



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

# Guía temática para el curso de Química Orgánica II

Francisco Cruz Sosa

Jorge Armando Haro Castellanos

Ignacio López y Celis

Sergio Alatorre Santamaría



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

Dr. Salvador Vega y León  
*Rector General*

Mtro. Norberto Manjarrez Álvarez  
*Secretario General*

**UNIDAD IZTAPALAPA**

Dr. José Octavio Nateras Domínguez  
*Rector*

Dr. Miguel Ángel Gómez Fonseca  
*Secretario*

Dra. Edith Ponce Alquicira  
*Directora de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud*

Dra. María del Carmen Fajardo Ortiz  
*Jefa del Departamento Biotecnología*

Mtra. Milagros Huerta Coria  
*Coordinadora de Extensión Universitaria*

Lic. Adrián Felipe Valencia Llamas  
*Jefe de la Sección de Producción Editorial*

Primera Impresión 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina,  
Del. Iztapalapa, C.P 09340, México D.F. Tel.: 5804 4600

Impreso y hecho en México/*Printed in Mexico* in Mexico

## Índice

Prólogo .....	5
Introducción .....	7
Tema 1. Ácidos carboxílicos y sus derivados .....	9
Tema 2. Aminas .....	41
Tema 3. Aldehídos y cetonas .....	69
Tema 4. Carbohidratos .....	97
Tema 5. Introducción a la química heterocíclica .....	127
Bibliografía .....	135



## Prólogo

Esta obra contiene la descripción esquemática del contenido sintético del Programa de Estudios de la Unidad de Enseñanza — Aprendizaje (UEA) de formación básica Química Orgánica II correspondiente al tercer trimestre del plan de estudio aprobado para las Licenciaturas en Ingeniería de los Alimentos e Ingeniería Bioquímica Industrial que ofrece la División de Ciencias Biológicas y de la Salud desde el trimestre 13-I (enero del 2013), la UEA Química Orgánica II fue aprobada por el Colegio Académico en la sesión 344 celebrada el 19 de abril de 2012 con los Acuerdos 344.4 y 344.5.

El antecedente inmediato de esta obra es la Guía Temática para el Curso de Química Orgánica I que se ofrece en el segundo trimestre del plan de estudios de las Licenciaturas en Ingeniería de los Alimentos e Ingeniería Bioquímica Industrial, el cual presenta el mismo formato con objetivos similares.

Esta obra está elaborada como una herramienta adicional de enseñanza a los elementos de aprendizaje tradicionales tales como los libros de texto, tanto para los Alumnos como para los Profesores, con base en la descripción de los elementos básicos que debe de contener cada tema y subtema del Programa de Estudios de Química Orgánica II.

Los temas del texto están ordenados según el Programa de Estudios de la Unidad de Enseñanza — Aprendizaje y cada Tema está dividido en subtemas que corresponden a cada punto del Contenido Sintético. En algunos subtemas se presentan ejemplos de reacciones y estructuras moleculares para ilustrar el punto a desarrollar. No se presentan ejercicios o problemas en cada capítulo de la obra ya que no es un libro de texto.

Dra. María del Carmen Fajardo Ortiz  
Jefa de Departamento



## Introducción

El objetivo central de esta obra es ser una guía esquemática del Contenido Sintético de la Unidad Enseñanza — Aprendizaje del segundo curso de Química Orgánica de las Licenciaturas en Ingeniería de los Alimentos e Ingeniería Bioquímica Industrial, con el objetivo de que en cada tema y subtema los alumnos tengan una orientación sobre lo que tienen que estudiar y aprender y los profesores tengan un apoyo didáctico para impartir en cada sesión del curso.

Tomando en cuenta que todos los profesores enseñan de manera distinta la Química Orgánica y que los alumnos la aprenden de manera heterogénea se pensó en elaborar esta guía esquemática para auxiliar en el proceso de enseñanza y aprendizaje, como material adicional a los libros tradicionales de Química Orgánica tanto para los alumnos como para los profesores. Por lo tanto, el profesor puede dar menor o mayor énfasis en cada tema del contenido sintético según vaya avanzando en el curso, por lo tanto, en esta guía temática de Química Orgánica II los alumnos podrán revisar cuales temas han cubierto con el profesor y cuáles pueden adelantar, cubrir o reforzar fuera de clase.

En cada uno de los cinco temas de que consta el contenido sintético del Programa de Química Orgánica II se han elaborado cuadros verticales que representan de manera esquemática los subtemas de cada tema para que los usuarios que obtengan la información básica sobre la nomenclatura, formulación, síntesis, reacciones usos y aplicaciones de los compuestos orgánicos. La bibliografía es común para todos los cinco temas y está basada en los libros de texto más comunes y utilizados por los profesores que imparten los cursos de Química Orgánica, los alumnos pueden consultar estos libros de texto en las bibliotecas si es que no pueden adquirir algún ejemplar del texto solicitado por el profesor del curso o del autor de su preferencia.

Los autores esperan que esta obra sea de utilidad para todos los involucrados en la enseñanza y en el aprendizaje de la Química Orgánica.

Los autores



## Tema 1

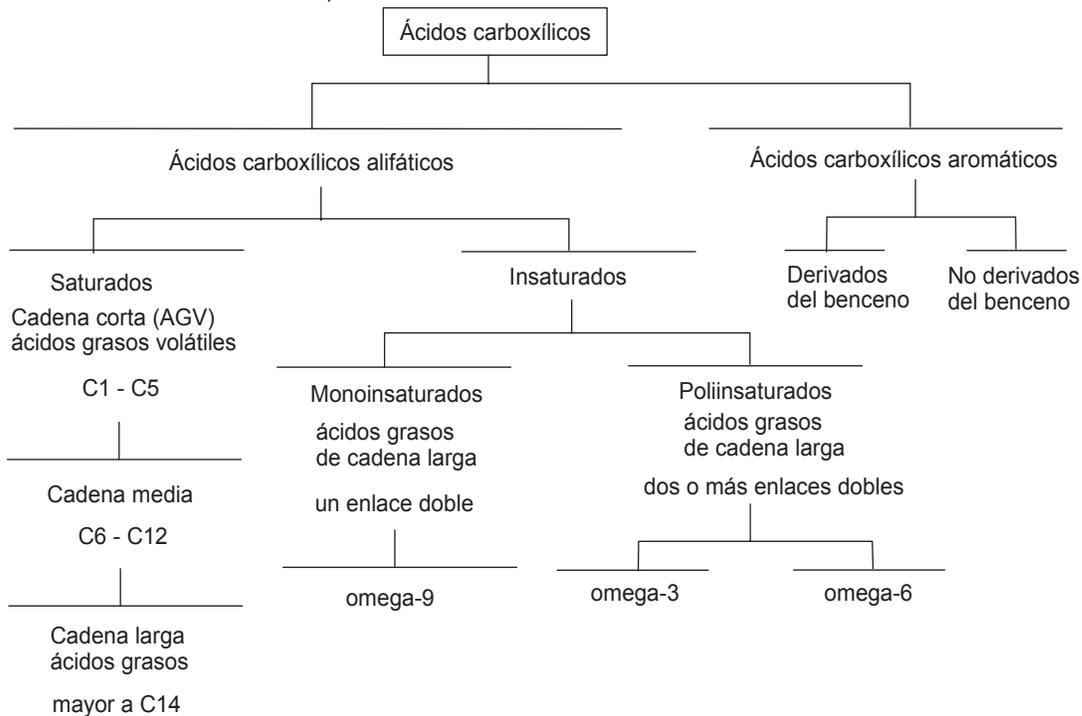
### Ácidos carboxílicos y sus derivados

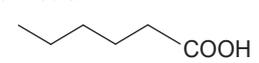
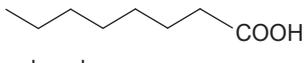
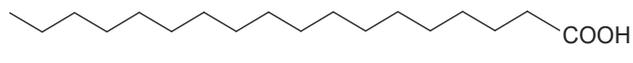
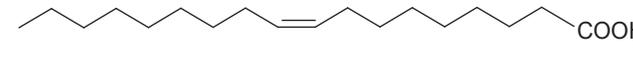
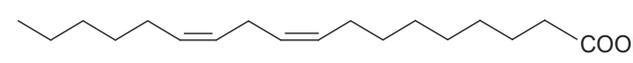
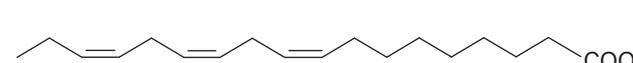
- 1.1 Estructura y nomenclatura
- 1.2 Propiedades físicas
- 1.3 Síntesis
- 1.4 Acidez de los ácidos carboxílicos. Constantes de acidez
- 1.5 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez
- 1.6 Obtención de ácidos carboxílicos
- 1.7 Síntesis de derivados de ácidos carboxílicos
  - 1.7.1 Cloruros de ácido. Preparación y propiedades
  - 1.7.2 Anhídridos de ácidos. Preparación y propiedades
  - 1.7.3 Ésteres. Preparación y propiedades
  - 1.7.4 Amidas. Preparación y propiedades
- 1.8 Reacción de saponificación, jabones y su funcionamiento
- 1.9 Síntesis y poliésteres. Dacrón, gliptal
  - Ácidos carboxílicos en la naturaleza



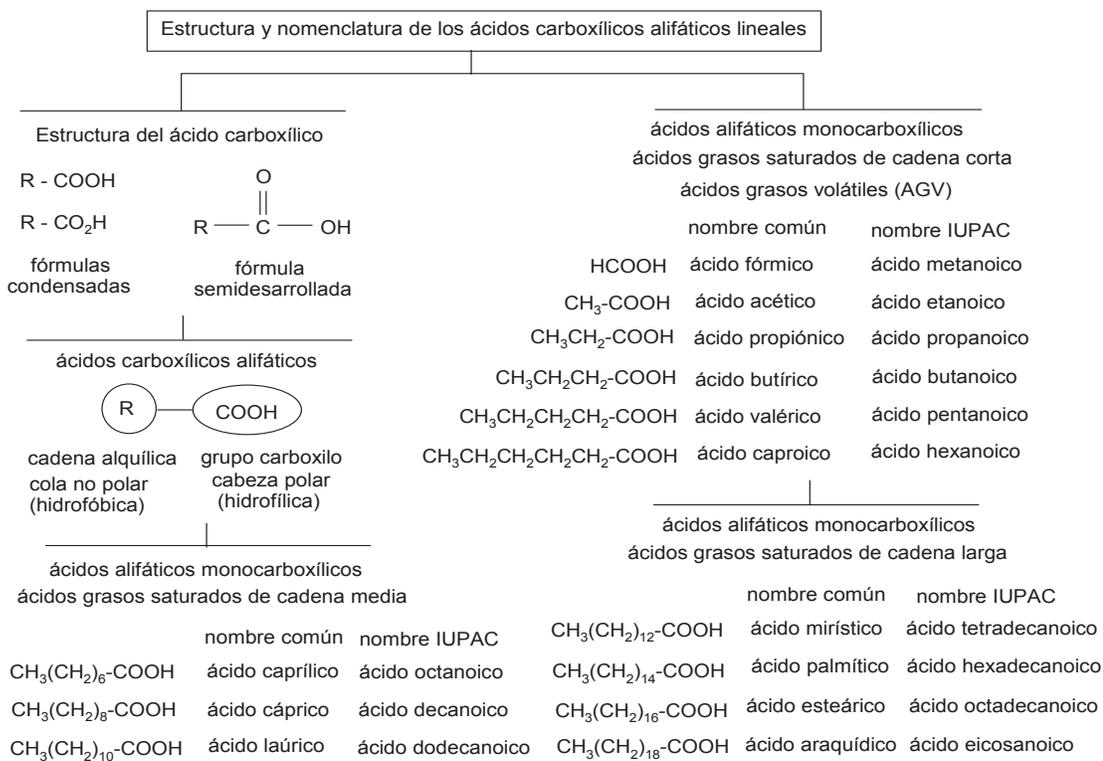
## 1.1 Estructura y nomenclatura

Esquema 1.1.1 Clasificación de los ácidos carboxílicos



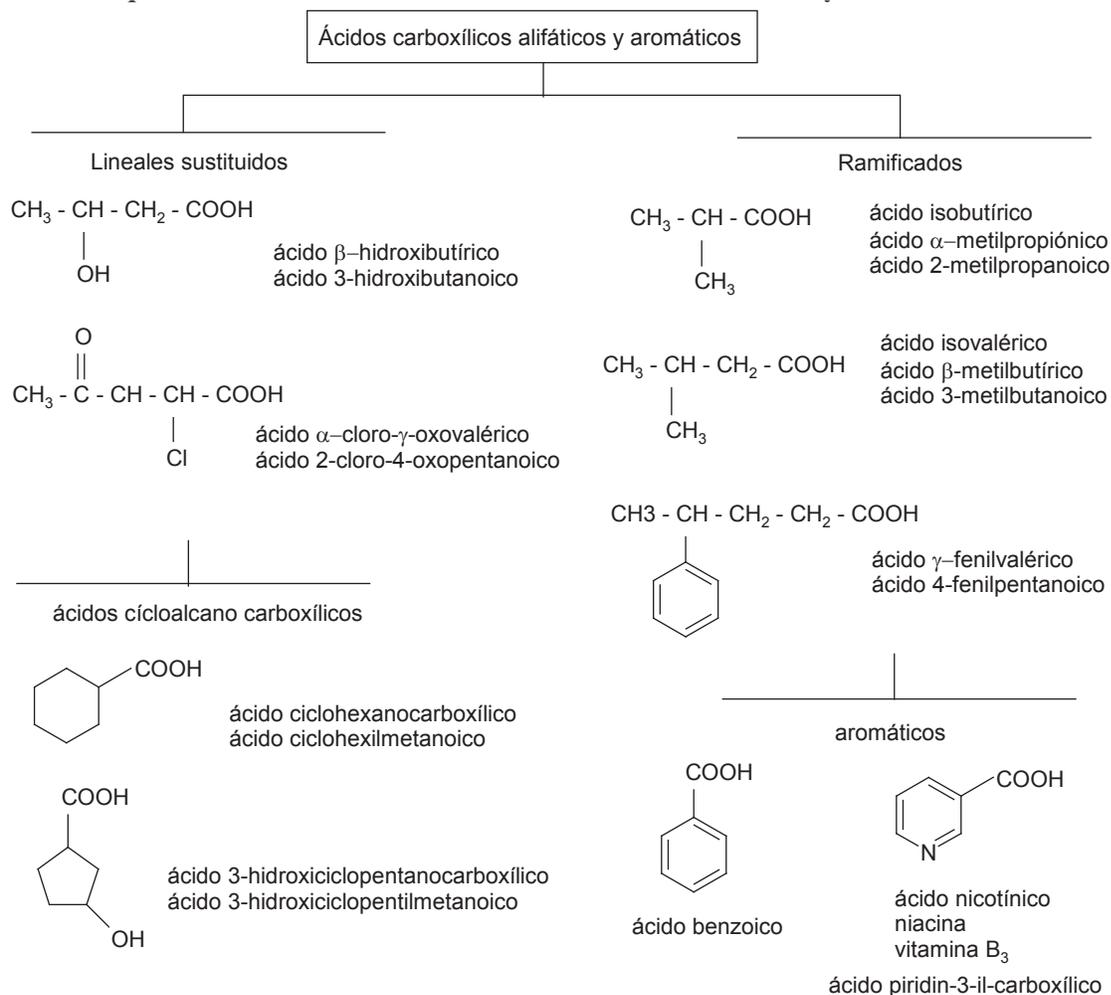
Fórmula	Nombre común	No. de carbonos
saturados cadena corta	HCOOH ácido fórmico	C1:0
	CH <sub>3</sub> COOH ácido acético	C2:0
saturados cadena media	 COOH ácido caproico	C6:0
	 COOH ácido caprílico	C8:0
saturados cadena larga	 COOH ácido esteárico	C18:0
insaturados cadena larga	 COOH ácido oleico	C18:1 <i>cis</i> omega - 9
	 COOH ácido linoleico	C18:2 <i>cis,cis</i> omega - 6
	 COOH ácido $\alpha$ -linolénico	C18:3 <i>cis,cis,cis</i> omega - 3

Esquema 1.1.2 Estructura y nomenclatura de los ácidos carboxílicos alifáticos lineales

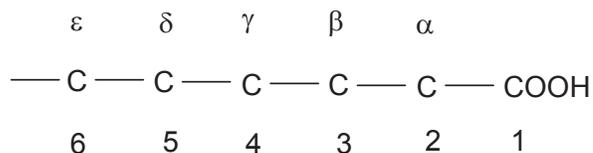


fórmula condensada	nombre común	fuente histórica del nombre (del <i>Latin</i> )	olor o característica
HCOOH	ácido fórmico	<i>formica</i> , hormiga	acre
CH <sub>3</sub> COOH	ácido acético	<i>acetum</i> , agrio	agrio
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ácido propiónico	<i>propion</i> , primera grasa	acre
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ácido butírico	<i>butyrum</i> , mantequilla	rancio, sudor
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ácido valérico	<i>valeriana</i> , planta con flores	olor penetrante
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ácido caproico	<i>caper</i> , cabra	sudor
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ácido caprílico	<i>caper</i> , cabra	grasa, rancio
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ácido cáprico	<i>caper</i> , cabra	queso, sudor
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	ácido laúrico	<i>laurus</i> , laurel	grasa
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	ácido mirístico	<i>myristikos</i> , fragante	grasa
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	ácido palmítico	<i>palma</i> , palmera	grasa
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	ácido esteárico	<i>stear</i> , grasa sólida	grasa
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	ácido araquídico	<i>arachis</i> , cacahuete	grasa

Esquema 1.1.3 Ácidos carboxílicos alifáticos ramificados y aromáticos

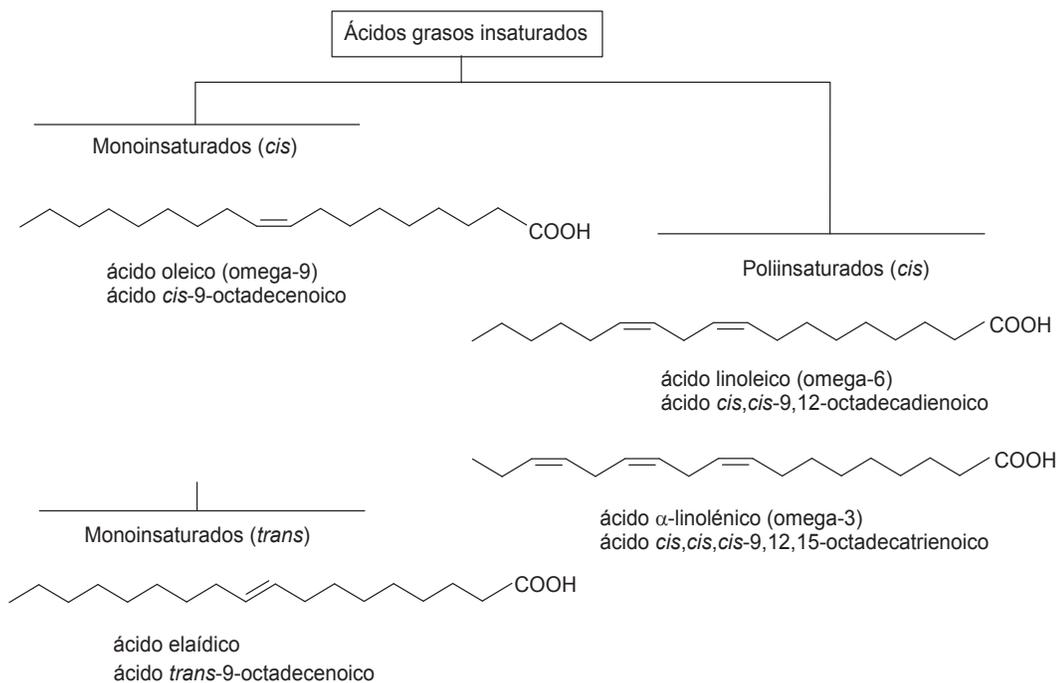


numeración de las posiciones de los sustituyentes  
en los nombres comunes de los ácidos carboxílicos



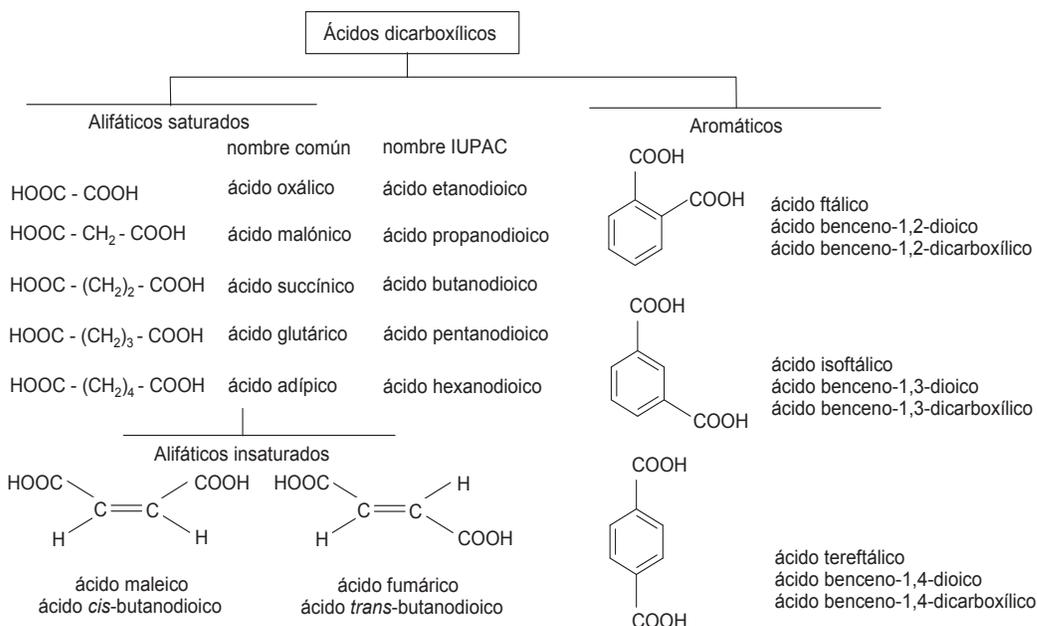
numeración de las posiciones de los sustituyentes  
en los nombres IUPAC de los ácidos carboxílicos

Esquema 1.1.4 Ácidos grasos insaturados

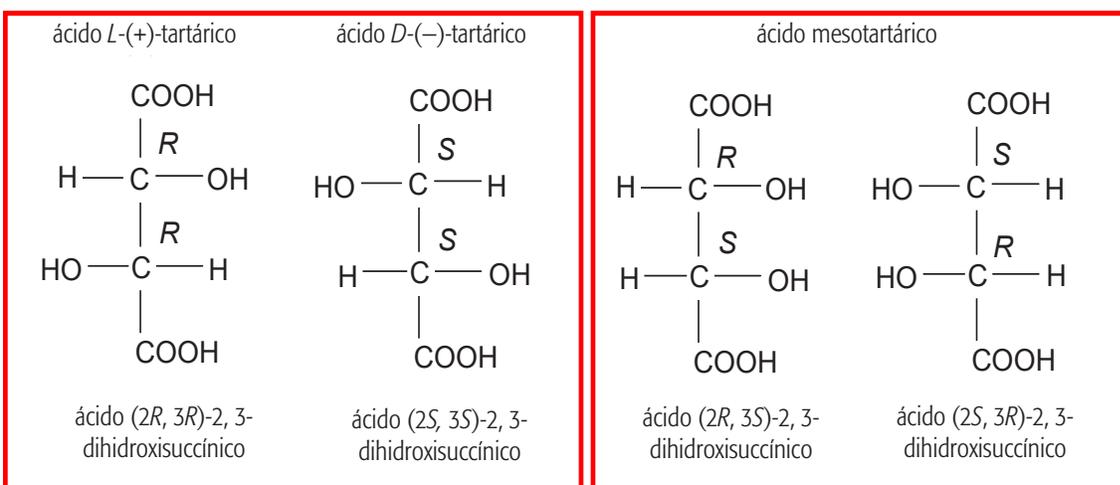


Fórmula	Nombre común	No. de carbonos
	ácido oleico	C18:1 <i>cis</i> omega-9
	ácido linoleico	C18:2 <i>cis,cis</i> omega-6
	ácido $\alpha$ -linolénico	C18:3 <i>cis,cis,cis</i> omega-3

Esquema 1.1.5 ácidos dicarboxílicos

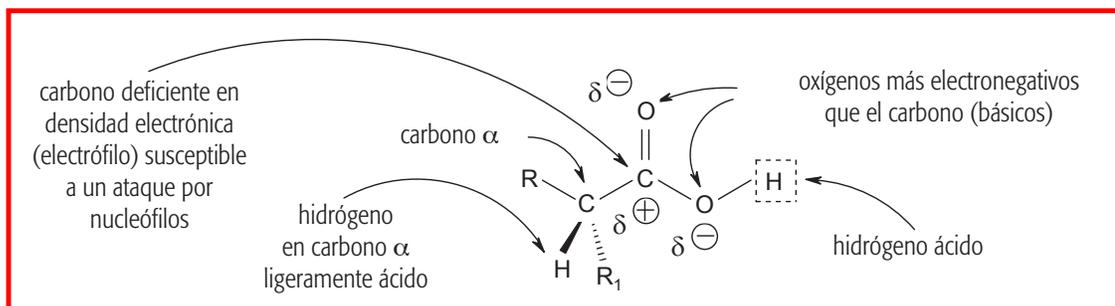
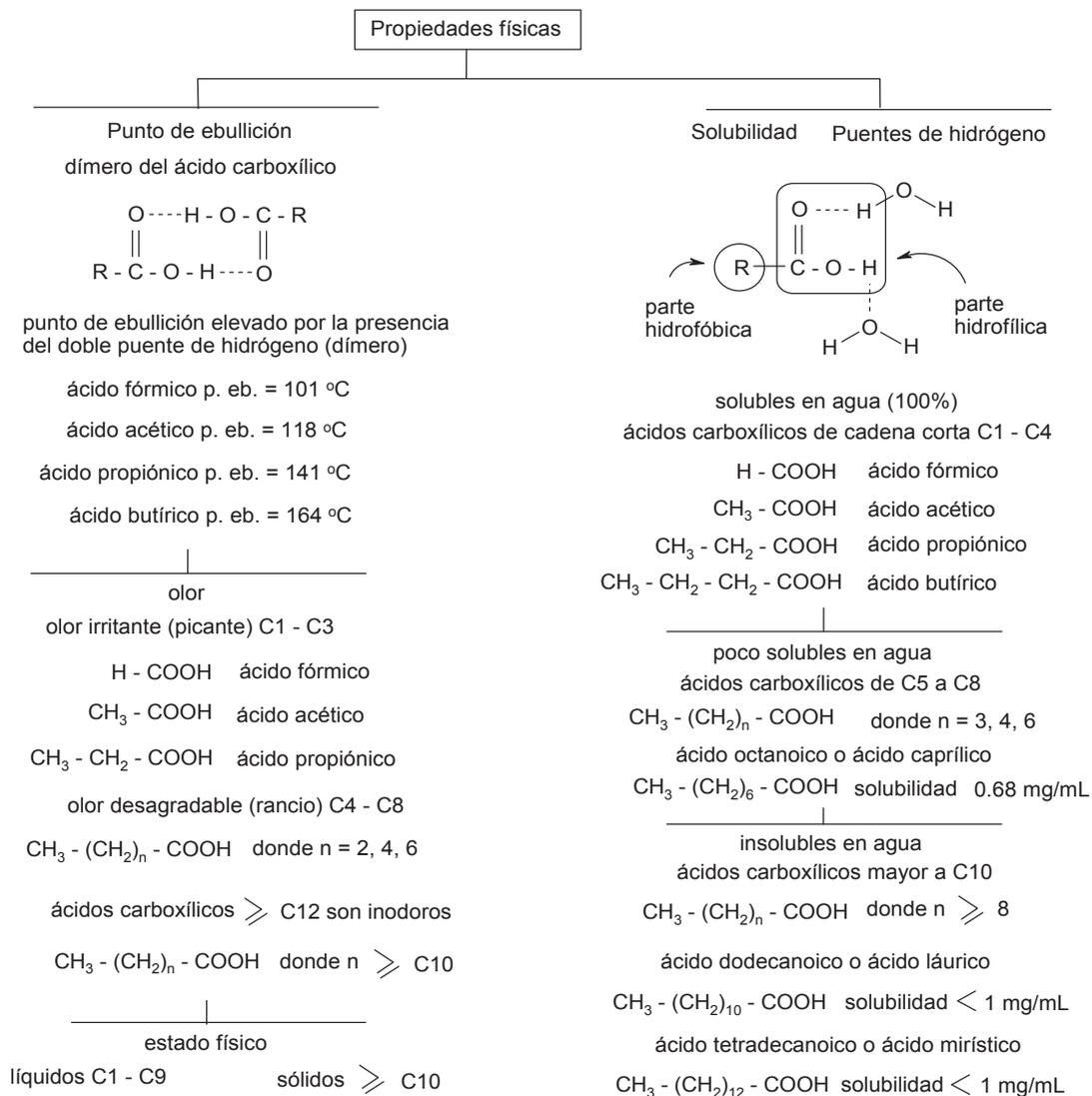


El ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxibutanodioico o ácido dehidroxisuccínico) también llamado cremor tartárico es un subproducto de la industria del vino que se utiliza ampliamente en la industria de los alimentos como regulador de acidez, antioxidante, secuestrante y agente leudante. El ácido tartárico presenta dos centros asimétricos que pueden tener configuración (*R*) o (*S*) y por lo tanto puede formar cuatro posibles estereoisómeros, de los cuales hay un par de enantiómeros [el ácido (*2R*, *3R*)-tartárico o ácido *L*(+)-tartárico y su imagen especular, el ácido (*2S*, *3S*)-tartárico o ácido *D*(-)-tartárico] y un compuesto aquiral que tiene átomos de carbono quirales o compuesto *meso* [ácido mesotartárico o ácido *DL*-tartárico]. El ácido tartárico de origen vegetal es el ácido (*2R*, *3R*)-tartárico o ácido *L*(+)-tartárico, que generalmente se aísla durante la fermentación del vino.



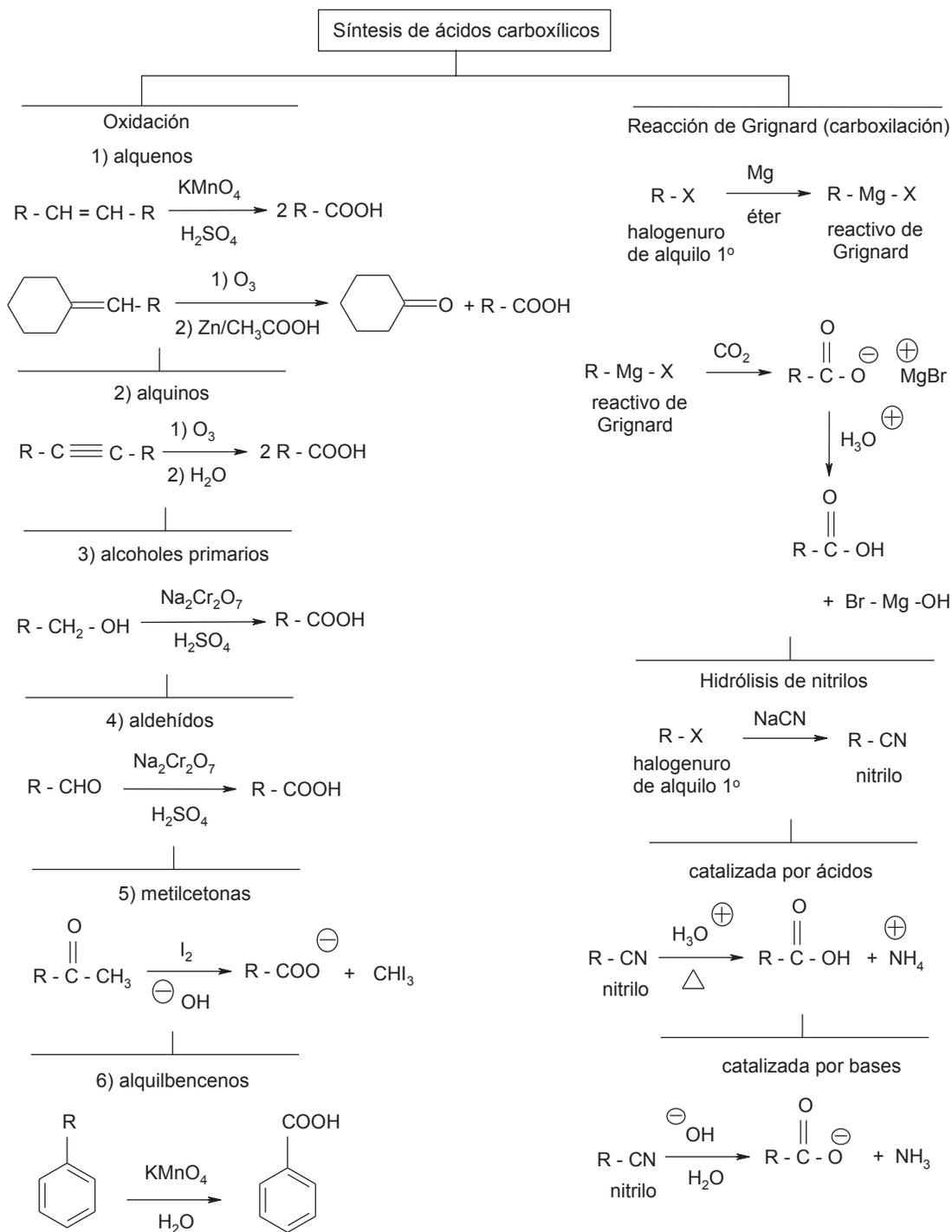
## 1.2 Propiedades físicas

Esquema 1.2.1 Propiedades físicas de los ácidos carboxílicos

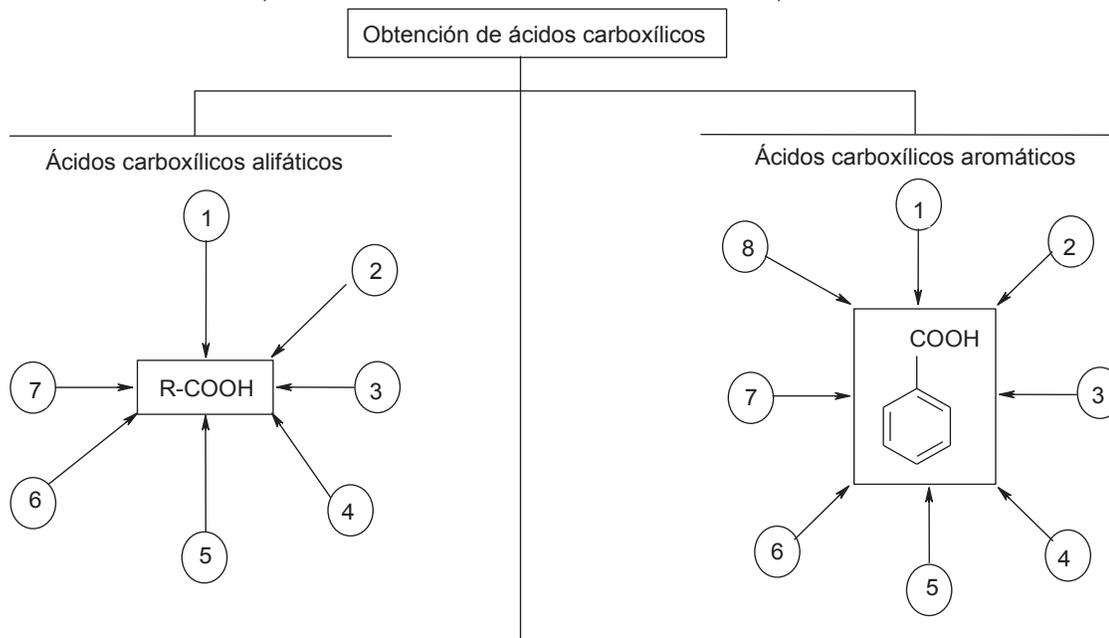


### 1.3 Síntesis

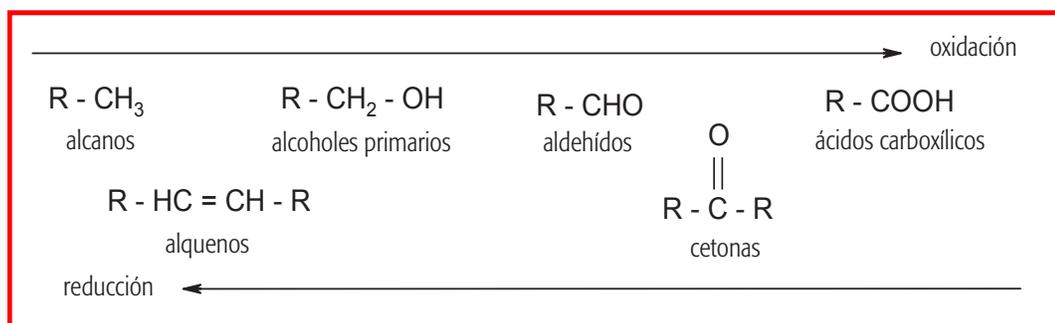
Esquema 1.3.1 Síntesis de los ácidos carboxílicos



Esquema 1.3.2. Síntesis de los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos

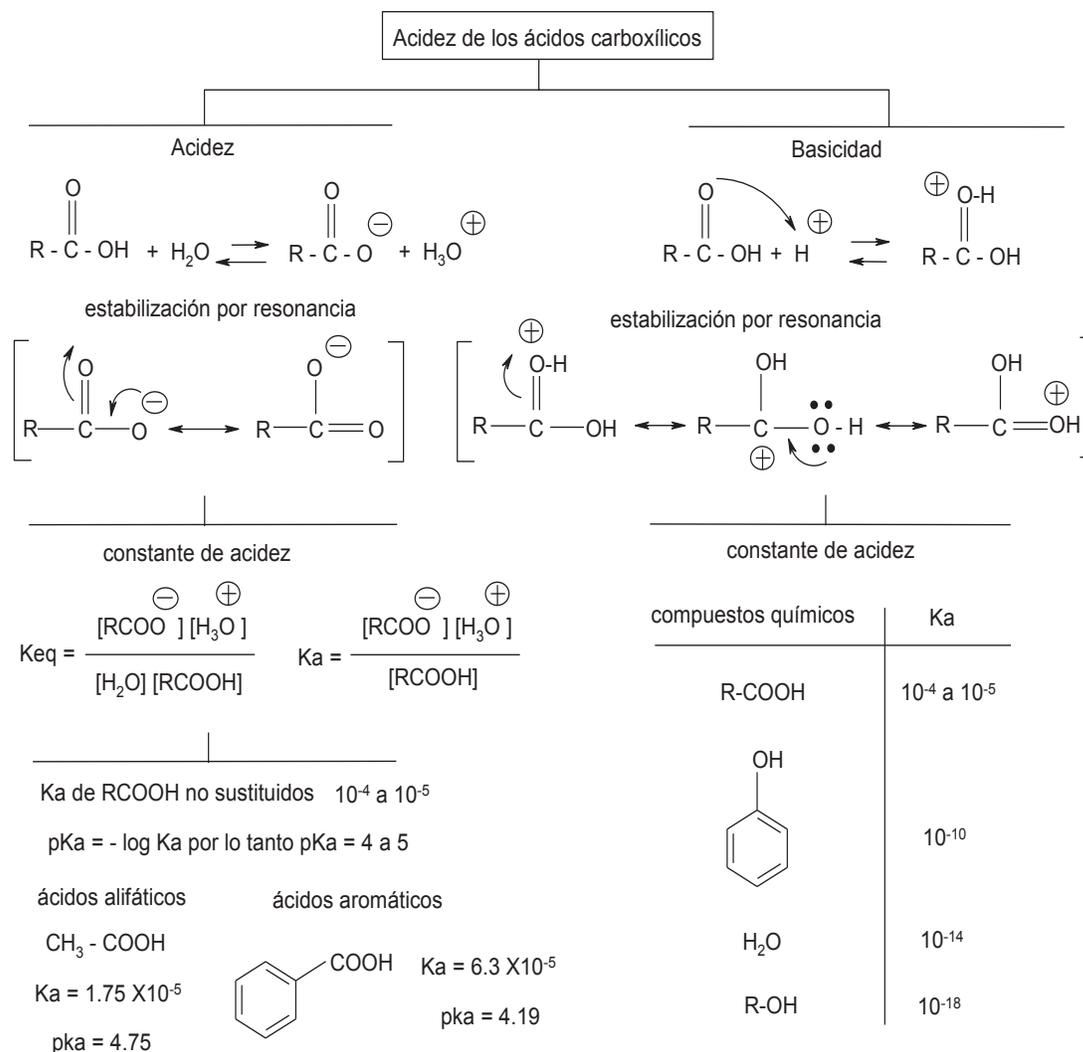


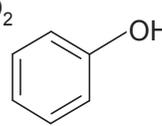
	Sustrato	Reactivos
1	alquenos	KMnO <sub>4</sub> conc. ó 1) O <sub>3</sub> , 2) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	alquinos	KMnO <sub>4</sub> conc. ó 1) O <sub>3</sub> , 2) H <sub>2</sub> O
3	alcoholes 1 <sup>os</sup>	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4	aldehídos	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5	metil cetonas	I <sub>2</sub> , NaOH
6	reactivo de Grignard	1) CO <sub>2</sub> , 2) H <sup>+</sup>
7	hidrólisis de nitrilos	1) H <sup>+</sup> , 2) H <sub>2</sub> O
8	alquilbencenos	KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, Δ



## 1.4 Acidez de los ácidos carboxílicos. Constantes de acidez

Esquema 1.4.1 Acidez de los ácidos carboxílicos



fuerza de un ácido	pK <sub>a</sub>	ejemplos
ácidos muy fuertes	< 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HBr, HI, HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>
ácidos moderadamente fuertes	1 - 3	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HClO <sub>3</sub>
ácidos débiles	3 - 5	R - COOH, HF, HNO <sub>2</sub>
ácidos muy débiles	5 - 15	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, HCN, 
ácidos extremadamente débiles	> 15	R - OH

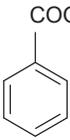
## 1.5 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez

Esquema 1.5.1 Efectos de los sustituyentes sobre la acidez: ácidos carboxílicos alifáticos

Efectos de los sustituyentes sobre la acidez		
Grupos donadores (GD) de densidad electrónica desestabilizan al ion carboxilato y bajan la acidez debido a que el hidrógeno sale con dificultad.		Grupos atractores (GA) de densidad electrónica estabilizan al ion carboxilato y aumentan la acidez debido a que el hidrógeno sale con facilidad.
alifáticos de cadena lineal	$K_a$	$pK_a$
HCOOH	$1.77 \times 10^{-4}$	3.75
CH <sub>3</sub> -COOH	$1.75 \times 10^{-5}$	4.75
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	$1.34 \times 10^{-5}$	4.87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	$1.54 \times 10^{-5}$	4.81
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	$1.52 \times 10^{-5}$	4.82
alifáticos con grupo atractor de densidad electrónica en el mismo carbono	$K_a$	$pK_a$
CH <sub>3</sub> -COOH	$1.75 \times 10^{-5}$	4.75
Cl-CH <sub>2</sub> -COOH	$1.38 \times 10^{-3}$	2.86
Cl-CH-COOH	$5.49 \times 10^{-2}$	1.26
 Cl   Cl   Cl-C-COOH	$2.20 \times 10^{-1}$	0.64
alifáticos con grupo atractor de densidad electrónica en diferente carbono	$K_a$	$pK_a$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	$1.54 \times 10^{-5}$	4.82
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHCl-COOH	$1.38 \times 10^{-3}$	2.86
CH <sub>3</sub> -CHCl-CH <sub>2</sub> -COOH	$8.91 \times 10^{-5}$	4.05
Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	$3.02 \times 10^{-5}$	4.52
F-CH <sub>2</sub> -COOH	$2.60 \times 10^{-3}$	2.59
Cl-CH <sub>2</sub> -COOH	$1.38 \times 10^{-3}$	2.86
Br-CH <sub>2</sub> -COOH	$1.25 \times 10^{-3}$	2.90
I-CH <sub>2</sub> -COOH	$6.61 \times 10^{-4}$	3.18
NC-CH <sub>2</sub> -COOH	$3.47 \times 10^{-3}$	2.46
O <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -COOH	$2.09 \times 10^{-2}$	1.68

acidez del compuesto orgánico o inorgánico	pH	ejemplos
acidez muy fuerte	< 4	jugos gástricos (2.0), limón (2.3), vinagre (2.9) refrescos (3.0), vino (3.5), naranja (3.5), jitomate (4.2)
acidez moderada	5	lluvia ácida (5.5)
acidez ligera	6	leche de vaca (6.4), saliva (6.6)
neutro	7	agua pura (7.0), sangre humana (7.4)

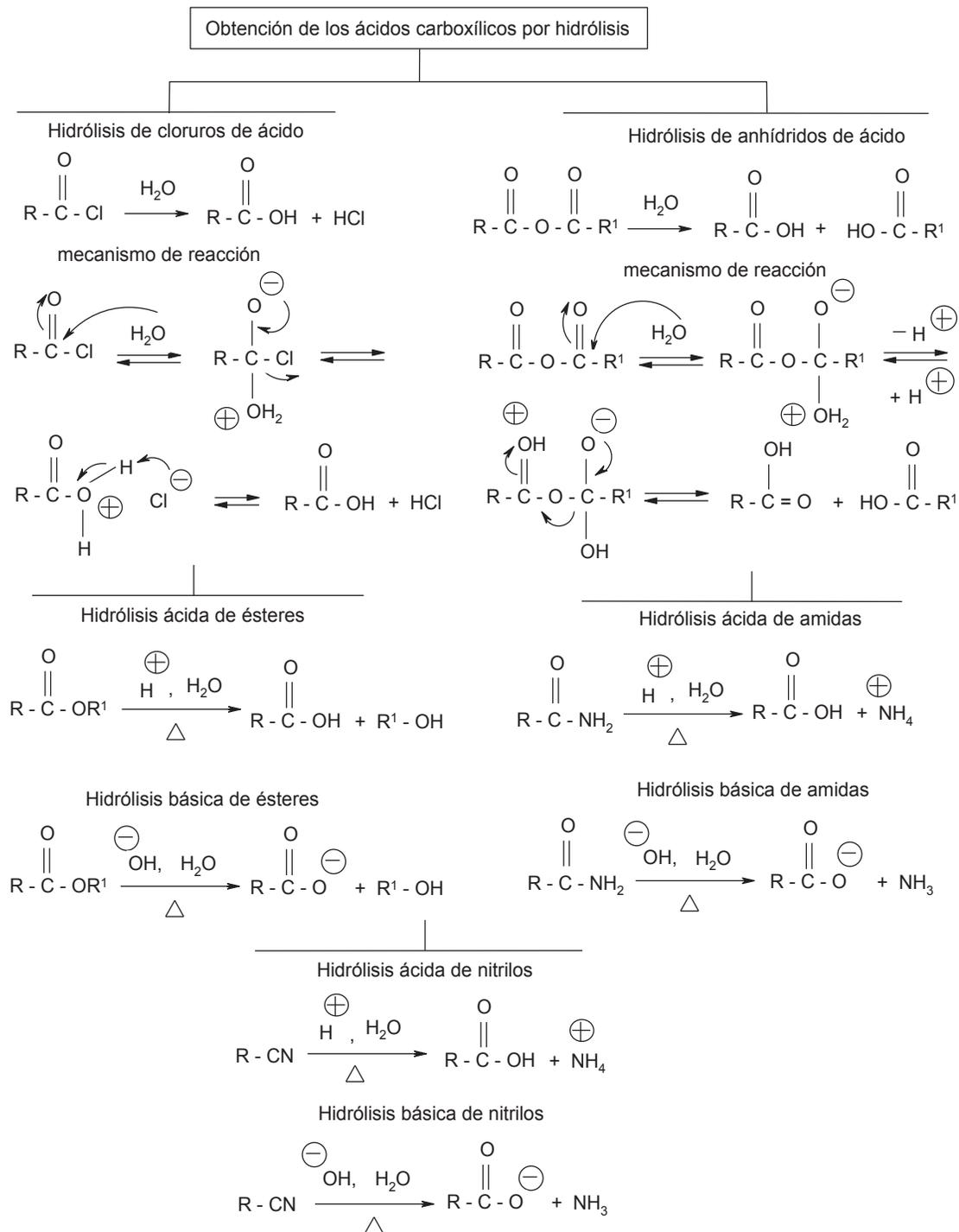
Esquema 1.5.2 Efectos de los sustituyentes sobre la acidez: ácidos carboxílicos aromáticos

Efectos de los sustituyentes sobre la acidez								
			$K_a$   $6.4 \times 10^{-5}$ <hr/> $pK_a$   4.19					
<i>orto</i>	$K_a$	$pK_a$	<i>meta</i>	$K_a$	$pK_a$	<i>para</i>	$K_a$	$pK_a$
-NH <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$	4.80	-NH <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72	-NH <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-5}$	4.85
-OH	$1.0 \times 10^{-3}$	2.98	-OH	$8.3 \times 10^{-5}$	4.08	-OH	$3.3 \times 10^{-5}$	4.48
-OCH <sub>3</sub>	$8.2 \times 10^{-5}$	4.09	-OCH <sub>3</sub>	$8.2 \times 10^{-5}$	4.09	-OCH <sub>3</sub>	$3.5 \times 10^{-5}$	4.46
-CH <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-4}$	3.91	-CH <sub>3</sub>	$5.4 \times 10^{-4}$	4.27	-CH <sub>3</sub>	$4.3 \times 10^{-5}$	4.34
-Cl	$1.2 \times 10^{-4}$	2.92	-Cl	$1.5 \times 10^{-4}$	3.82	-Cl	$1.0 \times 10^{-4}$	4.00
-NO <sub>2</sub>	$6.7 \times 10^{-3}$	2.17	-NO <sub>2</sub>	$3.2 \times 10^{-4}$	3.49	-Br	$1.1 \times 10^{-4}$	3.96
						-CHO	$1.8 \times 10^{-5}$	3.75
						-CN	$2.8 \times 10^{-4}$	3.55
						-NO <sub>2</sub>	$3.9 \times 10^{-4}$	3.41
grupos donadores de densidad electrónica -NH <sub>2</sub> -OH -OCH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>			grupos atractores de densidad electrónica -Cl -Br -CHO -CN -NO <sub>2</sub>					

basicidad del compuesto orgánico y/o inorgánico	pH	ejemplos
basicidad ligera	8	huevos (7.8), agua de mar (8.0), solución de NaHCO <sub>3</sub> (8.4)
basicidad moderada	9	pasta de dientes (9.5)
basicidad fuerte	> 10	gel de hidróxido de aluminio "melox" (10.5)

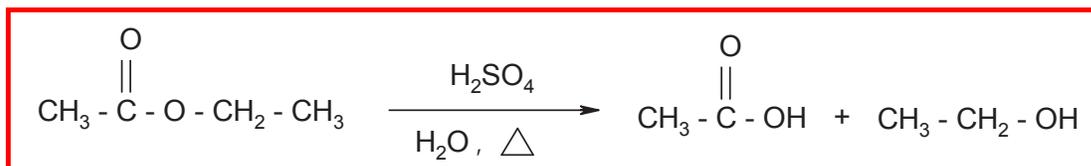
## 1.6 Obtención de ácidos carboxílicos

Esquema 1.6.1 Obtención de ácidos carboxílicos por hidrólisis de los derivados de los ácidos carboxílicos

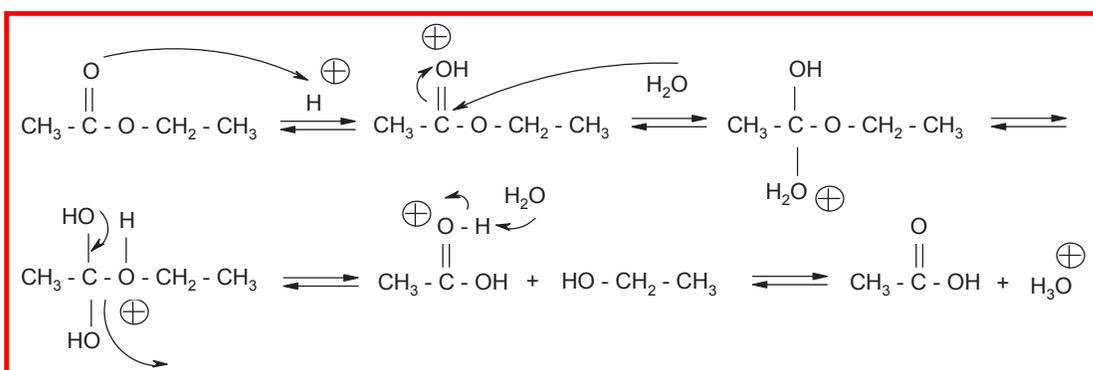


Acetato de etilo (etanoato de etilo). Es un líquido incoloro con olor afrutado, tiene una densidad menor a la del agua y es poco miscible en ella. Se utiliza como disolvente en barnices y lacas, en la fabricación de películas, placas fotográficas, perfumes y limpiadores.

Hidrólisis ácida del acetato de etilo. Obtención de ácido acético y etanol.

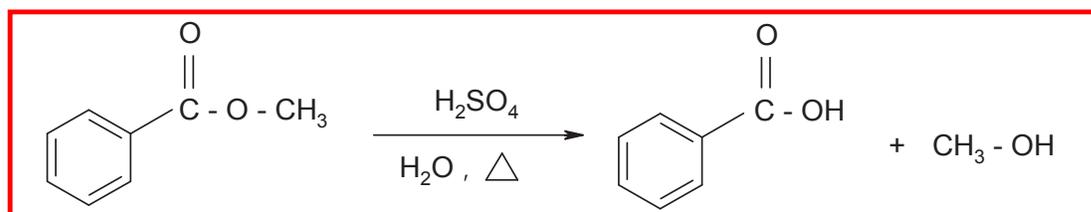


Mecanismos de reacción de la hidrólisis ácida del acetato de etilo.

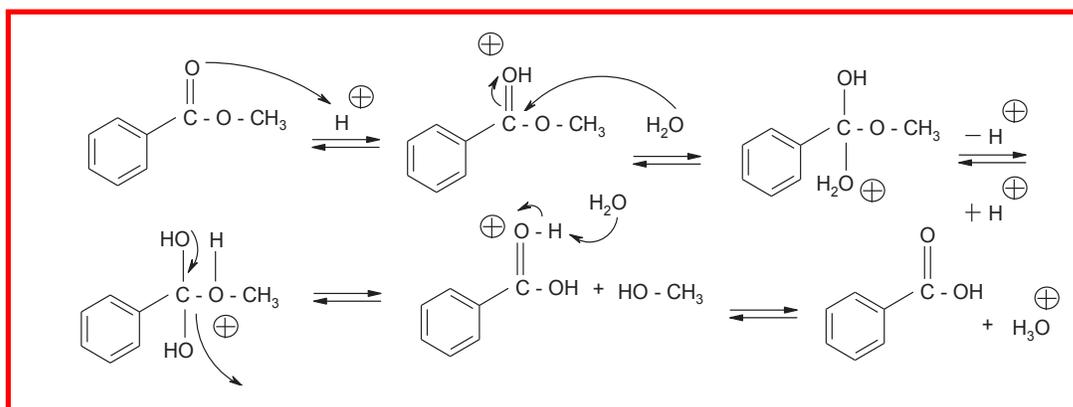


Benzoato de metilo. Es un líquido incoloro, tiene una densidad menor a la del agua y es poco miscible en ella. Se utiliza en perfumería y como pesticida.

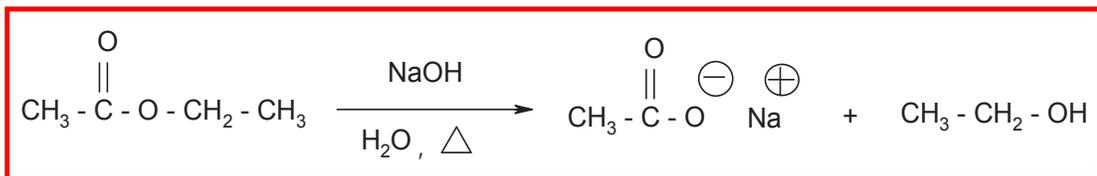
Hidrólisis ácida del benzoato del metilo. Obtención de ácido benzoico y metanol.



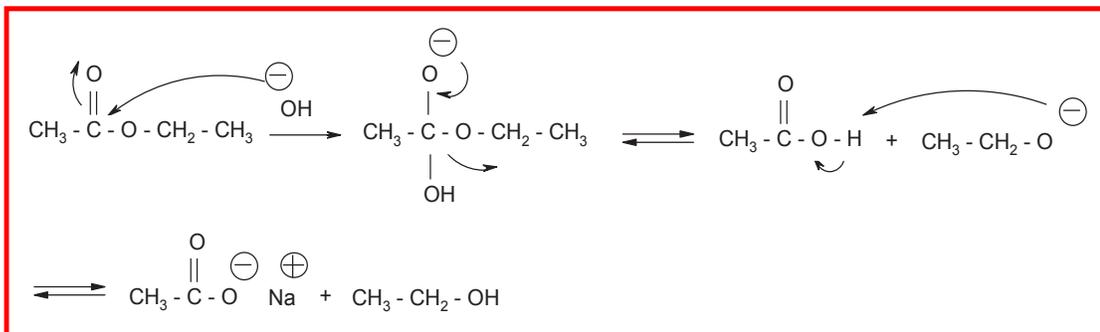
Mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida del benzoato de metilo.



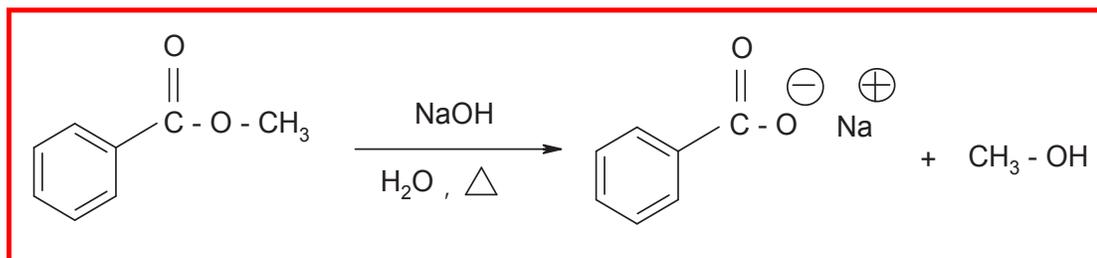
Hidrólisis básica del acetato de etilo (saponificación). Obtención de acetato de sodio y etanol.



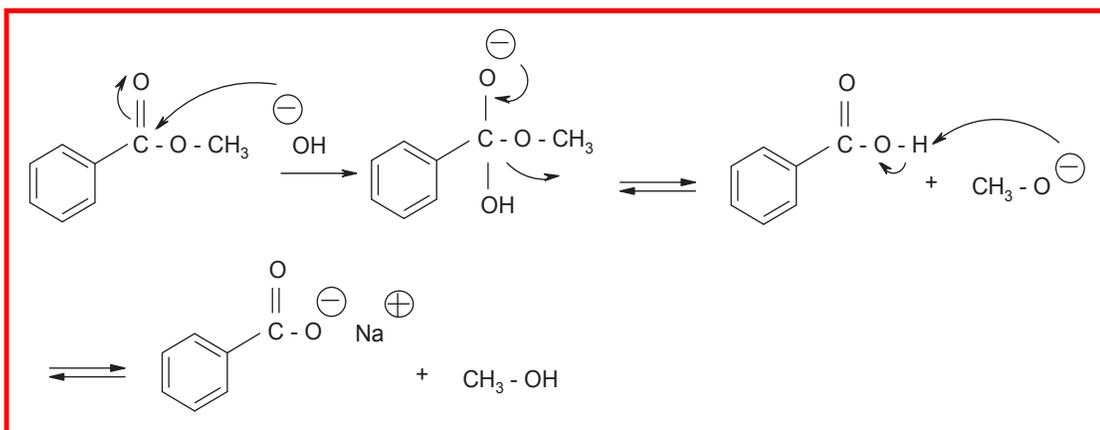
Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica del acetato de etilo.



Hidrólisis básica del benzoato de metilo (saponificación). Obtención de benzoato de sodio y metanol.

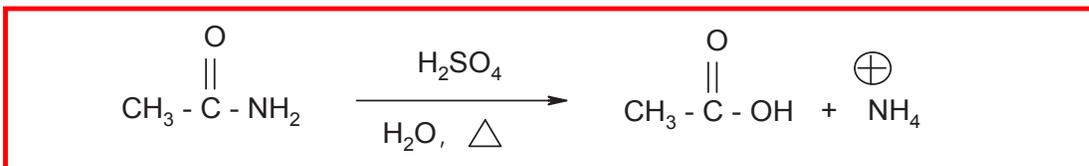


Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica del benzoato de metilo.

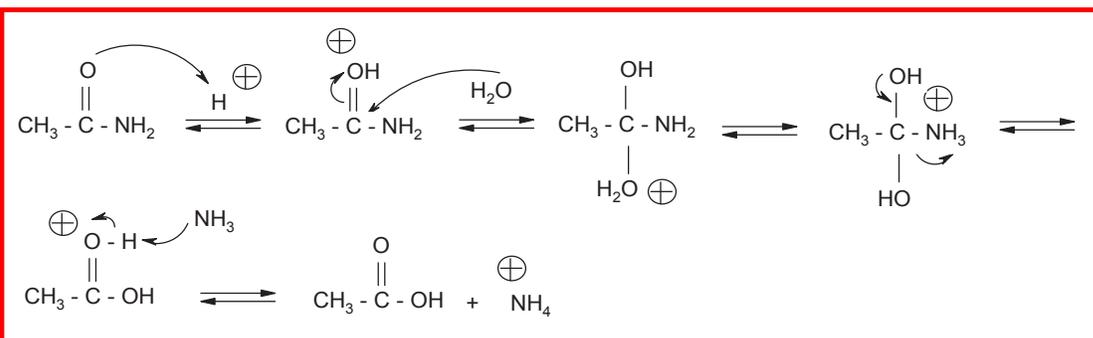


Acetamida. Se utiliza como plastificante, aditivo para el papel, para desnaturalizar el etanol, para la fabricación de lacas, explosivos y fundentes.

Hidrólisis ácida de la acetamida. Obtención de ácido acético y del ion amonio.

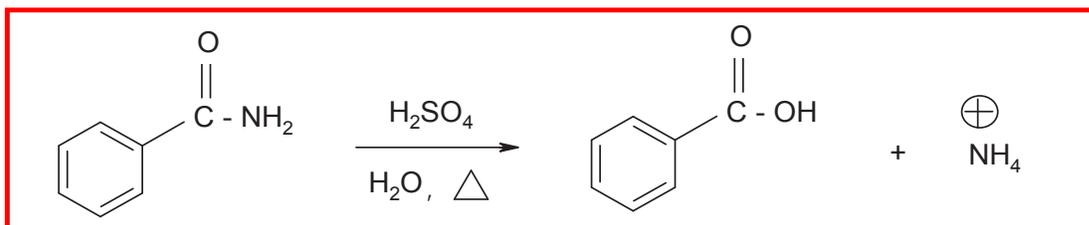


Mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida de la acetamida.

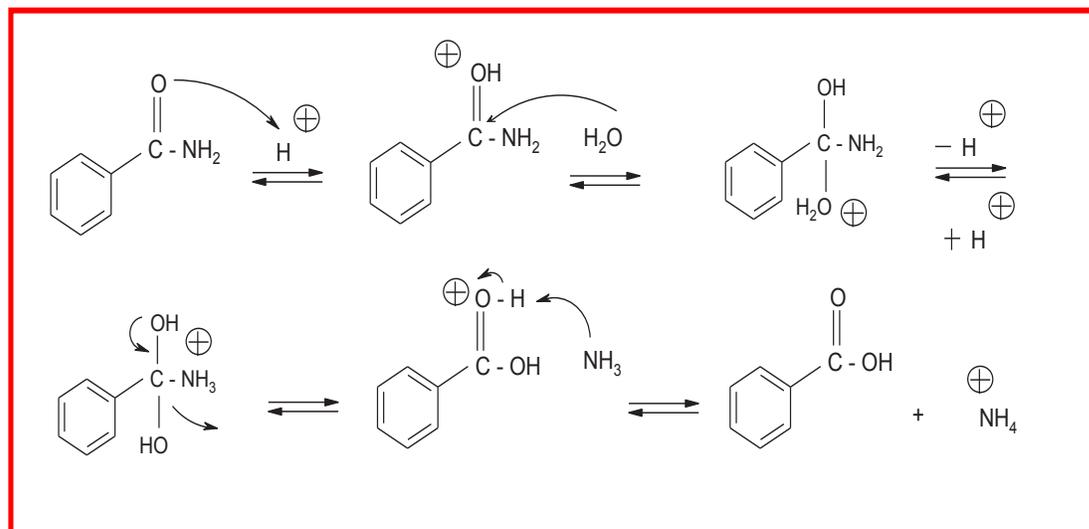


Benzamida. Es un sólido incoloro, es poco miscible en agua. Se utiliza como materia prima para la elaboración de fármacos como analgésicos, antipsicóticos, antimiméticos y otros medicamentos.

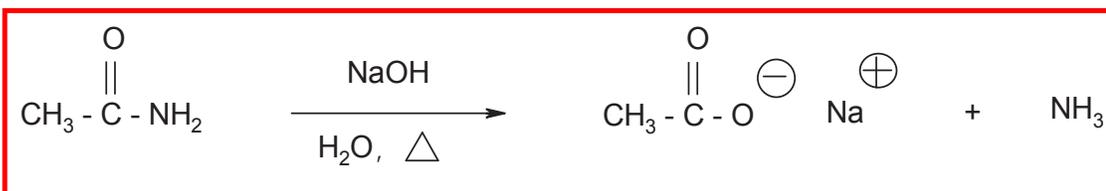
Hidrólisis ácida de la benzamida. Obtención de ácido benzoico y del ion amonio.



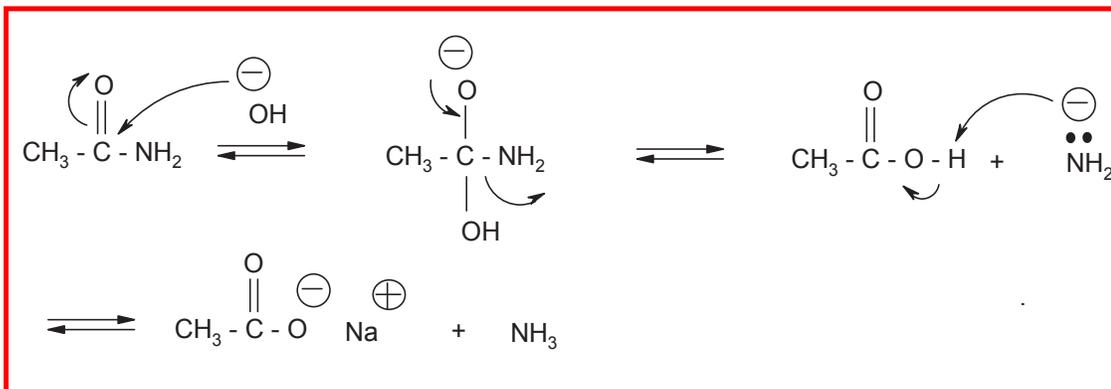
Mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida de la benzamida.



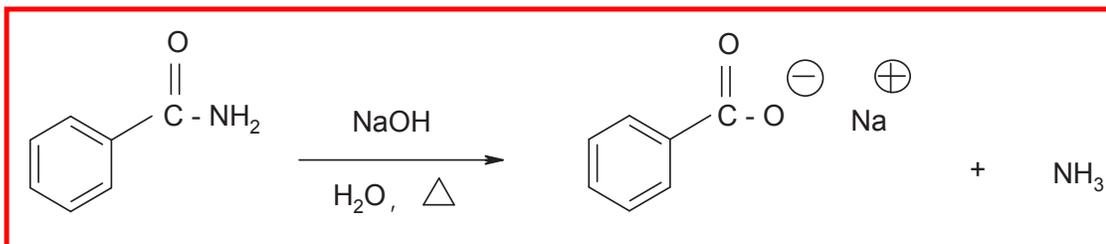
Hidrólisis básica de la acetamida. Obtención de acetato de sodio y amoniac.



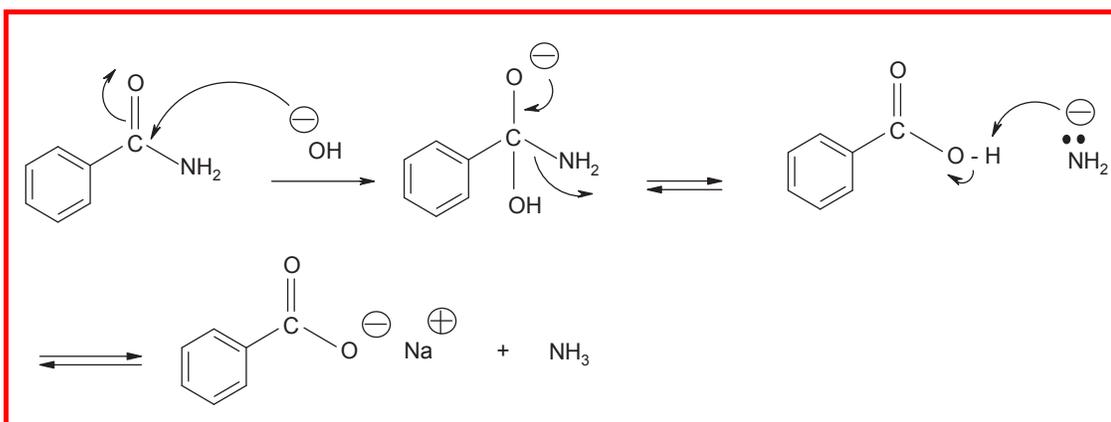
Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica de la acetamida.



Hidrólisis básica de la benzamida. Obtención de benzoato de sodio y armoniac.

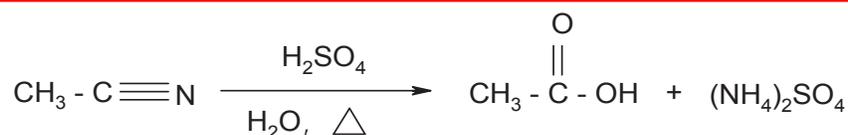


Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica de la benzamida.

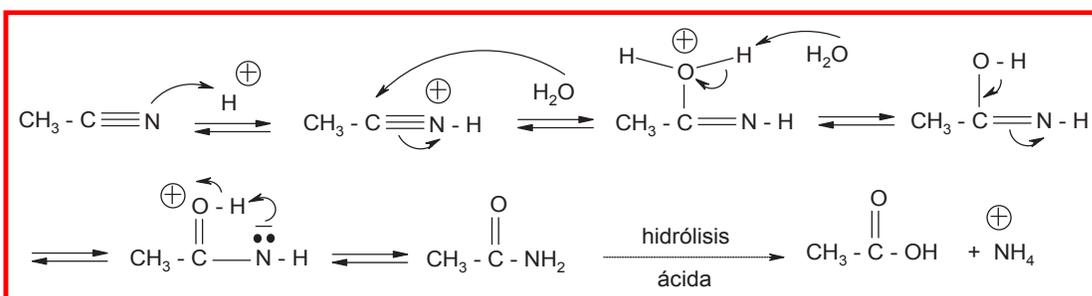


Acetonitrilo. Es un líquido incoloro que se utiliza como disolvente polar aprótico, como disolvente de polaridad media miscible en agua y como fase móvil en cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC). Se utiliza en la fabricación de fármacos, pesticidas, baterías y productos de caucho.

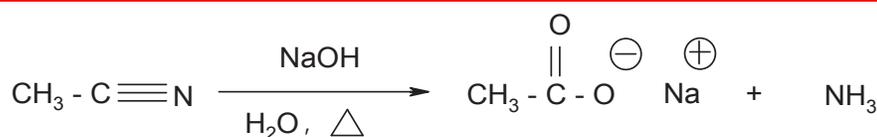
Hidrólisis ácida del acetonitrilo. Obtención de ácido acético e ion amonio.



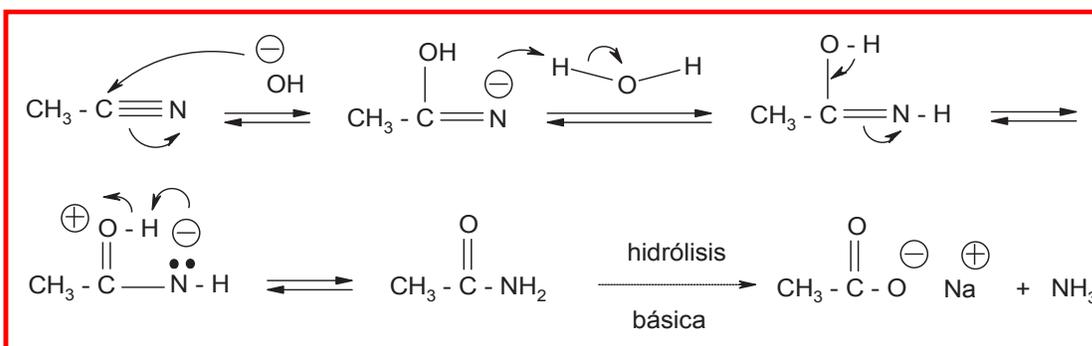
Mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida del acetonitrilo hasta acetamida. Nota: el mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida de la acetamida a ácido acético e ion amonio se muestra en el mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida de la acetamida.



Hidrólisis básica del acetonitrilo. Obtención de acetato de sodio y amoniaco.

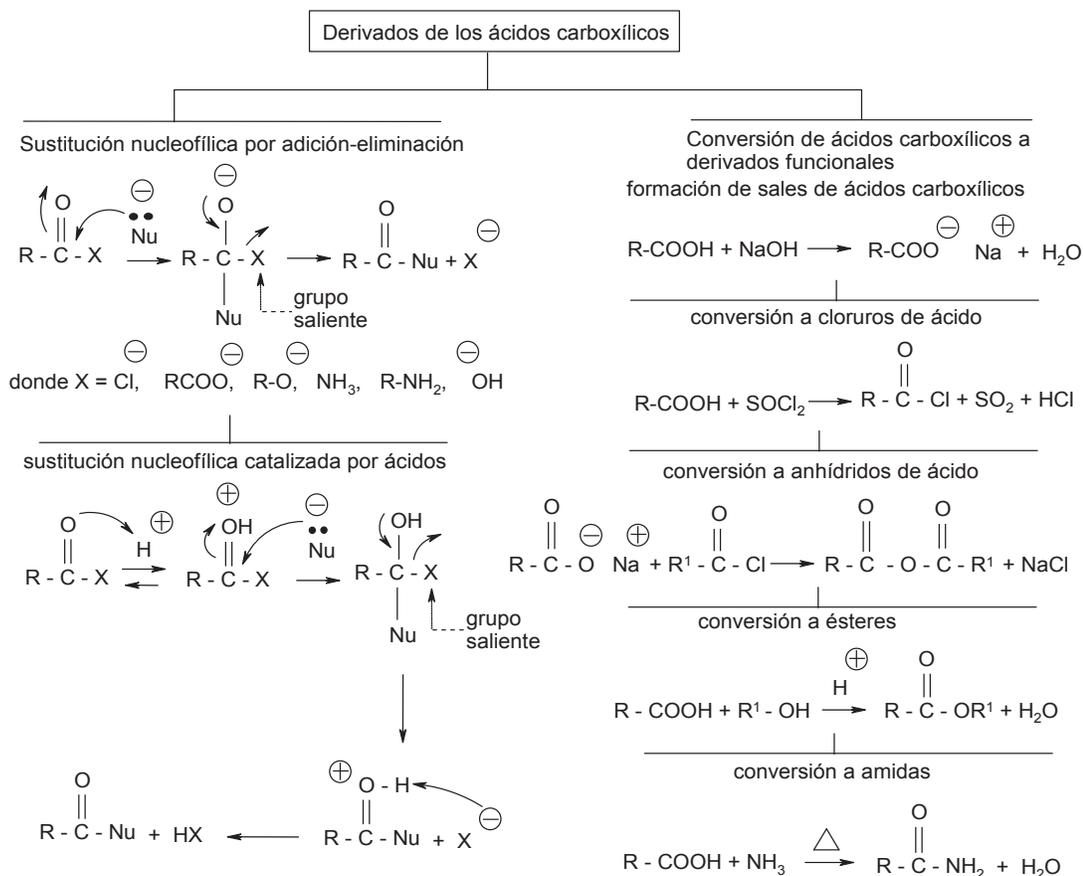


Mecanismo de reacción de la hidrólisis básica del acetonitrilo hasta acetamida. Nota: el mecanismo de reacción de la hidrólisis básica de la acetamida a acetato de sodio y amoniaco se muestra en el mecanismo de reacción de la hidrólisis básica de la acetamida.



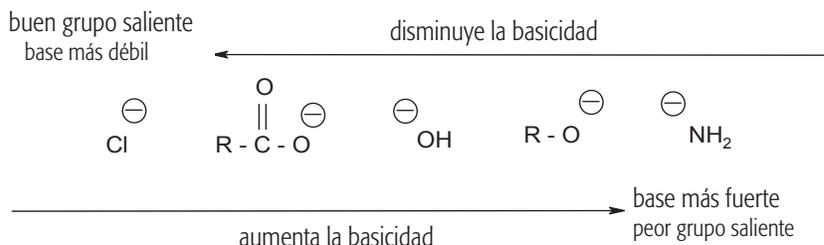
## 1.7 Síntesis de derivados de ácidos carboxílicos

Esquema 1.7.1 Derivados de ácidos carboxílicos

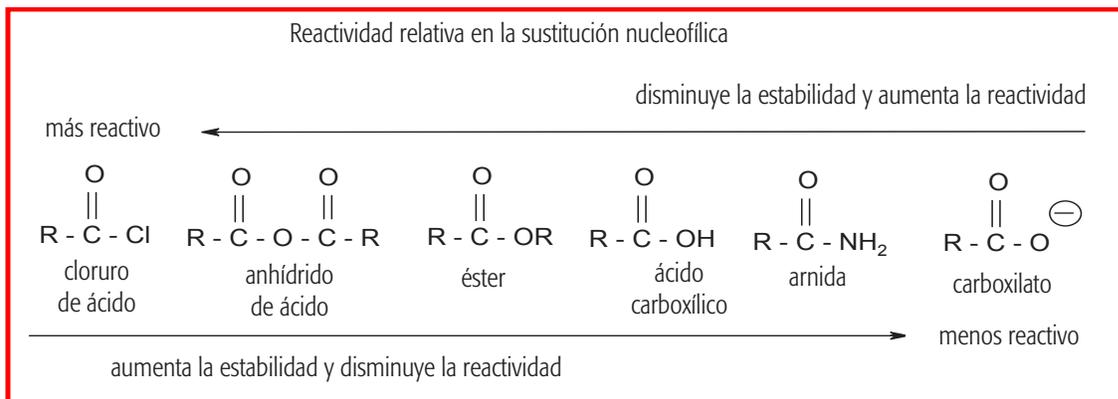
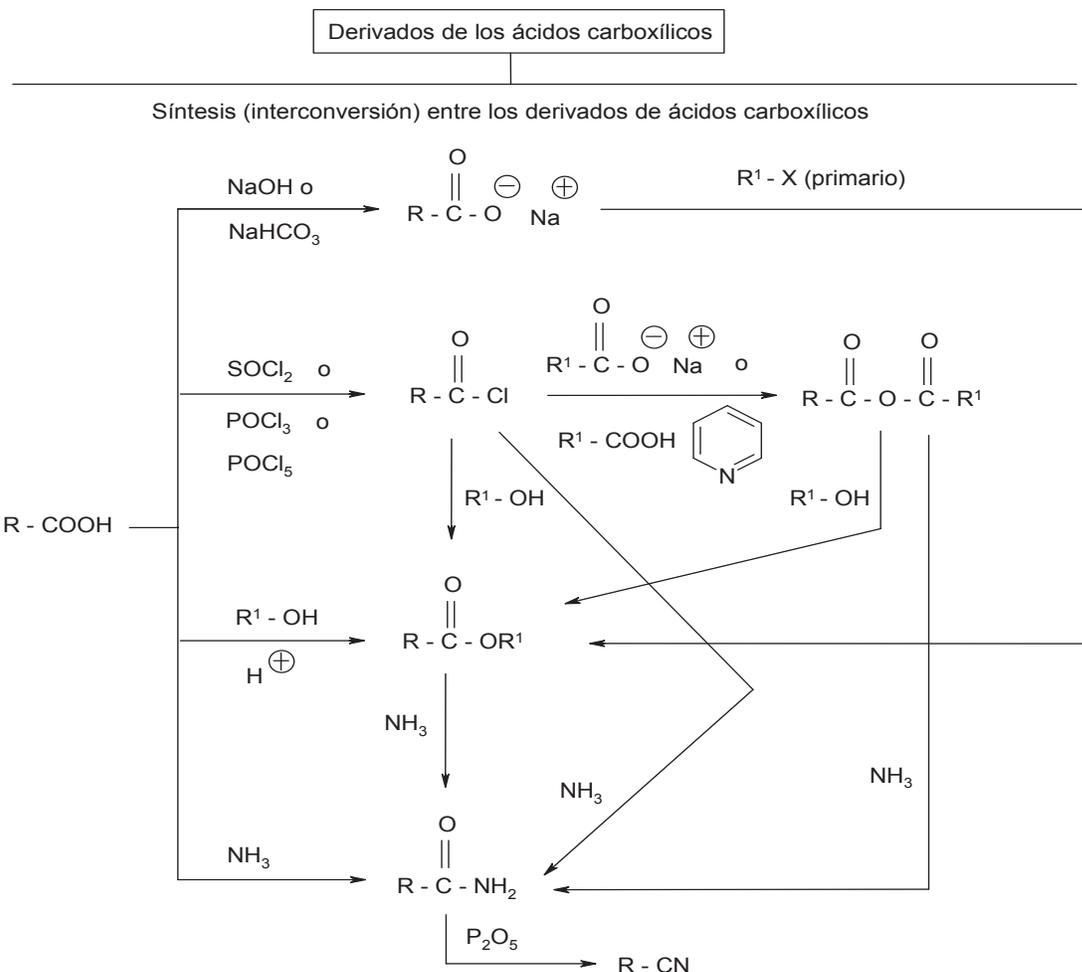


### Basicidad relativa de los grupos salientes

- 1) Cuando mayor es el tamaño del grupo que soporta la carga negativa, se dispersa más la carga y es más estable, baja la basicidad.
- 2) A mayor electronegatividad del átomo que soporta la carga negativa, baja la basicidad.
- 3) La resonancia permite la deslocalización de la carga negativa y su estabilización, baja la basicidad.

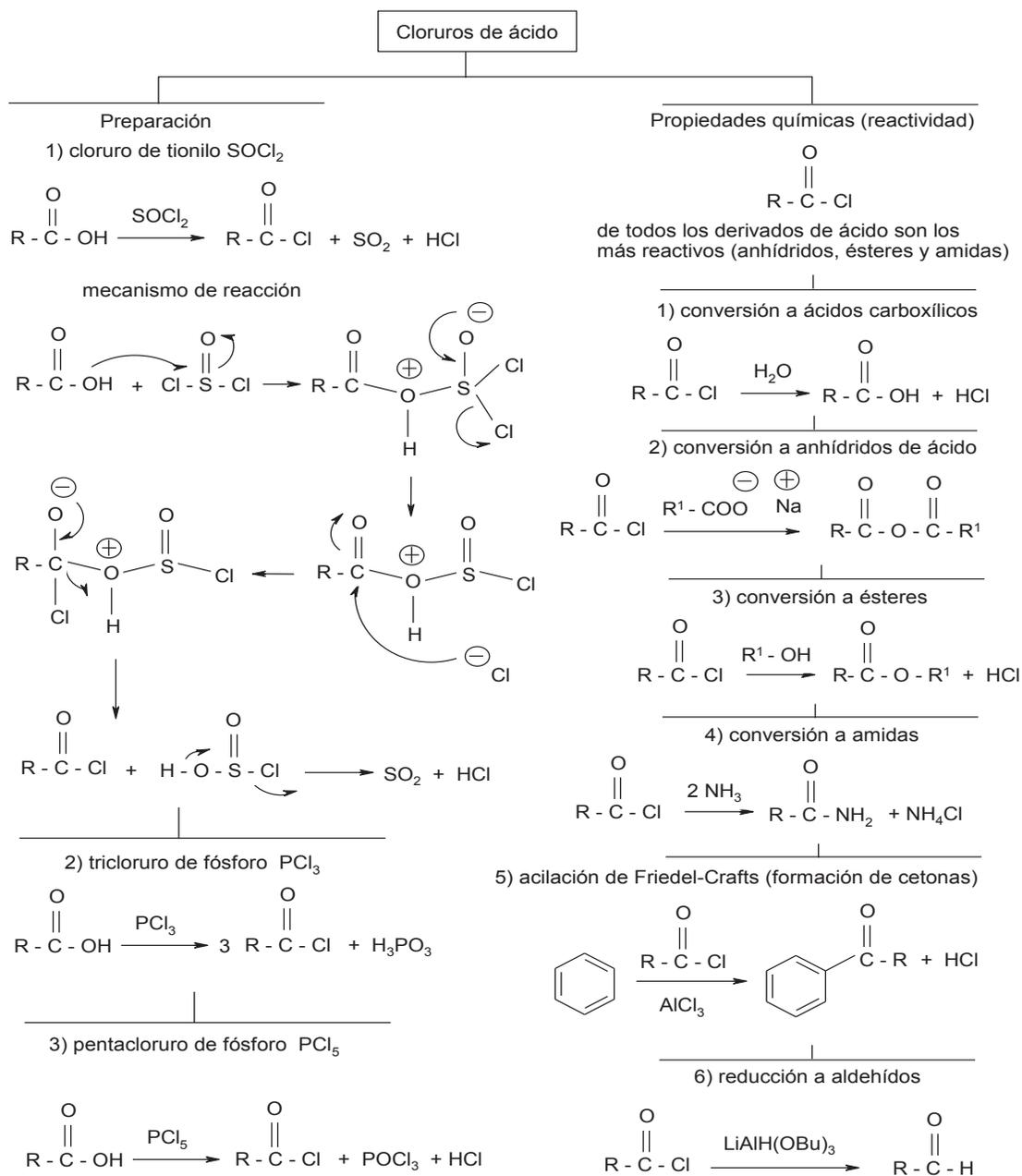


Esquema 1.7.2 Derivados de ácidos carboxílicos



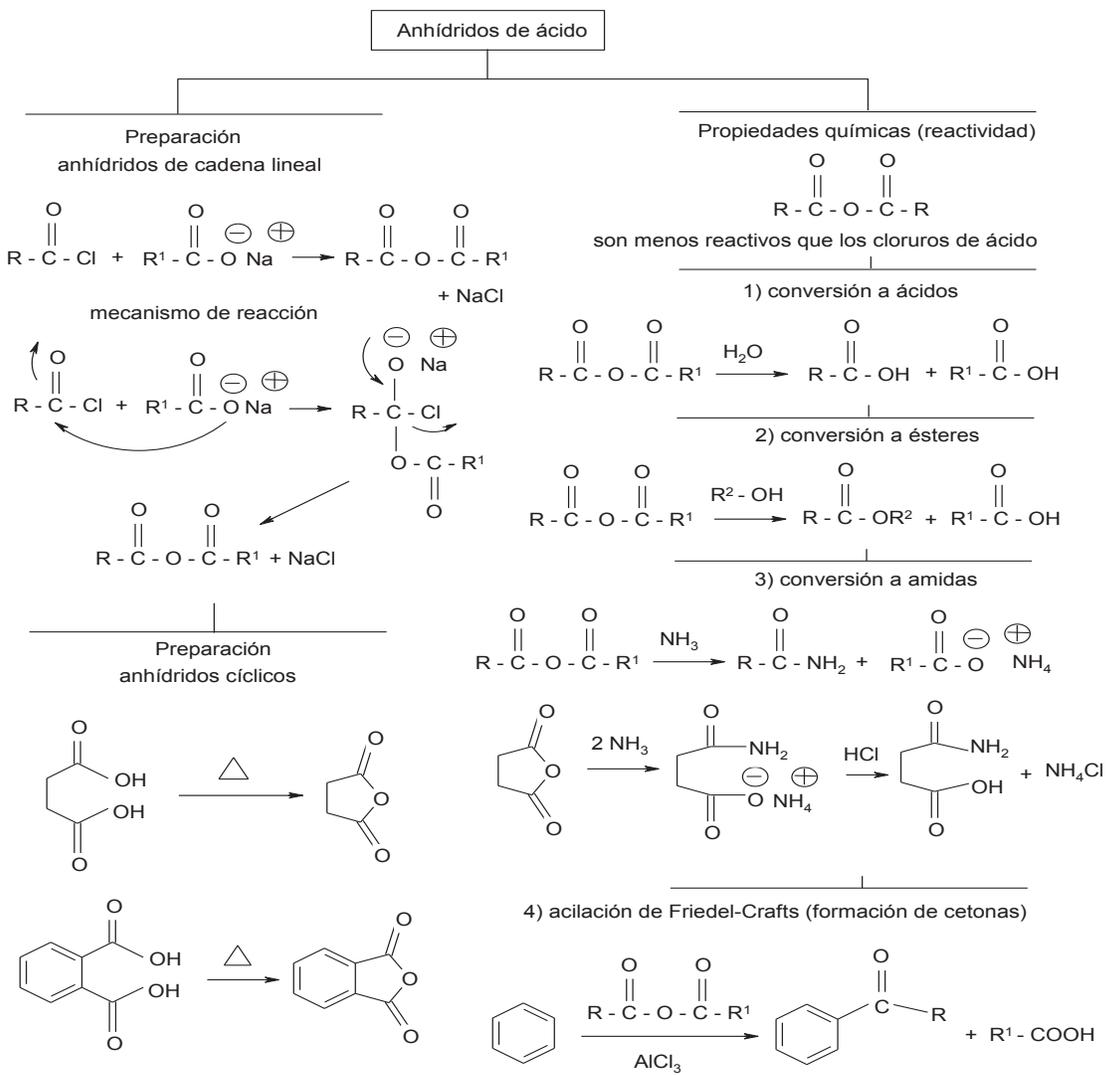
## 1.7.1 Cloruros de ácido. Preparación y propiedades

Esquema 1.7.1.1 Cloruros de ácidos



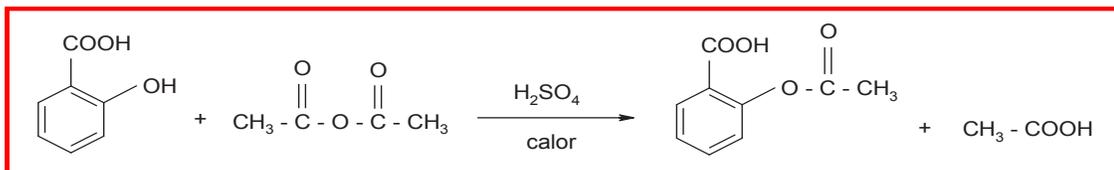
## 1.7.2 Anhídridos de ácidos. Preparación y propiedades

Esquema 1.7.2.1 Anhídridos de ácido

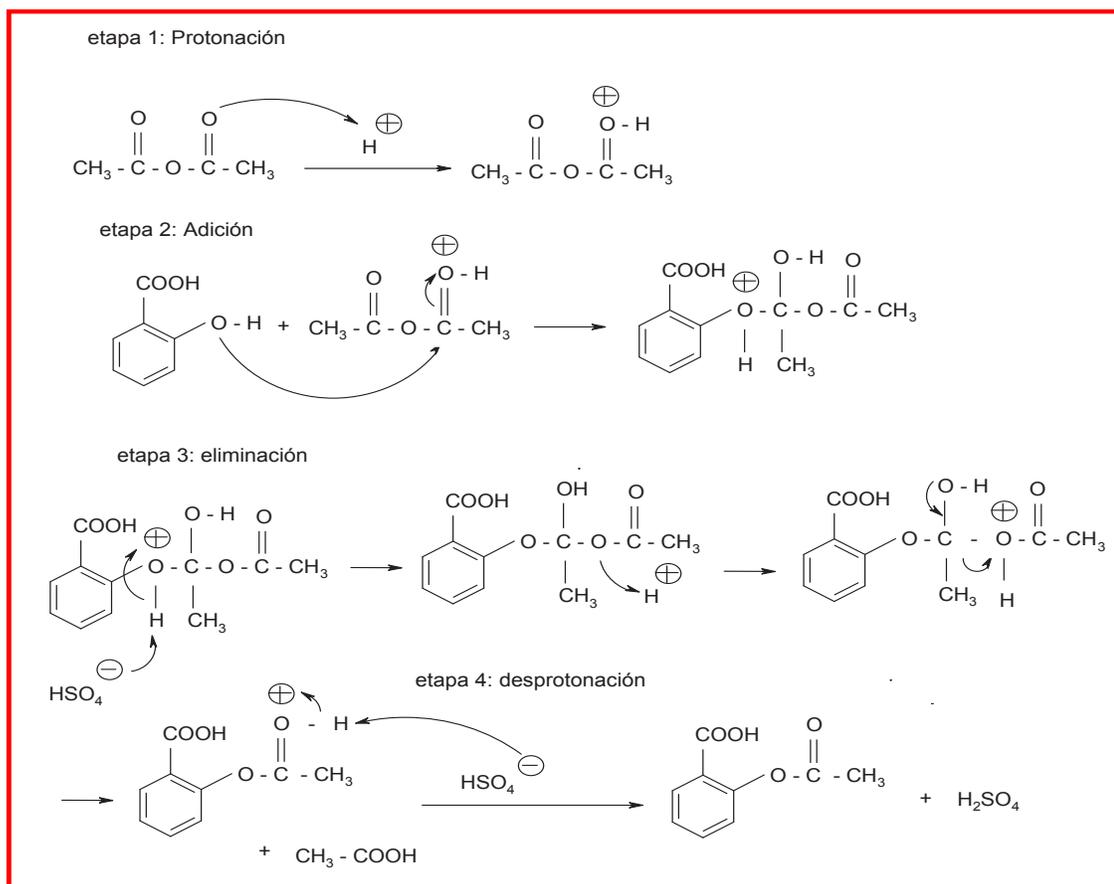


La aspirina es un medicamento que se emplea para reducir el dolor, la inflamación (hinchazón) y la fiebre. Es un fármaco registrado en la mayoría de los países de todo el mundo y se estima que el consumo diario es de unos cien millones de comprimidos.

Conversión de un anhídrido de ácido a un éster. Síntesis de la aspirina (ácido acetilsalicílico) a partir de ácido salicílico y anhídrido acético en medio ácido y calor.

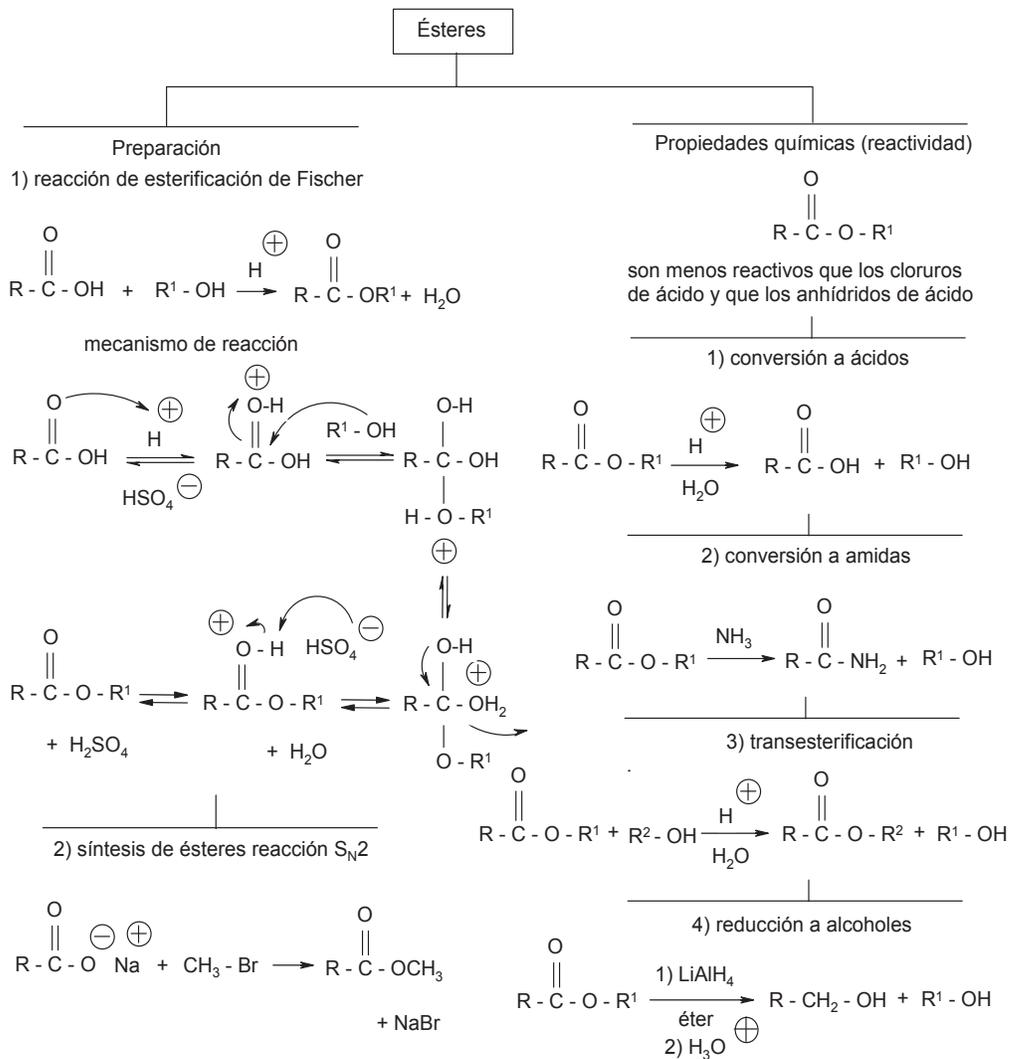


Mecanismo de reacción.

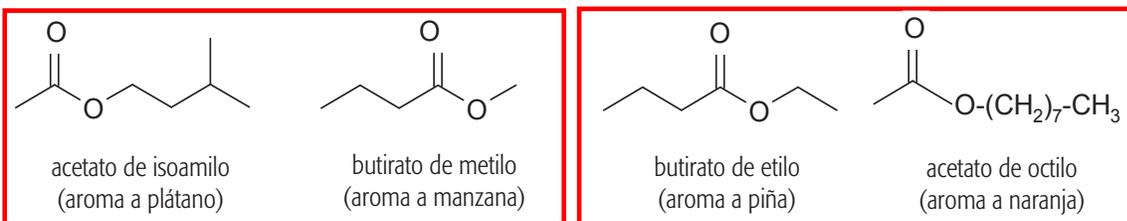


## 1.7.3 Ésteres. Preparación y propiedades

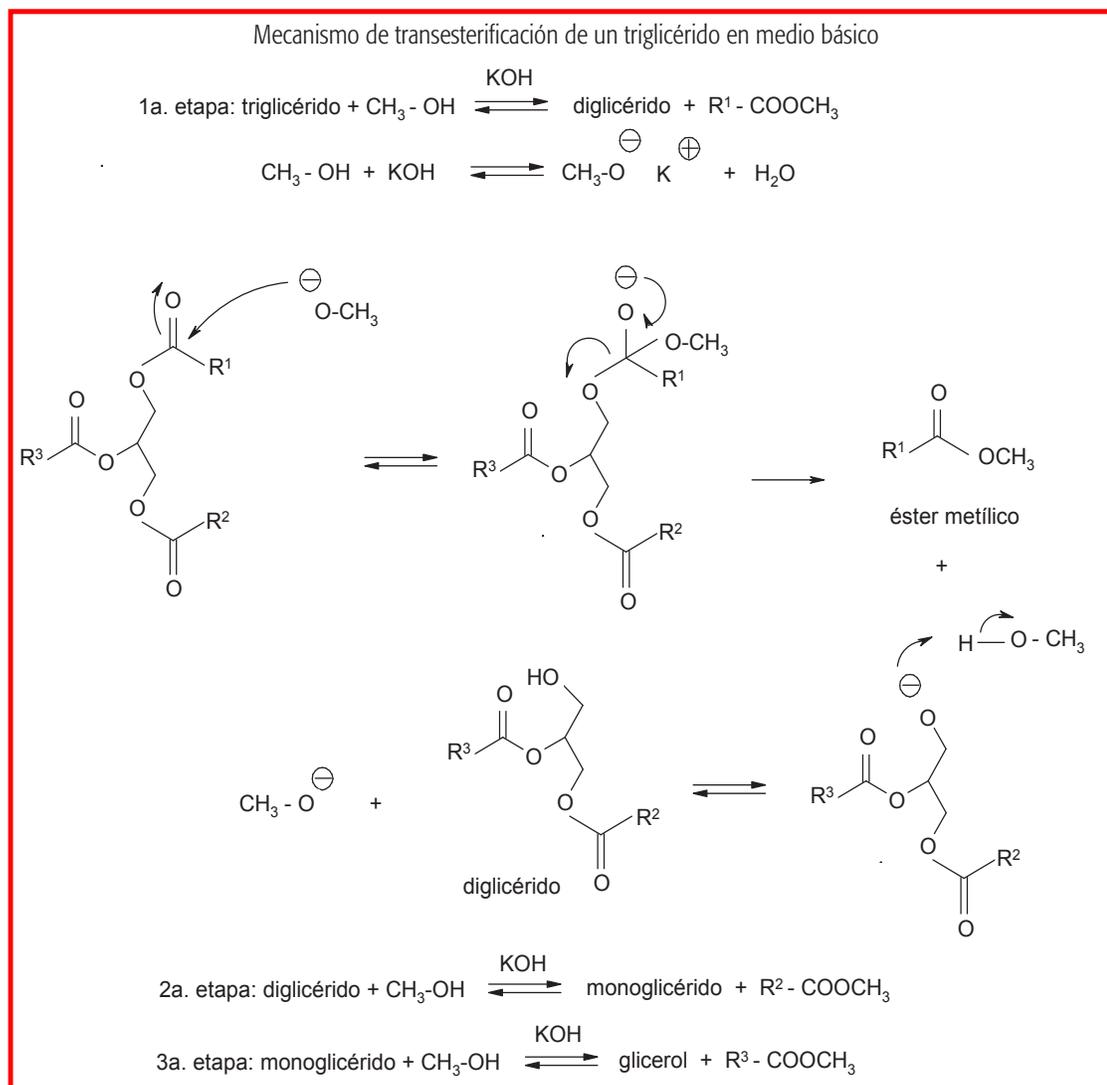
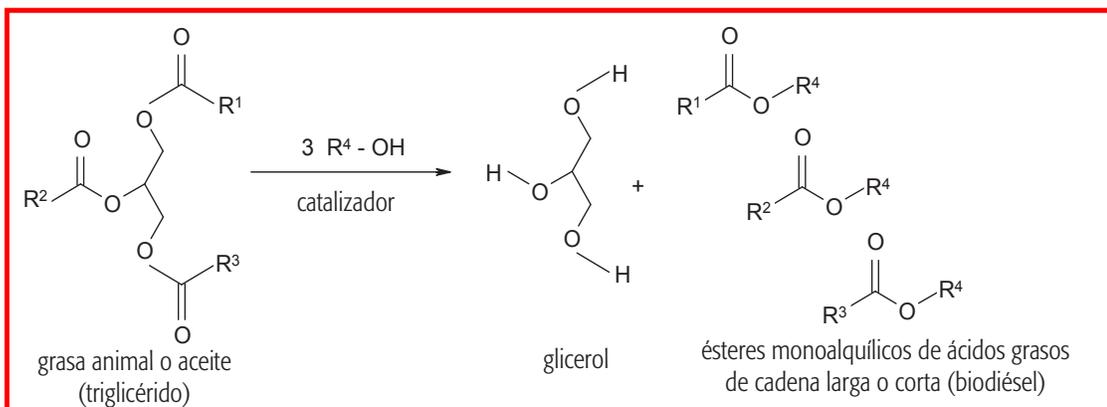
Esquema 1.7.3.1 Ésteres



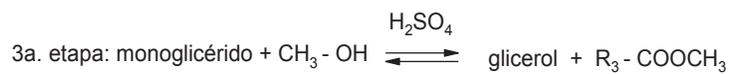
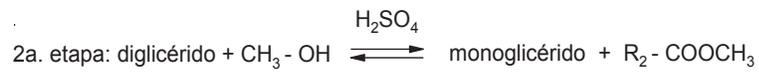
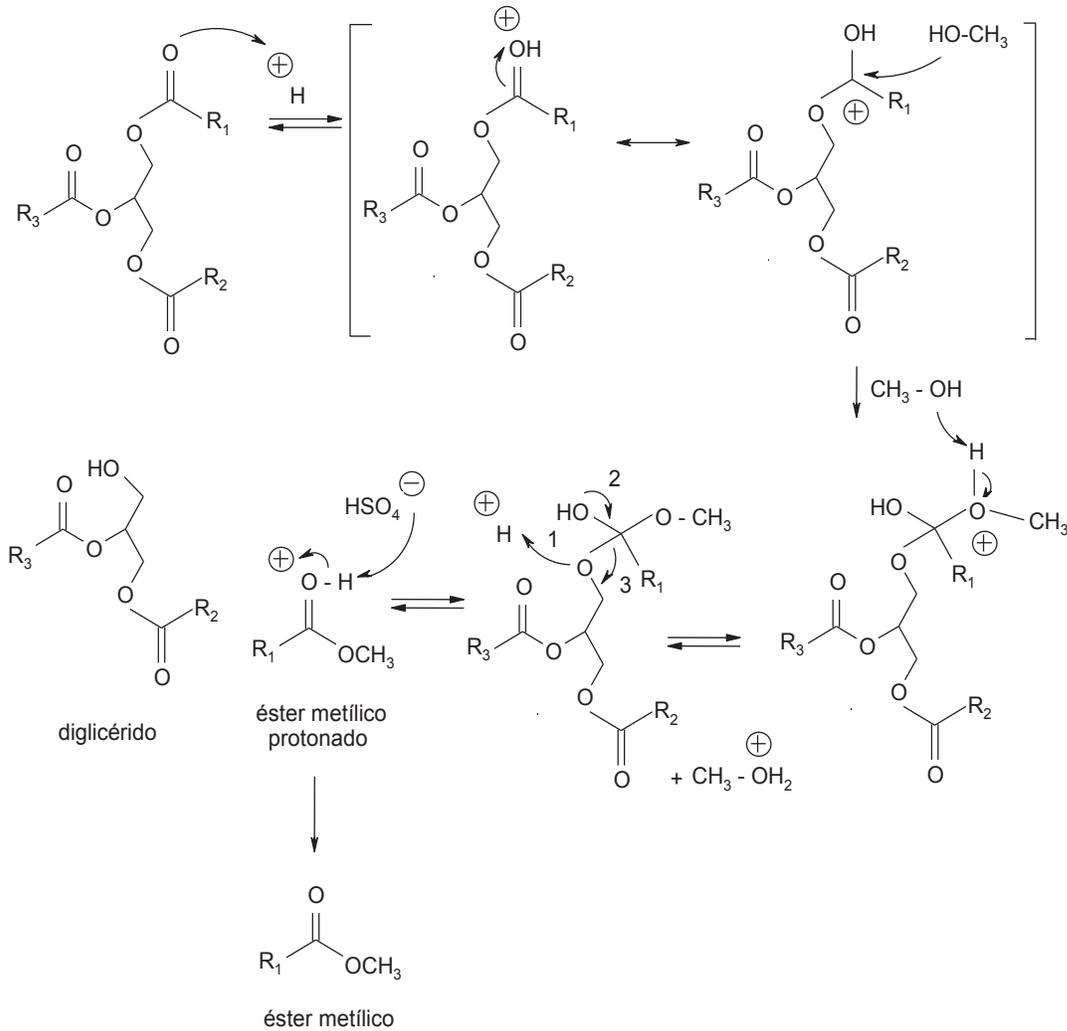
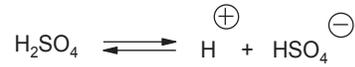
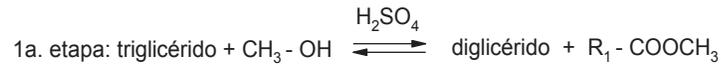
Los ésteres son moléculas que imparten olor y sabor a frutas y flores. Los ésteres se utilizan en la industria de los alimentos como agentes saborizantes y en la industria de los cosméticos en la fabricación de perfumes.



La transesterificación es la reacción de un éster con un alcohol en medio ácido o básico para intercambiar el grupo alcoxi del alcohol. Esta reacción se usa para producir biodiésel (biocombustible) a partir de aceites vegetales o grasa animal.

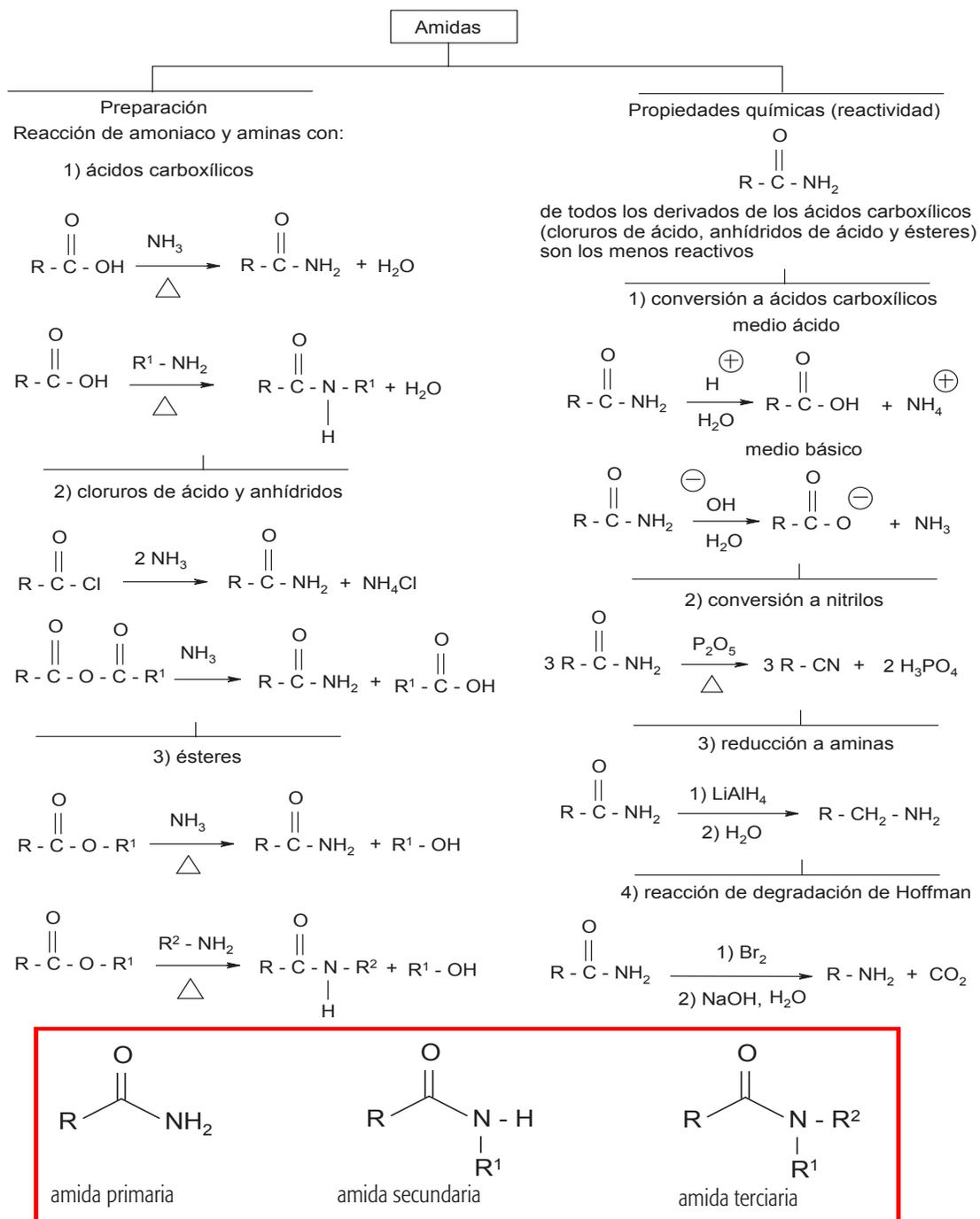


Mecanismo de transesterificación de un triglicérido en medio ácido



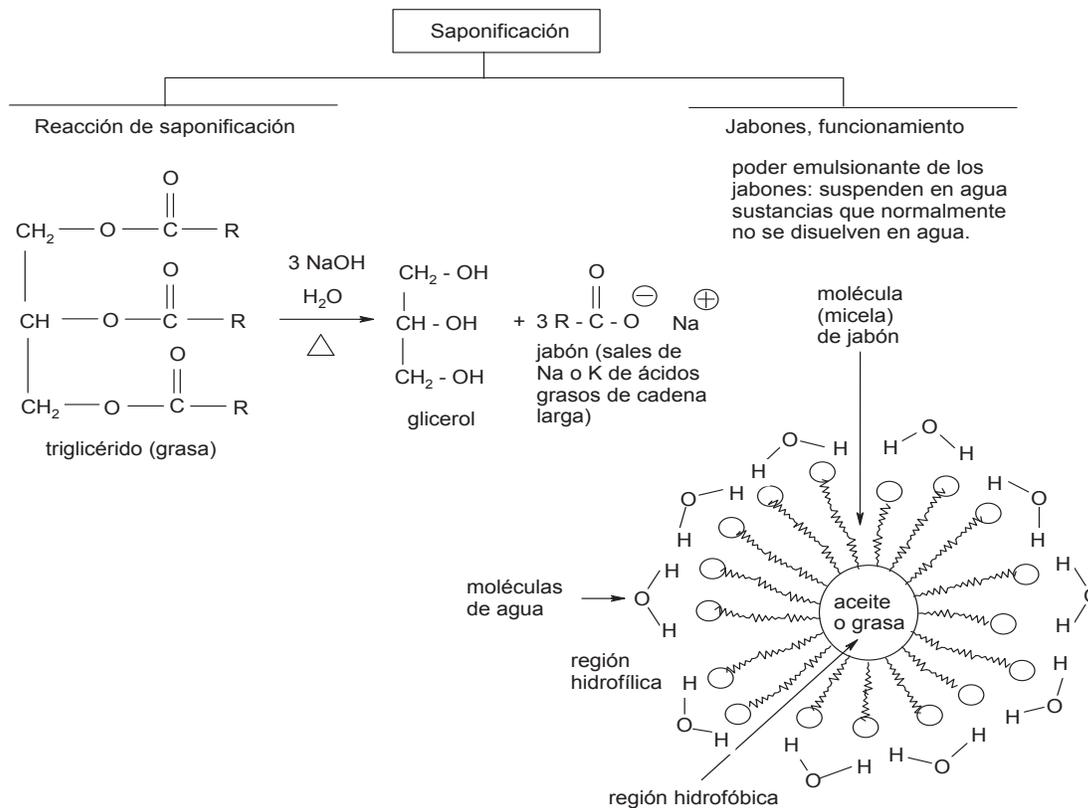
### 1.7.4 Amidas. Preparación y propiedades

Esquema 1.7.4.1 Amidas

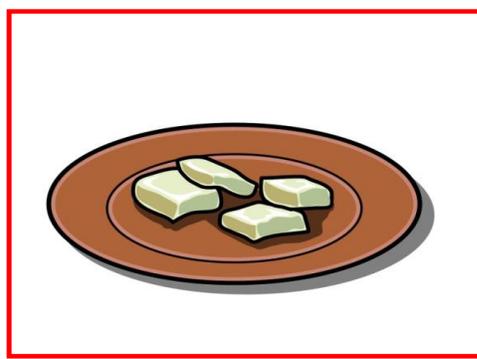


## 1.8 Reacción de saponificación, jabones y su funcionamiento

Esquema 1.8.1 Saponificación



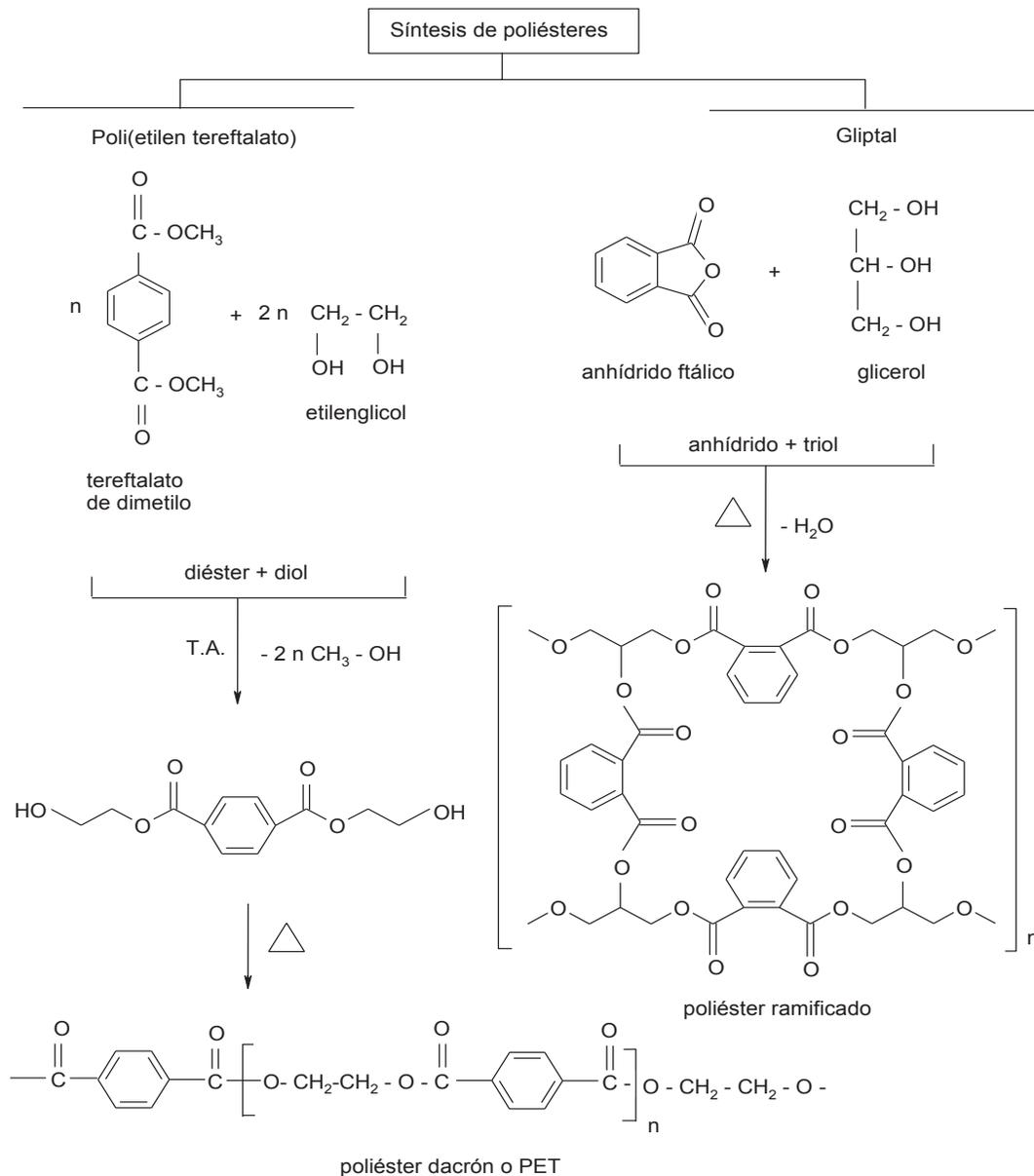
jabón



manteca de cerdo

## 1.9 Síntesis de poliésteres. Dacrón, gliptal

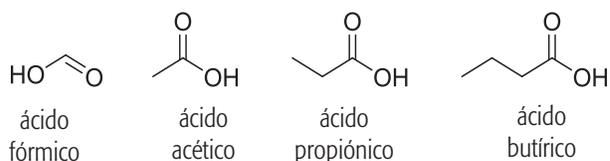
Esquema 1.9.1 Síntesis de poliésteres



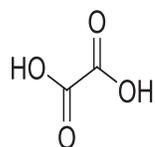
El tereftalato de polietileno (PET) es un poliéster termoplástico, este polímero tiene una baja velocidad de cristalización y puede encontrarse en estado amorfo-transparente o cristalino. Una de las aplicaciones del PET es la fabricación de botellas para el envasado y empaquetado de bebidas, aceite comestible, conservas, cosméticos y productos farmacéuticos.

## ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN LA NATURALEZA

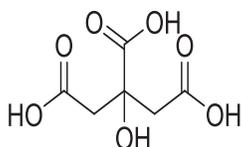
Los ácidos carboxílicos se encuentran en gran abundancia en la naturaleza. La mayoría posee sabor ácido y algunos tienen un olor particular, generalmente desagradable. El ácido fórmico o metanoico es el más simple de todos al contener un solo carbono y es el responsable de la irritación que producen las hormigas rojas. El naturalista inglés John Ray, aisló el ácido fórmico de las hormigas rojas, por destilación en 1671, posteriormente en 1831 este ácido fue sintetizado por el químico francés Théophile-Jules Pelouze al hacer reaccionar ácido cianhídrico con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico concentrado; síntesis más recientes derivadas de la propuesta de Berthelot (1856) inician con la reacción del hidróxido de sodio con monóxido de carbono, finalmente el formiato de sodio formado se hace reaccionar con ácido sulfúrico. El ácido fórmico tiene una gran aplicación en la industria cervecera, vitivinícola, en la curtiduría para eliminar el pelo de los cueros, así como en el teñido de telas. El vinagre es una disolución diluida (3-5% v/v) del ácido acético o etanoico y se forma por la oxidación del etanol generado desde distintas fuentes, como el vino o la sidra de manzana. El ácido acético es también un reactivo muy utilizado industrialmente, por ejemplo, en la elaboración de acetato de celulosa, que se usa en textiles, filtros de cigarrillos y en plásticos. El ácido propiónico, o propanoico, es el componente mayoritario que le da al queso Gruyere su sabor y olor característico, además, forma parte de los ingredientes en alimentos de consumo humano como, por ejemplo, en la industria de la panificación se usa como propionato de amonio debido a que inhibe el crecimiento de moho y de algunas bacterias, y como propionato de calcio o de sodio en otros productos de horneado. Asimismo, se utiliza como polvo antimicrobiano en tratamientos de los pies, y puede formar parte de la síntesis de aromatizantes como los ésteres. Mientras que el ácido butírico (butanoico) confiere el olor de rancidez en la mantequilla.



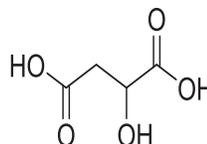
Muchos de los ácidos carboxílicos que hay en la naturaleza son polifuncionales —tienen más de un grupo funcional— por ejemplo, los ácidos oxálico, cítrico, láctico o pirúvico. El ácido oxálico (ácido etanodioico) es un compuesto potencialmente tóxico que se encuentra en las espinacas. Sin embargo, ya que su concentración es baja, no representa un problema de salud a los niveles que la consumimos. Por su parte el ácido cítrico (ácido 3-hidroxi- 1,3,5- propanotricarboxílico) es el responsable por el sabor ácido de los frutos cítricos (limones, limas, naranjas, toronjas). Por ejemplo, en el jugo de limón la concentración de ácido cítrico puede llegar a ser hasta del 5%. Existen otros ácidos presentes en frutas, por ejemplo, el ácido málico (ácido 2-hidroxibutanodioico) que a mayor proporción nos dice si una manzana o una pera están aún inmaduras o “verdes”, ya que mientras la fruta madura la concentración de este ácido disminuye.



ácido oxálico

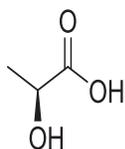


ácido cítrico

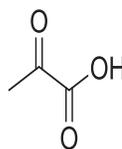


ácido málico

Otro ácido polifuncional importante es el ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico), el cual es producido por fermentación de la lactosa. Éste le da el sabor desagradable y ácido a la leche cuando se descompone. Pero no solo causa problemas, también es ampliamente utilizado en química cosmética. Es un componente común de lociones y cremas para tratar la resequedad de la piel y ha sido promovido para su empleo como auxiliar en los tratamientos de “belleza”, pues ayuda a tratar las arrugas humectando la piel y se piensa que ayuda a remover las células muertas de la epidermis. Estos ingredientes de las cremas faciales se llaman ácidos  $\alpha$ -hidróxidos (AHA) debido a la posición del grupo hidroxilo en la molécula.

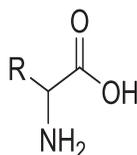


ácido láctico



ácido pirúvico

Nuestro cuerpo también produce normalmente una gran cantidad de ácidos carboxílicos como parte del metabolismo. El mismo ácido láctico y el ácido pirúvico (ácido oxopropanoico) son producidos en los músculos durante el ejercicio vigoroso, donde el anión lactato forma cristales en nuestros músculos que originan dolor. También encontramos el ácido cítrico, que es un intermediario en el metabolismo de los carbohidratos. Además, los ácidos carboxílicos son parte fundamental de los bloques que constituyen las proteínas, pues al asociarse con las aminas forman los  $\alpha$ -aminoácidos.

 $\alpha$ -aminoácido



## Tema 2

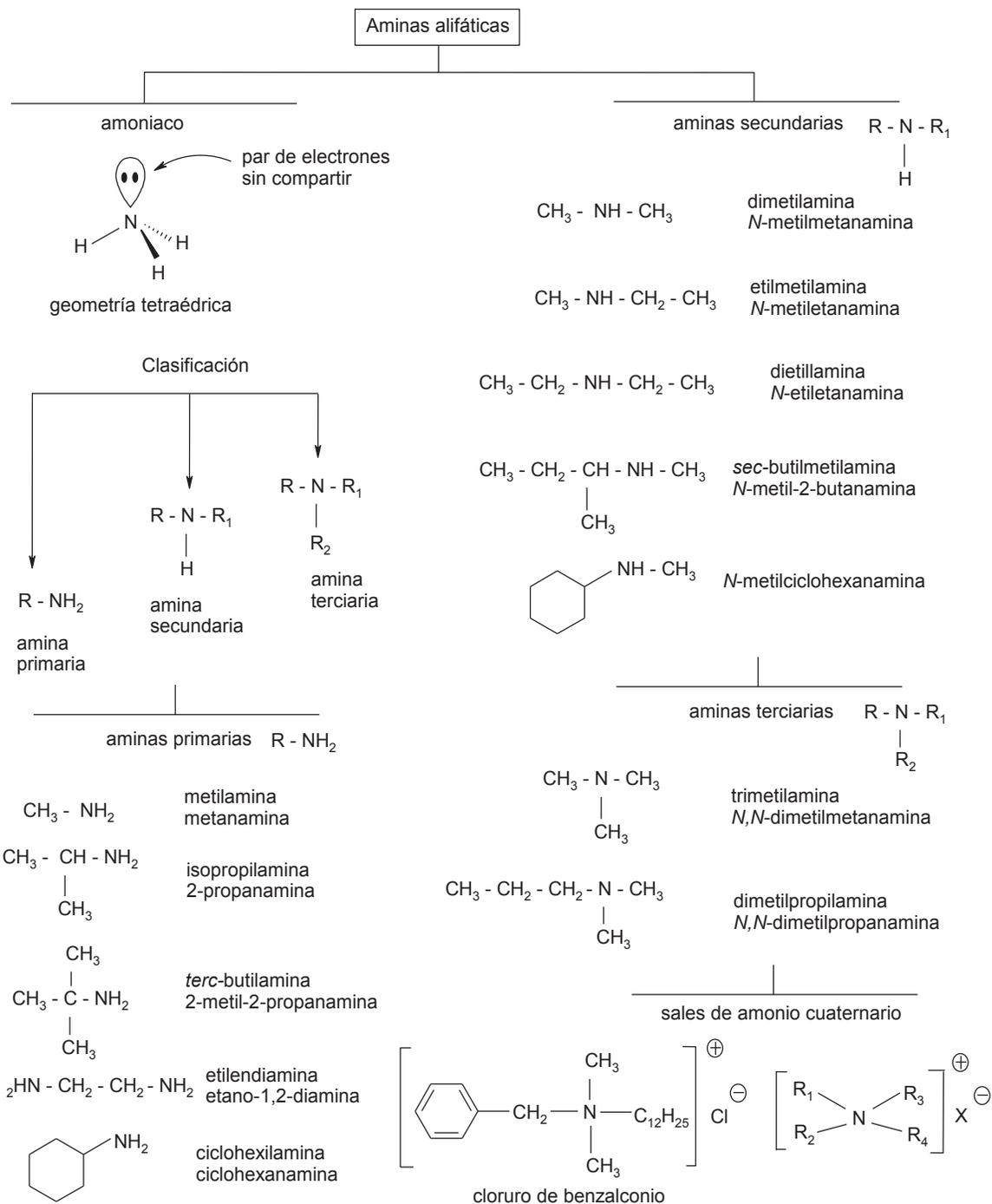
### Aminas

- 2.1 Estructura, clasificación y nomenclatura
- 2.2 Propiedades físicas
- 2.3 Preparación de aminas
- 2.4 Basicidad de aminas. Sales de aminas. Constantes de basicidad
  - 2.4.1 Efecto de sustituyentes sobre la basicidad
- 2.5 Conversión de aminas a amidas
- 2.6 Poliamidas. Nylon
- 2.7 Reacciones de sustitución en aminas aromáticas
- 2.8 Sulfonación de aminas: Reacción de Hinsberg
- 2.9 Sulfonamidas. Importancia farmacológica
- 2.10 Reacciones de las aminas con ácido nitroso
- 2.11 Sales de diazonio, preparación y reacciones
  - 2.11.1 Reacciones de sustitución del grupo diazonio y su uso
  - 2.11.2 Copulación de sales de diazonio. Síntesis de azocompuestos
- 2.12 Análisis de aminas
- 2.13 Aminoácidos: acidez, basicidad, enlace peptídico
  - Aminas en la naturaleza

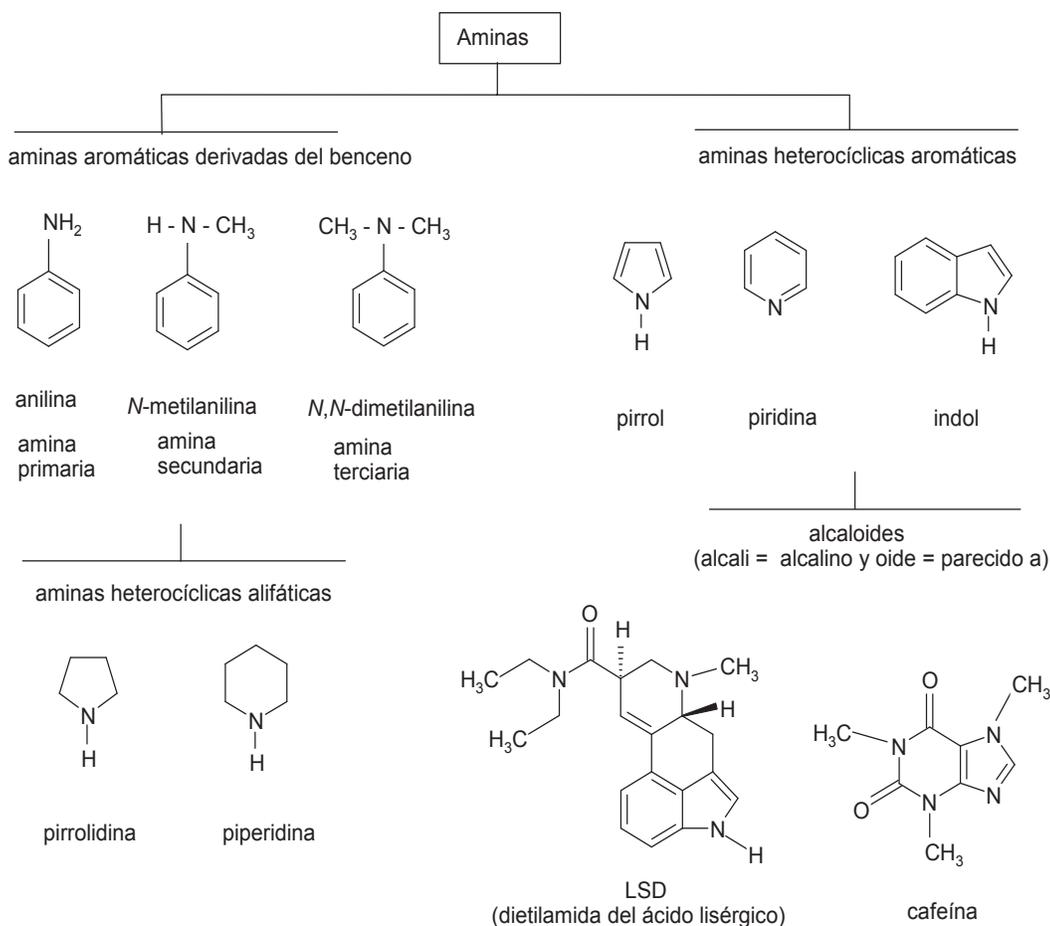


## 2.1 Estructura, clasificación y nomenclatura

Esquema 2.1.1 Clasificación de las aminas (alifáticas)

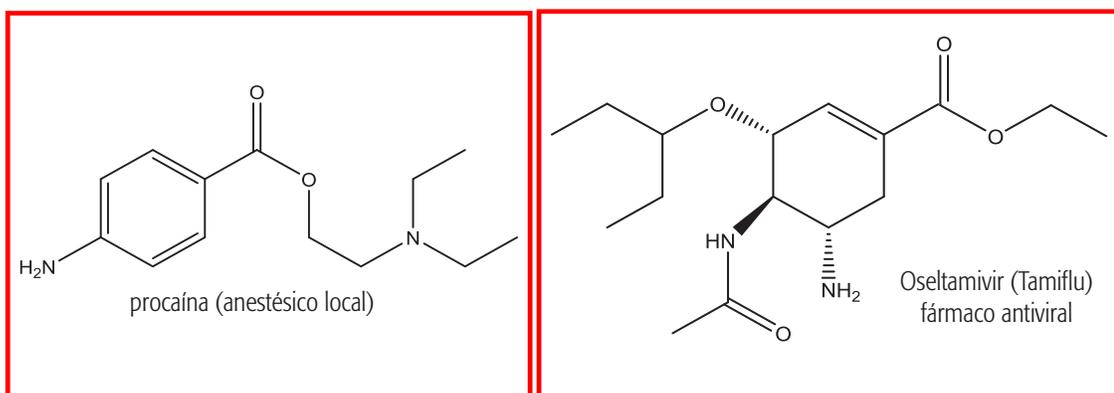


Esquema 2.1.2 Clasificación de las aminas cíclicas (alifáticas y aromáticas)

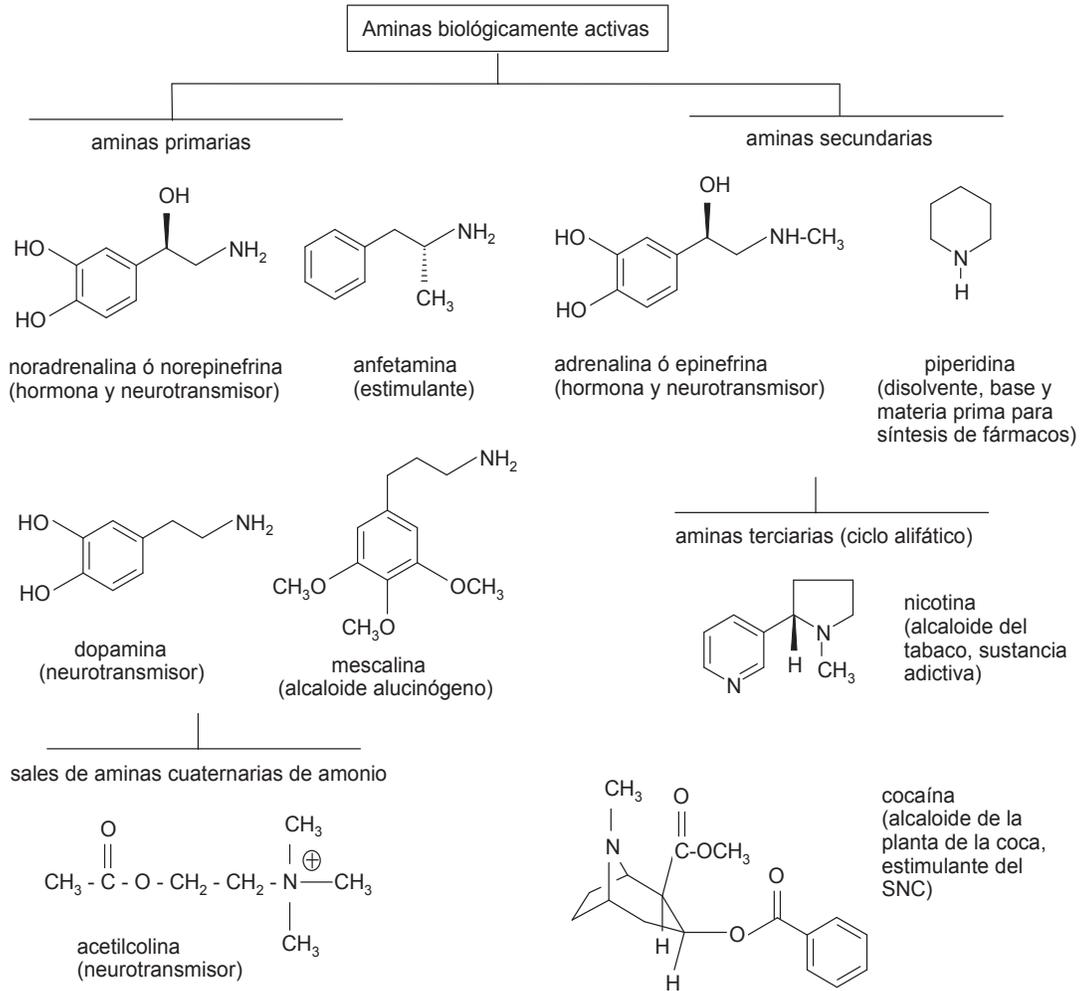


Procaína. Se utiliza en anestesia local para aliviar el dolor asociado a heridas, cirugías menores y/o quemaduras y como anestesia espinal, se utiliza para la columna vertebral. Se le conoce también como novocaína, siendo el primer anestésico local sintético.

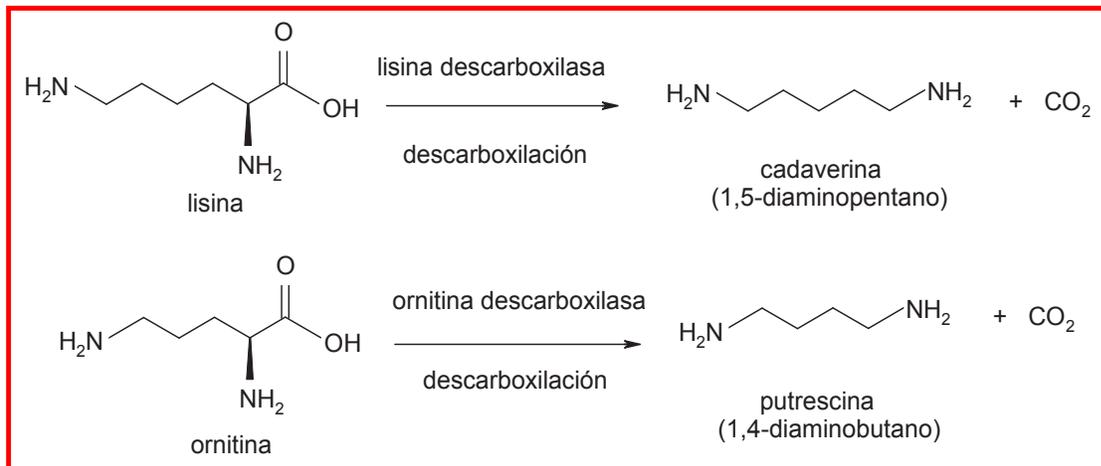
Tamiflu. Se utiliza para aliviar la influenza ya que ataca el virus de la influenza y ayuda a detener su propagación en el cuerpo.



Esquema 2.1.3 Aminas con actividad biológica

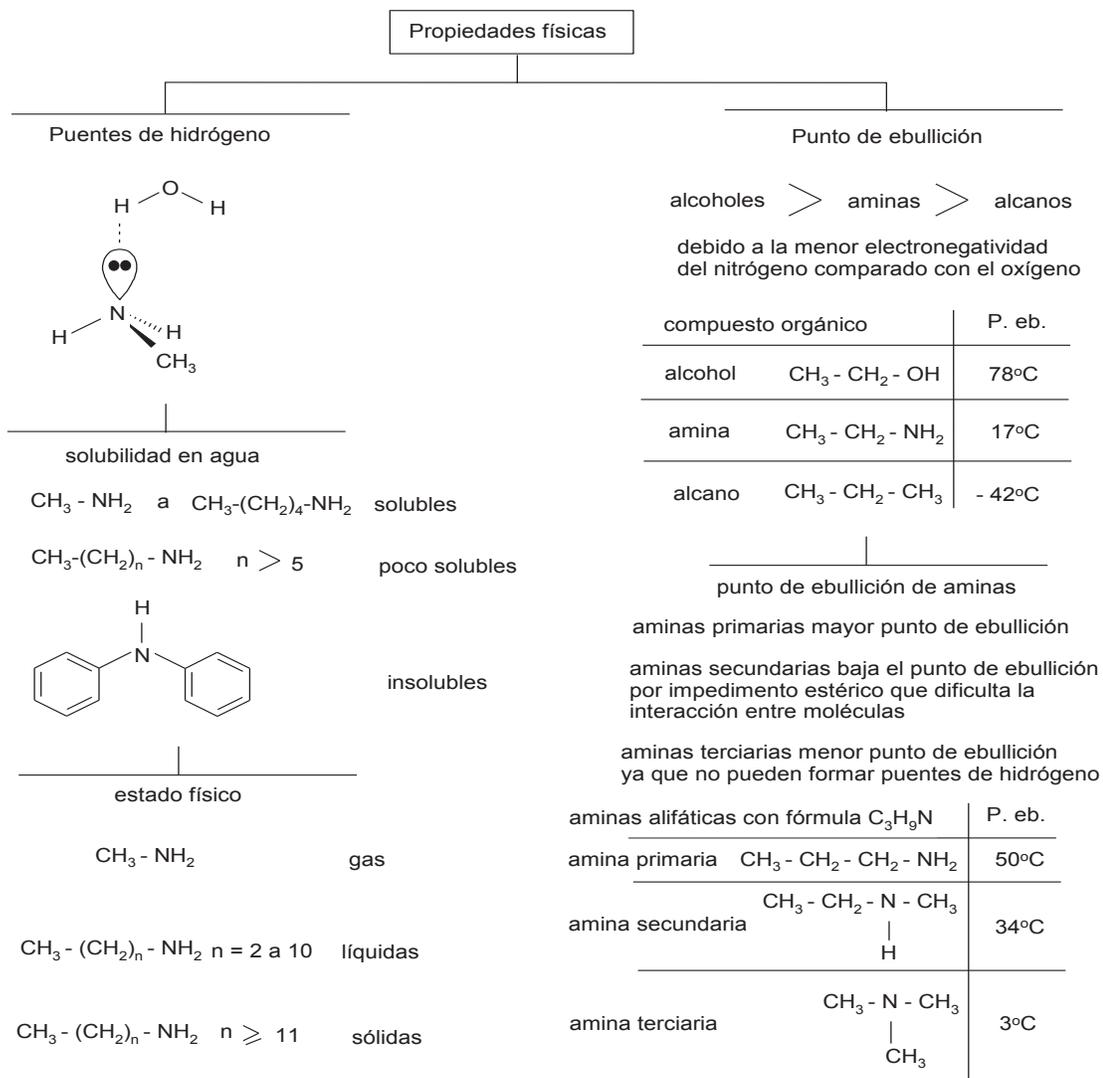


La cadaverina y la putrescina son diaminas biogénicas con olor característico al “podrido” que se forman por descomposición de los aminoácidos lisina y ornitina en organismos vivos y muertos.



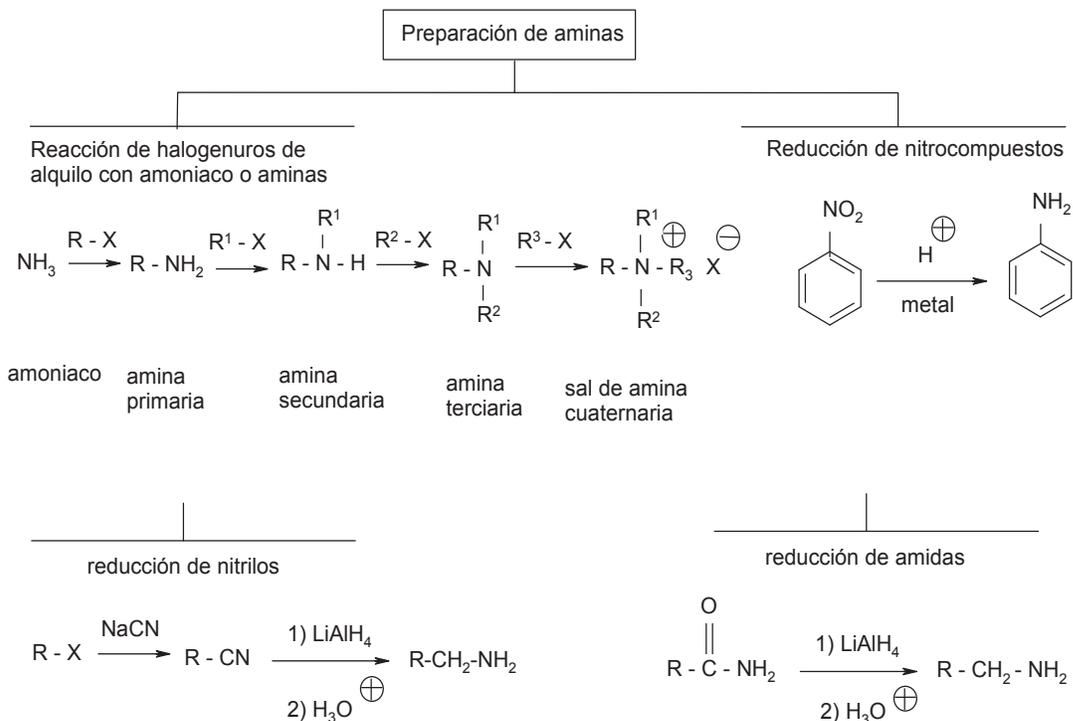
## 2.2 Propiedades físicas

Esquema 2.2.1 Propiedades físicas de las aminas

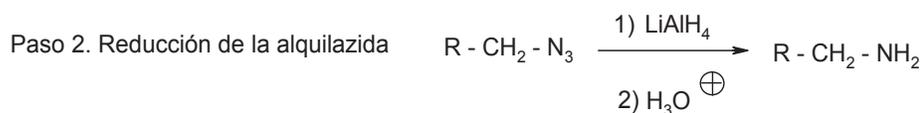


## 2.3 Preparación de aminas

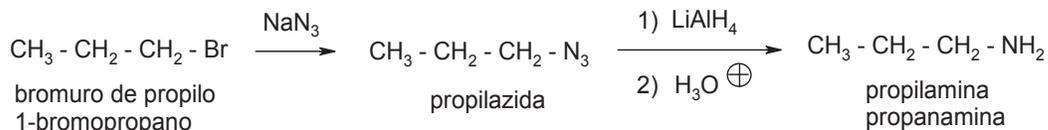
Esquema 2.3.1 Preparación de las aminas



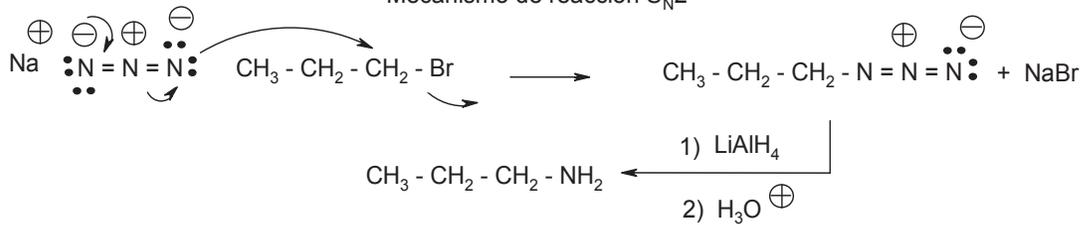
### Preparación de aminas por reducción de azidas de alquilo



Ejemplo

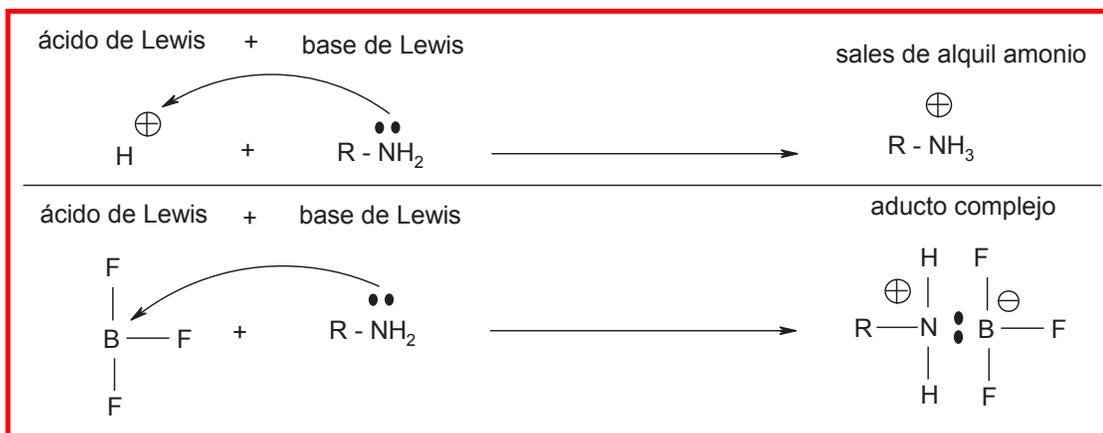
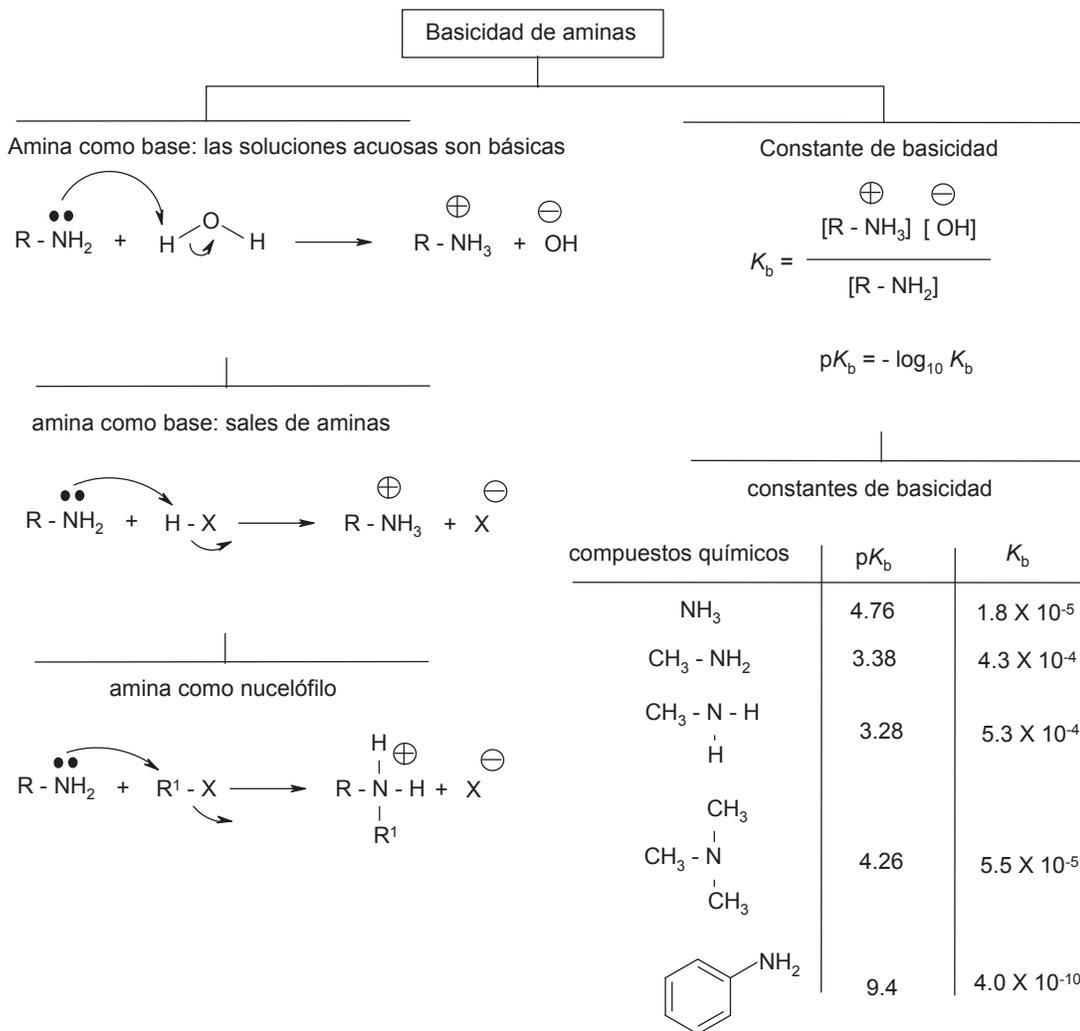


Mecanismo de reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$



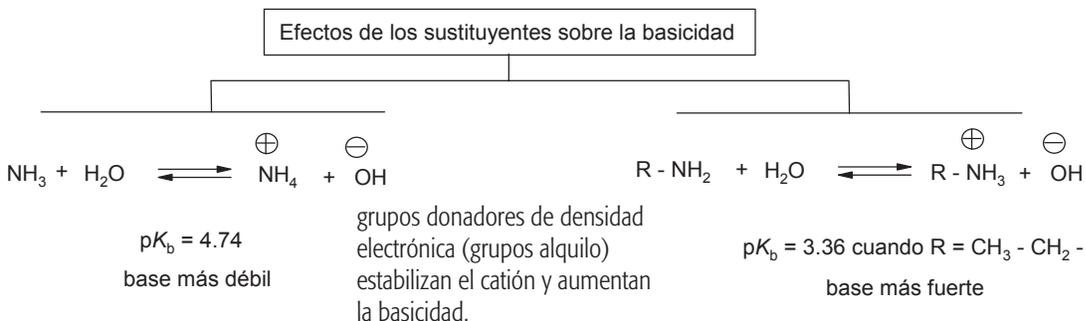
## 2.4 Basicidad de aminas. Sales de aminas. Constantes de basicidad

Esquema 2.4.1 Basicidad de las aminas



## 2.4.1 Efecto de sustituyentes sobre la basicidad

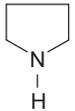
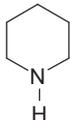
Esquema 2.4.1.1 Efecto de los sustituyentes sobre la basicidad en las aminas

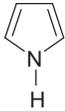


alquil aminas primarias	$K_b$	$pK_b$
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.38
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	$4.4 \times 10^{-4}$	3.36
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	$4.7 \times 10^{-4}$	3.33
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \text{NH}_2$	$4.0 \times 10^{-4}$	3.40
$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	$4.8 \times 10^{-4}$	3.32
$\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{NH}_2$	$4.7 \times 10^{-4}$	3.33
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	$2.0 \times 10^{-5}$	4.67

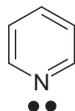
alquil aminas secundarias	$K_b$	$pK_b$
$(\text{CH}_3)_2 - \text{NH}$	$5.3 \times 10^{-4}$	3.28
$(\text{CH}_3 \text{CH}_2)_2 - \text{NH}$	$9.8 \times 10^{-4}$	3.01
$(\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2)_2 - \text{NH}$	$1.0 \times 10^{-3}$	3.0

alquil aminas terciarias	$K_b$	$pK_b$
$(\text{CH}_3)_3 - \text{N}$	$5.5 \times 10^{-5}$	4.26
$(\text{CH}_3 \text{CH}_2)_3 - \text{N}$	$5.7 \times 10^{-4}$	3.24
$(\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2)_3 - \text{N}$	$4.5 \times 10^{-4}$	3.35

aminas heterocíclicas alifáticas	$K_b$	$pK_b$
	$1.9 \times 10^{-3}$	2.73
	$1.3 \times 10^{-3}$	2.88

aminas heterocíclicas aromáticas	$K_b$	$pK_b$
	$2.5 \times 10^{-14}$	13.6
	$1.8 \times 10^{-9}$	8.75

piridina  
 $pK_b = 8.75$



la piridina es más básica que el pirrol

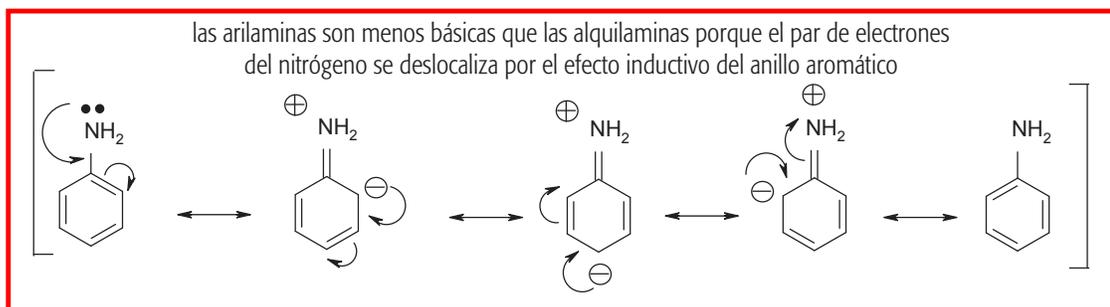
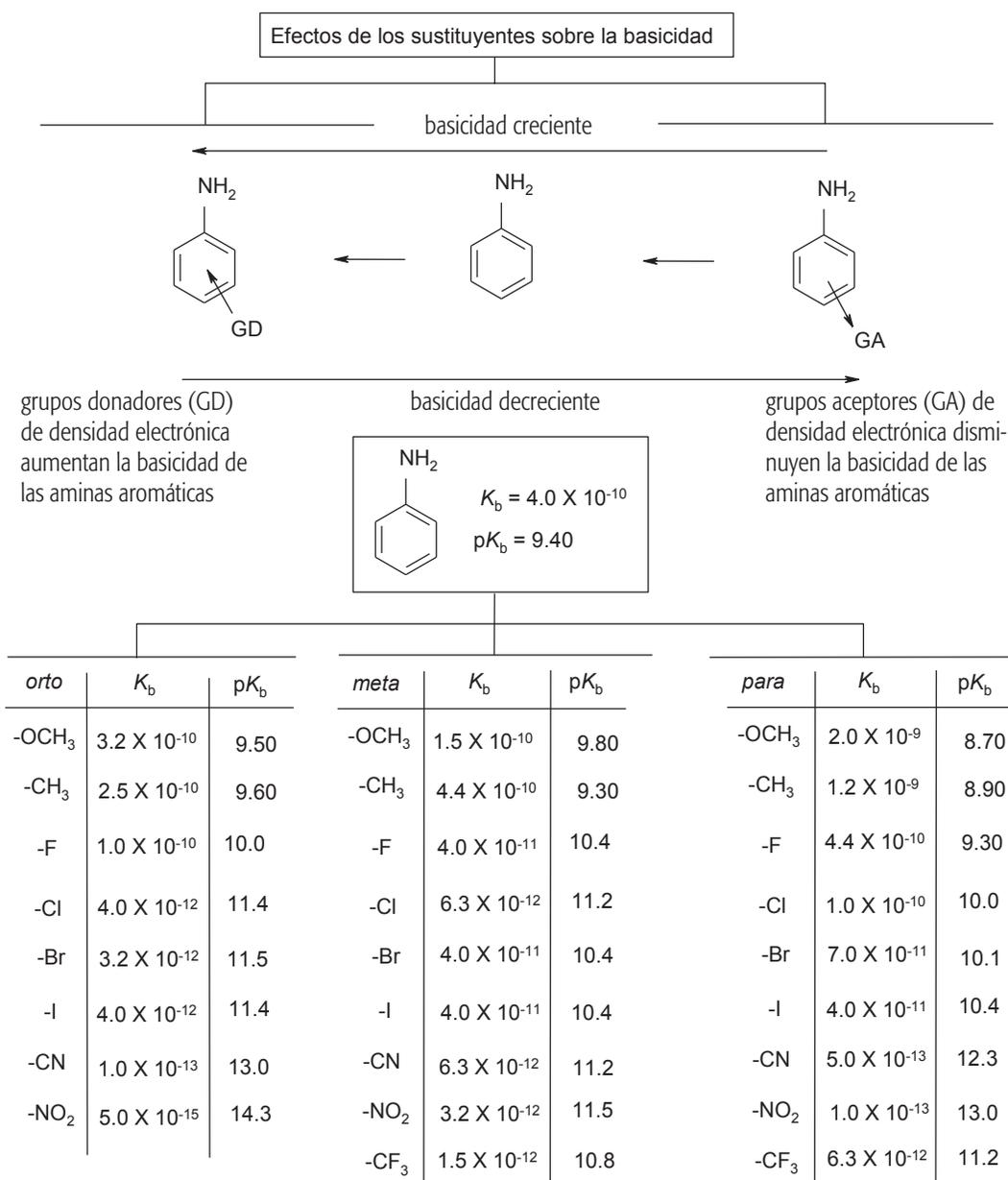


pirrol  
 $pK_b = 13.6$

en la piridina, los electrones no enlazantes adicionales sobre el nitrógeno "no" forman parte del sexteto aromático y "no" contribuyen a la aromaticidad del compuesto por lo que la piridina es más básica que el pirrol.

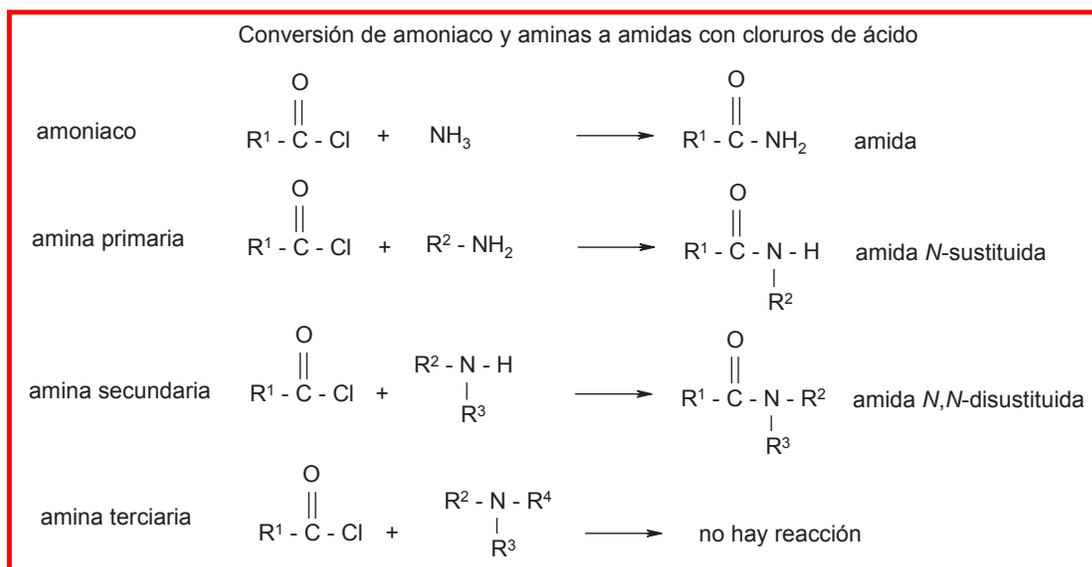
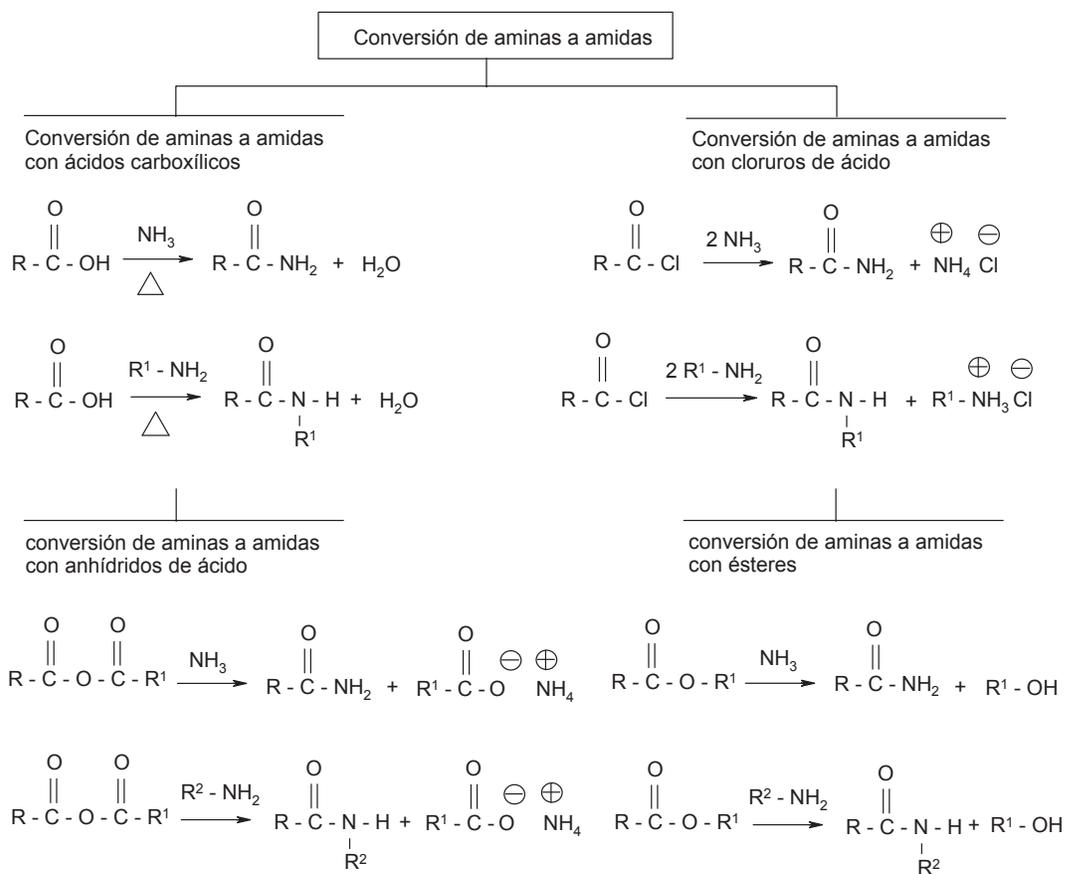
en el pirrol, los electrones no enlazantes sobre el nitrógeno "sí" forman parte del sexteto aromático y "sí" contribuyen a la aromaticidad del compuesto por lo que el pirrol es muy poco básico.

Esquema 2.4.1.2 Efecto de los sustituyentes sobre la basicidad en la anilina

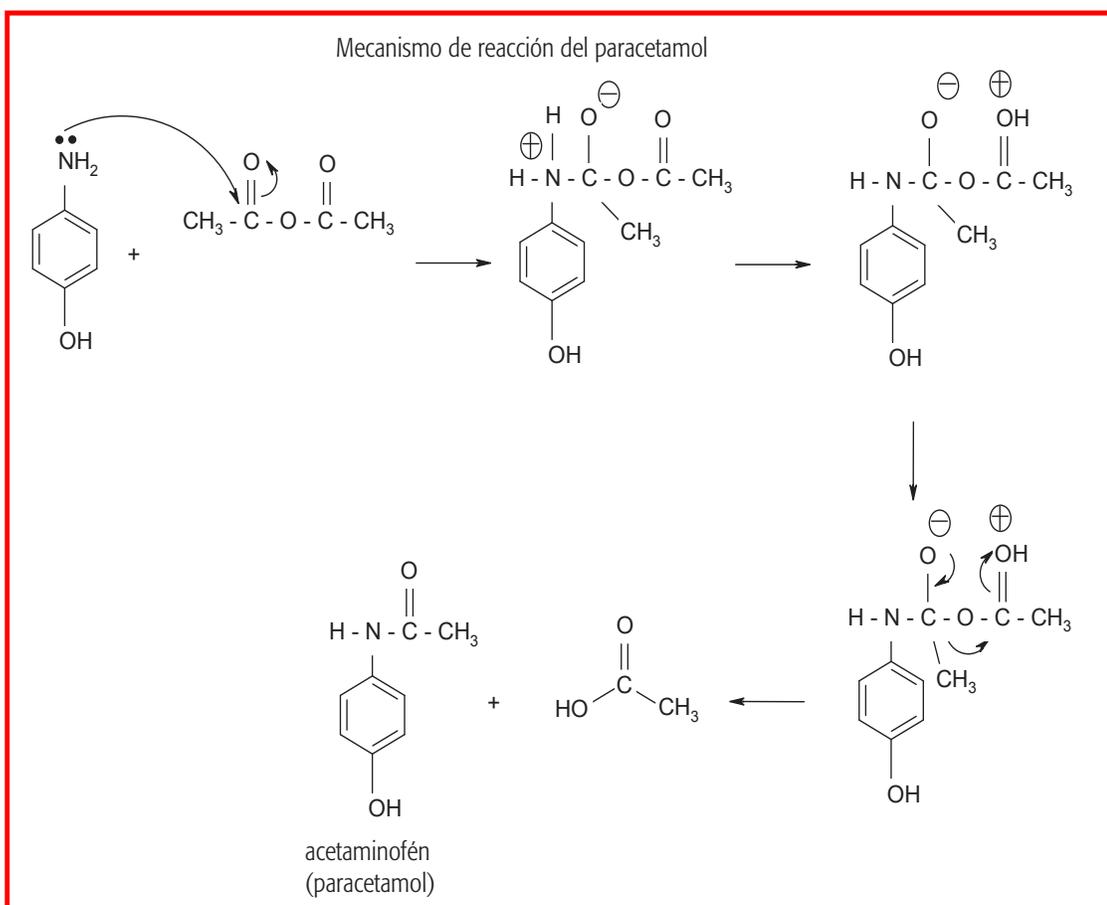
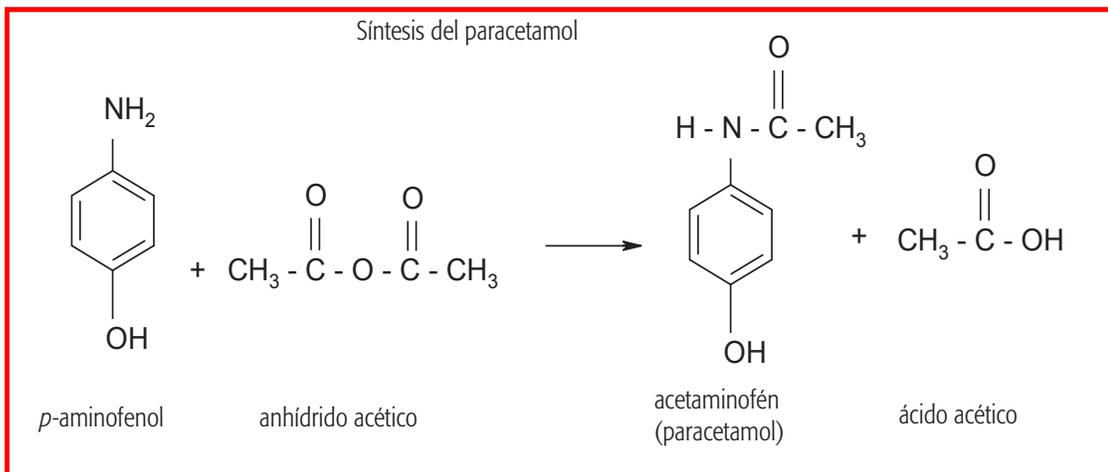


## 2.5 Conversión de aminas a amidas

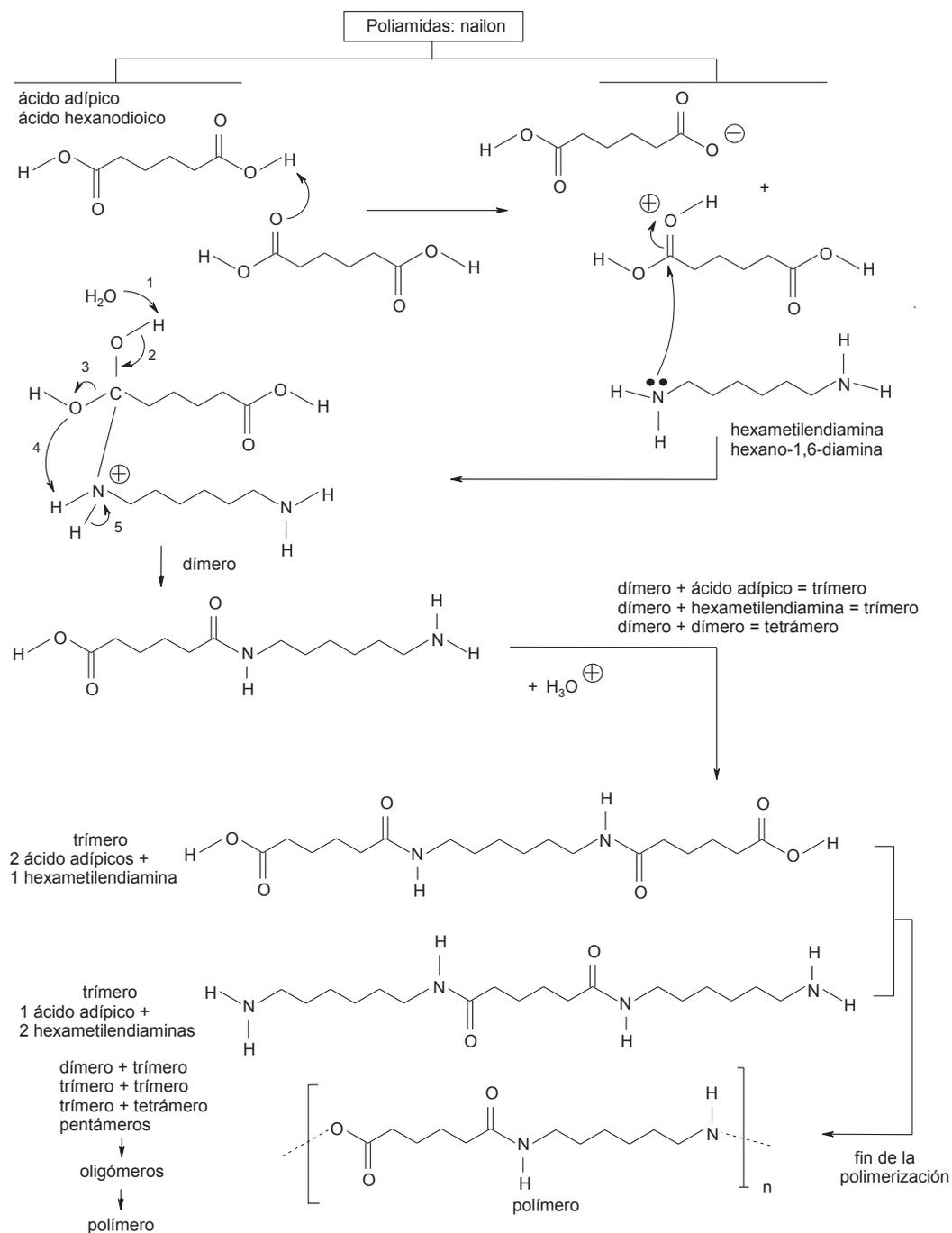
Esquema 2.5.1 Conversión de aminas a amidas



El paracetamol o acetaminofén [*N*-(4-hidroxifenil) etanamida] es un analgésico que no presenta propiedades antiinflamatorias. La materia prima para la síntesis del paracetamol es el *p*-aminofenol que se puede obtener a partir de la nitración del fenol y posterior reducción del *p*-nitrofenol. La última etapa es la acetilación del *p*-aminofenol con anhídrido acético.

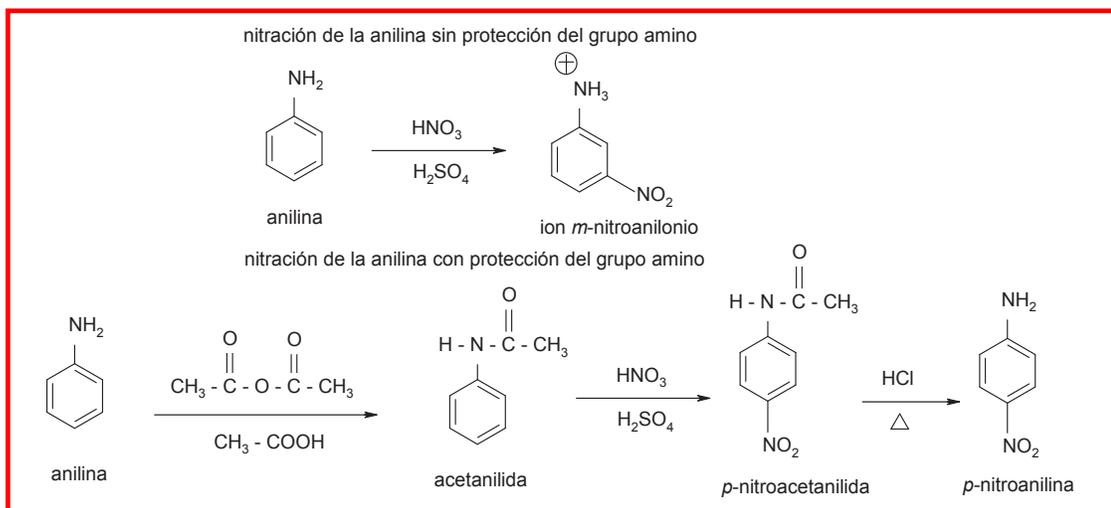
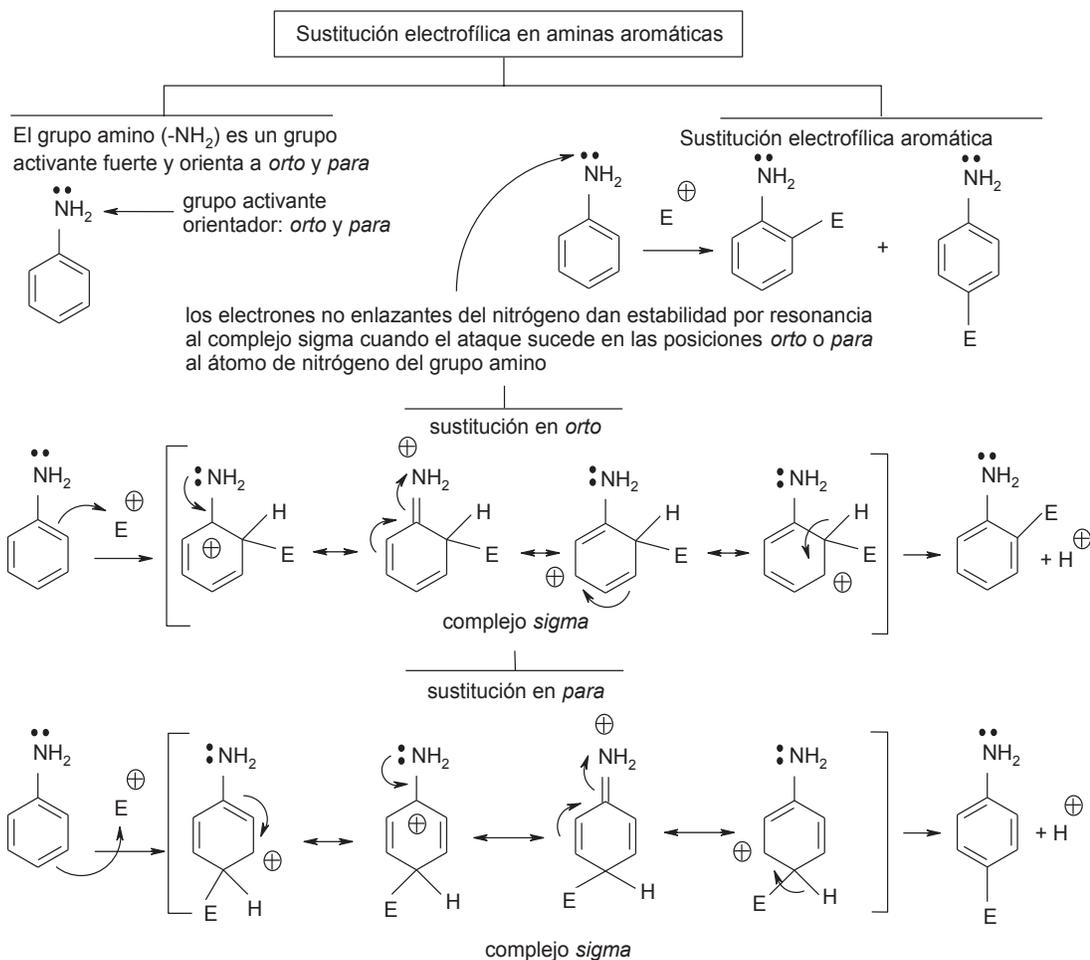


## 2.6 Poliamidas. Nailon



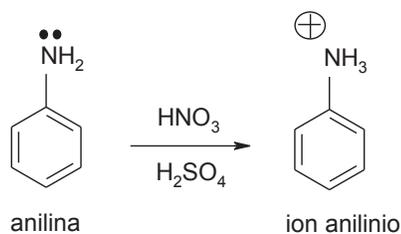
## 2.7 Reacciones de sustitución en aminas aromáticas

Esquema 2.7.1 Reacciones de sustitución electrofílica aromática

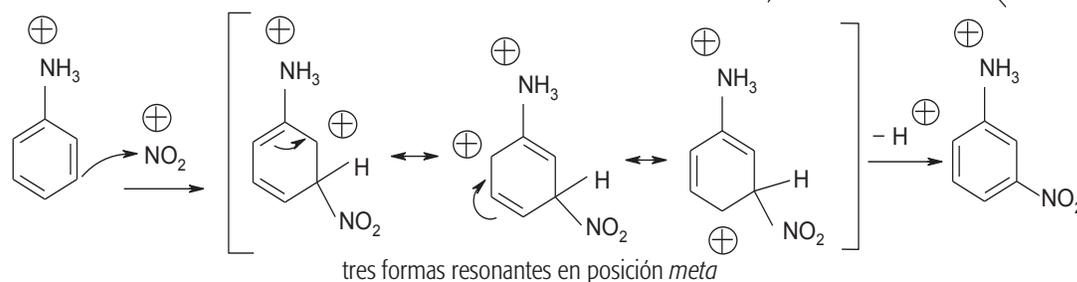
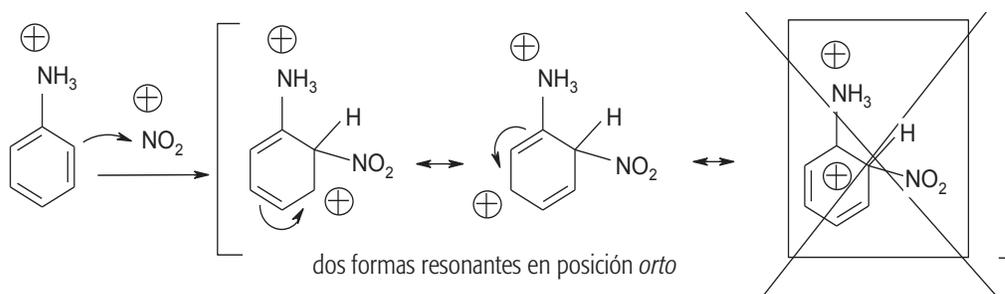


Nitración directa de la anilina: orientación de la sustitución. La orientación de la sustitución ocurre casi exclusivamente en *meta* debido a que los iones de las formas resonantes de las posiciones *orto* o *para* son menos estables que los de *meta*

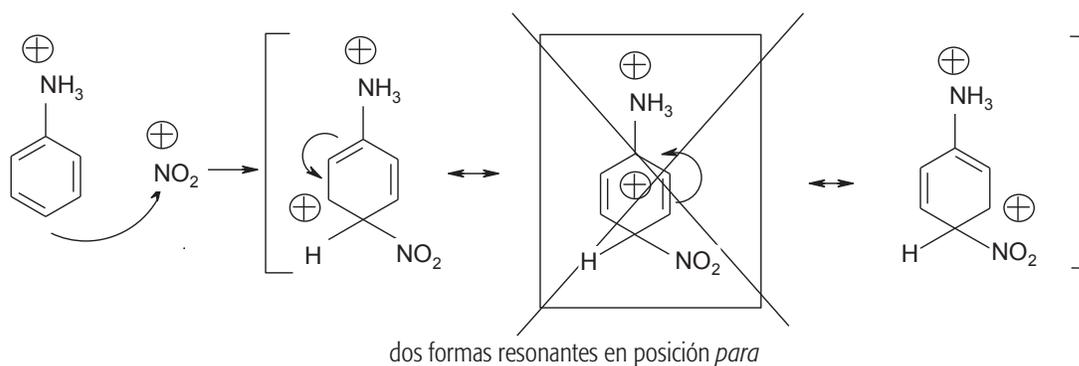
el ion anilinio se forma al estar la anilina en un medio fuertemente ácido, el protón del ácido se coordina con el par no enlazante del nitrógeno por lo que no hay electrones disponibles para efectos de resonancia



la sustitución en posición *orto* o *para* presenta un ion muy inestable porque la carga positiva esta junto a un átomo de nitrógeno con carga positiva lo que resulta que la contribución de esta forma resonante sea casi nula.



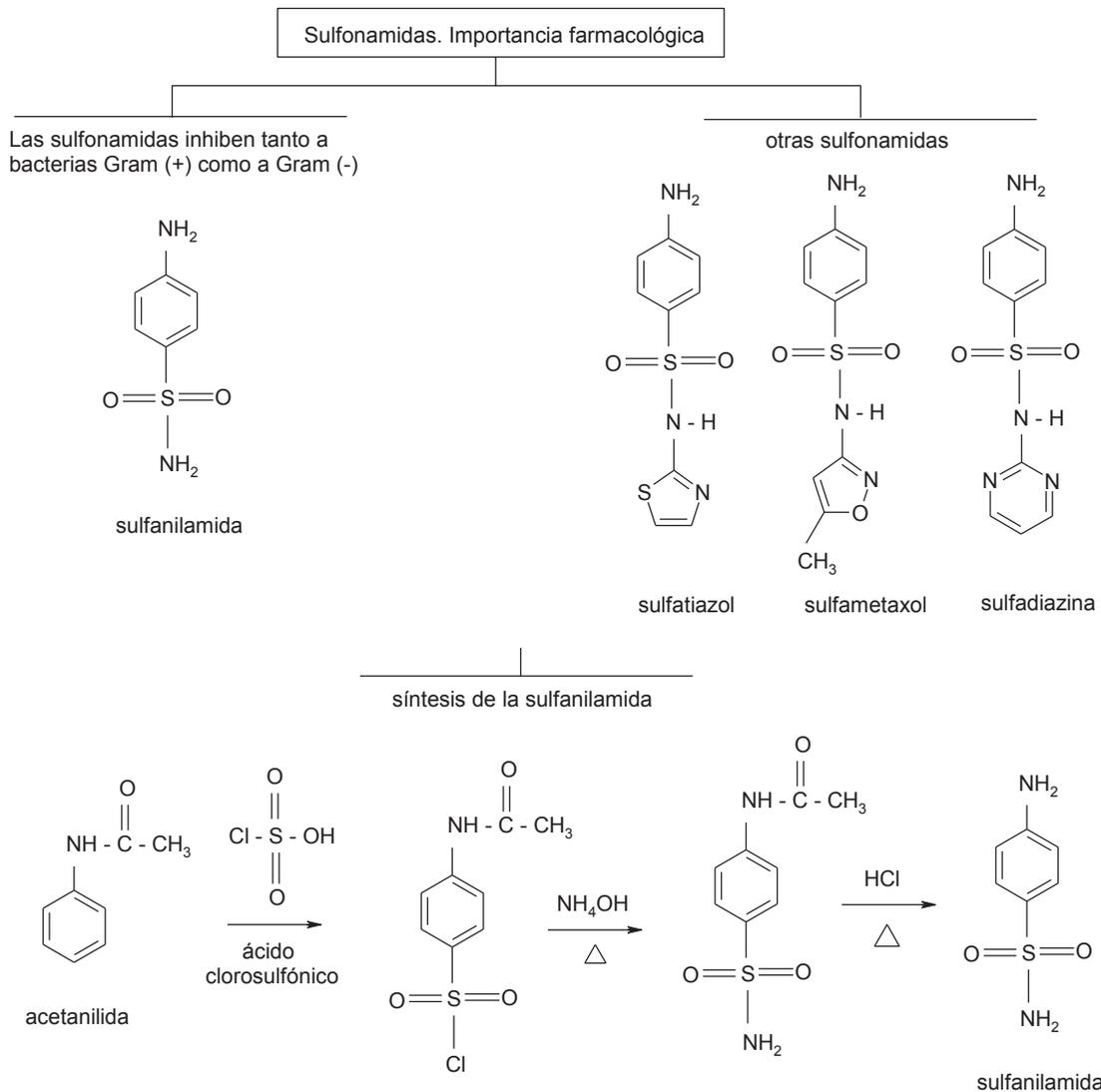
el híbrido de resonancia de la posición *meta* presenta tres formas resonantes por lo que resulta más estable que los híbridos de resonancia de las posiciones *orto* o *para*





## 2.9 Sulfonamidas. Importancia farmacológica.

Esquema 2.9.1 Sulfonamidas

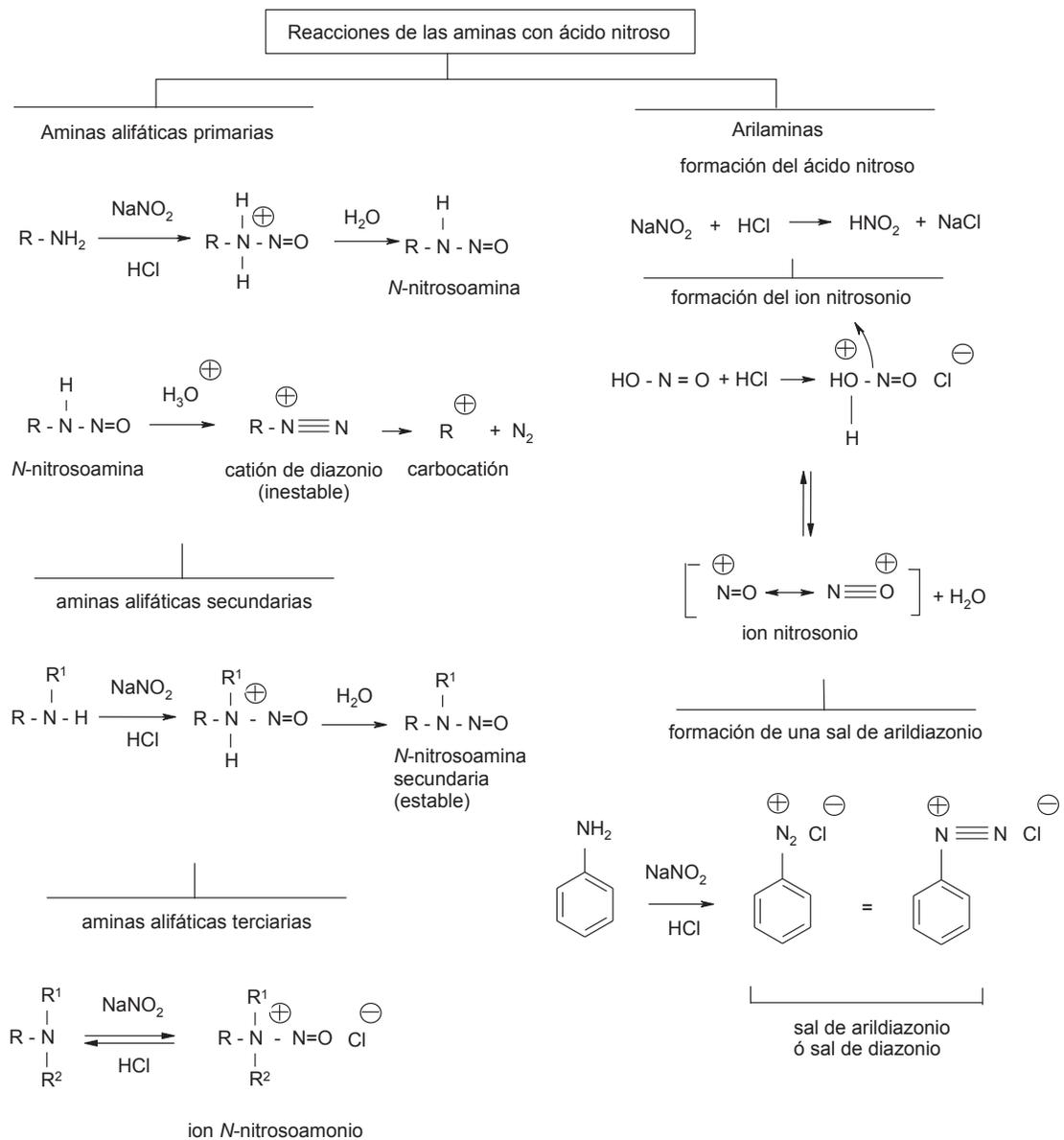


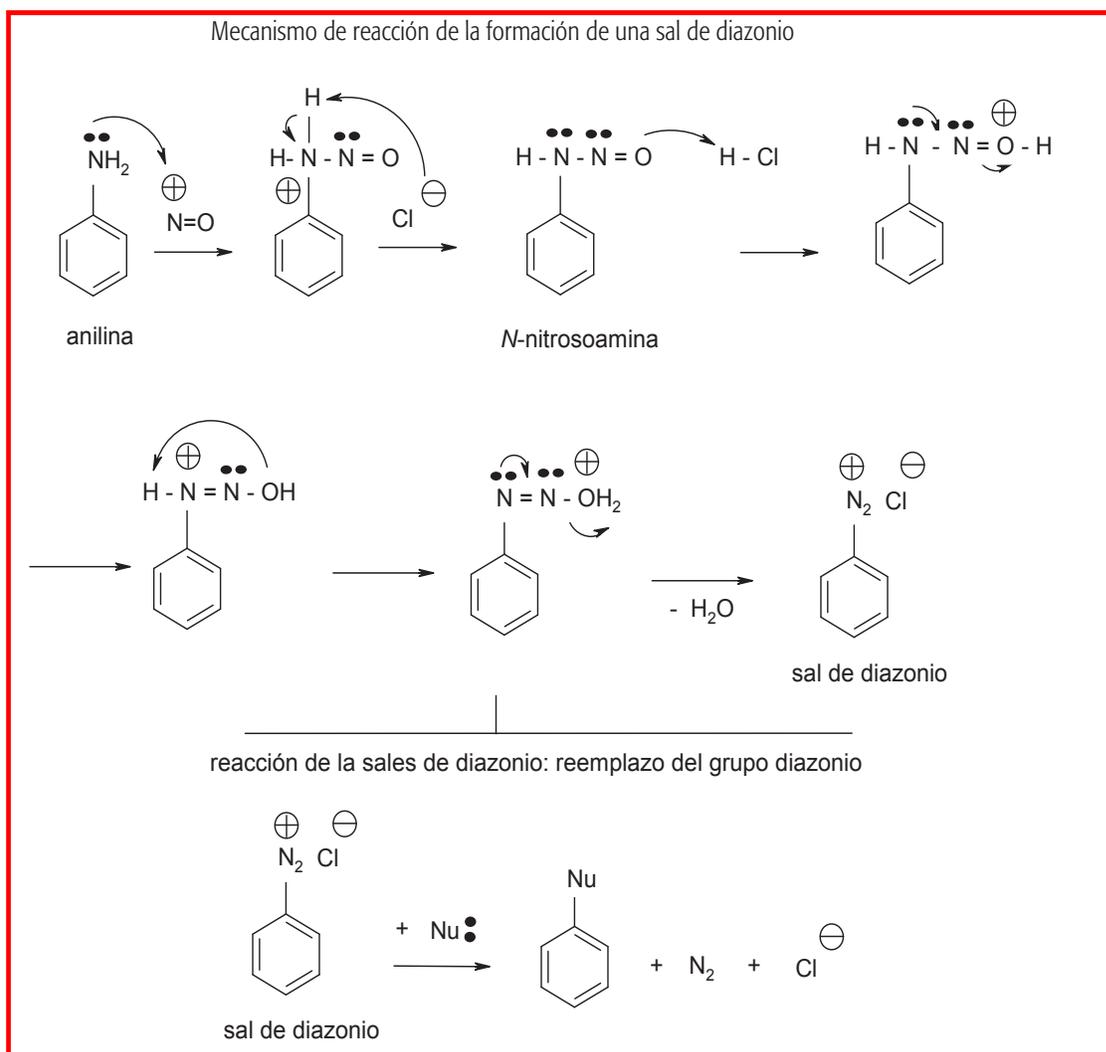
Las sulfanilamidas inhiben el crecimiento de las bacterias (bacterioestáticas) pero no las elimina (bactericidas)

Las sulfonamidas son antagonistas ya que impiden la incorporación del ácido *p*-aminobenzoico (PABA) en la biosíntesis del ácido fólico bacteriano, el cual es esencial para el crecimiento y la proliferación de las bacterias.

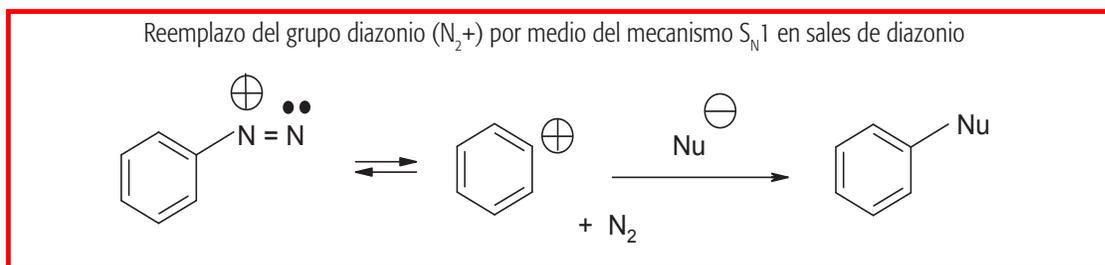
## 2.10 Reacciones de las aminas con ácido nitroso

Esquema 2.10.1 Reacción con ácido nitroso



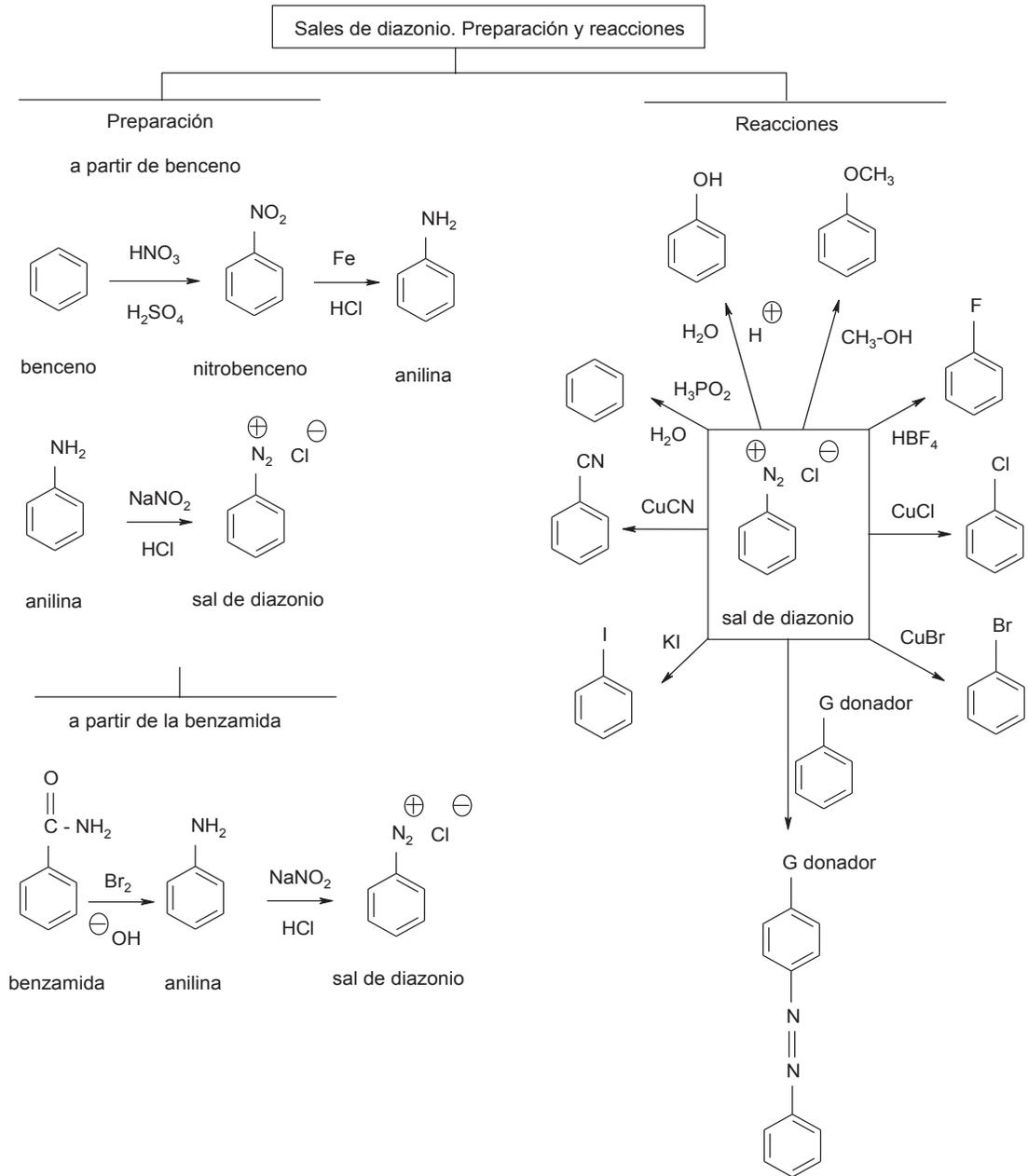


El grupo diazonio ( $N_2^+$ ) puede ser reemplazado por diferentes grupos. Varios de estos grupos ( $H_2O$ ,  $HI$ ,  $HBF_4$ ) pueden reaccionar por sustituciones nucleofílicas vía el mecanismo  $S_N1$ . Otros grupos pueden reaccionar por medio de reacciones de radicales libres, por ejemplo, la reducción del grupo diazonio con ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ) procede por un mecanismo de radicales libres. La reacción de Sandmeyer para reemplazar el grupo diazonio con cloro, bromo o cianuro también procede por un mecanismo de radicales libres. El mecanismo de descomposición de la sal de diazonio con alcoholes todavía es incierto.



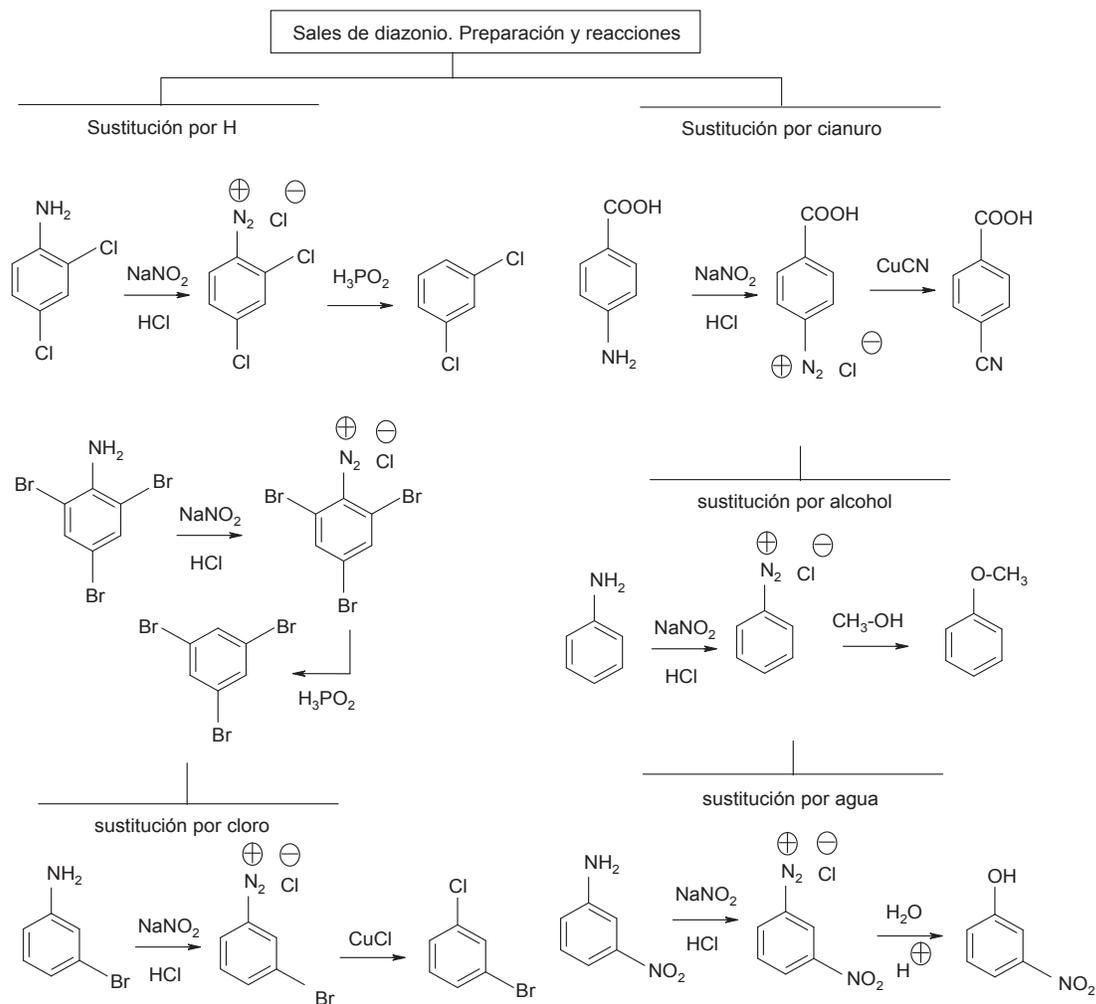
## 2.11 Sales de diazonio, preparación y reacciones

Esquema 2.11.1 Sales de diazonio

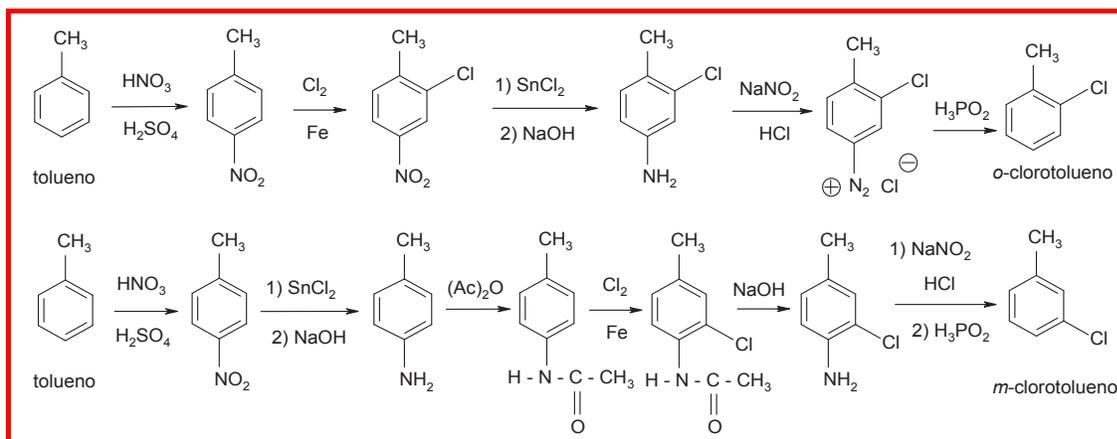


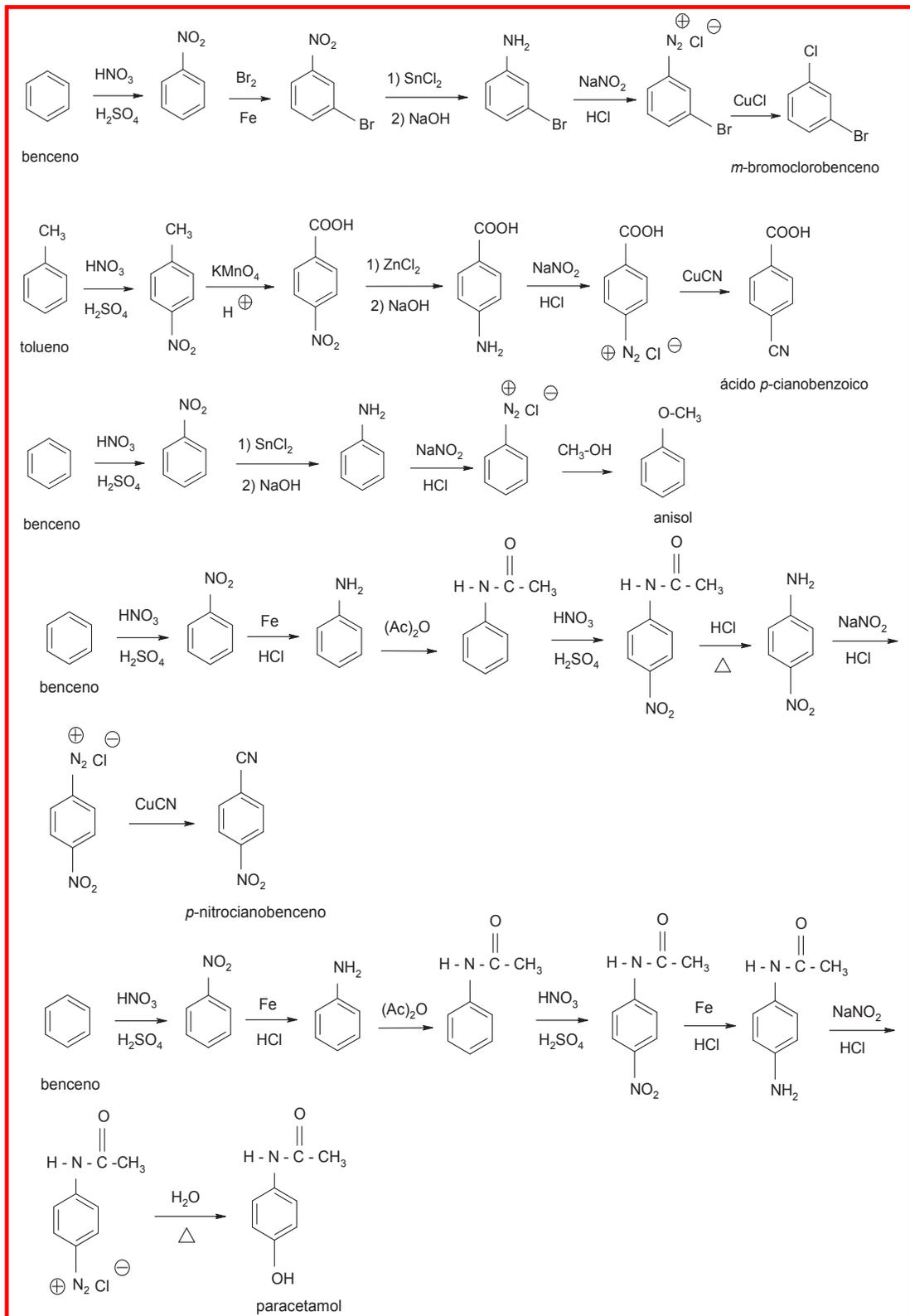
## 2.1.1 Reacciones de sustitución del grupo diazonio y su uso

Esquema 2.11.1.1 Reacciones de sustitución (sales de diazonio)



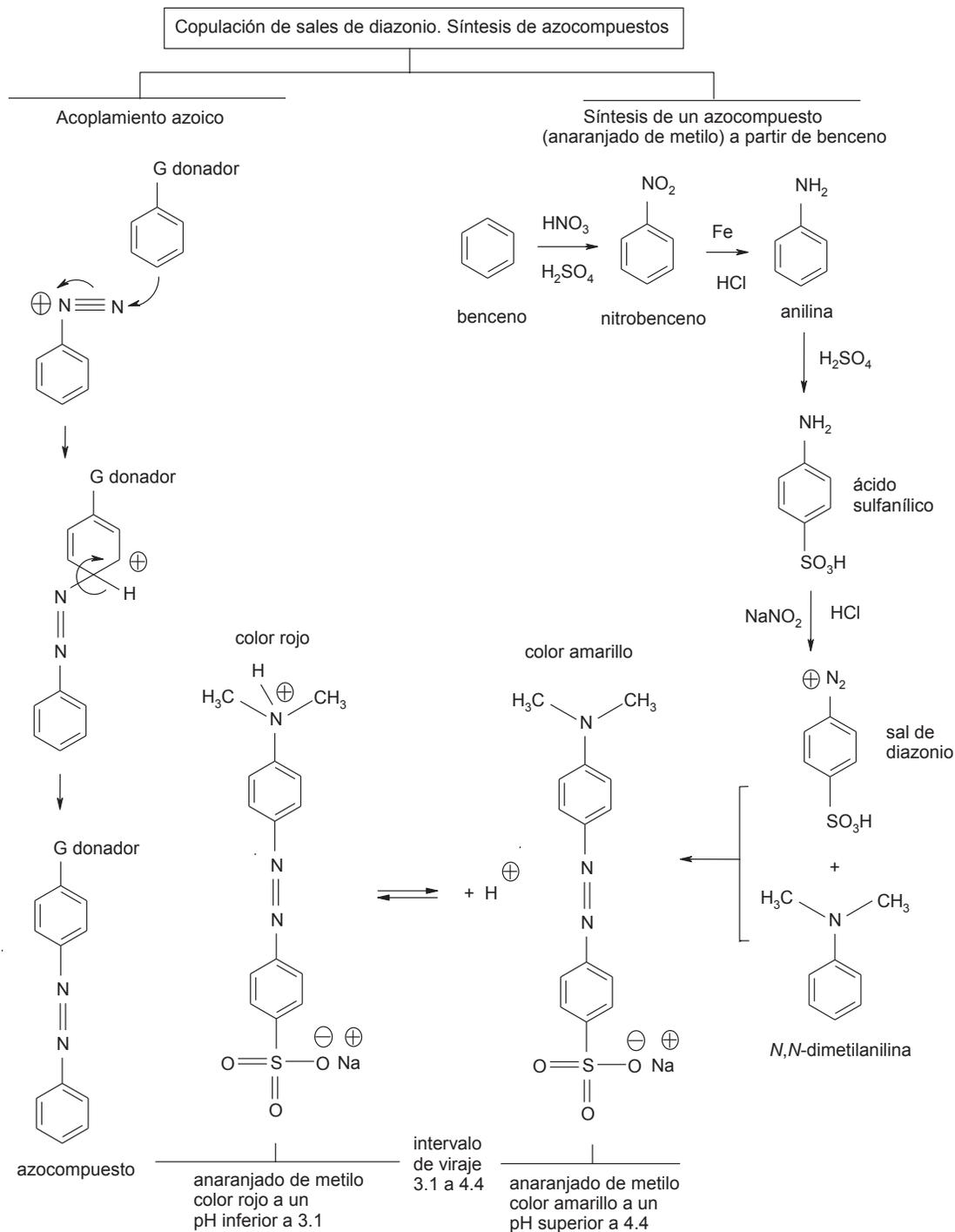
Síntesis de compuestos orgánicos por medio de una sal de diazonio.



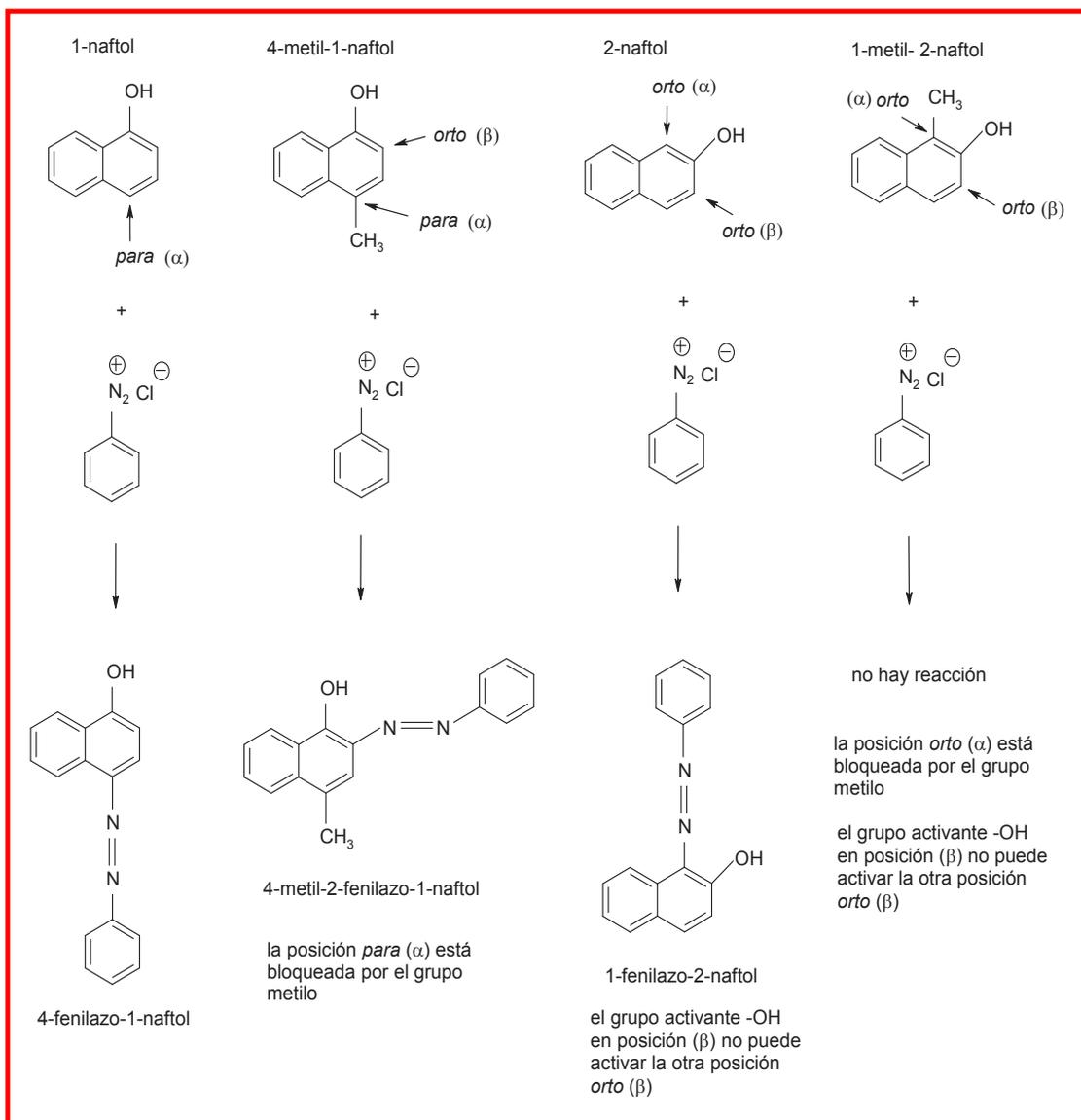


## 2.11.2 Copulación de sales de diazonio. Síntesis de azocompuestos

Esquema 2.11.2.1 Azocompuestos

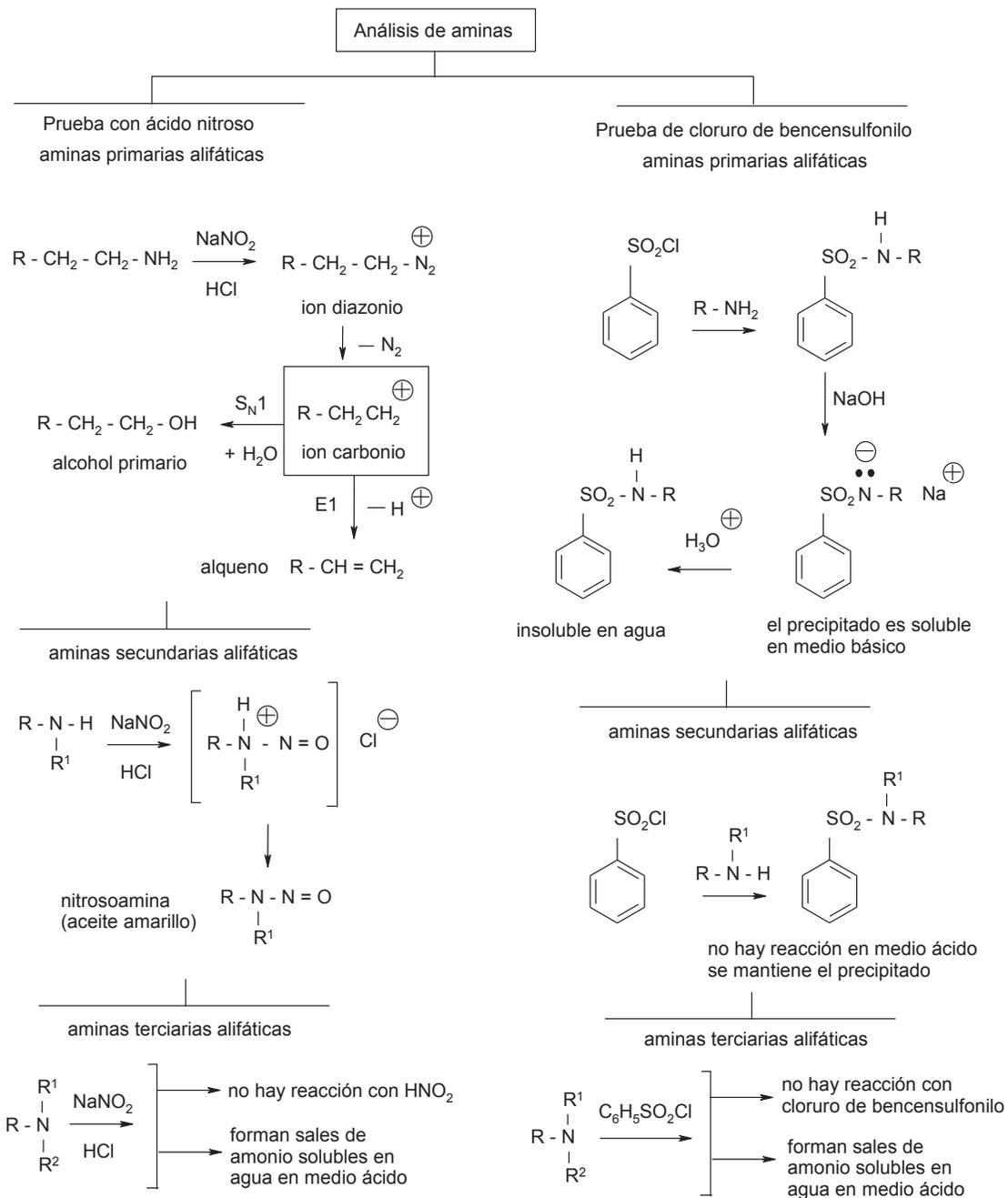


Reacción de diazotación. Síntesis del colorante azoico (1-fenilazo-2-naftol) y otros compuestos azo.



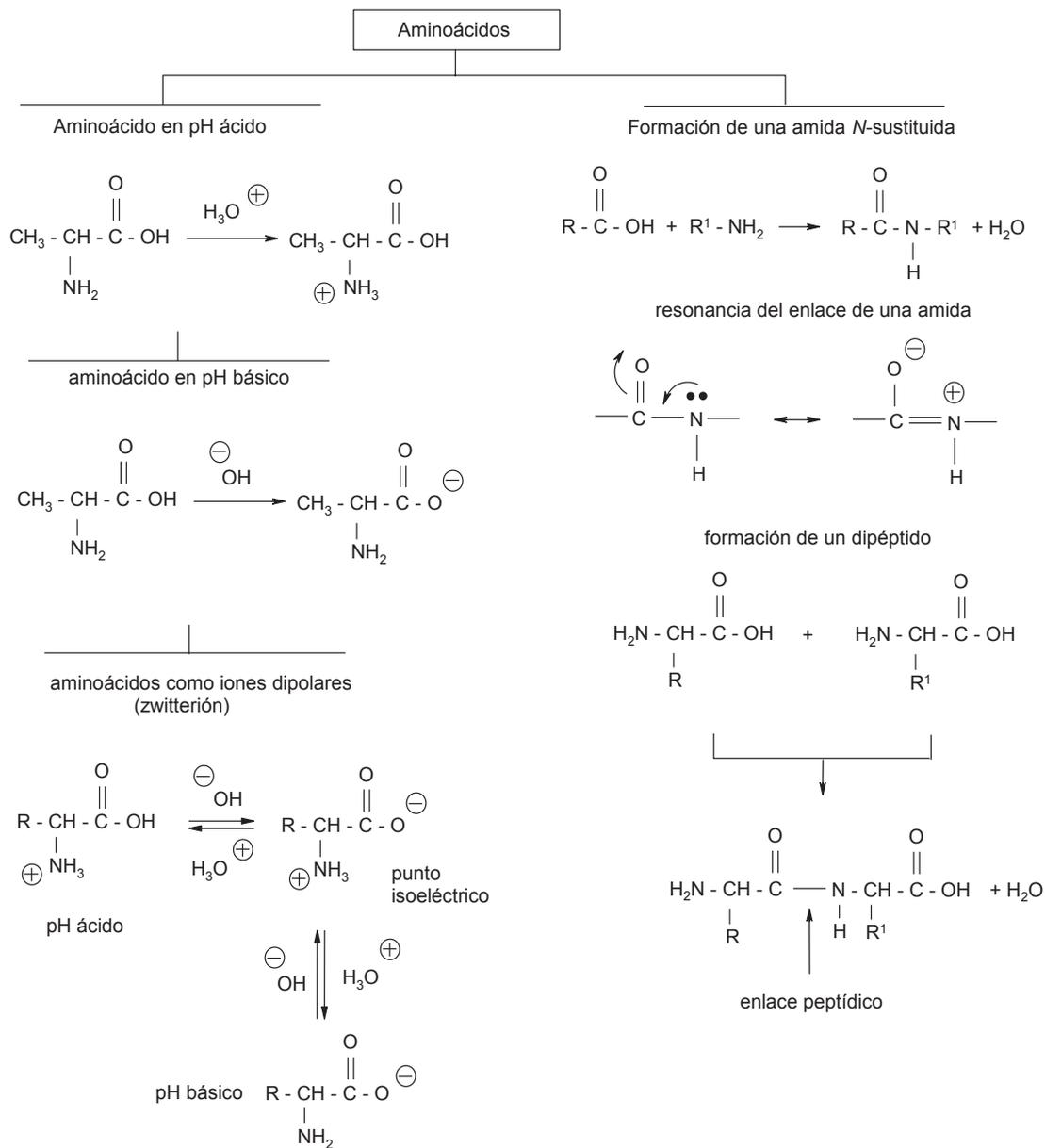
## 2.12 Análisis de aminas

Esquema 2.12.1 Análisis de aminas



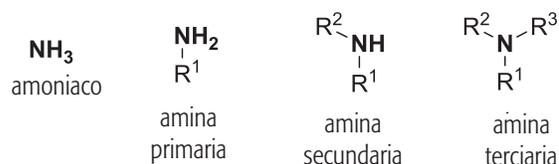
## 2.13 Aminoácidos: acidez, basicidad, enlace peptídico

Esquema 2.13.1 Aminoácidos

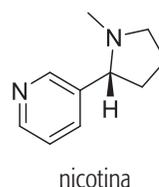
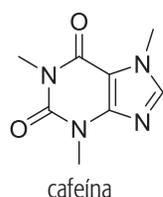


## AMINAS EN LA NATURALEZA

Las aminas se pueden clasificar como moléculas derivadas del amoniaco, que se forman por sustitución de los átomos de hidrógeno con cadenas hidrocarbonadas. Se encuentran ampliamente difundidas en la naturaleza, siendo las proteínas el ejemplo más común cuando se habla de ellas, están formadas por péptidos que, a su vez, están compuestos por cadenas de aminoácidos. Pero los compuestos nitrogenados se encuentran presentes en otras estructuras, muchas de ellas con actividad fisiológica y farmacológica muy importante.

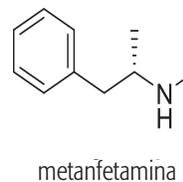
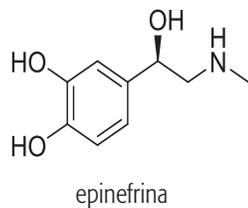


Los dos derivados más conocidos, y probablemente más consumidos, en el mundo son la cafeína y la nicotina, componentes fundamentales del café y del tabaco, respectivamente. La cafeína puede ser considerada el estimulante del sistema nervioso central (SNC) que es más utilizado por los seres humanos. Entre otras propiedades incrementa la velocidad del metabolismo basal, el ritmo cardíaco o la producción de orina. La fuente natural más importante de este compuesto son los granos de café (en menor medida el té) y también se adiciona a diversas bebidas carbonatadas. Existe evidencia de que la cafeína puede llegar a generar una adicción moderada en las personas que la consumen con regularidad, por lo que los fabricantes de bebidas que la contienen han desarrollado fórmulas libres de este estimulante (descafeinadas). También se puede encontrar como componente de algunos medicamentos con actividad de analgésicos, antihistamínicos y antigripales para ayudar a contrarrestar el efecto sedante que tienen los agentes activos de estos fármacos en el organismo.



Por su parte, la nicotina también es una estimulante del SNC y es considerada en varios países como una droga que causa adicción. Las formas más comunes de ingestión de esta amina son por inhalación del humo de tabaco o por mascar hojas de esta planta, de manera que la cantidad que ingresa al organismo es relativamente baja. En concentraciones altas es muy tóxica. El uso prolongado de esta droga, junto con los componentes que forman parte del cigarrillo y aquellos que son producto de su combustión, genera diversos problemas en el organismo como los son enfermedades crónicas como el cáncer.

En nuestro organismo tenemos diversas moléculas que pueden ser clasificadas como aminas. Por ejemplo, la adrenalina (epinefrina) es una hormona que secretan las glándulas suprarrenales en situaciones de estrés para preparar al cuerpo ante una eventual amenaza. Diversas drogas sintéticas están relacionadas con esta estructura. Por ejemplo, tenemos a la metanfetamina (de la familia de las anfetaminas), un fármaco que es empleado en el tratamiento de diversos padecimientos como antidepresivo o para controlar el apetito. El aspecto negativo de este compuesto es que su uso prolongado provoca insomnio, paranoia y alucinaciones, lo que a su vez ha ocasionado que algunas personas lo usen como una droga recreativa.

