

REACCIONES ORGÁNICAS

Breve introducción

Salvador Camacho Garrido

Reacciones orgánicas

- Principalmente **ruptura y formación de enlaces covalentes**. Pocas reacciones iónicas.
- Elevadas energías. Uso de **catalizadores y condiciones energéticas**.
- Por ser combustibles en **ausencia de comburentes**.
- A veces en **ausencia de agua**.
- Más de un producto. **Baja el rendimiento** de reacción.

Reactividad

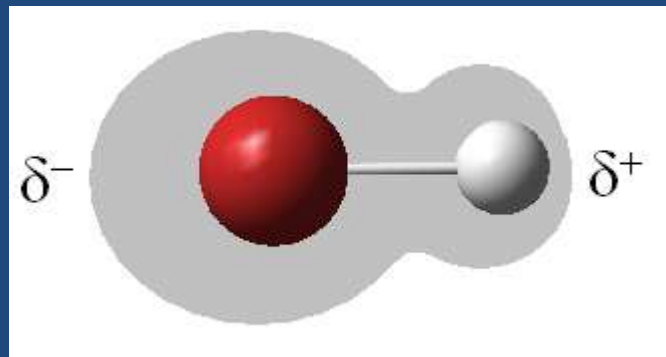
- Los enlaces sencillos son difícilmente atacables.
- La reactividad de las moléculas dependerá de la **existencia de:**
- **Insaturaciones:**
 - Dobles enlaces.
 - Triples enlaces.
 - Anillos aromáticos.
- **Grupos funcionales con elementos electronegativos:**
 - X
 - O
 - N
 - Otros como S, P, etc.

Efectos

- Dos tipos de efectos:
- **Efectos electrónicos**. Desplazamientos electrónicos, o de carga eléctrica.
 - **Polarización**. Permanente. Propias de la molécula
 - **Polarizabilidad**. Transitorias. Sólo cuando se aproxima otro reactivo capaz de provocar la polarización.
- **Efectos estéricos**. Debido a la geometría espacial de los reactivos implicados.

Polarización

- Diferencia de la densidad electrónica en los átomos que forman enlaces covalentes por la diferente electronegatividad de los mismos.
- Efecto inductivo.
- Efecto mesómero.



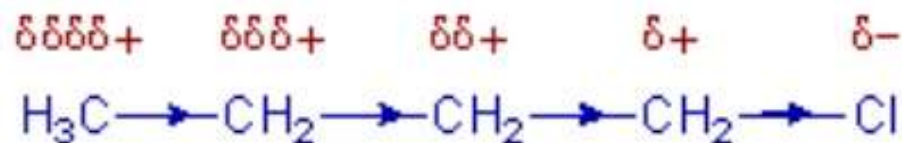
Efecto inductivo

- Toma como **referencia** el átomo de **hidrógeno**.
- Aquellos átomos o grupos atómicos que **atraen más** hacia ellos los electrones se dice que ejercen un **efecto inductivo negativo** o (**-I**).
- En caso contrario, que **cedan** sus electrones, se dice que ejercen **efecto inductivo positivo** o (**+I**).

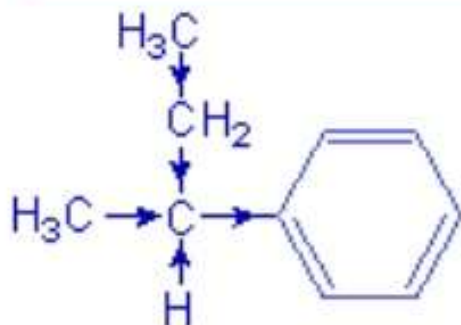
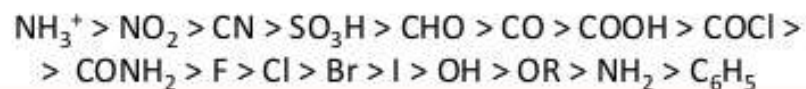


El efecto inductivo

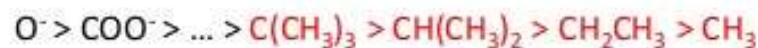
triplenlace.com



I-



I+



Es particularmente notorio el efecto inductivo positivo de los grupos alquílicos

Efecto mesómero

- También denominado **efecto conjugativo** o de **resonancia**.
- Es el **desplazamiento permanente de las nubes electrónicas de los enlaces múltiples (π) hacia uno de los dos átomos enlazados**.
- Aquellos sustituyentes, tales como los grupo ciano, carboxilo, éster, aldehído, etc, que **atraen hacia sí** la nube electrónica se dice que ejerce un efecto **mesómero negativo** o (**-M**).
- Los que **ceden** electrones, como, por ejemplo, los grupos hidroxilo, amino, halógeno, alcoxi, etc., se dice que ejercen efecto **mesómero positivo** o (**+M**).

EFFECTO MESÓMERO -M

Producido por un grupo Electrón-atrayente



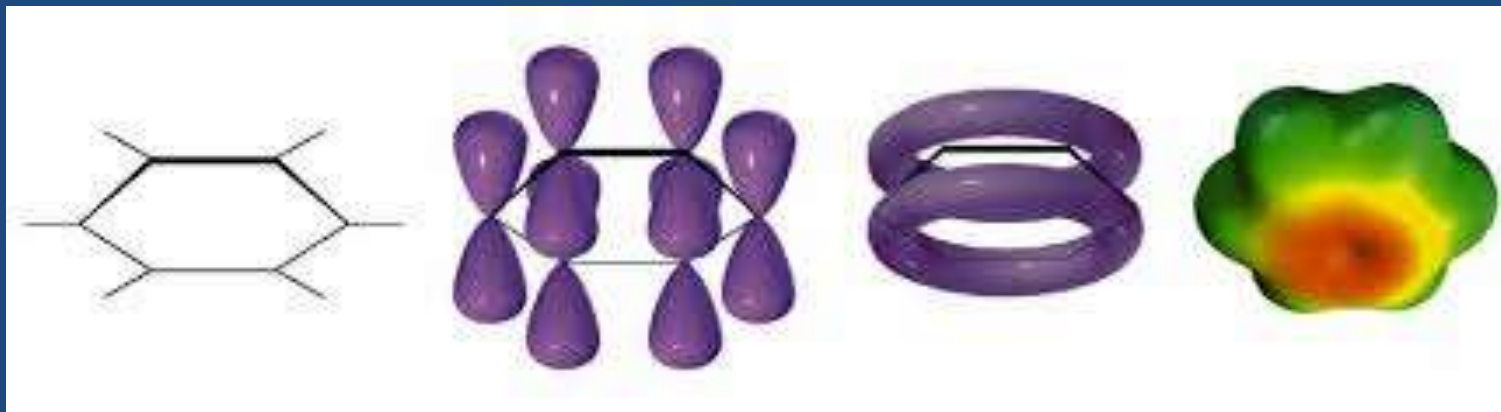
Ejemplos: -CHO, -NO₂, -CN, -COOH

EFFECTO MESÓMERO +M

Producido por un grupo Electrón-dador

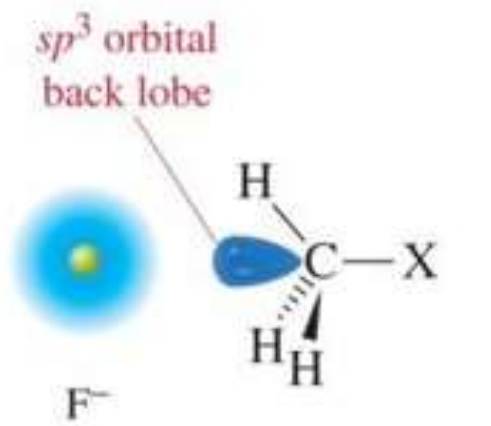


Ejemplos: -NH₂ -OH -O-CH₃ -X:

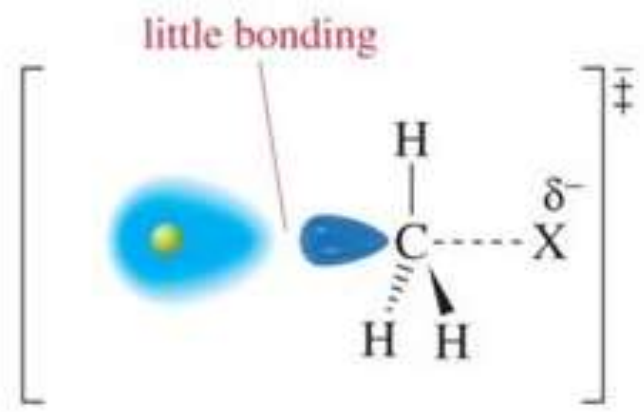


Efectos de polarizabilidad

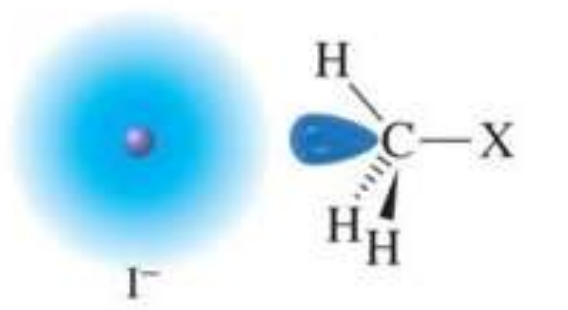
- Efecto **inductómero**:
 - Son **desplazamientos electrónicos temporales**, que se producen al acercarse un reactivo a una molécula.
 - Afecta a los enlaces sencillos sumándose al efecto inductivo pudiendo ser **+Id** o **-Id**.
- Efecto **electrómero**:
 - De forma semejante al efecto inductómero se crean los **efectos electrómeros sobre los enlaces múltiples**.
 - Se suman al efecto mesómero y puede ser **+E** o **-E**.



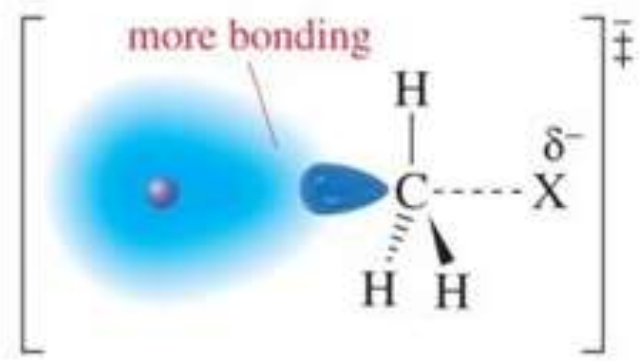
“hard,” small valence shell



transition state



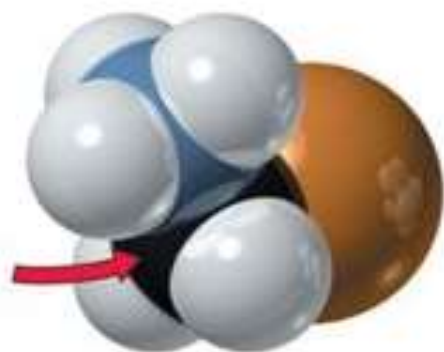
“soft,” large valence shell



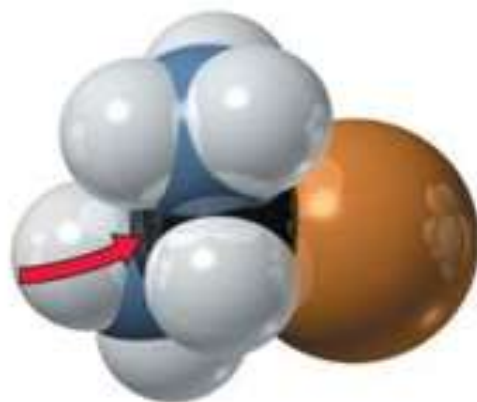
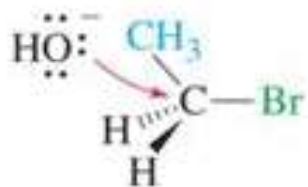
transition state

Efectos estéricos

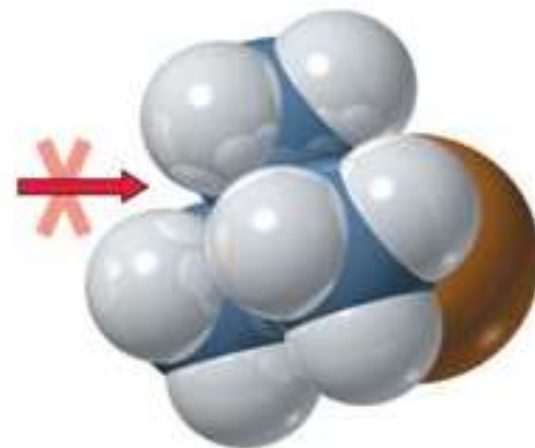
- A veces una molécula:
 - Experimenta con dificultad sus reacciones.
 - Incluso no llega a darlas.
- Cuando se encuentra rodeado de otros átomos o **grupos atómicos voluminosos que la “protegen”** frente al ataque de los reactivos:
 - Dificultando la aproximación.
 - Impidiendo la aproximación.



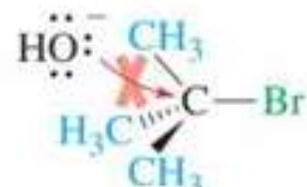
ethyl bromide (1°)
attack is easy



isopropyl bromide (2°)
attack is possible

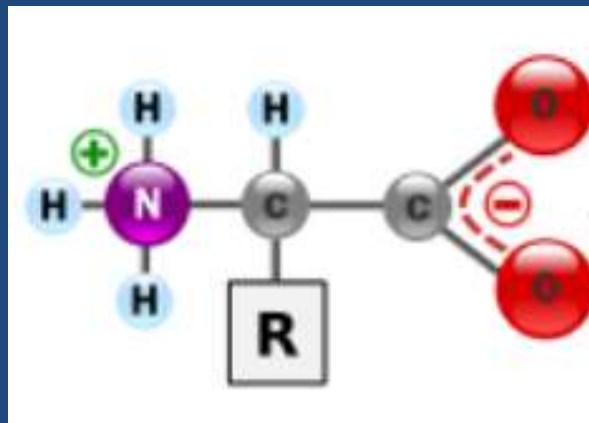


tert-butyl bromide (3°)
attack is impossible



Reactivos atacantes

- La clasificación se hace en función de que **ataquen**:
- Zonas de las moléculas con **exceso de carga electrónica**.
- Zonas de las moléculas con **defecto de carga electrónica**.

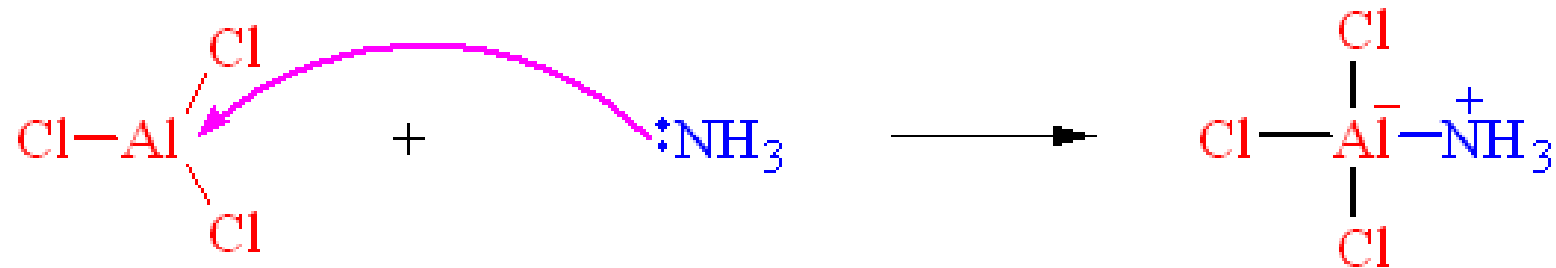
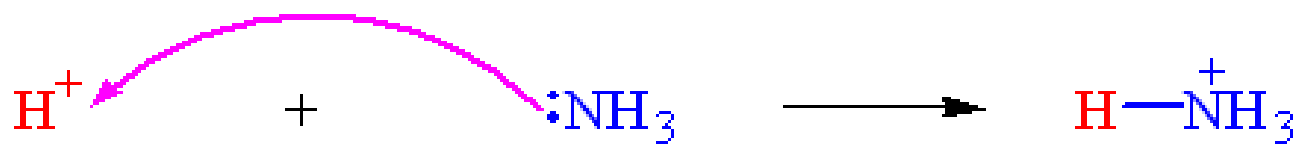


Reactivos nucleófilos

- El reactivo **atacante** lo hace sobre un **centro de densidad electrónica baja**.
- Los reactivos nucleofílicos son especies química que **poseen pares de electrones solitarios**, (**bases de Lewis**).
- A veces son iones negativos o aniones.
- Grupos OH⁻ (hidroxilo), RO⁻ (alcóxido), CN⁻, X⁻ (haluro), agua, amoníaco, NH₂⁻ (amiduro), etc.

Reactivos electrófilos

- El reactivo **atacante** los hace en zonas ricas de electrones, o de **densidad electrónica alta**.
- Poseen **orbitales vacíos**, (ácidos de Lewis).
- A veces son iones positivos o cationes.
- Ácidos inorgánicos, el trióxido de azufre, los halógenos, los haluros de alquilo y acilo, etc.



Lewis acido

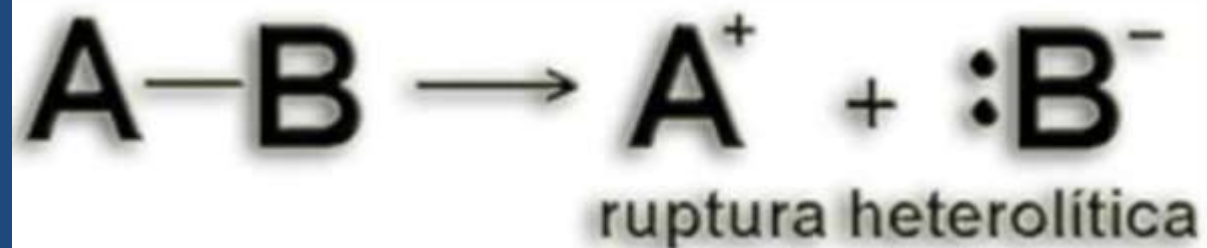
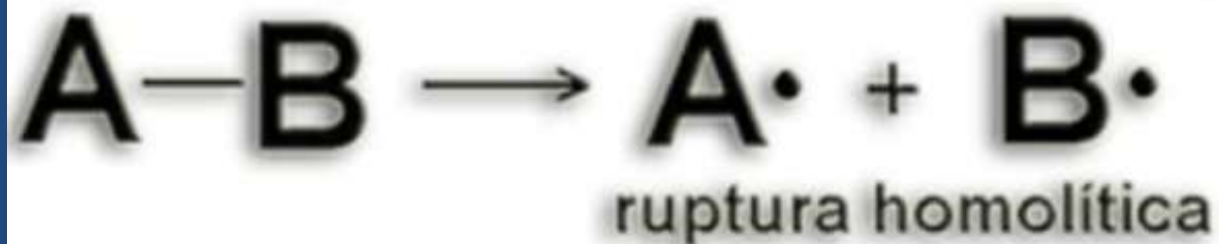
Lewis base

Aceptor par electrones

Dona par electrones

Reacción según ruptura y formación de enlaces

- **Ruptura homolítica:**
 - Cada fragmento molecular se lleva un electrón creando por tanto dos radicales.
 - El proceso se denomina **homólisis**, recibiendo el nombre de **coligación** el proceso inverso.
- **Ruptura heterolítica:**
 - Uno de los fragmentos se lleva los dos electrones quedando el otro con un orbital de valencia vacío.
 - El proceso se denomina **heterólisis**, recibiendo el nombre de **coordinación** el proceso inverso.



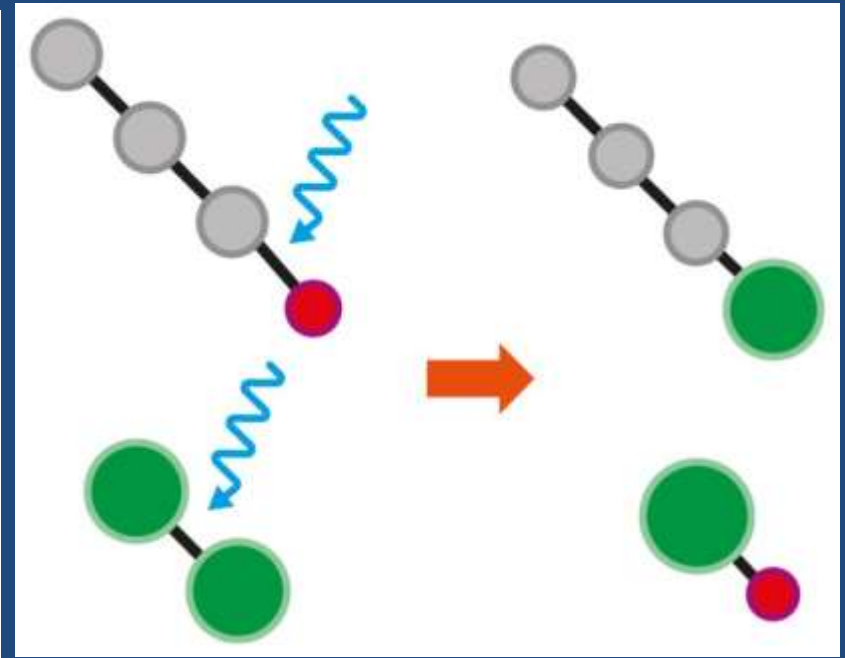
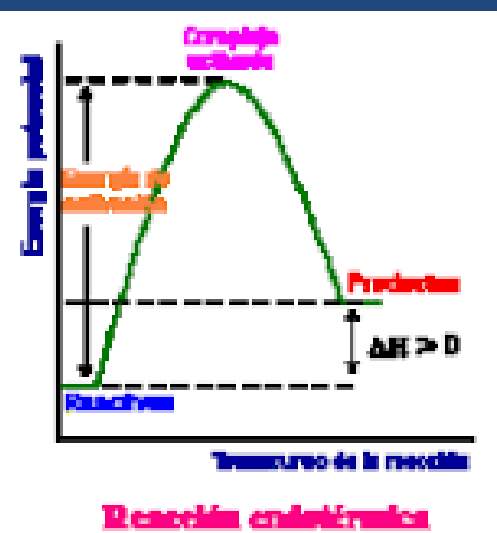
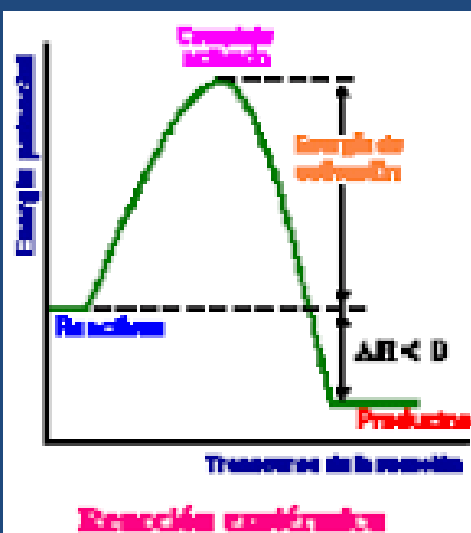
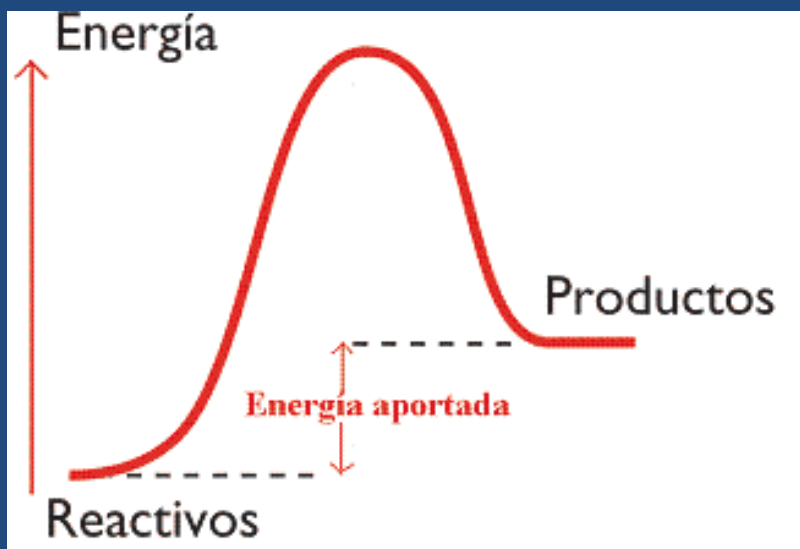
Reacción según la energía suministrada

- **Térmicas:**

- Necesitan un aporte energético inicial en forma de **calor**.
- Independientemente de que sea exotérmica o endotérmica.
- Suelen dar heterólisis.

- **Fotoquímicas:**

- La energía necesaria se la aporta **luz** de una longitud de onda adecuada.
- Se absorbe en forma de fotones.
- Suele dar homólisis.



Reacción según el mecanismo

- Es la clasificación más utilizada.
 - Reacciones de **sustitución**.
 - Reacciones de **adición**.
 - Reacciones de **eliminación**.
 - Reacciones de transposición.
 - Otras reacciones especiales:
 - Radicálicas.
 - Pericíclicas.
 - Oxidación.
 - Reducción.
 - Polimerización.
 - Isomerización.
 - Ruptura.
 - Condensación, etc.

Relación estructura/actividad

- La **reactividad** de una molécula, comprende, tanto la **manera de reaccionar**, como la **facilidad** con que lo hace.
- En las reacciones heterolíticas (o iónicas), con mucho las más usuales, va a **depender** de su:
 - Polaridad.
 - Polarizabilidad.
 - Tamaño.
 - Forma.
 - También es necesario tener en cuenta:
 - Efecto **disolvente** (generalmente en función de su polaridad).
 - **Temperatura** a que se verifica la reacción.

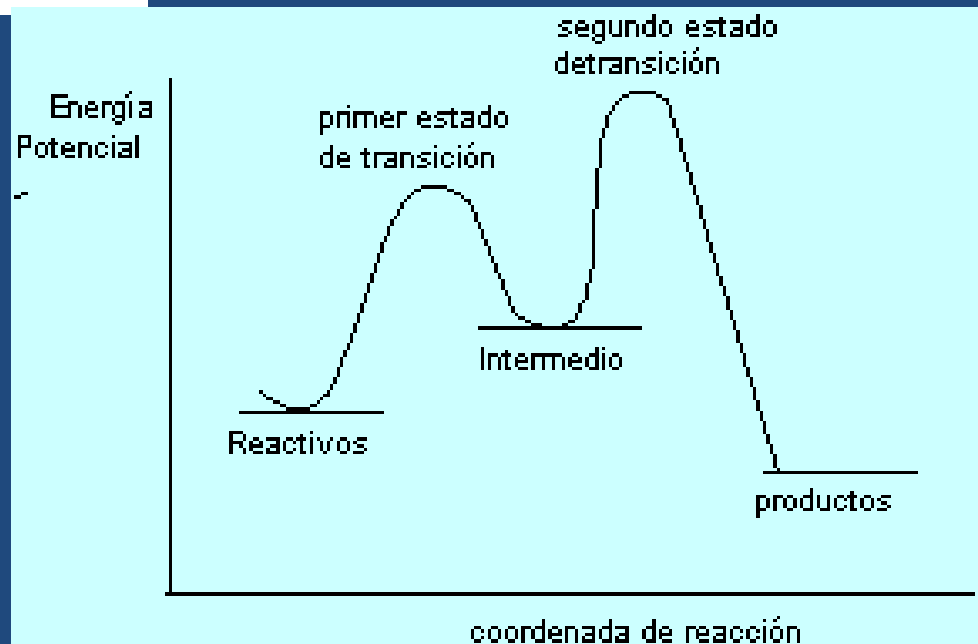
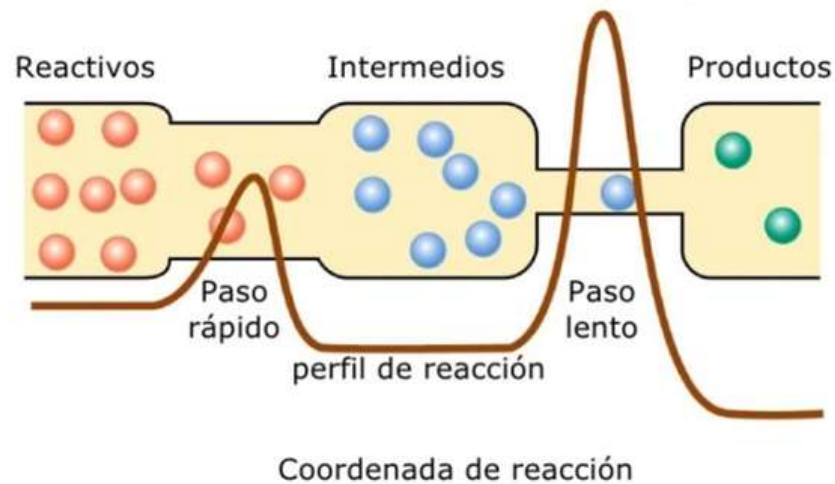
Mecanismos de reacción

- Serie de etapas por medio de las cuales las moléculas de los reaccionantes se transforman en las moléculas de los productos.
- Aspectos importantes:
 - Orientación espacial de los reaccionantes.
 - Orden de formación y ruptura de enlaces.
 - Naturaleza de los estados intermedios, consecuencia del flujo de electrones.
- **Molecularidad** es el número de moléculas que intervienen en la etapa que determina la velocidad global de la reacción.
- **Nunca** deberemos **confundir**, con el número de etapas que necesita una reacción para su conclusión.
- De todas las etapas una determina la velocidad global del proceso. Lógicamente será la etapa más lenta.

Intermedio de reacción

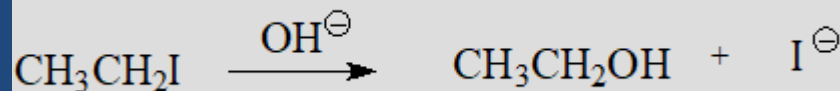
- Las reacciones con más de una etapa tienen un **producto intermedio** denominado intermedio de reacción.
- Es tan **inestable** que se consume rápidamente en etapas posteriores. Puede ser:
 - Un **carbocatión**.
 - Un **carbanión**.
 - Un radical libre o un **carbeno**.
 - Una **molécula excitada** electrónicamente (radiación U.V.).
 - Una **molécula muy tensa**.

Mecanismos de reacción

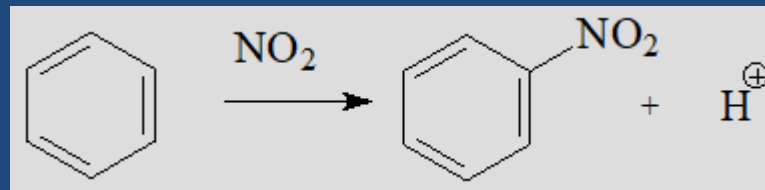


Reacciones de sustitución

- También denominadas reacciones de **desplazamiento**.
- Son aquellas en las que **un átomo o grupo de un compuesto orgánico se cambia por otro procedente del reactivo**.
- Esta sustitución puede ser:
 - **Nucleofílica**.



- **Electrofílica**.



Sustitución nucleófila (S_N)

- Es la reacción de sustitución en la que **un nucleófilo**, "rico en electrones", **reemplaza** en una posición electrófila, "pobre en electrones", de una molécula a un átomo o grupo, denominados **grupo saliente**.
- Si ignoramos las cargas formales, en química orgánica la reacción general de sustitución nucleófila consiste en:



- El nucleófilo Nu, mediante su par de electrones (:), reemplaza en el sustrato R-L, donde R es el electrófilo, al grupo saliente L, el cual se lleva consigo un par de electrones. El nucleófilo puede ser una especie neutra o un anión, mientras el sustrato puede ser neutro o tener carga positiva (catión).

Mecanismos de la S_N

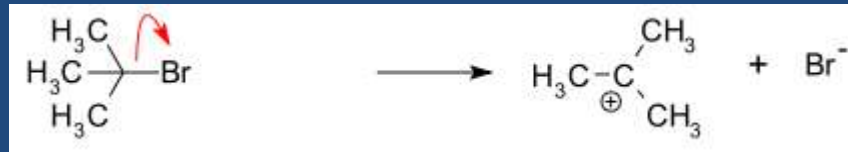
- Existen **dos** tipos **principales** de tipos de mecanismo de reacción.
- Son S_N2 y el S_N1 , donde S significa sustitución, N simboliza nucleófilo y el número representa el orden de reacción.
- La reacción S_N1 tiene **dos etapas**. En la primera tiene lugar la salida del grupo saliente y la formación del intermedio carbocatión (etapa determinante de la velocidad) y, a continuación, en la segunda, el nucleófilo se une a éste.
- La reacción S_N2 tiene lugar en **una única etapa** en la que la adición del nucleófilo y la eliminación del grupo saliente se producen simultáneamente.
- Menos importantes son la **sustitución nucleófila aromática y vinílica** y la sustitución **nucleófila acíclica**.

Sustitución nucleófila unimolecular

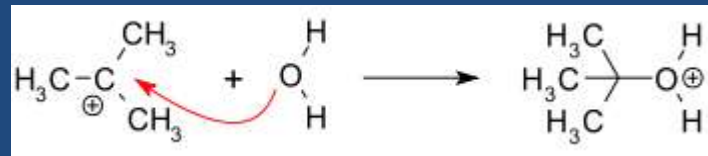
- Involucra un **intermediario carbocatión** y es observada comúnmente en reacciones de halogenuros de alquilo secundarios o terciarios, o bajo condiciones fuertemente acídicas, con alcoholes secundarios y terciarios.
- Como la etapa limitante es la primera etapa, la formación del carbocatión **no depende del nucleófilo** atacante. **Si** de la **facilidad con que sale el grupo saliente**.
- Dependen de la polaridad del disolvente.
- **Compite** con la reacción de **eliminación unimolecular**.

Etapas S_N1

- **Formación de un carbocatión**, por la separación de un grupo saliente. Esta etapa es lenta y es reversible.



- **Ataque nucleofílico**, el carbocatión reacciona con el nucleófilo. Si el nucleófilo es una molécula neutra, se requiere un tercer paso para completar la reacción. Etapa rápida.

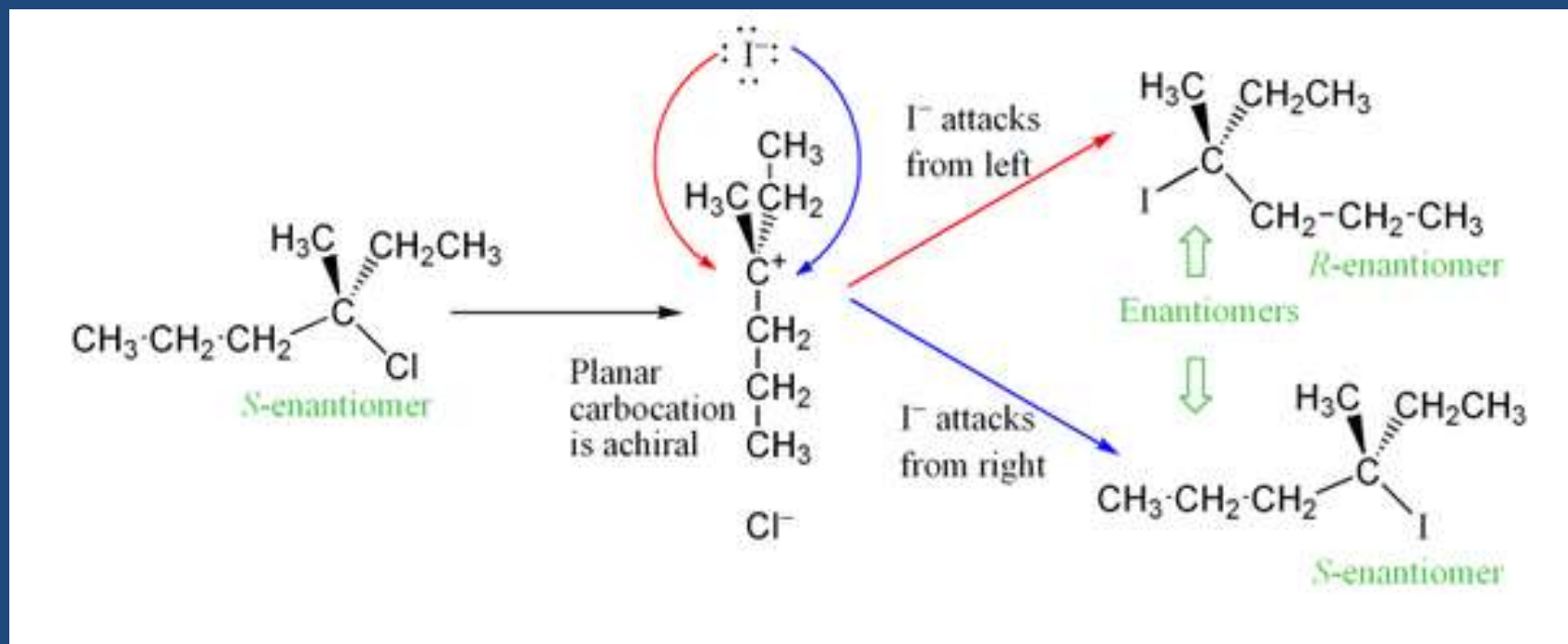


- **Desprotonación**, por eliminación de un protón en el nucleófilo protonado. Etapa rápida.



Estereoquímica S_N1

- Debido a que el carbocatión intermediario es plano, el ataque nucleofílico puede ocurrir desde cualquier lado del plano, así que el producto puede consistir de una **mezcla de dos estereoisómeros o racemización**.

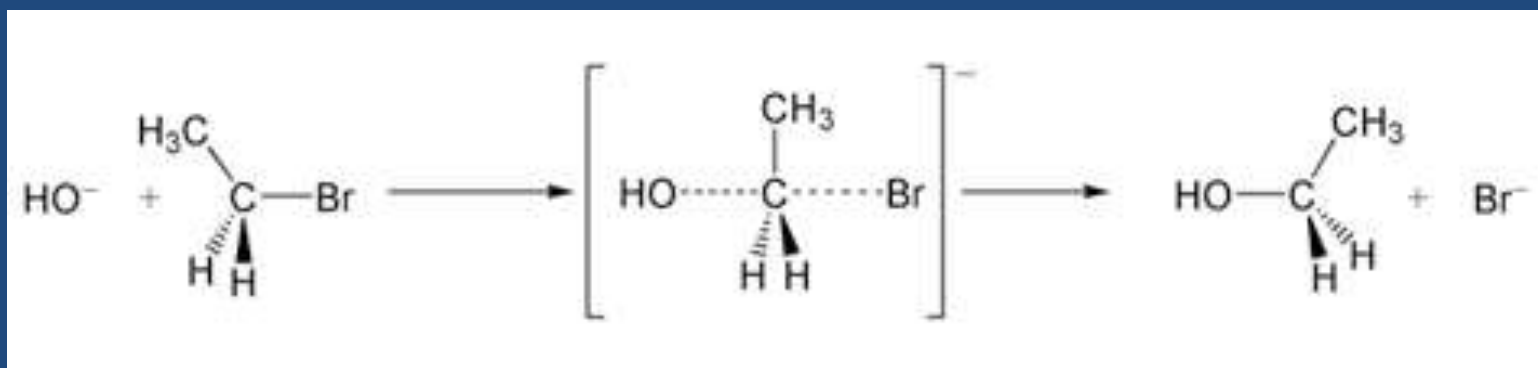


Sustitución nucleófila bimolecular

- Es un tipo de sustitución nucleofílica, donde **un par de electrones libres de un nucleófilo ataca un centro electrofílico** y se enlaza a él, **expulsando** otro grupo denominado **grupo saliente**.
- El ataque sucede si no está bloqueado estéricamente por sustituyentes en el sustrato. En consecuencia, este mecanismo sucede usualmente en un centro carbono primario descubierto.
- **Compite** con la **eliminación bimolecular**.
- Afectan principalmente:
 - Basicidad del grupo saliente.
 - La nucleofilia del agente atacante.
 - El que posea hidrógenos ácidos en solvente.
 - Los efectos estéricos.

Etapa y estereoquímica S_N2

- La reacción ocurre más frecuentemente en un centro de carbono alifático hibridado en sp³, con un grupo saliente estable electronegativo - 'L' - frecuentemente un átomo halogenuro.
- Si el sustrato bajo ataque nucleofílico es quiral, la reacción conduce a una inversión de la **estereoquímica**, denominada **inversión** de Walden.

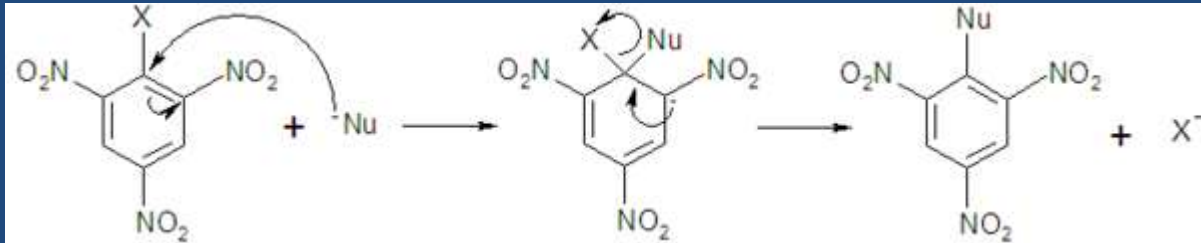


Sustitución nucleófila aromática

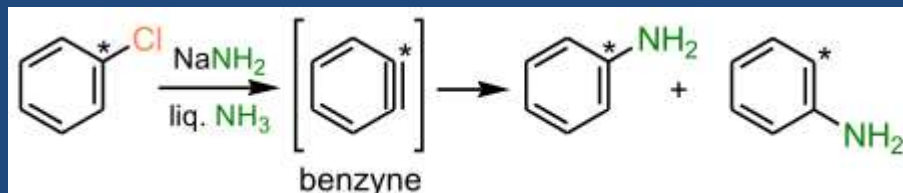
- Una sustitución nucleófila aromática es un tipo de reacción de sustitución nucleófila en la que **el nucleófilo desplaza a un buen grupo saliente**, como un haluro, **en un anillo aromático**.
- Esto ocurre fácilmente cuando en las posiciones orto y para hay grupos tractoros de densidad electrónica fuertes con respecto al haluro.
- No intervienen los mecanismos de SN1 ni de SN2.
- Afecta la concentración del nucleófilo

Mecanismos S_NAr

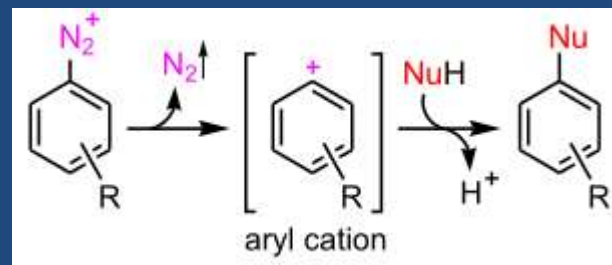
- Mecanismo adición-eliminación.



- Mecanismo eliminación-adición (vía bencino).



- Sales de diazonio arílicas.

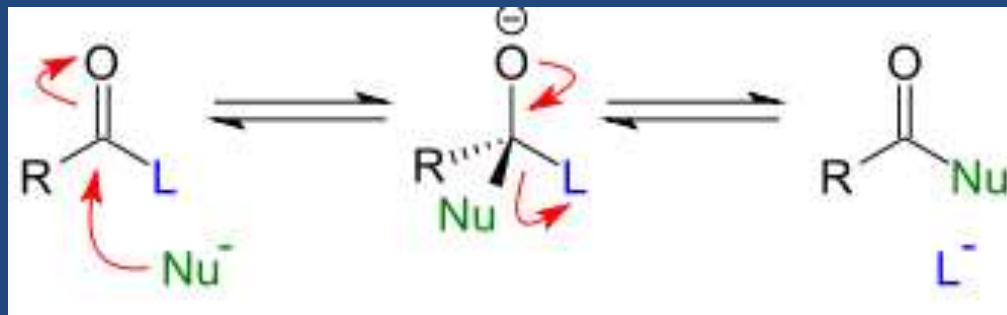


Sustitución nucleófila acíclica

- Consiste en una reacción de **sustitución nucleófila sobre la posición carbonílica de un compuesto acíclico** por parte de un nucleófilo.
- Los compuestos **acíclicos** son **derivados del ácido carboxílico**, lo que incluye ésteres, amidas, anhídridos carboxílicos y haluros de acilo.
- Los nucleófilos, en esta reacción, incluyen, por ejemplo, reactivos aniónicos como alcóxidos y enolatos o bases como las aminas.
- El orden de reactividad del sustrato viene dado por:
 - Deslocalización electrónica por resonancia desde el grupo saliente hacia la función carbonilo
 - Efecto inductivo de aquel.

Mecanismo S_NAc

- En compuestos acíclicos el grupo carbonilo está enlazado a un sustituyente que puede actuar como grupo saliente.
- Se forma, un **intermedio tetraédrico** con el nucleófilo, el grupo saliente y el átomo de oxígeno cargado negativamente unidos al átomo de carbono central.
- El grupo alcóxido a continuación **revierte a grupo carbonilo** y al mismo tiempo se **expulsa el grupo saliente**.

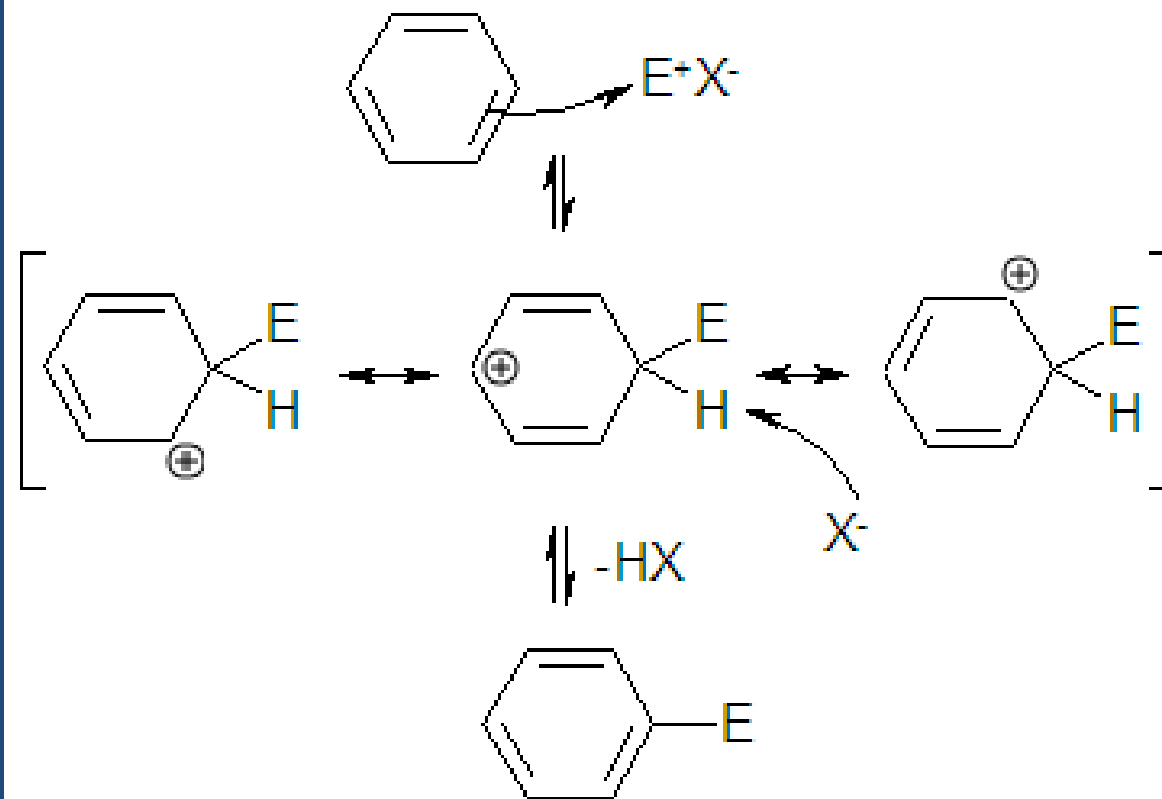


Sustitución electrófila aromática

- La sustitución electrófila aromática (SEAr) es una reacción por la cual un átomo, normalmente **hidrógeno, unido a un sistema aromático es sustituido por un grupo electrófilo.**
- Las reacciones más usuales son:
 - Halogenación.
 - Nitración
 - Sulfonación.
 - Alquilación y acilación.
- Otras menos comunes son:
 - Formilación.
 - Diazocoplación, etc.

Mecanismo S_EAr

- La **primera etapa** del mecanismo es una **adición**.
- Esta etapa necesita generalmente ser **catalizada con un ácido de Lewis** y conduce a la **formación de un carbocatión catión arenio** (ciclohexadienilo en el caso del benceno).
-
- Este **carbocatión** es **inestable**, debido a la presencia de la carga sobre la molécula y a la pérdida de la aromaticidad. Esto es en parte **compensado por la deslocalización de la carga positiva por resonancia**.
- En la **segunda etapa la base conjugada del ácido de Lewis**, (o un anión presente en el medio de reacción), **arranca el protón** (H⁺) del carbono que había sufrido el ataque del electrófilo, y los electrones que compartía el átomo de hidrógeno **vuelven al sistema π recuperándose la aromaticidad**.



S_NAr sustituidos

- Los **sustituyentes** presentes sobre un compuesto aromático **influyen fuertemente** en su reactividad.
- Estos sustituyentes o grupos se clasifican en:
- **Activantes:**
 - Provocan que la reacción sea más rápida que en el compuesto no sustituido.
 - **Ceden densidad electrónica** al sistema aromático
- **Desactivantes:**
 - La reacción es más lenta que el compuesto no sustituido.
 - **Atraen electrones.**

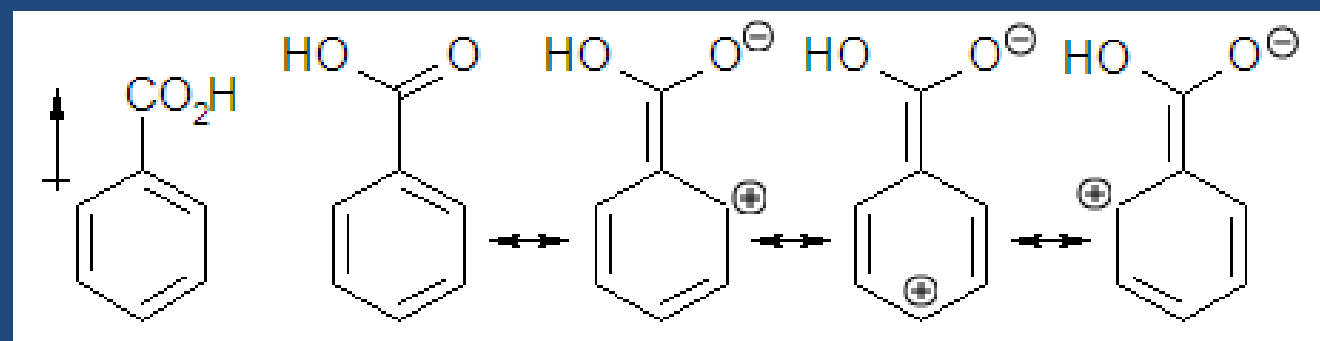
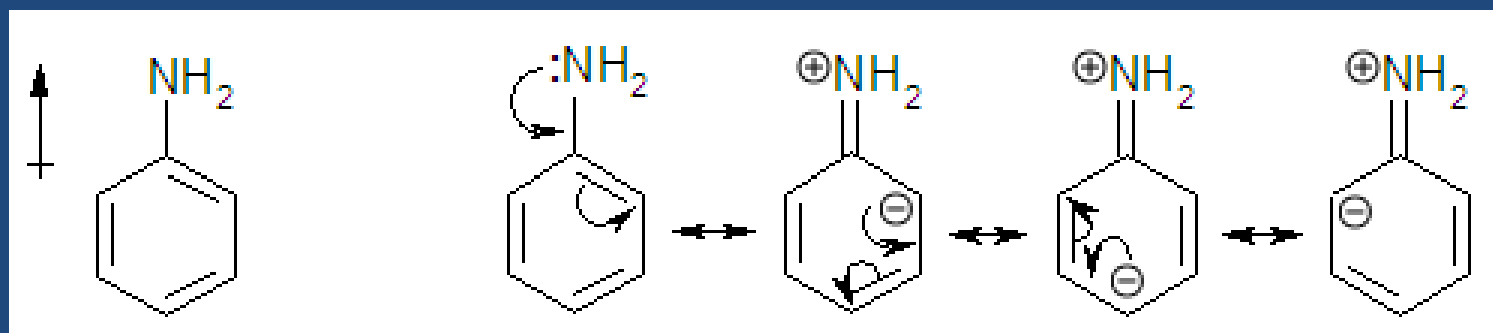
Grupos activantes

- **Aumentan la reactividad y la velocidad de reacción.** Conducirá frecuentemente a una polisustitución.
- **Estabilizan el intermedio catiónico** a través de la cesión de densidad electrónica sobre el sistema anular. **Hace que la energía de activación disminuya** para la primera etapa de la reacción, que es la que controla la velocidad global de la misma.
- **Activación por efecto inductivo:** Los alquilos son activantes débiles por efecto inductivo (y también por hiperconjugación).
- **Activación** donde predomina el efecto **mesómero** resonante: Pueden ceder por resonancia pares de electrones no compartidos como las funciones amino, hidroxilo y sus derivados.

Grupos desactivantes

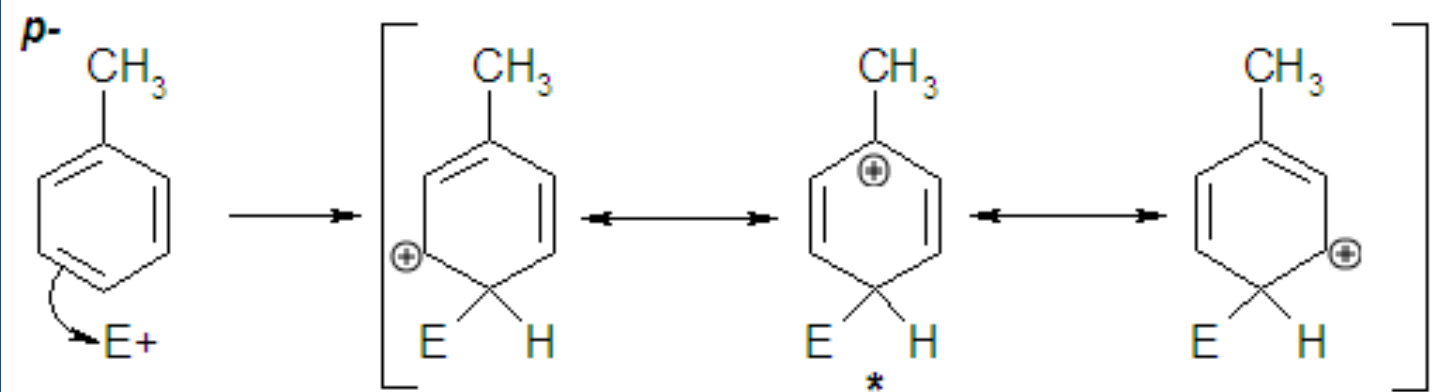
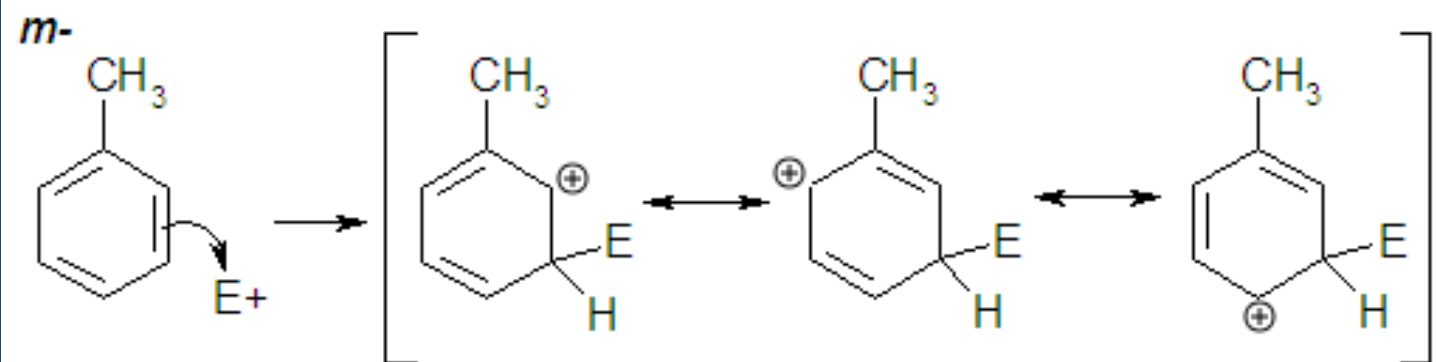
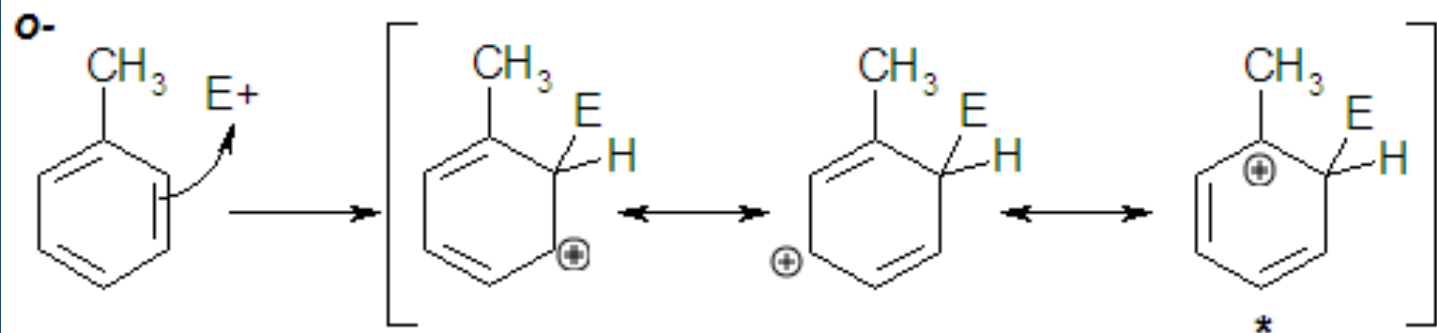
- Un grupo desactivante es aquel cuya presencia **disminuye la reactividad y la velocidad de reacción**, del anillo aromático.
- La introducción de un grupo desactivante en un compuesto aromático no sustituido hará más difícil, o se necesitarán condiciones más agresivas, para una segunda sustitución.
- Se debe a que estos grupos **desestabilizan el intermedio catiónico**, ya que **retiran densidad electrónica** del sistema aromático, ya sea **por efecto inductivo o por efecto resonante**.
- Esto supone que la barrera o **energía de activación de la primera etapa se eleve**, y por tanto disminuya la reactividad.

Activantes fuertes	Desactivantes fuertes
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-NO ₂ , -CF ₃ , -N ⁺ R ₃
-NHCOR, -OCOR	-COOH, -COOR, -COR
-OH, -OR	-SO ₃ H, -CN
Activantes débiles	Desactivantes débiles
-Alquilo, -Ariilo	-halógeno



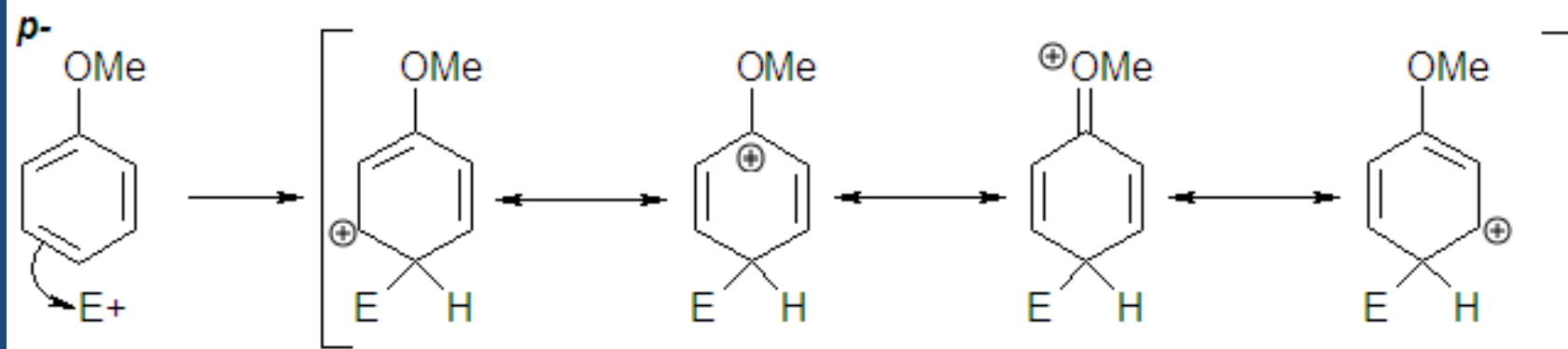
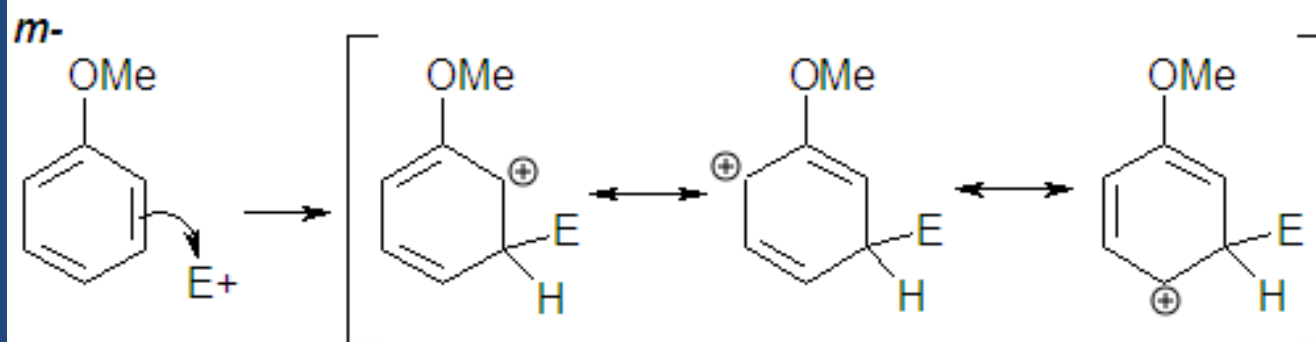
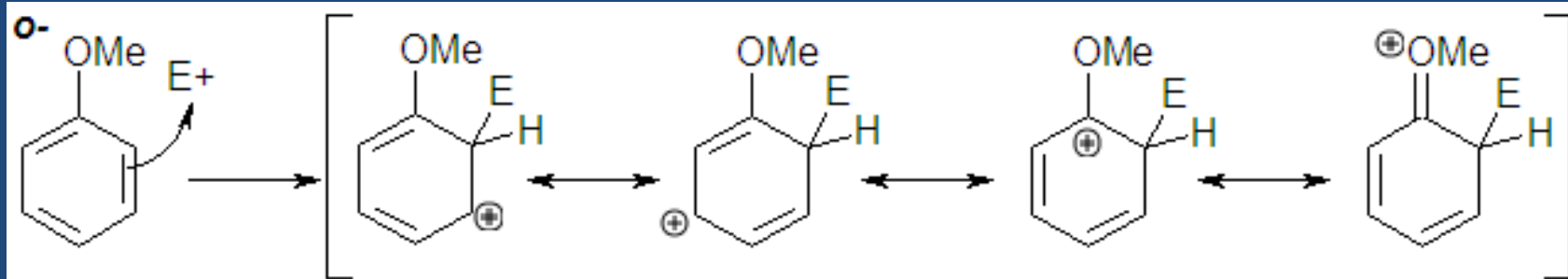
Regioselectividad

- **Grupos dadores por inducción:**
- Analizando el intermedio de reacción para los distintos ataques, **en el caso de las posiciones orto o para existe una forma resonante especialmente estable donde la carga positiva está situada adyacente al sustituyente dador de electrones**, y por tanto resulta estabilizada.
- Así pues **el ataque orto o para conduce a un intermedio más estable que el ataque en meta.**
- La energía de activación de la primera etapa, la determinante de la velocidad, será menor en aquellos y por tanto serán los productos que se formarán mayoritariamente **dando una mezcla de los mismos.**



Regioselectividad

- **Grupos dadores por resonancia:**
- Al construir las formas resonantes para los distintos intermedios, la sustitución en orto y para está favorecida, ya que es posible formular una forma resonante más que para el ataque electrófilo en meta.
- Por tanto **el intermedio de reacción es más estable cuando el sustituyente entra por la posición orto o para**. Esto baja la energía del estado de transición de la primera etapa.
- Está **favorecida una mezcla de productos orto y para**.
- Globalmente, si un grupo que dirige a orto o para es **muy voluminoso, (impedimento estérico)**, el compuesto que se forme será **mayoritariamente el para**.
- En cambio si es **poco voluminoso**, el compuesto **orto será estadísticamente favorecido**, (2 posiciones orto por una para).

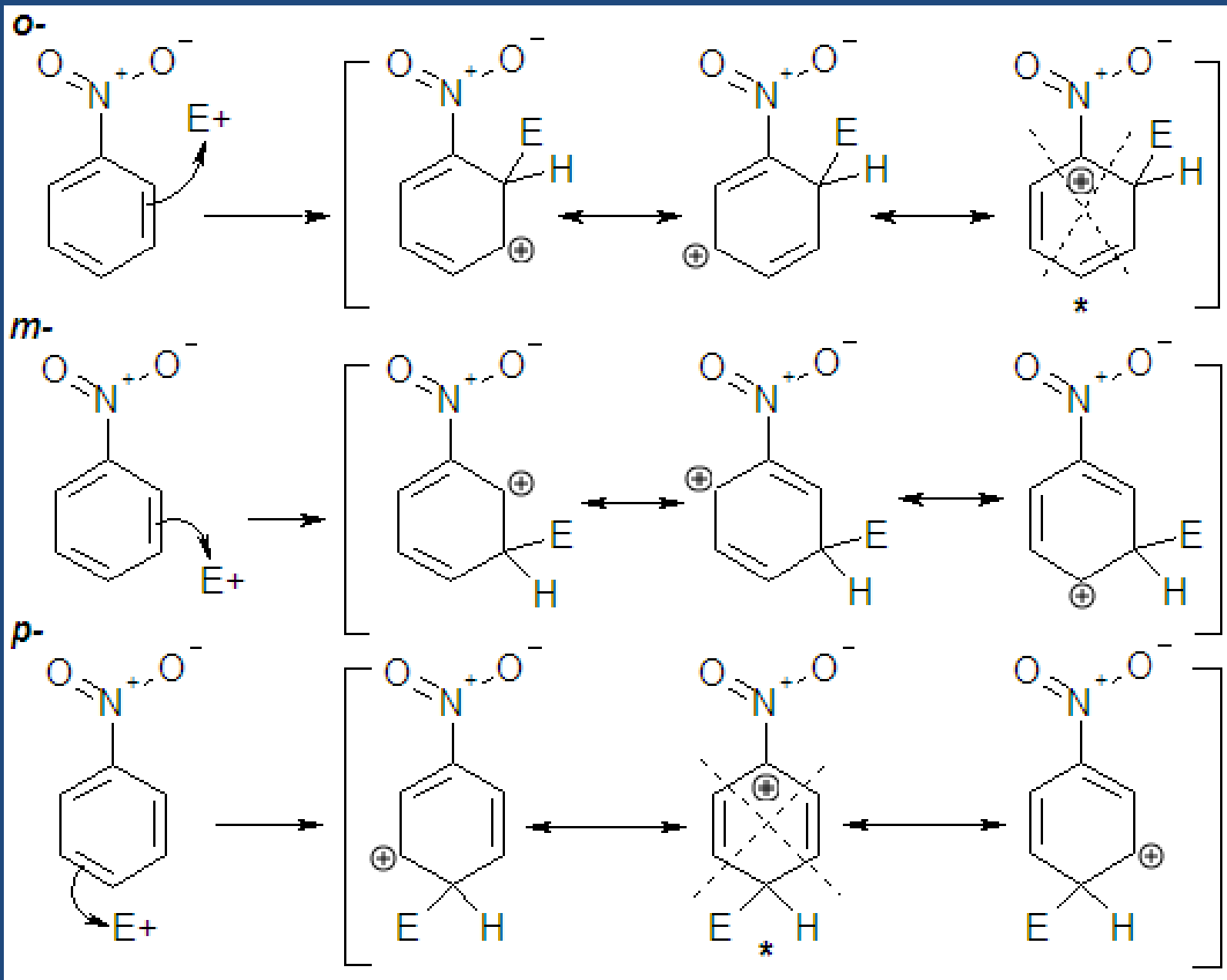


Regioselectividad

- **Halobencenos:**
- A pesar que los halógenos son **desactivantes débiles** orientan a orto y para.
- Esto es debido a los **pares de electrones no enlazantes que poseen pueden deslocalizarse por resonancia.**
- Por tanto en los halobencenos **el efecto inductivo domina en la reactividad** y en cambio **el efecto de la resonancia es el que predomina en la orientación**, la regioselectividad, de la sustitución electrófila.

Regioselectividad

- Tanto los **grupos aceptores** por inducción como por resonancia **orientan a meta**.
- Esto es así porque al construir las formas resonantes del intermedio para los distintos ataques, (orto, meta o para), el ataque en meta evita que la carga positiva se sitúe en **el carbono unido al grupo atrayente de electrones**, que **es una situación desfavorable**.
- Así pues con sustituyentes desactivantes el ataque se produce preferentemente en meta ya que es **el intermedio menos inestable**, aunque la reacción sea desfavorable debido a que el anillo aromático está empobrecido electrónicamente, (la sustitución será más lenta que en el benceno).



Orientadores orto y para

Orientadores meta

Activantes fuertes

Desactivantes fuertes

-NH₂, -NHR, -NR₂
-NHCOR, -OCOR
-OH, -OR

-NO₂, -CF₃, -N⁺R₃
-COOH, -COOR, -COR
-SO₃H, -CN

Activantes débiles

-Alquilo, -Arilo

Desactivantes débiles

-halógeno

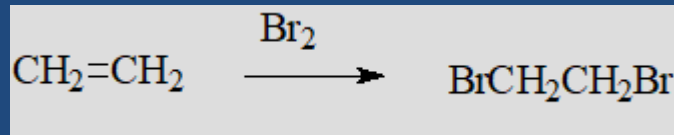
Reacciones de adición

- Son proceso inversos a la eliminación.
- El compuesto orgánico **gana dos o más átomos o grupos atómicos** resultando un compuesto de magnitud molecular superior.
- La adición se da **cuando existen insaturaciones** (enlaces π):
 - Dobles enlaces.
 - Triples enlaces.
 - Compuestos carbonílicos.

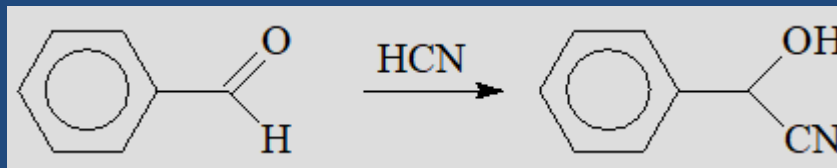
Tipos de adición

- En función del reactivo atacante, podemos tener **fundamentalmente dos** tipos de reacciones de adición.

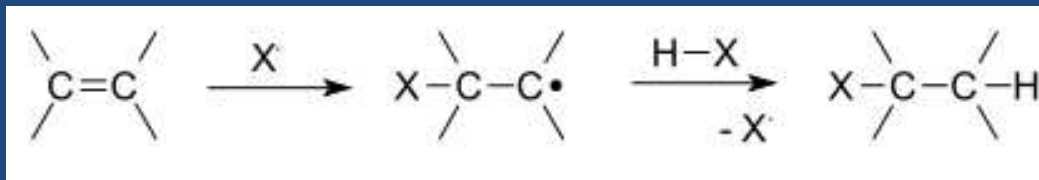
- Adición electrófila (Ad_E):** Cuando el reactivo atacante es un electrófilo.



- Adición nucleófila (Ad_N):** Cuando el reactivo atacante es un nucleófilo.



- Adición radicalaria:** Cuando el reactivo es un radical libre.



Adición electrofílica

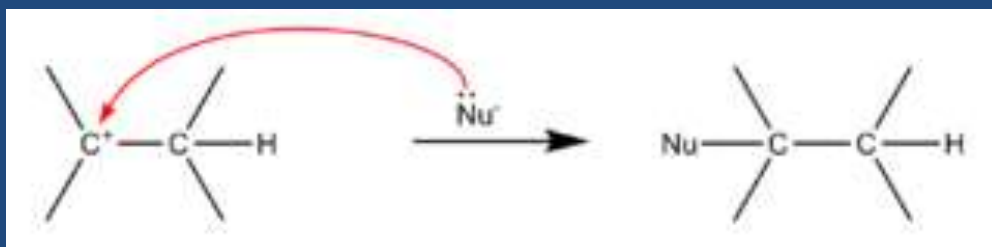
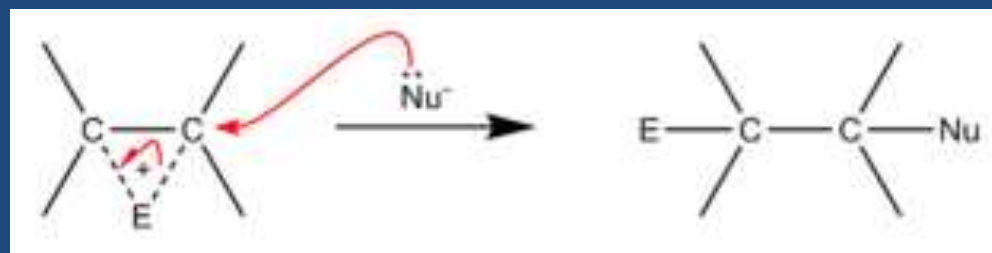
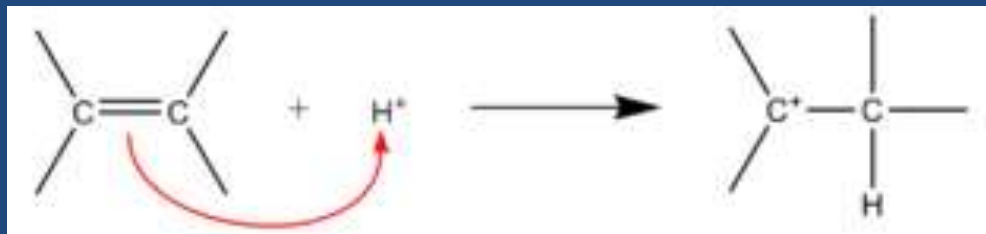
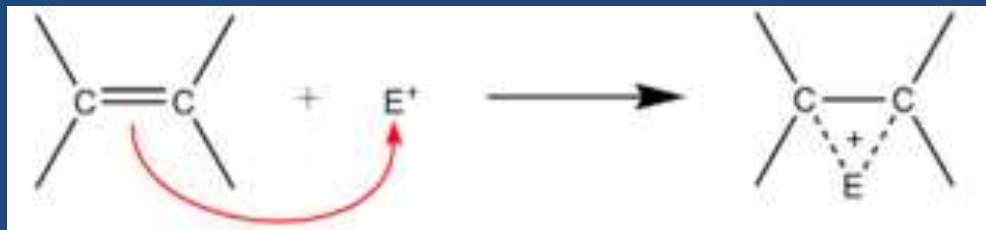
- Reacción de adición donde en un compuesto químico, el sustrato de la reacción, se **pierde un enlace π para permitir la formación de dos nuevos enlaces σ** .



- En las reacciones de adición electrofílica, los **sustratos más comunes tienen enlaces dobles o enlaces triples carbono-carbono**.
- **Suelen ser** reacciones **bimoleculares** cuya etapa determinante es la formación de un carbocatión de tres centros (**AdE2**), aunque a veces puede llegar a ser trimolecular.

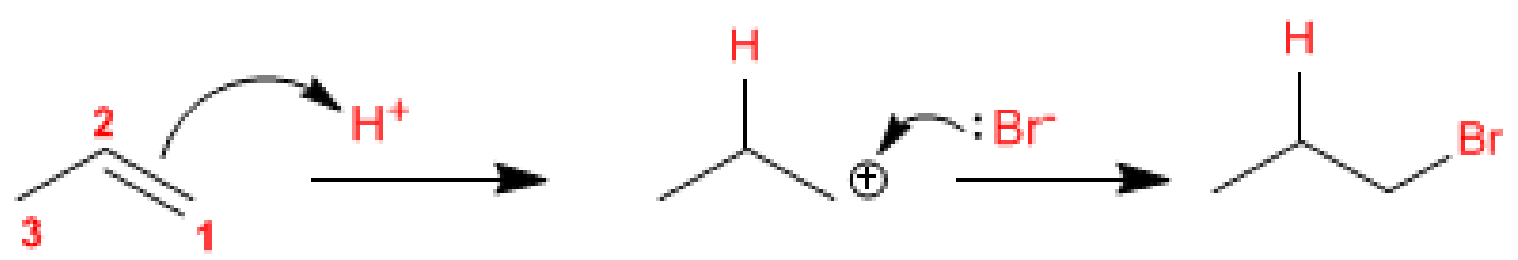
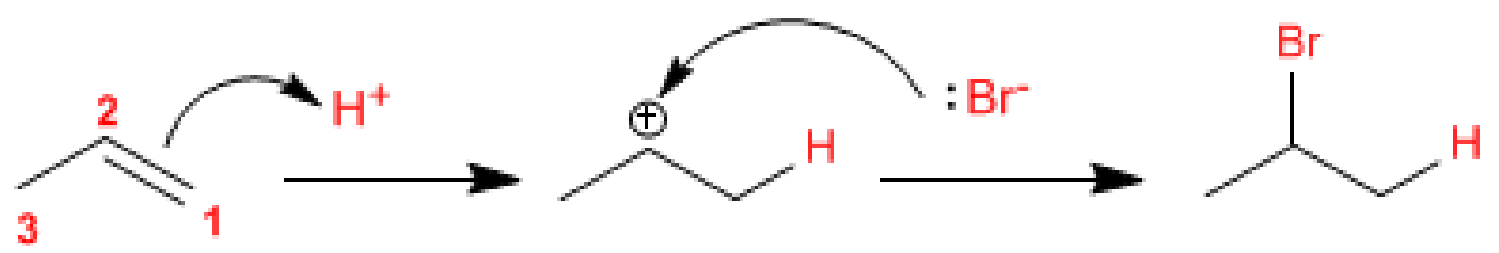
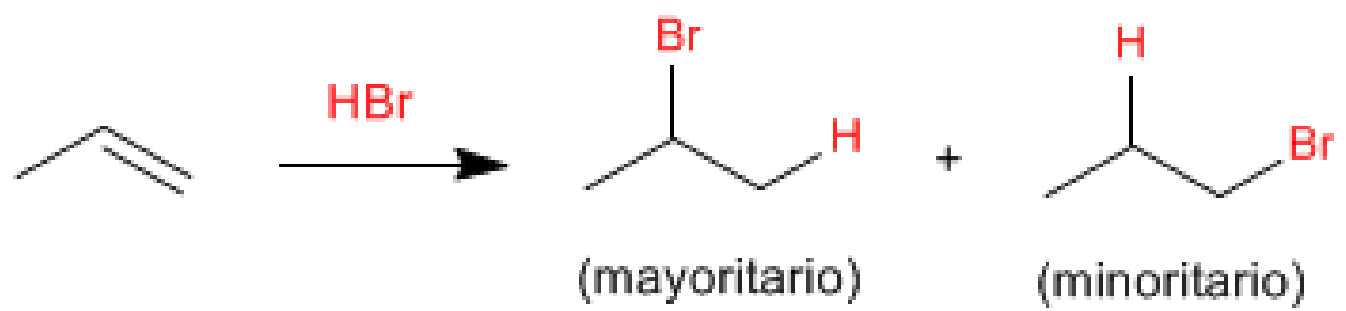
Mecanismo Ad_E

- La primera etapa es la formación de un enlace covalente entre el electrófilo con los átomos de carbono insaturados, por medio del orbital π . Si tiene carga positiva, es transferida a los átomos de carbono. Cuando el electrófilo es un átomo pequeño, como el H^+ , el producto de la reacción es un carbocatión.
- En la segunda etapa, el intermediario con carga positiva se combina con un nucleófilo, para formar un segundo enlace covalente.
- En las reacciones de adición electrofílica a carbono con un reactivo electrófilo asimétrico, la **regioselectividad** es importante, y suele estar determinada por la **regla de Markovnikov**.



Regla de Markovnikov

- La adición del átomo de hidrógeno a uno de los átomos de carbono origina una carga formal positiva en el otro átomo de carbono, formando un **carbocatión intermediario**.
- **Cuanto más sustituido está un carbocatión más estable.**
- **El producto principal** de la reacción de adición será **el que tenga el intermediario más estable.**
- En consecuencia, el producto principal de la adición del HX (donde X es un halógeno, átomo o grupo funcional más electronegativo que el átomo de hidrógeno) a un alqueno tiene el átomo de hidrógeno en la posición menos sustituida y el grupo X en la posición más sustituidas.
- Es importante notar que, sin embargo, **también se formará el carbocatión menos estable**, y **formará el producto minoritario** con la disposición de átomos en forma opuesta.
- Como una mnemotécnica, **el átomo de carbono con más átomos de hidrógeno unidos ganará más átomos de hidrógeno.**



Extensión de la Ad_E

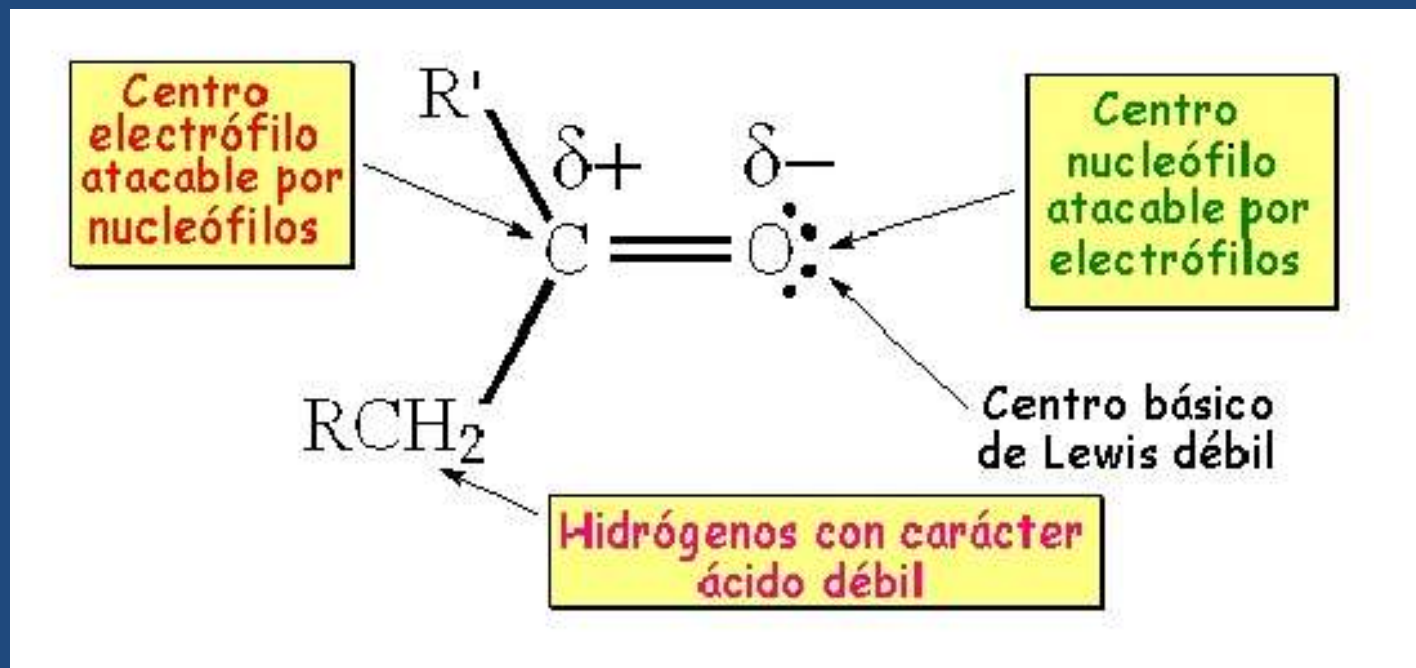
- Halogenación electrofílica: X₂
- Hidrohalogenación: HX
- Reacción de hidratación: H₂O
- Reacción de hidrogenación: H₂
- Reacción de solvomercuración: acetato de mercurio(II), solvente nucleofílico
- Reacción de hidrobtoración : diborano
- Hidroformilación: formaldehído, agua

Adición nucleofílica

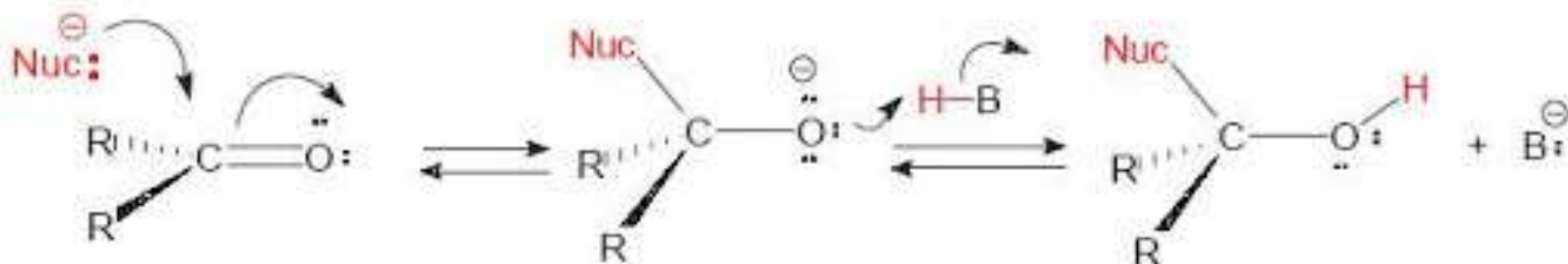
- Reacción de adición donde en un compuesto químico un enlace π es eliminado mediante la adición de un nucleófilo, creándose dos nuevos enlaces covalentes (uno en cada extremo de lo que era el enlace múltiple).
- Las reacciones de adición están limitadas a compuestos químicos que tengan átomos unidos por enlaces múltiple.
- Moléculas con enlaces múltiple carbono-heteroátomo:
 - Carbonilos.
 - Iminas.
 - Nitrilos.
- Moléculas con dobles o triples enlaces carbono-carbono (cuando posean características de electrófilos).

Mecanismo Ad_N

- En **doble enlace entre un carbono y un heteroátomo** esta **polarizado**, tanto más cuanto mayor el la electronegatividad.
- De esta polarización surge que el carbono que lo soporta pueda ser **atacado por un agente nucleofílico formando un sistema sp³**.
- **La carga negativa del heteroátomo puede atacar cualquier electrófilo, del agente atacante o del solvente.**
- **Como resultado a partir de un doble enlace se forman dos enlaces simples.**



Mecanismo general del proceso de adición nucleofílica al grupo carbonilo



Extensión de la Ad_N

- **Sobre carbonilos:**

- Agua en una **hidratación** a diol geminal o hidrato:



- **Alcohol** para formar acetal:



- **Hidruro** en reducción a alcohol



- Una **amina** para dar imina:



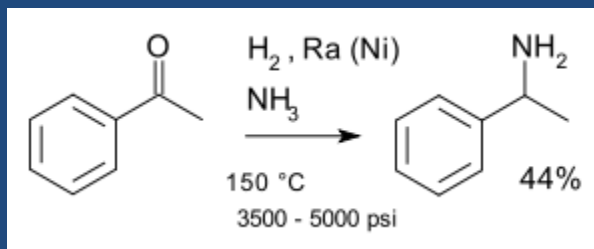
- Un enolato en condensación aldólica.
- Un reactivo organometálico en la reacción de Grignard.
- Un iluro de fósforo en la reacción de Wittig.

Extensión de la Ad_N

- **Sobre nitrilos, iminas y otros.**
- **Hidrólisis de un nitrilo a un ácido carboxílico:**



- **Iminas con hidruros para dar aminas:**



- **Con isocianatos adición un alcohol para formar un uretano:**

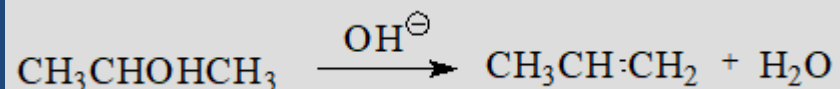


Reacciones de eliminación

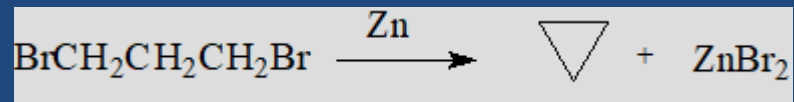
- Suponen la pérdida de dos o más átomos o grupos de un compuesto orgánico, el cual se transforma en otro de menor magnitud.
- En general produce una insaturación (doble, triple enlace o anillo) o más excepcionalmente un carbeno.
- Las reacciones de eliminación más importantes son aquellas en las que los dos grupos que se eliminan están situados en átomos adyacentes, dando lugar a una nueva insaturación en la forma de un alqueno, un alquino o un carbonilo.
- Los procesos pueden ser unimoleculares y bimoleculares y compiten con la sustitución nucleofílica.
- Proceso contrario a la adición.

Tipos de eliminación

- Como en el caso de la sustitución, puede ser:
- **Nucleófila**, como la deshidratación del alcohol isopropílico.

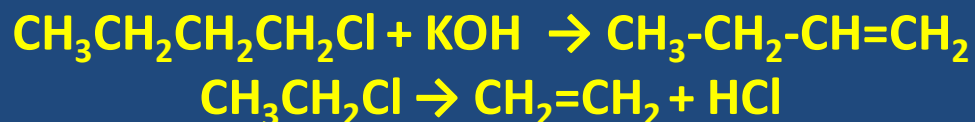


- **Electrófila**, como la síntesis del ciclopropano a partir del 1,3-dibromopropano al ser tratado con zinc.

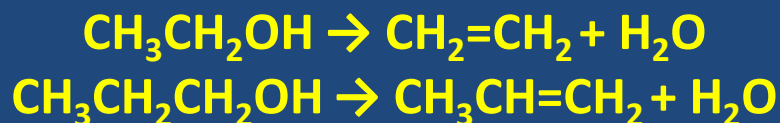


Extensión de la eliminación

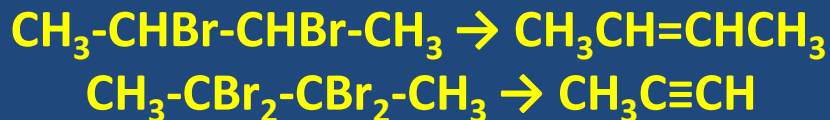
- Deshidrohalegenación:



- Deshidratación de alcoholes:

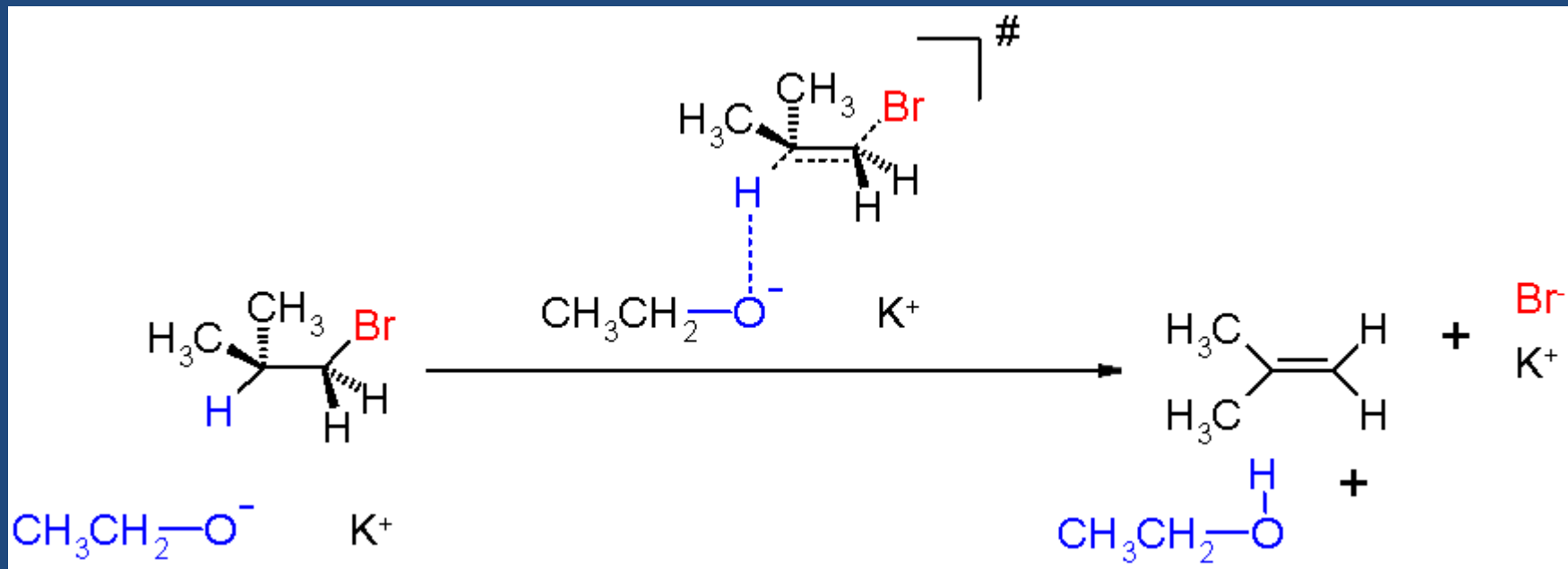


- Deshalogenación:



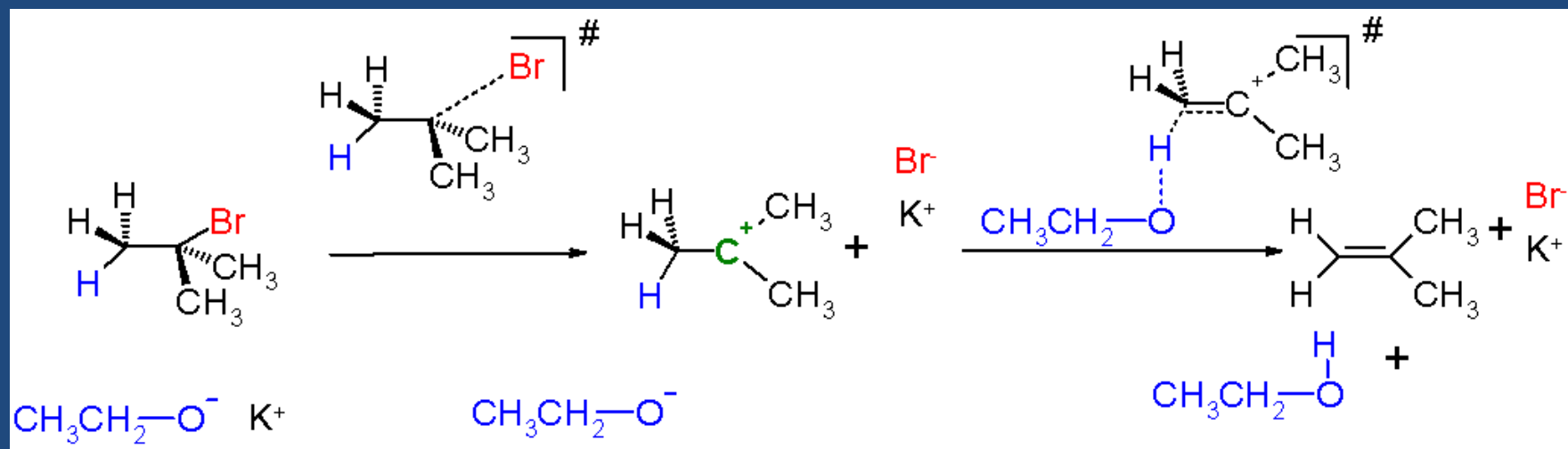
Mecanismo de E2

- Mecanismo concertado de quitar un protón por una base fuerte y la salida simultánea de un grupo saliente en el carbono contiguo.
- Una sola etapa con, por tanto, un único estado de transición.
- Velocidad de reacción influida tanto por el sustrato, cuanto mejor grupo saliente más rápida, como la base. Cinética de segundo orden.
- Típica de haluros de alquilo, u otros derivados alquílicos con un buen grupo saliente.
- Favorecida por bases fuertes.
- El impedimento estérico favorece la E2 frente a la S_N2.
- Reacción estereoespecífica.



Mecanismo E1

- En derivados alquílicos secundarios o terciarios según un mecanismo de **dos etapas**:
 1. Salida del grupo saliente para formar el carbocatión.
 2. Pérdida de un protón en β para formar un doble enlace.
- Velocidad de reacción **sólo dependiente del sustrato**, primera etapa determinante de la velocidad. **Cinética de primer orden**.
- **Temperaturas altas favorecen la E1 frente a la S_N1** .
- Baja concentración de base.
- Reacciones secundarias de transposición del carbocatión. Dada la falta de control, no tiene gran utilidad sintética.

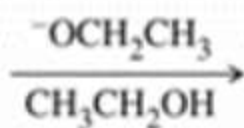
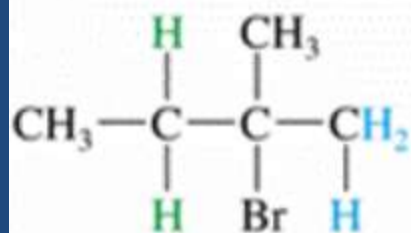


Regioselectividad eliminación

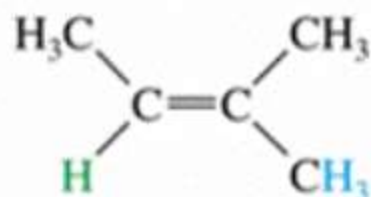
- En sustratos asimétricos, cuando la abstracción del hidrógeno en β se puede producir en más de un carbono, existe la posibilidad de la formación de distintos alquenos.
- En lo que respecta a la regioselectividad la E2 sigue la regla de Saytzev cuando no existen impedimentos estéricos importantes, ni sustrato ni base ramificados.
- En este caso se forma mayoritariamente el alqueno más sustituido o más estable (control termodinámico).
- En cambio cuando aumenta el impedimento estérico (control cinético).
- La E1 generalmente sigue la regla de Saytzev.

Regla de Saytzev

- En química orgánica, la regla de Záyitsev, Zaitsev, Saytzev o Saytzeff establece que en una reacción de eliminación (β -eliminación) en la que pueda ser formado más de un **alqueno será mayoritario el más estable termodinámicamente**.
- En general, **el alqueno más sustituido** es el más estable, debido a las propiedades de compartición electrónica de los grupos alquilo con el doble enlace C=C (hiperconjugación).
- También, en algunos casos, puede incurrir otro efecto estabilizante a la hora de establecer la regioselectividad como es la conjugación del doble enlace con otros grupos.
- Válida salvo en E2 en las que exista un impedimento estérico importante, **sustrato ramificado y/o base voluminosa, y sin posibilidad de conjugación, aplicándose entonces la regla de Hofmann**.

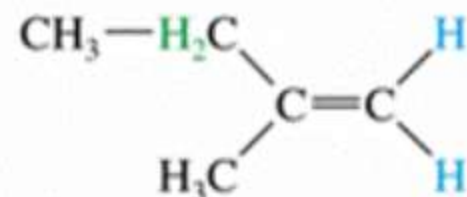


producto SAYTZEV

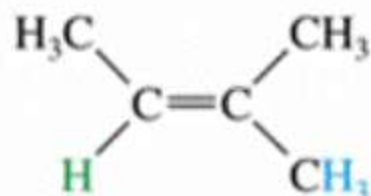
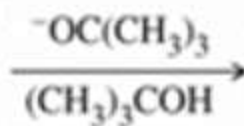
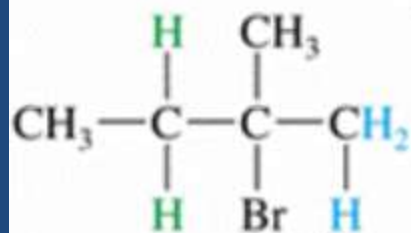


71%

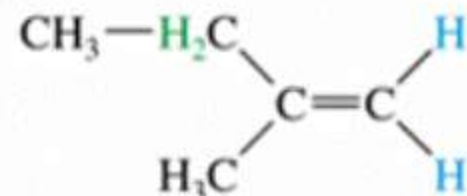
producto HOFMANN



29%



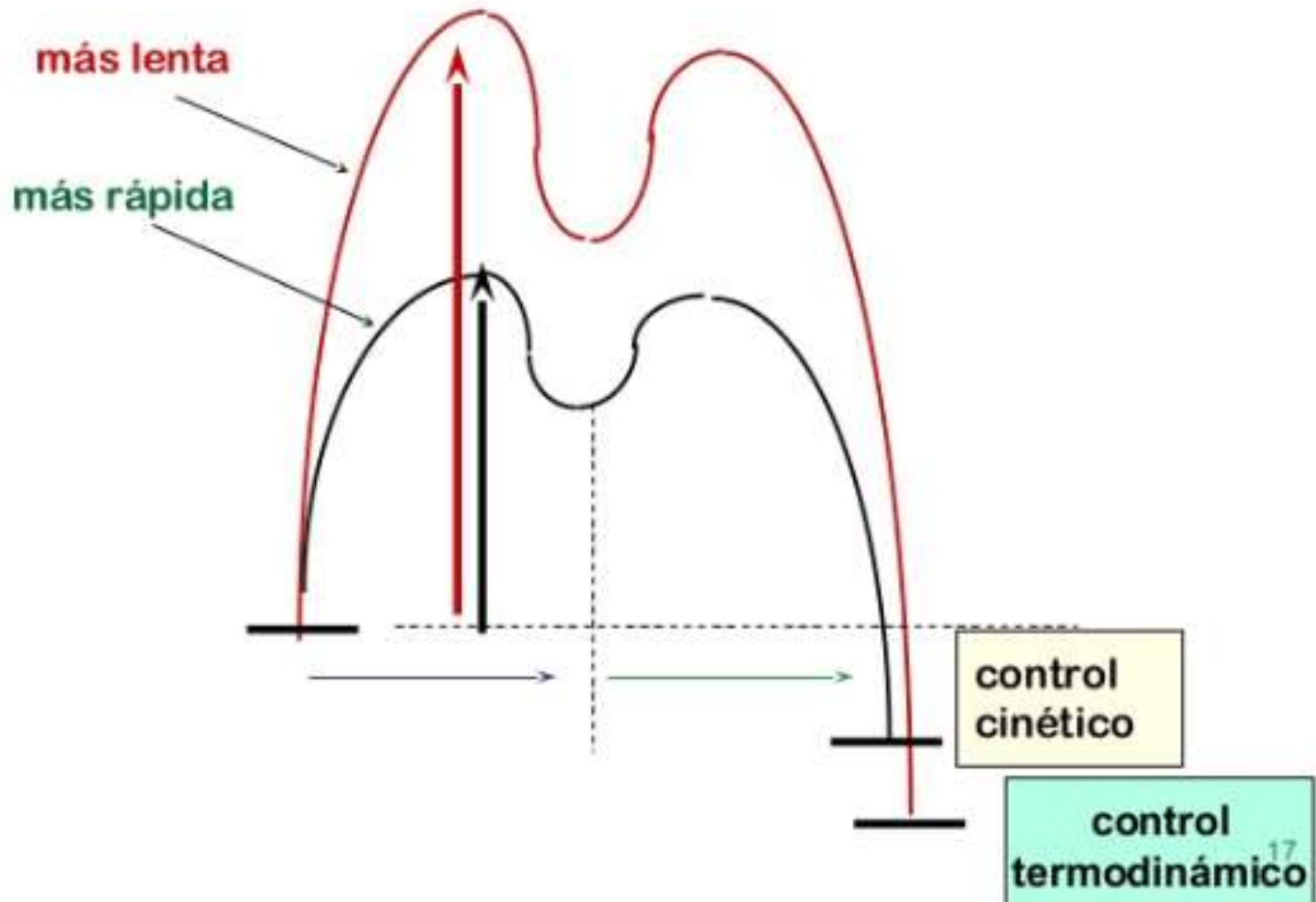
28%



72%

menos impedido

Control cinético / control termodinámico

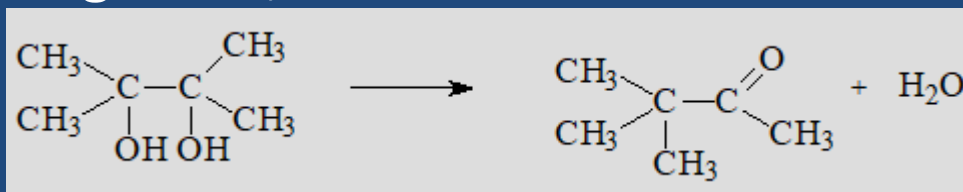


Reacciones de transposición

- Procesos en los que **se producen cambios de posición de átomos o grupos atómicos en una estructura orgánica.**
- Sucede en la tautomería ceto-enólica:



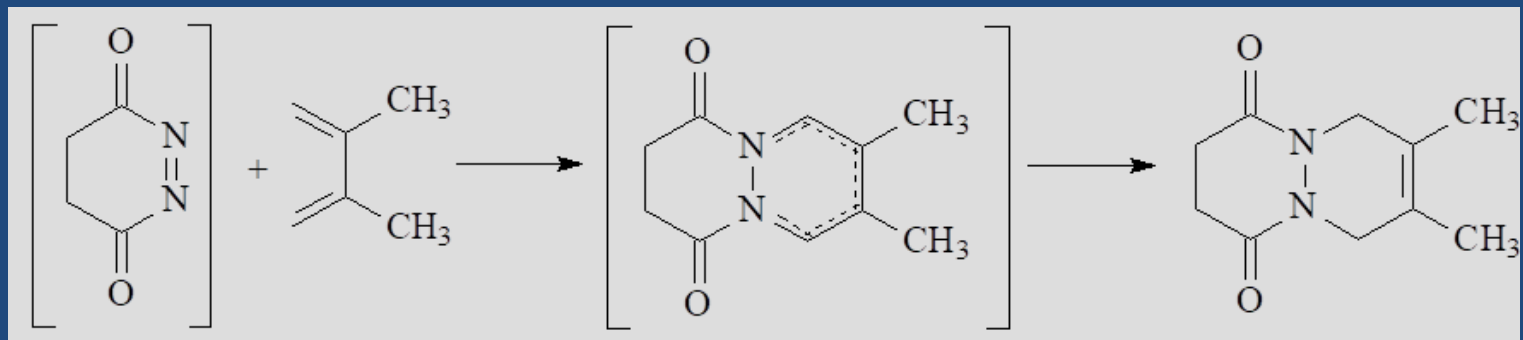
- Sucede en la transposición pinacolínica del 2,3-dimetilbutilenglicol-2,3



- Algunos autores **no** la consideran como **independiente.**

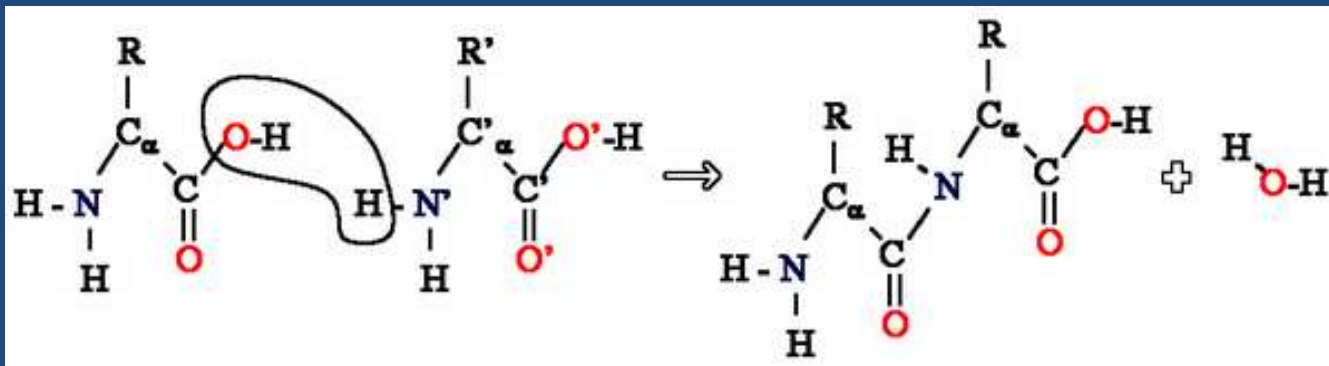
Reacciones pericíclicas

- Los cambios de enlace suceden de una forma concertada y en una curva cerrada.
- Del mismo modo las reacciones de cicloadición se consideran procesos de adición (como ocurre en las reacciones electrocíclicas) por lo que algunos autores, **no** las consideran como reacciones **independientes**.



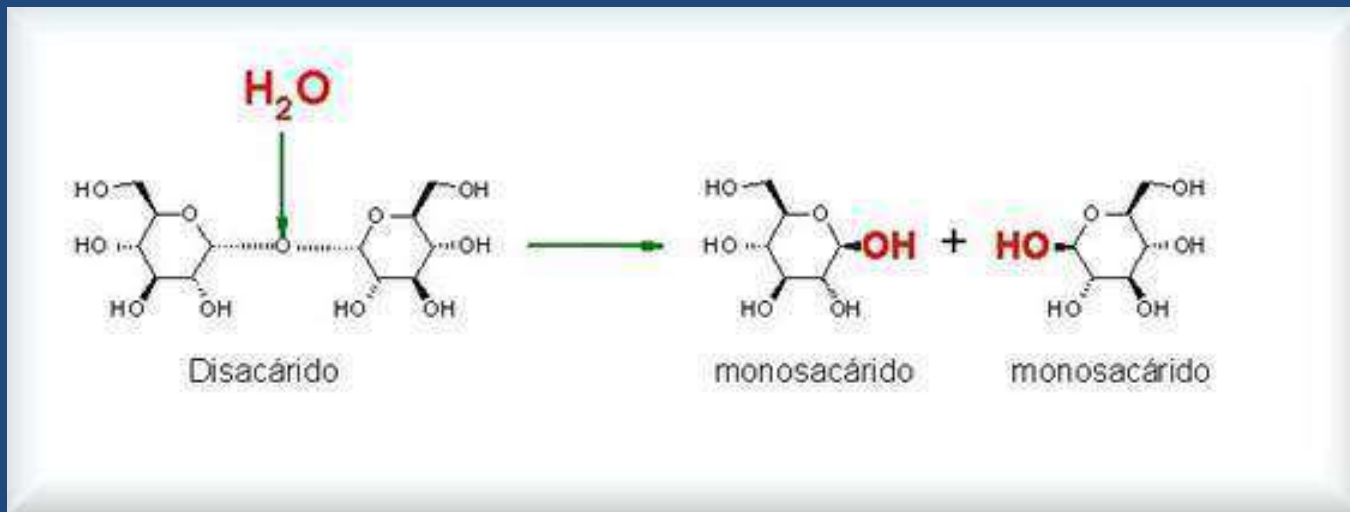
Reacciones de condensación

- Dos moléculas, o una si tiene lugar la reacción de forma intramolecular, se combinan para dar un único producto acompañado de la formación de una molécula de agua (en general una molécula pequeña).
- Las reacciones de condensación siguen un mecanismo de **adición-eliminación**, por lo que algunos autores **no** las consideran **independientes**.



Reacción de hidrólisis

- Supone la **ruptura de una especie química en dos por la acción de agua.**
- Una reacción de hidrólisis se puede considerar como lo **opuesto de una reacción de condensación.**



Reacciones Redox

- Las reacciones redox orgánicas son reacciones redox en las que intervienen compuestos orgánicos como reactivos.
- En química orgánica, las oxidaciones y reducciones son diferentes de las reacciones redox normales, porque muchas de estas reacciones llevan el nombre de oxidación o reducción, pero en realidad no implican la transferencia de electrones en el sentido electroquímico de la palabra.
- Se considera la oxidación cualquier aumento de contenido en oxígeno o cualquier disminución en el número de hidrógenos.
- Se considera reducción cualquier disminución del contenido en oxígeno o el aumento del número de hidrógenos.

Estados de oxidación

- El metano es oxidado a dióxido de carbono, mientras el estado de oxidación cambia de -4 a +4.
- Entre las reducciones orgánicas clásicas tenemos la reducción de los alquenos para dar alcanos.
- Entre las oxidaciones clásicas tenemos la oxidación de los alcoholes para dar aldehídos.
- En las oxidaciones se eliminan electrones y, por tanto, la densidad de electrones de la molécula se reduce.
- En las reducciones, la densidad de electrones aumenta porque se añaden electrones a la molécula.
- Esta terminología se centra siempre en el compuesto orgánico.

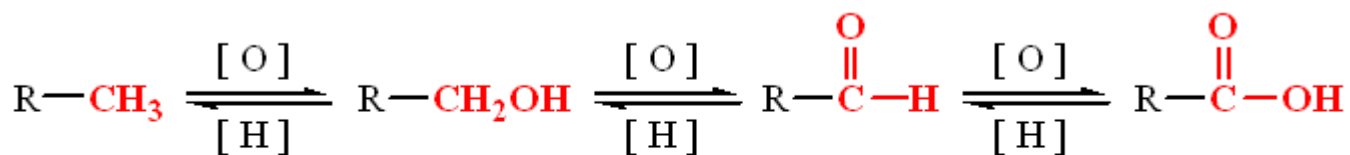
Estado de oxidación	Grupo funcional y/o ejemplos
-IV	Alcanos
-II	Alquenos, Alcoholes, Haluros de alquilo, Aminas
0	Alquinos, Cetonas, Aldehído, Dioles geminales
+III	Ácidos carboxílicos, Amidas, cloroformo
+IV	dióxido de carbono, tetraclorometano

Oxidaciones usuales

- Transferencia individuales de electrones.
- Oxidaciones a través de intermediarios éster con ácido crómico o dióxido de manganeso.
- Transferencia de átomos de hidrógeno como en halogenación por radicales libres.
- Oxidación con oxígeno (combustión).
- Oxidación con participación del ozono en la ozonólisis y peróxidos.
- Oxidaciones en las que interviene un mecanismo de reacción de eliminación.
- Oxidación por radicales nitróxido.

Reducciones usuales

- Transferencia directa de electrones en la reducción de un electrón como, por ejemplo, en la reducción de Birch.
- Transferencia de hidruro en la reducción como, por ejemplo, el desplazamiento de hidruro de litio y aluminio o de un hidruro, como en la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.
- Reducciones de hidrógeno con un catalizador tal como el catalizador Lindlar o el catalizador Adkins o en reducciones concretas como la reducción Rosenmund.
- Reacción de desproporción como la reacción de Cannizzaro
- Cambio de estado de oxidación como la reacción de Wolff-Kishner.



Menor estado
oxidación

Mayor estado
oxidación

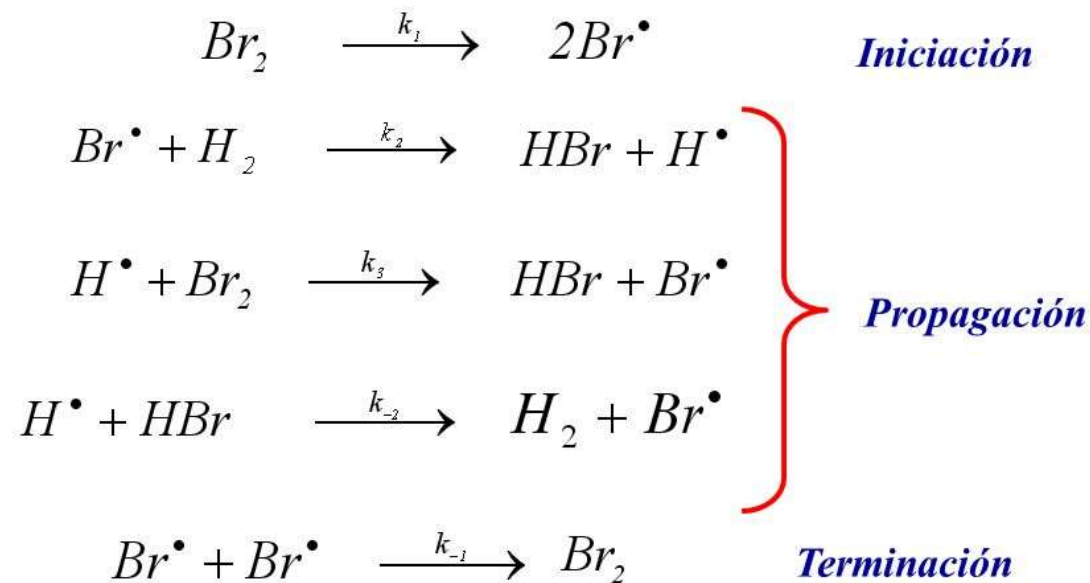
	Reactant	PCC	H ₂ CrO ₄	KMnO ₄
<i>1° alcohols</i>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
<i>2° alcohols</i>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
<i>3° alcohols</i>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	—	—	—

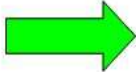
		NaBH ₄	LiAlH ₄
<i><u>Aldehydes</u></i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i><u>Ketones</u></i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>Esters</i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	—	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{HOR}'$
<i>Carboxylic acids</i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	—	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Reacciones radicalarias

- Reacción radicalaria o reacción por radicales libres es **cualquier reacción química que involucra a radicales libres**.
- Frecuentemente los radicales son generados a partir de **iniciadores radicálicos** como **peróxidos** o **compuestos azobis**.
- Muchas reacciones radicalarias son **reacciones en cadena**:
 1. **Iniciación** de la cadena.
 2. **Propagación** de la cadena.
 3. **Terminación** de la cadena.
- Se dan frecuentemente en fase gaseosa.
- Frecuentemente son iniciadas por luz
- Las reacciones son similares tanto en fase gaseosa como en fase de solución.

Mecanismo reacción en cadena



Ley de velocidad  $v = \frac{k_a (H_2) (Br_2)^{1/2}}{k_b + (HBr)/(Br_2)}$

Extensión de la reacción

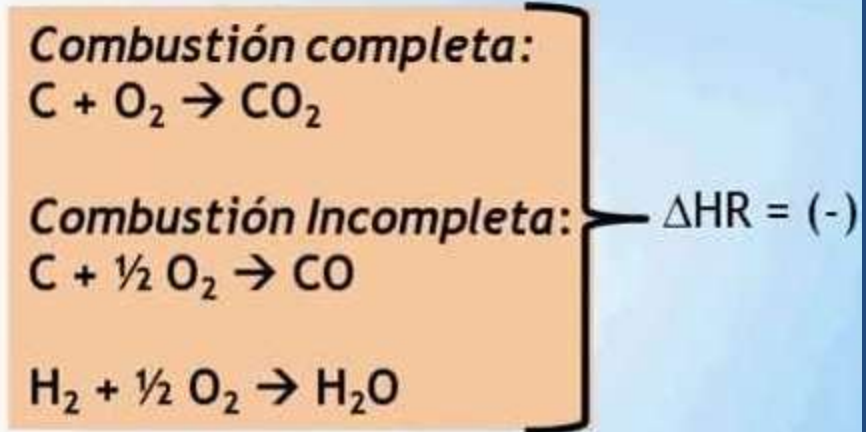
- Sustitución radicalaria, por ejemplo la halogenación radicalaria y la autooxidación.
- Reacciones de adición radicalaria, por ejemplo la arilación de Meerwein.
- Reacciones radicalaria intramoleculares (sustitución o adición).
- Reacciones de transposición radicalaria.
- Reacciones de fragmentación u homólisis.
- Transferencia de electrón.
- Sustitución aromática radical-nucleofílica.
- Algunas reacciones específicas que involucran radicales libres son la combustión, pirólisis y cracking.

Combustión

- Reacciones de oxidación que se producen de forma rápida, de materiales llamados **combustibles**, en presencia de **oxígeno**, denominado el **comburente**, y con gran desprendimiento de **calor**.
- En el caso de los compuestos orgánicos:
 1. Pre-reacción en la que los hidrocarburos se descomponen para reaccionar con el oxígeno, formando unos compuestos inestables que reciben el nombre de radicales.
 2. La segunda fase es la de oxidación, en la cual se libera la mayor parte del calor.
 3. En la tercera se completa la oxidación y se forman los productos estables que serán los componentes de los gases de combustión.
- Combustión imprescindible es la **respiración**.



Temperatura de ignición



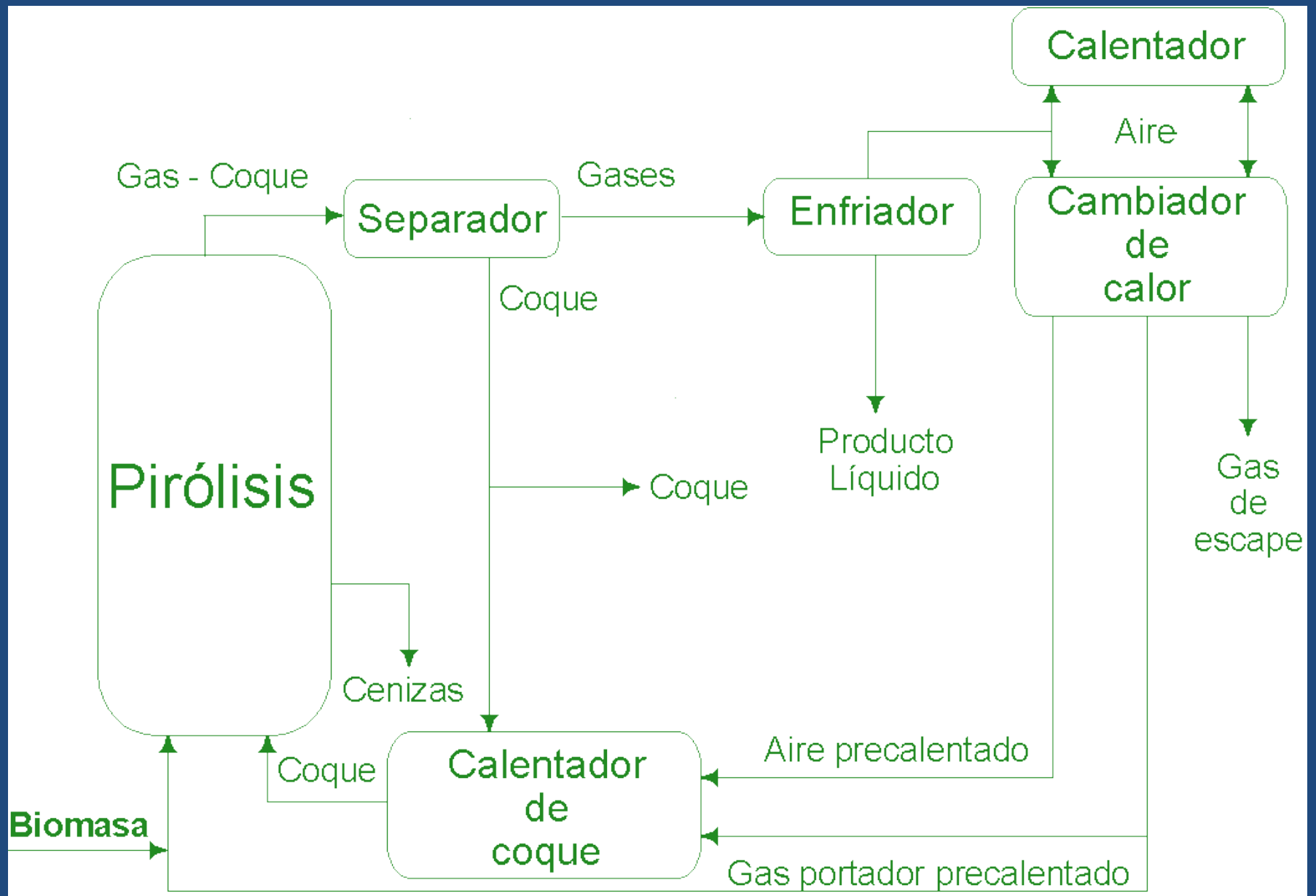
Respiración

- Conjunto de reacciones bioquímicas por las cuales determinados compuestos orgánicos son degradados completamente en el interior de la célula, por oxidación.
- Este proceso metabólico necesita oxígeno y proporciona energía aprovechable por la célula en forma de ATP.
- La reacción global de la respiración celular es la siguiente:



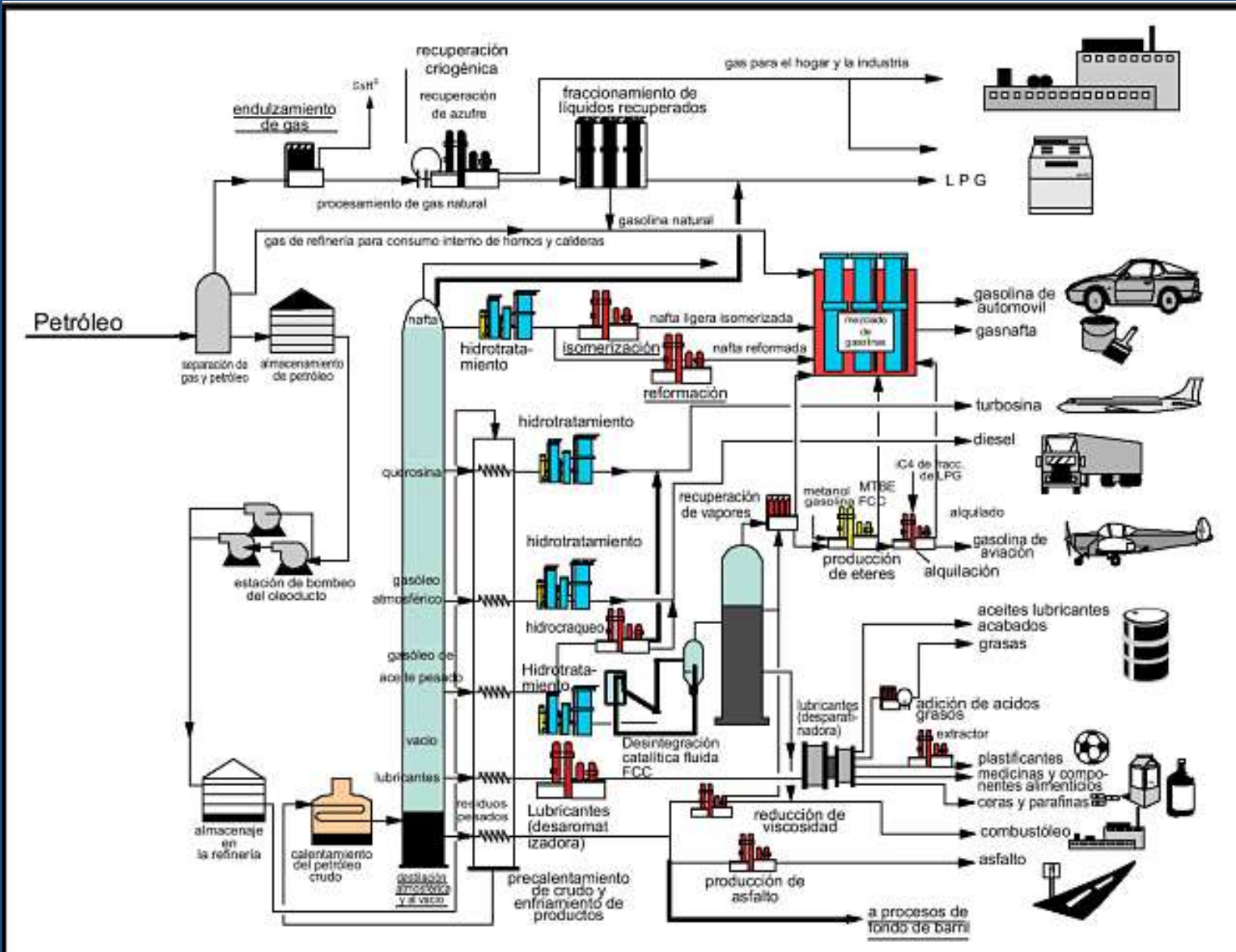
Pirólisis

- Es la **descomposición química de materia orgánica** y todo tipo de materiales, por calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno (y de cualquier halógeno).
- Involucra cambios simultáneos de composición química y estado físico, los cuales son irreversibles.
- La **pirólisis extrema**, que solo deja carbono como residuo, se llama **carbonización**.
- La pirólisis es un **caso especial de termólisis**.
- El término pirólisis se utiliza en ocasiones para denominar también la termólisis con presencia de agua, tal como el craqueo por vapor de agua del petróleo o la depolimerización térmica de los residuos orgánicos en crudo pesado.



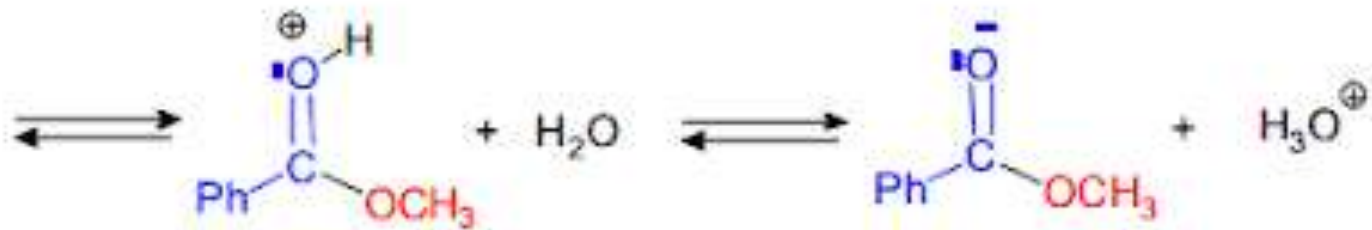
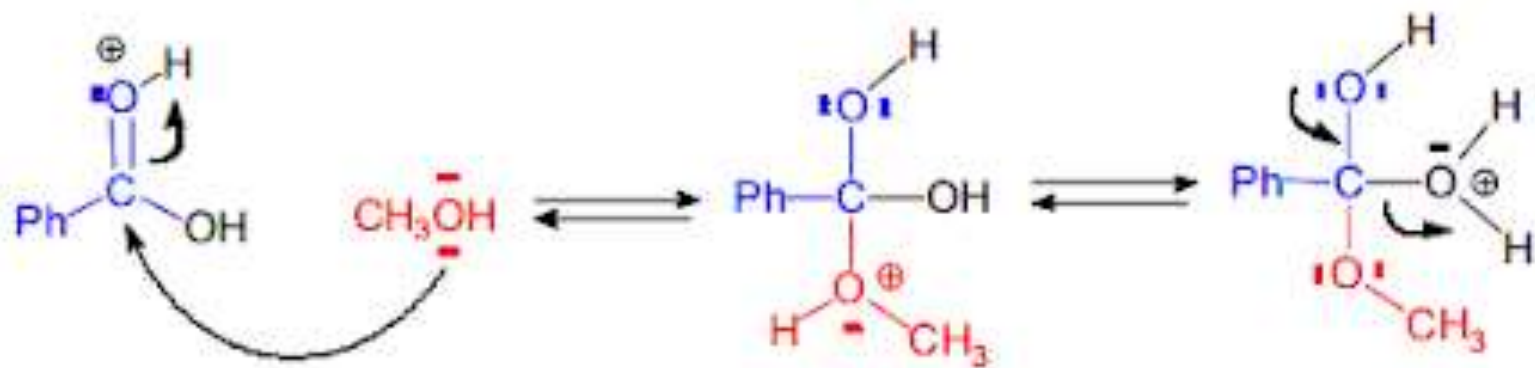
Cracking

- El **craqueo** o cracking es un proceso químico por el cual **rompen las moléculas de un compuesto produciendo así compuestos más simples**.
- **Craqueo térmico** a temperatura de 850-810 °C y elevada presión.
- **Craqueo catalítico** a una temperatura de 450-500 °C, que utiliza un catalizador.
- **Craqueo a vapor**.
- Craqueo catalítico fluidificado (FCC).
- Hidrocraqueo, en presencia de hidrógeno.



Reacción de esterificación

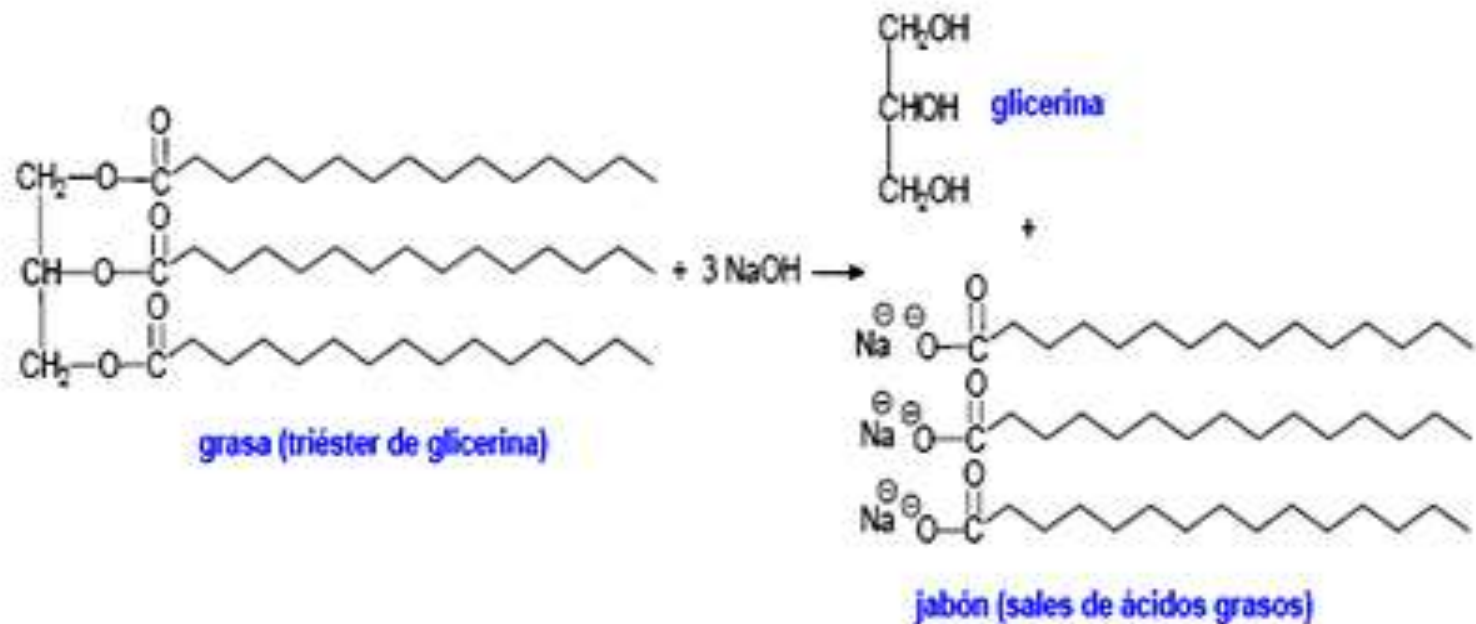
- Se denomina esterificación al proceso por el cual se sintetiza un éster.
- Un éster es un compuesto derivado formalmente de la **reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol**.
- Aunque **se puede catalizar con ácidos y bases se hace generalmente con ácidos**.
- **Transesterificación** es el proceso de **intercambio del grupo alcohilo del éster**.



Saponificación

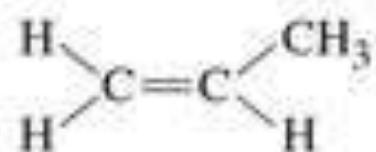
- La saponificación, también conocida como una **hidrólisis de éster en medio básico**.
- Se llaman **jabones** a las **sales sódicas y potásicas derivadas de los ácidos grasos**.
- Son susceptibles estructuras con ácidos grasos, y son sustancias naturales a las que llamamos lípidos saponificables.
- Los lípidos saponificables más abundantes en la naturaleza son las grasas neutras o **glicéridos**.
- La **saponificación de un triglicérido** se resume así:

grasa + soda cáustica → jabón + glicerina

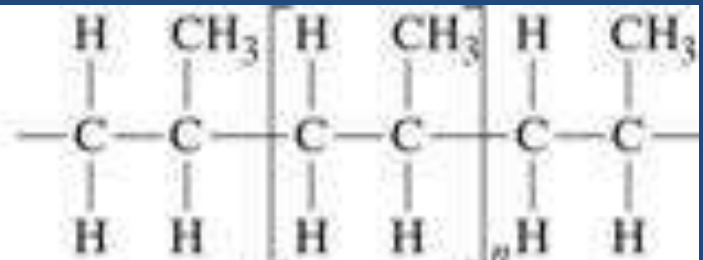


Polimerización

- La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos, **monómeros** (compuestos de **bajo peso molecular**) **se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula** (de **gran peso molecular**), llamada **polímero**, o bien una cadena lineal o una macromolécula tridimensional.
- Si existe **un solo monómero** hablamos de **homopolímero**, en caso contrario **copolímero**.
- Varios sistemas para categorizarlos. Las categorías principales son:
 - **Polimerización por adición.**
 - **Polimerización condensación.**

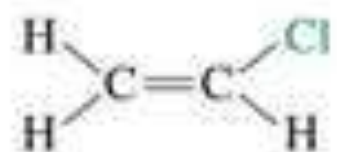


polimerización →

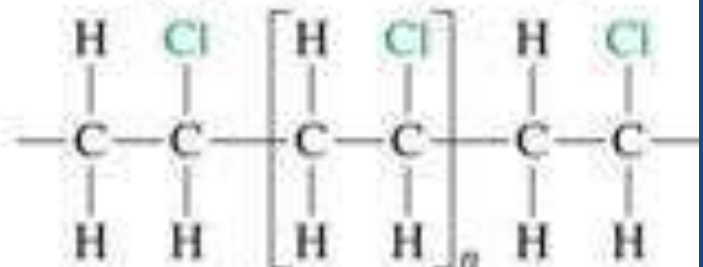


propileno (monómero)

polipropileno (polimero)



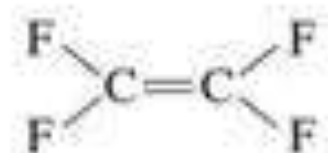
polimerización →



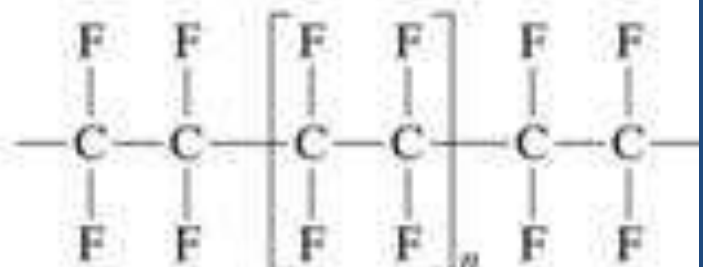
cloruro de vinilo

poli(cloruro de vinilo)

PVC



polimerización →



tetrafluoroetileno

politetrafluoroetileno (polimero)

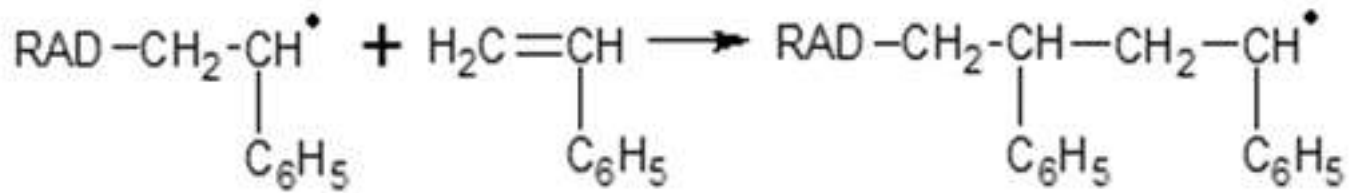
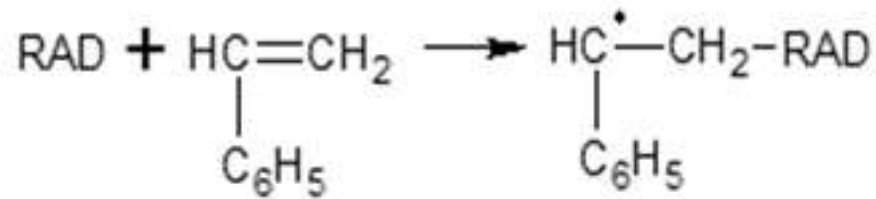
PTFE, Teflon®

Polimerización por adición

- La masa molecular del polímero es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero.
- Es una reacción de adición el proceso de polimerización que se inicia por un radical, un catión o un anión.
- Se verifica en etapas:
 - **Iniciación:**
$$\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{catalizador} \Rightarrow \bullet\text{CH}_2-\text{CHCl}\bullet$$
 - **Propagación** o crecimiento:
$$2 \bullet\text{CH}_2-\text{CHCl}\bullet \Rightarrow \bullet\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}\bullet$$
 - **Terminación:** Los radicales libres de los extremos se unen a impurezas o bien se unen dos cadenas con un terminal neutralizado.

Ejemplos

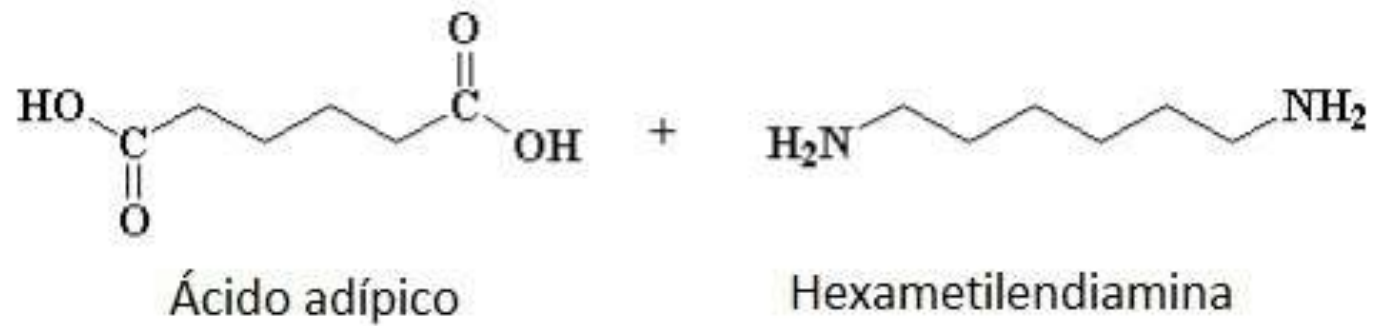
- Suma de moléculas pequeñas de un mismo tipo por apertura del doble enlace sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización de tipo **vinilo**.).
- Suma de pequeñas moléculas de un mismo tipo por apertura de un anillo sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización tipo **epóxido**.).
- Suma de pequeñas moléculas de un mismo tipo por apertura de un doble enlace con eliminación de una parte de la molécula (polimerización alifática del tipo **diazo**.).
- Suma de pequeñas moléculas por ruptura del anillo con eliminación de una parte de la molécula (polimerización del tipo α - **aminocarboxianhidro**).
- Suma de birradicales formados por deshidrogenación (polimerización tipo **p-xileno**).



→ ... → poliestireno (PS)

Policondensación

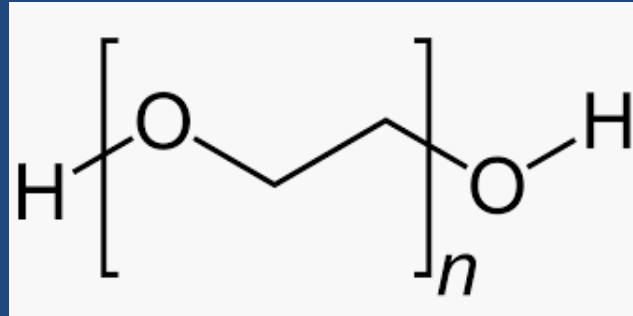
- La policondensación o polimerización por condensación, es un proceso de **polimerización donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímero, que por reacción con otros monómeros o dímeros (o trímeros, o tetrámeros...) dará a lugar el correspondiente polímero.**
- El proceso inicial es muy distinto a la polimerización por adición, donde las sustancias iniciales sirven a su vez como monómeros.
- Para que una policondensación se lleve a cabo satisfactoriamente, **los monómeros formados han de tener un nivel de funcionalidad mínimo de 2**, de lo contrario la cadena de monómeros en formación dejaría de crecer y no se formaría el polímero.
- **En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña**, por ejemplo: agua. Debido a esto, la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero.



Ejemplos

- Homopolímeros.

- Polietilenglicol.
- Siliconas.

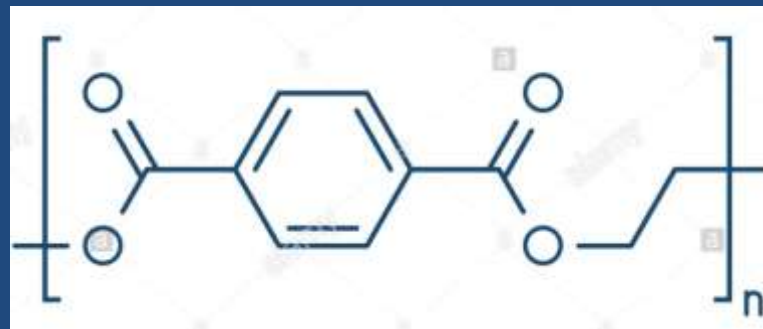


PEG



- Copolímeros.

- Baquelitas.
- Poliésteres.
- Poliamidas.



PET

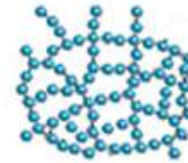




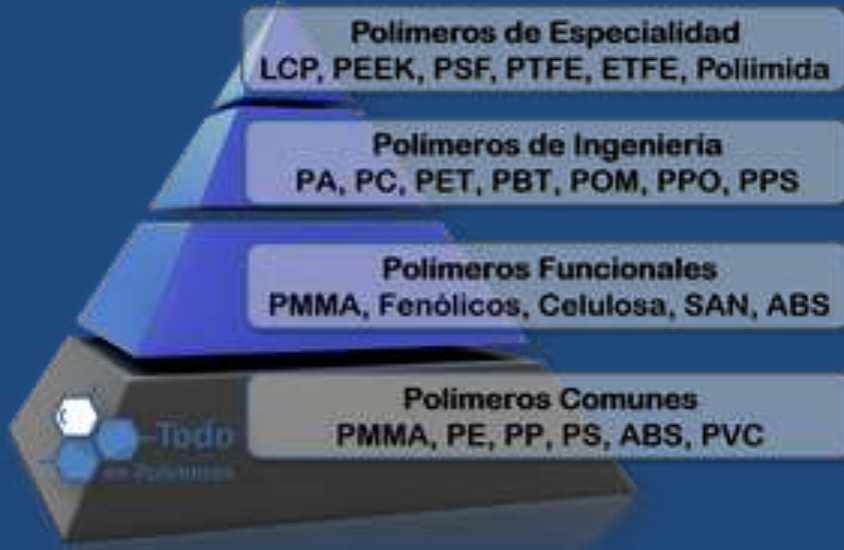
Termoplastico



Elastomero



Termoestable



La fabricación con termoplásticos



RECICLABLE



1. PET (Polietileno Tereftalato)
2. PEAD (Polietileno de Alta Densidad)
3. PVC (Poli - Cloruro de Vinilo)
4. PEBD (Polietileno de Baja Densidad)
5. PP (Polipropileno)
6. PS (Poliestireno)
7. OTROS

