

## Enlaces del carbono

Aunque el carbono no es el elemento más abundante de la naturaleza (0,2%), el número de compuestos orgánicos 'conocidos' (más de 19 millones), excede, con mucho, al número de compuestos inorgánicos, y, además, el carbono es el elemento clave alrededor del cual se construye la vida misma. ¿Qué características dan al carbono esta situación única dentro de los elementos del sistema periódico?

El enlace covalente es el enlace característico de los compuestos orgánicos, siendo el carbono tetravalente.

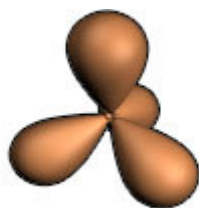
En 1874, Van't Hoff y LeBel, indicaron que "el carbono tetravalente posee sus cuatro orbitales (y por tanto sus cuatro enlaces), equivalentes y dispuestos según las direcciones de los vértices de un tetraedro regular", lo que supone la mínima repulsión entre los pares electrónicos que forman cada enlace, y entre los sustituyentes (átomos o grupos atómicos) al otro 'extremo' del enlace: núcleos cargados positivamente en el caso de los H del metano.

### Orbitales híbridos $sp^3$ .

En los años 30 se vio que, conociendo la ecuación de onda de Schrödinger, por combinación de varios orbitales atómicos entre sí, podían obtenerse el mismo número de **orbitales híbridos** equivalentes, sin que variase la energía del átomo, se resolvió el problema del carbono.

Para ello es preciso que uno de los electrones del orbital 2s, pase a ocupar el orbital 2p<sub>z</sub> vacío. La energía necesaria para ello es compensada, con creces, por la energía liberada en la formación de los cuatro enlaces posibles: 3 del tipo  $\sigma_{p-s}$  y 1 del tipo  $\sigma_{s-s}$  para el metano. Pero esto no explica la equivalencia de los cuatro enlaces existentes en la práctica ni el número real de derivados que existen.

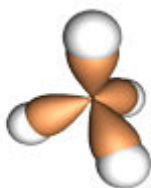
En el caso del carbono, los cuatro orbitales atómicos de valencia (externos) pueden combinarse entre sí originando cuatro orbitales híbridos idénticos, que tendrían  $\frac{1}{4}$  de carácter s y  $\frac{3}{4}$  de carácter p, y que reciben el nombre de **orbitales atómicos híbridos  $sp^3$** :



Los cuatro orbitales  $sp^3$  del carbono, al estar dirigidos según los ejes de un tetraedro regular, forman ángulos de  $109,5^\circ$ .

Hibridación  $sp^3$  ---- tetrahédrica

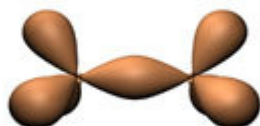
Si el carbono con hibridación  $sp^3$  se combina con 4 H ( $1s^1$ ) tendremos la molécula de metano:



El solapamiento frontal de cada orbital  $sp^3$  del C con el orbital s del H dará como resultado un orbital molecular  $\sigma_{C-H}$  en el que la máxima densidad electrónica se encontrará en la línea de unión entre ambos núcleos.

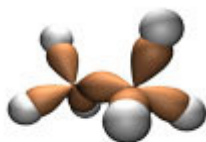
### Metano

Ahora bien, un átomo de C  $sp^3$  puede solapar uno de sus orbitales con un orbital  $sp^3$  de otro átomo de C. Se formará así un orbital molecular  $\sigma_{C-C}$ , es decir, un enlace sencillo C-C:



longitud  $Csp^3 - Csp^3 = 1,54 \text{ \AA}$   
energía  $E_{C-C} = 83 \text{ kcal/mol}$

Los otros 6 orbitales  $sp^3$  pueden solaparse con 6 H, formándose, de esta manera, la molécula de etano ( $d_{Csp^3-H} = 1,10 \text{ \AA}$ ).

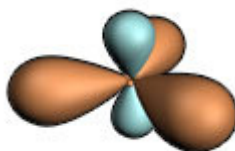


Etano

Análogamente, se construyen todo tipo de cadenas carbonadas, ya que un carbono  $sp^3$  puede formar de 1 a 4 enlaces con otros carbonos igualmente hibridados.

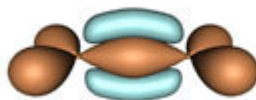
### Orbitales híbridos $sp^2$ .

Pero, por otra parte, el C puede hibridar el orbital 2s sólo con 2 orbitales p, quedando el  $p_z$  sin hibridar. Se obtienen así 3 **orbitales híbridos  $sp^2$** , de forma análoga a los  $sp^3$ , pero algo más pequeños. Poseen mayor carácter s ( $\frac{1}{3} s + \frac{2}{3} p$ ) y están dispuestos en un plano perpendicular al orbital  $p_z$ , estando dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, por lo que forman ángulos de  $120^\circ$ :



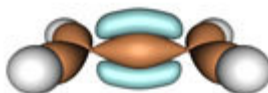
Hibridación  $sp^2$  ----- plana

Dos carbonos en hibridación  $sp^2$  pueden utilizar cada uno un orbital  $sp^2$  para formar un enlace  $\sigma$ . Ahora bien, los dos orbitales  $p_z$  pueden, entonces, interaccionar lateralmente (solapamiento lateral), dando lugar a un nuevo enlace, el enlace  $\pi$ :



Enlace doble

Si los dos orbitales  $sp^2$  restantes de cada C se solapan con un orbital de un H, tendremos la molécula de etileno o eteno:



Eteno

El enlace  $\pi$  es más débil que el  $\sigma$ , y sus electrones se encuentran distribuidos en dos nubes electrónicas, por encima y por debajo del plano de la molécula. El enlace  $\pi$  posee un plano nodal de densidad electrónica nula, que es el plano de la molécula, ya que está formado por solapamiento lateral de dos orbitales p, que poseen un nodo a nivel del núcleo.

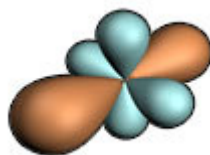
Longitud C=C  $1,33 \text{ \AA}$

$E_{C=C}$  146 kcal/mol

El enlace  $\sigma sp^2-sp^2$  es más fuerte que el enlace  $\sigma sp^3-sp^3$ , pues está formado por solapamiento de dos orbitales con mayor carácter s. Como vemos, en el etileno (y, en general, en los alquenos), existe un enlace doble entre dos átomos de carbono, que está formado por un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ .

### Orbitales híbridos sp.

Existe una tercera posibilidad, y es que se hibride el orbital 2s con el  $2p_x$  únicamente, quedando libres los orbitales  $2p_y$  y  $2p_z$ . Se originan así dos **orbitales híbridos sp**, de forma análoga a los  $sp^3$  y  $sp^2$ , pero más pequeños:



Hibridación sp ---- lineal

Estos orbitales poseen mayor carácter s ( $\frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p$ ) y presentan una disposición lineal, mientras que los orbitales  $2p_y$  y  $2p_z$  son perpendiculares al eje que une los orbitales sp.

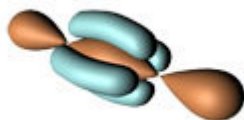
Dos carbonos con hibridación sp pueden unirse entre sí, por solapamiento frontal de un orbital sp de cada uno de ellos, dando lugar a un enlace  $\sigma$ . El orbital híbrido restante se solapa con el orbital 1s del H, para dar un enlace  $\sigma_{C-H}$ .

Longitud  $C\equiv C$  1,20 Å

Longitud C-H 1,08 Å

$E_{C=C}$  200 kcal/mol

Ahora bien, como ocurría en el caso del etileno, los dos orbitales  $p_z$ , paralelos, pueden solaparse lateralmente entre sí para dar un enlace  $\pi$ , y lo mismo ocurrirá con los dos orbitales  $p_y$ , por lo que entre los átomos de C habrá un triple enlace, formado por un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ :



Triple enlace

De esta forma surge la molécula de acetileno o etino:



Etino

En resumen, el tipo de hibridación determina la geometría molecular: siempre que un átomo de C se une a otros átomos mediante enlaces sencillos, presenta hibridación  $sp^3$ . Cuando interviene en la formación de un doble enlace, posee hibridación  $sp^2$  y cuando participa en un triple enlace, su hibridación es del tipo sp.

# Isomería

La isomería consiste en que dos o más sustancias que responden a la misma fórmula molecular presentan propiedades químicas y/o físicas distintas.

Los distintos tipos de isomería se clasifican según el siguiente esquema:



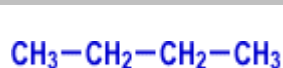
## Isomería estructural o plana.

La isomería estructural o plana se debe a diferencias de estructura y puede explicarse mediante fórmulas planas.

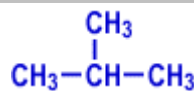
### a) Isomería de cadena.

Es la que presentan las sustancias cuyas fórmulas estructurales difieren únicamente en la disposición de los átomos de carbono en el esqueleto carbonado, por ejemplo:

#### Isómeros con fórmula molecular $C_4H_{10}$



n-butano



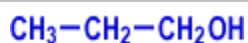
2-metil-propano (*isobutano*)

### b) Isomería de posición.

Es la que presentan sustancias cuyas fórmulas estructurales difieren únicamente en la situación de su grupo funcional sobre el esqueleto carbonado.

Veamos algún ejemplo:

#### Isómeros con fórmula molecular $C_3H_8$



1-propanol



2-propanol

### c) Isomería de función.

Es la que presentan sustancias que con la misma fórmula molecular presentan distinto grupo funcional, por ejemplo:

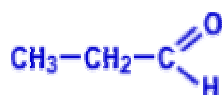
#### Isómeros con fórmula molecular $C_2H_6O$



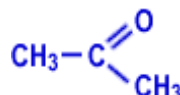
etanol



metano-oxi-metano



propanal

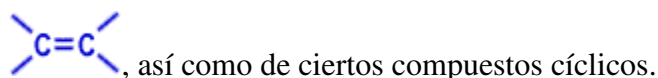


Propanona

### Estereoisomería: Isomería geométrica.

La estereoisomería la presentan sustancias que con la misma estructura tienen una diferente distribución espacial de sus átomos.

Una de las formas de estereoisomería es la **isomería geométrica**. La isomería geométrica desde un punto de vista mecánico, se debe en general a que no es posible la rotación libre alrededor del eje del doble enlace. Es característica de sustancias que presentan un doble enlace carbono-carbono:

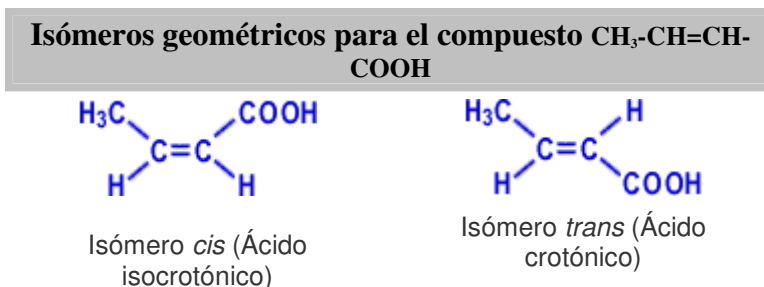


Para que pueda darse en los compuestos con doble enlace, es preciso que los sustituyentes sobre cada uno de los carbonos implicados en el doble enlace sean distintos. Es decir, que ninguno de los carbonos implicados en el doble enlace tenga los dos sustituyentes iguales.

Las distribuciones espaciales posibles para una sustancia que con un doble enlace son:

**Forma cis.** En ella los sustituyentes iguales de los dos átomos de carbono afectados por el doble enlace se encuentran situados en una misma región del espacio con respecto al plano que contiene al doble enlace carbono-carbono.

**Forma trans.** En ella los sustituyentes iguales de los dos átomos de carbono afectados por el doble enlace se encuentran situados en distinta región del espacio con respecto al plano que contiene al doble enlace carbono-carbono. Por ejemplo:



De ordinario resulta más fácil transformar la forma *cis* en la *trans* que a la inversa, debido a que en general la forma *trans* es la más estable.

### Configuraciones y conformaciones.

Como acabamos de ver, al estudiar la isomería geométrica, hay ocasiones en que una misma estructura molecular puede adoptar *disposiciones espaciales diferentes y estables* que resultan ser isómeros espaciales separables. Estas disposiciones espaciales diferentes y permanentes reciben el nombre de **configuraciones**.

Así las formas *cis* y *trans* de los isómeros geométricos son distintas configuraciones de la misma estructura.

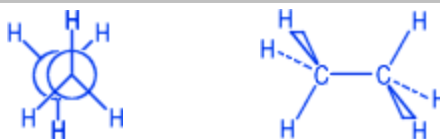
La libre rotación en torno a un enlace simple da lugar a que las moléculas puedan adoptar un número infinito de distribuciones espaciales interconvertibles recíprocamente sin ruptura de enlaces. Estas disposiciones espaciales, pasajeras, y que se interconvierten con tanta facilidad que no pueden aislarse isómeros espaciales reciben el nombre genérico de **conformaciones**.

Dos o más conformaciones diferentes de una misma molécula reciben la denominación recíproca de **rotámeros** o **confórmeros**.

De las infinitas conformaciones posibles por libre rotación en torno al enlace simple, no todas son igualmente probables, dependiendo de las interacciones entre los átomos de la misma molécula.

En el etano, que es uno de los casos más sencillos de considerar, las conformaciones más notables son la *alternada* y la *eclipsada*. La siguiente figura muestra ambas conformaciones con distintos tipos de representaciones:

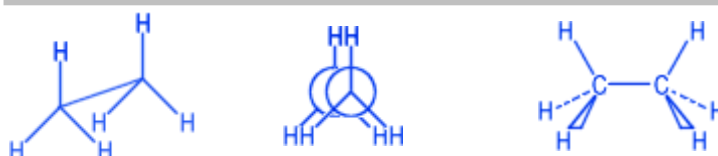
### Conformación alternada



Proyección en caballete      Proyección modificada de Newman      Proyección de enlaces convencionales

Etano ( $C_2H_6$ )

### Conformación eclipsada



Proyección en caballete      Proyección modificada de Newman      Proyección de enlaces convencionales

La conformación de mayor contenido energético es la eclipsada debido a que la repulsión entre los átomos de hidrógeno es máxima, mientras que en la conformación alternada es mínima.

### Estereoisomería. Isomería óptica.

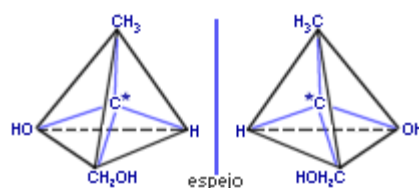
Existen sustancias que al ser atravesadas por *luz polarizada plana* producen un giro del plano de vibración de la luz. Se dice que estas sustancias presentan *actividad óptica*.

Se llaman sustancias *dextrógiras* las que al ser atravesadas por una luz polarizada plana giran el plano de polarización hacia la derecha (según un observador que reciba la luz frontalmente).

Se llaman sustancias *levógiras* las que al ser atravesadas por una luz polarizada plana giran el plano de polarización hacia la izquierda (según un observador que reciba la luz frontalmente).

La causa de la actividad óptica radica en la asimetría molecular. En química orgánica la principal causa de asimetría molecular es la presencia en la molécula de algún átomo de carbono asimétrico. El átomo de carbono asimétrico se caracteriza por estar unido a cuatro grupos diferentes. Se acostumbra a señalar los carbonos asimétricos con un asterisco cuando se quiere poner de manifiesto su carácter de carbonos asimétricos:

En el caso de una molécula con un sólo átomo de carbono asimétrico son posibles dos configuraciones distintas y tales que una cualquiera de ellas es la imagen especular de la otra. Estas configuraciones son recíprocamente **enantiomorfas**.



**Configuraciones enantiomorfas**  
(imágenes especulares)

Los **enantiomorfos** son isómeros ópticos, pues teniendo la misma fórmula molecular sólo se diferencian en su acción sobre la luz polarizada. Los enantiomorfos presentan las mismas propiedades químicas y físicas (excepto su acción sobre la luz polarizada). Una mezcla equimolecular (igual número de moléculas) de dos enantiomorfos no presentará actividad óptica. A esta mezcla se le llama **mezcla racémica**.

## Desplazamientos electrónicos

**Efecto inductivo.** Desplazamiento parcial del par electrónico de un enlace sencillo  $\sigma$  hacia el átomo más electronegativo, provocando fracciones de carga (las reacciones orgánicas se producen en los centros reactivos de moléculas e iones).

Estos centros reactivos pueden ser de dos tipos:

**Nucleófilos.** Presentan una alta densidad electrónica porque:

Tienen un par de electrones sin compartir.

Son el extremo  $\delta^-$  de un enlace polar.

Tienen electrones  $\pi$  de un C=C.

Estos centros, ricos en electrones, se denominan **nucleófilos** o **dadores electrónicos**.

**Electrófilos.** Aquellos centros reactivos que son:

Capaces de adquirir más electrones.

El extremo  $\delta^+$  de un enlace polar.

Estos centros deficitarios de electrones se denominan **electrófilos** o **aceptores electrónicos**.

Muchas reacciones ocurren por formación de un enlace covalente coordinado entre un centro nucleófilo y otro electrófilo:

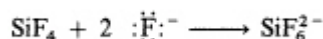


1) **Clasifique** razonadamente las siguientes especies como: (1) nucleófilos, o (2) electrófilos:

(a)  $\text{HO}^-$ , (b)  $\text{C}\equiv\text{N}^-$ , (c)  $\text{Br}^+$ , (d)  $\text{BF}_3$ , (e)  $\text{H}_2\text{O}$ , (f)  $\text{AlCl}_3$ , (g)  $\text{NH}_3$ , (h)  $\text{H}_3\text{C}^-$  (carbanión), (i)  $\text{SiF}_4$ , (j)  $\text{Ag}^+$ , (k)  $\text{H}_3\text{C}^+$  (carbocatión), (l)  $\text{H}_2\text{C}$  (carbeno), (m)  $\text{I}^-$ .

(1) (a), (b), (e), (g), (h) y (m). Todos tienen pares electrónicos sin compartir. Todos los aniones son potencialmente nucleófilos.

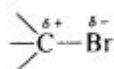
(2) (d) y (i) son moléculas cuyos átomos centrales (B y Al) tienen solamente seis electrones en lugar de un octete; son deficitarias de electrones. (c), (l) y (k) tienen cargas positivas y, por tanto, son deficitarias de electrones. La mayoría de los cationes son potencialmente electrófilos. El Si en (i) puede adquirir más de ocho electrones utilizando sus orbitales *d*. Por ejemplo:



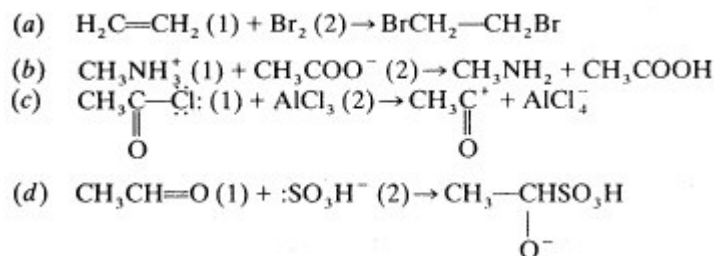
Aunque el C en (l) tiene un par electrónico sin compartir, el compuesto (l) es electrófilo porque el C tiene sólo seis electrones.

2) ¿Por qué la reacción  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$  es una sustitución nucleófila?

El  $\text{:OH}^-$  tiene electrones sin compartir y es nucleófilo. Debido a la naturaleza polar del enlace C-Br, el C actúa como un centro electrófilo. El desplazamiento del  $\text{Br}^-$  por el  $\text{OH}^-$  está provocado por el nucleófilo  $\text{OH}^-$ .



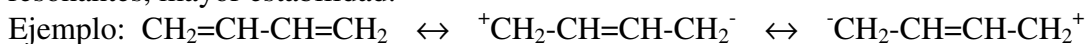
3) Indique si el reactivo (1) o (2) es el nucleófilo o el electrófilo en cada una de las siguientes reacciones:



a) (b) (c) (d)  
 Nucleófilo (1) (2) (1) (2)  
 Electrónimo (2) (1) (2) (1)

**Efecto mesómero o resonancia.** Desplazamiento del par de electrones  $\pi$  del doble enlace hacia uno de los átomos por la presencia de pares de electrones cercanos.

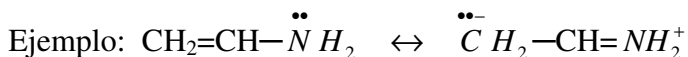
Se produce cuando hay enlaces múltiples y la posibilidad de que los  $e^-$  se deslocalicen (átomo electronegativo con posibilidad de tener parejas de  $e^-$  sin compartir). A mayor número de formas resonantes, mayor estabilidad.



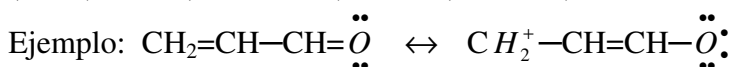
Que puede escribirse:  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$  (los enlaces C-C son intermedios entre simples y dobles)

Al igual que ocurría en el efecto inductivo, en el efecto mesómero también existen dos tipos:

**Efecto mesómero positivo ( $^+\text{M}$ ).** Un átomo unido al carbono cede un par de electrones que tenía sin compartir. Como ocurre con las aminas ( $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{R}$ ), alcoholes ( $-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ ), éteres ( $-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$ ) y derivados halogenados ( $-\ddot{\text{X}}:$ ).



**Efecto mesómero negativo ( $^-\text{M}$ ).** Un átomo unido al carbono atrae hacia él un par de electrones de un doble o triple enlace. Como ocurre con los grupos aldehídos ( $-\text{CHO}$ ), nitro ( $-\text{NO}$ ), ciano ( $-\text{CN}$ ), éster ( $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), ácido ( $-\text{COOH}$ )...



## Rupturas de enlaces e intermedios de reacción

Los enlaces covalentes de alta energía de los compuestos orgánicos pueden romperse de dos maneras:

**Homolítica.** El enlace covalente se rompe de forma simétrica (1 electrón para cada átomo), formándose radicales libres (átomos con electrones desapareados). Suele producirse en presencia de luz UV, pues se requiere un aporte elevado de energía.





**Heterolítica.** Se rompe el enlace de forma asimétrica, pues uno de los átomos se queda con los dos electrones. Es la ruptura más habitual quedando con carga negativa el elemento más electronegativo y con positiva el menos.



De esta forma se obtienen carbocationes ( $R_3C^+$ ) y carbaniones ( $R_3C\cdot^-$ ).

Ejemplo de ruptura heterolítica:  $(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$

El efecto inductivo +I es capaz de estabilizar tanto a radicales libres como a carbocationes al suministrar parte del déficit electrónico que poseen, bien para completar el octeto del carbono en el primer caso, bien para compensar la carga positiva en el segundo. Por ello, la estabilidad de radicales libres y de carbocationes sigue el siguiente orden: terciario > secundario > primario > metilo.

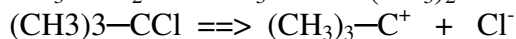
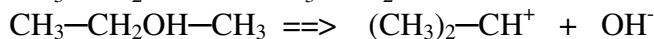
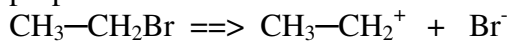
Los carbaniones son mucho más inestables pues el carbono soporta mal la carga negativa y sólo son algo estables si existen cerca grupos con efecto -I que alivien en parte la carga.

Ejemplo:  $Cl_3CH \rightarrow Cl_3C\cdot^- + H^+$

Se produce la ruptura heterolítica formando un carbanión, ya que existen tres átomos de cloro que colaboran en el reparto de la carga negativa.

Tanto radicales libres como carbocationes o carbaniones se forman a lo largo del transcurso de una reacción y son “intermedios de reacción”, puesto que son especies químicas que siguen reaccionando y que desaparecen en la reacción global.

Ejemplo: indica la ruptura más probable del bromoetano, del 2-propanol y del 2-cloro-2-metilpropano.



## Tipos de reactivos

Existen 3 tipos de reactivos: radicales libres, reactivos nucleófilos y reactivos electrófilos.

**Radicales libres.** Tienen átomos con electrones desapareados. Se forman en la ruptura hemolítica.

**Reactivos nucleófilos.** Poseen electrones libres (bases de Lewis), atacando a las zonas con deficiencia de electrones.

Ejemplos:  $R-OH$ ,  $R-O^-$ ,  $H_2O$ ,  $R-NH_2$ ,  $R-C \equiv N$ ,  $R-COO^-$ ,  $NH_3$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^- \dots$

**Reactivos electrófilos.** Poseen orbitales externos vacíos (ácidos de Lewis), atacando a zonas de alta densidad electrónica (dobles o triples enlaces).

Ejemplos:  $H^+$ ,  $NO^{2+}$ ,  $NO^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ , cationes metálicos,  $R_3C^+$ ,  $SO_3$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3-CH_2Cl$ , halógenos...

## Tipos de reacciones químicas principales

**Sustitución.** En esta un grupo sale de la molécula, entrando otro.

Pueden ser radicalica, electrófila o nucleófila.

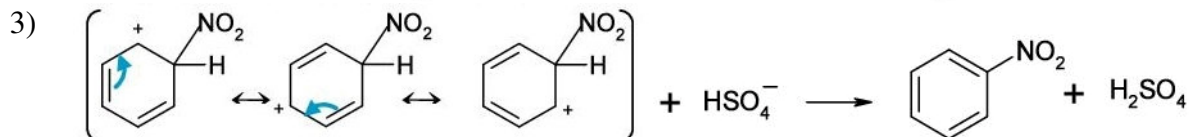
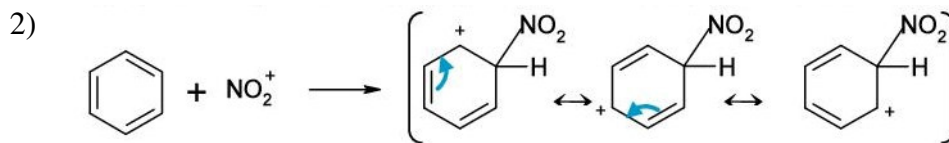
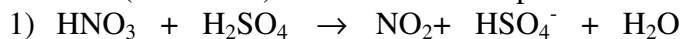
**Radicalica.** Como ocurre en la halogenación de alcanos, mediante luz UV o presencia de peróxidos.

Ejemplo:

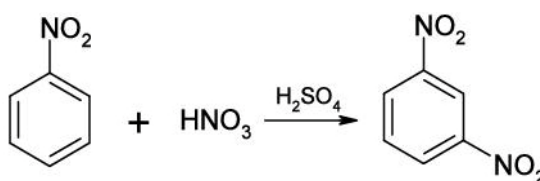


**Sustitución electrófila.** Un reactivo electrófilo ataca zonas de alta densidad electrónica (dobles, triples enlaces y anillos bencénicos). Es el caso de la nitración, la halogenación y la alquilación.

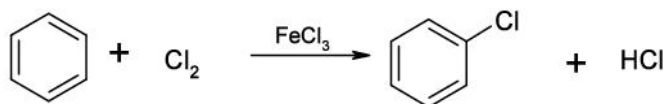
**Nitración** (efecto -M). Ocurre en tres etapas:



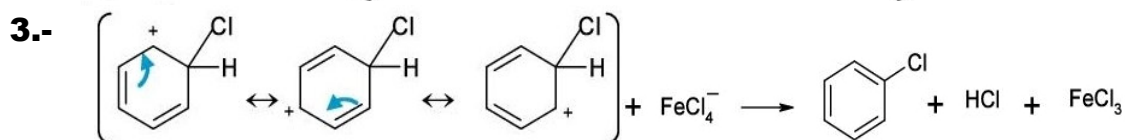
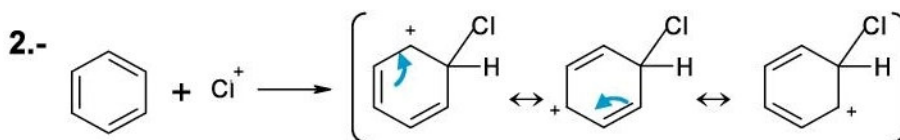
Un segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente en la posición meta:



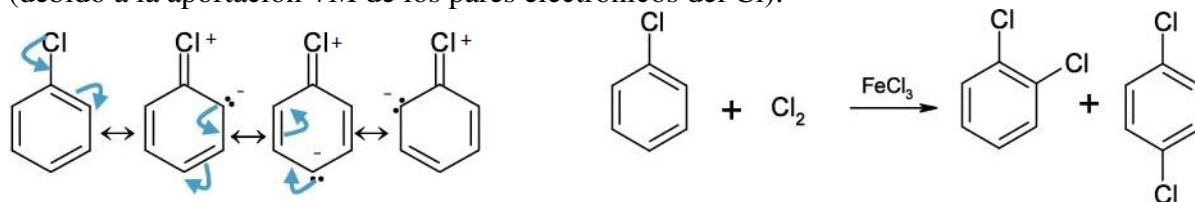
**Halogenación** (efecto +M).



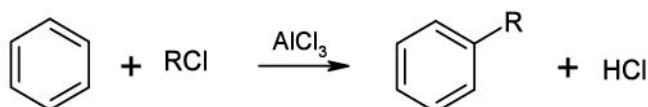
También esta reacción ocurre en tres etapas:



El segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente a las posiciones orto y para (debido a la aportación +M de los pares electrónicos del Cl):



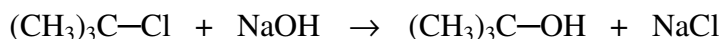
**Alquilación Friedel-Crafts** (efecto +I).



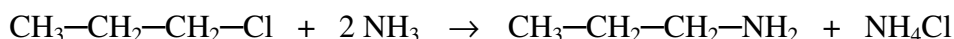
El mecanismo de la reacción es similar a los anteriores, en tres etapas. El catalizador  $\text{AlCl}_3$  ayuda a formar el reactivo electrófilo  $\text{R}^+$ . EL efecto +I del radical alquilo ayuda a soportar la fracción de carga positiva sobre el carbono al que se une, lo que favorece las posiciones orto y para en un segundo ataque.

**Sustitución nucleófila.** Cuando un reactivo nucleófilo ataca a un carbocatión. Es necesario que el carbono que sufre el ataque esté unido a un elemento muy electronegativo, para que este (el carbono) quede con déficit electrónico. Veamos dos casos:

**Sustitución en derivados clorados.**

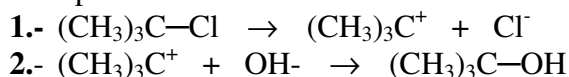


Esta reacción compite con la eliminación, pero en este caso se ve favorecida la sustitución por tratarse de un carbocatión muy estable (terciario).

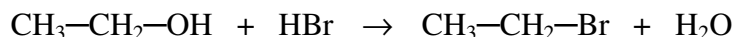


Sustitución en alcoholes. Existen dos posibles mecanismos, dependiendo de la estabilidad del carbocatión:

**Sustitución unimolecular ( $\text{SN}_1$ ).** Se favorece con carbocationes estables, ocurriendo en dos etapas:



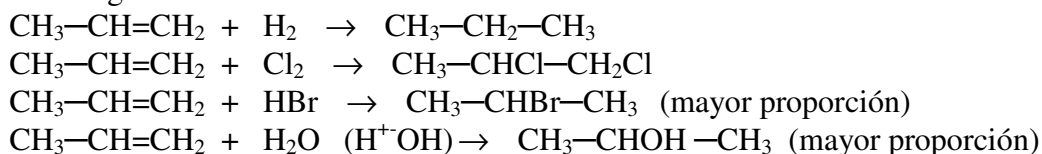
Sustitución bimolecular ( $\text{SN}_2$ ). Favorecida con carbocationes inestables, ocurre en una sola etapa, entrando el reactivo por un lado y saliendo el grupo sustituido por otro:



**Adición.** Se introducen algunos átomos, rompiendo dobles o triples enlaces. Se clasifican en:

**Electrófila.** Se añade a un doble o triple enlace poco polarizado, como el que existe entre dos átomos de carbono. Siguen la regla de Markownikoff: la parte positiva del reactivo se adiciona al carbono más hidrogenado.

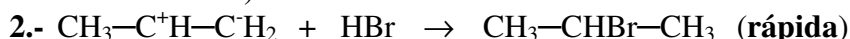
Suelen seguir un mecanismo unimolecular:



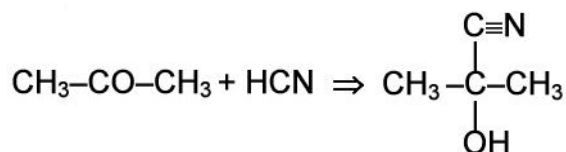
Mecanismo:



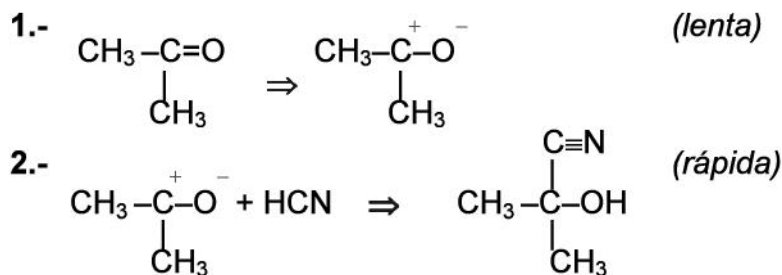
La carga positiva la soporta mejor el carbono secundario que el primario (regla de Markownikoff).



**Nucleófila.** Se da cuando existen dobles enlaces polarizados, como en el enlace  $\text{C}=\text{O}$ :



El mecanismo ocurre en dos etapas:

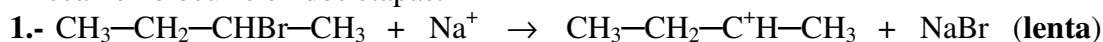


**Eliminación.** La molécula se deshace de algunos átomos, formándose dobles o triples enlaces. Siguen la regla de Saytzeff: el hidrógeno sale del carbono adyacente al grupo funcional que tiene menos hidrógenos. Veamos dos casos:

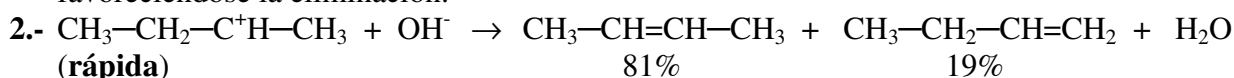
**Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.** Se produce en medio básico:



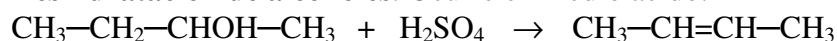
El mecanismo ocurre en dos etapas:



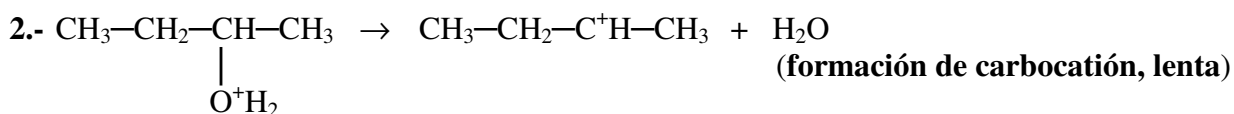
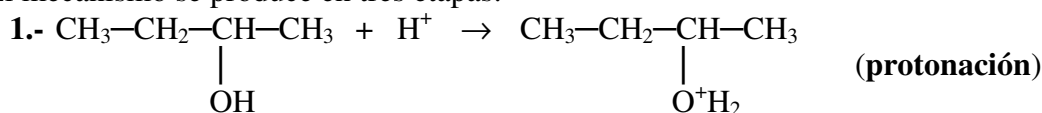
Esta reacción compite con la sustitución, pero un carbocatión secundario es menos estable, favoreciéndose la eliminación.



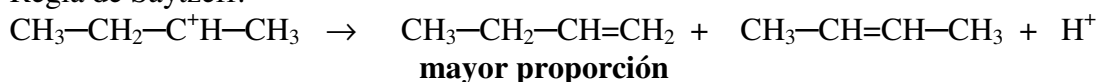
**Deshidratación de alcoholes.** Ocurre en medio ácido:



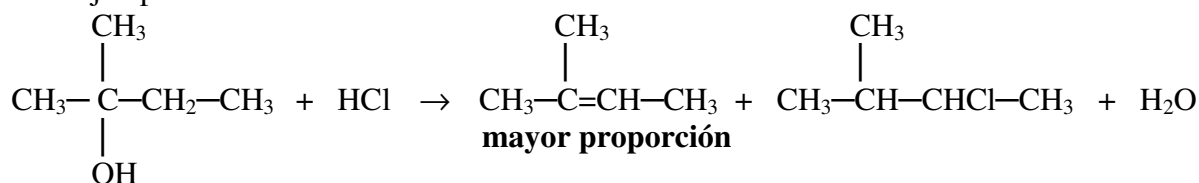
El mecanismo se produce en tres etapas:



3.- Regla de Saytzeff:



Otro ejemplo:



**Redox.** Cambia algunos estados de oxidación, y tenemos que tener cuidado, pues en una misma cadena pueden existir carbonos con distintos estados de oxidación.

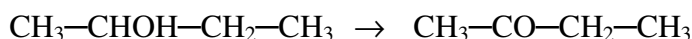
Las reacciones de oxidación-reducción más habituales son:

**Oxidación de alquenos.** Se forman dialcoholes:

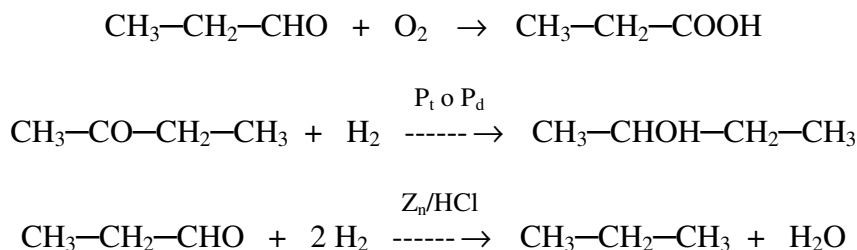


Se deben tomar precauciones, pues la oxidación podría seguir hasta aldehidos y cetonas.

**Oxidación de alcoholes.** Los alcoholes terciarios son bastantes resistentes a la oxidación, pero en general, los alcoholes se oxidan por acción del  $\text{KMnO}_4$  o del  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



**Oxidación y reducción de aldehídos y cetonas.** Los aldehídos se oxidan a ácidos, pero también se pueden reducir a alcoholes o incluso a hidrocarburos (en un ambiente reductor fuerte, y dependiendo del catalizador empleado). Ejemplos:

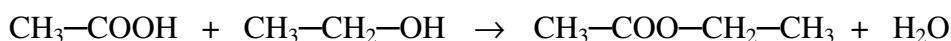


**Combustión.** Los compuestos orgánicos se queman formando  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , liberándose gran cantidad de energía:

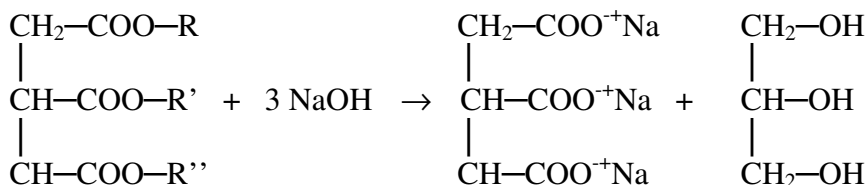


## Otras reacciones orgánicas

**Esterificación/hidrólisis ácida.** Ocurre entre ácidos carboxílicos al reaccionar con alcoholes. Se forman ésteres y se desprende una molécula de agua. La reacción es reversible.



**Saponificación (hidrólisis básica).**



Ejemplo: a) Deshidratación del etanol; b) sustitución del OH del etanol por un halogenuro; c) oxidación del etanol y d) Ácido acético con etanol.

- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—I} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—COOH} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

## Polímeros y macromoléculas

Las macromoléculas son moléculas muy grandes, como son los glúcidos (azúcares), los lípidos (grasas), las proteínas y los ácidos nucleicos.

Forman largas cadenas, unidas por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas.

Los glúcidos se forman por la unión de varios monosacáridos (aldosas o cetosas).

Los lípidos están formados por ácidos grasos.

Las proteínas se forman por la unión de aminoácidos.

Los polímeros se forman por la unión de monómeros, a semejanza de las macromoléculas. Se obtienen por adición, siguiendo distintos mecanismos:

**Iniciación.**




**Propagación o crecimiento.**



**Terminación.** Los radicales libres de los extremos se unen a impurezas o se unen dos cadenas con un terminal neutralizado.

**Algunos polímeros:**

MONÓMERO	POLÍMERO	USOS PRINCIPALES
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ juguetes... <i>eteno (etileno)</i>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ <i>polietileno</i>	Bolsas, botellas,
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  <i>propeno (propileno)</i>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ <i>polipropileno</i>	Películas, útiles de cocina, aislante eléctrico...
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ <i>cloroeteno (cloruro de vinilo)</i>	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ <i>policloruro de vinilo</i>	Ventanas, sillas, aislantes.
$\text{CH}_2=\text{CH}$  <i>fenileteno (estireno)</i>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Juguetes, embalajes aislante térmico y acústico.
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ <i>tetraflúoretano</i>	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ <i>PTFE (teflón)</i>	Antiadherente, aislante...
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <i>2-clorobutadieno, cloropreno o neopreno</i>	$-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Aislante térmico, neumáticos
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ <i>propenonitrilo (acrilonitrilo)</i>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	Tapicerías, alfombras, tejidos