

# REACCIONES EN LA QUÍMICA DEL CARBONO

- \*Aspectos generales en estas reacciones químicas
- \*Tipos de reacciones y sus mecanismos

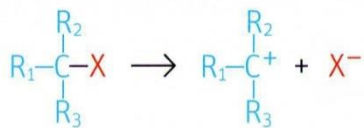
## ASPECTOS GENERALES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS DEL CARBONO

### \*Tipos de ruptura en los enlaces e intermedios de reacción

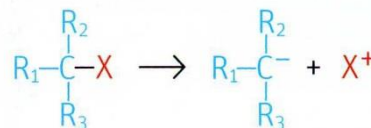
- Ruptura homolítica. Cada uno de los átomos que forman el enlace, al separarse, retiene un electrón. Éste queda desapareado, originando especies neutras pero muy reactivas llamadas radicales libres.



- Ruptura heterolítica. Cuando uno de los átomos del enlace se lleva los electrones de éste. Se generan un catión y un anión. Dependiendo del signo de la carga con la que se quede el esqueleto carbonado, tendremos un carbocatión (si el átomo de carbono queda cargado positivamente) o un carboanión (si queda cargado negativamente).



Carbocatión o ion carbonio



Carbanión

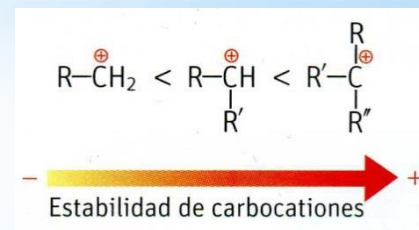
# ASPECTOS GENERALES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS DEL CARBONO

## \* Reactivos y sustratos

En una reacción orgánica se distingue la molécula que va a sufrir el cambio estructural (sustrato) y la molécula que la ataca (reactivo). Los **reactivos** pueden ser de tres tipos:

- Radicales libres. Especies muy reactivas debido a la existencia de electrones desapareados.
- Reactivos nucleófilos. Especies que tienen zonas con gran densidad electrónica. Al reaccionar buscan zonas de la molécula de sustrato con densidad de carga positiva. Pueden ser aniones o especies con pares de electrones sin compartir.
- Reactivos electrófilos. Son especies con densidad de carga positiva, por lo que atacan lugares del sustrato con alta densidad electrónica. Suelen ser cationes o especies neutras capaces de aceptar pares de electrones.

Un reactivo atacará al carbono del **sustrato** que tenga mayor estabilidad y esta depende del tipo de carbono: primario, secundario o terciario.



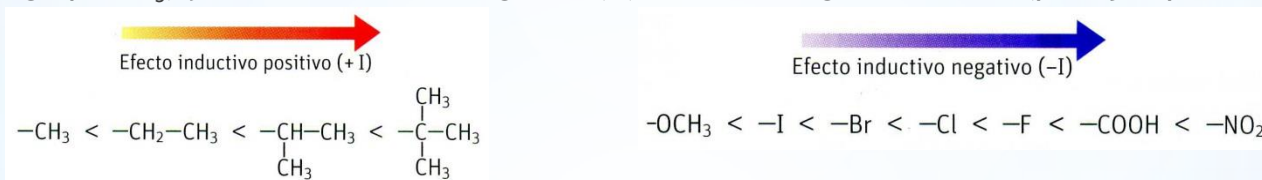
# ASPECTOS GENERALES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS DEL CARBONO

## \* Efectos eléctricos

Una molécula orgánica puede presentar zonas de diferentes densidad de carga, positiva o negativa, debido a la influencia de los grupos que están unidos a los carbonos y que provocan desplazamientos electrónicos. Estos desplazamientos se deben a dos efectos:

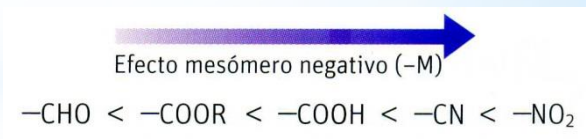
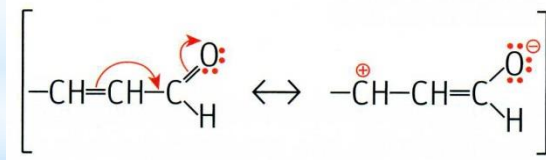
### ■ Efecto inductivo (I)

La diferente electronegatividad de los átomos enlazados produce un desplazamiento lateral de los electrones de un enlace covalente tipo sigma ( $\sigma$ ). Un sustituyente tiene efecto inductivo positivo (+I) si cede carga (por ejemplo, un grupo  $\text{CH}_3$ ) y efecto inductivo negativo (-I) si retira carga del enlace (por ejemplo del sustituyente Cl).

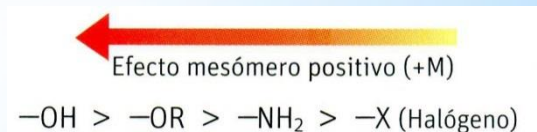
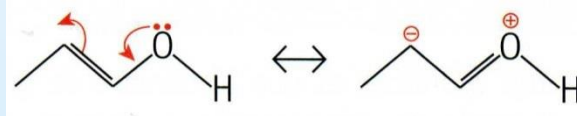


### ■ Efecto mesómero (M)

Es el desplazamiento electrónico debido a la movilidad de los electrones pi ( $\pi$ ) de la molécula. Un efecto mesómero es negativo (-M) cuando retira electrones  $\pi$  de la cadena, dejando una zona de baja densidad de carga, por ejemplo, el grupo carbonilo (CHO):



El efecto mesómero es positivo (+M) si desplaza electrones hacia la cadena, proporcionando una zona de alta densidad electrónica. Suelen ser átomos con pares de electrones no enlazantes, por ejemplo el grupo hidroxilo (OH):



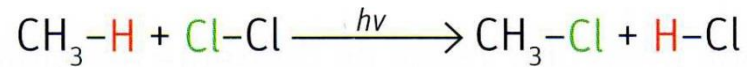
# TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS Y SUS MECANISMOS.

Las zonas de la molécula sustrato con densidad de carga positiva serán atacadas por reactivos nucleófilos, y las de densidad de carga negativa por reactivos electrófilos.

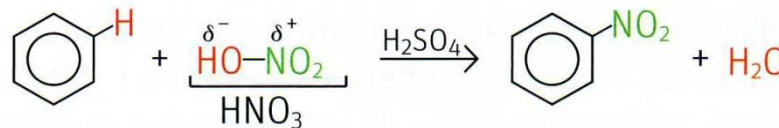
## \* Reacciones de sustitución o desplazamiento

Son aquellas en las que un átomo o grupo de átomos es sustituido por otro:  $R-X + Y \rightarrow R-Y + X$

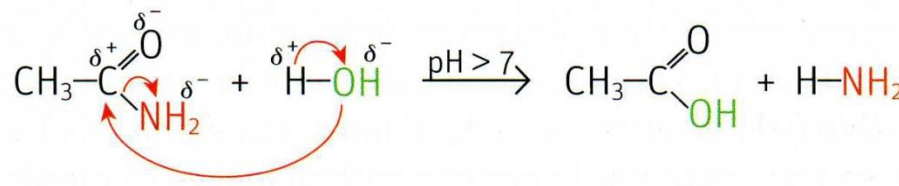
- Sustitución radicalaria. El reactivo atacante es un radical libre.



- Sustitución electrófila ( $S_E$ ). El reactivo es un electrófilo que reacciona con zonas de alta densidad electrónica ( $\delta^-$ ).



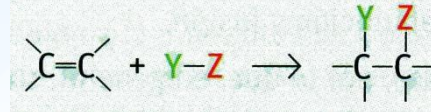
- Sustitución nucleófila ( $S_N$ ). El reactivo es un nucleófilo, que ataca zonas de la molécula con baja densidad electrónica ( $\delta^+$ ).



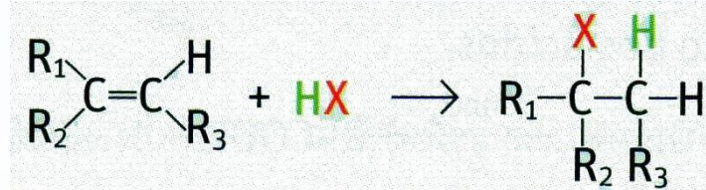
# TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS Y SUS MECANISMOS.

## \* Reacciones de adición

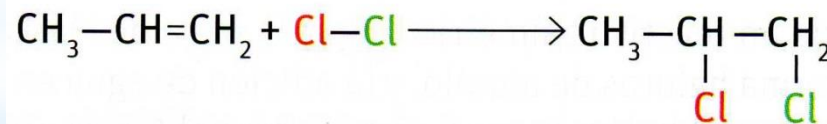
Son aquellas en las que un átomo o grupo de átomos se adicionan a un doble o triple enlace:



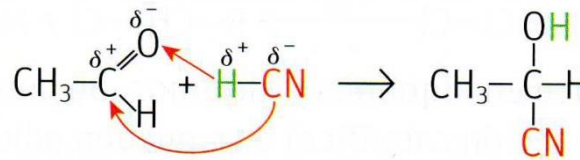
Estas reacciones siguen la regla de Markownikoff: “En las reacciones de adición, la parte positiva del reactivo se adiciona al carbono más hidrogenado” también se puede expresar, de forma simplificada, como “los hidrógenos se adicionan al carbono que mayor número de hidrógenos tiene ya”.



- Adición radicalaria. El reactivo atacante es un radical libre (poco frecuente).
- Adición electrófila ( $A_E$ ). El reactivo es un electrófilo que reacciona con zonas del enlace múltiple de alta densidad electrónica ( $\delta^-$ ).



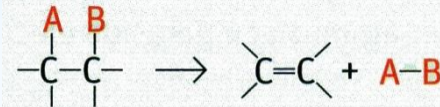
- Adición nucleófila ( $A_N$ ). El reactivo es un nucleófilo, que ataca zonas del enlace múltiple con baja densidad electrónica ( $\delta^+$ ).



# TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS Y SUS MECANISMOS.

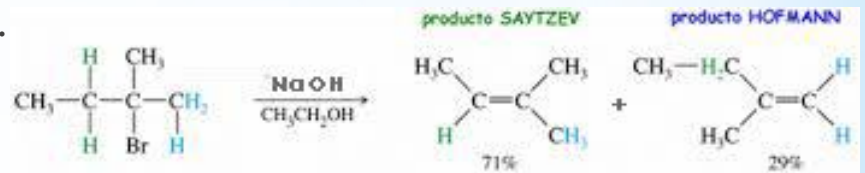
## \* Reacciones de eliminación

Son aquellas en las que un átomo o grupo de átomos, generalmente contiguos, se eliminan de una cadena carbonada, formándose un doble o un triple enlace.



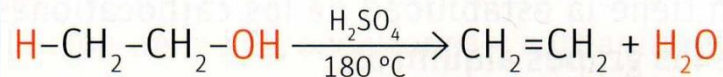
Estas reacciones siguen la regla de Saytzeff: “En las reacciones de eliminación, el hidrógeno sale del carbono (adyacente al grupo funcional) que tiene menos hidrógenos”

- Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.

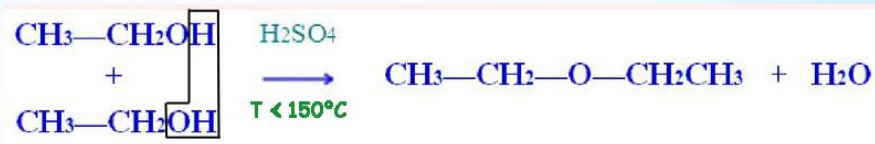


Esta reacción compete con la de sustitución (del Br por el OH), por impedimentos espaciales, la eliminación está favorecida si el Br está en un carbono secundario y la sustitución si estuviese en un carbono primario.

- Deshidratación de alcoholes.



La deshidratación de un alcohol también puede producir un éter si se hace a baja temperatura (deshidratación intermolecular)



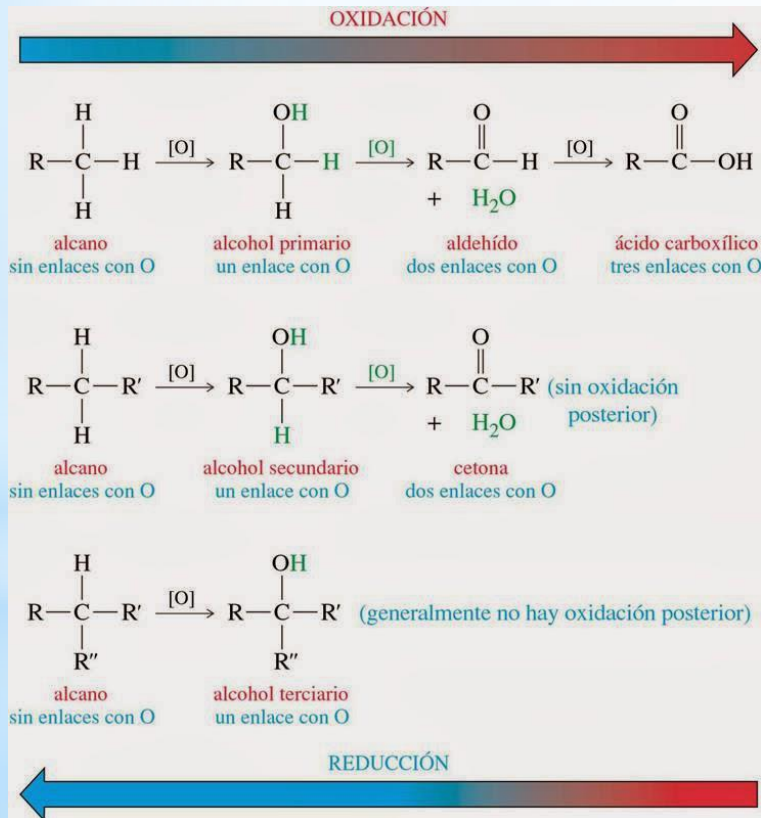
# TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS Y SUS MECANISMOS.

## \* Reacciones redox

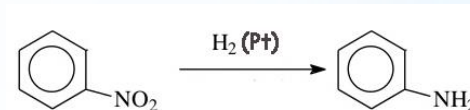
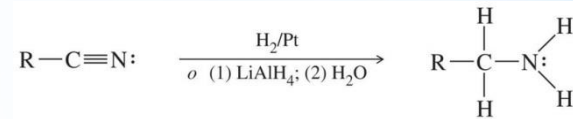
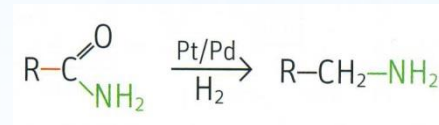
Son agentes oxidantes:  $O_2$ ,  $KMnO_4$  o  $K_2Cr_2O_7$

Son agentes reductores:  $H_2$  (con catalizador de Pt, Pd, Ni o Zn) o hidruros metálicos ( $LiAlH_4$ )

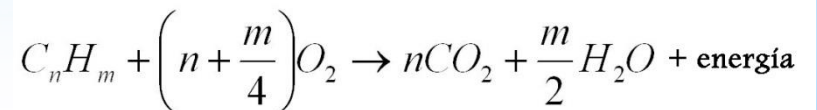
- Redox: alcano-alcohol-aldehído/cetona-ácido



- Reducción de amidas, nitrilos y nitroderivados



- Combustión de hidrocarburos

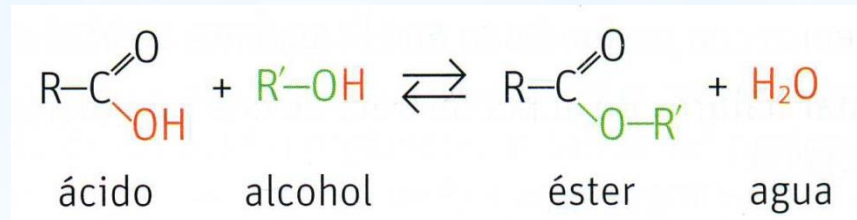




## TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS Y SUS MECANISMOS.

### \* Esterificación y saponificación

- Esterificación. Es una reacción de sustitución nucleófila reversible donde se sustituye el grupo hidroxilo de un ácido por un grupo -OR. Se trata de una condensación, pues se desprende agua.



Si en la esterificación se usa como alcohol la glicerina (propanotriol) con tres ácidos grasos de cadena larga (más de 12 átomos de carbono), esos ésteres triples son los denominados triglicéridos. Si el ácido graso tiene insaturaciones, será líquido a temperatura ambiente (aceite), y si está saturado, será sólido (grasa).

- Saponificación. Es una hidrólisis en medio básico (sosa o potasa) donde se originan sales sódicas o potásicas.



Los jabones se obtienen por saponificación de grasas o aceites.