

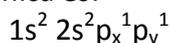
TEMA 9: QUÍMICA DEL CARBONO

1.- El átomo de carbono.

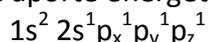
Todos los compuestos orgánicos se caracterizan por contener átomos de carbono en sus moléculas. Junto al carbono, los elementos que con mayor frecuencia intervienen en su constitución son: el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno. También pueden formar parte de los mismos, aunque con menor frecuencia, los halógenos, el azufre, el fósforo, el silicio y el boro, y en algunas ocasiones metales como el sodio, el calcio o el cinc.

El gran número y la diversidad de los compuestos orgánicos son una consecuencia de las características especiales que muestra el átomo de carbono:

- *Su electronegatividad es 2,5, intermedia entre el cesio (0,7) y la del flúor (4,0).* Esta electronegatividad permite al átomo de carbono combinarse con facilidad con elementos muy diferentes de la tabla periódica. El carbono forma enlaces covalentes con otros muchos átomos, como H, O, N, S, F, Cl, Br, I y As.
- *Su tetravalencia.* Como elemento químico, el carbono pertenece al grupo 14 de la tabla periódica (carbonoideos). Su configuración electrónica es:



De acuerdo con esta configuración, el carbono presenta covalencia dos; sin embargo en la mayoría de las ocasiones manifiesta covalencia cuatro. Para explicar esta discrepancia admitimos que la tetravalencia del carbono se debe a que un electrón salta de un orbital 2s a un orbital 2p. Esta promoción se consigue mediante un aporte energético:



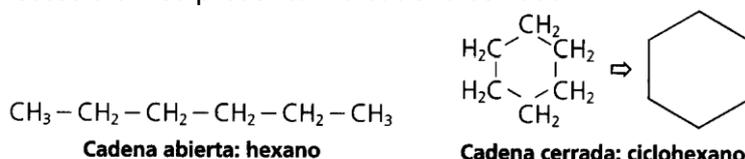
En la nueva configuración, el átomo de carbono tiene cuatro electrones desapareados para formar enlaces covalentes con otros átomos de carbono, o los átomos de otros elementos químicos formando enlaces simples, dobles o triples. La energía desprendida al formarse los enlaces es suficiente para compensar la energía necesaria para desaparecer los electrones.

- *Su volumen hace que los electrones de valencia estén fuertemente atraídos por el núcleo.* La tendencia del átomo de carbono para formar enlaces covalentes con otros átomos de carbono, en largas cadenas y ciclos, se debe a la tetravalencia que presenta y al elevado valor de la energía del enlace simple carbono-carbono (347 kJ/mol)

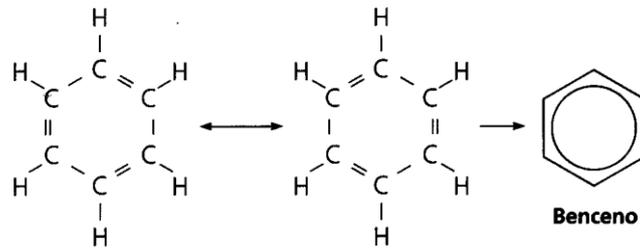
1.1. Cadenas carbonadas.

El enorme conjunto de los compuestos orgánicos se puede estudiar atendiendo a la forma que presenta la cadena de carbono (esqueleto carbonado). Los enlaces carbono-carbono pueden originar moléculas con cadenas abiertas o cerradas.

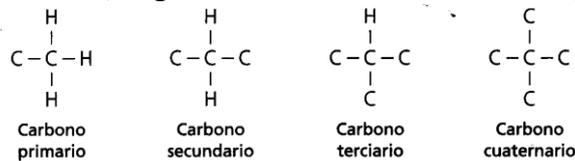
- Los compuestos con un esqueleto carbonado en forma de cadena abierta se denominan *alifáticos* o *acíclicos*.
- Los compuestos con un esqueleto carbonado de cadena cerrada se denominan *cíclicos*. Estos pueden ser de dos clases: *alícíclicos* y *aromáticos*. Los compuestos alifáticos se diferencian de los alícíclicos en que estos últimos presentan la cadena cerrada.



Los compuestos aromáticos, sin embargo, presentan estructuras especiales. Se consideran derivados del benceno.



Tanto los compuestos alifáticos como los cíclicos pueden presentar ramificaciones en sus estructuras. Los átomos de carbono que intervienen en las cadenas carbonadas pueden ser *primarios*, *secundarios*, *terciarios* y *cuaternarios*, según el número de átomos a los que están unidos.

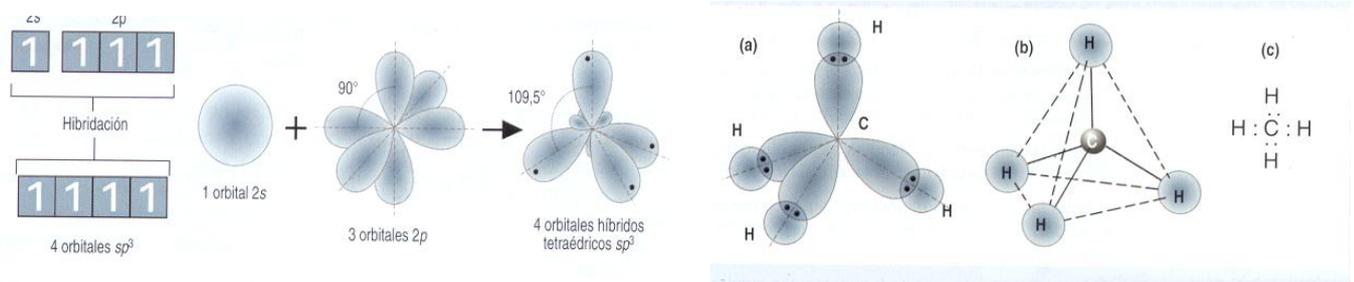


1.2. Enlaces C – C, C = C y C ≡ C.

En las cadenas carbonadas, los átomos de carbono pueden unirse entre sí mediante uno, dos o tres enlaces covalentes.