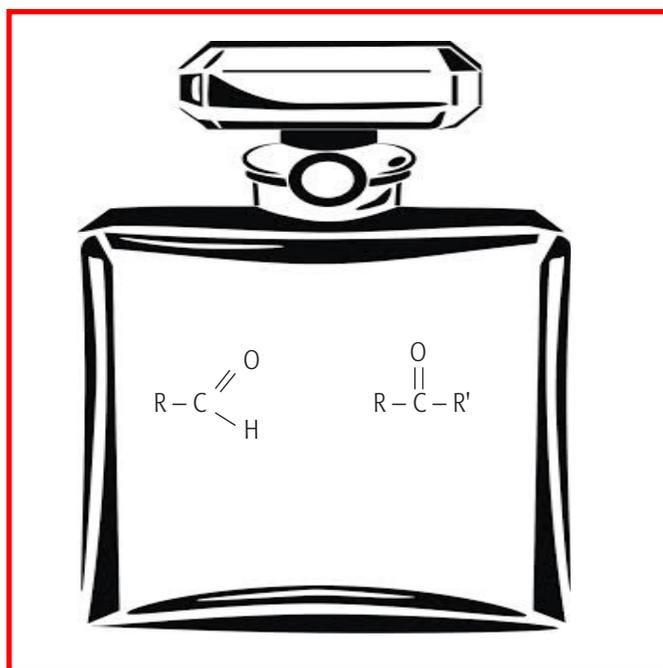




## Tema 3

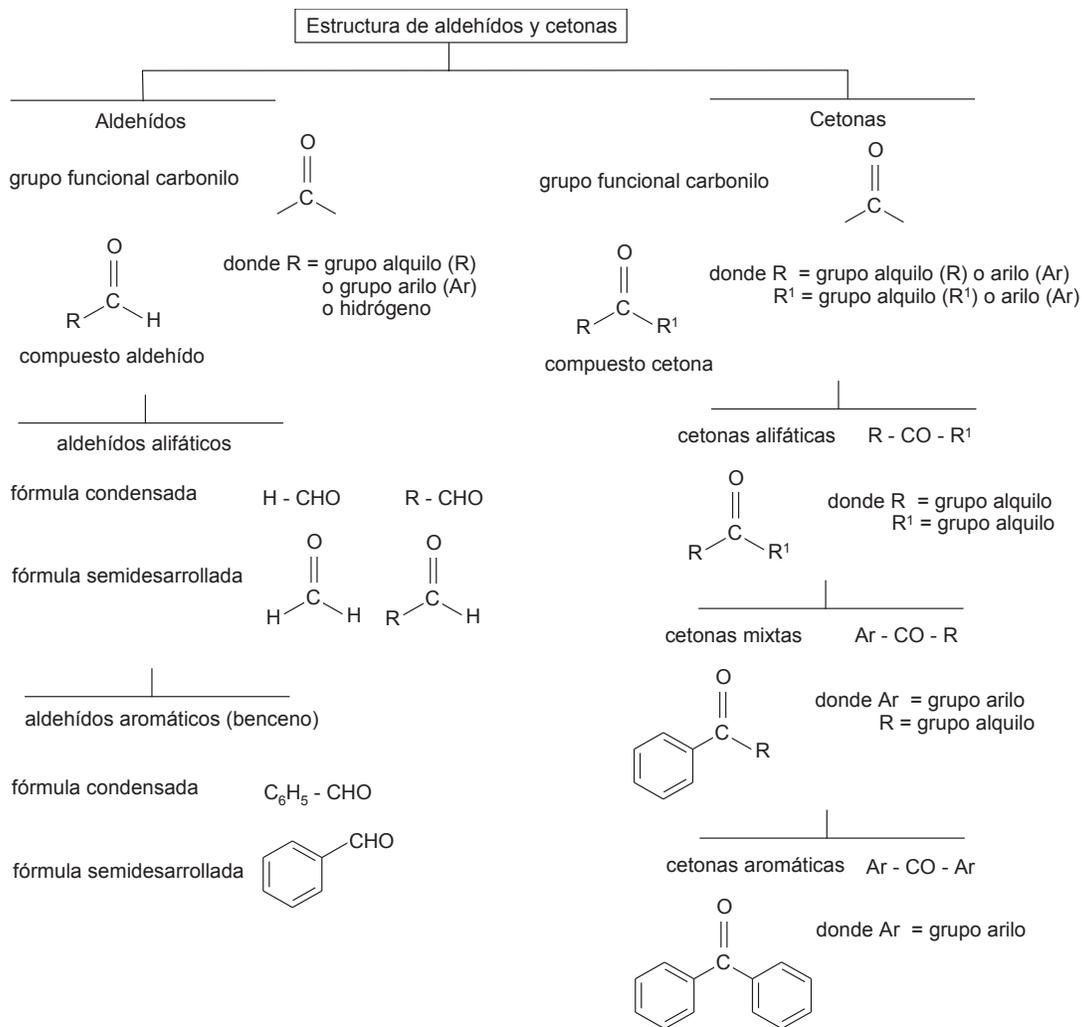
### Aldehídos y Cetonas

- 3.1 Estructura y nomenclatura de aldehídos y cetonas
- 3.2 Propiedades físicas
- 3.3 Preparación de aldehídos
- 3.4 Preparación de cetonas
  - 3.4.1 Efecto de sustituyentes sobre la basicidad
- 3.5 Propiedades químicas generales del grupo carbonílico. Equilibrio cetoenólico
  - 3.5.1 Adición nucleofílica
- 3.6 Adición del ácido cianhídrico, su uso en síntesis de  $\alpha$ -hidroxiácidos
- 3.7 Adición de bisulfito de sodio: Reactivo de Schiff, su uso en identificación de aldehídos
- 3.8 Adición de alcoholes: Formación de hemiacetales y hemicetales. Formación de acetales y cetales
- 3.9 Adición de aminas y compuestos relacionados: hidroxilamina, hidracina, fenilhidracina y 2,4-dinitrofenilhidracina
- 3.10 Adición de reactivo de Grignard
- 3.11 Condensación aldólica
- 3.12 Reacción de Cannizzaro
- 3.13 Halogenación de cetonas, reacción del yodoformo
- 3.14 Oxidación de aldehídos y cetonas
- 3.15 Reducción de aldehídos y cetonas
  - Aldehídos y cetonas en la naturaleza

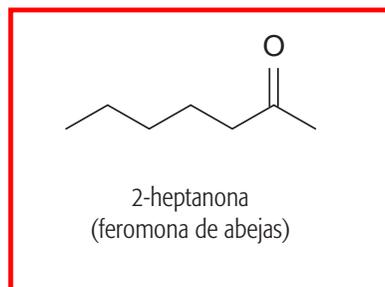
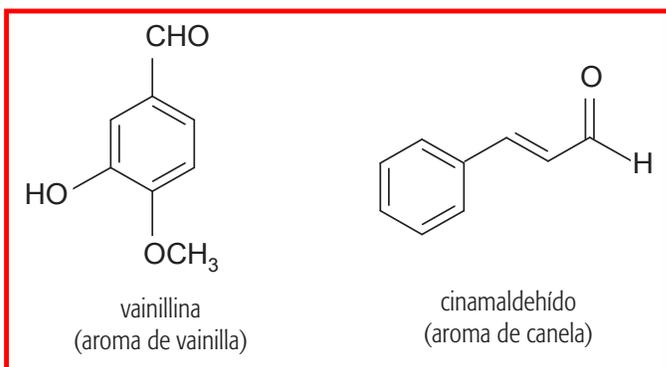


### 3.1 Estructura y nomenclatura de aldehídos y cetonas

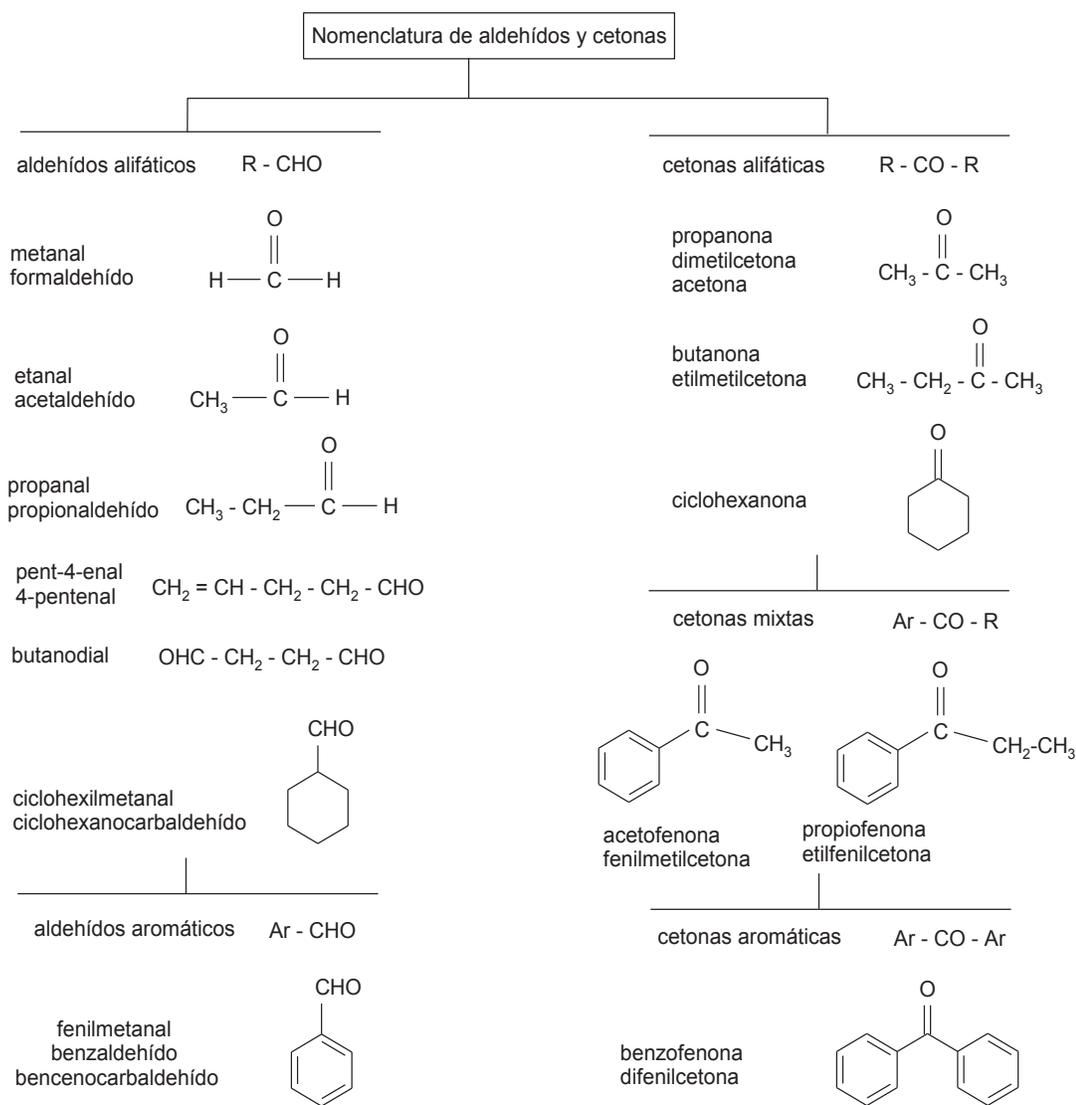
Esquema 3.1.1 Estructura de aldehídos y cetonas



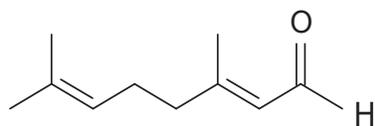
Los aldehídos y las cetonas imparten aromas y sabores a algunas frutas, plantas, semillas y flores, de las que se extraen esencias que se utilizan en perfumería y en la elaboración de los alimentos. Las feromonas son sustancias químicas secretadas por los seres vivos para la transmisión de señales específicas.



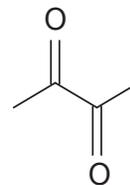
Esquema 3.1.2 Nomenclatura de aldehídos y cetonas



Los aceites esenciales son una mezcla de varias sustancias químicas que dan un aroma característico a algunas flores, frutos, semillas, hierbas y especias en general. El diacetilo es un producto químico natural que procede de la fermentación, proporciona un sabor a mantequilla por lo que se usa para fabricar margarinas o productos similares.



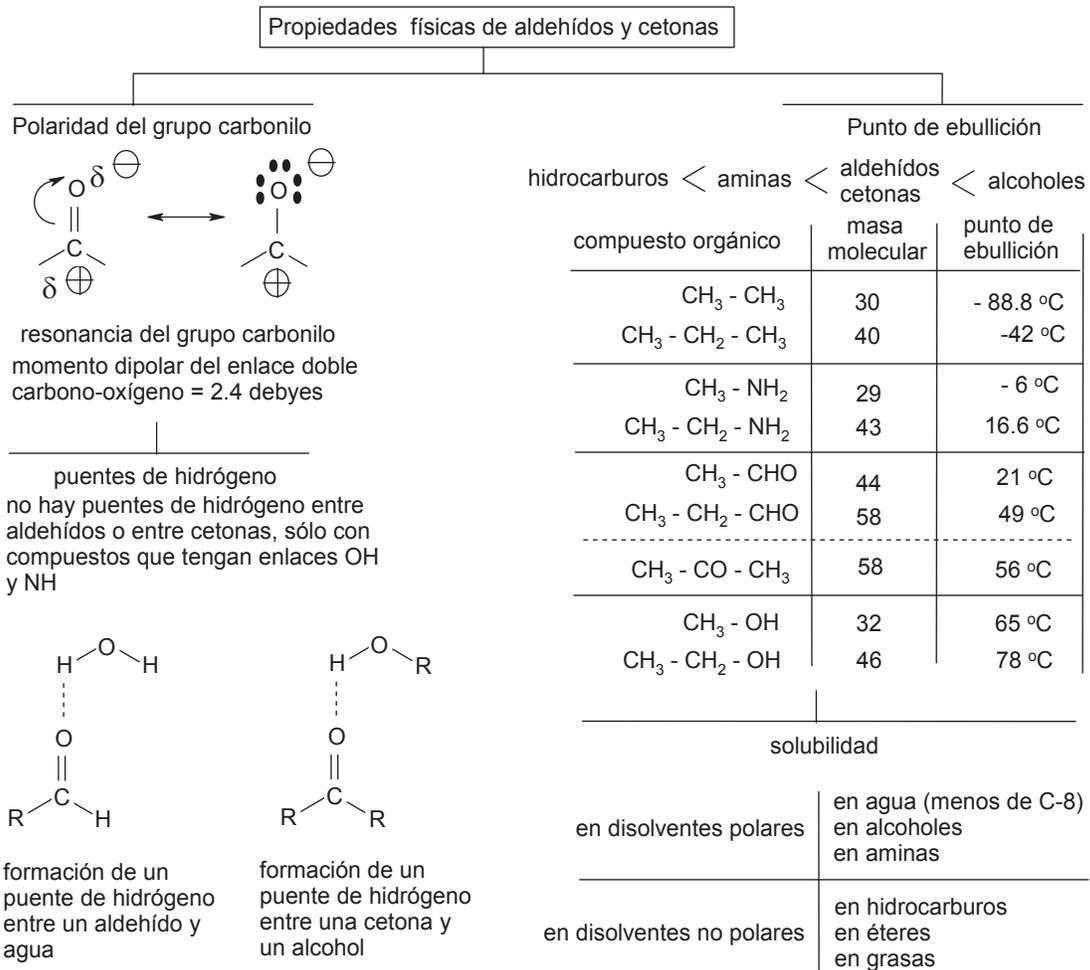
citral o geranial (isómero *E*)  
componente de aceites  
esenciales en plantas



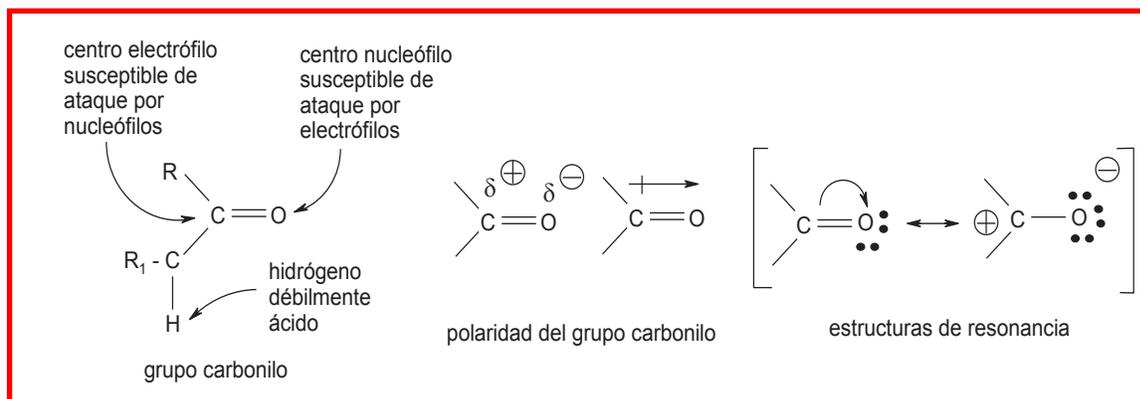
diacetilo (butano-2,3-diona)  
saborizante de mantequilla

### 3.2 Propiedades físicas

Esquema 3.2.1 Propiedades físicas de aldehídos y cetonas

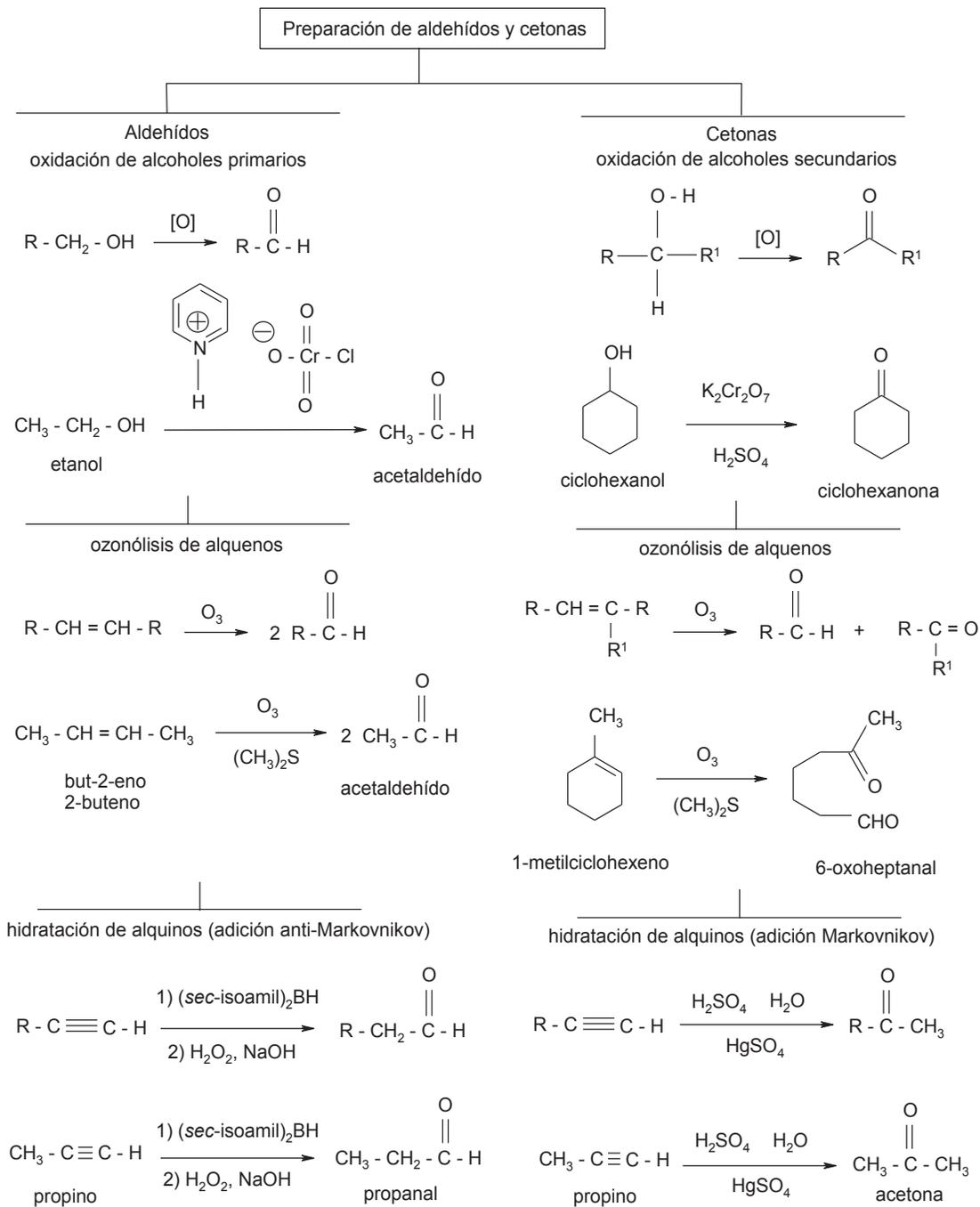


Características del grupo carbonilo.



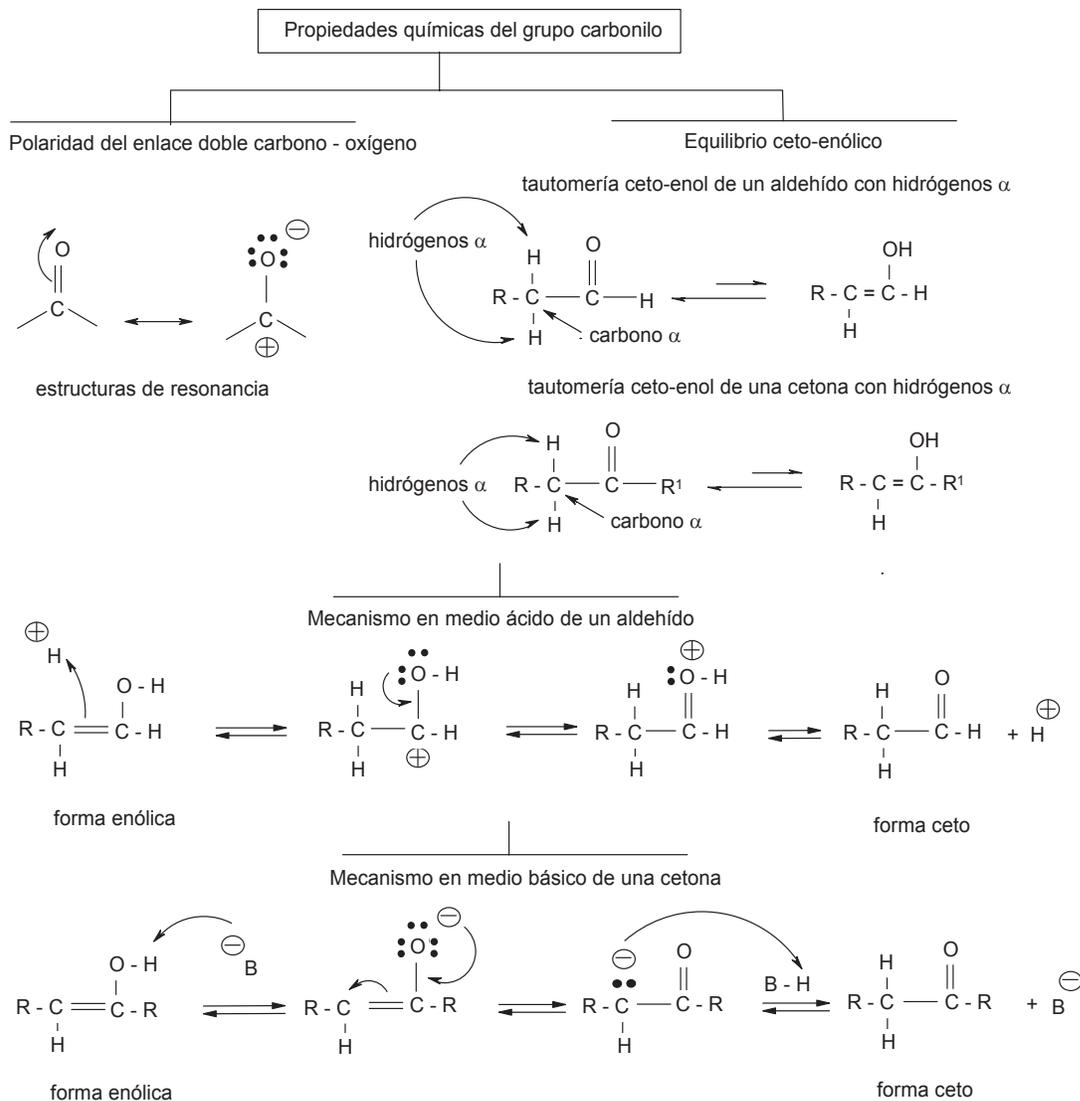
### 3.3 Preparación de aldehídos y 3.4 Preparación de cetonas

Esquema 3.3.1 Preparación de aldehídos y cetonas

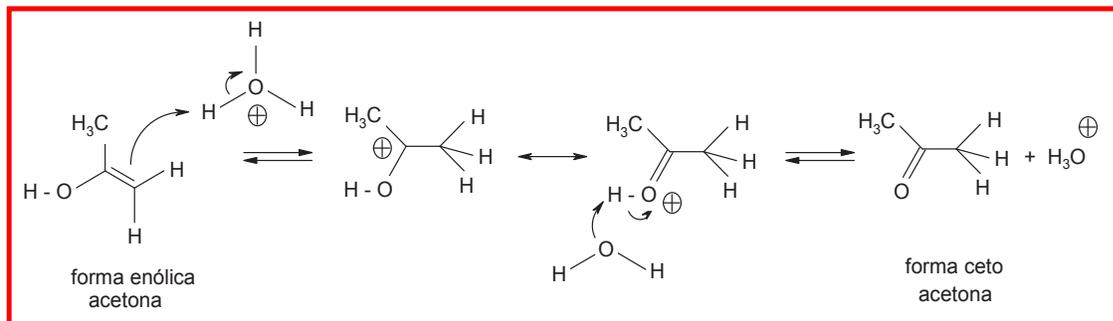


### 3.5 Propiedades químicas generales del grupo carbonílico. Equilibrio ceto-enólico

Esquema 3.5.1 Propiedades químicas

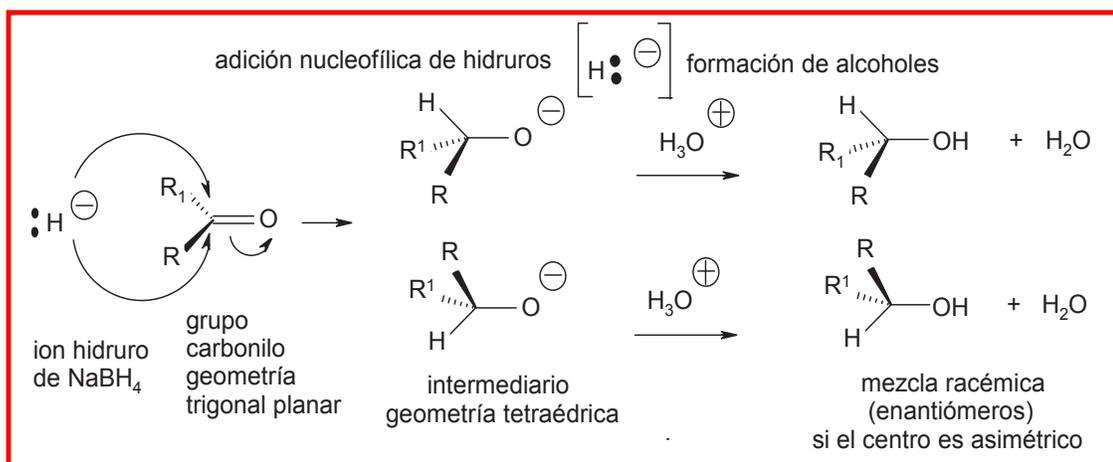
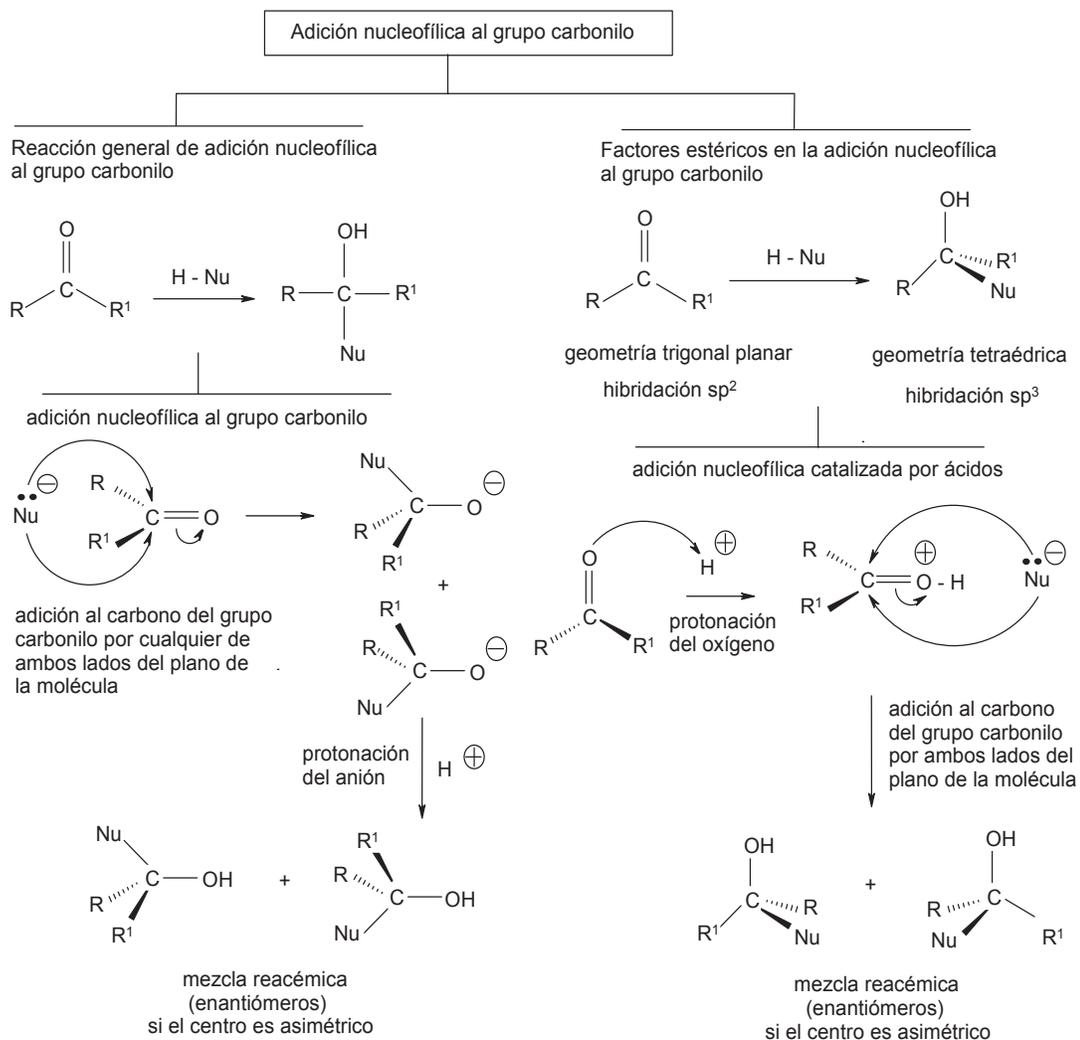


Acetona: equilibrio ceto-enólico en medio ácido.



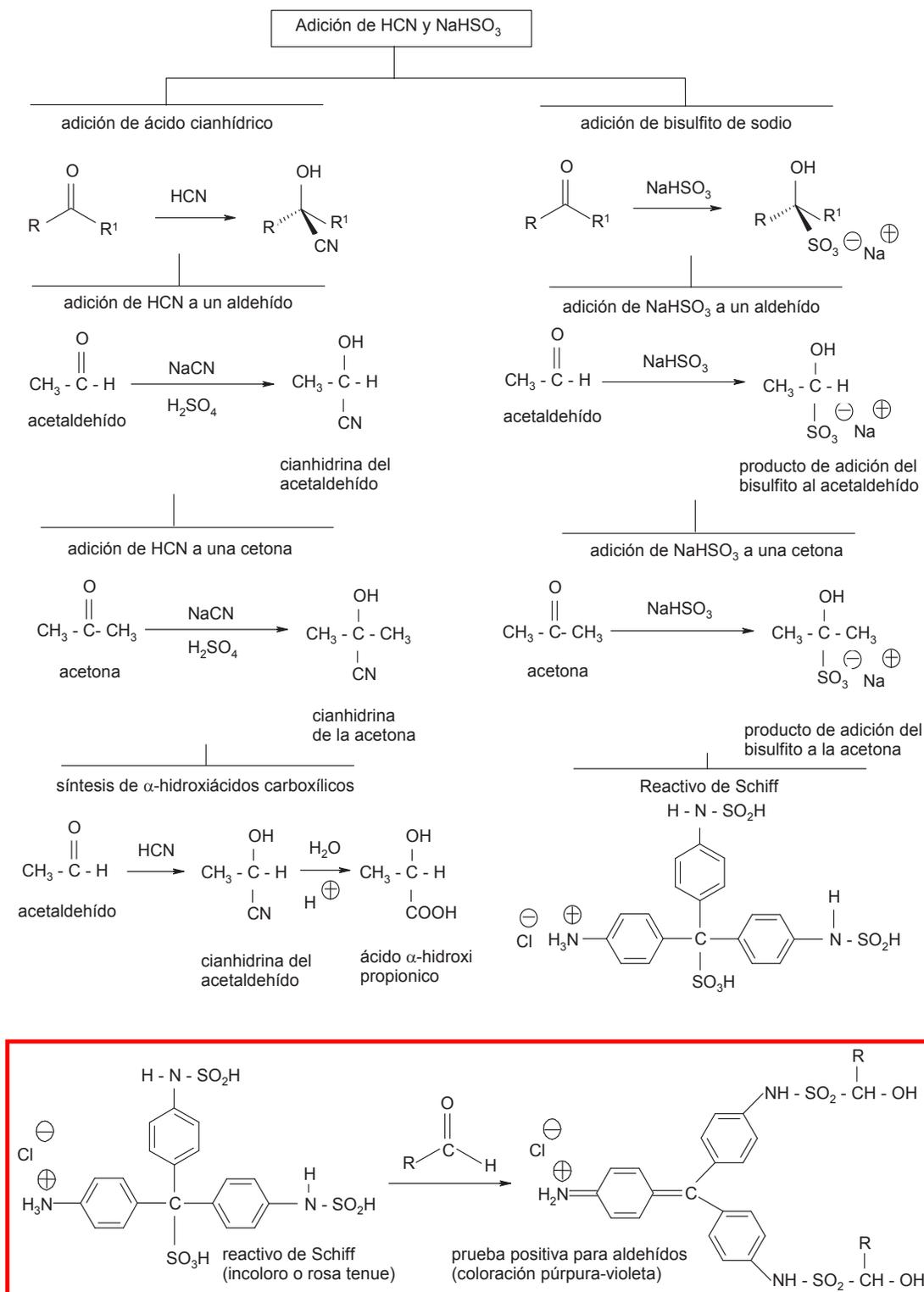
### 3.5.1 Adición nucleofílica

Esquema 3.5.1.1 Adición nucleofílica



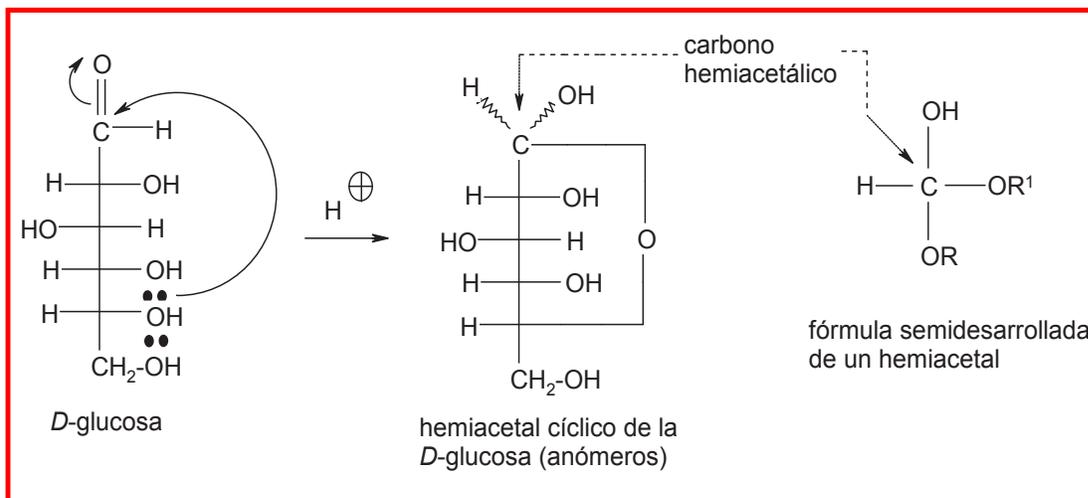
### 3.6 Adición del ácido cianhídrico, su uso en síntesis de $\alpha$ -hidroxiácidos y 3.7 Adición de bisulfito de sodio: Reactivo de Schiff, su uso en identificación de aldehídos

Esquema 3.6.1 Adición de ácido cianhídrico y bisulfito de sodio

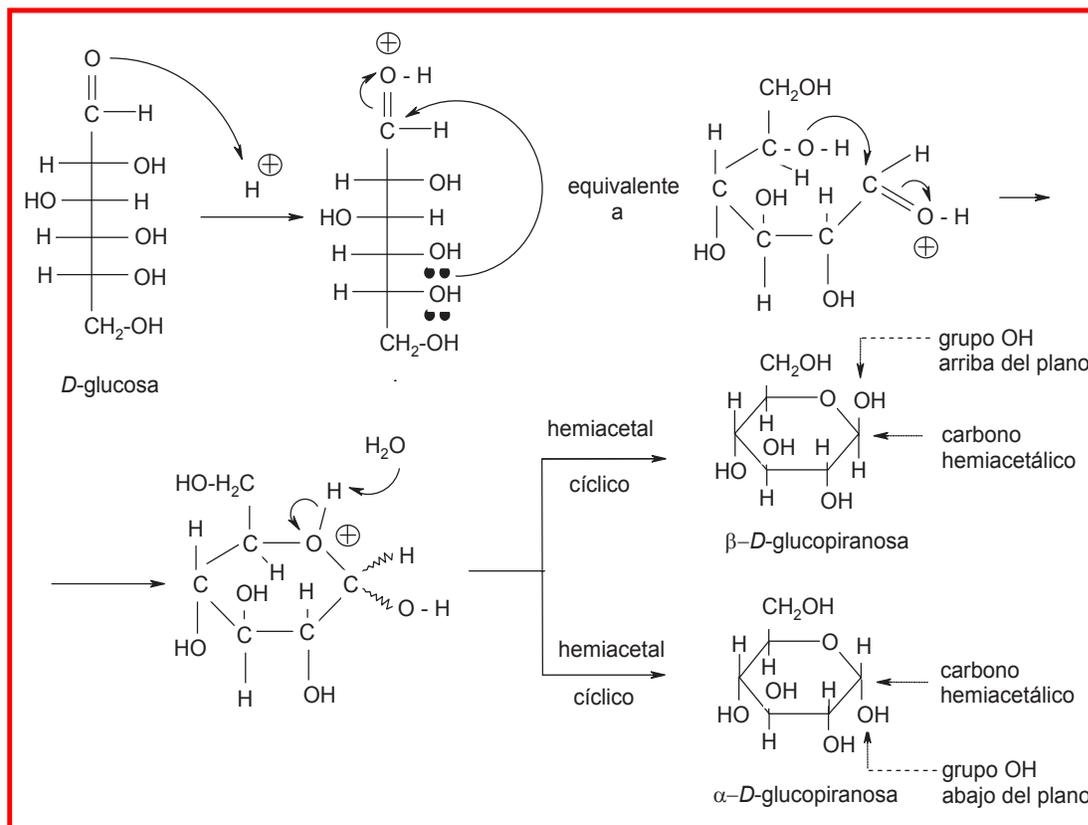




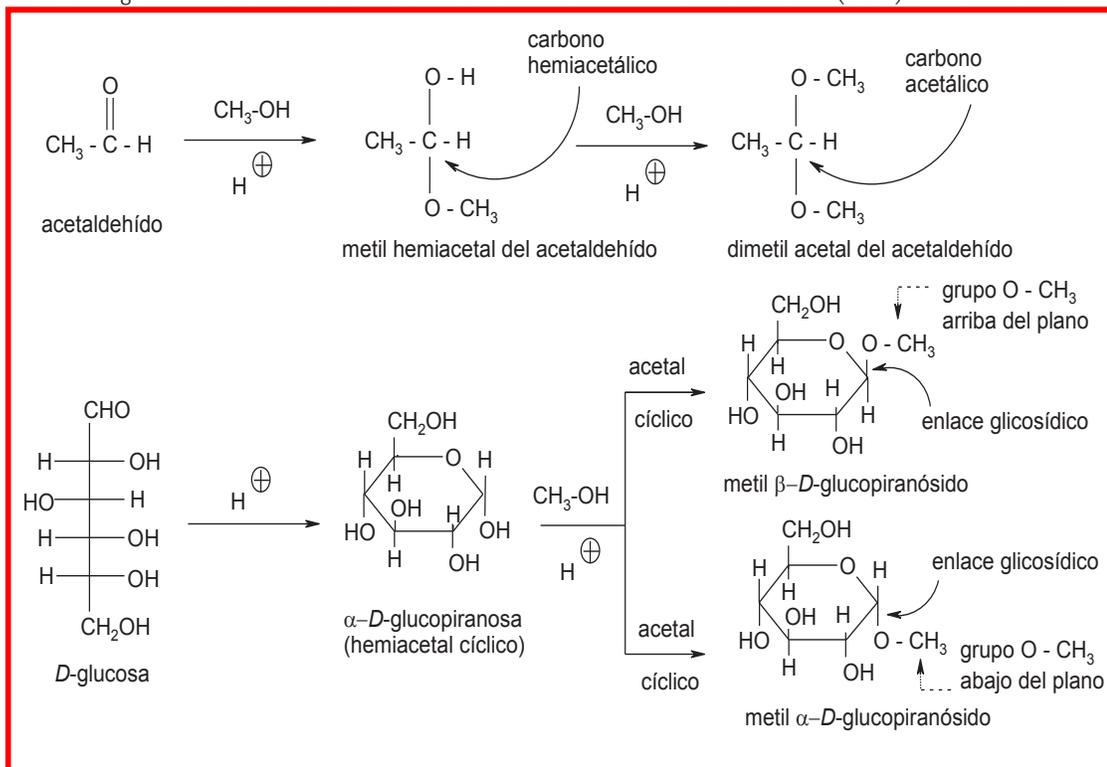
Hemiacetales. El grupo aldehído y los grupos hidroxilo de una aldosa (*D*-glucosa) pueden reaccionar de forma intramolecular para formar hemiacetales cíclicos. Los hemiacetales cíclicos de la *D*-glucosa pueden existir en forma de dos diastereómeros diferentes denominados anómero  $\alpha$  y anómero  $\beta$ . El carbono anómero (hemiacetal) en los ciclos puede presentar el grupo hidroxilo bajo el plano (anómero  $\alpha$ ) o sobre el plano (anómero  $\beta$ ).



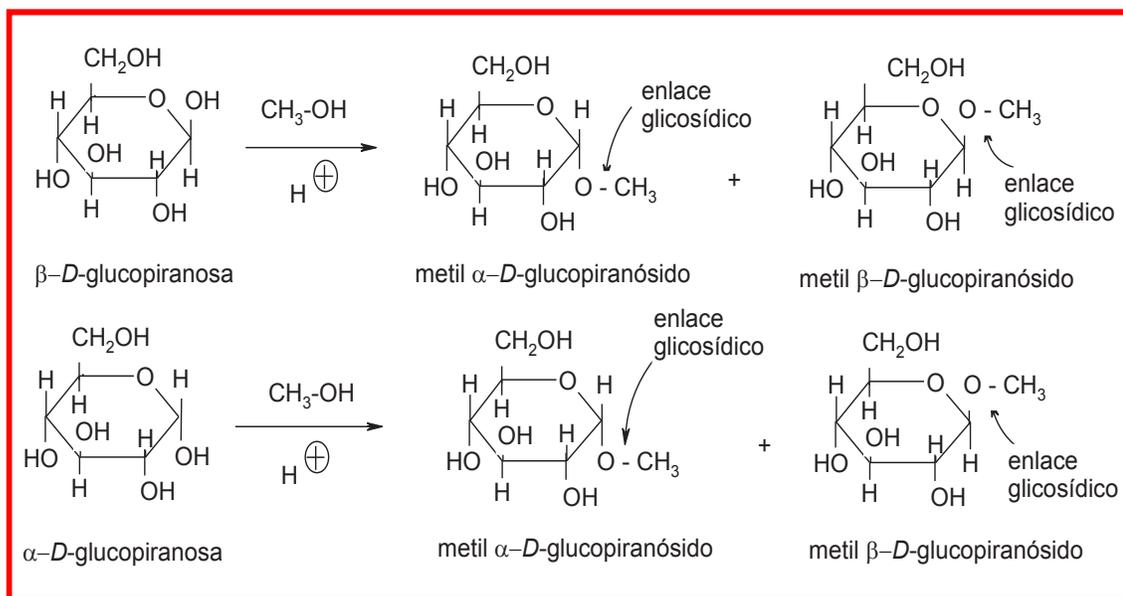
Mecanismo de formación del hemiacetal cíclico (anómeros  $\alpha$  y  $\beta$ ) de la *D*-glucosa.



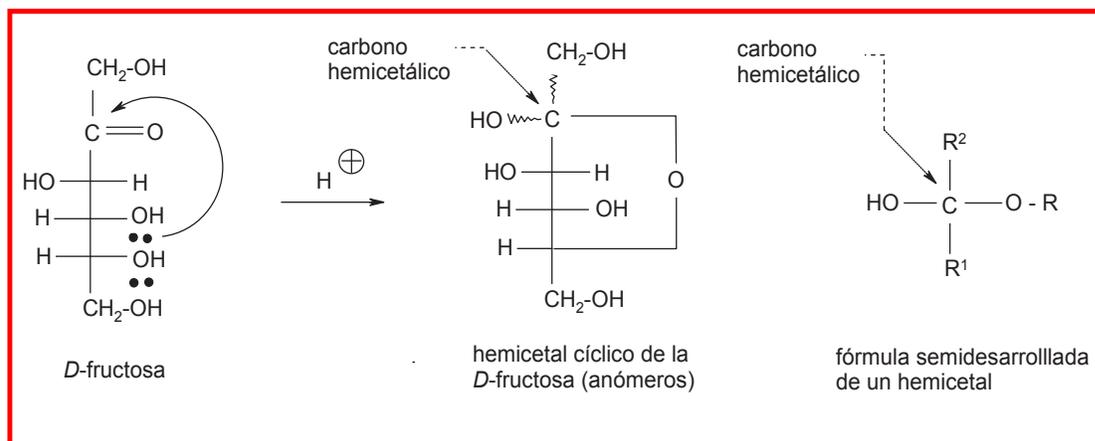
Acetales. Son moléculas en las cuales un átomo de carbono está unido a dos grupos alcoxi (R-O), a un grupo alquilo (R) y a un átomo de hidrógeno. Proviene de un hemiacetal al reaccionar con una molécula de alcohol (R-OH) en medio ácido.



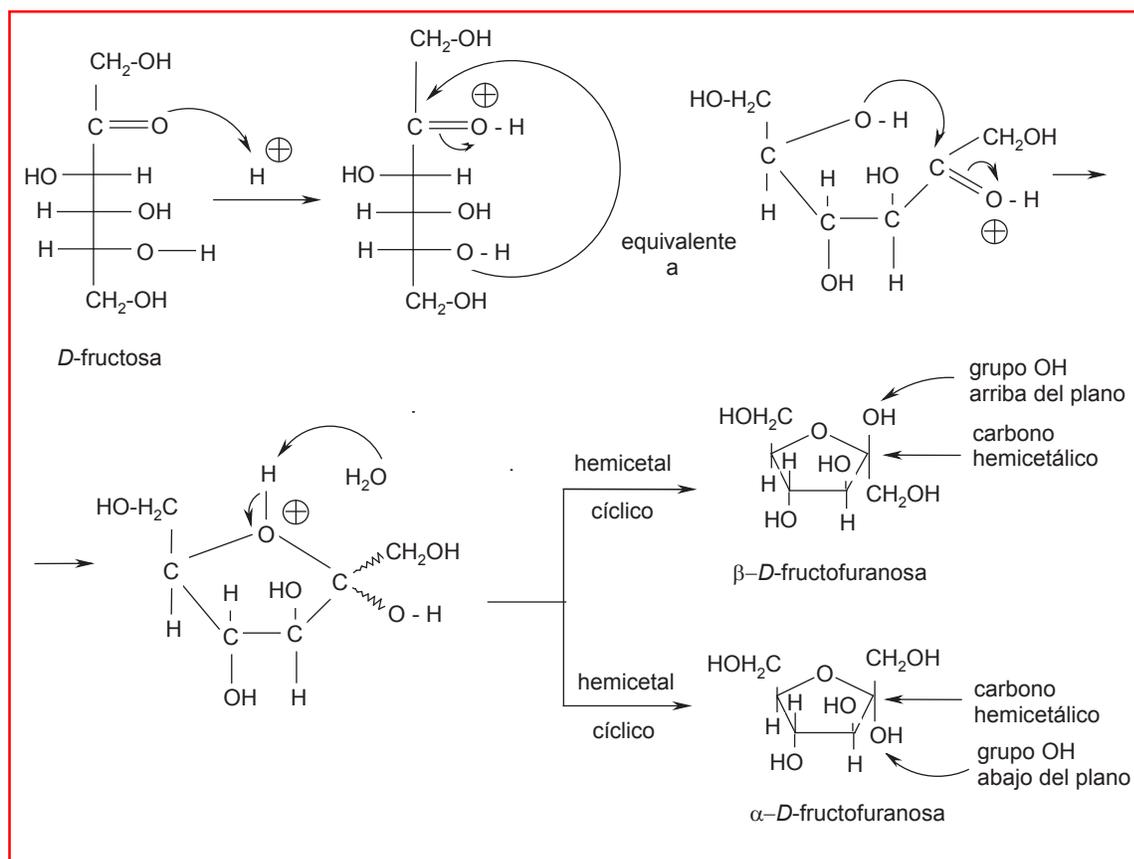
El grupo hidroxilo del carbono anomérico de la  $\alpha$ -D-glucopiranososa o de la  $\beta$ -D-glucopiranososa puede reaccionar con una molécula de alcohol para formar un acetal, también llamado glicosido. Se forman una mezcla en equilibrio de ambos anómeros del glicosido (metil  $\alpha$ -D-glucopiranosido o metil  $\beta$ -D-glucopiranosido) sin importar de qué anómero del hemiacetal ( $\alpha$ -D-glucopiranososa o  $\beta$ -D-glucopiranososa) se haya utilizado como materia prima.



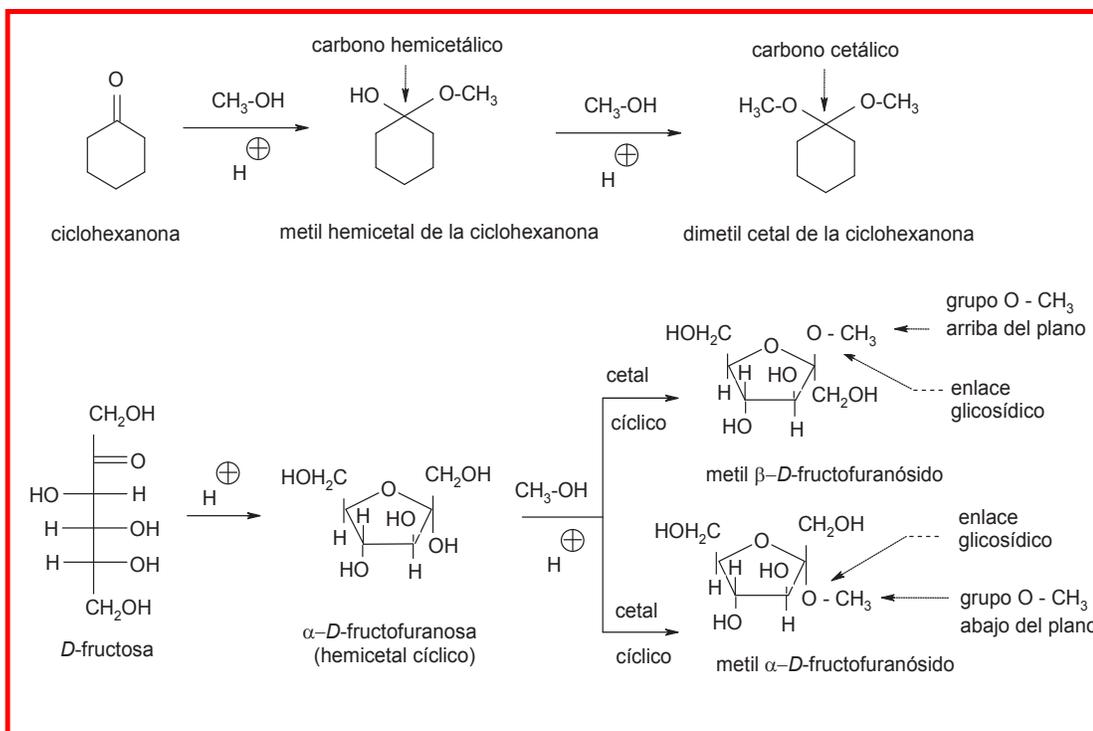
Hemicetales. El grupo cetona y los grupos hidroxilo de una cetosa (*D*-fructosa) pueden reaccionar de forma intramolecular para formar hemicetales cíclicos. Los hemicetales cíclicos de la *D*-fructosa pueden existir en forma de dos diastéromos diferentes denominados anómero  $\alpha$  y anómero  $\beta$ . El carbono anómero (hemicetálico) en los ciclos puede presentar el grupo hidroxilo bajo el plano (anómero  $\alpha$ ) o sobre el plano (anómero  $\beta$ ).



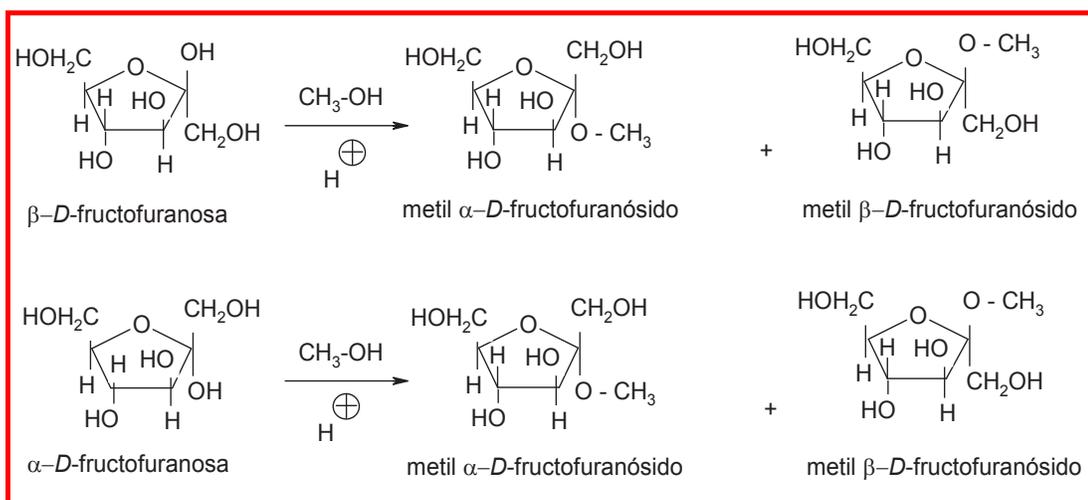
Mecanismo de formación del hemicetal cíclico (anómeros  $\alpha$  y  $\beta$ ) de la *D*-fructosa.



Cetales. Son moléculas en las cuales un átomo de carbono está unido a dos grupos alcoxi (R-O) y a dos grupos alquilo (R). Proviene de un hemiacetal al reaccionar con una molécula de alcohol (R-OH) en medio ácido.



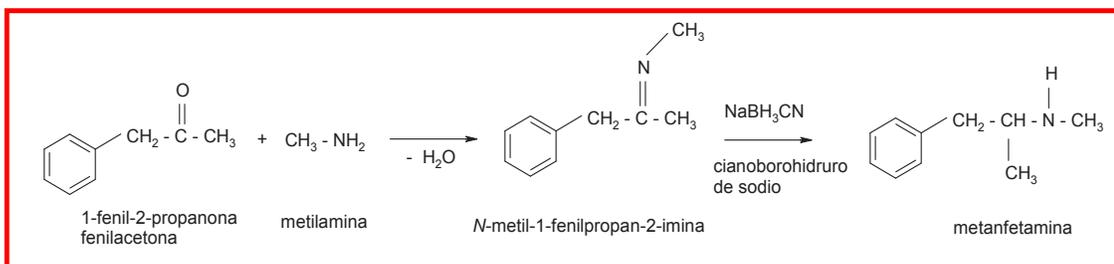
El grupo hidroxilo del carbono anomérico de la  $\alpha$ -D-fructofuranosa o de la  $\beta$ -D-fructofuranosa puede reaccionar con una molécula de alcohol para formar un cetal, también llamado glicosido. Se forman una mezcla en equilibrio de ambos anómeros del glicosido (metil  $\alpha$ -D-fructofuranósido o metil  $\beta$ -D-fructofuranósido) sin importar de qué anómero del hemiacetal ( $\alpha$ -D-fructofuranosa o  $\beta$ -D-fructofuranosa) se halla utilizado como materia prima.



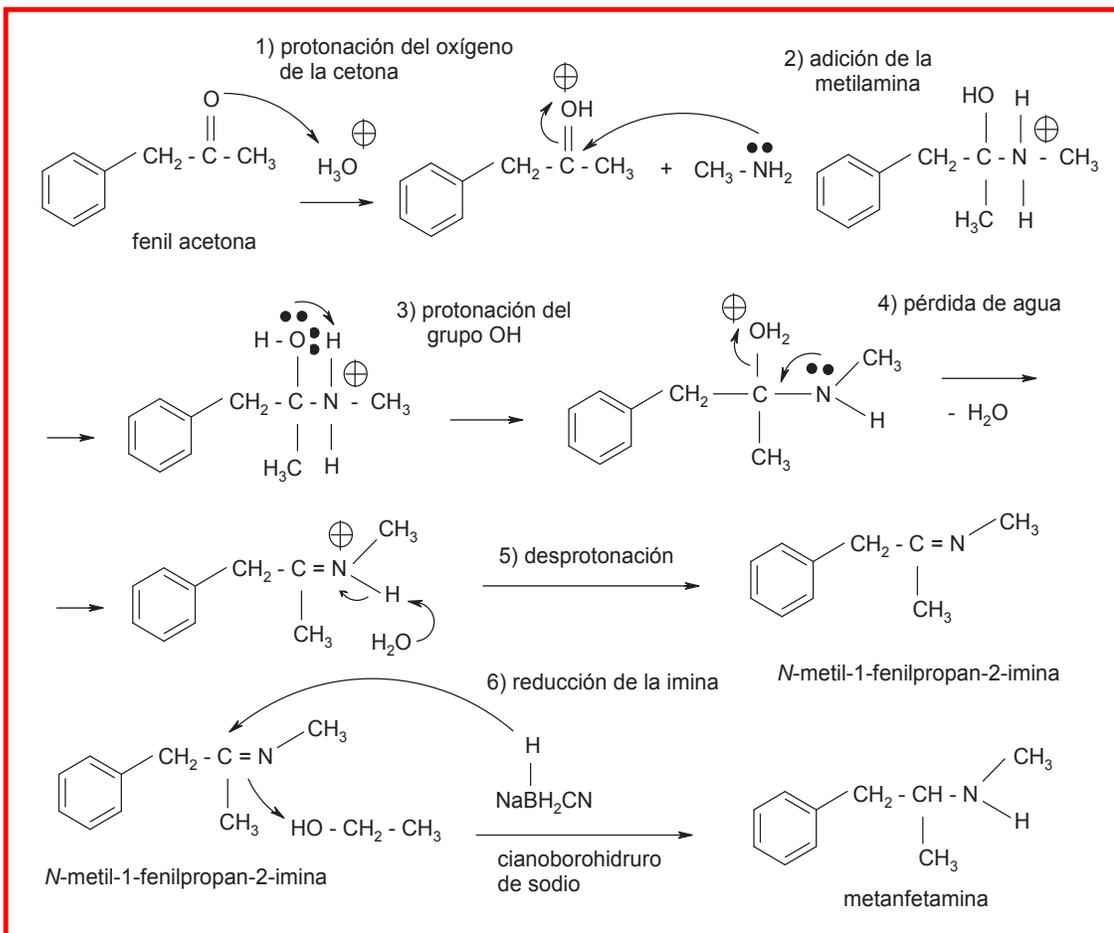


Adición de aminas primarias a cetonas. Síntesis de la metanfetamina (*N*-metil-1-fenilpropan-2-amina) por aminación reductiva. La aminación reductiva consiste en formar una imina, a partir de aldehídos o cetonas y aminas, que se reduce en una etapa posterior a amina. Esta reducción puede realizarse con H<sub>2</sub> catalizado por níquel o bien con cianoborohidruro de sodio (NaBH<sub>3</sub>CN).

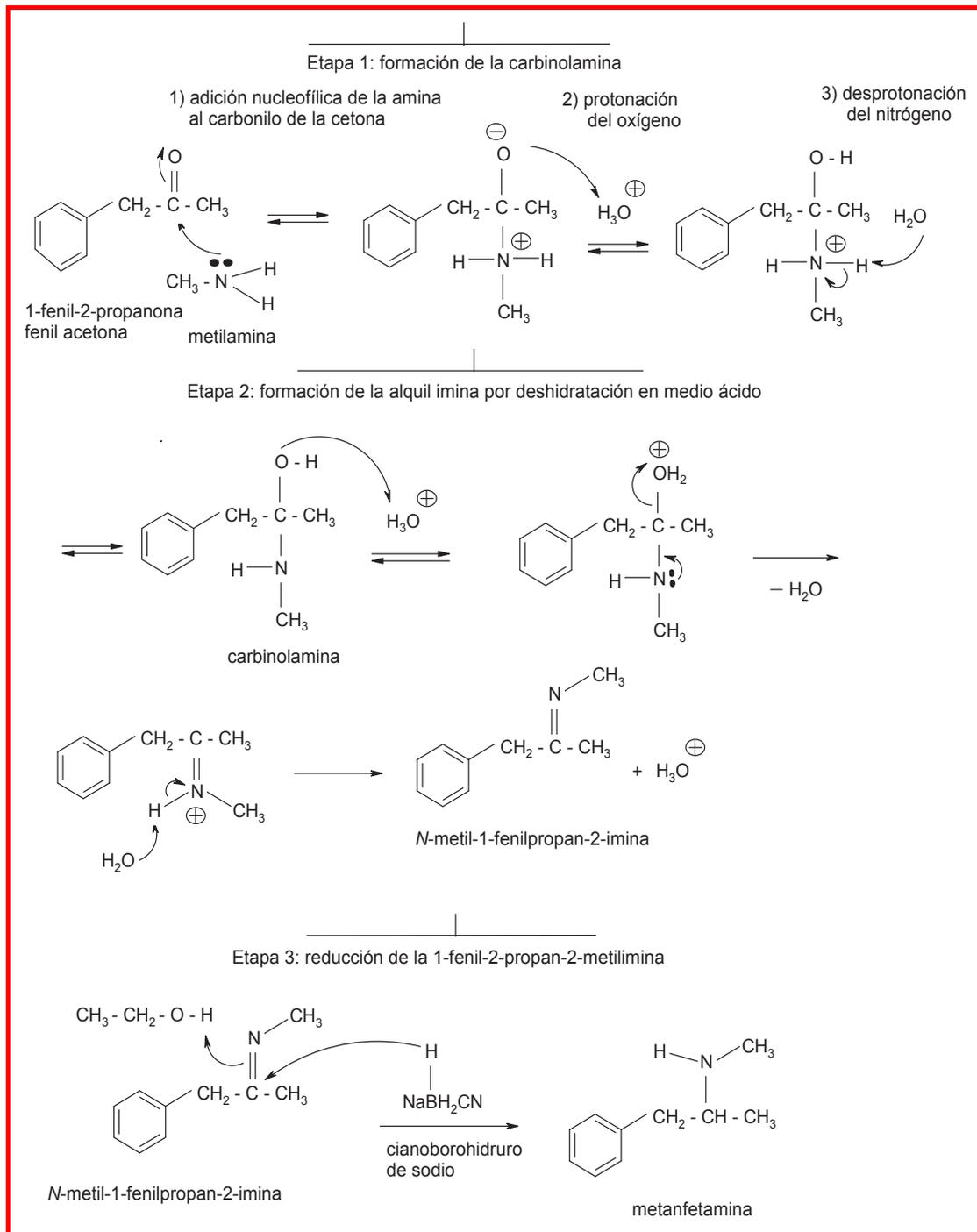
La metanfetamina es un estimulante sumamente adictivo que afecta el sistema nervioso central. Esta sustancia se puede producir en laboratorios ilegales con reactivos de bajo costo que se pueden conseguir sin receta médica. A la metanfetamina se le considera una droga con un alto potencial de adicción.



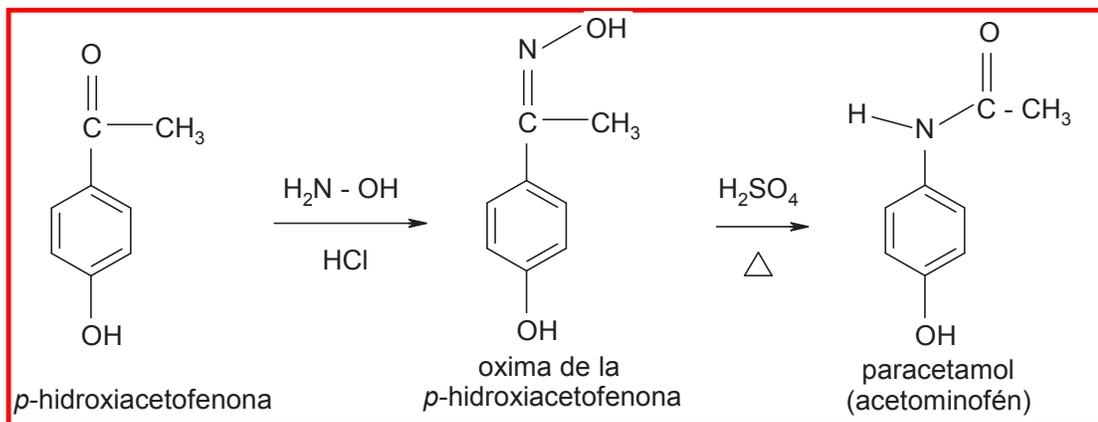
Mecanismo de reacción (protonación del oxígeno del grupo carbonilo).



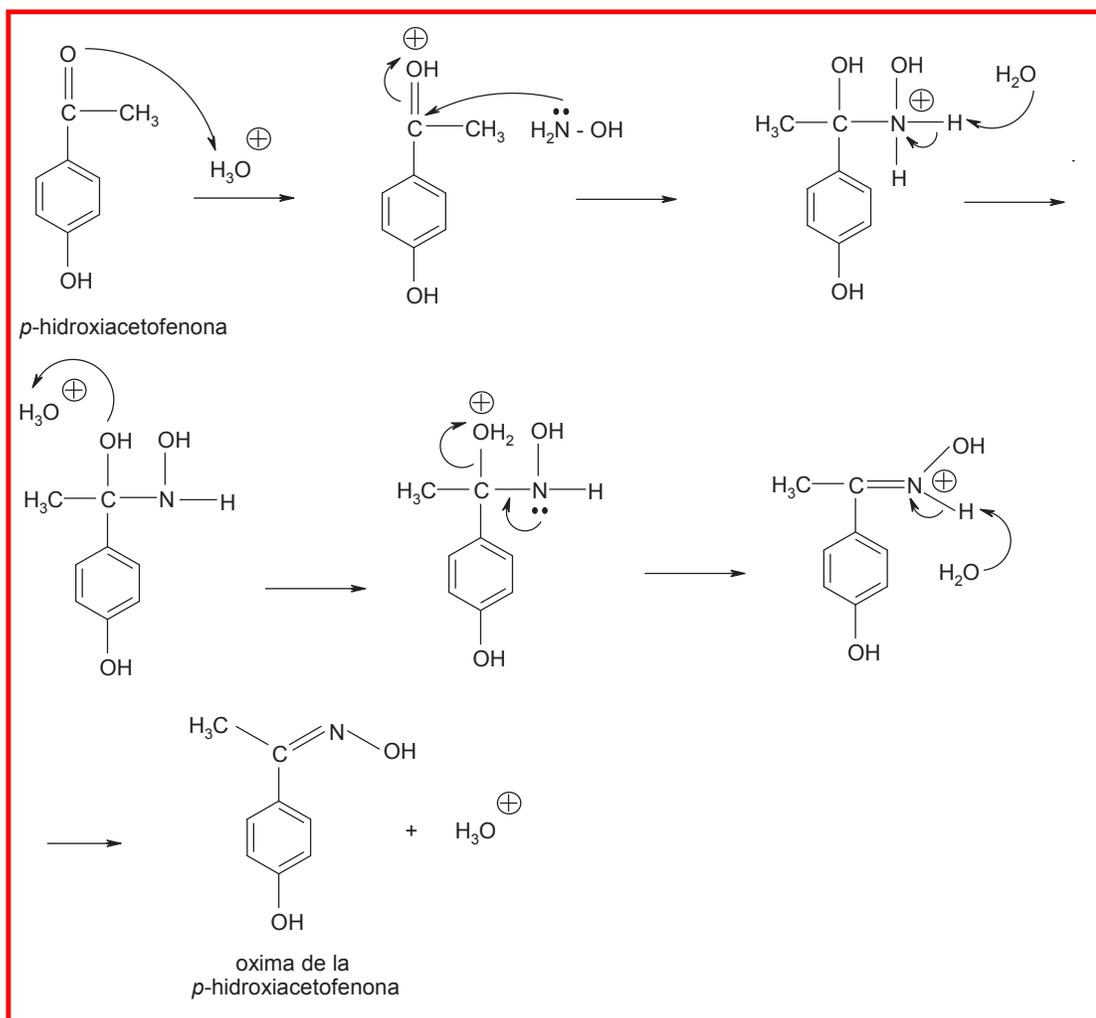
Mecanismo de reacción (protonación del ion alcóxido).



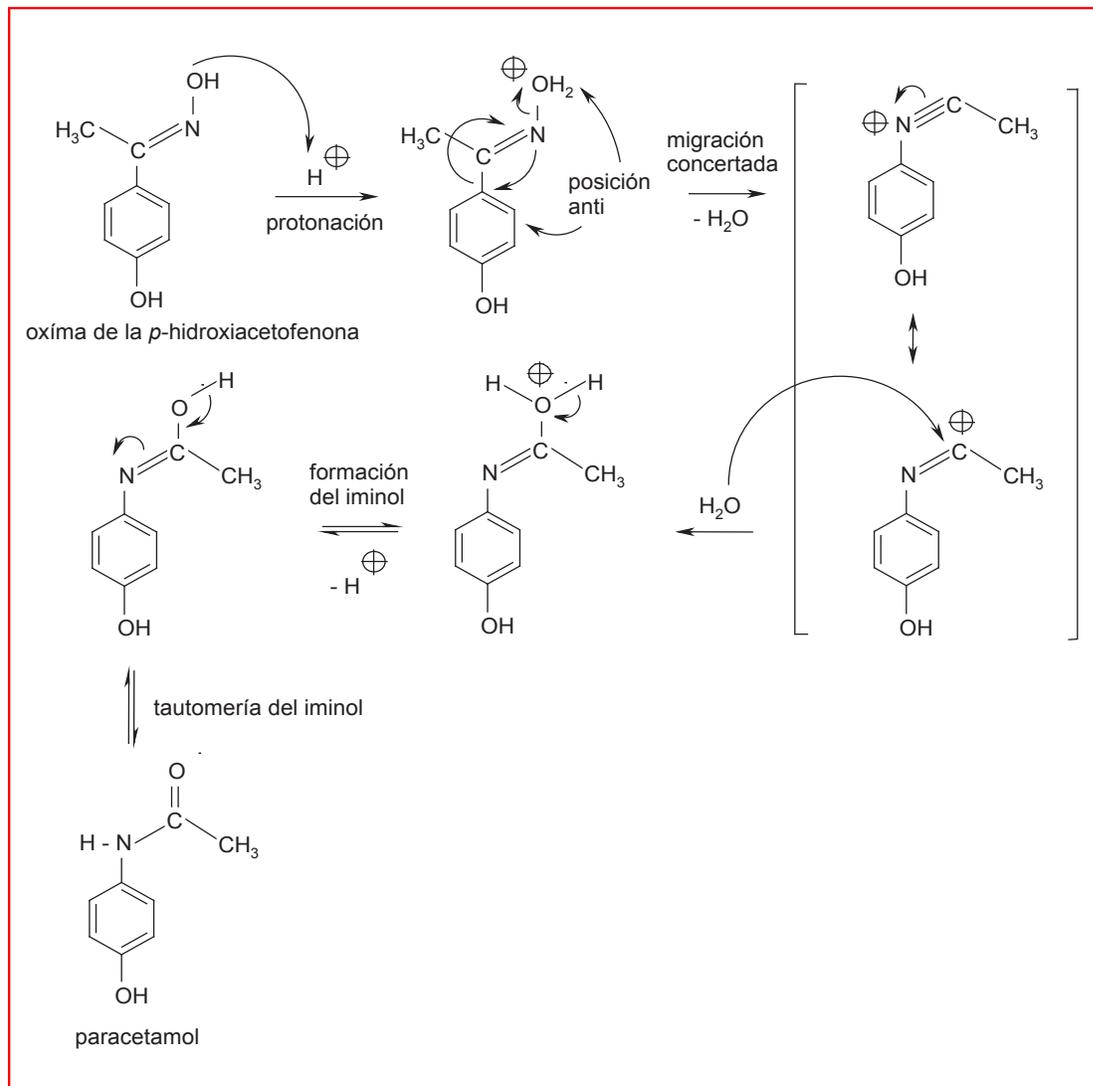
Adición de hidroxilamina a cetonas. Síntesis del paracetamol o acetaminofén (*N*-(4-hidroxifenil)etanamida) por formación de una oxima y subsecuente rearrreglo de Beckmann.



Mecanismo de reacción. Formación de la oxima de la *p*-hidroxiacetofenona.

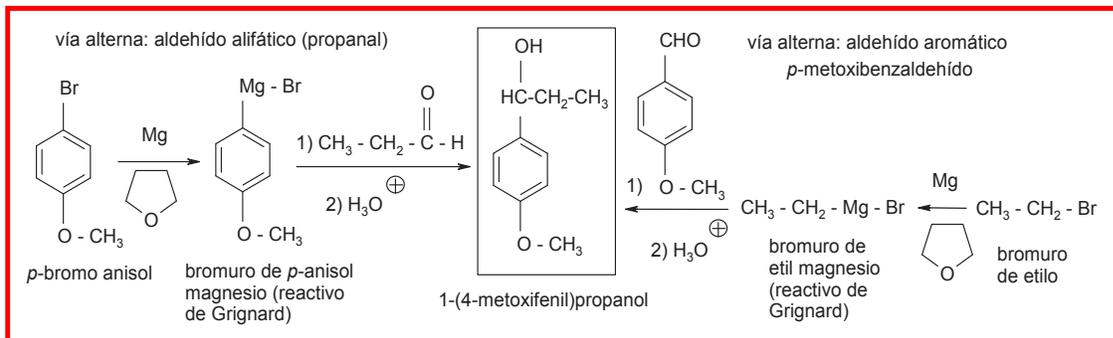


Transposición de Beckmann de una oxima a una amida (paracetamol o *p*-hidroxiacetofenona).

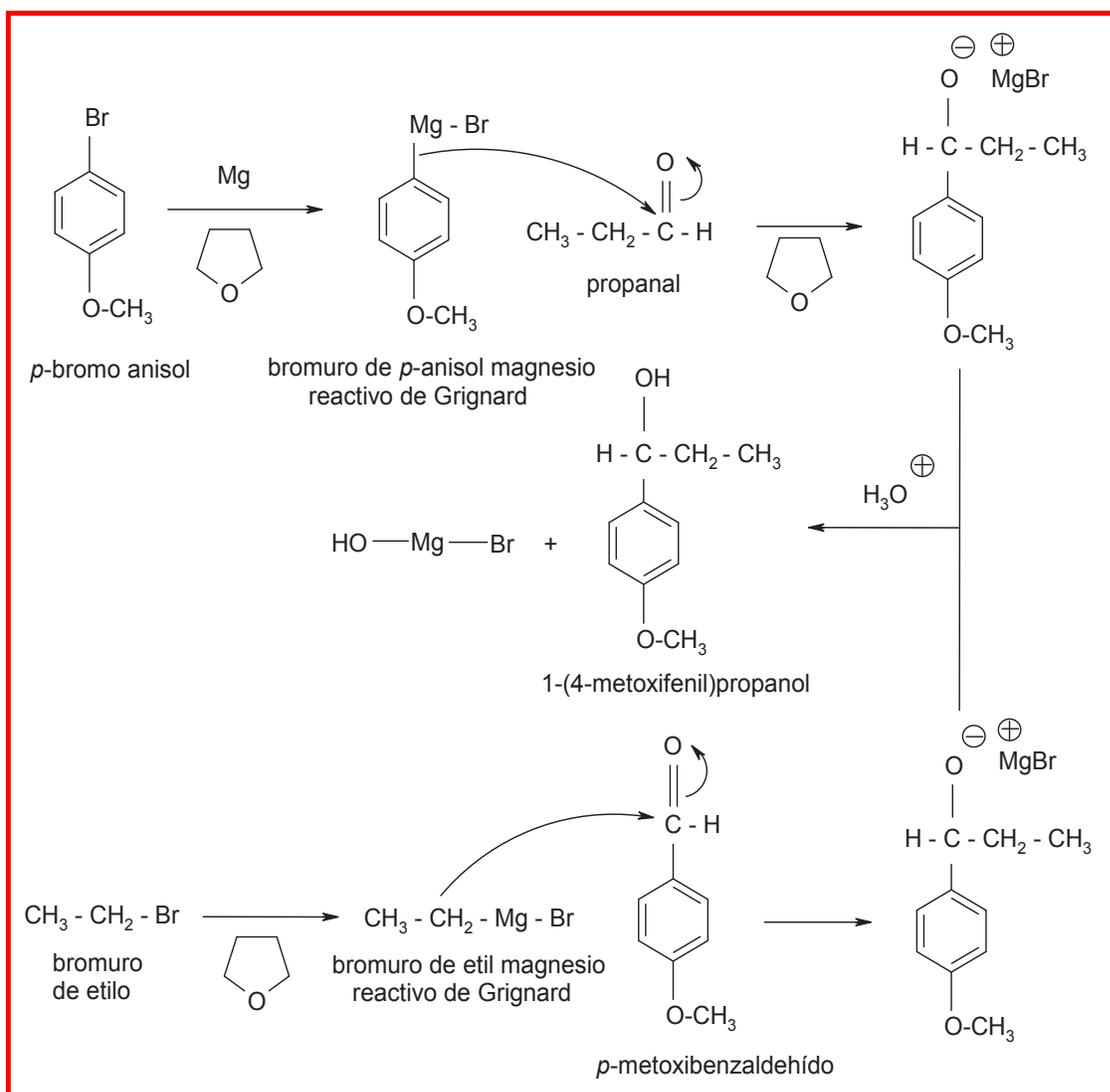




El 1-4-(metoxifenil) propanol es un alcohol secundario que puede sintetizarse por dos vías alternas a partir del reactivo de Grignard y un aldehído alifático o aromático.

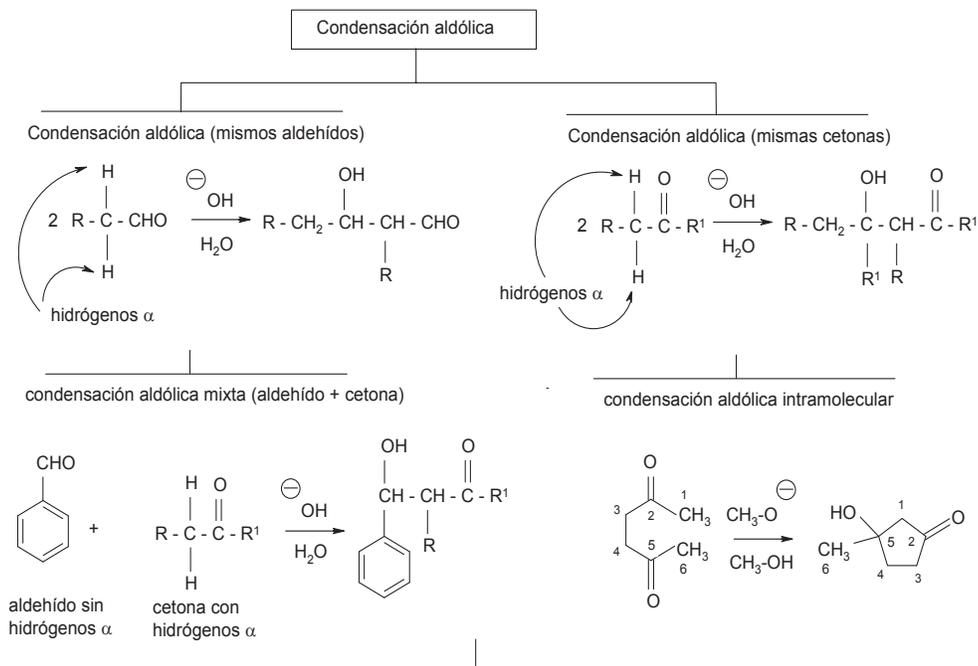


Mecanismos de reacción.

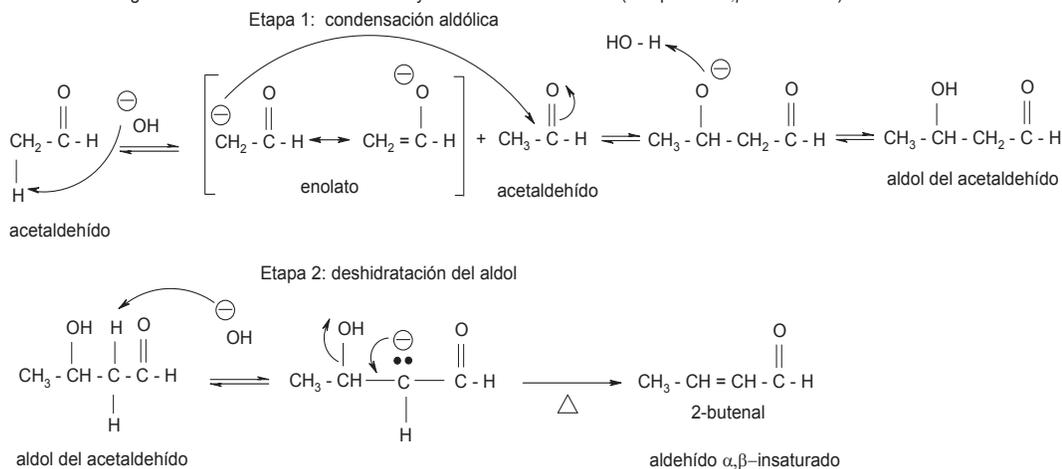


### 3.11 Condensación aldólica

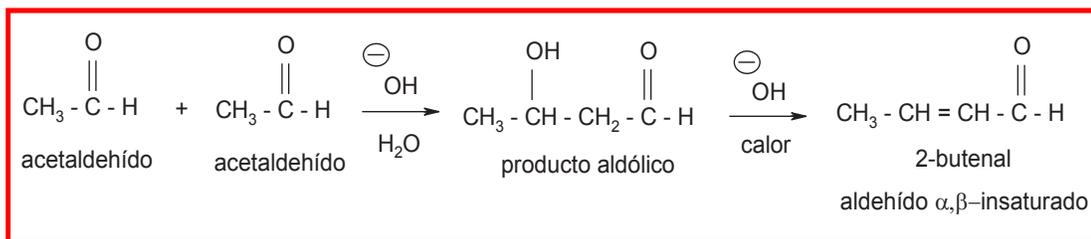
Esquema 3.11.1 Condensación aldólica



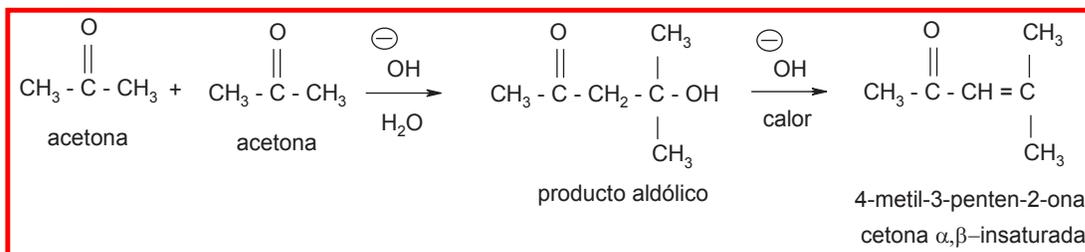
mecanismo general de la condensación aldólica y deshidratación del aldol (compuesto  $\alpha,\beta$ -insaturado)



Condensación aldólica de dos aldeídos idénticos (acetaldehído) en medio básico y posterior deshidratación para formar un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado.

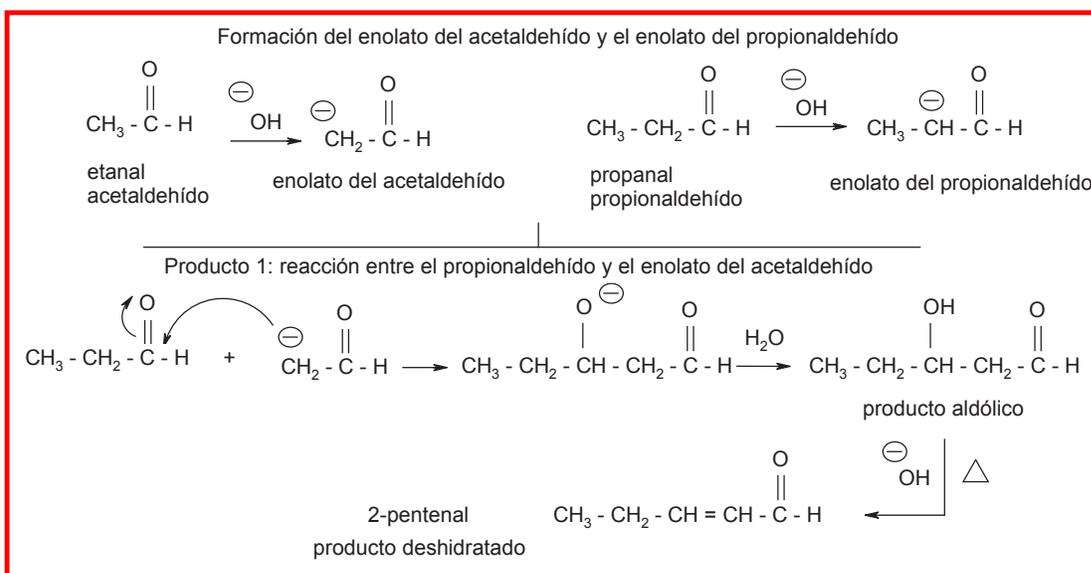


Condensación aldólica de dos acetonas idénticas (acetona) en medio básico y posterior deshidratación para formar una cetona  $\alpha, \beta$ -insaturada.

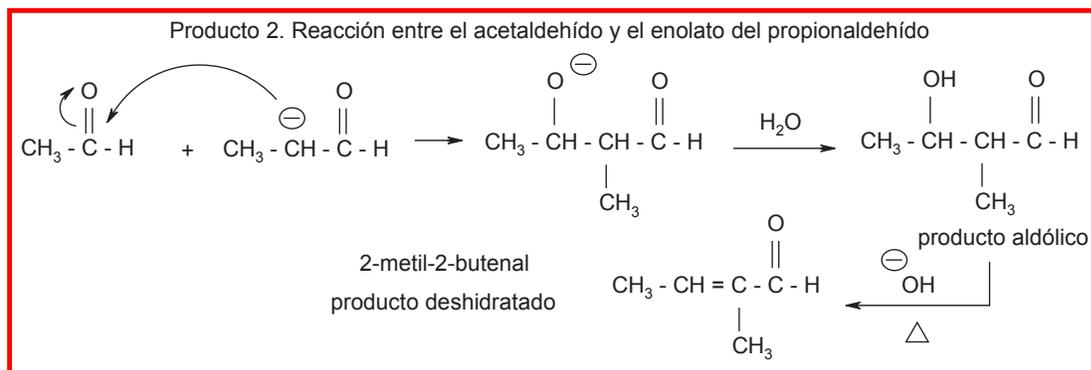


Condensación aldólica cruzada o mixta resulta cuando el enolato de un aldehído reacciona con el grupo carbonilo de otro aldehído en medio básico y posterior deshidratación para formar un aldehído  $\alpha, \beta$ -insaturado. Cuando los dos aldehídos tienen un protón en el carbono  $\alpha$  se forma una mezcla de cuatro posibles productos aldólicos. Esta reacción es útil cuando sólo uno de los aldehídos puede formar el enolato (un aldehído tiene un protón en el carbono  $\alpha$  y el otro aldehído no tiene protón en el carbono  $\alpha$ ).

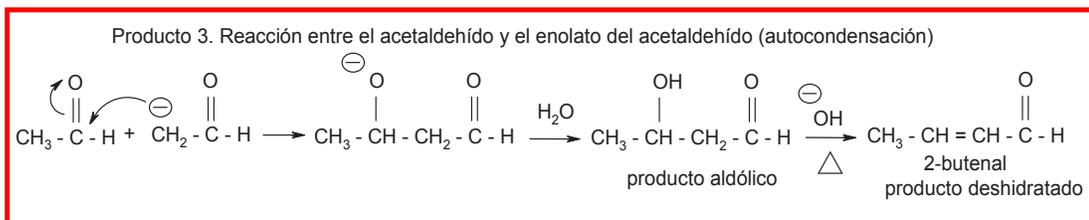
Producto 1. Reacción entre el propionaldehído y el enolato del acetaldehído.



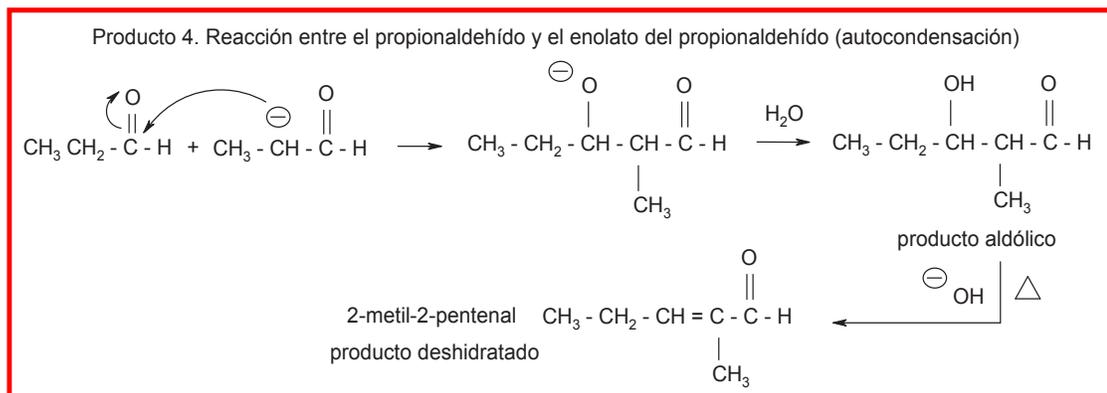
Producto 2. Reacción entre el acetaldehído y el enolato del propionaldehído.



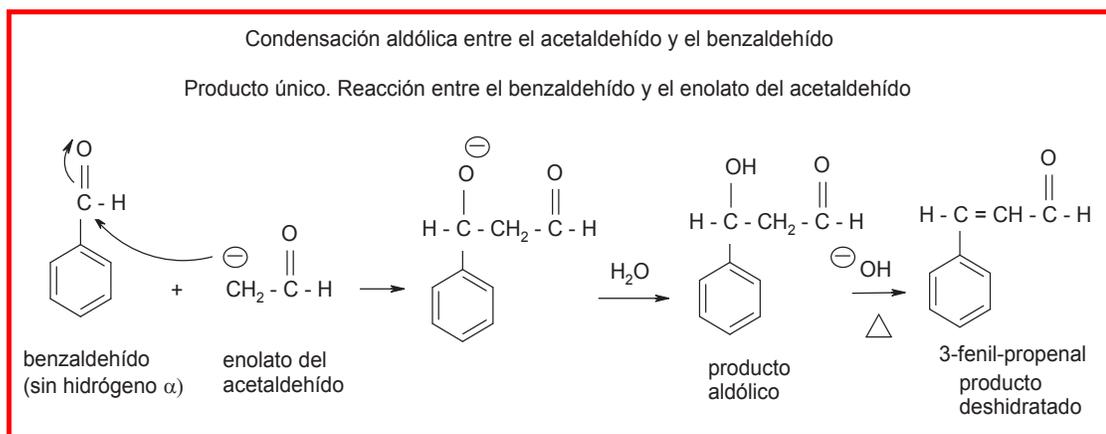
Producto 3. Reacción entre el acetaldehído y el enolato del acetaldehído (autocondensación).



Producto 4. Reacción entre el propionaldehído y el enolato del propionaldehído (autocondensación).

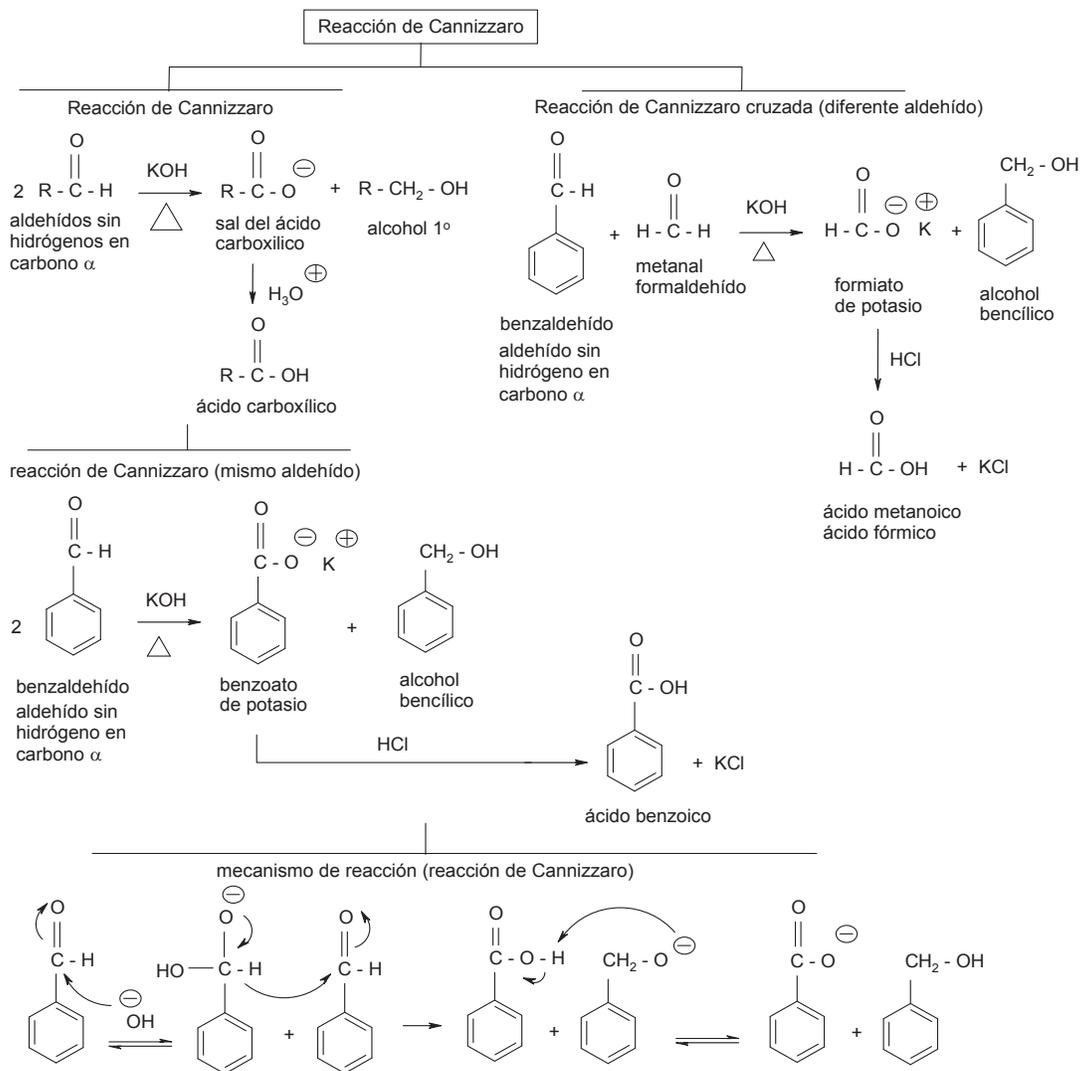


Reacción entre el benzaldehído (aldehído que no tiene protón en el carbono  $\alpha$ ) y el acetaldehído (aldehído que sí tiene un protón en el carbono  $\alpha$ ). El acetaldehído puede formar el enolato.

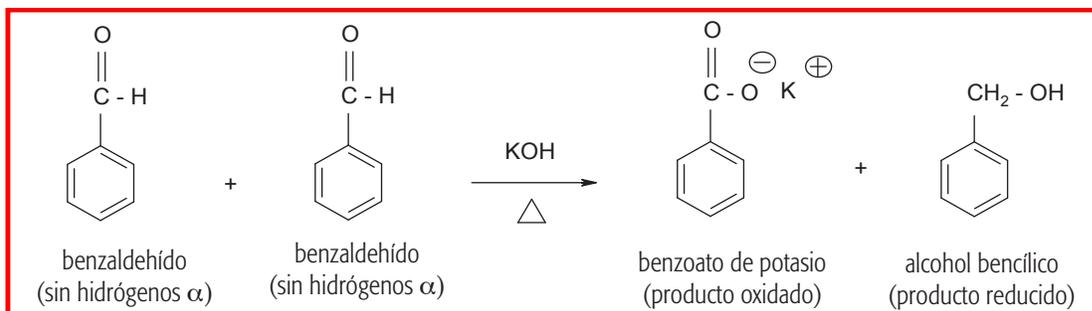


### 3.12 Reacción de Cannizzaro

Esquema 3.12.1 Reacción de Cannizzaro



Reacción de desproporción: una molécula de benzaldehído es reducida al alcohol bencílico, mientras que la otra molécula de benzaldehído es oxidada a ácido benzoico.

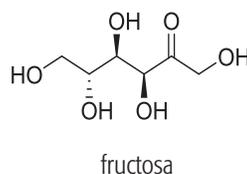
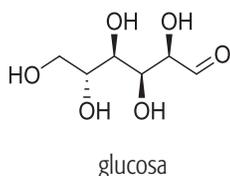




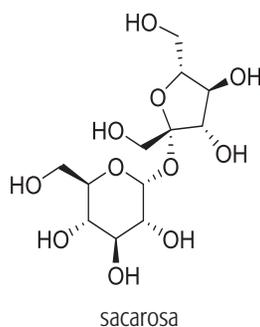


## ALDEHÍDOS Y CETONAS EN LA NATURALEZA

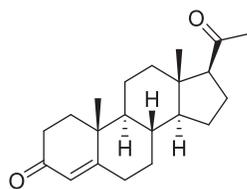
Esta clase de compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, si bien no es común encontrarlos en estructuras donde sea el único grupo funcional presente. Normalmente forman parte de moléculas polifuncionales, como sería el caso de los carbohidratos. Por ejemplo, la glucosa en su forma abierta posee un grupo aldehído y 5 grupos hidroxilo, por lo que también se clasifica como un polihidroxialdehído o aldohexosa. Otro caso importante lo sería la fructosa, que vendría a ser una polihidroxicetona o cetohehexosa.



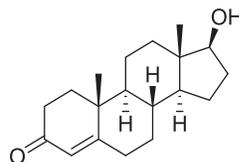
La glucosa y la fructosa combinadas en sus estructuras cíclicas forman la molécula de sacarosa, un “disacárido” mejor conocido como “azúcar de mesa” y que es normalmente empleado para endulzar bebidas como el café o el té, productos de panadería y diversas golosinas. En la naturaleza, la forma más común de encontrar a la glucosa es asociada en cadenas largas de muchas moléculas de glucosa, por ejemplo, en el almidón que compone mayoritariamente las papas, el maíz, el arroz o los chícharos. También en hojas y cortezas de árboles, como celulosa.



Otros ejemplos destacados de biomoléculas que poseen este tipo de grupos funcionales en su estructura lo son las hormonas sexuales femenina (progesterona) y masculina (testosterona), las cuales tienen un grupo cetona en su entramado policíclico. Estas hormonas se consideran lípidos, particularmente del grupo conocido como esteroides.

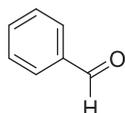


progesterona

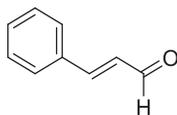


testosterona

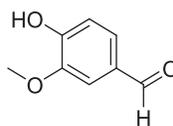
Las plantas producen una variedad muy grande de moléculas con funcionalidad de aldehídos y cetonas en su estructura, y que han sido usadas desde tiempos inmemoriales como especias para conferir sabores y/u olores particulares a determinados productos de consumo humano. Por ejemplo, se tiene: benzaldehído (almendras), cinamaldehído (canela), mentona (menta), vainillina (vainilla) o biacetilo (mantequilla), este último es uno de los compuestos que confiere características especiales al sabor de la mantequilla y el cual se usa para dar esta propiedad a productos como la margarina.



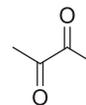
benzaldehído



cinamaldehído



vainillina



biacetilo

Los aldehídos y cetonas, se encuentran en algunas flores y frutos, se aplican en la industria de la perfumería y en la preparación de alimentos. En la actualidad se utilizan en la elaboración de plásticos técnicos, para la sustitución de piezas metálicas en automóviles y en cubiertas de aparatos eléctricos ya que presentan una elevada resistencia.



perfume

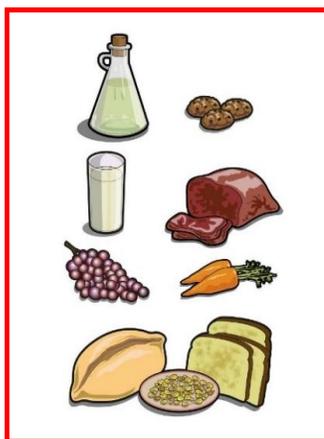


líquido de limpieza

## Tema 4

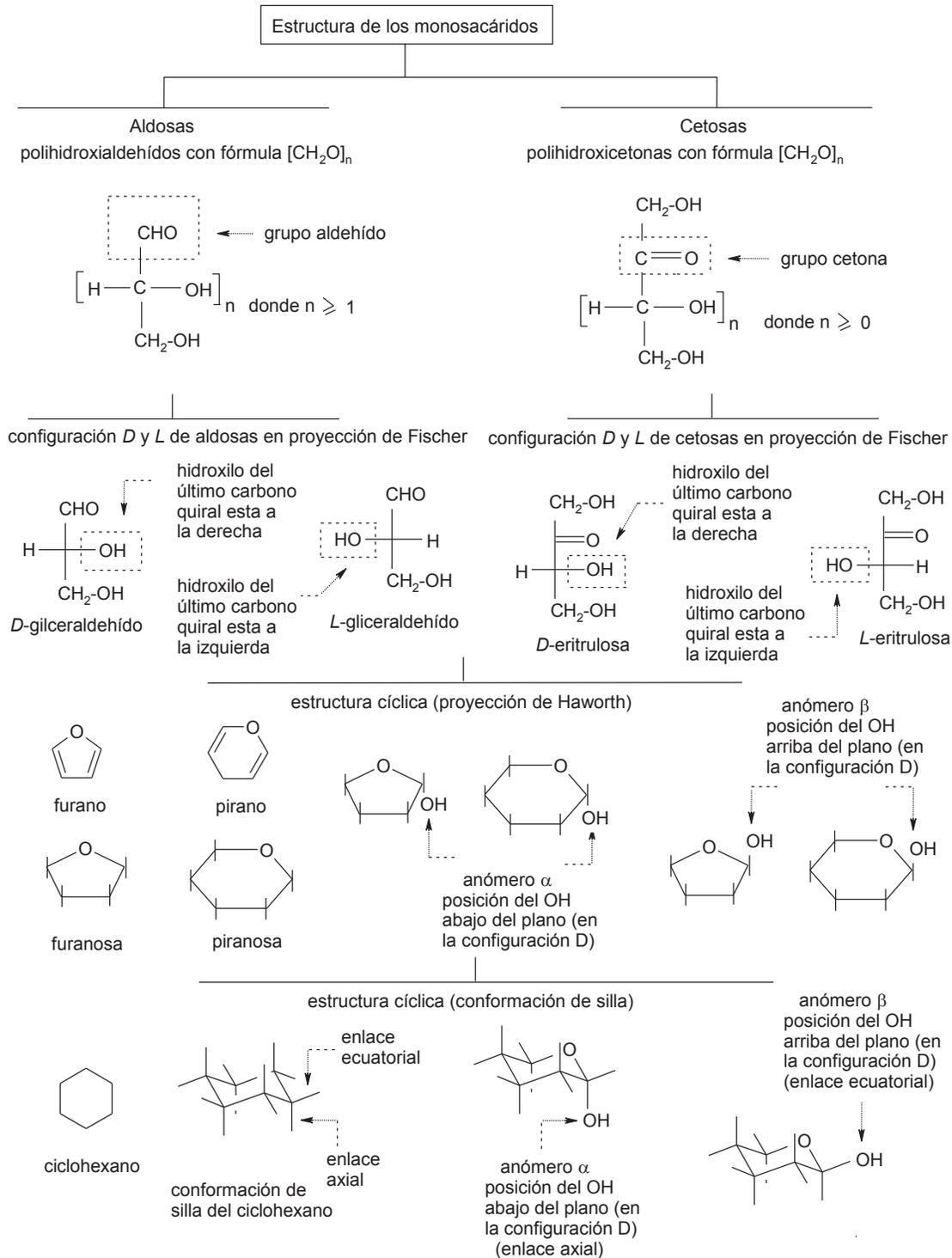
### Carbohidratos

- 4.1 Estructura y nomenclatura
- 4.2 La enantioisomería en los carbohidratos
- 4.3 Síntesis de Killiani-Fischer de las aldosas
- 4.4 La familia D de las aldosas
- 4.5 Estructura cíclica de los monosacáridos. Mutarrotación de la glucosa.
  - 4.5.1 Importancia de la formación de hemiacetal y hemiacetal: Anómeros  $\alpha$  y  $\beta$
- 4.6 Reacciones de oxidación de los monosacáridos. Ácidos aldónicos, aldáricos y urónicos
- 4.7 Reacciones de reducción de monosacáridos. Alditoles
- 4.8 Formación de osazonas. Epímeros
- 4.9 Determinación de la estructura cíclica por el método del peryodato
- 4.10 Disacáridos más importantes (sacarosa, maltosa, lactosa)
- 4.11 Polisacáridos (amilosa, amilopectina, quitina, glucógeno)
  - Carbohidratos en la naturaleza

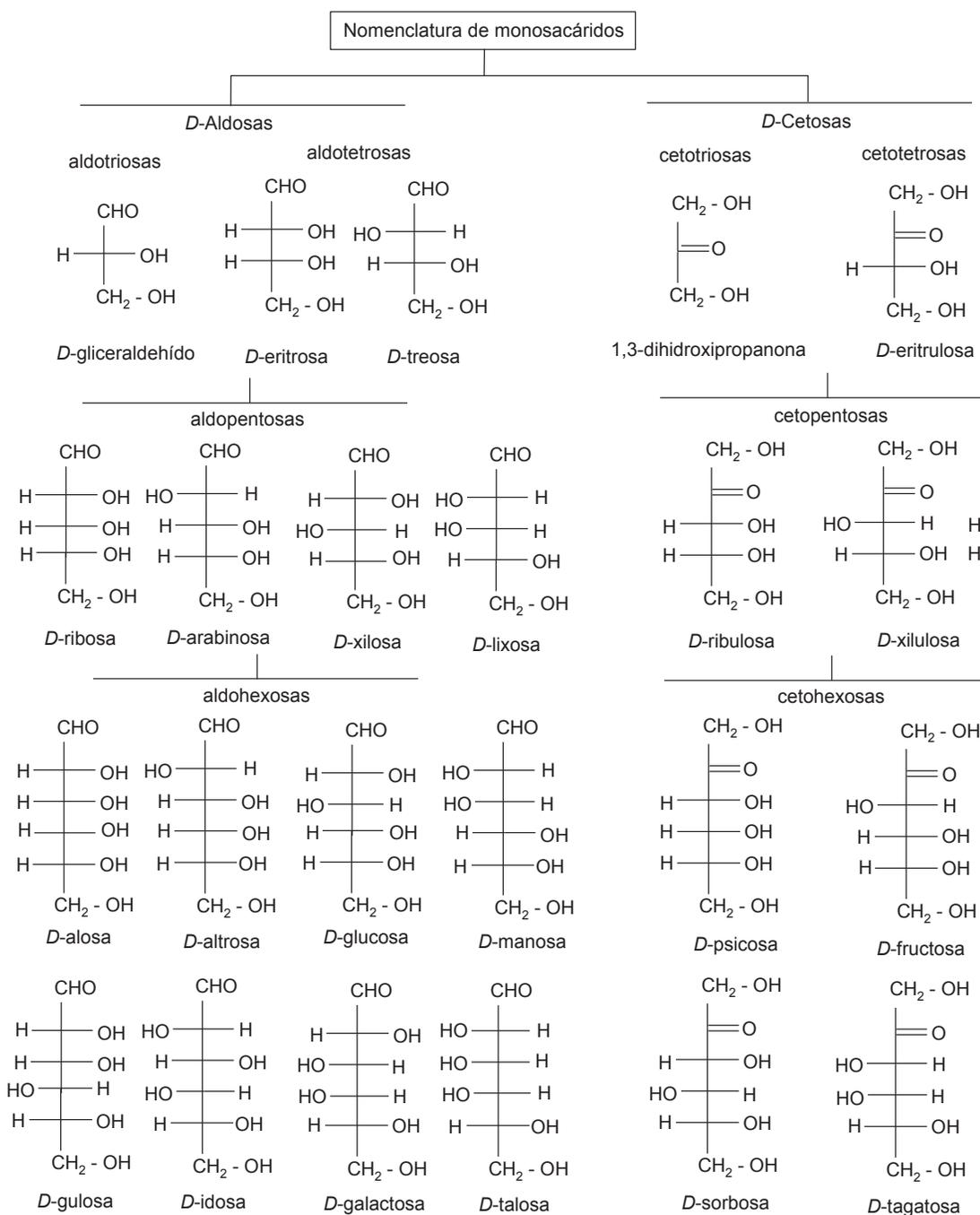


## 4.1 Estructura y nomenclatura

Esquema 4.1.1 Estructura de los monosacáridos

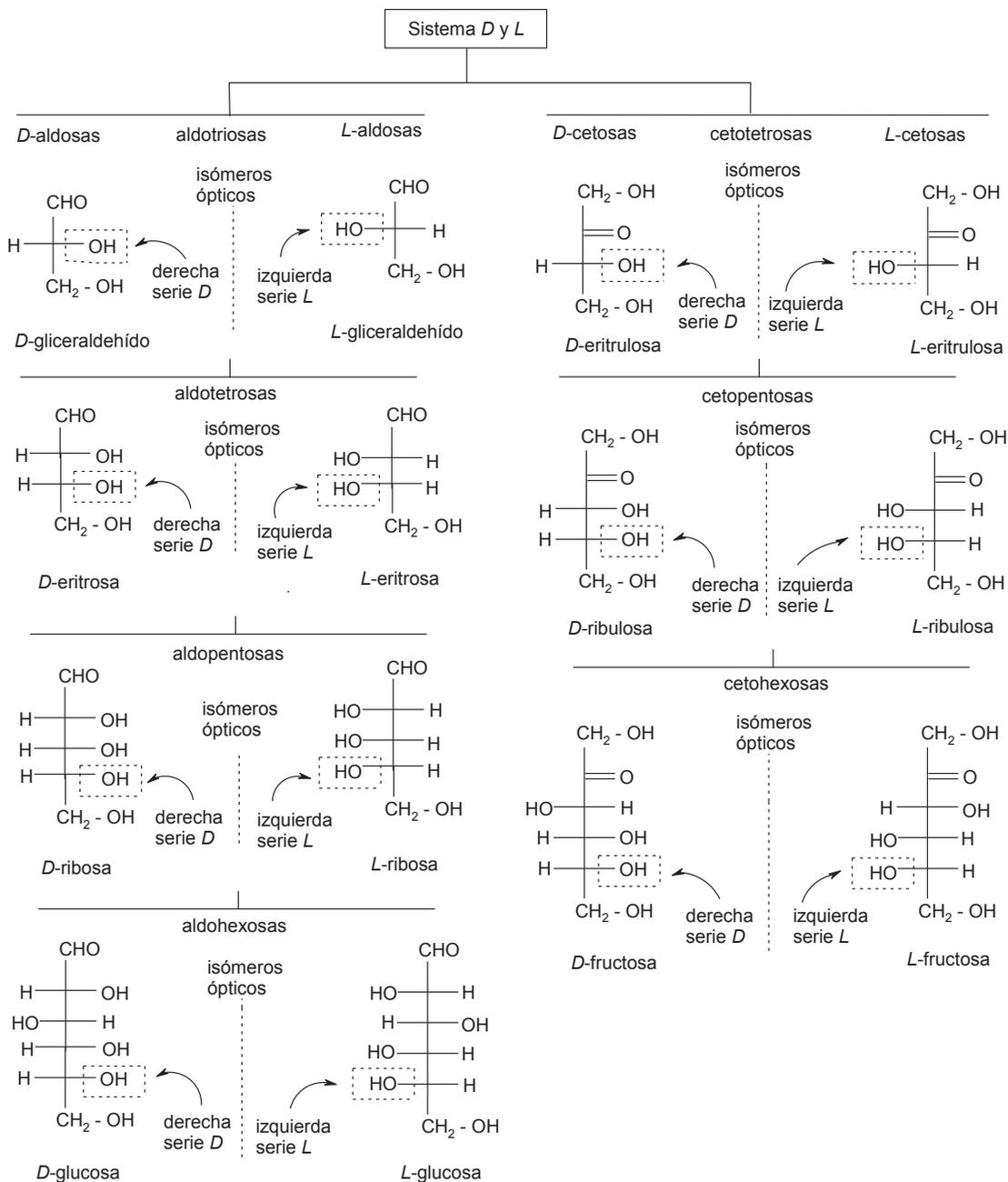


Esquema 4.1.2 Nomenclatura de los monosacáridos

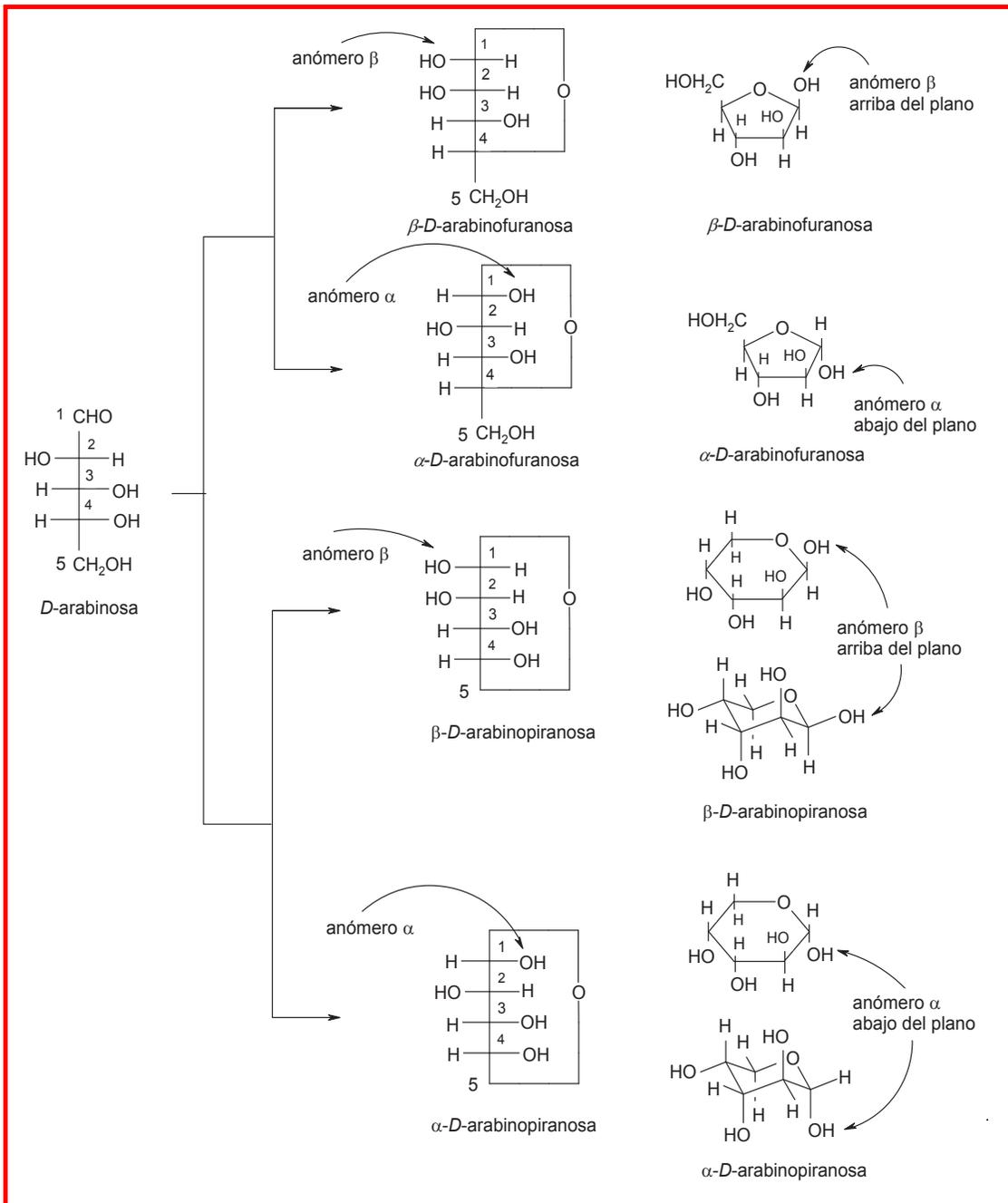


## 4.2 La enantioisomería en los carbohidratos

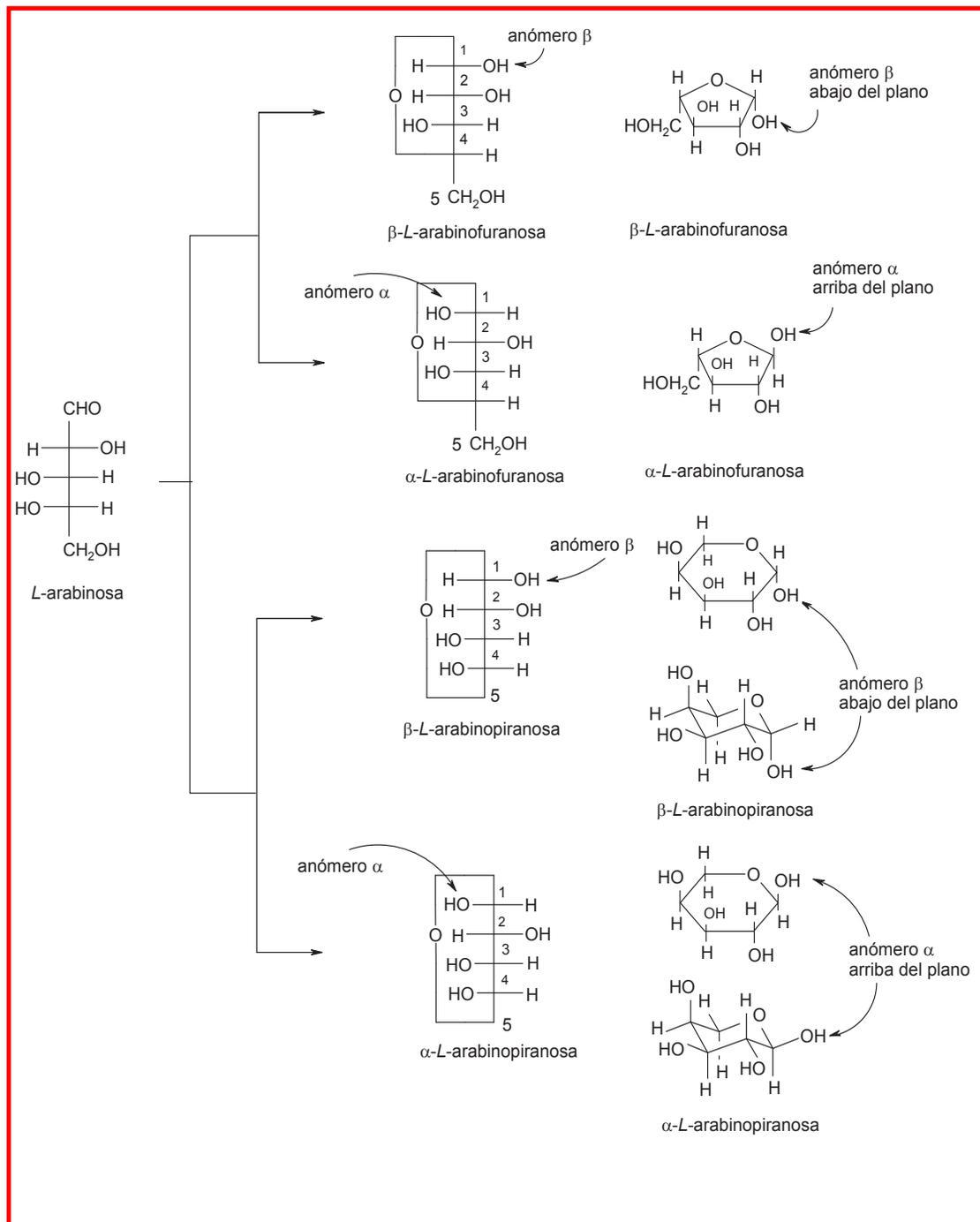
Esquema 4.2.1 Sistema *D* y *L* (enantiómeros)



Anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  de la *D*-arabinofuranosa y *D*-arabinopiranososa.

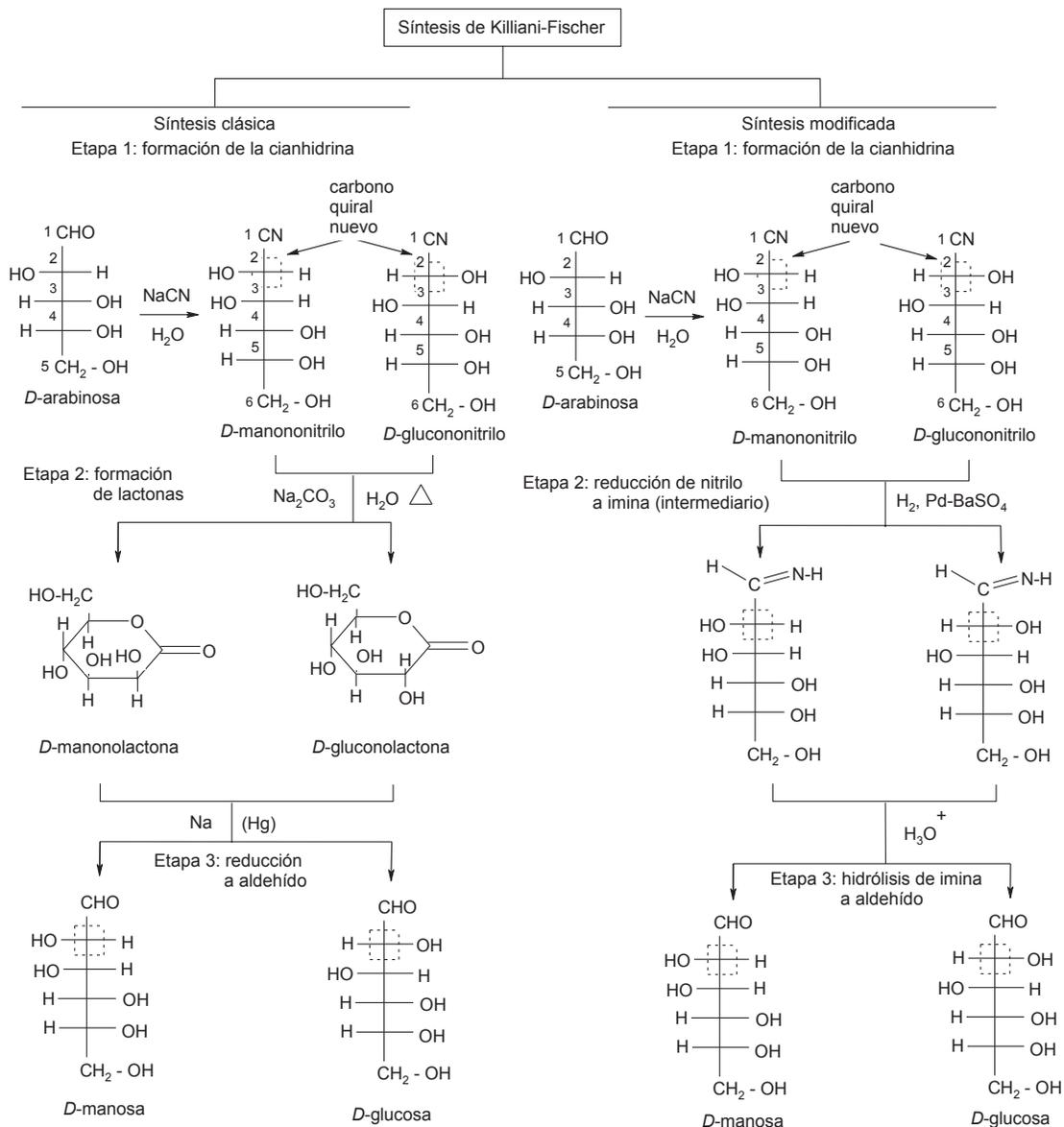


Anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  de la *L*-arabinofuranosa y *L*-arabinopiranososa.

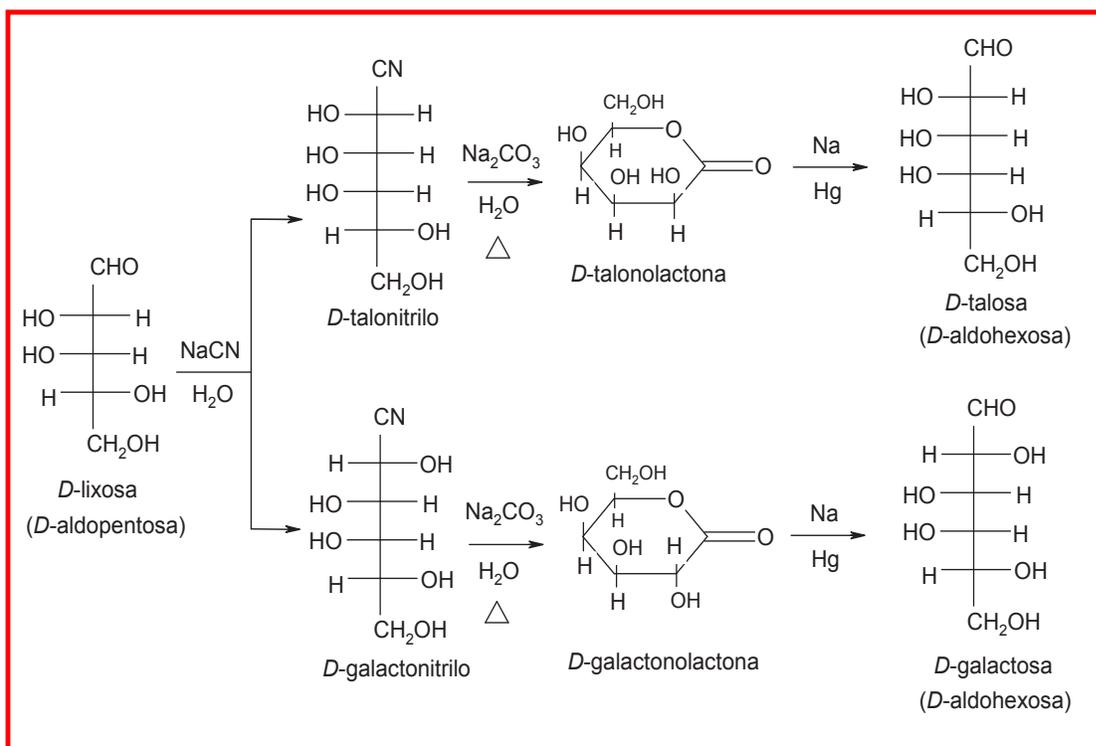


### 4.3 Síntesis de Killiani-Fischer de las aldosas

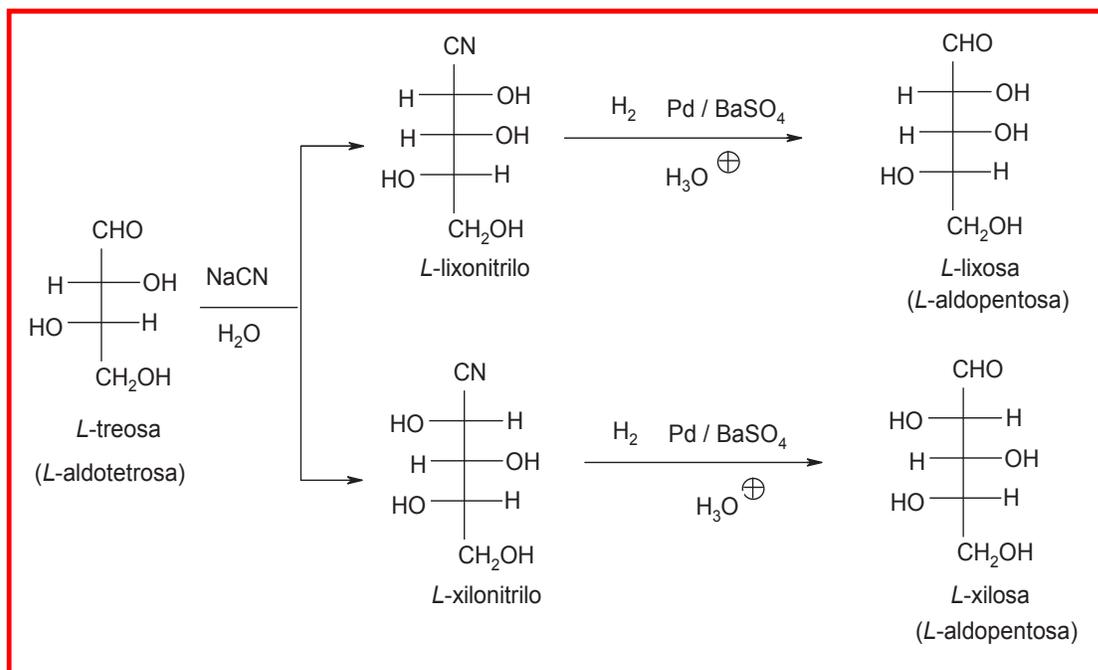
Esquema 4.3.1 Síntesis de Killiani-Fischer



Conversión de *D*-lixosa a la *D*-talosa y *D*-galactosa por el método de la síntesis clásica.

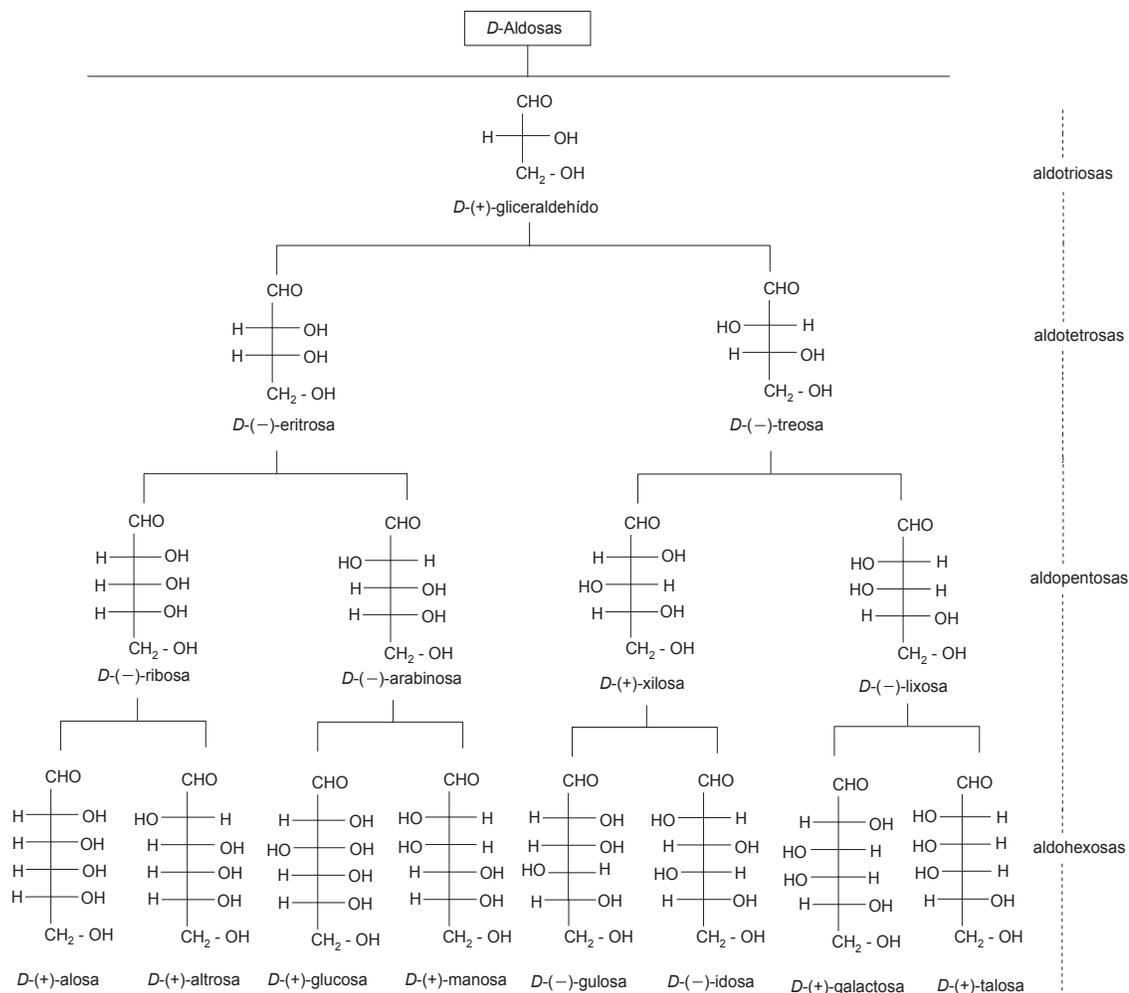


Conversión de *L*-treosa a la *L*-lixosa y *L*-xilosa por el método de la síntesis modificada.



### 4.4 La familia D de las aldosas

Esquema 4.4.1 D-Aldosas



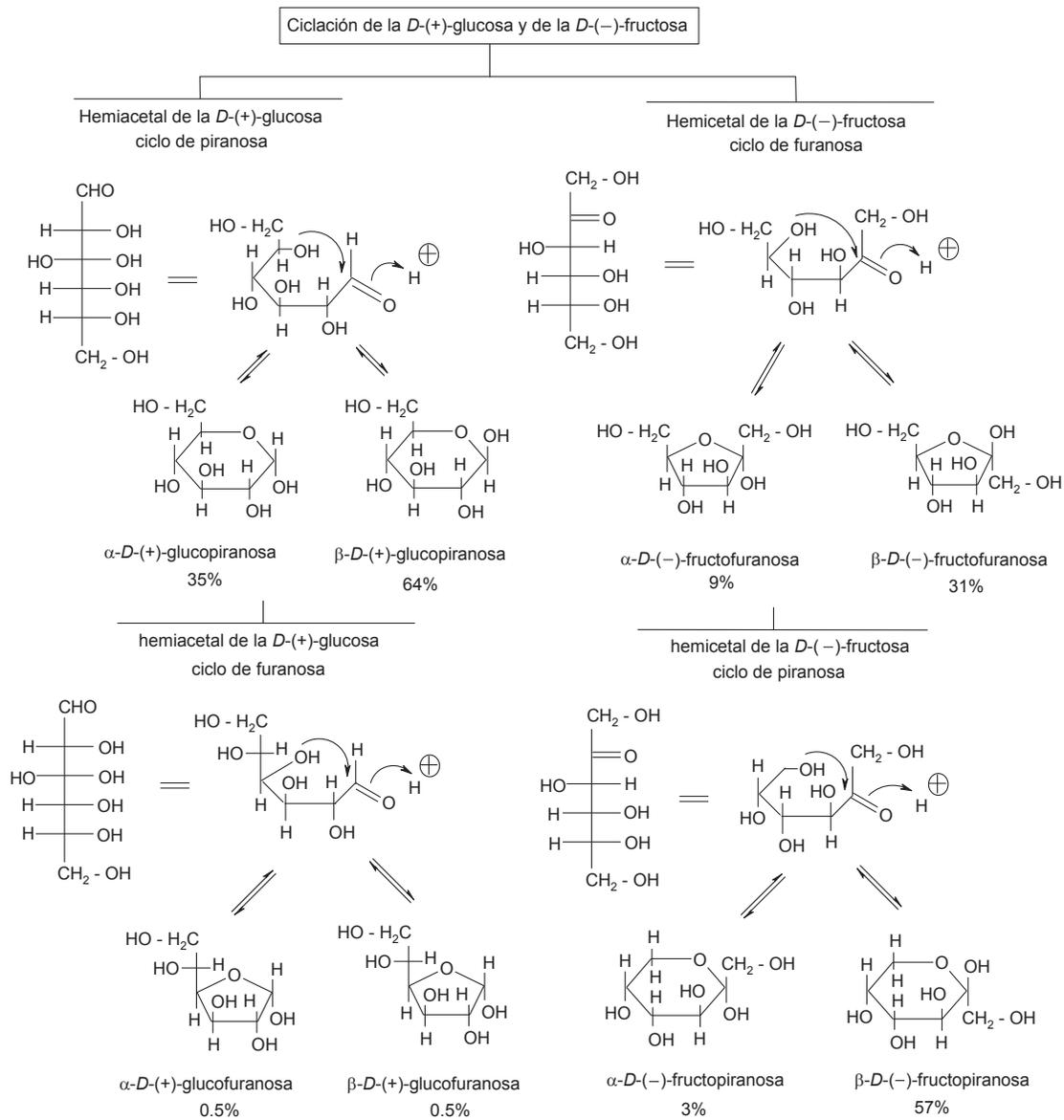
Número de carbonos asimétricos y número total de carbonos en las aldosas.

Fórmula de la aldosa	Número de carbonos asimétricos		Número total de carbonos monosacárido
		n	
$\left[ \begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$		1	triosas
		2	tetrosas
		3	pentosas
		4	hexosas

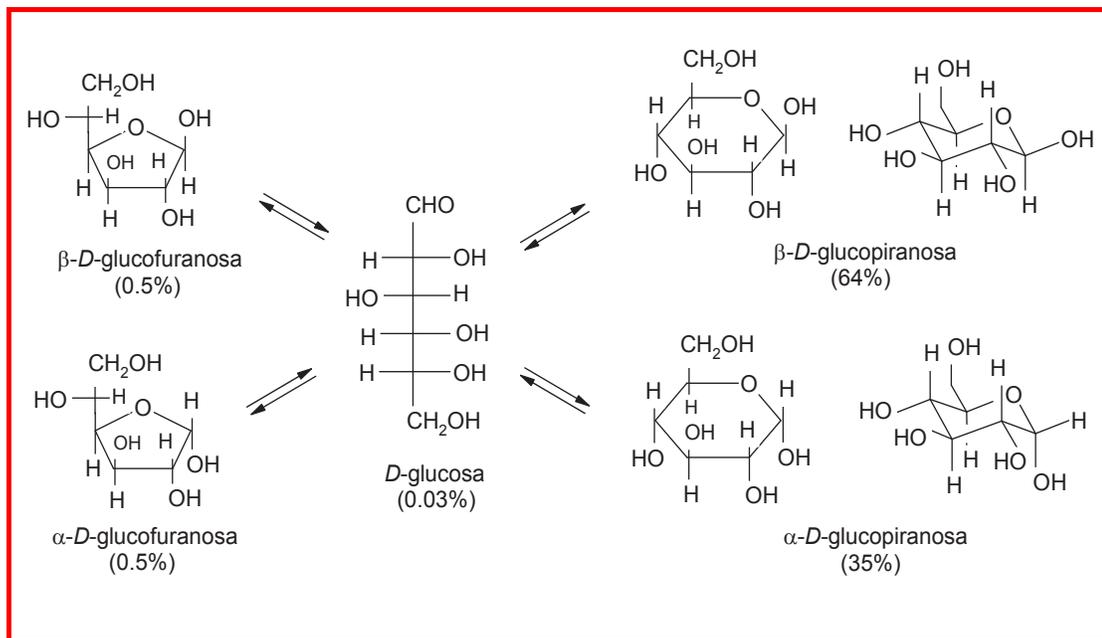
## 4.5 Estructura cíclica de los monosacáridos Mutarrotación de la glucosa

### 4.5.1 Importancia de la formación de hemiacetal y hemiacetal: anómeros $\alpha$ y $\beta$

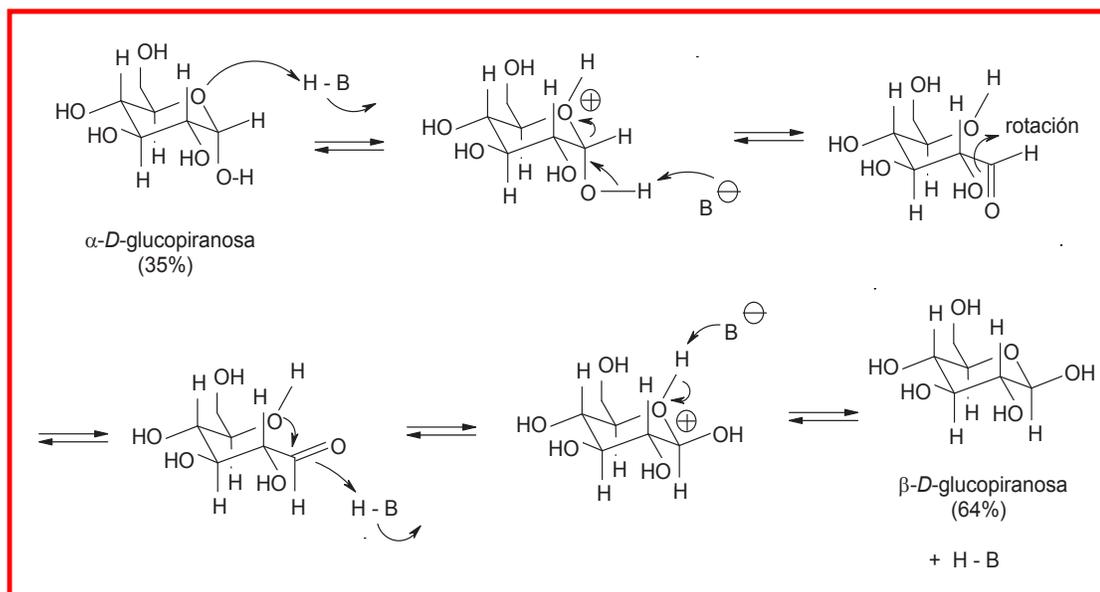
Esquema 4.5.1 Formación de hemiacetal y hemiacetal: anómeros  $\alpha$  y  $\beta$



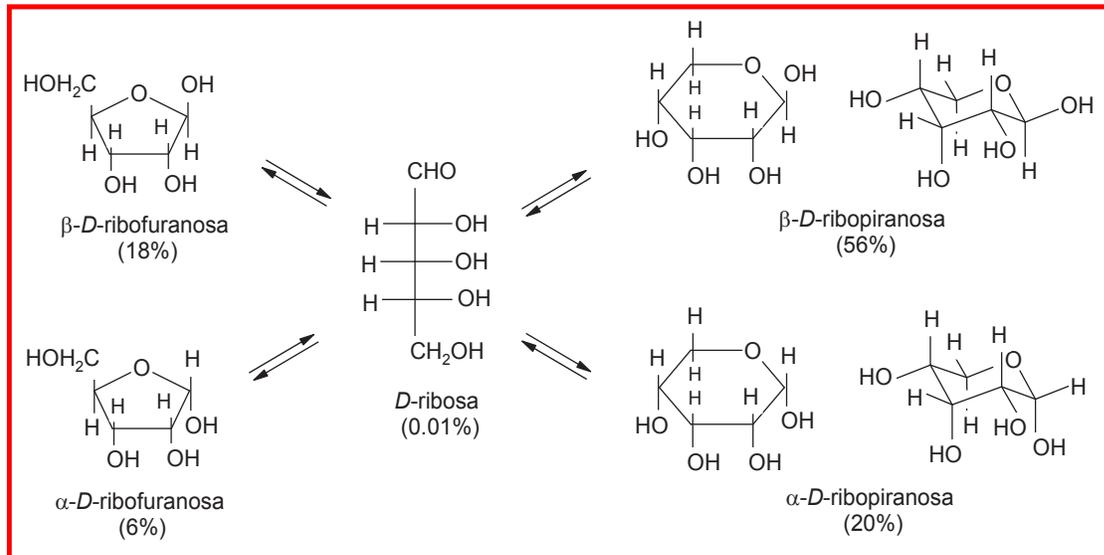
Mezcla en equilibrio de la *D*-glucosa que consta aproximadamente de 64% de  $\beta$ -*D*-glucopiranososa y de 35% de  $\alpha$ -*D*-glucopiranososa con trazas de  $\beta$ -*D*-glucofuranosa (0.5%) y de  $\alpha$ -*D*-glucofuranosa (0.5%) y de la *D*-glucosa de cadena abierta (0.03%).



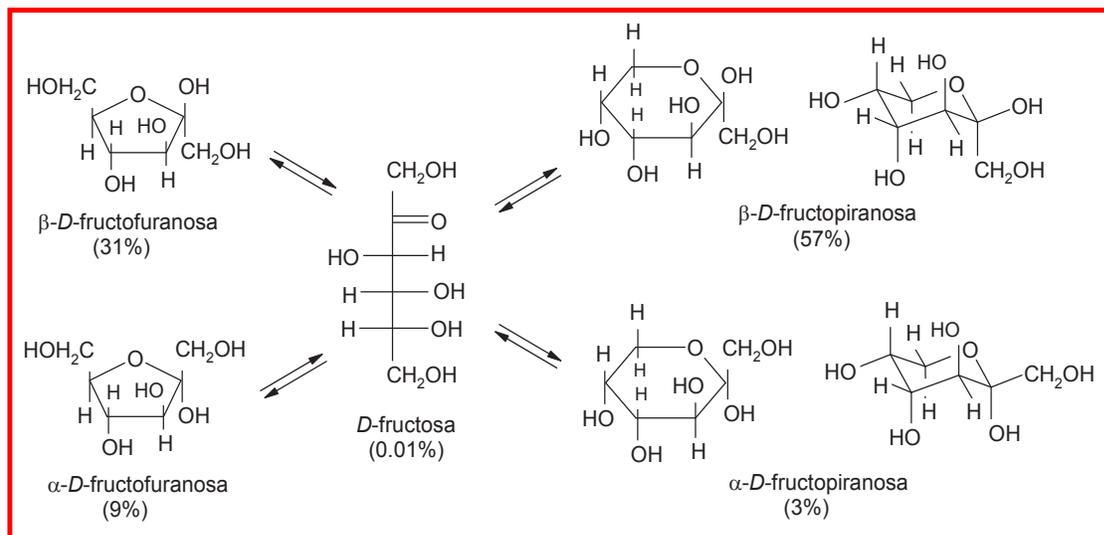
Mecanismo de reacción de la interconversión de los anómeros  $\alpha$  y  $\beta$  de la *D*-glucopiranososa en medio ácido.



Mezcla en equilibrio de la *D*-ribosa que consta aproximadamente de 56% de  $\beta$ -*D*-ribopiranososa y de 20% de  $\alpha$ -*D*-ribopiranososa y 18% de  $\beta$ -*D*-ribofuranosa y 6% de  $\alpha$ -*D*-ribofuranosa y con trazas de la *D*-ribosa de cadena abierta (0.01%).

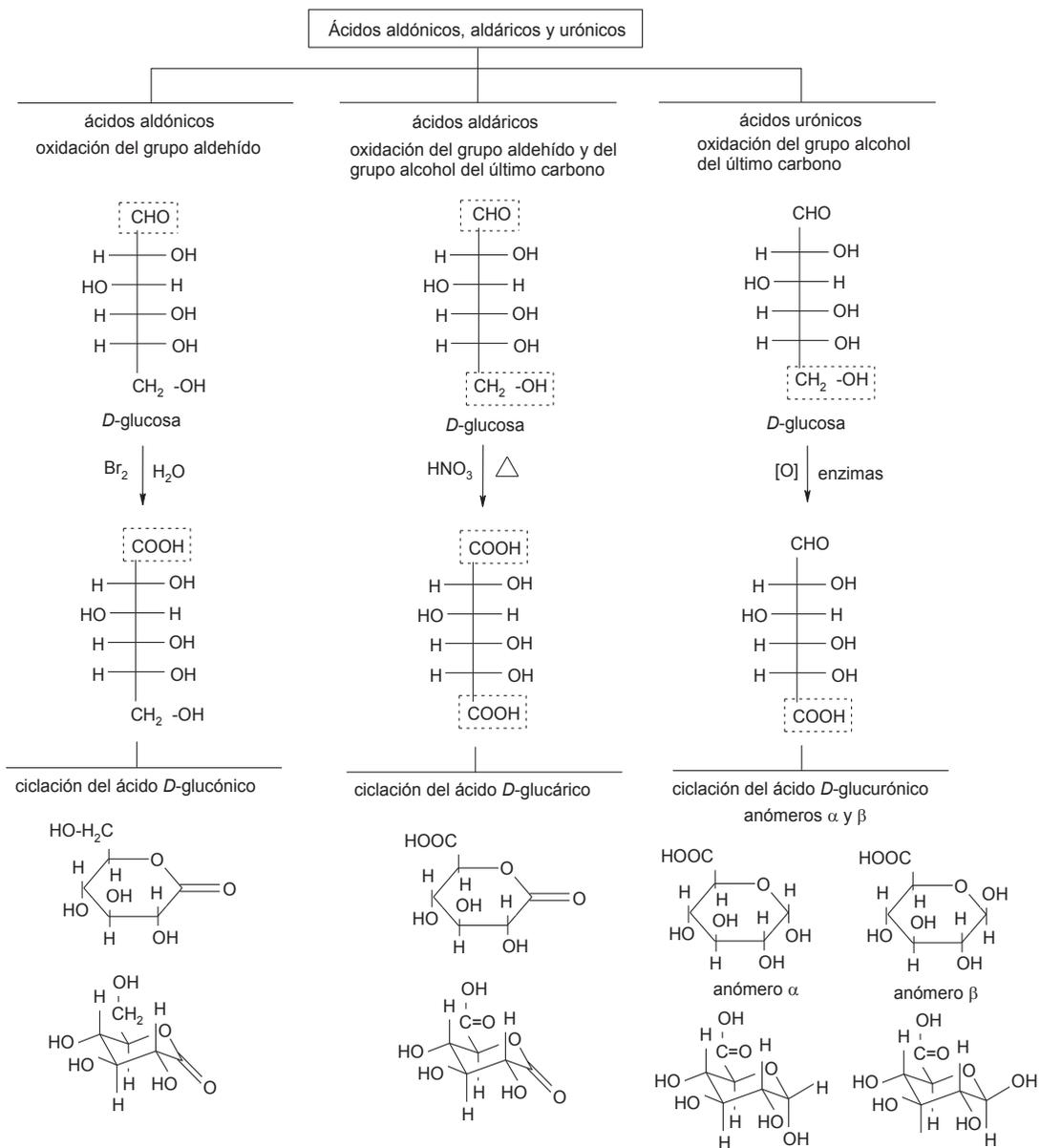


Mezcla en equilibrio de la *D*-fructosa que consta aproximadamente de 57% de  $\beta$ -*D*-fructopiranososa y de 3% de  $\alpha$ -*D*-fructopiranososa y 31% de  $\beta$ -*D*-fructofuranosa y 9% de  $\alpha$ -*D*-fructofuranosa y con trazas de la *D*-fructosa de cadena abierta (0.01%).



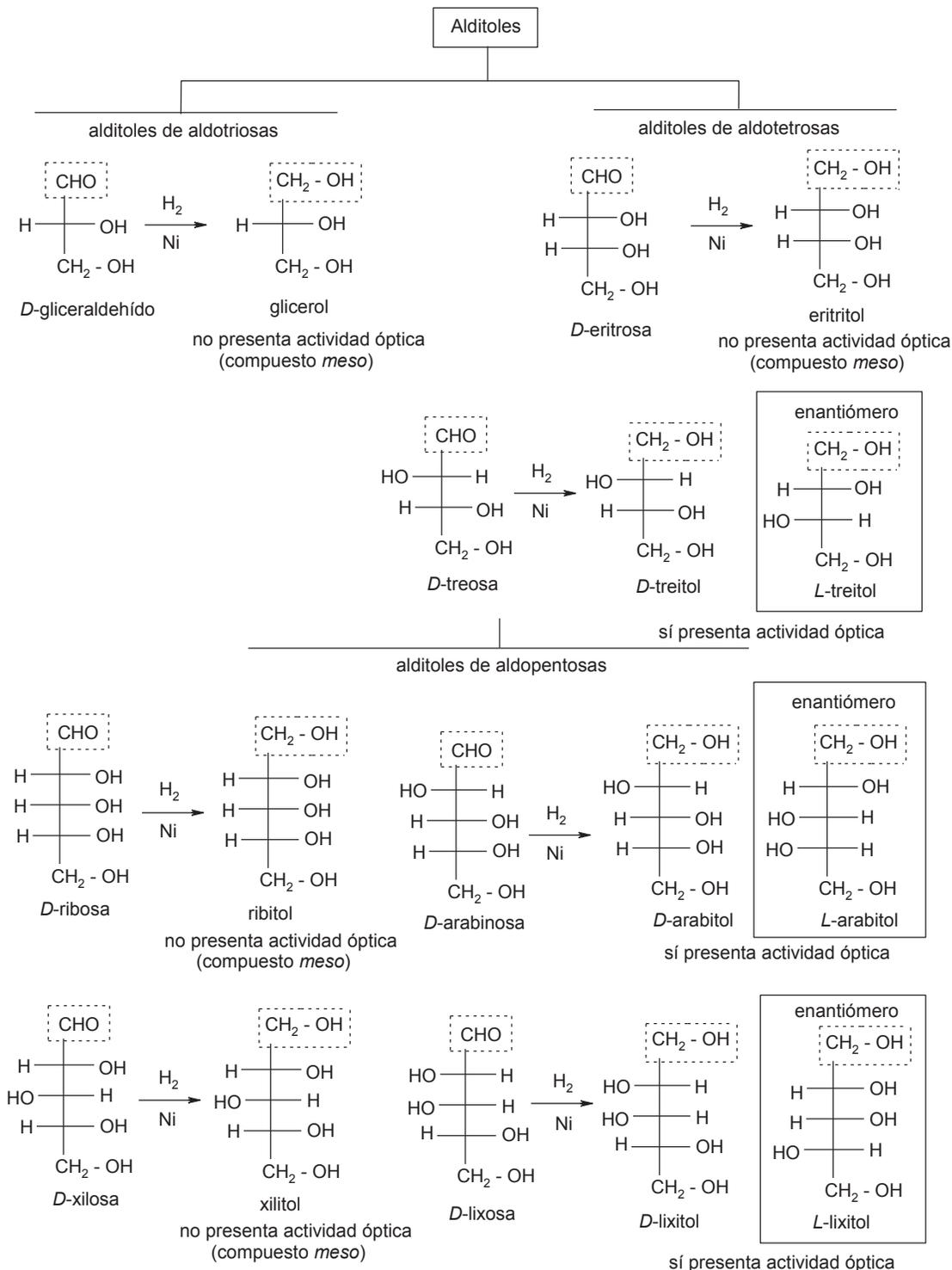
## 4.6 Reacciones de oxidación de los monosacáridos. Ácidos aldónicos, aldáricos y urónicos

Esquema 4.6.1 Ácidos aldónicos, aldáricos y urónicos



## 4.7 Reacciones de reducción de monosacáridos. Alditales

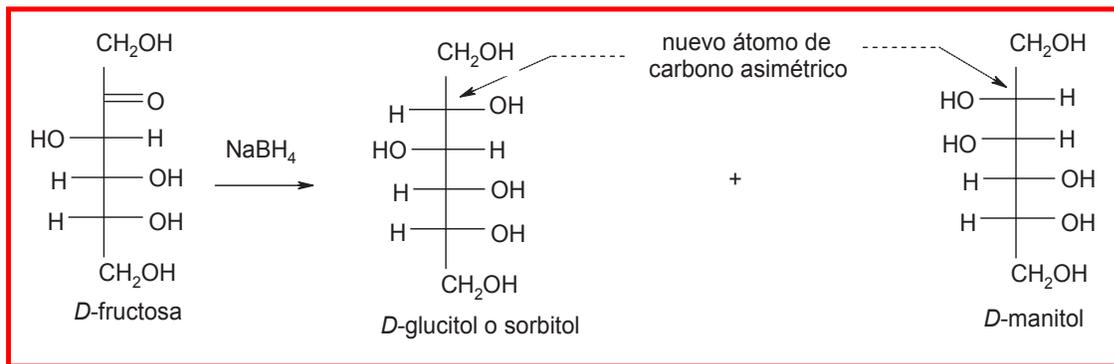
Esquema 4.7.1 Alditales



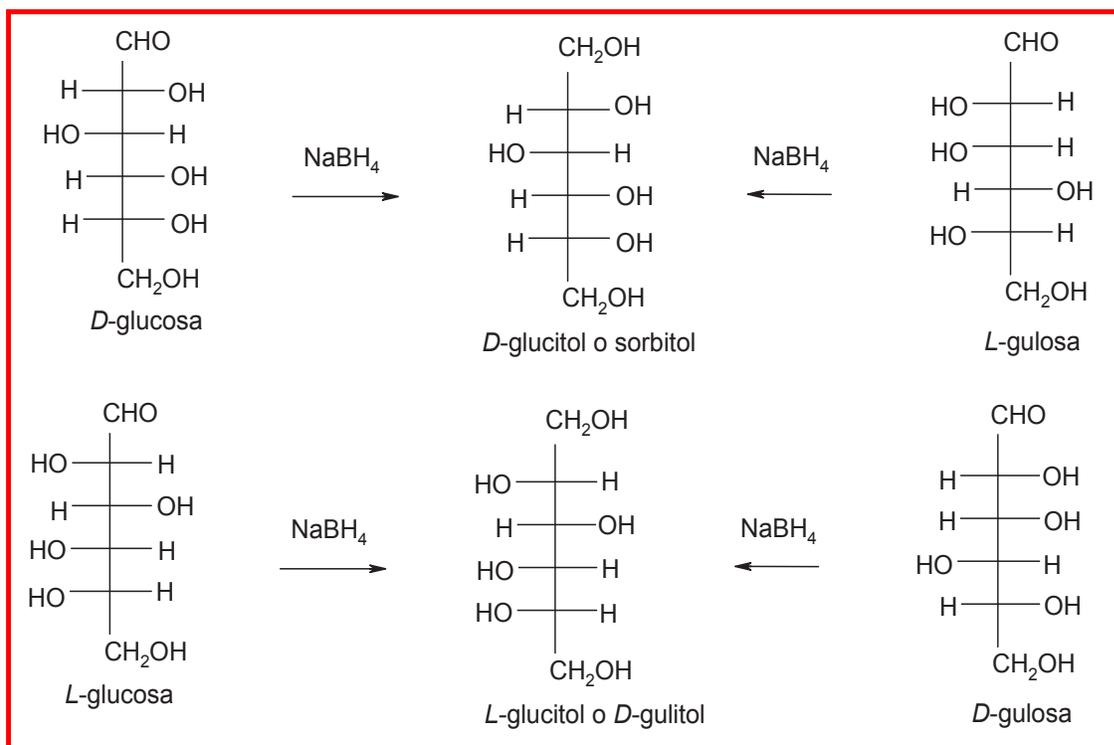


El sorbitol es un polialcohol de sabor dulce que tiene aplicaciones en la fabricación de dentífricos, de golosinas, en cosméticos, en repostería, en la humectación, entre otras aplicaciones más. Al ingresar al hígado se convierte en *D*-glucosa y *D*-fructosa. En forma natural se encuentra en frutas y algas marinas.

La reducción del grupo carbonilo de la *D*-fructosa produce un nuevo átomo de carbono asimétrico dando una mezcla de *D*-glucitol (sorbitol) y *D*-manitol.

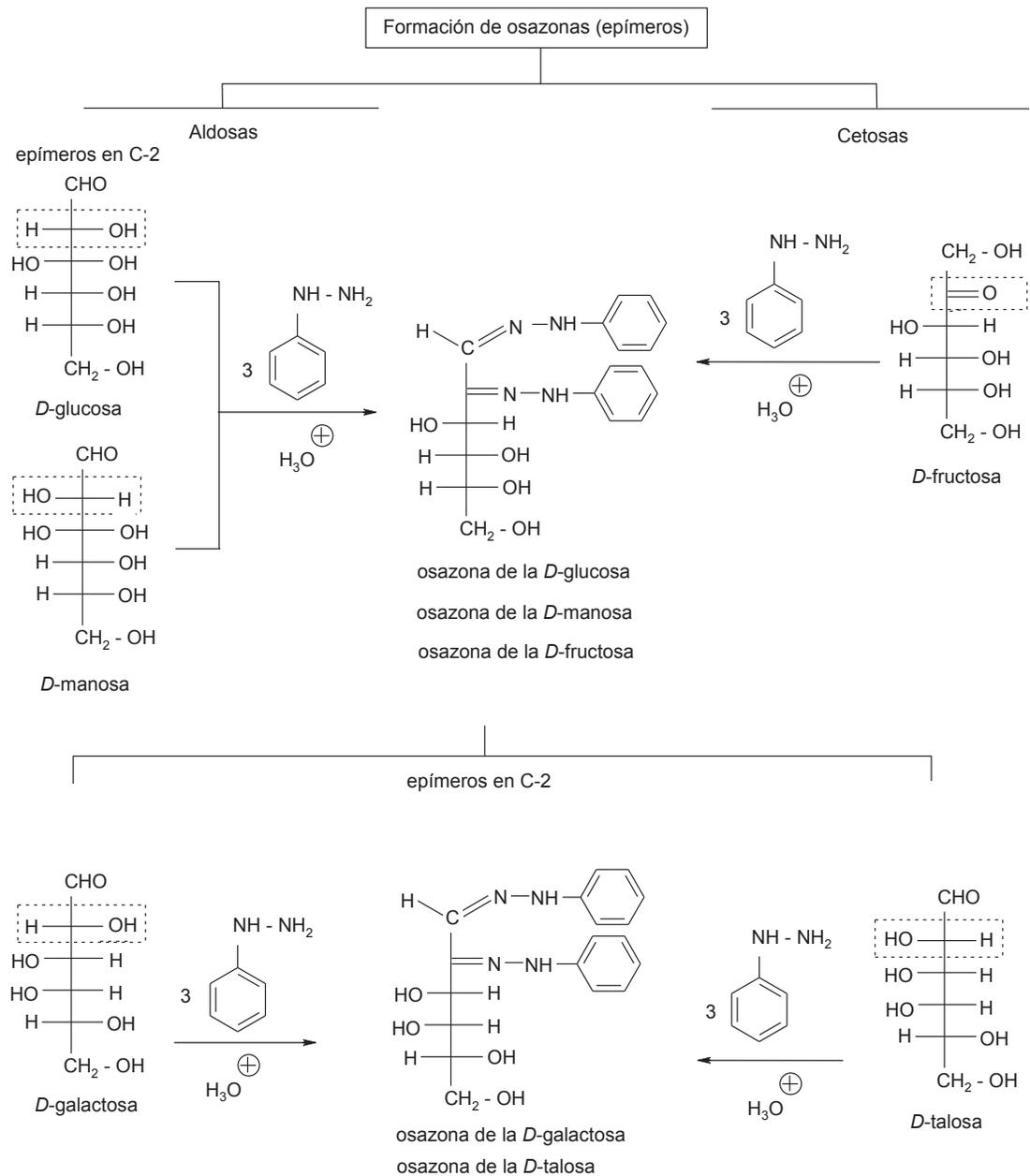


El sorbitol o *D*-glucitol se puede obtener a partir de la reducción de la *D*-glucosa o de la *L*-gulosa. El enantiómero del sorbitol o *D*-glucitol se llama *L*-glucitol o *D*-gulitol pues se origina de la *L*-glucosa o de la *D*-gulosa.



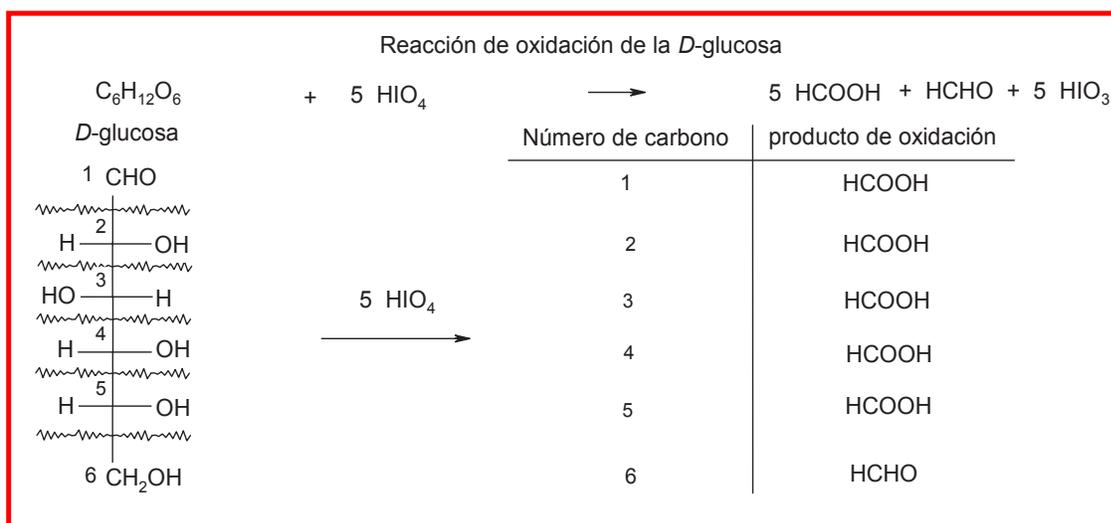
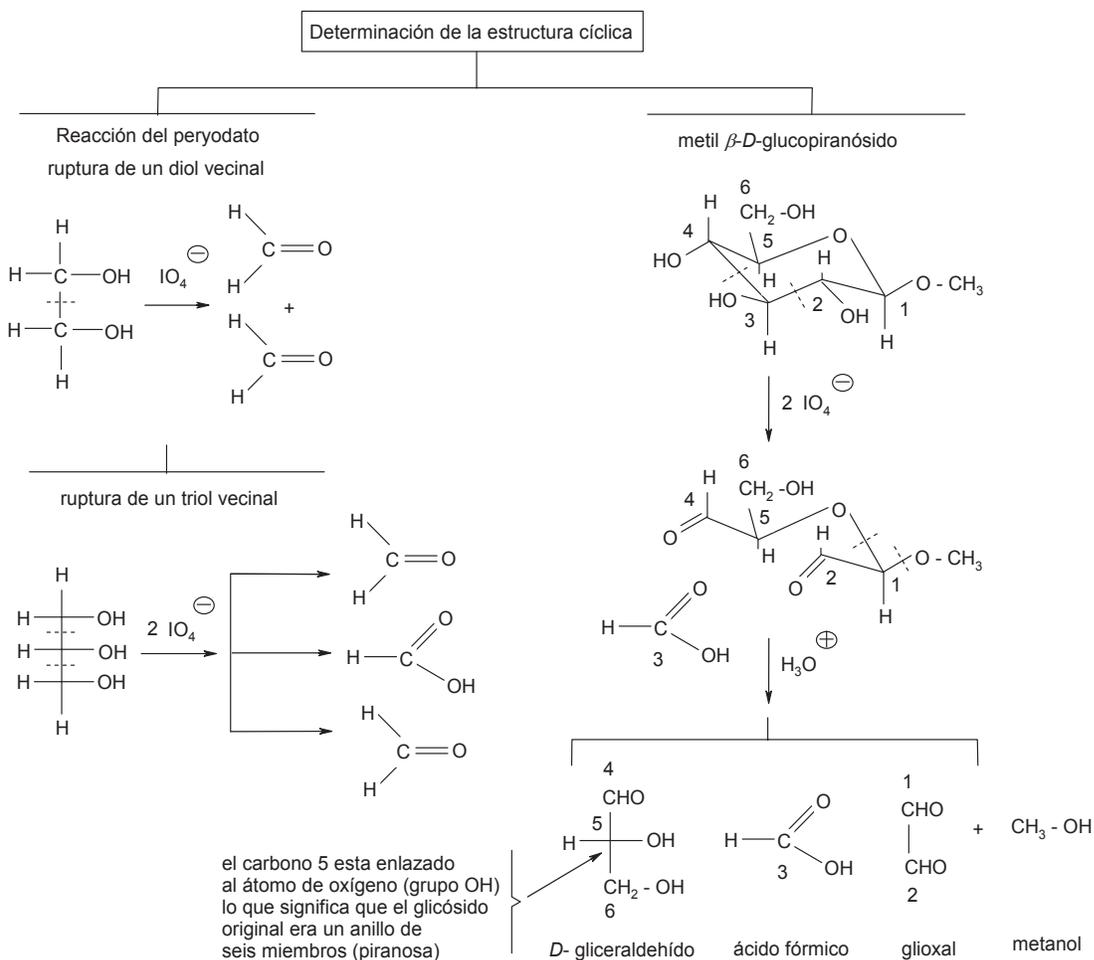
## 4.8 Formación de osazonas. Epímeros

Esquema 4.8.1 Osazonas (epímeros)



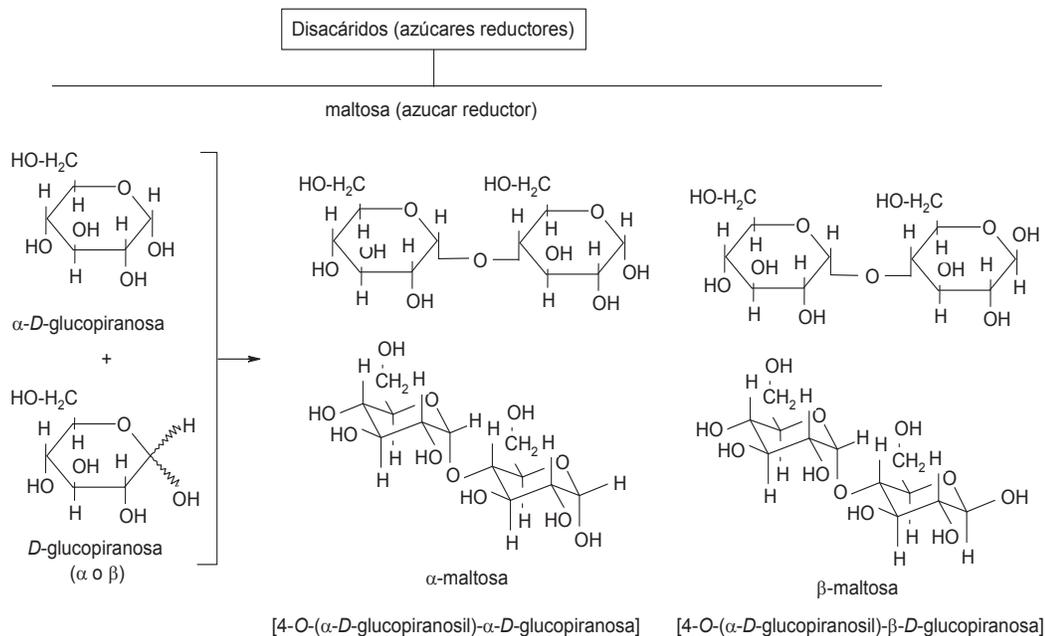
## 4.9 Determinación de la estructura cíclica por el método del peryodato

Esquema 4.9.1 Determinación de la estructura cíclica de la *D*-glucosa

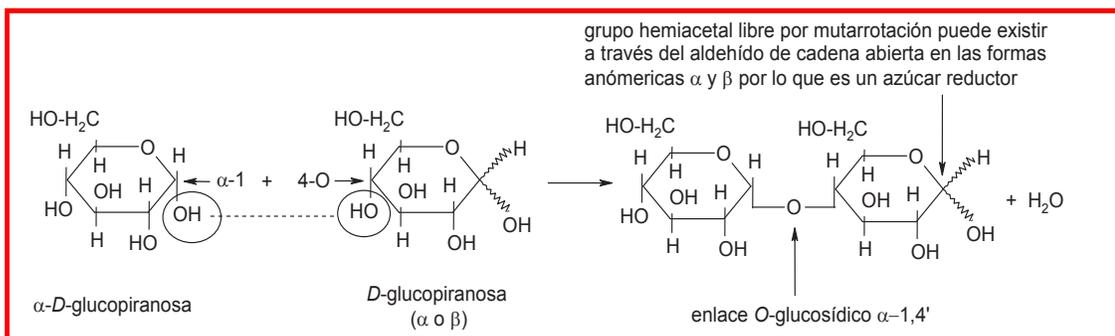


### 4.10 Disacáridos más importantes (sacarosa, maltosa, lactosa)

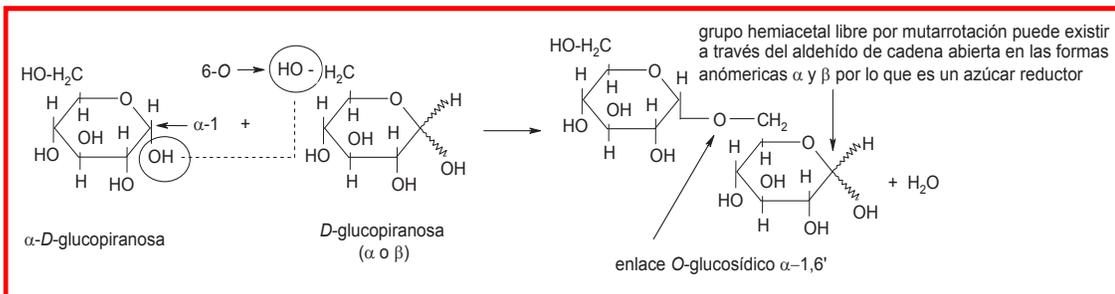
Esquema 4.10.1 Disacáridos (maltosa)



Formación del enlace  $\alpha$ -glucosídico  $\alpha$ -1,4' entre la  $\alpha$ -D-glucopiranososa y la D-glucopiranososa en la  $\alpha$ -maltosa [4-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)- $\alpha$ -D-glucopiranososa] o  $\beta$ -maltosa [4-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)- $\beta$ -D-glucopiranososa].



Formación del enlace  $\alpha$ -glucosídico  $\alpha$ -1,6' entre la  $\alpha$ -D-glucopiranososa y la D-glucopiranososa en la  $\alpha$ -isomaltosa [6-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)- $\alpha$ -D-glucopiranososa] o  $\beta$ -isomaltosa [6-O-( $\alpha$ -D-glucopiranosil)- $\beta$ -D-glucopiranososa].

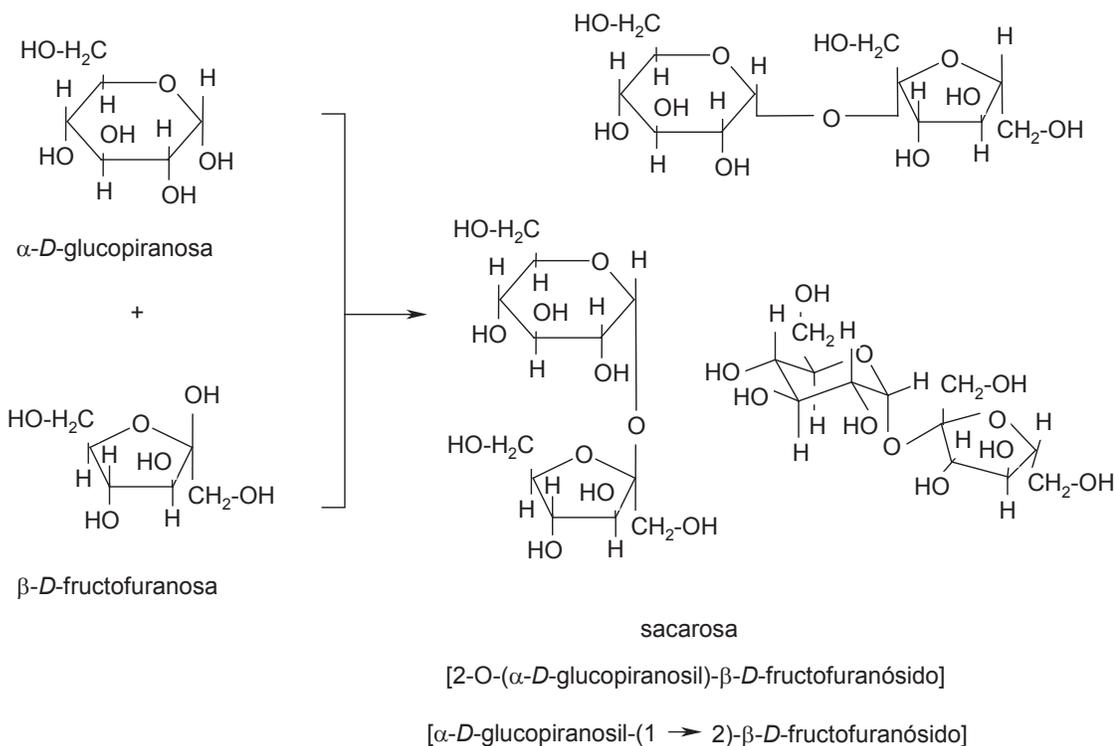




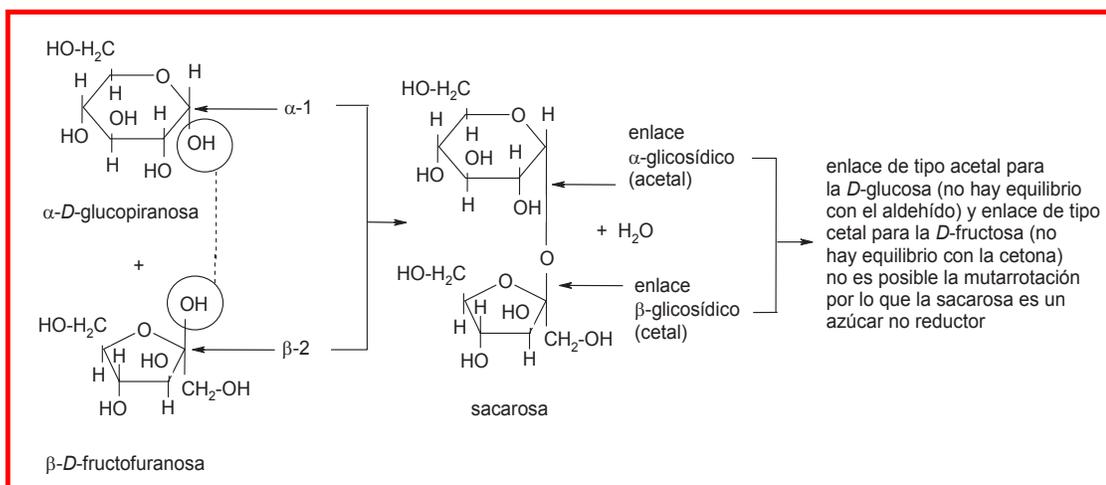
Esquema 4.10.3 Disacáridos (sacarosa)

Disacáridos (azúcares no reductores)

sacarosa (azúcar no reductor)

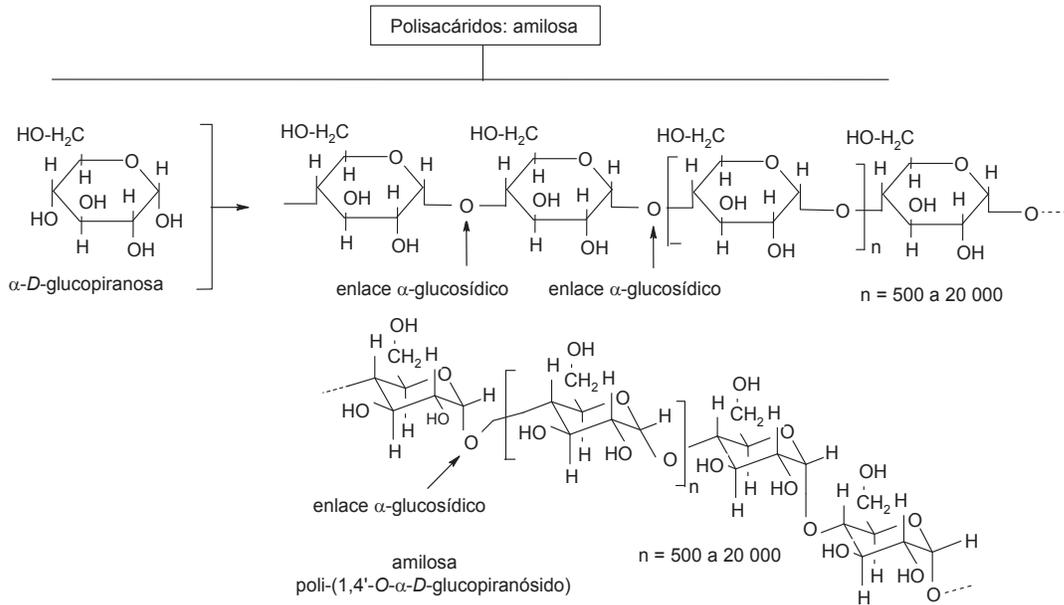


Enlace del carbono anómero  $\alpha$ -1 de la  $\alpha$ -D-glucopiranososa con el carbono anómero  $\beta$ -2 de la  $\beta$ -D-fructofuranosa para formar la sacarosa ( $\alpha$ -D-glucopiranosil- $\beta$ -D-fructofuranósido o  $\beta$ -D-fructofuranosil- $\alpha$ -D-glucopiranosido).



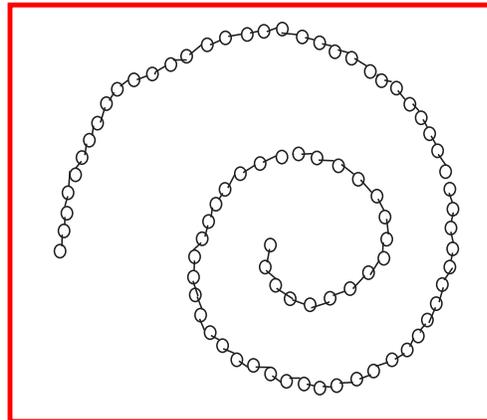
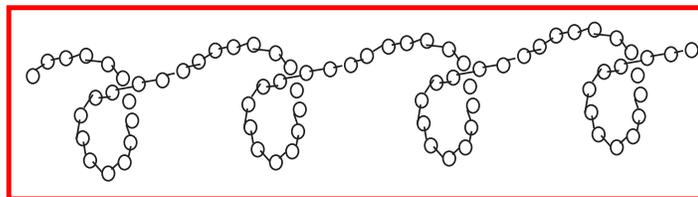
#### 4.11 Polisacáridos (amilosa, amilopectina, quitina, glucógeno)

Esquema 4.11.1 Polisacáridos (amilosa)

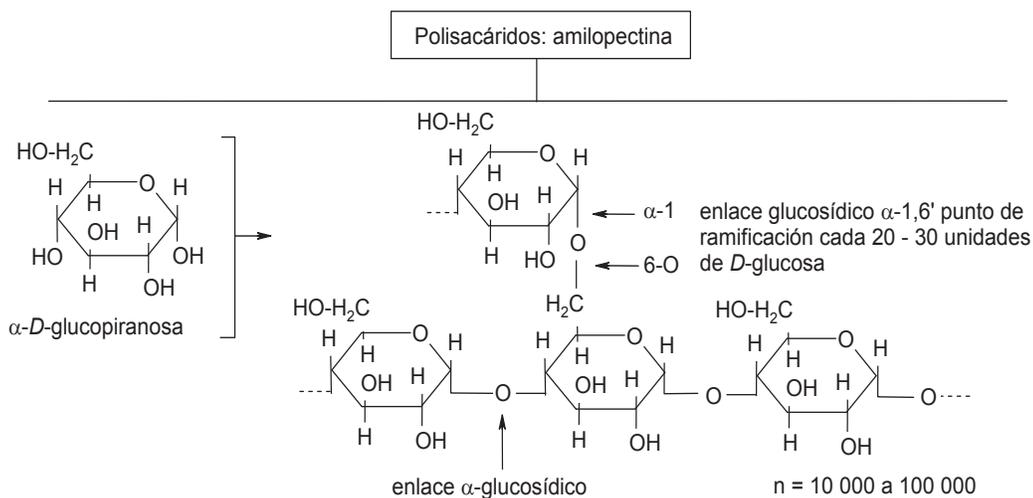


La amilosa constituye cerca del 20% del almidón, es un polímero de estructura lineal compuesto de unidades de *D*-glucosa unidas por enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4'. La amilosa puede hidrolizarse con enzimas como las amilasas  $\alpha$  y  $\beta$ . La amilosa constituye la fracción hidrosoluble del almidón, es soluble en agua caliente sin hinchamiento y sin formar geles o pastas.

Estructura helicoidal de la amilosa, fracción hidrosoluble del almidón.

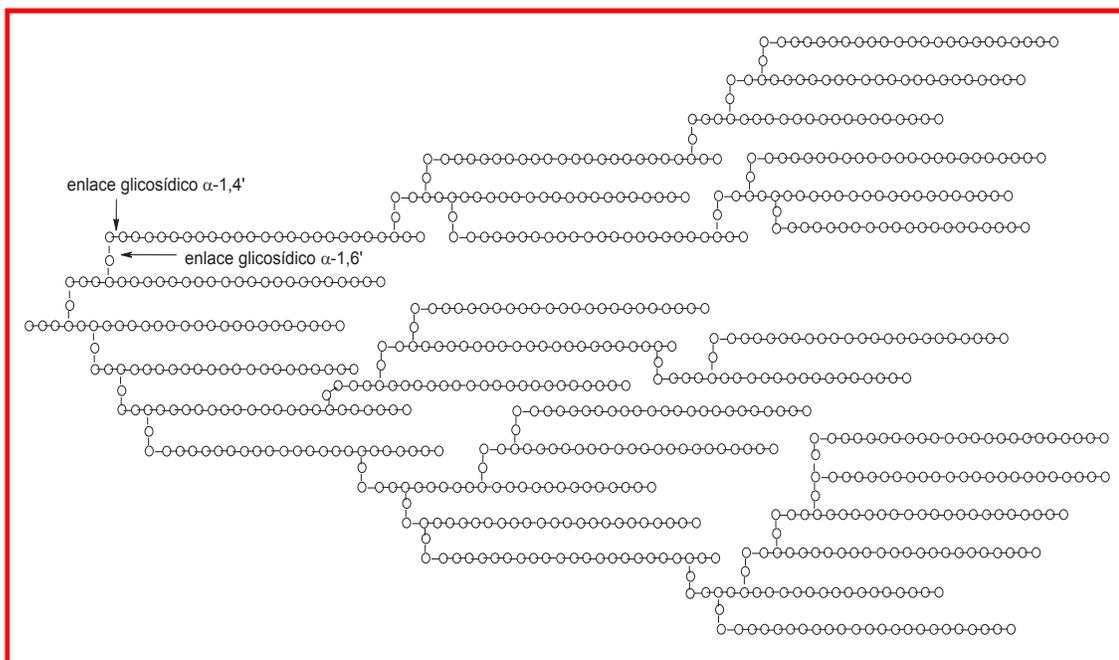


Esquema 4.11.2 Polisacáridos (amilopectina)

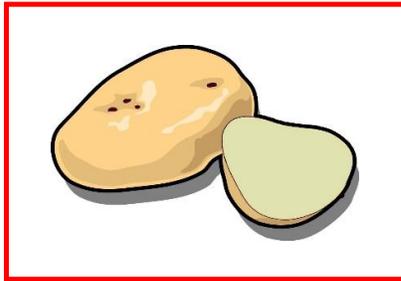


La amilopectina constituye cerca del 80% del almidón, es un polímero de estructura ramificada compuesto de unidades de *D*-glucosa unidas por enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4' y enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,6' en los puntos de la ramificación. Las  $\alpha$  y  $\beta$  amilasas pueden hidrolizar los enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4' pero no los enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,6' de los puntos de la ramificación. La amilopectina es muy poco soluble en agua, en agua caliente es soluble con hinchamiento y gelifica o forma una pasta.

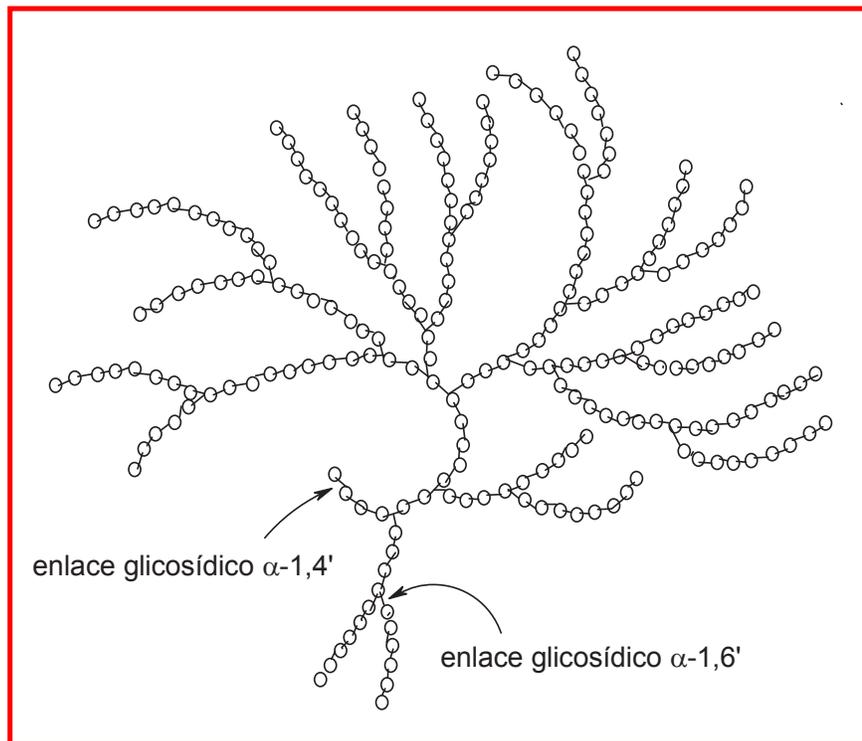
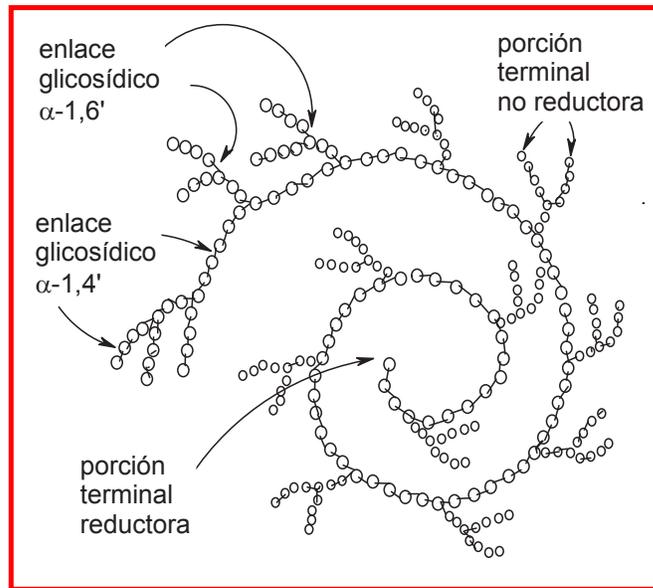
Estructura ramificada de la amilopectina, fracción insoluble del almidón.



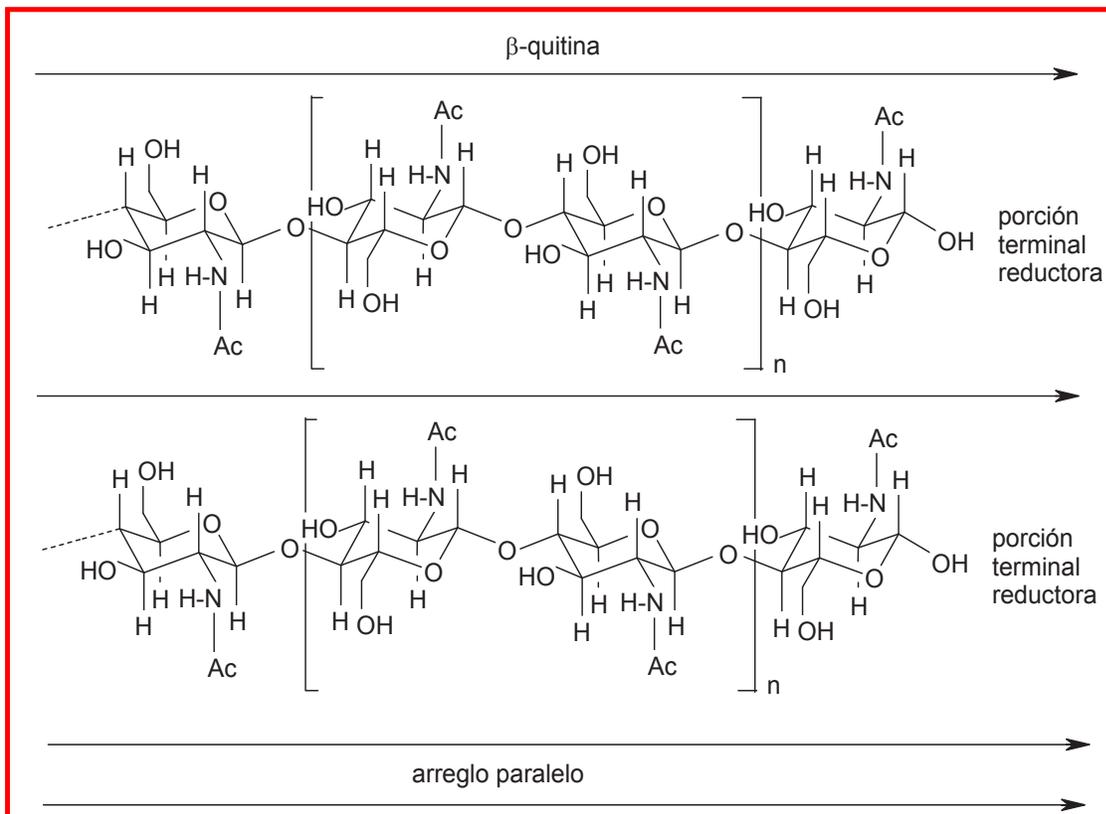
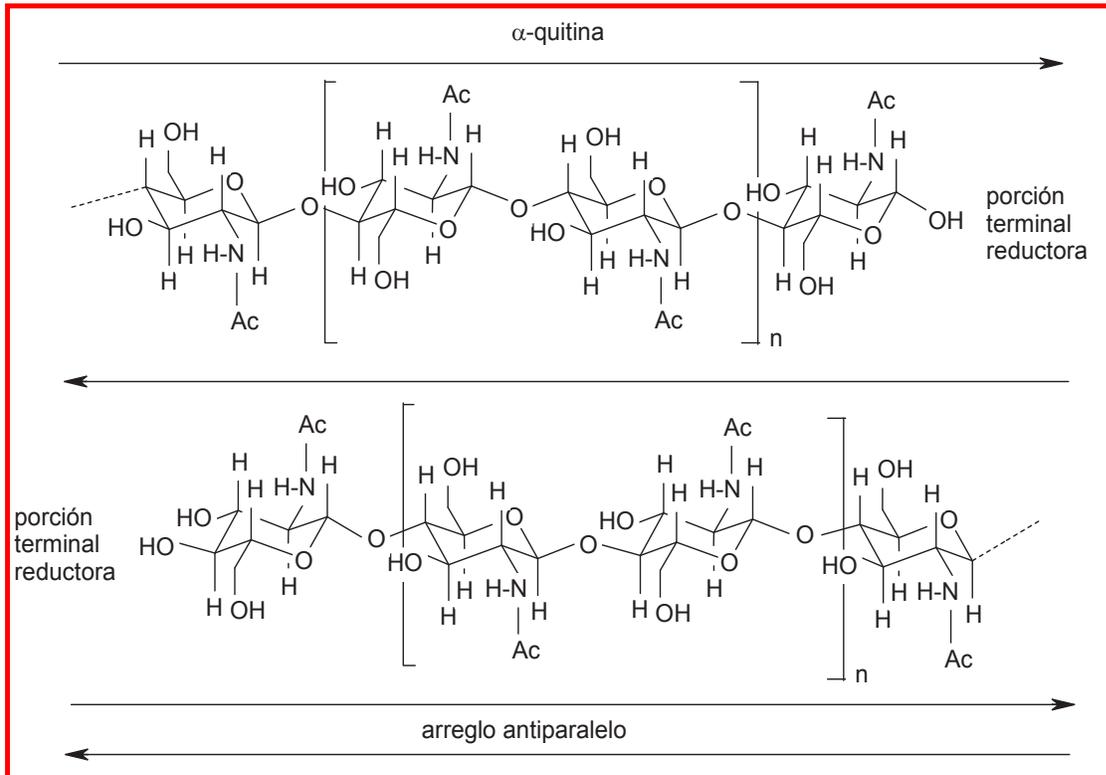
Estructura ramificada de la amilopectina, fracción insoluble del almidón.



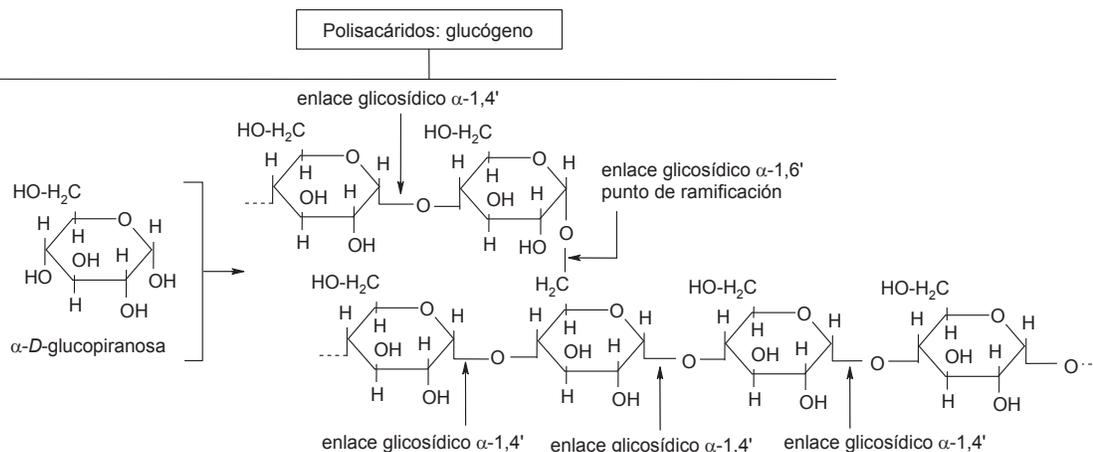
Papa (*Solanum tuberosum*)





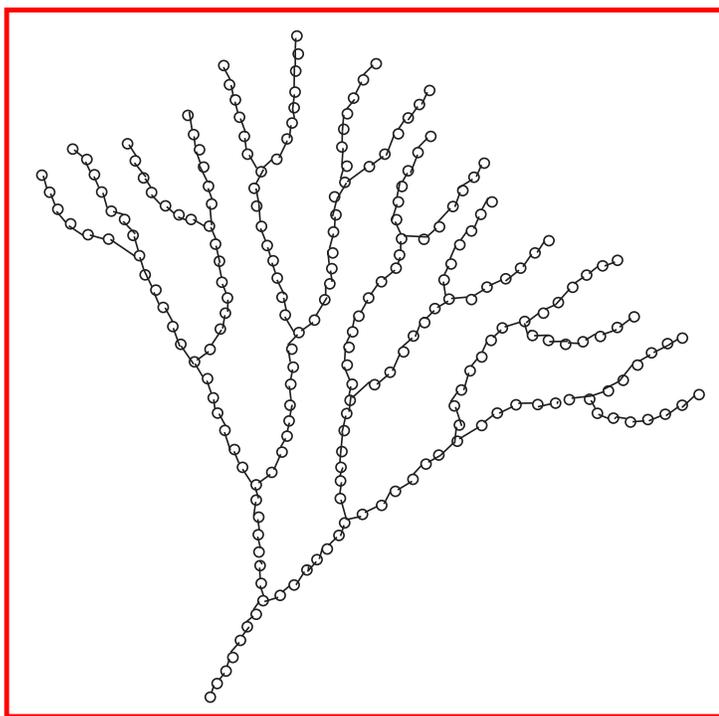


Esquema 4.11.4 Polisacáridos (glucógeno)

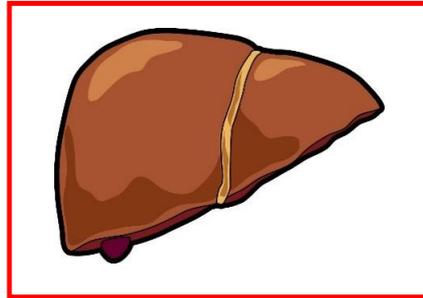


El glucógeno es un biopolímero que sirve para almacenar la *D*-glucosa y por lo tanto para acumular energía en las células animales (hepatocitos y tejido muscular). Es un polímero de estructura multirramificada compuesto de unidades de *D*-glucosa unidas por enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4' y enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,6' en los puntos de la ramificación. Cuando las células requieren energía (*D*-glucosa) la enzima glucógeno fosforilasa rompe los enlaces glicosídicos 1,4' para producir monómeros de glucosa-1-fosfato, los cuales entonces se convierten en glucosa-6-fosfato por la enzima fosfoglucomutasa. La insulina promueve la entrada de *D*-glucosa desde la sangre a los órganos de reserva (músculo e hígado) para ser acumulada en forma de glucógeno y ser usada cuando el cuerpo lo requiera.

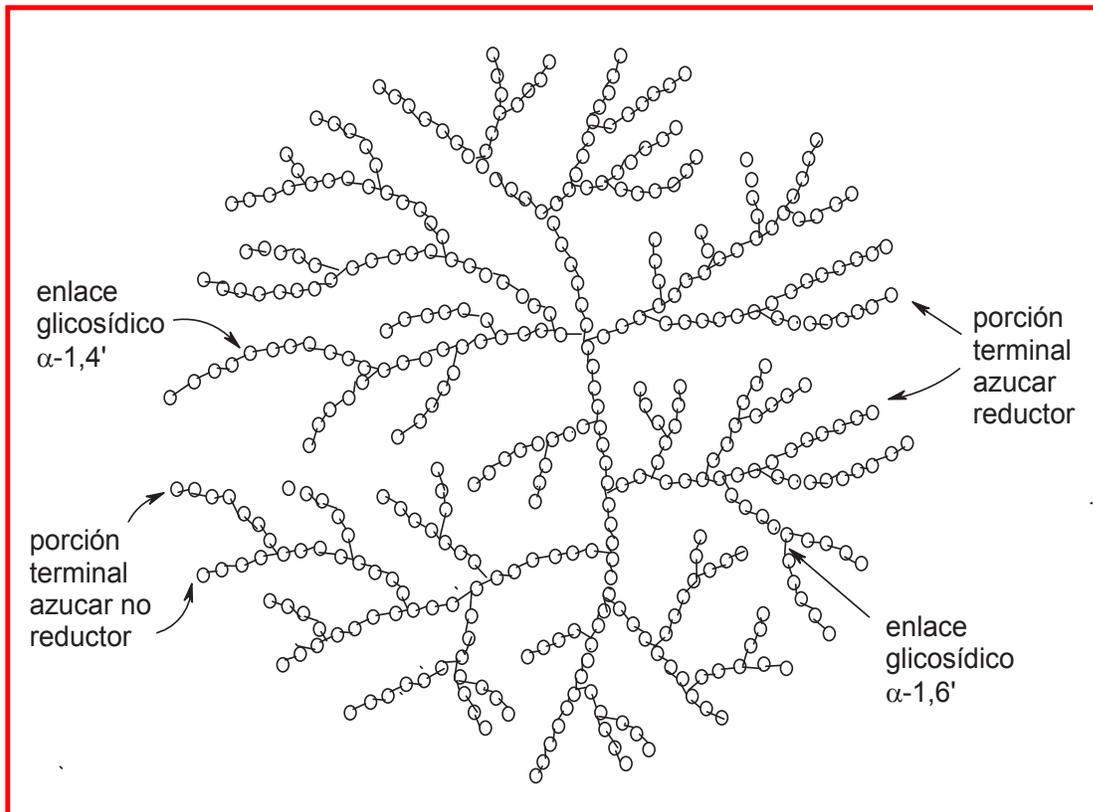
Estructura ramificada del glucógeno



El glucógeno es almacenado en una mayor proporción en el hígado y parte de él se almacena en los músculos.



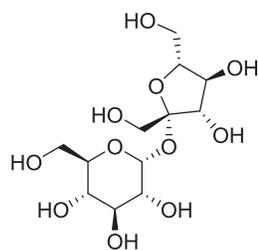
Estructura ramificada del glucógeno.



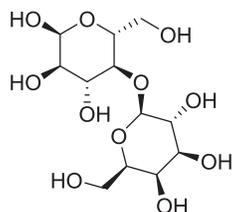
## CARBOHIDRATOS EN LA NATURALEZA

Los carbohidratos son los compuestos orgánicos más abundantes en la naturaleza ya que, quitando el agua que está presente en la corteza terrestre, suma aproximadamente el 50% de la biomasa. Sus funciones son diversas: componentes estructurales, reconocimiento celular, componentes de los ácidos nucleicos, precursores biosintéticos, un efectivo almacén de energía y hasta ingredientes culinarios.

Como ya sabes ahora, el disacárido mejor conocido como “azúcar de mesa” (formado por una molécula de glucosa y otra de fructosa) es normalmente empleado para endulzar bebidas como el café o el té, productos de panadería y diversas golosinas. Otro disacárido muy consumido por nosotros es la lactosa, un componente importante de la leche. La lactosa está formada por una galactosa y una glucosa y es la fuente energética primaria para los recién nacidos, pues ellos sintetizan una enzima que se encarga de romper el enlace glicosídico que une estas dos estructuras y que permite, a su vez, que sean metabolizadas. Sin embargo, conforme el niño se transforma en adulto su cuerpo comienza a dejar de producir esta enzima ( $\beta$ -galactosidasa), haciendo imposible metabolizar dicho disacárido y que provoca diversos problemas intestinales a quién lo padece.

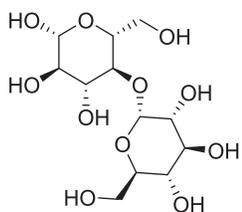
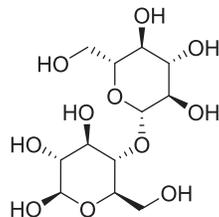


sacarosa



lactosa

Esta capacidad para metabolizar ciertos compuestos en nuestros organismos, que viene dada principalmente por las enzimas, hace que un sutil cambio en la posición en la que están unidas las moléculas de glucosa ocasione que podamos asimilar el almidón y no la celulosa. Ambas moléculas son cadenas muy largas de carbohidratos (polisacáridos) formadas únicamente de glucosa. El almidón (componente principal de papa, arroz, maíz o frijol) está formado por principalmente por glucosas unidas por enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,4' (también por ramificaciones con enlaces  $\alpha$ -1,6'), mientras que la celulosa (material estructural de hojas y tallos) está formada por unidades de glucosa unidas mediante un enlace  $\beta$ -1,4'. Los mamíferos poseemos una enzima, la  $\alpha$ -glucosidasa, que hidroliza los enlaces  $\alpha$ -1,4'. pero carecemos de la capacidad de degradar la celulosa ya que no sintetizamos la  $\beta$ -glucosidasa.

maltosa  
(enlace glicosídico  $\alpha$ -1,4')celobiososa  
(enlace glicosídico  $\beta$ -1, 4')

El equipo de investigadores del Dr. George Cooper de la NASA, en un estudio de los meteoritos Murchison y Murray, aislaron e identificaron un carbohidrato simple llamado "dihidroxiacetona" que es una cetotriosa que se encuentra en la naturaleza en plantas como la remolacha o la caña de azúcar, también encontraron varios compuestos de oxidación y reducción de carbohidratos (ácidos aldónicos, ácidos aldáricos y alditoles), sustancias importantes para la vida. El meteorito Murchison recibe su nombre del lugar donde se localizó en Murchison, Victoria en Australia, los fragmentos del meteorito cayeron el 28 de septiembre de 1969.

Cooper, G. *et al.* (2001). Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early earth. *Nature* 414, 879-883.

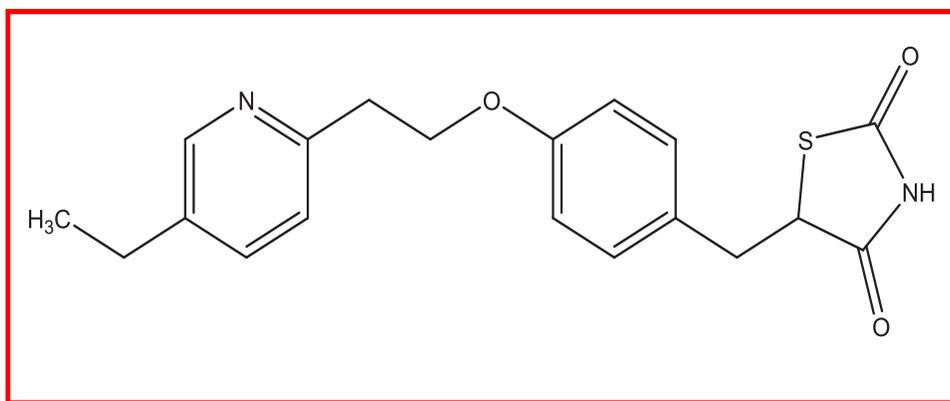


Meteorito Murchison

## Tema 5

### Introducción a la química heterocíclica

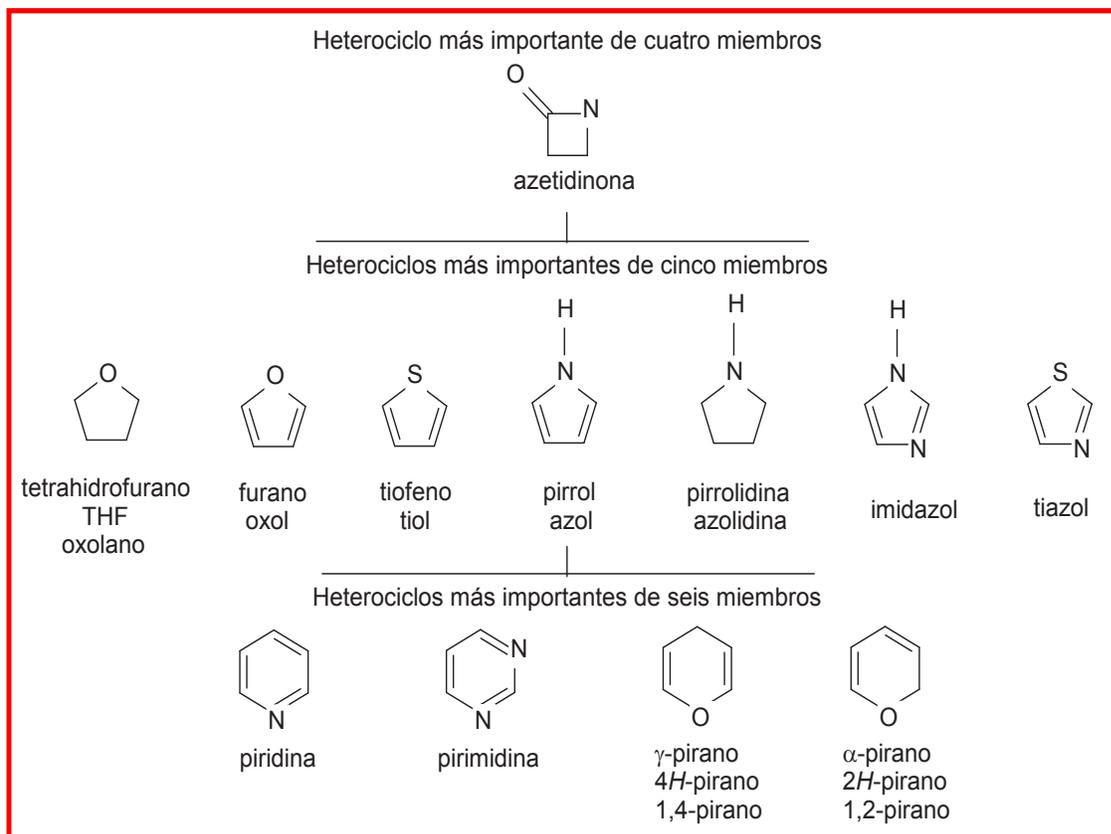
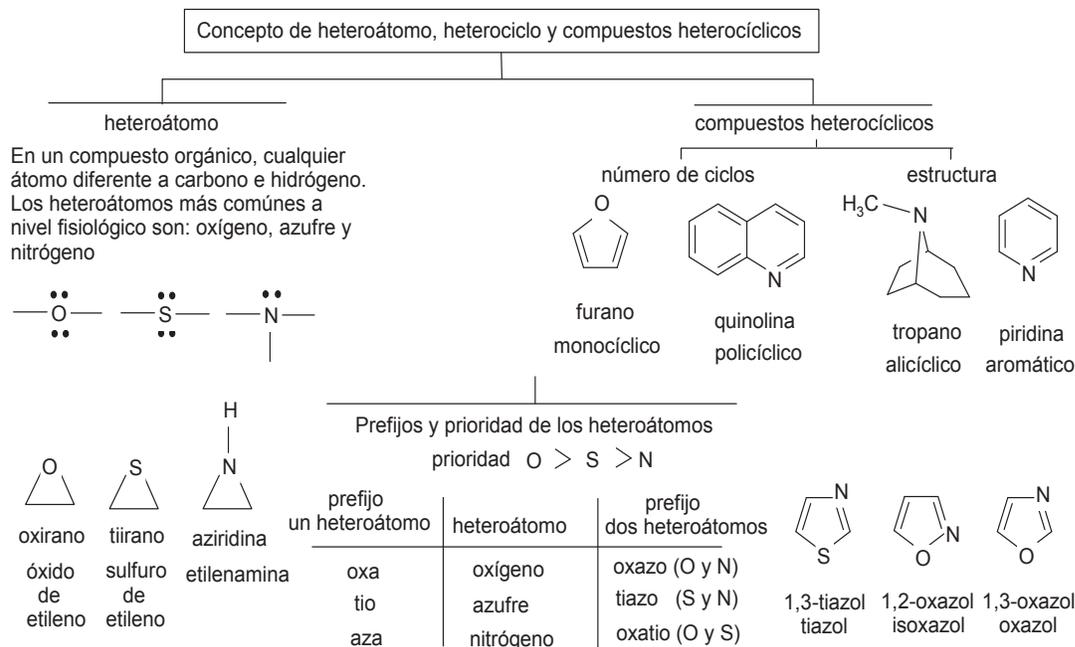
- 5.1 Concepto de heteroátomo, heterociclo y compuestos heterocíclicos
  - 5.2 Clasificación de los compuestos heterocíclicos. Estructura y reacciones de sustitución electrofílica, aromaticidad de los principales anillos de cinco y seis miembros con un heteroátomo: pirrol, furano, tiofeno, piridina y quinolina
  - 5.3 Estructura y reacciones
- Compuestos heterocíclicos en la naturaleza



Pioglitazona (medicamento oral para la diabetes)

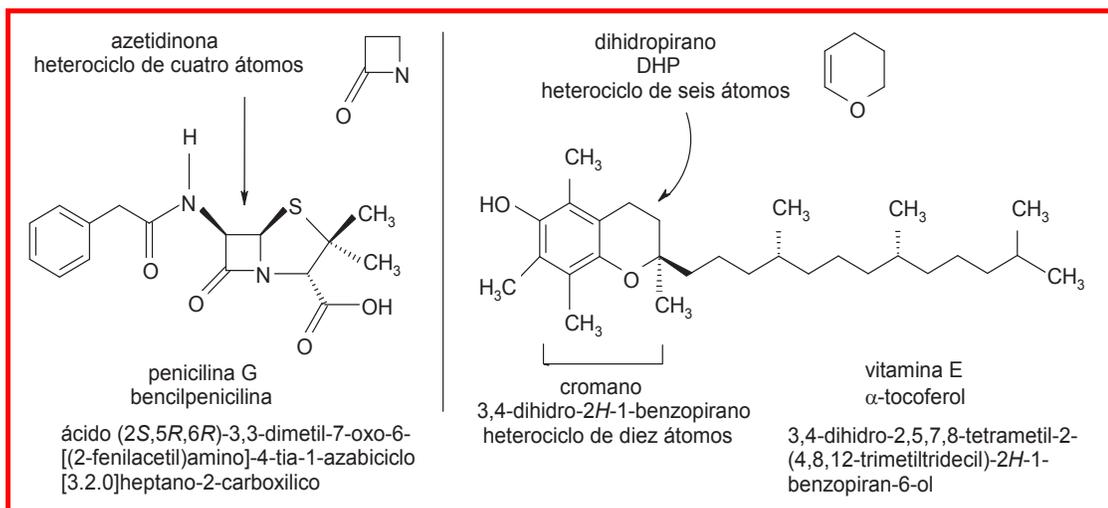
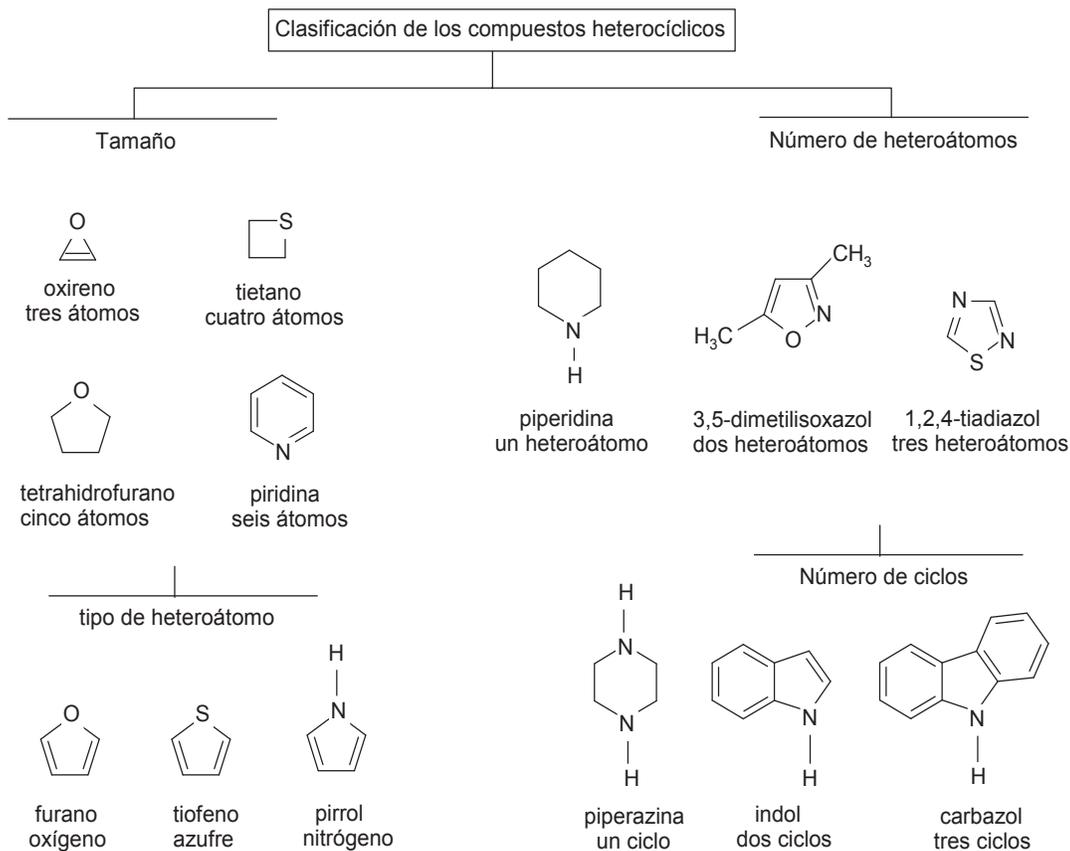
## 5.1 Concepto de heteroátomo, heterociclo y compuestos heterocíclicos

Esquema 5.1.1 Concepto de heteroátomo, heterociclo y compuestos heterocíclicos



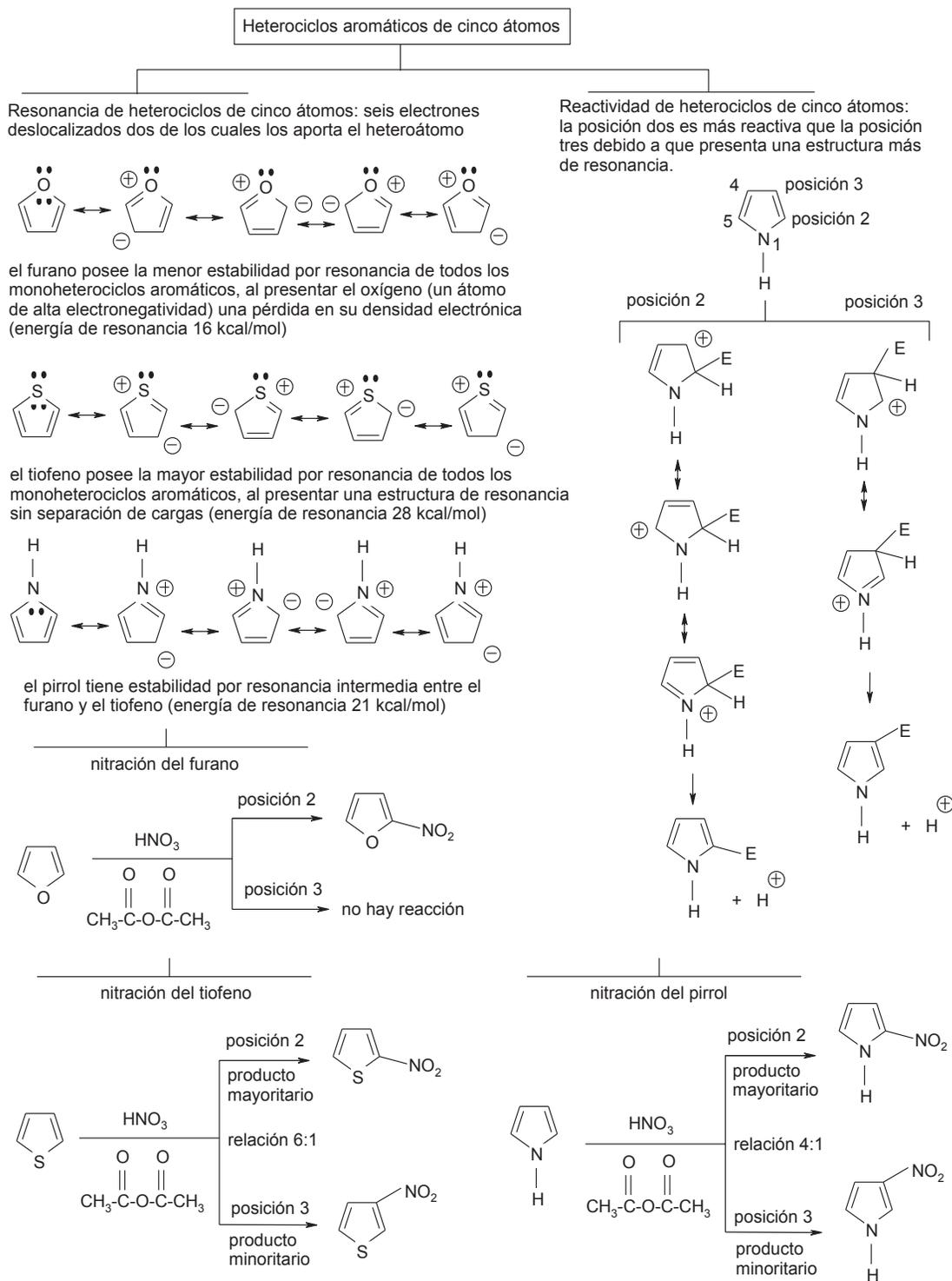
## 5.2 Clasificación de los compuestos heterocíclicos. Estructura y reacciones de sustitución electrofílica, aromaticidad de los principales anillos de cinco y seis miembros con un heteroátomo: pirrol, furano, tiofeno, piridina y quinolina

Esquema 5.2.1 Clasificación de los compuestos heterocíclicos



### 5.3 Estructura y reacciones

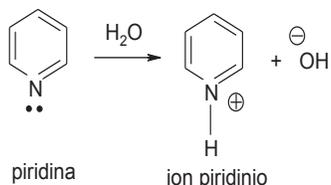
Esquema 5.3.1 Heterociclos aromáticos de cinco átomos



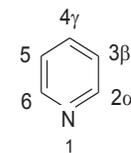
Esquema 5.3.2 Heterociclos aromáticos de seis átomos

Heterociclo aromático de seis átomos: piridina

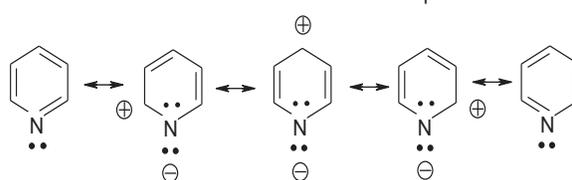
la piridina es más básica que el pirrol debido a que el par de electrones sin compartir no forma parte del sistema aromático del anillo y por lo tanto la protonación del nitrógeno no afecta la aromaticidad del anillo.



numeración de los sustituyentes en la piridina

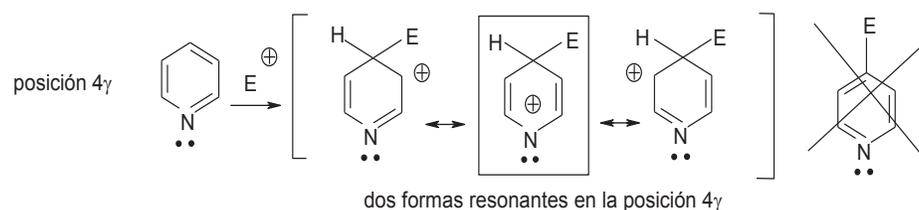
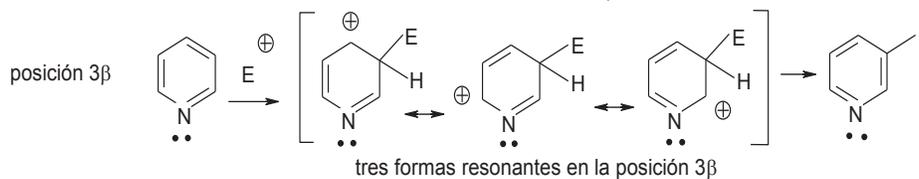
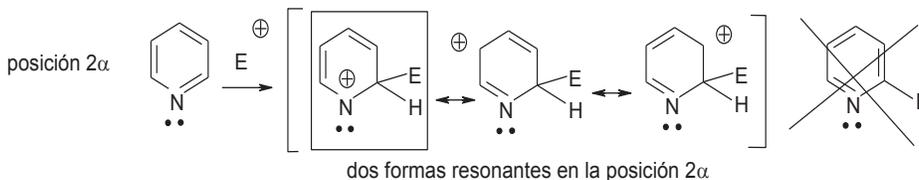


estructuras de resonancia de la piridina

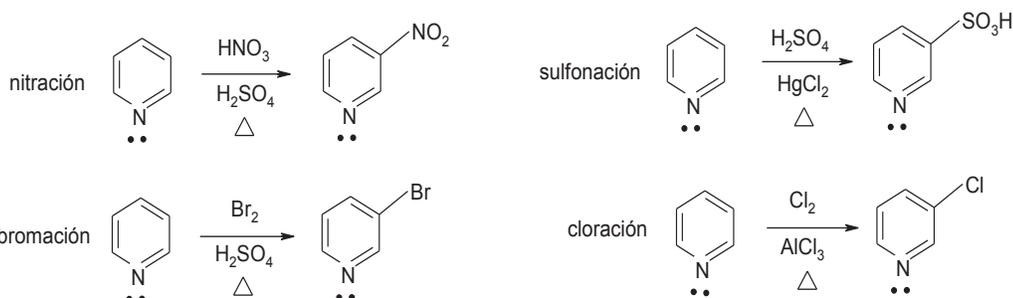


sustitución electrofílica en la piridina

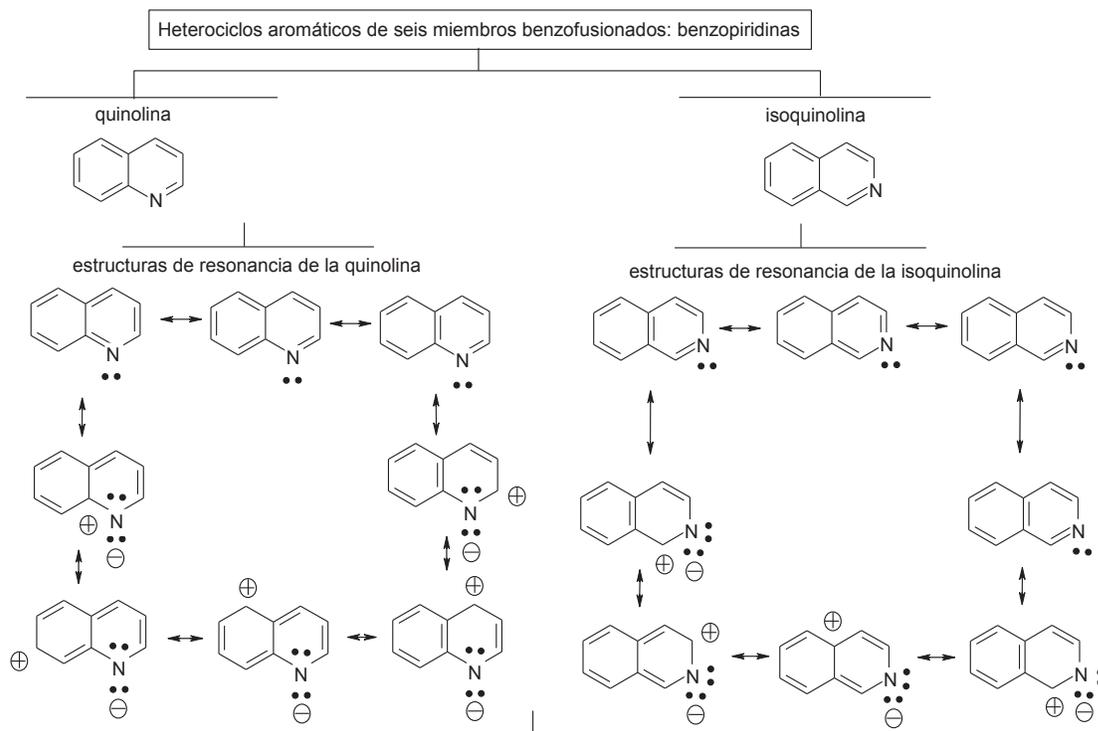
la sustitución en las posiciones 2 $\alpha$  o 4 $\gamma$  presentan un ion muy inestable porque la carga positiva esta sobre el átomo de nitrógeno, lo que resulta que la contribución de esta forma resonante sea poco importante



reacciones de la piridina en la posición 3 $\beta$ , siendo el átomo de carbono más rico en electrones del anillo por lo que la posición 3 $\beta$  es la más favorecida en la sustitución electrofílica

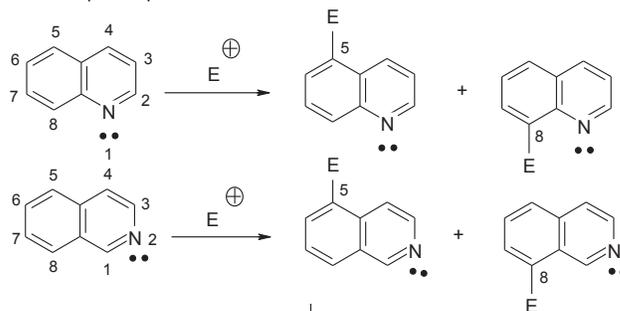


Esquema 5.3.3 Heterociclos aromáticos de seis miembros benzofusionados

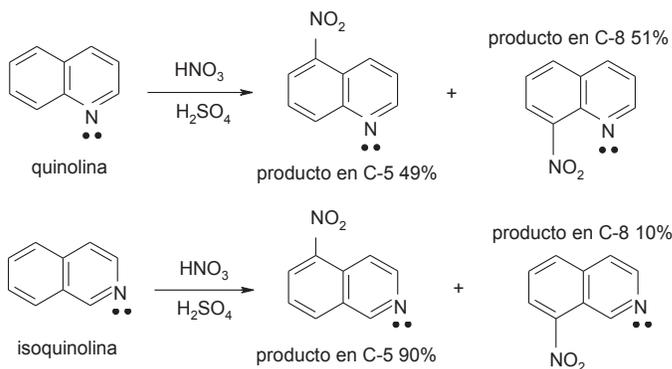


reacciones de sustitución electrofílica de la quinolina y de la isoquinolina

la reacción de sustitución electrofílica es posible tanto en el ciclo de benceno como en el de la piridina, pero el ciclo de la piridina está desactivado por la presencia del átomo de nitrógeno que hace que disminuya la densidad electrónica por lo que la sustitución electrofílica se da en el ciclo del benceno en C-5 y C8

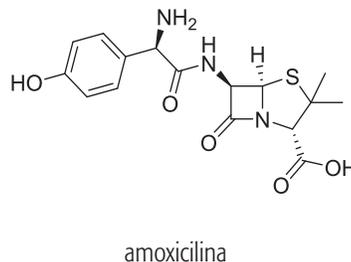
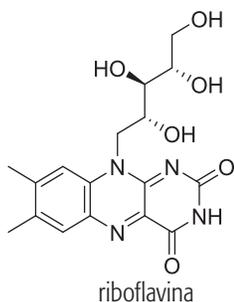


reacción de nitración en la quinolina e isoquinolina

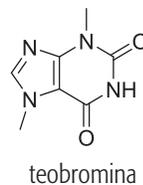
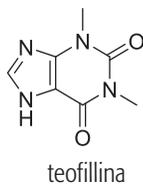
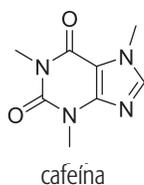


## COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS EN LA NATURALEZA

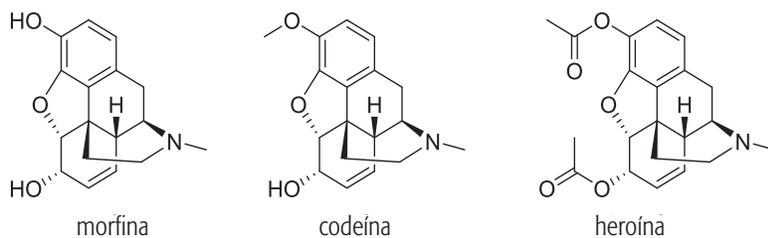
De los millones de compuestos químicos conocidos prácticamente la mitad contiene en su estructura al menos un sistema heterocíclico. Los heterociclos no sólo son importantes por la cantidad tan grande en la que se encuentran distribuidos en la naturaleza sino, principalmente, por sus propiedades químicas y biológicas. Sustancias como vitaminas, hormonas, antibióticos, alcaloides y otros fármacos son algunos de los ejemplos destacables que están formados en parte por heterociclos.



Los alcaloides en particular son quizás los compuestos heterocíclicos más estudiados debido a sus propiedades fisiológicas y farmacológicas. Estos son en su mayoría heterociclos producidos por plantas (aunque otros organismos vivos son capaces de producirlos) y que tienen en común la presencia de átomos de nitrógeno en su estructura. Lo mismo, son utilizados directamente de la planta que los produce, como extractos o en su forma sintética con fines terapéuticos o hasta recreativos. Sus efectos pueden ser al mismo tiempo benéficos y peligrosos, dependiendo de las dosis y el uso que se les dé. La cafeína es quizá el alcaloide más consumido por los humanos, ya que es uno de los componentes principales tanto grano de café como de las hojas de té. Moléculas similares, también de un consumo importante lo son la teofilina (té) y la teobromina (chocolate).



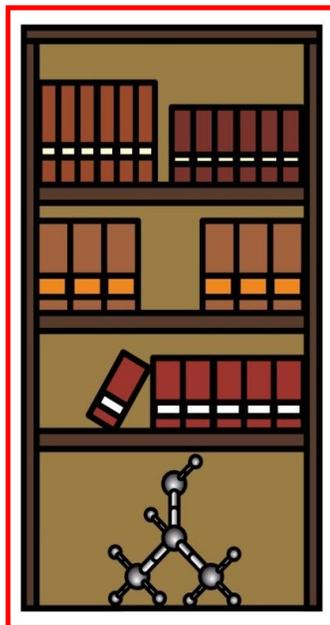
Otro grupo importante de alcaloides son los opiáceos, compuestos que se han aislado de la planta *Papaver somniferum*, y también algunos que han sido sintetizados a partir de estos, y que poseen una actividad fisiológica similar. Los opiáceos son compuestos utilizados principalmente por su alta actividad analgésica, pero que pueden generar adicción. Aún más peligroso es el hecho de que son depresores del sistema respiratorio, lo que en dosis altas puede llegar a producir la muerte debido a que la persona simplemente deja de respirar. La morfina, el componente principal del opio, cuando es inyectado al torrente sanguíneo en disolución acuosa como sal da un alivio casi instantáneo a dolencias graves y agudas, tales como heridas de guerra y por lo que aún es utilizado en diversos frentes de batalla y en pacientes con dolencias graves y baja expectativa de vida.



Alternativas a la morfina lo son la codeína y la heroína. La codeína se encuentra en menor concentración en el opio y posee una actividad farmacológica similar a la de la morfina, pero es menos potente y adictiva. Por su parte, la heroína se sintetizó a partir de la morfina acetilando sus grupos hidroxilo libres. Inicialmente se pensó que podía ser un antídoto para tratar la adicción a la morfina, pero resultó ser mucho más adictiva.

Si observamos las estructuras de estos tres alcaloides podemos notar que apenas existen diferencias entre ellas, sin embargo, la manera en la que actúan dentro del organismo es muy distinta. Los opiáceos producen los efectos fisiológicos tales como la analgesia o la euforia uniéndose a ciertos receptores en el cerebro. De esta forma, pequeñas diferencias en la estructura química determinan qué tan fuerte pueda ser la unión y así provocar distintos efectos en el organismo.

## Bibliografía



### Libros de Texto

-  Bruice, Paula Yurkanis. *Química Orgánica*. Pearson Educación, 5ª Edición, México, 2008
-  Carey, Francis A. *Química Orgánica*. McGraw-Hill Interamericana, 6ª Edición, México, 2006
-  Fox, Marye Anne; Whitesell James K. *Química Orgánica*. Addison Wesley Longman, 2ª Edición, México, 2000
-  McMurry, John. *Química Orgánica*. Thomson Paraninfo, 7ª Edición, México, 2009
-  Morrison, Robert T.; Boyd, Robert N. *Química Orgánica*. Pearson Addison Wesley, 5ª Edición, México, 1998
-  Solomons, Graham T.W. *Química Orgánica*. Editorial Limusa, 2ª Edición, México, 1999
-  Wade, L.G. Jr. *Química Orgánica Volumen 1 y Volumen 2*. Pearson Educación, 7ª Edición, México, 2011
-  Eicher, T.; Hauptmann, S. *The Chemistry of Heterocycles*. Wiley-VCH, 2nd Edition, Germany, 2003

**Guía Temática para el Curso de Química Orgánica II**  
se terminó de imprimir en mayo de 2017,  
con un tiraje de 200 ejemplares, más sobrantes para reposición.



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina  
C.P. 09340, Del. Iztapalapa, México D.F.  
Tel.: (01) 58044600