

Química orgánica

Sexta edición

Francis A. Carey

University of Virginia

Traducción:

Jorge Alberto Velázquez Arellano

Traductor profesional

Virgilio González y Pozo

Ingeniero Químico

Universidad Nacional Autónoma de México

Revisión técnica:

Rosa Zugazagoitia Herranz

Profesora de Química Orgánica

Universidad Autónoma Metropolitana

2.5 INTRODUCCIÓN A LOS ALCANOS: METANO, ETANO Y PROPANO

Los alcanos tienen la fórmula molecular general C_nH_{2n+2} . El más sencillo, **metano** (CH_4), también es el más abundante. Está presente en grandes cantidades en la atmósfera, en el suelo y en los océanos. Se ha encontrado metano en Júpiter, Saturno, Urano, Neptuno y Plutón e, incluso, en el cometa Halley. Alrededor de 2 a 8% de la atmósfera de Titán, la luna más grande de Saturno, es metano. Cuando llueve en Titán, llueve metano.

El **etano** (C_2H_6 ; CH_3CH_3) y el **propano** (C_3H_8 ; $CH_3CH_2CH_3$) son el segundo y el tercero, respectivamente, después del metano, por muchas razones. El etano es el alcano que sigue del metano en simplicidad estructural, seguido por el propano. El etano ($\approx 10\%$) es el segundo y el propano ($\approx 5\%$) el tercer componente más abundante del gas natural, el cual es 75% metano. El gas natural es incoloro y casi inodoro, como el metano, el etano y el propano. El olor característico del gas natural que se usa para calentar los hogares y cocinar proviene de cantidades insignificantes de compuestos de olor desagradable que contienen azufre, que se agregan de manera deliberada para advertir de fugas potencialmente peligrosas.

El metano es el alcano que tiene el punto de ebullición más bajo, seguido por el etano y luego por el propano.

Los puntos de ebullición citados este texto son a 1 atm (760 mmHg), a menos que se indique otra manera.

	CH_4	CH_3CH_3	$CH_3CH_2CH_3$
	Metano	Etano	Propano
Punto de ebullición:	$-160^\circ C$	$-89^\circ C$	$-42^\circ C$

Esto por lo general se cumplirá conforme se proceda a ver otros alcanos; conforme aumenta el número de átomos de carbono, también aumenta el punto de ebullición. Todos los alcanos con cuatro carbonos o menos son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Con el punto de ebullición más alto de los tres, el propano es el más fácil de licuar. Son muy comunes los "tanques de propano". Son recipientes de acero en los que una mezcla de hidrocarburos rica en propano llamada *gas licuado de petróleo* (GLP) se mantiene en estado líquido bajo condiciones de presión elevada y se usa como combustible limpio y conveniente.

Las características estructurales del metano, etano y propano se resumen en la figura 2.7. Todos los átomos de carbono tienen cuatro enlaces, todos los enlaces son sencillos y los ángulos de enlace son cercanos al tetraédrico. En la siguiente sección se

verá cómo adaptar el modelo del enlace de valencia para las estructuras observadas.

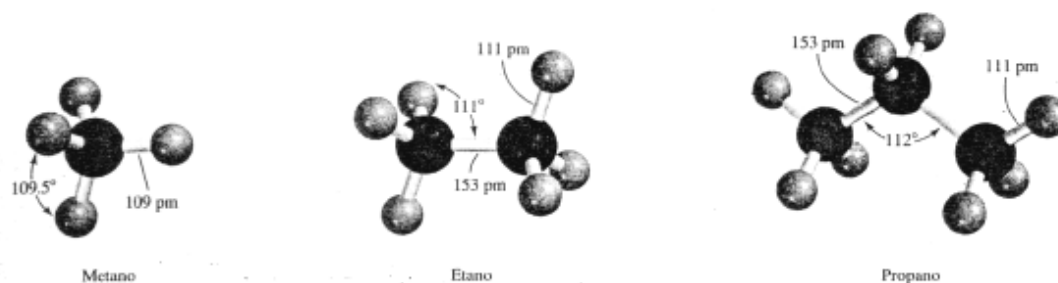


FIGURA 2.7 Estructuras del metano, etano y propano que muestran las distancias y los ángulos de enlace.

2.6 HIBRIDACIÓN sp^3 Y ENLACES EN EL METANO

Antes de describir los enlaces en el metano, es importante destacar que las teorías del enlace intentan describir una molécula con base en los átomos que la forman; las teorías del enlace no intentan explicar *cómo* se forman los enlaces. El metano del mundo *170* proviene de la reacción de átomos de carbono con átomos de hidrógeno; proviene de procesos biológicos. El ensayo *El metano y la biosfera* abunda sobre los orígenes del metano y otros compuestos orgánicos.

Se *comenzará* con la estructura tridimensional, determinada en forma experimental, de una molécula, proponiéndose luego modelos de enlace consistentes con la estructura. No se afirma que la estructura observada es resultado del modelo de enlace. De hecho, puede haber dos o más modelos igualmente satisfactorios. Las estructuras son hechos; los modelos de enlace son teorías que se usan para tratar de entender los hechos.

Un enigma difícil en los inicios de la teoría del enlace de valencia se refería al hecho de que el metano es CH_4 y que los cuatro enlaces con el carbono están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. La teoría del enlace de valencia se basa en el traslape en fase de orbitales medio llenos de los átomos unidos, pero con una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ el carbono sólo tiene dos orbitales medio llenos (figura 2.9a). ¿Cómo, entonces, puede tener cuatro enlaces?

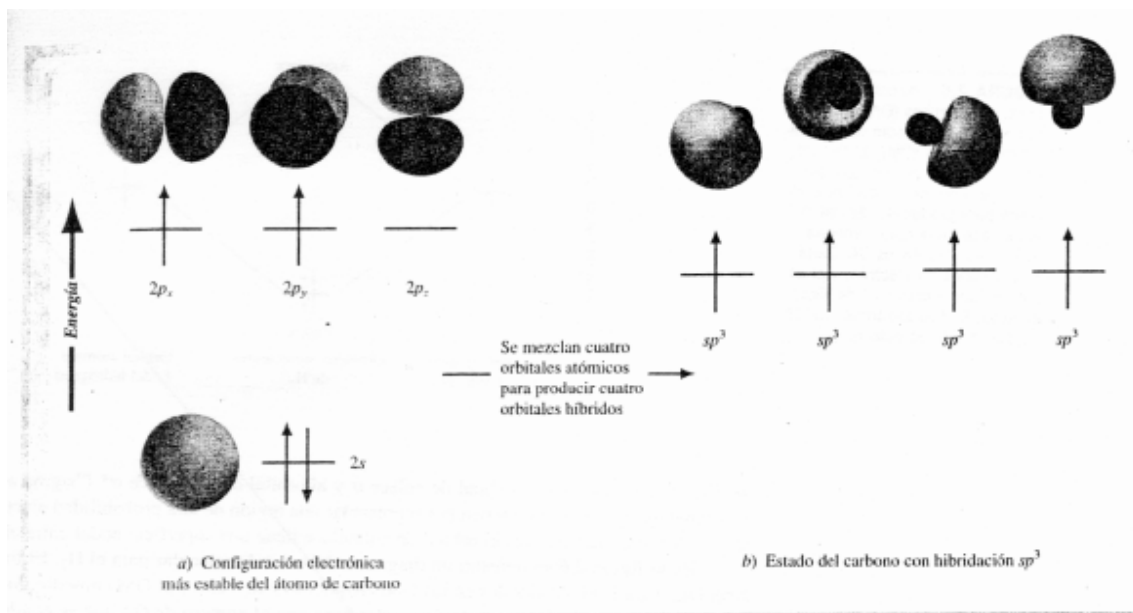


FIGURA 2.9 Hibridación sp^3 . a) Configuración electrónica del carbono en su estado más estable. b) La mezcla del orbital s con los tres orbitales p genera cuatro orbitales híbridos sp^3 . Los cuatro orbitales híbridos sp^3 tienen la misma energía; por consiguiente, los cuatro electrones de valencia están distribuidos de manera uniforme entre ellos. Los ejes de los cuatro orbitales sp^3 están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

En la década de 1930, Linus Pauling propuso una solución ingeniosa a este enigma. Sugirió que la configuración electrónica de un carbono enlazado a otros átomos no necesitaba ser igual a la de un átomo de carbono libre. Al mezclar ("hibridar") los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, y $2p_z$, se obtienen cuatro orbitales nuevos (figura 2.9b). Estos cuatro orbitales nuevos se llaman **orbitales híbridos sp^3** porque provienen de un orbital s y tres orbitales p . Cada orbital híbrido sp^3 tiene 25% de carácter s y 75% de carácter p . Entre sus características más importantes están las siguientes:

1. *Los cuatro orbitales sp^3 tienen la misma energía.* Por consiguiente, de acuerdo con la regla de Hund (sección 1.1) los cuatro electrones de valencia del carbono están distribuidos por igual entre ellos, haciendo que estén disponibles para el enlace cuatro orbitales medio llenos.
2. *Los ejes de los orbitales sp^3 apuntan hacia los vértices de un tetraedro.* Por consiguiente, la hibridación sp^3 del carbono es consistente con la estructura tetraédrica del metano. Cada enlace C—H es un enlace σ en el que un orbital $1s$ medio lleno del hidrógeno se traslapa con un orbital sp^3 medio lleno del carbono a lo largo de un eje trazado entre ellos.
3. *Los enlaces σ que implican orbitales híbridos sp^3 del carbono son más fuertes que los que implican orbitales $2s$ o $2p$ sin hibridar.* Cada orbital híbrido sp^3 tiene dos lóbulos de tamaño desigual, haciendo mayor la densidad electrónica en un lado

del núcleo que en el otro. En un enlace σ C-H, es el lóbulo mayor de un orbital sp^3 del carbono el que se traslapa con un orbital $1s$ de un hidrógeno. Esto concentra la densidad electrónica en la región entre los dos átomos.

Como se ilustra en la figura 2.10, el modelo de hibridación orbital explica que el carbono tenga cuatro enlaces en lugar de dos, que los enlaces sean más fuertes de lo que serían en ausencia de la hibridación y que el arreglo tenga forma tetraédrica alrededor del carbono.

PROBLEMA 2.1

Describe los enlaces en el amoníaco, suponiendo hibridación sp^3 para el nitrógeno. ¿En qué clase de orbital está el par no compartido? ¿Qué orbitales se traslapan en los enlaces N—H?

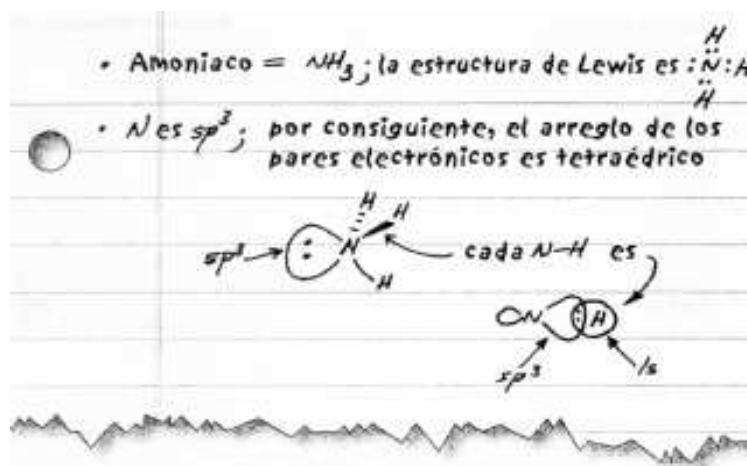
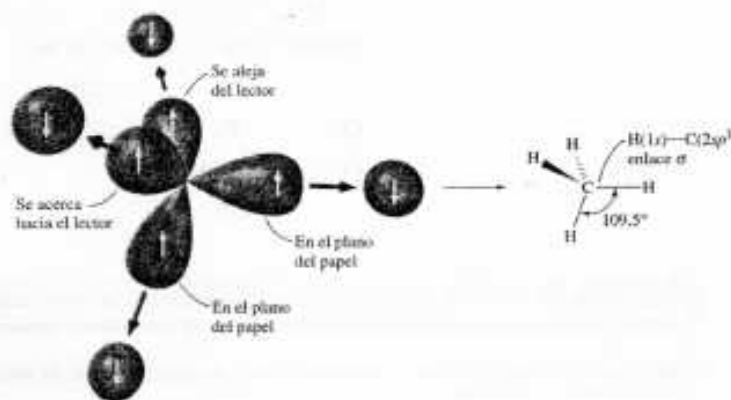
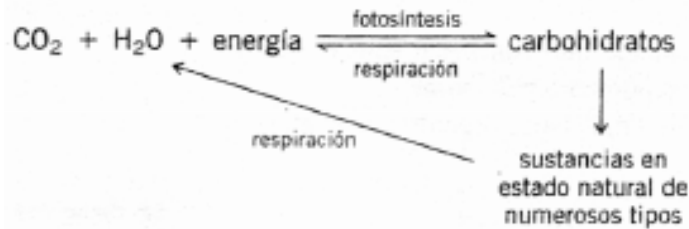


FIGURA 2.10 Cada orbital sp^3 medio lleno se traslapa con un orbital $1s$ medio lleno del hidrógeno a lo largo de un eje trazado entre ellos, dando un arreglo tetraédrico de cuatro enlaces σ . Sólo se muestra el lóbulo mayor de cada orbital sp^3 . Cada orbital contiene un lóbulo posterior más pequeño, el cual se ha omitido para mayor claridad.



EL METANO Y LA BIOSFERA

Una de las tareas de los científicos ambientales es estudiar los elementos importantes en la biosfera: ¿en qué forma se encuentran normalmente estos elementos, en qué se transforman y cómo regresan a su estado natural? Estudios cuidadosos han conducido a panoramas claros, aunque complicados, del "ciclo del nitrógeno", el "ciclo del azufre" y el "ciclo del fósforo", por ejemplo. El "ciclo del carbono" comienza y termina con el dióxido de carbono atmosférico. Puede representarse en forma abreviada como:



El metano es, literalmente, uno de los millones de compuestos en el ciclo del carbono, pero uno de los más abundantes. Se forma cuando los compuestos que contienen carbono se descomponen en ausencia de aire (condiciones *anaeróbicas*). Los organismos que provocan esto se llaman *methanoarchaea*. Las células pueden dividirse en tres tipos: *archaea*, *bacteria* y *eukarya*. Los *methanoarchaea* son una especie del dominio *archaea* y pueden clasificarse entre los seres vivos más antiguos en la Tierra. Pueden convertir diversos compuestos que contienen carbono, incluyendo dióxido de carbono y ácido acético, en metano.

Casi en cualquier lugar donde el agua esté en contacto con materia orgánica en ausencia de aire es adecuado para que prosperen los *methanoarchaea*: en el fondo de estanques, cenagales y arrozales, por ejemplo. El *gas del pantano* es en su mayoría metano. Los *methanoarchaea* viven dentro de las termitas y animales que se alimentan de pasto. Una fuente cita 20 L/día como la producción de metano de una vaca grande.

La escala en la que los *methanoarchaea* producen metano, estimada en 10^{11} a 10^{12} lb/año, es enorme. Alrededor de 10% de esta cantidad se abre camino hasta la atmósfera, pero gran parte del resto simplemente termina completando el ciclo del carbono. Sale del ambiente anaeróbico en el que se formó y entra al mundo aeróbico donde, al final, es convertido en dióxido de carbono por una variedad de procesos.

Cuando se consideran las fuentes de metano se tiene que agregar el metano "antiguo" (metano que se formó hace millones de años pero quedó atrapado bajo la superficie de la Tierra), al metano "nuevo" que se acaba de describir. El *grisú*, un riesgo de explosión para los mineros, se encuentra en las minas de carbón y en su mayor parte es metano. Los depósitos de petróleo, formados por descomposición microbiana de material vegetal bajo condiciones anaeróbicas, siempre van acompañados por bolsas de gas natural, el cual en su mayor parte es metano.

Sucede algo interesante cuando el metano atrapado escapa de sitios bajo el lecho del océano. Si la presión es lo bastante alta (50 atm) y el agua lo bastante fría (4°C), el

metano simplemente no burbujea hasta la superficie. Moléculas individuales de metano quedan atrapadas dentro de grupos de 6 a 18 moléculas de agua formando caltratos de metano o hidratos de metano (figura 2.8). Agregados de estos caltratos permanecen en el fondo del océano en lo que parece una protuberancia de hielo sucio. Hielo que quema. Lejos de ser meras curiosidades, los caltratos de metano son fuentes potenciales de energía en una escala mayor que la de todas las reservas de petróleo conocidas combinadas. Sin embargo, en el presente, no es práctico desde el punto de vista económico extraer el metano.*



FIGURA 2.8 Burbujas de gas escapan de un montículo de hidrato de metano en el lecho del Golfo de México.

No obstante, no toda la atención que reciben los caltratos de metano es como una fuente potencial de energía. Los científicos ambientales están estudiando la posibilidad de que la disociación del caltrato de metano haya sido responsable de un calentamiento global que ocurrió hace 55 millones de años, duró 40 000 años y elevó la temperatura de la Tierra unos 5°C. Se especula que un calentamiento modesto de los océanos fomentó la disociación de los caltratos, liberando metano, un gas invernadero potente, hacia la atmósfera. El efecto invernadero resultante elevó la temperatura de la Tierra, causando que se liberara más metano de los océanos a la atmósfera, lo que, a su vez, aumentó el calentamiento por el efecto invernadero. Con el tiempo se alcanzó un nuevo estado de equilibrio más caliente.

Acudiendo al océano en sí, los biólogos sospechan que el metano en los caltratos es un nutriente clave para las bacterias y otros habitantes de los ecosistemas en las profundidades del mar, incluyendo aquellos que se encuentran bajo el lecho oceánico.

*Para saber más sobre los hidratos de gas en general, y el hidrato de metano en particular, vea "Gas Hydrates, From Laboratory Curiosity to Potential Global Powerhouse", en el ejemplar de julio de 2001 del Journal of Chemical Education.

2.7 ENLACES EN EL ETANO

El modelo de hibridación orbital para el enlace covalente se extiende con facilidad a los enlaces carbono-carbono. Como ilustra la figura 2.11, el etano se describe en términos de un enlace σ carbono-carbono que une dos grupos CH_3 (**metilo**). Cada grupo metilo consta de un carbono con hibridación sp^3 unido a tres hidrógenos por enlaces σ sp^3-1s . El traslape del orbital medio lleno restante de un carbono con el de otro genera un enlace σ entre ellos. Aquí hay una tercera clase de enlace σ , uno que tiene como base el traslape de dos orbitales híbridos sp^3 . *En general, puede esperarse que el carbono tendrá hibridación sp^3 cuando está enlazado en forma directa a cuatro átomos.*

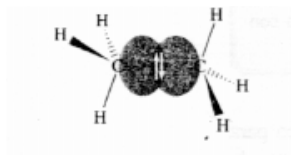


FIGURA 2.11 El enlace σ C—C en el etano, representado por el traslape de un orbital híbrido sp^3 medio lleno de un carbono con un orbital híbrido sp^3 medio lleno del otro.

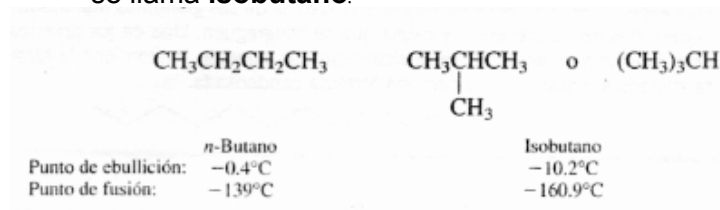
PROBLEMA 2.2

Describe el enlace en el propano de acuerdo con el modelo de hibridación orbital.

Más adelante en este capítulo se regresará al modelo de hibridación orbital para estudiar el enlace en otros hidrocarburos alifáticos, alquenos y alquinos. En este punto, sin embargo, se pondrá atención en los alcanos para examinarlos como una clase con más detalle.

2.8 ALCANOS ISOMÉRICOS: LOS BUTANOS

El metano es el único alcano de fórmula molecular CH_4 , el etano es el único C_2H_6 , y el propano el único C_3H_8 . Sin embargo, comenzando con C_4H_{10} , son posibles los isómeros constitucionales (sección 1.6); dos alcanos tienen esta fórmula molecular particular. En uno, llamado **n-butano**, cuatro carbonos se unen en una cadena continua. La n en n-butano indica "normal" y significa que la cadena de carbonos no está ramificada. El segundo isómero tiene una cadena de carbonos ramificada y se llama **isobutano**.



Como se acaba de señalar (sección 2.7), el CH_3 se llama grupo metilo. Además de tener grupos metilo en ambos extremos, el n-

butano contiene dos CH_2 , o grupos **metileno**. El isobutano contiene tres grupos metilo enlazados a una unidad CH. La unidad CH se llama grupo **metino**.

El n-butano y el isobutano tienen la misma fórmula molecular pero difieren en conectividad. Son isómeros constitucionales entre sí (vea la sección 1.6) y tienen propiedades diferentes. Ambos son gases a temperatura ambiente, pero el n-butano hierve a casi 10°C más que el isobutano y tiene un punto de fusión casi 20°C mayor.

Los encendedores de "butano" contienen alrededor de 5% de n-butano y 95% de isobutano en un recipiente sellado. La presión producida por los dos compuestos (alrededor de 3 atm) es suficiente para mantenerlos en estado líquido hasta que la apertura de una válvula pequeña emite un chorro fino de la mezcla vaporizada a través de una chispa, la cual la enciende.

Los enlaces en el n-butano y el isobutano son del mismo tipo que los del metano, el etano y el propano. Todos los átomos de carbono tienen hibridación sp^3 , todos los enlaces son σ y los ángulos de enlace en el carbono están cerca de ser tetraédricos. Esta generalización se cumple para todos los alcanos sin importar el número de carbonos que tengan.

2.9 n-ALCANOS SUPERIORES

Los n-alcanos tienen una cadena de carbono no ramificada. El **n-pentano** y el **n-hexano** son n-alcanos que poseen cinco y seis átomos de carbono, respectivamente.



n-Pentano



n-Hexano

Estas fórmulas condensadas pueden abreviarse aún más indicando dentro de un paréntesis el número de grupos metileno en la cadena. Por tanto, n-pentano puede escribirse como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ y el n-hexano como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. Esta forma abreviada es conveniente, en especial, con alcanos de cadena más grande. La síntesis en laboratorio del alcano "ultralargo" $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{388}\text{CH}_3$ se logró en 1985; ¡es imposible tratar de escribir una fórmula estructural para este compuesto en cualquier otra forma que no sea abreviada!

PROBLEMA 2.3

Se ha aislado un n-alcano de fórmula molecular $\text{C}_{23}\text{H}_{58}$ de cierta planta fósil. Escriba una fórmula estructural condensada para este alcano.

Los n-alcanos tienen la fórmula general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ y constituyen una serie homóloga de compuestos. Una serie homóloga es aquella en la que los miembros sucesivos difieren por un grupo $-\text{CH}_2-$.

Los alcanos no ramificados en ocasiones se conocen como "alcanos de cadena lineal", pero, como se verá en el capítulo 3, sus cadenas no son rectas sino que tienden a adoptar la forma de "zigzag" que se usa en las fórmulas de enlace con líneas.



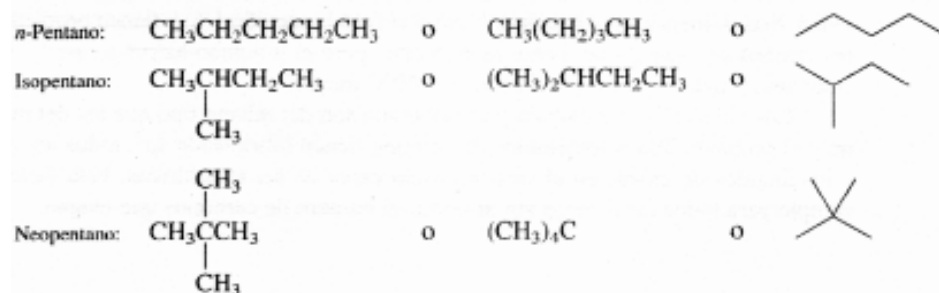
PROBLEMA 2.4

Mucha de la comunicación entre los insectos implica mensajeros químicos llamados *feromonas*. Una especie de cucaracha secreta una sustancia de sus glándulas mandibulares que alerta a otras cucarachas de su presencia y causa que se congreguen. Uno de los principales componentes de esta *feromona de atracción* es el alcano que se muestra. Proporcione la fórmula molecular de esta sustancia y represéntela con una fórmula condensada



2.10 LOS ISÓMEROS C₅H₁₂

Tres alcanos isoméricos tienen la fórmula molecular C₅H₁₂. El isómero no ramificado es *n*-pentano. El isómero con un solo metilo como ramificación se llama *isopentano*. El tercer isómero tiene una cadena de tres carbonos con dos ramificaciones metilo. Se llama *neopentano*.



La tabla 2.1 presenta el número de alcanos isoméricos posibles como una función del número de átomos de carbono que contienen. Como muestra la tabla, el número de isómeros aumenta enormemente con el número de átomos de carbono y conduce a dos preguntas importantes:

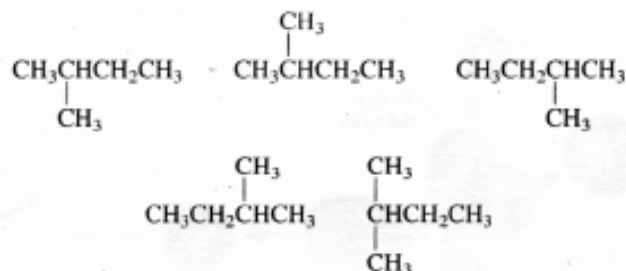
Se ha calculado el número de isómeros $C_n H_{2n+2}$ para valores de n desde 1 hasta 400 y se ha comunicado que el número de isómeros de $C_{167}H_{336}$ excede el número de partículas en el universo conocido (109. Estas observaciones y los antecedentes históricos del cálculo de isómeros se describen en un artículo en el ejemplar de abril de 1989 del *Journal of Chemical Education* (pp. 278-281)

1. ¿Cómo puede saberse cuándo se han escrito todos los isómeros posibles correspondientes a una fórmula molecular particular?
2. ¿Cómo se pueden nombrar los alcanos de manera que cada uno tenga un nombre único?

La respuesta a la primera pregunta es que no se puede calcular con facilidad el número de isómeros. Los datos en la tabla 2.1 fueron determinados por un matemático que concluyó que ninguna expresión simple puede calcular el número de isómeros. La mejor forma de asegurar que se han escrito todos los isómeros de una fórmula molecular particular es trabajar de manera sistemática, comenzando con la cadena no ramificada y, luego, reduciéndola mientras se agregan las ramificaciones una por una. Es esencial ser capaz de reconocer cuando dos fórmulas estructurales de apariencia diferente en realidad son la misma molécula escrita en formas diferentes. El punto clave es la *conectividad* de la cadena de carbonos. Por ejemplo, las siguientes fórmulas estructurales *no* representan compuestos diferentes; sólo son algunas de las muchas formas en que podría escribirse una fórmula estructural para el isopentano. Cada una tiene una cadena continua de cuatro carbonos con un metilo como ramificación, localizada un carbono antes del final de la cadena.

Fórmula molecular	Número de isómeros constitucionales
CH_4	1
C_2H_6	1
C_3H_8	1
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4 347
$C_{20}H_{42}$	366 319
$C_{40}H_{82}$	62 491 178 805 831

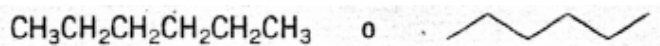
Todas estas estructuras C_5H_{12} son el mismo compuesto.



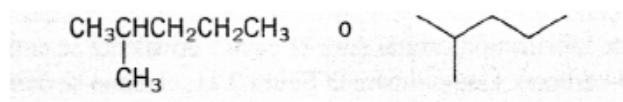
PROBLEMA 2.5

Escriba fórmulas condensadas y de enlace con líneas para los cinco alcanos isoméricos C_6H_{14} .

SOLUCIÓN MUESTRA Cuando se escriben alcanos isoméricos, es mejor comenzar con el isómero no ramificado.



A continuación, se remueve un carbono de la cadena y se usa como una ramificación de un carbono (metilo) en el átomo de carbono junto al del extremo de la cadena.



Ahora se escriben las fórmulas estructurales para los tres isómeros restantes. Asegurar que cada uno sea un compuesto único y no simplemente una representación diferente de uno escrito con anterioridad.

La respuesta a la segunda pregunta, cómo proporcionar un nombre que sea único para una estructura particular, se presenta en la siguiente sección. Vale la pena señalar que tener la capacidad de nombrar compuestos en una forma sistemática es de gran ayuda para decidir si dos fórmulas estructurales representan isómeros distintos o son el mismo compuesto escrito en dos formas diferentes. Al seguir un conjunto de reglas precisas, siempre se obtendrá el mismo nombre sistemático para un compuesto, sin tener en cuenta cómo esté escrito. A la inversa, dos compuestos diferentes siempre tendrán nombres diferentes.

2.11 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS ALCANOS NO RAMIFICADOS

La nomenclatura en la química orgánica es de dos tipos: **común** (o "trivial") y **sistemática**. Algunos nombres comunes existían mucho antes de que la química orgánica se convirtiera en una rama organizada de las ciencias químicas. Metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y neopentano son nombres comunes. Tan sólo se memoriza el nombre que va con un compuesto de la misma forma en que se relacionan los nombres con los rostros. En tanto haya sólo unos cuantos nombres y unos cuantos compuestos, la tarea es posible. Pero hay millones de compuestos orgánicos ya conocidos, ¡y la lista sigue creciendo!

Un sistema basado en nombres comunes no es adecuado para la tarea de comunicar información estructural. A principios de 1892, los químicos elaboraron un conjunto de reglas para nombrar compuestos orgánicos con base en sus estructuras. Se les ha llamado **reglas de la IUPAC**; *IUPAC* son las siglas en inglés de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). (Vea el ensayo *Una breve historia de la nomenclatura orgánica sistemática*.)

Las reglas de la IUPAC asignan nombres a los alcanos no ramificados, como se muestra en la tabla 2.2. Metano, etano, propano y butano se conservan para CH_4 , CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, respectivamente. A partir de ahí, el número de átomos de carbono en la cadena se especifica por un prefijo griego que precede al sufijo *-ano*, el cual identifica al compuesto como un miembro de la familia de los alcanos. Se notará que el prefijo *n-* no es parte del sistema de la IUPAC. El nombre de la IUPAC para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ es butano, no *n*-butano.

PROBLEMA 2.6

Consulte la tabla 2.2 cuando sea necesario para resolver los siguientes problemas:

- La cera de abeja contiene de 8 a 9% de hentriacontano. Escriba una fórmula estructural condensada para este compuesto.
- Se ha encontrado que el octacosano está presente en una cierta planta fósil. Escriba una fórmula estructural condensada para éste.
- ¿Cuál es el nombre de la IUPAC para el alcano descrito en el problema 2.4 como un componente de la feromona de atracción de la cucaracha?

SOLUCIÓN MUESTRA a) En la tabla 2.2 se observa que el hentriacontano tiene 31 átomos de carbono. Todos los alcanos de la tabla 2.2 tienen cadenas de carbono no ramificadas. El hentriacontano tiene la fórmula estructural condensada $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$

TABLA 2.2 Nombres de la IUPAC de alcanos no ramificados

Número de átomos de carbono	Nombre	Número de átomos de carbono	Nombre	Número de átomos de carbono	Nombre
1	Metano	11	Undecano	21	Henicosano
2	Etano	12	Dodecano	22	Docosano
3	Propano	13	Tridecano	23	Tricosano
4	Butano	14	Tetradecano	24	Tetracosano
5	Pentano	15	Pentadecano	30	Triacontano
6	Hexano	16	Hexadecano	31	Hentriacontano
7	Heptano	17	Heptadecano	32	Dotriacontano
8	Octano	18	Octadecano	40	Tetracontano
9	Nonano	19	Nonadecano	50	Pentacontano
10	Decano	20	Icosano*	100	Hectano

*Antes de la versión de 1979 de las reglas de la IUPAC, se escribía "eicosano".

En el problema 2.5 se pidió escribir fórmulas estructurales para los cinco alcanos isoméricos de fórmula molecular C_6H_{14} . En la siguiente sección se verá cómo las reglas de la IUPAC generan un nombre único para cada isómero.

