

- 1.- **Características del carbono.**
 - 1.1. **Tipos de hibridación y enlace.**
 - 1.2. **Grupo funcional y series homólogas.**
 - 1.3. **Isomería.**
- 2.- **Reactividad de los compuestos orgánicos.**
 - 2.1. **Desplazamientos electrónicos: efectos inductivo y mesómero.**
 - 2.2. **Rupturas de enlace e intermedios de reacción.**
 - 2.3. **Tipos de reactivos: nucleófilos, electrófilos y radicales libres.**
- 3.- **Principales tipos de reacciones orgánicas**
- 4.- **Reacciones de sustitución.**
- 5.- **Reacciones de adición. Regla de Markovnikov.**
- 6.- **Reacciones de eliminación. Regla de Saytzeff.**
- 7.- **Reacciones de oxidación-reducción.**
- 8.- **Otras reacciones orgánicas.**
- 9.- **Polímeros y macromoléculas.**

1.-CARACTERÍSTICAS DEL CARBONO.

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

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

1.1.-TIPOS DE HIBRIDACIÓN Y ENLACE.

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

Hibridación sp^3 :

- 4 orbitales sp^3 iguales que forman 4 enlaces simples de tipo “ σ ” (frontales).
- Los cuatro pares de electrones se comparten con cuatro átomos distintos.
- Geometría tetraédrica: ángulos C–H: $109'5^\circ$ y distancias C–H iguales.

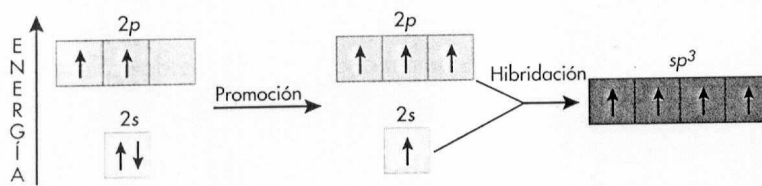
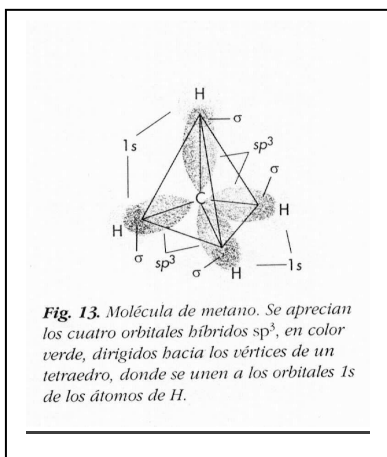
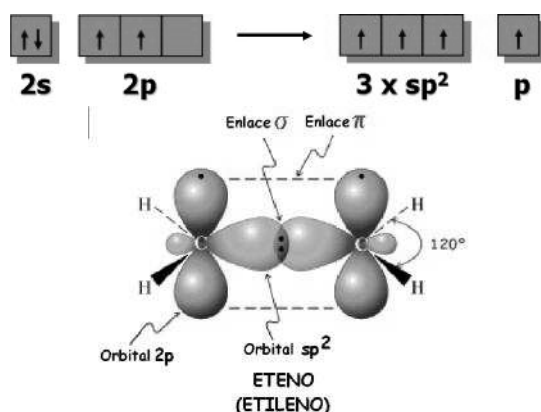


Fig. 12. Formación de orbitales híbridos sp^3 a partir de orbitales atómicos.

Ejemplo: CH_4 , CH_3-CH_3

Hibridación sp^2 :

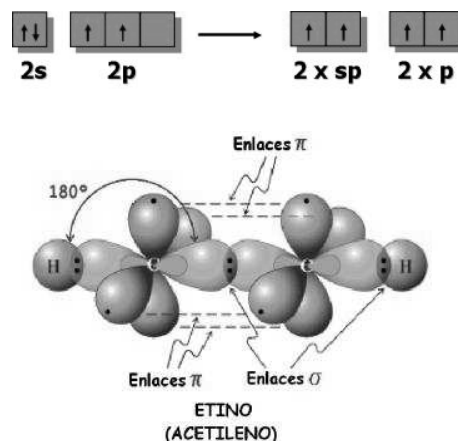
- 3 orbitales sp^2 iguales que forman enlaces " σ " + 1 orbital " p " (sin hibridar) que formará un enlace " π " (lateral)
- Forma un enlace doble, uno " σ " y otro " π ", es decir, hay dos pares electrónicos compartidos con el mismo átomo.
- Geometría triangular: ángulos C-H: 120° y distancia $C=C < C-C$



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

Hibridación sp :

- 2 orbitales sp iguales que forman enlaces " σ " + 2 orbitales " p " (sin hibridar) que formarán sendos enlaces " π "
- Forma bien un enlace triple –un enlace " σ " y dos " π "–, es decir, hay tres pares electrónicos compartidos con el mismo átomo, o bien dos enlaces dobles, si bien este caso es más raro.
- Geometría lineal: ángulos C-H: 180° y distancia $C\equiv C < C=C < C-C$



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

1.2.-GRUPO FUNCIONAL ,SERIE HOMÓLOGA.

Un grupo funcional se puede definir como un átomo o un grupo de átomos cuya presencia en la molécula le confiere a esta un comportamiento químico característico. Ejemplo de grupos funcionales:

Función	Nom. grupo	Grupo	Nom.(princ.)	Nom.(secund)
Ácido carboxílico	carboxilo	R-COOH	ácido ...oico	carboxi (incluye C)
Éster	éster	R-COOR'	...ato de ...ilo	...oxicarbonil
Amida	amido	R-CONR'R	...amida	amido
Nitrilo	nitrilo	R-C≡N	...nitrilo	ciano (incluye C)
Aldehído	carbonilo	R-CH=O	...al	formil (incluye C)
Cetona	carbonilo	R-CO-R'	...ona	oxo
Alcohol	hidroxilo	R-OH	...ol	hidroxi
Fenol	fenol	-C ₆ H ₅ OH	...fenol	hidroxifenil
Amina (primaria) (secundaria) (terciaria)	Amino " "	R-NH ₂ R-NHR' R-NR'R''	...ilamina ...il...ilamina ...il...il...ilamina	amino
Éter	Oxi	R-O-R'	...il...iléter	oxi...il
Nitrocompuesto	Nitro	R-NO ₂	nitro...	nitro

Una serie homóloga es un conjunto de compuestos que poseen el mismo grupo funcional, y cada término de la serie difiere del anterior y del posterior en el grupo metileno(-CH₂-). Los miembros de una serie homóloga poseen propiedades químicas similares y propiedades físicas que varían de forma gradual. Hay compuestos orgánicos que poseen más de un grupo funcional, y sus propiedades derivan de la coexistencia de ambos grupos.

1.3.-ISOMERÍA (SELECTIVIDAD).-

Consiste en que dos o más compuestos tienen la misma fórmula molecular, pero diferente estructura molecular. En consecuencia poseen diferentes propiedades físicas y químicas. A estos compuestos se les denomina isómeros.

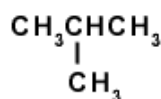
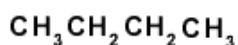
Tipos de isomería:

1.3.1.-Isomería estructural:

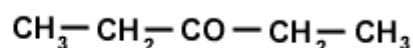
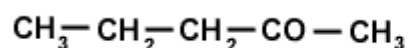
Las moléculas que presentan este tipo de isomería se diferencian en la conectividad, es decir, tienen los mismos átomos conectados de forma diferente (distinta estructura).

La **isomería** constitucional se clasifica en:

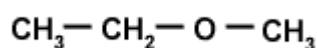
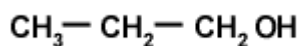
- **Isomería de cadena u ordenación.** Presentan isomería de cadena u ordenación aquellos compuestos que tienen distribuidos los átomos de C de la molécula de forma diferente.



- **Isomería de posición.** La presentan aquellos compuestos que teniendo las mismas funciones químicas están enlazadas a átomos de carbono que tienen localizadores diferentes.



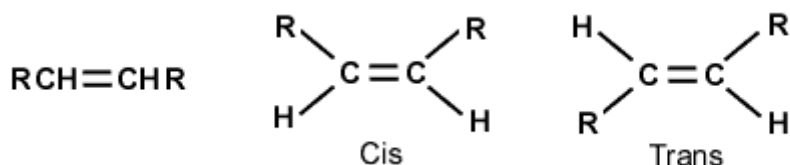
- **Isomería de función.** La presentan aquellos compuestos que tienen distinta función química.



1.3.2.- Isomería en el espacio o estereoisomería:

- **Estereoisomería geométrica.** La presentan los compuestos que se diferencian únicamente en la disposición de sus átomos en el espacio. Moléculas con fórmulas moleculares idénticas pueden presentar estructuras espaciales diferentes. Estas moléculas pueden ser:

El doble enlace C=C no permite el giro cuyo eje sea dicho enlace. Supongamos un doble enlace C=C, disustituido, siendo ambos sustituyentes idénticos. Si los dos sustituyentes están del mismo lado el compuesto es **CIS**. Si están en **distinto lado** es **TRANS**.



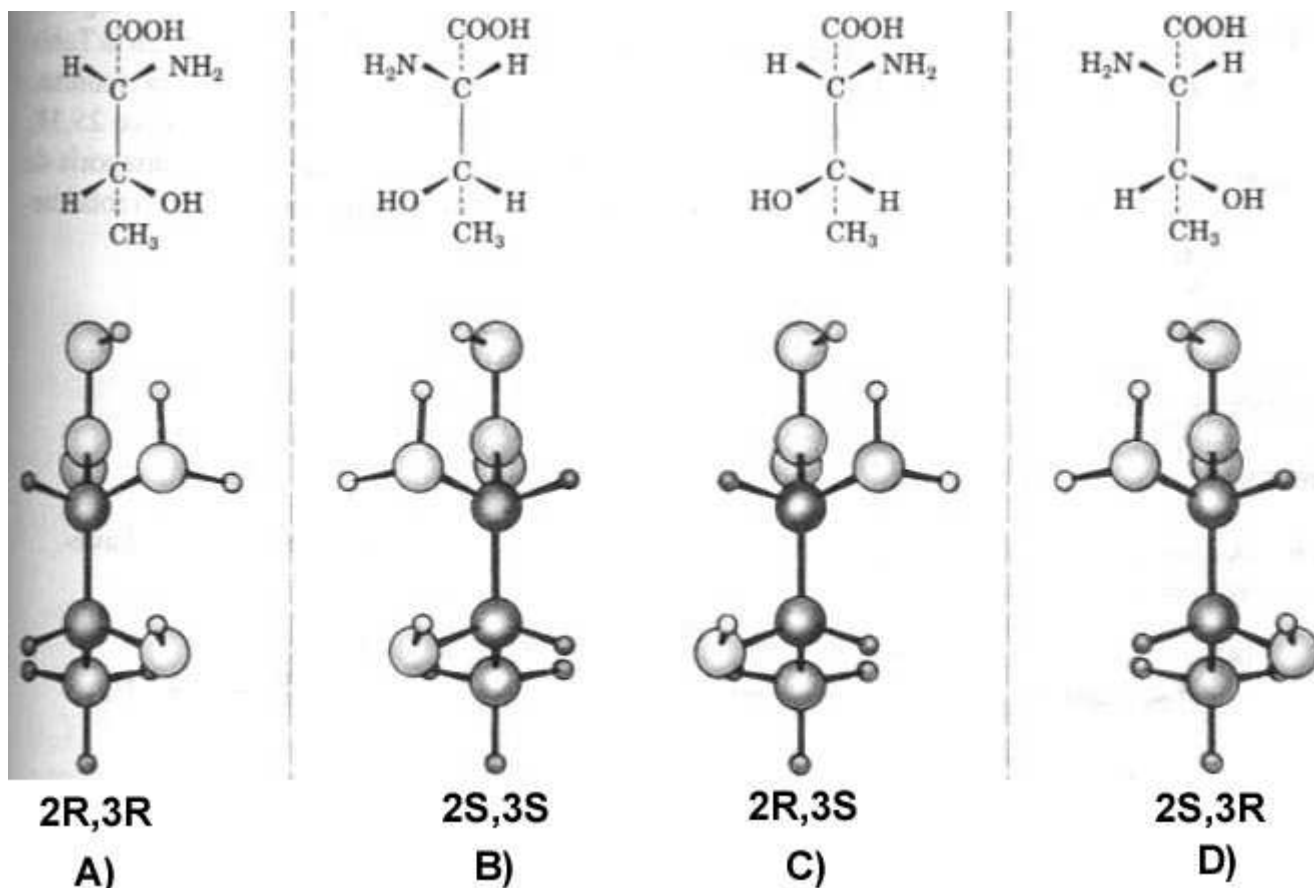
- **Estereoisomería óptica.** Las moléculas que presentan este tipo de **isomería** de diferencian únicamente en el efecto que tienen sobre la luz. Recibe el nombre de **molécula quiral** aquella que no se puede superponer con su imagen especular.

Toda molécula no quiral recibe el nombre de **aquiral**. Si una molécula posee un plano de simetría es aquiral. Una **molécula quiral** puede presentar, al menos, dos configuraciones diferentes, una imagen especular de la otra, que constituyen una pareja de **enantiómeros**.

En general, una molécula con n carbonos asimétricos hace posibles 2^n estereoisómeros.

Uno de ellos gira el plano de polarización de la luz hacia la derecha (dextrógiro) y se identifica con la letra **R**; el otro gira el plano de polarización de la luz hacia la izquierda (levógiro) y se identifica con la letra **S**.

Se denomina mezcla racémica a aquella que contiene un par de enantiómeros en una proporción del 50% de cada uno. La desviación de la luz polarizada producida por dicha mezcla es nula.



A y B son enantiómeros

C y D son enantiómeros.

2.-REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.

Los compuestos orgánicos son objetos de múltiples reacciones de las cuales se forman gran cantidad de productos absolutamente imprescindible en el mundo actual, tales como medicinas, plásticos, detergentes, colorantes, insecticidas... Su reactividad se debe a fundamentalmente a la presencia de los grupos funcionales y puede ser debida a:

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

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

- Efecto inductivo.
- Efecto mesómero.

2.1.-DESPLAZAMIENTOS ELECTRÓNICOS

Efecto inductivo:

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

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

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

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

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

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

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

Efecto mesómero o resonancia:

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

Se produce cuando hay enlace múltiples y la posibilidad de que los e^- se deslocalicen (átomo electronegativo con posibilidad de tener parejas de e^- sin compartir). A mayor número de formas resonantes mayor estabilidad.

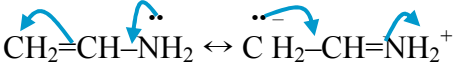
Ejemplo: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow {}^+\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^- \leftrightarrow {}^-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$

Puede escribirse: $\text{CH}_2^--\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$

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

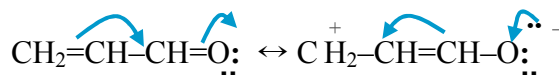
Al igual que en el efecto inductivo, existe dos tipos de efectos mesómeros:

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

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

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

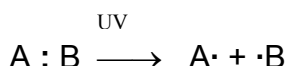
Ejemplos: $-\text{CHO}$, $-\text{NO}$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}\dots$



2.2.-RUPTURAS DE ENLACES E INTERMEDIOS DE REACCIÓN.

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

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



- **Heterolítica:** El enlace se rompe de manera asimétrica (uno de los átomos se queda con los dos e⁻ que compartían). Es la ruptura más habitual, quedando con carga negativa el elemento más electronegativo y con positiva el menos.

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

- ✓ Carbocationes: R_3C^+ Ejemplo: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$
- ✓ Carbanión: R_3C^- Ejemplo: Cl_3C^-

Ejemplo de ruptura heterolítica: $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$

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

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

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

Ejemplo:

$\text{Cl}_3\text{CH} \rightarrow \text{Cl}_3\text{C}^- + \text{H}^+$ (se produce la ruptura heterolítica formando un carbanión ya que existen tres átomos de cloro que colaboran en el reparto de la carga negativa)

Tanto radicales libres como carbocationes o carbaniones se forman a lo largo del transcurso de una reacción (mecanismo) y son “intermedios de reacción”, puesto que son especies químicas que siguen reaccionando y que desaparecen en la reacción global.

Ejemplo:

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

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

2.3.-TIPOS DE REACTIVOS.

Existen tres tipos de reactivos:

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

Radicales libres.

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

Reactivos nucleófilos.

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

Ejemplos:

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

Reactivos electrófilos.

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

Ejemplos:

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

3.-TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS PRINCIPALES.(SELECTIVIDAD)

- **Sustitución: Un grupo entra y otro sale.**

Ejemplo: $\text{CH}_3\text{--Cl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{--OH} + \text{HCl}$.

- **Adición (a un doble o triple enlace).**

Ejemplo: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{Cl--CH}_2\text{Cl}$.

- **Eliminación: (de un grupo de átomos) formándose un doble o triple enlace.**

Ejemplo: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

- **Redox:** Si cambia el estado de oxidación del carbono.
Ejemplo: $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$.

4.-REACCIONES DE SUSTITUCIÓN.

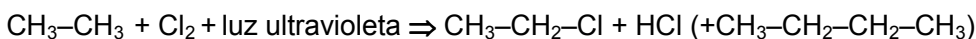
Según sea el reactivo que ataque y las condiciones de la reacción se clasifican en tres tipos:

- Radicálica.
- Electrónica.
- Nucleófila

4.1.-Radicálica (homolítica):

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

Ejemplo:



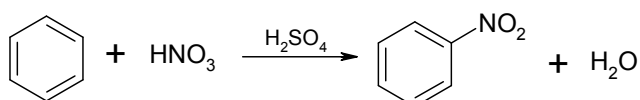
4.2.-Reacciones de sustitución electrónica.

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

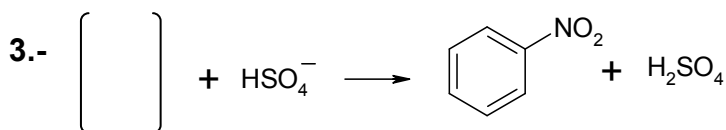
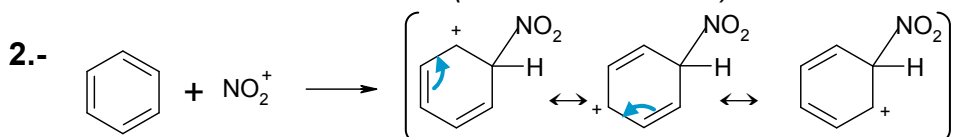
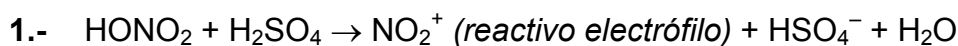
Vamos a estudiar tres casos de sustitución electrónica a un anillo bencénico:

- Nitración.
- Halogenación.
- Alquilación

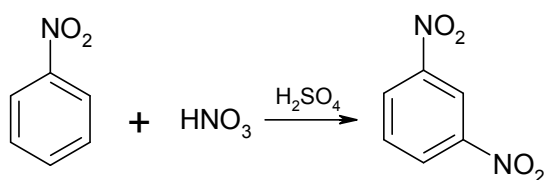
-Nitración (efecto “-M”).



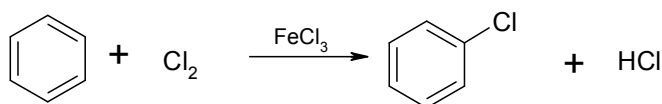
Mecanismo: La reacción tiene lugar en tres etapas:



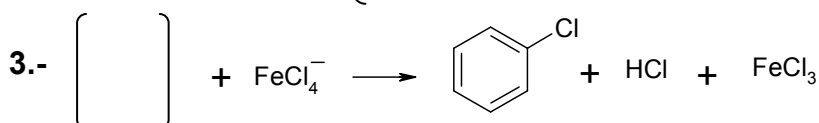
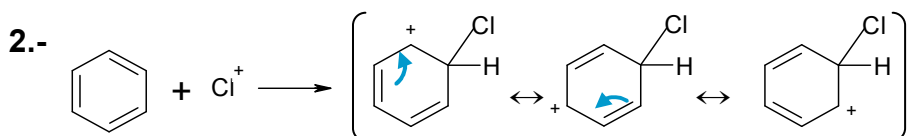
El segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente a la posición “meta”.



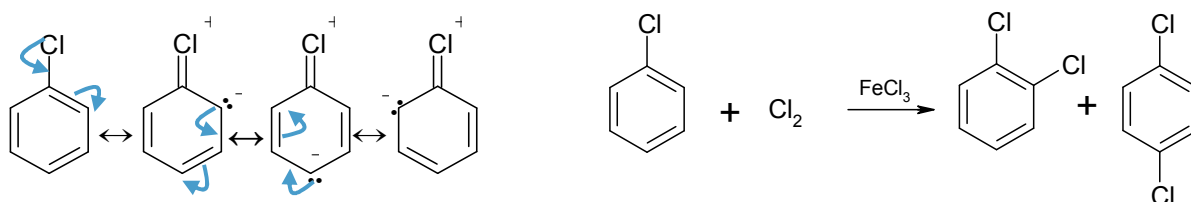
Halogenación (efecto “+M”).



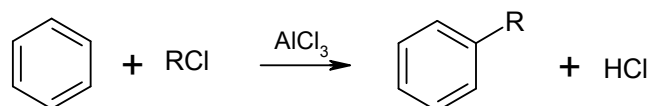
Mecanismo: La reacción también tiene lugar en tres etapas similares a las de la nitración:



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



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



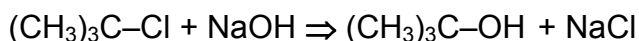
El mecanismo de la reacción es similar a los anteriores en tres etapas en el que el catalizador AlCl_3 ayuda a formar el reactivo electrófilo R^+ . El efecto “+I” del radical alquilo ayuda a soportar la fracción de carga positiva sobre el carbono al que se une, lo que produce que las posiciones “*orto*” y “*para*” estén favorecidas de cara a un segundo ataque por reactivo electrófilo.

4.3.-Sustitución nucleófila.

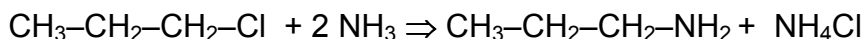
Se produce cuando un reactivo nucleófilo ataca a un carbocatión. Para ello, es necesario que el carbono que va a sufrir el ataque esté unido a un elemento muy electronegativo para que quede con déficit electrónico. Vamos a estudiar dos casos de sustitución nucleófila:

- Sustitución en derivados clorados..
- Sustitución en alcoholes.

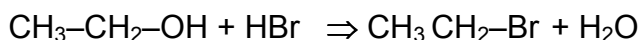
Sustitución en derivados clorados:



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



Sustitución en alcoholes:

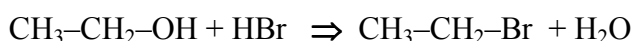


Existen dos posibles mecanismos dependiendo de la estabilidad del carbocatión:

Mecanismo Sustitución unimolecular ($\text{S}_\text{N}1$): Es favorecida por carbocationes estables. Sucede en dos etapas:

- 1.- $(\text{CH}_3)_3\text{C--Cl} \Rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$ (etapa lenta)
- 2.- $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C--OH}$

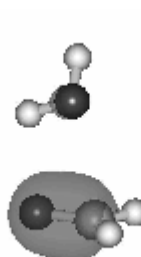
Mecanismo Sustitución bimolecular ($\text{S}_\text{N}2$): Es favorecida por carbocationes inestables. Sucede en una sola etapa. Por un lado entra el reactivo y por el otro sale el grupo sustituido.



5.-REACCIONES DE ADICIÓN.

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

- Electrófila.
- Nucleófila.
- Radicálica.



Electrófila:

El reactivo se añade a un doble o triple enlace poco polarizado, como el que hay entre dos átomos de carbono. Siguen la regla de **Markownikoff**: “**la parte positiva del reactivo se adiciona al carbono más hidrogenado**”. Suelen seguir un mecanismo unimolecular.

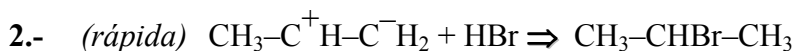
Ejemplos:

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

Mecanismo: Sucede en dos etapas:

- 1.- (lenta) $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{--C}^+\text{H--C}^-\text{H}_2$

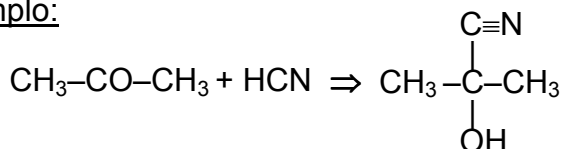
La carga positiva la soporta mejor el carbono secundario que el primario (regla de Markownikoff).



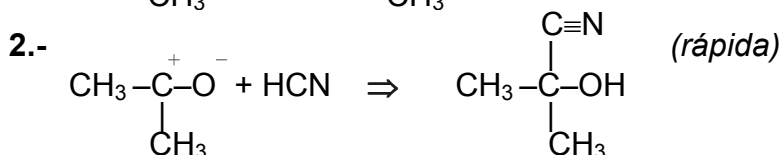
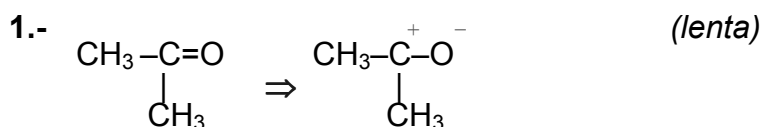
Nucleófila:

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

Ejemplo:



Mecanismo: Sucede en dos etapas:



6.-REACCIONES DE ELIMINACIÓN.

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

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

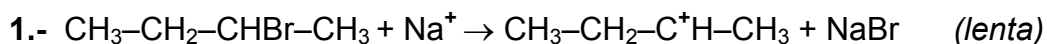
Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

Se produce en medio básico.

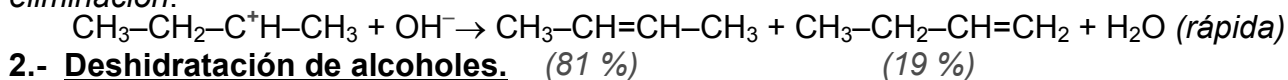
Ejemplo:



Mecanismo: Sucede en dos etapas:

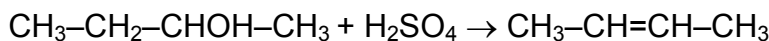


Nota: Esta reacción compite con la de *sustitución*, si bien en este caso, por formarse un carbocatión menos estable (secundario) se favorece la *eliminación*.

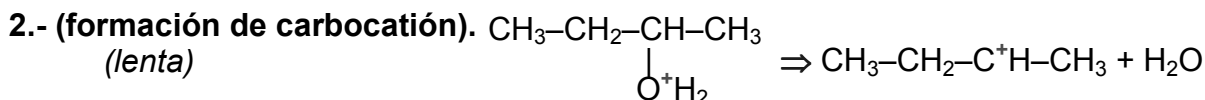
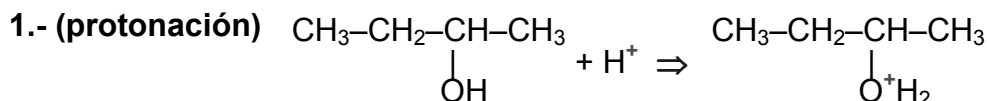


Se produce en medio ácido.

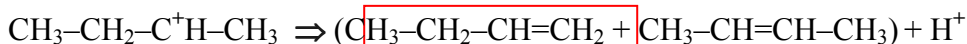
Ejemplo:



Mecanismo: Sucede en tres etapas:

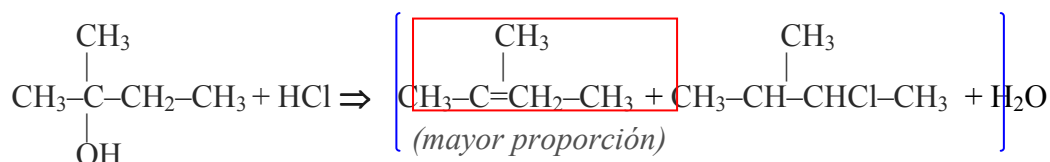


3.- (formación de alqueno). Sigue la regla de Saytzeff:



Ejemplo:

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



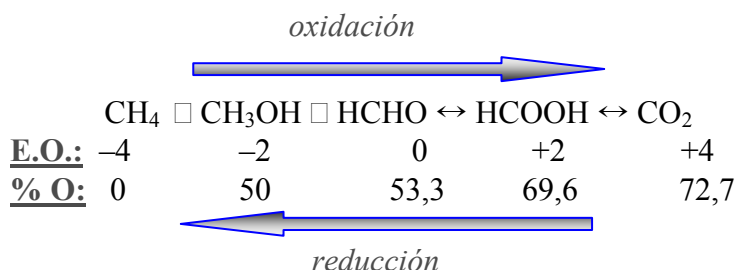
7.-REACCIONES REDOX.

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

fraccionarios, que no son sino las medias aritméticas de los estados de oxidación de cada uno de los átomos de carbono.

Habitualmente, se sigue utilizando el

concepto de oxidación como aumento en la proporción de oxígeno y reducción como disminución es la proporción de oxígeno.



Las reacciones de oxidación-reducción más habituales son:

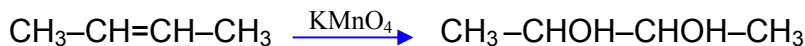
- Oxidación de alquenos

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

Oxidación de alquenos.

Los alquenos se oxidan con formando dialcoholes:

Ejemplo:



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

Oxidación de alcoholes.

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

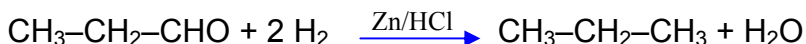
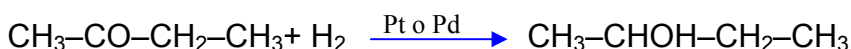
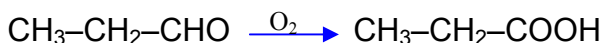
Ejemplo:



Oxidación y reducción de aldehídos y cetonas.

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

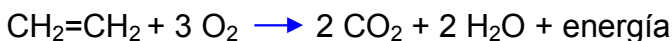
Ejemplos:



Combustión.

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

Ejemplo:



8.-OTRAS REACCIONES ORGÁNICAS.

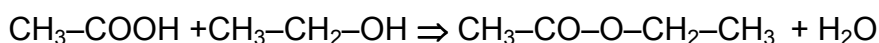
- Esterificación/hidrólisis ácida.
- Saponificación (hidrólisis básica).

Esterificación/ Hidrólisis ácida:

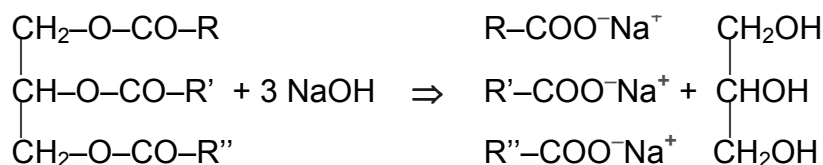
Se produce entre ácidos carboxílicos cuando reaccionan con alcoholes. Se forman ésteres y se desprende una molécula de agua. Se trata de una reacción reversible.



Ejemplo:



Saponificación (hidrólisis básica):



Ejemplo :

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

- a) $CH_3-CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$
- b) $CH_3-CH_2OH + HI \rightarrow CH_3-CH_2-I + H_2O$
- c) $CH_3-CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3-COOH + H_2O$
- d) $CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

9.-POLÍMEROS Y MACROMOLÉCULAS.-

Son moléculas muy grandes, con una masa molecular muy grande que se obtienen por la repeticiones de una o más unidades simples llamadas “**monómeros**” unidas entre sí mediante enlaces covalentes.

Forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas.

Se pueden clasificar según diversos criterios.

9.1.-POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN.

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

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

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

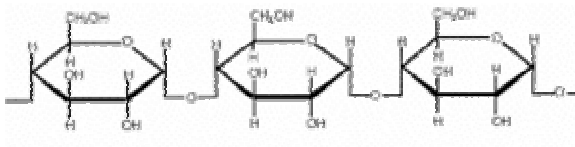
En el cuadro siguiente vemos algunos de los polímeros de adición más importantes, sus principales aplicaciones, así como los monómeros de los que proceden. Nótese que los polímeros basan su nomenclatura en el nombre comercial de los monómeros.

MONÓMERO	POLÍMERO	USOS PRINCIPALES
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ juguetes... <i>éteno (etileno)</i>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ <i>polietileno</i>	Bolsas, botellas,
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ <i>propeno (propileno)</i>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ <i>polipropileno</i>	Películas, útiles de cocina, aislante eléctrico...
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ <i>cloroéteno (cloruro de vinilo)</i>	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ <i>policloruro de vinilo</i>	Ventanas, sillas, aislantes.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ <i>fenileteno (estireno)</i>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Juguetes, embalajes aislante térmico y acústico.
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ <i>tetrafluoreteno</i>	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ <i>PTFE (teflón)</i>	Antiadherente, aislante...
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <i>2-clorobutadieno, cloropreno o neopreno</i>	$-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Aislante térmico, neumáticos
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ <i>propenonitrilo (acrilonitrilo)</i>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	Tapicerías, alfombras, tejidos

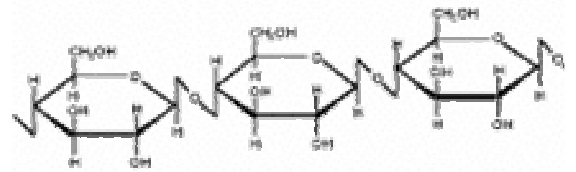
9.2.-POLÍMEROS NATURALES.-

- Caucho.
- Polisacáridos.
 - ✓ Almidón.
 - ✓ Celulosa.
 - ✓ Glucógeno.
- Proteínas.
- Ácidos nucleicos.

Polisacáridos.



Almidón



Celulosa

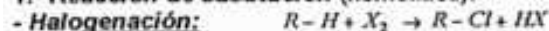
Se forman por la condensación de la glucosa en sus dos estados ciclados α y β .

Si se condensa la “ α -glucosa” se produce el disacárido maltosa y si se continúa la polimerización se produce el almidón. Si se condensa la “ β -glucosa” se produce la celulosa.

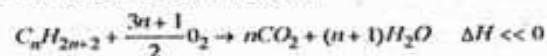
RESUMEN DE REACCIONES ORGÁNICAS

ALCANOS:

1.- **Reacción de sustitución** (homolítica):



2.- **Reacción de combustión:**



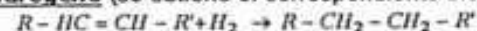
3.- **Pirólisis o cracking:**

Calentando en ausencia de aire y a alta presión. Se rompen las cadenas y se obtiene mezcla de alcanos y alquenos de cadena más corta.

ALQUENOS:

1.- **Reacción de adición** (electrófila):

a) **Hidrógeno** (se obtiene el correspondiente alcano):



b) **Halogenación:**



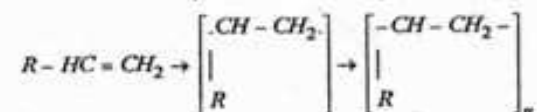
c) **con haluros de hidrógeno:**

Sigue la regla de Markovnikoff: la parte positiva procedente de la ruptura heterolítica del reactivo electrófilo se adiciona al átomo de carbono más hidrogenado. La explicación de esta regla está en la estabilidad de los carbocationes que se obtienen como intermedios.

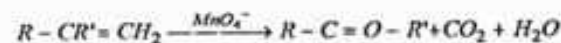
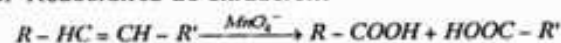
d) **adición de agua:**



2.- **Reacciones de polimerización** (vía radical):

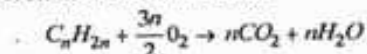


3.- **Reacciones de oxidación:**



Reacciones características de Hidrocarburos

4.- **Reacciones de combustión:**



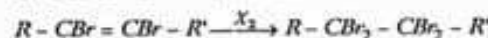
ALQUINOS:

1.- **Reacción de adición** (electrófila):

a) **Hidrógeno:**

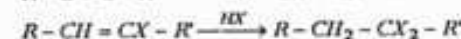
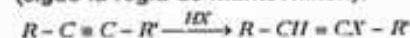


b) **Halogenación:**

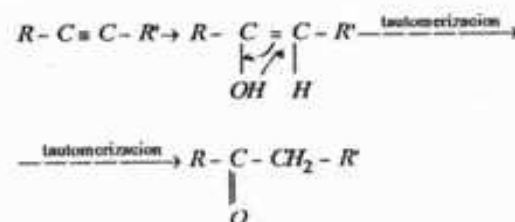


c) **con haluros de hidrógeno:**

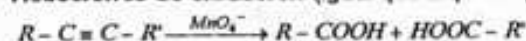
(sigue la regla de Markovnikoff).



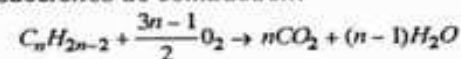
d) **adición de agua:**



2.- **Reacciones de oxidación** (igual que alquenos)



3.- **Reacciones de combustión:**



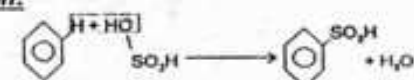
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS:

1.- **Reacción de sustitución electrófila:**

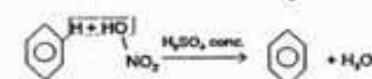
a) **Halogenación:**



b) **Sulfonación:**

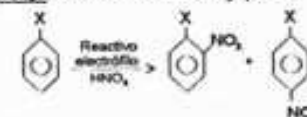


c) **Nitración:**

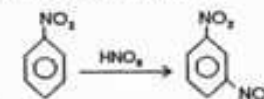


2.- **Orientación en las reacciones de sustitución:**

a) **Si el sustituyente es activante (efecto +M: -R, -CH₃, -Cl, -NH₂, -OH):** Orienta en orto y para.



b) **Si el sustituyente es desactivante (efecto -M: -NO₂, -CHO, -COOH):** Orienta en meta.



3.- **Reacciones de adición:** No son características, pero en condiciones enérgicas se pueden hidrogenar o clorar totalmente:

