

**LECTURAS
DE APOYO PARA
COMPRENDER
MEJOR LA
QUÍMICA**

**Coordinadora
Verónica Muñoz Ocotero**



**Facultad de Ciencias, UNAM
2015**



Lecturas de apoyo para comprender mejor la química

1° edición, 25 de agosto de 2015

© D.R. 2015. Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Ciencias.
Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán,
C. P. 04510, México, Distrito Federal.
editoriales@ciencias.unam.mx

ISBN: 978-607-02-7060-4
Diseño de portada: Laura Uribe
Diseño editorial: Laura Uribe

Prohibida la reproducción parcial o total de la obra por cualquier medio,
sin la autorización por escrito del titular de los derechos patrimoniales.

Impreso y hecho en México.

Presentación

Lecturas de apoyo para comprender mejor la Química es una colección de escritos elaborados por profesores que imparten las asignaturas de química y química orgánica para la licenciatura de Biología en la Facultad de Ciencias de la UNAM. El propósito de esta obra es ofrecer al alumno un recurso para que repase los temas que han sido difíciles de comprender o asimilar durante sus cursos. Además se les proporciona información sobre la aplicación y utilidad de los conceptos en la vida profesional y cotidiana.

En algunos temas se abre la posibilidad de que el alumno ejercite y autoevalúe su aprendizaje. También tendrá la oportunidad de consultar las ligas de interés propuestas para profundizar en el tema, o bien, para estimularlo a buscar otras fuentes según las inquietudes que se hayan despertado en él después de leer el contenido.

Esta publicación está dirigida a estudiantes de Biología, sin embargo, puede ser una lectura atractiva y útil para profesores y alumnos de disciplinas relacionadas con el estudio de la vida y los distintos fenómenos que en ella ocurren.

Los autores

Intro mix

Odette Hernández Paredes

9

Isomería de compuestos orgánicos presentes en sistemas biológicos

Jorge Luis López Zepeda

17

La importancia de las interacciones intermoleculares en el estudio de la biología

Ehecatl Luis David Paleo González

Ariadna Estrella González Ramírez

Verónica Muñoz Ocotero

41

Principios de la reactividad química en moléculas orgánicas

Alicia Negrón Mendoza

53

Equilibrio químico

Alicia Negrón Mendoza

85

Los procesos redox y su relevancia en la vida

Veronica Muñoz Ocotero

Carol Pérez Casas

Susana Méndez Vázquez

María de Jesús Muñoz Espinal

105

Lípidos: de la estructura a la función en un contexto biológico

Hortencia Parra Delgado

117

Intro mix

Odette Hernández Paredes

Probablemente la primera duda que pueda surgirse es si existe alguna diferencia real entre la química inorgánica y la química orgánica.

Tal división se planteó desde hace tiempo¹, en especial debido a que en la antigüedad se tenía la creencia de que los compuestos orgánicos, es decir, los que se obtenían a partir de cultivos o procesos que involucraban a organismos vivos, sólo podían sintetizarse mediante su propia intervención pues le aportarían al proceso lo que llamaban “fuerza vital”, sin la cual el compuesto no podría obtenerse. La química inorgánica, en contraste, podía prescindir de esta esencia.

Aunque hubo algunos indicios previos de la falsedad de esta idea, no fue sino hasta 1828, cuando Friedrich Wöhler sintetiza la urea² ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) a partir de la sustancia inorgánica cianato de amonio (NH_4OCN) (sal obtenida a su vez de sustancias inorgánicas como el amoniaco), que se reconoció que los procesos químicos eran similares para la materia orgánica y la inorgánica. Estos dos compuestos, a pesar de ser de naturaleza química tan distinta, comparten la misma fórmula mínima ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), es decir, presentan la misma composición elemental, por lo que son isómeros³ (de las raíces latinas iso-igual y meros-partes).

Actualmente se considera que la química orgánica es la química del carbono; sin embargo, debe recordarse que existen compuestos de este elemento netamente inorgánicos, como por ejemplo, el mencionado cianato de amonio, los óxidos y sales, como los carbonatos, entre otros. Se puede hacer una mejor aproximación si se considera a la química

¹ Jöns Jacob Berzelius propone esta división en 1807.

² La urea era considerada hasta entonces un compuesto orgánico dado que se obtenía principalmente a partir de procesos biológicos.

³ Berzelius propone este término para identificar a este tipo de compuestos (iso-igual, meros-miembros).

mica orgánica como la química de los compuestos de carbono-hidrógeno. Pero ¿qué tiene el carbono en particular que se le ha dedicado una rama entera de la química? ¿Por qué se consideró adecuado conservar esta división? ¿A qué se debe esta relación tan recurrente y estable del carbono con el hidrógeno?

Antes de continuar, hagamos un pequeño cálculo mental. Como sabes, existen más de 100 elementos distintos, los cuales se pueden combinar de diferentes maneras, siguiendo, desde luego, las reglas de la química. Más de la mitad de estos elementos son metálicos y unos cuantos no metales, entre ellos, el carbono. Una pregunta interesante surge de este hecho: ¿habrá más compuestos orgánicos o inorgánicos? ¿Qué sería necesario considerar en esta aproximación? Como pista diremos que los compuestos orgánicos se conforman principalmente de elementos no metálicos, es decir, son en gran parte⁴ combinaciones distintas de los de las familias del bloque p. De éstos, los elementos que se presentan en mayor proporción en los organismos vivos⁵ corresponden al C, al H, al O, al N, al P y al S, conocidos por esta razón como elementos mayores o primarios.

Adicionalmente se encuentran otros elementos en menor proporción, llamados menores o secundarios, como el Ca, el Na, el K, el Mg, el Fe, el Cl y el I, entre los cuales, los más abundantes son el sodio, el potasio, el magnesio y el calcio. Mientras que los primeros son estructurales, los segundos son considerados como funcionales, dado que constituyen parte importante de la estructura de los organismos y su fisiología, respectivamente. Otros elementos secundarios que pueden presentarse son: B, Br, Cu, F, Mn, Si, Se, Co y Zn, entre otros.

El hecho de que la proporción de los diversos bioelementos sea muy diferente a la que hallamos en la atmósfera, la hidrosfera o la corteza terrestre (Tabla 1) es sorprendente; lo cual indica que la vida fue seleccionando, por diversos mecanismos y a lo largo de miles de millones de años, a aquellos elementos que le resultaron más adecuados para formar sus estructuras y realizar sus funciones. Por ejemplo, el carbono representa aproximadamente un 20% del peso total de un organismo, pero la concentración de este elemento en la atmósfera, en forma de dióxido de carbono, es sumamente baja, menos del 0.05%, de manera que los seres vivos extraen y concentran, “fijan”, este elemento en sus tejidos. Algo parecido sucede con el nitrógeno, incluso se considera que todo el nitrógeno presente en los organismos actuales fue fijado por microorganismos, en especial por bacterias fijadoras de nitrógeno, a partir de aquel presente en la atmósfera, ya que sólo una mínima parte se transforma en amoníaco y óxidos de nitrógeno por efecto de la radiación ultravioleta que penetra en la atmósfera. De ahí que por lo general se hable de la fijación biológica del nitrógeno.

⁴ Este bloque comprende a familias 13 a 18. Recordemos que la familia 18 corresponde a los gases nobles y que éstos son de escasa reactividad, de ahí su nombre.

⁵ A estos elementos se les conoce en conjunto como bioelementos.

TABLA 1. COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL MEDIA (PORCENTAJE EN PESO) DEL UNIVERSO, LA CORTEZA TERRESTRE Y EL CUERPO HUMANO.

Elemento	Universo (%)	Corteza terrestre (%)	Cuerpo humano (%)
Oxígeno (O)	0,27	0.08	19,37
Carbono (C)	0.96	49.5	62,81
Hidrógeno (H)	60.4	0.9	9,31
Helio	36.56	-	-
Nitrógeno (N)	-	0.03	5,14
Calcio (Ca)	-	3.4	1,38
Fósforo (P)	-	0.11	0,64
Azufre (S)	-	0.06	0,63
Sodio (Na)	-	2.6	0,26
Potasio (K)	-	2.4	0,22
Cloro (C)	-	0.19	0,18
Magnesio (Mg)	-	1.9	0,04
Fúor (F)	-	0.03	0,009
Hierro (Fe)	-	4.7	0,005
Aluminio (Al)	-	7.4	0,001
Manganeso (Mn)	-	0.09	0,0001
Silicio (S)	-	25.7	-
Otros	1,14	0.49	

Modificado de Garritz y Chamizo, 1991

A pesar de ser relativamente pocos los elementos que forman a los organismos vivos, lo constituyen muchos más compuestos orgánicos que inorgánicos, cerca de 3 órdenes de magnitud de diferencia. Pero ¿qué es lo que hace tan particular al carbono que le permite formar tal variedad de compuestos? Como sabemos, el carbono es un no metal, se clasifica dentro del sistema periódico en el bloque p, en la familia 14, con al menos 3 formas alotrópicas⁶, ¿las recuerdas? Con número atómico 6, posee 4 electrones⁷ de valencia, lo que le permite tener propiedades periódicas, principalmente la electronegatividad de valor intermedio, muy similar por cierto a la del hidrógeno, motivo por el cual ambos elementos forman un enlace covalente sumamente estable. ¿Se te ocurre alguna razón de tal similitud? Al tener 4 electrones de valencia y una electronegatividad intermedia, el carbono puede formar enlaces muy estables consigo mismo; se enlaza en cadenas que pueden llegar a ser de grandes dimensiones como en el caso de los polímeros naturales y sintéticos, presentando dobles y triples enlaces conocidos como *insaturaciones*.

Adicionalmente, cada carbono puede presentar, según su hibridación, diferentes geometrías, incluso dentro de una misma molécula, desde la lineal hasta la tetraédrica, pasando por las planas, como la trigonal o la cuadrada.

⁶ Alótropos son formas espaciales de acomodo atómico de un mismo elemento. En el caso del carbono se presenta como carbón vegetal o mineral, grafito y diamante. Recientemente se descubrió una nueva forma llamada futboleno, pues recuerda la forma de un balón.

La unión de todas estas propiedades es lo que produce una gran variedad de posibles combinaciones que, aunado a las que se pueden derivar a partir de otros elementos (*grupos funcionales y familias de compuestos*), dan como resultado una enorme cantidad de compuestos orgánicos probables con propiedades extraordinariamente diversas, esto sin contar a los diferentes tipos de isomerías. De ahí que bien merecido es que haya una ciencia dedicada a estos compuestos.

TABLA 2. ELECTRONEGATIVIDAD DE LOS ELEMENTOS MAYORES EN ORGANISMOS VIVOS

Elemento	Electronegatividad
C	2.5
H	2.2
O	3.4
N	3.0
P	2.2
S	2.6

Modificado de Wade, 1993.

Ejercicio:

Ubica los elementos de la Tabla 2 en su grupo en la tabla periódica y desarrolla su configuración electrónica elemental en su estado basal. ¿Cuántos electrones de valencia tienen cada uno de ellos? ¿A qué periodo y familia pertenecen? ¿Qué importancia tiene esto para la formación de enlaces entre ellos? ¿Por qué si la electronegatividad del hidrógeno es más próxima a la del fósforo que a la del carbono, no se presentan largas cadenas de estos dos elementos como en los compuestos orgánicos? ¿Qué otro factor sería necesario considerar entonces?

El hecho de que una cadena de carbono e hidrógeno se encuentre saturada querrá decir que posee una relación de $C_n H_{2n+2}$ entre ambos elementos. Esta es la fórmula general de los alcanos, familia de los compuestos orgánicos *hidrocarburos*, los cuales consisten solamente de carbono e hidrógeno *saturados*. Se les llama así porque presentan el número máximo de hidrógenos posibles; el resto de los compuestos de carbono-hidrógeno se pueden considerar sus derivaciones. Así, los compuestos hidrocarburos *insaturados* (*alquenos*, con dobles enlaces; *alquinos*, con enlaces triples; y *arilos*, con anillos aromáticos) tendrán en su fórmula condensada una proporción menor de hidrógenos que los correspondientes saturados.

Según los orbitales atómicos que se combinen al formar un compuesto, se tendrán diferentes tipos de orbitales híbridos. Cuando se enlazan dos átomos de carbono, por ejemplo, se tendrán hibridaciones tipo sp , sp^2 y sp^3 , las cuales darán lugar a los correspondientes orbitales híbridos energéticamente equivalentes.

La Tabla 3 relaciona el tipo de hibridación con su geometría y su estado de saturación.

Cabe recordar que los orbitales atómicos que se combinan para dar lugar a orbitales híbridos, generarán un enlace *sigma*; mientras que los orbitales que permanecen sin unirse, producirán un enlace *pi* disponible, es decir, una insaturación. Si bien ésta refuerza la unión entre estos átomos, igualmente se encuentra libre para ligar nuevos átomos a estos orbitales, de ahí el término “insaturación”. Ambos enlaces se forman en planos que resultan perpendiculares entre sí.

Tipo de hibridación	Orbitales atómicos que se combinan	Orbitales híbridos equivalentes que se generan	Tipo de geometría	Enlaces característicos	Familia de compuestos
sp^3	s + 3 p	$4sp^3$	Tetraédrica	Sencillos: sigma (saturados)	Alcanos y acilos
sp^2	s + 2 p	$3sp^2$	Trigonal (plana)	Dobles: sigma-pi (insaturados)	Alquenos y arilos
sp	s + p	$2sp$	Lineal	Triples: sigma-pi-pi (insaturados)	Alquinos

Basado en Mc. Murry, 1993.

Cuando una molécula presenta un par de electrones libre, éste puede ocupar, de ser necesario, uno de los orbitales híbridos generados. Tal es el caso de las moléculas de amoníaco (NH_3) y de agua (H_2O), las cuales presentan una hibridación sp^3 para el átomo central, con uno y dos pares libres en su estructura, respectivamente. Esta es la razón por la cual estas moléculas presentan una geometría tetraédrica, con un ángulo entre los hidrógenos cercano a los 109° .

Los pares de electrones libres en moléculas orgánicas, por lo general, tienen implicaciones en sus propiedades ácido-base. Según la teoría de Lewis, una base es la que dona un par de electrones, mientras que un ácido es el que los acepta. Con base en esta característica, y de acuerdo con su polaridad, se diferencian químicamente los grupos funcionales. Las aminas, por ejemplo, presentan un par libre que pueden donar, al ser por lo general de carácter básico⁷.

Los equilibrios químicos, como en el caso del ácido-base, juegan un papel fundamental en la adaptación y dinámica de la vida en la Tierra. Así, por ejemplo, las conchas carbonatadas de algunos organismos marinos se disuelven a una cierta profundidad, lo que asegura el retorno de este carbono a la columna de agua.

Aunque el equilibrio ácido-base es de los más destacados entre los compuestos orgánicos, también presentan equilibrios de otro tipo, como los redox y los de precipitación o complejación (cuando se une y separa algún “ligante” de la molécula).

⁷ El carácter ácido o básico de una molécula depende de su valor de pKa. Un compuesto básico lo tendrá mayor a 7, correspondiendo a un pH alcalino.

En las proteínas, este tipo de equilibrios resultan fundamentales, pues éstas pueden ejercer diferentes funciones metabólicas, muchas veces gracias a que los aminoácidos que las componen presentan propiedades ácido-base.

Para las enzimas proteicas, los equilibrios de complejación o de unión de ligantes también son de interés, ya que muchas veces el agente activador o inhibidor de la enzima es precisamente un grupo que se liga con afinidad diferencial en determinadas circunstancias (ambientes metabólicos).

Pero la química orgánica abarca mucho más que sólo las interacciones metabólicas. La industria química y farmacéutica, por ejemplo, emplean principalmente derivados orgánicos en sus procesos y sus productos, lo mismo que la petroquímica y la química de los alimentos; todas ellas, disciplinas de un gran desarrollo e interés en la actualidad.

Así, la química orgánica puede relacionarse con productos comerciales de muy diversa índole, desde la producción de medicamentos hasta con la elaboración de utensilios plásticos.

Mas recordemos que pese a sus aparentes diferencias, en esencia, la química orgánica y la inorgánica comparten reglas ineludibles de combinación y comportamiento que se han descubierto, interpretado y sistematizado dentro de su estudio. Se puede decir que, aun cuando en ocasiones pareciera lo contrario, “química sólo hay una”.

14

Intro Mix

Resolución al ejercicio sugerido.

A partir de los números atómicos de cada uno de los elementos citados podemos desarrollar su configuración electrónica. De esta última obtenemos los electrones de valencia para cada uno. Recordemos que son los que se encuentran en la última capa electrónica, es decir, la más externa.

Elemento	No. atómico	Configuración	Electrones de valencia
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	4
H	1	$1s^1$	1
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	6
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	5
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	6

De la configuración electrónica también podemos obtener el periodo y la familia a la que pertenece el elemento, ya que el periodo corresponde al valor mayor de n . Así, por ejemplo, el carbono, cuya capa de valencia tiene un $n = 2$, se encuentra en el segundo periodo. Como presenta 4 electrones de valencia, esto nos indica que se ubica en la familia 14 ($4 + 10$ de los electrones d) y, por tanto, puede funcionar como dador o aceptor de electrones para adquirir una configuración electrónica más estable; el gas noble anterior o posterior puede compartir hasta 4 electrones simultáneamente, formando enlaces covalentes estables con la mayor parte del resto de los elementos no metálicos. Al ser el fósforo un elemento más grande, el traslape orbital entre ambos átomos es menor y el enlace se debilita, volviéndose inestable.

Bibliografía

- Brown, T.L., y Le May, H.E., 1987-2004. *Química: la ciencia central*. 9ª ed. México: Prentice - Hall Hispanoamericana, S.A.
- Curtis, H., 1985. *Biología*. México: Médica Panamericana S.A.
- Garritz, A. y Chamizo, J.A., 1991. *Química Terrestre*. Colección la Ciencia para Todos No. 97. México: Fondo de Cultura Económica.
- Garritz, A. y Chamizo, J.A., 1994. *Química*. EUA: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Mc. Murry, J., 1993. *Química Orgánica*. 6ª ed. México: Gpo. Ed. Iberoamérica.
- Wade, L.G. Jr., 1993. *Química Orgánica*. 2ª ed. México: Prentice-Hall Hispanoamericana.

Isomería de compuestos orgánicos presentes en sistemas biológicos

Jorge Luis López Zepeda

Para los estudiantes de Biología es fundamental tener conocimientos básicos de química orgánica, ya que, a nivel submicroscópico, la química predominante en los sistemas biológicos es la de los compuestos con carbono. Uno de los aspectos más importantes de cualquier compuesto, que incluye por supuesto a los orgánicos, es la relación que hay entre la estructura y las propiedades del compuesto.

Los compuestos orgánicos suelen ser covalentes y, por lo tanto, generalmente están constituidos por moléculas. El análisis de la estructura de estas moléculas orgánicas puede realizarse en cuatro niveles, en orden de complejidad ascendente. El primero de estos niveles estructurales es la **composición**, que se refiere a qué y cuántos átomos de cada elemento hay en una molécula. El segundo nivel es la **constitución**, que se vincula con el orden en que están unidos los átomos de una molécula. El tercer nivel estructural es la **configuración**, que se relaciona con la orientación en el espacio de los átomos de una molécula. Por último, el cuarto nivel es la **conformación**, que se asocia con la orientación de los átomos en el espacio, pero debida a giros alrededor de enlaces sencillos presentes en una molécula.

En este trabajo se hablará sobre la isomería de compuestos orgánicos que ordinariamente están presentes en sistemas biológicos. El término isomería se refiere a la relación que hay entre isómeros. Por su parte, los isómeros son compuestos que tienen la misma *composición*, pero son distintos entre sí porque difieren en *constitución*, *configuración* o *conformación*.

El principal objetivo del presente es que los estudiantes inicien o refuercen el conocimiento de los principales tipos de isomería que encontrarán al abordar temas biológicos en el nivel submicroscópico, y que esto coadyuve a mejorar su desempeño tanto en el curso de química orgánica como en otras asignaturas del plan de estudios de Biología.

Isómero e isomería

El término isomería fue acuñado por Berzelius⁸ y lo utilizó para definir a dos sustancias distintas con la misma composición elemental. Etimológicamente, isómero se deriva del griego *isos* (igual) y *meros* (parte).

En el contexto actual de la química orgánica, los isómeros son compuestos que tienen la misma **fórmula molecular**, pero tienen diferente constitución, configuración o conformación, por lo que pueden tener distintas propiedades físicas y/o químicas.

En los sistemas biológicos, una estructura isomérica particular generalmente está relacionada con una función bioquímica específica. En esto último estriba la importancia de conocer y poder identificar los diferentes tipos de isomería que se presentan a menudo entre compuestos orgánicos.

Enseguida se presentan los tipos de isomería que aparecen con mayor frecuencia en sistemas biológicos.

Isomería constitucional

La isomería constitucional⁹, como su nombre lo indica, es la que se da entre compuestos que sólo difieren en su constitución. Dentro de un compuesto orgánico, ésta se refiere a la descripción del orden en que están unidos los átomos y de las multiplicidades de enlace de su molécula, lo que quiere decir que ésta toma en cuenta la secuencia de cómo están conectados los átomos y también considera la presencia y ubicación en la molécula de enlaces sencillos, dobles o triples. Puesto que no es necesario hacer señalamientos sobre la disposición espacial de ningún átomo, la constitución de una molécula se puede expresar por medio de representaciones en dos dimensiones, como las fórmulas semidesarrolladas o las fórmulas de línea.

Isómeros constitucionales de posición

Se pueden tener isómeros constitucionales que pertenecen a la misma familia de compuestos orgánicos (todos tienen el mismo grupo funcional principal). En la Figura 1 se muestran las fórmulas semidesarrolladas y de línea de los isómeros constitucionales con fórmula molecular C_6H_{14} . Se puede ver que todos son alcanos¹⁰ y que la diferencia entre los cinco compuestos se debe sólo a las distintas conectividades entre los átomos que los conforman. A los isómeros constitucionales que tienen el mismo grupo funcional principal se les suele llamar también *isómeros constitucionales de posición*, *isómeros de posición* o *isómeros posicionales*.

⁸ Jöns Jacob Berzelius (1779-1848). Químico Sueco. Estableció también la expresión *química orgánica* para referirse a la rama de la química que estudiaba la materia obtenida de fuentes naturales y vivas.

⁹ La isomería constitucional a veces se conoce también como “isomería estructural”, aunque esta última expresión puede causar confusión, ya que en realidad todos los isómeros difieren entre sí en algún nivel estructural, que puede ser o no constitucional.

¹⁰ La principal fuente de alcanos es el petróleo y el gas natural.

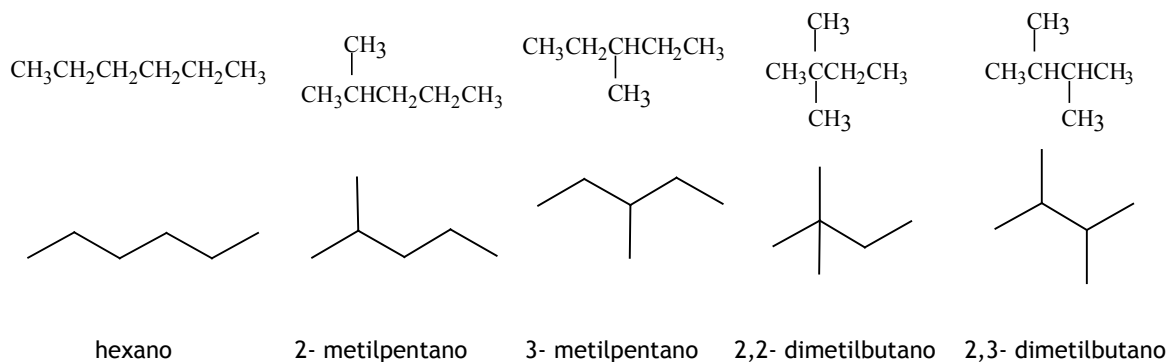


Figura 1. Isómeros constitucionales con fórmula molecular C_6H_{14} . Todos pertenecen a la misma familia (alcanos), por lo que también se puede decir que son isómeros constitucionales de posición.

En la Figura 2 se presentan dos compuestos con fórmula molecular C_5H_{10} . Se puede observar que el orden en que están conectados los átomos es el mismo en ambas estructuras, pero el enlace múltiple (doble en este caso) se ubica en diferente posición. Definitivamente son isómeros constitucionales, y puesto que también pertenecen a la misma familia (alquenos), se puede indicar que son isómeros constitucionales de posición.



Figura 2. Alquenos isoméricos con fórmula molecular C_5H_{10} . Aunque en ambos compuestos el orden en el que los átomos están unidos es el mismo, la posición del enlace doble en cada estructura es diferente. Por lo tanto, tienen diferente constitución y son isómeros constitucionales de posición.

Aunque puedan parecerse en sus propiedades generales por el hecho de tener el mismo grupo funcional principal, los isómeros constitucionales de posición tienen propiedades físicas y químicas diferentes porque sus estructuras moleculares son distintas.

Isómeros constitucionales de función

Otra posibilidad que se da al tener isómeros con distinta constitución es que el grupo funcional principal de los isómeros sea distinto. Los isómeros de este tipo se conocen también como *isómeros constitucionales de función*, *isómeros de función* o simplemente *isómeros funcionales*.

Al igual que los isómeros de posición de las Figuras 1 y 2, que se pueden obtener directamente de o a partir de una fuente natural como el petróleo, en la naturaleza también hay muchos ejemplos de isómeros constitucionales de función. En la Figura 3 se muestran las fórmulas de línea del acetato de 3-metilbutilo¹¹ (un éster) y del ácido heptanoico¹² (un ácido carboxílico). Ambos compuestos tienen la misma fórmula molecular, pero las diferentes conectividades dan lugar a grupos funcionales distintos, por lo que son isómeros constitucionales de función.

¹¹ El acetato de 3-metilbutilo también se conoce con el nombre de acetato de isoamilo y es un éster que contribuye al olor característico de los plátanos.

¹² También se le llama ácido enántico, y se ha encontrado en aceites rancios.



Figura 3. Isómeros constitucionales de función con fórmula molecular $C_7H_{14}O_2$. El acetato de 3-metilbutilo es un éster y el ácido heptanoico es un ácido carboxílico.

En la isomería constitucional de función, los compuestos tienen estructuras moleculares y grupos funcionales diferentes, por lo que cada isómero tiene un conjunto de propiedades físicas y químicas características.

Entre los compuestos orgánicos, el número de isómeros constitucionales posibles crece pronunciadamente al aumentar el número de átomos que contienen, y no hay una manera fácil de calcular la cantidad total de este tipo de isómeros que pudieran existir para una cierta composición.

Estereoisomería

Si dos compuestos orgánicos tienen la misma constitución y son isómeros, esto implica que hay diferencias en los arreglos espaciales de los átomos en sus moléculas. La isomería debida a diferencias en el arreglo espacial de átomos, sin cambios en la constitución de los compuestos, se conoce como estereoisomería, y a los isómeros correspondientes se les llama estereoisómeros. En griego, *stereos* significa sólido, por lo que al usarse como prefijo, se hace referencia a las tres dimensiones que tienen las moléculas.

Los estereoisómeros se derivan de cambios en la configuración o en la conformación de las moléculas. La estereoisomería debida sólo a cambios conformacionales se denomina isomería conformacional. Los isómeros conformacionales o confórmeros no son tratados en este texto, ya que la mayoría de ellos se interconvierten fácilmente entre sí a temperatura ambiente y no pueden existir por separado¹³. Por esta misma razón, es común encontrar que el término estereoisómero se aplica sólo a los isómeros configuracionales.

Isomería configuracional

La configuración es la descripción de las posiciones relativas en el espacio de los átomos de una molécula. La isomería entre compuestos que resulta de diferencias configuracionales, y no a cambios conformacionales, se llama isomería configuracional.

Los isómeros configuracionales (a veces simplemente llamados estereoisómeros), se clasifican en dos grandes grupos: enantiómeros y diasterómeros.

Enantiómeros

Los enantiómeros son pares de estereoisómeros cuyas moléculas guardan la relación de ser, cada una, la imagen especular no superponible¹⁴ de la otra. *Enantios* significa en griego

¹³ La interconversión de confórmeros implica giros alrededor de enlaces sencillos, la energía necesaria para llevar a cabo estos giros por lo general es muy baja.

¹⁴ En el contexto de la estereoisomería, la expresión *no superponible* se refiere a que las representaciones tridimensionales de dos moléculas cualesquiera no pueden hacerse coincidir en todos sus átomos, por traslación y rotación en torno a enlaces simples.

opuesto, haciendo alusión precisamente a la relación entre un objeto (en este caso una molécula) y su imagen de espejo.

La propiedad de que una molécula no se pueda superponer con su imagen de espejo se llama **quiralidad** y se dice que la molécula es **quiral**¹⁵. De aquí se desprende que si una molécula es quiral, esta es condición necesaria y suficiente para que pueda existir su enantiómero.

Para visualizar la configuración de una estructura, en ocasiones es necesario hacer uso de **fórmulas estereoquímicas**, como las **fórmulas de cuña** o las **proyecciones de Fischer**¹⁶, que ayudan a representar las tres dimensiones que tiene una molécula.

En la Figura 4 se pueden ver dos fórmulas de cuña, con la misma constitución pero diferente configuración, de un compuesto conocido comúnmente como gliceraldehído¹⁷. En la parte superior se ve claramente que las moléculas I y II son imágenes especulares recíprocas. Al hacer un giro de 180° en torno al enlace indicado en la molécula II, y tratar de hacer coincidir todos sus átomos con los de la molécula I (ver parte inferior de la Figura 4), se observa que las estructuras no son superponibles (en este caso no coinciden en el espacio las posiciones de los grupos -H y -OH de ambas moléculas). Por lo tanto, I y II representan las moléculas de los enantiómeros del gliceraldehído.

Como se mencionó, la existencia de los enantiómeros es consecuencia de la quiralidad de sus moléculas (todos los enantiómeros tienen moléculas quirales). A su vez, la quiralidad de una molécula se debe a la presencia de al menos una **unidad estereogénica** o **estereoelemento** en su estructura. La unidad estereogénica que está presente en la mayoría de las moléculas quirales de interés biológico es el **centro quiral**¹⁸, motivo por el cual en este trabajo sólo se consideran moléculas quirales que tienen este estereoelemento. Precisamente, los enantiómeros de gliceraldehído de la Figura 4 tienen cada uno un centro quiral en su molécula (señalado con *).

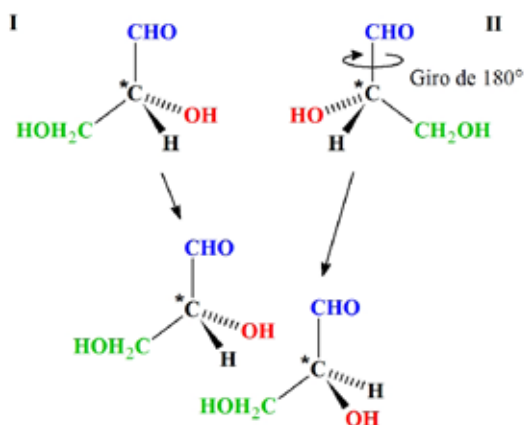


Figura 4. Enantiómeros del gliceraldehído. Las fórmulas de cuña I y II de estos enantiómeros muestran la configuración de cada uno, y también permiten apreciar la relación especular que hay entre sus moléculas. En la parte inferior de la figura se puede ver, después de girar la estructura II, que las moléculas I y II no son superponibles. Los átomos de carbono, marcados con *, son centros quirales.

¹⁵ Los términos quiral y quiralidad fueron introducidos por el físico y matemático inglés William Thomson (lord Kelvin) (1824-1907), el mismo que ideó la escala de temperatura que lleva su nombre.

¹⁶ Estas representaciones estructurales fueron ideadas por el químico alemán Emil Fischer (1852-1919), quien en 1900 determinó la estructura de la D-glucosa. Obtuvo el premio Nobel de Química en 1902.

¹⁷ El nombre sistemático del gliceraldehído es 2,3-dihidroxiopropanal.

¹⁸ Carbono quiral es una expresión que se usa cuando el centro quiral es un átomo de carbono (un hecho frecuente en compuestos orgánicos).

Con relación a la quiralidad y los centros quirales, cabe hacer aquí tres aclaraciones. Primera: hay moléculas quirales que no tienen centros quirales (poseen otra unidad estereogénica; no se presentan ejemplos de tales moléculas en este trabajo). Segunda: hay moléculas con más de un centro quiral que no son quirales. Y tercera: las moléculas con un sólo centro quiral son quirales (las moléculas de gliceraldehído de la Figura 4 son un ejemplo de esto).

Sobre la segunda aclaración del párrafo anterior, efectivamente, puede haber compuestos orgánicos con moléculas **aquirales** que tienen dos o más centros quirales; estas moléculas son superponibles con sus imágenes especulares y, por lo tanto, no puede existir el enantiómero de esos compuestos. Un compuesto con moléculas **aquirales**, que tiene centros quirales, se denomina compuesto *meso* (ver Figura 5).

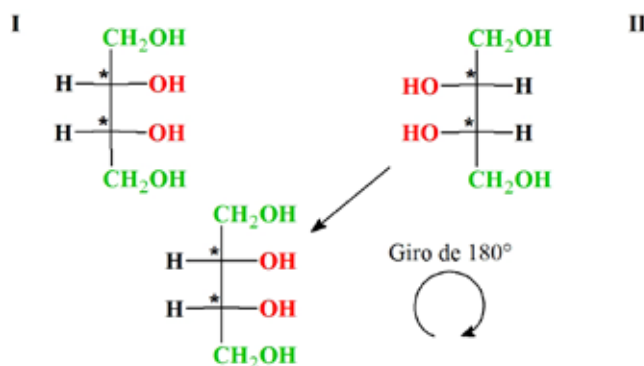


Figura 5. Compuesto *meso*. La proyección de Fischer marcada con I es de una molécula de eritritol, una sustancia que se encuentra en ciertas algas, líquenes y pastos. La proyección II es su imagen de espejo. Si II se gira 180° , sin sacarla del plano donde está dibujada, se genera su proyección equivalente (parte baja de la figura), que es superponible con I. Las moléculas de eritritol son por lo tanto **aquirales**, aun cuando tienen dos centros quirales (marcados con *).

La presencia de enantiómeros en sistemas biológicos es muy amplia e importante. A veces, uno de los dos enantiómeros predomina en la naturaleza, incluso casi de manera exclusiva, y en ocasiones los dos enantiómeros están presentes sin que uno de los dos prevalezca significativamente sobre el otro. Las funciones de un par de enantiómeros pueden ser específicas (uno realiza cierta función pero el otro no), iguales (los dos llevan a cabo la misma acción, quizá porque uno de los enantiómeros se transforma *in vivo* en el otro), semejantes (la actividad de ambos enantiómeros es cualitativamente igual, pero cuantitativamente distinta) o sus funciones pueden ser totalmente diferentes.

Entre los α -aminoácidos, por ejemplo, se sabe que los enantiómeros de la serie D no abundan naturalmente, caso contrario de lo que pasa con los α -aminoácidos L. Ahondando en sus propiedades, se sabe que todos los D-aminoácidos son dulces, pero sus correspondientes enantiómeros, los L-aminoácidos, pueden ser dulces, amargos o insípidos. Específicamente, la D-asparagina es dulce, pero su enantiómero, la L-asparagina, tiene un sabor amargo. En la Figura 6 se presentan las estructuras de ambos enantiómeros, mostrando además, para cada compuesto, diferentes formas de representación de sus moléculas.

Como se puede advertir del ejemplo anterior, un detalle aparentemente tan sutil, como es la diferente configuración alrededor de un centro quiral, es capaz de cambiar

el comportamiento de ambos enantiómeros ante los receptores sensoriales de la lengua. Al respecto, es importante mencionar que los enantiómeros tienen propiedades químicas iguales, excepto frente a compuestos quirales (muy comunes en los sistemas biológicos); por otro lado, sus propiedades físicas son idénticas, excepto una, la dirección en la que hacen rotar un plano de luz polarizada¹⁹.

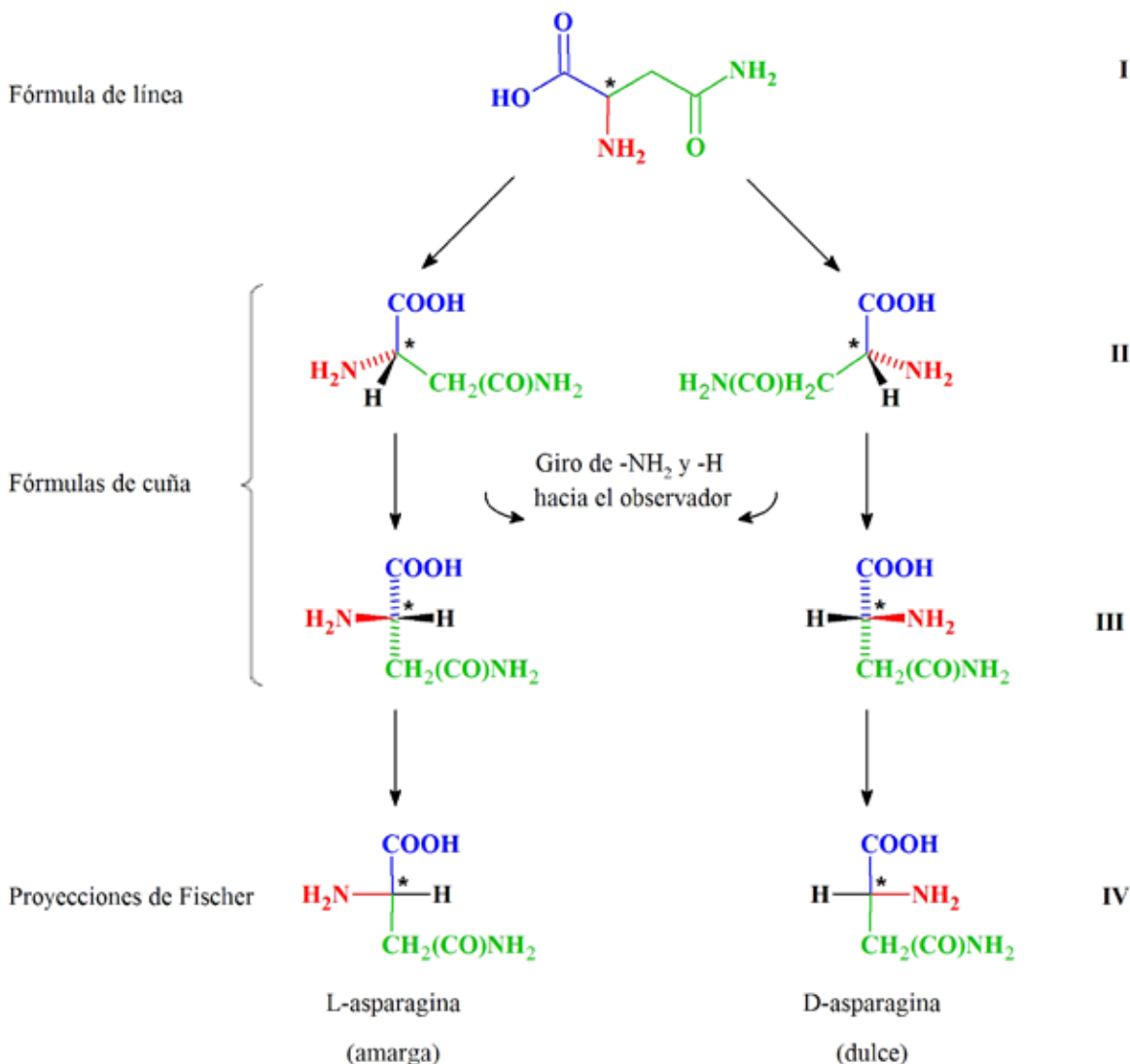


Figura 6. Enantiómeros de la asparagina y sus diferentes sabores debidos a sus configuraciones opuestas. I, fórmula de línea. Como sólo hay un centro quiral (marcado con *), la molécula es quiral. II, fórmulas de cuña de los enantiómeros de la asparagina. III, fórmulas de cuña obtenidas al girar hacia el observador $-NH_2$ y $-H$ de las fórmulas en II. IV, proyecciones de Fischer correspondientes a las representaciones en III.