UNA BREVE HISTORIA DE LA NOMENCLATURA ORGANICA SISTEMANTICA

El primer sistema formal exitoso de nomenclatura química se propuso en Francia en 1787 para reemplazar la babel de nombres comunes que plagaba entonces a la ciencia. Hidrógeno (en lugar de "aire inflamable") y oxígeno (en lugar de "aire vital") son sólo dos de las sustancias cuyos nombres modernos se deben a las propuestas descritas en *Méthode de nomenclature chimique*. Fue entonces que se les dio nombre a compuestos importantes como los ácidos sulfúrico, fosfórico y carbónico y sus sales. Los lineamientos eran más apropiados para los compuestos inorgánicos; no fue sino hasta la década de 1830 que comenzaron a aparecer nombres que reflejaban la composición química en la química orgánica.

En 1889 se organizó un grupo con el imponente nombre de Comisión Internacional para la Reforma de la Nomenclatura Química, y este grupo, a su vez, patrocinó, en 1892, una reunión de 34 prominentes químicos europeos en Suiza. De esa reunión surgió un sistema de nomenclatura orgánica conocido como reglas de Ginebra. Los principios sobre los cuales se basan las reglas de Ginebra son los antecedentes del sistema actual.

Una segunda conferencia internacional se llevó a cabo en 1911, pero la intrusión de la Primera Guerra Mundial impidió cualquier revisión de las reglas de Ginebra. La Unión Internacional de Química se estableció en 1930 y emprendió la revisión necesaria que llevó a la publicación, en 1930, de lo que llegó a conocerse como reglas de Lieja.

Después de la Segunda Guerra Mundial, la Unión Internacional de Química se convirtió en la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (conocida en la comunidad química como IUPAC). Desde 1949, la IUPAC ha emitido informes sobre nomenclatura química en forma regular. Las reglas de la IUPAC más recientes para la química orgánica se publicaron en 1993. Las reglas de la IUPAC con frecuencia ofrecen formas diferentes para nombrar un solo compuesto. Por tanto, aunque es verdad que dos compuestos no pueden tener el mismo nombre, es incorrecto creer que hay un nombre único de la IUPAC para un compuesto particular.

Las recomendaciones de 1993 de la IUPAC y sus predecesoras de 1979 usadas en forma más extensa pueden encontrarse en el mismo sitio web:

www.acdlabs.com/iupac/nomenclature

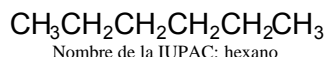
Las reglas de la IUPAC no son el único sistema de nomenclatura actualmente en uso. Chemical Abstracts Service examina las principales revistas científicas del mundo que publican artículos relacionados con la química, de los que hace y publica resúmenes breves. La publicación *Chemical Abstracts* y sus índices son absolutamente esenciales para la práctica de la química. Durante muchos años la nomenclatura de *Chemical Abstracts* era muy parecida a la nomenclatura de la IUPAC, pero la tremenda explosión de conocimiento químico ha requerido que *Chemical Abstracts* modifique su nomenclatura, de modo que sus índices se adapten mejor a la búsqueda computarizada. Esto significa que siempre que sea factible, un compuesto tiene un nombre único en *Chemical Abstracts*. Por desgracia, este nombre de *Chemical Abstracts* puede ser diferente de cualquiera de los varios nombres de la IUPAC. En general, es más fácil hacer la conexión

mental entre una estructura química y su nombre de la IUPAC que con su nombre en *Chemical Abstracts*.

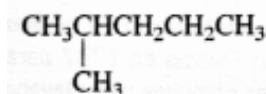
El nombre genérico de un fármaco no se deriva en forma directa de la nomenclatura sistemática. Además, diferentes compañías farmacéuticas llamarán al mismo fármaco por su propio nombre comercial, el cual es diferente de su nombre genérico. Los nombres genéricos son propuestos por el Consejo de Nombres Adoptados de Estados Unidos (USAN, siglas en inglés de U.S. Adopted Names Council), una organización privada fundada por la Asociación Médica Estadounidense, la Asociación de Farmacéuticos Estadounidenses y la Convención de Farmacopea de Estados Unidos. El nombre USAN es reconocido como el oficial por la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA, siglas en inglés de Food and Drug Administration).

2.12 APLICACIÓN DE LAS REGLAS DE LA IUPAC: LOS NOMBRES DE LOS ISÓMEROS C_6H_{14}

Se pueden presentar e ilustrar las reglas de la IUPAC más importantes para la nomenclatura de los alcanos al nombrar los cinco isómeros C_6H_{14} . Por definición (vea la tabla 2.2), el isómero C_6H_{14} no ramificado es hexano.



Las reglas de la IUPAC nombran los alcanos ramificados como *derivados sustituidos* de los alcanos no ramificados enumerados en la tabla 2.2. Considerar el isómero C_6H_{14} representado por la estructura



Paso 1

Seleccione la *cadena de carbonos continua más larga* y encontrar en la tabla 2.2 el nombre de la IUPAC que corresponda al alcano no ramificado que tenga ese número de carbonos. Éste es el alcano base del que se deriva el nombre dado por la IUPAC.

En este caso, la cadena continua más larga tiene *cinco* átomos de carbono; el compuesto se nombra como un derivado del pentano. La palabra clave aquí es *cadena continua*. No importa si el esqueleto de carbonos se traza en una forma de cadena lineal horizontal o con muchos ángulos y vueltas. Lo importante es el número de carbonos unidos en una secuencia ininterrumpida.

Paso 2

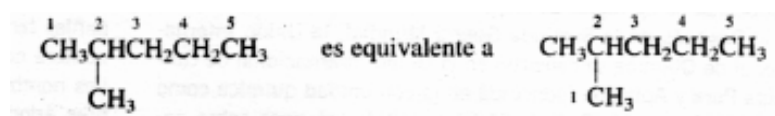
Identifique los grupos sustituyentes unidos a la cadena base.

La cadena base de pentano lleva un grupo metilo (CH_3) como sustituyente.

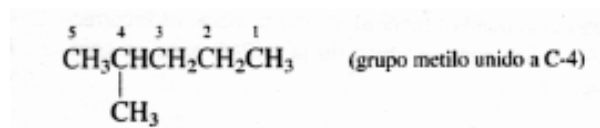
Paso 3

Numere la cadena continua más larga en la dirección que da el número más bajo al grupo sustituyente en el primer punto de ramificación.

El esquema de numeración

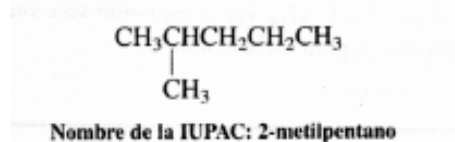


Ambos esquemas cuentan con cinco átomos de carbono en su cadena continua más larga y llevan un grupo metilo como sustituyente en el segundo carbono. La secuencia de numeración alternativa que comienza en el otro extremo de la cadena es incorrecta:

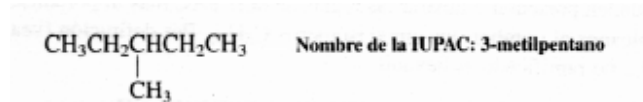


Paso 4

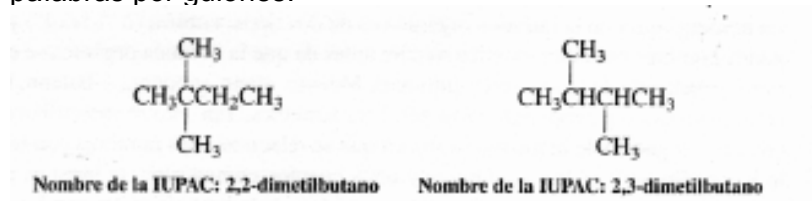
Escriba el nombre del compuesto. El alcano base es la última parte del nombre y es precedido por los nombres de los grupos sustituyentes y su localización numérica (**localizadores**). Se usan guiones para separar los localizadores de las palabras.



La misma secuencia de cuatro pasos conduce al nombre de la IUPAC para el isómero que tiene el grupo metilo unido al carbono central de la cadena de cinco carbonos



Los dos isómeros C_6H_{14} restantes tienen dos grupos metilo como sustituyentes en una cadena de cuatro carbonos. Por tanto, la cadena base es butano. Cuando el mismo sustituyente aparece más de una vez, se usan los prefijos multiplicadores *di-*, *tri-*, *tetra-*, etc. Se usa un localizador para cada sustituyente, y los localizadores se separan entre sí por comas y de las palabras por guiones.



PROBLEMA 2.7

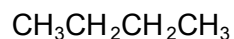
Fitano es el nombre común de un alcano de origen natural, producido por *el* alga *Spirogyra* y es un constituyente del petróleo. El nombre de la IUPAC para el fitano es 2,6,10,14-tetrametilhexadecano. Escriba una fórmula estructural para el fitano.

PROBLEMA 2.8

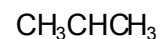
Derive los nombres de la IUPAC para

- a) Los isómeros de C_4H_{10}
- b) Los isómeros de C_5H_{12}
- c) $(CH_3)_3CCH_2H(CH_3)_2$
- d) $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$

SOLUCIÓN MUESTRA a) Hay dos isómeros C_4H_{10} . Butano (vea la tabla 2.2) es el nombre de la IUPAC para el isómero que tiene una cadena de carbonos no ramificada. El otro isómero tiene tres carbonos en su cadena continua más larga con un metilo como ramificación en el carbono central; el nombre dado por la IUPAC es 2-metilpropano.



Nombre de la IUPAC: butano



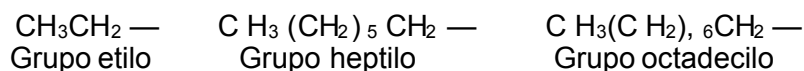
Nombre de la IUPAC:
2-metilpropano

Hasta ahora, los únicos alcanos ramificados que se han nombrado tienen grupos metilo unidos a la cadena principal. ¿Qué pasa con grupos distintos a CH_3 ? ¿Cómo se nombran estos grupos y cómo se nombra a los alcanos que los contienen?

2.13 GRUPOS ALQUILO

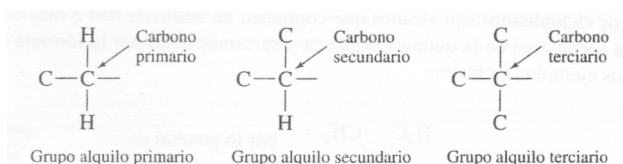
Un grupo alquilo carece de uno de los hidrógenos de un alcano.

Un grupo metilo ($-CH_3$) es un grupo alquilo derivado del metano (CH_4). Los grupos alquilo no ramificados en los que el punto de unión está en un extremo de la cadena, en la nomenclatura de la IUPAC, se nombran reemplazando la terminación *-ano* de la tabla 2.2 por *-ilo*.



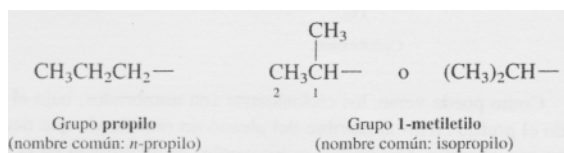
La línea al final de la cadena representa un punto potencial de unión para algún otro átomo o grupo.

Los átomos de carbono se clasifican de acuerdo con su grado de sustitución con otros carbonos. Un carbono primario está unido en forma *directa* a un carbono. Del mismo modo, un carbono secundario está unido en forma directa a dos carbonos, un carbono terciario a tres y un carbono cuaternario a cuatro. Los grupos alquilo se designan como primarios, secundarios o terciarios de acuerdo con el grado de sustitución del carbono en el punto potencial de unión.



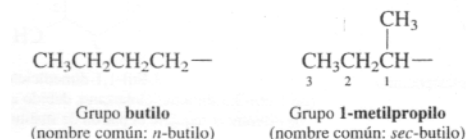
El etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$), el heptilo [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{—}$] y el octadecilo [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{—}$] son ejemplos de grupos alquilo primarios.

Los grupos alquilo ramificados se nombran buscando la cadena continua más larga que comienza en el punto de unión, lo que da el nombre base. Por tanto, los nombres sistemáticos de los dos grupos alquilo C_3H_7 son propilo y 1-metiletilo. Ambos son más conocidos por sus nombres comunes, n-propilo e isopropilo, respectivamente.

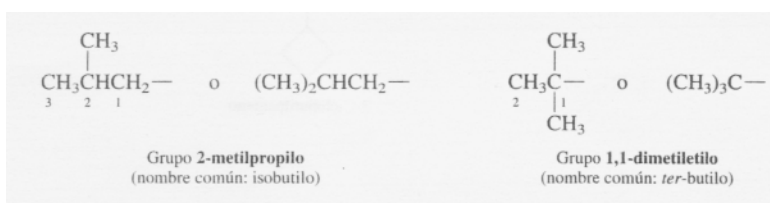


Un grupo isopropilo es un grupo alquilo *secundario*. Su punto de unión es un átomo de carbono secundario, que está enlazado en forma directa con otros dos carbonos.

Los grupos alquilo C_4H_9 pueden derivarse ya sea del esqueleto de carbono no ramificado del butano o del esqueleto de carbono ramificado del isobutano. Aquellos derivados del butano son el grupo butilo (n-butilo) y el grupo 1-metilpropilo (sec-butilo).



Aquellos derivados del isobutano son el grupo 2-metilpropilo (isobutilo) y el grupo 1,1-dimetiletilo (ter-butilo). El isobutilo es un grupo alquilo primario, debido a que su punto de unión potencial es un carbono primario. El ter-butilo es un grupo alquilo terciario, ya que su punto de unión potencial es un carbono terciario.



PROBLEMA 2.9

Proporcione las estructuras y los nombres de la IUPAC para todos los grupos alquilo identifíquelos como grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, según les corresponda.

SOLUCION MUESTRA Considere el grupo alquilo que tiene el mismo esqueleto de carbono que $(\text{CH}_3)_4\text{C}$. Todos los hidrógenos son equivalentes; reemplazar uno de ellos por un punto de unión potencial es lo mismo que reemplazar a cualquiera de los otros.



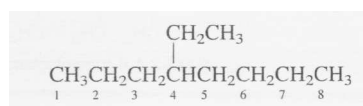
La numeración siempre comienza en el punto de unión y continúa a lo largo de la cadena continua más larga. En este caso la cadena tiene tres carbonos y hay dos grupos metilo en C-2. El nombre de la IUPAC de este grupo alquilo es 2,2-dimetilpropilo. (El nombre común para este grupo es neopentilo.) Es un grupo alquilo primario porque el carbono del punto de unión potencial I (C-1) está enlazado en forma directa a un carbono.

Los nombres y estructuras de los grupos alquilo que se encuentran con más frecuencia se proporcionan en la tercera de forros.

Además de los grupos metilo y etilo, los grupos n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter-butilo y neopentilo aparecerán con frecuencia a lo largo de este texto. Aunque éstos son nombres comunes, se han integrado al sistema de la IUPAC y se han aceptado en la nomenclatura sistemática. Se debe ser capaz de reconocer estos grupos al verlos y escribir sus estructuras cuando sea necesario.

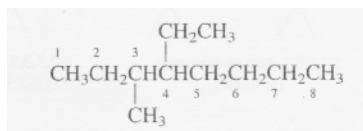
2.14 NOMBRES DE LA IUPAC DE LOS ALCANOS ALTAMENTE RAMIFICADOS

Al combinar los principios básicos de la notación de la IUPAC con los nombres de los diversos grupos alquilo se pueden desarrollar nombres sistemáticos para alcanos altamente ramificados. Se comenzará con el siguiente alcano, se nombrará y luego se incrementará su complejidad agregando en forma sucesiva grupos metilo en diversas posiciones.



Quando se numera la fórmula estructural, la cadena continua más larga contiene ocho carbonos y, por tanto, el compuesto se nombra como un derivado del octano. La numeración comienza en el extremo más cercano a la ramificación, por lo que el sustituyente etilo se localiza en C-4 y el nombre del alcano es *4-etiloctano*.

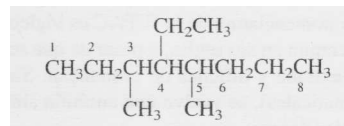
¿Qué sucede con el nombre de la IUPAC cuando un grupo metilo reemplaza a uno de los hidrógenos en C-3?



El compuesto se vuelve un derivado del octano que contiene un grupo metilo en C-3 y un grupo etilo en C-4. *Quando dos o más sustituyentes diferentes están presentes, se presentan en orden alfabético al escribir el nombre.* El nombre de la IUPAC para este compuesto es *4-etil-3-metiloctano*.

Los prefijos multiplicadores como *di-*, *tri-* y *tetra-* (vea la sección 2.12) se usan conforme sea necesario, pero se ignoran cuando se

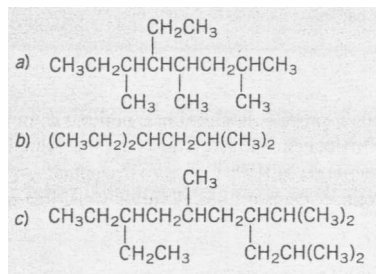
ordenan en forma alfabética. Al agregar un segundo grupo metilo a la estructura, en C-5, por ejemplo, lo convierte en *4-etil-3,5-dimetiloctano*.



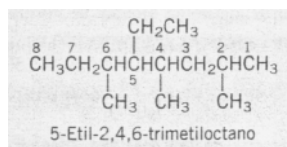
Los prefijos en cursivas como *sec-* y *ter-* se ignoran cuando se ordenan en forma alfabética, excepto cuando se comparan entre sí. El *ter*-butilo precede al *isobut*ilo, y el *sec*-butilo precede al *ter*-butilo.

PROBLEMA 2.10

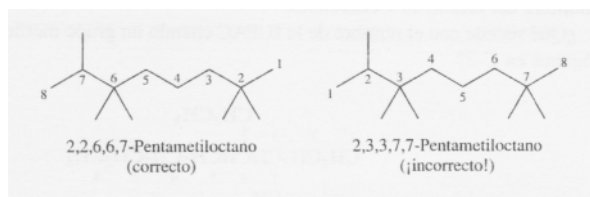
Proporcione un nombre de la IUPAC aceptable para cada uno de los siguientes alcanos:



SOLUCIÓN MUESTRA a) Este problema amplía la exposición anterior al agregar un tercer grupo metilo al 4-etil-3,5-dimetiloctano, el compuesto que se acaba de describir. Por consiguiente, es un etiltrimetiloctano. Sin embargo, se debe observar que es necesario cambiar la numeración de la secuencia para cumplir con la regla de numerar desde el extremo de la cadena más cercano a la primera ramificación. Cuando se numera en forma apropiada, este compuesto tiene un grupo metilo en C-2 como el primer sustituyente.



Una característica adicional de la nomenclatura de la IUPAC que se refiere a la dirección de la numeración es la regla del "primer punto de diferencia". Considere las dos direcciones en las que puede ser numerado el siguiente alcano:



Cuando se decide la dirección apropiada, se encuentra un punto de diferencia cuando el orden tiene un localizador inferior que otro. Por tanto, aunque 2 es el primer localizador en ambos esquemas de numeración, el vínculo se rompe en el segundo localizador, y la regla favorece a 2,2,6,6,7, la cual tiene 2 como su segundo localizador, mientras 3 es el segundo localizador en 2,3,3,7,7. Observe que los localizadores *no* se analizan juntos, sino que se examinan uno por uno.

Por último, cuando se generan localizadores iguales en dos direcciones de numeración diferentes, se escoge la dirección que da el número menor al sustituyente que aparece primero en el nombre. (Se recordará que los sustituyentes se presentan en orden alfabético.)

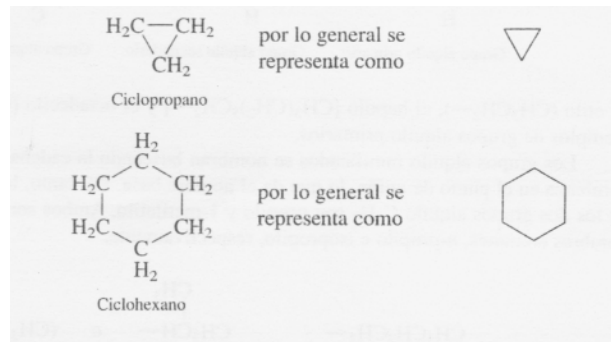
En las páginas 98-99 aparecen tablas con resúmenes de las reglas de la IUPAC para la nomenclatura de los alcanos y los grupos alquilo.

El sistema de nomenclatura de la IUPAC es lógico de manera inherente e incorpora elementos de sentido común en sus reglas, a pesar de que se pueden generar algunos nombres largos, de apariencia extraña y difíciles de pronunciar. Sin embargo, una vez que se conoce el código (reglas gramaticales), se vuelve una cuestión simple convertir esos nombres largos en fórmulas estructurales únicas.

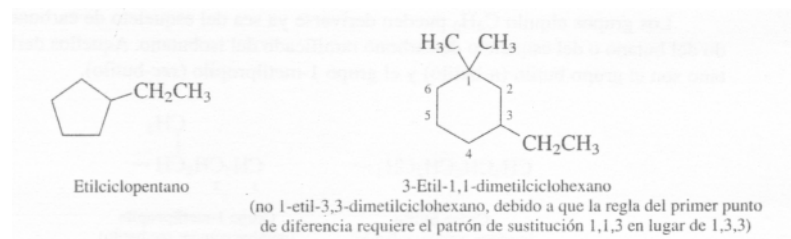
2.15 NOMENCLATURA DE LOS CICLOALCANOS

Los cicloalcanos son alcanos que contienen un anillo de tres o más carbonos. Con frecuencia se encuentran en la química orgánica y se caracterizan por la fórmula molecular C_nH_{2n} . Algunos ejemplos incluyen:

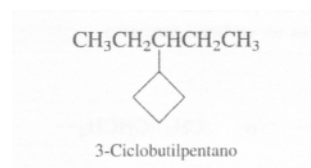
Los cicloalcanos son una clase de hidrocarburos *alicíclicos* (alifáticos y *cíclicos*)



Como puede verse, los cicloalcanos son nombrados, bajo el sistema de la IUPAC, agregando el prefijo *ciclo-* al nombre del alcano no ramificado que tiene el mismo número de carbonos que el anillo. Los grupos sustituyentes se identifican en la forma usual. Sus posiciones se especifican al numerar los átomos de carbono del anillo en la dirección en la que se obtenga el número más bajo para los sustituyentes en el primer punto de diferencia.

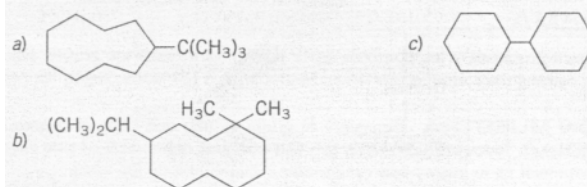


Cuando el anillo contiene menos átomos de carbono que un grupo alquilo unido a él, el compuesto se nombra como un alcano, y el anillo se trata como un sustituyente *cicloalquilo*:



PROBLEMA 2.11

Nombre cada uno de los siguientes compuestos:



SOLUCIÓN MUESTRA a) La molécula tiene un grupo ter-butilo unido a un cicloalcano de nueve miembros. Es ter-butilciclononano. De manera alternativa, el grupo ter-butilo podría nombrarse en forma sistemática como un grupo 1.1-dimetiletilo, y entonces el compuesto se nombraría (1,1-dimetiletil)ciclononano. (Se usan paréntesis cuando es necesario evitar ambigüedad. En este caso el paréntesis alerta al lector de que los localizadores 1,1 se refieren a sustituyentes en el grupo alquilo y no a posiciones en el anillo.)

2.16 FUENTES DE ALCANOS Y CICLOALCANOS

La palabra *petróleo* se deriva de las palabras latinas *petra*, "roca", y *oleum*, "aceite".

Como se señaló antes, el componente principal del gas natural es el metano, aunque también contiene etano y propano, junto con cantidades más pequeñas de otros alcanos de bajo peso molecular. El gas natural con frecuencia se encuentra asociado con depósitos de petróleo. El petróleo es una mezcla líquida que contiene cientos de sustancias, incluyendo aproximadamente 150 hidrocarburos, más o menos la mitad de los cuales son alcanos o cicloalcanos. La destilación del petróleo crudo produce diversas fracciones, las cuales por costumbre tienen los nombres que se muestran en la figura 2.12. Las fracciones con alto punto de ebullición, como el queroseno y el gasóleo, tienen un amplio uso como combustibles para motores diesel y hornos, y el residuo no volátil puede procesarse para producir aceite lubricante, grasas, vaselina, parafina y asfalto.

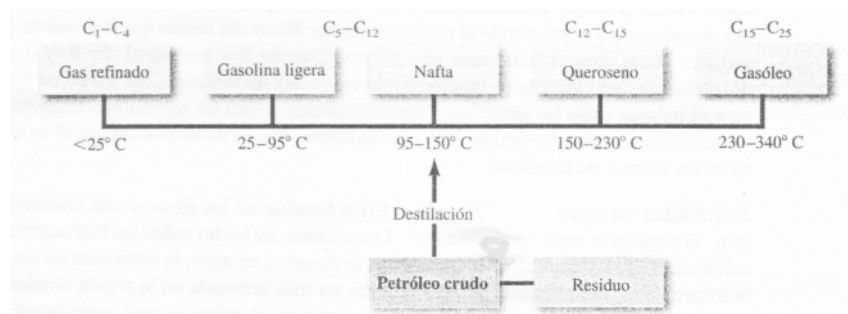
Aunque ambas se vinculan en forma estrecha en nuestras mentes y por nuestra propia experiencia, la industria petrolera precede a la industria automotriz por medio siglo. El primer pozo petrolero, perforado en Titusville, Pensilvania, por Edwin Drake en 1859, proporcionó "aceite de roca", como fue llamado entonces, a gran escala. Esto fue seguido con rapidez por el desarrollo de un proceso para "refinarlo" a fin de producir queroseno. Como combustible para las lámparas de aceite, el queroseno se quemaba con una flama brillante y limpia, y pronto reemplazó al aceite de ballena, más caro entonces. Se descubrieron otros campos petroleros y se encontraron usos para otros productos del petróleo: para iluminar las calles de las ciudades con lámparas de gas, calentar los hogares con petróleo y propulsar locomotoras. Hubo refinerías de petróleo mucho antes de que hubiera automóviles. Para la época en que el primer Modelo T saliera de la fábrica de Henry Ford, en 1908, la Standard Oil de John D. Rockefeller ya lo había convertido en una de las seis personas más ricas del mundo.

Sin embargo, la refinación moderna del petróleo implica más que una destilación, e incluye dos operaciones adicionales

importantes:

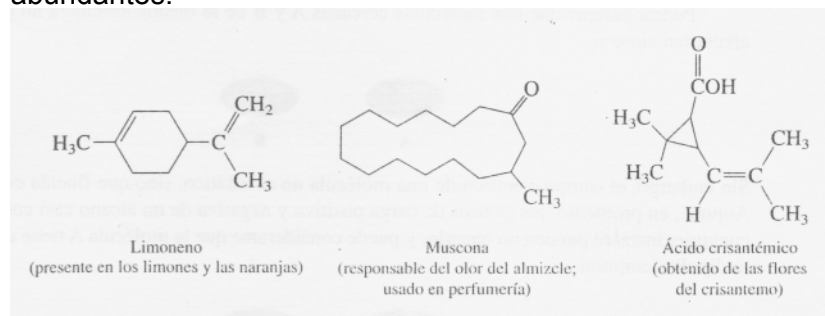
1. **Craqueo.** Los hidrocarburos de menor peso molecular, más volátiles, son útiles como combustibles automotrices y como fuente de petroquímicos. El craqueo aumenta la proporción de estos hidrocarburos, a expensas de los de peso molecular más alto, mediante procesos que implican la ruptura de los enlaces carbono-carbono, inducida por calentamiento (*craqueo térmico*) o con la ayuda de ciertos catalizadores (*craqueo catalítico*).
2. **Reformación.** Las propiedades físicas de las fracciones del petróleo crudo, conocidas como *gasolina ligera* y *nafta* (figura 2.12), son apropiadas para usarlas como combustible para motores, pero sus características de ignición en motores de automóviles de alta compresión son deficientes y dan lugar a la preignición o "golpeteo". La reformación convierte los hidrocarburos del petróleo en hidrocarburos aromáticos y alcanos altamente ramificados, los cuales muestran menos tendencia al golpeteo que los alcanos y cicloalcanos no ramificados.

FIGURA 2.12 La destilación del petróleo crudo produce una serie de fracciones volátiles que tienen los nombres que se indican, junto con un residuo no volátil. El número de átomos de carbono que caracteriza a los hidrocarburos de cada fracción es aproximado



Las hojas y los frutos de muchas plantas tienen un recubrimiento ceroso hecho de alcanos que evitan la pérdida de agua. Además de estar presente en la cera de abeja (vea el problema 2.6), el hentriacontano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$, es un componente de la cera de las hojas de tabaco.

El ciclopentano y el ciclohexano están presentes en el petróleo, pero, como regla, los cicloalcanos no sustituidos se encuentran pocas veces en fuentes naturales. Sin embargo, los compuestos que contienen anillos de varios tipos son bastante abundantes.



La tendencia de una gasolina a causar "golpeteo" en un motor se determina por su número de octano (octanaje). Cuanto menor es el número de octano, aumenta la tendencia. Los dos estándares son el heptano (al que se le asigna un valor de 0) y el "isooctano" (2,2,4-trimetilpentano, al cual se le asigna un valor de 100). El número de octano de una gasolina es igual al porcentaje de isooctano en una mezcla de isooctano y heptano que tiene la misma tendencia a causar golpeteo que esa muestra de gasolina.

2.17 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCANOS Y LOS CICLOALCANOS

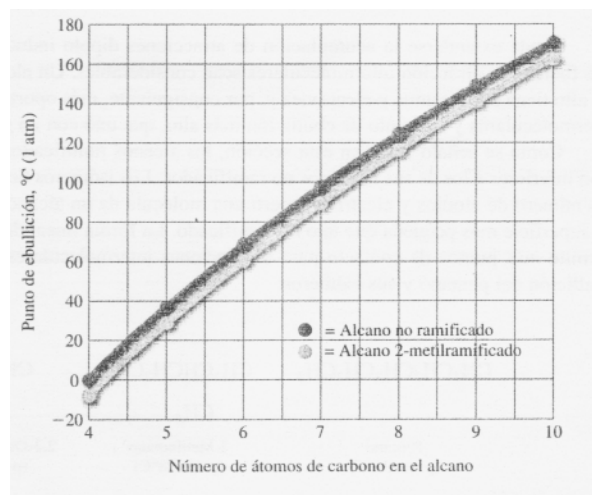
En el apéndice 1 se muestran las propiedades físicas seleccionadas para alcanos representativos, al igual que para miembros de otras familias de compuestos orgánicos.

Punto de ebullición. Como se ha visto antes en este capítulo, el metano, el etano, el propano y el butano son gases a temperatura ambiente. Los alcanos no ramificados del pentano (C_5H_{12}) al heptadecano ($C_{17}H_{36}$) son líquidos, mientras los homólogos superiores son sólidos. Como se muestra en la figura 2.13, los puntos de ebullición de los alcanos no ramificados aumentan con el número de átomos de carbono. La figura 2.13 también muestra que los puntos de ebullición para los alcanos 2-metilramificados son inferiores a los del isómero no ramificado. Al analizar a nivel molecular las razones para el aumento en el punto de ebullición con el número de carbonos y la diferencia en el punto de ebullición entre los alcanos ramificados y los no ramificados, puede continuarse con la relación entre la estructura y las propiedades.

Una sustancia existe en forma líquida en lugar de gaseosa debido a que las fuerzas de atracción entre moléculas (fuerzas de atracción intermoleculares) son mayores en la fase líquida que en la fase gaseosa. Las fuerzas de atracción entre especies neutras (átomos o moléculas, pero no iones) se conocen como fuerzas de van der Waals y pueden ser de tres tipos:

1. dipolo-dipolo (incluyen el puente de hidrógeno)
2. dipolo-dipolo inducido
3. dipolo inducido-dipolo inducido

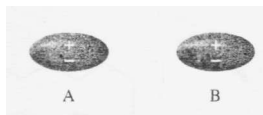
FIGURA 2.13 Puntos de ebullición de alcanos no ramificados y sus isómeros 2-metilramificados. (En este texto las temperaturas se expresan en grados Celsius, °C. La unidad del SI de temperatura es el kelvin, K. Para convertir grados Celsius a kelvin sumar 273.15.)



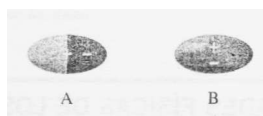
Las fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido con frecuencia se llaman *fuerzas de London* o *fuerzas de dispersión*.

Estas fuerzas son de naturaleza eléctrica y, a fin de vaporizar una sustancia, debe suministrarse suficiente energía para vencerlas. La mayoría de los alcanos no tienen *un* momento desolar mensurable y, por consiguiente, las únicas fuerzas de van der Waals que se consideran son las fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido.

Podría parecer que dos moléculas cercanas A y B de la misma sustancia no polar no se afectarían entre sí.



Sin embargo, el campo eléctrico de una molécula no es estático, sino que fluctúa con rapidez. Aunque, en promedio, los centros de carga positiva y negativa de un alcano casi coinciden, en cualquier instante pueden no hacerlo, y puede considerarse que la molécula A tiene un momento desolar temporal.



La molécula B vecina "siente" el campo eléctrico desolar de A y experimenta un ajuste espontáneo en la posición de sus electrones, dándole un momento desolar temporal que es complementario al de A.



Los campos eléctricos de A y B fluctúan, pero siempre en una forma que resulta en una atracción débil entre ellos.



Puede extenderse la acumulación de atracciones desolo inducido-desolo inducido para que fuerzas de atracción intermoleculares sean considerables. Un alcano con un peso molecular alto tiene más átomos y electrones y, por consiguiente, más oportunidades para atracciones intermoleculares y un punto de ebullición más alto, que uno con un peso molecular inferior.

Como se señaló antes en esta sección, los alcanos ramificados tienen puntos de ebullición inferiores a los de sus isómeros no ramificados. Los isómeros tienen, por supuesto, el mismo número de átomos y electrones, pero una molécula de un alcano ramificado tiene un área de superficie más pequeña que uno no ramificado. La forma lineal de un alcano no ramificado permite más puntos de contacto para asociaciones

intermoleculares. Compare los puntos de ebullición del pentano y sus isómeros:

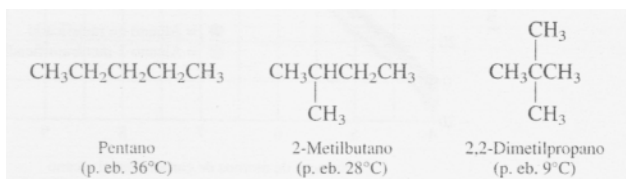
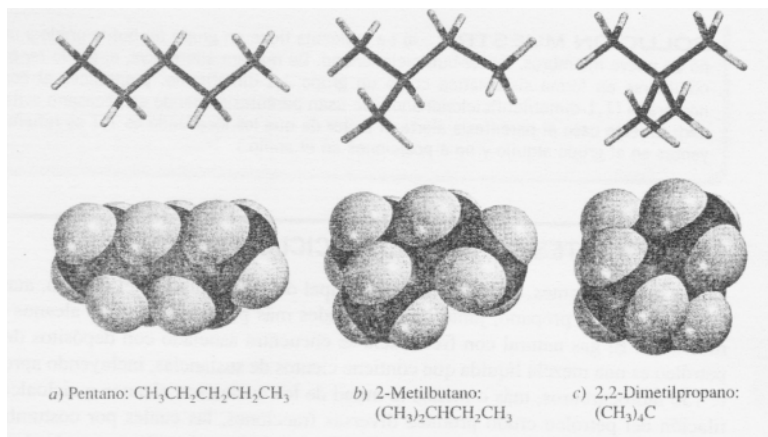


FIGURA 2.14 Modelos de tubo (*arriba*) y espaciales (*abajo*) de a) pentano, b) 2-metilbutano, y c) 2,2-dimetilpropano. El isómero más ramificado, 2,2-dimetilpropano, tiene la forma tridimensional más compacta y más esférica.



Las formas de estos isómeros son evidentes con los modelos espaciales mostrados en la figura 2.14. El pentano tiene la estructura más extendida y el área de superficie más larga disponible para "unirse" a otras moléculas por medio de fuerzas de atracción desolo inducido-desolo inducido; tiene el punto de ebullición más alto. El 2,2-dimetilpropano tiene la estructura más compacta, más esférica, establece menos atracciones desolo inducido-desolo inducido y tiene el punto de ebullición más bajo.

Las atracciones desolo inducido-desolo inducido son fuerzas muy débiles en forma individual, pero una sustancia orgánica típica puede particesar en tantas de ellas que en forma colectiva son las más importantes de todos los contribuyentes en la atracción intermolecular en el estado líquido. Son las únicas fuerzas de atracción posibles entre moléculas no polares como los alcanos.

PROBLEMA 2.14

Relacione los puntos de ebullición con los alcanos apropiados.
 Alcanos: octano, 2-metilheptano, 2,2,3,3-tetrametilbutano, nonano
 Puntos de ebullición (°C, 1 atm): 106, 116, 126, 151

Punto de fusión. Los alcanos sólidos son materiales suaves, que por lo general tienen bajos puntos de fusión. Las fuerzas responsables de mantener el sólido unido son las mismas

interacciones desolo inducido-desolo inducido que operan entre moléculas en el líquido, pero el grado de organización es mayor en la fase sólida. Al medir las distancias entre los átomos de una molécula y su vecina en el sólido, es posible especificar una distancia de mayor cercanía, característica de un átomo llamada radio de van der Waals. En modelos moleculares espaciales, como los del pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano mostrados en la figura 2.14, el radio de cada esfera corresponde al radio de van der Waals del átomo que representa. El radio de van der Waals para el hidrógeno es 120 pm. Cuando dos moléculas de alcano se acercan, de modo que un hidrógeno de una molécula está a una distancia de 240 pm de un hidrógeno de otra, el balance entre las atracciones electrón-núcleo contra las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo es más favorable. Una aproximación mayor no es posible por el aumento intenso en las fuerzas de repulsión.

Solubilidad en agua. Una propiedad física familiar de los alcanos está contenida en el refrán "el aceite y el agua no se mezclan". Los alcanos, de hecho todos los hidrocarburos, son insolubles en agua. Para que un hidrocarburo se disuelva en agua, la estructura de los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua debería ser más ordenada en la región alrededor de cada molécula del hidrocarburo disuelto. Este aumento en el orden, el cual corresponde a una disminución en la entropía, muestra un proceso que sólo puede ser favorable si es razonablemente exotérmico. Éste no es el caso aquí. Al ser insolubles, y con densidades en un intervalo de 0.6 a 0.8 g/mL, los alcanos flotan en la superficie del agua. La exclusión de moléculas no polares del agua, como los alcanos, se llama efecto hidrofóbico. Más adelante se encontrará nuevamente en varios puntos del texto.

Un nombre más antiguo para los alcanos es hidrocarburos parafínicos. *Parafina* se deriva de las palabras latinas *parum affinis* ("con poca afinidad") y explica el bajo nivel de reactividad de los alcanos.

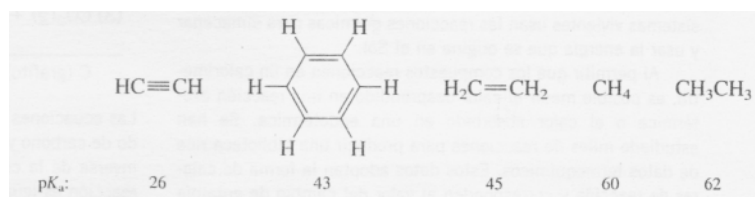
La tabla 1.8 muestra que los hidrocarburos son ácidos muy débiles. Entre las clases de hidrocarburos, el acetileno es un ácido más fuerte que el metano, el etano, el etileno o el benceno, pero aun así su K_a es 10^{10} más pequeña que la del agua.

2.18 PROPIEDADES QUÍMICAS: COMBUSTIÓN DE LOS ALCANOS

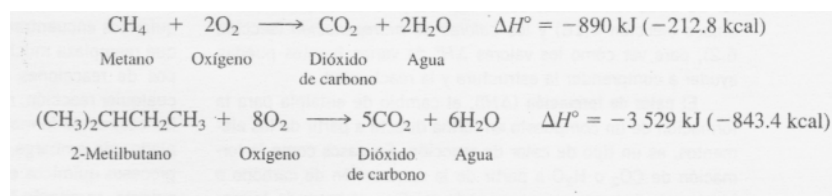
Los alcanos son tan poco reactivos que George A. Olah, de la Universidad del Sur de California, obtuvo el premio Nobel de Química de 1994, en parte, por desarrollar sustancias nuevas que reaccionan con los alcanos.

Un nombre más antiguo para los alcanos es hidrocarburos parafínicos. *Parafina* se deriva de las palabras latinas *parum affinis* ("con poca afinidad") y explica el bajo nivel de reactividad de los alcanos.

La tabla 1.8 muestra que los hidrocarburos son ácidos muy débiles. Entre las clases de hidrocarburos, el acetileno es un ácido más fuerte que el metano, el etano, el etileno o el benceno, pero aun así su K_a es 10^{10} más pequeña que la del agua.



Aunque en esencia los alcanos son inertes en las reacciones ácido-base, participan en reacciones de oxidación-reducción como el compuesto que se oxida. Quemarse en el aire (combustión) es el ejemplo mejor conocido y el más importante. La combustión de los hidrocarburos es exotérmica y forma los productos dióxido de carbono y agua.



PROBLEMA 2.13

Escriba una ecuación química balanceada para la combustión del ciclohexano.

El calor liberado en la combustión de una sustancia es su calor de combustión. El calor de combustión es igual a $-\Delta H^\circ$ para la reacción escrita en la dirección mostrada.

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{productos}} - H^\circ_{\text{reactivos}}$$

Por convenio donde H° es el contenido de calor, o entalpía, de un compuesto en su estado estándar; es decir, el gas, líquido puro o sólido cristalino a una presión de 1 atm. En un proceso exotérmico la entalpía de los productos es menor que la de los materiales iniciales, y ΔH° es un número negativo.

La tabla 2.3 muestra los calores de combustión de varios alcanos. Los alcanos no ramificados tienen calores de combustión ligeramente superiores que sus isómeros 2-metilramificados, pero el factor más importante es el número de carbonos. Los alcanos no ramificados y los alcanos 2-metilramificados constituyen dos *series homólogas* separadas (vea la sección 2.9) en las que hay un aumento regular de alrededor de 653 kJ/mol (156 kcal/mol) en el calor de combustión para cada grupo CH_2 adicional.

TABLA 2.3 Calores de combustión ($-\Delta H^\circ$) de alcanos representativos

Compuesto	Fórmula	$-\Delta H^\circ$	
		kJ/mol	kcal/mol
Alcanos no ramificados			
Hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	4 163	995.0
Heptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	4 817	1 151.3
Octano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		1 307.5
Nonano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	5 471	1 463.9
Decano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	6 125	1 620.1
Undecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	6 778	1 776.1
Dodecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	7 431	1 932.7
Hexadecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	8 086	2 557.6
		10 701	
Alcanos 2-metilramificados			
2-Metilpentano	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		993.6
2-Metilhexano	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	4 157	1 150.0
2-Metilheptano	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	4 812	1 306.3

PROBLEMA 2.14

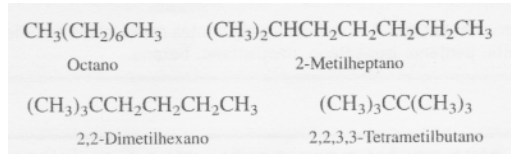
Use los datos de la tabla 2.3 para estimar el calor de combustión de

- a) 2-Metilnonano (en kcal/mol) b) Icosano (en kJ/mol)

SOLUCIÓN MUESTRA a) La última entrada para el grupo 2-metilalcanos en la tabla es 2-metilheptano. Su calor de combustión es 1 306 kcal/mol. Debido a que el 2-metilnonano tiene dos grupos metileno más que el 2-metilheptano, su calor de combustión es 2 x 156 kcal/mol más alto.

Calor de combustión del 2-metilnonano = 1 306 + 2(156) = 1 618 kcal/mol

Los calores de combustión pueden usarse para medir la estabilidad relativa de los hidrocarburos isoméricos. No sólo indican cuál isómero es más estable que otro, sino por cuánto. Considere un grupo de alcanos C₈H₁₈:

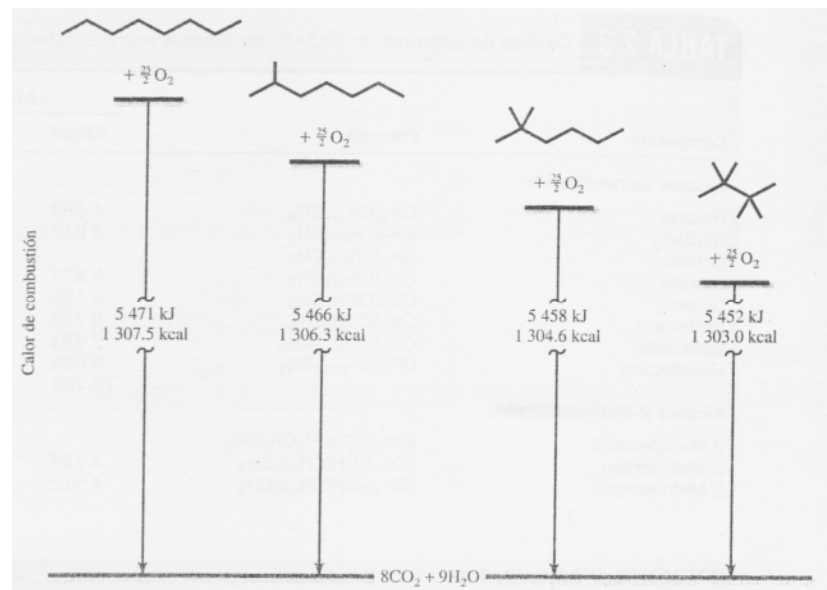


La figura 2.15 compara los calores de combustión de estos isómeros C₈H₁₈ en un *diagrama de energía potencial*. La **energía potencial** es comparable con la entalpía; es la energía que una molécula tiene independientemente de su energía cinética. Una molécula con más energía potencial es menos estable que un isómero con menos energía potencial. Todos estos isómeros C₈H₁₈ experimentan combustión hasta el mismo estado final de acuerdo con la ecuación:



por consiguiente, las diferencias en sus calores de combustión se traducen en forma directa en diferencias en sus energías potenciales. *Cuando se comparan isómeros, el que tiene la menor energía potencial (en este caso, el menor calor de combustión) es el más estable.* Entre los alcanos C₈H₁₈, el isómero más ramificado, 2,2,3,3-tetrametilbutano, es el más estable, y el isómero no ramificado, el octano, es el menos estable. Por lo general, para los alcanos un isómero más ramificado es más estable que uno menos ramificado.

FIGURA 2.15 Diagrama de energía comparando los calores de combustión de los alcanos isoméricos C₈H₁₈



Las pequeñas diferencias en la estabilidad entre alcanos ramificados y no ramificados resultan de la interacción entre las fuerzas de atracción y de repulsión *dentro* de una molécula (fuerzas intramoleculares). Estas fuerzas son repulsiones núcleo-núcleo, repulsiones electrón-electrón y atracciones núcleo-electrón, el mismo conjunto de fuerzas fundamentales que se encontraron cuando se habló sobre enlaces químicos (sección 2.2) y fuerzas de van der Waals entre moléculas (sección 2.17). Cuando se calcula la energía asociada con estas interacciones para todos los núcleos y los electrones dentro de una molécula, se encuentra que las fuerzas de atracción aumentan más que las fuerzas de repulsión conforme la estructura se vuelve más compacta. Sin embargo, a veces, dos átomos en una molécula se mantienen demasiado cercanos. Se estudiarán las consecuencias de esto en el capítulo 3.

PROBLEMA 2.15

Sin consultar la tabla 2.3, ordene los siguientes compuestos en orden de calor de combustión decreciente: pentano, isopentano, neopentano, hexano.

2.19 OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN LA QUÍMICA ORGÁNICA

Como se acaba de ver, la reacción de los alcanos con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua se llama *combustión*. Una clasificación más fundamental de estos de reacción la coloca en la categoría oxidación-reducción. Para entender por qué se revisarán algunos principios de oxidación-reducción, comenzando con el número de oxidación (también conocido como estado de oxidación).

Hay una variedad de métodos para calcular los números de oxidación. En compuestos que contienen un solo carbono, como el metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2), el número de oxidación del carbono puede calcularse a partir de la fórmula molecular. Ambas moléculas son neutras y, por tanto, la suma algebraica de todos los números de oxidación debe ser igual a cero. Suponiendo, como es usual, que el estado de oxidación del hidrógeno es +1, se calcula que el estado de oxidación del carbono en el CH_4 es -4 . Del mismo modo, suponiendo un estado de oxidación de -2 para el oxígeno, el del carbono es +4 en el CO_2 . Esta clase de cálculo proporciona una forma fácil de desarrollar una lista de compuestos con un solo carbono en orden de estado de oxidación creciente, como se muestra en la tabla 2.4.

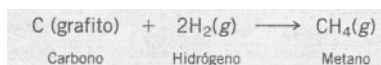
La termoquímica es el estudio de los cambios de calor *en* los procesos químicos. Tiene una larga historia que se remonta al trabajo del químico francés Antoine Laurent Lavoisier a finales del siglo XVIII. La termoquímica proporciona información cuantitativa que complementa la descripción cualitativa de una reacción química y puede ayudar a comprender por qué algunas reacciones ocurren y otras no. Es de obvia importancia cuando se evalúa el valor relativo de varios materiales, como combustibles, cuando se compara la estabilidad de isómeros o cuando se determina la factibilidad de una reacción particular. En el campo de la bioenergética, la información termoquímica se aplica a la tarea de clasificar la forma en que los sistemas vivos usan las reacciones químicas para almacenar y usar la energía que se origina en el Sol.

Al permitir que los compuestos reaccionen en un calorímetro, es posible medir el calor desprendido en una reacción exotérmica o el calor absorbido en una endotérmica. Se han estudiado miles de reacciones para producir una biblioteca rica de datos termoquímicos. Estos datos adoptan la forma de calores de reacción y corresponden al valor del cambio de entalpía ΔH° para una reacción particular de una sustancia particular.

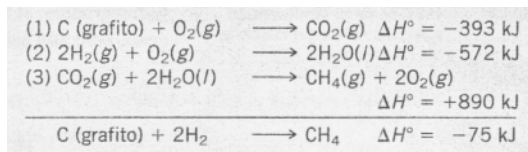
En esta sección se ha visto cómo pueden usarse los calores de combustión para determinar las estabilidades relativas de los alcanos isoméricos. En secciones posteriores se expandirá el alcance para incluir los calores determinados en forma experimental de otras reacciones, como las *energías de disociación de enlace* (sección 4.16) y los *calores de hidrogenación* (sección 6.2), para ver cómo los valores ΔH° de varias fuentes pueden ayudar a comprender la estructura y la reactividad.

El calor de formación (ΔH_f°), el cambio de entalpía para la formación de un compuesto en forma directa a partir de los elementos, es un tipo de calor de reacción. En casos como la formación de CO_2 o H_2O a partir de la combustión de carbono o hidrógeno, respectivamente, puede medirse el calor de formación de una sustancia en forma directa.

En la mayoría de los otros casos, los calores de formación no se miden de manera experimental, sino que se calculan a partir de los calores medidos de otras reacciones. Considerar, por ejemplo, el calor de formación del metano. La reacción que define la formación de metano a partir de los elementos,



puede expresarse como la suma de tres reacciones:



Las ecuaciones (1) y (2) son los calores de formación del dióxido de carbono y el agua, respectivamente. La ecuación (3) es la inversa de la combustión del metano y, por tanto, el calor de reacción es igual al calor de combustión pero con signo opuesto.

El calor de formación molar de una sustancia es el cambio de entalpía para la formación de un mol de la sustancia a partir de los elementos. Para el metano, ΔH_f° = -75 kJ/mol.

Los calores de formación de la mayor parte de los compuestos orgánicos se derivan de los calores de reacción por manipulaciones aritméticas similares a las que se muestran. Los químicos encuentran conveniente una tabla de valores ΔH_f° porque reemplaza muchas tablas separadas de valores ΔH° para tipos de reacciones individuales y permite calcular ΔH° para cualquier reacción, real o imaginaria, para la que se disponga de los calores de formación de reactivos y productos. Es más apropiado, sin embargo, conectar los datos termoquímicos con los procesos químicos en la forma más directa posible y, por consiguiente, se citarán los calores de reacciones particulares, como los calores de combustión y los calores de hidrogenación, en lugar de los calores de formación.

El carbono en el metano tiene el número de oxidación más bajo (-4) de cualquiera de los compuestos en la tabla 2.4. El metano contiene carbono en su forma más *reducida*. El dióxido de carbono y el ácido carbónico tienen los números de oxidación más altos (+4) para el carbono, lo que corresponde a su estado más *oxidado*. Cuando el metano o cualquier alcano experimentan combustión para formar dióxido de carbono, el carbono se oxida y el oxígeno se reduce.

Una generalización útil de la tabla 2.4 es la siguiente:

La oxidación del carbono corresponde a un aumento en el número de enlaces entre carbono y oxígeno o a una disminución en el número de enlaces carbono-hidrógeno. A la inversa, la reducción corresponde a un aumento en el número de enlaces carbono-hidrógeno o a una disminución en el número de enlaces carbono-oxígeno.

A partir de la tabla 2.4 puede verse que cada incremento sucesivo en el estado de oxidación aumenta el número de enlaces entre el carbono y el oxígeno y disminuye el número de enlaces carbono-hidrógeno. El metano tiene cuatro enlaces C—H y ningún enlace C-O; el dióxido de carbono tiene cuatro enlaces C-O y ningún enlace C—H.