



## Unidad 4

# Reactividad en química orgánica

### Contenidos

- Fundamentos de las reacciones químicas de compuestos orgánicos: grupos funcionales y reactividad; efectos electrónicos y estéricos.
- Investigación y redacción de un informe analítico acerca de investigaciones actuales de síntesis orgánica.
- Análisis de la contribución de la química orgánica a la producción y almacenamiento de alimentos; aditivos alimentarios; sustancias tóxicas en los alimentos.

### Aprendizajes esperados

Los alumnos y las alumnas:

- demuestran destreza para representar en el plano estructuras tridimensionales de moléculas;
- identifican zonas de reactividad, con disponibilidad o deficiencia de electrones, y sitios de polaridad molecular en estructuras tridimensionales de moléculas;
- distinguen y comprenden el significado de los conceptos: electrófilo, nucleófilo y efecto estérico y comprenden su significado;
- conocen acerca de la reactividad de los alcoholes y reconocen conceptos como solubilidad, y óxido-reducción aplicados a la química orgánica;
- valoran las clases de sustancias estudiadas en la unidad en cuanto a su rol en actividades de la vida diaria y en procesos biológicos;
- conocen la reactividad molecular expresada en el modelo funcional de los haluros de alquilo y son capaces de definir y aplicar a casos simples los conceptos de electrófilo, nucleófilo, efecto estérico, orden de reacción, estereoquímica y mecanismo de reacción.

### Conceptos estructurantes de la unidad

- |                                 |                                                     |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------|
| • densidad de carga             | • nucleófilo                                        |
| • polarización de enlace        | • electrófilo                                       |
| • polaridad molecular           | • efecto estérico                                   |
| • representación estereoquímica | • mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular |
| • enlace o puente de hidrógeno  |                                                     |

### Orientaciones didácticas

La vertiente principal de esta unidad se relaciona con que los alumnos y alumnas aprendan a aplicar, a casos simples, conceptos básicos de reactividad de compuestos orgánicos.

Si bien dichos conceptos son de cierta complejidad, su aplicación resulta relativamente simple y directa cuando se usan modelos simples, que son clásicos para la comprensión de las reacciones orgánicas. Dichos conceptos han sido seleccionados en base a dos criterios, uno pedagógico y otro de índole práctica:

- Por sus características integradoras de los parámetros de reactividad.
- Por su utilidad en la preparación de sustancias de interés en la vida diaria y en la comprensión de algunos procesos biológicos.

Se ha intentado relacionar algunos contenidos de esta unidad con los de la unidad precedente (cinética química) y también con aprendizajes adquiridos en cursos anteriores.

Es fundamental que los estudiantes, guiados por el docente, reconozcan las zonas de reactividad en moléculas orgánicas utilizando modelos moleculares y que deduzcan el efecto de la electronegatividad en la polarización de los enlaces dentro del grupo funcional. Asimismo, es esencial que el docente les enseñe a dibujar moléculas con uno y dos átomos de carbono tetravalentes, destacando la localización espacial de los sustituyentes en torno de dichos átomos. Resulta también muy didáctico que el estudiante compare el modelo de una molécula con su representación en el plano del papel. Este adiestramiento, de interactuar con un modelo molecular (mecánico o computacional) y representarlo en forma bidimensional, constituye un proceso de abstracción muy apropiado para motivar a alumnos y alumnas a aprender, facilitándoles la comprensión de la dimensión molecular. De este modo lograrán una mejor comprensión de los fundamentos de la reactividad química de los compuestos orgánicos.

Para comprender los aspectos básicos de la reactividad en química orgánica se han seleccionado sustancias pertenecientes a las familias de los haluros de alquilo y de los alcoholes. En ellos los estudiantes podrán analizar reacciones de algunos de sus miembros y mediante un análisis dinámico, usando modelos de interacción molecular para los reactantes, combinado con experimentación simple, construirán la plataforma básica para comprender la reactividad.

Se presentan algunos alcances interesantes relacionados con la reactividad orgánica, para que el estudiante valore la utilidad del conocimiento adquirido en la comprensión de cómo actúan algunas sustancias orgánicas en procesos encontrados en la vida diaria.

A través de aplicaciones específicas de las reacciones estudiadas se muestran ejemplos de síntesis de sustancias de estructura compleja. Además se incluyen ejemplos de reacciones como las estudiadas para comprender la acción «alquilante» de ciertas sustancias, que son capaces de inducir efectos biológicos, tales como los insecticidas.

Finalmente, los estudiantes tendrán la oportunidad de aprender acerca de procesos de oxidación y reducción biológica con alcoholes y experimentar con su aplicación en la detección de etanol en la respiración pulmonar (alcotest).

## Actividades

### Actividad 1

---

**Construyen y representan modelos moleculares de sustancias funcionalizadas y deducen su topología y la polarización de enlaces en la función.**

#### Ejemplo

Luego de un breve repaso de la estructura de algunos grupos funcionales comunes, construyen modelos moleculares de cloruro de metilo, etanol, etanal y acetileno. Representan las moléculas de los modelos en un plano y aprenden a manipular la figura bidimensional.

- Observan los ángulos de enlace, predicen su magnitud y deducen, a partir de datos de electronegatividad, la polaridad de los enlaces que participan en el grupo funcional.
- Representan, con apoyo del docente, la estructura tridimensional de los modelos de cloruro de metilo y metanol sobre una superficie bidimensional (papel).
- Ejecutan giros moleculares internos en los modelos y los representan, dibujándolos en el papel.

#### Procedimiento

- Bajo la supervisión del docente los estudiantes construyen modelos moleculares de cloruro de metilo, metanol, etanal y acetileno.
- Los alumnos y alumnas observan detenidamente los modelos y describen las diferentes maneras en que el átomo de carbono se combina con otros átomos.
- El docente llama la atención de los estudiantes sobre la *versatilidad* del átomo de carbono para establecer uniones, que le permite unirse a dos, tres y cuatro átomos.

Alumnas y alumnos deducen que, según el número de átomos o grupos unidos al átomo de carbono, los ángulos de enlaces son diferentes. Luego proceden a reconocer en las moléculas la polaridad de los enlaces del átomo de carbono.

- Alumnas y alumnos intentan representar en el plano moléculas tridimensionales; el docente da algunas pistas para que adviertan, por ejemplo, que es necesario poder distinguir enlaces que emergen del plano de los que están hacia atrás de éste.

- Luego analizan, con la ayuda del docente, cómo cambia la representación bidimensional según se modifica la localización espacial del modelo molecular o del observador.
- Finalmente, la profesora o el profesor da las indicaciones de cómo se representan las moléculas y de qué modo se dibujan los cambios espaciales inducidos por movimientos del modelo relativo al observador.

#### INDICACIONES AL DOCENTE

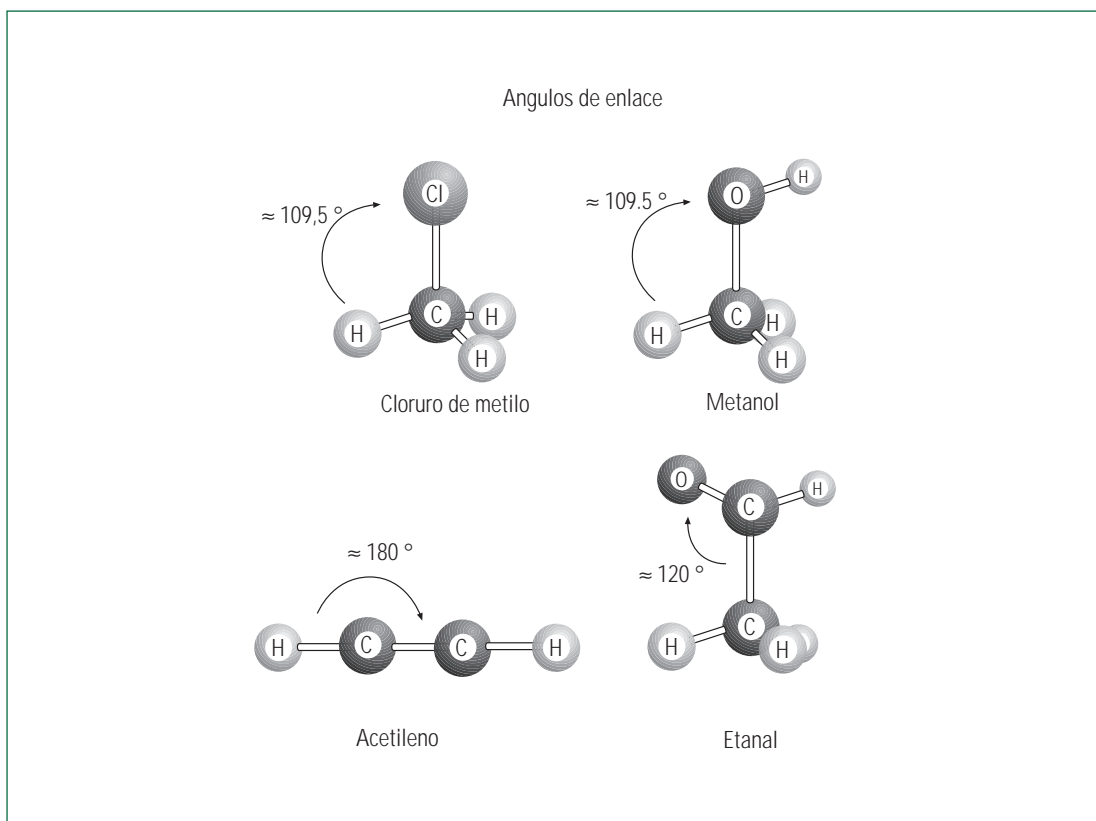
Es importante que luego que los estudiantes observen los modelos moleculares y deduzcan los ángulos y polaridad de los enlaces, el docente dibuje las estructuras destacando, con colores, los átomos de carbono, cloro y oxígeno de los grupo funcionales. También indicará los ángulos de enlaces. El profesor o la profesora supervisará el trabajo de los estudiantes con los modelos, los que deberán mostrar los átomos de carbono, hidrógeno, cloro y oxígeno con los colores convencionales: azul, blanco, verde y rojo respectivamente.