La L-asparagina es levorrotatoria y su enantiómero es dextrorrotatorio. Esta información se puede incluir en los nombres de los compuestos, que se escriben entonces como L-(-)-asparagina y D-(+)-asparagina, respectivamente. Es importante resaltar que el signo de la **rotación óptica** que genera una sustancia (una propiedad física determinada

¹⁹ Dado que las muestras de muchos estereoisómeros (incluyendo enantiómeros) pueden hacer rotar un plano de luz polarizada, a menudo se les conoce como “isómeros ópticos”. La IUPAC ha recomendado evitar el uso de esta expresión.

experimentalmente) no se puede inferir a partir de la configuración (asignada convencionalmente) de las moléculas del compuesto.

Diasterómeros

Los diasterómeros o diastereoisómeros son aquellos estereoisómeros cuyas moléculas no guardan una relación de imagen especular entre sí. En griego, *dia* significa separación, distinción, por lo que el término diasterómero se refiere a los estereoisómeros que no son enantiómeros.

A diferencia de las moléculas de los enantiómeros, todas quirales, los diasterómeros pueden tener o no moléculas quirales. Retomando el ejemplo del eritritol (ver Figura 5), se recordará que se trata de un compuesto *meso* (sus moléculas son aquirales a pesar de tener más de un centro quiral). No obstante que sus moléculas no son quirales (y, por lo tanto, no puede existir su enantiómero), el eritritol posee otros estereoisómeros que se pueden ver en la Figura 7. Si se intenta superponer la proyección de Fischer II o la III con la proyección del eritritol (I), se verá que esto no es posible, por lo que II y III son estereoisómeros de I. Además, se puede apreciar fácilmente que ni II ni III son imágenes especulares de I. Por lo tanto, los compuestos II y III guardan una relación de diastereoisomería con el eritritol.

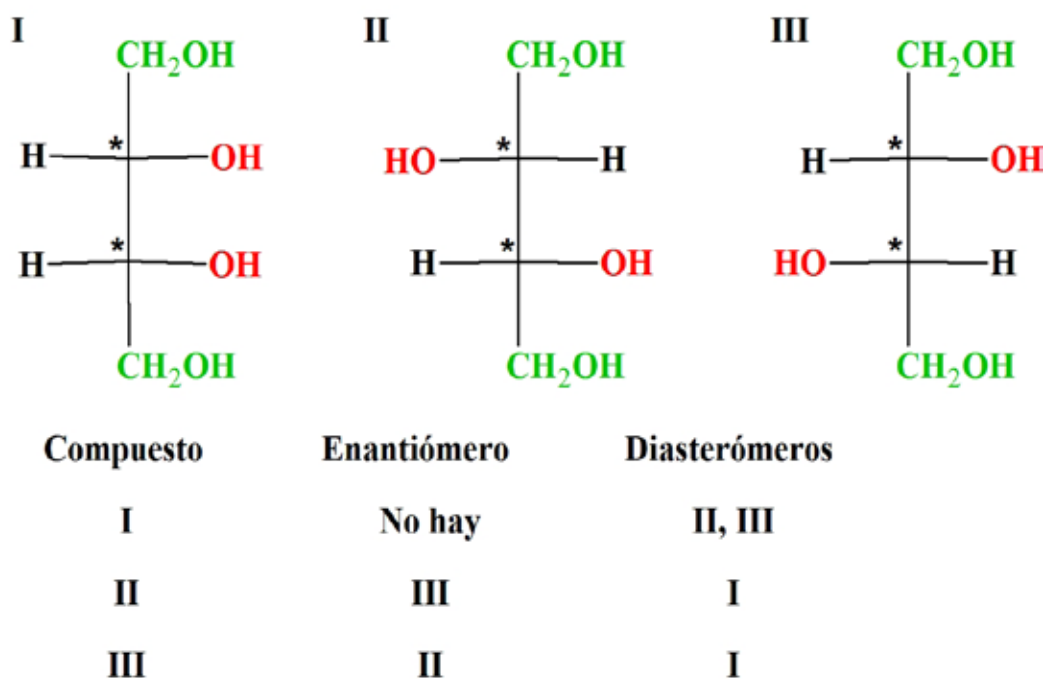


Figura 7. Diasterómeros del eritritol (I). Las relaciones estereoisoméricas entre I, II y III se muestran debajo de las estructuras. Nótese que un diasterómero puede ser aquiral (el eritritol es aquiral y es diasterómero de II y III) o puede ser quiral (II y III son quirales y son diasterómeros de I, el eritritol). Todos los centros quirales están señalados con *.

Los diasterómeros tienen propiedades químicas similares pero no idénticas. Esto se debe a que la configuración de cada uno es distinta y no guarda una relación especular, por lo que es de esperar que no interactúen químicamente igual con un compuesto determinado. Por las mismas consideraciones estructurales, los diasterómeros tienen propiedades físicas diferentes.

El número de estereoisómeros posibles de un compuesto se puede calcular a partir del número de unidades estereogénicas que tiene. La expresión que permite determinar el número máximo de estereoisómeros posibles de un compuesto es 2^n , donde “n” es justamente la cantidad de estereoelementos presentes en la molécula del compuesto. Aplicando esto al gliceraldehído y a la asparagina, que tienen un centro quiral en sus moléculas, se estima que como máximo son posibles 2^1 (igual a 2) estereoisómeros (el par de enantiómeros) para cada uno de esos compuestos (ver Figuras 4 y 6). Es importante mencionar que el número máximo de posibles estereoisómeros para una constitución dada disminuye en uno por cada compuesto *meso* que existe entre ellos. Tomando como ejemplo una vez más al eritritol, en su molécula hay dos centros quirales y es un compuesto *meso*, por lo tanto, en este caso se espera que sólo pudieran haber 2^2-1 (igual a 3) estereoisómeros en total (los tres compuestos que aparecen en la Figura 7).

Epímeros

Volviendo a la Figura 7, se puede ver que hay dos parejas de diasterómeros. Si se observa con atención la pareja de compuestos I y II, se puede advertir que la diferencia estructural entre ellos es sólo la distinta configuración alrededor de uno de los dos centros quirales que hay en cada molécula. La misma situación se presenta con la pareja de compuestos I y III. A los diasterómeros que tienen más de un centro quiral, y que tienen una configuración opuesta en sólo uno de esos centros quirales, se les llama *epímeros*. Por lo anterior, los diasterómeros I y II de la Figura 7 también son epímeros (la misma relación que tienen entre sí los diasterómeros I y III).

Anómeros

Las relaciones epiméricas son comunes entre moléculas orgánicas de importancia biológica. Un tipo particular de epímeros se puede encontrar en los monosacáridos y otros compuestos relacionados cuando forman estructuras anulares en disolución²⁰. Cuando se forma un anillo a partir de un monosacárido de cadena abierta, se genera un nuevo centro quiral, comúnmente conocido como carbono anomérico²¹. El cierre de la cadena del monosacárido puede formar un par de epímeros, que sólo se diferencian en la configuración de sus carbonos anoméricos. Los epímeros de las formas anulares de monosacáridos, y de varios compuestos vinculados con éstos, se llaman *anómeros*.

En la Figura 8 están las **fórmulas de Haworth**²² de dos anómeros de la D-manosa²³ que podrían formarse en disolución a partir de la forma de cadena abierta de este monosacárido. Se puede notar que la única diferencia que hay entre los dos anómeros es la configuración opuesta en el carbono anomérico (el átomo de carbono de color rojo en las estructuras anulares).

²⁰ Aunque los monosacáridos tienen estructuras de cadena abierta, en disolución acuosa generalmente se encuentran en forma de estructuras anulares, resultado de la reacción entre los grupos funcionales presentes en sus moléculas.

²¹ Dependiendo de si el grupo funcional principal era aldehído o cetona en el monosacárido de cadena abierta original, el carbono anomérico también suele denominarse como *carbono hemiacetálico* o *carbono hemicetálico*, respectivamente.

²² Estas representaciones se llaman así gracias a sir Walter Norman Haworth (1883-1950), químico inglés que contribuyó al descubrimiento de que los monosacáridos existen más frecuentemente en formas anulares que en sus formas de cadena abierta. Recibió el premio Nobel de Química en 1937.

²³ La D-manosa forma parte de un polisacárido que se encuentra en la nuez de marfil, la semilla de una palma de Sudamérica.

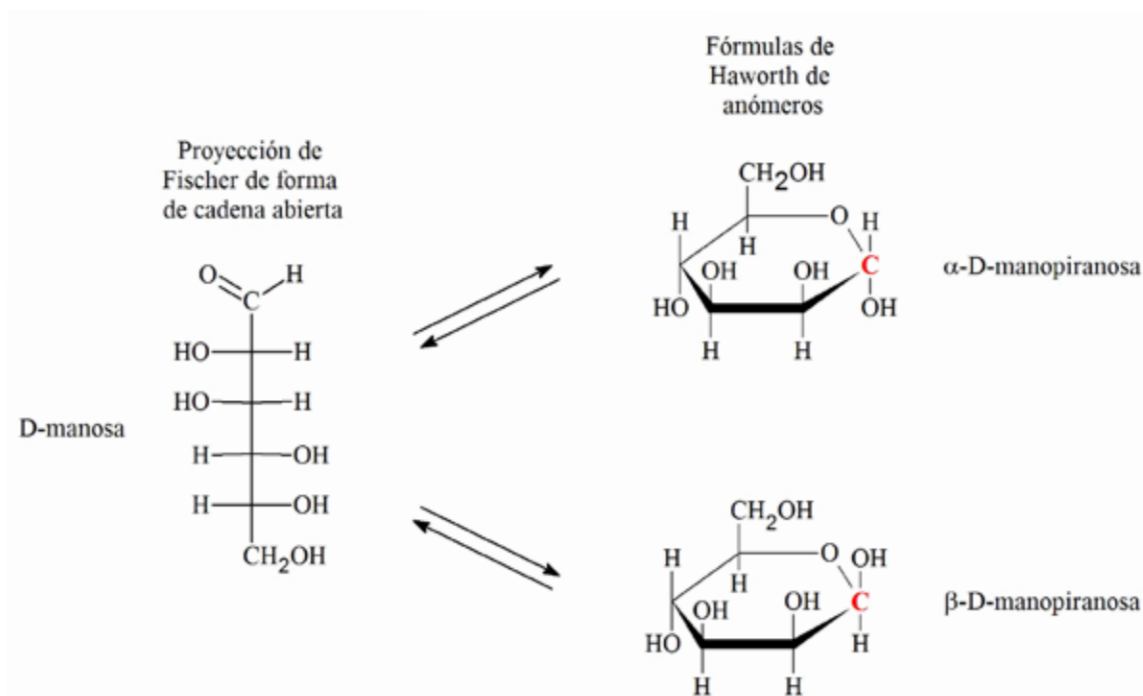


Figura 8. Anómeros de la D-manosa. A la izquierda, la forma de cadena abierta de la D-manosa; a la derecha, sus dos anómeros de seis miembros. Se puede ver que la única diferencia estructural entre los anómeros es la configuración opuesta en el carbono anomérico (átomo de carbono de color rojo).

Isómeros *cis-trans* (*Z-E*)

Otro de los tipos particulares de diastereoisomería que pueden presentar los compuestos orgánicos es la isomería *cis-trans*²⁴. Los isómeros *cis-trans* son alquenos, cicloalcanos o estructuras análogas, cuyas moléculas difieren en el arreglo espacial de sus átomos, con respecto a un plano de referencia.

Los alquenos son quizá los compuestos que más se asocian con este tipo de diastereoisomería. En los alquenos, la isomería *cis-trans* se origina por la presencia de una unidad estereogénica distinta de los centros quirales. Se trata de enlaces dobles carbono-carbono. En cualquiera de estos enlaces es imposible girar en torno al eje de unión de ambos carbonos. Para que un enlace doble sea unidad estereogénica, el único requisito es que los dos átomos o grupos de átomos unidos a cada carbono del doble enlace sean distintos.

Los ejemplos de alquenos con alguna función biológica son abundantes en la naturaleza y muchos de ellos, efectivamente, son isómeros *cis-trans*. Para ilustrar lo anterior, en la Figura 9 se incluyen las moléculas del *cis*-2-buten-1-tiol y de su estereoisómero, el *trans*-2-buten-1-tiol²⁵. En la misma figura se puede visualizar cómo se asigna la configuración de cada molécula. Hay un plano en el que están los dos carbonos del enlace doble y al menos los cuatro átomos directamente unidos a éstos. El plano de referencia que se usa para asignar la configuración es perpendicular a ese plano molecular y pasa por el eje

²⁴ "Isomería geométrica" es una expresión obsoleta para referirse a la isomería *cis-trans*. La IUPAC ha recomendado no usarla.

²⁵ El isómero *trans* está presente en la secreción defensiva que usan los zorrillos, el cual le confiere un olor desagradable.

de unión de los dos carbonos doblemente enlazados. Si los dos grupos que se comparan están del mismo lado del plano de referencia, la configuración se dice que es *cis* (que en latín significa a este lado); si están en lados contrarios, es *trans* (que en latín significa al otro lado).

Como el uso de los términos *cis* y *trans* puede resultar ambiguo para alquenos estructuralmente más complejos, la IUPAC recomienda que se utilicen de preferencia los **estereodescriptores Z y E** (Z, inicial del término alemán *zusammen*, juntos, y E, inicial de la palabra alemana *entgegen*, opuestos). Para poder asignarlos, se necesita determinar con anterioridad las prioridades de los sustituyentes que están unidos a uno de los carbonos del enlace doble, y luego se hace lo mismo con los sustituyentes del otro carbono de acuerdo con las **reglas CIP** (no descritas en este texto). En la Figura 9 se incluye el nombre que corresponde a cada compuesto, utilizando los estereodescriptores *cis*, *trans*, Z o E.

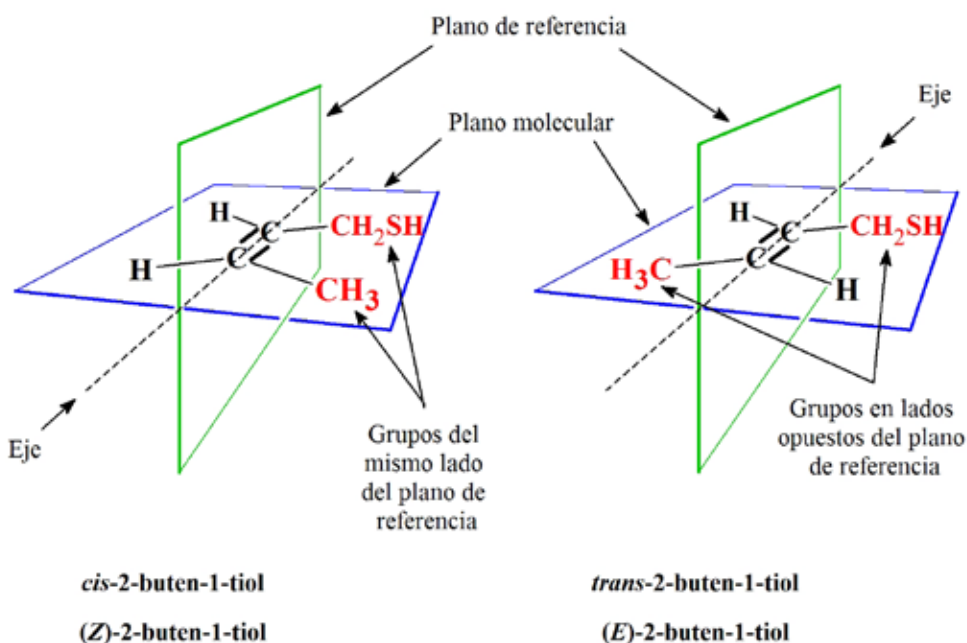


Figura 9. Isómeros *cis-trans* (o *Z-E*) del 2-buten-1-tiol. En cada compuesto, los dos carbonos del doble enlace y los cuatro átomos unidos a ellos están en un mismo plano (en color azul). Perpendicular a éste, se encuentra el plano de referencia (en color verde). Los dos planos se cortan a lo largo del eje (línea punteada) que pasa por el enlace doble. La configuración se asigna de acuerdo con la posición de los grupos de mayor prioridad (en color rojo) con relación al plano de referencia.

Además de los alquenos, existen compuestos anulares con diferente número de miembros y grados de sustitución que también pueden presentar isomería *cis-trans*. En estos compuestos, la isomería es resultado de las propias características estructurales de los anillos que restringen en menor o mayor grado la rotación en torno a enlaces sencillos. Los ejemplos más evidentes de estos isómeros se pueden encontrar en derivados del ciclopropano. En las moléculas de estos compuestos, los tres átomos del anillo están en un plano común y la rotación alrededor de los enlaces sencillos entre ellos está impedida (igual que en los alquenos en torno a los enlaces dobles).

Entre los compuestos orgánicos, el número de sustancias que tienen como estructura base al ciclopropano es relativamente bajo. Su existencia de manera natural es igualmente escasa, aunque no por ello son menos importantes. Un ejemplo de ello es el isómero *trans* del ácido crisantémico²⁶ que se muestra en la Figura 10, junto con su isómero *cis*. Claramente se puede ver en la figura que en el isómero *trans*, los grupos de átomos con prioridad más alta (en colores rojo y azul) están en lados opuestos del plano de referencia, en este caso, definido por los tres átomos de carbono de la parte anular de la molécula. En el isómero *cis*, los grupos de prioridad más alta se encuentran del mismo lado del plano de referencia imaginario.

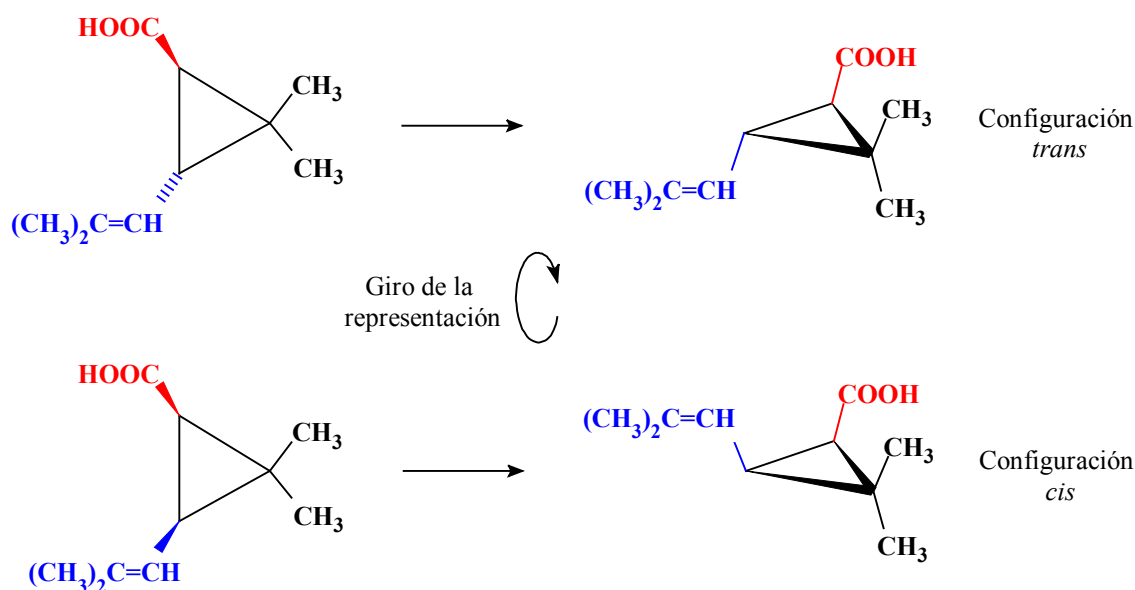


Figura 10. Isómeros *cis-trans* del ácido crisantémico. A la izquierda se encuentran las fórmulas de cuña de ambos isómeros. Si las fórmulas se giran un poco en la dirección que se indica en la figura, se obtienen las representaciones en perspectiva de la derecha. En cada caso, los tres átomos de carbono del anillo definen el plano de referencia que sirve para asignar la configuración correspondiente.

Antes de terminar, es importante mencionar que un compuesto orgánico puede presentar dos o más tipos de isomería a la vez. Los monosacáridos naturales, representados en la Figura 11, sirven muy bien para ejemplificar lo anterior. Si se compara sucesivamente la proyección de Fischer de la izquierda con el resto, se puede observar la diferencia que existe en la relación isomérica entre el compuesto I y cada uno de los compuestos II a V: como I y II difieren en el orden en el que están conectados los átomos en sus moléculas, son isómeros constitucionales; los compuestos I y III son estereoisómeros y sus proyecciones son imágenes especulares recíprocas no superponibles, por lo que se trata de un par de enantiómeros; I y IV son estereoisómeros, pero la molécula de ninguno de los dos es la imagen especular del otro por lo que los compuestos I y IV son diastereómeros; por último, I y V son diastereómeros, pero dado que sus moléculas sólo difieren en la configuración de uno de los tres centros quirales que poseen, son epímeros.

²⁶ El isómero *trans* del ácido crisantémico, se presenta en los crisantemos en forma de ésteres; estas sustancias son a su vez componentes activos de bioinsecticidas que se encuentran en estas flores.

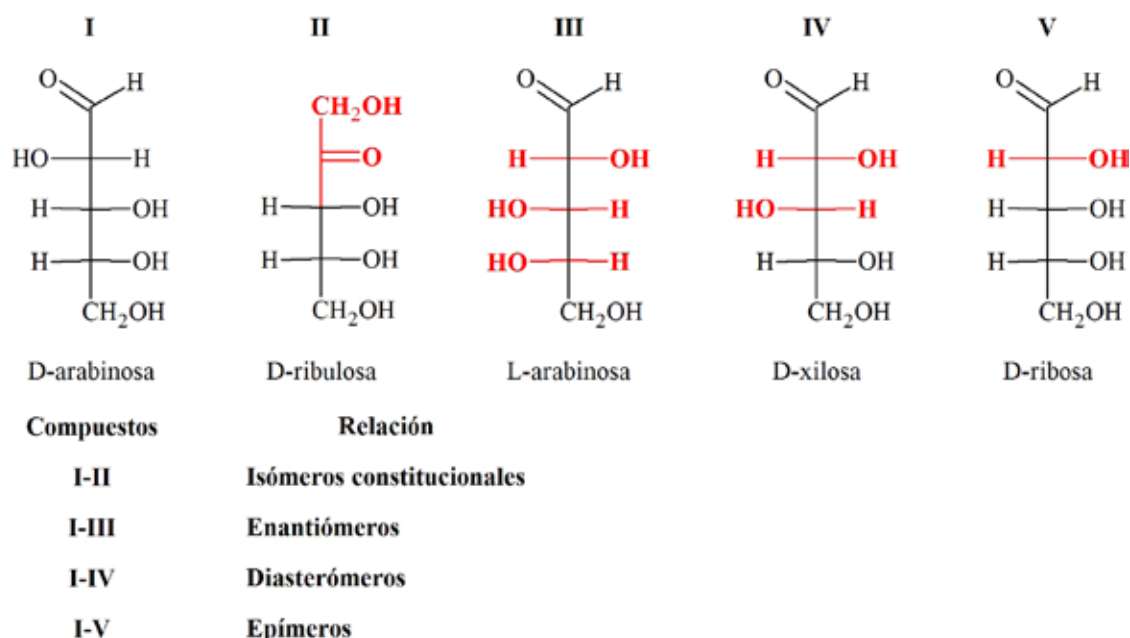


Figura 11. Algunos isómeros de la D-arabinosa, un monosacárido que se encuentra en algunas plantas y en el bacilo de la tuberculosis. Las diferencias estructurales que distinguen a los compuestos II a V de la D-arabinosa (I) están señaladas en color rojo en las proyecciones de Fischer. El tipo de isomería que hay entre I y los monosacáridos II a V se indica en la parte inferior de la figura.

Las diferentes relaciones isoméricas que se acaban de mencionar se pueden corroborar con ayuda del diagrama de la Figura 12. Con base en las respuestas a preguntas puntuales, y la verificación de si se cumplen o no ciertas condiciones estructurales complementarias, el diagrama constituye una guía rápida para especificar el tipo de isomería que hay entre isómeros como los que se han mencionado en el texto.

Los ejemplos vistos a lo largo de este trabajo son una pequeña prueba de la frecuente presencia de isómeros entre los compuestos orgánicos naturales. En los sistemas biológicos, un isómero suele desempeñar una función que otros isómeros no pueden realizar, o al menos no con la misma eficacia. La especificidad de la función recae en las características estructurales propias de cada isómero. Por lo anterior, la capacidad de reconocer un tipo particular de isomería cobra relevancia, ya que además de que permite advertir diferencias entre estructuras isoméricas (a veces obvias, otras veces muy sutiles), generalmente amplía el panorama y facilita la comprensión de las funciones bioquímicas de los isómeros a nivel molecular.

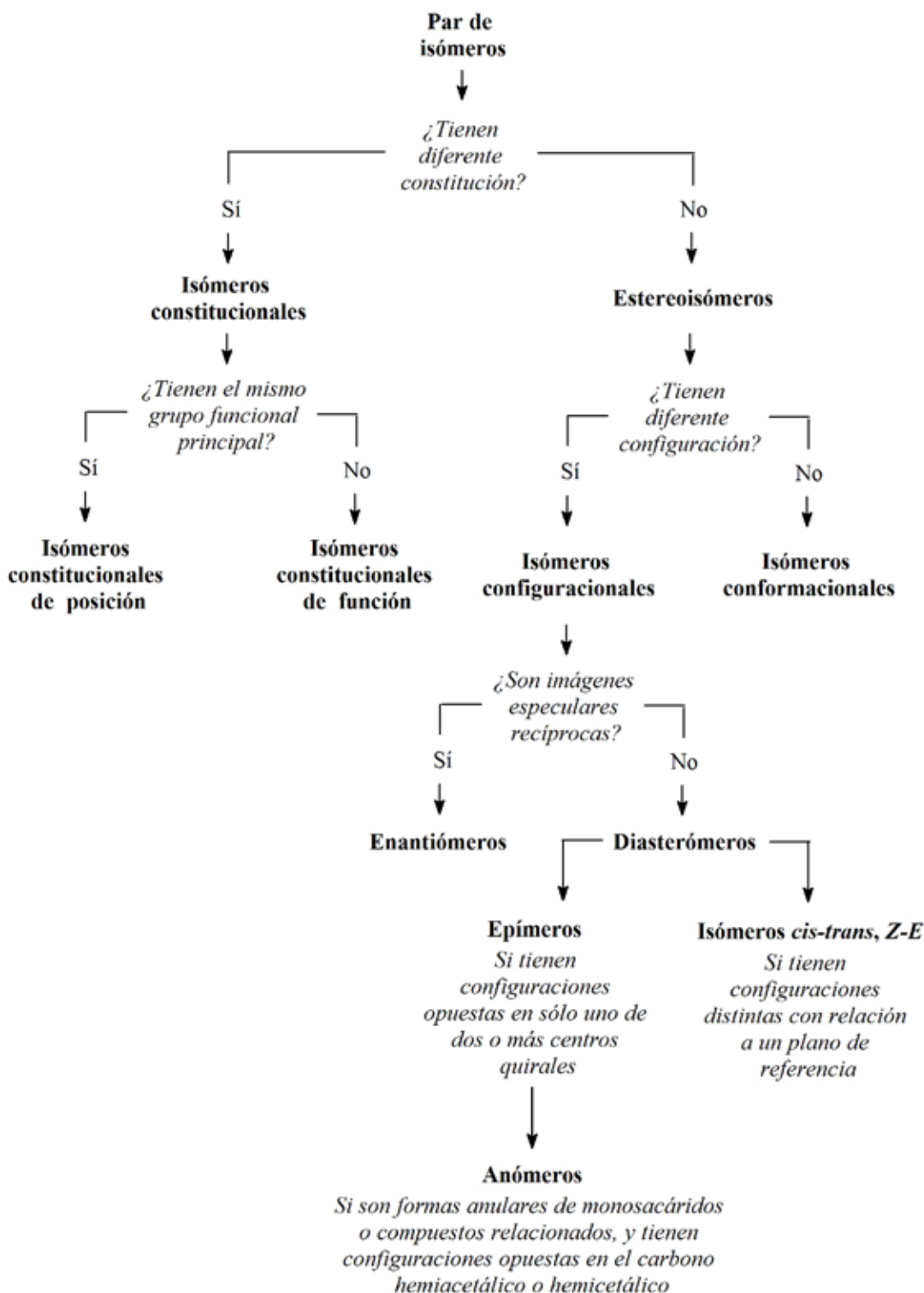


Figura 12. Relaciones estructurales entre isómeros. Remitirse al texto para consultar los detalles de cada tipo de isomería.

Para poner en práctica todo lo que se acaba de revisar, se sugiere realizar las actividades propuestas en la sección de **Ejercicios**.

Glosario

Aquiral: Objeto (o arreglo de puntos o átomos en el espacio) que es superponible con su imagen especular.

Centro quiral: Átomo central al que está unido un conjunto de ligantes (átomos o grupos de éstos) en un arreglo espacial que no es superponible con su imagen de espejo.

Composición: De una sustancia, es la descripción de la identidad y número de átomos de cada elemento que la constituyen.

Constitución: Descripción del orden de unión de átomos y, si están presentes, también de la posición de enlaces múltiples en una entidad molecular.

Configuración: Arreglo en el espacio de los átomos de una entidad molecular que permite distinguir estereoisómeros, los cuales no pueden interconvertirse por rotaciones alrededor de enlaces sencillos.

Conformación: Arreglo de átomos en el espacio de una entidad molecular que puede dar lugar a diferenciar estereoisómeros, los cuales pueden interconvertirse por rotaciones en torno a enlaces simples.

Estereodescriptor: Prefijo que se utiliza para especificar configuración o conformación.

Fórmula de cuña: Fórmula estereoquímica en la que los enlaces del plano donde se dibuja la estructura molecular se muestran con líneas continuas, —; enlaces hacia átomos que están arriba del plano se representan con cuñas, \blacktriangleleft (el extremo ancho de la cuña apunta hacia un átomo arriba del plano); y enlaces hacia átomos situados debajo del plano se indican con un conjunto de líneas paralelas pequeñas, ||||| .

Fórmula estereoquímica: Representación en dos dimensiones de una molécula tridimensional en la que se advierte la disposición de enlaces en el espacio.

Fórmula de Haworth: Representación de la forma anular de un monosacárido en la que todos los átomos del anillo se colocan en un mismo plano.

Fórmula molecular: Representación simbólica que expresa la identidad y el número de átomos de cada uno de los elementos de una molécula.

Luz polarizada: Luz en la que los vectores de campo eléctrico se mueven en un mismo plano.

Proyección de Fischer: Fórmula estereoquímica obtenida mediante proyección de enlaces sobre un plano. Todos los enlaces se representan con líneas continuas y, por convención, se considera que los enlaces dibujados horizontalmente apuntan hacia arriba del plano, y que los enlaces trazados de manera vertical apuntan hacia abajo del plano.

Quiralidad: Propiedad de un objeto (o arreglo de puntos o átomos en el espacio) de no ser superponible con su imagen especular.

Quiral: Que tiene quiralidad.

Reglas CIP (reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog): Conjunto de reglas secuenciales formulado por los químicos británicos Robert Sidney Cahn (1899-1981), sir Christopher Kelk Ingold (1893-1970) y por el químico suizo Vladimir Prelog (1906-1998) que sirven para determinar de manera convencional (con base en números atómicos) las prioridades de los átomos o grupos de átomos unidos a un átomo central, con la finalidad de asignar configuraciones sin ambigüedad.

Rotación óptica: Rotación observada del plano de polarización de un haz de luz polarizada, provocada por la interacción del haz con moléculas quirales.

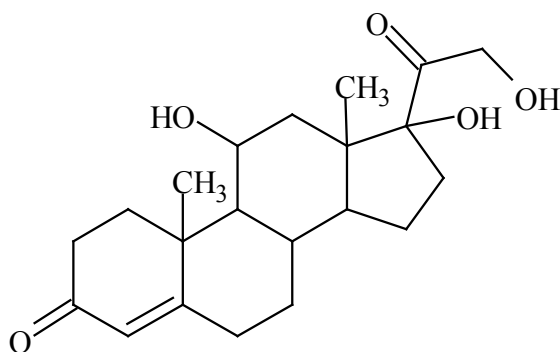
Unidad estereogénica (o estereoelemento): Parte estructural de una entidad molecular que hace posible la existencia de estereoisómeros.

Ejercicios

1. Sin tomar en cuenta ningún aspecto relacionado con arreglos de átomos en el espacio, representar con fórmulas semidesarrolladas y de línea las moléculas de los nueve isómeros constitucionales con fórmula molecular C_7H_{16} . Para asegurar que no se repita ninguna estructura, escribir el nombre de cada compuesto siguiendo las reglas de nomenclatura de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

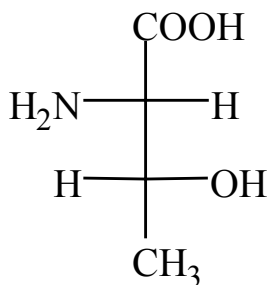
2. Existen siete isómeros constitucionales en la fórmula molecular $C_4H_{10}O$. Dibujar la fórmula de línea y escribir el nombre de cada uno de ellos siguiendo las reglas de nomenclatura de la IUPAC.

3. La presencia de centros quirales en ciertas moléculas puede originar estructuras estereoisoméricas, razón por la cual resulta útil poder identificarlos. El cortisol es una hormona esteroidea que se libera en situaciones de estrés; su estructura se puede representar por la siguiente constitución:



Marcar con un * los centros quirales en la estructura. Con base en lo anterior, calcular cuántos estereoisómeros (incluyendo al cortisol) podría tener esta constitución. Por último, de ese total de estereoisómeros, mencionar cuántos serían enantiómeros y cuántos diastereómeros del cortisol.

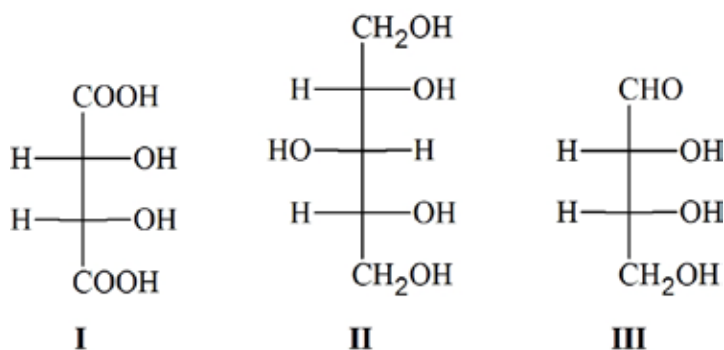
4. La siguiente proyección de Fischer, marcada con el número I, es de la treonina, un aminoácido esencial.



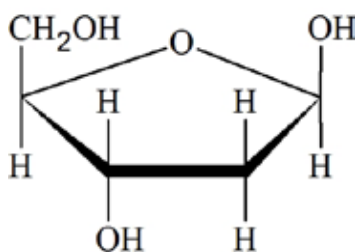
Dibujar las proyecciones de Fischer de los estereoisómeros del compuesto I y completar la siguiente tabla escribiendo el número correspondiente del enantiómero, diastereómeros y epímeros de cada compuesto de la primera columna.

Compuesto	Enantiómero	Diasterómeros	Epímeros
I			
II			
III			
IV			

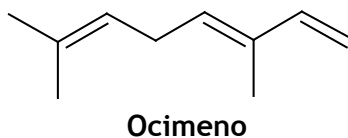
5. Hay moléculas aquirales que poseen centros quirales. A los compuestos que tienen moléculas de este tipo se les conoce como compuestos *meso*. De entre las moléculas I a III (todas presentes en sistemas biológicos), determinar cuál o cuáles corresponden a las de un compuesto *meso*.



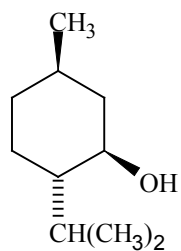
6. El carbono anomérico se puede identificar de manera sencilla porque en la estructura anular de un monosacárido, es el único átomo de carbono que simultáneamente es parte de los grupos funcionales éter y alcohol. Considerando esto y la fórmula de Haworth, mostrada abajo de uno de los anómeros de la desoxirribosa (que se constituye como una parte fundamental en la estructura de los ácidos desoxirribonucleicos), dibujar el otro anómero de este compuesto.



7. Algunos dobles enlaces pueden ser estereoelementos si cumplen con ciertas características estructurales. La representación de abajo corresponde a la molécula del ocimeno, un compuesto que se encuentra en los aceites esenciales de muchas plantas. Encerrar en un óvalo los enlaces dobles que sean unidades estereogénicas. A partir de ello, dibujar los posibles isómeros *cis-trans* (*Z-E*) del ocimeno.

