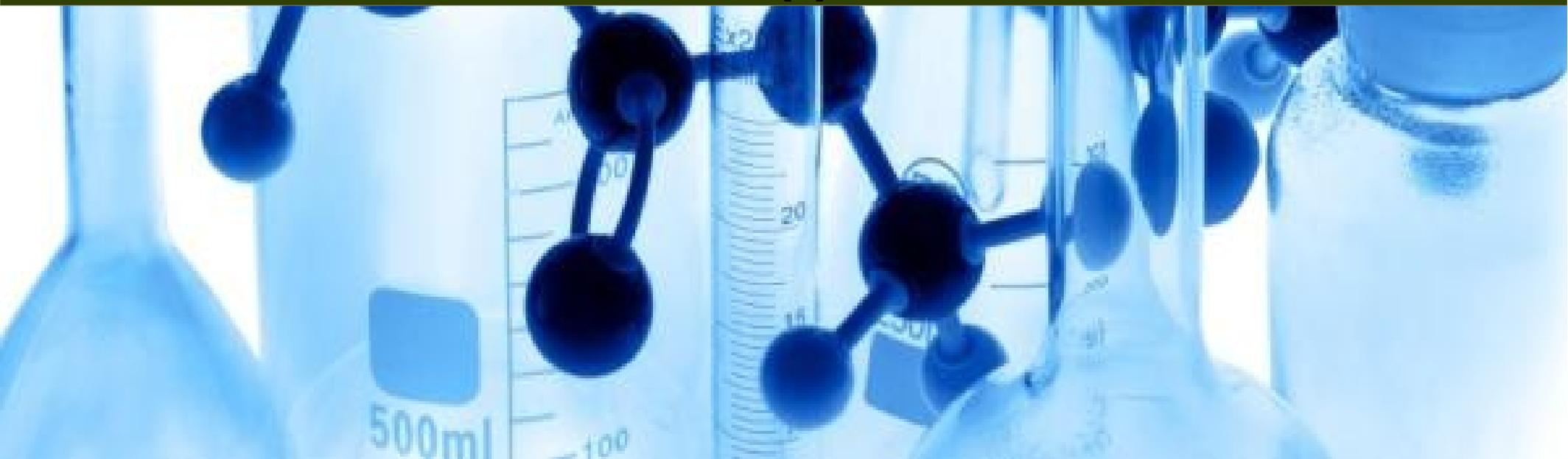




REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA (I)



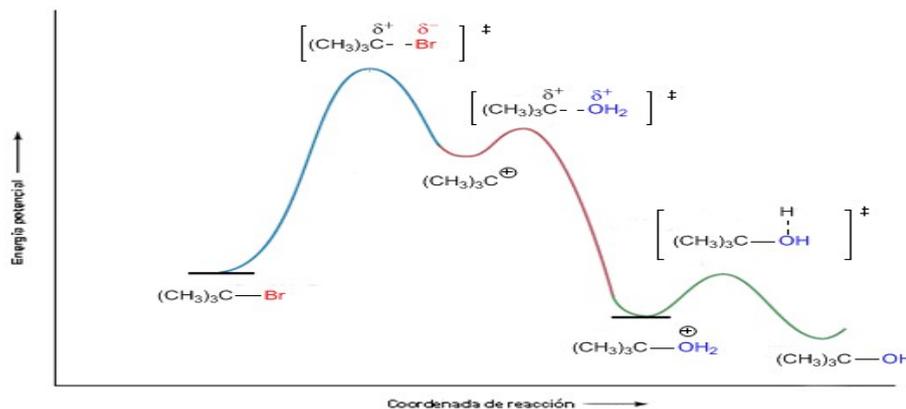
REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

INTRODUCCIÓN

* Debido al carácter covalente de los compuestos orgánicos, no aparecen en la Química orgánica reacciones iónicas, que tan frecuentes son en Química inorgánica.

* Los enlaces son fuertes, normalmente las energías de activación son elevadas y las velocidades de reacción lentas

* Para acelerarlas es habitual o bien el uso de catalizadores, o la elevación de la temperatura



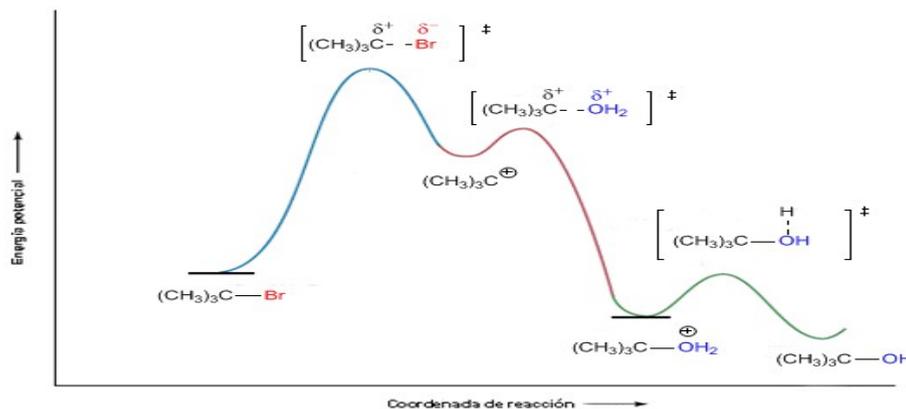
REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

INTRODUCCIÓN

* Debido al carácter covalente de los compuestos orgánicos, no aparecen en la Química orgánica reacciones iónicas, que tan frecuentes son en Química inorgánica.

* Los enlaces son fuertes, normalmente las energías de activación son elevadas y las velocidades de reacción lentas

* Para acelerarlas es habitual o bien el uso de catalizadores, o la elevación de la temperatura

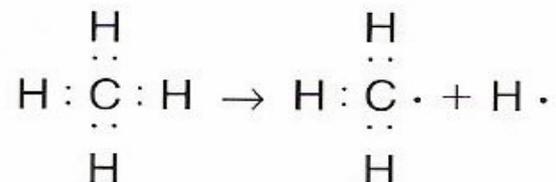


REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

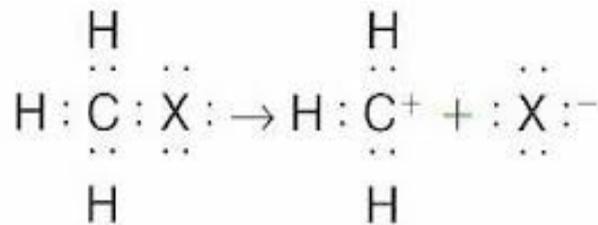
CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

i) Según la forma de ruptura o formación de enlaces:

Reacciones homolíticas (homo-lisis = igual-ruptura): Estas reacciones involucran radicales.



Reacciones heterolíticas (hetero-lisis = diferente-ruptura): Estas reacciones involucran iones: *carboaniones y carbocationes*

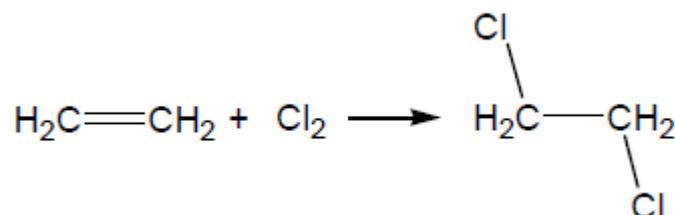


REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

ii) Según la relación existente entre los reactivos y los productos de la reacción:

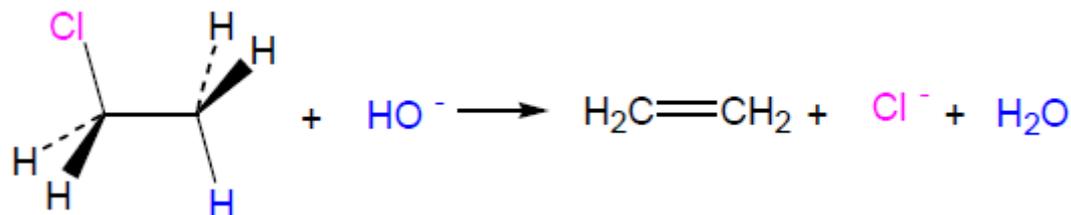
Reacciones de adición:

Son aquellas en las cuales todos los átomos de los reactivos van a formar parte de un único producto. Uno de los reactivos (al que podemos llamar *sustrato*) debe contener un enlace doble, o uno triple:



Reacciones de eliminación:

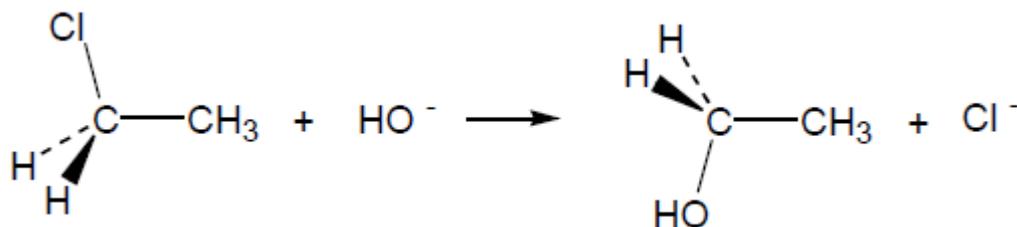
Son conceptualmente opuestas a las de adición. En este tipo de reacciones, a partir de un compuesto y generalmente por acción de un segundo reactivo, se produce la pérdida de los átomos equivalentes a una molécula pequeña, y la formación de un nuevo producto, insaturado (con enlace doble o triple):



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Reacciones de sustitución:

Son las que involucran dos reactivos de los cuales uno es el sustrato, y el otro es una molécula o ión generalmente pequeño (el que sustituye); los cuales forman otra molécula y otra entidad pequeña (molécula o ión) (la cual es desplazada).



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

HIDROCARBUROS : ALCANOS Y CICLOALCANOS

Propiedades físicas de los alcanos

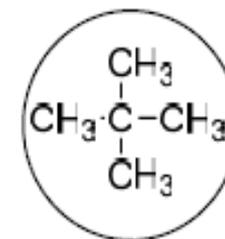
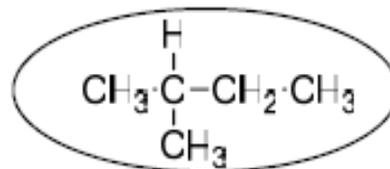
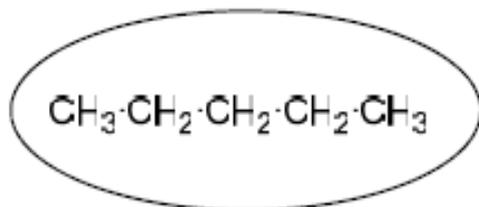
Los alcanos contienen sólo enlaces C–C y C–H. Por dicha razón son moléculas no polares e insolubles en agua. Los alcanos son miscibles entre sí y se disuelven en otros hidrocarburos y compuestos de baja polaridad. Asimismo tienen densidades considerablemente menores a 1 g/cm³, por consiguiente flotan en el agua.

Los puntos de ebullición de los alcanos normales presentan un aumento constante al aumentar su peso molecular

Número de átomos de C	Nombre del hidrocarburo	P.E. (° C)	P.F. (° C)	Densidad (g/cm ³) a 4° C
1	Metano	-161	-183	
2	Etano	-89	-172	
3	Propano	-42	-188	
4	Butano	-1	-135	
5	Pentano	36	-130	0,626
6	Hexano	69	-95	0,659
8	Octano	126	-57	0,703
10	Decano	174	-30	0,730
14	Tetradecano	253	6	0,763
18	Octadecano	306	28	0,777
20	Eicosano	343	37	0,789

REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

La ramificación de la cadena del alcano produce una disminución notable de los puntos de ebullición



Nombre	Punto de Ebullición (°C)
Pentano	36
2-Metilbutano	28
2,3-Dimetilpropano	10

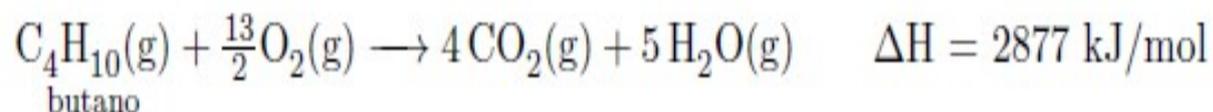
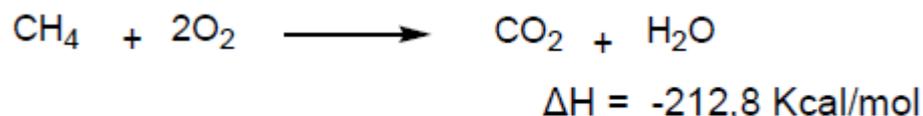
REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Propiedades químicas de los alcanos

La naturaleza de los *enlaces –no polares–* determina que solamente ***lo hagan mediante reacciones homolíticas***

Combustión (oxidación de alcanos)

La combustión de los alcanos es una de las reacciones orgánicas más importantes. La combustión de gas natural, naftas (gasolina) y gasoil o fueloil implica en su mayor parte la combustión de alcanos.



La oxidación de los hidrocarburos puede hacerse de forma controlada y entonces constituye un método industrial de obtención de alcoholes y ácidos.

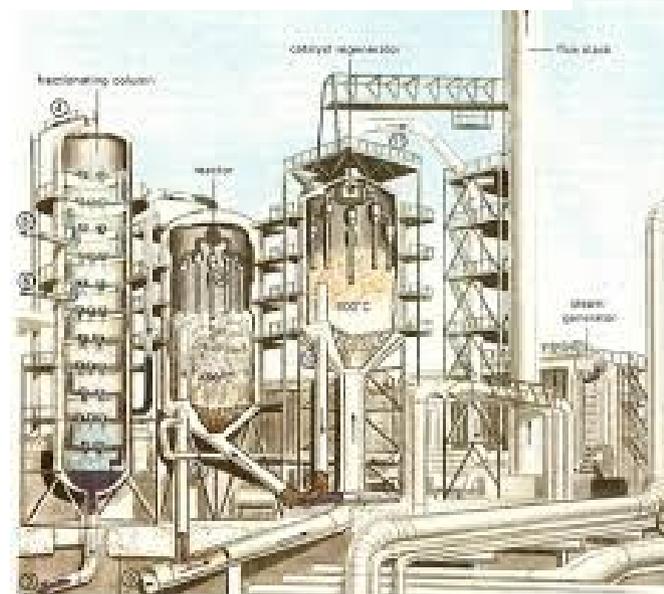
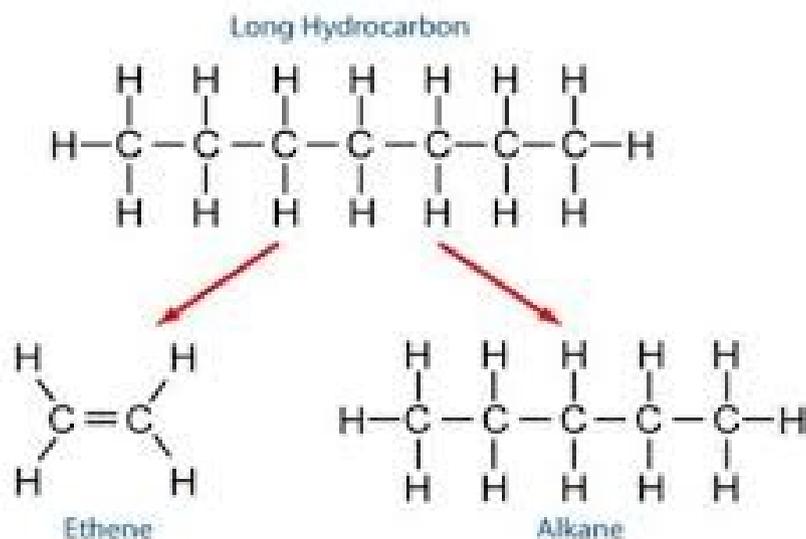
REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Pirolisis o cracking

Es la descomposición de un compuesto por el calor. Cuando los alcanos se hacen pasar sobre un catalizador, a 500 - 600 °C *en ausencia de aire* (para impedir la combustión), tienen lugar rupturas de los enlaces C-H o C-C de las moléculas. Se originan entonces radicales que rápidamente se recombinan, produciendo una mezcla compleja de alcanos (muchos de ellos ramificados), alquenos e hidrógeno.

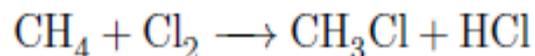
El *cracking* de los hidrocarburos superiores suele dar origen a alquenos y alcanos de cadena más corta, mientras que en el caso de los hidrocarburos ligeros predominan los alquenos e hidrógeno.

En la industria del petróleo es una reacción muy importante, primero como fuente de alquenos, y segundo, para convertir alcanos de cadena larga en alcanos, comprendidos en el intervalo de la gasolina.



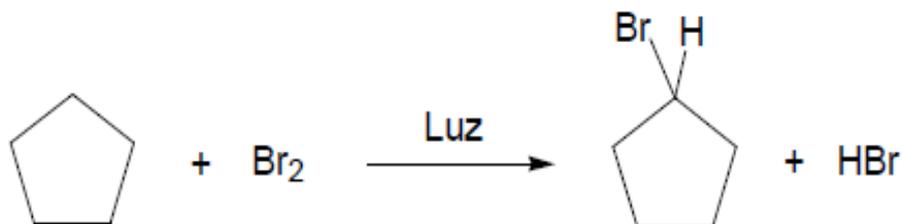
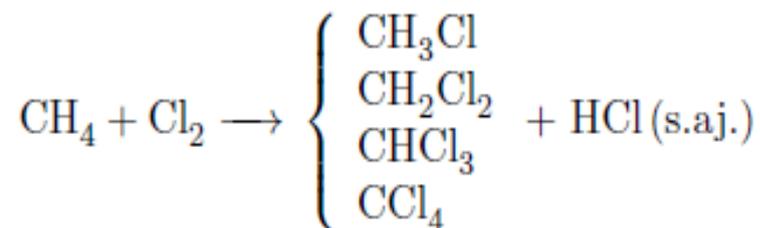
REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Halogenación de alcanos



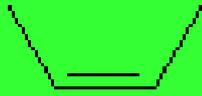
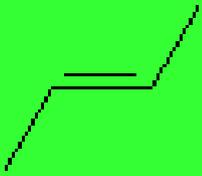
Esta es una reacción de tipo radical, que se verifica muy violentamente cuando una mezcla de cloro y metano se expone a la luz solar. Así, se produce la ruptura homolítica del enlace Cl–Cl, $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}\cdot$ y se inicia una reacción en cadena, en la que se rompe el enlace C–H.

Como toda reacción de tipo radical es muy difícil de controlar, y al final resulta una *mezcla* de productos clorados, cuyos porcentajes están sobre todo en función de la proporción de reactivos.



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

HIDROCARBUROS: ALQUENOS, DIENOS Y ALQUINOS

Alcano	Formula	p.eb.	p.f.
Etano	CH_3CH_3	-89°	-183°
Eteno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-104°	-169°
Propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42°	-188°
Propeno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-48°	-185°
Butano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-1°	-138°
1-Buteno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-6°	-185°
<i>cis</i> -2-Buteno		4°	-139°
<i>trans</i> -2-Buteno		1°	-105°

REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

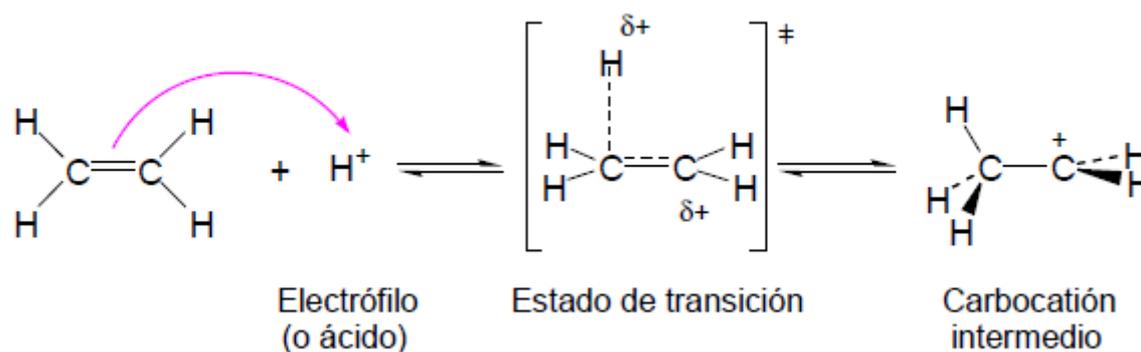
Propiedades químicas de los alquenos

Adiciones electrofílicas al enlace doble

Los alquenos, a diferencia de los alcanos, reaccionan con una gran cantidad de reactivos mediante reacciones de adición al enlace doble. También a diferencia de los alcanos, estas reacciones se producen fácil y rápidamente, aun en la oscuridad:

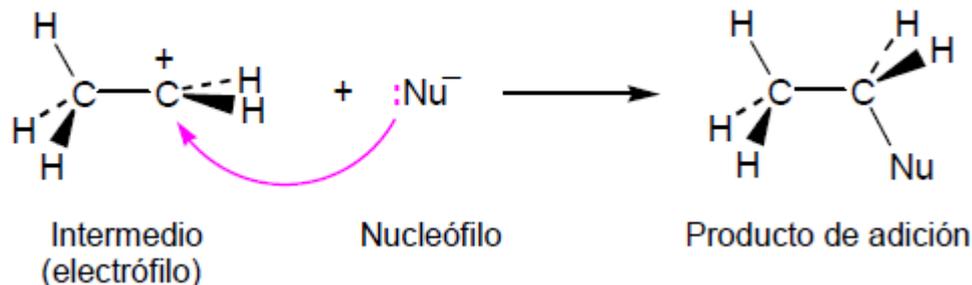


Etapa 1

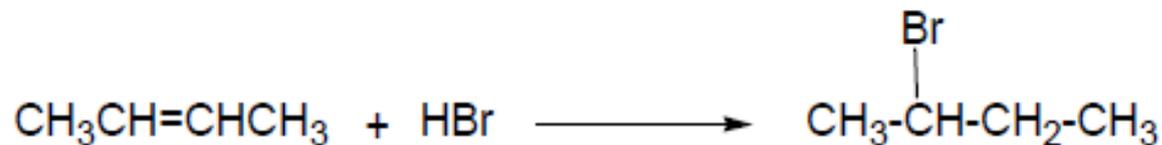


REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Etapa 2



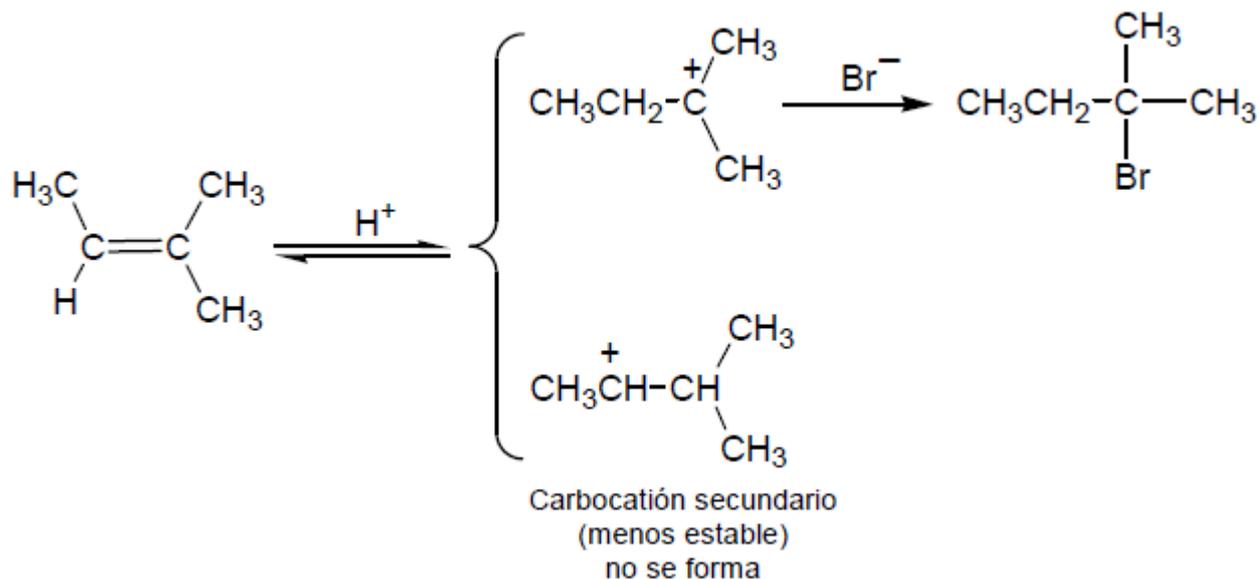
Adición de haluros de hidrógeno a alquenos



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

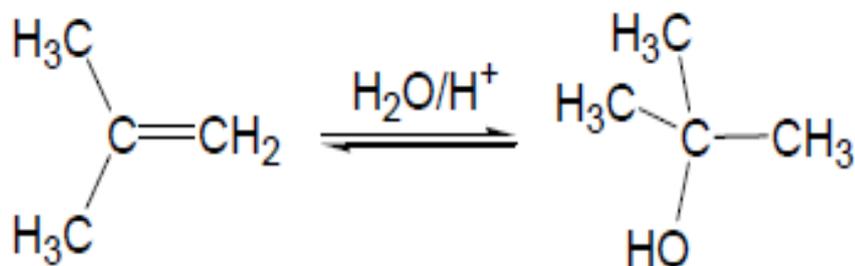
Sin embargo, cuando el alqueno no es simétrico, *existiría* la posibilidad de la formación de isómeros.

Markovnikov observó que las reacciones de adición de ácidos halogenhídricos se producían siempre de la misma manera, y postuló un enunciado que expresa que *el protón se adiciona al doble enlace de un alqueno uniéndose al carbono que contenga mayor número de átomos de hidrógeno* (**Regla de Markonikov**).

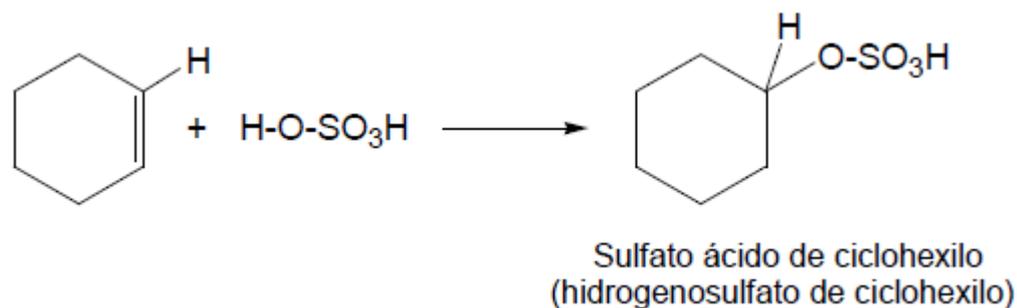


REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Hidratación de un alqueno



Una gran cantidad de ácidos se adicionan de esta manera, entre ellos los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, HI), el ácido sulfúrico y los ácidos carboxílicos orgánicos:

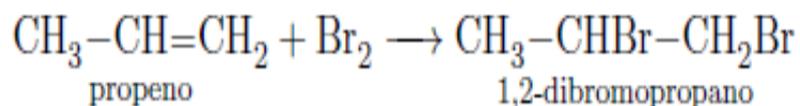


REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Adición de halógenos

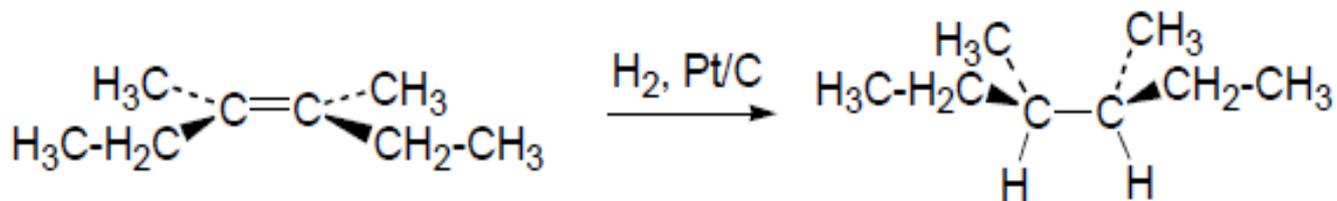
Los alquenos adicionan con relativa facilidad cloro y bromo. El halógeno se disuelve en un solvente orgánico, y la solución se agrega gota a gota al alqueno. La reacción es instantánea a temperatura ambiente y no requiere luz.

La adición de bromo se puede utilizar como prueba química para la identificación de insaturaciones en un compuesto orgánico



Adición de hidrógeno

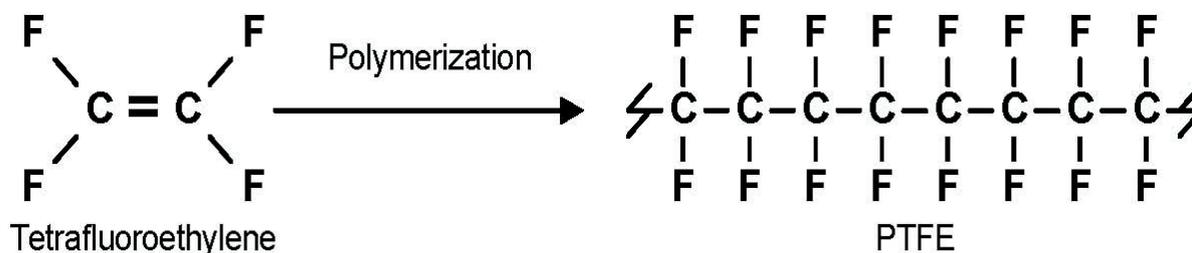
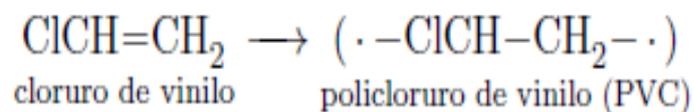
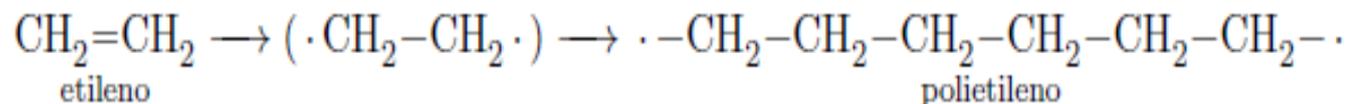
Los alquenos reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador. El catalizador es un metal, finamente dividido y muy poroso, como paladio, platino o níquel



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Reacciones de polimerización

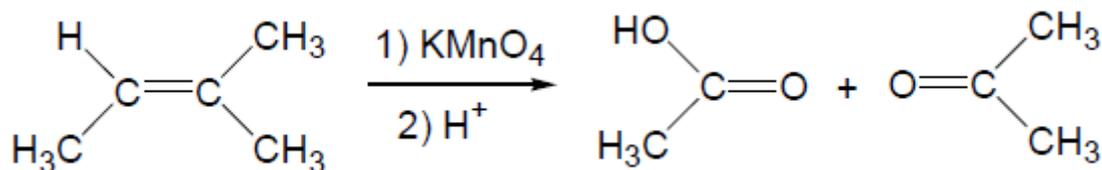
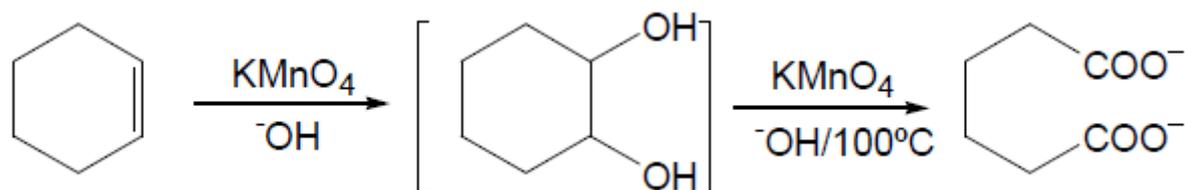
El doble enlace puede dar origen a polímeros de adición de alto peso molecular. La reacción, ayudada por un catalizador adecuado, generalmente procede por apertura del doble enlace:



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Reacciones de oxidación

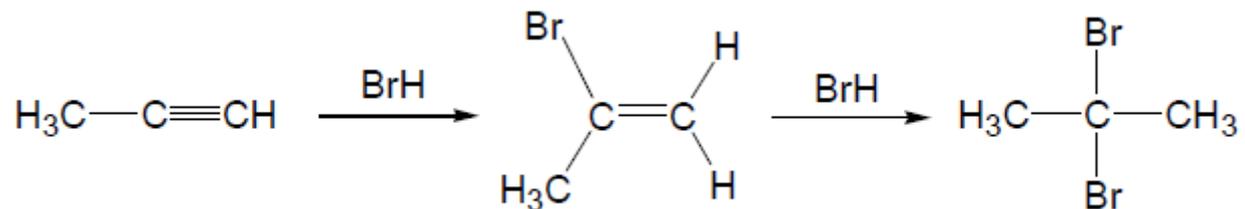
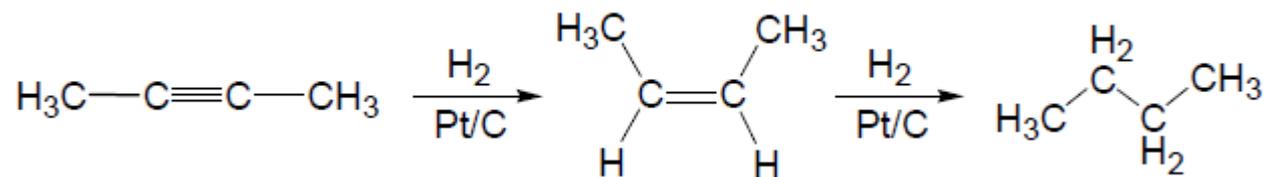
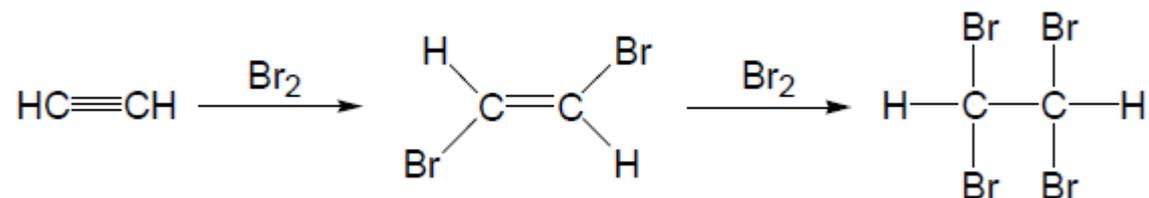
De modo semejante a los alcanos, los hidrocarburos insaturados arden en el aire produciendo dióxido de carbono y agua. Pero, a diferencia de ellos, pueden oxidarse fácilmente por una disolución diluida de permanganato. Esto lleva consigo una ruptura de la molécula por el punto de insaturación y la producción de ácidos (y cetonas en caso de ramificación).



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Propiedades químicas de los alquinos

Reacciones de adición electrofílica

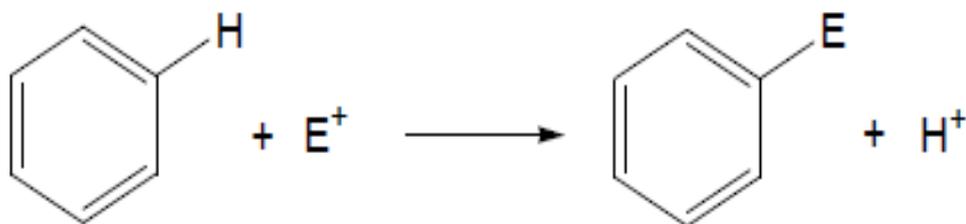


Regla de Markovnikov

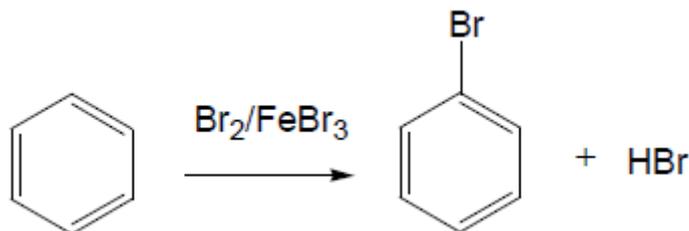
REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

El benceno y sus derivados reaccionan de tal manera de conservar su estructura aromática y por ello las reacciones características de los compuestos aromáticos son las de sustitución electrofílica aromática.

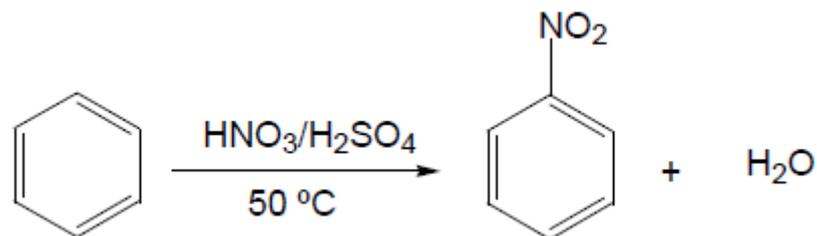


Halogenación

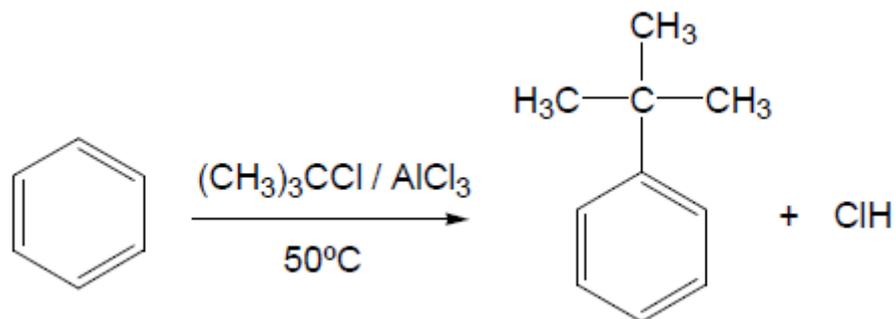


REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

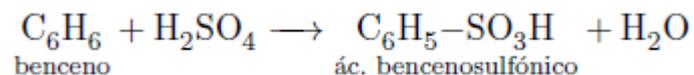
Nitración



Alquilación de Friedel-Crafts

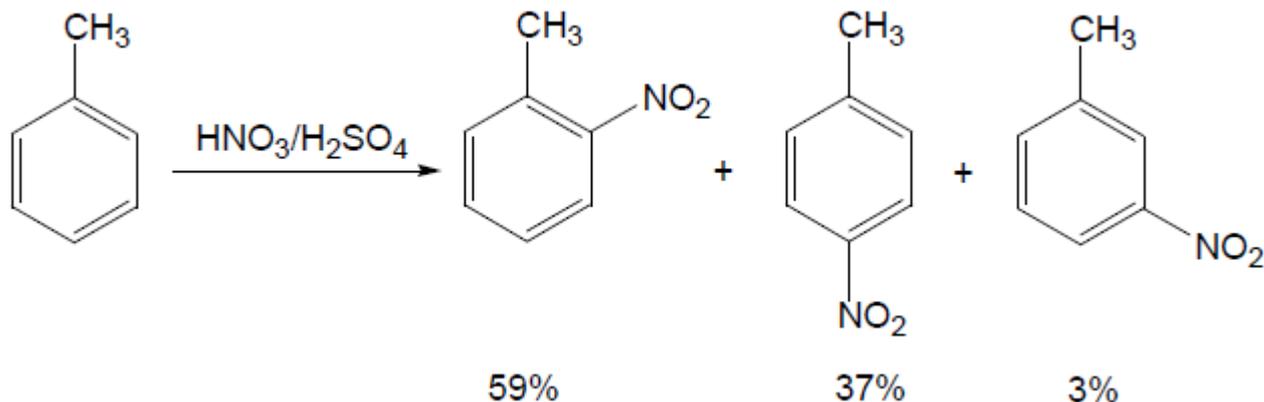


Sulfonación



REACCIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Sustitución electrofílica aromática en bencenos monosustituídos: reactividad y orientación



Conjunto 1

-NH₂
-NHR
-NR₂
-OH
-OCH₃
-OR
-O-C(=O)R
-Ph

Activantes del
anillo aromático

Conjunto 2

-R
-CH₃

Orientadores a las
posiciones o- y p-

Conjunto 3

Orientadores a las
posiciones o- y p-

-F
-Cl
-Br
-I

Conjunto 4

Orientadores a las
posiciones m-

-COR
-CHO
-COOH
-NO₂
-C(=O)OR
-SO₃H
-CN
-NH₃⁺

Desactivantes del
anillo aromático

