

**QUÍMICA ORGÁNICA**  
**250 EJERCICIOS RESUELTOS**

**CECILIO MÁRQUEZ SALAMANCA**

Profesor Titular

UNIVERSIDAD DE ALICANTE, 2008

## NOTA DEL AUTOR

Las páginas que siguen corresponden a los dos cursos de Química orgánica que he impartido en la Universidad de Alicante, a lo largo de los últimos 10 años. Cada curso tiene una duración de 70 horas, de modo que estos apuntes incluyen, aproximadamente, 90 horas lectivas de teoría y 50 de ejercicios prácticos que se discuten y resuelven en clase.

El planteamiento general está basado en los diferentes tipos de reacciones entre compuestos orgánicos, en lugar del enfoque habitual que hace énfasis en los grupos funcionales. En cada uno de los temas aparecen ejercicios (*incluidos en el texto*) que permiten familiarizarse con los conceptos teóricos que se exponen. Al final de cada tema se han añadido una serie de *ejercicios adicionales*, con el fin de que los estudiantes los preparen (de forma individual o colectiva) para discutirlos después en clase.

El contenido de los dos cursos se ciñe a lo que habitualmente puede designarse como Química Orgánica General, esto es, principios generales sobre estructura electrónica y reactividad. Sin embargo, se ha introducido una novedad metodológica: el tratamiento de los sistemas conjugados (acíclicos y cíclicos) mediante el modelo de Perturbaciones de los Orbitales Moleculares (PMO) Dicho modelo es una alternativa ventajosa a la teoría de la resonancia que, sin embargo, también se utiliza para evitar que los estudiantes se sientan desconectados de los textos normales de química orgánica.

El método PMO permite, por ejemplo, dibujar fácilmente las estructuras resonantes de cualquier molécula (ver p.103 y siguientes) De forma análoga, la definición de *Hidrocarburos alternantes impares* (p.114) ayuda a incluir el concepto de *Orbital Molecular no Enlazante (ONE)* (p.117) El cálculo de los coeficientes del ONE conduce a identificar los átomos de carbono más reactivos en un determinado *Hidrocarburo alternante impar* (p.120)

De todos modos, la aplicación más interesante de la metodología PMO está relacionada con las reacciones de sustitución electrófila del benceno y los hidrocarburos policíclicos bencenoides. En este caso, el método PMO muestra un poder predictivo que la teoría de la resonancia es incapaz de igualar. Utilizando el modelo de Perturbaciones de los Orbitales Moleculares es posible averiguar las reactividades relativas de todos los átomos, en cualquier hidrocarburo policíclico bencenoide (p.334) También se pueden realizar predicciones muy fiables cuando el hidrocarburo tiene sustituyentes de distintos tipos (p.363 y Apéndice IV)

El lector que esté interesado en el fundamento teórico del modelo de Perturbaciones de los Orbitales Moleculares puede consultar el trabajo del mismo autor sobre *Aromaticidad*, que aparece en la página Web de la Universidad de Alicante.

Alicante, 2008

# ÍNDICE

## 1. HIDROCARBUROS SATURADOS ACÍCLICOS

NOMENCLATURA DE ALCANOS.....	1
<i>Geometría de los alcanos acíclicos</i> .....	5
DEFINICIÓN Y CÁLCULO DE ENERGÍAS DE ENLACE	
<i>Entalpía de formación</i> .....	6
<i>Energía de enlace</i> .....	7
<i>Estabilidades relativas de radicales alquilo</i> .....	9
CONCEPTO DE CONFORMACIÓN. PROYECCIONES DE NEWMAN .....	10
<i>Conformaciones del propano y del butano</i> .....	11
MOLÉCULAS ACÍCLICAS CON UN ÁTOMO DE CARBONO ESTEREOGÉNICO .....	12
PROYECCIONES DE FISCHER .....	12
CONFIGURACIÓN ABSOLUTA. NOMENCLATURA (R)/(S) DE CAHN, INGOLD Y PRELOG (CIP) .....	15
<i>Prioridades de los grupos unidos a un átomo de carbono asimétrico</i> .....	16
<i>Orden de prioridad de radicales alquilo</i> .....	16
MOLÉCULAS ACÍCLICAS CON DOS ÁTOMOS DE CARBONO ASIMÉTRICOS	
<i>Los dos átomos de carbono tienen sustituyentes distintos</i> .....	18
<i>Los dos átomos de carbono tienen los mismos sustituyentes</i> .....	19
NÚMERO DE ISÓMEROS ÓPTICOS.....	20
<i>Conformaciones, proyecciones de Newman y proyecciones de Fischer</i> .....	22
EJERCICIOS ADICIONALES.....	23

## 2. HIDROCARBUROS SATURADOS CÍCLICOS

NOMENCLATURA DE CICLOALCANOS MONOCÍCLICOS.....	25
ESTEREOQUÍMICA DE CICLOALCANOS MONOCÍCLICOS	
<i>Equilibrio conformacional en el ciclohexano</i> .....	25
<i>Isomería geométrica</i> .....	28
<i>Isomería óptica</i> .....	29
NOMENCLATURA DE ESPIRANOS .....	31
<i>Estereoquímica de espiranos</i> .....	32
NOMENCLATURA DE HIDROCARBUROS CON PUENTES.....	33
EJERCICIOS ADICIONALES.....	34

### 3. HIDROCARBUROS CON ENLACES MÚLTIPLES ENTRE ÁTOMOS DE CARBONO

GEOMETRÍA DE LOS ALQUENOS .....	35
NOMENCLATURA DE ALQUENOS .....	35
ESTEREOISOMERÍA DE DOBLES ENLACES. ISOMERÍAS (Z)/(E) Y ÓPTICA	
<i>Monoolefinas</i> .....	40
<i>Olefinas con dos dobles enlaces conjugados</i> .....	41
<i>Olefinas con dobles enlaces acumulados (cumulenos)</i> .....	41
<i>Prioridades de los radicales con doble enlace</i> .....	43
<i>Estereoquímica de alquilidencicloalcanos</i> .....	46
NOMENCLATURA DE ALQUINOS .....	46
NOMENCLATURA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS .....	47
EJERCICIOS ADICIONALES .....	49

### 4. NOMENCLATURA DE GRUPOS FUNCIONALES

INTRODUCCIÓN .....	50
<i>Haluros de alquilo</i> .....	50
<i>Alcoholes y fenoles</i> .....	55
<i>Éteres</i> .....	57
<i>Aminas</i> .....	58
<i>Aldehidos</i> .....	59
<i>Cetonas</i> .....	60
<i>Ácidos carboxílicos</i> .....	62
<i>Ésteres</i> .....	64
<i>Amidas</i> .....	65
<i>Haluros de ácido</i> .....	65
<i>Anhidridos de ácido</i> .....	66
<i>Nitrilos</i> .....	67
<i>Nitroderivados</i> .....	67
<i>Moléculas heterocíclicas</i> .....	68
PRIORIDADES RELATIVAS DE GRUPOS CON HETEROÁTOMOS (NOMENCLATURA R/S) .....	69
EJERCICIOS ADICIONALES .....	70

## 5. ENLACE QUÍMICO EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS

<b>EL MODELO DE ENLACE LOCALIZADO</b> .....	<b>77</b>
<i>Entalpía de atomización de parafinas</i> .....	78
<i>Parafinas acíclicas</i> .....	78
<i>Parafinas cíclicas</i> .....	79
<i>Monoolefinas acíclicas</i> .....	80
<i>Diolefinas acíclicas</i> .....	81
<i>Poliolefinas cíclicas</i> .....	82
<b>ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS</b>	
<i>Orbitales atómicos híbridos localizados del carbono</i> .....	84
<b>ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS</b>	
<i>Orbitales moleculares localizados del acetileno</i> .....	85
<i>Orbitales moleculares localizados del etileno</i> .....	86
<i>Orbitales moleculares localizados del etano</i> .....	87
<i>Tipos de hibridación y geometría molecular</i> .....	88
<b>ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE GRUPOS FUNCIONALES</b>	
<i>Alcoholes y éteres</i> .....	89
<i>Aldehidos y cetonas</i> .....	90
<i>Ácidos carboxílicos</i> .....	92
<i>Ésteres</i> .....	94
<i>Anhidridos de ácidos</i> .....	95
<i>Haluros de ácidos</i> .....	95
<i>Aminas</i> .....	96
<i>Amidas</i> .....	97
<i>Nitrilos</i> .....	98
<i>Nitroderivados</i> .....	99
<i>Cumulenos</i> .....	100
<i>Poliolefinas conjugadas</i> .....	102
<b>EL MODELO DE ENLACE DESLOCALIZADO</b> .....	<b>103</b>
<i>Moléculas acíclicas con un número impar de átomos de carbono</i> .....	105
<i>Moléculas cíclicas con un número impar de átomos de carbono</i> .....	107
<i>Moléculas cíclicas con un número par de átomos de carbono</i> .....	109
<b>MODELO DE HÜCKEL</b>	
<i>Moléculas no aromáticas, aromáticas y antiaromáticas</i> .....	111

HIDROCARBUROS ALTERNANTES IMPARES.....	114
<i>Cálculo de los coeficientes del orbital molecular no enlazante.....</i>	117
<i>Cargas formales en cationes y aniones de hidrocarburos alternantes impares.....</i>	119
<i>Átomos de carbono reactivos y no reactivos.....</i>	120
<i>Entalpía de atomización de anulenos.....</i>	121
EJERCICIOS ADICIONALES.....	122

## 6. EQUILIBRIO QUÍMICO Y REACTIVIDAD

ÁCIDOS Y BASES .....	125
<i>Modelo de Bronsted-Lowry .....</i>	125
<i>Modelo de Lewis.....</i>	125
REACCIONES ÁCIDO – BASE ENTRE COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	126
<i>Constantes de acidez y pKa.....</i>	126
<i>Relación entre la energía libre estandar, la constante de equilibrio y el pKa.....</i>	130
EQUILIBRIO QUÍMICO .....	131
<i>Insuficiencia de los conceptos termodinámicos.....</i>	131
<i>Entalpía y entropía.....</i>	132
INTERMEDIOS DE REACCIÓN.....	136
<i>Carbocationes .....</i>	136
<i>Estabilidades relativas de los cationes carbonio.....</i>	137
<i>Carbaniones.....</i>	138
VELOCIDAD Y ORDEN DE UNA REACCIÓN.....	139
<i>Orden de reacción.....</i>	139
<i>Variación de la velocidad de reacción con la concentración.....</i>	139
<i>Orden, molecularidad y mecanismo de una reacción.....</i>	140
EL ESTADO DE TRANSICIÓN .....	141
<i>Un sólo estado de transición y ningún intermedio de reacción .....</i>	142
<i>Dos estados de transición y un intermedio de reacción .....</i>	143
<i>Control cinético y control termodinámico de una reacción.....</i>	144
TIPOS DE PROCESOS DE RUPTURA Y FORMACIÓN DE ENLACES.....	144
REACTIVOS NUCLEÓFILOS Y ELECTRÓFILOS .....	145
TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS .....	145
<i>Reacciones de sustitución nucleófila en un átomo de carbono no saturado.....</i>	146
<i>Reacciones de sustitución nucleófila en un átomo de carbono saturado.....</i>	146
<i>Reacciones de sustitución electrófila en un átomo de carbono no saturado .....</i>	147

<i>Reacciones de adición nucleófila a grupos carbonilo</i> .....	148
<i>Reacciones de adición electrófila a un átomo de carbono no saturado</i> .....	148
<i>Reacciones de eliminación en un átomo de carbono saturado o no saturado</i> .....	149
<b>EJERCICIOS ADICIONALES</b> .....	149

## 7. REACCIONES DE OLEFINAS Y ALQUINOS

<b>ESTABILIDADES DE LOS ALQUENOS</b> .....	151
<b>REACCIONES DE ADICIÓN ELECTRÓFILA</b> .....	152
<i>Reacciones con haluros de hidrógeno (HCl, HBr, HI)</i> .....	152
<i>Regioselectividad en la adición de ácidos próticos a olefinas. regla de Markovnikov</i> .....	154
<i>Reacciones de transposición en carbocationes</i> .....	155
<i>Estereoquímica de las reacciones que transcurren a través de carbocationes</i> .....	156
<i>Reacción con agua en medio ácido fuerte</i> .....	157
<i>Reacciones de los carbocationes con alquenos. Polimerización de olefinas</i> .....	158
<i>Reacción de los alquenos con halógenos</i> .....	159
<i>Reacción de los alquenos con ácidos hipohalosos (HOCl y HOBr)</i> .....	162
<b>REACCIONES DE LOS ALQUENOS CON ELECTRÓFILOS OXIGENADOS</b> .....	165
<i>Oxidación de alquenos con peroxiácidos</i> .....	165
<i>Oxidación de alquenos con tetraóxido de osmio</i> .....	167
<b>OLEFINAS CON DOBLES ENLACES CONJUGADOS</b> .....	168
<i>Reacción con haluros de hidrógeno y halógenos a través de carbocationes</i> .....	168
<b>REACCIONES DE LOS ALQUINOS</b> .....	172
<i>Acidez de los alquinos terminales</i> .....	172
<i>Adición de haluros de hidrógeno</i> .....	173
<i>Adición de agua con catálisis ácida</i> .....	174
<i>Reducción de alquinos con sodio en amoníaco líquido</i> .....	175
<b>SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS A PARTIR DE OLEFINAS Y ALQUINOS</b> .....	176
<b>EJERCICIOS ADICIONALES</b> .....	178

## 8. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN GRUPOS CARBONILO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	182
<b>CORRELACIONES ESTRUCTURA – REACTIVIDAD</b> .....	182
<b>APLICACIONES DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN SÍNTESIS</b> .....	188
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–X</b>	
<i>Síntesis de cloruros de ácido</i> .....	188

<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–O</b>	
<i>Síntesis de ésteres</i> .....	189
<i>Hidrólisis de ésteres</i> .....	192
<i>Síntesis de anhídridos de ácido</i> .....	194
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–N</b>	
<i>Síntesis de amidas</i> .....	195
<i>Hidrólisis de amidas</i> .....	197
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–H</b>	
<i>Reducción de cloruros de ácido y amidas</i> .....	198
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–C</b>	
<i>Síntesis de cetonas a partir de ácidos carboxílicos</i> .....	199
<i>Condensación de Claisen</i> .....	200
<i>Estrategia para la síntesis de <math>\beta</math>-cetoésteres</i> .....	205
<i>Reacción de Claisen</i> .....	206
<i>Enolatos termodinámicos y enolatos cinéticos</i> .....	207
<i>Reacción de Dieckmann</i> .....	208
<b>EJERCICIOS ADICIONALES</b> .....	211
<b>9. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN UN CARBONO SATURADO</b>	
<b>GENERALIDADES</b> .....	216
<b>MECANISMO DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA</b> .....	216
<i>Estereoquímica de las reacciones de sustitución nucleófila</i> .....	217
<i>Reacciones de transposición carbocationes</i> .....	219
<i>Impedimento estéreo de los sustituyentes en el estado de transición</i> .....	219
<b>APLICACIONES DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN SÍNTESIS</b>	
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–O</b>	
<i>Síntesis de alcoholes, éteres y ésteres</i> .....	220
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–X</b>	
<i>Síntesis de haluros de alquilo a partir de alcoholes</i> .....	225
<i>Síntesis de haluros de alquilo a partir de tosilatos</i> .....	226
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–N</b>	
<i>Síntesis de aminas</i> .....	227
<b>FORMACIÓN DE ENLACES C–C</b>	
<i>Síntesis de nitrilos</i> .....	228
<i>Síntesis de alquinos</i> .....	228



<i>Síntesis de alcoholes primarios a partir de oxiranos y compuestos organomagnésicos</i> .....	229
ANIONES ENOLATO COMO INTERMEDIOS DE REACCIÓN (EQUILIBRIO CETO-ENÓLICO).....	229
<i>Alquilación de cetonas</i> .....	232
<i>Control termodinámico y control cinético de la reacción</i> .....	233
<i>Alquilación de ésteres</i> .....	235
ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CON HIDRÓGENOS METILÉNICOS ÁCIDOS.....	236
ALQUILACIÓN DE $\beta$ -CETOÉSTERES (SÍNTESIS ACETILACÉTICA).....	237
<i>1. Síntesis de metil alquil cetonas y ácidos monocarboxílicos</i> .....	238
<i>2. Síntesis de 1,4-dicetonas a partir de <math>\alpha</math>-bromocetonas</i> .....	241
<i>3. Síntesis de cetoácidos y ácidos dicarboxílicos a partir de <math>\alpha</math>-bromoésteres</i> .....	242
ALQUILACIÓN DE DIÉSTERES MALÓNICOS (SÍNTESIS MALÓNICA)	
<i>1. Síntesis de ácidos monocarboxílicos</i> .....	243
<i>2. Síntesis de ácidos dicarboxílicos</i> .....	244
RESUMEN DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA.....	247
EJERCICIOS ADICIONALES.....	249
<b>10. REACCIONES DE ELIMINACIÓN</b>	
GENERALIDADES.....	254
MECANISMO DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN	
<i>Reacciones de eliminación E1</i> .....	254
<i>Reacciones de eliminación E2</i> .....	255
REGIOSELECTIVIDAD EN LAS REACCIONES E1 Y E2	
<i>Reacciones E1</i> .....	257
<i>Reacciones E2</i> .....	257
ESTEREOQUÍMICA DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN	
<i>Reacciones de eliminación monomoleculares (E1)</i> .....	258
<i>Reacciones de eliminación bimoleculares (E2)</i> .....	261
TIPOS DE LOS ESTEREOISÓMEROS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES E1 Y E2.....	266
ESTEREOQUÍMICA Y REGIOSELECTIVIDAD EN LAS REACCIONES E1 Y E2	
<i>Reacciones E1</i> .....	268
<i>Reacciones E2</i> .....	268
APLICACIONES DE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN EN SÍNTESIS	
<i>Reacciones E1</i> .....	270
<i>Reacciones E2</i> .....	271

## COMPETITIVIDAD ENTRE LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN Y DE ELIMINACIÓN

<i>Derivados alquílicos primarios sin impedimento estéreo</i> .....	274
<i>Derivados alquílicos primarios con impedimento estéreo</i> .....	274
<i>Derivados alquílicos primarios que originan carbocationes estabilizados</i> .....	275
<i>Derivados alquílicos secundarios</i> .....	275
EJERCICIOS ADICIONALES.....	278

## 11. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA A GRUPOS CARBONILO

GENERALIDADES .....	281
ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA ADICIÓN NUCLEÓFILA. REGLA DE CRAM .....	282
APLICACIONES DE LAS REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA EN SÍNTESIS	
FORMACIÓN DE ENLACES C-H	
<i>Reducción con hidruros metálicos</i> .....	284
<i>Oxidación de alcoholes (oxidación de Swern)</i> .....	287
FORMACIÓN DE ENLACES C-O	
<i>Reacción con alcoholes</i> .....	288
<i>Ejemplo de protección de una cetona en forma de acetal</i> .....	290
<i>Ejemplo de protección de un alcohol en forma de tetrahidropiranyl éter</i> .....	290
FORMACIÓN DE ENLACES C-N	
<i>Reacción con aminas primarias</i> .....	292
<i>Reacción con aminas secundarias</i> .....	293
<i>Reacción con hidrazina</i> .....	294
FORMACIÓN DE ENLACES C-C	
<i>Reacción con anión cianuro</i> .....	295
<i>Reacción con aniones acetiluro</i> .....	296
<i>Reacción con compuestos organomagnésicos:síntesis de alcoholes</i> .....	296
<i>Síntesis de alcoholes acetilénicos a partir de magnesianos</i> .....	299
<i>Reactivos organolíticos</i> .....	300
<i>Reactivos orgánicos de cinc</i> .....	301
EJERCICIOS ADICIONALES.....	302

## 12. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA CON ANIONES ENOLATO

INTRODUCCIÓN .....	307
REACCIÓN ALDÓLICA	
<i>Aldehidos como sustratos</i> .....	307
<i>Cetonas como sustratos</i> .....	308

<i>Reacción retroaldólica</i> .....	309
<i>Reacciones aldólicas mixtas</i> .....	310
CONDENSACIÓN DE DARZENS .....	312
CONDENSACIÓN DE PERKIN .....	313
REACCIÓN DE MICHAEL.....	313
<i>Método de Robinson para la síntesis de ciclos</i> .....	318
EJERCICIOS ADICIONALES .....	319
<b>13. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA Y SALES DE DIAZONIO</b>	
GENERALIDADES.....	332
ENERGÍA DE ENLACE DE CATIONES ARENIO POLICÍCLICOS .....	334
<i>Sustitución electrófila en el antraceno</i> .....	336
<i>Sustitución electrófila en el fenantreno</i> .....	337
REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA	
REACCIONES CON ELECTRÓFILOS DE CARBONO	
<i>Alquilación con haluros de alquilo (alquilación de Friedel-Crafts)</i> .....	339
<i>Alquilación con olefinas y alcoholes</i> .....	340
<i>Acilación con cloruros y anhídridos de ácido (acilación de Friedel-Crafts)</i> .....	342
REACCIONES CON ELECTRÓFILOS DE NITRÓGENO.....	344
REACCIONES CON ELECTRÓFILOS DE AZUFRE.....	345
REACCIONES CON ELECTRÓFILOS DE HALÓGENOS .....	347
EFFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA .....	347
TIPOS DE SUSTITUYENTES.....	350
<i>Sustituyentes inductivos +I (grupos alquilo)</i> .....	351
<i>Sustituyentes inductivos -I</i> .....	353
<i>Efecto combinado de varios sustituyentes +I</i> .....	354
<i>Sustituyentes mesómeros ±M</i> .....	355
<i>Sustituyentes mesómeros +M</i> .....	357
<i>Sustituyentes mesómeros -M</i> .....	361
SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA EN HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS CON SUSTITUYENTES.....	363
SALES DE DIAZONIO.....	368
<i>Colorantes azoicos</i> .....	371
EJERCICIOS ADICIONALES.....	372

## RESPUESTAS DE LOS EJERCICIOS INCLUIDOS EN EL TEXTO

6. EQUILIBRIO QUÍMICO Y REACTIVIDAD .....	377
7. REACCIONES DE OLEFINAS Y ALQUINOS .....	378
8. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN GRUPOS CARBONILO .....	292
9. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN UN CARBONO SATURADO .....	401
10. REACCIONES DE ELIMINACIÓN .....	410
11. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA .....	415
12. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA CON ANIONES ENOLATO .....	424
13. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA .....	436

## RESPUESTAS DE LOS EJERCICIOS ADICIONALES

1. HIDROCARBUROS SATURADOS ACÍCLICOS .....	448
2. HIDROCARBUROS SATURADOS CÍCLICOS .....	454
3. HIDROCARBUROS CON ENLACES MÚLTIPLES ENTRE ÁTOMOS DE CARBONO .....	456
4. NOMENCLATURA DE GRUPOS FUNCIONALES .....	459
5. ENLACE QUÍMICO EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS .....	495
6. EQUILIBRIO QUÍMICO Y REACTIVIDAD .....	501
7. REACCIONES DE OLEFINAS Y ALQUINOS .....	504
8. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN GRUPOS CARBONILO .....	536
9. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA EN UN CARBONO SATURADO .....	540
10. REACCIONES DE ELIMINACIÓN .....	557
11. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA A GRUPOS CARBONILO .....	573
12. REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEÓFILA CON ANIONES ENOLATO .....	586
13. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA .....	606

## APÉNDICE I

VOCABULARIO DE TÉRMINOS EMPLEADOS EN ESTEREOQUÍMICA .....	621
PRIORIDADES RELATIVAS DE GRUPOS CON ENLACES DOBLES O TRIPLES .....	622
CRITERIOS EMPLEADOS PARA DEFINIR LAS PRIORIDADES RELATIVAS DE LOS RADICALES .....	623
ORDEN DE PRIORIDAD CRECIENTE DE ALGUNOS RADICALES .....	625
NOMENCLATURA DE RADICALES .....	630
ISÓMEROS CONSTITUCIONALES Y ESTEREOISÓMEROS .....	631
RELACIÓN DE ISOMERÍA ENTRE DOS MOLÉCULAS .....	635
CONFIGURACIÓN ABSOLUTA. NOMENCLATURA (R)-(S) DE CHAN, INGOLD Y PRELOG (CIP) .....	636
CONFIGURACIONES DE MOLÉCULAS CON ÁTOMOS DE CARBONO ESTEREOGÉNICOS	
<i>Moléculas acíclicas</i> .....	637
<i>Moléculas monocíclicas</i> .....	640

<i>Espiranos</i> .....	642
<i>Cumulenos</i> .....	642
<i>Alquilidencicloalcanos</i> .....	645

#### APÉNDICE II

TABLAS DE $pK_a$ .....	646
------------------------	-----

#### APÉNDICE III

##### REACCIONES DE OLEFINAS (ESTEREOQUÍMICA)

1 Reacciones con XH ( $X = Nu = Cl, Br, I, SO_3H$ ) (carbocationes).....	650
2 Reacciones con halógenos ( $X = Cl, Br, I$ ) (iones onio).....	653
3 Reacciones con XO <sub>2</sub> H ( $X = Cl, Br, I$ ) (iones onio).....	654
4 Reacciones con peroxiácidos ( $R-CO_3H$ ).....	655
5 Reacciones con tetraóxido de osmio ( $OsO_4$ ).....	656

#### APÉNDICE IV

##### SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA EN HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS

##### ESTABILIDADES RELATIVAS Y CARGAS FORMALES DE CATIONES ARENONIO POLICÍCLICOS

<i>Naftaleno</i> .....	658
<i>Antraceno</i> .....	661
<i>Fenantreno</i> .....	662
<i>Naftaceno</i> .....	663
<i>Benzo [<math>\alpha</math>] antraceno</i> .....	664
<i>Criseno</i> .....	665
<i>Benzo [c] fenantreno</i> .....	666
<i>Trifenileno</i> .....	668

##### DERIVADOS DISUSTITUIDOS DE NAFTALENO

<i>Disustitución -1,8</i> .....	669
<i>Disustitución -2,3 ; disustitución -2,6</i> .....	670
<i>Disustitución -2,7 ; disustitución -1,5</i> .....	671
<i>Disustitución -1,4 ; disustitución -1,3</i> .....	672

##### DERIVADOS DISUSTITUIDOS DE FENANTRENO

<i>Disustitución -4,5 ; disustitución -3,6</i> .....	673
<i>Disustitución -2,7</i> .....	674

##### DERIVADOS TETRASUSTITUIDOS DE FENANTRENO

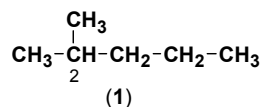
<i>Tetrasustitución -3,4,5,6</i> .....	674
<i>Tetrasustitución -2,4,5,7</i> .....	675

# 1. HIDROCARBUROS SATURADOS ACÍCLICOS

## NOMENCLATURA DE ALCANOS

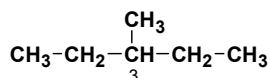
Las **reglas** de nomenclatura de la **IUPAC** (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) son las siguientes:

1. Para nombrar un alcano se elige como base la cadena continua más larga, que recibe el nombre de **cadena principal**. El compuesto se considera derivado del alcano que tiene el mismo número de átomos de carbono que la **cadena principal**. Por ejemplo, en el hidrocarburo siguiente

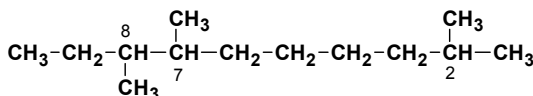


la cadena más larga tiene cinco carbonos; así pues, se nombra como un metil-**pentano**.

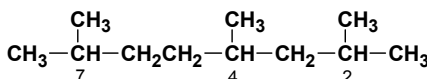
2. La **cadena principal** se numera de un extremo al otro, de acuerdo con la **regla 3**, y la posición de los sustituyentes se indica con números. Así, el hidrocarburo anterior se llama **2-Metilpentano** y el otro isómero del hexano, derivado del pentano, se conoce por **3-Metilpentano**:



3. La cadena principal se numera desde un extremo, de manera que el sustituyente adquiera el menor numeral posible. Por ejemplo, el hidrocarburo (1) se llama **2-Metilpentano** y no **4-Metilpentano**. Si hubiera dos o más sustituyentes, la **numeración de la cadena principal** se inicia por el extremo que asigne el numeral más bajo posible al primer sustituyente que se encuentre. Por ejemplo:

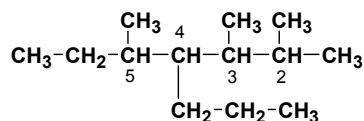


es el **2,7,8-Trimetildecano** y no el 3,4,9-Trimetildecano. Si hay grupos idénticos a distancias idénticas de los extremos, la numeración la determinan los grupos que les sigan en la cadena. Por ejemplo:



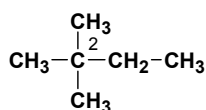
es el **2,4,7-Trimetiloctano** y no el 2,5,7-Trimetiloctano.

4. Entre cadenas de igual longitud, se elige como **cadena principal** la que está más sustituida. Es decir:



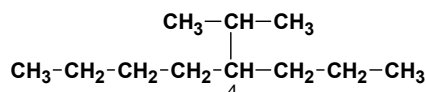
se nombra **2,3,5-Trimetil-4-propilheptano**(\*) y no 4-sec-Butil-2,3-dimetilheptano o 4-(1,2-Dimetilpropil)-3-metilheptano.

5. Si un grupo alquilo se repite varias veces como sustituyente, se indica la repetición con los prefijos **di**, **tri**, **tetra**, etc. Por ejemplo, el **Neohexano**,

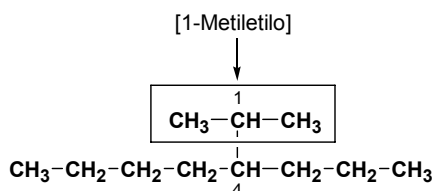


se nombra **2,2-dimetilbutano**.

6. Los sustituyentes se pueden expresar por los nombres comunes de los grupos alquilo cuando sea posible. Sin embargo, estos sustituyentes se pueden nombrar de modo alternativo de acuerdo con las reglas anteriores. Por ejemplo,

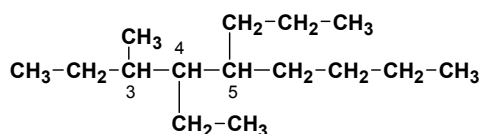


se puede llamar **4-Isopropiloctano** o **4-(1-Metiletil)-octano**. En el segundo de estos nombres, el grupo **isopropilo** se ha nombrado de acuerdo con las reglas de la IUPAC, considerando como **cadena principal** del sustituyente una cadena de dos átomos de carbono (**etilo**) y nombrándola de manera que **al carbono unido directamente a la cadena principal le corresponda el primer numeral (1)**

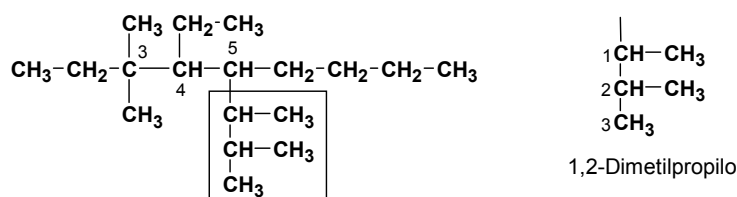


7. Si se unen a la **cadena principal** dos o más grupos alquilo diferentes, se nombran en orden alfabético. Por ejemplo:

(\*) Si no se indica lo contrario, los grupos alquilo de tres o más carbonos, se consideran en el sistema IUPAC como no ramificados (es decir, n-) Así pues, es suficiente con llamar <propilo> al sustituyente en la posición 4 de este compuesto, mejor que <n-propilo>



se llama **4-Etil-3-metil-5-propilnonano**. Los sustituyentes se alfabetizan sin considerar el número que indica su repetición; así pues, **dimetil**, **trimetil**, etc., se ordenan con la letra **m** (de **metil**) y no con la letra **d** (de **dimetil**), **t** (de **trimetil**), etc. Sin embargo, el nombre de un grupo compuesto se considera entero; es decir, el sustituyente **1,2-Dimetilpropilo** se alfabetiza por la **d** y no con la **p**. Por ejemplo, el compuesto



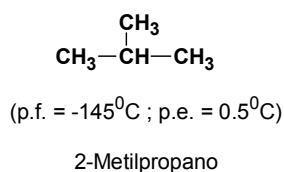
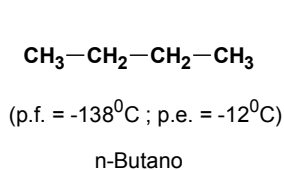
se llama **5-(1,2-Dimetilpropil)-4-etil-3,3-dimetilnonano**. Los grupos alquilo precedidos por los afijos **n-**, **sec-** o **t-** se alfabetizan por la primera letra del nombre del grupo alquilo. Por otro lado, los grupos **iso alquilo** y **nealquilo** se consideran como palabras únicas y se ordenan por **i** y **n** respectivamente.

TIPOS DE ÁTOMOS DE CARBONO	
<i>PRIMARIO</i>	: R-CH <sub>2</sub> -
<i>SECUNDARIO</i>	: R <sub>2</sub> CH-
<i>TERCIARIO</i>	: R <sub>3</sub> C-

<b>PREFIJOS</b> {	<i>iso-</i> : un Me unido al penúltimo carbono:	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H}-(\text{CH}_2)_n- \end{array}  $
	<i>neo-</i> : dos Me unidos al penúltimo carbono:	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H}-(\text{CH}_2)_n- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}  $

**ISÓMEROS CONSTITUCIONALES:** Son los isómeros que se diferencian en el tipo de ordenación de los enlaces entre los átomos.

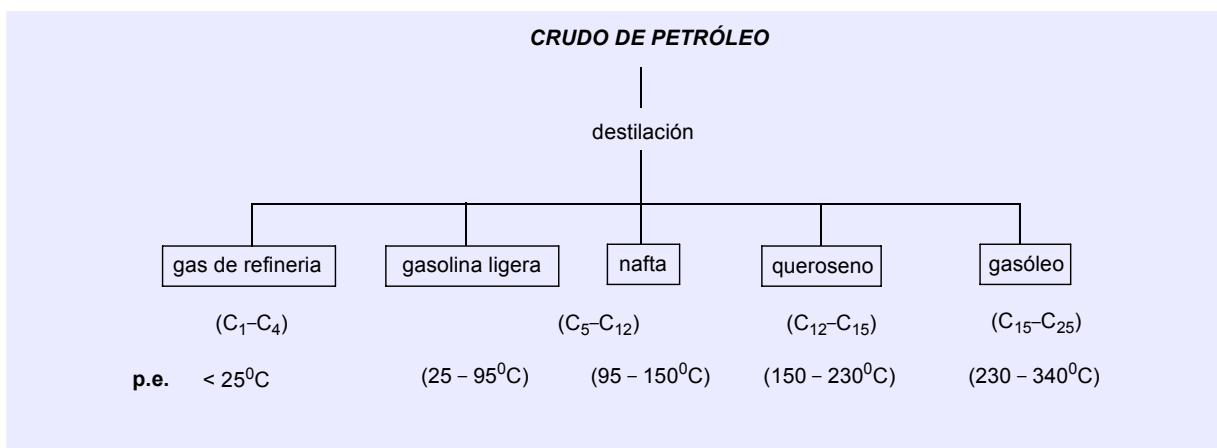




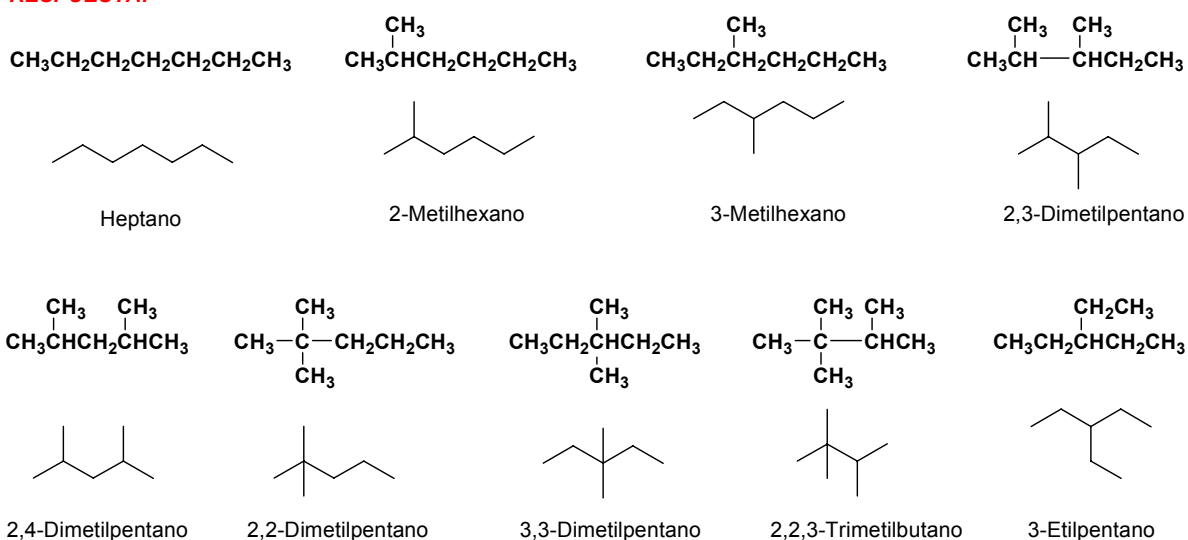
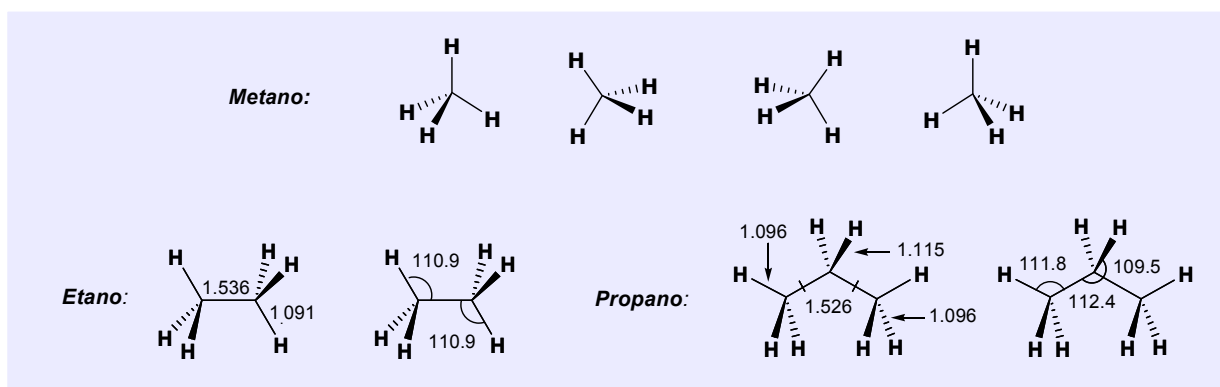
<u>FÓRMULA</u>	<u>ISÓMEROS CONSTITUCIONALES</u>
CH <sub>4</sub>	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	9
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	35
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	4347
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	366.319

### RADICALES DE HIDROCARBUROS SATURADOS

Metano	CH <sub>4</sub>	Metilo	CH <sub>3</sub> —
Etano	CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	Etilo	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —
Propano	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	n-Propilo (Propilo)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —
		Isopropilo	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
Butano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-Butilo (Butilo)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —
		Isobutilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ (2-Metilpropilo)
		sec-Butilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$ (1-Metilpropilo)
		terc-Butilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (1,1-Dimetiletilo)
Pentano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-Pentilo (Pentilo)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —
		Isopentilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$ (3-Metilbutilo)
		Neopentilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (2,2-Dimetilpropilo)
		terc-Pentilo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (1,1-Dimetilpropilo)

**EJERCICIO RESUELTO**

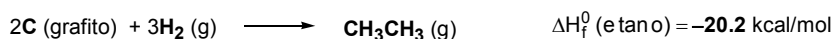
Escribe las estructuras y el nombre de los nueve hidrocarburos saturados que tienen la fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>.

**RESPUESTA:****GEOMETRÍA DE LOS ALCANOS ACÍCLICOS**

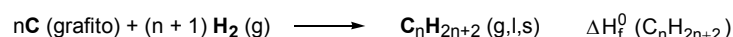
## DEFINICIÓN Y CÁLCULO DE ENERGÍAS DE ENLACE

### ENTALPÍA DE FORMACIÓN

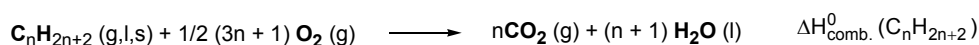
Es la variación de entalpía que tiene lugar cuando un mol de sustancia (en condiciones normales: 25°C y 1 atm.) se forma a partir de los elementos que la constituyen (también en condiciones normales) Por convenio, la entalpía de formación de los elementos en condiciones normales es cero.



Las entalpías de formación se determinan a partir de los calores de combustión experimentales. En el caso de las parafinas:



Calor de combustión de la parafina:



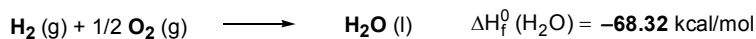
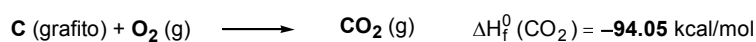
Entalpía de combustión de la parafina:

$$\Delta H_{\text{comb}}^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = \left[ n\Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + (n + 1)\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) \right] - \left[ \frac{1}{2}(3n + 1)\Delta H_f^0 (\text{O}_2) + \Delta H_f^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) \right]$$

Teniendo en cuenta que  $\Delta H_f^0 (\text{O}_2) = 0$ , la entalpía de formación de la parafina será:

$$\Delta H_f^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = n\Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + (n + 1)\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{comb}}^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) \quad [1]$$

Las entalpías de formación del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O son las energías de combustión del carbono y del hidrógeno:



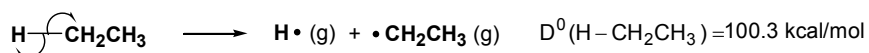
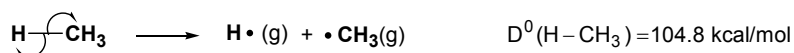
Sustituyendo estos valores en [1]:

$$\Delta H_f^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = -94.05n - 68.32(n + 1) - \Delta H_{\text{comb}}^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = \left[ -\Delta H_{\text{comb}}^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - 162.37n - 68.32 \right] \text{ kcal/mol}$$

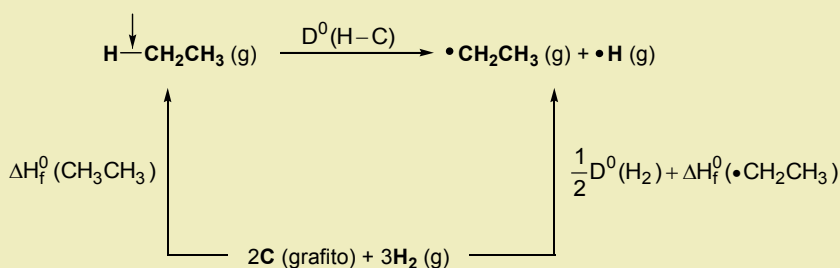
### ENERGÍA DE ENLACE

Es la energía necesaria para disociar un enlace **homolíticamente**:



Las energías de enlace se determinan utilizando las entalpías de formación de los radicales que surgen en la ruptura.

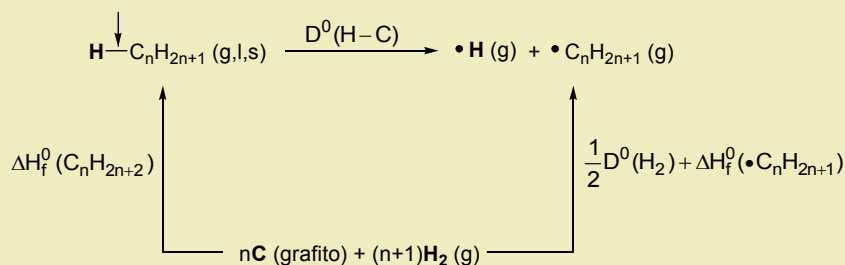
#### ENERGÍA DE ENLACE H-C EN EL ETANO (ENERGÍA H-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)



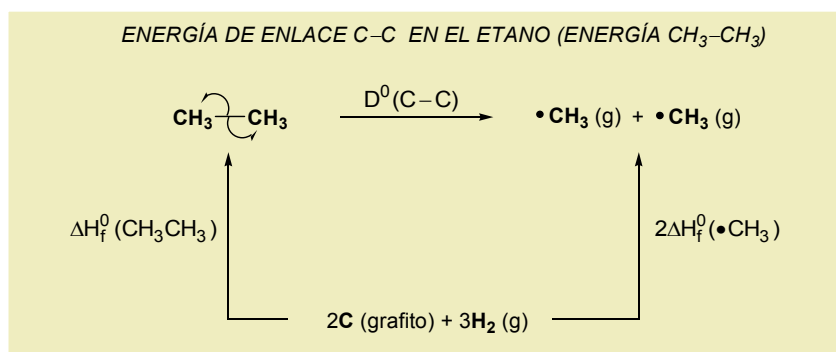
$$\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) + D^0(\text{H}-\text{C}) = \frac{1}{2}D^0(\text{H}_2) + \Delta H_f^0(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3)$$

$$\begin{aligned} D^0(\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3) &= -\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) + \frac{1}{2}D^0(\text{H}_2) + \Delta H_f^0(\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3) = \\ &= -(-20.2) + 104.2/2 + 28.0 = \mathbf{100.3 \text{ kcal/mol}} \end{aligned}$$

#### EN GENERAL:

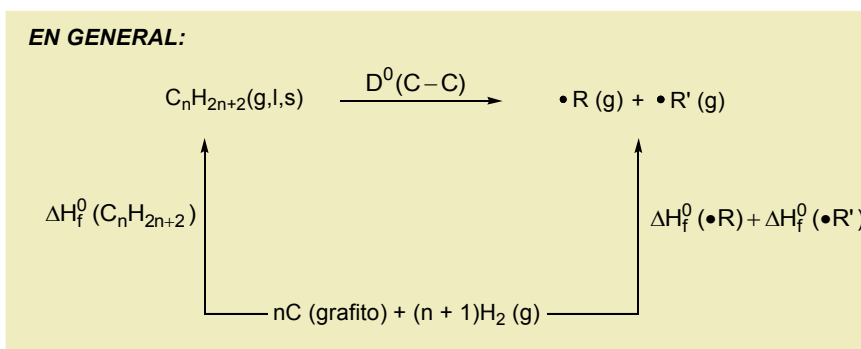


$$D^0(\text{H}-\text{R}) = \{-\Delta H_f^0(\text{H}-\text{R}) + \Delta H_f^0(\cdot\text{R}) + 52.1\} \text{ kcal/mol}$$



$$D^0(\text{C}-\text{C}) = -\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) + 2\Delta H_f^0(\bullet\text{CH}_3) =$$

$$= -(-20.24) + 2 \times 34.8 = \mathbf{89.8 \text{ kcal/mol}}$$



$$D^0(\text{R}-\text{R}') = \left[ -\Delta H_f^0(\text{R}-\text{R}') + \Delta H_f^0(\bullet\text{R}) + \Delta H_f^0(\bullet\text{R}') \right] \text{ kcal/mol}$$

Si la parafina se disocia, dando lugar a dos radicales iguales:

$$D^0(\text{R}-\text{R}) = \left\{ -\Delta H_f^0(\text{R}-\text{R}) + 2\Delta H_f^0(\bullet\text{R}) \right\} \text{ kcal/mol}$$

En las tablas siguientes aparecen valores típicos de las energías de enlace C-H y C-C:

**ENERGÍAS DE ENLACE C -H**

Hidrocarburo	$\Delta H_f^0(\text{R}\bullet)^*$	$\Delta H_f^0(\text{H}-\text{R})^*$	$D^0(\text{H}-\text{R})^*$
H-CH <sub>3</sub>	34.8	-17.89	104.8
H-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28.0	-20.24	100.3
H-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	22.8	-24.82	99.7
H-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.9	-31.45	97.4
H-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.0	-24.82	95.9
H-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.0	-31.45	92.5

(\*) (kcal/mol)

**ENERGÍAS DE ENLACE C – C**

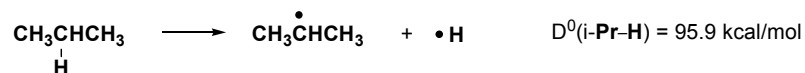
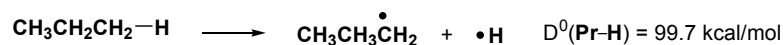
Hydrocarburo	$\Delta H_f^0 (R\bullet)^*$	$\Delta H_f^0 (R'\bullet)^*$	$\Delta H_f^0 (C-R)^*$	$D^0 (C-R)^*$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	34.8	34.8	-20.2	89.8
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	34.8	28.0	-24.8	87.6
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	34.8	22.8	-29.8	87.4
CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34.8	19.0	-31.4	85.2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28.0	28.0	-29.8	85.8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28.0	22.8	-35.0	85.8

(\*) (kcal/mol)

**ESTABILIDADES RELATIVAS DE RADICALES ALQUILO**

Las estabilidades relativas de los radicales alquilo (primarios, secundarios y terciarios) puede estimarse utilizando las energías de enlace H-C.

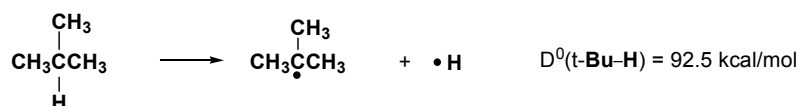
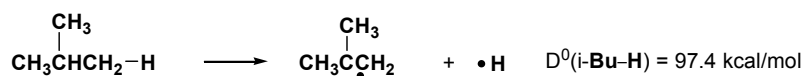
**Estabilidad relativa de los radicales propilo e *i*-propilo:**



$$\Delta D^0 = (99.7 - 95.9) = 3.8 \text{ kcal/mol}$$

El radical isopropilo (secundario) es, aproximadamente, 3.8 kcal/mol más estable que el radical propilo (primario).

**Estabilidad relativa de los radicales isobutilo y *terc*-butilo:**

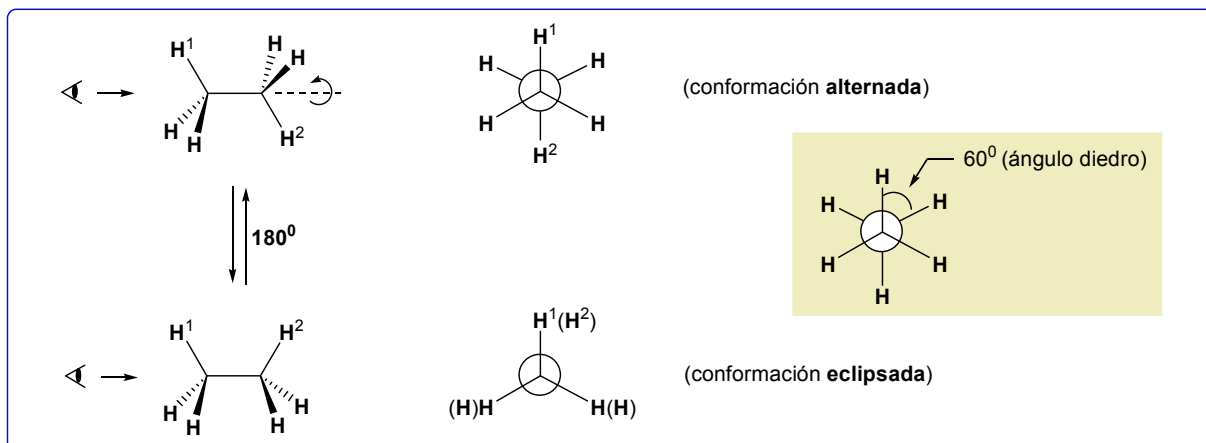


$$\Delta D^0 = (97.4 - 92.5) = 4.9 \text{ kcal/mol}$$

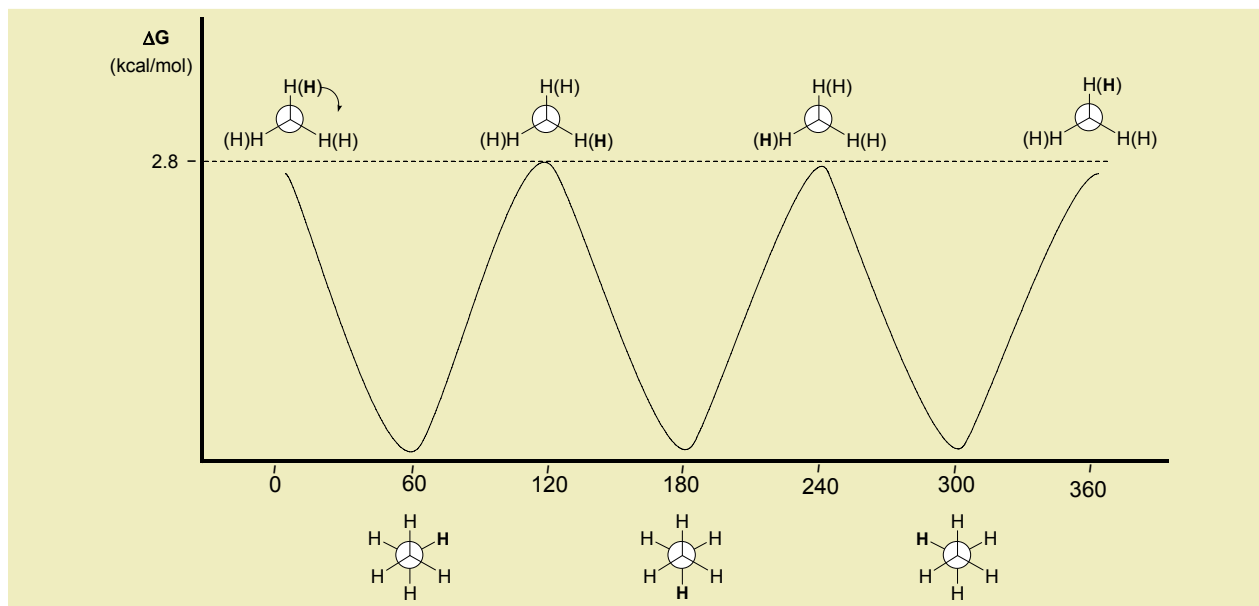
El radical *terc*-Butilo (terciario) es, aproximadamente, 4.9 kcal/mol más estable que el radical isobutilo (primario).

### CONCEPTO DE CONFORMACIÓN. PROYECCIONES DE NEWMAN

**CONFORMACIÓN:** Es el término utilizado para describir la disposición relativa de los átomos en una molécula. Las conformaciones de una molécula son las distintas disposiciones que pueden adoptar sus átomos en el espacio, como consecuencia de la rotación alrededor de enlaces sencillos carbono-carbono.



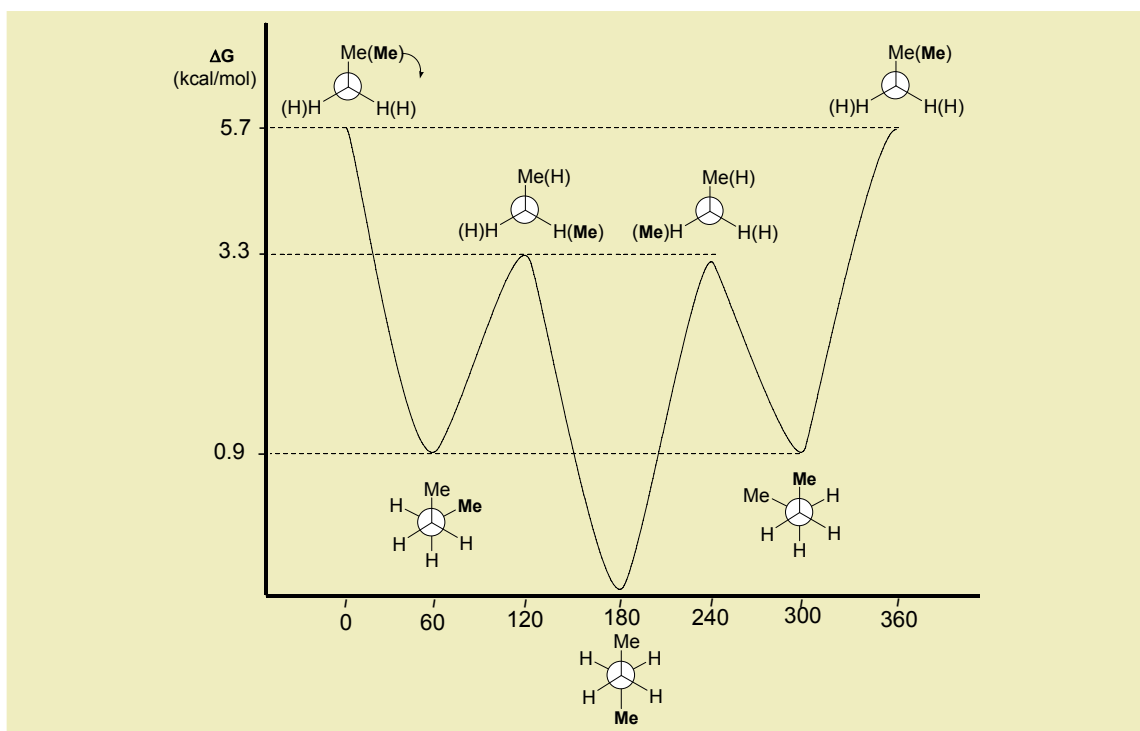
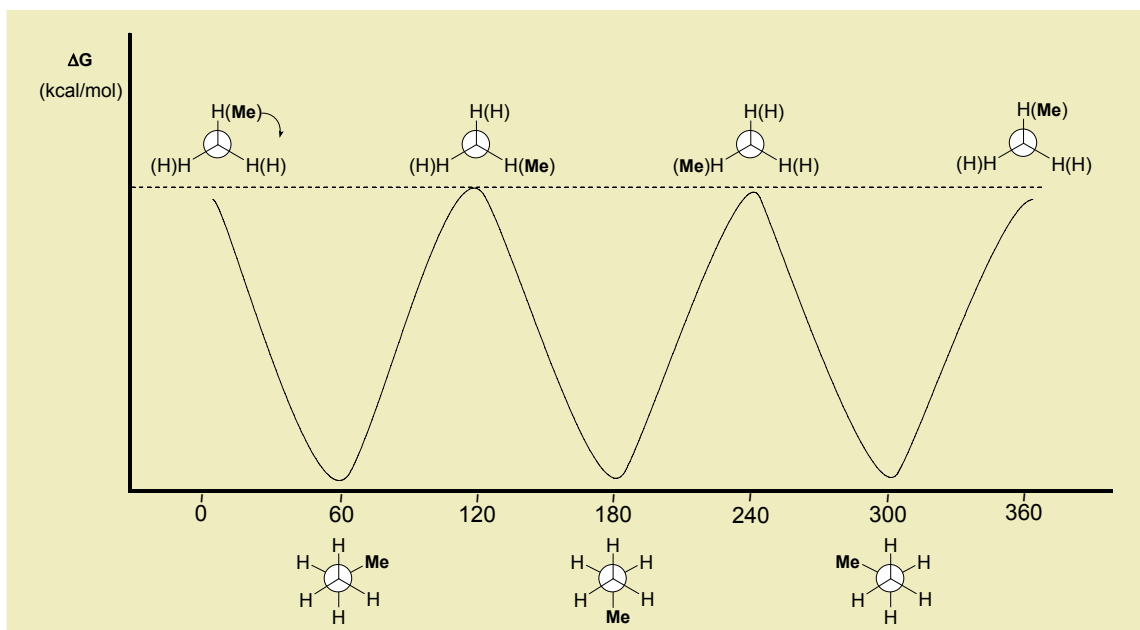
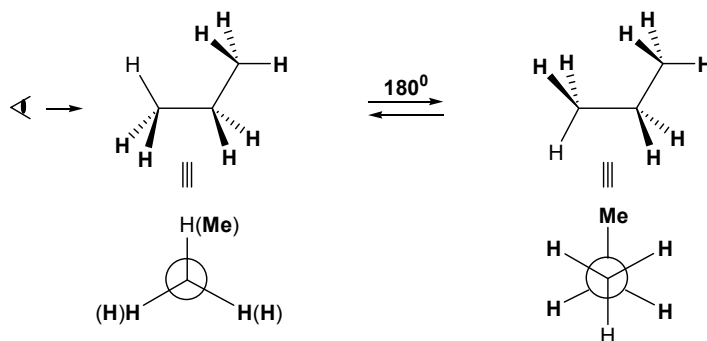
Existen interacciones electrostáticas de repulsión (van der Waals) entre los H unidos a átomos de carbono contiguos. El giro en torno del enlace C-C ocasiona variaciones en el contenido energético de una conformación dada:



**Temperatura ambiente:** Giro rápido; las conformaciones son indistinguibles (no se pueden aislar ni identificar conformeros de la misma molécula. Vida media:  $10^{-6}$  segundos)

**Temperaturas bajas** ( $\approx -100^\circ\text{C}$ ): Giro perezoso. Posibilidad de identificar conformeros y estudiarlos, bien juntos (equilibrio) o por separado.

CONFORMACIONES DEL PROPANO Y DEL BUTANO

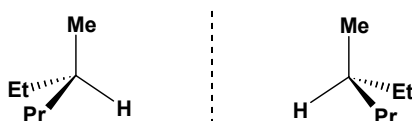
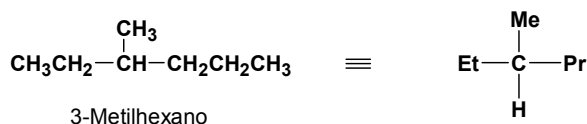




## MOLÉCULAS ACÍCLICAS CON UN ÁTOMO DE CARBONO ESTEREOGÉNICO

**ÁTOMO ESTEREOGÉNICO:** Cualquier átomo que de lugar a estereoisomería

**ÁTOMO DE CARBONO ASIMÉTRICO:** Átomo de carbono unido a cuatro sustituyentes distintos. Un átomo de carbono asimétrico es estereogénico.

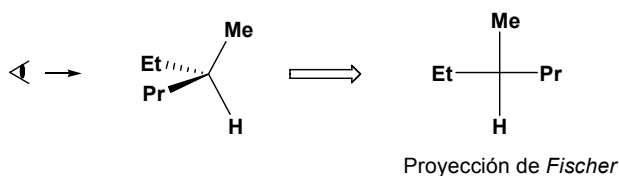


pareja de enantiómeros

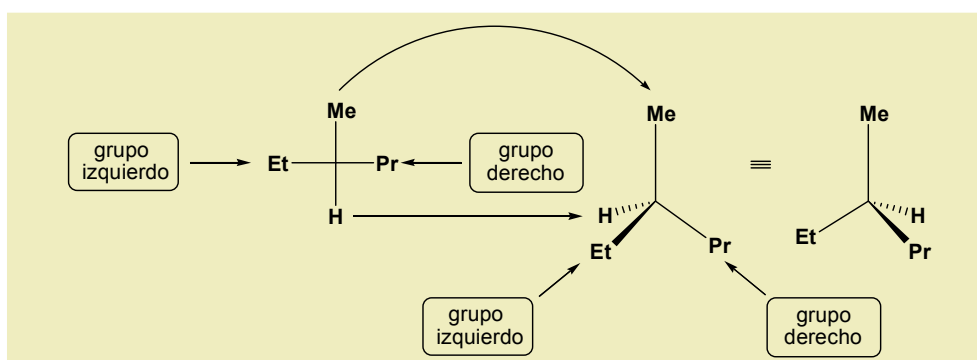
**ENANTIÓMEROS:** Estereoisómeros que son imágenes especulares entre sí.

## PROYECCIONES DE FISCHER

Para hacer una proyección de Fischer, la molécula debe mirarse con los enlaces horizontales dirigidos hacia el observador. En el ejemplo, son los enlaces a los que están unidos los grupos Et y Pr:

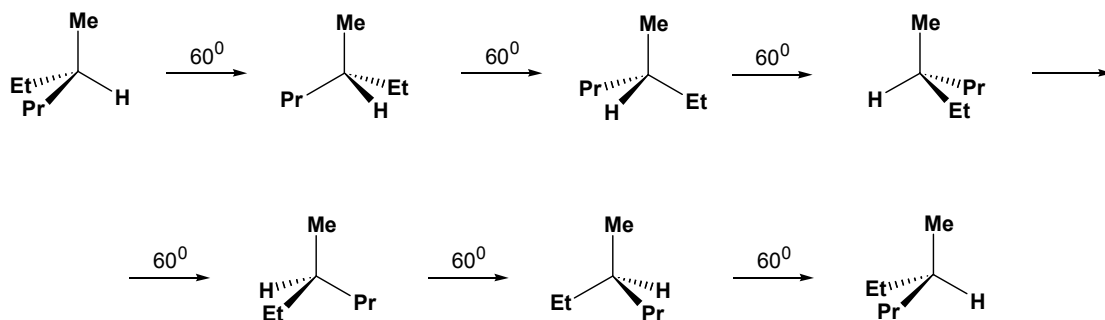


A partir de una proyección de Fischer se puede dibujar fácilmente una representación tridimensional de la molécula. La forma de hacerlo es la siguiente:

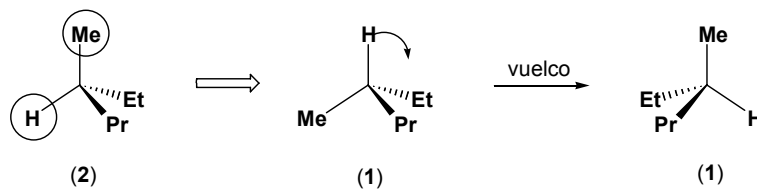
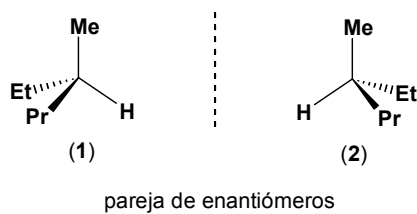


Los grupos situados arriba, a la izquierda y a la derecha en la proyección de Fischer se colocan en la misma posición en la representación tridimensional. El grupo que está situado en la parte inferior de la proyección de Fischer se sitúa detrás (enlace punteado) en la representación tridimensional.

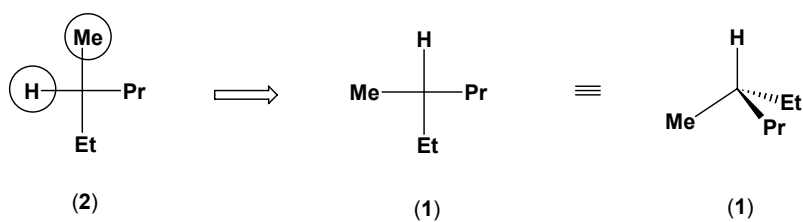
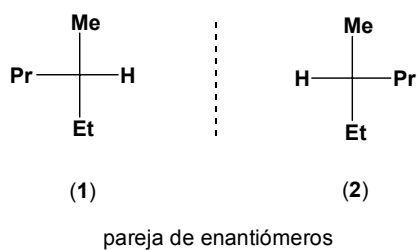
Giros de  $60^\circ$  en la representación tridimensional:



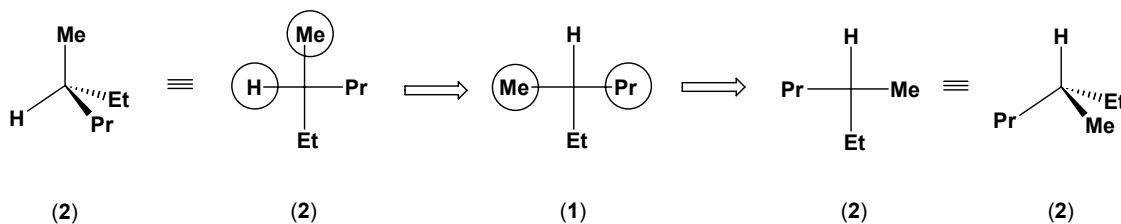
Si en la representación tridimensional de un enantiómero se intercambian dos sustituyentes cualquiera, se obtiene la representación tridimensional del otro enantiómero:



Cuando se hace lo mismo con la proyección de Fischer se obtiene un resultado idéntico:

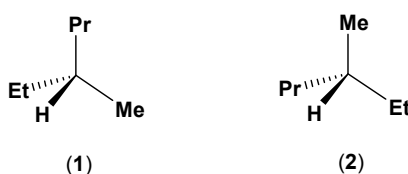


Dos intercambios en la representación tridimensional o en la proyección de Fischer conducen al mismo estereoisómero:

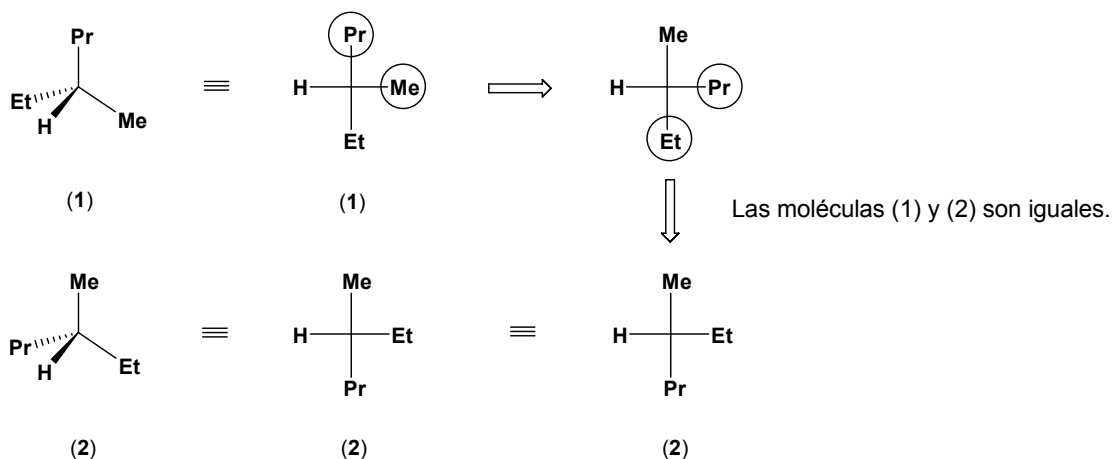


### EJERCICIO RESUELTO

¿Son iguales (1) y (2)?



### RESPUESTA:



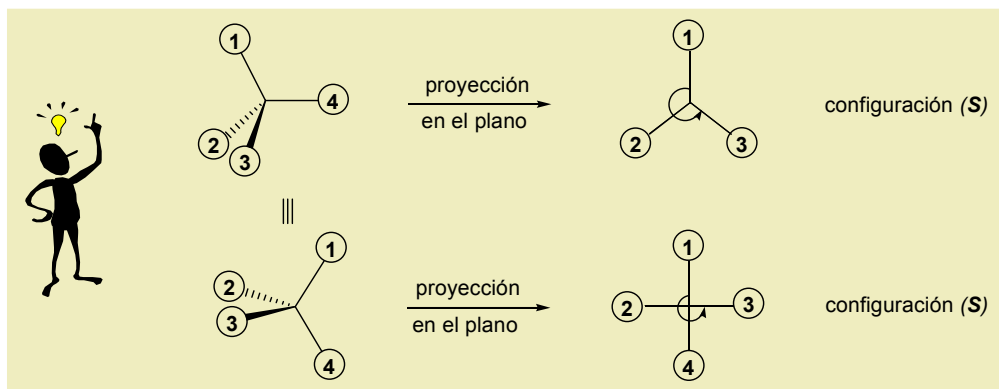
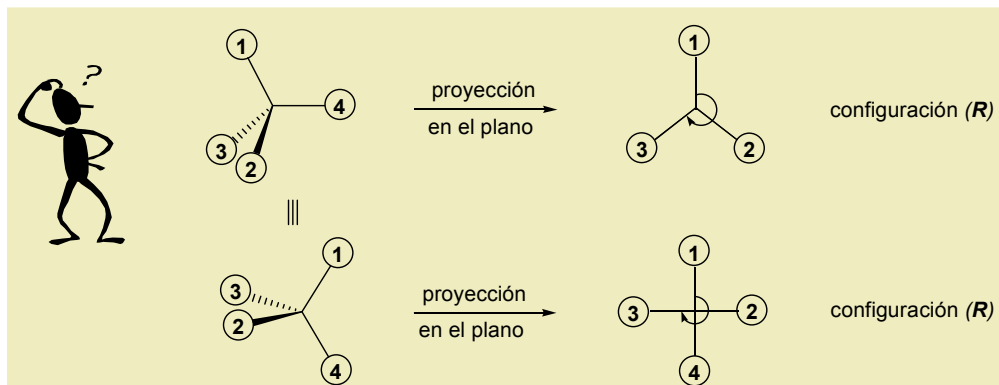
**MOLÉCULA QUIRAL:** Molécula ópticamente activa que no es idéntica a su imagen especular.

**MOLÉCULA AQUIRAL:** Molécula ópticamente inactiva que es idéntica a su imagen especular.

**CONFORMACIÓN:** Es el término utilizado para describir la disposición relativa de los átomos en una molécula. Las conformaciones de una molécula son las distintas disposiciones que pueden adoptar sus átomos en el espacio, como consecuencia de la rotación alrededor de enlaces sencillos carbono-carbono.

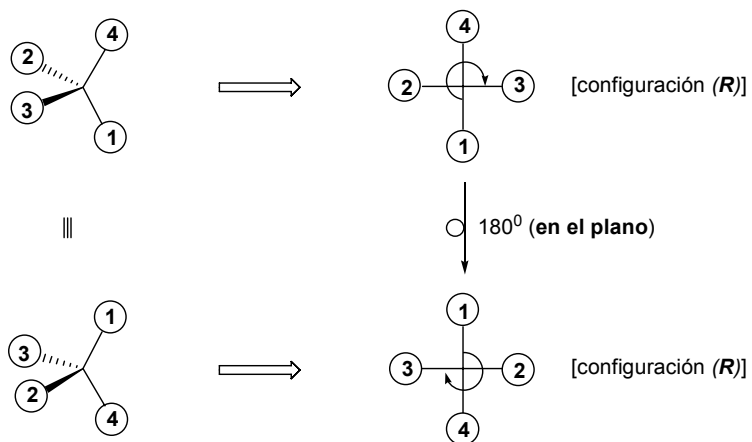
**CONFIGURACIÓN:** Es el término utilizado para describir la disposición absoluta de los átomos de una molécula, con independencia de las disposiciones relativas que puedan adoptar como consecuencia de la rotación alrededor de enlaces sencillos.

**CONFIGURACIÓN ABSOLUTA. NOMENCLATURA (R)/(S) DE CAHN, INGOLD Y PRELOG (CIP)**

 Prioridades relativas de los grupos:  $1 > 2 > 3 > 4$ 


En una proyección de Fischer, el grupo de menor prioridad debe quedar situado arriba o abajo; si aparece a la izquierda o a la derecha, la configuración real de la molécula es la inversa de la obtenida.

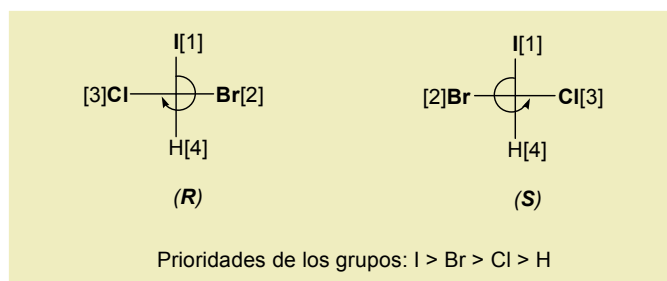
Si una proyección de Fischer se gira  $180^\circ$  en el plano del papel, se obtiene otra proyección de Fischer de la misma molécula:



### PRIORIDADES DE LOS GRUPOS UNIDOS A UN ÁTOMO DE CARBONO ASIMÉTRICO

La prioridad de los átomos aumenta con su masa atómica:

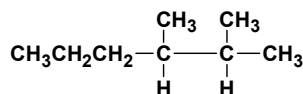
Prioridades de los átomos:  $^{127}\text{I} > ^{80}\text{Br} > ^{35}\text{Cl} > ^{32}\text{S} > ^{31}\text{P} > ^{28}\text{Si} > ^{19}\text{F} > ^{16}\text{O} > ^{14}\text{N} > ^{12}\text{C} > ^1\text{H}$



### PRIORIDADES RELATIVAS DE RADICALES ALQUILO

Elegimos como ejemplo la molécula de 2,3-dimetilhexano. En esta molécula el átomo de carbono 3 es estereogénico (está unido a cuatro radicales distintos: isopropilo, propilo, metilo e hidrógeno)

Todos los radicales están unidos al átomo estereogénico a través de átomos de carbono. Por consiguiente, no puede utilizarse el criterio de la masa atómica para decidir la prioridad de cada grupo.



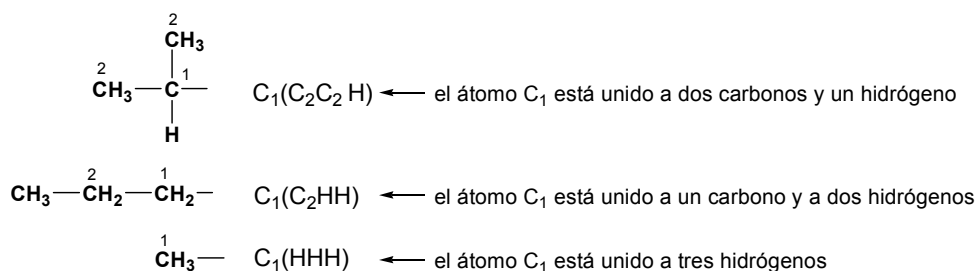
2,3-Dimetilhexano

Para establecer las prioridades relativas de los radicales isopropilo, propilo y metilo se procede del modo siguiente:

1. Primero se dibuja cualquier representación tridimensional de uno de los enantiómeros y a continuación su proyección de Fischer:



2. Después se observa qué átomos están unidos al carbono  $\text{C}_1$  de cada uno de los tres radicales (isopropilo, propilo y metilo):

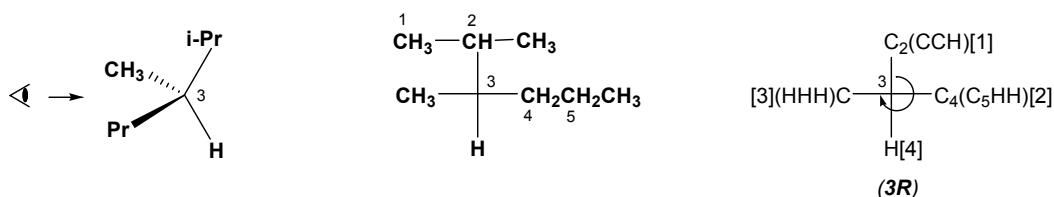


3. Los átomos a los que está unido C<sub>1</sub> en cada radical deciden la prioridad del radical. En el radical isopropilo C<sub>1</sub> está unido a dos carbonos y un hidrógeno; este radical tiene mayor prioridad que el propilo (C<sub>1</sub> unido a un carbono y dos hidrógenos) El radical metilo tiene menor prioridad que los anteriores, ya que C<sub>1</sub> está unido a tres hidrógenos (menor prioridad que el carbono) Finalmente el átomo de H unido al carbono estereogénico C<sub>3</sub> es el grupo de menor prioridad.

Prioridades relativas de los cuatro grupos:

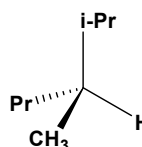
isopropilo [1] > propilo [2] > metilo [3] > hidrógeno [4]

4. Ahora ya se puede averiguar la configuración del estereoisómero:

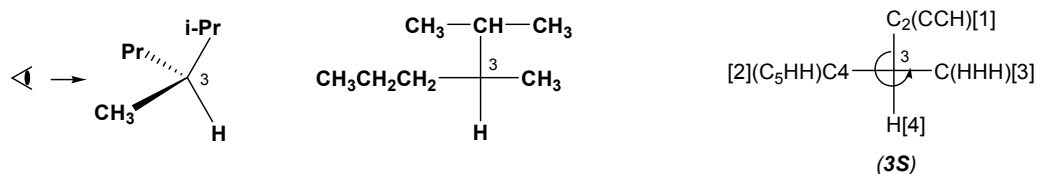


#### EJERCICIO RESUELTO

Averigua la configuración absoluta del siguiente estereoisómero:



#### RESPUESTA:



#### EJERCICIO RESUELTO

Ordena los radicales siguientes de menor a mayor prioridad: 2-Metilpropilo, 3-Metilbutilo, Propilo, Hexilo, Pentilo y Butilo.

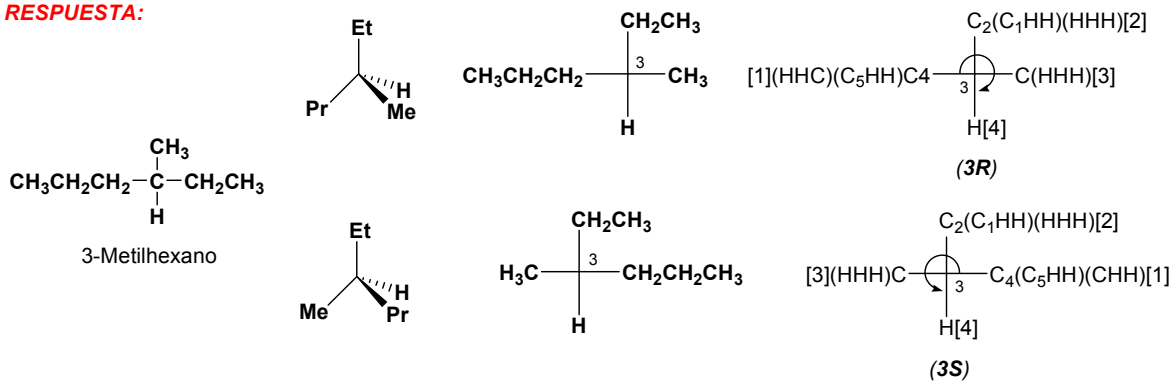
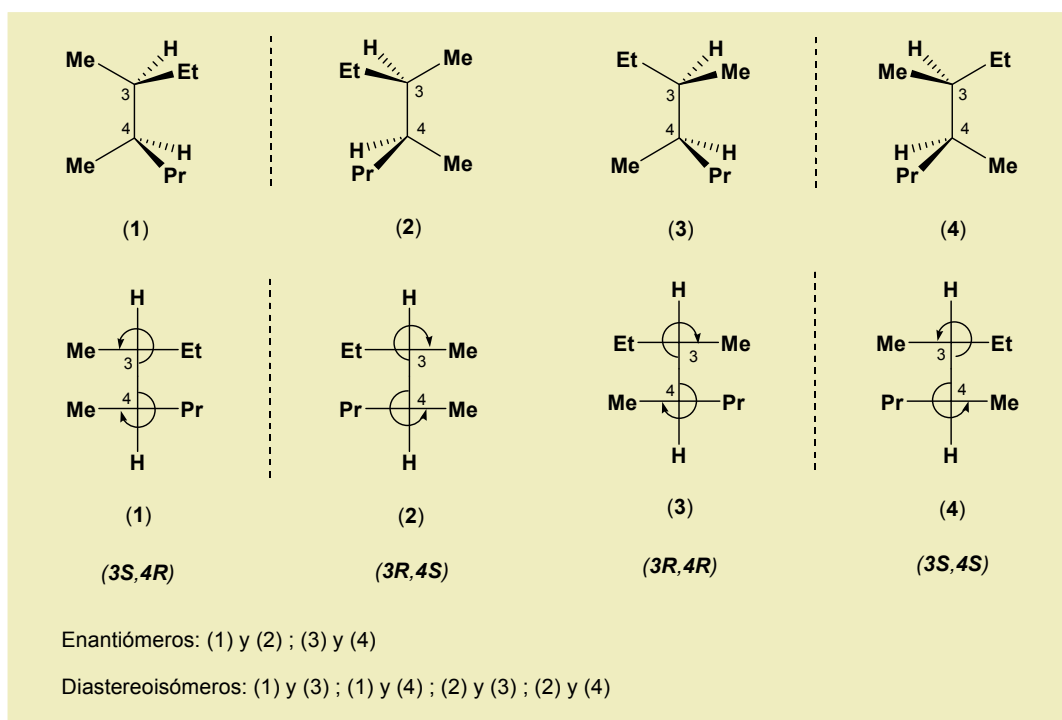
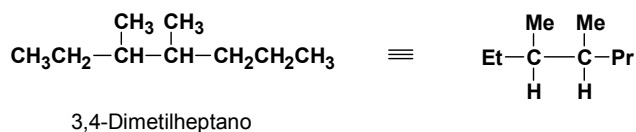
#### RESPUESTA:

Los átomos que deciden la prioridad de un radical están escritos con **negrita**

- |   |                               |                               |   |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 1. CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | C <sub>1</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>2</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>3</sub> ( <b>HHH</b> )   |
| 2. CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                             | C <sub>1</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>2</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>3</sub> ( <b>C</b> HH) C <sub>4</sub> ( <b>HHH</b> )                               |
| 3. CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                             | C <sub>1</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>2</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>3</sub> (C <b>HH</b> ) C <sub>4</sub> ( <b>C</b> HH) C <sub>5</sub> ( <b>HHH</b> ) |
| 4. CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                             | C <sub>1</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>2</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>3</sub> (C <b>HH</b> ) C <sub>4</sub> (C <b>HH</b> ) C <sub>5</sub> ( <b>C</b> HH) |
| 5. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2^- \end{array}$ | C <sub>1</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>2</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>3</sub> ( <b>C</b> CH)   |
| 6. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2^- \end{array}$                   | C <sub>1</sub> (C <b>HH</b> ) | C <sub>2</sub> ( <b>C</b> CH) |   |

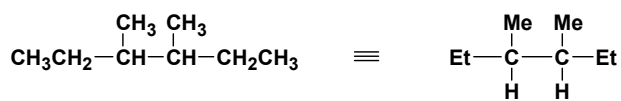
**EJERCICIO RESUELTO**

El 3-Metilhexano tiene un átomo de carbono asimétrico (estereogénico) Dibuja una representación tridimensional de cada enantiómero y averigua su configuración absoluta.

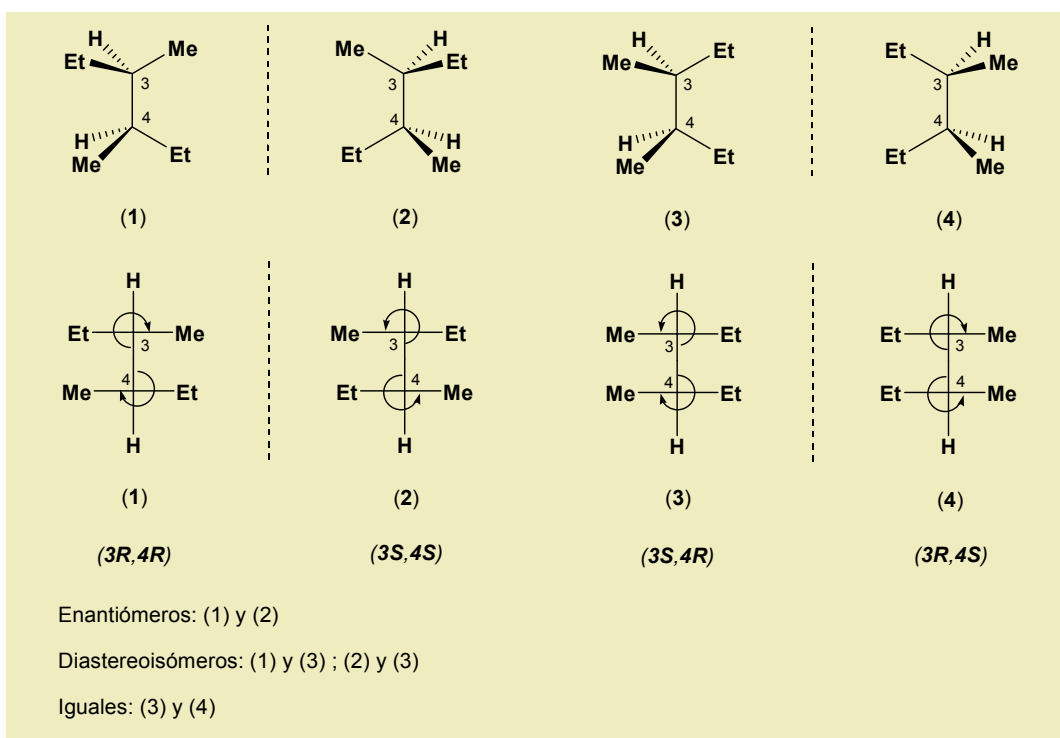
**RESPUESTA:****MOLÉCULAS ACÍCLICAS CON DOS ÁTOMOS DE CARBONO ASIMÉTRICOS****LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO TIENEN SUSTITUYENTES DISTINTOS**

**DIASTEREOISÓMEROS:** Estereoisómeros que no son imágenes especulares entre sí.

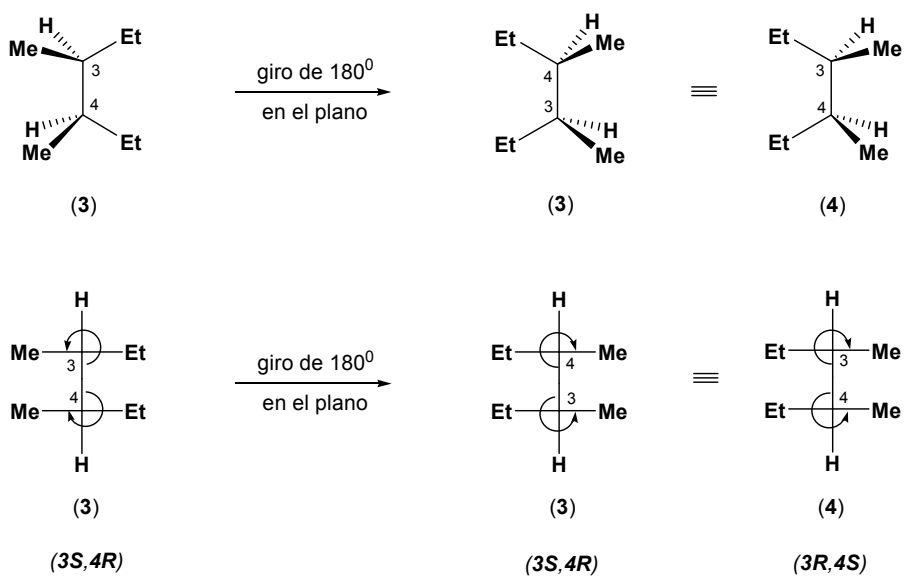
**LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO TIENEN LOS MISMOS SUSTITUYENTES**



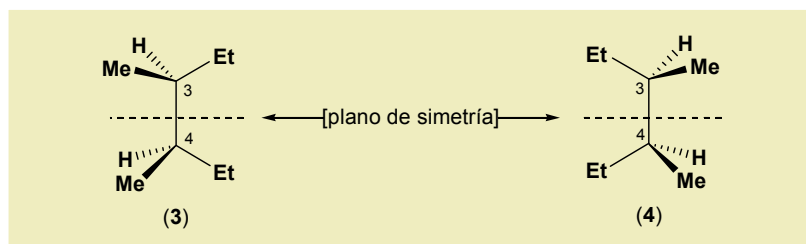
3,4-Dimetilhexano



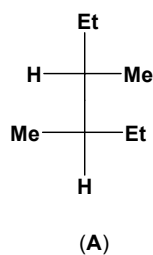
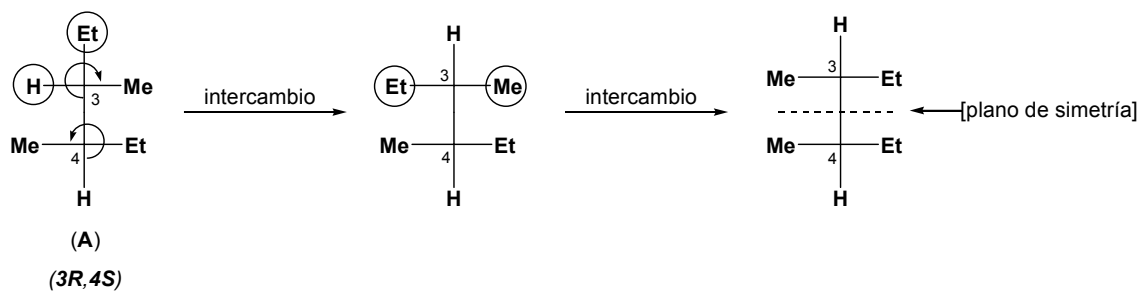
Las moléculas (3) y (4) son la misma forma **MESO**, ópticamente inactiva:





**EJERCICIO RESUELTO**

¿Es la molécula A una forma meso?

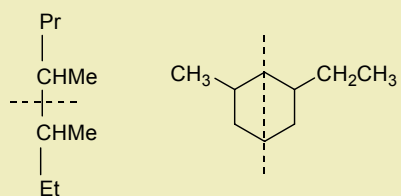
**RESPUESTA:****NÚMERO DE ISÓMEROS ÓPTICOS (\*)**

**Tipo de compuesto:**  $n$  átomos de carbono estereogénicos (la fórmula del compuesto no se puede dividir en dos mitades iguales)

MOLÉCULAS ÓPTICAMENTE ACTIVAS:  $N = 2^n$

MOLÉCULAS ÓPTICAMENTE INACTIVAS:  $N' = 0$

EJEMPLOS:



(n=2 ; N=4 ; N'=0)

(n=2 ; N=4 ; N'=0)

(\*) Es indiferente que la molécula sea acíclica o cíclica.

---

 CONFIGURACIONES DE LOS ISÓMEROS ÓPTICOS
 

---

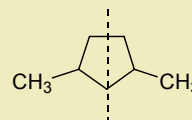
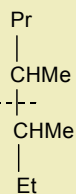
 $n = 2 ; N = 4$  $(RR)/(SS) ; (RS)/(SR)$  $n = 3 ; N = 8$  $(RRR)/(SSS) ; (SRR)/(RSS)$   
 $(RSR)/(SRS) ; (RRS)/(SSR)$  $n = 4 ; N = 16$  $(RRRR)/(SSSS) ; (SRRR)/(RSSS)$   
 $(RRRS)/(SSSR) ; (RSRR)/(SRSS)$   
 $(RRSR)/(SSRS) ; (RRSS)/(SSRR)$   
 $(RSSR)/(SRRS) ; (RSRS)/(SRSR)$ 

**Tipo de compuesto:** número par ( $n$ ) de carbonos estereogénicos (la fórmula del compuesto se puede dividir en dos mitades iguales)

MOLÉCULAS ÓPTICAMENTE ACTIVAS:  $N = 2^{(n-1)}$

MOLÉCULAS ÓPTICAMENTE INACTIVAS:  $N' = 2^{(n-2)/2}$

EJEMPLOS:--

 $(n=2 ; N=2 ; N'=1)$  $(n=2 ; N=2 ; N'=1)$ 

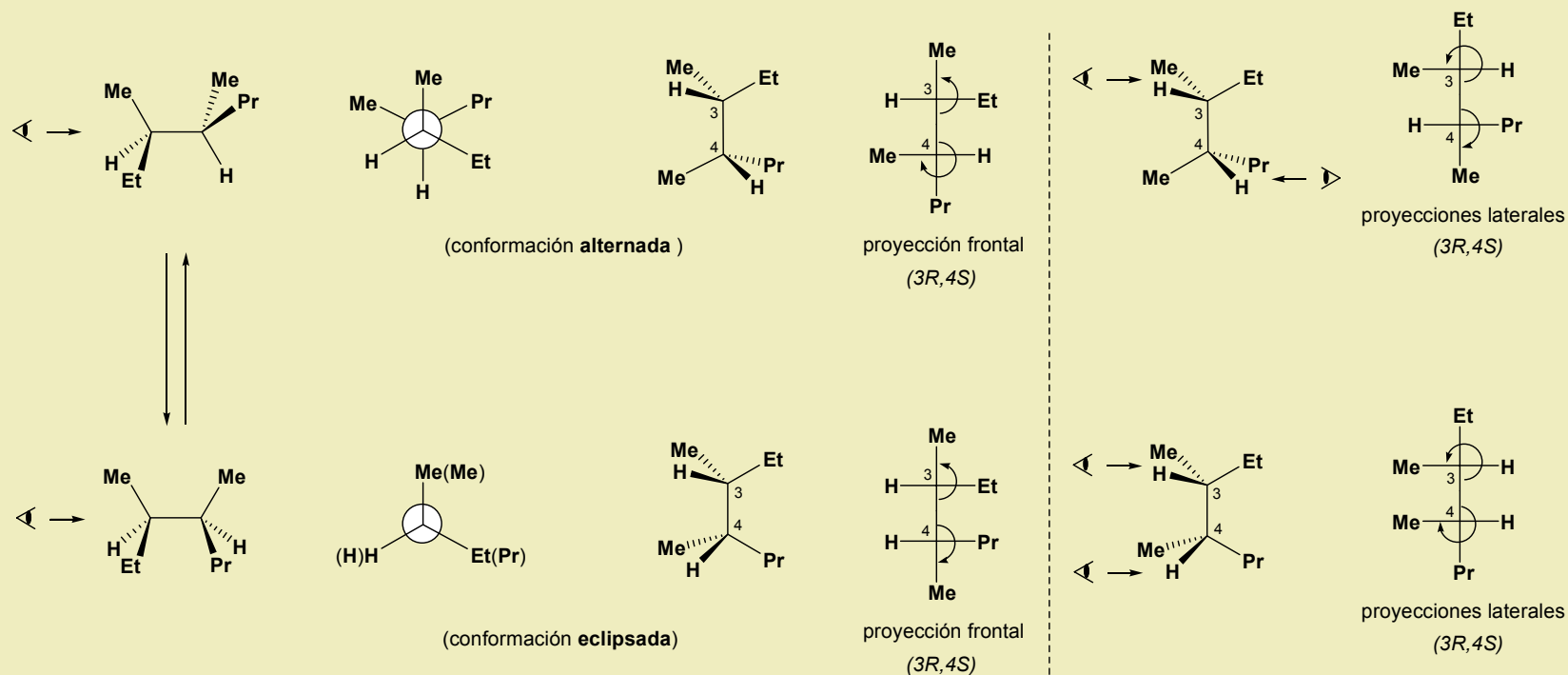

---

 CONFIGURACIONES DE LOS ISÓMEROS ÓPTICOS
 

---

 $n = 2 ; N = 2$  $(RR)/(SS)$  $N' = 1$  $(RS)=(SR)$  [forma MESO] $n = 4 ; N = 8$  $(RRRR)/(SSSS) ; (SRRR)/(RSSS)$   
 $(RSRR)/(SRSS) ; (RRSS)/(SSRR)$  $N' = 2$  $(SRSR)$  [forma MESO]  
 $(RRSS)$  [forma MESO]

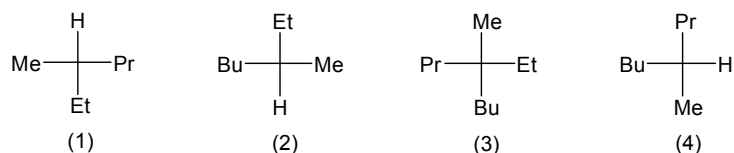
CONFORMACIONES, PROYECCIONES DE NEWMAN Y PROYECCIONES DE FISCHER



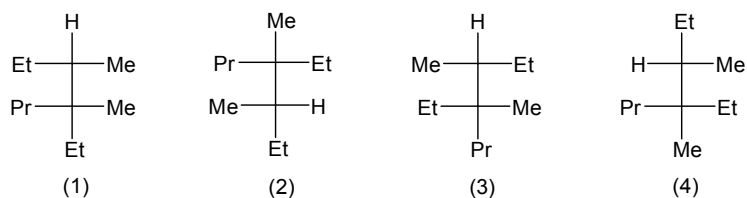
Para dibujar una proyección de Fischer a partir de una representación tridimensional: lo más sencillo es mirar esta última de frente (proyección frontal) Haciéndolo así no es necesario preocuparse de si la representación tridimensional es eclipsada o alternada.

### EJERCICIOS ADICIONALES

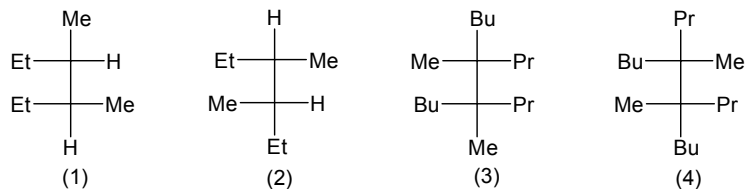
1.1 Dibuja dos representaciones tridimensionales del enantiómero de las siguientes moléculas:



1.2 ¿Qué relación de estereoisomería existe entre las siguientes moléculas?



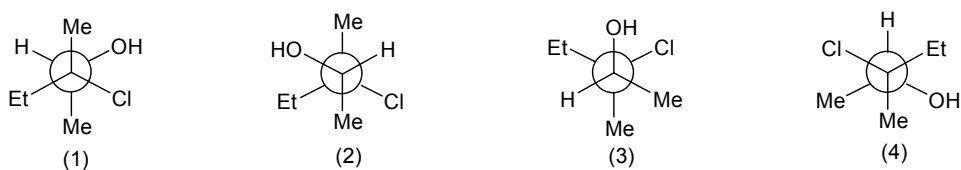
1.3 Averigua si alguna de las siguientes moléculas es un estereoisómero MESO ópticamente inactivo:



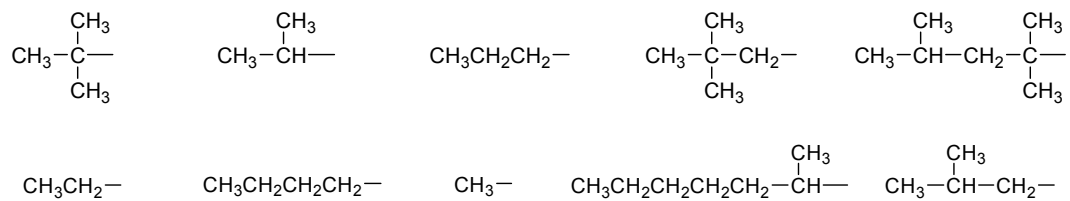
1.4 Dibuja las proyecciones de Fischer correspondientes al enantiómero de (1) y a los diastereoisómeros de (2):



1.5 Utiliza proyecciones de Fischer para averiguar la relación de estereoisomería que existe entre las moléculas que aparecen a continuación.



1.6 Ordena los siguientes radicales de menor a mayor prioridad:



1.7 Calcula las energías de enlace ( $\text{C}_1\text{-H}$ ) y ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ) en la molécula de propano, empleando los siguientes datos:

$$\begin{array}{lll}
 D^0(\text{H}_2) = 104.2 \text{ kcal/mol} & \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) = -24.8 \text{ kcal/mol} & \Delta H_f^0(\text{metilo}) = 34.8 \text{ kcal/mol} \\
 \Delta H_f^0(\text{etilo}) = 28.0 \text{ kcal/mol} & \Delta H_f^0(\text{propilo}) = 22.8 \text{ kcal/mol} & 
 \end{array}$$

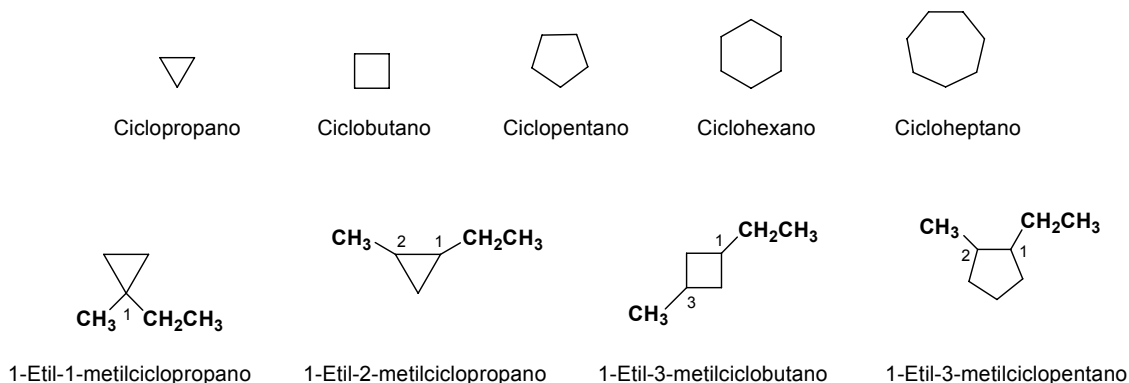
1.8 Calcula las energías de enlace  $\text{H-C}_2$  y  $\text{C}_1\text{-C}_2$  en el 2-metilpropano, empleando los datos siguientes:

$$\begin{array}{lll}
 D^0(\text{H}_2) = 104.2 \text{ kcal/mol} & \Delta H_f^0(2\text{-Metilpropano}) = -31.4 \text{ kcal/mol} & \Delta H_f^0(\text{Metilo}) = 34.8 \text{ kcal/mol} \\
 \Delta H_f^0(i\text{-Propilo}) = 19.0 \text{ kcal/mol} & \Delta H_f^0(t\text{-Butilo}) = 9.0 \text{ kcal/mol} & 
 \end{array}$$



## 2. HIDROCARBUROS SATURADOS CÍCLICOS

### NOMENCLATURA DE CICLOALCANOS MONOCÍCLICOS

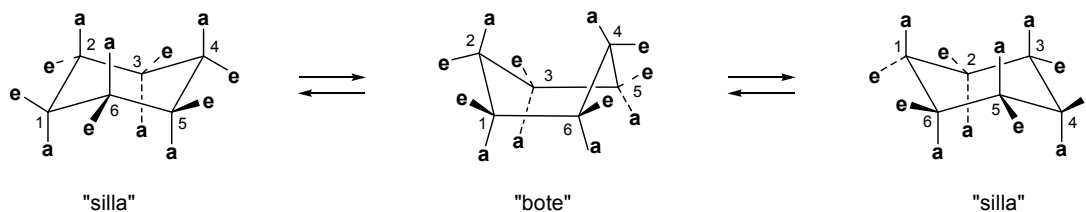


### ESTEREOQUÍMICA DE CICLOALCANOS MONOCÍCLICOS

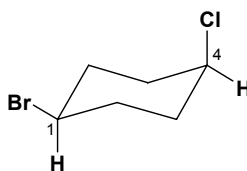
#### EQUILIBRIO CONFORMACIONAL EN EL CICLOHEXANO

##### **Conformaciones de silla y bote. Enlaces axiales y ecuatoriales**

Los enlaces de un átomo tetraédrico en un anillo hexagonal se denominan ecuatoriales o axiales, según formen un ángulo pequeño o grande con el plano que contiene la mayoría de los átomos del anillo. Los átomos o grupos unidos a través de dichos enlaces se denominan también ecuatoriales o axiales:

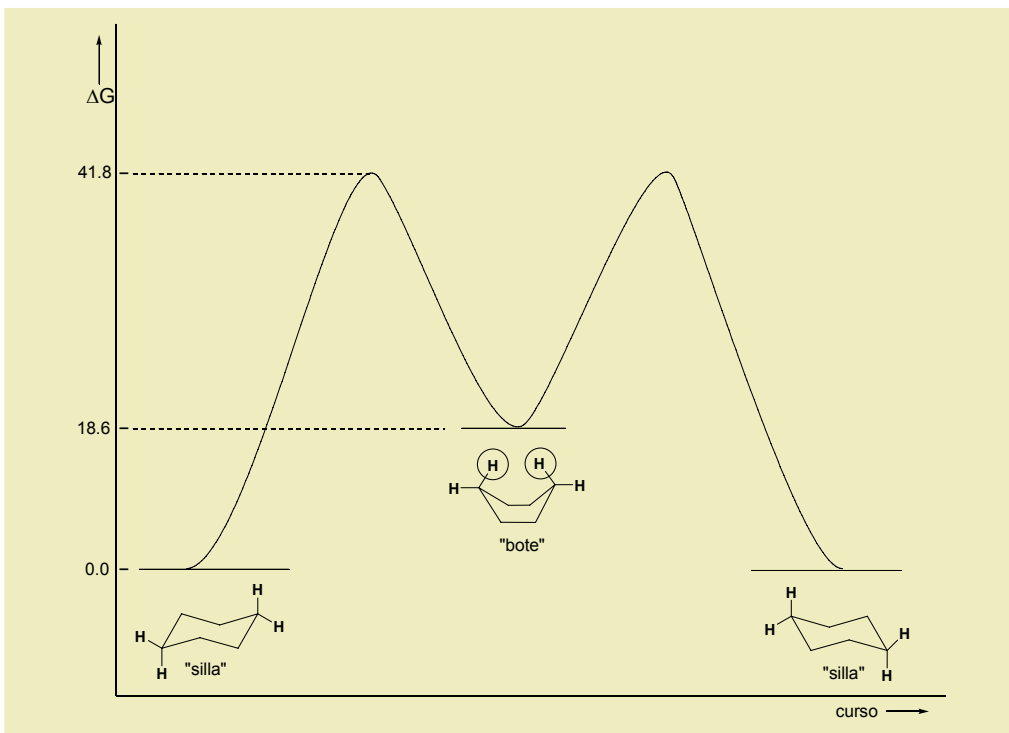
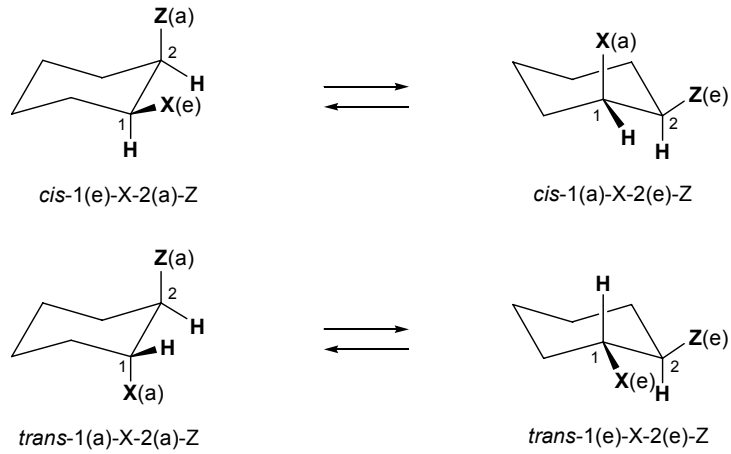


Los términos ecuatorial y axial pueden abreviarse por e y a cuando se hallen unidos a fórmulas. Estas abreviaturas se pueden usar también con los nombres de los compuestos y, en este caso, se colocan entre paréntesis después de los localizadores apropiados. Por ejemplo:

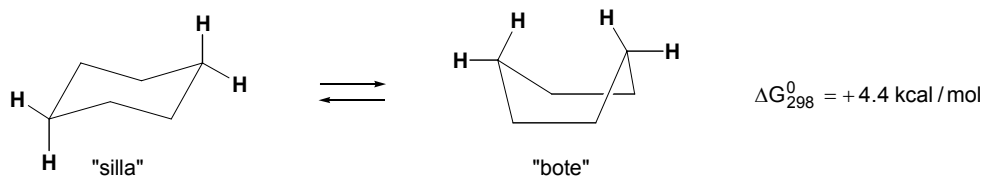


1(e)-Bromo-4(a)-clorociclohexano

Conviene fijarse que, en el equilibrio entre las dos conformaciones de silla, se intercambian los enlaces axiales y ecuatoriales. Así mismo, en los derivados de ciclohexano existen configuraciones *cis*(X y Z situados en el mismo lado del plano medio de la molécula) y *trans*(X y Z situados en lados opuestos del plano medio de la molécula) que pueden ser *axial-ecuatorial*, *axial-axial* y *ecuatorial-ecuatorial*:



La diferencia de energía libre entre las conformaciones de silla y bote es, aproximadamente, 4.4 kcal/mol. Este valor permite calcular la concentración en el equilibrio de ambas conformaciones.

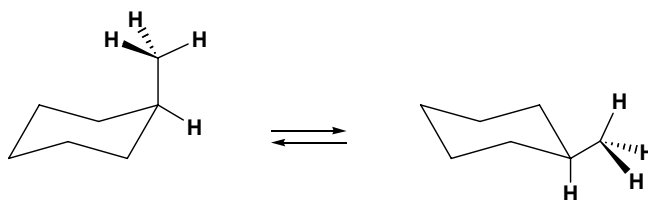
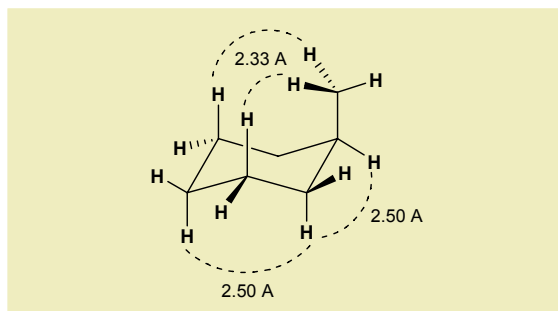


$$\Delta G_{298}^0 = -2.3RT \log K_{\text{eq}} \quad \text{a } 25^{\circ}\text{C} (298^{\circ}\text{K}), \quad \Delta G_{298}^0 = +4400 \text{ cal/mol}$$

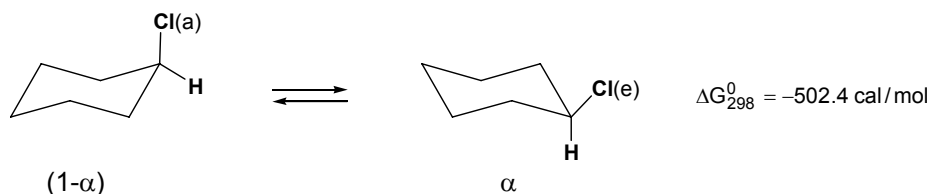
$$\log K = -\frac{4400}{2.3 \times 1.987 \times 298} = -3.2 \quad K = 6.3 \times 10^{-4} = \frac{[\text{bote}]}{[\text{silla}]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}; \quad \alpha \cong 6.3 \times 10^{-4}$$

$$\% [\text{silla}] = 100(1-\alpha) = 99.940 \quad \% [\text{bote}] = 100\alpha = 0.060$$

En los ciclohexanos sustituidos, existen interacciones de van der Waals entre átomos de hidrógeno y los sustituyentes unidos a enlaces axiales:



Por ejemplo, en el (a)-Clorociclohexano las interacciones 1,3 provocan un desplazamiento del equilibrio hacia la conformación ecuatorial:

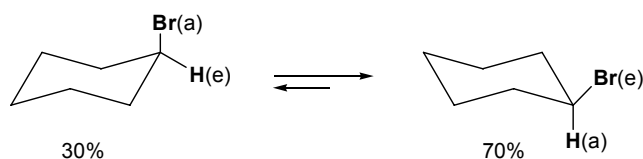


$$\log K = +\frac{502.4}{2.3 \times 1.987 \times 298} = +0.37 \quad K = 2.33 = \frac{[\text{Cl}(e)]}{[\text{Cl}(a)]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}; \quad \alpha \cong 0.702$$

$$\% [\text{Cl}(e)] = 100 \alpha = 70.2 \quad \% [\text{Cl}(a)] = 100 (1-\alpha) = 29.8$$

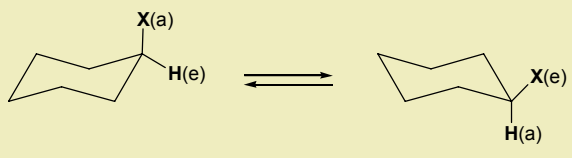
Si existen dudas sobre la relación entre la variación de energía libre de una reacción y su constante de equilibrio, consultar el **Tema 6**.

En el Bromociclohexano se da una situación análoga:





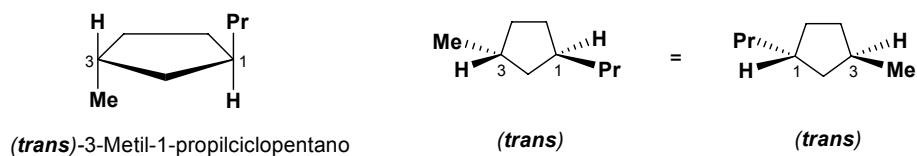
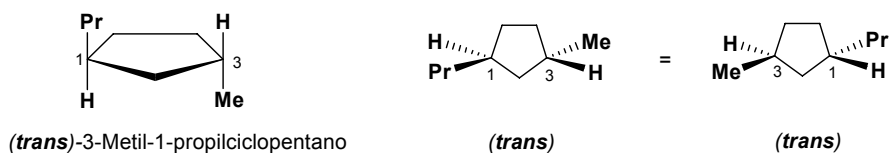
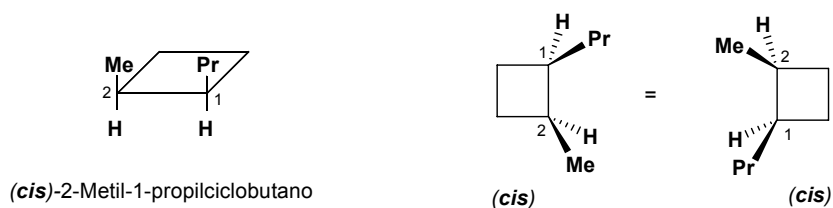
En la tabla siguiente aparecen algunos valores significativos de  $\Delta G$ , en función del tipo de sustituyentes:

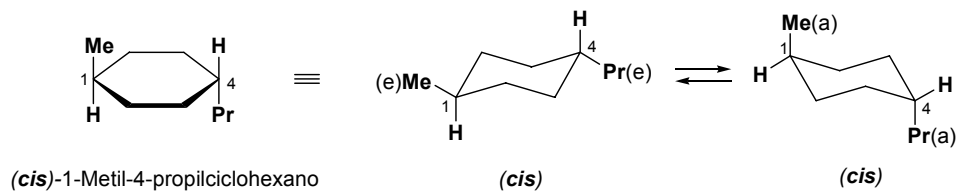
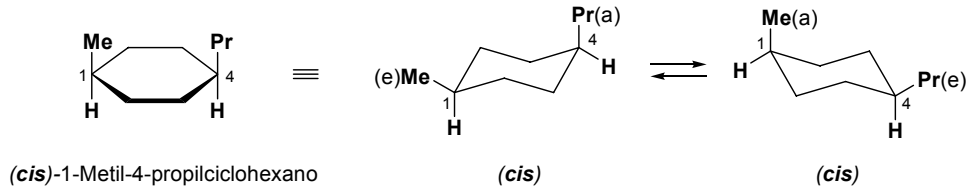
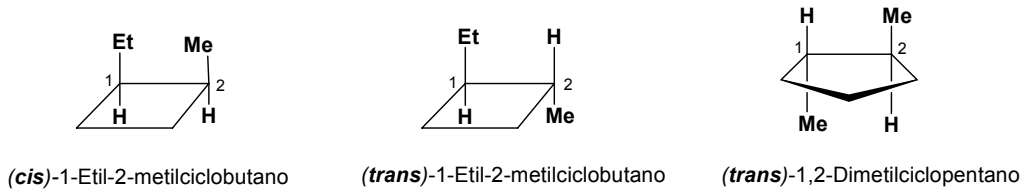


X	$-\Delta G(\text{cal/mol})$	$K_{\text{eq}}$	%[X(e)]	%[X(a)]
CN	200	1.4	58.3	41.7
Cl, Br, I	500	2.3	69.7	30.3
OH	700	3.3	76.7	23.3
Me	1700	17.7	94.6	5.4
Et	1800	21.0	95.4	4.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3100	205	99.5	0.5

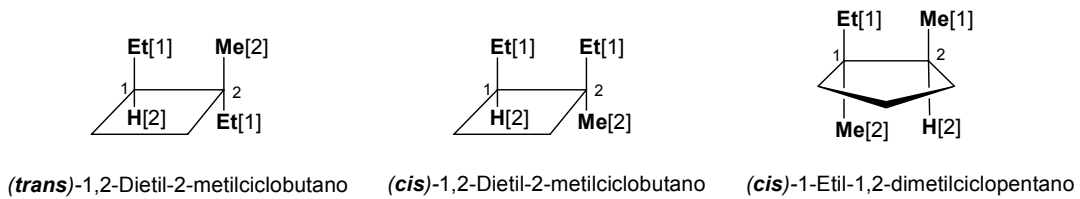
### ISOMERÍA GEOMÉTRICA

Cuando a cada una de dos posiciones de un monociclo, se hallan un sustituyente y un átomo de hidrógeno, las relaciones estéricas entre los dos sustituyentes prioritarios (CIP) se expresan como *cis* o *trans*, seguidos de un guión y colocados delante del nombre del compuesto:





Si existen dos posiciones con dos sustituyentes distintos cada una, también se emplea la regla de secuencia (CIP) para definir la estereoquímica:

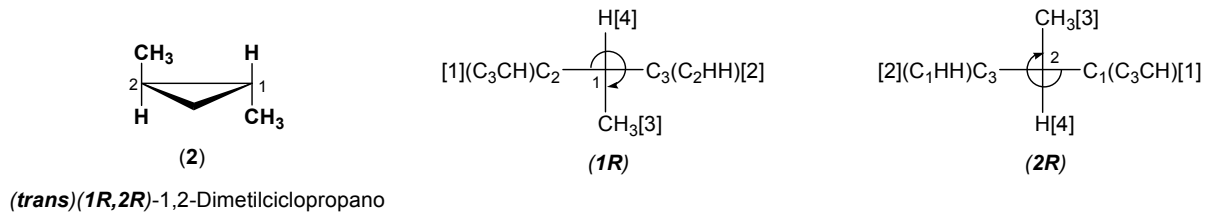
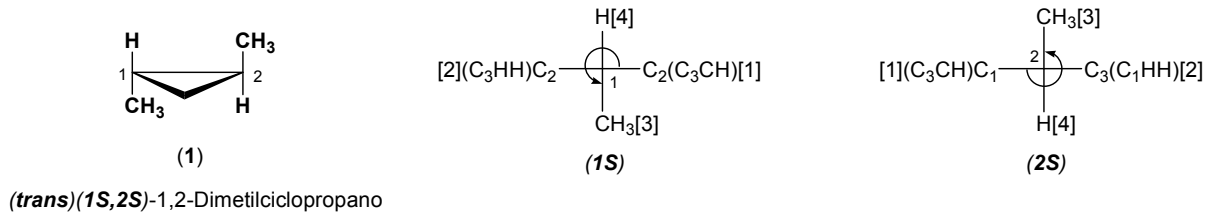
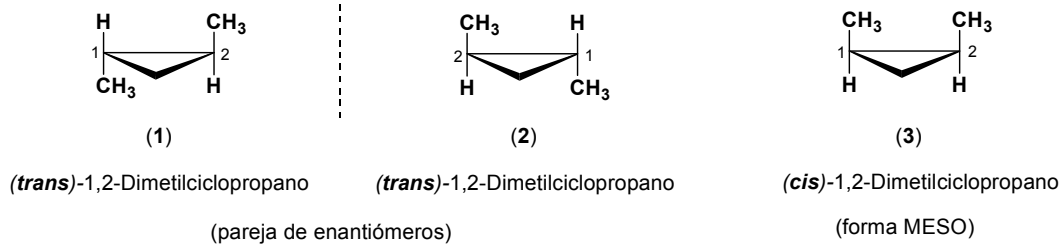


### ISOMERÍA ÓPTICA

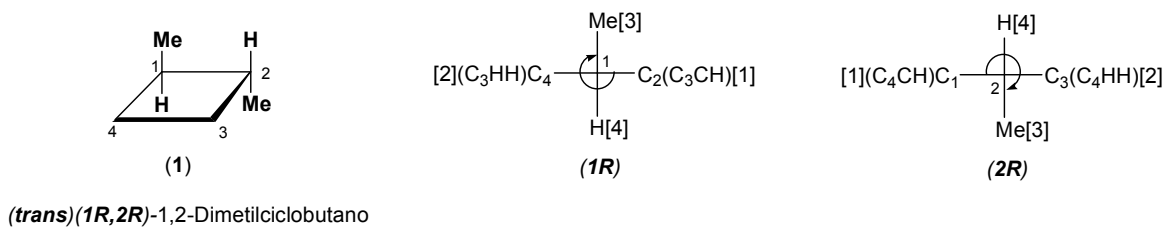
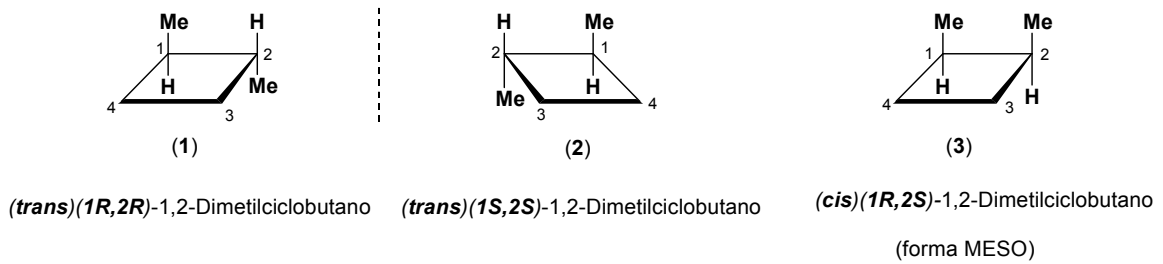
Los compuestos cíclicos con sustituyentes, pueden presentar isomería óptica debido a la presencia de carbonos estereogénicos. En este sentido, conviene indicar que, en muchas ocasiones, los descriptores *cis* y *trans* son insuficientes para definir de forma inequívoca la estereoquímica de una molécula. Por ejemplo:

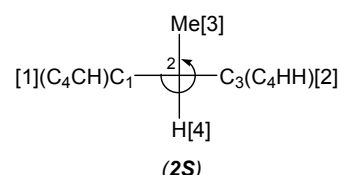
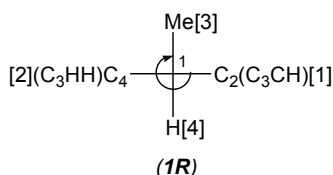
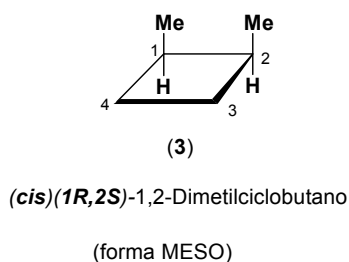
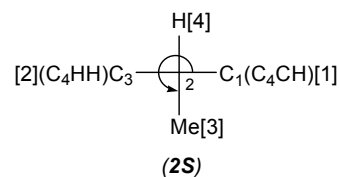
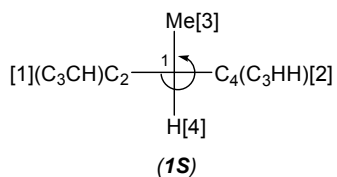
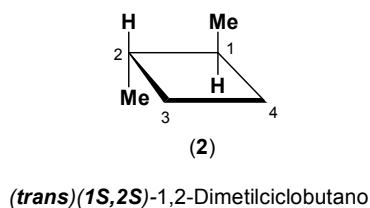


Las moléculas (1) y (2) son *trans*, pero se trata de dos estereoisómeros distintos, ambos quirales y de configuraciones opuestas. De hecho, existen tres estereoisómeros diferentes del 1,2-dimetilciclopropano: una pareja de enantiómeros [(1) y (2)] y una forma meso (3):



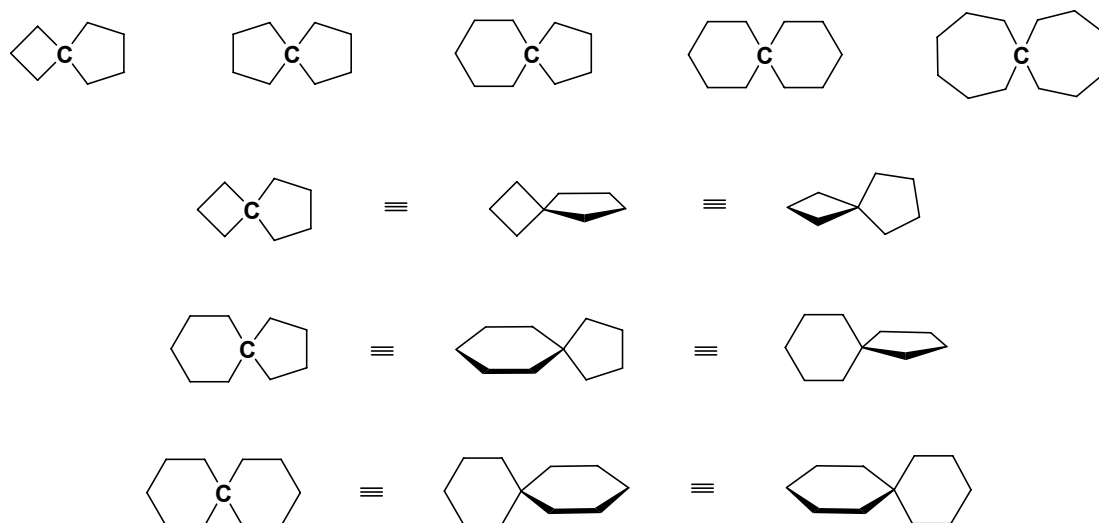
### Derivados de ciclobutano:



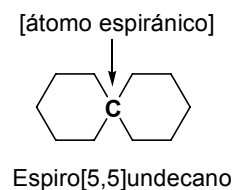
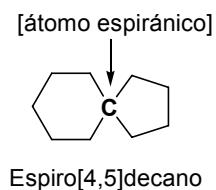
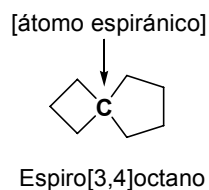


### NOMENCLATURA DE ESPIRANOS

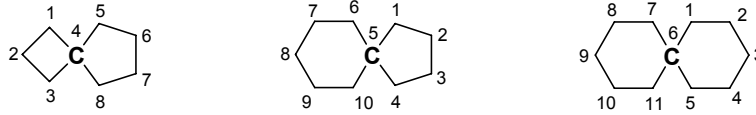
Los compuestos monoespíranicos están formados por dos anillos que tienen un átomo de carbono común:



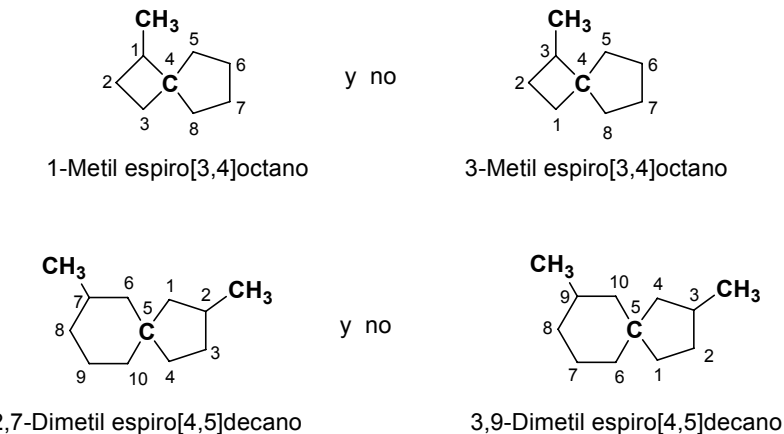
Los compuestos monoespíranicos se nombran anteponiendo el prefijo “espiro” al nombre del hidrocarburo acíclico que tenga el mismo número total de átomos de carbono. El número de átomos de carbono unidos al átomo espiránico (átomo común a los dos ciclos) en cada uno de los dos anillos, se indica mediante números, en orden ascendente, situados entre corchetes entre el prefijo “espiro” y el nombre del hidrocarburo:



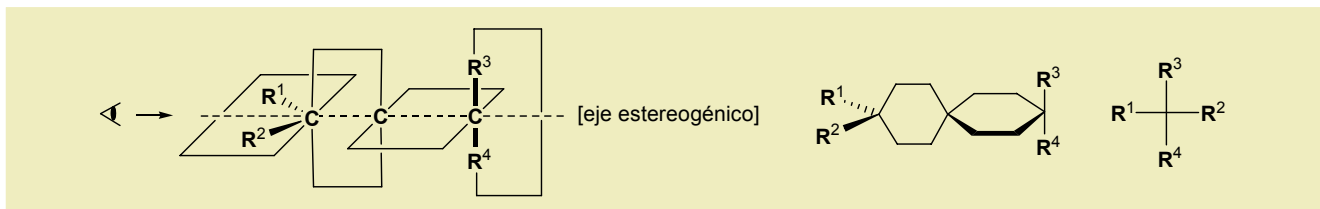
Los átomos de carbono se numeran consecutivamente, a partir de uno de los átomos contiguos al espiránico, numerando primero el anillo más pequeño (si existe) continuando por el átomo espiránico, y finalmente por el segundo anillo.



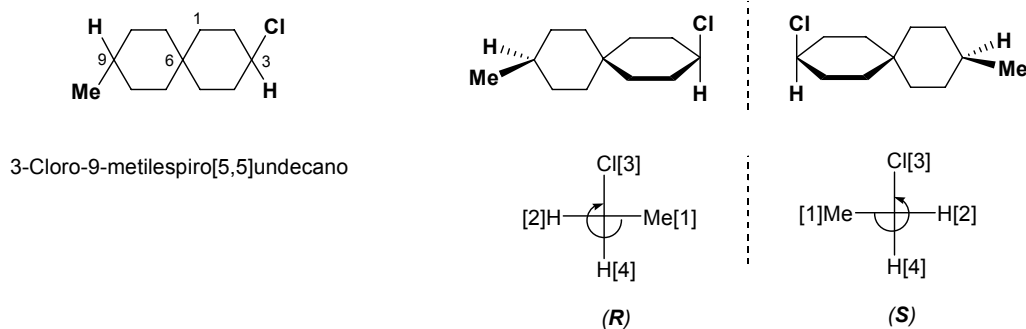
Los átomos de carbono se numeran de modo que los sustituyentes tengan los números más bajos posibles:



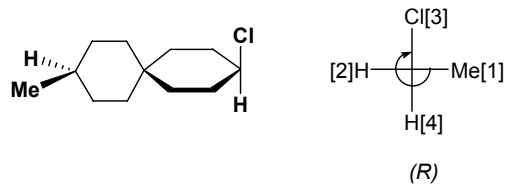
### ESTEREOQUÍMICA DE ESPIRANOS



Los espiranos pueden ser ópticamente activos:



Los átomos de carbono 3 y 9 son los que definen la quiralidad de la molécula (eje quiral). Los sustituyentes del carbono situados en el plano perpendicular a la página tienen prioridad sobre los que están en el plano de la página. El Me de la derecha tiene prioridad sobre el H (prioridades 1 y 2). El cloro superior tiene prioridad sobre el H inferior (prioridades 3 y 4).

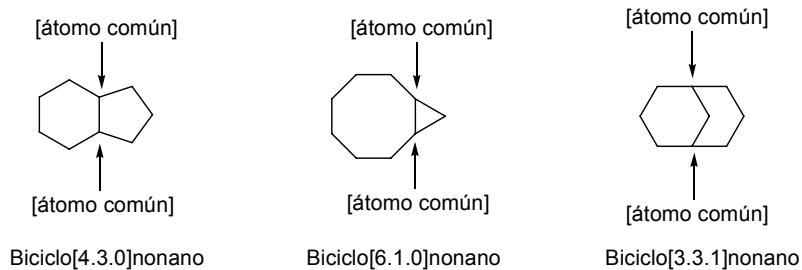


Comprueba que si en el cumuleno anterior se intercambian cualquier par de sustituyentes de los carbonos 3 o 9, se obtiene el estereoisómero (S)

### NOMENCLATURA DE HIDROCARBUROS CON PUENTES

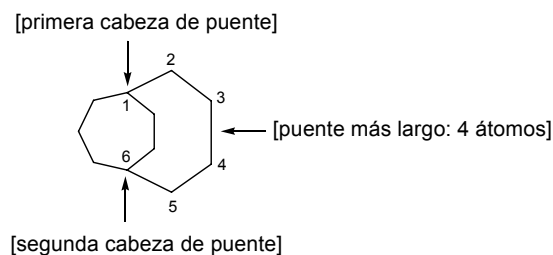
Los sistemas cíclicos saturados, formados por dos anillos que comparten dos o más átomos, se nombran mediante la combinación del prefijo "biciclo" y el nombre del hidrocarburo lineal que tenga el mismo número de átomos de carbono.

Para poder distinguir entre isómeros, se escribe el número de átomos de cada puente que unen los átomos comunes, en orden decreciente, entre corchetes y separados por puntos:

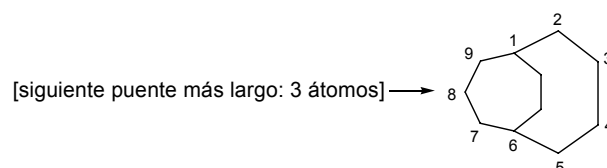


Para la numeración de los sistemas bicíclicos con puentes, se procede según las siguientes reglas:

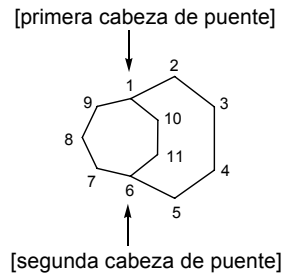
- 1 Se designa como 1 una de las posiciones cabeza de puente (átomos comunes a dos anillos)
- 2 Se prosigue la numeración por el puente más largo, hasta alcanzar la segunda cabeza de puente, que también se numera:



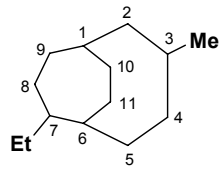
- 3 Se continúa por el siguiente puente más largo, hasta regresar al átomo 1:



4 Se numera el puente menor (si existe) desde la primera hasta la segunda cabeza de puente:

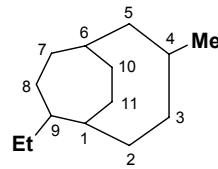


Los sustituyentes se sitúan de tal modo que tengan los números más bajos posibles:

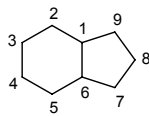


7-Etil-3-metil biciclo[4.3.2]undecano

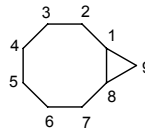
y no



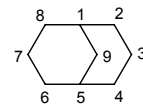
9-Etil-4-metil biciclo[4.3.2]undecano



Biciclo[4.3.0]nonano



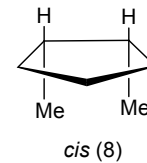
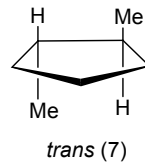
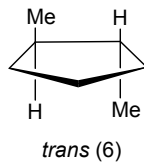
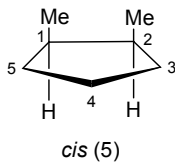
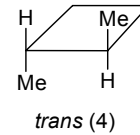
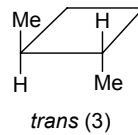
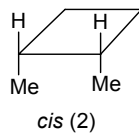
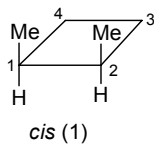
Biciclo[6.1.0]nonano



Biciclo[3.3.1]nonano

### EJERCICIOS ADICIONALES

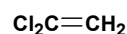
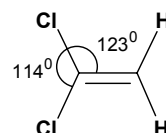
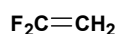
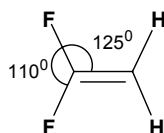
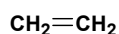
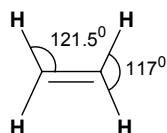
2.1 Averigua la configuración absoluta de las moléculas que aparecen a continuación, e indica cuál es la relación de estereoisomería entre ellas:



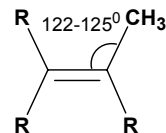
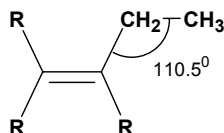
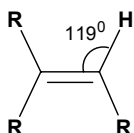
2.2 Dibuja las representaciones tridimensionales, y asigna las configuraciones absolutas, de los estereoisómeros de los siguientes compuestos: 1,2-Diclorociclohexano, 1,3-Diclorociclohexano, 1,4-Diclorociclohexano, 1-Bromo-2-cloro ciclohexano, 1-Bromo-3-clorociclohexano y 1-Bromo-4-clorociclohexano.

### 3. HIDROCARBUROS CON ENLACES MÚLTIPLES ENTRE ÁTOMOS DE CARBONO

#### GEOMETRÍA

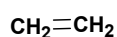


Ángulos de enlace promedios:

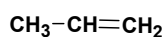


#### NOMENCLATURA DE ALQUENOS

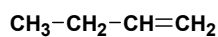
- Se elige como referencia la cadena más larga **que contenga el doble enlace** y el compuesto se nombra de acuerdo con la nomenclatura de los alcanos, reemplazando el sufijo **ano** por **eno**.
- La posición del doble enlace en la cadena principal, se indica numerándola a partir del extremo que de lugar al menor numeral posible:



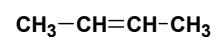
Eteno  
Etileno



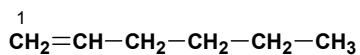
Propeno  
Propileno



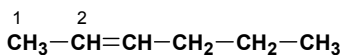
1-Buteno



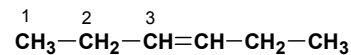
2-Buteno



1-Hexeno

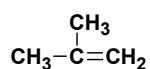


2-Hexeno

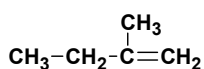


3-Hexeno

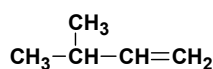
- Después de establecer la numeración de la cadena principal, se especifican los sustituyentes mediante sus nombres y números asignados, y se ordenan aplicando las mismas reglas que para los alcanos:



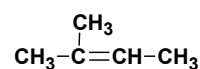
2-Metilpropeno



2-Metil-1-buteno

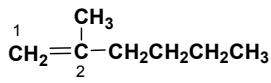


3-Metil-1-buteno

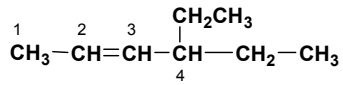


2-Metil-2-buteno

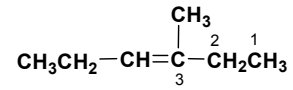




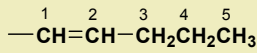
2-Metil-1-hexeno



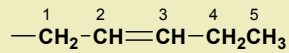
4-Etil-2-hexeno



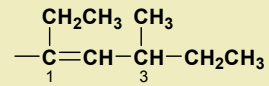
3-Metil-3-hexeno



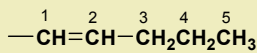
1-Pentenilo



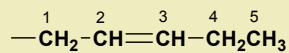
2-Pentenilo



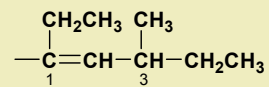
1-Etil-3-metil-1-pentenilo



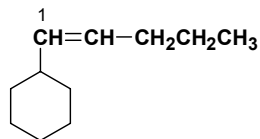
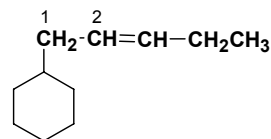
1-Pentenilo



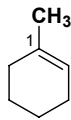
2-Pentenilo



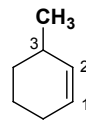
1-Etil-3-metil-1-pentenilo

1-Ciclohexil-1-penteno  
(1-Pentenil)ciclohexano1-Ciclohexil-2-penteno  
(2-Pentenil)ciclohexano

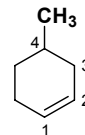
Ciclohexeno



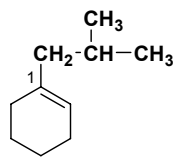
1-Metilciclohexeno



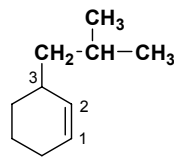
3-Metilciclohexeno



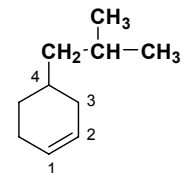
4-Metilciclohexeno



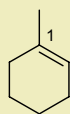
1-Isobutilciclohexeno



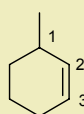
3-Isobutilciclohexeno



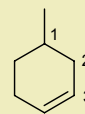
4-Isobutilciclohexeno



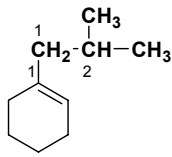
1-Ciclohexenilo



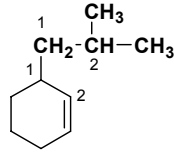
2-Ciclohexenilo



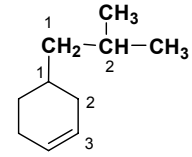
3-Ciclohexenilo



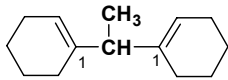
1-(1-Ciclohexenil)-2-metilpropano



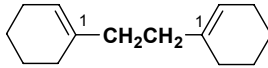
1-(2-Ciclohexenil)-2-metilpropano



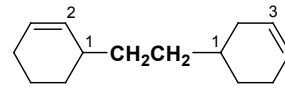
1-(3-Ciclohexenil)-2-metilpropano



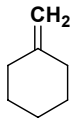
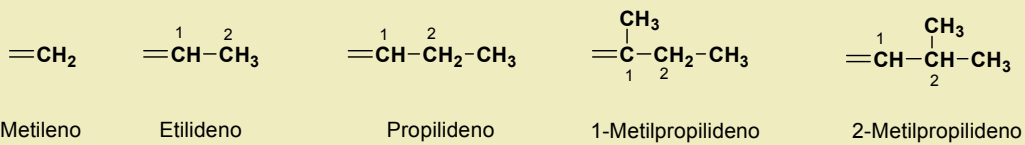
1,1-(1-Ciclohexenil)etano



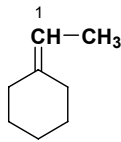
1,2-(1-Ciclohexenil)etano



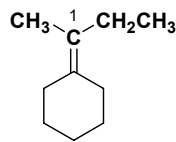
1-(2-Ciclohexenil)-2-(3-ciclohexenil)etano



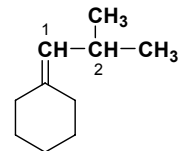
Metilenciclohexano



Etilenciclohexano



(1-Metilpropilideno)ciclohexano



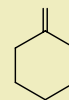
(2-Metilpropilideno)ciclohexano



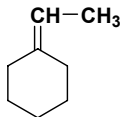
Ciclobutilideno



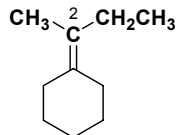
Ciclopentilideno



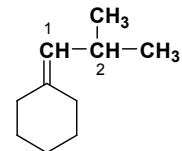
Ciclohexilideno



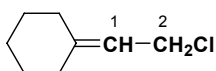
Ciclohexilidenetano



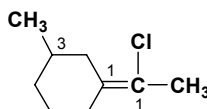
2-Ciclohexilidenbutano



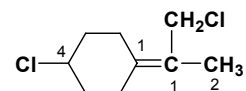
1-Ciclohexiliden-2-metilpropano



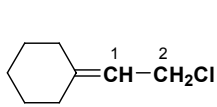
(2-Cloroetilideno)ciclohexano



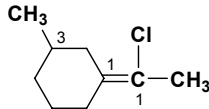
1-(1-Cloroetilideno)-3-metilciclohexano



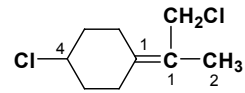
1-(1-Clorometilideno)-4-clorociclohexano



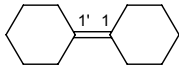
1-Ciclohexiliden-2-cloroetano



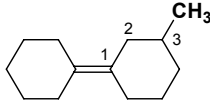
1-(3-Metilciclohexiliden)-1-cloroetano



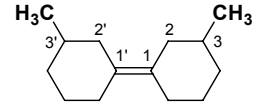
1-(4-Clorociclohexiliden)-1-clorometiletano



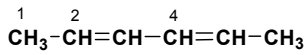
1,1'-Biciclohexilideno



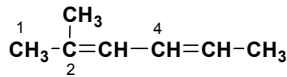
3-Metil-1,1'-biciclohexilideno



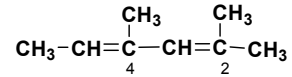
3,3'-Dimetil-1,1'-biciclohexilideno



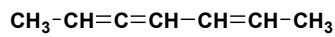
2,4-Hexadieno



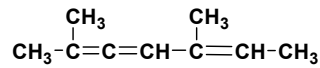
2-Metil-2,4-hexadieno



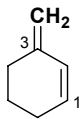
2,4-Dimetil-2,4-hexadieno



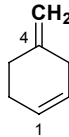
2,3,5-Heptatrieno



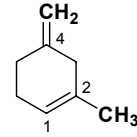
2,5-Dimetil-2,3,5-heptatrieno



3-Metilenciclohexeno



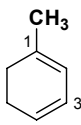
4-Metilenciclohexeno



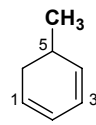
2-Metil-4-metilenciclohexeno



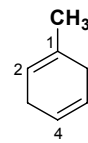
1,3-Ciclohexadieno



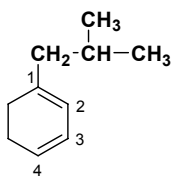
1-Metil-1,3-ciclohexadieno



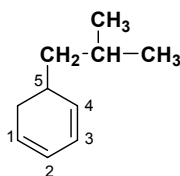
5-Metil-1,3-ciclohexadieno



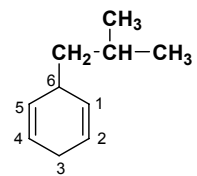
1-Metil-1,4-ciclohexadieno



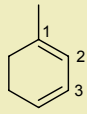
1-Isobutil-1,3-ciclohexadieno



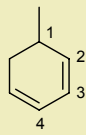
5-Isobutil-1,3-ciclohexadieno



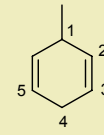
6-Isobutil-1,4-ciclohexadieno



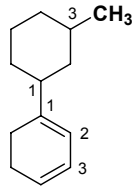
1,3-Ciclohexadienilo



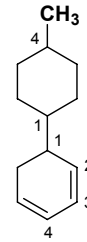
2,4-Ciclohexadienilo



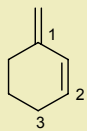
2,5-Ciclohexadienilo



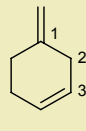
1-(1,3-Ciclohexadienil)-3-metilciclohexano



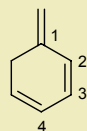
1-(2,4-Ciclohexadienil)-4-metilciclohexano



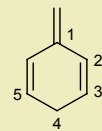
2-Ciclohexenilideno



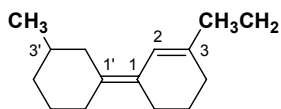
3-Ciclohexenilideno



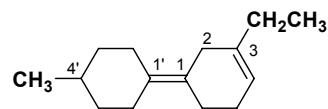
2,4-Ciclohexadienilideno



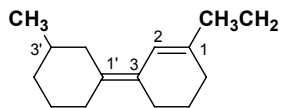
2,5-Ciclohexadienilideno



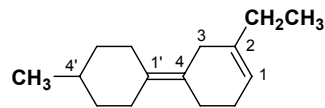
1'-(3-Etil-2-ciclohexeniliden)-3'-metilciclohexano



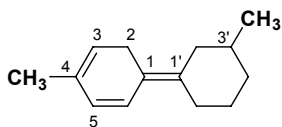
1'-(3-Etil-3-ciclohexeniliden)-4'-metilciclohexano



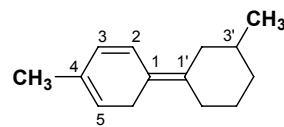
3-(3'-Metilciclohexiliden)-1-etilciclohexeno



4-(4'-Metilciclohexiliden)-1-etilciclohexeno



1'-(4-Metil-3,5-ciclohexadieniliden)-3'-metilciclohexano

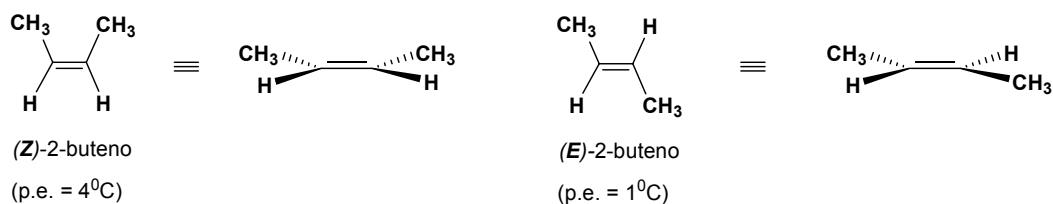


1'-(4-Metil-2,4-ciclohexadieniliden)-3'-metilciclohexano

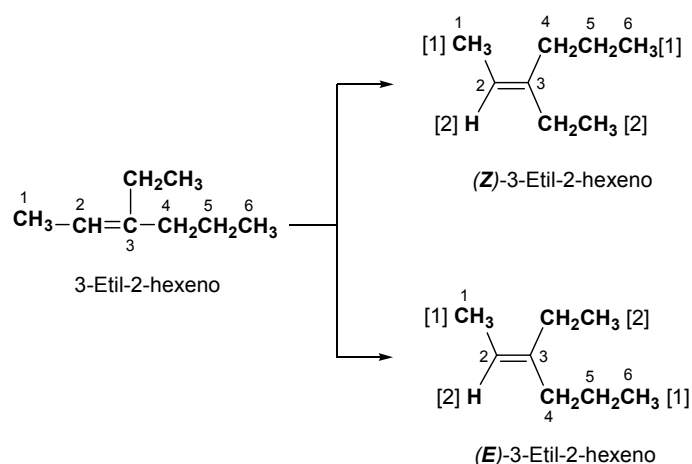
## ESTEREOISOMERÍA DE DOBLES ENLACES. ISOMERÍAS (Z)/(E) Y ÓPTICA

### MONOOLEFINAS

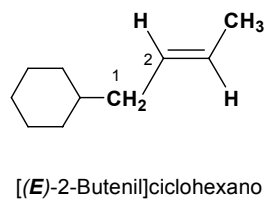
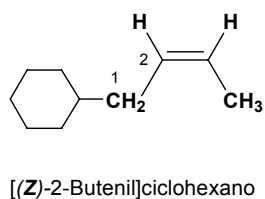
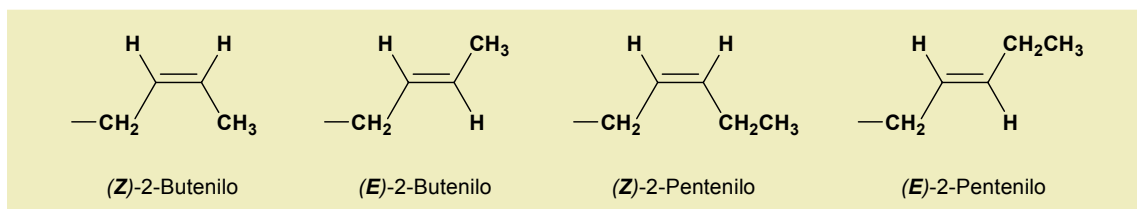
Los sustituyentes unidos a los carbonos de un enlace C=C permanecen fijos en su posición relativa, ya que la energía requerida para que tenga lugar la rotación alrededor del enlace C=C (45 kcal/mol) es mucho mayor que la disponible a temperatura ambiente. Así pues, los alquenos con distintos sustituyentes en los dos carbonos del doble enlace, pueden existir en dos formas estereoisómeras, denominadas (Z) y (E):

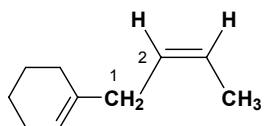


**DIASTEREOISÓMEROS:** Estereoisómeros que no son imágenes especulares entre sí

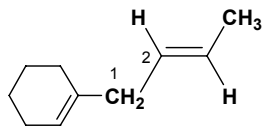


Los radicales con un doble enlace pueden presentar isomería (Z)/(E):

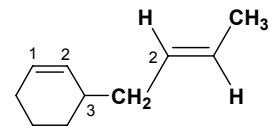




1-[(Z)-2-Butenil]ciclohexeno



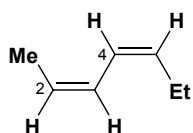
1-[(E)-2-Butenil]ciclohexeno



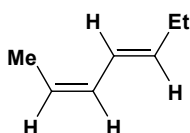
3-[(Z)-2-Butenil]ciclohexeno

### OLEFINAS CON DOS DOBLES ENLACES CONJUGADOS

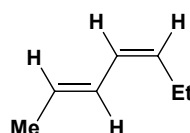
2,4-Heptadieno:



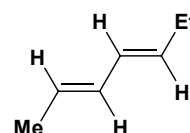
(2Z,4Z)



(2Z,4E)



(2E,4Z)

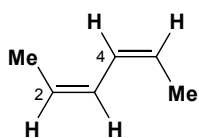


(2E,4E)

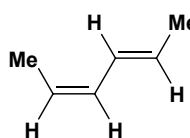
#### EJERCICIO RESUELTO

¿Cuántos diastereoisómeros tiene el 2,4-Hexadieno?

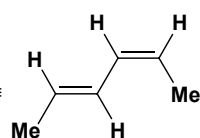
#### RESPUESTA:



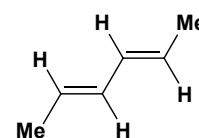
(2Z,4Z)



(2Z,4E)



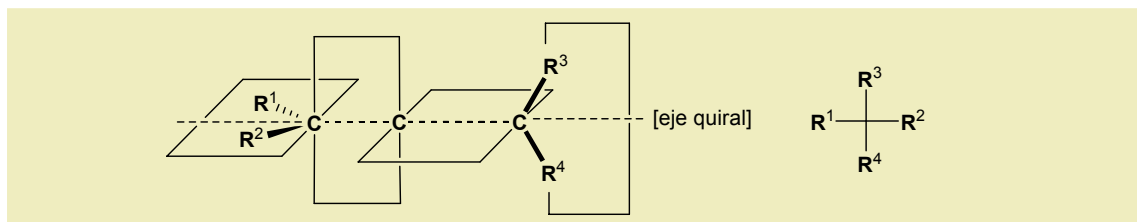
(2E,4Z)



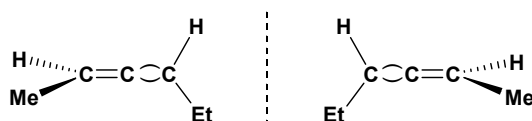
(2E,4E)

Los estereoisómeros (2Z,4E) y (2E,4Z) son iguales (superponibles)

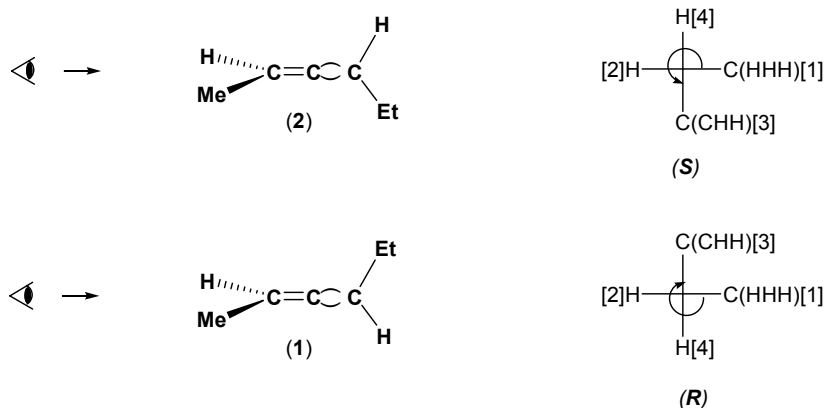
### OLEFINAS CON DOBLES ENLACES ACUMULADOS (CUMULENOS)



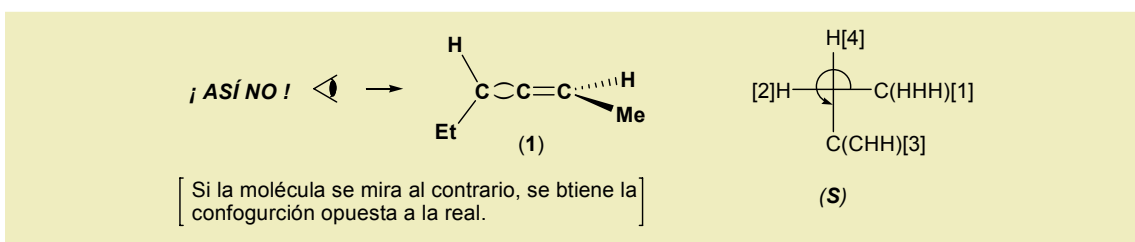
Los cumulenos con un número par de dobles enlaces pueden ser ópticamente activos:



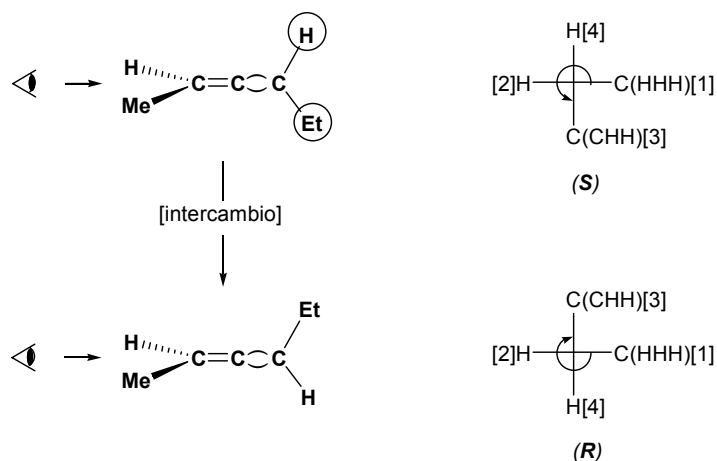
Los átomos de carbono con doble enlace son los que definen la quiralidad de la molécula (eje quiral) Los sustituyentes perpendiculares al plano del papel (más próximos al observador: H, Me) tienen prioridad sobre los más alejados (los situados en el plano: H, Et):



Lo más cómodo es mirar la molécula desde el lado en el que los sustituyentes son perpendiculares al plano del papel (desde la izquierda en el ejemplo anterior)



Si en un cumuleno se intercambian los sustituyentes de uno de los carbonos con doble enlace, se obtiene su enantiómero:

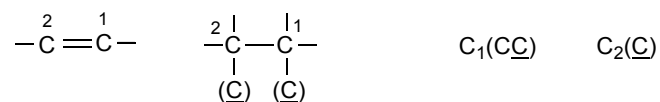


Los **cumulenos** con un número impar de dobles enlaces pueden presentar **isomería (Z)/(E)**:



**PRIORIDADES DE LOS RADICALES CON DOBLE ENLACE**

Los átomos subrayados son átomos "extra", que se añaden porque existe un doble enlace.

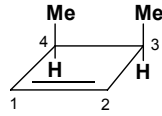


En el ejemplo siguiente, los átomos de carbono del doble enlace que se duplican aparecen subrayados; la prioridad de los radicales aumenta de arriba hacia abajo:

- |    |   |                               |                               |  |
|----|---|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 1. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{Me} \end{array}$ | C <sub>1</sub> (CHH)          | C <sub>2</sub> (CHH)          |  |
| 2. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Me} \end{array}$ | C <sub>1</sub> (CHH)          | C <sub>2</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>3</sub> (C <u>CH</u> )    C <sub>4</sub> ( <u>CHH</u> )                         |
| 3. | Et-CH=CH-CH <sub>2</sub> -  | C <sub>1</sub> (CHH)          | C <sub>2</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>3</sub> (C <u>CH</u> )    C <sub>4</sub> (CHH)    C <sub>5</sub> ( <b>HHH</b> ) |
| 4. | Me <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -  | C <sub>1</sub> (CHH)          | C <sub>2</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>3</sub> (C <u>CC</u> )  |
| 5. | $\begin{array}{c} \text{Me}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Me} \end{array}$    | C <sub>1</sub> (CHH)          | C <sub>2</sub> (C <u>CC</u> ) |  |
| 6. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Me} \end{array}$ | C <sub>1</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>2</sub> (CHH)          |  |
| 7. | Et-CH=CH-   | C <sub>1</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>2</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>3</sub> (CHH)   |
| 8. | $\begin{array}{c} \text{Me}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}- \\   \\ \text{Me} \end{array}$     | C <sub>1</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>2</sub> (C <u>CH</u> ) | C <sub>3</sub> (C <u>CH</u> )  |

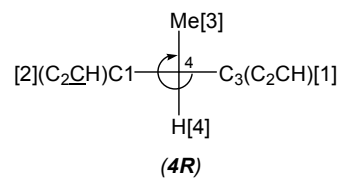
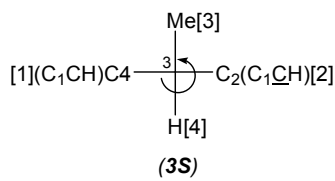


Si resulta imposible establecer las prioridades de dos radicales, se recurre a la regla siguiente: **tienen prioridad los átomos de carbono reales sobre los duplicados**. En el 3,4-dimetilciclobuteno se plantea este problema:



Átomo de carbono 3 (prioridades):  $C_4(C_1CH)[1] > C_2(C_1CH)[2]$

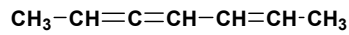
Átomo de carbono 4 (prioridades):  $C_3(C_2CH)[1] > C_1(C_2CH)[2]$



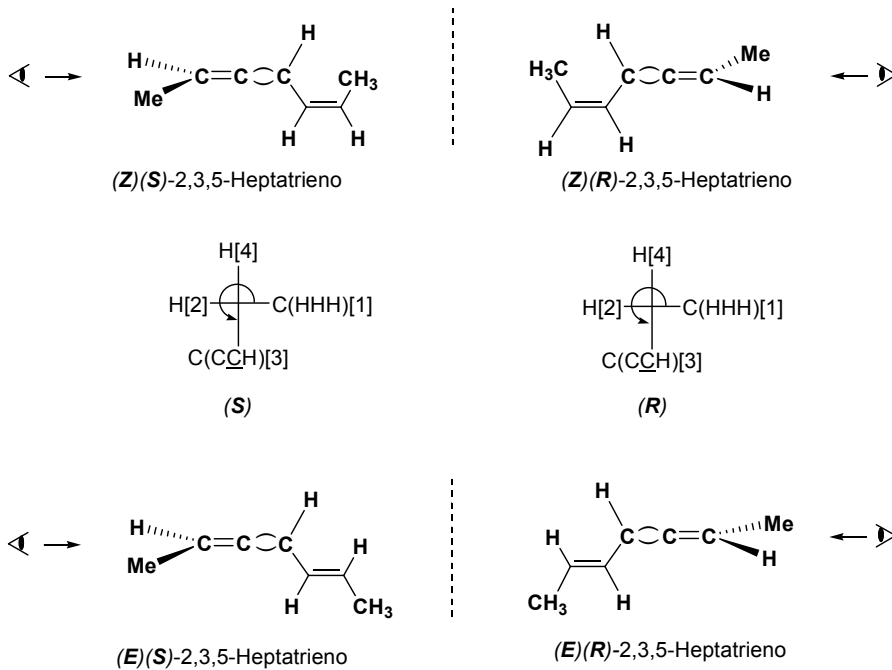
### EJERCICIO RESUELTO

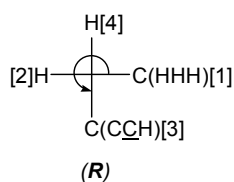
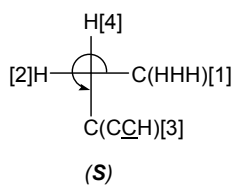
¿Cuántos estereoisómeros tiene el 2,3,5-Heptatrieno?

### RESPUESTA:



2,3,5-Heptatrieno



**RESPUESTA** (continúa)

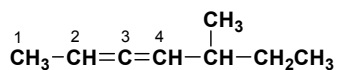
El compuesto tiene cuatro estereoisómeros (dos parejas de enantiómeros):

Pareja de enantiómeros: (S)(Z) y (R)(Z)

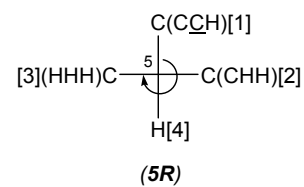
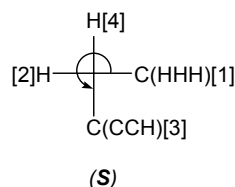
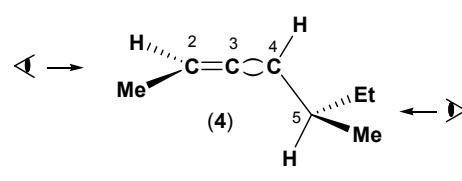
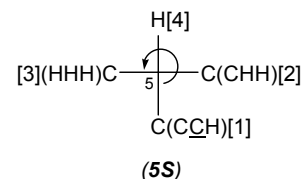
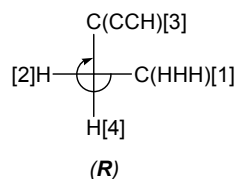
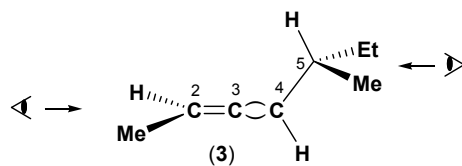
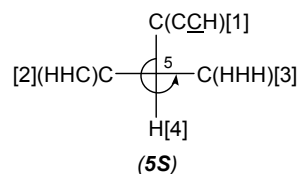
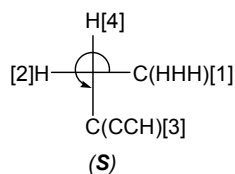
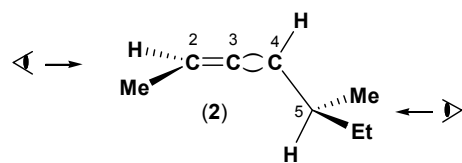
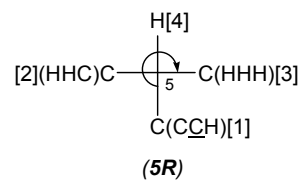
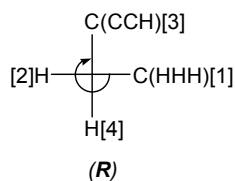
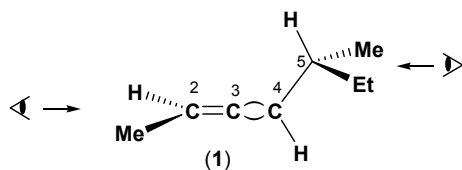
Pareja de enantiómeros: (S)(E) y (R)(E)

**EJERCICIO RESUELTO**

¿Cuántos estereoisómeros tiene el 5-Metil-2,3-heptadieno?

**RESPUESTA:**

5-Metil-2,3-heptadieno

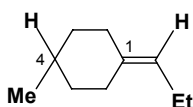
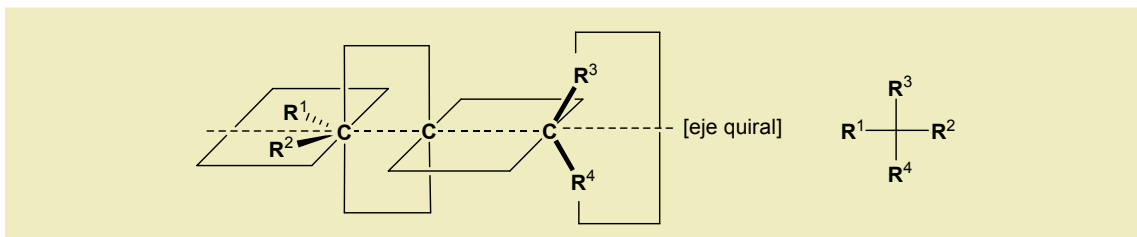


El 5-Metil-2,3-heptadieno tiene cuatro estereoisómeros (dos parejas de enantiómeros):

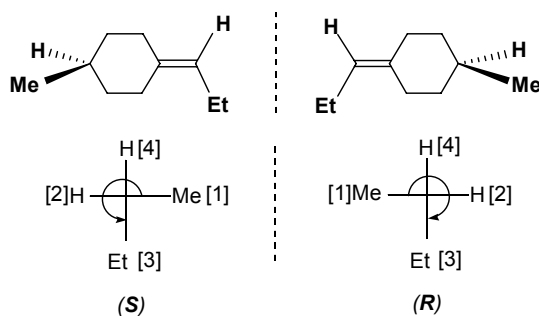
Parejas de enantiómeros: (1) (R)(5R) y (2) (S)(5S) ; (3) (R)(5S) y (4) (S)(5R)

### ESTEREOQUÍMICA DE ALQUILDENCICLOALCANOS

Los alquildencicloalcanos tienen una geometría semejante a los cumulenos con dos enlaces dobles:



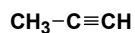
1-(1-Propiliden)-4-metilciclohexano



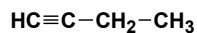
### NOMENCLATURA DE ALQUINOS



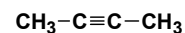
Etino  
Acetileno



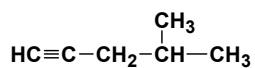
Propino



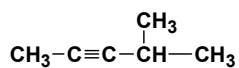
1-Butino



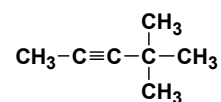
2-Butino



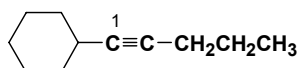
4-Metil-1-pentino



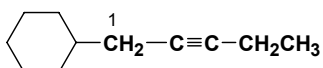
4-Metil-2-pentino



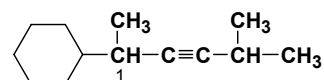
4,4-Dimetil-2-pentino



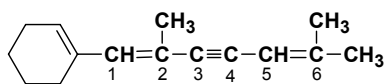
1-Ciclohexil-1-pentino



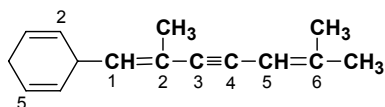
1-Ciclohexil-2-pentino



1-Ciclohexil-1,4-dimetil-2-pentino



1-(1-Ciclohexenil)-1,5-heptadien-2,6-dimetil-3-ino



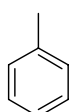
1-(2,5-Ciclohexadienil)-1,5-heptadien-2,6-dimetil-3-ino

$\text{HC}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$
Etilino	1-Propinilo	1-Butinilo	2-Butinilo
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	
3-Metil-1-butinilo	1-Metil-2-butinilo	2-Metil-3-pentinilo	
$-\overset{1}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	
1-Pentinilo	2-Pentinilo	1,4-Dimetil-2-pentinilo	

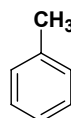
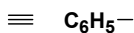
### NOMENCLATURA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS



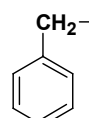
Benceno



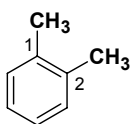
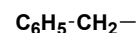
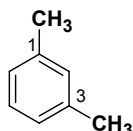
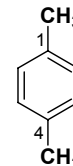
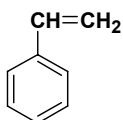
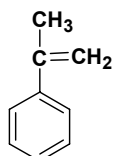
Fenilo



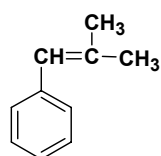
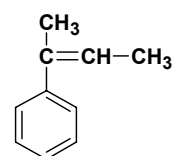
Tolueno

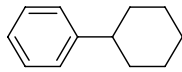


Bencilo

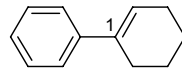
1,2-Dimetilbenceno  
o-Dimetilbenceno  
o-Xileno1,3-Dimetilbenceno  
m-Dimetilbenceno  
m-Xileno1,4-Dimetilbenceno  
p-Dimetilbenceno  
p-XilenoFeniletileno  
Vinilbenceno  
Estireno

2-Fenilpropeno

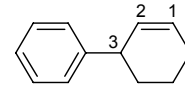
1-Fenil-2-metilpropeno  
(2-Metil-1-propenil)benceno2-Fenil-2-buteno  
(1-Metil-1-propenil)benceno



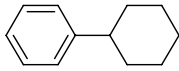
Ciclohexilbenceno



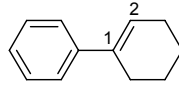
1-Fenilciclohexeno



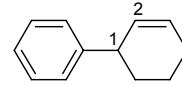
3-Fenilciclohexeno



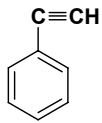
Fenilciclohexano



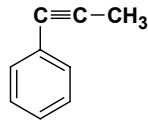
(1-Ciclohexenil)benceno



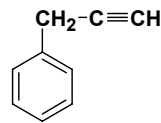
(2-Ciclohexenil)benceno



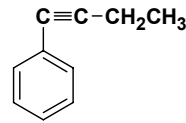
Fenilacetileno



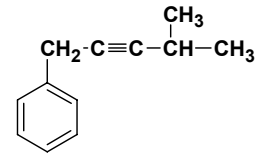
1-Fenilpropino



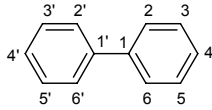
3-Fenil-1-propino



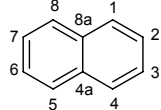
1-Fenil-1-butino



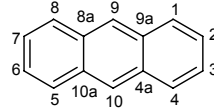
1-Fenil-4-metil-2-pentino



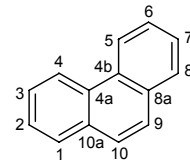
Bifenilo



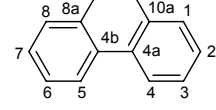
Naftaleno



Antraceno



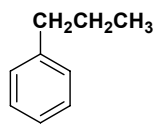
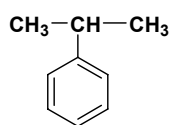
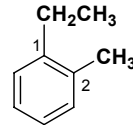
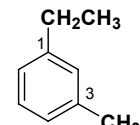
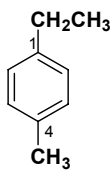
Fenantreno



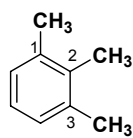
Fenantreno

**EJERCICIO RESUELTO**

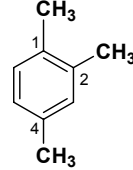
Dibuja todos los isómeros derivados del benceno, que tienen la fórmula molecular  $C_9H_{12}$ .

**RESPUESTA:**Propilbenceno  
1-FenilpropanoIsopropilbenceno  
2-Fenilpropano2-Metiletilbenceno  
o-Metiletilbenceno  
o-Etilmetilbenceno3-Metiletilbenceno  
m-Metiletilbenceno  
m-Etilmetilbenceno

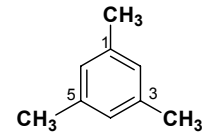
p-Etilmetilbenceno



1,2,3-Trimetilbenceno



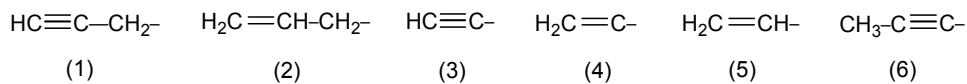
1,2,4-Trimetilbenceno



1,3,5-Trimetilbenceno

### EJERCICIOS ADICIONALES

3.1 Ordena los siguientes radicales de menor a mayor prioridad:

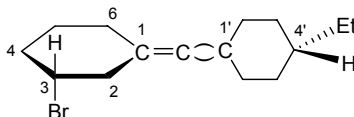


3.2 Indica cuántos estereoisómeros tiene cada uno de los siguientes compuestos: 1-Cloro-1-penteno, 3-Cloro-1-penteno, 4-Cloro-1-penteno y 4-Cloro-2-penteno. Nombra de forma inequívoca cada uno de los estereoisómeros.

3.3 Asigna la configuración absoluta a los estereoisómeros de los siguientes compuestos: 2,3-Hexadieno, 2,4-Dicloro-2,3-pentadieno y 2,3,4-Hexatrieno.

3.4 Dibuja los siguientes estereoisómeros del 2-Cloro-5-metil-2,4-heptadieno: (2Z,4Z), (2E,4E), (2Z,4E) y (2E,4Z)

3.5 Averigua la configuración absoluta del siguiente cumuleno:



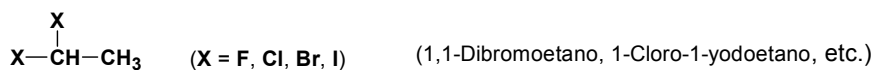
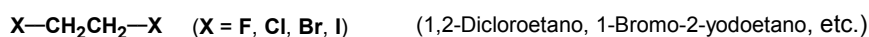
## 4. NOMENCLATURA DE GRUPOS FUNCIONALES

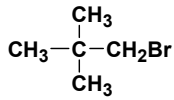
### INTRODUCCIÓN

1 Haluros de alquilo:	$R-X$ ; $Ar-X$ ( $X = F, Cl, Br, I$ )
2 Alcoholes y fenoles:	$R-OH$ ; $Ar-OH$
3 Éteres:	$R-O-R$ ; $R-O-R'$ ; $R-O-Ar$ ; $Ar-O-Ar$
4 Aminas:	$R-NH_2$ ; $R-NH-R$ ; $R-\overset{R}{N}-R$
5 Aldehidos y cetonas:	$R-\overset{O}{\parallel}C-H$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-H$ ; $R-\overset{O}{\parallel}C-R$ ; $R-\overset{O}{\parallel}C-Ar$
6 Ácidos carboxílicos:	$R-\overset{O}{\parallel}C-OH$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-OH$
7 Ésteres:	$R-\overset{O}{\parallel}C-O-R'$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-O-R$
8 Amidas:	$R-\overset{O}{\parallel}C-NH_2$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-NH-R$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-NR_2$
9 Haluros de ácido:	$R-\overset{O}{\parallel}C-X$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-X$ ( $X = Cl, Br, I$ )
10 Anhídridos de ácido:	$R-\overset{O}{\parallel}C-O-\overset{O}{\parallel}C-H$ ; $Ar-\overset{O}{\parallel}C-O-\overset{O}{\parallel}C-Ar$
11 Nitrilos:	$R-C\equiv N$ ; $Ar-C\equiv N$
12 Nitrocompuestos:	$R-NO_2$ ; $Ar-NO_2$

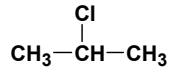
### HALUROS DE ALQUILO

#### ACÍCLICOS SATURADOS

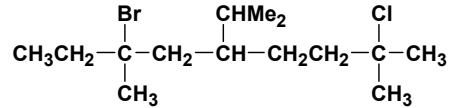




1-Bromo-2,2-dimetilpropano  
Bromuro de neopentilo

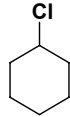


2-Cloropropano  
Cloruro de isopropilo

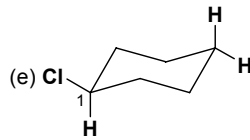


7-Bromo-2-cloro-5-isopropil-2,7-dimetilnonano

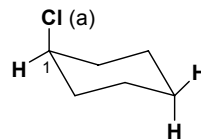
### CÍCLICOS SATURADOS



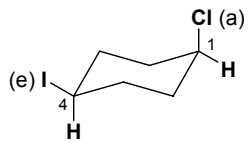
(Clorociclohexano ; Cloruro de ciclohexilo)



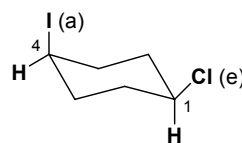
(e) Clorociclohexano



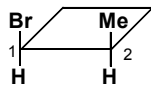
(a) Clorociclohexano



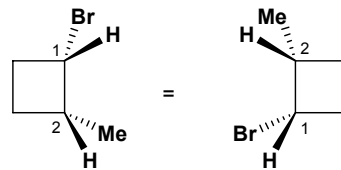
(*cis*) (1a)-Cloro-(4e)-yodociclohexano



(*cis*) (1e)-Cloro-(4a)-yodociclohexano

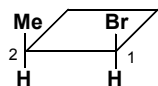


(*cis*) (1*S*,2*R*) 1-Bromo-2-metilciclobutano

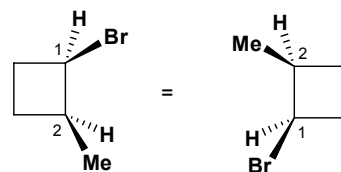


(*cis*) (1*S*,2*R*)

(*cis*) (1*S*,2*R*)



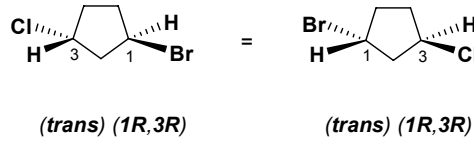
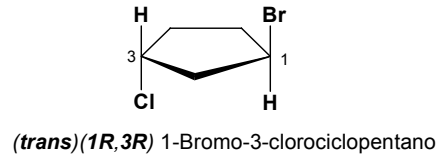
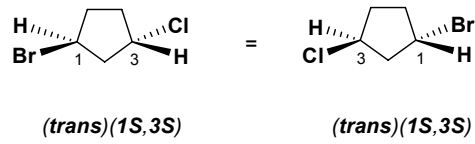
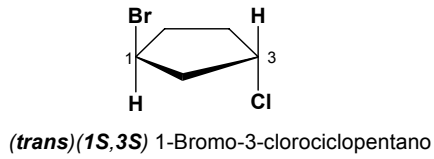
(*cis*) (1*R*,2*S*) 1-Bromo-2-metilciclobutano



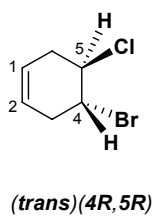
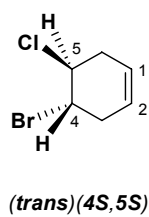
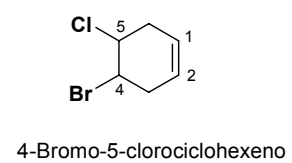
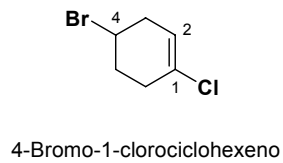
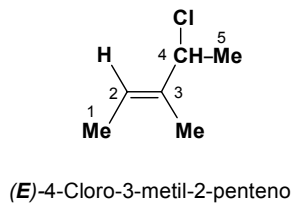
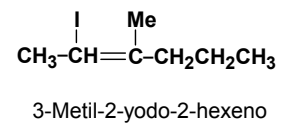
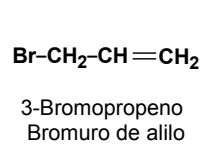
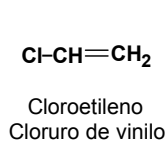
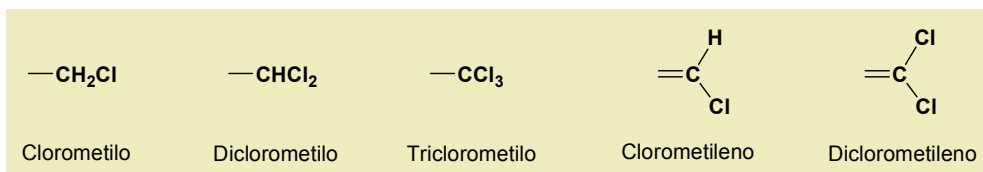
(*cis*) (1*R*,2*S*)

(*cis*) (1*R*,2*S*)

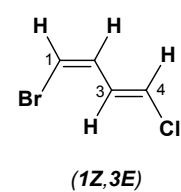
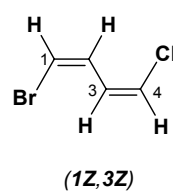
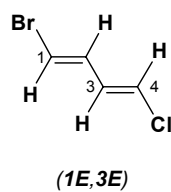
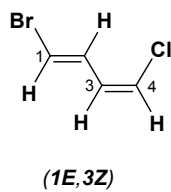
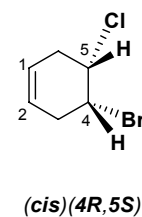
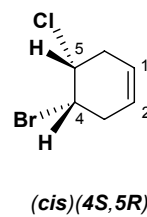




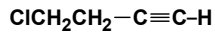
### INSATURADOS ALIFÁTICOS



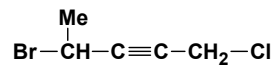
(4-Bromo-5-clorociclohexeno)



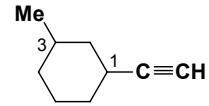
(1-Bromo-4-cloro-1,3-butadieno)



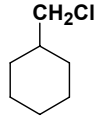
4-Cloro-1-butino



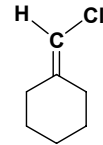
4-Bromo-1-cloro-2-pentino



(3-Metilciclohexil)acetileno

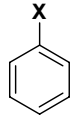


Clorometilciclohexano



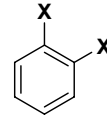
Clorometilenciclohexano

### HIDROCARBUROS AROMÁTICOS



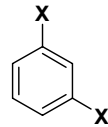
(X = F, Cl, Br, I)

(Clorobenceno, Bromobenceno, etc.)



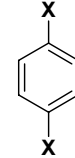
(X = F, Cl, Br, I)

(o-Diclorobenceno, o-Bromoclorobenceno, etc.)



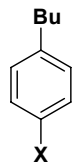
(X = F, Cl, Br, I)

(m-Dibromobenceno, m-Fluoroyodobenceno, etc.)



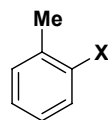
(X = F, Cl, Br, I)

(p-Diyodobenceno, p-Bromoyodobenceno, etc.)



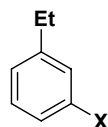
(X = F, Cl, Br, I)

(p-Bromobutilbenceno, p-Butilclorobenceno etc.)



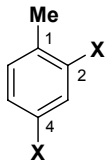
(X = F, Cl, Br, I)

(o-Clorotolueno, o-Bromotolueno etc.)



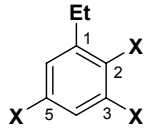
(X = F, Cl, Br, I)

(m-Etilyodobenceno, m-Etilfluorbenceno, etc.)



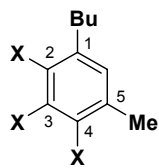
(X = F, Cl, Br, I)

4-Bromo-2-clorotolueno, 2-Bromo-4-yodotolueno etc.)



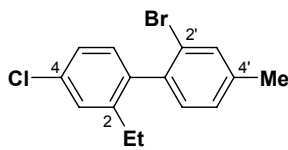
(X = F, Cl, Br, I)

(2,3,5-Tricloroetilbenceno, 2-Bromo-3,5-dicloroetilbenceno etc.)

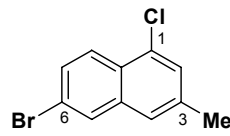


(X = F, Cl, Br, I)

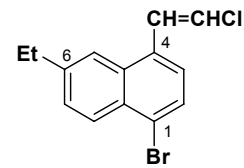
(4-Bromo-2,3-dicloro-5-metilbutilbenceno, 5-Metil-2,3,4-triyodobutilbenceno etc.)



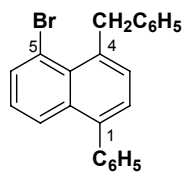
2'-Bromo-4-cloro-2-etil-4'-metilbifenilo



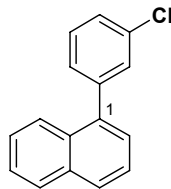
6-Bromo-1-cloro-3-metilnaftaleno



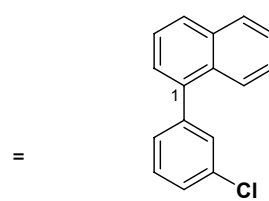
1-Bromo-4-(2-clorovinil)-6-etilnaftaleno



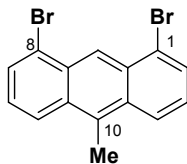
4-Bencil-5-bromo-1-fenilnaftaleno



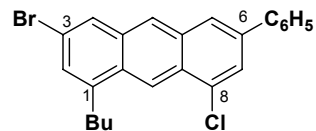
1-(m-Clorofenil)naftaleno



m-(1-Naftil)clorobenceno

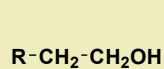


1,8-Dibromo-10-metilantraceno

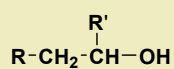


3-Bromo-1-butil-8-cloro-6-fenilantraceno

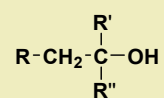
## ALCOHOLES Y FENOLES



alcohol primario



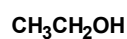
alcohol secundario



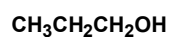
alcohol terciario



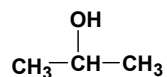
(Metanol, Alcohol metílico)



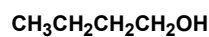
(Etanol, Alcohol etílico)



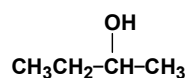
(1-Propanol, n-Propanol, Alcohol n-propílico)



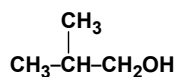
(2-Propanol, Isopropanol, Alcohol isopropílico)



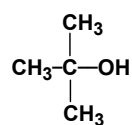
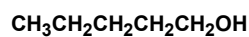
(1-Butanol, n-Butanol, Alcohol n-butílico)



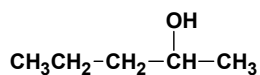
(2-Butanol, sec-Butanol, Alcohol sec-butílico)



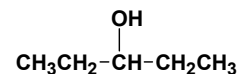
(2-Metil-1-propanol, Isobutanol, Alcohol isobutílico)

(2-Metil-2-propanol, Alcohol *terc*-butílico)

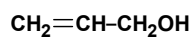
1-Pentanol



2-Pentanol

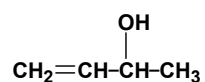


3-Pentanol

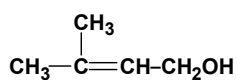


2-Propen-1-ol

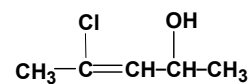
Alcohol alílico



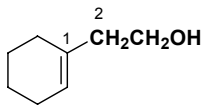
3-Buten-2-ol



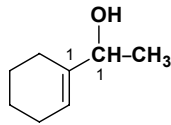
3-Metil-2-buten-1-ol



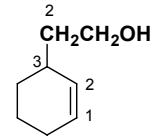
4-Cloro-3-penten-2-ol



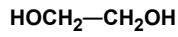
2-(1-Ciclohexenil)etanol



1-(1-Ciclohexenil)etanol

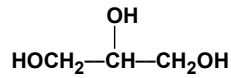


2-(2-Ciclohexenil)etanol



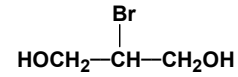
1,2-Etanodiol

Etilenglicol

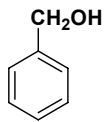


1,2,3-Propanotriol

Glicerina

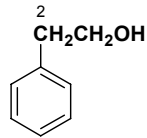


2-Bromo-1,3-propanodiol

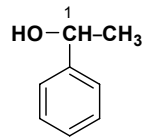


Fenilmetanol

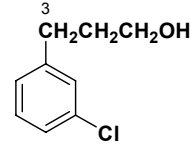
Alcohol bencílico



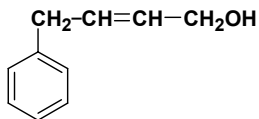
2-Feniletanol



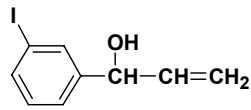
1-Feniletanol



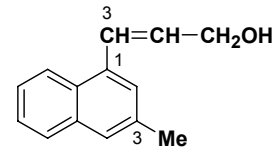
3-(m-Clorofenil)-1-propanol



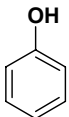
4-Fenil-2-buten-1-ol



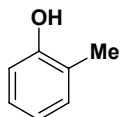
1-(m-Yodofenil)-2-propen-1-ol



3-[1-(3-Metilnaftil)]-2-propen-1-ol

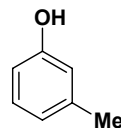


Fenol



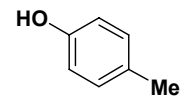
o-Metilfenol

o-Cresol



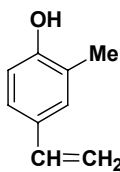
m-Metilfenol

m-Cresol

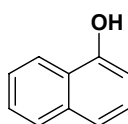


p-Metilfenol

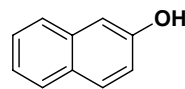
p-Cresol



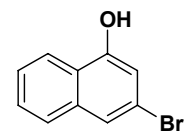
2-Meti-4-vinilfenol



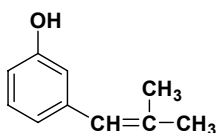
1-Naftol

 $\alpha$ -Naftol

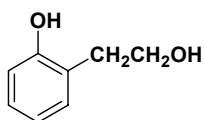
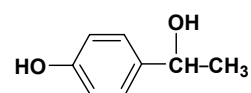
2-Naftol

 $\beta$ -Naftol

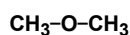
3-Bromo-1-naftol



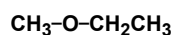
m-(2-Metil-1-propenil)fenol

o-(2-Hidroxietil)fenol  
2-(o-Hidroxifenil)etanolp-(1-Hidroxietil)fenol  
1-(p-Hidroxifenil)etanol

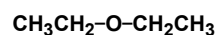
### ÉTERES



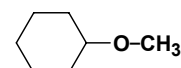
Dimetil éter



Etil metil éter



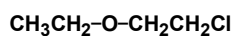
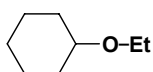
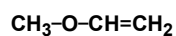
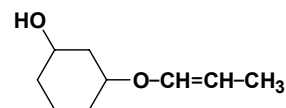
Dietil éter



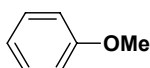
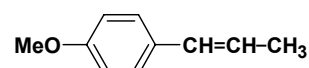
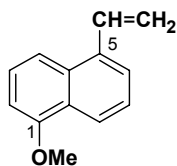
Ciclohexil metil éter

**MeO-**  
Metoxi

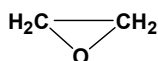
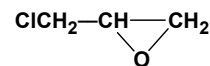
**EtO-**  
Etoxi

(2-Cloroetil) etil éter  
1-Cloro-2-etoxietanoCiclohexil etil éter  
EtoxiciclohexanoMetil vinil éter  
Metoxietileno

(3-Hidroxiciclohexil) (1-propenil) éter

Fenil metil éter  
Metoxibenceno  
Anisol(p-Hidroxifenil) etil éter  
p-EtoxiifenolMetil [p-(1-propenil) fenil] éter  
Anetol

1-Metoxi-5-vinilnaftaleno

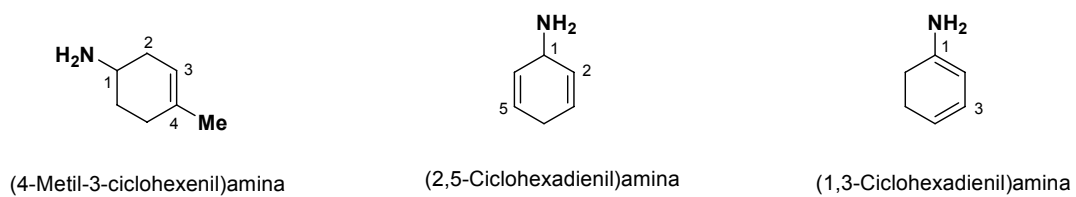
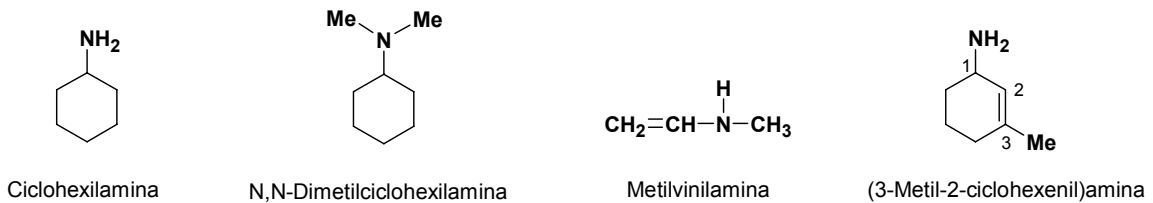
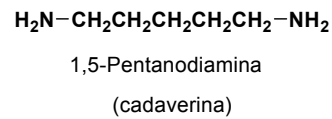
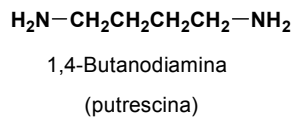
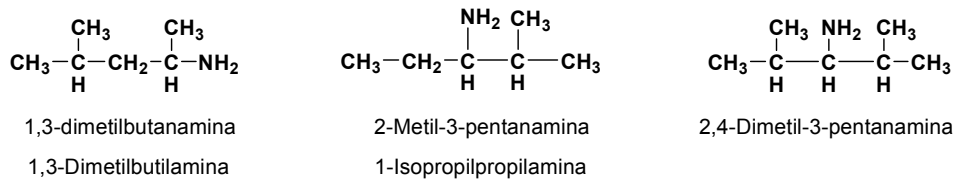
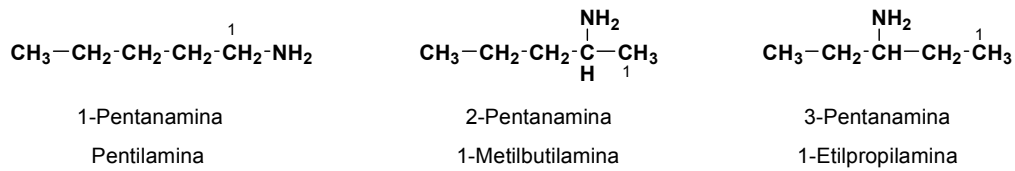
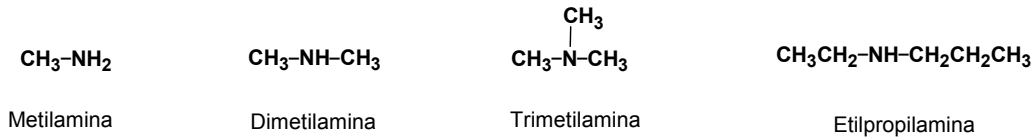
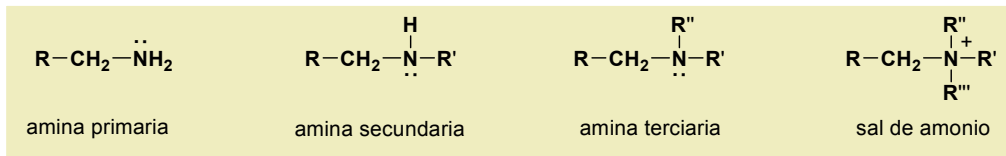
Oxirano  
Oxido de etilenoClorometil oxirano  
1-Cloro-2,3-epoxipropano

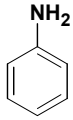
**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-**  
Fenoxi

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O-**  
Benciloxi

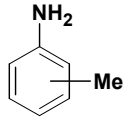
**CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>O-**  
Aliloxi

## AMINAS

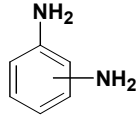




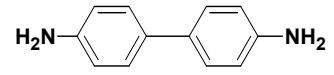
Fenilamina  
Anilina



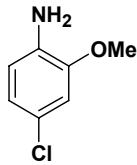
o-, m-, p- Metilanilina  
o-, m-, p-Toluidina



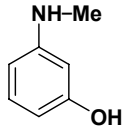
o-, m-, p- Fenilendiamina



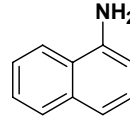
p-(p-Aminofenil)anilina  
Bencidina



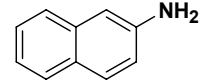
4-Cloro-2-metoxianilina



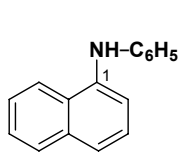
(m-Hidroxifenil)metilamina



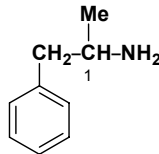
1-Naftilamina  
 $\alpha$ -Naftilamina



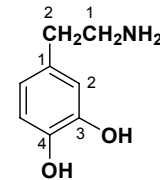
2-Naftilamina  
 $\beta$ -Naftilamina



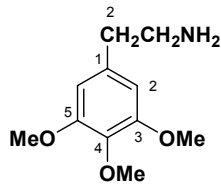
(N-Fenil)-1-naftilamina



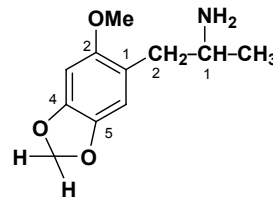
2-Fenilisopropilamina  
Anfetamina



2-(3,4-Dihidroxifenil) etilamina  
Dopamina



2-(3,4,5-Trimetoxifenil) etilamina  
Mescalina (alucinógeno)



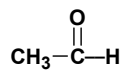
2-(2-Metoxi-4,5-metilendioxfenil)isopropilamina  
MDA ("Extasis")

## ALDEHIDOS



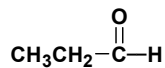
(H-CHO ; CH<sub>2</sub>O)

(Metanal, Formaldehido, Formol)



(CH<sub>3</sub>-CHO)

(Etanal, Acetaldehido)

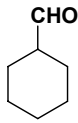


(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CHO)

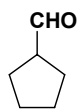
(Propanal, Propionaldehido)



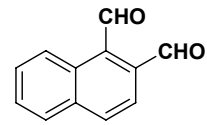
Cuando el grupo **-CHO** está unido directamente a un átomo de carbono de un sistema cíclico, el nombre del aldehído se forma añadiendo el sufijo “**carbaldehído**” al nombre del sistema cíclico:



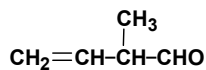
Ciclohexanocarbaldehído



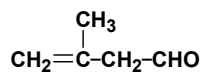
Ciclopentanocarbaldehído



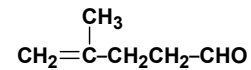
1,2-Naftalenodicarbaldehído



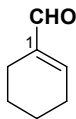
2-Metil-3-butenal



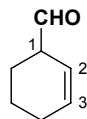
3-Metil-3-butenal



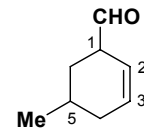
4-Metil-4-pental



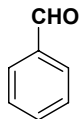
1-Ciclohexeno-1-carbaldehído



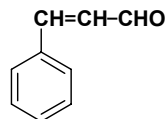
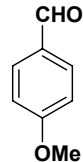
2-Ciclohexeno-1-carbaldehído



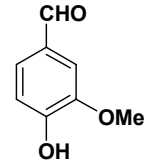
5-Metil-2-ciclohexeno-1-carbaldehído



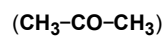
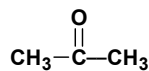
Benzaldehído

3-Fenilpropenal  
Cinamaldehído

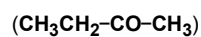
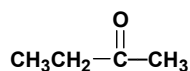
p-Metoxibenzaldehído

4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehído  
Vainillina

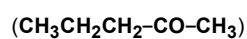
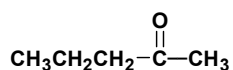
### CETONAS



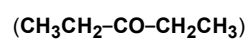
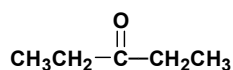
(Dimetil cetona, Propanona, Acetona))



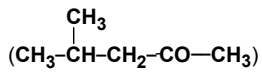
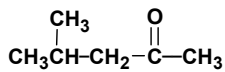
(Etil metil cetona, Butanona)



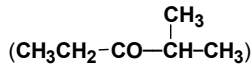
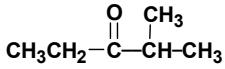
(Metil propil cetona, 2-Pentanona)



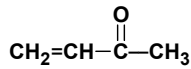
(Dietil cetona, 3-Pentanona)



( Isobutil metil cetona, 4-Metil-2-pentanona)

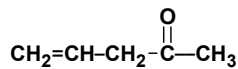


(Etil isopropil cetona, 2-Metil-3-pentanona)



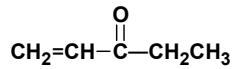
Metil vinil cetona

3-Buten-2-ona



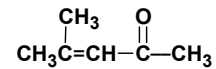
Alil metil cetona

4-Penten-2-ona



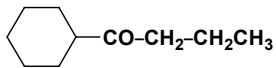
Etil vinil cetona

1-Penten-3-ona

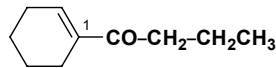


(2-Metil-1-propenil) metil cetona

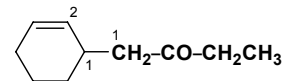
4-Metil-3-penten-2-ona



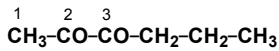
Ciclohexil propil cetona



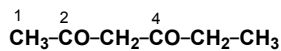
1-Ciclohexenil propil cetona



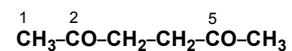
1-(2-Ciclohexenil)-2-butanona



2,3-Hexanodiona



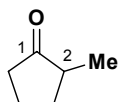
2,4-Hexanodiona



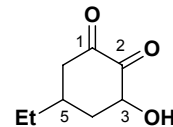
2,5-Hexanodiona



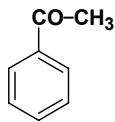
Ciclobutanona



2-Metilciclopentanona

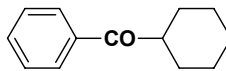


5-Etil-3-hidroxi-1,2-ciclohexanodiona

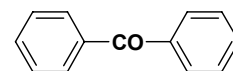


Fenil metil cetona

Acetofenona

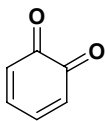


Ciclohexil fenil cetona

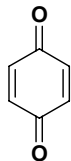


Difenil cetona

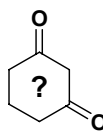
Benzofenona



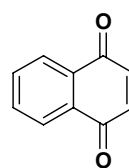
o-Benzoquinona



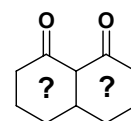
p-Benzoquinona



m-Benzoquinona (?)

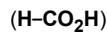
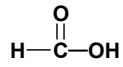


1,4-Naftoquinona

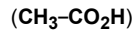
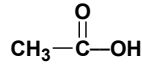


1,8-Naftoquinona (?)

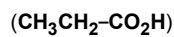
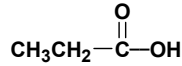
## ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



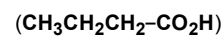
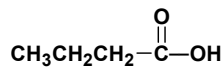
(Ác. metanoico, Ác. fórmico)



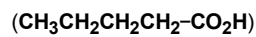
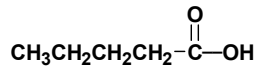
(Ác. etanoico, Ác. acético)



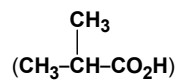
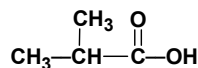
(Ác. propanoico, Ác. Propiónico)



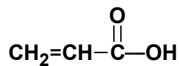
(Ác. butanoico, Ác. butírico)



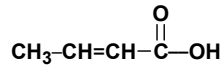
(Ác. pentanoico, Ác. valérico)



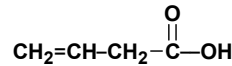
(Ác. 2-metilpropanoico, Ác. isobutírico)



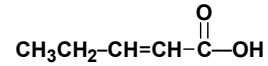
Ác. propenoico  
Ác. acrílico



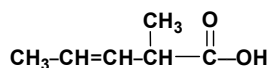
Ác. 2-butenoico



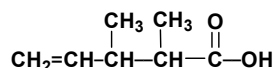
Ác. 3-butenoico



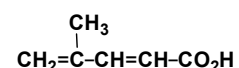
Ác. 2-pentenoico



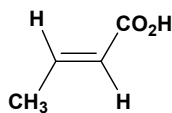
Ác. 2-metil-3-pentenoico



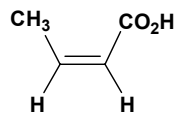
Ác. 2,3-dimetil-4-pentenoico



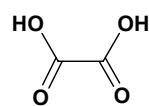
Ác. 4-metil-2,4-pentadienoico



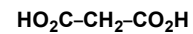
Ác. (E) 2-butenoico  
Ác. crotónico



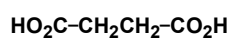
Ác. (Z) 2-butenoico  
Ác. isocrotónico



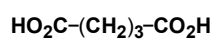
Ác. etanodioico  
Ác. oxálico



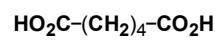
Ác. propanodioico  
Ác. malónico



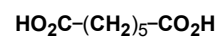
Ác. butanodioico  
Ác. succínico



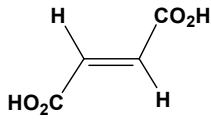
Ác. pentanodioico  
Ác. glutárico



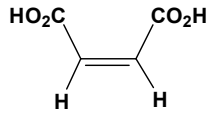
Ác. hexanodioico  
Ác. adípico



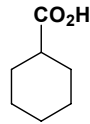
Ác. heptanodioico  
Ác. pimélico

ác. (*E*) 2-Butenodioico

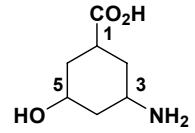
ác. Fumárico

ác. (*Z*) 2-Butenodioico

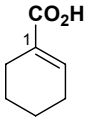
ác. Maleico



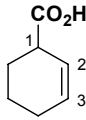
ác. Ciclohexanocarboxílico



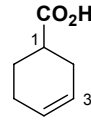
ác. 3-Amino-5-hidroxi-ciclohexanocarboxílico



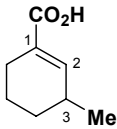
Ác. 1-ciclohexen-1-carboxílico



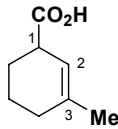
Ác. 2-ciclohexen-1-carboxílico



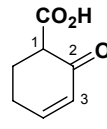
Ác. 3-ciclohexen-1-carboxílico



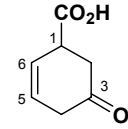
ác. (3-Metil-1-ciclohexen)-1-carboxílico



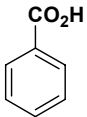
ác. (3-Metil-2-ciclohexen)-1-carboxílico



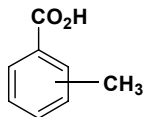
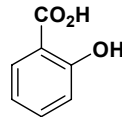
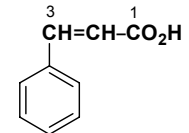
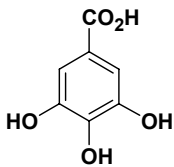
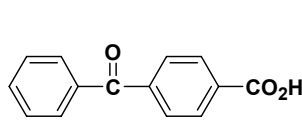
ác. (2-Oxo-3-ciclohexen)-1-carboxílico



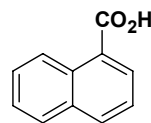
ác. (3-Oxo-5-ciclohexen)-1-carboxílico



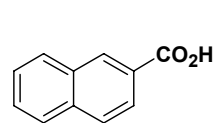
Ác. benzoico

Ác. o-, m-, p-metilbenzoico  
Ác. o-, m-, p-toluicoÁc. o-hidroxibenzoico  
Ác. salicílicoÁc. 3-fenilpropenoico  
Ác. cinámicoÁc. 3,4,5-trihidroxibenzoico  
Ác. gálico

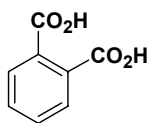
Ác. p-benzoilbenzoico



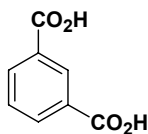
Ác. 1-naftalenocarboxílico



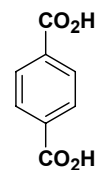
Ác. 2-naftalenocarboxílico



Ác. ftálico

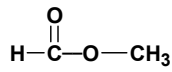


Ác. isoftálico

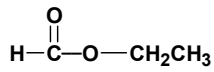


Ác. tereftálico

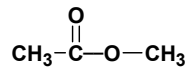
## ÉSTERES



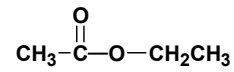
Formiato de metilo



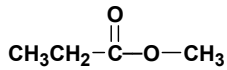
Formiato de etilo



Acetato de metilo

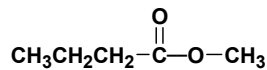


Acetato de etilo



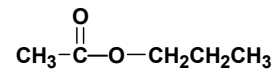
Propanoato de metilo

Propionato de metilo

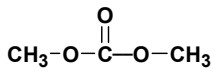


Butanoato de metilo

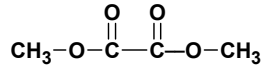
Butirato de metilo



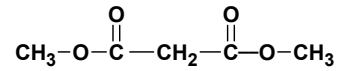
Acetato de propilo



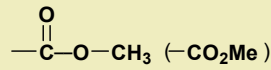
Carbonato de dimetilo



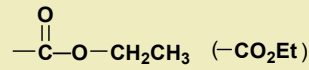
Oxalato de dimetilo



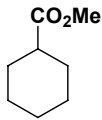
Malonato de dimetilo



Metoxicarbonilo

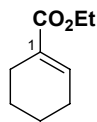


Etoxicarbonilo

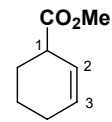


Ciclohexanocarboxilato de metilo

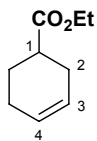
Metoxicarbonilciclohexano



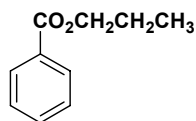
1-Etoxicarbonilciclohexeno



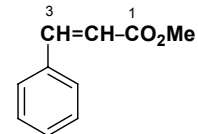
1-Metoxicarbonil-2-ciclohexeno



1-Etoxicarbonil-3-ciclohexeno

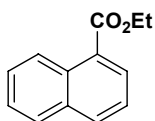


Benzoato de propilo



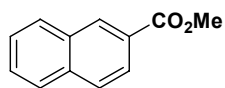
3-Fenilpropenoato de metilo

Cinamato de metilo



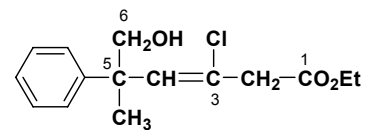
1-Naftalenocarboxilato de etilo

1-Etoxicarbonilnaftaleno



2-Naftalenocarboxilato de metilo

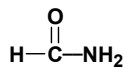
2-Metoxicarbonilnaftaleno



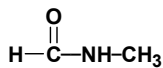
3-Cloro-5-fenil-6-hidroxi-5-metil-3-hexenoato de etilo

### AMIDAS

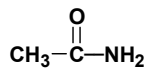
Las amidas se nombran sustituyendo la terminación **ico** de los ácidos, por la palabra **amida** (fórmico, formamida; acético, acetamida; propiónico, propionamida, etc.)



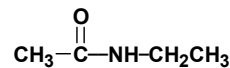
Formamida



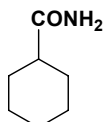
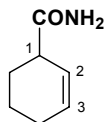
N-Metilformamida



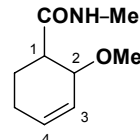
Acetamida



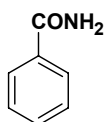
N-Etilacetamida

Ciclohexanocarboxamida  
Carbamoilciclohexano

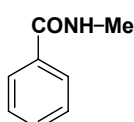
1-Carbamoil-2-ciclohexeno



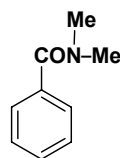
1-(N-Metilcarbamoil)-2-metoxi-3-ciclohexeno



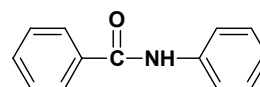
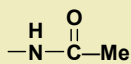
Benzamida



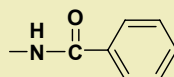
N-Metilbenzamida



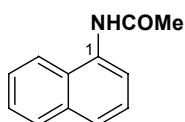
N,N-Dimetilbenzamida

Benzanilida  
(N-Benzoil) anilina

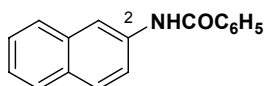
Acetilamino



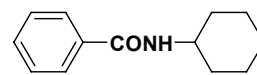
Benzoilamino



1-(N-Acetilamino) naftaleno



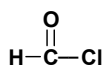
2-(N-Benzoilamino) naftaleno



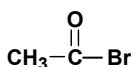
(N-Ciclohexil) benzamida

### HALUROS DE ÁCIDO

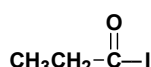
Los haluros de ácido se nombran sustituyendo la terminación **ico** de los ácidos, por **ilo** (fórmico, formilo; acético, acetilo; propiónico, propionilo, etc.)



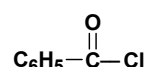
Cloruro de formilo



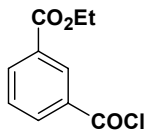
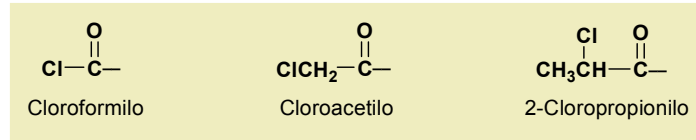
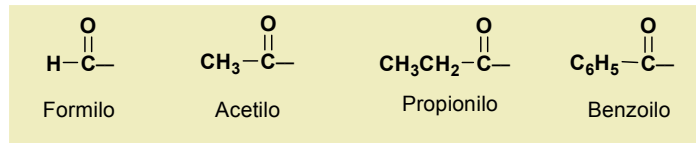
Bromuro de acetilo



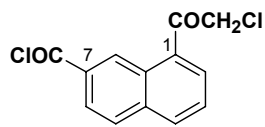
Yoduro de propanoilo



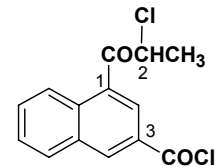
Cloruro de benzoilo



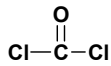
m-Cloroformil benzoato de etilo



1-Cloroacetil-7-cloroformilnaftaleno



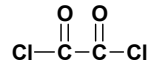
1-(2-Cloropropionil)-3-cloroformilnaftaleno



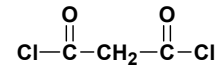
Dicloruro del ácido carbónico

Fosgeno

(empleado en la Primera Guerra Mundial)

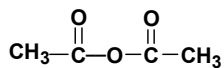


Dicloruro de oxalilo

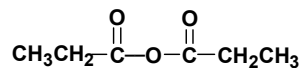


Dicloruro de malonilo

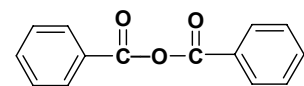
### ANHIDRIDOS DE ÁCIDO

 $(\text{MeCO})_2\text{O}$  ;  $\text{Ac}_2\text{O}$ 

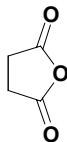
Anhídrido acético

 $(\text{EtCO})_2\text{O}$ 

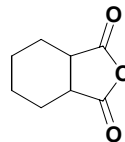
Anhídrido propiónico

 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$  ;  $\text{Bz}_2\text{O}$ 

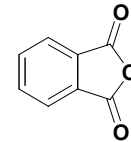
Anhídrido benzoico



Anhídrido Succínico



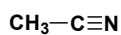
Anhídrido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico



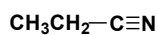
Anhídrido Ftálico

## NITRILOS

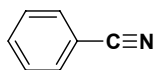
Los nitrilos se nombran sustituyendo la terminación **ico** de los ácidos, por **nitrilo** (propiónico, propionitrilo; butírico, butironitrilo; benzoico, benzonitrilo, etc.)



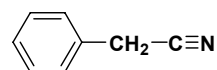
Etanonitrilo  
Acetonitrilo



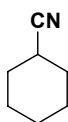
Propanonitrilo  
Propionitrilo



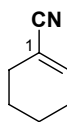
Benzonitrilo



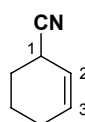
Fenilacetnitrilo



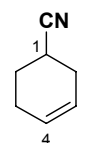
Ciclohexanocarbonitrilo



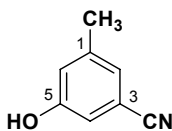
1-Ciclohexen-1-carbonitrilo



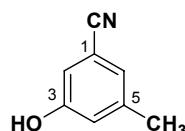
2-Ciclohexen-1-carbonitrilo



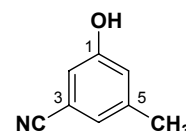
3-Ciclohexen-1-carbonitrilo



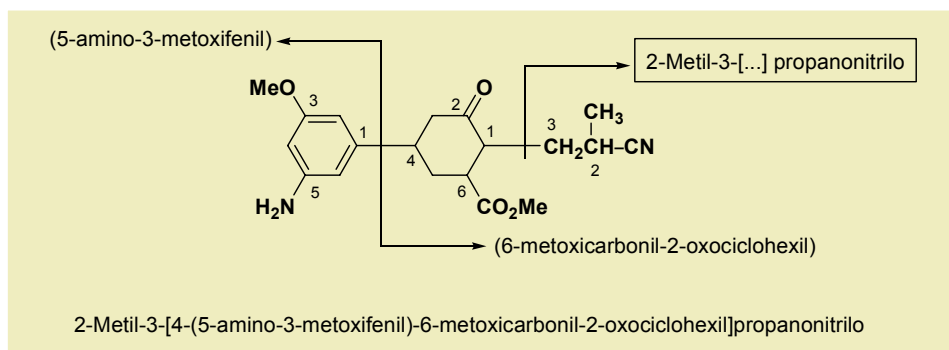
3-Ciano-5-hidroxitolueno



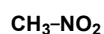
3-Hidroxi-5-metilbenzonitrilo



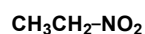
3-Ciano-5-metilfenol



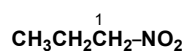
## NITRODERIVADOS



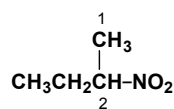
Nitrometano



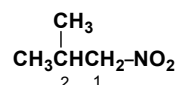
Nitroetano



1-Nitropropano

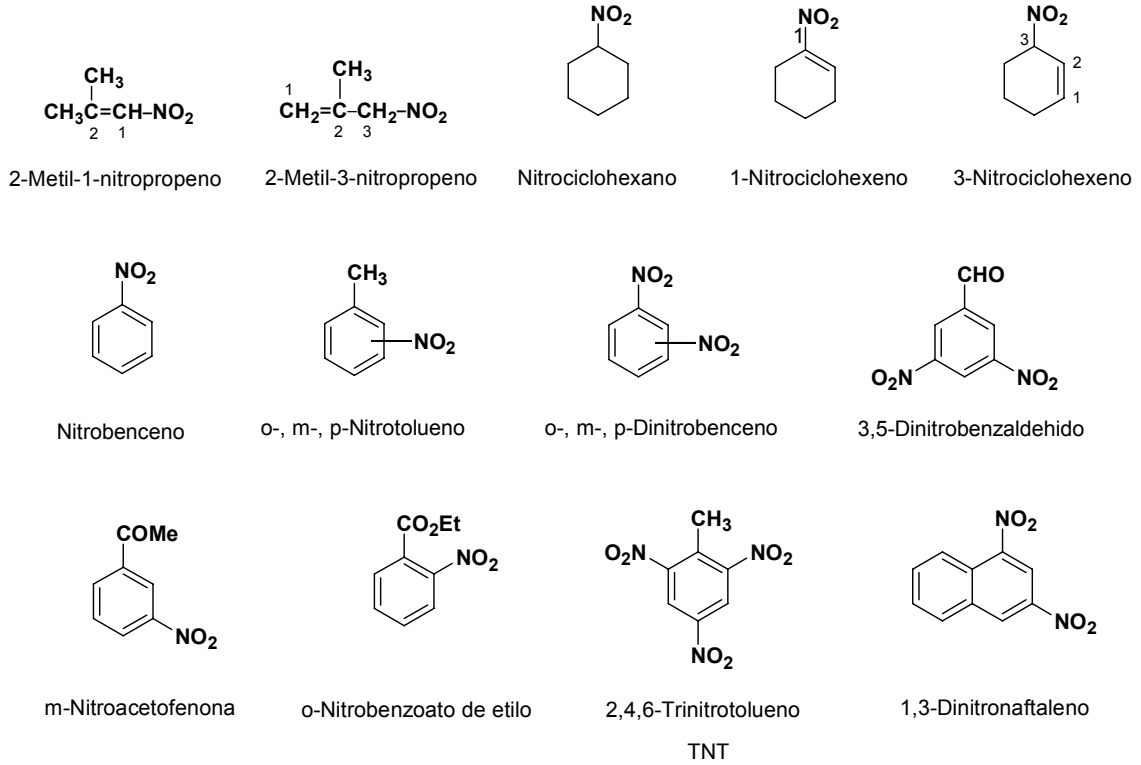


2-Nitrobutano

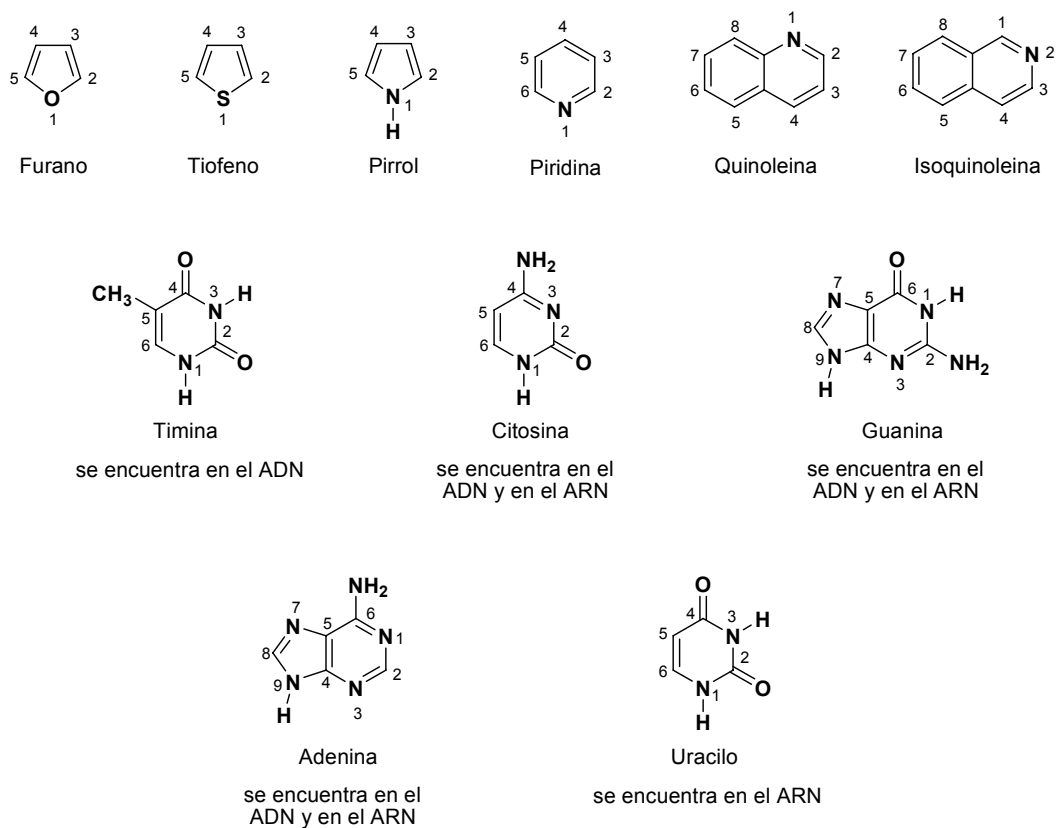


2-Metil-1-nitropropano





### MOLÉCULAS HETEROCÍCLICAS



**PRIORIDADES RELATIVAS DE GRUPOS CON HETEROÁTOMOS (NOMENCLATURA R/S)**

Prioridades de los átomos: **H < C < N < O < F < Cl < Br < I**

**NITRILOS**

1  $\text{N}\equiv\text{C}-$   $\text{C}_1(\text{NNN})$

**ALDEHIDOS Y CETONAS**

2  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OOH})$

3  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OOC})$   $\text{C}_2(\text{HHH})$

4  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OOC})$   $\text{C}_2(\text{CHH})$   $\text{C}_3(\text{HHH})$

5  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OOC})$   $\text{C}_2(\text{CHH})$   $\text{C}_3(\text{CCC})$

6  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OOC})$   $\text{C}_2(\text{CCC})$

**AMIDAS**

7  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{HH})$

8  $\text{CH}_3-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{CH})$   $\text{C}_3(\text{HHH})$

9  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{CH})$   $\text{C}_3(\text{CHH})$

10  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{CH})$   $\text{C}_3(\text{CCC})$

11  $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{CC})$   $\text{C}_3(\text{HHH})$

12  $\text{Et}-\overset{\text{Et}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{CC})$   $\text{C}_3(\text{CHH})$

13  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OON})$   $\text{N}_2(\text{CC})$   $\text{C}_3(\text{CCC})$

**ÁCIDOS Y ÉSTERES**

14  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$   $\text{C}_1(\text{OOO})$   $\text{O}_2(\text{H})$

15  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OOO})$   $\text{O}_2(\text{C})$   $\text{C}_3(\text{HHH})$

16  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OOO})$   $\text{O}_2(\text{C})$   $\text{C}_3(\text{CHH})$

17  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OOO})$   $\text{O}_2(\text{C})$   $\text{C}_3(\text{CCH})$

18  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-$   $\text{C}_1(\text{OOO})$   $\text{O}_2(\text{C})$   $\text{C}_3(\text{CCC})$

---

**AMINAS**


---

19	$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{N}_1(\text{HH})$	
20	$\text{CH}_3-\text{NH}-$	$\text{N}_1(\text{CH})$	$\text{C}_2(\text{HHH})$
21	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$	$\text{N}_1(\text{CH})$	$\text{C}_2(\text{CCC})$
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}- \end{array}$	$\text{N}_1(\text{CC})$	$\text{C}_2(\text{HHH})$
23	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}- \end{array}$	$\text{N}_1(\text{CC})$	$\text{C}_2(\text{CCC})$

---

**NITRODERIVADOS**


---

24	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}-\text{N}- \end{array}$	$\text{N}_1(\text{OOO})$	
----	---	--------------------------	--

---

**ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES**


---

25	$\text{HO}-$	$\text{O}_1(\text{H})$	
26	$\text{CH}_3-\text{O}-$	$\text{O}_1(\text{C})$	$\text{C}_2(\text{HHH})$
27	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{O}_1(\text{C})$	$\text{C}_2(\text{CHH})$ $\text{C}_3(\text{HHH})$
28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{O}_1(\text{C})$	$\text{C}_2(\text{CHH})$ $\text{C}_3(\text{CCC})$
29	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-$	$\text{O}_1(\text{C})$	$\text{C}_2(\text{CCC})$

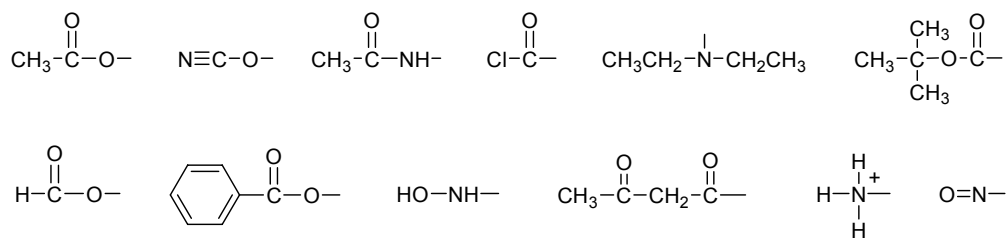
---

**PRIORIDADES DE LOS GRUPOS FUNCIONALES**

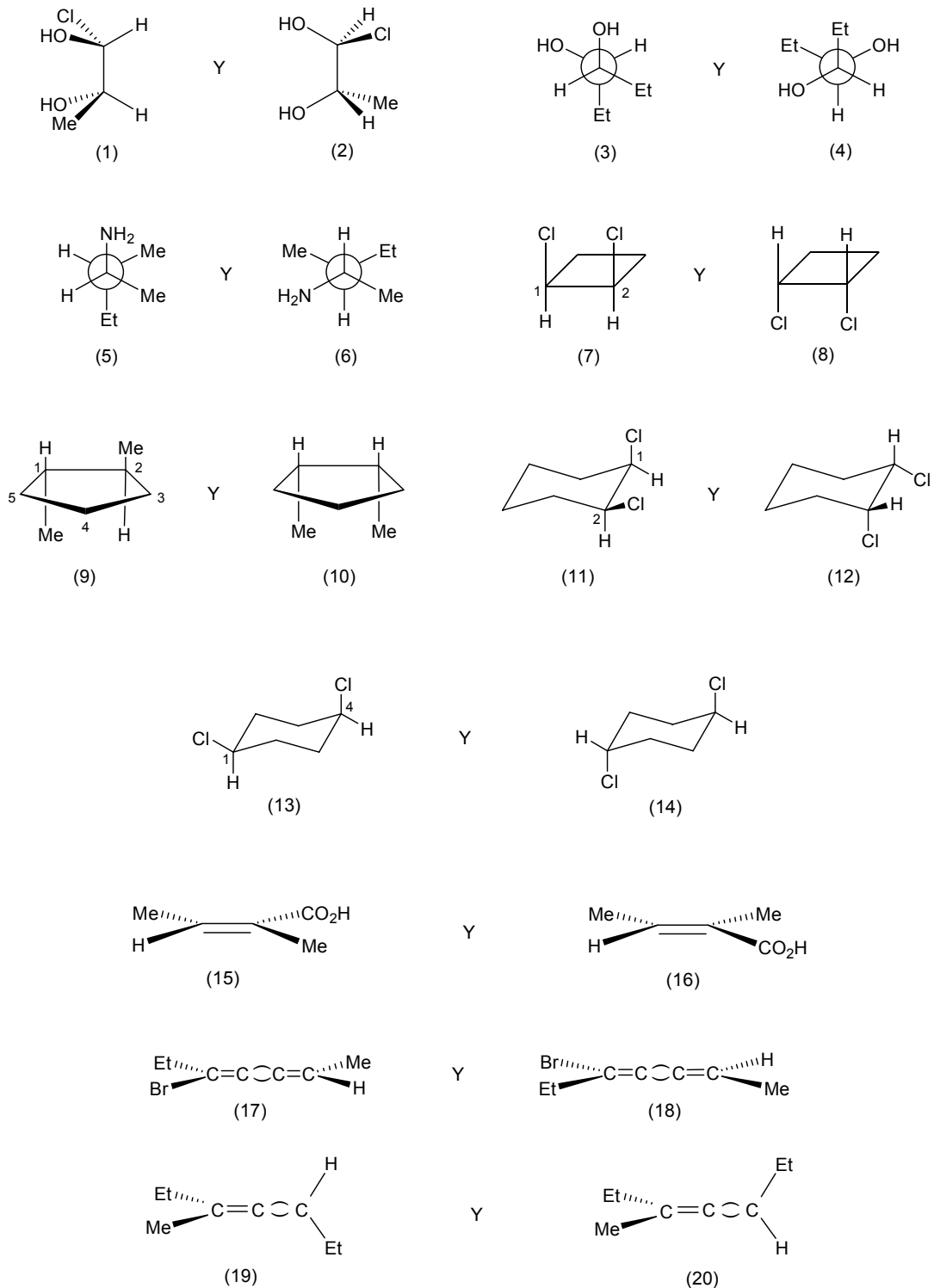
Éteres > Fenoles, Alcoholes > Nitroderivados > Aminas > Ésteres > Ácidos > Amidas > Cetonas > Aldehidos > Nitrilos

**EJERCICIOS ADICIONALES**

4.1 Ordena los siguientes radicales de menor a mayor prioridad:



4.2 ¿Qué relación de estereoisomería existe entre las siguientes parejas de moléculas? Nombra cada uno de los estereoisómeros e indica si son ópticamente activos.



4.3 Mediante representaciones tridimensionales o proyecciones de Fischer, dibuja los estereoisómeros de los siguientes compuestos: 3-cloro-2-butanamina, 3-Hexen-2-ol y 5-Metoxi-2,3-hexadieno. Nombra cada uno de los estereoisómeros e indica en cada caso cuál es la relación de estereoisomería entre ellos.

**4.4** Indica cuántos estereoisómeros existen de los siguientes compuestos:

1-Bromo-2-clorociclobutano  
 1,4-Dimetoxiciclohexano  
 1,1-Dihidroxiciclopropano  
 3-Penten-2-ona  
 1-(sec-Butil)-2-Metilciclohexeno  
 3-Cloro-2-metilbutanal  
 1-Bromo-3-cloro-1,2-butadieno  
 2-Amino-2,3,4-heptatrieno  
 2,6-Diamino-espiro[3.3]heptano  
 2,4-Hexadieno

Nombra cada uno de los estereoisómeros utilizando la nomenclatura (R)-(S) y/o cis-trans (Z-E).

**4.5** Indica cuántos estereoisómeros existen de los siguientes compuestos:

2-Clorociclopentanona  
 4-Amino-2-penteno  
 Acido 4-Hidroxiciclohexanocarboxílico  
 3-Metilciclobuteno  
 5-Nitro-2,3-hexadieno  
 3-Metoxycarbonil espiro[5.5]undecano  
 1,6-Dibromo-2,4-hexadieno  
 2,3-Dimetilpentanal  
 5-Metil-1,3-ciclohexanodiona  
 1-Metil espiro[4.4]nonato

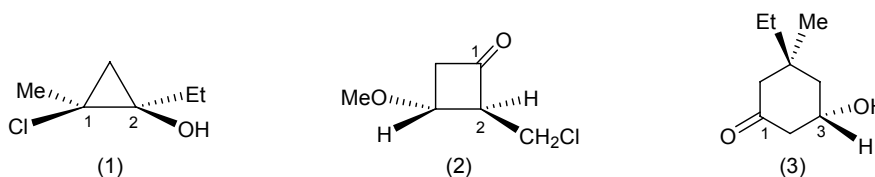
**4.6** Dibuja los estereoisómeros de los compuestos que aparecen a continuación, indicando en cada caso su configuración absoluta.

2-Cloro-1,3-ciclopentanodiona  
 1,3-Ciclohexanodiol  
 1,2-Dimetilciclobuteno  
 4-Amino-2,3-butadieno  
 2-Metil-1,3-butadieno  
 2-Metoxycarbonil-1,3-ciclohexanodiona  
 2-Metoxi espiro[3.3]heptano  
 3-Nitro-1-penteno  
 1,2,3-Pentatrieno  
 Ciclohexilamina

**4.7** Dibuja una representación tridimensional y asigna la configuración absoluta de los estereoisómeros de los siguientes compuestos:

a) 3-Nitrociclobuteno  
 b) 3-Metilclorociclohexano  
 c) ácido 1,3-Ciclopentanodioico  
 d) espiro[2.3]2-Metoxycarbonil-6-formilheptano  
 e) 5-Fenil-2,3-hexadieno  
 f) 3-Metil-4-hexen-2-ona  
 g) Metilciclopropano

4.8 Apartado 1: Averigua la configuración absoluta de las siguientes moléculas:



Apartado 2: Dibuja una representación tridimensional de los siguientes estereoisómeros:

1 (Z)(2R) 2,8-Dicloro espiro [4,5] decano

2 (2R) 2-Cloro-3-butenal

3 (3R) 3-Fenil-3-*terc*-butil-4-hexen-1-ino

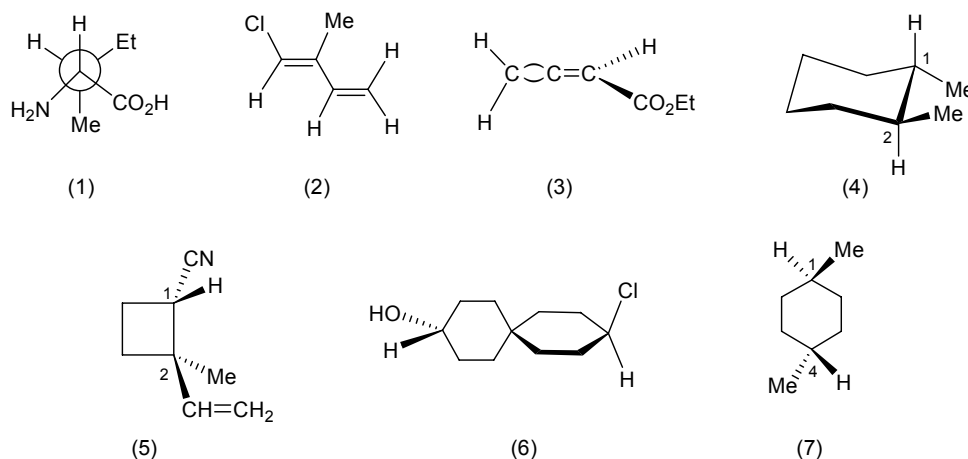
Apartado 3: Dibuja la representación tridimensional y asigna la configuración absoluta de todos los estereoisómeros correspondientes al 3-(Metilamino)-2-pentanol.

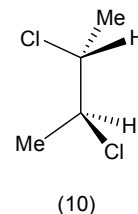
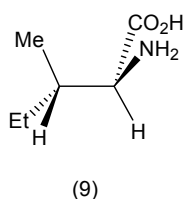
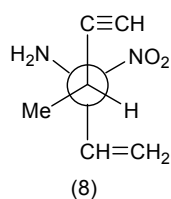
Es imprescindible que numeres correctamente los átomos de carbono estereogénicos y que dicha numeración aparezca en la configuración absoluta de cada molécula y en su representación tridimensional

4.9 Utiliza representaciones tridimensionales para dibujar todos los estereoisómeros de los compuestos que aparecen a continuación. Es imprescindible que numeres correctamente los átomos de cada estereoisómero y que dicha numeración aparezca en la representación tridimensional, en la proyección de Fischer y en la configuración absoluta.

- |   |  |
|---|--|
| 1. (3-Metil-2-ciclohexenil)amina        | 4. 2-Cloro-1-etilidenciclohexano                   |
| 2. 5-Metil-2-ciclohexeno-1-carbaldehído | 5. (9-Acetil-3-ciano-2-hidroxi)espiro[5.5]undecano |
| 3. Ácido 2-metil-3-pentenoico           | 6. 1,2,3-Trimetilciclobuteno                       |

4.10 Asigna la configuración absoluta a cada uno de los estereoisómeros siguientes:



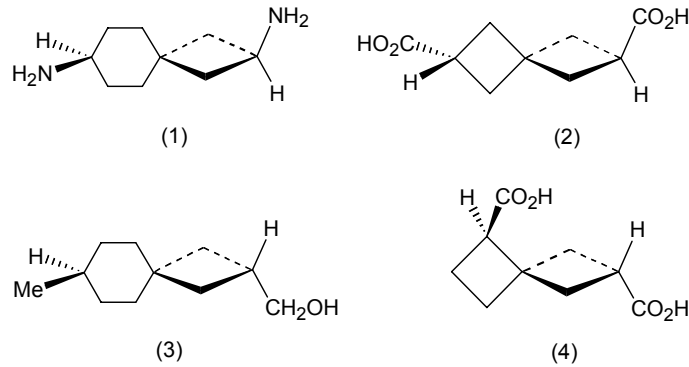


4.11 Ordena los radicales siguientes de menor a mayor prioridad.

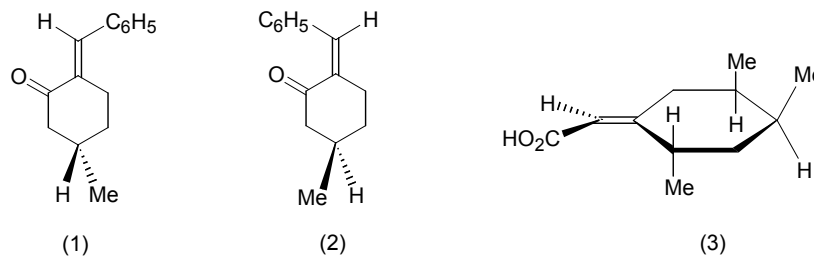
$\text{MeCOCH}_2\text{-CO-}$	Acetoacetilo	$\text{N}\equiv\text{C-O-}$	Cianato
$\text{MeCOCH}_2\text{-}$	Acetonilo	$\text{N}\equiv\text{C-}$	Ciano
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-}$	Aliloxi	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}$	Feniltio
$\text{H}_2\text{N-CH=N-}$	Aminometilenamino	$\text{HO NH-}$	Hidroxiamino
$\text{H}_2\text{N-O-}$	Aminooxi	$\text{Me-C-}$ $\parallel$ $\text{S}$	Tioacetilo
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N=N-O-}$	Bencenoazoxi	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-}$ $\parallel$ $\text{S}$	Tiobenzoilo
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}$ $\parallel$ $\text{O}$	Bencenosulfonilo	$\text{NH}_2\text{-C-}$ $\parallel$ $\text{S}$	Tiocarbamoilo
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S(=O)-NH-}$ $\parallel$ $\text{O}$	Bencenosulfonamido	$\text{CH}_2=\text{C-CH}_2\text{-}$ $\mid$ $\text{CH}_3$	2-Metil-2-propenilo
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S(=O)-}$ $\parallel$ $\text{O}$	Bencenosulfonilo	$\text{CH}_2=\text{CH-CH-}$ $\mid$ $\text{CH}_3$	1-Metil-2-propenilo
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-}$	Difenilmetilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$	2-Pentenilo
$\text{Br-C-}$ $\parallel$ $\text{O}$	Bromoformilo	$\text{CH}_2=\text{C-}$ $\mid$ $\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-Etiletlenilo
$\text{H}_2\text{C=CH CH=CH}$	1,3-Butadienilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$	1-Butenilo
$\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_2\text{-}$	2-Butenilo	$\text{CH}_2=\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ $\mid$ $\text{CH}_3$	3-Metil-3-butenilo
$\text{NH}_2\text{-C-}$ $\parallel$ $\text{O}$	Carbamoilo	$\text{CH}_3\text{-CH=C-CH}_2\text{-}$ $\mid$ $\text{CH}_3$	2-Metil-2-butenilo
$\text{H}_2\text{C=CH CH=CH}$	1,3-Butadienilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$	1-Butenilo
$\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_2\text{-}$	2-Butenilo	$\text{CH}_2=\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ $\mid$ $\text{CH}_3$	3-Metil-3-butenilo
$\text{NH}_2\text{-C-}$ $\parallel$ $\text{O}$	Carbamoilo	$\text{CH}_3\text{-CH=C-CH}_2\text{-}$ $\mid$ $\text{CH}_3$	2-Metil-2-butenilo

4.12 Dibuja las representaciones tridimensionales, y asigna las configuraciones absolutas, de los estereoisómeros de los siguientes compuestos: 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2-bromociclohexanol, 3-bromociclohexanol y 4-bromociclohexanol.

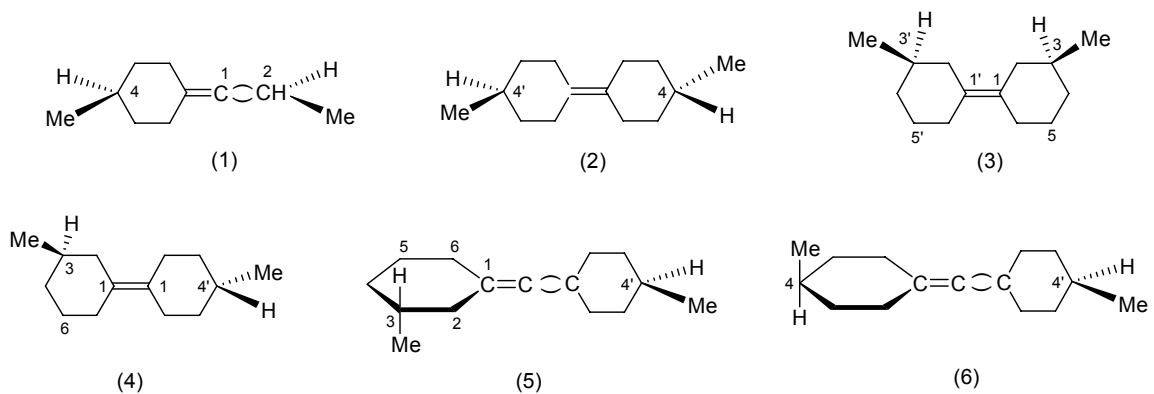
4.13 Asigna la configuración absoluta a los siguientes espiranos:



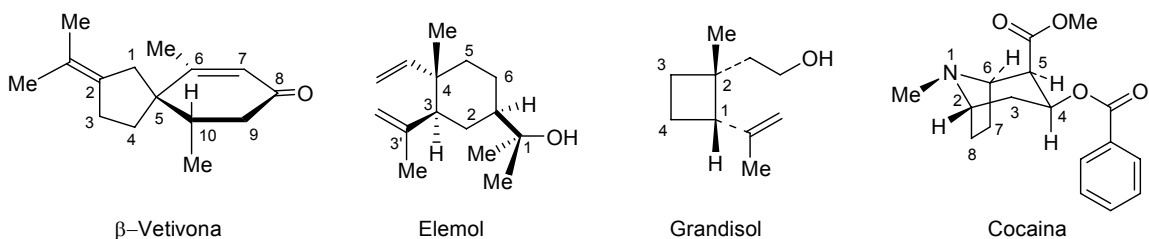
4.14 Averigua la configuración absoluta de los siguientes estereoisómeros:



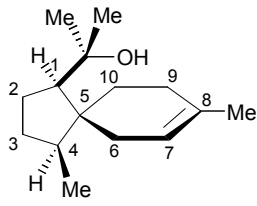
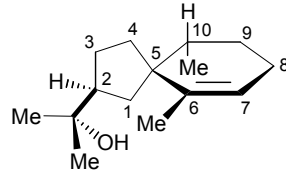
4.15 Averigua la configuración absoluta de los siguientes estereoisómeros:



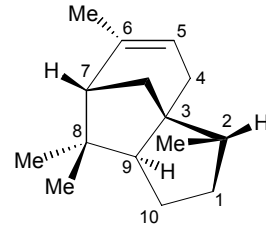
4.16 Asigna la configuración absoluta a las siguientes sustancias naturales:



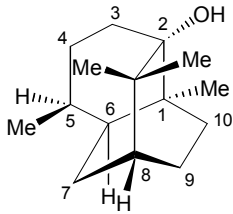


 $\beta$ -Acorenol

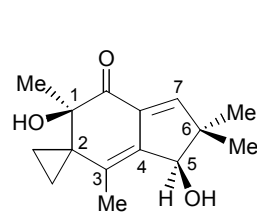
Agarospirol



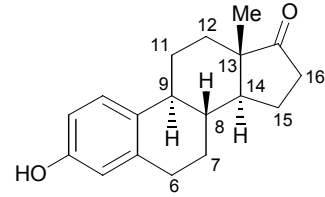
Cedreno



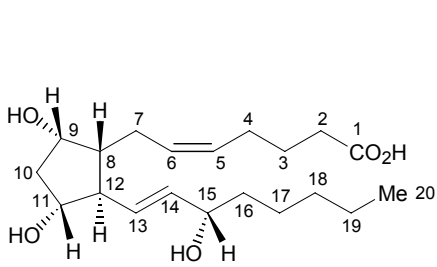
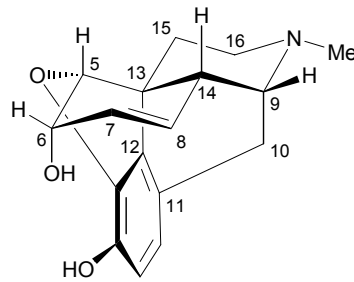
Alcohol de Patchouli



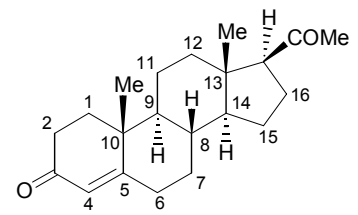
Illudin-s



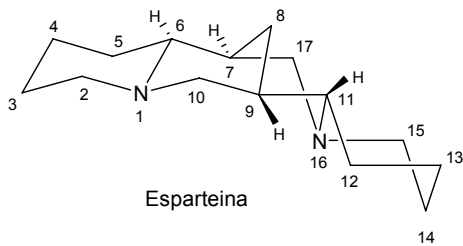
Estrona

Prostaglandina PGF<sub>2</sub> $\alpha$ 

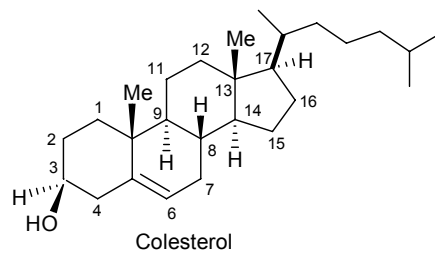
Morfina



Progesterona



Esparteina



Colesterol



## 5. ENLACE QUÍMICO EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS

### EL MODELO DE ENLACE LOCALIZADO

Los electrones pertenecientes a un átomo aislado están atraídos por un solo núcleo, es decir, están localizados (confinados) en el espacio que rodea al núcleo.

La formación de un enlace covalente entre dos únicos átomos implica la deslocalización de los electrones en el espacio comprendido entre los dos núcleos. Los electrones de cualquier molécula poliatómica están deslocalizados, esto es, están sometidos todos ellos a la atracción simultánea de cada uno de los núcleos y su movimiento tiene lugar en todo el espacio molecular.

Llegado el momento de elaborar un modelo sencillo, G. N. Lewis planteó la hipótesis de que el enlace químico podía describirse considerando únicamente los electrones de valencia. El resto de los electrones de cada átomo formarían, junto con su núcleo, un nuevo "núcleo" (*core*, corazón) con carga positiva.

Así, en el átomo de carbono, cuya estructura electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^2$ , el *core* estará constituido por el núcleo del átomo (6 protones) más los dos electrones del orbital atómico  $1s$ . Su carga positiva será  $(6 - 2) = +4$ . Los cuatro electrones de valencia ( $2s^2 2p^2$ ) estarán atraídos por un *core* con cuatro cargas positivas.

En este modelo, se admite que un enlace sencillo entre dos átomos de carbono, se origina como consecuencia de la atracción simultánea de dos electrones (uno de cada átomo) por los dos *cores* (también de cada uno de los átomos) El resto de los enlaces (tres, para cada átomo de carbono) se describen de la misma forma.

Esta descripción equivale a suponer que los enlaces son individualizados, es decir, formados por pares de electrones singulares que intervienen solo en ese enlace y no en los restantes enlaces que constituyen la molécula.

Este tipo de enlace es esencialmente **localizado**, en el sentido de que muchas de las propiedades colectivas de la molécula (entalpía de atomización, momento dipolar, susceptibilidad diamagnética, etc.) pueden expresarse, con una aproximación aceptable, como la suma de las contribuciones de enlace a dichas propiedades.

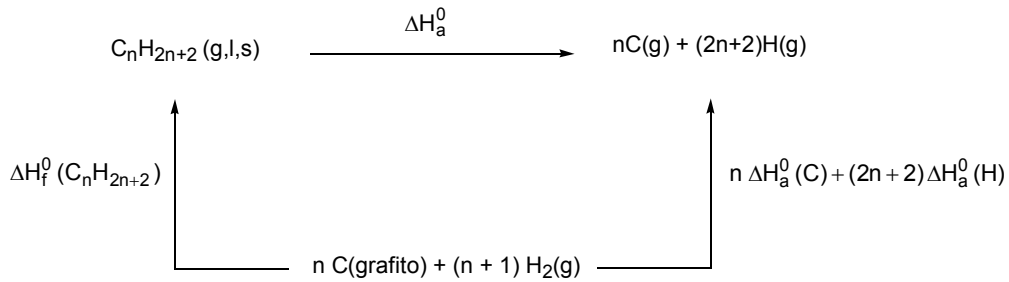
Por ejemplo, si se conocen las energías de enlace C-C y C-H, es posible calcular la energía de atomización de cualquier hidrocarburo saturado, sumando todas las energías de los enlaces presentes en la molécula. Naturalmente, las energías de dichos enlaces no son iguales en todas las parafinas; por este motivo, es necesario utilizar las energías medias de enlace, determinadas para una gran variedad de moléculas. En resumen:

1. Todos los electrones de enlace están sometidos a la atracción simultánea del conjunto de *cores* que constituyen la molécula, es decir, están deslocalizados.
2. Existen moléculas cuyas propiedades colectivas pueden describirse razonablemente bien, suponiendo que los pares de átomos están unidos entre sí por una o más parejas de electrones, que están sometidos solo a la atracción de dos *cores*. En este modelo, los electrones están localizados (entre cada pareja de *cores*) y los enlaces se definen como enlaces localizados de dos centros.
3. Muchas moléculas con dobles enlaces conjugados pueden describirse aceptablemente bien mediante el modelo de enlaces sencillos y dobles localizados.

### ENTALPÍA DE ATOMIZACIÓN DE PARAFINAS

*El modelo de enlace localizado implica que la entalpía de atomización de una molécula puede calcularse, con una aproximación aceptable, sumando las energías medias de todos sus enlaces.*

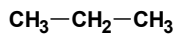
#### PARAFINAS ACICLICAS



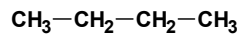
$$\Delta H_a^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = n \Delta H_a^0 (\text{C}) + (2n+2) \Delta H_a^0 (\text{H}) - \Delta H_f^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$$

$$\Delta H_a^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = [-\Delta H_f^0 (\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) + 275.49n + 104.2] \text{ kcal/mol}$$

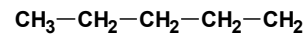
Los valores medios, de las energías de enlace C-C y C-H son, respectivamente, **89** y **97** kcal/mol. Vamos a comprobar el grado de concordancia que se obtiene utilizando el modelo de enlace localizado. Lo haremos para las moléculas de **propano**, **butano** y **pentano**.



$$\Delta H_f^0 (\text{propano}) = -24.82 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_a^0 (\text{propano}) = -(-24.82) + 275.49 \times 3 + 104.2 = + 955.49 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_f^0 (\text{butano}) = -29.812 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0 (\text{butano}) = -(-29.812) + 275.49 \times 4 + 104.2 = + 1235.97 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{pentano}) = -35.00 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0 (\text{pentano}) = -(-35.00) + 275.49 \times 5 + 104.2 = + 1516.65 \text{ kcal/mol}$$

La suma de todas las energías medias de enlace para cada una de las parafinas es la siguiente:

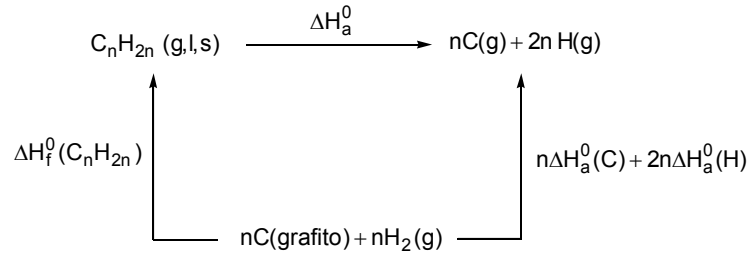
$$\sum D^0 (\text{propano}) = 2 \times 89 + 8 \times 97 = 954 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum D^0 (\text{butano}) = 3 \times 89 + 10 \times 97 = 1237 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum D^0 (\text{pentano}) = 4 \times 89 + 12 \times 97 = 1520 \text{ kcal/mol}$$

$\Delta H_a^0 (C_nH_{2n+2})$	$\sum D^0$	$\Delta$
955.49	954	+ 1.49
1235.97	1237	- 1.03
1516.65	1520	- 3.35

**PARAFINAS CICLICAS**



$$\Delta H_a^0(C_nH_{2n}) = n\Delta H_a^0(C) + 2n\Delta H_a^0(H) - \Delta H_f^0(C_nH_{2n})$$

$$\Delta H_a^0(C_nH_{2n}) = -\Delta H_f^0(C_nH_{2n}) + 275.49 n$$

Veamos que resultados se obtienen para las moléculas de **ciclopentano** y **ciclohexano**:



$$\Delta H_f^0(\text{ciclopentano}) = - 18.46 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_a^0(\text{ciclopentano}) = -(-18.46) + 275.49 \times 5 = + 1395.91 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_f^0(\text{ciclohexano}) = - 29.43 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_a^0(\text{ciclohexano}) = -(-29.43) + 275.49 \times 6 = + 1682.37 \text{ kcal/mol}$$

Ahora emplearemos las energías de enlace C-H reales (94.5 kcal/mol para el ciclopentano y 95.5 kcal/mol para el ciclohexano) y las energías medias de enlace C-C:

$$\sum D^0(\text{ciclopentano}) = 5 \times 89 + 10 \times 94.5 = 1390 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum D^0(\text{ciclohexano}) = 6 \times 89 + 12 \times 95.5 = 1680 \text{ kcal/mol}$$

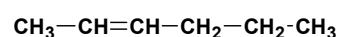
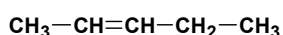
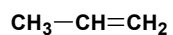
$\Delta H_a^0 (C_nH_{2n})$	$\sum D^0$	$\Delta$
1395.91	1390	+ 5.91
1682.37	1680	+ 2.37

**MONOLEFINAS ACÍCLICAS (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)**

Las monoolefinas acíclicas tienen la misma fórmula molecular que las cicloparafinas. La expresión que permite calcular la entalpía de atomización es la misma en los dos casos:

$$\Delta H_a^0(C_nH_{2n}) = -\Delta H_f^0(C_nH_{2n}) + 275.49n$$

Realizamos el cálculo para las moléculas de **propeno**, **(Z)-2-penteno** y **(E)-2-hexeno**.



$$\Delta H_f^0(\text{propeno}) = +4.879 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0(\text{propeno}) = 275.49 \times 3 - 4.879 = 821.591 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^0[(Z)\text{-2-penteno}] = -6.710 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0[(Z)\text{-2-penteno}] = 275.49 \times 5 + 6.711 = 1384.16 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^0[(E)\text{-2-hexeno}] = -12.56 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0[(E)\text{-2-hexeno}] = 275.49 \times 6 + 12.56 = 1665.55 \text{ kcal/mol}$$

La energía media del enlace C=C es 148 kcal/mol:

$$\sum D^0(\text{propeno}) = 148 + 89 + 6 \times 97 = 819 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum D^0[(Z)\text{-2-penteno}] = 148 + 3 \times 89 + 10 \times 97 = 1385 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum D^0[(E)\text{-2-hexeno}] = 148 + 4 \times 89 + 12 \times 97 = 1668 \text{ kcal/mol}$$

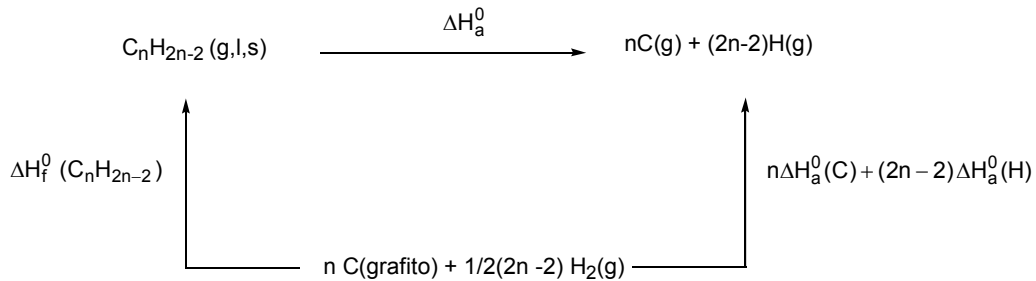
$\Delta H_a^0(C_nH_{2n})$	$\sum D^0$	$\Delta$
821.59	819	+ 2.59
1384.16	1385	- 0.84
1665.55	1668	- 2.45

En la tabla siguiente aparecen los valores de  $\Delta = (\Delta H_a^0 - \sum D^0)$  para una serie de olefinas acíclicas:

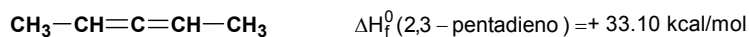
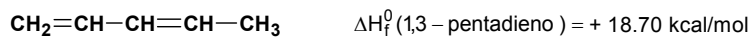
Monoolefina	$\Delta H_a^0$ (kcal/mol)	$\sum D^0$ (kcal/mol)	$\Delta$
2-metilpropeno	1105.303	1102	+3.30
1-penteno	1382.45	1385	-2.55
(Z)-2-penteno	1384.16	"	-0.84
(E)-2-penteno	1385.04	"	+0.04
2-metil-1-buteno	1386.13	"	+1.13
3-metil-1-buteno	1384.37	"	-0.63
2-metil-2-buteno	1387.62	"	+2.62
1-hexeno	1662.90	1668	-5.10
(Z)-2-hexeno	1664.50	"	-3.50
(E)-2-hexeno	1665.50	"	-2.50
(Z)-3-hexeno	1664.50	"	-3.50
(E)-3-hexeno	1665.50	"	-2.50
2-metil-1-penteno	1666.50	"	-1.50
3-metil-1-penteno	1663.96	"	-4.04
4-metil-1-penteno	1664.60	"	-3.40
2-metil-2-penteno	1667.90	"	-0.10
(Z)-3-metil-2-penteno	1667.26	"	-0.74
(E)-2-metil-2-penteno	1667.90	"	-0.10
(Z)-4-metil-2-penteno	1666.20	"	-1.80
(E)-4-metil-2-penteno	1667.20	"	-0.80
2-etil-1-buteno	1665.86	"	-2.14
2,3-dimetil-1-buteno	1667.72	"	-0.28
3,3-dimetil-1-buteno	1667.19	"	-0.81

$\Delta(\text{medio}) = -1.32$  kcal/mol

### DIOLEFINAS ACÍCLICAS



$$\Delta H_a^0 (C_n H_{2n-2}) = [-\Delta H_f^0 (C_n H_{2n-2}) + 275.49n - 104.2] \text{ kcal/mol}$$



Al tratarse de tres isómeros, la suma de las energías de enlace es la misma en los tres casos:

$$\sum D^0 (\text{pentadienos}) = 148 \times 2 + 89 \times 2 + 97 \times 8 = 1250 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0(1,4\text{-pentadieno}) = -25.20 + 275.49 \times 5 - 104.2 = + 1248.05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0(1,3\text{-pentadieno}) = -18.70 + 275.49 \times 5 - 104.2 = + 1254.55 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0(2,3\text{-pentadieno}) = -33.10 + 275.49 \times 5 - 104.2 = + 1240.15 \text{ kcal/mol}$$

$\Delta H_a^0(C_nH_{2n-2})$	$\sum D^0$	$\Delta$
1248.05	1250	- 1.95
1254.55	1250	+ 4.55
1240.15	1250	- 9.85

### POLIOLEFINAS ACÍCLICAS

Hydrocarburo	$\Delta H_a^0(\text{kcal/mol})$	$\sum D^0(\text{kcal/mol})$	$\Delta$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1248.05	1250	-1.95
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1528.64	1533	-4.36
-----			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	971.01	967	+4.01
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{HC} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	1254.55	1250	+4.55
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{HC} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$	1254.45	1250	+4.45
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1255.15	1250	+5.15
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	1537.94	1533	+4.94
-----			
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	676.35	684	-7.65
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	958.21	967	-8.79
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1240.15	1250	-9.85
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1242.25	1250	-7.75
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1238.45	1250	-11.55

## POLIOLEFINAS CÍCLICAS

 $(C_nH_n)$ 

$$\Delta H_a^0 = (-\Delta H_f^0 (C_nH_n) + 223.39 n) \text{ kcal/mol}$$

 $(C_nH_{n+1})$ 

$$\Delta H_a^0 = (-\Delta H_f^0 (C_nH_{n+1}) + 223.39 n - 52.102) \text{ kcal/mol}$$

 $(C_nH_{n+2})$ 

$$\Delta H_a^0 = (-\Delta H_f^0 (C_nH_n) + 223.39 n - 104.20) \text{ kcal/mol}$$

Siguen algunos ejemplos.

Poliolefina	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	$\Delta H_a^0$ (kcal/mol)	$\sum D^0$ (kcal/mol)	$\Delta$
	32.1	1136.95	1145	-8.05
	47.5	1292.84	1293	-0.16
	25.4	1419.14	1428	-8.86
	43.2	1572.63	1576	-3.37

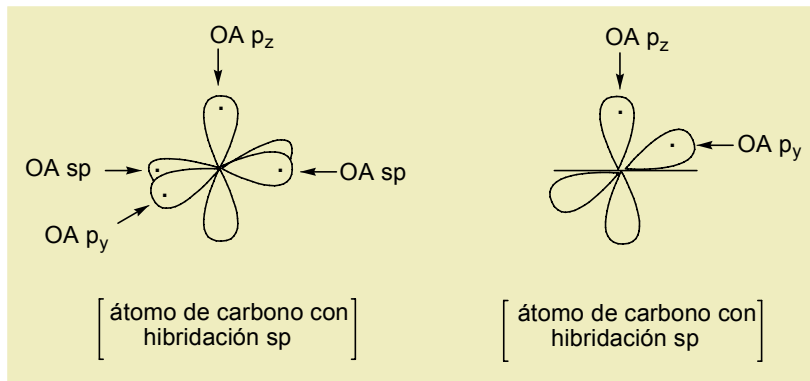
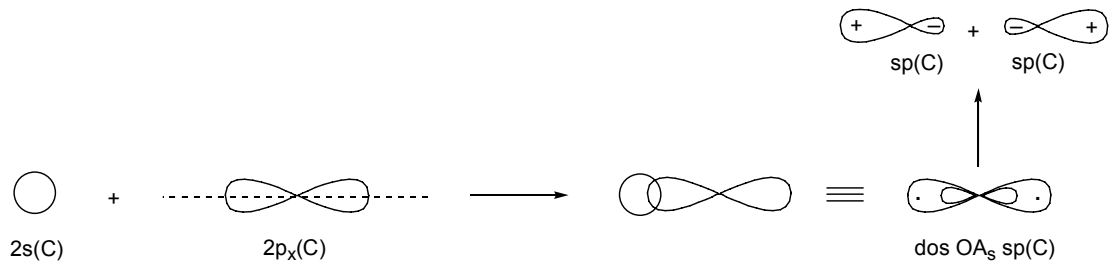




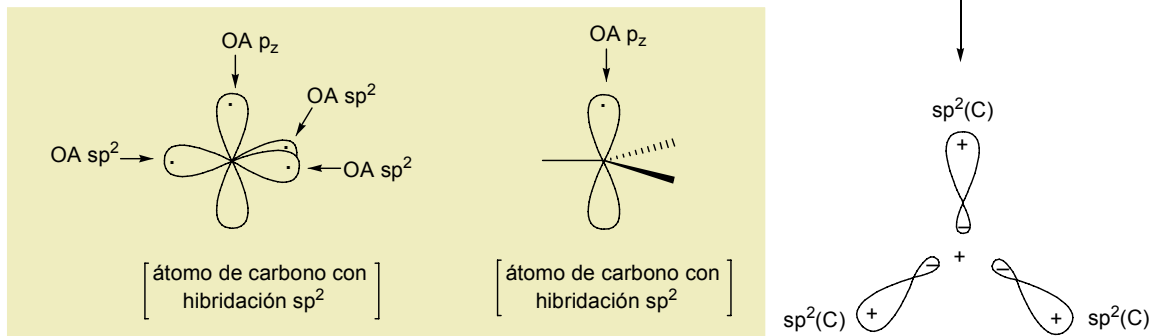
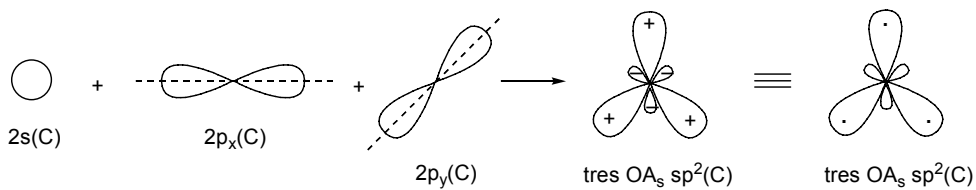
## ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

### ORBITALES ATÓMICOS HÍBRIDOS LOCALIZADOS DEL CARBONO

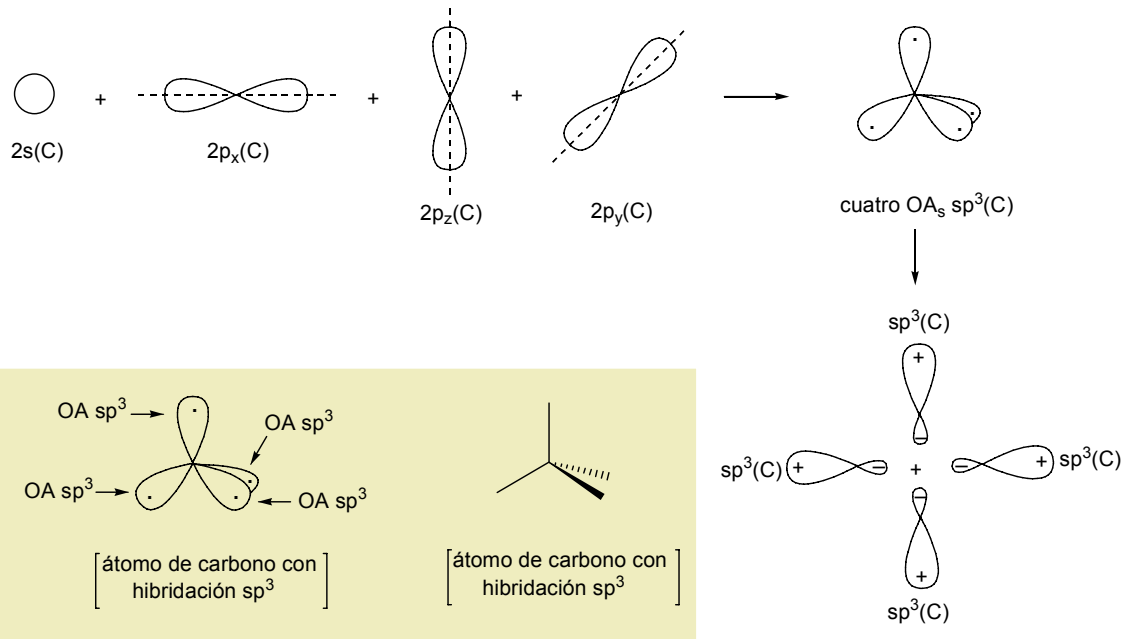
**HIBRIDACIÓN  $sp$ :** Los híbridos  $sp$  se obtienen por combinación lineal de un OA  $2s$  y un OA  $2p$  de carbono



**HIBRIDACIÓN  $sp^2$ :** Los híbridos  $sp^2$  se obtienen por combinación lineal de un OA  $2s$  y dos OAs  $2p$  de carbono



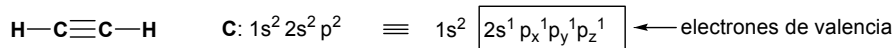
**HIBRIDACIÓN  $sp^3$ :** Los híbridos  $sp^3$  se obtienen por combinación lineal de un OA  $2s$  y tres OAs  $2p$  de carbono



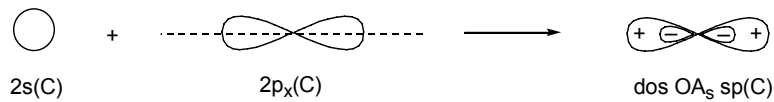
### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS

Los OMs localizados se obtienen por combinación lineal de OAs localizados (OAs híbridos) entre sí o por combinación lineal de OAs localizados con otros OAs (p.e. un OA  $1s$  del átomo de hidrógeno)

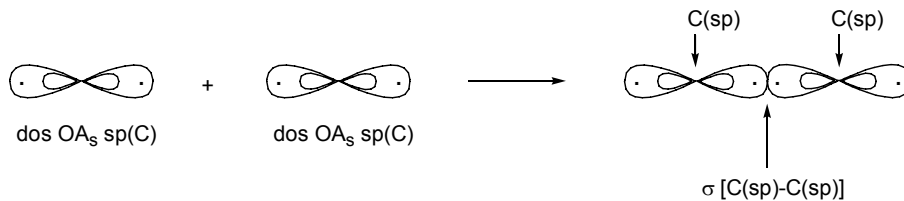
#### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ACETILENO



1 Formación de dos OAs híbridos  $sp$  de carbono:

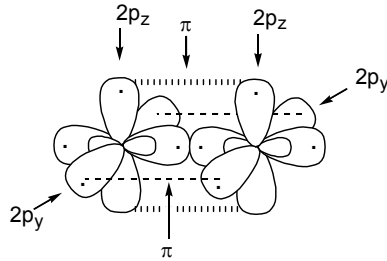


2 Formación de un OM localizado  $\sigma[\text{C}(sp)-\text{C}(sp)]$  por combinación lineal de dos OAs híbridos  $sp$  de C:



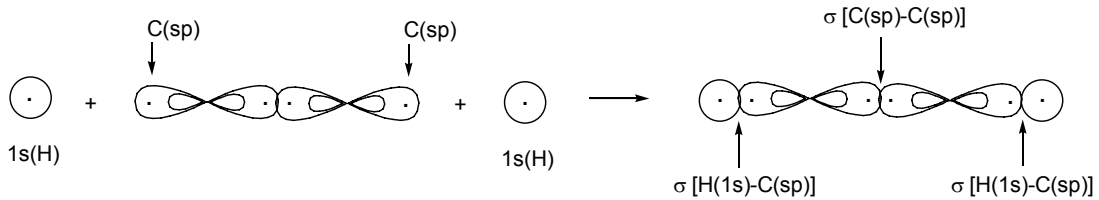
La combinación lineal de dos OAs  $p$ , empleando el eje de simetría de ambos (interacción frontal), da lugar a orbitales moleculares  $\sigma$  (enlace  $\sigma$ )

3 Formación de dos OMs localizados  $\pi$  por combinación lineal de dos OAs ( $p_y, p_z$ ) de C:

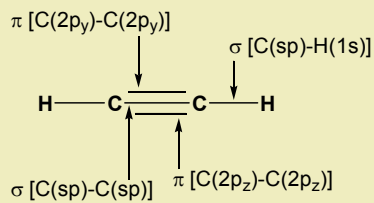


La combinación lineal de dos OAs  $p$ , de forma paralela (interacción lateral), da lugar a orbitales moleculares  $\pi$  (enlace  $\pi$ )

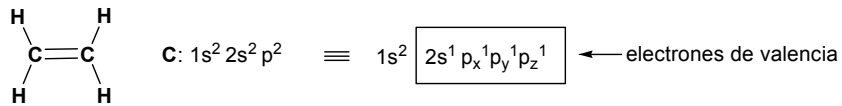
4 Formación de dos OMs  $\sigma$  por combinación lineal de un OA híbrido localizado  $sp$  del C y un OA  $1s$  del H:



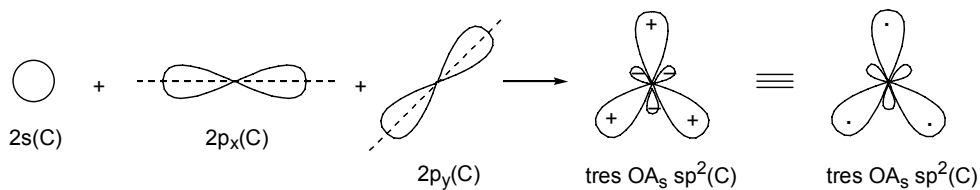
#### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ACETILENO



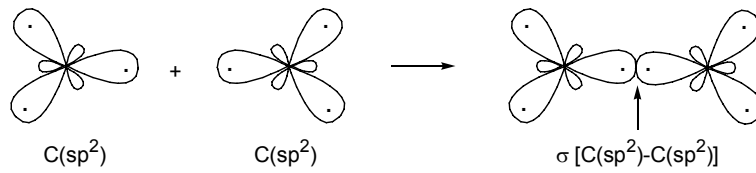
#### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ETILENO



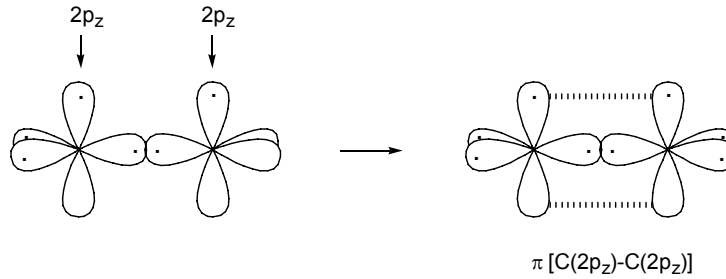
Formación de tres OAs híbridos  $sp^2$  de carbono:



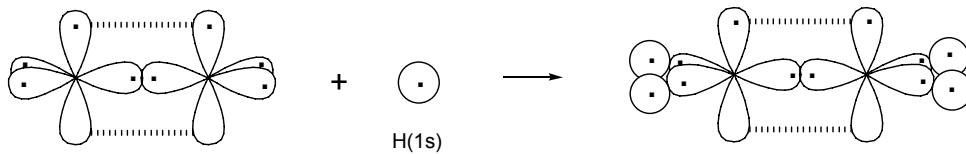
2 Formación de un OM localizado  $\sigma[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)]$  por combinación lineal de dos OAs híbridos  $\text{sp}^2$  de C:



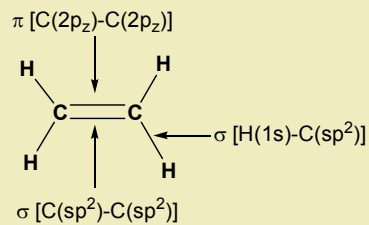
3 Formación de un OM localizado  $\pi[\text{C}(\text{p}_z)\text{-C}(\text{p}_z)]$  por combinación lineal de OAs  $\text{p}_z$  del C:



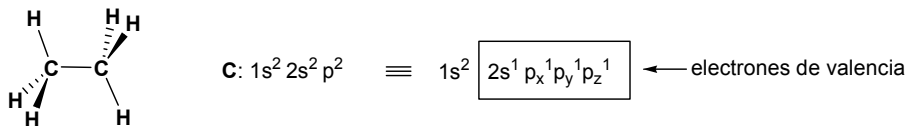
Formación de cuatro OMs localizados  $\sigma[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}(1\text{s})]$  por combinación lineal de híbridos  $\text{C}(\text{sp}^2)$  e  $\text{H}(1\text{s})$ :



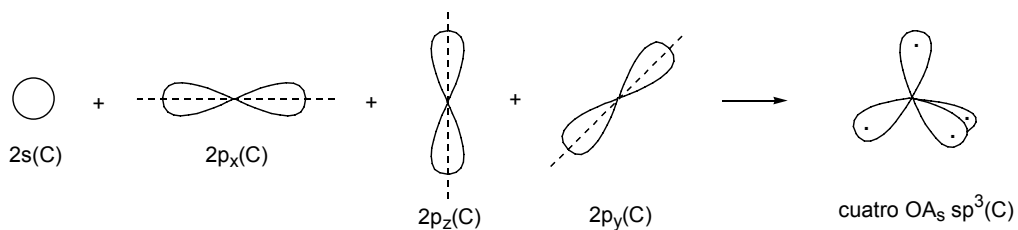
#### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ETILENO



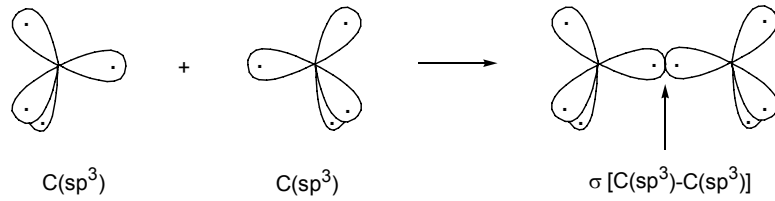
#### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ETANO



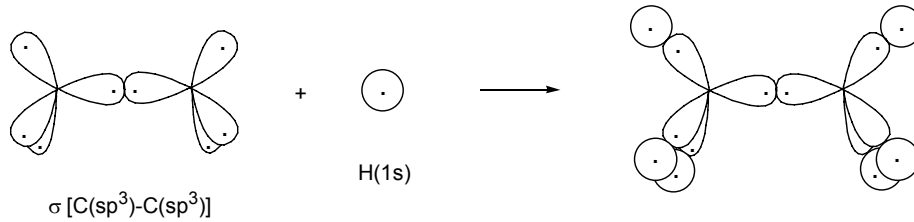
1 Formación de cuatro OAs híbridos  $\text{sp}^3$  de C:



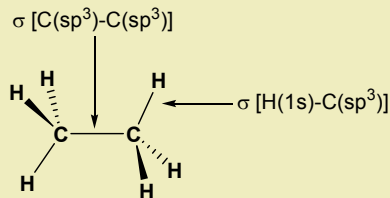
2 Formación de un OM localizado  $\sigma[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)]$  por combinación lineal de dos OAs híbridos  $\text{sp}^3$  de C:



3 Formación de seis OMs localizados  $\sigma[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}(1s)]$  por combinación lineal de híbridos  $\text{C}(\text{sp}^3)$  e  $\text{H}(1s)$ :

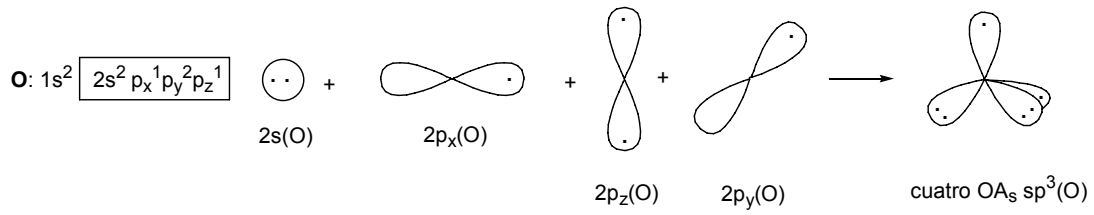
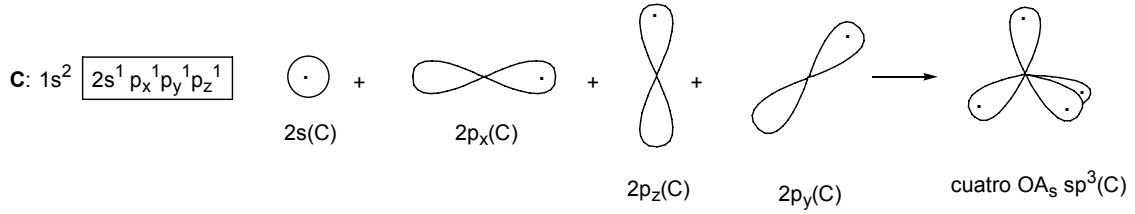
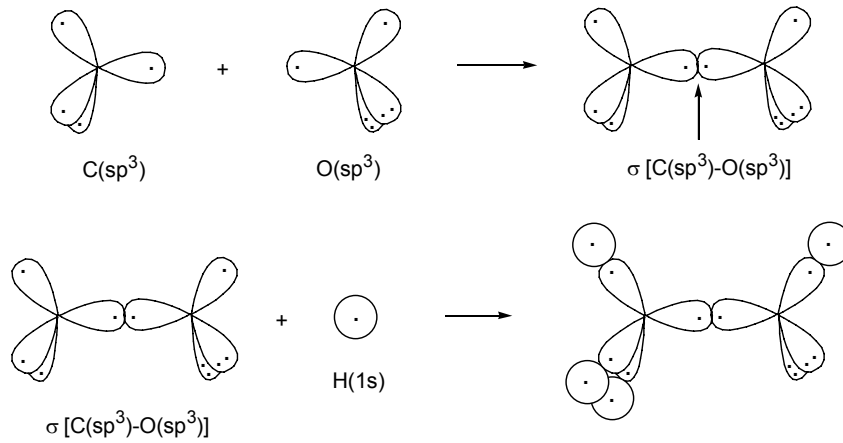
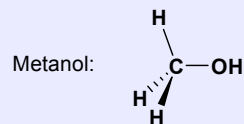
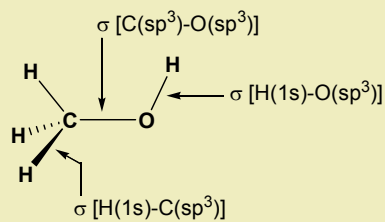


**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ETANO**



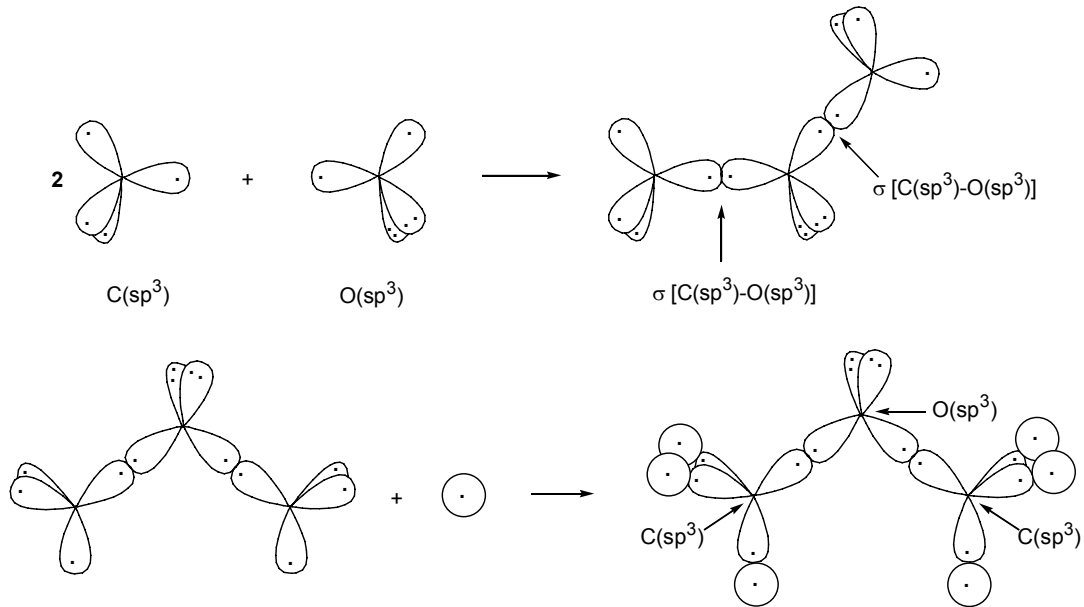
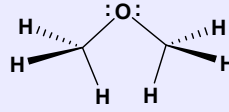
**TIPOS DE HIBRIDACIÓN Y GEOMETRÍA MOLECULAR**

átomo	híbrido	tipo de enlace	geometría	grupo funcional
$\text{C}(2s^1\text{p}x^1\text{p}y^1\text{p}z^1)$	$\text{sp}$	$\sigma[\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp})]$	$\text{—C—C—}$	$\text{—C}\equiv\text{C—}$ (alquinos)
	$\text{sp}^2$	$\sigma[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)]$		$\text{—C=—C—}$ (alquenos)
	$\text{sp}^3$	$\sigma[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)]$		$\text{—C—C—}$ (alcanos)
$\text{O}(2s^1\text{p}x^1\text{p}y^2\text{p}z^1)$	$\text{sp}^3$	$\sigma[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}(\text{sp}^3)]$		$\text{—C—O:}$ (alcoholes, éteres)
	$\text{sp}^2$	$\sigma[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}(\text{sp}^2)]$		$\text{—C=O:}$ (aldehidos, cetonas)
$\text{N}(2s^2\text{p}x^1\text{p}y^1\text{p}z^1)$	$\text{sp}^3$	$\sigma[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}(\text{sp}^3)]$		$\text{—C—N:}$ (aminas)
	$\text{sp}$	$\sigma[\text{C}(\text{sp})\text{-N}(\text{sp})]$	$\text{—C—N}$	$\text{—C}\equiv\text{N:}$ (nitrilos)

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE GRUPOS FUNCIONALES**
**ALCOHOLES Y ÉTERES**

**Orbitales moleculares localizados del metanol**

**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL METANOL**


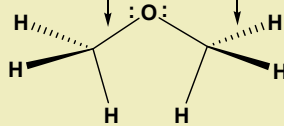
**Orbitales moleculares localizados del dimetil éter**

Dimetil éter:  $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$

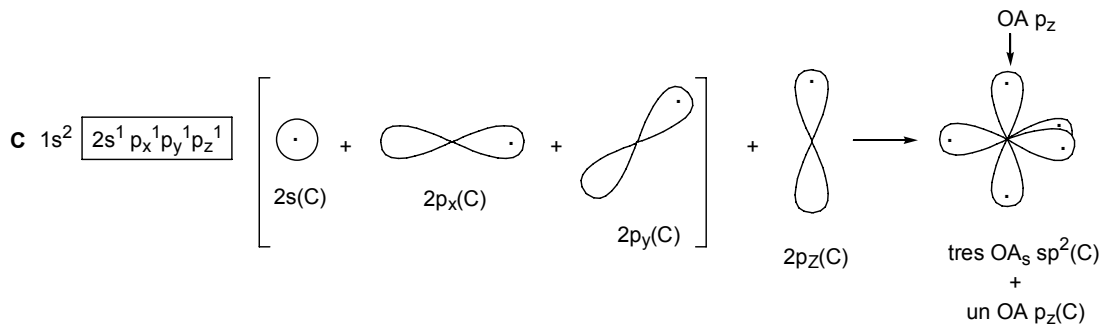
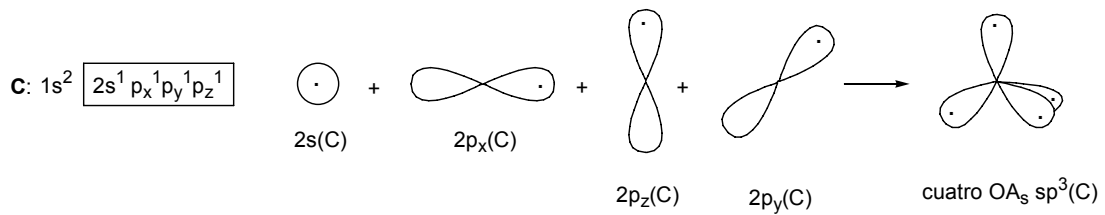


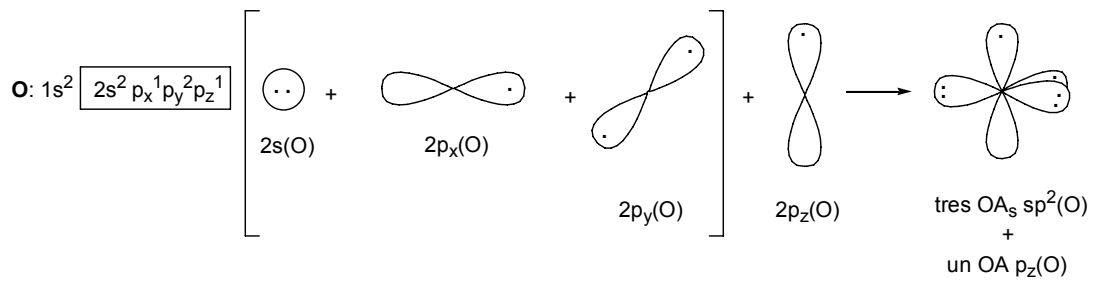
**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL DIMETIL ÉTER**

$\sigma[\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}(\text{sp}^3)]$        $\sigma[\text{H}(1s)-\text{C}(\text{sp}^3)]$



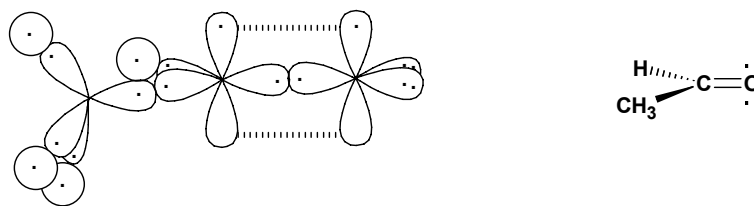
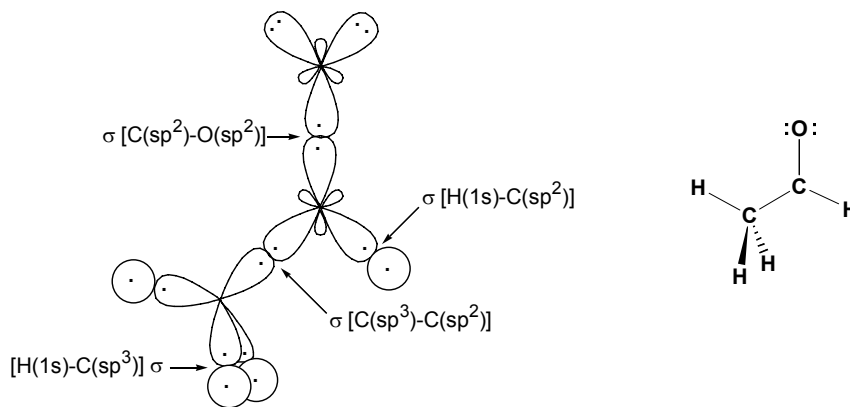
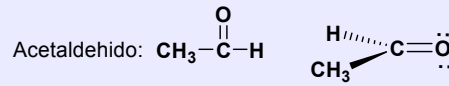
**ALDEHIDOS Y CETONAS**



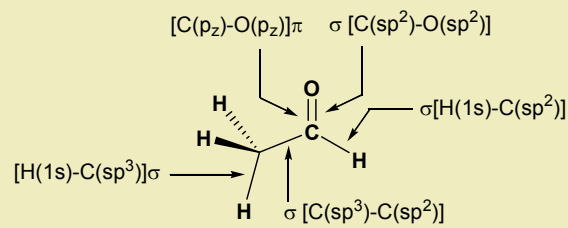


Con el fin de no complicar los dibujos, primero aparece un diagrama con el esqueleto de enlaces  $\sigma$ , y después otro con los enlaces  $\pi$ .

### Orbitales moleculares localizados del acetaldehído

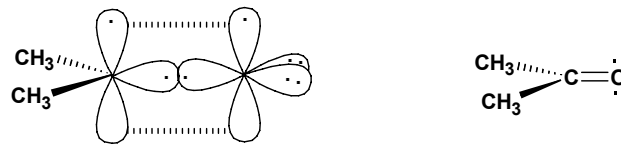
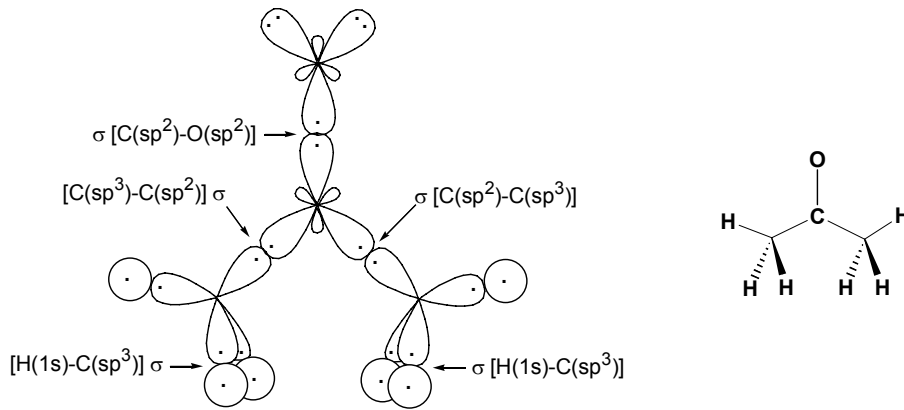
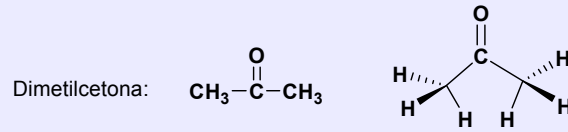


### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ACETALDEHIDO

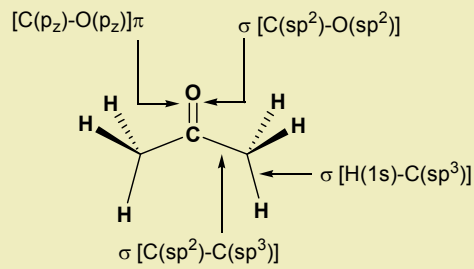




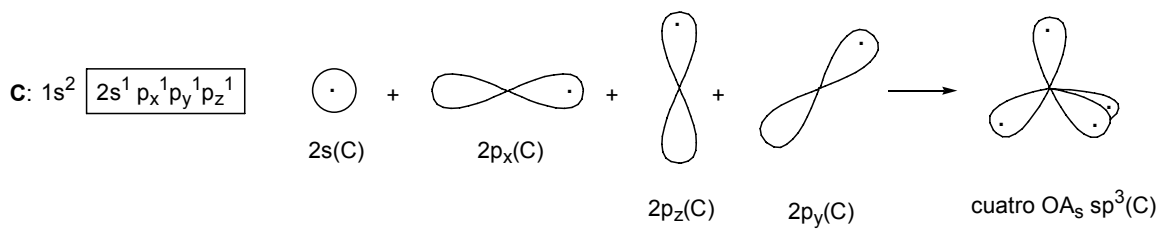
**Orbitales moleculares localizados de la dimetilcetona**

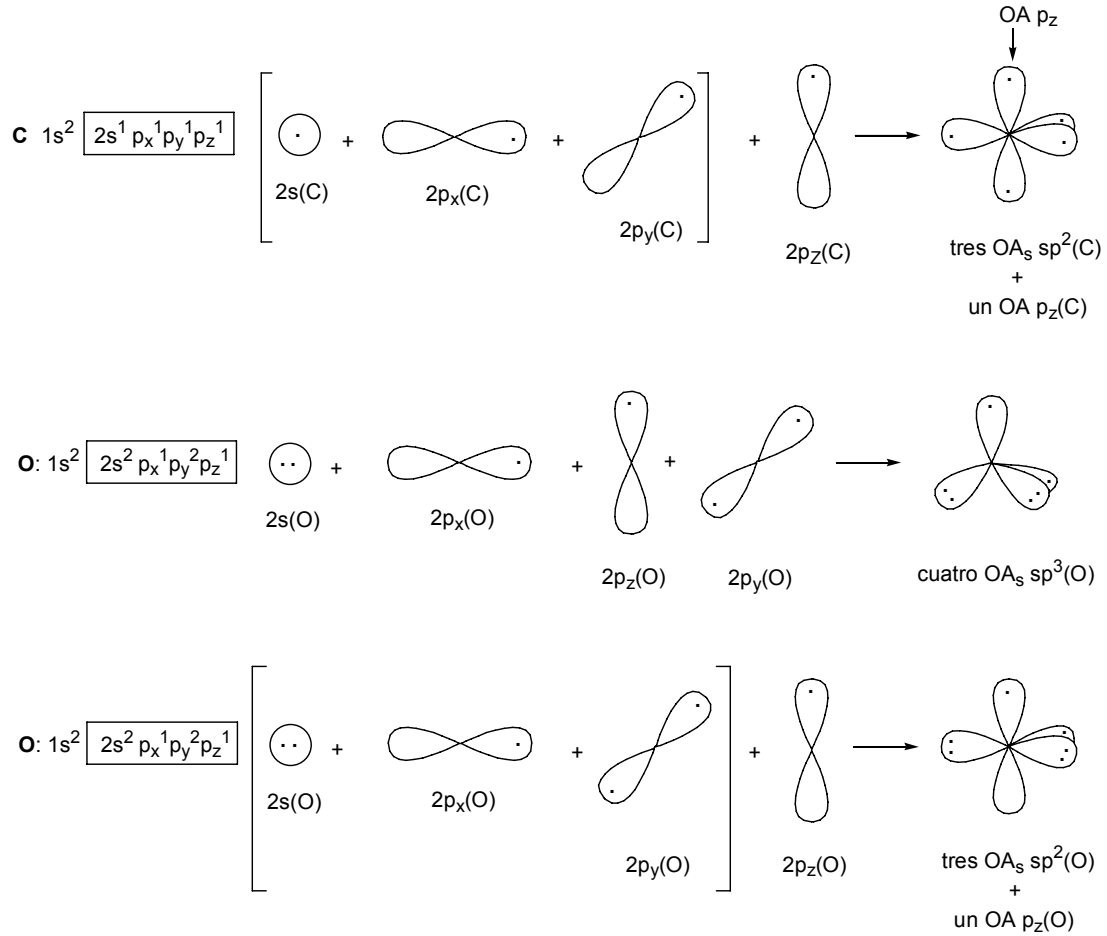


**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DE LA DIMETILCETONA**



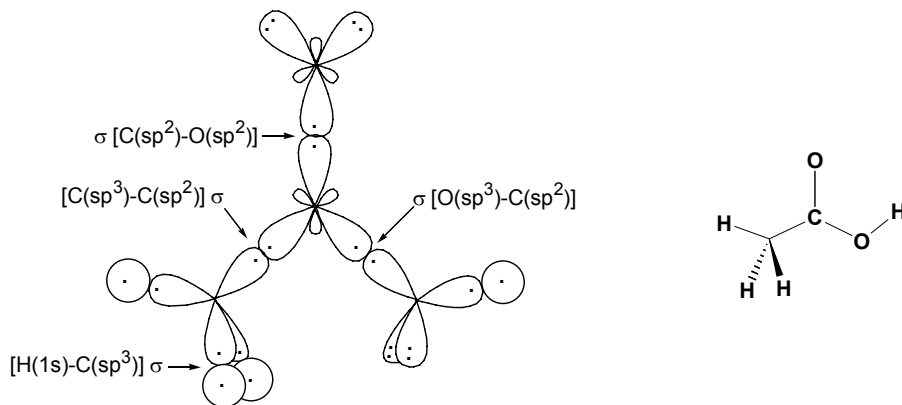
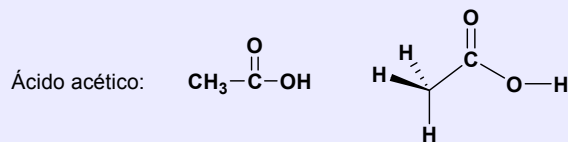
**ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

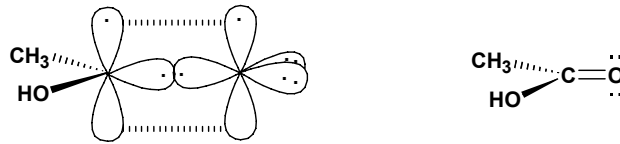
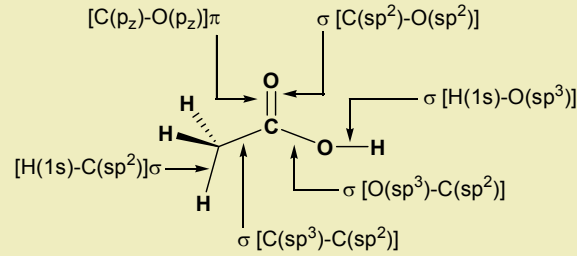
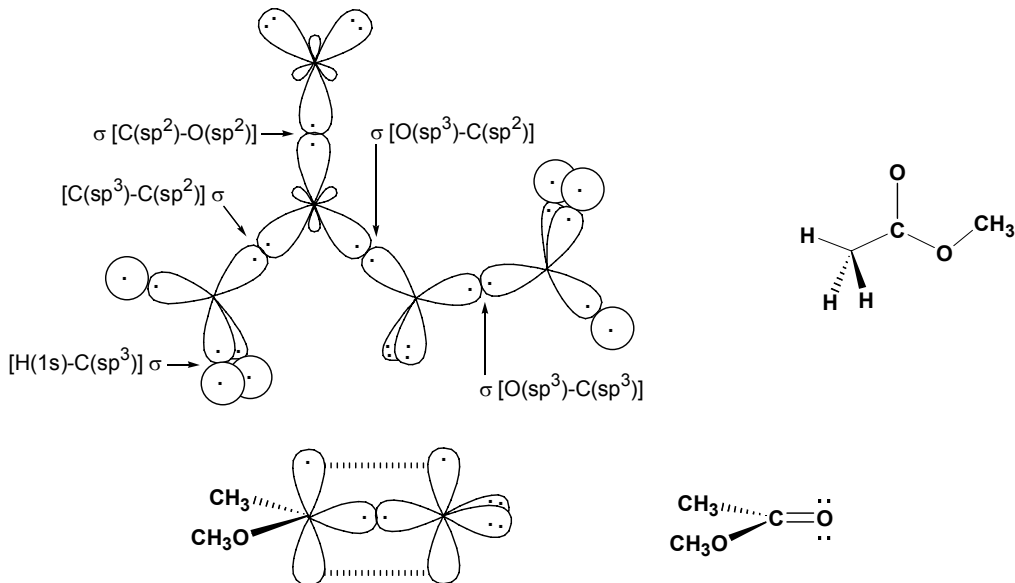
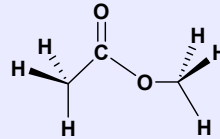
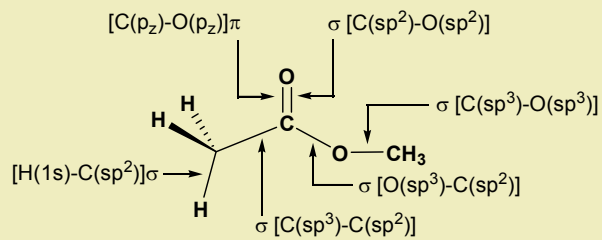




Con el fin de no complicar los dibujos, primero aparece un diagrama con el esqueleto de enlaces  $\sigma$ , y después otro con los enlaces  $\pi$ .

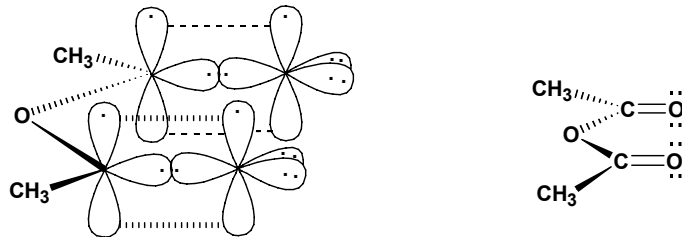
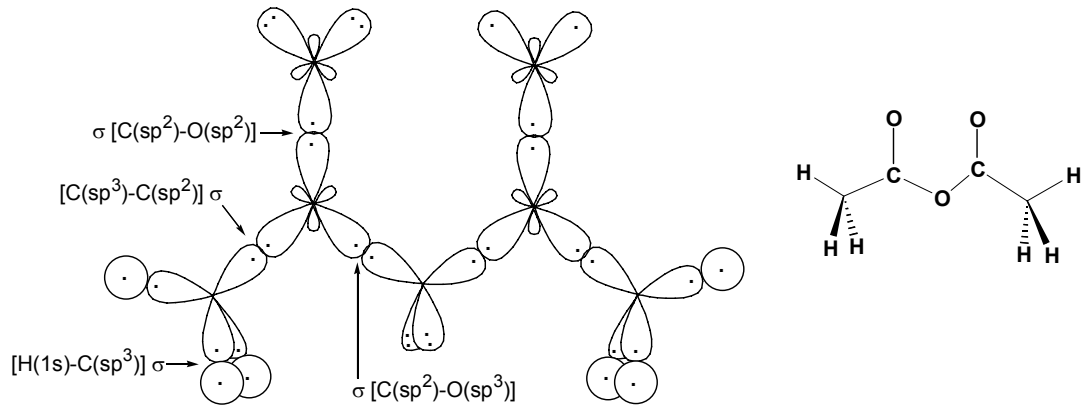
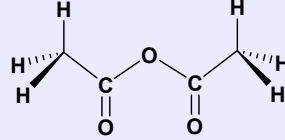
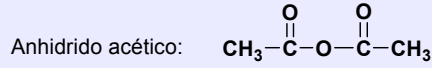
### Orbitales moleculares localizados del ácido acético



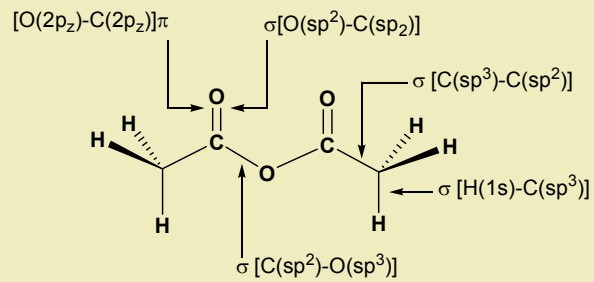

**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ÁCIDO ACÉTICO**

**ÉSTERES**
**Orbitales moleculares localizados del acetato de metilo**

**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ACETATO DE METILO**


## ANHIDRIDOS DE ÁCIDOS

### Orbitales moleculares localizados del anhídrido acético

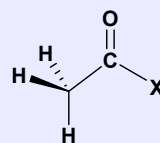


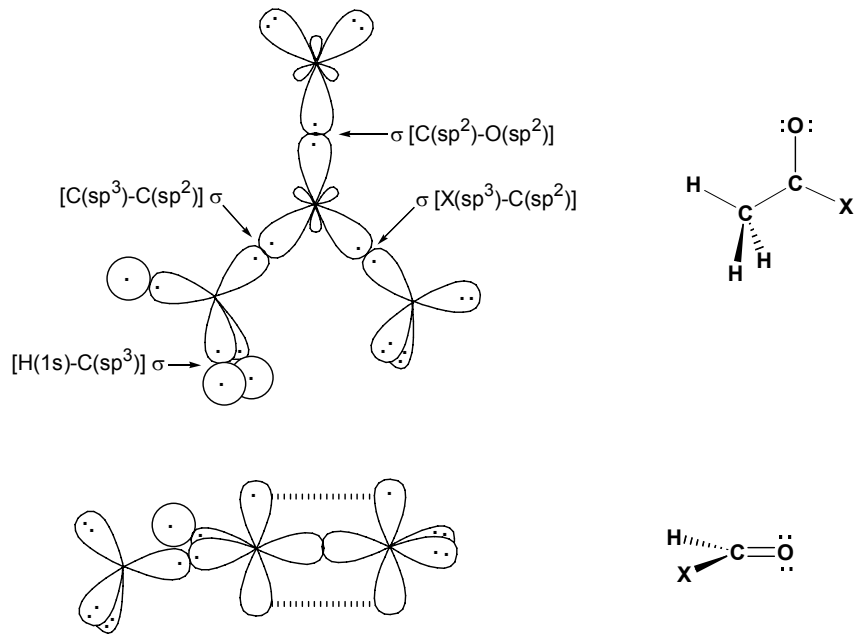
### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ANHIDRIDO ACÉTICO



## HALUROS DE ÁCIDOS

### Orbitales moleculares localizados de un haluro de acetilo



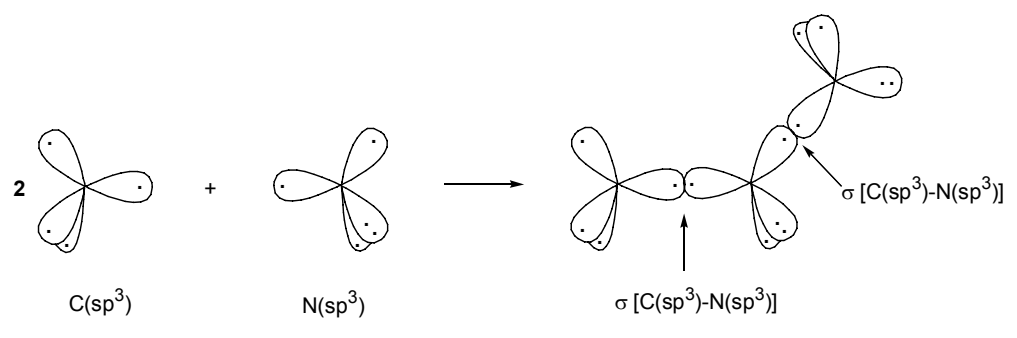


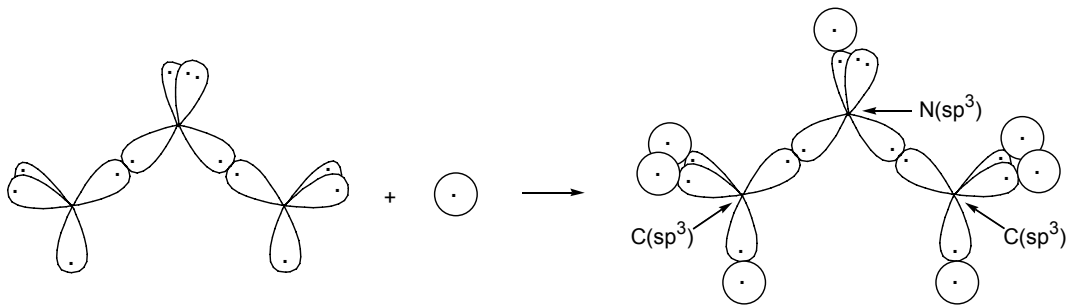
**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DE UN HALURO DE ÁCIDO**

**AMINAS**

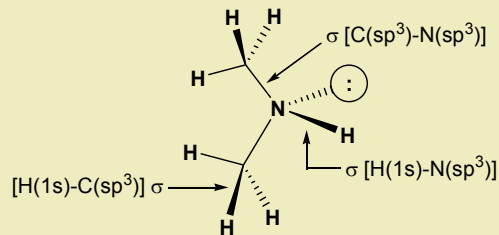
**Orbitales moleculares localizados de la dimetilamina**

Dimetilamina: CH3-NH-CH3



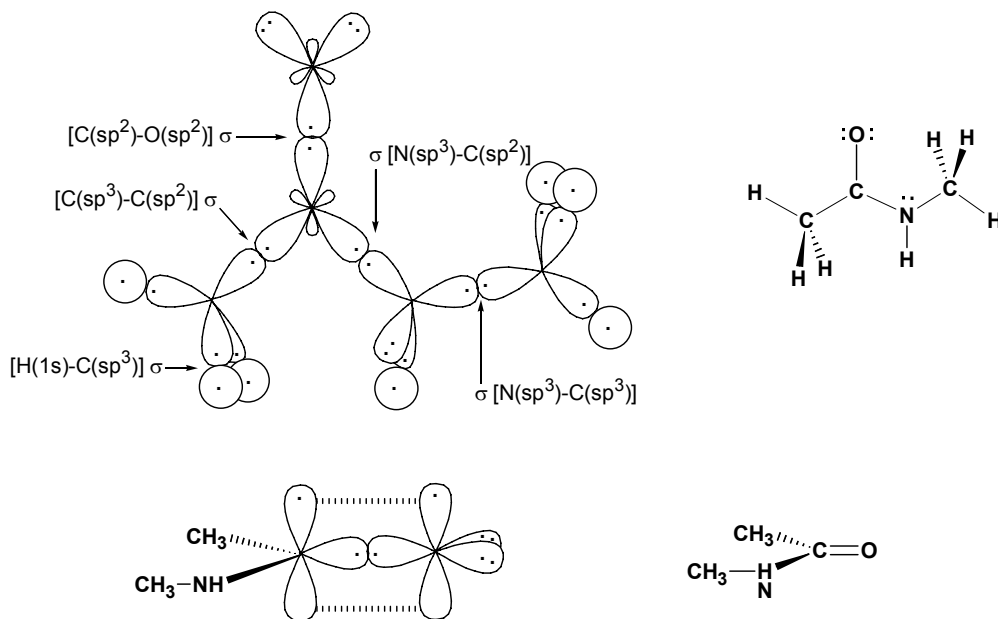
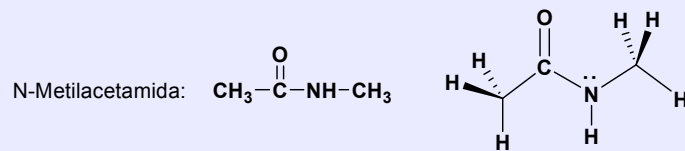


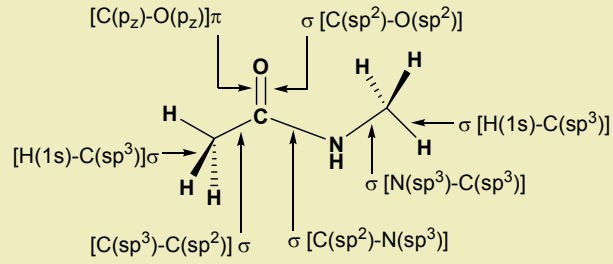
**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DE LA DIMETILAMINA**

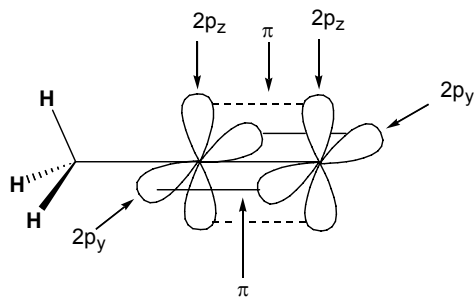
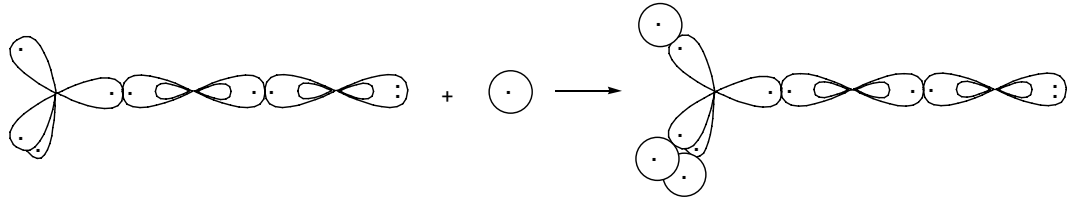
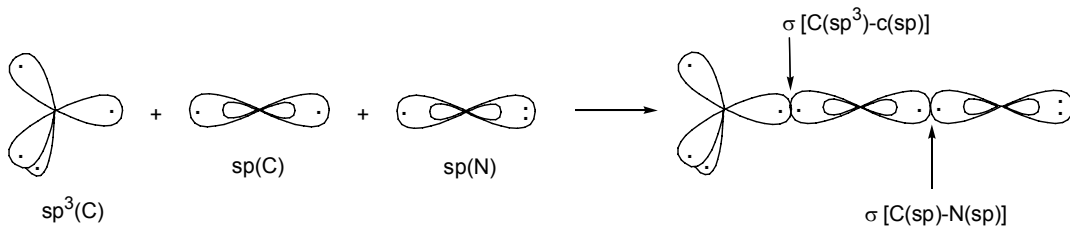
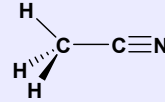
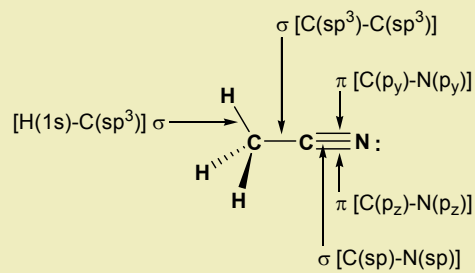


**AMIDAS**

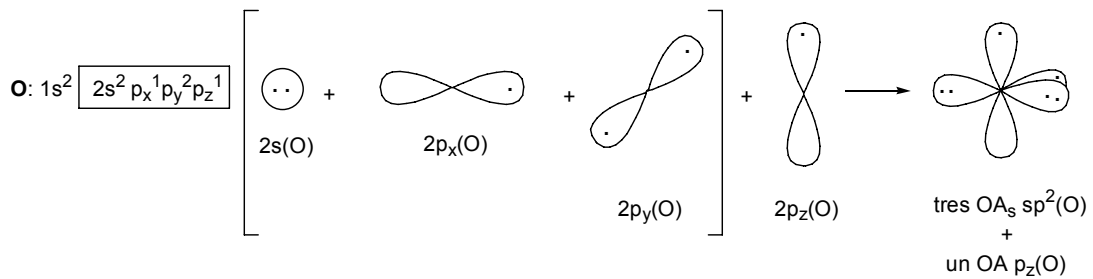
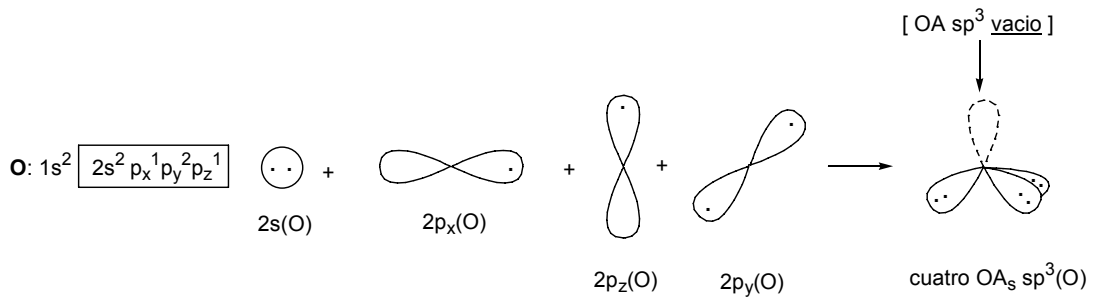
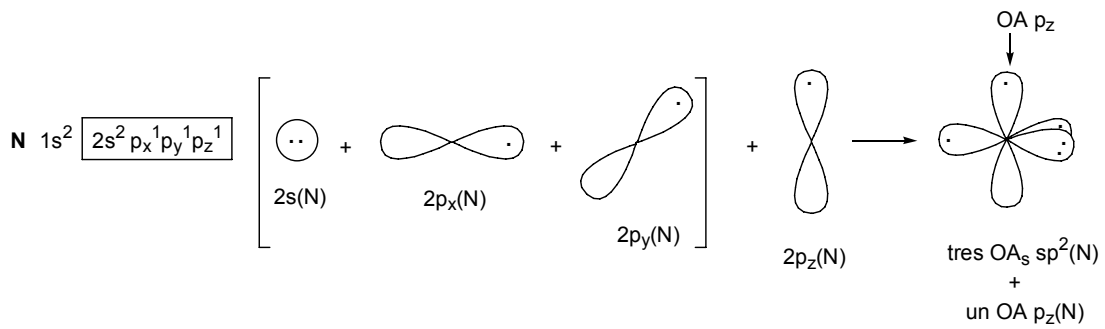
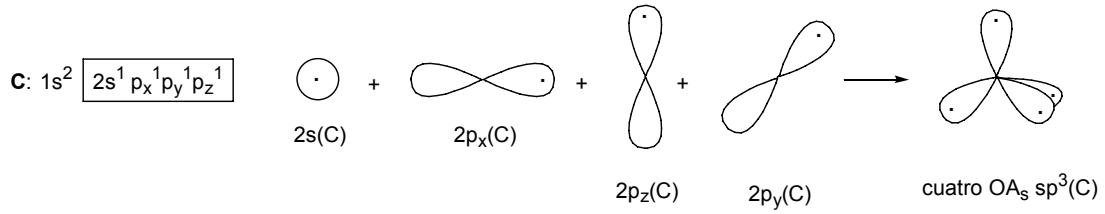
**Orbitales moleculares localizados de la N-metilacetamida**



**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DE LA N-METILACETAMIDA**

**NITRILOS**
**Orbitales moleculares localizados del etanonitrilo**

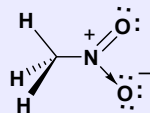
 Etanonitrilo:  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}:$ 

**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL ACETONITRILLO**


**NITRODERIVADOS**

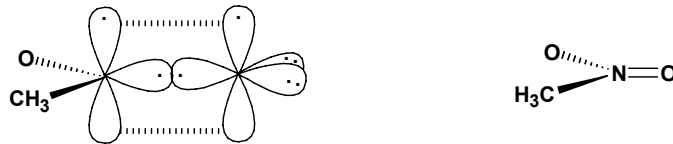
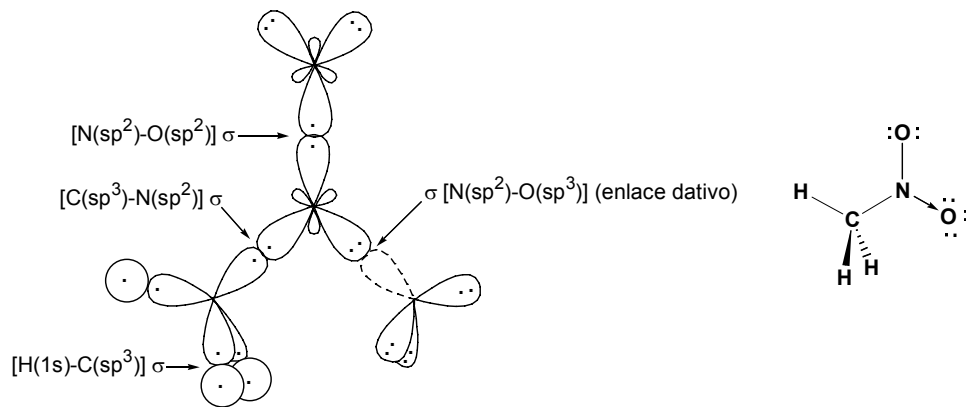


**Orbitales moleculares localizados del nitrometano**

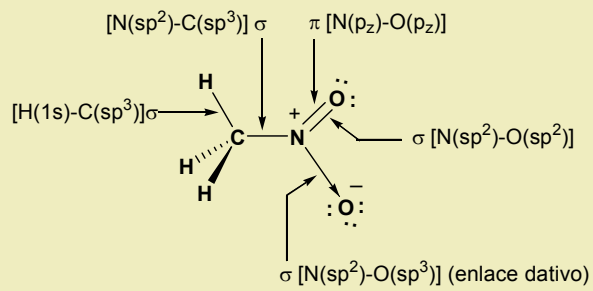
Nitrometano:  $CH_3-NO_2$







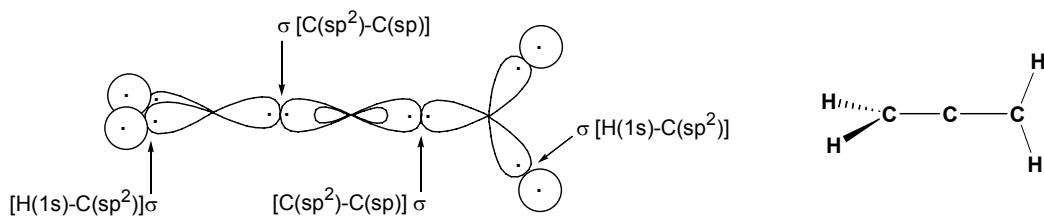
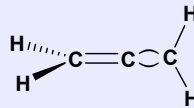
### ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL NITROMETANO

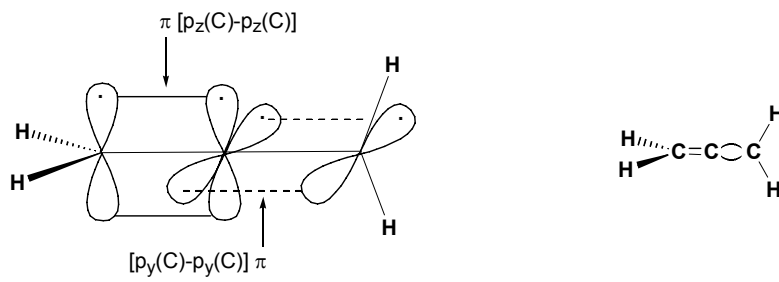
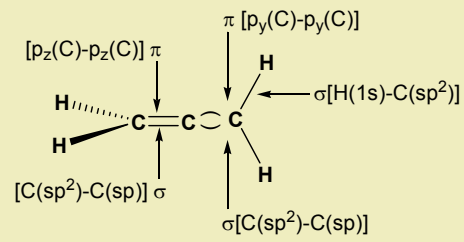
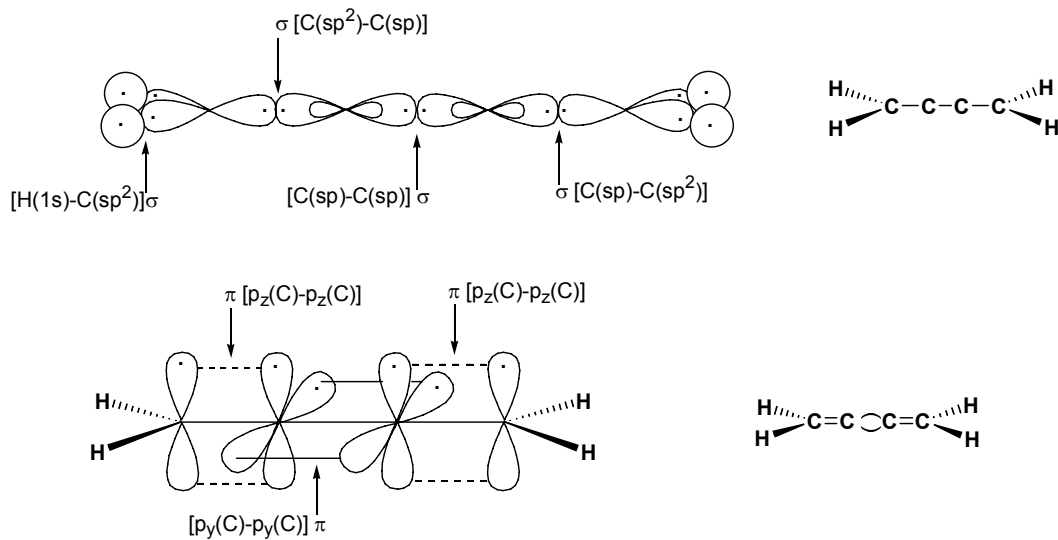
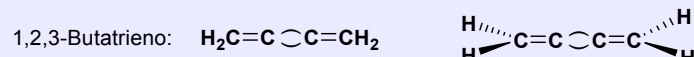
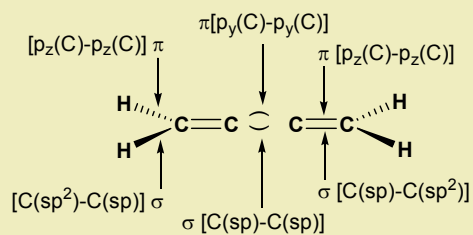


### CUMULENOS

#### Orbitales moleculares localizados del 1,2-propadieno

1,2-Propadieno:  $H_2C=C \text{---} CH_2$

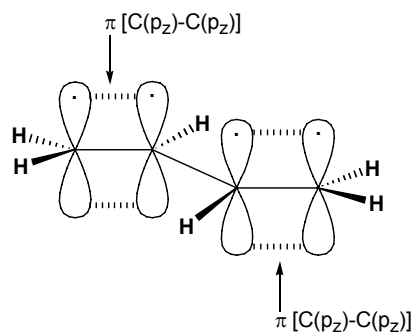
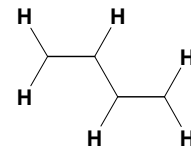
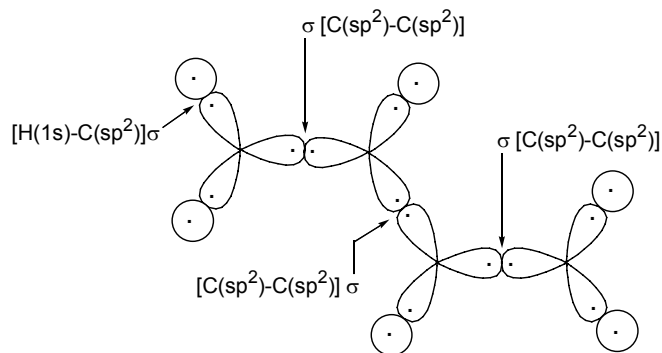
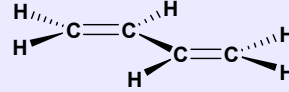



**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL 1,2-PROPADIENO**

**Orbitales moleculares localizados del 1,2,3-butatrieno**

**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL 1,2,3-BUTATRIENO**


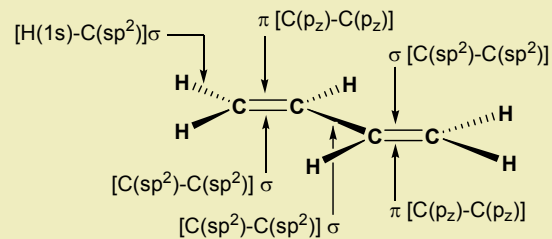
**POLIOLEFINAS CONJUGADAS**

**Orbitales moleculares localizados del 1,3-butadieno**

1,3-Butadieno:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

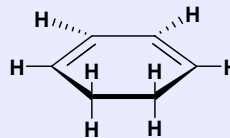


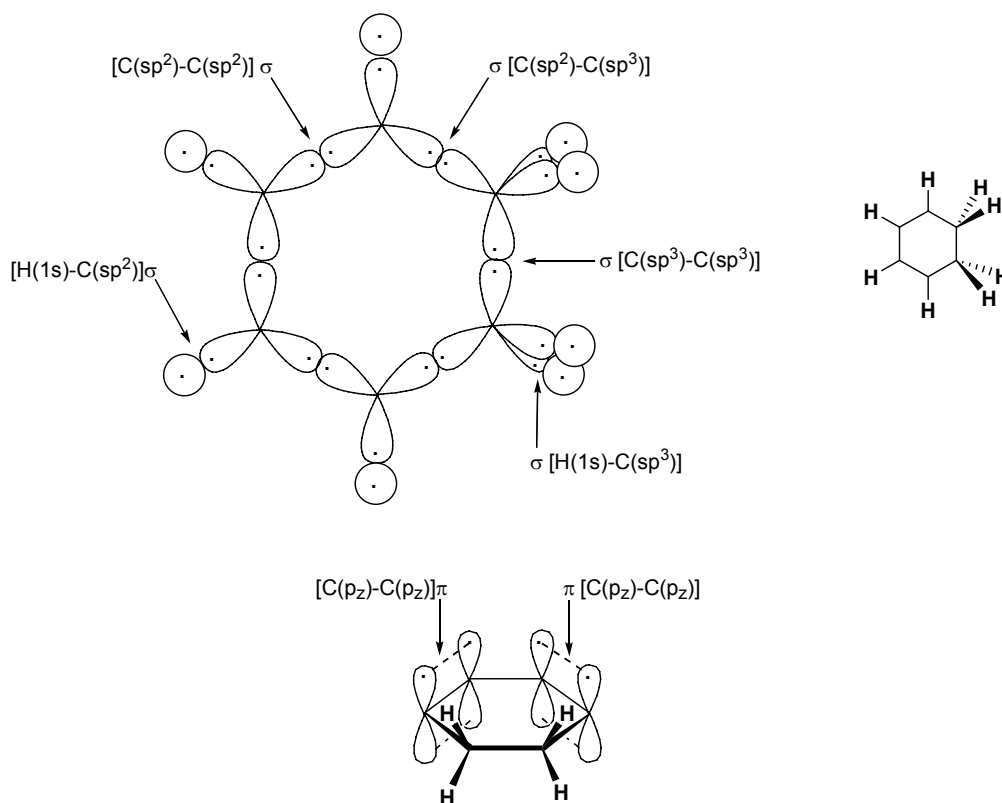
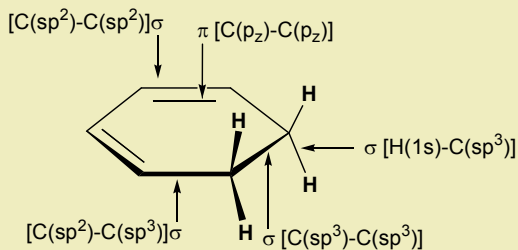
**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL 1,3-BUTADIENO**



**Orbitales moleculares localizados del 1,3-ciclohexadieno**

1,3-Ciclohexadieno:




**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL 1,3-CICLOHEXADIENO**

**EL MODELO DE ENLACE DESLOCALIZADO**
**ADVERTENCIA IMPORTANTE**

La flecha de doble sentido  $\longleftrightarrow$  se utiliza cuando una molécula no puede representarse de forma inequívoca con un sólo dibujo. Las distintas formas de dibujarla reciben el nombre de estructuras resonantes, y se relacionan entre sí mediante dicho símbolo.

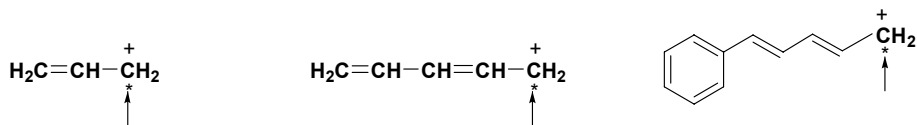
Las **estructuras resonantes** se utilizan para dibujar las moléculas que aparecen en los tres apartados siguientes.

**APARTADO 1**

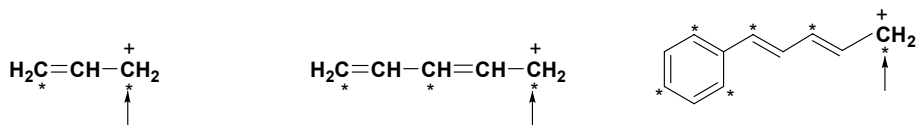
Radicales, cationes y aniones de **moléculas acíclicas y cíclicas con dobles enlaces conjugados**, y número impar de átomos de carbono (alilo, pentadienilo, bencilo, etc.) Esta clase de moléculas reciben el nombre de **hidrocarburos alternantes impares** (ver más adelante, p. 114)

Para dibujar una estructura resonante de este tipo de moléculas se procede de la siguiente forma:

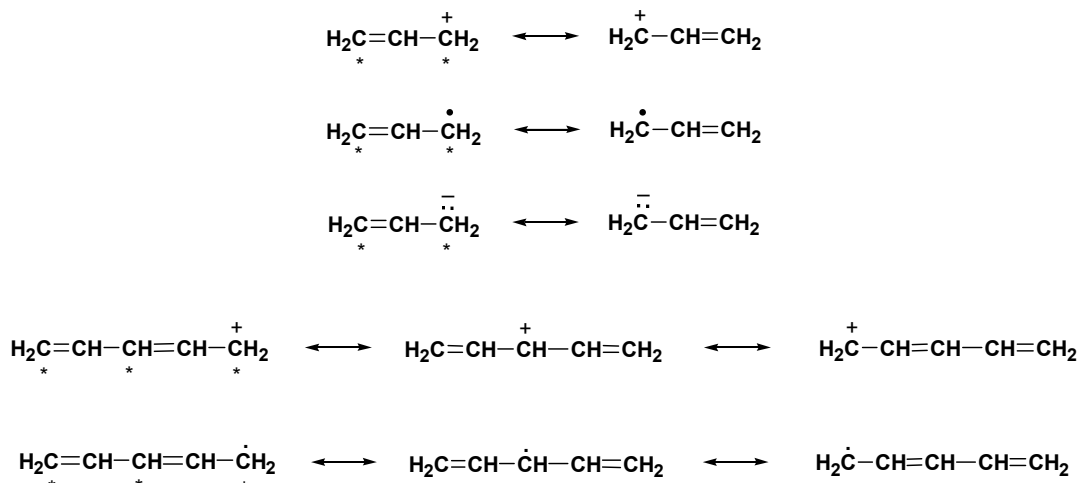
- a) Se marca con un asterisco el átomo de carbono que tiene la carga (o el electrón impar):



- b) Después se continúa marcando los átomos de forma que cada átomo marcado esté sólo unido a átomos sin marcar. Análogamente, cada átomo sin marcar sólo estará unido a átomos con asterisco. En definitiva, se trata de marcar un átomo de carbono si y otro no, comenzando por el que tiene la carga.

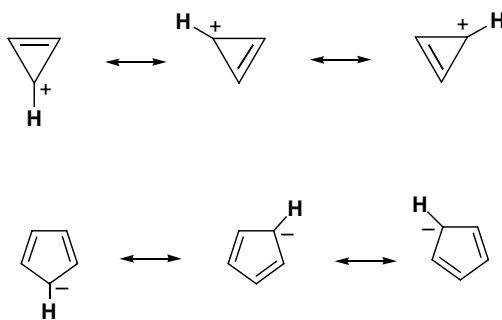


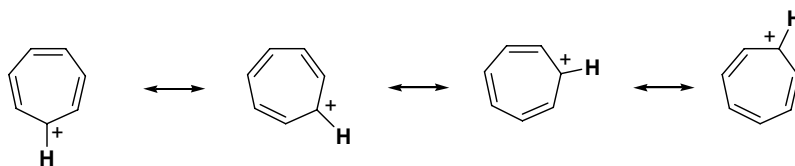
Cualquier estructura resonante que se dibuje tiene la carga (o el electrón impar) en un átomo con asterisco. El resto de los átomos (los que no tienen carga, o un electrón impar) están unidos entre sí por dobles enlaces.



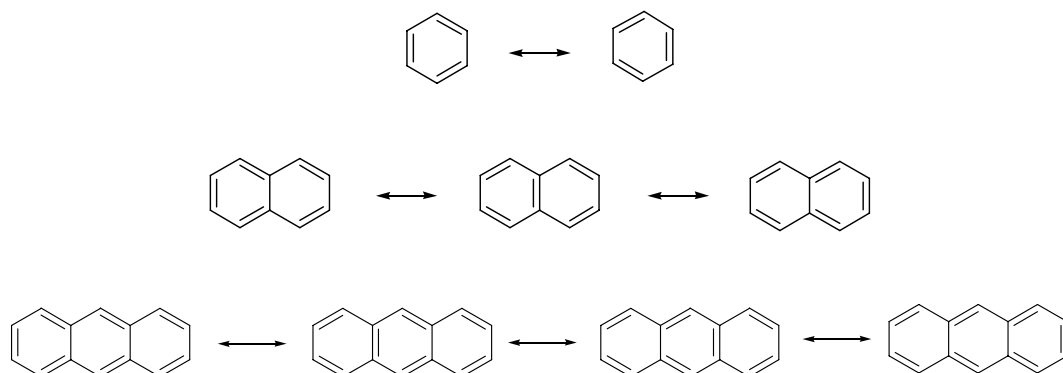
#### APARTADO 2

Cationes y aniones monocíclicos con número impar de carbonos. Estas moléculas no son hidrocarburos alternantes impares. Por consiguiente, no pueden marcarse con asteriscos.



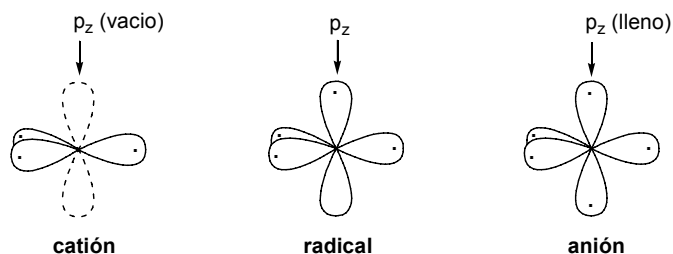
**APARTADO 3**

Moléculas cíclicas neutras con  $(4n+2)$  átomos de carbono (el benceno y todos sus derivados):



**MOLÉCULAS ACÍCLICAS Y CÍCLICAS CON UN NÚMERO IMPAR DE ÁTOMOS DE CARBONO**

Cualquier átomo de carbono perteneciente a un sistema de enlaces conjugados  $\pi$  se describe mediante hibridación  $sp^2$ :

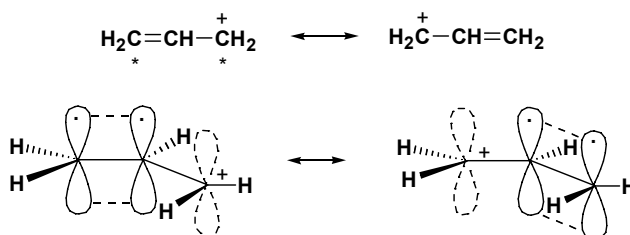


**MOLÉCULAS ACÍCLICAS**

Todos los átomos de carbono están implicados en el sistema conjugado, pero únicamente se pueden dibujar estructuras resonantes con la carga (o el electrón impar) situada en los átomos marcados con asterisco.

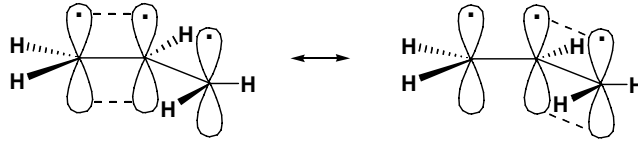
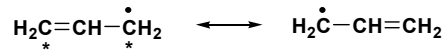
**Alilo (catión)**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es tres y el número de electrones  $\pi$  es dos:

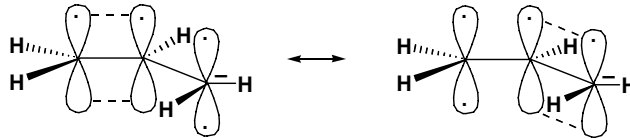
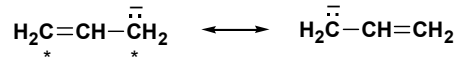


**Alilo (radical)**

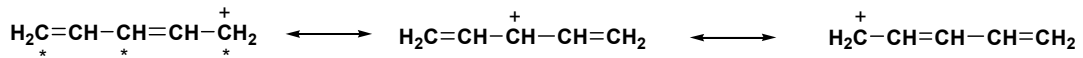
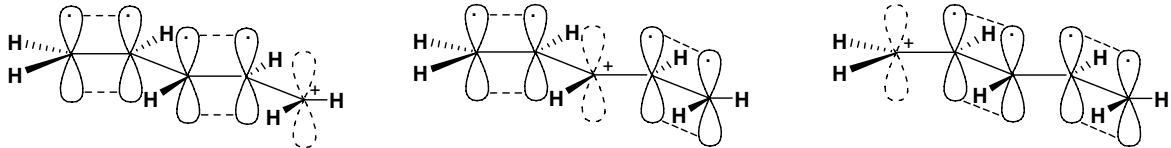
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **tres** y el número de electrones  $\pi$  es **tres**:

**Alilo (anión)**

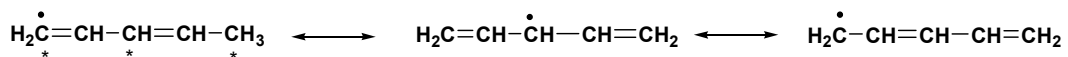
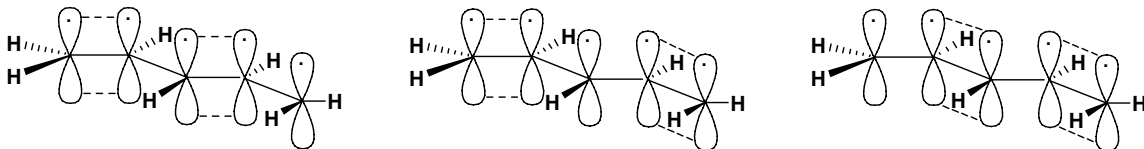
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **tres** y el número de electrones  $\pi$  es **cuatro**:

**Pentadienilo (catión)**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **cinco** y el número de electrones  $\pi$  es **cuatro**:

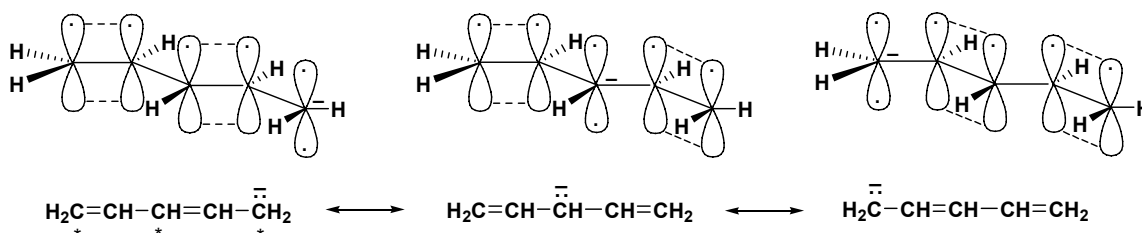
**Pentadienilo (radical)**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **cinco** y el número de electrones  $\pi$  es **cinco**:



**Pentadienilo (anión)**

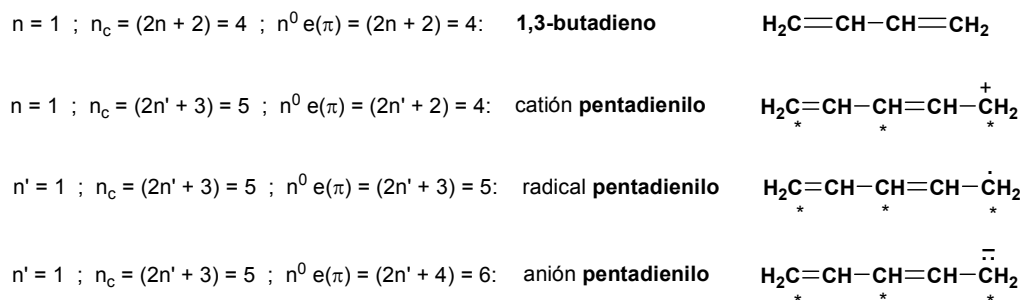
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **cinco** y el número de electrones  $\pi$  es **seis**:



**MOLÉCULAS ACÍCLICAS** ( $n = 1, 2, \dots$ ;  $n' = 0, 1, 2, \dots$ )

Tipo de sistema $\pi$	$n_c$	$n_0 e(\pi)$	Especie	Tipo de enlace $\pi$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_2$	$(2n + 2)$	$(2n + 2)$	polieno	localizado
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_{n'}^+\text{CH}_2$	$(2n' + 3)$	$(2n' + 2)$	catión	no localizado
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_{n'}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$(2n' + 3)$	$(2n' + 3)$	radical	no localizado
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_{n'}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$	$(2n' + 3)$	$(2n' + 4)$	anión	no localizado

Siguen algunos ejemplos:

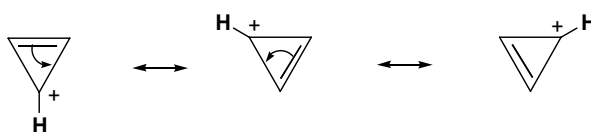


**MOLÉCULAS CÍCLICAS**

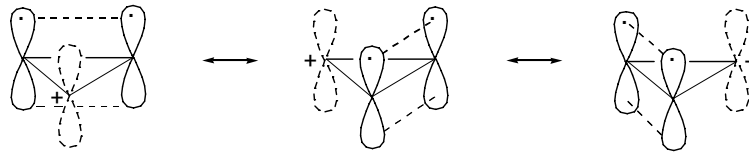
**MOLÉCULAS CÍCLICAS CON UN NÚMERO IMPAR DE ÁTOMOS DE CARBONO**

**Ciclopropenilo (catión)**

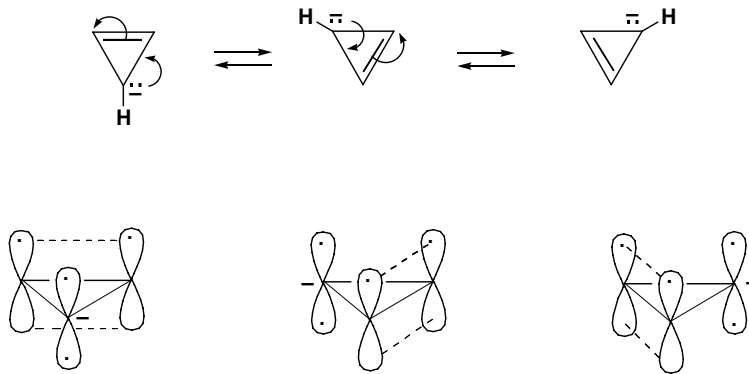
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **tres** y el número de electrones  $\pi$  es **dos**:



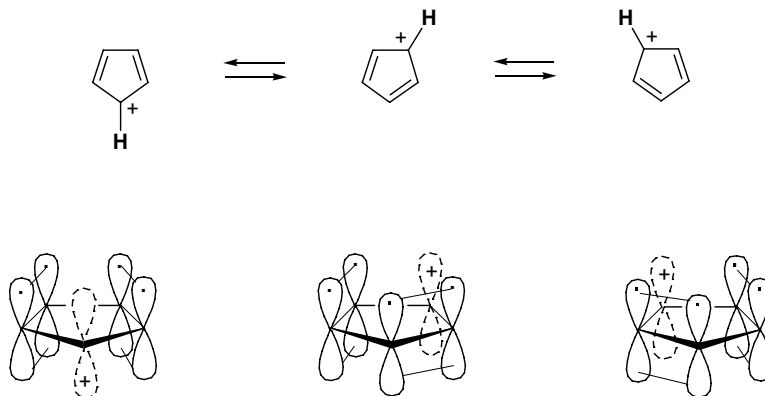


**Ciclopropenuro (anión)**

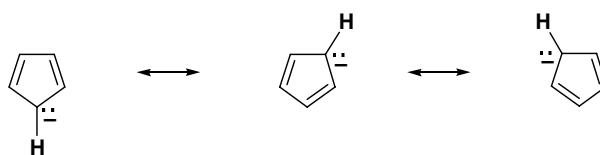
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **tres** y el número de electrones  $\pi$  es **cuatro**:

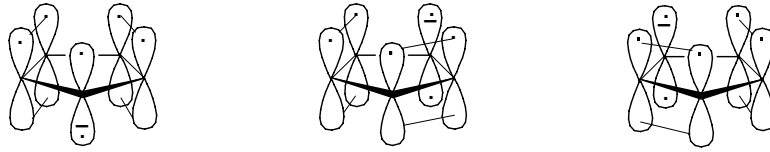
**Ciclopentadienilo (catión)**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **cinco** y el número de electrones  $\pi$  es **cuatro**:

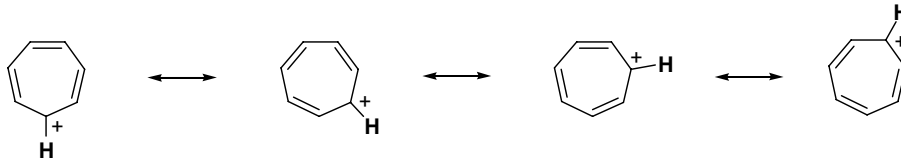
**Ciclopentadienuro (anión)**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **cinco** y el número de electrones  $\pi$  es **seis**:

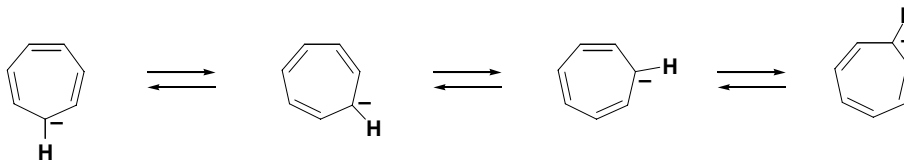


**Cicloheptatrienilo (catión)**

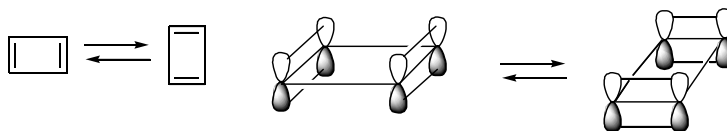
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **siete** y el número de electrones  $\pi$  es **seis**:

**Cicloheptatrienuro (anión)**

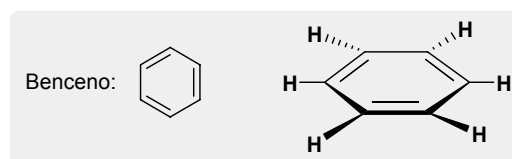
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **siete** y el número de electrones  $\pi$  es **ocho**:

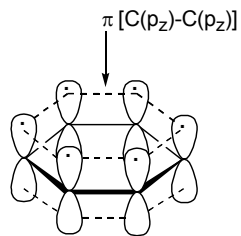
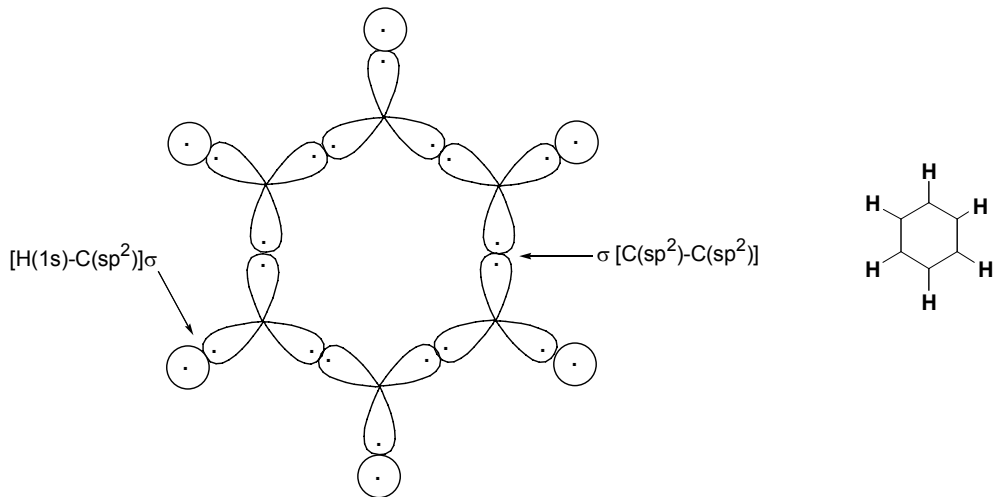
**MOLÉCULAS CÍCLICAS CON UN NÚMERO PAR DE ÁTOMOS DE CARBONO****Ciclobutadieno**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **cuatro** y el número de electrones  $\pi$  es **cuatro**:

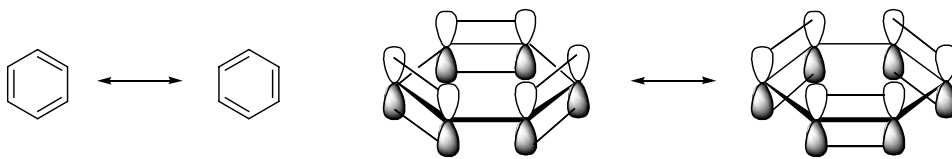
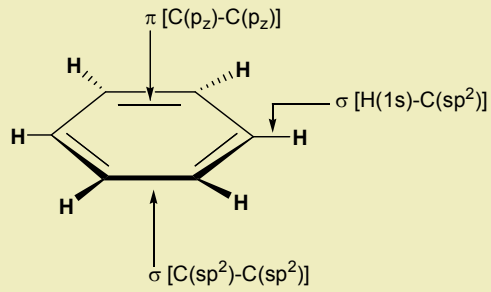
**Benceno**

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **seis** y el número de electrones  $\pi$  es **seis**:

**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL BENCENO**

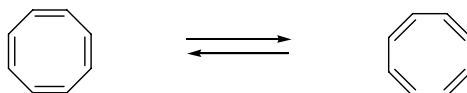


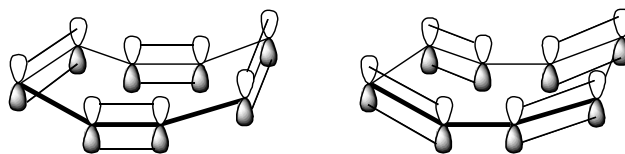
**ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS DEL BENCENO**



**Ciclooctatetraeno**

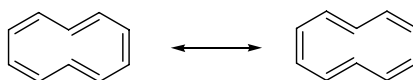
El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **ocho** y el número de electrones  $\pi$  es **ocho**:





### [10] anuleno

El número de átomos de carbono del sistema conjugado es **diez** y el número de electrones  $\pi$  es **diez**:



## MODELO DE HÜCKEL

### MOLÉCULAS NO AROMÁTICAS, AROMÁTICAS Y ANTIAROMÁTICAS

Molécula **cíclica no aromática**: aquella cuya energía de enlace  $\pi$  es la misma que la de su homóloga acíclica. Sus enlaces **son localizados**, es decir, tienen diferente longitud y distinta energía.

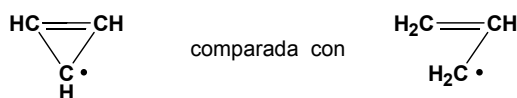
Molécula **cíclica aromática**: aquella cuya energía de enlace  $\pi$  es mayor que la de su homóloga acíclica. Sus enlaces **no son localizados**, y tienen la misma longitud e idéntica energía.

Molécula **cíclica antiaromática**: aquella cuya energía de enlace  $\pi$  es menor que la de su homóloga acíclica. Sus enlaces **no son localizados**, pero tienen diferente longitud y distinta energía.

A continuación aparecen algunos ejemplos de radicales, cationes y aniones de moléculas monocíclicas con un número impar de átomos de carbono:

#### Radicales

Todos los radicales monocíclicos con  $(2n + 1)$  átomos de carbono y  $(2n + 1)$  electrones  $\pi$  en el ciclo son **no aromáticos**:

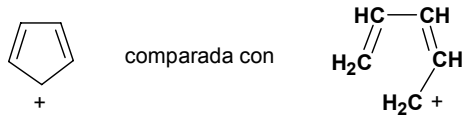


#### Cationes

Los cationes monocíclicos con  $(4n-1)$  átomos de carbono y  $(4n-2)$  electrones  $\pi$  son **aromáticos**:

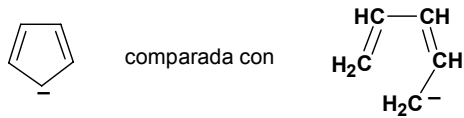


Los cationes monocíclicos con  $(4n + 1)$  átomos de carbono y  $4n$  electrones  $\pi$  son **antiaromáticos**:

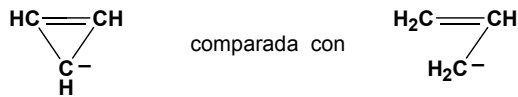


### Aniones

Los aniones monocíclicos con  $(4n + 1)$  átomos de carbono y  $(4n + 2)$  electrones  $\pi$  son **aromáticos**:

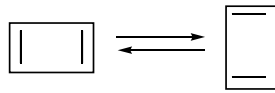


Los aniones monocíclicos con  $(4n-1)$  átomos de carbono y  $4n$  electrones  $\pi$  son **antiaromáticos**:

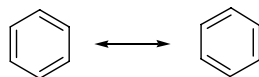


### EJEMPLOS

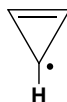
$n = 1$  ;  $4n = 4$  ;  $n^0 e(\pi) = 4n = 4$  ; **CICLOBUTADIENO** (antiaromático) :



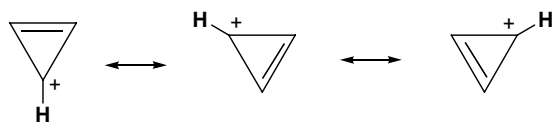
$n = 1$  ;  $(4n + 2) = 6$  ;  $n^0 e(\pi) = (4n + 2) = 6$  ; **BENCENO** (aromático) :



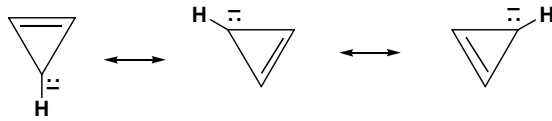
$n = 1$  ;  $(2n + 1) = 3$  ;  $n^0 e(\pi) = (2n + 1) = 3$  ; **CICLOPROPENILO** (radical: no aromático) :



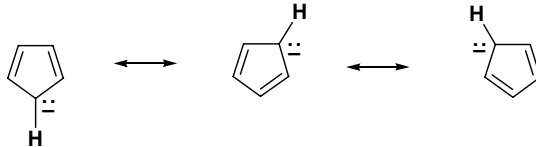
$n = 1$  ;  $(4n - 1) = 3$  ;  $n^0 e(\pi) = (4n - 2) = 2$  ; **CICLOPROPENILO** (catión: aromático) :



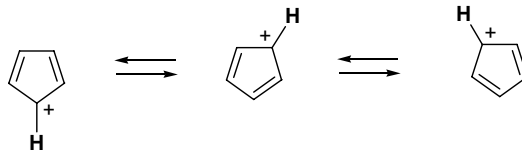
$n = 1$  ;  $(4n - 1) = 3$  ;  $n^0 e(\pi) = 4n = 4$  ; **CICLOPROPENILO** (anión: antiaromático) :



$n = 1$  ;  $(4n + 1) = 5$  ;  $n^0 e(\pi) = (4n + 2) = 6$  ; **CICLOPENTADIENILO** (anión: aromático) :



$n = 1$  ;  $(4n + 1) = 5$  ;  $n^0 e(\pi) = 4n = 4$  ; **CICLOPENTADIENILO** (catión: antiaromático) :



En las tablas siguientes se resume el carácter no aromático, aromático o antiaromático de las moléculas monocíclicas:

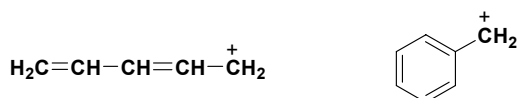
<b>MOLÉCULAS NEUTRAS (anulenos)</b>				
$n_c =$	4	6	8	10...
	(antiaromático)	(aromático)	(antiaromático)	(aromático)
<b>CACIONES MONOCÍCLICOS</b>				
$n_c =$	3	5	7	9...
	(aromático)	(antiaromático)	(aromático)	(antiaromático)
<b>ANIONES MONOCÍCLICOS</b>				
$n_c =$	3	5	7	9...
	(antiaromático)	(aromático)	(antiaromático)	(aromático)

**MOLÉCULAS MONOCÍCLICAS** ( $n = 1, 2, \dots$ )

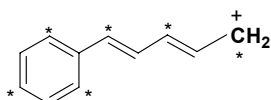
Átomos del ciclo	$n^0 e(\pi)$	Especie	Carácter	Tipo de enlace
$4n$	$4n$	anuleno	antiaromático	no localizado
$(4n + 2)$	$(4n + 2)$	anuleno	aromático	no localizado
$(2n + 1)$	$(2n + 1)$	radical	no aromático	localizado
$(4n - 1)$	$(4n - 2)$	monocación	aromático	no localizado
$(4n - 1)$	$4n$	monoanión	antiaromático	no localizado
$(4n + 1)$	$(4n + 2)$	monoanión	aromático	no localizado
$(4n + 1)$	$4n$	monocación	antiaromático	no localizado

**HIDROCARBUROS ALTERNANTES IMPARES**

Son hidrocarburos con un número impar de carbonos, que tienen un sistema de dobles enlaces conjugados, unido directamente a un átomo de carbono con carga o con un electrón impar:



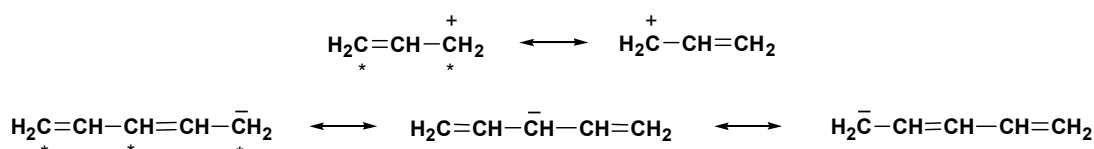
En los hidrocarburos alternantes impares existen dos tipos de átomos de carbono. Con el fin de diferenciarlos, se comienza marcando con un asterisco el átomo de carbono que tiene la carga (cationes o aniones) o el electrón impar (radicales). Después se continúa marcando los átomos de forma que cada átomo marcado esté sólo unido a átomos sin marcar. Análogamente, cada átomo sin marcar sólo estará unido a átomos con carga. En definitiva, se trata de marcar un átomo de carbono si y otro no, comenzando por el que tiene la carga.



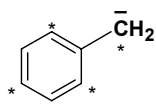
Los hidrocarburos alternantes impares pueden ser acíclicos o cíclicos. Estos últimos son derivados de benceno con una cadena en la que existen dobles enlaces conjugados y/o un átomo de carbono con carga o con un electrón impar.

Cualquier estructura resonante que se dibuje de un hidrocarburo alternante impar tiene la carga (o el electrón impar) en un átomo con asterisco. El resto de los átomos (los que no tienen carga, o un electrón impar) están unidos entre sí por dobles enlaces.

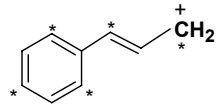
Ejemplos de hidrocarburos alternantes impares acíclicos:



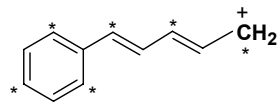
Ejemplos de hidrocarburos alternantes impares derivados de benceno:



Anión bencilo



Cati3n 3-fenilpropenilo

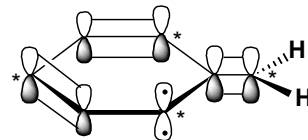
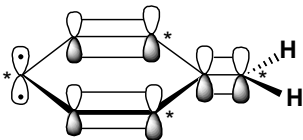
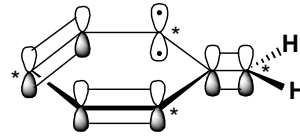
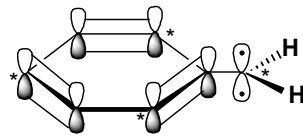
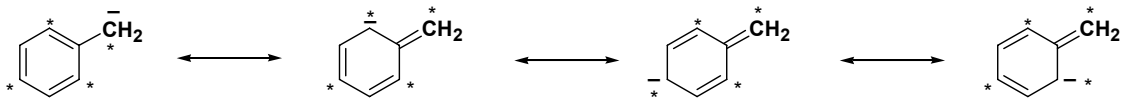


Cati3n 5-fenil 2,4-pentadienilo

Todos los 3tomo de carbono est3n implicados en el sistema conjugado, pero 3nicamente se pueden dibujar estructuras resonantes con la carga (o el electr3n impar) situada en los 3tomo marcados con asterisco:

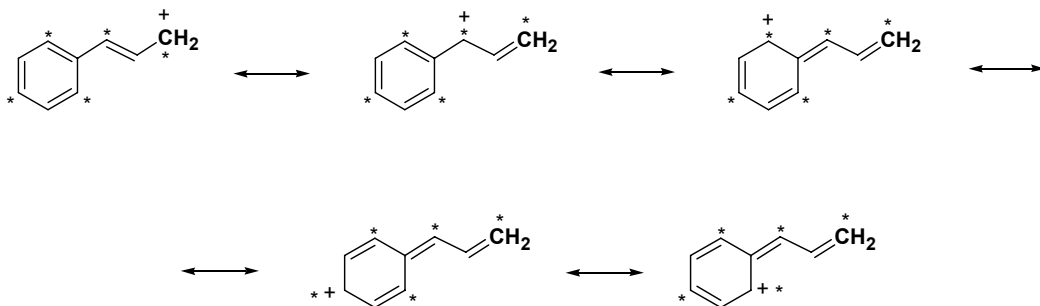
**Ani3n bencilo:**

El n3mero de 3tomo del sistema conjugado es **siete** y el n3mero de electrones  $\pi$  es **ocho**:



**Cati3n 3-fenilpropenilo:**

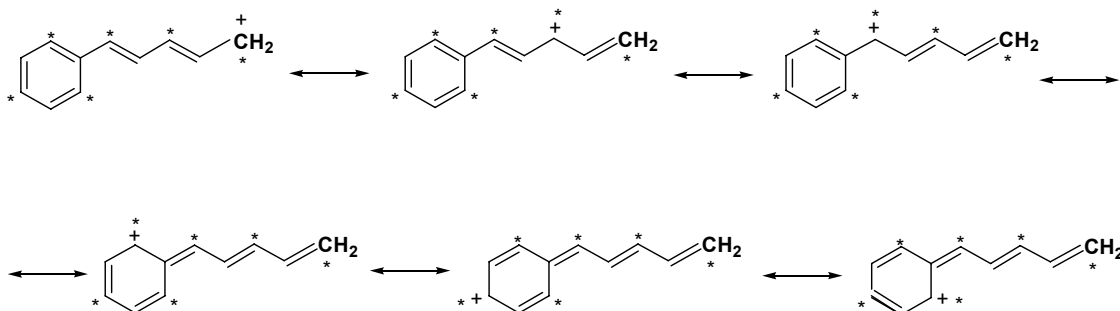
El n3mero de 3tomo del sistema conjugado es **nueve** y el n3mero de electrones  $\pi$  es **ocho**:



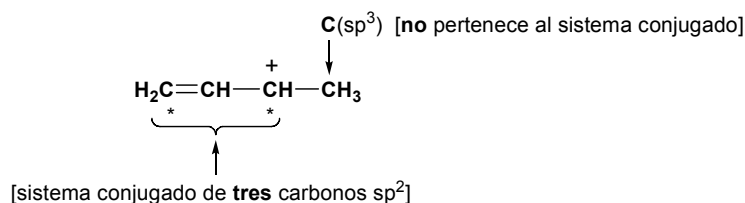


**Catión 5-fenil-2,4-pentadienilo:**

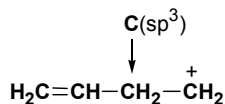
El número de átomos del sistema conjugado es **once** y el número de electrones  $\pi$  es **diez**:



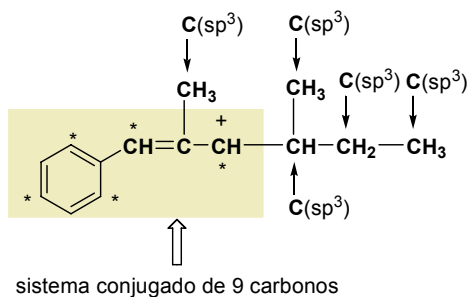
Existen moléculas en las que **no todos** los átomos de carbono pertenecen al sistema conjugado. En cualquier sistema conjugado, el átomo de carbono con carga (o con un electrón impar) **está directamente unido a un átomo de carbono con doble enlace**.



En el catión **3-butenilo** el átomo de carbono 1 (con carga positiva) no está unido directamente al átomo de carbono 3 (con doble enlace). Por consiguiente, **no se trata de un sistema conjugado**:



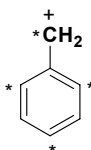
El catión que aparece a continuación es un sistema conjugado de **nueve átomos de carbono**:



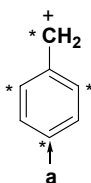
**CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DEL ORBITAL MOLECULAR NO ENLAZANTE**

Todos los hidrocarburos alternantes impares tienen un **ORBITAL MOLECULAR NO ENLAZANTE (ONE)**. Los coeficientes de dicho orbital tienen unas propiedades muy interesantes y se pueden calcular de forma sencilla. El valor de estos coeficientes es cero en los átomos que no tienen asterisco. En los átomos con asterisco su valor es distinto de cero. Este hecho permite realizar su cálculo sin problemas.

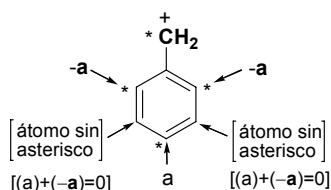
Primero se marcan con asteriscos todos los átomos del sistema conjugado (comenzando por el que tiene la carga):



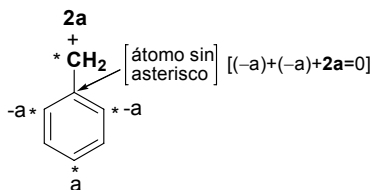
A continuación llamamos "a" al valor del coeficiente del ONE en un átomo que esté alejado del carbono que tiene la carga:



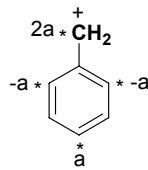
La primera propiedad de los coeficientes del ONE es la siguiente: la suma de los coeficientes de todos los átomos con asterisco que estén unidos a un átomo sin asterisco es igual a cero:



Finalmente, se utiliza esta primera propiedad para calcular el valor relativo del coeficiente en el carbono con carga:



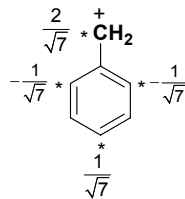
La segunda propiedad de los coeficientes del ONE es esta: la suma de los cuadrados de todos los coeficientes de los átomos con asterisco es igual a la unidad:



$$(a)^2 + (-a)^2 + (-a)^2 + (2a)^2 = 1$$

$$7a^2 = 1 \quad a = \frac{1}{\sqrt{7}}$$

Los coeficientes del ONE en el radical bencilo serán los siguientes:



El orbital molecular no enlazante será de la forma:

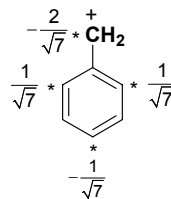
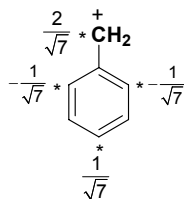
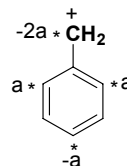
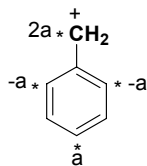
$$\Psi_{\text{ONE}} = \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_1 - \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_2 - \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_3 + \frac{2}{\sqrt{7}}\Phi_4$$

O su equivalente:

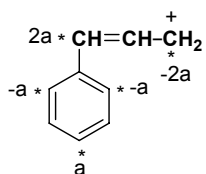
$$\Psi_{\text{ONE}} = -\frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_1 + \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_2 + \frac{1}{\sqrt{7}}\Phi_3 - \frac{2}{\sqrt{7}}\Phi_4$$

Donde  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  y  $\Phi_4$  son los orbitales atómicos que se han empleado en hacer la combinación lineal que da lugar a los orbitales moleculares.

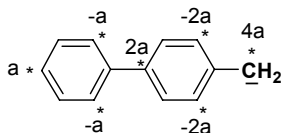
Como los signos de los coeficientes son intercambiables, existen dos formas de expresarlos que son equivalentes:



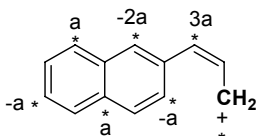
Siguen algunos ejemplos:



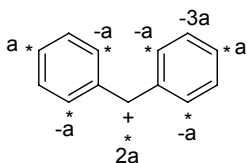
$$(-2a)^2 + (2a)^2 + (-a)^2 + (a)^2 + (-a)^2 = 1; \quad a = \frac{1}{\sqrt{11}}$$



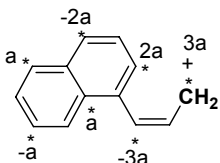
$$(4a)^2 + (-2a)^2 + (2a)^2 + (-a)^2 + (a)^2 + (-a)^2 + (-2a)^2 = 1; \quad a = \frac{1}{\sqrt{31}}$$



$$(-3a)^2 + (3a)^2 + (-2a)^2 + a^2 + (-a)^2 + a^2 + (-a)^2 = 1; \quad a = \frac{1}{\sqrt{26}}$$



$$(2a)^2 + (-a)^2 + a^2 + (-a)^2 + (-a)^2 + a^2 + (-a)^2 = 1; \quad a = \frac{1}{\sqrt{10}}$$

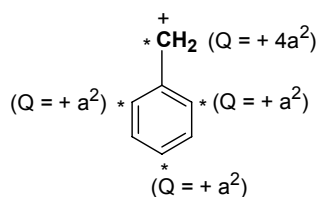


$$(3a)^2 + (-3a)^2 + a^2 + (-a)^2 + a^2 + (-2a)^2 + (2a)^2 = 1; \quad a = \frac{1}{\sqrt{29}}$$

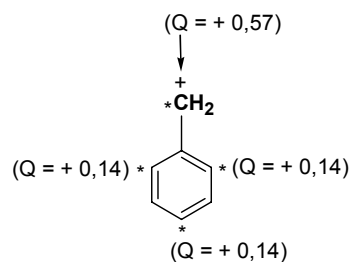
#### CARGAS FORMALES EN CATIONES Y ANIONES DE HIDROCARBUROS ALTERNANTES IMPARES

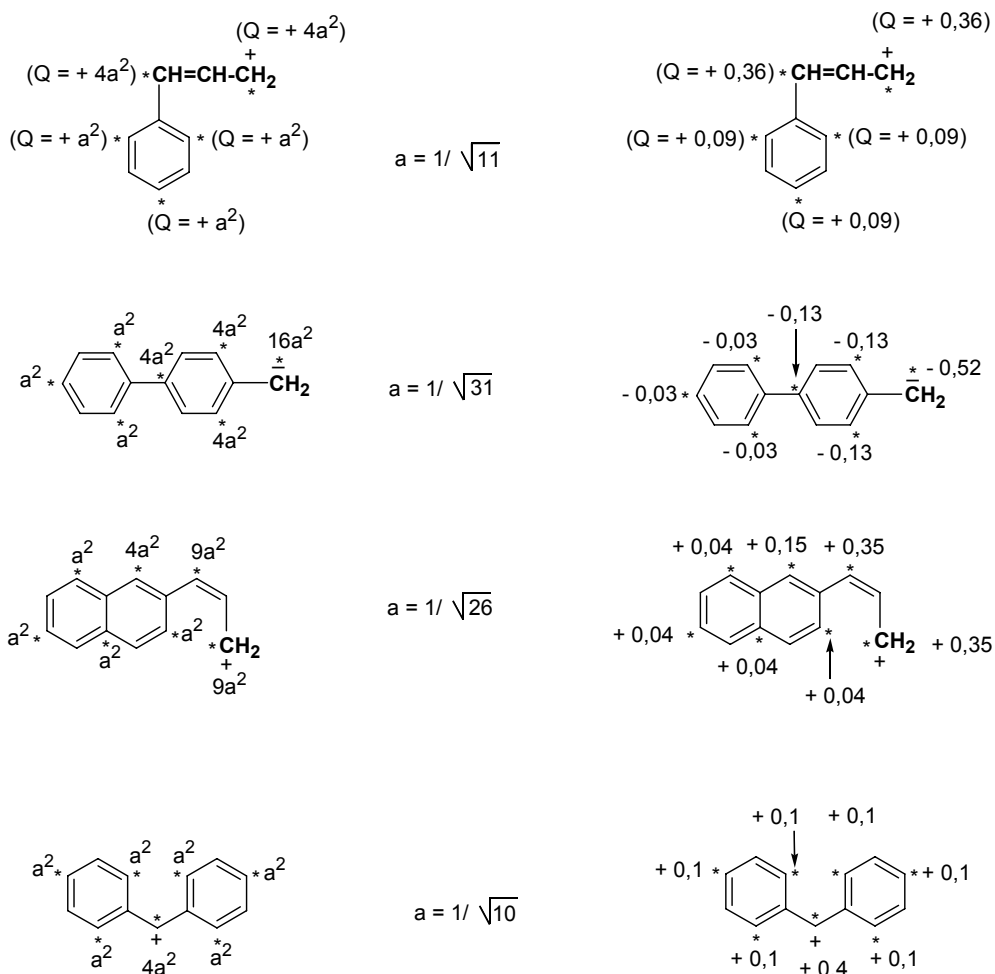
La **carga formal (Q)** de un átomo de carbono, en un hidrocarburo alternante impar, es igual al **cuadrado del coeficiente del orbital molecular no enlazante** en dicho átomo de carbono.

En los **átomos de carbono sin asterisco** el coeficiente del orbital molecular no enlazante es cero y, por consiguiente, su **carga formal** es también **cero**.



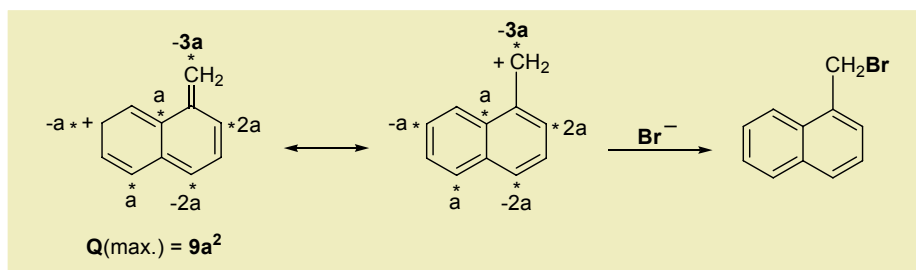
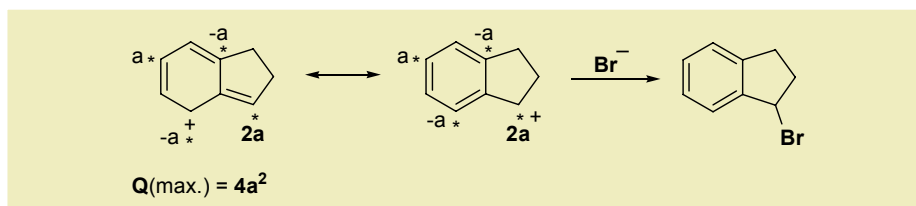
$$a = 1/\sqrt{7}$$

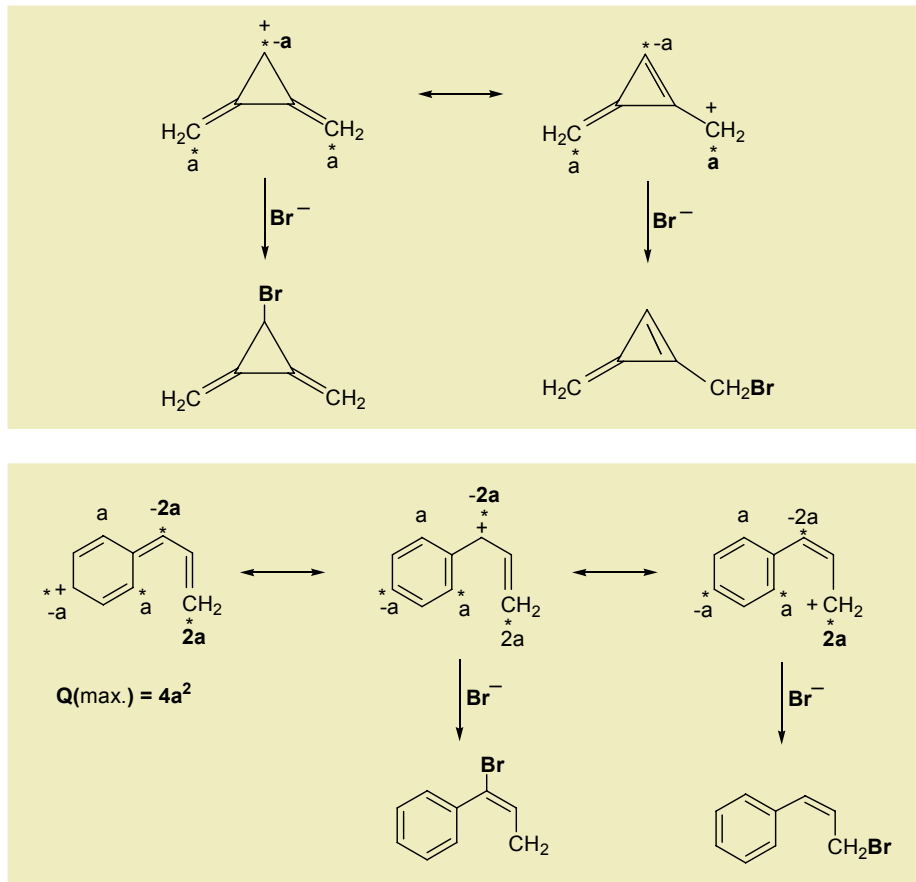




### ÁTOMOS DE CARBONO REACTIVOS Y NO REACTIVOS

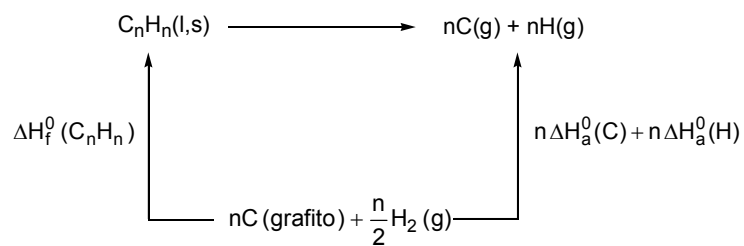
Los cationes y aniones de los hidrocarburos alternantes impares, reaccionan con otros aniones y cationes a través del átomo de carbono con más carga  $Q$ :





### ENTALPÍA DE ATOMIZACIÓN DE ANULENOS $C_nH_n (n = 4, 6, 8, \dots)$

El número de carbonos es par: 4, 6, 8, etc.:



$$\Delta H_a^0(C_nH_n) = -\Delta H_f^0(C_nH_n) + 223.39n \text{ kcal/mol}$$

**Ejemplo:** benceno

$$\Delta H_f^0(\text{benceno}) = +19.820 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_a^0(\text{benceno}) = -19.820 + 223.39 \times 6 = +1320.52 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum D^0(\text{benceno}) = 3 \times 148 + 3 \times 89 + 6 \times 97 = 1293 \text{ kcal/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_a^0(\text{benceno}) \\ \sum D^0(\text{benceno}) \end{array} \right\} \Delta = 27.52 \text{ kcal/mol}$$

La molécula de benceno (**aromática**) no puede describirse de acuerdo con el modelo de enlace localizado. La diferencia entre su entalpía de atomización y la suma de las energías de enlace es demasiado grande ( $\Delta=27.52$  kcal/mol)

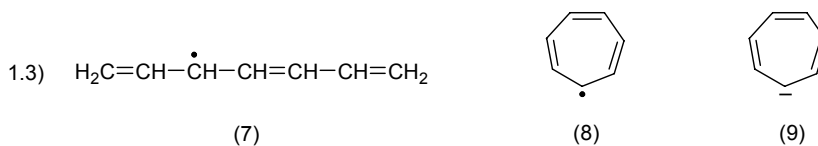
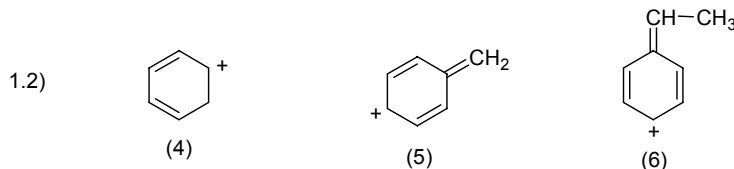
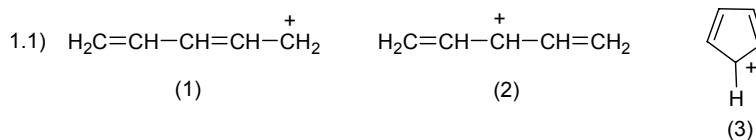
Empleando la misma metodología se puede calcular la entalpía de atomización de cualquier hidrocarburo bencenoide.

### HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

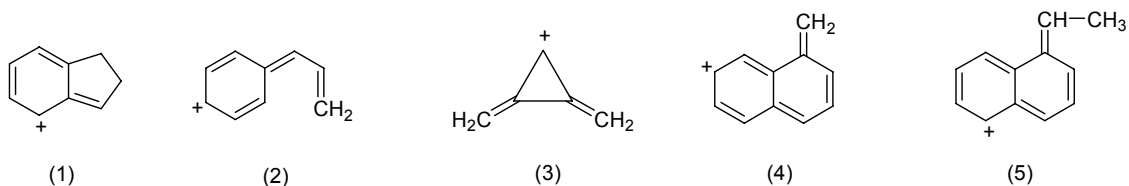
Hidrocarburo	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	$\Delta H_a^0$ (kcal/mol)	$\sum D^0$ (kcal/mol)	$\Delta$
benceno	19.82	1320.52	1293	27.52
tolueno	11.95	1603.88	1576	27.88
etilbenceno	7.12	1883.20	1859	24.20
o-xileno	4.54	1886.78	"	27.78
m-xileno	4.12	1887.20	"	28.20
p-xileno	4.29	1887.03	"	28.03
propilbenceno	1.87	2164.94	2142	22.94
isopropilbenceno	0.94	2165.87	"	23.87
1,3,5-trimetilbenceno	-3.84	2170.65	"	28.65
butilbenceno	-3.30	2445.60	2425	20.06
$\alpha$ -metilestireno	27.00	2035.61	2007	28.61
o-metilestireno	28.30	2034.31	"	27.31
m-metilestireno	27.60	2035.01	"	28.01
naftaleno	—	2093.60	2050	43.6
antraceno	—	2863.86	2807	56.86
fenantreno	—	2869.56	"	62.56

### EJERCICIOS ADICIONALES

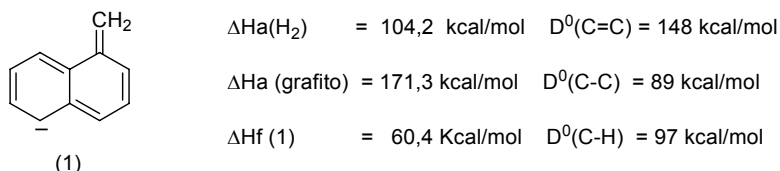
**5.1 Apartado 1:** Ordena las moléculas de los siguientes apartados de acuerdo con su estabilidad relativa (mayor energía de enlace  $\pi$ ) Indica en cada caso si la molécula es no aromática, aromática o antiaromática.



**Apartado 2:** ¿Cuál será el producto principal que se obtendrá cuando cada uno de los carbocationes siguientes reacciona con anión bromuro?



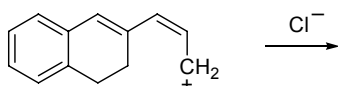
**5.2 Apartado 1:** Averigua si el anión (1) puede describirse empleando el modelo de enlace localizado.



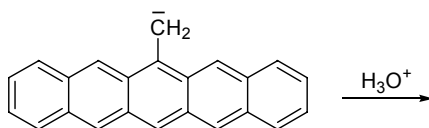
**Apartado 2:** ¿Qué producto se obtendrá cuando el anión (1) reacciona con agua?

**5.3** ¿Qué productos se obtendrán en las siguientes reacciones:

**Reacción 1:**

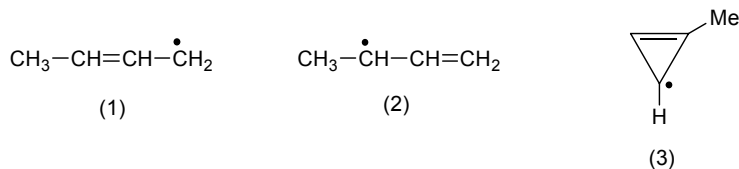


**Reacción 2:**

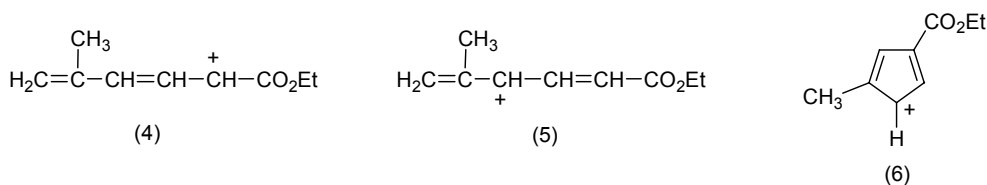


**5.4 Apartado 1:** Ordena las moléculas de los siguientes subapartados de acuerdo con su estabilidad relativa (energía de enlace  $\pi$ ) Indica en cada caso si la molécula es no aromática, aromática o antiaromática.

**Subapartado a):**

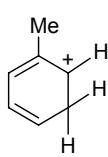


**Subapartado b):**

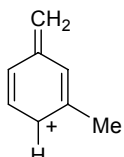




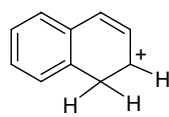
Subapartado c):



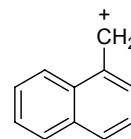
(7)



(8)

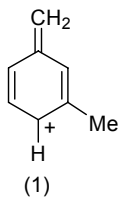


(9)

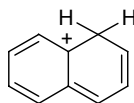


(10)

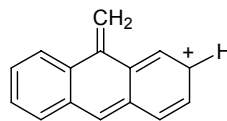
Apartado 2: ¿Qué productos se obtendrán cuando cada uno de los carbocationes siguientes reacciona con anión cloruro?



(1)



(2)



(3)

5.5 Averigua si la molécula de etilbenceno puede describirse de acuerdo con el modelo de enlace localizado.

$$\Delta H_a(\text{H}_2) = 104.2 \text{ kcal/mol} ; \Delta H_a(\text{grafito}) = 171.3 \text{ kcal/mol} ; \Delta H_f(\text{etilbenceno}) = 7.12 \text{ kcal/mol}$$

$$D^0(\text{C}=\text{C}) = 148 \text{ kcal/mol} ; D^0(\text{C}-\text{C}) = 89 \text{ kcal/mol} ; D^0(\text{C}-\text{H}) = 97 \text{ kcal/mol}$$

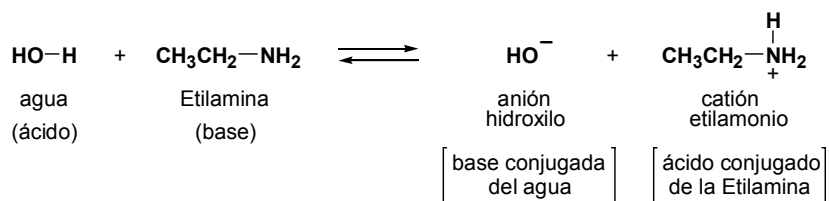
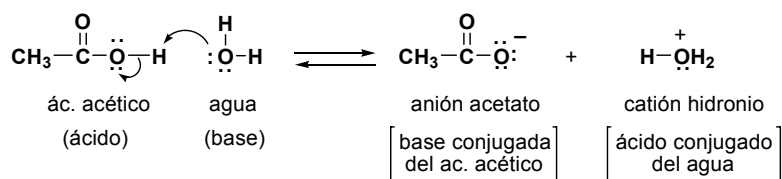


## 6. EQUILIBRIO QUÍMICO Y REACTIVIDAD

### ÁCIDOS Y BASES

#### MODELO DE BRONSTED-LOWRY

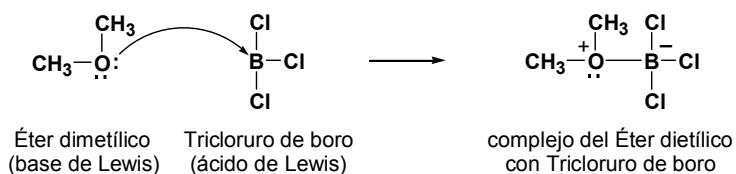
**ÁCIDO:** Molécula que puede perder un protón. **BASE:** Molécula que puede extraer un protón de un ácido



#### MODELO DE LEWIS

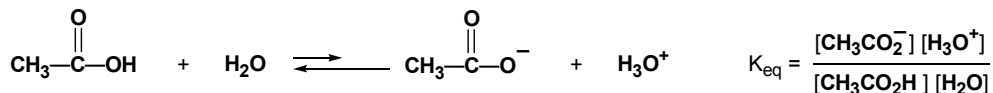
**ÁCIDO:** Molécula o ión con un orbital vacío que puede aceptar un par de electrones.

**BASE:** Molécula o ión con un par de electrones no enlazantes (situados en un orbital que no interviene en ningún enlace) que puede cederlos a otra molécula o ión con otro orbital vacío (ácido)



**REACCIONES ÁCIDO – BASE ENTRE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

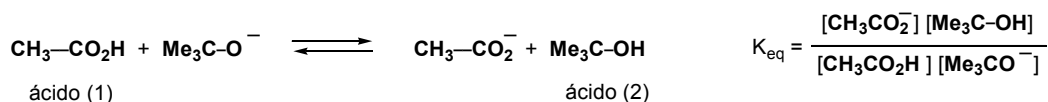
**CONSTANTES DE ACIDEZ Y pKa**



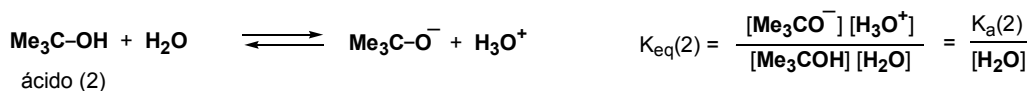
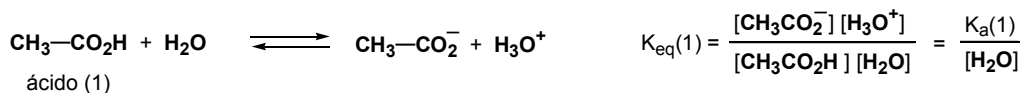
Cuando la disolución es diluida, la concentración de agua es mucho mayor que las concentraciones del resto de las sustancias que intervienen en el equilibrio. Si la concentración de agua se considera constante el error que se comete es despreciable:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte.} \quad K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

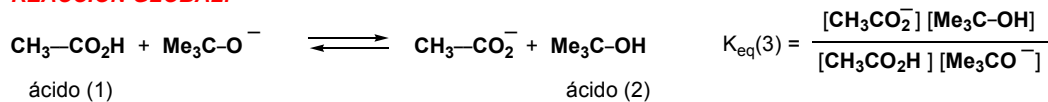
La constante de equilibrio de cualquier reacción ácido-base puede expresarse en función de las constantes de acidez de los ácidos que intervienen en la reacción. Considera la siguiente reacción entre ácido acético y anión terbutóxido:



La constante de equilibrio de dicha reacción puede expresarse en función de  $K_a(1)$  y  $K_a(2)$ :

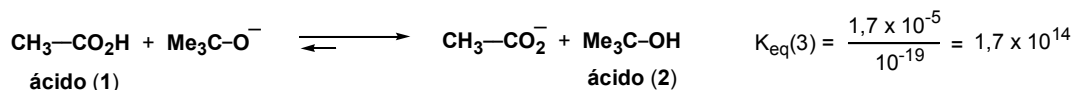


**REACCIÓN GLOBAL:**



$$K_{\text{eq}}(3) = \frac{K_{\text{eq}}(1)}{K_{\text{eq}}(2)} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{Me}_3\text{C—OH}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{Me}_3\text{CO}^-]} = \frac{K_a(1)}{K_a(2)} = \frac{K_a(\text{ácido de partida})}{K_a(\text{ácido obtenido})}$$

En este caso:  $K_a(\text{ácido acético}) = 1,75 \times 10^{-5}$        $K_a(\text{alcohol ter-butílico}) = 10^{-19}$

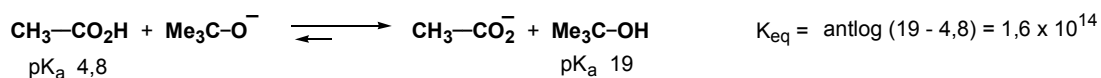


El concepto de  $pK_a$  se define de la forma siguiente:

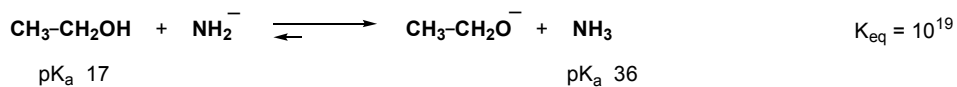
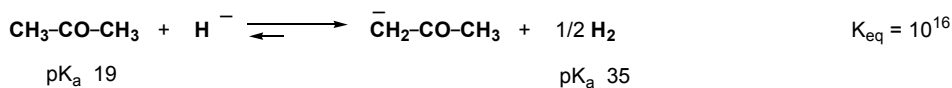
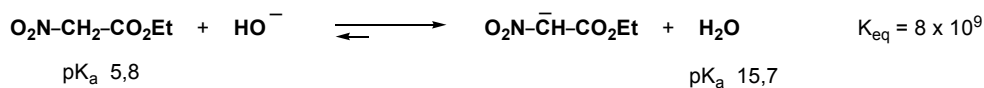
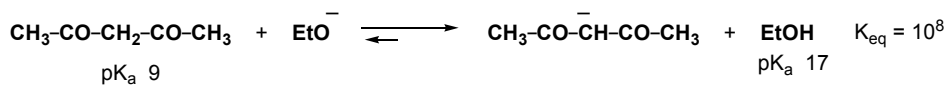
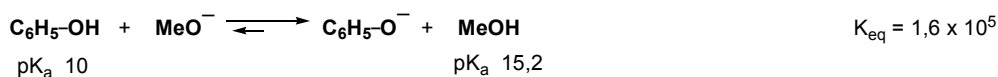
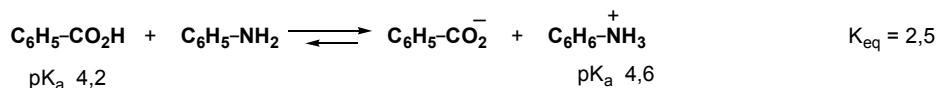
$$pK_a = -\log K_a$$

$$\begin{aligned} \log K_{eq}(3) &= \log K_a (\text{ácido de partida}) - \log K_a (\text{ácido obtenido}) = \\ &= -pK_a (\text{ácido de partida}) + pK_a (\text{ácido obtenido}) \end{aligned}$$

$$K_{eq} = \text{antlog} [pK_a(\text{ácido obtenido}) - pK_a(\text{ácido de partida})] = \text{antlog } \Delta pK_a$$



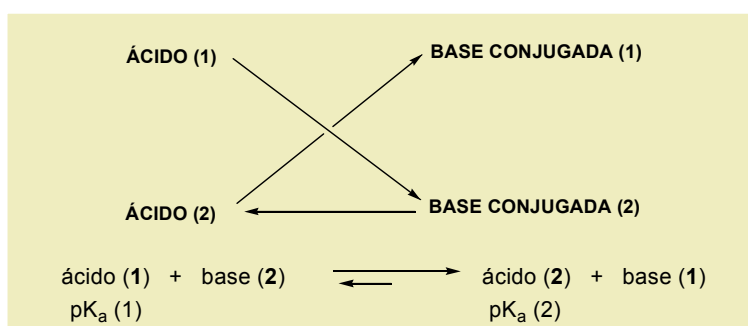
Siguen algunos ejemplos (ver Tabla de  $pK_a$  en el Apéndice II):



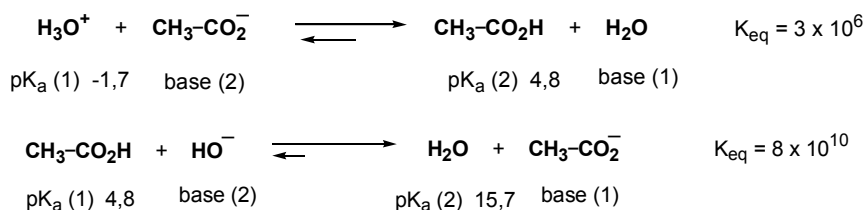
- 1 Una molécula es tanto más ácida cuanto menor es el valor del  $pK_a$
- 2 Una molécula es tanto más básica cuanto mayor es el valor del  $pK_a$  de su ácido conjugado
- 3 Cuanto más ácida es una molécula, menos básica es su base conjugada
- 4 Cuanto menos ácida es una molécula, más básica es su base conjugada
- 5 La reacción en equilibrio entre un ácido (1) y una base (2) está muy desplazada hacia la derecha cuando se cumple:

$$[pK_a(2) - pK_a(1)] \gg 1$$

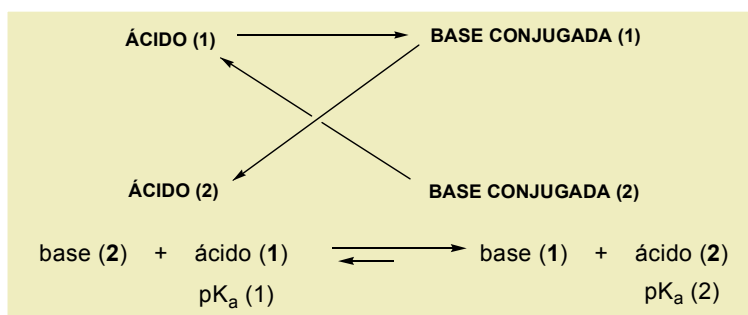
Un ácido (1) reacciona con cualquier base (2) que esté situada por debajo de él en la tabla dando lugar al ácido (2) y a la base conjugada del ácido (1) (ver tabla de  $pK_a$  en los apéndices)



El equilibrio estará tanto más desplazado hacia la derecha cuanto mayor sea la diferencia  $[pK_a(2) - pK_a(1)]$ . Siguen algunos ejemplos:

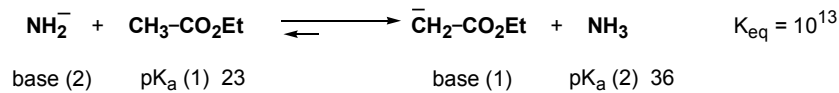
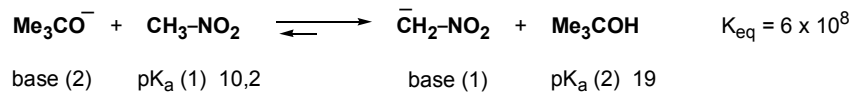


Una base (2) reacciona con cualquier ácido (1) que esté situado por encima de ella en la tabla, dando lugar a la base conjugada del ácido (1) y al ácido conjugado de la base (2)

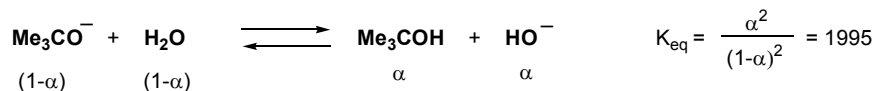
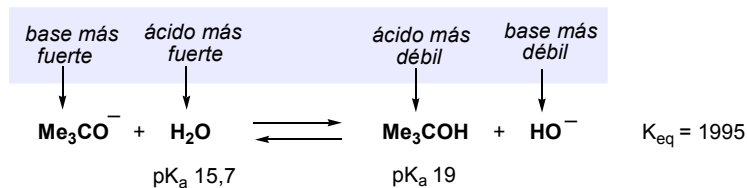


El equilibrio estará tanto más desplazado hacia la derecha cuanto mayor sea la diferencia  $[pK_a(2) - pK_a(1)]$

A continuación aparecen dos ejemplos:



Las especies mayoritarias en el equilibrio son el ácido más débil y la base más débil:



$\alpha = 0,98$  ; en el equilibrio

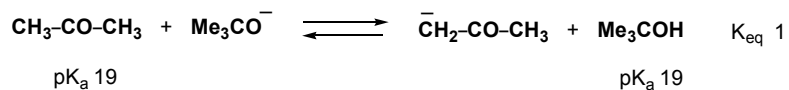
[Me<sub>3</sub>COH] = [HO<sup>-</sup>] = 0,98 moles / l

[Me<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>] = [H<sub>2</sub>O] = 0,02 moles / l

Si [pK<sub>a</sub> (2) - pK<sub>a</sub> (1)] = 0 la constante de equilibrio es la unidad (K<sub>eq</sub> = 1)

Cuando la constante de equilibrio es la unidad:

$$K_{\text{eq}} = 1 \quad \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1 \quad \alpha = 0,5$$

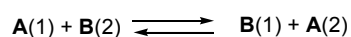


En el equilibrio: [CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>] = [Me<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>] = [CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>] = [MeCOH] = 0,5 moles / l

El valor  $\alpha = 0,5$  significa que el 50 % de acetona se transforma en su carbanión y el 50 % del anión terbutóxido se transforma en alcohol terbutílico.

#### EJERCICIO 6.1

¿Cuál debe ser la diferencia entre los pK<sub>a</sub> de los ácidos que intervienen en una reacción para que los reactivos se transformen en los productos en un 90 % ?



**EJERCICIO 6.2**

Se pretende obtener anión fenóxido a partir de fenol con un rendimiento elevado. Indica cuál de las bases siguientes es la más adecuada: metóxido sódico, dimetilamina, agua, acetato sódico, amoníaco, terc-butóxido potásico, amiduro sódico.

**EJERCICIO 6.3**

Calcula la constante de equilibrio de las reacciones del catión hidronio con los siguientes compuestos alifáticos: una amida, un ácido carboxílico, un éster, una cetona, un aldehído.

**RELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA LIBRE ESTANDAR, LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y EL  $pK_a$** 

La relación entre la variación de energía libre de una reacción y su constante de equilibrio es la siguiente:

$$\Delta G_T^0 = -2.303 RT \log K_{eq}$$

El superíndice indica que la presión es de 1 atmósfera y el subíndice es la temperatura absoluta a la que tiene lugar la reacción.

Si la reacción transcurre a 1 atm. de presión y 25°C (condiciones estandar):

$$R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal/grado} \cdot \text{mol}; T = (273 + 25) = 298^0 \text{ K}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} \times 298 \times \log K_{eq} = -1.36 \times \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antlog} \left( -\frac{\Delta G_{298}^0}{1.36} \right)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -1.36 [pK_a(\text{ácido obtenido}) - pK_a(\text{ácido de partida})] \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -1.36 \Delta pK_a$$

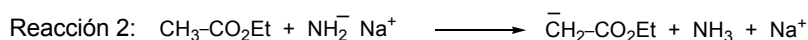
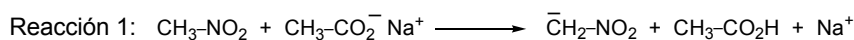
Si  $\Delta G_{298}^0 = 0$   $K_{eq} = 1$ : 50 % de conversión de los reactivos en productos

Si  $\Delta G_{298}^0 > 0$   $K_{eq} < 1$ : el equilibrio está desplazado hacia la izquierda (la reacción no es útil en síntesis)

Si  $\Delta G_{298}^0 < 0$   $K_{eq} > 1$ : el equilibrio está desplazado hacia la derecha (la reacción si es útil en síntesis)

**EJERCICIO 6.4**

Calcula la variación de energía libre estándar de las reacciones que aparecen a continuación y decide si son útiles para obtener los productos situados a la derecha.

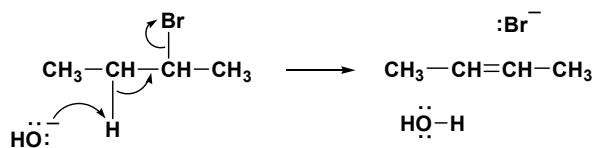
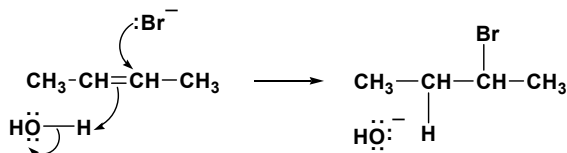


## EQUILIBRIO QUÍMICO

La ley de reversibilidad microscópica implica que todas las reacciones son reversibles. Esto significa que el mecanismo de una reacción, escrito de izquierda a derecha, es el mismo que si la reacción se escribe de derecha a izquierda, con el movimiento de electrones invertido.

**EJERCICIO RESUELTO**

Escribe el mecanismo de la siguiente reacción, cuando el proceso tiene lugar de derecha a izquierda:

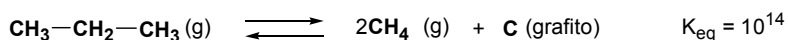
**RESPUESTA:****INSUFICIENCIA DE LOS CONCEPTOS TERMODINÁMICOS**

Según el Segundo Principio de la Termodinámica, si una reacción tiene lugar es porque, al tener lugar, aumenta la entropía (desorden) del universo de la reacción.

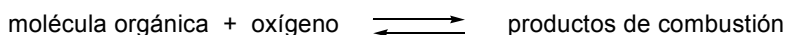


Si la molécula **A** puede transformarse en **B** o en **C**, a través de procesos que transcurren con la misma velocidad, una vez alcanzado el equilibrio, el producto mayoritario (**B** o **C**) será aquél que implique mayor aumento de entropía.

Sin embargo, las situaciones de “vigencia plena” del Segundo Principio, no son excesivamente frecuentes, debido a que la velocidad de reacción puede ser muy lenta.



Si la reacción fuese muy rápida el propano no existiría.



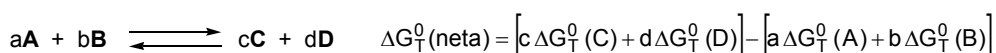
La reacción tiene una constante de equilibrio muy alta (está “totalmente desplazada” hacia los productos de combustión) ¿Por qué no han ardido ya todos los bosques, toda la materia viva? La velocidad del proceso, a temperatura ambiente, es muy lenta.



### ENTALPÍA Y ENTROPÍA

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

El superíndice indica que la presión es de 1 atmósfera y el subíndice es la temperatura absoluta a la que tiene lugar la reacción



Si  $\Delta G_T^0(\text{neta}) < 0$      $aA + bB \longrightarrow cC + dD$     hasta que la reacción alcance el estado de equilibrio

Si  $\Delta G_T^0(\text{neta}) > 0$      $cC + dD \longrightarrow aA + bB$     hasta que la reacción alcance el estado de equilibrio

Si  $\Delta G_T^0(\text{neta}) = 0$      $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$     la reacción está en estado de equilibrio

#### EJERCICIO RESUELTO

Explica en qué sentido tendrá lugar la siguiente reacción, cuando se realiza a 250 C y 1 atm. de presión:



$$\Delta G_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -40.2 \text{ kcal/mol} \quad \Delta G_{298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -94.26 \text{ kcal/mol} \quad \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -56.70 \text{ kcal/mol}$$

#### RESPUESTA:

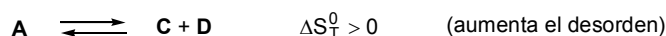
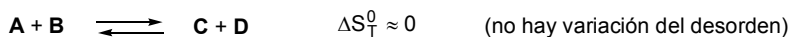
$$\Delta G_{298}^0(\text{neta}) = -3 \times 56.7 + (-2 \times 94.26) - (-40.2) = -318.42 \text{ kcal/mol}$$

Un valor negativo tan alto de  $G_T(\text{neta})$  indica que el proceso tiene lugar de izquierda a derecha. Esto es, una mezcla de un mol de etanol y tres moles de oxígeno a 250 C y 1 atm. de presión, se transformarán (si reaccionan) en dos moles de  $\text{CO}_2$  y tres moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . El equilibrio estará desplazado hacia la derecha de forma prácticamente total, es decir, las concentraciones de etanol y oxígeno serán despreciables.

Si  $\Delta H_T^0 < 0$     la reacción es exotérmica

$$S = R \ln p \quad (p = \text{número de estados posibles del sistema})$$

Si  $\Delta H_T^0 > 0$     la reacción es endotérmica



Quando es necesario calcular la **variación de energía libre** de una reacción, a la presión de 1 atm., pero a una temperatura T distinta de 25°C, puede utilizarse la siguiente aproximación:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

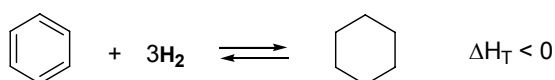
Por otra parte,

$$\Delta G_T^0 = -2.303 RT \log K_{eq}$$

$$\Delta G_T^0 = -2.303 RT \log K_{eq} = -2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} T \log K_{eq} = -4.6 \times 10^{-3} T \log K_{eq} \text{ kcal/mol} = -4.6 T \log K_{eq} \text{ cal/mol}$$

$$K_{eq} = \text{antlog} \left( -\frac{\Delta G_T^0}{4.6 T} \right) = \text{antlog} \left( -\frac{\Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0}{4.6 T} \right)$$

Por ejemplo, la siguiente reacción es exotérmica cuando tiene lugar de izquierda a derecha:

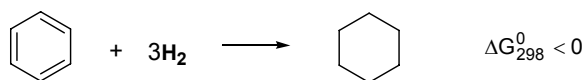


$\Delta S_T < 0$ , ya que cuatro moléculas se transforman en una y, en consecuencia, disminuye el desorden.

A temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) se cumple que  $|\Delta H_{298}^0| > |T\Delta S_{298}^0|$  y entonces:

$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0) = -\Delta H_{298}^0 - (-T\Delta S_{298}^0) = -\Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0 < 0$$

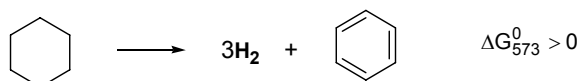
Tendrá lugar la reacción:



Si la temperatura se eleva hasta  $300^\circ\text{C}$   $[\Delta H_{298}^0] < [T\Delta S_{298}^0]$  y se cumplirá:

$$\Delta G_{573}^0 = (\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0) = -\Delta H_{298}^0 - (-T\Delta S_{298}^0) = -\Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0 > 0$$

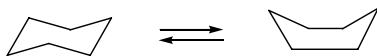
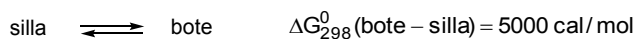
Ahora, la reacción que tiene lugar es la inversa:



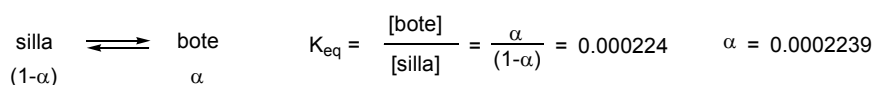
Todo esto significa que a temperaturas elevadas no es posible hidrogenar el benceno a ciclohexano. O dicho de otro modo: a temperaturas elevadas el equilibrio estará muy desplazado hacia la izquierda.

**EJERCICIO RESUELTO**

A 25°C, la proporción de ciclohexano en conformación de "silla", es superior al 99%. Teniendo en cuenta que la energía libre de dicha conformación es 5 kcal/mol menor que la correspondiente a la conformación de "bote". ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para el siguiente proceso?

**RESPUESTA:**

$$K_{\text{eq}} = \text{antlog} \left( -\frac{\Delta G_{298}^0}{4.6 T} \right) = \text{antlog} \left( -\frac{5000}{4.6 \times 298} \right) = 2.24 \times 10^{-4}$$

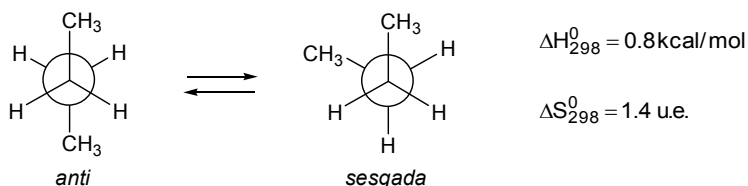


[bote] = 100 $\alpha$  = 0.02239 %

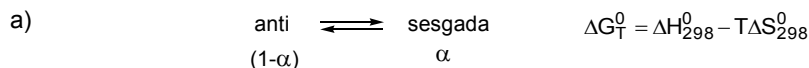
[silla] = 100 (1- $\alpha$ ) = 99.9776 %

**EJERCICIO RESUELTO**

Considera el equilibrio entre las conformaciones anti y sesgada del n-Butano:



- Calcula el porcentaje de n-Butano sesgado a 25° C
- Repite el cálculo para 500° C
- ¿Cómo influye la temperatura en el porcentaje de ambas conformaciones, cuando el sistema está en equilibrio?
- ¿A qué temperatura serán iguales los porcentajes de ambas conformaciones?

**RESPUESTA:**

A 25° C (2980 K):  $\Delta G_{298}^0 = 800 - 298 \times 1.4 = 382.8 \text{ cal/mol} \quad \log K_{\text{eq}} = -\Delta G_{298}^0 / 4.6 T = -382.8 / 1370.8 = -0.279$

K<sub>eq</sub> = 0.5257

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{sesgada}]}{[\text{anti}]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = 0.5257 \quad \alpha = 0.344$$

**RESPUESTA** (continúa)

$$[\text{sesgada}] = 100 \alpha = 34.4 \% \quad [\text{anti}] = 100 (1-\alpha) = 65.6 \%$$

b) A 500° C (773° K): 
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -\frac{\log K_{\text{eq}}}{4.6T}$$

$$\Delta G_{773}^0 = 800 - 773 \times 1.4 = -282.2 \text{ cal/mol} \quad \log K_{\text{eq}} = -\Delta G_{773}^0 / 4.6T = +282.2 / 3555.8 = +0.079$$

$$K_{\text{eq}} = \text{antilog} (+0.079) = 1.1995$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{sesgada}]}{[\text{anti}]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = 1.1995 \quad \alpha = 0.545$$

$$[\text{sesgada}] = 100\alpha = 54.5 \% \quad [\text{anti}] = 100 (1-\alpha) = 45.5 \%$$

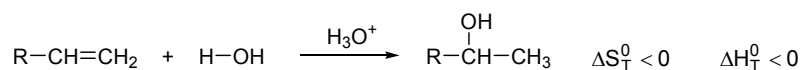
c) Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, es decir, aumenta el porcentaje de la conformación menos estable (sesgada).

d)  $[\text{sesgada}] = [\text{anti}] ; \alpha = 0.5 ; \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{sesgada}]}{[\text{anti}]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{0.5}{(1-0.5)} = 1$

$$\log K_{\text{eq}} = -\Delta G_T^0 / 4.6T = -\frac{\Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0}{4.6T} = \frac{-800 + 1.4T}{4.6T} = 0 ; T = 571.43^\circ \text{ K} = 298.4^\circ \text{ C}$$

**EJERCICIO RESUELTO**

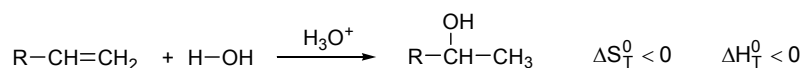
Bajo condiciones experimentales adecuadas, es posible transformar un alqueno en un alcohol:



¿Qué condiciones experimentales elegirías para que la reacción transcurra en el sentido de dar alcohol?  
¿y cuáles para que transcurra en sentido inverso, dando alqueno?

**RESPUESTA:**

Obtención del alcohol:



Si la temperatura no es muy alta se cumple  $[H] > [T\Delta S]$  y entonces:

$$\Delta G_T^0 = (\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0) = -\Delta H_T^0 - (-T\Delta S_T^0) = -\Delta H_T^0 + T\Delta S_T^0 < 0$$

**RESPUESTA** (continúa)

Por otra parte: 
$$K_{eq} = \frac{[\text{alcohol}]}{[\text{alqueno}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

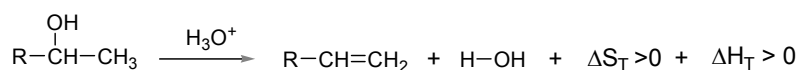
Para que el equilibrio se desplace hacia la formación del alcohol, se aumenta la concentración de agua antes de comenzar la reacción.

Si la temperatura se eleva demasiado:  $[H] < [T\Delta S]$  y se cumplirá,

$$\Delta G_T^0 = (\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0) = -\Delta H_T^0 - (-T\Delta S_T^0) = -\Delta H_T^0 + T\Delta S_T^0 > 0$$

La formación de alcohol estará favorecida trabajando a temperaturas no muy altas y empleando exceso de agua.

Obtención de la olefina:



Ahora sucede lo contrario. Si la temperatura no es alta se cumple que  $[\Delta H_T] > [T\Delta S]$  y entonces:

$$\Delta G_T^0 = (\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0) > 0$$

Si la temperatura se eleva lo suficiente:  $[\Delta H] < [T\Delta S]$  y se cumplirá,

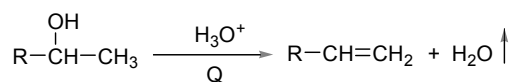
$$\Delta G_T^0 = (\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0) < 0$$

La constante de equilibrio de la reacción es:

$$K'_{eq} = \frac{[\text{alqueno}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{alcohol}]}$$

Para que el equilibrio se desplace hacia la formación de la olefina, se debe eliminar agua del medio de reacción.

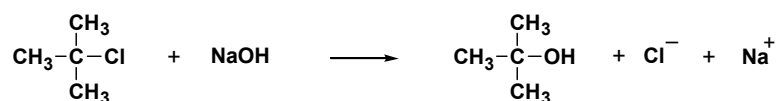
La formación de olefina estará favorecida trabajando a temperaturas altas y eliminando agua del medio de reacción.



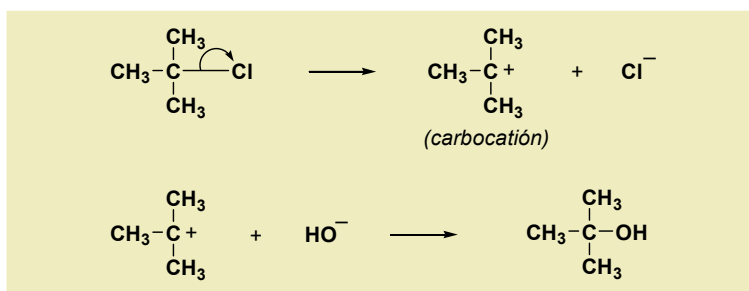
## INTERMEDIOS DE REACCIÓN

### CARBOCATIONES

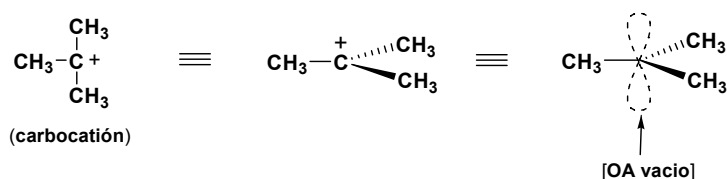
Los haluros de alquilo reaccionan con NaOH acuoso, dando lugar a alcoholes:



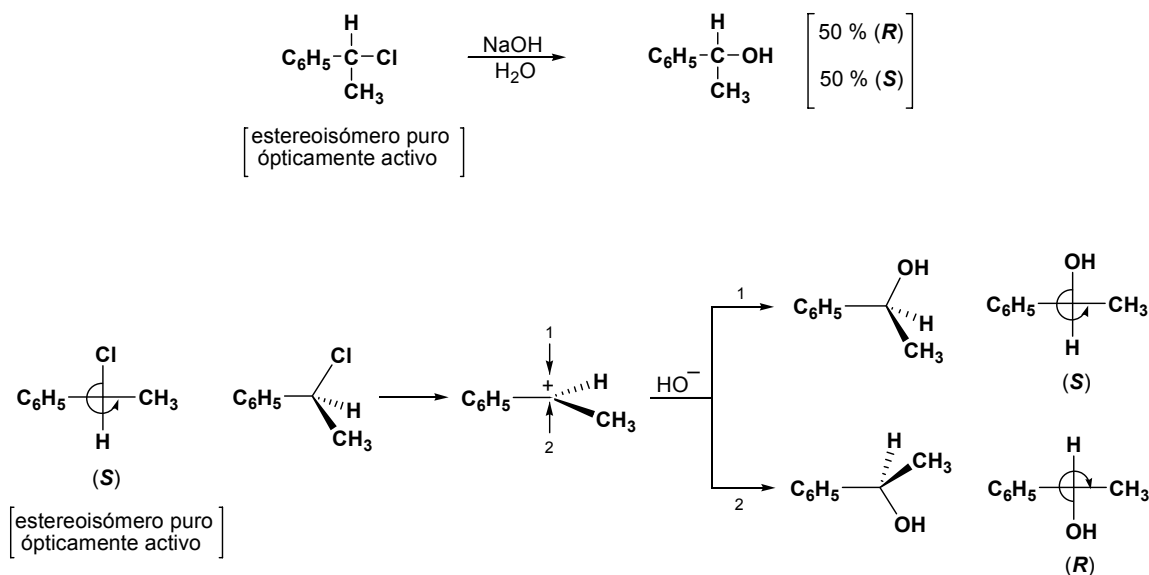
La reacción transcurre del modo siguiente:



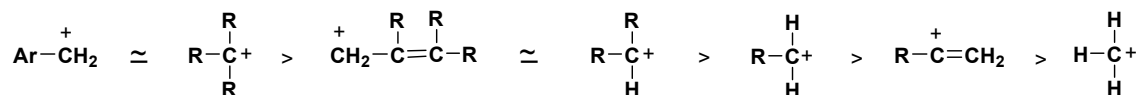
Los carbocationes tienen una geometría triangular y plana:



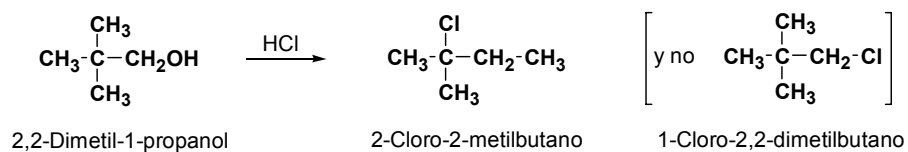
Una prueba indirecta de la existencia de cationes carbonio **planos** es la racemización de sustratos ópticamente activos:

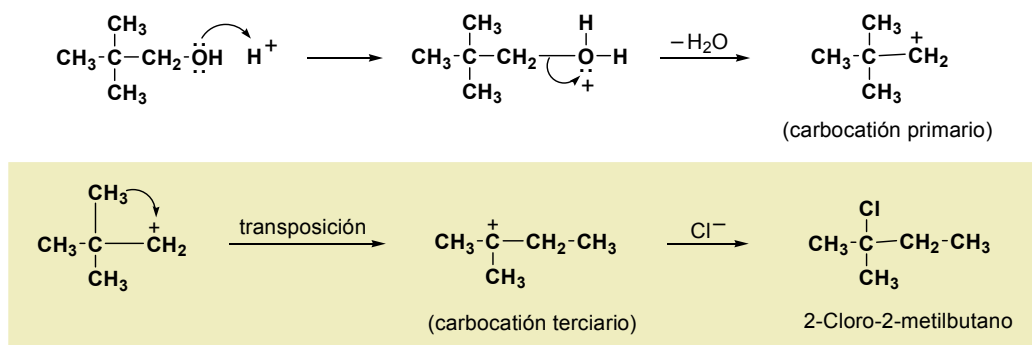


#### ESTABILIDADES RELATIVAS DE LOS CATIONES CARBONIO



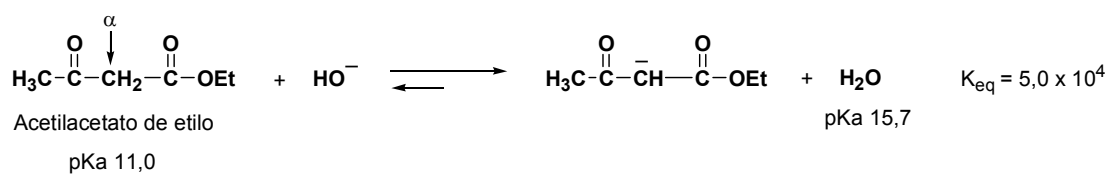
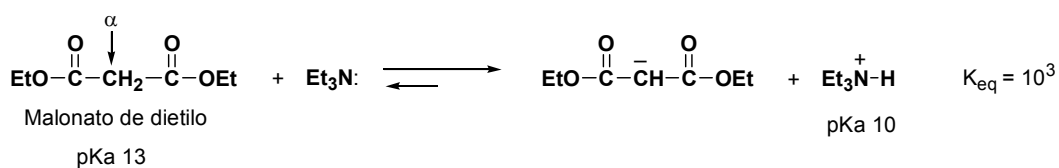
Las **reacciones de transposición** que transcurren a través de cationes carbonio, se deben a las estabilidades relativas de estos intermedios:



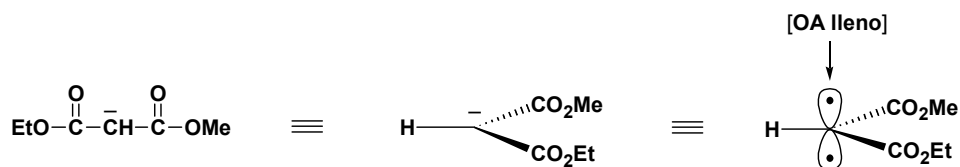


### CARBANIONES

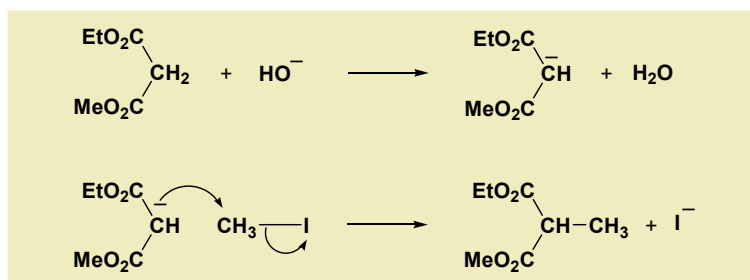
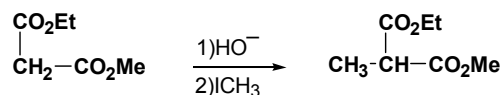
Los carbaniones se forman a partir de compuestos que tienen hidrógenos ácidos unidos a átomos de carbono:

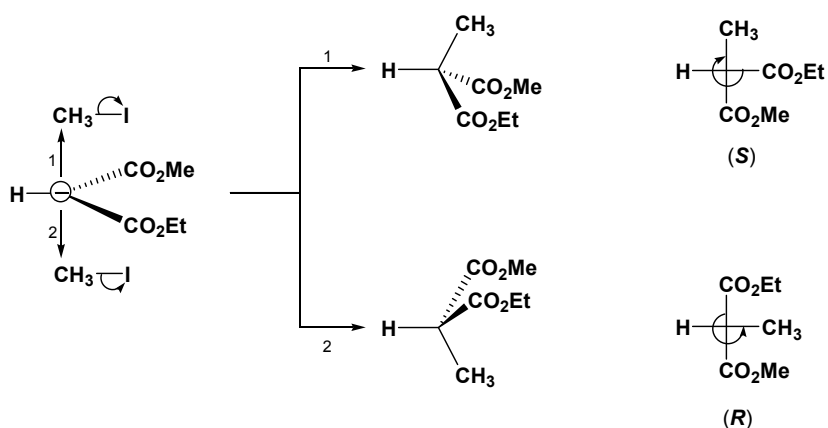


Los carbaniones, lo mismo que los cationes carbonio, tienen geometría triangular y plana:

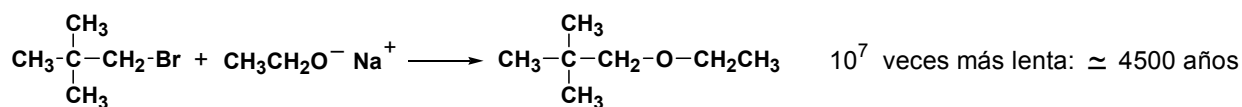
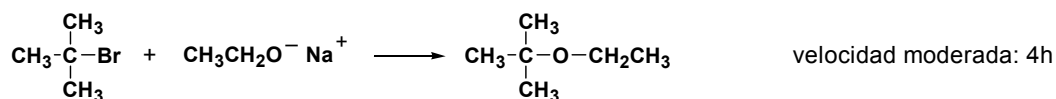
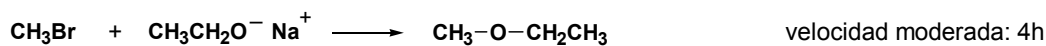


Este hecho explica que, en algunas reacciones en las que intervienen carbaniones, tengan lugar procesos de racemización. Un ejemplo es la reacción del malonato de dietilo con un haluro de alquilo en medio básico:





### VELOCIDAD Y ORDEN DE UNA REACCIÓN



### ORDEN DE REACCIÓN

$$v = k [\text{concentración}]$$

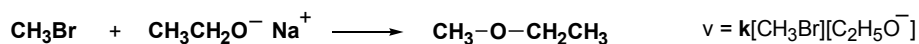
$k$  es la velocidad específica de reacción, es decir, la velocidad de reacción cuando la concentración es la unidad.

### VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON LA CONCENTRACIÓN

$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$		
$[\text{BrCH}_3]_i$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_i$	(velocidad de formación) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$
0.1	0.1	$v$
0.2	0.1	$2v$
		$v = k [\text{BrCH}_3]$
0.1	0.1	$v$
0.1	0.2	$2v$
		$v = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$



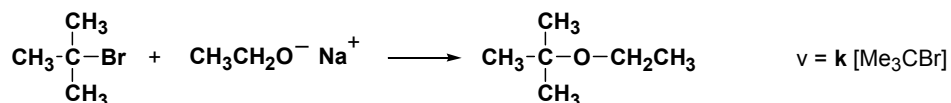
La reacción del  $\text{CH}_3\text{Br}$  con  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  es de primer orden con respecto al  $\text{CH}_3\text{Br}$  y de primer orden en relación al  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ; **globalmente es una reacción de segundo orden**, porque la velocidad de reacción depende de las concentraciones de dos reactivos.



$[\text{Me}_3\text{CBr}]_i$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_i$	(velocidad de formación) $\text{Me}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}_3$
0.1	0.1	$v$
0.2	0.1	$2v$
0.1	0.1	$v$
0.1	1	$v$

$v = k [(\text{Me}_3)_3\text{CBr}]_i$   
 $v = \text{cte.}$

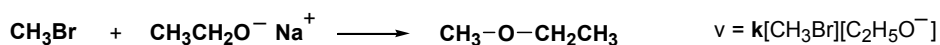
La reacción del  $(\text{Me}_3)_3\text{CBr}$  con  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  es de primer orden respecto a la concentración del derivado halogenado y de orden cero para el anión etóxido. **Globalmente es una reacción de primer orden**:



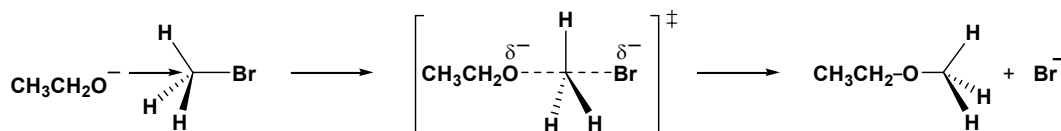
### ORDEN, MOLECULARIDAD Y MECANISMO DE UNA REACCIÓN

*Se llama **molecularidad de una reacción**, el número de moléculas que participan en el paso que determina la velocidad global de dicha reacción (es decir, el paso más lento)*

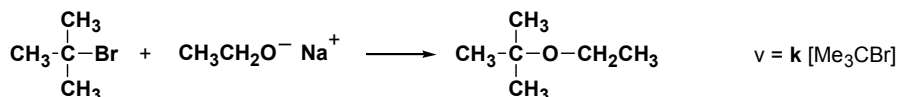
Los aniones alcóxido reaccionan con haluros de alquilo originando éteres:



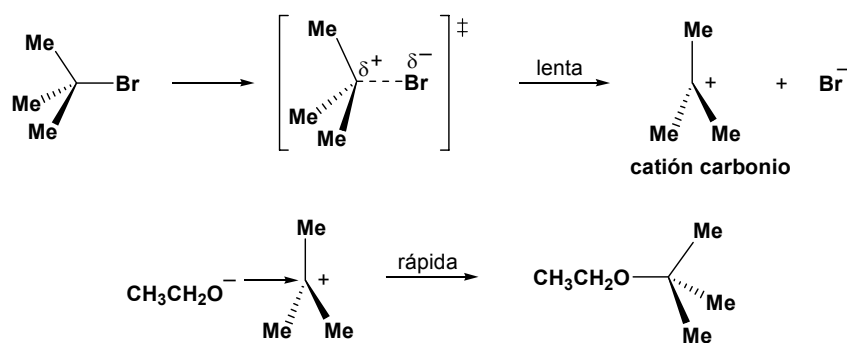
La estequiometría de la reacción se puede visualizar del modo siguiente:



La reacción transcurre en un solo paso y su velocidad depende de las concentraciones de los dos compuestos que intervienen en la reacción. Se trata de una **reacción bimolecular de segundo orden**.



La reacción transcurre de la forma siguiente:

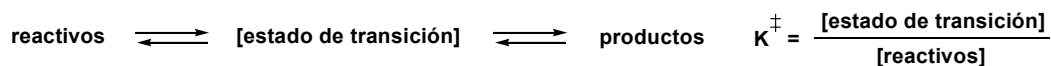


La reacción entre  $\text{Me}_3\text{CBr}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  es **monomolecular, de primer orden** y transcurre en dos pasos.

*El orden global de cualquier reacción es el mismo que el orden correspondiente a la etapa más lenta*

### EL ESTADO DE TRANSICIÓN

La velocidad de cualquier reacción viene determinada por el paso del sistema a través de un estado de energía máxima, llamado estado de transición, en el que un enlace comienza a romperse y, en algunos casos, otro enlace inicia su formación.



Mediante la mecánica estadística, puede demostrarse que **todos los estados de transición** se transforman en sus productos respectivos con la misma velocidad:  $K_B T/h$  ( $K_B$  es la cte. de Boltzmann;  $h$  es la cte. de Planck)

A  $25^\circ\text{C}$ ,  $TK_B/h = 6 \times 10^{12}$  seg. La velocidad de cualquier reacción puede expresarse entonces como:

$$v = \frac{TK_B}{h} [\text{estado de transición}]$$

$$K^{\ddagger} = \frac{[\text{estado de transición}]}{[\text{reactivos}]} \quad [\text{estado de transición}] = K^{\ddagger} [\text{reactivos}]$$

$$v = \frac{K_B T}{h} [\text{estado de transición}] = \frac{K_B T}{h} K^{\ddagger} [\text{reactivos}]$$

La velocidad específica de cualquier reacción será:  $[\text{reactivos}] = 1$ ;  $v = k = \frac{K_B T}{h} K^{\ddagger}$

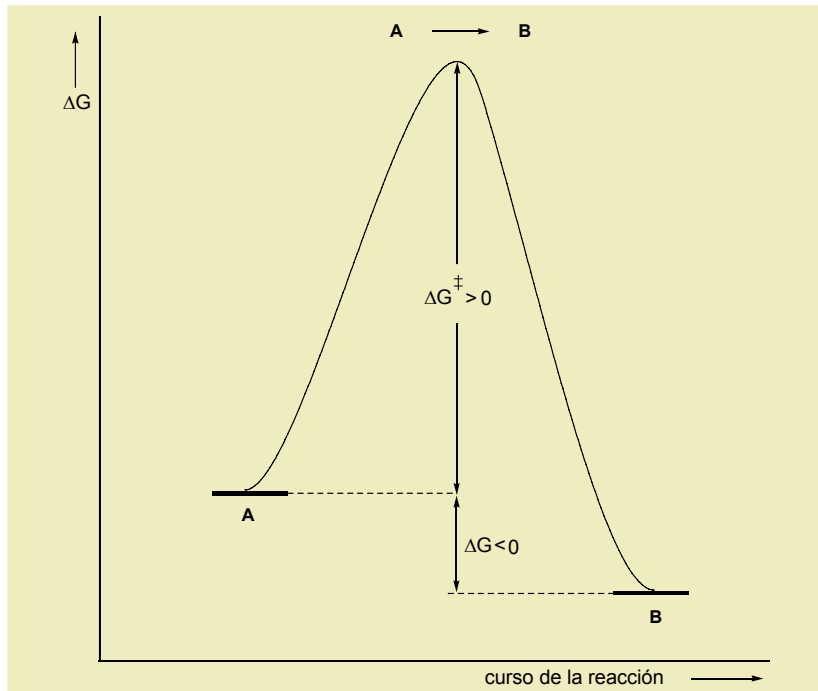
Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ;  $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ ; en el equilibrio:  $\Delta G = -RT \ln K^{\ddagger}$

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

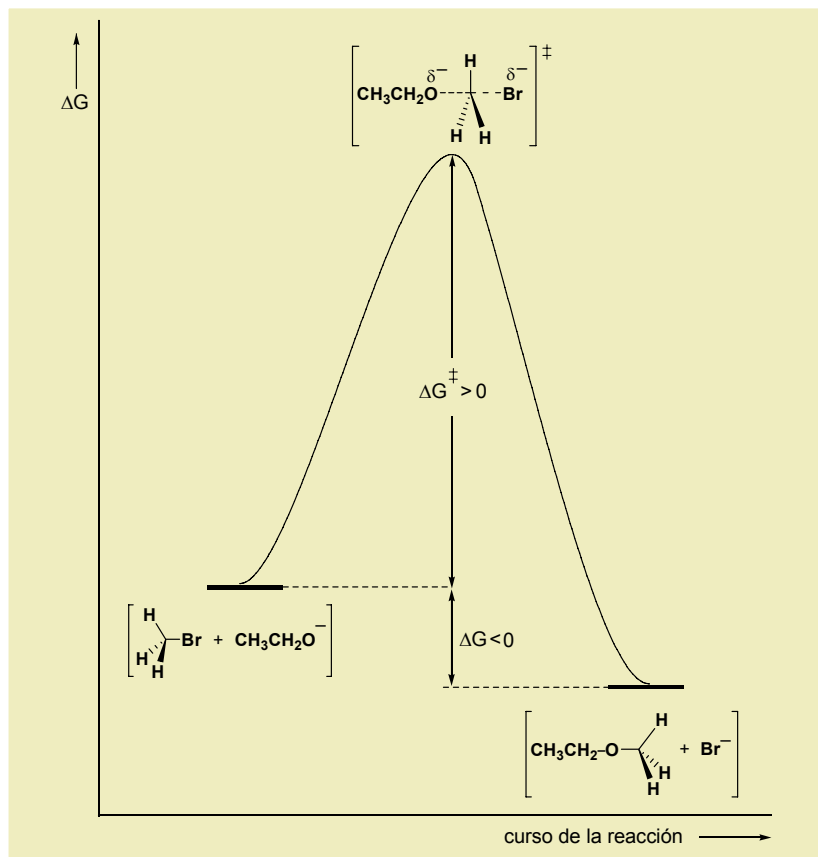
(ecuación de Eyring)

Esta ecuación dice que la velocidad específica de cualquier reacción ( $k$ ) es proporcional a  $\Delta G_T^{\ddagger}$  (no a  $\Delta G_T$ )

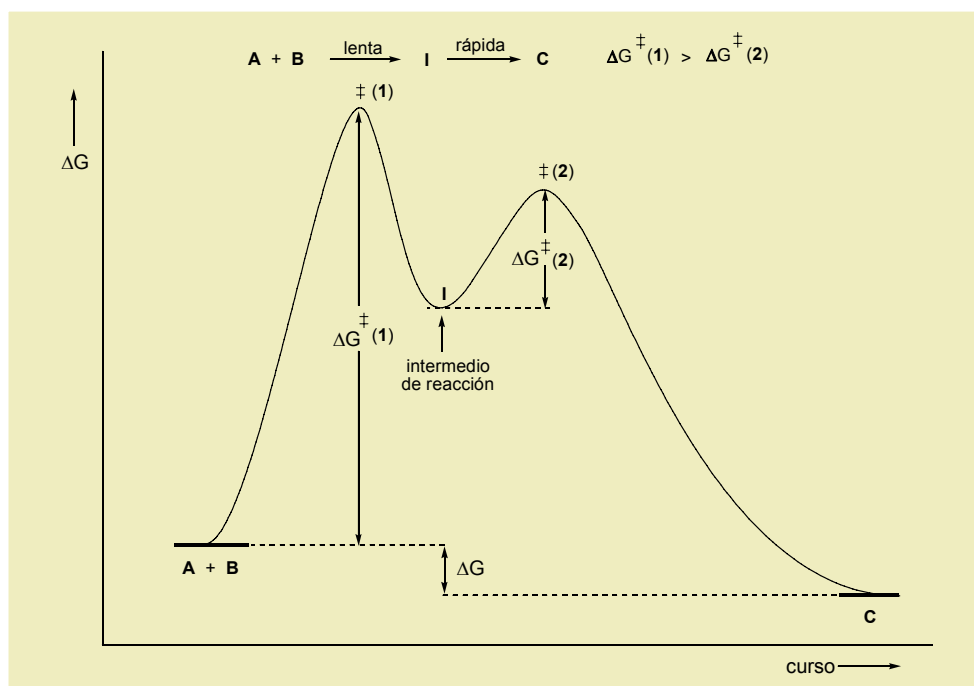
UN SÓLO ESTADO DE TRANSICIÓN Y NINGÚN INTERMEDIO DE REACCIÓN



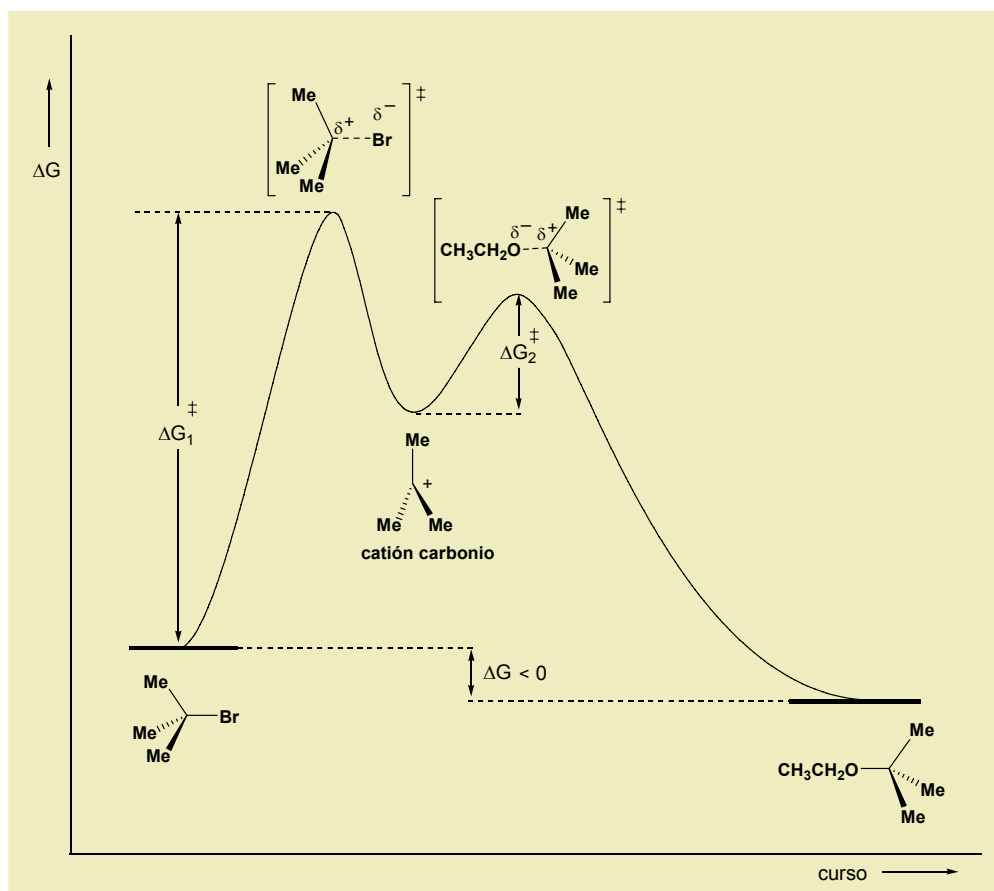
Reacción entre  $\text{BrCH}_3$  y  $\text{EtO}^-$ : un estado de transición y ningún intermedio de reacción:



## DOS ESTADOS DE TRANSICIÓN Y UN INTERMEDIO DE REACCIÓN



Reacción entre  $\text{Me}_3\text{CBr}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ : dos estados de transición y un compuesto intermedio.



### CONTROL CINÉTICO Y CONTROL TERMODINÁMICO DE UNA REACCIÓN

- Una reacción está controlada termodinámicamente cuando los productos se aíslan después de alcanzado el equilibrio. En estas condiciones, el producto mayoritario es el más estable.
- Una reacción está controlada cinéticamente cuando los productos se aíslan antes de que se alcance el equilibrio. En estas condiciones, el producto mayoritario es el que se forma más rápidamente y no tiene por qué ser el más estable.

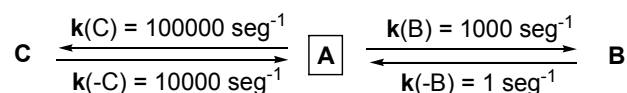
Imaginemos un compuesto **A** capaz de transformarse en dos productos distintos **B** y **C**, a través de dos reacciones diferentes con constantes de equilibrio  $K_B$  y  $K_C$ , y constantes específicas de velocidad idénticas:



$$\text{Supongamos que } K_B = 100K_C \quad ; \quad \frac{[B]}{[A]} = 100 \frac{[C]}{[A]} \quad [B] = 100 [C]$$

Una vez alcanzado el equilibrio entre **A**, **B** y **C**, la concentración de **B** será 100 veces mayor que la de **C**. De los dos compuestos (**B** y **C**) **B** es el más estable.

Supongamos ahora que las constantes específicas de velocidad, para la transformación de **A** en **B** o **C** son significativamente distintas:



La constante de equilibrio de cada reacción, es igual a la relación que existe entre las constantes específicas de velocidad de las reacciones directa e inversa:

$$K_C = \frac{k(C)}{k(-C)} = \frac{100000}{10000} = 10 \quad K_B = \frac{k(B)}{k(-B)} = \frac{1000}{1} = 1000 \quad \frac{K_B}{K_C} = 100 \text{ (de acuerdo con el supuesto inicial)}$$

Ahora el producto mayoritario será el **C**, porque es el que se forma más deprisa y la reacción no ha tenido tiempo de alcanzar el equilibrio.

### TIPOS DE PROCESOS DE RUPTURA Y FORMACIÓN DE ENLACES

