiesel se prepara esencialmente a partir de aceites vegetales.

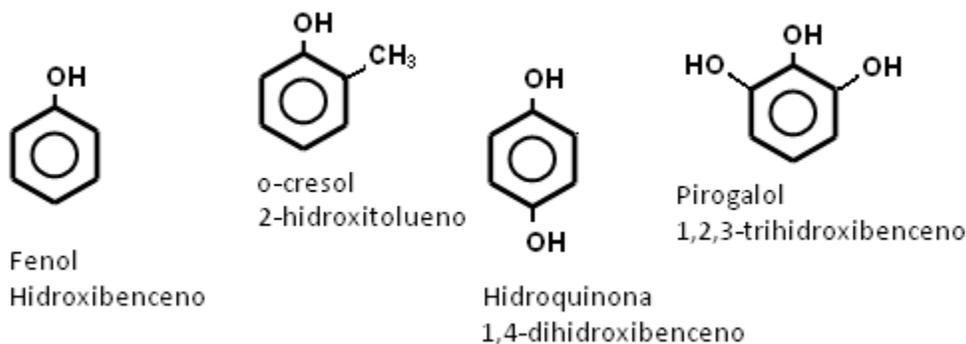
LECCIÓN 18: FENOLES

18.1 FENOLES

18.1.1 Formula general

Los fenoles tienen como función al grupo hidroxilo, el cual está enlazado directamente sobre un anillo aromático. La fórmula general que los describe es Ar-OH , donde Ar, representa a un grupo arilo. Los fenoles químicamente tienen propiedades distintas a las de los alcoholes.

Los fenoles se pueden clasificar de acuerdo a la cantidad de grupos hidroxilos que se encuentren en el anillo, siendo monodroxilados, dihidroxilados y trihidroxilados. El miembro más simple de los fenoles, es el fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), también llamado hidroxibenceno. En la figura 42, se muestran las estructuras de diversos tipos de fenoles.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

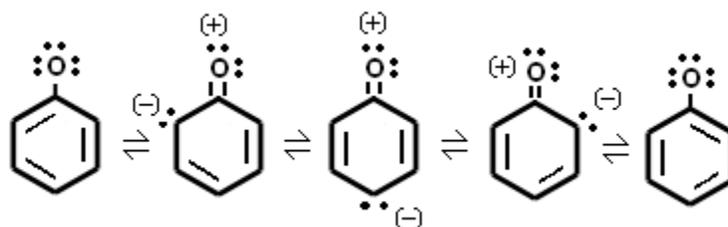
Figura 42. Fenoles, mono, di y trihidroxilados

18.1.2 Estructura e isomería

Los fenoles presentan efecto de resonancia, esto es la deslocalización de pares de electrones pi, lo cual permite tener híbridos de resonancia que estabilizan la

molécula. Así mismo, dado que los enlaces sp^2 presentes en los anillos aromáticos, son más fuertes que los enlaces de carbono sp^3 , *el enlace C-O de un fenol no se rompe fácilmente, a diferencia del enlace O-H del grupo hidroxilo que si lo hace* (Fessender & Fessender, 1983, p491), esto explica el carácter ácido de los fenoles, es decir que en presencia de una base fuerte pueden ceder protones o aceptar electrones, tal como lo afirma, De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, (1995, p415).

En consecuencia, los fenoles pueden formar fácilmente iones fenóxidos ($Ar-O^-$), estables por resonancia, liberando el ión hidronio. En la figura 43 se observan las estructuras resonantes del anión fenóxido.



Adaptación de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p415 – tomo I)

Figura 43. Estructura resonante del ión fenóxido (híbridos de resonancia del fenol)

Otro, hecho a tener en cuenta es que los grupos hidroxilos en los anillos bencénicos actúan como orientadores orto y para, favoreciendo las reacciones de sustitución electrofílica en estas posiciones.

La isomería de los fenoles esta condicionada por la posición de los grupos sustituyentes en relación al grupo hidroxilo, en ciertos casos se pueden presentar isómeros de posiciones: orto, meta y para.

18.1.3 Nomenclatura

Los fenoles de acuerdo al sistema común se nombran como derivados del fenol o con nombres vulgares (figura 44). Según el sistema IUPAC, estas sustancias se denominan como derivados del hidrocarburo aromático correspondiente.

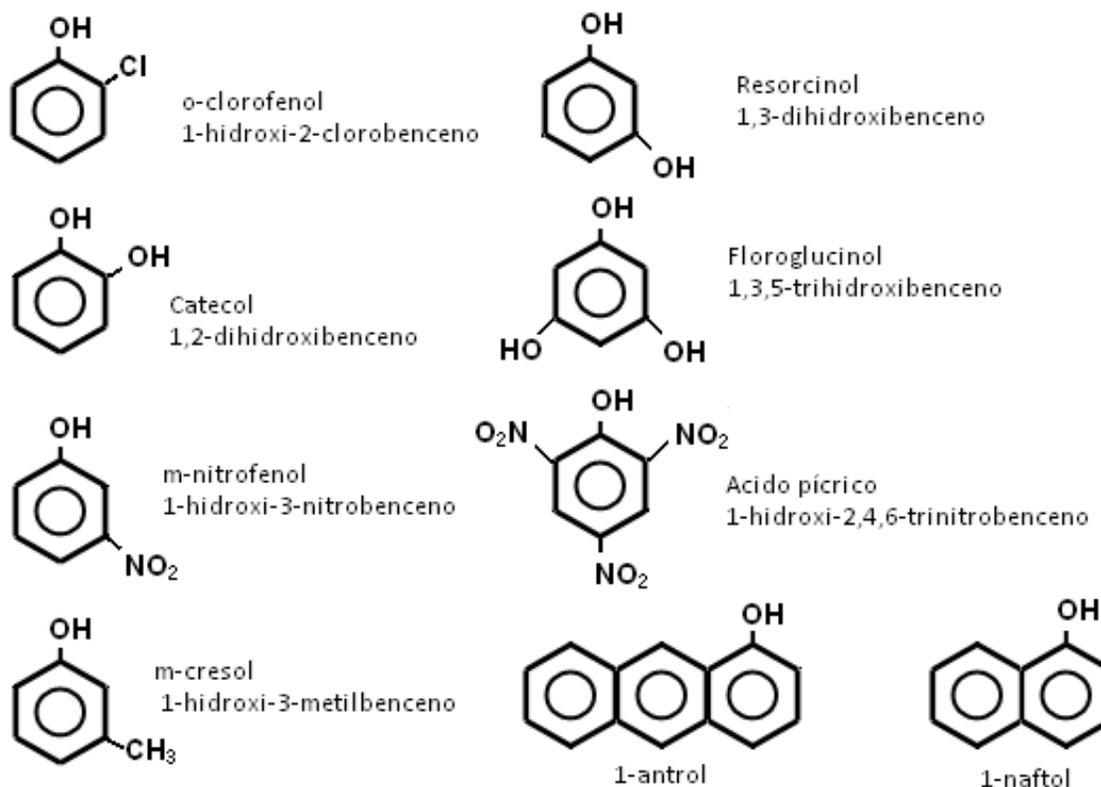
La posición de los sustituyentes se designa a través de letras (o- orto, m- meta, p- para) en el sistema común, o con números en el sistema IUPAC. En caso de

presentarse el fenol o su derivado como sustituyente este recibirá su designación como un **hidroxibenzo**-derivado, p.ej.: ácido-1,4-hidroxibenzoico; 1,2-hidroxibenzaldehído. La figura 44, recoge ejemplos que muestran la nomenclatura de los fenoles.

18.1.4 Propiedades físicas

Los fenoles pueden ser líquidos o sólidos, con bajos punto de fusión. Son incoloros cuando están puros, cuando se oxidan toman coloraciones rojizas. Presentan olores fuertes característicos y puntos de ebullición superiores a los hidrocarburos de peso molecular homólogo, debido a la capacidad que tienen al igual que los alcoholes de formar puentes de hidrógeno.

En cuanto a su solubilidad, son parcialmente solubles en agua, haciéndose insolubles en la medida que aumenta la complejidad de su estructura.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 44. Estructura y nomenclatura de algunos fenoles

LECCIÓN 19: FENOLES II

19.1 Propiedades químicas

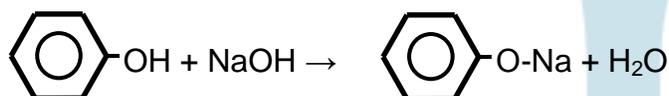
Las reacciones de los fenoles están asociadas a la reactividad de la parte aromática y el grupo hidroxilo. La reactividad respecto a los alcoholes es distinta. Las principales reacciones son: formación de fenolatos, ésteres y éteres, y sustitución electrofílica aromática.

a. Reacciones ácidas (del grupo hidroxilo)

1. Formación de fenolatos

En la reacción, se produce la ruptura del enlace (O-H) para formar una sal llamada fenolato o fenóxido en presencia de hidróxidos diluidos.

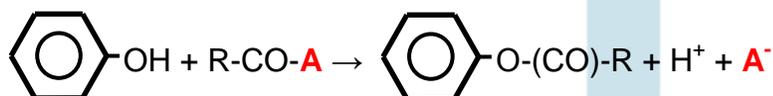
Ejemplo:



2. Formación de ésteres

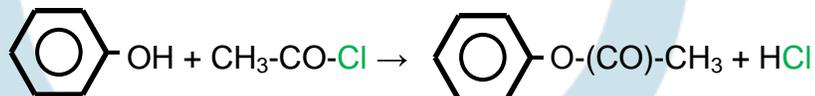
En presencia de cloruros de acilo o anhídridos de ácido los fenoles producen ésteres.

La reacción general es:



Donde **A**, es un grupo (-CO-R') o un halógeno.

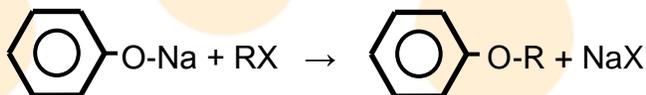
Ejemplo:



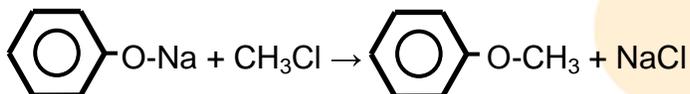
3. Formación de éteres

La reacción se efectúa a partir de un fenóxido o fenolato, en presencia de un halogenuro de alquilo. *Esta reacción es una de las más importantes en*

laboratorio para la obtención de éteres (Potatov & Tatarinchik, 1979, p206), si se utiliza un alcóxido o un fenolato de sodio recibe el nombre de síntesis de Williamson. La reacción general para la formación de un éter es:

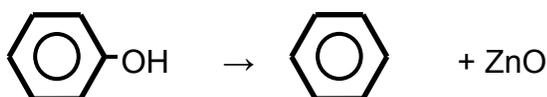


Ejemplo:



b. Reducción

Los fenoles son relativamente estables a los agentes reductores (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p251, tomo I). Sin embargo en ciertas condiciones de temperatura y presión pueden dar productos de reducción. Ejemplo: cuando se trata un fenol con polvo de Zn el grupo hidroxilo se reduce, formando el hidrocarburo correspondiente (Potatov & Tatarinchik, 1979, p200), la reacción es:



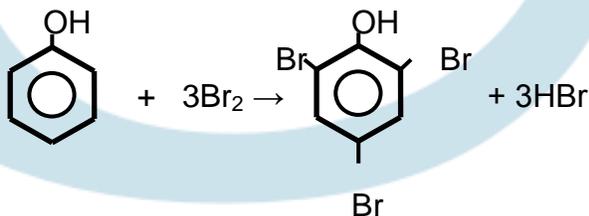
c. Reacciones de sustitución electrofílica aromática

Los fenoles presentan reacciones de sustitución con agentes electrofílicos. Debido al grupo hidroxilo los sustituyentes se orientaran principalmente a las posiciones **orto** y **para**. Las principales reacciones son la halogenación, nitración y sulfonación.

1. Halogenación

En esta se producen derivados tri, di o mono-halogenados de acuerdo a las condiciones de reacción. Los fenoles no reaccionan con los halogenuros de hidrogeno para producir derivados halogenados.

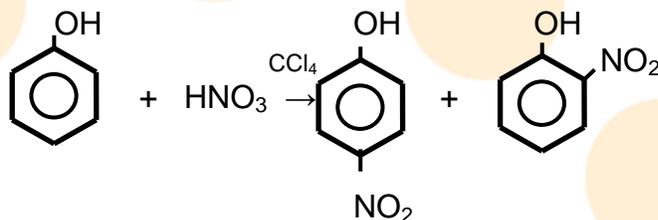
Ejemplo:



2. Nitración

En contacto con ácido nítrico, los fenoles producen mezclas de isómeros 1,2 y 1,4 de nitrofenoles (la reacción tiene un bajo rendimiento, ya que el ácido tiende a oxidar al fenol).

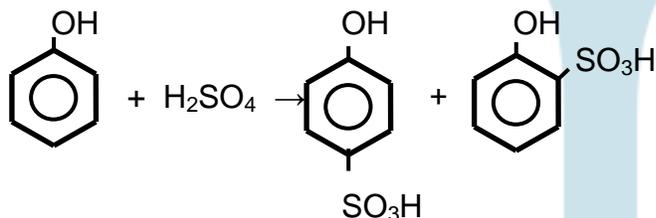
Ejemplo:



3. Sulfonación

En contacto con ácido sulfúrico concentrado, los fenoles producen mezclas de isómeros 1,2 y 1,4 de derivados hidroxibencensulfónicos.

Ejemplo:



19.2 Algunos fenoles, aplicaciones en el sector productivo e importancia biológica

El inicio de la primera Guerra Mundial dio un estímulo a la preparación industrial de grandes cantidades de fenol, el cual era necesario como materia prima para fabricar el explosivo ácido pícrico (figura 44). Actualmente, *en Estados Unidos cada año se fabrican más de 2 millones de toneladas de fenol para utilizarlo en productos como la resina baquelita y adhesivos para unir la madera contrachapada* (McMurry, 2000, p684).

En general, los fenoles poseen propiedades germicidas. El fenol fue el primer compuesto utilizado como antiséptico, pero por su alta toxicidad se reemplazó por otros menos peligrosos ya que es cáustico y produce quemaduras; al ser ingerido ocasiona la muerte. *Con fines desinfectantes se utilizan soluciones de cresoles conocidas como lysol* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p424, tomo I).

La actividad bactericida de una sustancia orgánica, aumenta al incrementarse el peso molecular de los sustituyentes alquilo, esto también disminuye la toxicidad para el mamífero, igualmente, la halogenación incrementa la capacidad

bactericida, siempre y cuando el halógeno se localice en la posición apropiada respecto al grupo funcional.

Otras sustancias con capacidad antiséptica y desinfectante son los bis-fenoles, compuestos cuya estructura química base son dos fenoles (Guerrero, 2005, p90).

Algunos fenoles de interés son¹²:

- Hexaclorofeno se usa como componente de jabones, cremas dentales y detergentes.
- Pentaclorofenol se utiliza en la preservación de la madera y en el control de crecimiento de algas.
- Aunque no es un fenol el ácido 2,4–diclorofenoxiacético o 2,4–D es un derivado del 2,4–diclorofenol, utilizado como herbicida.
- Timol se encuentra en el aceite esencial del tomillo, es un poderoso antiséptico con olor aromático.
- Guayacol se extrae como producto de destilación del guayaco, se usa como antioxidante. El carbonato de guayacol se emplea como expectorante.
- Ácido norhidroguayarético (NDGA) y la mezcla de 2 y 3–terbutil–4–metoxifenol (BHA) son utilizados para controlar la descomposición por oxidación de los aceites y grasas.
- Eugenol es un producto del aceite esencial del clavo, utilizado como condimento en alimentos.
- Resorcinol tiene efectos biológicos, impide la absorción del yodo necesario para que la glándula tiroides produzca sus hormonas en cantidad suficiente, *esto ocasiona un aumento anormal en la glándula ocasionando el bocio. Este efecto se descubrió al usar el resorcinol para el tratamiento tópico de las úlceras de las piernas* (Guerrero, 2005, p90).
- Aminofenoles como la adrenalina, norepinefrina y fenilefrina se utilizan ampliamente en productos farmacéuticos.

¹² Texto adaptado de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p425 – 426)

LECCIÓN 20: ÉTERES

20.1 Éteres

20.1.1 *Formula general*

Los éteres tienen como grupo funcional, a un átomo de oxígeno enlazado a dos cadenas carbonadas bien sea alquílicas o arílicas. Un enlace éter por extensión define el enlace que existe entre un oxígeno y dos carbonos. Se conocen anillos con enlaces éter.

Los sistemas cíclicos que contienen en el anillo átomos distintos al carbono se conocen con el nombre general de heterociclos (Allenger, et.al., 1991, p86), son ejemplos de estos compuestos el dioxano, oxano y los epóxidos (anillos de tres miembros: dos átomos de carbono y uno de oxígeno).

Un éter se representa con la fórmula $R-O-R$, siendo su fórmula molecular general $C_nH_{2n+2}O$. Los éteres pueden ser de varios tipos: simples (simétricos), cuando los sustituyentes son iguales y mixtos (asimétricos), en caso de que los sustituyentes sean distintos.

20.1.2 *Estructura*

Los enlaces que se establecen entre el oxígeno y el carbono son covalentes simples. Esto provoca que en el átomo de oxígeno queden dos pares disponibles de electrones, que dan una carga débilmente negativa al átomo en relación a los carbonos circundantes, ocasionada por la alta densidad electrónica.

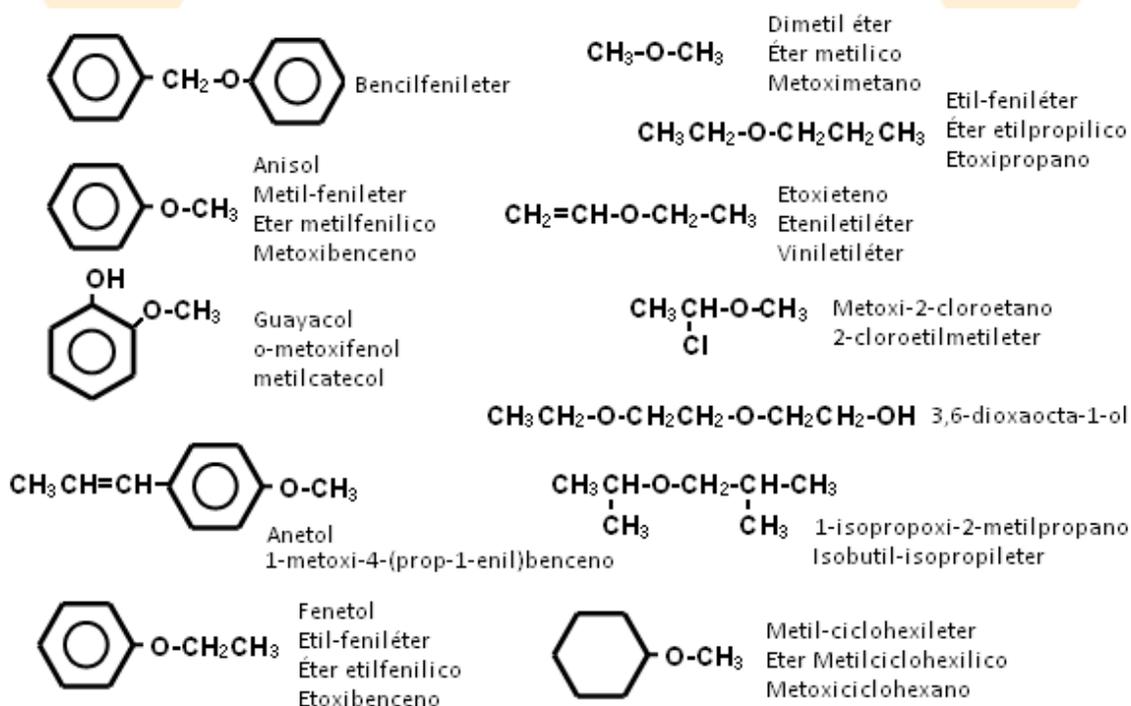
Los éteres no pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas de su misma función, ya que no tienen átomos distintos al carbono unidos al oxígeno, pero sí lo hacen con aquellas sustancias que tengan hidrógenos cargados parcialmente, como en el caso del agua. Debido a esto los éteres son considerados como sustancias no asociadas.

20.1.3 *Nomenclatura*

Al igual que las funciones anteriores, los éteres se pueden nombrar bajo el sistema común y el IUPAC. En el sistema común, se nombran los grupos

sustituyentes según su orden de complejidad seguidos de la palabra *éter*, en caso de ser los mismos sustituyentes se utilizan prefijos como di, tri, tetra, etc. También se pueden nombrar, iniciando con la palabra *éter*, luego el nombre de los radicales seguidos de la terminación **-ico**.

En el sistema IUPAC, los éteres se denominan como alcoxi derivados de los hidrocarburos correspondientes. En estos casos la cadena base es el sustituyente más grande. La posición del oxígeno en la cadena carbonada se designa con un número. Ejemplos de estos compuestos se muestran a continuación (figura 45).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 45. Estructura y nombres de algunos éteres

20.1.4 Propiedades físicas

Los éteres son sustancias no asociadas, esta característica afecta sus propiedades físicas. Los puntos de ebullición son similares a los de hidrocarburos de peso molecular homólogo, p.ej., a temperatura ambiente, el éter metílico ($T_{\text{ebullición}} -24\text{ }^\circ\text{C}$) y el metil etiléter ($T_{\text{ebullición}} 8\text{ }^\circ\text{C}$) son gases, por encima del éter etílico ($T_{\text{ebullición}} 35\text{ }^\circ\text{C}$) son líquidos volátiles inflamables, el aumento del punto de ebullición se da al incrementarse la cadena carbonada. Las ramificaciones

también afectan los puntos de ebullición, los isómeros ramificados tienen menores puntos que los lineales.

La solubilidad de los éteres en agua es parcial, a diferencia de los alcoholes inferiores, *los éteres no son miscibles con el agua en cualquier proporción, los primeros representantes de la serie se disuelven parcialmente en agua* (Potatov & Tatarinchik, 1979, p205). Los éteres son buenos disolventes de sustancias orgánicas. En cuanto a su densidad, es menor que la del agua. Presentan olores agradables.

20.1.5 Propiedades químicas

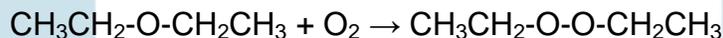
Los éteres son poco reactivos, siendo su mayor utilidad como solventes orgánicos. Las reacciones típicas de estos compuestos son: formación de peróxidos, degradación con halogenuros de ácido y la formación de sales de oxonio. Los éteres aromáticos producen reacciones de sustitución electrofílica, dando productos de sustitución orto y para.

a. Oxidación de éteres

1. Formación de peróxidos

Los éteres se reaccionan lentamente con aire, o con una atmosfera rica en oxígeno para formar peróxidos. Estos pueden aparecer en baja concentración, cuando los éteres son calentados. Los peróxidos son altamente peligrosos debido a su inestabilidad llegando a causar de explosiones.

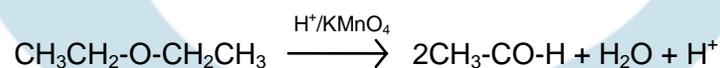
Ejemplo:



2. Oxidación

En presencia de medios ácidos y agentes oxidantes, los éteres dan productos de oxidación (Brewster, 1954, p174).

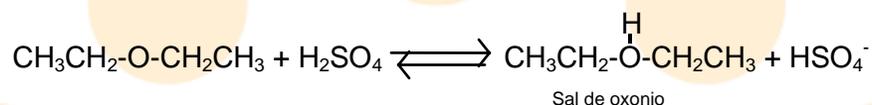
Ejemplo:



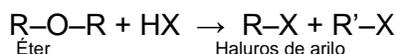
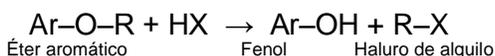
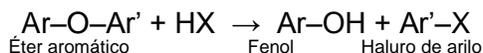
b. Formación de sales de oxonio

Los éteres en presencia de ácidos fuertes producen sales de oxonio.

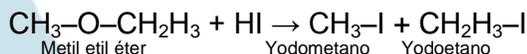
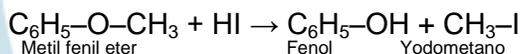
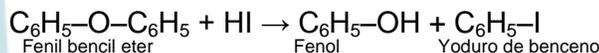
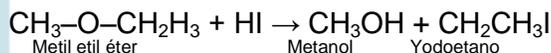
Ejemplo:

**c. Degradación por acción de haluros de hidrógeno**

Los éteres reaccionan con los haluros de hidrógeno, formando un alcohol y un haluro de alquilo o de arilo. El orden de reactividad es HCl, HBr, HI (de menor a mayor). En el caso de tenerse un éter aromático, se produce un fenol y un haluro de alquilo. Si existe exceso del derivado halogenado se produce mayoritariamente otro derivado halogenado correspondiente a una de las fracciones del éter (arilo o alquilo). Las reacciones generales son:



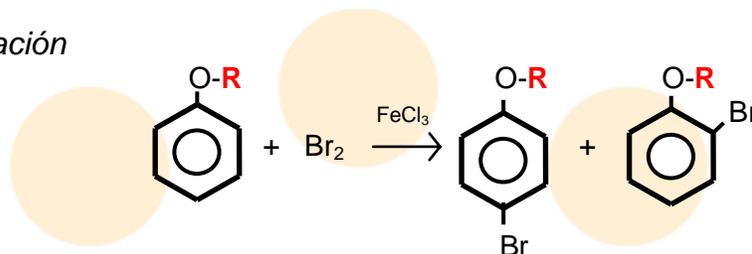
Ejemplos:

**d. Sustitución electrofílica de éteres aromáticos**

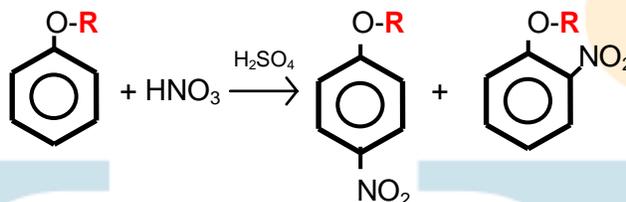
Primordialmente se dan tres reacciones, halogenación, nitración y sulfonación.

Ejemplos:

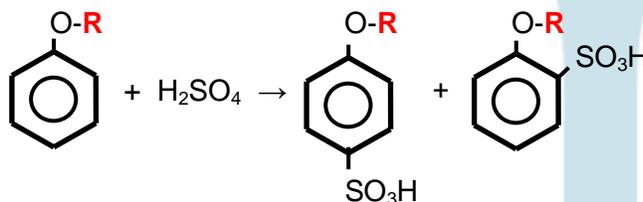
1. Halogenación



2. Nitración



3. Sulfonación

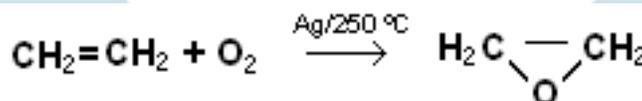


20.1.6 Algunos éteres de importancia, aplicación al sector productivo

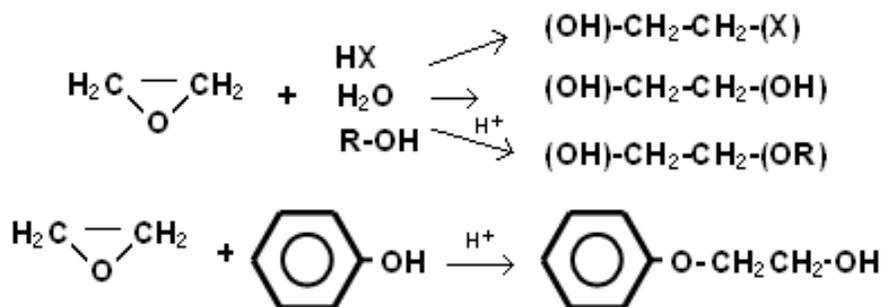
a. Epóxidos

Los epóxidos son éteres cíclicos que tienen un anillo de tres miembros (2 átomos de carbono y 1 de oxígeno). Presentan una alta reactividad debido a la inestabilidad de la estructura. Los epóxidos se utilizan ampliamente en la síntesis de otros compuestos orgánicos. El epóxido más sencillo y de mayor importancia comercial es el óxido de etileno, el cual se utiliza en la industria petroquímica como intermediario en la producción de anticongelantes, fibras sintéticas, pinturas, adhesivos, películas, cosméticos y detergentes sintéticos (Bailey & Bailey, 1995, p290).

El óxido de etileno se obtiene por la oxidación catalítica del etileno, la reacción es:



El óxido de etileno es un gas de olor semejante al del éter etílico, capaz de formar mezclas explosivas con el aire. Se diluye con nitrógeno, hidrocarburos fluorados o dióxido de carbono, es además usarlo como agente desinfectante y esterilizante de materiales porosos. Algunas de sus reacciones con otros grupos reactivos se describen a continuación:



Otros éteres

- En farmacia, los éteres se usan como anestésicos volátiles y depresores del sistema nervioso central, sin embargo debido a la alta toxicidad de estas sustancias deben ser tratadas con atención.
- El éter etílico, es un líquido de olor agradable, volátil e inflamable, se emplea comúnmente como solvente por lo que se encuentra usualmente en diversos productos.
- El tetrahidrofurano, es un éter heterocíclico, a temperatura ambiente es un líquido transparente, de baja viscosidad y con un olor parecido al del dietil éter. Se utiliza como solvente y en los procesos de producción de polímeros.
- El dioxano también es un éter heterocíclico, se usa como solvente, sin embargo es altamente tóxico, se produce como contaminante en las reacciones de combustión de residuos hidrocarbonados halogenados.
- Los monoéteres del glicerol y los éteres glicidílicos se utilizan como relajantes musculares de acción central (ejercen un efecto sedativo sobre el sistema nervioso central sin producir la pérdida de conciencia).

Ejercicios (Unidad 2 - capítulo 4)

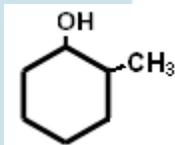
1. Escriba la fórmula general según corresponda
 - a. Alcano
 - b. Areno

- c. Haluro de alquilo aromático
- d. Alcohol
- e. Alcohol primario
- f. Alcohol secundario
- g. Alcohol terciario
- h. Fenol
- i. Éter simétrico alifático
- j. Éter mixto alifático
- k. Éter aromático

2. Escriba los isómeros de posición y cadena para un alcohol de fórmula molecular $C_5H_{12}O$

3. Nombre los siguientes compuestos de acuerdo al sistema IUPAC:

- a. $CH_3-CH(CH_3)-CH_2CH_2CH_2-OH$
- b. $CH_3-C(CH_3)-CH_2-OH$
- c. $CH_2=CH-OH$
- d. $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-OH$
- e.



4. Establezca la reacción que se produce cuando el fenol se trata con cloruro de metilo en presencia de cloruro de aluminio anhidro (reacción de Friedel-Crafts). Explique los productos formados.

5. Dibuje las estructuras del híbrido de resonancia del fenol

6. Establezca la estructura de los siguientes compuestos:

- a. m-etilfenol
- b. 2,3-dimetilfenol
- c. 2,4,6-tribromofenol
- d. 2-cloro-p-cresol

7. Escriba la fórmula estructural de los éteres de cadena normal que respondan a la fórmula molecular $C_7H_{16}O$. Nómbralos de acuerdo a los sistemas común e IUPAC.
8. Establezca las reacciones del óxido de propileno en presencia de:
- HCl
 - H_2O
 - NH_3
 - CH_3CH_2MgBr y posterior hidrólisis
9. ¿Qué error existe en cada uno de los siguientes nombres?, de el nombre correcto de cada uno.
- 1,2-dimetil-1-butanol
 - 3-metil-4-pentanol
 - 5-clorofenol
 - 2-propil-1-butanol
 - 3,4-butanodiol
10. Establezca para los siguientes compuestos el orden en sus puntos de ebullición, de menor a mayor.
- Pentano (n-pentano)
 - 2-metilbutano (isopentano)
 - 2-metil-1-propanol (alcohol isobutilico)
 - 2-metil-2-propanol (alcohol terciario)
 - Butanol (alcohol n-butilico)

CAPITULO 5: ALDEHÍDOS, CETONAS, CARBOHIDRATOS

Introducción

En este capítulo se estudiarán otros tres grupos de compuestos orgánicos con funciones oxigenadas, estos son los aldehídos, cetonas y carbohidratos.

Los aldehídos y las cetonas son sustancias alifáticas y aromáticas o mixtas, que se caracterizan por tener como grupo funcional a un átomo de carbono y oxígeno unidos mediante un doble enlace ($C=O$), este grupo es denominado **grupo**

carbonilo, las otras valencias del átomo de carbono pueden estar sustituidas por cadenas carbonadas o hidrogeno (en esto radica la diferencia entre las dos series de sustancias).

Los carbohidratos son otra serie de compuestos orgánicos, que se encuentran ampliamente distribuidos en los seres vivos. En estos aparte del grupo carbonilo, esta presente el grupo hidroxilo.

El carbono del grupo funcional carbonilo presenta una hibridación sp^2 o trigonal, esto hace que el carbono forme dos tipos de enlaces: dos sencillos y uno doble, el enlace doble se efectúa con el oxígeno, los sencillos según corresponda se realizan con sustituyentes o hidrógenos. En el caso de los aldehídos uno de los enlaces sencillos se forma entre el carbono y un radical alifático o aromático, el otro con un hidrogeno (**R-CO-H**). En las cetonas los dos enlaces simples se dan con cadenas alifáticas o aromáticas (**R-CO-R'**).

El grupo carbonilo está presente en una amplia variedad de sustancias, entre ellas se destacan: los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, carbohidratos, entre otros.

Los compuestos carbonílicos están distribuidos tanto en la naturaleza como en productos provenientes de síntesis química. Muchos de ellos de uso industrial o cotidiano, o de origen animal o vegetal contienen sustancias derivadas de aldehídos, cetonas o carbohidratos. Por ejemplo, la vainillina (un compuesto de la vainilla) que es un aldehído aromático, se emplea para la síntesis de saborizantes; el alcanfor (una cetona) se utiliza en la manufactura de polímeros y explosivos; el benzaldehído (aldehído aromático) se emplea en la producción de colorantes, perfumes y saborizantes; los carbohidratos glucosa, fructosa y otros, tienen importantes papeles en los metabolismos de los seres vivos.

LECCIÓN 21: ALDEHÍDOS Y CETONAS

21.1 Aldehídos y cetonas

21.1.1 *Formula general*

Los aldehídos y cetonas, están constituidos principalmente por carbono, hidrogeno y oxígeno. En consecuencia la formula molecular que predice su composición será: $C_nH_{2n}O$.

Los aldehídos se representan por la fórmula general (R-CO-H) o (Ar-CO-H), existiendo dos tipos: los alifáticos y aromáticos. La función aldehído se caracteriza por representarse a los extremos de las cadenas carbonadas, esto implica que la función siempre se encontrará sobre un carbono primario.

Las cetonas se definen por la fórmula general (R-CO-R'), (R-CO-Ar) ó (Ar-CO-Ar). Estos compuestos pueden tener fracciones aromáticas, alifáticas o una mezcla de ambas. Así mismo, pueden ser simétricas o asimétricas. En caso de que los grupos sustituyentes sean iguales serán simétricas; si son distintos, serán asimétricas. A diferencia de los aldehídos la función se podrá encontrar sobre cualquier carbono, menos sobre uno terminal.

21.1.2 Estructura

El grupo carbonilo presenta un átomo de carbono en hibridación sp^2 , esto implica un arreglo espacial plano trigonal, con ángulos de enlace de 120° para los enlaces sigma y de 90° perpendiculares al plano para los enlaces pi (figura 46).

Debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos de oxígeno y carbono presentes, el grupo tiene una gran polaridad, que también se manifiesta en la aparición de estructuras resonantes (figura 46).

La polaridad del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas condiciona la reactividad y las propiedades físicas de ambas familias.

21.1.3 Nomenclatura

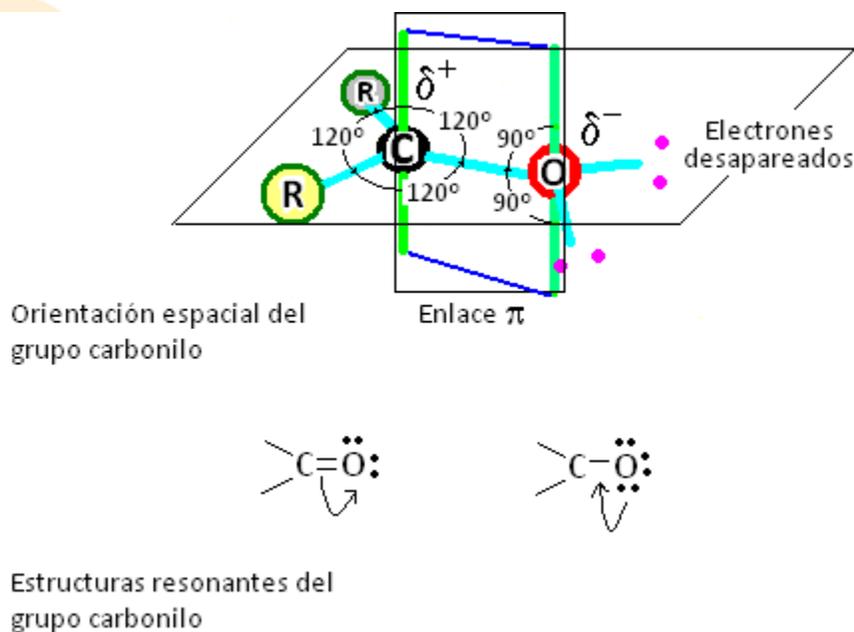
Sistema común

Los aldehídos se nombran de acuerdo al ácido carboxílico que puedan formar por oxidación, en consecuencia, la denominación corresponde a la combinación del nombre del ácido, suprimiendo la palabra ácido y agregando la terminación aldehído.

Las cetonas, se nombran mencionando por separado los sustituyentes que las formen, agregando la palabra cetona.

Sistema IUPAC

En el sistema IUPAC, los aldehídos se nombran cambiando la terminación **-o** del hidrocarburo de cadena más larga por la terminación **-al**. Por lo general, la posición del grupo no se nombra ya que se supone, siempre esta en el carbono número 1. Al igual que en los casos anteriores los sustituyentes se numeran con los números más bajos posibles.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 46. Estructura y distribución espacial, del grupo carbonilo

En este punto, es necesario establecer un criterio para nombrar un compuesto con múltiples funciones. En presencia de las funciones que se han trabajado hasta este punto, el grupo carbonilo se toma como prioridad para nombrar un compuesto, **ya que la función carbonilo tiene mayor reactividad**, que las anteriores¹³.

Para las cetonas, en el sistema IUPAC se escoge la cadena más larga que contenga al grupo carbonilo. El compuesto se nombra indicando con un número la

¹³ El orden de prioridad que sugiere la IUPAC, para nombrar un compuesto orgánico multifuncional es (**de menor a mayor prioridad**): alcanos, nitro, halogenuros, alquinos, alquenos, sulfuros, éteres, aminas, mercaptanos, alcoholes, cetonas, aldehídos, nitrilos, amidas, halogenuros de alcilo, esteres de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, cationes (Solomons, 1999)

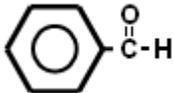
posición del grupo funcional seguido del nombre de la cadena y la terminación -**ona**.

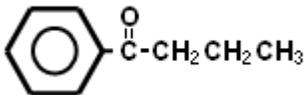
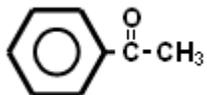
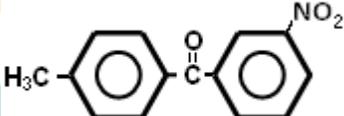
En la tabla 12, se presentan algunos aldehídos y cetonas nombrados de acuerdo a los dos sistemas de nomenclatura.

21.1.4 Propiedades físicas

Los aldehídos son líquidos e incoloros a temperatura ambiente, excepto el formaldehído que es un gas. Los aldehídos de bajo peso molecular tienen olores penetrantes y desagradables, a medida que aumenta la cadena carbonada el olor se vuelve fragante.

Tabla 12. Estructuras y nombres comunes de algunos aldehídos y cetonas

	Sustancia	Nomenclatura	
		Sistema común	Sistema IUPAC
Aldehídos	H-CO-H	Formaldehído	Metanal
	CH ₃ -CO-H	Acetaldehído	Etanal
	CH ₃ -CH ₂ -CO-H	Propanaldehído	Propanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CO-H	Butiraldehído	Butanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CO-H	Valeraldehído	Pentanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CO-H	Capronaldehído	Hexanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CO-H	Enantaldehído	Heptanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CO-H	Caprilaldehído	Octanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CO-H	Pelargonaldehído	Nonanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CO-H	Caprialdehído	Decanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -CO-H	Undecialdehído	Undecanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CO-H	Lauraldehído	Dodecanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -CO-H	Mirisaldehído	Tetradecanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CO-H	Palmitaldehído	Hexadecanal
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CO-H	Estearaldehído	Octadecanal
	CH ₂ =CH-CO-H	Acrialdehído	2-propenal
	CH ₃ -CH=CH-CO-H	Crotonaldehído	2-butenal
	Benzaldehído	Bencenocarbaldehído	
Cetonas	CH ₃ -CO-CH ₃	Acetona (Dimetil-cetona)	2-propanona
	CH ₃ CH ₂ -CO-CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	Etil butil cetona	4-metil-3-hexanona
	CH ₃ COC(CH ₃) ₃	Metil tercbutil cetona	3,3-dimetil-2-butanona

Sustancia	Nomenclatura	
	Sistema común	Sistema IUPAC
	Butirofenona	1-fenilbutanona
	Acetofenona	1-feniletanona
		3-nitro-4'-metil-benzofenona

Adaptado de: (Guerrero, 2005, p78)

Las cetonas pueden ser líquidas o sólidas a temperatura ambiente. Tienen olores penetrantes, menos desagradables que los de los aldehídos de bajo peso molecular, *siendo asociados al olor de los alimentos añejos y rancios* (Noller, 1968, p161).

La presencia del grupo funcional carbonilo condiciona las propiedades físicas de estas sustancias. El grupo carbonilo al ser polar, establece un momento dipolar que ocasiona *un cierto grado de atracción molecular entre las partes con cargas opuestas de las moléculas adyacentes* (Brewster, 1954, p187), esto explica los puntos de ebullición de aldehídos y cetonas, los cuales son mayores que los compuestos no polares de peso molecular similar.

Por otro lado, los aldehídos y cetonas por poseer el grupo carbonilo pueden establecer puentes de hidrógeno con otras moléculas polares, pero no entre ellas, ya que no presentan hidrógenos unidos al oxígeno.

La solubilidad en agua de aldehídos y cetonas es parcial, siendo relativa al peso molecular de la cadena carbonada; los compuestos carbonílicos de hasta C₅ son completamente miscibles en agua, al incrementarse el peso molecular la insolubilidad en agua también aumenta.

LECCIÓN 22: ALDEHÍDOS Y CETONAS II

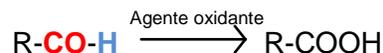
22.1 Propiedades químicas

El grupo carbonilo es bastante reactivo, la presencia de este en aldehídos y cetonas, imparte reactividad a otras partes de la molécula, especialmente a los átomos de hidrógeno unidos al carbono vecino al carbonilo (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p29, tomo II).

Aldehídos y cetonas reaccionan de forma homologa, excepto en las oxidaciones. Las principales reacciones que se presentan son: las de adición nucleofílica y las de oxido reducción.

a. Reacciones de oxidación

Los aldehídos se pueden oxidar en presencia de un agente oxidante, hasta formar ácidos carboxílicos del mismo número de átomos de carbono. La reacción general es:



A diferencia de los aldehídos las cetonas no se oxidan, a menos que las condiciones de reacción sean muy oxidantes (agentes concentrados y en caliente), los productos de reacción dan mezclas de ácidos con número de átomos menores a la cetona.

Algunas pruebas de laboratorio utilizan agentes oxidantes suaves como criterio de identificación de estas sustancias presentes en una muestra. Algunas de ellas son: Schiff, Fehling y Tollens¹⁴.

1. Prueba de Schiff

En esta prueba el aldehído reacciona con fucsina para dar un derivado coloreado fucsina-aldehído. Las cetonas no reaccionan.

2. Prueba de Tollens

Los aldehídos en presencia de nitrato de plata en hidróxido de amonio, se oxidan, reduciendo al ión plata a plata metálica que se observa por la

¹⁴ Algunas de estas pruebas se discuten y aplican en la práctica 3 de la guías de laboratorio.

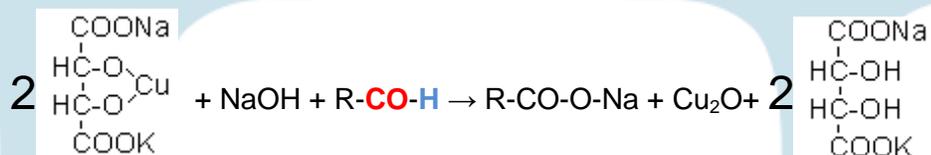
aparición de un espejo de plata. Las cetonas no reaccionan. La reacción general es:



3. Prueba de Fehling

Los aldehídos en presencia de un complejo cúprico formado por la mezcla de: tartrato de sodio y potasio en hidróxido de sodio acuoso (solución de Fehling A), y una solución de sulfato cúprico (solución de Fehling B), se oxidan, reduciendo el complejo hasta óxido cuproso que se observa por la aparición de un precipitado rojo.

Las cetonas no reaccionan. La reacción general es:



4. Prueba del yodoformo

Se utiliza como prueba para diferenciar metil cetonas de otras cetonas. Estas en presencia de hipoyodito de sodio en caliente producen un precipitado de yodoformo de color amarillo (la prueba es positiva para las sustancias que por oxidación produzcan acetaldehído $\text{CH}_3\text{-CO-}$, p.ej., algunos alcoholes).

La reacción general es:

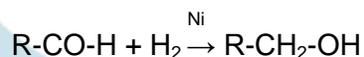


b. Reacciones de reducción

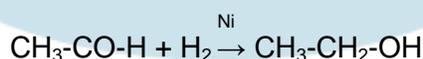
Los aldehídos y cetonas se pueden reducir a alcoholes o hidrocarburos.

1. Reducción a alcoholes

Los aldehídos en presencia de agentes reductores producen alcoholes primarios. Se utilizan como catalizadores: un metal como níquel, platino o paladio, o sodio en etanol. La reacción general es:

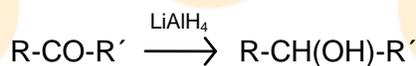


Ejemplo:

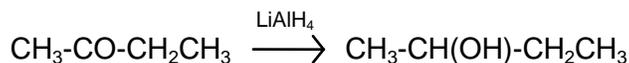


En las mismas condiciones **las cetonas** se reducen formando alcoholes secundarios. Como catalizador se puede usar: hidruros (LiAlH_4 , NaBH_4).

La reacción general es:

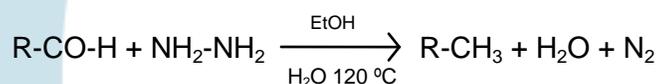


Ejemplo:

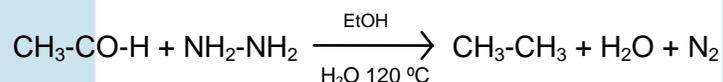


2. Reducción a hidrocarburos

En presencia de hidracina, etanol y agua los compuestos carbonílicos se reducen hasta alcanos (la reacción se conoce como reducción de Wolff-Kishner). La reacción general es:



Ejemplo:



En presencia de una amalgama ZnHg y ácido clorhídrico los compuestos carbonílicos se reducen hasta alcanos (la reacción se conoce como reducción de Clemmensen).

La reacción general es:



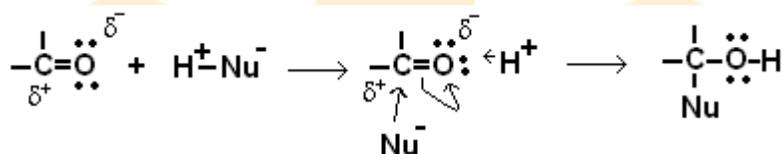
Ejemplo:



c. Reacciones de adición nucleofílica

La resonancia que presenta el grupo carbonilo determina que el carbono adquiera carga positiva a la cual puede acceder un reactivo nucleofílico como pueden ser: el agua, amoníaco, ácido cianhídrico, alcoholes, aminas y los reactivos de Grignard.

El mecanismo de reacción general para estas adiciones se observa en la figura 47.

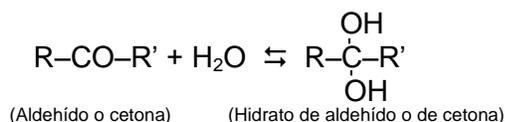


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

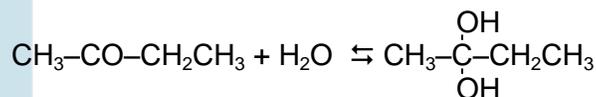
Figura 47. Mecanismo de reacción de una adición nucleofílica al grupo carbonilo. Nu⁻ representa a un nucleófilo (especie química ávida por protones).

1. Adición de agua (formación de hidratos)

Los aldehídos y cetonas adicionan agua para formar hidratos. Estos son inestables por lo cual tienden a regenerar el compuesto carbonílico. El agente nucleófilo es el grupo OH⁻ proveniente de la disociación del agua. La reacción general es:



Ejemplo:

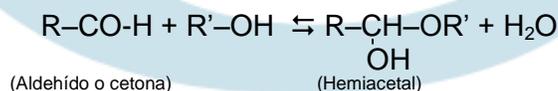


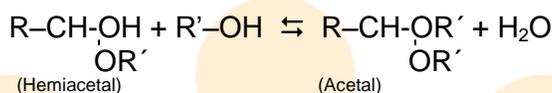
2. Adición de alcoholes (formación de hemiacetales y acetales)

Los aldehídos adicionan un alcohol en medio básico o ácido para producir un hemiacetal o un acetal en caso de reaccionar con una segunda molécula de alcohol. La reacción es reversible.

