

Unidad 9. Química del carbono

1. Los Enlaces del Carbono

Hay tres tipos de enlaces carbono: los enlaces sencillos C-C, los dobles C=C, y los triples C≡C.

Cuando en un compuesto orgánico todos los enlaces C-C son sencillos, la cadena de átomos de C adopta una forma tetraédrica y el C utiliza 4 orbitales sp^3 .

Si el compuesto posee dobles enlaces C=C la estructura de la molécula es plana y el C utiliza 3 orbitales híbridos sp^2 . El C=C se produce por una solapación frontal σ sp^2 - sp^2 y otra lateral π , fruto de la solapación de los 2 orbitales p_y que no han participado en la hibridación.

Si el enlace es triple C≡C, el átomo de C utiliza 2 orbitales híbridos sp ; del triple enlace, uno es σ sp - sp ; y los otros dos π , π_y y π_z por solapación lateral de los 2 orbitales $2 p_y$ y $2 p_z$ respectivamente.

Los compuestos cíclicos pueden ser carbocíclicos cuando todos los átomos que intervienen en el ciclo son átomos de carbono y heterocíclicos cuando intervienen además del C otros átomos.

2. Representación de las moléculas orgánicas

Se utilizan 3 tipos de fórmulas:

- Fórmula empírica nos indica la relación sencilla entre los átomos de la molécula, o lo que es lo mismo la proporción en que se combinan átomos de elementos diferentes para formar la molécula. La Fórmula molecular es múltiplo de la fórmula empírica y nos informa de la composición real del compuesto.
- Fórmulas desarrolladas o semidesarrolladas, indican la distribución de los enlaces en la molécula, sean simples, dobles o triples, y la disposición de cada átomo en molécula.

- Fórmula espacial indica la distribución espacial de cada uno de los enlaces en la molécula, es decir representa en el plano la ordenación tridimensional de los enlaces.

3. Grupo funcional y serie homóloga

Grupo funcional es una agrupación característica de átomos con enlaces polares o múltiples, que introduce un punto reactivo en la molécula, siendo responsable del comportamiento químico de ésta.

Serie homóloga es un conjunto de compuestos orgánicos que contiene un mismo grupo funcional, y difieren solo en la longitud de la cadena, es decir en el número de grupos $-\text{CH}_2-$.

4. Formulación y nomenclatura

Los alumnos deben memorizar la tabla 9.2 de la Unidad 9. No obstante, según las recomendaciones de la IUPAC del año 1993 se tendrá en cuenta que **«los localizadores (numéricos y o alfabéticos) se colocan inmediatamente delante de la parte del nombre a la que se refieren, excepto en las formas tradicionales contraídas»**.

Veamos como ejemplo como quedarían las reglas de nomenclatura de alcoholes:

1º) Será la cadena principal en primer lugar:

- a) La que contenga mayor número de grupos hidroxilo.

Si hay varias cadenas carbonadas con igual nº de grupos hidroxilo será principal:

- b) La que posea mayor número de insaturaciones (dobles y triples enlaces).
- c) La de mayor nº de átomos de carbono.
- d) La de mayor nº de dobles enlaces.

Y si continúa la igualdad, se siguen sucesivamente los siguientes criterios:

- e) Localizadores más pequeños para los grupos hidroxilos.
- f) Localizadores más pequeños para las instauraciones.
- g) Localizadores más pequeños para los dobles enlaces.
- h) Mayor número de sustituyentes.

2º) Numeración de la cadena principal de forma que se asignen los localizadores mas bajos a los grupos hidroxilo.

A igualdad de localizadores para los grupos hidroxilo, la que asigne localizadores más bajos a:

- a) las instauraciones,
- b) los dobles enlaces,
- c) los sustituyentes.

3º) Nombre del compuesto en el siguiente orden:

a) Sustituyentes: por orden alfabético y cada uno de ellos precedido de un localizador, separado por un guión, que indica el C por el que se une a la cadena principal.

- Cuando haya dos sustituyentes iguales sus localizadores se separan por una coma, y si son iguales se emplean los prefijos *di*, *tri*, *tetra*.
- A la hora de asignar el orden alfabético a los sustituyentes no se tienen en cuenta los prefijos *di*, *tri*, *tetra*. En cambio para sustituyentes con nombre complejo como: 1,1-dimetilbutil la primera letra es la "d".
- En el caso de que dos sustituyentes complejos tengan las mismas letras y en el mismo orden se usará el criterio de orden numérico con los números que aparezcan en sus nombres. De esta forma *1,3 dimetilpentil* hay que nombrarlo antes que el *1,4 dimetilpentil* ya que $3 < 4$.

- Cuando un grupo OH no forma parte de la cadena principal sino de una cadena lateral se nombra como *hidroxi*.

b) Prefijo indicativo del nº de átomos de C de la cadena principal:

Nº átomos C	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prefijo	<i>Meta</i>	<i>eta</i>	<i>propa</i>	<i>buta</i>	<i>penta</i>	<i>hexa</i>	<i>hepta</i>	<i>octa</i>	<i>nona</i>

Nº átomos C	10	11	12	13	14	20	30
Prefijo	<i>deca</i>	<i>undeca</i>	<i>dodeca</i>	<i>trideca</i>	<i>tetradeca</i>	<i>lcosa</i>	<i>Triaconta</i>

c) Localizador correspondiente al doble enlace, si lo hubiera o si hay más de uno se ponen sus localizadores por orden creciente y separados por una coma.

d) Sufijo *eno* si la cadena principal tiene un doble enlace, para dos dobles enlaces *dieno* y para tres *trieno*.

e) Localizadores correspondientes a los triples enlaces del mismo modo que para los dobles.

f) Sufijo *ino* indicativo de un triple enlace, o *diino* 2 triples enlaces o *triino* 3 triples enlaces.

g) Si no hay insaturaciones terminación *ano* de enlaces sencillos.

h) Localizador o localizadores de los grupos hidroxilo en órdenes crecientes y separados por una coma.

i) Sufijo *ol* indicativo del alcohol o *diol* o *triol*.

Veamos algunos ejemplos:

1.- *but-2-eno* = *2 buteno* $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

2.- *4 metilpent-3en-1ino* = *4 metil-3penten-1ino* $\text{CH}\equiv\text{C-CH=C(CH}_3)_2$

3.- *penta -1,4-diino* = *1,4 pentadiino* $\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$

4.- *hex-1-eno-3,5diino* = *1 hexeno-3,5diino* $\text{CH}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CH=CH}_2$

5.- *2 aminohex-4en-3-ona* = *2 amino 4 hexen- 3 ona*

$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COCHNH}_2\text{-CH}_3$

6.- *ácido 4 hidrox-3nitrohex-5enoico* = *ácido 4 hidrox-3nitro-5hexenoico*

$\text{CH}_2=\text{CH-CHOH-CHNO}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

5. Isomería

Se llaman isómeros a aquellos compuestos que tienen la misma composición y por tanto la misma fórmula empírica, pero difieren en su fórmula semidesarrollada, y por tanto en sus propiedades físicas y químicas.

A. Isomería Estructural

a) De cadena: la estructura de la cadena es diferente: puede ser lineal o ramificada. Sólo difieren en las propiedades físicas.

b) De posición: los isómeros tienen el mismo grupo funcional, aunque en posiciones diferentes dentro de la misma cadena. Difieren en las propiedades físicas, y en algunas propiedades químicas como ciertas reacciones redox.

c) De función: son isómeros con grupos funcionales distintos, como por ejemplo aldehídos y cetonas y alcoholes y éteres. Tienen distintas propiedades químicas.

B. Isomería espacial o estereoisomería

Estos isómeros solo se diferencian en la orientación de sus átomos en el espacio. Esta clase de isomería puede ser:

a) Geométrica o *cis-trans*. Se presenta en los alquenos que poseen 2 grupos diferentes en el extremo del doble enlace. El isómero *cis* tiene los dos sustituyentes en el mismo lado del doble enlace, mientras que el *trans*, los tiene en lados opuestos.

b) Isomería óptica. La presentan las moléculas que tienen carbonos **quirales** o asimétricos, es decir aquellos carbonos unidos a cuatro sustituyentes distintos.

Los isómeros ópticos desvían el plano de la luz polarizada. Se llama *dextrógiro* a aquel que lo desvía hacia la derecha y *levógiro* al que lo desvía hacia la izquierda. Aquellos isómeros ópticos, que son imágenes especulares uno del otro, como las manos izquierda y derecha, se llaman **enantiómeros**.

La mezcla que contiene los dos enantiómeros en la misma proporción se llama **mezcla racémica**.

6. Reactividad de los compuestos orgánicos

La reactividad de los compuestos orgánicos, depende de los grupos funcionales, aunque los mecanismos de reacción normalmente no forman parte de las PAU. Se basan en los siguientes principios.

A. Efecto inductivo. Cuando un átomo de carbono se une a otro elemento más electronegativo se produce un desplazamiento electrónico hacia dicho elemento, quedando el carbono cargado positivamente. El átomo de H ejerce un efecto inductivo nulo.

Los átomos más electronegativos que el C producen **efecto inductivo -I**. Los átomos menos electronegativos que el carbono, y que por tanto produce un desplazamiento hacia él producen **efecto inductivo +I**.

Grupos con efecto -I: $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{COOH} > \text{X}^- > \text{OH}^-$

Grupos con efecto +I: $-\text{O}- > \text{COO}^- > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3$

B. Efecto mesómero. Característico de moléculas con doble enlace $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}=\text{O}$.

El **efecto -M** se da para grupos que atraen hacia sí los electrones de enlace π .

El **efecto +M** se da para grupos que ceden electrones al átomo de C. Se da en grupos como: OH^- , $-\text{O}-$, OR , NH_2 , X_2 .

C. Ruptura de enlaces.

a) Ruptura hemolítica, se rompe el enlace de forma que cada uno de los átomos se lleva un electrón, dando lugar a radicales libres.



b) Ruptura heterolítica o heteropolar, cuando un enlace se rompe de forma asimétrica y el carbono puede quedar cargado positivamente o negativamente formando un *carbocatión* o un *carbanión*.

$\text{C:A} \rightarrow \text{C}^+ + \text{:A}^-$. El **carbocatión** actúa como un ácido Lewis, aceptando un par de electrones.

$\text{C:B} \rightarrow \text{C}^- + \text{B}^+$. El **carbanión** es menos habitual, es inestable y muy reactivo, actúa como base Lewis, cediendo sus pares de electrones.

D. Principales reactivos orgánicos

Radicales libres tienen un electrón desapareado y son muy reactivos.

Reactivos nucleófilos son iones negativos, que tienden a ceder un par de electrones atacando a los carbocationes: OH^- , X^- , CN^- , RCOO^- .

Reactivos electrófilos son sustancias deficitarias en electrones, con orbitales vacíos, por lo que pueden aceptar un par de electrones. Atacan zonas de alta densidad electrónica como las insaturaciones de las cadenas carbonadas $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$. Son reactivos electrófilos: NH_4^+ , NO_2^+ , F_2 , Cl_2 .

7. Mecanismos de las reacciones orgánicas

Reacciones vía radicales libres: proceden de la ruptura homolítica de los enlaces, son de cinética complicada, y dan lugar a una mezcla de productos.

Reacciones unimoleculares o por etapas: la reacción transcurre por etapas, la ruptura de enlaces en el reactivo y en el sustrato se realizan independientemente. Son reacciones de cinética de primer orden por lo que se les denomina *unimoleculares*. Como la etapa mas lenta suele ser la ruptura de enlaces en el sustrato, la velocidad de la reacción depende de la concentración del sustrato.

Reacciones bimoleculares o concertadas: se producen simultáneamente la ruptura de enlaces en el sustrato y la formación de nuevos enlaces que originan los productos. La reacción transcurre en una sola etapa, con complejo activado. Son *bimoleculares* porque la cinética de segundo orden, y la velocidad de la reacción dependen de las concentraciones del sustrato y del reactivo.

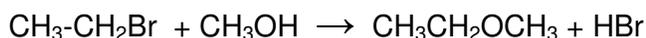
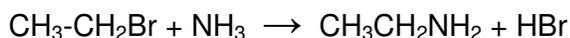
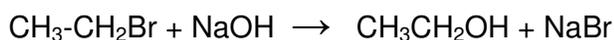
8. Principales tipos de reacciones orgánicas

A. Reacciones de sustitución: un átomo o un grupo de átomos de una molécula sustrato es sustituido por otro átomo o grupo de átomos de otra llamado reactivo.

a) Sustituciones radicálicas: son típicas de los alcanos, y su mecanismo transcurre por radicales libres. Se obtienen una mezcla de compuestos.

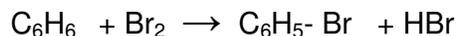
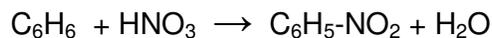


b) Sustituciones nucleófilas: se produce cuando un reactivo nucleófilo sustituye a un átomo electronegativo.



c) Sustituciones aromáticas o electrófilas: se dan cuando un reactivo electrófilo ataca las zonas insaturadas del benceno, o de otros hidrocarburos aromáticos. Las más frecuentes son la nitración,

halogenación, sulfonación, alquilación de Friedel Craft y acilación de Friedel Craft.



B. Reacciones de adición

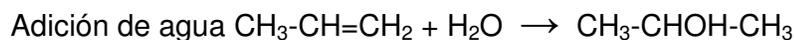
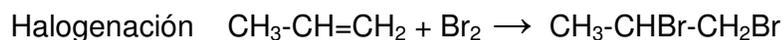
Es cuando una molécula incorpora su estructura a otra molécula. Este tipo de reacciones lo sufren los compuestos insaturados con C=C o C≡C.

a) Adiciones radicálicas: ocurren en presencia de peróxidos y dan lugar al compuesto antiMarkowniKoff.

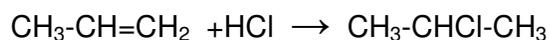


Peróxidos

b) Adiciones electrófilas:

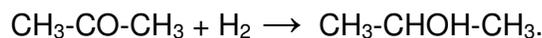
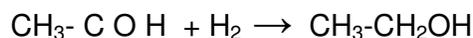


Adición de halogenuros de hidrógeno



Regla de Markownikov: en general la adición de un reactivo HX a un doble enlace de un alqueno da lugar a un producto mayoritario en el que el hidrógeno del reactivo se ha unido al átomo de carbono que inicialmente tenía mayor número de átomos de Hidrógeno.

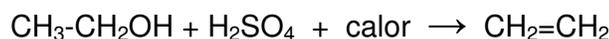
c) Adiciones nucleófilas: son menos habituales, se producen sobre grupos con dobles enlaces polarizados, como el grupo carbonilo, C=O, característico de aldehídos y cetonas y el grupo ciano C≡N.



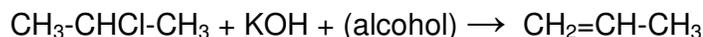
C. Reacciones de eliminación

Una molécula pierde algunos átomos de posiciones adyacentes y origina una nueva molécula con enlace doble o triple.

- **Deshidratación de alcoholes**



- **Deshidrohalogenación de haluros de alquilo:** dependiendo del halogenuro de alquilo y de las condiciones de la reacción los nucleófilos, que también son básicos pueden participar en la reacción de sustitución o de eliminación.



- **Deshalogenación de dihaluros vecinales:**

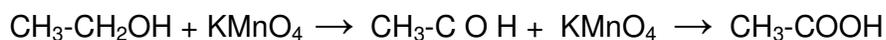


Regla de Saytzeff, en las reacciones de eliminación predominan los alquenos más sustituidos como productos de la reacción.

D. Reacciones de oxidación-reducción.

Suponen un cambio en el número de oxidación de determinados elementos, como oxidantes se utilizan el KMnO_4 y el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

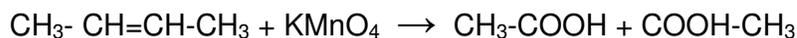
Los **alcoholes primarios** se oxidan a aldehídos y éstos a ácidos.



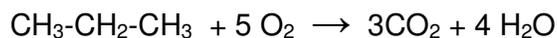
Los **alcoholes secundarios** se oxidan a cetonas, y los alcoholes terciarios no se oxidan.



Los **alquenos** se oxidan dando lugar a dos ácidos ya que se rompe el doble enlace:

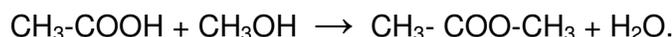


La **combustión** es una reacción química, muy exotérmica que se produce en presencia de oxígeno, dando como productos dióxido de carbono y agua.

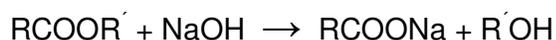


E. Otras reacciones orgánicas.

- **Esterificación:** ácido + alcohol \rightarrow éster + agua con catálisis ácida



Saponificación es cuando se produce la hidrólisis del éster en medio básico.



- **Condensación:** reacción de adición seguida por otra de eliminación.
- **Combustión:** los compuestos orgánicos arden en presencia del oxígeno atmosférico para dar dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y otros posibles productos en función de su composición química, desprendiéndose al mismo tiempo una gran cantidad de calor.
- **Ácido-base:** pueden dar reacciones análogas a las estudiadas en los compuestos inorgánicos. Las más habituales son: ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes, alquinos y aminas.

