

# **REACTIVIDADE DE COMPOSTOS ORGÁNICOS**

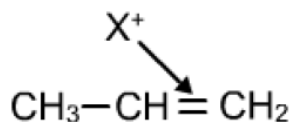
# REACTIVIDADE ORGÁNICA

O feito de que o carbono posúa unha electronegatividade intermedia entre el valor máximo para o flúor e mínimo do cesio, indica que os enlaces cos demais elementos van a ter carácter eminentemente covalente, o que implica que os compostos orgánicos serán, en xeral, pouco reactivos (reaccións lentas que é necesario acelerar mediante o uso de catalizadores ou elevando a temperatura).

Aspectos fundamentais a ter en conta para estudar unha reacción orgánica:

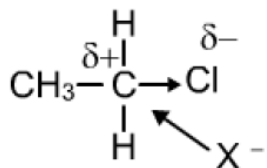
☯ Tipo de reactivos

**Reactivos electrófilos.** Especies con deficiencia de electróns, por ter **carga positiva ou orbitais externos baleiros** que atacan, zonas da molécula nas que exista **alta densidade negativa**. Exemplos:  $H^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $RX$ ,  $BF_3$  ...



**Ataque electrófilo** a existencia dun dobre enlace significa a acumulación de electróns nesa zona o que provoca a orientación do ataque electrófilo.

**Reactivos nucleófilos.** Especies con **carga negativa ou pares electrónicos non enlazantes** que atacan, zonas da molécula nas que exista **carga positiva**. Exemplos:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $ROH$ ,  $X^-$  ...

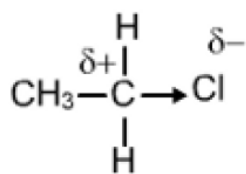


**Ataque nucleófilo** a presenza do cloro polariza o enlace C-Cl orixinando a aparición de carga positiva sobre o átomo de carbono, o que orienta o ataque do reactivo nucleófilo.

Efectos que provocan a aparición de centros reactivos nas moléculas

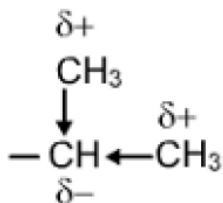
**Efecto inductivo.** Debido á diferencia de electronegatividade dos heteroátomos (osíxeno, halóxenos...) presentes na molécula o enlace polarízase **quedando o carbono cunha carga parcial positiva, o que favorece ataques nucleófilos.**

Os átomos ou grupos de átomos que son máis electronegativos que o carbono inducen os dipolos nos que eles teñen carga negativa, teñen efecto inductivo (-I).  $C_6H_5 < OCH_3 < OH < I < Cl < F < NO_2$



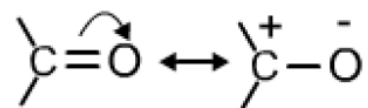
Efecto inductivo (- I). O cloro, debido a súa maior electronegatividade, atrae aos electróns cara sí, deixando o carbono con certa carga parcial positiva.

Os átomos ou grupos de átomos que unidos ao carbono fan que o par de enlace se sitúe preto do átomo de carbono inducen dipolos nos que eles teñen carga positiva teñen efecto inductivo positivo ( +I) Con menos frecuente que os anteriores.  $CH_3 < CH_2R < CHR_2 < CR_3$



Efecto inductivo (+ I). O metilo despraza electróns cara o carbono que queda con certa carga parcial negativa.

**Efecto mesómero ou resonante** as moléculas que teñen osíxenos enlazados mediante dobre enlace pode considerarse que son **híbridos de resonancia** (mestura de estruturas) entre a estrutura con dobre enlace e outra na que existen cargas netas sobre o C e o O. O resultado é a presenza dunha carga parcial positiva sobre o átomo de C e unha negativa sobre o osíxeno.



# TIPOS DE REACCIÓNS ORGÁNICAS

## A) REACCIÓNS DE SUBSTITUCIÓN OU DESPRAZAMENTO

Son aquelas nas que un átomo ou grupo atómico se substitúe por outro átomo ou grupo diferente.

### A.1) Substitución radicalaria

Transcorre a través de radicais libres, debidos á ruptura homolítica dos enlaces. Normalmente precisa de enerxía luminosa para comezar.

**Haloxenación de alcanos**       $\text{RH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R-Cl} + \text{HCl} + \text{R-R}$       Prodúcese unha mestura de produtos.

**Nitración de alcanos**       $\text{RH} + \text{HNO}_3 \text{ (vapor)} \rightarrow \text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

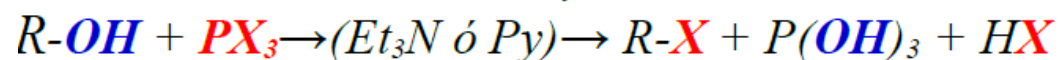
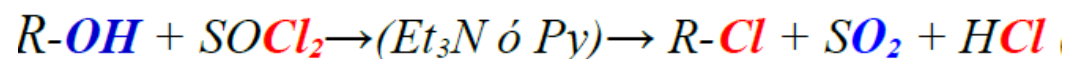
### A.2) Substitución nucleófila

Cando un reactivo nucleófilo substitúe un grupo electronegativo unido a un carbono saturado.

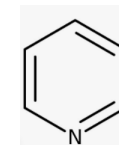


## A.2) Sustitución nucleófila (SN)

- Obtención de haloxenuros de alquilo a partir de alcohois en medio ácido

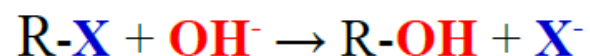


Py: Piridina



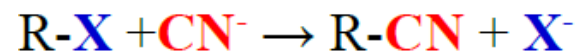
Grupos atacantes  $PBr_3$ ,  $SOCl_2$ ,  
 $PCl_5$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  ...

- Obtención de alcohois a partir de haloxenuros de alquilo en medio básico



$OH^-$  pode ser  $NaOH$ ,  $KOH$  ...

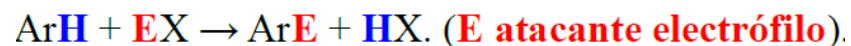
- Obtención de nitrilos a partir de haloxenuros de alquilo



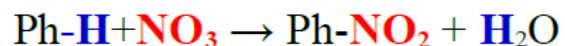
### A.3) Substitución electrófila (SE)

Cando o reactivo atacante é un electrófilo que ataca en zonas de alta densidade electrónica.

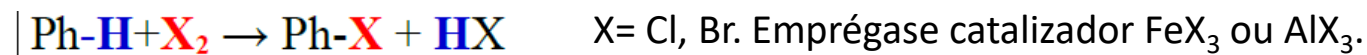
#### Substitución electrófila aromática



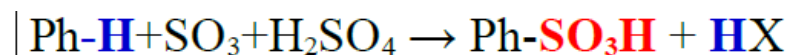
- **Nitración aromática:** substitución dun hidróxeno do anel polo grupo  $-\text{NO}_2$



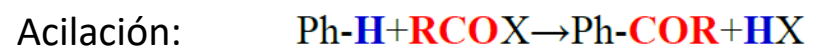
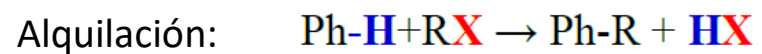
- **Haloxenación aromática:** substitución dun hidróxeno do anel polo grupo  $-\text{X}$



- **Sulfonación aromática:** substitución dun hidróxeno do anel polo grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$



- **Reacción de Friedel-Crafts:** substitución dun hidróxeno do anel por un radical alquilo (-R) ou acilo (R-CO-)



En ambos casos emprégase o  $\text{AlCl}_3$

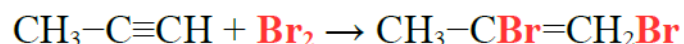
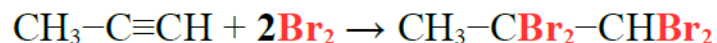
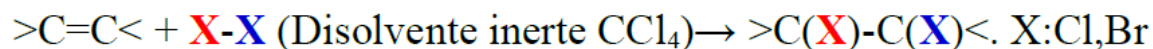
## B) REACCIÓN DE ADICIÓN

Teñen lugar en compostos insaturados, nestes rómpense algún enlace múltiple para formar enlaces sinxelos con átomos ou grupos de átomos que se engaden á molécula.

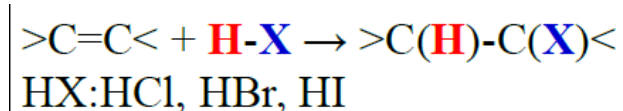


**B.1) Adición electrófila:** cando o substrato ten enlaces múltiples pouco polares.

### • Adición de halóxenos (haloxenación)

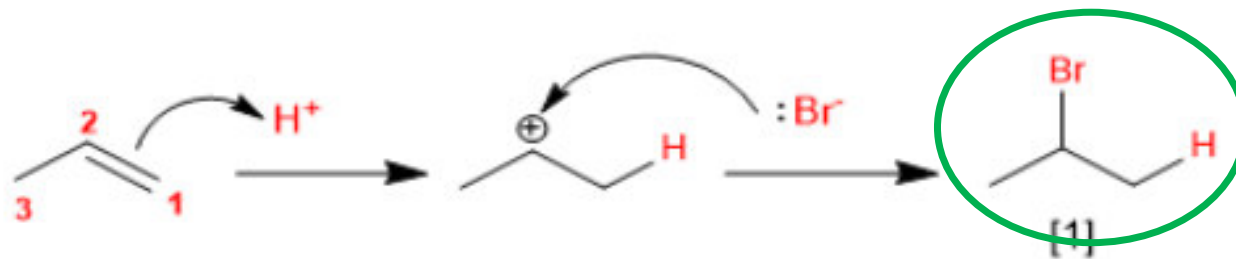
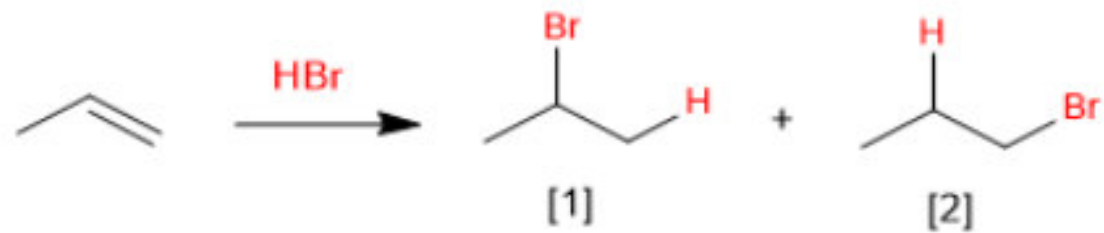


### • Adición de halóxenuros de hidróxeno

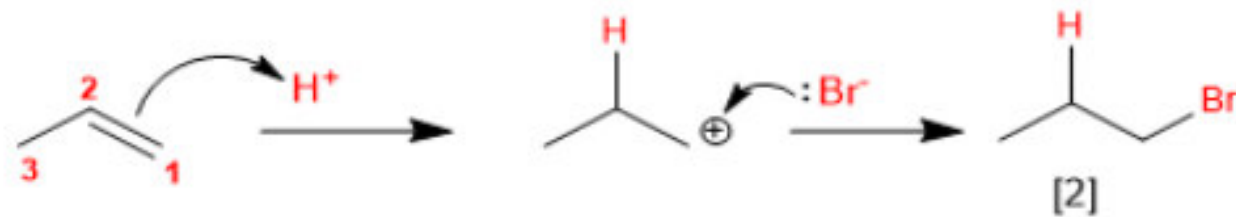


**Regra de Markownikoff:** cando se adiciona un reactivo asimétrico sobre un enlace dobre carbono-carbono, realízase de forma que a parte positiva do reactivo adiciónase ao carbono máis hidroxenado. Ou o que é o mesmo, a parte máis electronegativa (nucleófila) da molécula adiciónase ao carbono con menor número de hidróxenos.

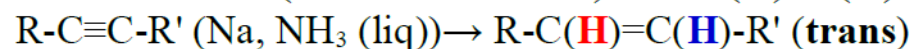
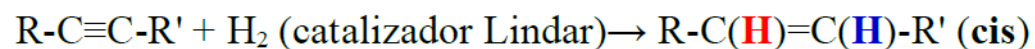
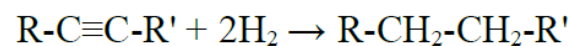
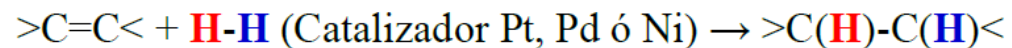
## Regra de Markownikoff



Composto maioritario

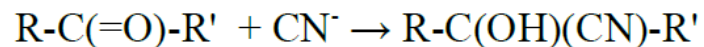


- **Hidroxenación catalítica**

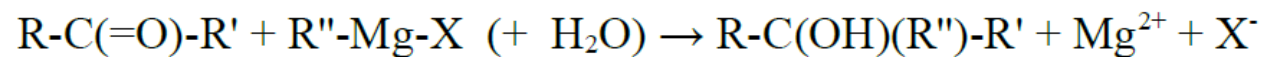


**B.2) Adición nucleófila:** cuando el substrato tiene enlaces múltiples polarizados (CO, CN ...)

- **Formación de cianhidrinas**



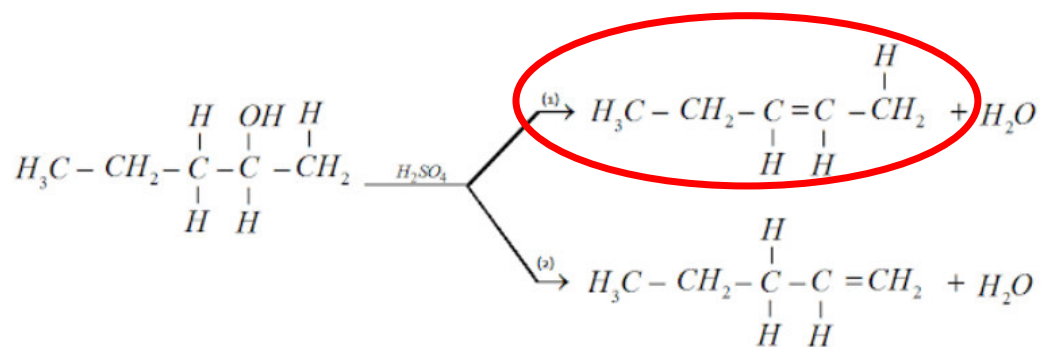
- **Formación de alcoholes**



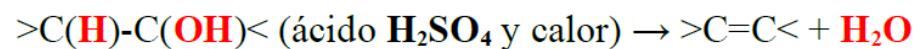
## C) REACCIONES DE ELIMINACIÓN

Átomos ou grupos de átomos unidos a carbonos veciños que se eliminan do substrato obténdose dobres enlaces.

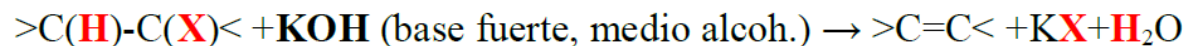
Este tipo de reaccións segue a regra de Saytzev cando se poden formar dúas ou máis olefinas nunha reacción de eliminación, fórmase preferentemente, a olefina máis substituída.



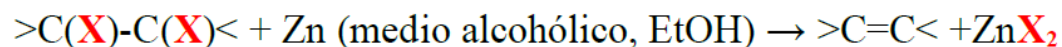
### • Síntese de alquenos por deshidratación de alcohois



- Síntese de alquenos por deshidrohaloxenación de haloxenuros de alquilo



- Eliminación de haloxenuros veciñais



## C) OUTROS TIPOS DE REACCIÓNS

C.1) Reaccións redox: dentro deste grupo están as oxidacións e as reducións.

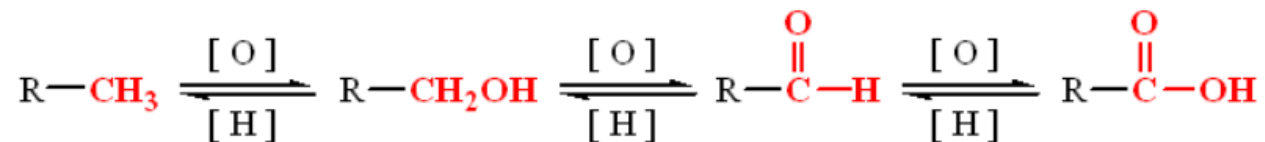
- Oxidación de alcohois primarios a aldehidos e de alcohois secundarios a cetonas.
- Oxidación de aldehidos a ácidos carboxílicos.
- Oxidación controlada de alcanos a alcohois e ácidos carboxílicos.
- Oxidación de alquenos e alquinos a ácidos (e cetonas no caso de que houbera ramificacións), rompéndose a cadea pola insaturación.

Oxidantes máis comúns:



Tamén pode ocorrer o caso inverso, redución, onde diminúe o estado de oxidación.

- **Redución de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas e aldehidos a alcohois.**

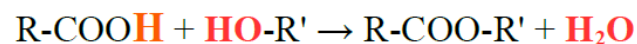


Redutores máis comúns:  
(Hidruro de boro e sodio)  
 $\text{NaBH}_4$   
(Hidruro de litio e sodio)  
 $\text{LiAlH}_4$   
 $\text{H}_2$  + catalizador (Ni, Pd, Pt)

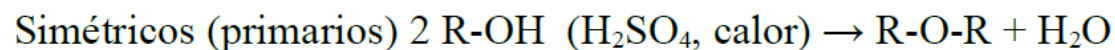
**C.2) Reaccións de combustión:** reaccións dos compostos orgánicos con osíxeno para producir dióxido de carbono e auga e outros produtos que dependerán da composición química de cada composto.

**C.3) Reaccións de condensación:** poden considerarse unha reacción de adición seguida dunha eliminación, supón a unión de dúas moléculas complexas acompañadas da perda dalgúha molécula sinxela.

- **Reaccións de esterificación:** ácido máis alcohol en medio ácido para formar un éster.

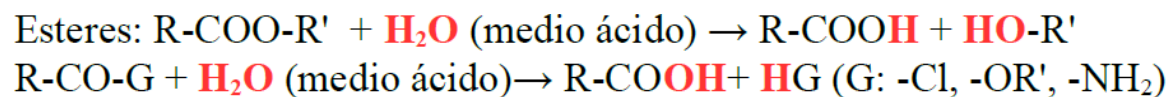


- **Formación de éteres con alcohois**

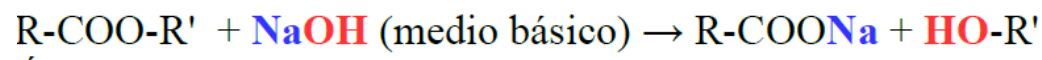


**C.3) Hidrólise:** é a reacción oposta da condensación.

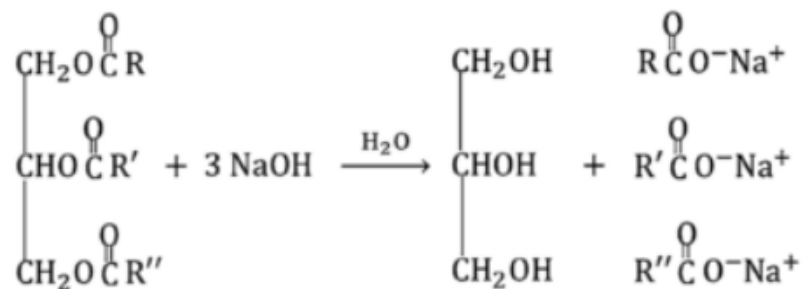
● **Hidrólise ácida de ésteres**



● **Hidrólise básica de ésteres**



**Saponificación**



Triglicérido  
(graxa ou aceite)

Glicerol

Salas de ácido carboxílico (xabón)