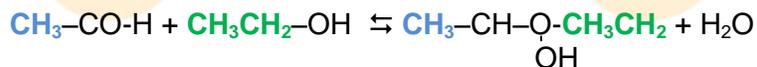
Las cetonas también adicionan alcoholes para formar hemiacetales o acetales. El agente nucleófilo es el protón (ión hidrogeno), liberado por el alcohol. La reacción tiende hacia la formación de los reactivos.

La representación general es:



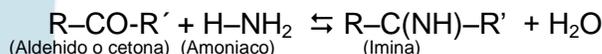


Ejemplos:

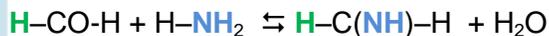


3. Adición de amoníaco (formación de iminas)

Los aldehídos y cetonas adicionan el amoníaco para producir una imina (la reacción es reversible). El agente nucleófilo es la asociación de átomos -NH₂, provenientes del amoníaco. La representación general es:



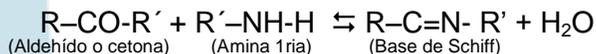
Ejemplo:



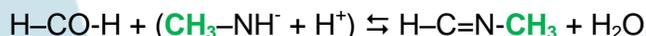
4. Adición de aminas (formación de bases de Schiff)

Los compuestos carbonílicos adicionan aminas primarias para producir bases de Schiff. El agente nucleofílico es el ión hidrogeno liberado por la amina.

La representación general es:



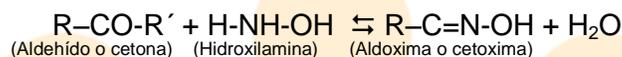
Ejemplo:



5. Adición de hidroxilamina (formación de aldoximas y cetoximas)

Los aldehídos y cetonas adicionan la hidroxilamina produciendo aldoximas (derivadas de aldehídos) y cetoximas (derivadas de cetonas). El agente nucleofílico es un ión hidrogeno liberado por la hidroxilamina.

La representación general es:



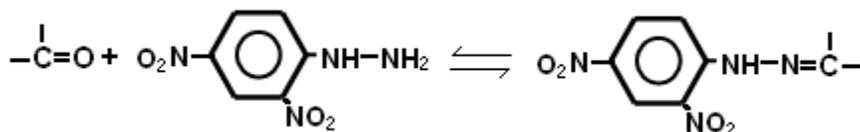
Ejemplo:



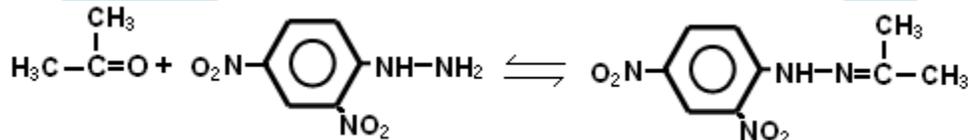
6. Adición de 2,4-dinitrofenilhidrazina (formación de 2,4-dinitrofenilhidrazin-derivados)

Los aldehídos y cetonas reaccionan con la 2,4-dinitrofenilhidrazina para dar derivados de color y puntos de fusión característicos. Debido a esto, esta prueba es empleada en laboratorio para reconocer estas sustancias.

La representación general es:

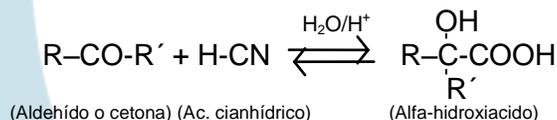


Ejemplo:

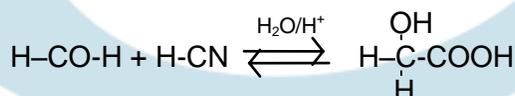


7. Adición de ácido cianhídrico (formación de alfa-hidroxiácidos)

Los aldehídos y cetonas adicionan el ácido cianhídrico en medio ácido produciendo alfa-hidroxiácidos. El agente nucleofílico es un ión hidrogeno liberado por el ácido cianhídrico. La formula general es:



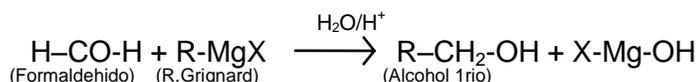
Ejemplo:



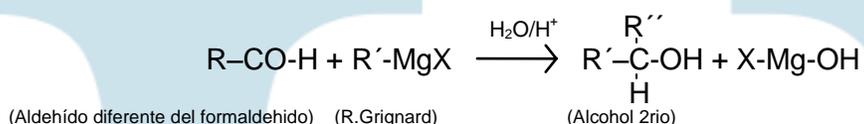
8. Adición de reactivos de Grignard (formación de alcoholes)

El grupo carbonilo adicionan reactivos de Grignard, que en medio ácido forman alcoholes. Si en la reacción está el formaldehído se produce un alcohol 1^{rio}, si hay otro aldehído distinto se produce un alcohol 2^{rio}, si está presente una cetona se produce un alcohol 3^{rio}. Ejemplos:

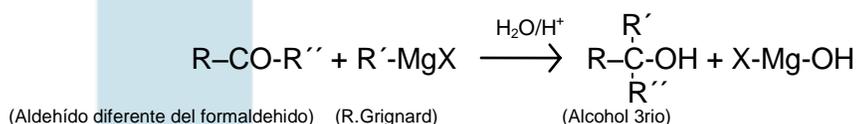
Formación de un alcohol primario



Formación de un alcohol secundario



Formación de un alcohol terciario



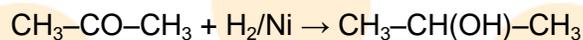
d. Otras reacciones

1. Condensación aldólica

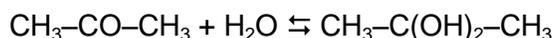
En las moléculas de los aldehídos y cetonas los átomos de hidrógeno que están en el carbono vecino al grupo carbonilo, cuando están bajo la influencia de otro grupo carbonilo adquieren una carga parcialmente positiva lo que les da la capacidad de desprender un hidrógeno en forma de ión, esto hace que el aldehído o cetona se convierta en un carbanión -ión cargado negativamente- (Potatov & Tatarinchik, 1979, p230), cuando una nueva molécula con grupo carbonilo interactúa con el carbanión, se produce una interacción entre ellas formando un nuevo enlace C-C, y provocando la aparición de un grupo hidroxilo.

Los aldehídos en presencia de un hidróxido diluido forman carbaniones que a su vez producen aldoles (productos intermedios con las funciones aldehído y alcohol), que por calentamiento forman un aldehído insaturado.

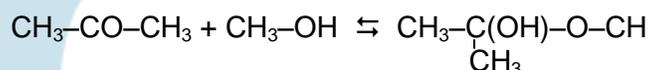
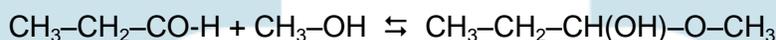
2. Reducción



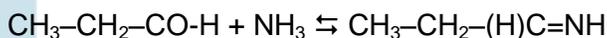
3. Adición de agua (formación de hidratos)



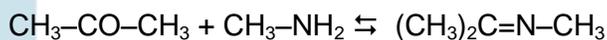
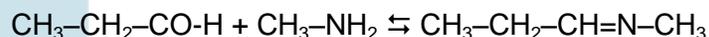
4. Adición de alcoholes (formación de hemiacetales)



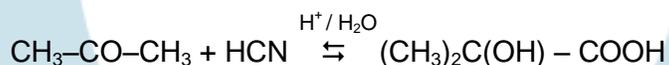
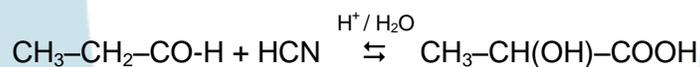
5. Adición de amoníaco (formación de iminas)



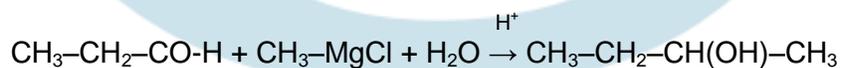
6. Adición de aminas (formación de bases de Schiff)

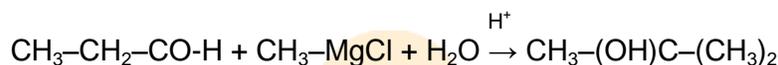


7. Adición de ácido cianhídrico (formación de alfa-hidroxiácidos)



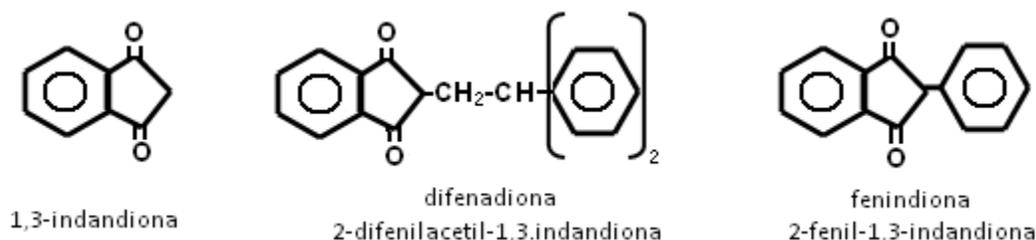
8. Adición de reactivos de Grignard (formación de alcoholes)





22.1.1 Algunos aldehídos y cetonas, aplicaciones al sector productivo e importancia biológica

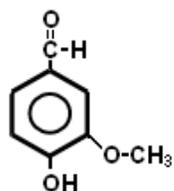
- **Formaldehído:** es un gas a temperatura ambiente. Su disolución en agua al 40 % se le denomina formalina o formol, es ampliamente usado como desinfectante, en la conservación de muestras biológicas y como materia prima en la fabricación de resinas; es una sustancia altamente toxica, por lo que su manejo debe estar controlado.
- **1,3-indandionas:** son una familia de cetonas que presentan actividad anticoagulante cuando se administran por vía oral, se solubilizan en disolventes no polares y disoluciones alcalinas. Su acción anticoagulante se debe a que al ser metabolizadas producen inhibidores que bloquean la producción de protrombina y otros factores de la coagulación (Foye, 1984, p462 – v2). En la figura 48 se presentan las estructuras de los derivados de la 1,3-indanona.
- **Gosipol:** es un aldehído con influencia en la actividad sexual; estudios han demostrado que es capaz de destruir los elementos del epitelio seminífero sin alterar la función endocrina de los testículos, es un potencial anticonceptivo masculino al reducir la producción de espermatozoides, que luego se recuperan al dejar de ser ingerido (Guerrero, 2005, p82). Presenta efectos secundarios.



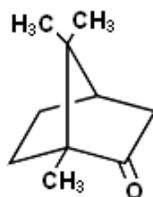
Adaptado de: (Foye, 1984, p462 - v2)

Figura 48. Estructuras y nombres de los derivados de la 1,3-indandiona

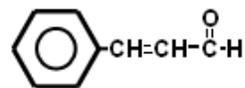
- **Otros aldehídos y cetonas importantes:** en la figura 49, se muestran las estructuras y aplicaciones más importantes de algunos de estos compuestos.



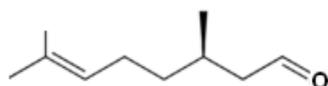
Vainillina: producto natural, usado como saborizante



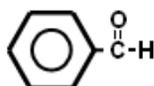
Alcanfor: producto natural, se usa como plastificante



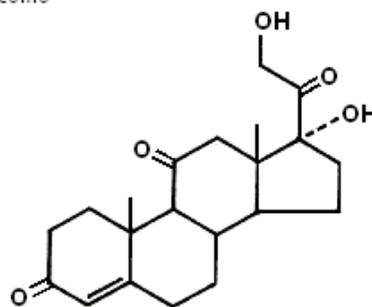
Cinamaldehído: producto natural, se emplea en la manufactura de perfumes y saborizantes



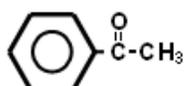
Citronelal: producto natural, se emplea en perfumería



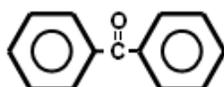
Benzaldehído: producto natural (presente en el aceite de almendras), se utiliza en la preparación de productos manufacturados



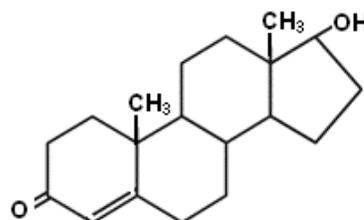
Cortisona: producto natural o sintético, se usa como fármaco en el tratamiento de artritis e inflamaciones



Acetofenona: producto sintético, usado como solvente, en síntesis orgánica y perfumería



Benzofenona: producto sintético, usado en la elaboración de perfumes, jabones, insecticidas y antihistamínicos



Testosterona: producto natural, hormona sexual masculina

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 49. Algunos aldehídos y cetonas de interés

LECCIÓN 23: CARBOHIDRATOS

23.1 Biomoléculas (I) - Carbohidratos

Las moléculas que integran la materia viva se conocen como biomoléculas, a este grupo de sustancias pertenecen cuatro series de familias fundamentales: los lípidos, proteínas, ácidos nucleicos y carbohidratos.

Los carbohidratos son sustancias que tienen como grupos funcionales al carbonilo e hidroxilo, por lo tanto químicamente se denominan como aldehídos o cetonas polihidroxilados. Los carbohidratos tomaron su nombre de la antigua suposición de que estos compuestos eran hidratos de carbono (Fessender & Fessender, 1983, p816).

Los hidratos de carbono, son fundamentales en las reacciones metabólicas de los seres vivos por lo tanto su presencia es común. Son considerados como una de las principales fuentes y reserva de energía para las células, haciendo también parte de las unidades estructurales de la misma.

Estas sustancias también están presentes en productos manufacturados, son ejemplos, algunas fibras vegetales como el algodón y el lino que proceden de carbohidratos y la madera que esta formada fundamentalmente por un carbohidrato la celulosa.

23.1.1 Formula general

Los carbohidratos también denominados glúcidos o hidratos de carbono, son compuestos que están compuestos primordialmente por carbono, hidrogeno y oxigeno, en ciertos casos otros heteroatomos pueden aparecer (fosforo, nitrógeno). Los carbohidratos se denominan como polihidroxi aldehídos o polihidroxicetonas, o compuestos que se hidrolizan a sustancias similares.

La formula molecular general para los carbohidratos más sencillos es $C_n(H_2O)_n$, algunos carbohidratos como la ramnosa ($C_6H_{12}O_5$) y la dexoxirribosa ($C_5H_{10}O_4$) no cumplen esta razón.

23.1.2 Nomenclatura y clasificación general

Los carbohidratos más simples, se llaman **monosacáridos**. Estos se denominan con el sufijo **-osa** o **-ulosa**. La clasificación de estos se hace teniendo en cuenta aspectos estructurales, existiendo dos tipos, si contienen grupos aldehídos se llamarán **aldosas**, y si tienen cetona se denominaran **cetosas**.

A si mismo dependiendo de la cantidad de carbonos que tenga la cadena se llaman: *triosa, tetraosa, pentosa, hexosa, etc.*

Los carbohidratos se pueden clasificar de acuerdo a si son hidrolizables (fraccionables) a moléculas más simples. Así si un carbohidrato no se puede hidrolizar más se llamara monosacárido. Si el carbohidrato se hidroliza formando dos monosacáridos, se llama disacárido, si se hidroliza entre dos y ocho unidades se les denominan *oligosacáridos*.

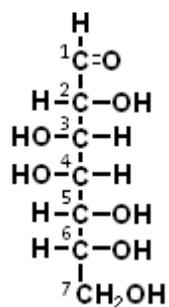
Nomenclatura de monosacáridos según la IUPAC

Los primeros monosacáridos hasta la hexosa, se suelen denominar teniendo en cuenta el número de carbonos que tiene su cadena base. A partir de la heptosa, es necesario identificar los carbonos asimétricos de la cadena principal, para asociarla a la estructura del monosacárido con el mismo número de carbonos asimétricos.

Luego se asigna el prefijo correspondiente, estos se muestran en la tabla 13. El nombre finaliza con una palabra compuesta por el prefijo equivalente al número de carbonos terminando con el sufijo **-osa**, cuando la función principal es aldehído y **-ulosa** cuando sea cetona, en este caso la posición del grupo funcional se designa con un número.

Ejemplos¹⁵:

- i) Nombre el siguiente monosacárido:

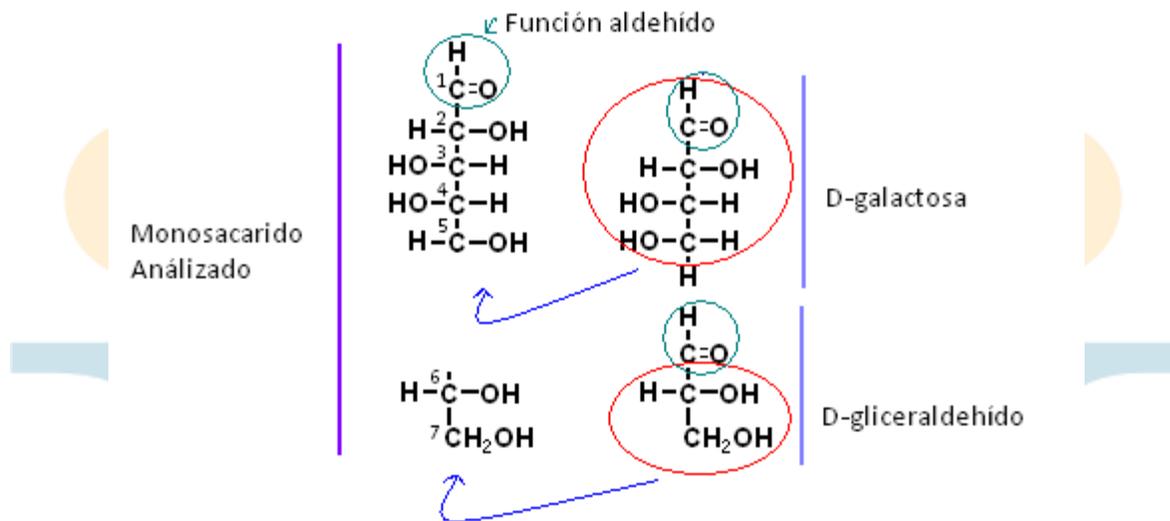


Se numera la cadena principal, como se muestra en la estructura. Luego, se cuenta el número de carbonos quirales o asimétricos ubicados entre el grupo carbonilo y el grupo alcohol al final de la molécula.

Los carbonos ^2C , ^3C , ^4C , ^5C y ^6C son quirales. Para nombrar un compuesto con cinco carbonos quirales es necesario identificar las estructuras próximas (monosacáridos) más cercanas que tengan la misma actividad óptica y que en conjunto formen la estructura del monosacárido solicitado.

¹⁵ Únicamente, se muestran como ilustración

Al hacer este análisis, se identifica que la estructura del D-gliceraldehído y la de D-galactosa al solaparse tienen las mismas posiciones que el monosacárido estudiado (figura 50).



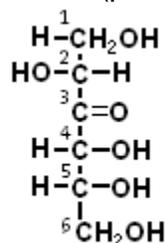
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 50. Determinación de la nomenclatura de un monosacárido

Se deduce de lo anterior que el nombre del monosacárido es:
 D-glicero-D-galacto-heptosa

El prefijo D, indica la actividad óptica del monosacárido.

ii) Nombre el siguiente monosacárido (polihidoxicetosa):



Se numera la cadena buscando que el grupo carbonilo quede con el número más bajo. Se determina el número de carbonos asimétricos. Estos corresponden a los ^2C , ^4C y ^5C .

La estructura más similar para la configuración de los carbonos asimétricos es la de D-arabinosa.

Se deduce que el nombre es: D–arabino–3–hexulosa.

Tabla 13. Prefijos para las configuraciones de monosacáridos

Nombre del azúcar	Número de carbonos asimétricos	Prefijo
D - gliceraldehído	Uno	D – glicero
D – eritrosa	Dos	D – eritro
D – treosa	Dos	D – treo
D – ribosa	Tres	D – ribo
D – arabinosa	Tres	D – arabino
D – xilosa	Tres	D – xilo
D – lixosa	Tres	D – lixo
D – alosa	Cuatro	D – allo
D – altrosa	Cuatro	D – altro
D – glucosa	Cuatro	D – gluco
D – manosa	Cuatro	D – mano
D – gulosa	Cuatro	D – gulo
D – idosa	Cuatro	D – ido
D – galactosa	Cuatro	D – galacto
D – talosa	Cuatro	D – talo

(Lederkemer & Varela, 1988, p6)

23.1.3 Estructura e isomería

Los carbohidratos al igual que muchas biomoléculas, son sustancias que presentan isomería óptica¹⁶. Isómeros ópticos son sustancias que presentan asimetría molecular, desviando un haz de luz polarizada cuando esta incide sobre ellas. En este sentido se afirma que la sustancia es ópticamente activa. Los carbohidratos son compuestos ópticamente activos.

La actividad óptica de un compuesto se determina a través de la rotación óptica, esta se mide con un polarímetro. Una sustancia cuya solución hace girar el plano de luz polarizada en el sentido de las agujas del reloj recibe el nombre de dextrorrotatoria o dextrógira (+), (d). Si lo hace girar en sentido contrario se denomina levorrotatoria o levógira (-), (l).

¹⁶ Se recomienda revisar Unidad I – Capítulo 2

Así mismo, la rotación específica $[\alpha]_{\lambda}^t$ de una sustancia puede ser calculada, determinando los grados de desviación (\angle) que esta tiene, aplicando una relación matemática, por ejemplo:

Una solución de un carbohidrato contiene 6g de este, en 100ml de solución, el ángulo de rotación es $-1,2^{\circ}$, cuando la muestra esta en un tubo de 5cm. La rotación específica es:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = (\text{Angulo de rotación } \angle) / (\text{Longitud del tubo} \times \text{Concentración})$$

Las unidades son: Angulo de rotación $\angle = \text{grados } (^{\circ})$
 Longitud del tubo = decímetros
 Concentración = g/mL

$$[\alpha]_{\lambda}^t = (-1,2^{\circ}) / (0,5 \text{ dm} \times 0,06\text{g/mL}) = -40^{\circ}$$

En este caso la rotación específica del carbohidrato es de -40°

Algunas definiciones importantes

■ *Enantiómero*

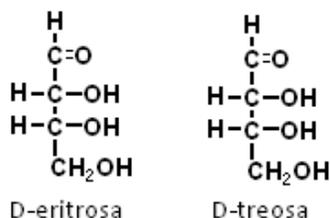
Son sustancias cuyas estructuras son imágenes en el espejo la una de la otra (figura 15), también se denominan antípodas ópticos. Las configuraciones D y L de un carbohidrato son enantiómeros. Cuando un compuesto posee más de un carbono asimétrico como en el caso de los carbohidratos, el carbono que se toma como referencia para efectos de configuración de su actividad óptica es el más alejado del grupo funcional principal.

■ *Mezcla racémica*

Se da cuando se presenta una mezcla equivalente (50-50) de dos enantiómeros de un mismo compuesto, esto hace que la actividad óptica global se inactive ya que la rotación producida por una molécula será anulada por la rotación opuesta de su enantiómero.

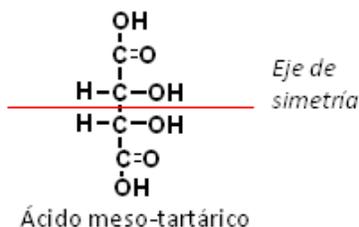
■ *Diastereoisómeros*

Son isómeros ópticos que no son imágenes especulares entre sí, no son enantiómeros. A diferencia de estos, las propiedades fisicoquímicas de las dos especies (diastereoisómeros) son diferentes, así como su rotación óptica. Ejemplo:



■ *Compuestos meso*

Son compuestos que se inactivan ópticamente ya que presentan simetría. Ejemplo:



23.1.3.1 Configuraciones de los monosacáridos

Los monosacáridos son muy similares entre si en su estructura. Debido a esto, los estereoisómeros de los monosacáridos se designan en dos series denominadas D y L, estas indican la configuración relativa de los átomos quirales en una molécula, de acuerdo a una proyección de Fischer.

Las proyecciones de Fischer son representaciones bidimensionales de la estructura de los carbohidratos en el espacio, las estructuras vistas hasta ahora son proyecciones de Fischer. *Un monosacárido es un miembro de la serie D, si el grupo hidroxilo del carbono quiral más lejano del carbono 1 está también a la derecha de la proyección de Fischer* (Fessender & Fessender, 1983, p818). Se hará particular énfasis en estos ya que la mayor parte de los carbohidratos naturales pertenecen a esta serie.

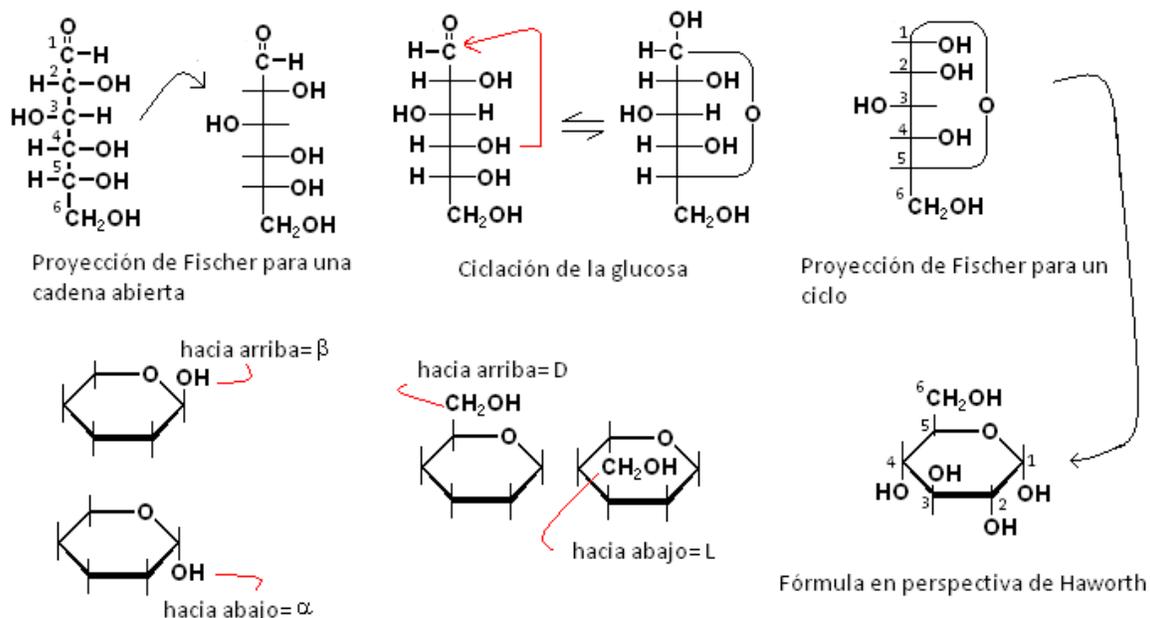
En solución acuosa los monosacáridos tienden a formar ciclos, reaccionando intermolecularmente para dar hemiacetales cíclicos. Las fórmulas de proyección de Fisher representan moléculas de cadena abierta, siendo útiles para identificar carbonos quirales, pero no para representar ciclos. En este sentido se desarrollaron otras representaciones denominadas fórmulas en perspectiva de Haworth. La figura 51, presenta la estructura, representaciones y ciclación de la glucosa.

Cuando se cicla una molécula de glucosa se forma un nuevo carbono quiral, el carbono 1, debido a esto se pueden formar dos nuevos estereoisómeros (diastereoisómeros), el carbono que sufre esta transformación se denomina anomérico. De acuerdo a como quede en el espacio el grupo sustituyente en el carbono anomérico el diastereoisómeros recibirá la configuración de alfa o beta (figura 51).

Las formulas conformacionales también son utilizadas para describir carbohidratos, estas son útiles en casos en que se requiera determinar la conformación del anillo en el espacio.

Mutarrotación

Corresponde a un fenómeno que presentan algunos monosacáridos cuando se disuelven en agua. Como se dijo cuando un carbohidrato se disuelve se forman dos estereoisómeros cíclicos (uno alfa y uno beta) que cambian de valor de rotación a través del tiempo hasta un punto de equilibrio, cuando la rotación específica de una solución acuosa de un carbohidrato alfa y beta varían lentamente y espontáneamente con el tiempo, hasta alcanzar un punto de equilibrio, se denomina mutarrotación.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 51. Estructura, representaciones y ciclación de la glucosa. Las proyecciones de Haworth, se pueden construir utilizando una de proyección de Fisher. Para esto se dibuja la correspondiente figura que se obtenga al ciclar el compuesto incluyendo al oxígeno. Por lo general, en estas no se representan los átomos de hidrógeno, los sustituyentes que no se han indicado son hidrógenos.

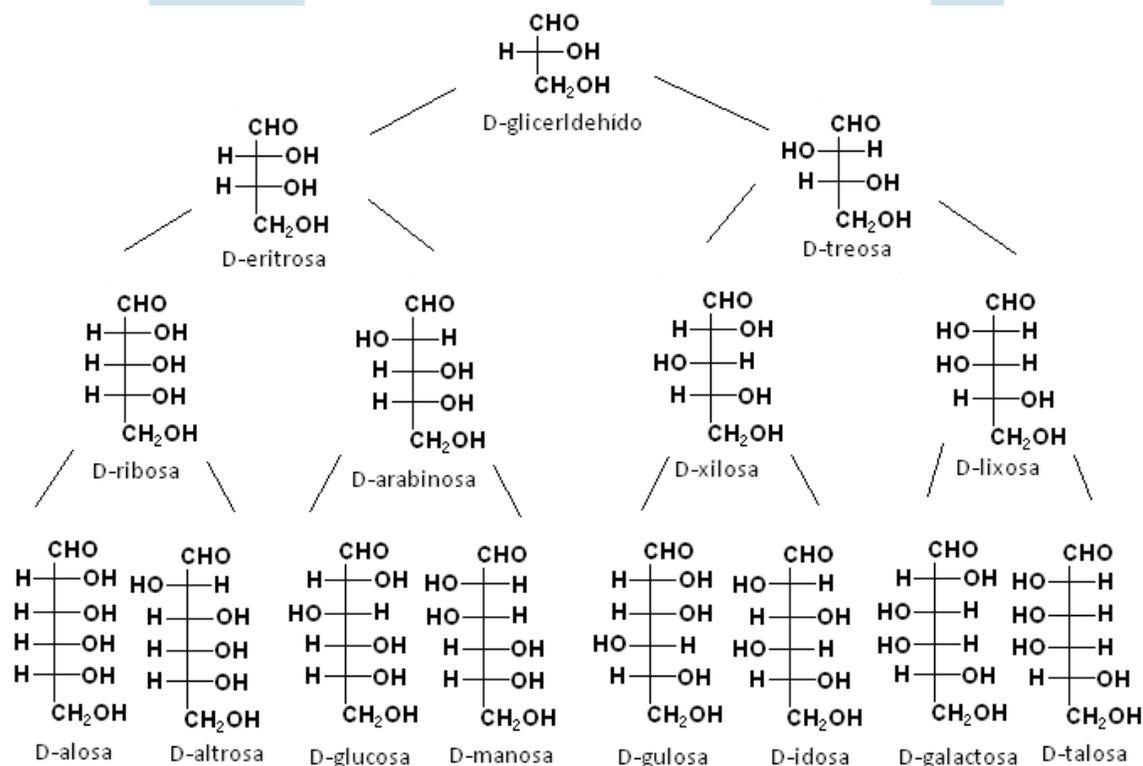
LECCIÓN 24: MONOSACÁRIDOS

24.1 Monosacáridos

Son las unidades más pequeñas de los carbohidratos. Los más importantes son aquellos que poseen 5 y 6 átomos de carbono, los cuales se denominan pentosas y hexosas respectivamente. Estas a su vez pueden ser aldosas o cetosas de acuerdo al grupo funcional que presenten (aldehído o cetona)

Las pentosas tienen como fórmula general $C_5H_{10}O_5$. Son ejemplos de aldopentosas: la ribosa, arabinosa y la xilosa; de cetopentosas: la ribulosa y xilulosa (figura 52).

Las hexosas tienen importantes papeles en la bioquímica de los seres vivos. Algunas de ellas son: la glucosa, fructosa, galactosa y manosa (figura 52).



Adaptado de: (Guerrero, 2005, p93)

Figura 52. Proyecciones de Fischer para las aldosas de la serie D

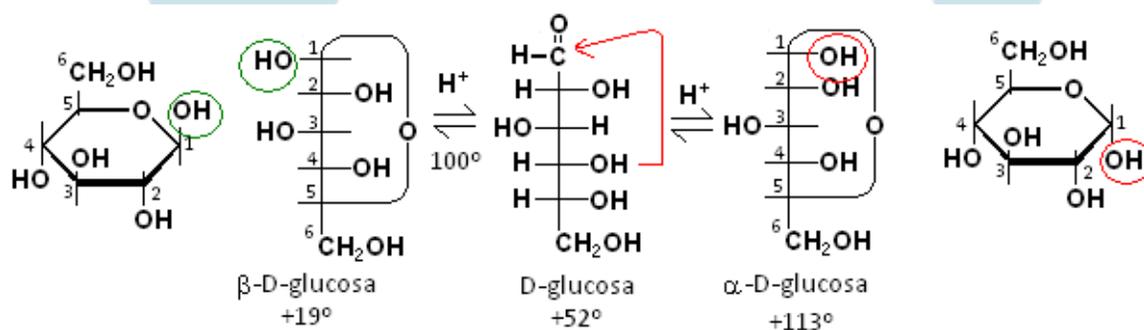
24.1.1 Reacciones químicas

a. Formación de hemiacetales

La reacción se efectúa en un medio H^+ . En estas se favorecen la formación de anillos de 5 y 6 miembros, los primeros reciben el nombre de *piranosas* ya que recuerdan la estructura del pirano, los segundos se denominan *furanosas* (derivados del furano).

Para la formación de un anillo de seis miembros, la reacción se efectúa entre el hidroxilo del carbono 5 con el grupo aldehído del carbono 1. La mutarrotación de los monosacáridos es explicada debido a esta reacción ya que se establece un equilibrio entre las formas hemiacetálicas generadas.

Ejemplo:

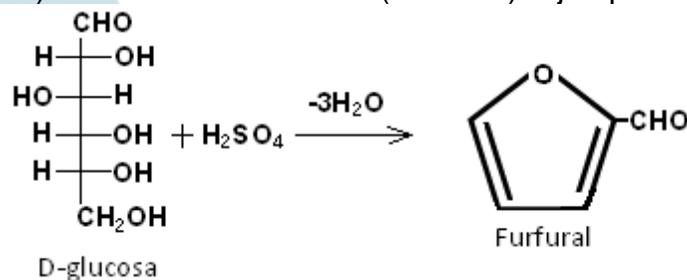


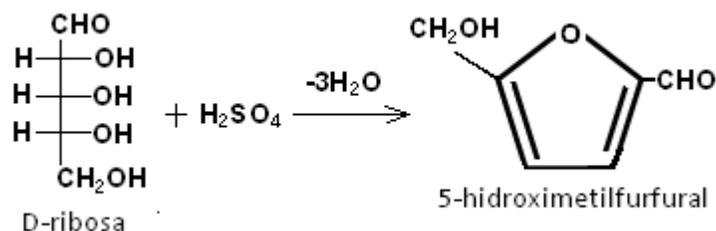
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 53. Formación de hemiacetales beta y alfa de una D-glucosa. En las formulas de Haworth, un carbohidrato de la serie D se indica escribiendo el grupo $-CH_2OH$ por encima de la anillo sobre el carbono 5. El estereoisomero alfa se designa escribiendo el grupo hidroxilo por debajo del plano (señalado en rojo).

b. Deshidratación

Los di, oligo y polisacáridos se hidrolizan por calentamiento en medio ácido a monosacáridos, estos a su vez se pueden seguir deshidratando para formar furfural (pentosas) o 5-hidroximetilfurfural (hexosas). Ejemplo:





Las reacciones de Molisch, Bial y Seliwanoff¹⁷, que se aplican para la identificación cualitativa de carbohidratos tienen como fundamento esta reacción.

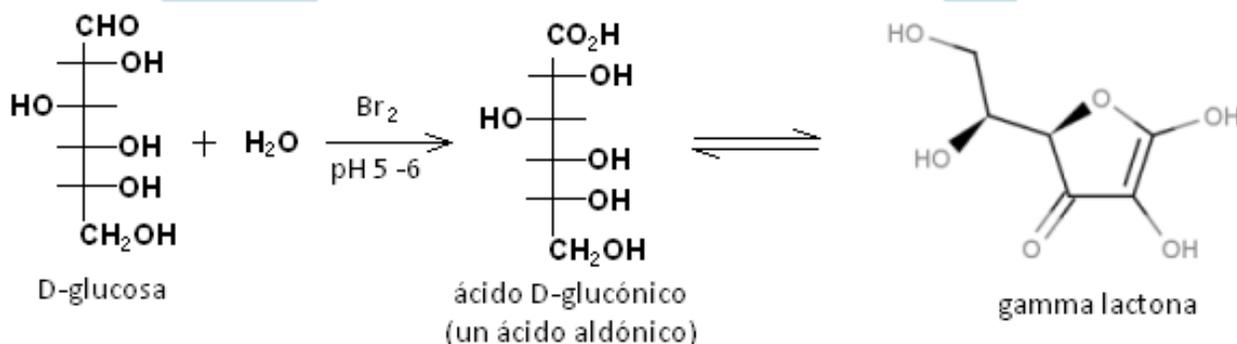
c. Oxidación

Los monosacáridos y disacáridos son susceptibles de ser oxidados por agentes oxidantes suaves, en tales condiciones los azúcares que se reduzcan se conocen como reductores. Las reacciones de laboratorio¹⁸: Tollens, Fehling y Benedict, presentan agentes oxidantes suaves.

Además por oxidación estas sustancias pueden formar ácidos aldónicos y ácidos aldáricos. A continuación se exponen estas reacciones.

1. Formación de ácidos aldónicos

Las aldosas por oxidación del grupo aldehído forman un ácido polihidrocarboxílico denominado ácido aldónico. Estos en medio ácido forman lactonas (ésteres cíclicos). Ejemplo:



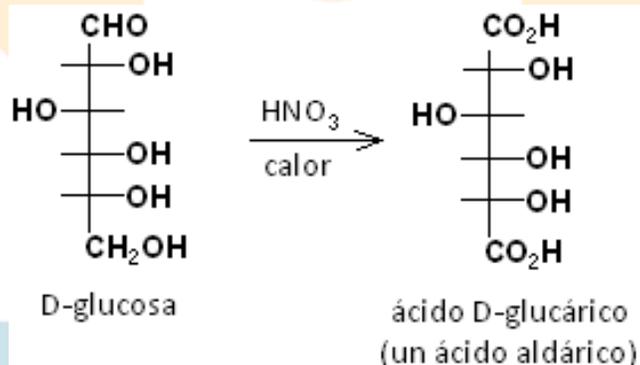
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

¹⁷ Estas reacciones se discuten y aplican en la práctica 3 de las guías de laboratorio.

¹⁸ Observar guías de laboratorio.

2. Formación de ácidos aldáricos

En presencia de agentes oxidantes fuertes los grupos aldehídos e hidroxilo terminal de un monosacárido se oxidan a un ácido polihidrocarboxílico denominado ácido aldárico. Ejemplo:



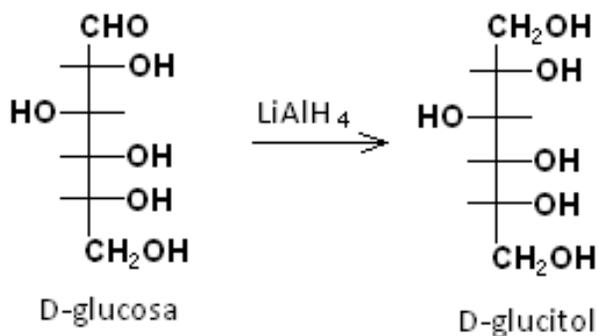
3. Oxidación total

La oxidación total de un monosacárido, en presencia de una atmosfera rica en oxígeno, produce CO_2 y H_2O . Ejemplo:



d. Reducción

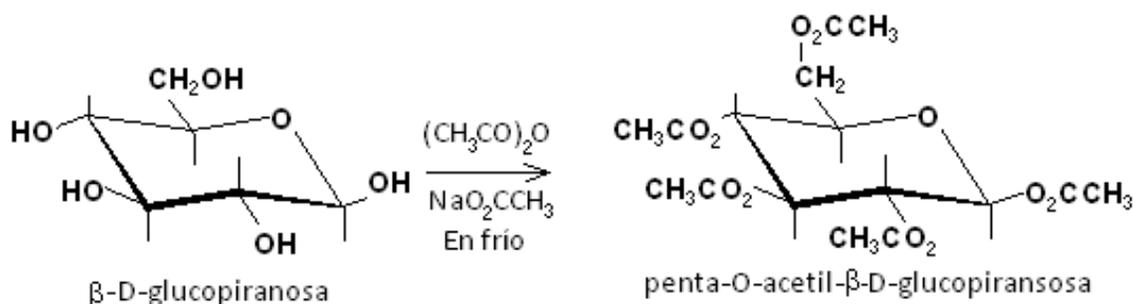
La reducción de monosacáridos produce alcohol azucres (muchos de los cuales se usan como edulcorantes), se pueden usar como catalizadores una amalgama de NaHg o un hidruro. Ejemplo:



e. Reacciones de los grupos hidroxilo

1. Formación de acetatos (esterificación)

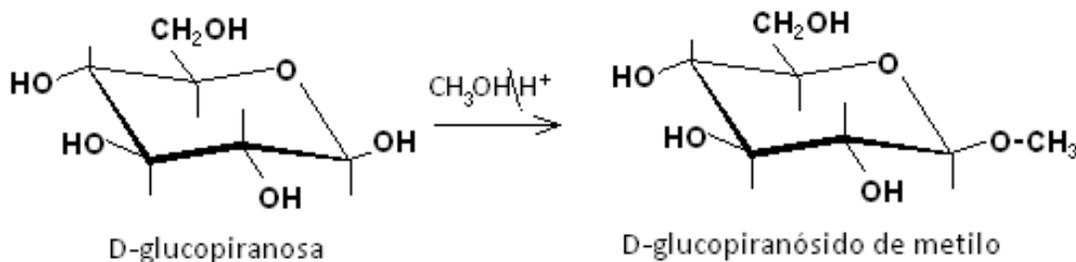
Los monosacáridos pueden producir esteres de diverso tipo de acuerdo a amplias vías de reacción. Ejemplo:



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

2. Formación de éteres

En presencia de alcohol metílico una aldosa produce un glucósido de metilo. Ejemplo:



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Esta reacción se presenta sobre el hidroxilo del carbono anomérico, los compuestos que se producen por esta vía se denominan glicosídeos y el enlace que forman, **glicosídico**.

Los disacáridos y polisacáridos están formados por monosacáridos unidos mediante enlaces glicosídicos.

LECCIÓN 25: DISACÁRIDOS, POLISACARIDOS E IMPORTANCIA BIOLÓGICA DE CARBOHIDRATOS

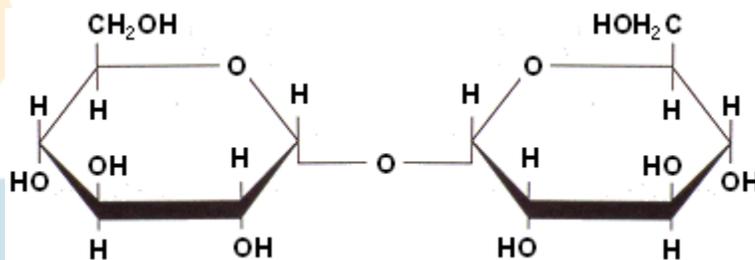
25.1 Disacáridos

Los disacáridos son carbohidratos formados por un enlace glicosídico entre dos monosacáridos iguales o diferentes. Algunos disacáridos comunes: la trealosa, maltosa, sacarosa, lactosa, y celobiosa.

a. Trealosa

Es un disacárido que usualmente se encuentra en hongos e insectos, esta constituido por dos moléculas de α -D-glucosa enlazadas por una unión 1,1. La *trehalosa no reduce la solución de Fehling, ni forma ozaxona tampoco presenta mutarrotación* (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p251 – tomo II). La formula condensada es $C_{12}H_{22}O_{11}$.

A continuación se muestra su estructura (figura 54).

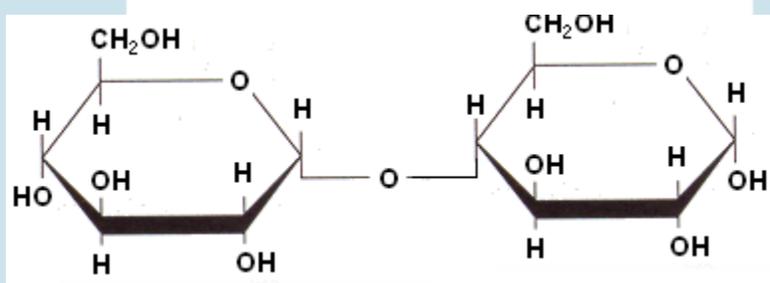


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 54. Estructura de la 1-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranososa (Enlace: 1→1) Trealosa

b. Maltosa

Esta formada por dos moléculas de α -D-glucosa enlazadas por una unión 1,4 su fórmula molecular es $C_{12}H_{22}O_{11}$. La maltosa es un azúcar reductor (oxida los reactivos de Tollens y Fehling). Presenta mutarrotación por la presencia de un grupo hidroxilo libre sobre el carbono anomérico. La figura 55 presenta su estructura.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 55. Estructura de la 4-O-(α -D-glucopiranosil)- α -D-glucopiranososa (Enlace: 1→4) maltosa

La maltosa se encuentra en los granos de cebada germinada o malta. La malta se usa en el proceso de fabricación de cerveza.

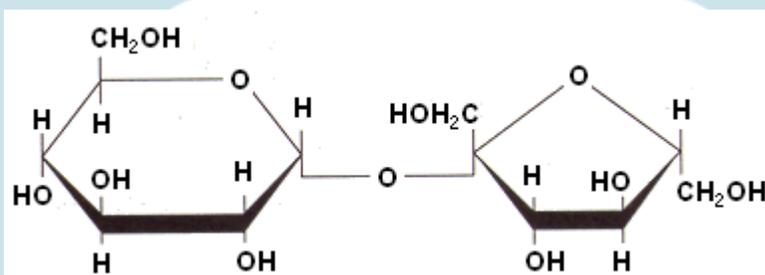
c. Sacarosa

La sacarosa o azúcar de caña o remolacha, es un disacárido de fórmula condensada $C_{12}H_{22}O_{11}$, esta formado por una molécula de α -D-glucosa y otra de β -D-fructosa. Es un azúcar no reductor y no presenta mutarrotación.

Azúcar invertido

El disacárido sacarosa es dextrógiro, al hidrolizarse sus componentes glucosa y fructosa se obtiene una mezcla levógira. La reacción de hidrólisis de la sacarosa se denomina por tanto inversión de la sacarosa y la mezcla obtenida azúcar invertido. La miel de abejas es un producto rico en azúcar invertido (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p253, tomo II).

La estructura de la sacarosa se observa en la figura 56.

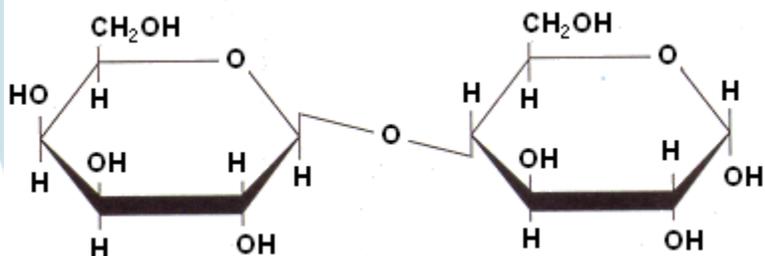


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 56. Estructura de la α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranosa (sacarosa)

d. Lactosa

La lactosa (figura 57) o azúcar de la leche, representa aproximadamente del 4 al 6 % del contenido de la leche de vaca y del 5 al 8 % de la leche humana. Corresponde a un compuesto, formado por una molécula de galactosa y una de glucosa unidas por un enlace betagalactósido. Su fórmula molecular es $C_{12}H_{22}O_{11}$, se comporta como reductor, y sufre mutarrotación.



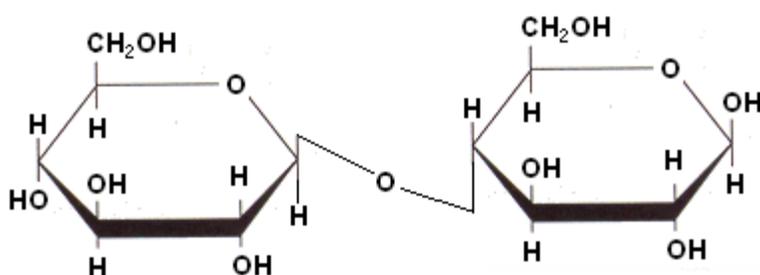
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 57. Estructura de la 4-O-(β -D-galactopiranosil)-D-glucopiranosil, (sacarosa)

e. Celobiosa

La celobiosa (figura 58), esta formada por dos unidades de glucosa unidas por un enlace betagalactósido. Es un producto de la hidrólisis del polisacárido celulosa. Es un azúcar reductor, presenta mutarrotación y en medio ácido se hidroliza para formar dos moléculas de glucosa.

La celobiosa tiene la misma fórmula molecular de la maltosa: $C_{12}H_{22}O_{11}$, esto indica que la maltosa y la celobiosa son isómeros y su diferencia radica en el tipo de enlace glicosídico que presentan, esta única diferencia hace que los animales monogástricos (como el ser humano) puedan digerir la maltosa más no la celobiosa, esto es un ejemplo que pone de relieve que las reacciones metabólicas de los seres vivos son altamente especializadas.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 58. Estructura de la 4-O-(β-D-glucopiranosil)-D-glucopiranososa, celobiosa

25.2 Polisacáridos

Los polisacáridos o glicanos son una clase de macromoléculas, de elevado peso molecular formadas por numerosas subunidades (monómeros) que son los monosacáridos.

