

Capítulo 20 Reactividad y reacciones orgánicas.

En esta lección se revisan la reactividad y el tipo de reacciones que presentan los compuestos orgánicos. En las moléculas orgánicas, el tipo de enlace entre átomos es fundamentalmente covalente y la reactividad depende del tipo de desplazamiento que pueden sufrir los electrones en estos enlaces. Las reacciones orgánicas se representan:



y se clasifican teniendo en cuenta el tipo de transformación que sufre el sustrato, que es el compuesto orgánico que recibe el ataque y el tipo de reactivo que lo realiza.

20.1 Reactividad de los compuestos orgánicos.

Ejercicio 20.1. Relaciona los siguientes grupos con el tipo de efecto inductivo positivo (+I) o negativo (-I) que ejercen sobre un radical orgánico R:

- | | |
|---------------------|-------|
| 1. -CH ₃ | |
| 2. -OH | a. +I |
| 3. -NH ₂ | b. -I |
| 4. -Cl | |

Ejercicio 20.2. ¿Cuál de los siguientes sustituyentes ejerce un efecto inductivo positivo mayor sobre el átomo de carbono del grupo carboxílico?

- | | |
|---|--|
| a. CH ₃ -COOH | b. H-COOH |
| c. CH ₃ -CH ₂ -COOH | d. CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH |

Ejercicio 20.3. Indica si es cierto o falso: El efecto mesómero (M) o de resonancia (R) se produce cuando en una molécula existen dobles enlaces conjugados.

Ejercicio 20.4. Relaciona los siguientes grupos con el efecto mesómero positivo (+M) o negativo (-M) que ejercen sobre el anillo de benceno:

- | | |
|---------------------|-------|
| 1. -NO ₂ | |
| 2. -OH | a. +M |
| 3. -CN | b. -M |
| 4. -NH ₂ | |

Ejercicio 20.5. Indica si es cierto o falso: Los reactivos electrófilos poseen átomos con pares de electrones solitarios y/o carga formal negativa.

Ejercicio 20.6. Indica si es cierto o falso: Los reactivos nucleófilos atacan las posiciones de baja densidad electrónica de la molécula reaccionante (sustrato).

Ejercicio 20.7. Relaciona los siguientes reactivos con su carácter electrófilo o nucleófilo:

- | | |
|---------------------------------|-----------------|
| 1. H ₂ O | |
| 2. NH ₃ | a. Nucleófilo. |
| 3. NH ₄ ⁺ | b. Electrófilo. |
| 4. RO ⁻ | |

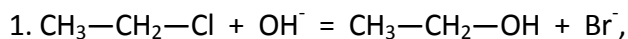
Ejercicio 20.8. ¿En cuál de los siguientes compuestos oxigenados es mayor el carácter base de Lewis?

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| a. RO ⁻ ión alcóxido | b. RCOO ⁻ ión carboxilato |
| c. HO ⁻ ión hidróxido | d. H ₂ O |

20.2 Reacciones orgánicas.

Ejercicio 20.9. Indica si es cierto o falso: Las reacciones de los alcanos en presencia de luz ultravioleta se producen por sustituciones que tienen lugar mediante un mecanismo de radicales libres.

Ejercicio 20.10. Relaciona las siguientes ecuaciones químicas con el tipo de reacción orgánica que representan:



3. Clorometano.
4. Etanol.

- c. Eliminación.
d. Adición electrófila.

Ejercicio 20.16. Al adicionar HBr sobre 2-metil-2-buteno, ¿cuál de los siguientes compuestos se obtiene como producto principal?

- a. 3-bromo-2-metilbutano b. 2-bromo-2-metilbutano
c. Isopentano d. 1-bromo-2-metilbutano

Ejercicio 20.17. Se obtienen 2 olefinas isómeras cuando se calienta el 2-bromobutano en solución alcohólica de KOH. ¿Cuál de estas dos olefinas será la que se obtenga en mayor proporción?

- a. 2-buteno b. 1-buteno c. Las dos por igual.

Ejercicio 20.18. ¿Qué compuesto es más reactivo frente a una reacción de sustitución electrófila, el benceno o el fenol?

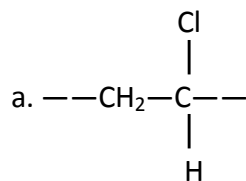
Ejercicio 20.19. ¿Cuál de los siguientes tipos de reacciones se produce siguiendo la regla de Markovnikov?

- a. Esterificación b. Adición de HBr a una olefina
c. Nitración del benceno d. Deshidratación de un alcohol

Ejercicio 20.20. Los alquenos pueden reaccionar consigo mismos de forma sucesiva para dar compuestos de elevado peso molecular que se llaman polímeros. El proceso sigue un mecanismo de polimerización de adición. Si representamos por $\text{CH}_2=\text{CHX}$ el alqueno de partida, que se denomina monómero, ¿cuál es la unidad estructural del polímero obtenido?

Ejercicio 20.21. A continuación se citan algunos polímeros de adición de gran uso en la actualidad. Relaciona cada polímero con su unidad estructural:

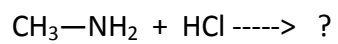
1. Polietileno, PE



es una reacción de:

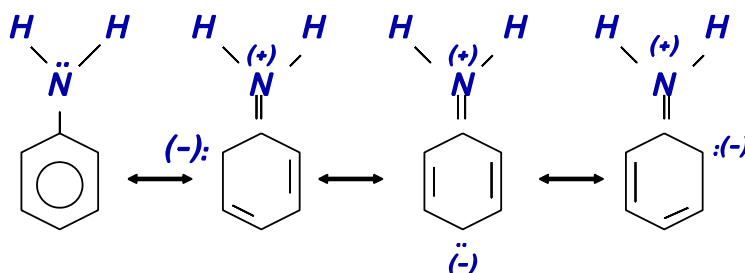
- | | |
|---------------------------|-----------------|
| a. Adición electrófila | b. Condensación |
| c. Sustitución nucleófila | c. Eliminación |

Ejercicio 20.25. Completa la siguiente reacción:

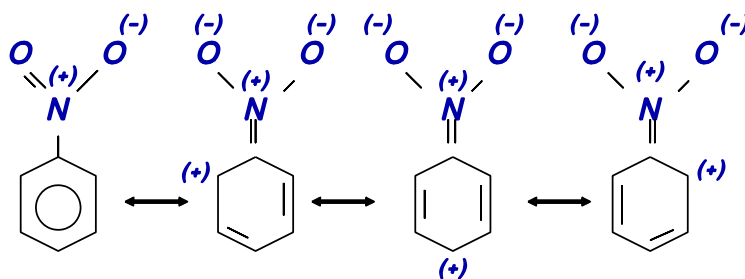


20.4. 1->b; 2->a; 3->b; 4->b; 5->a.

Si el átomo del grupo unido directamente al átomo de carbono posee pares de electrones solitarios conjugados con la cadena hidrocarbonada, ejerce un efecto mesómero positivo sobre el anillo, como por ejemplo:



Si se trata de un grupo atractor de electrones, es decir, con átomos más electronegativos que el átomo de carbono, que además posee electrones π conjugados con los de la cadena hidrocarbonada, ejerce un efecto mesómero negativo sobre el anillo, como por ejemplo:



20.5. Falso.

Los reactivos electrófilos («afinidad por los e⁻») son cationes o bien grupos con átomos deficitarios en electrones, y atacan los centros con densidad negativa de

carga. Los reactivos electrófilos son por tanto ácidos de Lewis.

20.6. Cierto.

Los reactivos nucleófilos («afinidad por los nucleos») son aniones o bien grupos con átomos que poseen pares de electrones solitarios, y atacan centros con densidad positiva de carga. Los reactivos nucleófilos son por tanto bases de Lewis.

20.7. 1->a; 2->a; 3->b; 4->b; 5->a.

Tal como se ha comentado en los ejercicios 20.7. y 20.8., si un grupo atómico es un anión, como el ión alcóxido, RO^- , o bien posee átomos electronegativos con pares de electrones solitarios, como el nitrógeno en el amoníaco y el oxígeno en el agua, tendrá un carácter nucleófilo. Si por el contrario es un catión, como el ion amonio, NH_4^+ , o bien es un grupo deficitario de electrones, como lo son los ácidos de Lewis en general, tendrá un carácter electrófilo.

20.8. c. RO^- .

En los compuestos que se citan, el carácter base de Lewis depende de la capacidad que presenta el oxígeno como dador de electrones. De los tres compuestos aniónicos, es el ión alcóxido el que puede ceder más electrones debido al efecto +I que el radical alquílico R ejerce sobre el átomo de oxígeno.

20.9. Cierto.

Tal como se indica en el enunciado del ejercicio, los alcanos en presencia de luz UV (ultravioleta) reaccionan con los halógenos siguiendo un mecanismo de reacción en cadena, que se denomina sustitución radicalaria, ya que son radicales libres (átomos de halógeno, los cuales, al tener 7 electrones de valencia, poseen un electrón desapareado) los reactivos iniciadores y propagadores de la reacción.

20.10. 1->d; 2->c.

En el caso 1, el anión Cl^- es sustituido por el anión OH^- . Se trata de una reacción de sustitución, y como el reactivo es nucleófilo, la reacción seguirá un mecanismo de sustitución nucleófila. Este tipo de reacciones son típicas de los derivados monohalogenados de los alcanos, llamados también haluros de alquilo.

En el caso 2, un ión H^+ del anillo de benceno es sustituido por un ión nitronio, NO_2^+ . Es una reacción de sustitución y, como el reactivo atacante es un electrófilo, sigue un mecanismo de ataque electrófilo. La reacción de sustitución electrófila es típica de compuestos aromáticos. La reacción propuesta en el ejercicio 2 se denomina nitración del benceno y para que se origine el ion nitronio es necesaria la presencia de ácido sulfúrico.

20.11. Cierto.

Ello es debido a que en estos casos en el anillo de benceno se presentan formas resonantes con carga formal negativa en las posiciones *orto* y *para* con respecto al sustituyente, lo que, por un lado, activa el ataque del electrófilo y, por otro, lo orienta hacia estas posiciones. Ver por ejemplo las estructuras resonantes de la anilina en el ejercicio 20.4.

20.12. d. Metilo.

Para las reacciones de sustitución nucleófila bimolecular, SN_2 es más reactivo el carbono con menor impedimento estérico. Ello es debido a que estas reacciones transcurren en una sola etapa y en el estado intermedio tanto el reactivo atacante como el grupo saliente se encuentran coordinados al átomo de carbono. Cuanto menos impedido esté el átomo de carbono más fácilmente podrá alcanzarse el estado intermedio y por tanto mayor será la velocidad de reacción.

20.13. 1->a; 2->b.

En las reacciones de adición, el sustrato que recibe el ataque y el reactivo atacante quedan unidos en el producto de la reacción. Según el reactivo sea electrófilo o nucleófilo, la reacción de adición seguirá, respectivamente un mecanismo electrófilo o nucleófilo. Para los alquenos, son típicas las reacciones de adición electrófila con reactivos ácidos, tipo HBr, o con moléculas de halógeno, como por ejemplo Br_2 .

En las reacciones de eliminación, un grupo de átomos es eliminado de la molécula de sustrato. Este tipo de reacciones son típicas de los derivados monohalogenados, llamados también haluros de alquilo. Los haluros de alquilo en presencia de una base, en el caso 2 de este ejercicio se emplea KOH, eliminan un anión haluro de un átomo de carbono y un ión hidrógeno de un átomo de carbono vecino, dando lugar a la formación de una olefina o alqueno.

20.14. d. Sustitución nucleófila.

El Br^- del sustrato (bromo etano) se sustituye por el grupo atacante, el anión OH^- , que es un reactivo nucleófilo. La reacción sigue por tanto un mecanismo de sustitución nucleófila.

20.15. 1->e; 2->b; 3->d; 4->a; 5->c

El eteno es un alqueno, puede dar reacciones de adición electrófila y de eliminación. El benceno de las reacciones propuestas sólo puede dar la sustitución electrófila. El clorometano es haluro de alquilo; como sólo tiene un átomo de carbono, de las reacciones propuestas puede dar únicamente la sustitución nucleófila. Los alcoholes pueden deshidratarse en medio ácido siguiendo una reacción de eliminación y también pueden presentar reacciones de sustitución nucleófila. Puesto que el enunciado nos pedía que escogiéramos sólo un tipo de reacción para cada compuesto, la única combinación es la que se propone en la respuesta.

20.16. b. 2-metil-2-bromobutano.

Se trata de una adición electrófila a un doble enlace, la cual se produce siguiendo la regla de Markovnikov: el ión H^+ que realiza el ataque se une al átomo de carbono, de los dos que forman el doble enlace, que antes de la adición presenta más átomos de hidrogeno. La justificación de esta regla es la estabilidad del ión carbonio que se forma en la primera etapa de la reacción.

20.17. a. 2-buteno.

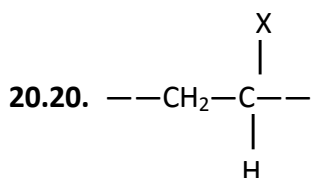
Cuando se calienta en presencia de una solución alcohólica de KOH el 2-bromobutano, y en general los derivados halogenados, sufre una reacción de eliminación, dando una olefina. Cuando existe la posibilidad de obtener productos distintos, como en este caso sería el 1-buteno o el 2-buteno, siempre se obtiene como producto principal la olefina más sustituida, esto se conoce como regla de Saytzev.

20.18. El fenol.

El grupo hidróxido $-\text{OH}$ del fenol ejerce un efecto +M sobre el anillo de benceno. Por tanto, tal como se ha indicado en el ejercicio 20.12., activará la reacción de sustitución electrófila y orientará los sustituyentes a las posiciones *orto* y *para* respecto a él.

20.19. b. Adición de HBr a una olefina.

Tal como se ha indicado en el ejercicio 20.16. las adiciones de reactivos ácidos, tipo HY, a un alqueno se producen siguiendo la regla de Markovnikov.



Los polímeros de adición derivados de alquenos tipo $\text{CH}_2=\text{CHX}$ se denominan derivados vinílicos, en los que X puede ser un grupo cualquier y la unidad estructural siempre presenta la fórmula general dada en este ejercicio.

20.21. 1->c; 2->a; 3->d; 4->b.**20.22.** $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

La deshidratación de un alcohol catalizada por ácidos es una reacción de eliminación con una etapa previa, la protonación del grupo ---OH , para facilitar la salida de éste. Se pierde, por tanto, el grupo -OH de una molécula y el ión hidrógeno de un átomo de carbono vecino, dando lugar a la formación de una olefina. Como es una reacción de eliminación sigue la regla de Saytzev.

20.23. a. Adición nucleófila.

Las reacciones de adición nucleófila son típicas de los compuestos que poseen el grupo carbonilo, como son los aldehídos y las cetonas. En estas reacciones el grupo aldehído recibe el ataque de un reactivo ácido, tipo HY en general, y el reactivo se adiciona al grupo carbonilo, en la forma indicada en este ejercicio para el caso del ácido cianhídrico. El anión Y^- queda unido al carbono del grupo carbonílico y el ión H^+ al oxígeno.

20.4. b. Condensación.

Son reacciones de condensación aquéllas en las que dos moléculas orgánicas se unen liberando una molécula pequeña, generalmente de agua. Los alcoholes y los ácidos carboxílicos se condensan formando ésteres, como en el ejemplo de este ejercicio, y esta reacción se conoce con el nombre de esterificación.



Las aminas tienen carácter básico, por tanto reaccionan con ácidos dando lugar a sales de amonio, las cuales se comportan como sales inorgánicas, es decir, son solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos. Algunas sales de amonio se utilizan como detergentes catiónicos.