

UNIDAD DE TRABAJO 10

REACTIVIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA.

1. INTRODUCCIÓN.

Cuando se produce una reacción química cada transformación implica un cambio en la conectividad de los átomos. Se rompen algunos enlaces y se forman otros nuevos. La química orgánica no sólo se interesa por los reactivos y los productos de una reacción, sino también por los detalles como:

- el orden de los procesos de rotura y formación de enlaces.
- el estudio de las velocidades de reacción. Se investiga cómo la velocidad y los productos varían en función de las condiciones experimentales.
- Explora los cambios estereoquímicos que ocurren durante la reacción.

A partir de observaciones como éstas, se postulan los detalles del proceso o camino que los reactivos siguen durante su transformación en productos. Este camino de reacción se llama **mecanismo de la reacción**.

2. TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

Una reacción química se puede definir como un proceso de interacción entre especies químicas y en el que, como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces, se origina una nueva entidad química.

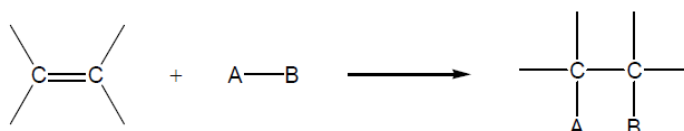
A continuación, se indican diferentes métodos de clasificación de las reacciones más usuales en Química Orgánica.

2.1. CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE TRANSFORMACIÓN

Las reacciones orgánicas se pueden agrupar y clasificar atendiendo al tipo de transformación que tiene lugar en el compuesto orgánico como:

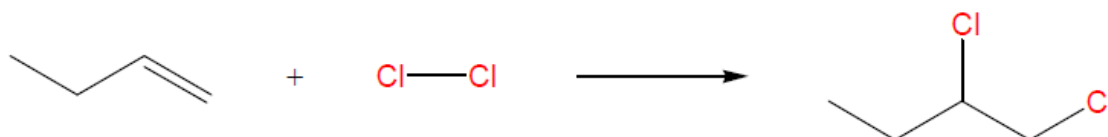
2.1.1. REACCIONES DE ADICIÓN:

Este tipo de reacciones consisten en la adición de dos especies químicas al enlace múltiple de una molécula insaturada, tal y como se indica de forma genérica en la siguiente ecuación química:

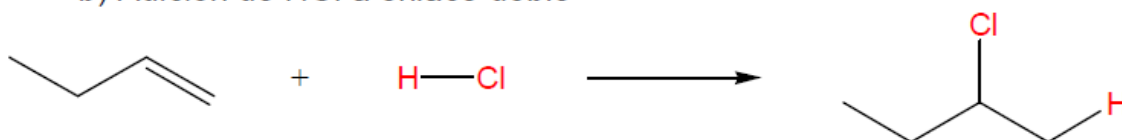


Este tipo de reacciones es muy común en los compuestos olefínicos y acetilénicos, como ocurre en la adición de cloro o bromo a un doble enlace, en la adición de HCl o HBr o en el proceso de hidrogenación:

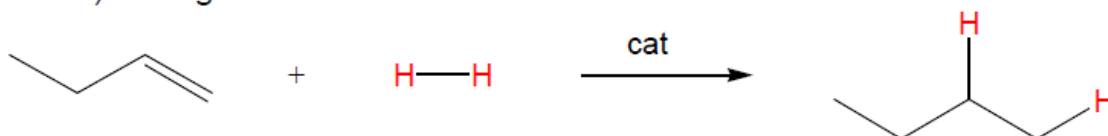
a) Adición de cloro a enlace doble



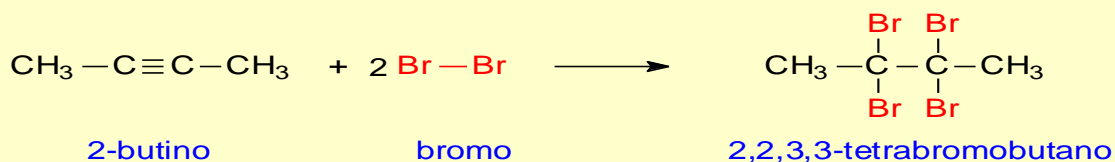
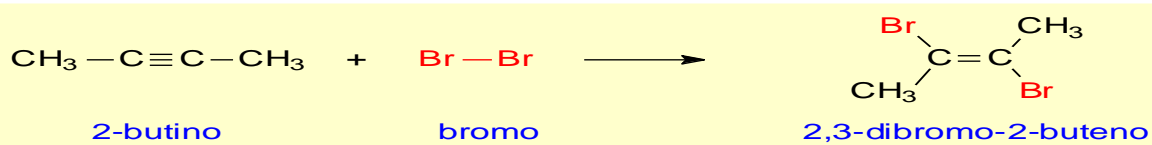
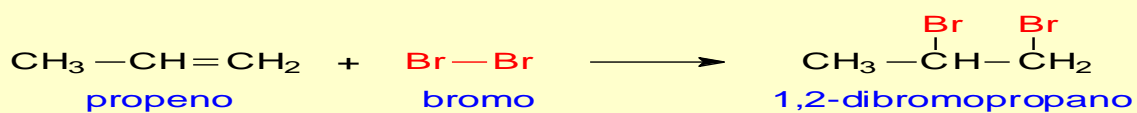
b) Adición de HCl a enlace doble



c) Hidrogenación de enlace doble



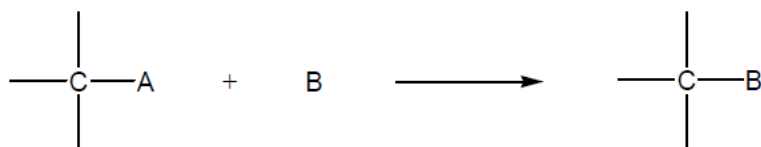
Ejemplos:



2.1.2. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN:

En las reacciones de sustitución se engloban aquellas en las que un átomo o grupo atómico es sustituido o desplazado por otro. Una de sus características es que la hibridación del átomo de carbono sobre el cual ocurre la sustitución no cambia su hibridación.

La ecuación general para un proceso de sustitución es:

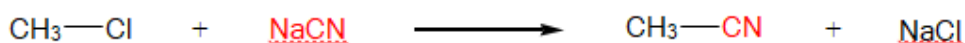


Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica de haluros de alquilo. A continuación, se indican dos ejemplos concretos de reacciones de sustitución.

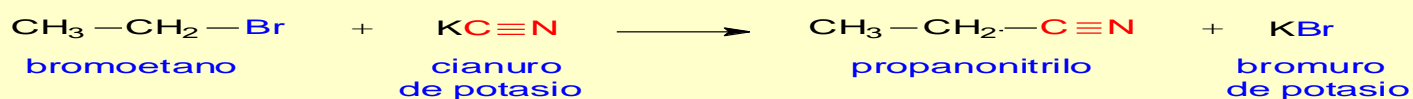
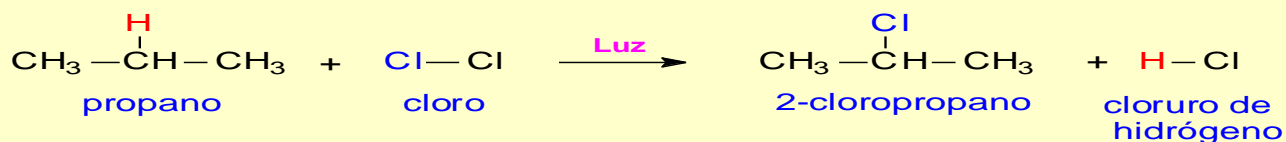
a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido



b) Reacción de sustitución nucleofílica

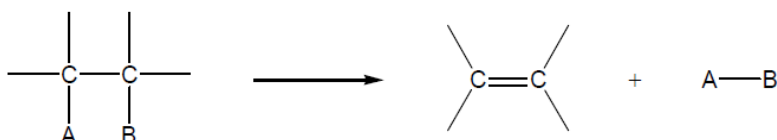


Ejemplos:

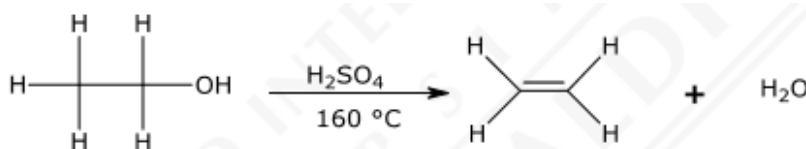


2.1.3. REACCIONES DE ELIMINACIÓN.

Este tipo de reacciones constituyen el proceso inverso de las reacciones de adición y consisten en la pérdida de átomos, o grupo de átomos de una molécula, con formación de enlaces múltiples o anillos. La formulación general de las reacciones de eliminación es:

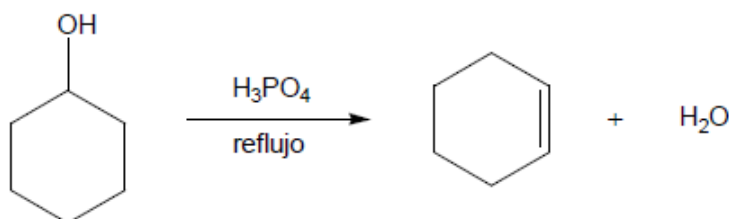


La reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno o la reacción de deshidrobromación inducida por bases son *ejemplos* de reacciones de eliminación:

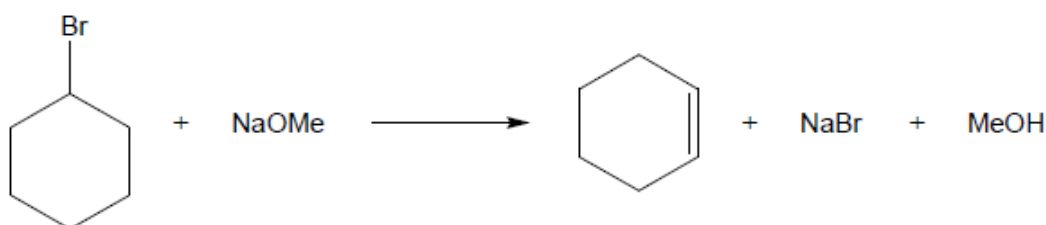


Reacción de eliminación intramolecular

a) Deshidratación ácida de un alcohol

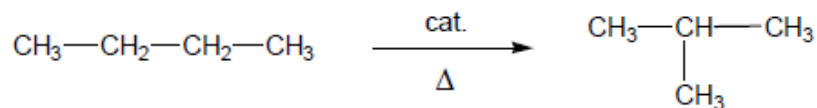


b) Reacción de eliminación de un haluro de alquilo

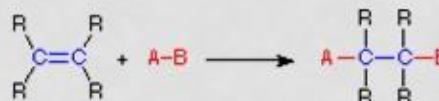


2.1.4. REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN

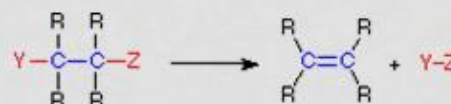
Esta clase de reacciones consisten en un reordenamiento de los átomos de una molécula que origina otra con estructura distinta. Un ejemplo de este tipo de reacciones es el proceso de conversión del



REACCIÓN DE ADICIÓN



REACCIÓN DE ELIMINACIÓN



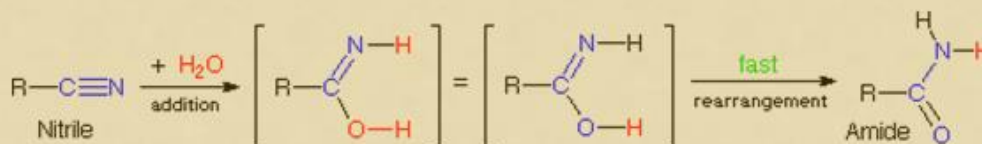
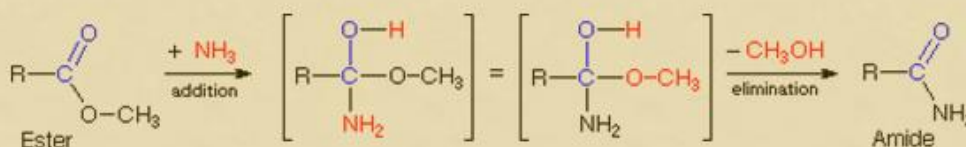
REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN



REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN



LAS REACCIONES COMUNES PUEDEN SER COMBINACIÓN DE DIVERSOS TIPOS DE REACCIÓN

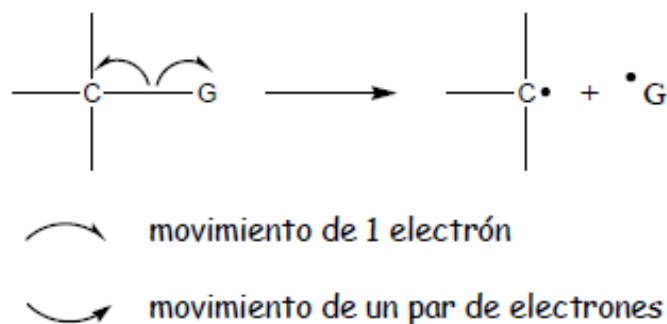


2.2. CLASIFICACIÓN POR LA FORMA EN QUE SE ROMPEN LOS ENLACES

Las reacciones orgánicas se pueden clasificar atendiendo a la forma en la que se rompen y se forman los enlaces químicos en dos grandes grupos:

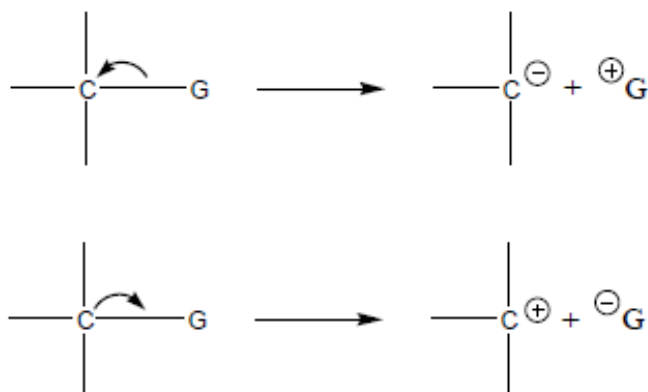
2.2.1. REACCIONES DE HOMÓLISIS

Estas reacciones tienen lugar cuando el enlace covalente se rompe de manera equitativa; esto es cada uno de los fragmentos que surgen de la ruptura se lleva consigo a uno de los electrones que formaban parte del enlace original. Normalmente, este proceso da lugar a especies radicalarias, que son entidades químicas con un número impar de electrones. La formulación general de un proceso de homólisis es:



2.2.2. REACCIONES DE HETERÓLISIS

Este tipo de reacciones se producen cuando la rotura del enlace es asimétrica, es decir, uno de los fragmentos del enlace se queda con los dos electrones del enlace covalente original. Normalmente, este proceso origina una especie cargada negativamente y otra cargada positivamente, tal y como se describe a continuación:



2.3. CLASIFICACIÓN POR LA FORMA EN QUE SE FORMAN LOS ENLACES

Las reacciones orgánicas también se pueden clasificar atendiendo al proceso de formación los enlaces como:

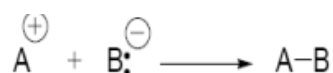
2.3.1. REACCIONES DE COLIGACIÓN.

Estas reacciones se producen cuando dos radicales libres se unen formando un enlace covalente. Este proceso es el inverso al de homólisis.



2.3.2. REACCIONES DE COORDINACIÓN.

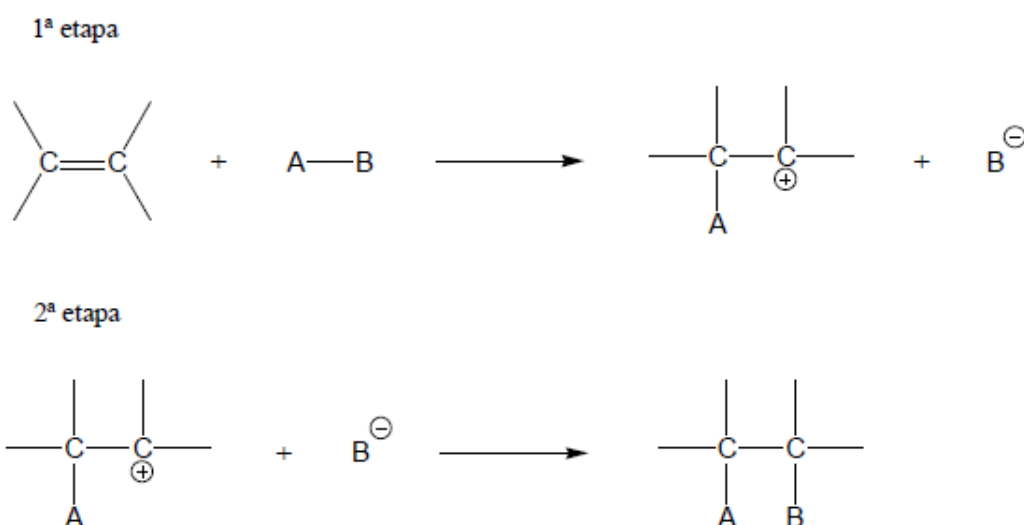
Reciben este nombre las reacciones en las que se enlazan un anión (o una especie con un exceso de densidad electrónica) y un catión (o una especie con huecos electrónicos). Este proceso es el inverso al de heterólisis.



2.4. CLASIFICACIÓN POR LA FORMA QUE SE ROMPEN Y SE FORMAN LOS ENLACES

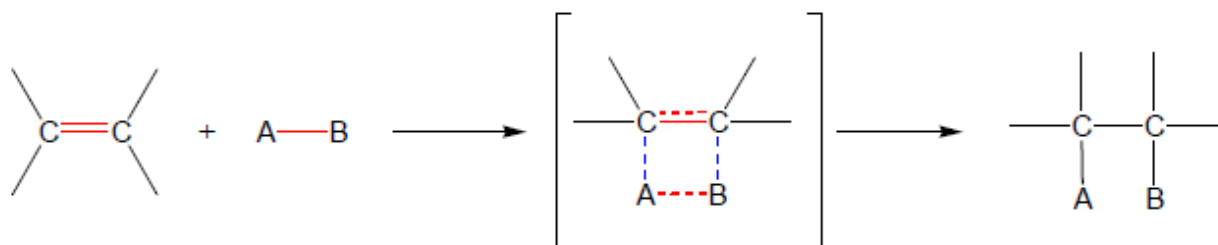
2.4.1. REACCIONES NO CONCERTADAS.

Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce en etapas separadas: En esta clase de reacciones se forman especies intermedias más o menos estables, como en el proceso general que se indica a continuación:



2.4.2. REACCIONES CONCERTADAS:

Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce simultáneamente, como se indica a continuación:

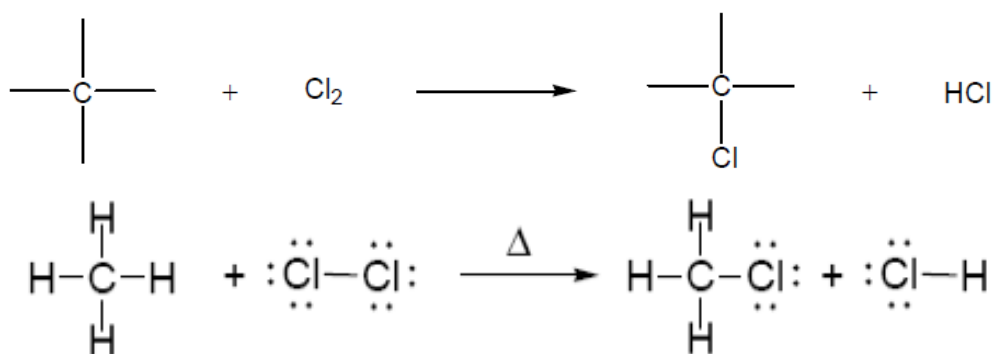


2.5. REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

La oxidación y reducción no representan un tipo nuevo de reacciones sino más bien cambios que pueden acompañar a las reacciones de adición, sustitución y eliminación. En química inorgánica se refieren a la pérdida o ganancia de electrones por un átomo o ion. En los compuestos orgánicos esta transferencia de electrones no suele ser completa y el proceso redox se produce como consecuencia de un cambio en los enlaces covalentes entre átomos de distinta electronegatividad. Para calcular el estado de oxidación en las moléculas orgánicas se admite que el carbono elemental se encuentra en un estado de oxidación de cero.

La formación de un enlace entre el carbono y con un átomo más electronegativo es un proceso de oxidación y la formación de un enlace entre el carbono y un átomo menos electronegativo es un proceso de reducción, ya que en estos cambios se produce una disminución o un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de carbono.

Vemos el ejemplo de la reacción de cloración del metano a alta temperatura.

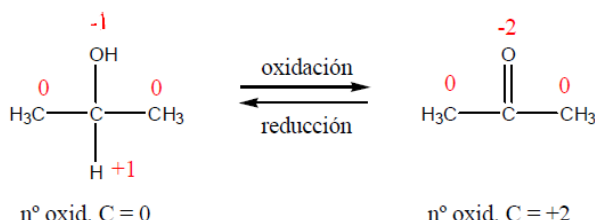


Aparentemente no ha ocurrido ninguna reacción redox, pues todos los átomos siguen compartiendo el mismo número de electrones. Tanto en los reactantes como en los productos los átomos de hidrógeno comparten dos electrones. El átomo de carbono del CH_4 comparte ocho electrones y en el clorometano (CH_3Cl) el átomo de carbono también comparte ocho electrones. Los dos átomos de cloro siguen teniendo, tanto en el Cl_2 como en el CH_3Cl , tres pares electrónicos libres y un par electrónico compartido. Si se analiza la reacción con más profundidad se puede apreciar que el átomo de carbono ha experimentado una cesión parcial de densidad electrónica y los átomos de cloro una ganancia

parcial de densidad electrónica: el átomo de carbono del CH_4 se ha oxidado y los átomos de cloro se han reducido debido a la mayor electronegatividad del átomo de cloro respecto del carbono e hidrógeno. En conclusión, en la reacción de cloración del metano el cloro ha actuado de oxidante y el metano de reductor.

Por lo tanto, para decidir si un compuesto orgánico se oxida o se reduce, lo primero que hay que hacer es buscar cambios en el número de enlaces con hidrógenos o con oxígeno (o bien otros elementos electronegativos) en los átomos de carbono que toman parte en la reacción. La pérdida de enlaces con átomos de hidrógeno y la ganancia de enlaces con átomos de oxígeno sobre un átomo de carbono es una oxidación, lo contrario es una reducción.

Para tener una idea cuantitativa sobre el estado de oxidación de un carbono es necesario dar números de oxidación a sus sustituyentes. Un enlace carbono-carbono no aporta nada al estado de oxidación del átomo de carbono debido a que los electrones enlazantes están compartidos por igual por los dos átomos de carbono. Los átomos que son más electronegativos que el carbono atraen los electrones de enlace hacia ellos mismos quedando con números de oxidación negativos. A un halógeno o a un grupo hidroxilo se les asigna el número de oxidación -1 , a un oxígeno unido al carbono mediante un enlace doble se le asigna un estado de oxidación -2 . Cada átomo de hidrógeno se encuentra en un estado de oxidación $+1$.



3. CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS. SELECTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS.

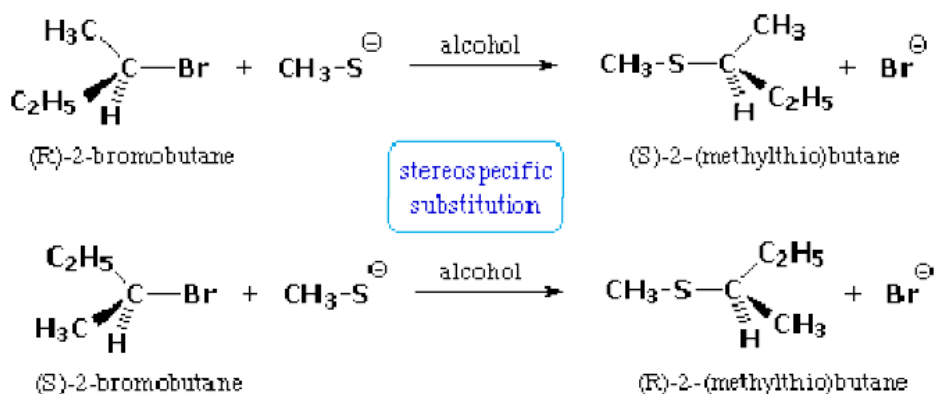
Regioselectividad: Una reacción es regioselectiva cuando entre varios productos posibles sólo se obtiene uno de ellos.



Estereoselectividad: Una reacción es estereoselectiva cuando entre varios estereoisómeros se obtiene preferentemente uno de ellos.



Estereoespecificidad: Una reacción es estereoespecífica cuando transcurre de diferente manera en función del estereoisómero utilizado.



4. MECANISMOS DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción es una descripción detallada, paso a paso, de la forma en la que los reactivos se transforman en los productos. La descripción debe incluir:

- El movimiento de los electrones que producen la ruptura y formación de enlaces.
- Las relaciones espaciales de los átomos durante dichas transformaciones.

En el caso ideal, un mecanismo debería responder a los cambios estructurales y a los energéticos que ocurren en cada paso de la reacción.

Nunca hay que esperar que un mecanismo quede completamente demostrado, pues es muchas reacciones no es posible conseguir datos experimentales para cada detalle del proceso. A menudo es posible que haya más de un camino distinto para una reacción. Los químicos orgánicos están muy acostumbrados a proponer mecanismos para explicar un proceso químico nuevo, la formación de una especie química inesperada, etc. De entre los posibles mecanismos para una nueva reacción química hay que elegir el que sea consistente con los datos experimentales disponibles.

5. REACCIONES CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONALES

Función	Fórmula	Reacciones características
Alcanos	C-C, C-H	Sustitución (de H, comúnmente por Cl o Br) Combustión (conversión a CO ₂ y H ₂ O)
Alquenos	C=C-C-H	Adición Sustitución (de H)
Alquinos	C≡C-H	Adición Sustitución (de H)
Haluros de alquilo	H-C-C-X	Sustitución (de X) Eliminación (de HX)
Alcoholes	H-C-C-O-H	Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Eliminación (of HOH); Oxidación (eliminación de 2H)
Éteres	(α)C-O-R	Sustitución (de OR); Sustitución (de α-H)
Aminas	C-NRH	Sustitución (de H); Adición (a N); Oxidación (de N)
Benceno (anillo)	C ₆ H ₆	Sustitución (de H)
Aldehidos	(α)C-CH=O	Adición Sustitución (de H or α-H)
Cetonas	(α)C-CR=O	Adición Sustitución (de α-H)
Ácidos Carboxílicos	(α)C-CO ₂ H	Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Sustitución (de α-H); Adición (a C=O)
Derivados Carboxílicos	(α)C-CZ=O (Z = OR, Cl, NHR, etc.)	Sustitución (de Z); Sustitución (de α-H) Adición (a C=O)

REACTIVIDAD DE ALCANOS:

- Reacciones de combustión:**

La combustión es un proceso mediante el cual, por ejemplo, los combustibles fósiles son transformados en CO₂, H₂O y mucha energía. La combustión requiere de grandes cantidades de oxígeno.

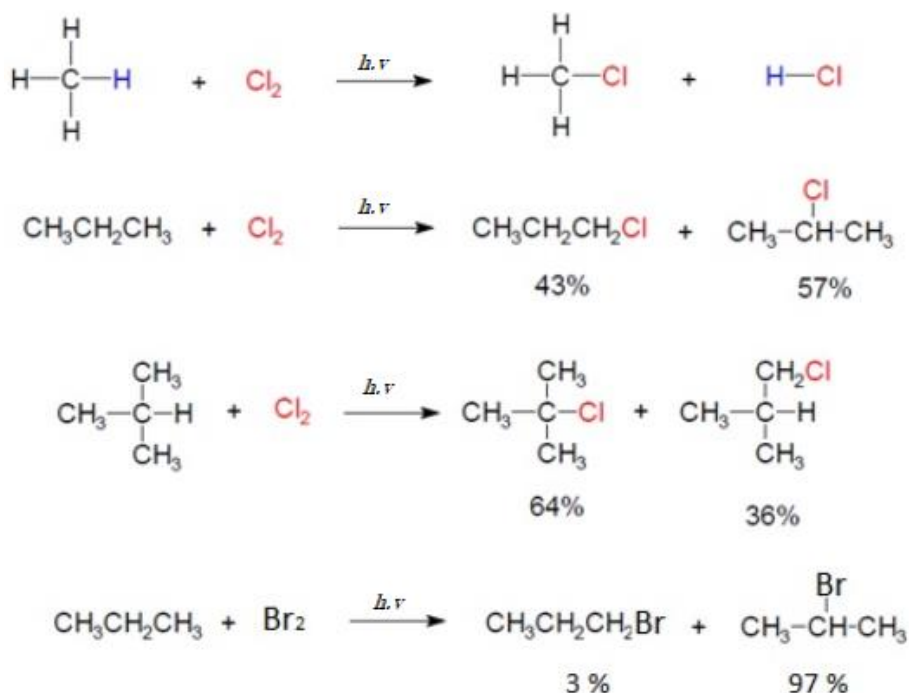


Ejemplo:

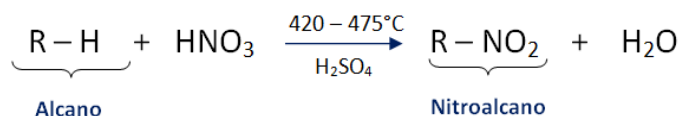


- Reacciones de halogenación:**

La reacción más típica de los alcanos y los cicloalcanos es la halogenación, en la cual un átomo de hidrógeno se sustituye por un átomo halógeno para formar un haluro de alquilo (R-X), donde X es principalmente Cl y Br y un haluro de hidrógeno. Es una reacción de sustitución. La halogenación de los alcanos es promovida por luz o calor. Como componente mayoritario se forma el compuesto más estable.



- Reacciones de nitración:**

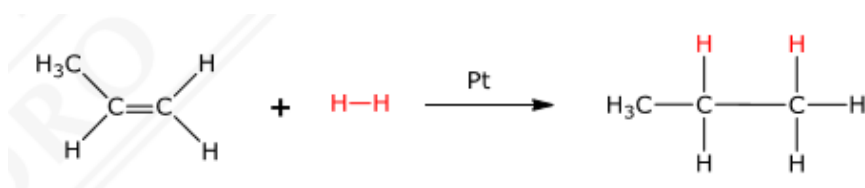


REACTIVIDAD DE ALQUENOS Y ALQUINOS:

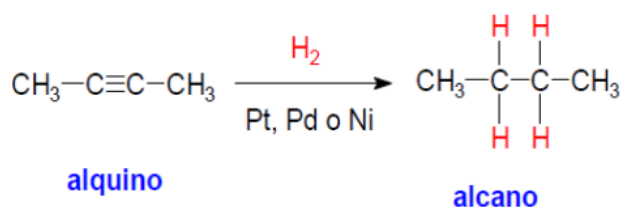
- Reacciones de hidrogenación:**

$\xrightarrow[\text{Pt}]{\text{H}_2}$	H y H
Regioquímica	No relevante
Estereoquímica	SYN

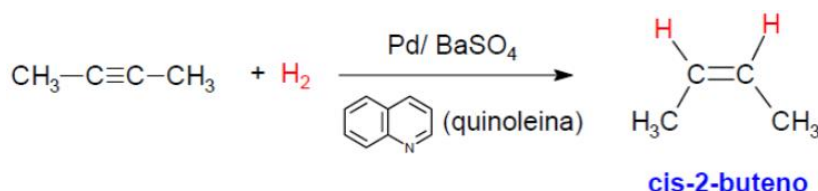
Un alqueno con hidrógeno en presencia de platino como catalizador, el hidrógeno se adiciona al doble enlace, convirtiendo el alqueno en un alcano.



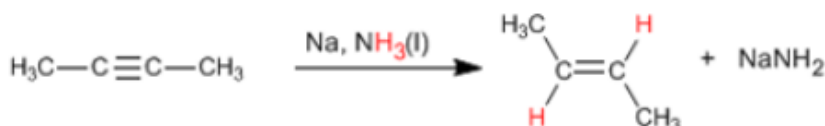
En presencia de un catalizador apropiado, el hidrógeno se añade a un alquino, reduciéndolo a alcano.



La hidrogenación catalítica de un alquino puede detenerse en la etapa de alqueno si se utiliza un catalizador con baja reactividad (envenenado) denominado catalizador Lindlar, obteniendo un alqueno cis.



La hidrogenación catalítica de un alquino puede detenerse en la etapa de alqueno si se utiliza un catalizador con baja reactividad (envenenado) denominado catalizador Wilkinson, obteniendo un alqueno trans.



- Reacciones de halogenación:**

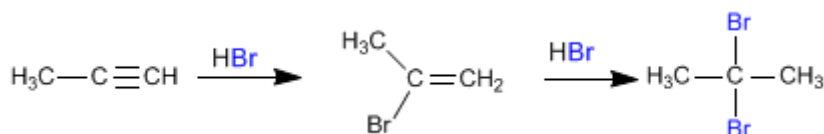
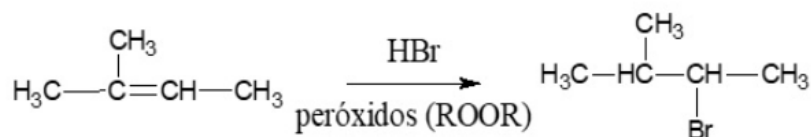
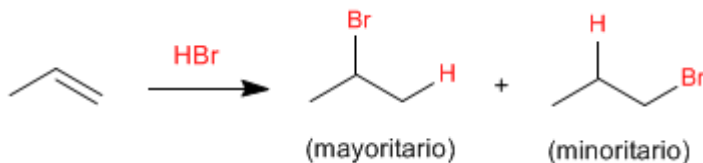
Los alquenos reaccionan con cloro y bromo para formar dihaloalcanos. El doble enlace adiciona la molécula de halógeno.



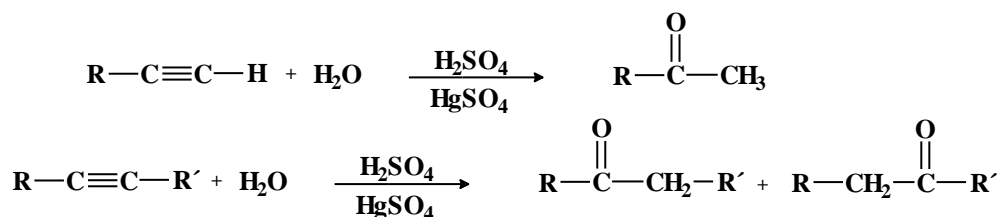
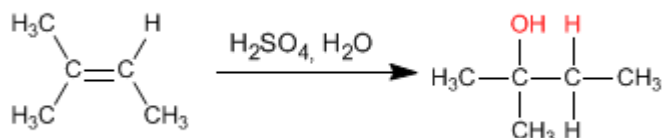
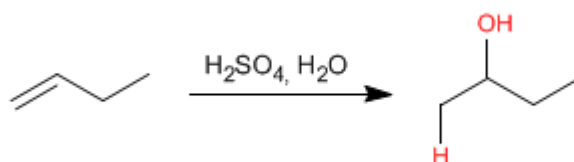
Los alquinos reaccionan con cloro y bromo para formar tetrahaloalcanos. El triple enlace adiciona dos moléculas de halógeno, aunque es posible parar la reacción en el alqueno añadiendo un solo equivalente del halógeno.



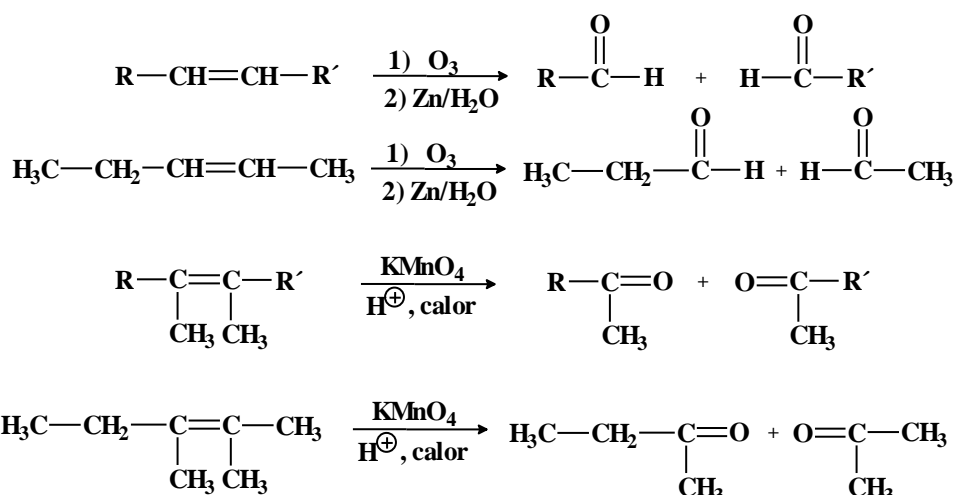
• **Reacciones de hidrohaleación:**



• **Reacciones de hidratación:**



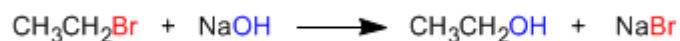
- Reacciones de oxidación de alquenos:**



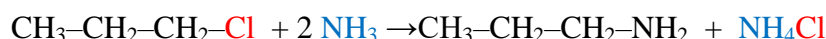
REACTIVIDAD DE HALUROS DE ALQUILO:

- Reacciones de formación de alcoholes:**

Los haloalcanos primarios reaccionan con hidróxido de sodio para formar alcoholes. Haloalcanos secundarios y terciarios eliminan para formar alquenos.

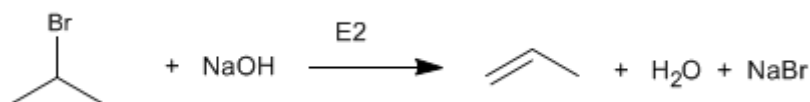


- Reacciones de formación de aminas:**



- Reacciones de formación de alquenos:**

Obtención de alquenos tratando los haluros de alquilo con NaOH/H₂O o con KOH/Et-OH.

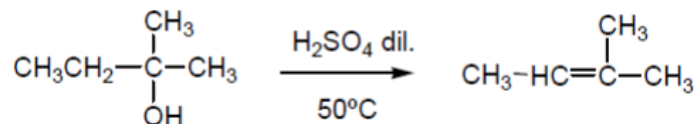


- Alquilación de Friedel-Crafts:**



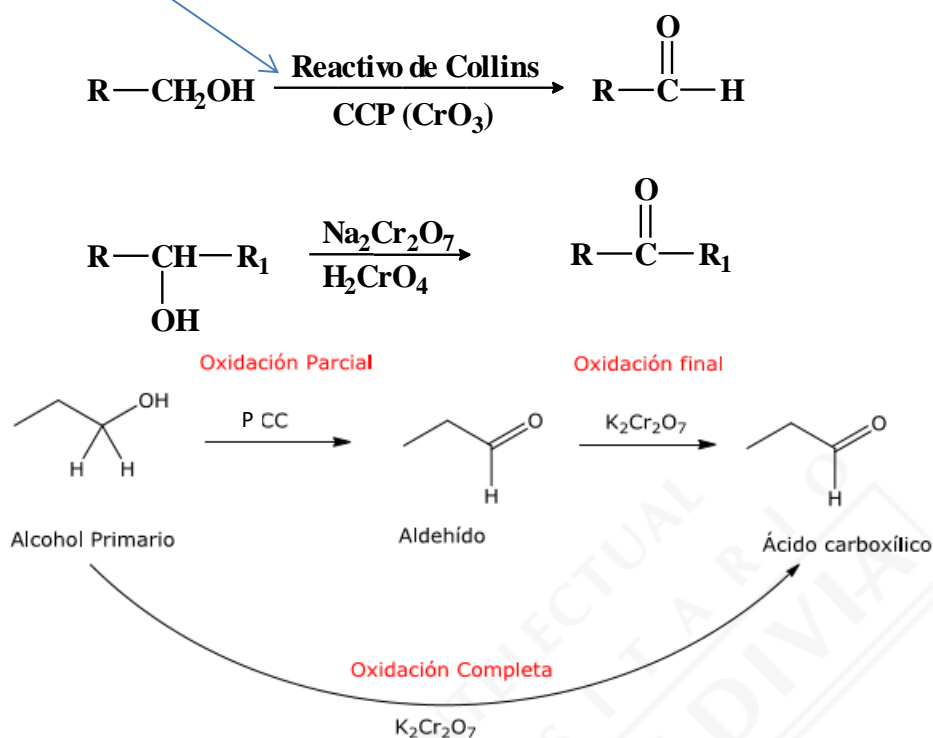
REACTIVIDAD DE ALCOHOLES:

- Reacciones de deshidratación (formación de alquenos):

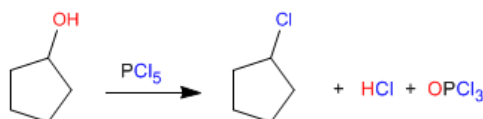
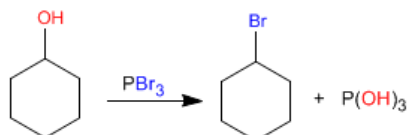
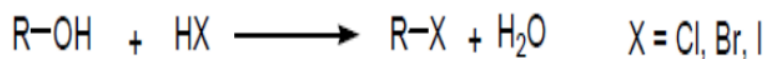


- Reacciones de oxidación (formación de cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos):

PCC (clorocromato de piridinio) al trióxido de cromo con piridina y ácido clorhídrico en diclorometano.

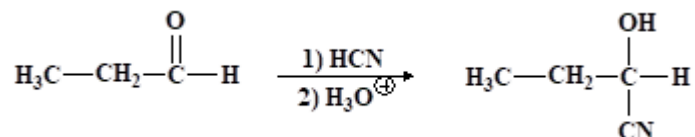


- Reacciones de sustitución (formación de haluros de alquilo):

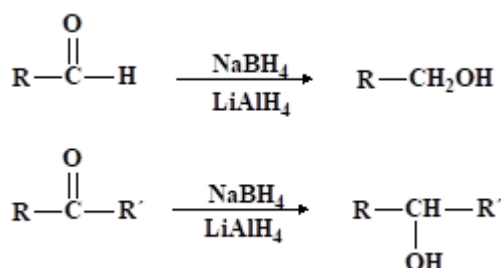


REACTIVIDAD DE ALDEHÍDOS Y CETONAS:

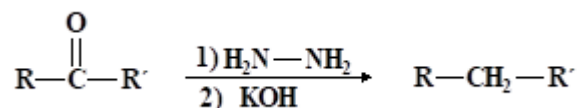
- Formación de cianhidrinas o cianohidrininas:



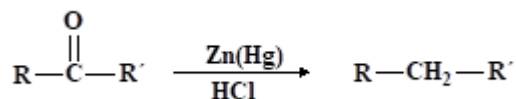
- Reacciones de reducción.** Mediante el empleo de hidruros como el NaBH_4 y LiAlH_4 los aldehídos se reducen a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios. La diferencia entre ambos hidruros es que el NaBH_4 solo reduce a los aldehídos y cetonas, mientras que el LiAlH_4 es más enérgico y puede reducir ésteres y cloruros de ácido a alcoholes.



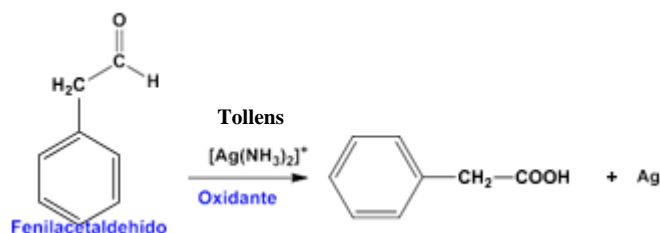
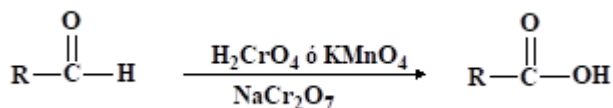
- Reducción de WolfKischner:



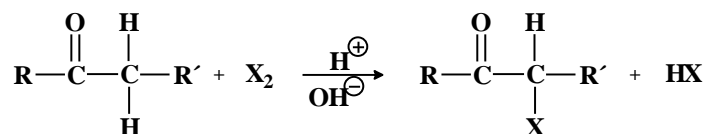
- Reducción de Clemensen:



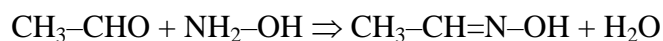
- Reacciones de oxidación:



- **Reacción de halogenación de las cetonas.** Cuando se hace reaccionar una cetona con halógeno en medio ácido o básico se procede a la halogenación en el carbono α .



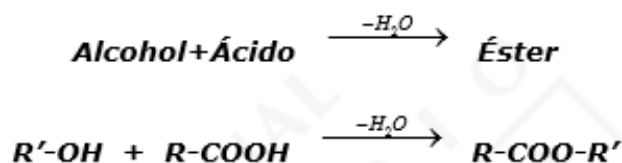
- **Reacciones de condensación:**



REACTIVIDAD DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS:

- **Reacciones de esterificación:** Se produce entre ácidos carboxílicos cuando reaccionan con alcoholes (esterificación de Fischer):

El esquema general es:

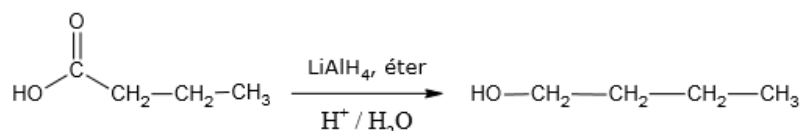


Se forman ésteres y se desprende una molécula de agua. Se trata de una reacción reversible.

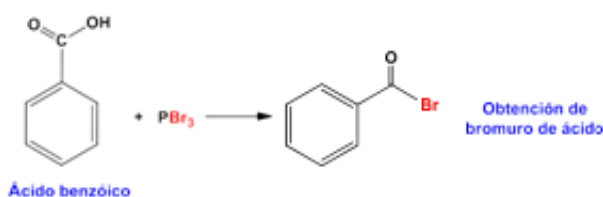
Ejemplos: $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$



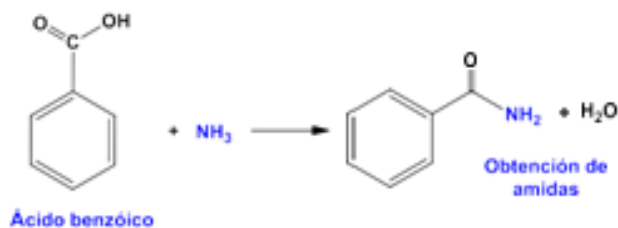
- **Reacciones de reducción a alcoholes:** El hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) un reductor poderoso ataca a los ácidos carboxílicos reduciéndolos a alcoholes.



- **Reacciones de formación de haluros de ácido:**

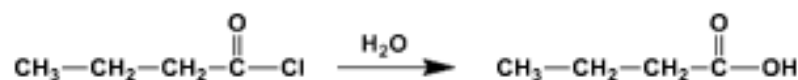


- Reacciones de formación de amidas:

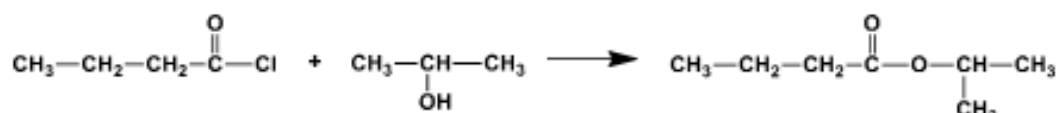


REACTIVIDAD DE HALUROS DE ÁCIDO:

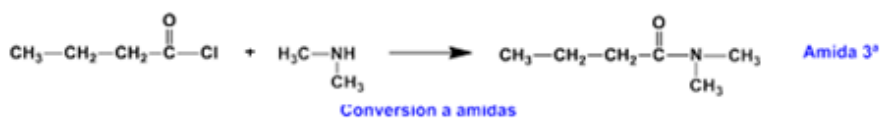
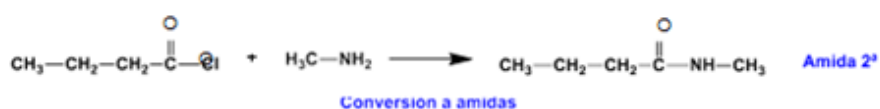
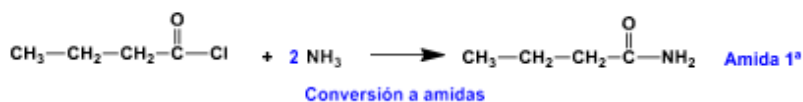
- Reacciones de hidrólisis:



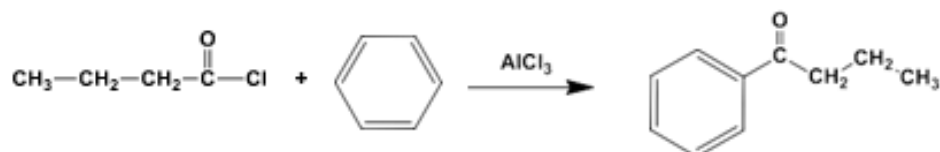
- Reacciones de esterificación:



- Reacciones de formación de amidas:

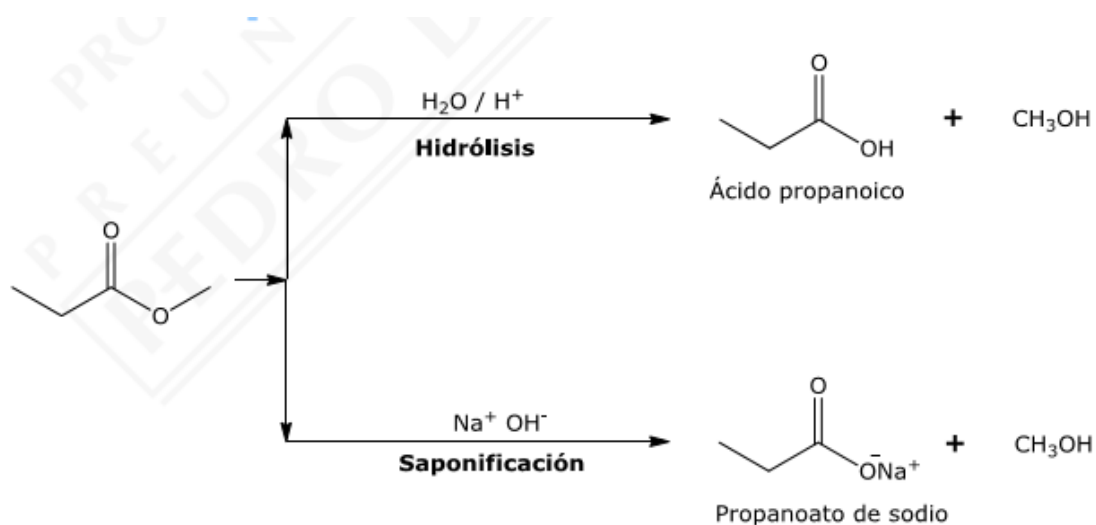


- Acilación de Friedel-Crafts:

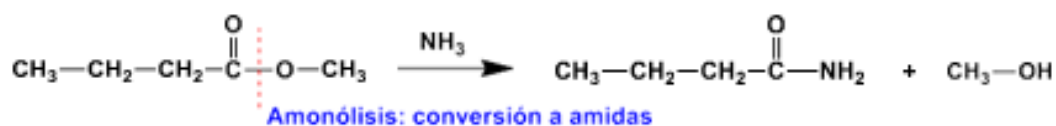


REACTIVIDAD DE ÉSTERES:

- **Reacciones de Hidrólisis y Saponificación:** Son dos formas de revertir la reacción de esterificación.
 - En medio ácido se denomina **Hidrólisis** y se regenera el ácido del cual proviene el éster.
 - En medio básico se denomina **Saponificación** y se obtiene la sal básica del ácido del cual proviene el éster.En ambos casos se produce libera el alcohol que formó el éster.

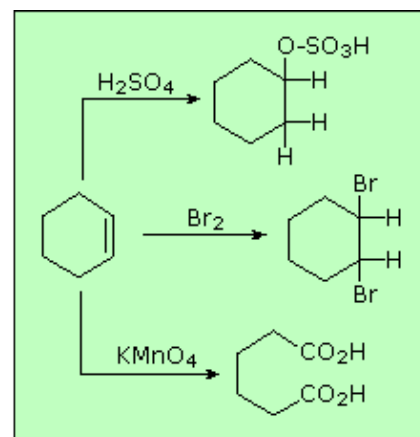
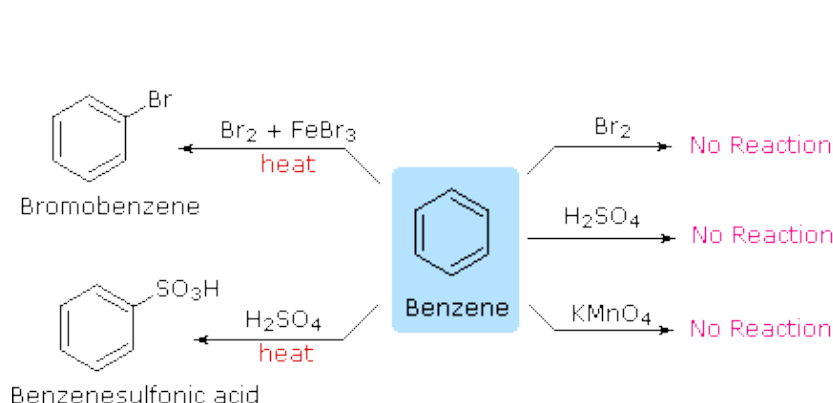


- **Reacciones de amonólisis (conversión a amidas):**



REACTIVIDAD DEL BENCENO:

Tipo de reaccion	Ecuación típica		
Halogenación:	$C_6H_6 + Cl_2$ y catalizador de $FeCl_3$ de calor	—>	$C_6H_5Cl + HCl$ Clorobenceno
Nitración:	$C_6H_6 + HNO_3$ y catalizador de calor H_2SO_4	—>	$C_6H_5NO_2 + H_2O$ Nitrobenceno
Sulfonación:	$C_6H_6 + H_2SO_4 + SO_3$ y calor	—>	$C_6H_5SO_3H + H_2O$ Ácido bencenosulfónico
Alquilación: Friedel-Crafts	$C_6H_6 +$ Catalizador de R-Cl y calor $AlCl_3$	—>	$C_6H_5-R + HCl$ Un areno
Acilación: Friedel-Crafts	$C_6H_6 + RCOCl$ y catalizador de calor $AlCl_3$	—>	$C_6H_5COR + HCl$ Una aril cetona



REACTIVIDAD DE DERIVADOS DEL BENCENO:

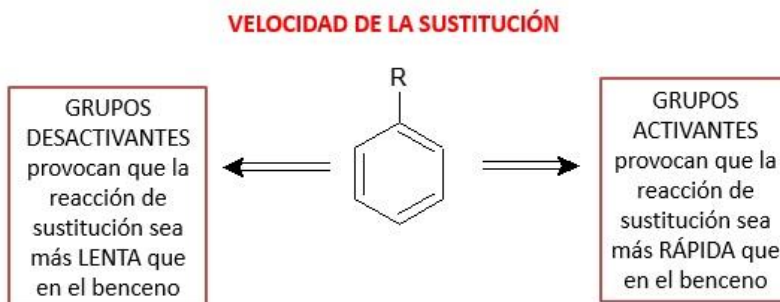
• Reacciones de sustitución electrónica aromática:

Todos los hidrógenos del benceno son idénticos con respecto a la SAE. Todos ellos pueden ser sustituidos con la misma probabilidad, sin embargo, eso no ocurre en los derivados del benceno.

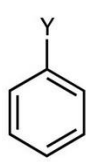
Dependiendo de la posición que ocupe un hidrógeno con respecto al grupo unido al anillo de benceno, su probabilidad de ser sustituido puede ser mayor o menor.

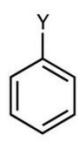


Hay dos tipos de grupos: **ACTIVANTES** y **DESACTIVANTES**. Si el anillo bencénico está unido a un grupo activante, la sustitución aromática electrofílica ocurrirá más rápida que en el benceno. Por el contrario, si el anillo bencénico está unido a un grupo desactivante, la SAE ocurrirá más lenta que en el benceno.



En general, salvo los halógenos, los grupos **ACTIVANTES** son **ORIENTADORES** a ORTO-PARA y los grupos **DESACTIVANTES** son **ORIENTADORES** a META. Los halógenos, son **DESACTIVANTES** pero **ORIENTADORES** a ORTO-PARA.

	Y Grupo donante de electrones		
	Y	Grupo donante de electrones	
	-NH ₂ , -NR ₂ -OH, -O ⁻	Activante Fuerte	<i>o</i> -, <i>p</i> -orientador
	-NHCOR -OR	Activante Moderado	<i>o</i> -, <i>p</i> -orientador
	-R (alkyl) -Ph	Activante Suave	<i>o</i> -, <i>p</i> -orientador

	Y grupo atractor de electrones		
	Y	grupo atractor de electrones	
	- Halógenos (F, Cl, Br, I)	Desactivante Suave	<i>o</i> -, <i>p</i> -orientador
	-COOR, -COR, -CHO, -COOH, -SO ₃ H, -CN	Desactivante Moderado	<i>m</i> -orientador
	-CF ₃ , -CCl ₃ , -NO ₂ , - ⁺ NR ₃	Desactivante Fuerte	<i>m</i> -orientador