

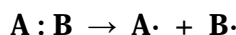
## RESÚMENES QUÍMICA DEL CARBONO

### ANÁLISIS GENERAL DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

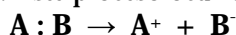
El principio básico de la química y por supuesto de la química orgánica es que en toda transformación de una molécula en otra hay ruptura y/o formación de enlaces. Examinadas miles de reacciones, se llega a la sorprendente conclusión de que la ruptura de un enlace químico cualquiera puede ocurrir aparentemente solo de dos maneras:

#### TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS SEGÚN LA RUPTURA DE ENLACES.

- Homolíticamente:** al quedar cada fragmento molecular con un electrón impar. Esto es lo que ocurre en las reacciones por radicales libres.



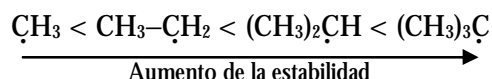
- Heterolíticamente:** en este otro caso, ambos electrones quedan en uno de los fragmentos de la molécula, formando un catión y un anión. Este proceso ocurre en las reacciones iónicas o polares.



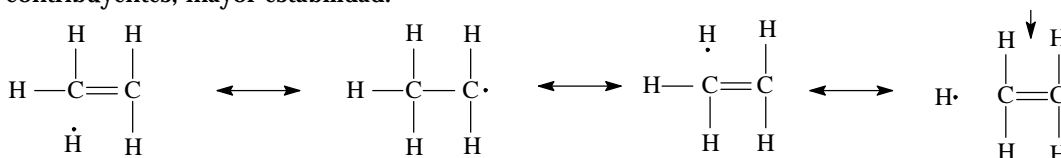
- Reacciones homolíticas.** Esta clase de reacciones se caracteriza porque las especies involucradas son partículas neutras en la mayoría de los casos, y todas muy reactivas.

Propiedades de los radicales libres.

- Son partículas con un electrón impar.
- La formación de la especie radicalaria lleva implicado el cambio de hibridación en el carbono centro de reacción. De  $sp^3$  a  $sp^2$  por ejemplo.
- Son neutras, no tienen carga formal.
- Son muy reactivos (El carbono busca formar el octeto electrónico estable)
- Su reactividad y estabilidad va de menor a mayor según:



Su estabilidad puede ser explicada en base al fenómeno de la **hiperconjugación**. A mayor número de estructuras contribuyentes, mayor estabilidad:

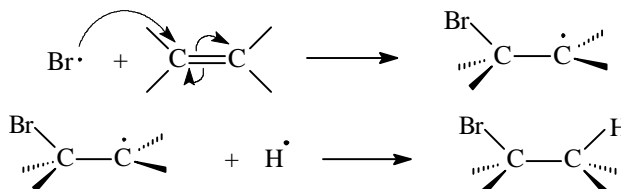


Estructuras contribuyentes que dan cuenta de la estabilidad del radical libre etilo gracias al efecto de hiperconjugación.

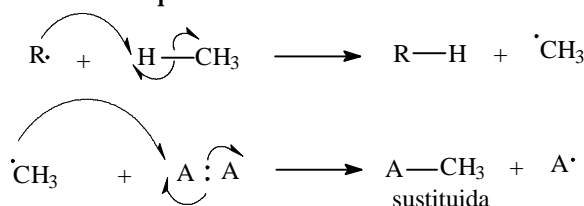
#### Tipos de reacciones por radicales libres.

Las reacciones más comunes de este tipo son las de adición y sustitución.

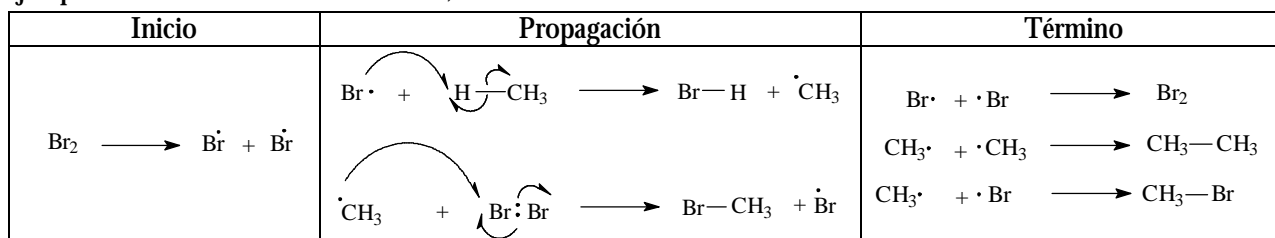
Un ejemplo de adición se muestra a la derecha: (adición de bromuro de hidrógeno a un doble enlace en presencia de peróxido)



Un ejemplo de la segunda es la sustitución de un hidrógeno en un alcano por un átomo "A", que puede ser un halógeno, como cloro o bromo. Las dos reacciones que se muestran se conocen como etapa de propagación y son las más importantes en este tipo.



Todas las reacciones por radicales libres poseen tres fases: **inicio**, **propagación** y **finalización**. Un ejemplo de una reacción de sustitución, es la bromación del metano:



La fase más importante en este caso, como ya se mencionó, es la propagación, y la razón de ello es debido a que por cada molécula de iniciador, ( $\text{Br}_2$ ) que se rompe, se generan solo dos radicales libres, en cambio en la etapa de propagación, en donde se produce la sustitución, se repite unas  $10^5$  veces. Por último, la fase de terminación, es aquella en la que dos o más de los radicales activos de la reacción se encuentran generando una partícula o molécula no activa. Esto ocurre lentamente hasta que la reacción se detiene si no hay mayor estímulo.

**B. Reacciones heterolíticas o polares.** En estas reacciones, la electronegatividad tiene mucha importancia. Se sabe que un átomo de carbono unido a un elemento más electronegativo que él, le confiere una carga parcial positiva. A la inversa, si está unido a un átomo menos electronegativo que él, induce en el carbono una carga parcial negativa. Al ser este carbono parte de una molécula, lo convierte en un centro de reacción.

Si este centro es negativo o parcialmente negativo, será atacado entonces por reactivos ávidos de electrones o **electrófilos**, (por ejemplo:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{BF}_3$ , etc) que son todas aquellas especies capaces de aceptar electrones de otra especie química llamada nucleófilo, pudiendo formar entonces un enlace entre ellas.

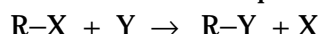
Por ejemplo:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HX}$  ( $\text{X}$  = halógenos),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (todos los ácidos orgánicos),  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , etc. y los grupos funcionales con átomos electronegativos que inducen polarización de enlaces donde el polo positivo del dipolo, actúa como centro deficiente de electrones.

Por otro lado, lo contrario sucede con centros de reacción con carga parcial positivo. Este centro atraerá partículas ricas en electrones o **nucleófilos**, (por ejemplo:  $\text{OH}^-$ ;  $\text{SH}^-$ ;  $\text{CN}^-$ ;  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ; etc) que son las especies químicas que muestran afinidad por los sitios de baja densidad electrónica llamados electrófilos, con el cual es capaz de formar enlace. Los nucleófilos son especies cargadas negativamente o sin carga, pero con electrones no compartidos.

## TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS SEGÚN EL PROCESO.

### 1. Reacciones de sustitución.

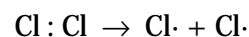
En ellas, un átomo o grupo atómico del sustrato es reemplazado por otro del reactivo.



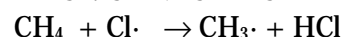
Según se produzca la ruptura del enlace en el sustrato las podemos clasificar en:

- **Sustitución radicalica.** Se caracteriza porque:
  - La ruptura del enlace es hemolítica: cada fragmento se lleva un electrón del enlace.
  - El reactivo es un radical.
  - La reacción transcurre en cadena, en tres etapas (iniciación, propagación y finalización) y es muy difícil de controlar. Ejemplo:

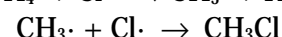
Iniciación: se forman un radical mediante una radiación



Propagación: se forman diferentes radicales y compuestos



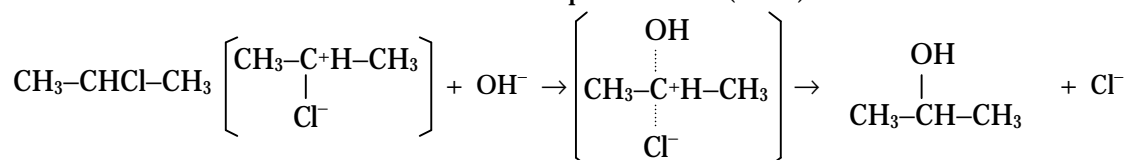
Finalización: se obtiene el producto deseado.



- **Sustitución electrófila.** El reactivo es de tipo electrófilo (catión) y atacará a la zona del sustrato con mayor densidad de carga negativa como ocurre con el benceno. Ejemplo:

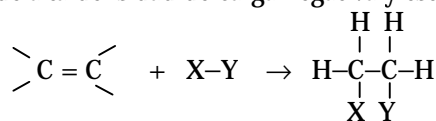


- **Sustitución nucleófila.** Ahora el reactivo es de tipo nucleófilo (anión).

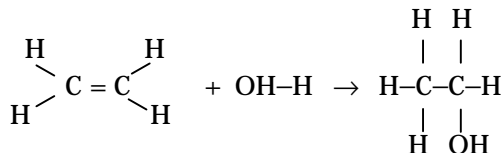


## 2. Reacciones de adición.

**Adición electrófila.** Ocurren con ruptura de enlaces heterolítica y se producen en ataques a los dobles y triples enlaces por ser zonas de alta densidad de carga negativa y estar ésta más dispersa.

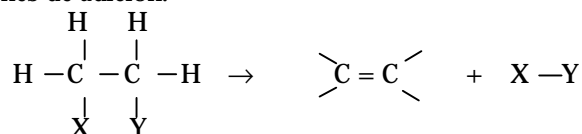


Ejemplo:



## 3. Reacciones de eliminación.

En ellas, una molécula pierde otra molécula más pequeña de forma intramolecular. Se pueden considerar inversas de las reacciones de adición.

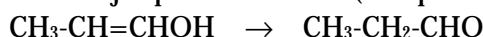


Ejemplo:



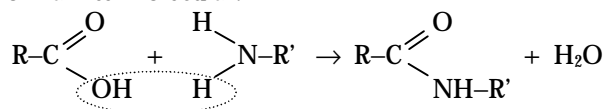
## 4. Transposición.

En estas, un átomo o un grupo de átomos cambian de posición dentro de la molécula, originándose un isómero del compuesto de partida. Por ejemplo la tautomería (transposición de un protón):



## 5. Condensación.

En ellas se produce la unión de moléculas orgánicas con la pérdida intramolecular de una molécula más pequeña. Existen dos ejemplos muy importantes de estas reacciones: la formación de amidas a partir de ácidos y aminas y (enlace peptídico) y la de ésteres a partir de ácidos más alcoholes. En ambas se pierde una molécula de agua de forma intermolecular.



## 6. Oxidación-reducción.

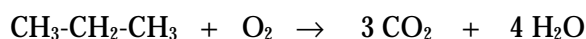
Son muy variadas y en ellas cambia el estado de oxidación del carbono que puede ir desde +4 hasta 4.

Compuesto	Metano	Etanol	Etanal	Ácido fórmico	Dióxido de carbono
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH	H-CHO	H-COOH ; CO	CO <sub>2</sub>
Nº de oxidación	- 4	- 2	0	2	4

Las más importantes son las oxidaciones de alcoholes hasta aldehídos o cetonas y las de aldehídos hasta ácidos.

## 7. Combustión.

Corresponden a la máxima oxidación (el estado de oxidación del carbono será +4) y en ellas siempre se produce dióxido de carbono.

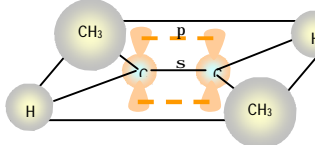
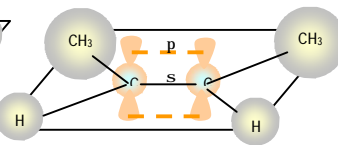


**RESUMEN DE REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA.**

HIDROCARBUROS		
S A T U R.	<b>Halogenación:</b> es una reacción de sustitución realizada por vía radicalaria y se produce en cadena muy difícil de controlar	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl} \text{ (CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{CH}_3\text{-H}_2\text{Cl, ...)}$
	<b>Combustión:</b> la sufren todos los hidrocarburos y se produce siempre dióxido de carbono y vapor de agua	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (n+1)/2 \text{ O}_2 \rightarrow n \text{ CO}_2 + (n+1) \text{ H}_2\text{O}$
I N S A T U R.	<b>Hidrogenación:</b> En presencia de un catalizador adecuado (Pt), se adiciona un hidrógeno a cada carbono del doble enlace, rompiendo el enlace $\pi$ del mismo	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
	<b>Adición de halógenos:</b> igual la adición de hidrógeno.	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}=\text{ClC-CH}_3$ $\text{CHCl-CCl-CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
	<b>Adición de haluros de hidrógeno:</b> el hidrógeno se adiciona al carbono más hidrogenado (Regla de Markovnikov).	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{ClC-CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{ClC-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$
	<b>Adición de agua:</b> igual que anteriormente, el hidrógeno del agua entra en el carbono más hidrogenado y el grupo hidroxilo en el otro.	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{COH-CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
	<b>Combustión:</b> como los saturados.	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + n/2 \text{ O}_2 \rightarrow n \text{ CO}_2 + n \text{ H}_2\text{O}$
A R O M.	<b>Halogenación:</b> en presencia de catalizadores ( $\text{AlCl}_3$ , $\text{FeBr}_3$ ) se sustituyen los hidrógenos.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \text{ (AlCl}_3) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
	<b>Alquilación:</b> lo mismo pero con haluros de hidrógeno.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{BrCH}_2\text{CH}_3 \text{ (AlCl}_3) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_3 + \text{HBr}$
	<b>Nitración:</b> con ácido nítrico disuelto en sulfúrico concentrado.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \text{ (H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	<b>Combustión:</b> igual que los otros.	$\text{C}_6\text{H}_6 + 9/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$

FUNCIONES OXIGENADAS		
ALCOHOLES	<b>Sustitución:</b> se produce mejor cuanto más sustituido es el alcohol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHBrCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	<b>Deshidratación:</b> es una reacción de eliminación que se hace medio sulfúrico y que puede ser intra o intermolecular para obtener olefinas y éteres respectivamente.	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \text{ (H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	<b>Esterificación:</b> reaccionan con los ácidos dando lugar a ésteres	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	<b>Oxidación:</b> se oxidan con permanganato o dicromato dando lugar, según sean, a: aldehídos (1 <sup>os</sup> ) o cetona (2 <sup>os</sup> )	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO CH}_3$
DERIVADOS HALOG.	<b>Sustitución:</b> con sosa o potasa y un disolvente muy polar. <b>Eliminación:</b> con potasa alcohólica (disolvente poco polar)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaCl}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3 \text{ (KOH, alcohol)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
ALDEHÍDOS/ CETONAS	<b>Oxidación:</b> los aldehídos se oxidan fácilmente dando lugar a ácidos	$\text{CH}_3\text{CHO (Ox)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
	<b>Reducción:</b> los aldehídos se reducen con hidruro de aluminio y boro hasta alcoholes	$\text{CH}_3\text{CHO (Red)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
ÁCIDOS	<b>Esterificación:</b> reaccionan con los alcoholes dando lugar a ésteres	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

## SINOPSIS ISOMERÍAS

ISOMERÍAS				
P L A N A S	CADENA	Los isómeros se diferencian en la cadena carbonada.	Butano Metilpropano	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
	POSICIÓN	Los isómeros se diferencian en el numeral de la función.	Propan-1-ol Propan-2-ol	$\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
	FUNCIÓN	Los isómeros son funciones orgánicas distintas.	Dimetiléter Etanol	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ $\text{CH}_2\text{OH-CH}_3$
	METAMERÍA	Tienen el mismo grupo funcional sustituido de formas distintas	Propanamida N-metiletanamida	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3$
E S P A C I A L E S	GEOMÉTRICA (CIS-TRANS)	Radicales iguales unidos a cada uno de los carbonos de un doble enlace ocupan la misma posición (cis) o distinta (trans) respecto al plano que forma el enlace $\pi$ del doble enlace.	<p>Cisbut-2-eno</p>  <p>Transbut-2-eno</p> 	
	ÓPTICA	Los isómeros se diferencian en la disposición espacial de cuatro sustituyentes distintos que se unen a un carbono. (Carbono asimétrico)	<p>Enantiómeros del Ácido 2-hidroxipropanoico (Ácido láctico)</p> 