

TEMA 10. REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

**Hidrocarburos alifáticos. Hidrocarburos aromáticos.
Derivados halogenados. Alcoholes. Éteres. Aminas.
Compuestos carbonílicos. Ácidos. Derivados de ácido.**

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

Derivados de ácidos carboxílicos

Vamos a reseñar a continuación las propiedades físicas y la reactividad química más importantes para cada uno de los grupos funcionales anteriormente citados.

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, como puede ser el benceno.

10.1 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.

10.1.1 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.

Es un proceso poco útil en el laboratorio. 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



Mecanismo visto en el Tema 8

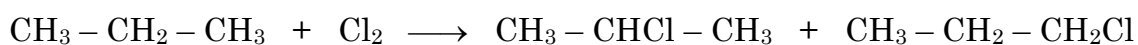
Cuando la halogenación se lleva a cabo con otros halógenos las reacciones muestran serias diferencias:

- La reacción con flúor es fuertemente exotérmica y resulta difícil de llevar a cabo y controlar los productos de reacción.
- La yodación está en el extremo opuesto. La reacción es endotérmica y a temperatura ordinaria no se registra.
- La bromación del metano es menos exotérmica que la cloración y es mucho más lenta que la cloración.

Halógeno	ΔH° (Kcal/mol)
F	- 102,8
Cl	- 24,7
Br	- 7,3
Y	+ 12,7

La cloración de alcanos superiores es similar en mecanismo a la cloración del metano, exceptuando que las mezclas de productos de reacción son más complejas.

La reacción transcurre a través del intermedio radicalario más estable, por lo tanto en la reacción de cloración del propano, se obtiene un mayor porcentaje del producto 2-cloropropano que del 1-cloropropano



Mayoritario

10.1.2 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.

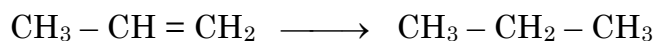
Por otra parte los hidrógenos terminales de los alquinos presentan carácter ácido y pueden ser sustituidos por metales dando lugar a la formación de acetiluros.

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.

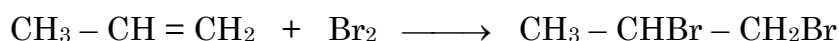


El catalizador es por lo general un metal finamente dividido, por lo común platino, paladio o níquel. Sobre una disolución del alqueno se aplica una ligera presión de hidrógeno gas en presencia de una pequeña cantidad del catalizador. La reacción es rápida y en condiciones suaves.

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

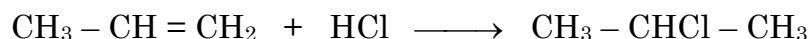
La adición de cloro y bromo a un alqueno, lo convierte en un derivado dihalogenado vecinal. Los alquinos darán derivados tetrasustituídos.



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

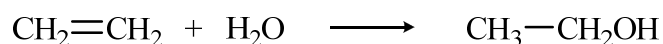
Los alquenos y alquinos adicionan haluros de hidrógeno dando derivados halogenados. En exceso de reactivo, los alquinos adicionan dos moléculas de haluro dando derivados dihalogenados



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

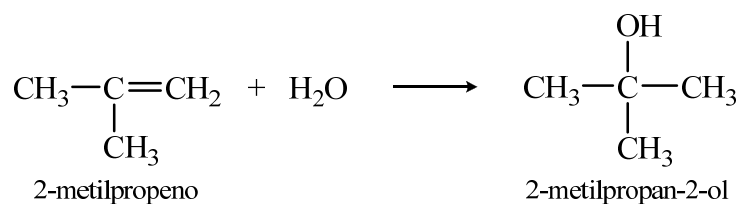
La hidratación de alquenos conduce a la formación de alcoholes. La reacción transcurre en presencia de un catalizador ácido a través de un mecanismo similar a la adición de haluros.



La protonación del doble enlace del alqueno conduce a un carbocatión intermedio, que reacciona con el agua formando un alcohol protonado. La

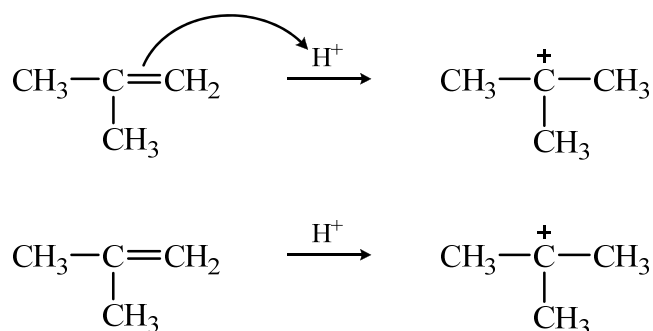
pérdida del H⁺ en el alcohol protonado conduce al alcohol regenerándose el catalizador.

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.

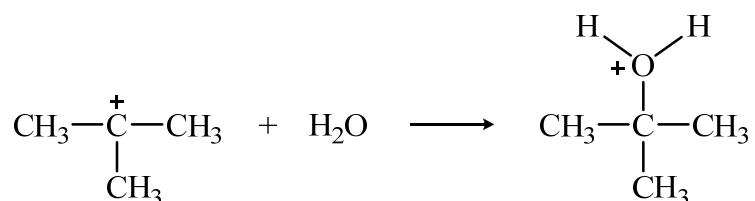


Mecanismo

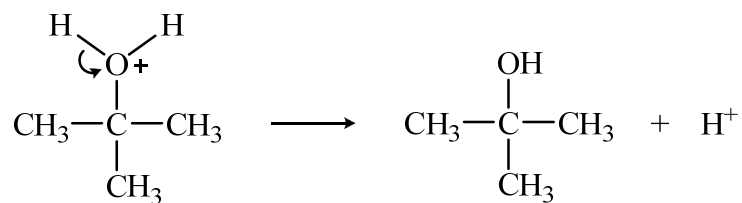
El primer paso es la formación de un carbocatión intermedio



El agua actúa como nucleófilo cediendo un par de electrones no compartido del oxígeno estableciéndose un enlace con el carbono y quedando el oxígeno con carga positiva.

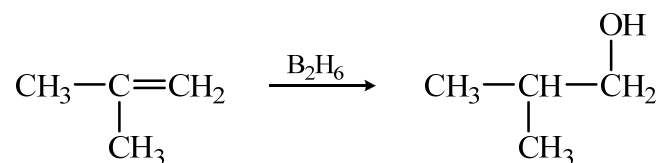


La pérdida de un protón da lugar a la formación del alcohol regenerándose el catalizador ácido.



Se utilizan diferentes catalizadores en los procesos de hidratación. Así, el proceso de oximercuriación implica el tratamiento con acetato de mercurio II. La reacción se inicia con la adición electrófila del ión Hg^{2+} al alqueno con lo que se forma el ión mercurinio intermedio similar al ión bromonio. El ataque nucleófilo del agua seguido de la pérdida del protón da lugar al producto de adición. Hay que destacar que la regioquímica de la reacción corresponde a la adición de agua según la regla de Markovnikov; esto es el H se fija en el carbono menos sustituido mientras que el grupo OH va al carbono más sustituido.

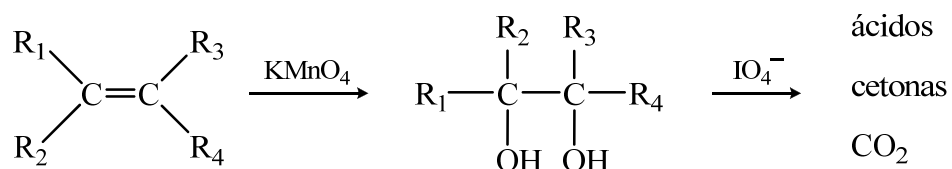
Otro de los métodos utilizados en la hidratación de alquenos es la hidrobtoración. Cuando se utiliza el borano como reactivo electrófilo el alcohol que se obtiene es el resultado de una adición “antimarkovnikov” y con una estereoquímica **sin**. Este resultado es muy útil porque complementa la adición de agua según transcurre en el proceso de oximercuriación.



La adición de diferentes electrófilos a alquenos hace posible la síntesis de muchas clases de compuestos orgánicos: halogenuros de alquilo, alcoholes, alcanos, dioles, éteres pueden ser sintetizados a partir de alquenos por reacciones de adición electrófila. El producto obtenido depende solamente del electrófilo y del nucleófilo usado en la reacción.

