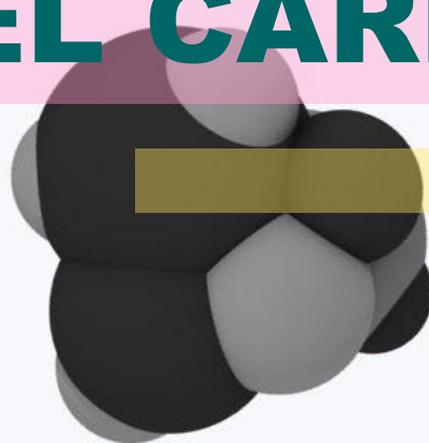
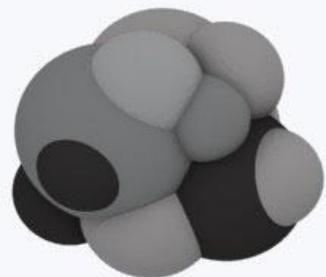


project date 2013/2014

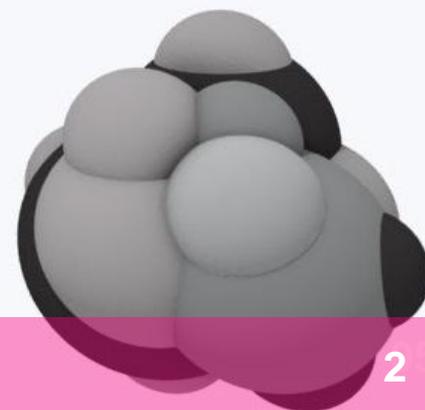
FUNDAMENTOS DE LA QUIMICA DEL CARBONO

2º BAHILLERATO



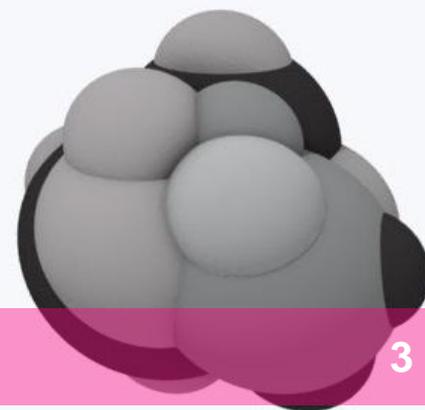
INDICE

1. Los enlaces de carbono
2. Reactividad de los compuestos orgánicos
3. Tipos de reacciones orgánicas



1. LOS ENLACES DE CARBONO

- 1.1. El carbono, base de la química orgánica
- 1.2. Representación de moléculas orgánicas
- 1.3. Cadenas carbonadas
- 1.4. Tipos de enlaces de carbono
- 1.5. Conformaciones
- 1.6. Tipos de Isomería



1.1. EL CARBONO, BASE DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

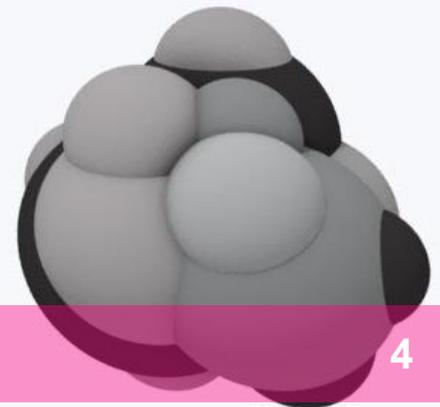
La mayoría de los compuestos orgánicos tienen solamente seis elementos: C, H, O, N y S.

Berzelius (1779-1848) productos producidos por organismos vivos.

F. Wöhler (1800-1882) sintetizó la urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Química del carbono:

- Capacidad de combinación del carbono
- Capacidad de formar cadenas
- Tamaño del carbono



1.2. REPRESENTACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Tipos de fórmulas:

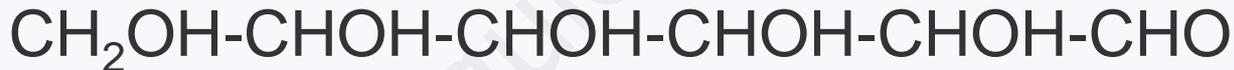
Empírica: Indica tipo de átomos y relación atómica entera



Molecular: Indica tipo de átomos y su relación en una molécula.

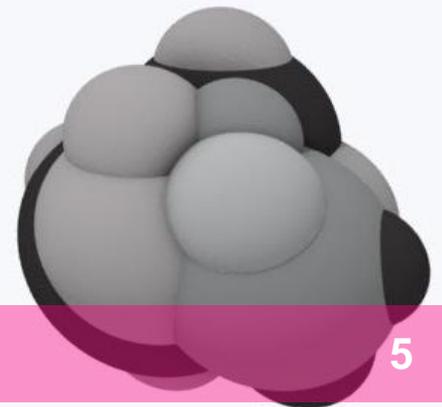
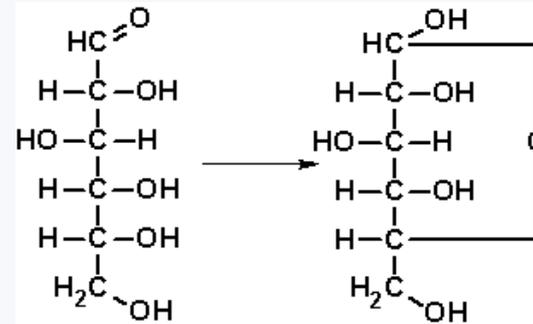
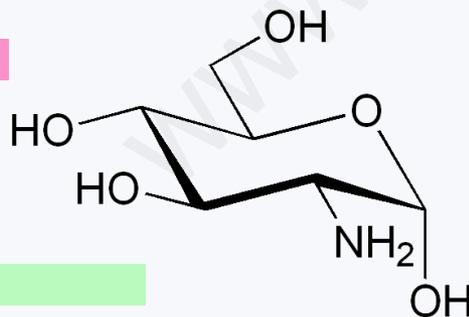


Semidesarrollada: Indica además todos los enlaces C-C



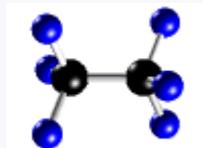
Desarrollada: Indica todos los enlaces de la molécula.

Estructural: Indica la geometría de la molécula.



1.3. CADENAS CARBONADAS

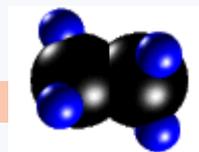
El átomo de carbono es el único que puede formar largas cadenas.



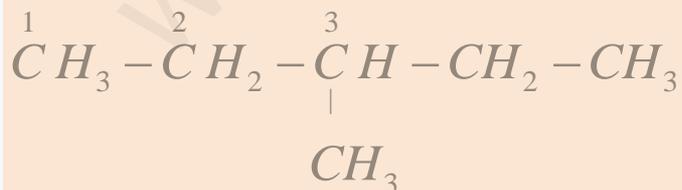
Estas cadenas pueden ser abiertas o cerradas y pueden presentar ramificaciones:

Compuestos **alifáticos** o de cadena abierta.

Compuestos **cíclicos**: alicíclicos y aromáticos.

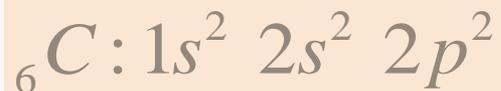


En las cadenas se llama **carbono primario** al que solo está unido a un átomo de carbono; **secundario** al que está unido a dos átomos de carbono y **terciario** al que se une a tres.



1.4. TIPOS DE ENLACES DE CARBONO

El carbono debería ser divalente según su configuración electrónica.



y esto ocurre en el CO y en el carbeno CH_2 .

El carbono **consigue la tetravalencia** promocionando un e^- desde el orbital 2s al orbital 2p, que precisa 400 kJ/mol, pero se ve ampliamente compensado por la posibilidad de formar dos enlaces más que liberan 930 kJ/mol.

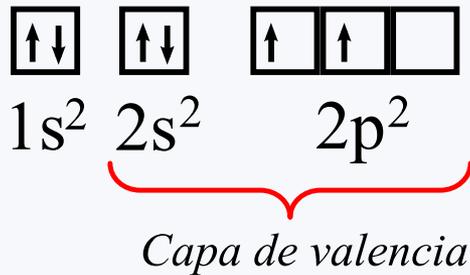
Esto explica la tetravalencia. Pero para explicar la geometría molecular Pauling propuso la combinación de OA para formar **orbitales híbridos** todos ellos idénticos y de igual energía.

Según el carbono forme enlaces **sencillos, dobles o triples** presenta hibridación: **sp^3 , sp^2 o sp** .

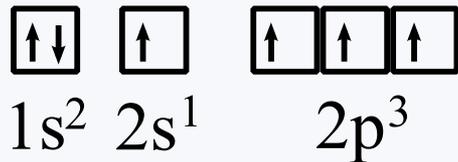
HIBRIDACIÓN sp^3

Orbitales híbridos sp^3 del Carbono

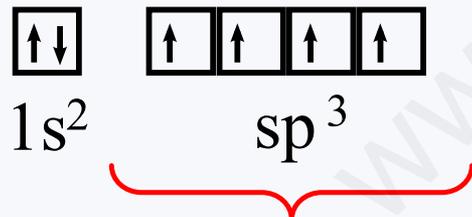
Estado fundamental



*Excitación del un e^-
del orbital $2s$ al $2p$*

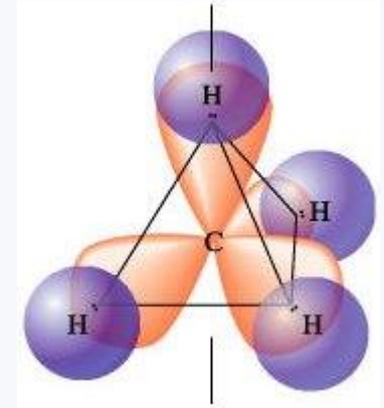
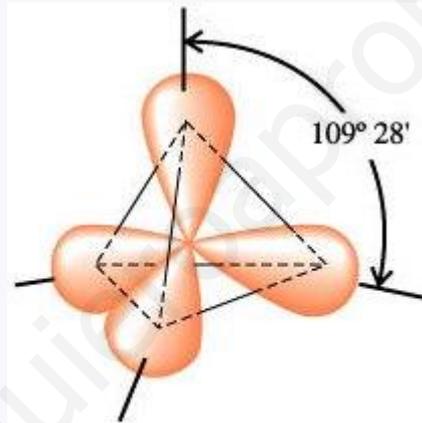


Hibridación



*Formación de 4 orbitales
híbridos sp^3*

Cuando el carbono forma
enlaces sencillos.



