



Estos pretenden ser unos apuntes de teoría, al mismo tiempo “resumen” por el nivel bachillerato y amplios por el tema tratado, que es complejo y en el que se puede profundizar mucho, por lo que se intenta dar una visión general y citar ideas que animen y orienten a saber más. Este bloque se apoya y cita conceptos previos que en 2º de Bachillerato se asumen conocidos y se repasan a veces profundizando algún detalle, como formulación y nomenclatura orgánica, geometría, isomería, resonancia, carga formal y cinética; se centra en la química orgánica nueva de 2º de Bachillerato y esos otros conceptos no se tratan aquí de nuevo, ya que se hace en bloques y apuntes separados y específicos. Ejercicios PAU Química asociados a este bloque se pueden ver en [www.fiquipedia.es](http://www.fiquipedia.es), que son simples y manejan pocos conceptos (formulación, isomería, algunos tipos de reacciones, sin tratarse los mecanismos). Estos apuntes van más allá de preparar PAU. Dado que en el momento de elaboración de estos apuntes existe normativa LOE y LOMCE, para reflejar que se cubren todos los contenidos se indica con subrayado normal LOE y discontinuo lo exclusivo LOMCE.

## **0. Conceptos básicos previos**

### **0.1 Nomenclatura y formulación de principales compuestos orgánicos según las normas de la IUPAC. Compuestos orgánicos polifuncionales**

Breve recordatorio; la nomenclatura orgánica consta de tres elementos: **raíz** que indica el número de carbonos de la cadena principal, **grupos funcionales** que se indican como sufijos o prefijos según el caso, y **localizadores** que indican las posiciones de los grupos funcionales cuando hay ambigüedad. La nomenclatura incluye criterios para elegir la cadena principal, prioridades entre grupos funcionales (asociado a compuestos polifuncionales) y criterios para usar y en qué orden prefijos o sufijos, e isomería.

### **0.2 Tipos de isomería**

Breve recordatorio; la **isomería** es una propiedad de ciertos compuestos moleculares que teniendo la misma fórmula molecular, tienen distinta estructura molecular, y por lo tanto tienen propiedades distintas. Hay dos tipos fundamentales: estructural y espacial o estereoisomería. Los subtipos no se detallan aquí.

**Es importante en química orgánica y tiene relación con reglas Markovnikov y Saytzeff.**

### **0.3 Resonancia y carga formal**

Breve recordatorio; los conceptos se tratan en el bloque de enlace químico y propiedades de sustancias de química de 2º de Bachillerato al hablar de diagramas de Lewis. Asociado a mesomerismo. **Son importantes en química orgánica porque están relacionados con la estabilidad y la reactividad de especies.**

### **0.4 Describir las características principales de alcoholes, ácidos y ésteres; propiedades e importancia de los mismos. Funciones orgánicas de interés: oxigenadas y nitrogenadas, derivados halogenados, tioles, perácidos.**

Se citan las principales funciones orgánicas, con algún ejemplo y detalle de propiedades, pero sin tratar la nomenclatura, que se hace por separado. Enlaces dobles y triples no se consideran aquí grupos funcionales.

**-Alcoholes (-OH):** importantes en química orgánica como pasos intermedios en secuencias síntesis. Son polares, tienen enlace de hidrógeno y tienen temperaturas de ebullición más altas que los hidrocarburos comparables. Son ácidos más débiles que el agua. Ejemplos en la naturaleza (etanol, azúcares), usos como limpieza y desinfección (isopropanol (propan-2-ol), anticongelantes (etilenglicol (etano-1,2-diol)), combustible (combustión más limpia que combustibles fósiles), y disolvente (perfumes). Nombres no sistemáticos que incluyen -ol en el nombre (paracetamol, colesterol) “suelen” contener un grupo alcohol.

**-Éteres(-O-):** utilizados como disolventes orgánicos. El “éter” (dietiléter) antiguamente se usaba como anestésico. Los éteres en anillos de tres átomos se llaman epóxidos, con los que se forman polímeros que son las resinas epoxi (cianoacrilato, poliuretano)

**-Aldehídos (-CHO):** Ejemplos son formaldehído (metanal) que diluido es el formol, el retinal que interviene en la visión, y el benzaldehído que aporta sabor a almendras y se usa para síntesis de otros compuestos.

**-Cetonas(-CO-):** Son menos reactivas que los aldehídos. Ejemplo es la acetona que se usa como disolvente.

**-Ácidos carboxílicos (-COOH):** Tienen carácter ácido ya que el H del grupo OH es fácil de liberar.

Ejemplos son el ácido acético (ácido etanoico) en vinagre, los aminoácidos de las proteínas y ADN.

**-Ésteres (-COO-):** Muchos asociados a compuestos que aportan el olor a frutas, y se usan en perfumes.

Se puede consultar [tabla de ésteres y sus aromas, de James Kennedy Monash](#)

**-Aminas (-NH<sub>2</sub>):** Ejemplos son los aminoácidos, la etilendiamina (etano-1,2-diamina) que es un producto importante en síntesis químicas, y compuestos como nicotina, anfetaminas y morfina.

**-Amidas (-CONH<sub>2</sub>):** Ejemplos son la urea, las proteínas, y el nylon que es una poliamida.

**-Nitrilos (-CN):** grupo cianuro (-CN) es polar, y suelen ser líquidos con puntos de ebullición más altos que los alcoholes. En química orgánica hay procedimientos para convertirlos en ácidos carboxílicos y en aminas.

Un ejemplo es el acetonitrilo (etanonitrilo) usado como disolvente orgánico.

**Nitro (-NO<sub>2</sub>):** los compuestos con grupo nitro se llaman nitroderivados ó nitrocompuestos. Suelen ser





explosivos, un ejemplo es el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

**-Derivados halogenados:** son compuestos importantes en química orgánica porque se pueden sintetizar y convertir en otros productos fácilmente, por lo que sirven para llegar a otros compuestos. Son compuestos poco habituales en la naturaleza, salvo algunas toxinas. Ejemplos de uso industrial son refrigerantes (CFC), en insecticidas como DDT, y en polímeros como Teflón.

**-Tioles (-SH):** compuestos con cierta analogía a los alcoholes pero sustituyendo el O por S. El átomo S es más nucleofílico que O, SH más ácido que OH. Muchos están asociados a compuestos de mal olor (huevos podridos, ajos), y por ejemplo se añade una mínima cantidad a gas para facilitar el detectar fugas (el metano es inodoro). Otro ejemplo es la cisteína, un aminoácido relacionado con la queratina y la permanente.

**-Perácidos (RC(O)OOH):** se usan en procesos polimerización, vulcanización, endurecimiento, blanqueado y desinfección, síntesis orgánica y explosivos.

## 1. Reacciones orgánicas

Como existe gran variedad de compuestos orgánicos interesa conocer cómo sintetizar compuestos (tener ciertos compuestos como productos) y qué tipos de reacciones puede sufrir un compuesto dado (tener ciertos compuestos como reactivos). Las reacciones orgánicas se clasifican en distintos tipos, de los que en bachillerato se ven algunos, con ciertas reacciones típicas dentro de cada tipo muy asociadas a los grupos funcionales de reactivos y productos, en las que se suelen indicar condiciones (pH del medio, catalizadores, temperatura). El estudio detallado de las reacciones químicas implica analizar los mecanismos, secuencia de procesos elementales por los que se llega a productos y que permiten entender el proceso global. Aunque los mecanismos no se ven en detalle en Bachillerato, se comentan ideas más adelante, y antes de introducir los tipos de reacciones sí se introducen conceptos propios de reacciones orgánicas.

### 1.1 Sustrato y atacante

En las reacciones orgánicas además de los términos ya conocidos reactivos, productos y catalizadores (que son frecuentes e importantes), es habitual utilizar otros dos términos: sustrato y agente atacante. Ambos se podrían definir como reactivos, pero según el contexto, especialmente cuando se habla de tipos de reacción o mecanismos, se habla de especies sustrato atacadas y especies reactivo que atacan el sustrato. El [término sustrato es reconocido por IUPAC](#), que indica que hay que usar con cuidado, dejando claro que es el contexto o una frase lo que determina qué especie es el sustrato.

**Sustrato:** la especie química “principal” (la molécula más grande) que está siendo modificada al reaccionar con ciertos reactivos, sufre cambio estructural o cambio de grupo funcional.

**Reactivo atacante:** especie química más pequeña, origina la formación de nuevos enlaces. Hay de varios tipos: radicales libres, electrófilos y nucleófilos.

### 1.2 Productos mayoritarios y minoritarios

Antes de aproximarse a la química orgánica lo habitual es que al plantear y formular reacciones haya unos productos resultado de la reacción que son concretos y únicos. Solamente cuando se comenta en cursos previos el concepto de rendimiento, a veces se cita como posible motivo la existencia de reacciones paralelas que dan otros productos distintos a los que interesan y a los que están expresados en la reacción tal y como se ha formulado. En orgánica es habitual usar un nuevo concepto: productos mayoritarios y minoritarios; a partir de los mismos reactivos los mecanismos indican que se pueden producir varios productos, muchas veces isómeros entre ellos, y los propios mecanismos permiten conocer cuáles son los mayoritarios, que van a producirse en mayor proporción estequiométrica.

### 1.3 Notación en reacciones orgánicas

Las condiciones de la reacción (temperatura, catalizador, tipo de medio) se suelen indicar sobre la propia flecha de la ecuación química que va de reactivos a productos. Por ejemplo  $\Delta$  indica aporte de calor. Además junto a flecha (arriba y/o abajo) pueden aparecer compuestos, con o sin números; si hay números indican pasos separados en el orden en el que ocurren. A veces se indica la liberación de una especie sobre la propia flecha con una flecha saliente, o con el nombre precedido de un signo menos para decir que se resta.

Cuando se representa una reacción global, es habitual indicar el sustrato como reactivo y las especies atacantes o especies asociados a varios pasos sobre la propia flecha, por lo que más que ecuación química es una representación cualitativa y se puede decir que no están ajustadas.

### 1.4 Reactividad en reacciones orgánicas

Hablar de reactividad supone aproximarse a por qué se producen ciertas reacciones químicas, y lo que la caracteriza es fundamentalmente la presencia de grupos funcionales en reactivos, sustituyentes distintos del hidrógeno, y el comportamiento de éstos / los efectos que producen.

#### 1.4.1 Efecto inductivo

Asociado a polarización de enlace entre elementos de diferente electronegatividad, (característico enlaces  $\sigma$ ).





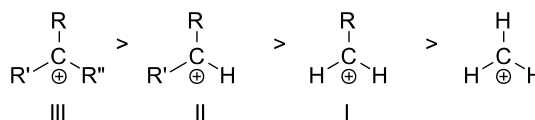
**Efecto inductivo -I:** elemento más electronegativo que C, atrae los electrones hacia él, y C tiene carga +.

**Efecto inductivo +I:** el elemento es menos electronegativo que el C.

El efecto inductivo tiene un alcance corto en distancia en la molécula.

Ejemplos grupos con efecto -I:  $-\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{COOH} > -\text{X}$  (halógeno)  $> -\text{OH}$  (alcohol)

El H es menos electronegativo que el C, y tiene un efecto inductivo +I débil, dejando al C adyacente con algo de carga -, lo que aplica a estabilizar los carbocationes, donde el C<sup>+</sup> atrae los electrones adyacentes más fácilmente de C que de H. La explicación mediante este efecto de la estabilidad de los carbocationes es la base de la regla de Markovnikov.



Estabilidad carbocationes, [wikimedia, V8rik, cc-by-sa](#)

>Asociado al efecto inductivo va a producirse ataque por electrófilos, por ejemplo en derivados halogenados.

### 1.4.2 Efecto mesómero (Sin ser citado en contenidos, sí citado explícitamente en PAU Madrid 2004)

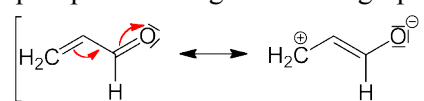
Asociado a la capacidad de atraer o ceder electrones de ciertos grupos funcionales; supone estructuras resonantes ([mesomerismo](#) es sinónimo de resonancia) con distinta contribución a la estructura molecular global, con desplazamiento de carga entre ellas. Supone una deslocalización de los electrones que estabiliza la molécula con un término de energía de resonancia. Es característico de enlaces  $\pi$ , donde los electrones tienen más movilidad, como en moléculas con enlaces  $\text{C}=\text{C}$  ó  $\text{C}=\text{O}$ .

**Efecto -M:** se da para grupos que en la resonancia atraen hacia ellos los electrones de un enlace  $\pi$  de C, y se suele pasar en el C de enlace doble a simple, al tiempo que el grupo pasa a estar unido con un enlace doble.

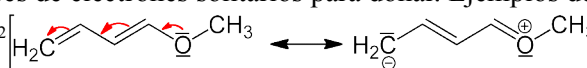
El primer átomo del grupo tiene enlaces múltiples, que suelen pasar a simples pasando carga formal al grupo.

Ejemplos de grupos -M:  $-\text{CO}-$  (carbonilo, incluyendo aldehídos, ésteres,  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  (acetilo (etanoilo))),  $-\text{NO}_2$  (nitro),  $-\text{CN}$  (nitrilo)

En imagen se muestra grupo aldehído  $-\text{CHO}$ .



**Efecto +M:** se da para grupos que en la resonancia ceden electrones al átomo de C, y se suele pasar de enlace simple a doble. El primer átomo del grupo tiene pares de electrones solitarios para donar. Ejemplos de grupos +M:  $-\text{OH}$  (alcohol),  $-\text{O}-$  (éter),  $-\text{COO}-$  (éster),  $-\text{NH}_2$  (amina). En imagen se muestra grupo  $-\text{O}-\text{CH}_3$ .



### 1.5 Grado de insaturación en compuestos orgánicos

Valor numérico que ayuda a identificar y representar compuestos al dar información sobre número de enlaces  $\pi$  y anillos. Se calcula como  $n^\circ \text{ insaturaciones} = C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{N}{2}$  Los ciclos cuentan como un grado, los

enlaces dobles cuentan como un grado y los triples como dos. Ejemplo: benceno tiene 4.

### 1.6 Cinética y mecanismos de las reacciones orgánicas

El concepto de mecanismo se cita al hablar de dinámica química en el bloque de teoría de cinética química.

>En Bachillerato no se ve el detalle de mecanismos, pero aquí se citan y se dan ideas en anexo.

## 2. Estudio de los principales tipos de reacciones orgánicas

Hay millones de reacciones orgánicas, por lo que aprender y tratar todas es impensable, pero se puede realizar una aproximación para clasificarlas de manera que se estudien de manera agrupada. Hay varias maneras de agruparlas en tipos, y estos tipos no son excluyentes entre sí, además de que en una misma reacción global puede haber varios pasos con distintos tipos.

¿Hasta donde ver en bachillerato? Aquí la idea es ver los tipos, con algunas categorías y ejemplos de cada uno, resaltando ejemplos característicos, pero mostrando otros para dejar claro que es una primera idea.

Como sugerencia se recomienda consultar estos mapas que son resúmenes pero permiten hacerse una idea,

[Mapa reacciones orgánicas](#) y [Mapa reacciones aromáticas](#), de CompoundChem

### A. Reacciones orgánicas según el tipo de modificación del sustrato/diferencia de sustrato y producto:

esta clasificación es quizás la más habitual (y la que se suele pedir en PAU Madrid, por lo que es en la que se centran estos apuntes) y permite clasificarlas en ciertos tipos en los que puede haber variedad de reactivos y de productos. El tipo de modificación del sustrato tiene relación con los tipos de grupos funcionales presentes en el sustrato, y también con mecanismo involucrado. Ejemplos de esta clasificación, con una descripción breve en máximo una línea son:

-Sustitución: un grupo entrante sustituye a un grupo saliente.

-Eliminación: un grupo es eliminado y se forma un enlace doble o triple.

-Adición: un grupo se adiciona a un doble (o triple) enlace, que pasa a simple (o doble).

-Redox: cambia el estado de oxidación del carbono.

-Condensación: se unen dos moléculas para dar otra, con posible pérdida de molécula pequeña como  $\text{H}_2\text{O}$ .

>En problemas orgánica y PAU muchas veces hay que formular/nombrar reactivos/compuestos de estas





*reacciones teniendo como partida solamente los reactivos o los compuestos, para lo que hay que identificarlas y plantearlas, y es bueno conocer ejemplos característicos*

**B. Reacciones orgánicas según los reactivos (sustratos) de partida y sus grupos funcionales:** esta clasificación permite conocer las reacciones características de cada grupo funcional y los distintos productos que se pueden obtener a partir de un tipo de reactivo. Sabiendo qué tipo de reacciones puede tener un grupo funcional, que se pueden ver como “un punto de reactividad, un centro reactivo que en la reacción es atacado por ciertos reactivos atacantes”, se saben las reacciones que puede tener cualquier molécula que lo tenga. Ejemplo de esta clasificación serían las distintas reacciones que tienen como partida alquenos.

**C. Reacciones orgánicas según los productos que se obtienen,** “reacciones de síntesis”: esta clasificación permite conocer distintas maneras de las que llegar a cierto tipo de producto, por ejemplo productos que tengan cierto grupo funcional. Ejemplo de esta clasificación serían las distintas reacciones para la formación de alcoholes.

**D. Reacciones orgánicas según el tipo de de ruptura de los enlaces.** Esta clasificación tiene que ver con la reactividad de especies intermedias. La ruptura de los enlaces se puede hacer de dos maneras:

**-Ruptura homolítica:** al romperse el enlace cada uno de los átomos se lleva un electrón, lo que genera radicales libres. Los radicales libres se representan con un único punto, por ejemplo “C·”, son muy reactivos por tener un único electrón desapareado, provocan reacciones en cadena, con mezcla de productos.

Las condiciones para que se produzcan estas rupturas son radiación ultravioleta, calor, y fase gaseosa. Las reacciones ocurren en tres fases: iniciación, propagación y terminación

**-Ruptura heterolítica:** al romperse el enlace uno de los dos átomos se lleva los dos electrones lo que genera iones, en el caso el carbono pueden producirse carbocationes ó carbaniones. El orden de estabilidad de los carbocationes está asociado a efecto +I, y el orden de estabilidad de los carbaniones es el inverso.

Se producen dando productos determinados, no mezclas (salvo temas de isomerías).

Las condiciones para que se produzcan estas rupturas son disolventes polares, como el agua (ver anexo).

*>La mayor parte de las reacciones que se ven en Bachillerato son con ruptura heterolítica.*

**E. Reacciones según la naturaleza del reactivo atacante.** Además del sustrato, los tipos de reactivos atacantes van a estar asociados al mecanismo y tipo de reacción que se va a producir, ya sea en una etapa intermedia o en la reacción global

**-Nucleófilos:** son reactivos con grupos funcionales que tienden a ceder un par de electrones (suelen ser aniones o especies con pares de electrones sin compartir) atacando a zonas con carga positiva, como pueden ser atacar a protones o carbocationes. A veces se representan como “Nu:” donde los dos puntos indican el par de electrones. Ejemplos son OH<sup>-</sup>, X<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>.

**-Electrófilos:** son reactivos con grupos funcionales que tienden a captar un par de electrones (suelen tener cationes o especies con orbitales vacíos). Atacan zonas de alta densidad electrónica como insaturaciones (dobles y triples enlaces).

Ejemplos son NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> (sulfonación, en medio ácido HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, resuena con carga + en S)

*>Por sus definiciones, los nucleófilos son bases de Lewis, y los electrófilos son ácidos de Lewis, pero la fortaleza puede variar: un halógeno X es un nucleófilo fuerte pero no es una base fuerte.*

*>Aunque en forma molecular y sin carga, los halógenos son electrófilos porque prefieren coger los electrones de otros átomos antes que compartirlos entre ellos.*

*>No se consideran los radicales libres como un tipo concreto de reactivo atacante, que lo serían siempre en un paso intermedio ya que son muy reactivos al tener un único electrón desapareado.*

## **2.1 Tipos de reacciones orgánicas según modificación sustrato**

*>La clasificación a veces puede ser confusa:*

*>Hay procesos redox en adición y eliminación H<sub>2</sub>, pero se tratan como adición o eliminación. Las reacciones indicadas como redox son aquellas en las hay un proceso redox significativo de un C del sustrato; puede haber oxidación-reducción en algunas especies durante reacciones pero se clasifican de otra manera; por ejemplo en CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> el C tiene -2 y al hidrogenar el doble enlace el H en H<sub>2</sub> se oxida de 0 a +1 y los C se reducen de -2 a -3, pero se habla de adición.*

*>La polimerización se trata por separado aunque está asociada a adición ó condensación.*

*>Se ven seguidos los tipos de sustitución y eliminación por tener similitudes y relaciones en mecanismos.*

*>Cuidado con las reacciones con nombre “formación de ...”: suele haber más de un tipo de reacciones de formación de un tipo de compuesto, pero se suelen citar con ese nombre asumiendo algún otro detalle.*

*>La halogenación puede ser a un doble enlace (adición), o radicalaria sobre alcanos (sustitución de H).*

*>En la idea de hacer compactos estos apuntes, se intentan poner las reacciones como texto, sencillas y sin varios pasos si los tienen, sin gráficos y sin detalles de mecanismos, ni detalles cis/trans estereoquímica, que*





se puede ampliar, salvo alguna vez que se toma una imagen general del tipo/mecanismo; una referencia es <http://organica1.org/> de Carlos Antonio Rius Alonso.

>A nivel orientativo sobre qué tipos y subtipos son los más importantes para ver en Bachillerato, se marcan en negrita en las tablas los que han aparecido en problemas PAU de Madrid.

### 2.1.1 Sustitución

Surge un nuevo término que es “grupo saliente”, adicional al de grupo atacante. El grupo saliente es un átomo o grupo de átomos del sustrato que es sustituido/desplazado por un átomo o grupo de átomos aportados por atacante, al que a veces se hace referencia como grupo entrante.

>A nivel de mecanismos es importante la estabilidad del grupo saliente

**Subtipos:** Hay dos principales, además de la radicalaria. Se citan categorías y ejemplos.

**-Sustitución nucleofílica alifática** ( $S_N$ ):  $R-A + B \rightarrow R-B + A$  (R sustrato, **A saliente**, **B atacante nucleófilo**)

Síntesis de alcoholes a partir de haloalcanos ( $S_N2$ )	$R-X + OH^- \rightarrow R-OH + X^-$ Haloalcano, medio básico (típico NaOH (ac)), (atacante OH <sup>-</sup> )
Síntesis haloalcanos a partir de alcoholes/ síntesis acilo a partir de ácido carboxílico	$R-OH + SOCl_2 \rightarrow (Et_3N \text{ ó } Py) \rightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$ (solamente Cl) $R-OH + PX_3 \rightarrow (Et_3N \text{ ó } Py) \rightarrow R-X + P(OH)_3 + HX$ 1 <sup>rios</sup> y 2 <sup>arios</sup> ( $S_N2$ ), atacante PBr <sub>3</sub> , SOCl <sub>2</sub> ó PCl <sub>5</sub> 3 <sup>arios</sup> ( $S_N1$ ) HCl: $(CH_3)_3C-OH + HCl \rightarrow (CH_3)_3C-Cl + H_2O$ >Se ve cloración y bromación: fluoración especial, reactivo de Olah
Síntesis de Williamson de éteres ( $S_N2$ ) (Formación alcóxido)	$R-X + R'-O^- \rightarrow R-O-R' + X^-$ El grupo alcóxido es atacante (se forma antes, alcohol en base fuerte) $ROH + Na \rightarrow RO^-$ (M:Na,Li ó K, base fuerte: Na,NaH,NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> (amiduro))
Síntesis de alquinos mediante alquilación alquinos terminales ( $S_N2$ )	$CH_3-Br + R-C \equiv C^- Na^+ \rightarrow R-C \equiv C-CH_3 + NaBr$ Haloalcano 1 <sup>ario</sup> . Antes se arranca H de alquino terminal, poco ácido, con base fuerte NaNH <sub>2</sub> (Na+NH <sub>3</sub> líquido) y se forma “acetiluro/alquinuro”
Síntesis de aminas a partir de haloalcanos ( $S_N2$ y $S_N1$ )	$R-X + NH_3 \rightarrow R-NH_3^+ X^- + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + NH_4^+ X^-$ Se forman aminas 1 <sup>arias</sup> , con exceso amoniaco, calor. Amina formada sigue siendo nucleófilo, forma 2 <sup>arias</sup> y 3 <sup>arias</sup> .
Síntesis de nitrilos a partir de haloalcanos ( $S_N2$ y $S_N1$ )	$R-X + CN^- \rightarrow R-CN + X^-$ Típico Br. Medio etanol (si fuera H <sub>2</sub> O, se sustituye -OH en lugar -CN).

**-Sustitución electrófila aromática** ( $S_{EAr}$ ):  $ArH + EX \rightarrow ArE + HX$ . (**E atacante electrófilo**). Un átomo, normalmente un H, se sustituye por un grupo electrófilo.

Grupos sustituyentes que dirigen a orto y para			Dirigen a meta
Activante fuerte (M)	Activante débil (I)	Desactivante débil (I)	Desactivante fuerte (M)
-NH <sub>2</sub> , -OH, -OR	Alquilo y fenilo	-X (halógenos)	-NO <sub>2</sub> , -CN, -COR

Si la  $S_{EAr}$  se hace sobre un anillo sustituido, hay grupos que modifican la reactividad y velocidad reacción (activantes/desactivantes, en función de si cede/quita densidad electrónica al anillo por efectos I y M) y tienen efecto director (sustituyente entra en ciertas posiciones mayoritariamente, orto, meta ó para).

Nitración aromática ( $S_{EAr}$ )	$Ph-H + NO_3 \rightarrow Ph-NO_2 + H_2O$ Medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Se forma ion nitronio ( <b>NO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> )
Halogenación aromática ( $S_{EAr}$ )	$Ph-H + X_2 \rightarrow Ph-X + HX$ X:Cl,Br. Catalizador FeX <sub>3</sub> ó AlX <sub>3</sub>
Reacción Friedel-Crafts ( $S_{EAr}$ ) (Alquilación / acilación de sistemas aromáticos)	Alquilación: $Ph-H + RX \rightarrow Ph-X + HX$ Acilación: $Ph-H + RCOX \rightarrow Ph-COR + HX$ (se forma ion acilio <b>R-C≡O<sup>+</sup></b> ) En ambos casos AlCl <sub>3</sub> catalizador. Se sustituye el H por el grupo que acompaña al halógeno en el halogenuro de alquilo o de acilo.
Sulfonación Aromática ( $S_{EAr}$ )	$Ph-H + SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Ph-SO_3H + HX$ (ácido benceno sulfónico)

### -Sustitución radicalaria

Halogenación radicalaria de alcanos	$RH + Cl_2 \rightarrow R-Cl + HCl + R-R$ (típica en metano, R es CH <sub>3</sub> -) Luz. Iniciación propagación y terminación: mezcla de productos
-------------------------------------	---





<b>Nitración de alcanos</b>	$\text{RH} + \text{HNO}_3 \text{ (vapor)} \rightarrow \text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
-----------------------------	--

### 2.1.2 Eliminación

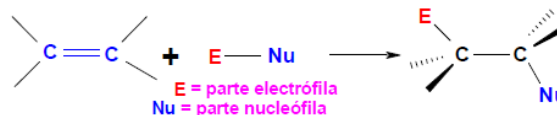
Átomos o grupos de átomos unidos a carbonos vecinos se eliminan del sustrato y se obtienen dobles enlaces (o triples con dos eliminaciones), por lo que son asociables a síntesis de alquenos. Puede producirse también en ciclos. En muchos casos parte de lo que se elimina es un H y lo retira una base. Aplica la **regla de Saytzeff**: cuando se pueden formar dos o más olefinas en una reacción de eliminación, es mayoritaria la olefina en la que se elimina el H del C con menor número de H (a veces se usa la frase “C más sustituido”, para hacer referencia a que tiene más sustituyentes distintos de H).

**Categorías y ejemplos** (se cita mecanismo a nivel informativo, E2, E1, radicalaria)

<b>Síntesis de alquenos por deshidratación de alcoholes</b>	$>\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OH})<$ (ácido $\text{H}_2\text{SO}_4$ y calor) $\rightarrow >\text{C}=\text{C}< + \text{H}_2\text{O}$ Facilidad deshidratación $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ . E1 $1^\circ$ , E2 $2^\circ$ y $3^\circ$
<b>Síntesis de alquenos por deshidrohalogenación halogenuros de alquilo (E2)</b>	$>\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{X})< + \text{KOH}$ (base fuerte, medio alcohol.) $\rightarrow >\text{C}=\text{C}< + \text{KX} + \text{H}_2\text{O}$ Facilidad deshidrohalogenación haluros alquilo $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
Eliminación halogenuros vecinales	$>\text{C}(\text{X})-\text{C}(\text{X})< + \text{Zn}$ (medio alcoholico, EtOH) $\rightarrow >\text{C}=\text{C}< + \text{ZnX}_2$
Pirólisis de ésteres (“acetatos”)	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$ (calor) $\rightarrow \text{R}-\text{COOH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$
Síntesis alquinos por doble eliminación de dihaloalcanos	$\text{R}-\text{C}(\text{X})(\text{H})-\text{C}(\text{X})(\text{H})-\text{R}'$ (2 $\text{NaNH}_2$ ) $\rightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}' + 2\text{NH}_3 + 2\text{NaX}$ Pueden ser dihaloalcanos vecinales o geminales
Síntesis de alquenos por cracking de alcanos	$>\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})<$ (calor) $\rightarrow >\text{C}=\text{C}< + \text{H}_2$ Mezcla de productos, radicalaria

### 2.1.3 Adición

Los enlaces dobles y triples incorporan átomos o grupos de átomos y se transforman en enlaces sencillos. También hay adición en cicloalquenos, con dobles enlaces localizados. Si alqueno no es simétrico, se pueden producir isómeros (de posición) diferentes. Si adición es a triples el producto puede ser doble o simple, y en caso de ser doble se pueden producir isómeros cis-trans / Z-E. En caso de cicloalquenos puede haber isómeros cis-trans/Z-E.



Aplica **regla Markovnikov**: en una adición de una molécula polar a un alqueno o alquino, la parte más electronegativa (nucleofílica) de la molécula se adiciona al C con el menor número de H (a veces se usa la frase “C más sustituido”, para hacer referencia a que tiene más sustituyentes distintos de H).

Hay adiciones que pueden parecer similares ( $\text{X}_2$ ,  $\text{HX}$ ,  $\text{HXO}$  y  $\text{H}_2$ ), pero se tratan por separado

>Como la oxidación en ocasiones es planteada como una adición de oxígeno, hay oxidaciones que se consideran adiciones, por ejemplo la oxidación con perácidos para dar epóxidos.

**-Adición electrofílica sobre alquenos:**

<b>Adición de halógenos / “halogenación”</b>	$>\text{C}=\text{C}< + \text{X}-\text{X}$ (Disolvente inerte $\text{CCl}_4$ ) $\rightarrow >\text{C}(\text{X})-\text{C}(\text{X})<$ . X: Cl, Br >No confundir con halogenación alcanos, que es radicalaria
<b>Adición de halogenuros de hidrógeno/hidrohalogenación</b>	$>\text{C}=\text{C}< + \text{H}-\text{X} \rightarrow >\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{X})<$ HX: HCl, HBr, HI
<b>Hidrogenación catalítica</b>	$>\text{C}=\text{C}< + \text{H}-\text{H}$ (Catalizador Pt, Pd ó Ni) $\rightarrow >\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})<$
<b>Hidratación de alquenos</b>	$>\text{C}=\text{C}< + \text{H}-\text{OH}$ (Medio ácido fuerte) $\rightarrow >\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OH})<$
...oximercuración-desmercuración	$>\text{C}=\text{C}< (1.\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{THF}, \text{H}_2\text{O}, 2.\text{NaBH}_4) \rightarrow >\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OH})<$ Markov.
...con hidroboração-oxidación	$>\text{C}=\text{C}< (1.(\text{BH}_3)_2/\text{THF}, 2.\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}) \rightarrow >\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{OH})<$ AntiMark
Formación de halohidrinas / adición ácidos hipohalogenosos	$>\text{C}=\text{C}< + \text{X}-\text{OH} \rightarrow >\text{C}(\text{X})-\text{C}(\text{OH})<$ Fórmula $\text{HXO}$ , pero H ligado al O y se pueden escribir $\text{X}^+\text{OH}^-$ .
Reacción Diels-Alder	Dienos conjugados y un alqueno con grupo electrófilo, se forma <b>aducto</b>
Dihidroxilación/formación de dioles	$>\text{C}=\text{C}< + (\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow >\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})<$ $>\text{C}=\text{C}< + \text{KMnO}_4$ (agua fría) $\rightarrow >\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})< + \text{MnO}_2$
Formación de epóxidos / oxidación con perácidos	$>\text{C}=\text{C}< + \text{R}-\text{CO}-\text{OOH} \rightarrow >\text{C}^{\text{O}}-\text{C}^{\text{O}}< + \text{RCOOH}$





**-Adición electrofílica sobre alquinos:**

<b>Adición de halógenos / "halogenación" de alquinos</b>	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{-CHBr}_2$ $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CBr}=\text{CH}_2\text{Br}$
<b>Hidrog. de alquinos a alcanos</b>	$\text{R-C}\equiv\text{C-R}' + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}'$
Hydrogenación de alquinos a alquenos	$\text{R-C}\equiv\text{C-R}' + \text{H}_2$ (catalizador Lindlar) $\rightarrow \text{R-C(H)=C(H)-R}'$ ( <b>cis</b> ) $\text{R-C}\equiv\text{C-R}'$ (Na, NH <sub>3</sub> (liq)) $\rightarrow \text{R-C(H)=C(H)-R}'$ ( <b>trans</b> )
Formación de dicetonas	$\text{R-C}\equiv\text{C-R}' + \text{KMnO}_4$ (agua fría) $\rightarrow \text{R-CO-CO-R}'$

**-Adición a grupos con C=O (aldehídos y cetonas)**

Formación cianhidrinas	$\text{R-C(=O)-R}' + \text{CN}^- \rightarrow \text{R-C(OH)(CN)-R}'$
Formación de alcoholes	$\text{R-C(=O)-R}' + \text{R}''\text{-Mg-X} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{R-C(OH)(R}'')\text{-R}' + \text{Mg}^{2+} + \text{X}^-$
Formación de acetales	$\text{R-C(=O)-R}' + \text{R}''\text{-OH}$ (H <sub>2</sub> O, ácido) $\rightarrow \text{R-C(OH)(OR}'')\text{-R}'$ $\text{R-CHO} + \text{R}''\text{-OH}$ (H <sub>2</sub> O, ácido) $\rightarrow \text{R-C(OH)(OR}'')\text{-H} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R-CHO} + 2\text{R}''\text{-OH}$ (H <sub>2</sub> O, ácido) $\rightarrow \text{R-C(OR}'')\text{(OR}'')\text{-H} + 2\text{H}_2\text{O}$

**-Reactivo de Grignard / "Magnesiano" (organometálicos)**

Preparación reactivo Grignard	$\text{R-X} \rightarrow (\text{Mg, éter}) \rightarrow \text{R-Mg-X}$ (para productos pensar "R:", no Mg)
Adición con reactivo de Grignard	Adición por el átomo C unido al Mg. Varios ejemplos, Formación de alcoholes a partir de grupo C=O carbonilo, apertura de epóxidos

**-Adición a otros grupos (no C=C ni C=O)**

Hydrogenación grupo nitro	$\text{Ph-NO}_2$ (H <sub>2</sub> , Ni, calor) $\rightarrow \text{Ph-NH}_2$
---------------------------	--

**2.1.4 Oxidación-reducción/redox**

Se trata de reacciones redox específicas de los compuestos orgánicos y son muy comunes.

**-Oxidaciones**

<b>Oxidación de alcoholes</b>	Clorocromato de piridinio (PCC) suave, pasa alcoholes a aldehídos CrO <sub>3</sub> /H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O (reactivo de Jones), KMnO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fuerte, oxidan alcoholes primarios a ácidos carboxílicos, y secundarios a cetonas.
<b>Oxid. de aldehídos y cetonas</b>	Oxidante fuerte KMnO <sub>4</sub> con aldehído da ácido carboxílico, y con cetonas varios ácidos a ambos lados de cetona.
<b>Combustión</b>	O <sub>2</sub> se reduce formándose CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O, por lo que otra especie se oxida.
Ozonolisis de alquenos	Rompe doble enlace, cada C se une a un O. Forma aldehídos o cetonas $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H} \rightarrow (1.\text{O}_3, 2.\text{Zn}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H} + \text{ZnO}$
Oxidación fuerte de alquenos	KMnO <sub>4</sub> , Δ; similar a ozonolisis, pero oxida "hasta el final", productos dependen estructura alqueno, pero no aldehídos: ácido ó CO <sub>2</sub> .
Oxidación cadenas laterales bencenos sustituidos	Las cadenas laterales se oxidan hasta llegar a grupos carboxilo, por ejemplo Ph-CH <sub>3</sub> ( K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) $\rightarrow \text{Ph-COOH}$

**-Reducciones.** Agentes reductores: H<sub>2</sub> + catalizador (Ni,Pd,Pt), hidruros (de aluminio y litio AlLiH<sub>4</sub>, reducción fuerte, y borohidruro de sodio BNaH<sub>4</sub>, reducción débil)

<b>Reducción de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y aldehídos a alcoholes</b>	Facilidad reducción -COOH < -COO- < -CO- < -CHO BNaH <sub>4</sub> (reductor débil) sólo aldehídos y cetonas: -CO- $\rightarrow$ -C(OH)H- AlLiH <sub>4</sub> (reductor fuerte) reduce todos: R-COO-R' $\rightarrow$ R-CH <sub>2</sub> OH+HOR' R-COOH $\rightarrow$ R-CH <sub>2</sub> OH
Clemmensen	Aldehído-cetona (ZnHg, HCl) $\rightarrow$ alcano
Wolf-Kishner	Aldehído-cetona (NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , KOH) $\rightarrow$ alcano

**2.1.5 Condensación**

Dos moléculas se unen liberando una molécula pequeña, normalmente agua

**Realmente es adición + eliminación (ejemplo aldólica: adición nucleofílica de enolato + eliminación)**

<b>Esterificación</b>	$\text{R-COOH} + \text{HO-R}' \rightarrow \text{R-COO-R}' + \text{H}_2\text{O}$ Ácido+alcohol en medio ácido sulfúrico se libera agua
-----------------------	--





<b>Formación de éteres con alcoholes</b>	Simétricos (primarios) $2 \text{ R-OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ calor}} \text{R-O-R} + \text{H}_2\text{O}$ Asimétricos (2º, 3º) $\text{R-OH} + \text{R}'\text{-OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ calor}} \text{R-O-R}' + \text{H}_2\text{O}$
Condensación aldólica	$2 \text{ CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} \xrightarrow{\text{base, H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$

### 2.1.6 Hidrólisis

Es un tipo de reacción opuesto a la condensación: se rompe un enlace covalente en el sustrato y los átomos de una molécula de agua o base pasan a formar parte del sustrato y de un nuevo compuesto.

Normalmente requiere catalizador ácido o básico, y se habla de hidrólisis ácida y básica.

*La síntesis de alcoholes a partir de haloalcanos, vista como sustitución, también puede verse como hidrólisis en medio básico (así citada en PAU 2013)*

<b>Hidrólisis (ácida) de ésteres y derivados ácido</b>	Ésteres: $\text{R-COO-R}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{medio ácido}} \text{R-COOH} + \text{HO-R}'$ $\text{R-CO-G} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{medio ácido}} \text{R-COOH} + \text{HG}$ (G: -Cl, -OR', -NH <sub>2</sub> )
<b>Hidrólisis (básica) de ésteres / Saponificación</b>	$\text{R-COO-R}' + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{medio básico}} \text{R-COONa} + \text{HO-R}'$ Ácido graso + NaOH → jabón + glicerina (propan-1,2,3-triol)
Hidrólisis de amidas	$\text{R-CONH-R}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{H}_2\text{N-R}'$

### 2.1,6 Otros tipos

#### 2.1.6.1 Transposición ó reordenación

Un grupo cambia de posición dentro de la molécula, se reorganiza estructura (por lo que hay isómeros). Son importantes porque a veces otros tipos de reacciones orgánicas van acompañadas de reordenación, como por ejemplo en la transposición de carbocationes intermedios.

Una transposición frecuente se llama tautomería, que consiste en la migración de un H<sup>+</sup> dentro de la molécula, dando lugar a dos isómeros (tautómeros), que están en equilibrio. Un ejemplo es la tautomería cetoenólica donde hay en equilibrio una cetona (o aldehído) y un enol.

Ejemplos de transposición: Wagner-Meerwein; migra alquilo o arilo, Beckman: oxima se transpone en amida

#### 2.1.6.2 Reacciones sales de diazonio

Aminas primarias con ácido nitroso forman sales de diazonio que son estables R-N<sub>2</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>, que se utilizan para síntesis, el grupo se sustituye y se libera N<sub>2</sub> gas como subproducto. Se dan fundamentalmente en arenos.

$\text{Ar-NH}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_2, \text{H}_3\text{O}^+} \text{Ar-OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Tomado de PAU 2013, pero no se pedía conocer diazonio)

## 2.2 Tipos de reacciones orgánicas según productos.

En este punto se intenta tratar lo que el contenido oficial referencia como “Ejemplos característicos de reacciones orgánicas de interés, con especial referencia a la obtención de alcoholes, ácidos y ésteres” así como lo relativo a polímeros y su obtención. Al tratar los tipos según modificación sustrato se han citado algunos ejemplos, que se citan de nuevo aquí, y se añade algún detalle.

### 2.2.1 Obtención de alcoholes

Algunos ya citados: Síntesis de alcoholes a partir de haloalcanos, hidratación de alquenos, Formación de halohidrinas / adición ácidos hipohalogenosos, Dihidroxilación/formación de dioles. Formación de alcoholes con reactivo de Grignard, Reducción de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y aldehídos a alcoholes, Fenol con sales de diazonio.

### 2.3.2 [Obtención de] ácidos

Algunos ya citados: Pirólisis de ésteres, Oxidación de alcoholes primarios, Oxidación de aldehídos y cetonas, Oxidación fuerte de alquenos y alquinos, Oxidación cadenas laterales bencenos sustituidos

### 2.3.3 [Obtención de] ésteres

Se ha citado la esterificación, se citan otros ejemplos: transesterificación (convierte un éster en otro), carbonilación (añade CO; proceso Monsanto (metanol + CO → ácido acético), hidrocarboxilación (etileno + H<sub>2</sub>O + CO → ácido propiónico).

### 2.3.4 Polímeros y reacciones de polimerización. Macromoléculas y materiales polímeros.

Un polímero es una macromolécula (moléculas formadas por muchos (miles) de átomos) que está formada por la unión de unidades estructurales pequeñas llamadas monómeros. (En [IUPAC macromolécula](#) incluye polímero, al asumir que está creada por repetición de monómeros).

**Polimerización** es la reacción de síntesis de un polímero a partir de sus monómeros.

Hay fundamentalmente dos tipos (hay otros, por ejemplo polianilina, monómero anilina, no es de estos dos)

**-Polimerización por condensación:** la unión sucesiva de moléculas de monómeros da dos productos, el polímero y una molécula pequeña, normalmente agua. La masa molecular del polímero no es múltiplo exacto de la de los monómeros. Se forman gradualmente moléculas mayores: dímeros, trímeros...

**-Polimerización por adición:** la unión sucesiva de moléculas de monómeros da un único producto: el







polímero. El mecanismo es adición radicalaria, con ruptura homolítica, y la masa molecular del polímero es múltiplo exacto de la de los monómeros.

Se pueden realizar distintas **clasificaciones de polímeros**:

**-Según procedencia:** polímeros de origen natural, sintético y semisintéticos.

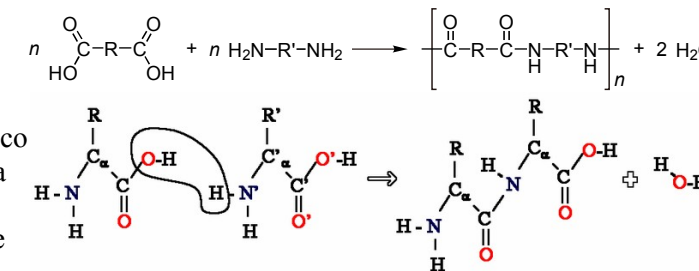
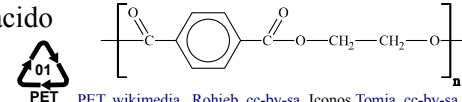
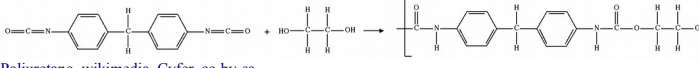




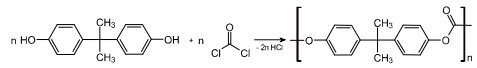
Ejemplos naturales: polisacáridos (almidón, celulosa), proteínas, ácidos nucleicos, seda, caucho natural.

Ejemplos semisintéticos: nitrocelulosa (papel usado por magos que arde sin ceniza), caucho vulcanizado.

**-Según los tipos de monómeros que intervienen en la polimerización:** homopolímeros (todos los monómeros son idénticos), copolímeros (al menos dos tipos de monómeros).

**-Según propiedades físicas y aplicaciones:** termoplásticos/termoestables, fibras/elastómeros/plásticos

Se indican algunos ejemplos sintéticos, marcando en negrita los que han aparecido en PAU Madrid, e incluyendo iconos asociados al código de identificación de resinas de la Sociedad de la Industria de Plástico

<p><b>Poliamidas</b>                      -Condensación entre grupo funcional carboxilo y grupo amina.                      -Pueden ser con cadena principal alifática o aromática (aramida)</p>	<p><b>-Nailon (Nylon)</b>                      Variantes según la longitud de R y R'                      Más habitual Nailon 6,6: ácido hexanodioico + hexano-1,6-diamina                      Nailon 6 no es de condensación, sino de apertura anillos.  <b>-Polialanina:</b> monómero ácido 2-aminopropanoico                      -Kevlar: condensación con aromáticos. Fenildiamina y cloruro de tereftaloilo</p> 
<p><b>Poliésteres</b>                      -Condensación ácidos dicarboxílicos y dioles</p>	<p>PET (polietilentereftalato, condensación ácido tereftálico y el etilenglicol (etanodiol).                      Uso en envases de bebidas.</p> 
<p>Poliuretano (PU)                      Condensación</p>	<p>Poliisocianatos (grupos -N=C=O) con polioles (-OH)</p> 
<p>Baquelita</p>	<p>Condensación fenol y formaldehído (metanal), estructura compleja.</p>
<p>Poliolefinas                      Adición</p>	<p><b>Polietileno (PE)</b> <math>n \text{ CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n</math>                      Polipropileno (PP) <math>[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n</math></p> 
<p>Polivinilos halogenados                      Adición</p>	<p>Politetrafluoretileno (PTFE, <b>Teflón</b>) <math>n \text{ CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow (-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n</math>                      Policloruro de vinilo (PVC) <math>n(\text{CH}_2=\text{CHCl}) \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CCl}-]_n</math></p> 
<p>Poliestireno (PS)                      Adición</p>	<p>Monómero estireno. Hay varios tipos; HIPS (alto impacto) en objetos por inyección; EPS (expandido) en embalajes, aislante térmico y acústico.</p>  
<p>Policarbonatos (PC)</p>	<p>Adición bisfenol y fosgeno. Termoplásticos.</p> 
<p>Poliéteres                      Adición</p>	<p>Grupo funcional éter en cadena polímero.                      Ejemplo son resinas epoxi (poliepóxidos), uso como adhesivos</p>

### 3. Anexos

#### 3.1 Valorar la utilización de sustancias orgánicas en el desarrollo de la sociedad actual. Problemas medioambientales. La síntesis de medicamentos. Importancia y repercusiones de la industria química orgánica.

En este punto se cita lo que el contenido oficial referencia explícitamente (con variaciones en LOMCE), pero el tratamiento completo puede extenderse todo lo que se quiera. Se comentan un par de ideas básicas. El petróleo es una fuente importante de hidrocarburos, su disponibilidad y precio ha facilitado el desarrollo de sustancias orgánicas. El plástico es un problema medioambiental por que es muy barato y rápido de producir pero tarda mucho tiempo en descomponerse, y es muy importante su reciclaje.

#### 3.2 Notación mecanismos reacciones orgánicas

En general aplica lo indicado para notación de reacciones orgánicas, aunque al representar mecanismos sí aparecen los atacantes, y los mecanismos tienen su propia notación, con flechas que siempre salen desde





electrones e indican el movimiento de esos electrones; siempre se mueven electrones, no átomos (por ejemplo formar  $\text{H}_3\text{O}^+$  a partir de  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se representa con un par de electrones del O atacando al  $\text{H}^+$ , no con una flecha que indique que el  $\text{H}^+$  se aproxime al agua). El movimiento de electrones en mecanismos en ocasiones lleva asociado el movimiento simultáneo de los átomos a los que están asociados, pero no siempre, y es un movimiento distinto al asociado a resonancia.

>En ocasiones se indica junto a la reacción "reflux", que se trata de una técnica experimental en la que se calienta el disolvente al punto de ebullición y se hace que se vuelva a condensar y regrese al recipiente. Es útil porque mantiene una temperatura elevada de manera eficiente, la temperatura es constante, y se puede mantener durante mucho tiempo sin tener que añadir más disolvente.

>En ocasiones se indica rds=rate determining step, es un paso más lento que fija la velocidad global.

### 3.3 Cinética y mecanismos de las reacciones orgánicas

El concepto de mecanismo se cita al hablar de dinámica química en el bloque de teoría de cinética química. El mecanismo es el conjunto de procesos elementales y estados por los que se llega al producto y que permiten entender el proceso global de la reacción química, y en ellos se suelen indicar los movimientos de electrones con flechas (ver comentarios hechos en notación).

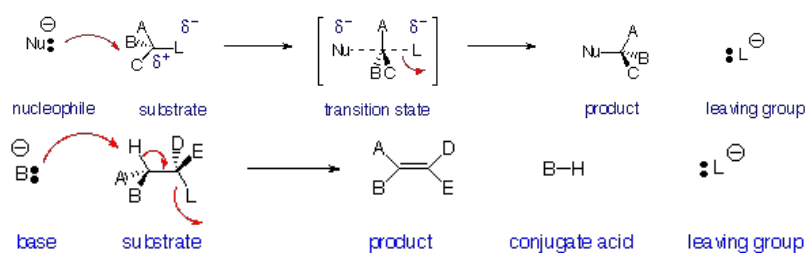
>En Bachillerato no se ve el detalle de mecanismos, sólo se citan algunos, se asocian a ciertas reacciones y se dan algunas ideas. Como sugerencia para aproximarse a los mecanismos: [app Chemical Lab](#) (gratuita)

Los mecanismos están asociados a ciertos tipos y cinética de reacciones; se comentan los tipos en general.

**-Reacciones vía radicales libres:** proceden de la ruptura homolítica de los enlaces, son de cinética complicada, se producen reacciones en cadena, y dan lugar a una mezcla de productos.

**-Reacciones elementales o concertadas:** transcurren en una única etapa, hay un único estado de transición y complejo activado, sin que haya intermedios de reacción (son compuestos con una duración más elevada que los estados de transición). El número de moléculas de reactivos involucradas en una reacción elemental es la la molecularidad; pueden ser reacciones unimoleculares, bimoleculares o trimoleculares. En bimoleculares con moléculas de sustrato y reactivo, se produce simultáneamente la ruptura de enlaces en el sustrato y la formación de nuevos enlaces que originan los productos. Como en reacciones elementales molecularidad coincide con orden, en las bimoleculares la cinética es de segundo orden, y la velocidad de la reacción depende de las concentraciones del sustrato y del reactivo.

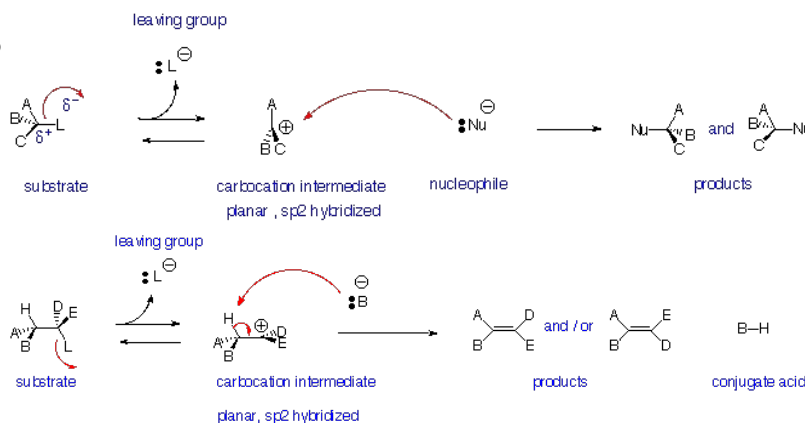
Ejemplos son la  $\text{S}_{\text{N}}2$  (Sustitución Nucleofílica de 2º orden) y E2 (Eliminación de 2º orden). En  $\text{S}_{\text{N}}2$  atacante ataca por lado opuesto a saliente, hay inversión estereoquímica, no hay transposiciones y tiene secuencia de reactividades metil  $>1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ . En E2 tampoco hay transposiciones y el orden de reactividades es el mismo.



H and L are anti-periplanar

$\text{S}_{\text{N}}2$  y E2, [John C. Vederas, University of Alberta](#)

**-Reacciones complejas o por etapas:** transcurren en 2 o más etapas, habiendo varios estados de transición y varios intermedios de reacción. Como el mecanismo describe la secuencia de etapas desde reactivos iniciales y productos finales de la reacción, en esa secuencia aparecen los intermedios de reacción, que no aparecen en productos finales. La etapa más lenta condiciona la velocidad global de la reacción, y dependerá de las concentraciones asociadas a la cinética de esa etapa, que suele ser la primera etapa en la que se modifica el sustrato, por lo que la velocidad depende de la concentración del sustrato.



$\text{S}_{\text{N}}1$  y E1, [John C. Vederas, University of Alberta](#)

Ejemplos son la  $\text{S}_{\text{N}}1$  (Sustitución Nucleofílica de 1º orden) y E1 (eliminación de 1º orden).  $\text{S}_{\text{N}}1$  se produce si hay carbocationes estables, hay mezcla recémica (carbocatión es plano  $\text{sp}^2$ ), sí hay transposiciones y tiene





secuencia de reactividades metil <1º < 2º < 3º. En E1 el primer paso de formación de carbocatión es el mismo, por lo que comparte transposiciones y orden de reactividades.

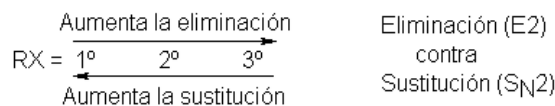
### 3.3.1 Competición entre mecanismos

Hay situaciones en las que puede surgir la duda de qué mecanismo y reacción elegir; por ejemplo en PAU 2003 Septiembre, al añadir NaOH a un haloalcano, se puede pensar en sustitución y formación de alcohol, o en eliminación y formación de doble enlace (en este caso ambas respuestas se consideraban válidas).

Los haloalcanos / halogenuros de alquilo son sustratos habituales en sustituciones donde intervienen nucleófilos y en eliminaciones donde intervienen bases, y bases y nucleófilos son similares.

Se puede decir que hay **competencia entre sustitución y eliminación**, que depende de tres factores:

1. Impedimento estérico alrededor del C reactivo (S<sub>N</sub>2 secuencia reactividad 1º>2º>3º, y E2 orden inverso)  
 Si el halogenuro es primario → sustitución más probable  
 Si el halogenuro es primario ramificado, secundario ó terciario → aumenta probabilidad eliminación.



[organica1.org](http://organica1.org) Facultad Química UNAM

2. Impedimento estérico en el nucleófilo (base fuerte)  
 Si no está impedido estéricamente: HO<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>N<sup>-</sup>,...  
 → La sustitución es posible

Estéricamente impedido: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>N<sup>-</sup>  
 → Eliminación muy favorecida

3. Basicidad del nucleófilo:  
 Si la base es débil → sustitución más probable  
 Si la base es fuerte → aumenta probabilidad eliminación.

	Nu débil Base débil	Nu fuerte Base débil	Nu fuerte Base fuerte	Nu fuerte Base fuerte (impedidos)
Grupo saliente	H <sub>2</sub> O	I, Br, RS, N <sub>3</sub> , RCOO <sup>-</sup> , PR <sub>3</sub>	HO <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> , EtO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup> , [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
Metil	No reacciona	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2
Primario no impedido	No reacciona	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	E2
Primario ramificado	No reacciona	S <sub>N</sub> 2 lenta	E2	E2
Secundario	S <sub>N</sub> 1 lenta, E1	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2 S <sub>N</sub> 1, E1, E2	E2
Terciario	S <sub>N</sub> 1, E1	S <sub>N</sub> 1, E1	E2	E2

[OCWUS, Escribano, F. C., Cabello, J. V. cc-by-sa](http://OCWUS.Escribano.F.C.,Cabello.J.V.cc-by-sa)

Un factor importante que incluye es el **medio/disolvente**: además de polaridad, se tiene en cuenta si son disolventes próticos (H ácidos unido a O ó N, que forman puentes de hidrógeno, como agua) o apróticos (polares que con tienen H ácidos).

Un disolvente poco polar favorece la eliminación, y aumentar polaridad favorece la sustitución. (Ejemplo: KOH con H<sub>2</sub>O para sustitución, y KOH con metanol o etanol para eliminación)

Se puede ver también **competencia entre distintos mecanismos dentro del mismo tipo**, dentro de sustitución y dentro de eliminación: el orden de reactividad es inverso entre mecanismos de segundo orden (1º>2º>3º) y de primer orden (3º>2º>1º), pero además hay más factores.

Mecanismos de primer orden (E1, S<sub>N</sub>1) son favorecidos por disolventes polares, próticos, que ayudan a que salga de la molécula el grupo saliente y se forme el carbocatión.

Mecanismos de segundo orden (E2, S<sub>N</sub>2) favorecidos por disolventes poco polares, apróticos, que no afectan al nucleófilo/base.

Como en reacciones de primer orden la velocidad solamente depende de la concentración del sustrato pero no del atacante, se pueden razonar:

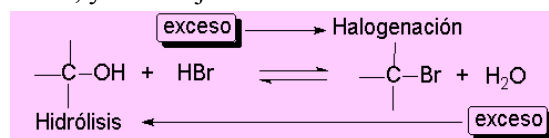
E2 favorecida sobre E1 a mayor concentración y fuerza base (en E1 no afecta)

S<sub>N</sub>2 favorecida sobre S<sub>N</sub>1 a mayor concentración y fuerza nucleófilo (en S<sub>N</sub>1 no afecta)

Otro factor es **la temperatura** si es elevada favorece la eliminación, y si es baja favorece la sustitución.

Se puede ver también en ocasiones la competición entre dos reacciones opuestas, que depende del desplazamiento del equilibrio.

Es importante tener siempre presente los rendimientos.



[uam.es/departamentos/ciencias/qorg/](http://uam.es/departamentos/ciencias/qorg/)

### 3.4 Identificación de sustancias

En química orgánica es habitual tener que identificar sustancias: a veces se realiza añadiendo reactivos que indican la presencia de ciertos grupos funcionales, a veces son resonancia magnético nuclear, espectroscopía de masas o de infrarrojos.

El química orgánica avanzada son típicos problemas de síntesis con múltiples pasos, en los que se identifican todos las sustancias; se suelen indicar atacantes o grupos salientes para describir los pasos, y a veces se da información para identificar saltos de una a otra sustancia, o a veces información de identificación de alguna de las sustancias intermedias.