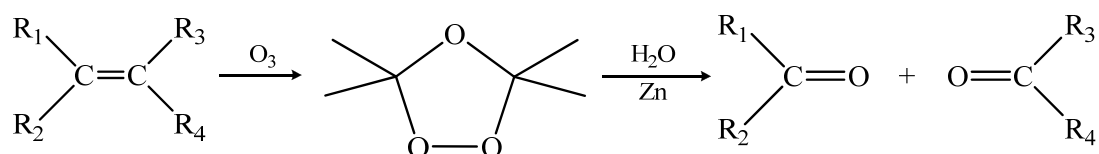
E. Reacciones de oxidación

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.

La ozonólisis se realiza en dos etapas: la primera implica la adición de ozono al doble enlace para formar un ozónido y la segunda la hidrólisis de éste para dar los productos de excisión.



Los compuestos que se forman son aldehídos o cetonas. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de agente reductor se evita la formación de ácidos.

Por identificación de los compuestos obtenidos en el proceso de ozonólisis se puede conocer la posición que ocupaba el doble enlace y reconstruir así la estructura del alqueno original.

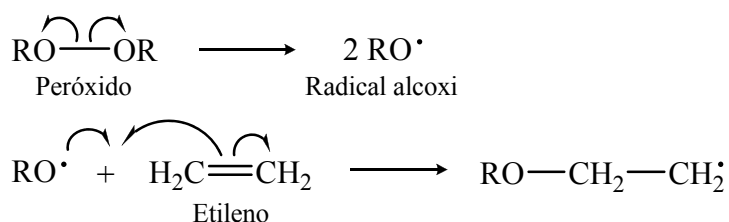
F. Polimerización

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 hoy en

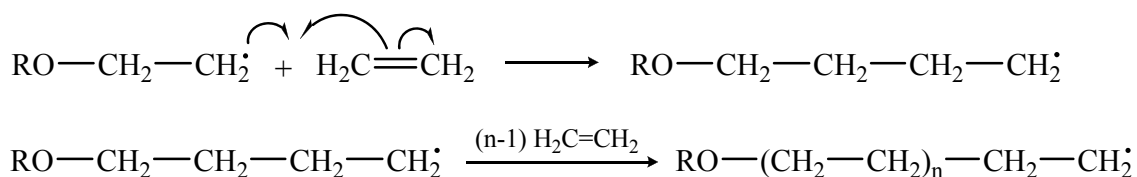
día. Los polímeros son moléculas grandes obtenidas a partir por moléculas pequeñas llamadas *monómeros*. La parte que se repite secuencialmente se llama *unidad estructural*. El método más importante para sintetizar polímeros es el que se lleva a cabo a través de reacciones en cadena. En este método se adiciona sobre un doble enlace carbono-carbono un iniciador, para dar intermedios de reacción muy reactivos. Este intermedio unido a una molécula de monómero produce un intermedio nuevo, repitiéndose el proceso una y otra vez. El iniciador puede ser anión, catión o radical libre.

En el caso del polietileno el iniciador es un radical, derivado de un peróxido orgánico. Las etapas para este proceso son:

Etapa 1. Iniciación (se lleva a cabo con altos valores de presión y temperatura)



Etapa 2. Propagación



Estos polímeros no son lineales. Un radical ataca en medio de una cadena en crecimiento obteniéndose un polímero ramificado

Etapa 3. Terminación

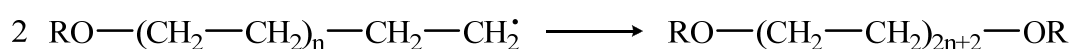
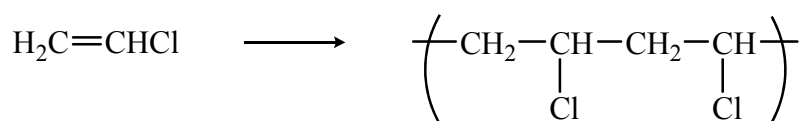
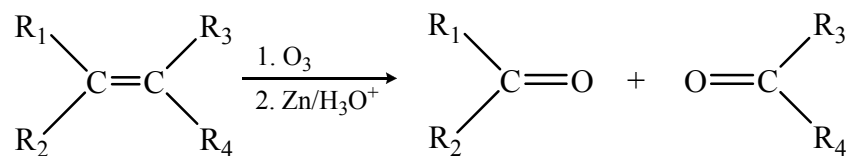
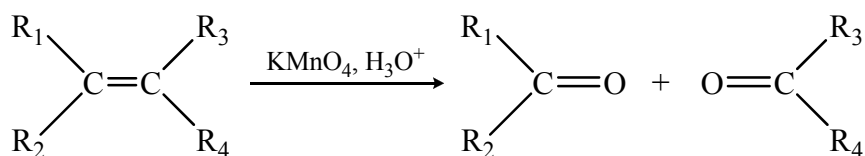
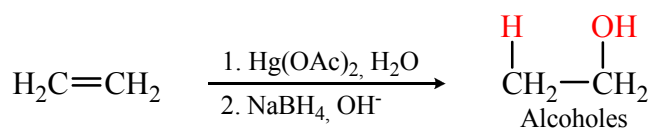
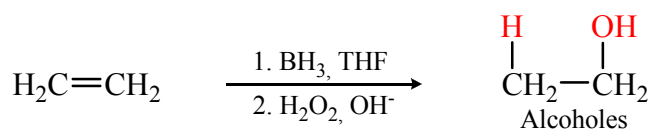
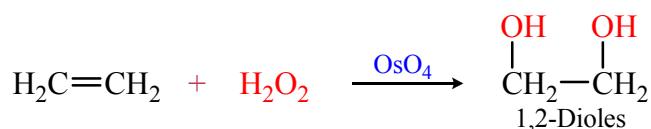
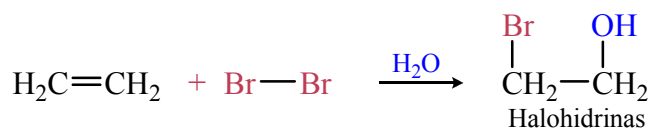
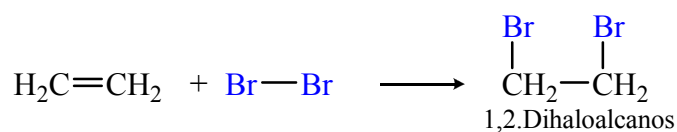
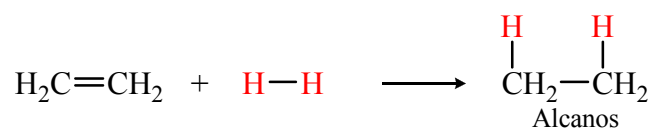
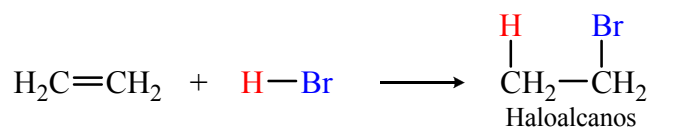


Tabla resumen de reactividad de alquenos



10.2 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.

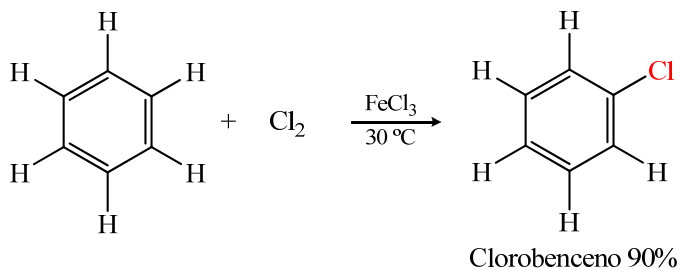
Reactividad de hidrocarburos aromáticos

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.

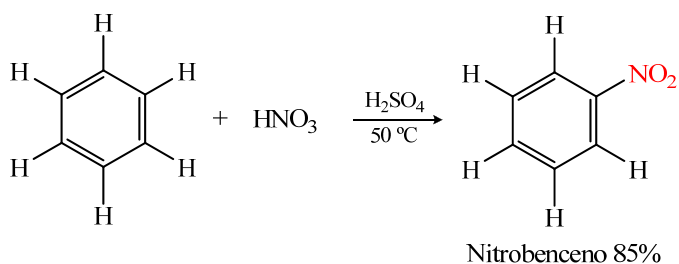
A. Reacciones de sustitución electrófila

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 NO_2), sulfonarlo (cambiar un H por un grupo sulfónico), alquilarlo o acilarlo. De esta forma se pueden preparar multitud de compuestos aromáticos diferentes.

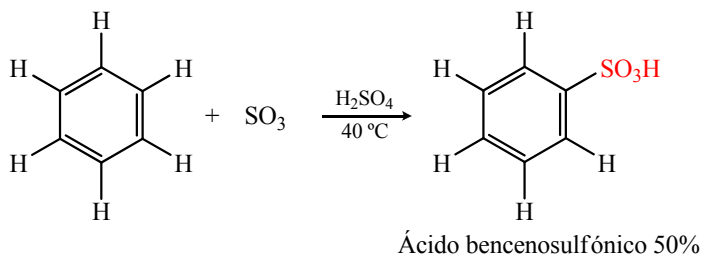
Halogenación



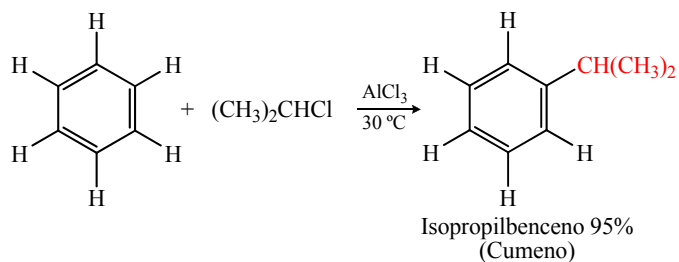
Nitración



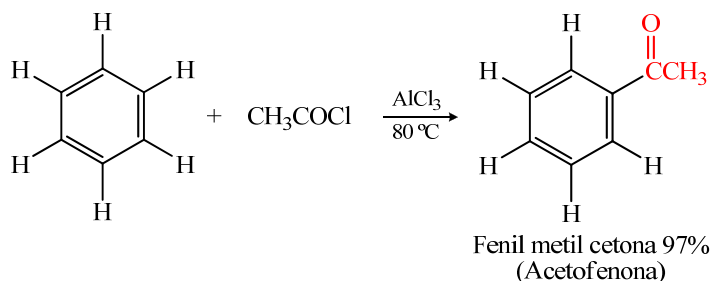
Sulfonación



Alquilación



Acilación



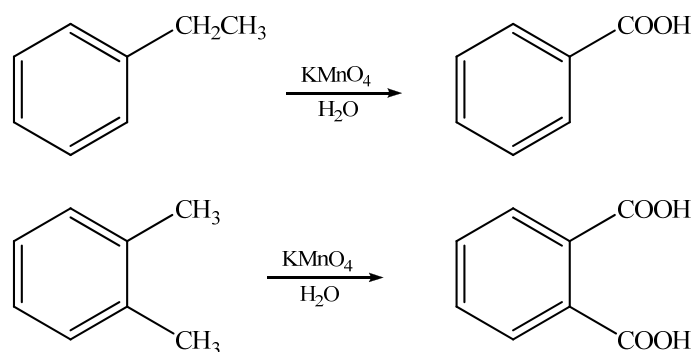
El mecanismo para cada una de las reacciones reseñadas es el mismo en todos los casos y está explicado con detalle en el Tema 9 en las reacciones de sustitución electrófila.

B. Reacciones de oxidación

El anillo aromático no reacciona con los agentes oxidantes enérgicos pero éstos sí pueden romper los enlace C – C de una cadena lateral.

Los hidrocarburos alquilaromáticos tipo etilbenceno sufren reacciones de oxidación en la cadena lateral y conducen a la formación de ácidos carboxílicos aromáticos.

La oxidación se produce en el átomo de carbono directamente unido al anillo aromático (carbono bencílico) a través del intermedio más estable.



10.3 DERIVADOS HALOGENADOS

Se denominan derivados halogenados a los compuestos formados por un radical orgánico unido a un halógeno. Existen dos tipos de derivados halogenados: haluros de alquilo ($\text{R} - \text{X}$) y haluros de arilo ($\text{Ar} - \text{X}$). En este apartado se estudian los haluros de alquilo.

Propiedades físicas

Los derivados halogenados presentan puntos de ebullición más altos que los alcanos de igual número de átomos de carbono. El punto de ebullición crece en la serie homóloga al aumentar el número de átomos de carbono, unos $20\text{ }^\circ\text{C}$ por cada carbono adicional. Para un grupo alquilo dado, el punto de ebullición aumenta con el incremento en el peso atómico del halógeno de forma que el bromuro hierve a una temperatura superior a la del fluoruro correspondiente. El punto de ebullición disminuye con la ramificación.

Al ser poco polares son insolubles en agua entre otras razones por no poder establecer enlaces de hidrógeno. Son solubles en disolventes orgánicos de baja polaridad como benceno, éter, cloroformo o ligroína.

Los compuestos policlorados, bromados y yodados son más densos que el agua.

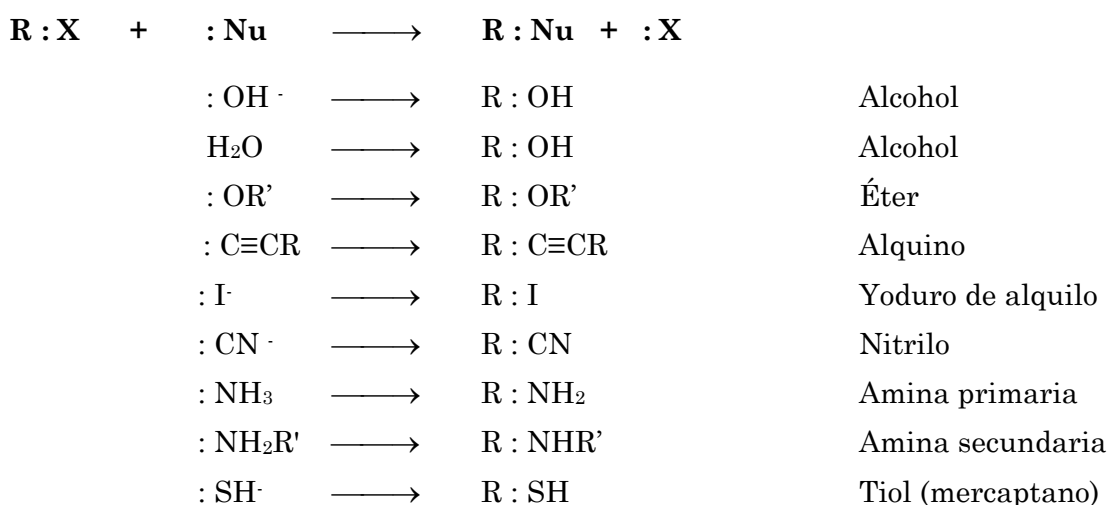
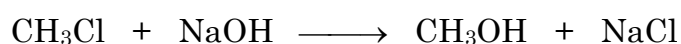
Reactividad

Las reacciones más características de los derivados halogenados son:

- A- Reacciones de sustitución nucleófila
- B. Reacción de deshidrohalogenación
- C. Reacción con metales

A- Reacciones de sustitución nucleófila

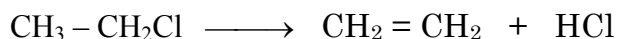
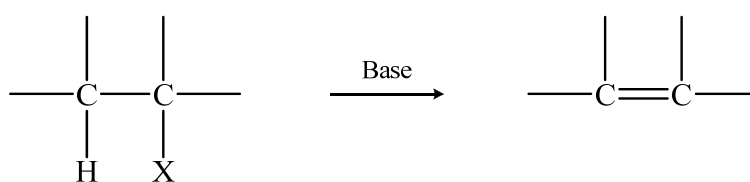
Cuando se trata un haluro de metilo con hidróxido sódico en un disolvente capaz de disolver ambos reactivos se obtiene metanol y el haluro sódico correspondiente. Es una reacción de sustitución nucleófila. (Ver mecanismo en el Tema 9)



En la tabla anterior se presenta una serie de reacciones de sustitución nucleófila que muestra la utilidad de dicha reacción en la preparación de muchos tipos de compuestos orgánicos.

B. Reacción de deshidrohalogenación

Los derivados halogenados pueden perder un haluro de hidrógeno para dar alquenos. La reacción sigue un mecanismo similar a las reacciones de eliminación. (ver Tema 9).



C. Reacción con metales

Los haluros de alquilo reaccionan con metales dando compuestos organometálicos. Los más conocidos son los compuestos organolíticos y los organomagnésicos.



Los magnesianos son compuestos muy útiles en síntesis orgánica porque permiten la preparación de muchos otros tipos de compuestos.

Es un ejemplo de reacción heterogénea donde el haluro de alquilo en disolución reacciona con el magnesio que se encuentra en forma de virutas metálicas.

10.4 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:

- A. Transformación de los alcoholes en haluros de alquilo
- B. Deshidratación de alcoholes: Formación de éteres y alquenos
- C. Oxidación de alcoholes
- D. Formación de ésteres

A. Transformación de los alcoholes en haluros de alquilo

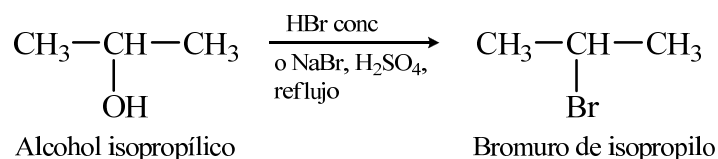
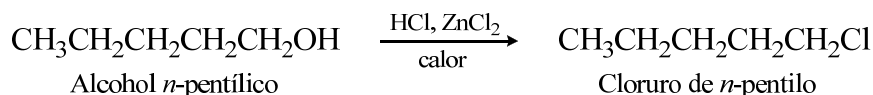
Se trata de una sustitución del grupo OH del alcohol por un halógeno. La reacción entre el etanol y el ión bromuro es sumamente lenta.



En este sistema, el equilibrio está desplazado hacia la izquierda. Sin embargo, si se añade un poco de ácido sulfúrico a la disolución del bromuro sódico en etanol la reacción tiene lugar con facilidad.

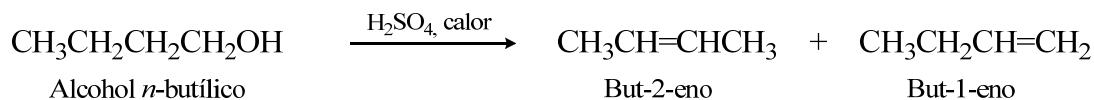
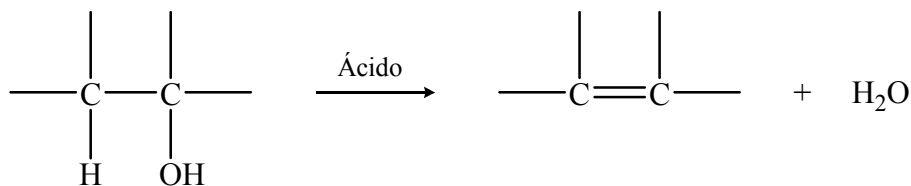
¿A qué es debida esta diferencia? En este caso, la reacción tiene lugar a través del ión oxonio. La protonación del alcohol transforma éste en un sustrato que posee un buen grupo saliente (agua). La reacción anterior es un ejemplo de una reacción de desplazamiento nucleófilo (Ver mecanismo en Tema 9)

En el caso de la preparación de cloruros de alquilo primarios, se utiliza una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc, (Reactivo de Lucas). El cloruro de zinc es un ácido de Lewis muy fuerte que cumple el mismo cometido que el protón con el oxígeno del grupo hidroxilo.



B. Deshidratación de alcoholes: Formación de éteres y alquenos

Los alcoholes a temperaturas altas dan lugar a reacciones de eliminación que conducen a la formación de alquenos. Los alcoholes secundarios y terciarios dan generalmente sólo productos de eliminación (ver mecanismo en Tema 9).



Cuando se trata un alcohol primario con exceso de ácido sulfúrico y a 0 °C el producto que se obtiene es un ácido alquilsulfúrico. Sin embargo, cuando el etanol se calienta con ácido sulfúrico, se obtiene el éter etílico con buen rendimiento. El producto alquilsulfúrico se hidroliza rápidamente con exceso de agua revirtiendo en el alcohol.

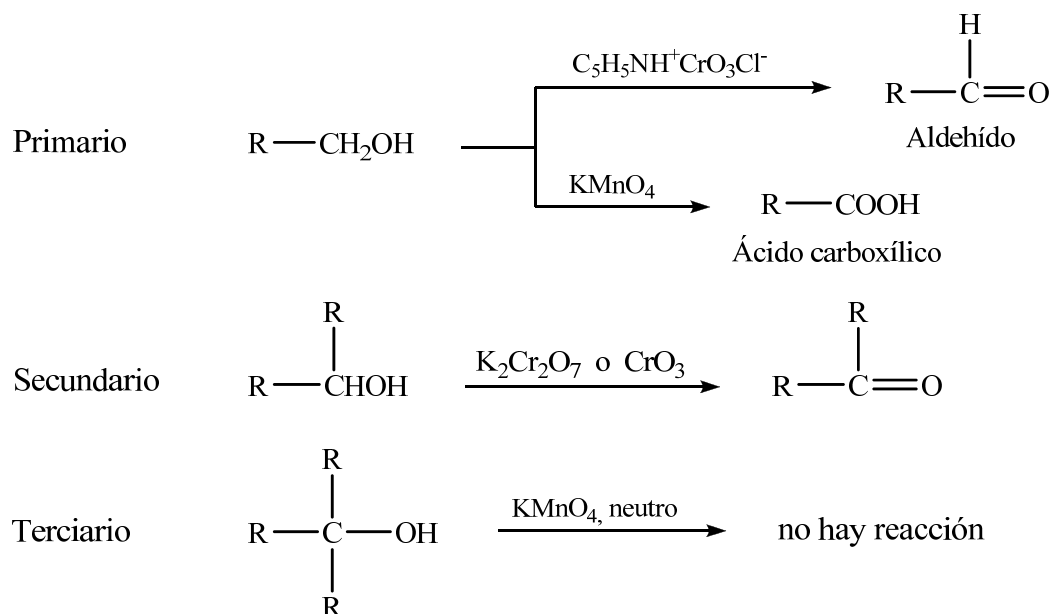
En el caso de los alcoholes primarios, la reacción constituye un camino en la preparación de éteres simétricos

C. Oxidación de alcoholes

Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan a compuestos carbonílicos.

Los alcoholes primarios se transforman en aldehídos los cuales en disolución acuosa se oxidan rápidamente a ácidos carboxílicos.

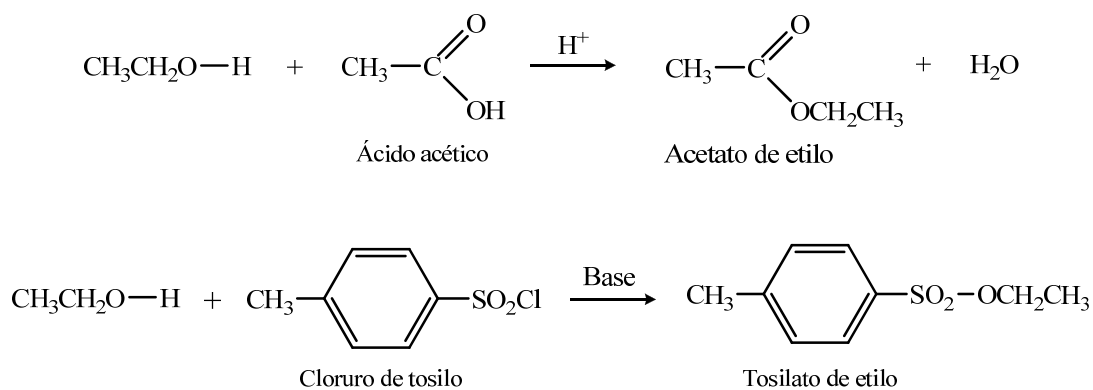
Los alcoholes secundarios conducen a cetonas y puesto que éstas son más estables que los aldehídos, esta reacción de oxidación se utiliza para la preparación de cetonas.



Existen numerosos procedimientos para llevar a cabo esta transformación. El agente oxidante más usual es el dicromato de sodio o potasio que forma disoluciones acuosas de color naranja de cromo (VI) que se transforma en la sal amarilla al reducirse a cromo (III).

D. Formación de ésteres

Los alcoholes reaccionan con ácidos orgánicos y haluros de ácido para formar ésteres (ver mecanismo en el Tema 9).



10.5 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.

A. Reacción con haluros de hidrógeno

Los éteres reaccionan con los haluros de hidrógeno para dar derivados halogenados.



El mecanismo de la reacción implica un desplazamiento de tipo S_N2 . El ión bromuro reacciona sobre el éter protonado. El alcohol formado sigue reaccionando con el HBr dando lugar a la formación de una segunda molécula de bromuro de alquilo.

B. Oxidación de éteres

Una de las reacciones poco deseadas de los éteres es su oxidación. La reacción con el oxígeno atmosférico conduce a la formación de peróxidos (autooxidación). La reacción transcurre a través de un mecanismo radicalario.

Como casi todos los éteres han sido expuestos por algún periodo a la atmósfera contienen peróxidos lo que les hace peligrosos porque se descomponen violentamente a temperaturas altas y pueden producir fuertes explosiones. Al destilar un éter se debe proceder con cuidado y no esperar a la destilación total ya que los peróxidos menos volátiles se encuentran en el fondo del matraz y el residuo final puede llegar a explotar.

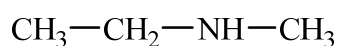
10.6 AMINAS

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

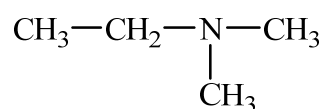
Existen aminas primarias, secundarias y terciarias en función del número de radicales unidos al átomo de nitrógeno.



Amina primaria



Amina secundaria



Amina terciaria

Propiedades físicas

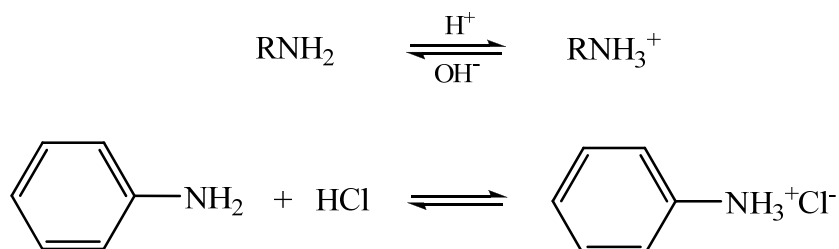
Las aminas, al igual que el amoníaco, son compuestos polares que pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, salvo las terciarias. Su punto de ebullición es superior al de los hidrocarburos de peso molecular semejante pero inferior al de los alcoholes o ácidos carboxílicos.

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).



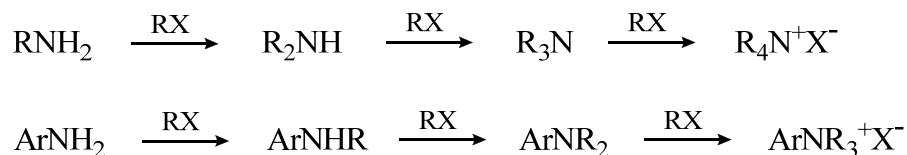
Reactividad

Las reacciones más características de las aminas son:

- A. Alquilación de aminas
- B. Eliminación de Hofmann
- C. Formación de amidas
- D. Reacciones con ácido nitroso
- E. Oxidación

A- Alquilación de aminas

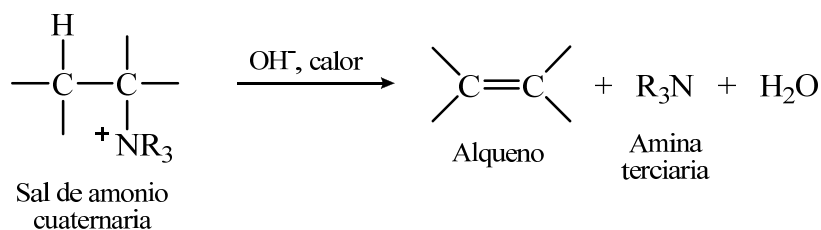
Una amina primaria puede reaccionar con un halogenuro de alquilo y dar una amina secundaria, la cual puede seguir alquilándose hasta llegar a la obtención de una sal de amonio cuaternario.



El halogenuro de alquilo sufre una sustitución nucleófila por la amina que actúa como nucleófilo. Uno de los hidrógenos unido al nitrógeno ha sido reemplazado por un grupo alquilo. Las sales de amonio cuaternario son los productos finales de la alquilación.

B. Eliminación de Hofmann

Cuando se trata un haluro de amonio cuaternario con óxido de plata se forma un hidróxido de amonio cuaternario de estructura $\text{R}_3\text{N}^+\text{OH}^-$ que al calentar a más de 125 °C se descompone dando una amina terciaria y un alqueno.

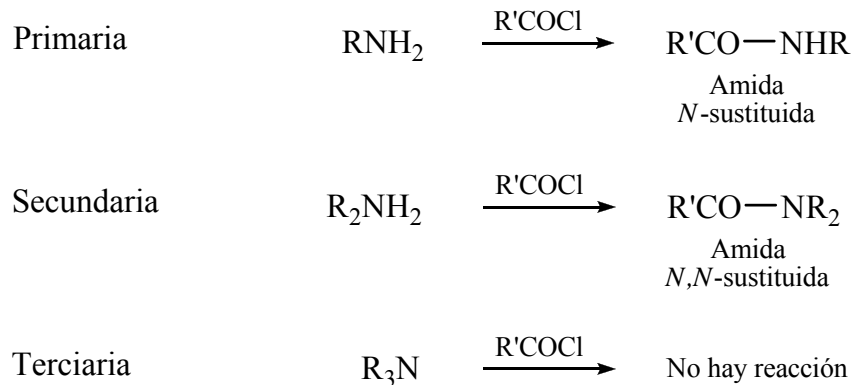


Esta reacción es conocida como eliminación de Hofmann. Lo más habitual es que siga un mecanismo de tipo E2.

La formación de sales de amonio cuaternarias seguida de una eliminación tipo Hofmann es muy útil en la determinación estructural de aminas.

C. Formación de amidas

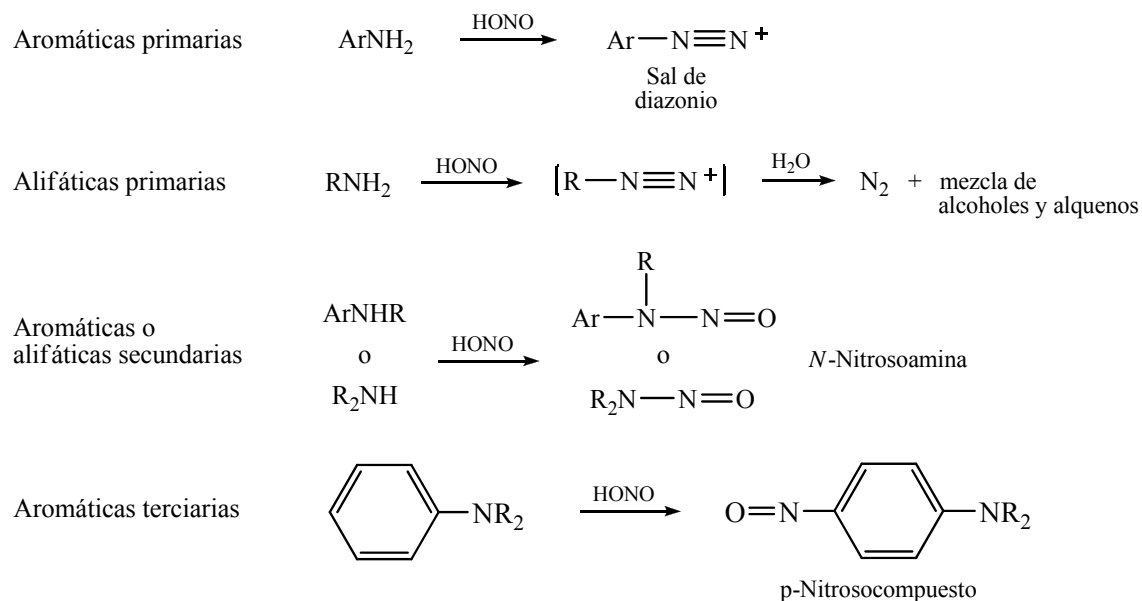
Las aminas primarias y secundarias pueden reaccionar con cloruros de ácido para formar amidas sustituidas.



D. Reacciones con ácido nitroso

Las aminas experimentan reacciones interesantes con ácido nitroso. Cada tipo de amina genera un producto diferente al reaccionar con ácido nitroso, HONO.

Las aminas primarias aromáticas reaccionan con ácido nitroso dando sales de diazonio



Las aminas primarias alifáticas también dan sales de diazonio pero al ser éstas inestables se descomponen desprendiendo nitrógeno, lo que da un valor analítico a la reacción para determinar la presencia de aminas primarias.

Las aminas secundarias tanto alifáticas como aromáticas dan lugar a la formación de *N*-nitrosaminas generalmente coloreadas color amarillo.

Las aminas terciarias aromáticas sufren sustitución en el anillo.

E. Oxidación

Las aminas se oxidan con facilidad incluso en presencia sólo del aire. Estas reacciones de oxidación son poco útiles desde el punto de vista sintético

10.7 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.

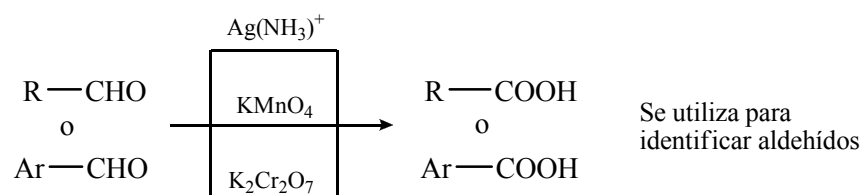
A. Reacciones de oxidación-reducción

Los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos, no así las cetonas. Esta reacción se utiliza para la diferenciación de ambos tipos de compuestos carbonílicos así como para la caracterización de aldehídos.

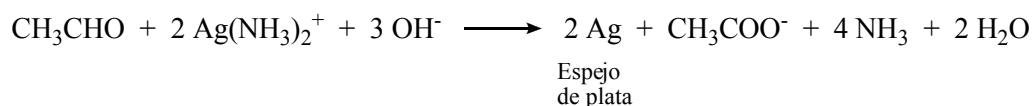
Los reactivos de Fehling y Tollens se utilizan para detectar la presencia de aldehídos.

Las metil cetonas se oxidan según la reacción del haloformo dando lugar a la formación de un ácido y al haloformo.

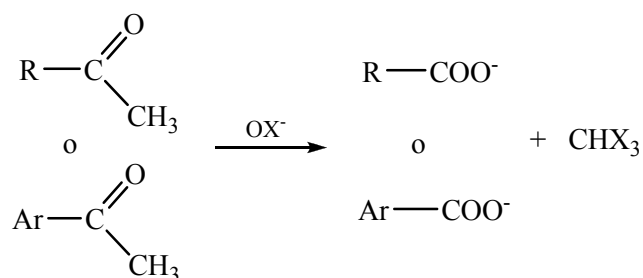
Aldehídos



Ensayo de Tollens

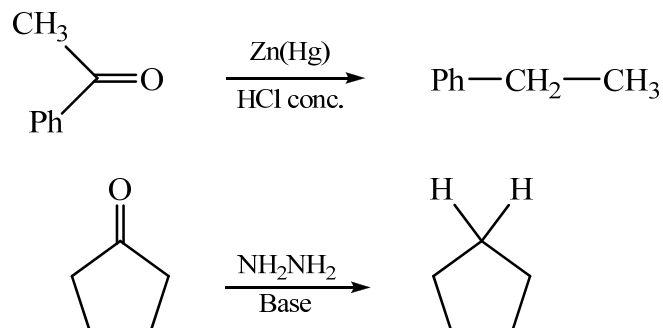


Metil cetonas



En los procesos de reducción los aldehídos se reducen a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios. La reducción se lleva a cabo bien por hidrogenación catalítica o por reducción con hidruros del tipo LiAlH_4 .

Pueden reducirse hasta la fase de hidrocarburos con Zn amalgamado y HCl, reducción de Clemmensen, o hidracina $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, reducción de Wolff-Kishner.



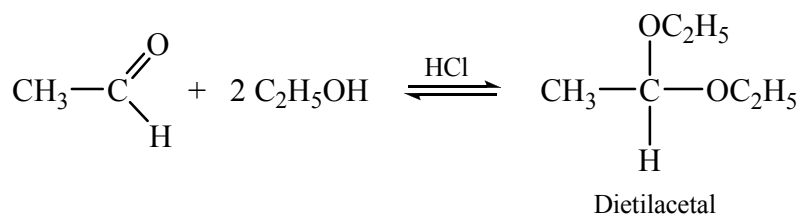
B. Reacciones de adición nucleófila

La reacción típica de aldehídos y cetonas es la adición nucleófila (ver mecanismo en Tema 9).

Pueden adicionar distintos tipos de reactivos nucleófilos:

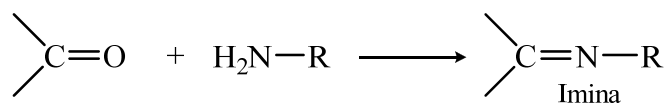
B-1 Adición de nucleófilos oxigenados:

La adición de alcoholes conduce a la formación de acetales



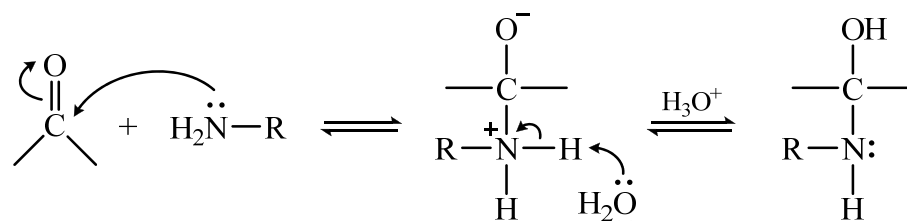
B-2 Adición de nucleófilos nitrogenados:

La adición de aminas conduce a la formación de iminas.



Mecanismo de la formación de iminas

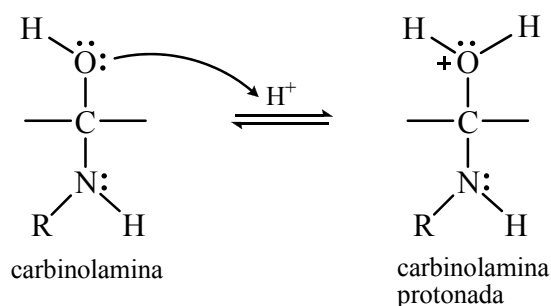
Etapa 1: La amina se adiciona al carbonilo, seguido de protonación y desprotonación.



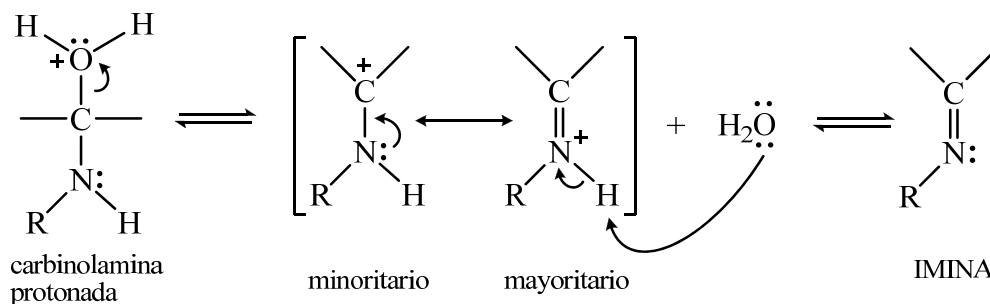
Se produce el ataque nucleofílico seguido de la transferencia rápida de protón para formar el carbinolamina

Etapa 2: Protonación del hidroxilo

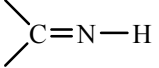
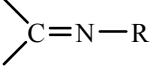
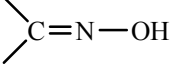
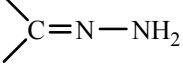
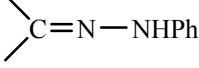
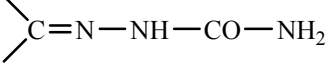
Esta segunda parte del mecanismo es una deshidratación catalizada por un ácido.



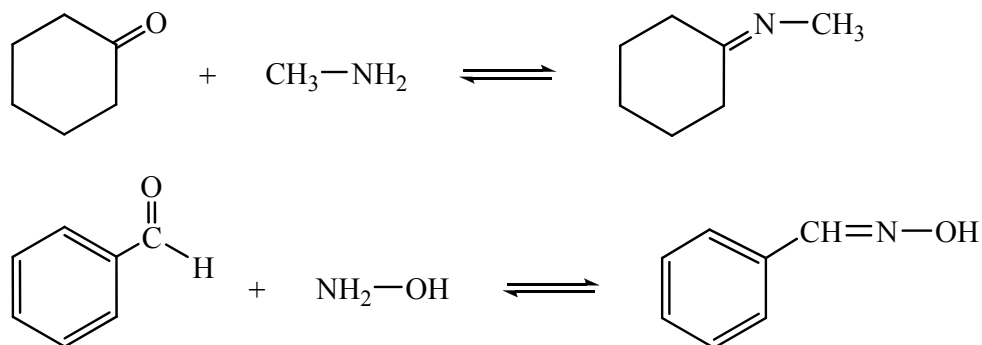
Etapa 3: Pérdida de agua y desprotonación.



Adición de otros derivados amínicos:

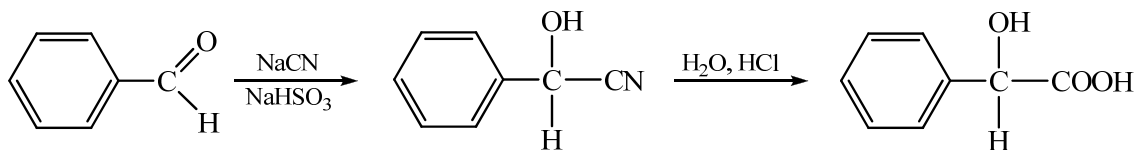
REACTIVO		PRODUCTO	
Amoniaco	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$		Imina
Amina Primaria	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}$		Base de Schiff
Hidroxilamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$		Oxima
Hidrazina	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$		Hidrazona
Fenilhidrazina	$\text{H}_2\text{N}-\text{NHPh}$		Fenilhidrazona
Semicarbazida	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$		Semicarbazona

Ejemplos:



B-3 Adición de nucleófilos carbonados:

La adición de cianuros conduce a la formación de cianhidrinas.



10.8 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.

Presentan olores característicos pasando desde los fuertes e irritantes hasta los dulzones.

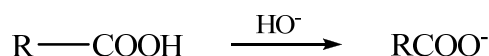
Reactividad

Las reacciones más características de los ácidos carboxílicos son:

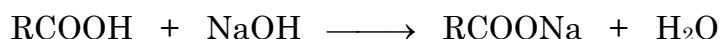
- A. Acidez. Formación de sales
- B. Esterificación
- C. Formación de haluros de ácido
- D. Conversión en amidas
- E. Reducción del grupo carboxilo

A. Acidez. Formación de sales

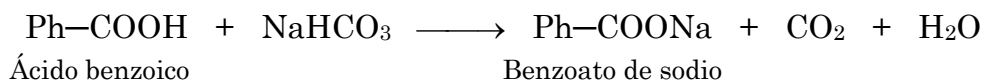
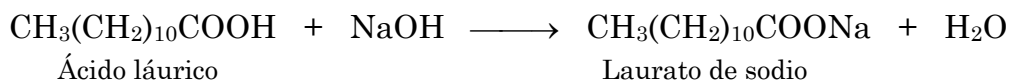
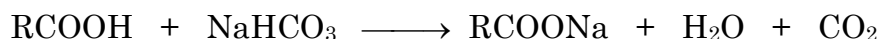
Presentan una acidez más débil que los ácidos minerales, pero son más ácidos que el agua y dentro de los compuestos orgánicos son más ácidos que los alcoholes. Los hidróxidos acuosos los convierten en sus sales con facilidad.



Las sales de metales alcalinos de los ácidos carboxílicos son solubles en agua e insolubles en disolventes no polares. Debido a la fácil interconversión de los ácidos en sus sales se puede utilizar dicha diferencia en solubilidad para aislar e identificar un ácido orgánico.

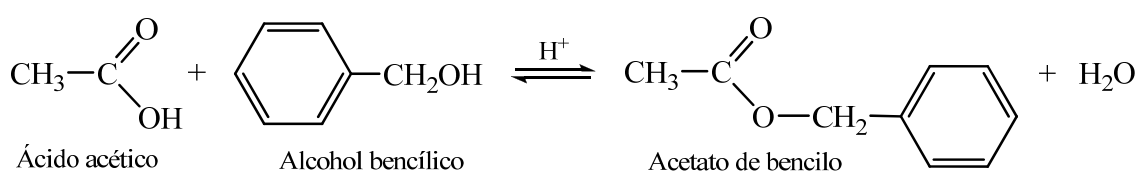
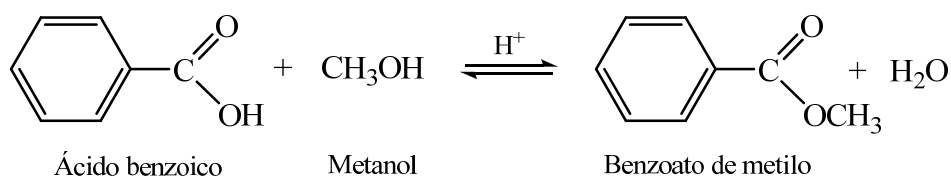
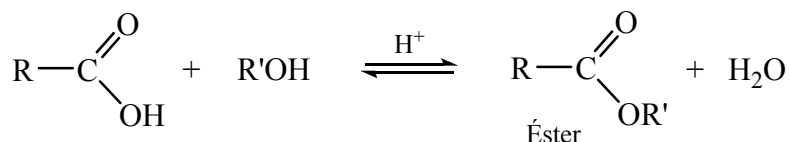


Si en lugar de hidróxido sódico se utiliza bicarbonato sódico acuoso se puede corroborar la presencia de un ácido por el burbujeo de CO_2 que se observa.



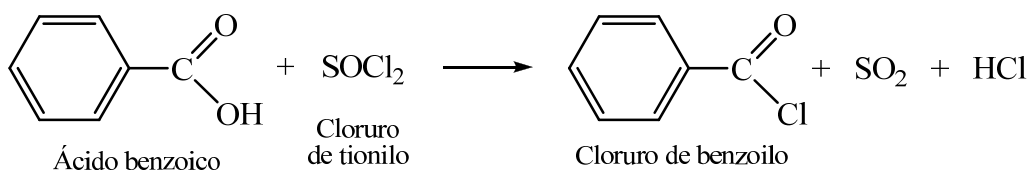
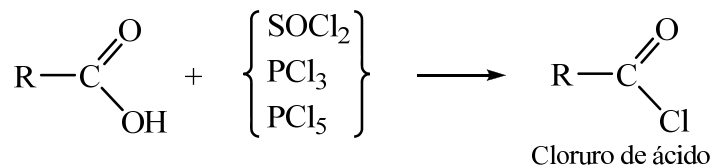
B. Esterificación

Un ácido carboxílico se convierte a un éster al calentarlo con un alcohol en presencia de un ácido mineral. Esta reacción es reversible y se alcanza el equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de reactivos.



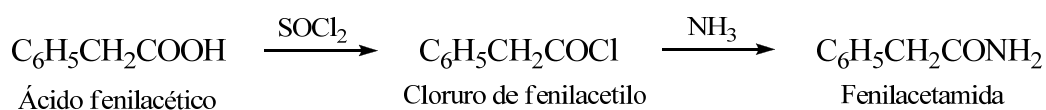
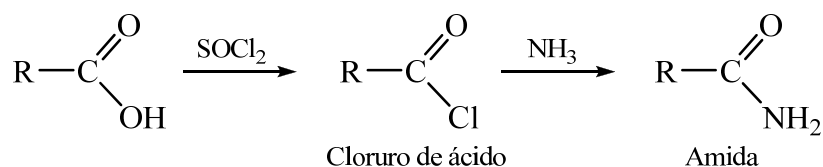
C. Conversión en haluros de ácido

Es la conversión de ácidos más utilizada ya que a partir de los haluros de ácido, que son muy reactivos, pueden prepararse muchos otros tipos de compuestos orgánicos como amidas y ésteres.



D. Reacción con el amoniaco

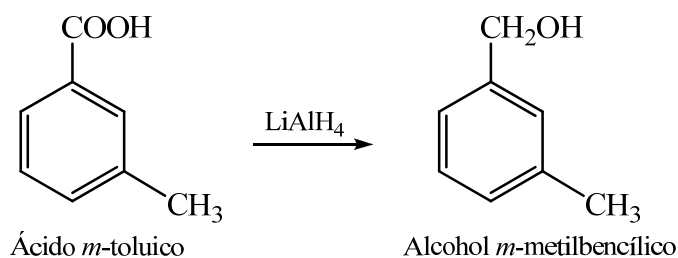
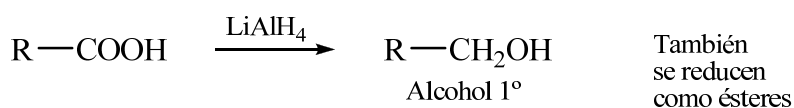
Por reacción de los ácidos carboxílicos con amoniaco se obtienen las amidas que provienen de la sustitución del OH del ácido por el grupo $-\text{NH}_2$. Esta conversión se realiza generalmente a través de los haluros de ácido.



E. Reducción del grupo carboxilo

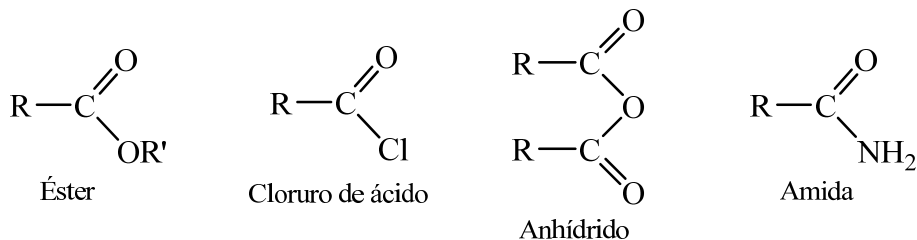
La reducción de ácidos se utiliza por lo general para la preparación de los alcoholes correspondientes ya que en muchos casos es más fácil de obtener un ácido que el alcohol correspondiente.

El hidruro de litio y aluminio, LiAlH_4 es uno de los reactivos más utilizados en este proceso de reducción debido a los excelentes resultados que se obtienen.



10.9 DERIVADOS DE ÁCIDO

Los derivados de ácido comprenden varios grupos funcionales relacionados entre sí y con los ácidos carboxílicos: ésteres, cloruros de ácido, anhídridos de ácido y amidas.



R puede ser radical alquilo o arilo.

Propiedades físicas

La presencia común en todos ellos del grupo C = O confiere polaridad a los derivados de ácido. Los ésteres, cloruros y anhídridos presentan puntos de ebullición similares a los aldehídos y cetonas de peso molecular comparable. Las amidas tienen puntos de ebullición bastante más elevados debido a su capacidad de establecer enlaces de hidrógeno más firmes.

Los primeros términos, de 3 a 5 carbonos para ésteres y de 5 a 6 para amidas, son solubles en agua. Son solubles en los disolventes orgánicos usuales.

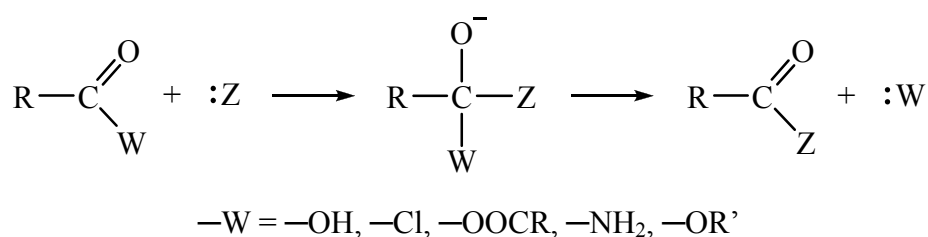
Los ésteres tienen por lo general olores agradables y se emplean en la preparación de perfumes y condimentos. Los cloruros de ácido por el contrario resultan irritantes.

Reactividad

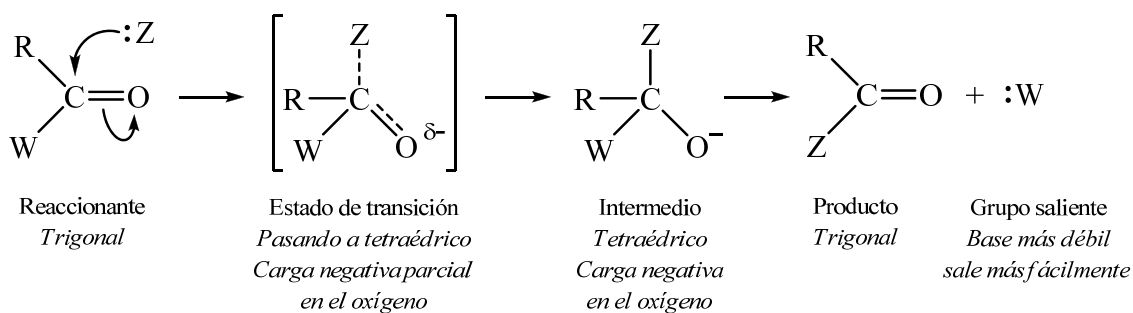
La reactividad más característica de los derivados de ácido es la interconversión entre ellos.

Cada derivado se prepara a partir del ácido correspondiente directa o indirectamente. A la inversa el derivado se reconvierte en el ácido por simple hidrólisis. Con lo que la química de los derivados de ácido involucra dicha interconversión.

La característica común a su reactividad es la reacción de sustitución nucleófila donde se reemplazan los grupos unidos al carbonilo.



Mecanismo



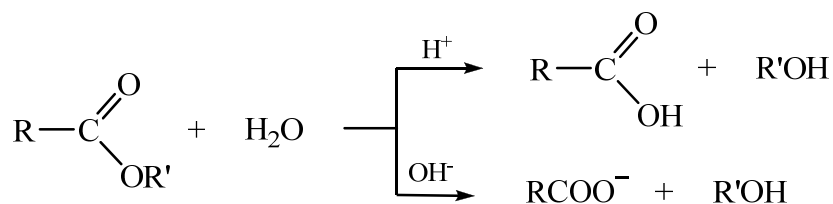
Las reacciones más características de los derivados de ácido son:

- A. Hidrólisis de derivados
- B. Reacción con alcoholes
- C. Reacción con el amoniaco y las aminas
- D. Reducción de derivados de ácido

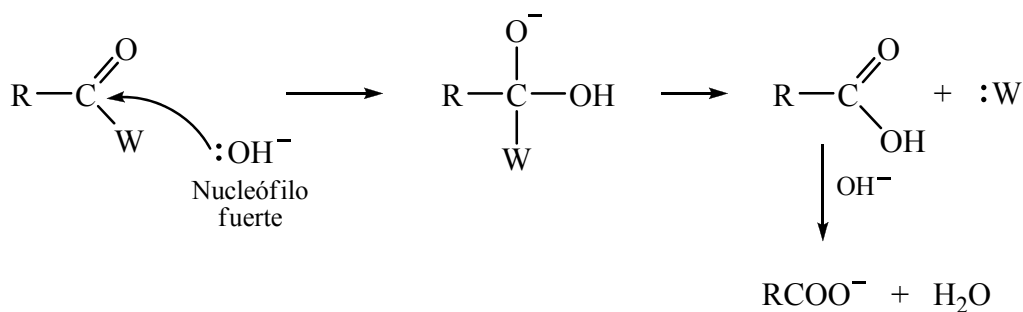
A. Hidrólisis de derivados

Cuando se calienta un éster con ácido o base acuosos, se hidroliza al ácido correspondiente y a un alcohol o fenol. Si se trabaja en condiciones

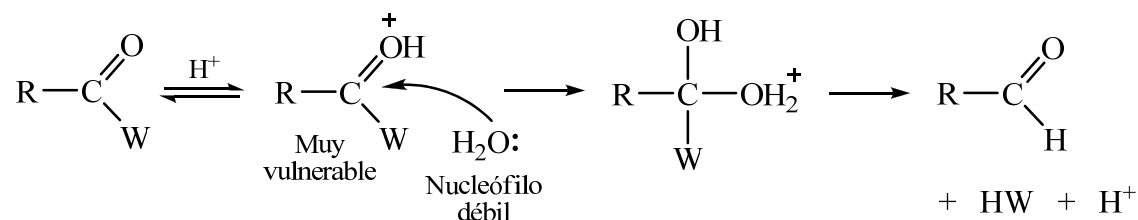
alcalinas se obtiene el ácido en forma de sal, el cual se puede liberar por adición de un ácido mineral.



Hidrólisis alcalina



Hidrólisis ácida



B. Reacción con alcoholes

