



**Nombre de alumno: Roxana Belen
López López**

**Nombre del profesor: Luz Elena
Cervantes Monroy**

**Nombre del trabajo: Ensayo
Reacciones De Oxidación**

Materia: Química Orgánica I

Grado: 1°



REACCIONES DE OXIDACION EN QUIMICA ORGANICA

En Química Orgánica existen igualmente reacciones redox, si bien es más complejo determinar el estado de oxidación del carbono, ya que, en una misma cadena, cada carbono puede tener un estado de oxidación distinto, y como consecuencia de ello, al calcular el estado de oxidación, en ocasiones salen números fraccionarios, que no son sino las medias aritméticas de los estados de oxidación de cada uno de los átomos de carbono.

Las reducciones orgánicas, las oxidaciones orgánicas o las reacciones redox orgánicas son reacciones redox en las que intervienen compuestos orgánicos como reactivos.

Las reacciones de oxidación-reducción más habituales son:

- Oxidación de alquenos
- Ozonolisis.
- Oxidación de alcoholes.
- Oxidación y reducción de aldehídos y cetonas.
- Combustión.



OXIDACION DE ALCANOS

La combustión de los alcanos es una de las reacciones orgánicas más importantes si se tiene en cuenta la masa de material que utiliza este proceso.

La combustión de gas natural, gasolina y fuel implica en su mayor parte la combustión de alcanos. Sin embargo, esta combustión deja de ser una reacción orgánica típica porque en primer lugar los reactivos de la reacción son en realidad mezclas de alcanos y en segundo lugar porque el producto deseado de la reacción es el calor que desprende y no los productos obtenidos en ella.



Sin embargo, en muchos procesos de combustión, como la quema de gasolina en un motor, no se logra una oxidación completa del carbono generándose en muchos casos monóxido de carbono. Otros productos, como los aldehídos, también son el resultado de una combustión incompleta de los alcanos.

Cuando se produce una explosión en un motor de combustión interna el pistón es impulsado hacia delante con un golpe más bien violento. Estas explosiones prematuras dan lugar al fenómeno conocido como picado.

La tendencia de una gasolina a causar el picado de un motor depende de la naturaleza de los hidrocarburos que la componen.

En general, los hidrocarburos ramificados inhiben la tendencia al picado de la gasolina. La tendencia al picado se mide cuantitativamente mediante el número de octanos. En esta escala arbitraria se asigna el valor cero al heptano y el valor 100 al 2,2,4-trimetilpentano. n-heptano 2,2,4-trimetilpentano

Por ejemplo, una gasolina con un número de octanos de 86 significa que su tendencia a provocar el picado del motor es equivalente a una mezcla compuesta por un 86% de 2,2,4-trimetilpentano y de 14% de heptano.

Los alcanos son difíciles de oxidar selectivamente. La oxidación ocurre en la posición bencílica. Oxidación de Alquenos y Alquinos. Los alquenos pueden oxidarse a ácidos carboxílicos, sufriendo la ruptura del doble enlace.



REACCIONES DE COMBUSTION

Las reacciones de combustión son reacciones donde interviene el oxígeno como reactivo. Transcurren rápidamente y tiene lugar un gran desprendimiento de luz y calor. Una gran parte de las reacciones exotérmicas son reacciones de combustión.

Muchos de los compuestos que utiliza el cuerpo humano son fuentes de energía, ya que reaccionan de manera análoga a cualquier combustible para dar CO₂ y H₂O.

Sin embargo, en el interior del organismo, las reacciones tienen lugar lentamente y a la temperatura corporal. Son reacciones de oxidación y no de combustión.



Aproximadamente el 40% de la energía producida se utiliza para efectuar trabajo en el sistema muscular y el sistema nervioso. El resto se libera mediante calor, una parte se utiliza para mantener estable la temperatura del cuerpo.

Cuando el organismo produce demasiado calor el cuerpo lo elimina produciendo sudor que al evaporarse absorbe energía y enfría el cuerpo.

Combustibles

Son las sustancias que reaccionan con el oxígeno en las combustiones. Tiene una gran importancia económica, ya que son fuentes de energía.

Son muchos los factores que determinan cuál es el mejor combustible para una aplicación determinada: los precios del combustible, la facilidad con que se quema, la contaminación que causa, etc.

La energía específica o cantidad de energía producida por gramo.

OXIDACION DE ALQUENOS

Los ácidos carboxílicos se pueden obtener rompiendo alquenos con permanganato de potasio en medios ácidos o básicos y calentando.

Esta reacción genera productos similares a la ozonólisis, aunque en lugar de aldehídos da ácidos carboxílicos.

Los alquenos terminales liberan dióxido de carbono en la oxidación con permanganato. También podemos obtener resultados similares a partir de la oxidación de alquenos con ozono seguido de tratamiento con agua oxigenada.

Algunos de los usos propuestos no son buenos métodos sintéticos para la obtención de ácidos carboxílicos por generar mezclas de productos.

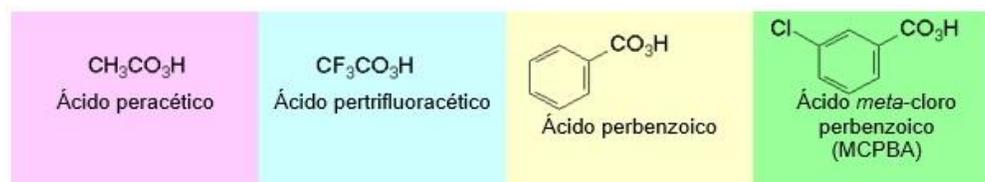
Podemos considerar los alquenos simétricos y los terminales como adecuados para obtener un sólo producto.

Los principales procesos de oxidación de los alquenos son los tres siguientes:

- EPOXIDACIÓN
- HIDROXILACION
- RUPTURA OXIDATIVA

EPOXIDACIÓN:

Los peroxiácidos son reactivos utilizados en la oxidación de alquenos. Los más comunes son los siguientes:



HIDROXILACION:

El tetraóxido de osmio y el permanganato de potasio pueden ser utilizados para oxidar alquenos produciendo dioles vecinales syn.

El permanganato de potasio y el tetraóxido de osmio en piridina son los reactivos

utilizados para la dihidroxilación de los alquenos. Ambas reacciones parecen proceder por el mismo mecanismo, una primera fase de ataque electrofílico sobre el alqueno en la que se mueven tres pares de electrones simultáneamente para formar un metalociclo en el que el átomo metálico ocupa el centro de un tetraedro de átomos de oxígeno y, una segunda fase, de reducción de ese éster cíclico. La reacción es un proceso concertado que produce la dihidroxilación anti del alqueno.

La reacción puede dar lugar a estereocentros en el producto, en este caso los alquenos cis producen un producto meso y los alquenos trans producen una mezcla racémica de enantiómeros.

RUPTURA OXIDATIVA:

Hay sustancias como los glicoles, alquenos y alquinos que pueden sufrir la ruptura de enlaces C-C formándose nuevos enlaces C-O.

Teniendo esto en cuenta, podrían utilizarse los procesos de epoxidación-hidrólisis e hidroxilación para obtener glicoles que posteriormente pueden sufrir ruptura oxidativa con NaIO_4 .

Como veremos, el uso de permanganato en medio ácido o de ozono, permite una oxidación intensa del alqueno que da lugar a la ruptura del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y a la formación de compuestos carbonílicos y ácidos carboxílicos.



RUPTURA OXIDATIVA CON PERMANGANATO DE POTASIO

El rompimiento oxidativo con permanganato se produce cuando el alqueno reacciona con una solución ácida o neutra concentrada de permanganato a altas temperaturas. Como resultado de la reacción se oxidan totalmente los dobles enlaces carbono-carbono de la molécula, pudiendo formarse ácidos carboxílicos, cetonas y dióxido de carbono como productos de la reacción.

Hay sustancias como los glicoles, alquenos y alquinos que pueden sufrir la ruptura de enlaces C-C formándose nuevos enlaces C-O.

En el caso de los glicoles, cuando son tratados con NaIO_4 el enlace de C-C entre los dos grupos OH se rompe y se forman nuevos enlaces C=O, dando lugar a aldehídos o cetonas en función de la estructura inicial del glicol.

Teniendo esto en cuenta, podrían utilizarse los procesos de epoxidación-hidrólisis e hidroxilación para obtener glicoles que posteriormente pueden sufrir ruptura oxidativa con NaIO_4 .

Sin embargo, es posible una ruptura oxidativa directa de alquenos si se utilizan oxidantes más potentes que los utilizados en la epoxidación y la hidroxilación. Como veremos, el uso de permanganato en medio ácido o de ozono, permite una oxidación intensa del alqueno que da lugar a la ruptura del doble enlace C=C y a la formación de compuestos carbonílicos y ácidos carboxílicos.

Cuando el permanganato es utilizado en medio básico la oxidación de un alqueno alcanza el glicol, pero cuando se hace en medio ácido en caliente se consigue la ruptura de la molécula del alqueno a la altura del doble enlace.

Cuando la ruptura oxidativa afecta a un alqueno terminal se produce CO_2

La ruptura oxidativa con KMnO_4 empieza con una adición al enlace pi formando un intermedio cíclico que se rompe para formar aldehídos o cetonas.



RUPTURA OXIDATIVA CON OZONO

Los alquenos reaccionan con ozono para formar aldehídos, cetonas o mezclas de ambos después de una etapa de reducción.

La ozonólisis rompe los alquenos, uniéndose cada carbono del alqueno a un oxígeno del ozono, el tercer oxígeno reacciona con el reductor.

La ozonólisis es un método importante para preparar aldehídos y cetonas, pero también se puede utilizar como método analítico para determinar alquenos.

Conocidos los productos de la ozonólisis se puede determinar la estructura del alqueno. Determina la estructura del alqueno que produce ciclohexanona y metanal en relación equimolar al romper con ozono.

El mecanismo de la ozonólisis consiste en una reacción 1,3-dipolar entre el ozono y un alqueno para formar el molozónido que rompe mediante la retro-1,3-dipolar generando nuevos dipolos y dipolarófilo, que mediante una nueva 1,3-dipolar forman el ozónido.

El ozónido rompe en la etapa de reducción dejando libres los carbonilos, el tratamiento del alqueno con ozono produce un ozónido, que posteriormente, en una segunda etapa, es descompuesto en un tratamiento oxidante o reductor.

El primero produce cetonas y ácidos carboxílicos y el segundo cetonas y aldehídos ya que en el medio de reacción estos últimos no se oxidan.

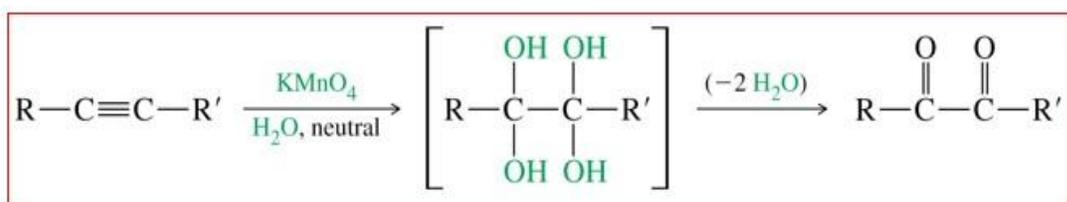
La ozonólisis permite convertir alquenos cíclicos en compuestos dicarboxílicos, la ozonólisis ha sido usada para determinar la posición de los dobles enlaces en un alqueno múltiple. Basta conectar los compuestos carbonílicos por los enlaces C=O.

OXIDACION DE ALQUINOS

La oxidación en los alquinos causa una ruptura en el triple enlace y la formación de ácidos. Al oxidarlo se usa permanganato de potasio obteniendo ácido etanoico, ácido metanoico, bióxido de manganeso (precipitado de color carmelito), hidróxido de potasio y agua.

Los alquinos son oxidados por los mismos reactivos que los alquenos. Como los alquinos son menos estables que los alquenos, las condiciones de reacción suelen ser más suaves. Por ejemplo, el permanganato en medio neutro reacciona con los alquinos disustituídos para producir dicetonas vecinales.

En el caso de los alquenos, para que se produzca un glicol (diol vecinal) es necesario que el permanganato se encuentre en medio básico.



En condiciones más vigorosas el alquino sufre ruptura oxidativa. Con permanganato en medio básico y en caliente los alquinos producen una mezcla de ácidos carboxílicos. La reacción también se puede producir en medio ácido.

Al contrario que en los alquenos, la ozonólisis de alquinos no produce ni aldehídos ni cetonas, solo ácidos carboxílicos (y dióxido de carbono cuando se trata de un alquino terminal).



OXIDACION DE ALCOHOLES

La oxidación de alcoholes forma compuestos carbonilos. Al oxidar alcoholes primarios se obtienen aldehídos, mientras que la oxidación de alcoholes secundarios forma cetonas.

Oxidación de alcoholes primarios a aldehídos

El trióxido de cromo con piridina en diclorometano permite aislar aldehídos con buen rendimiento a partir de alcoholes primarios.

Se conoce como PCC al trióxido de cromo con piridina y ácido clorhídrico en diclorometano.

Oxidación de alcoholes primarios a ácidos carboxílicos

El trióxido de cromo en medio ácido acuoso, el permanganato de potasio y el dicromato de potasio oxidan los alcoholes primarios a ácidos carboxílicos.

Oxidación de alcoholes secundarios a cetonas

Los oxidantes convierten los alcoholes secundarios en cetonas.

No es posible la sobre oxidación a ácido carboxílico.

La oxidación de alcoholes es una reacción orgánica importante.

Los alcoholes terciarios generan olefinas mediante su oxidación.

La oxidación directa de los alcoholes primarios a ácidos carboxílicos normalmente transcurre a través del correspondiente aldehído, que luego se transforma por reacción con agua en un hidrato de aldehído $R-CH_2OH$, antes de que pueda ser oxidado a ácido carboxílico.

A menudo es posible interrumpir la oxidación de un alcohol primario en el nivel de aldehído mediante la realización de la reacción en ausencia de agua, de modo que no se puedan formar hidratos de cetonas.

Los alcoholes por oxidación se pueden convertir en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos. Los alcoholes secundarios se oxidan para dar cetonas.

Uno de los oxidantes más empleados para efectuar esta conversión es el ácido crómico.



OXIDACION DE CADENAS LATERALES DE COMPUESTOS AROMATICOS

Una cadena lateral en química orgánica y en bioquímica es un sustituyente o grupo químico unido a un grupo funcional o a la cadena principal de una molécula orgánica.

Un grupo R es una etiqueta genérica para una cadena lateral

El permanganato y el dicromato de potasio en caliente oxidan alquilbencenos a ácidos benzoicos. Esta reacción sólo es posible si en la posición bencílica existe al menos un hidrógeno.

La oxidación de los hidrocarburos aromáticos con una o más cadenas laterales puede efectuarse de tal forma que el oxígeno actúe solamente sobre estas últimas y sin que se produzcan roturas del anillo bencénico, ya que cada constituyente de la molécula se comporta más o menos como si estuviera aislado.

OXIDACION DE AMINAS

Se pueden considerar a las aminas como compuestos nitrogenados derivados del amoníaco en el que uno o más grupos alquilo o arilo están unidos al nitrógeno. El átomo de nitrógeno de la molécula de amoníaco contiene un par electrónico libre, de manera que la forma de esta molécula, considerando en ella al par de electrones no enlazantes, es tetraédrica ligeramente distorsionada. El par aislado de electrones no enlazantes ocupa una de las posiciones tetraédricas. El ángulo del enlace H-N-H del amoníaco es de 107° , y tanto la forma de la molécula como el valor anterior se pueden explicar admitiendo una hibridación sp^3 en el átomo de nitrógeno. El par electrónico libre provoca una compresión del ángulo que forman entre sí los orbitales híbridos sp^3 , reduciéndolo de 109° a 107° grados. En las aminas, como la trimetilamina, el ángulo del enlace C-N-C no está tan comprimido como en el amoníaco porque los grupos alquilo, más voluminosos que los átomos de hidrógeno, abren ligeramente el ángulo, como se muestra a continuación.

N H
H 107° 108° N H₃ C H₃ C H₃ amoníaco trimetilamina La consecuencia más importante que cabría extraer de la hibridación sp^3 del átomo de nitrógeno de las aminas es que una amina, formada por tres sustituyentes distintos enlazados al átomo de nitrógeno, contendría un centro estereogénico y, en consecuencia, no se podría superponer con su imagen especular, y por tanto debería ser ópticamente activa. Sin embargo, una amina con tres sustituyentes diferentes no presenta actividad óptica debido a la interconversión de enantiómeros.

Las aminas primarias se oxidan con mucha facilidad pero con frecuencia se obtienen mezclas complejas de productos

Las aminas secundarias se oxidan fácilmente para dar hidroxilaminas, aunque también se forman varios subproductos y con frecuencia los rendimientos son bajos.

Las aminas terciarias se oxidan, con H_2O_2 o ácido m-cloroperoxibenzoico, a óxidos de amina con buenos rendimientos.

Debido a la carga positiva en el átomo de nitrógeno, los óxidos de amina pueden participar en reacciones de eliminación, denominadas reacciones de eliminación de Cope. El oxígeno del óxido de amina es el centro básico que se requiere en el proceso de eliminación.

Grupo: "A"