En caso de no disponer de modelos ellos podrán ser construidos por los mismos estudiantes utilizando plasticina, greda, bolitas de poliestireno expandido (plumavit®) o madera y palitos que permitan unirlos. Es importante que los estudiantes expresen su creatividad en la construcción de los modelos, ya que ello significa normalmente un mejor desarrollo de las destrezas y capacidades de representar imaginariamente los modelos en el espacio.

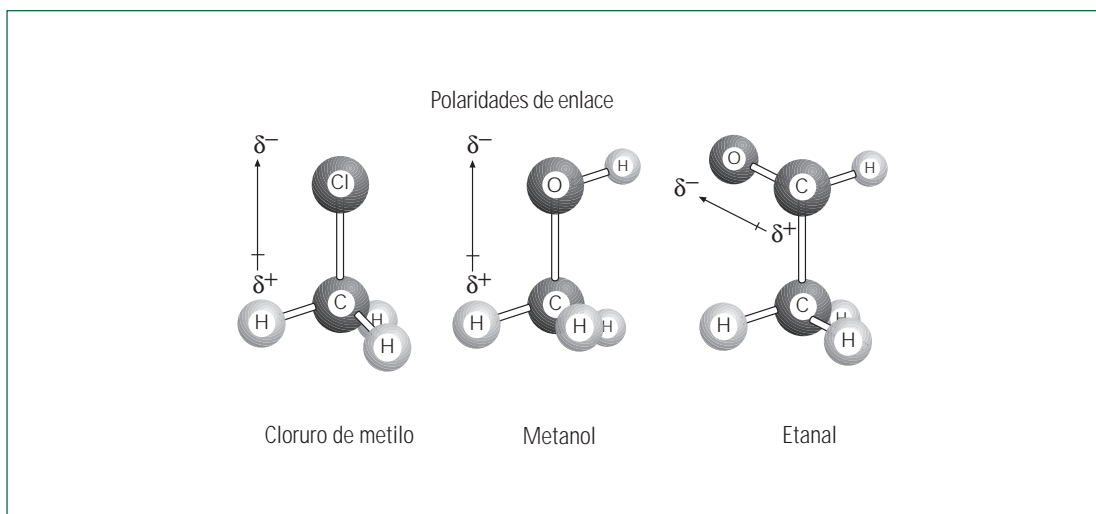
Es muy importante que el docente destaque que la polarización corresponde a un desplazamiento de carga electrónica a lo largo de un enlace. Mostrará en dibujos cómo se representa la polaridad de los enlaces, deducida a partir de diferencias de electronegatividad, comentando el significado del vector de polaridad y la simbología que indica átomos con carácter parcial de cargas.

Es necesario que el profesor supervise que los estudiantes indiquen la polaridad de manera correcta, de modo que localicen la flecha con su extremo positivo (cruz) apuntando hacia el extremo negativo, (punta). Los símbolos  $\delta^+$  y  $\delta^-$  representarán la dirección de la polaridad de un enlace involucrado en un grupo funcional. Es importante indicar que el vector muestra el sentido de la polarización y que los símbolos  $\delta^+$  y  $\delta^-$  representan la polarización del enlace, la que determina que el átomo con menor electronegatividad posea menor densidad de carga ( $\delta^+$ ) que aquel de mayor valor de electronegatividad ( $\delta^-$ ).

Las siguientes figuras ejemplifican el tipo de dibujos que es de esperar que los estudiantes logren al ir desarrollando la unidad.

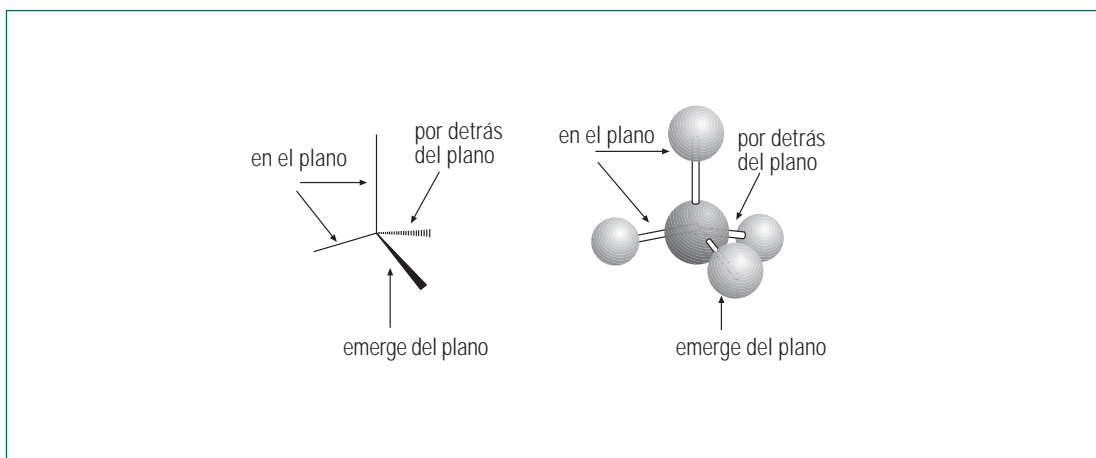


Es importante recordar a los estudiantes que los ángulos de enlace en entornos tetraédrico y trigonal planar miden exactamente  $109,5^\circ$  y  $120^\circ$ , respectivamente. Por razones que comprenderán posteriormente, los ángulos que presentan los enlaces en moléculas que contienen diversos grupos enlazados al carbono difieren algo de esos valores ideales. Por ese motivo aparecen como aproximadamente iguales a dichos valores, usándose el signo  $\approx$ .



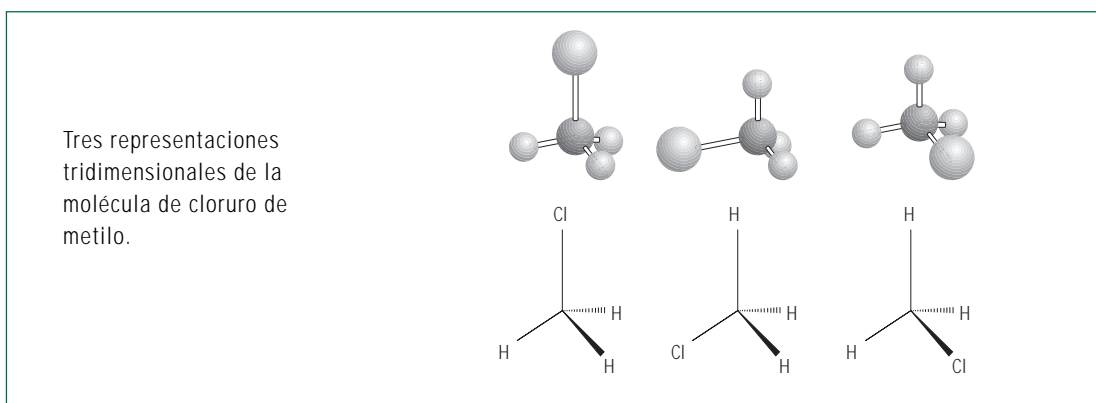
El docente enfatizará que en la representación bidimensional de las estructuras del cloruro de metilo, metanol y etanal, la dirección espacial de un enlace se ilustra o representa como línea continua (en el plano), cuña en negrita (delante del plano) y cuña en trazos (detrás del plano).

De este modo, los estudiantes visualizarán la ubicación de los sustituyentes en torno al átomo de carbono en el espacio tridimensional. Así por ejemplo, la siguiente figura corresponde a la representación estereoquímica de la molécula de metano.



- Los alumnos y las alumnas podrán analizar un conjunto de representaciones de la molécula de cloruro de metilo y, si es preciso, con la ayuda del docente, concluirán que éstas son “*interconvertibles*” por rotaciones en torno a enlaces.

De este modo aprenderán que las representaciones en forma de modelos bidimensionales son interconvertibles.



La profesora o el profesor dará indicaciones a los estudiantes para que observen los modelos tridimensionales y las figuras bidimensionales correspondientes. En base a esta comparación ellos podrán establecer la correspondencia modelo-figura.

## Evaluación

Para evaluar el grado de aprendizaje que los estudiantes han alcanzado, podrán dibujar figuras para una molécula simple como el cloruro de metileno,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a partir de un modelo localizado en el espacio, por ejemplo, sólo en cuatro orientaciones diferentes. Se puede condicionar la realización del ejercicio a que en tres de las figuras el átomo de carbono, un átomo de cloro y un átomo de hidrógeno se dibujen en el plano del papel.

Para complementar el ejercicio pueden imaginar giros (o rotaciones) que permitan convertir una figura en la otra, dibujando los correspondientes ejes.

Si el ejercicio resulta demasiado abstracto para algunos estudiantes, el docente les puede proponer un ejercicio más simple: por ejemplo, representar el cloruro de metilo en una figura bajo diferentes orientaciones espaciales.