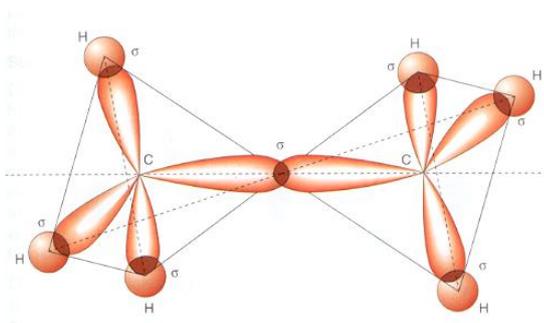
Enlace simple, C – C

La hibridación de un orbital s y tres orbitales p produce cuatro orbitales híbridos sp^3 . Los orbitales sp^3 están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, formando entre sí ángulos de $109,5^\circ$



Mediante este tipo de hibridación se explica, entre otras, la estructura del metano.

La molécula de metano, CH_4 , según los datos experimentales, contiene cuatro enlaces C – H exactamente iguales que forman entre sí ángulos de $109^\circ 28'$.

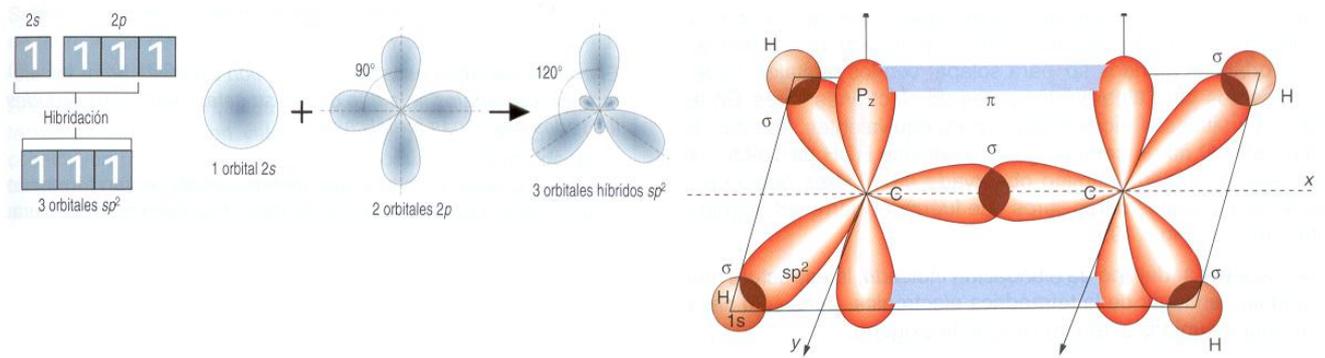


Para explicar este hecho hemos de admitir que los cuatro orbitales atómicos puros, uno s y tres p, se combinan entre sí y forman cuatro nuevos orbitales idénticos en forma y energía denominados *orbitales híbridos sp^3* , y que se orientan en el espacio de manera que las repulsiones electrónicas sean mínimas. Se encuentran, por tanto, formando ángulos de $109^\circ 28'$. Cada átomo de hidrógeno se solapa frontalmente con uno de los orbitales híbridos, formando un enlace tipo σ .

Los enlaces simples del carbono (C – C) en los compuestos orgánicos se observan, por ejemplo, en la molécula de etano ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$): en ella existen cuatro enlaces σ para cada carbono, tres por solapamiento entre orbitales híbridos sp^3 del carbono y puros $1s$ del hidrógeno, y el cuarto entre híbridos sp^3 de los dos carbonos.

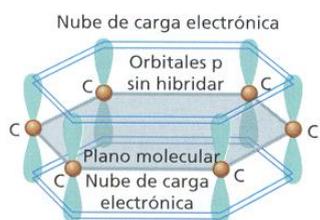
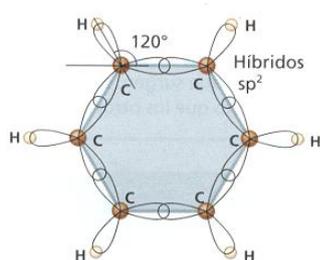
Enlace doble, C = C

Cuando se combinan un orbital s con dos orbitales p se forman tres orbitales híbridos sp^2 . Los nuevos orbitales están situados en un mismo plano y forman entre sí ángulos de 120° . Se mantiene un orbital p sin hibridar.



En los compuestos orgánicos con doble enlace (C = C, hidrocarburos etilénicos), por ejemplo, en la molécula de eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), los datos experimentales nos indican que los ángulos de enlace H – C – H y C = C – H son de 120° , y que las distancias de enlace C – H son todas iguales. Para justificar estos resultados, el carbono debe presentar una hibridación sp^2 . Cada uno de los tres orbitales híbridos formados contiene un electrón desapareado. El cuarto electrón se halla en un orbital $2p$ puro, perpendicular al plano formado por los orbitales híbridos.

La unión entre los dos átomos de C se realiza mediante el solapamiento frontal de dos orbitales híbridos sp^2 , formando un enlace σ , y por el solapamiento lateral de dos orbitales $2p$ puros originando un enlace π . A su vez, el resto de los orbitales híbridos sp^2 se solapa con los orbitales $1s$ de los átomos de H, dando lugar a cuatro enlaces σ .



También podemos explicar usando la teoría de la hibridación la molécula de benceno.

La geometría de la molécula de C_6H_6 es la de un hexágono regular; además es plana. En el plano molecular, cada C presenta hibridación sp^2 de los cuatro orbitales de valencia del C, sólo se hibridan tres y el cuarto permanece sin hibridar.

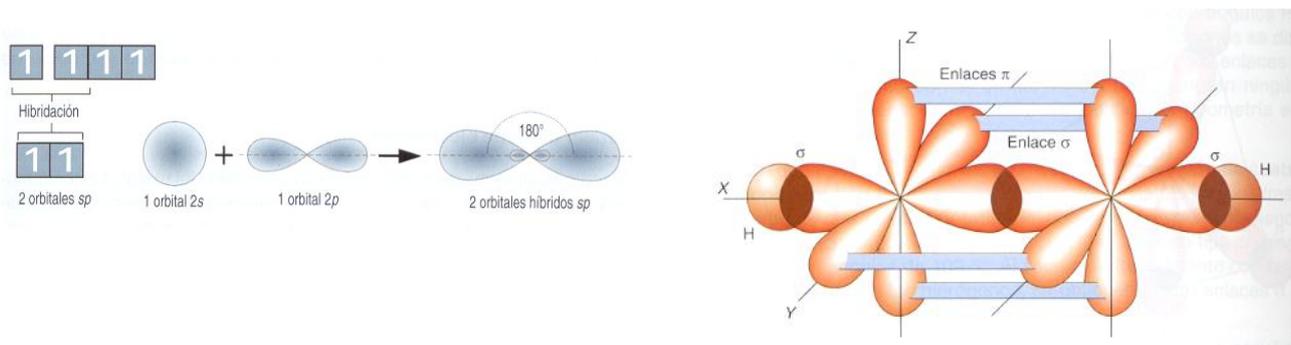
Los orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero, y forman, por tanto, un ángulo entre sí de 120° , mientras que el orbital no híbrido permanece en una dirección perpendicular al plano de la molécula. Cada orbital híbrido se enlaza con el del carbono vecino mediante solapamiento frontal σ , y el tercero se utiliza para el enlace con cada uno de los hidrógenos.

Los orbitales no hibridados tienen una dirección perpendicular al plano de la molécula, y se enlazan entre sí mediante solapamiento π ; esto

genera una nube de densidad electrónica por encima y por debajo del plano molecular, que ofrece una gran estabilidad a todo el conjunto.

Enlace triple, $C \equiv C$

Los orbitales sp se forman por combinación de un orbital s con uno p . Los nuevos orbitales son lineales, por lo que forman un ángulo de 180° . En cada átomo se mantienen dos orbitales sin hibridar.

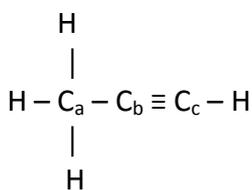


En los compuestos orgánicos con triple enlace ($C \equiv C$, hidrocarburos acetilénicos) cada carbono presenta hibridación sp , manteniendo dos orbitales p sin hibridar, cada uno con un electrón desapareado, para crear el triple enlace. La orientación espacial será la lineal (ángulos de 180°)

Como ejemplo veamos el acetileno ($HC \equiv CH$) cuyos carbonos presentarán cada uno un enlace σ por solapamiento frontal entre los orbitales sp de ambos, así como otro enlace σ cada uno por solapamiento con los orbitales $1s$ de los hidrógenos correspondientes; los dos orbitales p puros – que no sufrieron hibridación – de cada carbono constituirán sendos solapamientos laterales perpendiculares entre sí, produciéndose dos enlaces π que, junto con el σ anterior conforman el característico triple enlace acetilénico, que podemos observar en la figura.

Actividad resuelta 1

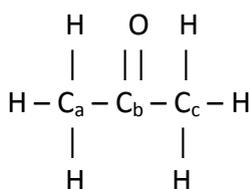
Indica el tipo de hibridación de los átomos de carbono y el tipo de enlace que se da en las moléculas de propino (CH_3CCH) y propanona (CH_3COCH_3)



C_a : Forma 4 enlaces covalentes sencillos; por tanto adopta la hibridación sp^3 , formando 3 enlaces σ (sp^3) $_{C_a} - (1s)_H$ y un enlace σ (sp^3) $_{C_a} - (sp)_{C_b}$.

C_b : Forma un triple enlace; por tanto adopta la hibridación sp , formando un enlace σ (sp) $_{C_b} - (sp)_{C_c}$, un enlace σ (sp) $_{C_b} - (1s)_H$ y dos enlaces π (p) $_{C_b} - \pi$ (p) $_{C_c}$.

C_c : Forma un triple enlace; por tanto adopta la hibridación sp , formando un enlace σ (sp) $_{C_b} - (sp)_{C_c}$; dos enlaces π (p) $_{C_b} - \pi$ (p) $_{C_c}$ y 1 enlace σ (sp) $_{C_c} - (1s)_H$.



C_a y C_c : forman cuatro enlaces covalentes sencillos; por tanto, adoptan hibridación sp^3 , formando 3 enlaces $\sigma (sp^3)_C - (1s)_H$ y un enlace $\sigma (sp^2)_{C_b} - (sp^3)_{C_a/C_c}$.

C_b : Utiliza hibridación sp^2 para formar un doble enlace, formando un enlace $\sigma (sp^2)_{C_b} - (sp^3)_{C_a/C_c}$, un enlace $\sigma (sp^2)_{C_b} - (2p)_O$ y un enlace $\pi (p)_{C_b} - (2p)_O$.

A.1. a) Teniendo en cuenta el compuesto $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-OCH}_3$, indique la hibridación que presentan los átomos de carbono.

b) Indique la hibridación que presentan los átomos de carbono en BrCH=CHBr .

c) Indique la hibridación que presentan el átomo de carbono en CH_3Cl .

2.- Fórmulas desarrolladas. Isomería.

El tipo y el número de átomos que hay en un determinado compuesto orgánico, al igual que en los compuestos inorgánicos, se indican mediante su fórmula empírica o fórmula molecular.

➤ La *fórmula empírica* de un compuesto expresa la composición cualitativa y la relación que hay entre los átomos de que contiene la molécula.

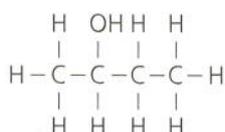
➤ La *fórmula molecular* indica, además, el número de átomos que hay en la molécula.

Las fórmulas empíricas y moleculares de los compuestos orgánicos se establecen a partir de las leyes ponderales y de la teoría atómico-molecular. Aunque, desde un principio, esta tarea resultó ardua, debido a:

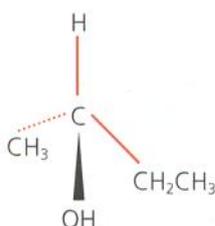
El elevado número de átomos que puede contener una molécula.

La poca (o nula) variación de la composición centesimal de un elemento que hay de un compuesto a otro.

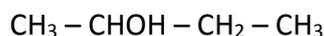
El análisis cuantitativo demuestra que existen compuestos orgánicos con la misma fórmula molecular, pero que, sin embargo, presentan distintas propiedades. Para explicar este hecho no basta con la fórmula molecular para identificar un compuesto, por lo que para hacerlo debemos recurrir a la diferente distribución espacial de los enlaces que presentan las moléculas. En estos casos, para mostrar las diferentes estructuras se utilizan las *fórmulas estructurales*, que pueden ser:



Proyección plana del 2-butanol.



Semidesarrolladas o condensadas. En ellas se representan los enlaces carbono-carbono existentes en las moléculas. Por ejemplo, la fórmula semidesarrollada del 2-butanol es:



Desarrolladas o expandidas. En ellas se representan todos los enlaces entre los átomos que forman las moléculas. A su vez las fórmulas desarrolladas pueden ser:

De *proyección plana*: en las que se representan todos los enlaces en el plano.

De *proyección espacial*: en las que se representan las direcciones de los enlaces en el espacio.

(En la figura de la izquierda vemos la proyección de Fischer del 2-

butanol. En ella los trazos continuos indican los enlaces situados en el plano del papel, el trazo discontinuo señala en enlace dirigido hacia dentro del papel, y el trazo triangular. El enlace dirigido hacia fuera del papel).

2.1. Grupo funcional.

Dado que el número de compuestos orgánicos es mucho mayor que el número de compuestos inorgánicos debemos simplificar su estudio considerando la existencia de ciertos átomos o grupos de átomos que confieren a las moléculas que los contienen un comportamiento químico análogo. Estos átomos o conjuntos de átomos que dan a una molécula unas propiedades características y determinadas, se denominan *grupos funcionales*. Por ejemplo, al grupo funcional – OH están unidas las propiedades de los alcoholes, mientras que al grupo funcional – COOH están unidas las propiedades de los ácidos carboxílicos.

Los compuestos que tienen el mismo grupo funcional y distinto número de átomos de carbono constituyen los que llamamos una *serie homóloga*.

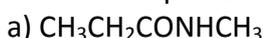
La ordenación de los compuestos orgánicos, según el grupo funcional que contengan, permite:

- Establecer unas normas de formulación y nomenclatura
- Reducir el estudio del comportamiento químico de todos los compuestos orgánicos al comportamiento de los distintos grupos funcionales.

En una serie homóloga, todos los compuestos de la serie mantienen las propiedades características de la función a la que pertenecen; sin embargo, las propiedades físicas varían de unos compuestos a otros, puesto que también influye el resto de la cadena carbonada, llamado *radical*.

Actividad resuelta 2

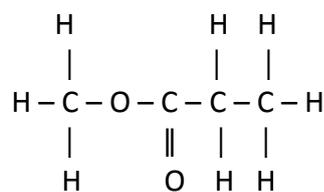
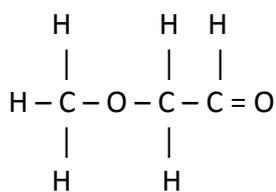
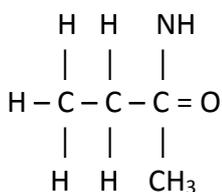
Escriba la fórmula desarrollada de cada uno de los siguientes compuestos y nombre los grupos funcionales presentes:



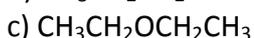
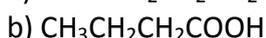
a) Función amida

b) Funciones éter y aldehído

c) Funciones éter y cetona



A.2. Identifique los grupos funcionales presentes en cada uno de los siguientes compuestos.



2.2. Isomería.

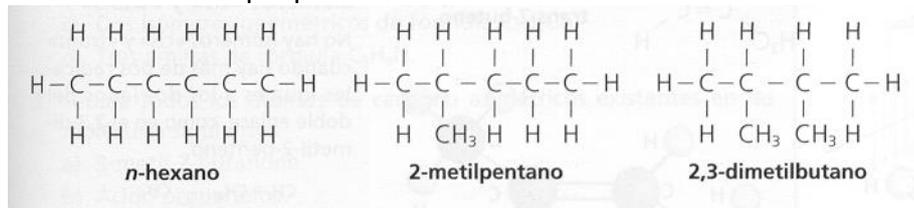
La existencia de moléculas orgánicas que tienen idénticas fórmulas moleculares, pero que poseen diferentes propiedades físicas y químicas, se conoce como *isomería*. Los compuestos que manifiestan estas características reciben el nombre de *isómeros*. La diferencia en las propiedades de los isómeros

se debe a la distinta distribución de los átomos en las moléculas. Los isómeros tienen, por tanto, distinta fórmula estructural y dos compuestos isómeros pueden presentar distintos tipos de isomería: plana, espacial u óptica.

Isomería plana

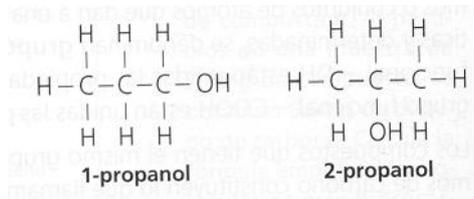
Presentan isomería plana aquellos compuestos que con sólo fórmulas desarrolladas en el plano pueden explicar sus diferencias estructurales. Dentro de la isomería plana podemos distinguir distintos tipos:

- **Isomería de cadena.** Presentan esta isomería aquellos compuestos en los que cambia la disposición de los átomos de carbono dentro de la molécula. Cambia, por tanto, la estructura de la cadena que puede ser lineal o ramificada.



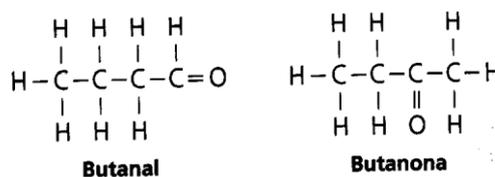
Las moléculas de n-hexano, 2-metilpentano y 2,3-dimetilbutano tienen distribuidos los átomos de forma diferente. Todas ellas tienen la misma fórmula (C₆H₁₄), pero sus estructuras y propiedades son distintas.

- **Isomería de posición.** Se da en aquellos compuestos que tienen la misma cadena y el mismo grupo funcional, pero que difieren en la posición en la que está localizado dicho grupo.



Las moléculas de 1-propanol y 2-propanol tienen el grupo funcional (-OH) situado en posiciones diferentes.

- **Isomería de función.** Se da en aquellos compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero distinto grupo funcional.

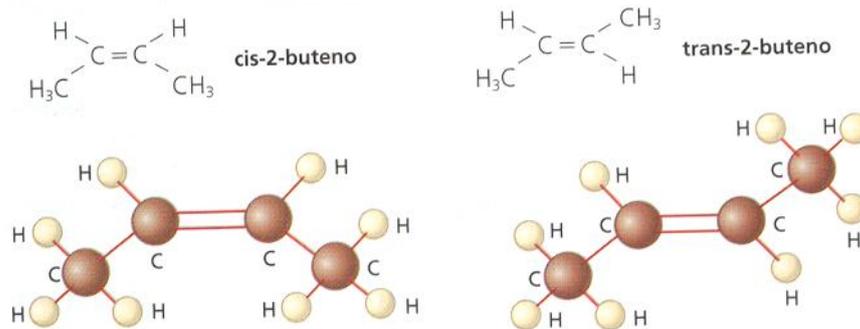


Las moléculas de butanal y butanona están formadas por una cadena lineal de cuatro carbonos, pero una presenta un grupo funcional aldehído y la otra, un grupo cetónico.

Isomería espacial o estereoisomería.

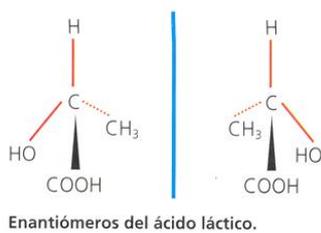
Presentan estereoisomería aquellos compuestos que se diferencian únicamente en la disposición espacial de sus átomos. Estos compuestos necesitan fórmulas desarrolladas en el espacio para explicar sus diferencias estructurales. Dentro de la isomería espacial podemos distinguir dos tipos:

- **Isomería geométrica.** Es característica de compuestos orgánicos que poseen dos átomos de carbono unidos por un doble enlace, y que, a su vez, tienen dos sustituyentes idénticos. Estos sustituyentes pueden estar situados al mismo lado del doble enlace (*cis*) o en lados opuestos (*trans*). Así, por ejemplo, el 2-buteno presenta dos isómeros geométricos:



Los isómeros «cis» y «trans» no son convertibles entre sí, porque carecen de libre rotación en torno al doble enlace. La isomería geométrica se denomina también *isomería cis-trans*.

- **Isomería óptica.** La isomería óptica es característica de aquellos compuestos orgánicos que se diferencian únicamente en su comportamiento frente a la luz polarizada.



Los *isómeros ópticos*, también llamados *enantiómeros*, presentan propiedades físicas y químicas casi idénticas, pero desvían el plano de la luz polarizada en sentidos opuestos: uno a la derecha, llamado dextrógiro (+), y otro a la izquierda, llamado levógiro (-).

La isomería óptica suele presentarse en aquellos compuestos que poseen uno o más átomos de carbono asimétricos. Un *carbono asimétrico* o *quiral* es aquel que posee los cuatro sustituyentes distintos.

Una molécula quiral, como por ejemplo el ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico), se caracteriza porque presenta dos isómeros cuyas estructuras superpuestas no coinciden; son como un objeto y su imagen en el espejo.

Una mezcla equimolecular de dos enantiómeros, llamada *mezcla racémica*, no tiene actividad óptica. En ella, un enantiómero compensa la desviación del plano de la luz producida por el otro.

Actividad resuelta 3

¿Qué tipo de isomería describe la relación de cada una de las siguientes parejas de compuestos?

- $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$ y $\text{CHBr}=\text{CHBr}$
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

- Posición. Tienen el mismo grupo funcional, aunque en una posición diferente.
- Cadena. La estructura de la cadena es diferente.
- Función. Tienen grupos funcionales distintos (aldehído y éter)

Actividad resuelta 4

Escriba los siguientes compuestos:

- Dos compuestos con fórmula $C_6H_{14}O$ que posean actividad óptica.
- Dos compuestos con fórmula C_6H_{12} que presenten isomería geométrica.
- Dos compuestos con fórmula $C_6H_{14}O$ que sean isómeros de función.

A.3. Escriba la fórmula desarrollada de:

- Dos compuestos cuya fórmula es $C_2H_2Br_2$.
- Dos isómeros de función cuya fórmula molecular es $C_4H_{10}O$.
- Dos isómeros de cadena cuya fórmula molecular sea C_4H_8O .

A.4. Dados los compuestos: 1) $CH_3CH(OH)CH_3$, 2) $CH_3CHBrCH_2CH_3$, 3) $CH_3OCH_2CH_3$, 4) $CH_3CH_2CH_2CHO$, 5) $CH_3CH_2CH=CHCH_3$, 6) $CH_3COCH_2CH_3$, indique razonadamente cuál/es cumplen los siguientes requisitos:

- Presentar isomería óptica.
- Ser isómeros de función.
- Presentar isomería geométrica.

A.5. ¿Qué tipo de isomería presentan cada una de las siguientes parejas de compuestos?

- El butanal y el 2-metilpropanal.
- El etilpropiléter y el pentan-1-ol.
- La pentan-3-ona y la pentan-2-ona.

3.- Reactividad de los compuestos orgánicos.

Como consecuencia de la electronegatividad intermedia del carbono, las reacciones orgánicas se producen mediante una ruptura inicial de enlaces covalentes y posterior formación de nuevos enlaces covalentes. Por ello, las reacciones entre compuestos orgánicos tienen, en general, las siguientes características:

- Son *lentas*, debido al alto valor de la energía de enlace carbono-carbono; para hacerlas más rápidas se utilizan catalizadores.
- Frecuentemente tienen *bajos rendimientos*, ya que en sus moléculas suele haber enlaces iguales, o de energía parecida. Por ello, cuando tiene lugar la reacción, el ataque no se produce en un enlace concreto, sino que ocurre sobre varios enlaces a la vez.

3.1. Rupturas de enlaces.

En una reacción orgánica tiene lugar la ruptura y formación de enlaces covalentes, pero cuando un enlace se rompe, los electrones que forman parte de él pueden repartirse por igual, o permanecer sobre uno de los átomos a los que pertenecen. Por tanto la ruptura de los enlaces puede ser de dos tipos:

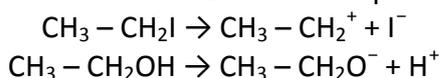
- La ruptura de un enlace es *homolítica* cuando cada uno de los átomos que forman el enlace conserva el electrón que aportó inicialmente:



Como resultado se obtienen dos especies químicas eléctricamente neutras, llamadas *radicales libres*, que presentan gran reactividad química, como consecuencia de sus electrones desapareados.

Las reacciones que tienen lugar de esta forma se llaman *reacciones homolíticas o radicalarias*.

- La ruptura de enlaces es *heterolítica* cuando uno de los átomos se queda con el par de electrones que forman el enlace covalente. En este caso pueden formarse dos iones:



Cuando el carbono queda con una carga positiva, se denomina *ion carbonio o carbocatión*; mientras que si queda con una carga negativa, se llama *carbanión*.

Las reacciones que tienen lugar de esta forma reciben el nombre de *reacciones heterolíticas*.

La ruptura de un enlace puede ser homolítica o heterolítica, pero ¿cuándo se produce una u otra? Cuando los átomos que están enlazados presentan diferente electronegatividad, el enlace es polar y la ruptura suele ser heterolítica; mientras que si no presentan una gran diferencia de electronegatividad, el enlace no tiene carácter polar y la ruptura suele ser homolítica.

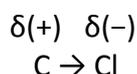
3.2. Efectos electrónicos.

Cuando en un compuesto orgánico los átomos que participan en un enlace covalente poseen distinta electronegatividad, se produce un desplazamiento permanente de los electrones del enlace hacia el átomo más electronegativo. Este hecho tiene gran importancia, puesto que nos permitirá, una vez conocidas las zonas de mayor o menor densidad de carga, predecir el tipo de reactivo atacante.

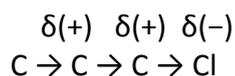
Efecto inductivo

El desplazamiento permanente de los electrones de un enlace σ hacia el átomo más electronegativo recibe el nombre de *efecto inductivo*.

Por ejemplo, en el enlace C – C del etano, $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, los dos electrones de enlace están igualmente atraídos por cada uno de los núcleos. Por el contrario, en el enlace C – Cl del cloroetano, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$, el cloro atrae hacia sí los electrones del enlace, al ser más electronegativo que el carbono; de esta forma, se produce un dipolo eléctrico:



La distribución de carga positiva sobre el átomo de carbono influye sobre los átomos vecinos:



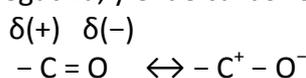
El desplazamiento electrónico que se produce en el efecto inductivo se representa por una flecha (\rightarrow)

Los electrones del enlace C – C estarán atraídos por la distribución de carga positiva creada sobre el átomo de carbono unido al cloro. El efecto inductivo se transmite a lo largo de la cadena carbonada, aunque disminuye rápidamente con la distancia al átomo causante del desplazamiento electrónico.

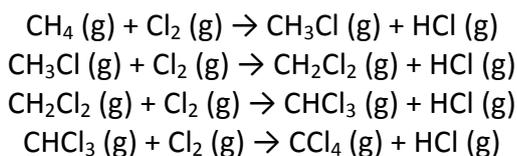
Efecto mesómero

El desplazamiento permanente de los electrones de los enlaces π hacia alguno de los átomos enlazados recibe el nombre de *efecto mesómero*. Actúan como grupos aceptores aquellos átomos que tienen una electronegatividad superior a la del carbono.

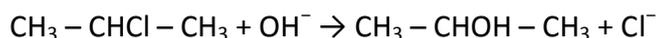
Como resultado de esta polarización, se obtiene una estructura que es un híbrido de resonancia entre otras distintas. En el caso del grupo carbonilo la polarización del enlace π hace que el átomo de oxígeno adquiera cierta carga parcial negativa, y el de carbono, carga parcial positiva.



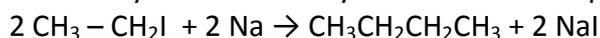
las siguientes reacciones consecutivas, dando lugar a una mezcla de productos. Se trata de una reacción de sustitución homolítica en cadena mediante la intervención de radicales libres.



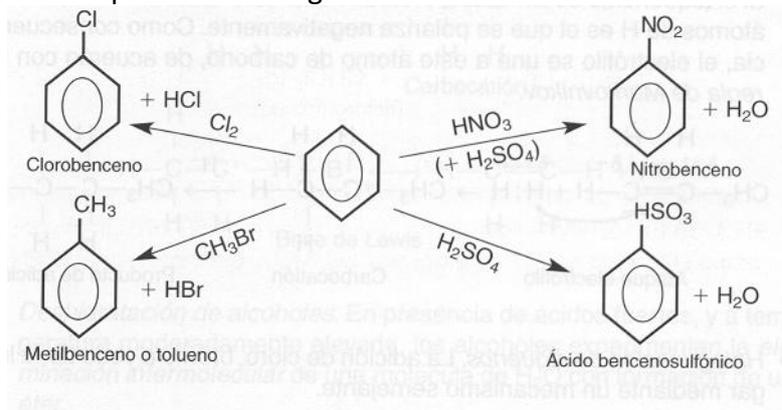
2. Otro caso de sustitución nucleofílica es la transformación de derivados halogenados en alcoholes. Así los halogenuros de alquilo en presencia de una base en disolución acuosa dan lugar a la formación de alcoholes:



3. Uno de los procedimientos para la preparación de alcanos en el laboratorio es la denominada síntesis de Wurtz. Mediante reacción de halogenuros de alquilo con sodio, se obtiene un alcano. Así, mediante la reacción entre el yoduro de etilo y el sodio metálico puede obtenerse butano.



4. Ejemplos notables de sustitución electrófila son la alquilación, halogenación, nitración, etc. de los hidrocarburos aromáticos. A partir de un reactivo XY se origina un grupo electrófilo Y^+ y éste realiza la sustitución de un átomo de hidrógeno polarizado positivamente. Los orbitales π del benceno presentan una gran densidad de carga negativa. La cloración, nitración, alquilación y sulfonación del benceno producen los siguientes derivados de sustitución:



Reacciones de adición

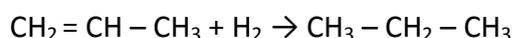
Las reacciones de adición se dan en sustancias que contienen enlaces múltiples. En ellas se rompe un enlace doble o triple entre dos átomos, y se unen a ellos otros átomos o grupos de átomos, mediante enlaces más sencillos.

Las reacciones de adición pueden ser homolíticas o heterolíticas. Estas últimas pueden ser a su vez electrófilas o nucleofílicas.

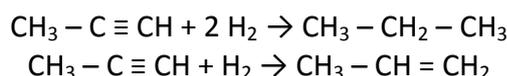
Vamos a ver *algunos casos importantes de reacciones de adición*.

1. Hidrogenación.

Los alquenos adicionan hidrógeno al doble enlace en presencia de catalizadores metálicos, como Ni, Co y Pt:

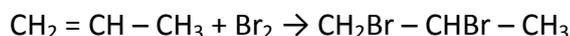


La hidrogenación de alquinos puede dar lugar a alcanos o alquenos, según las condiciones bajo las que se realice:

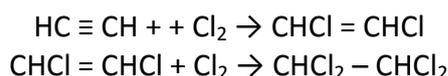


2. Halogenación.

Los alquenos pueden adicionar bromo o cloro al doble enlace, transformándose en derivados dihalogenados. La reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte, como tetracloruro de carbono:

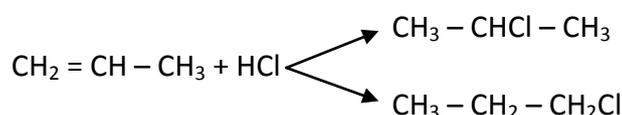


Los alquinos pueden adicionar una o dos moléculas del halógeno correspondiente, dependiendo de las proporciones:



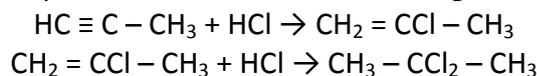
3. Adición de halogenuros de hidrógeno.

Los alquenos adicionan con facilidad hidrácidos sobre el doble enlace:



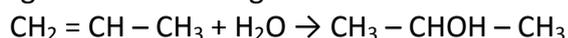
La adición se realiza según la *regla empírica de Markovnikov*: «el hidrógeno del ácido se une al átomo de carbono que ya tiene el mayor número de hidrógenos, mientras que el anión se une al carbono más sustituido».

Los alquinos, al igual que los alquenos, adicionan hidrácidos según la regla de Markovnikov:



4. Hidratación.

El agua se adiciona a los alquenos más reactivos, en presencia de ácidos como el sulfúrico, para dar alcoholes. Esta adición sigue también la regla de Markovnikov:



Reacciones de eliminación

Las reacciones de eliminación son aquellas en las que *las moléculas de sustrato pierden dos átomos o grupos atómicos enlazados a dos átomos de carbono adyacentes formándose entre éstos un enlace π* . Representan el proceso contrario a las reacciones de adición.

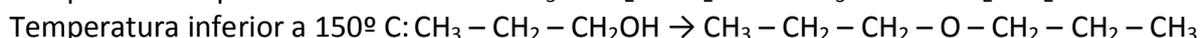
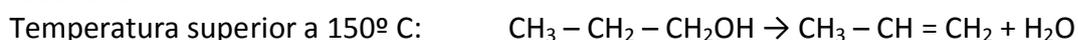
Veamos algunos *ejemplos de reacciones de eliminación*.

1. Los derivados halogenados en presencia de una base disuelta en alcohol producen alquenos:



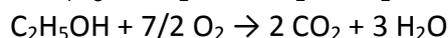
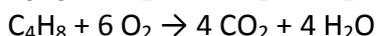
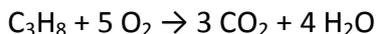
La reacción de eliminación nucleofílica suele ir acompañada de la reacción de sustitución y viceversa.

2. Deshidratación de alcoholes. Los alcoholes en caliente se deshidratan por la acción del ácido sulfúrico, dando lugar a olefinas o también a éteres, según las condiciones en que se produzca la reacción.

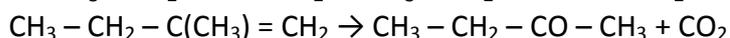
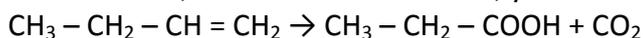


Otras reacciones importantes de los compuestos orgánicos

1. *Combustión*. Los compuestos orgánicos arden en el aire, dando dióxido de carbono y agua.

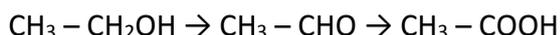


2. *Oxidación de alquenos*. Las reacciones de oxidación de alquenos y alquinos tienen mucha importancia, porque permiten determinar la posición del doble o triple enlace en una cadena. Si la oxidación se lleva a cabo con KMnO_4 , los productos de reacción que se obtienen dependen del tipo de carbono que lleve el doble enlace; si se trata de un carbono primario, la oxidación llega a producir CO_2 y H_2O ; si es secundario, da un ácido carboxílico, y si es terciario, origina una cetona:

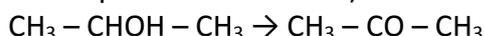


3. *Oxidación de alcoholes*. Los alcoholes se oxidan con dicromato o permanganato de potasio en medio sulfúrico. Estas reacciones permiten distinguir si el alcohol es primario, secundario o terciario.

- Un alcohol primario cuando se oxida, produce un aldehído, y a continuación, un ácido carboxílico:



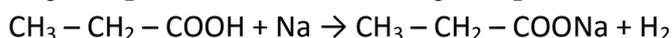
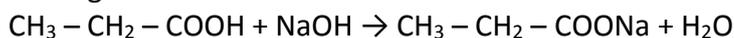
- Un alcohol secundario, bajo la acción de los mismos agentes oxidantes, da lugar a una cetona (que son muy estables frente a la acción de agentes oxidantes, y si se oxida, su molécula se rompe, dando lugar a una mezcla de ácidos carboxílicos, cada uno de ellos con menos átomos de carbono que la cetona inicial)



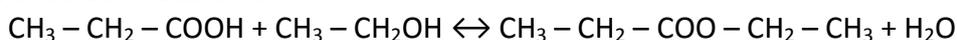
- Por último, un alcohol terciario no se oxida en condiciones normales; sólo lo hace ante oxidantes muy enérgicos, que rompen la cadena, originando moléculas más pequeñas.

4. *Reacciones de los ácidos carboxílicos*. Los tipos de reacciones que sufren los ácidos carboxílicos vienen determinadas por la estructura del grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), la densidad de carga positiva que aparece sobre el carbono hace que sea sensible al ataque de reactivos nucleófilos, dándose en él *reacciones de sustitución nucleofílica*, en las que el grupo que se sustituye es el $-\text{OH}$.

- *Ácido-base*. Los ácidos orgánicos reaccionan con las bases, tanto fuertes como débiles, con mucha rapidez, debido a su facilidad para donar iones H^+ , y con los metales, producen la sal correspondiente e hidrógeno:



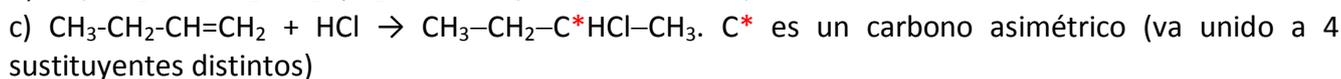
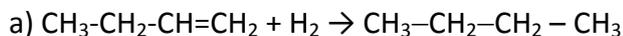
- *Esterificación*. Los ácidos carboxílicos reaccionan con los alcoholes en medio ácido, dando lugar a ésteres. Esta reacción se llama esterificación y el proceso inverso, hidrólisis. La reacción es reversible y lenta; para alcanzar el equilibrio con mayor rapidez, se utilizan catalizadores ácidos o básicos:



Actividad resuelta 5

De los siguientes reactivos: H_2 , Cl_2 , HCl , H_2O/H_2SO_4 ; indique razonadamente cuál/es utilizaría para transformar el compuesto $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ en:

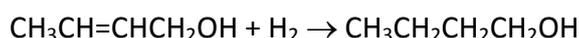
- Un compuesto cuya fórmula molecular responda a la fórmula genérica C_nH_{2n+2}
- Un compuesto que pueda establecer puentes de hidrógeno.
- Un compuesto que presente isomería óptica.



Actividad resuelta 6

Dada la siguiente transformación química $CH_3CH=CHCH_2OH + H_2 \rightarrow A$, indique justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- A es un compuesto que presenta isomería óptica.
- A es un compuesto de fórmula molecular $C_4H_{10}O$
- A es un compuesto que es soluble en agua.

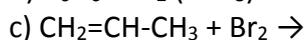
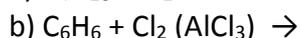
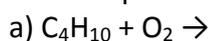


- Falsa. El compuesto no presenta ningún carbono asimétrico.
- Verdadero.
- Verdadero. El C(1) lleva un grupo alcohol que es polar debido a la diferencia de electronegatividad y forma con facilidad enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua.

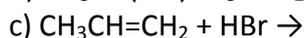
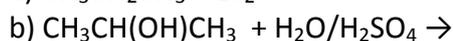
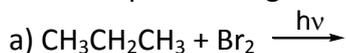
A.6. Un compuesto A de fórmula molecular C_4H_8 da por hidratación el 2-metilpropan-2-ol.

- ¿Cuál es su estructura?
- Indique que compuesto se obtiene en la reacción de A con HCl
- Indique si el compuesto A se puede hidrogenar, justificando la respuesta.

A.7. Complete las siguientes reacciones e indique el tipo al que pertenecen:



A.8. Complete las siguientes reacciones e indique el tipo al que pertenecen:



A.9. Dado el compuesto $CH_3CH_2CH=CH_2$

- Escriba la reacción de adición de ácido clorhídrico.
- Escriba el compuesto resultante de la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador.
- Justifique si puede formar enlaces de hidrógeno.