

TEMA 3.

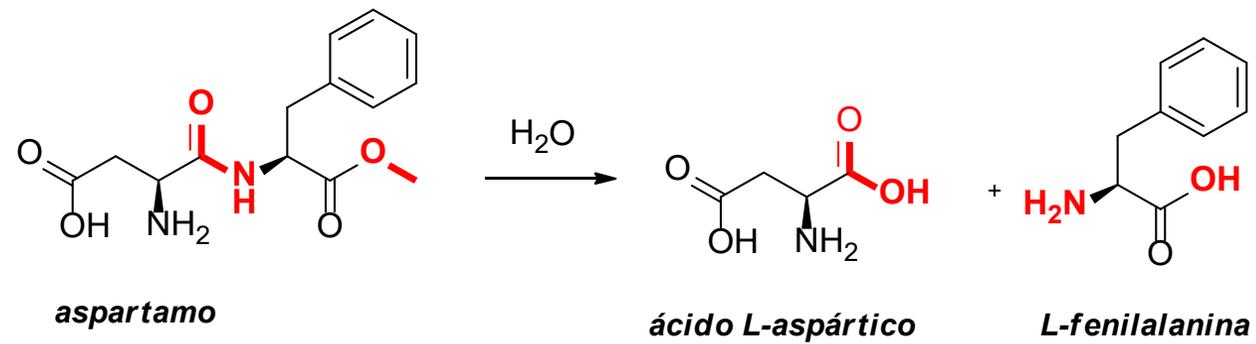
**INTRODUCCIÓN A LA REACTIVIDAD
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Dra. Aida Flores

Dra. Viviana Negri

1. INTRODUCCIÓN

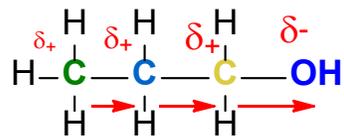
Una reacción química implica la ruptura de enlaces químicos en los reactivos y formación de enlaces químicos en los productos. En química orgánica, involucra la transformación de un grupo funcional en otro.



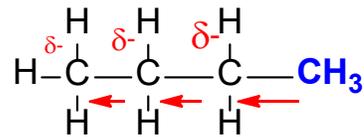
2. EFECTOS ELECTRÓNICOS

Los dos efectos electrónicos principales que se deben considerar a la hora de determinar el comportamiento de un grupo funcional son:

Efecto Inductivo (I): polarización permanente de un enlace provocada por un átomo o grupos a lo largo de una cadena carbonada. Decece rápidamente al aumentar la distancia.

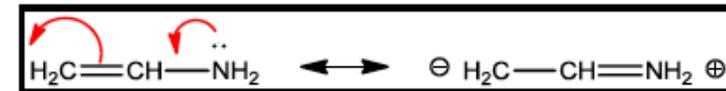


-I

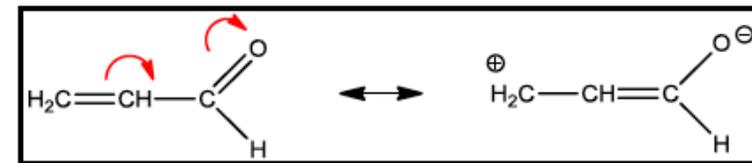


+I

Efecto Mesómero o Resonante (M o K): se produce cuando una molécula presenta estructuras resonantes.



+M



-M

EJEMPLO: agrupa los siguientes compuestos según el efecto electrónico que ejercen sobre el átomo adyacente:

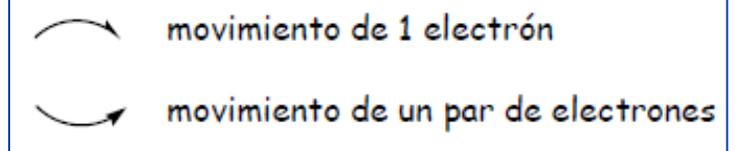
-CO₂H, -OCH₃, -Br, -NO₂, -NH₂, -CH₃, Mg

EFECTO INDUCTIVO +I	EFECTO INDUCTIVO -I	EFECTO MESÓMERO +M	EFECTO MESÓMERO -M

3. CLASIFICACIÓN DE REACCIONES ORGÁNICAS

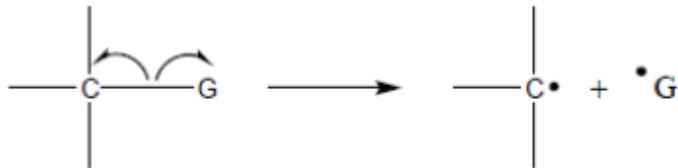
Las reacciones orgánicas se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios: según la ruptura del enlace, según el tipo de transformación y según el reactivo atacante.

SEGÚN LA RUPTURA DEL ENLACE



RUPTURA HOMOLÍTICA

- ✓ Ruptura simétrica, quedando un electrón en cada fragmento.
- ✓ Se forman **radicales libres**.



RUPTURA HETEROLÍTICA

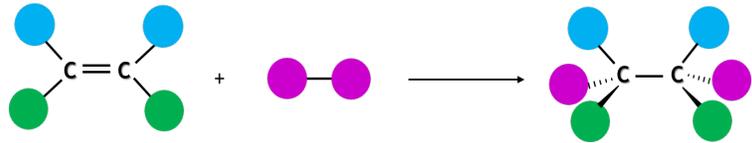
- ✓ Los dos electrones de un enlace covalente se quedan en uno de los dos átomos que comparten el enlace. El otro átomo queda con un orbital vacío.
- ✓ Se forman **iones**.



SEGÚN EL TIPO DE TRANSFORMACIÓN

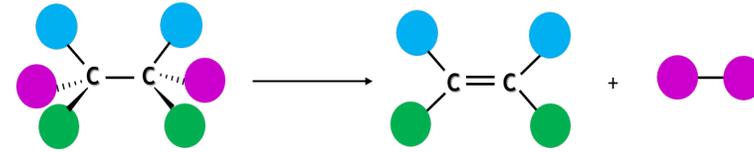
ADICIÓN

Átomo o grupo de átomos se adiciona a un doble o triple enlace



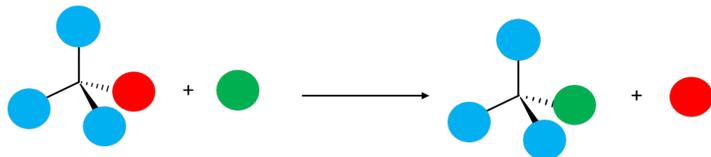
ELIMINACIÓN

Átomo o grupos de átomos adyacentes se eliminan para formar un enlace múltiple



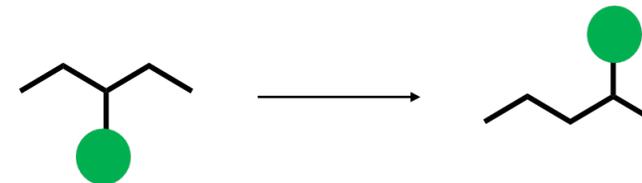
SUSTITUCIÓN

Se sustituye un átomo o grupo de átomos por otro en la molécula



TRANSPOSICIÓN

Los átomos de una molécula se reordenan para dar otra distinta



SEGÚN EL REACTIVO ATACANTE

REACCIONES ÁCIDO-BASE

Según la teoría de Bronsted y Lowry se basa en la transferencia de protones (H^+).



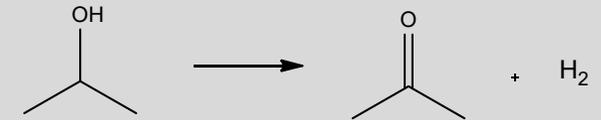
REACCIONES NUCLEÓFILO-ELECTRÓFILO

Reacciones iónicas/polares entre un reactante con un sitio de alta densidad electrónica con otro de baja densidad electrónica.



REACCIONES REDOX

Transferencia de electrones (e^-).



4. REACCIONES ÁCIDO-BASE

La definición de ácido y base según la teoría de Bronsted y Lowry se basa en la transferencia de protones (H⁺).



Ácido

Base

Sustancia capaz de ceder H⁺
(ácidos carboxílicos y
fenoles)

Sustancia capaz de aceptar
H⁺ (aminas, NR₃)

ACIDEZ CUANTITATIVA



ácido base ácido base

$$pK_a = 4,75$$

$$pK_a = 15,7$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

El equilibrio se desplaza en sentido que favorece la formación del ácido más débil (con mayor valor de pK_a). Cuando los valores de pK_a son muy diferentes, el equilibrio se encuentra completamente desplazado y se puede hablar de una reacción prácticamente irreversible.



