
QUÍMICA
2º Bachillerato

Reacciones Químicas Orgánicas

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

Índice general

1. REACCIONES QUÍMICAS ORGÁNICAS	3
1.1. MECANISMOS DE REACCIÓN	3
1.1.1. RADICALES LIBRES	3
1.1.2. REACTIVOS NUCLEÓFILOS	3
1.1.3. REACTIVOS ELECTRÓFILOS	4
1.2. TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS	4
1.2.1. ELIMINACIÓN	4
1.2.2. ADICIÓN	4
1.2.3. SUSTITUCIÓN o DESPLAZAMIENTO	4
1.2.4. CONDENSACIÓN	5
1.2.5. TRANSPOSICIÓN	5
1.2.6. REACCIONES REDOX	5
1.3. ANALISIS DE REACCIONES PARA LOS DISTINTOS GRUPOS FUNCIONALES	6
1.3.1. HIDROCARBUROS	6
1.3.1.1. Hidrogenación en presencia de un catalizador	6
1.3.1.2. Deshidrogenación de halogenuros de alquilo en medio alcohólico	6
1.3.1.3. Reacciones de adición	6
1.3.1.4. Reacciones de sustitución	7
1.3.2. ALCOHOLES	7
1.3.2.1. Reacciones de síntesis	7
1.3.2.2. Reacciones de eliminación (Regla de Saytzeff)	7
1.3.2.3. Reacciones de sustitución	7
1.3.2.4. Reacciones redox	7
1.3.3. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	8
1.3.3.1. Reacciones de síntesis de ácidos orgánicos	8
1.3.3.2. Reacciones de neutralización (Ácido + Base → sal+ agua)	8
1.3.3.3. Hidrólisis	8

1.3.4.	ÉSTERES	9
1.3.4.1.	Reacciones de síntesis de ésteres	9
1.3.4.2.	Síntesis de amidas	9
1.3.4.3.	Saponificación	9
1.4.	ISOMERIA	9
1.4.1.	ISOMERÍA PLANA	10
1.4.1.1.	ISOMERIA DE CADENA	10
1.4.1.2.	ISOMERIA DE POSICIÓN	10
1.4.1.3.	ISOMERIA DE FUNCIÓN	10
1.4.2.	ISOMERÍA ESPACIAL	10
1.4.2.1.	ISOMERIA GEOMÉTRICA (DIASTEROISOMEROS)	10
1.4.2.2.	ISOMERIA ÓPTICA (ENANTIOMEROS)	11
1.5.	EFECTOS ELECTRÓNICOS EN LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS	12
1.5.1.	EFEECTO INDUCTIVO	12
1.5.2.	EFEECTO MESOMERO o de RESONANCIA	12
1.6.	GRUPOS FUNCIONALES	12
1.6.1.	ORDEN DE PRIORIDAD DE LOS GRUPOS FUNCIONALES	13
1.7.	PROBLEMAS RESUELTOS	15

Capítulo 1

REACCIONES QUÍMICAS ORGÁNICAS

Los compuestos orgánicos son casi exclusivamente covalentes, esto permite reducir el estudio de las reacciones orgánicas al modo de ruptura de dicho enlace y al desplazamiento y orientación de los electrones que contribuyen a su creación.

La ruptura del enlace covalente puede ser homolítica o heterolítica. En la primera, cada átomo que se separa mantiene el electrón que constituía el enlace y se originan dos radicales libres, y en la segunda, uno de los átomos que se separa se queda con los dos electrones del enlace y se forma un catión y un anión.

1.1. MECANISMOS DE REACCIÓN

Las reacciones químicas orgánicas transcurren mediante el ataque de un reactivo sobre un *sustrato*, siendo éste, el que va a modificar su estructura. Existen tres tipos de reactivos:

1.1.1. RADICALES LIBRES

Contienen electrones desapareados y son especies muy reactivas.

1.1.2. REACTIVOS NUCLEÓFILOS

Se llaman así a las especies que atacan al sustrato en zonas de alta densidad positiva. Dentro de este grupo se encuentran los aniones o especies con pares de electrones sin compartir. Por ejemplo, los **carboaniones**, **carbenos**, CN^- , X^- , R-OH , NH_3 , ... Los carboaniones y carbenos se estabilizan con la presencia de grupos mesómeros

(-M), donde el sustituyente atrae hacia sí los electrones, y con grupos inductivos (-I), de ahí que sea más estable un carbono primario que uno secundario o terciario.

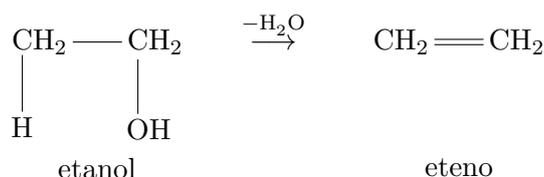
1.1.3. REACTIVOS ELECTRÓFILOS

Son especies que atacan al sustrato en zonas de alta densidad de carga negativa. Son cationes o especies con orbitales vacíos. Ejemplos son, **carbocationes**, H^+ , NO_2^+ , $AlCl_3$, NH_4^+ , ... Los carbocationes sin embargo, se estabilizan mediante efectos inductivos (+I) o mesómeros (+M). Ver anexo II.

1.2. TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

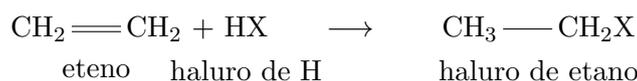
1.2.1. ELIMINACIÓN

Una molécula sufre la pérdida de una molécula pequeña, esta pérdida es intramolecular y origina un enlace doble.



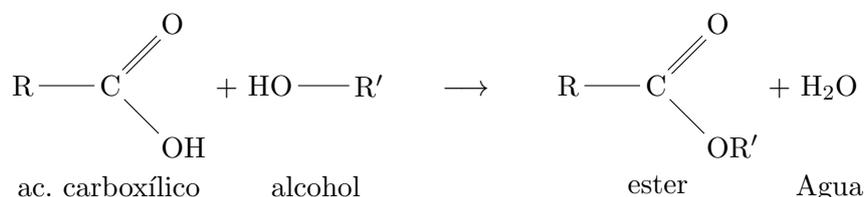
1.2.2. ADICIÓN

Se incorpora una molécula sencilla a un compuesto con insaturaciones y aumenta el grado de saturación de la molécula matriz.



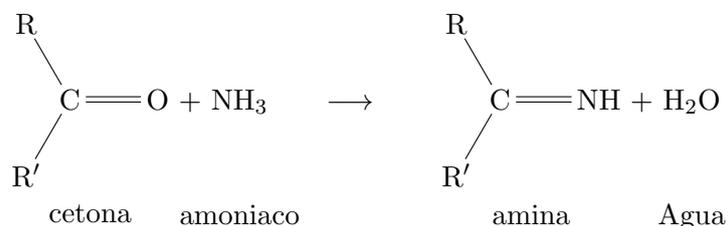
1.2.3. SUSTITUCIÓN o DESPLAZAMIENTO

Un átomo o grupos de átomos son sustituidos por otro.



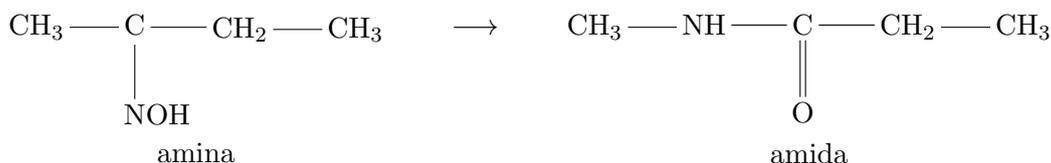
1.2.4. CONDENSACIÓN

Se produce la eliminación de una molécula pequeña y sencilla por unión de dos moléculas sencillas.



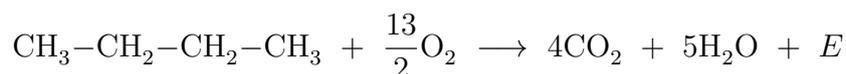
1.2.5. TRANSPOSICIÓN

Participa una sola molécula y se produce por una reordenación de alguno de sus átomos.

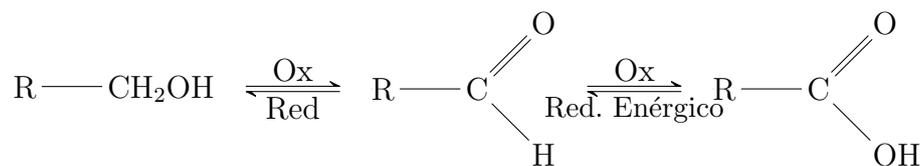


1.2.6. REACCIONES REDOX

Las reacciones de combustión son reacciones muy violentas en atmosfera de O₂ o aire en las que se desprenden luz y calor. Son muy exotérmicas y se utilizan para obtener energía. En ellas se produce una ruptura de la cadena carbonatada.



Sin embargo, también se produce oxidaciones y reducciones más suaves, sin ruptura de la cadena carbonatada, así podemos tener:



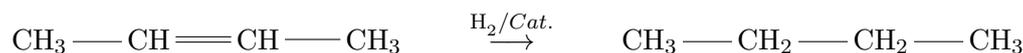
Agentes oxidantes típicos son el K₂Cr₂O₇ y KMnO₄, agentes reductores son H₂ + catalizador (Ni o Pt) ó LiAlH₄, siendo este último un reductor muy energético.

1.3. ANALISIS DE REACCIONES PARA LOS DISTINTOS GRUPOS FUNCIONALES

1.3.1. HIDROCARBUROS

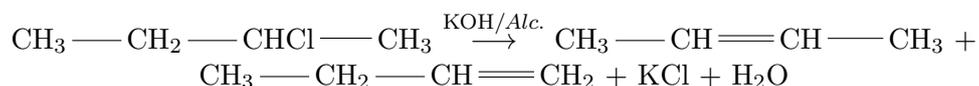
Se obtienen directamente cuando se extrae el petróleo y el gas natural, ya sea en estado líquido o gaseoso respectivamente. Los alcanos son los productos base para la formación de otros compuestos orgánicos. Si los hidrocarburos presentan una cadena lineal responden a la fórmula $C_nH_{(2n+2)}$, C_nH_{2n} y $C_nH_{(2n-2)}$ según hablemos de alcanos, alquenos o alquinos. Todos presentan fuerzas de Van der Waals, por tanto sus puntos de fusión y ebullición serán bajos y aumentarán con el peso molecular, son insolubles en compuestos polares y son malos conductores de la electricidad. Las reacciones más importantes de los hidrocarburos se dan en los alquenos:

1.3.1.1. Hidrogenación en presencia de un catalizador



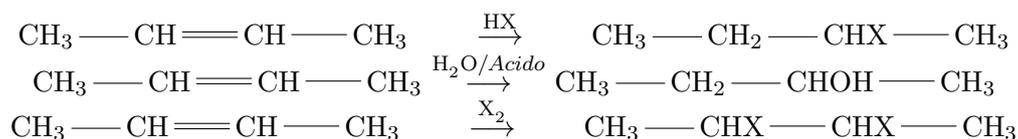
1.3.1.2. Deshidrogenación de halogenuros de alquilo en medio alcohólico

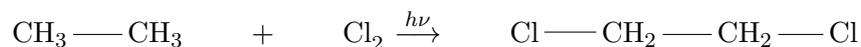
En este caso hay que aplicar la **regla de Sayteff**. Se formará mayoritariamente el alqueno que tiene menor número de átomos de hidrógeno unido a los átomos de carbono del doble enlace.



1.3.1.3. Reacciones de adición

En las reacciones de adición para las insaturaciones debemos aplicar la **regla de Markovnikov**. Según esta regla, en la adición de un reactivo asimétrico (HX, H₂O en medio ácido) al sustrato, el átomo de hidrógeno se une al átomo de carbono insaturado de mayor número de hidrógenos y el halógeno al átomo de carbono insaturado con el menor número de átomos de hidrógeno. El otro producto también se forma pero en una proporción menor.

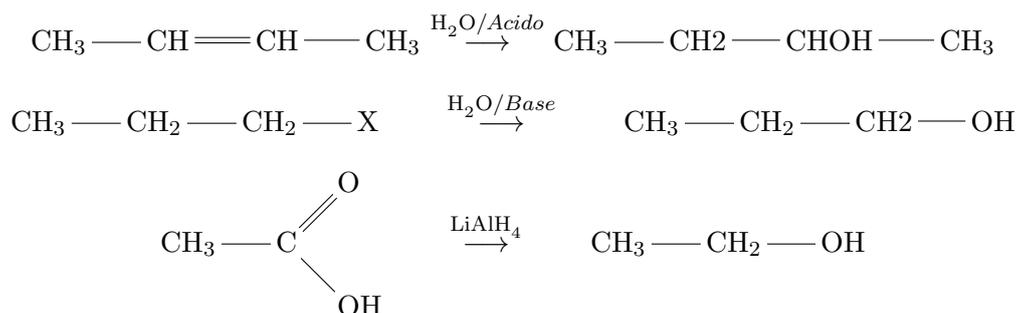
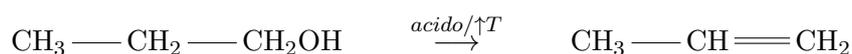
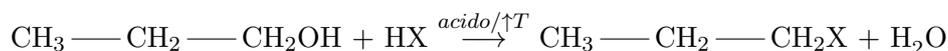


1.3.1.4. Reacciones de sustitución**1.3.2. ALCOHOLES**

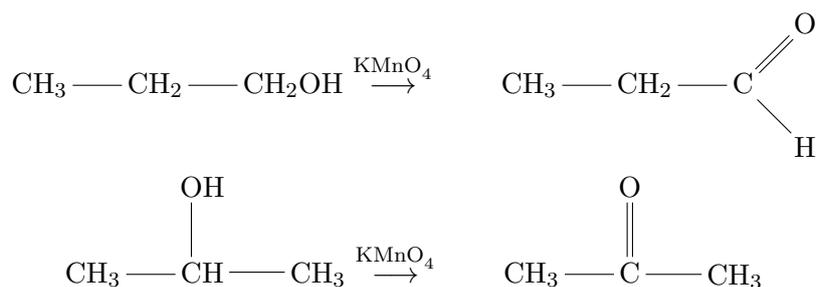
Los alcoholes son compuestos polares debido a la presencia del grupo hidroxilo, sin embargo si tenemos una cadena carbonatada muy larga, ésta presenta un carácter apolar. Debido a la presencia del oxígeno se pueden formar enlaces de hidrógeno, de ahí que sus puntos de fusión y ebullición sean mas altos que los de los alcanos correspondientes. El grupo hidroxílico actúa como un ácido débil, sin embargo el oxígeno lo hace como una base. Las principales reacciones son:

1.3.2.1. Reacciones de síntesis

Estas engloban las reacciones por las que se obtienen los alcoholes; hidratación de alquenos en medio ácido, sustitución de halogenuros de alquilo en medio básico y las reducciones de ácidos, aldehidos o cetonas:

**1.3.2.2. Reacciones de eliminación (Regla de Saytzeff)****1.3.2.3. Reacciones de sustitución****1.3.2.4. Reacciones redox**

Estas reacciones son las que nos permiten sintetizar a partir de un alcohol primario un aldehido, que posteriormente, si oxidamos éste se obtiene un ácido carboxílico. Si alcohol es secundario, al oxidarlo se obtiene una cetona. En cualquier estas reacciones deben ser en presencia de sustancias oxidantes, KMnO_4 ó $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

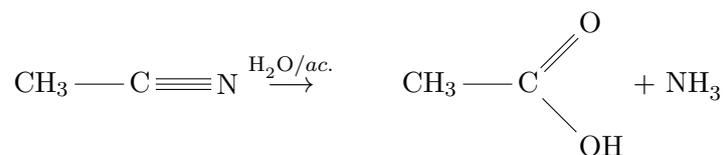


1.3.3. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

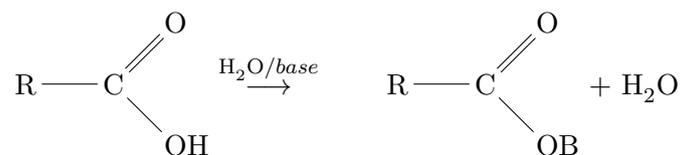
Los ácidos carboxílicos son ácidos débiles pero mayores que los alcoholes, de igual forma que los puntos de fusión y de ebullición son mayores ya que en estos al estar más polarizado el protón se pueden formar enlaces de hidrógeno más fácilmente.

1.3.3.1. Reacciones de síntesis de ácidos orgánicos

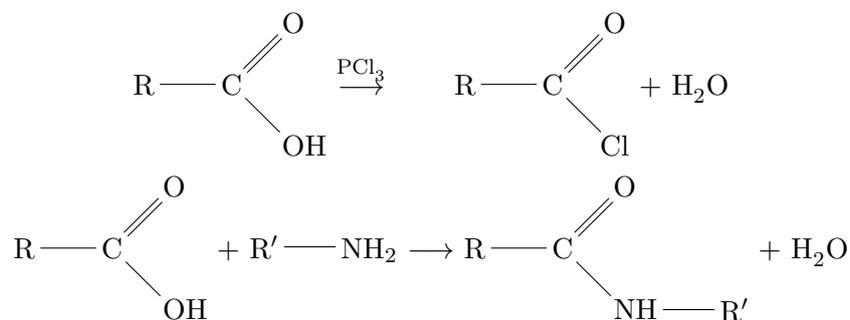
Los ácidos pueden obtenerse por medio de sus sales correspondientes tratandolas en medio ácido o por oxidación fuerte de alcoholes primarios o de aldehídos. Otras reacciones de obtención serían las hidrólisis de nitrilos (medio ácido), de halogenuros de acilo o de ésteres (medio ácido o básico).



1.3.3.2. Reacciones de neutralización (Ácido + Base → sal + agua)



1.3.3.3. Hidrólisis

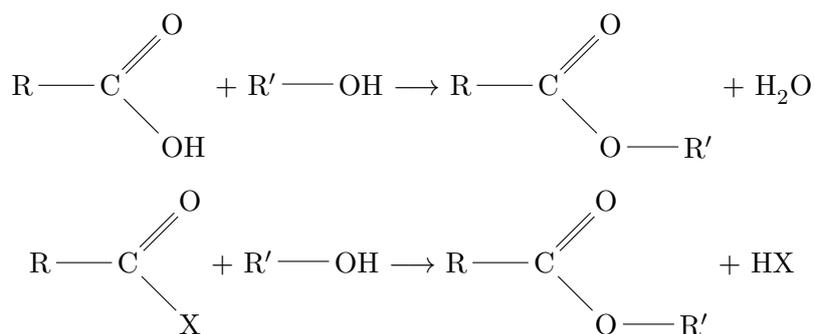


1.3.4. ÉSTERES

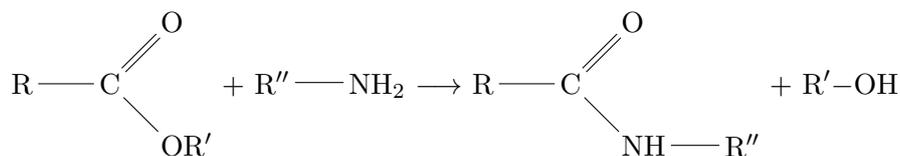
Los ésteres derivan de los ácidos carboxílicos donde el hidrógeno del grupo hidroxílico se sustituye por un radical. Son bastante insolubles en agua debido a la apolaridad de sus cadenas carbonatadas, son volátiles y sus puntos de fusión y de ebullición son más bajos que la de los ácidos.

1.3.4.1. Reacciones de síntesis de ésteres

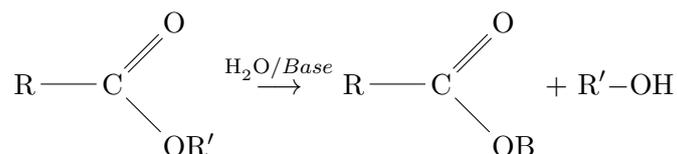
La reacción más común para sintetizar un éster es la esterificación pero también se utiliza mucho la condensación de haluros de ácidos con alcohol.



1.3.4.2. Síntesis de amidas



1.3.4.3. Saponificación



Otras dos reacciones muy importantes de los ésteres son la reducción a alcoholes en presencia de un reductor muy enérgico, y su hidrólisis en medio ácido, la cuál, genera el ácido carboxílico y el alcohol correspondiente (reacción inversa a la esterificación).

1.4. ISOMERIA

Una definición de isomería podría venir dada por *aquellos compuestos que responden a la misma fórmula molecular*. Más profundamente, este hecho es consecuencia de

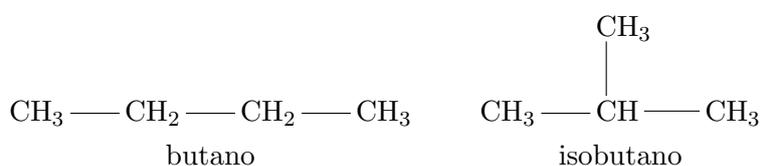
que los átomos estén reagrupados de distinta forma y por tanto constituyan distintas moléculas aunque su fórmula estructural es distinta.

$$ISOMERÍA \begin{cases} \textit{Plana} & \textit{De cadena, posición o función} \\ \textit{Del espacio o Estereoisomería} & \textit{Geométrica y óptica} \end{cases}$$

1.4.1. ISOMERÍA PLANA

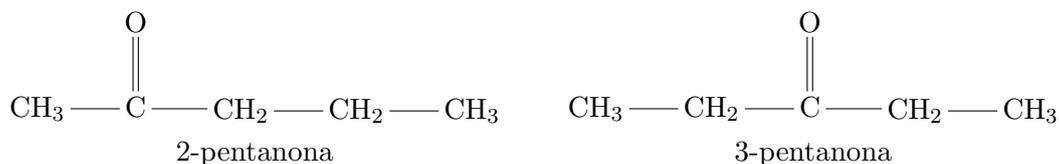
1.4.1.1. ISOMERÍA DE CADENA

Se produce cuando dos moléculas tienen el mismo grupo funcional pero la estructura de la cadena es distinta.



1.4.1.2. ISOMERÍA DE POSICIÓN

En este caso, las moléculas tienen el mismo grupo funcional colocado en una posición diferente de una misma cadena carbonatada.



1.4.1.3. ISOMERÍA DE FUNCIÓN

Este tipo de isomería se presenta en moléculas con distintos grupos funcionales.

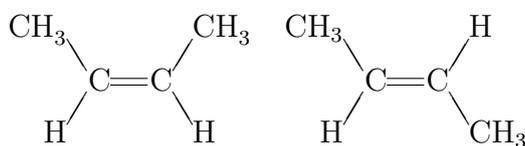


1.4.2. ISOMERÍA ESPACIAL

1.4.2.1. ISOMERÍA GEOMÉTRICA (DIASTEROISOMEROS)

Si dos carbonos están unidos por enlace sencillo, la rotación interna de éste enlace provocaría distintas posiciones relativas de los sustituyentes pero esto no supone que tengamos compuestos distintos. Sin embargo, si ambos carbonos están unidos mediante enlaces dobles la disposición de los sustituyentes daría conformaciones

distintas en la molécula. Esto provoca que existan isómeros cis (del mismo lado) e isómeros trans (del otro lado). Este hecho también se produce cuando tenemos planos de simetría.



cis 2-buteno

trans 2-buteno

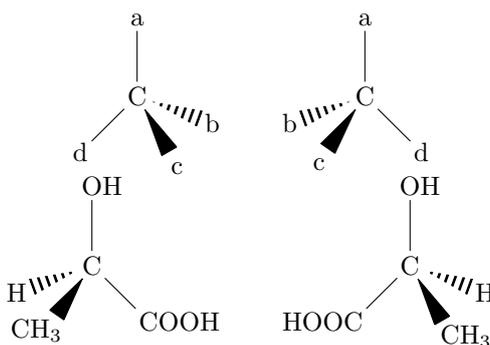


cis para dimetilciclohexano trans para dimetilciclohexano

1.4.2.2. ISOMERIA ÓPTICA (ENANTIOMEROS)

Existen isómeros con iguales propiedades físicas y químicas excepto por su comportamiento frente a la luz polarizada. Esto es, mientras que uno desvía el plano de polarización de la luz hacia la derecha (isómero dextro o +) el otro lo hace hacia la izquierda (isómero levo o -) en igual magnitud. Si tenemos una disolución con una mezcla racémica, mezcla equimolecular de ambos, ésta carece de actividad óptica).

Cuando un carbono tiene los cuatro sustituyentes unidos a él distintos se dice que es asimétrico, siendo esta asimetría molecular la causante de la actividad óptica. Las dos moléculas tienen configuraciones distintas ya que no coinciden al superponerlas, son imágenes especulares una de la otra y se habla de moléculas quirales.



Generalización de moléculas quirales y ejemplo con el ácido láctico

1.5. EFECTOS ELECTRÓNICOS EN LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Algunos grupos funcionales provocan polaridades en las moléculas orgánicas, generando lo que se denominan puntos reactivos. Estos puntos reactivos generados en los desplazamientos electrónicos son aprovechados por los reactivos para atacar al sustrato. Existen dos efectos:

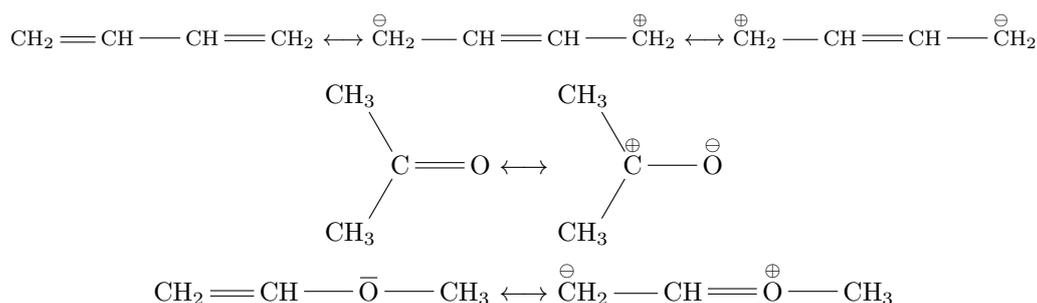
1.5.1. EFECTO INDUCTIVO

Como consecuencia de la distinta electronegatividad de los átomos se produce una polarización molecular sobre los enlaces σ . El efecto inductivo se propaga en la cadena hasta el tercer átomo de carbono. Los átomos que atraen hacia ellos los electrones compartidos por el carbono ejercen efecto inductivo negativo, -I. Si tienden a cederlos ejercen un efecto inductivo positivo, +I.



1.5.2. EFECTO MESOMERO o de RESONANCIA

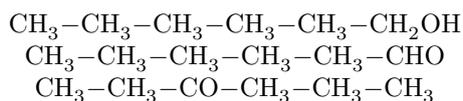
Deslocalización electrónica a través de enlaces múltiples. El desplazamiento se representa mediante estructuras resonantes.



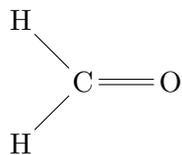
Los grupos que atraen hacia sí la nube electrónica del enlace π ejercen un efecto mesómero negativo, -M (carbonilo, ciano, éster y carboxílico); sin embargo, los que pueden ceder electrones al carbono del doble o triple enlace se dice que tienen efecto mesómero positivo, +M (hidróxido, amino y halógeno).

1.6. GRUPOS FUNCIONALES

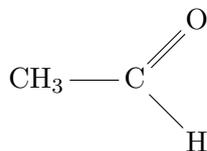
La gran colección de compuestos orgánicos se pueden estudiar y nombrar gracias a los *grupos funcionales*. Un grupo funcional es un conjunto de estructuras intramoleculares que confieren una reactividad química específica a la molécula. Por ejemplo, el grupo de los alcoholes (hexanol), aldehidos (hexanal), cetonas (3-hexanona),...



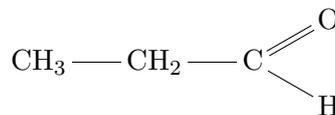
Por otro lado, las series homólogas son el conjunto de compuestos que comparte un mismo grupo funcional y por tanto, presentan una reactividad muy parecida. Por ejemplo, la serie homóloga para los aldehídos serían los siguientes metanal, etanal, propanal, ...



metanal



etanal



propanal

1.6.1. ORDEN DE PRIORIDAD DE LOS GRUPOS FUNCIONALES



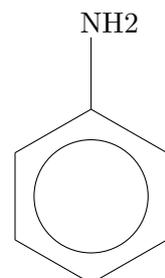
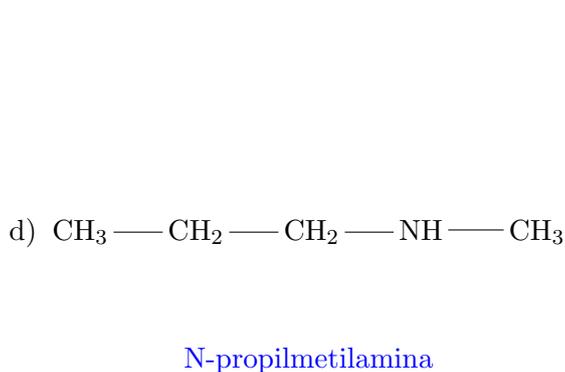
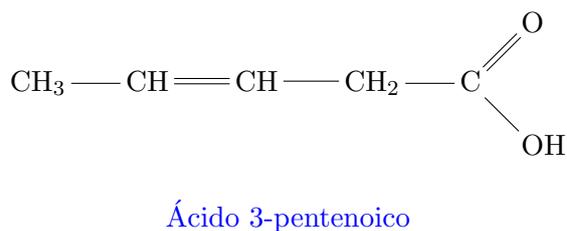
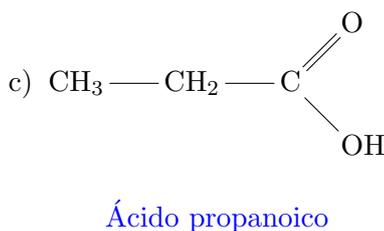
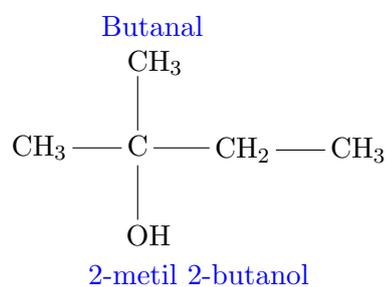
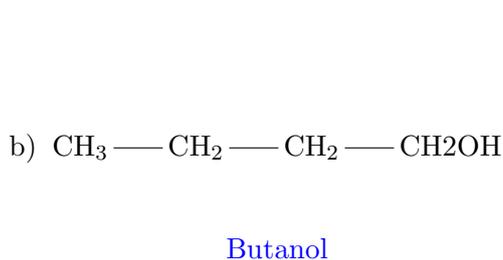
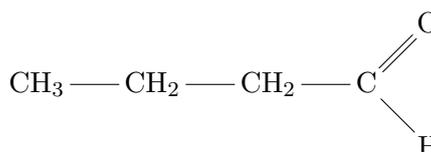
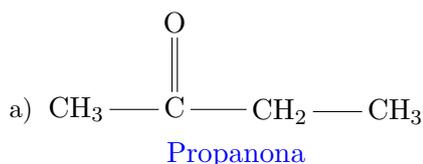
Funciones Orgánicas y Grupos Funcionales