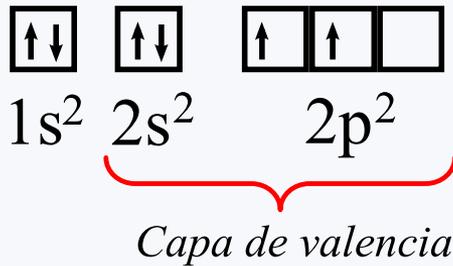
Ejemplo: CH_4 , CH_3-CH_3

4 orbitales sp^3 iguales que
forman 4 enlaces simples de tipo
“ σ ” (frontales), formando un
ángulo de 109°

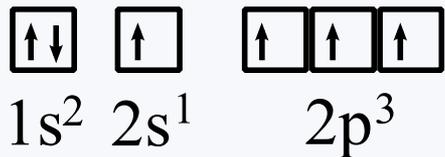
HIBRIDACIÓN sp^2

Orbitales híbridos sp^2 del Carbono

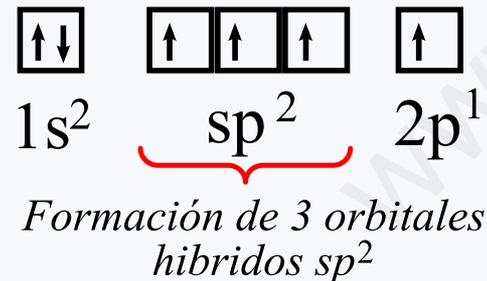
Estado fundamental



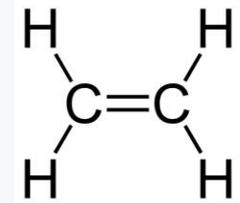
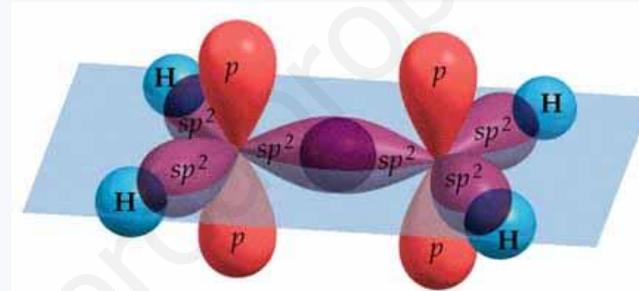
*Excitación del un e^-
del orbital $2s$ al $2p$*



Hibridación



Cuando el carbono forma enlaces dobles.



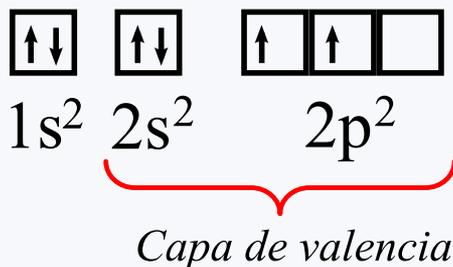
Ejemplo: $CH_2=CH_2$

3 orbitales sp^2 iguales que forman 3 enlaces simples de tipo “ σ ” (frontales) a 120° + 1 orbital “ p ” (sin hibridar) que formará un enlace “ π ” (lateral).

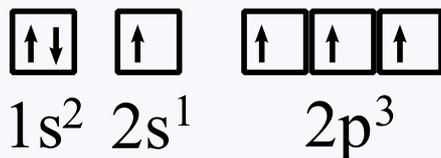
HIBRIDACIÓN sp

Orbitales híbridos sp del Carbono

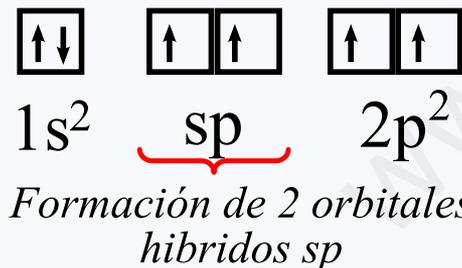
Estado fundamental



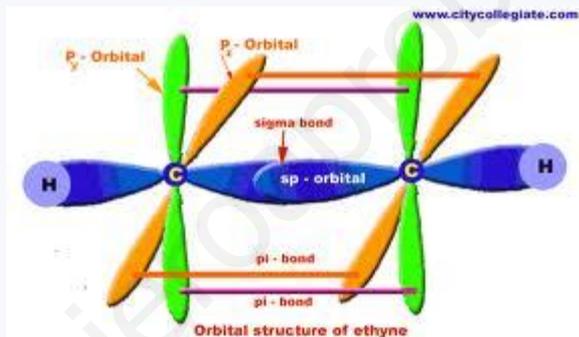
*Excitación del un e⁻
del orbital 2s al 2p*



Hibridación



Cuando el carbono forma enlaces triples.



Ejemplo: $\text{CH}\equiv\text{CH}$

2 orbitales sp iguales que forman 2 enlaces simples de tipo “σ” (frontales) a 180° + 4 orbitales “p” (sin hibridar) que formará dos enlace “π” (laterales).

AROMATICIDAD

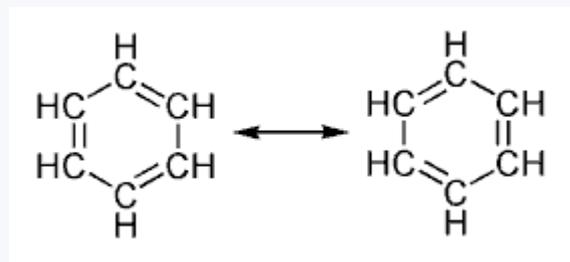
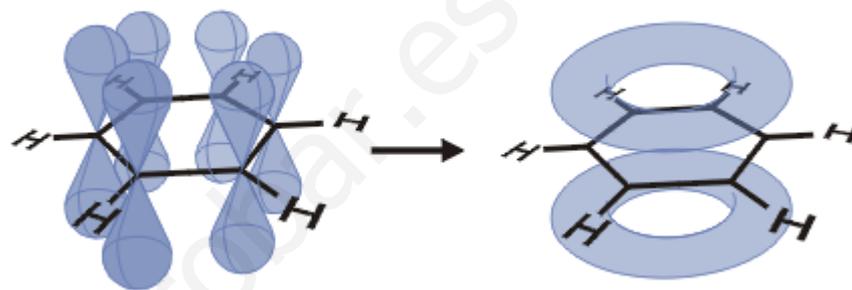
Propiedad de hidrocarburos cíclicos que tienen dobles enlaces conjugados.

- Esto implica una deslocalización electrónica y cuanto mayor sea el número de especies resonantes mayor será la estabilidad del híbrido de resonancia.

- La longitud de los dobles enlaces no corresponde exactamente ni a un enlace sencillo ni a un enlace doble.

- Energía de resonancia. $E_R = E_{FC} - E_{HR}$

- Regla de Hünckel $2 + 4n$



1.5. CONFORMACIONES

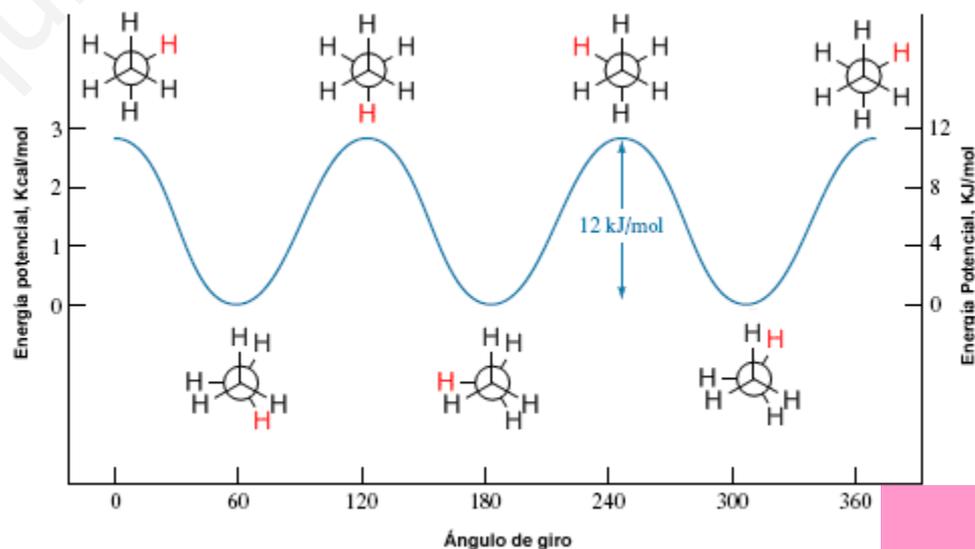
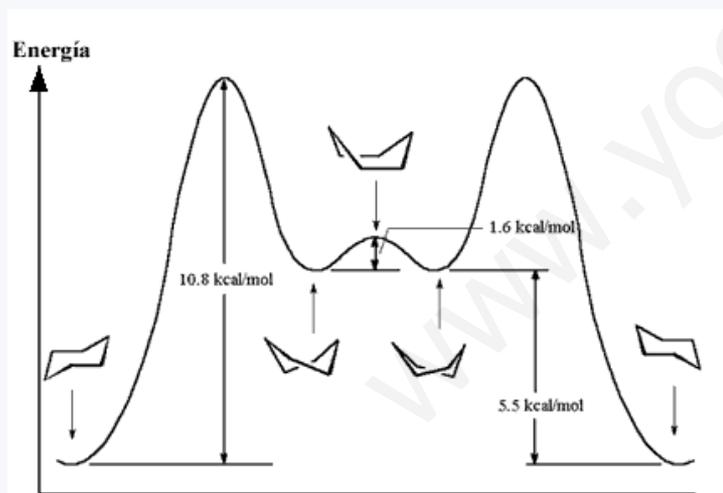
Es la **disposición espacial de los átomos de carbono**.

Se denomina **conformación** a las diferentes disposiciones de las cadenas de átomos de carbono **debido a la rotación respecto de los enlaces sencillos**.

- **No son isómeros**, son el mismo compuesto.

CICLOEXANO C_6H_{12}

ETANO C_2H_6



1.6. TIPOS DE ISOMERÍA

Isómeros son compuestos distintos con la misma fórmula molecular.

Isomería estructural

Isomería de **cadena**

Isomería de **función**

Isomería de **posición**

Estereoisomería

Isomería **Geométrica**

Isomería **Óptica**

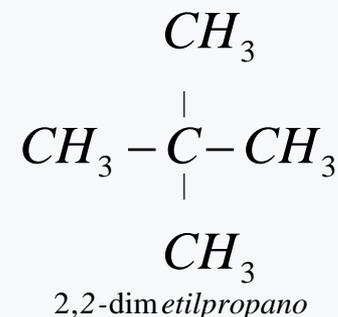
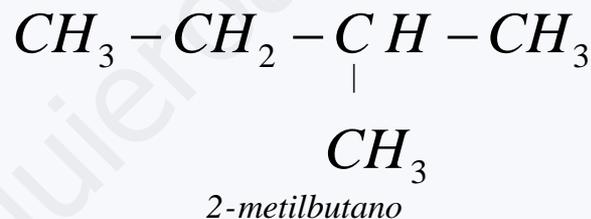


Isomería estructural

Cuando **varía la unión entre los átomos** en uno y otro compuesto.

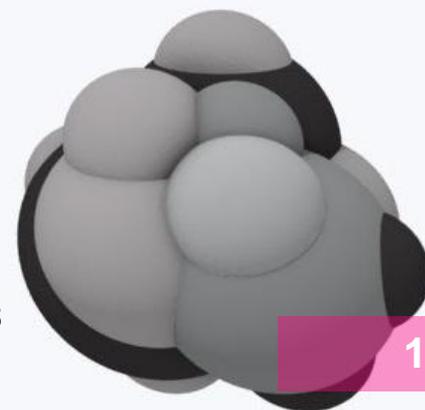
Isomería de cadena

Cuando **la unión entre los átomos de C** forman distinta disposición o cadena.



Isomería de función

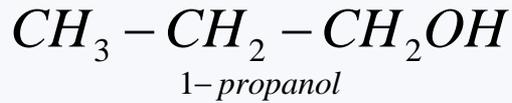
Cuando **el grupo funcional es distinto**.





Isomería de posición

Cuando **cambia la posición del grupo funcional.**

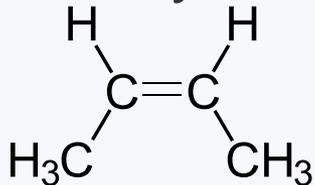


Estereoisomería

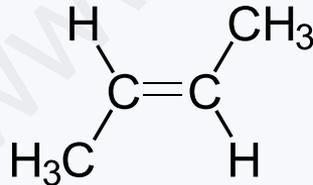
Cambia únicamente la orientación espacial.

Isomería Geométrica cis-trans o Z-E

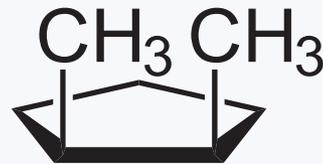
Se produce cuando hay **dos carbonos unidos con doble enlace** o en **un ciclo** que impide la rotación del eje y tiene sustituyentes diferentes.



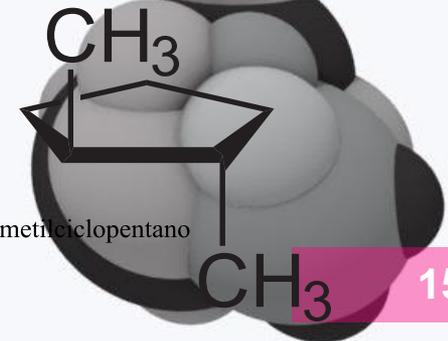
cis-2-Buten



trans-2-Buten



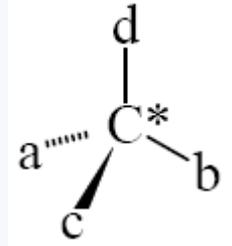
cis-1.2-metilciclopentano



trans-1.2-metilciclopentano

Isomería Óptica

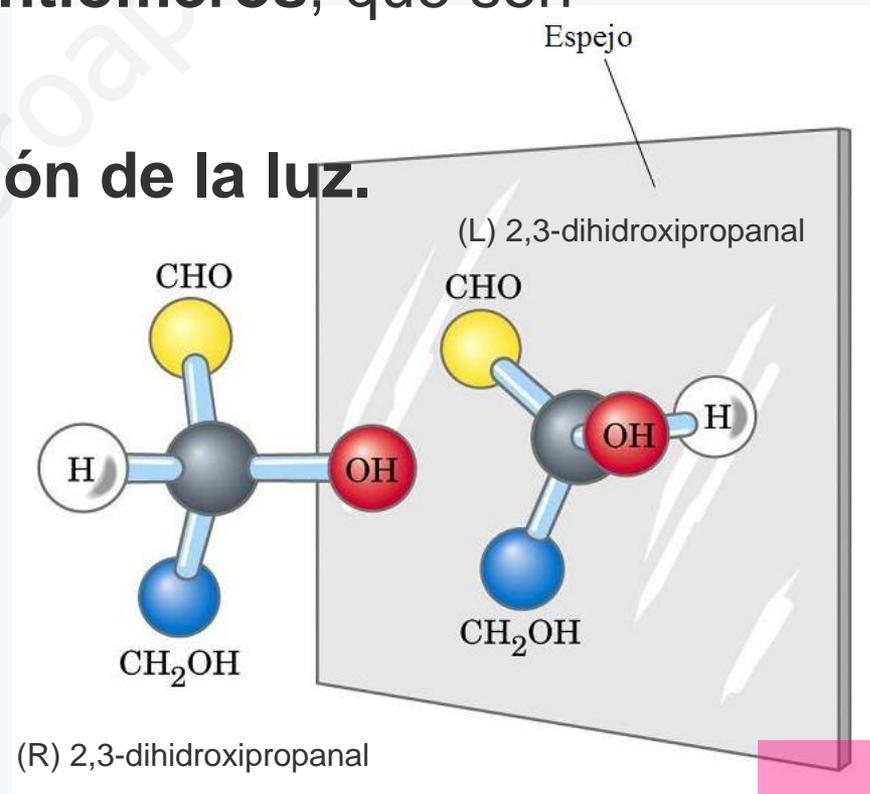
Cuando un compuesto tiene al menos **un átomo de Carbono asimétrico** o **quiral**, es decir, **un átomo de carbono con cuatro sustituyentes diferentes**, pueden formarse dos variedades distintas llamadas **estereoisómeros ópticos, enantiómeros**, que son imágenes especulares.



Desvían el plano de polarización de la luz.

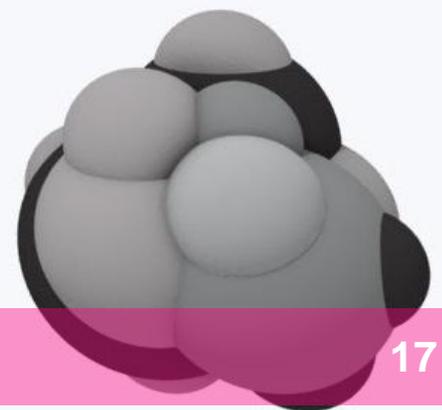
- **Mezcla racémica.**

- Momenclatura



2. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

1. Grupo funcional y serie homóloga
2. Nomenclatura de los compuestos orgánicos
3. Efectos de desplazamiento electrónico
4. Estados de oxidación del Carbono en compuestos orgánicos



2.1. GRUPO FUNCIONAL, SERIE HOMÓLOGA

Grupo funcional: es un átomo o grupo de átomos que confieren a la molécula una reactividad y propiedades características.

Alcohol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

Aldehido: $\text{CH}_3\text{-CHO}$

Cetona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

Ácido: $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Serie homóloga: conjunto de compuestos con el mismo grupo funcional que difieren en un eslabón de la cadena $-\text{CH}_2-$

Metanol: CH_3OH

1-Propanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

Etanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$

1-Butanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

ac. Metanoico: HCOOH

ac. Propanoico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$

ac. Acético: $\text{CH}_3\text{-COOH}$

ac. Butanoico: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

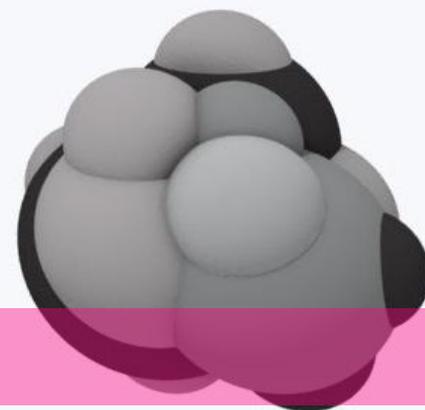
2.2. NOMENCLATURA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

La IUPAC

Todos los compuestos

- **Una raíz:** que indica el número de carbonos de la cadena.
- **Los prefijos y los sufijos:** que indican los grupos funcionales.
 - Con el **sufijo** se indica el **grupo funcional principal**.
 - Con los **prefijos** se indican los **sustituyentes y demás grupos funcionales**.

Hay un orden de prioridad de grupos funcionales



2.3. EFECTOS DE DESPLAZAMIENTO ELECTRÓNICO



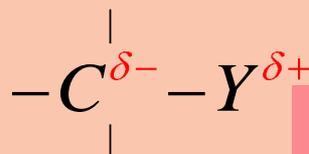
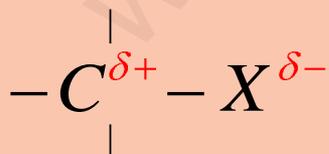
La reactividad de los compuestos orgánicos depende:

Los grupos funcionales

Influencia de átomos vecinos

Efecto inductivo: Es un desplazamiento parcial del par electrónico de un enlace sencillo “ σ ” hacia el átomo más electronegativo.

Un C unido a un átomo X, más electronegativo que él tendrá una densidad de carga positiva $\delta+$, debido al desplazamiento de electrones hacia el elemento más electronegativo.



- Los átomos de H tienen un efecto inductivo nulo.

- Efecto **inductivo donante o positivo +I**, si cede densidad electrónica al enlace y es menos electronegativo que el H.

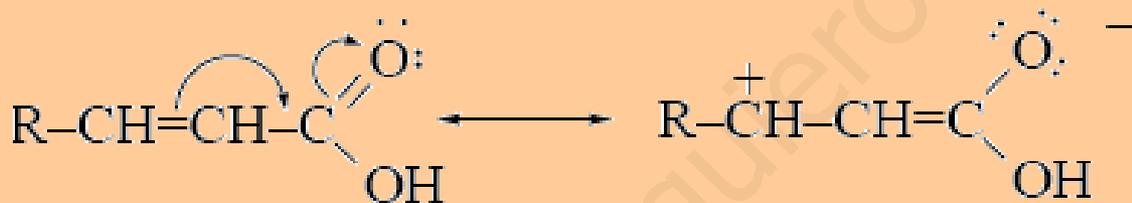
- Efecto **inductivo aceptor o negativo -I**, si atrae densidad electrónica del enlace y es más electronegativo que el H.



Aceptor (-I)	Donante (+I)
$-\text{NO}_2$	$-\text{O}^-$
$-\text{CN}$	$-\text{COO}^-$
$-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$
$-\text{X}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
$-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
$-\text{OH}$	$-\text{CH}_3$

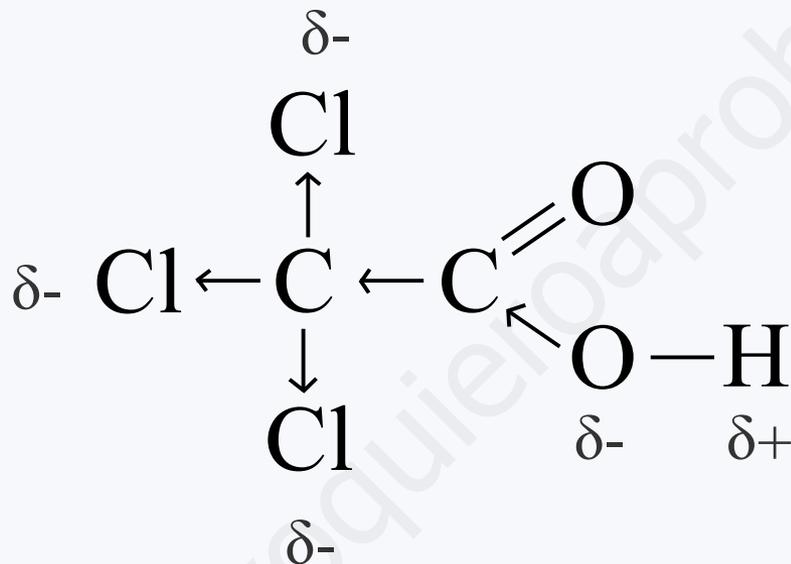
Efecto de resonancia o mesómero: Es un desplazamiento del par de electrones “ π ” del doble enlace hacia uno de los átomos por la presencia de pares electrónicos cercanos.

Sucede cuando existen **enlaces múltiples conjugados o contiguos a átomos con pares de electrones libres.**



Aceptor (-R)	Donante (+R)
$-\text{NO}_2$	$-\text{OH}$
$-\text{COOH}$	$-\text{OR}$
$-\text{COOR}$	$-\text{NH}_2$
$-\text{CHO}$	$-\text{I}$
$-\text{COR}$	$-\text{Br}$
	$-\text{Cl}$

Justifica la mayor acidez del ácido tricloroacético comparado con el ácido acético debido al efecto inductivo que provocan los átomos de Cloro.



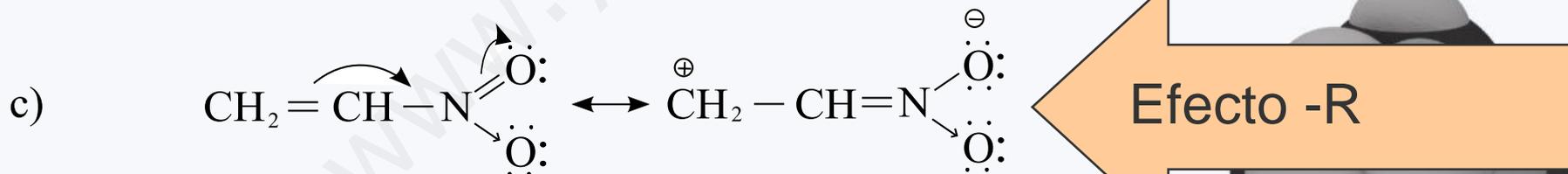
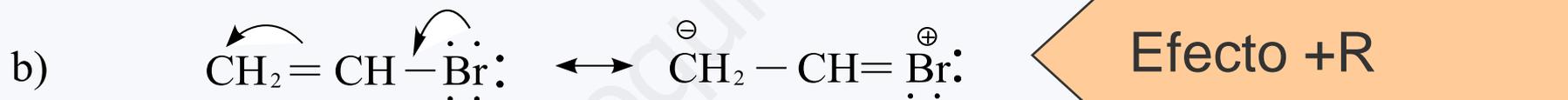
Debido al efecto inductivo negativo, -I, de los halógenos, el enlace OH se hace más polar y más fácil de romper, por eso el ácido tricloroacético es más ácido que el ácido acético.

Explica el efecto mesómero de las siguientes sustancias:

a) propenal.

b) bromoeteno.

c) nitroeteno.



2.4. ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL CARBONO EN COMPUESTOS ORGÁNICOS

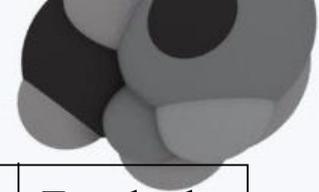
La electronegatividad del C es 2,5 y las del H es 2,1.

En una molécula orgánica el estado de oxidación del C se toma partiendo de 0 (que corresponde al C elemental) y aplicando las siguientes reglas:

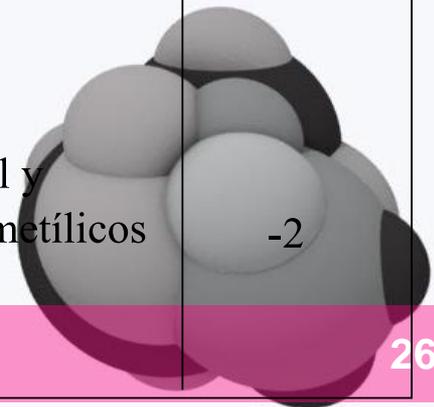
- **No se consideran** los enlaces con otros **átomos de C**.
- **Se suma -1** por cada enlace con **átomos de H** o **átomos menos electronegativos**.
- **Se suma +1** por cada enlace **con O** o **átomos más electronegativos**.
- **Los enlaces dobles y triples** con éstos átomos se cuentan doble y triple.



Estados de oxidación del C en diversos grupos funcionales

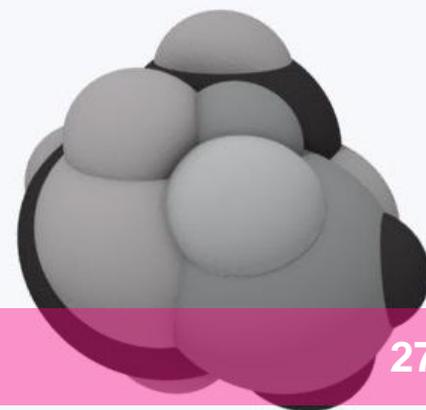


Grupo funcional	Nomenclatura	Estado de Oxidación	Grupo funcional	Nomenclatura	Estado de Oxidación
$O=C=O$	Dióxido de Carbono	+4	$\begin{array}{c} \\ -C-O-X \\ \\ X=H, R \end{array}$	Alcoholes y Éteres terciarios	+1
$\begin{array}{c} O \\ \\ R'-C-X \end{array}$ <p>X = OH, OR, NR₂, halógenos</p>	Ácidos Ésteres Ámidas Háluros de ácido	+3	$\begin{array}{c} \diagdown \\ CH-O-X \\ \diagup \\ X=H, R \end{array}$	Alcoholes y Éteres secundarios	0
$\begin{array}{c} O \\ \\ R'-C-R \end{array}$	Cetonas	+2	$-CH_2-O-X$ <p>X = H, R</p>	Alcoholes y Éteres primarios	-1
$\begin{array}{c} O \\ \\ R'-C-H \end{array}$	Aldehídos	+1	CH_3-O-X <p>X = H, R</p>	Metanol y Éteres metílicos	-2



3. TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

1. Clasificación
2. Ruptura de enlaces
3. Principales reactivos orgánicos
4. Reacciones concertadas y no concertadas
5. Reacciones de Sustitución
6. Reacciones de Adición
7. Reacciones de Eliminación
8. Reacciones de condensación
9. Reacciones redox



3.1. CLASIFICACIÓN

Según el **tipo de enlace**:

- **Reacciones radicálicas u homolíticas.**
- **Reacciones iónicas o heterolíticas.**
 - **Electrófilas.**
 - **Nucleófilas.**

Según el **número de etapas**:

- **Concertadas o en una sola etapa.**
- **En varias etapas.**

Según el tipo de **reordenamiento atómico**:

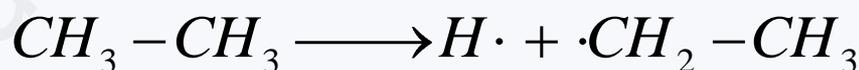
- **Reacciones de Sustitución**
- **Reacciones de Adición**
- **Reacciones de Eliminación**

3.2. RUPTURA DE ENLACES

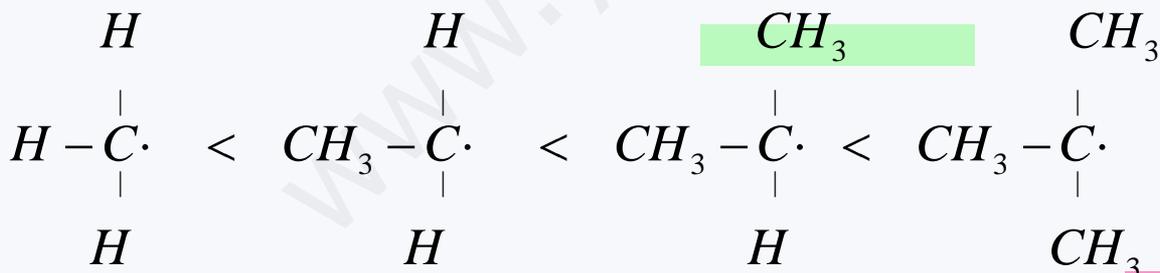
En una reacción química orgánica se rompen y se forman enlaces covalentes.

La ruptura homolítica o radicalica es una ruptura simétrica del enlace y se producen radicales libres.

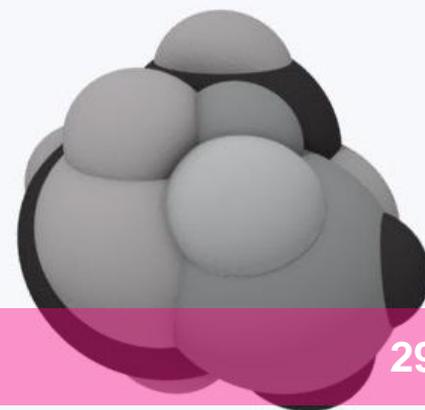
- Se **ve favorecida** por la luz y los peróxidos.
- Se romperá el **enlace** que produzca radicales más estables.



Estabilidad de radicales:

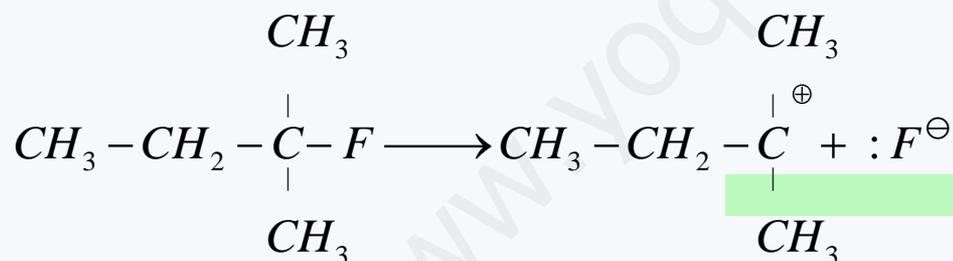


Los radicales son más estables cuanto más sustituidos.



La ruptura heterolítica o iónica es una ruptura asimétrica del enlace y se producen iones: carbaniones y carbocationes.

- Se ve favorecida por la enlaces polares.
- Se romperá el enlace que produzca carbocationes o carbaniones estables.



Los carbocationes son más estables cuanto más sustituidos.



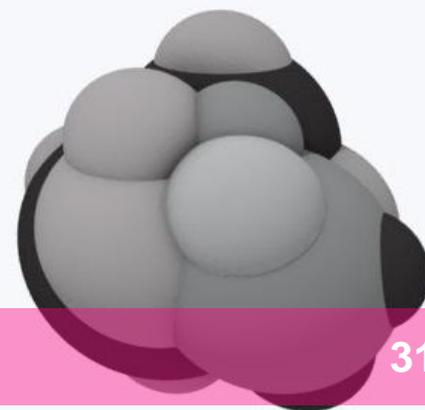
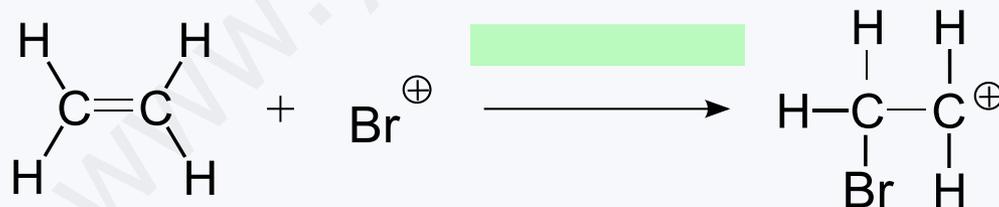
3.3. REACTIVOS ORGÁNICOS

Radicales Libres: Son sustancias que poseen un electrón sin aparear, tienen una vida muy corta y son muy reactivos. Actúan únicamente en reacciones radicáticas.

Ej.: $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$

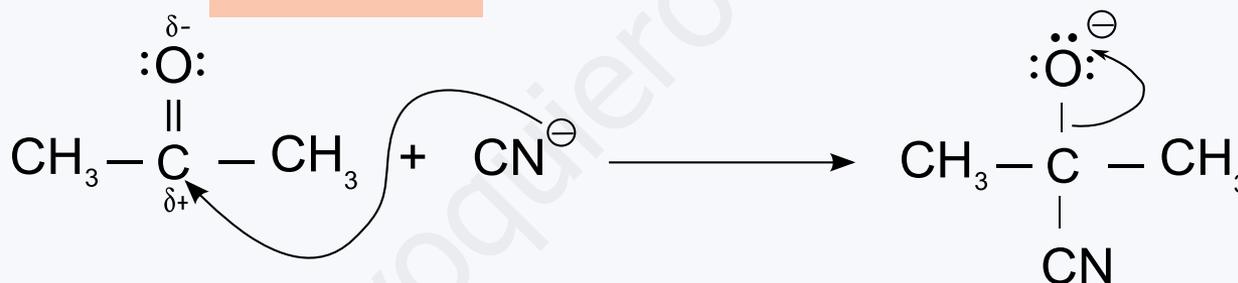
Reactivos electrófilos: son especies deficientes en electrones y buscan centros de carga negativa.

- Generalmente son cationes: H^+ , Br^+ , NO_2^+ ...
- Moléculas con orbitales vacíos AlCl_3 , BF_3 , SO_3 , B_2H_6 ...
- Son ácidos de Lewis.



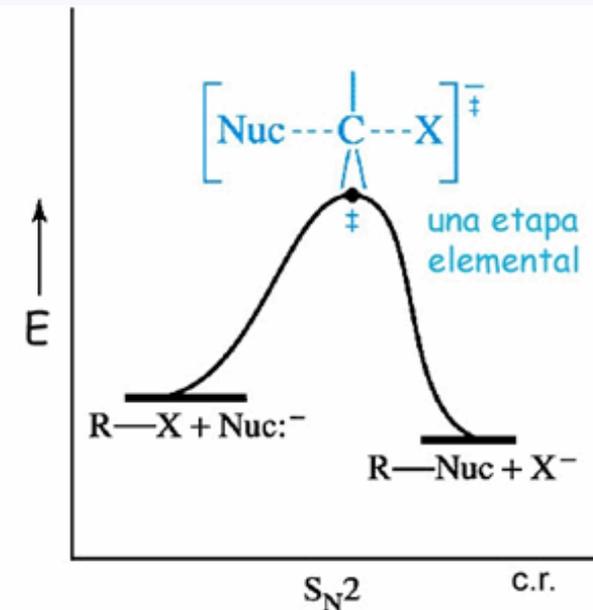
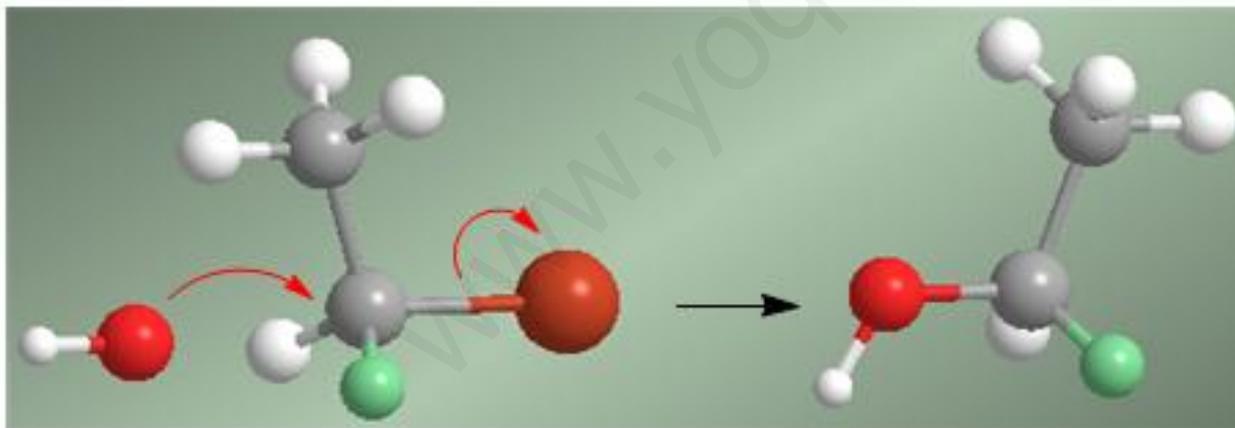
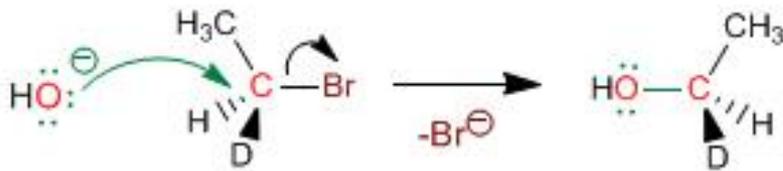
Reactivos nucleófilos: son especies con exceso de carga negativa que buscan centros de carga positiva.

- Generalmente son aniones: H^- , Br^- , OH^- ...
- Moléculas con pares de electrones H_2O , NH_3 , ROH ...
- Son bases de Lewis.

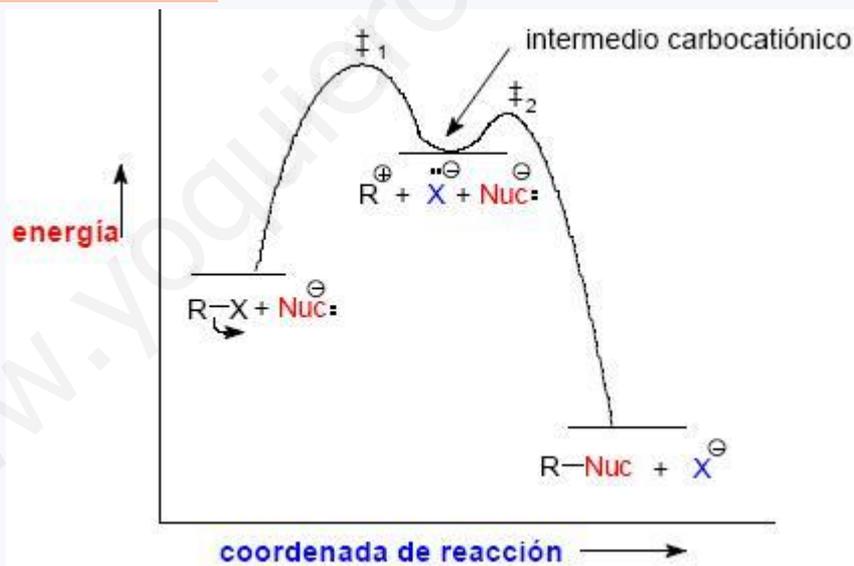
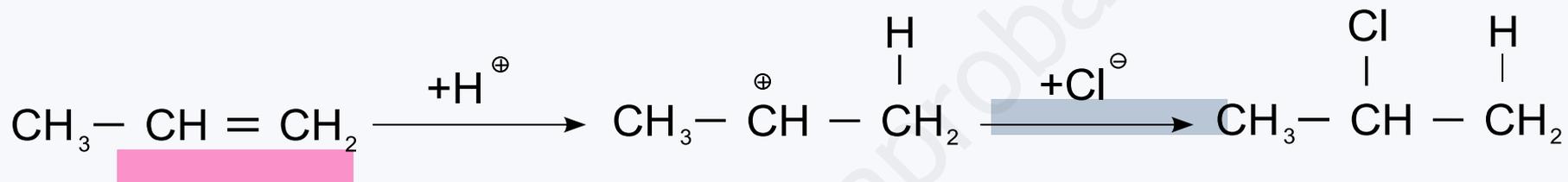


3.4. REACCIONES CONCERTADAS Y NO CONCERTADAS

Reacciones concertadas, elementales, en una sola fase o bimoleculares, son reacciones en que la ruptura y formación de enlace se realiza al mismo tiempo.



Reacciones no concertadas o en varias etapas. Primero se rompen unos enlaces, se forman intermedios de reacción y luego se forman otros enlaces dando lugar a los productos. Se producen en varias etapas.



3.5. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN



Se produce un cambio o sustitución de un átomo o grupo de átomos por otros.

El esquema general es el siguiente.



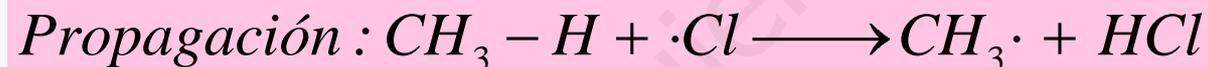
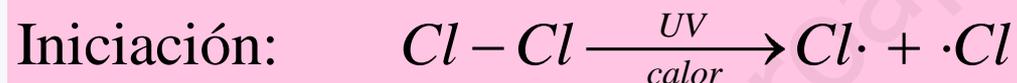
Según como se produzca la ruptura las reacciones podrán ser de sustitución radicalica, nucleófila o electrófila.



a) Sustituciones radicálicas Se producen a través de radicales libres y en tres fases: iniciación propagación y finalización.

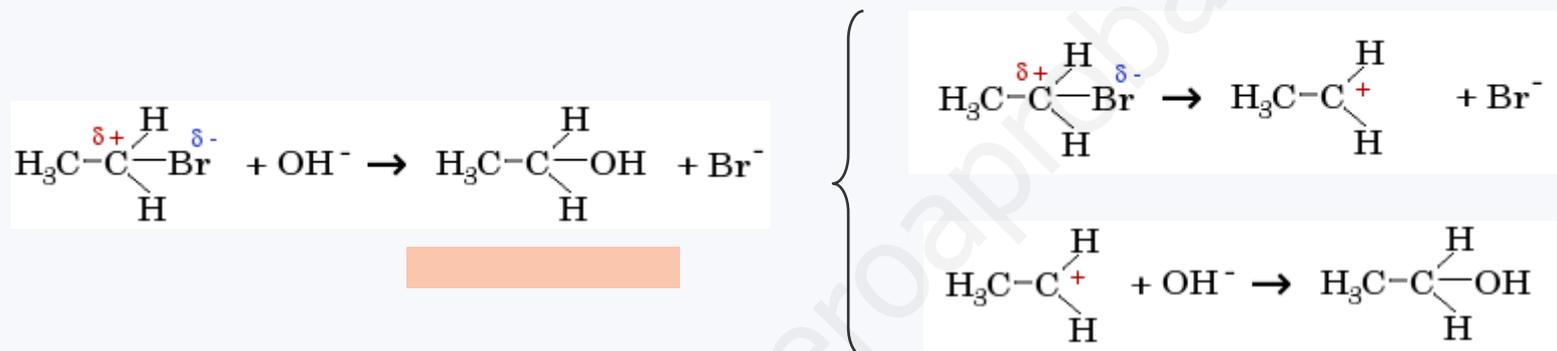
- Son típicas de hidrocarburos saturados.

Ejemplo la cloración de metano

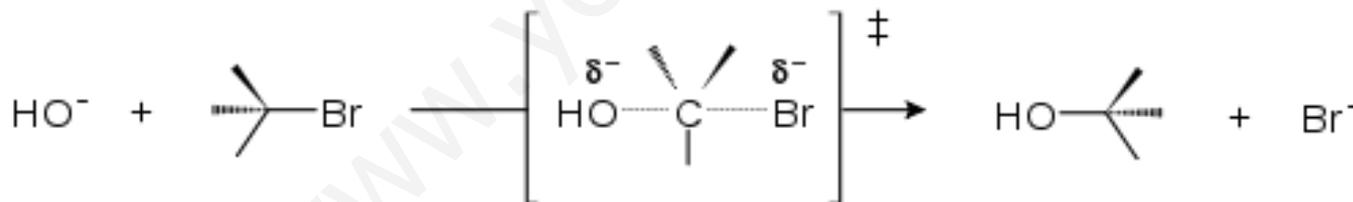


b) Sustituciones nucleófilas Se producen cuando un reactivo nucleófilo sustituye a otro electrófilo unido a un carbono.

- Mecanismo SN_1 , Monomolecular.



- Mecanismo SN_2 , Bimolecular.

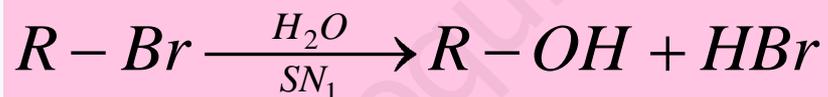
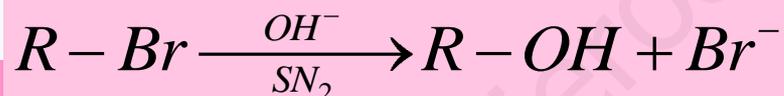


Ejemplos de sustituciones nucleófilas

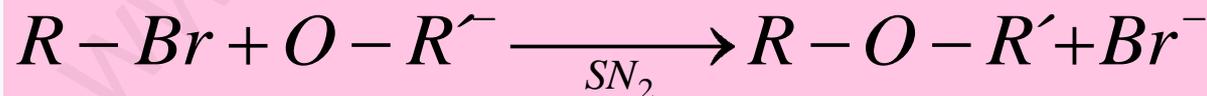
- Reducción de hidruros



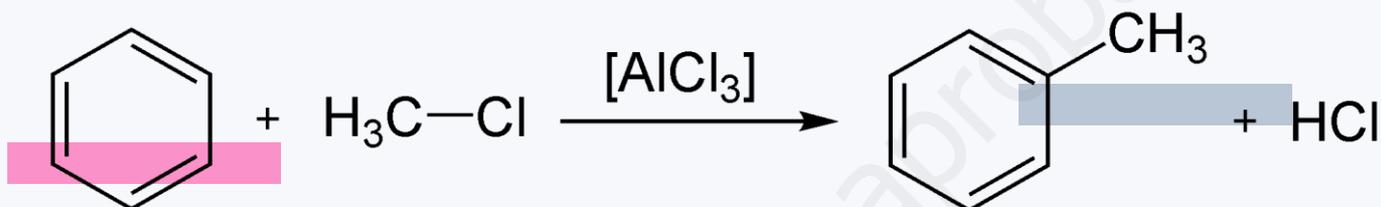
- Hidrólisis



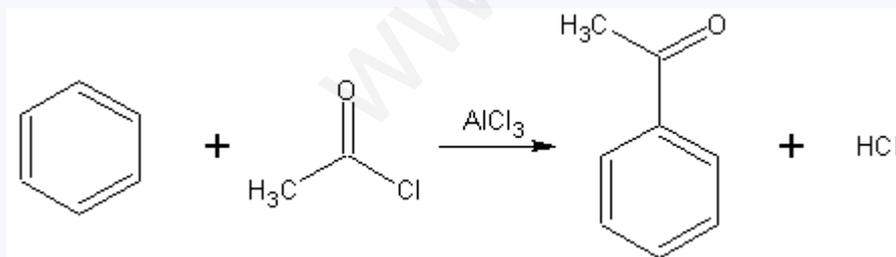
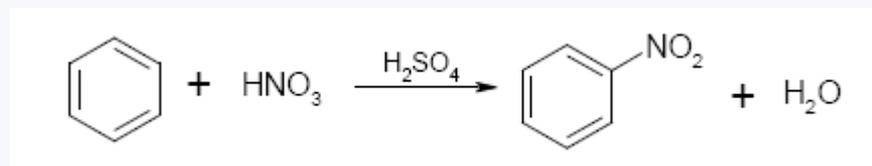
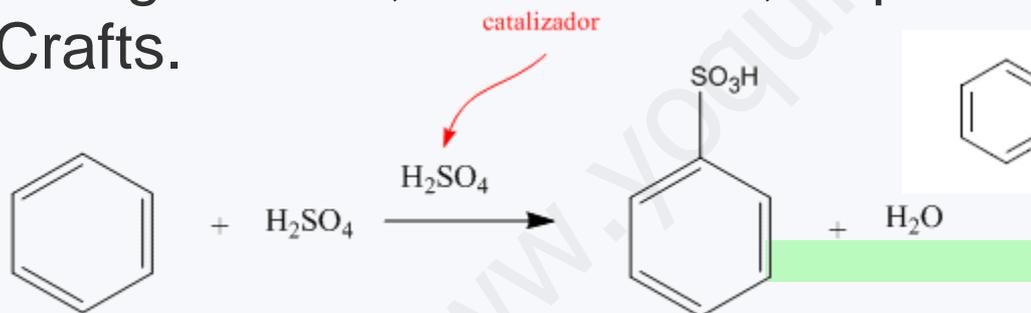
- Síntesis de éteres



c) Sustituciones electrófila Se producen cuando un reactivo electrófilo ataca una zona de alta densidad electrónica (dobles enlaces, aromáticos) de modo que un H es sustituido por el electrófilo



- **Las reacciones más frecuentes** son : Nitración, Halogenación, Sulfonación, Alquilación y Acilación de Friedel-Crafts.



3.6. REACCIONES DE ADICIÓN

Los enlaces π son más débiles y pueden ser atacados provocando la ruptura del enlace y la posterior formación de enlaces sencillos.

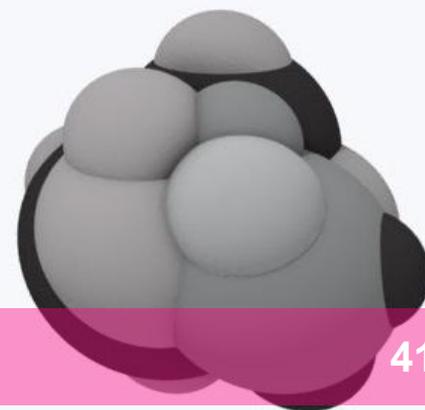
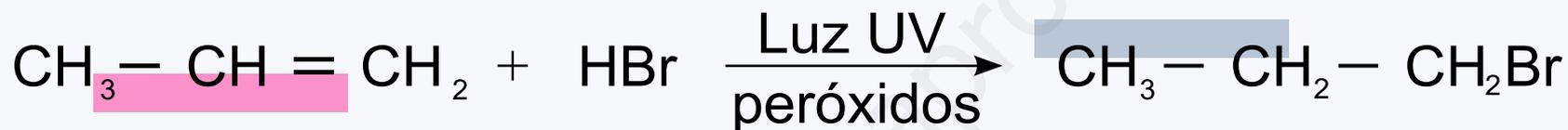
El esquema general es el siguiente.



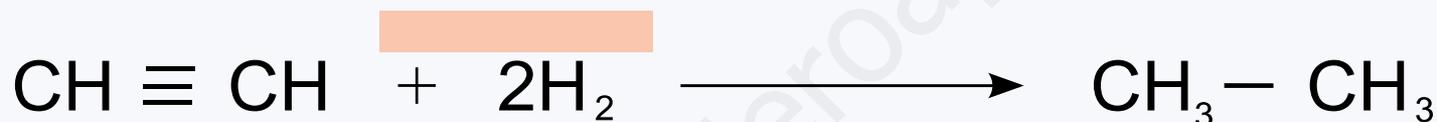
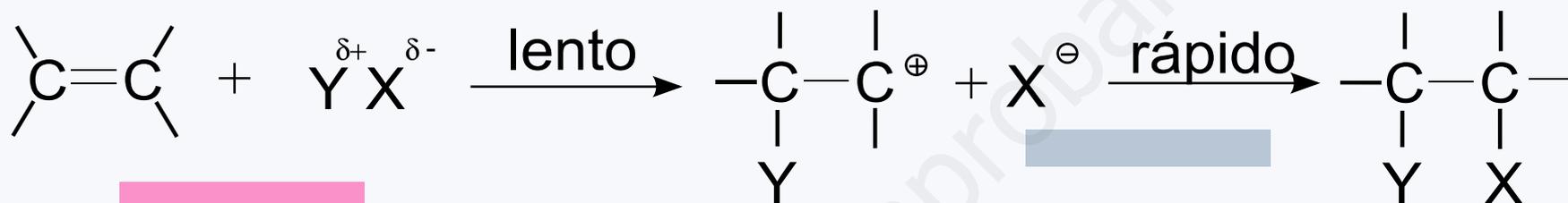
Los enlaces π se suelen romper heterolíticamente y según el reactivo atacante se clasifican en adiciones radicálicas y electrófilas.

a) Adiciones radicáticas, cuando se adiciona un radical libre a un enlace doble o triple.

Ej.: Adición de halógenos o halogenuros de hidrógeno en presencia la luz y de peróxidos.



b) Adiciones electrófilas, cuando se adiciona un reactivo electrófilo y son propias de alquenos y alquinos. El mecanismo es siempre por etapas AE_1 .

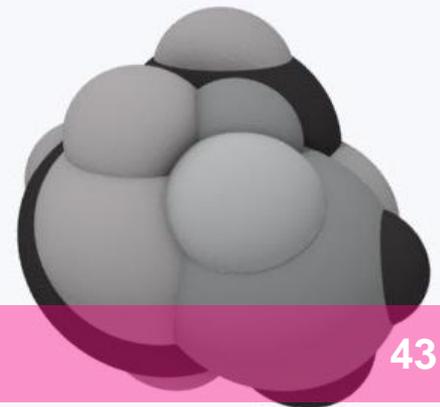
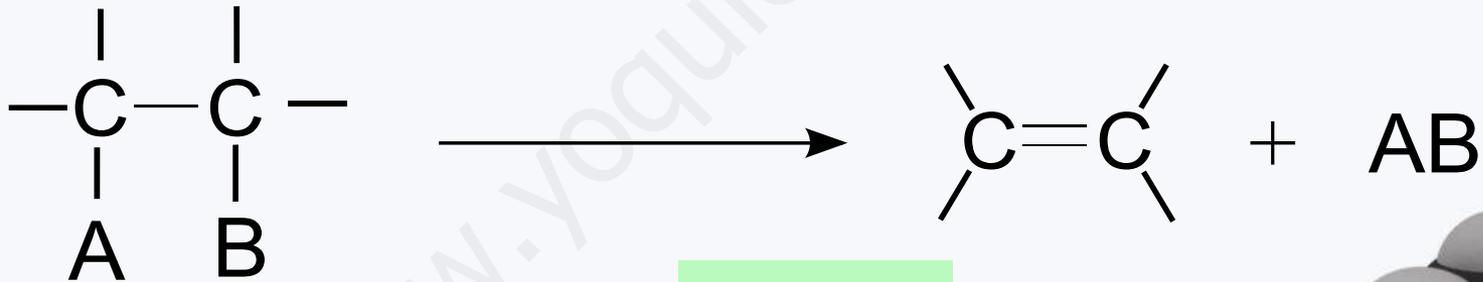


Regla de Markovnikov cuando se adiciona un reactivo asimétrico $\text{Y}^+ \text{X}^-$ a un alqueno, la parte positiva del reactivo se adiciona al C que tenga el mayor número de hidrógenos.

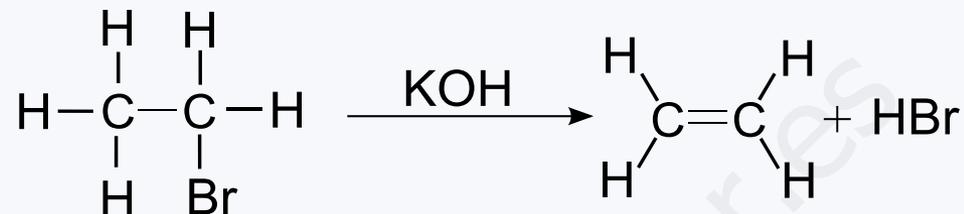
3.7. REACCIONES DE ELIMINACIÓN

Son reacciones inversas a las de adición. Se eliminan moléculas pequeñas (H_2O , H_2 , HCl , $NH_3...$) a partir de átomos situados en carbonos contiguos formándose enlaces múltiples.

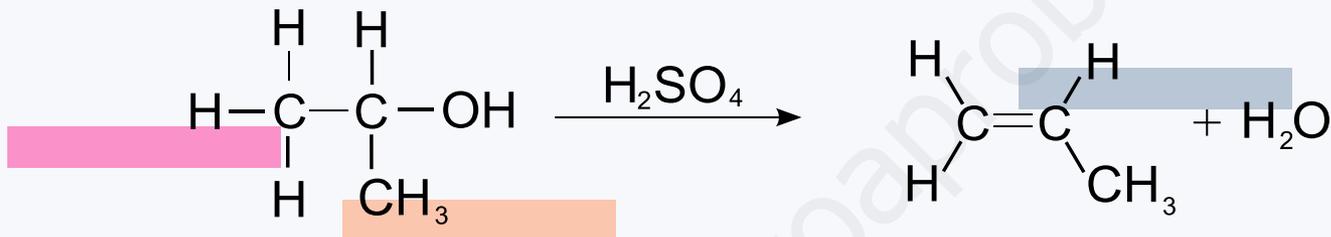
El esquema general es el siguiente.



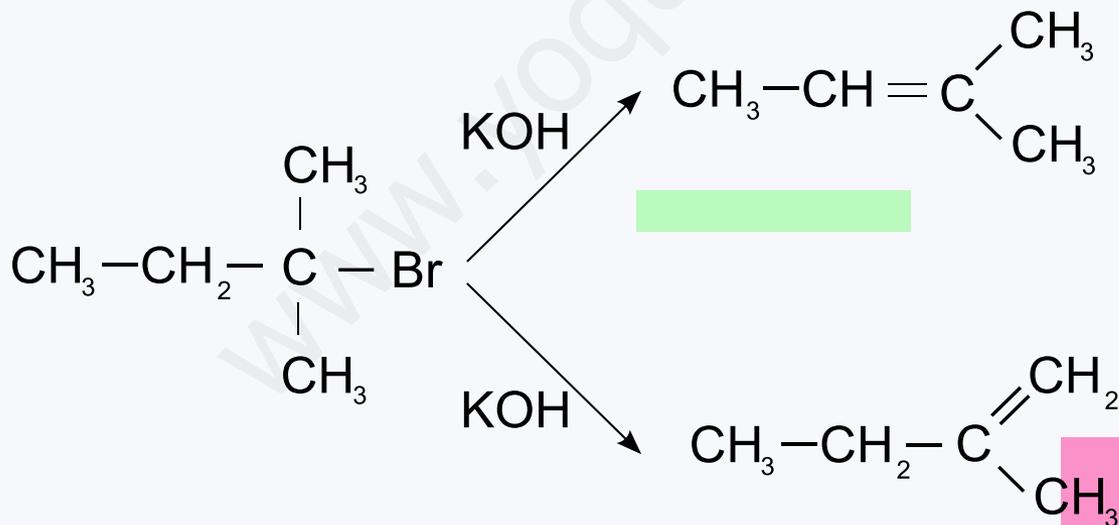
Deshidrohalogenación de los haluros de alquilo.



Deshidratación de alcoholes.



Regla de Saytzev En las reacciones de eliminación se forma siempre mayoritariamente el alqueno más sustituido.



3.8. REACCIONES DE CONDENSACIÓN



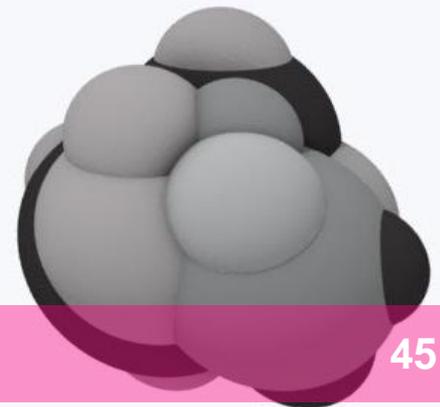
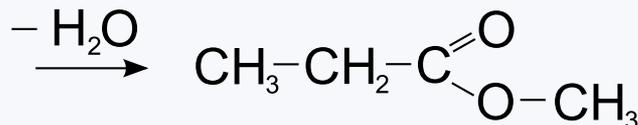
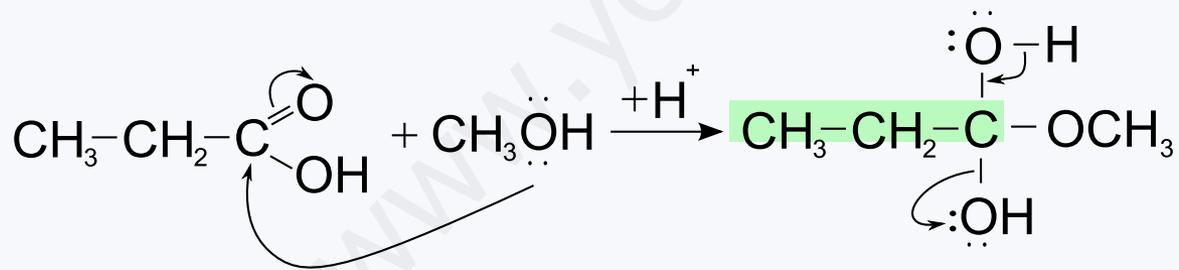
Son aquellas en las que dos moléculas se unen liberando otra más pequeña, generalmente de agua o amoniaco.

Se puede considerar como una reacción de adición al grupo carbonilo seguida de una eliminación.

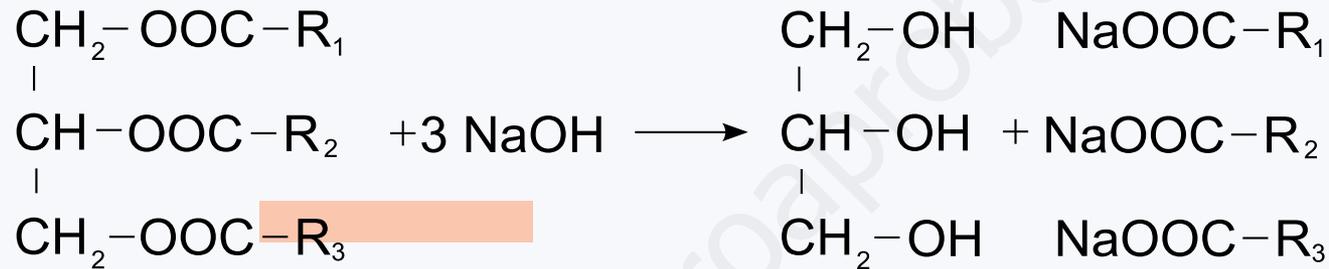
Formación de ésteres es la reacción típica entre un ácido y un alcohol.



Ácido propanoico Metanol Propanoato de metilo Agua



La reacción de hidrólisis de un éster en medio básico se denomina **saponificación**. Los ácidos grasos que esterifican la glicerina se saponifican en medio básico formando las sales sódicas de los ácidos grasos, **los jabones**.



Formación de amidas es la reacción entre un ácido y el amoniacó o aminas.



Ácido propanoico

Metilamina

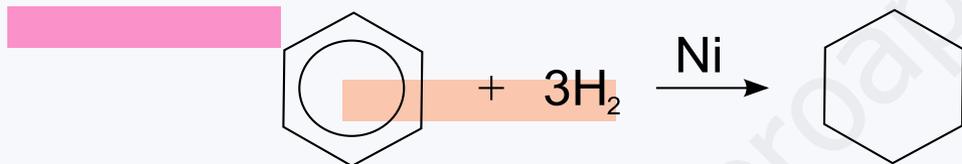
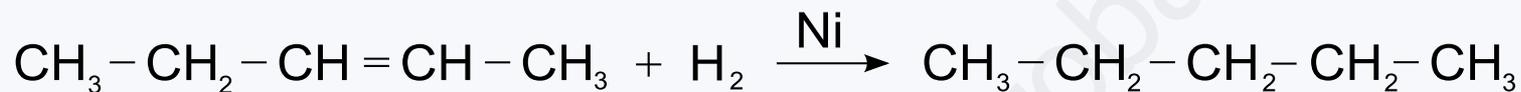
N-metilpropanamida

Agua

3.9. REACCIONES REDOX

Son muy variadas y entre ellas podemos distinguir:

Hidrogenación de hidrocarburos



Oxidación de dobles enlaces

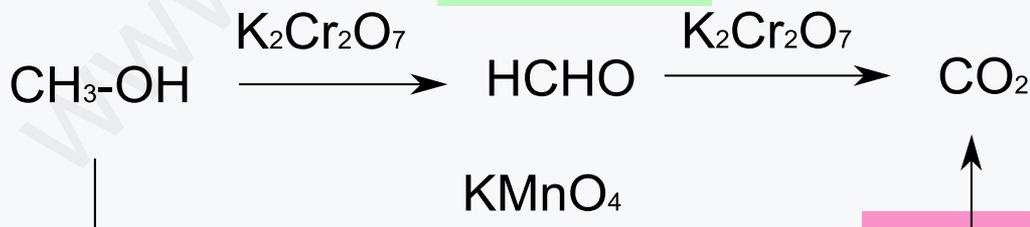
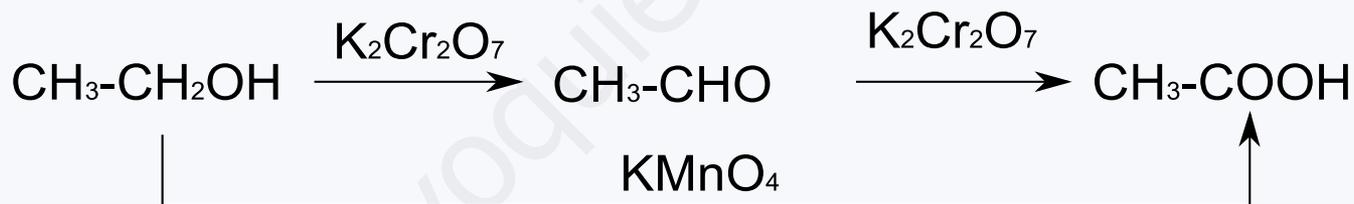


Oxidación de funciones oxigenadas

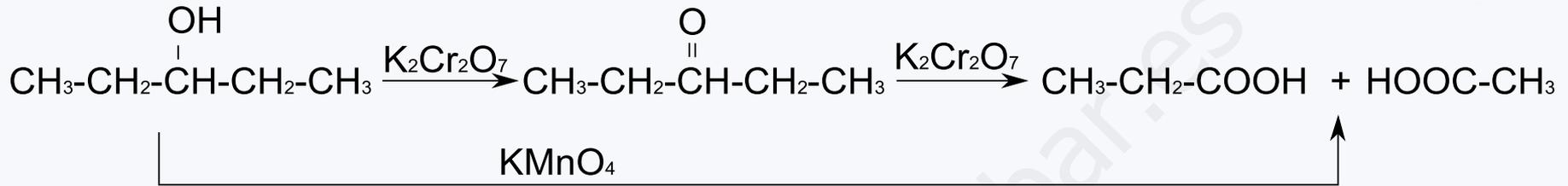
Los alcoholes se oxidan a aldehídos o cetonas y después a ácidos carboxílicos.

El permanganato directamente a ácidos y el dicromato por etapas.

- Alcoholes primarios:

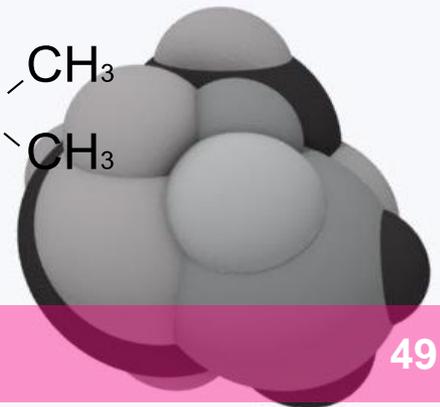
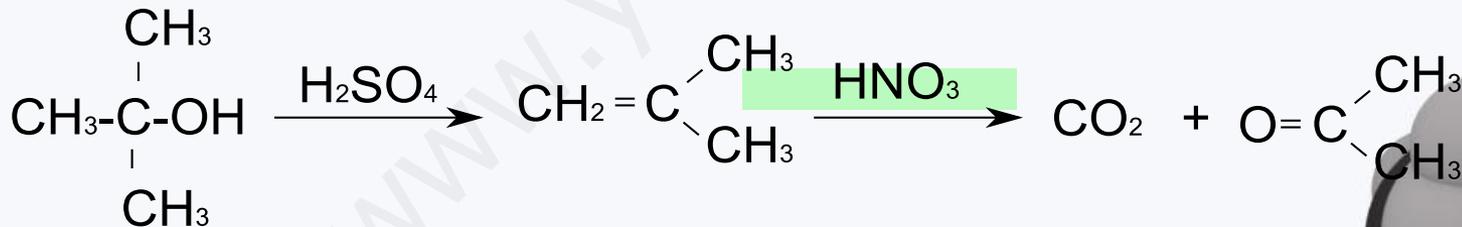


- Alcoholes secundarios:



- Alcoholes terciarios:

Son más difíciles de oxidar per ose pueden deshidratar dando olefinas y después oxidarlos.





Reducción de funciones oxigenadas

Se pueden reducir los ácidos, o mejor, sus derivados, haluros de ácidos obteniéndose aldehídos o alcoholes mediante hidrogenación catalítica o reducción con hidruros.



Combustiones

Son oxidaciones con oxígeno produciendo dióxido de carbono y agua.