De esta manera es posible evaluar los siguientes aspectos del aprendizaje:

- Destreza para representar una molécula simple mediante un modelo tridimensional.
- Capacidad para dibujar el modelo en el plano, considerando los enlaces que yacen sobre el plano y los que están fuera de él (hacia dentro o fuera del plano del papel).
- Habilidad para realizar rotaciones del modelo tridimensional y representarlas en la figura.
- Capacidad para visualizar giros en el espacio e interconversiones en el modelo y en sus correspondientes representaciones en el plano.

## Actividad 2

**Identifican sitios ricos y deficientes en electrones en grupos funcionales y los relacionan con los términos nucleófilo y electrófilo. Comprueban experimentalmente la diferente reactividad de miembros de una misma familia frente a una reacción particular.**

### Ejemplo

Empleando las estructuras de la actividad anterior y considerando la polarización de la funcionalidad, discuten los sitios que exhiben mayor y menor *densidad de carga*. Los estudiantes explican lo que entienden por el concepto físico de *densidad*. Una vez que esto está suficientemente claro, y lo expresan como la cantidad de masa contenida en la unidad de volumen, se refieren a otros tipos de densidad.

- Indagan luego cómo se define la *densidad de población* de una región. Cuando llegan a expresarla como el número de habitantes por unidad de superficie, expresado, por ejemplo, en *hab./km<sup>2</sup>* intentan nuevamente averiguar qué es la *densidad de carga*.
- Finalmente, el docente define la *densidad de carga* de manera elemental:

La *densidad de carga* es la carga eléctrica que, en promedio, se localiza en una unidad de volumen ubicada en las proximidades de un núcleo atómico.

- Alumnas y alumnos debaten en relación a cuál es la unidad en que se puede expresar la *densidad de carga*.

El docente dirige el debate, preguntando si será práctico utilizar como unidad *electrones/cm<sup>3</sup>* o *electrones/m<sup>3</sup>*. Los estudiantes hacen diferentes proposiciones las que son analizadas. Finalmente, el docente expresa una unidad que es razonable para las dimensiones atómicas: *electrones/Å<sup>3</sup>*.

Indica que es posible establecer una comparación entre dicha densidad de carga en un átomo que forma un enlace y la existente alrededor del núcleo de un átomo neutro no enlazado.

- El docente menciona los términos *electrófilo* y *nucleófilo* y los estudiantes indagan acerca de su significado. Una vez aclarado éste, se desarrollan varios ejemplos para ejercitar su comprensión.

- Deducen, por observación, la diferente reactividad de una serie de bromuros de alquilo en una reacción (de sustitución bimolecular). Identifican la propiedad electrofílica del haluro, el nucleófilo y el *grupo abandonante*.
- Para analizar los *sitios de reactividad* de las moléculas, los alumnos y alumnas observan los dibujos de la moléculas de cloruro de metilo y etanal.
- Observan en un modelo el átomo de carbono del grupo funcional (lugar en donde reside la reactividad) en relación a su entorno e indagan acerca de su *carga parcial*, para llegar a inferir que dicho lugar o átomo exhibirá tendencia a reaccionar con especies que posean pares de electrones. Se indica que el átomo de carbono es electrofílico y se define la especie atacante como nucleófilo.
- Asignan correctamente los roles anteriores a compuestos orgánicos que son atacados y especies que atacan a los grupos funcionales.
- Ejercitan estos conceptos aplicándolos a varios ejemplos.
- Bajo la supervisión del docente se realiza una experimentación que les permite observar que tres miembros de la familia de haluros de alquilo presentan diferente reactividad frente a un mismo nucleófilo.

## Experimento

### Comparación de la reactividad de tres haluros de alquilo con el yoduro de sodio.

Se dispone de tres tubos de ensayo rotulados 1, 2 y 3 cada uno de los cuales contienen 3 mL de acetona. Se procede como sigue:

- En el tubo 1 se introducen cuatro gotas de 1-bromobutano,
- en el tubo 2 se introducen cuatro gotas de 2-bromopropano y
- en el tubo 3 se vierten cuatro gotas de 2-bromo-2-metilpropano.
- A continuación se adiciona a cada tubo unas pocas gotas de una solución al 50% de yoduro de sodio en agua.
- Los estudiantes observan, toman notas e intentan explicar lo que ha sucedido. Calientan luego suavemente el tubo 2 y observan lo que sucede. Realizan lo mismo con el tubo 3.
- Finalmente, alumnas y alumnos, con ayuda del docente, resumen sus observaciones. Por ejemplo en los siguientes términos:

- El 1-bromobutano que se encuentra en el tubo 1 reacciona rápidamente formando un sólido blanco (NaBr) en tanto que el 2-bromopropano en el tubo 2 necesita aporte de calor para acelerar la reacción, por lo cual se debe hervir suavemente la mezcla. (Ver indicaciones al docente).
- El 2-bromo-2-metilpropano resulta ser inerte y no reacciona con el yoduro de sodio: aun el calentamiento prolongado no induce reacción.
- El docente explica que el sólido blanco separado es bromuro de sodio y alumnos y alumnas escriben la ecuación que representa la reacción que ha tenido lugar.

## INDICACIONES AL DOCENTE

**■** Es indispensable, en la reacción descrita, que el docente supervise que todos los estudiantes usen sus lentes de seguridad y calienten con un equipo calefactor, en ningún caso con la llama de un mechero.

Es importante advertir a los estudiantes que tengan cuidado en la manipulación del 2-bromopropano, que es bastante volátil y tóxico, por lo que deben evitar la inhalación de sus vapores. Esto también es válido para los otros productos. Por ello conviene utilizar tubos de ensayo más largos que lo habitual, por ejemplo, 20 cm, de modo que se produzca condensación de los vapores en su parte superior.

Los bromuros de alquilo utilizados tienen los siguientes puntos de ebullición:

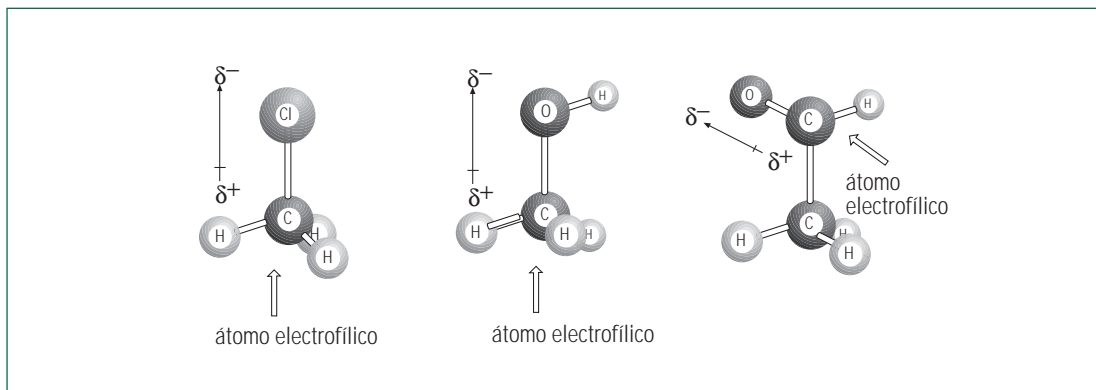
Haluro de alquilo	Punto de ebullición/ °C
1-bromobutano	101,6
2-bromopropano	59,6
2-bromo-2-metilpropano	73,3

La adición del bromuro de alquilo puede ser realizada por el mismo docente en una serie de tubos dispuestos por los estudiantes de modo que ellos, en lo posible, no manipulen directamente estas sustancias, evitando que viertan gotas fuera de los tubos. El docente supervisará que todos los estudiantes que trabajen directamente con estas sustancias usen guantes de goma y propipeta.

**⚠** Al término de la experimentación un grupo de alumnos y alumnas, supervisados por el docente, reunirá las soluciones utilizadas, que contendrán los yoduros de alquilo y las inactivará por adición lenta de una solución de hidróxido de sodio (o de potasio), evitando todo contacto con los vapores. Para ello conviene usar un matraz de 500 mL provisto de un refrigerante y de un embudo que contendrá la solución de álcali. Del trabajo de 30 estudiantes se reunirá aproximadamente 300 mL de solución.

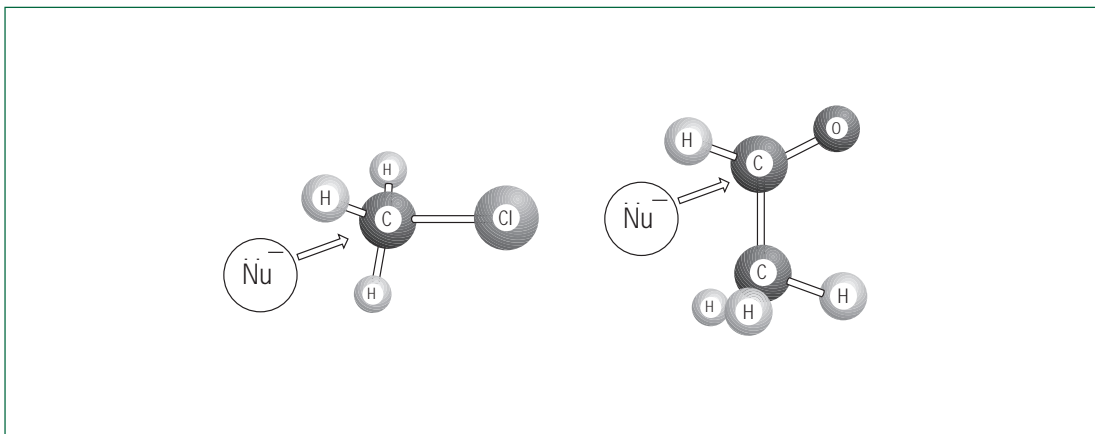
Esta es una buena oportunidad para que los alumnos y alumnas comiencen a desprenderse de la imagen corpuscular de un electrón moviéndose alrededor del núcleo atómico; el docente les explicará que la representación de la densidad de carga, por ejemplo, en forma de una nube, sólo significa que en las regiones con mayor densidad de puntos es más probable hallar un electrón, que dada su naturaleza no puede ser visto ni localizado con absoluta precisión.

Es importante que los estudiantes aprendan a indicar los átomos de carbono, individualizándolos como los sitios de reactividad que son materia de estudio de la química orgánica. Es útil que representen mediante una flecha con línea punteada el sitio de reactividad.



Es indispensable definir la especie “rica en electrones” como un nucleófilo, que significa “amante de núcleos” y establecer que esta especie puede ser neutra como el amoníaco o con carga negativa como el anión hidroxilo. De acuerdo a esta diferencia, la especie nucleofílica se representa por el término Nu: o Nu<sup>-</sup>:

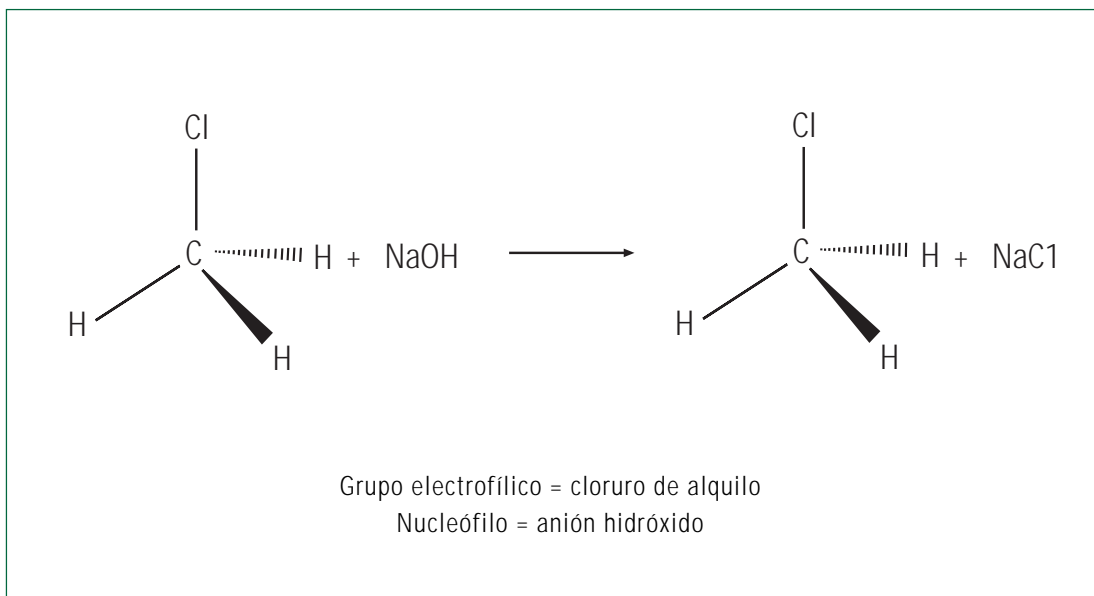
Una figura como la siguiente ayudará a los alumnos y alumnas a visualizar el ataque de un nucleófilo aniónico a las funciones haluro de alquilo y carbonilo.



Es necesario que el docente enfatice que los conceptos *electrofílico* y *nucleofílico* se refieren al sustrato orgánico y la propiedad corresponde al grupo funcional. Asimismo, es importante que explique que los conceptos de nucleófilo y electrófilo se aplican a la especie que “ataca” al grupo funcional orgánico. Se debe indicar que estos términos se definen en función del enlace que se forma y que *a lo menos uno de los átomos que se enlaza corresponda al átomo de carbono*.

El docente escribe la reacción global del bromuro de metilo con hidróxido de sodio, que produce alcohol metílico y cloruro de sodio y los estudiantes deberán reconocer cuál es el reactivo electrofílico y el nucleófilo.

Reacción global de sustitución del cloruro de metilo con hidróxido de sodio:

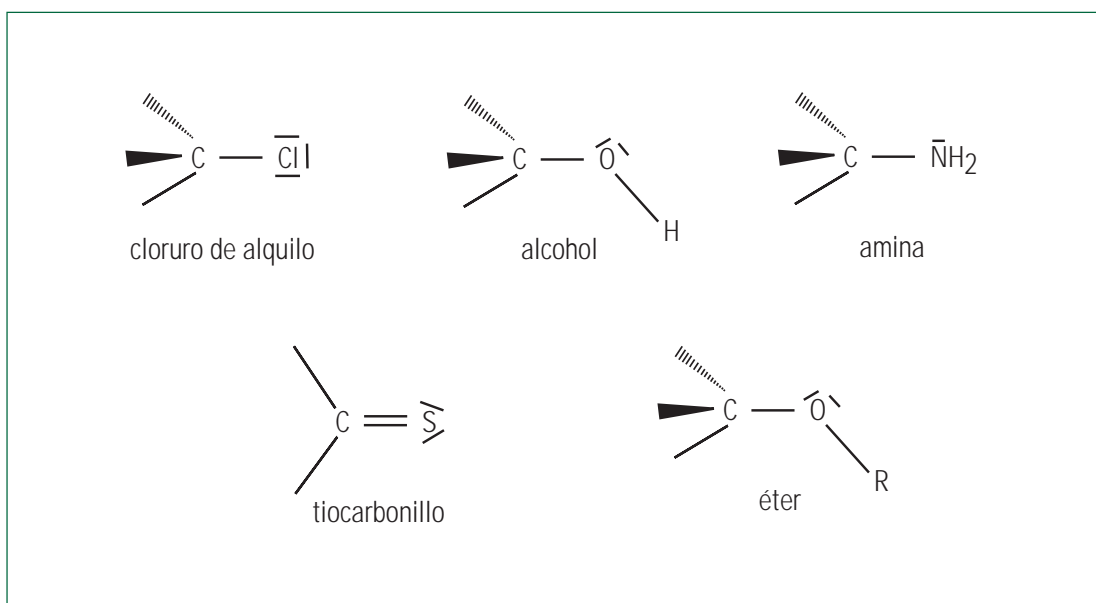


## Evaluación

La evaluación debe estar dirigida a la comprensión alcanzada de los siguientes conceptos:

- Polaridad de enlace, determinada a partir de la electronegatividad de los átomos que en él participan.
- Electrófilo y nucleófilo.
- Densidad de carga (electrónica).

Para que los estudiantes determinen la polaridad se pueden proponer diversos ejemplos de grupos funcionales en los que deben determinar el signo de la polaridad de enlace. Ejemplo de ello son los siguientes:



Como ejercicio de evaluación alumnas y alumnos podrán escribir las estructuras de Lewis de los átomos Cl, O, N y S, detallando en ellos los pares electrónicos solitarios. (La representación de dichas estructuras deberá ser frecuentemente ejercitada hasta que los estudiantes muestren cierto dominio de ella).

A continuación harán predicciones acerca de la densidad de carga aproximada en torno a los núcleos de los átomos de carbono y de los núcleos de los átomos que se encuentran unidos a ellos. En un alcohol, por ejemplo, cómo será la densidad de carga en el entorno del átomo de oxígeno ¿menor o mayor que en el átomo neutro? ¿Qué se puede decir respecto del átomo de hidrógeno unido a aquél?

Para evaluar el conocimiento de la nomenclatura, la destreza adquirida en la construcción de modelos moleculares y la habilidad para representarlos en el plano se sugiere que: Los estudiantes escriban las fórmulas del 1-bromobutano, 2-bromopropano y 2-bromo-2-metilpropano. Luego construyen los modelos y los representan en el plano dibujando sólo el

átomo de carbono al que está unido el bromo, este átomo y los átomos de hidrógeno. Los otros grupos son dibujados como esferas de tamaño apropiado.

De este modo el docente podrá reevaluar el avance obtenido por los estudiantes en el aprendizaje de lo tratado en la actividad precedente.

### Actividad 3

**Se introducen en los métodos de análisis para resolver mecanismos de reacción.**

Ejemplo

El docente entrega información adicional acerca de la molecularidad de las reacciones del experimento precedente. Sobre esta base los estudiantes reconocen que la técnica cinética permite conocer algo acerca de los procesos que ocurrieron en los experimentos.

- El profesor o profesora explica que cuando los experimentos anteriores se realizan empleando un volumen menor de acetona (disolvente) se observa, en los tubos 1 y 2, que el bromuro de sodio se forma más rápidamente. Lo mismo se observa cuando se emplea una solución al 75% de NaI.
- Los estudiantes tratan de interpretar estos hechos de acuerdo a sus conocimientos de cinética. Por último, el docente puede preguntar: ¿Qué significa “un menor volumen de acetona” en términos de los factores que afectan la velocidad de reacción?
- Alumnos y alumnas podrán deducir que las reacciones observadas en los tubos 1 y 2 son más rápidas si se llevan a cabo empleando concentraciones mayores de cada reactante. Finalmente, deducen que cuando se aumentan las concentraciones de ambos reaccionantes aumenta la velocidad de reacción.

Esta observación acerca del efecto de las concentraciones sobre la velocidad de reacción puede ser un buen ejercicio para que los estudiantes lo relacionen con los aprendizajes de la unidad anterior.

- Indagan cómo averiguarían si la siguiente ley cinética corresponde realmente a la ecuación que describe el fenómeno.

$$\text{velocidad} = k [\text{bromuro de alquilo}] \cdot [I^-]$$

- Debaten sobre cómo determinarían si dicha ley cinética es correcta y el docente les propone que intenten completar la siguiente tabla, suponiendo que pudieran medir la velocidad de reacción:

[bromuro de alquilo]/M	[I <sup>-</sup> ]/M	velocidad
a	b	v
2a	b	?
a	2b	?
2a	b/2	?

- Una vez que los alumnos y las alumnas han hecho las predicciones correctas el docente da la clave: la reacción es una sustitución nucleofílica bimolecular, que se abrevia S<sub>N</sub><sup>2</sup>.
- Los estudiantes indagan acerca de:
  - Qué significa que sea una sustitución bimolecular.
  - Qué se puede decir de la reacción elemental que ocurre en este caso.
- A continuación manipulan modelos moleculares de los reactantes e indagan sobre la geometría o estereoquímica más apropiada para que ocurra la reacción del 1-bromobutano con el nucleófilo yoduro.
- Los estudiantes podrán eventualmente identificar como *efecto estérico* el hacinamiento o compresión entre grupos durante la sustitución bimolecular del 2-bromo-2-metilpropano con el nucleófilo yoduro.
- El profesor o la profesora propone a alumnos y alumnas resumir en un cuadro lo aprendido en esta actividad:

La *ley cinética* para una reacción S<sub>N</sub><sup>2</sup> entre A y B es de la forma  $v = k [A] [B]$ .

El *efecto estérico* es el hacinamiento o compresión entre grupos durante el transcurso de la reacción.

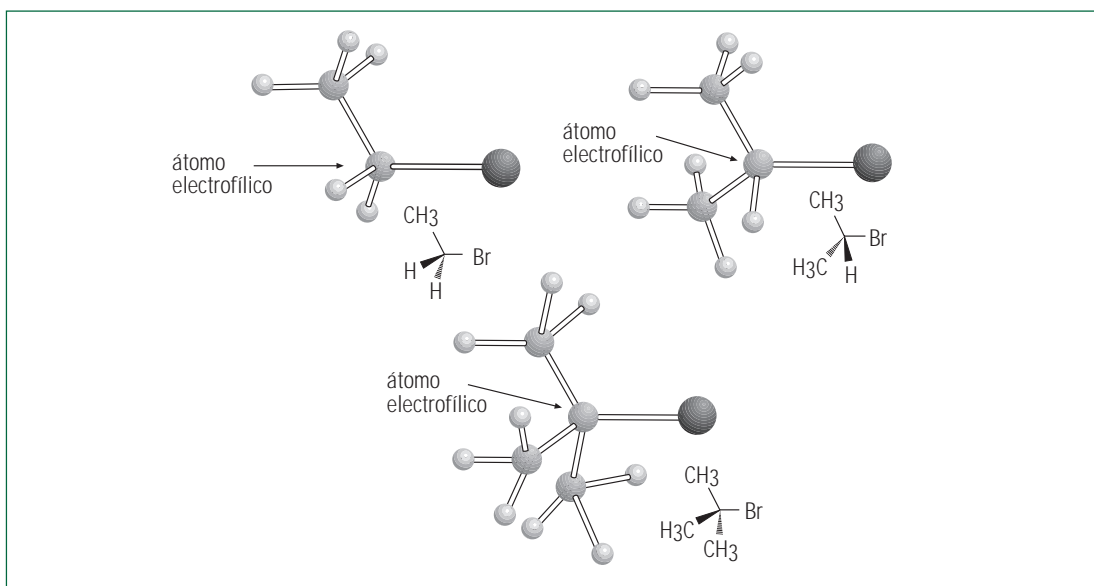
El ataque del nucleófilo sobre el electrófilo se puede representar por un *traspaso de carga* desde el nucleófilo hacia el electrófilo.

## INDICACIONES AL DOCENTE

Es importante que los alumnos y alumnas identifiquen las reacciones observadas con un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular, que se abrevia  $S_N2$ . Además, el docente comentará que la observación cinética se interpreta considerando que la reacción ocurre en una etapa y, a medida que el anión yoduro se aproxima y va estableciendo un enlace con el carbono, se va rompiendo, simultáneamente, el enlace entre éste y el bromo, que finalmente sale como ion bromuro.

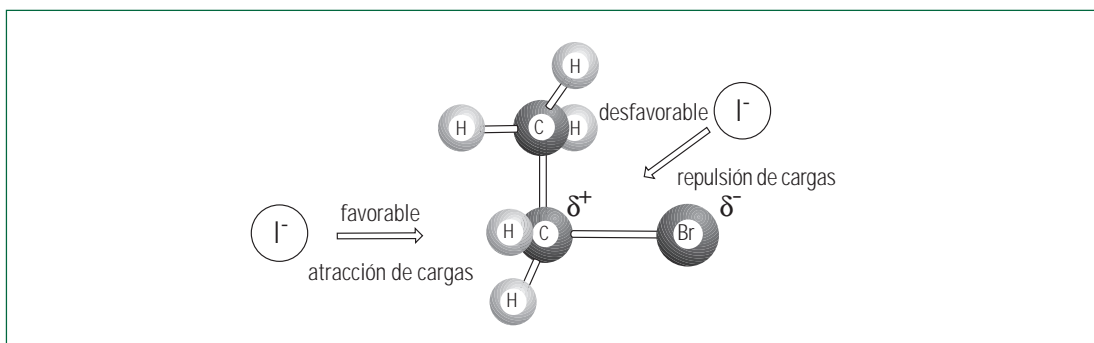
Para entender estas conclusiones los estudiantes observan primero las estructuras tridimensionales de los bromuro de alquilo del experimento y destacan los grupos alquilo localizados en torno al sitio electrofílico.

Representaciones tridimensionales de bromuros de alquilo y sitios electrofílicos:

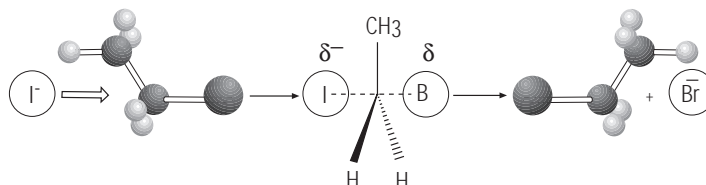


Los estudiantes podrán aproximar los modelos moleculares, de modo que se imaginen cómo opera el mecanismo del proceso bimolecular. El docente comentará que el acceso del nucleófilo yoduro,  $I^-$ , al centro electrofílico es energéticamente más favorable (mejor interacción electrostática) por la parte posterior que por la región frontal de la molécula.

A continuación mostrará dos posibles aproximaciones del nucleófilo  $I^-$  al sustrato electrofílico:



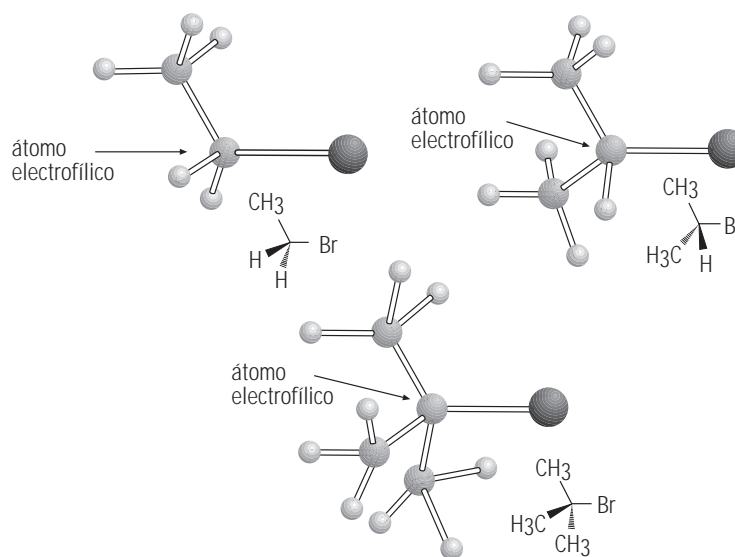
Mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular  $S_N2$ :



El mecanismo de reacción ayudará a los alumnos y alumnas entender por qué el 2-metil-2-bromobutano es menos reactivo que el 1-bromobutano y también por qué el 2-metil-2-bromobutano no reacciona con yoduro de sodio.

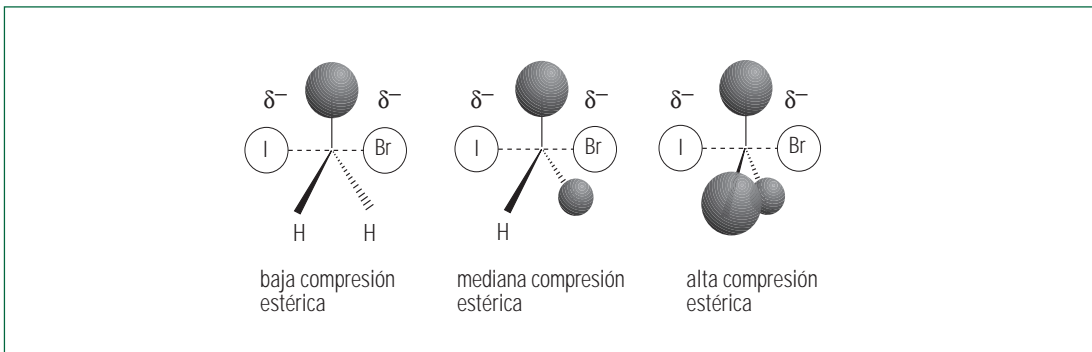
Los estudiantes podrán visualizar que la facilidad de aproximación del nucleófilo  $I^-$  al carbono electrophílico de los haluros de alquilo depende del volumen y número de grupos que se encuentran en la trayectoria durante la formación del enlace con el átomo de carbono y que esta característica constituye un *efecto estérico*. Las flechas curvas de la figura corresponden al traspaso de carga que simboliza cómo ocurre la reacción.

Efectos estéricos en la sustitución nucleofílica bimolecular  $S_N2$ :



Desde otra perspectiva, el docente puede introducir el concepto del efecto estérico mostrando a los estudiantes:

- La manera en que aumenta la compresión o hacinamiento entre los grupos unidos al átomo de carbono durante el curso de la reacción.



## Evaluación

En esta actividad es importante evaluar los conocimientos adquiridos por los estudiantes en relación al mecanismo de sustitución bimolecular  $S_N2$ .

- ¿Por qué se habla de una reacción de sustitución?
- ¿Por qué la reacción es bimolecular?
- ¿Por dónde se acerca el nucleófilo en su ataque a la molécula de bromuro de alquilo?
- ¿Qué entiende por efecto estérico?

Sabiendo que la ley cinética para la velocidad de reacción es:

$$\text{velocidad} = k [\text{bromuro de alquilo}] \cdot [\text{I}^-]$$

Prediga cómo afectaría a la velocidad de reacción lo siguiente:

- Duplicar la concentración del bromuro de alquilo manteniendo invariada la concentración de yoduro de sodio.
- Cuadruplicar ambas, la concentración del bromuro de alquilo y del yoduro de sodio.
- Triplicar la concentración del bromuro de alquilo pero reducir a un tercio del valor original de la concentración del yoduro de sodio.

## Actividad 4

### Reconocen la importancia de algunos compuestos halogenados e identifican agentes y materiales de uso común.

#### Ejemplo

El docente asigna a diferentes grupos de estudiantes una búsqueda acerca de aplicaciones de sustancias halogenadas como PVC, solventes, insecticidas persistentes y lubricantes industriales.

Los estudiantes exponen sus trabajos y los debaten.

- El docente los incentiva a indagar acerca del mecanismo de la acción insecticida del bromometano. Ello se puede realizar a través de diferentes preguntas:
  - ¿Qué derivados halogenados conocen?
  - ¿Qué tipo de reacciones han estudiado para esta clase de compuestos?
  - ¿Qué pueden decir del mecanismo de esas reacciones y de la posible reactividad del bromometano?
  - ¿Podrá el bromometano ser más reactivo que el 1-bromobutano? ¿Por qué?
  - ¿Por qué será que el bromometano se denomina "agente alquilante"?
- El docente confirma luego, que la acción del compuesto ocurre vía un proceso  $S_N2$ . (Ver indicaciones al docente).
- Como complemento de lo anterior se debate el dilema (beneficios y desventajas) que plantea el uso del bromometano en la agricultura.
- Finalmente, el docente incentiva a los estudiantes a debatir frente a tres posiciones, asignando a tres estudiantes el papel de defenderlas con argumentos y principios lo más sólidos posibles. Estas posiciones son:
  - La de un ecologista estricto que no desea la aplicación de productos o tecnologías que puedan dañar, aunque sea mínimamente, el medio ambiente.
  - La de un ecologista moderado, que acepta el uso de productos o tecnologías si son compatibles con un razonable manejo ambiental y si sus beneficios a la humanidad son importantes.
  - La de un empresario que nada entiende de ecología y que sólo piensa que esos productos o tecnologías le pueden reportar importantes ganancias. Defiende su punto de vista porque al mismo tiempo da trabajo a una cantidad apreciable de personas en una región asolada por la cesantía.

## INDICACIONES AL DOCENTE

Es importante que el docente destaque que los compuestos halogenados mencionados en esta unidad como modelos para comprender la importancia de la reactividad orgánica forman parte de un amplio grupo de productos que sobrepasa los 15.000 miembros.

También es importante llamar la atención de los estudiantes en relación a que la diversidad de usos de los compuestos halogenados se ha restringido por dos razones:

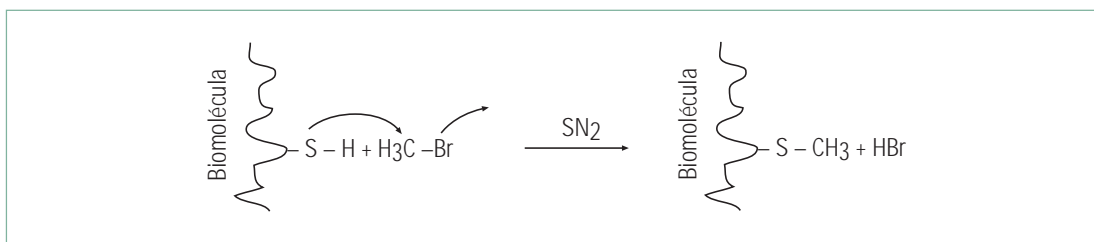
- Su persistencia, que hace que su degradación sea extraordinariamente lenta. Abundan ejemplos de ello, siendo uno de los más conocidos el DDT que se ha incorporado a las cadenas tróficas.
- El daño que los compuestos clorados y fluorados producen al medio ambiente en lo que respecta a la destrucción de la capa de ozono.

Algunos ejemplos típicos de compuestos halogenados producidos a escala industrial son el PVC (cloruro de polivinilo), DDT, clordano y lindano. Alumnos y alumnas deberán ser informados que frente a estos últimos los insectos han desarrollado una notable resistencia.

Conviene informar a los estudiantes con respecto del bromometano,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , que es una sustancia fácil de obtener y de reducido costo, y que presenta diversos usos. Se le utiliza principalmente en la erradicación de plagas de insectos en suelos y plantaciones de papas, tomates y otros cultivos.

En dicha relación conviene destacar que el bromometano es una sustancia electrofílica que reacciona con nucleófilos y que la química de los seres vivos depende de manera importante de moléculas que contienen grupos nucleófilos tales como amino ( $-\text{NH}_2$ ) y tiol ( $-\text{SH}$ ). La acción insecticida del bromometano ocurre a través de reacciones de sustitución nucleofílica con dichos grupos nucleofílicos produciendo cambios en las biomoléculas y, además, generando  $\text{HBr}$ , un gas tóxico que amplifica la acción del insecticida (*sinergismo*).

Es importante que el profesor o profesora detalle el mecanismo de la acción tóxica del bromometano y verifique que los estudiantes lo han comprendido:



Es importante destacar que la toxicidad del bromometano no se limita sólo a los insectos y que la exposición de humanos a esta sustancia ocasiona numerosos problemas de salud, por lo que su uso debe ser llevado a cabo con especial cuidado.

En esta fase del tratamiento del tema el docente podrá incentivar a los estudiantes a discutir aspectos valóricos y prácticos de la relación costo-beneficio asociada al uso de estas sustancias que, por un lado, otorgan beneficios aumentando las cosechas en un mundo en el que, en extensas regiones, hay desnutrición y hambre pero que, por otra parte, pueden provocar daños a la salud y desbalances ecológicos debido a la acción inespecífica de este agente que ataca organismos tanto perjudiciales como beneficiosos para nuestro medio ambiente.

## Evaluación

Para evaluar los aprendizajes logrados es importante considerar algunos de los siguientes aspectos:

- Exhaustividad en el uso de las fuentes de información.
- Capacidad para integrar los diferentes contenidos de la unidad: aspectos mecanísticos, reactividad y nomenclatura básica en química orgánica.
- Uso correcto del lenguaje científico.
- Rigor e imparcialidad para presentar la información de manera fiel a su contenido.
- Solidez de los principios valóricos para defender sus puntos de vista.
- Respeto y tolerancia frente a opiniones divergentes.
- Apertura para considerar opiniones contrarias a las propias y cierto grado de flexibilidad para aceptarlas como válidas si parecen razonables.

### Actividad 5

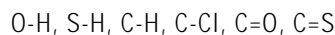
**Reconocen la diversidad de sustancias que poseen la función hidroxilo y su capacidad para interactuar a través de puentes de hidrógeno.**

#### Ejemplo

Realizan una búsqueda bibliográfica sobre procedencia, propiedades fisiológicas y aplicaciones de alcoholes de uso común.

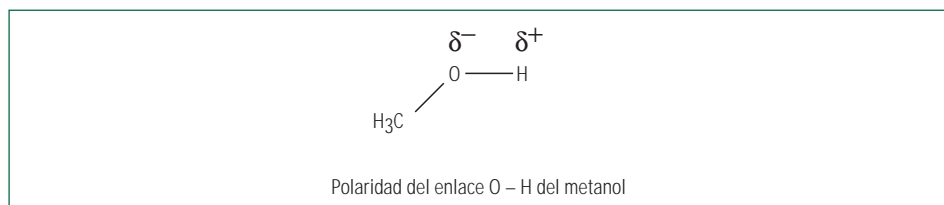
- Analizan las interacciones de la función hidroxilo y las correlacionan con algunas de sus propiedades físicas, particularmente con la solubilidad de los alcoholes en agua.
- Los estudiantes indagan acerca de la obtención a nivel industrial de algunos alcoholes y de sus volúmenes de producción. Luego el docente complementa esa información con más datos. (Ver indicaciones al docente).
- Grupos de estudiantes reúnen información sobre la procedencia natural (cuando corresponda) de metanol, etanol, etilenglicol y glicerol, y de las propiedades biológicas asociadas con su toxicidad y sus usos.
- Un grupo de estudiantes indaga acerca de las propiedades físicas más importantes de los alcoholes y la influencia del grupo hidroxilo en la asociación molecular. Se informan acerca de qué es la interacción *enlace o puente de hidrógeno* y qué relevancia tiene para la química y biología. Por otra parte, averiguan qué significa *polaridad de un enlace o de un grupo funcional*.

- El docente propone varios tipos de enlace:

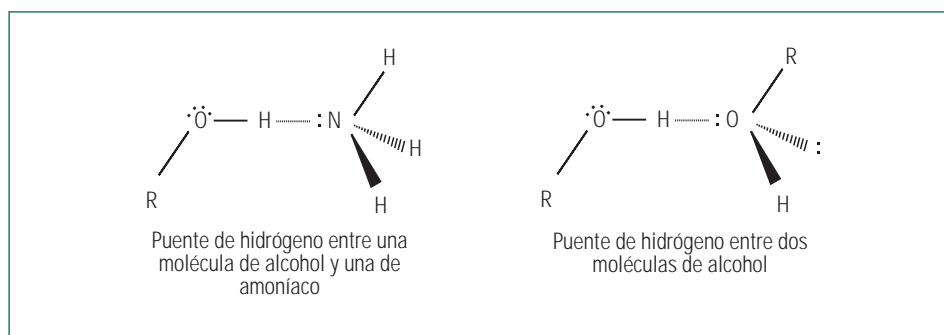


- Alumnas y alumnos escriben los valores de la electronegatividad (de Pauling) bajo cada uno de los símbolos de los átomos y hacen predicciones respecto de la *polaridad* de los respectivos enlaces.
- La comprensión de las propiedades de solubilidad de los alcoholes se adquiere en base a la combinación de la polaridad de la función hidroxilo y las interacciones moleculares vía *puentes de hidrógeno*.
- Finalmente, los estudiantes hacen un cuadro resumen de lo aprendido en la actividad, el que es completado por el docente:

La *polaridad de un enlace* se genera por la diferente electronegatividad de los átomos que lo constituyen y ella involucra cargas parciales, negativa para el átomo más electronegativo y positiva para el otro átomo.



El *enlace o puente de hidrógeno* ocurre en moléculas en las que el átomo de hidrógeno está unido a un elemento fuertemente electronegativo principalmente O y N. La fuerte polaridad del enlace provoca la unión del hidrógeno a otro átomo electronegativo.



Las *propiedades físico-químicas de los alcoholes* (solubilidad en agua, *miscibilidad* con otras sustancias, puntos de ebullición etc.) están fuertemente determinadas por su polaridad y por la capacidad para formar enlaces de hidrógeno.

## INDICACIONES AL DOCENTE

Es importante que los estudiantes dibujen las fórmulas de alcoholes alifáticos con uno o más grupos funcionales hidroxilo y que manipulen los correspondientes modelos moleculares.

También es importante que alumnos y alumnas pueden deducir que las estructuras de los miembros más simples como metanol, etanol, 2-propanol “recuerdan” a la estructura del agua.

Esta es un ocasión propicia para que el docente introduzca algunas nociones de nomenclatura, por ejemplo, en el contexto de que los grupos metilo, etilo y 2-propilo se nombran como grupos “alquilo” y se representa con la letra R. A continuación presenta algunos pocos ejemplos de moléculas y pide a los estudiantes que las nombren.

Entre ellas se puede referir a las que se reportan en la tabla que se incluye a continuación. Es esencial que los estudiantes concluyan que los grupos funcionales determinan, en gran medida, las propiedades físicas de las sustancias orgánicas, tales como sus puntos de ebullición y solubilidades. Esta diferenciación se puede ilustrar con ayuda de una tabla, en la cual se reúnen algunas de esas propiedades para sustancias estructuralmente similares de la serie de los alcanos, haluros de alquilo y alcoholes.

**Tabla**

*Propiedades físicas comparativas de alcoholes, haluros de alquilo y alcanos:*

Compuesto	Nombre	Punto de ebullición/°C	Solubilidad en agua a 25° C
CH <sub>3</sub> OH	metanol	65	infinita
CH <sub>3</sub> Cl	clorometano	-24,2	0,74 g/100 mL
CH <sub>4</sub>	metano	-161,7	3,5mL /100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	etanol	78,5	infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	cloroetano	12,3	0,45 g/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	etano	-88,6	4,7 mL/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-propanol	97,4	infinita
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	propano	-42,1	6,5 mL/100 mL
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-butanol	117,3	8 g/100 mL
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-pentanol	138	2,2 g/100 mL

Es importante que el docente verifique que los estudiantes han comprendido el significado de los encabezados, ítems y datos de la tabla. Algunas preguntas que pueden ayudar a clarificar esto son las siguientes:

- ¿Por qué el etanol se llama simplemente así, en cambio se habla del “1-propanol”?
- ¿Cuál será la fórmula del 2-pentanol?
- ¿Qué significa que la solubilidad del cloroetano en agua sea 0,45 g/100 mL?
- ¿En cuanta agua se disuelven 4,5 g de cloroetano?
- ¿Por qué se indican los datos de solubilidad a 25°C y no, por ejemplo, a 10 °C, o simplemente no se indica la temperatura?

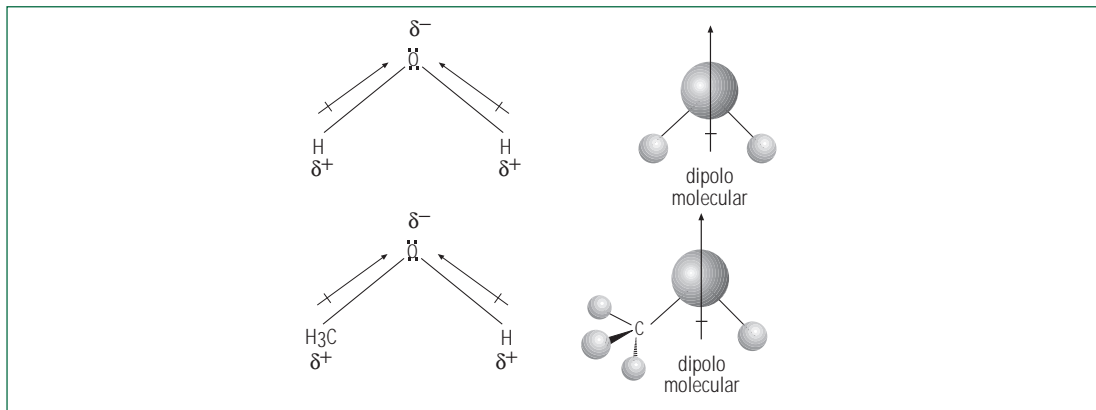
La profesora o el profesor querrá llamar la atención de los alumnos y alumnas, sobre la base de los datos de la tabla, acerca de las notables diferencias en las propiedades seleccionadas con el cambio de la funcionalidad. Los estudiantes intentarán encontrar ciertos rasgos de comportamiento que indican esas diferencias.

Es importante que el docente destaque y explique, por observación de la tabla, los siguientes aspectos:

- diferencias de solubilidad en agua entre los alcoholes constituidos por moléculas pequeñas (metanol, etanol y propanol) y los alcoholes “más grandes” 1-butanol y 1-pentanol.
- variación de la solubilidad de los alcoholes con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbúrica del grupo alquilo (R).
- solubilidad de los alcoholes respecto de los correspondientes hidrocarburos.
- diferencias de solubilidad entre los alcoholes y los respectivos haluros de alquilo.

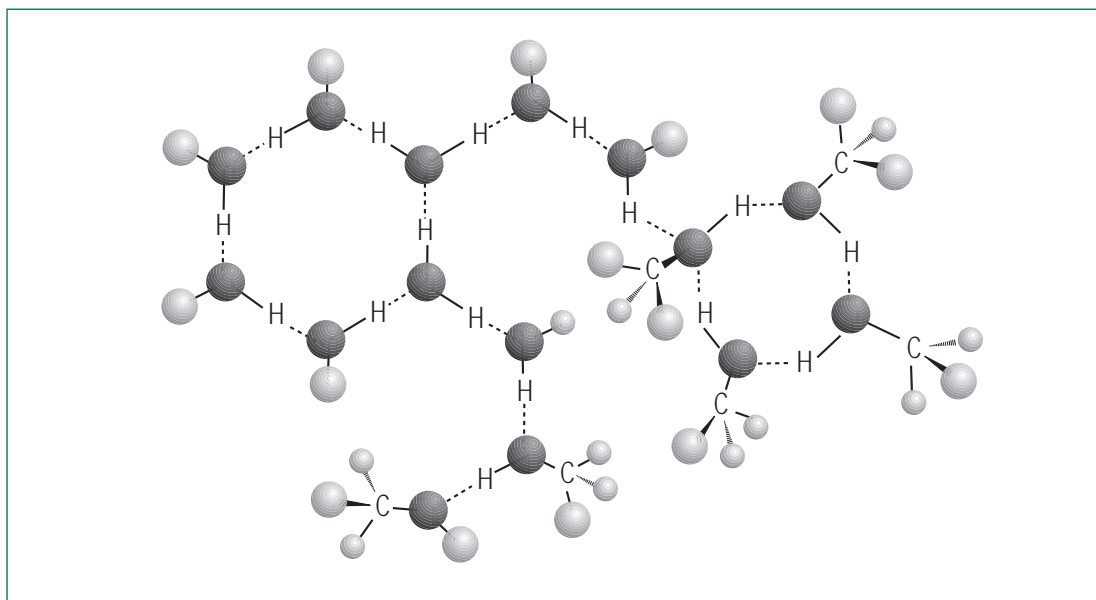
Antes de establecer cómo la función hidroxilo determina las diferencias observadas en las propiedades de estas sustancias, es necesario que los estudiantes escriban la estructura molecular del agua y del metanol y que manipulen los respectivos modelos. Luego, el docente se referirá a sus correspondientes polaridades, para luego ampliar lo aportado por los estudiantes acerca de las interacciones puente de hidrógeno.

