

1 Las reacciones orgánicas

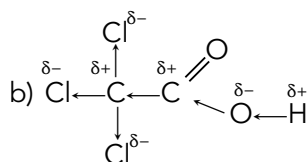
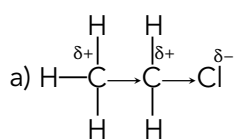
Página 292

1 Explica el efecto inductivo de los siguientes compuestos:

a) Cloroetano.

b) Ácido tricloroacético.

El efecto inductivo (*I*) es el desplazamiento de electrones sobre la línea de valencia, hacia el átomo más electronegativo. Está presente en los enlaces sencillos que unen átomos electronegativos, y es debido a la polarización del enlace simple.



El átomo de cloro produce un efecto inductivo, que se propaga a lo largo de la cadena carbonada y hace que sobre el átomo de carbono carboxílico se cree una cierta densidad de carga positiva, por lo que este átomo de carbono atrae hacia él el par electrónico del enlace que le une al átomo de oxígeno, aumentando la polaridad del enlace oxígeno-hidrógeno y favoreciendo su disociación. El efecto inductivo disminuye con la distancia al átomo que lo produce, el cloro. El efecto inductivo del átomo de cloro será mayor en el caso del ácido tricloroacético.

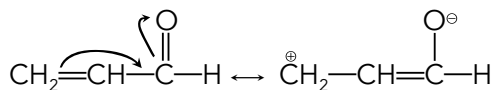
2 Explica el efecto inductivo o el efecto mesómero de las siguientes especies químicas:

a) Propenal.

b) Etanal.

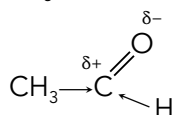
c) Buta-1,3-dieno (1,3-butadieno).

a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$



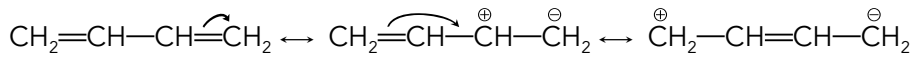
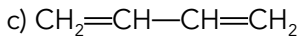
La presencia del doble enlace da lugar a un efecto mesómero (*-M*) y el fenómeno correspondiente se denomina mesomería o resonancia.

b) CH_3-CHO

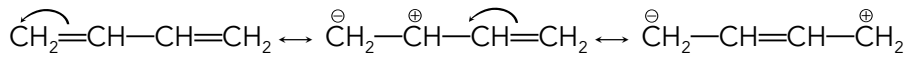


El átomo de oxígeno, más electronegativo que el carbono, producirá un desplazamiento del par electrónico del enlace $\text{C}=\text{O}$ hacia este último, efecto *-I*, y a su vez el átomo de carbono polariza el enlace $\text{C}-\text{C}$.

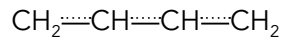
El efecto mesómero (*M*) es característico de los enlaces múltiples, y consiste en el desplazamiento que experimenta la nube electrónica de los enlaces π , hacia uno de los átomos enlazados, dejando positivo un átomo y negativo el otro.



o bien:



Siempre que existan enlaces múltiples conjugados en la molécula se produce desplazamiento electrónico. Los átomos que atraen la nube electrónica del enlace presentarán efecto mesómero negativo ($-M$). La estructura correcta sería:



Es decir, una estructura resonante o híbrido de resonancia de los enlaces dobles, lo que daría lugar a enlaces entre dobles y sencillos en los carbonos intermedios.

3 Indica cuál de los siguientes grupos atómicos tiene efecto mesómero positivo ($+M$) y cuál efecto mesómero negativo ($-M$): $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$.

Los átomos o grupos atómicos que atraen hacia sí la nube electrónica del enlace π presentan efecto mesómero negativo ($-M$) (carbonilo, ciano, éster, carboxilo, nitrilo, etc.); y los que pueden ceder electrones al carbono del doble o triple enlace presentan efecto mesómero positivo ($+M$) (hidroxilo, amino, halógenos, etc). Por tanto:

Tienen efecto mesómero positivo ($+M$): $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$

Tienen efecto mesómero negativo ($-M$): $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$

2 Mecanismos de las reacciones orgánicas

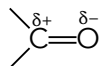
Página 295

1 Escribe cuatro ejemplos de reactivos electrófilos y cuatro de reactivos nucleófilos, e indica qué tipo de compuesto atacan.

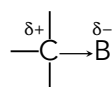
Los reactivos electrófilos son aquellos que atacan zonas de alta intensidad electrónica, por ejemplo, el núcleo aromático, que tiene afinidad predominante para los reactivos electrófilos (A^+), o el doble enlace de olefinas, $\text{C}=\text{C}$, que también la tiene.

Son reactivos electrófilos: HNO_3 , H_2SO_4 , Cl_2 , AlCl_3 .

Los reactivos nucleófilos son aquellos que atacan zonas de baja densidad electrónica, por ejemplo, el grupo carbonilo es polar con la carga negativa en el oxígeno y la positiva en el carbono.

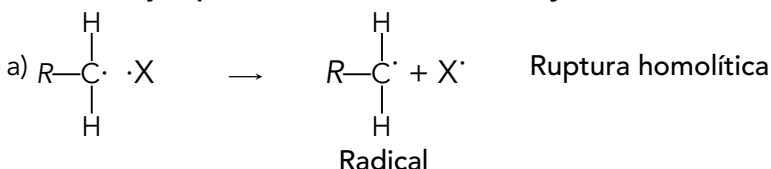


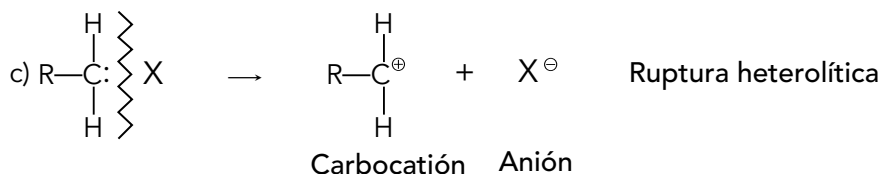
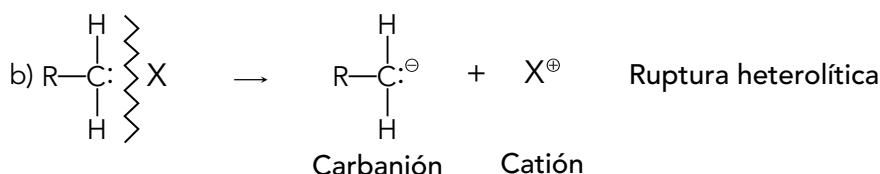
Los reactivos que se adicionan al carbono son nucleófilos ($B:^-$), es decir, capaces de ceder un par de electrones para el enlace, lo que representamos de forma general:



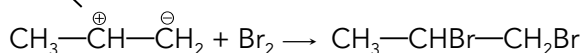
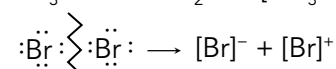
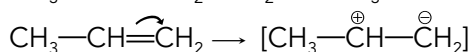
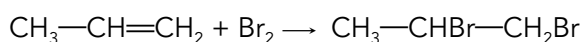
Son reactivos nucleófilos: KOH , $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$, NH_3

2 Indica un ejemplo de reacción homolítica y otro de reacción heterolítica.

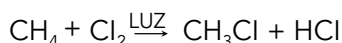




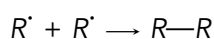
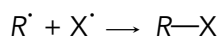
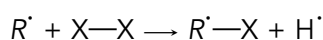
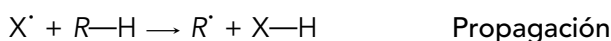
a) Un ejemplo de reacción heterolítica es la halogenación de alquenos.



b) Un ejemplo de reacción homolítica es la halogenación de alcanos.



Mecanismo esquemático:



Terminación por combinación

3 ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo y cuál o cuáles nucleófilo? a) NH_3 , b) Br^+ , c) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, d) Br^- .

Un reactivo electrófilo es aquel que tiene afinidad por zonas de alta densidad electrónica, por ello, en alguna parte de su estructura hay «déficit» de carga electrónica, característico de los carbocationes o de los átomos electropositivos.

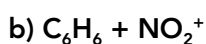
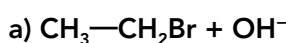
Un reactivo nucleófilo es aquel que presenta afinidad por zonas con defecto de carga negativa (núcleos positivos), ya que él tiene cierto «exceso» de carga negativa; es característico de los carbaniones, enlaces tipo π o sustancias con pares de electrones no compartidos.

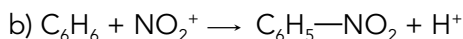
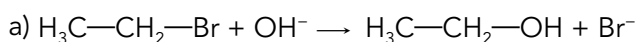
Tendrá carácter electrófilo el ion Br^+ y tendrán carácter nucleófilo en NH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y el ion Br^- .

3 Tipos de reacciones orgánicas

Página 296

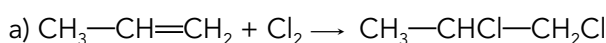
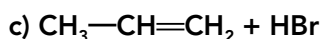
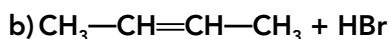
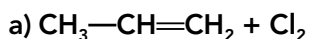
1 Indica si el reactivo atacante es nucleófilo o electrófilo, y a qué tipo pertenecen las siguientes reacciones:



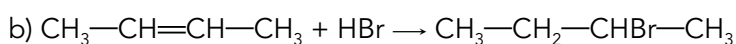


En la reacción a) el reactivo es el anión hidroxilo, el cual tiene pares de electrones sin compartir, por lo que se trata de un reactivo nucleófilo. En la reacción b) el reactivo actante es un catión, es deficiente en electrones y, por tanto, un reactivo electrófilo.

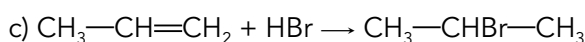
2 Completa las siguientes reacciones, indicando los nombres de los compuestos que se obtienen:



1,2-dicloropropano

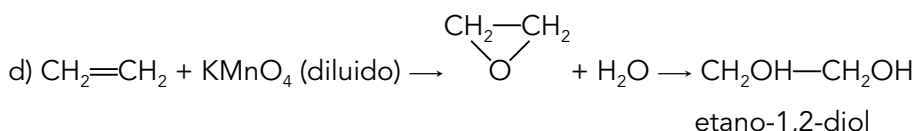


2-bromobutano



2-bromopropano

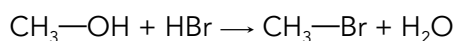
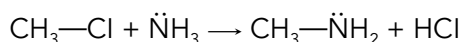
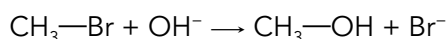
Siguiendo la regla de Markovnikov, la parte negativa del reactivo se adiciona al carbono menos hidrogenado, o bien, el átomo más electropositivo del reactivo se une al carbono más hidrogenado.



En presencia de agentes oxidantes suaves, el doble enlace adiciona un átomo de oxígeno; y el compuesto formado reacciona con el agua para dar un diol.

3 Escribe un ejemplo de una reacción de sustitución nucleófila. Explica su mecanismo.

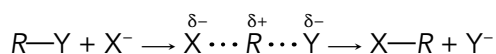
Las reacciones de sustitución nucleófila son típicas de compuestos con enlaces sencillos polarizados. Reacciones características: halogenuros de alquilo, deshidratación de alcoholes en medio ácido.



Mecanismo unimolecular:

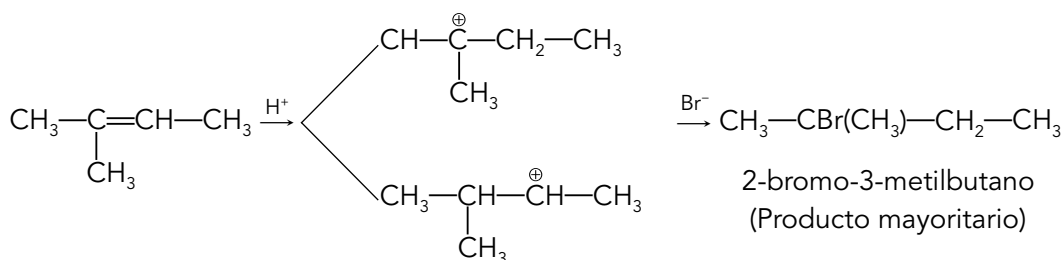


Mecanismo bimolecular:

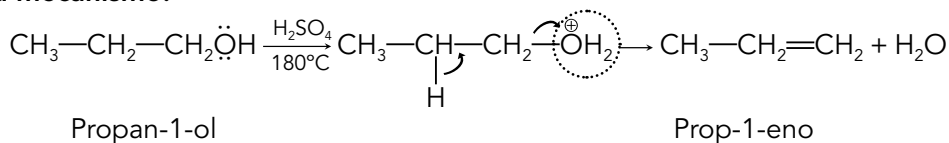


4 Indica cuatro ejemplos de reacciones de adición electrófila y explica su mecanismo de una forma general.

Las reacciones de adición electrófila son características de compuestos con dobles y triples enlaces no polarizados.


Página 300

- 6** Escribe un ejemplo de deshidratación de alcoholes. ¿Qué tipo de reacción es? Explica su mecanismo.

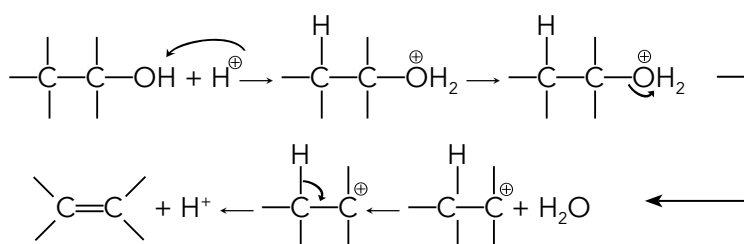


Es una reacción de eliminación, característica de compuestos con enlaces sencillos polarizados. El protón (reactivo electrófilo) ataca a un par electrónico del oxígeno y, como consecuencia, este atrae el par de electrones que comparte con el carbono. Posteriormente, por pérdida de un protón se forma el prop-1-eno y se elimina una molécula de agua.

En estas reacciones de eliminación tiene lugar la separación de grupos de átomos sin que se incorporen al sustrato nuevos reactivos. En este caso, se produce una pérdida intramolecular de una molécula de agua, con la formación de un doble enlace. Estas reacciones son características de la deshidrogenación de haluros de alquilo y de alcoholes. En el primer caso, la eliminación transcurre en una sola etapa (E2). En el segundo, la eliminación transcurre en varias etapas, y se denomina E1.

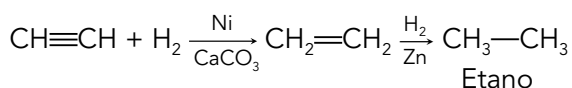
En las reacciones de eliminación tiende a formarse el alqueno más sustituido, ya que es el más estable. Es decir, el átomo de hidrógeno se elimina del átomo de carbono que contenga menos hidrógeno (regla de Saytzev).

La deshidratación de alcoholes se facilita, a partir del alcohol protonado por acción de un ácido como el ácido sulfúrico.

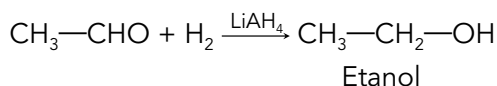


- 7** Escribe las reacciones de reducción de: a) etino, b) etanal, c) propanona, d) propan-2-ol (2-propanol), e) propilnitrilo.

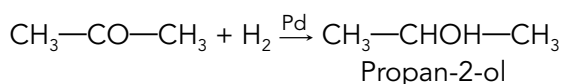
a) etino



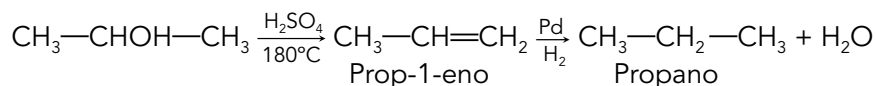
b) etanal



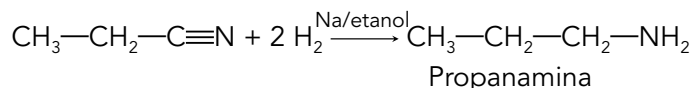
c) propanona



d) propan-2-ol



e) propilnitrilo

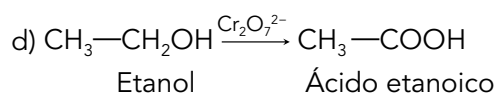
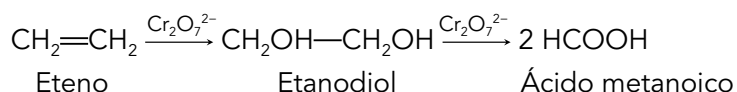
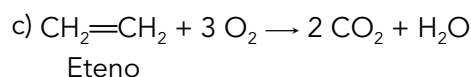
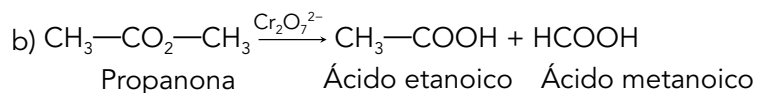
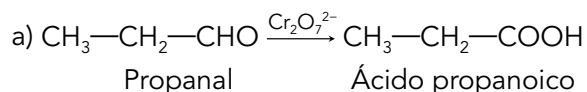


La reducción de cetonas da lugar a alcoholes secundarios. Como catalizadores se utilizan hidruros metálicos complejos como hidruro de aluminio y litio. Otras reducciones tienen lugar con hidrógeno y catalizadores metálicos (Ni, Pd, Pt), es decir, hidrogenación catalítica.

8 Escribe las reacciones de oxidación de: a) propanal, b) propanona, c) eteno, d) etanol.

Los aldehídos se oxidan, en presencia de oxidantes como permanganato y dicromato potásico, y dan como resultado un ácido carboxílico del mismo número de átomos de carbono. Las cetonas no se alteran en estas condiciones, requieren condiciones mucho más enérgicas para oxidarse, por ello, las reacciones de oxidación permiten distinguir los aldehídos de las cetonas.

Los alquenos, en presencia de agentes oxidantes suaves y en medio acuoso dan un diol o glicol; con oxidantes enérgicos, como el dicromato potásico concentrado, la cadena carbonada se rompe a nivel del doble enlace dando cetonas o ácidos.

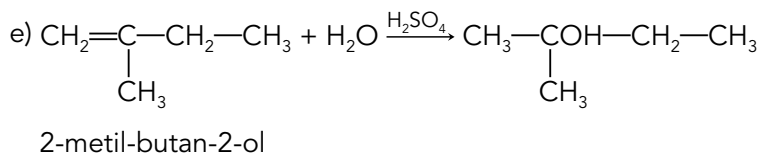
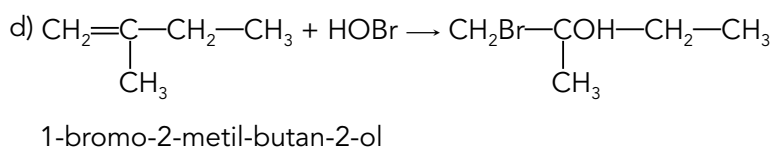
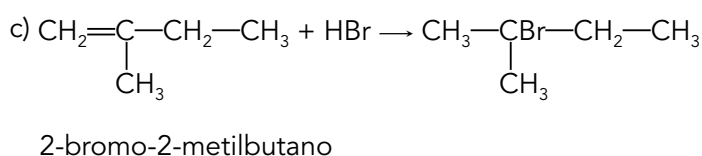
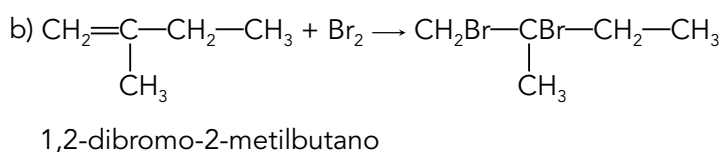
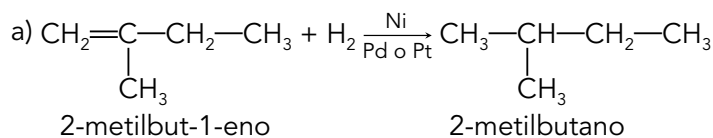


En todas estas reacciones de oxidación, el dicromato potásico está en medio ácido. En el caso del eteno, con oxidantes enérgicos, se forman dos ácidos, con el mismo número de átomos de carbono, por ruptura del doble enlace.

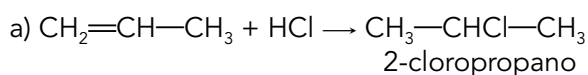
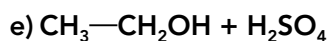
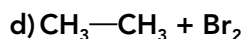
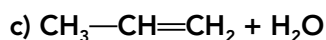
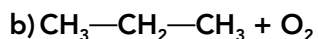
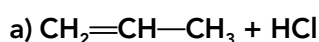
4 Reacciones de los hidrocarburos

Página 302

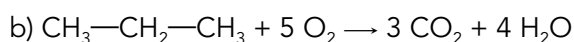
1 Escribe y nombra, aplicadas al 2-metilbut-1-eno (2-metil-1-buteno), las ecuaciones químicas que corresponden a cinco reacciones de las olefinas.



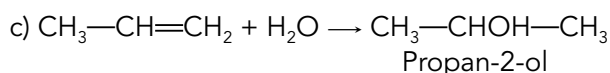
2 Completa las siguientes reacciones, indicando a qué tipo pertenecen:



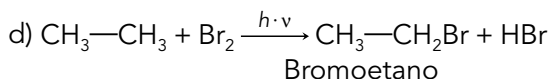
Los ácidos hidrácidos o halogenuros de hidrógeno se unen al doble enlace, siguiendo la regla de Markovnikov, dando un derivado monohalogenado saturado. Es una reacción de adición.



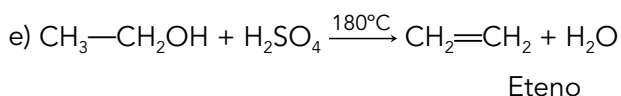
Los alcanos arden desprendiendo calor y produciendo agua y CO_2 . Es una reacción de combustión (oxidación).



Reacción de adición, siguiendo la regla de Markovnikov.



Reacción de sustitución, necesita aporte energético ($h \cdot \nu$).



Reacción de eliminación, se elimina una molécula de agua en presencia de ácido sulfúrico a 180 °C; la deshidratación es intramolecular y produce un alqueno. La deshidratación de alcoholes a 145-150 °C es intermolecular y se obtiene un éter.

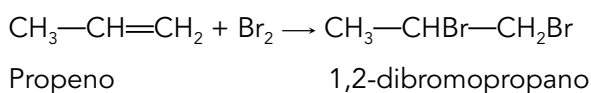
Página 304

3 ¿Por qué el benceno origina fácilmente compuestos de sustitución y solo con dificultad compuestos de adición?

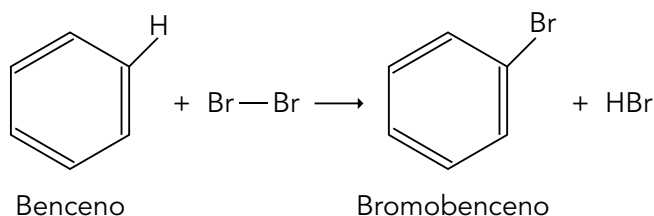
La resonancia entre los dobles enlaces del benceno, que da gran estabilidad a su estructura y le confiere su aromaticidad, se perdería en el caso de la adición y no así en la sustitución, por eso el benceno da lugar a compuestos derivados por sustitución electrófila, mientras que las reacciones de adición son difíciles de conseguir.

4 Indica las analogías y las diferencias entre la halogenación del propeno y la del benceno.

La halogenación del propeno es una reacción de adición, típica de compuestos que presentan dobles o triples enlaces. El enlace π es atacado por un reactivo electrófilo, y al romperse los átomos que lo formaban se unen mediante enlaces sencillos a los átomos del reactivo. El enlace del reactivo se rompe de forma heterolítica.



La halogenación del benceno es una reacción de sustitución, necesita la presencia de catalizadores (ácidos de Lewis como AlCl_3).



En ambas reacciones de halogenación se produce un intermedio de reacción, así, en la primera, la parte electrófila del reactivo (Br^+) ataca a la nube π del átomo de carbono, uniéndose a él, lo que origina un carbocatión; y, en una segunda etapa, a esa zona positiva se adiciona la parte nucleófila del reactivo (Br^-).

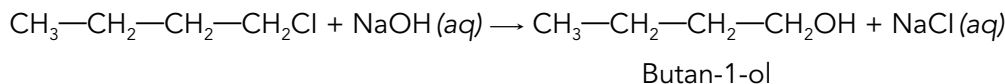
La halogenación del benceno también transcurre en dos etapas, en la primera el reactivo electrófilo (Br^+) se fija sobre la nube π del benceno y se forma un carbocatión; en la segunda etapa, el carbocatión cede un protón, con lo que se recupera la aromaticidad y da lugar a una reacción de sustitución electrófila.

5 Reacciones de los derivados halogenados: haluros de alquilo

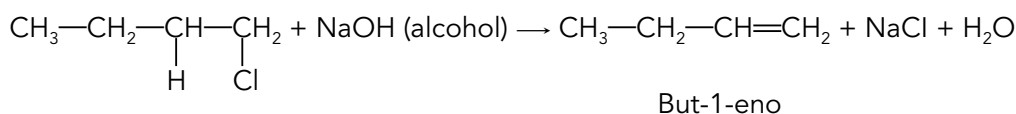
Página 305

- 1 Escribe y nombra los compuestos que pueden obtenerse por tratamiento de 1-clorobutano con hidróxido de sodio.

a) Primera reacción:



b) Segunda reacción:



La reacción de un derivado halogenado puede dar lugar a un compuesto de sustitución o de eliminación, en función de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción. En cualquier caso, es inevitable que se forme una mezcla de ambas sustancias, en mayor o menor proporción según el medio utilizado.

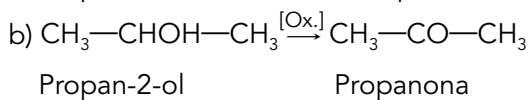
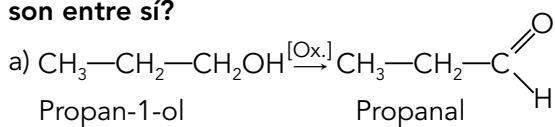
Cuando el derivado halogenado se calienta en disolución acuosa y en medio básico (NaOH) tiene lugar, preferentemente, la reacción de sustitución, obteniéndose un alcohol.

Si la reacción transcurre en medio alcohólico, tiene lugar, preferentemente, la reacción de eliminación, dando lugar a un alqueno.

6 Reacciones de los alcoholes y fenoles

Página 306

- 1 ¿Qué reacción te permitirá distinguir un alcohol primario de uno secundario? Supón que se trata de propan-1-ol (1-propanol) y propan-2-ol (2-propanol); ¿podrías decir qué son entre sí?

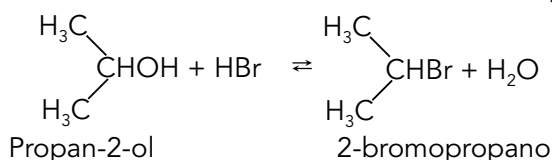


Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan con dicromato potásico en medio ácido dando aldehídos y cetonas, respectivamente.

El propan-1-ol y el propan-2-ol son isómeros de posición, ya que tienen la misma fórmula molecular (C₃H₈O), la misma cadena y el mismo grupo funcional; solo se diferencian en la posición de este.

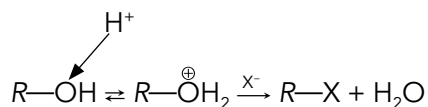
- 2 Escribe la reacción de sustitución nucleófila del propan-2-ol (2-propanol), indicando las condiciones de la reacción, así como la reacción de oxidación del alcohol.

La reacción de sustitución nucleófila es la siguiente:



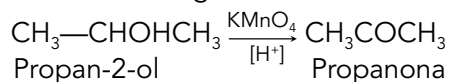
Esta reacción tiene lugar por sustitución del grupo OH del alcohol por un halógeno, como estas reacciones requieren la presencia de medio ácido, utilizamos bromuro de hidrógeno (HBr), que nos proporciona el medio ácido y el halógeno, en este caso, Br⁻.

El mecanismo general de estas reacciones es el siguiente:



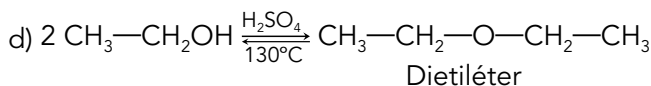
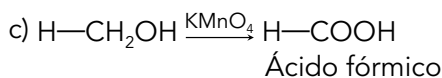
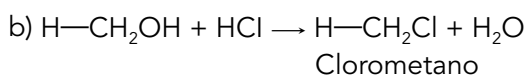
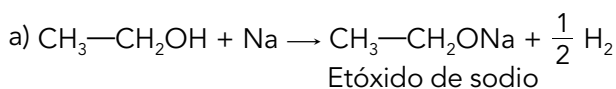
Esta reacción implica la protonación del O del grupo OH, lo que supone que el sustrato quede como carbocatión después de la ruptura heterolítica, y a continuación se produce el ataque nucleófilo del ion haluro (X⁻).

La reacción de oxidación del alcohol es la siguiente:

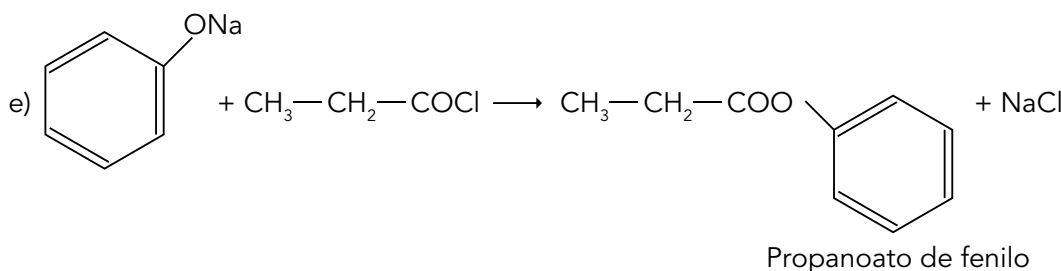
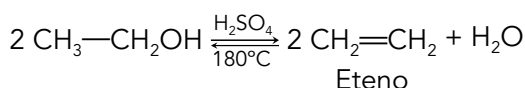


Al ser un alcohol secundario, la oxidación da lugar a una cetona, en este caso, la propanona.

3 Escribe las siguientes reacciones y nombra los productos resultantes: a) etanol y Na, b) metanol y ácido clorhídrico, c) metanol y permanganato potásico, d) etanol y ácido sulfúrico en caliente, e) fenolato de sodio y cloruro de propanoilo.



O bien, si la temperatura es 180° C:

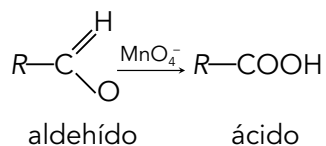


7 Reacciones de aldehídos y cetonas

Página 308

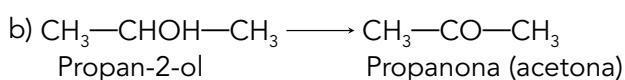
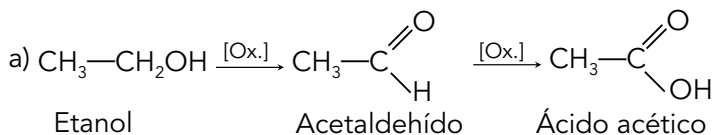
1 Diferencia el acetaldehído y la acetona mediante reacciones de obtención y comportamiento químico.

Los aldehídos se oxidan con mayor facilidad que las cetonas, y esta propiedad sirve para diferenciarlos:

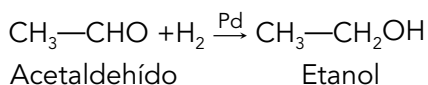
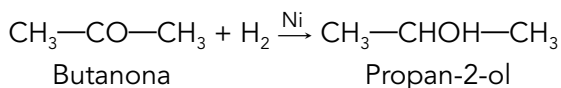


El reactivo de Tollens ($\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ o plata amoniacal) con los aldehídos forma un espejo brillante debido a que los iones Ag^+ se reducen a Ag . Las cetonas no dan esta reacción.

La oxidación de alcoholes primarios da lugar a aldehídos, la de alcoholes secundarios da lugar a cetonas. En concreto, el acetaldehído procede de la oxidación del etanol (a) y la acetona de la oxidación del propan-2-ol (b).

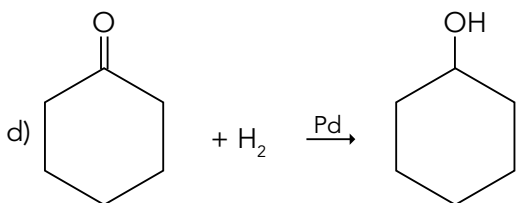
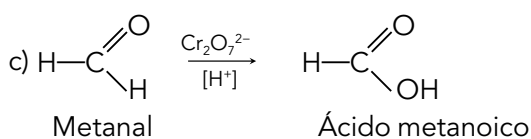
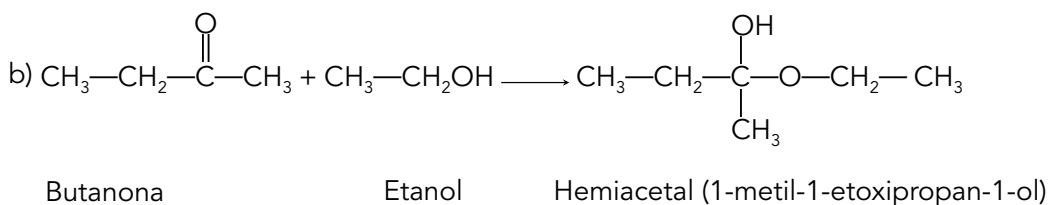
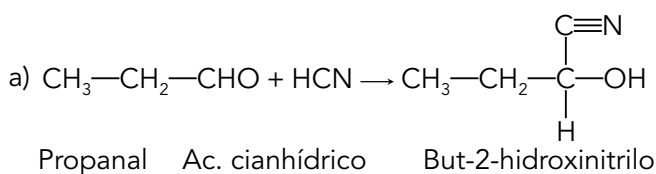


2 Escribe la reacción de la butanona y del acetaldehído con hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos.



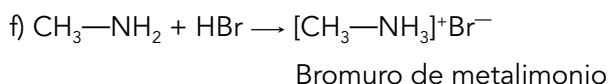
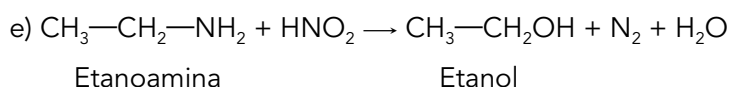
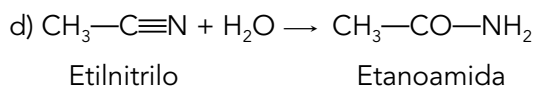
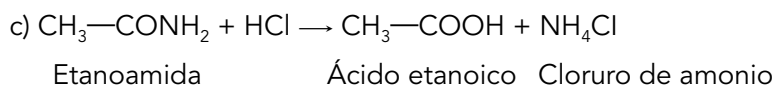
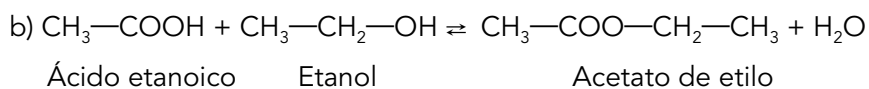
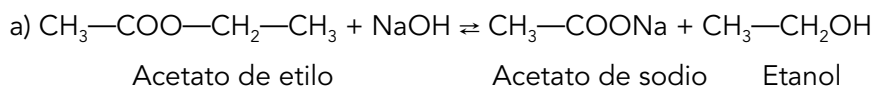
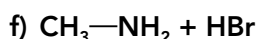
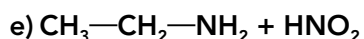
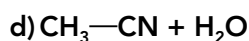
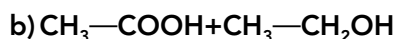
Los aldehídos y las cetonas se reducen fácilmente a alcoholes primarios y secundarios, respectivamente, con hidrógeno y catalizadores metálicos (Ni, Pd, Pt).

3 Completa las siguientes reacciones: a) propanal con ácido cianhídrico, b) butanona más etanol, c) oxidación del metanal, d) reducción de la ciclohexanona.

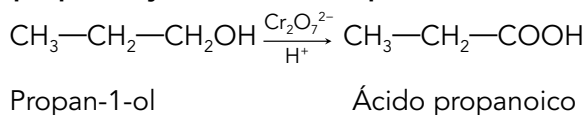


9 Reacciones de los compuestos nitrogenados

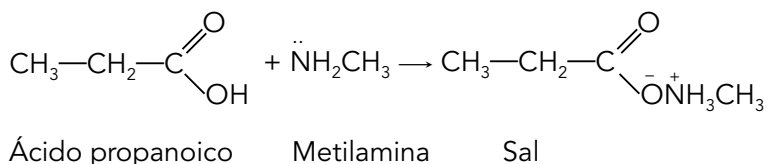
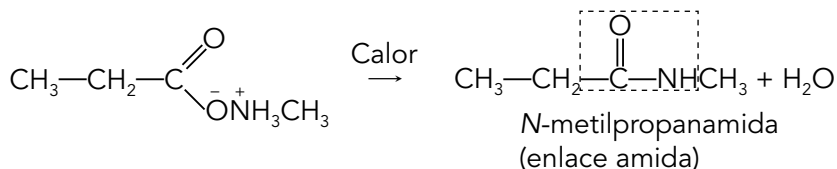
Página 312

1 Completa y formula las siguientes reacciones:

Las aminas debido a su basicidad, que se debe a la presencia de un par de electrones en el nitrógeno, pueden coordinarse con un protón. Por ello, se combinan con los ácidos formando sales.

2 Indica las reacciones de obtención de *N*-metilpropanamida a partir de propan-1-ol (1-propanol) y la amina correspondiente.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

Calentamos la sal obtenida, y se obtiene la *N*-metilpropanamida

Cultura científica. Diseño computerizado de medicamentos

Página 319

1 ¿Conoces algún programa de diseño de fármacos por ordenador? ¿cuál? Busca alguno en Internet.

Algunos de los programas que se pueden citar son:

***GRID:** un programa basado en el diseño «de novo», valioso para encontrar posibles sitios de unión de una macromolécula.

***HELIOS:** una plataforma web creada por la empresa *Intelligent Pharma*, en la cual el usuario puede introducir una molécula con cierta actividad biológica y este software proporciona una lista de moléculas que se comportan igual biológicamente, pero que son completamente diferentes a nivel de su estructura química; es decir, son análogos no estructurales.

Esta plataforma también es capaz de buscar moléculas alternativas a productos naturales difíciles de sintetizar.

***SELENE:** una herramienta computacional de *Intelligent Pharma* que permite identificar moléculas activas con capacidad para unirse a un receptor.

Existen otros muchos programas empleados en el diseño de fármacos, entre ellos, **CHIRON**.

2 Infórmate de algunos fármacos que se hayan diseñado usando esta técnica y cuál es su aplicación.

Algunos fármacos desarrollados con la ayuda de métodos computacionales son:

- Norfloxacino (NOROXIN): Antibacteriano
- Sal de potasio de losartan (COZAAR): Tratamiento de la hipertensión
- Clorhidrato de dorzolamida (TRUSOPT): Tratamiento del glaucoma
- Sulfato de indinavir (CRIXIVAN): Tratamiento del SIDA

3 ¿Consideras útil el uso de las técnicas computerizadas en la búsqueda de moléculas de interés para el ser humano?

Respuesta abierta, que pretende desarrollar el espíritu crítico del alumnado en base a la lectura del texto de la unidad del libro.

Actividades experimentales

Página 320

Procedimiento 1

- 1 Las reacciones de oxidación permiten distinguir a los aldehídos de las cetonas. Entre las más utilizadas para este tipo de diferenciación se encuentran las reacciones de Tollens y Fehling. Las cetonas son más estables que los aldehídos frente a la oxidación.

¿En qué tubo o tubos se observa la formación de un espejo de plata?

En la experiencia con el reactivo de Tollens, la plata metálica se deposita en las paredes del tubo y precipita formando un espejo o capa delgada en los tubos que contienen formol (formaldehído) y glucosa.

- 2 ¿A qué se debe?

Se debe a que el reactivo oxida los aldehídos a ácidos carboxílicos y reduce el ion Ag^+ a Ag metálica. Las cetonas no presentan esta reacción.

Página 321

Procedimiento 2

- 1 ¿Observas precipitado en alguno de los tubos? ¿De qué color es?

Se forma un complejo de color azul que posteriormente se transforma en rojo teja en los tubos que contienen formol (formaldehído) y glucosa.

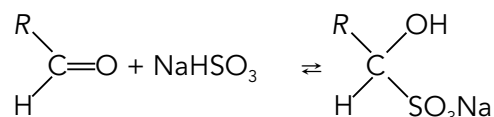
- 2 Explica qué es el precipitado y por qué se produce.

El aldehído se oxida a ácido y el ion Cu^{2+} se reduce a Cu^+ produciendo un precipitado de color rojo teja al calentar suavemente. Las cetonas no dan esta reacción.

Procedimiento 3

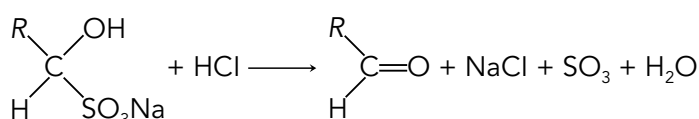
- 1 Al añadir hidrogenosulfito de sodio, los iones hidrogenosulfito (HSO_3^-) experimentan adición a los compuestos carbonílicos. Esta reacción se utiliza para precipitar aldehídos y cetonas, ya que las sales sódicas son sólidos insolubles en agua, que se pueden separar de la disolución porque cristalizan fácilmente.

Escribe la reacción que ha tenido lugar.



- 2 Comenta qué sucede si al producto final se le añade HCl.

Los aldehídos y las cetonas se regeneran fácilmente por hidrólisis con ácido clorhídrico a partir del producto de la reacción anterior.



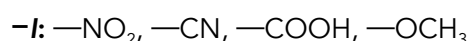
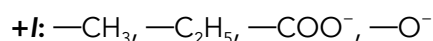
Páginas 322 y 323

Conceptos básicos

- 1** Indica cuáles de los siguientes átomos o grupos atómicos tienen efecto inductivo positivo (+I), y cuáles efecto inductivo negativo (-I): $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{OCH}_3$.

Los átomos o grupos atómicos que atraen hacia sí el par electrónico del enlace tienen efecto inductivo negativo (-I), y viceversa, aquellos que tienden a cederlos, presentan efecto inductivo positivo (+I).

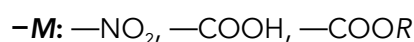
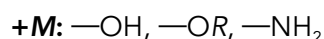
Por tanto son:



- 2** Indica cuáles de los siguientes grupos atómicos tienen efecto mesómero positivo (+M) y cuáles efecto mesómero negativo (-M): $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOR}$.

Presentan efecto mesómero negativo (-M) los átomos o grupos atómico que atraen hacia sí la nube electrónica del enlace π , y los que son capaces de cederla poseen efecto mesómero positivo (+M).

Por tanto son:



- 3** Un carbocatión puede tener: a) comportamiento como ácido; b) comportamiento como electrófilo; c) comportamiento como nucleófilo. Indica cuáles de las afirmaciones anteriores son verdaderas y explica por qué.

Podemos definir como carbocationes a los iones positivamente cargados que contienen un átomo de carbono con solo seis electrones en tres enlaces. Debido a su deficiencia electrónica tienen gran tendencia a captar electrones y completar así su octete; por ello, se pueden comportar como electrófilos y presentan carácter ácido, pero nunca pueden comportarse como nucleófilos. Luego son verdaderas la a) y la b).

- 4** Estudia cuáles de los siguientes reactivos son nucleófilos y cuáles electrófilos, razonando la respuesta: H^+ , NO_2^+ , AlCl_3 , OH^- , RS^- , Br_2 , CN^- , Br^- , BF_3 .

Reactivos nucleófilos son aquellos que tienen pares de electrones libres en su molécula y, por tanto, tienden a donarlos; atacan zonas de baja densidad electrónica. Los nucleófilos son reactivos tipo bases de Lewis. Mientras que los reactivos electrófilos atacan zonas de alta densidad electrónica; son reactivos tipo ácido de Lewis, que tienen orbitales externos vacíos.

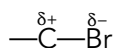
Nucleófilos: OH^- , RS^- , CN^- , Br^-

Electrófilos: NO_2^+ , H^+ , AlCl_3 , Br_2 , BF_3

- 5** Explica, razonadamente, qué tipo de reacción es: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$.

Se trata de una reacción de sustitución nucleófila. El ion $:\text{OH}^-$ tiene electrones sin compartir, por ello, es un nucleófilo.

Debido a la naturaleza polar del enlace $\text{C}-\text{Br}$, el carbono actúa como un centro electrófilo y el desplazamiento del Br^- por el OH^- se debe al sustituyente nucleófilo.



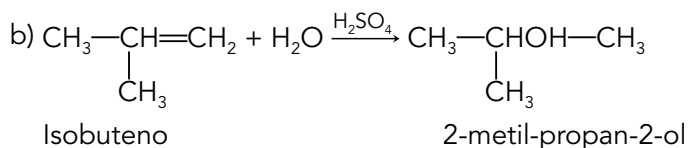
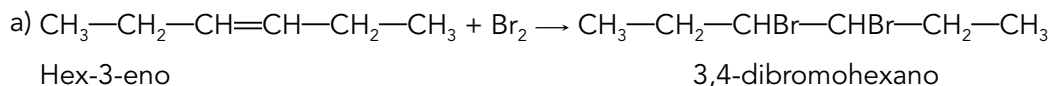
Reactividad de hidrocarburos y derivados

6 Formula las siguientes reacciones:

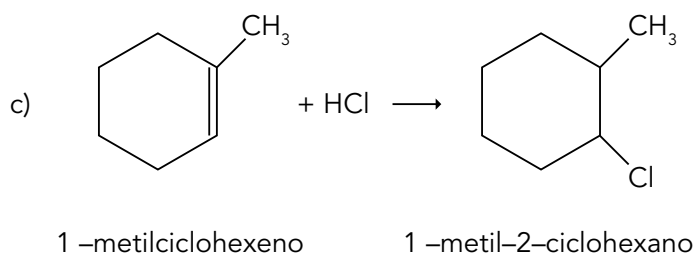
a) Hex-3-eno (3-hexeno) con bromo.

b) Isobuteno con agua en medio ácido.

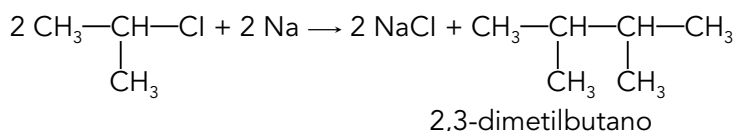
c) 1-metilciclohexeno con cloruro de hidrógeno.



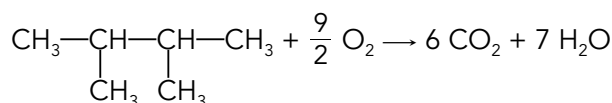
La hidratación de alquenos en presencia de ácido sulfúrico da lugar a alcoholes secundarios, siguiendo la regla de Markovnikov.



7 ¿Cómo prepararías por síntesis de Wurtz el compuesto 2,3-dimetilbutano? Si este se quema totalmente, ¿qué volumen de CO₂ se obtendría en condiciones normales?



La combustión del hidrocarburo sería:

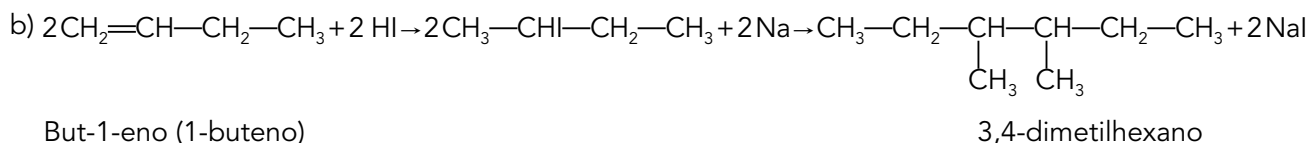
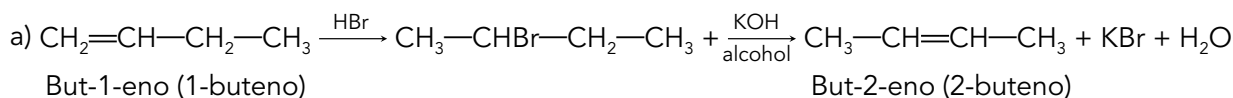


Según la reacción anterior 1 mol de 2,3-dimetilbutano proporciona 6 moles de CO₂ luego:
 $V = 6 \cdot 22,4 \text{ L} = 134,4 \text{ L de CO}_2$.

8 Escribe las reacciones que permiten transformar:

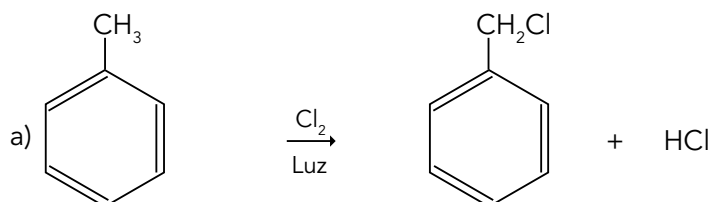
a) But-1-eno (1-buteno) en but-2-eno (2-buteno).

b) But-1-eno (1-buteno) en 3,4-dimetilhexano

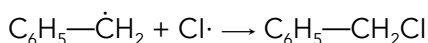
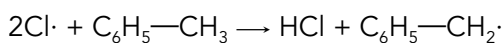
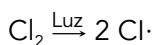


9 Indica las condiciones y reactivos necesarios para transformar tolueno en:
a) Cloruro de bencilo.
b) 4-clorotolueno.

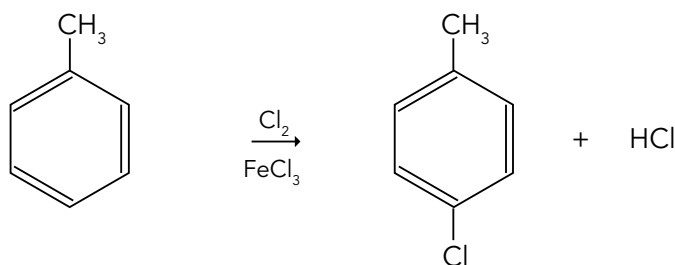
La diferencia entre ambas reacciones radica en que en un caso la reacción de sustitución tiene lugar sobre el anillo bencénico y en el otro, sobre el radical.



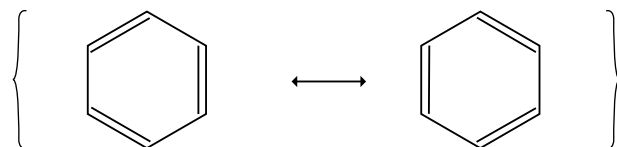
La reacción con Cl_2/luz tiene lugar a través de radicales libres, al igual que ocurre con esta misma reacción y en los alcanos.



b) Mientras que la reacción con Cl_2 y un catalizador metálico (por ejemplo, Fe) o un ácido de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 ,...) da lugar a la reacción de sustitución sobre el anillo.

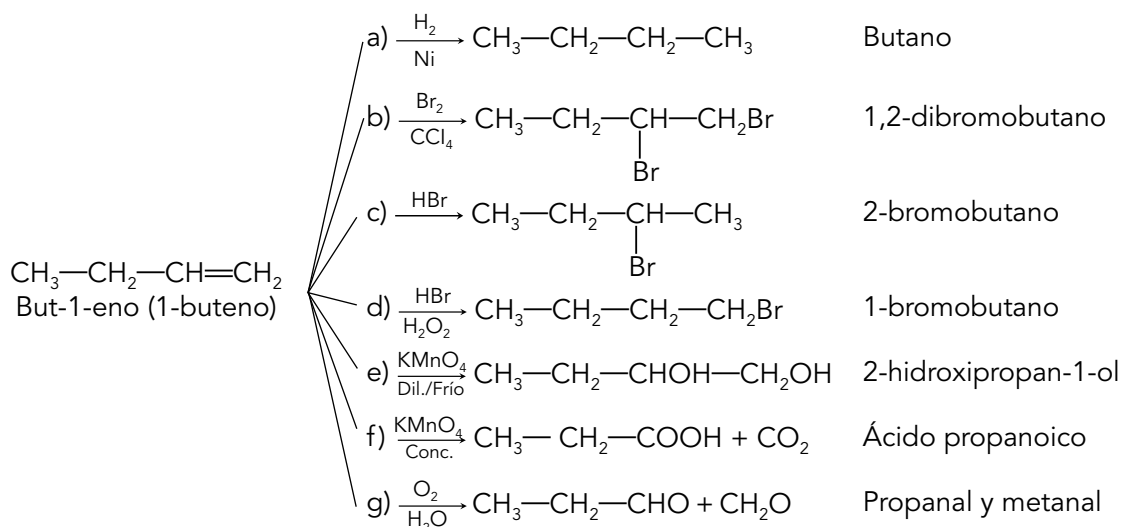

10 ¿Por qué el benceno origina fácilmente compuestos de sustitución y solo con dificultad origina compuestos de adición?

El benceno, según Kekulé, presenta una estructura resonante; es decir, es un híbrido de dos estructuras de igual energía que se diferencian en la disposición de los dobles enlaces.



Las reacciones de sustitución electrófila son características del anillo aromático ya que el benceno no pierde la aromaticidad, mientras que en las de adición desaparece dicha aromaticidad, por ello son difíciles de conseguir, necesitan condiciones enérgicas y presencia de catalizadores.

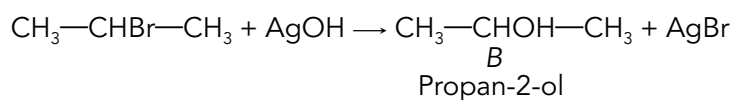
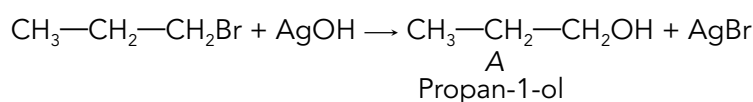
11 Formula las reacciones y nombra los compuestos obtenidos al tratar but-1-eno (1-buteno) con: a) H_2/Ni ; b) Br_2/CCl_4 ; c) HBr ; d) $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$; e) KMnO_4 diluido, frío; f) KMnO_4 concentrado; g) O_3 y H_2O .



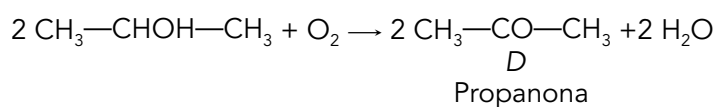
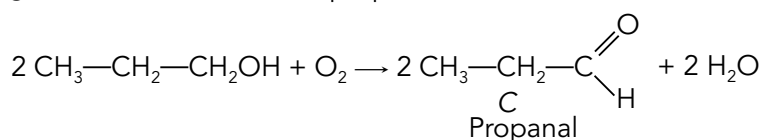
12 Si tratamos el 1-bromopropano y su isómero bromado con óxido de plata húmedo, se obtienen dos compuestos, A y B, que son sometidos a oxidación moderada para dar C y D. Halla A, B, C y D.



Al reaccionar con óxido de plata húmedo, ambos forman un alcohol.

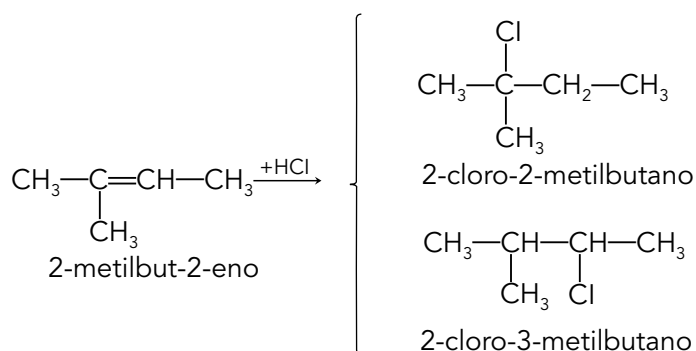


Oxidando moderadamente estos alcoholes, el primero A da el aldehído, el propanal, y el segundo B, da la cetona, la propanona:



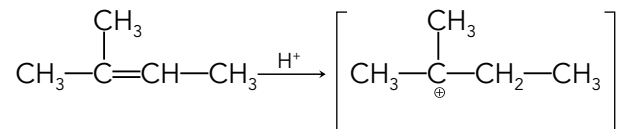
13 Formula los productos que pueden obtenerse en la reacción de 2-metilbut-2-eno (2-metil-2-buteno) con HCl. ¿A través de qué intermedio de reacción se forma cada uno de ellos? Describe brevemente el mecanismo mediante el que transcurre la reacción.

Al reaccionar el 2-metilbut-2-eno con HCl son posibles los siguientes productos de reacción:

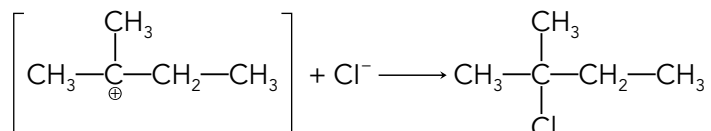


Para saber cuál es el compuesto formado se sigue la regla de Markovnikov, que indica que la parte positiva del reactivo se adiciona al átomo de carbono más hidrogenado, luego se produce el 2-cloro-2-metilbutano.

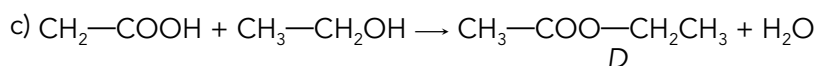
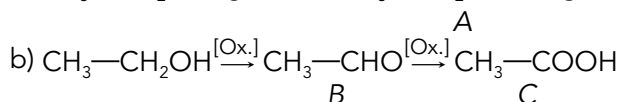
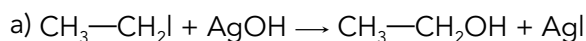
El mecanismo de reacción se debe a que el doble enlace es un centro de alta densidad electrónica que da lugar a una adición electrófila, comenzando el ataque el H^+ procedente del HCl: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$



y, a continuación, el carbocatión formado capta el Cl^- , dando lugar al producto final.



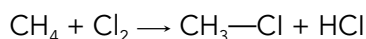
14 A partir del yoduro de etilo, como única sustancia orgánica, se desea obtener acetato de etilo. Escribe y nombra todos los compuestos intermedios obtenidos.



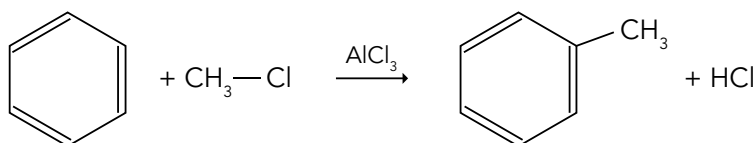
A = Etanol B = Etanal C = Ácido etanoico D = Acetato de etilo

15 Escribe las reacciones de obtención de trinitrotolueno a partir de benceno y metano.

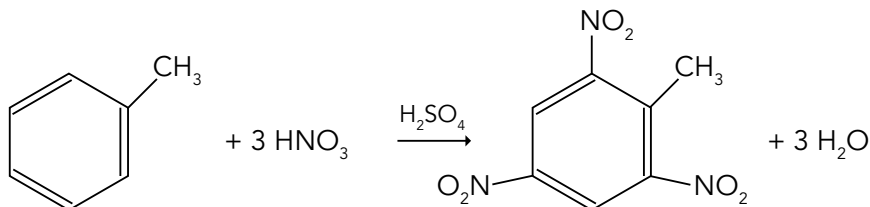
a) Obtenemos primero cloruro de metilo por cloración parcial del metano con cloro:



b) Mediante la reacción de Friedel-Crafts se obtiene el metilbenceno:

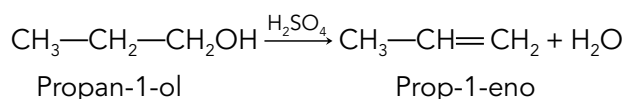


c) Finalmente se obtiene el trinitrotolueno por nitración del metilbenceno:



Reactividad de compuestos oxigenados

16 Deshidratando el propan-1-ol (1-propanol) con ácido sulfúrico se obtiene prop-1-eno (1-propeno). ¿Qué volumen de prop-1-eno obtendremos en condiciones normales partiendo de 30 g de propan-1-ol? ¿Y medido a 20 °C y 720 mmHg de presión? Dato: $M_m(C_3H_8O) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Según la reacción tenemos que, a partir de:

60 g de alcohol — 22,4 L de propeno

30 g de alcohol — x L de propeno

$$\frac{60 \text{ g}}{30 \text{ g}} = \frac{22,4 \text{ L}}{x} \Rightarrow x = \frac{22,4 \text{ L} \cdot 30 \text{ g}}{60 \text{ g}} = 11,2 \text{ L de propeno en condiciones normales.}$$

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T}; \frac{760 \text{ atm} \cdot 11,2 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{720 \text{ atm} \cdot V}{293 \text{ K}} \Rightarrow V = 12,7 \text{ litros.}$$

Otra forma de resolverlo:

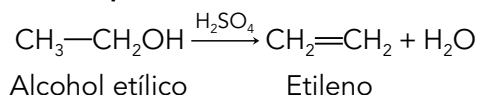
$$720 \text{ mm Hg} \rightarrow \frac{720 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} = 0,95 \text{ atm}$$

$$n = n^\circ \text{ de moles}; n = \frac{30 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,5 \text{ moles}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$0,95 \text{ atm} \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K} \Rightarrow V = 12,7 \text{ litros}$$

17 Deshidratando alcohol etílico con ácido sulfúrico se obtiene etileno. ¿Qué volumen de etileno obtendremos, en condiciones normales, con 30 g de un alcohol del 90% de pureza?, ¿y a 27 °C y 1,5 atm de presión?



Los 30 g de alcohol al 90% de pureza son:

$$90\% \text{ de pureza} \Rightarrow \frac{30 \text{ g} \cdot 90}{100} = 27 \text{ g de alcohol etílico puro.}$$

Según la reacción y sabiendo que $M_m(\text{C}_2\text{OH}_6) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ tenemos que, a partir de:

46 g de alcohol — 22,4 L de eteno

27 g de alcohol — x L de eteno

$$\frac{46 \text{ g}}{27 \text{ g}} = \frac{22,4 \text{ L}}{x} \Rightarrow x = \frac{22,4 \text{ L} \cdot 27 \text{ g}}{46 \text{ g}} = 13,15 \text{ L de eteno.}$$

Al cambiar las condiciones:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \Rightarrow n = \frac{27 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,587 \text{ moles}$$

$$1,5 \text{ atm} \cdot V = 0,587 \text{ moles} \cdot 300 \text{ K} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$V = \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot 0,587 \text{ moles}}{1,5 \text{ atm}} = 9,63 \text{ litros de eteno}$$

Otra forma de resolver el ejercicio:

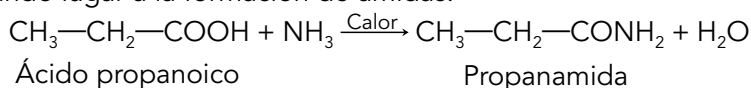
$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T} \Rightarrow \frac{1 \text{ atm} \cdot 13,5 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot V}{300 \text{ K}} \Rightarrow V = 9,63 \text{ L.}$$

18 ¿Qué tipo de reacciones son?

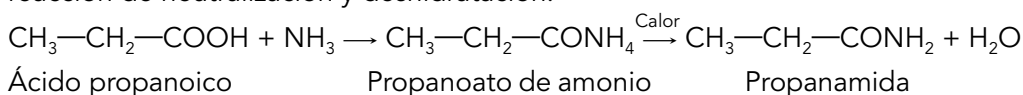
a) La formación de una amida a partir de ácido propanoico.

b) La formación de un éster.

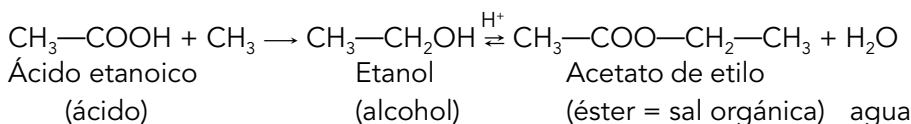
a) Los ácidos carboxílicos pueden reaccionar con el amoníaco y las aminas primarias y secundarias dando lugar a la formación de amidas:



O bien formar la sal y seguidamente por calefacción obtener la amida y agua. Sería una reacción de neutralización y deshidratación:



b) La reacción de un ácido carboxílico con un alcohol da un éster más agua. Se denomina reacción de esterificación, y se lleva a cabo en presencia de un catalizador, generalmente ácido sulfúrico.



19 Nombra los reactivos, los productos, el tipo de reacción y escribe las reacciones para obtener:

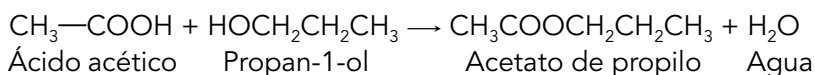
a) Acetato de propilo.

b) Propanoato de amonio.

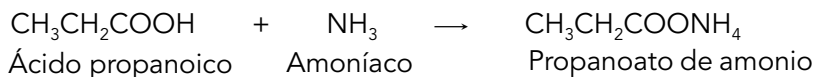
c) Propano a partir de propino.

d) Butanona a partir de un alcohol.

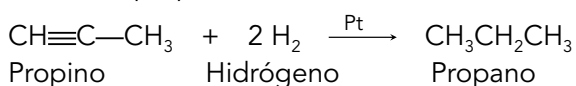
a) El acetato de propilo puede obtenerse mediante una reacción de esterificación:



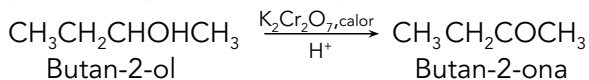
b) El propanoato de amonio se formará mediante una reacción de neutralización entre el ácido propanoico y el amoníaco.



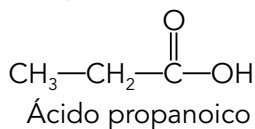
c) Para obtener propano a partir de prop-1-ino se produce una reacción de hidrogenación, es decir, de adición de hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos (Ni, Pd y Pt). La reacción tiene lugar en dos etapas, se produce primeramente propeno y, posteriormente, el propano.



d) La butan-2-ona puede obtenerse a partir de un alcohol secundario del mismo número de átomos de carbono mediante una reacción de oxidación, con catalizadores (dicromato potásico o permanganato potásico en medio ácido y calor).



20 Escribe la fórmula estructural del ácido propanoico y los siguientes derivados de este ácido: a) éster metílico, b) una amida, c) un tioéster.



a) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}(=\text{O})\text{—O—CH}_3$: Propanoato de metilo

b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$: Propanamida

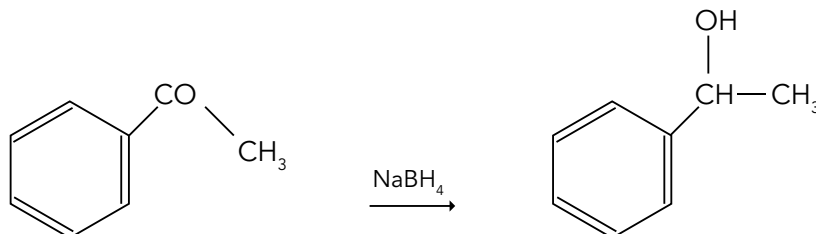
c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—S—CH}_3$: Propanotioato de metilo

21 Indica cómo pueden realizarse las siguientes transformaciones:

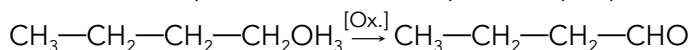
a) Metilfenilcetona \rightarrow 1-feniletanol

b) *n*-butanol \rightarrow *n*-butiraldehído

a) Reducción en NaBH_4 de una acetona a alcohol secundario:



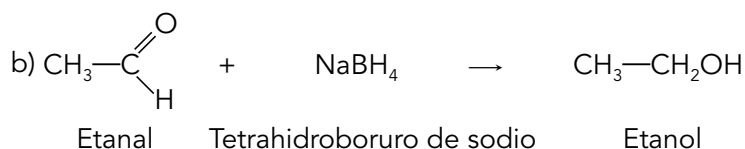
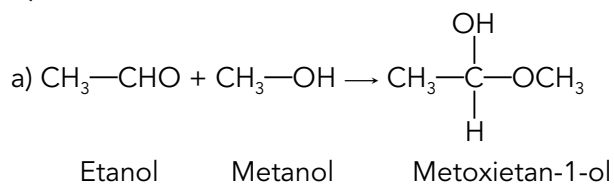
b) Oxidación controlada con oxidantes especiales para evitar la posterior oxidación a ácido carboxílico. Si se utilizan oxidantes convencionales el aldehído debe eliminarse del medio a medida que se va formando, por ejemplo por destilación.



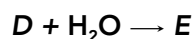
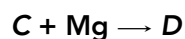
22 Completa las siguientes reacciones y formula las sustancias que intervienen:

a) Etanal + metanol

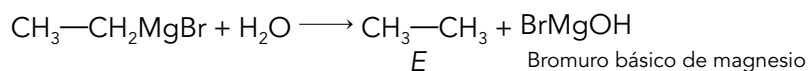
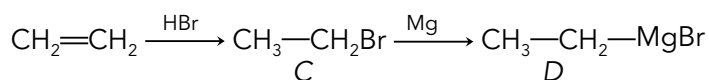
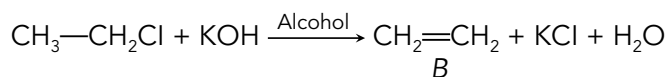
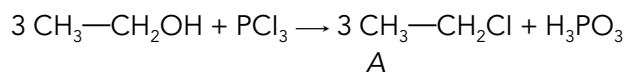
b) Etanal + tetrahidrobóruo de sodio



23 Formula y nombra los productos A, B, C y D que se obtienen en las reacciones siguientes:



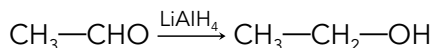
(Nota: En la primera edición del libro del alumnado, el enunciado está escrito de manera ligeramente distinta, si bien la actividad no varía.)



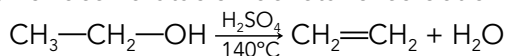
A = cloroetano; B = eteno; C = bromoetano; D = bromuro etílico de magnesio; E = etano.

24 Indica el procedimiento para obtener propanonitrilo a partir de etanal.

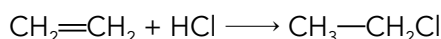
a) Por reducción del etanal, con hidruro de litio y aluminio, se obtiene etanol:



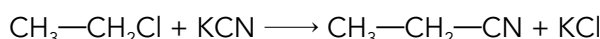
b) Por deshidratación del etanol se obtiene eteno:



c) El eteno adiciona HCl, obteniéndose cloruro de etilo:

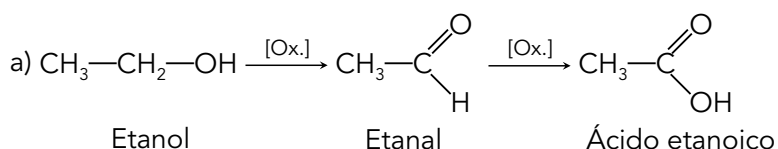


d) El cloruro de etilo reacciona con cianuro de potasio para dar propanonitrilo:


25 En la práctica de laboratorio se estudian algunas reacciones de compuestos orgánicos oxigenados:

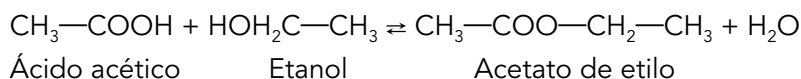
a) Explica la oxidación del etanol con dicromato potásico en medio ácido y di cómo se reconocen los productos intermedios.

b) Escribe la fórmula de esterificación del alcohol etílico con ácido acético en presencia de ácido sulfúrico.



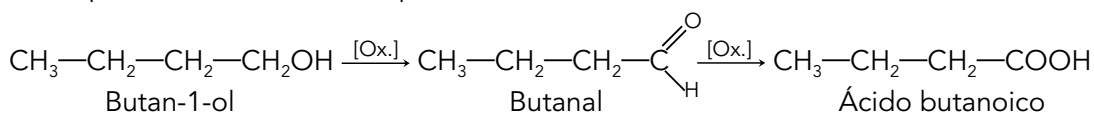
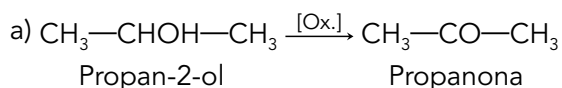
El etanol puede reconocerse por ser un reductor suave, reacciona con el Cu^{2+} en medio básico formando un precipitado rojo de Cu_2O , consecuencia de la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. El ácido acético se reconoce, simplemente, con papel indicador.

b) La reacción de un ácido con un alcohol da lugar a un éster más agua, reacción de esterificación, por ejemplo:

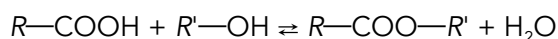

26 Escribe la fórmula del propan-2-ol (2-propanol) y la del butan-1-ol (1-butanol). Explica:

a) El distinto comportamiento de ambos compuestos frente a oxidantes.

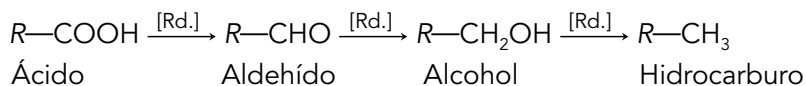
b) Escribe dos reacciones características del grupo carboxilo.



b) **Esterificación:** los ácidos reaccionan con los alcoholes dando ésteres más agua.



Reacciones de oxidación-reducción: Los ácidos carboxílicos se reducen con reductores energéticos (LiAlH_4) para originar los correspondientes alcoholes primarios; en un primer paso, si la reducción es suave, dan lugar a aldehídos. Si se usan reductores muy fuertes dan lugar a hidrocarburos.



27 Escribe la estructura del ácido buten-3-oico (3-butenoico). Teniendo en cuenta la distribución electrónica, indica razonadamente:

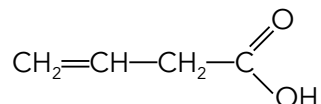
a) Centros básicos en la molécula.

b) Centros susceptibles del ataque de reactivos nucleófilos.

c) Centros susceptibles del ataque de reactivos electrófilos.

d) El carácter ácido del compuesto.

La estructura semidesarrollada del ácido buten-3-oico es:



a) El oxígeno del grupo carbonilo es un centro básico de la molécula ya que presenta dos pares de electrones que son susceptibles de formar enlaces.

b) Los reactivos nucleófilos tienen pares de electrones libres en su molécula, y por tanto tienden a donarlos, son reactivos tipo base de Lewis, y por consiguiente se orientan hacia zonas de gran deficiencia electrónica. El ataque nucleófilo se dará en el oxígeno del grupo hidroxilo (—OH).

c) Los reactivos electrófilos son deficitarios en electrones y, por tanto, tienden a captarlos, son reactivos tipo ácido de Lewis, y por consiguiente se orientan hacia zonas de gran densidad electrónica. El ataque electrófilo se produce sobre el orbital del tipo π de los dobles enlaces.

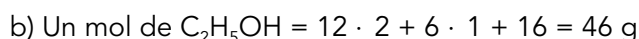
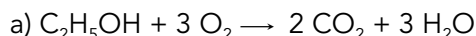
d) La estructura del grupo carboxilo es la responsable de la acidez de este compuesto. Esta acidez es consecuencia de que al ser el enlace muy polar, el hidrógeno se pierde con facilidad, formando un ion caboxilato estable.

28 La combustión del etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, produce dióxido de carbono, CO_2 , y agua, H_2O .

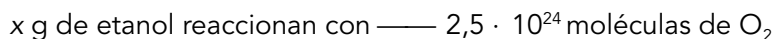
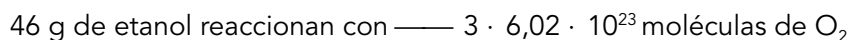
a) Escribe y ajusta la reacción.

b) Calcula los gramos de etanol que reaccionarán con $2,5 \cdot 10^{24}$ moléculas de O_2 .

Datos: H = 1 u.; C = 12 u.; O = 16 u.



Por la estequiometría de la reacción podemos escribir que:

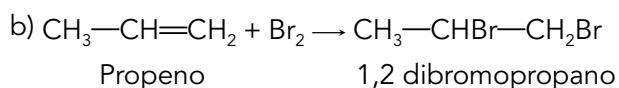
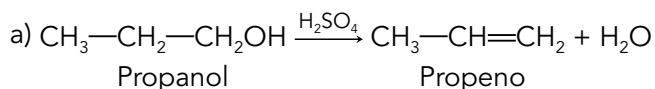


De donde:

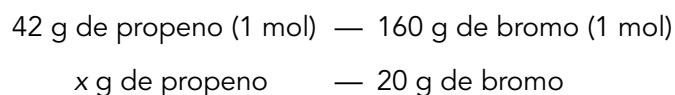
$$x = \frac{46 \text{ g etanol} \cdot 2,5 \cdot 10^{24} \text{ moléculas } \text{O}_2}{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } \text{O}_2} = 63,68 \text{ g de etanol.}$$

29 Deshidratando el propanol se obtiene un hidrocarburo que adiciona 20 g de bromo; ¿qué cantidad de propanol ha reaccionado?

Datos: $M_m(\text{Br}_2) = 160 \text{ g/mol}$; propanol = 60 g/mol; propeno = 42 g/mol.

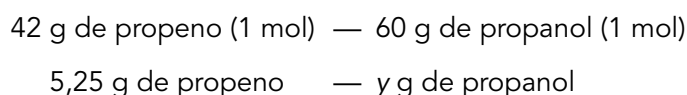


De la segunda reacción tenemos que, puesto que la reacción ocurre con estequiometría 1:1



$$\frac{42 \text{ g/mol}}{160 \text{ g/mol}} = \frac{x}{20 \text{ g}} \Rightarrow x = \frac{42 \text{ g/mol} \cdot 20 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 5,25 \text{ g de propeno.}$$

Ahora, en la primera reacción vemos que 1 mol de propeno proviene de 1 mol de propanol, por tanto:



$$\frac{42 \text{ g/mol}}{60 \text{ g/mol}} = \frac{5,25 \text{ g}}{y} \Rightarrow y = \frac{60 \text{ g/mol} \cdot 5,25 \text{ g}}{42 \text{ g/mol}} = 7,5 \text{ g de propanol.}$$

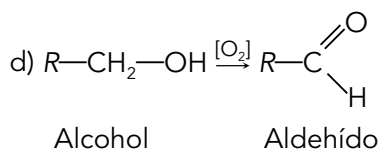
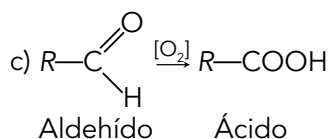
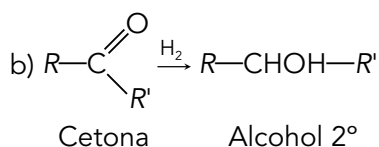
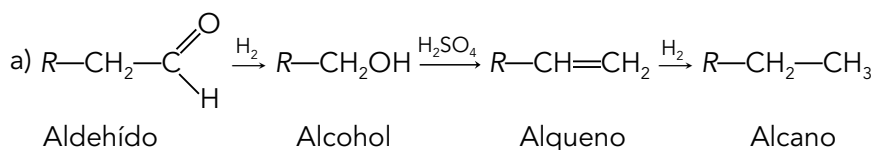
30 Escribe las ecuaciones que corresponden a las transformaciones químicas siguientes:

a) Un aldehído en un alcano.

b) Una cetona en un alcohol secundario.

c) Un aldehído en un ácido carboxílico.

d) Un alcohol en un aldehído.

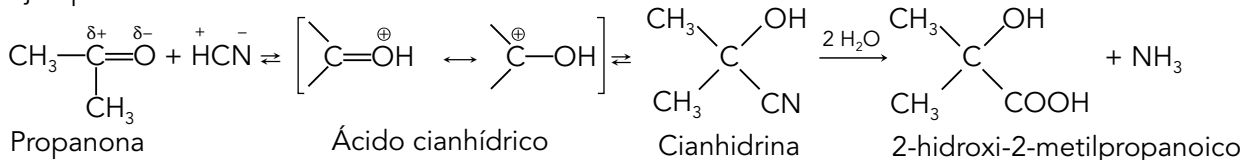


Generales de toda la unidad

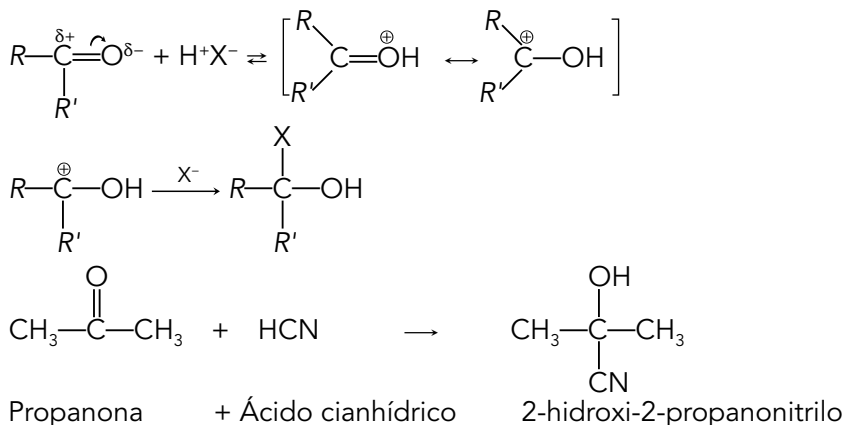
31 ¿Qué tipos de compuestos dan reacciones de adición nucleófila? Explica su mecanismo general.

Este tipo de reacciones tienen lugar en compuestos con dobles enlaces polarizados, fundamentalmente el grupo carbonilo de aldehídos y cetonas. El grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos y sus derivados que reaccionan de forma similar con reactivos nucleófilos, aunque estas reacciones se suelen denominar de adición nucleófila + eliminación, luego pueden considerarse como una sustitución nucleófila en el grupo carbonilo.

Ejemplo:



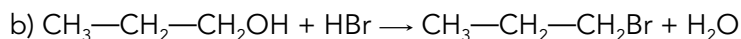
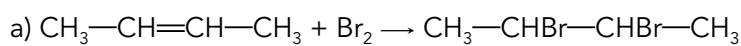
El HCN es un reactivo nucleófilo y la reacción es una adición nucleófila. También adiciona NH_3 , aminas, alcoholes, etc. Mecanismo general:



32 Formula las sustancias orgánicas que aparecen en las siguientes reacciones. Identifica en ellas alguna especie nucleófila y alguna electrófila.

a) But-2-eno + bromo \rightarrow 2,3-dibromobutano

b) Propan-1-ol + ácido bromhídrico \rightarrow 1-bromopropano + agua



La reacción (a) es de adición, y la (b) de sustitución. El Br_2 de la reacción (a) es una especie electrófila, y el ion bromuro (Br^-) de la reacción (b) es una especie nucleófila.

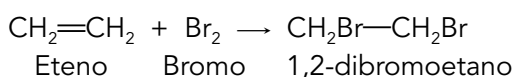
33 Indica el compuesto orgánico que se obtiene en las siguientes reacciones químicas:

a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$

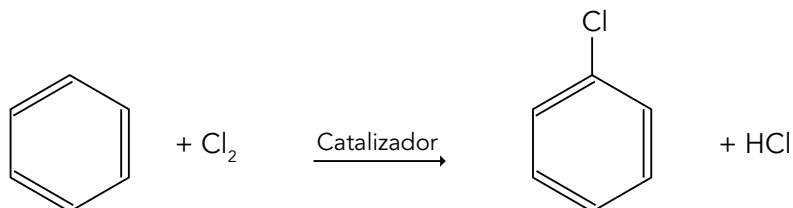
b) C_6H_6 (benceno) + Cl_2 $\xrightarrow{\text{catalizador}}$

c) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ $\xrightarrow[\text{etanol}]{\text{KOH}}$

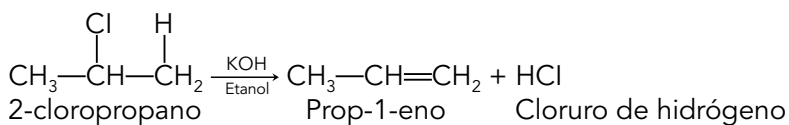
a) Es una reacción de adición, donde cada átomo de bromo se une a un átomo de carbono del doble enlace:



b) Es una reacción de sustitución, característica de los hidrocarburos aromáticos, que utiliza como catalizador AlCl_3 :



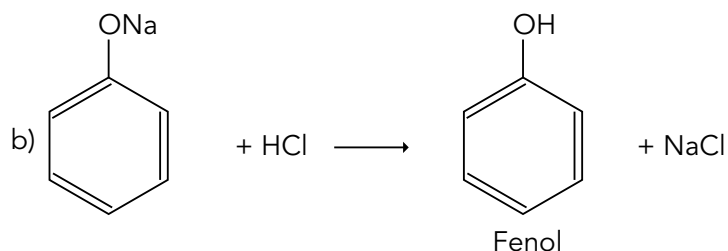
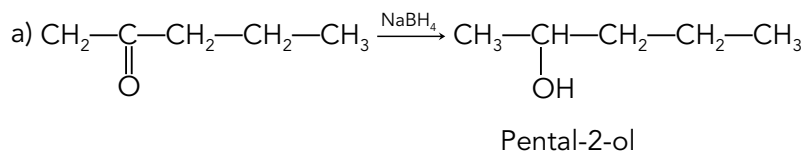
c) Es una reacción de eliminación:



34 Escribe las estructuras y los nombres de los productos orgánicos que se obtienen de las siguientes reacciones:

a) Pentan-2-ona + tetrahidrobóruo de sodio

b) Fenóxido de sodio + ácido clorhídrico



35 Un compuesto **A** tratado con PCl_3 da otro compuesto **B**; tratado este con KCN da butanonitrilo. ¿Cuál es el compuesto **A**? Formula todas las reacciones.

Los nitrilos se obtienen por la acción del KCN con un haluro de alquilo, luego el compuesto **B** es el 1-cloropropano.

Este compuesto proviene de la reacción entre un alcohol primario y tricloruro de fósforo; el alcohol primario en este caso es el propan-1-ol, que es el compuesto **A**.

