

**TEORÍA  
Y PROBLEMAS RESUELTOS  
DE QUÍMICA ORGÁNICA**

PROYECTO EDITORIAL  
BIBLIOTECA DE QUÍMICAS

Director:

*Carlos Seoane Prado*

Catedrático de Química Orgánica  
Universidad Complutense de Madrid



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los

derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos ([www.cedro.org](http://www.cedro.org)) vela por el respeto de los citados derechos.

# TEORÍA Y PROBLEMAS RESUELTOS DE QUÍMICA ORGÁNICA

Rafael Gómez Aspe



Consulte nuestra página web: [www.sintesis.com](http://www.sintesis.com)  
En ella encontrará el catálogo completo y comentado

© Rafael Gómez Aspe

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.  
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid  
Teléf.: 91 593 20 98  
<http://www.sintesis.com>

ISBN: 978-84-995888-4-1  
Depósito Legal: M. 23.567-2013

Impreso en España - Printed in Spain

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

# ÍNDICE

PRÓLOGO .....	11
1. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS .....	13
1.1. Representación de los compuestos orgánicos .....	15
1.2. Isomería constitucional .....	17
1.3. Las reacciones orgánicas .....	17
1.3.1. Reacciones de adición .....	17
1.3.2. Reacciones de sustitución .....	18
1.3.3. Reacciones de eliminación .....	18
1.3.4. Reacciones de transposición .....	18
1.3.5. Reacciones de condensación .....	19
1.3.6. Reacciones concertadas y no concertadas .....	19
1.3.7. Reacciones homo- y heterolíticas .....	20
1.4. Efectos electrónicos: efecto inductivo y efecto conjugativo .....	20
1.4.1. Efecto inductivo .....	20
1.4.2. Efecto conjugativo .....	21
1.5. Resonancia .....	21
1.5.1. Formas canónicas resonantes .....	23
1.6. Intermedios de reacción .....	24
1.6.1. Carbocationes .....	25
1.6.2. Carbaniones .....	26
1.6.3. Radicales libres .....	27
1.7. Reactivos electrófilos y nucleófilos .....	27
1.8. Problemas resueltos .....	28
1.9. Problemas propuestos .....	33
2. ESTEREOISOMERÍA .....	37
2.1. Fórmulas estereoquímicas .....	37
2.1.1. Representaciones en cuña y en caballete .....	37
2.1.2. Proyecciones de Fischer .....	38
2.1.3. Proyecciones de Newman .....	39
2.2. Estereoisomería .....	40
2.2.1. Isomería configuracional ( <i>cis/trans</i> , <i>Z/E</i> ) .....	40

2.3. Quiralidad .....	42
2.3.1. Átomos de carbono estereogénicos .....	42
2.3.2. Enantiomería .....	42
2.3.3. Configuración absoluta. Nomenclatura <i>R/S</i> .....	43
2.3.4. Rotación específica .....	45
2.3.5. Mezclas de enantiómeros. Mezcla racémica .....	46
2.3.6. Moléculas con dos centros estereocentros: diastereoisómeros y formas <i>meso</i> .....	46
2.4. Problemas resueltos .....	48
2.5. Problemas propuestos .....	59
3. ALCANOS Y CICLOALCANOS .....	65
3.1. Análisis conformacional .....	65
3.1.1. Análisis conformacional del etano .....	65
3.1.2. Análisis conformacional del butano .....	67
3.2. Reactividad de alcanos .....	69
3.2.1. Halogenación radicalica .....	69
3.3. Cicloalcanos .....	70
3.3.1. El ciclohexano .....	71
3.3.2. Ciclohexanos sustituidos .....	74
3.3.3. Reactividad de cicloalcanos .....	74
3.4. Métodos de síntesis de alcanos .....	75
3.5. Problemas resueltos .....	75
3.6. Problemas propuestos .....	82
4. ALQUENOS Y DIENOS .....	85
4.1. Alquenos .....	85
4.1.1. Reacciones de adición electrófila a alquenos .....	85
4.1.2. Reacciones de adición de carbenos. Ciclopropanación .....	90
4.1.3. Reacciones de oxidación .....	91
4.1.4. Hidrogenación catalítica .....	93
4.1.5. Halogenación alílica .....	93
4.2. Dienos .....	94
4.2.1. Reacciones de adición electrófila a dienos conjugados .....	94
4.2.2. Otras reacciones de dienos conjugados .....	95
4.3. Métodos de síntesis de alquenos y de dienos .....	96
4.4. Problemas resueltos .....	97
4.5. Problemas propuestos .....	106
5. ALQUINOS .....	111
5.1. Acidez de alquinos terminales .....	111
5.2. Reacciones de adición electrófila a alquinos .....	112
5.2.1. Adición de haluros de hidrógeno .....	112
5.2.2. Adición de halógenos .....	113

5.2.3. Adición de agua. Hidratación de alquinos .....	113
5.2.4. Reacción de hidrobtoración-oxidación .....	114
5.3. Reacciones de oxidación. Ozonólisis .....	115
5.4. Hidrogenación catalítica .....	116
5.5. Reducción con metales alcalinos .....	116
5.6. Métodos de síntesis de alquinos .....	117
5.7. Problemas resueltos .....	118
5.8. Problemas propuestos .....	123
6. DERIVADOS HALOGENADOS .....	129
6.1. Haluros de alquilo .....	129
6.1.1. Reacciones de sustitución nucleófila ( $S_N$ ) en haluros de alquilo .....	129
6.1.2. Reacciones de $\beta$ -eliminación (E) en haluros de alquilo .....	131
6.1.3. Competencia entre las reacciones de eliminación y de sustitución .....	133
6.2. Haluros de alilo y bencilo .....	135
6.3. Haluros de arilo y alqueno (vinilo) .....	135
6.4. Otras reacciones de los derivados halogenados .....	136
6.4.1. Alquilación de compuestos aromáticos (alquilación de Friedel-Crafts) .....	136
6.4.2. Reducción .....	136
6.4.3. Formación de compuestos organometálicos .....	136
6.5. Compuestos polihalogenados .....	138
6.6. Métodos de síntesis de derivados halogenados .....	139
6.7. Problemas resueltos .....	140
6.8. Problemas propuestos .....	148
7. COMPUESTOS AROMÁTICOS .....	153
7.1. Aromaticidad .....	153
7.2. Sustitución electrófila aromática ( $S_EAr$ ) .....	153
7.2.1. Nitración .....	154
7.2.2. Sulfonación .....	154
7.2.3. Halogenación .....	154
7.2.4. Alquilación de Friedel-Crafts .....	155
7.2.5. Acilación de Friedel-Crafts .....	155
7.3. Sustitución electrófila aromática en bencenos sustituidos .....	155
7.4. Otras reacciones del benceno y de sus derivados .....	157
7.4.1. Reducción .....	157
7.4.2. Oxidación de alquilbencenos .....	158
7.4.3. Halogenación de alquilbencenos .....	158
7.4.4. Alquenoil- y alquenoilbencenos .....	159
7.5. Compuestos aromáticos polinucleares .....	159
7.5.1. Compuestos aromáticos polinucleares con anillos aislados .....	159
7.5.2. Compuestos aromáticos polinucleares con anillos condensados .....	160
7.6. Métodos de síntesis de compuestos aromáticos .....	162

7.7. Problemas resueltos .....	162
7.8. Problemas propuestos .....	170
<b>8. ALCOHOLES Y FENOLES. ÉTERES, EPÓXIDOS Y COMPUESTOS CON AZUFRE .....</b>	<b>175</b>
8.1. Alcoholes .....	175
8.1.1. Acidez y basicidad de alcoholes .....	175
8.1.2. Oxidación de alcoholes .....	176
8.1.3. Esterificación .....	177
8.1.4. Deshidratación de alcoholes .....	177
8.1.5. Reacción de O-alkilación (síntesis de Williamson de éteres) .....	179
8.1.6. Transformación en derivados halogenados .....	179
8.2. Fenoles .....	180
8.2.1. Esterificación de fenoles (O-acilación) .....	180
8.2.2. Sustitución electrófila aromática ( $S_EAr$ ) .....	180
8.2.3. Acilación de fenoles .....	182
8.2.4. Oxidación de fenoles .....	182
8.3. Éteres .....	182
8.3.1. Rotura de éteres con hidrácidos .....	183
8.3.2. Transposición de Claisen .....	183
8.3.3. Halogenación en posición $\alpha$ .....	183
8.3.4. Éteres metálicos de fenoles .....	184
8.4. Epóxidos (oxiranos) .....	184
8.4.1. Apertura de epóxidos. Reactividad frente a nucleófilos .....	184
8.5. Compuestos con azufre .....	185
8.5.1. Tioles .....	185
8.5.2. Sulfuros (tioéteres) .....	186
8.6. Métodos de síntesis de alcoholes, fenoles, éteres, epóxidos y de compuestos con azufre .....	186
8.6.1. Síntesis de alcoholes .....	186
8.6.2. Síntesis de fenoles .....	188
8.6.3. Síntesis de éteres .....	188
8.6.4. Síntesis de epóxidos .....	188
8.6.5. Síntesis de tioles .....	188
8.7. Problemas resueltos .....	188
8.8. Problemas propuestos .....	195
<b>9. AMINAS Y DERIVADOS .....</b>	<b>201</b>
9.1. Reactividad de aminas .....	201
9.1.1. Acidez/basicidad de aminas .....	201
9.1.2. <i>N</i> -alkilación .....	202
9.1.3. <i>N</i> -acilación .....	203
9.1.4. Oxidación .....	203
9.1.5. Reacción con ácido nitroso .....	203
9.1.6. Reacciones de $S_EAr$ en aminas aromáticas .....	205
9.1.7. Hidróxidos de amonio .....	206



9.2. Métodos de síntesis de aminas .....	207
9.3. Problemas resueltos .....	208
9.4. Problemas propuestos .....	214
10. COMPUESTOS CARBONÍLICOS (I): ALDEHÍDOS Y CETONAS .....	219
10.1. Reacciones de adición nucleófila .....	219
10.1.1. Adición de cianuro de hidrógeno. Formación de halohidrinas .....	220
10.1.2. Adición de magnesianos, organolíticos y alquinuros .....	221
10.1.3. Adición de agua. Formación de hidratos .....	221
10.1.4. Adición de alcoholes .....	221
10.1.5. Adición de tioles .....	222
10.1.6. Adición de compuestos nitrogenados .....	223
10.2. Reacción de Wittig .....	225
10.3. Reacciones de oxidación .....	226
10.4. Reacciones de reducción .....	227
10.5. Otras reacciones de los compuestos carbonílicos .....	229
10.5.1. Condensación benzoínica .....	229
10.5.2. Reacción de Cannizaro .....	230
10.5.3. Compuestos carbonílicos aromáticos. Reacciones de $S_E Ar$ .....	230
10.5.4. Transformación en derivados dihalogenados .....	230
10.5.5. Reacción de Reformatsky .....	230
10.6. Métodos de síntesis de compuestos carbonílicos .....	231
10.7. Problemas resueltos .....	234
10.8. Problemas propuestos .....	240
11. COMPUESTOS CARBONÍLICOS (II): ENOLES, ENOLATOS. ALDEHÍDOS Y CETONAS $\alpha,\beta$ -INSATURADOS .....	245
11.1. Enoles y enolatos .....	245
11.1.1. Halogenación en posición $\alpha$ .....	246
11.1.2. C-Alquilación de cetonas .....	248
11.2. Enolatos y condensaciones aldólicas .....	248
11.3. Compuestos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados .....	251
11.3.1. Reducción .....	253
11.3.2. Adición de hidrácidos .....	254
11.3.3. Adición de ácido cianhídrico .....	254
11.3.4. Adición de compuestos organometálicos .....	254
11.3.5. Adición de Michael y anelación de Robinson .....	255
11.4. Problemas resueltos .....	256
11.5. Problemas propuestos .....	264
12. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	269
12.1. Acidez .....	269
12.2. Reacciones de sustitución nucleófila .....	270

12.2.1. Esterificación .....	270
12.2.2. Transformación en haluros de ácido .....	271
12.2.3. Reacción con organolíticos .....	271
12.3. Formación de amidas .....	272
12.4. Reducción a alcoholes .....	272
12.5. Descarboxilación .....	272
12.6. Halogenación en posición $\alpha$ (reacción de Hell-Volhardt-Zelinsky) .....	273
12.7. Ácidos carboxílicos aromáticos .....	274
12.8. Métodos de síntesis de ácidos carboxílicos .....	274
12.9. Problemas resueltos .....	277
12.10. Problemas propuestos .....	282
13. DERIVADOS DE ÁCIDO CARBOXÍLICO .....	287
13.1. Haluros de ácido (Z= halógeno) .....	289
13.2. Anhídridos .....	290
13.3. Ésteres .....	291
13.3.1. Hidrólisis .....	291
13.3.2. Transesterificación .....	292
13.3.3. Transformación en amidas .....	292
13.3.4. Reacción con organometálicos .....	293
13.3.5. Reducción de ésteres .....	293
13.3.6. Condensación aciloínica .....	293
13.3.7. Condensaciones de Claisen y de Dieckmann .....	294
13.3.8. Acilación de cetonas .....	295
13.3.9. Pirólisis .....	296
13.3.10. Métodos de síntesis de ésteres .....	296
13.4. Amidas .....	297
13.4.1. Transposición de Hofmann .....	297
13.4.2. Reducción a aminas .....	298
13.4.3. Formación de nitrilos .....	298
13.4.4. Métodos de síntesis de amidas .....	298
13.5. Nitrilos .....	299
13.5.1. Métodos de síntesis de nitrilos .....	300
13.6. Problemas resueltos .....	301
13.7. Problemas propuestos .....	312
14. PROBLEMAS COMPLEMENTARIOS .....	319
SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS .....	345