A continuación el docente explica que es posible deducir que este tipo de interacciones marca las propiedades de las sustancias que exhiben la función hidroxilo y explica las propiedades observadas en la tabla. Para completar el análisis comparativo se debe comentar la incapacidad de los alcanos y de los haluros de alquilo para establecer asociaciones de esta naturaleza.

**Estructura y polaridad molecular del agua y metanol:**

Es importante que el docente muestre cómo la acentuada electronegatividad del átomo de oxígeno provoca una *distribución asimétrica de carga* en los alcoholes. Este efecto involucra una mayor atracción hacia el átomo de oxígeno de los electrones del enlace O-H, que de este modo se *polariza*. El átomo de hidrógeno, a su vez, exhibe una carga positiva parcial originándose de esta forma un *dipolo molecular*.

Las interacciones moleculares a través de puentes de hidrógeno se pueden visualizar en la siguiente figura. Las moléculas de metanol se unen entre sí y con moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno. La figura muestra una capa de la red tridimensional. Se debe destacar que ambos líquidos puros se ordenan en forma diferente según su estructura. Así, el agua se ordena como un hexámero (seis moléculas) en tanto que el metanol lo hace como un tetrámero (cuatro moléculas).



Es necesario que el docente comente que si se observa la solubilidad de los alcoholes de la tabla, se detecta, que con el aumento del tamaño del grupo R ocurre una disminución de la solubilidad en agua. Esta característica se atribuye al aumento del tamaño molecular del fragmento hidrocarbonado, el cual, de acuerdo a su naturaleza similar a un hidrocarburo, interfiere en la interacción del grupo hidroxilo con el agua. Puesto que los grupos R no son estructuralmente similares al agua se denominan *grupos hidrofóbos*, en tanto que el grupo hidroxilo, estructuralmente similar al agua, se nombra como *grupo hidrofílico*.

En la actividad 2 sobre reactividad de haluros de alquilo se estableció que el cloruro de metilo reacciona con hidróxido de sodio dando lugar al metanol. Se deben mostrar nuevos ejemplos para generalizar esta clase de reacciones como un acceso a moléculas con la función hidroxilo.

## Evaluación

En esta actividad se podrá estimar cuánto han comprendido alumnos y alumnas respecto a los siguientes conceptos y contenidos:

- Alcoholes y dependencia de su solubilidad en agua en términos de su estructura.
- Tipo de asociación o interacción que permite que los alcoholes se mezclen en variadas proporciones con el agua.
- Comprensión del significado de los términos hidrofílico e hidrofóbico y su relación con la solubilidad de los alcoholes en agua.
- Comparación de las propiedades de los alcoholes con los correspondientes haluros de alquilo e hidrocarburos en función de sus grupos funcionales y estructuras.
- Importancia industrial de los alcoholes comunes (principalmente metanol y etanol).

## Actividad 6

**Se aplica el concepto de óxido-reducción a sustancias orgánicas y se extiende su uso a procesos redox biológicos.**

### Ejemplo

Se documentan sobre la reacción redox entre alcoholes y compuestos carbonílicos y experimentan con el proceso redox del *alcotest*.

- A través de una exposición de trabajos asignados por el docente, los estudiantes adquieren una visión particular sobre el reconocimiento de reacciones redox en química orgánica. Identifican estos procesos con arreglo a pérdida o ganancia de ciertos átomos.
- Desarrollan el siguiente experimento redox con un alcohol y comprenden la aplicación de esta reacción redox en el *alcotest*.

## Experimento

**Realización de la reacción en que se basa el *alcotest*.**

A 1 mL de acetona para análisis se adicionan dos gotas de etanol y luego una gota del *reactivo de Jones* recién preparado. (Ver indicaciones al docente).

- Los estudiantes observan los cambios que suceden en la reacción, los describen e intentan interpretarlos.
- Se informan sobre qué tipo de sustancias contiene el reactivo de Jones.
- Indagan acerca de los colores de soluciones de sales que contienen cromo en el estado de oxidación seis, Cr(VI), y en estado de oxidación tres, Cr(III).
- Una vez que han agotado medios por saber qué ha sucedido, el docente aclara que el color anaranjado del reactivo se debe a compuestos que contienen cromo en estado de oxidación seis, Cr(VI), y que la solución de color azul-verdoso y el precipitado de color verde contienen compuestos de Cr(III).
- Se escribe la reacción en los siguientes términos:



- Los estudiantes interpretan y debaten acerca de qué tipo de reacción ha tenido lugar (redox).

## INDICACIONES AL DOCENTE

☼ Las sales de Cr(III) son relativamente inocuas, no así las de Cr(VI). El procedimiento descrito a continuación pretende evitar la diseminación de compuestos de cromo(III) en el medio ambiente, los que eventualmente podrían ser oxidados a formas tóxicas.

El docente reunirá todas las soluciones resultantes del alcotest, separando por filtración el precipitado azul verdoso. Las soluciones serán neutralizadas con amoníaco hasta que tengan sólo un ligero olor a éste y cualquier sólido que se separe será juntado al precipitado anterior.

El sólido resultante será guardado en un frasco de vidrio, el que será claramente rotulado. Después de juntar suficiente cantidad de compuesto como para que el frasco esté lleno hasta la mitad, será mezclado con igual masa de sulfito de sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , e incluido, con su envase, dentro de un bloque de concreto preparado con poca arena (cemento:arena=1:2). (La razón de agregar sulfito de sodio es que éste es un reductor, el que por reacción con Cr (VI) forma sulfato de sodio, que es inocuo). La cantidad de sólido obtenido en cada experimento es realmente muy pequeña así es que la inclusión del compuesto en concreto sólo será necesaria después de muchas sesiones de laboratorio.

**Preparación del reactivo de Jones.**

■ El reactivo de Jones se prepara disolviendo 1 g de trióxido de cromo en 3 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 50 mL. La disolución se enfría externamente en una mezcla hielo-agua y se adiciona, gota a gota y con agitación, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Con esta solución se podrán realizar 70-80 ensayos del alcotest.

El docente debe explicar que los procesos de oxidación y reducción con moléculas orgánicas no son fáciles de reconocer en términos de ganancia y pérdida de electrones. Para simplificar el reconocimiento de esta clase de reacciones en química orgánica conviene usar los siguientes criterios:

En una *oxidación* **disminuye** el contenido de átomos de hidrógeno o se incrementa el de oxígeno, nitrógeno y halógenos.

En una *reducción* **aumenta** el contenido de átomos de hidrógeno o disminuye el de oxígeno, nitrógeno y halógenos.



## Evaluación

En esta actividad interesa evaluar, principalmente, lo aprendido en cuanto a:

- La relación entre la definición de reacción redox abordada en la Unidad 2 y la forma en que en química orgánica se comprende este tipo de reacciones. La reacción química en que se basa el alcotest, su importancia social y valoración del aporte de la química a la prevención de accidentes provocados por conductores de vehículos.
- La importancia de reacciones redox para la desintoxicación del cuerpo humano.

Esta última actividad podrá ser también una ocasión propicia para evaluar no sólo los conocimientos y las destrezas adquiridas durante el curso, sino que muy especialmente:

- La capacidad de los alumnos y alumnas para integrar conocimientos.
- La habilidad de relacionar entre sí los contenidos de las diferentes unidades y los aprendizajes de la química logrados hasta este momento.
- La valoración de la importancia de los aprendizajes obtenidos, dando ejemplos que permitan ilustrar su relación con otras ciencias, particularmente con la biología, bioquímica, medicina y con el cuidado del medio ambiente.
- El criterio para decidir con fundamentos y buenas razones cuándo una aplicación tecnológica es claramente beneficiosa y cuándo su utilidad es al menos cuestionable.
- La valoración del conocimiento científico, en particular de la química, por sí mismo, independientemente de las aplicaciones que puedan derivarse de aquél.

### Observación

Al término de las actividades experimentales los alumnos y alumnas ayudarán al docente a ordenar el laboratorio, eliminando responsablemente, esto es, con cuidado del medio ambiente, los restos de todas las disoluciones usadas en las prácticas, que no sean susceptibles de ser reutilizadas.

Las soluciones ácidas y básicas serán neutralizadas con carbonato de sodio y ácido clorhídrico, respectivamente.

Las soluciones neutras serán diluidas con bastante agua y descartadas vertiéndolas en los desagües. El docente supervisará que todas estas operaciones sean realizadas de manera correcta y responsable.

Para la eliminación de las otras sustancias es necesario remitirse a las indicaciones al docente y a la bibliografía.