

TEMA 7B: INTRODUCCIÓN A LAS REACCIONES ORGÁNICAS

1	CARACTERÍSTICAS DEL CARBONO.	208
1.1	Tipos de hibridación y enlace.	209
1.2	El benceno (C ₆ H ₆).....	209
2	Reactividad de los compuestos orgánicos.....	210
2.1	Desplazamientos electrónicos.....	210
2.2	Rupturas de enlaces e intermedios de reacción.	212
2.3	Tipos de reactivos.....	213
3	Clasificación de las reacciones orgánicas.	213
4	Reacciones de sustitución.	214
4.1	Sustitución homolítica (radicalaria):.....	215
4.2	Sustitución nucleófila (SN).....	215
4.3	Sustitución electrófila (SE).....	216
5	Reacciones de adición.	218
5.1	Adición electrófila:.....	218
5.2	Adición nucleófila:	219
5.3	Adición homolítica:.....	219
6	Reacciones de eliminación.	220
6.2	Deshidratación de amidas	221
6.3	Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.	221
7	Condensación:	222
7.1	Esterificación/ Hidrólisis ácida:.....	222
7.2	Hidrólisis ácida/ básica (saponificación):.....	222
7.3	Formación de amidas:	223
8	Reacciones redox.....	223
8.1	Oxidación de alquenos.	224
8.2	Ozonolisis.....	224
8.3	Oxidación de alcoholes.....	224
8.4	Oxidación y reducción de aldehídos y cetonas.	224
8.5	Combustión.	224
9	Otras reacciones orgánicas.....	224
9.1	Ácido-base.	224
10	Polímeros o macromoléculas. Tipos.....	225
11	Ejercicios PAU Madrid	228

1 CARACTERÍSTICAS DEL CARBONO.

El carbono posee unas características especiales, que juntas lo hacen único dentro del sistema periódico, por lo que es el elemento base de todos los compuestos orgánicos:

- Electronegatividad intermedia por lo que puede formar enlace covalente tanto con metales como con no metales.
- **Tetra valencia:** $2s^2p^2 \Rightarrow 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$; $\Delta H = -400$ kJ/mol (se desprenden 830 kJ/mol al formar 2 enlaces C-H) lo que ofrece la posibilidad de unirse a sí mismo formando cadenas.
- Además, tiene **un tamaño pequeño** lo que posibilita la formación de enlaces dobles y triples, ya que es posible que los átomos se aproximen lo suficiente para formar enlaces " π ", lo que no es posible en el Si.

Ejemplo (Selectividad. Madrid Junio 98).

Al quemar 2,34 g de un hidrocarburo se forman 7,92 g de dióxido de carbono y 1,62 g de vapor de agua. En condiciones normales, la densidad del hidrocarburo gaseoso es 3,48 g/L.

a) Determine la masa molecular y fórmula de dicho hidrocarburo

b) ¿Qué volumen de oxígeno gaseoso a 85°C y 700 mm de presión, se necesita para quemar totalmente los 2,34 g de este hidrocarburo?

Como sabemos cuándo se quema un hidrocarburo el carbono del mismo se transforma en CO_2 y el hidrógeno en agua, por lo que comparando los moles de átomos de C que hay en el CO_2 y los moles de átomos de H que hay en el agua obtendremos la fórmula empírica:

$$\left. \begin{array}{l} 7,92 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44 \text{ g } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } CO_2} = 0,18 \text{ moles } C \\ 1,62 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \cdot \frac{2 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } H_2O} = 0,18 \text{ moles } H \end{array} \right\} \frac{0,18 \text{ moles } H}{0,18 \text{ moles } C} = 1 \rightarrow f. emp: (CH)_n$$

Con el dato de la densidad obtendremos la masa molar, hallando el nº de moles contenidos en 1 L:

$$n = 1 \text{ L c. n.} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{22,4 \text{ L c. n.}} = 0,0446 \text{ moles}$$

Y como esos moles tienen de masa 3,48 g, la masa molar será

$$M_{molar} = \frac{3,48 \text{ g}}{0,0446 \text{ moles}} = 77,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Como $77,94/13 \cong 6$, la fórmula molecular será: **C_6H_6**

b) $C_6H_6 + \frac{15}{2} O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$

$$2,34 \text{ g } C_6H_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{78 \text{ g } C_6H_6} \cdot \frac{7,5 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_6} = 0,225 \text{ moles } O_2$$

$$V = \frac{0,225 \cdot 0,082 \cdot (273,15 + 80)}{\left(\frac{700}{760}\right)} = 7,17 \text{ L } O_2$$

1.1 Tipos de hibridación y enlace.

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

Hibridación sp^3 :

- Los orbitales 2s y los 3 orbitales 2p forman **4 Orbitales Híbridos (OH) denominados sp^3** , con 1 electrón cada uno, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, que solaparán frontalmente dando lugar a 4 **enlaces simples** de tipo " σ ".
- Los cuatro pares de electrones se comparten con cuatro átomos distintos.
- Geometría tetraédrica: ángulos C–H: $109'5''$ y distancias C–H iguales (si los enlaces son C–H).

Ejemplo: CH_4 , CH_3-CH_3

Hibridación sp^2 :

- 3 orbitales, el orbital 2s y 2 orbitales 2p, forman **3 OH denominados sp^2** con 1 electrón cada uno, en el mismo plano que los 2 orbitales 2p usados para hibridar, dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, que formarán **3 enlaces σ**
- **1 orbital 2p** (sin hibridar), con 1 electrón, en un plano perpendicular al anterior, que formará un **enlace π** (solapamiento lateral) con otro orbital p del otro átomo.
- Forman un enlace doble, uno σ y otro π , es decir, hay dos pares electrónicos compartidos con el mismo átomo.
- Geometría triangular: ángulos C–H: 120° y distancia $C=C < C-C$ (o $C=O < C-O-H$)

Ejemplo: $H_2C=CH_2$, $H_2C=O$

Hibridación sp :

- 2 orbitales, el 2s y uno de los 2p, **forman 2 OH denominados sp** , con 1 electrón cada uno, dirigidos hacia extremos opuestos de la misma recta que el orbital p hibridado, **que forman 2 enlaces σ** .
- **2 orbitales 2p** perpendiculares al anterior (sin hibridar y con 1 electrón) que formarán **2 enlaces π** .
- Forma bien un enlace triple –un enlace σ y dos π –, es decir, hay tres pares electrónicos compartidos con el mismo átomo, o bien dos enlaces dobles, si bien este caso es más raro en enlaces C=C (en el CO_2 está presente).
- Geometría lineal: ángulos C–H: 180° y distancia $C\equiv C < C=C < C-C$

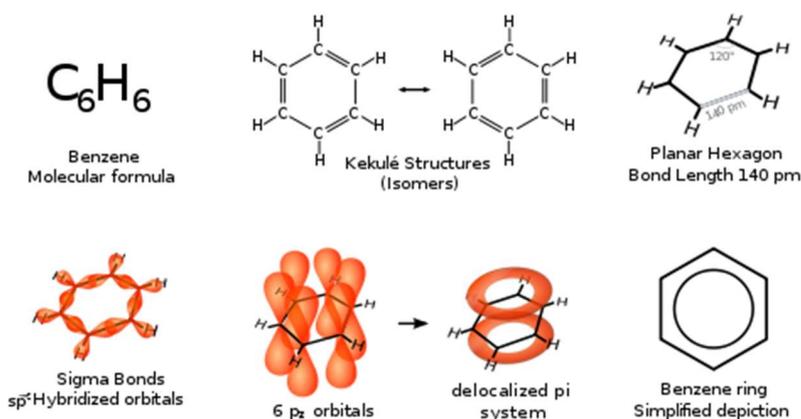
Ejemplo: $HC\equiv CH$, $CH_3-C\equiv N$

Ejercicio:

Indica la hibridación que cabe esperar en cada uno de los átomos de carbono que participan en las siguientes moléculas: $CH\equiv C-CH_2-CHO$; $CH_3-CH=CH-C\equiv N$

1.2 El benceno (C_6H_6)

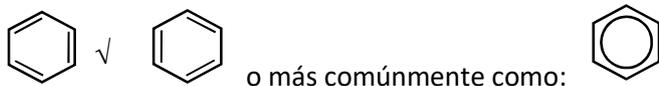
Podemos proponer 2 estructuras de Lewis tipo Kekulé y 3 tipo Dewar (menos importantes). Eso nos indica que el compuesto presenta resonancia, ya que hay varias estructuras de Lewis que representan al compuesto. El hecho de que todas las distancias C–C sean iguales podemos explicarlo afirmando que la estructura real es un intermedio entre todas sus estructuras resonantes.



También podemos explicarlo, de modo más real, considerando que cada carbono presenta hibridación sp^2 formando 2 enlaces σ con cada C adyacente y otro σ con el H. A cada átomo de carbono le queda

un e^- en un orbital p sin hibridar perpendicular al hexágono con el que forma una nube electrónica por encima y por debajo del plano de los átomos en un solapamiento cíclico. Es un **orbital molecular, deslocalizado** (ocupa toda la molécula, no está localizado entre 2 átomos). Esta nube electrónica se representa como un **círculo** dentro del hexágono y será muy importante para las reacciones del benceno.

En el benceno y en sus derivados los átomos de carbono e hidrógeno suelen omitirse por lo que normalmente suele representarse:



2 Reactividad de los compuestos orgánicos.

2.1 Desplazamientos electrónicos

Su reactividad se debe fundamentalmente a la presencia de **los grupos funcionales** y puede ser debida a:

- La alta densidad electrónica (doble o triple enlace)
- La fracción de carga positiva en el átomo de carbono (enlaces C–Cl, C=O, C≡N).

Para entender por qué o cómo se produce una determinada reacción (mecanismo) es necesario comprender los **desplazamientos electrónicos**.

Los enlaces en química orgánica son covalentes entre átomos distintos (heteroatómicos), de distinta electronegatividad y por tanto la nube electrónica del enlace no adopta una forma simétrica, sino que se encuentra deformada siendo mayor cerca del átomo más electronegativo. Esto lo hemos venido indicando hasta ahora con δ^+ y δ^- . También ocurre este efecto en el enlace C–C, pues es habitual que ambos carbonos no soporten a los mismos átomos, por lo que no son químicamente idénticos y su par de electrones de enlace se encontrará desplazado hacia uno de ellos. A estos desplazamientos de los electrones de enlace según la distinta electronegatividad de los átomos enlazantes se les conoce como desplazamiento electrónico y suelen ser de dos tipos¹:

- **Efecto inductivo:** afecta a enlaces sencillos (solapamiento tipo σ)
- **Efecto mesómero:** afecta a enlaces múltiples, dobles o triples (solapamiento tipo π).

Veamos con un cierto detalle cada uno:

2.1.1 Efecto inductivo, I:

Se denomina efecto inductivo al desplazamiento permanente del par de electrones de un enlace sencillo, provocado por la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos de un determinado enlace

Es lo que hemos venido haciendo hasta ahora, básicamente. Por ejemplo, en el enlace C–Cl, la densidad electrónica será mayor alrededor del Cl. Esto lo hemos indicado hasta ahora usando los símbolos δ^+ y δ^- o bien sustituyendo el enlace por una flecha que representa el momento dipolar y que va hacia el átomo más electronegativo. Lo representaremos:



Esta polarización se transmite a los enlaces adyacentes (ej: el carbono unido al Cl, al ser δ^+ , atraerá hacia sí a la nube electrónica de otro C unido a él), pero decae muy rápidamente pues los enlaces covalentes son muy localizados y sólo es apreciable en el carbono adyacente inmediato.

A pesar del que el hidrógeno (EN=2,1) aporta levemente al carbono (EN=2,5) su par electrónico, por convenio se toma como punto de referencia (es decir, se asume que el H no provoca efecto inductivo. Recordar que no consideramos enlace polar si $\Delta(EN) \leq 0,4$). Así, podemos clasificar los grupos en dos tipos:

¹ Solo estudiaremos los denominados efectos estáticos, permanentes o de polarización, a diferencia de los dinámicos o de polarizabilidad, que se deben a los desplazamientos electrónicos temporales que se producen en una molécula al aproximarse en un momento determinado otra molécula de reactivo.

- **-I (efecto inductivo negativo o aceptor):** Grupos que atraen hacia sí a los electrones de su enlace con el C. *Ejemplos:* -X (cualquier halógeno), -NO₂ (grupo nitro), -COOH (grupo ácido o carboxilo), -C=O (grupo carbonilo), -OH (grupo hidroxilo o alcohol), -O-CH₃ (grupo metoxilo), -C≡N (grupo ciano)
- **+I (efecto inductivo positivo o dador):** Grupos que aportan electrones al carbono (más que el hidrógeno). Consideramos que todas las cadenas alifáticas (de carbonos con enlaces sencillos) son dadoras de carga. *Ejemplos:* -CH₃ (grupo metilo), -CH₂-CH₃ (grupo etilo), -CH(CH₃)₂ (grupo isopropilo), -C(CH₃)₃ (grupo tercbutilo).

Ejercicio:

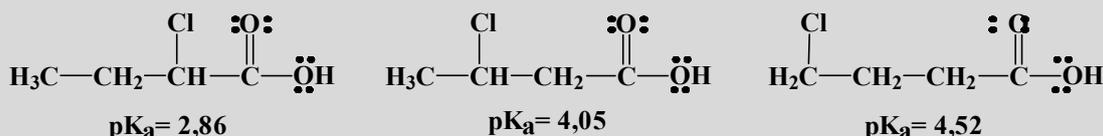
Justifica basándote en el efecto inductivo la mayor acidez de los derivados clorados del ácido acético.

Así, por ejemplo, tenemos:

$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{-COOH}$	$\text{Cl}_2\text{CH-COOH}$	$\text{Cl}_3\text{C-COOH}$
$\text{pK}_a = 4,74$	$\text{pK}_a = 2,86$	$\text{pK}_a = 1,26$	$\text{pK}_a = 0,64$

Recordamos que el $\text{pK}_a = -\log K_a$, por lo que $K_a = 10^{-\text{pK}_a}$, por lo que **cuanto más pequeño es el valor de pK_a mayor es el valor de K_a y por tanto mayor la acidez del ácido**. La justificación que podemos dar es que el o los átomos de Cl, al atraer a los electrones de su enlace con el C dejan a éste positivizado y por tanto atraerá a los electrones

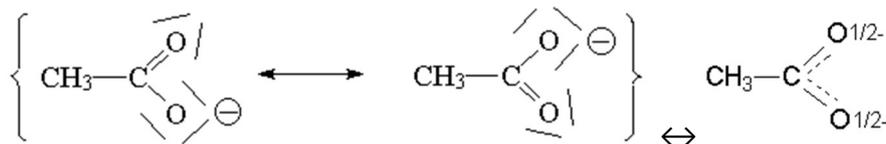
La magnitud del efecto de un sustituyente depende de su distancia al grupo carboxilo. Los sustituyentes -I en el átomo de carbono α (el adyacente) son los más eficaces para aumentar la fuerza de un ácido. Los sustituyentes más distantes tienen efectos mucho más pequeños sobre la acidez, mostrando que los efectos inductivos decrecen rápidamente con la distancia.



2.1.2 Efecto mesómero o de resonancia, M:

Se denomina efecto mesómero o de resonancia a la polarización permanente de las nubes electrónicas difusas de los enlaces π de un enlace doble o triple debida a la aparición de estructuras de resonancia que estabilizan el compuesto.

Recordamos que hablamos de resonancia en una molécula cuando se pueden escribir varias estructuras de Lewis para representar un compuesto, aunque en realidad el compuesto no se comporta como ninguna de ellas sino como una mezcla de todas ellas. Así, por ejemplo, en el ión acetato podemos escribir 2 estructuras resonantes aunque la molécula presenta una geometría con dos enlaces C-O iguales y con distancia entre ambos átomos (1,27Å) intermedia entre un doble C=O (1,20Å) y uno sencillo C-O (1,35Å).



Puede ser debida a varias circunstancias:

- Varios enlaces dobles conjugados (alternos, en los que todos los C son sp²). Ejemplo:

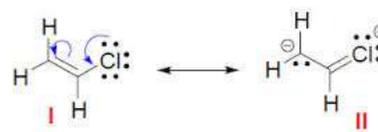


- Un átomo con enlace doble que tiene pares solitarios.

Ejemplo:



- Un enlace doble C=C y uno de éstos C unido por un enlace sencillo a otro un átomo con un par de electrones solitarios. Ejemplo:

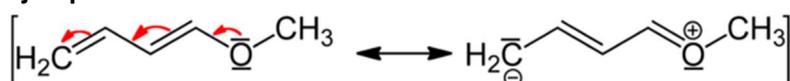


Vemos que en general se produce cuando hay enlace múltiple y la posibilidad de que los e⁻ se deslocalicen (átomo electronegativo con posibilidad de tener parejas de e⁻ sin compartir). A mayor número de formas resonantes mayor estabilidad.

Al igual que en el efecto inductivo, existe dos tipos de efectos mesómeros:

- **+M:** Cuando el grupo funcional es un dador de electrones. Se produce por la cesión de un par de e⁻ sin compartir del átomo unido al carbono formándose un doble enlace. Se presentan en los enlaces C–N (**aminas**, con 1 par solitario el N) o en los C–O (**alcoholes, éteres**, con 2 pares solitarios el O) o en los C–X (**halógenos**, con 3 pares solitarios).

Ejemplos: efecto +M de un O en un éter con varios dobles enlaces



- **-M:** Cuando el grupo funcional es un aceptor de electrones. El átomo unido al carbono coge para sí un par de e⁻ del doble o triple enlace. Ejemplos de grupos funcionales -M son los de aquellos C unidos a la cadena principal por enlace sencillo y que soportan átomos muy electronegativos, como O (–C=O, carbonilo, aldehídos o cetonas, o –COOH, ácido) o N (–C≡N, nitrilos) u otros átomos, como el N, unidos a otros más electronegativos (–NO₂, grupo nitro)

Ejemplos: –CHO, –NO, –CN, –CO–CH₃, –COOH...

El efecto -M presente en un aldehído con doble enlace C=C



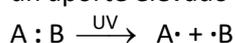
Ejercicio:

Explica el efecto mesómero de las siguientes sustancias: a) propenal; b) bromoeteno; c) nitroeteno.

2.2 Rupturas de enlaces e intermedios de reacción.

Los enlaces covalente de alta energía de los compuestos orgánicos pueden romperse de dos maneras distintas, dependiendo de si el enlace es muy polar o poco polar:

- **Homolítica:** El enlace covalente **se rompe de manera simétrica** (1 e⁻ para cada átomo) formándose **radicales libres** (átomos con e⁻ desapareados). Suele producirse en enlaces poco polares en la que los 2 átomos tienen una tendencia similar a retener sus electrones y debido a que necesita un aporte elevado de energía se suele hacer aplicando luz UV y una temperatura muy alta.



- **Heterolítica:** El enlace **se rompe de manera asimétrica** (uno de los átomos se queda con los dos e⁻ que compartían). Es la ruptura más habitual cuando los átomos del enlace que se rompe tienen muy diferentes electronegatividades y por tanto el enlace es muy polar, quedando con carga negativa el elemento más electronegativo y con positiva el menos.

$A : B \rightarrow A : ^- + B^+$, con lo que se forman dos tipos de iones:

- **Carbocationes:** R₃C⁺ Ejemplo: (CH₃)₂CH⁺
- **Carbanión:** R₃C⁻ Ejemplo: Cl₃C⁻

Ejemplo de ruptura heterolítica: (CH₃)₃CCl → (CH₃)₃C⁺ + Cl⁻

El que la ruptura de un enlace sea de un tipo u otro influirá fuertemente los desplazamientos electrónicos vistos anteriormente:

- Un 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.

Ejemplo: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{CH}_3^+$

- 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 ese exceso de carga negativa.

Ejemplo: $\text{Cl}_3\text{CH} \rightarrow \text{Cl}_3\text{C}^- + \text{H}^+$ (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 (mecanismo) y son "**intermedios de reacción**", puesto que son especies químicas que siguen reaccionando y que desaparecen en la reacción global.

Ejemplo:

Indica la ruptura heterolítica más probable del a) bromoetano; b) 2-propanol; c) 2-cloro-2-metil-propano.

- a) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2^+ + \text{Br}^-$
 b) $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{—CH}^+ + \text{OH}^-$
 c) $(\text{CH}_3)_3\text{—CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{—C}^+ + \text{Cl}^-$

2.3 Tipos de reactivos.

Existen tres tipos de reactivos:

- Radicales libres.
- Reactivos nucleófilos.
- Reactivos electrófilos.

Radicales libres.

Son especies químicas que tienen átomos con electrones desapareados. Se forman en las reacciones con ruptura homolítica.

Ejemplos: Cloro, Cl^- , con 7 e^- en su última capa y por tanto uno desapareado. O un radical metilo, CH_3^-

Reactivos nucleófilos (buscador de carga positiva, como la de los núcleos).

Tienen uno o más pares de electrones solitarios (bases de Lewis) o son iones con carga negativa. Atacan a partes de molécula con deficiencia de electrones, es decir, partes positivizadas de las moléculas orgánicas.

Ejemplos: R—OH (R^- , R—O^- (alcóxido), H_2O , R—NH_2 , $\text{R—C}\equiv\text{N}$, R—COO^- , NH_3 , CN^- (cianuro), OH^- (hidroxilo), Cl^- , Br^- (haluro),...

Reactivos electrófilos (buscador de electrones).

Tienen orbitales externos vacíos (ácidos de Lewis, octeto incompleto) o carga positiva. Atacan a zonas con alta densidad electrónica (dobles o triples enlaces o anillos bencénicos)

Ejemplos: H^+ , NO_2^+ , NO^+ , BF_3 , AlCl_3 , cationes metálicos (Na^+ , ...), R_3C^+ , SO_3 , CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$, halógenos (Cl_2 , Br_2 ,...)

Ejercicio:

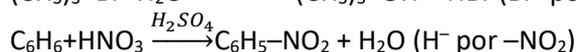
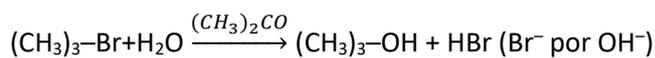
Clasifica según sean nucleófilos o electrófilos los siguientes reactivos: R—NH_2 ; I^+ ; BH_3 ; R—OH ; R—CN ; Br^- ; $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O}^-$; $\text{CH}_3\text{—COO}^-$; Ca^{2+} .

3 Clasificación de las reacciones orgánicas.

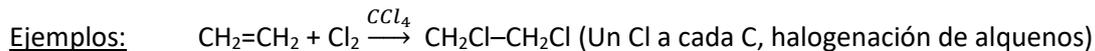
Aunque alguna de las reacciones que estudiaremos puede englobarse en varios tipos (ejemplo: la reducción de una cetona con LiAlH_4 para dar un alcohol puede ser considerada una sustitución o una reducción), podemos clasificar las reacciones orgánicas en 6 grandes tipos:

- **Sustitución:** Un átomo, ion o grupo de átomos de una molécula es sustituido por otro. Un grupo entra y otro sale (el disolvente y el resto de las condiciones se suelen indicar en la flecha de reacción).

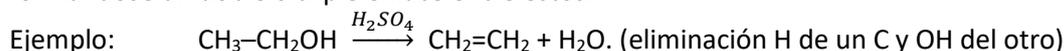
Ejemplos: $\text{CH}_3\text{—Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{—OH} + \text{HCl}$ (Cl^- por OH^-)



- **Adición:** Una molécula se añade a otra, a través de un doble enlace o un triple enlace, deshaciéndolo.

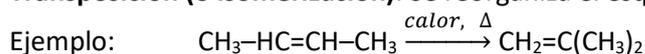


- **Eliminación:** Se elimina una molécula pequeña a partir de los átomos de 2 carbonos adyacentes, formándose un doble o triple enlace entre éstos.



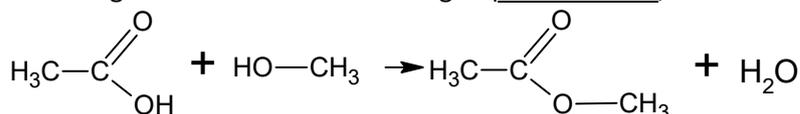
Es la deshidratación de alcoholes.

- **Transposición (o isomerización):** Se reorganiza el esqueleto carbonado.

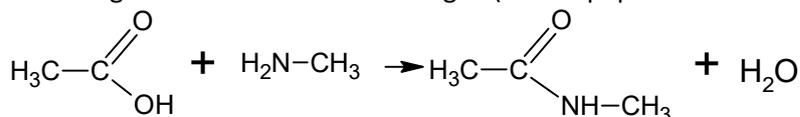


- **Condensación:** Es aquella en la que 2 moléculas (o una si la reacción es intramolecular entre 2 grupos funcionales) se combinan para dar una molécula de producto, expulsando una molécula de H_2O (u otra molécula pequeña, como NH_3 , etanol, ácido acético, ...). Es la reacción opuesta a la hidrólisis, la ruptura de una molécula en dos por acción del agua. Este tipo de reacción en realidad suele consistir en 2 sucesivas, una adición y posteriormente una eliminación.

Ejemplos: Ácido orgánico+ alcohol \rightarrow Éster + agua (Esterificación, similar a la neutralización)

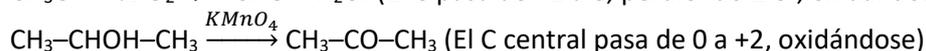


Ácido orgánico+ amina \rightarrow Amida + agua (enlace peptídico de los aminoácidos)



- **Redox:** Si cambia el estado de oxidación de un carbono en la molécula orgánica. Equivale a perder o ganar electrones.

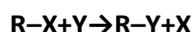
Ejemplo: $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$. (El C pasa de -2 a 0, perdiendo $2 e^-$, oxidándose)



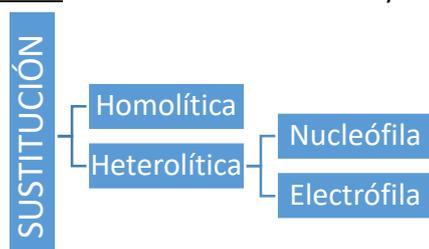
Vamos a estudiar con detalle cada uno de estos tipos de reacción.

4 Reacciones de sustitución.

Recordamos: Un átomo o grupo de átomos se separan de la molécula reaccionante, siendo **sustituídos** por otro átomo o grupo de átomos. Se puede representar, de modo genérico, como:



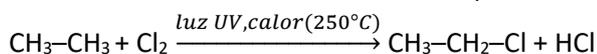
Dependiendo del tipo de enlace que deba romperse para liberar el grupo saliente, las reacciones de sustitución pueden ser **homolíticas** (radicalarias), si los enlaces a romper son muy poco polares, casi apolares (como el C-C o C-H), mientras que si el enlace es muy polar (C-O o C-X, siendo X un halógeno) el mecanismo será a través de iones, sustitución **heterolítica**. Éstas a su vez pueden dividirse en 2 grupos, según el reactivo atacante: **sustituciones nucleófilas** y **sustituciones electrófilas**. En resumen, tendríamos 3 tipos:



4.1 Sustitución homolítica (radicalaria):

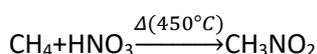
Ocurre cuando el enlace a romper es apolar (C–C, C–H), con lo que se requiere una gran energía de activación, que se conseguirá aplicando a los reactivos luz ultravioleta (UV) y calor. Estas reacciones son las típicas de los alcanos. Por ejemplo, la **halogenación de alcanos**:

Ejemplos:



También se obtiene en esta última reacción $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ como producto de reacción, ya que el mecanismo de la misma involucra a radicales $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ como intermedios de reacción que pueden unirse entre sí para dar el butano. Ver <http://goo.gl/Td3xOn>. Al transcurrir por radicales libres son reacciones poco selectivas, siendo muy difícil controlar los productos que obtendremos.

También es de este tipo la **nitrición de los alcanos**, a unos 450°C , en fase gaseosa, con vapores de HNO_3 o NO_2 , que da una variedad de derivados nitrados en distintas posiciones e incluso con distintas cadenas.



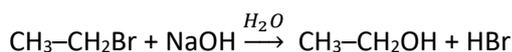
4.2 Sustitución nucleófila (SN).

Es la sustitución de un **grupo electronegativo** (–OH, –Halógeno), unido a un carbono, por el **ataque de un reactivo nucleófilo** (OH^- , RO^- , Halogenuro X^- , CN^- , NH_3 ,...) que se une al carbono polarizado positivamente por el atractor electronegativo saliente.

Existen 2 mecanismos distintos de sustitución nucleofílica, cada uno de los cuales se corresponde con una cinética de reacción y con un mecanismo de reacción distinto. El que ocurra uno u otro depende de varios factores, pero básicamente de 2: la fuerza del nucleófilo atacante y la mayor o menor estabilidad del posible carbocatión que se formaría. Veamos los 2 mecanismos:

4.2.1 Sustitución nucleófila bimolecular (SN₂)

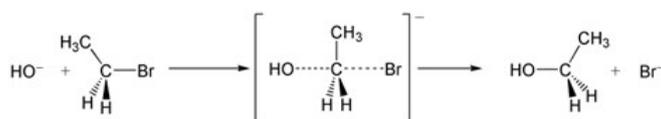
Es el mecanismo mayoritario y ocurre, por ejemplo, en la reacción de sustitución de un halogenuro de alquilo primario o secundario (cuyos carbocationes no son muy estables) por un grupo OH^- procedente de una base acuosa.



Cuando se estudia su cinética se observa que la velocidad de reacción es de orden 1 con respecto a cada reactivo, es decir, orden total 2 (de ahí el nombre SN₂). Su ecuación de velocidad sería:

$$v = k[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br})][\text{OH}^-]$$

Eso implica que en el mecanismo de reacción intervienen los 2 reactivos. Se propone que esta reacción ocurre por el choque del nucleófilo OH^- en el carbono positivado por la parte opuesta al grupo saliente (el Br), formándose un complejo activado:



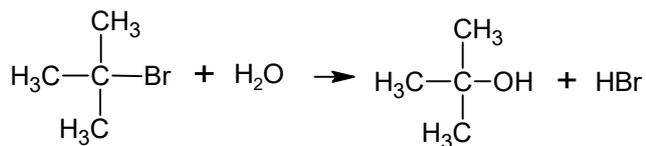
1.-

(etapa única)

Es favorecida por aquellos compuestos que forman carbocationes inestables (carbonos primarios y secundarios). Sucede en una sola etapa. Por un lado entra el reactivo y por el otro sale el grupo sustituido. Como el nucleófilo ataca por el lado contrario al que se encuentra el grupo saliente, se produce una inversión de la molécula: el producto resultante es la imagen especular del reaccionante (inversión de Walden). Si el compuesto original tenía actividad óptica el compuesto formado tendrá justo la actividad contraria, será una imagen especular del primero. Más información en <https://goo.gl/abgVOK>.

4.2.2 Sustitución nucleófila unimolecular (SN₁)

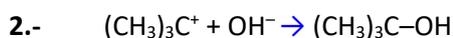
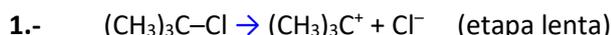
Ocurre, por ejemplo, en la reacción de sustitución de un halogenuro de alquilo ternario (cuyo carbocatión es muy estable) por un grupo OH⁻ procedente de una base acuosa.



Al estudiar su cinética se observa que es de orden 1 respecto del compuesto orgánico (el 2-bromo-2-metil propano). De ahí el nombre de SN₁.

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Se propone para esta reacción un mecanismo que consta de 2 etapas: una lenta, que marca la velocidad de reacción y que consiste en la formación del carbocatión al romperse el enlace polar C-Br, y otra rápida, sin influencia en la velocidad de reacción, en la que el nucleófilo se une al carbocatión.



Como la reacción más lenta, la que marca la velocidad de reacción, es unimolecular, a este mecanismo se la denomina SN₁. El carbocatión intermedio de reacción tiene estructura plana, con hibridación sp², y por tanto el paso 2, el ataque del nucleófilo, puede ocurrir por ambas caras del carbocatión, por lo que si la especie resultante tiene actividad óptica se obtendrá una mezcla al 50% de cada isómero óptico (mezcla racémica).

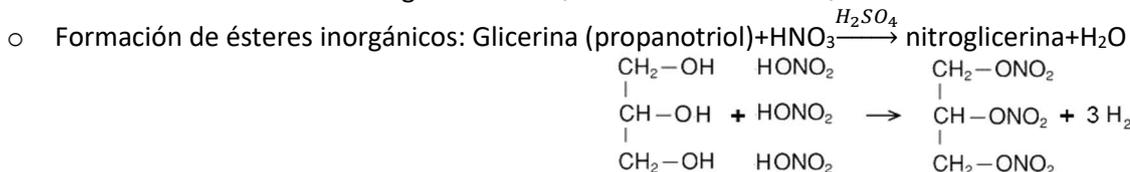
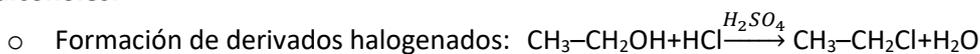
Como vemos este mecanismo tiene lugar:

- Si el nucleófilo es débil (no tiene tendencia a formar el intermedio de reacción)
- Si el carbocatión formado es muy estable. (C terciario > C secundario > C primario)

Más información en <https://goo.gl/GWWMmN>.

4.2.3 Principales reacciones de sustitución nucleófila.

- En **halogenuros de alquilo**:
 - Formación de alcoholes: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBr}$
 - Formación de aminas primarias: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HBr}$
 - Formación de aminas 2º: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{NH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NHCH}_3 + \text{HBr}$
 - Formación de nitrilos: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{KCN} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CN} + \text{KBr}$
 - Formación de éteres: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{HBr}$
 - Formación de ésteres: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3-\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3 + \text{HBr}$
- En **alcoholes**:



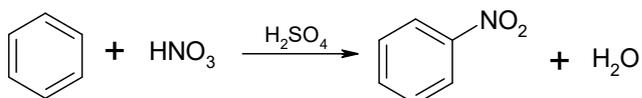
4.3 Sustitución electrófila (SE).

Se produce cuando un reactivo electrófilo ataca zonas de alta densidad electrónica, es decir dobles y triples enlaces. El caso más importante es el la sustitución aromática, sustitución en un anillo bencénico de un protón saliente por el grupo electrófilo correspondiente. Los electrófilos más típicos será el NO₂⁺ (ión nitronio, que se produce en una mezcla HNO₃/H₂SO₄, tal que HNO₃+H₂SO₄→NO₂⁺+HSO₄⁻+H₂O, que al unirse al H⁺ saliente regenera el sulfúrico), los halógenos Cl⁺ (para provocarlos se usa como catalizador el AlCl₃, con el aluminio con octeto incompleto, ácido de Lewis, al que se une un Cl⁻ del Cl₂ liberando un Cl⁺) o R⁺ (liberado de un halogenuro de alquilo con el mismo catalizador anterior)

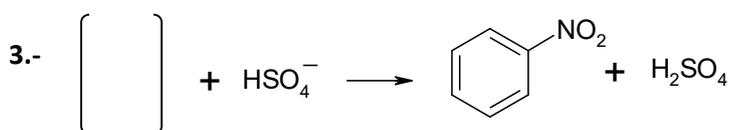
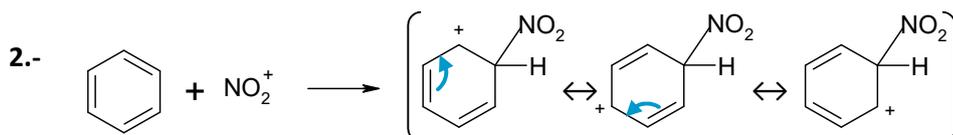
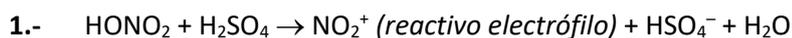
Vamos a estudiar el ataque de los tres electrófilos anteriores al anillo bencénico:

- Nitración.
- Halogenación.
- Alquilación

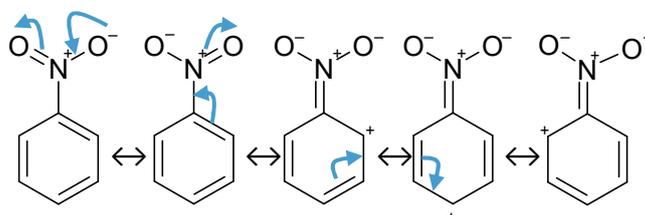
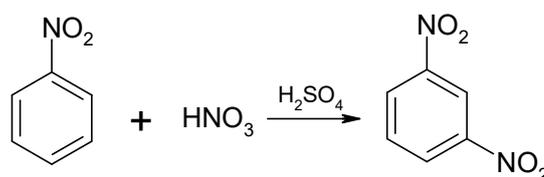
4.3.1 Nitración (efecto "–M").



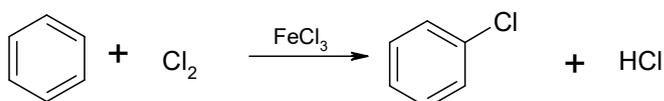
Mecanismo: La reacción tiene lugar en tres etapas:



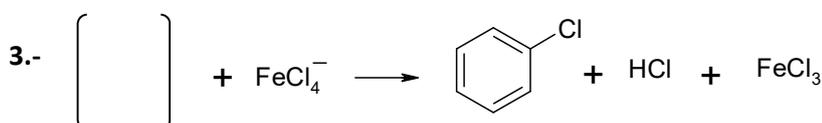
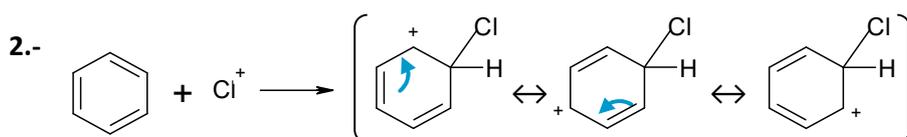
Si hubiese un segundo ataque por el grupo electrófilo se orientaría fundamentalmente a la posición "meta", que es donde más densidad electrónica hay, ya que el grupo nitro con efecto "–M" provoca fracciones de carga positiva en posiciones "orto" y "para" (recuerda: un electrófilo busca electrones, no cargas positivas).



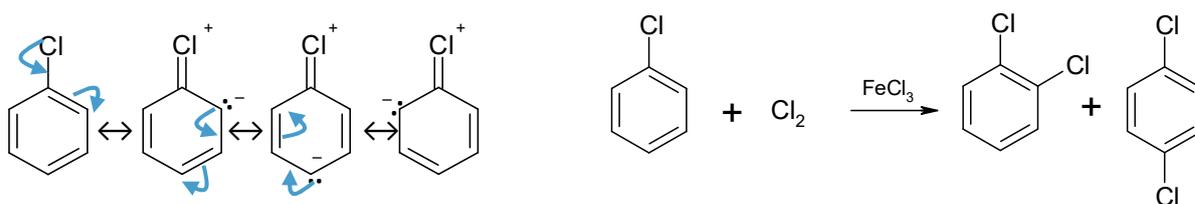
4.3.2 Halogenación (efecto "+M").



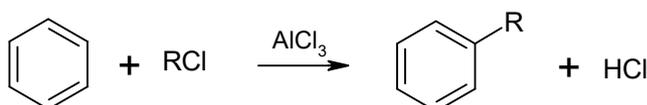
Mecanismo: La reacción también tiene lugar en tres etapas similares a las de la nitración:



Si hubiese un segundo ataque por el grupo electrófilo se orientaría fundamentalmente a las posiciones "orto" y "para", que es donde hay "δ-" debido a la aportación "+M" de los pares electrónicos del Cl.



4.3.3 Alquilación Friedel-Crafts (efecto "+").



El mecanismo de la reacción es similar a los anteriores en tres etapas en el que el catalizador AlCl₃ ayuda a formar el reactivo electrófilo R⁺. El efecto "+" del radical alquilo ayuda a soportar la fracción de carga positiva sobre el carbono al que se une, lo que produce que las posiciones "orto" y "para" estén favorecidas de cara a un segundo ataque por reactivo electrófilo.

5 Reacciones de adición.

El reactivo se añade sobre una molécula que posee un doble o triple enlace. Se clasifican, al igual que las sustituciones, en:

- Heterolítica:
 - Electrófila.
 - Nucleófila.
- Homolítica o radicalaria.

5.1 Adición electrófila:

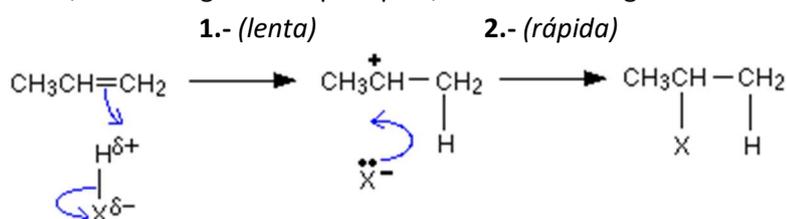
El reactivo se añade a un doble o triple enlace poco polarizado, como el que hay entre dos átomos de carbono. Siguen la regla de **Markovnikov**, formulada por el químico ruso Vladimir Markovnikov en 1880:

En la adición de un reactivo asimétrico, del tipo H-X, a un alqueno o alquino, la parte positiva del reactivo, el átomo de hidrógeno, se adiciona al carbono más hidrogenado.

Ejemplos:

- CH₃-CH=CH₂ + H₂ → CH₃-CH₂-CH₃
- CH₃-CH=CH₂ + HBr → CH₃-CHBr-CH₃ (mayor proporción)
- CH₃-CH=CH₂ + H₂O (H⁺) → CH₃-CHOH-CH₃ (mayor proporción)

Mecanismo: Se suele proponer para ellas un mecanismo en 2 etapas. En la primera etapa, lenta, el electrófilo ataca los electrones del enlace π, situándose en uno de los carbonos y dejando al otro con carga positiva (al perder el electrón del enlace π), formándose un carbocatión intermediario de reacción, que se unirá, en una segunda etapa rápida, con el resto negativo del reactivo inicial.



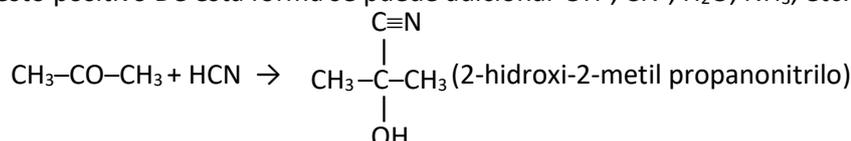
La carga positiva la soporta mejor el carbono secundario que el primario por estar mejor compensada por el efecto +I de dos grupos CH₃ y CH₂⁻ (regla de Markovnikov).

5.1.1 Principales reacciones de adición electrófila:

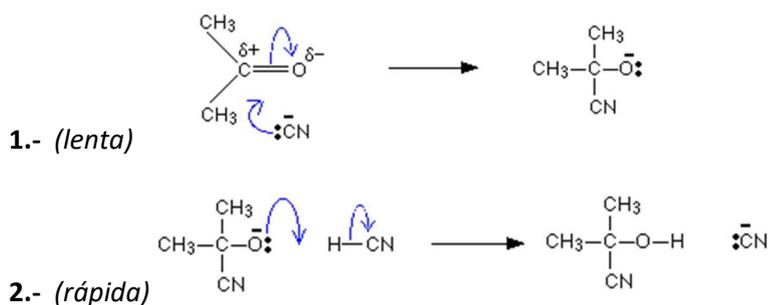
- Adición de hidrógeno: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 - Adición de halógenos: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$
 - Adición de hidrácidos: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \begin{cases} \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3 \text{ (Mayoritario)} \\ \text{Regla de Markovnikov} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br} \text{ (Minoritario)} \end{cases}$
 - Adición de HBrO: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{HBrO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{Br}$
 - Adición de agua: $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$
- En los alquinos también se da esta reacción y también se cumple la regla de Markovnikov
- Adición de hidrácidos: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr}_2\text{-CH}_3$

5.2 Adición nucleófila:

Se da en sustancias orgánicas con dobles enlaces fuertemente polarizados, como por ejemplo el enlace C=O de los aldehídos y cetonas o el triple enlace C≡N del grupo nitrilo. En estos, enlaces, al ser el O o el N más electronegativo atrae hacia sí los electrones del enlace, dejando positivizado al átomo de C unido a él, que será atacado por un reactivo nucleófilo, formándose un ion intermedio, que reacciona rápidamente con el resto positivo. De esta forma se puede adicionar OH⁻, CN⁻, H₂O, NH₃, etc.

Ejemplo:

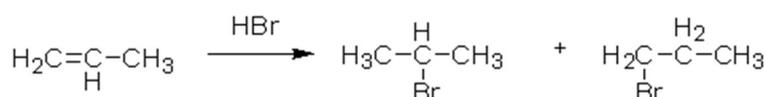
Mecanismo: Sucede en dos etapas: En la primera el nucleófilo (en el ejemplo el ion CN⁻) ataca al carbono positivizado y los electrones del doble enlace se sitúan sobre el elemento más electronegativo (O, N), que se unirá, en una segunda etapa, con un protón, procedente del ácido cianhídrico o del medio ácido.

**5.2.1 Reacciones de adición nucleófila en aldehídos y cetonas**

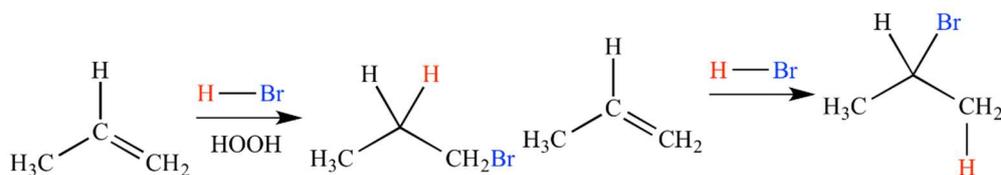
- Adición de hidrógeno: Cetona: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (alcohol secundario)
Aldehído: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (alcohol primario)
- Adición de HCN: $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-C}\equiv\text{N}$ (2-hidroxi propanonitrilo)
- Adición de H₂O: $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{H}_2\text{O} \text{ (medio ácido)} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-HC} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (diol geminal o hidrato)

5.3 Adición homolítica:

En la década de 1920, varios investigadores estudiaban la reacción de adición de HBr al propeno. Observaron que en dicha reacción se obtenía la mezcla de los dos productos posibles de adición en porcentajes diferentes.



Finalmente hacia 1930 Kharasch y su grupo de investigación propusieron que la adición de HBr (no de HCl ni de HI) puede darse por dos mecanismos: adición electrófila del HBr al alqueno con orientación Markovnikov y adición mediante radicales libres con orientación anti Markovnikov si en la mezcla de reacción se encontraban presentes peróxidos, formándose sólo el 1-bromobutano.



Radicalaria (con H_2O_2 , antimarkovnikov)

Por carbocationes (Markovnikov)

Las adiciones radicalarias más importantes desde el punto de vista industrial se producen en la fabricación de polímeros, que veremos más adelante.

Ejercicio:

Al reaccionar metil-2-buteno con ácido clorhídrico se producen dos derivados clorados. Escribe sus fórmulas y justifica cuál de ellos se encontrará en mayor proporción.

Ejercicio (*Selectividad, Madrid Reserva 1998*).

a) Formule y nombre todos los posibles hidrocarburos de fórmula C_5H_{10} que sean isómeros de cadena abierta.

b) Escriba las reacciones que tendrán lugar al adicionar HBr a cada uno de los isómeros de cadena lineal del apartado a).

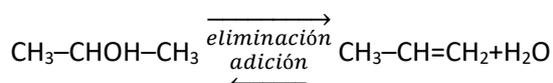
Ejercicio (*Selectividad, Madrid Reserva 1998*).

a) A una muestra de 100g de un hidrocarburo lineal C_4H_2 (A) se le adiciona hidrogeno. Calcule el volumen de hidrogeno medido a 700mm Hg de presión y a una temperatura de 50°C que habría reaccionado si el producto obtenido fuese C_4H_6 (B).

b) Calcule cuantos moles de ácido bromhídrico habría que añadir al C_4H_6 obtenido para que desaparezcan totalmente los dobles enlaces (C). c) Formule y nombre los productos A, B y C y escriba las reacciones que tienen lugar en los apartados a) y b)

6 Reacciones de eliminación.

Son las reacciones en las que se separan dos átomos o grupos de átomos de una molécula, sin que se produzca al mismo tiempo la penetración de nuevos átomos o grupos atómicos. Las reacciones de eliminación son, por tanto, las opuestas a las de adición. Por ejemplo:



De la molécula orgánica se elimina una pequeña molécula, de manera que se obtiene otro compuesto de menor masa molecular. Siguen la regla de **Saytzeff**: “**En las reacciones de eliminación, el hidrógeno sale del carbono adyacente al grupo funcional que tiene menos hidrógenos**”.

ejemplo:

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 + \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ (75%, **mayoritario**)
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3 \xrightarrow{\text{KOH/etanol}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 + \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ (80%, **mayoritario**)

Vamos a estudiar tres casos:

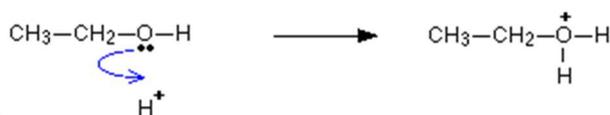
- Deshidratación de alcoholes.

- Deshidratación de amidas.
- Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

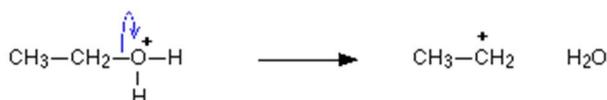
6.1.1 Deshidratación de alcoholes.

Se produce en medio ácido para que el grupo OH se protona y pierda una molécula de agua.

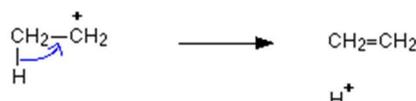
Mecanismo: Sucede en tres etapas: En la primera, el O del grupo alcohol se protona. En la segunda, la más lenta y por tanto la que gobierna la cinética de la reacción, se produce la salida de la molécula de H₂O y formación del carbocatión y en la tercera



1.- protonación:



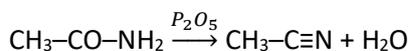
2.- formación de carbocatión (*lenta*):



3.- formación de alqueno (Sigue la regla de Saytzeff):

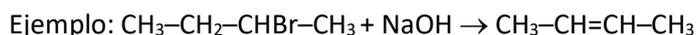
6.2 Deshidratación de amidas

Para formar nitrilos. Se usan deshidratantes muy fuertes como el pentóxido de difosforo (P₂O₅) o el oxiclorigo de fósforo (POCl₃):

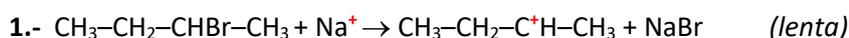


6.3 Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

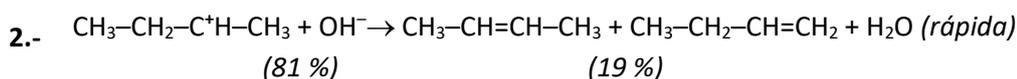
Se produce en medio básico.



Mecanismo: Sucede en dos etapas:

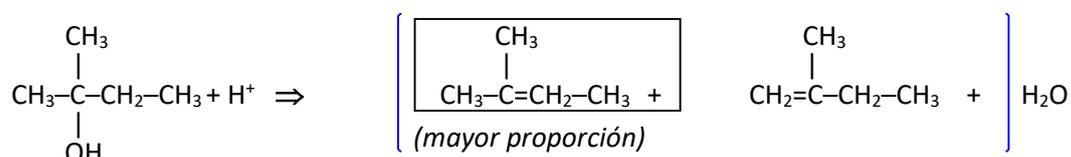


Nota: Esta reacción compite con la de *sustitución*, si bien en este caso, por formarse un carbocatión menos estable (secundario) se favorece la *eliminación*.



Ejemplo:

Al reaccionar 2-metil-2-butanol con ácido sulfúrico se produce una mezcla de alquenos en diferente proporción. Escribe los posibles alquenos y justifica sus proporciones.



Ejercicio (Selectividad. Madrid Previo 1998).

Predecir los productos para cada una de las siguientes reacciones formulando y nombrando los compuestos que intervienen:

- a) Propeno + HCl →
 b) 2-Buteno + H₂O + H₂SO₄ →
 c) Benceno + Br₂ + FeBr₃ →
 d) 1-Bromo-3-metilbutano + NaOH →

Ejercicio (Selectividad. Madrid Septiembre 1998).

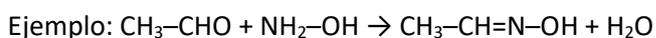
- a) Complete y formule la siguiente secuencia de reacciones y nombre los compuestos obtenidos: **1.** Propeno + HBr →
2. 1-propanol + H₂SO₄(conc) →
3. 1-Bromopropano + NaOH →
 b) Calcule los gramos de propeno que reaccionarían con hidrógeno, para dar 100 litros de propano en condiciones normales, suponiendo que el rendimiento de la reacción es del 60%. **Datos:** Masas atómicas: C=12; H=1.

Ejercicio (Selectividad. Madrid Septiembre 1998).

- a) Escriba las formulas (semidesarrolladas) de los siguientes compuestos: 3-metil-1-cloro-butano; 3-metil-1-penteno; metil-2-propanol; 2,4-pentanodiona.
 b) Utilizando algunos de los compuestos anteriores escriba un ejemplo de reacción de sustitución, otro de eliminación y otro de adición.

7 Condensación:

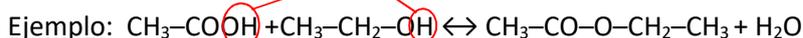
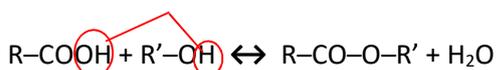
Como afirmábamos antes, equivalen a una reacción de adición a la que sigue una reacción de eliminación. El resultado final es que 2 moléculas de reactivos se **condensan** en una única, con la eliminación de una molécula pequeña (H₂O, NH₃,...)



A este tipo de reacción pertenecen 2 reacciones muy típicas y presentes en bioquímica, la reacción ácido carboxílico-alcohol para dar los ésteres (esterificación), 2 grupos hidroxilos de 2 monosacáridos formando un éter (enlace glucosídico) o el enlace peptídico, entre los grupos amino y ácido de 2 aminoácidos. Los vemos con más precisión.

7.1 Esterificación/ Hidrólisis ácida:

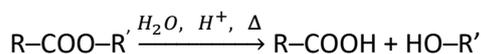
Se produce entre ácidos carboxílicos cuando reaccionan con alcoholes en presencia de un catalizador ácido (se suele emplear H₂SO₄ al ser un deshidratante de la molécula de agua que debe salir). Se forman ésteres y se desprende una molécula de agua. Se trata de una reacción reversible.



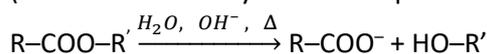
Al observar el esquema anterior nos damos cuenta que, en contra de lo que podría parecer, no es una reacción de neutralización ácido-base (pues en este caso la reacción sería H⁺+OH⁻, reacción que se produce entre los ácidos carboxílicos y los hidróxidos). Los grupos salientes que forman el agua son el grupo OH del ácido y el H del alcohol.

7.2 Hidrólisis ácida/ básica (saponificación):

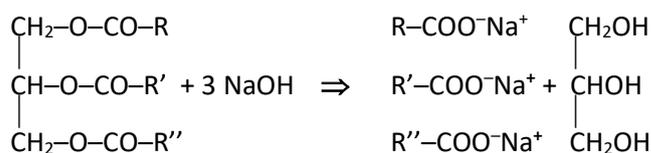
Al calentar un éster en una disolución acuosa de ácido o base se produce la hidrólisis, la reacción inversa a la esterificación. En la hidrólisis se forman el alcohol y el ácido que formaban el éster, pudiendo estar el ácido en forma R-COOH (si el medio es ácido) o R-COO⁻ (si el medio es básico).



(el ácido reconstituye el ácido a partir del R-COO⁻, base débil)

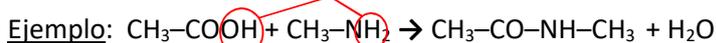
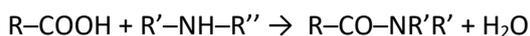


Esta segunda reacción recibe el nombre específico de saponificación (fabricación de jabones, del latín "sapo", *jabón*, en inglés soap) y se suele hacer de forma casera con los aceites y grasas sobrantes y una disolución de NaOH. Sabemos que las grasas y aceites son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga (ácidos grasos, como el oleico, el palmítico o el esteárico) con la glicerina (se llaman triglicéridos). Los jabones son las sales sódicas o potásicas de esos ácidos grasos.



7.3 Formación de amidas:

Se produce entre ácidos carboxílicos cuando reaccionan con aminas primarias o secundarias. Se forman amidas y se desprende una molécula de agua. Una reacción muy conocida de este tipo es la que une los aminoácidos para formar péptidos (enlace peptídico).



Ejemplo (Selectividad. Madrid Septiembre 1997).

Escriba las reacciones completas de: **a)** Deshidratación del etanol. **b)** Sustitución del OH del etanol por un halogenuro. **c)** Oxidación del etanol. **d)** Ácido acético con etanol.

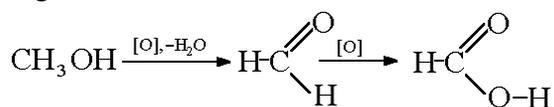
- $CH_3-CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$
- $CH_3-CH_2OH + HI \rightarrow CH_3-CH_2-I + H_2O$
- $CH_3-CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3-COOH + H_2O$
- $CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

8 Reacciones redox.

En Química Orgánica existen igualmente reacciones redox, si bien es más complejo determinar el estado de oxidación del carbono, ya que en una misma cadena, cada carbono puede tener un estado de oxidación distinto, y como consecuencia de ello, al calcular el estado de oxidación,

en ocasiones salen números fraccionarios, que no son sino las medias aritméticas de los estados de oxidación de cada uno de los átomos de carbono. Las reglas básicas para hallar el nº de oxidación de un carbono son las de siempre: El H con +1 (todos los no metales le roban su electrón), el O con -2 y los enlaces C-C, bien sean sencillos, dobles o triples, no contribuyen al nº de oxidación, pues son entre iguales y si el enlace fuese iónico (recuerda el concepto) cada uno se llevaría sus electrones.

Por ejemplo, si oxidamos el metanol (C con n.o. -2) con algún oxidante fuerte (KMnO₄ o K₂Cr₂O₇ en disoluciones más o menos concentradas) obtendremos primeramente un aldehído, el metanal (C con n.o. 0) y si seguimos con la oxidación un ácido carboxílico, el ácido fórmico (C con n.o. +2).



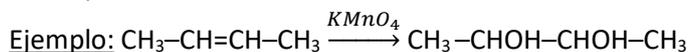
Las reacciones de oxidación-reducción más habituales son:

	➔				
	Oxidación				
	CH ₄	CH ₃ OH	HCHO	HCOOH	CO ₂
N.Ox.	-4	-2	0	+2	+4
	➔				
	Reducción				

- Oxidación de alquenos
- Ozonolisis.
- Oxidación de alcoholes.
- Oxidación y reducción de aldehídos y cetonas.
- Combustión.

8.1 Oxidación de alquenos.

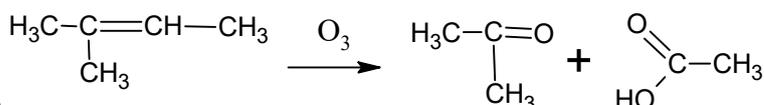
Los alquenos se oxidan con formando dialcoholes:



Si no se toman precauciones la oxidación puede ser más profunda y formarse aldehídos y/o cetonas.

8.2 Ozonolisis.

Es una reacción específica del doble enlace, que consiste en la ruptura del mismo partiendo la cadena en dos y formando ácidos carboxílicos o cetonas.

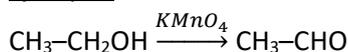
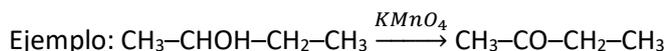


Ejemplo:

En presencia de un ambiente reductor, es posible obtener aldehídos en vez de ácidos carboxílicos.

8.3 Oxidación de alcoholes.

Los alcoholes se oxidan por acción del KMnO_4 o del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a aldehídos o cetonas dependiendo de si se trata de un alcohol primario o secundario, respectivamente. Los alcoholes terciarios, en cambio, son bastante resistentes a la oxidación.

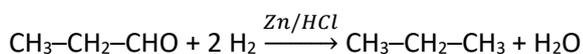
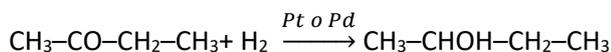
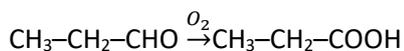


si no se es cuidadoso, la oxidación puede seguir a ácido carboxílico en este caso

8.4 Oxidación y reducción de aldehídos y cetonas.

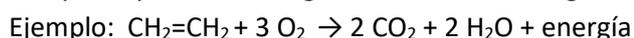
Los aldehídos son sustancias muy frágiles y reductoras y se oxidan con facilidad a ácidos, aunque también pueden transformarse en alcoholes primarios e incluso en hidrocarburos en presencia de un ambiente reductor fuerte, dependiendo del catalizador empleado. En cambio, las cetonas sufren reacciones de reducción similares a los aldehídos, pero se resisten a ser oxidadas.

Ejemplos:



8.5 Combustión.

Constituyen un caso especial dentro de las reacciones redox. En ellas, el compuesto se quema para formar CO_2 y H_2O y liberándose gran cantidad de energía.



9 Otras reacciones orgánicas.

9.1 Ácido-base.

Los ácidos carboxílicos son ácidos débiles que pueden formar sales con los hidróxidos de alcalinos o alcalino-terreos. Esas sales son los jabones.



10 Polímeros o macromoléculas. Tipos.

Son moléculas muy grandes, con una masa molecular que puede alcanzar millones de unidades de masa atómica (u o uma), que se obtienen por la repetición de una o más unidades simples llamadas "monómeros" unidas entre sí mediante enlaces covalentes. Forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas.

Se pueden clasificar según diversos criterios:

- **Según su origen:**
 - Naturales: Caucho, polisacáridos (celulosa, almidón), proteínas, ácidos nucleicos...
 - Artificiales: Plásticos, fibras textiles sintéticas, poliuretano, baquelita...
- **Según su composición:**
 - Homopolímeros: Un sólo monómero
 - Copolímeros: Dos o más monómeros
- **Según su estructura:**
 - Lineales: Los monómeros se unen por dos sitios (cabeza y cola)
 - Ramificados: Si algún monómero se puede unir por tres o más sitios.
- **Por su comportamiento ante el calor:**
 - Termoplásticos: Se reblandecen al calentar y recuperan sus propiedades al enfriar. Se moldean en caliente de forma repetida.
 - Termoestables: Una vez moldeados en caliente, quedan rígidos al ser enfriados por formar nuevos enlaces y no pueden volver a ser moldeados.

Nos centraremos en los 3 más importantes industrialmente: el polietileno, el PVC y el nailon.

10.1 Tipos de polimerización.

Existen dos tipos fundamentales de polimerización:

- Adición.
- Condensación.

10.1.1 Polimerización por Adición.

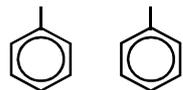
La masa molecular del polímero es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero, pues al formarse la cadena los monómeros se unen sin perder ningún átomo.

Suelen seguir un mecanismo en tres fases, con ruptura hemolítica:

- **Iniciación**: $\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{catalizador} \Rightarrow \cdot\text{CH}_2-\text{CHCl}\cdot$
- **Propagación o crecimiento**: $2 \cdot\text{CH}_2-\text{CHCl}\cdot \Rightarrow \cdot\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}\cdot$
- **Terminación**: Los radicales libres de los extremos se unen a impurezas o bien se unen dos cadenas con un terminal neutralizado.

En el cuadro siguiente vemos algunos de los polímeros de adición más importantes, sus principales aplicaciones, así como los monómeros de los que proceden. Nótese que los polímeros basan su nomenclatura en el nombre comercial de los monómeros.

MONÓMERO	POLÍMERO	USOS PRINCIPALES
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Eteno (etileno)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ polietileno	Bolsas, botellas, juguetes...
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ Propeno (<i>propileno</i>)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH ₃ CH ₃ polipropileno	Películas, útiles de cocina,
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ Cloroeteno (cloruro de vinilo o cloruro de etileno)	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ Policloruro de vinilo (PVC)	Ventanas, sillas, aislantes.

$\text{CH}_2=\text{CH}-$  fenileteno (<i>estireno</i>)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$  <i>poliestireno</i>	Juguetes, embalajes, aislante térmico y acústico.
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ <i>tetraflúoreteno</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</i>	$-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ <i>cloropreno o neopreno</i>	Aislante térmico, neumáticos
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ propenonitrilo (<i>acrilonitrilo</i>)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CN CN <i>poliacrilonitrilo</i>	Tapicerías, alfombras, tejidos
CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3$ metil-propenoato de metilo (<i>metacrilato de metilo</i>)	CH_3 CH_3 $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ COOCH ₃ COOCH ₃ <i>PMM (plexiglás)</i>	Muebles, lentes y equipos ópticos

10.1.2 Polimerización por Condensación.

En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, por ejemplo agua. Por tanto, la masa molecular del polímero no es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero. Los principales polímeros de condensación son:

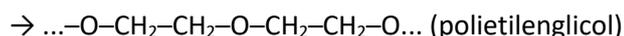
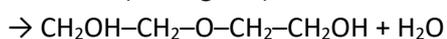
- Homopolímeros:
 - Polietilenglicol
 - Siliconas
- Copolímeros:
 - Poliésteres.
 - **Poliámidas. (Nylon)**

Polietilenglicol:

El polietilenglicol (PEG) es un poliéter ampliamente empleado en la industria. Su nombre generalmente aparece asociado a un número que hace referencia a la masa molecular del polímero u oligómero; por ejemplo, un PEG con $n=80$ poseerá una masa molecular media de unos 3500 u, por lo que se llamará PEG 3500. Su estructura química puede representarse como $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$.

Suele producirse por la pérdida de una molécula de agua entre 2 grupos (OH) formándose puentes de oxígeno:

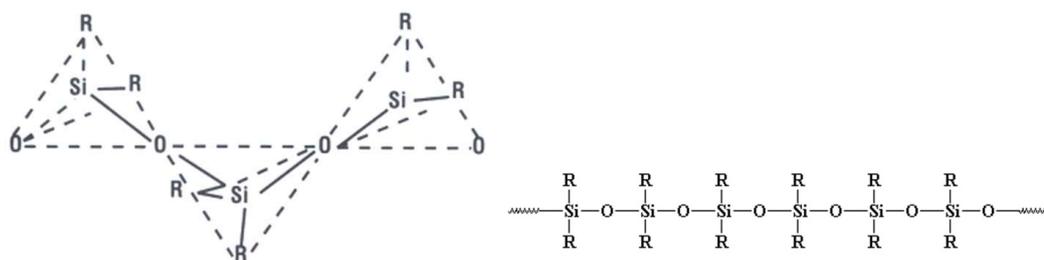
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ etanodiol (etilenglicol)



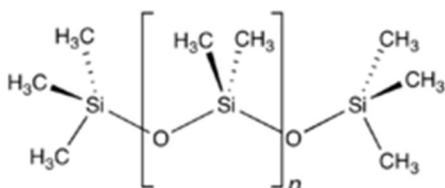
La reacción está catalizada por compuestos de magnesio, aluminio o calcio. Para preparar polietilenglicol de bajo peso molecular se usan catalizadores alcalinos como NaOH O Na_2CO_3 .

Siliconas:

Las siliconas son polímeros inorgánicos, es decir, no contienen átomos de carbono en su cadena principal. Esta es una cadena alternada de átomos de silicio y de oxígeno. Cada silicona tiene dos grupos unidos a la misma y éstos pueden ser grupos orgánicos. Esquemáticamente:



La figura de la parte inferior muestra grupos metilo unidos a los átomos de silicio. Este polímero se llama polidimetilsiloxano (PDMS) y es la silicona más común. Es transparente, generalmente inerte, inocuo y no inflamable. Sus aplicaciones varían desde lentes de contacto y artilugios médicos hasta elastómeros. También lo podemos encontrar en champús, como aditivo en alimentos (como antiespumante), lubricantes y recubrimientos resistentes al calor. Lo último son los moldes para el horno.



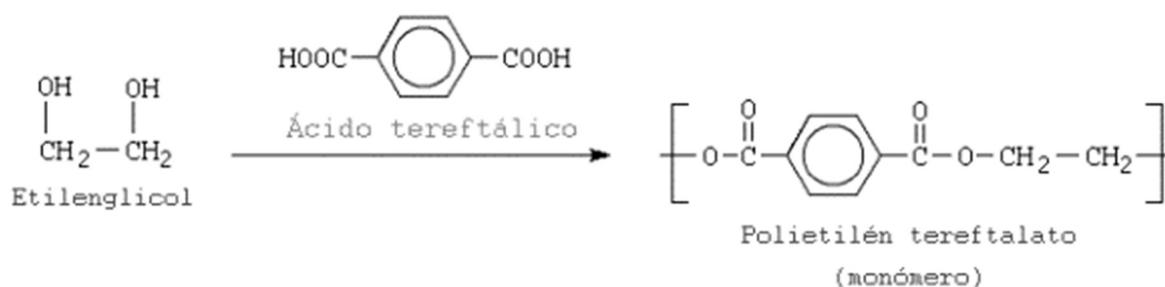
Las siliconas son polímeros de fórmula general $(\text{R}_2\text{SiO})_n$, en donde R es un radical orgánico. Se pueden formar polímeros con cadenas entrecruzadas como polímeros cíclicos. Proceden de monómeros del tipo $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$

Estos compuestos poseen unas propiedades muy útiles. La presencia de los grupos hidrocarbonados en las siliconas hacen que sea una sustancia hidrófuga, siendo muy utilizadas en tejidos impermeables para evitar la humedad. Su elevada resistencia al calor permite emplearlas como sustituyentes del caucho y de los lubricantes cuando éstos pierden sus propiedades a causa de la temperatura. Se cuenta que en el frío invierno del 1942, los norteamericanos facilitaron lubricantes a base de siliconas para que los carros de combate de sus aliados soviéticos pudieran emprender una ofensiva contra las tropas alemanas. Son también muy buenos aislantes eléctricos. En la construcción permiten aislar y restaurar edificios y monumentos. Las metilsiliconas se emplean en cirugía ya que son biológicamente inertes y, además, no provocan la coagulación de la sangre ni se adhieren sobre los tejidos corporales. El primer implante de silicona se hizo en 1955, colocando un by-pass en un niño. En 1961 se empezó a estudiar su uso en implantes de mama. Se usan también en cosmética (cremas antisolares y de afeitar, dentífricos, lacas, etc.) y en imprenta (soporte etiquetas adhesivas)

Poliésteres:

Se producen por sucesivas reacciones de esterificación (alcohol y ácido).

El tereftalato de polietileno, politereftalato de etileno, polietilentereftalato o polietileno tereftalato (más conocido por sus siglas en inglés PET, polyethylene terephthalate) es un tipo de plástico muy usado en envases de bebidas y textiles. Es el poliéster formado por la polimerización por condensación (pérdida de H₂O) entre el ácido tereftálico (ácido *p*-benceno-dicarboxílico) y el etilenglicol (etanodiol)



Fue producido por primera vez en 1941 por los científicos británicos Whinfield y Dickson, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. Se debe recordar que su país estaba en plena guerra y existía una apremiante necesidad de buscar sustitutos para el algodón proveniente de Egipto.

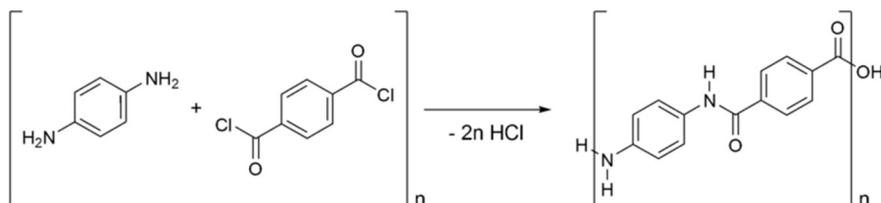
A partir de 1946 se empezó a utilizar industrialmente como fibra textil (denominada "tergal") y su uso ha proseguido hasta el presente. En 1952 se comenzó a emplear en forma de filme para envasar alimentos. Pero la aplicación que le significó su principal mercado fue en envases rígidos, a partir de 1976. Pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para la fabricación de botellas. Al ser un termoplástico puede calentarse e inyectarse en moldes o "inflarse" para producir las botellas partiendo de las denominadas "preformas". Se puede ver un vídeo ilustrativo en <http://goo.gl/vhQw6J>.

Poliamidas:

Se producen por sucesivas reacciones entre el grupo ácido y el amino con formación de amidas. La cantidad de átomos de carbono en las cadenas de la amina y del ácido se puede indicar detrás de las iniciales de poli-amida (PA). La poliamida más conocida es el nailon o nilón (grafía en español del nombre comercial *nylon*) o PA6.6 formado por la copolimerización del ácido adípico (ácido hexanodioico) y la 1,6-hexanodiamina: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \rightarrow -[\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}]_n- + \text{H}_2\text{O}$

El nailon es una fibra textil elástica y resistente, no la ataca la polilla, no precisa planchado y se utiliza en la confección de medias, tejidos y telas de punto, también cerdas y sedales. El nailon moldeado se utiliza como material duro en la fabricación de diversos utensilios, como mangos de cepillos, peines, cuerdas, paracaídas, etc.

Otra poliamida muy utilizada hoy día es el kevlar, material con el que se diseñan los chalecos antibalas. Para fabricarlo se realiza una polimerización por pasos a partir de la p-fenilendiamina y el dicloruro del ácido tereftálico o cloruro de tereftaloilo.



Bibliografía:

-Este tema está basado en uno de F. Javier Gutiérrez Rodríguez, del IES "Clara Campoamor" de Madrid. El original http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Unidad_9.htm

-Morcillo, Jesús: "Temas básicos de Química". Alhambra Universidad, 1990.

-Petrucci y otros: "Química General". Pearson educación, 10ª edición, 2011. Los ejercicios están sacados de la recopilación PAU Madrid de la Fiquipedia. <http://www.fiquipedia.es/>

11 Ejercicios PAU Madrid

- (A5-Modelo 2016)-** El 2-propanol y el etilmetileter son dos compuestos isómeros con propiedades muy diferentes.
 - Formule dichos compuestos.
 - ¿Cual de los dos compuestos, cuando se deshidrata con ácido sulfúrico en caliente, da lugar a propeno? Escriba la reacción e indique de que tipo de reacción se trata.
 - Escriba la reacción de obtención del etilmetileter a partir de la deshidratación de dos alcoholes en presencia de ácido sulfúrico en caliente. Nombre los alcoholes implicados.

2. **(A5-S15)** Considere los compuestos orgánicos metilpropeno y ácido 2-metilbutanoico.
- Escriba sus fórmulas semidesarrolladas.
 - Escriba la reacción entre el metilpropeno y el HCl, nombrando el producto mayoritario e indicando de qué tipo de reacción se trata.
 - Escriba la reacción entre el ácido 2-metilbutanoico y el etanol, nombrando el producto orgánico e indicando de qué tipo de reacción se trata.
3. **(B3-J15)** Complete las siguientes reacciones y nombre en cada caso el reactivo y el producto mayoritario obtenido, e indique el tipo de reacción:
- $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow$
 - $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{H}_2\text{O (medio ácido)} \rightarrow$
 - $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{Br}_2$
4. **(B3-J15)** Para el compuesto 2-metil-2-buteno:
- Escriba su fórmula semidesarrollada.
 - Formule y nombre dos compuestos de cadena abierta que sean isómeros de él.
 - Escriba la reacción del citado compuesto con ácido clorhídrico, nombre el producto mayoritario e indique que tipo de reacción es.
5. **(A3-Modelo 15)** Un alcohol insaturado A, de fórmula $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, se oxida y se obtiene 3-penten-2-ona, mientras que la deshidratación del alcohol A con ácido sulfúrico conduce a 1,3-pentadieno.
- Identifique y nombre el compuesto A.
 - Formule las dos reacciones del enunciado e indique a que tipo corresponde cada una de ellas.
 - Formule y nombre un isómero de función del compuesto A.
 - Escriba la reacción de obtención del compuesto del enunciado a partir de un alcohol.
6. **(B3-Modelo 15)** El aminoácido alanina es el ácido 2-aminopropanoico.
- Formule este compuesto.
 - Justifique si tiene comportamiento ácido o básico en disolución acuosa.
 - Explique que tipo de reacción de polimerización da si se considera como el monómero para la síntesis de polialanina.
 - Indique que polímeros sintéticos comerciales existen con la misma estructura básica de la polialanina.
7. **(A3-S14)** El aminoácido leucina es el ácido 2-amino-4-metilpentanoico.
- Escriba su fórmula semidesarrollada.
 - Formule y nombre un compuesto que sea isómero de cadena de la leucina.
 - Escriba la reacción de la leucina con el metanol, nombre los productos e indique que tipo de reacción es.
 - Si en la leucina se sustituye el grupo amino por un grupo alcohol, formule y nombre el compuesto resultante.
8. **(A2-J14)** Para los compuestos ácido etanoico, bromometano y dimetil éter:
- Escriba sus fórmulas semidesarrolladas.
 - Razone si alguno de ellos contiene átomos de carbono con hibridación sp^2 o sp . En caso afirmativo, indique cual o cuales son dichos carbonos.
 - Indique cual de los tres compuestos reaccionara con etanol; formule y nombre el producto de la reacción.
 - Escriba la reacción que tendrá lugar cuando el bromometano reacciona con NaOH. ¿De que tipo de reacción se trata? Nombre el producto.

9. **(B4-J14)**- Se hacen reaccionar 50 mL de una disolución de ácido propanoico 0,5 M con 100 mL de una disolución de etanol 0,25 M. El disolvente es agua.
- b) Formule el equilibrio que se produce en la reacción del enunciado, indicando el nombre de los productos y el tipo de reacción.
- c) Si la constante de equilibrio del proceso del enunciado tiene un valor $K_c = 4,8$ a 20 °C, calcule la masa presente en el equilibrio del producto orgánico de la reacción.
- Datos: pK_a (ac. propanoico) = 4,84. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16
10. **(A3-Modelo 14)** Considere los compuestos orgánicos de fórmula C_3H_8O .
- a) Escriba y nombre los posibles alcoholes compatibles con esa fórmula.
- b) Escriba y nombre los isómeros de función compatibles con esa fórmula, que no sean alcoholes.
- c) Escriba las reacciones de deshidratación de los alcoholes del apartado a), nombrando los productos correspondientes.
- d) Escriba las reacciones de oxidación de los alcoholes del apartado a), nombrando los productos correspondientes.
11. **(B3-J15)** Para las siguientes reacciones:
- i. $CH_3-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$
- ii. $CH_3-C \equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CH_3-CBr_2-CHBr_2$
- iii. $CH_3-CH_2-CHO + LiAlH_4 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH$
- iv. $CH_3-CH_2-CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + H_2O$
- a) Nombre los reactivos y productos e indique el tipo de reacción que se produce en cada caso.
12. **(A3-S13)** Para cada uno de los siguientes procesos, formule la reacción, indique el nombre de los productos y el tipo de reacción orgánica:
- a) Hidrogenación catalítica de 3-metil-1-buteno.
- b) Deshidratación de 1-butanol con ácido sulfúrico.
- c) Deshidrohalogenación de 2-bromo-2-metilpropano.
- d) Reacción de propanal con $KMnO_4$.
13. **(B3-J13)** Dados los compuestos: etilmetil éter, ácido propanoico, 2-propanol y propanal,
- a) ¿Cuáles son isómeros de función? Escriba sus fórmulas semidesarrolladas.
- b) ¿Cuáles reaccionan entre sí para dar un éster? Escriba la reacción.
- c) ¿Cuál puede dar un alqueno al tratarlo con ácido sulfúrico? Escriba la reacción y nombre el alqueno.
- d) ¿Cuál puede dar un ácido por oxidación? Escriba la reacción y nombre el ácido.
14. **(B3-J13)** Formule las reacciones orgánicas de los siguientes apartados, indicando el tipo de reacción:
- a) Formación de 1-buteno a partir de 1-butanol.
- b) Obtención de propanoato de metilo a partir de ácido propanoico y metanol.
- c) Obtención de propano a partir de propino.
- d) Obtención de metanol a partir de clorometano.

15. **(A3-Modelo 13)** La obtención de alcoholes y fenoles se puede realizar por distintos métodos. Para cada uno de los siguientes apartados, formule la reacción completa e indique el nombre de todos los productos orgánicos:
- Hidrólisis en medio ácido del propanoato de etilo para obtener etanol.
 - Reducción con hidrógeno de 3-metilbutanona para obtener un alcohol secundario.
 - Hidrólisis, en presencia de KOH, del 2-bromo-2-metilpropano para obtener un alcohol terciario.
 - Tratamiento de la amina primaria fenilamina con ácido nitroso para obtener fenol, nitrógeno molecular y agua.
16. **(B3-S12)** Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, escribiendo las fórmulas semidesarrolladas de los compuestos que aparecen nombrados.
- El compuesto de fórmula es el 2-cloro-3-metil-2-buteno.
 - El pentanal y el 2-penten-3-ol son isómeros de posición.
 - La regla de Markovnikov predice que el producto mayoritario resultante de la reacción del propeno con HBr es el 1-bromopropano.
 - La reacción de propeno con cloro molecular produce mayoritariamente 2-cloropropano.
17. **(B3- J12)** Escriba las reacciones y nombre los productos que correspondan a:
- La deshidratación del alcohol primario de 3 átomos de carbono.
 - La oxidación del alcohol secundario de 3 átomos de carbono.
 - La hidrogenación del alqueno de 3 átomos de carbono.
 - La reducción del aldehído de 3 átomos de carbono.
18. **(3B-Modelo 12)** Indique razonadamente, escribiendo de forma esquemática las reacciones correspondientes, a qué tipo de reacciones orgánicas corresponden los siguientes procesos:
- La síntesis del nailon a partir del ácido 6-aminohexanoico.
 - La síntesis del teflón a partir del tetrafluoroetileno.
19. **(3B-S11)** Nombre y formule, según corresponda, las siguientes parejas de moléculas orgánicas:
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ y butanal.
 - $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ y 2-metil-2-propanol.
 - $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ y ácido 3-pentenoico.
 - $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ y fenilamina.
20. **(3B-J11)** Complete las siguientes reacciones químicas, formule todos los reactivos y productos orgánicos mayoritarios resultantes, nombre los productos e indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata.
- 1-penteno + ácido bromhídrico.
 - 2-butanol en presencia de ácido sulfúrico en caliente.
 - 1-butanol + ácido metanoico en presencia de ácido sulfúrico.
 - 2-metil-2-penteno + hidrógeno en presencia de catalizador.
21. **(3B-Modelo 11)** Indique si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas. Justifíquelas.
- El 2-butanol y el 1-butanol son isómeros de cadena.
 - La combustión de un hidrocarburo saturado produce dióxido de carbono y agua.
 - El 1-butanol y el dietiléter son isómeros de posición.
 - Al hacer reaccionar 1-cloropropano con hidróxido de potasio en medio alcohólico, se obtiene propanol.

22. **(3B-S10 Fase General)** Escriba las reacciones y nombre de los productos obtenidos en los siguientes casos:
- Deshidratación del 2-butanol con ácido sulfúrico caliente.
 - Sustitución del grupo hidroxilo del 2,2,3-trimetil-1-butanol por un átomo de cloro.
 - Oxidación del etanal.
 - Reacción del 2-propanol con ácido etanoico.
23. **(3B-J10)** Complete las siguientes reacciones químicas, formule todos los reactivos y productos orgánicos resultantes, nombre los productos e indique en cada caso de que tipo de reacción se trata.
- 3-metil-2-hexeno + bromo
 - 2-metil-1-butanol en presencia de ácido sulfúrico en caliente.
 - 2-clorobutano + hidróxido de sodio acuoso.
 - eteno + hidrógeno en presencia de catalizador.
24. **(2A-J10-Fase General)**
- Escriba la fórmula semidesarrollada del ácido butanoico.
25. **(3B- J10-Fase General)** Escriba las reacciones que se producen a partir de etanol en los siguientes casos y nombre los productos obtenidos:
- Deshidratación con ácido sulfúrico en caliente.
 - Reacción con cloruro de hidrógeno.
 - Reacción con ácido propanoico.
 - Oxidación fuerte.
26. **(2A- J10-Fase específica)** Se parte de 150 gramos de ácido etanoico, y se quieren obtener 176 gramos de etanoato de etilo por reacción con etanol.
- Escriba la reacción de obtención del etanoato de etilo indicando de que tipo es.
27. **(3B-J10-Fase específica)** Para el alcano 4-etil-2,6-dimetiloctano:
- Escriba su fórmula semidesarrollada y su fórmula molecular.
 - Escriba y ajuste la reacción de formación estándar de dicho alcano.
 - Escriba y ajuste la reacción de combustión de dicho alcano.
 - Formule y nombre un compuesto de igual fórmula molecular pero distinta fórmula semidesarrollada.
28. **(3B-Modelo 10)** Complete las siguientes reacciones, escribiendo las fórmulas semidesarrolladas de todos los compuestos orgánicos. Nombre todos los productos obtenidos e indique el tipo de reacción orgánica de que se trata en cada caso.
- 2-buteno + HBr →
 - 1-propanol $\xrightarrow{H_2SO_4/Calor}$
 - ácido butanoico + 1-propanol →
 - n (H₂N-(CH₂)₅-COOH) →
29. **(5-S09)** Dado el 1-butanol:
- Escriba su estructura semidesarrollada.
 - Escriba la estructura semidesarrollada de un isómero de posición, otro de cadena y otro de función. Nombre los compuestos anteriormente descritos.
 - Formule y nombre el producto de reacción del 1-butanol y el ácido etanoico (C₂H₄O₂), indicando el tipo de reacción.

- 30. (5-J09)** Partiendo del propeno se llevan a cabo la siguiente serie de reacciones: propeno + agua en presencia de ácido sulfúrico \rightarrow B + C
- El producto mayoritario (B) de la reacción anterior con un oxidante fuerte genera el compuesto D y el producto minoritario (C) en presencia de ácido metanoico da lugar al compuesto E.
- Escriba la primera reacción y nombre los productos B y C.
 - Explique por qué el producto B es el mayoritario.
 - Escriba la reacción en la que se forma D y nombrelo.
 - Escriba la reacción en la que se forma E y nombrelo.

GRACIAS POR VUESTRA ATENCIÓN. Hasta aquí llegó el curso 2016/2017.

Han usado estos apuntes los alumnos:

Aníbarro Blanco, Ana
Cuellar Marcos, Alberto
Gómez del Hierro, Gonzalo
Lorenzo Martínez, Verónica
Martín Romero, Fernando
Martinez Medina, Andrés
Ordax García, Jorge
Pérez Rodríguez, Mario
Piedrahita de Paz, Celia Xiaoya
Redondo Gómez, Elisa-Maloti
Rueda Valencia, Silvia
Ruiz Ramos, Diego
Silva del Valle, Jorge