

TEMA 1

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

EN QUIMICA ORGANICA

1. Concepto y origen de la Química Orgánica.
2. Evolución histórica de la Química Orgánica.
3. Representación de Lewis de las moléculas orgánicas.
4. Electronegatividad y polarización del enlace.
5. Carga formal.
6. Estructuras de resonancia.
 - 6.1. Contribución de las estructuras resonantes.
 - 6.2. Cómo dibujar estructuras resonantes

TEMA 1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES EN QUIMICA ORGANICA.

1. Concepto y origen de la Química Orgánica. 2. Evolución histórica de la Química Orgánica. 3. Representación de Lewis de las moléculas orgánicas. 4. Electronegatividad y polarización del enlace. 5. Carga formal. 6. Estructuras de resonancia. 6.1. Contribución de las estructuras resonantes. 6.2. Cómo dibujar estructuras resonantes

1. Concepto y origen de la Química Orgánica.

La Química Orgánica se ocupa del estudio de las propiedades y transformaciones de los compuestos que contienen el elemento carbono. El elevado número y complejidad de estos compuestos se debe a las características de enlazamiento del carbono, que puede formar enlaces hasta con cuatro átomos más. Además, este elemento se puede unir a otros átomos de carbono para dar lugar a largas cadenas constituidas por cientos e incluso miles de átomos. El carbono puede formar enlaces estables con muchos átomos distintos de la tabla periódica y además, puede formar diferentes tipos de enlaces: simples, dobles o triples. La diversidad de la química que tiene como base el carbono no es sorprendente si se piensa en las diferencias que presentan las formas del carbono elemental: diamante y grafito. El diamante es duro e incoloro mientras que el grafito es suave y negro. Estas diferencias en las propiedades de las distintas formas del carbono son consecuencia de las diferencias estructurales que presentan dichas formas.

La Química Orgánica, junto con la Bioquímica, es la ciencia básica que permite explicar los procesos químicos que tienen lugar en los organismos vivos. De hecho, el nombre *Química Orgánica* proviene de la antigua creencia de que ciertas sustancias sólo podían ser producidas por organismos vivos.

2. Evolución histórica de la Química Orgánica.

Los pueblos prehistóricos hicieron uso de las propiedades de algunos compuestos orgánicos y realizaron algunas reacciones químico-orgánicas. Los antiguos egipcios, los romanos y los fenicios emplearon varios colorantes que eran verdaderos compuesto químicos puros: el índigo, la alizarina y la legendaria púrpura de Tiro. Los dos primeros colorantes se aislaron de las plantas y el último se obtuvo en pequeñas cantidades a partir de una especie rara de molusco.

Desde muy antiguo se sabía que la grasa animal se podía convertir en jabón por tratamiento con lejía. Hasta época tan reciente como 1948, los químicos orgánicos no pudieron sintetizar productos que fueran capaces de competir con el jabón (detergentes)

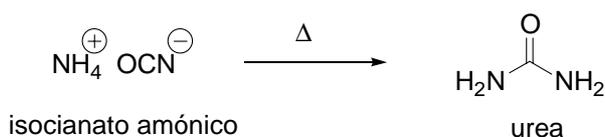
La fermentación del almidón y de los azúcares para obtener alcohol se conoce desde tiempos prehistóricos y el método que se aplica en la actualidad no difiere mucho del que se ideó hace cientos de años.

La Química Orgánica, tal y como hoy la conocemos, arranca de finales del siglo XVIII cuando se inició el aislamiento de sustancias orgánicas de extractos de origen natural. En este orden de cosas son dignos de mención los estudios que el alemán Carl Scheele llevó a cabo entre los años 1769 a 1786 sobre aislamiento de diversos compuestos orgánicos de fuentes naturales.

En 1784, Lavoisier ideó un método, basado en la combustión de la materia orgánica, que permitía determinar los porcentajes de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno que constituían los compuestos orgánicos.

En 1807, el químico sueco Berzelius denominó, con el nombre de compuestos orgánicos, a aquellos compuestos derivados de los seres vivos o de la materia viva. Durante todo el siglo XIX, Berzelius y otros químicos creyeron que tales compuestos poseían una *fuera vital* y que, por tanto, sería imposible sintetizar un compuesto orgánico a partir de materiales inorgánicos. La teoría de la fuerza vital fue declinando a medida que la aportación creciente de datos analíticos evidenciaba que las leyes químicas que gobernaban el comportamiento de la materia inorgánica eran también válidas para los compuestos orgánicos.

La teoría de la fuerza vital sufrió un gran revés en 1828, año en el que Wöhler consiguió sintetizar la urea por descomposición térmica del isocianato amónico. Según la clasificación de Berzelius la urea era un compuesto orgánico, poseedor de *fuera vital* y, por tanto, imposible de ser sintetizado a partir de compuestos clasificados como inorgánicos:



La síntesis de la urea obligó a un replanteamiento de la definición de compuesto orgánico, pasándose a denominar como tal todo compuesto que contuviese carbono en su estructura.

Durante el primer tercio de siglo XIX investigadores como Gay-Lussac, Liebig y Berzelius descubrieron y perfeccionaron nuevos métodos analíticos que permitieron determinar la clase de elementos, así como su proporción, que constituían los compuestos orgánicos.

Hacia mitad del siglo XIX, el desarrollo incipiente de la síntesis orgánica permitió la preparación de compuestos orgánicos a partir de materiales de partida relativamente simples.

Uno de los aspectos de la Química que se resistía a los esfuerzos de las mentes más brillantes del siglo XIX era el relacionado con la estructura de los compuestos orgánicos. Se sabía, por ejemplo, que el alcohol etílico y el dimetiléter tenían la misma fórmula molecular, C_2H_6O , pero mientras que el primero es un líquido con punto de ebullición 78°C , el segundo es un gas. Los químicos del siglo XIX pensaron que las diferentes propiedades químicas que presentaban compuestos con la misma fórmula molecular se tenían que deber a la forma en la que se ordenaban los átomos en la estructura molecular.

Teoría estructural de Kekulé: fórmulas estructurales.

En 1858 Kekulé propuso una teoría estructural que permitía asignar la estructura de los compuestos orgánicos más simples. Esta teoría se basaba en la tetravalencia del átomo de carbono y en el concepto de enlace químico, y fue la base de partida para la asignación de las estructuras de moléculas orgánicas sencillas, tales como el metano, el etano o el propano. La teoría estructural de Kekulé permitió explicar el fenómeno de la **isomería**, es decir la presencia de diferentes propiedades físicas y/o químicas en compuestos con la misma fórmula molecular.

En 1916, la introducción del concepto de enlace covalente por el químico estadounidense Lewis proporcionó la base que permitió relacionar las estructuras de las moléculas orgánicas y sus propiedades químicas.

3. Representación de Lewis de las moléculas orgánicas.

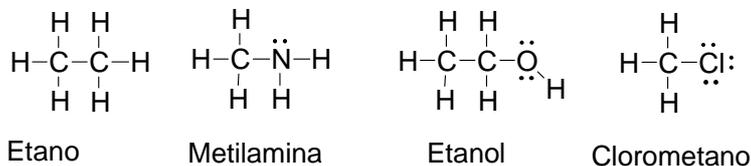
Según Lewis una capa llena de electrones es especialmente estable y los átomos transfieren o comparten electrones para tratar de alcanzar una capa llena de electrones y alcanzar, así, la estructura electrónica estable similar a la del gas noble más próximo, que normalmente contiene 8 electrones en su capa más externa. La tendencia de los átomos a adquirir la configuración electrónica externa de 8 electrones se la conoce como **regla del octeto**.

Cuando dos átomos comparten dos electrones entre sí se forma entre ellos un **enlace covalente**. Los átomos, de acuerdo con su configuración electrónica, pueden cumplir la regla del octeto con pares de electrones compartidos (electrones enlazantes) y pares de electrones sin compartir (electrones no enlazantes).

Las estructuras de Lewis utilizan un punto para representar a un electrón de valencia, y un par de puntos o una línea para representar a pares de electrones. A continuación, se indica la representación de Lewis de algunas moléculas orgánicas, como el etano, la metilamina, el metanol y el clorometano. Nótese que estas tres últimas contienen átomos que consiguen su octeto electrónico mediante la suma de

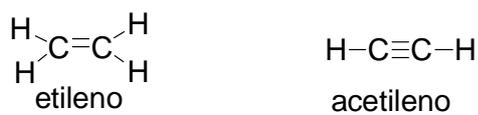
electrones enlazantes y no enlazantes, como el caso del átomo nitrógeno de la metilamina, del átomo de oxígeno del metanol, o del átomo de cloro del clorometano.

Representación de Lewis de algunos compuestos orgánicos



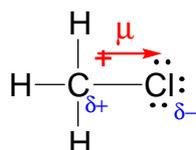
Como se acaba de ver, cuando se comparte un par de electrones entre dos átomos se forma un enlace simple. Muchas moléculas orgánicas contienen átomos que comparten dos pares electrónicos, como la del etileno, y se dice que estos átomos están unidos mediante un **enlace doble**. También hay estructuras orgánicas con átomos que comparten tres pares de electrones, como los de la molécula de acetileno, y en este caso se dice que el enlace entre los átomos es un **triple enlace**.

Representación de Lewis del etileno y del acetileno



4. Electronegatividad y polarización del enlace.

Cuando dos átomos comparten por igual los dos electrones del enlace covalente se dice que el enlace es **no polar**, como ocurre en el enlace covalente de la molécula de hidrógeno, en el enlace covalente de la molécula de cloro, o en el enlace covalente carbono-carbono del etano. Sin embargo, la mayor parte de los enlaces covalentes están formados por dos átomos diferentes, de manera que los electrones del enlace son atraídos con mayor intensidad por uno de los dos átomos que forman el enlace. Cuando esto ocurre el enlace covalente se denomina **enlace polar**. Por ejemplo, cuando el carbono se enlaza al cloro el par de electrones del enlace se encuentra atraído con más intensidad por el átomo de cloro, de manera que sobre el átomo de carbono aparece una pequeña carga parcial positiva y sobre el átomo de cloro aparece una cantidad igual de carga negativa. En la siguiente figura se indica el enlace covalente polar C-Cl de la molécula de clorometano. La polaridad del enlace se indica con una flecha que dirige su punta hacia el extremo negativo del enlace polar y un signo más (+) en el extremo positivo del enlace.



Clorometano

La polaridad del enlace se mide mediante su **momento dipolar** (μ) que se define como la cantidad de diferencia de carga multiplicada por la longitud del enlace. El símbolo $\delta+$ quiere decir una pequeña cantidad de carga positiva y el símbolo $\delta-$ quiere decir una pequeña cantidad de carga negativa.

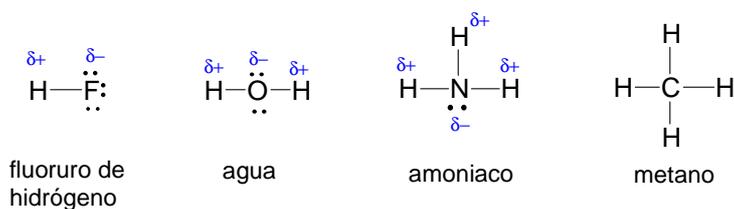
A fin de predecir si un enlace covalente va a ser polar se recurre a la comparación de las electronegatividades de los átomos que forman el enlace. La **electronegatividad** se define como la tendencia del núcleo atómico a la atracción de electrones.

Pauling desarrolló una escala de electronegatividades relativas para la mayoría de los átomos. En el Sistema Periódico la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha y disminuye al bajar en una columna, por lo que el flúor es el elemento más electronegativo. A continuación, se da una tabla de electronegatividades para los principales átomos de interés en Química Orgánica.

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
						Br 3.0
						I 2.7

Como se deduce de la tabla anterior, un enlace C-H debería estar muy poco polarizado, puesto que la electronegatividad del hidrógeno y del carbono es similar. Sin embargo, los halógenos, el oxígeno y el nitrógeno, que son heteroátomos que suelen aparecer en las estructuras orgánicas, son más electronegativos que el carbono y, por tanto, los enlaces C-halógeno, C-O y C-N son polares. A continuación, se representan las estructuras de Lewis de las moléculas de fluoruro de hidrógeno (HF), agua (H₂O) y amoníaco (NH₃) con indicación de la polaridad de los enlaces. La

molécula de metano se puede considerar que está constituida por enlaces C-H muy poco polarizados:



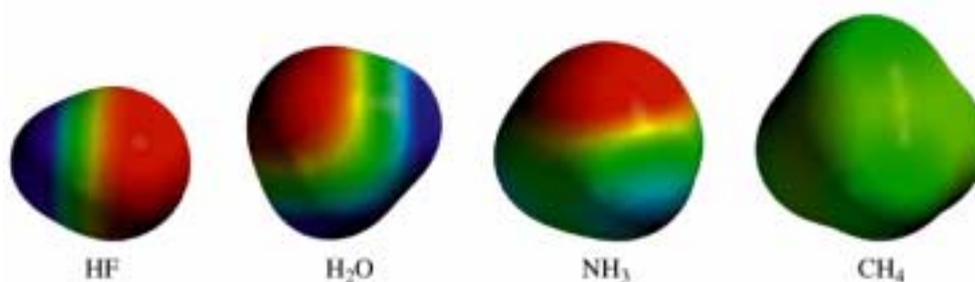
En algunos de los temas de esta asignatura se dará una representación del contorno de densidad electrónica de determinadas moléculas. La asimetría en la distribución de carga se indicará con un sistema de colores que varía de tonalidad según el valor del potencial electrostático: el color rojo indica una zona de la estructura con elevada densidad de carga negativa, debido a presencia de átomos muy electronegativos, mientras que un color azul indica una zona de la estructura con déficit de carga debido a la presencia de átomos poco electronegativos. En la siguiente figura se muestra esta variación del color respecto al signo del potencial:

rojo < naranja < amarillo < verde < azul

**potencial electrostático
más negativo**

**potencial electrostático
más positivo**

En la siguiente figura se muestran los contornos de potencial electrostático que presentan las moléculas descritas anteriormente:



El enlace H-F del fluoruro de hidrógeno está fuertemente polarizado y la densidad de carga a lo largo del enlace entre el flúor y el hidrógeno está desplazada hacia el átomo más electronegativo (flúor) creando un potencial electrostático negativo alrededor de dicho átomo (color rojo) y en consecuencia un potencial electrostático positivo alrededor del hidrógeno (color azul).

Lo mismo ocurre en el caso de la molécula de agua, en el que la mayor electronegatividad del oxígeno provoca la polarización de los enlaces O-H.

El caso del amoníaco es similar al de la molécula de agua: el nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno y, por tanto, los tres enlaces N-H son polares. La densidad de carga se halla desplazada hacia el nitrógeno lo cual se ve perfectamente en el diagrama de contorno de potencial electrostático por la aparición de una zona de color rojo en la parte superior de la figura (posición del nitrógeno), y la aparición de una zona de color azul en la parte inferior donde se encuentran los tres átomos de hidrógeno.

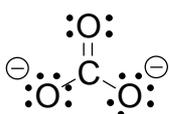
Por último, en el metano no existen enlaces polares debido a la similar electronegatividad del átomo de carbono y el de hidrógeno. La distribución simétrica de la densidad de carga conlleva la aparición de un potencial electrostático más bien neutro (verde) alrededor de todos los átomos de la molécula.

5. Carga formal.

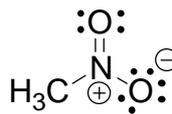
En los enlaces polares las cargas parciales sobre los átomos son reales. Sin embargo, cuando se dibujan determinadas estructuras químicas, según la representación de Lewis, aparecen cargas eléctricas asociadas a algunos átomos, denominadas **cargas formales**. Las cargas formales permiten contar el número de electrones de un átomo determinado de una estructura., y se calculan según la siguiente ecuación:

$$\text{Carga formal} = n^{\circ} \text{ electrones capa de valencia} - \left(n^{\circ} \text{ electrones no compartidos} + \frac{n^{\circ} \text{ electrones enlazantes}}{2} \right)$$

A continuación, aparecen indicadas las estructuras de Lewis del anión carbonato y del nitrometano. Se puede apreciar que sobre dos de los átomos de oxígeno del anión carbonato aparecen una carga formal negativa y en la molécula de nitrometano aparece una carga formal positiva sobre el átomo de nitrógeno y una carga parcial negativa sobre uno de los dos átomos de oxígeno.

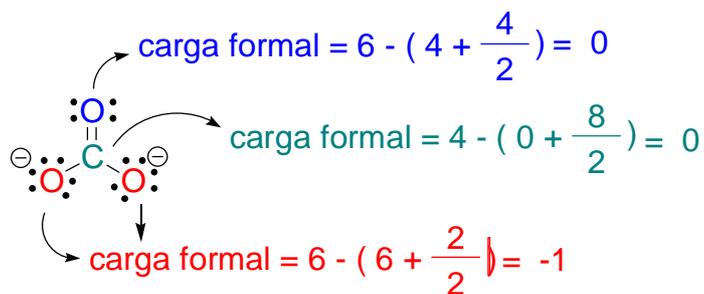


Anión carbonato

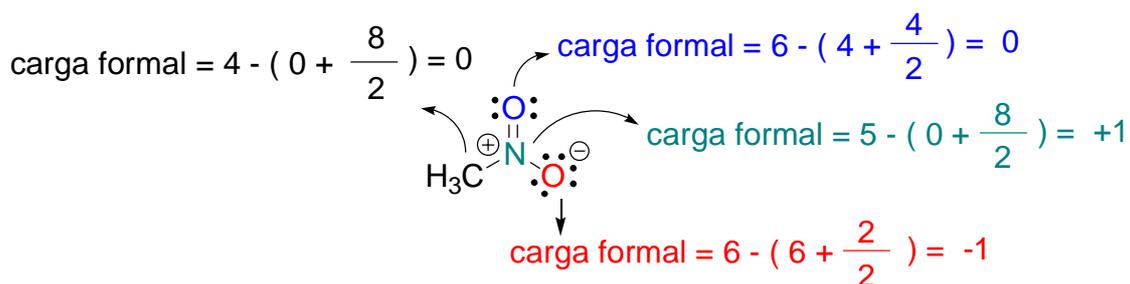


Nitrometano

En la siguiente figura se indica el cálculo de la carga formal de cada uno de los átomos que integran el anión carbonato:

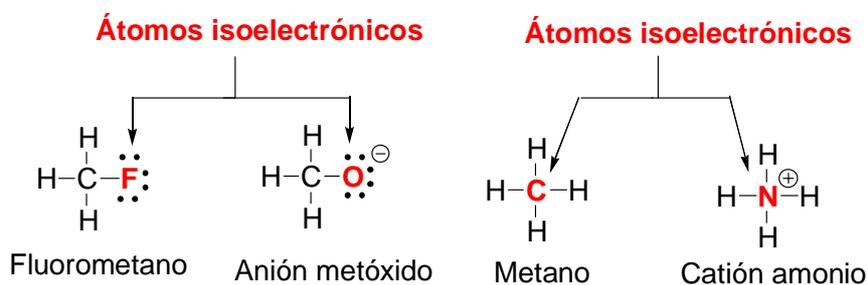


El mismo cálculo se indica a continuación para los átomos, excepto H, que componen la molécula de nitrometano:



Algunas moléculas orgánicas, aunque eléctricamente neutras, están compuestas en realidad por átomos con cargas formales neutralizadas entre sí, como se acaba de ver en el caso del nitrometano.

Dos átomos diferentes que poseen la misma configuración electrónica en la capa de valencia, aunque posean distinta carga formal, se denominan átomos **isoelectrónicos**. Por ejemplo, el átomo de fluor del fluorometano y el átomo de oxígeno del anión metóxido son átomos isoelectrónicos, al igual que el átomo de carbono del metano y el átomo de nitrógeno del catión amonio.

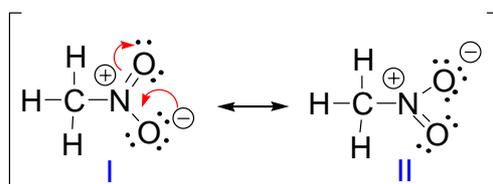


6. Estructuras de resonancia.

Algunas moléculas orgánicas se pueden representar mediante dos o más estructuras de Lewis, que difieren entre sí únicamente en la distribución de los electrones, y que se denominan **estructuras resonantes**. En estos casos, la molécula tendrá características de ambas estructuras y se dice que la molécula es un **híbrido de resonancia** de las estructuras resonantes. El método de la resonancia permite saber, de forma cualitativa, la estabilización que puede conseguir una molécula por deslocalización electrónica. Cuanto mayor sea el número de estructuras resonantes mediante las que se pueda describir una especie química mayor será su estabilidad.

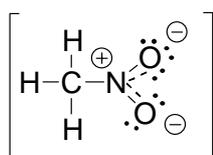
El concepto de estructuras resonantes se puede aplicar en la descripción del nitrometano, que se puede representar mediante las dos estructuras de Lewis que se indican a continuación:

Estructuras resonantes del nitrometano



En realidad, el nitrometano no es la estructura resonante I ni tampoco la estructura resonante II, sino la estructura que resultaría al mezclar las características asociadas a la estructura I y a la II, tal y como se indica a continuación:

Híbrido de resonancia del nitrometano



El problema de dibujar los compuestos orgánicos como híbridos de resonancia reside en la imposibilidad de contar el número de electrones sobre algunos átomos. Por ejemplo, en la estructura de híbrido de resonancia del nitrometano se hace difícil saber el número de electrones sobre el átomo de nitrógeno o sobre los átomos de oxígeno. Aunque los híbridos de resonancia dan una imagen más real del orden de enlace y de la distribución electrónica de la molécula no se suelen utilizar con asiduidad por el problema acabado de comentar. Una forma de escribir el híbrido de resonancia, que sí permite el contaje de los electrones en cada átomo, consiste en

encerrar entre corchetes a todas las estructuras resonantes conectándolas entre sí mediante una flecha de doble punta, tal y como se ha descrito más arriba.

6.1. Contribución de las estructuras resonantes.

La mayor o menor contribución de las estructuras resonantes a la descripción de la molécula se puede relacionar con la mayor o menor estabilidad que teóricamente puede atribuirse a cada estructura. De forma cualitativa se puede evaluar esta mayor o menor estabilidad teniendo en cuenta los siguientes puntos:

1. Una estructura resonante será tanto más estable cuanto mayor sea el número de enlaces formales que posea.

2. Las estructuras iónicas con separación de cargas son más inestables que las no cargadas.

3. Entre dos estructuras resonantes con separación de cargas, y en igualdad de otras condiciones, será más estable la estructura con la carga negativa en el átomo más electronegativo.

4. Las estructuras resonantes con octetos completos en todos los átomos de la segunda fila del Sistema Periódico son particularmente estables, aunque ello suponga la presencia de una carga positiva en un átomo electronegativo.

6.2. Cómo dibujar estructuras resonantes.

Para dibujar correctamente las estructuras resonantes de un compuesto conviene seguir las siguientes reglas:

1. Dibujar una estructura de Lewis para el compuesto en cuestión.

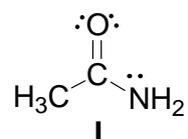
2. Tomando como base la estructura de Lewis acabada de dibujar se dibuja otra estructura de Lewis de manera que:

a) Todos los núcleos mantengan su posición original.

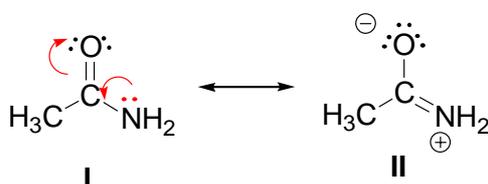
b) Se mantenga el mismo número de electrones apareados.

A continuación se aplican estas reglas para el dibujo de las estructuras resonantes de la acetamida:

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la acetamida:



2. Tomando como base la estructura de Lewis acabada de dibujar se dibuja otra estructura de Lewis que mantenga los núcleos en la misma posición y que contenga el mismo número de electrones apareados que la primera, tal y como se indica a continuación.



El método de las estructuras resonantes permite describir a la acetamida como un híbrido de resonancia entre las estructuras resonantes I y II. De las dos estructuras resonantes la que contribuye en mayor proporción en la composición del híbrido de resonancia es la I porque tiene un mayor número de enlaces y porque no comporta separación de cargas. Sin embargo, la estructura resonante II, aunque contribuye poco a la hora de determinar las propiedades físicas y químicas de la acetamida, pone de manifiesto que el enlace C-N de este compuesto debe tener un cierto carácter de doble enlace, como así ocurre en realidad.