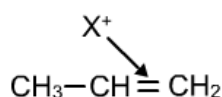


El hecho de que el carbono posea una electronegatividad (2,55), intermedia entre el valor máximo (3,98 para el flúor) y el mínimo (1,00 para el Cs), nos indica que los enlaces con los demás elementos van a tener carácter eminentemente covalente (con una polaridad moderada), lo que implica que los compuestos orgánicos serán, en general, poco reactivos (reacciones lentas que es necesario acelerar mediante el empleo de catalizadores o elevando la temperatura).

Si las moléculas poseen centros reactivos en su estructura (acumulación de electrones, aparición de zonas en las que se produce la aparición de cargas eléctricas...etc) los ataques de los reactivos se producirán con preferencia en esas zonas.

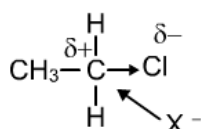
De manera general podemos clasificar los reactivos en dos grandes grupos:

- **Reactivos electrófilos.** Especies **con carga positiva** que atacan, preferentemente, zonas de la molécula en las que exista **carga negativa**.



Ataque electrófilo. la existencia de un doble enlace significa la acumulación de electrones en esa zona lo que provoca la orientación del ataque electrófilo.

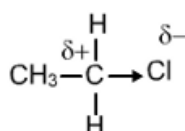
- **Reactivos nucleófilos.** Especies con **carga negativa** que atacan, preferentemente, zonas de la molécula en las que exista **carga positiva**.



Ataque nucleófilo. La presencia del cloro polariza el enlace C-Cl originando la aparición de carga positiva sobre el átomo de carbono, lo que orienta el ataque del reactivo nucleófilo.

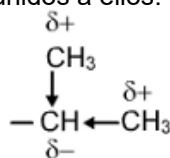
Efectos que provocan la aparición de centros reactivos en las moléculas.

- **Efecto inductivo.** Debido a la diferencia de electronegatividad de los heteroátomos (oxígeno, halógenos...) presentes en la molécula el enlace se polariza **quedando el carbono con una carga parcial positiva. lo que favorece ataques nucleófilos.**



Efecto inductivo (- I). El cloro, debido a su mayor electronegatividad, atrae los electrones hacia sí, dejando el carbono con cierta carga parcial positiva.

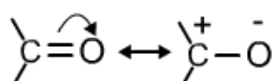
Los grupos metilo tienen un efecto inductivo inverso tendiendo a dar electrones a los carbonos unidos a ellos.



Efecto inductivo (+ I). El metilo desplaza electrones hacia el carbono que queda con cierta carga parcial negativa.

- **Efecto mesómero o resonante**

Las moléculas que tienen oxígenos enlazados mediante doble enlace puede considerarse que son **híbridos de resonancia** (mezcla de estructuras) entre la estructura con doble enlace y otra en la que existen cargas netas sobre el C y el O. El resultado es la presencia de una carga parcial positiva sobre el átomo de C y una negativa sobre el oxígeno.



Reactividad de los compuestos orgánicos
Hidrocarburos saturados

Los compuestos orgánicos en los que solo existen enlaces simples C-C o C-H ⁽¹⁾ no presentan centros reactivos en su molécula ya que la covalencia de los enlaces es prácticamente perfecta, por esta razón **los hidrocarburos saturados presentan una inercia reaccional considerable**.

Solo reaccionan si se les somete a condiciones drásticas (presión y temperatura elevadas), obteniéndose mezclas de productos debido a que la reacción se puede producir en cualquier punto de la molécula.

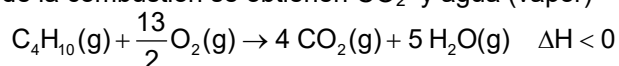
Los cuatro primeros términos de la serie (metano, etano, propano y butano) son gaseosos a temperatura ordinaria; del pentano al hexadecano son líquidos y a partir de ahí, sólidos.

Debido a la ausencia de polaridad de sus enlaces **son insolubles en agua y en disolventes polares**.

Algunas reacciones características:

- **Combustión.** Es, probablemente, la reacción más importante, ya que las reacciones de combustión, una vez iniciadas, desprenden una gran cantidad de energía, por lo que los hidrocarburos son utilizados como fuente de energía.

Como productos de la combustión se obtienen CO₂ y agua (vapor)

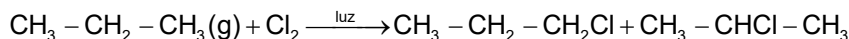


- **Pirólisis o craqueo.** Consiste en romper las moléculas de los hidrocarburos para obtener compuestos con cadenas más cortas. Se realiza a temperaturas elevadas (craqueo térmico) o empleando catalizadores (craqueo catalítico).

El craqueo tiene gran importancia industrial. Es la técnica utilizada en la industria petroquímica para obtener gasolinas a partir del petróleo (que contiene hidrocarburos de cadena más larga).

- **Halogenación.** Los derivados halogenados de los hidrocarburos son importantes ya que se utilizan como disolventes y como productos intermedios en síntesis orgánicas.

La reacción tiene lugar a temperaturas elevadas y requiere el uso de luz ultravioleta. Como productos se obtiene una mezcla de derivados halogenados:

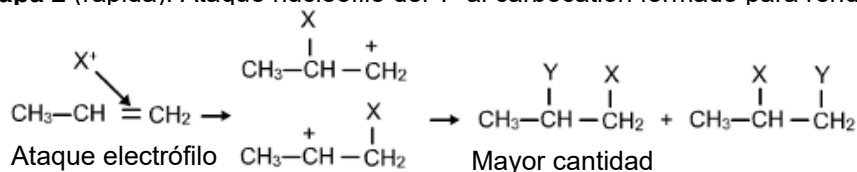

Alquenos (y alquinos)

La presencia de enlaces múltiples (dobles o triples) introduce en la molécula una zona en la que existe una acumulación de electrones (cargas negativas), razón por la que **las insaturaciones actúan como centros de ataque frente a reactivos electrófilos**.

- Los compuestos tipo XY (donde Y es más electronegativo que X, por ejemplo HCl) se adicionan al doble enlace según un proceso denominado **adición electrófila** que vamos a considerar dividido en dos etapas ⁽²⁾:

Etapas 1 (lenta). Ataque electrófilo al doble enlace. **De los dos posibles cationes se obtiene, casi exclusivamente, el que está situado sobre el carbono más sustituido (el que esté unido a menos hidrógenos)** ⁽³⁾, ya que la carga del carbocatión se puede deslocalizar entre más átomos, estabilizándose, y por tanto se forma preferentemente al otro carbocatión, más inestable.

Etapas 2 (rápida). Ataque nucleófilo del Y⁻ al carbocatión formado para rendir el producto final

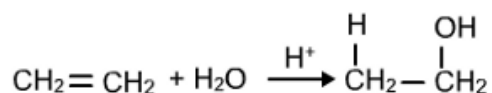


⁽¹⁾ La electronegatividad del carbono es 2,55 y la del hidrógeno 2,20, prácticamente igual.

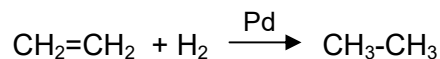
⁽²⁾ Algunas veces ocurre según un proceso concertado en una única etapa.

⁽³⁾ Enunciado conocido como regla de Markovnikov.

Una reacción de este tipo es la **adición de agua al doble enlace para dar alcoholes**. Es necesario la presencia de un ácido que actúa como catalizador:



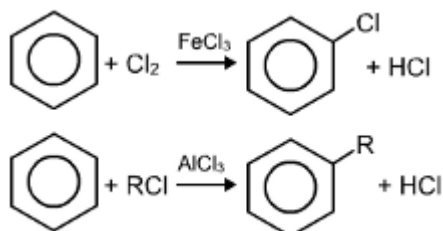
- **Adición de hidrógeno**. El hidrógeno se adiciona a las insaturaciones para dar hidrocarburos saturados. Es necesario la presencia de un catalizador metálico (Ni, Pt o Pd) finamente dividido que adsorbe el hidrógeno gaseoso sobre su superficie haciendo posible la reacción:



En el caso de los alquinos la hidrogenación puede dar el alqueno correspondiente (hidrogenación parcial) o el alcano si la hidrogenación continúa.

Hidrocarburos aromáticos

Debido a la singular estructura del benceno (con una nube electrónica situada por encima y por debajo del plano del anillo), los compuestos aromáticos son especialmente sensibles a **ataques electrófilos**. De ahí que las reacciones más comunes de estos compuestos se agrupen bajo el nombre de **reacciones de sustitución electrófila**. En ellas uno o más átomos de hidrógeno del anillo son sustituidos por otros átomos o grupos de átomos:

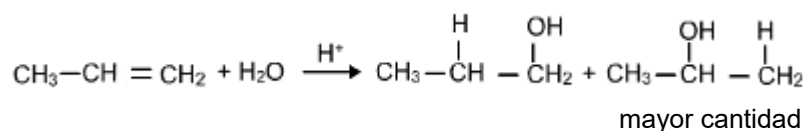


Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

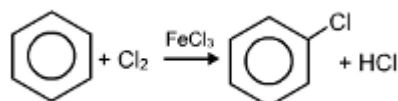
Para las siguientes reacciones: a) alqueno+ agua (en medio ácido); b) benceno + cloro (gas) (en presencia de catalizador), indique el tipo de reacción orgánica a que pertenece cada una y el tipo de producto que se obtiene en cada caso.

Solución:

La reacción entre un alqueno y agua en medio ácido es una típica reacción de adición electrófila al doble enlace para dar alcoholes. Si el alqueno es asimétrico se obtienen mezclas de alcoholes, obteniéndose mayor cantidad del alcohol más sustituido (regla de Markovnikov):



La reacción de benceno con cloro (en presencia de un catalizador) es una típica reacción de sustitución electrófila, obteniéndose derivados halogenados del benceno:

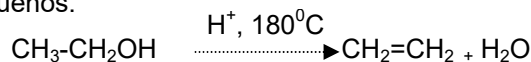


Alcoholes

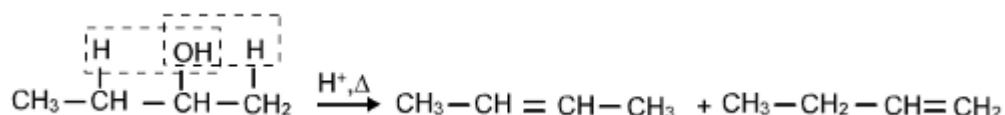
La presencia del grupo hidroxilo (-OH) otorga a los alcoholes algunas propiedades similares a las del agua. Por ejemplo, **puntos de ebullición anormalmente altos (aunque inferiores a los del agua) debido a la formación de enlaces de hidrógeno**.

Esta misma tendencia a formar enlaces de hidrógeno hace que **los alcoholes de menor masa molecular sean solubles en agua**. Esta solubilidad se va haciendo menor a medida que la masa molecular aumenta, ya que entonces va adquiriendo un mayor peso la parte hidrocarbonada de la molécula (hidrófoba).

- **Los alcoholes pueden deshidratarse (reacción de eliminación)** por calentamiento con un ácido fuerte, obteniéndose alquenos.



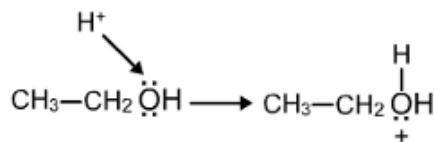
Si el alcohol es asimétrico se obtienen dos isómeros:



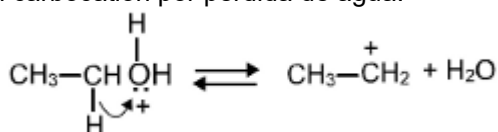
Se obtiene en mayor cantidad el alqueno más sustituido (regla de Saytzeff). En este caso el but-2-eno.

El proceso puede dividirse en tres etapas:

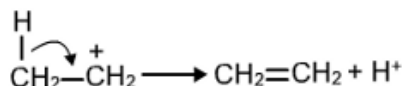
Etap 1 (rápida). Ataque electrófilo del ácido sobre el grupo hidroxilo:



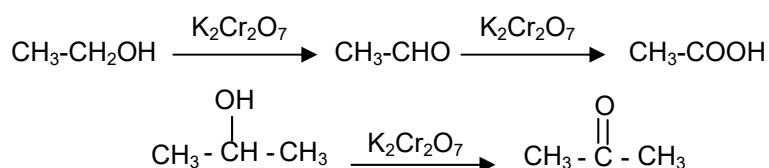
Etap 2 (lenta). Formación de un carbocatión por pérdida de agua:



Etap 3 (rápida). Estabilización del carbocatión por pérdida de un protón y formación del alqueno correspondiente:

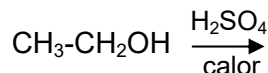


- **Reacciones de oxidación**. Los alcoholes pueden oxidarse para dar **aldehídos o ácidos (alcoholes primarios)** y **cetonas (alcoholes secundarios)**



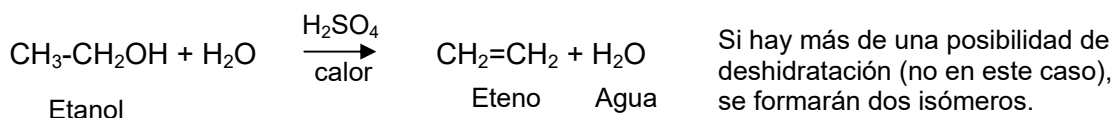
Ejemplo 2 (Oviedo. 2012-2013)

Complete la siguiente ecuación química. Indique el tipo de reacción que tiene lugar, nombre el reactivo, nombre y escriba la fórmula semidesarrollada del producto de la reacción y nombre el producto, o productos, que se obtienen:



Solución:

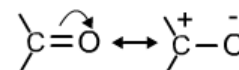
Es una reacción de deshidratación de un alcohol (reacción de eliminación). Se obtiene un alqueno:



Aldehidos y cetonas.

La presencia del grupo carbonilo condiciona la reactividad de aldehídos y cetonas.

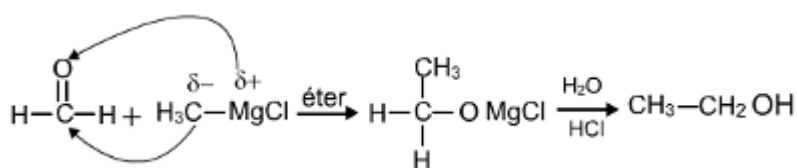
Debido a que el grupo carbonilo es un híbrido de resonancia entre las dos formas que se muestran a la derecha, el carbono presenta una carga parcial positiva, lo que lo hace especialmente vulnerable a ataques nucleófilos,



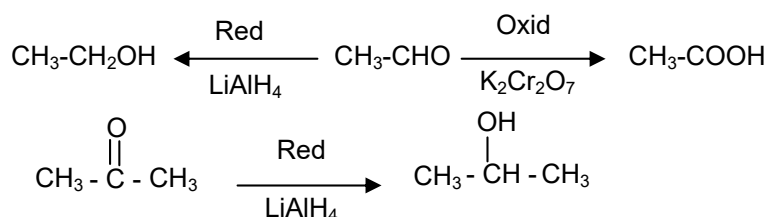
La mayor parte de las reacciones de los aldehídos y cetonas implican un ataque nucleófilo sobre el carbono del grupo carbonilo.

La elevada polarización del enlace C=O tiene también una marcada influencia sobre las propiedades físicas de estos compuestos ya que **existen notables interacciones entre los dipolos permanentes que influyen en que los puntos de ebullición sean moderadamente altos**, situándose entre los de los hidrocarburos y los alcoholes de masa molecular semejante.

- **Adición nucleófila al grupo carbonilo.** Una adición típica (y muy importante) al doble enlace carbonílico tiene lugar cuando se hace reaccionar un aldehído o una cetona con un reactivo de Grignard⁽⁴⁾



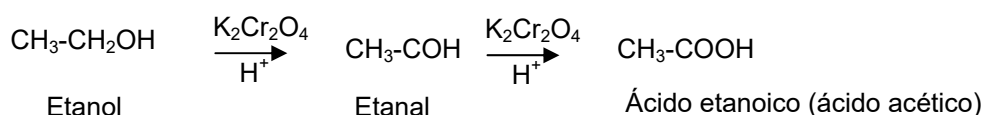
- **Reacciones de oxidación/reducción.** Los compuestos carbonílicos presentan un grado de oxidación intermedio entre los alcoholes y los ácidos, por esta razón **pueden reducirse** (con tetrahidruro de litio y aluminio, LiAlH_4) **para dar alcoholes (aldehídos y cetonas) y oxidarse** (usando dicromato o permanganato) **para dar ácidos (solo los aldehídos).**

**Ejemplo 3** (Oviedo. 2011-2012)

Escriba la ecuación química correspondiente a la reacción del etanol con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio ácido. Indique el tipo de reacción que se produce. Nombre y escriba la fórmula semidesarrollada del producto de la reacción.

Solución:

Es una reacción de oxidación. Un alcohol primario se oxida a aldehído y si la reacción no se detiene continúa oxidándose a ácido.

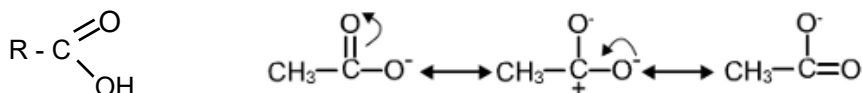


⁽⁴⁾ Los reactivos de Grignard son halogenuros de alquilmagnesio en los cuales, y debido a que existe un enlace C-Mg, el radical de alquilo tiene carga negativa pudiendo producir ataques nucleófilos.

Ácidos y ésteres.

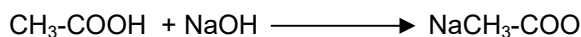
La función ácido se caracteriza por la relativa facilidad con la que el hidrógeno del grupo carboxilo (hidrógeno ácido) puede ser sustituido por metales para formar sales, o por radicales de alquilo para dar ésteres.

La acidez del hidrógeno del grupo hidroxilo es debida a que al efecto inductivo provocado por el oxígeno del grupo carbonilo se añade la posibilidad de resonancia entre tres formas distintas que hacen que la carga negativa se deslocalice estabilizando el anión:



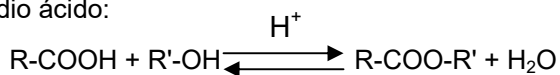
Los ácidos orgánicos, al igual que los alcoholes y el agua, pueden formar enlaces de hidrógeno entre ellos y con otras moléculas. Por esta razón tienen puntos de ebullición considerablemente altos (mayores que los de los alcoholes de masa molecular semejante). Los ácidos de menor masa molecular son solubles en agua.

- **Formación de sales.** Los ácidos orgánicos forman sales cuando reaccionan con bases fuertes:

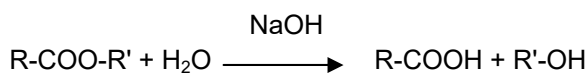


Los jabones se forman al reaccionar un compuesto inorgánico que contenga sodio o potasio (hidróxido o sal) y algún ácido graso (procedente de grasas de origen vegetal o animal).

- **Formación de ésteres (esterificación).** Los ésteres se obtienen a partir de los ácidos mediante calentamiento en medio ácido:



La reacción contraria también es posible. Los ésteres se hidrolizan mediante calentamiento con bases dando el ácido correspondiente. Esta reacción recibe el nombre de **saponificación**



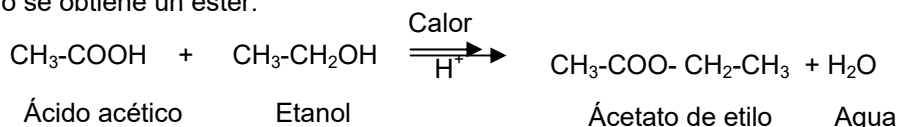
Ejemplo 4 (Oviedo. 2011-2012)

En la siguiente reacción química, indique los nombres de los productos A y B y escriba las fórmulas semidesarrolladas de los reactivos y productos



Solución:

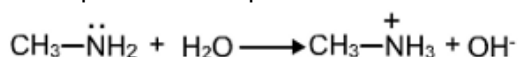
Es una reacción de esterificación. Cuando un ácido y un alcohol se calientan en presencia de un ácido se obtiene un éster:



Aminas

Las aminas forman enlaces de hidrógeno N - H...N que elevan sus puntos de ebullición, aunque no tanto como para igualarse a los de los alcoholes, ya que no son tan fuertes como los enlaces O - H...O. Debido a esto las aminas más sencillas son solubles en agua.

El par electrónico libre sobre el átomo de carbono condiciona la química de las aminas ya que les da un carácter básico y las hace susceptibles de ataques electrófilos.



Polímeros. Reacciones de polimerización

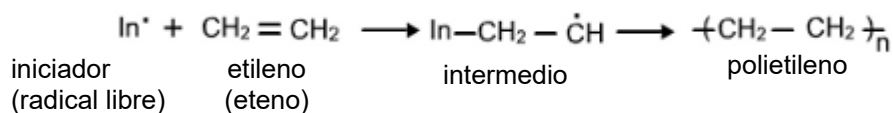
Los polímeros (también llamados **macromoléculas**) son moléculas muy grandes formadas a partir de la repetición de unidades más pequeñas llamadas **monómeros**.

Existen **polímeros naturales** como los polisacáridos, las proteínas o el caucho (natural) y otros **sintéticos**: polietileno, nylon, poliéster, PVC, PET ... etc. Los polímeros sintéticos tienen una gran importancia industrial y económica y forman parte de nuestra vida diaria como parte de nuestras ropas, recubrimientos, aislantes o materiales diversos.

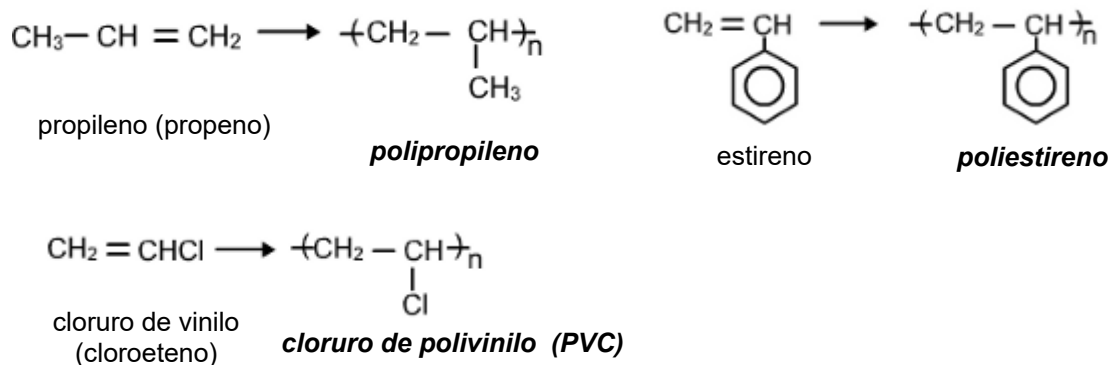
Los polímeros sintéticos se clasifican en dos grandes grupos:

- **Los polímeros por crecimiento en cadena o polímeros de adición** que se obtienen a partir de la formación de largas cadenas de monómeros que **se unen unas a otras sin que exista pérdida de ninguna molécula en el proceso**.

Por ejemplo la polimerización del etileno produce **polietileno**. La polimerización se lleva a cabo a unos 100 °C, presiones elevadas (1000 atm) y en presencia de catalizadores (peróxidos orgánicos) que inician el proceso de polimerización mediante radicales libres:

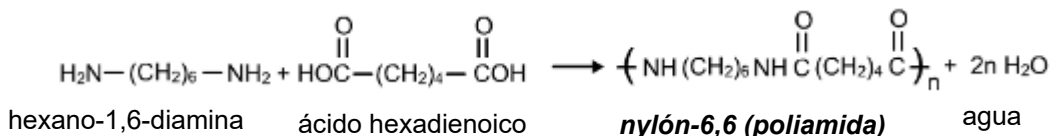


Otros polímeros similares al etileno son:



- **Los polímeros por crecimiento por pasos o polímeros de condensación**, se obtienen por **reacción entre dos monómeros**, cada uno de los cuales tiene, al menos, dos grupos funcionales, **con eliminación de alguna molécula** (por ejemplo agua).

Las poliamidas son polímeros de condensación **que contienen grupos tipo amida**. Pueden ser naturales como la lana o la seda o sintéticas como el nylon o el kevlar:



Los poliésteres son polímeros de condensación que se obtienen a partir de **dioles y ácidos dicarboxílicos**, que dan lugar a los grupos éster característicos del polímero:

