

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO

SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. ¿A qué puede ser debido el desplazamiento del par (o de los pares) electrónico del enlace covalente entre dos átomos?

A la distinta electronegatividad de los dos átomos que soportan el par de electrones del enlace covalente.

2. Se analizan dos muestras líquidas y se averigua que ambas dan la reacción de un alcohol y responden a la fórmula C₃H₈O. Entonces puede afirmarse que son/no son la misma sustancia. Razona la elección.

No (en principio). Con dicha fórmula molecular son posibles dos alcoholes isómeros: CH₂OHCH₂CH₃ (1-propanol) y CH₃CHOHCH₃ (2-propanol). Ahora bien, dependiendo del tipo de reacción, sí podemos distinguirlos; por ejemplo, analizando el producto final ante una oxidación.

3. Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: "Puesto que una reacción química implica la ruptura de los enlaces en los reactivos y, en el caso de los compuestos de carbono, dichas uniones son de tipo covalente, muy intensas, su reactividad será baja".

Falsa (en principio). Solo sería relativamente válida para los alcanos. En el resto de los compuestos, la presencia de diversos grupos funcionales origina una variada reactividad, en algunos casos, muy acentuada.

4. Ordena de mayor a menor los siguientes tipos de compuestos en función de su grado de oxidación: alcohol, hidrocarburo, aldehído y ácido carboxílico.

Ácido carboxílico > aldehído > alcohol > hidrocarburo.

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

- 1. Explica el efecto inductivo de los siguientes compuestos:
 - a) propil litio; b) etanol.

a) Propil litio:
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - Li$$
 o $CH_3 - CH_2 - CC - Li$

El litio, al ser un elemento menos electronegativo que el C, ejerce un efecto inductivo positivo, +I. Es decir, presenta una tendencia a cederle los electrones del enlace covalente al átomo de C. Podemos representar este efecto como:

$$\mathrm{CH_3-CH_2-} \begin{matrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{I}_{\delta-} \\ \mathrm{C} \leftarrow \mathrm{Li} \end{matrix}^{\delta+}$$

Ahora, el oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo que ejercerá un efecto inductivo negativo, —I. Es decir, "atraerá" al par de electrones del enlace, quedando:

H H
$$\begin{vmatrix} |_{\delta^{+}}|_{\delta^{+}\delta^{-}} \\ H - C \rightarrow C \rightarrow OH \\ |_{} |_{} \\ H & H \end{vmatrix}$$

NOTA: Conviene recordar que el efecto inductivo se debilita a lo largo de la cadena carbonada.

2. ¿Por qué decimos que el grupo hidroxilo tiene efecto mesómero positivo? Pon un ejemplo de un compuesto y escribe los desplazamientos.

Porque el oxígeno del grupo —OH tiene dos pares de electrones no enlazantes que pueden desplazarse hacia el átomo de C contiguo, el cual soporta un doble enlace. Esquemáticamente sería:

$$\overrightarrow{CH_2} = \overrightarrow{CH} - \overrightarrow{\overrightarrow{O}}\overrightarrow{H} \leftrightarrow \overrightarrow{CH_2} - \overrightarrow{CH} = \overrightarrow{\overrightarrow{O}}\overrightarrow{H}$$

3. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo y cuál o cuáles nucleófilo: a) NO $_2^+$; b) OH $^-$; c) CH \equiv CH?

Carácter electrófilo: Especies con afinidad por electrones, debido a que en su estructura existe una zona con cierto defecto de carga negativa.

Carácter nucleófilo: Especies con tendencia a ceder cierta carga negativa, ya que alguna parte de su estructura presenta electrones π deslocalizados o carga negativa neta.

Entonces:

- a) NO₂+: especie con carácter electrófilo (carga positiva neta).
- b) OH-: especie con carácter nucleófilo (carga negativa neta).
- c) $HC \equiv CH$: especie con carácter nucleófilo (enlaces π en la molécula).

4. Clasifica las siguientes reacciones como de adición, de sustitución, de eliminación o de condensación:

a)
$$CH_2CH_2Br + H^- \rightarrow CH_2CH_2 + Br^-$$

b)
$$CH_2 = CH_2 + HBr \rightarrow CH_2BrCH_3$$

c)
$$CH_2OHCH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

d)
$$CH_3COOH + H_2NCH_3 \rightarrow CH_3CONHCH_3 + H_2O$$

Propón un mecanismo de reacción en alguno de los ejemplos propuestos que respondan a una reacción de sustitución.

- a) $CH_3CH_2Br + H^- \rightarrow CH_3CH_3 + Br^-$: reacción de sustitución.
- *b*) $CH_2 = CH_2 + HBr \rightarrow CH_2BrCH_3$: reacción de adición (al doble enlace).
- c) $CH_2OHCH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$: reacción de eliminación (se elimina una molécula pequeña; en este caso el agua).
- d) $CH_3COOH + H_2NCH_3 \rightarrow CH_3CONHCH_3 + H_2O$: reacción de condensación.

