TEMA 4. OUÍMICA DEL CARBONO

Todos los compuestos orgánicos se caracterizan por contener átomos de carbono en sus moléculas El gran número y la diversidad de los compuestos orgánicos son una consecuencia de las características especiales que muestra el átomo de carbono:

- La **electronegatividad** que presenta el átomo de carbono es intermedia lo que le permite combinarse con facilidad con elementos muy diferentes de la tabla periódica.
- La **tetravalencia** del átomo de carbono, debida a la promoción electrónica, obteniéndose 4 electrones desapareados en la última capa.
- El **reducido volumen del átomo** hace que los electrones de valencia estén fuertemente atraídos por el núcleo, así como la tendencia del átomo de carbono para formar enlaces covalentes con otros átomos de carbono en <u>largas cadenas y ciclos</u>, formando enlaces sencillos, dobles y triples.

1. <u>TIPOS DE HIBRIDACIÓN Y ENLACE.</u>

Tal y como se ha visto en la unidad de enlace químico, el carbono puede hibridarse de tres manera distintas:

Hibridación sp³:

- 4 orbitales sp³ iguales que forman 4 enlaces simples de tipo "σ" (frontales).
- Los cuatro pares de electrones se comparten con cuatro átomos distintos.
- Geometría tetraédrica: ángulos C–H: 109'5 ° y distancias C–H iguales.

Ejemplo: CH₄, CH₃-CH₃

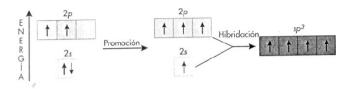
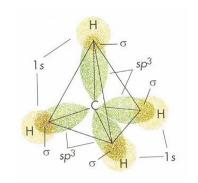
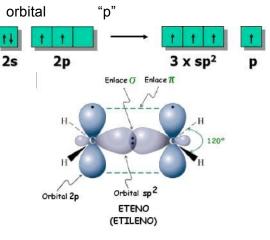


Fig. 12. Formación de orbitales híbridos sp³ a partir de orbitales atómicos.



Hibridación sp²:

- 3 orbitales sp² iguales que forman enlaces " σ " + 1 orbital (sin hibridar) que formará un enlace " π " (lateral)
- Forma un enlace doble, uno "σ" y otro "π", es decir, hay dos pares electrónicos compartidos con el mismo átomo.
- Geometría triangular: ángulos C–H: 120 ° y distancia C=C < C–C

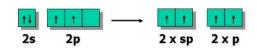


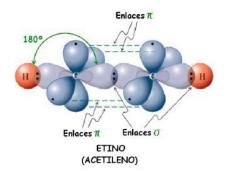
Ejemplo: H₂C=CH₂, H₂C=O

Hibridación sp:

- 2 orbitales sp iguales que forman enlaces " σ " + 2 orbitales "p" (sin hibridar) que formarán sendos enlaces " π "
- Forma bien un enlace triple –un enlace "σ"
 y dos "π"–, es decir, hay tres pares
 electrónicos compartidos con el mismo
 átomo, o bien dos enlaces dobles, si bien
 este caso es más raro.
- Geometría lineal: ángulos C–H: 180 ° y distancia C≡C < C=C < C-C

Ejemplo: HC≡CH, CH₃–C≡N





2. CADENAS CARBONADAS.

Según la saturación de átomos de hidrógeno en la cadena:

- <u>Hidrocarburos saturados (alcanos o parafínicos)</u>: Todos los enlaces C C son simples, quedando el resto de los enlaces posibles cubiertos por hidrógeno.
- Hidrocarburos insaturados: Poseen enlaces dobles C=C (alquenos u olefínicos) o triples C-C (alquinos o acetilénicos), con lo que el número de átomos de hidrógeno es inferior al de un hidrocarburo saturado.

3. REPRESENTACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS:

- a) <u>FÓRMULA EMPÍRICA</u>. Indica la relación más sencialla entre los átomos de una molécula.
- b) FÓRMULA MOLECUAR. Indica la composición real debido a la masa.
 - Ej. F. Empírica: C_3H_7ON ; F molecular: $(C_3H_7ON)_2$: $C_6H_{14}O_2N_2$
- c) <u>FÓRMULAS ESTRUCTURALES:</u> Se indica la disposición de los átomos en cada molécula. Necesarias cuando la fórmula molecular es insuficiente para conocer un compuesto orgánico concreto.
- 1. Fórmula semidesarrollada:

2. Fórmula desarrollada o expandida:

$$H_2C = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$$
equivalente a
 $H_2C = CHCH_2CH_2C \equiv CH$

d) DISPOSICIÓN ESPACIAL. Indicando los enlaces de modo tridimensional:

4. GRUPO FUNCIONAL Y SERIES HOMÓLOGAS:

<u>Grupo funcional</u>: Átomo o conjunto de átomos que confieren al compuesto sus propiedades características. <u>Serie homóloga</u>: Compuestos que poseen el mismo grupo funcional, diferenciándose en la longitud de la cadena de carbono. (por ejemplo, los alcoholes metanol CH₃OH, etanol CH₃CH₂OH, 1-propanol CH₃CH₂CH₂OH...)

5. ISOMERÍA.

<u>Isómeros:</u> Compuestos con idéntica fórmula molecular, pero con distintas propiedades, debido a la diferente disposición de los átomos en la molécula (diferente fórmula estructural).

Distinguimos diferentes tipos de isomería:

ISOMERÍA ESTRUCTURAL: Diferencias en la ordenación de los átomos.

5.1. Isomería de cadena

Igual número de átomos de carbono, pero con una disposición diferente, dadas las múltiples posibilidades de ramificación.

Ejemplos: 1) butano C_4H_{10} : $CH_3CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH(CH_3)CH_3$ Isobutano (metilpropano) C₄H₁₀:

2) o-metilfenol, m-metilfenol, p-metilfenol

5.2. Isomería de función

Igual fórmula molecular (igual n^{o} de átomos de cada elemento), pero distintos grupos funcionales. Ejemplo: propanona $CH_{3}COCH_{3}$ propanal $CH_{3}CH_{2}CHO$

5.3. Isomería de posición

Estos isómeros poseen el mismo grupo funcional, pero colocado en un lugar distinto de la cadena carbonada.

Ejemplo: 1-butanol CH₃CH₂CH₂CH₂OH, 2-butanol CH₃CH₂CHOHCH₃

<u>ISOMERÍA ESPACIAL O ESTEREOISOMERÍA</u>. : Diferencia en la orientación espacial de sus átomos en la molécula. Las moléculas tienen los mismos átomos, cadenas y grupos funcionales.

5.4. Isomería geométrica (cis-trans)

La isomería geométrica es característica de los compuestos orgánicos que poseen dos átomos de carbonos unidos por un doble enlace y que a su vez poseen dos sustituyentes idénticos. Los sustituyentes iguales pueden estar situados al mismo lado del doble enlace (cis) o en lados opuestos (trans). Así, por ejemplo, el 2- buteno CH₃CH=CHCH₃, presenta 2 isómeros geométricos.

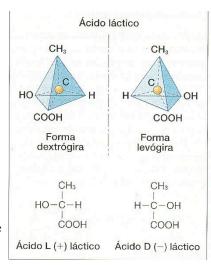
Los isómeros cis y trans no son convertibles el uno en el otro, porque carecen de libre rotación en torno al doble enlace.

5.5. Isomería óptica

La isomería óptica es característica de aquellos compuestos orgánicos que poseen uno o más átomos de carbono asimétricos. Un <u>carbono asimétrico o quiral es aquel que posee los cuatro sustituyentes distintos</u>. 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 (-).

Una molécula quiral, como por ejemplo el ácido láctico se caracteriza porque presenta dos isómeros que al superponer sus estructuras no coinciden, son como un objeto y su imagen en el espejo.

MEZCLA RACÉMICA: Mezcla equimolar de los enantiómeros. Es ópticamente inactiva, ya que los giros se ven compensados.



6. REACCIONES ORGÁNICAS.

Sustitución: Reacciones en las que un átomo o grupo atómico unido a un carbono mediante enlace simple es sustituido por otro átomo o grupo diferente, que se denomina reactivo nucleófilo (presenta un exceso de electrones y ataca al carbono) $R - X + Y \rightarrow R - Y + X$

1. Cloración de alcanos:

$$CH_3$$
- CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{luz} \rightarrow CH - CH - Cl + HCl

2. Obtención de alcoholes a partir de halógenos (medio básico)

3. Obtención de éteres a partir de halógenos:

4. Obtención de halógenos a partir de alcoholes (medio ácido)

5. Obtención de una amina primaria o secundaria a partir de un derivado halogenado:

6. Reacciones de Sustitución Electrófila (SE)

En este tipo de sustituciones el reactivo atacante es un electrófilo que ataca a zonas del sustrato con elevada densidad electrónica.

Las principales reacciones de sustitución electrófila son las que experimentan los hidrocarburos aromáticos, pues el anillo bencénico tiene una elevada densidad electrónica.

Así, el benceno y sus derivados reaccionan bien con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico, con ácido sulfúrico, con halógenos y halogenuros de alquilo, sustituyéndose un átomo de hidrógeno del benceno por un grupo NO_2 , SO_3H , X y R, respectivamente. Suelen estar catalizadas por ácidos de Lewis.

$$\begin{array}{c|c} H & NO_2 \\ \hline & HNO_3 \\ \hline & H_2SO_4 \end{array}$$

$$\xrightarrow{\mathsf{H}} \xrightarrow{\mathsf{X}_{2},\,\mathsf{FeX}_{3}} \xrightarrow{\mathsf{X}}$$

Dependiendo de los sustituyentes unidos al anillo aromático, los nuevos sustituyentes (reactivos electrófilos) entrarán en posiciones determinadas en función del sustituyente previo que esté en el anillo

Cuando el anillo aromático tiene un sustituvente desactivante, el sustituyente nuevo entrará preferentemente en las meta.

Cuando el anillo aromático tiene un sustituyente activante, el nuevo sustituyente entrará preferentemente en las *posiciones orto y para*.

DESACTIVANTES DE LA SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTRÓFILA			
Sustituyente	Orienta a		
-NO ₂	meta		
—CF ₃			
-S0₃H			
—C≡N			
—соон			
—сно			

ACTIVANTES DE LA SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTRÓFILA		
Sustituyente	Orienta a	
− ÑH₂		
— NHR	a Called State	
–ён	orto y para	
−ÿR		
-R		

Adición: Se dan en compuestos que poseen dobles o triples enlaces en la cadena carbonada (alquenos y alquinos). En estas reacciones, se rompe el enlace π por acción de un reactivo externo, cuyos átomos se unen a los carbonos de la cadena mediante enlace simple (σ) .

1. Hidrogenación, con catalizadores como: Ni, Pt, Pd

2. Adición de halogenos

3. Hidratación. Regla de Markovnikov (El Hidrógeno se une donde hay más H)

4. Ácidos hidrácidos. Regla de Markovni

Eliminación: Son reacciones inversas a las de adición. A partir de un alcohol o un halogenuro de alquilo, se extrae de la molécula agua o átomos de halógenos. En el compuesto resultante se ha formado un doble enlace (alqueno).

1. Deshidratación de alcoholes. Regla de Saytzeff (El Hidrógeno se elimina del carbono que tenga menos H).

2. Deshidrogenación de halógenos. Regla de Saytzeff.

3. Deshidrohalogenación de dihalógenos.

$$CH_3$$
- $CHBr$ - CH_3 \rightarrow CH_3 - $C\Xi C$ - CH_3 + 2KBr + H_2O (potasa alcohólica)

Condensación. Reacciones donde se desprende una molécula de agua. El proceso inverso se denomina hidrólisis.

1. Esterificación (en medio básico)

$$CH_3$$
- $COOH + CH_3$ - $CH_2OH \rightarrow CH_3$ - $COOCH_2$ - $CH_3 + H_2O$
 \acute{A} cido + \acute{A} lcohol \rightarrow \acute{E} ster + \acute{A} gua

2. Hidrólisis de ésteres en medio ácido (proceso inverso)

$$CH_3$$
- $COOCH_2$ - CH_3 + H_2O ($H^{*)}$ \rightarrow CH_3 - $COOH$ + CH_3 - CH_2OH

3. Saponificación (hidrólisis básica de ésteres)

$$R-COOR' + NaOH \rightarrow R-COONa + R'OH$$
 formación de jabones

4. Amidificación (poco probable)

<u>Oxidación - Reducción:</u> Para oxidar un compuesto orgánico, se le hace reaccionar con oxidantes como el KMnO₄, el K₂Cr₂O₇ o el H₂SO₄; para reducirlo, se hace que reaccione directamente con H₂ o con hidruros (hidruros de litio y aluminio, LiAlH₄)

Combustión \rightarrow $CO_2 + H_2O$

7. POLÍMEROS

Son moléculas con una masa molecular muy grande que se obtienen por la repetición de una o más unidades simples llamadas "monómeros" unidas entre sí mediante enlaces covalentes.

Forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas.

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN:

Monómero	Polimero	Usos típicos
CH ₂ =CH ₂ Eteno	[-CH ₂ -CH ₂ -] _n Polietileno	Contenedores, tuberías, bolsas, juguetes, cables aislantes.
★ CH ₂ =CH-CH ₃ Propeno	[-CH ₂ -CH-] _n CH ₃ Polipropileno	Fibras para alfombras, redes de pesca, cuerdas, cesped artificial.
CH ₂ =CHCI	[_CH ₂ _CH_] _n CI Policloruro de vinilo (PVC)	Cañerías, mangueras, discos, cuero artificial, envoltorios para alimentos, baldosas.
CH ₂ =CHCN Acrilonitrilo	[-CH ₂ -CH-] _n CN Poliacrilonitrilo	Fibras para ropa, alfombras, tapices.
★ CH₂=CH – Estireno	[_CH ₂ _CH_] _n Poliestireno	Espuma de poliestireno, vasos para bebidas calientes, embalajes, aislamientos.
CF ₂ =CF ₂ Tetrafluoreteno	[-CH ₂ -CH ₂ -] _n Teflón	Recubrimientos antiadherentes para utensilios de cocina.

8. MACROMOLÉCULAS DE INTERÉS BIOLÓGICO

Son muchos los compuestos orgánicos que aparecen en la vida cotidiana. Sólo destacamos aquí los nombres de algunos.

<u>Proteínas</u>: Formados por largas cadenas de aminoácidos (moléculas con grupos amino y carboxilo). Son los "ladrillos" que construyen las células.

Grasas: ácidos grasos de cadena larga y los ésteres de estos ácidos. Ej: aceites, colesterol...

<u>Hidratos de carbono</u> (azúcares): Formados por aldehidos y cetonas con radicales –hidroxi. Constituyen la fuente de energía de los organismos vivos. Ej: almidón, sacarosa, glucosa, fructosa, lactosa...