Los monosacáridos presentes en la macromolécula, al igual que en los disacáridos u oligosacáridos, están unidos a través de enlaces glicosídicos.

Estas sustancias se encuentran presentes en plantas, animales y microorganismos, en los cuales cumplen diversas funciones. Ejemplos de polisacáridos son: la celulosa y la quitina materiales estructurales de plantas e insectos; el almidón y el glucógeno sustancias de reserva de energía, de plantas y animales, entre otros.

Los polisacáridos que están formados por un solo monosacárido se denominan homopolisacáridos, los que están constituidos por dos o más tipos de monosacáridos se llaman heteropolisacáridos. Estas sustancias se nombran cambiando la terminación **-osa** del monosacárido por el sufijo **-ano**.

Los monosacáridos constituyentes más comunes son: la D–glucosa, D– y L–galactosa, D–manosa, D–fructosa, D–xilosa y L–arabinosa.

a. Almidón

El almidón es el carbohidrato de reserva de las plantas y se encuentra almacenado en todos los granos, semillas, raíces y tubérculos. Es el segundo polisacárido más abundante (Fessender & Fessender, 1983, p848). En los vegetales, el almidón se encuentra en gránulos, de tamaño y formas características. Los granos de arroz, trigo, centeno y otros cereales contienen del 60 al 80% de almidón, los tubérculos de las patatas contienen del 15 al 20% (Potatov & Tatarinchik, 1979, p412).

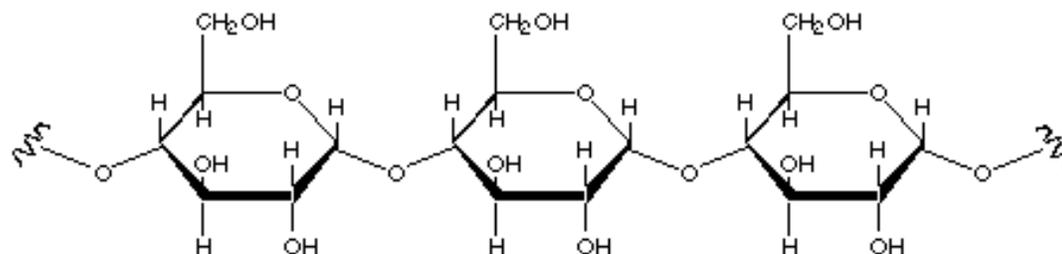
Cuando los gránulos de almidón están intactos son insolubles en agua fría, al romperse por tratamiento mecánico, se hinchan con el agua formando un gel.

El almidón esta formado por dos fracciones que se caracterizan por su solubilidad en agua. La fracción soluble (20 % del total del polímero) se llama *amilosa*, el fragmento insoluble se denomina *amilopeptina* (80%). Cada fracción corresponde a un polisacárido diferente.

1. Amilosa

Es un polímero que por hidrólisis completa origina únicamente unidades de D–glucosa, por hidrólisis parcial produce el disacárido maltosa.

La amilosa es una macromolécula lineal conformada por unidades de α -D-glucosa unidas por enlaces 1,4. En presencia de una solución de yodo la amilosa adopta una estructura helicoidal que le permite formar complejos de color azul. Esta coloración es el fundamento de una prueba cualitativa para la detección de almidones. En la figura 59 se muestra la estructura de esta fracción del almidón.



Amilosa
poli (1,4'-O- α -D - glucopiranosido)

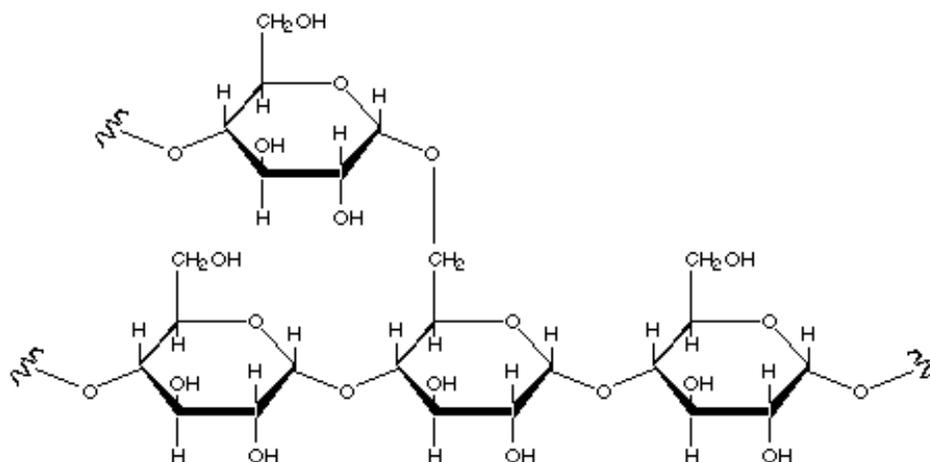
Recuperada de: <http://www.efn.uncor.edu/dep/biologia/intrbiol/macromoleculas/amilosa.gif>
(Junio, 2009)

Figura 59. Representación estructural de la amilosa

2. Amilopectina

La otra fracción que compone al almidón es la amilopectina, tiene una estructura más compleja que la amilosa. Puede tener 1000 o más unidades de glucosa por macromolécula, además la cadena base es muy ramificada, ya que tiene varios cientos de cadenas cortas formadas por 20 a 25 unidades de D-glucosa.

Al igual que en la amilosa el enlace es 1,4 para las cadenas lineales y α -1 \rightarrow 6, para las ramificaciones. En la figura 60 se ilustra la estructura de la sustancia.



Recuperada de: <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/amilopectina.gif>
(Junio, 2009)

Figura 60. Representación estructural de la amilopectina

b. Glucógeno

Es un polisacárido que sirve como sustancia de reserva en el hígado y músculos de los animales, de allí su denominación de almidón animal o almidón del hígado.

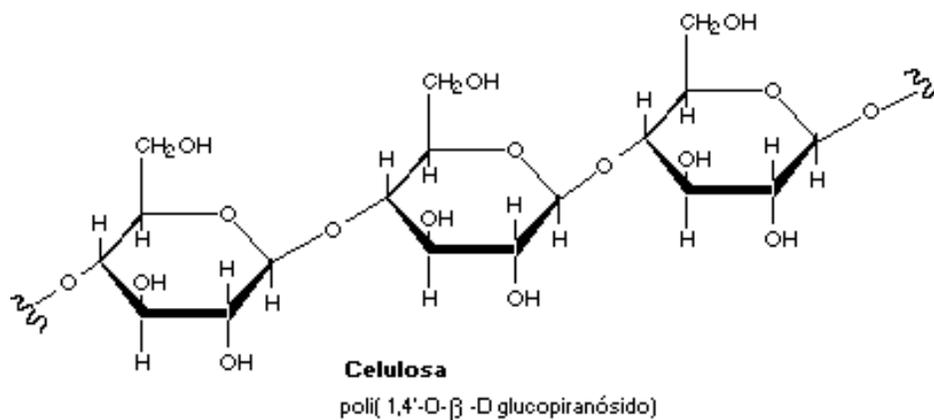
Su estructura (figura 60) es similar a la de la amilopectina solo que mucho más ramificada, la cadena lineal tiene unas diez moléculas de glucosa con uniones α -1 \rightarrow 4, en el momero diez se presenta una ramificación que da lugar a otra cadena con una unión α -1 \rightarrow 6, y así sucesivamente, sigue la progresión de la macromolécula (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p258 – tomo II).

c. Celulosa

La celulosa (figura 61) es el polisacárido más extendido en la naturaleza ya que forma parte de la pared celular vegetal. Es un polímero lineal, no reductor, insoluble en agua y con una fórmula condensada $(C_6H_{10}O_5)_n$. Su hidrólisis produce D-glucosa.

Su peso molecular oscila entre 250000 a más de un millón. El enlace glicosídico que se presenta entre las unidades de D-glucosa es α -1 \rightarrow 4 semejante al de la celobiosa, la cual se considerara como su monómero.

Al ser un polímero lineal, no favorece el hinchamiento de la estructura con agua (de ahí su insolubilidad) pero si se agrupa para formar haces estabilizados por la aparición de puentes de hidrógeno. Dichos enlaces se tuercen entre sí para hacer fibras, base de la madera.



Recuperada de: <http://www.efn.uncor.edu/dep/biologia/intrbiol/macromoleculas/celulosa.gif>
(Junio, 2009)

Figura 61. Representación estructural de la celulosa

25.3 Otros carbohidratos y derivados de importancia biológica

Desoxiazúcares

Son monosacáridos que carecen de la función hidroxilo en alguno de sus carbonos, un ejemplo es la 2-desoxi-ribosa, componente del ADN (ácido desoxirribonucleico).

Aminoazúcares

Son monosacáridos que tienen un grupo amino en lugar de un grupo hidroxilo. La D-glucosamina es un amino azúcar que se encuentra presente en la sangre humana, cerebro, pulmones y otros órganos.

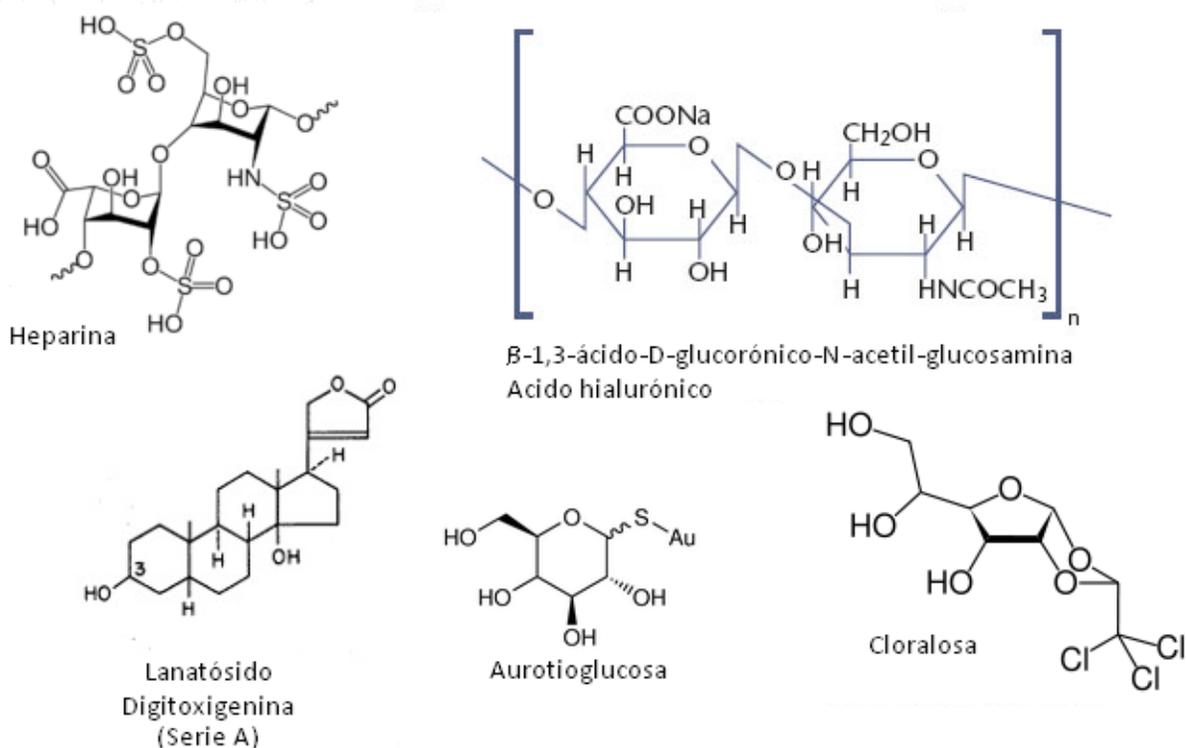
Mucopolisacáridos

Son polisacáridos formados por uniones 1,3 de una molécula de ácido glucorónico con otra molécula de glucosamina, en ocasiones puede aparecer en la estructura el ácido galacturónico. Son mucopolisacáridos, la heparina (anticoagulante de la sangre presente en la sangre), el ácido hialurónico (principal componente del tejido conjuntivo) y las pectinas (presentes en tejidos vegetales).

Otros carbohidratos

- En el campo de los medicamentos se encuentran derivados de carbohidratos con actividad como anestésicos, la cloralosa es un compuesto proveniente de la combinación química del hidrato de cloral con la glucosa.
- Los glicósidos cardiacos como los lanatósidos y la estrofantina extraídos de algunos vegetales y venenos de reptiles actúan sobre el miocardio, siendo utilizados para tratar insuficiencias cardíacas congestivas o arritmias.
- La aurotioglucosa y la auranofina son carbohidratos con capacidad antiinflamatoria, usados en el tratamiento de las artritis o como agentes de alivio sintomático retardando el deterioro de articulaciones afectadas.

La figura 62, muestra las estructuras de algunos de las sustancias descritas.



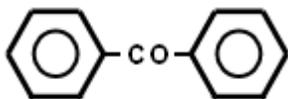
Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 62. Estructuras de algunos carbohidratos o derivados de importancia biológica

Ejercicios (Unidad 2 - capítulo 5)

1. Identifique el tipo de compuesto carbonílico. Establezca si es un aldehído, cetona, carácter alifático o aromático y simetría o asimetría en caso de presentarse.

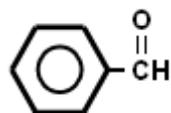
a.



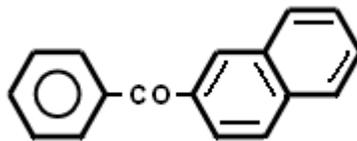
b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CHO}$

c. $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$

d.

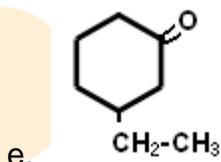


e.



2. Escriba los nombres de los siguientes compuestos de acuerdo con el sistema IUPAC.

- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$
- $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CHO}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CHO}$



3. Para cada una de las siguientes parejas de compuestos, indique cual de los dos es más soluble en agua. Explique su respuesta.

- Propano – propanal
- Heptanal – Etanal
- Etanol – propanona

4. Establezca el procedimiento químico que debe ejecutar para identificar los siguientes compuestos, si están presentes en una muestra:

- Acetaldehído – acetona
- Metanal – Etanal
- 3-pentanona – 2-pentanona

5. Complete la ecuación química

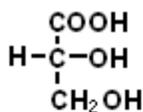
- _____ + $\text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow$ _____
- _____ + $\text{ZnHg/HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

6. Para cada pareja de compuestos, indique cuál tiene mayor punto de ebullición

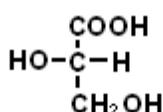
- $\text{CH}_3\text{-CHO}$ – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ – $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
- H-CHO - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

7. Para los siguientes carbohidratos indique:

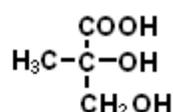
- ¿Cuáles son compuestos diastereoisómeros?
- ¿Cuáles son enantiómeros?
- ¿Cuáles son compuestos meso?
- ¿Cuáles son ópticamente inactivos por simetría molecular?
- ¿Cuáles formarán mezcla racémica?



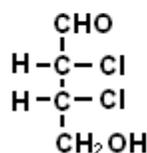
1)



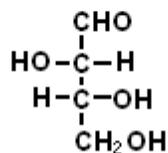
2)



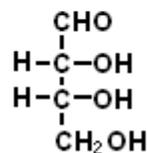
3)



4)



5)



6)

8. Defina cada uno de los siguientes términos:

- Glucogénesis
- Glucogenólisis
- Glicólisis

9. ¿Cuál o cuáles de los siguientes carbohidratos son azúcares reductores?

- Lactosa
- Sacarosa
- Glicógeno
- Rafinosa

10. Indique los nombres de los monosacáridos que se obtendrán por hidrólisis en medio ácido de los siguientes carbohidratos:

- Maltosa
- Sacarosa
- Rafinosa
- Glicógeno

CAPITULO 6: ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ESTERES Y LÍPIDOS

Introducción

En este capítulo se estudian otras funciones oxigenadas, entre ellas: los ácidos carboxílicos y sus derivados, y los lípidos.

Los ácidos carboxílicos y sus derivados son compuestos muy abundantes en la naturaleza, considerándose una de las series más grandes. Estas sustancias se caracterizan por poseer en su estructura un átomo de carbono al cual se han unido un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo. Esta agrupación recibe el nombre de grupo carboxilo (-COOH).

Se consideran como ácidos carboxílicos a aquellas sustancias que tienen uno o más grupos carboxílicos y como derivados a los compuestos que se pueden obtener por medio de una reacción sencilla a partir de ellos, o aquellos que pueden derivar en ácidos carboxílicos. Los haluros de acilo, anhídridos de ácido, ésteres, amidas y nitrilos son derivados de ácidos carboxílicos.

Algunos ácidos carboxílicos de interés son: el ácido acético, componente del vinagre; el ácido butanoico que origina el olor de la mantequilla rancia; el ácido hexanoico que produce el olor de las cabras; el ácido cítrico, presente en frutas cítricas; el ácido láctico, característico de la leche agria; el ácido cólico, componente importante de la bilis humana; el ácido palmítico precursor de grasas y otros lípidos; entre otros.

Los ésteres forman un grupo importante de productos orgánicos, siendo compuestos muy abundantes. Muchos ésteres sencillos son sustancias de olor agradable que originan las fragancias de flores y frutos, son ejemplos, el acetato de isopropilo constituyente del aceite de plátano y el butanoato de metilo presente en el aceite de piña.

Los ésteres son derivados de ácidos carboxílicos en los cuales el hidroxilo (-OH) del grupo carboxilo ha sido reemplazado por un grupo (-OR). Este arreglo, recibe el nombre de enlace éster. Este se halla en grasas de animales y en otras moléculas de importancia biológica, además de los polímeros derivados de los ésteres, denominados poliésteres.

Los lípidos son moléculas orgánicas que también se encuentran en la naturaleza, pudiendo ser aislados a partir de células o tejidos por medio de extracción orgánica. Los lípidos recogen a un grupo heterogéneo de sustancias que se definen por su solubilidad más que por su estructura. *Los lípidos se clasifican en dos tipos generales: los que son como las grasas y las ceras los cuales tienen enlaces éster y pueden ser hidrolizados, y los que son como el colesterol y otros esteroides, los cuales no tienen enlaces éster y no pueden ser hidrolizados* (McMurry, 2000, p1128).

LECCIÓN 26: ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

26.1 Ácidos carboxílicos

26.1.1 Fórmula general y clasificación

Los ácidos carboxílicos tienen como grupo funcional al grupo carboxilo ($-\text{COOH}$). De acuerdo al sustituyente que se une al grupo, se pueden encontrar ácidos carboxílicos alifáticos ($\text{R}-\text{COOH}$) o aromáticos ($\text{Ar}-\text{COOH}$).

Así mismo, según el número de grupos carboxilos que exhiba la molécula, estos pueden ser mono, di, tri, o policarboxílicos.

Es usual encontrar otros grupos funcionales en compuestos donde hay carboxilos, estas sustancias son llamadas ácidos carboxílicos sustituidos. De acuerdo a su segunda función estos presentarán nombres particulares, son ejemplos: los hidroxiácidos, ácidos insaturados, aminoácidos, cetoácidos, ácidos halogenados, etc.

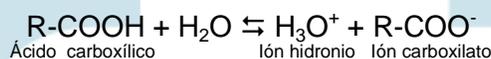
26.1.2 Estructura

El grupo carboxilo contiene un grupo carbonilo y uno hidroxilo, las interacciones entre estos dos hacen que los ácidos carboxílicos presenten una reactividad química única.

Este grupo tiene un átomo de oxígeno unido por medio de un doble enlace a un carbono (grupo carbonilo), al que a su vez se ha enlazado otro oxígeno con un hidrógeno, estos están unidos por un enlace simple.

Esta organización, produce una gran polaridad que facilita al hidrogeno del grupo poseer un carácter ácido. En efecto, una de las propiedades químicas más importantes de estas sustancias es su acidez, de allí que se denominen como ácidos. A pesar de esto su fuerza ácida es inferior a la de ácidos inorgánicos, considerándose como ácidos débiles. En general, los valores de K_a^{19} para los ácidos carboxílicos están en el orden de 1×10^{-5} (Fessender & Fessender, 1983, p577).

A pesar de esto son mucho más ácidos que los alcoholes y los fenoles²⁰, los cuales también presentan hidrógenos ácidos. En solución acuosa la disociación de un ácido carboxílico responde a la ecuación:



La acidez del grupo carboxílico se explica por los efectos de resonancia e inductivo que experimentan las nubes de electrones sobre los átomos de oxígeno y carbono. En la figura 63 se observa la orientación espacial del grupo carboxilo. El efecto inductivo se manifiesta por el movimiento interno de cargas electrostáticas, el grupo carbonilo habido por electrones, atrae los electrones del oxígeno del grupo hidroxilo, debilitando el enlace O-H, esto facilita la liberación del hidrogeno, que a su vez permite la formación del ión carboxilato (R-CO_2^-) que se estabiliza por resonancia.

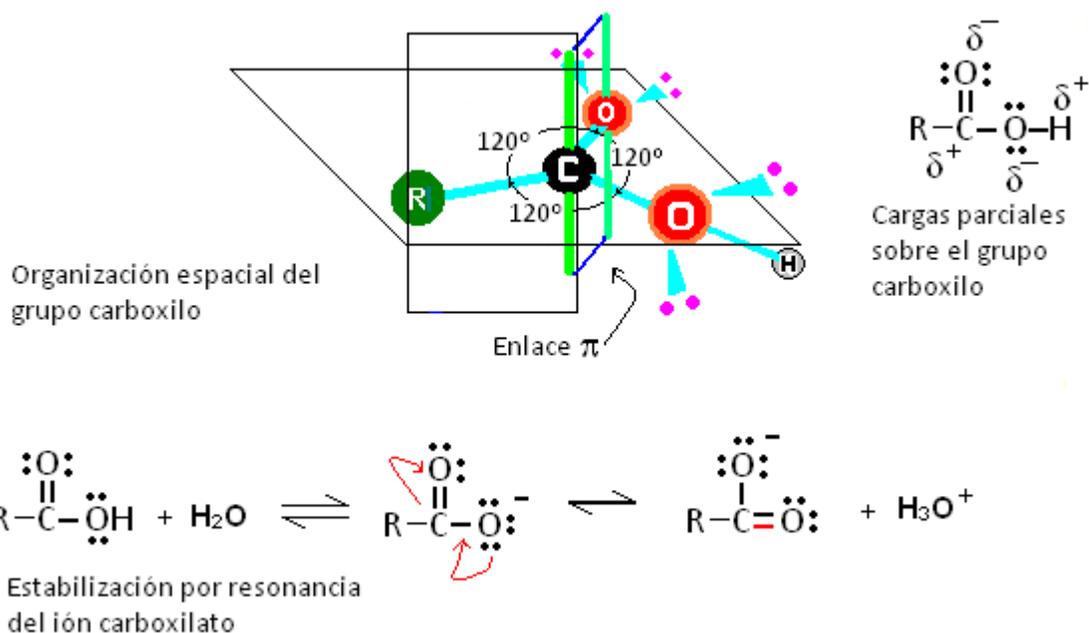
Aunque la reactividad general de los ácidos carboxílicos es la misma sin importar la cadena carbonada, el valor de acidez varía de acuerdo al sustituyente unido al grupo. Entre más electronegativos sean estos, más ácida será la sustancia. Los ácidos carboxílicos aromáticos son más ácidos que los alifáticos

Otra característica del grupo carboxilo es que tiene la posibilidad por su alta polaridad de establecer interacciones intermoleculares, a través de puentes de hidrogeno, característica que tiene una alta incidencia en las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

¹⁹ Las constantes de acidez (K_a), permiten establecer el grado de ionización que alcanza una reacción, teniendo en cuenta las especies químicas involucradas y las concentraciones de las mismas. Mientras mayor sea el valor de la constante mayor es la acidez.

²⁰ El orden de acidez relativo para las sustancias orgánicas es:





Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 63. Grupo carboxilo

26.1.3 Nomenclatura

Muchos ácidos carboxílicos se descubrieron y bautizaron antes del desarrollo de los sistemas de nomenclatura, es por ello que recibieron nombres más relacionados con sus fuentes de obtención que con su estructura; el sistema común de nomenclatura mantiene esos nombres.

En el sistema común, además de utilizar estos nombres, se indica la posición de los sustituyentes, empleando letras del alfabeto griego, comenzando en alfa para el segundo carbono de la cadena principal, luego beta (carbono tres) y así sucesivamente. El último carbono siempre recibirá la denominación de carbono omega.

Ejemplos:



En el sistema IUPAC, los ácidos carboxílicos se denominan con la palabra ácido seguido del nombre del hidrocarburo de cadena más larga que contenga el grupo carboxilo, terminando con el sufijo **-oico**.

El carbono uno es el carbono del grupo funcional, si hay sustituyentes se numeran y escriben buscando los menores números. La tabla 14 muestra algunos ácidos carboxílicos, sus estructuras y nombres de acuerdo a los sistemas de nomenclatura.

Tabla 14. Estructuras y nombres de algunos ácidos carboxílicos

Fórmula	Nomenclatura	
	Común	IUPAC
<i>Ácidos monocarboxílicos saturados</i>		
H-COOH	Ácido fórmico	Ácido metanoico
CH ₃ -COOH	Ácido acético	Ácido etanoico
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Ácido propiónico	Ácido propanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Ácido butírico	Ácido butanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Ácido valérico	Ácido pentanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Ácido caprónico	Ácido hexanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	Ácido enántico	Ácido heptanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Ácido caprílico	Ácido octanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	Ácido pelargónico	Ácido nonanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Ácido capricho	Ácido decanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₉ -COOH	Ácido undecílico	Ácido undecanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Ácido laúrico	Ácido dodecanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -COOH	Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Ácido esteárico	Ácido octadecanoico
<i>Ácidos monocarboxílicos insaturados</i>		
CH ₂ =CH-COOH	Ácido acrílico	Ácido 2-propenoico
CH ₃ -CH=CH-COOH	Ácido crotónico	Ácido 2-butenico
CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -COOH	Ácido undecilénico	Ácido 10-undecenoico
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	Ácido oleico	Ácido 9-octodécenoico
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	Ácido linoleico	Ácido cis-9,12-octodécadienoico

Fórmula	Nomenclatura	
	Común	IUPAC
<i>Ácidos dicarboxílicos saturados</i>		
HOOC–COOH	Ácido oxálico	Ácido etanodioico
HOOC–CH ₂ –COOH	Ácido malónico	Ácido propanodioico
HOOC–(CH ₂) ₂ –COOH	Ácido succínico	Ácido butanodioico
HOOC–(CH ₂) ₃ –COOH	Ácido glutárico	Ácido pentanodioico
HOOC–(CH ₂) ₄ –COOH	Ácido adípico	Ácido hexanodioico
HOOC–(CH ₂) ₅ –COOH	Ácido pimélico	Ácido heptanodioico
HOOC–(CH ₂) ₆ –COOH	Ácido subérico	Ácido octanodioico
HOOC–(CH ₂) ₇ –COOH	Ácido azelaico	Ácido nonanodioico
HOOC–(CH ₂) ₈ –COOH	Ácido sebaico	Ácido decanodioico
<i>Ácidos dicarboxílicos insaturados</i>		
$ \begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Ácido maléico	Ácido cis–2,3-butenodioico
$ \begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array} $	Ácido fumárico	Ácido trans–2,3-butenodioico
<i>Hidroxiácidos</i>		
HO–CH ₂ –COOH	Ácido glicólico	Ácido 2–hidroxietanoico
CH ₃ –CH(OH)–COOH	Ácido láctico	Ácido 2–hidroxipropiónico
HOOC–CH(OH)–CH–COOH	Ácido málico	Ácido 2–hidroxibutanodioico
HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH	Ácido tartárico	Ácido 2,3–dihidroxibutanodioico
$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	Ácido cítrico	Ácido 3–hidroxi–1,3,5–pentatrioico

Adaptado de: (Guerrero, 2005, p115)

26.1.4 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los ácidos carboxílicos reflejan la fuerte asociación por puentes de hidrógeno entre sus moléculas. Esto explica el incremento en los

puntos de fusión y de ebullición que son relativamente altos (Fessender & Fessender, 1983, p180), en comparación con alcoholes de pesos moleculares semejantes. Los ácidos con cadenas normales tienen mayor temperatura de ebullición que sus isómeros de cadena ramificada (Potatov & Tatarinchik, 1979, p256). Los puntos de fusión los de cadena normal varían alternadamente. En cuanto a densidad, con el aumento del sustituyente sobre el grupo funcional, estas disminuyen.

Los ácidos se ionizan parcialmente en agua debido a su polaridad, por ello presentan mayor solubilidad que los alcoholes homólogos en peso molecular. Esta también es favorecida por la aparición de puentes de hidrogeno, sin embargo a medida que crece la cadena carbonada el carácter apolar aumenta, incrementándose la insolubilidad. En la serie homóloga lineal, los cuatro primeros ácidos son solubles en agua.

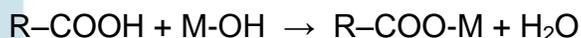
Los ácidos carboxílicos más simples presentan olores característicos.

26.1.5 Propiedades químicas

Las reacciones de los ácidos carboxílicos están asociadas a la posibilidad de reacción de su grupo funcional y sustituyentes. Las principales reacciones que sufren son: formación de sales y derivados, reducción y sustituciones.

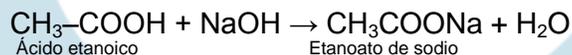
a. Formación de sales (reacción de neutralización)

Los ácidos carboxílicos se combinan con hidróxidos fuertes o débiles para formar las sales correspondientes y agua. La fórmula general es:



Donde, M corresponde a un metal

Los productos obtenidos se denominan cambiando la terminación **-ico**, por **-ato**, suprimiendo la palabra ácido y agregando el nombre del metal. Ejemplo:



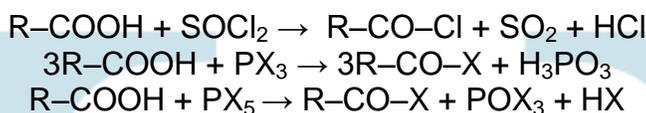
Los ácidos carboxílicos pueden ser determinados cualitativamente en el laboratorio usando una reacción de este tipo.

d. Formación de derivados funcionales

Los derivados funcionales de los ácidos carboxílicos corresponden a sustancias que se pueden obtener mediante una reacción sencilla a partir del ácido o que mediante hidrólisis los producen. Algunos de estos derivados son: los haluros de ácido (acilo), anhídridos de ácido, ésteres y amidas.

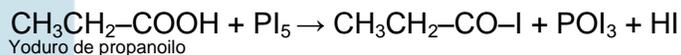
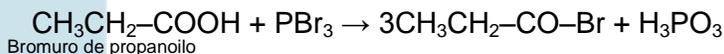
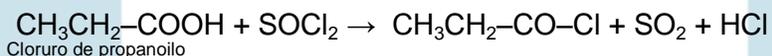
1. Formación de haluros de ácido

Los haluros de ácido son sustancias en las que el hidroxilo del grupo carboxilo se sustituye por un halógeno. Se utilizan como reactivos el cloruro de tionilo (SOCl_2) o haluros de fósforo (PX_3 , PX_5). Las reacciones generales son:



Los nombres de los productos se designan como sales: se cambia la palabra ácido por la del haluro respectivo, seguida del nombre del ácido al cual se le cambia su terminación **-oico** por **-ilo**.

Ejemplos:

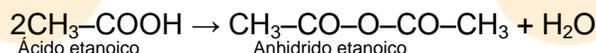
*2. Formación de anhídridos de ácido*

En presencia de agentes deshidratantes como el ácido sulfúrico concentrado, los ácidos carboxílicos producen anhídridos simétricos o asimétricos. Los primeros se producen si solo hay un ácido carboxílico presente en la reacción, si hay dos con cadenas carbonadas distintas se produce un anhídrido asimétrico o mixto. Las reacciones generales son:

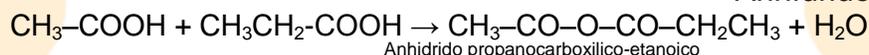


Para nombrar los productos se cambia la palabra **ácido** por **anhídrido**, conservando el resto del nombre.

Ejemplos:



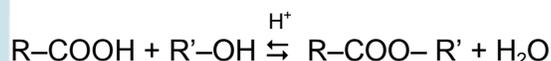
Anhídrido simétrico



Anhídrido asimétrico

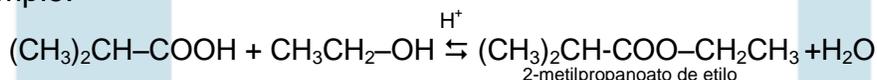
3. Formación de ésteres

Un ácido carboxílico en presencia de un alcohol en medio ácido (proporcionado por ejemplo por: ácido clorhídrico o sulfúrico), produce un éster. La formula general es:



Para nombrar el producto, se inicia escribiendo el nombre del anión del ácido cambiando la terminación **-oico** por **-ato**, finalizando con el nombre del grupo alquilo del alcohol terminado en **-ilo**.

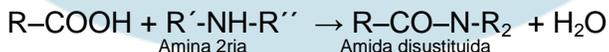
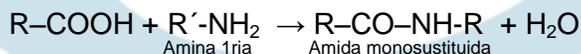
Ejemplo:



4. Formación de amidas

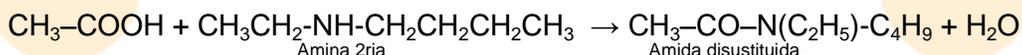
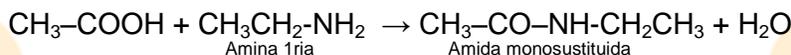
En estas sustancias se reemplaza el grupo hidroxilo del carboxilo por el grupo amino (–NH₂). La reacción se efectúa en presencia de sales de amoníaco o de aminas primarias o secundarias, en estas últimas los productos que se dan son: amidas mono y disustituidas respectivamente.

Las reacciones generales son:



Estas últimas reacciones son las que se presentan entre los aminoácidos para formar las proteínas. El enlace que se forma se conoce como: **enlace peptídico**.

Ejemplos:



LECCIÓN 27: ÁCIDOS CARBOXÍLICOS II

27.1 Ácidos carboxílicos sustituidos

27.1.1 Ácidos dicarboxílicos

Son compuestos con dos grupos carboxílicos, por lo cual son capaces de ceder dos iones hidronio. El más sencillo de la serie es el ácido oxálico o etanodioico (HOOC-COOH).

Los ácidos dicarboxílicos se nombran agregando el sufijo **-dioico**, al nombre del hidrocarburo de cadena más larga.

En cuanto a sus propiedades físicas, todos los ácidos dicarboxílicos son sólidos a temperatura ambiente. Los que tienen número par de átomos de carbono presentan mayor punto de fusión que los homólogos superiores impares (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p143- tomo II). Las solubilidades de los ácidos varían en orden inverso al de los puntos de fusión.

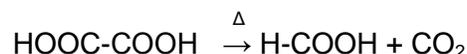
Los ácidos con bajos punto de fusión son más solubles que los de punto de fusión elevado (Brewster, 1954, p384).

Los ácidos dicarboxílicos reaccionan de forma análoga a como lo hacen los ácidos monocarboxílicos, formando sales, ésteres, amidas y otros derivados, sin embargo en condiciones adecuadas los dos grupos carboxilos pueden reaccionar

sucesivamente para producir derivados que muestren una sola función (p.ej., éster) o sean mixtos (p.ej., éster - haluro de acilo).

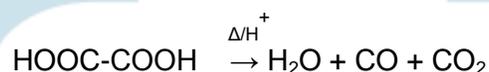
El calor tiene un efecto particular sobre algunos ácidos dicarboxílicos, en estos por calentamiento se forma un ácido monocarboxílico y dióxido de carbono.

Ejemplo:



En presencia de un ácido fuerte el ácido se puede descomponer.

Ejemplo:



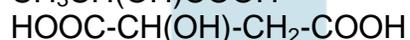
27.1.2 Hidroxiácidos

Los Hidroxiácidos son compuestos orgánicos que presentan un grupo hidroxilo y un carboxilo. Estos compuestos se nombran indicando la posición que tiene el grupo hidroxilo con números.

Ejemplos:



Ácido 2-hidroxipropanoico



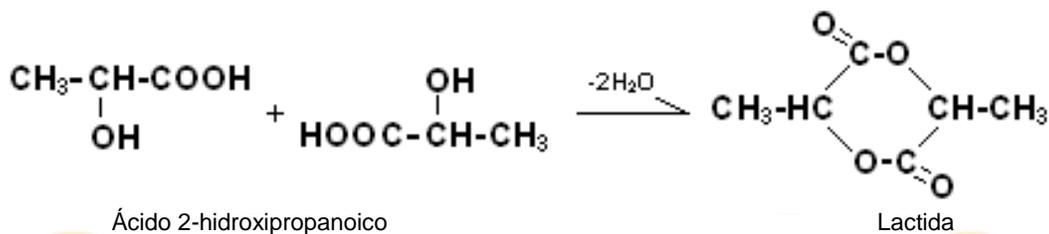
Ácido hidroxibutanodioico

Estas sustancias son líquidas o sólidas, con altas temperaturas de ebullición, solubles en agua y poco en disolventes orgánicos polares (Potatov & Tatarinchik, 1979, p373).

En cuanto a reactividad, esta condicionada por la presencia de los dos grupos funcionales, presentando las reacciones típicas para ambos grupos.

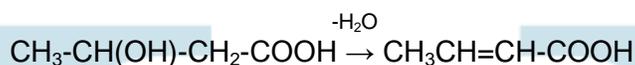
Una de las reacciones en las cuales, los dos grupos funcionales participan, sucede cuando los hidroxiácidos son calentados. En estas condiciones, las moléculas de los 2-hidroxiácidos, producen compuestos cíclicos denominados lactidas.

Ejemplo:



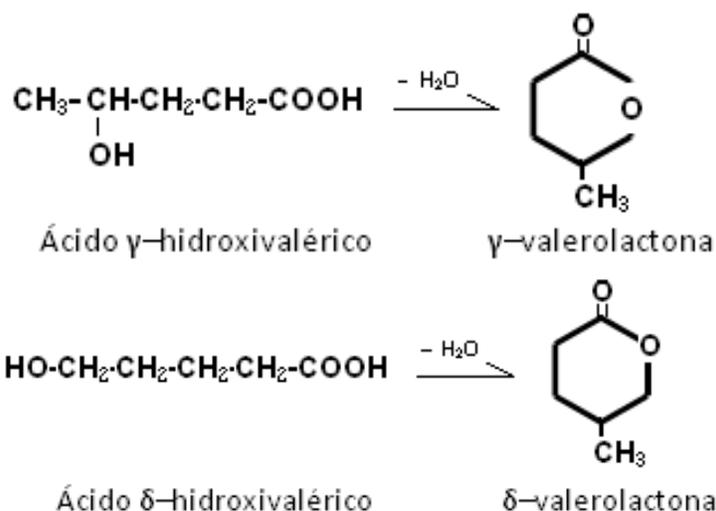
Los 3-hidroxiácidos forman ácidos insaturados (insaturación entre los carbonos 2 y 3).

Ejemplo:



Los 4 y 5-hidroxiácidos, también llamados γ -hidroxiácidos y δ -hidroxiácidos, respectivamente, se deshidratan intramolecularmente para formar ésteres cíclicos de cinco o seis miembros (correspondientemente) conocidos como γ -lactonas y δ -lactonas (estructuras diseminadas en productos naturales y con actividad farmacológica).

Ejemplos:



27.1.3 Cetoácidos

Tienen en su estructura el grupo carboxilo y el carbonilo. Desde el punto de vista de los productos naturales los más relevantes son los 2 y 3-cetoácidos. Para nombrarlos se denominan como ácidos ceto sustituidos, indicando la posición del grupo carbonilo.

Ejemplos:



Químicamente, presentan las reacciones típicas del grupo carbonilo y carboxilo.

27.1.4 Ácidos insaturados

Son ácidos carboxílicos que tienen en la cadena carbonada insaturaciones, dobles o triples enlaces. Son ejemplos: el ácido oléico ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$), el ácido acrílico ($\text{CH}_2\text{=CH-COOH}$), el ácido cinámico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH-COOH}$).

Estas sustancias presentan la reactividad típica del grupo carboxilo y de alcanos o alquinos de acuerdo al tipo de insaturación.

27.1.5 Ácidos halogenados

Presentan uno o más halógenos en sus moléculas. Se nombran indicando la posición del sustituyente por números.

Ejemplos:



Químicamente asumen las reacciones de los derivados halogenados de hidrocarburos y de los ácidos carboxílicos.

27.2 Derivados de ácidos carboxílicos

Se consideran como derivados de ácidos carboxílicos a aquellas sustancias que generan o que por una reacción simple los producen.

27.2.1 Haluros de ácido

Los haluros o halogenados de ácido son sustancias en las que el grupo hidroxilo del carboxilo es reemplazado por un halógeno (flúor, cloro, bromo o yodo). Siendo de todos estos, los del cloro los más relevantes.

La fórmula general de un halogenuro de acilo es R-CO-X, la expresión **R-CO-** designa al grupo acilo. Un haluro de ácido también puede ser aromático, en este caso se denominará haluro de arilo Ar-CO-X.

Los halogenuros de ácido se nombran como el ácido carboxílico del que provienen, cambiando la terminación **-ico** por **-ilo**, y la palabra ácido por fluoruro, cloruro, bromuro, o yoduro, según corresponda.

Ejemplos:

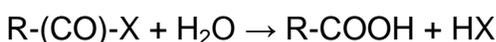
CH ₃ -CO-Cl	Cloruro de etanoilo (cloruro de acetilo)
CH ₃ CH ₂ -CO-I	Yoduro de propanoilo
CH ₃ CH(CH ₃)-CO-I	Yoduro de 2-metilpropanoilo (yoduro de isobutirilo)
C ₆ H ₅ -CO-Br	Bromuro de benzoilo

En cuanto a sus propiedades físicas, los haluros de ácido más simples son líquidos de olor penetrante, a medida que aumenta la cadena carbonada se vuelven sólidos. Son insolubles en agua, aunque se hidrolizan en ella.

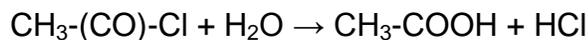
Los halogenuros de ácido son químicamente muy reactivos. Algunas de sus reacciones son:

1. Hidrólisis

Los haluros de ácido reaccionan con agua para formar el ácido carboxílico del que provienen. La reacción general es:

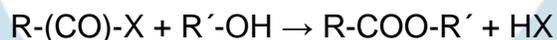


Ejemplo:

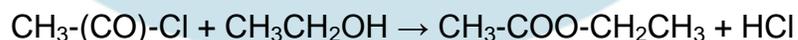


2. Acilación del alcohol (alcoholisis)

Los haluros de ácido reaccionan con un alcohol para formar un éster. La reacción general es:



Ejemplo:

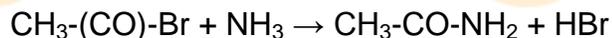


3. *Acilación del amoníaco (amonólisis)*

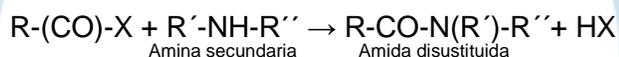
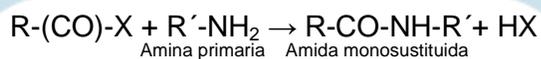
Los haluros de ácido reaccionan con el amoníaco para formar una amida simple. La reacción general es:



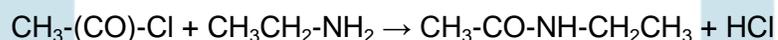
Ejemplo:

4. *Formación de amidas mono y di-sustituidas*

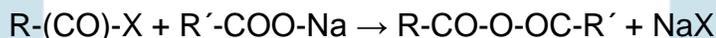
Los haluros de ácido reaccionan con aminas primarias o secundarias para formar amidas mono y di-sustituidas respectivamente. Las reacciones generales son:



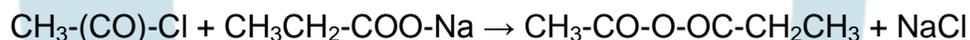
Ejemplos:

5. *Formación de anhídridos de ácido*

Los haluros de ácido reaccionan con sales de ácido carboxílico para formar anhídridos de ácido. La reacción general es:



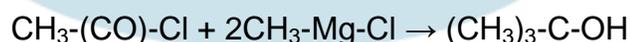
Ejemplo:

6. *Formación de alcoholes terciarios*

Los haluros de ácido en exceso de un reactivo de Grignard, forman un alcohol terciario. La reacción general es:

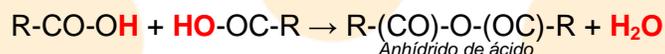


Ejemplo:



27.2.2 Anhídridos de ácido

Los anhídridos de ácido se consideran como productos de deshidratación de los ácidos carboxílicos.



Estas sustancias pueden ser simples o mixtas de acuerdo a como se formen. Son simples si los dos ácidos carboxílicos que reaccionan son iguales. Son mixtos cuando los ácidos carboxílicos sean distintos.

Para nombrar un anhídrido de ácido, simplemente se cambia la palabra ácido por anhídrido en el nombre común o IUPAC del ácido que le da origen. Ejemplos:

H-(CO)-O-(CO)-H	Anhídrido metanóico (anhídrido fórmico)
CH ₃ -(CO)-O-(CO)-CH ₃	Anhídrido etanóico (anhídrido acético)
CH ₃ -(CO)-O-(CO)-CH ₂ CH ₃	Anhídrido etanóico propanoico (anhídrido acético propiónico)

Los anhídridos de ácido más simples son líquidos, de olor agudo, e insolubles en agua. Los anhídridos de ácido superiores son sustancias cristalinas sin olor. La temperatura de ebullición de estas sustancias es superior a la de los ácidos carboxílicos correspondientes (Potatov & Tatarinchik, 1979, p284).

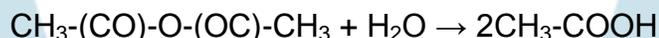
En cuanto a reactividad los anhídridos se comportan de forma similar a los haluros de ácido. Las principales reacciones de estas sustancias son:

1. Hidrólisis

Los anhídridos de ácido reaccionan con agua para formar el ácido carboxílico del que provienen. La reacción general es:

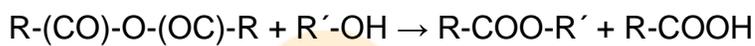


Ejemplo:



2. Acilación del alcohol (alcoholisis)

Los anhídridos de ácido reaccionan con un alcohol para formar una mezcla de un ácido carboxílico y un éster. La reacción general es:



Ejemplo:

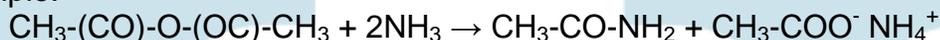


3. Acilación del amoníaco (amonólisis)

Los anhídridos de ácido en presencia de amoníaco forman una amida. La reacción general es:



Ejemplo:



4. Formación de amidas mono y di-sustituidas

Los anhídridos de ácido reaccionan con aminas primarias o secundarias para formar amidas mono y di-sustituidas respectivamente. Las reacciones generales son:



Ejemplos:



27.3 Algunos ácidos carboxílicos, aplicación al sector producto e importancia biológica

- **Ácido acético.** Es componente del vinagre, tiene gran importancia industrial como disolvente, materia prima en la fabricación de plásticos, gomas, medicamentos y otros productos orgánicos.
- **Ácido cítrico.** Esta presente en frutas cítricas, es un importante intermediario del metabolismo del los carbohidratos. Es un buen conservante y antioxidante natural que se añade industrialmente como aditivo en el envasado de muchos alimentos como las conservas. También se usa como

acidulante en jarabes, elixires, comprimidos y polvos efervescentes. En aplicaciones farmacéuticas se utiliza su derivado sódico para controlar la acidosis (debido a que se metaboliza a bicarbonato).

- *Ácido cólico*. Presente en la bilis animal (es uno de los cuatro ácidos que produce el hígado sintetizado a partir colesterol), se usa en la elaboración de tintas, fotografía y en la curtiembre del cuero.
- *Ácido antranílico* (ácido 2-aminobenzoico), la furosemida (Ácido 5-(aminosulfonil)-4-cloro-2-[(2-furanilmetil)amino]benzoico) y el ácido etacrínico (Ácido 2-[2,3-dicloro-4-(2-metilidenebutanoil) fenoxi]), son utilizados en farmacia como diuréticos, sustancias que al ser ingeridas provocan eliminación de agua y sodio en el organismo, a través de la orina.
- *Ácido fórmico*. Es el ácido carboxílico más simple, se usa como antiséptico en la industria del vino y como coagulante del látex en la industria del caucho natural
- *Ácido nicotínico*. Se utiliza para resolver problemas de hiperlipidemia (exceso de lípidos en la sangre) debido a que aumenta la secreción biliar de colesterol, pero no la de los ácidos biliares que suelen ser fácilmente absorbidos.
- *Ácido propanoico*. Se utiliza como inhibidor del crecimiento de hongos y de algunas bacterias en piensos y alimentos de consumo humano. Para piensos se utiliza directamente, o como su sal de amonio. En los alimentos de consumo humano, especialmente el pan y otros productos cocidos, se utiliza su sal de sodio o de calcio. También se lo emplea como producto químico intermedio. Puede ser usado para modificar fibras sintéticas de celulosa. Algunos ésteres del ácido propílico se usan a veces como solventes o condimentos artificiales.
- *Ácido benzoico*. Se utiliza como conservante y producto de partida en la producción de ésteres del ácido benzoico que se utilizan en perfumería. Algunos de estos ésteres con alcoholes de cadena más larga se utilizan también para ablandecer plásticos como el PVC.
- *Ácido salicílico*. Tiene características antiinflamatorias pero debido a que provoca irritaciones estomacales no se aplica como tal sino en forma de sus derivados, siendo los más conocidos el ácido acetilsalicílico y el salicilato de metilo (el éster con el alcohol metílico).

