

Objetivos

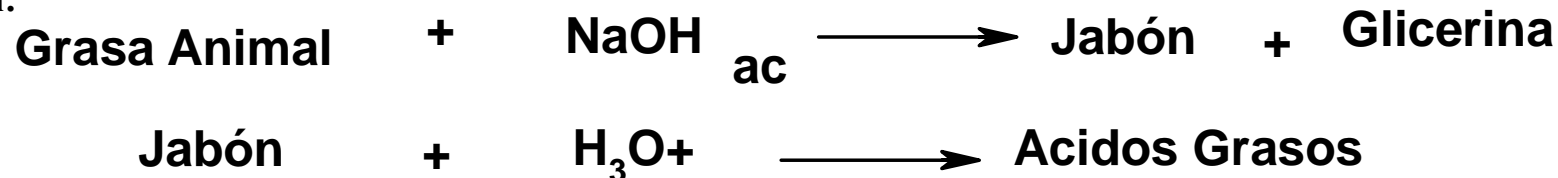
Examinar las escasas diferencias existentes entre la Química Orgánica y la Química Inorgánica para llegar a la conclusión de que mantener la separación existente entre estas dos disciplinas se basa más en razones pedagógicas que en científicas. Distinguir entre sustancias y moléculas, iniciarse en el conocimiento de los más importantes métodos de separación y purificación que serán estudiados en la asignatura práctica. Comenzar por unas mínimas nociones de cómo llegar a establecer la estructura de un compuesto orgánico, empezando por establecer su fórmula empírica y su fórmula molecular, así como el concepto de grado de insaturación, para llegar inmediatamente al convencimiento de que se requieren técnicas más precisas y refinadas para conocer el esqueleto carbonado y la situación de los grupos funcionales. Conocer los diferentes tipos de hibridación del átomo de carbono y las consecuencias geométricas que ello tiene en la estructura de la molécula. Repasar finalmente, los conceptos de ácido y base, examinando los diversos factores que influyen en la acidez y la basicidad para terminar introduciendo el concepto de pK_A como medida de la fuerza de la acidez. Si bien la mayor parte de las veces se hará referencia a ácidos y bases en agua, conviene no perder de vista que en numerosos casos las reacciones de la Química Orgánica se efectúan en disolventes no acuosos y la fuerza ácida de una especie puede variar mucho en función del medio en que se encuentre.

1770. **Tobern Bergman.**- Diferenciación entre Química Orgánica y Química Inorgánica.

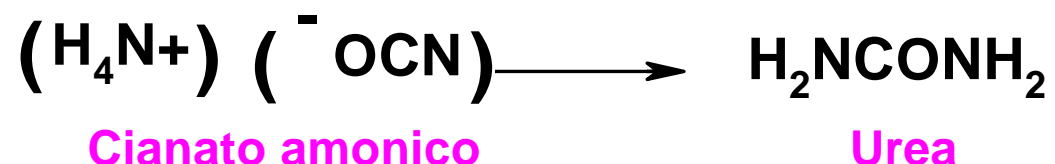
Química Orgánica.- “Química de los compuestos de los compuestos presentes en los organismos vivientes”.

Teoría Vitalista.- Los compuestos orgánicos sólo podían ser preparados por los seres vivos que poseían una **fuerza vital** indispensable para la síntesis y elaboración de estos productos.

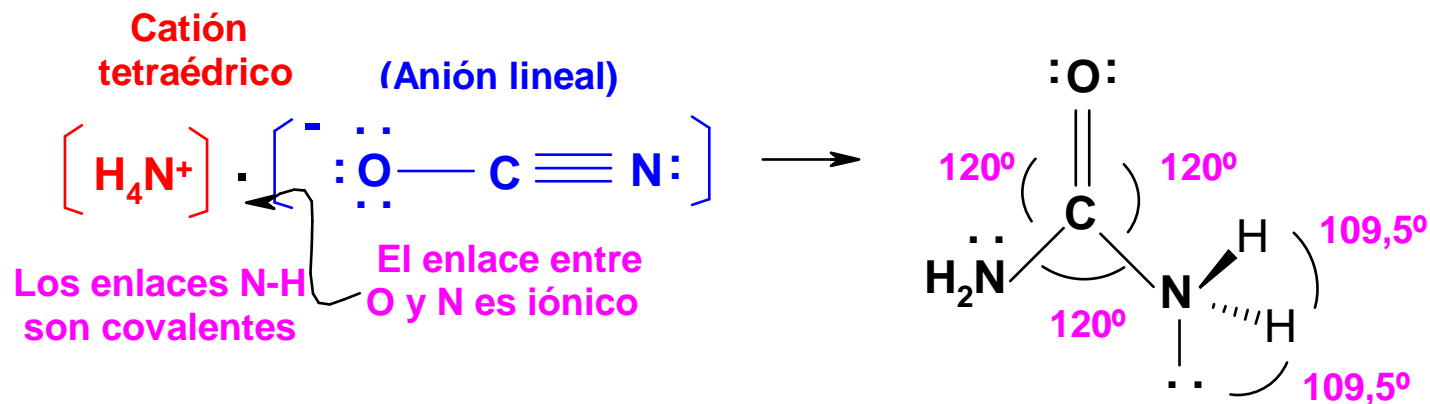
Michel Chevreul.- 1816. Preparación de compuestos orgánicos (ácidos grasos y glicerina)) a partir del jabón:



Friedrich Wöhler. 1828. Preparación de la Urea a partir del cianato amónico.



En toda transformación química ocurren cambios más o menos profundos de diversa índole, que se basan en la reorganización electrónica de los electrones de valencia. En base a esta nueva organización, se deben romper enlaces para dejar disponibles sus electrones que luego son compartidos entre átomos diferentes para dar origen a nuevos enlaces. En numerosos casos, la nueva organización molecular entraña un cambio de geometría respecto al compuesto de partida que puede ser más o menos acusada.



Urea. Se crean nuevos enlaces (pi entre C = O, un sigma entre C-N y dos sigma H-N) y se rompen dos enlace pi C=N y dos enlace H-N. Se ponen en juego en total 8 electrones

Molécula plana, con los átomos O, C y los dos N en el mismo plano, formando entre ellos ángulos de 120°. Los H están unidos a los N a través de ángulos de 109,5° y están en el mismo plano como tampoco lo está el par de electrones.

William Brande.- 1848. Falta de límites claros entre la Química Orgánica y la Química Inorgánica.

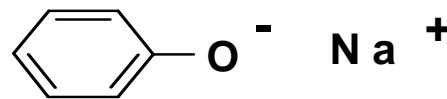
Síntesis Orgánica.

Propiedades diferenciales entre los compuestos orgánicos e inorgánicos.

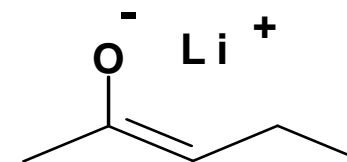
Química Orgánica como química del enlace covalente.



Carboxilato sodico Etóxido sódico

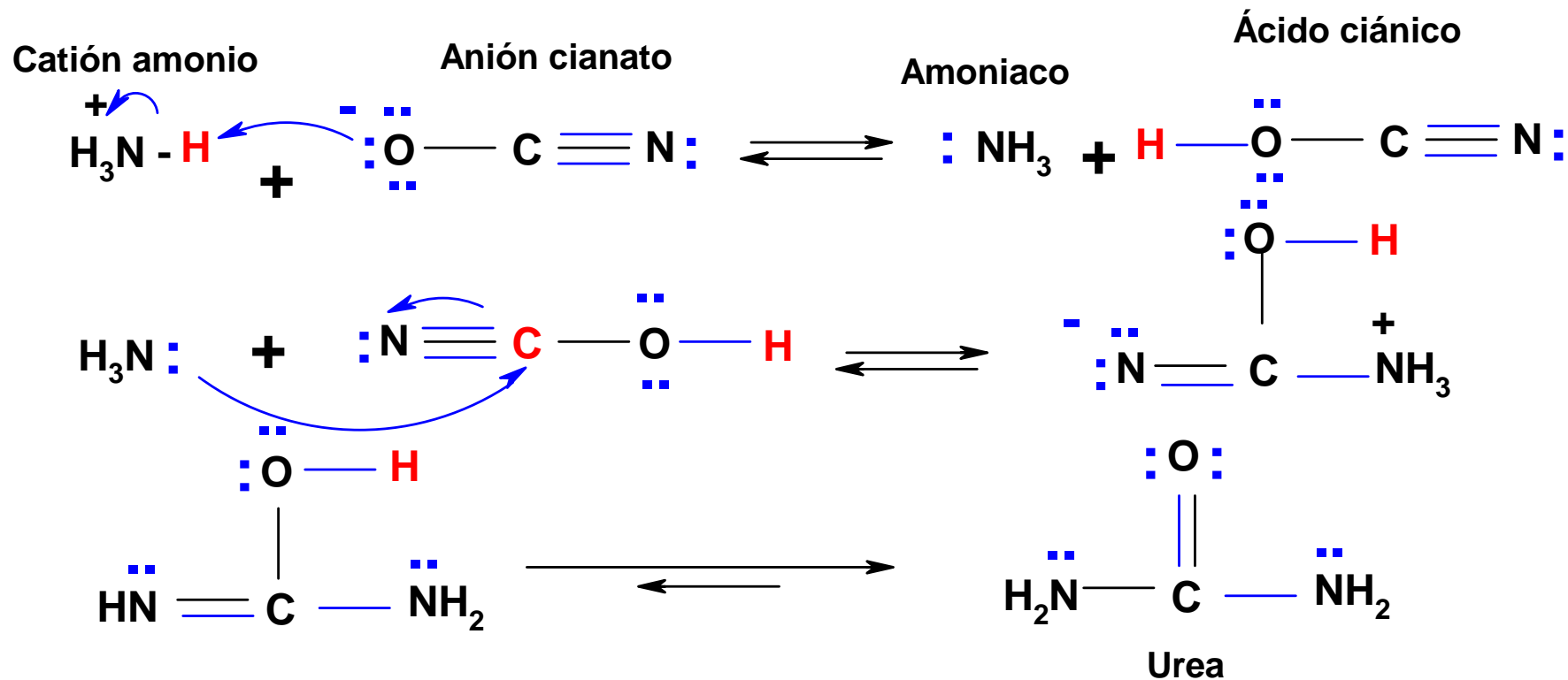


Fenóxido sódico
Fenolato sódico



Enolato de litio

Conversión del cianato amónico en urea



Productos Síntesis Orgánica. Productos Naturales.

Sustancias y Moléculas.

Separación y Purificación de sustancias.

Técnicas de separación:

Filtración, Decantación, Sedimentación, etc.

Extracción (líquido - líquido, sólido - líquido).

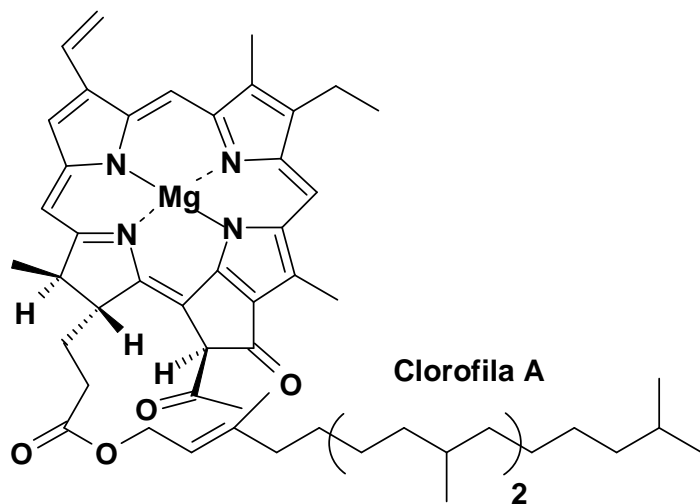
Destilación (a vacío, fraccionada, arrastre en corriente de vapor, azeotrópica, etc.)

Cromatografías (columna, capa fina, capa gruesa, cromatografía en fase líquido de alto rendimiento (CLAR, HPLC), cromatografía de gases, etc.)

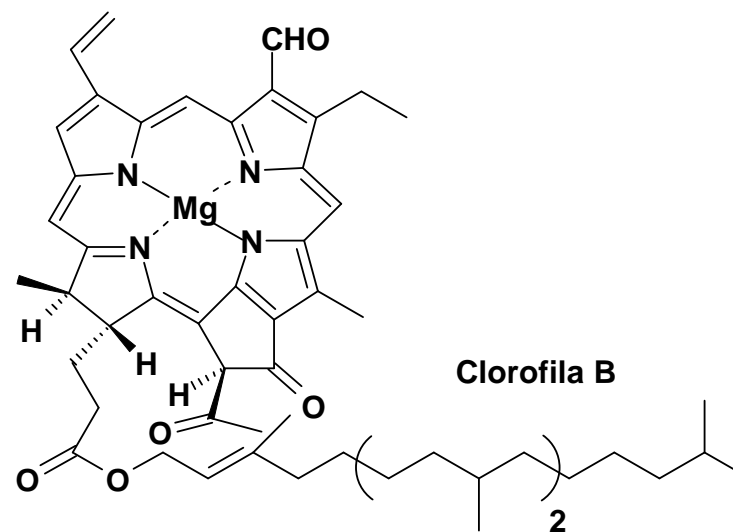
Determinación de estructuras

Composición Centesimal, Fórmula empírica y Masa Molecular.

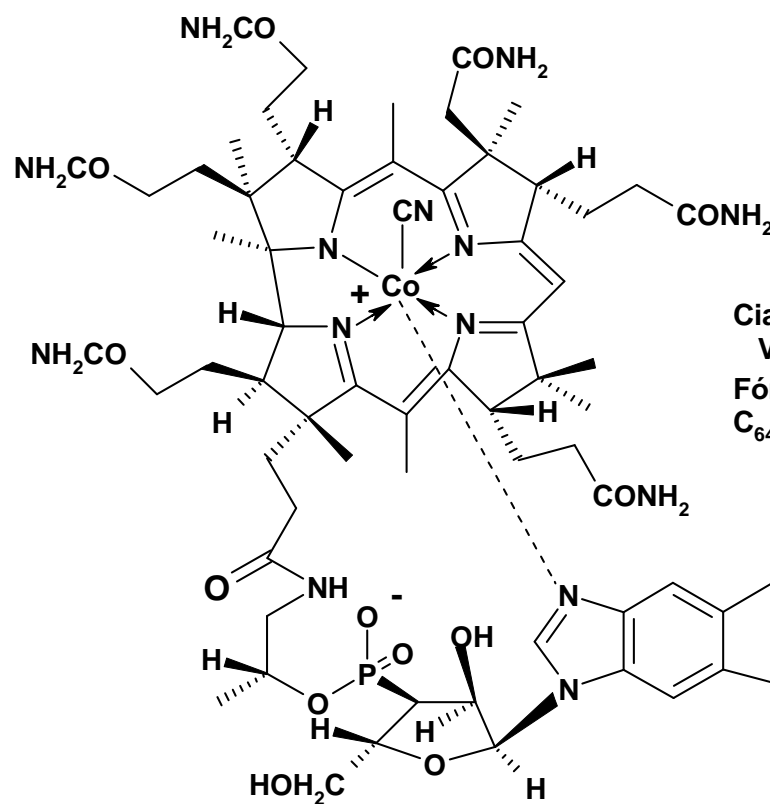
Técnicas Espectroscópicas (Infrarrojo, Ultravioleta, RMN de H y C-13).



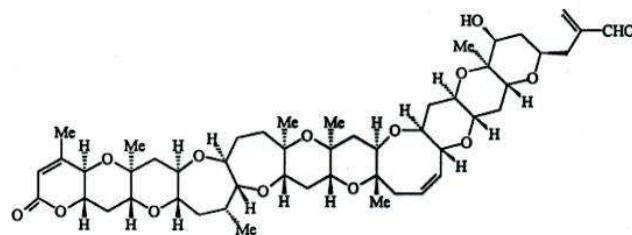
Clorofila A



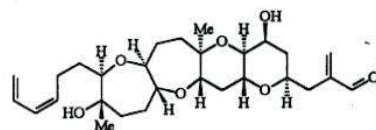
Clorofila B



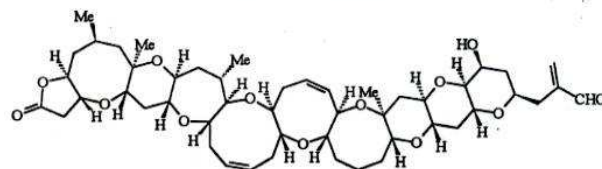
Cianocobalamina
Vitamina B₁₂
Fórmula molecular
 $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{O}_{13}\text{N}_{14}\text{PCo}$



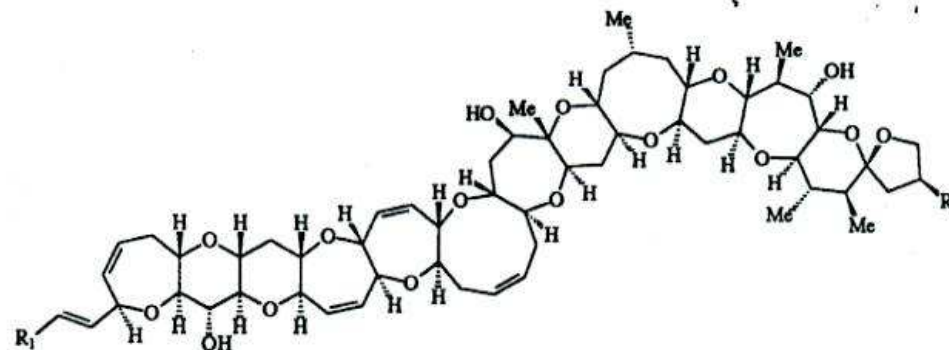
Brevetoxina B



Hemibrevetoxina B



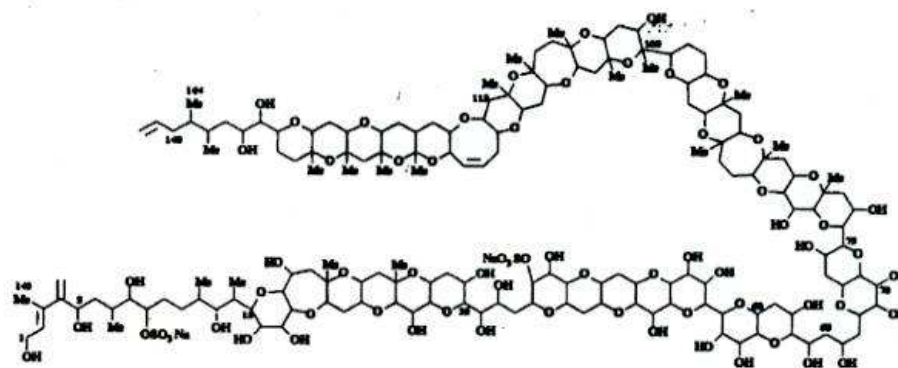
Brevetoxina A



Ciguatoxina: $R_1 = -CH(OH)-CH_2OH$; $R_2 = -OH$

54-deoxiciguatoxina: $R_1 = -CH(OH)-CH_2OH$; $R_2 = -H$

CTX-4B: $R_1 = -CH=CH_2$; $R_2 = -H$



Maitotoxina

Cálculo de la Fórmula Empírica.- Una sustancia desconocida compuesta por C, H, N y O, tiene el siguiente análisis elemental: 59,10% de C; 4,94% de H y 22,91% de N. ¿Cuál es su fórmula empírica?.

Cálculo del porcentaje de oxígeno: $O = 100 - (59,10 + 4,84 + 22,91) = 13,15 \%$

Calculo del número de moles de cada elemento:

$$C = 59,10 / 12,01 = 4,92 \text{ moles; } H = 4,94 / 1,008 = 4,90 \text{ moles;}$$

$$N = 22,91 / 14,01 = 1,63 \text{ moles; } O = 13,15 / 16 = 0,82$$

Relación más sencilla entre los números de moles:

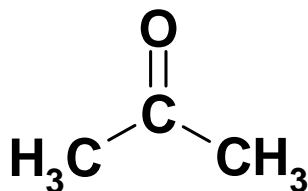
$$C = 4,92 / 0,82 = 6,0; H = 4,90 / 0,82 = 5,97; N = 1,63 / 0,82 = 1,98; O = 1$$

$$C = 6; H = 6; N = 2; O = 1$$

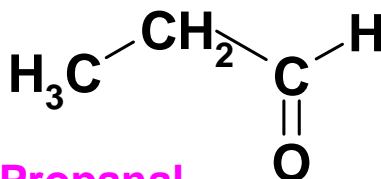
Fórmula Empírica: $C_6H_6ON_2$; **Masa Molecular:** 122-123

Fórmula Molecular: $(C_6H_6ON_2) \cdot n = 122; n = 1; C_6H_6ON_2$

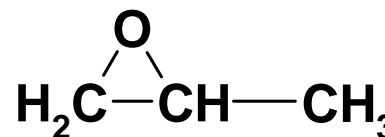
Fórmula molecular C_3H_6O



Propanona,
una cetona



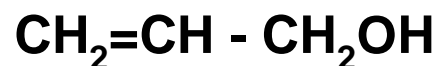
Propanal,
un aldehído



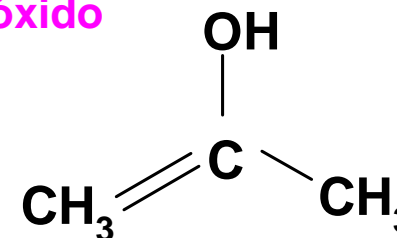
Metiloxirano,
un epóxido



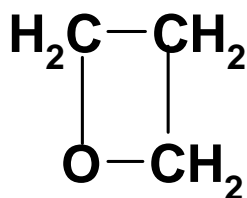
Etenil, metil, éter,
un éter



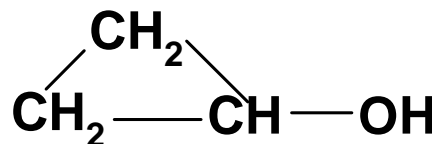
2-propenol,
un alcohol
alílico



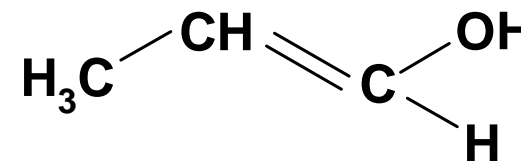
Enol de la propanona,
inestable



Oxaciclobutano,
un oxetano



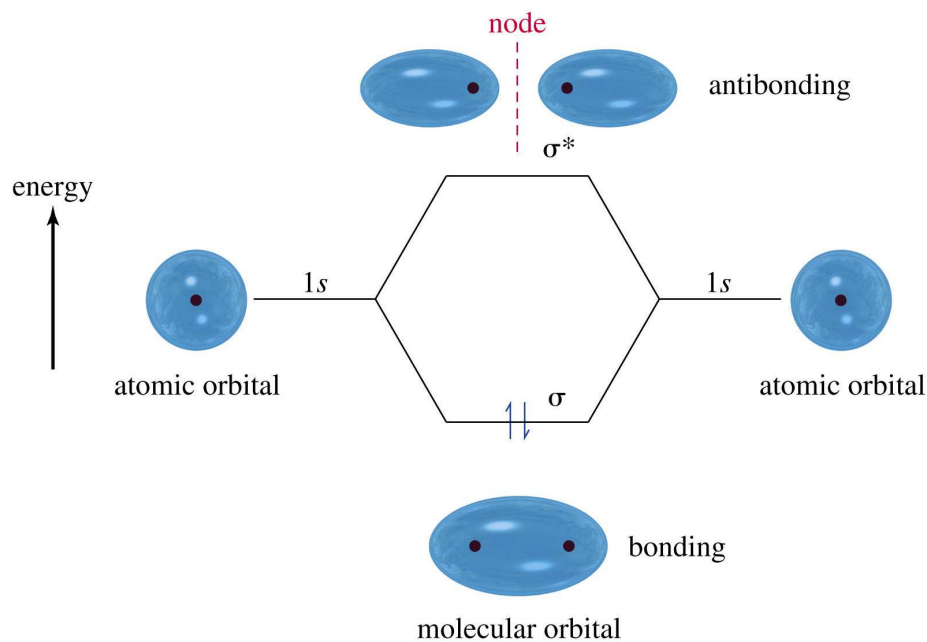
Ciclopropanol,
un alcohol cíclico



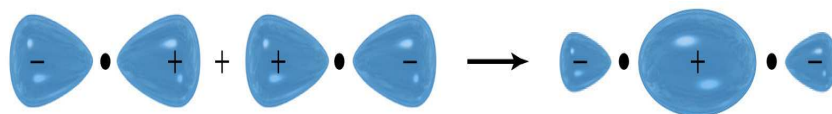
Enol del propanal,
inestable

Conclusión.- Varios compuestos diferentes pueden tener la misma fórmula molecular siendo conocidos como isómeros.

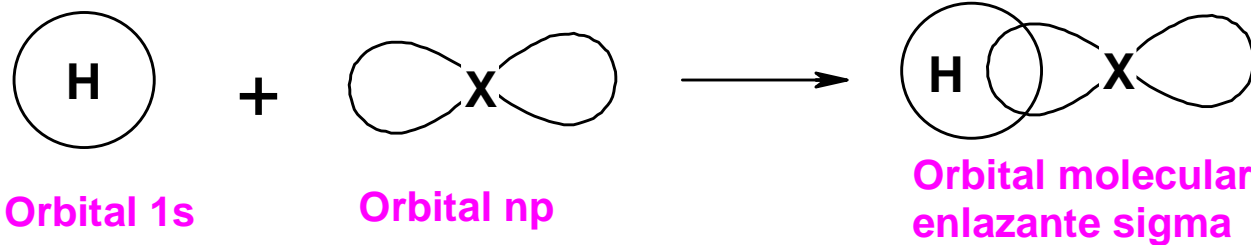
Tipos de enlaces: Enlaces sigma.



Enlace sigma s-s. Presente en la molécula de H_2

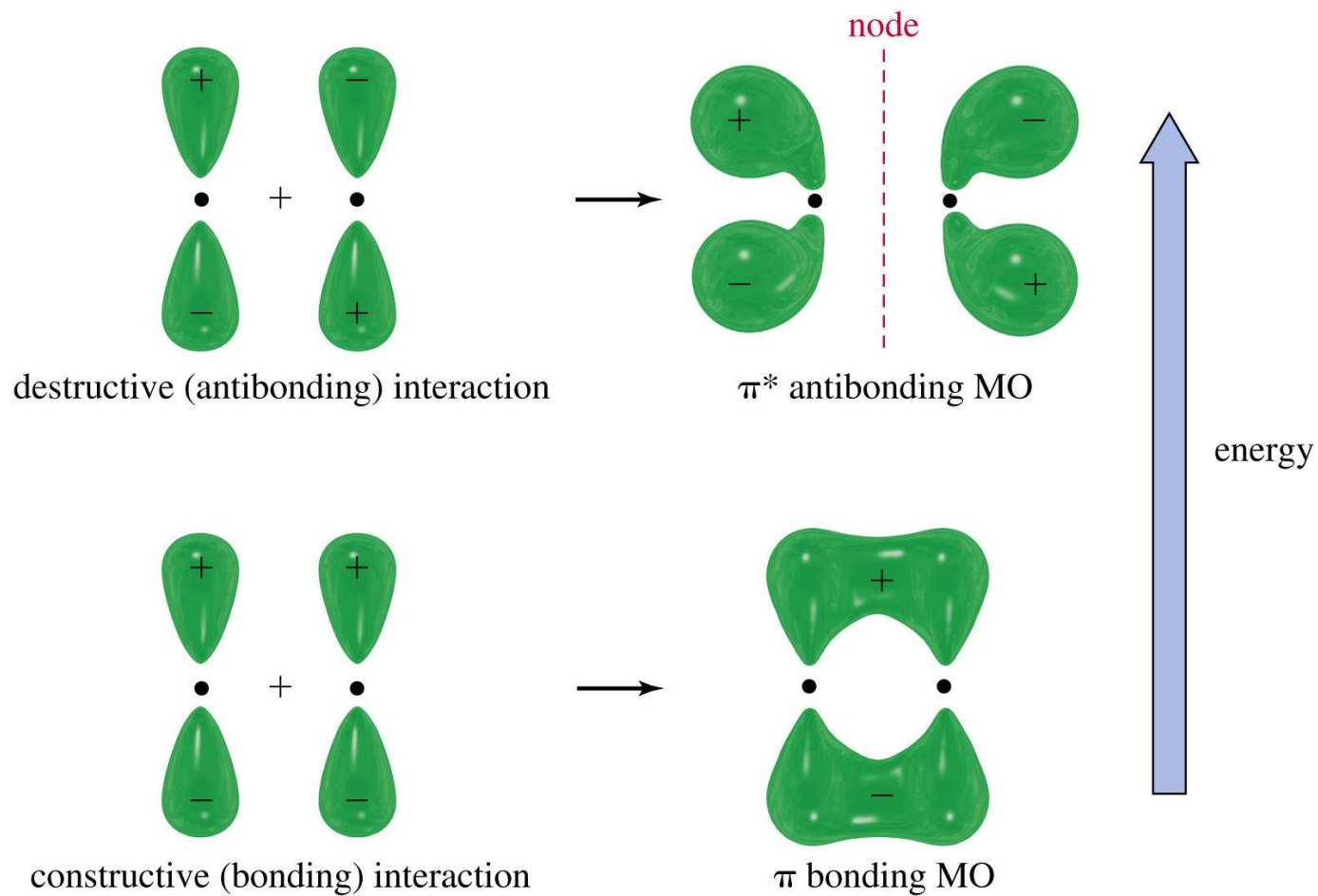


Enlace sigma p-p. Presente en moléculas tipo X-X (X = halógeno)

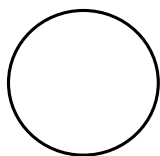


Enlace sigma s-p. Presente en moléculas como H-X (X = halógeno)

Enlaces pi: Están formados por solapamiento paralelo de dos orbitales p.



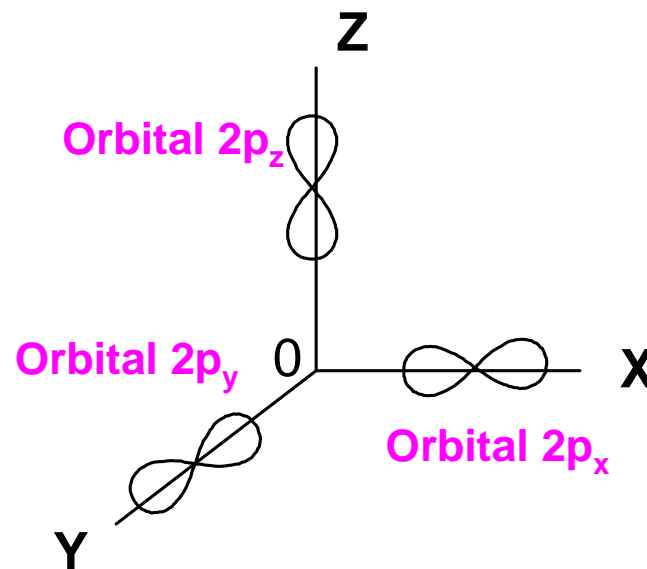
ORBITALES DEL ÁTOMO DE CARBONO

 $^{12}_6\text{C} (1s^2 2s^2 2p^2)$ 

Orbital 2s

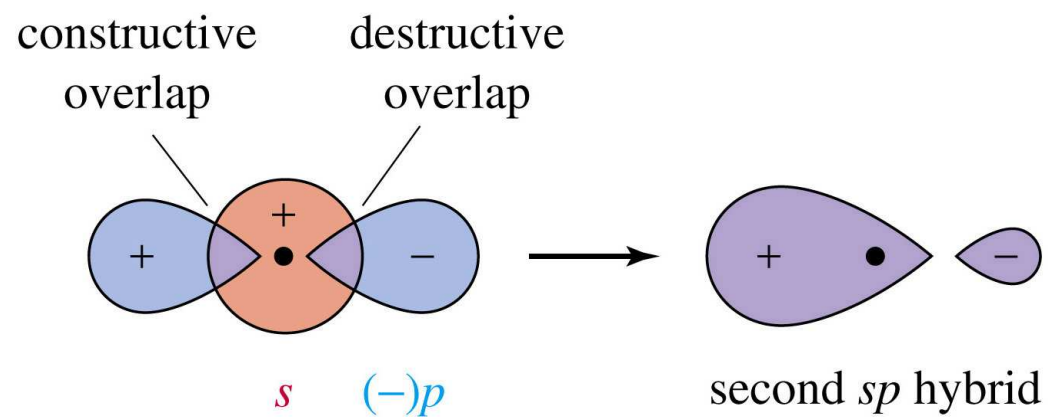
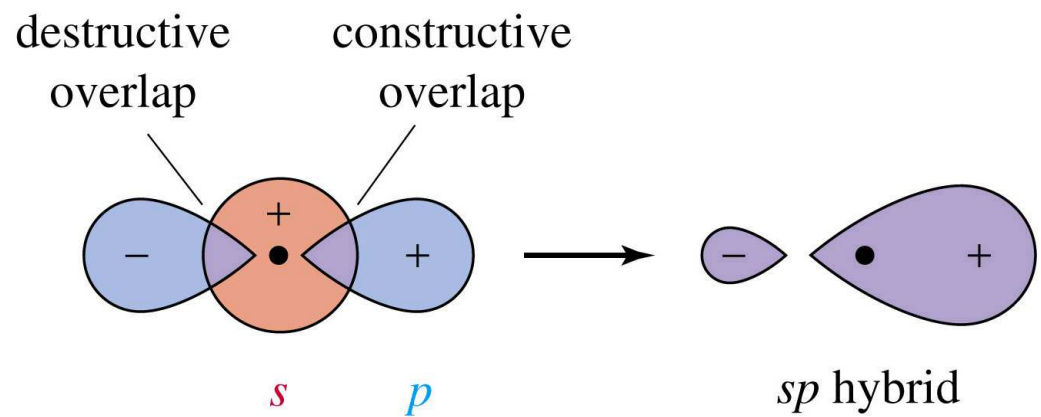


Orbital 2p

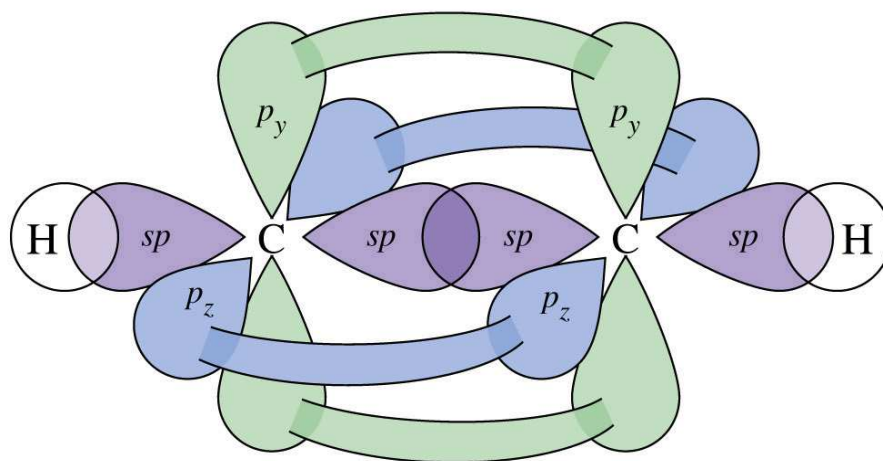


El átomo de Carbono contiene cuatro orbitales donde se alojan los electrones de valencia. Uno de ellos es 2s y los otros tres son 2p y se hallan perpendiculares entre sí.

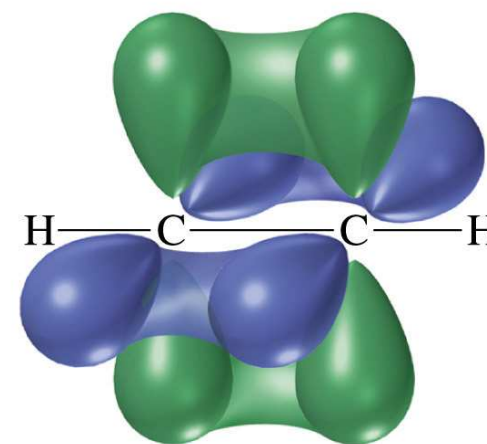
ORBITALES HÍBRIDOS DEL CARBONO. Orbitales sp. Los orbitales híbridos sp del C se forman por combinación de dos orbitales atómicos, uno 2s y otro 2p. Son dos y son lineales, es decir formando entre sí un ángulo de 180° . Se encuentran en moléculas inorgánicas como BeH_2 y BeF_2 y en moléculas orgánicas como los alquinos, los nitrilos, los cumulenos, etc.



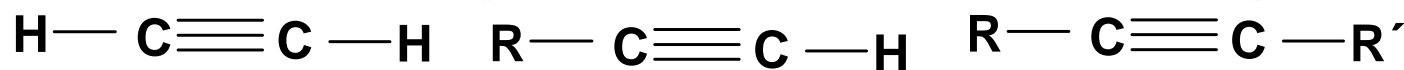
El **Acetileno** (Etino) es un ejemplo de molécula orgánica con orbitales híbridos sp . Contiene un enlace sigma C-C formado por dos orbitales sp , dos enlaces sigma C-H formados por solapamiento de orbitales $1s-sp$ y dos enlaces pi formados por solapamiento paralelo de dos orbitales p . Los enlaces pi están en color azul y verde y los enlaces sigma en color violeta. El cianuro de hidrógeno, los alquinos, los nitrilos y los dienos acumulados contienen orbitales sp .



acetylene



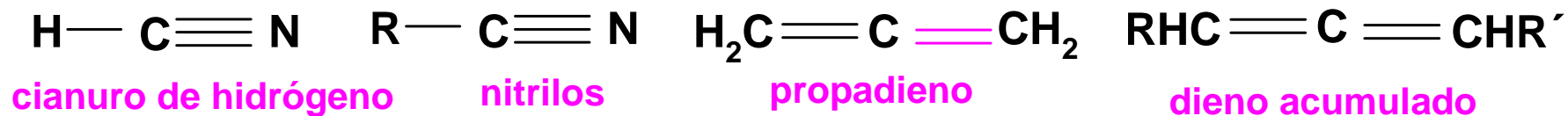
acetylene



acetileno (etino)

alquino terminal

alquino interno



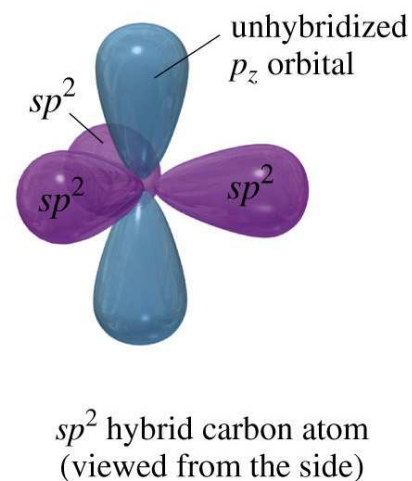
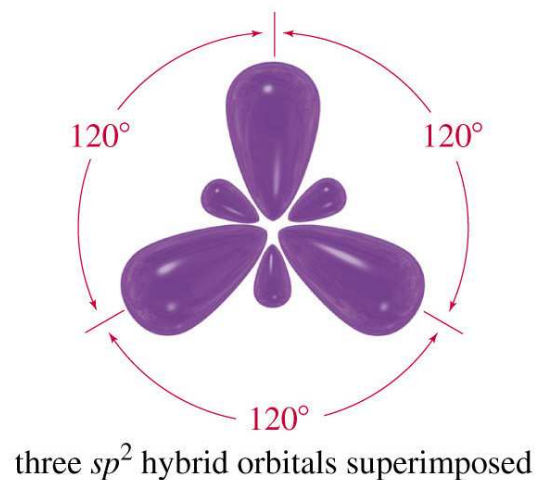
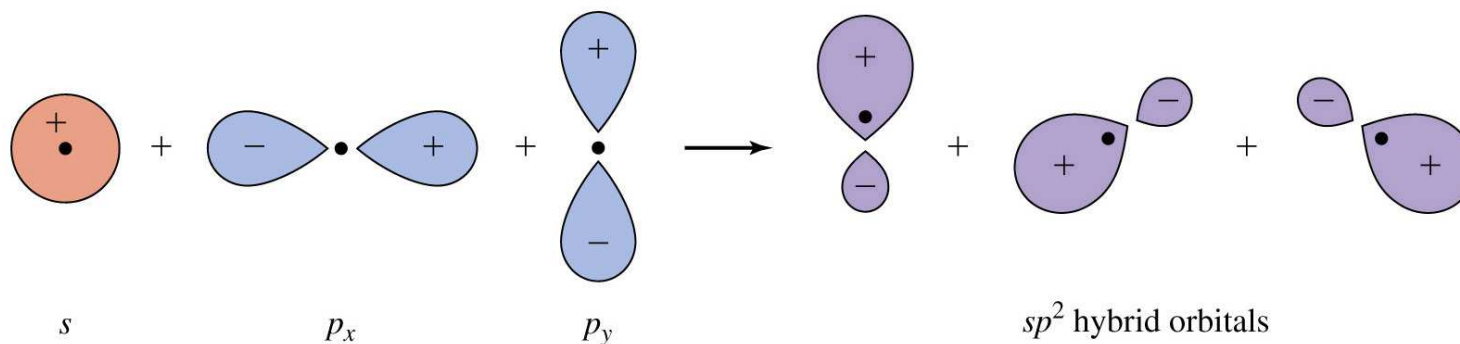
cianuro de hidrógeno

nitrilos

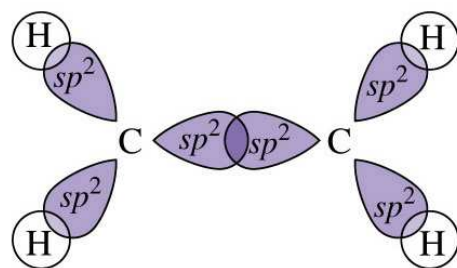
propadieno

dieno acumulado

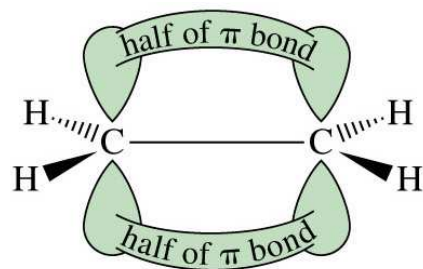
Orbitales híbridos sp^2 .- Son tres orbitales formados por la combinación de un orbital atómico 2s con dos orbitales atómicos 2p. Los tres orbitales sp^2 son coplanares y forman entre sí ángulos de 120° , situándose el orbital 2p que queda sin utilizar perpendicularmente a este plano. Se encuentran formando parte de los dobles enlaces, es decir en los alquenos, dienos no conjugados, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, cloruros de ácidos, anhídridos de ácido, ésteres, amidas, iminas, etc.



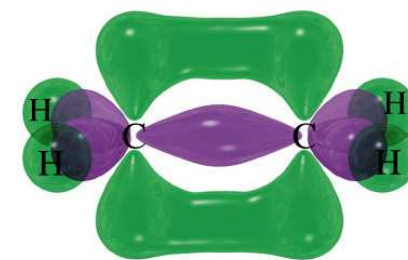
Un ejemplo de molécula orgánica que contiene un enlace pi es el **etileno** o **eteno**. Existe un enlace sigma C-C formado por dos híbridos sp^2-sp^2 , dos enlaces sigma C-H formados por orbitales sp^2-1s (en violeta) y un enlace pi (en verde) formado por el solapamiento paralelo de dos orbitales p paralelos.



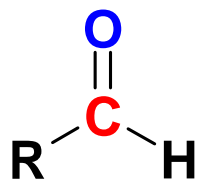
σ bond framework
(viewed from above the plane)



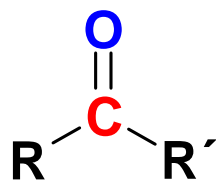
π bond
(viewed from alongside the plane)



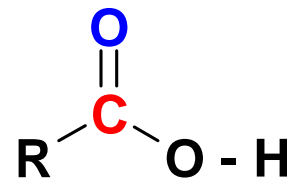
ethylene



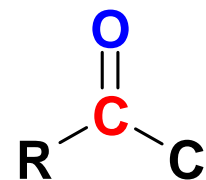
aldehídos



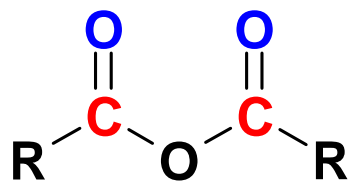
cetonas



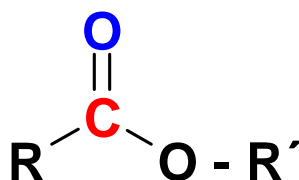
ácidos
carboxílicos



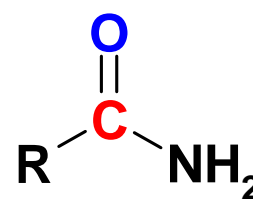
cloruros
de ácido



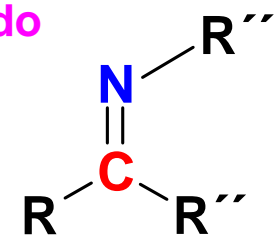
anhídridos
de ácido



ésteres

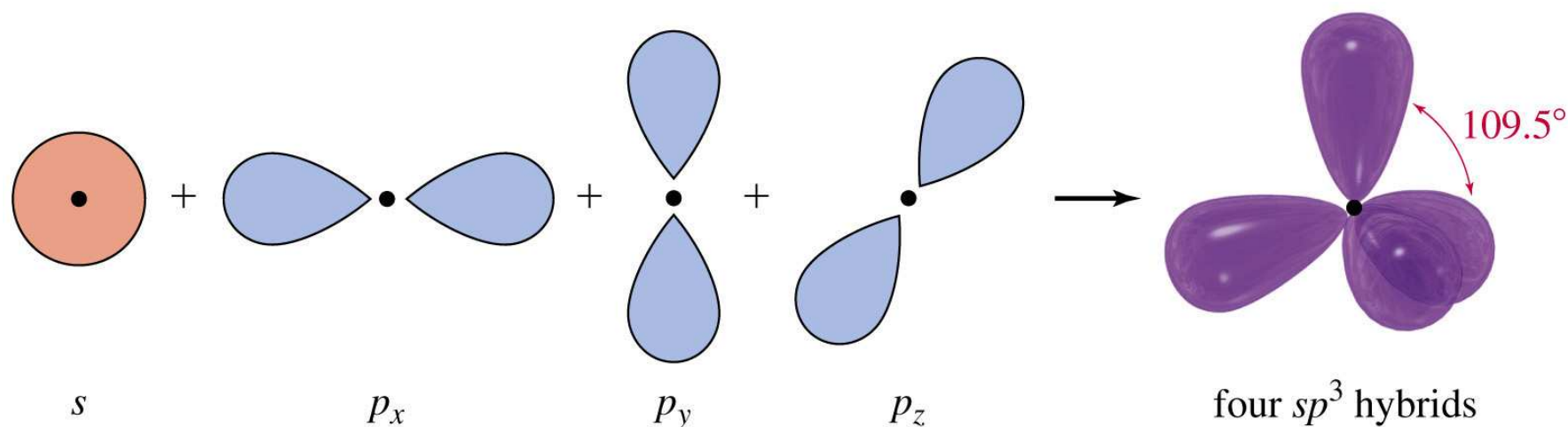


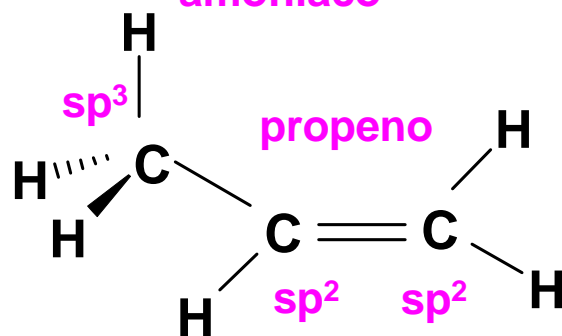
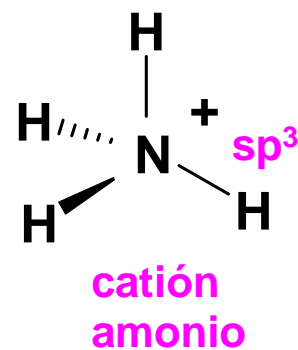
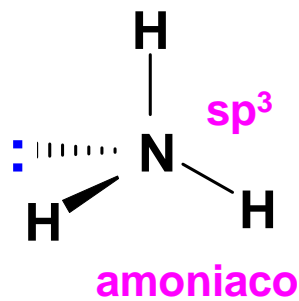
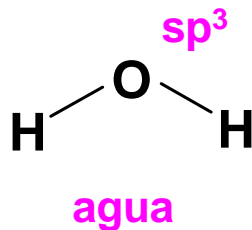
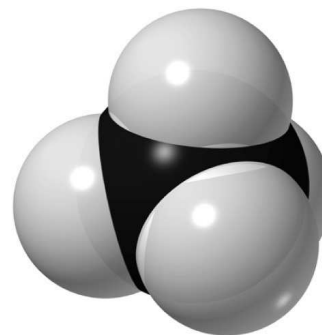
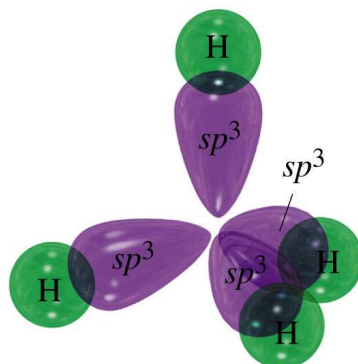
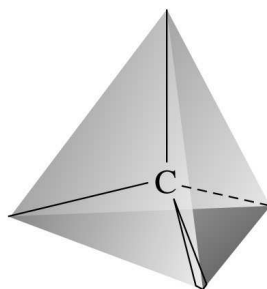
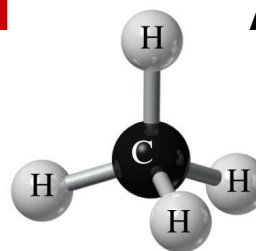
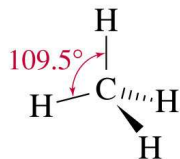
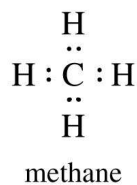
amidas



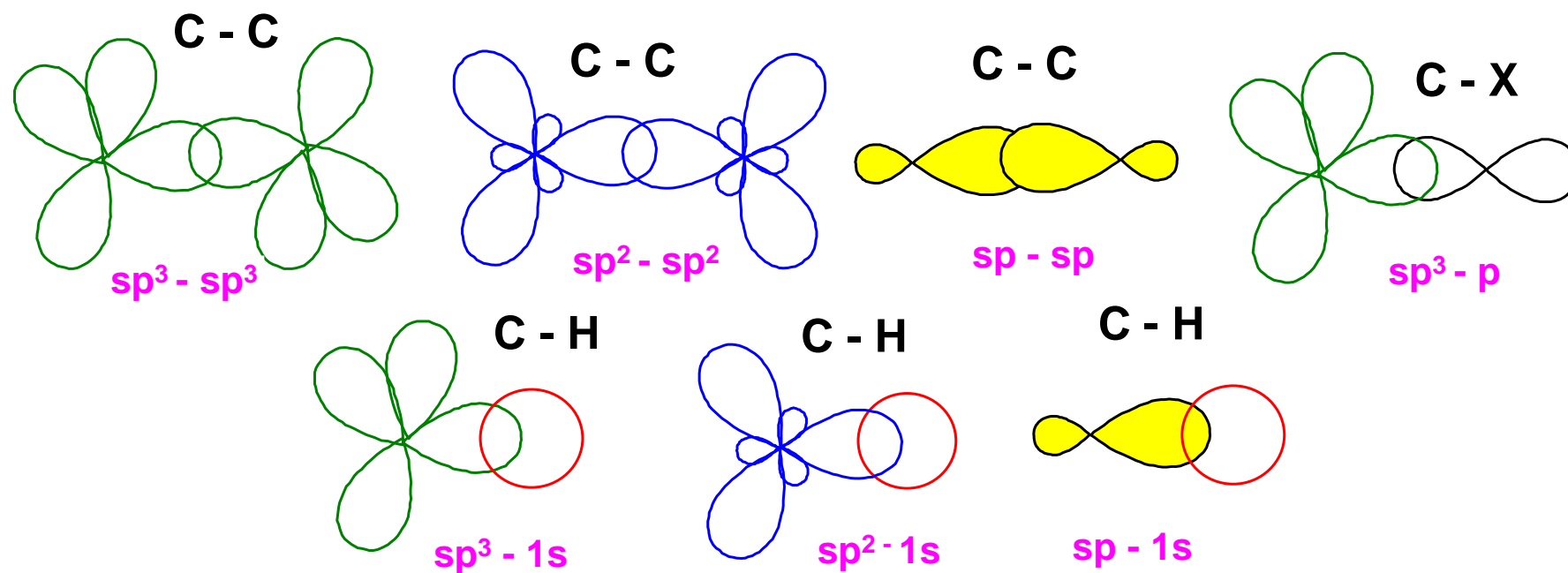
iminas

Orbitales híbridos sp^3 . Se hallan formados por la combinación lineal de un orbital 2s con tres orbitales 2p. En conjunto son cuatro los orbitales sp^3 del carbono que se hallan dispuestos hacia los vértices de un tetraedro regular, por lo que forman entre sí ángulos de $109,5^\circ$. Entran a formar parte de numerosas moléculas inorgánicas (agua, amoníaco, fosfina, etc.) y orgánicas. Entre estas últimas citaremos a todos los compuestos que contengan enlaces C-C, C-H (los alcanos por ejemplo), enlaces C-X (los haluros de alquilo), enlaces C-O (los alcoholes y los éteres), enlaces C-N (las aminas), enlaces C-S (los tioles) y en general en casi todos los compuestos orgánicos ya que en la inmensa mayoría de éstos se encuentran siempre enlaces tipo C-H y C-C.





La molécula de **metano** CH₄ es el ejemplo orgánico más sencillo de compuesto orgánico que contiene cuatro enlaces sigma C-H formados por solapamiento de orbitales sp³ y 1s. Otros ejemplos inorgánicos son las moléculas de **agua** y **amoniaco**, el **ion amonio**, etc. La figura siguiente muestra los más comunes ejemplos de enlaces sigma C-C y C-H:



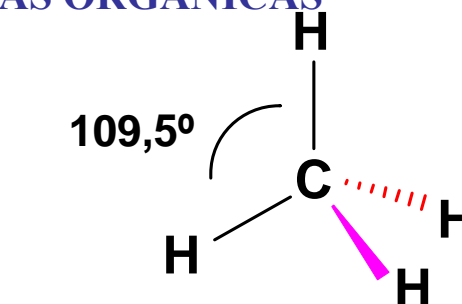
REPRESENTACIÓN TRIDIMENSIONAL DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS



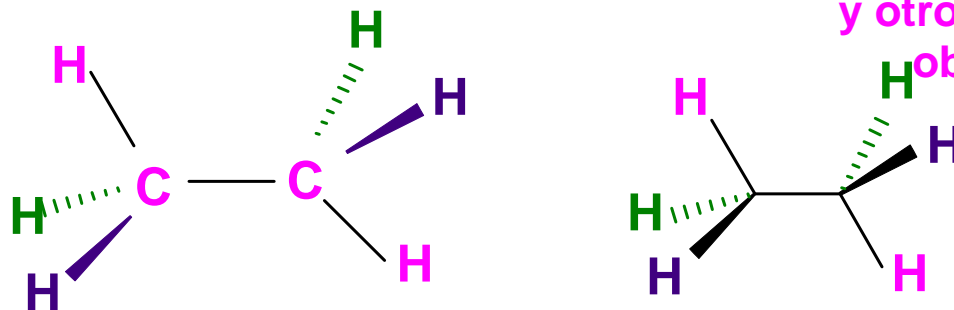
Enlaces en el plano del papel

Enlace que se aleja del observador; dirigido hacia atrás

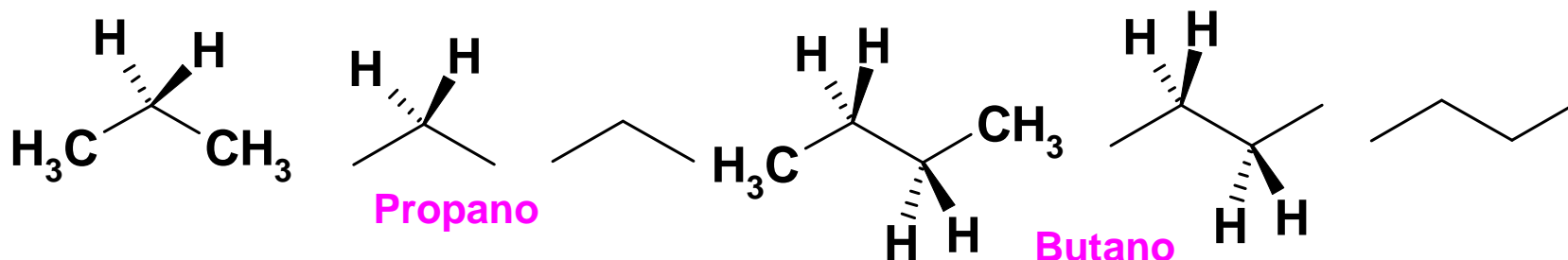
Enlace que se acerca al observador; dirigido hacia delante



Representación de la molécula del metano, con dos enlaces C-H en el plano del papel, un enlace que se aleja y otro que se acerca al observador



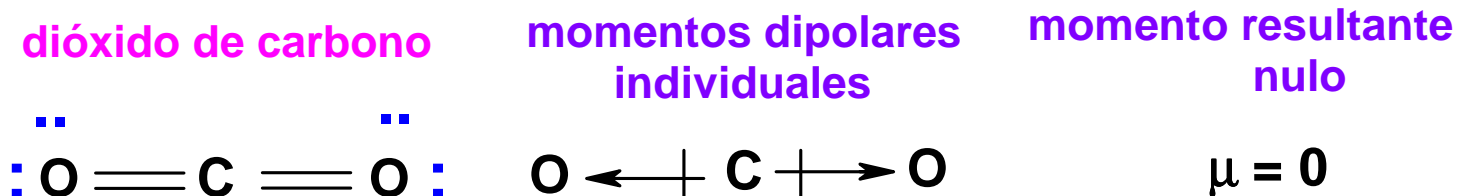
Molécula de etano con seis enlaces C-H y un enlace sigma C-C. Cuatro átomos (los 2C y 2H; color magenta) son coplanares y de los 4H restantes, dos se dirigen hacia adelante (representados por trazos gruesos de color violeta) y dos hacia atrás (representados por trazos discontinuos de color azul).



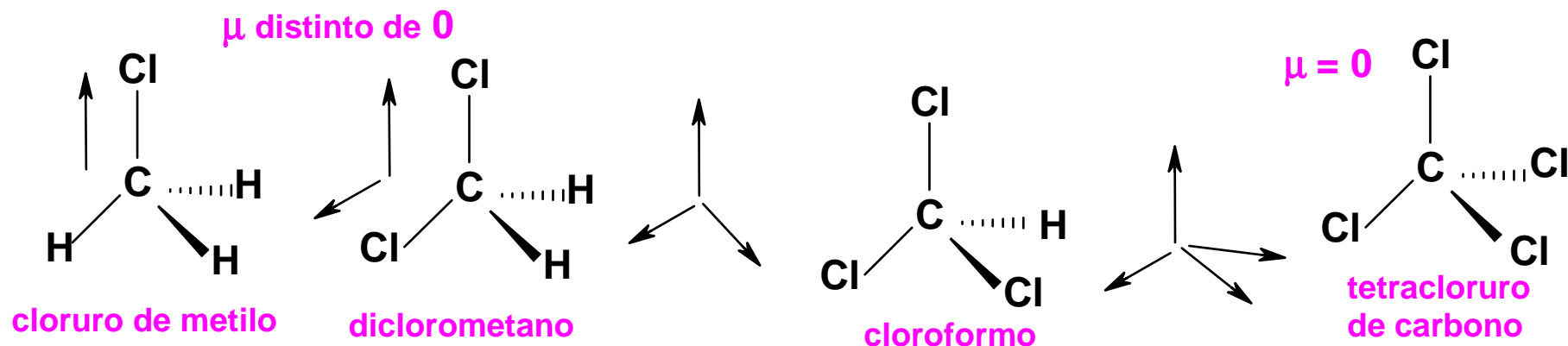
Polaridad de los enlaces. Momento dipolar (μ)

$$\mu = q \cdot d \quad (q = \text{fracción de carga; } d = \text{longitud de enlace}) \quad (D)$$

El valor de μ depende de diversos factores, entre ellos la diferencia de electronegatividad entre los átomos del enlace, su tamaño, la geometría de la molécula y la presencia de electrones sin compartir. Es una magnitud vectorial y si en una molécula hay varios enlaces dipolares, el momento dipolar de la molécula es la suma vectorial de los momentos dipolares individuales. Se comprende por tanto, que una molécula puede tener enlaces dipolares, pero carecer de momento dipolar neto, por anularse la suma de los momentos dipolares individuales. Un ejemplo sencillo lo tenemos en las moléculas lineales que contienen enlaces dipolares tal como el dióxido de carbono.



El momento dipolar tiene carácter vectorial y por ello puede utilizarse para obtener información acerca de la geometría de las moléculas. Así, un enlace C-Cl siempre presenta momento dipolar, pero las moléculas ClCH_3 , Cl_2CH_2 y Cl_3CH presentan momento dipolar neto, mientras que el del Cl_4C es nulo. En conclusión, la geometría del Cl_4C deber ser tal que la suma vectorial de los cuatro vectores iguales se anule y ello sólo es posible en una geometría tridimensional para un tetraedro regular:

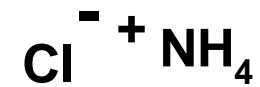


PARES ELECTRÓNICOS SIN COMPARTIR



Electrones de valencia ($2s2p^3$)(cinco)

Valencia tres; Electrones sin compartir dos



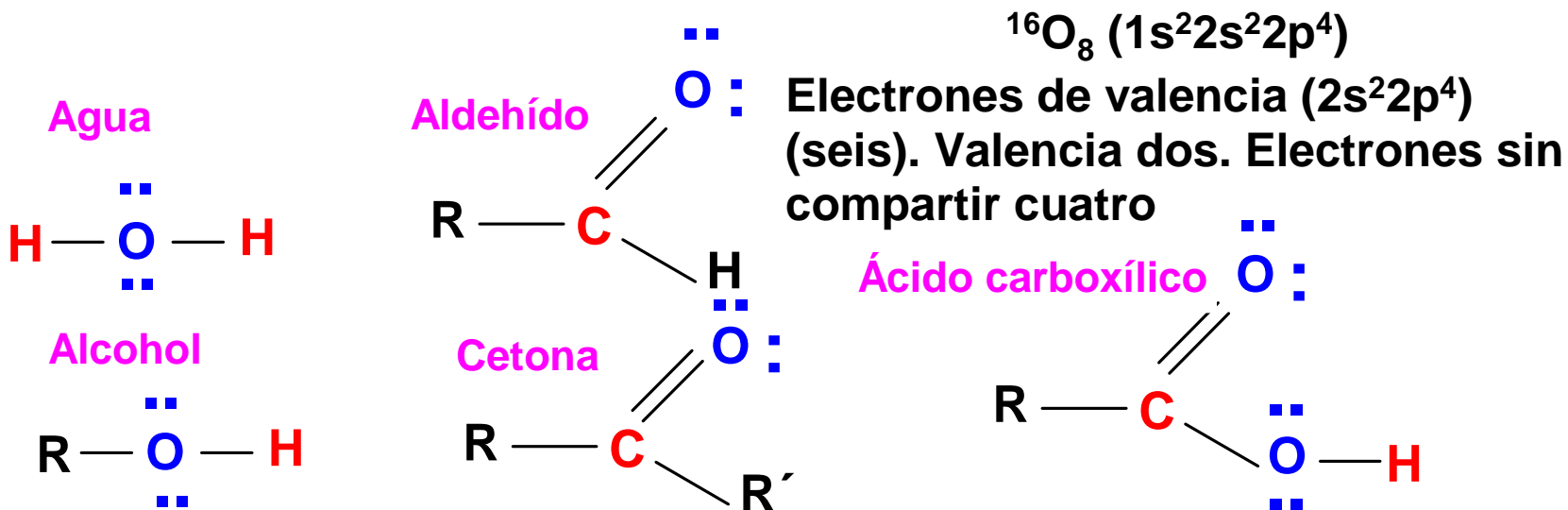
Amoniaco

Amina primaria

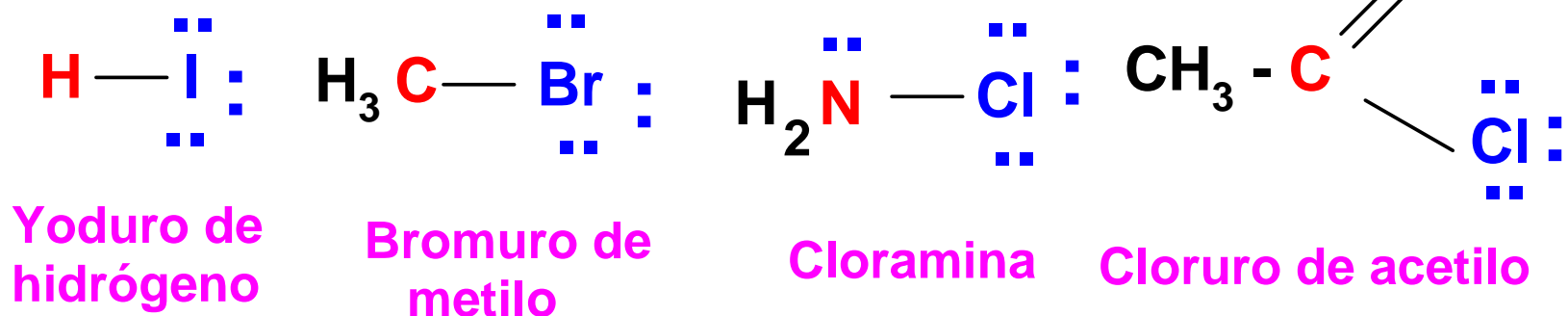
Amina secundaria

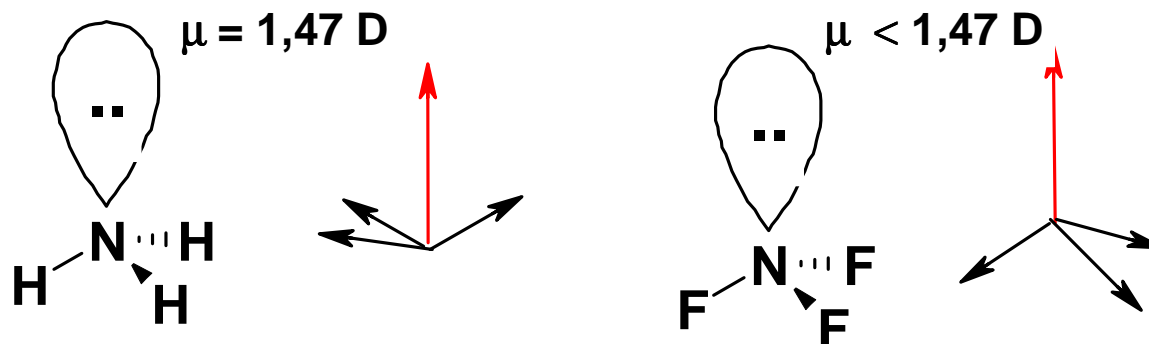
Amina terciaria

Cloruro amónico



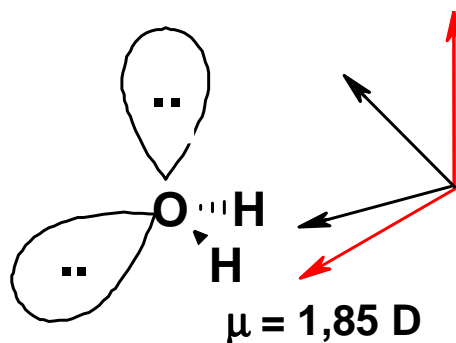
Electrones de valencia (2s²2p⁵); (siete)
 Valencia uno. Electrones sin compartir (seis)





El momento dipolar del NH_3 es mayor que el del F_3N porque si bien la geometría de las moléculas es idéntica, la orientación de los dipolos es contraria. En el NH_3 los vectores se suman y en el NF_3 se restan. El momento dipolar del par electrónico se representa en color rojo.

En la molécula de agua, hay cuatro dipolos; dos de ellos son idénticos y se deben a los enlaces H-O, estando la parte negativa del dipolo orientada hacia el O, que es el átomo más electronegativo. Los otros dos dipolos (en rojo en la figura) también son idénticos entre si (pero diferentes de los anteriores) y se deben a la presencia de dos pares electrónicos sin compartir del átomo de oxígeno. En conclusión, hay cuatro vectores aditivos que proporcionan un momento dipolar neto a la molécula del agua (1,85 Debye), lo que indica claramente que esta molécula no es lineal. En realidad sabemos que es angular con un ángulo de enlace H - O - H próximo a 109° .



GRADO DE INSATURACIÓN DE UN COMPUESTO ORGÁNICO

Alcanos $C_nH_{(2n+2)}$; C_aH_b ; $b = (2a + 2)$;

Alquenos = C_nH_{2n} = Cicloalcanos

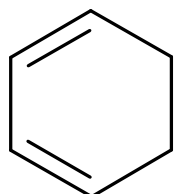
Alquinos = $C_nH_{(2n-2)}$ = Dienos no cíclicos = Cicloalquenos

C_aH_b ; Ciclos + Insaturaciones = $c + i = (2a + 2 - b) / 2$

Eteno ($CH_2 = CH_2$); (C_2H_4); $(i + c) = (2 \cdot 2 + 2 - 4) / 2 = 1$

Ciclopropano (C_3H_6); $(i + c) = (2 \cdot 3 + 2 - 6) / 2 = 1$

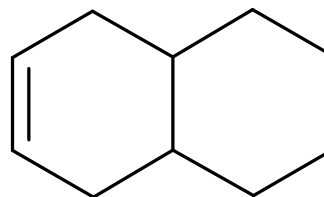
1,3-Ciclohexadieno



C_6H_8

$i + c = 3$; un ciclo y dos insaturaciones

Biciclo-[4,4,0]-3-deceno



$C_{10}H_{16}$

$i + c = 3$; dos ciclos y una insaturación

Cuando la molécula contiene uno o varios átomos de O pueden eliminarse y hacer el cálculo con la fórmula resultante.

Etanol (C_2H_6O); Equivale a (C_2H_6); $i + c = 0$

Etanodiol [$(CH_2OH - CH_2OH)$]; Equivale a $C_2H_6O_2 \equiv C_2H_6$; $i + c = 0$

Cuando la molécula contiene uno o varios átomos de halógeno hay que añadir un H por cada uno de los halógenos eliminados.

Cloroformo; Cl_3CH ; Equivale a $H_3CH (CH_4)$; $i + c = 0$

Si la molécula contiene uno o varios átomos de N, hay que restar un H por cada N eliminado.

La metilamina es CH_3NH_2 , o sea CH_5N equivalente a CH_4 ; $i + c = 0$.

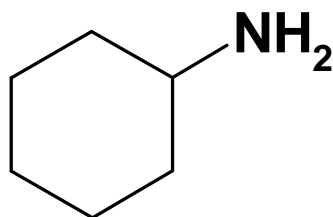
La ciclohexilamina es $C_6H_{13}N$ equivalente a C_6H_{12} ; $i + c = 1$. Existe un ciclo.

metilamina



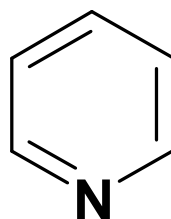
CH_5N $i + c = 0$

ciclohexilamina



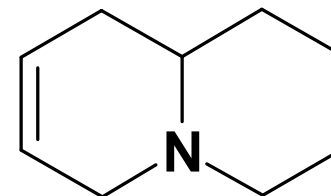
$C_6H_{13}N$ $i + c = 1$

Piridina



C_5H_5N $i + c = 4$

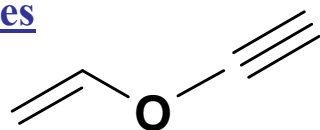
Biciclo-[4,4,0]-
1-aza-3-deceno



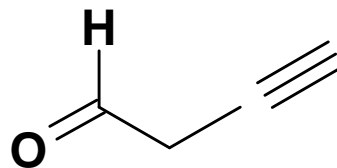
$C_9H_{15}N$ $i + c = 3$

Para una molécula compleja, el cálculo de (i+c) no permite casi nunca establecer una única estructura pues son compatibles varias alternativas. Así para C_4H_4O se tiene $(i + c) = 3$, con lo que hay varias posibilidades: (a) tres insaturaciones (b) dos insaturaciones y un ciclo (c) una insaturación y dos ciclos (d) tres ciclos.

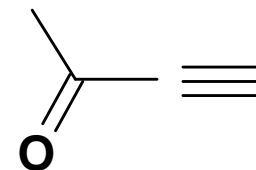
Tres Insaturaciones



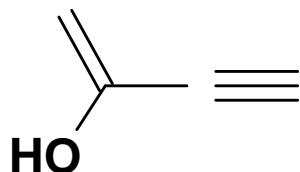
etinil, vinil, éter



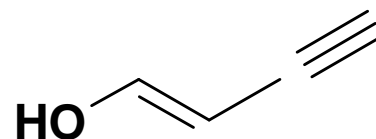
3-butinal



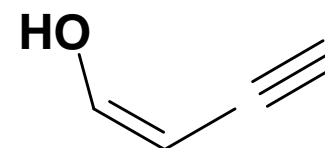
metil, etinil, cetona



3-in-1-buten-2-ol

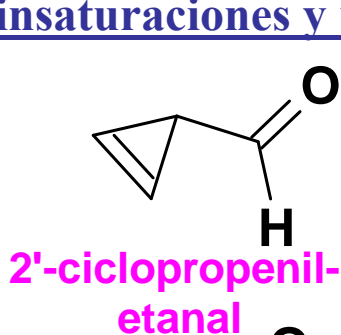


3-in-1-trans-buten-1-ol

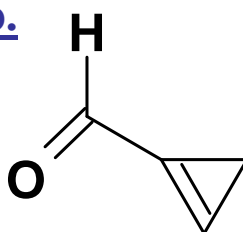


3-in-1-cis-buten-1-ol

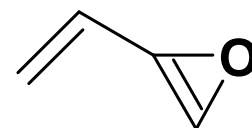
Dos insaturaciones y un Ciclo.



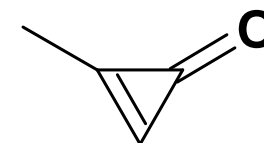
2'-ciclopropenil-etanal



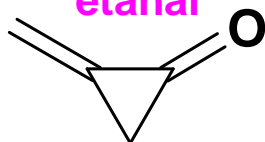
1'-ciclopropenil-etanal



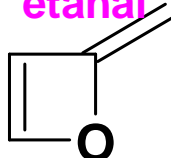
vinil-oxireno



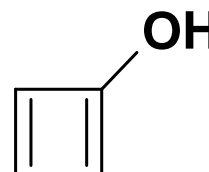
2-metil-ciclopropenona



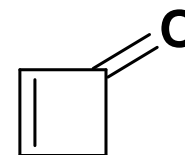
2-metilen-ciclopropanona



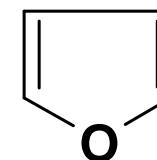
4-metilén-2-oxepeno



ciclobutadienol

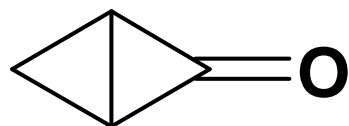


2-ciclobutenona

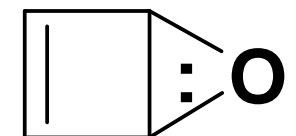
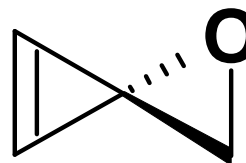


furano

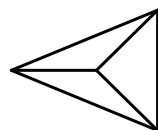
Una insaturación y dos ciclos.



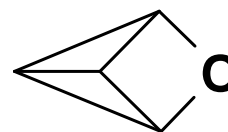
Biciclo-[1,1,0]-2-butanona



Tres Ciclos.



prismano



óxido de prismano