FUNCION QUIMICA	GRUPO FUNCIONAL	PREFIJO	SUFIJO	EJEMPLO
Acido	$R-C(=O)OH; -COOH$	Carboxi	Oico	$CH_3 - CH_2 - C(=O)OH$
Ester	$R-C(=O)O-R; -COOR$	alcoxi-carbonil	Ato	$CH_3 - C(=O)O - CH_3$
Aldehido	$R-C(=O)H; -CHO$	aldo	Al aldehído	$CH_3 - C(=O)H$
Amida	$R-C(=O)NH_2; -CONH_2$	amido	Amida	$CH_3 - CH_2 - C(=O)NH_2$
Cetona	$R-C(=O)-R; -CO-$	ceto	Ona	$CH_3 - C(=O) - CH_2 - CH_3$
Alcohol	$R - OH; - OH$	hidróxi	OI	$CH_3 - CH_2 - OH$
Eter	$R - O - R; - O -$	oxi	Eter	$CH_3 - O - CH_2 - CH_3$
Amina	$R - NH_2; -NH_2$	amino	Amina	$CH_3 - CH_2 - NH_2$
Nitrilo	$R - C \equiv N; - C N$	ciano	Nitrilo	$CH_3 - CH_2 - C \equiv N$
Alquino	$- C \equiv C -$	-----	Ino	$CH \equiv C - CH_2 - CH_3$
Alqueno	$- C = C -$	-----	Eno	$CH_2 = CH_2$
Alcano	$- C - C -$	-----	Ano	$CH_3 - CH_2 - CH_3$

1.7. PROBLEMAS RESUELTOS

1. 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-butanol.
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ y ácido 3-pentenoico.
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_3$ y fenilamina.

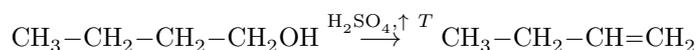


2. Formule las reacciones orgánicas de los siguientes apartados, indicando el tipo de reacción:

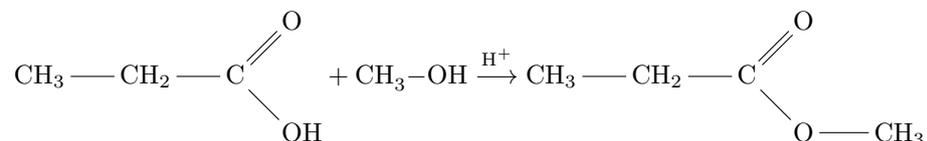
- Formación de 1-buteno a partir de 1-butanol.
- Obtención de propanoato de metilo a partir de ácido propanoico y metanol.
- Obtención de propano a partir de propino.

d) Obtención de metanol a partir de clorometano.

a) Es una reacción de adición al doble enlace.



b) Síntesis de un éster, esterificación.



c) Es una reacción de adición al triple enlace.



d) Reacción de sustitución.



3. Responde a las siguientes preguntas,

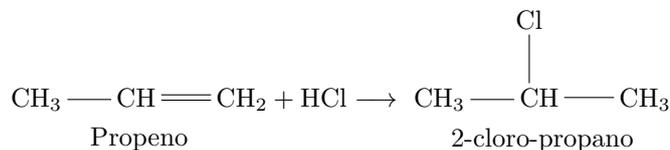
a) Pon un ejemplo de reacción de adición

b) Formula y nombra dos isómeros de la 2 pentanona

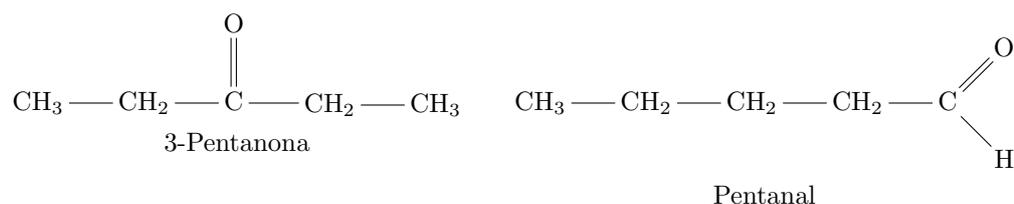
c) Indica si el 2-bromobutano presenta isomería óptica o geométrica

d) Indica qué tipo de isomería presenta el 2,3-dicloro-2-buteno

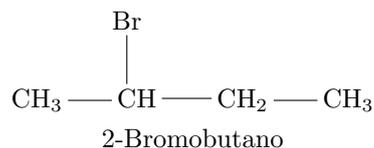
a) Reacción de adición asimétrica al doble enlace. Aplicación de la ley de Markovnikov.



b) El primero de posición y el segundo, de grupo

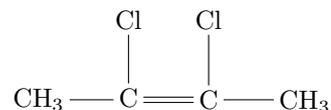


c) La fórmula del compuesto es,

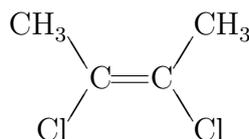


Como podemos observar el carbono 2 es quiral y por tanto, presenta actividad óptica. Los cuatro sustituyentes del carbono número 2 son distintos.

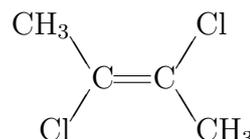
- d) La fórmula del 2,3-dicloro-2-buteno es,



El doble enlace que presenta la molécula impide la libre rotación del enlace y la molécula presenta isomería cis-trans, es decir, isomería geométrica. La molécula tiene dos isómeros, el cis 2,3-dicloro-2-buteno y el trans 2,3-dicloro-2-buteno



cis 2,3-dicloro-2-buteno

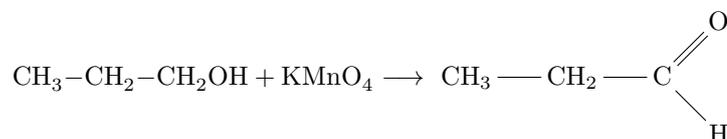


trans 2,3-dicloro-2-buteno

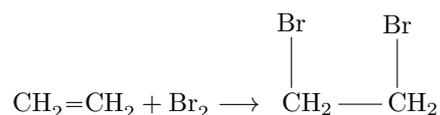
4. Complete las siguientes reacciones e indique de qué tipo son:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{KMnO}_4 \longrightarrow$
 b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow$
 c) $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \longrightarrow$
 d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$

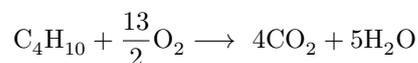
- a) **Reacción de oxidación, en una primera etapa se oxidaría a aldehído y en la segunda a ácido**



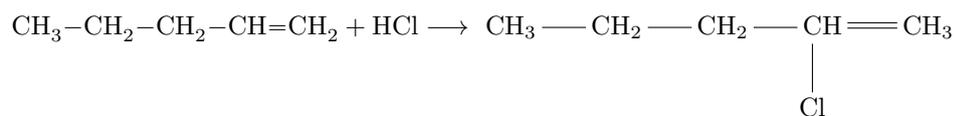
- b) **Reacción de adición simétrica al doble enlace.**



- c) **Reacción de combustión. Es una reacción de oxidación completa, es decir, se produce la ruptura de la cadena carbonatada.**

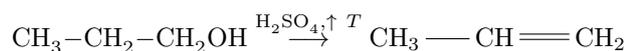


- d) **Reacción de adición asimétrica a un doble enlace. Se aplica la regla de Markovnikov.**

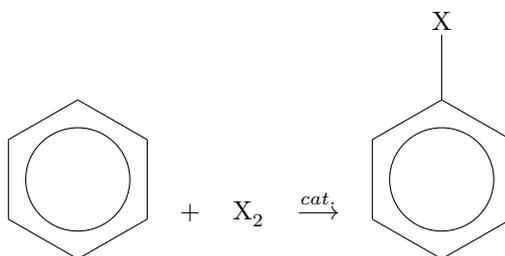


5. Indica si las siguientes reacciones son de adición, de eliminación o de sustitución, y escriba un ejemplo de cada una de ellas:

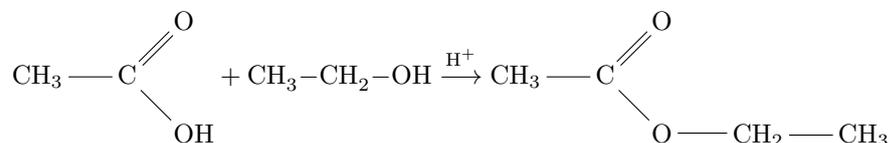
- Obtención de alquenos a partir de alcoholes
 - Obtención de derivados halogenados aromáticos a partir del benceno
 - Obtención de ésteres por reacción de alcoholes con ácidos
 - Obtención de derivados halogenados saturados a partir de alquenos
- a) Se trata de una reacción de eliminación. Tenemos un grupo alcohólico que en presencia de ácido sulfúrico y calor se produce la deshidratación para dar una molécula insaturada.



- b) Reacción de sustitución. Se produce con catalizadores como AlCl_3 o FeCl_3 .



- c) Esta reacción es la síntesis de los ésteres, de ahí que reciba el nombre de esterificación o condensación. De manera general se trata de una sustitución del grupo alcohólico del ácido carboxílico por el grupo alcohólico del alcohol.



- d) Se trata de una reacción de sustitución. En este caso el grupo funcional alcano, completamente saturado, permite el ataque de un halógeno mediante radicales libres.