ACIDEZ RELATIVA

Para comparar dos ácidos sin emplear valores de K_a se debe estudiar la estabilidad relativa de las bases conjugadas. Cuanto mayor sea la estabilidad de la base conjugada (más estabilizada se encuentre la carga negativa), mayor es la fortaleza del ácido.



Existen diferentes factores que estabilizan la carga negativa y aumentan la fuerza del ácido.

ELECTRONEGATIVIDAD

Mayor EN de un átomo, más fácilmente acomoda la carga negativa y su base conjugada será más estable



TAMAÑO

La carga negativa de un anión es más estable cuando se distribuye sobre una región del espacio más amplia



EFEECTO RESONANTE

Una mayor deslocalización (distribución) de la carga negativa mediante estructuras resonantes implica una mayor estabilidad

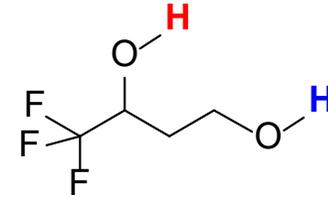
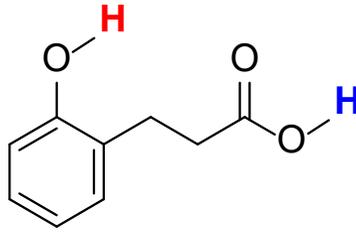
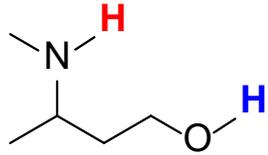


EFEECTO INDUCTIVO

La presencia de un átomo EN, por efecto inductivo genera densidad de carga positiva sobre el átomo que soporta la carga negativa. Ésta es contrarrestada y estabiliza el anión



EJEMPLO: Indica cual de los dos protones que contiene las siguientes moléculas es más ácido.



4. REACCIONES NUCLEÓFILO-ELECTRÓFILO

Son reacciones entre un componente con alta densidad electrónica y otro con baja densidad electrónica:

- Centro con alto contenido en electrones: *nucleófilo*
- Centro con bajo contenido en electrones: *electrófilo*

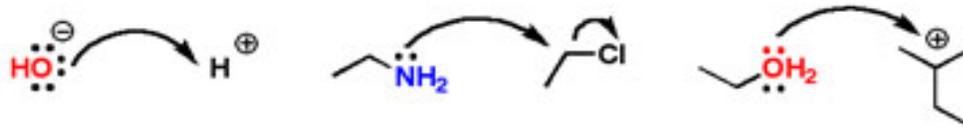
La gran mayoría de reacciones orgánicas (>95%) son reacciones nucleófilo-electrófilo, en las que un nucleófilo dona un par de electrones al electrófilo para formar un nuevo enlace covalente.

NUCLEÓFILO

Un nucleófilo es un átomo con gran cantidad de electrones (rica en electrones) y es capaz de donar un par de electrones (base de Lewis) para formar un enlace covalente. *Son moléculas que tienen densidad de carga negativa o carga negativa formal.*

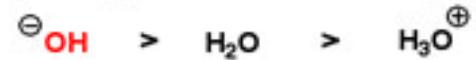
Hay dos tipos de nucleófilos:

NUCLEÓFILOS CON PARES DE ELECTRONES LIBRES (BASE LEWIS):



Factores que afectan a la nucleofilia:

- 1) **Carga sobre el átomo reactivo:** una carga negativa implica mayor concentración de electrones y mayor nucleofilia



- 2) **Electronegatividad:** cuando el átomo nucleófilo es menos EN, el par de electrones solitario está menos retenido y mayor nucleofilia



- 3) **Tamaño:** un mayor tamaño implica una menor atracción de los e- hacia el núcleo y mayor tendencia a cederlos (mayor nucleofilia)

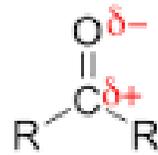


NUCLEÓFILOS CON ENLACES π :

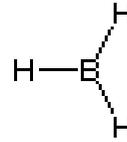


ELECTRÓFILO

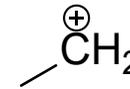
Un centro electrófilo es un átomo deficiente en electrones capaz de aceptar electrones (ácido de Lewis). Deben tener un orbital libre p para alojar los electrones aceptados. *Son moléculas que tienen densidad de carga positiva o una carga formal positiva*



Grupo carbonilo

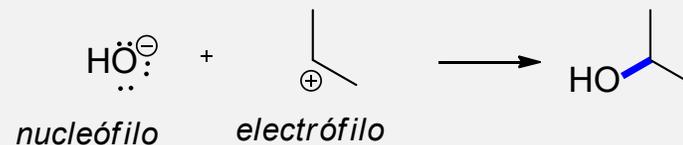


B tiene orbitales p vacíos

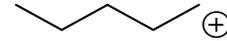
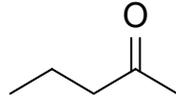
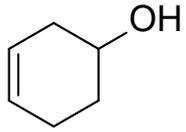


Carbocación

Para que se lleve a cabo una reacción nucleófilo-electrófilo el nucleófilo debe en primer lugar donar un par de electrones al electrófilo y éste, a continuación, lo debe alojar en un orbital vacío o romper al mismo tiempo otro enlace dejando un orbital vacío para formar un nuevo enlace covalente.



EJEMPLO: Clasifica los centros electrófilos y nucleófilos de las siguientes sustancias:



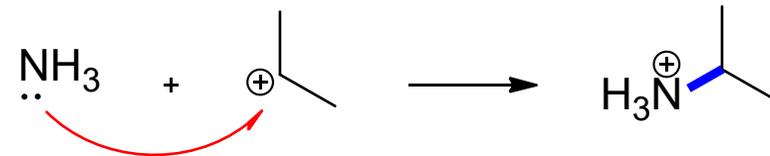
DIFERENCIA ENTRE NUCLEÓFILO Y BASE, O ELECTRÓFILO Y ÁCIDO

REACCIÓN ACIDO-BASE



Una buena base tiene tendencia a robar protones y un buen nucleófilo tiene tendencia a atacar a carbonos deficientes en electrones

REACCIÓN NUCLEÓFILO-ELECTRÓFILO

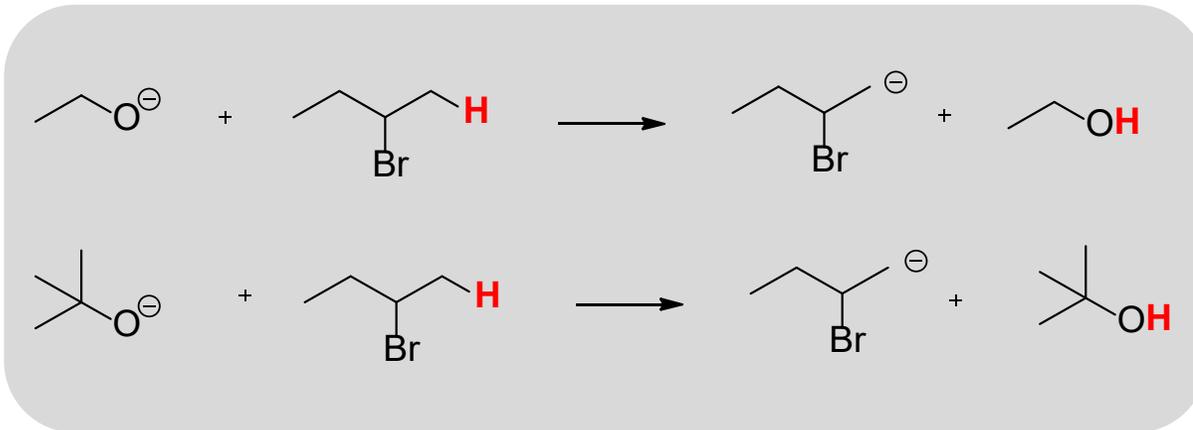


La **basicidad y acidez** son conceptos **termodinámicos**.
 Considera la estabilidad de los reactivos y productos.
 “Cuanto quieren reaccionar”. Una buena base es la que
 desplaza más el equilibrio hacia su ácido conjugado.

reacción de una base fuerte con un ácido



equilibrio desplazado a la derecha

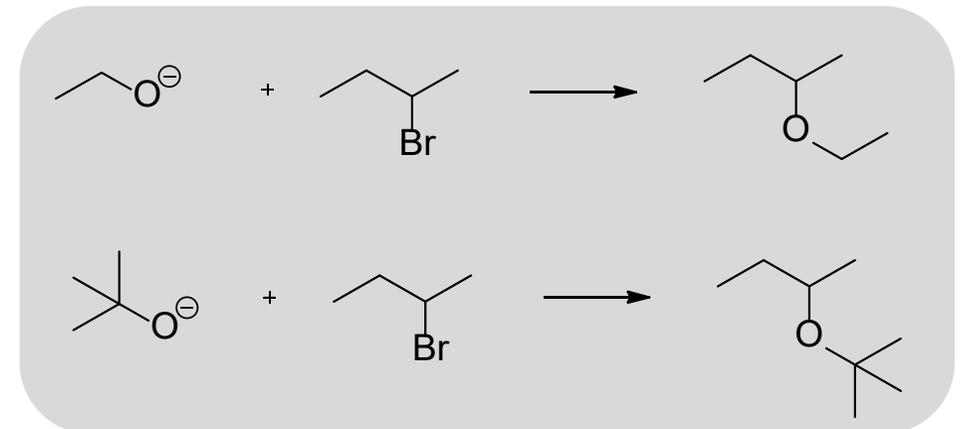


La **electrofilia y nucleofilia** son conceptos **cinéticos**.
 Considera lo rápido que reacciona (E_a), sin considerar la
 estabilidad de los constituyentes. Un buen nucleófilo
 reacciona rápidamente con un electrófilo.

Comportamiento nucleofílico del ion metóxido y del ion mercapturo



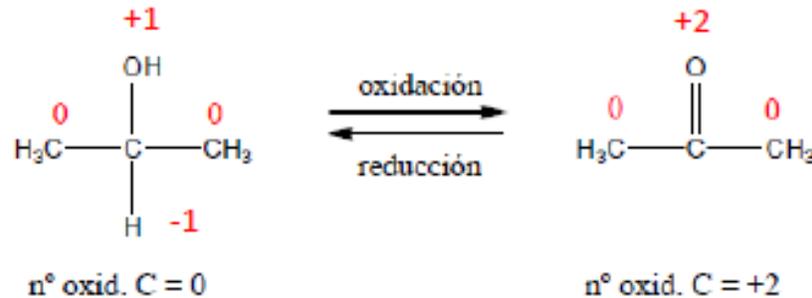
Es susceptible de volumen estérico.



5. REACCIONES REDOX

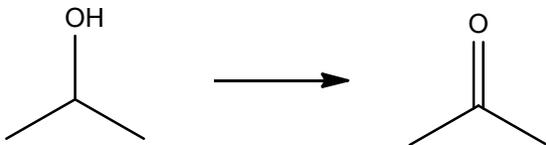
La transferencia de electrones en química orgánica generalmente no es completa. El proceso redox implica un cambio en el estado de oxidación del carbono.

¿Cómo calculamos el número de oxidación del carbono?

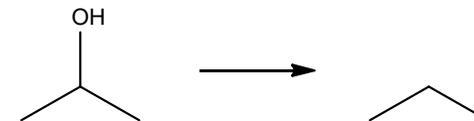


Por cada enlace con:	Número a agregar
H	-1
C	0
Heteroátomo	+1

Una reacción de **oxidación** implica la unión del carbono a un átomo más electronegativo. **La pérdida de H o ganancia de O es una reacción de oxidación.**



Una reacción de **reducción** implica la unión del carbono a un átomo menos electronegativo. **La ganancia de H o pérdida de O es una reacción de reducción.**



6. MECANISMOS DE REACCIÓN

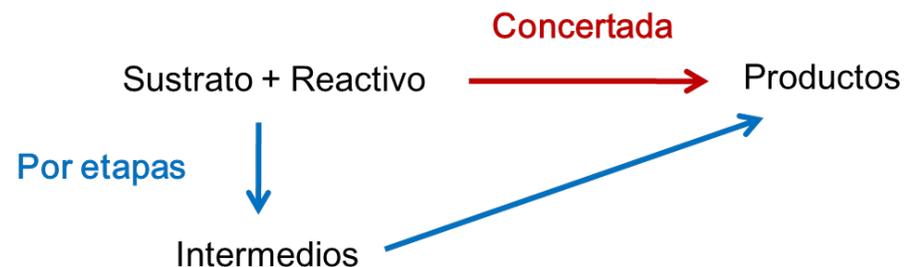
El mecanismo de reacción es una descripción detallada de la forma en que los reactivos se transforman en productos.

Esa descripción debe incluir:

- El movimiento de los electrones que producen la ruptura y la formación de enlaces → *curvas flechas*.
- Los intermedios de reacción si los hay.

Hay dos tipos de mecanismo:

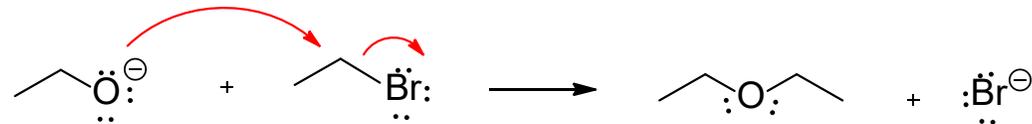
- **MECANISMO CONCERTADO**: Ruptura y formación de enlaces simultáneamente. No implica intermedios de reacción.
- **MECANISMO POR ETAPAS**: Primero se rompen enlaces y se forman intermedios de reacción. Después se crean los nuevos enlaces para dar los productos



CURVAS FLECHAS

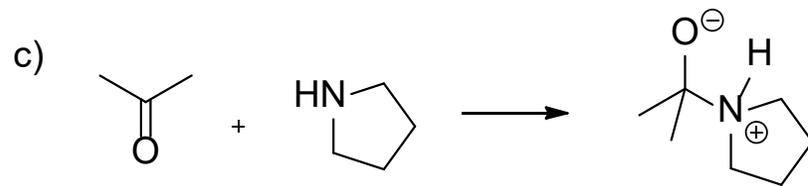
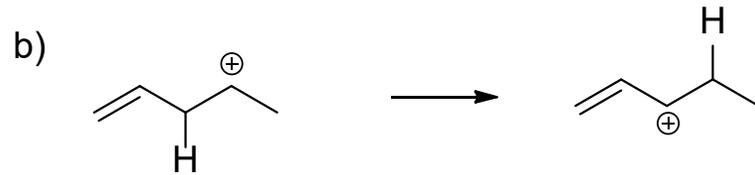
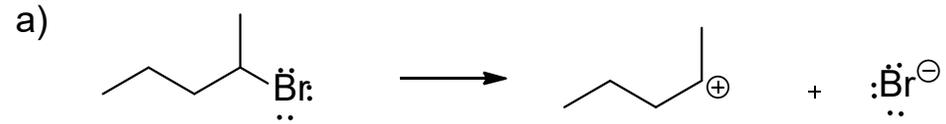
Las curvas flechas muestran el desplazamiento de electrones durante el mecanismo de una reacción.

- La cola de la flecha debe colocarse sobre el nucleófilo rico en electrones (par solitario o enlace π) y la punta sobre el átomo pobre en electrones (carga positiva o densidad de carga positiva).
- *La cola nunca puede estar sobre una carga positiva.*
- La punta mostrará la formación de un enlace o de un par solitario y la cola la ruptura de un enlace o movimiento de un par solitario.



Comprobar que la flecha curva no viola la regla del octeto

EJEMPLO: Dibuja las curvas flechas para cada reacción.



7. INTERMEDIOS DE REACCIÓN

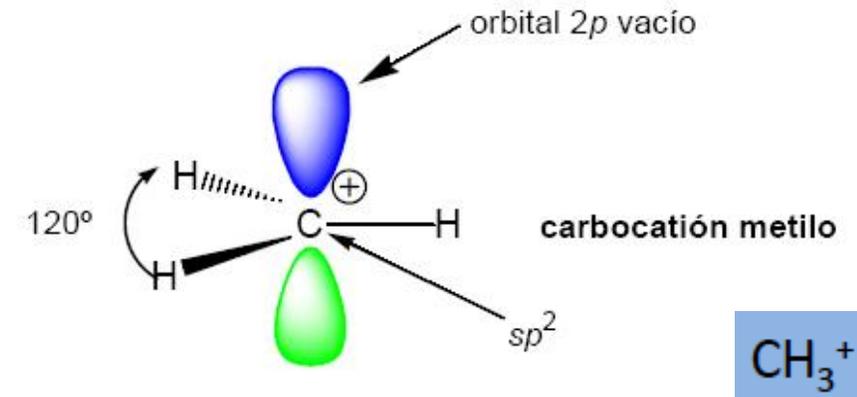
Especies detectables o aislables formadas en el curso de una reacción.

- CARBOCATIONES
 - CARBOANIONES
- Intermedios de reacción cargados*
- RADICALES LIBRES → *Intermedios de reacción sin carga*

CARBOCATIONES

- ✓ Ion que contiene carga positiva sobre C.
- ✓ El átomo de carbono tiene solo 6 e⁻ en su última capa.
- ✓ En general presentan hibridación sp² y son planos
- ✓ Son **electrófilos fuertes**

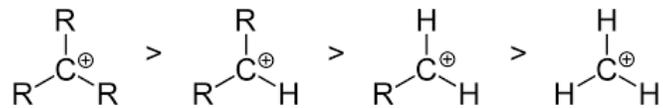
<http://es.geocities.com/quimicorganica>



ESTABILIDAD

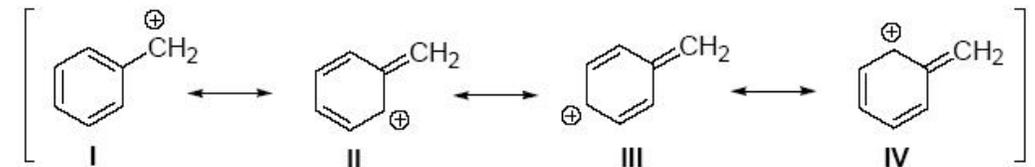
EFFECTO INDUCTIVO

Los grupos alquilo ceden densidad de carga negativa sobre el C+.



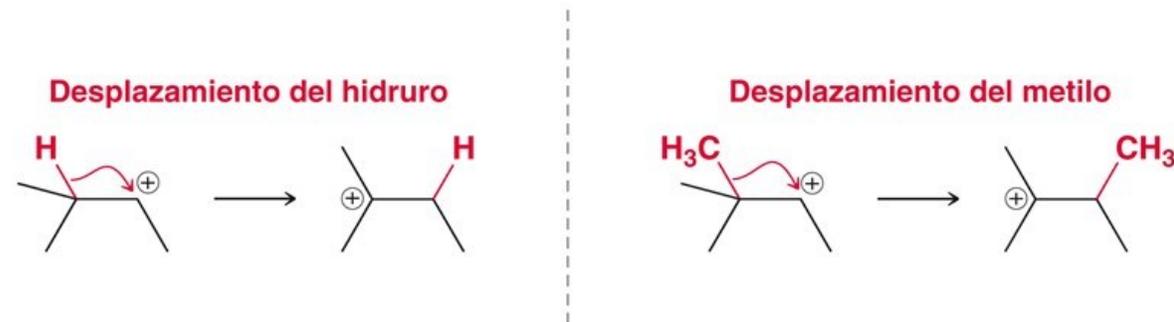
EFFECTO RESONANTE

Mayor estabilidad cuanto mayor sea la deslocalización de la carga positiva → mayor nº de formas resonantes presenten.



TRANSPOSICIÓN

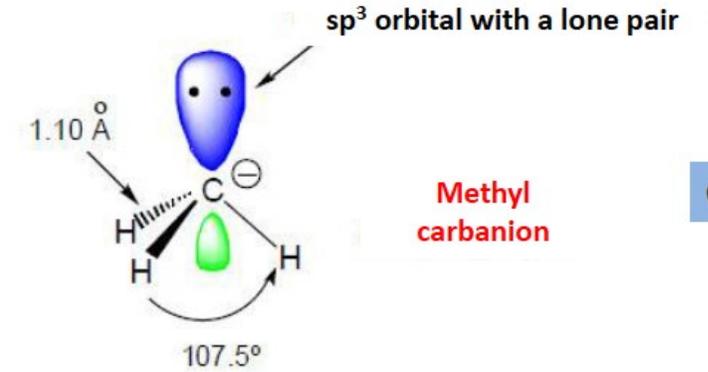
Los carbocationes pueden sufrir un reordenamiento/transposiciones para transformarse en un carbocatión más estable. Este reordenamiento consiste en la migración de un átomo de hidrógeno (hidruro, H^-) o de un resto metilo con su par de electrones de un carbono contiguo al que tiene la carga positiva.



Para predecir la transposición, se debe considerar la estabilidad del nuevo carbocatión formado

CARBANIONES

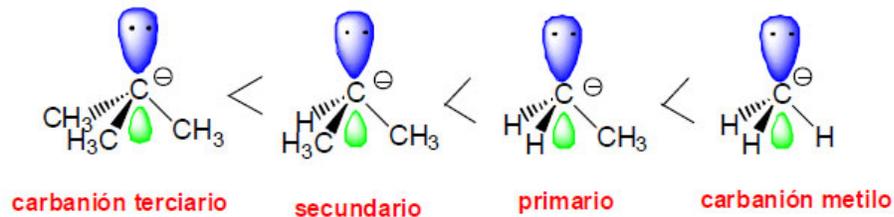
- ✓ Ion que contiene una carga negativa sobre el C.
- ✓ El átomo de C tiene 8 e⁻ en la capa más externa pero contiene un par libre de e⁻.
- ✓ Hibridación sp³ y geometría tetraédrica.
- ✓ Son nucleófilos fuertes.



ESTABILIDAD

EFFECTO INDUCTIVO

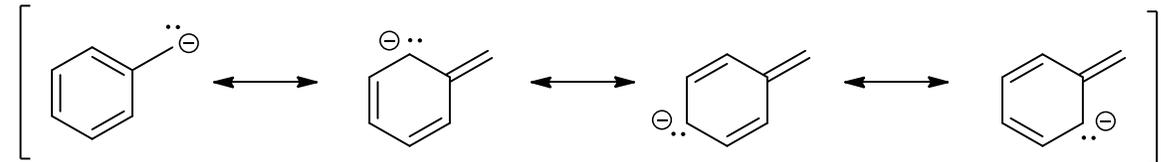
Los grupos alquilo ceden densidad de carga negativa sobre el C⁻.



↑
aumento de la estabilidad de los carbaniones con la disminución de la sustitución

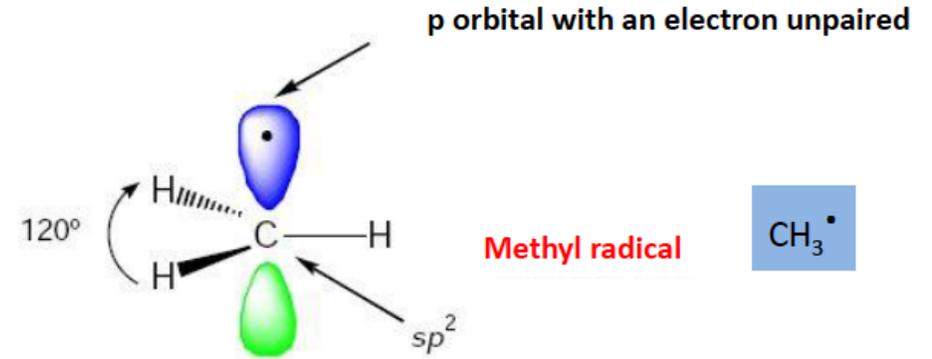
EFFECTO RESONANTE

Mayor estabilidad cuanto mayor sea la deslocalización de la carga negativa → mayor n^o de formas resonantes presenten.



RADICALES LIBRES

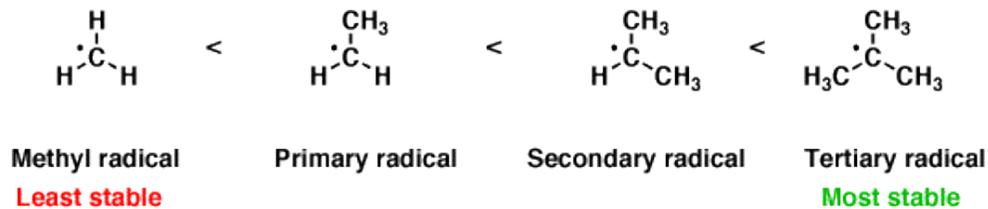
- ✓ Intermedios con un electrón desapareado.
- ✓ Son deficientes en electrones (parecidos a los cationes)
- ✓ Presentan hibridación sp^2 y son planos.
- ✓ Muy reactivos.



ESTABILIDAD

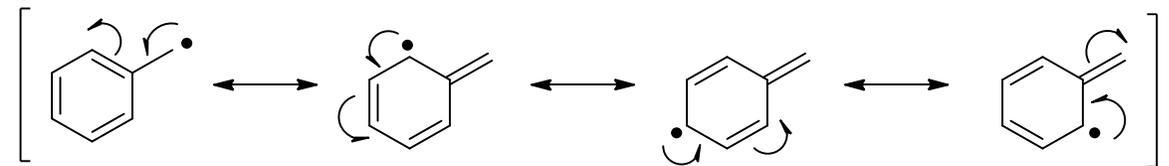
EFFECTO INDUCTIVO

Los grupos alquilo ceden densidad de carga negativa sobre el C pobre en electrones ($\text{C}\cdot$).



EFFECTO RESONANTE

Mayor estabilidad cuanto mayor sea la deslocalización del electron libre → mayor nº de formas resonantes presenten.



Gracias

Octubre 2021



**Universidad
Europea**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES