

QUÍMICA ORGÁNICA

CONTENIDOS

- 1.- Características del carbono.
 - 1.1. Tipos de hibridación y enlace
- 2.- Formulación y nomenclatura de compuestos orgánicos (dos grupos funcionales).
- 3.- Reactividad de los compuestos orgánicos.
 - 3.1. Desplazamientos electrónicos: efectos inductivo y mesómero.
 - 3.2. Rupturas de enlace e intermedios de reacción.
 - 3.3. Tipos de reactivos: nucleófilos, electrófilos y radicales libres.
- 4.- Principales tipos de reacciones orgánicas
- 5.- Reacciones de sustitución.
 - 5.1. Homolítica.
 - 5.2. Electrónica.
 - 5.3. Nucleófila.
- 6.- Reacciones de adición. Regla de Markovnikov.
- 7.- Reacciones de eliminación. Regla de Saytzeff..
- 8.- Reacciones de oxidación-reducción.
- 9.- Otras reacciones orgánicas.
 - 9.1. Reacciones de combustión.
 - 9.2. Reacciones de esterificación.
 - 9.3. Reacciones de saponificación.
 - 9.4. Reacciones de condensación.

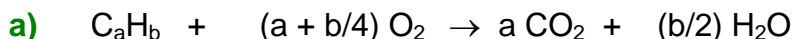
CARACTERÍSTICAS DEL CARBONO.

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.
- **Tetravalencia:** $s^2p^2 \Rightarrow s \text{ px py pz}$; $\Delta H = -400 \text{ kJ/mol}$ (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 $3,48 \text{ g} \times \Gamma^{-1}$; **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? Datos: Masas atómicas: O = 16,0 y C = 12.



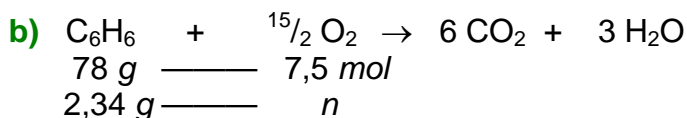
$$\frac{(12 a + b) \text{ g}}{2,34 \text{ g}} = \frac{(a + b/4) \text{ mol}}{n} = \frac{44 a \text{ g}}{7,92 \text{ g}} = \frac{9 b \text{ g}}{1,62 \text{ g}}$$

$$7,92 \times (12a + b) = 2,34 \times 44a; \quad 1,62 \times (12a + b) = 2,34 \times 9b$$

Resolviendo el sistema obtenemos que $a = b$ en ambas ecuaciones.

$$M = d \times V_{molar} = 3,48 \text{ g} \times l^{-1} \times 22,4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} = \mathbf{78,0 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}}$$

Como $77,3/13 \cong 6$, la fórmula molecular será: **C₆H₆**



De donde se obtiene que $n = 0,225 \text{ mol}$.

También puede obtenerse:

$$n(\text{O}_2) = \frac{(1,62 + 7,94 - 2,34) \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0,225 \text{ mol}$$

$$V = \frac{n \times R \times T}{p} = \frac{0,225 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \times \text{L} \times 358 \text{ K}}{\text{mol} \times \text{K} \times (700/760) \text{ atm}} = \mathbf{7,17 \text{ litros}}$$

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 sp³:

- 4 orbitales sp³ iguales que forman 4 **enlaces simples** de tipo "σ" (frontales).
- Los cuatro pares de electrones se comparten con cuatro átomos distintos.
- Geometría tetraédrica: ángulos C–H: 109'5 ° y distancias C–H iguales.

Ejemplo: CH₄, CH₃–CH₃

Hibridación sp²:

- 3 orbitales sp² iguales que forman enlaces "σ" + 1 orbital "p" (sin hibridar) que formará un enlace "π" (lateral)
- Forma 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

Ejemplo: H₂C=CH₂, H₂C=O


Hibridación sp:

- 2 orbitales sp iguales que forman enlaces "σ" + 2 orbitales "p" (sin hibridar) que formarán sendos 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.

- 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 A:

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

NOMENCLATURA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CON MÁS DE UN GRUPO FUNCIONAL.

Para nombrar compuestos orgánicos con más de un grupo funcional, se identifica cuál es la función principal (la primera en el orden de prioridad de la tabla siguiente). Es la que da el nombre al compuesto.

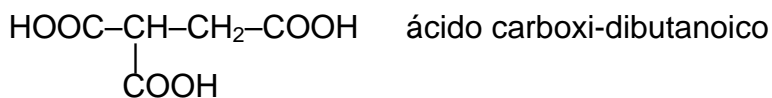
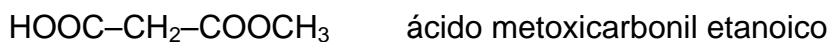
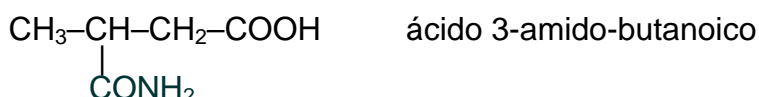
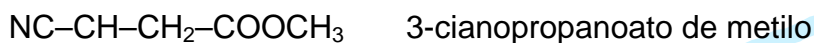
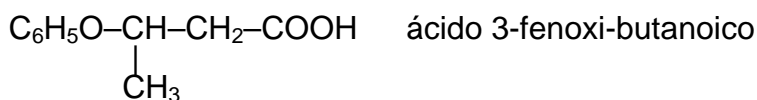
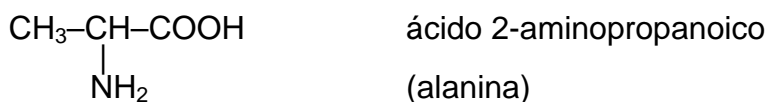
Las funciones secundarias se nombran como prefijos usando el nombre del grupo que aparece en la última columna (“oxo” para carbonilo, “hidroxi” para hidroxilo).

Principales grupos funcionales (por orden de prioridad)

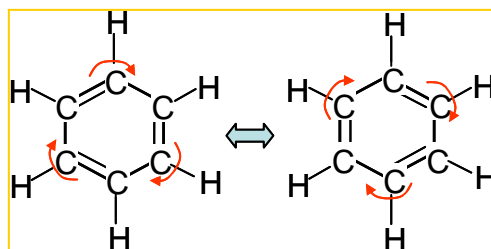
Función	Nom. grupo	Grupo	Nom.(princ.)	Nom.(second)
Ácido carboxílico	carboxilo	R–COOH	ácido ...oico	carboxi (incluye C)
Éster	éster	R–COOR'	...ato de ...ilo	...oxicarbonil (incluye C)
Amida	amido	R–CONR'R	...amida	amido (incluye C)
Nitrilo	nitrilo	R–C≡N	...nitrilo	ciano (incluye C)
Aldehído	carbonilo	R–CH=O	...al	oxo formil (incluye C)
Cetona	carbonilo	R–CO–R'	...ona	oxo
Alcohol	hidroxilo	R–OH	...ol	hidroxi
Fenol	fenol	–C ₆ H ₅ OH	...fenol	hidroxifenil
Amina (primaria) (secundaria) (terciaria)	Amino “ “	R–NH ₂ R–NHR' R–NR'R''	...ilamina ...il...ilamina ...il...il...ilamina	amino
Éter	Oxi	R–O–R'	...il...iléter	oxi...il
Hidr. etilénico	alqueno	C=C	...eno	...en
Hidr. acetilénico	alquino	C≡C	...ino	lno (sufijo)
Nitrocompuesto	Nitro	R–NO ₂	nitro...	nitro
Haluro	halógeno	R–X	X...	X
Radical	alquilo	R–	...il	...il

Ejemplo: $CH_3-CHOH-COOH$

- Función principal: ácido carboxílico; Función secundaria: alcohol
- Nombre del grupo secundario: hidroxilo. Prefijo: hidroxi.
- Nombre del compuesto: Ácido 2-hidróxi-propanoico.

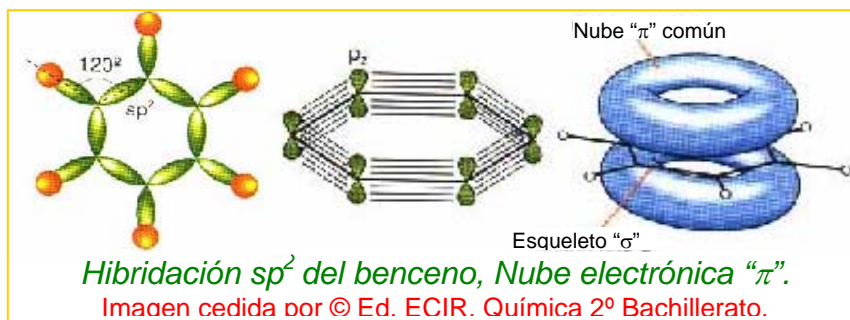
Nomenclatura de grupos funcionales secundarios (ejemplos).**Ácido: Carboxi** ($-\text{COOH}$)**Éster: alcóxicarbonil** ($-\text{COOR}$)**Amida: amido** ($-\text{CONH}_2$)**Nitrilo: ciano** ($-\text{CN}$)**Aldehído: oxo** ($=\text{O}$ en C primario) (o **formil** si nos referimos al grupo $-\text{CHO}$)**Cetona: oxo** ($=\text{O}$ en C secundario)**Alcohol: hidroxilo** ($-\text{OH}$)**Fenol: fenoxi** ($-\text{C}_6\text{H}_5$)**Amina: amino** ($-\text{NH}_2$)**Éter: alcóxi** ($-\text{OR}$)**El benceno (C_6H_6)**

Cada carbono presenta hibridación sp^2 formando un doble enlace, por lo que la estructura es de un hexágono. El hecho de que todas las distancias C-C



sean iguales sugiere que se trata de una estructura plana resonante de tres dobles enlaces alternados.

A cada átomo de carbono le queda un e^- en un orbital "p" sin hibridar con el que forma una nube electrónica por encima y por debajo del plano de los átomos en un solapamiento cíclico.



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



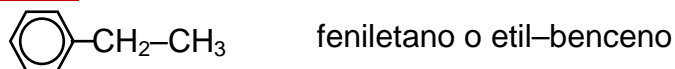
Algunos derivados del benceno con nombre propio:

	$C_6H_5-CH_3$	tolueno
	$C_6H_5-CO-NH_2$	benzamida
	C_6H_5-OH	fenol
	C_6H_5-CHO	benzaldehído
	C_6H_5-COOH	ácido benzoico

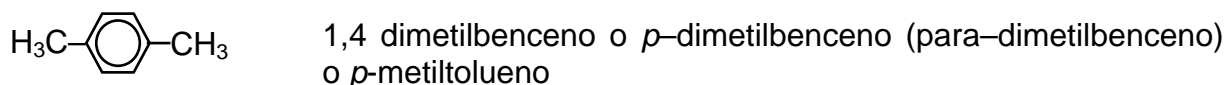
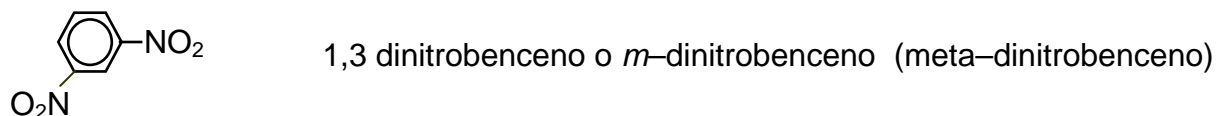
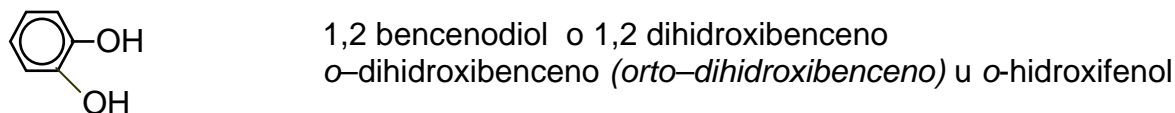
Nomenclatura de derivados del benceno.

Puede nombrarse como radical (fenil) o como grupo principal:

Ejemplos:



Cuando hay dos sustituyentes puede usarse:



Otras particularidades de la nomenclatura.

Si hay doble y triple enlace, el grupo "ino se nombra como sufijo:

Ejemplo: $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 3 hepten-1,6 diino

Si hay doble o triple enlace, y un grupo principal que puede estar en más de un sitio se pone el nº del carbono del grupo principal entre ambos sufijos:

Ejemplo: $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3 buten-2-ol

Nombres de grupos especiales

$-\text{C}_6\text{H}_5$	fenil	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	vinil
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isopropil (<i>metil-etil</i>)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	alil
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isobutil (<i>2-metil-propil</i>)	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	secbutil (<i>1-metil-propil</i>)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tercbutil (<i>dimetil-etil</i>)		

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.

Los compuestos orgánicos son objetos de múltiples reacciones de las cuales se forman gran cantidad de productos absolutamente imprescindible en el mundo actual, tales como medicinas, plásticos, detergentes, colorantes, insecticidas... Su reactividad se debe a 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 $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$).

Para entender porqué o cómo se produce una determinada reacción (mecanismo) es necesario comprender los **desplazamientos electrónicos**, que son de dos tipos:

- Efecto inductivo.
- Efecto mesómero.

DESPLAZAMIENTOS ELECTRÓNICOS

Efecto inductivo:

"Es un desplazamiento parcial del par electrónico de un enlace sencillo " σ " hacia el átomo más electronegativo provocando fracciones de carga".

Interesante ver: <http://bilbo.edu.uy/organica/MaterialApoyo1.pdf>

A pesar de que el hidrógeno aporta levemente al carbono su par electrónico, por convenio, se toma como punto de referencia (no provoca efecto inductivo). Así, podemos clasificar los grupos en dos tipos:

- **-I**: Grupos que retiran electrones.

Ejemplos: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{X}$ (halógeno), $-\text{OH}\dots$

- **+I**: Grupos que aportan electrones (más que el hidrógeno).

Ejemplos: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{COO}^-$, $-\text{O}^- \dots$

El efecto inductivo se transmite a lo largo de la cadena a enlaces adyacentes, aunque cada vez más débilmente.

Ejercicio B:

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

Efecto mesómero o resonancia:

“Es un desplazamiento del par de electrones “ π ” del doble enlace hacia uno de los átomos por la presencia de pares electrónicos cercanos”.

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.

Ejemplo: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow {}^+\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^- \leftrightarrow {}^-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$

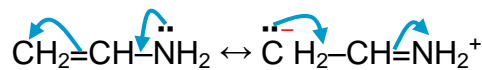
Puede escribirse: $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$

Los tres enlaces C–C son intermedios entre simples y dobles.

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

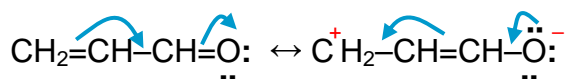
- **+M**: Se produce por la cesión de un par de e^- sin compartir del átomo unido al carbono formándose un doble enlace.

Ejemplos: $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{R}$, $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$, $-\ddot{\text{X}}:$



- **-M**: El átomo unido al carbono coge para sí un par de e^- del doble o triple enlace.

Ejemplos: $-\text{CHO}$, $-\text{NO}$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}\dots$



Ejercicio C:

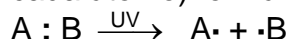
Explica el efecto mesómero de las siguientes sustancias: **a) propenal**; **b) bromoetano**; **c) nitroetano**. ☒



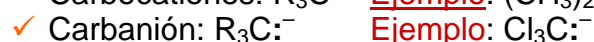
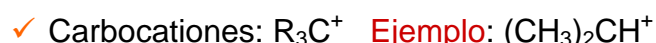
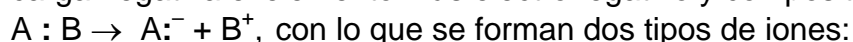
RUPTURAS DE ENLACES E INTERMEDIOS DE REACCIÓN.

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

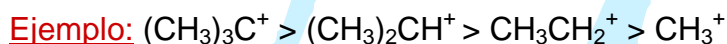
- **Homolítica:** Suele producirse en presencia de luz UV pues se necesita un aporte de energía elevado. El enlace covalente se rompe de manera simétrica (1 e⁻ para cada átomo) formándose radicales libres (átomos con e⁻ desapareados).



- **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, quedando con carga negativa el elemento más electronegativo y con positiva el menos.



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



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

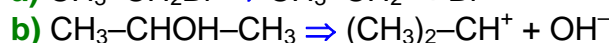
Ejemplo:

Cl₃CH → Cl₃C:⁻ + 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.**



TIPOS DE REACTIVOS.

Existen tres tipos de reactivos:

- Radicales libres.
- Reactivos nucleófilos.
- Reactivos electrofilos.

Radicales libres.

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

Reativos nucleófilos.

Tienen uno o más pares de electrones libres (bases de Lewis). Atacan a partes de molécula con deficiencia de electrones.

Ejemplos:

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


Reativos electrofilos.

Tienen orbitales externos vacíos (ácidos de Lewis). Atacan a zonas con alta densidad electrónica (dobles o triples enlaces)

Ejemplos:

H^+ , NO_2^+ , NO^+ , BF_3 , $AlCl_3$, cationes metálicos (Na^+ , ...), R_3C^+ , SO_3 , CH_3Cl , CH_3-CH_2Cl , halógenos (Cl_2 , Br_2 ,...)

Ejercicio D:

Clasifica según sean nucleófilos o electrofilos los siguientes reactivos: $R-NH_2$; I^+ ; BH_3 ; $R-OH$; $R-CN$; Br^- ; $CH_3-CH_2-O^-$; CH_3-COO^- ; Ca^{2+} . 



TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS PRINCIPALES.

- **Sustitución:** Un grupo entra y otro sale. **Ejemplo:** $CH_3-Cl + H_2O \Rightarrow CH_3-OH + HCl$.
- **Adición** (a un doble o triple enlace). **Ejemplo:** $CH_2=CH_2 + Cl_2 \Rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$.
- **Eliminación:** (de un grupo de átomos) formándose un doble o triple enlace.
Ejemplo: $CH_3-CH_2OH \Rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$.
- **Redox:** Si cambia el estado de oxidación del carbono.
Ejemplo: $CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow HCHO + H_2O$.



REACCIONES DE SUSTITUCIÓN.

Según sea el reactivo que ataque y las condiciones de la reacción se clasifican en tres tipos:

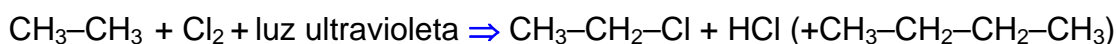
- Radicálica.

- Electrófila.
- Nucleófila

Radicálica (homolítica):

Se da, por ejemplo, en la halogenación de alcanos (con luz U.V. o en presencia de peróxidos).

Ejemplo:



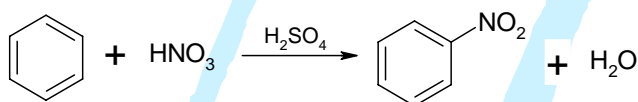
Reacciones de sustitución electrófila.

Se produce cuando un reactivo electrófilo ataca zonas de alta densidad electrónica, es decir dobles y triples enlaces, así como anillos bencénicos.

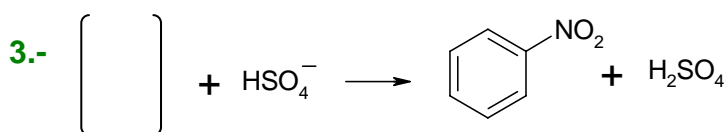
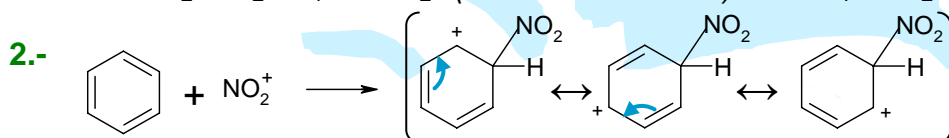
Vamos a estudiar tres casos de sustitución electrófila a un anillo bencénico:

- Nitración.
- Halogenación.
- Alquilación

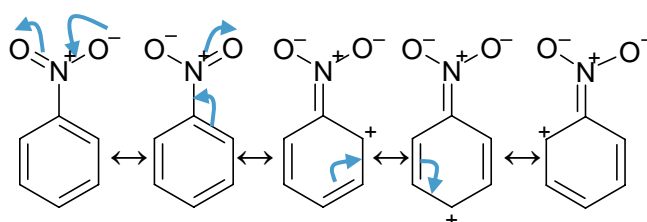
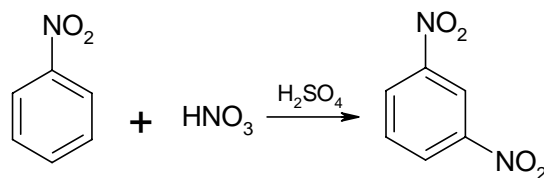
Nitración (efecto “-M”).

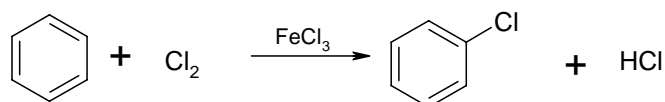


Mecanismo: La reacción tiene lugar en tres etapas:

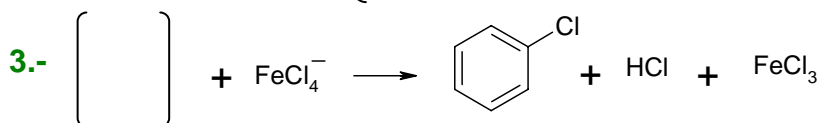
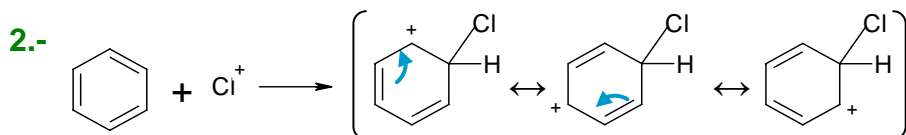


El segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente a la posición “meta”, que es donde más densidad electrónica hay, ya que el grupo nitro con efecto “-M” provoca fracciones de carga positiva en posiciones “orto” y “para”.

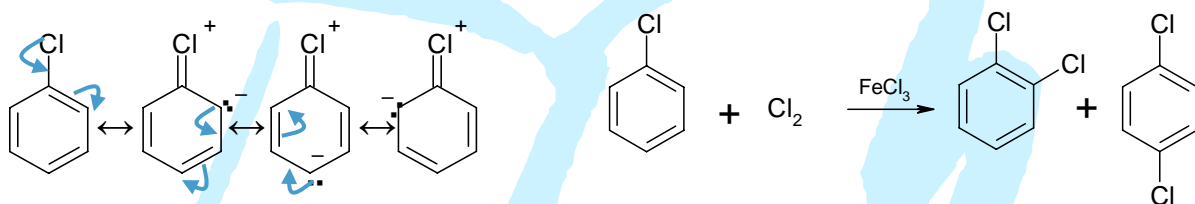
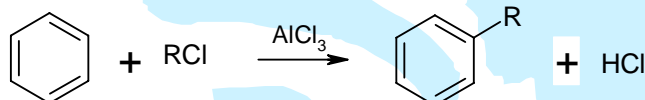


Halogenación (efecto “+M”).

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



El segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente a las posiciones “*orto*” y “*para*”, “*meta*”, que es donde hay “ δ^- ” debido a la aportación “+M” de los pares electrónicos del Cl.

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

El mecanismo de la reacción es similar a los anteriores en tres etapas en el que el catalizador AlCl_3 ayuda a formar el reactivo electrófilo R^+ . El efecto “+I” 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.

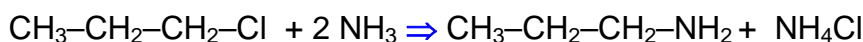
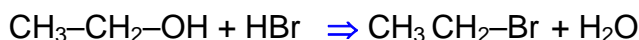
Sustitución nucleófila.

Se produce cuando un reactivo nucleófilo ataca a un carbocatión. Para ello, es necesario que el carbono que va a sufrir el ataque esté unido a un elemento muy electronegativo para que quede con déficit electrónico. Vamos a estudiar dos casos de sustitución nucleófila:

- Sustitución en derivados clorados.
- Sustitución en alcoholes.

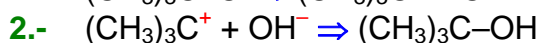
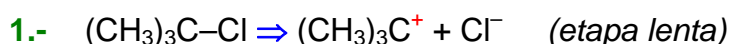
Sustitución en derivados clorados:

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

**Sustitución en alcoholes:**

Existen dos posibles mecanismos dependiendo de la estabilidad del carbocatión:

Mecanismo Sustitución unimolecular (SN_1): Es favorecida por carbocationes estables. Sucede en dos etapas:

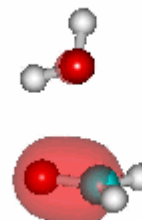


Mecanismo Sustitución bimolecular (SN_2): Es favorecida por carbocationes inestables. Sucede en una sola etapa. Por un lado entra el reactivo y por el otro sale el grupo sustituido. (Ver vídeo)

**REACCIONES DE ADICIÓN.**

El reactivo se añade sobre una molécula que posee un doble o triple enlace. Se clasifican en:

- Electrófila.
- Nucleófila.
- Radicálica.

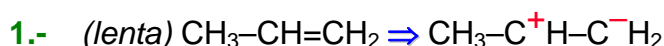
**Electrófila:**

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 **Markownikoff**: "la parte positiva del reactivo se adiciona al carbono más hidrogenado". Suelen seguir un mecanismo unimolecular.

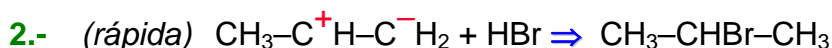
Ejemplos:

- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ (mayor proporción)
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ (mayor proporción)

Mecanismo: Sucede en dos etapas:



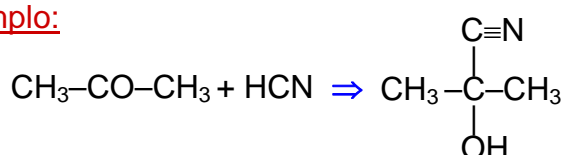
La carga positiva la soporta mejor el carbono secundario que el primario por estar mejor compensada por el efecto +I de dos grupos CH_3 y C^-H_2 (regla de Markownikoff).



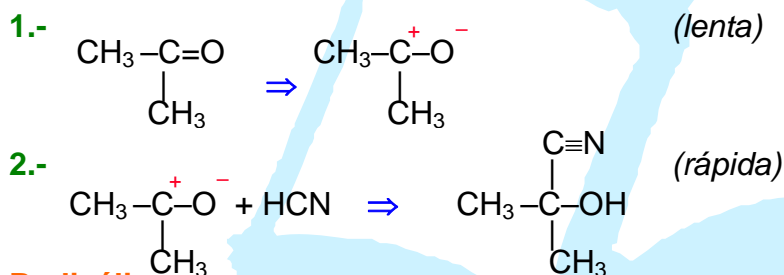
Nucleófila:

Se da en sustancias orgánicas con dobles enlaces fuertemente polarizados, como por ejemplo el enlace C=O .

Ejemplo:



Mecanismo: Sucede en dos etapas:



Radicálica:

Es poco frecuente. Se produce en presencia de peróxidos. (antiMarkownikoff)


Ejercicio E:

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

Ejercicio F (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 G (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) ☒ 

REACCIONES DE ELIMINACIÓN.

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". Vamos a estudiar dos casos:

- Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.
- Deshidratación de alcoholes.

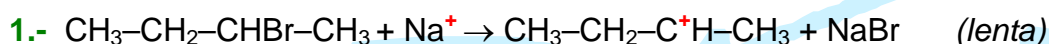
Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

Se produce en medio **básico**.

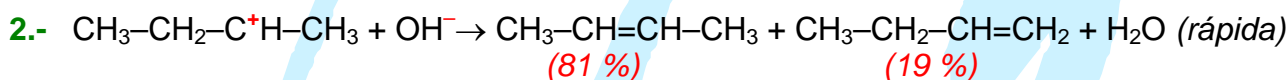
Ejemplo:



Mecanismo: Sucede en dos etapas:



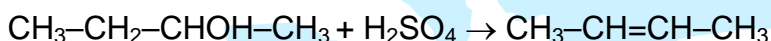
Nota: Esta reacción compite con la de *sustitución*, si bien en este caso, por formarse un carbocatión menos estable (secundario) se favorece la *eliminación*.



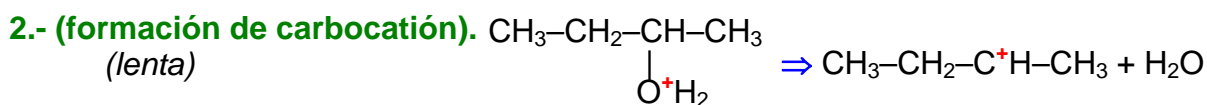
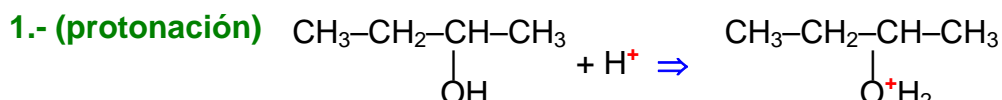
Deshidratación de alcoholes.

Se produce en medio **ácido**.

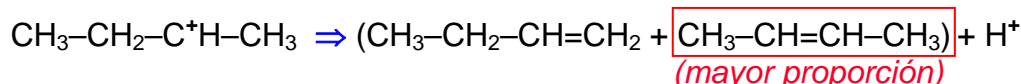
Ejemplo:



Mecanismo: Sucede en tres etapas:

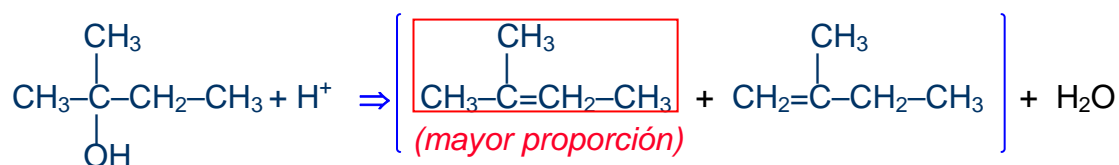


3.- (formación de alqueno). Sigue la regla de Saytzeff:



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.



b

Ejercicio H (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 I (Selectividad. Madrid Septiembre 1998).

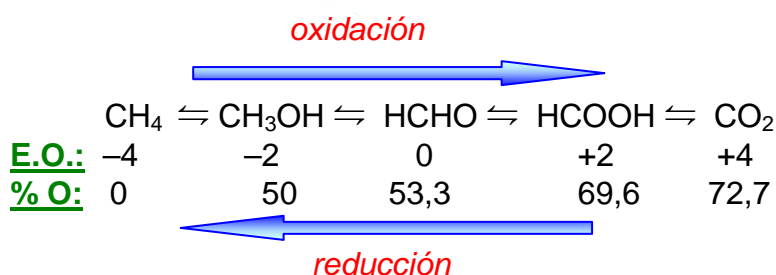
a) Complete y formule la siguiente secuencia de reacciones y nombre los compuestos obtenidos: **1.** Propeno + HBr → **2.** 1-propanol + H₂SO₄(conc) → **3.** 1-Bromopropano + NaOH →. **b)** Calcule los gramos de propeno que reaccionarían con hidrógeno, para dar 100 litros de propano en condiciones normales,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

Ejercicio J (Selectividad. Madrid Septiembre 1998).

a) Escriba las formulas (semidesarrolladas) de los siguientes compuestos: 3-metil-1-clorobutano; 3-metil-1-pentino; 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. ☒

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. Habitualmente, se sigue utilizando el concepto de oxidación como aumento en la proporción de oxígeno y reducción como disminución es la proporción de oxígeno.

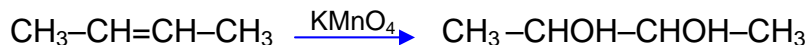


Las reacciones de oxidación-reducción más habituales son:

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

Oxidación de alquenos.

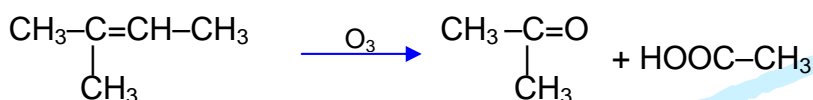
Los alquenos se oxidan con formando dialcoholes:

Ejemplo:

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

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:

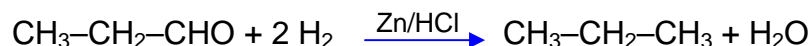
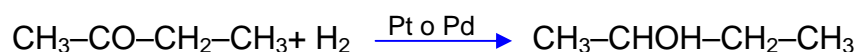
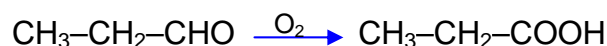
En presencia de un ambiente reductor, es posible obtener aldehídos en vez de ácidos carboxílicos.

Oxidación de alcoholes.

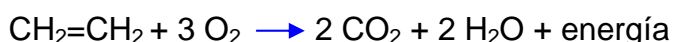
Los alcoholes se oxidan por acción del KMnO_4 o del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a aldehídos o cetonas dependiendo de si se trata de un alcohol primario o secundario, respectivamente. Los alcoholes terciarios, en cambio, son bastante resistentes a la oxidación.

Ejemplo:**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:**Combustión.**

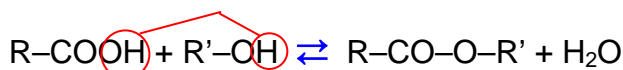
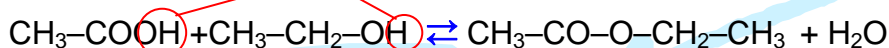
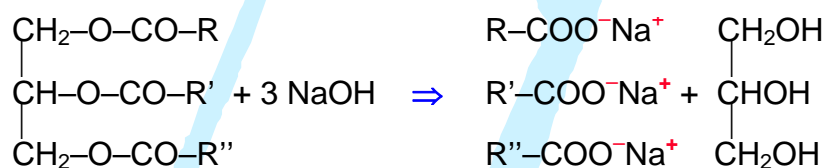
Constituyen un caso especial dentro de las reacciones redox. En ellas, el compuesto se quema para formar CO_2 y H_2O y liberándose gran cantidad de energía.

Ejemplo:**OTRAS REACCIONES ORGÁNICAS.**

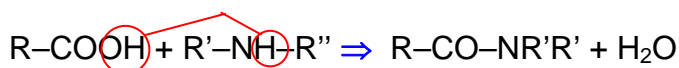
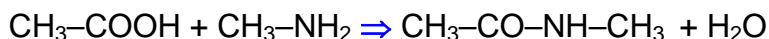
- Esterificación/hidrólisis ácida.
- Saponificación (hidrólisis básica).
- Formación de amidas.
- Condensación.

Esterificación/ Hidrólisis ácida:

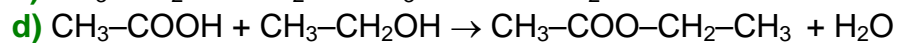
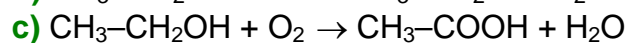
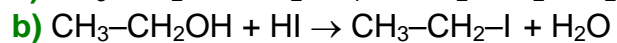
Se produce entre ácidos carboxílicos cuando reaccionan con alcoholes. Se forman ésteres y se desprende una molécula de agua. Se trata de una reacción reversible.

**Ejemplo:****Saponificación (hidrólisis básica):****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.

**Ejemplo:****Condensación:****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.



Algunos enlaces interesantes:

- <http://bilbo.edu.uy/organica/MaterialApoyo1.pdf>
- <http://nuvol.uji.es/~mcarda/DOCENCIA/tema8QO.pdf>
- http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l00/lecc.html (avanzado)

