

# QUÍMICA ORGÁNICA 2.º BACH

## Isomería

Alba López Valenzuela y Rodrigo Alcaraz de la Osa



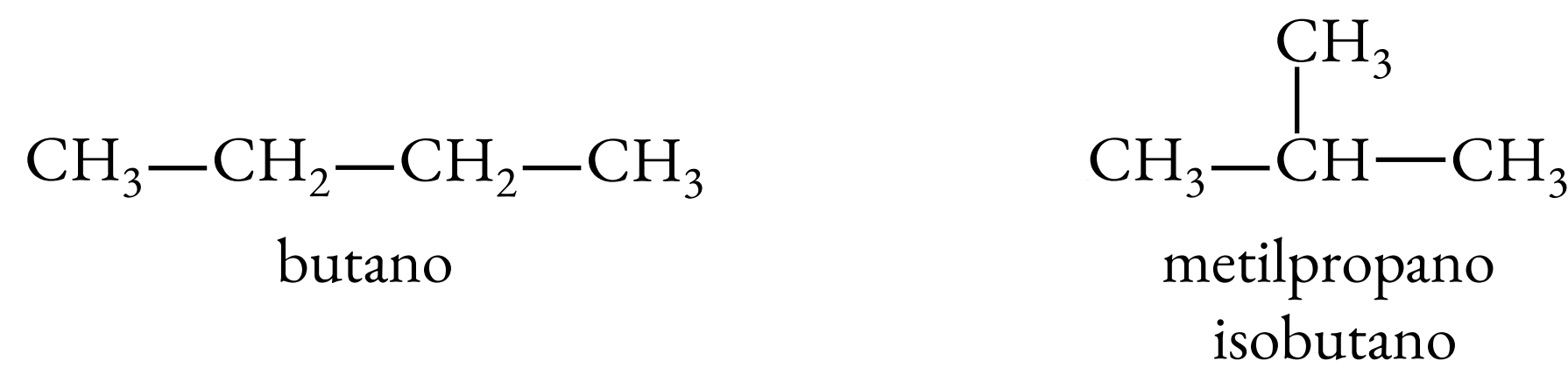
Dos compuestos son **ISÓMEROS** entre sí si tienen el mismo número y tipo de átomos, es decir, si tienen la **misma fórmula molecular**. Dos compuestos isómeros tienen el **mismo número** de **insaturaciones**.

### Isomería estructural

Se debe a **diferencias** en la **estructura** de los **compuestos**, es decir, cambia cómo están unidos los átomos. Dentro de este tipo, hay tres subtipos de isomería:

#### Isomería de cadena

Se presenta en compuestos que difieren en el **ESQUELETO** de la **CADENA CARBONADA**:



#### Isomería de posición

Se presenta en compuestos que difieren en la **POSICIÓN** de su **GRUPO FUNCIONAL**:



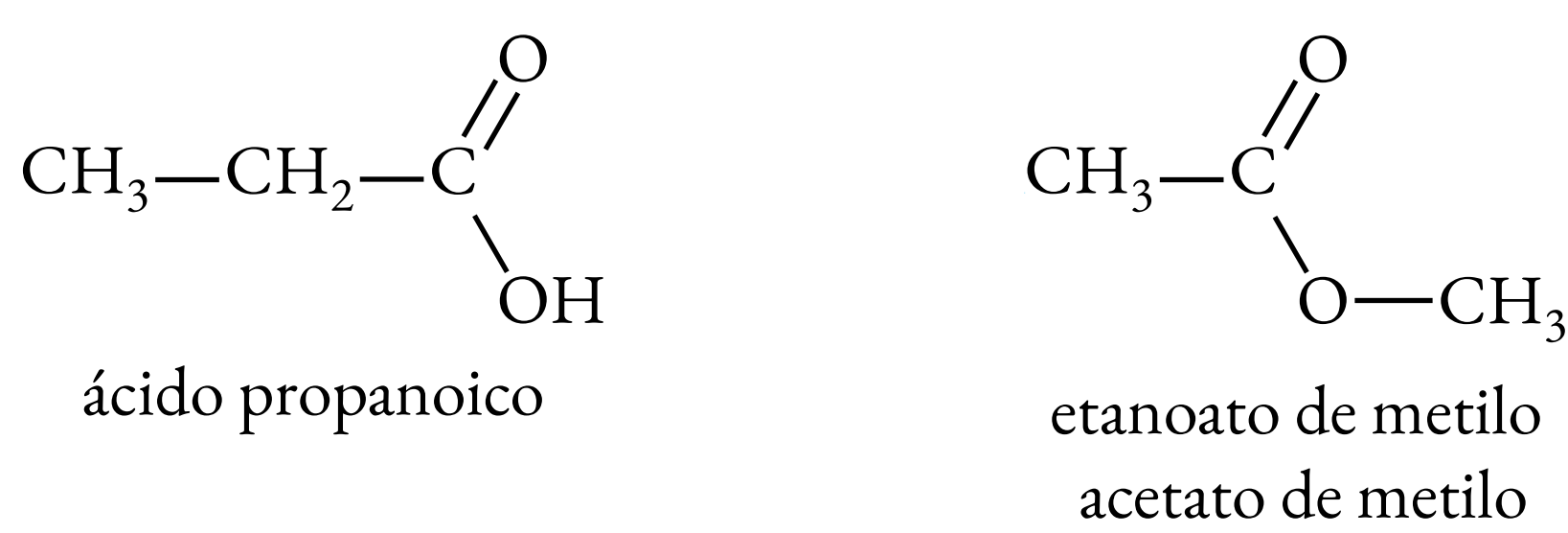
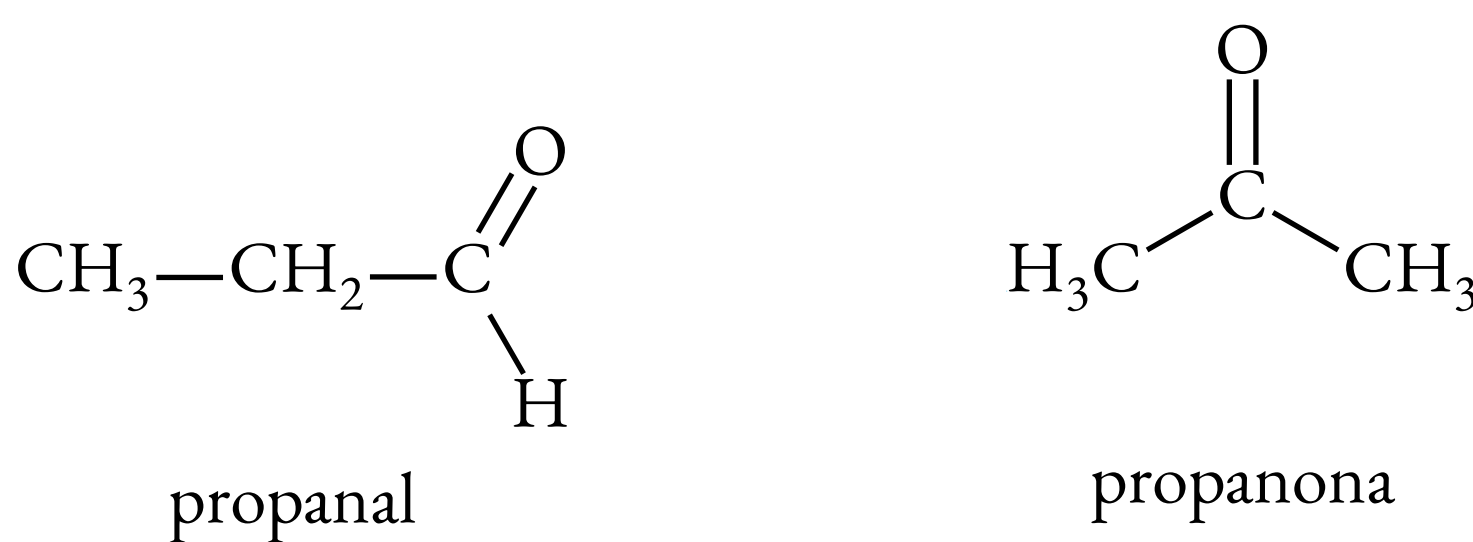
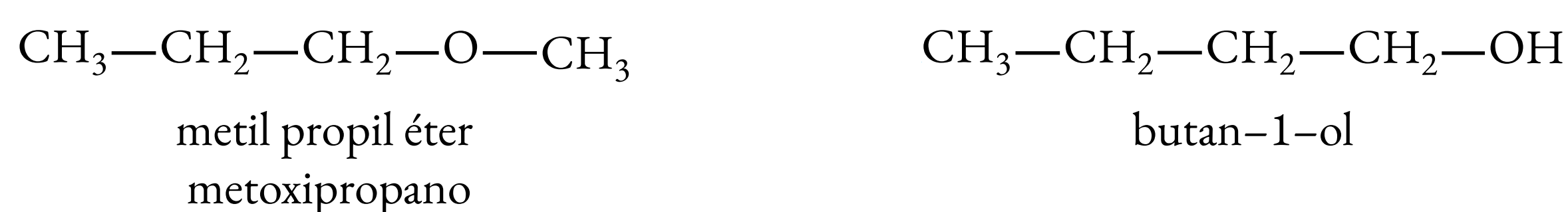
#### Isomería de función

Se presenta en compuestos que tienen **GRUPOS FUNCIONALES DISTINTOS**.

Suelen ser isómeros de función entre sí:

- alcoholes-éteres,
- aldehídos-cetonas,
- y ácidos carboxílicos-ésteres,

aunque existen otras muchas posibilidades.



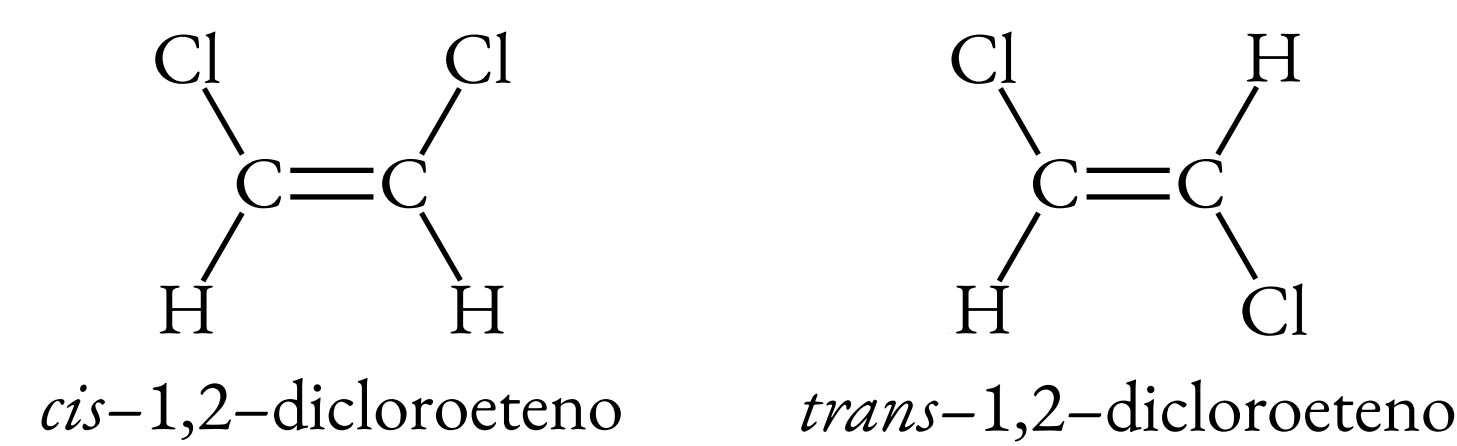
### Estereoisomería

La estructura de las sustancias es la misma pero se **diferencian** en su **orientación espacial**.

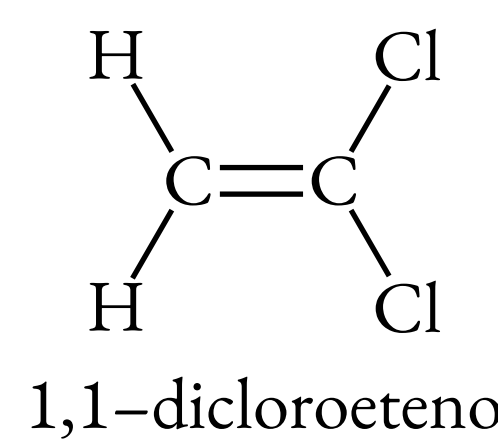
#### Isomería geométrica (*cis-trans*)

La isomería *cis-trans* se presenta en algunos alquenos, debido a la incapacidad de rotación del doble enlace. Para que un doble enlace presente isomería *cis-trans*, no puede haber sobre cualquiera de los dos carbonos del doble enlace dos sustituyentes iguales. Dos compuestos con este tipo de isomería geométrica son **DIASSTEREISÓMEROS**, siendo sus propiedades físicas diferentes.

Los isómeros *cis* tienen ambos sustituyentes del doble enlace hacia un lado, los *trans* hacia lados opuestos:



El 1,1-dicloroeteno no puede presentar isomería *cis-trans*:



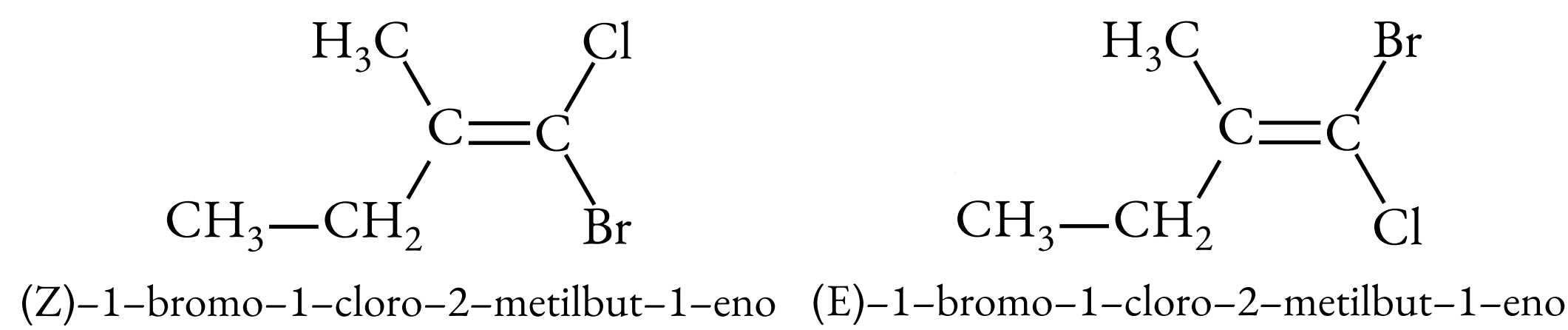
Este tipo de isomería se da también en compuestos con un plano de simetría, debido a la imposibilidad de rotación:



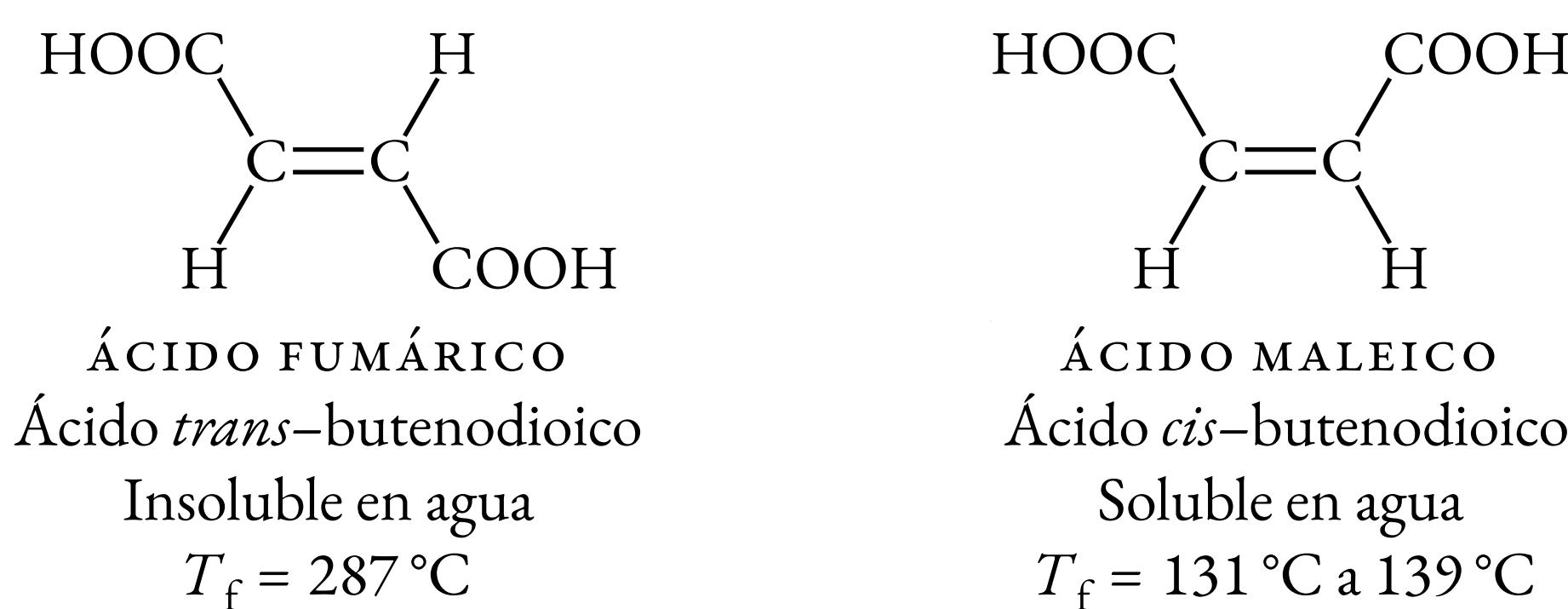
**Notación E-Z** Cuando existen varios sustituyentes distintos, la nomenclatura *cis-trans* puede resultar ambigua. En estos casos se adopta la nomenclatura E-Z. En alemán:

- E de *entgegen* (separados).
- Z de *zusammen* (juntos).

En cada carbono del doble enlace, el sustituyente de mayor número atómico tiene mayor jerarquía. En caso de empate, se sigue el mismo criterio con los átomos unidos a ellos, hasta desempatar. El isómero Z será el que tenga los dos sustituyentes de mayor jerarquía del mismo lado del doble enlace y el isómero E será el que los tenga a distinto lado:



Un ejemplo de lo diferentes que pueden llegar a ser dos isómeros *cis-trans* lo tenemos con los ácidos fumárico y maleico:

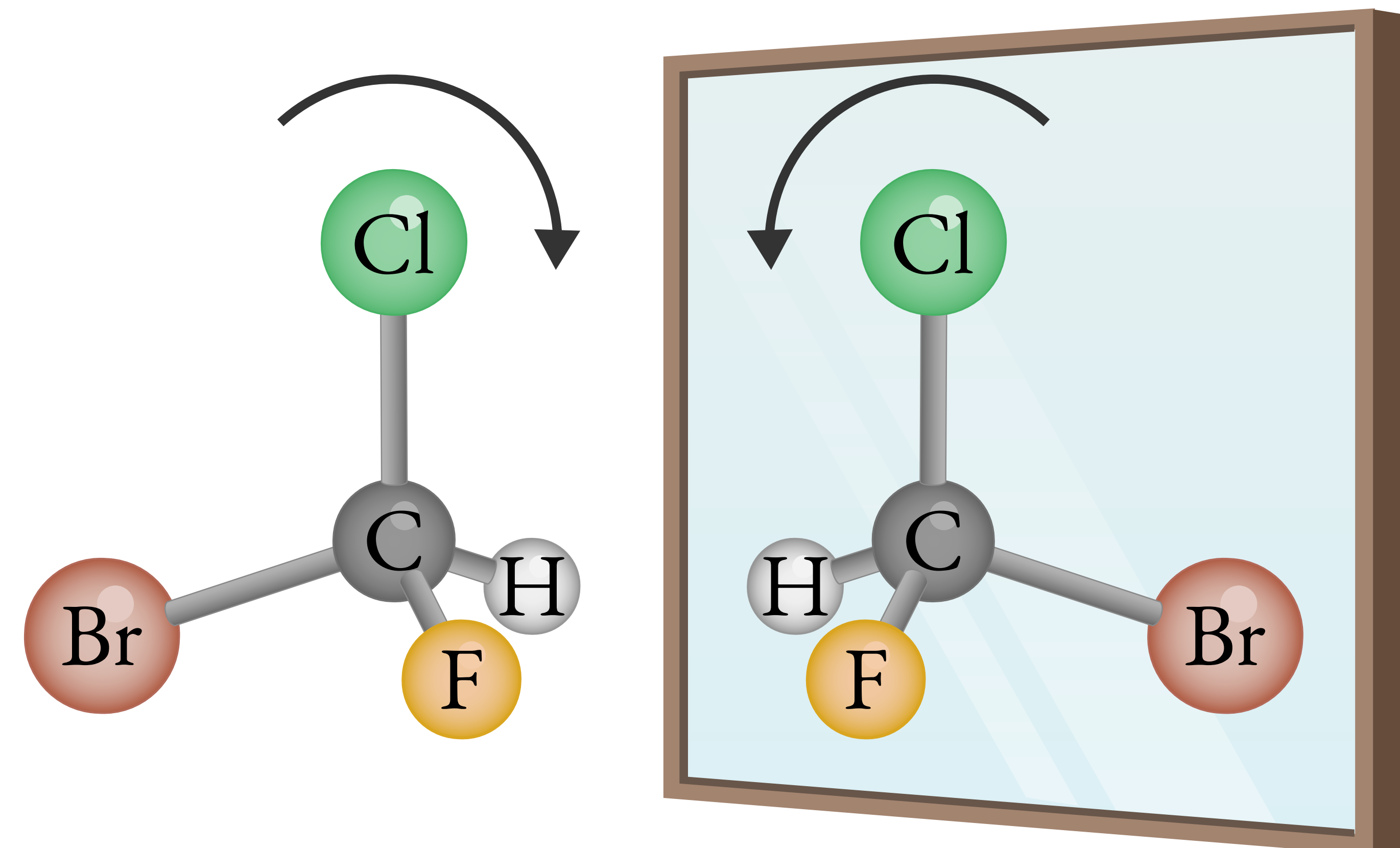


Siendo el primero fundamental en varias rutas del metabolismo celular, destacando su participación en el ciclo de Krebs; y el segundo tóxico. Sus propiedades físicas son muy diferentes.

### Estereoisomería (cont.)

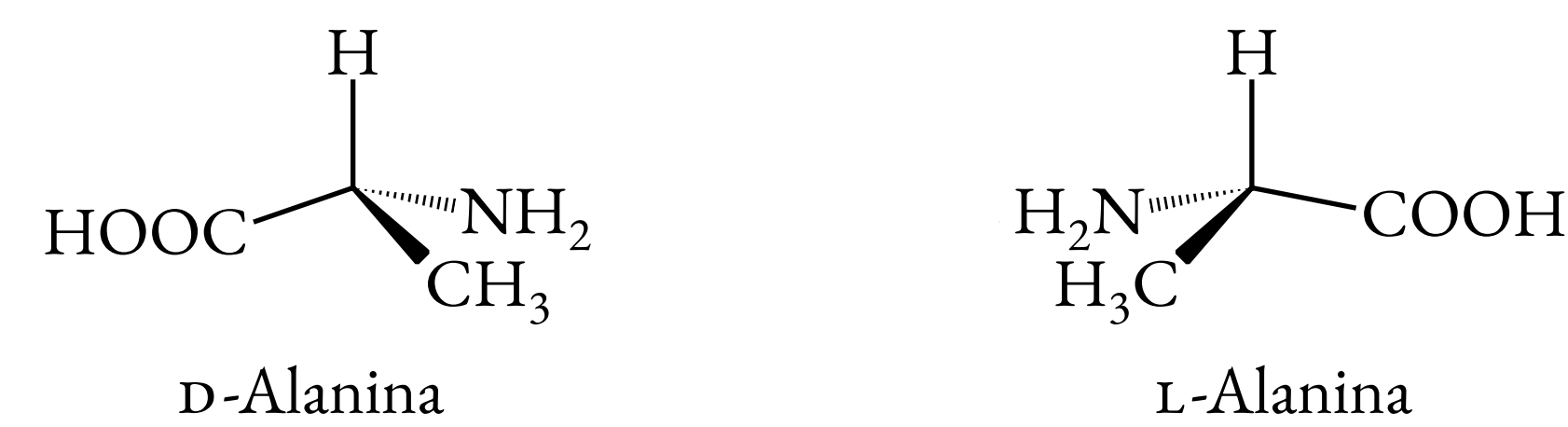
#### Isomería óptica

La isomería óptica se presenta cuando un compuesto no es superponible con su imagen especular, en cuyo caso se dice que son **ENANTIÓMEROS**. Para que esto ocurra, la molécula tiene que poseer al menos un carbono con **HIBRIDACIÓN  $sp^3$**  y **QUIRAL**. Un carbono quiral es un carbono que tiene 4 sustituyentes distintos:

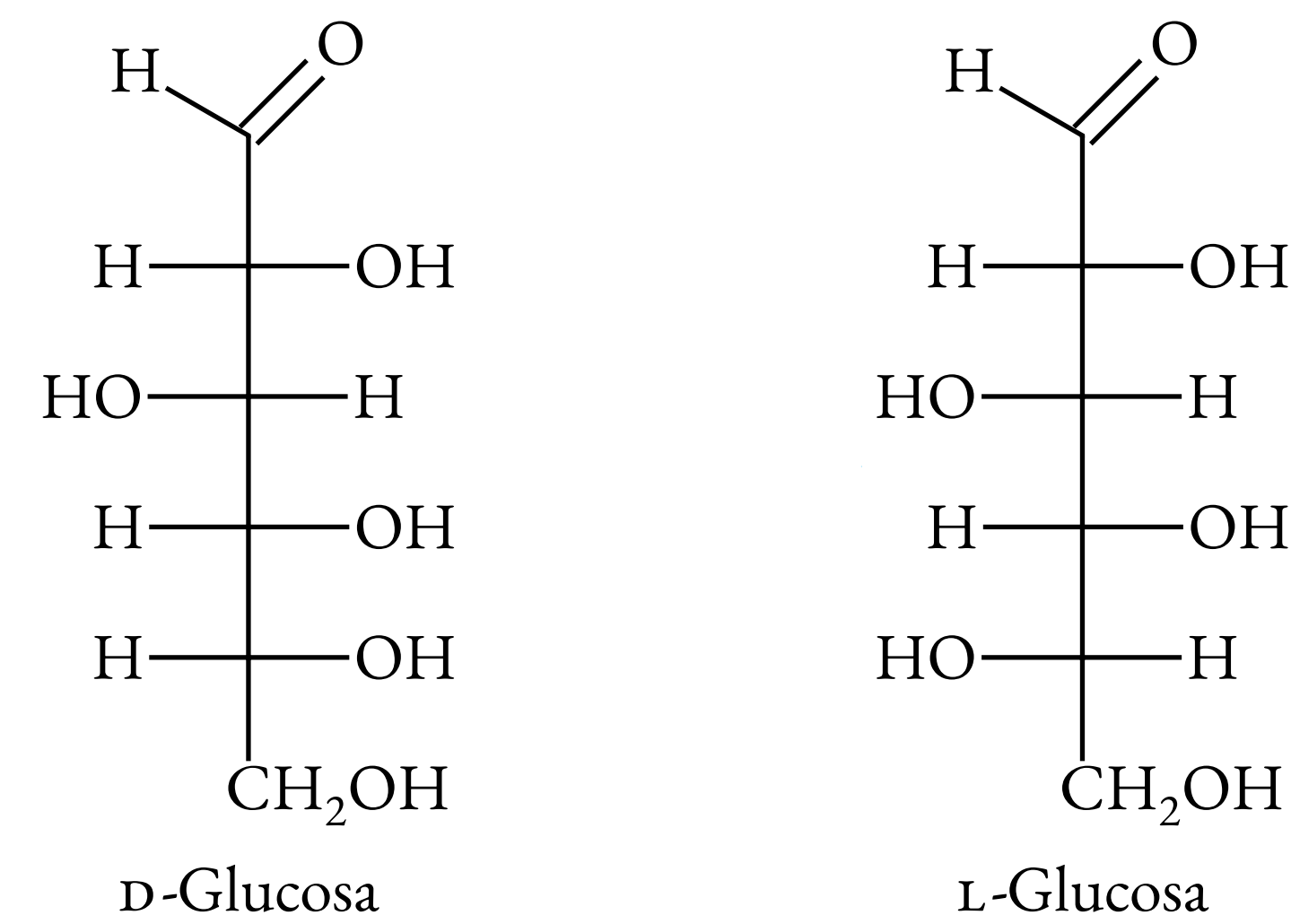


El átomo de carbono negro es un centro quiral porque tiene cuatro sustituyentes diferentes, un átomo de cloro (Cl), un átomo de hidrógeno (H), un átomo de flúor (F) y un átomo de bromo (Br). Las dos estructuras son imágenes especulares la una de la otra que no pueden superponerse. Adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/chirality/>.

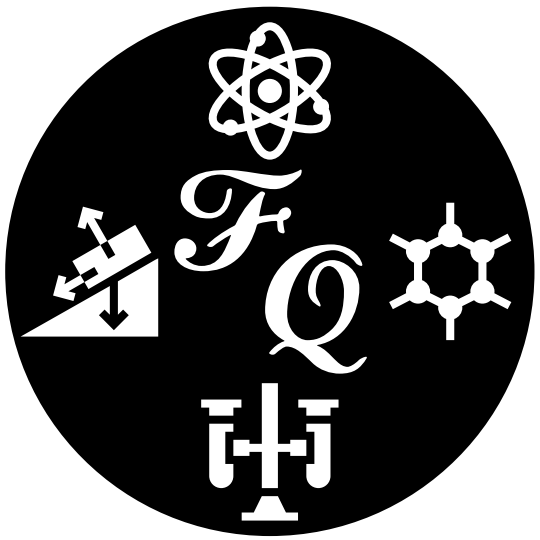
Este es el tipo de estereoisomería que presentan moléculas esenciales para la vida, como los aminoácidos y los monosacáridos. Los enantiómeros tienen propiedades físicas idénticas, diferenciándose únicamente en su comportamiento frente a la luz polarizada, pues la desvían de manera distinta. Si el plano de la luz polarizada se desvía a la derecha son sustancias *dextrógiras* y si se desvía a la izquierda, *levógiras*:



**Proyecciones de Fischer** Con el fin de facilitar la representación en el plano, se utilizan las **PROYECCIONES DE FISCHER**, ideadas por el químico alemán Hermann Emil Fischer en 1891, para representar la disposición espacial de moléculas en las que uno o más átomos de carbono son quirales:







# QUÍMICA ORGÁNICA 2.º BACH

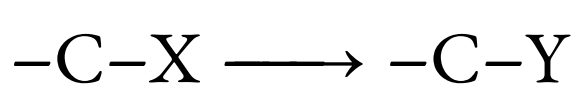
## Reactividad

Alba López Valenzuela y Rodrigo Alcaraz de la Osa



### Reacciones de sustitución

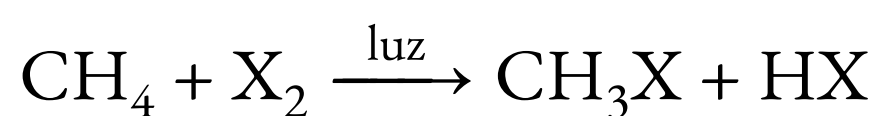
En este tipo de reacciones un átomo o grupo de átomos de una molécula es sustituido por otro átomo o grupo de átomos de otra molécula:



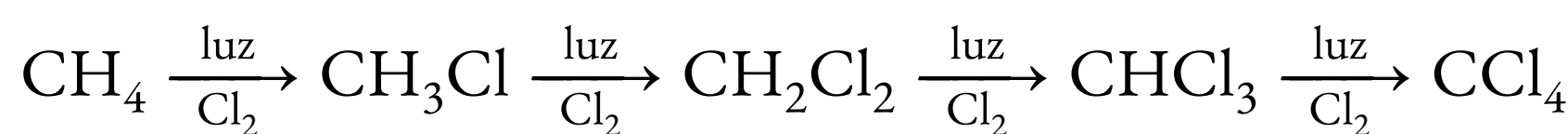
#### Halogenación de alcanos

Los alcanos experimentan reacciones de sustitución RADICALARIAS. Así, se puede conseguir la sustitución de un enlace  $-C-H$  por un enlace  $-C-X$  por medio de una radiación luminosa.

Se llama SUSTITUCIÓN FOTOQUÍMICA y es una reacción en la que la luz rompe la molécula de halógeno  $X_2$  ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  o  $I_2$ ) dando una reacción en cadena con fórmula general:

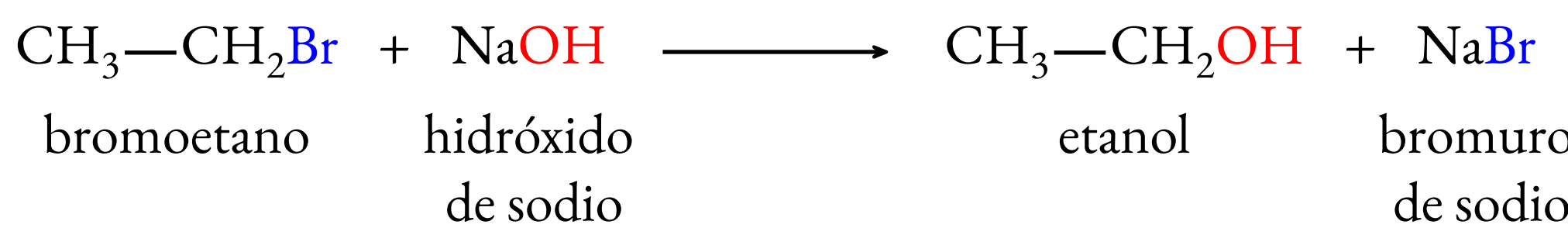


La reacción puede continuar precisando en cada etapa luz o calor. En cada etapa se forma  $HX$  como producto. La siguiente reacción está particularizada para ( $X = Cl$ ). En cada etapa, además del producto de sustitución, se forma  $HCl$ :



#### Transformación de un derivado halogenado en un alcohol

La HIDRÓLISIS de un haloalcano se lleva a cabo con  $NaOH$  que da la sustitución del halógeno por el grupo  $-OH$ , dando el alcohol:



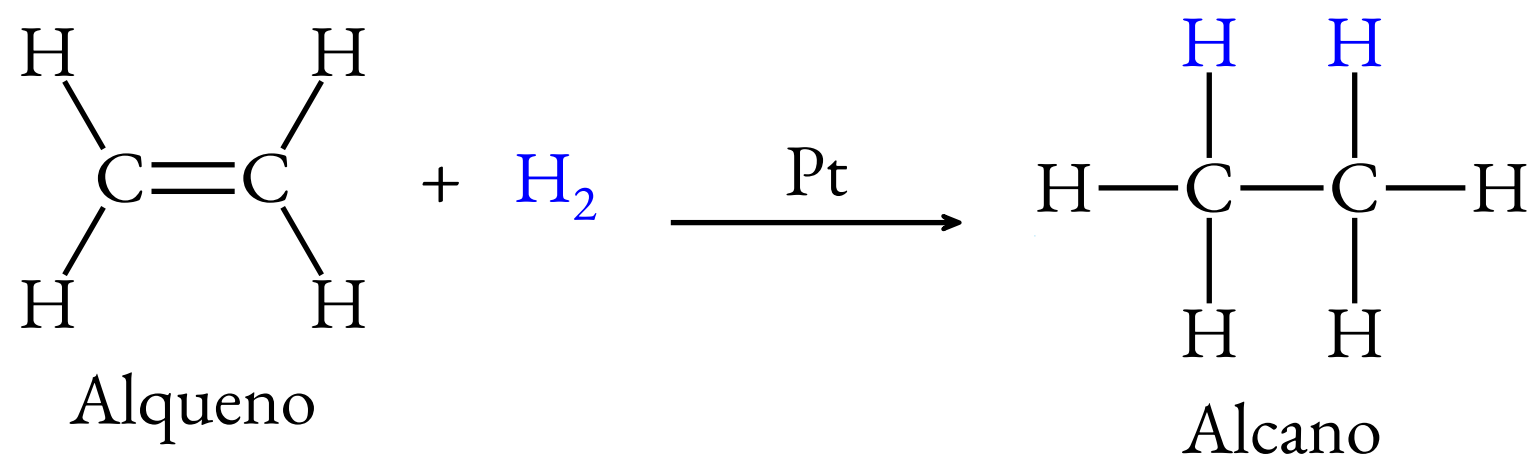
### Reacciones de adición

Una molécula incorpora a su estructura otra molécula. Ocurren con sustratos con dobles o triples enlaces originando un producto con un mayor grado de saturación.

La adición en alquenos asimétricos ocurre según la **REGLA DE MARKOVNIKOV**, que establece que la adición de un reactivo de tipo  $HX$  ( $H_2O$ ,  $HCl$ , ...) a un doble enlace da lugar a un producto mayoritario en el que el hidrógeno se une al carbono menos sustituido (con más  $H$ ). El otro producto posible también se forma, pero en menor proporción.

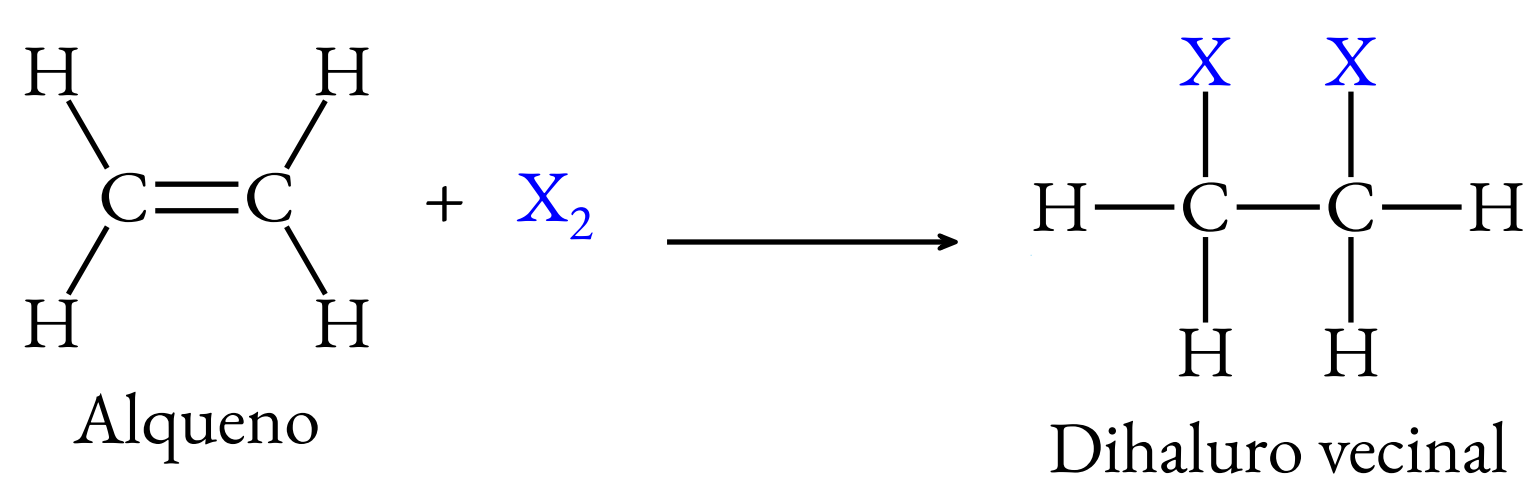
#### Hidrogenación catalítica de alquenos

Se realiza con hidrógeno molecular en presencia de un catalizador, normalmente platino. Es un proceso exotérmico. La reacción transcurre de manera que cada átomo de hidrógeno de la molécula  $H_2$  se añade a uno de los dos carbonos que forman el enlace múltiple en el reactivo, saturando la molécula:



#### Halogenación de alquenos

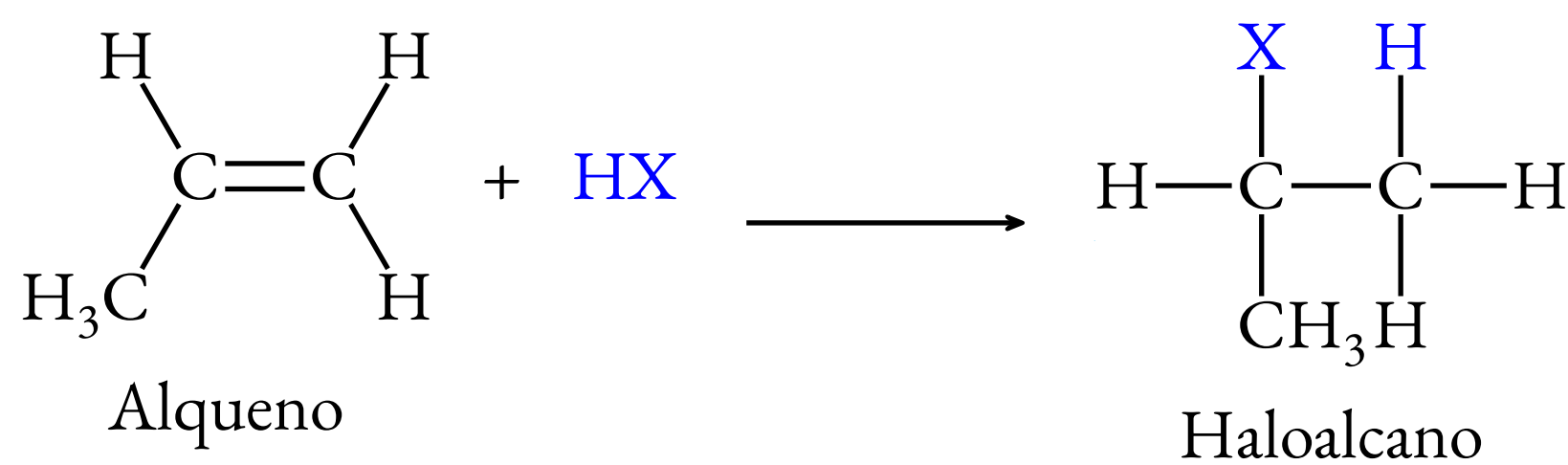
De manera análoga a la hidrogenación, el halógeno  $X_2$  añade un átomo de halógeno a cada carbono que forma el enlace múltiple formando un dihalógeno vecinal:



### Reacciones de adición (cont.)

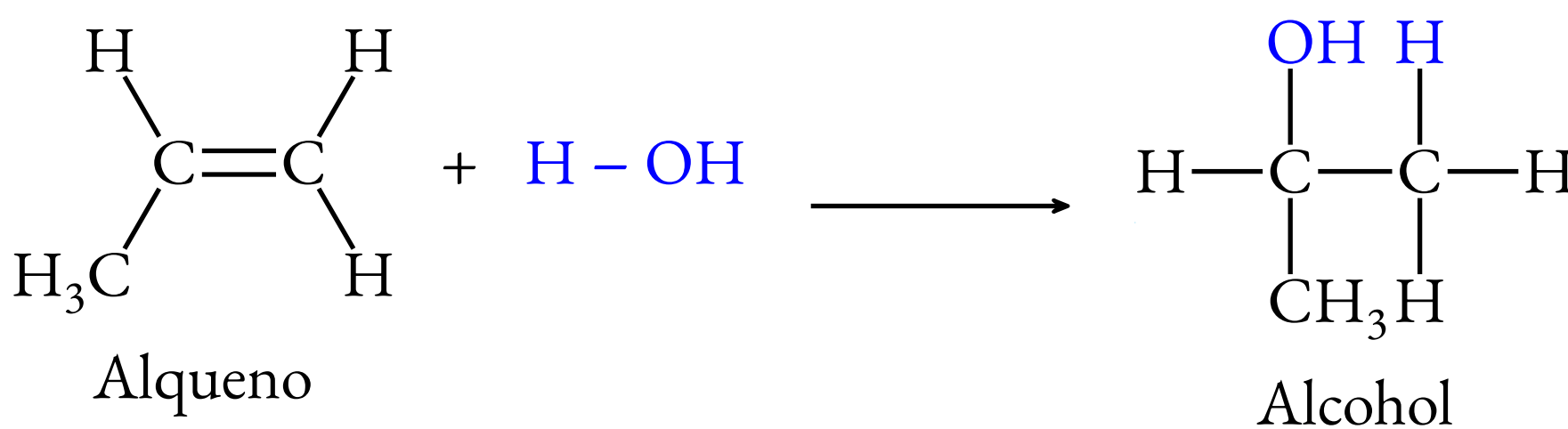
#### Hidrohalogenación de alquenos

El haluro de hidrógeno  $HX$  se añade al enlace múltiple siguiendo la REGLA DE MARKOVNIKOV:



#### Hidratación de alquenos

El agua  $H_2O$  también se añade al enlace múltiple siguiendo la REGLA DE MARKOVNIKOV:

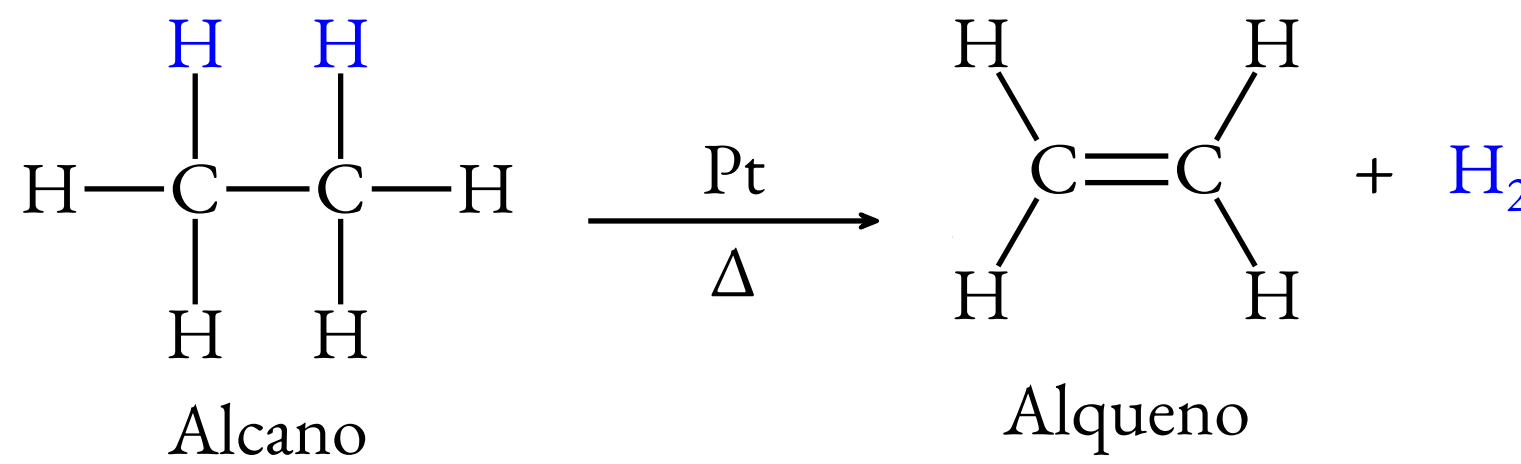


### Reacciones de eliminación

Una molécula pierde átomos en posiciones adyacentes y origina una molécula con un enlace doble o triple. Las reacciones de eliminación son las reacciones inversas a las de adición a un doble enlace. En las reacciones de eliminación se pierden átomos de dos carbonos vecinales produciéndose mayoritariamente el **doble enlace más sustituido**, según lo que se conoce como **REGLA DE ZÁITSEV**.

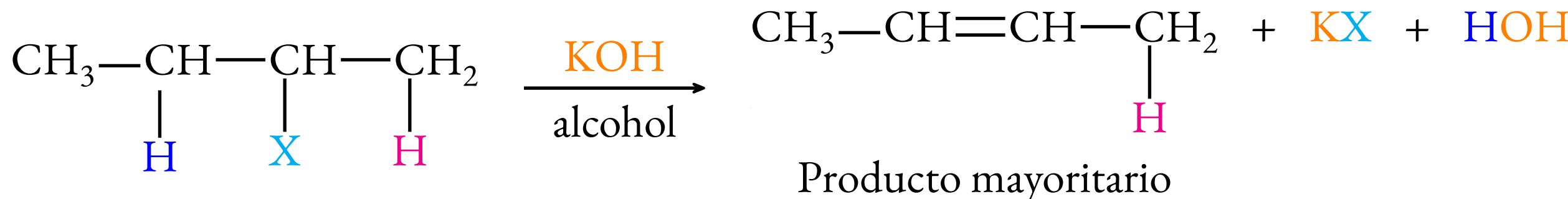
#### Deshidrogenación

Es la reacción inversa a la hidrogenación, y se da con un catalizador y calor, dando el alqueno:



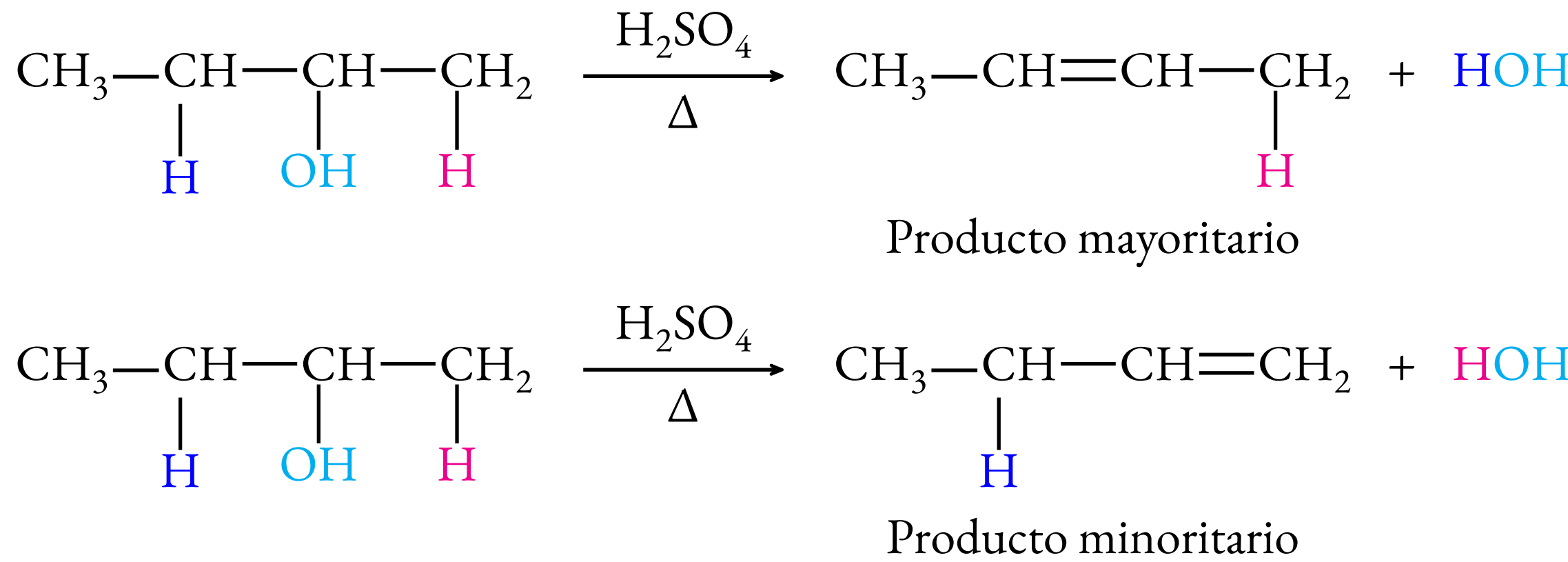
#### Deshidrohalogenación de haluros de alquilo

Es la reacción inversa a la hidrohalogenación, se produce en presencia de  $KOH$  y alcohol en la que se elimina  $KX$  y  $H_2O$ , originando un doble enlace. La deshidrohalogenación produce mayoritariamente el producto con el doble enlace más sustituido según la REGLA DE ZÁITSEV:



#### Deshidratación de alcoholes

Es la reacción inversa a la hidratación de alcoholes. Se produce en medio ácido, generalmente  $H_2SO_4$ , y calor. La deshidratación (pérdida de una molécula de agua) produce, mayoritariamente, el doble enlace más sustituido siguiendo la REGLA DE ZÁITSEV:



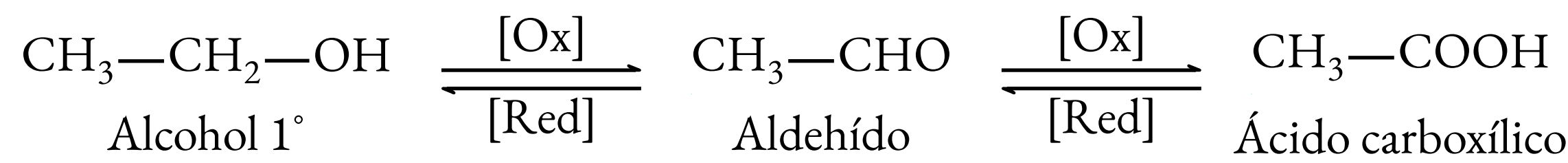
### Reacciones de oxidación-reducción (rédox)

En las **reacciones de oxidación**, el carbono que tiene unido un hidroxilo ( $-OH$ ) se oxida. Esta oxidación tiene lugar por pérdida de un hidrógeno unido al  $C$  y del hidrógeno del grupo  $-OH$ , formándose un doble enlace  $C=O$  conocido como grupo carbonilo. Como sustancia oxidante  $[Ox]$  puede usarse dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$  o permanganato de potasio  $KMnO_4$  en medio ácido.

La reacción inversa a la oxidación es la **reducción**. Como sustancia reductora  $[Red]$  suele usarse tetrahidruro de aluminio-litio,  $LiAlH_4$ .

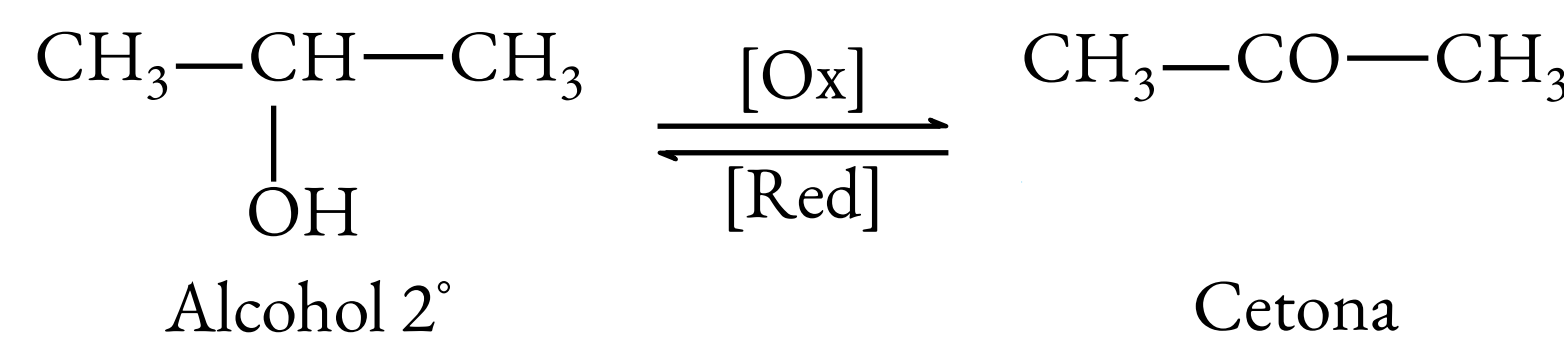
#### Alcoholes primarios

Como en los ALCOHOLES PRIMARIOS el grupo  $-OH$  está unido a un carbono terminal, al oxidarse produce un carbonilo terminal dando lugar a un ALDEHÍDO,  $-CHO$ . Si la oxidación continúa el aldehído se oxida a ÁCIDO CARBOXÍLICO:



#### Alcoholes secundarios

En el caso de los ALCOHOLES SECUNDARIOS, la oxidación del carbono produce un carbonilo no terminal, conocido como grupo CETONA. La cetona no puede seguir oxidándose:

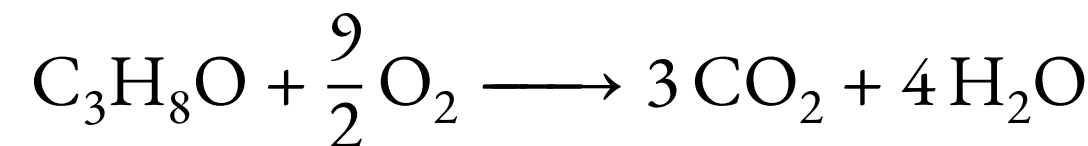


#### Alcoholes terciarios

La oxidación tiene que darse lugar por pérdida de un hidrógeno unido al carbono que va a oxidarse, por lo que éste debe tener disponible al menos uno. Por este motivo, los ALCOHOLES TERCIARIOS no dan reacciones de oxidación.

#### Reacciones de combustión

La reacción de combustión de un compuesto orgánico en atmósfera rica en oxígeno da lugar a los óxidos de sus elementos. Si el compuesto es un hidrocarburo, oxigenado o no, los productos de la reacción son dióxido de carbono y agua, que son los óxidos del carbono y del hidrógeno:

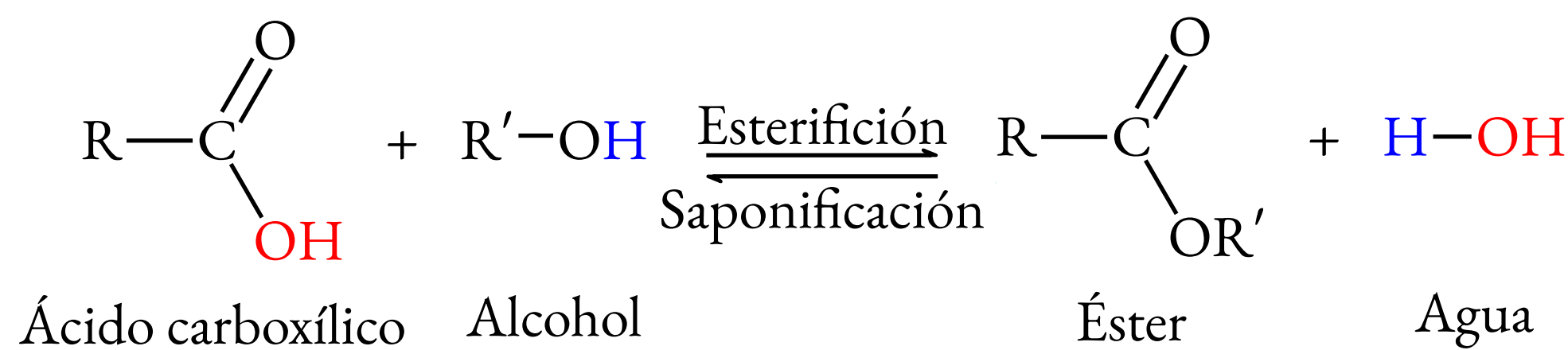


Las reacciones de combustión son reacciones exotérmicas. Si el compuesto tiene otros elementos, como  $N$  o  $S$ , también habituales en química orgánica, se obtienen los óxidos de éstos.

### Reacciones de condensación e hidrólisis

#### Reacción de esterificación y saponificación

La ESTERIFICACIÓN es la reacción de CONDENSACIÓN entre un ácido carboxílico y un alcohol, por pérdida de agua, produciéndose un éster:



La SAPONIFICACIÓN es la reacción inversa a la esterificación. La hidrólisis del éster da el ácido carboxílico y el alcohol. Se entiende por saponificación la reacción que produce la formación de jabones. La principal causa es la disociación de las grasas en un medio alcalino, separándose glicerina y ácidos grasos. Estos últimos se asocian inmediatamente con los álcalis constituyendo las sales sódicas de los ácidos grasos: el jabón.