La única reacción de sustitución es la primera. En este caso es más favorable el mecanismo SN_2 (en una sola etapa) debido a que no existe ramificación en el C que experimenta el ataque del reactivo. Es decir:

$$\begin{array}{c} H \\ \downarrow \\ C \\ H_{3}C \\ \end{array} \xrightarrow{Br} \begin{array}{c} H \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow{Br} \begin{array}{c} H \\ \downarrow \\ H_{3}C \\ \end{array} \xrightarrow{Br} \begin{array}{c} H \\ \downarrow \\ H_{3}C \\ \end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{c} H \\ \downarrow \\ H \end{array}$$

5. Completa las siguientes reacciones, nombrando todos los productos que intervienen en cada una de ellas e indicando a qué tipo pertenecen:

a)
$$\boxed{}$$
 + HCl \rightarrow

b)
$$C_3H_8 + O_2 \rightarrow$$

c)
$$CH_4$$
 (exceso) + $Cl_2 \xrightarrow{bf}$

d)
$$CH_3CHCICH_3 \xrightarrow{KOH (etanol)}$$

$$a) \qquad \boxed{ + HCl \rightarrow \boxed{ }}$$

Ciclobuteno

Clorociclobutano

Es una reacción de adición al doble enlace.

b)
$$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$$

Propano Dióxido de carbono

Suponiendo que hay oxígeno suficiente, sería una reacción de oxidación; en concreto, una combustión completa.

c)
$$CH_4$$
 (exceso) + $Cl_2 \xrightarrow{bf} CH_3Cl$ (exceso) + HCl

Metano Clorometano

Cuando la concentración de alcano es bastante mayor que la del halógeno (como en este caso), se obtiene mayoritariamente el derivado monohalogenado. El mecanismo es sustitución radicálica.

d)
$$CH_3CHCICH_3 \xrightarrow{KOH} CH_3CH = CH_2 + HCI$$

2-cloropropano Propeno Cloruro de hidrógeno

En medio alcohólico, es decir, la base disuelta en un alcohol, tiene lugar preferentemente la reacción de eliminación.

- 6. Completa las siguientes reacciones, formulando o nombrando, según corresponda, todos los productos que intervienen en cada una de ellas:
 - a) 2-metil-2-butanol calentado a más de 180 °C en medio ácido sulfúrico concentrado
 - b) combustión del 2-butanol
 - c) oxidación del 1-butanol
 - d) oxidación del 2-butanol

a)
$$CH_3$$
— COH — CH_2 — CH_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ CH_3 — C = CH — CH_3 + H_2C
 CH_3

2-metil-2-butanol metil-2-butanol

En medio ácido concentrado y a temperatura del orden o mayores que 180 °C, se produce la deshidratación intramolecular.

b)
$$\text{CH}_3$$
— CHOH — CH_2 — CH_3 + 6 O_2 — 4 CO_2 + 5 H_2O 2-butanol Dióxido de carbono Agua

La combustión completa origina siempre CO₂ y H₂O.

La oxidación de un alcohol primario conduce, en primer lugar, a un aldehído que es fácilmente oxidable al ácido correspondiente.

d) O
$$CH_3$$
— CH_2 — $CHOH$ — CH_3 $\xrightarrow{ox.}$ CH_3CH_2C — CH_3
2-butanol Butanona

La oxidación del 2-butanol (salvo que sea muy enérgica) conduce a la cetona correspondiente.

7. ¿Qué tipo de reacciones permiten distinguir una cetona de un aldehído? Utiliza un ejemplo para explicar la respuesta.

Principalmente las reacciones de oxidación-reducción. Así, tenemos que los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos, aspecto que no presentan las cetonas. Por tanto, se comportan como reductores suaves en dos ensayos: el de Tollens, formación de plata metálica, y el de Fehling, dando un precipitado rojo de Cu₂O.

Ejemplo:

$$CH_3CH_2CHO + 2 Ag^+ + 3 OH^- \longrightarrow CH_3CH_2COO^- + 2 H_2O + 2 Ag^+$$

 $CH_3COCH_3 + 2 Ag^+ + 3 OH^- \longrightarrow no hay reacción$

- 8. Escribe las siguientes reacciones, formulando o nombrando, según corresponda, todos los productos que intervienen en cada una de las reacciones:
 - a) reducción de la ciclohexanona;
 - b) oxidación del metanal;
 - c) propanal + cianuro de hidrógeno;
 - d) metanal + etanol.

Ciclohexanona

Ciclohexanol

$$\begin{array}{ccc} HCHO & \stackrel{\text{ox.}}{\longrightarrow} & HCOOH \\ \\ Metanal & \text{Acido metanoico} \end{array}$$

Propanal Cianuro de hidrógeno 2-hidroxibutanonitrilo

$$d)$$
 Metanal + etanol \longrightarrow

9. Escribe una secuencia de reacciones que permita obtener: *a*) acetato de etilo; y *b*) acetamida, utilizando como únicos reactivos etileno y amoníaco.

a) Obtener acetato de etilo utilizando etileno y amoníaco:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3$$

Para obtener el CH₃COOCH y el CH₃CH₂OH.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3COOH$$

b) Acetamida, CH₃CONH₂:

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$$

El ácido acético se obtendría a partir del etileno tal y como hemos indicado en el apartado *a*).

10. Escribe las reacciones químicas que llevan a la obtención de:

- a) ácido etanoico a partir de etano;
- b) butanona a partir de 2-buteno;
- c) n-hexano a partir de propano;
- d) propanamida a partir de 1-bromopropano.
- a) Ácido etanoico a partir de etano:

$$\begin{split} \mathrm{CH_3CH_3} + \mathrm{Cl_2} \, (\mathrm{defecto}) & \xrightarrow{\mathit{hf}} \mathrm{CH_3CH_2Cl} + \mathrm{HCl} \\ \mathrm{CH_3CH_2Cl} & \xrightarrow{\mathrm{NaOH}} \mathrm{CH_3CH_2OH} \end{split}$$

$$CH_{3}CH_{2}OH \xrightarrow{K_{2}Cr_{2}O_{7}} CH_{3}COOH$$

b) Butanona, CH₃COCH₂CH₃, a partir de 2-buteno, CH₃—CH=CH—CH₃:

$$CH_{3}-CH=CH-CH_{3}\xrightarrow{H_{2}O}CH_{3}-CHOH-CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}CHOHCH_{2}CH_{3}\xrightarrow{K_{2}Cr_{2}O_{7}}CH_{3}COCH_{2}CH_{3}$$

c) n-hexano, CH₃(CH₂)₄CH₃ a partir de propano, CH₃CH₂CH₃. Síntesis de Wurtz:

d) Propanamida, CH₃CH₂CONH₂, a partir de 1-bromopropano:

$$\begin{split} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \\ & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{Na\text{OH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ & \text{2 CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{split}$$

- 11. Un compuesto oxigenado presenta la siguiente composición centesimal: 62,08% de C, 10,34% de H y 27,58% de O. Determina el compuesto de que se trata sabiendo que:
 - a) Su masa molecular está comprendida entre 50 y 60.
 - b) La reducción del compuesto da lugar a un alcohol, que, al oxidarse, da un ácido de igual número de átomos de carbono.

Las proporciones que nos da el enuncido son: 62,07% de C, 10,34% de H y 27,58% de O.

$$\frac{62,07 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,173 \text{ mol C}$$

$$\frac{10,34 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10,34 \text{ mol H}$$

$$\frac{27,58 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,724 \text{ mol O}$$
3 mol C
6 mol H
1 mol O

Entonces, la fórmula empírica es C₃H₆O. Su masa es:

$$3 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 58 \text{ u}$$

Como la masa molecular está comprendida entre 50 y 60, su fórmula molecular coincidirá con la empírica. Como este compuesto se oxida a un ácido y se reduce a un alcohol, será un aldehído; en concreto el propanal: $CH_3CH_5CHO(C_3H_6O)$.

REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CARBONO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

Desplazamientos electrónicos

l. Explica, mediante algún ejemplo, qué significa que el Br ejerza efecto inductivo, -I, y efecto mesómero, +M.

El bromo, al ser un átomo más electronegativo que el carbono, provoca un desplazamiento del par electrónico del enlace hacia él (efecto -I) quedando el C con un defecto de carga negativa. Por ejemplo, en el bromoetano sería:

$$\begin{array}{c|c}
H & H \\
|_{\delta+} |_{\delta+\delta-} \\
H - C \rightarrow C \rightarrow Br \\
| & | \\
H & H
\end{array}$$

Es decir, el carbono 1, a su vez, transmite el efecto al átomo de carbono contiguo.

Por otro lado, al tener pares de electrones no enlazantes, puede "cederlos" a un átomo de carbono contiguo con una insaturación (efecto +M). Ejemplo:

$$\widehat{\operatorname{CH}_2} = \operatorname{CH} \stackrel{\frown}{-} \stackrel{\frown}{\operatorname{Bir}} : \; \leftrightarrow \stackrel{\ominus}{\operatorname{CH}_2} - \operatorname{CH} = \stackrel{\oplus}{\operatorname{Bir}} :$$

2. Explica brevemente el efecto inductivo y su transmisión a lo largo de la cadena carbonada en el ácido bromoacético.

El ácido bromoacético, CH_2Br —COOH, presenta un enlace C—Br con cierta polarización (electronegatividad de C=2,5; electronegatividad de Br=2,8), aunque menos que si fuese C—Cl. Por tanto, el par de electrones del enlace covalente C—Br estaría ligerísimamente desplazado hacia el Br, siendo inapreciable el efecto que produciría en el átomo de carbono contiguo. Es decir:

$$\begin{array}{c}
H \\
\delta^{-} \mid_{\delta^{+}} O \\
Br \leftarrow C - C \\
\mid OH
\end{array}$$

mientras que en el ácido cloroacético, el efecto sería mucho mayor:

3. Escribe las estructuras resonantes (y explica el efecto mesómero) de: *a*) acetamida; *b*) etilenamina; *c*) propenal; *d*) bromoeteno.

$$CH_3-C \xrightarrow[NH_2]{\circ} CH_3-C \xrightarrow[NH_2]{\circ}$$

El grupo amino tiene efecto mesómero +M.

b) Etilenamina: CH₂=CHNH₂

$$\overrightarrow{CH_2} = \overrightarrow{CH} - \overrightarrow{NH_2} \leftrightarrow \overrightarrow{CH_2} - \overrightarrow{CH} = \overrightarrow{NH_2}$$

Efecto mesómero +M del grupo amino.

c) Propenal: CH₂=CH—CHO

$$CH_3-C$$
 $\longleftrightarrow CH_3-C$
 $\longleftrightarrow CH_3-C$
 $\longleftrightarrow CH_3-C$

Efecto mesómero -M del grupo carbonilo.

d) Bromoeteno: $CH_2 = CH - \ddot{B}r$:

$$\overrightarrow{CH_2} = \overrightarrow{CH} - \overrightarrow{Br} : \leftrightarrow \overrightarrow{CH_2} - \overrightarrow{CH} = \overrightarrow{Br} :$$

Efecto mesómero +M del bromo.

4. Explica los desplazamientos electrónicos que tienen lugar en las siguientes moléculas o iones. Indica si es por efecto inductivo o por efecto mesómero: a) CH₃CH₂Br; b) CH₃COOH; c) CH₃C ≡ N; d) CH₃COCH₃.

- *a)* CH₂CH₂Br. Efecto inductivo –*I* del bromo (poco apreciable), al ser más electronegativo que el C.
- b) CH₃COOH. Efecto mesómero -M del grupo carboxilo:

$$CH_3-C$$
 $\longleftrightarrow CH_3-C$
 $\longleftrightarrow CH_3-C$

c) CH_3 — $C \equiv \ddot{N}$. Efecto mesómero +M del N (par no enlazante):

$$\overrightarrow{CH_3} - \overrightarrow{C} = \overrightarrow{N} \leftrightarrow \overrightarrow{CH_3} - \overrightarrow{C} = \overrightarrow{N}$$

d) $CH_3C(CH_3) = O$. Efecto mesómero +M del O:

$$\widehat{\operatorname{CH}_3} \stackrel{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\longrightarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}{\overset{\scriptscriptstyle{\longleftarrow}}}{\overset{$$

Mecanismos y tipos de reacciones

5. Indica la ruptura heterolítica más probable que se produciría en las siguientes moléculas: *a*) etanol; *b*) ácido etanoico; *c*) 2-cloropropano.

Ruptura heterolítica más probable en:

a) Etanol: CH₃CH₂OH

$$\begin{array}{ccc} H & H \\ | & | \\ H-C-C-O & & \\ | & | \\ H & H \end{array} \rightarrow CH_3CH_2O + H$$

debido a la gran diferencia de electronegatividad entre O y H.

b) Ácido etanoico: CH₃COOH

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - C \\ | \\ O = H \end{array} \rightarrow CH_3COO + H$$

(igual que en el apartado anterior).

c) 2-cloropropano:

debido a la mayor electronegatividad del átomo de cloro.

 Explica brevemente las diferencias entre un reactivo electrófilo y uno nucleófilo.

Indica cuál o cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen carácter electrófilo, y cuál o cuáles nucleófilo: H_2O , Cl^- , $CH_2=CH_2$, BF_3 , NO_2^+ , NH_3 , Br^- .

Un reactivo electrófilo es aquella especie con afinidad por zonas de otra molécula de alta densidad electrónica: enlaces π , o cargas negativas netas.

Un reactivo nucleófilo es aquella especie con afinidad por zonas de otra molécula con defectos de carga negativa, o cargas positivas netas.

Nucleófilos:

 $H_2\ddot{O}$. Los dos pares de electrones no enlazantes del átomo de O hacen del agua una especie nucleófila.

 CH_2 = CH_2 . La nube π del doble enlace hacen del etileno una especie nucleófila.

NH₃. El par de electrones no enlazante del átomo de N es responsable del carácter nucleófilo del NH₃.

Br⁻. La carga negativa neta del ion bromuro hace de esta especie un reactivo nucleófilo.

• Electrófilos:

NO2+. Debido a su carga positiva neta.

BF₃. Debido al orbital vacío 2*p* del B, que puede albergar carga negativa. El F, por su elevado valor de la electronegatividad, tiene poca tendencia a ceder sus pares de electrones no enlazantes.

7. ¿Cuál de los siguientes intermedios de reacción (carbocationes) presenta mayor estabilidad? Propón una reacción en la que intervenga cada uno:

$$CH_3CH_2\overset{\oplus}{CH_2}; CH_3\overset{\oplus}{CHCH_3}; \overset{\oplus}{C(CH_3)_3}.$$

La estabilidad de un carbocatión se ve favorecida por el hecho de poder deslocalizar la carga. Por eso, el carbocatión $\overset{\oplus}{C}(CH_3)_3$:

es el más estable al poder deslocalizar la carga a tres átomos de carbono.

8. Propón un mecanismo de sustitución radicálica en la reacción de obtención del cloroetano a partir de cloro y de etano.

La reacción de obtención es:

$$\mathrm{CH_{3}CH_{3}} + \mathrm{Cl_{2}} \ (\mathrm{defecto}) \xrightarrow{\quad \mathit{hf} \quad} \mathrm{CH_{3}CH_{2}Cl}$$

El mecanismo transcurre vía radicales libres en tres fases: iniciación (I), propagación (P) y finalización (F). Tendríamos:

I:
$$Cl \stackrel{?}{\Rightarrow} Cl \stackrel{bf}{\longrightarrow} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$
 $P_1: CH_3CH_2 \stackrel{?}{\Rightarrow} H + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3CH_2 ^{\bullet} + HCl$
 $P_2: CH_3CH_2 ^{\bullet} + Cl \stackrel{?}{\Rightarrow} Cl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + Cl^{\bullet}$
 $F_1: Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$
 $CH_3CH_2 ^{\bullet} + CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$

Describe la reacción de formación del etilbenceno a partir de benceno y de cloroetano.

El mecanismo es a través de una sustitución electrofílica del anillo bencénico.

El electrófilo es el carbocatión $CH_3^{\stackrel{\oplus}{C}}H_2$ que se forma por ruptura heterolítica del cloroetano: $CH_3^{\stackrel{\oplus}{C}}H_2 + Cl$. Al producirse la alquilación del anillo, se obtiene el derivado bencénico alquilado, en este caso el etilbenceno.

10. Describe los mecanismos de sustitución nucleófila SN, y SN, para la reacción:

$$\mathbf{CH_{3}CH_{2}Br} + \mathbf{OH^{-}} \rightarrow \mathbf{CH_{3}CH_{2}OH} + \mathbf{Br^{-}}$$

Mecanismo SN₁:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ C \\ H \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3} \xrightarrow[H]{CH_3} \begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array} \xrightarrow[H]{CH_3$$

Mecanismo SN₂:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{Br} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{Br} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{$$

11. ¿Qué ataque experimentará con más facilidad un alqueno, el de un reactivo nucleófilo o el de un reactivo electrófilo? Justifica la respuesta utilizando un ejemplo.

Un alqueno se caracteriza por la presencia de un doble enlace; es decir, por tener una nube electrónica pi, π , susceptible de ser atacada por un reactivo electrófilo.

Ejemplo:

12. Define brevemente y pon un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de reacción: *a*) sustitución; *b*) adición; *c*) eliminación; *d*) oxidación-reducción. Nombra todos los productos que hayan intervenido en los ejemplos.

Para las definiciones, véase el libro de texto. Ejemplos:

a) Sustitución:

$$CH_3CH_2OH + Br^- \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2Br + Br^-$$
Etanol Bromoetano

b) Adición:

$$CH_3CH = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHClCH_2Cl$$
Propeno 1,2-dicloropropano

c) Eliminación:

$$CH_3$$
— $CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_2 = CH_2$

d) Oxidación-reducción:

$$HCHO \xrightarrow[H^+]{MnO_4^-} HCOOH$$

Metanal Ácido metanoico

13. Clasifica las siguientes reacciones nombrando todas las sustancias que aparecen en cada una de ellas:

a)
$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow$$

b)
$$C_6H_6 + CH_3C1 \xrightarrow{AlCl_3}$$

c)
$$CH_2 = CHCH_2CH_2CI \xrightarrow{KOH (etanol)}$$

d)
$$CH_3OH \xrightarrow{KMnO_4(H^+)}$$

$$e$$
) CH₃CH₂Cl + OH⁻ (ac) \rightarrow

$$f$$
) $CH_3CH_2OH + HCOOH \rightarrow$

a)
$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

Eteno Bromo 1,2-dibromoetano

Reacción de adición (al doble enlace).

b)
$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

o bien

Benceno Cloruro Metilbenceno (o tolueno) de metilo

Reacción de sustitución.

$$c) \text{ CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{etanol}]{\text{KOH}} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$$

1-cloro-3-buteno

1,3-butadieno

Reacción de eliminación.

d)
$$CH_3OH \xrightarrow{KMnO_4} HCOOH$$

Metanol

Ácido metanoico

Reacción de oxidación.

e)
$$CH_3CH_2Cl + OH^-(ac) \rightarrow CH_3CH_2OH + Cl^-(ac)$$

Cloroetano

Etano

Reacción de sustitución.

$$f$$
) $CH_3CH_2OH + HCOOH \rightarrow HCOOCH_2CH_3 + H_2O$

Etanol Ácido metanoico Metanoato de etilo

Reacción de condensación.

Reacciones de hidrocarburos

14. Escribe las reacciones de adición electrófila al 3-metil-2-penteno de los siguientes reactivos: *a*) H₂/Pt; *b*) Br₂; *c*) H₂O (H⁺).

3-metil-2-penteno:
$$CH_3$$
— CH = C — CH_2 — CH_3
 CH_3

a) Es la hidrogenación del doble enlace en presencia de catalizadores metálicos:

$$\mathsf{CH_3-CH} = \underset{\mathsf{CH_3}}{\mathsf{CH_2-CH_2-CH_3}} + \underset{\mathsf{CH_3}}{\mathsf{H_2}} \xrightarrow{\mathsf{Pt}} \mathsf{CH_3-CH_2-CH_-CH_2-CH_3}$$

3-metilpentano

b) Es la halogenación del doble enlace:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3-CH=C-CH_2-CH_3} + \operatorname{Br_2} \longrightarrow \operatorname{CH_3-CHBr-CBr-CH_2-CH_3} \\ \operatorname{CH_3} & \operatorname{CH_3} \end{array}$$

2,3-dibromo-3-metilpentano

 c) La adición de agua (en medio ácido) al doble enlace conduce a un alcohol con orientación Markovnikov:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}-\overset{\frown}{\text{CH}_{3}}-\overset{\frown}{\text{CH}_{2}}-\overset{\leftarrow}{\text{CH}_{3}}+\overset{\delta^{+}}{\text{HOH}}\overset{\rightarrow^{+}}{\longrightarrow} \text{CH}_{3}-\text{CH}_{2}-\overset{\frown}{\text{COH}}-\text{CH}_{2}-\text{CH}_{3}\\ \overset{\frown}{\text{CH}_{3}} &\overset{\frown}{\text{CH}_{3}} \end{array}$$

3-metil-3-pentanol

15. Calcula la masa total de productos que se obtiene en la combustión completa de $6.15 \cdot 10^{17}$ moléculas de propano.

La combustión completa del propano es:

$$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$$

que nos indica que cada mol de propano que ha reaccionado, proporciona 3 moles de CO_2 y 4 de H_2O . Teniendo en cuenta las masas molares de CO_2 y H_2O , 44 g/mol y 18 g/mol, respectivamente, dichas cantidades, expresadas en gramos, son:

$$3 \text{ mol CO}_2 \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 132 \text{ g CO}_2$$

$$4 \text{ mol H}_2\text{O} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 72 \text{ g H}_2\text{O}$$

Por tanto, será:

$$\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_3 \text{H}_8}{132 \text{ g CO}_2} = \frac{6,15 \cdot 10^{17}}{x} \; \; ; \; \; x = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ g CO}_2$$

$$\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas C}_3 \text{H}_8}{72 \text{ g H}_2 \text{O}} = \frac{6,15 \cdot 10^{17}}{y} \; \; ; \; \; y = 7,35 \cdot 10^{-5} \text{ g H}_2 \text{O}$$

La masa total de productos será: $1,35 \cdot 10^{-4} + 7,35 \cdot 10^{-5} = 2,09 \cdot 10^{-4}$ g

NOTA. El problema se puede resolver de varias formas. Otra diferente sería ver la masa de O_2 necesaria para la combustión completa del C_3H_8 y aplicar la ley de conservación de la masa:

m (reactivos) = m (productos)

$$\frac{6,15 \cdot 10^{17} \text{ moléc.}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléc./mol}} \times 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 5 \left(\frac{6,15 \cdot 10^{17} \text{ moléc.}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléc./mol}} \right) \times 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \simeq 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

16. En la cloración del etano se pueden obtener varios productos diferentes. Justifica a qué es debido este hecho, indicando las condiciones de reacción. Formula y nombra cinco de los posibles productos de reacción.

La halogenación de un alcano es una reacción de sustitución de un hidrógeno (o varios) por un átomo de cloro (o varios). Si las condiciones de reacción conllevan un exceso de halógeno, se obtienen derivados polihalogenados; es decir, se sustituyen varios (o todos) átomos de H por cloros. Sería:

$$C_2H_6 + Cl_2 \text{ (exceso)} \rightarrow C_2H_5Cl_1 + C_2H_4Cl_2 + C_2H_3Cl_3 + C_2H_2Cl_4 + C_2HCl_5$$

Y ahora, los Cl pueden ir en el mismo C (hasta tres) o en C diferentes. Es decir:

1: Cloroetano.

2: 1,1-dicloroetano.

③: 1,2-dicloroetano.

4: 1.1.2.2-tetracloroetano.

5: 1,1,1,2,2-pentacloroetano.

17. Justifica por qué la hidrogenación de un alqueno no requiere altas temperaturas, y, sin embargo, la del benceno sí.

Porque el benceno, debido a su estructura con dobles enlaces conjugados, es una sustancia muy estable. Este hecho, que no ocurre en un alqueno, implica un aporte extra de energía.

Reacciones de compuestos oxigenados

18. Escribe la reacción, así como las condiciones del medio, de la deshidratación del alcohol isopropílico. Calcula el volumen del hidrocarburo obtenido, medido a 15 °C y 725 mmHg, al deshidratarse 50 g de dicho alcohol.

Alcohol isopropílico: CH₃CHOHCH₃. Puesto que se obtiene un hidrocarburo, la deshidratación es intramolecular.

Para ello, la temperatura ha de ser del orden de 180 °C, y que la reacción transcurra en medio ácido (catálisis ácida):

OH H

$$|$$
 $|$
 $CH_3CH-CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH=CH_2+H_2O$

Alcohol isopropílico Propeno Agua

Como la masa molar del alcohol isopropílico es 60 g/mol, los 50 g de alcohol equivalen a: $50 \text{ g}/60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.83 \text{ mol}$, que originarán la misma cantidad de propeno. Suponiendo un comportamiento ideal:

$$\frac{725}{760}$$
 atm × VL = 0,83 mol × 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹ × (273 + 15) K

de donde: V = 20,5 L

19. Indica los alquenos que resultan de la deshidratación intramolecular de: *a*) 3-metil-2-butanol; *b*) 2-metil-2-butanol; *c*) 2,3-dimetil-2-butanol.

La deshidratación intramolecular se lleva a cabo en medio ácido y temperaturas del orden de 180 °C. En estas condiciones, se obtiene un alqueno. En los tres casos, la reacción de eliminación transcurre siguiendo la regla de Saytzev.

a) OH H
$$CH_{3}-CH-C-CH_{3}\longrightarrow CH_{3}-CH=C-CH_{3}$$

$$CH_{3} \qquad CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

b) OH H
$$CH_{3}-C-CH-CH_{3}\longrightarrow CH_{3}-C=CH-CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3}$$

$$CH_{3}$$
2-metil-2-buteno

C) OH H
$$CH_{3} - C - C - CH_{3} \longrightarrow CH_{3} - C = C - CH_{3}$$

$$CH_{3}CH_{3} \qquad CH_{3}CH_{3}$$

20. Al reaccionar el 2-metil-2-pentanol con H₂SO₄, en caliente, se obtiene una mezcla de dos compuestos. Escribe la reacción correspondiente y justifica por qué uno de los productos se obtiene mayoritariamente.

Las condiciones de reacción conducen a una eliminación intramolecular, originándose un alqueno.

Tendríamos dos posibilidades:

$$\begin{array}{c} \text{OH} & \text{CH}_2\text{--}\text{C}\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_3\xrightarrow{\text{(a)}} \\ \text{CH}_3\text{---}\text{C}\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{(b)}} \\ \text{CH}_3 & \text{(b)} & \text{CH}_3\text{---}\text{C}\text{--}\text{CH}\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_3\xrightarrow{\text{(b)}} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{(b)}} \\ \end{array}$$

$$\stackrel{\text{(a)}}{\longrightarrow} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \text{: 2-metil-1-penteno}$$

$$\stackrel{\text{(b)}}{\longrightarrow} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \text{: 2-metil-2-penteno}$$

$$\stackrel{\text{(b)}}{\longrightarrow} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \text{: 2-metil-2-penteno}$$

Pero el compuesto (b) se obtiene mayoritariamente, ya que es un alqueno más sustituido y, por tanto, más estable.

21. Un alcohol, de fórmula molecular ${\rm C_4H_{10}O},$ no puede oxidarse. ¿Cuál es su estructura?

No pueden oxidarse los alcoholes terciarios. Por tanto, la única estructura posible es:

22. Cuando un alcohol de fórmula molecular C₃H₈O reacciona con dicromato de potasio en medio ácido, y posteriormente, con nitrato de plata en medio amoniacal, se observa la aparición de un espejo de plata sobre las paredes del recipiente de cristal. ¿De qué alcohol se trata?

La reacción de formación del espejo de plata es característica de los aldehídos. Por tanto, el alcohol es primario, es decir, se trata del 1-propanol: CH₂CH₂CH₂OH.

Reacciones de compuestos nitrogenados

23. Cuando un compuesto *A*, que contiene C, H, N y O, se deshidrata, da *B*, compuesto que presenta un triple enlace carbono-nitrógeno y que tiene la fórmula molecular C₃H₅N. Escribe la fórmula estructural y los nombres de *A* y de *B*.

$$A (C,H,N,O) \xrightarrow{-H_2O} B (C_3H_5N)$$

El triple enlace $C \equiv N$ es característico de los nitrilos. Por tanto, $B: CH_3CH_2C \equiv N$, es decir, el propanonitrilo. Luego, A será una amida; en este caso la propanamida: $CH_3CH_2CONH_2$

- 24. Un compuesto nitrogenado *A* reacciona con el agua para dar *B*, sustancia que decolora una disolución de fenolftaleína. Por otro lado, cuando *A* se reduce con AlLiH₄ da una amina primaria *C*, de fórmula molecular C₃H₉N. Por último, *B* reacciona con *C* para dar *N*-propilpropanamida. Interpreta todas las reacciones y escribe la estructura de los compuestos *A*, *B* y *C*.
 - 1ª) $A \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} B$ (decolora la fenolftaleína)
 - 2ª) $A \xrightarrow{\text{reducción}} C(C_3 H_9 N)$ que es una amina primaria

$$3^{a}) B + C \longrightarrow CH_{3}CH_{2}CONHCH_{2}CH_{2}CH_{3}$$

De las dos primeras reacciones deducimos que A (puede ser) es una amida. Si C es una amina primaria, A tiene que ser $CH_3CH_2CONH_2$.

Entonces:

$$CH_{3}CH_{2}C + HOH \longrightarrow CH_{3}CH_{2}C + NH_{3}$$

$$NH_{2} \qquad NH_{2}$$

$$B: \text{ ácido propanoico}$$

Y ahora, al ser:

$$CH_3CH_2C$$
OH
 $+ C \longrightarrow CH_3CH_2C$
NH $CH_2CH_2CH_3$

C tiene que ser la propilamina, CH₃CH₂CH₂NH₂

- 25. Escribe las ecuaciones químicas que llevan a la formación de: *a*) etanonitrilo y *b*) propanamina, si se dispone de los siguientes reactivos: amoníaco, etanol, 1-propanol, ácido sulfúrico, dicromato de potasio e hidruro de litio y aluminio.
 - *a*) Etanonitrilo: CH₃—C≡N. Partiríamos del etanol y seguiríamos esta secuencia de reacciones:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow[\Lambda]{\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{CONH}_2 \xrightarrow[\Lambda]{\text{P}_2\text{O}_5} \text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$$

b) Propanamina: CH₃CH₂CH₂NH₂. El esquema de reacciones sería:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\frac{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{H^+}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$

Reacciones generales de los compuestos de carbono

26. Formula las reacciones de obtención del *n*-butano a partir de: *a*) 1-butanol; *b*) 2-buteno; *c*) yodoetano.

a)
$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{reducción}} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

b)
$$CH_3CH = CHCH_3 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

27. Completa las siguientes reacciones, nombrando los productos obtenidos en cada una de ellas y señalando el tipo de reacción que tiene lugar:

a)
$$CH_3CH_2Br + OH^-(ac) \rightarrow$$

b)
$$CH_3OH + HCOOH \rightarrow$$

c)
$$CH_4 + Br_2 (exceso) \xrightarrow{hf}$$

d)
$$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH \xrightarrow{H^+(180 \text{ °C})}$$

e)
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+ (130 \, ^{\circ}C)}$$

$$f$$
) $CH_3CH_2CH_2COCH_3 \xrightarrow{NaBH_4}$

g)
$$CH_3CHO \xrightarrow{KMnO_4(H^+)}$$

b)
$$CH_3CH_2COOH + NH_3 \rightarrow$$

i)
$$CH_3CH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow$$

a)
$$CH_3CH_2Br + OH^- \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH + Br^-$$

Producto: etanol. Reacción: sustitución (nucleófila).

b)
$$CH_3OH + HCOOH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$$

Producto: metanoato de metilo. Reacción: esterificación.

c)
$$CH_4 + Br_2 (exceso) \xrightarrow{bf} CH_3Br + CH_3Br_2 + CHBr_3 + CHBr_4$$

Productos: bromometano, dibromometano, tribromometano, tetrabromometano. Reacción: sustitución (vía radicales libres).

Producto: 2-metil-1-buteno. Reacción: deshidratación intramolecular.

e)
$$2 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$$

Producto: dietiléter. Reacción: deshidratación intermolecular.

$$f) \quad \mathsf{CH_{3}CH_{2}CH_{2}COCH_{3}} \xrightarrow{\mathsf{NaBH_{4}}} \mathsf{CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{3}}$$

Producto: n-pentano. Reacción: reducción.

$$g) CH_3CHO \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COOH$$

Producto: ácido etanoico. Reacción: oxidación.

b)
$$CH_3CH_2COOH + NH_3 \rightarrow CH_3CH_2CONH_2 + H_2O$$

Producto: propanamida. Reacción: amidación (condensación).

i)
$$CH_3CH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + NH_3$$

Producto: ácido propanoico. Reacción: hidrólisis de una amida (inversa de la amidación).

28. Completa la siguiente secuencia de reacciones, formulando y nombrando las sustancias marcadas como A, B, C, D, E, F y G:

a)
$$2A + 2 \text{ Na} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + 2 \text{ NaCl}$$

b)
$$CH_3(CH_2)_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{bf} C + HCl$$

$$c) \ C \xrightarrow{\text{KOH (acuoso)}} D \xrightarrow{\text{KMnO}_4(H^+)} E$$

d)
$$E + Ag^+ \xrightarrow{\text{medio básico}} F$$

e)
$$F + D \rightarrow G$$

- *a)* Es la síntesis de Wurtz. Por tanto, *A* es un derivado halogenado, y solo puede ser: CH₃CH₂Cl, cloroetano.
- b) Es una reacción de sustitución en un alcano (H por Cl). Por tanto: C: CH,ClCH,CH,CH,, 1-clorobutano.

Se ha escrito una de las posibles sustituciones para poder resolver el apartado d).

$$c) \ \, \mathrm{CH_2CICH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[\mathrm{H_2O}]{\mathrm{KOH}} \mathrm{CH_2OHCH_2CH_2CH_3}$$

D: 1-butanol

$$CH_2OHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_2CH_2CH_2CHO$$

For buttoned

Nos quedamos en el aldehído para poder seguir la secuencia de reacciones.

d)
$$CH_3CH_2CH_2CHO + Ag^+ \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2COOH + Ag$$

F: ácido butanoico

$$e) \ \, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad F \\ \qquad D \\ \qquad \qquad G: \text{ butanoato de butilo}$$

NOTA: Existe un error en el enunciado del libro del alumno, ya que el compuesto B no aparece en la actividad. En la resolución se ha mantenido para evitar confusiones, por eso no hay compuesto B.

29. Una sustancia A, de fórmula $C_4H_{10}O$, dio por oxidación otra, B (C_4H_8O), que produce con el reactivo de Fehling un precipitado de color rojo. Por otro lado, al calentar A, se obtiene $C(C_4H_8)$, que reacciona con yoduro de hidrógeno para dar D (C_4H_9I). Por último, la hidrólisis de D y posterior oxidación origina E, que no reacciona con la disolución de Fehling.

Indica los nombres y las fórmulas estructurales de los compuestos A, B, C, D y E, e interpreta todas las reacciones indicadas.

Podemos escribir las siguientes secuencias de reacciones:

$$\begin{array}{l} \mathbf{1^{a})} \ A \ (\mathbf{C_{4}H_{10}O}) \overset{\mathrm{ox.}}{\longrightarrow} B \ (\mathbf{C_{4}H_{8}O}) \overset{\mathrm{Fehling}}{\longrightarrow} \mathbf{\downarrow} \mathrm{rojo} \\ \\ \mathbf{2^{a})} \ A \ (\mathbf{C_{4}H_{10}O}) \overset{\Delta}{\longrightarrow} C \ (\mathbf{C_{4}H_{8}}) \overset{\mathrm{HI}}{\longrightarrow} D \ (\mathbf{C_{4}H_{9}I}) \\ \\ \mathbf{3^{a})} \ D \ (\mathbf{C_{4}H_{9}I}) \overset{\mathrm{H_{2}O}}{\longrightarrow} X \overset{\mathrm{ox.}}{\longrightarrow} E \overset{\mathrm{Fehling}}{\longrightarrow} \mathrm{no} \ \mathrm{hay} \ \mathrm{reacción} \end{array}$$

De la 1^a secuencia deducimos que B es un aldehído (reacción con el líquido de Fehling); por tanto, A será su alcohol primario, sin ninguna insaturación. Este compuesto puede responder a dos fórmulas, pero al seguir las secuencias 2^a y 3^a :

$$A_{1}: \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{OH}$$

$$A_{2}: \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{OH}$$

$$CH_{3}$$

$$A_{2}: \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{OH}$$

$$CH_{3}$$

$$A_{2}: \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{CH}_{2}$$

$$CH_{3}$$

Pero X_2 no puede experimentar reacción de oxidación. Por tanto, el camino 2 no es posible, y tendremos:

A: CH₃CH₂CH₂CH₂OH: 1-butanol

B: CH₃CH₂CH₂CHO: butanal

C: CH₃CH₂CH₂=CH₂: 1-buteno

D: CH₂CH₂CHICH₂: 2-yodobutano

E: CH₃CH₂COCH₃: butanona

30. El 2-metilciclohexanol, compuesto *A*, se puede transformar en los compuestos *B*, *C* y *D*, cuyas fórmulas moleculares son C₇H₁₂O, C₉H₁₆O₂ y C₇H₁₂, respectivamente, según el esquema:

$$A \xrightarrow{\text{oxidación} \atop \text{suave}} B$$

$$CH_3COOH \atop CH_2SO_4 \longrightarrow D$$

Identifica el tipo de reacción (adición, eliminación, etc.) que tiene lugar en cada uno de los procesos, así como los compuestos *B*, *C* y *D*.

El 2-metilciclohexanol responde a la fórmula:

$$\begin{array}{c}
\text{1a} \\
\text{OH}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH} \\
\text{OSSIVATE OF }
\end{array}$$

B: 2-metilciclohexanona

Es una reacción de oxidación.

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \xrightarrow{\text{H}_{2}\text{SO}_{4}} & \text{CH}_{3} \\
\text{OH} & & \text{H}_{2}\text{O}
\end{array}$$

C: 1-metilciclohexeno

Es una reacción de eliminación.

D: etanoato de 2-metilciclohexil

Es una reacción de esterificación.