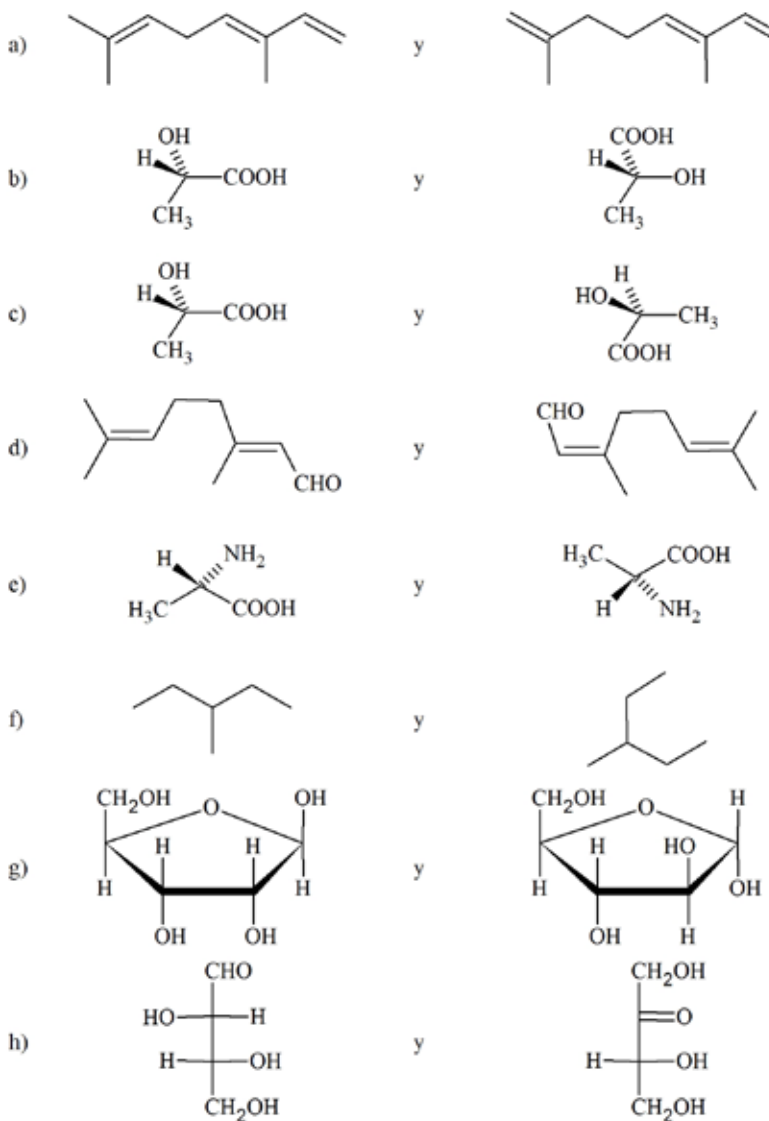


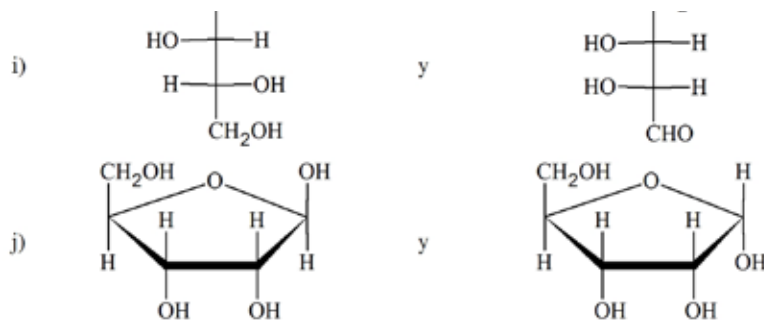
8. El mentol es un compuesto de origen natural que se usa como saborizante de alimentos y cigarros. Su estructura se puede representar de la siguiente manera:



Dibujar los tres isómeros *cis-trans* del mentol.


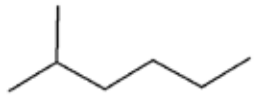
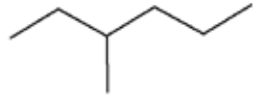
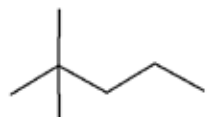
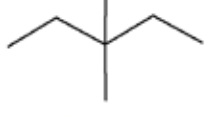
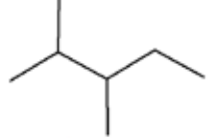
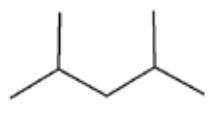
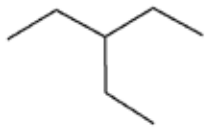
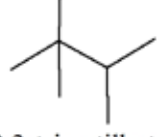
9. Indicar la relación que hay entre cada par de compuestos (isómeros constitucionales, enantiómeros, diasterómeros o mismo compuesto):



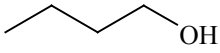
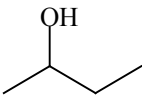
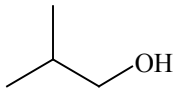
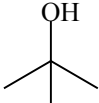
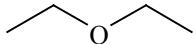

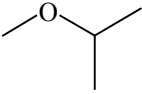


Respuestas a los ejercicios

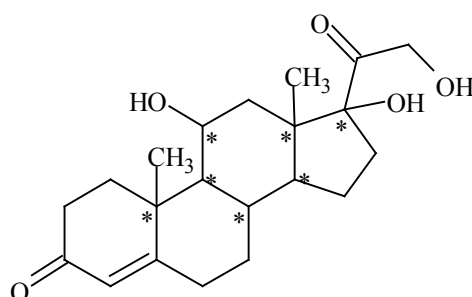
Ejercicio 1.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  heptano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$  2-metilhexano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$  3-metilhexano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$  2,2-dimetilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$  3,3-dimetilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$  2,3-dimetilpentano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$  2,4-dimetilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$  3-etilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$  2,2,3-trimetilbutano

Ejercicio 2.

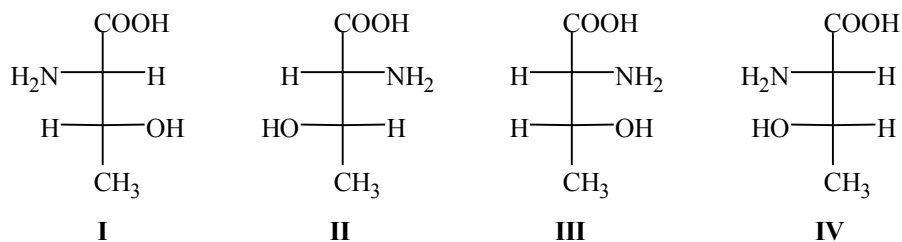
 1-butanol	 2-butanol	 2-metil-1-propanol	 2-metil-2-propanol
 Éter dietílico	 Éter metil propílico	 Éter isopropil metílico	

Ejercicio 3.



Como hay 7 centros quirales, hay 2^7 (igual a 128) estereoisómeros posibles como máximo para esta constitución. Sólo uno de esos estereoisómeros podría ser el enantiómero del cortisol (el que fuera su imagen especular); los otros 126 estereoisómeros (sin contar el par de enantiómeros) serían sus diasterómeros.

Ejercicio 4.



Al tener dos centros quirales en su molécula, existen como máximo 4 estereoisómeros posibles para la treonina (estructura I), ésta incluida. Las estructuras II a IV representan los otros tres posibles estereoisómeros de la treonina (ninguno de los tres existe de forma natural). Las relaciones estereoisoméricas entre los cuatro compuestos se indican en la siguiente tabla:

Compuesto	Enantiómero	Diasterómeros	Epímeros
I	II	III y IV	III y IV
II	I	III y IV	III y IV
III	IV	I y II	I y II
IV	III	I y II	I y II

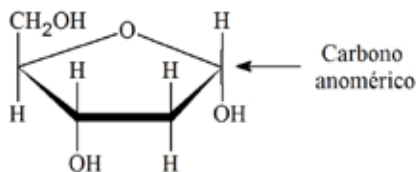
Ejercicio 5.

Las tres moléculas del ejercicio tienen centros quirales. Si se prueba la quiralidad de cada una (ver siguiente tabla), es fácil notar que sólo la molécula III es quiral (no es superponible con su imagen especular); por el contrario, las moléculas I y II son superponibles con su imagen de espejo, por lo que son aquirales y corresponden a moléculas de compuestos *meso*.

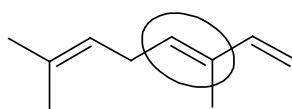
Molécula	Imagen especular	Imagen especular rotada 180°, sin sacarla del plano donde está el dibujo
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \\ \text{I} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ <p>(Superponible con la molécula de la primera columna)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{II} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>(Superponible con la molécula de la primera columna)</p>
$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{III} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CHO} \end{array} $ <p>(No superponible con la molécula de la primera columna)</p>

Ejercicio 6.

Lo que distingue a un par de anómeros es la configuración opuesta de sus carbonos anoméricos. Así, el anómero que se pidió dibujar, debe tener la siguiente estructura:

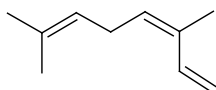


Ejercicio 7.



Ocimeno

De los tres enlaces dobles presentes en la molécula del ocimeno, sólo el que está encerrado en un óvalo es una unidad estereogénica, porque cada uno de los dos carbonos de esta doble ligadura tienen unidos dos átomos o grupos de átomos distintos. Como sólo hay una unidad estereogénica, puede haber 2^1 (igual a 2) estereoisómeros en total (incluyendo al ocimeno). La representación del otro estereoisómero (isómero Z en este caso) se puede generar intercambiando las posiciones de los grupos unidos a cualquiera de los carbonos de la unidad estereogénica del ocimeno. Si por ejemplo se eligen intercambiar los grupos vinilo y metilo, el isómero del ocimeno queda así:



Ejercicio 8.

En la tabla de abajo se muestran las estructuras del mentol (a la izquierda) y de los tres isómeros *cis-trans* de este compuesto. Debajo de cada molécula se incluye la relación *cis* o *trans* entre los grupos que están unidos al anillo.

Grupos				
-CH ₃ y -OH	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
-CH ₃ y -CH(CH ₃) ₂	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
-OH y -CH(CH ₃) ₂	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>

Ejercicio 9.

Isómeros constitucionales (de posición).

Enantiómeros.

Mismo compuesto.

Isómeros *Z-E*.

Enantiómeros.

Mismo compuesto.

Diasterómeros.

Isómeros constitucionales (de función).

Diasterómeros (epímeros).

Diasterómeros (epímeros y anómeros).

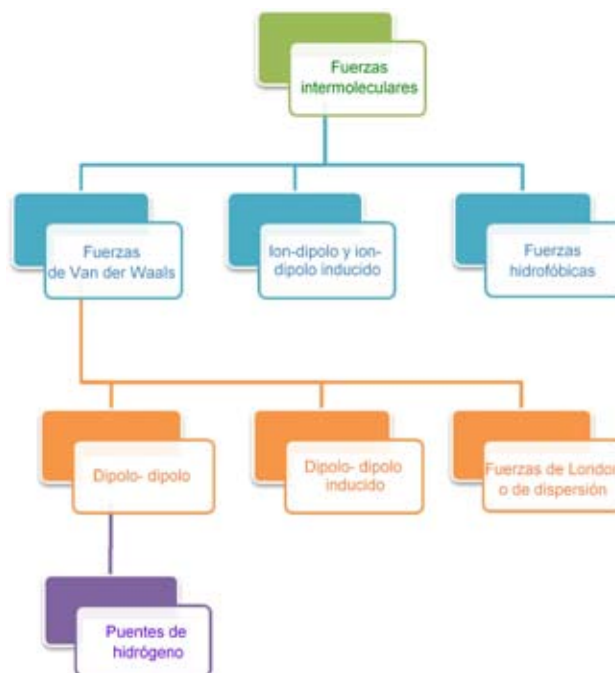
Bibliografía

- Budavari, S., O'Neil, M.J., Smith, A., Heckelman, P.E., Kinneary, J.F. (eds.), 1996. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 12^a ed. EUA: Merck.
- Carey, F.A., 2006. *Química Orgánica*. 6^a ed. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Eliel, E.L., Wilen, S.H. & Doyle, M.P., 2001. *Basic Organic Stereochemistry*. EUA: Wiley-Interscience.
- Fox, M.A. & Whitesell, J.K., 2003. *Organic Chemistry*. 3^a ed. EUA: Jones and Bartlett Publishers.
- Mathews, C.K., van Holde, K.E. & Ahern, K.G., 2000. *Biochemistry*. 3^a ed. EUA: Addison-Wesley Longman.
- McMurry, J., 2007. *Organic Chemistry: A Biological Approach*. International student edition. EUA: Thomson Brooks/Cole.
- McNaught, A.D., Wilkinson, A. (eds.), 1997. *Compendium of Chemical Terminology (The "Gold Book")*. 2^a ed. England: Blackwell Scientific Publications. Versión corregida XML en línea: <http://goldbook.iupac.org>. Consultado el 23 de marzo de 2012.
- Morrison, R.T. & Boyd, R.N., 1998. *Química Orgánica*. 5^a ed. México: Addison-Wesley Longman.
- Quiroga, M.L., 2007. *Estereoquímica: conceptos y aplicaciones en Química Orgánica*. España: Editorial Síntesis.

La importancia de las interacciones intermoleculares en el estudio de la biología

Ehecatl Luis David Paleo González, Ariadna Estrella González Ramírez
y Verónica Muñoz Ocotero

Las conexiones que ocurren entre las moléculas reciben el nombre genérico de interacciones intermoleculares, de ellas dependen las propiedades físicas de las sustancias. La magnitud de tales interacciones depende del número de electrones, del tamaño y de la forma de las moléculas. En el Esquema 1 se muestran los diversos tipos de interacciones.



Esquema 1. Tipos de interacciones intermoleculares.

Interacciones intermoleculares en sustancias puras y mezclas de sustancias polares.

Interacciones de atracción dipolo-dipolo

Se conocen también como interacciones de Keeson y se originan entre moléculas que forman dipolos permanentes. Cuando hay una distribución asimétrica de la carga eléctrica en un enlace químico, se crean dos regiones o polos en la molécula, una con carga positiva (+q) y otra con carga negativa (-q). Esta disposición de cargas se representa mediante un vector μ (), definido como momento dipolar. Su magnitud está dada por el producto de la carga fraccional presente sobre cada átomo por la distancia que las separa (longitud del enlace): $\mu = q \times d$. La unidad de momento dipolar es el debye (D); 1 D equivale a $3,34 \times 10^{-30}$ Coulombio x m (Figura 1).

Debido a esta diferencia en la polaridad de una molécula, la parte positiva de un dipolo atrae a la parte negativa del dipolo más próximo. Las moléculas se orientan y se atraen con una fuerza que aumenta con su momento dipolar (Tabla 1).

Tabla 1. Momento dipolar de algunas moléculas simples

Molécula	Estructura	Momento dipolar (D)
Monóxido de carbono		0.12
Dióxido de carbono		0
Agua		1.83
Metanol		1.66
Acetona		2.72
orto-diclorobenceno		2.59
Glicocola (pH 7.0)		16.7

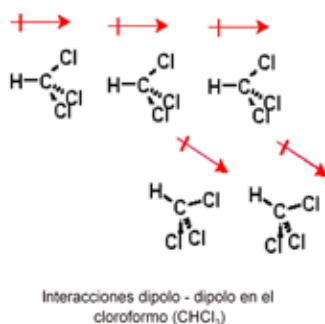


Figura 1. Interacciones dipolo-dipolo en el cloroformo (CHCl₃)

A temperatura ambiente, muchas sustancias moleculares son líquidas o gases debido a sus bajas temperaturas de fusión y ebullición, por lo que el valor (su propiedad) aumenta con la polaridad como consecuencia del tipo de atracciones. Son ejemplos de moléculas polares: SO_2 , H_2O , HCl , CHCl_3 , entre otras.

El enlace o puente de hidrógeno

El enlace de hidrógeno, o puente de hidrógeno, es un caso particular de una atracción dipolo-dipolo, ya que es una unión entre moléculas en las que un átomo de hidrógeno de un enlace muy polarizado actúa de “puente” entre dos átomos muy electronegativos, como flúor, oxígeno o nitrógeno.

Los electrones en este tipo de enlaces covalentes se encuentran cerca del átomo más electronegativo, por lo que éste resulta con un exceso de carga negativa y el átomo de hidrógeno queda con cierta carga positiva. Como el hidrógeno no tiene electrones que actúen como pantalla, al acercarse a otro átomo pequeño y con carga negativa de otra molécula, entre ambos se producirá una atracción de tipo electrostático (Figura 2).

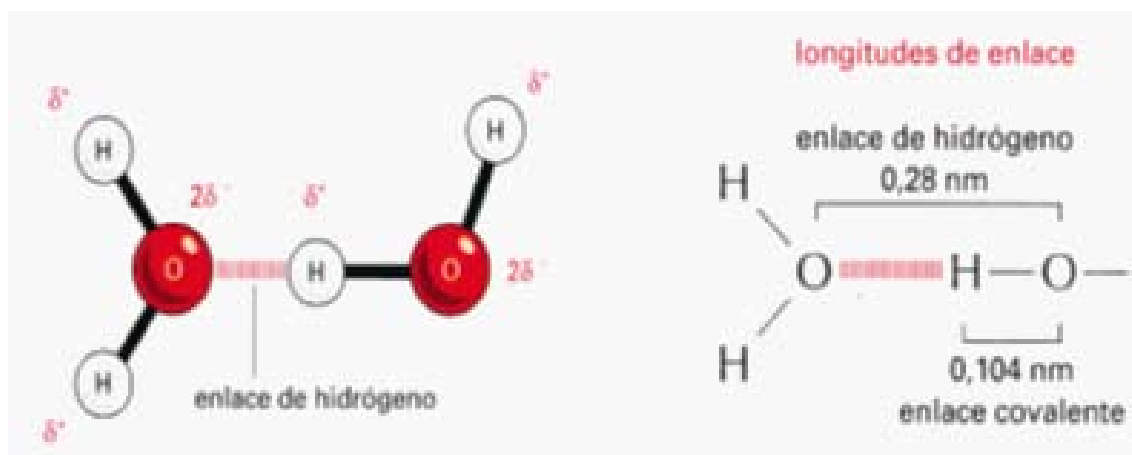


Figura 2. Los puentes de hidrógeno tienen una fuerza de alrededor de 1/20 con respecto a un enlace covalente.

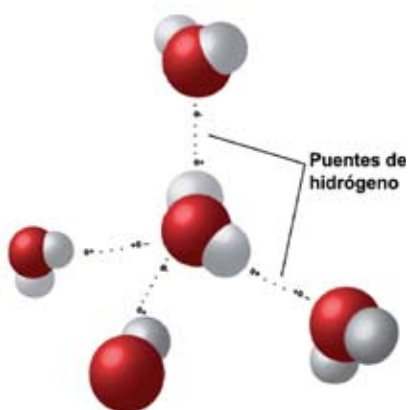
El puente de hidrógeno permite explicar las propiedades aparentemente anómalas de compuestos como el agua (H_2O), el amoníaco (NH_3) y el ácido fluorhídrico (HF), debido a su punto de fusión, de ebullición o su rol como disolventes, respecto a los compuestos similares. Por ejemplo, los compuestos de los elementos del grupo 15, fosfina (PH_3), arsina (AsH_3) y estibina (SbH_3), presentan un orden en sus temperaturas de ebullición, que varían de manera proporcional a sus masas moleculares. Sin embargo, el NH_3 tiene una temperatura anormalmente alta debido a la formación de enlaces de hidrógeno.

Sin duda, un caso extraordinario de la influencia del puente de hidrógeno en las propiedades de un compuesto es el agua. El agua presenta altos puntos de fusión y ebullición, así como cambios en su densidad que se relacionan directamente con la manera en que interactúan sus moléculas mediante puentes de hidrógeno. Este comportamiento tiene varias consecuencias:

a) Debido a la presencia de los puentes de hidrógeno, las moléculas de agua que se encuentran en el seno del líquido interactúan entre sí de tal forma que se atraen y son “jaladas” en todas direcciones. Sin embargo, las moléculas en la superficie son empujadas hacia abajo y los lados, pero no hacia arriba, lo que tiene como consecuencia que la superficie se tense como si fuese una película elástica. A este fenómeno se le conoce como tensión superficial. Como en el agua las interacciones intermoleculares son fuertes a causa de los puentes de hidrógeno, la tensión superficial es muy grande, lo que permite a muchos insectos caminar sobre la superficie del agua (Figura 3).



Figura 3. Insecto sobre la superficie de un cuerpo de agua.



b) Debido a las numerosas interacciones intermoleculares (Figura 4), el agua tiene un alto valor de calor específico, es decir, que es capaz de absorber o proporcionar una gran cantidad de calor sin que su temperatura cambie de manera significativa. Es gracias a esta propiedad que los océanos, mares, lagos y ríos del mundo moderan la temperatura del planeta tierra y, con ello, el clima de cada zona.

Figura 4. Enlaces de puente de hidrógeno entre las moléculas de agua.

c) Como consecuencia de la fuerza de los puentes de hidrógeno, en el agua líquida existen más moléculas por unidad de volumen que en el agua sólida. Debido a lo anterior, el agua sólida es menos densa que el agua líquida. Al disminuir la temperatura, el agua más fría se hunde mientras que el agua tibia sube hasta que la capa superficial se congela. Como el hielo es menos denso, éste no se hunde y actúa como aislante térmico para el agua que se encuentra debajo de la superficie del hielo, manteniendo la temperatura (Figura 5). Este fenómeno hace posible la existencia de los ricos ecosistemas cercanos a los polos del planeta, al igual que en ríos y lagos congelados.



Figura 5. Las culturas que viven cercanas a los polos practican la pesca en lagos congelados.

- d) Los puentes de hidrógeno desempeñan un papel muy importante en la formación de muchas de las estructuras moleculares fundamentales en los seres vivos, como en todas las proteínas y los ácidos nucleicos (Figura 6).



Figura 6. Puentes de hidrógeno en la hélice doble Interacciones dipolo - dipolo en el cloroformo (CHCl_3).

Interacciones intermoleculares en mezclas de sustancias polares y sustancias no polares

Interacciones de atracción dipolo-dipolo inducido

También llamadas interacciones de Debye, se producen cuando un ion, o una molécula con un dipolo permanente, puede alterar la densidad electrónica de un átomo o una molécula no polar que se encuentre cercano a él (Figura 7).

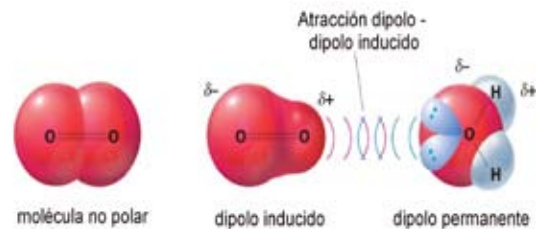


Figura 7. Inducción de un dipolo

La distribución electrónica del átomo se distorsiona por la atracción o repulsión que ejerce la carga del ion o de la densidad de carga eléctrica, lo cual forma un dipolo inducido y surge una fuerza de atracción entre ambas moléculas.

Es gracias a las interacciones de Debye que gases, como el oxígeno y el nitrógeno, se disuelven en agua. En el agua de mar de regiones con climas tropicales, la cantidad de oxígeno disuelto es muy alta por lo que esas aguas son muy ricas en variedad y cantidad de organismos vivos (Figura 8).



Figura 8. Los ecosistemas tropicales son ricos en fauna.

Además, las interacciones de Debye hacen posible que podamos respirar y asimilar el oxígeno del aire, pues el átomo de hierro en la hemoglobina induce un pequeño dipolo en la molécula de oxígeno, lo que hace posible su fijación en la proteína y, con ello, su traslado desde los pulmones hasta los tejidos.

Interacciones intermoleculares en sustancias puras y mezclas de sustancias no polares.

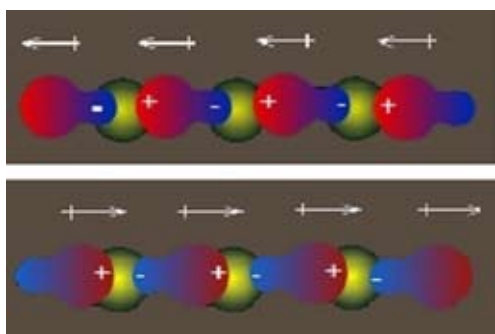
46

La importancia de las interacciones intermoleculares en el estudio de la biología

Interacciones de dispersión

También llamadas interacciones de London, surgen de la atracción entre dos dipolos instantáneos. Los dipolos se generan por los cambios constantes en la ubicación de los electrones en las moléculas, es decir, a partir de vibraciones que producen polaridad debido a la distribución asimétrica de electrones de la molécula.

Aunque los dipolos instantáneos cambian permanentemente de dirección, permanecen algún tiempo atraídos entre sí (Figura 9).



Los dipolos instantáneos originan interacciones atractivas entre las moléculas, aunque sean interacciones más débiles que las dos anteriores debido a su corta existencia. Sin embargo, estas interacciones originan el estado sólido y líquido de moléculas que son no polares gracias a la simetría en su estructura, como el CO_2 o el CH_4 , o que son no polares por carecer de un dipolo, como el O_2 , el N_2 o el H_2 .

Figura 9. Interacción entre dipolos instantáneos

Las interacciones de London aumentan con la masa molecular o atómica de las sustancias consideradas, ya que aumenta el número de electrones y se encuentran menos atraídos hacia el núcleo, por lo que pueden formar dipolos instantáneos con mayor facilidad.

Por este motivo, las sustancias constituidas de moléculas de alta masa molecular se presentan en estado líquido o sólido a temperatura ambiente.

Las ceras de algunas plantas y de las abejas son sólidas debido a interacciones de London. Además, gracias al gran tamaño de estas moléculas, sus interacciones son tan fuertes que forman una capa protectora como en el caso de las superficies de algunas plantas, frutos y algunos animales, como las plumas de las aves (Figura 10).



Figura 10. Las plumas de los pingüinos están recubiertas y son impermeables.

Otro ejemplo de estabilidad lograda a partir de interacciones de London es la membrana celular formada por una capa doble de lípidos. Estos lípidos son moléculas apolares que se relacionan mediante estas interacciones para mantener la estructura de las células.

Interacciones intermoleculares en disoluciones de electrolitos.

Interacciones de atracción ion - dipolo

Este tipo de interacciones son explicadas a partir de interacciones electrostáticas y se producen mediante la atracción mutua entre un ion, que puede tener carga positiva (catión) o carga negativa (anión), y una molécula que presenta alguna de las siguientes características:

- Un dipolo permanente, es decir, una diferencia en el desplazamiento de los electrones que constituyen a toda la molécula (Figura 11).

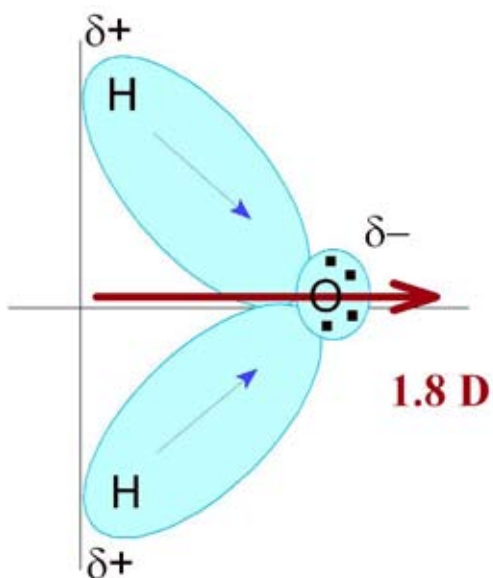


Figura 11. En una molécula de agua, el átomo de oxígeno, el más electronegativo, atrae la densidad de electrones de los átomos de hidrógeno. Por lo tanto, el de oxígeno tiene una carga parcial negativa y los de hidrógeno poseen una carga parcial positiva, generando un dipolo permanente.

b) Un dipolo inducido, es decir, una separación de cargas eléctricas debida a la proximidad de un ion o molécula polar (Figura 12).

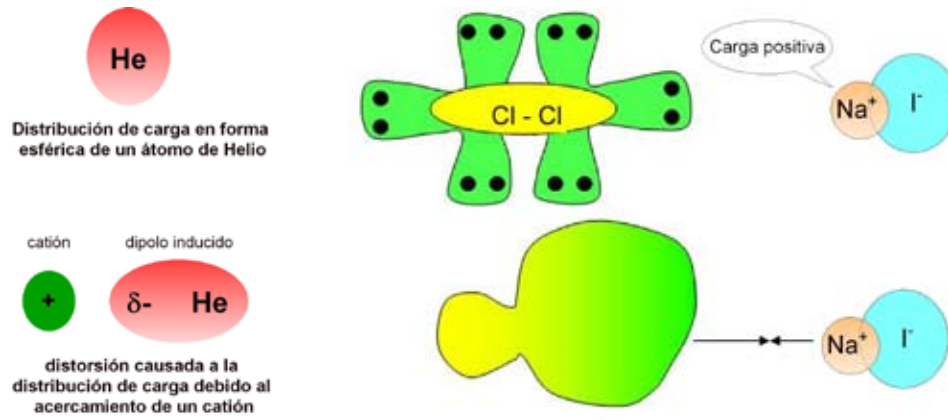


Figura 12. Ejemplos de dipolos inducidos

La intensidad de estas interacciones depende de ambas especies, es decir, del tamaño y de la carga del ion, así como el tamaño y la magnitud del momento dipolar de la molécula.

Este tipo de interacciones nos ayudan a explicar varios fenómenos, entre ellos:

48

La importancia de las interacciones intermoleculares en el estudio de la biología

a) Cuando una sal se disuelve en agua, se separa en iones que, de manera rápida, son rodeados por moléculas polares de agua, es decir, son solvatados (Figura 13). Este efecto estabiliza las cargas eléctricas de los iones generados, permitiendo su transporte dentro de una gran variedad de sistemas, como son las células.

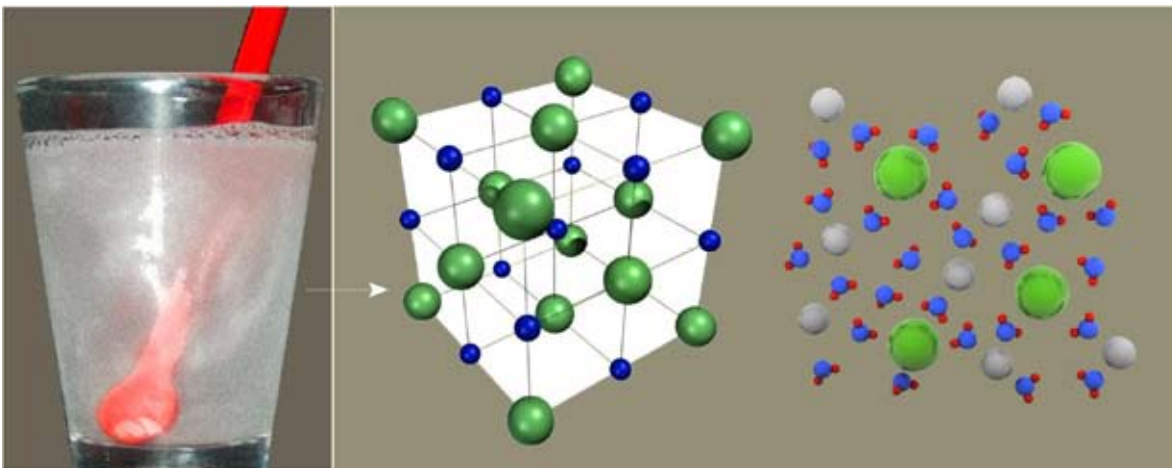


Figura 13. Disolución de cloruro de sodio en agua.

b) Las proteínas son moléculas de gran tamaño que cumplen varias funciones dentro de los sistemas biológicos. Están constituidas por unidades simples llamadas aminoácidos, algunos de los cuales, en condiciones fisiológicas normales, presentan carga eléctrica. Algunas proteínas se relacionan con otras moléculas mediante interacciones del tipo ion - dipolo para llevar a cabo sus funciones dentro de un organismo (Figura 14).

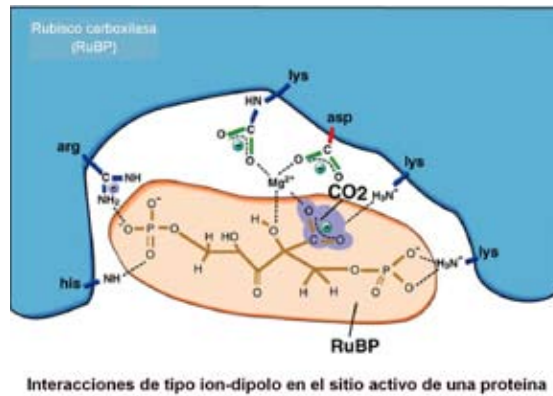


Figura 14. Interacciones de tipo ion - dipolo en el sitio activo de una proteína.

- c) Los medicamentos que se emplean en la actualidad para el tratamiento de las infecciones virales de influenza, como la H1N1, bloquean el sitio activo de algunas proteínas mediante interacciones ion - dipolo, esto impide la diseminación del virus y, con ello, el control de la infección (Figura 15).



Figura 15. interacción entre un sustrato y el sitio activo de la enzima correspondiente.

Interacciones intermoleculares entre moléculas no polares.

Interacciones hidrofóbicas

Son aquellas interacciones que mantienen juntas las regiones no polares de las moléculas. Existen moléculas de tipo anfipático que contienen regiones que son polares y otras no polares. Cuando un compuesto anfipático se mezcla con agua, la región polar interactúa favorablemente con el disolvente, pero la región no polar tiende a evitar el contacto con el agua. Un ejemplo de este tipo de moléculas son los lípidos, los cuales en agua tienden a formar agregados llamados micelas (Figura 16), las cuales pueden conformarse por cientos o miles de estas moléculas. Otras moléculas biológicas de tipo anfipático son: proteínas, pigmentos, ciertas vitaminas, esteroides y fosfolípidos de las membranas. Las estructuras en las células compuestas por este tipo de moléculas son estabilizadas por interacciones hidrofóbicas a través de sus regiones no polares.

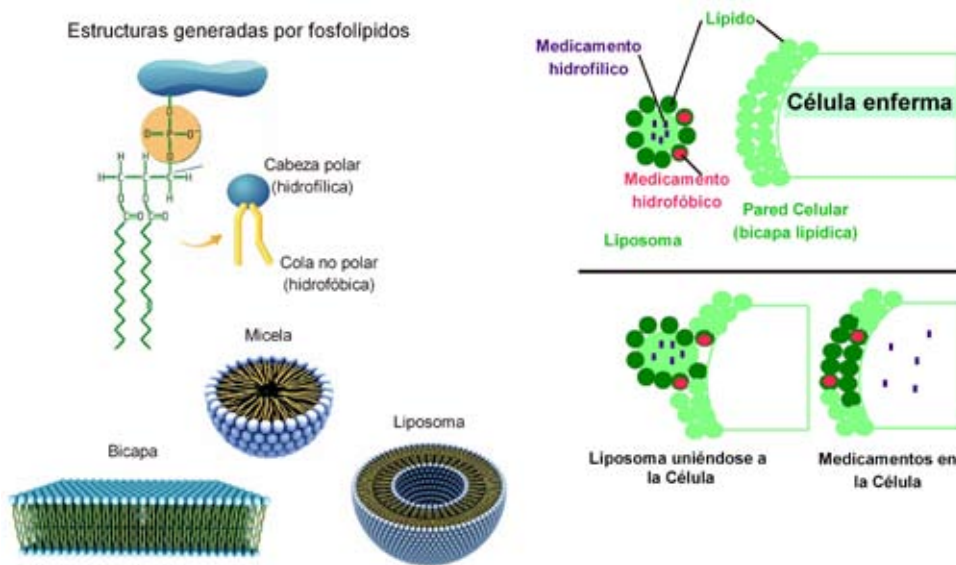


Figura 16. Estructuras generadas por moléculas anfipáticas. Los Liposomas pueden contener medicamentos para subsecuentemente liberarlos en las células enfermas.

La característica no polar de muchos compuestos naturales o sintéticos ha sido ampliamente aprovechada en varias disciplinas como la medicina, la agricultura, la industria textil, entre otras. Se dice que el 50% de los medicamentos útiles son hidrofóbicos (Figura 16).

50

La importancia de las interacciones intermoleculares en el estudio de la biología

En el año 2009, en los Emiratos Árabes Unidos se dio a conocer una estrategia para cultivar en los desiertos. El plan consiste en extender una capa de 10 centímetros de espesor de una arena hidrofóbica por debajo del típico suelo arenoso del desierto, de modo que esta capa detenga la filtración del agua de lluvia hacia las profundidades del subsuelo, justo a la altura en que se encuentran las raíces de las plantas (Figura 17). De este modo el agua no se escapará y las plantas se beneficiarán de su constante presencia.



Figura 17. Arena hidrofóbica empleada en el suelo desértico para beneficio de los cultivos locales.

Con esta técnica, los cultivos tradicionales del desierto (que necesitan ser irrigados 5 ó 6 veces al día) se benefician de una reducción de hasta un 75% en el aporte acuífero. Además de aislar el suelo para que el agua no escape hacia abajo, esta arena también actúa evitando que la salinidad típica de estos suelos se mueva hacia arriba, llegando a las raíces de las plantas y matándolas con su corrosión.

Dado que este producto es comercial, llamado SP-HFS 1609, no se da conocer la composición del material hidrofóbico pero seguramente se trata de sílice modificada. La sílice es, en principio, un material hidrofílico debido a los grupos silanol que se encuentran en su superficie (Si-OH). La superficie de la sílice también puede presentar grupos siloxano (Si-OSi). Se define que una partícula de sílice es hidrófila cuando los grupos siloxanos (hidrófobos) de la superficie representan menos del 20% (Figura 18). Por lo tanto, debido a que las partículas de este proyecto han sido modificadas de manera superficial, se obtienen partículas parcial o totalmente hidrófobas.

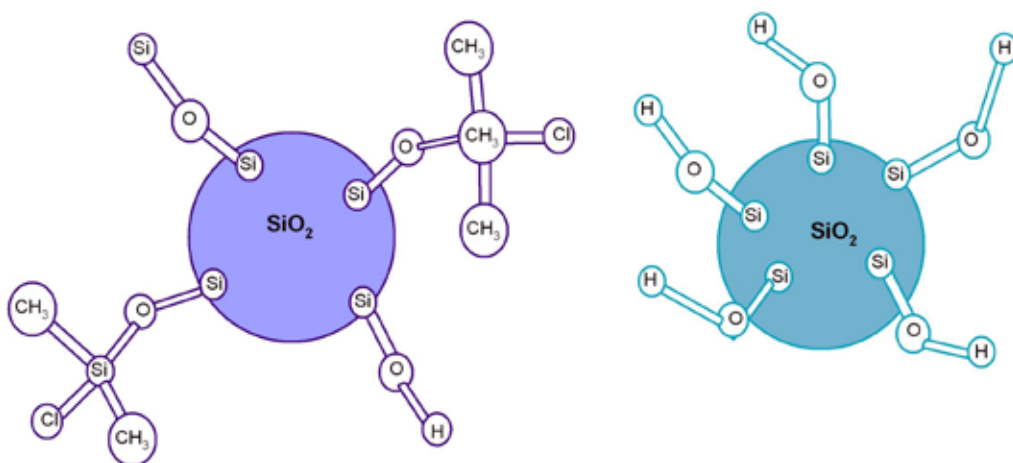


Figura 18. Sílice parcialmente hidrófoba (izquierda) y sílice hidrófila (derecha).

Las interacciones intermoleculares en los sistemas biológicos

En los procesos biológicos las interacciones intermoleculares son más dinámicas que estáticas y, en muchos casos, comprenden una serie de eventos finamente orquestados. Dado que dichas interacciones derivan de una sinergia geométrica, estérica o iónica, se denominan interacciones “complementarias”, “llave-cerradura”, “ligando-receptor” o “de reconocimiento”; por lo tanto, la unión de un ligando o un sustrato a un biopolímero o receptor está gobernada por interacciones intermoleculares. Algunos ejemplos de complejos biológicos receptor-sustrato son los complejos enzima-sustrato, *antígeno-anticuerpo* y *fármaco-receptor*. En todos los casos, un sitio en el sustrato posee grupos funcionales que interactúan con grupos funcionales complementarios en el receptor. Por ejemplo, un grupo que forma un puente de hidrógeno a partir del sustrato se ubica cerca de un grupo en el receptor con el que puede establecer el puente de hidrógeno, permitiendo así una unión estrecha. Muchos contactos intermoleculares específicos deben producirse en un complejo biológico receptor-sustrato y, por lo tanto, un sustrato se une sólo a receptores químicamente similares. Todos los procesos biológicos, desde los metabólicos hasta las respuestas inmunes, están controlados por reglas estrictas que rigen el reconocimiento

molecular de un sustrato por un receptor y esto permite diseñar fármacos efectivos para el tratamiento de enfermedades.

Las interacciones de Coulomb (electrostáticas) son importantes en el interior del receptor, donde la permisividad relativa puede ser mucho menor que la del exterior acuoso. Por ejemplo, a pH fisiológico, las cadenas laterales de aminoácidos que contienen ácido carboxílico o grupos aminos poseen carga negativa o positiva, respectivamente, y se atraen entre sí. También son posibles interacciones dipolo-dipolo pues muchos de los componentes de los biopolímeros son polares, incluido el enlace peptídico *-CONH-*. Sin embargo, en complejos biológicos receptor-sustrato, las interacciones que prevalecen son del tipo puente de hidrógeno.

De esta manera, muchos fenómenos que ocurren en los organismos vivos unicelulares y multicelulares simplemente no existirían, de no ser por las interacciones intermoleculares que se llevan a cabo en distintas combinaciones y complejidades. Prácticamente en todos los procesos biológicos participan moléculas de distinta naturaleza (polares y no polares) y la manera en que se relacionan es estableciendo interacciones entre sí.

Bibliografía

- Aranberri, I. *et al.*, 2009. Emulsiones estabilizadas por nanopartículas para formulaciones de productos agroquímicos. *Revista Iberoamericana de Polímero*, 10 (1), pp. 40-53.
- Atkins, P. y Jones, L., 2006. *Capítulo 5: Líquidos y sólidos*. In: Principios de Química: los caminos del descubrimiento. 3ª ed. Argentina: Editorial Médica Panamericana.
- Baldwin, D., 2009. *Waterproof nanotechnology Sand to Help Green the Desert*. Disponible en: <<http://www.nanowerk.com/news/newsid=9164.php>>. Consultado el 13 de junio de 2012
- Brown, T. L., 2009. *Chemistry: The Central Science*. EUA: Pearson Education.
- Chang, R., 2002. *Química*. Colombia: Mc Graw Hill.
- Corzo, J., 2005. *Interacciones No covalentes*. Disponible en: <<http://sebbm.es/BioROM/contenido/JCorzo/temascompletos/InteraccionesNC/presentacion.htm>>. Consultado el 5 de junio de 2012.
- Hein, M., Pattison, S., Arena, S. & Best, L.R., 2009. *Introduction to General, Organic and Biochemistry*. EUA: Hoboken, John Wiley & Sons.
- Iriberry, S. *Interacciones intramoleculares y interacciones intermoleculares*. Disponible en: <https://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r6621>>. Consultado el 01 de junio de 2012.
- Israelachvili, J., 2011. *Chapter 1: Historical perspective*. In: Intermolecular and surface forces. 3ª ed. EUA: Academic Press Elsevier.

Ligas de interés (Consultadas el 6 de junio de 2012):

- FreeMoodle.org : <<http://www.freemoodle.org>>
- Beilstein-Institut.:
<<http://www.beilstein-institut.de/Bozen2010/Proceedings/Kral/Kral.html>>
- University of Florida: <http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_16.html>

Principios de la reactividad química en moléculas orgánicas

Alicia Negrón Mendoza

Principios de la reactividad

Una de las piedras angulares de la química orgánica es el conocimiento de que las reacciones de los compuestos son determinadas principalmente por el grupo funcional. Así, un éster (el grupo funcional -COOR) sufrirá en un medio básico una reacción de hidrólisis y la velocidad de la reacción dependerá de los grupos unidos a este grupo funcional. Por ejemplo:

Las velocidades de reacción relativas para ésteres metílicos de ácidos carboxílicos, variando el sustituyente, son:

Reacción:	$\text{R-COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_3$
Compuesto:	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ $\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$ $\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$
Velocidad relativa:	1 761 16000

En este ejemplo se muestra cómo la sustitución de un H por uno o dos átomos de cloro modifica de manera drástica las velocidades de la reacción de hidrólisis. Las velocidades de reacción o la posición del equilibrio pueden ser fuertemente dependientes de cambios en el esqueleto del carbono o de la presencia de sustituyentes en la molécula reactante (Gould, 1959). Así, para correlacionar la estructura con la reactividad de una

molécula, dividiremos estos efectos en factores dependientes de la geometría de la molécula y en factores electrostáticos, tomando en cuenta que esta división no está basada en conceptos termodinámicos.

Reactividad

Es la capacidad que tienen los compuestos químicos de producir una reacción química.

La reactividad se ve afectada por varios factores, como:

- ❖ La estructura de la molécula
- ❖ Su arreglo electrónico.

Estructura

Es la geometría particular de una molécula. La estructura de una molécula está relacionada con su hibridación y la electronegatividad de los átomos en los enlaces, así como por la fuerza de estos. Por ejemplo, si una molécula contiene un carbono con hibridación sp^3 , su estructura estará dada por este átomo y será una geometría tetraédrica.

La relación entre la estructura y la reactividad de las moléculas orgánicas ha sido extensamente estudiada en ácidos carboxílicos y, en general, para reacciones ácido-base, por lo que se revisarán brevemente los conceptos de ácido-base para las moléculas orgánicas.

La naturaleza del grupo funcional determina qué reacción se dará y la disposición espacial, de igual forma la naturaleza de los sustituyentes será fundamental para la velocidad de la reacción o la posición del equilibrio*.

*El equilibrio químico se caracteriza porque, en una reacción reversible, la velocidad de la reacción hacia la derecha se iguala a la reacción hacia la izquierda. Varios factores como la concentración, temperatura, etc., pueden modificar este equilibrio.

Introducción a los conceptos de acidez y basicidad

Definiciones

El estudio de la química ácido-base nos da la posibilidad de entender y predecir las reacciones químicas. Es importante analizar las relaciones entre grupos funcionales y su geometría, ya que las modificaciones en dicha geometría o en sus propiedades ácido base producen reacciones diferentes. ¿Qué relación hay entre la estructura y la reactividad de una molécula? La habilidad de entender estos conceptos hará más fácil el estudio de la química orgánica.

Los ácidos y bases son dos tipos de compuestos químicos que presentan características opuestas. Los términos ácido y básico se han utilizado desde hace mucho tiempo:

Robert Boyle definió como ácidos (del término Latino *acere*, que quiere decir ácido) a aquellas sustancias que tienen un sabor agrio, colorean de rojo el tornasol (tinte rosa que se obtiene de determinados líquenes) y reaccionan con ciertos metales desprendiendo hidrógeno. El nombre de bases (o álcalis) se dio a aquellas sustancias que tienen sabor amargo, colorean el tornasol de azul y tienen tacto jabonoso. Existen otras definiciones que son más específicas, como la de Arrhenius, la de Brønsted-Lowry y la de Lewis.

Dentro de la química orgánica, el mayor interés en estos conceptos radica en el papel que juegan como reactivos, productos o catalizadores dentro de una reacción. Hay que tomar en cuenta que no solamente se reducen a disoluciones acuosas, puesto que muchos compuestos orgánicos son insolubles en agua y este tipo de reacciones ácido-base se llevan a cabo en disolventes no polares.

Definición de Arrhenius

En la década de 1880, Svante Arrhenius definió como sustancias ácidas a las que pueden donar iones H^+ (protones) en disolución acuosa y a una base como un compuesto que produce iones OH^- (hidroxilo) en una disolución con agua.

Definición de Brønsted y Lowry

En la definición propuesta en 1923 independientemente por Johannes Brønsted y Thomas M. Lowry, un ácido es una sustancia que puede donar un protón y una base es una sustancia que puede aceptar un protón. Así, la reacción de un ácido con una base es la transferencia de un protón del ácido a la base.

-Ácido: especie capaz de donar un ion H^+

-Base: especie capaz de aceptar un ion H^+

Definición de Lewis

Un concepto más general sobre ácidos y bases fue introducido por Gilbert N. Lewis en 1923, quien describió a un ácido como una sustancia que puede formar un enlace covalente aceptando un par de electrones de la base, en tanto que una base es una sustancia que posee un par de electrones sin compartir y tiene la posibilidad de donarlos.

Ácido: especie capaz de aceptar un par de electrones

Base: especie capaz de donar un par de electrones

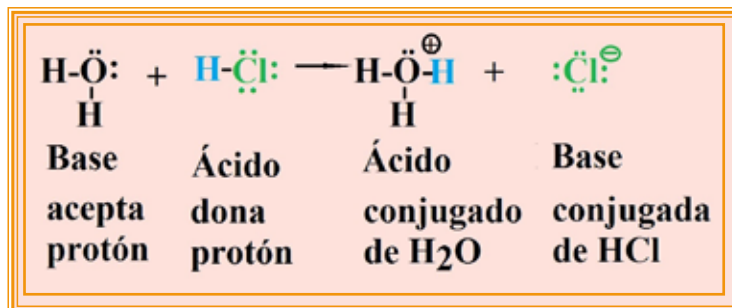
Las sustancias que son bases en el sistema de Brønsted también son bases de acuerdo con la definición de Lewis, pero esta última amplía el número de sustancias que se clasifican como ácidos.



Los ácidos de Lewis incluyen moléculas o átomos que poseen octetos incompletos, varios cationes sencillos y algunos átomos metálicos. Una característica de un ácido de Lewis es que posee un orbital desocupado capaz de aceptar pares de electrones de la base. Ejemplos de ácidos de Lewis son BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 . Algunos ejemplos de bases: NH_3 , R-NH_2 , R-OH , cetonas, etc.

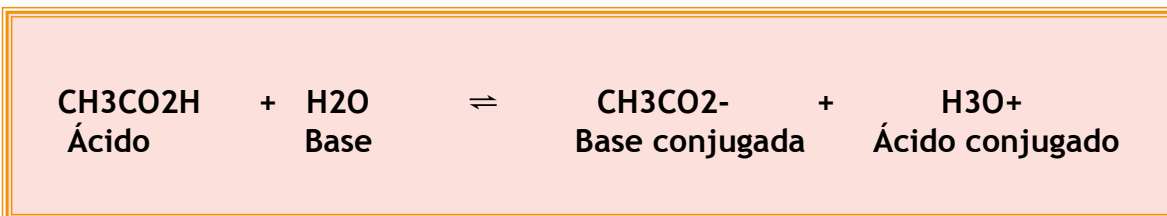
Pares ácido/base según Brönsted-Lowry

Profundicemos en el concepto de Brönsted y Lowry. Por ejemplo, al disolver un ácido en agua:



El agua actúa aceptando un protón y formándose el ion H_3O^+ (ion hidronio), por ello actúa como base; en tanto que el HCl dona un protón y queda el ion Cl^- , por tanto, actúa como ácido. Así, el par HCl/ Cl^- es un par ácido/base. El HCl es el ácido y el Cl^- es su base conjugada.

En otro ejemplo, el ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) dona su protón al agua, éste actúa como ácido y el agua como base al aceptar el protón.



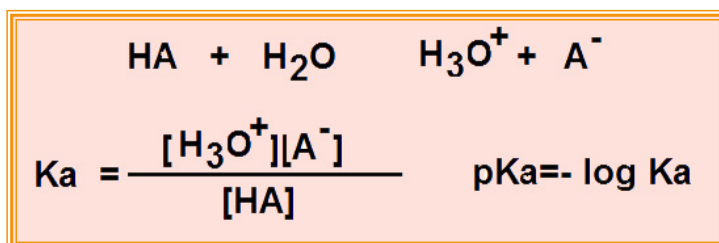
Esta reacción es reversible como indica la doble flecha. La molécula del ácido acético actúa como un ácido en la reacción directa y cede un protón a la molécula del agua, la cual actúa como una base y acepta el protón. En la reacción inversa (de derecha a izquierda), el ion H_3O^+ dona un protón al ion acetato CH_3CO_2^- y, por lo tanto, actúa como un ácido (se le denomina el ácido conjugado de H_2O). El ion acetato que acepta un protón actúa como una base y se le denomina la base conjugada del ácido acético. En la reacción hacia la derecha, el ácido $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ dona un protón y se transforma en la base CH_3CO_2^- ; y, en la dirección inversa, gana un protón y se convierte en el ácido $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Un par ácido-

base como este, relacionado mediante la ganancia o pérdida de un protón, se llama un par conjugado. Similarmente, el H_2O y H_3O^+ forman un segundo par ácido-base conjugado. Es importante notar que el agua actúa como ácido en ciertas reacciones y como base en otras. A estas sustancias se les llama anfotéricas.

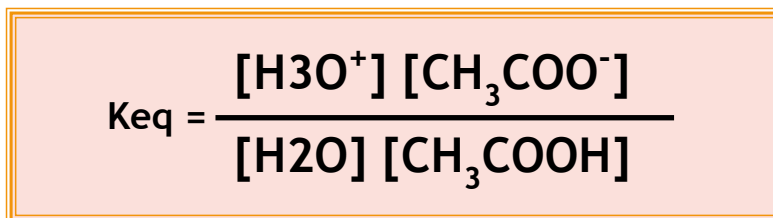
En un par ácido-base, cuanto más fuerte es el ácido, más débil es la base conjugada. Cuanto más fuerte es la base, más débil es su ácido conjugado, es decir, una base fuerte tiene un ácido conjugado débil.

Fuerza de un ácido

La fuerza de un ácido depende de su habilidad para donar un protón, lo que está relacionado con el equilibrio que se establece al disolverlo. Para analizar la fuerza de un ácido y una base tomemos un ácido representado por HA que se disuelve en agua. Se establece un equilibrio químico que, según la ley de acción de masa o ley del equilibrio químico, lo podemos expresar como:



En esta expresión K_a es la constante de ionización ácida y es el producto de K_{eq} $[\text{H}_2\text{O}]$, en tanto que K_{eq} es la constante de equilibrio a una temperatura dada. Así se tiene para el ácido acético:



La fuerza de un ácido se mide por el valor de K_a . Mientras más grande es K_a , el ácido es más fuerte y la tendencia de la reacción se desplaza hacia los productos. También se puede expresar en términos de pKa en donde $\text{pKa} = -\log K_a$.

Cuanto mayor sea K_a o menor su pKa , más ácida será la especie.

Ejemplo, el ácido fórmico (presente en las hormigas) y el ácido acético (contenido en el vinagre) tienen un pKa de 3.75 y de 4.76, respectivamente, por ello decimos que el ácido fórmico es un ácido más fuerte que el ácido acético.

¡ATENCIÓN!

No confundir pH con pKa, el primero nos indica la concentración de protones $[H^+]$ en la disolución, en tanto el pKa caracteriza a un compuesto particular, indicando la facilidad con que dicho compuesto libera un protón.

Clasificación de ácidos y bases

Los ácidos se clasifican en fuertes y débiles dependiendo del valor de su K_a o pKa. Del mismo modo sucede con las bases, que se clasifican en fuertes o débiles de acuerdo a su valor de K_b o pKb.

Un valor **grande de K_a** significa que el ácido es un ácido fuerte.

Un ácido fuerte es aquel que es más potente que el H_3O^+ y una base fuerte es aquella más potente que el OH^- . En general, los ácidos carboxílicos tendrán un pKa de 3 a 5. Los alcoholes son ácidos mucho más débiles que los ácidos orgánicos con pKa del orden de 16. Por ejemplo, el metanol tiene un pKa de 15.5.



Ácidos y bases fuertes

Son aquellos que tienen una K_a muy grande y se disocian completamente, ejemplo de ellos son los ácidos minerales tales como el HCl, HNO_3 , etc.

Ácidos y bases débiles

Son aquellos en los cuales el valor de su K_a o K_b es menor que 1, por ejemplo, el ácido acético tiene su $K_a = 4.74 \times 10^{-5}$, por ello es un ácido débil que no se disocia al 100%.

Una solución 0.1 M a 25 °C sólo presenta el 1% de las moléculas del ácido acético disociadas, es decir, que transfieren sus protones al agua.

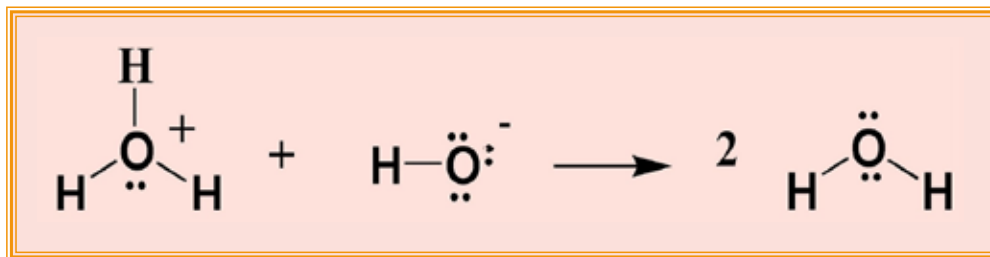
Podemos ordenar a los compuestos orgánicos por su valor de pKa, por ejemplo, la Tabla 1 muestra algunos compuestos y sus correspondientes valores de pKa:

Tabla 1. Valores de pKa para algunos compuestos

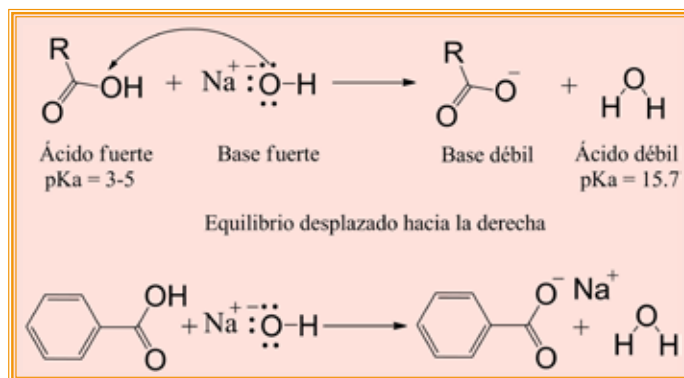
Valores selectos de pKa		
Ácido	pKa	Base conjugada
H-Cl	-7	Cl ⁻
CH ₃ COO-H	4.74	CH ₃ COO ⁻
HO-H	15.7	H ⁻
CH ₃ CH ₂ O-H	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻
HC≡CH	25	HC≡C ⁻
H ₂ N-H	38	H ₂ N ⁻
H ₂ C=CH-H	44	CH ₂ =CH ⁻
CH ₃ -H	50	CH ₃ ⁻

Reacciones ácido-base o de neutralización.

Cuando una sustancia ácida reacciona con una base se llama reacción de neutralización.



En química orgánica, muchas de las reacciones que se efectúan son de tipo ácido-base. La fuerza resultante de un ácido, junto con su base conjugada, puede usarse para predecir la transferencia del protón. **El protón siempre irá del ácido más fuerte a la base más fuerte**, es decir, un ácido donará un protón a la base conjugada de cualquier ácido que tenga un valor de pKa mayor. Por ejemplo, en una solución de ácido acético (pKa=4.74) e hidróxido de sodio, el ⁻OH reaccionará para formar el ion acetato y agua. Como el agua es un ácido más débil (pKa= 15.74), el ión hidróxido conserva más el protón que el acetato.



Relaciones estructura-reactividad

Tanto la característica de acidez como otras propiedades están influidas por varios factores que afectan la reactividad de la molécula. A continuación se esbozarán los principios de reactividad química, su relación con la estructura y su aplicación en el estudio de la acidez o basicidad de un compuesto orgánico.

Como vimos anteriormente, modificar la estructura afecta la reactividad, pero ¿qué factores podemos estudiar que provocan cambios en la reactividad de un compuesto determinado? Vamos a tomar algunos ejemplos de la vida diaria y a hacer algunas analogías.

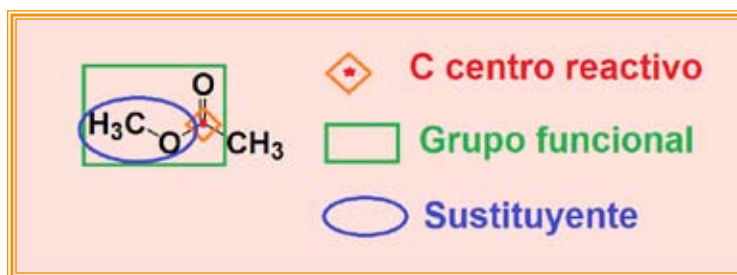
En una carrera, si tenemos dos o más corredores y estos salen del mismo sitio, no necesariamente llegan a la meta al mismo tiempo (Figura 1). ¿Por qué? Cada uno de los participantes tienen la capacidad de correr, pero hay factores intrínsecos del corredor (si está entrenado, su edad, género, etc.), así como factores externos, por ejemplo, el tipo de pista (si es de arena o tezontle), que hacen que aunque tengan la capacidad, no lo hagan a la misma velocidad.



Figura 1. Corredores en una pista

Una situación análoga ocurre en una reacción química. Por ejemplo, tenemos un compuesto y sufre una reacción. Si tenemos otro compuesto de estructura similar (con el mismo grupo funcional), también seguirá la misma reacción, pero tal vez sea más lenta.

¿Por qué este comportamiento? Consideremos que una molécula tiene un grupo funcional determinado en donde se encuentra un centro **reactivo o centro de reacción**, el cual posee otros sustituyentes, y es el lugar donde se efectuará el cambio químico. La naturaleza de este **centro reactivo es la que determina el tipo de reacción**, pero la naturaleza de los sustituyentes que están unidos al centro reactivo influirán en su reactividad. Por ejemplo, en el caso de un éster, el acetato de metilo:



El **centro reactivo** en el **grupo funcional** es el que determina el tipo de reacción.

Los **sustituyentes** del centro reactivo van a influir en su **reactividad**.

Hagamos otra analogía para indicar cómo influyen los sustituyentes en la reactividad de una molécula.

Para jugar tiro al blanco requerimos de un arquero, flechas y un blanco. Si el arquero es bueno acertará en el centro, si no, tirará fuera del blanco.

Recordemos la leyenda de Guillermo Tell, balletero famoso por su puntería y habitante de Birlen, quien luchó por la independencia de Suiza a finales del siglo XIII y principios del XIV: el representante de la casa de los Habsburgo, que dominaba Suiza en ese momento, le obligó a disparar su ballesta contra una manzana colocada sobre la cabeza de su propio hijo, el cual fue situado a 80 pasos de distancia (Figura 2).



Figura 2. Blanco en el tiro con arco de Guillermo Tell

Si Tell acertaba, sería liberado de cualquier cargo, si no lo hacía, sería condenado a muerte. La encrucijada que enfrentó Tell hubiera sido muy diferente si el lugar de su hijo lo hubiera ocupado un muñeco. Es la misma acción de tirar una flecha, pero el hecho de quién sostiene la manzana cambia la situación.

Regresando a la química, podemos ahora decir que el centro reactivo nos da el tipo de reacción, el cual podemos encontrar en el grupo funcional (la manzana, en el caso de Guillermo Tell); en tanto que la naturaleza de los sustituyentes en el centro reactivo nos da la reactividad (el hijo de Tell o el muñeco).

Factores estructurales que afectan la reactividad

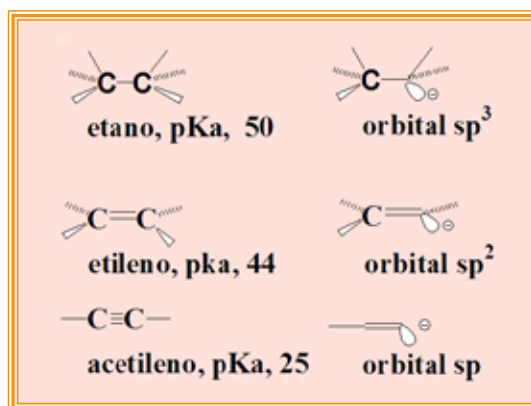
Como se mencionó, cualquier cambio estructural puede afectar la posición del equilibrio o la velocidad de una reacción química, esto es, puede hacerla más lenta o más rápida. Por ejemplo, la sustitución de tres grupos metilo en el acetaldehído hace que cuando reaccione con un compuesto llamado semicarbacida ($\text{H}_2\text{NNHC(=O)NH}_2$), una reacción típica de aldehídos, la velocidad de la reacción baje en un factor de 20 a 25, pero la constante de equilibrio se incrementa un 60%. La relación estructura/reactividad se ha estudiado con profundidad para el caso de reacciones ácido-base.

Los factores estructurales que afectan la reactividad se pueden agrupar en tres tipos: a) aquellos que están asociados a la geometría particular de una molécula: la hibridación de sus átomos y la naturaleza del enlace químico; b) aquellos que están relacionados con el efecto electrónico, asociado a la distribución de electrones en los enlaces; y c) aquellos vinculados con los efectos de volumen de los sustituyentes (efectos estéricos).

Geometría de la molécula

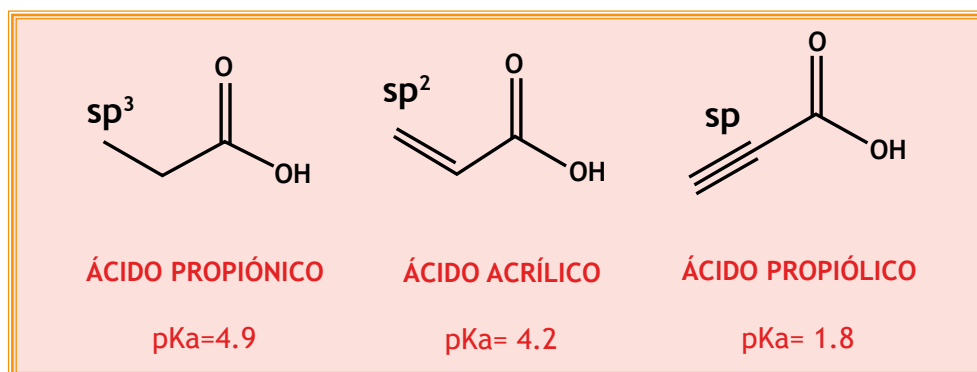
Hibridación de los átomos

La hibridación de los átomos afecta la reactividad de la molécula, ya que a medida que aumenta el porcentaje de carácter p (por ejemplo en una hibridación sp^3) en los orbitales, se incrementa el tamaño de los enlaces y la basicidad, disminuyendo la acidez de la molécula. Esto se debe a que los electrones están más disponibles para aceptar protones. Por ejemplo, en el siguiente diagrama (modificado de Dewick, 2006) se muestran los valores de pK_a para hidrocarburos con dos átomos de carbono y diferentes hibridaciones.



Como se observa en el esquema, el compuesto con hibridación sp , el acetileno, es el más ácido y es el que tiene mayor carácter s.

Otro ejemplo puede verse analizando un ácido carboxílico que tiene como sustituyentes un grupo con un carbono con hibridación sp^3 , otro con sp^2 y un tercero con un sp . Como muestra el siguiente esquema, vemos que la acidez es mayor en el que tiene hibridación sp (ácido propiólico), le sigue el de hibridación sp^2 (ácido acrílico) y, al final, el menos ácido sería el que tiene una hibridación sp^3 y corresponde al ácido propiónico (Dewick, 2006).



La fuerza del enlace

En general, la fuerza del enlace disminuye conforme se desciende en una familia de la tabla periódica, así el HF, que tiene un enlace más corto es menos ácido ($pK_a=3.1$) que el HI, en el que su enlace es más largo con un pK_a de -10.4 , ya que energéticamente es menos costoso romperlo. En la base conjugada de HI, el ion I^- es la base conjugada débil comparada con el ion F^- que es más fuerte. La fuerza del enlace es importante cuando se comparan elementos del mismo grupo en la tabla periódica.

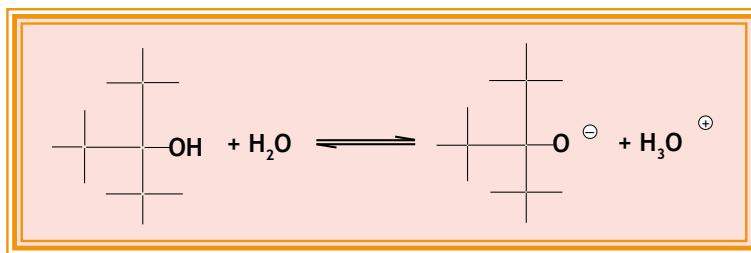
Efecto estérico

Desde hace tiempo se reconoció que la naturaleza de los sustituyentes puede afectar las reacciones químicas, principalmente por su habilidad de ocupar espacio. Por ello se les llamó efectos estéricos a los que producen las interacciones espaciales entre los átomos y/o grupos, es decir, el efecto de amontonamiento de átomos en una molécula. El átomo de hidrógeno se toma como referencia, ya que es el más pequeño. El efecto estérico de un sustituyente está relacionado con el impedimento estérico que ejerce sobre algún tipo de fenómeno de estudio (reacción, interacción inter o intramolecular, etc.). Por ejemplo, en reacciones de esterificación de ácidos, si se sustituye un hidrógeno en posición α o β del ácido o del alcohol por un grupo alquilo voluminoso, una vez formados estos ésteres “impedidos”, su reacción de saponificación (hidrólisis alcalina) es extremadamente lenta.

Otro ejemplo es la molécula del siguiente esquema: el efecto estérico en esta molécula es muy grande porque los grupos metilo provocan que haya poca dispersión de la carga y es una base más débil.

Así, el anión t-butóxido es mucho más voluminoso que el anión metóxido, y la aproximación de las moléculas de agua del disolvente al átomo de oxígeno que transporta la carga negativa se ve impedida.

En consecuencia, el anión t-butóxido está menos solvatado que el anión metóxido: la carga negativa del anión t-butóxido solvatado está menos repartida que en el anión metóxido solvatado y, por tanto, el anión t-butóxido se estabiliza menos por solvatación. El equilibrio ácido-base del t-butanol se desplaza menos a la derecha que en el metanol y, como consecuencia, el t-butanol es un ácido más débil que el metanol.



Distribución de electrones en una molécula

La distribución de electrones en la molécula afecta su reactividad, por ello debemos repasar algunos conceptos como electronegatividad, polaridad en los enlaces y moléculas polares.

Electronegatividad

La electronegatividad se define como la atracción relativa que tienen los átomos por los electrones de un enlace covalente. Para evaluarla hay escalas que nos dan valores de electronegatividad; la más usada es la de Pauling que asigna el valor de 4 al elemento más electronegativo, el cual lo constituye el flúor. En la Figura 3 podemos ver el valor de electronegatividad para algunos elementos. La reactividad de una molécula, por ejemplo la acidez de un compuesto, se ve influida por la electronegatividad.

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

Figura 3. Electronegatividades de algunos elementos.

Polaridad en los enlaces

Un enlace covalente se afecta cuando tiene átomos con diferente electronegatividad. Si tenemos una molécula formada por A-B, ¿qué pasa si entre A y B hay una diferencia de electronegatividad?

Analicemos la situación: en un enlace covalente cada átomo presta un electrón para formar la unión. Si tenemos una molécula A-A o B-B, veremos que forman enlaces covalentes no polares; en tanto que en la molécula A-B, si entre A y B hay diferencia en electronegatividades, mientras mayor sea esa diferencia, el enlace tendrá más carácter polar, como es el caso de la molécula de HF.

A-A tiene igual electronegatividad, enlace covalente no polar.

A-B tiene diferente electronegatividad, enlace covalente polar.

H-H tienen igual electronegatividad, el enlace es covalente no-polar.

F-F tienen igual electronegatividad, el enlace es covalente no-polar.

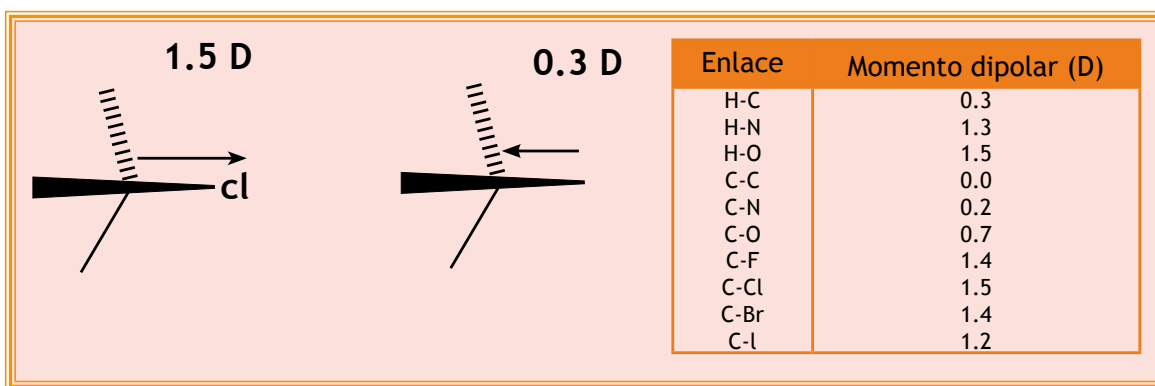
H-F tienen diferente electronegatividad, el enlace es covalente polar.

Esta distribución desigual de los electrones provoca la formación de dipolos en el enlace. Existe un dipolo siempre que hay separación de cargas opuestas (se representan por un vector con la cabeza de la flecha hacia el átomo más electronegativo). El tamaño de un dipolo se mide por su momento dipolar que se describe por la ecuación:

$$\mu = q \cdot d,$$

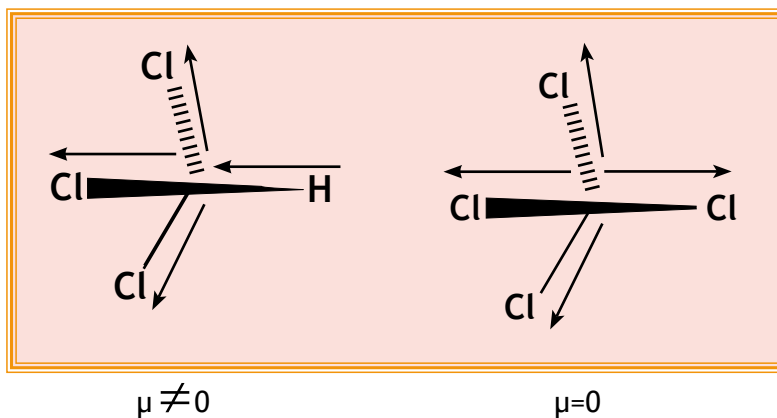
en donde q =carga y d =distancia. El momento dipolar usualmente se encuentra expresado en Debyes (1 D = 1 Å · 1 ues).

Por ejemplo, al comparar el enlace C-Cl y C-H, la diferencia de electronegatividad hace que los átomos de C y Cl compartan en forma desigual sus electrones en el enlace (la distribución de electrones está polarizada), originando un enlace covalente con características polares. El cloro es más electronegativo que el carbono y atrae los electrones del enlace C-Cl hacia sí. Esta polarización hace que el cloro tenga una carga parcial negativa $\delta(-)$ y el carbono una carga parcial positiva $\delta(+)$. En general, cuanto mayor sea la diferencia en electronegatividad entre dos elementos, el enlace entre ellos será más polar. En el caso del enlace C-H, el H tiene una electronegatividad similar al carbono y los electrones están distribuidos de manera más homogénea:



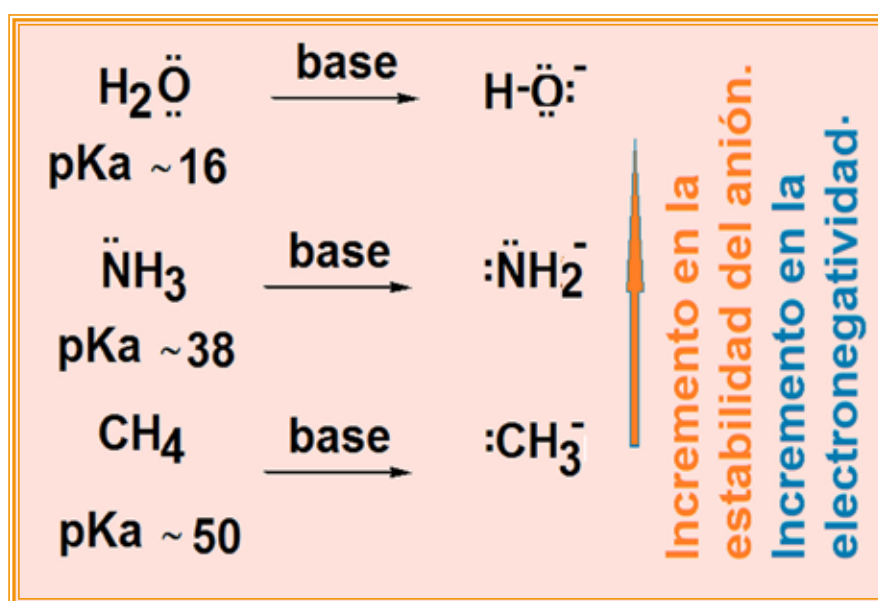
Moléculas polares

Para considerar si una molécula es o no polar, se requiere analizar si tiene enlaces polares, al igual que la geometría total de la molécula. Ésta debe poseer un momento dipolar diferente a cero. El momento dipolar es la suma de los momentos de cada uno de los enlaces polares que posea la molécula. Por ejemplo, en los casos de la moléculas de CHCl_3 y CCl_4 , ambas tienen enlaces polares C-Cl, pero el análisis global nos dice que CHCl_3 es polar y CCl_4 no lo es a pesar de que tiene cuatro enlaces polares, pues la suma de sus correspondientes vectores da como resultado $\mu=0$ debido a la geometría de la molécula.



Otro ejemplo en que la acidez de un compuesto es afectada por la electronegatividad de los átomos que la componen es el que se observa a lo largo de un periodo en la tabla periódica: mientras se incrementa la electronegatividad del átomo X, la polarización del enlace H-X se vuelve más pronunciada y la acidez aumenta. Por ejemplo, en el siguiente diagrama se indican los pKa de hidruros del segundo periodo, el oxígeno es el átomo más electronegativo de los elementos mostrados y su compuesto con H será más ácido que el correspondiente al carbono, que es menos electronegativo.

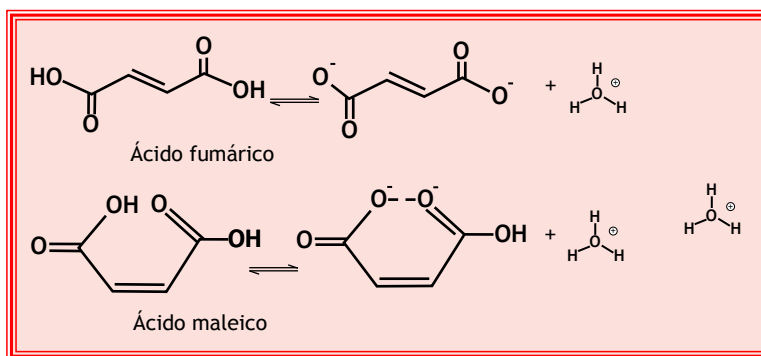
Cuanto más estable sea el ion formado por el ácido al desprenderse el protón, mayor será su fuerza como ácido, es decir, a medida que aumenta la electronegatividad del átomo al cual está unido el H, se incrementa su acidez. La electronegatividad es el factor más importante cuando se analizan elementos de la misma fila de la tabla periódica.



Cuanto **más electronegativo** sea el elemento que porta el H, más polarizado estará el enlace y **más ácida** será la familia de compuestos relacionados.

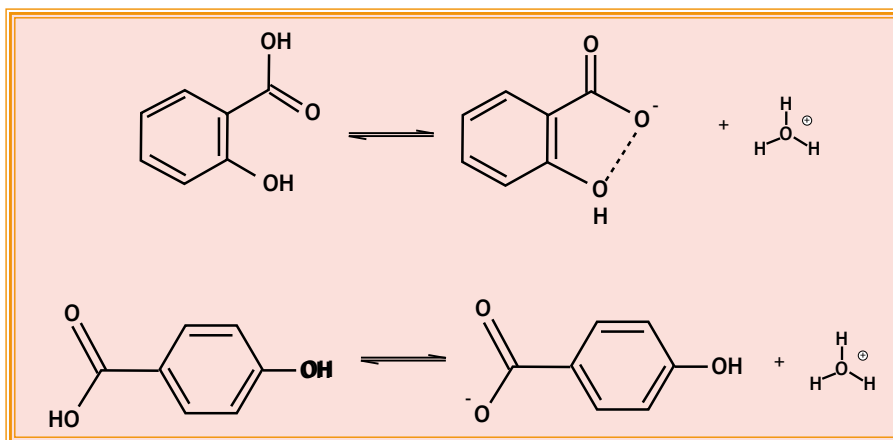
Puentes de hidrógeno

Una consecuencia de la electronegatividad del F, el O y el N es la formación de enlaces llamados “puentes de hidrógeno”, un tipo especial de atracciones electrostáticas de corto alcance y que también influyen en la reactividad de una molécula. Los puentes de hidrógeno estabilizan a las bases conjugadas puesto que existe una mayor dispersión de la carga, haciendo que disminuya su basicidad y aumente su acidez, como en el caso del ácido málico, que es cis, es decir, con los grupos voluminosos hacia el mismo lado y pueden formar un puente de hidrógeno intramolecular. Su pKa es 1.92.



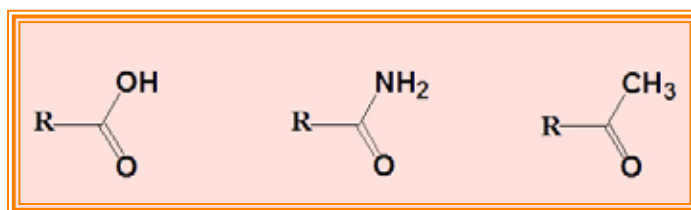
El isómero trans (el ácido fumárico) no puede formar puentes de hidrógeno intramoleculares, lo cual no estabiliza la base, por lo que es un ácido más débil: $pK_a=3.0$.

Otro ejemplo es el caso del ácido salicílico ($pK_a=3.0$) que puede formar puentes de hidrógeno intramoleculares que estabilizan a la base conjugada. El correspondiente ácido con el grupo OH en posición "para" es menos ácido con un pK_a de 8.5.



Problemas

1. Ordene de mayor a menor acidez los siguientes derivados de ácidos y explique la razón de ese orden.



2. ¿Cuál es el ácido más fuerte: $(CH_3)_3NH^+$ o $(CH_3)_2OH^+$?

Factores que afectan la reactividad: efectos electrónicos

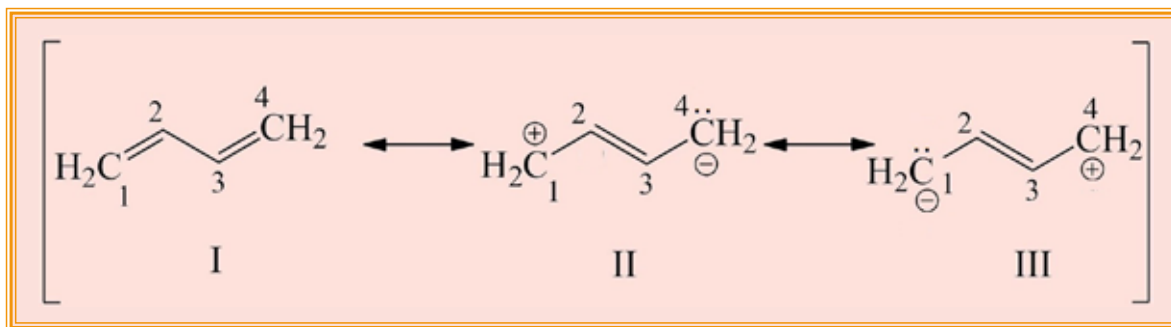
Los efectos electrónicos están relacionados con la accesibilidad de los electrones en el centro de reacción. Para evaluar este efecto sobre la reactividad tomamos como referencia de sustituyente al hidrógeno, que es el átomo más pequeño y de electronegatividad similar al carbono. Llamamos G al grupo que vamos a comparar. Así, el grupo G puede donar o ceder electrones, lo cual afecta al centro reactivo. Este efecto es el resultado de dos fuerzas:

- ❖ Efecto de resonancia
- ❖ Efecto inductivo

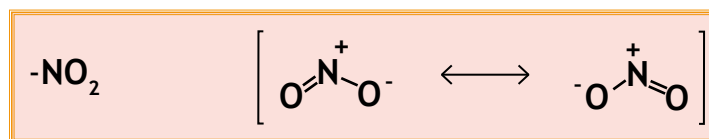
A continuación estudiaremos cada uno de ellos.

Efecto de resonancia

Involucra la deslocalización de electrones de tipo π . Los orbitales p que forman el enlace tipo π deben de ser coplanares, es decir, deben ubicarse en el mismo plano. En esta situación, los orbitales p pueden adoptar otro arreglo diferente al inicialmente propuesto y, por ende, los electrones involucrados en dichos orbitales ya no estarán confinados (localizados) en los orbitales originales. Este fenómeno es un efecto estabilizante que se conoce como deslocalización electrónica, resonancia o mesomerismo.



Cuanto mayor es el número de enlaces dobles alternados, mayor es la estabilidad de la especie química por resonancia (McMurry, 2004). Por ejemplo, para el 1,3-butadieno:

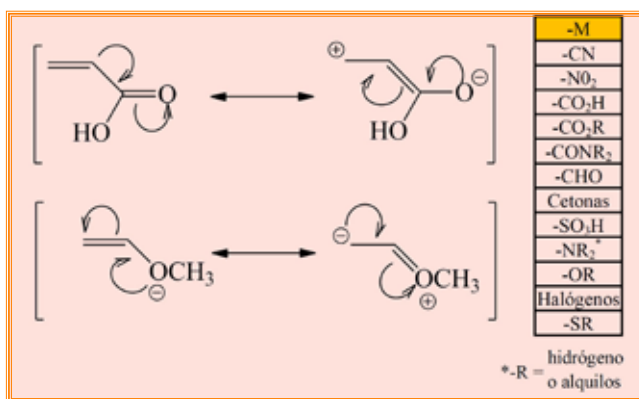


Otro ejemplo es el grupo nitro, en el cual la deslocalización de los electrones entre los dos oxígenos ayuda a estabilizar la carga en la base conjugada del HNO_2 . La deslocalización de electrones en este ion aumenta la constante de equilibrio para su formación:

- ❖ En la resonancia, cada una de las representaciones que se obtienen se conocen como formas resonantes o mesoméricas. Las formas resonantes son el resultado del movimiento de electrones ubicados en orbitales p .

- ❖ No abarcan rupturas de enlaces σ , aunque consideraremos que sí involucran rupturas y formaciones de enlaces π .
- ❖ Conservan la carga neta.
- ❖ Pueden incluir cargas formales.
- ❖ No poseen la misma energía.

Los sustituyentes que tengan la capacidad de atraer hacia sí los electrones de la nube π se clasificarán como electrón atrayentes o electrón aceptores por efecto resonante o mesomérico (grupo -M).



Los sustituyentes capaces de ceder los electrones hacia la nube π se clasifican como electrón dadores o electrón donantes por efecto resonante o mesomérico (grupo +M). Dicho sustituyente debe poseer un par de electrones no enlazados capaces de ubicarse coplanarmente en la nube.

Efecto de la resonancia en la acidez

En el caso del efecto de la estabilización por resonancia sobre la fuerza ácida de algunos compuestos orgánicos, como en la carga negativa de una base conjugada, ésta puede estar deslocalizada entre dos o más átomos y estabilizada por resonancia. Si analizamos las bases conjugadas del etanol ($pK_a=15.9$, ácido débil), la del ácido acético ($pK_a=4.74$, ácido moderadamente débil) y el ácido metanosulfónico ($pK_a=-1.2$, ácido fuerte), vemos que el ion etóxido tiene una carga negativa localizada en el oxígeno, en tanto que el ion acetato tiene la carga negativa extendida entre los oxígenos del carbonilo. En el caso del ion metansulfonato, la carga negativa está deslocalizada en tres átomos de oxígeno, por lo que esta base está más estabilizada que el ion acetato y éste, a su vez, más que el ion etóxido. Lo que demuestra que si la base conjugada está estabilizada por resonancia, el ácido donará más fácilmente su protón, es decir, será más ácido.

Efecto inductivo

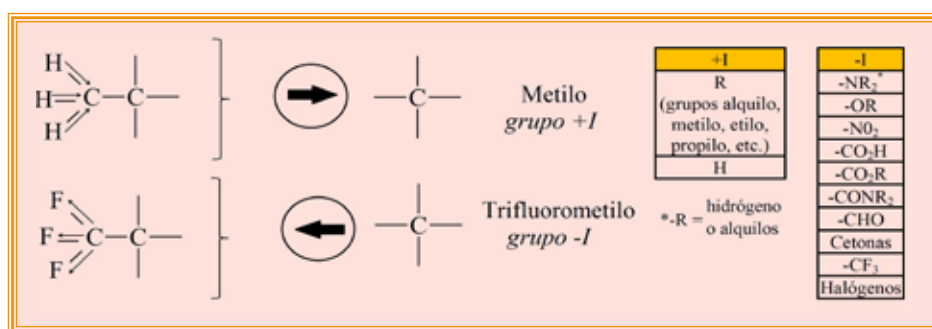
El efecto inductivo de un sustituyente (átomo o grupo de átomos) es aquel efecto electrónico que resulta de la electronegatividad de dicho sustituyente. Depende de la tendencia intrínseca del sustituyente, sacar o meter electrones al centro reactivo.

LA POLARIZACIÓN DE UN ENLACE POR INFLUENCIA DE UN ÁTOMO O GRUPO ADYACENTE POLAR SE CONOCE COMO

EFFECTO INDUCTIVO.

Si el sustituyente G es más electronegativo que el carbono, atraerá los electrones del enlace covalente G-C, por lo que el sustituyente G se considera que es electrón atraente o electrón aceptor por efecto inductivo (se les llama grupo -I). El carbono unido a G quedará deficiente en electrones (representado por un $\delta (+)$), por lo que el efecto inductivo de G se transmitirá a través de los enlaces σ de la cadena hidrocarbonada y del disolvente, lo que algunos autores llaman efecto de campo.

Los grupos donadores de electrones por efecto inductivo contribuyen a disminuir la acidez y aumentan la basicidad; en cambio, los átomos electronegativos contribuyen a que aumente la acidez y disminuya la basicidad. Este efecto se ilustra en el siguiente esquema para el caso del grupo metilo y el trifluorometilo. También se incluyen algunos grupos +I y -I.



Por ejemplo, en la molécula de etanol su pKa es 16, en tanto que para la segunda, 2, 2 trifluoroetanol, en la cual sustituimos los átomos de H por F, su pKa es 11. 3, es decir, resulta mucho más ácida que el etanol. Este aumento de acidez se debe al efecto inductivo que se transmite a través de los enlaces. De este modo, puesto que el F es más electronegativo que el H, éste “jalará” los electrones aumentando el carácter positivo del carbono.

Tabla 2. Acidez de algunos ácidos

Ácido	pKa
Propiónico	4.88
Acético	4.75
Cloroacético	2.86
Fluoroacético	2.66
Dicloroacético	1.3
Tricloroacético	0.65

En los ácidos carboxílicos ocurre un efecto similar. Si comparamos la acidez del ácido acético con la del cloro-acético, dicloroacético y tricloroacético, este último es mucho más ácido. Los efectos inductivos dependen de la electronegatividad del sustituyente y del número de enlaces entre éste y el centro reactivo. Conforme aumenta el número de enlaces entre ellos, el efecto inductivo disminuye.

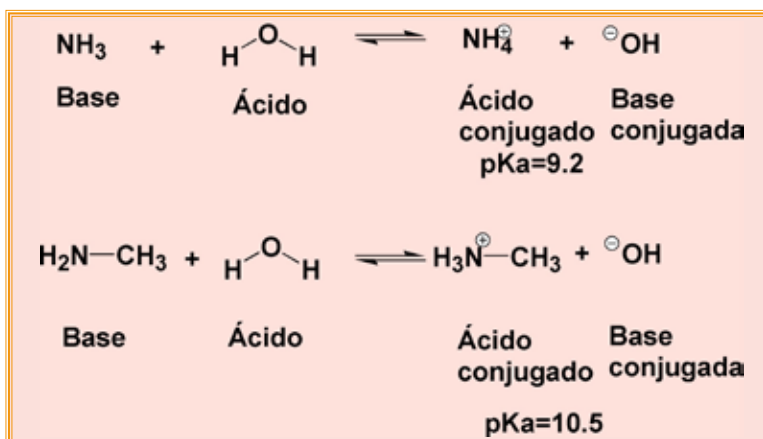
Diferencia de acidez entre tipos de compuestos

Los diferentes tipos de compuestos orgánicos se pueden clasificar por su carácter de ácidos o de bases, de acuerdo a su valor de pKa. Por ello es importante modificar nuestra visión sobre ácidos e incluir ácidos muy débiles que comprenden los diferentes grupos funcionales. Así, el siguiente esquema ordena grupos funcionales de menor a mayor acidez, en términos de su valor de pKa, siendo los ácidos carboxílicos los de mayor acidez y los hidrocarburos saturados los de menor. Los compuestos que sean ácidos muy débiles, en una reacción ácido-base, requerirán de bases muy fuertes para generar su correspondiente base conjugada.

		$\text{HO}-\text{R}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}$	$\text{R}-\text{H}$
Ácidos carboxílicos	Fenoles	alcoholes	Aminas	Alcanos
pKa5	pKa 10	pKa 16	pKa 35	pKa 60

En el caso del ácido, existe una fuerte estabilización por resonancia en los iones carboxilato provenientes de los ácidos carboxílicos, lo que provoca que sus bases conjugadas sean más débiles y sus ácidos más fuertes. Así, los alcoholes son ácidos más débiles que los ácidos carboxílicos.

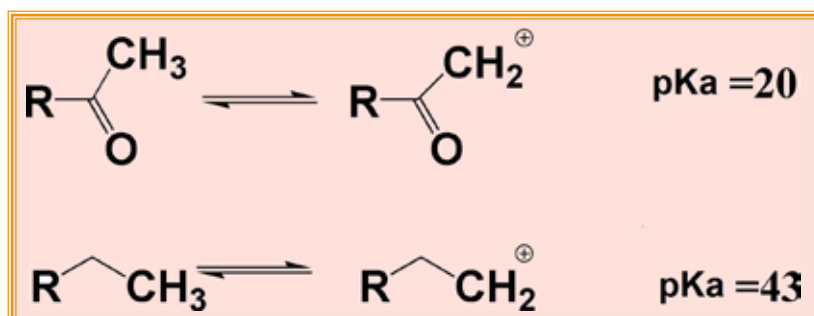
Para las bases se usa la constante de disociación básica Kb, el pKb, o bien, el pKa de su ácido conjugado, por ejemplo, la metilamina es una base más fuerte que el amoníaco, ya que su correspondiente ácido conjugado, CH_3NH_3^+ , es más débil (pKa= 10.6) que el del amoníaco NH_4^+ (pKa=9.2).



Cetonas e hidrocarburos

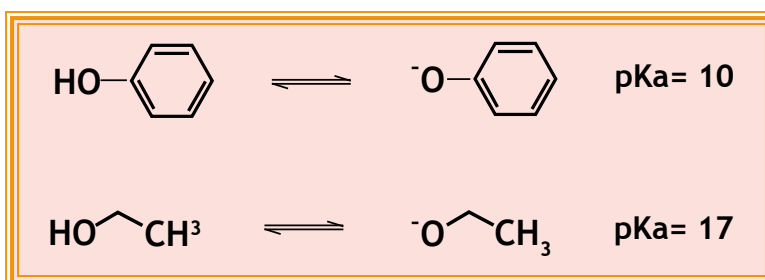
La base conjugada de la cetona es una especie que puede estabilizarse por resonancia disminuyendo su basicidad y aumentando su acidez.

El carbanión generado en el hidrocarburo no puede estabilizarse por resonancia pues es mucho más básico que su homólogo. Por lo tanto, los hidrocarburos son menos ácidos que las cetonas.

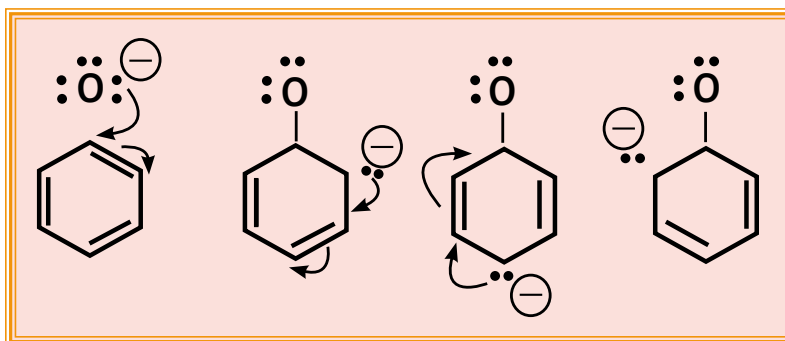


Alcoholes y fenoles

Al comparar los pKa de fenoles y alcoholes observamos que los primeros son más ácidos:

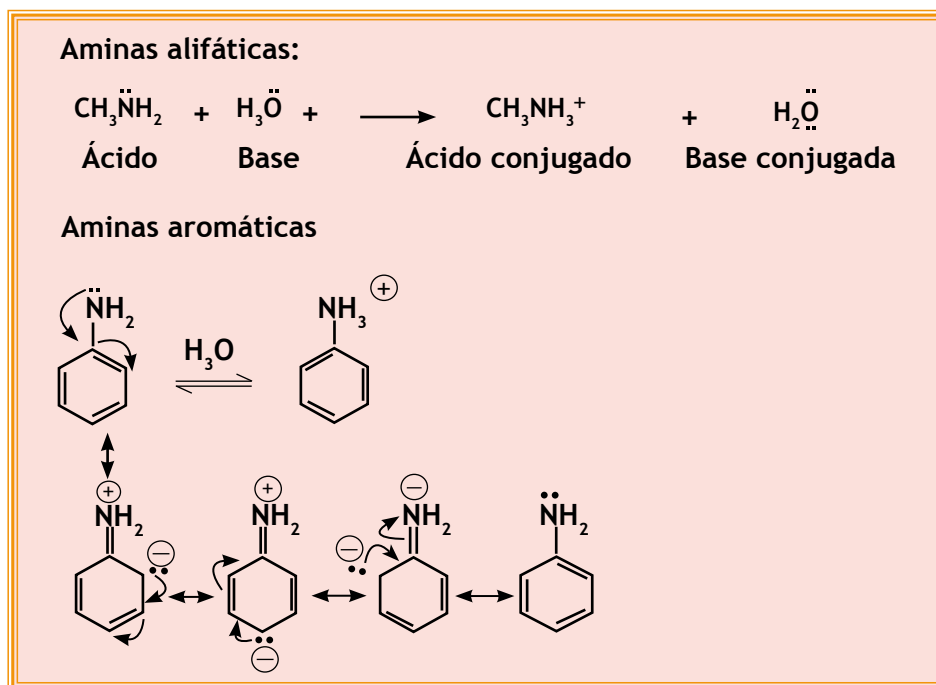


El ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ puede estabilizarse por resonancia con participación del anillo aromático, lo que hace que su base conjugada sea más débil que la base conjugada del alcohol alifático.



Aminas y amidas

En las aminas, las formas básicas no pueden estabilizarse por resonancia, por ello son una especie más básica que las amidas y como ácidos son mucho más débiles.



Electrófilos y nucleófilos

Una clasificación importante de las reacciones orgánicas se basa en la naturaleza del reactivo atacante, por lo que se definen como:

-Los electrófilos son reactivos aceptores de electrones y, por ello, son ácidos de Lewis.

-Los nucleófilos son reactivos donadores de electrones y, por ello, son bases de Lewis.

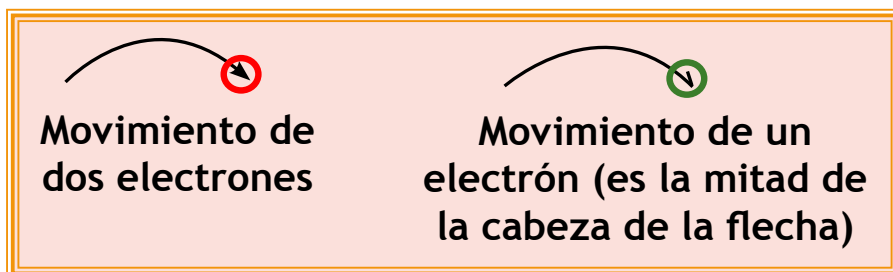
Diferencia entre electrófilos y ácidos de Lewis

De acuerdo con esta definición, ¿qué diferencia hay entre un ácido de Lewis y un electrófilo, o entre una base de Lewis y un nucleófilo? ¿A qué reactivos hay que aplicar el concepto de electrófilo o de nucleófilo?

Las diferencias electrófilo/ácido o nucleófilo/base de Lewis se basan en conceptos cinéticos y termodinámicos.

La basicidad y la acidez son conceptos termodinámicos y, por tanto, se refieren a la posición de equilibrio entre un dador de electrones y un ácido. Por ejemplo, cuando se afirma que una base es fuerte se entiende que, en la reacción con ácidos, el equilibrio está desplazado hacia la derecha.

es de la especie negativa a la positiva. En el electrófilo, el átomo deficiente en electrones es el centro reactivo y la base del ataque del nucleófilo.

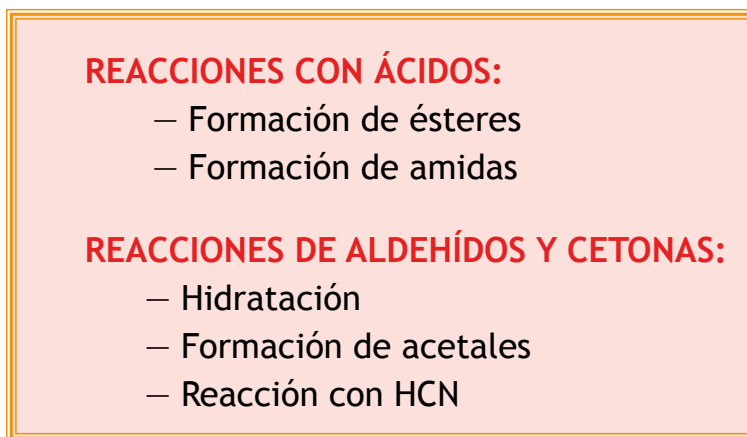


Reacciones nucleofílicas

Son aquellas en las que intervienen nucleófilos. Dependiendo de la naturaleza del electrófilo, se tienen varios tipos de reacción:

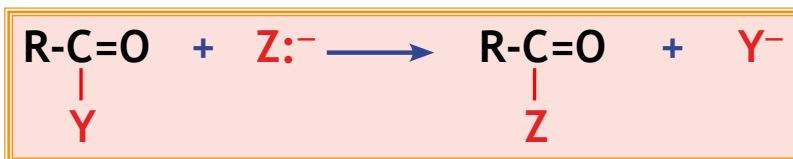
- Con hibridación sp^3 (ion carbonio)
- Con hibridación sp^2 (carbonilos):
 - ✓ Clase I (carbonilo presente en ácidos carboxílicos y sus derivados)
 - ✓ Clase II (carbonilo presente en cetonas y aldehídos)

Ejemplos de estas reacciones son:

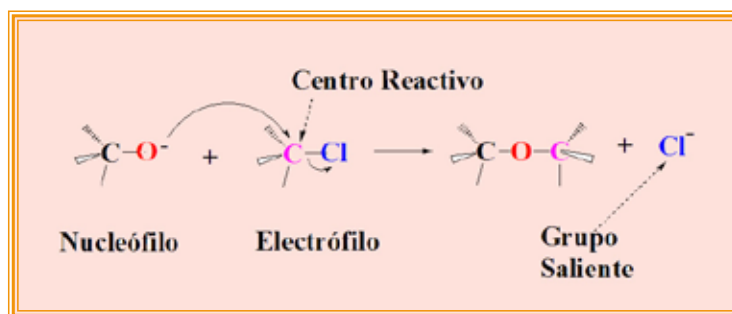


Reacciones de sustitución nucleofílica

Las reacciones en las que el nucleófilo ataca a un electrófilo que posee un átomo de carbono con hibridación sp^3 o con hibridación sp^2 (las llamadas Clase I), presentes en ácidos carboxílicos o sus derivados (amidas, ésteres, anhídridos, etc.), producen una sustitución del nucleófilo (grupo saliente):



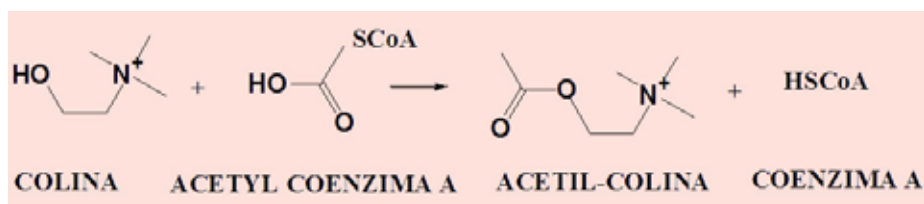
En donde **Z:-** es el nucleófilo y **Y-** es el grupo saliente (un nucleófilo más débil). Un ejemplo de este tipo es la reacción entre un alcohol y un halogenuro de alquilo:



A este grupo de reacciones se les conoce como reacciones de sustitución nucleofílica en las cuales participan enzimas y son muy importantes en la formación de moléculas biorgánicas. Las reacciones nucleofílicas con la participación de enzimas son muy eficientes, pues en lugar de utilizar reactivos, como el hidróxido de sodio, y condiciones extremas, como calentar la mezcla de reacción, las enzimas permiten llevar estas reacciones en condiciones de pH y temperatura fisiológica. Ejemplos de este tipo de reacciones son las siguientes:

a) La hidrólisis del enlace glicosídico en el glucógeno ocurre con inversión de la configuración en el centro reactivo usando la enzima glicosidasa (Sutton *et al.*, 2009).

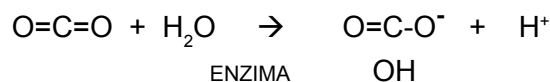
b) La síntesis de aminas en los seres vivos sucede a través de reacciones de sustitución nucleofílica. Por ejemplo, en la biosíntesis de ribonucleótidos de purina, catalizada por enzimas de la glutamina. En esta reacción, el nucleófilo es el nitrógeno amídico de la glutamina, el grupo saliente es el pirofosfato y el centro reactivo está en el carbono 2 del azúcar. Otro ejemplo son las reacciones de formación de ésteres como el de la acetilcoenzima A, que es un tioéster, y en una reacción de hidrólisis, en la que el grupo -SCoA se sustituye fácilmente por un alcohol o por otros nucleófilos para dar lugar a la formación de derivados acetilados (Schmid, 1987).



Reacciones de adición nucleofílica

Las reacciones en las que el nucleófilo ataca a un electrófilo que tiene un carbono con hibridación sp^2 (clase II), que forma parte de una cetona o aldehído, producen la adición del nucleófilo al electrófilo y por ello reciben el nombre de reacciones de adición nucleofílica. Este tipo de reacciones son importantes en la química de los azúcares para la formación de polisacáridos. Así resulta la forma cíclica de los azúcares a través de la formación de un hemiacetal en un azúcar, lo que es una reacción intramolecular de un grupo OH que actúa como nucleófilo sobre el carbono del aldehído del azúcar (el electrófilo).

Una de las reacciones más simples de adición a un grupo carbonilo que llevan a cabo los seres vivos es una reacción de hidratación, es decir, la adición de una molécula de agua (nucleófilo) al carbonilo del CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), la cual forma el ion bicarbonato que es catalizado por una enzima ampliamente distribuida en los tejidos implicados en la respiración, tales como los glóbulos rojos:



Importancia de reacciones ácido-base en la biología

¿Por qué los conceptos que acabamos de describir son importantes para la biología?

Todos los procesos que nos mantienen vivos son reacciones químicas. Muchas de ellas se pueden describir en términos de reacciones ácido-base, o bien, de reacciones nucleofílicas.

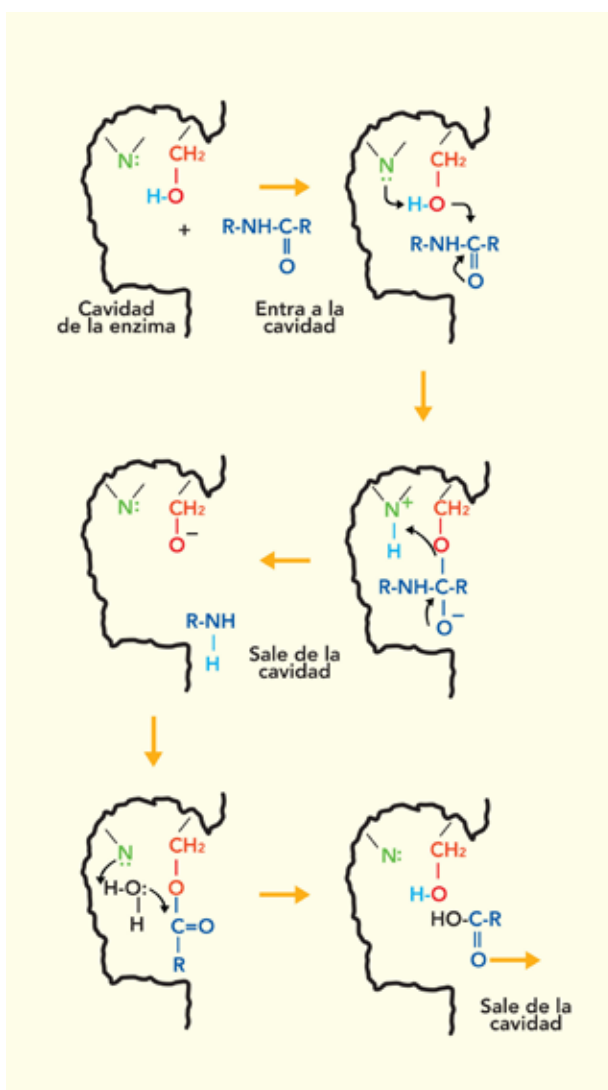


Figura 4. Esquema de una reacción de hidrólisis de una amida en la cavidad de una enzima (modificado de Schmid, 1988).

Las reacciones ácido-base son ubicuas en las transformaciones biológicas, principalmente en el funcionamiento de enzimas.

Los aminoácidos son un grupo de compuestos cuyas propiedades ácido-base juegan un papel importante en ciertas funciones biológicas.

Las reacciones importantes, catalizadas por enzimas, están a menudo controladas por la interacción de nucleófilo con un electrófilo. Estas interacciones se presentan en los aminoácidos que forman las proteínas (residuos). Los grupos nucleofílicos fundamentales en estos residuos son el grupo hidroxilo (OH) del aminoácido serina, el grupo tiol (SH) de la cisteína y el nitrógeno del imidazol que forma el aminoácido histidina. Se debe señalar que el término nucleofílico en el contexto bioquímico no necesariamente indica una reacción al carbono, sino la donación de un par de electrones (Smith, 2011). Un ejemplo de este tipo es la hidrólisis de aminoácidos que ocurre en las células dentro de la cavidad de una enzima. El nucleófilo es el grupo hidroxilo de la enzima y el electrófilo el carbonilo de la amida.

Otro ejemplo es la anhidrasa carbónica, la enzima involucrada en la regulación de la acidez en la sangre. En esta enzima se llevan a cabo una serie de reacciones orquestadas de tipo ácido-base. En el sitio activo de esta enzima, una molécula de agua pierde un protón para formar el ion hidroxilo (OH^-), este protón es removido por una parte de la anhidrasa carbónica que actúa como una base y el ion hidroxilo (OH^-) reacciona con el CO_2 para formar el bicarbonato, regulando de esta forma la eliminación del CO_2 .

Una aplicación de estos conceptos es el tratamiento del envenenamiento por metales pesados. El arsénico o el talio (que se utilizan en el veneno para ratas), el mercurio (producto de procesos industriales), entre otros, causan severos problemas que pueden ocasionar la muerte. Un método que se ha desarrollado para disminuir la cantidad del metal en el organismo es la terapia por quelatación, que consiste en formar un complejo (quelato) de un compuesto orgánico con el metal. Este compuesto está basado en las reacciones de ácido-base de Lewis entre el metal y un compuesto que done electrones que contenga nitrógeno o azufre. Este quelato es excretado del organismo, disminuyendo la cantidad del metal en el organismo.

RESUMEN

Para entender los procesos de la vida es esencial el conocimiento de la estructura y las reacciones de los compuestos orgánicos. Los cambios químicos que efectúan estos compuestos se deben al movimiento de electrones, rompiendo enlaces y formando nuevos.

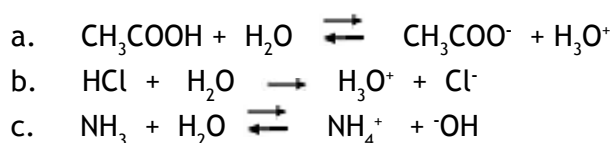
Las reacciones ácido-base son ubicuas en los sistemas vivos. Muchas de las reacciones en química orgánica se pueden explicar a través de los conceptos ácido-base. Por tanto, es importante entender la relación entre la estructura y la reactividad. En una molécula orgánica, el sitio reactivo puede identificarse en términos del grupo funcional y sus características de enlace. Es importante entender que una cierta molécula facilitará o retardará la reacción de acuerdo con la estructura de un compuesto y el tipo de sustituyentes que tenga. Entre los factores que afectan la reactividad se encuentran la polaridad del enlace, por la presencia de grupos electronegativos, y factores electrónicos, que están

relacionados a la accesibilidad de los electrones en el centro reactivo de una molécula. Estos efectos son el resultado de dos fuerzas: efecto de resonancia y efecto inductivo. Conocer estos factores hace más fácil el estudio de la química orgánica y, sobre todo, nos permite hacer predicciones sobre la reactividad.

EJERCICIOS

1. ¿Cuáles son las bases conjugadas para las siguientes moléculas: HCl, HF? ¿Cuáles son las estructuras conjugadas para las siguientes especies: H_3O^+ , CH_3CO_2^- , OH^- , Cl^- ?

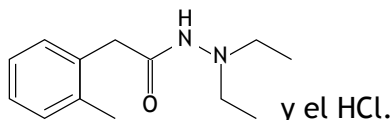
2. Identifique los pares ácido-base de las siguientes reacciones:



3. En la reacción entre metanol y ácido clorhídrico, ¿cuál es el ácido de Brönsted?

4. ¿Podría el átomo de fósforo actuar como base de Lewis? ¿Y el átomo de azufre o el átomo de sodio?

5. Escriba la reacción ácido-base que ocurre entre la lidocaína (un anestésico local)



6 Si la K_a de un compuesto es 6.34×10^{-8} , ¿cuál será su pK_a ?

7. Acomode de mayor a menor basicidad las siguientes aminas:

AMINA	pK a
NH_3	9.2
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10.7
$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$	5.1-

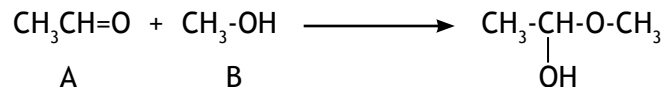
8. ¿Qué compuesto es más ácido, el agua o el amoníaco? Justifique su respuesta.

9. ¿Cuál es más ácido, el ácido butano-sulfónico o el ácido butanóico? Justifique su respuesta.

10. Prediga cuál compuesto es más ácido, el 2-nitroetanóico o el etanóico (ácido acético). Justifique su respuesta.

11. Dibuje las formas resonantes para los iones acetato y metilsulfonato. ¿Cuál de los dos es más ácido y por qué?

12. ¿Cuál es el significado de sitio o centro reactivo?
13. En la siguiente reacción, identifique cuál es el centro reactivo del compuesto A, cuál es el nucleófilo y el electrófilo. ¿Cómo sería el ataque de B a A? (Coloque las flechas).



14. El olor a pescado de una solución de dimetil amina en agua desaparece cuando se añade una cantidad estequiométrica de HCl. Explique este fenómeno.
15. Busque ejemplos de reacciones de importancia biológica de tipo sustitución nucleofílica.
16. Escriba las ecuaciones para las reacciones de n-butilamina con cada uno de los siguientes reactivos:
- Cloruro de acetilo
 - HI
 - Ácido acético
17. Complete las siguientes reacciones del acetaldehído con:
- HCN
 - CH₃OH
 - H₂O

80

Principios de la reactividad química en moléculas orgánicas

18. Complete las siguientes reacciones del ácido butírico con los siguientes reactivos:
- NH₃/calor
 - CH₃OH en medio ácido
 - KOH
19. Explique la formación de la glucosa 6 fosfato a partir de glucosa y ácido fosfórico, en términos de una reacción nucleofílica.

RESPUESTAS

1. Las bases conjugadas son:

Ácido	Base conjugada
HCl,	Cl ⁻
HF,	F ⁻
H ₂ CO ₃ ,	HCO ₃ ⁻
H ₂ O,	HO ⁻
HCN,	⁻ CN
H ₂ SO ₄ ,	⁻ HSO ₄
CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ⁻

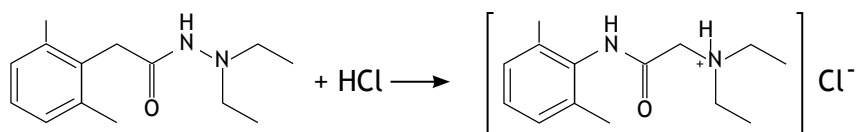
2. Las parejas ácido/base conjugadas son:

- a. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$
 b. HCl/Cl^- $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$
 c. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

3. El ácido clorhídrico.

4. P sí, S sí, Na no.

5. Se protona la base en el N terciario que actúa como base débil y forma el clorhidrato de lidocaína:



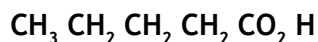
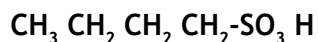
6. $\text{pK}_a = -\log K = -\log 6.34 \times 10^{-8} = 7.198$.

7. Mientras mayor es el pK_a , el compuesto es menos ácido y más básico.

Así que el orden es $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, NH_3 , $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$

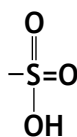
8. El enlace O-H en el agua está más polarizado que el enlace N-H en el amoníaco, ya que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno. Esto significa que el H en el agua tendrá un mayor $\delta(+)$ y será más reactivo con una base. Las reacciones con agua generan OH^- y las reacciones con amoníaco NH_2^- . El hecho de que el O sea más electronegativo que el N indica que la carga negativa en el O dentro del OH^- es más estable que la del N en NH_2^- . Estos factores sugieren que el agua es más ácida que el amoníaco.

9. El ácido butano-sulfónico y el ácido butírico son los siguientes:



La estructura del ácido sulfónico:

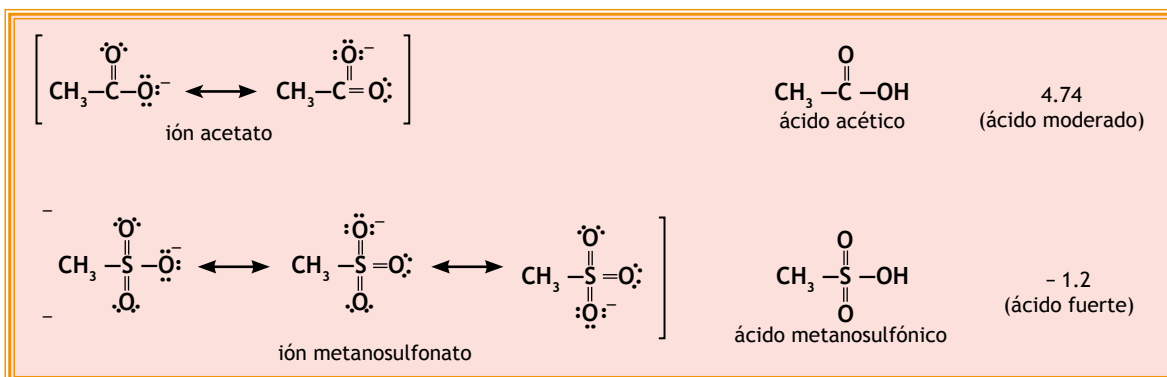
La estructura del ácido carboxílico:



Se observa que el ácido sulfónico tiene más estructuras resonantes (posee dos enlaces $\text{S}=\text{O}$) que el ácido carboxílico (tiene un enlace $\text{C}=\text{O}$), lo cual estabiliza su base conjugada y el enlace $\text{S}-\text{O}-\text{H}$ está más polarizado que el enlace $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, por ello, el ácido butano-sulfónico es más ácido.

10. El ácido nitroetanoico es más ácido que el ácido etanoico por efecto resonante del grupo nitro que, al jalar los electrones hacia sí, libera al protón del ácido.

11. Las estructuras resonantes son:

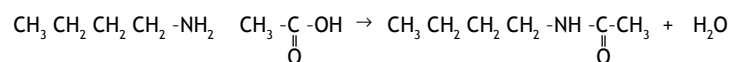
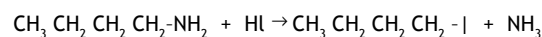
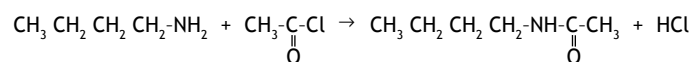


La carga negativa de una base conjugada puede estar deslocalizada entre dos o más átomos, y estabilizada por resonancia. Dependiendo de la electronegatividad que tengan esos átomos y de cómo se comparta esa carga, la deslocalización por resonancia con frecuencia es el efecto dominante en la estabilización de un anión. Observe las bases conjugadas; el ion acetato tiene una carga negativa compartida por dos átomos de oxígeno, y el ion metanosulfonato tiene una carga negativa extendida sobre tres átomos de oxígeno. Los ácidos conjugados de esos aniones muestran que los ácidos son más fuertes si su deprotonación da lugar a bases conjugadas estabilizadas por resonancia.

82

Principios de la reactividad química en moléculas orgánicas

12. El centro reactivo es el átomo en el grupo funcional que es susceptible a un ataque por otro reactivo.
13. En esta reacción de adición nucleofílica, el centro reactivo está en el C del carbonilo del compuesto A. El nucleófilo es el compuesto B y el electrófilo el A. El ataque es del B al A mediante el par de electrones del alcohol en A.
14. Al agregar el HCl, el grupo amina se protona y se forma el clorhidrato que es soluble en agua e inodoro.
15. Algunos ejemplos de reacciones de importancia biológica del tipo de sustitución nucleofílica son la síntesis e hidrólisis de proteínas, la formación de compuestos de tipo ésteres fosfóricos, como en el caso de la fosforilación de azúcares, o la formación de ácidos nucleicos.
16. Las ecuaciones son:



17. Estas son reacciones de adición nucleofílica a un carbonilo de aldehído

Solomons, T.W.G. & Fryhle, C.B., 2008. *Organic Chemistry*. 9^a ed. EUA: J. Wiley & Sons.
Sutton, R., Rockett, B. y Swindells, P., 2009. *Chemistry for the Life Sciences*. 2^a ed.
USA: CRC Press Taylor and Francis Group.

Bibliografía sugerida

Carey, F., 2006. *Química orgánica*. 6^a ed. México: McGraw Hill.
Solomons, T.W.G. & Fryhle, C.B., 2008. *Organic Chemistry*. 9th ed. USA: J. Wiley & Sons.

Equilibrio químico

Alicia Negrón Mendoza

¿Qué es el equilibrio químico?

El equilibrio es el estado de un sistema en el cual no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo.

Una reacción química reversible es aquella que se lleva a cabo de derecha a izquierda y de izquierda a derecha, representada por la doble flecha (\rightleftharpoons), es decir, son dos reacciones simultáneas opuestas. Se dice que estas reacciones alcanzan el **equilibrio químico** cuando se satisfacen las siguientes condiciones:

- La concentración de reactivos y productos no cambia con el tiempo.
- Las velocidades de las reacciones en ambos sentidos son iguales.



velocidad de ida >> velocidad de regreso

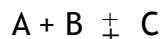
Inicialmente

velocidad de ida = velocidad de regreso

En el equilibrio

En otras palabras, el **equilibrio químico** es un proceso dinámico que se establece cuando dos reacciones opuestas tienen lugar simultáneamente a la misma velocidad.

Por ejemplo, con una reacción genérica:



Ésta representa dos reacciones. En la primera, el reactivo A reacciona con el reactivo B y se obtiene el producto C; está representada por la reacción de izquierda a derecha con la flecha \rightarrow :



En la segunda reacción, el reactivo es C y los productos que se forman son A y B:



Podemos reconocer que estas dos reacciones alcanzaron el equilibrio químico si monitoreamos los cambios de velocidad de reactivos y productos con el paso del tiempo. Cuando sus velocidades sean iguales, el sistema estará en equilibrio (Figura 1a); o bien, podemos medir cómo cambian las concentraciones de reactivos y productos con el tiempo, hasta que éstas permanezcan constantes (Figura 1b).

86

Equilibrio químico

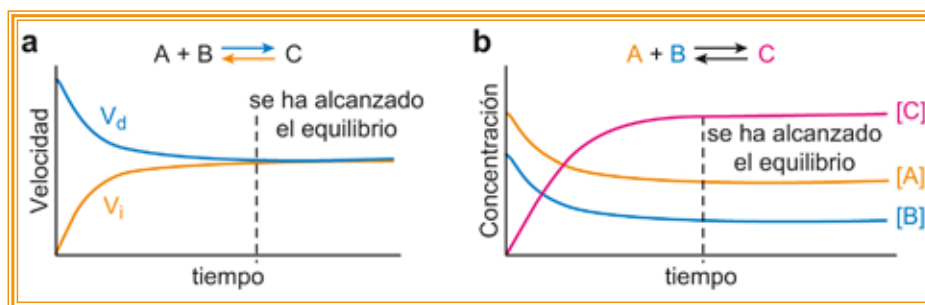
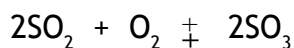


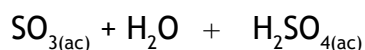
Figura 1. Evolución de un sistema en equilibrio medida a través del cambio (a) de velocidades y (b) de concentraciones.

En estas figuras también podemos observar dos regiones. La primera, denominada región cinética, es aquella en la que hay cambios tanto en la velocidad de reacción como en las concentraciones de reactivos y productos. La segunda, llamada región del equilibrio, es en la que no hay cambios ni en las velocidades ni en la concentración.

Tomemos el caso de la siguiente reacción:



Esta reacción tiene relevancia en nuestra vida diaria, ya que el azufre es una impureza presente en muchos combustibles. En la combustión se forman óxidos de azufre tales como SO_2 y SO_3 . El SO_3 , junto al SO_2 y el NO_2 , reaccionan con la humedad de la atmósfera y se convierten en otros contaminantes secundarios como los ácidos nítrico y sulfúrico, que se disuelven en el agua de lluvia y son arrastrados a la superficie de la Tierra, causando serios problemas ambientales en bosques, lagos y seres vivos. La destrucción causada por la lluvia ácida se puede observar en muchas esculturas que se encuentran a la intemperie.



La Figura 2 nos muestra la evolución de la reacción con el paso del tiempo, y el equilibrio químico se denota por los trazos donde la concentración es independiente del tiempo. En un inicio sólo se tienen los reactivos SO_2 y O_2 , pero a medida que la reacción ocurre, se va incrementando la formación de productos, en este caso SO_3 . Sin embargo, cuando la concentración de SO_3 se incrementa, empieza la reacción inversa y se descompone en SO_2 y O_2 . En la misma figura se visualizan dos regiones: la región cinética, que marca el período durante el cual la concentración de los componentes está cambiando constantemente; y la región del equilibrio, que es el período cuando ya no hay cambio en las concentraciones de los componentes.

El hecho de que las velocidades de las dos reacciones sean las mismas en el equilibrio no significa que las concentraciones de los componentes en ambos lados de la reacción sean las mismas. De hecho, la concentración de alguno de los componentes puede ser muy diferente.

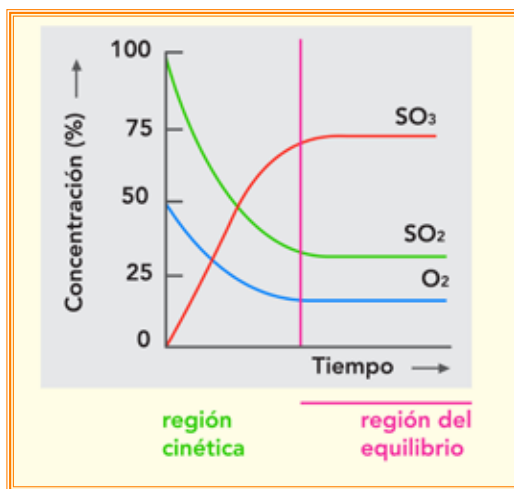


Figura 2. Cambio de la concentración de reactivos y productos en función del tiempo para una reacción que favorece la formación de productos.

¿Cómo estudio el equilibrio químico y qué principios lo regulan?

Propiedades del equilibrio químico

En un sistema donde coexisten reactivos y productos, y tenemos un sistema reversible, ocurre que a medida que disminuye la velocidad de una de las reacciones, la de la otra

aumenta. El equilibrio se presenta cuando las dos reacciones igualan su velocidad, pero ¿qué pasa con las concentraciones? Si partimos de que las velocidades son iguales y están asociadas con la concentración, podemos llegar a una relación entre las sustancias presentes en el sistema. Dicha conexión se conoce como **Ley del equilibrio químico** o **Ley de acción de masas**, y está dada por una constante llamada constante del equilibrio químico K (también se le conoce como K_c o K_{eq}), que es una característica del sistema para determinadas condiciones, variando cuando cambia la temperatura y permaneciendo constante, sean cuales sean las características, si dicha temperatura no varía.

Para una reacción reversible cualquiera:



en la cual A y B son los reactivos, C y D son los productos y a, b, c y d son sus correspondientes coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada.

La expresión matemática para la ley de acción de masas es:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ley del equilibrio químico

88

Equilibrio químico



En donde K es la constante del equilibrio químico. Las letras en corchetes indican las concentraciones molares (mol/L). La K también la podemos expresar en términos de las ecuaciones de velocidad de la reacción de derecha a izquierda (k_i) y la de izquierda a derecha (k_r):

$$K = \frac{k_r}{k_i}$$

¡ ATENCIÓN !

Algunas recomendaciones para escribir la ley del equilibrio químico:

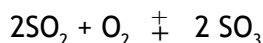
- Aunque las reacciones que alcanzan el equilibrio ocurren en ambas direcciones, se asume que las sustancias del lado izquierdo de la ecuación son los reactivos y las de la derecha, los productos.

- En la expresión de la ley de acción de masas, los productos de la reacción **siempre** van en el numerador de la ecuación (arriba) y los reactivos en el denominador (abajo).
- Para sistemas que contienen gases o disoluciones acuosas, la expresión de la constante siempre contiene cada uno de los reactivos y productos. Para gases se puede usar su presión parcial.
- Las especies en estado sólido tienen concentración constante y, por lo tanto, se integran en la constante de equilibrio, por ejemplo, si interviene un metal en la reacción.
- Los coeficientes estequiométricos de la ecuación química se colocan como exponentes en la ecuación algebraica.
- Recordar que la expresión es la operación aritmética de la multiplicación de las concentraciones de los reactivos y de las concentraciones de los productos, no es una suma.
- En la expresión de K, las concentraciones se refieren a las que se midieron en el equilibrio, no confundir con las concentraciones iniciales de reactivos y productos.

En las reacciones en que intervienen gases es más sencillo medir presiones parciales que concentraciones, así que para la reacción anterior, si consideramos que todos los componentes son gases, la constante se escribe como K_p y la expresión algebraica se puede escribir:

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}$$

Por ejemplo, para la reacción ilustrada en la Figura 2:



La expresión de la Ley del equilibrio químico en términos de presiones parciales será:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}$$

En la cual P_{SO_3} , P_{SO_2} y P_{O_2} representan las presiones parciales de dichos gases. En términos de concentración, la relación será:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Las unidades de la constante de equilibrio dependen del número de los términos de concentración en la expresión. Por ejemplo, para la reacción anterior, si las unidades son mol. dm^{-3} :

$$K = \frac{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

las unidades de k en este caso son $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$

Esta ecuación para K_p la podemos relacionar con K a través de la ecuación general del estado gaseoso:

$$PV=nRT.$$

Equilibrio homogéneo y heterogéneo

En el equilibrio homogéneo, todos los componentes están en una misma fase, por ejemplo, en la reacción de formación de un éster (como el acetato de etilo) a partir de ácido acético y etanol, tanto los reactivos como los productos están en forma líquida y son miscibles en todas proporciones y, por lo tanto, se encuentra en una sola fase. Otro ejemplo es la disociación de N_2O_4 que forma NO_2 , en donde ambos gases están en una fase. En el equilibrio heterogéneo hay más de una fase, por ejemplo, en la reacción para producir H_2 a partir de HCl y zinc (metal que puede estar en polvo o en granalla).

90

Equilibrio químico

Constante de equilibrio

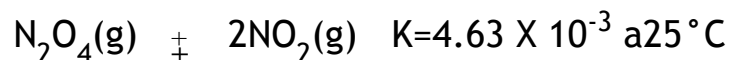
La constante de equilibrio K guarda mucha información sobre el sistema, ya que la magnitud indica el sentido o posición del equilibrio de una reacción.

En el equilibrio

$K \gg 1$ Hacia la derecha, más productos

$K \ll 1$ Hacia la izquierda, más reactivos

Esto se puede representar con flechas de diferente tamaño, por ejemplo:



Esta reacción sirve también para ilustrar cómo el equilibrio se desplaza con la temperatura y, como consecuencia, el color se aclara al sumergir el recipiente en agua fría, ya que el N_2O_4 es incoloro. En tanto que si el recipiente se sumerge en agua caliente, su color se oscurece, lo que indica un incremento del NO_2 que es color café.



Figura. 3. Desplazamientos del equilibrio por cambios en la temperatura.

¿Qué nos indica que el equilibrio está desplazado hacia reactivos? La K puede utilizarse para determinar, para cualquier valor dado de las concentraciones de reactivos y productos, si el sistema está en el equilibrio o no. En caso de que no esté, puede servirnos para predecir en qué sentido avanzará.

La constante de equilibrio varía con la temperatura. El siguiente ejemplo ilustra sobre la relación entre la temperatura y el valor de la constante:



En este caso la expresión del equilibrio es:

$$K_p = \frac{[\text{CO}(\text{g})][\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{g})][\text{CO}_2(\text{g})]}$$

Las unidades en este caso quedan:

$$K_p = \frac{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

Temperatura	700	900 K	1100 K	1300 K
K	0.123	0.603	1.45	2.82

Como puede observarse en la tabla, a medida que la temperatura se incrementa, el valor de la constante K también se incrementa.

Dirección de avance de una reacción

Si en un proceso químico inicialmente sólo tenemos reactivos, el equilibrio se alcanzará desplazándose hacia la derecha, hacia la formación de productos. Si, por el contrario, iniciamos la reacción inversa con los productos, la reacción tendrá que desplazarse hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio, es decir, los productos reaccionarán para dar los reactivos.

Pero ¿qué ocurre si inicialmente tenemos tanto reactivos como productos? ¿Hacia dónde se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio?

Esto puede saberse a través de una magnitud denominada cociente de reacción Q , que es la misma expresión que la constante de equilibrio, pero en la que las concentraciones no son las de equilibrio. Una vez determinado el cociente de reacción Q , sólo tenemos que comparar su valor con el de la constante de equilibrio. Pueden darse tres situaciones:

- Si $Q < K$, la relación entre los productos y reactivos debe aumentar, por lo que el equilibrio deberá desplazarse hacia el lado de los productos, es decir, hacia la derecha.
- Si $Q > K$, la relación entre productos y reactivos debe disminuir, por lo que el equilibrio deberá desplazarse hacia el lado de los reactivos, es decir, hacia la izquierda.
- Si $Q = K$, el sistema está en equilibrio, por lo que las concentraciones de productos y reactivos ya no se modificarán si no cambian las condiciones de operación.

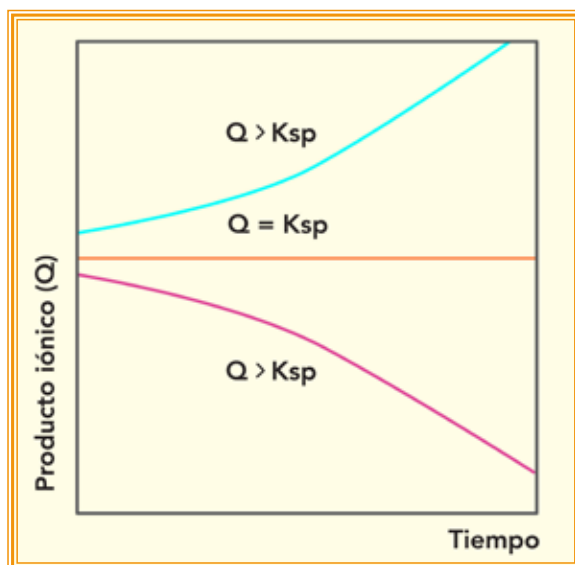


Figura 4. Cambio en la cantidad del sólido disuelto a medida que aumenta el tiempo.

Un equilibrio similar ocurre al disolver un sólido iónico en agua, en la cual la constante de equilibrio de la parte disuelta se llama constante del producto de solubilidad K_{sp} . Para la concentración de iones que no corresponden a condiciones de equilibrio se utiliza

el cociente de reacción, llamado producto iónico Q , que sirve para predecir si se forma un precipitado o no en dicha disolución. Q tiene la misma forma que K_{sp} , salvo que las concentraciones no son las del equilibrio. La Figura 4 ejemplifica la interpretación de Q . Si $Q < K_{sp}$, resulta una disolución no saturada, es decir, sin precipitado. Si $Q > K_{sp}$, la disolución está sobresaturada y se formará un precipitado. Para el caso en que $Q = K_{sp}$, la disolución es saturada sin precipitado. Este tipo de cálculos es necesario en problemas asociados con la preparación de muchos productos de uso industrial y para la vida diaria. Por ejemplo, en medicina, las caries se forman al disolverse el esmalte de los dientes en medio ácido (la hidroxiapatita es un componente principal del esmalte), por ello hay que evitar bebidas muy ácidas. Las pastas de dientes con Flúor convierten la hidroxiapatita en flúorapatita, que es más resistente a la acción de los ácidos, como aquellos producidos por las bacterias en la boca.

Factores que afectan el equilibrio químico: Principio de Le Chatelier

La idea de que el equilibrio es una situación estable, aunque no estática, nos lleva a preguntarnos: ¿qué ocurre cuando se altera el equilibrio, por ejemplo, si agregamos más de un reactivo?

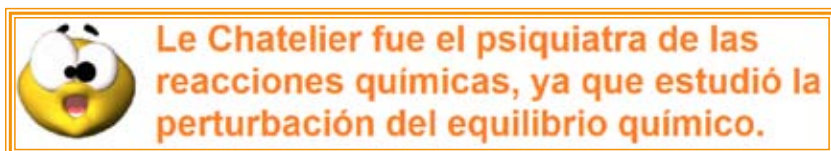
Los factores que alteran el equilibrio fueron estudiados por el químico francés Henry-Louis Le Chatelier y constituyen algunos de los conceptos centrales del equilibrio químico, que sirven para predecir de qué forma evolucionará el equilibrio sometido a una perturbación.

“Cuando un sistema está en equilibrio químico, el cambio de cualquiera de los factores que influyen en él hará que el equilibrio se desplace de manera que se contrarreste el efecto del cambio”.

Los factores que influyen en el estado de equilibrio de una reacción química son:

- La concentración
- La temperatura
- La presión

Es conveniente mencionar que la presencia de un catalizador no afecta de ninguna manera el estado final de equilibrio, sólo afecta la velocidad con que se alcanza el equilibrio.



¡ATENCIÓN!

Mientras que el cambio en la concentración o la presión desplazan el equilibrio, éstas no alteran el valor de la constante; una modificación en la temperatura, sí altera dicho valor.

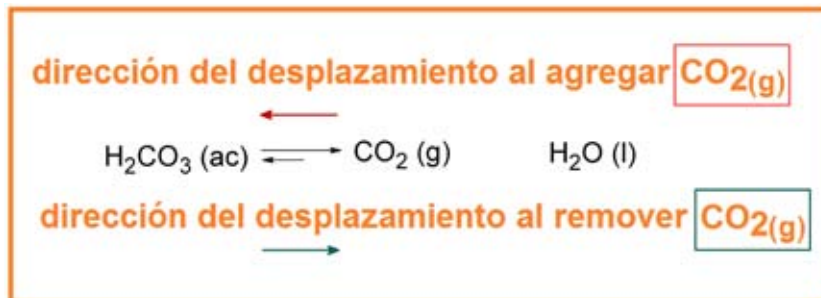
Efecto de la concentración

Cuando en una reacción química que se encuentra en equilibrio aumentamos, por ejemplo, la concentración de uno de los reactivos, el principio de Le Chatelier predice que el equilibrio se desplazará para utilizar la sustancia que se agregó. Así, si se disminuye la concentración de una de las sustancias en el sistema en equilibrio, esto originará que el equilibrio se desplace para reemplazar parcialmente la sustancia que se eliminó. En ambos casos, la magnitud de K permanece constante y la concentración de los reactivos y productos variará al establecerse un nuevo equilibrio. Este efecto se puede ejemplificar del siguiente modo:

El ácido carbónico en solución acuosa se descompone para formar dióxido de carbono y agua. En el equilibrio, la cantidad de ácido carbónico es menos del 1%. Si agregamos más dióxido de carbono, el equilibrio se disturba y se desplaza hacia la formación de ácido carbónico.

94

Equilibrio químico



Al remover productos, el equilibrio siempre se desplaza hacia productos.

Al agregar productos, el equilibrio siempre se desplaza hacia reactivos.

Al agregar reactivos, el equilibrio siempre se desplaza hacia productos.

Al remover reactivos, el equilibrio se desplaza hacia reactivos.

Nuestro organismo utiliza este efecto para conservar en niveles seguros la concentración de ácido carbónico en la sangre, donde se encuentran disueltos ácido carbónico, en equilibrio con dióxido de carbono, y agua. Cuando exhalamos CO_2 , el equilibrio se desplaza hacia el dióxido de carbono y agua, reduciendo la cantidad de ácido carbónico y, por ende, manteniendo el pH de la sangre a un nivel seguro. Después de hacer ejercicio, la exhalación rápida de CO_2 restablece el equilibrio entre el ácido carbónico y el dióxido de carbono.

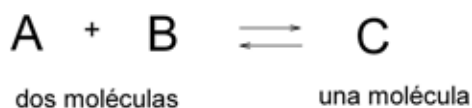
Efecto de la presión

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al incrementar la presión de un sistema gaseoso disminuyendo su volumen, éste se desplazará hacia la dirección que origine una reducción en el número total de moles. Una disminución en la presión (aumento de volumen) favorece la reacción neta que aumentará el número total de moles de gases. El efecto producido por el aumento de presión es el incremento en la proximidad de las moléculas. Al disminuir la presión por expansión, se tendrá el efecto contrario (Fig. 5).

Por ejemplo, para la reacción



los cambios de presión no influirán sobre las cantidades presentes en el equilibrio (Fig. 5 A). Pero en el caso de la reacción



un aumento en la presión favorecerá la reacción directa, produciendo más C (Fig. 5 B).

Dicho de otra forma, si se disminuye el volumen, la presión del gas aumenta. En un sistema compuesto totalmente de gases, esta disminución del volumen en el recipiente causa que la reacción y el equilibrio se desplacen hacia el lado que tenga el menor número de moléculas. Es decir, cuando el volumen disminuye, se aumenta la presión y el sistema trata de abatir esa presión reduciendo el número de moléculas.

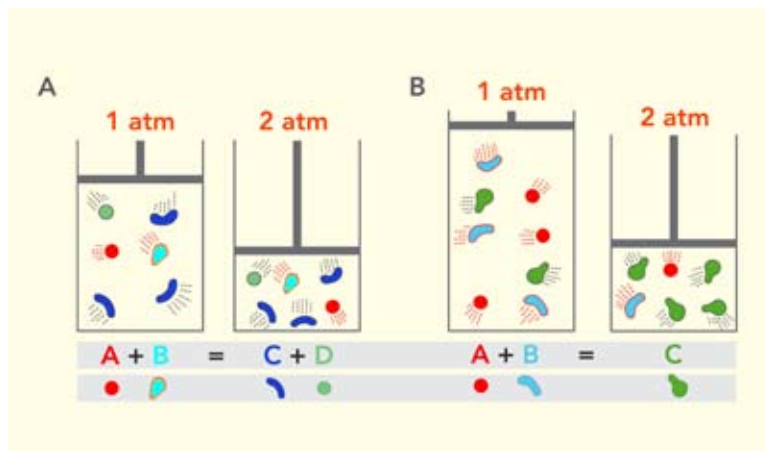
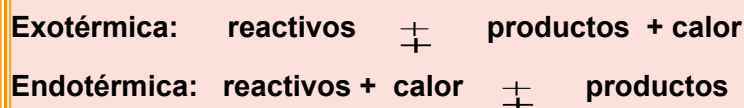


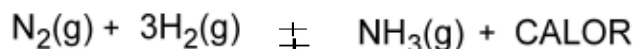
Figura 5. Efecto de la presión en el equilibrio. El dibujo en la parte (A) representa una reacción que mantiene el mismo número de moléculas entre reactivos y productos. En la parte (B), los productos tienen menos moléculas que los reactivos (modificado de Wood *et al.*, 1970).

Efecto de la temperatura

La modificación del equilibrio debido a la temperatura está directamente relacionada con el carácter exotérmico o endotérmico de la reacción.



Por ejemplo, en la siguiente reacción para la producción de amoníaco por el proceso llamado Haber:



Considerar que el calor desprendido es uno de los productos de la reacción (proceso exotérmico). Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda o hacia la regeneración de reactivos para utilizar el amoníaco NH_3 y reducir la cantidad de calor que se produce. Así, en una reacción exotérmica, el valor de K disminuye al aumentar la temperatura.

96

Equilibrio químico

Por el contrario, en una reacción endotérmica el calor de reacción actuará como reactivo y esto hará desplazar el equilibrio hacia la derecha, o sea hacia productos, por ejemplo, en la formación de ozono (O_3):

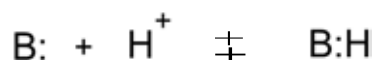


Al aumentar la temperatura en un proceso endotérmico, se incrementa la reacción hacia la derecha. Una disminución en la temperatura de este equilibrio oxígeno-ozono desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

El equilibrio químico en nuestra vida cotidiana

Efecto en un fármaco

Considerar que tenemos un fármaco con características básicas. Al ingerirlo y pasar al estómago, con una acidez muy alta, el fármaco atrapa un protón (se dice que se “protona”):



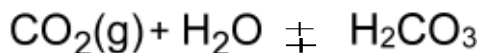
Por estar en un medio rico en protones (muy ácido), este equilibrio se desplaza a la derecha de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Como el BH es soluble en agua, no se absorbe en el estómago y pasa al intestino, donde el medio es básico, estableciendo un nuevo equilibrio que, por exceso de OH^- , se desplaza hacia productos B.



La forma no protonada B es soluble en grasas, por lo que se absorbe en el intestino.

Equilibrio durante la respiración

En la sangre, el dióxido de carbono y el ácido carbónico están en equilibrio:



En los tejidos, el CO_2 es un producto de desecho que entra a la sangre. En tanto la concentración de dióxido de carbono se incrementa en la sangre, la reacción de arriba se ve desplazada hacia la derecha, el ácido carbónico se forma y es transportado por la corriente sanguínea. Cuando la sangre alcanza los pulmones, exhalamos CO_2 , esto baja la concentración del CO_2 en la sangre y la reacción se traslada hacia la izquierda y eliminamos el ácido carbónico (ver Fig. 6).

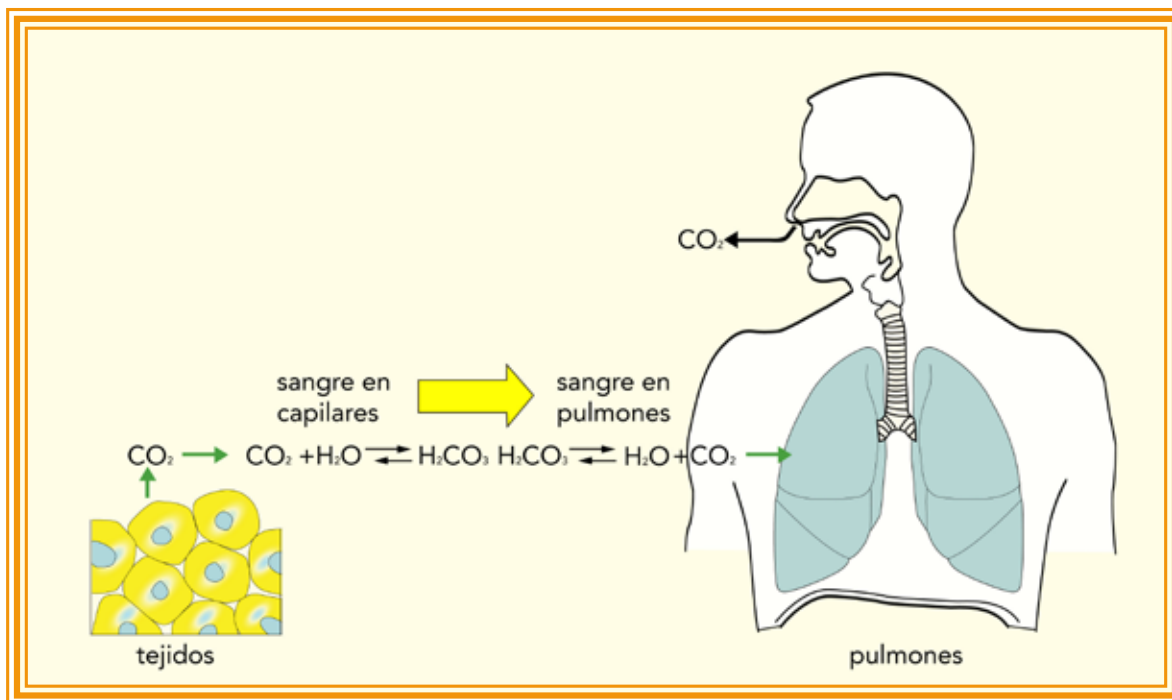


Figura 6. Equilibrio de dióxido de carbono en la sangre (modificado de Bloomfield, 1996).

El equilibrio ozono-oxígeno

A partir de la aparición del agujero de ozono en la atmósfera, se pueden conocer las propiedades que favorecen la formación/destrucción del ozono y su importancia ambiental a partir del equilibrio.



Figura 7. El hoyo de ozono.

El equilibrio en sistemas biológicos

El fosfato de adenosina (ADP) reacciona con fósforo inorgánico (Pi) para producir trifosfato de adenosina (ATP) de acuerdo con la siguiente reacción:



En ciertas condiciones, la concentración de ADP, Pi y ATP en el fluido intracelular fue de 4.2×10^{-3} , 6.8×10^{-3} y $1,85 \times 10^{-11}$ mol.dm⁻³, respectivamente. La expresión para la constante de equilibrio para esta reacción será:

$$K = \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][\text{Pi}]}$$

sustituyendo los valores

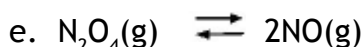
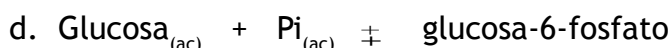
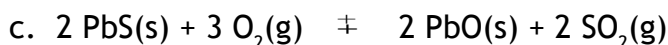
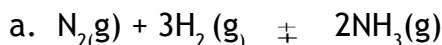
$$K = \frac{1.85 \times 10^{-11} \text{ mol.dm}^{-3}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \times 6.8 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}} = 6.47 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$$

El valor es muy pequeño, lo cual indica que el equilibrio está desplazado a la izquierda y virtualmente no estará presente ningún ATP.

Ejercicios

1. Defina equilibrio químico, constante de equilibrio y ley de acción de masas.
2. Busque un ejemplo de equilibrio químico en un sistema biológico.

- Defina cociente de reacción. ¿En qué se distingue de la constante de equilibrio?
- Explique el Principio de Le Chatelier. ¿De qué manera ayuda a obtener el máximo rendimiento en una reacción química?
- Escriba la expresión de la ley del equilibrio químico para las siguientes reacciones:

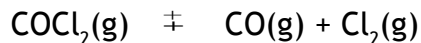


- Para una reacción reversible en la que A se transforma en B, su K de equilibrio es 0.33 a 25 °C. Interprete hacia dónde está desplazado el equilibrio en esta reacción.
- En un experimento se mezclaron etanol y ácido acético, ambos en concentraciones iniciales de 0.810 M, para formar el éster correspondiente (acetato de etilo). La reacción se calentó a 100 °C y se dejó equilibrar. Se encontró que las concentraciones en el equilibrio del etanol y el ácido acético fueron .0.748 M. Calcule la constante de equilibrio a 100 °C para esta reacción.
- El gas dióxido de nitrógeno, NO_2 , puede formar el gas N_2O_4 incoloro.



La K de equilibrio a 298 K es 171. Suponga que se midieron las concentraciones y se obtuvo que la concentración del NO_2 es 0.015 M y la concentración del N_2O_4 es 0.025 M. Calcule el valor de Q, y con ello establezca si la reacción está o no en el equilibrio. Si no está, ¿hacia dónde procederá la reacción para alcanzar el equilibrio?

- La constante de equilibrio para la reacción de descomposición del fosgeno, un gas que se utilizó como agente asfixiante en la Segunda Guerra Mundial (un ejemplo del mal uso de la química que no debe repetirse), es $2,2 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ a 100 °C:



Si el fosgeno se calienta en un tambor metálico, ¿es de esperar que a esa temperatura este gas se descomponga una vez que el equilibrio se establezca?

- Establezca si el siguiente argumento es correcto:

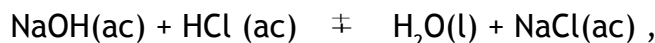
Para la reacción



si se inicia con 0.1 moles de H_2 y un exceso de CO , se esperaría producir 0.1 moles de H_2O y 0.1 moles de C .

11. Establezca si el siguiente argumento es correcto:

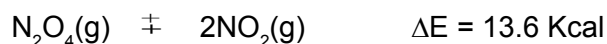
Para la reacción



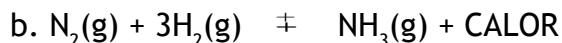
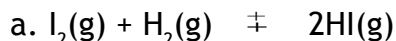
si se inicia con 0.1 moles de $NaOH$ y un exceso de HCl , se esperaría producir 0.1 moles de H_2O y 0.1 moles de $NaCl$.

12. ¿La descomposición del tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) en dióxido de nitrógeno (NO_2) es una reacción exotérmica o endotérmica?

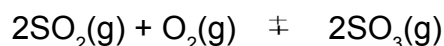
13. Si la K de equilibrio a $0^\circ C$ es 5×10^{-4} y $K=0.36$ a $100^\circ C$, ¿la K será mayor o menor a $150^\circ C$? ¿Qué pasará con la concentración de NO_2 a esta temperatura?



14. Prediga, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier, si las siguientes reacciones son afectadas al bajar la presión o al comprimir la muestra aumentando la presión:



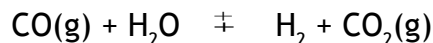
15. ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio de la siguiente reacción?



Si:

- aumenta la concentración de SO_3 .
- aumenta la concentración de SO_2 .
- disminuye la concentración de SO_2 .

16. Una reacción importante para la producción industrial de hidrógeno es:



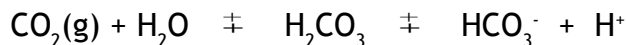
Describe cómo los siguientes cambios afectan la concentración de equilibrio del hidrógeno:

- Adicionar más agua.
- Agregar CO_2 .
- Quitar CO .
- Disminuir el volumen del contenedor.

17. La molécula de hemoglobina en los glóbulos rojos transporta el oxígeno en la sangre desde los pulmones a los tejidos. De esto resulta el siguiente equilibrio:

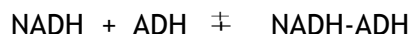


Un segundo equilibrio ocurre en la sangre que involucra al dióxido de carbono, el ácido carbónico y el ión bicarbonato:



Usando el principio de Le Chatelier, explique cómo la producción del CO_2 por los tejidos y la concentración de oxígeno en los pulmones modifican los equilibrios para ayudar al traslado del oxígeno a los tejidos y la eliminación del CO_2 del pulmón.

18. La coenzima NADH se asocia con la enzima alcohol deshidrogenasa (ADH) de acuerdo con la siguiente reacción:



Si la velocidad de la reacción hacia la derecha es $1.3 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ y la velocidad de la reacción reversa es $3.2 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$:

- Escriba la expresión para la constante de equilibrio.
- Calcule el valor de K.

Respuestas

5.

5a

$$K = \frac{[\text{NH}_{3(\text{g})}]^2}{[\text{NH}_{3(\text{g})}]^2 [\text{3H}_{2(\text{g})}]}$$

5b

$$K = \frac{[\text{PCl}_{5(\text{g})}]}{[\text{PCl}_{3(\text{g})}] [\text{Cl}_{2(\text{g})}]}$$

5c

$$K = \frac{[\text{SO}_{2(\text{g})}]^2}{[\text{O}_{2(\text{g})}]^3}$$

5d

$$K = \frac{[\text{glucosa-6-fosfato}]}{[\text{glucosa}] [\text{Pi}]}$$

5e

$$K = \frac{[\text{NO}_{(g)}]^2}{[\text{N}_2\text{O}_{4(g)}]}$$

6. Ya que $K \gg 1$ ($K=1.33$), el equilibrio está desplazado hacia los productos.

7. La cantidad de ácido acético que se consumió en la reacción es la cantidad original menos la cantidad en el equilibrio, es decir, $0.810\text{M}-0.748\text{M}$. Esta cantidad es igual a la cantidad de etanol consumido y a la cantidad del acetato producido, ya que en la ecuación balanceada están todos uno a uno mol. En la siguiente tabla podemos resumir la situación:

	Etanol	Ácido acético	Acetato de etilo
Estado inicial	0.810	0.810	0
En el equilibrio	0.748	0.748	0.062

Para calcular K se tiene:

$$K = \frac{[\text{acetato de etilo}]}{[\text{ácido acético}][\text{etanol}]}$$

102

Equilibrio químico

En la ecuación no aparece la concentración de agua, ya que la reacción es en medio acuoso y hay una cantidad muy alta de agua.

Sustituyendo se tiene:

$$K = \frac{0.062}{(0.748)(0.748)} = 0.11$$

8. Al sustituir las concentraciones de los reactivos y productos en la expresión para el cociente de reacción Q, se obtiene:

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_{2(g)}]^2 [\text{3H}_{2(g)}]}$$

Al comparar el valor de Q con el de K, se observa que $Q < K$, por ello, decimos que la reacción no se encuentra en el equilibrio ($Q=K$). La reacción continuará hasta alcanzar el equilibrio transformando más NO_2 a N_2O_4 , esto hace que la $[\text{N}_2\text{O}_4]$ aumente y reduciendo $[\text{NO}_2]$ hasta que $Q=K$

9. $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

La K de equilibrio para esa reacción es:

$$K = ([\text{CO}(\text{g})][\text{Cl}_2(\text{g})]) / [\text{COCl}_2(\text{g})]$$

Si $K = 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-1}$ a 100°C es $K \ll 1$, y por ello el equilibrio se desplaza hacia reactivos, entonces el fosgeno no se descompondrá. La reacción inversa que procede hacia la formación de fosgeno es la síntesis de este compuesto, que también se utiliza dentro de la industria para la fabricación de algunos productos.

10. La reacción muestra que está en equilibrio, por ello, no pueden producirse las moles indicadas. El argumento es falso.
11. Esta reacción no está en equilibrio, lo cual continua hasta su consumación, por ello el argumento es válido.
12. Ya que el valor de ΔH es 13.9, esto implica que es una reacción endotérmica. Si la K a 0°C es 5×10^{-4} y $K=0.36$ a 100°C , estos dos factores implicarán que el valor a 150°C será mayor (buscando en tablas es 3.2), y por ello la concentración del NO_2 relativa al N_2O_4 se incrementa con un aumento en la temperatura.
14. Para analizar si el cambio en presión (que corresponde a un cambio en el volumen) afecta o no las reacciones, cuando son gases, hay que analizar el número de moles involucrados; sin embargo, cuando son sólidas o líquidas, no se afecta. Si hay igual número de moles en reactivos y productos, la reacción no sufre ningún cambio. Si se aumenta la presión (disminuye el volumen), se favorecerá a la reacción donde haya menos moles. Si se disminuye la presión (el volumen aumenta), se beneficiará a la reacción con más moles. Así, en los ejemplos se tiene:

Reacción	Disminución de la Presión	Aumento en la Presión
A	No hay cambio	No hay cambio
B	Las concentraciones de H_2 y N_2 se incrementan	Las concentraciones de H_2 y N_2 disminuyen

- 15.
- Hacia reactivos.
 - Hacia productos.
 - Hacia reactivos.
- 16.
- Hacia productos.
 - Hacia reactivos.
 - Hacia reactivos.
 - No afecta, ya que hay igual número de moles en reactivos y productos.
17. Como el dióxido de carbono se produce en los tejidos, el segundo equilibrio se desplaza hacia la formación de ácido carbónico y luego hacia el bicarbonato, que es transportado por la sangre hacia los pulmones. Como la concentración de CO_2 es baja en los pulmones, el equilibrio se desplaza a la reacción reversa. El ácido carbónico forma

dióxido de carbono que es exhalado, ya que el dióxido de carbono es continuamente removido, la reacción está constantemente desplazada hacia la reacción reversa en los pulmones. La abundancia del oxígeno en esta parte del cuerpo causa en el primer equilibrio el desplazamiento hacia productos, la oxihemoglobina, permitiendo que la sangre transporte el oxígeno a los tejidos. La alta concentración de iones hidrógeno y la baja concentración de oxígeno originan la reacción hacia la producción de oxígeno, el cual se distribuye en los tejidos.

18. a) La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{[\text{NADH-ADH}]}{[\text{NADH}] [\text{ADH}]}$$

b) La relación entre las constantes de velocidad y la K de equilibrio son las siguientes: k_d = constante de velocidad de la reacción a la derecha, k_i = constante de velocidad de la reacción izquierda.

$$\frac{k_d}{k_i} = K$$

$$\frac{1.3 \times 10^7}{3.2} = K = 4.06 \times 10^6$$

Como $K \gg 1$, la reacción procede hacia productos.

Bibliografía

- Atkins, P. & Jones, L., 2010. *Chemical Principles*. 5ª ed. EUA: W.H. Freeman and Company.
- Baird, C., 2006. *Chemistry in your Life*. 2ª ed. EUA: W.H. Freeman and Company.
- Bloomfield, M.M. & Stephens, L.J., 1996. *Chemistry and the Living Organism*. 6th ed. EUA: Wiley.
- Chang, R., 2009. *Química*. 9ª ed. México: McGraw Hill.
- Daub, G.W. y Seese, W. S., 2005. *Química*. 8ª ed. México: Pearson Education.
- Kotz, J.C. et al., 2005. *Química y reactividad química*. 6ª ed. México: Thomson.
- Lewis R. & Evans W., 2011. *Chemistry*. 4ª ed. U.K.: MacMillan.
- Wood, J.H. et al., 1970. *Química general*. México: Harper & Row Publishers INC.

Los procesos redox y su relevancia en la vida

Veronica Muñoz Ocotero, Carol Pérez Casas, Susana Méndez Vázquez
y María de Jesús Muñoz Espinal

Los procesos de oxidación y reducción, también llamados redox, se presentan en una gran cantidad de casos en nuestras vidas y son tan cotidianos que en muchas ocasiones pasan sin que los percibamos o reflexionemos sobre ellos. ¿Pueden mencionar algunos ejemplos? Efectivamente, por ellos tenemos que cubrir nuestras superficies metálicas con una capa de pintura, también son responsables de que el aguacate, manzana y el plátano que olvidamos en la mesa se oscurezcan, pero no todo es pérdida o daño, también obtenemos beneficios. Ejemplo de ello son algunos productos de limpieza, los distintos tipos de pilas ampliamente utilizadas para hacer funcionar los reproductores de música, las computadoras, los teléfonos, entre otros. Sin embargo, este proceso no sólo ocurre en materiales inertes, ya que muchas de las transformaciones biológicas son producto de reacciones de oxidación y reducción.

Se denomina reacción de oxidación y reducción, óxido reducción o simplemente reacción redox a toda reacción química en la cual existe una transferencia de electrones entre los reactivos, dando lugar a un cambio en sus estados de oxidación. Los electrones liberados por uno de los átomos los toma el otro, como lo señala la ley de la conservación de la materia. Las definiciones formales son: *i)* la oxidación es el resultado de una pérdida de electrones, *ii)* la reducción es el resultado de una ganancia de electrones (Figura 1).

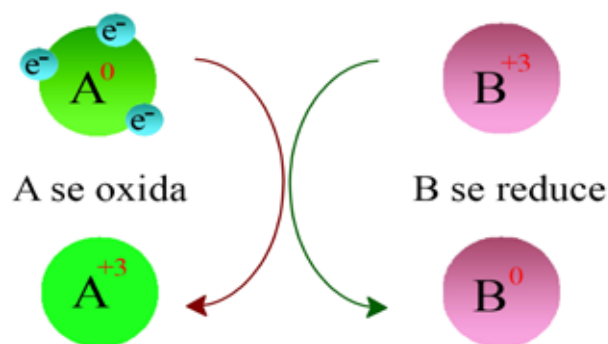
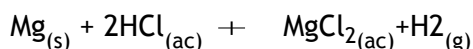


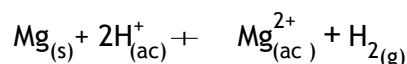
Figura 1. Transferencia de electrones.

Es importante hacer hincapié que las oxidaciones y reducciones ocurren de manera simultánea, pero es conveniente considerarlas como semireacciones (Figura 2), una de oxidación y otra de reducción, para describir la transferencia de electrones.

Ecuación global de la reacción



Ecuación iónica



Semireacciones

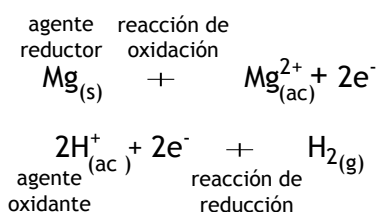
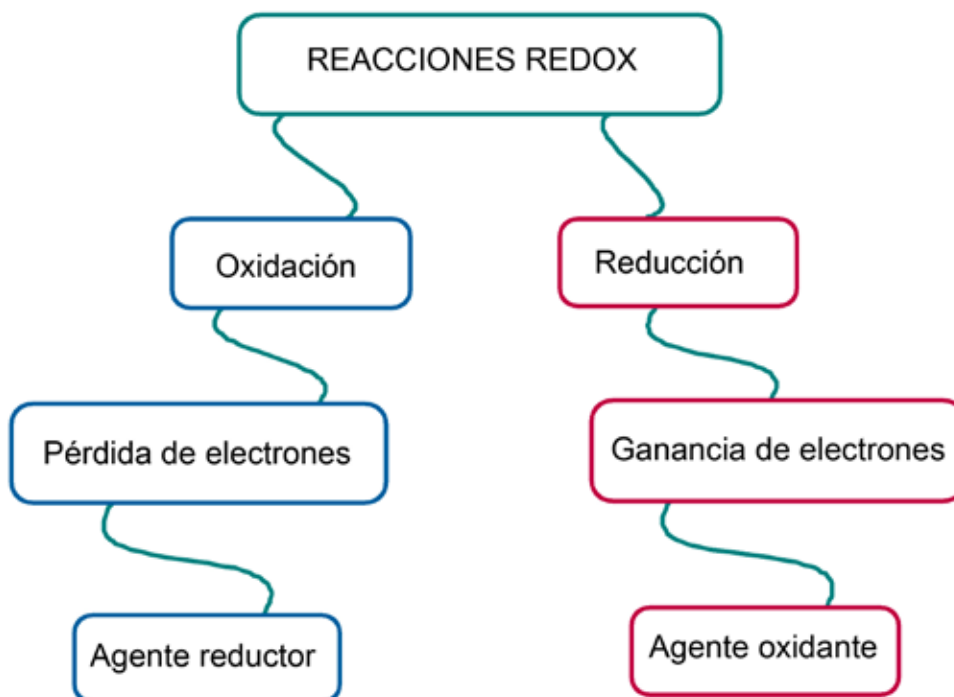


Figura 2. Proceso redox entre el magnesio y el ácido clorhídrico.

En estos procesos también tenemos que distinguir al agente oxidante, el cual es la molécula que posee al elemento que se reduce; mientras que el agente reductor es la que posee al elemento que se oxida. Podemos resumir los procesos redox en el siguiente diagrama:



Para dar seguimiento y control sobre un sistema redox, se deben realizar mediciones del potencial de oxidación-reducción, la temperatura y el nivel de acidez o pH.

El potencial de reducción estándar, simbolizado por Eh° (mV), de los sistemas de óxido-reducción nos permite predecir la dirección del flujo de electrones de un sistema a otro en condiciones estándar.

La capacidad oxidante o reductora de una especie química ha sido determinada cuantitativamente por su Eh° , que se mide a 25 °C cuando la actividad de las especies en disolución es 1 M para las especies solubles y 1 atm para los gases.

Un valor positivo y de alta magnitud es indicador de un ambiente que favorece las reacciones de oxidación. Por otro lado, un valor negativo y de baja magnitud es señal de un ambiente altamente reductor.

Por ejemplo, en el sedimento de los ecosistemas acuáticos encontramos una zona superior oxidada y a medida que se agota el suministro de oxígeno en profundidad aparece una zona reducida. El oxígeno, dióxido de carbono y nitrato son reemplazados por el sulfuro de hidrógeno, metano y amoníaco en los sedimentos reducidos. El ion férrico pasa a ion ferroso en la discontinuidad de redox y en la zona reducida (Figura 3).

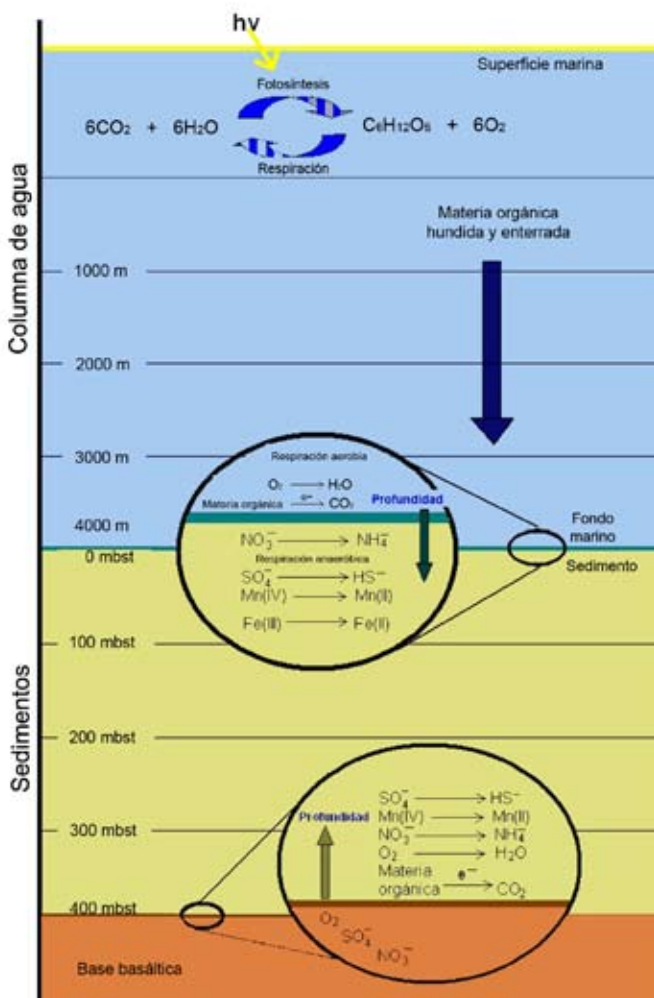


Figura 3. Principales factores que determinan la composición química de los sedimentos:

- Alteraciones debidas a la actividad de los organismos.
- Mecanismos de precipitación-redisolución de sales.
- Cambios en el material sedimentado como consecuencia de las condiciones específicas en el sedimento.

Por otra parte, en el suelo las reacciones redox afectan principalmente al O, al N, al Fe, al Mn, al S y al C. Los suelos contaminados pueden ser afectados por otros elementos, tales como el selenio, el cromo, entre otros. El agente reductor más importante del suelo es la materia orgánica. El metabolismo del suelo tiende a oxidarla mediante la intervención de otros de sus elementos que pasan así a formas más reducidas. Del mismo modo, el oxígeno es el principal agente oxidante. Entre estos dos extremos, muchos elementos constitutivos del medio edáfico poseen la capacidad de oxidarse o reducirse (lo que se denomina *carga variable*) según el ambiente que predomine en el suelo (aireación que induce a la oxidación, encharcamiento o hidromorfía que provoca la carencia de oxígeno y génesis de un ambiente reductor). Las condiciones de oxido-reducción resultan ser de vital importancia en los procesos de meteorización o alteración de los minerales del suelo y las rocas de las que proceden, por lo que repercuten directamente en la formación de los tipos de suelo (edafotaxa), así como en su actividad biológica. Del mismo modo, afectan su fertilidad, ya que condicionan la biodisponibilidad de varios elementos nutritivos indispensables para el desarrollo de las plantas, vía modificación del pH. Por el contrario, una oxidación de la materia orgánica, en ausencia de ambientes reductores, termina por descomponer tales compuestos en anhídrido carbónico y agua. Si el ambiente es anóxico, tal proceso de degradación puede generar la emisión de metano a la atmósfera.

Las reacciones de oxidación reducción forman parte importante del mundo que nos rodea, ya que de forma natural regulan el comportamiento de muchos compuestos químicos presentes en los ecosistemas. El balance de los nutrientes en los cuerpos de agua naturales, sedimentos y suelos está estrechamente relacionado a este tipo de reacciones. Por ejemplo, la distribución espacial de microorganismos aerobios y anaerobios está determinada en particular por el potencial redox del ambiente, de manera que los microorganismos aerobios estrictos (materia orgánica + microorganismos + O₂ + CO₂ + H₂O + nuevos microorganismos) son metabólicamente activos a potenciales redox positivos, mientras que los anaerobios estrictos (ej. metanobacterias) demuestran actividad metabólica sólo a potenciales redox negativos. Los microorganismos anaerobios facultativos presentan actividad metabólica sobre un rango amplio de valores Eh. Éstos utilizan oxígeno como aceptador final de los electrones a valores Eh altos. Cuando el potencial redox es bajo, algunos de estos microorganismos llevan a cabo reacciones de fermentación, mientras otros obtienen energía a través de la respiración anaerobia.

Variaciones pequeñas en el potencial redox pueden ocasionar cambios en la nutrición y fisiología de determinados organismos. Cambios en el potencial redox generan, a su vez, alteraciones en el estado redox de varios nutrientes esenciales. La solubilidad de muchos micronutrientes esenciales como el hierro (Fe) y el manganeso (Mn) es afectada por el estado redox de la molécula.

Cuando el potencial redox es alto, el hierro y el manganeso existen en forma trivalente y tetravalente, respectivamente (Fe⁺³; Mn⁺⁴). Estas formas ionizadas son insolubles y no accesibles o asimilables. Las formas bivalentes de estos metales (Fe⁺² y Mn⁺²) se generan a potenciales bajos, son solubles en agua y fáciles de incorporar por los organismos. Las reacciones redox favorecen la disolución de algunas especies químicas (ej. Fe(OH)₃ + Fe⁺²) y la inmovilización o escape de otras (ej. Fe⁺² + FeS; CO₂ + CH₄). Por lo general, la concentración de oxígeno disuelto afecta el potencial redox. Según baja el potencial redox en aguas y sedimentos, se observa una disminución en la concentración de oxígeno disuelto y la reducción de iones y moléculas importantes para la nutrición de microorganismos y

formas de vida superior. Dicha relación es particularmente observada en cuerpos de agua contaminados con altas concentraciones de materia orgánica oxidable (Figura 4).

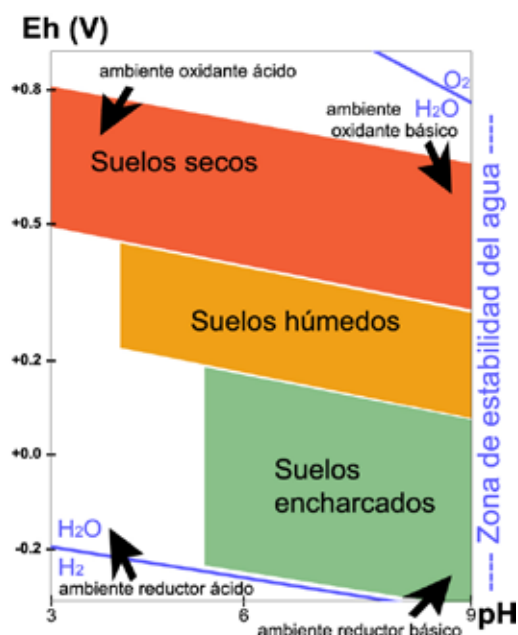


Figura 4. Los valores de pH y potencial redox (Eh) delimitan los campos de estabilidad de los materiales del suelo. Los suelos con ambientes aireados son oxidantes y les corresponden altos valores de Eh, mientras que con ambientes saturados en agua, suelen ser medios reductores y de bajos valores de Eh. En los suelos encharcados hay poco o nulo oxígeno disuelto.

Inspirados en lo anterior, se han desarrollado varias técnicas para el tratamiento de desechos, remediación de mantos acuíferos y suelos.

Una paradoja de los procesos redox en el metabolismo es que para la gran mayoría de la vida compleja, el oxígeno es necesario para su existencia, pero también resulta tóxico porque en las células se origina la formación de especies reactivas del oxígeno (ERO). Dentro del concepto de ERO se incluyen a los radicales libres (RL) de O₂ y a otros compuestos de O₂ que, si bien no pueden clasificarse químicamente como RL, sí son altamente prooxidantes y capaces de generar RL durante su metabolismo. Las ERO tienen una función fisiológica al participar en los mecanismos de señalización celular, la eliminación de gérmenes, entre otras funciones.

Los radicales libres son moléculas inestables por lo que son en extremo reactivos e interaccionan prácticamente con cualquier molécula de manera rápida y agresiva, lo que también condiciona su corta existencia. Tienen una enorme capacidad para combinarse inespecíficamente en la mayoría de los casos, por lo que pueden dañar a la diversidad de moléculas integrantes de la estructura celular: carbohidratos, lípidos, proteínas, ácidos nucleicos y derivados de cada uno de ellos.

Químicamente, los RL son especies (orgánicas o inorgánicas) en las cuales existe un electrón desapareado que necesita tomar o donar un electrón a otra especie, que a su vez se transforma en un radical libre, lo que genera una reacción en cadena (Figura 5).

Los RL se pueden formar a partir de átomos o moléculas por 3 vías: 1) por la ruptura homolítica del enlace covalente de una molécula, con la retención de un electrón del par de electrones compartidos por cada fragmento; 2) por la pérdida de un electrón; y 3) por la adición de un electrón.

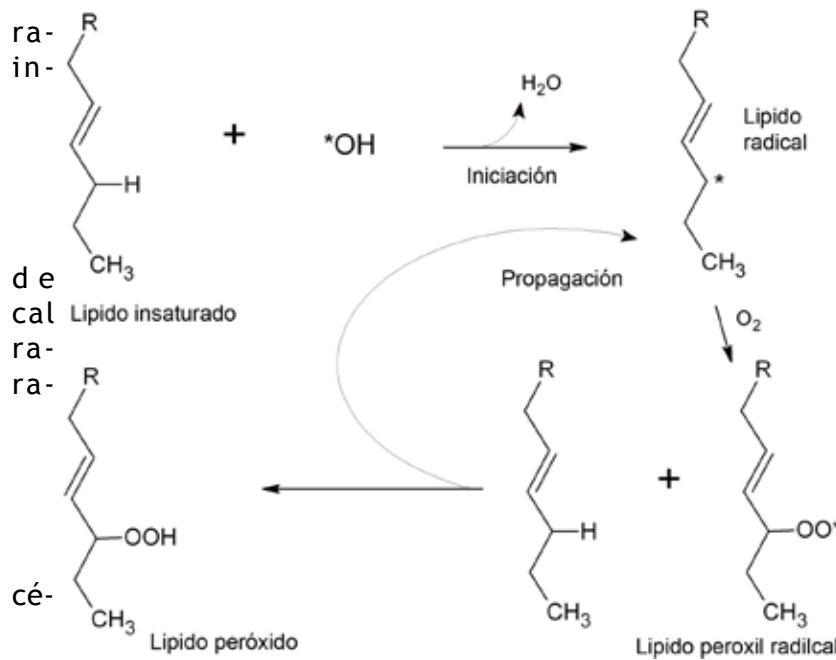
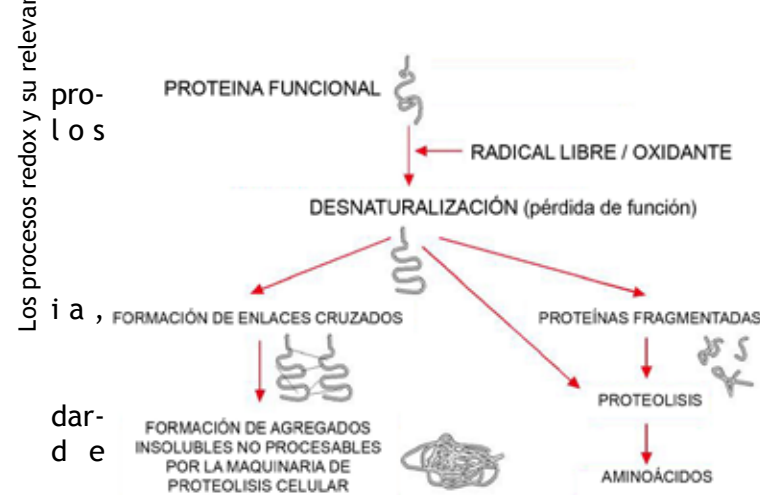


Figura 5. Reacción en cadena de la oxidación de un lípido.

Dentro de las especies radicalarias de mayor interés, desde el punto de vista biológico, están el anión radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), radical hidroxilo ($\cdot OH$), óxido nítrico ($\cdot NO$), radical dióxido nitrógeno ($\cdot NO_2$), radical hidropéroxilo (HO_2^{\cdot}), radical peróxido (RO_2^{\cdot}) y radical alcóxido (RO^{\cdot}).

Los RL son elaborados continuamente como un producto normal del metabolismo de cada célula e inactivados por un conjunto de mecanismos, unos enzimáticos y otros de atrapamiento. Sin embargo, cuando se incrementan por una mala alimentación, por la exposición a un ambiente con altas concentraciones de contaminantes, como la Ciudad de México, o por el abuso del alcohol, el tabaco y las radiaciones, causan un desbalance que origina el estrés oxidativo.

Se denomina estrés oxidativo a aquella situación en la que las células están expuestas a un ambiente prooxidante y los mecanismos defensivos antioxidantes son sobrepasados, de forma que el estado redox celular se ve afectado, originando daños a las principales biomoléculas.



Todas las cadenas laterales de los aminoácidos que forman parte de las proteínas son sensibles a la acción de oxidantes y radicales libres. Por ello, la exposición de proteínas a sistemas generadores de radicales libres conduce a la modificación de la estructura terciaria que puede acompañarse con la pérdida de su función biológica. Puesto que la estructura secundaria se establece mediante puentes de hidrógeno entre los enlaces peptídicos de la cadena, también en ellas se presentan alteraciones por presencia de radicales libres y de oxidantes.

Figura 6. Efecto de los radicales libres sobre las proteínas.

El daño que producen los RL en el organismo lo podemos controlar con sustancias que chocan con ellos para cederles un electrón, oxidándose y transformándose en un radical.

110
Los procesos redox y su relevancia en la vida

cal libre débil no tóxico y que, en algunos casos como la vitamina E, puede regenerarse (Figura 7). Este tipo de sustancias son los llamados antioxidantes, definidos como toda sustancia que, hallándose presente a bajas concentraciones con respecto a las de un sustrato oxidable (biomoléculas), retarda o previene la oxidación del sustrato. Algunos son producidos por nuestro organismo (endógenos), como la coenzima Q o las enzimas como la catalasa. También es necesaria la incorporación al organismo de ciertos oligoelementos (cofactores), como el cobre, el hierro, el zinc, el selenio y el manganeso, pues forman parte del núcleo activo de las enzimas antioxidantes (Cuadro 1). De igual forma podemos obtener los antioxidantes de los alimentos (exógenos), como las hortalizas y las frutas que contienen vitaminas C y E (Figura 8).

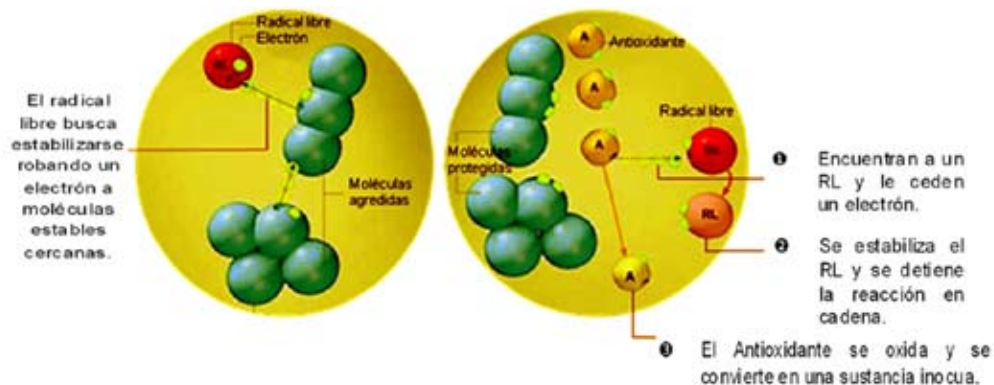


Figura 7. Mecanismos de acción de los antioxidantes. Al evitar que los componentes celulares se oxiden protegen al organismo.

Cuadro 1. Propiedades de los principales oxidantes y tipo de radical libre que neutralizan.	
<p><u>Superóxidodismutasa:</u> Enzima intracelular o extracelular responsable de remover los radicales superóxidos. Necesita la presencia de zinc, cobre, magnesio, hierro y manganeso, dependiendo de la isoenzima en turno.</p>	<p><u>Glutación peroxidasa:</u> Esta enzima intracelular contiene selenio, remueve los radicales peróxidos.</p>
<p><u>Glutación:</u> Poderoso antioxidante que protege contra los efectos dañinos de metales pesados, tabaco y alcohol. Limita la actividad de los radicales superóxidoaniónico, peróxido de hidrógeno, oxígeno singulete, radical ácido graso poliinsaturado, hidroperóxido orgánico/ácido graso y proteínas oxidadas.</p>	<p><u>Vitamina C (ácido ascórbico):</u> Antioxidante hidrosoluble. Es un poderoso inhibidor de la oxidación de lípidos, regenera a la vitamina E y es protector de los efectos del tabaco. Actúa específicamente con el radical superóxidoaniónico y el radical hidroxilo.</p>
<p><u>Vitamina E (tocoferol):</u> Principal antioxidante soluble en lípidos. Previene la oxidación de grasas. Aumenta su acción en presencia de zinc. Actúa específicamente con el oxígeno singulete y el radical de ácido graso poliinsaturado.</p>	<p><u>Melatonina:</u> Antioxidante potente capaz de neutralizar el radical hidroxilo, radical peróxido, oxígeno singulete, óxido nítrico y proteínas oxidadas.</p>
<p><u>Catalasa:</u> Esta enzima presente en los peroxisomas, remueve al peróxido de hidrógeno.</p>	<p><u>Estrógenos:</u> Neutralizan radicales libres lipofílicos, disminuyendo la peroxidación lipídica de las membranas celulares.</p>

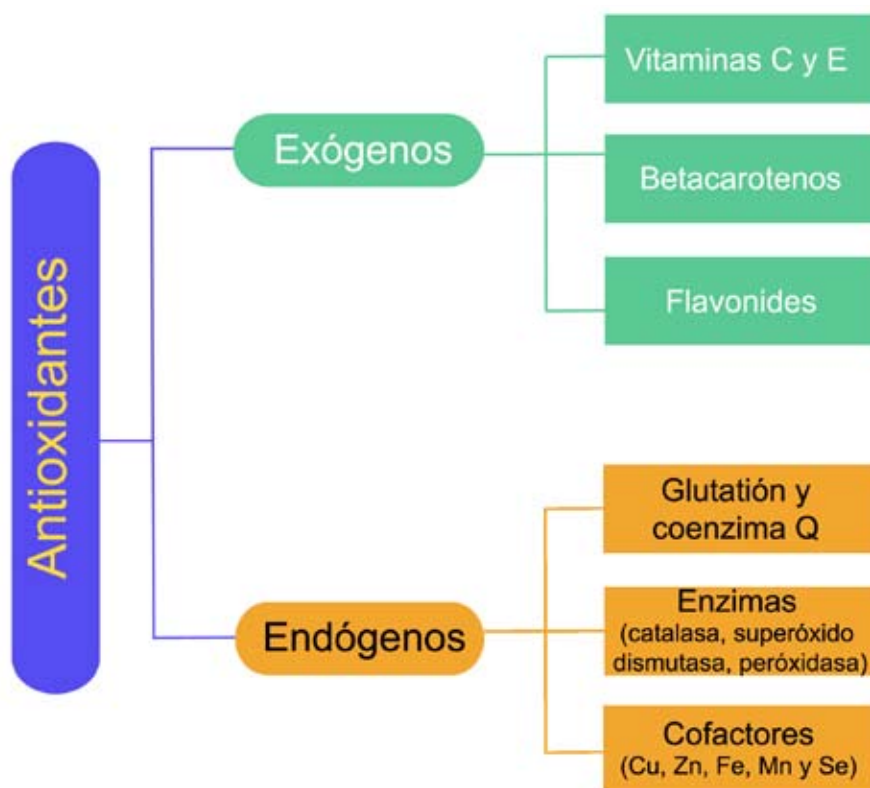


Figura 8. Antioxidantes y su clasificación según su origen.

Si se elevan las concentraciones fisiológicas de las especies reactivas de oxígeno (EROs), esto puede acarrear importantes alteraciones funcionales. La acumulación a lo largo de los años de radicales libres (RL) provoca el envejecimiento prematuro y el deterioro de la salud. La aterosclerosis, el envejecimiento y el cáncer, por citar algunos ejemplos, son un tercio de la enorme lista de problemas fisiológicos y padecimientos que de alguna manera se asocia con una elevada poza hística de RL. El tabaquismo favorece las reacciones de oxidación en el organismo humano porque el humo del tabaco tiene agentes oxidantes que producen radicales libres y realizan un proceso de peroxidación.

Se puede apreciar, por lo tanto, que los RL se forman en condiciones fisiológicas en proporciones controlables por los mecanismos defensivos celulares. En una situación patológica, esta producción se incrementa sustancialmente, lo cual crea un estado de estrés oxidativo. Algunos de los factores que originan esta situación son:

Químicos: aumento de metales pesados, xenobióticos; componentes presentes en el tabaco.

Físicos: radiaciones ultravioleta, hiperoxia.

Orgánicos y metabólicos: dieta hipercalórica, dieta baja en antioxidantes, diabetes, procesos inflamatorios, traumatismos y ejercicios extenuantes.

De manera natural, los organismos poseen una compleja red de metabolitos y enzimas antioxidantes que trabajan juntos para prevenir el daño oxidativo de los componentes celulares, tales como el ADN, proteínas y lípidos (Cuadro 2).

Cuadro 2. Tipos de antioxidantes		
Primarios	Secundarios	Terciarios
<p>Previenen la formación de nuevos radicales libres, convirtiéndolos en moléculas menos perjudiciales antes de que puedan reaccionar o evitando la formación de radicales libres a partir de otras moléculas.</p> <p>Ejemplos: -La enzima glutatión peroxidasa que convierte el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y los peróxidos lipídicos en moléculas inofensivas antes de que formen radicales libres. - Las catalasas. - El glutatión reductasa.</p>	<p>Capturan los radicales libres evitando la reacción en cadena.</p> <p>Ejemplos: - La vitamina E o alfa-tocoferol. - La vitamina C o ácido ascórbico. - El beta-caroteno. - El ácido úrico. - La bilirrubina. - La albúmina. - La melatonina. - Los estrógenos.</p>	<p>Reparan las biomoléculas dañadas por los radicales libres.</p> <p>Ejemplos: -Las enzimas reparadoras de ADN (endonucleasas, exonucleasas). -Las metioninas sulfóxidoreductasa.</p>

Sin embargo, la naturaleza nos provee de fuentes ricas en antioxidantes que podemos consumir, incluso de manera líquida y placentera, a través de diversas infusiones de partes vegetales que contienen alto porcentaje de polifenoles.

Los polifenoles son fitoquímicos de bajo peso molecular y son uno de los metabolitos secundarios más numerosos de las plantas, los cuales se distribuyen a lo largo de toda su estructura. Los flavonoides representan el subgrupo más común y con mayor presencia (Tabla 1). La propiedad antioxidante de los polifenoles proviene de su gran reactividad como donadores de electrones e hidrógeno, de la capacidad del radical formado para estabilizar y deslocalizar el electrón desapareado y de su habilidad para quelar iones de metales de transición. Los polifenoles poseen una porción hidrofílica y una hidrofóbica, por lo que pueden actuar en contra de EROS que son producidos en medios tanto hidrofóbicos como acuosos.

La comprensión de los mecanismos que forman parte del sistema redox y el desarrollo de métodos de diagnóstico de enfermedades permitirán dar seguimiento a los hábitos alimenticios y producir medicamentos dirigidos a contrarrestar el efecto de las EROs.

Finalmente, podemos decir que la transferencia de electrones participa en muchos procesos de vital importancia, tales como la respiración en los animales, la fotosíntesis en los vegetales o la fermentación en las bacterias; tópicos abordados ampliamente por varios autores en diversas publicaciones, por lo que revisar el tema redox desde otros aspectos relacionados nos permite comprender aún más su relevancia en nuestras vidas y nuestro entorno.

Tabla 1. Principales tipos de compuestos fenólicos en plantas.

Átomos de carbono	Esqueleto	Tipo	Ejemplos presentes en el vino
6	C ₆	Fenoles simples, benzoquinonas	
7	C ₆ - C ₁	Ácidos fenólicos	Ácido gálico
8	C ₆ - C ₂	Derivados de tirosina, ácidos fenilacéticos	Tirosol
9	C ₆ - C ₃	Ácidos cinámicos, fenilpropenos, cumarinas	Ácido cafeico
10	C ₆ - C ₄	Naftoquinonas	
13	C ₆ - C ₁ - C ₆	Xantonas	
14	C ₆ - C ₂ - C ₆	Estilbenos, antraquinones	Resveratrol
15	C ₆ - C ₃ - C ₆	Flavonoides, isoflavonoides	Quercetina, cianidina, catequina, miricetina, malvidina
18	(C ₆ - C ₃) ₂	Lignanós, neolignanós	
30	(C ₆ - C ₃ - C ₆) ₂	Bioflavonoides	
n9	(C ₆ - C ₃) _n	Ligninas	
n6	(C ₆) _n	Melaninas catecolicas	
n15	(C ₆ - C ₃ - C ₆) _n	Taninos condensados	Procianidina

Bibliografía

- Brown, T.L., 2010. *Química: la ciencia central*. 10ª ed. México: Pearson Educación/Prentice.
- Chang, R., 2010. *Química*. 10ª ed. México: McGraw Hill Interamericana.
- Domínguez, X.A., 1988. *Métodos de investigación fitoquímica*. México: Limusa.
- Hein, M. y Arena, S., 2005. *Fundamentos de Química*. 11ª ed. México: Thomson.
- Lehninger, A. et al., 1999. *Principios de Bioquímica*. 5ª ed. México: Omega.
- Martínez, S.G., 2005. *Especies reactivas del oxígeno y balance redox, parte I: aspectos básicos y principales especies reactivas del oxígeno*.
 Disponible en: <http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-75152005000300009&lng=es> Consultado el 28 de julio de 2012.
- Voet, D. et al., 2007. *Fundamentos de Bioquímica*. 2ª ed. España: Médica Panamericana.
- Velázquez, M. et al., 2004. *El envejecimiento y los radicales libres*. Disponible en: <<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=64407506>> Consultado el 28 de julio de 2012.

Ligas de interés (Consultados en julio de 2012)

DrägerSafty. *Manual de análisis del alcohol en el aire espirado.*

Disponible en: <http://www.servitrafico.es/archivos/ANALISIS_ALCOHOL_DRAGUER.pdf>

Gobierno de Canarias. *Procesos redox en la industria. Pilas comerciales.*

Disponible en: <<http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/usrn/lentiscal/1-cdqimica-tic/CTSA/tipos%20pilasB.pdf>>

Hanna Instrument. 2011. *Determinaciones de ORP.*

Disponible en: <<http://www.hannachile.com/noticias-articulos-y-consejos/consejo-del-mes/item/367-determinaciones-de-orp>>

Hanna Instrument. 2008. *La importancia del oxígeno: ¿por qué se debe medir y controlar en el agua.*

Disponible en: <<http://www.hannachile.com/noticias-articulos-y-consejos/consejo-del-mes/item/186-la-importancia-del-oxigeno-por-que-se-debe-medir-y-controlar-en-el-agua>>

Hanna Instrument. 2006. *Demanda bioquímica de oxígeno y la relación con la DQO.*

Disponible en: <<http://www.hannachile.com/noticias-articulos-y-consejos/consejo-del-mes/item/181-demanda-bioquimica-de-oxigeno-y-la-relacion-con-la-dqo>>

Ibañez, J.J., 2008. *El potencial redox de los suelos.*

Disponible en: <<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2008/01/28/83434>>

Manual de Análisis del alcohol en el aire espirado.

Disponible en: <http://www.servitrafico.es/archivos/ANALISIS_ALCOHOL_DRAGUER.pdf>

Miliarium. 2004. *Actividades Mineras.*

Disponible en: <<http://www.miliarium.com/Proyectos/SuelosContaminados/Manuales/Actividadesmineras.asp>>

Parámetros físico-químicos: Potencial oxi-reducción.

Disponible en: <<http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p2-redox.pdf>>

Problemas resueltos. Tema: redox. 2010.

Disponible en: <<http://emestrada.files.wordpress.com/2010/02/201033.pdf>>

Sánchez, T. H.C. *Balanceo de ecuaciones de óxido - reducción.*

Archivo pps disponible en:

<[http://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&ved=0CHcQFjAJ&url=http%3A%2F%2Fdcf.fic.unam.mx%2FCoordinationesAcademicas%2FFisicaQuimica%2FQuimica%2Fclases_virtuales%2F3Conchita%2Foxidoreduccion\(HCST\).pps&ei=LkoUUIqdKMXm0QHd7oCACg&usg=AFQjCNEdlcQv4SKxWRL5380JTwlIlg6MW9w](http://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&ved=0CHcQFjAJ&url=http%3A%2F%2Fdcf.fic.unam.mx%2FCoordinationesAcademicas%2FFisicaQuimica%2FQuimica%2Fclases_virtuales%2F3Conchita%2Foxidoreduccion(HCST).pps&ei=LkoUUIqdKMXm0QHd7oCACg&usg=AFQjCNEdlcQv4SKxWRL5380JTwlIlg6MW9w)>

Lípidos: de la estructura a la función en un contexto biológico

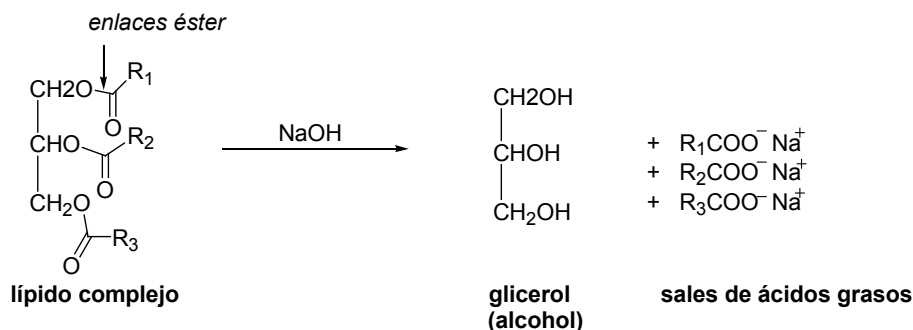
Hortencia Parra Delgado

Desde tiempo atrás, los lípidos han sido conocidos como componentes estructurales y por ser moléculas de almacenamiento de energía; sin embargo, actualmente se conoce que su presencia y función sobrepasan estos conceptos. Desde el punto de vista biológico se sabe que la supervivencia celular en ambientes extremos se debe, en parte, a las características estructurales de los lípidos en la membrana; asimismo, la presencia de algunos lípidos en la superficie celular es de gran importancia para su reconocimiento, especificidad e inmunidad. En este capítulo, el alumno encontrará conceptos actualizados, clasificación y ejemplos de lípidos que le permitirán comprender el papel que juegan estas moléculas en diferentes procesos biológicos.

Un lípido es considerado, generalmente, como cualquier molécula que es insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. El término “lípido biológico” se emplea para referirse a un amplio grupo de moléculas naturales como los ácidos grasos, ceras, eicosanoides, glicéridos, fosfolípidos, vitaminas liposolubles, etc. Desde el punto de vista biogénético, los lípidos pueden ser definidos como pequeñas moléculas hidrofóbicas o anfipáticas, las cuales se originan de manera total o parcial por condensaciones de tioésteres (carbanión) y/o condensación de unidades isoprénicas (carbocación)²⁷.

Algunas de las principales funciones biológicas de los lípidos son: el almacenamiento de energía, la composición estructural de membranas, así como ser moléculas de señalización. La clasificación general de los lípidos los concentra en dos grandes grupos, tomando en cuenta su comportamiento frente a la reacción de hidrólisis en medio alcalino (saponificación) (Esquema 1).

²⁷ Carbanión: Especie química en la que un átomo de carbono está cargado negativamente. Carbocación: Especie química en la que un átomo de carbono está cargado positivamente.



Esquema 1. Reacción de hidrólisis alcalina (saponificación) de un lípido complejo (triacylglicérido).

Así, los lípidos complejos (saponificables) son los que se hidrolizan liberando ácidos grasos, por ejemplo, los triacylglicéridos, los fosfolípidos, los glicolípidos y las ceras. Por otro lado, los lípidos simples (no saponificables -no hidrolizables-) son aquellos que no liberan ácidos grasos, por ejemplo, los terpenos, los esteroides y prostaglandinas.

En la Figura 1 se representan de manera esquemática algunos tipos de lípidos según su función biológica y las unidades estructurales que los conforman. Como se puede observar en la misma figura, los ácidos grasos son componentes estructurales básicos. Estos compuestos son ácidos carboxílicos de 4 a 36 átomos de carbono. En algunos casos, la cadena es lineal y saturada, es decir, que no hay ramificaciones ni dobles enlaces; sin embargo, hay ácidos cuya cadena puede ser insaturada y/o presentar pequeñas ramificaciones. En los cuadros 1 y 2 se muestran algunos ejemplos selectos de ácidos grasos saturados e insaturados, su nomenclatura, así como algunas propiedades físicas.

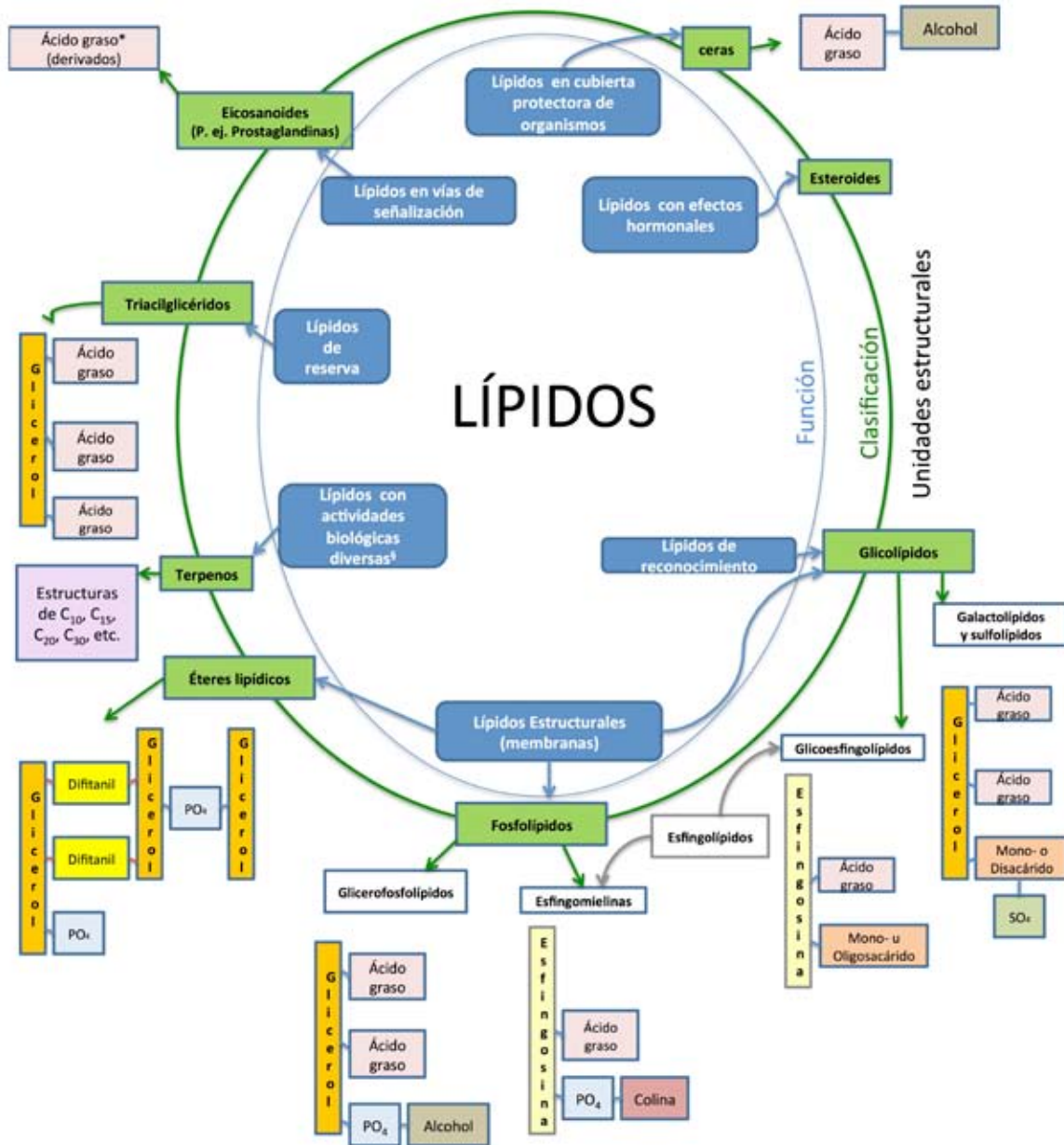


Figura 1. (Traducida y adaptada de Nelson & Cox, 2004)

*El mejor ejemplo lo constituye el ácido araquidónico que es liberado de los fosfolípidos de la membrana durante un evento de daño y origen de una cascada proinflamatoria que lleva su nombre. §: se conocen algunos terpenos aromáticos con efectos positivos o negativos en la atracción de insectos, los hay antiinflamatorios y también citostáticos.

Cuadro 1. Ejemplos selectos de ácidos grasos saturados.

Fórmula	Nombre común	Nombre IUPAC	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
HCO ₂ H	Ácido fórmico	Ácido metanoico	8.4	101
CH ₃ CO ₂ H	Ácido acético	Ácido etanoico	16.6	118
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Ácido propiónico	Ácido propanoico	-20.8	141
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Ácido butírico	Ácido butanoico	-5.5	164
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Ácido valérico	Ácido pentanoico	-34.5	186
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Ácido caproico	Ácido hexanoico	-4.0	205
CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	Ácido enántico	Ácido heptanoico	-7.5	223
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Ácido caprílico	Ácido octanoico	16.3	239
CH ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ H	Ácido pelargónico	Ácido nonanoico	12.0	253
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Ácido cáprico	Ácido decanoico	31.0	219

Cuadro 2. Ejemplos selectos de ácidos grasos insaturados.

Fórmula	Símbolo	Nombre Común	Punto de fusión (°C)
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H	16:1 ^{Δ9}	Ácido palmitoleico	0.5
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H	18:1 ^{Δ9}	Ácido oleico	13.4
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H	18:2 ^{Δ9,12}	Ácido linoleico	-5
CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H	18:3 ^{Δ9,12,15}	Ácido linolénico	-11
CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₄ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	20:4 ^{Δ5,8,11,14}	Ácido araquidónico	-49.5

El símbolo A:B^{ΔC} representa A: núm. de átomos de carbono, B: núm. de dobles enlaces en la molécula, ΔC: posición del (o los) doble(s) enlace(s). Un tipo de clasificación, recientemente popular, es la “omega”, en la que se enumera la molécula a partir del extremo opuesto al grupo carboxilo y se indica la posición del doble enlace presente; así, el ácido palmitoleico se le clasificaría como un ácido *omega*-7, mientras que el ácido linolénico sería un *omega*-3.

Triglicéridos (triacilglicéridos)

Lípidos que resultan cuando los tres grupos hidroxilo del glicerol se encuentran esterificados con ácidos grasos. Son los lípidos más abundantes, así como los componentes principales de depósito de las células animales y vegetales. Un ejemplo típico de este tipo de moléculas se encuentra representado en su forma taquigráfica en la Figura 2.

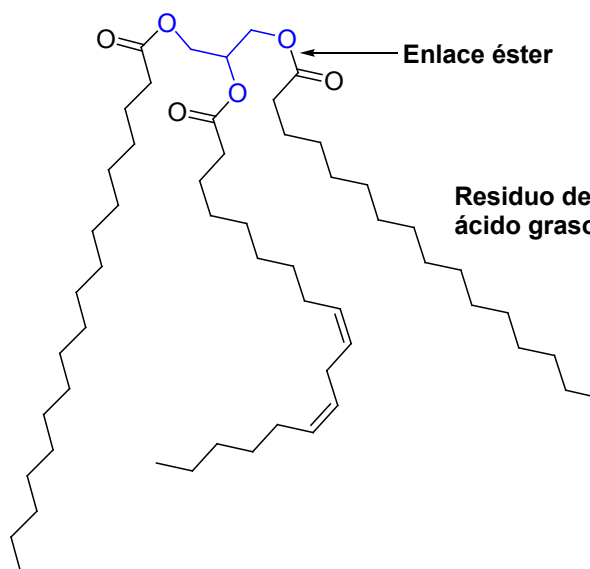


Figura 2. Estructura de un triglicérido.

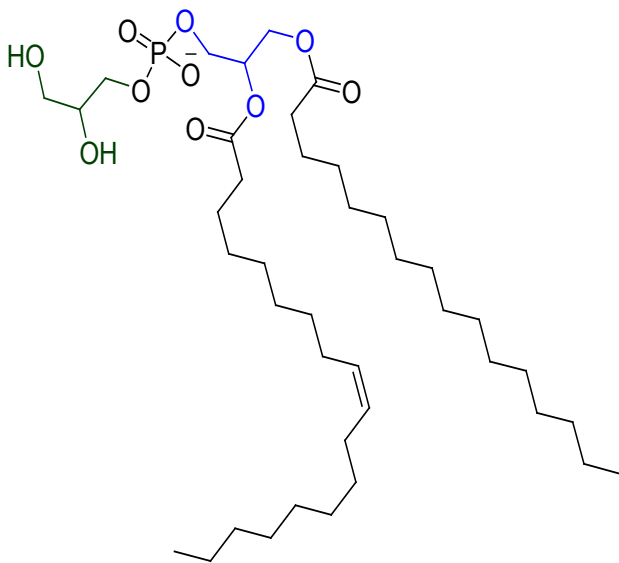


Figura 3. Fosfatidilglicerol.

Esfingolípidos

Lípidos constituidos por tres componentes básicos; una molécula de esfingosina (o algún derivado), una molécula de ácido graso y un grupo polar. La esfingosina (o análogo) se une al ácido graso mediante un enlace amida. Este tipo de compuestos se halla en grandes cantidades en el sistema nervioso.

Existen tres tipos de esfingolípidos; *las esfingomielinas, los glicoesfingolípidos y los gangliósidos*. La principal diferencia radica en la naturaleza química del grupo polar. Los esfingolípidos más abundantes en los tejidos de animales superiores son las esfingomielinas. En la Figura 4 se representa la estructura de la fosfatidilcolina, una esfingomielina típica.

Fosfoglicéridos

Lípidos en los que un grupo hidroxilo primario del *glicerol* se encuentra esterificado por el *ácido fosfórico* y los restantes por los *ácidos grasos*. Además, el ácido fosfórico también se encuentra unido a un grupo polar mediante otro enlace éster, por lo tanto, se puede decir que son ésteres fosfóricos del glicerol. Estos compuestos son los componentes característicos de las membranas celulares y se designan con vaguedad como *fosfolípidos*. La estructura del fosfatidilglicerol se muestra en la Figura 3.

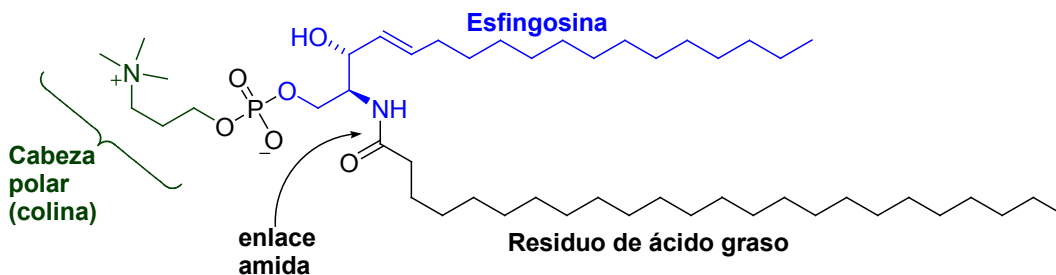


Figura 4. Fosfatidilcolina.

Galactolípidos y sulfolípidos

Los galactolípidos contienen una o dos unidades de galactosa unidas mediante un enlace glicosídico al carbono 3 del 1,2-diacilglicerol; mientras que los sulfolípidos poseen también unidades glicosídicas, que como rasgo característico contienen azufre unido al carbono 6. Este tipo de moléculas se localizan en la membrana tilacoide del cloroplasto y constituyen un 70-80% del total de lípidos de membrana en una planta vascular (Figura 5).

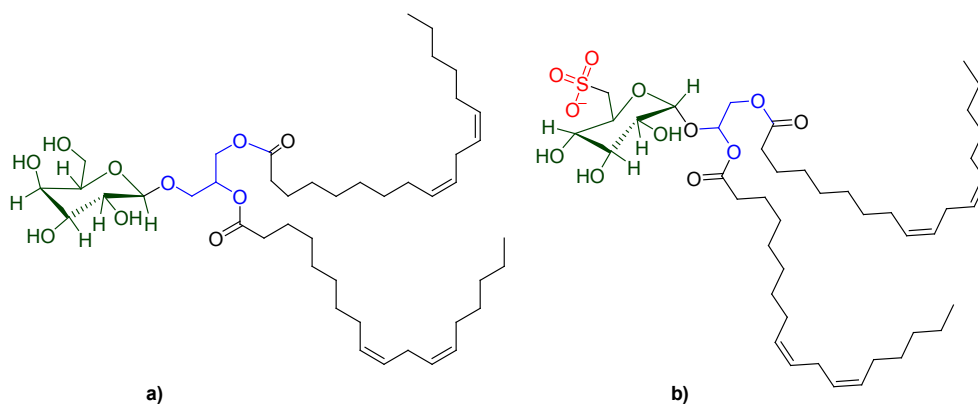


Figura 5. a) galactolípido, b) sulfolípido.

Ceras

Son ésteres de ácidos grasos (saturados o insaturados) de cadena larga (C_{14} a C_{36}) con alcoholes de cadena larga (C_{16} a C_{30}). Las ceras tienen una diversidad de funciones relacionadas con sus propiedades hidrofóbicas y su consistencia. Algunas glándulas en la piel de vertebrados secretan ceras para proteger su pelo y piel, el ejemplo típico son las aves acuáticas. Sin embargo, son también de especial importancia en especies vegetales tropicales para prevenir la excesiva evaporación de agua y para la protección contra el ataque de los parásitos. Por otro lado, las ceras biológicas tienen muchas aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, entre otras, para la producción de lociones, aceites, pulimentos, etc. En la Figura 6 se representa la estructura del componente mayoritario de la cera de abeja.

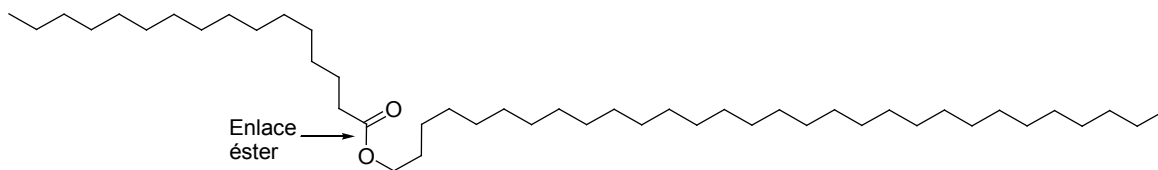


Figura 6. Palmitato de triacontanoilo.

Eicosanoides

Son derivados del ácido araquidónico (Cuadro 2) y son clasificados, desde el punto de vista fisiológico, como hormonas paracrinas. Sus efectos están relacionados con la función reproductiva, con la respuesta inflamatoria a un evento de daño o enfermedad, así como en la regulación de la presión arterial y la secreción gástrica. Existen tres clases de eicosanoides: las prostaglandinas, los tromboxanos y los leucotrienos (Figura 7).

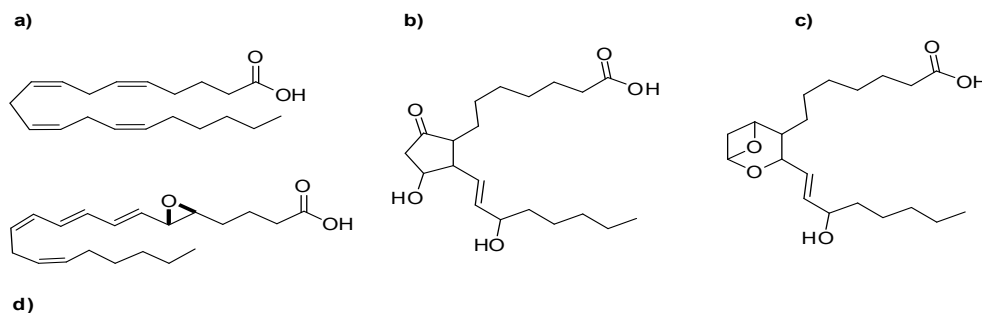


Figura 7. a) Ácido araquidónico, b) Prostaglandina E_1 (PGE_1), c) Tromboxano A_2 , d) Leucotrieno A_4 .

Terpenos y esteroides

Los terpenos son compuestos de origen natural derivados del isopreno (unidad de cinco átomos de carbono) que son sintetizados por dos vías; la ruta del ácido mevalónico (efectuado en el citosol) y la ruta de la 1- desoxi-D-xilulosa (localizada en el cloroplasto). Actualmente se estima que existen descritos más de 30,000 terpenos. Dependiendo del número de unidades isoprénicas incluidas, así como la variabilidad estructural, los efectos ecológicos y fisiológicos son también diversos.

Las vitaminas A, D, E y K también son terpenos sintetizados mediante la condensación de unidades de isopreno. La vitamina A en sus diversas formas funciona como hormona y como pigmento visual en el ojo de vertebrados. La vitamina E es el nombre colectivo de una serie de lípidos como los tocoferoles, con importante actividad antioxidante, los cuales poseen un anillo aromático, otro pirano y una cadena lateral isoprenoide. Debido a su carácter hidrofóbico, los tocoferoles se asocian a la membrana celular, a depósitos grasos y a lipoproteínas en la sangre. Finalmente, la vitamina K es un cofactor en la cascada de la coagulación (Figura 8).

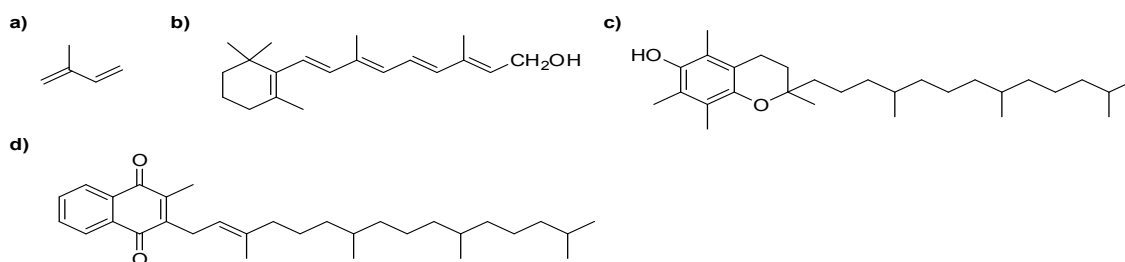


Figura 8. a) isopreno, b) vitamina A (retinol), c) vitamina E, d) vitamina K.

Paralelamente, a partir del 7-deshidrocolesterol se sintetiza, mediante la acción de luz UV, el colesteciferol (vitamina D3), el cual es transformado endógenamente a 1,25-dihidrocolesteciferol (vitamina D activa) (Figura 9).

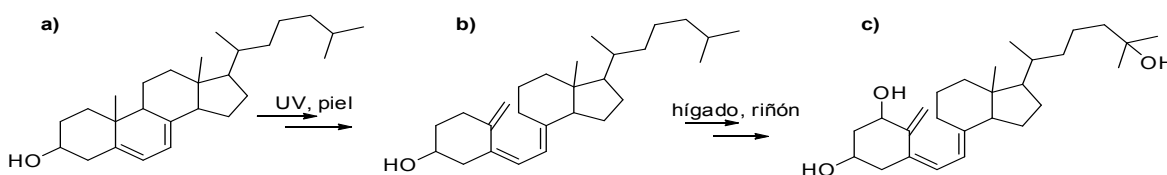


Figura 9. a) 7-deshidrocolesterol, b) colesteciferol, c) 1,25-dihidrocolesteciferol (vitamina D activa).

Los esteroides son hormonas que se consideran derivados oxidados de los esteroides que poseen el núcleo básico del colesterol, pero carecen de la cadena lateral unida al anillo D. Son más polares que el colesterol y son transportados a su sitio de acción a través del torrente sanguíneo por medio de proteínas acarreadoras. Sus acciones, a concentraciones nanomolares, son mediadas por receptores específicos e inducen cambios en la expresión genética y en el metabolismo. Los grupos mayoritarios de hormonas esteroidales son las hormonas sexuales masculinas y femeninas, así como las hormonas producidas por la corteza adrenal, el cortisol y la aldosterona (Figura 10).

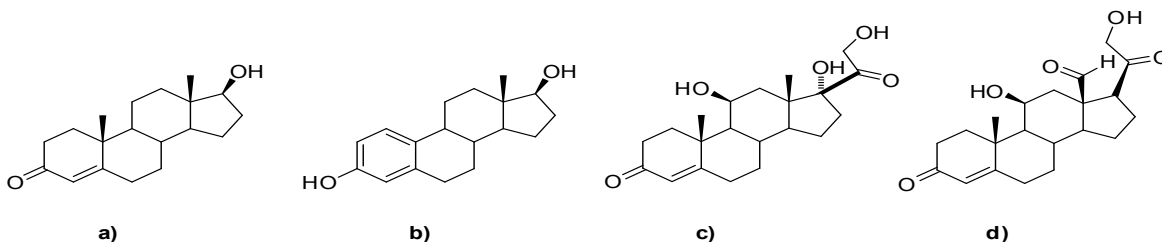


Figura 10. a) testosterona, b) estradiol, c) cortisol, d) aldosterona.

Éteres lipídicos

Son lípidos de membrana formados por glicerol, una cabeza polar y un residuo apolar; sin embargo, su naturaleza química y su distribución en el espacio son diferentes a los fosfolípidos presentes en bacterias o en células de organismos superiores. Sus características estructurales son:

1. La unión entre el glicerol y los fragmentos apolares es mediante enlaces **ÉTER**.
2. La configuración del centro asimétrico del glicerol es "**R**", contraria a la usualmente presente en otros organismos.
3. Fracciones apolares basadas en **cadena isoprenoide**, por ejemplo, grupos difita-nilo.
4. La bicapa es sustituida por una **monocapa**, inclusive dos moléculas se pueden fusio-nar para formar un **macrociclo**.

Este tipo de lípidos se encuentran, de forma particular, en las arqueas, las cuales son un grupo de organismos unicelulares ubicados en el dominio **Archaea**. Antes se consi-deraban un tipo particular de bacterias extremófilas (arqueobacterias), sin embargo, en la actualidad se les considera evolutivamente independientes y se ha demostrado su pre-sencia en una gran variedad de sistemas, incluyendo la boca y la vagina del ser humano.

Las arqueas presentan similitudes con las bacterias, sin embargo, la composición y la organización de algunas estructuras son diferentes. En la Figura 11 se muestran algunos ejemplos de lípidos de membrana de arqueas.

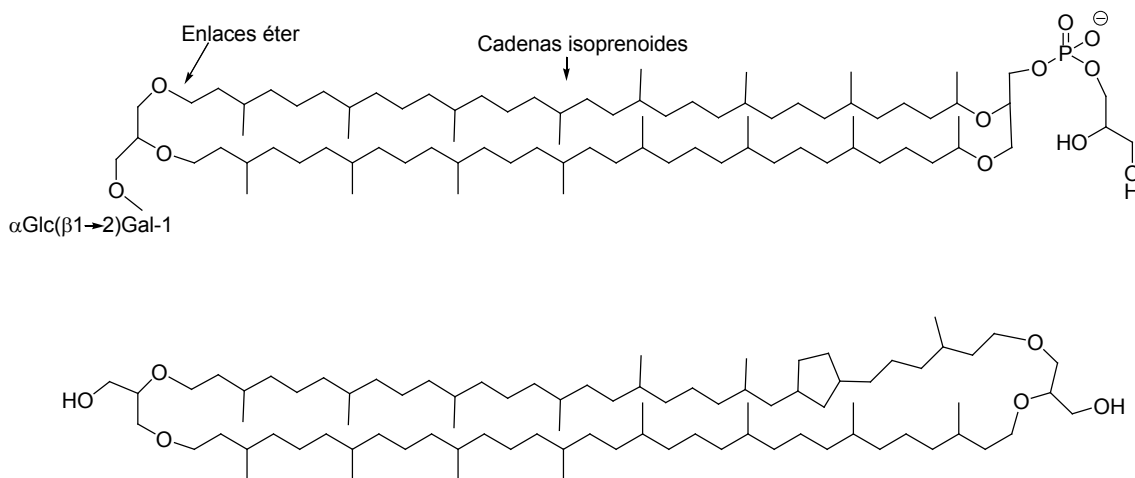


Figura 11. Ejemplos típicos de éteres lipídicos de membrana de arqueas.

Actividades

1. Identifique en la Figura 1 cuáles lípidos son complejos y cuáles son lípidos simples, es decir, no hidrolizables.
2. Empleando la Figura 1 como modelo, elabore una serie de tarjetas coloreadas por cada unidad estructural. Al frente de cada tarjeta coloque el nombre genérico de la unidad (p. ejem. Ácido graso) y al reverso coloque un ejemplo representado taquigráficamente (p. ejem. Ácido araquidónico). Represente diversos tipos de lípidos por medio de la combinación adecuada de diferentes unidades estructurales. Se sugiere jugar en equipo, de tal manera que un alumno diga en voz alta el lípido de interés y otro alumno combine las tarjetas para representar el lípido que su compañero mencionó (Büdy, 2012).
3. ¿Cuál es el nombre sistemático del siguiente ácido graso: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$?
4. Describa la ubicación celular, así como las partes que componen a un galactolípido y a un sulfolípido.
5. Cite dos ejemplos de esteroides y sus efectos biológicos.
6. Identifique todas las funcionalidades químicas presentes en las estructuras presentes en la Figura 7.
7. ¿Cuáles son las cuatro características de un éter lipídico? ¿Qué diferencia encuentra con los fosfolípidos?
8. Observe las figuras de este capítulo e identifique dos lípidos que presenten fenómenos de conjugación.
9. Al incrementar el número de átomos de carbono en un ácido graso, ¿qué sucede con el punto de fusión y el punto de ebullición?
10. Escriba la fórmula desarrollada y el nombre sistemático del ácido graso representado con el símbolo $18:3^{\Delta 9,12,15}$

Cuestionario complementario

1. Describa, desde un punto de vista evolutivo, la importancia de los enlaces etéreos de los compuestos presentes en las membranas de las arqueas.
2. ¿Cuál es la importancia de los ácidos *omega-3* y *omega-6* en la salud humana?
3. En el microambiente celular, ¿cuáles son las enzimas responsables de la hidrólisis de fosfolípidos?
4. Represente la ecuación química que se efectúa en el proceso de la visión.

Bibliografía

- Brown, H.A., 2007. *Methods in Enzymology*. EUA: Academic Press. 432, pp. 400.
- Büdy, B., 2012. Fatty Acid-Containing Lipid Puzzle: A Teaching Tool for Biochemistry. *Journal of Chemical Education*, 89, pp. 373-375.
- Cseke, L.J. *et al.*, 2006. *Natural Products from Plants*. 2nd ed. USA: CRC Taylor & Francis.
- De Rosa, M. *et al.*, 1986. A Range of Ether Core Lipids from the Methanogenic Archaeobacterium. *Methanosarcina Barkeri*. *Biochimica et Biophysica Acta*, 875, pp. 487-492.
- Dennis, E.A., 2009. Lipidomics Joins the Omics Evolution. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 106, pp. 2089-2090.
- Fahy, E. *et al.*, 2009. Update of the LIPID MAPS Comprehensive Classification System for Lipids. *J. Lipid Res*, 50, S9-S14.
- Harvey, R. & Ferrier, D., 2011. *Biochemistry*. 5th ed. EUA: Lippincott Williams & Williams.
- Koga, Y. & Morii, H., 2007. Biosynthesis of Ether-Type Polar Lipids in Archaea and Evolutionary Considerations. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 71, pp. 97-120.
- Nelson, D. L. & Cox, M. M., 2009. *Lehninger: Principles of Biochemistry*. 5^a ed. EUA: W. H. Freeman.
- Raguse, B. *et al.*, 2000. The Synthesis of Archaeobacterial Lipid Analogues. *Tetrahedron Letters*, 41, pp. 2971-2974.
- Vance, D.E. & Vance, J.E., 2008. *Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes*. 5th ed. EUA: Elsevier Science.
- Wang, H., Liu *et al.*, 2012. Distribution of Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers in Surface Sediments of Lake Qinghai and Surrounding Soil. *Organic Geochemistry*, 47, pp. 78-87.

LECTURAS DE APOYO PARA COMPRENDER MEJOR LA QUÍMICA
EDITADO POR LA Facultad de Ciencias de la
Universidad Nacional Autónoma de México,
se terminó de imprimir el 25 de septiembre de 2015
en Grupo Editorial Jano, S.A. de C.V.
Sebastian Lerdo de Tejada Pte. 904.
Col. Electricistas Locales, Toluca.
C.P. 50040. Estado de México.

El tiraje fue de 500 ejemplares.

Está impreso en papel couché de 130 grs.
En su composición se utilizó tipografía Candara
de 11:13.2, 14:16 y 16:18 puntos de pica.
Tipo de impresión: offset.

El cuidado de la edición estuvo a cargo de
Patricia Magaña Rueda

