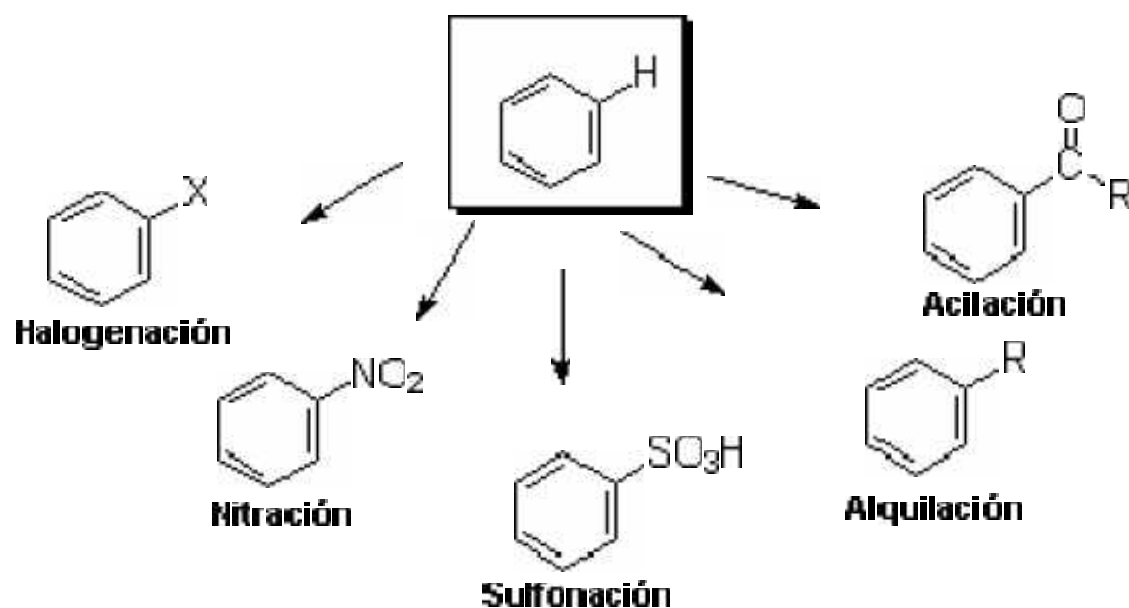




Tema: REACTIVIDAD ORGÁNICA



La reactividad química de una sustancia o de una especie química es la capacidad de reacción química que presenta ante otros reactivos.

Podemos distinguir:

Reactividad termodinámica: está o no favorecida por la entalpía.

Reactividad cinética: tendrá lugar o no en una escala de tiempo dada.

La Química del Carbono se basa en la capacidad de este elemento de unirse con otros átomos de carbono, por medio de enlaces simples o múltiples, formando cadenas estables.

El carbono se une covalentemente con H, O, N, P, S y X. Con H y X (X = halógenos: F, Cl, Br o I) forma enlaces simples. Con O y S puede formar enlaces simples o dobles. Con N, P y C puede formar enlaces simples, dobles y triples.

1. BASES DE LA REACTIVIDAD ORGÁNICA.

La reactividad de los compuestos orgánicos se debe a:

a. Grupos funcionales.

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

b. Ruptura de enlaces de alta energía.

- **Homolítica** (por la presencia de radicales libres).
- **Heterolítica** (el par electrónico va a un átomo).

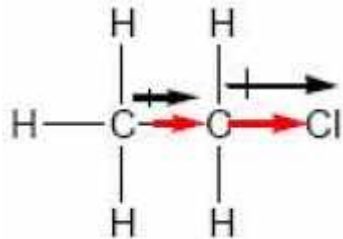
c. Desplazamientos electrónicos.

Pueden atribuirse a dos causas diferentes: efecto inductivo y efecto mesomérico.

1.1. Desplazamientos electrónicos.

Efecto inductivo

“**Desplazamiento parcial** del par electrónico en enlace sencillo \dagger hacia el átomo **más electronegativo**, provocando fracciones de carga”.



El hidrógeno se toma como referencia (no provoca efecto inductivo).

Grupos que aportan electrones: (+ I)

$-\text{O}^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{R}$

$(-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{-CH}_3, -\text{C}(\text{CH}_3))$

Grupos que retiran electrones: (- I)

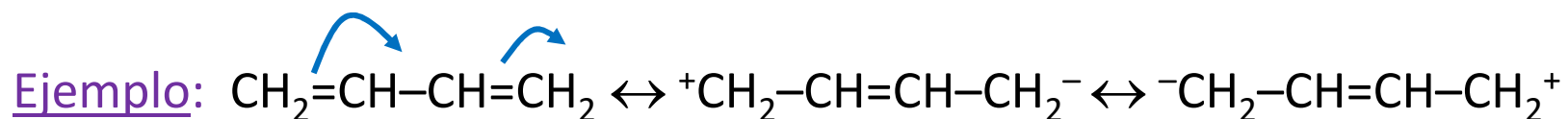
$-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{X}$ (halógeno), $-\text{OH}$

Se trasmite a lo largo de la cadena a enlaces adyacentes, aunque cada vez más débilmente.

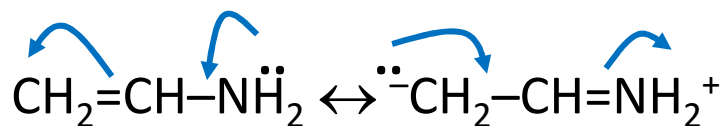
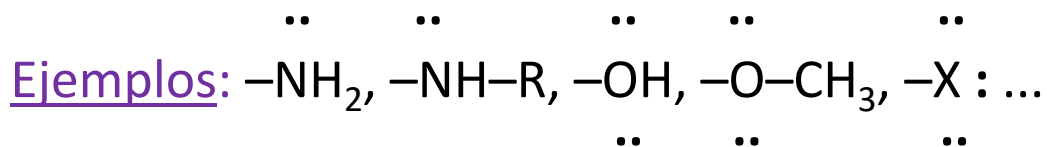
Ejercicio 1. Justifique, basándose en el efecto inductivo, la mayor acidez de los derivados clorados del ácido acético.

Efecto mesomérico (resonancia)

Se produce cuando hay enlaces múltiples y la posibilidad de que los electrones se deslocalicen (átomo electronegativo con posibilidad de tener parejas de electrones sin compartir).

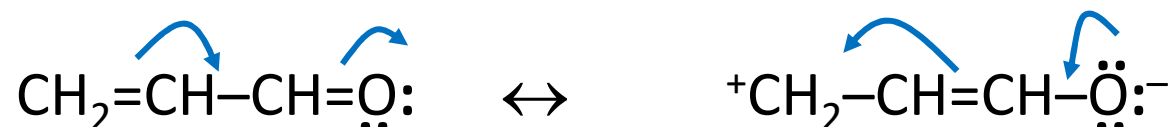


(+ M): se produce por la cesión de un par de electrones sin compartir del átomo unido al carbono, formándose un doble enlace.



(- M): el átomo unido al carbono toma para sí un par de electrones del doble o triple enlace.

Ejemplos: -CHO, -NO, -CN, -CO-CH₃, -COOH



Todos los enlaces son intermedios entre simples y dobles.
A mayor número de estructuras resonantes, mayor estabilidad.

Ejercicio 2. Explica el efecto mesoméro de las siguientes sustancias.

- a) Propenal.
- b) Bromoeteno.
- c) Nitroeteno.
- d) Metoxieteno.

1.2. Tipos de rupturas.

- **Ruptura Homolítica:** enlace covalente se rompe de manera **simétrica**.
(1 electrón para cada átomo).



Suele producirse en presencia de **luz UV**, pues se necesita un aporte de energía elevado.

- **Ruptura Heterolítica:** enlace se rompe de manera **asimétrica**.
(uno de los átomos se queda con los dos electrones que compartían).

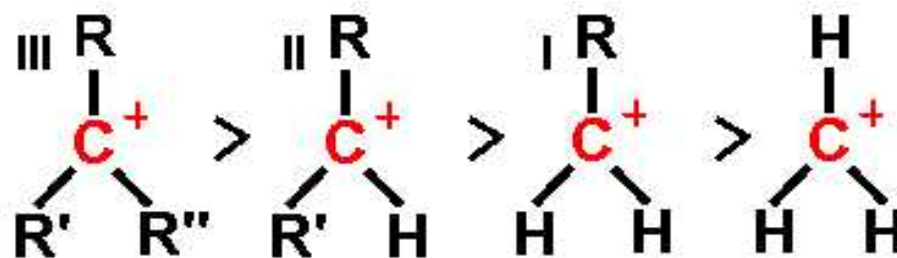


- Carbocationes: R_3C^+ Ejemplo: $(CH_3)_2CH^+$
- Carbaniones: $R_3C:^-$ Ejemplo: $Cl_3C:^-$

Carbono con carga

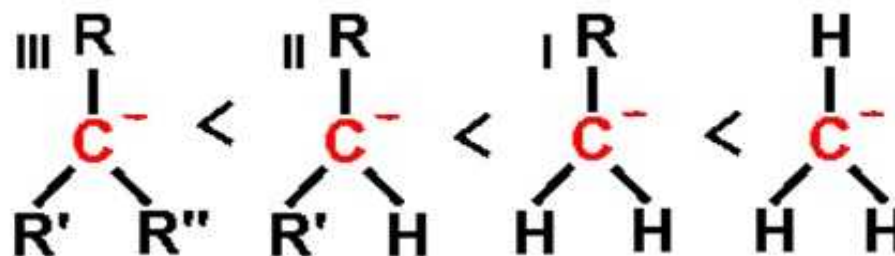
Carbocación

Átomo de carbono con carga **positiva**.



Carbanión

Átomo de carbono con carga **negativa**.



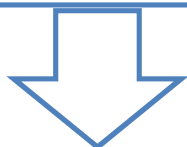
1.2. Tipos de reactivos.

- **Homolíticos:** radicales libres.
 - Son especies químicas que tienen átomos con **electrones desapareados**.
 - Se forman en reacciones con **ruptura homolítica**.
- **Nucleófilos:** tienen uno o más pares de electrones libres (bases de Lewis).
 - Atacan a partes de una molécula con **deficiencia de electrones**.
- **Electrófilos:** tienen orbitales externos vacíos (ácidos de Lewis).
 - Atacan a zonas con **alta densidad electrónica** (dobles o triples enlaces).

Electrófilos (E^+)

Reaccionan **aceptando** pares de **electrones libres**.

Puede ser un **catión** o moléculas que no cumplen el octeto.



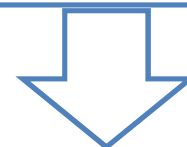
Ácidos de Lewis

H^+ , NO_2^+ , NO^+ , BF_3 , $AlCl_3$; cationes metálicos (Na^+), R_3C^+ , SO_3 , CH_3Cl , CH_3-CH_2Cl ; halógenos: Cl_2 , Br_2

Nucleófilos ($Nu:^-$)

Reaccionan **cediendo** pares de **electrones libres**.

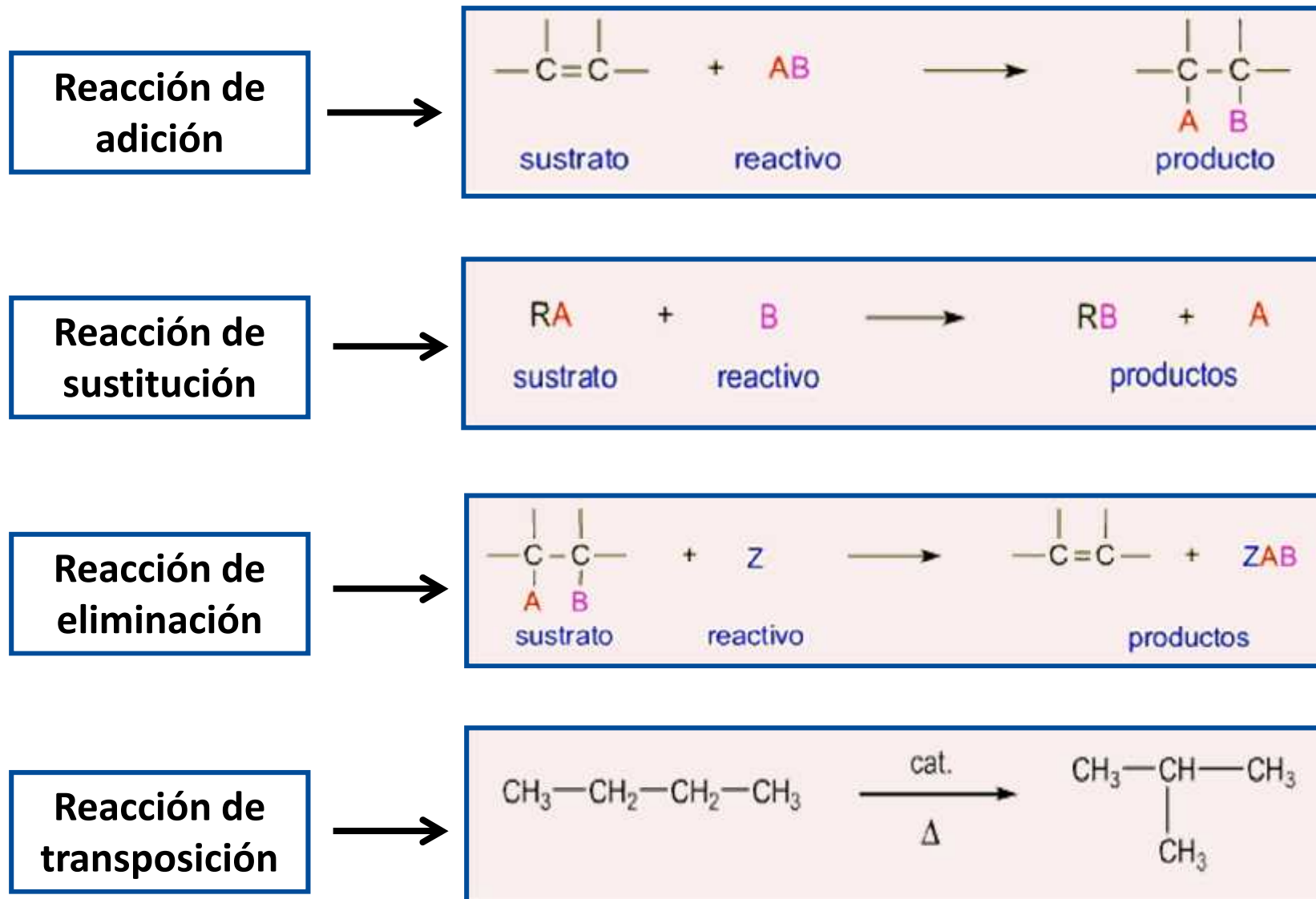
Puede ser un **anión** o una molécula con pares de electrones libres.



Bases de Lewis

$R-OH$, $R-O^-$, H_2O , $R-NH_2$, $R-C\hat{O}N$, $R-COO^-$, NH_3 , OH^- ; halogenuros: Cl^- , Br^-

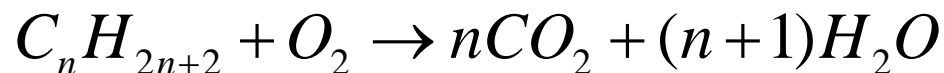
2. REACCIONES QUÍMICAS PRINCIPALES.



2.1 Reacciones de alcanos

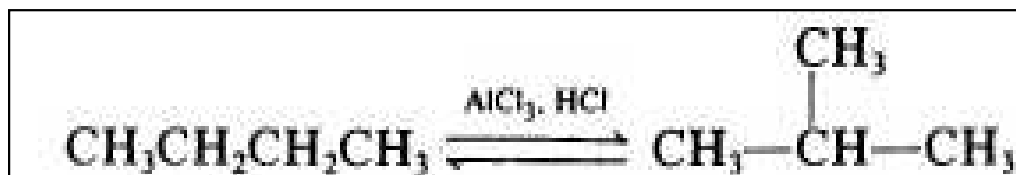
Combustión

- Reacción en presencia de **calor** y **O₂**
- Produce **CO₂** y **H₂O**



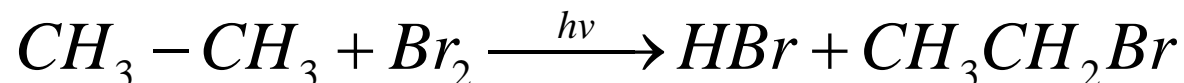
Isomerización

- **Reordenamiento** a una conformación más estable en presencia de un catalizador.



Halogenación

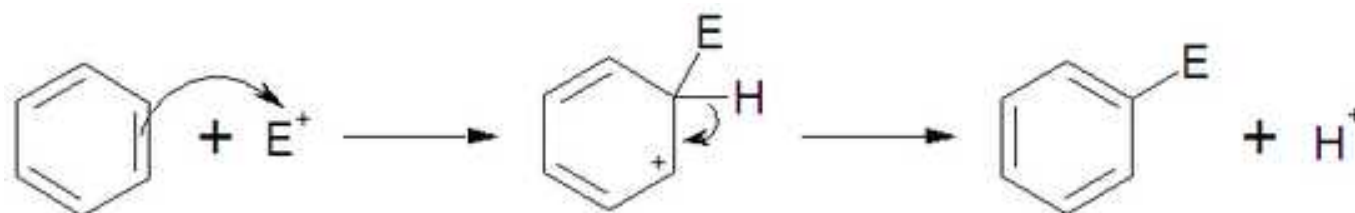
- Reacción con **Cl₂** o **Br₂** (requiere **calor** o **luz UV**).



3. REACCIONES QUÍMICAS ORGÁNICAS

3.1 Reacciones de sustitución

3.1.1. Sustitución electrofílica aromática: un electrófilo es sustituido por otro.



Se produce con este mecanismo: la **nitración** (HNO_3), **halogenación** (X_2), **sulfonación** (XSO_3), **alquilación** (RX , ROH) y **acilación** ($R - CO - X$). Estas reacciones requieren de un catalizador que puede ser un ácido protónico (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, HF , etc.) o un ácido de Lewis ($AlCl_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$, BF_3) los cuales forman un intermedio que estabiliza al electrófilo.

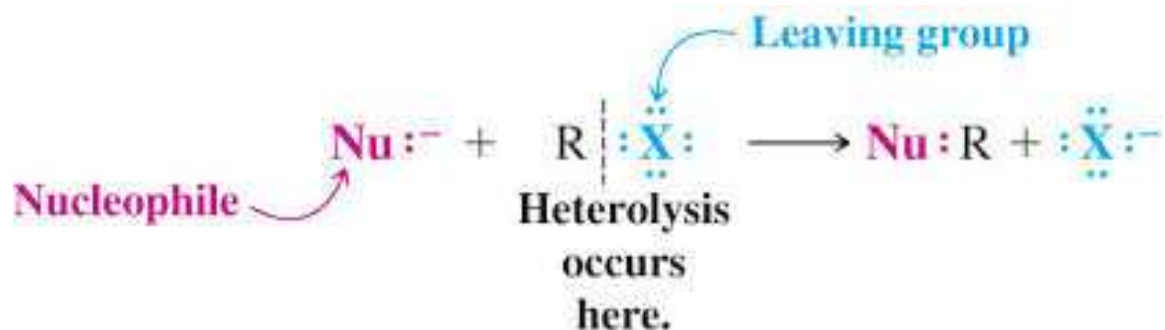
Se da en la **halogenación de alcanos** (con luz UV) o en presencia de peróxidos en tres etapas (**iniciación**, **propagación** y **terminación**).

3.1.2. Sustitución nucleofílica (S_N): un nucleófilo es sustituido por otro.

En una reacción de sustitución podemos distinguir cuatro partes:

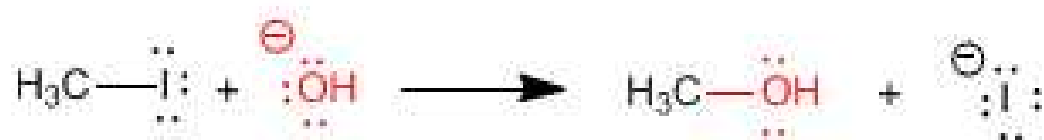
- Sustrato:** molécula en la cual tiene lugar la sustitución.
- Reactivo o grupo entrante:** átomo o grupo que ataca al sustrato.
- Grupo saliente:** átomo o grupo que es expulsado del sustrato.
- Producto:** es el resultado de la sustitución del grupo saliente por el nucleófilo.

Una reacción de sustitución nucleofílica tiene la siguiente estructura.



Se produce en los haluros de alquilo (**R – X**), alcoholes (**R – OH**), éteres (**R – O – R**), ácidos carboxílicos (**R – COOH**), y derivados de ácidos (haluros de ácidos, ésteres, amidas y sales)

Ejemplo:



3.2 Reacciones de adición

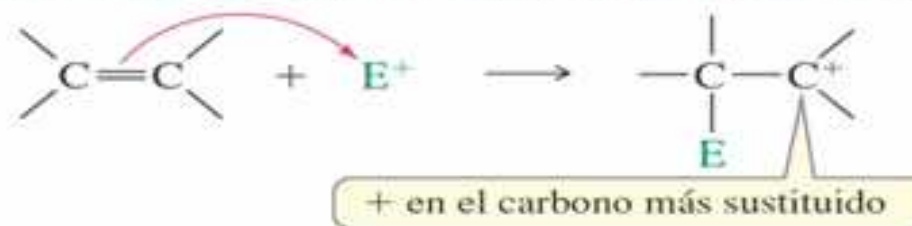
La adición heterolítica obedece las reglas de Markovnikoff, en una hidrohlogenación, el halógeno se fija sobre el carbono más sustituido y el hidrógeno sobre el carbono menos sustituido.

3.2.1. Reacciones de adición electrofílica (a doble o triple enlace).

Este tipo de reacciones se produce en compuestos insaturados: **alquenos, alquinos, cicloalquenos.**

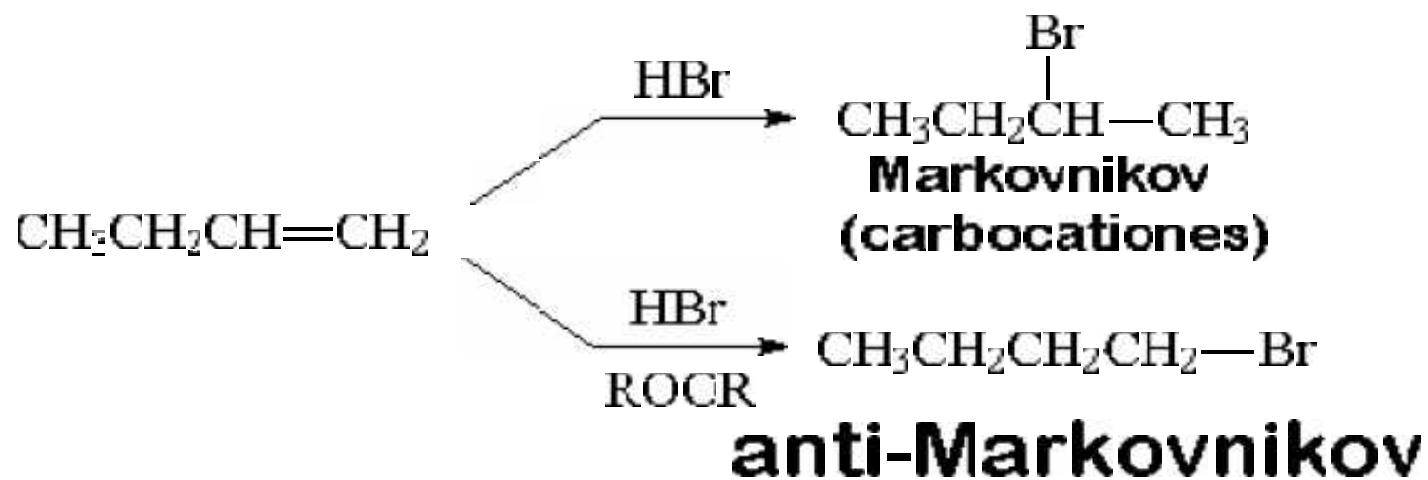
Los E – Nu que atacan a estos sustratos son : **X_2/CCl_4 ; HX ; H_2O ; H_2O/X_2 .**

Paso 1: ataque del enlace pi por un electrófilo para formar un carbocatión.



Paso 2: el ataque por un nucleófilo da lugar al producto de adición.



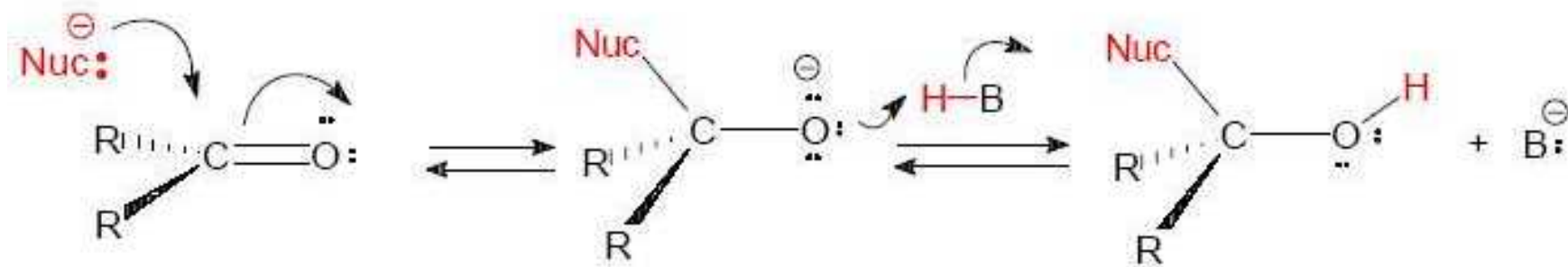


3.2.2. Reacciones de adición nucleofílica.

Este tipo de reacciones se produce en **aldehídos** y **cetonas**.

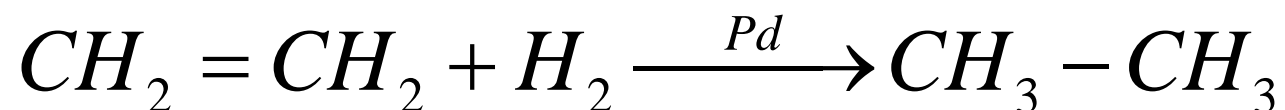
Consiste en la adición de un nucleófilo al carbono y de un protón al oxígeno del doble enlace C = O como consecuencia de la diferencia de electronegatividad entre el átomo de carbono y oxígeno.

Los E – Nu que atacan a estos sustratos son : **HCN; R-OH; R-NH₂**.



Adición de hidrógeno (hidrogenación).

- Permite **saturar** al hidrocarburo.
- Ocurre en presencia de **catalizadores**.
- Utilizado en la **conversión** de alquenos derivados del petróleo.

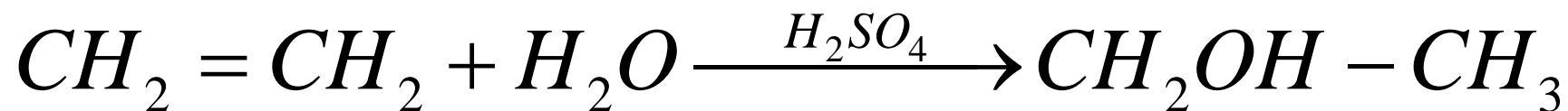


Adición de halógenos → permite obtener haluros.



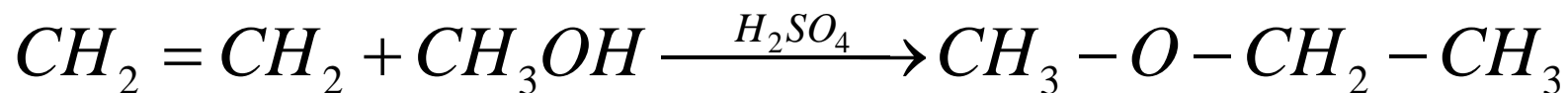
Adición de H₂O → ocurre en presencia de **ácidos** (requiere catalizador).

- Permite la formación de **alcoholes** (en alquinos se forman enoles).
- **Enoles** pueden reorganizar enlaces, constituyendo cetonas.



Adición de alcoholes → forma éteres.

- Reacciona de forma similar al agua (requiere catalizador ácido).



3.3 Reacciones de eliminación

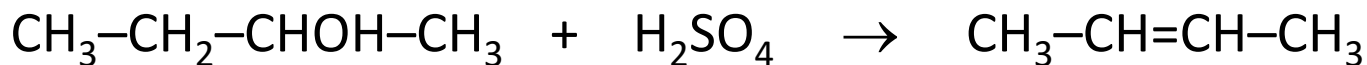
Del compuesto orgánico se **elimina** una pequeña molécula, así se obtiene otro compuesto de menor masa molecular.

Siguen la regla de **Saytzeff**: “En las reacciones de eliminación el hidrógeno sale del carbono adyacente al grupo funcional que tiene menos hidrógenos”.

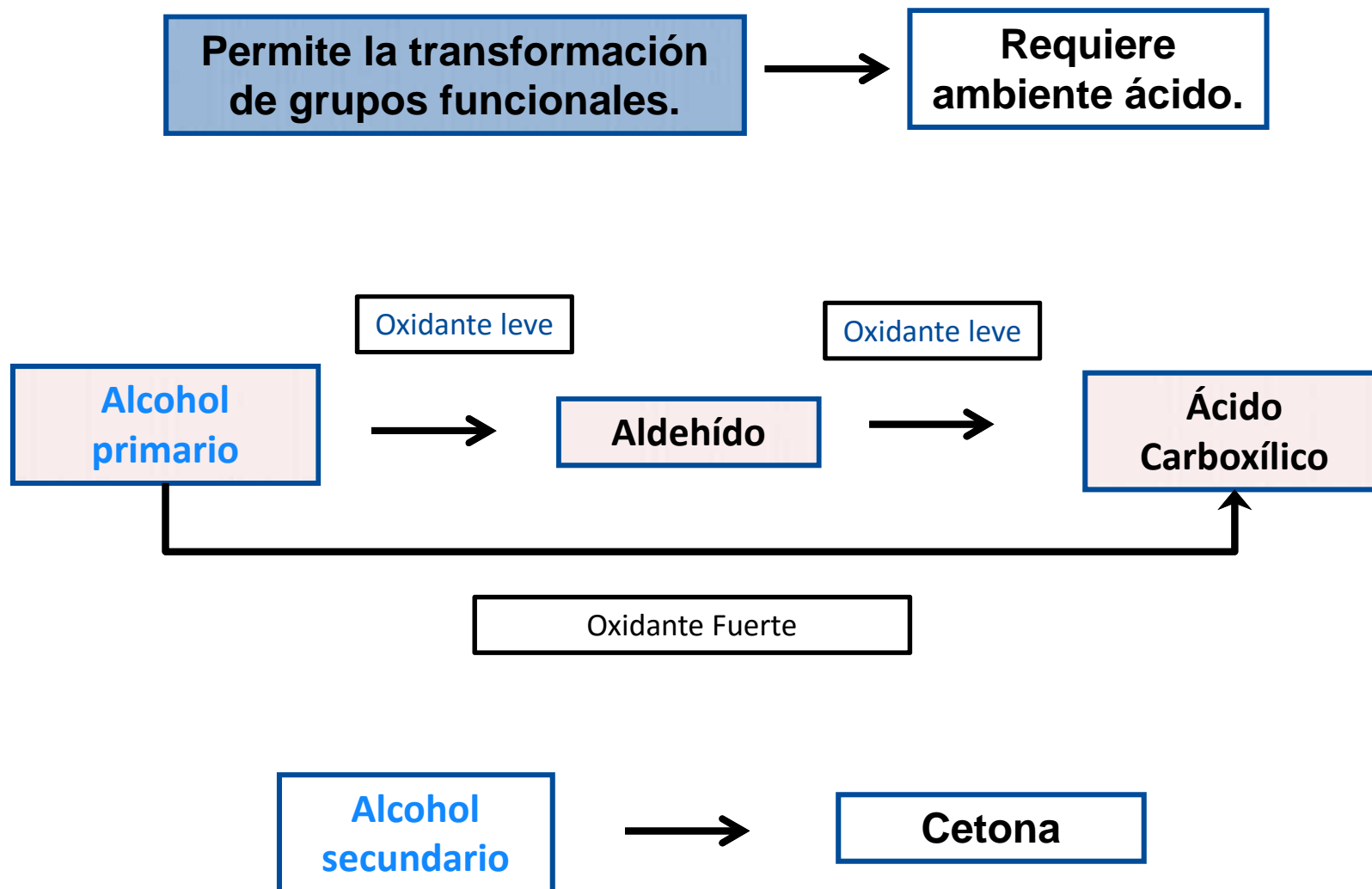
1) Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo (se produce en medio básico).



2) Deshidratación de alcoholes (se produce en medio ácido).

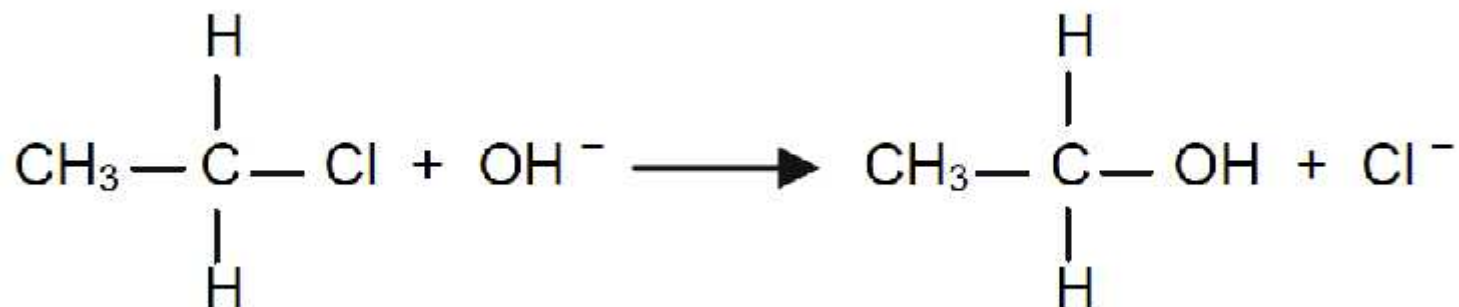


3.4 Reacciones redox



Pregunta oficial PSU

La siguiente ecuación



representa una reacción de

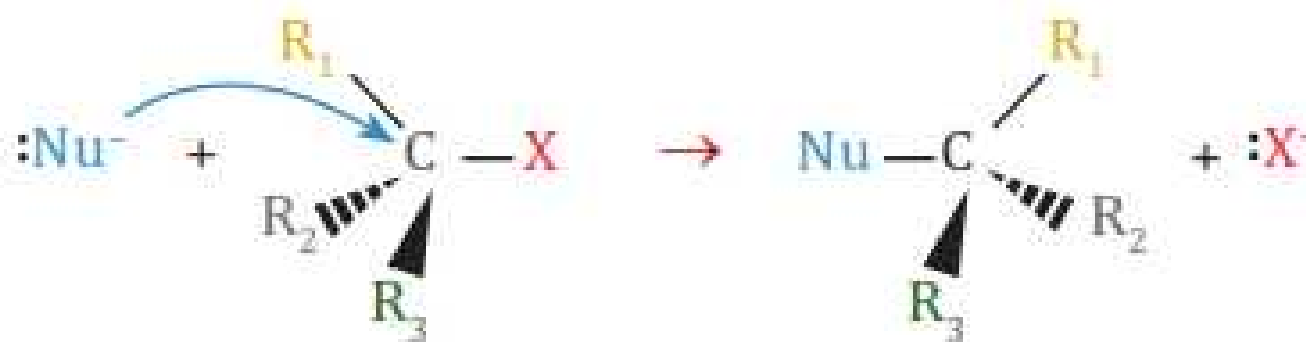
- A) sustitución nucleofílica.
- B) condensación.
- C) eliminación electrofílica.
- D) adición nucleofílica.
- E) adición electrofílica.

ALTERNATIVA
CORRECTA

A

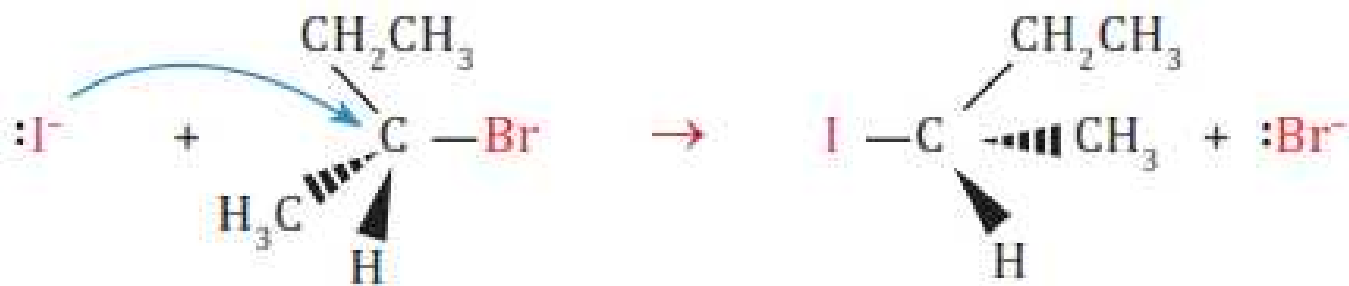
b. Reacciones de sustitución bimolecular (S_N2)

El mecanismo de las reacciones de **sustitución bimolecular** (S_N2) se desarrolla en un paso único, en el cual se producen al mismo tiempo el ataque del nucleófilo y la pérdida del grupo saliente, como se indica en la figura. Mira atentamente el siguiente mecanismo general.



Reacciones de sustitución bimolecular (S_N2)

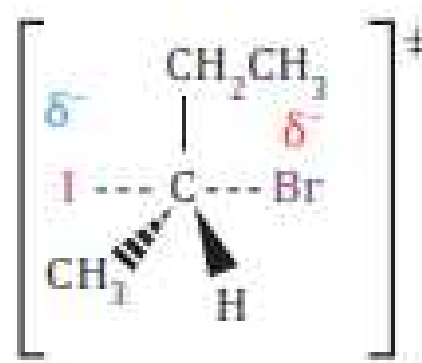
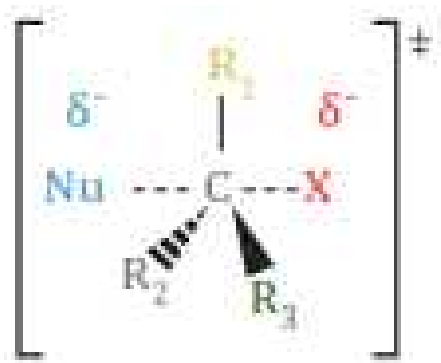
Por ejemplo, el 2-bromobutano más el anión yoduro forman como producto al 2- yodobutano bajo este mecanismo, como se indica en la siguiente reacción:



Este mecanismo consiste en el ataque del nucleófilo al carbono que contiene al grupo saliente. El grupo saliente deberá romper su enlace con el carbono, llevándose los electrones, lo que dependerá de su capacidad para aceptar la carga negativa, condición estrechamente relacionada con la basicidad del mismo.

Esta característica fundamental aumenta de izquierda a derecha y desde arriba hacia abajo en la tabla periódica; por ende, los halógenos son considerados los mejores grupos salientes.

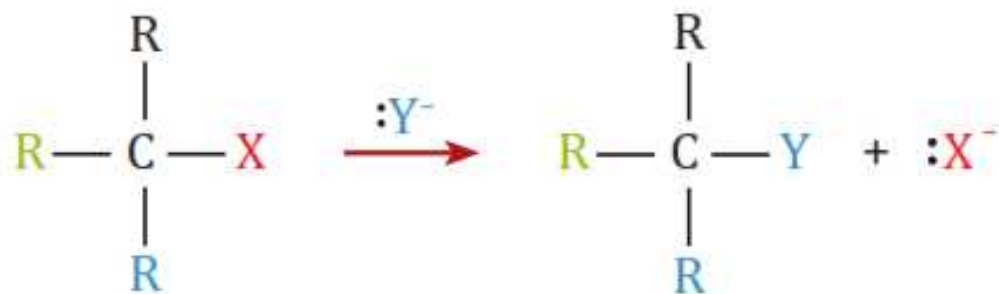
Entre los reactivos y los productos se forma una especie intermedia (el complejo activado desde el punto de vista cinético), que en general tendría la forma que representa la imagen inferior izquierda, y en el caso del ataque al 2-bromobutano (imagen inferior derecha).



c. Reacciones de sustitución unimolecular (S_N1)

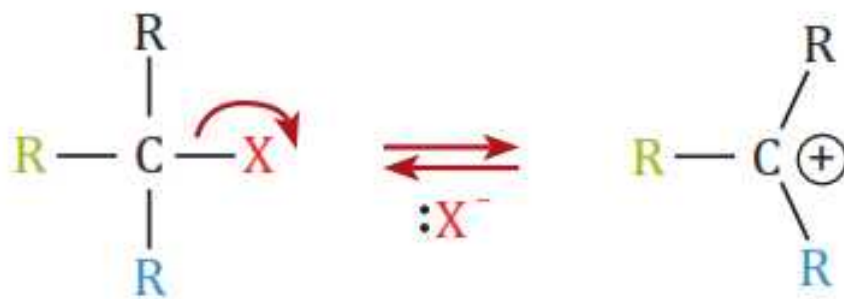
A diferencia de la sustitución bimolecular, este mecanismo ocurre en dos etapas distintas. La primera de ellas corresponde a la pérdida del grupo saliente, provocando la formación del carbocatión. La segunda etapa es aquella en la que se produce el ataque del nucleófilo. Todo esto con una cinética de reacción de orden uno.

Observa atentamente el siguiente mecanismo general, donde R corresponde a un sustituyente hidrocarbonado, X a un halógeno e Y a la especie que actúa como nucleófilo, y trata de explicarlo.

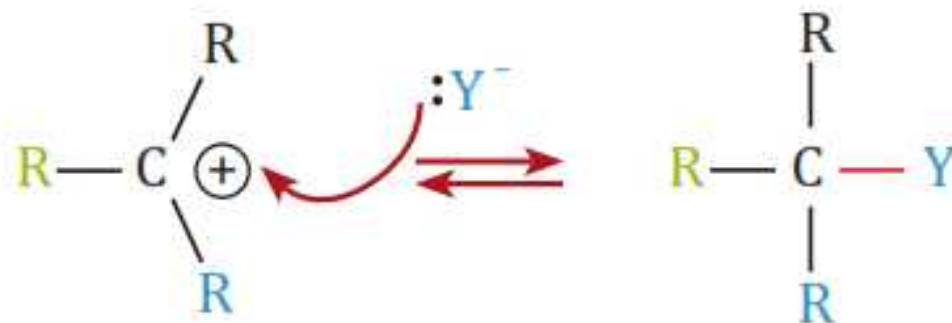


Podrás darte cuenta de que corresponde a un solo paso, pero al analizarlo en detalle, se tienen las siguientes etapas:

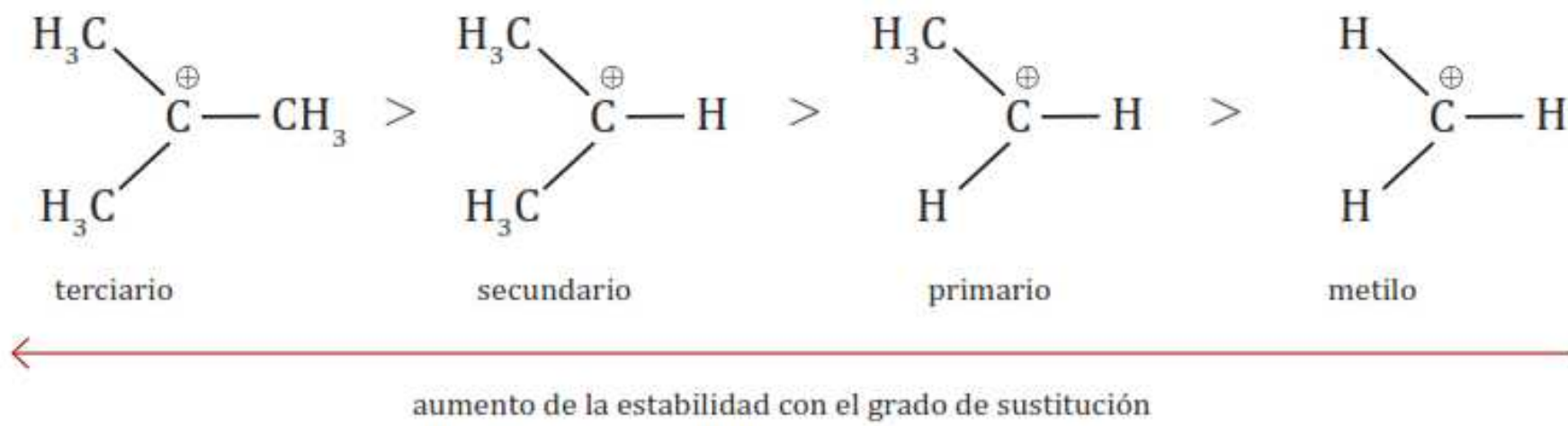
Etapá 1: Corresponde a la disociación del haloalcano (recuerda que X es un halógeno), formando un carbocatión, proceso conocido como la etapa lenta de la reacción.



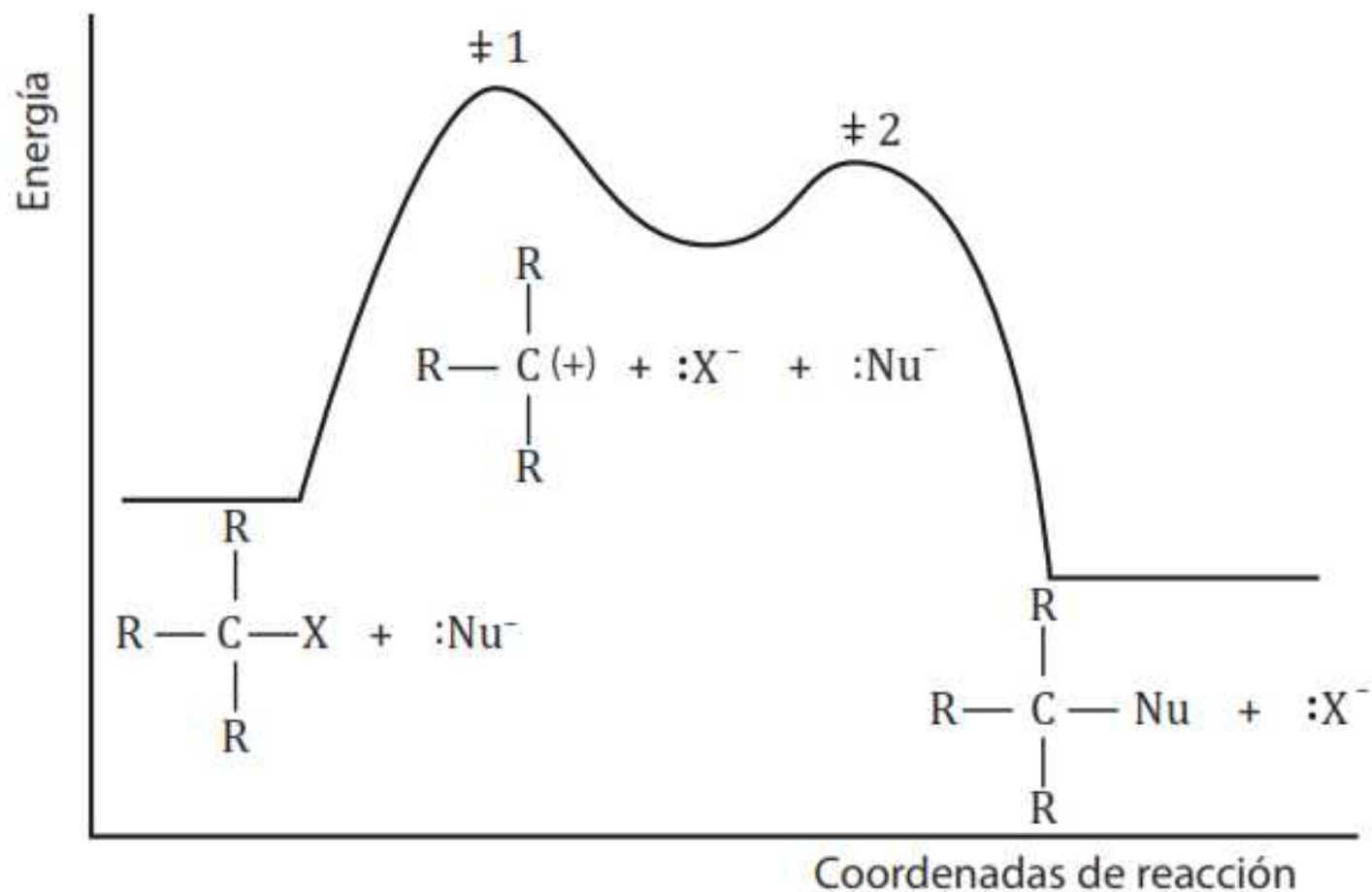
Etapa 2: En esta etapa, el carbocatión formado en la etapa 1 es atacado por la especie que actúa como nucleófilo.



La formación del carbocatión es un paso de gran complejidad en la sustitución unimolecular, pues corresponde a estados intermedios de gran inestabilidad. La estabilidad de un carbocatión depende del número de grupos alquilo unidos al carbono que soporta la carga positiva. Así los carbocationes primarios son menos estables que los secundarios y estos a su vez menos estables que los terciarios.



A diferencia del mecanismo de sustitución bimolecular, en (S_N1) existen dos estados de transición, correspondientes a las dos etapas de disociación.

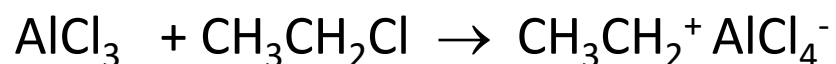


d. Reacciones de sustitución electrofílica aromática (SE)

Este tipo de reacción de sustitución es diferente, y ocurre en una especie deficiente de electrones (electrófilo), por ejemplo, el cloruro de etilo atacando a un compuesto aromático como benceno, en presencia de un catalizador como el cloruro de aluminio (AlCl_3) para formar etilbenceno por remplazo de un hidrógeno aromático, como se indica en la figura.



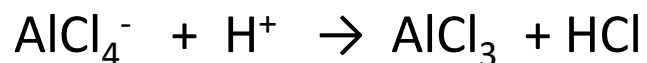
El catalizador (AlCl_3) reacciona con cloruro de etilo para formar una especie electrofílica llamada carbocatión etilo según la siguiente ecuación:



El benceno que posee alta densidad electrónica en el anillo es atacado por el carbocatión etilo, formando etilbenceno y otra especie electrofílica, que generalmente es un protón (H^+), como se indica en la reacción:



El AlCl_4^- formado reacciona con el H^+ para conformar el HCl y generar el catalizador AlCl_3 , como se indica en la ecuación



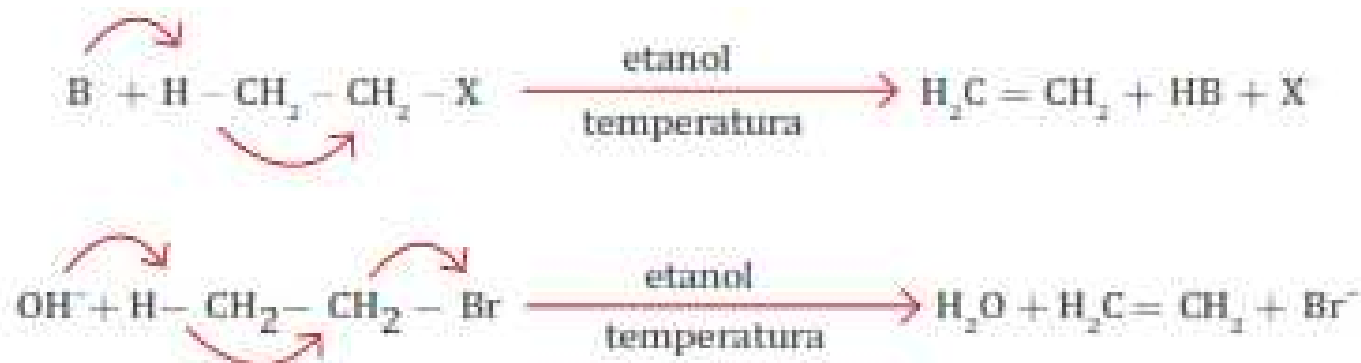
Son reactivos deficientes de electrones E^+ , de electrófilo que atacan centros de alta densidad electrónica y pueden ser especie cargada positivamente o una especie polar que es atraída por un par de electrones no compartidos.

Ejemplos de sustancias cargadas positivamente: R^+ (CH_3^+ , CH_3CH_2^+), o de sustancias que no poseen carga, pero con átomos deficientes en electrones. Por ejemplo : FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 .

e. Reacciones de eliminación.

Durante el proceso de eliminación unimolecular se produce la desprotonación del carbocatión, dando lugar a la formación de alquenos.

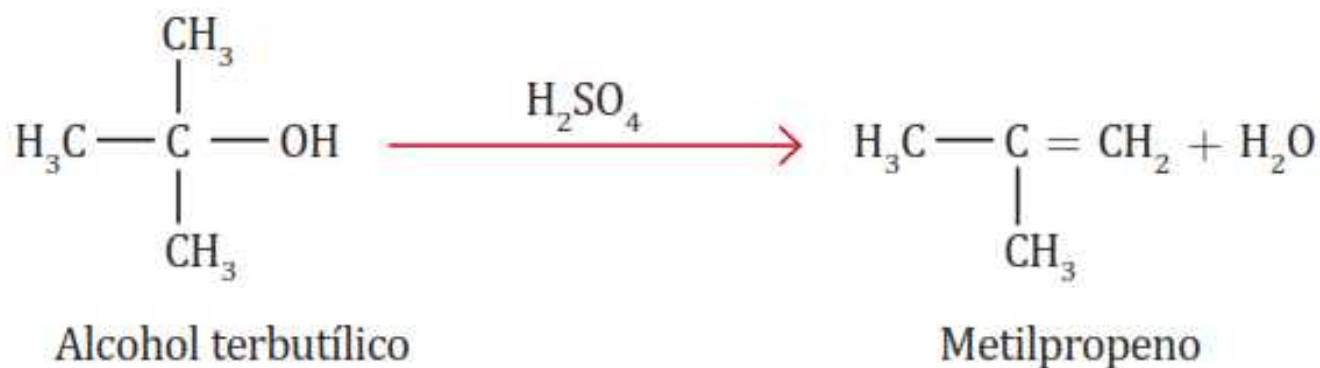
Las reacciones de eliminación que sufren los halogenuros de alquilo implica la pérdida de un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno (HX) , en dos átomos de carbono es decir, una deshidrohalogenación. Esto debe ocurrir en un medio básico fuerte no acuoso y a altas temperaturas, con formación de alquenos. A continuación se presentan algunos ejemplos:



La base fuerte saca el hidrógeno del carbono adyacente que contiene al halógeno. Si el medio fuera acuoso y básico débil, se favorece la reacción de sustitución del halógeno por el - OH. En la práctica, siempre existe una mezcla de productos que depende de las condiciones experimentales, es decir, productos de sustitución y de eliminación.

La reacción de eliminación se ve favorecida en los halogenuros de alquilo terciarios, en menor grado los secundarios, y para los primarios se favorece la sustitución.

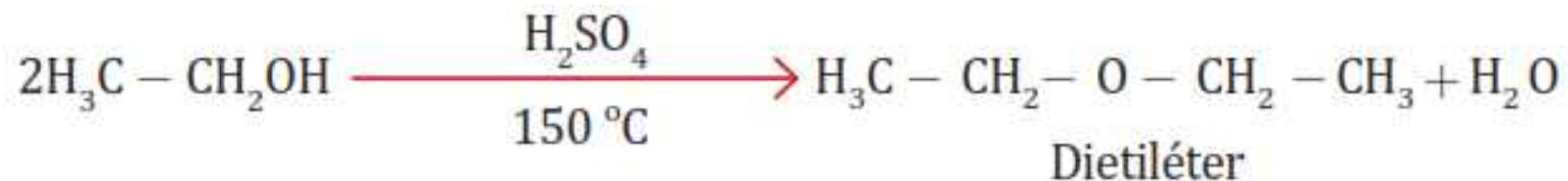
El alcohol en medio ácido y temperatura alta sufre la protonación del grupo hidroxilo, debilitándose el enlace C - OH, lo que implica una deshidratación intramolecular (sale el grupo OH y un átomo de H del C adyacente a este), generándose un doble enlace, como se indica en la siguiente reacción química:



La deshidratación de los alcoholes se ve favorecida en el siguiente orden:

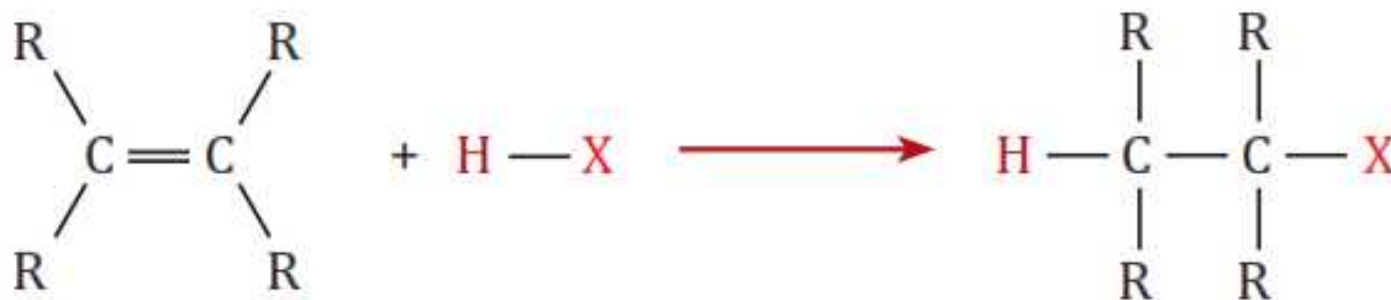
alcohol terciario > alcohol secundario > alcohol primario

Si reaccionan dos moléculas de alcohol iguales o diferentes y se calientan a una temperatura inferior a los 150 °C en medio de ácido sulfúrico concentrado, la deshidratación permite la obtención de un éter, como se indica a continuación:

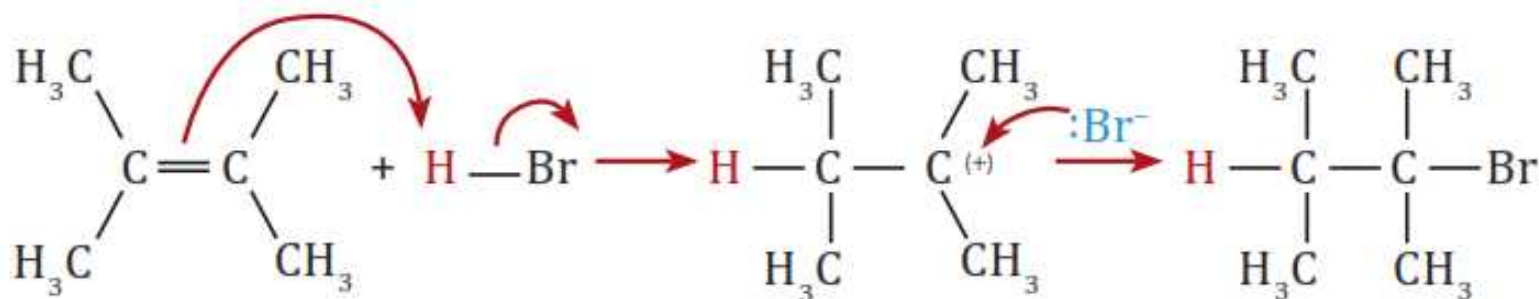


f. Reacciones de adición.

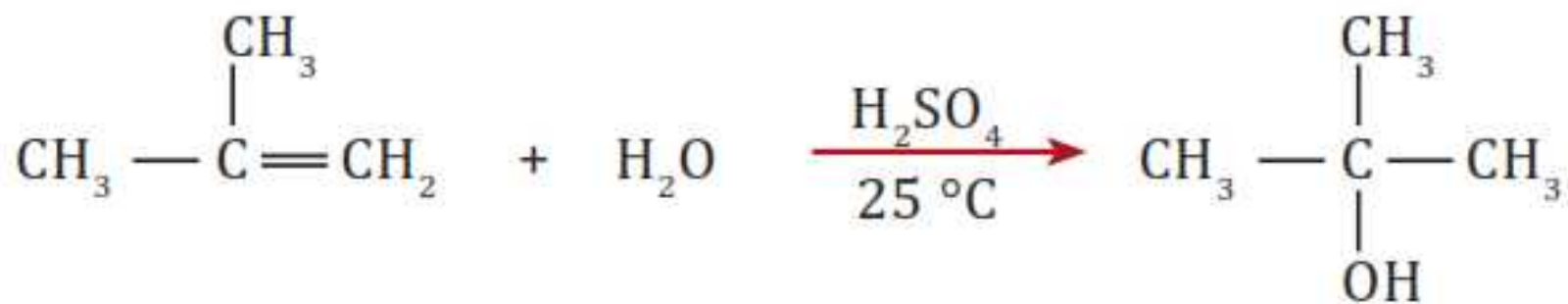
Las reacciones de adición son características de moléculas orgánicas con presencia de dobles y triples enlaces, en las cuales aumenta el número de grupos, disminuyendo el grado de insaturación del sustrato. Observa atentamente el siguiente mecanismo general de reacción de adición electrofílica para alquenos. Como se indica en la siguiente ecuación:



Una primera etapa de la reacción corresponde a la adición del protón al alqueno nucleófilo para formar el carbocatión. En la segunda etapa, el carbocatión reacciona con el nucleófilo, como muestra el siguiente mecanismo en el que reacciona el 2,3-dimetil-2-buteno con ácido bromhídrico. Ver la reacción.



Cuando una molécula asimétrica (átomos diferentes) como el agua, el cloruro de hidrógeno o el bromuro de hidrógeno se adicionan a un alqueno asimétrico, hay dos direcciones posibles para la adición. Por ejemplo, al hidratar el isobutileno es posible la formación de alcohol t-butílico y alcohol isobutílico, pero el producto que en realidad se crea es alcohol t-butílico. La reacción es catalizada por ácido sulfúrico, como se indica a continuación:



Este fenómeno se explica mediante la **regla de Markownikoff, que dice:**

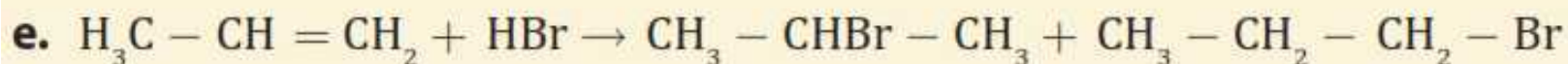
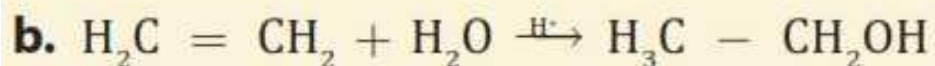
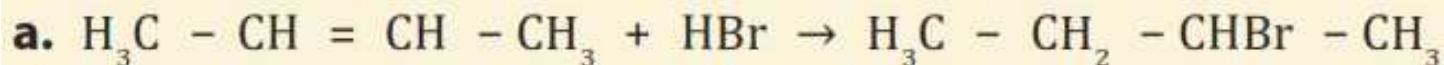
“Cuando un reactivo asimétrico se adiciona a un alqueno asimétrico, el hidrógeno o electrófilo del reactivo asimétrico se une al carbono del doble enlace que tenga el número mayor de hidrógenos”.

Excepción: adición del ácido bromhídrico (HBr) en presencia de peróxidos. A esto último se le llama *adición anti-Markownikoff*.

ACTIVIDAD

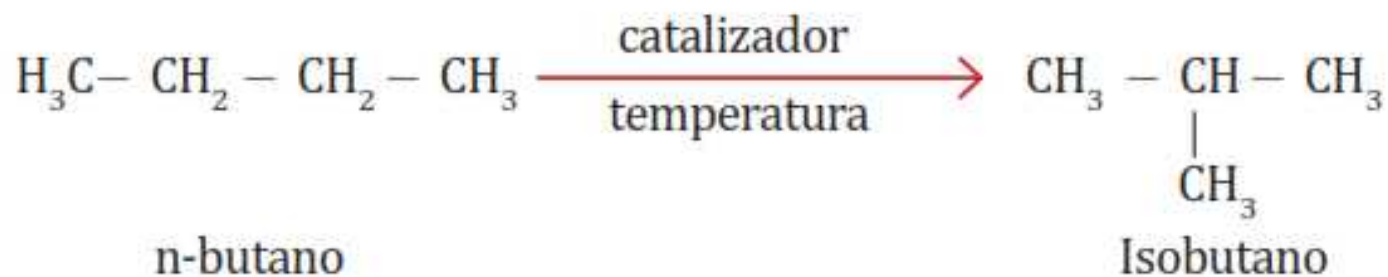
Observa con atención cada reacción propuesta a continuación y explica el mecanismo de cada una de ellas ¿Cuál de las reacciones planteadas se rige por la regla Markownikoff? Argumenta.

- ¿A qué mecanismo pertenecen? Justifica tu respuesta.
- Describe cada uno de los procesos según corresponda, identificando sustrato, grupo saliente y carbocatión, explicando el porqué de tu elección.



g. Reacciones de reordenamiento.

En este tipo de reacción no se cambia un sustituyente por otro diferente, ni disminuye o aumenta el número de ellos, y consiste principalmente en una reubicación de los sustituyentes dentro de la misma molécula. En este tipo de reacción los enlaces en el reactivo se reorganizan en forma distinta, dando lugar a un compuesto diferente al de punto de partida. Estas reacciones son frecuentes entre las estructuras isoméricas. Hay algunos factores, como el calor y los catalizadores, que facilitan este tipo de reacciones, como se presenta en el siguiente ejemplo:

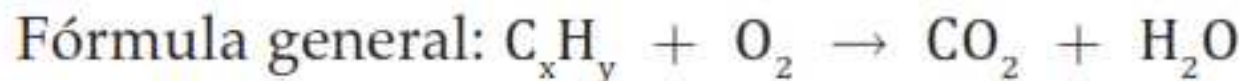


h. Reacciones de óxido-reducción

Las reacciones de óxido-reducción de los compuestos orgánicos son muy variadas. En función de su estructura y de las condiciones del medio, los productos obtenidos a partir de un mismo compuesto pueden ser muy diferentes.

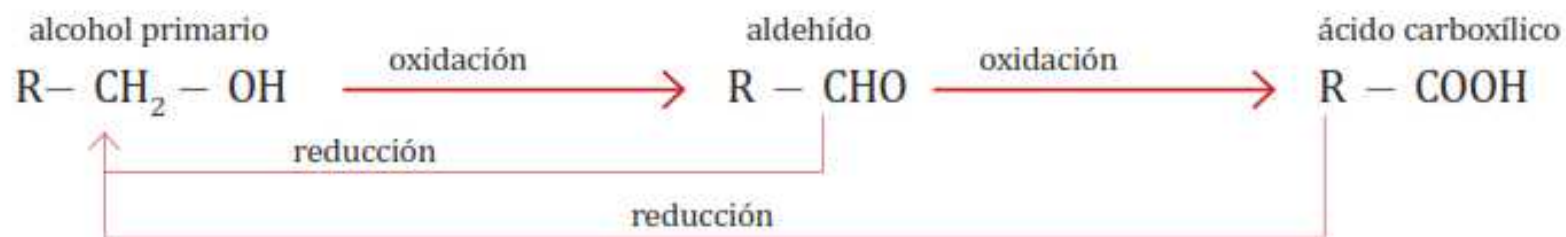
Las reacciones de combustión son procesos de reacciones de óxido-reducción con gran desprendimiento de luz y calor. Los átomos de carbono de los productos orgánicos, al quemarse pasan a dióxido de carbono (CO₂), y si la combustión es completa, todos los hidrógenos (H), pasan a agua (H₂O).

En general, la combustión de un hidrocarburo es:



Muchas funciones orgánicas están relacionadas entre sí mediante procesos de óxido-reducción, así por ejemplo:

- La oxidación de un alcohol primario conduce a un aldehído, el cual a su vez se oxida formando el correspondiente ácido carboxílico, todos ellos conteniendo el mismo número de átomos de carbono.
- Un alcohol secundario puede oxidarse originando una cetona.
- Inversamente, los agentes reductores pueden reducir a los ácidos carboxílicos y a los aldehídos y formar el correspondiente alcohol primario, y una cetona se puede reducir dando lugar al correspondiente alcohol secundario. Como se representa en el siguiente esquema:



Ejemplos:

- $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ (reacción de oxidación)
- $\text{H}_3\text{C} - \text{COOH} \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{COH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ (reacción de reducción)