LECCIÓN 28: ESTERES

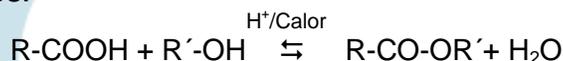
28.1 Esteres

28.1.1 Formula general y estructura

Los ésteres son un grupo de derivados funcionales de los ácidos carboxílicos en los que el hidroxilo del grupo carboxilo ha sido atacado.

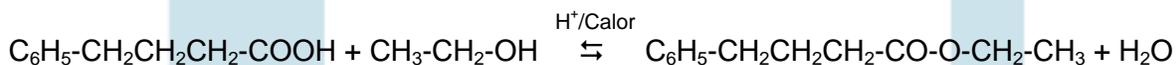
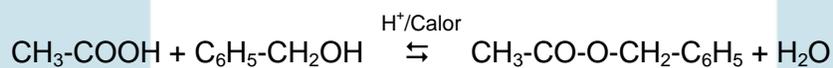
Una forma de preparación de estos, es a partir de alcoholes o fenoles.

La reacción general es:



Como condiciones de reacción se necesita de un medio ácido y calor, la reacción es reversible.

Ejemplos:



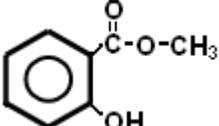
El grupo funcional de los ester es el grupo acilo (R-CO-), siendo su formula general (R-CO-OR').

28.1.2 Nomenclatura

Los ésteres de acuerdo a la nomenclatura IUPAC, se nombran cambiando la terminación **-ico**, en el nombre del ácido carboxílico que los origina, por la terminación **-ato**, seguido de la palabra **de**, y el nombre de la cadena carbonada respectiva con la terminación **-ilo**.

En la tabla 15, se presentan algunos ester comunes, su nomenclatura y las fragancias o sabores que presentan.

Tabla 15. Algunos ésteres comunes

Estructura	Nombre	Olor/sabor
Metanoato de etilo	H-COO-CH ₂ CH ₃	Ron
Etanoato de octilo	CH ₃ -COO-(CH ₂) ₇ -CH ₃	Naranjas
Etanoato de pentilo	CH ₃ -COO-(CH ₂) ₄ -CH ₃	Plátanos
Butirato de etilo	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COO-CH ₂ CH ₃	Piñas
Butirato de pentilo	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COO-(CH ₂) ₄ CH ₃	Albaricoques
Butirato de metilo	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COO-CH ₃	Manzanas
2-hidroxi-benzoato de metilo		Aceite de gaulteria

Adaptada de: (Wildraham & Matta, 1989, p165)

28.1.3 Propiedades físicas

Los ésteres más simples son líquidos a temperatura ambiente, presentan olores agradables. Son poco solubles en agua, pero muy solubles en solventes orgánicos, por ello se utilizan en ciertas aplicaciones como disolventes.

En cuanto a sus temperaturas de ebullición, son inferiores a las de los ácidos correspondientes, ya que no forman asociaciones intermoleculares (Potatov & Tatarinchik, 1979, p289).

28.1.4 Propiedades químicas

Los ésteres presentan las reacciones típicas del grupo acilo (R-CO-) que son principalmente de sustitución nucleofílica. Se destacan la hidrólisis, amonólisis y la reducción.

a. Hidrólisis (formación de ácidos y derivados)

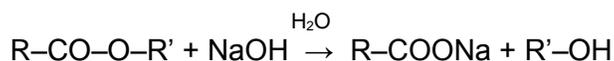
La hidrólisis se puede efectuar en medio ácido ó alcalino. La hidrólisis en medio ácido, produce el ácido y alcohol correspondientes, la reacción es reversible por lo que se necesita de un exceso de agua para que la reacción tienda a la formación de productos. Es el proceso inverso a la esterificación.

La hidrólisis en medio básico produce la sal del ácido y el alcohol correspondiente. La reacción se conoce como **saponificación**.

Las reacciones generales son:

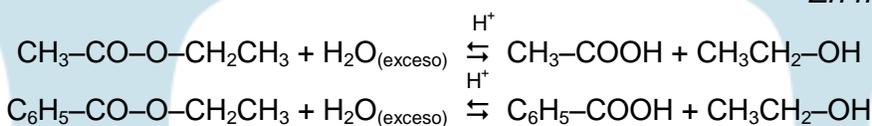


En medio ácido



En medio básico

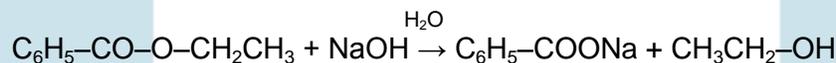
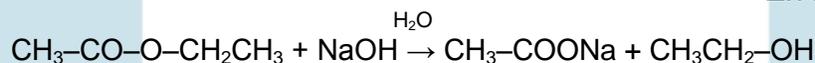
Ejemplos:



En medio ácido



En medio básico



Saponificación

Cuando los aceites o grasas se someten a hidrólisis en medio básico (NaOH, KOH) se produce una saponificación. En esta se forman mezclas de sales de sodio o potasio de ácidos carboxílicos y glicerol (un trihidroxialcohol). Estas mezclas de sales, una vez separadas del glicerol y neutralizadas, constituyen el producto conocido como jabón.

Equivalente e índice de saponificación

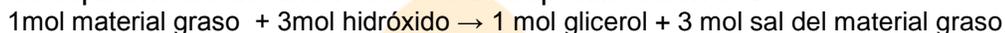
Se define como el peso del material graso (éster), expresado en gramos, que es saponificado por un equivalente de hidróxido. A partir de este valor se calcula el índice de saponificación, el número de miligramos del hidróxido necesarios para saponificar un gramo de material graso.

El número de saponificación se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{No. Saponificación} = \frac{\text{numero de miligramos de hidróxido } mg^{21}}{\text{peso molecular del lípido (g)}}$$

²¹ En caso de que el hidróxido sea KOH el numero de miligramos es 168,00mg si es NaOH son 120,00mg.

La estequiometría de una reacción de saponificación es:



Acción de los jabones

Las sales de los metales alcalinos de los ácidos grasos de cadena larga obtenidas por saponificación se conocen como jabones. Estas sustancias presentan en sus estructuras dos partes fundamentales, una larga cadena carbonada apolar (hidrofóbica) y una cabeza polar, donde se ubica el grupo acilo (hidrofílica).

La mayor parte de la suciedad es retenida en las superficies por una película aceitosa (Wildraham & Matta, 1989, p157), en un medio acuoso la acción de los jabones se debe a que las cadenas apolares se orientan hacia los grupos no polares de grasas y aceites, mientras que las cabezas polares se orientan hacia el agua, esto hace que se forme una emulsión entre las moléculas de jabón y las partículas de suciedad, lo que facilita la dispersión en el agua, es gracias a este fenómeno que se produce la acción limpiadora de los jabones (figura 64).

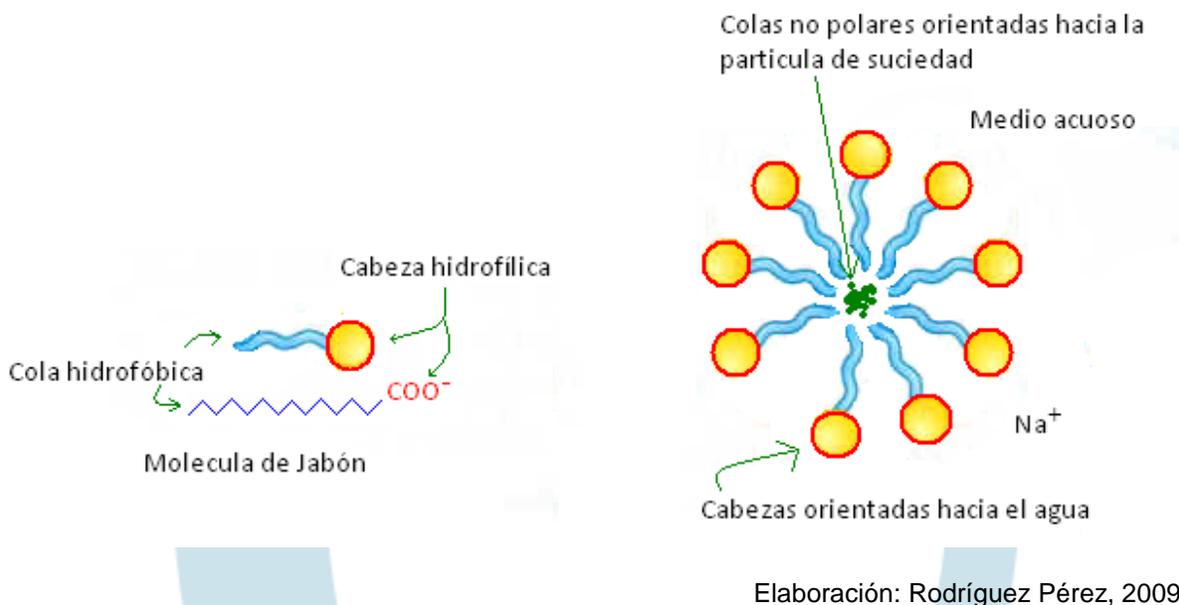
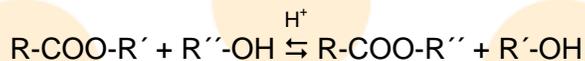


Figura 64. Jabones, formación de emulsiones

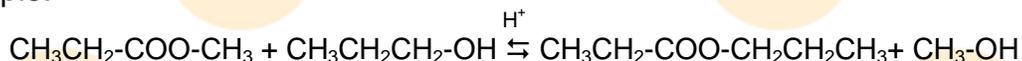
b. Transesterificación (alcoholisis)

Un éster en presencia de un alcohol, calor y un medio ácido o básico, produce un nuevo éster, ya que se produce el cambio de una de las fracciones del éster. La

reacción es reversible por lo tanto se requiere utilizar un exceso del alcohol. La reacción general es:

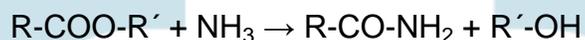


Ejemplo:

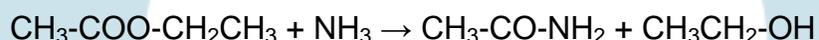


c. Amonólisis

En presencia de amoníaco, los ésteres reaccionan para dar amidas. La reacción es lenta. La ecuación general es:

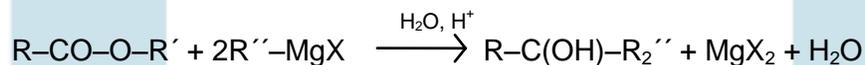


Ejemplo:

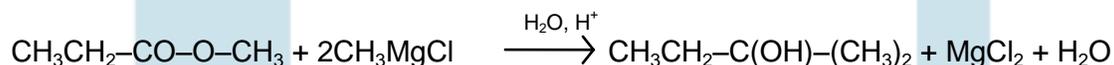


d. Reacciones con reactivos de Grignard

Sirven para preparar alcoholes terciarios con dos radicales (R), idénticos, la reacción general es:



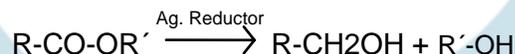
Ejemplo:



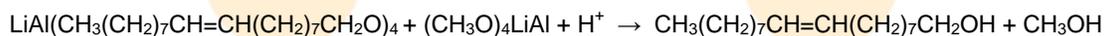
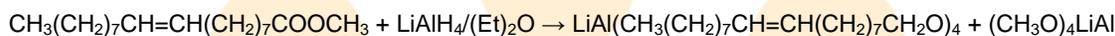
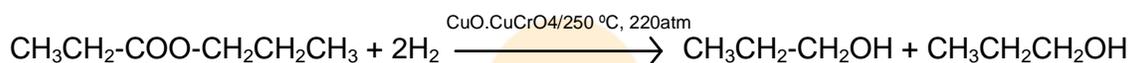
e. Reacciones de reducción

En la reducción de los ésteres se obtienen alcoholes primarios correspondientes al ácido del éster. Como catalizadores se emplean agentes reductores como: hidrogeno en presencia de óxido de cobre y cromato cúprico a una temperatura de 250 °C y presión de 220 atm, o hidruro de aluminio y litio en éter anhidro.

La reacción general es:



Ejemplos:



28.1.5 Algunos ésteres, aplicación al sector productivo

Los ésteres de los ácidos alifáticos lineales de cadena larga constituyen los aceites, grasas y ceras ampliamente distribuidos en la naturaleza.

Las ceras son ésteres de peso molecular alto, de alcoholes monohidroxílicos de cadena lineal con ácidos grasos superiores de cadena recta: la cera de abejas tiene los ésteres: $\text{C}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$.

La cera de carnauba, proveniente de las hojas de la palma brasileña (*Copernicia cerifera*) se utiliza en la fabricación de velas y ceras para piso y automóviles.

Debido a sus fragancias los ésteres, son utilizados como materia prima en perfumes y saborizantes. También son empleados como solventes, agentes sintéticos y precursores para la fabricación de polímeros (plásticos).

Algunos ésteres de importancia industrial son: el acetato de etilo, acetato de butilo, dibutilftalato, acetato celulosa, xantogenato de celulosa, trinitrato de glicerilo, acetato de vinilo y nitrato de celulosa.

Poliésteres

Los poliésteres son macromoléculas que forman fibras. Los poliésteres lineales son obtenidos a partir de dialcoholes alifáticos y ácidos dicarboxílicos, son materias de bajo punto de fusión (50 – 100 °C), muestran buena solubilidad y son fácilmente saponificables. Los poliésteres lineales con cadenas aromáticas tienen puntos de fusión entre 220 y 230 °C (Hamman, 1964, p19).

Estas sustancias se usan ampliamente en la producción de fibras, base para la elaboración de los hilos para coser. Algunos derivados son usados como matriz para la construcción de equipos, tuberías, anticorrosivos y fabricación de pinturas.

LECCIÓN 29: LÍPIDOS

29.1 Biomoléculas (II) - Lípidos

Los lípidos son un grupo de sustancias presentes en los seres vivos como materiales de reserva de energía, intermediarios metabólicos y materiales estructurales, de allí su denominación de biomoléculas.

Los lípidos (del griego *lipos*, grasa o manteca de cerdo) constituyen una variedad de compuestos relativamente insolubles en agua. Como grupo, estas sustancias tienden a disolverse en solventes orgánicos como éter y cloroformo. Esta propiedad los diferencia de otras biomoléculas como los carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos.

Como lípidos se consideran entre otros a: las grasas y aceites, fosfolípidos, esfingolípidos, glicolípidos, esteroides, ceras y vitaminas liposolubles.

En los seres vivos, los lípidos se almacenan en forma abundante para suplir las demandas de energía, ya que la combustión completa de estos libera una importante cantidad de la misma.

Los lípidos también funcionan como aislantes de órganos y células, las paredes celulares están compuestas por lipoproteínas. En la alimentación, los aceites y grasas han tenido un papel preponderante ya que son utilizados como medios de cocción, aderezos y fuentes alimenticias.

29.1.1 Consideraciones generales y clasificación

Los lípidos reúnen a una amplia variedad de sustancias que en su concepto más amplio, se definen de acuerdo a su solubilidad en agua, esto da la posibilidad de recoger una gran gama de sustancias, que aunque comparten como característica la insolubilidad en medio acuoso, presentan relaciones químicas, estructurales y funcionales distintas.

De acuerdo a esto algunos autores han propuesto clasificaciones de los lípidos de acuerdo a ciertos criterios. En la tabla 16 se presenta una forma de clasificación de los lípidos teniendo en cuenta si estos presentan o no un ácido graso, en cuyo

caso se afirma que es un lípido simple, no saponificable o no hidrolizable. En caso contrario, se consideraran como lípidos complejos o hidrolizables.

Se afirma que un líquido es saponificable, cuando sufre hidrólisis alcalina, es decir cuando en presencia de un medio básico, produce sus respectivas sales y un alcohol.

La presencia o la ausencia de un ácido graso determina si es el lípido es complejo o no.

29.1.2 Ácidos grasos

Los ácidos grasos son compuestos carbonados de cadena larga, que presentan en uno de sus extremos un grupo carboxilo. A diferencia de los ácidos carboxílicos, los ácidos grasos tienen cadenas generalmente lineales saturadas o insaturadas.

Casi todos los ácidos grasos que se encuentran en la naturaleza tienen *n*-número par de átomos de carbono, ya que se biosintetizan a partir del grupo acetilo de dos carbono proveniente de la acetil coenzima A (Fessender & Fessender, 1983, p896).

Tabla 16. Clasificación de los lípidos

Clase de lípido	Estructura química
<i>Lípidos complejos o saponificables</i>	
Acilglicéridos <ul style="list-style-type: none"> ■ Éter alquilacilglicérido ■ Éter glicérico ■ Glucosilacilglicérido 	Glicerina–ácido graso Glicerina–alcohol–ácido graso Glicerina–alcohol Azúcar–diacilglicérido
Fosfoglicéridos	3–fosfato de glicerilo
Esfingolípidos <ul style="list-style-type: none"> ■ Esfingomiolina ■ Glucoesfingolípidos neutros <ul style="list-style-type: none"> ○ Cerebrósidos ○ Sulfátidos ■ Gangliósidos 	Esfingosina–ácido graso Fosforiletanolamina Fosforilcolina Monosacárido–esfingosina–ácido graso Éster sulfúrico de galactocerebrósido Glucoesfingolípidos ácidos

Ceras	Monoalcohol graso-ácido graso
<i>Lípidos simples o insaponificables</i>	
Terpenos <ul style="list-style-type: none"> ■ Monoterpenos ■ Sesquiterpenos ■ Diterpenos ■ Triterpenos ■ Tetraterpenos 	Unidades de isopreno Dos isoprenos Tres isoprenos Cuatro isoprenos Seis isoprenos Ocho isoprenos
Esteroides	
Prostaglandinas	Ácido protanoico

Adaptado de: (Lehinger, 1983, p286)

Existen unas cien moléculas de ácidos grasos conocidas, algunas de ellas presentan grupos alquilo o hidroxilo. En la tabla 17 se muestran las estructuras y nombres de ácidos grasos comúnmente encontrados en la naturaleza.

Debido al tamaño de las cadenas carbonadas de los ácidos grasos, se ha establecido un método para designarles rápidamente. En caso de presentarse una cadena saturada, se escribe el número de carbonos presentes precedido por el símbolo químico del carbono, luego dos puntos y cero, p.ej., C₄:0, indica una cadena carbonada de cuatro miembros sin insaturaciones.

De presentarse una cadena carbonada con insaturaciones estas se designan luego de los dos puntos, indicando la cantidad de ellas. Posteriormente se escribe la letra delta seguida de los números que identifican al carbono sobre el cual están.

En caso de existir isómeros geométricos, se nombran únicamente si son **trans**, si no se nombra se supone que el compuesto es **cis**.

Las propiedades físicas de los lípidos están condicionadas por la estructura de sus ácidos grasos, así la presencia de saturaciones o insaturaciones determina el estado físico del lípido a temperatura ambiente. Si predominan los ácidos grasos saturados, el lípido es sólido (grasa). Si hay mayor cantidad de ácidos insaturados, son líquidos (aceites).

29.1.3 Propiedades químicas generales

En general los lípidos tienen como reacciones más destacadas a la hidrólisis, la hidrogenación y la adición de halógenos.

a. Hidrolisis

1. En medio ácido

La hidrólisis en medio ácido de grasas o aceites produce una molécula de glicerol y tres moles de ácidos grasos (iguales o diferentes).

Ejemplo:

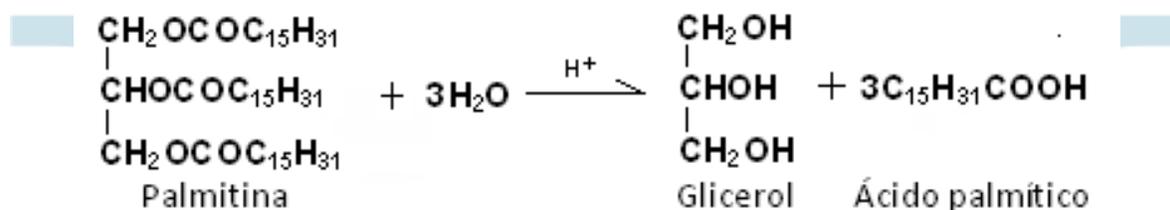


Tabla 17. Ácidos grasos naturales

Símbolo	Fórmula	Nombre común
<i>Ácidos grasos saturados</i>		
C _{10:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Ácido laúrico
C _{14:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Ácido mirístico
C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Ácido palmítico
C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Ácido esteárico
C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Ácido araquídico
C _{24:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	Ácido lignocérico
<i>Ácidos grasos insaturados</i>		
C _{16:1} Δ ₉	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido palmitoléico
C _{18:1} Δ ₉	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido oléico
C _{18:2} Δ _{9,12}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido linoléico
C _{18:3} Δ _{9,12,15}	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido linolénico
C _{20:4} Δ _{5,8,11,14}	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	Ácido araquidónico

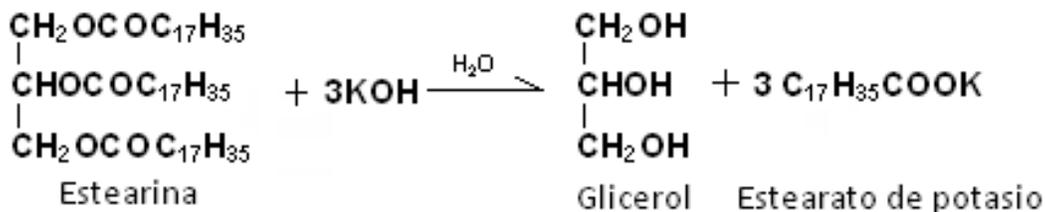
Símbolo	Fórmula	Nombre común
<i>Otros ácidos grasos, insaturados o saturados (poco frecuentes)</i>		
C _{16:1} Δ _{9,trans}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido trans–hexadecenoico
C _{18:1} Δ _{9,trans}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido elaídico
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	Ácido lactobacílico
	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH(CH ₃)-CH ₂ -(CH ₂) ₇ -COOH	Ácido tuberculoesteárico
	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ CH(OH)-COOH	Ácido cerebrónico

Adaptado de: (Lehinger, 1983, p287)

2. En medio básico

Se produce glicerol y la sal metálica del ácido carboxílico correspondiente (también llamada jabón), esta reacción se denomina saponificación.

Ejemplo:

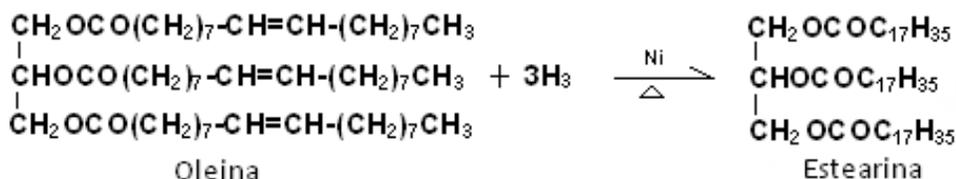


A las sales sódicas de los ácidos grasos se les llama jabones duros, a las de sales potásicas jabones blandos (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p302 - tomo II).

b. Hidrogenación

Los lípidos que tienen ácidos grasos insaturados se pueden hidrogenar para formar margarinas. La oleomargarina se obtiene de la hidrogenación parcial de los aceites de maíz, algodón, cacahuete y soya. El producto final es una emulsión que contiene aproximadamente 15% de leche en peso. También se le adiciona un colorante vegetal amarillo y vitaminas A y D (p305).

Ejemplo:

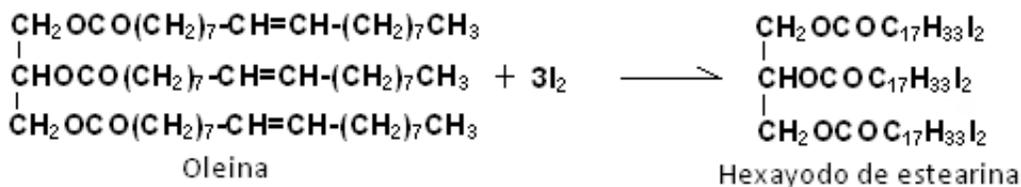


c. Adición de halógenos

Es una reacción que se efectúa sobre dobles enlaces, por lo que resulta útil para determinar la cantidad de insaturaciones que tienen los ácidos grasos de un lípido. El grado de insaturación de un lípido se determina por el índice de yodo, el cual se puede calcular con la expresión:

$$\text{Índice de yodo} = (\text{gramos de yodo} \times 100) / (\text{peso molecular del lípido})$$

Ejemplo:



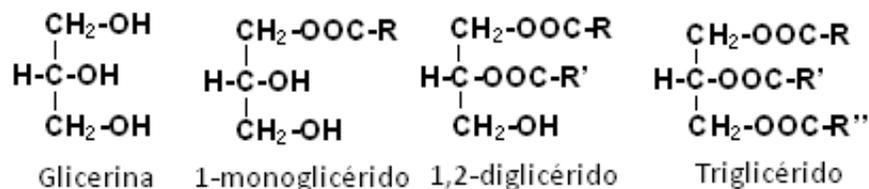
LECCIÓN 30: LÍPIDOS II

30.1 Descripción general de algunas clases de lípidos

30.1.1 Acilglicéridos o glicéridos

Son lípidos que están formados por ésteres de ácidos grasos de cadena larga y glicerol. Existen tres clases: mono, di y triglicéridos (con uno, dos o tres ácidos grasos enlazados a la glicerina).

Ejemplos:

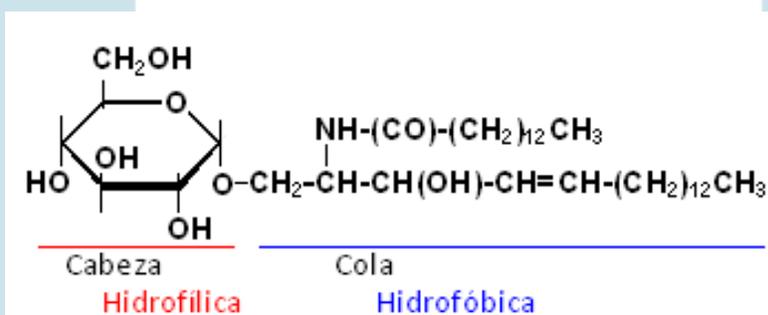


De estos los más relevantes son los triacilglicéridos, ya que son los componentes de las grasas animales y aceites. En el caso de los humanos son utilizados como reservas de energía. Los triacilglicéridos varían de acuerdo a las posiciones e identidades de los ácidos grasos presentes. Los triacilglicéridos simples son triésteres formados por glicerol y un solo tipo de ácido graso. Los triacilglicéridos mixtos, tienen ácidos grasos diferentes. Estos últimos son los más comunes.

Las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias dependen del tipo de ácido graso y del grupo al que pertenezca el glicérido. Los mono y digliceroles son polares lo cual no afecta su solubilidad.

30.1.2 Glucosilacilglicéridos o Glicolípidos

Son moléculas lipídicas complejas que contienen carbohidratos, generalmente monosacáridos como la glucosa o galactosa unidos a un grupo hidroxilo de la glicerina mediante un enlace glicosídico, el resto de la glicerina está esterificada con moléculas de ácido graso. En la figura 65, se observa la estructura de un glicolípidido.

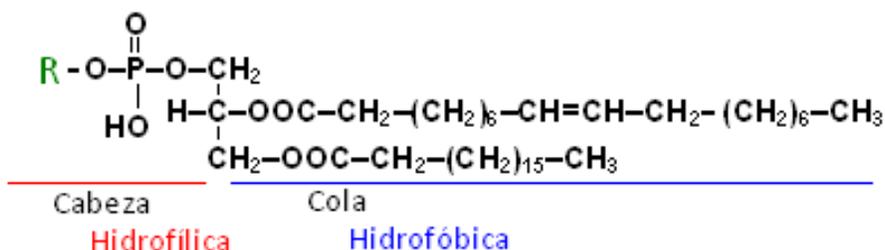


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 65. Estructura de un cerebroside (glicolípidido), formado por un azúcar, esfingosina y una molécula de ácido graso.

30.1.3 Fosfoglicéridos o glicerofosfátidos

Son lípidos complejos que son éteres del ácido fosfórico. Están formados por una molécula de glicerina a la que están unidos un grupo fosfato y dos ácidos grasos. Las membranas celulares contienen fosfolípidos. En la figura 66 se muestra la estructura base de un fosfolípido. Existen diversas clases de fosfolípidos de acuerdo a los sustituyentes que se reemplacen en el grupo fosfato (R), estos se observan en la tabla 18.



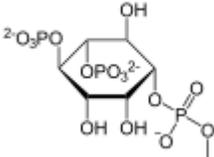
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 66. Estructura base de para un fosfolípido

En los seres vivos, los fosfolípidos más abundantes son los derivados del fosfoglicérido de etanolamina y de colina, los cuales están presentes en la constitución de las membranas de la célula animal. Asimismo, se encuentran lípidos plasmalógenos, en las membranas de las células musculares y nerviosas.

En las membranas mitocondriales se encuentran derivados lipídicos de la fosfatidilserina, fosfatidilinositol y cardiolipina (Guerrero, 2005, p130).

Tabla 18. Sustituyentes sobre la estructura base de un fosfolípido

Sustituyente en la figura 66 (R)	Tipo de fosfolípido
$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{O}-$	Fosfatidiletanolamina
$(\text{CH}_3)_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{O}-$	Fosfatidilcolina
$\begin{array}{c} \text{OOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{O}- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Fosfatidilserina
	Fosfatidilinositol
$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{O}-$	Fosfatidilglicerina

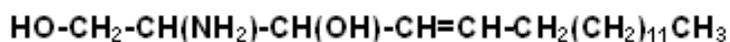
<i>Sustituyente en la figura 66 (R)</i>	<i>Tipo de fosfolípido</i>
$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}^- \quad \text{O}=\text{P}-\text{O}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	Cardiolipina
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{CH}-\text{OOC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3 \end{array} $	Plasmalógeno

30.1.4 Esfingolípidos

Son lípidos complejos formados por la esfingosina o un derivado. La esfingosina es un aminoalcohol de cadena larga presente en las esfingomielinas de los tejidos animales; en las plantas aparece la dihidroesfingosina, en las levaduras la fitoesfingosina y en los invertebrados el 4,8–esfingodieno, una base insaturada (Guerrero, 2005).

Los glucoesfingolípidos neutros son esfingolípidos que tienen uno o más restos de azúcares en la cabeza polar pero sin carga eléctrica. Estas sustancias son importantes en la superficie celular de los tejidos animales ya que sus colas no polares penetran en la bicapa lipídica de la membrana celular mientras las cabezas polares emergen, siendo responsables de la especificidad de ciertas células, p.ej., las de los glóbulos rojos (Guerrero, 2005).

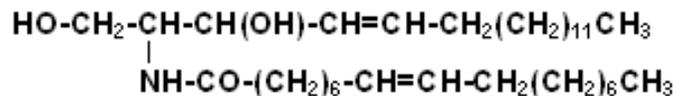
Son ejemplos de esfingolípidos los siguientes:



Esfingosina



Dihidroesfingosina



Ceramida

Los gangliósidos son otro tipo de esfingolípidos o glucoesfingolípidos ácidos. Se diferencian del anterior grupo en que en la cabeza aparece un polisacárido con uno o más restos de ácido siálico. Se han encontrado unos 20 tipos de gangliósidos. Las funciones de estos lípidos están en la transmisión de los

impulsos nerviosos y en el desarrollo de tejidos especializados y de órganos, también participan en mecanismos de inmunidad y de reconocimiento celular.

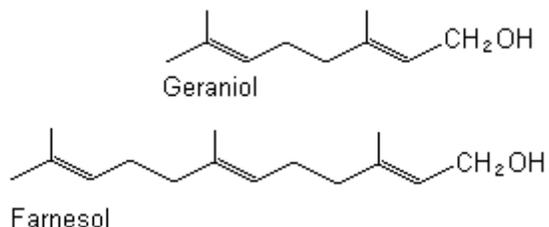
30.1.5 Ceras

Las ceras son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes grasos monohidroxílicos o esteroides. Son sólidos e insolubles en agua, con puntos de fusión bajos, por ello al calentarlos se ablandan permitiendo moldearlos.

Forman las cubiertas protectoras de la piel, pelo, plumas, hojas y frutos de las plantas superiores y del exoesqueleto de los insectos. Son ejemplos de estas sustancias: la cera de abeja (éster del ácido palmítico y alcoholes de C_{26} a C_{34}) y la lanolina o grasa de la lana (mezcla de ésteres de ácidos grasos con alcoholes esteroides como el lanosterol y el agnosterol).

30.1.6 Terpenos

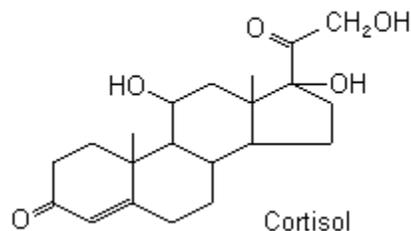
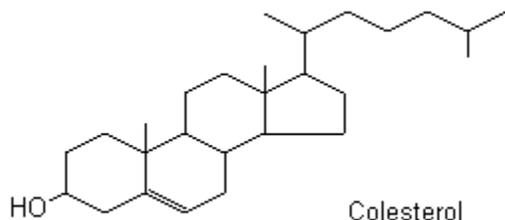
Son lípidos simples que se consideran como derivados del isopreno. Son líquidos o sólidos de acuerdo al tamaño de la cadena carbonada. Están ampliamente difundidos en las plantas. Ejemplos:



30.1.7 Esteroides

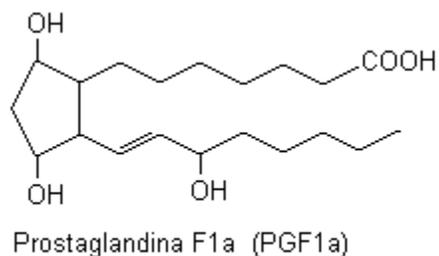
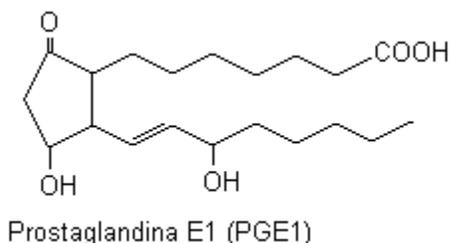
Son lípidos que están asociados a las grasas. Se consideran como derivados del núcleo de ciclopentano perhidrofenantreno que se compone de carbono, oxígeno y nitrógeno; este presenta 4 anillos fusionados que poseen diversos grupos funcionales y partes hidrofílicas e hidrofóbicas.

Son esteroides, la progesterona, testosterona, corticosterona, estradiol, ergosterol, entre otros. Ejemplos:



30.1.8 Prostaglandinas

Son lípidos, derivados de ácidos grasos insaturados, principalmente del ácido araquidónico. Ejemplos:



30.2 Algunos lípidos, aplicación al sector productivo

Los lípidos además de ser constituyentes fundamentales de los seres vivos, también tienen roles en el sector productivo.

Ceras

Algunas ceras de interés son:

Cera carnauba

Debido a su dureza, impermeabilidad en agua y punto de fusión (80 -87°C), esta cera es ampliamente usada en la manufactura de muchos productos, desde aplicaciones alimenticias (chicles y chocolates confitados), hasta productos para obtener brillo (pulimentos) como betunes y grasas para calzado, así como ceras para suelos y automóviles. También es aplicada en la industria estética, para la elaboración de cremas y cosméticos. Además, es un ingrediente indispensable en la elaboración de ceras en base acuosa o emulsificadas para el encerado de frutas.

Cera de la lana (lanolina)

Gracias a su capacidad de formar emulsiones, es ampliamente empleada en numerosas operaciones. Se utiliza como cubierta para prevenir la oxidación de materiales metálicos, o para prevenir las adherencias. Esta presente en cremas de corticoides, cremas antihemorroidales, champús, linimentos y otros productos similares. También se encuentra en productos cosméticos como: cremas de manos, hidratantes, bronceadores, barras de labios, lacas del cabello, maquillaje de los ojos, entre otros.

Grasas y aceites

Se establecen tres usos fundamentales para estas sustancias.

a. Alimentos

Del 25 al 50 por 100 de la ingestión calórica del hombre consiste en grasas, cuando se oxidan a bióxido de carbono y agua por el organismo, producen cerca de 9,5 Kcal de energía por gramo, en comparación con 4 Kcal por gramo de carbohidrato o proteínas (Noller, 1968, p155).

Debido a que las grasas no son metabolizadas directamente, necesitan ser incluidas en la dieta, especialmente los ácidos: oleico, linoleico, palmitoleico y el linolénico. Sin embargo, su exceso especialmente del palmítico y esteárico, que están ampliamente distribuidos en la mayoría de alimentos, ocasiona la acumulación de grasa corporal.

Los aceites de cocina son lípidos de origen animal o vegetal que permanecen en estado líquido a temperatura ambiente. Algunos de los muchos tipos de aceites vegetales que se usan en cocina incluyen los de oliva, palma, soja, maíz, girasol, cacahuete y semillas como de la uva y calabaza.

La mantequilla es una emulsión de agua en grasa obtenida como resultado de la hidrogenación y refinado de grasas animales y/o vegetales, esto les da un punto de fusión y consistencia características.

b. Recubrimientos protectores

Los glicéridos de ácidos grasos que contienen dos o más doble enlaces absorben oxígeno al ser expuestos al aire, convirtiéndose en polímeros oxidados sólidos o semisólidos, proceso conocido como, secamiento (Noller, 1968, p155), gracias a estas características estos derivados son

empleados como secantes, en productos tales como barnices, esmaltes y pinturas

c. Agentes humectantes, emulsificantes y detergentes

Debido a la presencia de colas apolares y cabezas polares, los lípidos han sido empleados como emulsificantes (sustancias que tienen la facilidad de hacer emulsiones) y agentes humectantes. Los jabones y detergentes aunque se producen por procesos distintos se derivan del tratamiento de ácidos grasos, en ambos casos se producen derivados que son capaces de actuar como agentes limpiadores en soluciones acuosas.

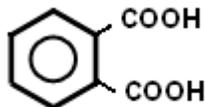
Ejercicios (Unidad 2 - capítulo 6)

1. Identifique todos los ácidos monocarboxílicos que responden a la fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$, (isómeros de cadena).

2. De acuerdo con la reacción de esterificación de alcoholes (saponificación), ¿cuántos moles de ácido palmítico de fórmula $C_{15}H_{31}-COOH$ se requieren para esterificar 2 moles de glicerol?, explique su respuesta.

3. Relacione los términos

- | | | |
|-------------------------|-----|------------------------------|
| a. $H-COOH$ | () | 1. Halogenuro de acilo |
| b. $HOOC-CH_2-COOH$ | () | 2. Cetoácido alifático |
| c. $CH_3-CH(OH)-COOH$ | () | 3. Insaturado alifático |
| d. $CH_3-(CO)-CH_2COOH$ | () | 4. Dicarboxílico alifático |
| e. | () | 5. Monocarboxílico alifático |



- | | | |
|--------------------|-----|----------------------------|
| f. $CH_2=CH-COOH$ | () | 6. Hidroxiácido alifático |
| g. $CH_2(Cl)-COOH$ | () | 7. Dicarboxílico aromático |

4. Establezca el orden de acidez para los siguientes ácidos carboxílicos (de menor a mayor):

- CH_3-COOH
- $Cl-CH_2-COOH$

- c. I-CH₂-COOH
- d. Br-CH₂-COOH
- e. F-CH₂-COOH

5. Para la neutralización de 0,15g de un ácido monocarboxílico se consumieron 25mL de solución 0,1N de KOH. Calcule el equivalente de neutralización y el índice de acidez del ácido.

6. Determine el principal producto de reacción del anhídrido acético en presencia de:

- a. H₂O
- b. CH₃CH₂OH
- c. NH₃
- d. C₆H₆ catalizador AlCl₃

7. Determine los productos de reacción del etanoato de metilo en presencia de:

- a. H₂O
- b. NaOH_(ac)
- c. EtOH (alcohol etílico) en exceso
- d. NH₃

8. Calcule el peso molecular de un lípido cuyo índice de yodo es 66. (El aceite adiciona 2 moles de yodo).

Ecuaciones

$$\text{Índice de yodo} = (\text{gramos de yodo} \times 100) / (\text{peso molecular del aceite})$$

$$\text{Peso molecular} = (\text{gramos de yodo} \times 100) / (\text{índice de yodo})$$

9. ¿Qué diferencia estructural existe entre las lecitinas y los esfingofosfolípidos?

10. Determine el producto de reacción entre el ácido propanoico y el cloruro de tionilo

ACTIVIDADES DE AUTOEVALUACIÓN DE LA UNIDAD 2

1. Forme parejas entre las formulas de los compuestos identificados con números y las funciones que los caracterizan, identificadas con letras.

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CHO}$ | a. Aldehído alifático |
| 2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CO)-CH}_3$ | b. Aldehído aromático |
| 3. $\text{CH}_3\text{-(CO)-NH}_2$ | c. Cetona alifática |
| 4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ | d. Cetona aromática |
| 5. $\text{CH}_3\text{-CH(Cl)-COOH}$ | e. Ácido carboxílico alifático |
| 6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO-CH}_3$ | f. Hidroxiácido |
| 7. $\text{CH}_3\text{-(CO)-CH}_2\text{CH}_3$ | g. Cetoácido |
| 8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-(CO)-NH-CH}_3$ | h. Ácido halogenado |
| 9. $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$ | i. Ácido insaturado |
| 10. $\text{CH}_3\text{-(CO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ | j. Ácido dicarboxílico |
| 11. $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ | k. Haluro de acilo |
| 12. $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ | l. Amida disustituida |
| 13. $\text{H-(CO)-N-(CH}_3)_2$ | m. Amida simple |
| 14. $\text{CH}_3\text{-(CO)-O-(CO)-H}$ | n. Amida monosustituida |
| 15. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ | o. Anhídrido de ácido |
| 16. $\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$ | p. Éster |
| 17. $\text{CH}_3\text{-(CO)-Cl}$ | q. Alcohol trihidroxilado |

2. Los ácidos carboxílicos se pueden obtener por oxidación de alcoholes primarios o de aldehídos. Establezca las fórmulas estructurales de los alcoholes y aldehídos que permiten obtener los siguientes ácidos:

- H-COOH
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$
- $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$

3. Determine el producto de reacción del ácido etanoico en presencia de:

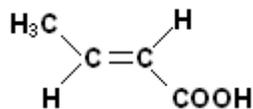
- LiAlH_4
- $\text{Cl}_2/\text{P}_{(\text{rojo})}$
- NaOH
- NaHCO_3
- SOCl_2
- H_2SO_4
- EtOH

3. Determine el producto de reacción del ácido etanoico en presencia de:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$
- $\text{CH}_2(\text{Cl})\text{-OH}$
- $\text{CH}_3\text{COO-Na}$
- $\text{CH}_3\text{COO-Na} + \text{CO}_2$
- $\text{CH}_3\text{-(CO)-Cl}$
- $\text{CH}_3\text{-(CO)-O-(CO)-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{COO-CH}_3$

4. Escriba el nombre común e IUPAC, para cada uno de los siguientes ácidos carboxílicos sustituidos:

- $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-(CO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH(Cl)-COOH}$
-



5. La prueba del yodoformo se puede utilizar para sintetizar ácidos carboxílicos con un átomo menos de carbono que el compuesto carbonílico original. ¿Qué compuesto utilizaría para sintetizar los siguientes ácidos por este método?

- H-COOH
- $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$

6. Determine las reacciones correspondientes entre el acetaldehído y los siguientes reactivos, indique los productos.

- H_2O
- EtOH
- NH_2OH (Hidroxilamina)
- 2,4-dinitrofenilhidrazina
- HCN

7. Escriba las reacciones del fenol con los siguientes compuestos:

- a. NaOH
- b. Cl₂
- c. K(s)
- d. HNO₃
- e. CH₃-(CO)-Cl

8. Clasifique los siguientes alcoholes como primarios, secundarios o terciarios:

- a. CH₃-CH(CH₃)-OH
- b. CH₃-CH(CH₃)-CH₂OH
- c. (CH₃)₃C-OH
- d. 2,2-dimetilpropanol
- e. Ciclohexanol

9. ¿Qué rasgos estructurales característicos tiene que poseer un disacárido para ser un azúcar reductor?

Seleccione las respuestas correctas

10. ¿Cuál de los siguientes carbohidratos no formará precipitado de color rojo ladrillo cuando se trata con el reactivo de Benedict?

- a. Glucosa
- b. Fructosa
- c. Sacarosa
- d. Ribosa

11. De los siguientes carbohidratos, ¿cual tiene carácter reductor?

- a. Sacarosa
- b. Almidón
- c. Maltosa
- d. Amilosa

12. El ángulo de rotación observado experimentalmente para una solución ópticamente activa es de +2,6°. La solución contiene 5g de la sustancia en 100mL. La longitud del tubo polarímetro es de 10cm. Calcule la rotación específica.

FUENTES DOCUMENTALES DE LA UNIDAD 2

Allenger, N., Cava, M., De Jongh, R., Johnson, C., Lebel, N., & Stevens, C. (1991). Química Orgánica 2ed. Barcelona: Reverte.

Bailey, P., & Bailey, C. (1995). Química Orgánica 5ed. México: Pearson.

Brewster, R. (1954). Química orgánica. Buenos Aires: Medico quirúrgica.

De la Torre Jaramillo, G., & Moreno Vesga, P. (1995). Química Orgánica, modulo. Bogotá: UNISUR.

Fessender, R., & Fessender, J. (1983). Química Orgánica. México: Iberoamericana.

Foye, W. (1984). Principios de química farmacéutica. Barcelona: Reverte.

Guerrero, H. (2005). Modulo de Química Orgánica. Bogotá: UNAD.

Hamman, K. (1964). Los plásticos y la química macromolecular. Barcelona: Gili.

Lederkckermer, R. M., & Varela, O. (1988). Hidratos de carbono. Washington: O.E.A.

Lehinger, A. (1983). Bioquímica, las bases moleculares de la estructura y la función celular. Barcelona: Omega.

McMurry, J. (2000). Química Orgánica 5ed. México: Thomson Internacional.

Noller, C. (1968). Química Orgánica. Interamericana: México.

Potatov, V. M., & Tatarinchik, S. N. (1979). Química Orgánica. Moscú: MIR.

UNIDAD 3

FUNCIONES CON HETEROÁTOMOS

(AMINAS, AMIDAS, NITRILOS, PROTEÍNAS, ÁCIDOS NUCLEÍCOS Y OTROS COMPUESTOS)

Introducción, justificación e intencionalidades formativas

Otros heteroátomos destacados a parte del oxígeno que están presentes en los compuestos orgánicos son el nitrógeno y azufre. Entre las sustancias orgánicas que poseen átomos de nitrógeno se cuentan las aminas, amidas, nitrilos, proteínas y bases nitrogenadas (componentes de los ácidos nucleicos). Mientras que los tioles y tioésteres tienen azufre.

La presente unidad está dividida en tres capítulos. En el primero se aborda el estudio de las funciones nitrogenadas, haciendo particular énfasis en aminas, amidas y nitrilos. Las aminas están constituidas por carbono, hidrógeno y nitrógeno; generalmente son sustancias orgánicas que se consideran como los derivados orgánicos del amoníaco, en la misma forma que los alcoholes y éteres se presentan como derivados orgánicos del agua.

Las amidas son derivados de los ácidos carboxílicos, en los cuales está presente el nitrógeno. Estas se forman al reemplazar el hidroxilo del grupo carboxilo, por un grupo amino $-NH_2$, $-NHR$ ó $-NR_2$. Los nitrilos son otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, también llamados cianuros orgánicos o ciano compuestos, estos se distinguen por presentar triples enlaces entre átomos de carbono y nitrógeno.

En la segunda unidad se continúa el estudio de las biomoléculas, a través del análisis de los aminoácidos componentes esenciales de péptidos y proteínas, y de ácidos nucleicos.

Las proteínas provienen de la combinación de aminoácidos que se ensamblan formando poliamidas complejas de alto peso molecular. Dentro de los seres vivos cumplen numerosas funciones destacándose las estructurales y metabólicas. Un cuarto grupo de biomoléculas son los ácidos nucleicos, estos son considerados como la base molecular de la herencia. El ácido desoxirribonucleico (ADN) y el

ácido ribonucleico (RNA), *son los mensajeros químicos de la información genética de las células.*

Finalmente, en la tercera unidad se describen brevemente otros grupos de sustancias de interés en el campo de la química orgánica, bioquímica, farmacia e industria, son los compuestos orgánicos con azufre, los alcaloides y vitaminas.

Entre los diversos tipos de compuestos orgánicos con azufre, se destacan los tioles o mercaptanos y los tioésteres o sulfuros, estos han recibido en los últimos años un interés particular debido a las aplicaciones en los campos de la farmacia e industria, además de estar también presentes en los procesos metabólicos. Los alcaloides y vitaminas son sustancias de origen natural primordialmente. En su mayor parte (exceptuando algunas vitaminas) son cíclicas que incorporan a su vez heteroátomos, su estudio permite identificar el grado de complejidad que puede exigir el análisis de las sustancias heterocíclicas.

Es por lo anterior que el estudio de las funciones con heteroátomos en las que se destacan las que tienen nitrógeno y azufre, complementa el análisis y discusión de los compuestos orgánicos. El establecimiento de las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias, a su vez permite comprender la formación, estabilidad y características de macromoléculas tales como los plásticos usados ampliamente en la industria, o biomoléculas de importancia más que demostrada, como las proteínas y los ácidos nucleicos.

También facilita la aproximación a moléculas igualmente complejas que están presentes en el metabolismo de plantas y animales, en medicamentos, alimentos y sustancias de aplicación y estudio en ciencias agrarias.

Dentro de las intencionalidades formativas que se persiguen en esta unidad se cuentan:

- Ilustrar y reconocer el comportamiento químico de moléculas orgánicas asociadas a funciones nitrogenadas, aminas, amidas y nitrilos.
- Identificar el comportamiento químico y estructura de las biomoléculas: proteínas y ácidos nucleicos, alcaloides y vitaminas.
- Explorar la reactividad de los compuestos orgánicos con azufre.

A continuación se presenta un cuadro resumen con el contexto teórico al que responde esta unidad.

<p><i>Denominación de los capítulos</i></p>	<p>CAPITULO 7 Aminas, amidas y nitrilos</p> <p>CAPITULO 8 Aminoácidos, polipéptidos, proteínas y ácidos nucleicos</p> <p>CAPITULO 9 Otros compuestos (compuestos orgánicos con azufre, alcaloides y vitaminas)</p>
<p><i>Nexos que se establecen entre la unidad y el campo disciplinario en el que se inscribe</i></p>	<p>Los estudiantes de la tercera unidad, funciones con heteroátomos estarán en capacidad de comprender los conceptos asociados a la: estructura, reactividad y propiedades de las funciones que tienen en su estructura átomos de nitrógeno y/o azufre, siendo competentes en la aplicación de estos a sus campos disciplinares.</p> <p>En este sentido podrán identificar compuestos, reacciones típicas y organizaciones espaciales de sustancias tan importantes como las proteínas, ácidos nucleicos, alcaloides, vitaminas, amidas, aminas, nitrilos, mercaptanos, sulfuros y bisulfuros.</p>
<p><i>Relaciones que se establecen en la unidad entre los conceptos que presenta</i></p>	<p>La unidad esta diseñada de tal forma que la complejidad de las relaciones que se establecen entre las ideas, se estructuran en conceptos relevantes entorno a las funciones con heteroátomos, especialmente las de nitrógeno y azufre; es por ello que se ilustra las características físicas y químicas de amidas, aminas y nitrilos, luego de la proteínas y ácidos nucleicos, para terminar con las de los derivados sulfurados de compuestos orgánicos y, alcaloides y vitaminas.</p> <p>También se fundamentan los tipos de reacciones y las principales propiedades fisicoquímicas y algunos ejemplos de aplicación, de esta clase de sustancias, así como su importancia biológica y bioquímica.</p>

<p><i>Problemáticas teóricas, metodológicas y recontextuales a los que responde la unidad</i></p>	<p>La unidad permite un estudio sistemático de la química de las sustancias orgánicas de funciones con heteroátomos en cuanto a sus principios y compuestos más simples, a través de:</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Reconocimiento y profundización de conceptos básicos ■ Establecimiento de técnicas aplicadas en el laboratorio en cuanto a: análisis cualitativo y elemental de estas sustancias orgánicas. ■ Identificación de problemas propios de un campo disciplinar que pueden ser solucionados desde la química orgánica.
<p><i>Competencias y aportes que fomenta la unidad</i></p>	<p>La unidad promueve competencias cognitivas, analíticas, contextuales, comunicativas y valorativas, asociadas a las bases conceptuales y metodológicas de la química de las funciones con heteroátomos.</p>

CAPITULO 7: AMINAS, AMIDAS Y NITRILOS

Introducción

En este capítulo se estudiarán a las aminas, amidas y nitrilos, estas son sustancias orgánicas que comparten como característica la presencia de átomos de nitrógeno, de allí que se denominen como compuestos nitrogenados.

Las aminas están constituidas generalmente por carbono, hidrógeno y nitrógeno. Estas se consideran como los derivados orgánicos del amoníaco, en la misma forma que los alcoholes y éteres se les designa como derivados orgánicos del agua.

Al igual que en el amoníaco (NH_3), en las aminas existe un átomo de nitrógeno con un par de electrones libres, lo cual le da la posibilidad al átomo de nitrógeno de formar tres enlaces simples.

En el caso del amoníaco las tres uniones se hacen con el hidrógeno, en las aminas, estos pueden ser sustituidos por cadenas de hidrocarburos. Esto les da la posibilidad a las aminas de agrupar a una gran cantidad de sustancias, que pueden ser alifáticas alicíclicas, acíclicas y aromáticas.

Las aminas están ampliamente distribuidas en la naturaleza, principalmente en plantas y animales. Son ejemplos: la trimetilamina (presente en los tejidos animales, causante del olor de los pescados), la quitina (fármaco antipalúdico) y las butilaminas (usadas como antioxidantes).

Las amidas y nitrilos son derivados de los ácidos carboxílicos. Las amidas responden a una estructura en la cual están presentes el grupo carbonilo (procedente de un carboxilo) y el grupo amino (sustituido o no).

Este tipo de configuración, enlace entre grupos carbonilo y amino está ampliamente difundido en la naturaleza, ya que es el que presentan las proteínas, un tipo de biomoléculas que hacen parte de la composición de los seres vivos.

Los nitrilos son sustancias que tienen uno o más, enlaces triples carbono-nitrógeno. Generalmente se usan como intermediarios de reacción para obtener otras sustancias como ácidos carboxílicos, aminas, o macromoléculas sintéticas que son generalmente fibras (polímeros), un ejemplo de ellas es el orlón.

LECCIÓN 31: AMINAS

31.1 Aminas

31.1.1 Consideraciones generales y grupo funcional

Las aminas tienen como heteroátomo al nitrógeno. La presencia de este átomo en estos compuestos es clave para su reactividad, ya que les permite la manifestación de ciertas propiedades, asociadas a él.

El átomo de nitrógeno en las aminas y otros compuestos orgánicos, tiene un par de electrones libres disponibles que facilitan la interacción con otras moléculas.

El nitrógeno ($Z=7$) tiene la distribución electrónica: $1s^2 2s^2 2p^3$ en estado basal (no excitado). Sin embargo en excitación los orbitales atómicos pueden reorganizarse adquiriendo una hibridación sp^3 , similar a la que presenta un átomo de carbono.

En la figura 67 se observa la configuración electrónica que adquiere el átomo de nitrógeno en hibridación sp^3 .

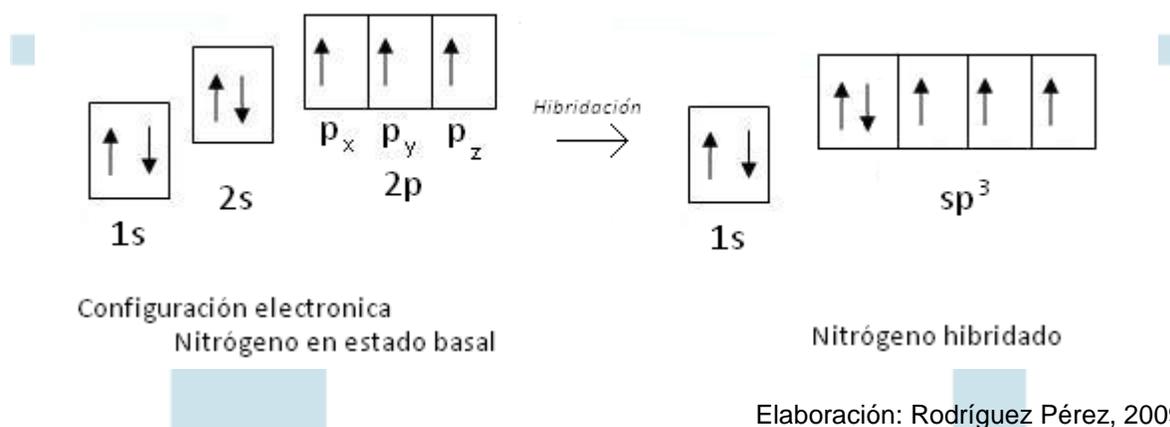


Figura 67. Hibridación del átomo de nitrógeno

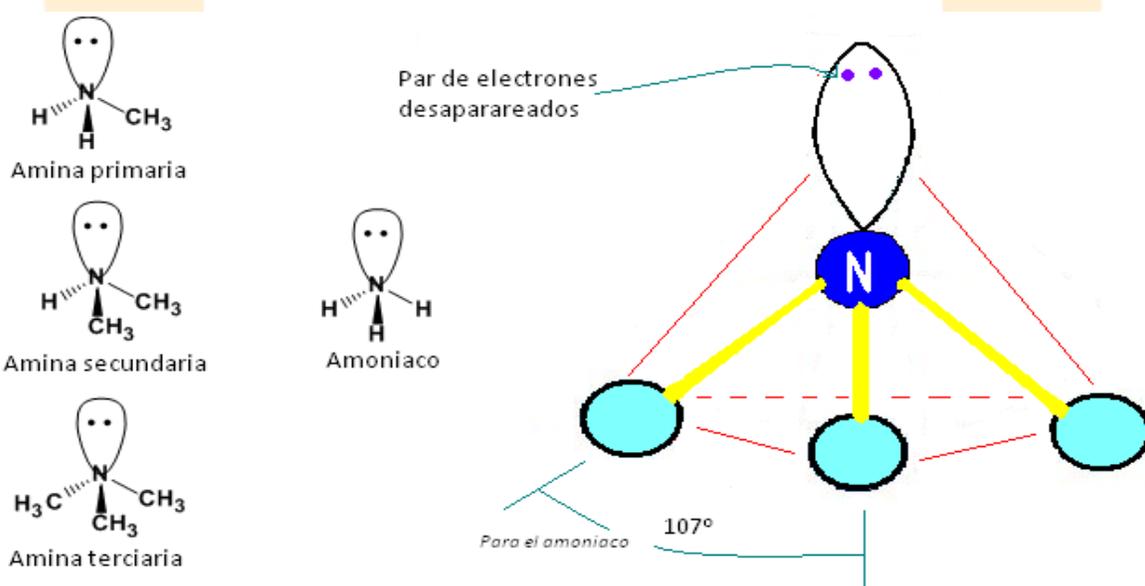
La reorganización de los orbitales atómicos del nitrógeno en hibridación sp^3 permiten que estos se orienten en el espacio en forma tetraédrica (al igual que lo hace el átomo de carbono en esta hibridación) tal como se muestra en la figura 68.

Sin embargo, en este caso los ángulos enlace son distintos a los que presentaría el átomo de carbono en hibridación sp^3 ($109,28^\circ$), para el amoniaco estos son de 107° (Whitten, Galey, & Raymond, 1992, p190).

Como en el caso del amoniaco en las aminas el nitrógeno se orienta en el espacio formado un tetraedro. Bajo esta organización el par de electrones desapareados queda descubierto y *disponible*.

La presencia de este par de electrones explica el hecho de que estas sustancias se consideran como nucleófilas y bases de Lewis (sustancias que pueden ceder pares de electrones).

Las aminas se consideran como derivados orgánicos del amoníaco (NH_3), ya que en estas uno o más átomos de hidrógeno se han sustituidos por grupos alquilo o arilo.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 68. Disposición de las nubes electrónicas del átomo de nitrógeno

31.1.2 Clasificación

Las aminas se clasifican como primarias, secundarias o terciarias de acuerdo al número de grupos alquilo o arilo que se encuentren unidos al átomo de nitrógeno.

Una amina primaria es aquella en la que un solo hidrógeno del amoníaco ha sido reemplazado por una cadena carbonada, su designación general es: R-NH_2 .

En las aminas secundarias y terciarias, se han reemplazado dos o tres hidrógenos por cadenas carbonadas siendo sus representaciones respectivamente: R_2NH y R_3N .

Las aminas también pueden ser alifáticas si los sustituyentes son cadenas carbonadas abiertas (alquilo), aromáticas si hay presencia de hidrocarburos aromáticos (arilo) y/o cíclicas en caso de que el nitrógeno haga parte de un anillo.

31.1.3 Nomenclatura

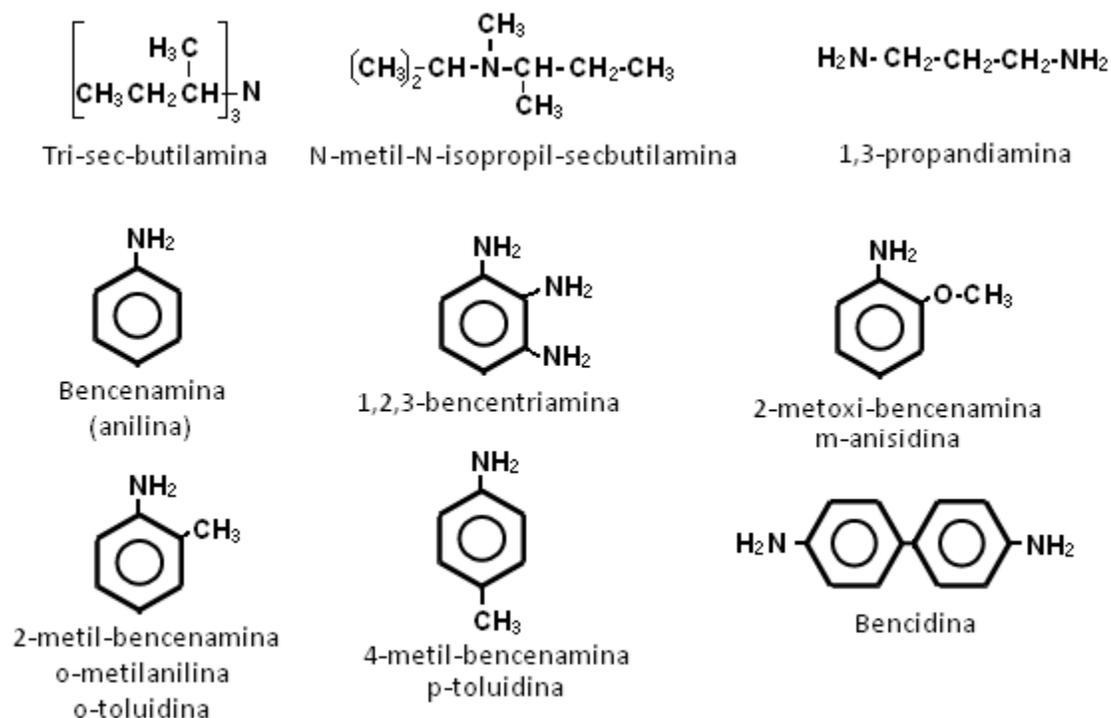
En el sistema IUPAC las aminas primarias se nombran indicando el nombre del grupo sustituyente unido al nitrógeno, seguido de la palabra amina.

Las aminas secundarias y terciarias se indican como aminas primarias sustituidas, utilizando la letra **N**, para indicar que el sustituyente está sobre el nitrógeno.

En el sistema común las aminas se nombran como derivados carbonados del amoníaco, agregando el sufijo **-ilamina**.

Cuando hay poliamidas el nombre del hidrocarburo base termina en diamina, triamina, etc., según el número de grupos amina que posea. En caso de que la amina sea un sustituyente se utiliza el prefijo **amino-** ó **alquilamino-**.

En la figura 69, se presentan algunas aminas y sus nombres respectivos.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 69. Estructuras y nombres de aminas

LECCIÓN 32: AMINAS II

32.1 Propiedades físicas

Las aminas de bajo peso molecular son gases solubles en agua, con fuerte olor amoniacal. Olores característicos de las aminas están asociados a los procesos de descomposición de organismos vivos; en el caso del pescado se forma trimetilamina, mientras que en la carne se genera putrescina (1,4–diaminobutano) y cadaverina (1,5–diaminopentano).

Las aminas más simples son muy inflamables. A medida que se incrementa la cadena carbonada, estas sustancias pueden ser líquidas o sólidas, la solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular.

Las aminas aromáticas son líquidas, incoloras recién preparadas, pero con el tiempo presentan color pardo oscuro o rojo debido a que sufren oxidación con el aire (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p246 – tomo II). Son altamente tóxicas por inhalación o contacto ya que se absorben por la piel y son poco solubles en agua.

Las aminas primarias y secundarias pueden formar puentes de hidrógeno, por ser compuestos polares, esto hace que los puntos de ebullición sean más altos que las sustancias no polares de peso molecular homólogo. Los puntos de ebullición de las aminas terciarias son inferiores a los de las aminas primarias o secundarias comparables porque no tienen enlaces N-H, esto hace que no puedan formar puentes de hidrógeno.

32.1.1 Propiedades químicas

El comportamiento químico de las aminas está determinado por el nitrógeno y su par de electrones libres. La disponibilidad del par hace que este pueda ser donado a una sustancia que los requiera, es por ello que se denominan como bases de Lewis. Los pares de electrones libres también desempeñan un importante papel en la formación de puentes de hidrógeno.

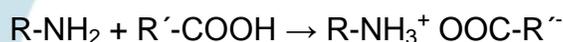
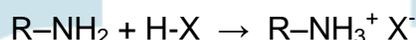
Las aminas se consideran como bases débiles, en comparación con las bases inorgánicas que son fuertes.

Las principales reacciones de las aminas son: formación de sales, amidas y aminas superiores, y sustitución sobre anillos aromáticos.

a. Formación de sales (Basicidad)

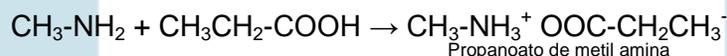
La fuerza básica de las aminas también está condicionada por el grupo sustituyente sobre el nitrógeno. Los grupos alquilo sobre el nitrógeno aumentan la basicidad, mientras los arilos la disminuyen. En comparación con el amoníaco, la alcalinidad de las aminas alquílicas es ligeramente mayor.

La reacción de una amina con un ácido mineral o un ácido carboxílico origina una sal de amina. Las reacciones generales son:



Los productos se denominan como sales de amonio sustituidas o complejos ácido – amina.

Ejemplos:

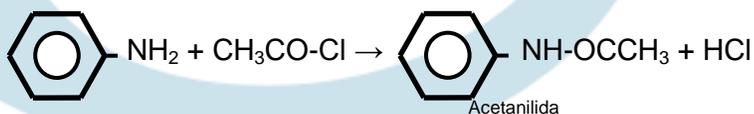
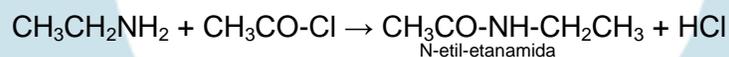


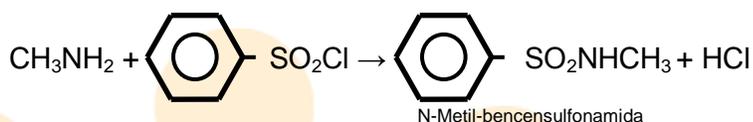
b. Formación de amidas

Las aminas primarias y secundarias reaccionan con haluros de ácido para formar amidas. La reacción general es:



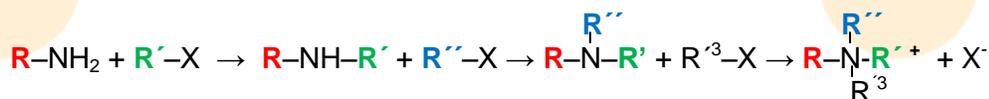
Ejemplos:



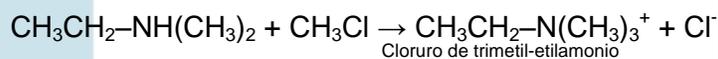
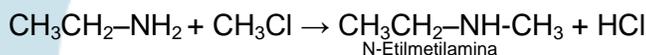


c. Alquilación (formación de sales de amonio)

Las aminas primarias y secundarias reaccionan con haluros de alquilo para formar las sales de amonio: primaria a secundaria, secundaria a terciaria y terciaria a sales de amonio cuaternario. La sucesión de reacciones es:



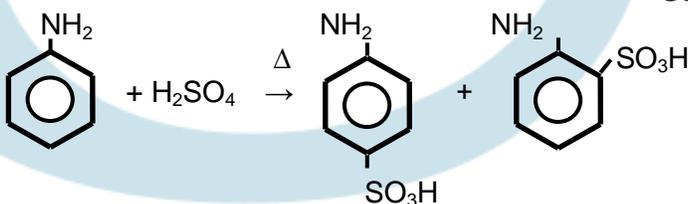
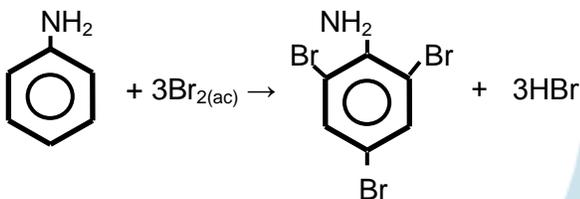
Ejemplos:



d. Sustitución sobre anillos aromáticos

Son reacciones exclusivas de las aminas aromáticas. El grupo $-\text{NH}_2$ es un orientador *orto* y *para*, que activa el anillo. Por lo tanto, en estas reacciones siempre se produce una mezcla de isómeros *orto* y *para*.

Ejemplos:



32.1.2 Algunas aminas, aplicación al sector productivo, e importancia fisiológica

La metil, di y trimetilamina, son abundantes en materias naturales como productos de descomposición, *industrialmente se fabrican haciendo pasar una mezcla de metanol y amoníaco en trióxido de aluminio* (Noller, 1968, p188). De las tres la dimetilamina, es la que más aplicación tiene, ya que se utiliza como precursor para la preparación de otros productos.

Las butilaminas son aminas que se preparan industrialmente, su uso principal es como antioxidantes e inhibidores de la corrosión, absorbentes de gases ácidos y en la fabricación de jabones espumosos.

En la industria farmacéutica la participación del grupo amino en especies farmacológicas es reconocida, por ejemplo, el hidrocloreto de cetamina es una amina que se utiliza como anestésico disociativo de acción rápida, siendo utilizado en intervenciones que no requieran relajación muscular (Guerrero, 2005, p142).

En el organismo humano existen aminas involucradas en el proceso de transmisión de los impulsos nerviosos, la histamina, aminas fenólicas y catecolaminas (dopamina, tiramina, octopamina, norepinefrina, epinefrina y serotonina), son ejemplos.

A este grupo también pertenecen los alucinógenos, capaces de producir en el ser humano periodos incontrolados y temporales de cambios de humor (comportamientos alterados). Son ejemplos, la mescalina (un derivado trimetoxilado de la fenetilamina) y los derivados de la fenilisopropilamina.

Algunas aminas y sus usos

- *Hexametilentetramina*. Se usa como conservante contra hongos en los alimentos.
En los humanos es metabolizado por el hígado y excretado. A altas concentraciones tiene efectos considerables; sin embargo, estas nunca se alcanzan en los alimentos, debido al sabor que les imparte a las preparaciones.
- *Etanolamina*. Se utiliza para fabricar jabón y detergentes, tinta, tinturas y caucho. También se mezcla con boro para su mejor asimilación en fertilizantes.

- *Diisopropanolamina*. Es un agente reblandecedor de pieles y cuero, es altamente tóxico.
- *Etilendiamina*. Es un líquido utilizado en la preparación de numerosos productos entre ellos: colorantes, caucho, fungicidas, ceras sintéticas, derivados farmacéuticos, resinas, insecticidas y agentes humectantes para asfaltos.
- *Dietanolamina*. Se utiliza como agente depurante de gases (elimina ácido sulfhídrico y bióxido de carbono), un producto químico intermedio, también se emplea como emulsionante de productos agroquímicos, cosméticos y farmacéuticos.

LECCIÓN 33: AMIDAS

33.1 Amidas

33.1.1 Consideraciones generales

Las amidas son derivados de los ácidos carboxílicos, en los cuales está presente el nitrógeno. Estas se forman al reemplazar el hidroxilo del grupo carboxilo, por un grupo amino $-NH_2$, $-NHR$ o $-NR_2$.

Las amidas pueden ser de varios tipos. Las más simples responden a la fórmula general $R-CO-NH_2$, en donde un grupo carboxilo se ha enlazado a un grupo amino, estas reciben el nombre de amidas primarias o sencillas.

Las amidas secundarias o N-sustituidas, son aquellas en las se reemplaza uno de los hidrógenos del grupo amino con un grupo alquilo o arilo, $R-(CO)-NH-R$.

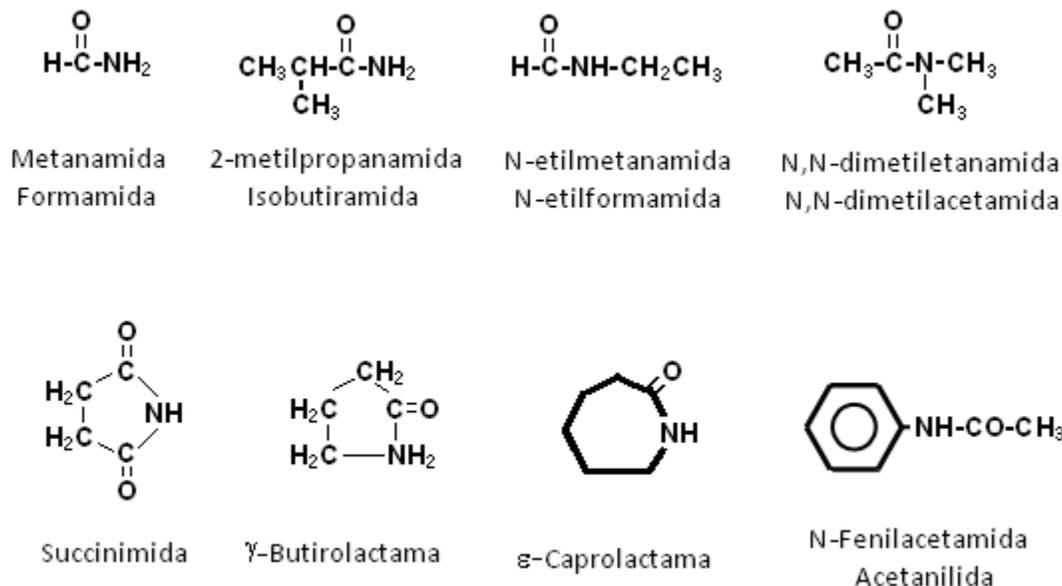
En las amidas terciarias o N,N-disustituidas, los dos hidrógenos del grupo amino han sido sustituidos, $R-(CO)-NR_2$.

33.1.2 Nomenclatura

En los sistemas IUPAC y común, las amidas se nombran sustituyendo la terminación **-oico** o **-ico**, proveniente del ácido carboxílico con el sufijo **-amida**.

En las amidas sustituidas se antepone al nombre el de los sustituyentes sobre el nitrógeno, precedidos de la letra **N**. Las amidas cíclicas se llaman lactamas.

A continuación se muestran algunas amidas y sus nombres.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 70. Ejemplos de amidas

33.1.3 Propiedades físicas

La mayoría de amidas con estructura R-CO-NH₂, son sólidas a temperatura ambiente con excepción de la formamida que funde a 2°C. Las amidas N-alquil sustituidas son por lo general líquidas.

Las amidas primarias y secundarias pueden formar asociaciones intermoleculares (puentes de hidrógeno), lo cual hace que presenten puntos de ebullición altos. Siendo estos superiores a los de los ácidos carboxílicos correspondientes (p.ej., ácido fórmico, 46 g/mol, 100 °C; formamida, 45 g/mol, 211 °C). Los puntos de ebullición decrecen con el incremento de la cadena carbonada, ya que se disminuyen las interacciones moleculares.

En relación a su solubilidad, la presencia de hidrógenos alrededor de átomos de nitrógeno permite la ya descrita, formación de puentes de hidrógeno con otros

compuestos de oxígeno y/o nitrógeno, por ello se disuelven fácilmente. Es por esto que son utilizados comúnmente como solventes.

Las amidas terciarias tienen otro comportamiento físico ya que no tienen enlaces (N-H), por lo cual no pueden formar interacciones intermoleculares.

LECCIÓN 34: AMIDAS II

34.1 Propiedades químicas

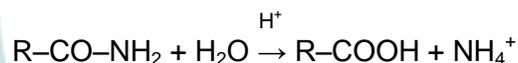
El enlace característico de las amidas $-\text{CO}-\text{NH}-$, se encuentra ampliamente distribuido en compuestos de importancia bioquímica. Las proteínas por ejemplo, están formadas por aminoácidos que se ensamblan por medio de este tipo de enlace.

Las reacciones de las amidas son las mismas que experimentan los demás derivados de ácidos carboxílicos. Sin embargo, entre los derivados de estos son de los menos reactivos.

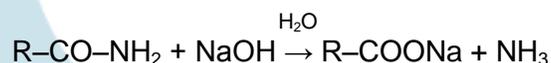
Entre las principales reacciones de este grupo de compuestos se cuentan: la hidrólisis y la formación de amidas.

a. Hidrólisis

Es una sustitución nucleofílica donde se reemplaza al grupo amino por un hidroxilo, la reacción se puede dar en medio ácido o básico. Las reacciones generales son:



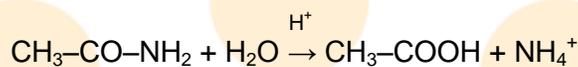
En medio ácido



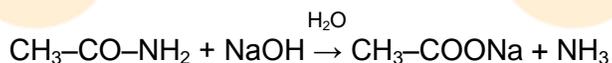
En medio básico

Esta última reacción se emplea para identificar amidas simples, ya que el producto obtenido (amoníaco) puede ser caracterizado fácilmente por su olor y pH.

Ejemplos:



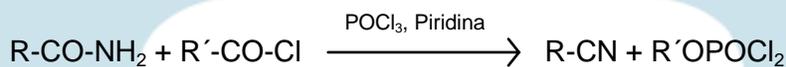
En medio ácido



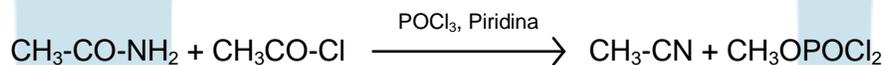
En medio básico

b. Deshidratación de amidas primarias

Una amida primaria en presencia de un anhídrido o haluro de ácido y pirimidina produce un nitrilo (R-CN). La reacción general es:

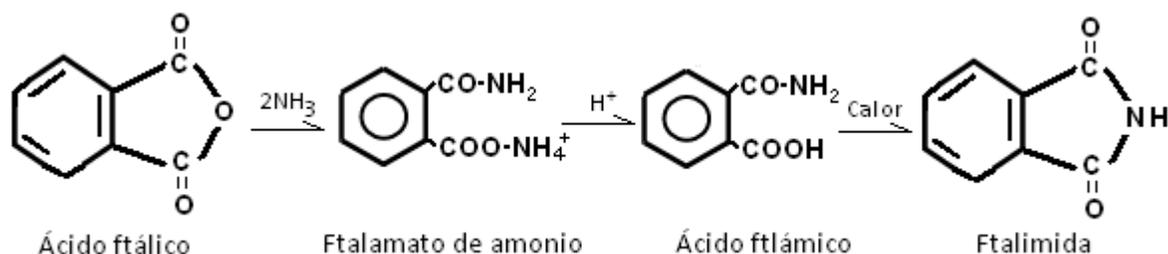


Ejemplo:



c. Formación de imidas

Los anhídridos cíclicos reaccionan con amoníaco para producir amidas. Estas a su vez por calentamiento producen iminas (compuestos que tienen dos grupos acilo, unidos a un nitrógeno por enlaces simples). Ejemplo:



Adaptado de: (Guerrero, 2005, p147)

d. Transformación en aminas

Esta se puede dar de dos formas, una de ella es la degradación de Hofman. En esta, una amida en presencia de un medio halogenado produce una amina con un átomo de carbono menos que el de la amida que se uso como reactivo.

La reacción general es:



Ejemplo:



La segunda se da en presencia de hidruro de aluminio y litio y una amina primaria, secundaria o terciaria. La reacción es:



Ejemplo:



34.2 Amidas en el sector productivo

En la industria farmacéutica

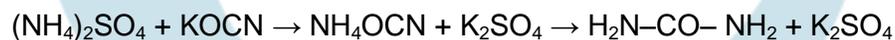
En la industria farmacéutica derivados de las amidas con actividad farmacológica como los carbamatos, ureidos y barbitúricos, son ampliamente usados.

Los barbitúricos son anestésicos volátiles. Se consideran como derivados de la urea, (producto final del metabolismo de las proteínas del cual en humanos se eliminan aproximadamente 30g diarios).

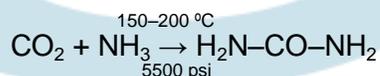
En la industria los barbitúricos se obtienen al hacer reaccionar urea con cloruros o ésteres de ácidos dicarboxílicos. Ejemplo:

1er. Paso obtención de urea

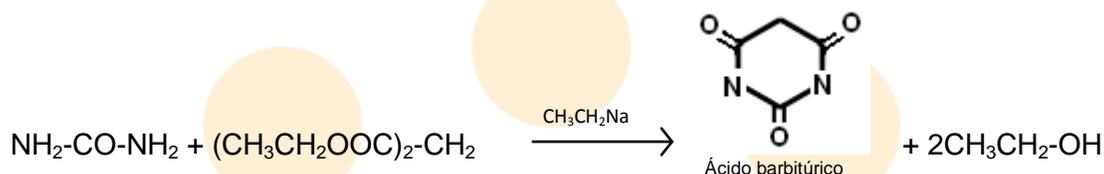
Método a



Método b



2do. Obtención de ácido barbitúrico



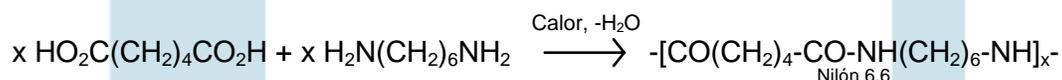
Dentro de este grupo de sustancias se encuentran: el alobarbital, aprobarbital, barbital, ciclobarbital, mefobarbital, pentotal y el vinbarbital. Las estructuras difieren dependiendo de la posición que ocupen los sustituyentes en la estructura del ácido barbitúrico.

Poliésteres sintéticos

Son poliamidas, preparadas en síntesis químicas, son sumamente utilizadas como material estructural.

Un ejemplo es el nilón 6,6. Este se prepara a partir de ácido adípico y hexametilen-diamina, el producto de reacción es una macromolécula lineal (un polímero).

Ejemplo:



LECCIÓN 35: NITRILOS

35.1 Nitrilos

35.1.1 Formulas y consideraciones generales

Los nitrilos son compuestos orgánicos, también llamados cianuros orgánicos o ciano compuestos. Estos presentan triples enlaces carbono, nitrógeno, por lo que su fórmula general es R-C≡N.

El grupo ciano ($-\text{C}\equiv\text{N}$), contiene un enlace triple formado por dos enlaces pi y uno sigma, similar al enlace triple que se establece en los alquinos, aunque químicamente se comporta como el enlace doble de los alquenos, siendo susceptible de ser atacado por gran variedad de agentes nucleófilos (Weiniger & Stermitz, 1988, p712).

Estas sustancias también se consideran como derivados de ácidos carboxílicos, ya que por hidrólisis ácida los producen.

35.1.2 Nomenclatura

Bajo el sistema IUPAC, los nitrilos se nombran determinando la cadena más larga que contenga el grupo, añadiendo el sufijo **-nitrilo**.

Algunos nitrilos se nombran a partir del ácido carboxílico que deriven, eliminando la palabra ácido y cambiando la terminación **-ico** (del ácido), por **-nitrilo** u **-onitrilo** (Fessender & Fessender, 1983, p655).

Ejemplos:

$\text{CH}_3\text{-CN}$	Etanonitrilo	Acetonitrilo
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$	Benzonitrilo	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	Pentanonitrilo	
$(\text{CN})_2\text{CH-CH}(\text{CN})_2$	1,1,2,2-etanotetracarbonitrilo	

35.1.3 Propiedades físicas

Los nitrilos tienen puntos de ebullición elevados, en comparación con moléculas similares. Son menos solubles que las aminas de peso molecular homólogo.

Los más simples son solubles en agua, pero a medida que crece la cadena carbonada se hacen insolubles.

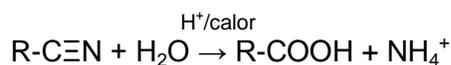
Estos compuestos presentan una débil tendencia alcalina por la presencia de un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno. A diferencia de las aminas que son mucho más básicas, los electrones despareados de los nitrilos están menos disponibles para ser compartidos, ya que no se encuentran en hibridación sp^3

35.1.4 Propiedades químicas

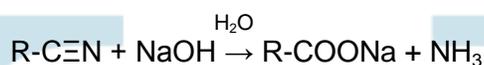
Las principales reacciones de los nitrilos son: la hidrólisis, alquilación y reducción.

a. Hidrólisis

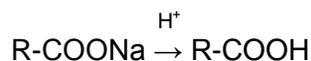
La hidrólisis de los nitrilos puede ser en medio ácido o básico, en ambos casos se obtiene un ácido carboxílico. Las reacciones generales son:



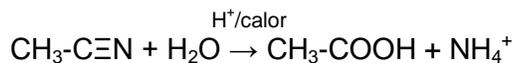
En medio ácido



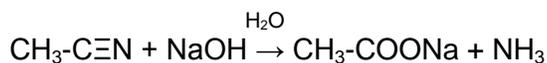
En medio básico



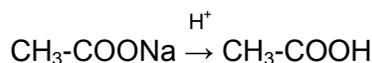
Ejemplos:



En medio ácido

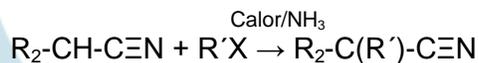
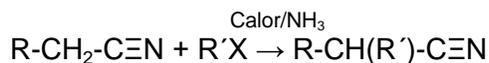


En medio básico

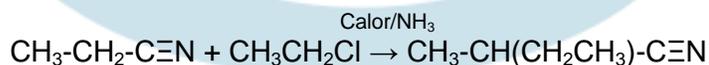


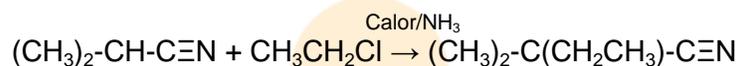
b. Alquilación

Los cianuros alquílicos primarios y secundarios se alquilan por calentamiento en presencia de un halogenuro de alquilo y amoniaco. Las reacciones son:



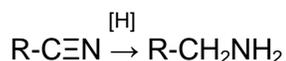
Ejemplos:



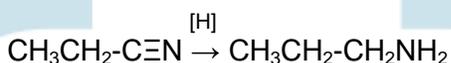


c. Reducción

Los nitrilos en presencia de una atmósfera de hidrogeno o utilizando un catalizador como hidruro de litio y aluminio producen aminas primarias del tipo $\text{R-CH}_2\text{NH}_2$. La reacción general es:



Ejemplo:



35.1.5 Nitrilos, aplicaciones y acción fisiológica

Uso en la industria

Los nitrilos se usan comúnmente en las síntesis químicas de otras sustancias, especialmente ácidos carboxílicos y aminas, sin embargo también son útiles en la producción de importantes polímeros. Ejemplos de ellos son el acrilán, orlón, dralón, entre otros, todos ellos denominados fibras acrílicas.

El acrilonitrilo es un nitrilo usado en la fabricación de fibras acrílicas, de textura similar a las de lana, que se emplean para telas, alfombras y productos similares. El monómero de estas es:



Acción fisiológica

Los cianuros alquílicos puros tienen olor agradable y sólo son moderadamente tóxicos. Pero suelen estar combinados con los isocianuros (sustancias isómeras de los cianuros orgánicos), de olor desagradable y muy tóxico (Noller, 1968, p195).

Los productos de descomposición de los nitrilos son altamente tóxicos ya que producen cianuro de hidrogeno (HCN).

Ejercicios (Unidad 3 - capítulo 7)

1. En la etilamina y etanamida hay un grupo amino. Sin embargo no comparten el mismo carácter alcalino. ¿Cómo explica el hecho de que la primera es básica mientras que la última no?

2. Defina el nombre IUPAC para cada uno de los siguientes compuestos:

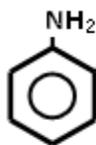
- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-NH}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_3$
- $\text{H-CO-N}(\text{CH}_3)_2$

3. Escriba las formulas estructurales de las aminas isómeras con formula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, asigne un nombre y clasifíquelas como primarias, secundarias o terciarias.

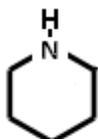
4. Identifique los principales productos en las siguientes reacciones que conducen a la formación de sales:

- $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HNO}_3$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$

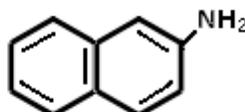
5. ¿Cuales de las siguientes moléculas corresponden a aminas heterocíclicas aromáticas?



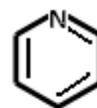
a.



b.



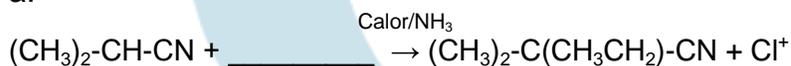
c.



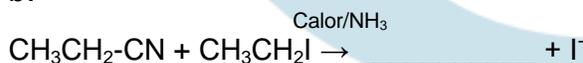
d.

6. Complete las reacciones:

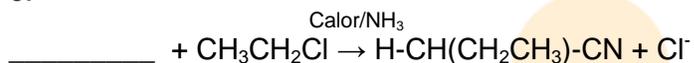
a.



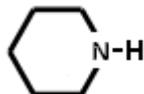
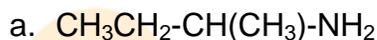
b.



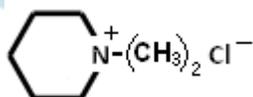
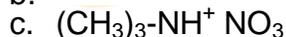
c.



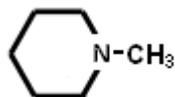
7. Clasifique cada uno de los siguientes compuestos como amina 1^{ra}, 2^{ra} ó 3^{ra}, sal de amina 1^{ra}, 2^{ra} ó 3^{ra}, o sal de amonio cuaternaria.



b.

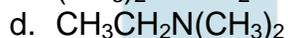
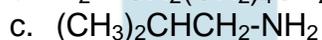


e.



f.

8. Establezca el nombre de las siguientes estructuras:



9. La siguiente estructura representa una porción de una molécula de poliamida, similar en estructura a una proteína.



a. ¿Cuáles serán los productos de la hidrólisis alcalina?

b. ¿Cuáles serán los productos de la hidrólisis ácida?

10. Escriba las estructuras de:

a. Propanonitrilo

b. Butironitrilo

c. Anilina

d. Difenilamina

e. Acetamida

CAPITULO 8: AMINOÁCIDOS, POLIPÉPTIDOS, PROTEÍNAS Y ÁCIDOS NUCLEÍCOS

Introducción

En este capítulo se exploran dos familias de compuestos orgánicos: las proteínas y los ácidos nucleicos.

Las proteínas y ácidos nucleicos son los otros dos grupos de sustancias que con los carbohidratos y lípidos forman las biomoléculas, materiales fundamentales para los seres vivos del planeta.

Las proteínas provienen de la combinación de unidades denominadas aminoácidos, se consideran como poliamidas complejas de alto peso molecular. Están ampliamente difundidas en los seres vivos, en los que desempeñan gran variedad de funciones, tanto estructurales como metabólicas. La palabra proteína deriva del griego *proteios*, primero.

Desde el punto de vista químico, las proteínas son biopolímeros que se diferencian entre sí, por las variaciones de la cadena lateral (residuos de aminoácidos).

Los aminoácidos son sustancias que tienen grupos aminos y carboxilos en la misma molécula. De estos, veinte se consideran como fundamentales para los seres vivos, ya que son los que más se encuentran presentes en el ensamble de proteínas.

Los péptidos son combinaciones de aminoácidos que se enlazan por enlaces peptídicos. Por convención los péptidos con más de 10 aminoácidos son polipéptidos.

Otro grupo de biomoléculas son los ácidos nucleicos. Estos componen un grupo de sustancias que conforman el material genético, siendo definidos como la base molecular de la herencia.

Los ácidos nucleicos se integran por nucleótidos. Moléculas formadas por subunidades de carbohidratos, un grupo fosfato y una base nitrogenada.

Las bases nitrogenadas son aminas cíclicas que conforman dos grandes grupos, las derivadas de la pirimidina y de la purina.

LECCIÓN 36: AMINOÁCIDOS

36.1 BIOMOLÉCULAS (III) - AMINOÁCIDOS, POLIPÉPTIDOS Y PROTEÍNAS

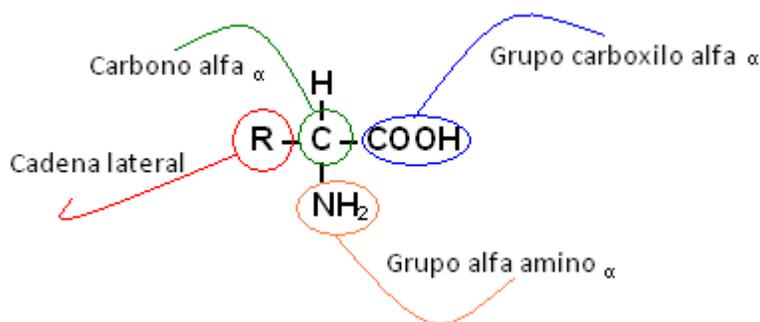
36.1.1 Aminoácidos

36.1.1.1 Consideraciones generales y estructura

Los aminoácidos son las unidades (monómeros) que forman las proteínas (polímeros). Dentro de su constitución generalmente se encuentran átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y en algunas ocasiones azufre u otros elementos

En términos generales un aminoácido es *cualquier compuesto que contenga grupos amino (-NH₂) y carboxilo (-COOH) en la misma molécula* (Wildraham & Matta, 1989, p238), sin embargo el concepto se restringe a las sustancias que están presentes en los seres vivos.

La estructura de los aminoácidos naturales posee un grupo amino unido a un carbono alfa (α), de allí su denominación de alfa-aminoácidos. En la figura 71 se observa esta configuración.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 71. Configuración básica de un aminoácido

Los aminoácidos se diferencian entre sí por la cadena lateral que tengan (R-), esta a su vez determina las propiedades fisicoquímicas.

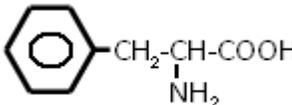
Los aminoácidos presentan actividad óptica, ya que el carbono alfa es asimétrico, exceptuando el carbono que tiene el aminoácido más sencillo, la glicina.

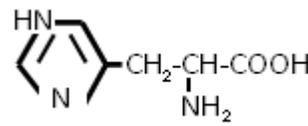
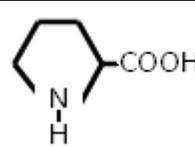
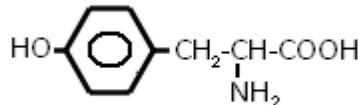
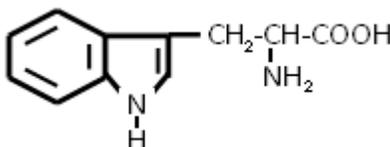
36.1.1.2 Clasificación

Los aminoácidos de acuerdo a su cadena lateral pueden ser clasificados de diversas formas. Pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Ácidos, básicos o neutros, según sean monoamino-dicarboxílicos, diamino-carboxílicos o monoamino-monocarboxílicos.

En la tabla 19, se muestran las estructuras y nombres de los aminoácidos más comunes. Así mismo, en la tabla 20 se recoge una clasificación general de los aminoácidos de acuerdo al carácter de su cadena lateral.

Tabla 19. Estructura, nombre y abreviatura de los aminoácidos más comunes

Nombre del aminoácido	Abreviaturas		Estructura química	Carácter
Alanina	Ala	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Neutro
Arginina	Arg	R	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N-C-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Básico con grupo guanidil
Asparagina	Asn	N	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N-C-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Básico
Ácido aspártico	Asp	D	$\begin{array}{c} \text{HO-C-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ácido
Cisteína	Cys	C	$\begin{array}{c} \text{HS-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Neutro con azufre
Cistina	Cys-Syc		$\begin{array}{c} \text{HO-C(=O)-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-C(=O)-OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Neutro Dimero de Cis
Fenilalanina	Phe Fen	F		Neutro (aminoácido aromático)
Glicina	Gly	G	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$	Neutro
Ácido glutámico	Glu	E	$\begin{array}{c} \text{HO-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ácido

Nombre del aminoácido	Abreviaturas		Estructura química	Carácter
Glutamina	^{Glu-NH₂} Gln	Q	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Básico
Histidina	His	H		Básico con grupo imidazol
Isoleucina	Ile		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Neutro
Leucina	Leu	L	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Neutro
Lisina	Lis	K	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Básico
Metionina	Met	M	$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Neutro con azufre
Prolina	Pro	P		Neutro con grupo imino
Serina	Ser	S	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Neutro con grupo hidroxilo
Tirosina	Tyr	Y		Neutro fenólico
Treonina	Thr	T	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Neutro con grupo hidroxilo
Triptófano	Trp	W		Neutro con grupo indol
Valina	Val	V	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Neutro

Adaptado de: (Guerrero, 2005, p149-p151)

36.1.1.3 Propiedades físicas

Los aminoácidos son sólidos cristalinos no volátiles que funden con descomposición a temperaturas relativamente altas. Son solubles en agua pero insolubles en solventes no polares (éter, benceno o éter de petróleo). Presentar actividad óptica (excluyendo la glicina) siendo los isómeros L, los predominantes. También son menos ácidos que la mayoría de ácidos carboxílicos y menos básicos que la mayoría de aminas (Fessender & Fessender, 1983, p863).

Tabla 20. Clasificación de los aminoácidos con base en su cadena lateral.

Grupo	Clase	Aminoácidos
Alifáticos	No polares	Glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina
	Hidroxi	Serina, treonina
	Con azufre	Cisteína, metionina
	Ácidos	Ácido aspártico, glutámico
	Básicos	Arginina, lisina
	Amidas	Asparagina, glutamina
Aromáticos		Fenilalanina, tirosina, triptófano, histidina

Adaptado de: (Foye, 1984, p646)

36.1.1.4 Importancia de la cadena lateral en los aminoácidos (-R)

De acuerdo al carácter de la cadena lateral los aminoácidos pueden ser:

- **Aminoácidos con grupos R no polares o hidrofóbicos**
 Son ejemplos, la alanina, leucina, isoleucina, valina, prolina, fenilalanina, triptófano y metionina. Estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos polares. El menos hidrófobo de esta clase de aminoácidos es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos polares.
- **Aminoácidos con grupos R polares sin carga**
 Estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los anteriores. Sus cadenas laterales contienen grupos funcionales polares neutros que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. Son ejemplos, la serina, treonina, tirosina (con grupos hidroxilos); asparagina, glutamina (grupos amídicos) y cistina (grupo sulfhidrilo -SH). La cistina y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos, sus grupos sulfhidrilo e hidroxilo fenólico, tienden a perder mucho más

fácilmente hidrógenos (protones) por ionización que los grupos de otros aminoácidos de esta clase.

■ *Aminoácidos con grupos R cargados positivamente*

Los aminoácidos en los que los grupos de la cadena lateral, adquieren carga positiva neta a pH 7, se cuentan aquí. Son ejemplos, la lisina, arginina e histidina. Esta última tiene propiedades límite. A pH 6 más del 50 % de las moléculas de la histidina, poseen un grupo lateral cargado positivamente, a pH 7 menos del 10 % de las moléculas poseen carga positiva.

■ *Aminoácidos con grupos R cargados negativamente*

Pertencen a este grupo los aminoácidos: ácido aspártico y ácido glutámico. Cada uno de ellos posee un segundo grupo carboxilo que se halla completamente ionizado y por tanto cargado negativamente a pH 6 y 7.

La cadena lateral también es importante en los aminoácidos ya que permite que se establezcan relaciones intermoleculares entre ellos. Estas adquieren relevancia en las estructuras terciarias de las proteínas.

Las interacciones intermoleculares aparecen por la atracción electrostática entre moléculas con especies dadoras yceptoras de electrones. En la tabla 21 se establecen los grupos aceptores y dadores de electrones presentes en los aminoácidos.

36.1.1.5 Aminoácidos esenciales

De los 20 aminoácidos más comunes en las proteínas, los seres humanos solo pueden sintetizar 10, los otros deben ser ingeridos en la dieta, a estos se les denomina aminoácidos esenciales.

Estos son:

- Arginina,
- Histidina,
- Leucina,
- Isoleucina,
- Lisina,
- Metionina,
- Fenilalanina,
- Teronina,
- Triptófano,
- Valina.

Tabla 21. Estructuras de aminoácidos capaces de formar puentes de hidrógeno

Grupos		Aminoácidos
Aceptores de protones	Carboxilo	Ácido aspártico Ácido glutámico
	Sulfuro	Metionina Cistina
Dadores de protones	Amonio	Lisina
	Guanidinio	Arginina
	Sulfhidrilo	Cisteína
	Imidazol	Histidina
Aceptores y dadores de protones	Amida	Asparagina Glutamina
	Alcoholo	Serina Treonina Hidroxiprolina
	Fenóxido	Tirosina

(Guerrero, 2005, p152)

LECCIÓN 37: PÉPTIDOS

37.1 Péptidos y enlace peptídico

a. Enlace peptídico

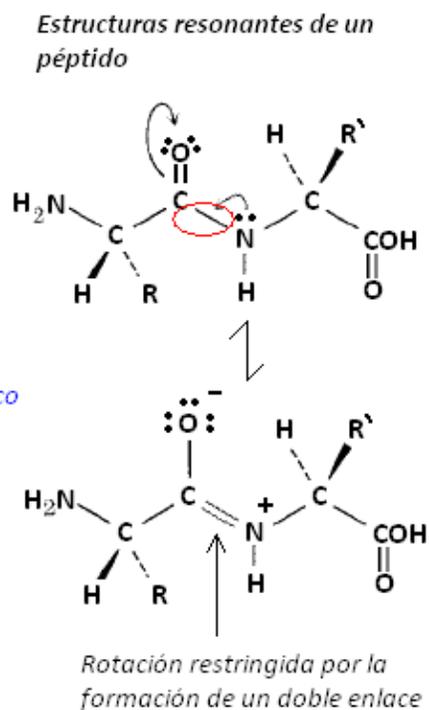
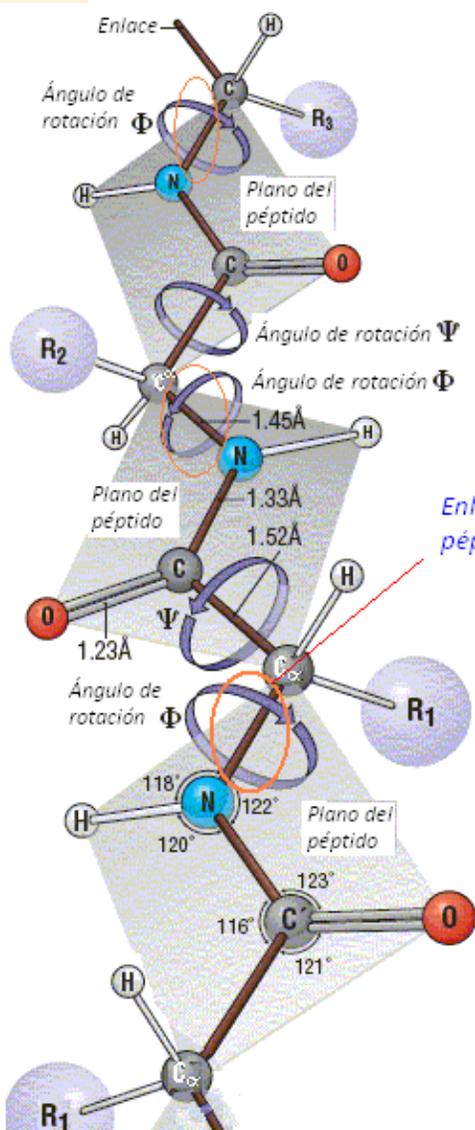
La formación de proteínas comienza por la generación de péptidos. Un péptido es una amida formada por dos o más aminoácidos que se enlazan. El enlace entre un grupo α -amino de aminoácido con un grupo carboxilo de otro aminoácido, se denomina enlace peptídico. En la figura 72 se observa la estructura del enlace peptídico.

El enlace peptídico de los aminoácidos es como cualquier enlace amida. En el espacio este forma un plano, comportándose más como un doble enlace, que como un enlace sencillo. Este fenómeno se explica por la presencia de dipolos y la distancia relativa entre los átomos de carbono y nitrógeno (que en el caso de los aminoácidos es mucho menor que en otros compuestos que también presentan enlaces C-N).

La formación del doble enlace se ve favorecida por la aparición de formas resonantes (figura 72). El carácter de doble enlace que aparece, impide que el conjunto gire libremente como lo haría en presencia de un enlace simple común.

Esto hace que los átomos unidos al grupo carbonilo y nitrógeno se encuentren en un solo plano

Gracias a análisis ópticos realizados a estos compuestos se ha establecido que las cadenas laterales de los aminoácidos están en relación *trans*, respecto al enlace peptídico. Esto reduce la energía de repulsión de las moléculas, aumentando su estabilidad. La restricción de giro que impone la aparición de un carácter de doble enlace, impide que este gire libremente, sin embargo lo puede hacer en un ángulo no inferior a 180° para lograr conformaciones como la explicada.



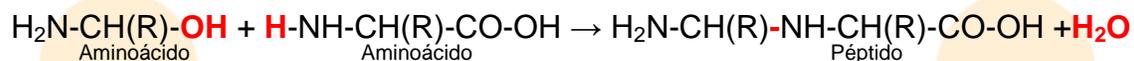
Adaptado por: Rodríguez Pérez, 2009 de <http://ehu.es/biomoleculas/peptidos/jpg/torsion.gif>, recuperado en Junio, 2009

Figura 72. Estructura del enlace peptídico

b. Péptido

Un péptido es cualquier combinación de aminoácidos en la que el grupo alfa amino de un aminoácido está unido al grupo alfa carboxilo de otro mediante un enlace amida (Wildraham & Matta, 1989, p244).

Ejemplo:



Al referirse a un péptido se hace mención al número de aminoácidos, p.ej., si tiene dos como en el caso anterior será un dipéptido. Por convención se ha definido que un péptido superior a diez aminoácidos es un polipéptido. Cuando el número es superior a 100 se denomina proteína.

Un péptido se nombra, a partir de la secuencia de aminoácidos que contenga. Estos se indican en el orden que aparezcan en la molécula, sustituyendo la terminación **-ina** del aminoácido por el sufijo **-il**. Ejemplos:

- i) Nombre el tripéptido Gly-Ala-Ser (glicina-alanina-serina)
Glicilalanilserina
- ii) Nombre el tetrapeptido Gly-Leu-Pro-Gly²²
Glicilleucilprolinglicina

LECCIÓN 38: PROTEÍNAS

38.1 Proteínas

38.1.1 Consideraciones generales

Las proteínas son macromoléculas, se consideran como polímeros, siendo los aminoácidos sus monómeros. *Son las moléculas más abundantes de las células, ya que alcanzan a ser el 50% de su peso seco* (Guerrero, 2005, p153).

Todas tienen pesos moleculares elevados, en promedio, una proteína de 100 aminoácidos tiene un peso molecular de 10000.

²² Es usual nombrar los aminoácidos por su abreviaturas estas se encuentran la tabla 19.

Las proteínas son macromoléculas complejas en las que se evidencian interacciones espaciales que están mediadas por sus componentes. Gracias a esto forman estructuras especializadas que facilitan la posibilidad de cumplir funciones únicas. La síntesis de proteínas ocurre en los ribosomas de las células.

38.1.2 Estructura

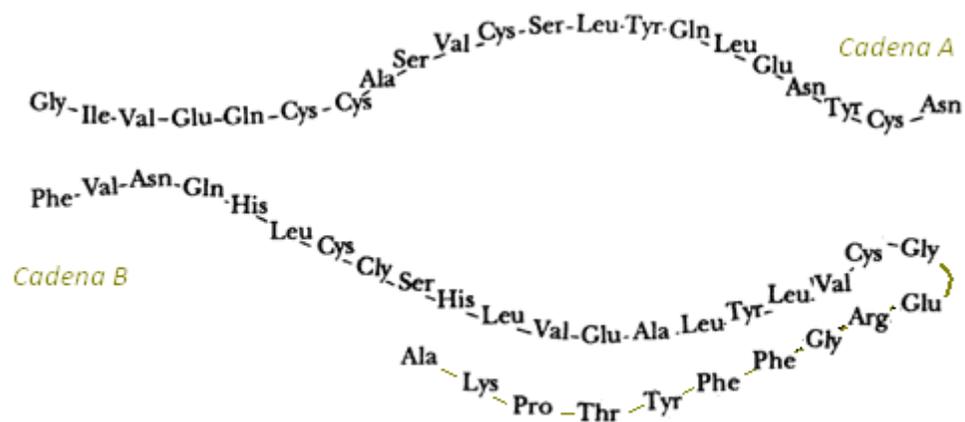
Las proteínas son macromoléculas que alcanzan una gran complejidad, por ello el análisis de sus estructuras reviste de la consideración de un gran número de variables.

Para el análisis de las estructuras de las proteínas se han definido diversos niveles que explican la complejidad de sus organizaciones. El modelo actual explica la organización de una proteína a través de cuatro estructuras que aumentan en complejidad.

a. Estructura primaria

Corresponde únicamente a la secuencia de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos. No se consideran otras interacciones o enlaces.

En los extremos de cada proteína siempre se encontraran aminoácidos terminales en los que hay correspondientemente, un grupo amino libre (extremo N-terminal) y un grupo carboxilo libre (extremo C-terminal). En la figura 73, se observa la estructura primaria de la insulina (secuencia de aminoácidos).



Adaptado por: Rodríguez Pérez, 2009 de <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/072/imgs/tequ131.gif>, recuperado en Junio, 2009

Figura 73. Secuencia de aminoácidos de la insulina. La insulina esta compuesta por dos cadenas de aminoácidos que se unen por enlaces disulfuro (no presentes en la imagen)

En este caso cada cadena tiene extremos N y C terminales. Para la cadena A, la glicina (Gly) contiene el grupo amino terminal para cadena A, para la cadena B es la fenilalanina (Phe). Los extremos C terminales corresponden a la asparagina (Asn) y alanina (Ala), para las cadenas A y B respectivamente.

*b. Estructura secundaria*²³

Corresponde a la ordenación periódica en el espacio de las cadenas polipeptídicas en una dirección. Se da como resultado de las interacciones entre diferentes porciones de la cadena proteica. En muchos casos tienen lugar a través de enlaces por puentes de hidrógeno, lo cual origina que las cadenas adopten diversas configuraciones.

Estas pueden ser:

- *Tipo 1 (grupo I) Estructura de hoja plegada beta*
- *Tipo 2 (grupo II) Estructura en hélice alfa*
- *Tipo 3 (grupo III) Estructura en triple hélice*

Cada grupo se caracteriza por presentar unidades de repetición donde se establecen uniones por puentes de hidrógeno entre cadenas, en esta forma definen su disposición espacial.

Tipo 1 (Hoja pegada beta)

Al localizarse cada enlace peptídico sobre un plano, también pueden aparecer puentes de hidrógeno entre aminoácidos. La forma de la configuración que se alcanza recuerda a una hoja plegada, de allí su nombre (figura 74). La unidad de repetición se encuentra de 6,5 a 7 angstroms.

Cuando las cadenas se disponen en el mismo sentido se dice que son paralelas (ya que los extremos coinciden, p.ej., N– terminal de una cadena con el N– terminal de otra). Cuando lo hacen en sentido contrario se denominan antiparalelas (p.ej., el extremo N– terminal se encuentra al frente de extremo C– terminal de otra).

La proteína fibroína de la seda presenta como estructura secundaria una forma similar a una hoja plegada. También se denomina hoja beta.

²³ Texto adaptado de: (Guerrero, 2005, p154 -155)

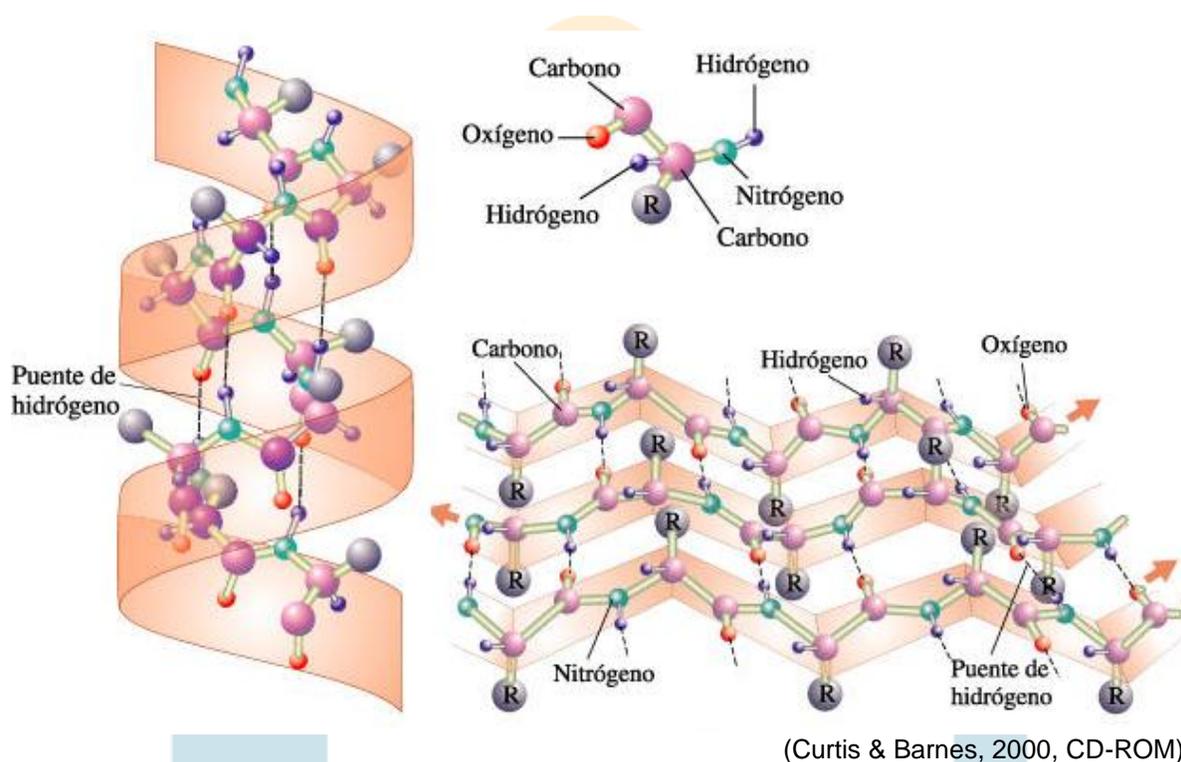


Figura 74. Estructuras secundarias de una proteína. A la derecha hélice alfa, a la izquierda hoja plegada

Tipo 2 (Estructura en hélice alfa)

La unidad de repetición se encuentra entre 5,1 y 5,4 angstroms. Los puentes de hidrógeno intermoleculares, obligan al plegamiento de las cadenas en forma circular ascendente a lo largo de un eje, semejante a como lo hace una escalera en caracol (figura 74). La proteína, α -queratina presente en el cabello, lana, piel, plumas, cuernos, uñas y el exoesqueleto de los insectos, presenta esta estructura.

Tipo 3 (grupo III) Estructura en triple hélice

Se presenta cuando hay tres cadenas. En estas los puentes de hidrógeno se alternan entre las cadenas. Esto hace que se enrollen entre sí de forma helicoidal. La unidad de repetición se da cada 2,8 angstroms. El colágeno que forma parte del tejido conjuntivo, piel, huesos y tendones, es una proteína que tiene esta estructura.

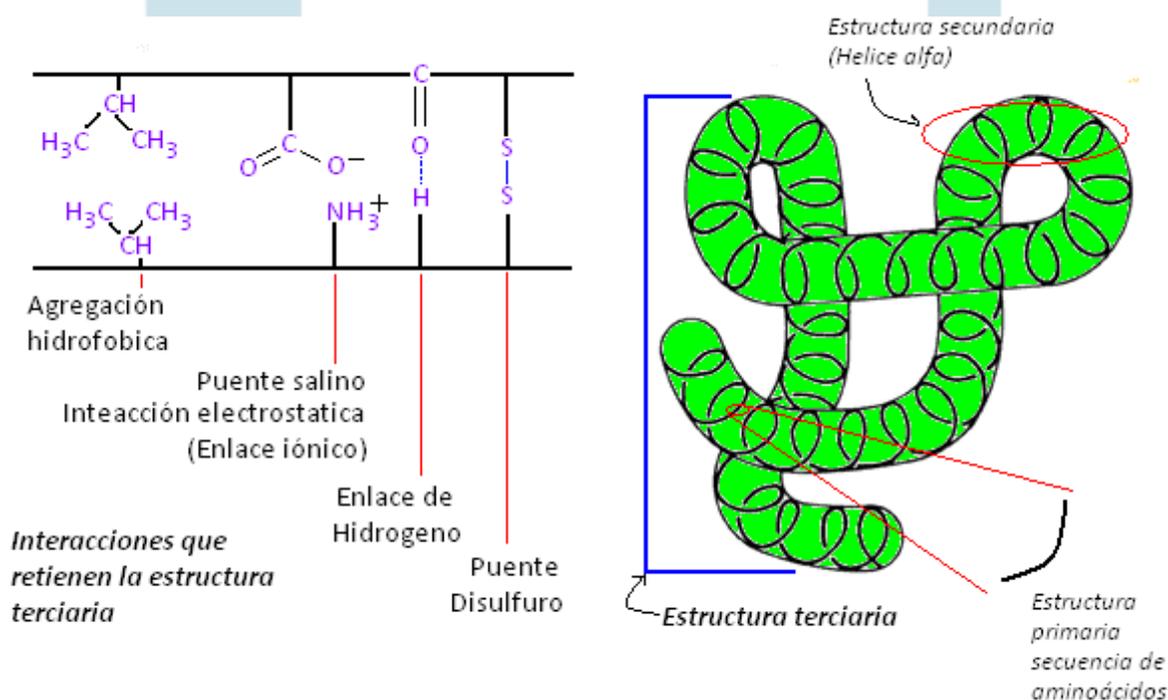
La configuración secundaria de las proteínas favorece las funciones estructurales, otorgando mayor o menor resistencia mecánica a la organización. Por ejemplo, de

acuerdo al tipo de tejido, una determinada proteína será sintetizada para que adopte una configuración secundaria más o menos resistente de acuerdo a las necesidades estructurales.

c. Estructura terciaria

Surge de la interacción entre proteínas y sus grupos polares, en esta se establecen interacciones como los puentes de bisulfuro, puentes salinos, agregación hidrofóbica, entre otros. Como resultado la proteína se asocia formando un agregado más compacto, en el espacio tridimensional. Por lo general se adoptan formas globulares que tengan el mínimo de energía.

Las interacciones entre las proteínas se pueden dar gracias a las cadenas laterales que tienen los aminoácidos. En la figura 75 se describen las posibles interacciones que pueden establecer las cadenas laterales. A la derecha se aprecia un ejemplo de la forma que puede adoptar una estructura terciaria de una proteína.

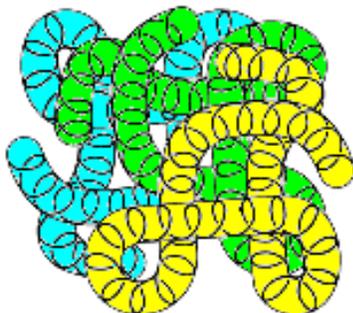


Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 75. Interacciones presentes en la estructura terciaria de las proteínas

d. Estructura cuaternaria

Se forma cuando un conjunto de proteínas (cadenas polipeptídicas) se reúnen, formando un agregado con un arreglo espacial determinado (figura 76).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 76. Estructura cuaternaria de una proteína, se observa la agrupación de varias cadenas polipeptídicas.

38.1.3 Clasificación de las proteínas

Las proteínas se pueden clasificar teniendo en cuenta la función que desempeñen y su estructura.

a. De acuerdo a su función

Según su función las proteínas pueden clasificarse en una gran cantidad de grupos, algunos de estos son: proteínas de transporte y almacenamiento, estructurales (formación de tejidos), enzimas (catalizadores), fibras musculares (movimiento), receptores proteínicos (transmisión y recepción de información) y proteínas represoras (controlan la cantidad de información contenida en el código genético).

b. De acuerdo a su estructura

Por su estructura las proteínas se pueden subclasificar de acuerdo a como se hidrolizan y a su estructura tridimensional.

1. Hidrólisis

Con base en los productos formados durante la hidrólisis las proteínas pueden ser simples o conjugadas. Las *proteínas conjugadas*, tienen estructuras que llevan incorporadas porciones no proteínicas llamadas *grupos prostéticos*; estos suelen ser iones metálicos o moléculas orgánicas pequeñas (Wildraham & Matta, 1989, p248).

Un ejemplo, de estas últimas es la hemoglobina (proteína encargada del transporte del oxígeno en animales), esta tiene cuatro cadenas polipeptídicas, asociadas a un grupo heme proveniente de la condensación de cuatro moléculas de pirrol que forman una estructura, la porfirina.

La base del grupo heme liga un átomo de hierro (III) a un sitio *activo* donde se asocia el oxígeno que luego se intercambia por bióxido de carbono. La tabla 22, presenta algunas proteínas conjugadas, con sus grupos prostéticos.

Una proteína simple al hidrolizarse solo produce aminoácidos, *de modo que al realizar su análisis elemental contiene un 50 % de carbono, 7 % de hidrógeno, un 23 % de oxígeno, 16 % de nitrógeno y de 0 a 3 % de azufre* (Guerrero, 2005, p156).

Tabla 22. Algunas proteínas conjugadas y sus grupos prostéticos

Tipo de proteína	Presente en	Grupo prostético
<i>Sistema proteínico núcleo</i>	Ribosomas	ARN
	Virus mosaico del tabaco	ARN
<i>Lipoproteínas</i>	β -lipoproteína del plasma	Fosfolípidos, colesterol, lípidos neutros.
<i>Glucoproteínas</i>	γ -globulina	Hexosamina, galactosa, manosa, ácido siálico, galactosa.
	Orosomucoide del plasma	N-acetilglucosamina, Ácido N-acetilneuramínico
<i>Fosfoproteína</i>	Caseína	Fosfato-serina
<i>Hemoproteína</i>	Hemoglobina	Ferroporfirina
	Citocromo C	Ferroporfirina
	Catalasa	Ferroporfirina
<i>Flavoproteína</i>	Succinato-deshidrogenasa	Flavín-nucleótido
	D-aminoácido-oxidasa	Flavín-nucleótido
<i>Metal proteínas</i>	Ferritina	Hidróxido férrico
	Citocromo-oxidasa	Hierro y cobre
	Alcohol deshidrogenasa	Zinc
	Xantinoxidasa	Molibdeno e hierro

Adaptado de: (Lehinger, 1983, p61)

2. Conformación tridimensional

La conformación espacial de una proteína está directamente relacionada con las estructuras que presente. Así, las proteínas pueden adoptar dos configuraciones generales que garantizan la máxima estabilidad al complejo, éstas son: en forma de fibras y globulares.

Proteínas fibrosas

Están constituidas principalmente por hélices alfa o láminas beta plegadas. En estas, las cadenas polipeptídicas se suelen ordenar en paralelo o antiparalelo para formar fibras o láminas. Estas macromoléculas son resistentes e insolubles en agua, por lo que siempre se asocian con proteínas que tienen funciones estructurales, construcción de citoesqueletos, cuernos, uñas, pelo, músculos, etc.

Proteínas globulares

Las proteínas globulares disponen sus cadenas polipeptídicas formando estructuras semiesféricas y compactas, *organizando los residuos de los aminoácidos polares para que queden en la superficie externa, mientras que los hidrófobos se orientan al interior, esto favorece las interacciones de las estructuras terciaria y cuaternaria*. Estas proteínas son por lo general solubles en agua y se mueven dentro de las células, la mayor parte de los varios millares de enzimas son globulares (McMurry, 2000, p1098).

Algunos complejos proteicos, pueden contener secciones en ambos tipos de conformación.

38.1.4 Funciones de las proteínas

La diversidad y especialización que tienen las proteínas, les da la posibilidad de desempeñar una gran cantidad de funciones biológicas. De las cuales se señalan algunas a continuación.

■ *Transporte de sustancias*

Estas proteínas se asocian a otras especies químicas que pueden ser cationes o moléculas, con el fin de desplazarles a través de los sistemas de transporte en un organismo, p.ej., la hemoglobina transporta oxígeno por la sangre de los pulmones a los tejidos donde se usa para producir energía. En la tabla 23 se recogen algunas proteínas y sus funciones.

■ *Almacenamiento (proteínas de reserva)*

Sirven de reserva de sustancias que el organismo necesita para permitir su desarrollo metabólico. En estas, otras especies se adhieren, se reservan y son liberadas en ciertos momentos. Un ejemplo es la mioglobina que almacena oxígeno en el músculo hasta que es requerido para producir energía.

■ *Estructura (proteínas estructurales)*

Son constituyentes estructurales de células, tejidos y órganos. Permiten la organización y adaptación de los seres vivos a diversos entornos. Las proteínas presentes en los citoesqueletos de insectos, músculos, huesos y sistemas tegumentarios, son ejemplos de estas.

■ *Catálisis (Enzimas)*

Son importantes intermediarios de las reacciones bioquímicas que permiten la existencia del metabolismo de los seres vivos. Tienen una alta especificidad que permite la ocurrencia de eventos de reacción únicos. Las enzimas por lo general catalizan la reacción de una sola especie llamada sustrato, por ello son capaces de reconocerle y solo reaccionar con él a través de mecanismos de acople (modelo llave – cerradura).

Algunas toxinas son proteínas que intervienen en el metabolismo alterándolo (pueden ser sustancias producidas por otros organismos). Muchas de ellas se han empleado para la fabricación sintética de vacunas o medicamentos.

■ *Movimiento (proteínas contráctiles)*

Tienen como efecto la expansión o contracción de un tejido o estructura, gracias a la interacción entre varios complejos proteínicos. Son ejemplos, las presentes en fibras musculares en animales y en cilios y micelios en microorganismos.

■ *Trasmisión de información*

Las proteínas pueden actuar como transmisores o receptores de impulsos nerviosos. Por ejemplo, las hormonas ejercen su acción interactuando con receptores proteínicos en la superficie de las células.

■ *Información genética*

Las proteínas represoras controlan la cantidad de información genética que se utiliza en un determinado momento, rigiendo a su vez el crecimiento y multiplicación celular.

Tabla 23. Clasificación de proteínas por su función biológica

Tipo de proteína	Presente en	Función
<i>Enzimas</i>	Hexoquinasa	Fosforila la glucosa
	Lactato–deshidrogenasa	Deshidrogena lactato
	Citocromo C	Transfiere electrones
	DNA–polimerasa	Replica y repara DNA
<i>Proteínas de reserva</i>	Ovoalbúmina	Proteína de clara de huevo
	Caseína	Proteína de leche
	Ferritina	Reserva férrica en el bazo
	Gliadina	Proteína de semilla del trigo
	Ceína	Proteína de semilla de maíz
<i>Proteínas transportadora</i>	Hemoglobina	Intercambio de gases en vertebrados
	Hemocianina	Intercambio de gases en invertebrados
	Mioglobina	Transporte de oxígeno en músculo
	Seroalbúmina	Transporta lípidos en sangre
	β -lipoproteína	Transporta lípidos en sangre
	Ferroglobulina	Transporta hierro en sangre
	Ceruloplasmina	Transporta cobre en la sangre
<i>Proteínas contráctiles</i>	Miosina	Filamento estacionario miofibrilla
	Actina	Filamento móvil de miofibrilla
	Dineína	Cilios y flagelos
<i>Proteínas protectoras (vertebrados)</i>	Anticuerpos	Acompleja proteínas extrañas
	Complemento	Acompleja antígeno – anticuerpo
	Fibrinógeno	Precursor de fibrina
	Trombina	Componente para coagulación
<i>Toxinas</i>	Toxina de <i>C. botulinum</i>	Envenenamiento
	Toxina diftérica	Envenenamiento
	Veneno de serpiente	Fosforoglicerolipasas
	Ricina	Toxina del ricino
	Gospipina	Toxina del algodón
<i>Hormonas</i>	Insulina	Regula metabolismo de glucosa
	Hormona adrenocorticotropa	Síntesis de corticosteroides
	Hormona del crecimiento	Regula crecimiento de huesos
<i>Proteínas estructurales</i>	De recubrimiento viral	Cubierta del cromosoma
	Glucoproteínas	Cubierta celular y pared celular
	α – queratina	Piel, pluma, uña, pezuña
	Esclerotina	Exoesqueleto de insectos
	Fibroína	Seda
	Colágeno	Tejido conectivo fibroso
	Elastina	Tejido conectivo elástico
	Mucoproteína	Secreciones, sinovia

Adaptado de: (Lehinger, 1983, p66)

38.1.5 Propiedades físicas

La mayoría de proteínas existen en dispersión coloidal, son amorfas y ópticamente activas. Su solubilidad depende de su composición, estructura y el pH del solvente utilizado, se descomponen a temperaturas relativamente bajas sin fundirse.

Son muy sensibles a cambios de las condiciones ambientales; la exposición al calor, a valores extremos de pH, acción de metales pesados (plata, plomo o mercurio) e incluso solventes orgánicos (alcohol o acetona), modifican profundamente su estructura de forma irreversible.

Cuando ocurre esto se dice que la proteína se ha desnaturizado perdiendo su actividad biológica. También son isoiónicas e isoelectricas con valores típicos dependiendo de la composición de aminoácidos (Guerrero, 2005, p160).

LECCIÓN 39: REACTIVIDAD

39.1 Comportamiento químico de aminoácidos, péptidos y proteínas

39.1.1 Punto isoelectrico de los aminoácidos

El comportamiento químico de los aminoácidos esta mediado por los grupos carboxilo, amino y otros que puedan estar presentes en las cadenas laterales.

Los aminoácidos $R-CH(NH_2)-COOH$, tienen un grupo ácido (grupo carboxilo) y uno básico (grupo amino) en la misma molécula, esto facilita la posibilidad de reacción con ácidos y bases, por ello se consideran anfóteros (una sustancia que reaccione con ácidos y bases es anfótera).

Bajo la teoría de Brønsted-Lowry los aminoácidos se consideran como ácidos y bases a la vez. En solución ácida un aminoácido se protona (gana un hidrogeno), convirtiéndose en un catión, mientras que en solución básica, se desprotona (pierde un hidrogeno) formando un anión.

Sin embargo, en una solución a un pH particular, los aminoácidos están eléctricamente neutros, esto por la aparición de un ión dipolar. La formación de

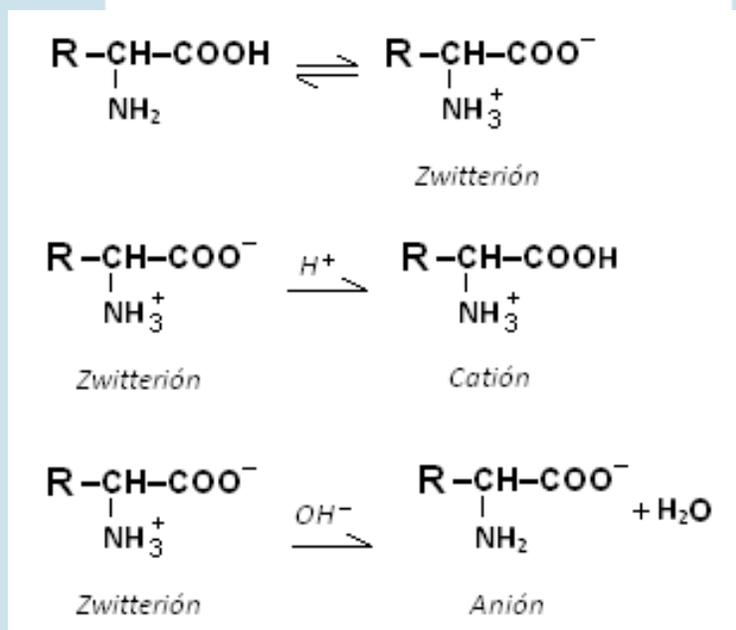
esta especie se explica por la neutralización interna entre cargas de los grupos amino (básico) y carboxilo (ácido).

Este ión dipolar recibe el nombre de **zwitterion** (del alemán zwitter, híbrido). En la figura 77 se observa la estructura del zwitterion y la reacción de este en un medio ácido o básico.

Gracias a este fenómeno, los aminoácidos pueden actuar como amortiguadores de pH, ya que en presencia de un medio básico liberan hidrogeniones y en medio ácido los aceptan, esto hace que el pH se mantenga.

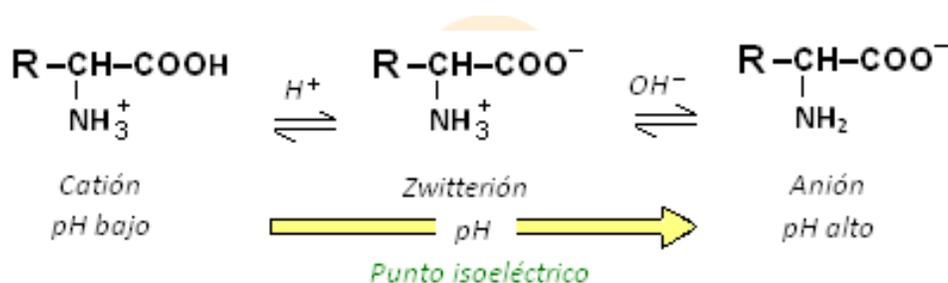
A pesar de esto, en pH altos o muy bajos los aminoácidos se pueden encontrar como aniones o cationes respectivamente.

Se denomina como punto isoelectrico, aquel pH en el cual un aminoácido en particular se comporta como un Zwitterion, es decir como una especie eléctricamente neutra (figura 78). Los puntos isoelectricos para cada aminoácido son particulares por que dependen de sus estructuras.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 77. Interacciones de los grupos carboxilos de un aminoácido. Formación de Zwitterion, cationes y aniones.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 78. Punto isoelectrico de un aminoácido

39.1.2 Calculo del punto isoelectrico

Al cambiar el pH de un aminoácido se pueden obtener diversas especies químicas: un catión, un Zwitterion y/o un anión. Esto hace que en cada cambio se establezca una constante de equilibrio (K) a un determinado pH, lo cual se expresa con los potenciales de equilibrio (pK). Existen pK para los grupos aminos, grupos carboxilos y grupos laterales que puedan incidir en el pH.

Para el cálculo del punto isoelectrico de un aminoácido se debe tener en cuenta sus diferentes disociaciones.

Ejemplo:

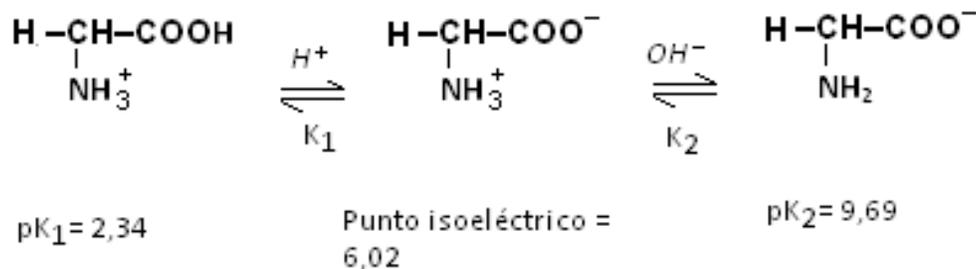
Para aminoácidos monoamino-monocarboxilicos neutros el punto isoelectrico se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Punto isoelectrico} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

Para la alanina el punto isoelectrico sería 6,02.

$$\text{Punto isoelectrico} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

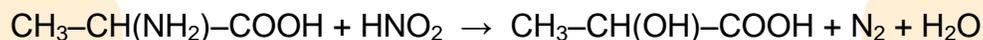
$$\text{Punto isoelectrico} = \frac{2,34 + 6,02}{2} = 6,02$$



39.1.3 Reactividad química de aminoácidos²⁴1. *Reacción con el ácido nitroso*

El grupo amino de los aminoácidos reacciona con el ácido nitroso liberando nitrógeno gaseoso. Esta reacción es cuantitativa, por lo que se aplica en la valoración de grupos alfa-amino de aminoácidos, péptidos y proteínas.

Ejemplo:

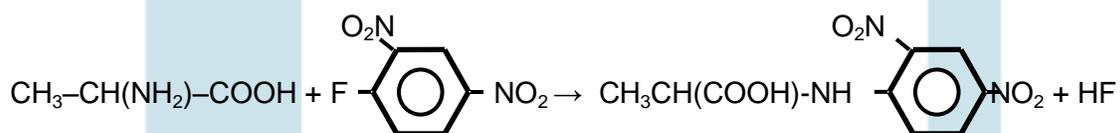


La mitad del nitrógeno producto de la reacción proviene del aminoácido; de modo que si determina el nitrógeno liberado, se puede calcular la cantidad de grupos aminos libres que tiene la sustancia analizada.

2. *Reacción de Sanger*

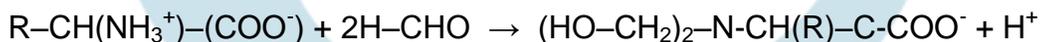
El 1-flúor-2,4-dinitrobenzenceno reacciona con un grupo amino libre de un aminoácido para formar un dinitro-fenil aminoácido de color amarillo. Solo nitrógenos terminales como los presentan los aminoácidos, pueden reaccionar.

Ejemplo:

3. *Reacción de Sorensen*

El formol en exceso, reacciona con el grupo amino para producir N,N-dihidroximetilderivados, liberando estequiométricamente un protón por cada grupo amino. La cantidad de carboxilos puede ser determinada al valorar el producto usando una solución estandarizada de hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador.

Ejemplo:



²⁴ Texto adaptado de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p370-372 - tomo II)

39.1.4 Hidrólisis de péptidos

Una de las reacciones más características de los péptidos es la hidrólisis. En esta se recuperan todos los aminoácidos presentes en una cadena peptídica por el fraccionamiento de la misma.

Ejemplo:

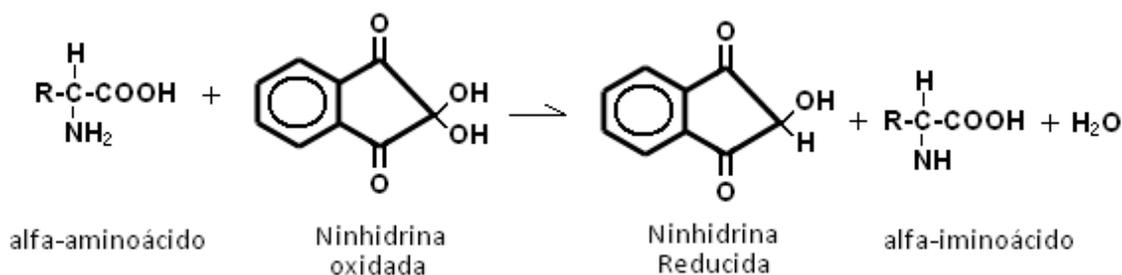


39.1.5 Reacciones para la identificación cualitativa de aminoácidos, péptidos y proteínas²⁵

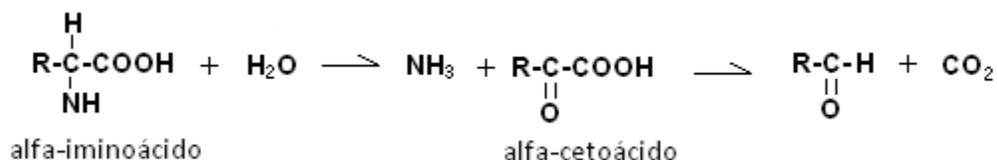
1. Reacción con la ninhidrina

La ninhidrina o hidrato de tricetohidrendeno reacciona con los aminoácidos para producir un complejo de color azul – púrpura. La reacción se basa en una oxidación-reducción. Los pasos de reacción son los siguientes:

- *Reacción de un alfa-aminoácido para producir un alfa-iminoácido y ninhidrina reducida*

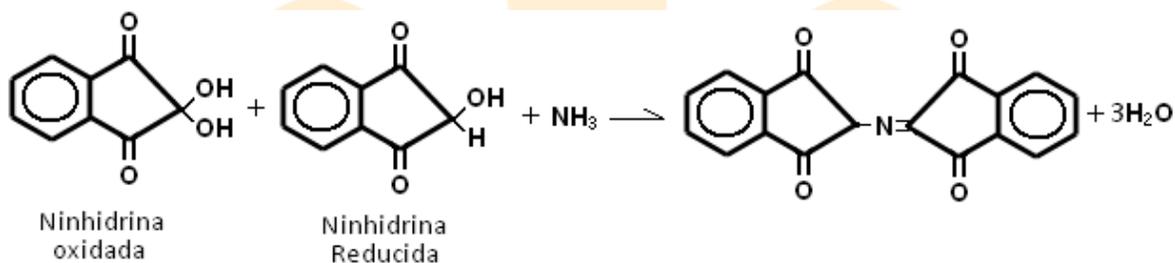


- *Hidrólisis del alfa-iminoácido, descarboxilación, formación de amoníaco*



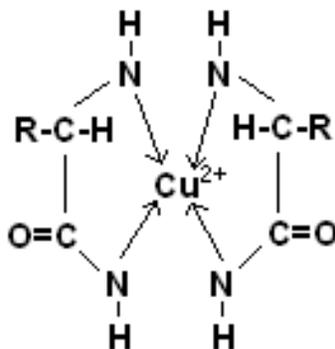
²⁵ Texto adaptado de: (De la Torre Jaramillo & Moreno Vesga, 1995, p383-386 - tomo II)

- *El amoníaco reacciona con cantidades iguales de ninhidrina reducida y oxidada para dar un complejo azul-purpura*



2. Reacción de Biuret

La prueba identifica proteínas y polipéptidos, ya que detecta la presencia de dos o más enlaces peptídicos al formar un complejo de color violeta rojizo con sulfato de cobre (II) en medio fuertemente alcalino. El producto de reacción es:



3. Reacción Xantoprotéica

Identifica la presencia de núcleos aromáticos en aminoácidos, péptidos y proteínas. En esta, ocurre una nitración del anillo bencénico cuando se calienta la sustancia en ácido nítrico concentrado, el producto es un precipitado de color amarillo que se intensifica cuando se alcaliniza el medio. La fenilalanina, tiroxina y triptófano responden a esta prueba.

4. Reacción de Hopkins – Cole o del ácido glioxílico

Detecta la presencia del grupo indol, por lo que el triptófano ya sea como aminoácido o haciendo parte de polipéptidos y de proteínas da prueba positiva. El reactivo es el ácido glioxílico, que en presencia de ácido sulfúrico concentrado y el aminoácido forma un anillo de color violeta en la interfase de las dos soluciones.

5. *Reacción de Millón*

Identifica aminoácidos libres o asociados a péptidos y proteínas que tengan en su estructura un grupo fenólico. La prueba es positiva cuando el reactivo (una mezcla de HgNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ y HNO_3) da un precipitado rojo. La tiroxina responde a este ensayo.

6. *Reacción de Sakaguchi*

El grupo guanidil o guanidina presente en la arginina produce un color rojo intenso cuando se trata con una mezcla de α -naftol e hipoclorito de sodio.

7. *Reacción de Mc Carthy – Sullivan o del nitroprusiato*

El nitroprusiato de sodio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) en solución acuosa de amoníaco produce un color rojo intenso cuando reacciona con un grupo sulfhidrilo libre de la cisteína.

LECCIÓN 40: ÁCIDOS NUCLEÍCOS

40.1 Biomoléculas (IV) - Ácidos nucleicos

Un cuarto grupo de biomoléculas son los ácidos nucleicos, considerados como la base molecular de la herencia. El ácido desoxirribonucleico (ADN) y el ácido ribonucleico (RNA), se denominan como los mensajeros químicos de la información genética de las células.

En el ADN de las células esta almacenada toda la información que determina las características de las mismas, regulando todas sus funciones vitales y organizando la síntesis de otras sustancias.

Los ácidos nucleicos son macromoléculas formadas por subunidades, los nucleótidos. Estos a su vez están constituidos por nucleosidos y grupos fosfato. Los nucleosidos están compuestos por un carbohidrato y una base nitrogenada.

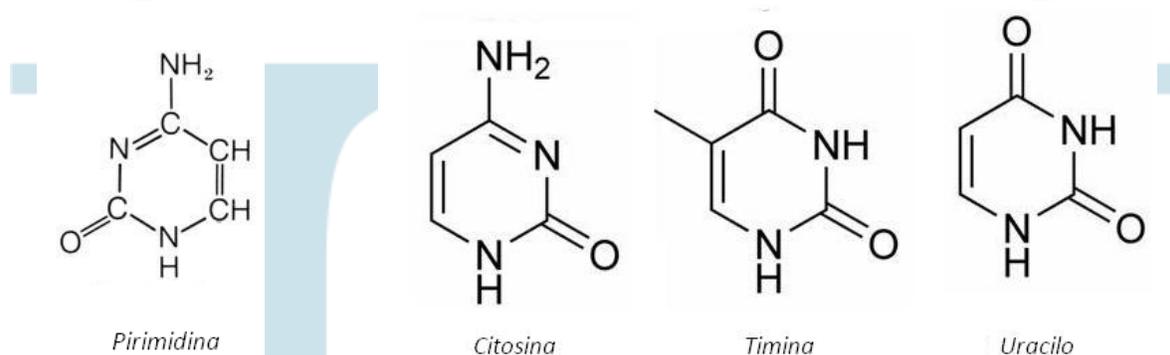
40.1.1 Bases nitrogenadas

Comprenden un conjunto de aminas cíclicas que participan activamente en la estructura y funcionamiento de los ácidos nucleicos. Se dividen en dos grupos de acuerdo al compuesto fundamental del cual se deriven, pirimidinas y purinas.

a. Pirimidinas

La pirimidina (figura 79) es un compuesto heterocíclico hexa-atómico con nitrógenos en las posiciones 1,3 que se puede considerar aromático ya que cumple con la regla de Hückel. Forma parte de la estructura de la citosina (4-amino-2-oxipirimidina), el uracilo (2,4-dioxipirimidina) y de la timina (5-metiluracilo) que participan en la constitución del ácido desoxirribonucleico (ADN) y del ácido ribonucleico (ARN).

En la figura 79, se observan las estructuras de las bases nitrogenadas derivadas de la pirimidina.



Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 79. Bases nitrogenadas derivadas de la pirimidina

b. Purinas

Las purinas son sustancias obtenidas de la hidrólisis de los ácidos nucleicos, presentes en las nucleoproteínas de las células animales y vegetales.

Se consideran como derivados de la fusión de la pirimidina con un grupo imidazol. A las purinas pertenece la adenina (6-aminopurina) y la guanina (2-amino-6-oxipurina).

En la figura 80, se observan las estructuras de las purinas presentes en los ácidos nucleicos.

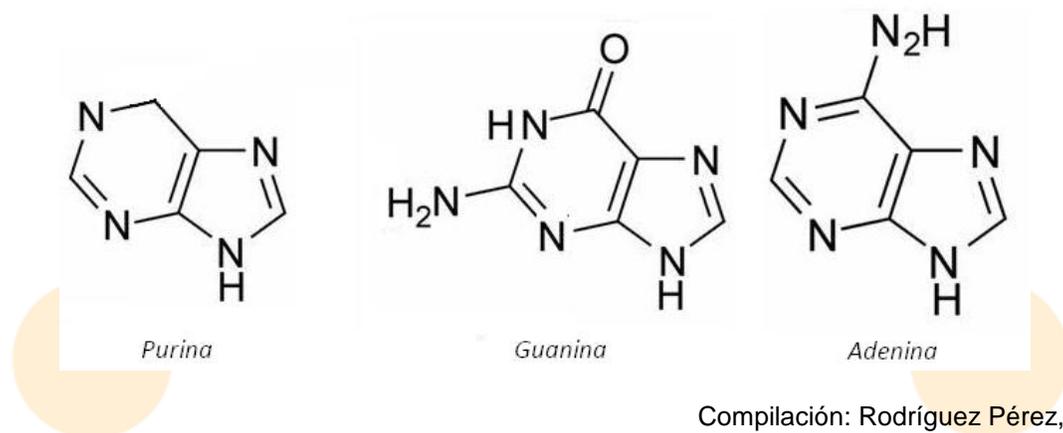
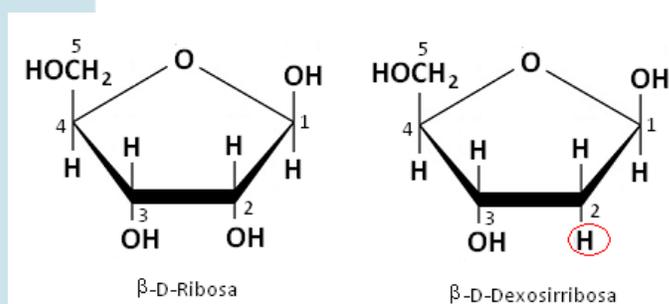


Figura 80. Bases nitrogenadas derivadas de la purina

40.1.2 Nucleosidos

Son estructuras conformadas por dos unidades, una base nitrogenada y un carbohidrato, que puede ser la β -D-2-ribose o la β -D-desoxirribose.

El primero esta presente en los nucleosidos que forman el ARN, mientras que el segundo está en el ADN (figura 81).



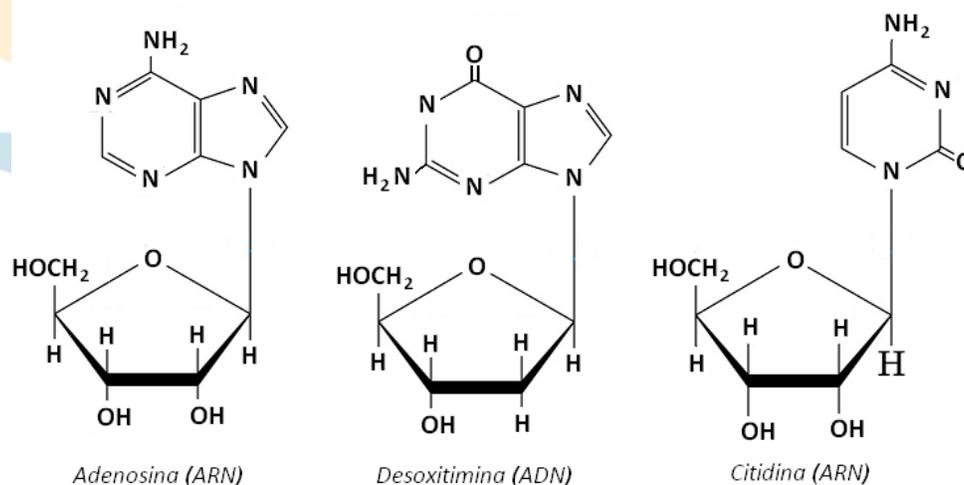
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 81. Estructura de los monosacáridos presentes en el ARN y ADN

El carbohidrato y la base nitrogenada se unen por medio de enlaces covalentes entre el nitrógeno de la base purínica o pirimidínica y un carbono del anillo que forma el azúcar.

Existen dos tipos de nucleosidos, los que componen el ARN y los del ADN. Las diferencias estructurales entre ambas clases son dos. En el caso de los ribonucleósidos (ARN), el azúcar siempre es la β -D-2-ribose, mientras que las bases pueden ser adenina (A), guanina (G), citosina (C) y uracilo (U).

En los desoxirribonucleósidos (ADN), el azúcar es la β -D—desoxirribose y las bases: adenina (A), guanina (G), citosina (C) y timina (T). Ejemplos de nucleosidos se ven en la figura 82.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 82. Algunos nucleosidos

40.1.3 Nucleótidos

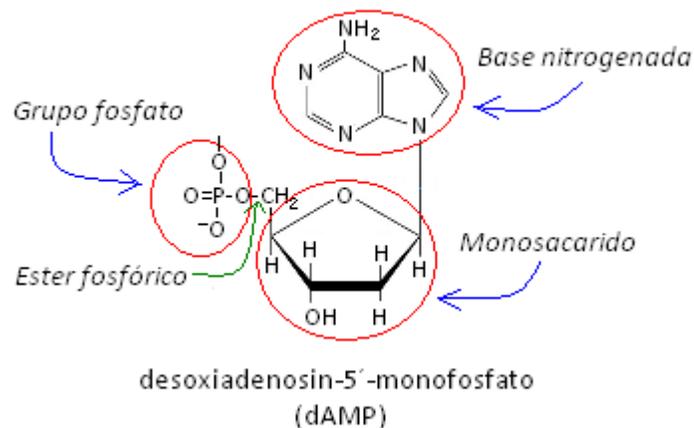
Los nucleótidos se constituyen por un nucleosido y un grupo fosfato. Los nucleótidos son ésteres de ácido fosfórico de los nucleosidos (figura 83).

40.1.4 Estructura de ácidos nucleicos

Los ácidos nucleicos son polímeros conformados por una gran cantidad de nucleótidos. En términos generales estos son los monómeros de la macromolécula.

En cualquiera de los dos ácidos nucleicos (ADN y ARN), los nucleótidos se unen entre sí por medio de enlaces éster, entre el grupo 5'-fosfato (hidroxilo 5) de un

nucleótido y un grupo 3'-hidroxilo de otro nucleótido, mediados por puente fosfodiéster (figura 84).



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

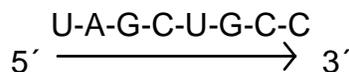
Figura 83. Estructura de un nucleótido

Estas macromoléculas se polimerizan (enlazan monómeros) siempre por estas posiciones, por ello se afirma que, un extremo un ácido nucleico tiene un hidroxilo libre en C3' (el extremo 3') y otro un fosfato en C5' (el extremo 5'), (McMurry, 2000, p1163).

Debido al tamaño de los ácidos nucleicos, se han desarrollado métodos de escritura abreviados que permiten establecer rápidamente la secuencia que logra uno de ellos.

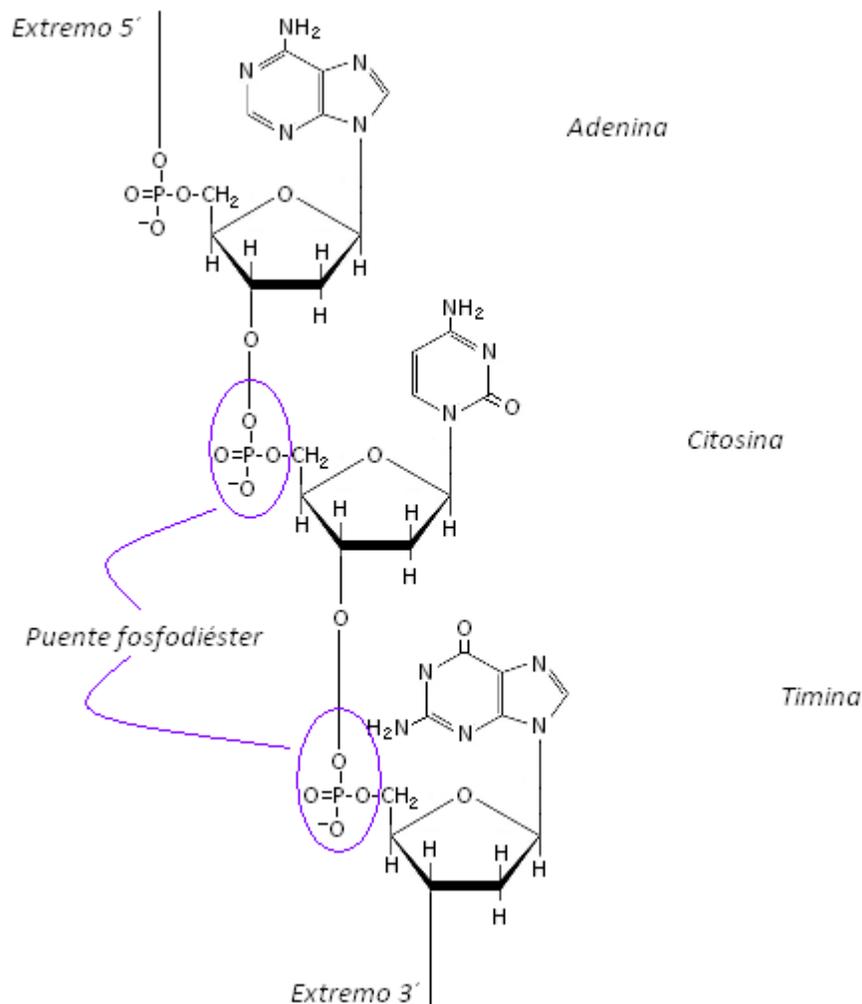
Para esto se utiliza la letra que designa a una base nitrogenada, empezando por la parte izquierda de la molécula que tiene el extremo 5' libre (no ligado a otro nucleótido) y se sigue hacia el extremo que tiene el grupo hidroxilo 3' libre (no ligado a otro nucleótido).

Ejemplo:



En el caso anterior la secuencia corresponde a la unión de nucleótidos que se designan con el nombre de las bases que le componen: uracilo-adenina-guanina-citosina-uracilo-guanina-citosina-citosina, dirección 5' a 3' (siempre se escribe la secuencia en este sentido).

De acuerdo a los nucleótidos que aparecen es predecible indicar si la fracción corresponde a ADN o ARN. En este caso la secuencia pertenecería a una ínfima fracción de ARN.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 84. Fracción de una molécula de ADN

Ejercicios (Unidad 3 - capítulo 8)

1. La D(-) Ribosa, es una importante aldopentosa que se encuentra en el ácido nucleico ARN, que forma un anillo de furanosa. Establezca los dos anómeros de la D-Ribofuranosa.

2. Relacione los términos

- | | | |
|---------------|-----|----------------------------------|
| a. Histidina | () | 1. Aminoácido con grupo imidazol |
| b. Tirosina | () | 2. Aminoácido con grupo indol |
| c. Arginina | () | 3. Aminoácido con azufre |
| d. Triptófano | () | 4. Aminoácido con grupo fenolico |
| e. Cisteína | () | 5. Aminoácido con grupo guanidil |

3. Escriba la fórmula estructural abreviada del tripéptido: Alanilserilcisteína, e indique los productos de hidrólisis en medio ácido.

4. Para las siguientes pruebas cualitativas que permiten identificar aminoácidos, péptidos y proteínas indique la coloración en caso de existir un ensayo positivo:

- Reacción de Biuret
- Reacción xantoproteica
- Reacción de Mc Carthy-Sullivan

5. Determine los aminoácidos presentes en las siguientes secuencias peptídicas:

- (Oxitocina) Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-NH₂
- (Branquina) Arg-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg

6. Relacione las tres columnas, identifique para cada base nitrogenada el grupo al que corresponde y su presencia en el ADN, ARN o ambas.

- | | | |
|-------------|----------------------|--------|
| a. Adenina | 1. Base purinica | z. ADN |
| b. Timina | 2. Base pirimidinica | y. ARN |
| c. Guanina | | |
| d. Citocina | | |
| e. Uracilo | | |

7. Relacione las bases nitrogenadas presentes en diferentes ácidos nucleicos, con los nucleótidos que forman.

- | <i>Ácido nucleico / Base nitrogenada</i> | <i>Nucleótido que se forma</i> | |
|--|----------------------------------|-----|
| a. ADN / Adenina | 1. Citidin-5'-monofosfato | () |
| b. ARN / Citosina | 2. Adenosin-5'-monofosfato | () |
| c. ADN / Timina | 3. Desoxiadenosin-5'-monofosfato | () |
| d. ARN / Adenina | 4. Desoxitimidin-5'-monofosfato | () |

8. De por lo menos un ejemplo para cada criterio solicitado:

- Aminoácidos con anillo aromático
- Aminoácidos con azufre
- Aminoácidos neutros
- Aminoácidos básicos
- Aminoácidos ácidos

9. Cuando cada uno de los siguientes aminoácidos se disuelven en agua, ¿será la disolución ácida, básica o casi neutra?

- Glu
- Gln
- Leu
- Lys
- Ser

10. El glutamato monosódico se emplea como condimento.

- ¿Cuál es la estructura más probable de este compuesto?
- ¿Cuál de los grupos carboxilo del ácido glutámico es más ácido?

CAPITULO 9: OTROS COMPUESTOS **(COMPUESTOS ORGÁNICOS CON AZUFRE, ALCALOIDES Y VITAMINAS)**

Introducción

La química orgánica es sumamente amplia, recoge a una gran variedad de sustancias producto de las numerosas combinaciones e iteraciones que se pueden lograr entre grupos funcionales y cadenas carbonadas. Desde moléculas simples a macromoléculas los compuestos orgánicos se hallan distribuidos naturalmente y en todas las actividades y escenarios actuales.

A continuación se describirán brevemente otros grupos de sustancias de interés en el campo de la química orgánica, bioquímica, farmacia e industria, estos son los compuestos orgánicos con azufre, los alcaloides y vitaminas.

Los compuestos orgánicos con azufre han recibido en los últimos años un interés particular debido a las aplicaciones en los campos de la farmacia e industria, además de estar presentes en los procesos metabólicos.

Los alcaloides y vitaminas son sustancias de origen primordialmente natural. En su mayor parte (exceptuando algunas vitaminas) están formados por carbociclos o heterociclos.

Los alcaloides son heterociclos (sustancias anulares con otros átomos distintos al carbono en sus anillos) que se consideran como aminas cíclicas fisiológicamente activas, producidas por las plantas (aunque también pueden ser sintetizadas artificialmente), recogen a una amplia variedad de sustancias que químicamente se relacionan con el pirrol, piridina, quinolina, isoquinolina y algunas otras (Brewster, 1954, p911).

Las vitaminas son otros compuestos de importancia fisiológica. Aunque no todas proceden de heterociclos, ya que algunas son carbocíclicas (ciclos conformados únicamente por carbono) y otras son alifáticas, la mayor parte de ellas si lo son. Estas sustancias representan a un grupo de compuestos de reconocida importancia en el metabolismo de los seres vivos, como intermediarios necesarios para la producción de energía y de unidades moleculares básicas para el crecimiento.

LECCIÓN 41: TIOLES O MERCAPTANOS

41.1 Compuestos orgánicos con azufre

El azufre se encuentra en la tabla periódica en el mismo grupo que el oxígeno. *El oxígeno actúa generalmente en los compuestos oxigenados modificando la química del átomo de carbono al que está unido, en los compuestos de azufre se observa un efecto similar, pero a diferencia de los primeros las reacciones ocurren directamente sobre el heteroátomo, a causa de la elevada reactividad del mismo* (Allenger, Cava, De Jongh, Johnson, Lebel, & Stevens, 1991, p1151).

Los compuestos más relevantes del azufre son los tioles o mercaptanos, los sulfuros, bisulfuros, sulfóxidos, sulfonas, y tioácidos.

41.1.1 Tioles (mercaptanos)

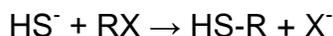
a. Fórmula y consideraciones generales

Los tioles tienen como fórmula general R-SH. Son fundamentales en la síntesis de otros compuestos organosulfurados.

Presentan olores característicos, como el de las cebollas recién cortadas (propilmercaptano) y el del ajo (alilmercaptano).

Tienen comportamiento químico similar al de los alcoholes, aunque son más ácidos. El grupo funcional (-SH) recibe el nombre de sulfhídrido o mercapto.

Se pueden obtener a partir de ión hidrosulfuro en presencia de un halogenuro de alquilo. La reacción general es:



También se preparan bajo la reacción del ión hidrosulfuro con ión alquilsulfato.

Ejemplo:



b. Nomenclatura

En cuanto a su nomenclatura, esta es homóloga a la de los alcoholes, solo que en lugar de utilizar la terminación **-ol** de los alcoholes, se añade el sufijo **-tiol**.

c. Propiedades físicas

En cuanto a sus propiedades físicas, los tioles tienen puntos de ebullición cercanos a los de hidrocarburos de peso molecular homólogo. La solubilidad en agua es inferior a la de los alcoholes correspondientes, esta se explica por la incapacidad del grupo sulfhídrido para formar puentes de hidrógeno.

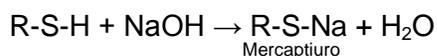
d. Propiedades químicas

La diferencia más significativa entre la química de los alcoholes y tioles es la facilidad de oxidación de estos últimos (Allenger, et.al, 1991, p1152).

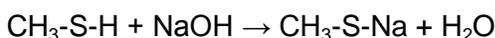
Las principales reacciones de los tioles son: formación de sales, oxidación a bisulfuros y acilación.

1. Formación de sales

En medio alcalino los tioles producen sales denominada mercaptiuros. La reacción general es:



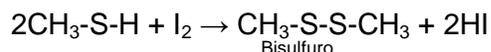
Ejemplo:



2. Oxidación a bisulfuros

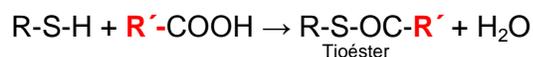
La oxidación de los tioles se puede realizar en presencia de agentes oxidantes suaves, en este caso se obtienen bisulfuros. Si el agente tiene mayor fuerza la oxidación puede llegar hasta formar un ácido sulfónico.

Ejemplo:



3. Acilación

En presencia de un ácido carboxílico los tioles producen tioésteres. La reacción general es:



LECCIÓN 42: SULFUROS Y BISULFUROS

41.1.2 Sulfuros (tioésteres) y bisulfuros

a. Fórmula y consideraciones generales

Los sulfuros responden a la fórmula general R-S-R, mientras que los bisulfuros a la expresión R-S-S-R.

Los sulfuros se preparan por reacción de haluros o sulfatos alquílicos con sulfuro de sodio en medio alcohólico. La reacción general es:

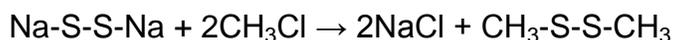


Ejemplo:



Los bisulfuros se preparan al oxidar tioles o por reacción de bisulfuro de sodio con un halogenuro de hidrocarburo.

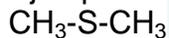
Ejemplo:



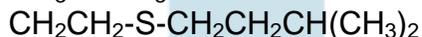
b. Nomenclatura

Bajo el sistema común los sulfuros se denominan anteponiendo al nombre del hidrocarburo la palabra sulfuro. En el sistema IUPAC, se ubica la cadena carbonada más larga, se nombran los sustituyentes seguido de la partícula **tio** y se finaliza con el nombre de la cadena base.

Ejemplos:



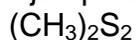
Metiltiometano (Sulfuro de dimetilo)



3-metil-1-(etiltio)-butano

Los bisulfuros se nombran como sales.

Ejemplos:



Bisulfuro de metilo



Bisulfuro metiletílico

c. Propiedades químicas de los sulfuros

Las reacciones típicas de los sulfuros son:

1. Oxidación a sulfóxidos y sulfonas

En presencia de agentes oxidantes los sulfuros se oxidan a sulfóxidos y sulfonas. La reacción general es:



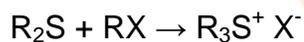
Ejemplo:



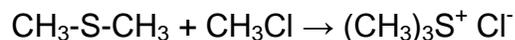
2. Alquilación

Los sulfuros reaccionan con haluros de alquilo para formar sales de sulfonio terciarias. En caso de que los radicales sean distintos es posible obtener una mezcla de sales.

La reacción general es:



Ejemplo:



d. Propiedades químicas de los bisulfuros

Las reacciones típicas de los bisulfuros son:

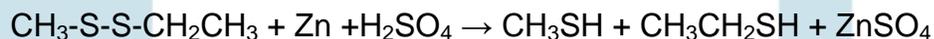
1. Reducción a tioles

En presencia de zinc en medio ácido los bisulfuros se reducen para formar tioles.

La reacción general es:



Ejemplo:



2. Oxidación a ácidos sulfónicos

En presencia de oxidantes fuertes los bisulfuros se oxidan a ácidos sulfónicos.

La reacción general es:



Ejemplo:



LECCIÓN 43: ALCALOIDES

43.1 Alcaloides y vitaminas

La facilidad del carbono de asociarse con otros átomos de su misma clase o diferente, manteniendo un mínimo de energía permite que se encuentren sustancias cíclicas, en las que se enlazan átomos de carbono u otros.

Los compuestos cíclicos pueden ser de dos clases de acuerdo a su composición. Los carbocíclicos que tienen anillos únicamente constituidos por carbono o los heterociclos que integran en sus estructuras anulares átomos distintos al carbono, como nitrógeno, azufre u oxígeno.

Los compuestos carbocíclicos están ampliamente difundidos. Entre los productos naturales se encuentran frecuentemente haciendo parte de fragancias, toxinas, vitaminas, hormonas y otros. Son carbociclos los esteroides de los cuales uno de los más conocidos es el colesterol, vitaminas como la A, D, los ácidos biliares, las hormonas sexuales, etc.

Igualmente, un gran número de sustancias naturales derivan de heterociclos: alcaloides, otras vitaminas, hormonas, pigmentos (como la clorofila y hemoglobina) y aminoácidos esenciales.

Los heterociclos también son de gran importancia industrial ya que son aplicados primordialmente en la manufactura de medicamentos, colorantes y resinas.

43.1.1 Alcaloides

*a. Consideraciones generales*²⁶

Algunas de las drogas más potentes conocidas se obtienen de las plantas, siendo muchas de ellas utilizadas desde la antigüedad. Entre estas se encuentran los alcaloides, sustancias que abarcan un amplio número de compuestos.

²⁶ Texto adaptado de: (Guerrero, 2005, p163 - 165)

El término alcaloide fue propuesto por el farmacéutico W. Meissner, en 1819 para identificar aquellos compuestos básicos de origen vegetal con alguna actividad biológica. Alcaloide significa, parecido a los álcalis.

Las estructuras moleculares de los alcaloides pueden ser sencillas o muy complejas, en esencia estas sustancias están formadas por los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque en ciertas ocasiones se incluye el nitrógeno.

La mayor parte de estos compuestos son sólidos, cristalinos, muy pocos líquidos y generalmente con olores muy fuertes como en el caso de la nicotina.

Hasta la fecha se conocen más de 2000 sustancias obtenidas de plantas, presentándose en las vasculares y abundando especialmente en ciertas dicotiledóneas de las familias: *Papaveraceae*, *Papilionaceae*, *Ranunculaceae*, *Rubiaceae*, *Rutaceae* y *Solanaceae*.

En estas plantas, los alcaloides se encuentran como sales. Cuando el vegetal es joven se suelen distribuir en la mayoría de órganos sin embargo, al madurar se concentran en tejidos puntuales o secreciones como granos (cóchico, café, cicuta), hojas (coca, belladona, beleño, estramonio, mate), cortezas (quina), raíces (granado, hidrastis), y látex (opio).

Por razones históricas y debido a la gran complejidad que presentan estas sustancias su nomenclatura se ha sistematizado, por lo que se les suele asignar nombres relacionados con la planta de donde son aislados.

Los alcaloides se clasifican teniendo en cuenta la similitud que guarden con estructuras moleculares más sencillas y comunes.

b. Características de clasificación

Los alcaloides se consideran como sustancias más o menos tóxicas, que pueden actuar sobre el sistema nervioso central (SNC). Son de carácter alcalino y en la mayoría de los casos tienen un átomo de nitrógeno heterocíclico. Pueden ser sintetizadas por algunos vegetales a partir de aminoácidos o sus derivados inmediatos.

Son poco solubles en agua, pero sí lo son en solventes orgánicos como el cloroformo, acetona, etanol, metanol, acetato de etilo, éter, benceno, hexano o mezclas de ellos.

Por su carácter básico, pueden formar sales con ácidos orgánicos o inorgánicos como clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, tartratos, etc.

Los grupos funcionales más comunes en sus estructuras son el grupo amina, hidroxilo fenólico, hidroxilo (alcohol primario, secundario o terciario), éster, éter, etc., cada función da características particulares al compuesto.

Presentan actividad óptica. En la tabla 24 se observa una clasificación general de los alcaloides teniendo en cuenta estructuras afines y fuente de obtención

Tabla 24. Grupos de los alcaloides

Grupo	Nombre	Grupo	Nombre
1	Pirrolidínicos	9	Quinolizidínicos
2	Piridinicos y piperidínicos	10	Pirrolizidínicos
3	Isoquinólicos – feniletilamínicos	11	De la <i>Eritrina</i>
4	Morfínicos	12	<i>Amaryllidacea</i>
5	Quinólicos	13	De <i>Lycopodio</i>
6	Indólicos	14	Esteroidales
7	Imidazólicos	15	Diterpénicos
8	Quinazolínicos		

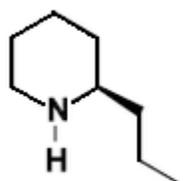
Adaptado de: (Guerrero, 2005, p164)

c. Algunos alcaloides

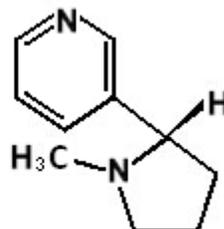
1. Alcaloides simples

Coniina. Se extrae de una planta de la familia del perejil -*Conius maculata*-, (Wildraham & Matta, 1989, p198), es un alcaloide que actúa como neurotoxina ya que agiliza la actividad de la sinopsis neuromuscular, determinando la parálisis músculos, especialmente los asociados al aparato respiratorio (figura 85).

Nicotina. Es uno de los varios alcaloides que están en el tabaco. En pequeñas dosis estimula el sistema nervioso autónomo. En dosis mayores puede causar la muerte por envenenamiento. Se considera como una droga que produce hábito, ya que crea dependencia fisiológica y psicológica (figura 85).



Coniina



Nicotina

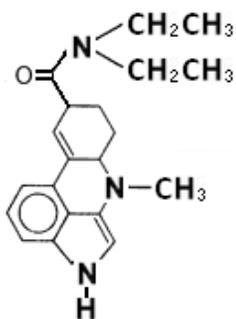
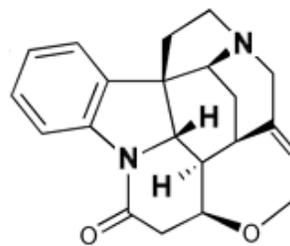
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 85. Estructuras de los alcaloides coniina y nicotina

2. Alcaloides con el sistema de anillo indol

LSD. El ácido lisérgico su precursor se extrae de un hongo, el LSD es la dietilnamida del ácido. Es una potente droga alucinógena. Con dosis de hasta 1 microgramo se producen alucinaciones, por lo cual el peligro de sobredosis es muy alto (figura 86).

Estricnina. Es un compuesto de sabor amargo extraído de una planta, ha sido utilizado como veneno. En altas dosis produce una gran estimulación de todo el sistema nervioso central, agitación, dificultad para respirar, convulsiones, fallo respiratorio y muerte cerebral. Las manifestaciones clínicas aparecen de 10 a 30 minutos después de haberlo ingerido (figura 86).

Dietilamida del ácido lisérgico
(LSD)

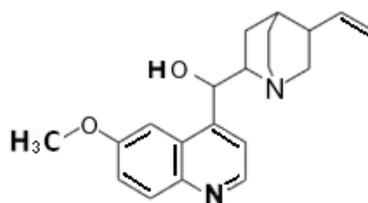
Estricnina

Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 86. Estructuras de los alcaloides LSD y estricnina

3. Alcaloides con el sistema de anillo quinólico

Quinina. Principio activo usado como droga antimalárica, proviene del árbol cichona habitual en los Andes (figura 87).



Quinina

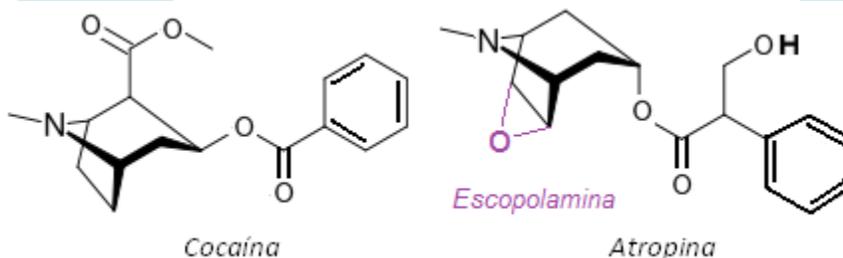
Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 87. Estructura del alcaloide *Quinina*

4. Alcaloides con sistema de anillo del tropano

Cocaína. Extraída del árbol de coca, es un poderoso estimulante del sistema nervioso central (figura 88)

Atropina. Se usa en medicina y en el tratamiento afecciones oculares ya que causa efecto dilatador (figura 88).



Cocaína

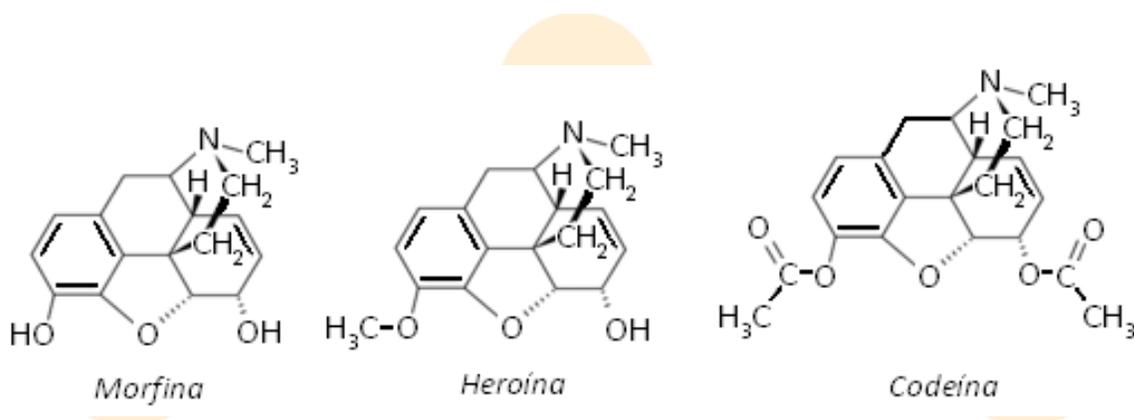
Atropina

Elaboración: Rodríguez Pérez, 2012

Figura 88. Estructuras de alcaloides derivados del anillo de tropano

5. Otros alcaloides

Los opiáceos son un amplio grupo de sustancias que producen los efectos psicológicos y fisiológicos del opio (Wildraham & Matta, 1989, p200). El opio es una resina que se extrae de las capsulas de semillas de la flor de *Papaver somniferum*. Son sustancias que actúan como analgésicos de potente acción. Ejemplos de estos compuestos se observan en la figura 89.



Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 89. Estructuras de los alcaloides opiáceos

d. Aplicaciones y usos

En la industria de alimentos los alcaloides están asociados a factores tóxicos que deben controlarse y eliminarse, si se utilizan materias provenientes de algunas especies vegetales y fúngicas con fines alimenticios.

En agroforestería, algunos alcaloides son empleados en el control biológico de especies especialmente insectos. En hortalizas tan comunes como, papa, tomate y berenjena pertenecientes a la Familia Solanaceae, se presentan alcaloides conocidos como: chaconina, solanina, tomatina, atropina y escopolamina, todos estos poseen un poderoso efecto insecticida en la mayoría de los insectos (aunque algunas especies han aprendido a tolerar las toxinas).

En farmacia, estas sustancias se utilizan como principios activos para la producción de medicamentos, debido a su acción sobre el sistema nervioso.

Ejemplos de estos son: la metacualona (con efecto semejante al de los barbitúricos, en mayor tiempo), la reserpina y sus derivados (utilizados como fármacos neurolépticos de utilización en psiquiatría), la atropina y escopolamina (utilizadas en el tratamiento del Parkinson), la morfina y sus derivados (usados como analgésicos), entre otros.

LECCIÓN 44: VITAMINAS

44.1 Vitaminas²⁷

44.1.1 Consideraciones generales, nomenclatura y clasificación

a. Consideraciones generales

Las vitaminas son sustancias orgánicas, de naturaleza y composición variada. Imprescindibles en los procesos metabólicos que tienen lugar en la nutrición de los seres vivos. No aportan energía, ya que no se utilizan como combustible, pero sí son importantes intermediarios en los procesos que conllevan a la producción de energía y construcción de moléculas.

Los vegetales, hongos y microorganismos son capaces de elaborarlas por sí mismos. Los animales, salvo algunas excepciones, carecen de esta capacidad, por lo que deben obtenerlas a partir de los alimentos de la dieta.

Ciertas vitaminas son ingeridas como provitaminas (inactivas) y posteriormente el metabolismo las transforma en activas (en el intestino, en el hígado, en la piel, etc.), tras alguna modificación en sus moléculas. Un ejemplo de estas es la vitamina D.

Son sustancias lábiles, ya que se alteran fácilmente por cambios de temperatura, pH, y almacenamiento prolongado. No presentan una estructura común.

b. Nomenclatura

Su nomenclatura es compleja, ni siquiera con el conocimiento de su estructura química, por ello se asocian a las enfermedades ocasionadas por su deficiencia (p.ej., factor antipelagra para el complejo B). Una designación más amplia recurre al uso del alfabeto. Sin embargo cuando se separaron los componentes del complejo B, se recurrió a colocar un subíndice para distinguirlos entre sí.

c. Clasificación

Inicialmente se reconoció la existencia de por lo menos dos grupos vitamínicos, caracterizados por su solubilidad. Las vitaminas, solubles en solventes orgánicos se denominaban como factor liposoluble A, mientras que las insolubles en estos, se les llamo factor hidrosoluble B. Actualmente esta clasificación continua en los

²⁷ Texto adaptado de: (Guerrero, 2005, p165 - 184)

siguientes términos: dependiendo de su solubilidad en lípidos se denominarán liposolubles; mientras que las solubles en agua, hidrosolubles.

1. *Vitaminas hidrosolubles*

Incluyen la vitamina C y el complejo B

Características:

- Están ampliamente distribuidas en los alimentos
- Solubles en agua (se pierden con la cocción)
- La mayor parte son termolábiles
- Se absorben por la sangre rápidamente
- Se eliminan por la orina
- No producen toxicidad
- Actúan como coenzimas en reacciones metabólicas del organismo

2. *Vitaminas liposolubles*

Incluyen las vitaminas A, D, E y K.

Características:

- Solubles en solventes grasos
- Son termoestables
- Se absorben por la linfa (lentamente)
- Se almacenan en el hígado y tejido adiposo
- Se eliminan por la bilis (lentamente)
- Pueden producir toxicidad
- Tienen función fisiológica específica

LECCIÓN 45: ALGUNAS VITAMINAS

45.1 Algunas vitaminas²⁸

1. *Vitamina C (Ácido Ascórbico o vitamina antiescorbútica)*

La vitamina C corresponde al grupo de las vitaminas hidrosolubles, por lo cual puede solubilizarse y ser eliminada rápidamente a través de la orina.

El ácido ascórbico es una sustancia de color blanco, estable en su forma seca, pero en solución se oxida con facilidad, más aún si se expone al calor, a pH alcalino, o soluciones con iones de cobre y/o hierro.

²⁸ Texto adaptado de: (Guerrero, 2005, p165 - 184)

Su estructura química recuerda a la de la glucosa (en muchos mamíferos y plantas, esta vitamina se sintetiza a partir de la glucosa y galactosa), figura 90.

Se agrupa con el nombre de vitamina C a todos los compuestos que poseen la actividad biológica del ácido ascórbico. Su deficiencia produce escorbuto, cuyos síntomas incluyen lesiones de piel, dientes flojos y encías sangrantes.

Sus funciones son diversas. Al tener gran capacidad de captar y liberar hidrógeno, su papel en el metabolismo es de gran importancia. Entre las más destacadas se cuentan:

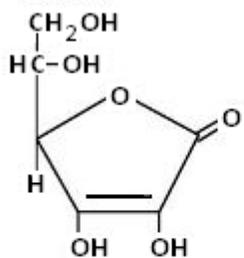
- Reductora de Fe^{+3} a Fe^{+2} , asegura una mayor absorción a nivel del intestino, facilita la liberación del hierro de la transferrina (proteína que transporta el hierro en sangre) y de la ferritina (una de las principales formas de almacenamiento del hierro).
- Participante en la formación del colágeno y mucopolisacáridos, es necesaria junto con el O_2 y el Fe^{+2} para formar hidroxiprolina e hidroxilisina (componentes del colágeno). El colágeno es una sustancia de la que depende la integridad de todos los tejidos fibrosos (piel, tejido conjuntivo, dentina, matriz ósea, cartílago y tendones).
- Intermediaria en la formación de ciertos neurotransmisores como la serotonina, en la conversión de dopamina a noradrenalina, y en otras reacciones de hidroxilación que incluyen a los aminoácidos aromáticos y corticoides.

2. Vitamina B_1 (Tiamina, Aneurina o Antiberibérica)

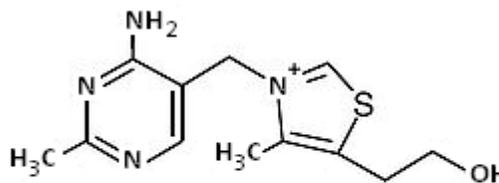
La tiamina o vitamina B_1 , es una sustancia cristalina e incolora, actúa como catalizador en el metabolismo de los carbohidratos, permitiendo metabolizar el ácido pirúvico y haciendo que los hidratos de carbono liberen su energía (figura 90).

Las funciones bioquímicas de la tiamina exigen su conversión en pirofosfato de tiamina (TPP), que sirve de coenzima en varias reacciones metabólicas.

La absorción de la tiamina tiene lugar en la parte superior del intestino. La deficiencia de esta causa el beriberi, enfermedad que afecta el sistema nervioso y corazón. La tiamina también participa en la síntesis de sustancias que regulan el sistema nervioso. Sus principales fuentes son: vísceras (hígado, corazón y riñones), levadura de cerveza, vegetales de hoja verde, germen de trigo, legumbres, cereales, carne y frutas



Ácido ascórbico
Vitamina C



Tiamina
Vitamina B₁

Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 90. Estructuras de las vitaminas hidrosolubles, C y B₁

3. Vitamina B₂ (Riboflavina)

La riboflavina (figura 91), actúa como parte de un grupo de enzimas llamadas flavoproteínas, que intervienen en el metabolismo de carbohidratos, grasas y proteínas. Las formas con actividad metabólica son las riboflavina-5'-fosfato, llamadas también mono nucleótido de riboflavina (FMN) y di nucleótido de adenina y flavina (FAD).

La riboflavina es indispensable para el crecimiento normal y la conservación de los tejidos. La insuficiencia de riboflavina puede complicarse si hay carencia de otras vitaminas del complejo B, Sus síntomas son lesiones en la piel, en particular cerca de los labios y la nariz, y sensibilidad a la luz.

Las mejores fuentes de riboflavina son el hígado, la leche, la carne, verduras de color verde oscuro, cereales enteros y enriquecidos, pasta y pan.

4. Vitamina B₃ (Vitamina PP o nicotinamida)

La vitamina B₃, se deriva de una amida del ácido nicotínico o niacina (figura 91). Funciona como coenzima para liberar la energía de los nutrientes. A

semejanza de la tiamina y riboflavina, la niacina también hace las veces de coenzima en el metabolismo de carbohidratos, grasas y proteínas.

En su forma amida, constituye las coenzimas NAD (dinucleótido de nicotinamida y adenina) y NADP (fosfato de dinucleótido de nicotinamida y adenina).

Es un vasodilatador que mejora la circulación sanguínea, participando en el mantenimiento fisiológico de la piel, la lengua y el sistema digestivo. Es poco frecuente encontrar estados carenciales, ya que el organismo (seres humanos) es capaz de producir cierta cantidad de niacina a partir del aminoácido, triptófano.

Entre las fuentes más importantes tenemos: harina Integral de trigo, pan de trigo integral, levadura de cerveza, salvado de trigo, hígado de ternera, germen de trigo, arroz integral y almendras.

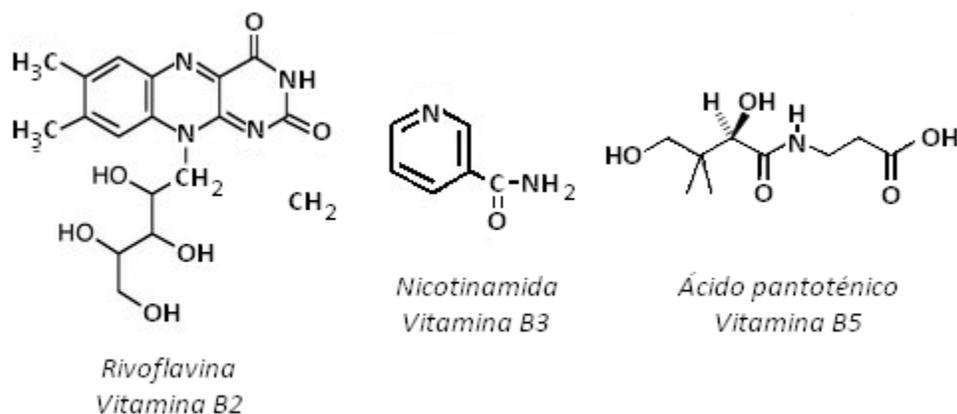
5. *Vitamina B₅ (Acido pantoténico o vitamina W)*

Interviene en el metabolismo celular como coenzima en la liberación de energía a partir de las grasas, proteínas y carbohidratos. Se encuentra en una gran cantidad y variedad de alimentos de allí su nombre *pantothen* del griego *en todas partes* (figura 91).

Forma parte de la Coenzima A, su carencia provoca falta de atención, apatía, alergias, caída del pelo y canicie. Sus principales fuentes son: levadura de cerveza, vegetales verdes, yema de huevo, cereales, vísceras, maní, carnes y frutas.

6. *Vitamina B₆ (piridoxina)*

La vitamina B₆ es un conjunto de tres compuestos químicos semejantes: piridoxina (PN), piridoxal (PL) y piridoxamina (PM). Los compuestos difieren en el átomo de carbono en la posición cuatro del núcleo piridina: un alcohol primario (piridoxina), el aldehído correspondiente (piridoxina) y un grupo aminoetil (piridoxamina), figura 92.

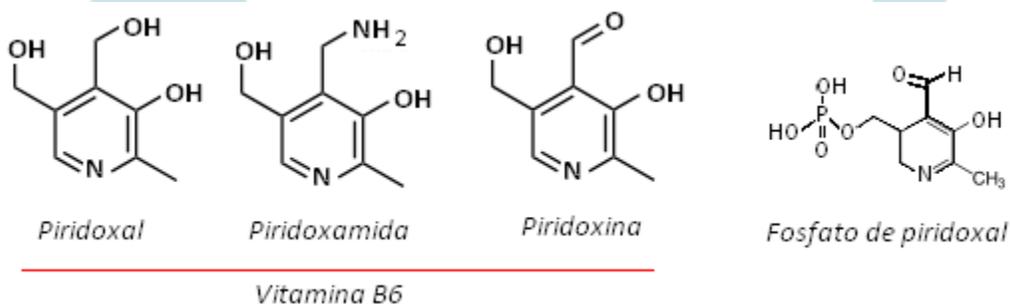


Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 91. Estructuras de las vitaminas hidrosolubles, B2, B3 y B5

Los mamíferos pueden utilizar con facilidad cada uno de esos compuestos después de convertirlos en el hígado a piridoxal-5'-fosfato (figura 92), la forma activa de la vitamina, este compuesto interviene como factor en numerosas reacciones bioquímicas, relacionadas con el metabolismo de aminoácidos.

También, actúa en el metabolismo de grasas y en la formación de glóbulos rojos. Es básica para la formación de niacina (vitamina B₃), ayuda a absorber la vitamina B₁₂, y a producir el ácido clorhídrico del estómago.



Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 92. Estructuras del complejo hidrosoluble vitamina B6

7. Vitamina B₇ (Biotina o vitamina H)

Se han encontrado tres formas de biotina, además de la biotina libre, en sustancias naturales, estos derivados son: biocitina (ε-biotinil-L-lisina), y los sulfóxidos D y L de la biotina.

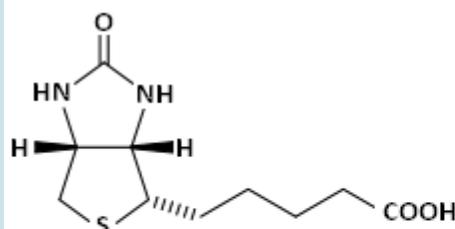
La biotina (figura 93), es un co-factor para la carboxilación enzimática (transferencia de grupos carboxilo) de cuatro sustratos: piruvato, acetil-CoA (CoA), propionil-CoA y β -metilcrotonil-CoA. Tiene importancia en el metabolismo de carbohidratos y lípidos.

La carencia de biotina da origen a: fatiga, anorexia, depresión, malestar general, dolor muscular, náuseas, anemia, hipercolesterolemia y arritmia.

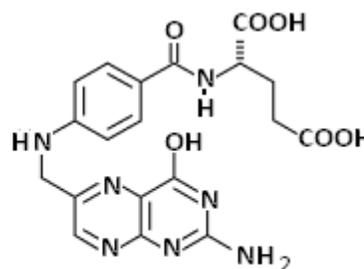
8. Vitamina B₉ (ácido fólico)

También llamada folacina (figura 93) es una coenzima necesaria para la formación de proteínas estructurales y hemoglobina; su insuficiencia en los seres humanos es muy rara. Participa también como intermediario en la síntesis de DNA y RNA.

Se pierde en los alimentos conservados a temperatura ambiente y durante la cocción. A diferencia de otras vitaminas hidrosolubles, el ácido fólico se almacena en el hígado y no es necesario ingerirlo diariamente. Sus principales fuentes son: vegetales verdes, yema de huevo, champiñones, legumbres, naranjas, cereales, hígado y nueces.



Biotina
Vitamina B7



Ácido Fólico
Vitamina B9

Compilación: Rodríguez Pérez, 2009

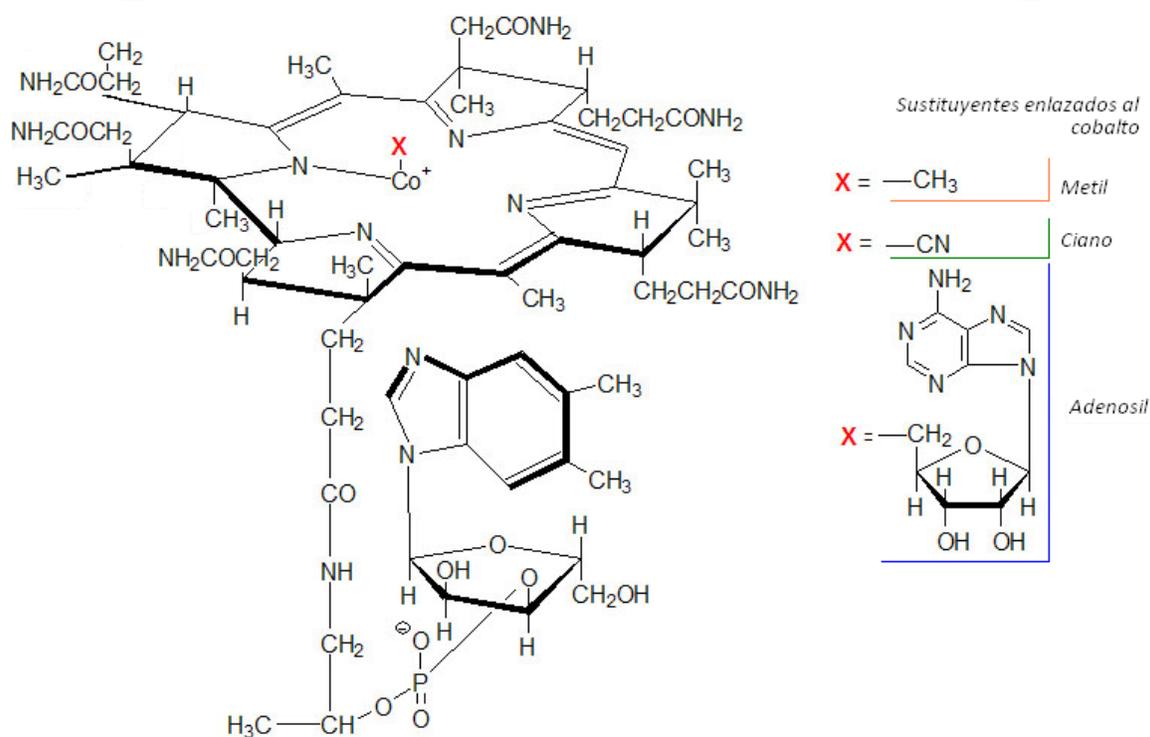
Figura 93. Estructuras de las vitaminas hidrosolubles B7 y B9

9. Vitamina B₁₂ (cobalamina o cianocobalamina)

Es necesaria en cantidades ínfimas para la formación de nucleoproteínas, proteínas, glóbulos rojos, síntesis de ADN y para el funcionamiento del sistema nervioso.

La Vitamina B₁₂ (figura 94), es un compuesto nitrogenado sumamente complejo, integrado por dos fracciones principales: un núcleo corrínico (que incluye cobalto) con un nucleótido adherido. Sus formas activas son cianocobalamina (vitamina B₁₂), hidroxicobalamina (vitamina B_{12a}), acuacobalamina (vitamina B_{12b}) y nitrocobalamina (vitamina B_{12c}).

El organismo humano tiene una reserva muy importante de vitamina B₁₂ o cobalamina, la cual está almacenada en el hígado y en riñón. Las fuentes principales de esta vitamina se encuentran en alimentos de origen animal.



Adaptado y recuperado de: <http://themedicalbiochemistrypage.org/images/vitamin-b12.jpg>
 (Junio, 2009)

Figura 94. Estructura de la vitamina hidrosoluble B₁₂

10. Vitamina A (retinol o antixerofálmica)

Fue la primera de las vitaminas liposolubles que se conoció. Es un alcohol poliénico isoprenoide, (figura 95). La vitamina A puede encontrarse en varias formas isómeras que dependen de la configuración de los enlaces dobles en la cadena lateral. El retinol es la variedad más común y realiza la

actividad biológica más intensa. En el cuerpo se convierte en 11-cis-retinal, que es la forma funcional de la vitamina A en la visión.

Es una sustancia antioxidante, ya que elimina radicales libres por lo cual protege al material genético de su acción mutágena. La función principal de la vitamina A es intervenir en la formación y mantenimiento de la piel, membranas mucosas, dientes y huesos, participar en la elaboración de enzimas en el hígado y de hormonas sexuales y suprarrenales.

El exceso de esta vitamina produce interferencia en el crecimiento, alteraciones óseas, detenimiento de la menstruación y además, puede perjudicar los glóbulos rojos de la sangre. Al ser una vitamina liposoluble, su absorción está íntimamente relacionada con el metabolismo de los lípidos.

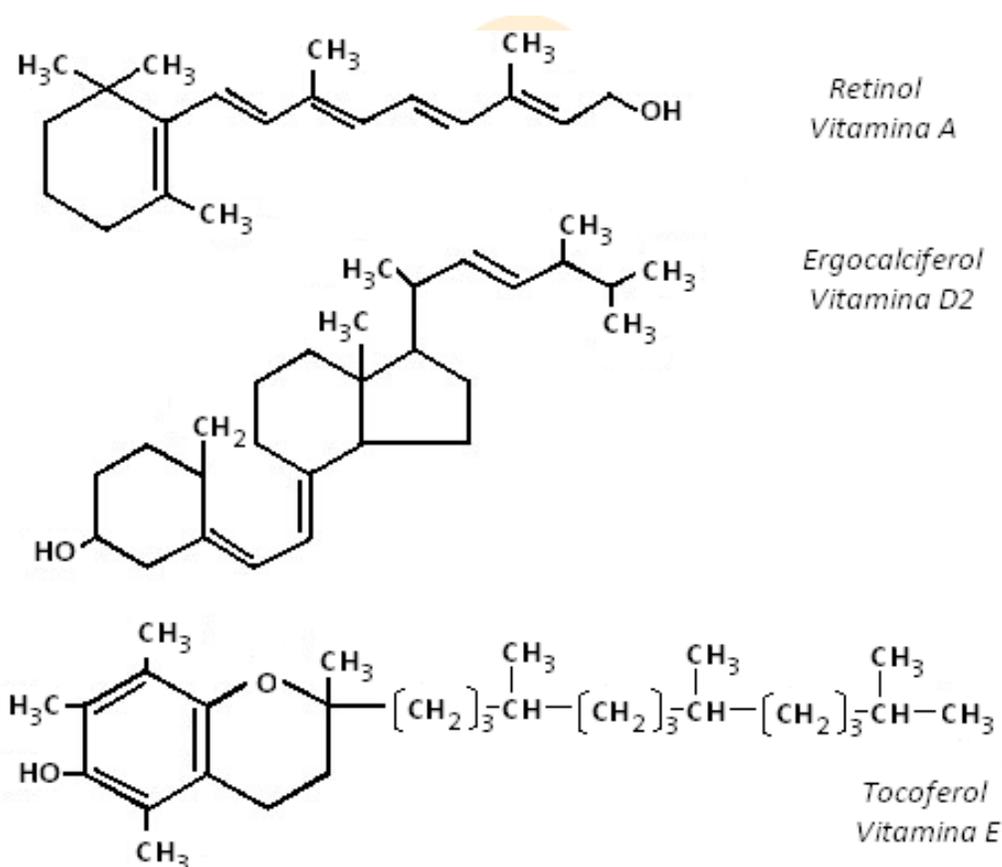
El cuerpo obtiene la vitamina A de dos formas: fabricándola a partir del caroteno, (precursor vitamínico encontrado en vegetales como zanahoria, col, calabaza y espinacas), o absorbiéndola de organismos que se alimentan de vegetales. Por ser la vitamina A componente de los pigmentos visuales, los encargados de una adecuada visión, una deficiencia importante de esta sustancia puede ocasionar desde ceguera nocturna hasta la pérdida de la visión.

11. Vitamina D (calciferol)

Esta vitamina es necesaria para la formación y protección de huesos y dientes. Se obtiene a través de provitaminas de origen animal que se activan en la piel por la acción de los rayos ultravioleta provenientes del sol.

La vitamina D (figura 95), es fundamental para la absorción del calcio y del fósforo, para esto actúa junto con la hormona paratiroidea y la calcitonina. Los dos compuestos fundamentales dotados de actividad de vitamina D son el colecalciferol (vitamina D₃) y ergocalciferol (vitamina D₂).

Para cubrir los requerimientos de Vitamina D es necesaria la conjunción de dos factores: la exposición al sol durante 15 minutos diariamente para permitir que sus precursores se transformen en la vitamina activa, y el consumo de estos en la dieta diaria, estos se encuentran en vegetales y diversos productos de origen animal como en la leche, sardinas, hígado, huevo y quesos.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

Figura 95. Estructuras de la vitaminas liposolubles A, D2 y E

12. Vitamina E (Tocoferol)

Esta vitamina participa en la formación de glóbulos rojos, músculos, células sexuales masculinas y otros tejidos. En la actualidad, se conocen ocho tocoferoles con actividad de vitamina E. Se considera que el alfa (α) tocoferol (5,7,8-trimetil tocol) es el tocoferol de mayor importancia. Este constituye alrededor del 90% de los tocoferoles en tejidos de animales y muestra la mayor actividad biológica.

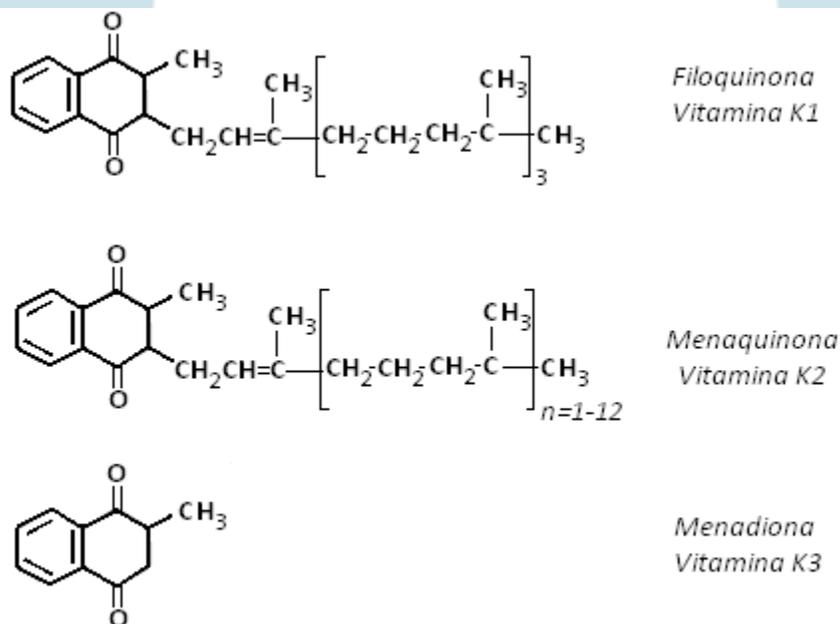
Una de las características químicas de la vitamina E, es que es un agente de oxido reducción, que bajo algunas circunstancias actúa como antioxidante. Los tocoferoles se deterioran con lentitud cuando quedan expuestos a aire o luz ultravioleta. Sus principales fuentes son: aceites vegetales, germen de trigo, chocolates, legumbre, verduras, leche, girasol, frutas, maíz, soya e hígado.

13. Vitamina K (filoquinona)

Es un diterpeno ($C_{20}H_{32}$) con cuatro formas moleculares: K_1 , K_2 , K_3 , K_4 (ésta última se obtuvo sintéticamente). La vitamina K (figura 96), participa en diferentes reacciones en el metabolismo, como coenzima. También forma parte de la protombina que es una de las proteínas que participan en la coagulación de la sangre.

La deficiencia de vitamina K en una persona normal es muy rara, solo puede ocurrir por una mala absorción de grasas. Dosis altas de vitamina K sintética pueden producir lesión cerebral en los niños y anemia en algunos adultos.

La vitamina K_1 se obtiene a partir de vegetales de hoja verde (espinacas, coles, lechuga, tomate). La K_2 se obtiene de derivados de pescados y la K_3 de la producción de la flora bacteriana intestinal.



Elaboración: Rodríguez Pérez, 2009

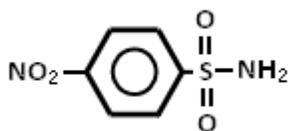
Figura 96. Estructuras de la vitaminas liposolubles K

Ejercicios (Unidad 3 – capítulo 9)

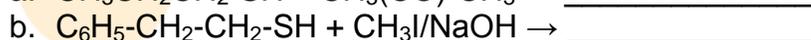
1. Indique el nombre de las siguientes moléculas:
 - a. $C_6H_5-SO_2-OH$



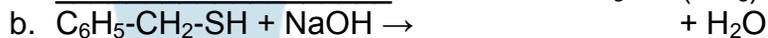
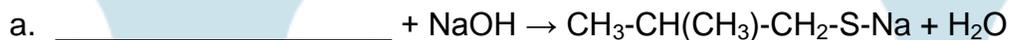
c.



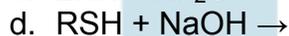
2. Complete la reacción:



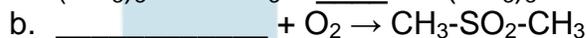
3. Complete la reacción:



4. Elija las reacciones correspondientes para preparar un sulfuro:



5. Complete las reacciones:



6. Relacione los términos

- | | | |
|---------------------------------------|-----|---------------------------------------|
| a. Reducción a tioles | () | 1. $R-SH + I_2 \rightarrow$ |
| b. Alquilación de sulfuros | () | 2. $R_2S + RX \rightarrow$ |
| c. Oxidación de tioles a bisulfuros | () | 3. $R-SO-R + O_2 \rightarrow$ |
| d. Oxidación de sulfóxidos a sulfonas | () | 4. $RS-SR + Zn + H_2SO_4 \rightarrow$ |

7. Seleccione las características que considere distinguen a un alcaloide

- Inactividad óptica
- Carácter ácido

- c. Solubilidad en agua
- d. Presencia de heterociclos
- e. Dificultad para formar sales
- f. Solubilidad en solventes orgánicos
- g. Carácter básico
- h. Acción sobre el SNC
- i. Presencia de carbociclos

8. Relacione

- | | | |
|-----------------------------------|-----|---------------|
| a. Alcaloide opiáceo | () | 1. Codeína |
| b. Alcaloide simple | () | 2. Estricnina |
| c. Alcaloide con anillo indol | () | 3. Nicotina |
| d. Alcaloide con anillo quinólico | () | 4. Quitina |
| e. Alcaloide con anillo tropano | () | 5. Cocaína |

9. Describa las características de las vitaminas hidrosolubles y liposolubles

10. Relacione

- | | | |
|-----------------------------|-----|-----------------------|
| a. Vitamina B ₁ | () | 1. Calciferol |
| b. Vitamina D | () | 2. Antixeroftálmica |
| c. Vitamina B ₁₂ | () | 3. Antiescorbútica |
| d. Vitamina B ₂ | () | 4. Cobalamina |
| e. Vitamina B ₇ | () | 5. Antiberibérica |
| f. Vitamina C | () | 6. Ácido fólico |
| g. Vitamina A | () | 7. Riboflavina |
| h. Vitamina B ₃ | () | 8. Biotina |
| i. Vitamina B ₉ | () | 9. Nicotinamida |
| j. Vitamina B ₅ | () | 10. Piridoxina |
| k. Vitamina B ₆ | () | 11. Ácido pantoténico |

ACTIVIDADES DE AUTOEVALUACIÓN DE LA UNIDAD 3

1. Identifique los productos de reacción:

- a. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HCl}$
- c. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$
- d. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{HNO}_3$ Catalizador H_2SO_4



2. Establezca los productos formados cuando la butanamida (butiramida) reacciona con:

- H_2O/HCl
- $NaOH$
- HNO_2
- $LiAlH_4$

3. Complete la tabla

Reacción	Coloración	Grupo identificado
Biuret	Violeta	a.
Millón	Rojo	b.
Xantoproteica	Amarillo	c.
Hopkins-Cole	Violeta	d.
Sakaguchi	Rojo	e.

4. De las 17 aminas isómeras posibles de fórmula condensada $C_5H_{13}N$, ¿Cuántas son primarias, secundarias y terciarias?

5. Indique los péptidos que presentaran en su estructura puentes bisulfuro:

- (Metionina encefalina) Tir-Gly-Gly-Phe-Met
- Asp-Glu-Ala-Met-Ser-Cys-Tys
- (Vasopresina) Cys-Tir-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly-NH₂
- (Bogusquina) Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Phe-Arg

6. Identifique las estructuras de los Zwitteriones de los siguientes aminoácidos:

- Ala
- Asn
- Cys
- Gln
- Gly

7. De todas las estructuras posibles de un tripéptido que tenga Ala, Gly y Fen.

8. ¿Qué anillos heterocíclicos están presentes en las fórmulas moleculares de las siguientes sustancias?

- a. Ácido úrico
- b. Ácidos nucleicos
- c. Triptófano
- d. Clorofila
- e. Porfirinas

9. Relacione el reactivo correspondiente con la prueba en la que se utiliza.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| a. Reacción de Mc Carthy – Sullivan | 1. $\text{HgNO}_3/\text{Hg}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ () |
| b. Reacción de Sakahuchi | 2. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ () |
| c. Reacción de Millon | 3. Ácido glioxílico/ H_2SO_4 () |
| d. Reacción de Hopkins-Cole | 4. Alfa-naftol () |
| e. Reacción xantoproteica | 5. $\text{HNO}_3/\text{Calor} \rightarrow \text{NaOH}$ () |

10. Organice los términos

- | | | |
|-----------------------------|-----|-------------------|
| a. β -D-desoxirribosa | () | 1. Purina |
| b. Citosina | () | 2. Ácido nucleico |
| c. ADN | () | 3. Nucleótido |
| d. Guanosina | () | 4. Pirimidina |
| e. Desoxiadenosina | () | 5. Nucleósido |
| f. Guanosin-5'-monofosfato | () | 6. Monosacarido |
| g. ARN | () | |
| h. Adenina | () | |
| i. β -D-ribosa | () | |

FUENTES DOCUMENTALES DE LA UNIDAD 3

Allenger, N., Cava, M., De Jongh, R., Johnson, C., Lebel, N., & Stevens, C. (1991). *Química Orgánica 2ed.* Barcelona: Reverte.

Brewster, R. (1954). *Química orgánica.* Buenos Aires: Medico quirúrgica.

Curtis, H., & Barnes, S. (2000). *Biología.* Buenos Aires, Argentina.

De la Torre Jaramillo, G., & Moreno Vesga, P. (1995). *Química Orgánica, modulo*. Bogotá: UNISUR.

Fessender, R., & Fessender, J. (1983). *Química Orgánica*. México: Iberoamericana.

Foye, W. (1984). *Principios de química farmacéutica*. Barcelona: Reverte.

Guerrero, H. (2005). *Modulo de Química Orgánica*. Bogotá: UNAD.

Lehinger, A. (1983). *Bioquímica, las bases moleculares de la estructura y la función celular*. Barcelona: Omega.

McMurry, J. (2000). *Química Orgánica 5ed*. México: Thomson Internacional.

Noller, C. (1968). *Química Orgánica*. Interamericana: México.

Weiniger, & Stermitz. (1988). *Química Orgánica*. Barcelona: Reverte.

Whitten, K., Galey, K., & Raymond, D. (1992). *Química General*. México: McGraw Hill.

Wildraham, A., & Matta, M. (1989). *Introducción a la química orgánica y biológica*. México: Addison Wesley Iberoamericana.

DIRECCIONES WEB DE INTERÉS

Funciones nitrogenadas (2009, Junio). Disponible en:
http://www.uam.es/departamentos/ciencias/gorg/docencia_red/go/l8/otras0.html

Ejercicios sobre compuestos orgánicos con azufre (2009, Junio). Disponible en:
<http://www.uhu.es/quimiorg/hpotatoes/azufre2.htm>

Sobre estructura de ácidos nucleicos (2009, Junio). Disponible en:
http://www.fisicanet.com.ar/quimica/bioquimica/ap07_adn.php

Aminoácidos y proteínas (2009, Junio). Disponible en:
<http://www.scientificpsychic.com/fitness/aminoacidos.html>

Sobre heterociclos (2009, Junio). Disponible en:
<http://dta.utralca.cl/quimica/profesor/astudillo/Capitulos/capitulo27.htm>



INFORMACIÓN DE RETORNO DE EJERCICIOS Y AUTOEVALUACIONES

RESPUESTAS A EJERCICIOS (UNIDAD I - CAPITULO 1)

- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - Los enlaces C-H son covalentes
Los enlaces C-C son covalentes
 - El número de enlaces sigma es 11
 - El número de enlaces pi es 1
 - Los carbonos que se enlazan con enlaces dobles tienen hibridación sp^2 , ^1C y ^2C . Los demás carbonos tienen hibridación sp^3 .
- $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - Los enlaces C-H son covalentes
Los enlaces C-C son covalentes
 - El número de enlaces sigma es 13
 - El número de enlaces pi es 3
 - Los carbonos que se enlazan con enlaces triples tienen hibridación sp , ^1C y ^2C , los carbonos cuatro y cinco (que tienen el doble enlace) están en hibridación sp^2 , los carbonos tres y seis están en hibridación sp^3 .
- (c) El orbital que interviene en todas las posibles hibridaciones del átomo de carbono es el 2s
- (b) La clase de hibridación que presenta el elemento boro es sp^2 .
- (c)

RESPUESTAS EJERCICIOS (UNIDAD I - CAPITULO 2)

- Relacione las siguientes fórmulas generales con el tipo de sustancia que representan:
a(1), b(3), c(5), d(6), e(7)
- Relacione los términos:
a(2), b(5), c(4), d(6), e(1), f(3)
- Identifique el tipo de reacción (adición, sustitución, eliminación)

- a. Sustitución
- b. Adición
- c. Sustitución
- d. Eliminación

4. ¿Cuáles de las parejas son isómeros?

- a. Si
- b. No
- c. No
- d. No

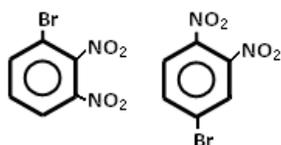
5. ¿Cuáles de los siguientes compuestos presentan isomería geométrica?

- a. No
- b. No
- c. Si
- d. Si

RESPUESTAS EJERCICIOS (UNIDAD I - CAPITULO 3)

1. (d) sp^3 (híbridos)
2. (d) sp^3 (híbridos)
3. (a) $C_{31}H_{64} - C_{29}H_{60}$
4. (c) 4-etil-2,2,3-trimetilhexano
5. (b) 3,2,1,4,5
6. (a) 4-metil-6-propil-1,7-octadieno
 (b) cis-2-penteno
7. *Común*: Diterbutil acetileno
IUPAC: 2,2,5,5-tetrametil-3-hexino
8. (a) Seis carbonos primarios y dos cuaternarios
 (b) Tres carbonos primarios y un terciario
 (c) Cinco carbonos primarios, un secundario, un terciario y un cuaternario
 (d) Seis carbonos primarios, un secundario, dos terciarios y un cuaternario
9. (a) y (d)

10.



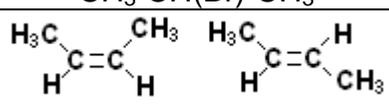
- 11.
- (a) Error: mal numerado el anillo aromático
Nombre correcto: 2-cloro-1metil-benceno ó 2-cloro-tolueno
 - (b) Error: mal numerada la cadena principal
Nombre correcto: trans-2,3-dibromo-2-penteno
 - (c) Error: mal seleccionada la cadena fundamental
Nombre correcto: 3-etil-2-yodohexano
 - (d) Error: mal numerado el anillo aromático
Nombre correcto: 1,2,4-tribromobenceno
 - (e) Error: mal numerado el anillo
Nombre correcto: 3-yodociclopentano

12. $c < a < d < b$

RESPUESTAS - AUTOEVALUACIÓN (UNIDAD I)

- 1.
- a. Nitrilo
 - b. R-CONH₂
 - c. Ester
 - d. R-CO-NH-R'
 - e. Éter
 - f. Ar-OH
 - g. Alquino
 - h. R-CO-R'
 - i. Ácido carboxílico
 - j. R-SH

2.

Formula	Isómero	Clase de isomería
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃	De cadena
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ -O-CH ₃	Funcional
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	CH ₃ -CH(Br)-CH ₃	De posición
CH ₃ CH=CHCH ₃	 CH=CH-CH ₂ CH ₃	Geométrica y de posición

3. (d)

$$C = (82,75g) / (12g/at-g) = 6,89 \text{ at-g}$$

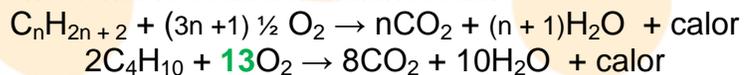
$$H = (17,25g) / (1g/at-g) = 17,25 \text{ at-g}$$

$$C = 6,89 \text{ at-g} / 6,89 \text{ at-g} = 1 \times 2 = 2$$

$$H = 17,25 \text{ at-g} / 6,89 \text{ at-g} = 2,50 \times 2 = 5$$

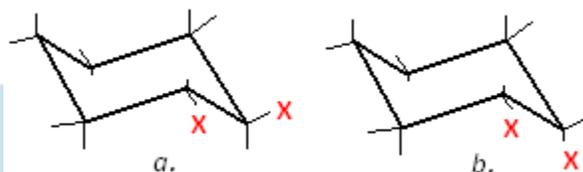
$$C_2H_5$$

4. (c) 13, teniendo en cuenta la ecuación balanceada:



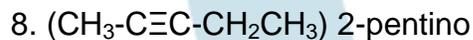
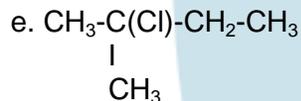
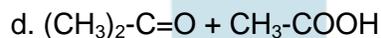
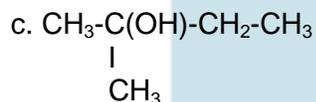
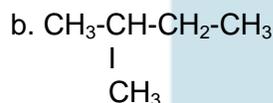
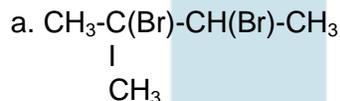
5. (c) Una mezcla de todos los derivados halogenados del propano

6.



Es más estable el derivado (a), ya que los sustituyentes se encuentran más alejados que en el caso (b), esto representa una menor repulsión entre ambos.

7. Estructuras

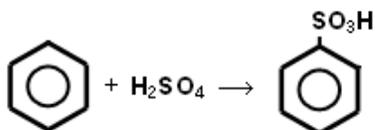


9. Productos de reacción del 3-metil-1-butino con reactivos seleccionados:

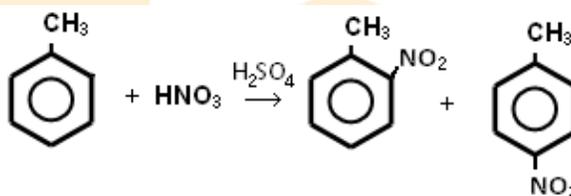
- $CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$
- $(Br)CH=C(Br)-CH(CH_3)-CH_3$
- $Ag-C \equiv C-CH(CH_3)CH_3$
- $CH_3-C(Cl)=CH(CH_3)-CH_3$

10. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ (1,4-hexadieno)

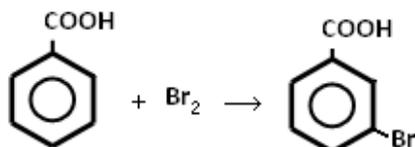
11. a.



b.



c.



12. Orientadores

- Orientador orto, para
- Orientador meta
- Orientador orto, para
- Orientador orto, para

13. Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones

- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CN} + \text{NaBr}$
- $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_3 + \text{NaI}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-I} + \text{Na-C}\equiv\text{C-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3 + \text{NaI}$

14. Los reactivos de Grignard se hidrolizan fácilmente en presencia de agua o ácidos para producir hidrocarburos, por lo cual se degenerarían rápidamente de no estar en condiciones anhidras.

15.



RESPUESTAS EJERCICIOS (UNIDAD 2 - CAPITULO 4)

1. Relaciones

- Alcano R-H
- Areno Ar-X
- Haluro de alquilo aromático R-X
- Alcohol R-OH
- Alcohol primario R-CH₂-OH

- f. Alcohol secundario $R_2\text{-CH-OH}$
- g. Alcohol terciario $R_3\text{-C-OH}$
- h. Fenol Ar-OH
- i. Éter simétrico alifático R-O-R
- j. Éter mixto alifático R-O-R'
- k. Éter aromático Ar-O-R ó Ar-O-Ar

2. Isómeros de posición y cadena para un alcohol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$)

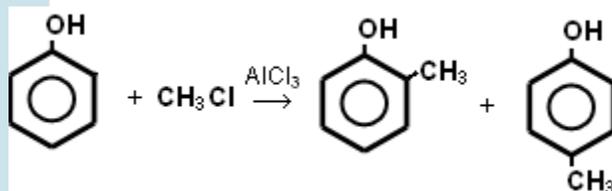
- 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$
- 2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$
- 3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{CH}_3$
- 4. $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$
- 5. $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$
- 6. $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_3$

- 7. $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH} \end{array}$
- 8. $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH} \end{array}$

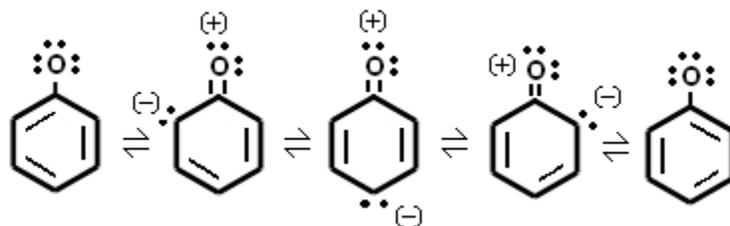
3. Nombre los siguientes compuestos de acuerdo al sistema IUPAC:

- a. 4-metil-pentanol
- b. 2,2-dimetil-propanol
- c. Etenol
- d. Dodecanol
- e. 2-metil-ciclohexanol

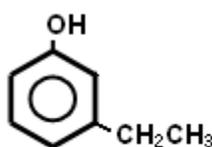
4. Se forma una mezcla de productos 1,2 y 1,4 debido a que el grupo hidroxilo es un orientador orto y para. Los productos son el o-cresol y el p-cresol



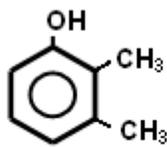
5. Observar figura 43



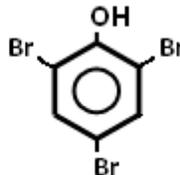
6. Estructuras:



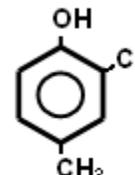
a.



b.



c.



d.

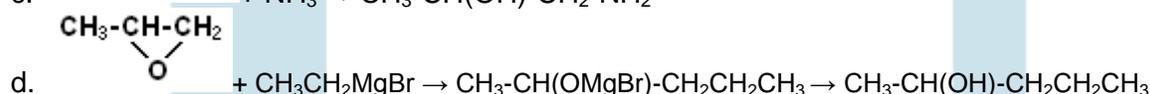
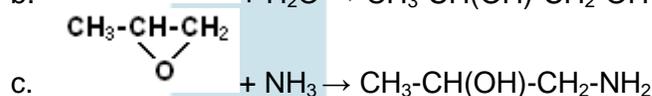
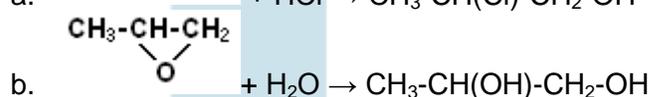
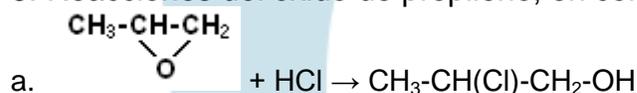
7. Éteres de cadena normal (C₇H₁₆O)

CH₃-O-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ Metil-n-hexil-éter, 1-metoxihexano

CH₃CH₂-O-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ Etil-n-pentil-éter, 1-etoxipentano

CH₃CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂CH₃ n-propil-n-butil-éter, 1-propóxibutano

8. Reacciones del oxido de propileno, en condiciones particulares



9. Errores y nomenclatura

- Error:* Mal numerada la cadena base
Nombre: 3-metil-2-pentanol
- Error:* Mal numerada la cadena base
Nombre: 3-metil-2-pentanol
- Error:* Mal numerado el anillo aromático
Nombre: 3-clorofenol, 3-clorohidroxibenceno, m-clorofenol
- Error:* Mal seleccionada la cadena base
Nombre: 2-etil-1-pentanol
- Error:* Mal numerada la cadena base
Nombre: 1,2-butanodiol

10. b<a<d<c<e

Los alcanos tienen menor punto de ebullición que los alcoholes, entre más ramificaciones, menor punto de ebullición.

RESPUESTAS EJERCICIOS (UNIDAD 2 - CAPITULO 5)

1. Clasificación de los compuestos dados:
 - a. Cetona simétrica aromática
 - b. Aldehído alifático
 - c. Cetona asimétrica alifática
 - d. Aldehído aromático
 - e. Cetona asimétrica aromática
2. Nombres de acuerdo con el sistema IUPAC:
 - a. 2-metilpropanal
 - b. 3-pentanal
 - c. 2,4-dimetilpentanona
 - d. 4-fenil-2-butenal
 - e. 3-etilciclohexanona
3. Solubilidad en agua:
 - a. *Propano – propanal*. Es más soluble el aldehído (propanal), pues la molécula es polar y puede formar puentes de hidrogeno con el agua
 - b. *Heptanal – Etanal*. Es más soluble el etanal, ya que su cadena carbonada es más corta que la del heptanal.
 - c. *Etanol – propanona*. Se puede esperar un comportamiento similar, ambas sustancias son de pesos moleculares cercanos, además las dos pueden formar puentes de hidrogeno.
4. Aplicando pruebas cualitativas, como las descritas en el apartado de propiedades químicas se pueden identificar.
 - a. El acetaldehído da positivas las pruebas de Schiff, Tollens y Fehling. La acetona no.
 - b. El etanal da prueba positiva con el yodoformo. El metanal, no.
 - c. La 2-pentanona da positiva la prueba del yodoformo, la 3-pentanona no reacciona.
5. Complete la ecuación química
 - a. $\text{CH}_3\text{-CHO}$
 - b. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{CH}_3$
 - c. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$
6. Para cada pareja de compuestos, indique cuál tiene mayor punto de ebullición:
 - a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - b. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
 - c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - d. H-CHO

7. Relaciones

- a. 4)
- b. 5), 6)
- c. 1), 2)
- d. 3)
- e. 1), 2)

8. Conceptos

- a. Glucogénesis: síntesis de glicógeno a partir de glucosa, en los animales ocurre en el hígado
- b. Glucogenólisis: degradación del glicógeno. La glucosa es el principal producto de la glucogenólisis en el hígado, mientras que el piruvato y el lactato lo son en los músculos.
- c. Glicólisis: oxidación de la glucosa o del glicógeno en piruvato y lactato, mediante un proceso anaerobio (en ausencia de aire).

9. Azúcares reductores (a) y (c)

10. Monosacáridos obtenidos por hidrólisis en medio ácido:

- a. D-glucosa
- b. D-glucosa y D-fructosa
- c. D-galactosa, D-glucosa y D-fructosa
- d. D-glucosa

EJERCICIOS (UNIDAD 2 - CAPITULO 6)1. $C_5H_{10}O_2$, los isómeros posibles son:

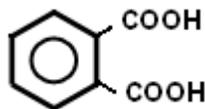
- a. $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$
- b. $CH_3-CH(CH_3)-CH_2COOH$
- c. $CH_3CH_2-CH(CH_3)-COOH$
- d. $(CH_3)_3C-COOH$

2. Se requieren 6 moles de ácido palmítico para esterificar 1 mol de glicerol. Si se observa la estequiometría de la reacción se aprecia que la reacción es 1 a 3, por cada mol de glicerol se necesitan 3 moles de ácido.

3. Relaciones

- a. $H-COOH$ (5)
- b. $HOOC-CH_2-COOH$ (4)
- c. $CH_3-CH(OH)-COOH$ (6)
- d. $CH_3-(CO)-CH_2COOH$ (2)

e. (7)



f. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ (3)

g. $\text{CH}_2(\text{Cl})-\text{COOH}$ (1)

4. Orden de acidez (de menor a mayor)
 $a < e < b < c < d$

5. Equivalente de neutralización= 60g
 Índice de acidez= 933,33mg

$$\text{Eq NaOH consumidos} = 0,025\text{L} \times 0,1\text{eq} / 1\text{L} = 0,0025\text{eq}$$

0,0025eq de base neutralizan 0,15g de ácido
 1eq de base neutraliza xg de ácido

$$x = (0,15\text{g} \times 1\text{eq}) / (0,0025\text{eq})$$

$$x = 60\text{g}$$

Equivalente de neutralización del ácido 60g

60g de ácido son neutralizados por 1 mol de KOH

60g de ácido son neutralizados por 56000mg de KOH (1mol de KOH = 56g/mol)

1g de ácido es neutralizado por x mg de KOH

$$x = (56000\text{mg} \times 1\text{g}) / 60\text{g} = 933,33\text{mg KOH}$$

El índice de acidez es= 933,33mg/mol KOH

6. Productos de reacción del anhídrido acético:

- CH_3-COOH
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-(\text{CO})-\text{NH}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CO})-\text{CH}_3$

7. Productos de reacción del etanoato de metilo:

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{CH}_3-\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

8. Peso molecular = 769,11g/mol

Ecuaciones

$$\text{Índice de yodo} = (\text{gramos de yodo} \times 100) / (\text{peso molecular del aceite})$$

$$\text{Peso molecular} = (\text{gramos de yodo} \times 100) / (\text{índice de yodo})$$

$$2 \text{ moles de } I_2 = 2 \text{ moles } I_2 \times 253,808\text{g/mol} = 507,616\text{g}$$

Reemplazando,

$$\text{Peso molecular} = (507,616\text{g} \times 100) / (66) = 769,11\text{g/mol}$$

9. La diferencia estructural existente entre las lecitinas y los esfingofosfolípidos es, que en los primeros la estructura base es el glicerol, los segundos se caracterizan por la presencia de esfingosina.

10. El producto de reacción es:
 (CH₃CH₂COOCl) Cloruro de propanoilo

RESPUESTAS - AUTOEVALUACIÓN (UNIDAD 2)

1. Las parejas que se forman son:

(a-1), (b-4), (c-7), (d-2), (e-15), (f-16), (g-10), (h-5), (i-11), (j-12), (k-17), (l-13), (m-3), (n-8), (o-14), (p-6), (q-9)

2. Alcoholes y aldehídos

- | | |
|--|---|
| a. CH ₃ -OH | H-CHO |
| b. C ₆ H ₅ -CH ₂ -OH | C ₆ H ₅ -CHO |
| c. HO-CH ₂ -CH ₂ -OH | OHC-CH ₂ -CHO |
| d. CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -OH | CH ₃ -CH(CH ₃)-CHO |

3. Productos de reacción del ácido etanoico:

- CH₃CH₂-OH
- CH₂(Cl)-OH
- CH₃COO-Na
- CH₃COO-Na + CO₂
- CH₃-(CO)-Cl
- CH₃-(CO)-O-(CO)-CH₃
- CH₃COO-CH₃

4. Nombre común e IUPAC, ácidos carboxílicos sustituidos:

- Nombre común: Ácido glutárico
IUPAC: Ácido pentanodiico
- Nombre común: Ácido β-hidroxibutirico
IUPAC: Ácido 3-hidroxibutanoico
- Nombre común: Ácido γ-cetoaléxico

IUPAC: Ácido 4-cetopentanoico

d. Nombre común: Ácido α -clorocaprílico

IUPAC: Ácido 2-clorooctanoico

e. Nombre común: Ácido trans-crotónico

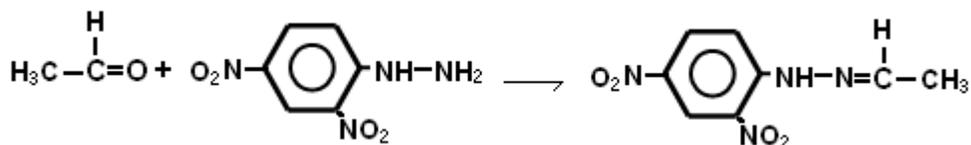
IUPAC: Ácido trans-3-butenoico

5. Los compuestos que se utilizarían para sintetizar los ácidos dados mediante la prueba del yodoformo, serían:

- $\text{CH}_3\text{-CHO}$
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$

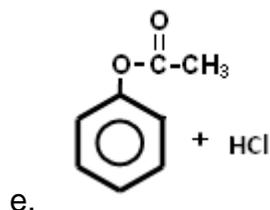
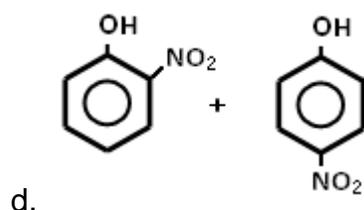
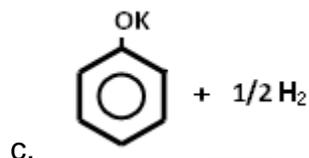
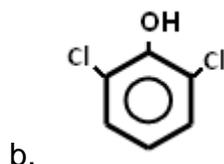
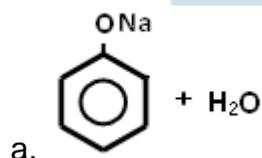
6. Reacciones para el etanal

- $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH(OH)}_2$ (Hidrato de etanal)
- $\text{CH}_3\text{-CHO} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH(O-CH}_2\text{CH}_3)_2$ (Acetal etílico del etanal)
- $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CN-OH}$
-



e. $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CN}$ (Cianhidrina del etanal)

7. Productos de reacción del fenol:



8. Clasifique los alcoholes como primarios, secundarios o terciarios:

- Alcohol secundario
- Alcohol primario
- Alcohol terciario
- Alcohol primario
- Alcohol secundario

9. Los rasgos estructurales para que un disacárido pueda ser un azúcar reductor son: poseer un grupo hidroxilo anomérico libre (lo cual le da la posibilidad de convertirse en un aldehído).

10. (c) Sacarosa

11. (c) Maltosa

12. La rotación específica es $+52^\circ$

$$[\alpha]_{\lambda}^t = (\text{Angulo de rotación } \angle) / (\text{Longitud del tubo} \times \text{Concentración})$$

Las unidades son: Angulo de rotación $\angle = \text{grados } (^\circ)$

Longitud del tubo = decímetros

Concentración = g/mL

$$(10\text{cm} \times 1\text{dm})/10\text{cm} = 1\text{dm}$$

$$5\text{g}/100\text{mL} = 0,05\text{g/mL}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^t = (2,6^\circ) / (1\text{dm} \times 0,05\text{g/mL}) = +52^\circ$$

RESPUESTAS EJERCICIOS (UNIDAD 3 - CAPITULO 7)

1. Las aminas pueden considerarse como derivados orgánicos del amoníaco (sustancia básica, dadora de electrones), mientras que las amidas son derivados de ácidos carboxílicos. Las amidas son bases más débiles y ácidos más fuertes que las aminas de constitución similar.

2. Nombre IUPAC

- 2-metilpropanamida
- Benzamida
- N-etil-N-metilpropanamida
- N,N-dimetilmetanamida

3. Aminas isómeras con formula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

- | | | |
|--|-------------------------|------------|
| a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ | (1-propanamida) | Amina 1ria |
| b. $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$ | (2-propanamida) | Amina 1ria |
| c. $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{CH}_3$ | (N-metiletilamida) | Amina 2ria |
| d. $(\text{CH}_3)_3\text{-N}$ | (N,N-Dimetilmetanamida) | Amina 3ria |

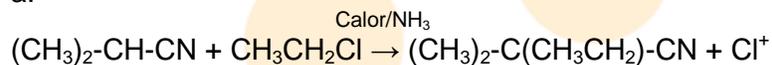
4. Identifique los principales productos en las siguientes reacciones que conducen a la formación de sales:

- $(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2^+ \text{Cl}^-$
- $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+ \text{NO}_3^-$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+ \text{Cl}^-$
- $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_3 \text{PO}_4^{3-}$

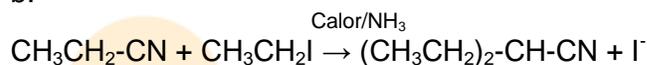
5. Únicamente la estructura (d) corresponde a una amina heterocíclica aromática.

6. Reacciones:

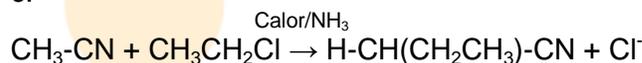
a.



b.



c.



7. Clasificación:

- Amina 1^{ra}
- Amina 2^{ra}
- Sal de amonio 3^{ra}
- Amina 1^{ra}
- Sal de amonio 4^{ra}
- Amina 3^{ra}

8. Nombre de las estructuras:

- 1,4-butanodiamina
- 1,6-butanodiamina
- 2-metil-propilamina
- N,N-dimetil-etilamina

9. -NHCH(CH₃)-CO-NHCH(CH₃)-CO-

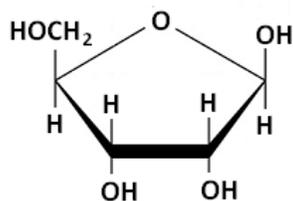
- n* moléculas de H₂NCH(CH₃)COO-
- n* moléculas de (H₃N⁺)CH(CH₃)COOH

10. Estructuras

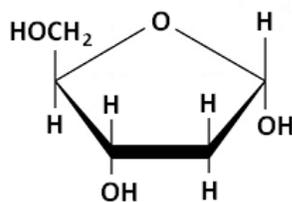
- CH₃CH₂CN
- CH₃CH₂CH₂CN
- C₆H₅-CH₂NH₂
- (C₆H₅)₂NH
- CH₃CO-NH₂

RESPUESTAS EJERCICIOS (UNIDAD 3 - CAPITULO 8)

1. Anómeros de la D-Ribofuranosa



β-D-Ribofuranosa



α-D-Ribofuranosa

2. Relacione los términos

- a. Histidina (1)
- b. Tirosina (4)
- c. Arginina (5)
- d. Triptófano (2)
- e. Cisteína (3)

3. Fórmula estructural abreviada: Ala-Ser-CyS

Productos de hidrólisis: Alanina, Serina y cisteína

4. Coloraciones

- a. Violeta – rojizo
- b. Amarillo
- c. Rojo

5. Determine los aminoácidos presentes en las siguientes secuencias peptídicas

- a. (Oxitocina) Cisteína, tirosina, isoleucina, glutamina, asparagina, cisteína, prolina, leucina
- b. (Branquina) Arginina, prolina, glicina, fenilalanina, serina, prolina, fenilalanina, arginina

6. Las relaciones que se pueden establecer son:

- a. 1,z,y
- b. 2,z
- c. 1,z,y
- d. 2,z,y
- e. 2,y

7. Los nucleótidos que se forman a partir de las bases nitrogenadas son:

- a. (3)
- b. (1)
- c. (4)
- d. (2)

8. Ejemplos de los criterios solicitados
 - a. Tyr, Trp, Fen
 - b. Met, Cys
 - c. Ala, Asp, Cys, Gln, Gly, Ile, Leu
 - d. Arg, His, Lys
 - e. Asp, Glu

9. Solución de aminoácidos
 - a. Ácida
 - b. Casi neutra
 - c. Casi neutra
 - d. Básica
 - e. Casi neutra

10. Estructura del glutamato monosódico.
 - a. $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COONa}$
 - b. El grupo carboxilo que esta más próximo al amino es más ácido

EJERCICIOS (UNIDAD 3 – CAPITULO 9)

1. Nombre de bisulfuros
 - a. Ácido bencenosulfónico
 - b. Bencenosulfonamida
 - c. Sulfanilamida

2. Productos de reacción
 - a. $(\text{CH}_3)_2\text{-C-(S-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$
 - b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$

3. Reacciones:
 - a. $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-SH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-S-Na} + \text{H}_2\text{O}$
 - b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-SH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-Na} + \text{H}_2\text{O}$

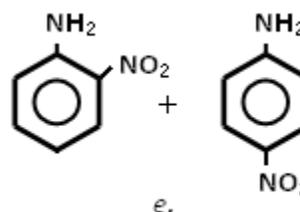
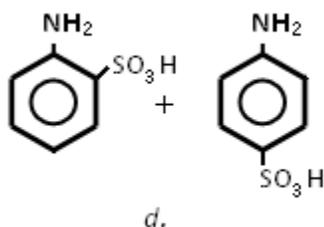
4. La reacción (c) conduce a la formación de un sulfuro
 - a. Producto: bisulfuro
 - b. Producto: tioéster
 - c. Producto sulfuro
 - d. Producto: tiol

5. Complete las reacciones
 - a. $(\text{CH}_3)_3\text{-C-S-CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{-C-SO-CH}_3$
 - b. $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_3$

6. Relacione los términos
- a. Reducción a tioles (4)
 - b. Alquilación de sulfuros (2)
 - c. Oxidación de tioles a bisulfuros (1)
 - d. Oxidación de sulfóxidos a sulfonas (3)
7. Características que distinguen a un alcaloide
- d. Presencia de heterociclos
 - f. Solubilidad en solventes orgánicos
 - g. Carácter básico
 - h. Acción sobre el SNC
8. Relaciones
- a. Alcaloide opiáceo (1)
 - b. Alcaloide simple (3)
 - c. Alcaloide con anillo indol (2)
 - d. Alcaloide con anillo quinólico (4)
 - e. Alcaloide con anillo tropano (5)
9. Observe Unidad 3, Capítulo 3, apartado 3.2.2, sub-sección C
10. Relaciones
- a. Vitamina B₁ (5)
 - b. Vitamina D (1)
 - c. Vitamina B₁₂ (4)
 - d. Vitamina B₂ (7)
 - e. Vitamina B₇ (8)
 - f. Vitamina C (3)
 - g. Vitamina A (2)
 - h. Vitamina B₃ (9)
 - i. Vitamina B₉ (6)
 - j. Vitamina B₅ (11)
 - k. Vitamina B₆ (10)

RESPUESTAS - AUTOEVALUACIÓN (UNIDAD 3)

1. Productos de reacción
- a. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH} \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{-NH}_3]^+ + \text{OH}^-$
 - b. $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
 - c. $\text{CH}_3\text{NHCH}_3 + \text{HCl}$



2. Productos de reacción de la butanamida:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COONa} + \text{NH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH} + \text{N}_2$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

3. Complete la tabla

Reacción	Coloración	Grupo identificado
Biuret	Violeta	a. Polipéptido y proteínas
Millón	Rojo	b. Aminoácidos con grupo fenólico
Xantoproteica	Amarillo	c. Aminoácidos con núcleo aromático
Hopkins-Cole	Violeta	d. Aminoácidos con grupo indol
Sakaguchi	Rojo	e. Aminoácidos con grupo guanidil

4. Aminas isómeras $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$

- 1^{rias} - 8 aminas
- 2^{rias} - 6 aminas
- 3^{rias} - 3 aminas

5. (c) Se predice la vasopresina presentará puentes bisulfuro entre los aminoácidos 1 y 6

6. Zwitteriones:

- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
- $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
- $\text{HS-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
- $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$
- $\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$

7. Estructuras posibles del tripéptido

- Ala-Gly-Fen
- Ala-Fen-Gly
- Gly-Fen-Ala
- Gly-Ala-Fen
- Fen-Ala-Gly

Fen-Gly-Ala

8. Anillos heterocíclicos presentes en las fórmulas moleculares

- Purina
- Purina, pirimidina
- Pirrol
- Pirrol
- Pirrol

9. Las relaciones son: 1(c), 2(a), 3(d), 4(b), 5(e)

10. Relaciones

- | | |
|-----------------------------|-----|
| a. β -D-desoxirribosa | (6) |
| b. Citosina | (4) |
| c. ADN | (2) |
| d. Guanosina | (5) |
| e. Desoxiadenosina | (5) |
| f. Guanosin-5'-monofosfato | (3) |
| g. ARN | (2) |
| h. Adenina | (1) |
| i. β -D-ribosa | (6) |

FUENTES DOCUMENTALES

Allenger, N., Cava, M., De Jongh, R., Johnson, C., Lebel, N., & Stevens, C. (1991). *Química Orgánica 2ed.* Barcelona: Reverte.

Bailey, P., & Bailey, C. (1995). *Química Orgánica 5ed.* México: Pearson.

Brewster, R. (1954). *Química orgánica.* Buenos Aires: Medico quirúrgica.

Carey, F.A. (2004). *Organic chemistry 5ed.* New York: McGraw Hill.

Clayden, Greeves, Warren & Whoters. (2001). *Organic chemistry.* Florencie, Italy: Oxford university press.

Chang, R., & College, W. (2002). *Química general 7ed.* México: Mc Graw Hill.

De la Torre Jaramillo, G., & Moreno Vesga, P. (1995). *Química Orgánica, modulo.* Bogotá: UNISUR.

Fessender, R., & Fessender, J. (1983). *Química Orgánica.* México: Iberoamericana.

Foye, W. (1984). *Principios de química farmacéutica.* Barcelona: Reverte.

Guerrero, H. (2005). *Modulo de Química Orgánica.* Bogotá: UNAD.

Hamman, K. (1964). *Los plásticos y la química macromolecular.* Barcelona: Gili.

Lederkemer, R. M., & Varela, O. (1988). *Hidratos de carbono*. Washington: O.E.A.

Lehinger, A. (1983). *Bioquímica, las bases moleculares de la estructura y la función celular*. Barcelona: Omega.

McMurry, J. (2000). *Química Orgánica 5ed.* México: Thomson Internacional.

Morrison, R., & Boyd, R. (1998). *Química orgánica 5ed.* México: Pearson Educación.

Noller, C. (1968). *Química Orgánica*. Interamericana: México.

Novelli, A. (1954). *Química Orgánica*. Buenos Aires: El ateneo.

Potatov, V. M., & Tatarinchik, S. N. (1979). *Química Orgánica*. Moscú: MIR.

Solomons, W. G. (1999). *Química Orgánica 2ed.* México: Limusa Wiley.

Streitwieser, A., & Heathcook, C. (1981). *Introduction of organic chemistry*. New York: Macmillan publishing.

Weiniger, & Stermitz. (1988). *Química Orgánica*. Barcelona: Reverte.

Wildraham, A., & Matta, M. (1989). *Introducción a la química orgánica y biológica*. México: Addison Wesley Iberoamericana.

Wade L.G. (2004). *Química Orgánica 5ed.* Madrid: Pearson - Prentice Hall.