



REACCIONES QUÍMICAS ORGÁNICAS

Los aspectos principales en el estudio de la **Química Orgánica** son: la estructura, el nombre y las reacciones de los compuestos del carbono.

Las unidades anteriores sirvieron para iniciarnos en el estudio de las características del carbono, la nomenclatura y la clasificación estructural de sus compuestos.

En esta tercera unidad estudiaremos los tipos de reacciones químicas orgánicas y cómo ocurren.

Las reacciones químicas orgánicas son los procesos por los cuales los seres vivos (microorganismos, plantas y animales) realizan las transformaciones de los millones de compuestos químicos que son indispensables para su supervivencia y reproducción. Así mismo, el hombre aprovecha las diferentes reacciones químicas en los laboratorios y en las grandes industrias para sintetizar miles de compuestos orgánicos de gran utilidad, como: medicamentos, pigmentos, plásticos, pegamentos, alimentos, etcétera.

¿CÓMO OCURREN LAS REACCIONES QUÍMICAS ORGÁNICAS?

A la descripción de cómo sucede una reacción específica se denomina **mecanismo de reacción**. Un **mecanismo** describe con detalle qué ocurre exactamente en cada paso de una transformación química (reacción), es decir, qué enlaces se rompen y forman, y en qué orden; así como la velocidad relativa de cada paso. Un mecanismo completo debe dar cuenta de los reactivos empleados y de los productos formados, así mismo de sus cantidades y de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción (temperatura, presión, catalizador, etcétera).

Todas las reacciones químicas implican ruptura y formación de enlaces. Básicamente existen dos formas en que se puede romper un enlace covalente:

- a) Ruptura homolítica
- b) Ruptura heterolítica

Formación de enlaces

Un enlace covalente simple entre dos átomos, se forma por la compartición de dos electrones. Para formar esta covalencia cada átomo debe aportar un electrón, por ejemplo: La molécula de hidrógeno (H_2) está formada por la unión de dos átomos de hidrógeno donde cada uno de los átomos de hidrógeno aporta un electrón para el enlace covalente.



Una molécula de bromo (Br_2) está formada por la unión de dos átomos de bromo y cada átomo de bromo aporta un electrón para el enlace covalente simple.



La unión entre dos átomos de carbono la podemos considerar en igual forma:



Ruptura homolítica (homólisis)

En una ruptura homolítica, cada uno de los fragmentos conserva un electrón del enlace:



Este proceso de ruptura permite formar dos partículas muy activas y neutras (sin carga eléctrica) a los cuales se les denominan **radicales libres**.

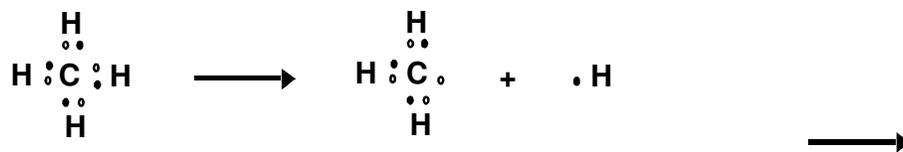
Un **radical libre** es un átomo o grupo atómico que contiene un número impar de electrones de valencia o un electrón sin aparear en uno de sus orbitales. Los radicales libres son tan activos que rápidamente se unen a otros radicales formando nuevos compuestos. Tales procesos implican la ruptura simétrica y formación constante de enlaces, se denominan **reacciones por radicales**.



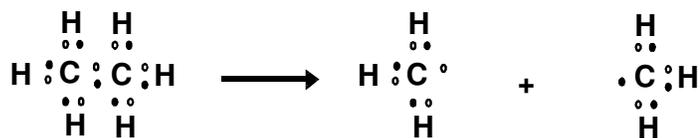
Cabe precisar que las rupturas homolíticas, generalmente se efectúan en fase gaseosa o en presencia de solventes no polares. Normalmente son catalizadas por la acción de la luz, el calor o por la adición de otros radicales libres.

Ejemplo:

Si en una molécula como el metano, se rompe simétricamente el enlace que une al átomo de carbono con uno de los hidrógenos, la ruptura se efectúa de la siguiente manera:



Para el etano, la ruptura se presenta de la siguiente manera:





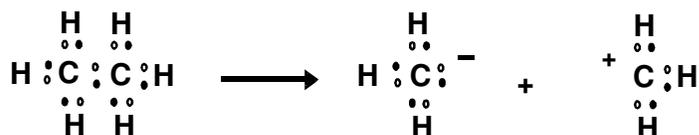
Ruptura heterolítica

En una ruptura heterolítica, uno de los dos fragmentos conserva los dos electrones del enlace, en tanto que el otro queda desprovisto de ellos, formándose así dos iones, uno con carga negativa y el otro con carga positiva, respectivamente.



Ejemplo:

Si en una molécula como el etano, se rompe asimétricamente el enlace que une a los átomos de carbono, la ruptura se efectúa de la siguiente manera:



Al carbono que posee carga negativa se le denomina **ion carbanio o carbanión**.

Al carbono que posee carga positiva se le denomina **ion carbonio o carbocatión**.

Al carbono que no tiene carga y posee un electrón desapareado se le conoce como **radical libre**.

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C}^+ \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \bar{\cdot} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} \cdot \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$
ion carbonio	ion carbanio	radical libre

Los procesos que implican ruptura y formación de enlaces de modo asimétrico se denominan **reacciones polares**.

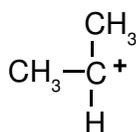
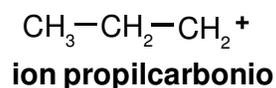
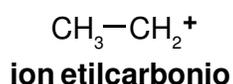
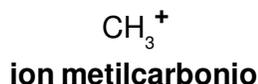
Cabe precisar que las rupturas heterolíticas se llevan a cabo preferentemente en fases líquidas y en presencia de disolventes polares de ácidos y bases.

Un **nucleófilo**, es un ion negativo (CH_3^- , Cl^-) o una molécula con pares de electrones libres (NH_3 , H_2O) que toma parte en una reacción orgánica y que tiene **afinidad por núcleos deficientes en electrones**, ya que tiene sitios ricos en electrones y puede formar enlaces donando un par de éstos a un sitio pobre o deficiente.

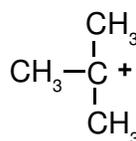
Un **electrófilo**, es un ion positivo (H^+ , CH_3^+) o una molécula deficiente en electrones (AlCl_3 , BF_3) que forma parte en una reacción química y que tiene **afinidad por los electrones de un nucleófilo** ya que tiene sitios deficientes de electrones, por tanto, forma un enlace aceptando un par de éstos.

Nomenclatura de iones carbonio

Los iones carbonio toman su nombre del grupo alquilo correspondiente, añadiendo al final la palabra carbonio. Por ejemplo:



ion isopropilcarbonio



ion ter-butilcarbonio

La estabilidad de los iones carbonio

La estabilidad relativa de estas especies es: un ion carbonio terciario es más estable que uno secundario, y un ion carbonio secundario es más estable que uno primario.

R—CH_2^+	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R—C}^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R—C}^+ \\ \\ \text{R} \end{array}$
ion carbonio terciario	ion carbonio secundario	ion carbonio primario

Los iones carbonio, los carbaniones y los radicales libres no son estables, pero son las especies intermedias que se producen durante el transcurso de las reacciones.

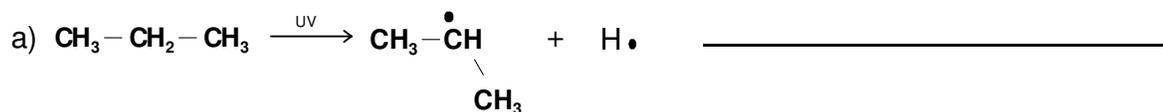
Ejercicios de autoevaluación de homólisis y heterólisis

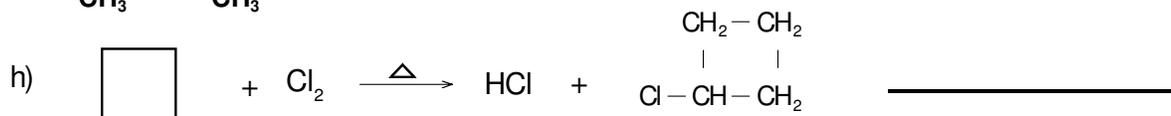
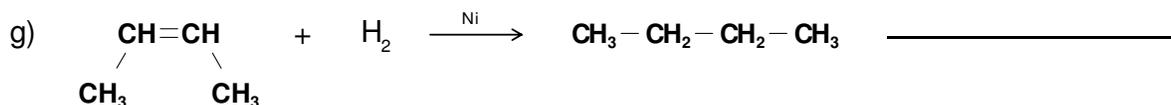
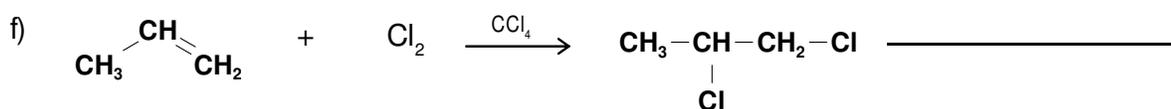
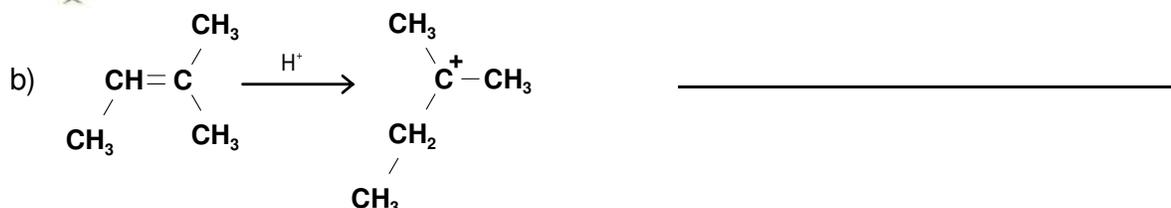
1. Investiga cuáles son los factores que se requieren para que se lleven a cabo las rupturas homolítica (**homólisis**) y heterolítica (**heterólisis**).

Características de la ruptura homolítica

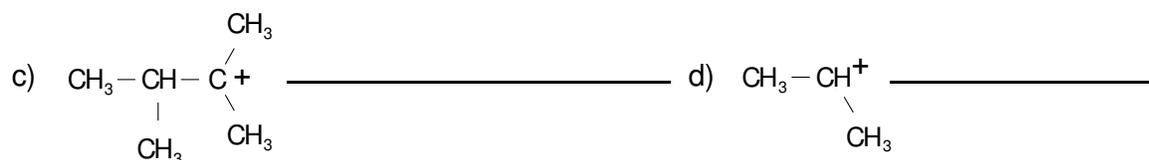
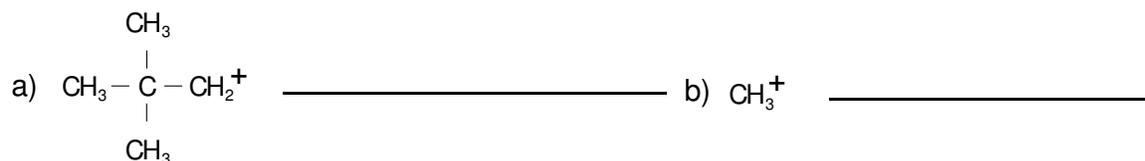
Características de la ruptura heterolítica

2. Identifica el tipo de ruptura (homolítica o heterolítica) que se ha realizado en cada una de las siguientes reacciones:

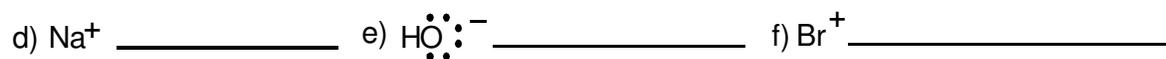




3. Ordena los siguientes carbocationes (iones carbonio) de menor a mayor estabilidad, numerándolos del 1 al 4.



4. En el siguiente enlistado de partículas iónicas o moleculares, indica cuáles se esperaría que se comportaran como electrofílicas o nucleofílicas:



Tipos de reacciones químicas orgánicas

Las reacciones químicas orgánicas se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- | | | |
|----------------------|---|---|
| Reacciones orgánicas | } | <ol style="list-style-type: none"> 1. Adición o síntesis 2. Sustitución 3. Eliminación 4. Oxidación 5. Reducción o hidrogenación 6. Reacción de transposición |
|----------------------|---|---|

1. Reacciones importantes de adición

Este tipo de reacciones se presentan cuando dos moléculas se combinan para dar lugar a una sola. El proceso puede generalizarse como sigue:

Estos dos reactivos **A + B** \longrightarrow **C** se unen para formar este producto único

La adición ocurre con frecuencia en aquellas moléculas que poseen un enlace doble o triple y en ocasiones un anillo de tamaño pequeño. Estas reacciones pueden ser electrofílicas, nucleofílicas o por radicales libres, según su proceso sea iniciado por un electrófilo, nucleófilo o un radical.

Por ejemplo, las reacciones de adición a un doble enlace aislado, son electrofílicas o por radicales libres; en cambio, en los grupos carbonilos de los aldehídos y cetonas, son nucleofílicas. Algunos ejemplos de las **reacciones** más importantes de **adición**, son:

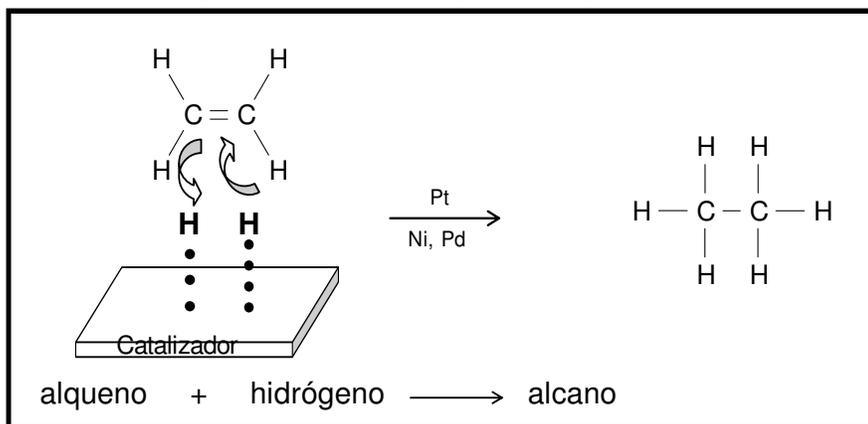
1.1 Hidrogenación catalítica (síntesis de alcanos y alquenos)

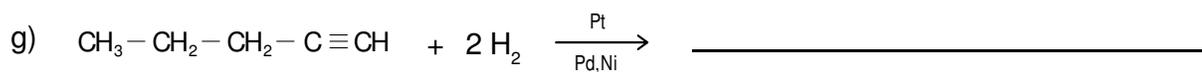
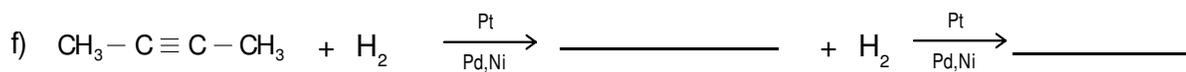
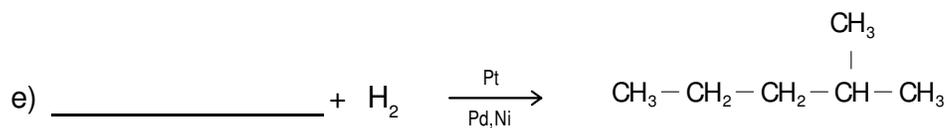
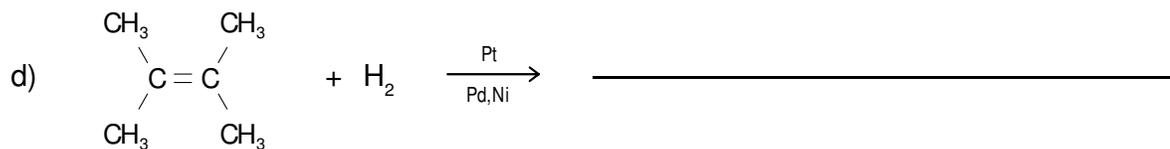
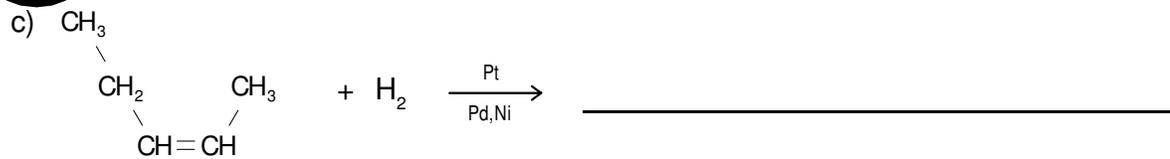
La adición catalítica de hidrógeno gaseoso a un alqueno o a un alquino es también una reacción de reducción, pues la cantidad de hidrógeno se incrementa.

Estas hidrogenaciones se realizan en presencia de un catalizador que puede ser platino, paladio o níquel, en forma de polvo. En este tipo de reacciones se llevan a cabo rupturas homolíticas en los enlaces **B** (pi), dando lugar a enlaces **F** (sigma):

Reacción general de adición de hidrógeno a un alqueno

Al adicionar un mol de hidrógeno a un mol de alqueno, se produce un alcano.







1.2 Adición de halógenos a alquenos y alquinos (síntesis de derivados dihalogenados y tetrahalogenados en carbonos vecinos).

De la misma forma que los ácidos, el cloro y el bromo se adicionan también a los dobles y triples enlaces carbono-carbono.

Una prueba común de laboratorio, para detectar la presencia de un doble o un triple enlace en un compuesto de estructura desconocida, es el tratamiento de dicho compuesto con una solución diluida de bromo en CCl_4 .

El reactivo tiene el color café rojizo del Br_2 ; la desaparición de este color es una prueba positiva. La decoloración de una solución de Br_2/CCl_4 por un compuesto desconocido es una prueba sugestiva, pero no definitiva, de la presencia de un doble o un triple enlace. Algunos otros tipos de compuestos tales como aldehídos, cetonas y fenoles, también decoloran las soluciones de Br_2/CCl_4 .

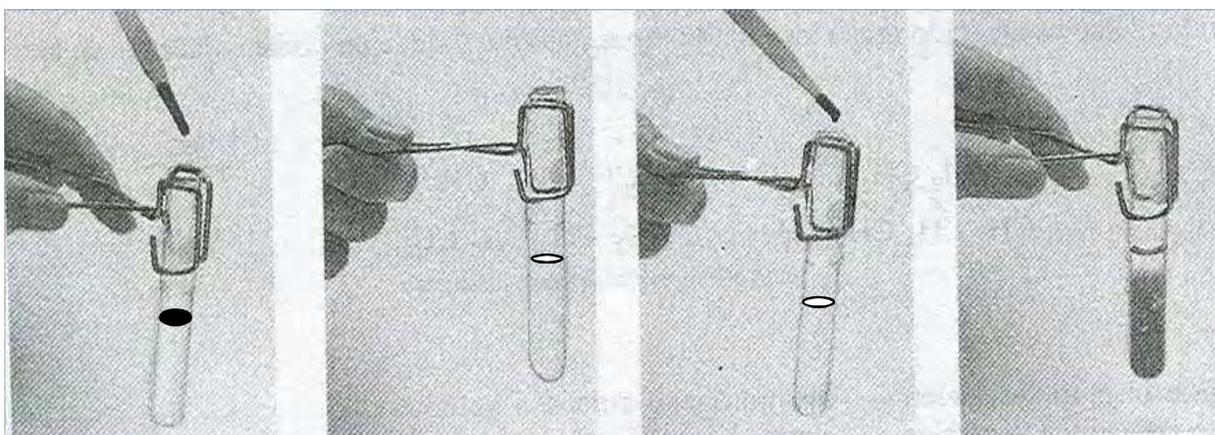
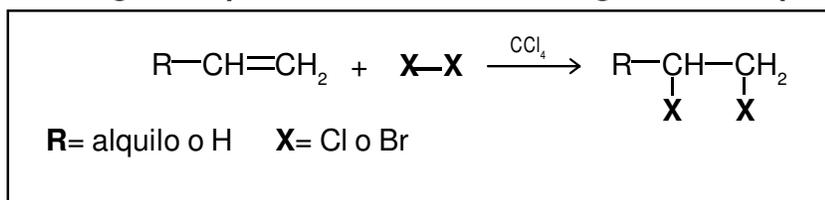
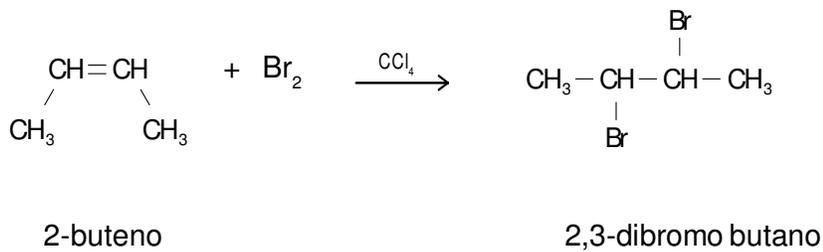


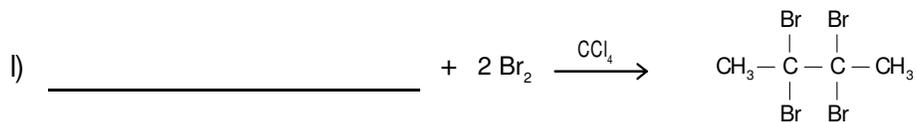
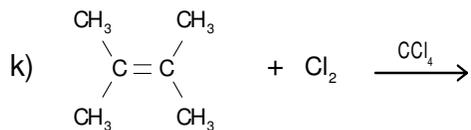
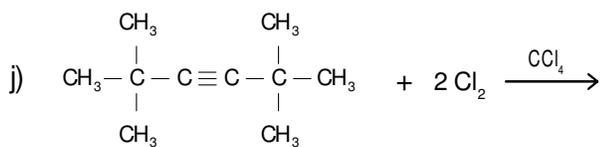
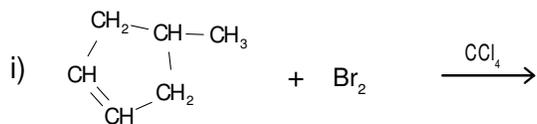
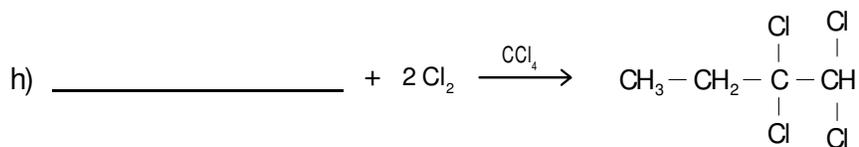
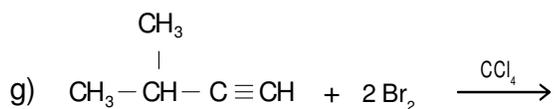
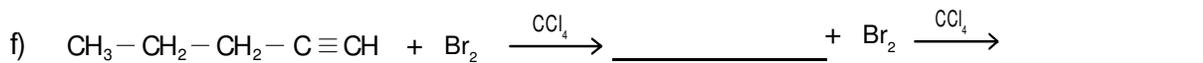
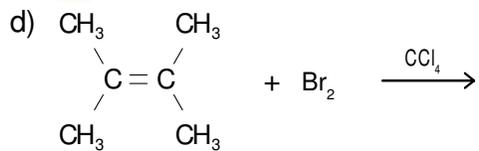
Fig. 3.1. Al agregar bromo al alqueno en el primer tubo desaparece de inmediato el color rojizo, ya que los átomos de bromo se adicionan al doble enlace. En el segundo tubo el color rojizo permanece porque el bromo reacciona muy lentamente con el alcano.

Ecuación general para la adición de un halógeno a un alqueno:



Ejemplo:

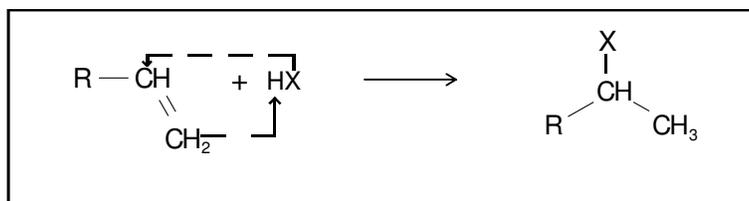




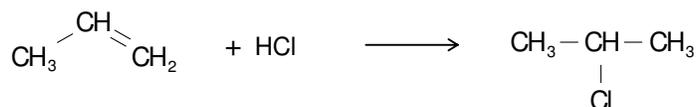
1.3 Adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos y alquinos (síntesis de derivados monohalogenados y dihalogenados en el mismo átomo de carbono)

Los halogenuros de hidrógeno (HI, HCl, HBr, HF), conocidos también como hidrácidos halogenados, se adicionan a los enlaces π de los alquenos para producir halogenuros de alquilo. Los alquinos reaccionan de manera análoga y producen halogenuros de vinilo o 1,1-dihaloalcanos, dependiendo de la cantidad de HX que se use.

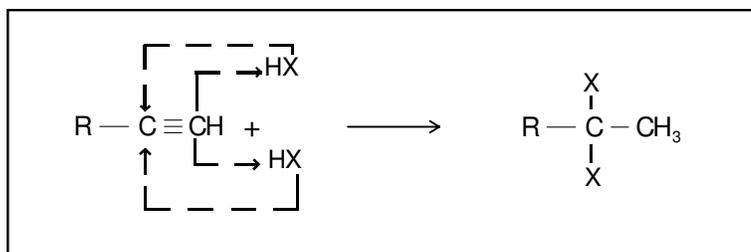
Ecuación general para la adición de hidrácidos halogenados a alquenos:



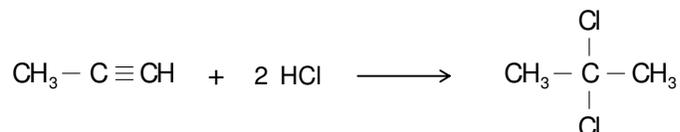
Ejemplo:



Ecuación general para la adición de hidrácidos halogenados a alquinos:



Ejemplo:

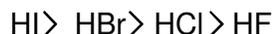


La adición de halogenuros de hidrógeno a los alquenos se usa a menudo como ruta sintética para preparar halogenuros de alquilo. Generalmente, se burbujea HX gasoso a través de una solución de alqueno.

Las disoluciones acuosas concentradas de halogenuros de hidrógeno dan mezclas de productos debido a que el agua también puede adicionarse al doble enlace.



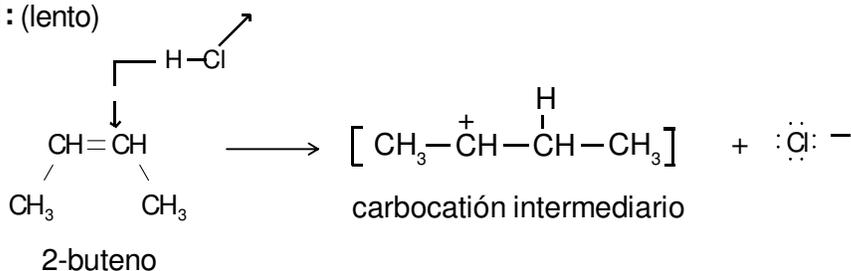
La reactividad relativa de HX en esta reacción es:



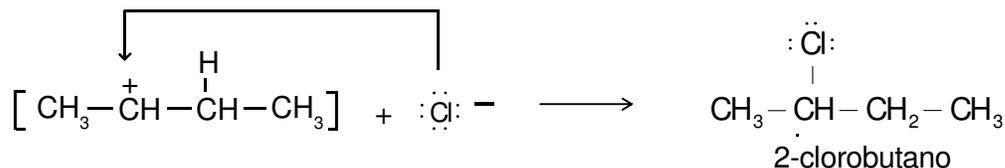
En las reacciones con alquenos, el ácido yodhídrico es el más reactivo (HI), mientras que el ácido fluorhídrico (HF) es el menos reactivo.

Un halogenuro de hidrógeno contiene un enlace **H–X** altamente polar y puede fácilmente ceder **H⁺** (un protón) al enlace **C=C** de un alqueno. El resultado del ataque del **H⁺**, es un carbocatión intermediario, que rápidamente reacciona con el anión halogenuro, para producir un halogenuro de alquilo. Debido a que el ataque inicial es por un electrófilo, la adición de **HX** a un alqueno se llama **reacción de adición electrofílica**.

Paso 1: (lento)

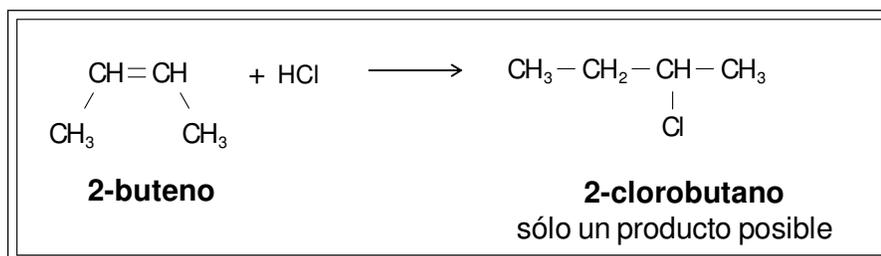


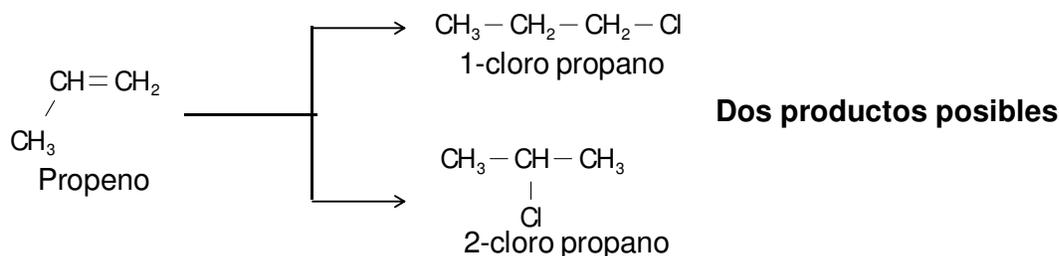
Paso 2: (rápido)



Regla de Markovnikov

Si un alqueno es asimétrico (es decir, los grupos unidos a los dos átomos de **carbono sp²** son distintos), existe la posibilidad de que se formen dos productos diferentes con la adición de **HX**.





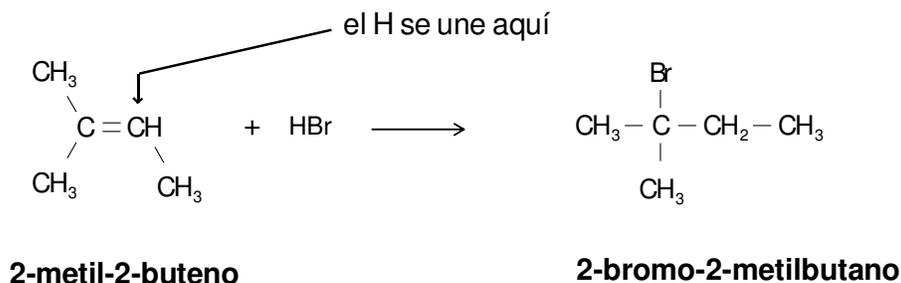
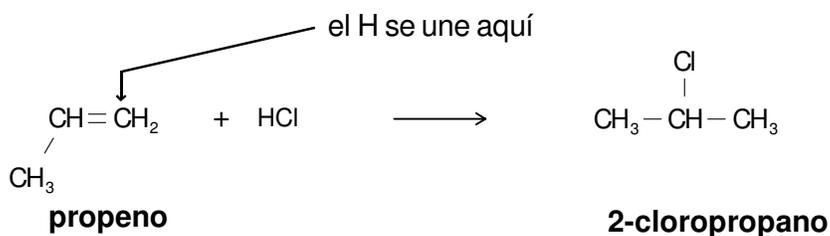
En una adición electrofílica que puede conducir a dos productos, usualmente predomina un producto sobre el otro.

En 1869, el químico ruso Vladimir Markovnikov formuló la siguiente regla empírica:

“En las adiciones de HX a alquenos asimétricos, el H⁺ del HX se une al carbono del doble enlace que tenga el mayor número de hidrógenos”.

Mediante la regla de Markovnikov, podríamos predecir, que la reacción de HCl con propeno, produce 2-cloropropano (y no, su isómero 1-cloropropano).

A continuación se dan ejemplos de reacciones que obedecen a la regla de Markovnikov:



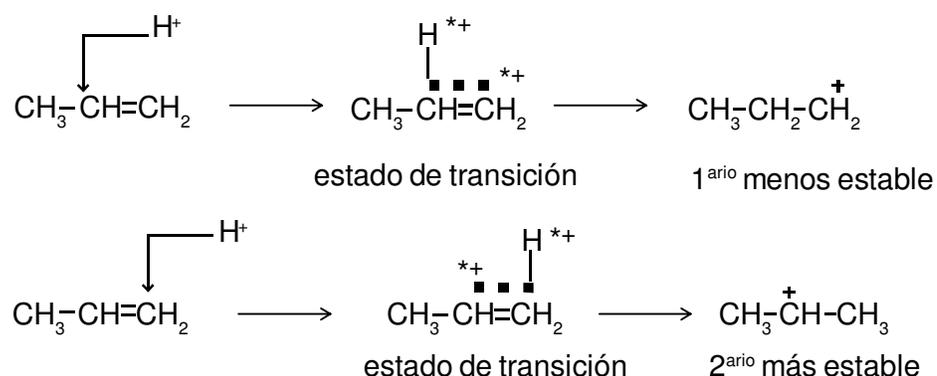
La razón de la regla de Markovnikov

Markovnikov formuló su regla basándose en observaciones experimentales: *en la adición de HX a un alqueno, el hidrógeno del ácido se une al carbono del doble enlace que tiene mayor número de hidrógenos, en tanto que el halogenuro (X⁻) se une al carbono del doble enlace con menos hidrógenos.* ¿Por qué se cumple esta regla empírica? Para responder a esta pregunta, volvamos al mecanismo de la adición HX. El paso 1, es la formación del carbocatión y el paso 2 es la unión del halogenuro.

**Ejemplos:**

En el caso del propeno, existe la posibilidad de que se formen dos carbocationes:

Paso 1:



El orden de estabilidad de los carbocationes es: $3^{\text{ario}} > 2^{\text{ario}} > 1^{\text{ario}}$

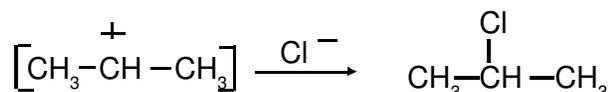
Para el propeno, las dos posiciones de adición de H^+ conducen a:

- (1) un carbocatión primario, de alta energía, inestable.
- (2) un carbocatión secundario, de menor energía, más estable.

Los estados de transición que conducen a estos intermediarios, tienen carácter carbocatiónico. Por tanto, el carbocatión secundario tiene un estado de transición de menor energía y una velocidad de formación mayor.

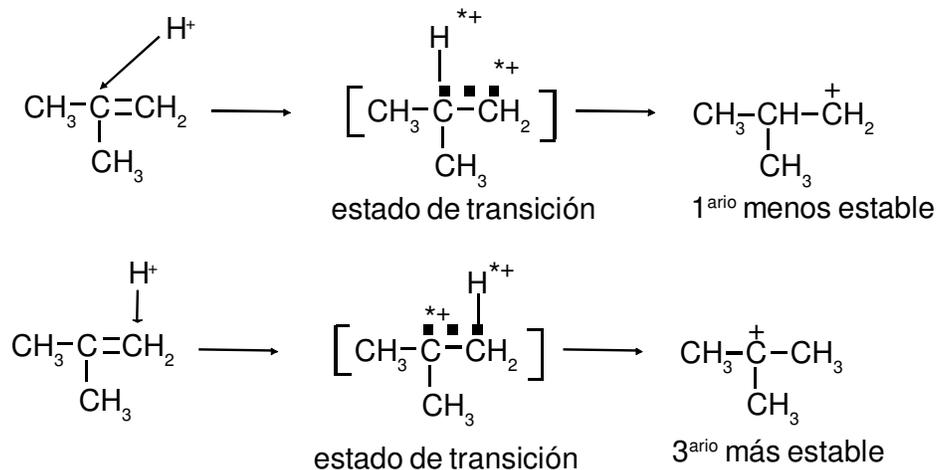
La adición de un reactivo a un alqueno asimétrico procede a través del carbocatión más estable. esta es la razón de que se cumpla la regla de Markovnikov.

Paso 2:

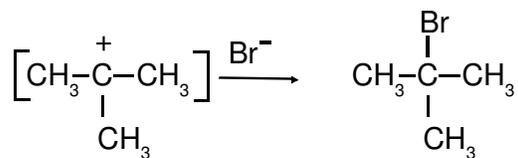


Ahora, para el caso del 2-metilpropeno, existe la posibilidad de que se formen dos carbocationes:

Paso 1

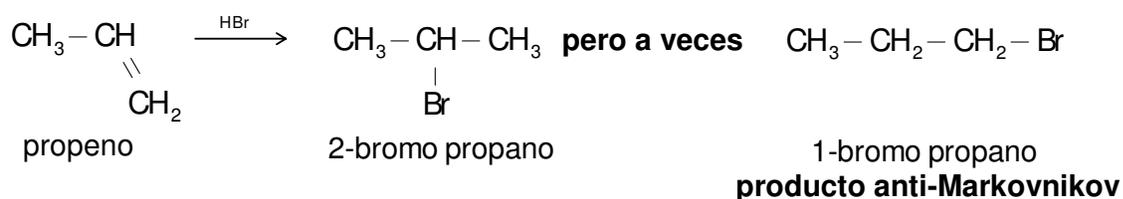


Paso 2:

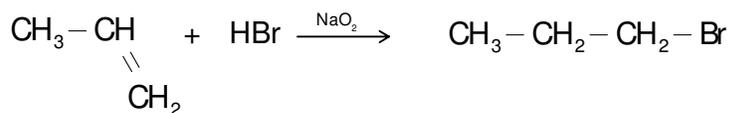


Adición anti-Markovnikov de HBr

La adición de HBr a los alquenos cumple a veces la regla de Markovnikov, como en el caso anterior, pero a veces no la cumple. **Este efecto no se observa con HCl o con HI.**



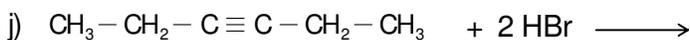
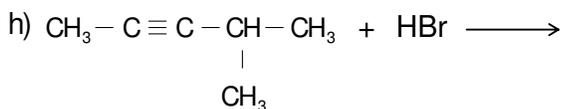
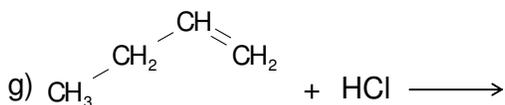
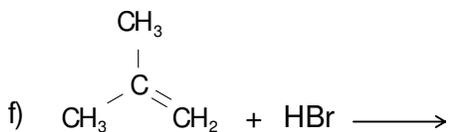
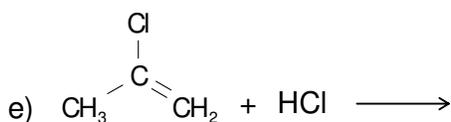
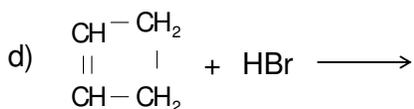
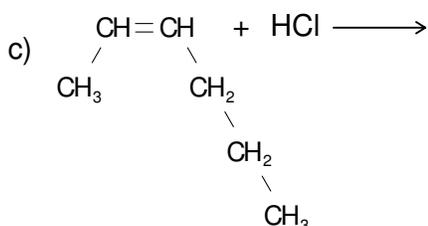
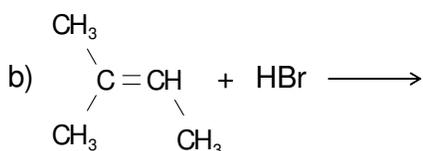
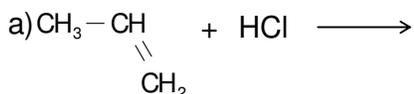
Se ha observado que los bromuros de alquilo primarios se obtienen solamente cuando en la mezcla de reacción hay peróxidos u O_2 .





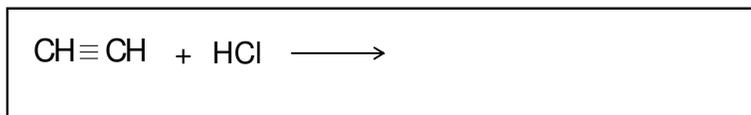
Ejercicios de autoevaluación sobre adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos y alquinos

1. Indica cuáles son los productos más estables de las siguientes reacciones, utiliza la regla de Markovnikov y da nombre IUPAC tanto a reactivos como productos.

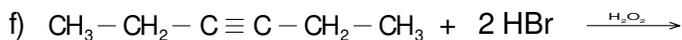
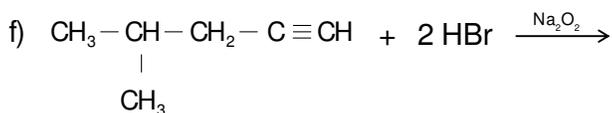
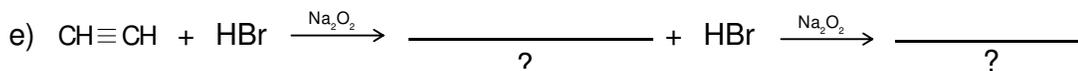
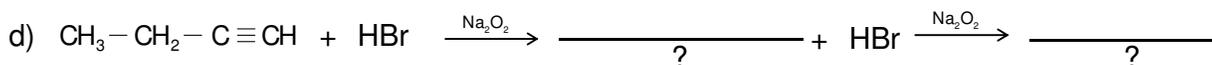
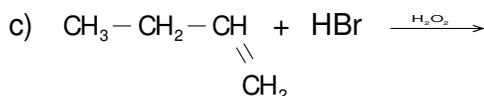
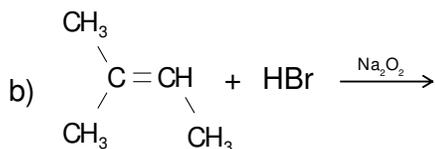
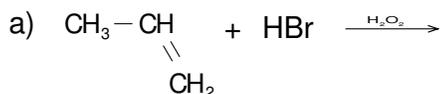


2. El cloruro de vinilo es un halogenuro de gran importancia industrial que se prepara por adición de HCl al acetileno. Su polímero es el policloruro de vinilo, conocido como **PVC** y se utiliza en la fabricación de muchos artículos plásticos, como envases, juguetes, tubos para drenaje, poliductos, etc.

El cloruro de vinilo es un producto de la siguiente reacción, escribe su estructura.



3. Indica cuáles serán los productos de las siguientes reacciones si se aplica la regla anti-Markovnikov. Escribe el nombre IUPAC a reactivos y productos.

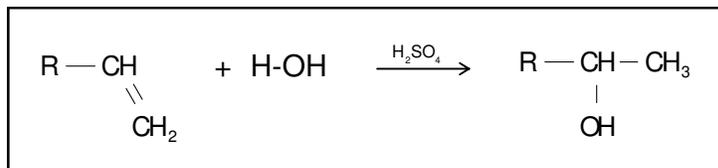




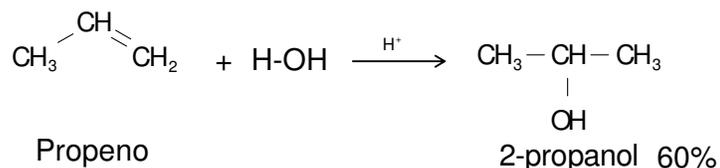
1.4 Hidratación de alquenos y alquinos (síntesis de alcoholes)

En solución fuertemente ácida (tal como ácido sulfúrico diluido), el agua se adiciona a un doble enlace para producir un alcohol. Esta reacción se denomina **hidratación de un alqueno**.

Ecuación general para la hidratación de un alqueno:



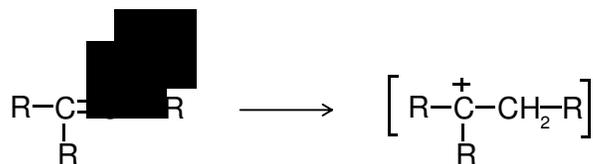
Ejemplo:



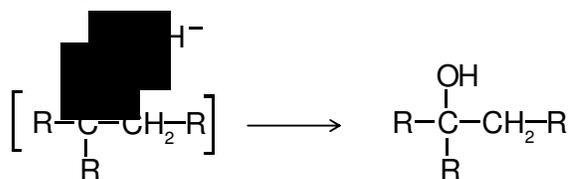
Mecanismo de reacción:

Esta reacción se efectúa en dos pasos, de la misma forma que la adición de un halogenuro de hidrógeno, ambas reacciones siguen la regla de Markovnikov:

Paso 1. Protonación del alqueno para producir un carbocatión.

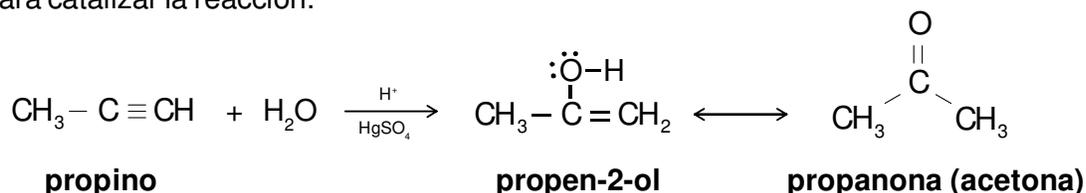


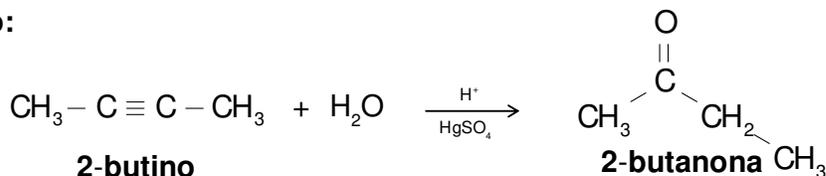
Paso 2 El segundo paso es la adición del OH⁻ al carbocatión.



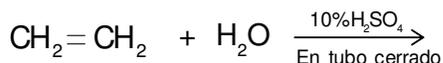
Los alquinos también experimentan hidratación, pero el producto inicial es un alcohol vinílico o enol. Un enol está en equilibrio con un aldehído o una cetona. El equilibrio favorece al compuesto carbonílico, por lo tanto, la hidratación de un alquino realmente da como resultado un aldehído o una cetona.

La hidratación de los alquinos procede más suavemente, cuando se añade una sal mercuríca para catalizar la reacción.

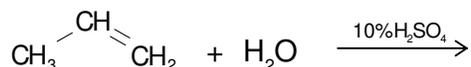


Ejemplo:**Ejercicios de autoevaluación sobre hidratación de alquenos y alquinos**

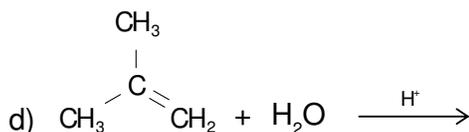
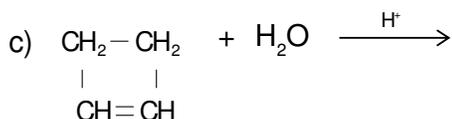
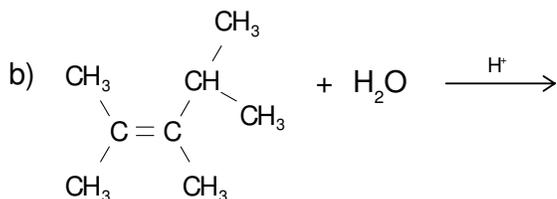
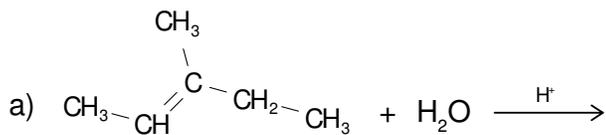
1. Una de las reacciones de gran importancia industrial es la hidratación del etileno que se utiliza para la obtención de alcohol etílico o etanol. Completa la reacción y escribe el nombre IUPAC a reactivos y productos.

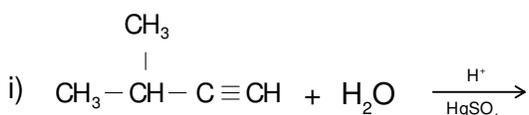
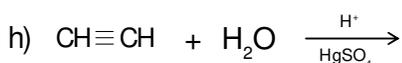
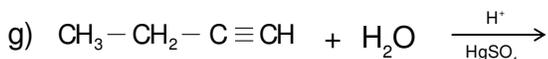
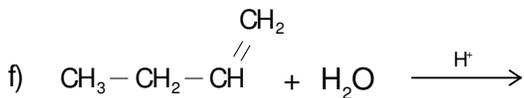
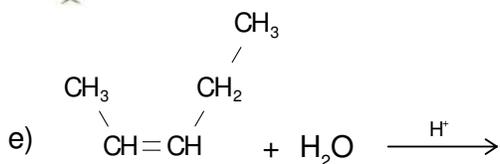


2. El isopropanol o alcohol isopropílico se obtiene industrialmente haciendo reaccionar el propileno con ácido sulfúrico. La mayor parte del isopropanol se usa para producir acetona; otra aplicación del alcohol isopropílico es la fabricación de agua oxigenada. Completa la reacción y escribe el nombre IUPAC a reactivos y productos.



3. Completa la siguientes reacciones de hidratación y da nombre IUPAC a reactivos y productos.

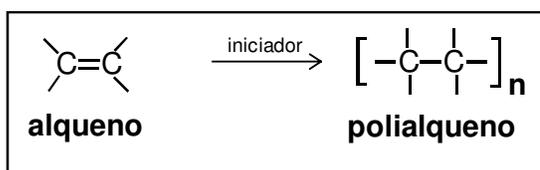




1.5 Polimerización (reacciones de adición)

La presencia de un doble o triple enlace en un compuesto, en determinadas condiciones provoca reacciones en cadena llamadas de **polimerización**.

Ecuación general:



Polímeros de adición

Al alqueno con el que se inicia la reacción de polimerización se le denomina **monómero** y al producto, polímero (del griego: **polis**, muchos; **meros**, parte).

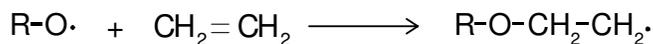
En una polimerización de adición, la unidad que se repite tiene la misma proporción de elementos que existen en el monómero original, ya que las unidades monoméricas sólo se añaden unas a otras para formar la cadena.

La polimerización de los alquenos se efectúa mediante la aplicación de pequeñas cantidades de sustancias químicas llamadas **iniciadores**.

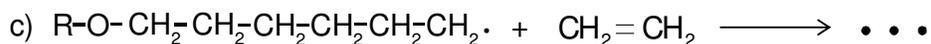
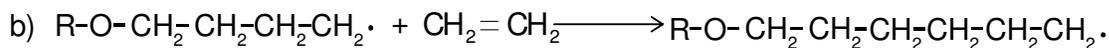
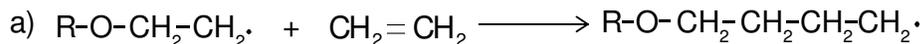
Durante muchos años el oxígeno atmosférico sirvió como iniciador para efectuar la polimerización del etileno, pero también se necesitaban altas temperaturas (100 °C) y alta presión (15000 lb/pulg²).

El oxígeno, en forma de radical libre, O , actúa de modo inicial generando un radical libre del tipo R-O . A partir de ahí, la reacción sigue adelante por medio de un mecanismo en cadena:

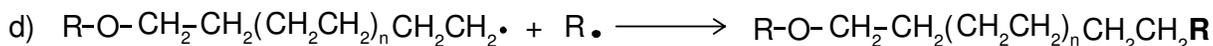
Iniciación:



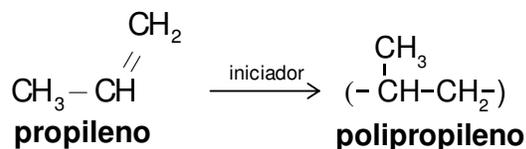
Propagación:



Terminación:



Ejemplo específico:

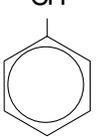
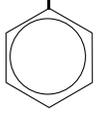


n puede ser, desde varios cientos hasta varios miles

Nota: Consulta la tabla que aparece en la siguiente página.



Tabla 10. Algunos monómeros y sus polímeros más comunes

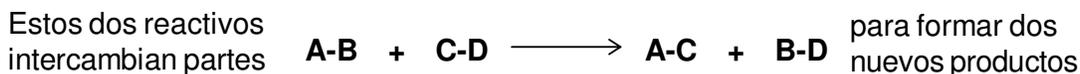
Monómero		Polímero	
Fórmula	Nombre	Nombre y fórmula	Usos
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etileno	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ polietileno	Tubería de plástico, botellas, aislante eléctrico, juguetes.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	propileno	polipropileno $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$	Película de empaque, alfombras, canastillas para refrescos, equipo de laboratorio, juguetes.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	cloruro de vinilo	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-]_n$ Cl cloruro de polivinilo (PVC)	Tubería, viseles, canaletas, baldosas para pisos, ropa,
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	acrilonitrilo	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$ CN poliacrilonitrilo (PAN)	Alfombras y tejidos.
$\text{F}-\text{C}(\text{F})=\text{C}(\text{F})-\text{F}$	tetrafluoroetileno	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ politetrafluoroetileno (teflón)	Utensilios de cocina, aislante eléctrico y empaques.
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	metilmeta-crilato	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)-]_n$ polimetilmetacrilato (plexiglas)	Equipo óptico, muebles.
$\text{CH}=\text{CH}_2$ 	estireno	$[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-]_n$  poliestireno	Recipientes, aislante térmico, (cubitos de hielo, enfriadores de agua), juguetes
$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	butadieno	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ polibutadieno	Resinas para recubrimiento y llantas.
Ver las estructuras anteriores	butadieno y estireno	$[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$  hule de estireno y butadieno	Hule sintético

2. Reacciones importantes de sustitución.

Las reacciones de sustitución, ocurren cuando un átomo o grupo atómico sustituye o reemplaza a otro. También se les conoce como reacciones de desplazamiento.

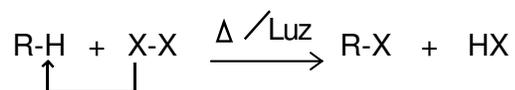
Cuando el átomo que se sustituye es el hidrógeno, se presenta una reacción de **sustitución electrofílica** y cuando el desplazamiento es en un átomo diferente al hidrógeno, se presenta una reacción de **sustitución nucleofílica**.

Este proceso puede generalizarse como sigue:



2.1. Halogenación de alcanos (Síntesis de halogenuros de alquilo)

La halogenación de alcanos es un ejemplo típico de sustitución. En ella, un átomo de halógeno (cloro o bromo) sustituye a uno de hidrógeno. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de luz ultravioleta o calor para producir halogenuros de alquilo.



Ecuación general para la monohalogenación de alcanos:

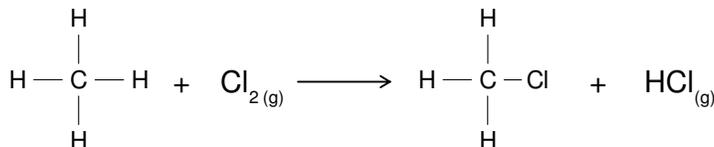
En donde **R** representa un grupo alquilo y **X** al átomo de halógeno.

Orden de reactividad, X_2 : $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$

Orden de reactividad, C: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

En la reacción se forman dos productos: el compuesto orgánico monohalogenado (halogenuro de alquilo) y el halogenuro de hidrógeno gaseoso (cloruro o bromuro de hidrógeno).

En el caso del metano, un átomo de cloro sustituye a uno de los hidrógenos dando lugar al clorometano (cloruro de metilo) y el cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico).

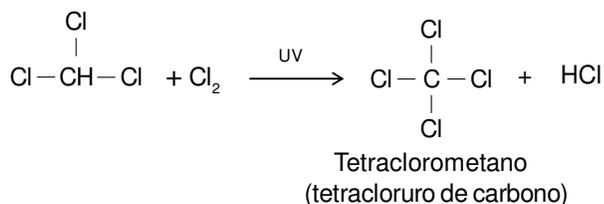
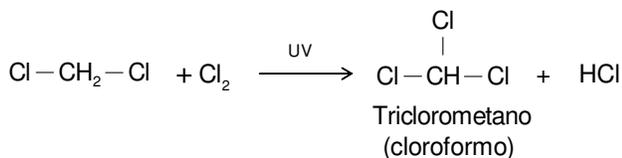
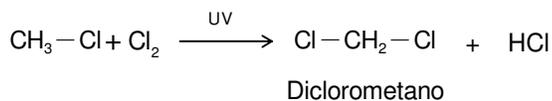
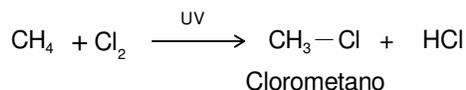


En moléculas de alcanos más grandes, es posible que el halógeno ataque diferentes átomos de carbono de la molécula, y produzca una mezcla de compuestos orgánicos monohalogenados. Si la reacción se deja seguir adelante, pueden formarse compuestos orgánicos di-, tri-, o polihalogenados.

En el caso de la cloración del metano, estos compuestos serían el diclorometano o cloruro de metileno (CH_2Cl_2), el triclorometano o cloroformo (CHCl_3) y el tetraclorometano o tetracloruro de carbono (CCl_4).

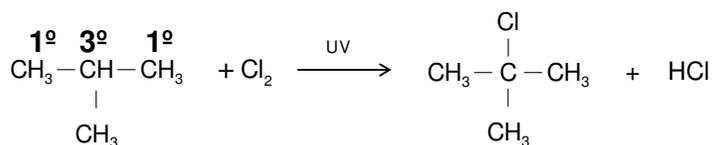
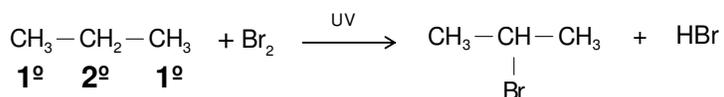


Para obtener como producto principal, compuestos monohalogenados, se utiliza un exceso de metano y el que permanece sin reaccionar se recicla durante el proceso de reacción.



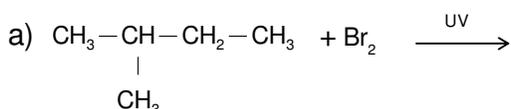
Como se mencionó anteriormente, la halogenación de alcanos puede conducir a una mezcla de compuestos halogenados. Por ello, para determinar el producto que se forma en mayor porcentaje, es necesario tomar en cuenta el orden de reactividad de los átomos de carbono presentes en la molécula.

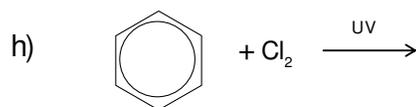
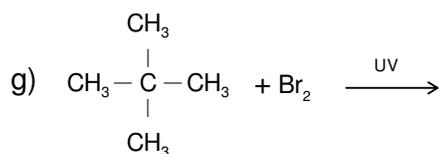
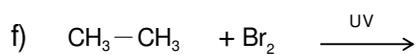
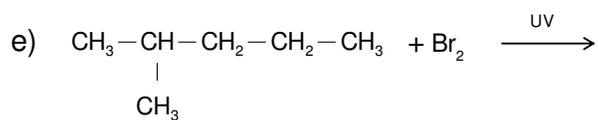
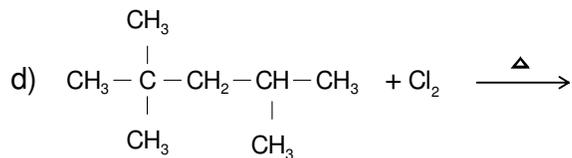
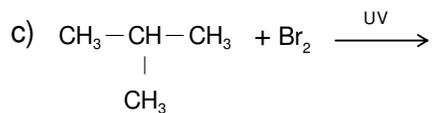
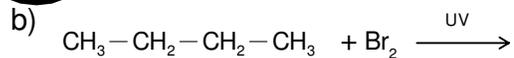
Ejemplos:



Ejercicios de autoevaluación sobre halogenación de alcanos(reacciones de sustitución)

I. Completa las siguientes reacciones de halogenación, anotando sólo el producto monohalogenado que se obtendrá en mayor porcentaje, tomando en cuenta el orden de reactividad de cada carbono.





2. Ejercicios de complementación.

a) ¿A qué se debe, que la halogenación de alcanos sea una reacción muy lenta y que no se efectúe a temperatura ambiente o en la oscuridad?

b) ¿Por qué el flúor y el yodo son poco empleados para halogenar alcanos?

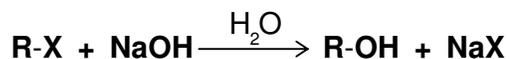


2.2. Sustitución de halogenuros de alquilo (síntesis de alcoholes)

La hidrólisis de la mayoría de los halogenuros de alquilo primarios en disolventes acuosos, es un buen método para obtener alcoholes.

La reacción puede llevarse a cabo en hidróxido de sodio acuoso a reflujo, especialmente en el caso de los haluros de bajo peso molecular.

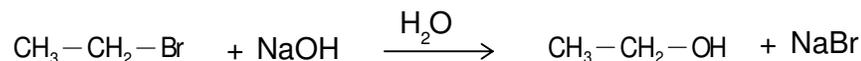
La ecuación general para la sustitución de halogenuros de alquilo, es:



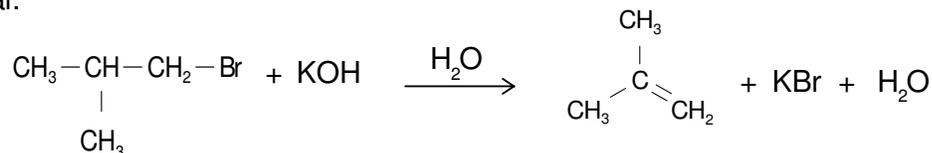
Donde **R** es un grupo alquílico y **X** puede ser Cl^- , Br^- , I^-

Ejemplo:

El bromuro de etilo al ser tratado con hidróxido de sodio en solución acuosa se convierte en etanol.



En el caso de los **haluros de alquilo secundarios y primarios con ramificación en el carbono 2**, la **eliminación** es una **reacción secundaria** importante y puede llegar a ser la reacción principal.

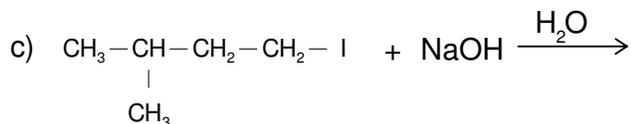
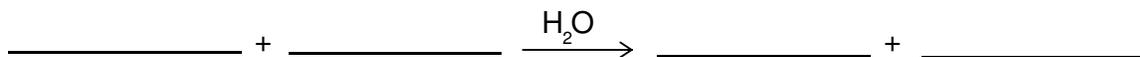


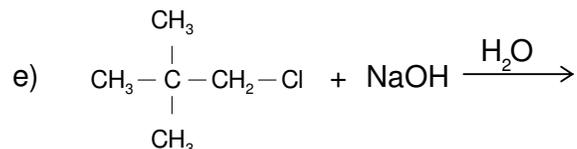
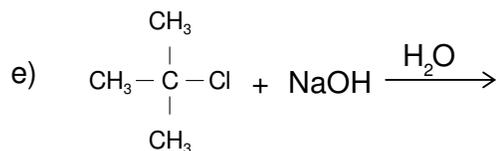
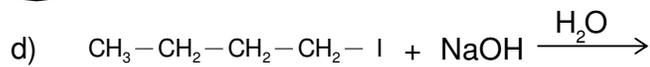
Las transformaciones de haluros de alquilo en alcoholes, son poco importantes ya que los haluros se obtienen frecuentemente a partir de los alcoholes.

Ejercicios de autoevaluación sobre hidrólisis de halogenuros de alquilo (reacciones de sustitución)

1. Completa las siguientes reacciones y da nombre IUPAC a reactivos y productos.

a) El metanol puede obtenerse al tratar:



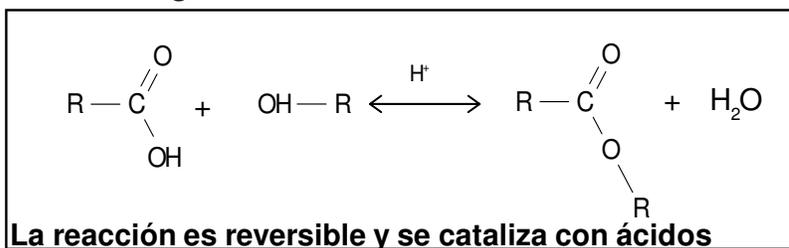


2.3 La esterificación de Fisher: Una reacción de sustitución para la formación de ésteres

En 1895, **Emil Fisher y Speier** descubrieron que es posible obtener ésteres por el simple calentamiento de una solución de ácido carboxílico en metanol o etanol que contenga una pequeña cantidad de ácido mineral como catalizador.

La reacción de Fisher, es una reacción de sustitución nucleofílica entre un ácido carboxílico y un alcohol.

Ecuación general de esterificación:

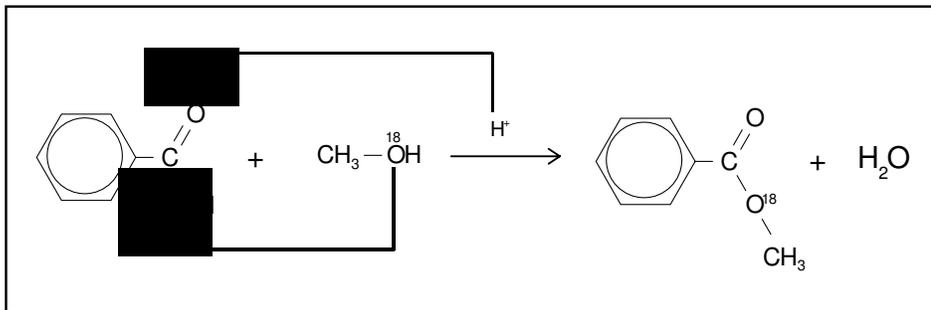


En la esterificación de Fisher, el grupo **-OH** del ácido carboxílico se sustituye por un grupo **OR** del alcohol. Todos los pasos son reversibles y la reacción puede desplazarse en cualquier sentido eligiendo las condiciones de reacción apropiadas.

La formación de éster se favorece cuando se usa un gran exceso de alcohol como solvente, pero la formación del ácido carboxílico se favorece cuando está presente un exceso de agua.

Mecanismo de la esterificación continua.

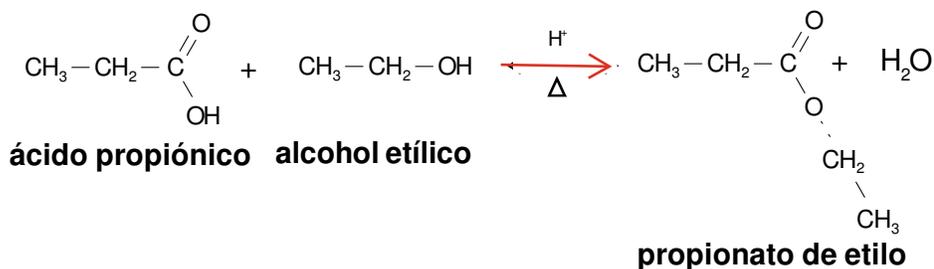
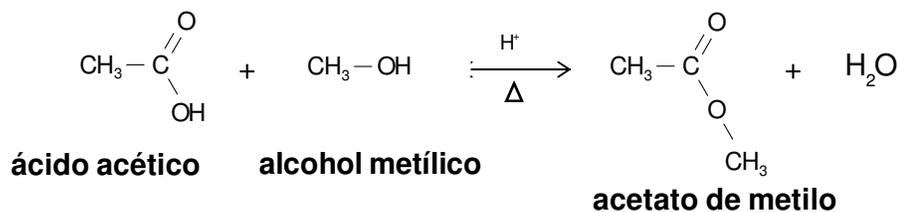
Experimentalmente se ha encontrado que al hacer reaccionar el ácido benzoico con metanol marcado isotópicamente con oxígeno (^{18}O), este isótopo aparece formando parte de la estructura del éster (benzoato de metilo), en vez de aparecer en el agua como se muestra a continuación.



El marcado isotópico demuestra de manera inequívoca que el enlace que se rompe es el que une al grupo oxhidrilo con el grupo carbonilo del ácido carboxílico: CO-OH y no el enlace que une al hidrógeno con el oxígeno del grupo oxhidrilo del grupo carboxilo, COO-H . También nos indica que el enlace RO-H del alcohol es el que se rompe y no el R-OH .

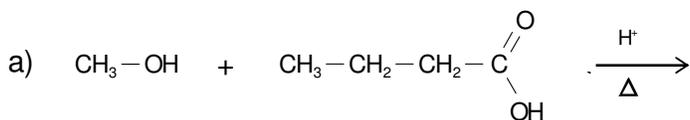
Por lo general, se utiliza un ácido mineral para catalizar la reacción. Este ácido protoniza el grupo carboxilo, provocando un aumento en la carga positiva del carbono del grupo carbonilo y éste se vuelve más susceptible al ataque nucleofílico por una molécula de alcohol.

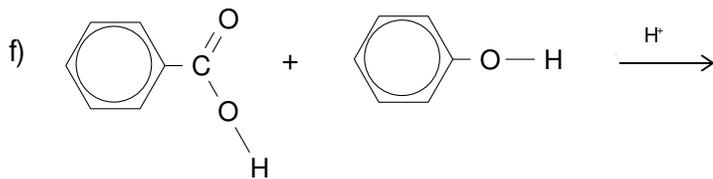
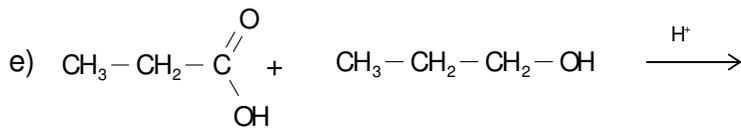
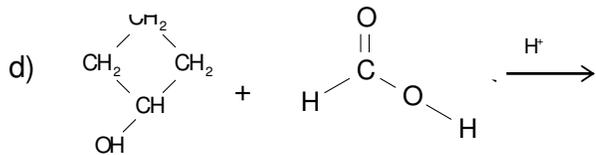
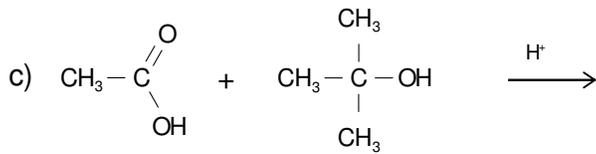
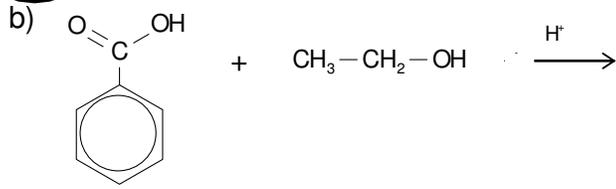
Ejemplos:



Ejercicios de autoevaluación sobre formación de ésteres.

1. Indica los productos de cada reacción y da nombre IUPAC, tanto a los reactivos como a los productos.





2. Utilizando fórmulas estructurales, indica cómo podrían elaborarse los siguientes ésteres:

a) Acetato de butilo

b) Butanoato de metilo

3. Escriba la ecuación y el nombre del éster que se podría preparar a partir de los siguientes pares de compuestos:

a) Acido etanoico y alcohol etílico.

b) Acido benzoico y alcohol isopropílico.

c) Acido isobutírico y alcohol propílico.

d) Acido propiónico y alcohol metílico.



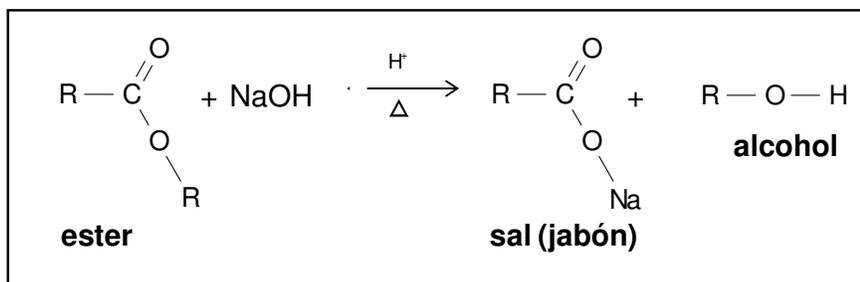
2.4 Reacción de saponificación (Formación de jabón)

El término “saponificación” proviene del latín, **sapo**, -saponis, “jabón” y “**ficare**”, producir, esto es, fabricar jabón. El jabón ordinario es una mezcla de sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga.

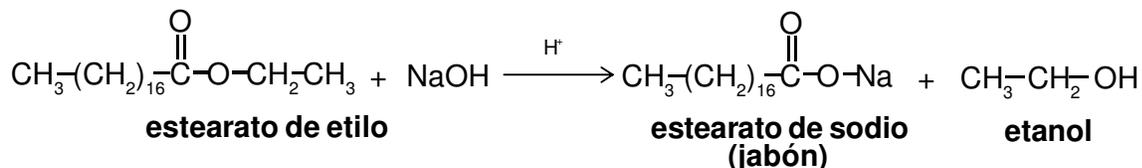
Esta importante reacción de los ésteres es una ligera variación de la hidrólisis de un éster, que se produce en presencia de un catalizador ácido (o una enzima).

La saponificación se produce en presencia de hidróxido de sodio o de potasio en solución acuosa. Esencialmente, se forman los mismos productos, salvo que la saponificación no produce el ácido libre, sino su sal. Tanto en la hidrólisis como en la saponificación se libera la parte del alcohol en su forma libre.

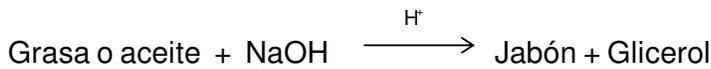
Ecuación general de una saponificación:



Ejemplo específico:



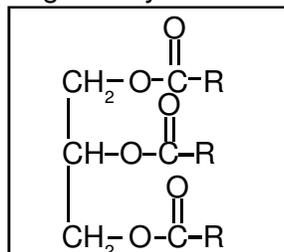
Las sales de los ácidos carboxílicos que contienen de 12 a 18 átomos de carbono, son de gran valor como jabones, por su abundancia en las grasas.



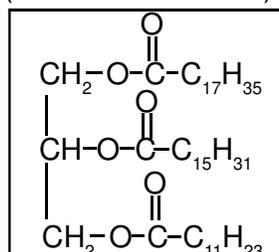
Las grasas y aceites son ésteres de glicerol y ácidos grasos (ácidos carboxílicos) con una cadena larga.

Las grasas y aceites se denominan también triglicéridos, cada molécula de triglicérido se deriva de una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos (ácidos carboxílicos).

Fórmula general de un triglicérido

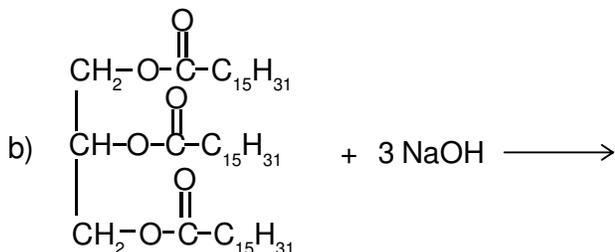


Triglicérido típico
conteniendo tres
diferentes ácidos
grasos

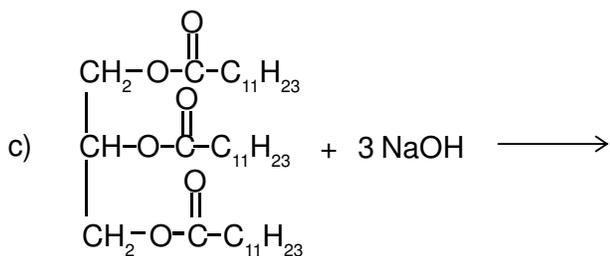


**Ejercicios de autoevaluación de saponificación**

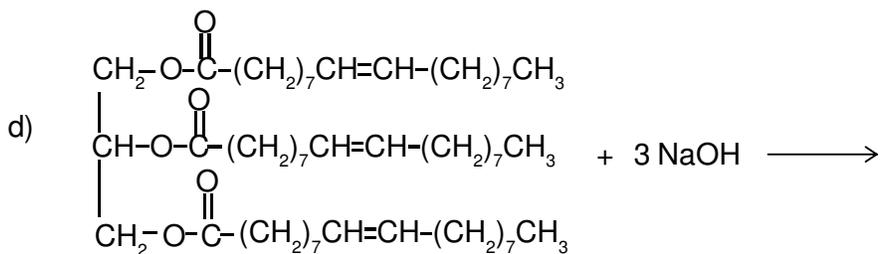
Palmitato de metilo



Tripalmitato de glicerilo



Trilaurato de glicerilo

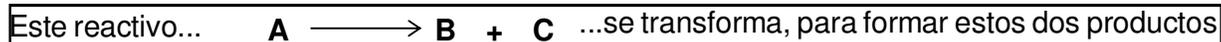


Trioleato de glicerilo

3. Reacciones importantes de eliminación

Las reacciones de eliminación son en cierto modo lo opuesto de las reacciones de adición. Las eliminaciones ocurren cuando un reactivo único se transforma en dos productos.

Este proceso se puede generalizar como sigue:



Las dos reacciones de eliminación comúnmente más utilizadas para formar alquenos, son: la deshidratación de alcoholes y la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

3.1. Deshidratación de alcoholes (síntesis de alquenos)

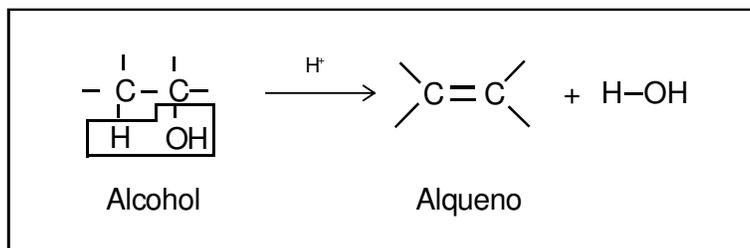
El término deshidratación implica eliminación de agua. Los alcoholes pueden ser deshidratados para formar alquenos o éteres; esto depende de las condiciones de la reacción, como la temperatura y el tipo de alcohol utilizado.

Uno de los agentes deshidratantes más efectivos es el ácido sulfúrico.

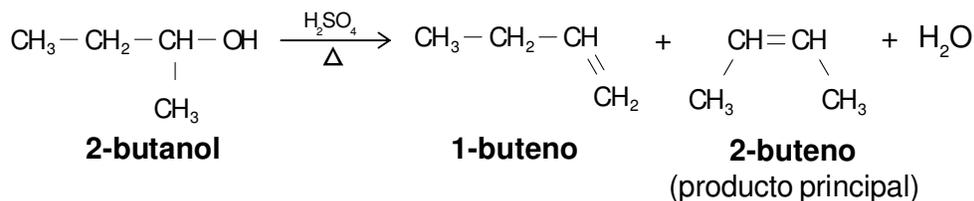
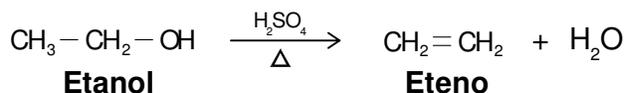
La deshidratación de alcoholes primarios a temperaturas bajas, menores de 140 °C conduce solamente a la formación de éteres.

La deshidratación de alcoholes secundarios y terciarios (los más altamente sustituidos) conduce predominantemente a la formación de alquenos.

Ecuación general para la deshidratación de alcoholes

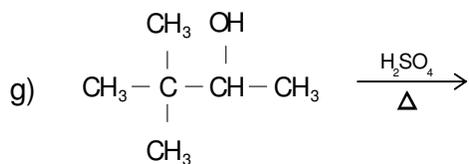
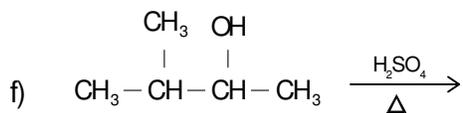
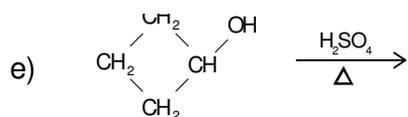
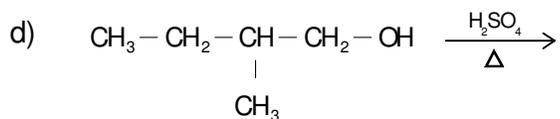
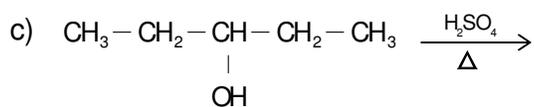
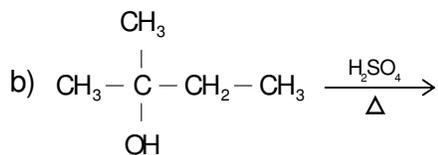
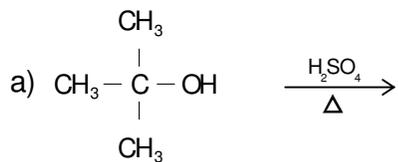


Ejemplos específicos:



**Ejercicios de autoevaluación de deshidratación de alcoholes**

1. Completa las siguientes ecuaciones y da nombre IUPAC a reactivos y productos.

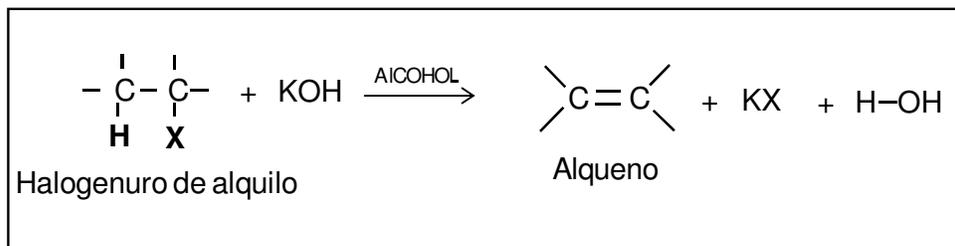


3.2. Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo (síntesis de alquenos)

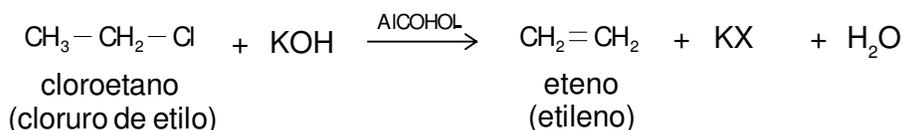
La deshidrohalogenación suele ocurrir al reaccionar un halogenuro de alquilo (**R-X**), con el hidróxido de potasio en solución alcohólica, formándose así, un alqueno.

Los halogenuros de alquilo secundarios y terciarios al ser tratados con hidróxido de potasio en solución alcohólica, dan lugar a productos de eliminación con buenos rendimientos.

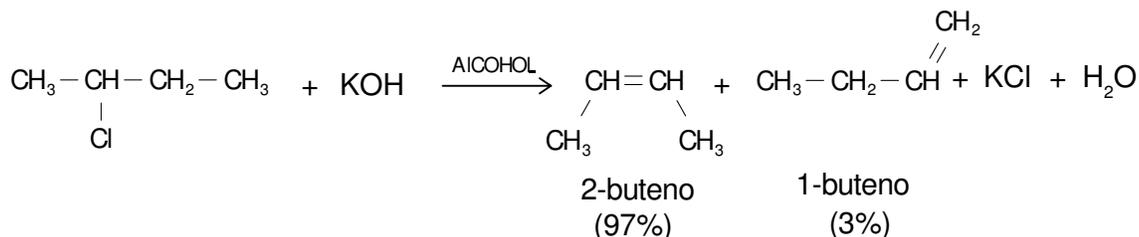
Ecuación general de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo



Ejemplo:

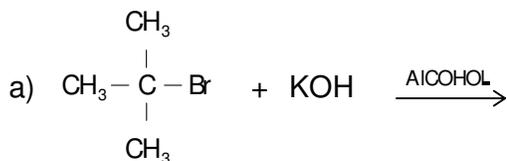


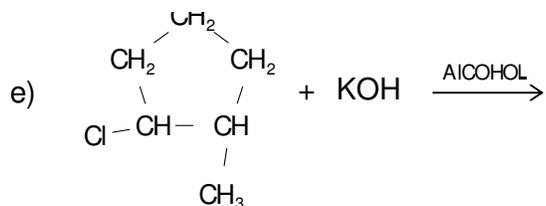
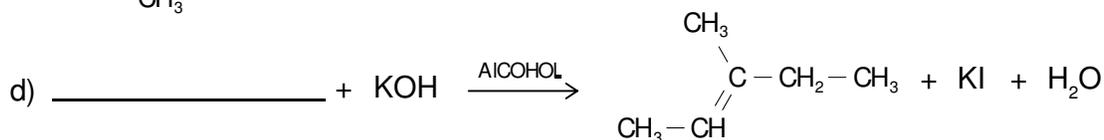
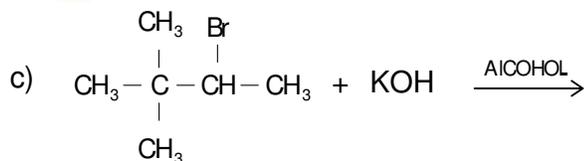
Uno de los problemas que se presentan cuando se utilizan reacciones de eliminación, es la formación de mezclas de productos (alquenos). Los isómeros más estables que tienden a predominar son los más sustituidos.



Ejercicios de autoevaluación de deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo (reacciones de eliminación)

1. Completa las siguientes reacciones químicas, anotando sólo el producto más estable, es decir, el que teóricamente se obtendrá en mayor porcentaje.





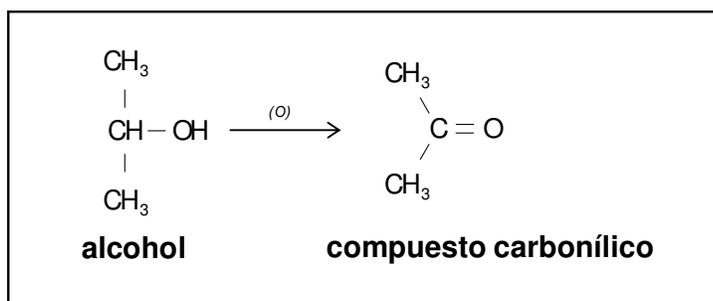
2. Investiga, ¿qué compuesto se formará, si un halogenuro de alquilo se pone en contacto con KOH en solución acuosa? _____

3. En la reacción de 2-bromo-2-metilbutano con KOH en etanol, resulta una mezcla de dos alquenos ¿cuál es la estructura de estos compuestos?

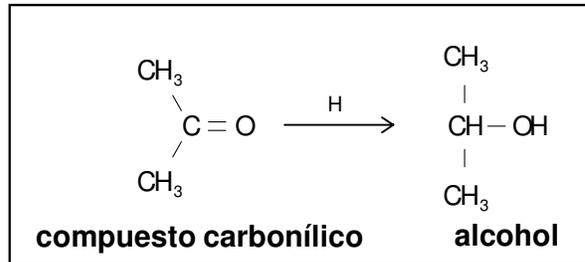
4. Reacciones importantes de oxidación

En química inorgánica, la reducción se define como la ganancia de electrones y la oxidación, como pérdida de electrones. Sin embargo, en la química orgánica frecuentemente es difícil precisar, cuándo un átomo gana o pierde electrones durante una reacción. Así, los términos de oxidación y reducción tienen significados menos precisos. Para nuestros propósitos, una reducción orgánica es una reacción en la cual se incrementa el contenido de hidrógeno o disminuye el de oxígeno, nitrógeno o halógeno de una molécula. A la inversa, una oxidación orgánica es una reacción en la cual disminuye el contenido de hidrógeno o se incrementa el de oxígeno, nitrógeno o halógeno de una molécula.

La descomposición de un alcohol, es un ejemplo de oxidación, debido a la pérdida de hidrógeno:



La hidrogenación de un compuesto carbonílico, es un ejemplo de reducción, donde [H] es un agente reductor generalizado.



La reacción más importante de los alcoholes es su oxidación; cuando ésta ocurre se producen compuestos carbonílicos.

La oxidación de **alcoholes primarios** produce la formación de **aldehídos** y **ácidos carboxílicos** y la oxidación de **alcoholes secundarios** genera **cetonas**. Los alcoholes terciarios no reaccionan con la mayoría de los agentes oxidantes.

4.1 Oxidación de alcoholes primarios (síntesis de aldehídos y ácidos carboxílicos)

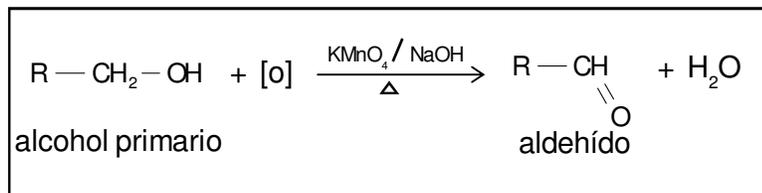
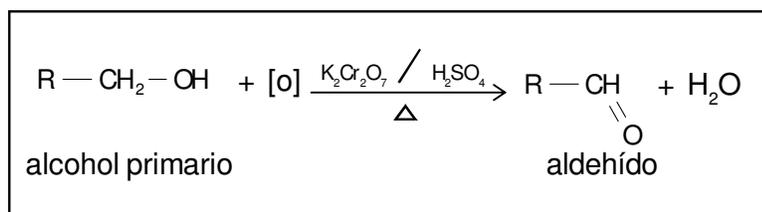
Cuando una molécula de alcohol se oxida, sufre la pérdida de hidrógeno, es decir, se produce una deshidrogenación. La palabra **aldehído** proviene de la contracción de las palabras "alcohol **deshidrogenado**".

La oxidación de los alcoholes primarios puede efectuarse utilizando algunos agentes oxidantes, como el permanganato de potasio (KMnO_4) en solución alcalina o el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en solución ácida.



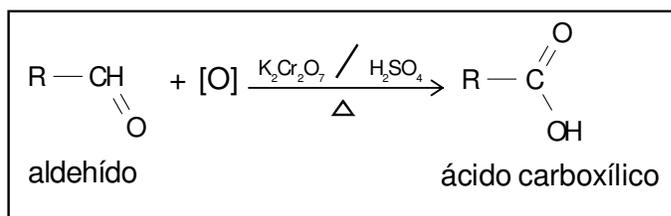
La oxidación de alcoholes primarios conduce a la formación de los aldehídos.

Ecuaciones generales para la oxidación de alcoholes primarios:

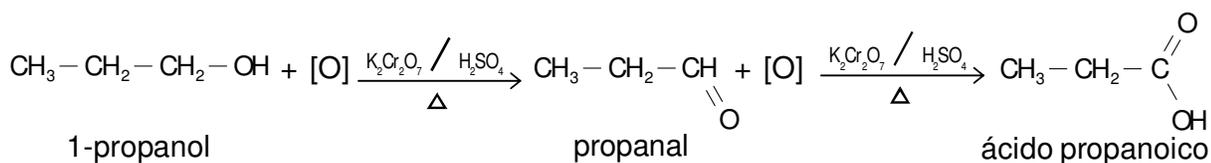


Debido a que los aldehídos se oxidan fácilmente produciendo ácidos carboxílicos, deben ser retirados tan pronto como sean formados.

Ecuación general para la oxidación de aldehídos

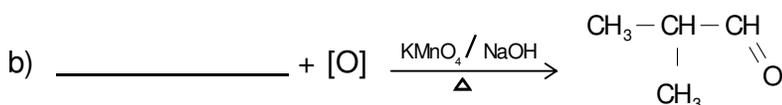
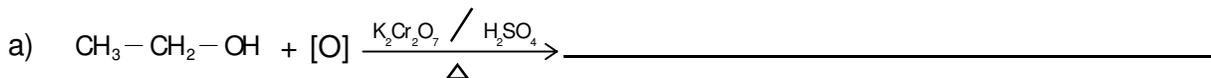


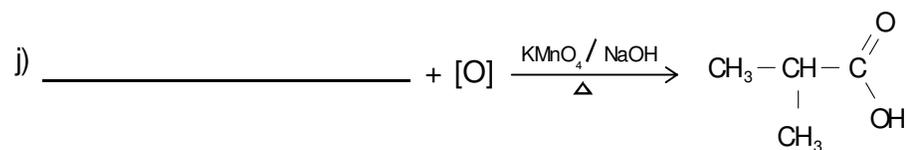
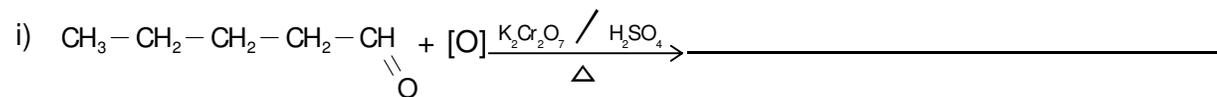
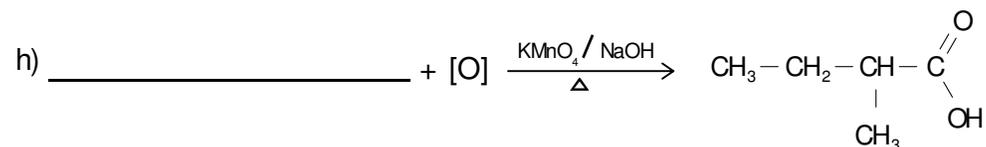
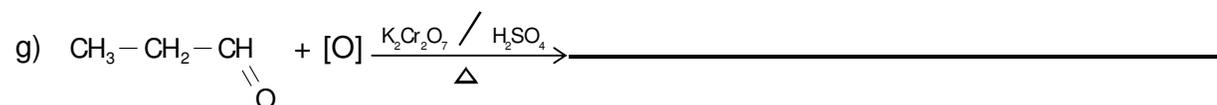
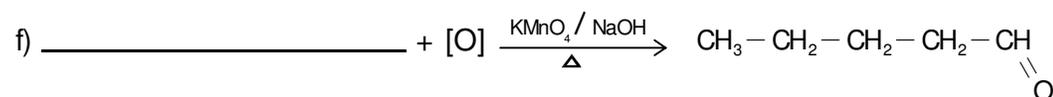
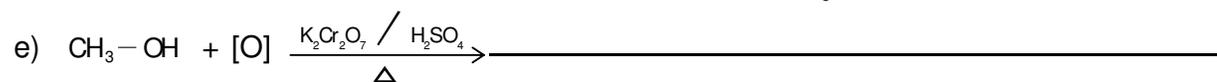
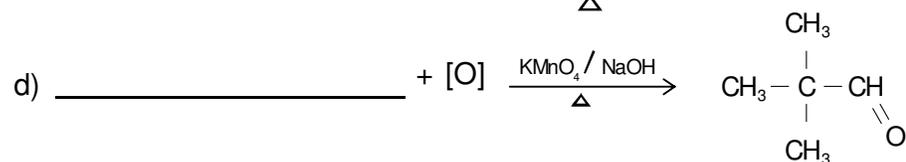
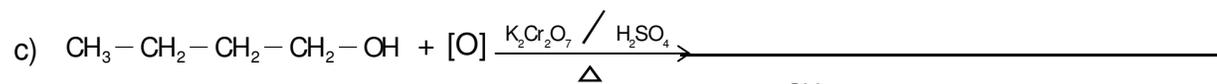
Ejemplo:



Ejercicios de autoevaluación de oxidación de alcoholes primarios y aldehídos

1. Completa las siguientes reacciones y da nombre IUPAC a reactivos y productos.



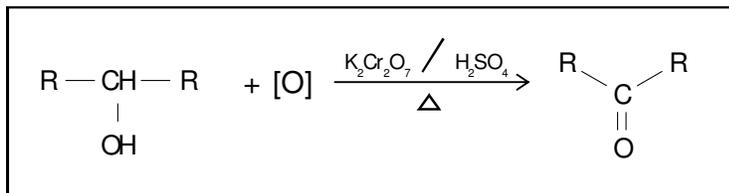




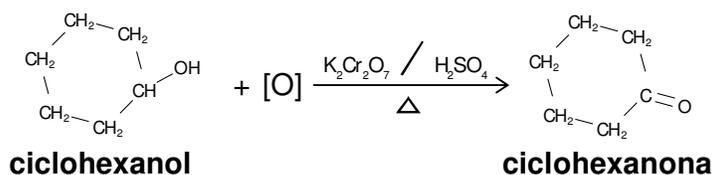
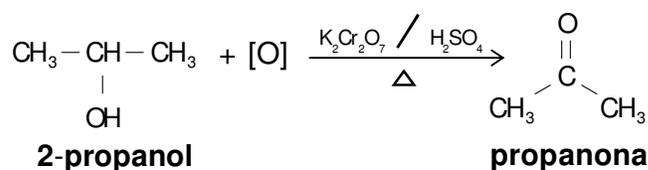
4.2 Oxidación de alcoholes secundarios (síntesis de cetonas)

La oxidación de un alcohol secundario da lugar a una cetona. Las cetonas no pueden ser oxidadas posteriormente (excepto por condiciones drásticas, como romper enlaces carbono-carbono o por combustión). Como agente oxidante se emplea usualmente el dicromato de potasio en ácido sulfúrico.

Ecuación general para la oxidación de alcoholes secundarios.

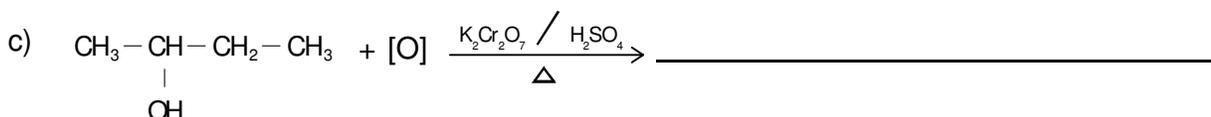
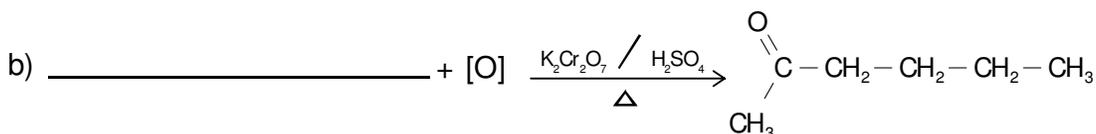
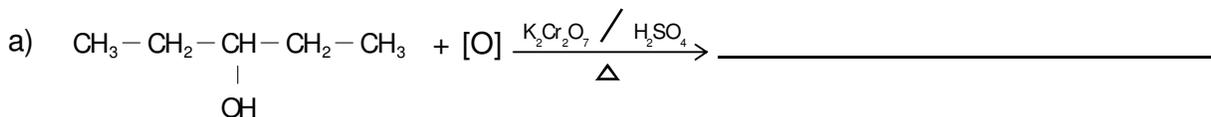


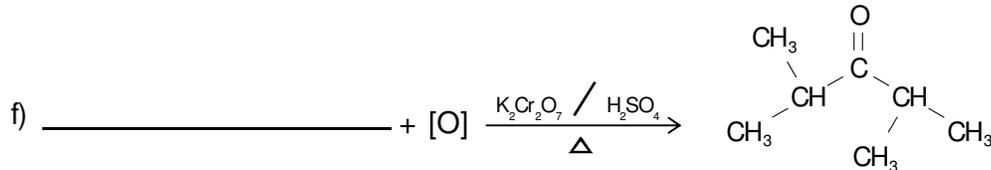
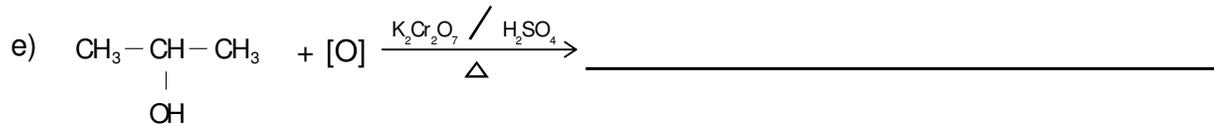
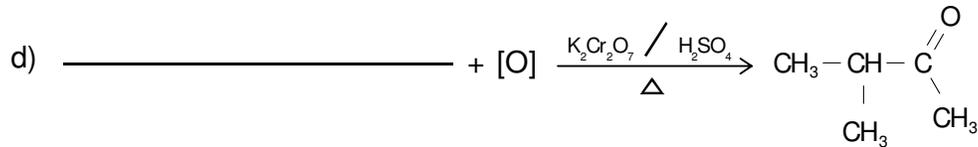
Ejemplos:



Ejercicios de autoevaluación de oxidación de alcoholes secundarios

1. Completa las siguientes reacciones y da nombre IUPAC a reactivos y productos.



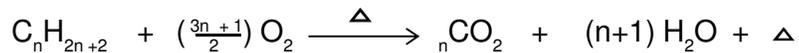


4.3 Combustión de alcanos (reacciones de combustión)

Los alcanos son los compuestos orgánicos menos reactivos; sin embargo, a temperaturas altas reaccionan vigorosamente con el oxígeno, produciendo bióxido de carbono, agua y energía calorífica, a esto se le llama reacción de combustión.

La reacción de combustión no puede ser considerada como una reacción orgánica típica, ya que los reactivos casi siempre son mezclas de alcanos, donde el producto deseado es la cantidad considerable de energía calorífica que se libera en la reacción.

La ecuación que representa la combustión completa de un alcano, es la siguiente:



Ejemplo:

La ecuación que representa la combustión del butano es:

