

REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Los compuestos orgánicos están agrupados en familias según el grupo funcional que presentan. Desde este punto de vista se estudia la reactividad de los compuestos orgánicos. Si un compuesto concreto presenta un grupo hidroxilo, su reactividad característica será la que presenten los alcoholes en general.

Algunos de los principales grupos funcionales orgánicos son:

- Hidrocarburos alifáticos
- Hidrocarburos aromáticos
- Derivados halogenados
- Alcoholes
- Éteres
- Aminas
- Aldehídos Cetonas
- Ácidos carboxílicos

HIDROCARBUROS

Se denominan hidrocarburos a los compuestos orgánicos formados por carbono e hidrógeno. Los podemos clasificar en:

Hidrocarburos Alifáticos

- Saturados: Alcanos y Cicloalcanos
- No saturados: Alquenos y Alquinos

Hidrocarburos Aromáticos

Se denominan a los que presentan como mínimo un anillo aromático, por ejemplo el benceno.

HIDROCARBUROS ALIFATICOS

Propiedades físicas

Las propiedades físicas de hidrocarburos alifáticos saturados y no saturados son similares. Son compuestos débilmente polares, insolubles en agua, pero bastante solubles en líquidos no polares como benceno, éter, cloroformo o hexano. Se dice que son **Hidrófobos**. En general son menos densos que el agua.

Presentan fuerzas intermoleculares pequeñas por lo tanto tienen puntos de fusión y de ebullición bajos que aumentan a medida que crece el peso molecular del compuesto (número de átomos).

Los hidrocarburos lineales presentan estructura alargada mientras que los hidrocarburos ramificados son más redondeados por lo que presentan menores fuerzas intermoleculares entre sí por lo tanto menores puntos de fusión y ebullición. Los primeros términos de la

serie son gaseosos. El aumento en el punto de ebullición es de 20 a 30 °C por cada carbono adicional excepto en los homólogos pequeños.

Los hidrocarburos cíclicos presentan un aumento más irregular en los puntos de ebullición debido a que el empaquetamiento es más irregular dependiendo del tamaño del anillo.

Se utilizan mayoritariamente como combustibles, disolventes y lubricantes. El gas natural, la gasolina, el queroseno, el aceite térmico, el aceite lubricante y la cera "parafina" están formados por alcanos con diferentes propiedades físicas que dependen de sus pesos moleculares.

REACTIVIDAD DE ALCANOS

Son compuestos poco reactivos. Sus reacciones se producen a temperatura elevada o en presencia de catalizadores que favorezcan la rotura de los enlaces sencillos.

Merecen destacar las siguientes reacciones:

- A. Pirólisis
- B. Combustión
- C Halogenación

A. Pirólisis

La pirólisis es un proceso en el que una molécula se rompe por la acción del calor. Se rompen los enlaces de forma homolítica dando lugar a radicales. Los radicales se recombinan y se rompen (generalmente en posición β) para dar lugar a la formación de otros hidrocarburos más pequeños. El resultado final es la conversión de un alcano superior en una mezcla de alcanos y alquenos más pequeños.

Lo utiliza la Industria en la obtención de hidrocarburos. La industria del petróleo denomina el proceso como "cracking o craqueo" y puede realizarse a través de:

- Craqueo térmico, con calor a altas temperaturas: 700 – 900 °C
- Craqueo catalítico, con calor y catalizadores: sílice y alúmina.

B. Combustión

Los alcanos arden en presencia de oxígeno dando CO₂ y H₂O, desprendiendo calor, reacción que se utiliza en la generación de energía. La combustión de gas natural, gasolina y fuel, implica, en su mayor parte, combustión de alcanos.

Es una reacción atípica orgánica, pues el resultado deseado de la reacción es el calor que se desprende y no los productos obtenidos.

El mecanismo de la reacción es complejo. Si no existe suficiente oxígeno, la combustión no es completa y se forma CO, que es un gas tóxico.



El valor del calor de combustión nos da idea de la estabilidad del compuesto a través de su entalpía de formación. Así, se sabe que un hidrocarburo ramificado es más estable que el hidrocarburo lineal.

C. Halogenación

Los hidrocarburos reaccionan con los halógenos a alta temperatura ó en presencia de luz. Son reacciones complejas que generan mezclas de productos dependiendo de la cantidad de reactivo utilizado. Es difícil controlar el producto de reacción, ya que se produce un mecanismo en cadena.

Halogenación del metano



REACTIVIDAD DE ALQUENOS Y ALQUINOS

Las reacciones para ambos tipos de compuestos son similares dando fácilmente reacciones de adición con la salvedad de que los alquinos en presencia de exceso de reactivo adicionan dos moléculas seguidas del mismo.

Por otra parte los hidrógenos terminales de los alquinos presentan carácter ácido y pueden ser sustituidos por metales dando lugar a la formación de acetiluros.

Las reacciones más características de los alquenos son:

- A. Hidrogenación catalítica
- B. Adición de halógenos
- C. Adición de haluros de hidrógeno
- D. Adición de agua
- E. Reacciones de oxidación. Hidroxilación. Ozonolisis
- F. Polimerización

A. Hidrogenación catalítica

Alquenos y alquinos adicionan hidrógeno para dar hidrocarburos saturados. Es un método general de conversión de un doble enlace carbono- carbono en uno simple, prácticamente en todo tipo de compuestos.

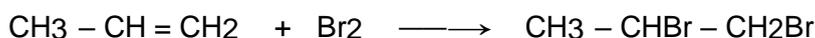


El catalizador es por lo general un metal finamente dividido, por lo común platino, paladio o níquel. Sobre una disolución del alqueno se aplica una ligera presión de hidrógeno gas en presencia de una pequeña cantidad del catalizador. La reacción es rápida y en condiciones suaves.

La reacción es cuantitativa y permite determinar el hidrógeno consumido por lo que la reacción puede utilizarse para conocer el número de insaturaciones de un compuesto.

B. Adición de halógenos

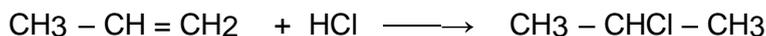
La adición de cloro y bromo a un alqueno, lo convierte en un derivado dihalogenado vecinal. Los alquinos darán derivados tetrasustituidos.



El mecanismo de la halogenación y el de la adición de haluros de hidrógeno se ha visto con detalle en el tema 9.

C. Adición de haluros de hidrógeno

Los alquenos y alquinos adicionan haluros de hidrógeno dando derivados halogenados. En exceso de reactivo, los alquinos adicionan dos moléculas de haluro dando derivados dihalogenados



La orientación en la adición del haluro de hidrógeno depende de la estabilidad del intermedio. Recordar en este punto la regla de Markovnikov.

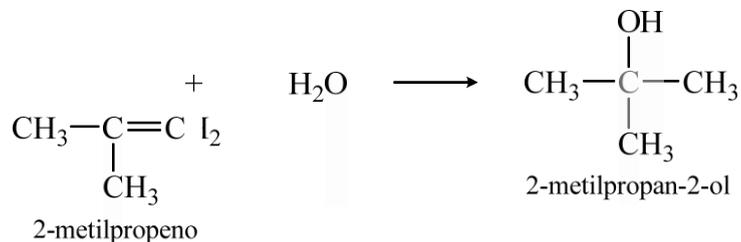
D. Adición de agua

La hidratación de alquenos conduce a la formación de alcoholes. La reacción transcurre en presencia de un catalizador ácido a través de un mecanismo similar a la adición de haluros.



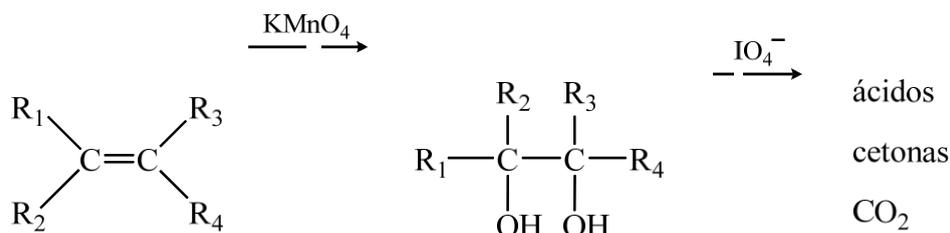
La protonación del doble enlace del alqueno conduce a un carbocatión intermedio, que reacciona con el agua formando un alcohol protonado. La pérdida del H^+ en el alcohol protonado conduce al alcohol regenerándose el catalizador.

Es una reacción que se utiliza a nivel industrial en la preparación de etanol pero que tiene un valor escaso a nivel de laboratorio debido a que requiere condiciones extremas de temperatura y acidez.



E. Reacciones de oxidación

Ciertos agentes oxidantes como el permanganato potásico convierten a los alquenos en 1,2-dioles los cuales en presencia de peryodato sódico se escinden dando lugar a la obtención de cetonas y ácidos carboxílicos.



Los alquenos sufren ruptura oxidativa en presencia de ozono dando lugar a la formación de dos compuestos más pequeños.

F. Polimerización

La síntesis de polímeros es una de las actividades más importantes en la Industria Química. Polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), poliéster, resinas, ... y otros polímeros de gran uso actualmente. Los polímeros son moléculas grandes obtenidas a partir por moléculas pequeñas llamadas *monómeros*

HIDROCARBUROS AROMATICOS

Los hidrocarburos aromáticos se refieren al benceno (anillo aromático) y a los hidrocarburos que presentan por lo menos un anillo aromático. Las propiedades de los hidrocarburos aromáticos son diferentes de las de los hidrocarburos alifáticos precisamente por presentar ese anillo especial.

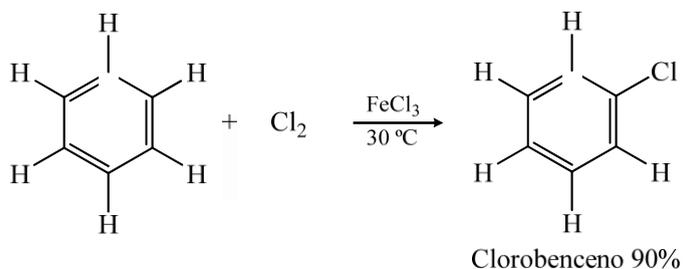
Reactividad de hidrocarburos aromáticos

El anillo aromático presenta una estructura muy estable y los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su tendencia a dar reacciones de sustitución en el anillo y no de adición como sucede en los hidrocarburos etilénicos.

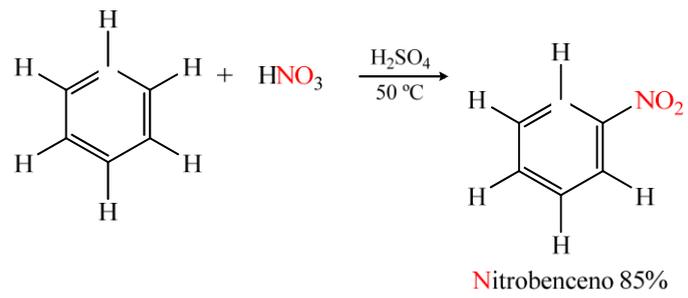
A. Reacciones de sustitución electrófila

Se pueden introducir en el anillo aromático diferentes sustituyentes por reacción de sustitución electrófila aromática. Así, es posible halogenar el anillo aromático (sustituir un H por X), nitrarlo (introducir un grupo NO₂), sulfonarlo (cambiar un H por un grupo sulfónico), alquilarlo o acilarlo. De esta forma se pueden preparar multitud de compuestos aromáticos diferentes.

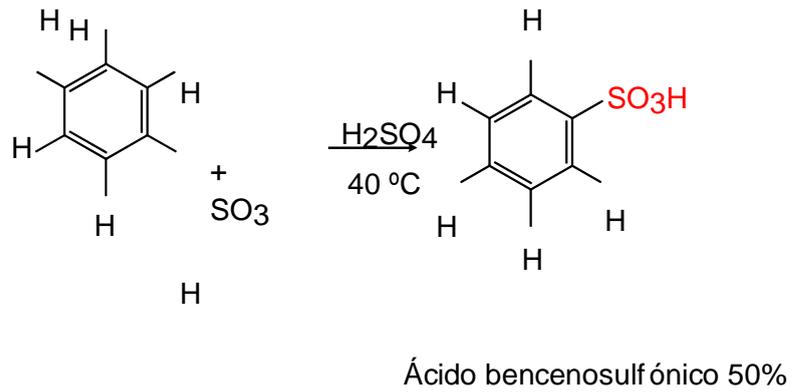
Halogenación



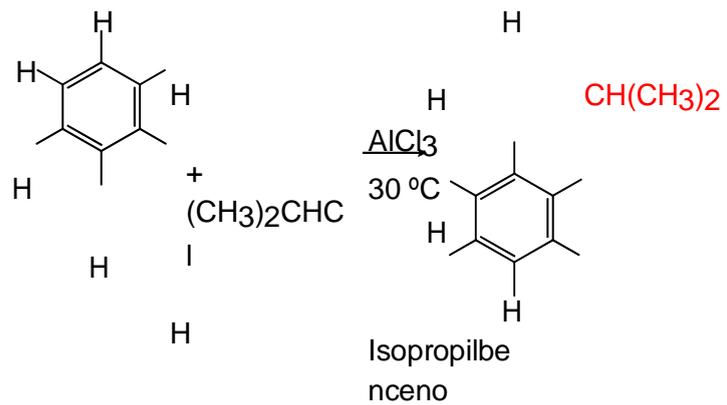
Nitración



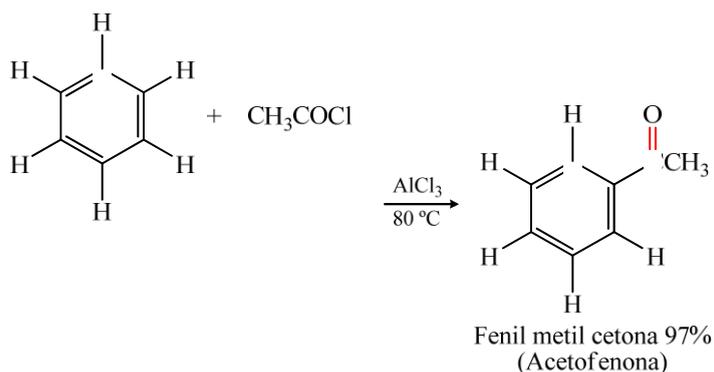
Sulfonación



Alquilación



Acilación



ALCOHOLES

La característica de los alcoholes es que poseen un grupo hidroxilo unido a una cadena carbonada. La influencia del OH será mayor o menor dependiendo del número de átomos de la cadena carbonada.

Propiedades físicas

Los alcoholes presentan un aumento en el punto de ebullición al aumentar el número de átomos de carbono y una disminución del mismo con la ramificación. El alto punto de ebullición de los alcoholes respecto a compuestos polares de peso molecular semejante podemos justificar en base a los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes.

Respecto a su solubilidad en agua diremos que los alcoholes inferiores son miscibles con el agua. A medida que aumenta la cadena carbonada disminuye la solubilidad en agua. A partir del hexanol son muy poco solubles en agua. Los alcoholes polihidroxilados son más solubles por poseer más puntos de unión a través de enlaces de hidrógeno. El etilenglicol se utiliza como anticongelante debido a su elevado punto de ebullición, su bajo punto de congelación y su alta solubilidad en agua.

Reactividad

Las reacciones más características de los alcoholes son:

- Transformación de los alcoholes en haluros de alquilo
- Deshidratación de alcoholes: Formación de éteres y alquenos
- Oxidación de alcoholes
- Formación de ésteres

ÉTERES

Los éteres se pueden considerar derivados de los alcoholes a los que se les ha sustituido el átomo de hidrógeno del grupo OH por un radical orgánico. Los éteres pueden ser dialquílicos, diarílicos o alquilarílicos.

Propiedades físicas

Los éteres presentan un pequeño momento dipolar neto. Esta débil polaridad afecta poco a los puntos de ebullición de los éteres respecto a los alcanos de pesos moleculares comparables y resultan mucho más bajos que los alcoholes isómeros.

Su solubilidad en agua es comparable a la de los alcoholes. El dietil éter y el alcohol *n*-butílico tienen una solubilidad de unos 8 g por 100 g de agua. La solubilidad de los éteres en agua se debe a la posible formación de enlaces de hidrógeno entre el éter y el agua.

Reactividad

Los éteres son compuestos relativamente inertes frente a la mayoría de los reactivos. Son estables frente a las bases y a la mayoría de los agentes reductores. También son estables frente a los ácidos débiles, pero reaccionan en caliente con los ácidos fuertes.

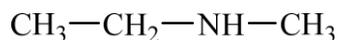
AMINAS

Podemos considerar las aminas como compuestos derivados del amoníaco que provienen de la sustitución de uno o más hidrógenos por radicales.

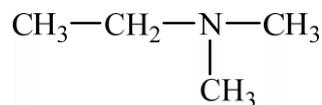
Existen aminas primarias, secundarias y terciarias en función del número de radicales unidos al átomo de nitrógeno.



Amina primaria



Amina secundaria



Amina terciaria

Propiedades físicas

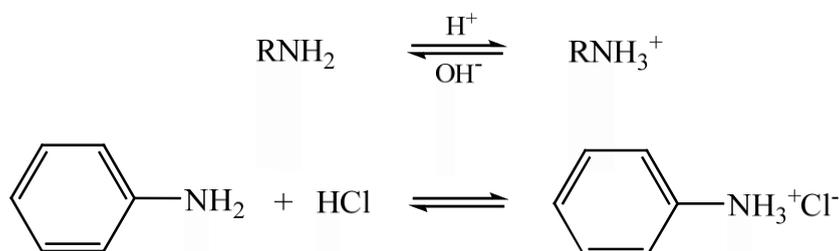
Las aminas, al igual que el amoníaco, son compuestos polares que pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, salvo las terciarias. Su punto de ebullición es superior al de los hidrocarburos de peso molecular semejante pero inferior al de los alcoholes o ácidos carboxílicos.

Los tres tipos de aminas pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua por lo que las aminas de pocos átomos de carbono son bastante solubles en agua. Son solubles en disolventes poco polares como éter y benceno. Las alquilaminas superiores tienen olor a pescado en descomposición.

Las aminas aromáticas son por lo general tóxicas y se absorben a través de la piel con resultados a menudo fatales.

Basicidad de las aminas

Las aminas alifáticas son más básicas que las aromáticas y por lo general son más básicas que los alcoholes, ésteres etc. Los ácidos minerales acuosos y los ácidos carboxílicos las convierten en sus sales con facilidad. Por lo general las aminas son insolubles en agua mientras que sus sales correspondientes sí lo son (ver Tema 4, acidez/basicidad).



COMPUESTOS CARBONÍLICOS

Se consideran compuestos carbonílicos a los compuestos orgánicos que presentan un grupo $C = O$. Los aldehídos tienen de fórmula general $RCHO$ y las cetonas $RR'CO$. Los radicales pueden ser alifáticos o aromáticos.

Propiedades físicas

La polarización del grupo carbonilo convierte a los aldehídos y cetonas en compuestos polares, por lo que tienen puntos de ebullición más elevados que los compuestos no polares de similar peso molecular.

No son capaces de formar enlaces de hidrógeno intermoleculares por estar el átomo de hidrógeno unido al carbono, por lo que sus puntos de ebullición son inferiores a los alcoholes y a los ácidos carboxílicos de peso molecular comparable.

Los aldehídos y las cetonas inferiores son solubles en agua por establecer puentes de hidrógeno entre el soluto y el disolvente. Son solubles en los disolventes orgánicos usuales. El formaldehído es un gas por lo que se utiliza en disolución acuosa.

Reactividad

El grupo carbonilo $C = O$ rige la química de los aldehídos y cetonas de dos maneras:

- a) dando lugar a reacciones de adición nucleófila
- b) aumentando la acidez de los átomos de hidrógeno en posición alfa.

Ambas reacciones se deben a la capacidad del oxígeno para acomodar una carga negativa.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los ácidos carboxílicos son sustancias que presentan un grupo carboxilo unido a un radical alquilo ($RCOOH$) o a un arilo ($ArCOOH$). Los ácidos carboxílicos se conocen desde hace tiempo, se encuentran presentes en la naturaleza y muchos de ellos presentan nombres comunes.

Así, tenemos el ácido fórmico presente en las hormigas, el ácido acético del vinagre, el ácido butírico de la mantequilla rancia, el ácido caproico de la grasa de cabra, el ácido málico de las manzanas, los ácidos grasos, etc.

Propiedades físicas

La estructura de los ácidos carboxílicos hace que sean compuestos polares y al igual que los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno entre sí y con otros tipos de moléculas.

En cuanto a su solubilidad los primeros términos son miscibles con el agua; el ácido de cinco átomos de carbono es parcialmente soluble en agua y los ácidos superiores como los ácidos grasos son insolubles en agua. El ácido aromático más sencillo, el ácido benzoico, tiene una parte carbonada alta como para tener una solubilidad apreciable en agua. Son solubles en disolventes orgánicos menos polares como el éter, benceno, etc.

Presentan puntos de ebullición superiores a los alcoholes de peso molecular comparable debido a la formación de enlaces de hidrógeno dobles entre dos moléculas de ácido. olores característicos pasando desde los fuertes e irritantes hasta los dulzones

Reactividad

Las reacciones más características de los ácidos carboxílicos son:

- A. Acidez. Formación de sales
- B. Esterificación
- C. Formación de haluros de ácido
- D. Conversión en amidas
- E. Reducción del grupo carboxilo