

# Tema 1: introducción

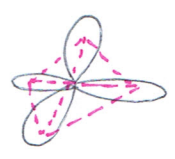
## Hibridaciones y enlaces carbono

> hibridación  $sp^3 \rightarrow$  enlaces simples ( $\sigma$ )

↳ orbitales híbridos  $sp^3$

1 orbital s + 3 orbitales p

↳ Forma de **tetraedro**



↳ Ejemplo: metano ( $CH_4$ )

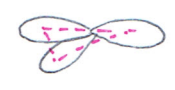
- cada orbital  $sp^3$  se solapa con el orbital 1s de los H

> hibridación  $sp^2 \rightarrow$  enlaces dobles

↳ 3 orbitales híbridos  $sp^2$

1 orbital s + 2 orbitales p

↳ mismo plano  $\rightarrow 120^\circ$  entre ellos



↳ orbital p no hibridado  $\rightarrow$  perpendicular al plano  $sp^2$

↳ Ejemplo  $\rightarrow$  etileno

- orbital  $sp^2$  + orbital  $sp^2 \rightarrow$  enlace  $\sigma$  solapamiento frontal
- orbital p no hibridado + orbital p no hibridado  $\rightarrow$  enlace  $\pi$  solapamiento lateral

> hibridación  $sp \rightarrow$  enlaces triples

↳ 1 orbital s + 1 orbital p

2 orbitales híbridos  $sp$

↳ moléculas siempre lineales



↳ orbitales p no hibridados  $\rightarrow$  perpendiculares

↳ Ejemplo  $\rightarrow$  acetileno (etino)

- orbital  $sp$  + orbital  $sp \rightarrow$  enlace  $\sigma$  (solapamiento frontal)
- orbital  $p_y$  no hibridado + orbital  $p_y$  no hibridado  $\rightarrow$  enlace  $\pi$
- orbital  $p_z$  no hibridado + orbital  $p_z$  no hibridado  $\rightarrow$  enlace  $\pi$  (solapamiento lateral)

\* Enlaces  $\pi \rightarrow$  más débiles  
 $\rightarrow$  muy fáciles de romper

## Polaridad de enlaces covalentes

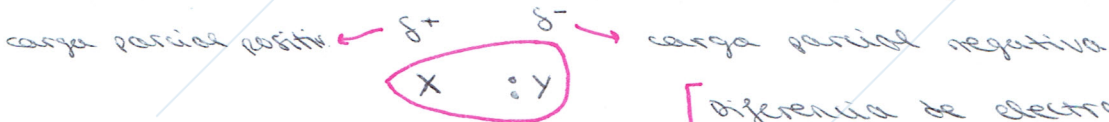
### > Enlace apolar (covalente puro)

- Atomos implicados → electronegatividad parecida
- Nube electrónica → simétrica (pares de e<sup>-</sup> compartidos a la misma distancia de los dos)



### > Enlace covalente polar

- Atomos implicados → electronegatividad distinta
- Nube electrónica asimétrica (pares de e<sup>-</sup> compartidos más cerca del átomo más electronegativo)



- Diferencia de electronegatividad
- < 0,5 → apolar (covalente)
  - 0,5 - 2 → polar (covalente)
  - > 2 → iónico

## Efectos electrónicos

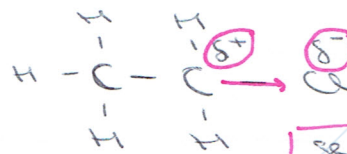
### > Efecto inductivo (I)

- Polarización de un enlace por diferencia de electronegatividad

Puede ser

- I → atrae los e<sup>-</sup>
- +I → aleja los e<sup>-</sup>

### ! deslocalización electrónica



se representa con una flecha hacia el + electronegativo

### > Efecto conjugativo / mesómero (K)

Situaciones donde aparece

Moléculas con enlaces múltiples conjugados



dobles separados por sencillos

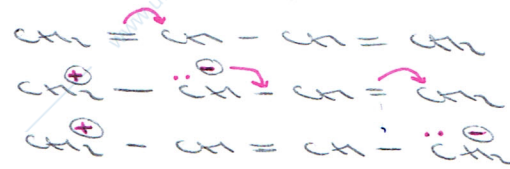
Moléculas con enlaces múltiples junto a átomos con pares de e<sup>-</sup> libres  $C=C=O:$

heteroátomos ( $\neq C$  o  $H$ )

consiste en el paso de pares de e<sup>-</sup> compartidos entre dos átomos a uno de ellos o en la compartición de pares de e<sup>-</sup> entre 2 átomos perteneciente a uno de ellos

solo los e<sup>-</sup> de los enlaces  $\pi$

Ejemplo → butadieno



formas resonantes → distancias de enlace iguales

## Resonancia

no son números  
ni están en equilibrio

### > Estructuras resonantes

Diferente distribución de electrones  $\left\{ \begin{array}{l} \text{enlaces } \pi \\ \text{sin enlace} \end{array} \right.$

Molécula  $\rightarrow$  híbrido de resonancia  
(características de ambas estructuras)

Ejemplo  $\rightarrow$  nitrometano



### > Reglas

1. Formas de resonancia individuales  $\rightarrow$  no reales

- Estructura real  $\rightarrow$  combinación de ambas

2. Movimiento de electrones  $\rightarrow$  flecha curva

- Cola de la flecha  $\rightarrow$  en los e<sup>-</sup> que van a moverse
- Cabeza de la flecha  $\rightarrow$  en el átomo o enlace donde se van a llevar los e<sup>-</sup>



3. Formas resonantes  $\rightarrow$  obedecen las reglas de valencia

- Átomos implicados cumplen siempre la regla del octeto

4. Híbrido de resonancia  $\rightarrow$  estabilidad

- $\uparrow$  formas resonantes  $\uparrow$  estabilidad de molécula

- Estructuras con separación de cargas  $\downarrow$  estabilidad que las no cargadas

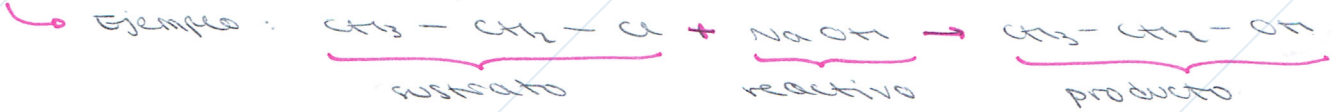
- A igual separación de cargas  $\rightarrow$   $\uparrow$  estabilidad aquella con la carga  $\ominus$  en el átomo más electronegativo

- Átomos de la 2<sup>a</sup> fila (Li, Be, B, C, N, O, F) con octetos completos  $\rightarrow$  estables generalmente (aunque haya cargas)

## Reacciones orgánicas

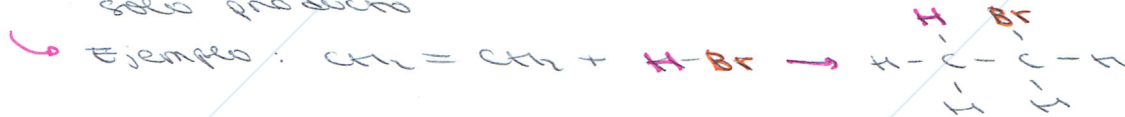
### > Sustitución

- ↳ Compuestos con enlaces sencillos
- ↳ Reactivo y sustrato intercambian partes para formar nuevos productos



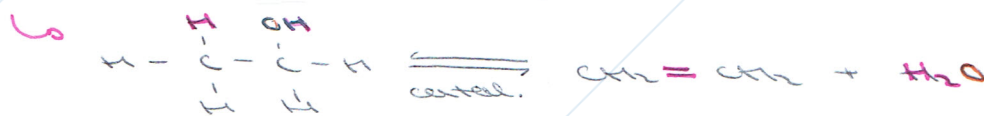
### > Adición

- ↳ Compuestos con al menos un enlace múltiple
- ↳ Reactivo se adiciona a un sustrato originando un solo producto



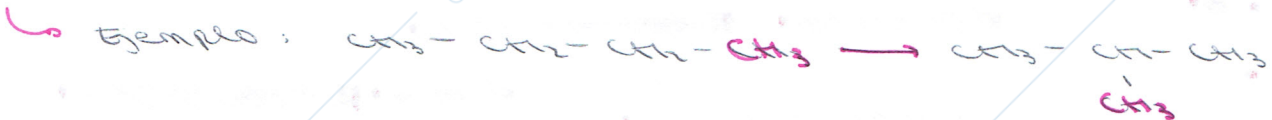
### > Eliminación

- ↳ Opuesta de las reacciones de adición
- ↳ Sustrato pierde una molécula formando un producto con enlace múltiple



### > Rearreglo / transposición (menos habituales)

- ↳ Reorganización de enlaces → producto isomérico



### > Condensación

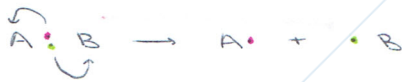
- ↳ Combinación de adición y eliminación

Mecanismos reacciones orgánicas

> Mecanismo → descripción detallada de las etapas de una reacción química

> Ruptura enlace covalente

→ Simétrica → cada e<sup>-</sup> con cada fragmento



mecanismo homolítico

→ Asimétrica → ambos e<sup>-</sup> en uno de los fragmentos

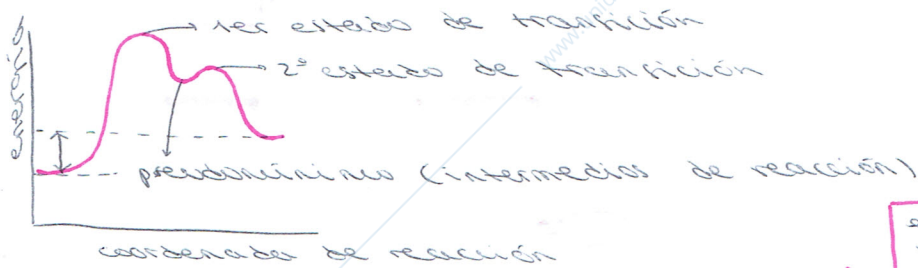


mecanismo heterolítico

→ carbocationes  
→ carbaniones

> Formación de enlace covalente → igual que ruptura al revés (simétrica o asimétrica)

> Cambios de energía durante una reacción



simetría sp<sup>2</sup> con 1e<sup>-</sup> en el orbital p

efecto conjugativo  
e<sup>-</sup> se mueven de 1 en 1

> Radicales libres (mismos tipos que carbocationes)

→ Átomos con un e<sup>-</sup> desapareado

→ sol las inicia

→ Intermedios de reacciones homolíticas

nisma estabilización que carbocationes

propagación (una tras otra)

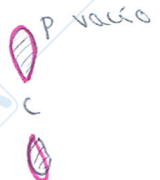
> Carbocationes

→ Carbonos con carga positiva (nº par de e<sup>-</sup>) (deficiencia de carga)

→ Características

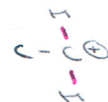
- son electrofílos / oxidantes
- hibridación sp<sup>2</sup> → deficiencia electrónica en el (triángulo plano) orbital p libre (vacío)

Radical alquílico  
↓  
cadena hidrocarbonada

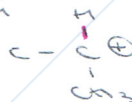


→ Tipos

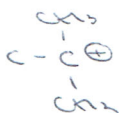
• Primario → C<sup>+</sup> unido a 2 hidrógenos



• Secundario → C<sup>+</sup> unido a 1 hidrógeno



• Terciario → C<sup>+</sup> unido a 0 hidrógenos



Tipos



- Alilo → C<sup>+</sup> contiguo a un doble enlace =  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^+$
- Alilo → C<sup>+</sup> contiguo a un grupo fenilo 

Estabilidad



- Grupos metilo aumentan la estabilidad
- Primarios, secundarios y terciarios → se estabilizan por el efecto inductivo (se "ceden" e<sup>-</sup> al C<sup>+</sup> y se deslocaliza la carga +, aumentando la estabilidad)
- Alilos y bencilos → se estabilizan por el efecto conjugativo (resonante) → deslocalización de e<sup>-</sup> de los enlaces π provoca mayor estabilidad
- Presencia de heteroátomos con e<sup>-</sup> sin compartir contiguo al C<sup>+</sup> también aumenta la estabilidad

Reactivos nucleófilos y electrofílos → términos usados con carbonos involucrados

Nucleófilo → "amante del nicho" (de cargas positivas)

- Especie rica en e<sup>-</sup> (=base) que cede pares de e<sup>-</sup>
- tiene densidad electrónica
- pueden ser
  - neutros (moléculas con un heteroátomo con e<sup>-</sup> sin compartir) 
  - iones cargados negativamente → 

Electrofílo → "amante de e<sup>-</sup>"

- deficiencia de e<sup>-</sup> = ácido
- Acepta pares de e<sup>-</sup>  
- pueden ser
  - neutros
  - iones cargados positivamente (carbocationes por ejemplo)

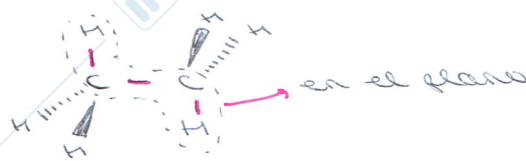
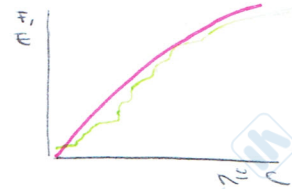
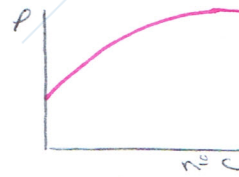
# tema 2: alcanos, cicloalcanos

## Generalidades

- > Alcanos = hidrocarburos saturados
- > División
  - ↳ Alifáticos ( $C_nH_{2n+2}$ ) → cadenas lineales
  - ↳ Alicíclicos ( $C_nH_{2n}$ ) → ciclo en su estructura



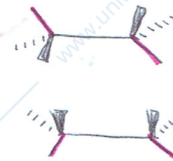
- > Enlaces (enlaces C-C y C-H)
  - ↳ Fuerzas intermoleculares → dispersión (London)
- > Estados de agregación (insolubles en agua)
  - ↳ Gas → casi todos
  - ↳ Líquidos → a partir de 5C
  - ↳ Sólidos → a partir de 11C
- > Densidad → inferior al agua
- > Puntos de ebullición y fusión
  - ↳ Aumentan de forma homogénea
  - ↳ Ramificados → fusión no tan lineal
- > Enlaces → sigma ( $\sigma$ )
  - ↳ Hibridación  $sp^3$
  - ↳ Geometría tetraédrica



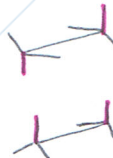
## Análisis conformacional alcanos

### > Representaciones

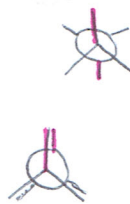
- ↳ Líneas y arcos
  - ↳ alternadas
  - ↳ eclipsadas



- ↳ Caballero
  - ↳ alternada
  - ↳ eclipsada



- ↳ Newman
  - ↳ alternada
  - ↳ eclipsada



### > Tensión torsional

- ↳ Resistencia a la rotación
- ↳ Energía que hay que vencer para pasar de una forma alternada a una eclipsada

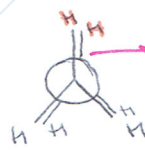
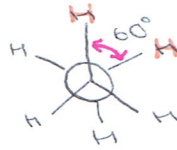
> Metano ( $CH_4$ ) → molécula neutra

> Etano ( $CH_3-CH_3$ )

↳ Enlace C-C simple → libertad de giro

- Conformación alternada / eclipsada

más favorable

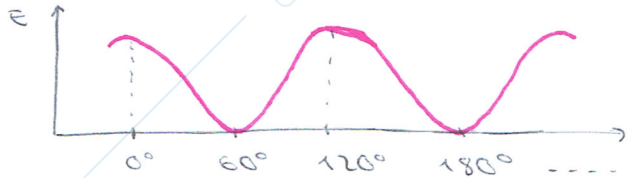


mucha energía

PREGUNTA EXAMEN

6 conformaciones + diaestere energético

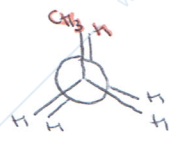
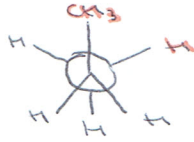
↳ Tensión torsional → energía de 3 kcal/mol



> Propano ( $CH_3-CH_2-CH_3$ )

↳ Dos enlaces C-C → rotación de cada uno de ellos (igual)

- Conformación alternada / eclipsada



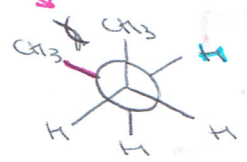
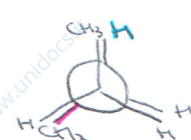
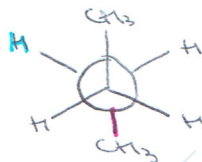
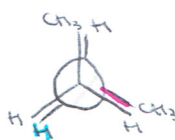
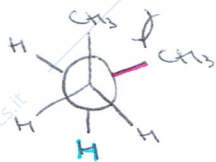
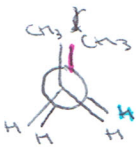
mismo esquema energético

↳ Tensión torsional → 3,3 kcal/mol

> Butano ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ )

↳ 3 enlaces C-C → nos tienen que especificar cuál gira !!

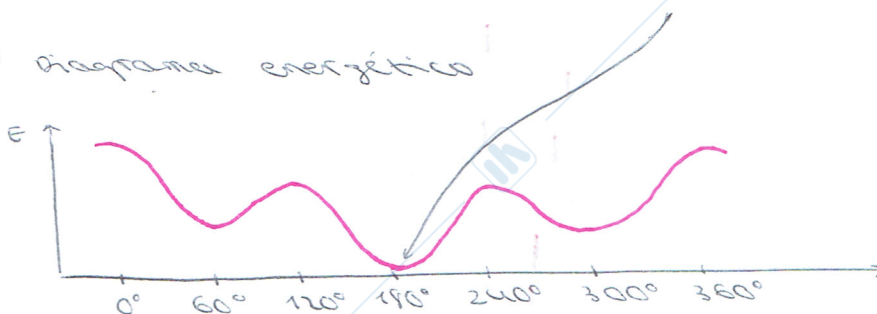
- Conformaciones (giro C-C)



interacciones estéricas

+ estable

↳ Diagrama energético



## Análisis conformacional cicloalcanos

> 3 factores → conformación mínima energía

↳ Tensión angular

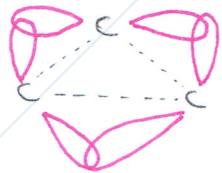
- Paso de geometrías tetraédricas de los C a otras formas geométricas → cambio importante de ángulos.

↳ Tensión torsional → debida a la rotación

↳ Tensión estérica (cuando no "cabe") → ~~representación~~

> Ciclopropano

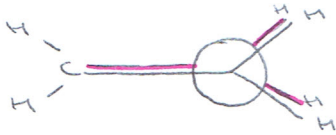
↳ Tensión angular → grande (ángulos de enlace =  $60^\circ$ )



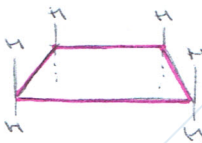
enlaces "dobladitos"

el relajamiento no es frontal

↳ Tensión torsional → enlaces C-H eclipsados

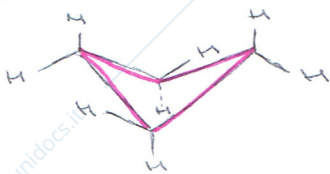


> Ciclobutano



↳ Tensión angular →  $90^\circ$

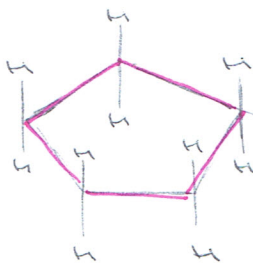
- Tensión torsional → todos los enlaces C-H eclipsados



• Tensión angular mayor →  $88^\circ$

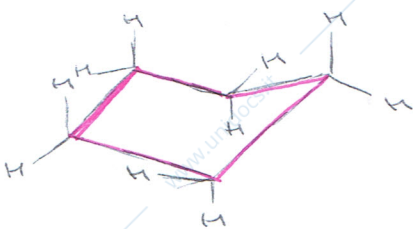
• Tensión torsional menor

> Ciclopentano



• Tensión angular → mayor (ángulos de  $108^\circ$ )

• Tensión torsional grande (todos los enlaces eclipsados)

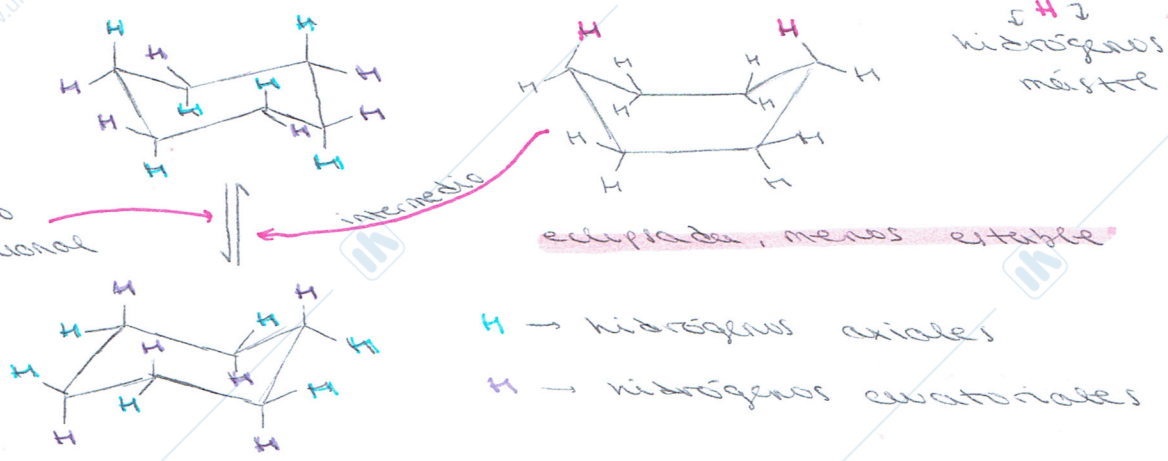


• Tensión angular mayor →  $104^\circ$

• Tensión torsional disminuye mucho

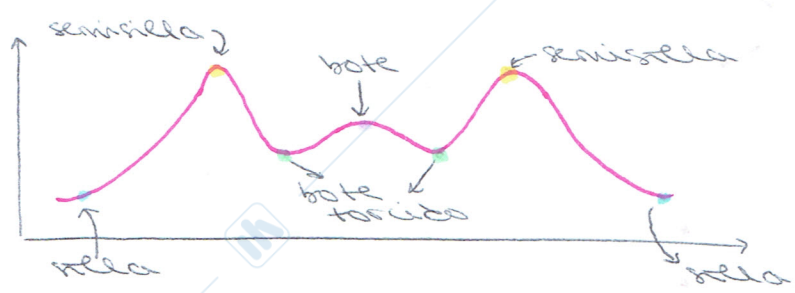
> Ciclohexano

- No hay tensión angular ni torsional (en silla)
- Conformación silla / bote

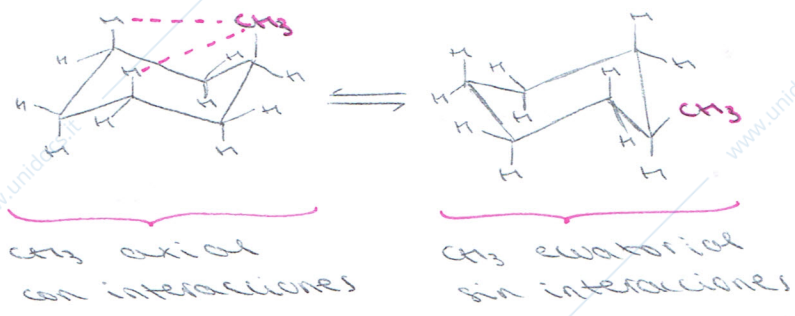


Al pasar de la conformación silla a silla invertida los H axiales pasan a H ecuatoriales y al revés

• Diagrama energético



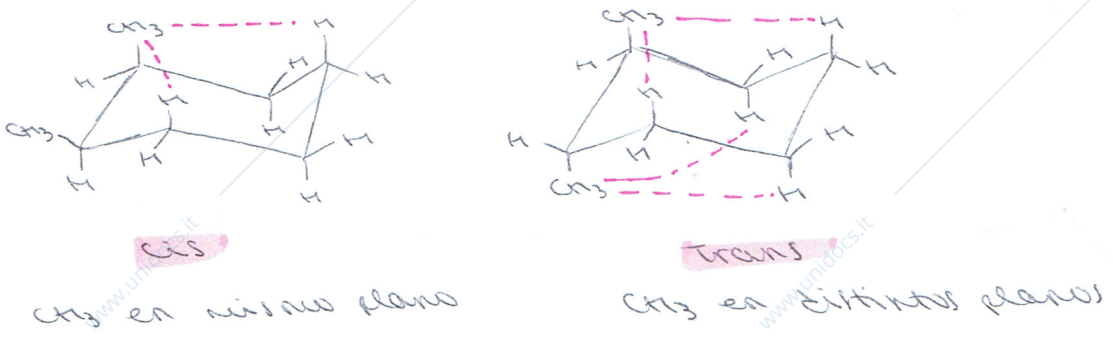
> Ciclohexanos monosustituidos



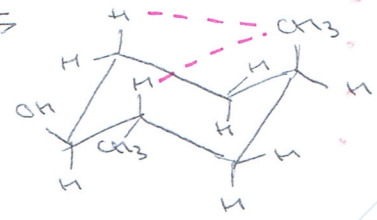
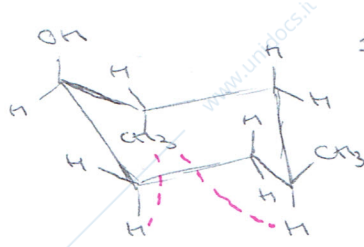
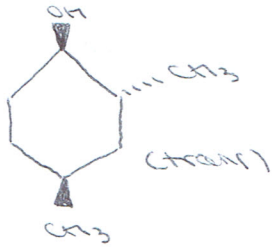
Ecuatorial + estable que axial

> Ciclohexanos disustituidos

- Isomería geométrica → cis / trans (disposición espacial)



Ejemplo

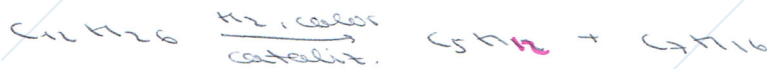


+ estable (may + en equatorial)

Reactividad alcanos

> Craqueo

↳ hidrocracking catalítico



↳ cracking catalítico



> Halogenación

↳ características

- Reacción de sustitución
- Exotérmica, no espontánea → luz como catalizador
- Solo se da con Cl y Br (F explosivo y I muy lento)

↳ problema → polihalogenación

- Esta reacción se produce muchas veces seguidas
- Retorno → actividad industrial

↳ Mecanismo

- Iniciación → Cl<sub>2</sub> pasa a 2 radicales cloro



- Propagación → ruptura homolítica de C y H, formandose un radical metilo



→ unión de radicales metilo y cloro



- Terminación → cada vez hay más radicales, van chocando y se incorporan unos con otros



Bromación + selectiva

Productos

- Metano  $\rightarrow$  1 (todos los H son iguales)  $\text{CH}_4$
- Etano  $\rightarrow$  1  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
- Propano  $\rightarrow$  2  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  /  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$
- Producto mayoritario  $\rightarrow$  depende de si el intermedio es un radical primario, secundario o terciario

# Tema 3: estereoquímica

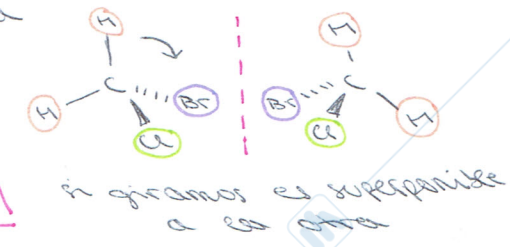
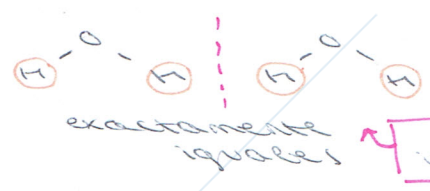
## Introducción

Estereoisómeros conformacionales eclipsados/alternados

- > Isómeros → constitucionales / estructurales
  - de cadena
  - de posición
  - de función
 } difieren en la conectividad de los átomos
- > Estereoisómeros → misma molécula con distinta disposición (conformacionales) espacial de los átomos
  - Isomería geométrica → no se puede pasar de uno a otro (cis-trans)
  - Isomería óptica → idénticos, se diferencian en una propiedad óptica
    - = enantiómeros

## Quiralidad

- Molécula no superponible con su imagen especular → quiral
- Moléculas aplanadas →  $H_2O$ ,  $CH_2BrCl$



## Actividad óptica

- luz polarizada hace rotar un plano
  - Rotación dextrógiro (horario) → valores de grados +
  - Rotación levógiro (antihorario) → valores de grados -
  - Rotación específica → etc
- Enantiómeros → mismo valor de rotación específica pero de signo contrario (no rota el plano)
  - 50% de cada uno → mezcla racémica

## Centro estereogénico

- Carbono con 4 sustituyentes distintos → molécula quiral asimétrica, quiral, estereogénico...
- Ejemplos → fármacos
  - Ibuprofeno
  - Naproxeno → uno de los enantiómeros es antiinflamatorio y el otro es tóxico (efectos secundarios)

En los medicamentos se encuentran solo de una forma, pero al ser sintetizados en un laboratorio siempre incluye los 2 enantiómeros

DATO

> Nomenclatura (independiente de la rotación óptica)

↳ Paso 1 → ordenar por orden de prioridad

• (El H en el 4º lugar no se dibuja (queda atrás))

• Mayor nº atómico → mayor prioridad

• Si 2 átomos unidos al C quiral son = tiene prioridad el unido a átomos con mayor nº atómico

• Enlaces múltiples → se consideran como 2 o 3 sencillos

↳ Paso 2 → orientar la molécula con el grupo en 4º lugar lo más alejado del observador

• Si no está atrás desde el principio, se realiza el giro igual y luego se elige el contrario



Cahn  
Ingold  
Prelog

↳ Paso 3 → círculo de 1 a 3

• Horario → R

• Antihorario → S

Ejemplo → ácido láctico

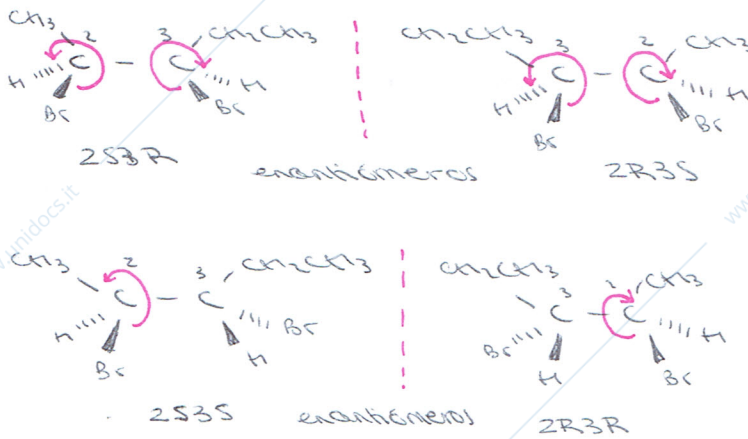


En los enantiómeros,  
siempre uno es R  
y otro S

> Moléculas con 2 centros estereogénicos

↳ Estereoisómeros →  $2^n = 2^2 = 4$

↳ Ejemplo → 2,3-dibromopentano



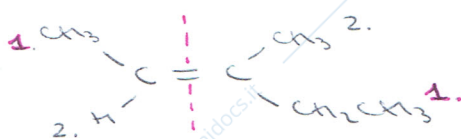
Diastereómeros  
(pueden existir  
por separado)

Ejemplo: configuraciones  
cis y trans

\* Reglas C-I-P → alquenos

↳ Asignación de prioridad a cada lado del doble enlace

↳ Ejemplo



• Z → grupos de prioridad en el mismo lado

• E → grupos de prioridad en distinto lado

E → 1 arriba y  
otro abajo

Proyecciones de Fischer

> Representación

- ↳ Línea vertical → cadena carbonada principal
- ↳ Enlaces hacia fuera del papel
- ↳ Enlaces hacia dentro del papel } observar entre medias
- ↳ Extremo superior → grupo con mayor estado de oxidación

> Configuración R o S

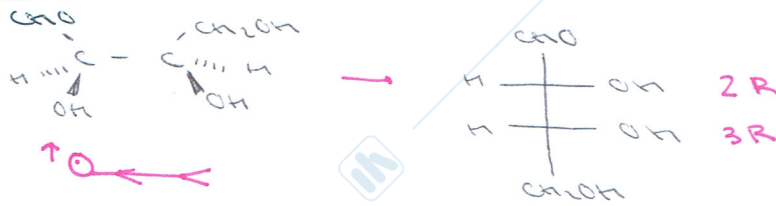
- ↳ Grupo de menor prioridad
  - Línea vertical → reglas habituales
  - Línea horizontal → se cambia S por R / R por S

↳ Ejemplo → alanina



> Moléculas con varios centros estereogénicos

- ↳ Paso 1 → eclipsar todos los enlaces
- ↳ Paso 2 → situarse "por debajo"



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari