

CLASIFICACION DE LAS REACCIONES ORGANICAS



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química

CLASIFICACION DE LAS REACCIONES ORGANICAS

Silvia Contreras

VII Escuela Venezolana

para la Enseñanza de la **Química**

Mérida, del 05 al 09 de Diciembre de 2005



VII ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Edición 2005

El libro ***Clasificación de la reacciones orgánicas***, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la *VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*. La *Escuela* es un programa organizado por CELCIEC-ULA, diseñada en base a Cursos de Actualización dirigidos a los docentes de Química de la Educación Básica, Media y Diversificada.

Evaluación de la edición: Bernardo Fontal, Ricardo Contreras

Comité organizador del VII Encuentro con la Química:

Bernardo Fontal, Fernando Bellandi,
Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Silvia Contreras

E-mail:

Portada: Yanelly Gavidia

Diseño y diagramación: Smart Service C.A.

Se autoriza la reproducción parcial y total de esta obra, únicamente para fines de enseñanza, respetando los créditos del VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2005, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: escuela_dequimica@hotmail.com

Hecho en Venezuela
Depósito legal:



1.-INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos

son los compuestos químicos constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno y muchas veces con nitrógeno, azufre, fósforo, boro, halógenos. No son moléculas orgánicas los carburos, los carbonatos y los óxidos del carbón. Las moléculas orgánicas pueden ser:

Moléculas orgánicas naturales

Son las sintetizadas por los seres vivos y se conocen como biomoléculas y son estudiadas por la bioquímica.

Moléculas orgánicas artificiales

Son sustancias que no existen en la naturaleza y han sido fabricadas por el hombre como los plásticos. La mayoría de los compuestos orgánicos puros se producen artificialmente.

La línea que divide las moléculas orgánicas de las inorgánicas ha originado polémicas e históricamente ha sido arbitraria, pero generalmente, los compuestos orgánicos tienen carbono con enlaces de hidrógeno, y los compuestos inorgánicos no.

Para los químicos antiguos las sustancias orgánicas procederían de fuentes animales o vegetales, mientras las sustancias inorgánicas serían las de procedencia mineral. Aunque durante muchos años se creyó que entre química orgánica y química inorgánica existía una barrera infranqueable, a principios del siglo XIX, tras conseguir el químico alemán Wöhler sintetizar la urea, un producto orgánico, a partir de sustancias inorgánicas, se comprobó que tal división era totalmente artificial, algo que es completamente evidente actualmente.

El carbono es un elemento químico de número atómico 6 y símbolo C.

Es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante. Es el pilar básico de la química orgánica,



se conocen cerca de 10 millones de compuestos de carbono, y forma parte de todos los seres vivos.



El carbono presenta una gran afinidad para enlazarse químicamente con otros átomos incluyendo átomos de carbono con los que puede formar largas cadenas. El carbono forma enlaces con el hidrógeno formando los hidrocarburos, compuestos esenciales para la industria y el transporte, y combinados con el oxígeno forma una gran variedad de compuestos, como por ejemplo los ácidos grasos, esenciales para la vida. Además, su pequeño radio atómico le permite formar enlaces múltiples.

2. QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DEL CARBONO.

El átomo de carbono, debido a su configuración electrónica, presenta una importante capacidad de combinación. Los átomos de carbono pueden unirse entre sí formando estructuras complejas y enlazarse a átomos o grupos de átomos que confieren a las moléculas resultantes propiedades específicas. La enorme diversidad en los compuestos del carbono hace de su estudio químico una importante área del conocimiento puro y aplicado de la ciencia actual.

Durante mucho tiempo la materia constitutiva de los seres vivos estuvo rodeada de no pocas incógnitas. Frente a la materia mineral presentaba, entre otras, una característica singular, su capacidad de combustión. Parecía como si los únicos productos capaces de arder hubieran de proceder de la materia viviente. En los albores de la química como ciencia se advirtió, además, que si bien la materia



procedente de organismos vivos podía degradarse en materia mineral por combustión u otros procesos químicos, no era posible de ninguna manera llevar a cabo en el laboratorio el proceso inverso.

Argumentos de este estilo llevaron a **Berzelius**, a comienzos del siglo XIX, a sugerir la existencia de dos tipos de materia en la naturaleza, la **materia orgánica** o materia propia de los seres vivos, y la **materia inorgánica**. Para justificar las diferencias entre ambas se admitió que la materia orgánica poseía una composición especial y que su formación era debida a la intervención de una influencia singular o «fuerza vital» exclusiva de los seres vivos y cuya manipulación no era posible en el laboratorio. La crisis de este planteamiento, denominado vitalismo, llevó consigo el rápido desarrollo de la química de la materia orgánica en los laboratorios, al margen de esa supuesta «fuerza vital».

En la actualidad, superada ya la vieja clasificación de Berzelius, se denomina **química orgánica** a la química de los derivados del carbono e incluye el estudio de los compuestos en los que dicho elemento constituye una parte esencial, aunque muchos de ellos no tengan relación alguna con la materia viviente.

3. EL ÁTOMO DE CARBONO.

El **átomo de carbono** constituye el elemento esencial de toda la química orgánica, y dado que las propiedades químicas de elementos y compuestos son consecuencia de las características electrónicas de sus átomos y de sus moléculas, es necesario considerar la configuración electrónica del átomo de carbono para poder comprender su singular comportamiento químico.

Se trata del elemento de **número atómico $Z = 6$** . Por tal motivo su **configuración electrónica** en el estado fundamental o no excitado es $1s^2 2s^2 2p^2$. La existencia de cuatro electrones en la última capa sugiere la posibilidad bien de ganar otros cuatro convirtiéndose en el ion C^{4-} cuya configuración electrónica coincide con la del gas noble Ne, bien de perderlos pasando a ion C^{4+} de configuración electrónica idéntica



a la del He. En realidad una pérdida o ganancia de un número tan elevado de electrones indica una dosis de energía elevada, y el átomo de carbono opta por compartir sus cuatro electrones externos con otros átomos mediante enlaces covalentes. Esa cuádruple posibilidad de enlace que presenta el átomo de carbono se denomina **tetravalencia**.

4. HIBRIDACIÓN DE ORBITALES

La **geometría de las moléculas** en general y la de los compuestos del carbono en particular, puede explicarse recurriendo a la idea de **hibridación de orbitales**. El análisis de tres átomos típicos, el berilio (Be), el boro (B) y el carbono (C) permite ilustrar este fenómeno mecanocuántico. En el átomo de **berilio** tiene como configuración electrónica $1s^2 2s^2$; a pesar de que todos sus orbitales están completos se combina dando lugar a moléculas lineales con dos enlaces.

La explicación de este hecho experimental es la siguiente: cuando el átomo de Be se excita, un electrón 2s es promovido al orbital $2p_x$ y la **configuración electrónica del berilio excitado, Be^*** , se convierte en $1s^2 2s^1 2p_x^1$. Los dos electrones desapareados 2s y $2p_x$ pueden dar lugar a sendos enlaces. La observación experimental demuestra que ambos enlaces son equivalentes y la teoría cuántica del enlace químico explica este hecho recurriendo a la idea de hibridación. Cuando el berilio se excita, se produce una combinación entre los orbitales 2s y $2p_x$ que da lugar a sendos **orbitales híbridos sp** equivalentes.

En el átomo de **boro**, de configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p_x^1$, sucede algo similar y el **boro excitado, B^*** , adquiere la configuración $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ por la promoción de un electrón 2s a un orbital 2p. Los orbitales correspondientes a los tres electrones desapareados se **hibridan** dando lugar a **tres orbitales equivalentes sp^2** que determinan la geometría trigonal plana de sus enlaces.



El átomo de **carbono**, con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en el estado fundamental, se convierte por efecto de la excitación, **configuración electrónica del carbono excitado, C***, en $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ con cuatro electrones desapareados, cuyos orbitales respectivos se **hibridan** para dar lugar a **cuatro orbitales equivalentes sp^3** cuyos lóbulos se orientan tetraédricamente.

“Los lóbulos principales de los orbitales que resultan de la hibridación se denominan, con frecuencia, nubes activas porque son ellas las que participan en la formación del enlace”.

5. Grupos funcionales.

La química de los compuestos orgánicos se puede explicar clasificando los compuestos de acuerdo con sus grupos funcionales. **Los grupos funcionales** son estructuras submoleculares, caracterizadas por una **conectividad** y **composición específica elemental**, que confiere **reactividad** a la molécula que los contiene. Dentro de una molécula, un grupo funcional puede ser sometido a un conjunto característico de reacciones independientemente de los demás átomos que se encuentren cerca del centro reactivo.

Los contornos pueden afectar las velocidades de las reacciones pero los aspectos esenciales de éstas permanecen iguales.

Los grupos funcionales más comunes son:

| Grupo funcional | Tipo de compuesto | Fórmula del compuesto | Prefijo | Sufijo |
|-----------------|-------------------|-----------------------|---------|--------|
| Grupo alquilo | Alcano | R | -il- | -ano |
| Grupo alqueno | Alqueno | R=R | -enil- | -eno |
| Grupo alquino | Alquino | R≡R | -inil- | -ino |



| | | | | |
|---|-------------------|----------------------|-------------------------|--|
| Grupo arilo | Areno | — | — | — |
| Grupo amino | Amina | NR ₃ | amino- | -amina |
| Grupo hidroxilo | Alcohol | R-OH | hidroxi- | -ol |
| Grupo alcoxi o ariloxi | Éter | R-O-R' | alquiloxi o ariloxi | <i>Según el alcohol de procedencia: alquil alquil éter</i> |
| Grupo carbonilo | Aldehido | R-C(=O)H | oxo- | -al |
| | Cetona | R-C(=O)-R' | oxo- | -ona |
| Grupo carboxilo Grupo acilo | Ácido carboxílico | R-COOH | carboxi- | -ico |
| Grupo alcoxycarbonilo oariloxycarbonilo Grupo acilo | Éster | R-COO-R' | -iloxycarbonil- (-COOR) | <i>Según el alcohol y ácido de procedencia: alquilato de alquilo</i> |
| Grupo acilo | Amida | R-C(=O)N(-H)-R' | amido- | <i>Según la amina y ácido de procedencia: alquil alcanamida</i> |
| Grupo acilo | Anhídrido | (RCO) ₂ O | Anhídrido -ico | — |
| Grupo acilo | Haluro de ácido | -COX | Haloformil- | Haluro de -oílo |

Hay bastantes grupos funcionales, aparte de amidas y aminas, que contienen átomos de nitrógeno:



| Grupo funcional | Tipo de compuesto | Fórmula | Prefijo | Sufijo |
|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|--------|
| – | hidracina | R ₂ N-NR ₂ | – | – |
| – | Hidroxilamina | -NOH | – | – |
| – | Nitrilo o cianuro | R-CN | alquil nitrilo | – |
| – | Isonitrilo | R-NC | alquil isonitrilo | – |
| – | Isocianato | R-NCO | alquil isocianato | – |
| – | Isotiocianato | R-NCS | alquil isotiocianato | – |
| Grupo azo | Azoderivado | R-N=N-R' | – | – |
| – | Diazoderivado | R=N=N | – | – |
| – | Sal de diazonio | -N≡N | – | – |
| – | Azida | -N=N=N | – | – |

Grupos funcionales que contienen azufre:

| Tipo de compuesto | Grupo funcional | Fórmula | Prefijo | Sufijo |
|-------------------|-----------------|-----------------------|---------|--------|
| Tioéter o sulfuro | – | R-S-R' | – | – |
| Tiol | – | R-SH | – | – |
| Sulfóxido | – | R-SO-R' | – | – |
| Sulfona | – | R-SO ₂ -R' | – | – |
| Ácido sulfónico | – | RSO ₃ H | – | – |

Otros grupos funcionales:

| Término | Fórmula | Prefijo | Sufijo |
|--------------|-----------------------------------|--|--------|
| Fosfodiéster | R-OP(=O) ₂ O-R' | – | – |
| Fenilo | R-C ₆ H ₅ | – | – |
| Piridilio | R-C ₅ H ₄ N | – | – |
| Metilo | R-CH ₃ | metil- (al igual que con otros: etil, propil, butil, etc.) | – |



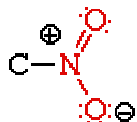
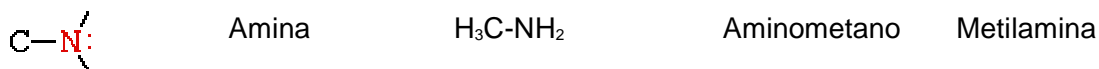
La combinación de los nombres de los grupos funcionales con los nombres de los alcanos de los que proceden genera una nomenclatura sistemática poderosa para denominar a los compuestos orgánicos. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es el organismo que dicta las reglas de nomenclatura de los compuestos orgánicos e inorgánicos. (<http://www.iupac.org>).

Grupos Funcionales exclusivos del Carbono

| Fórmula | Nombre | Ejemplo | Nombre IUPAC | Nombre Común |
|---------|---------|----------------------------------|--------------|--------------|
| | Alqueno | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | Etheno | Etileno |
| | Alquino | $\text{HC}\equiv\text{CH}$ | Ethino | Acetileno |
| | Areno | C_6H_6 | Benceno | Benceno |

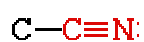
Grupos Funcionales con enlace simple a Heteroátomo

| Fórmula | Nombre | Ejemplo | Nombre IUPAC | Nombre Común |
|---------|----------------|---|--------------|------------------|
| | Haluro | $\text{H}_3\text{C-I}$ | Iodometano | Ioduro de metilo |
| | Alcohol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | Etanol | Alcohol etílico |
| | Éter | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | Dietil éter | Eter |
| | Amina | $\text{H}_3\text{C-NH}_2$ | Aminometano | Metilamina |
| | Nitro Comuesto | $\text{H}_3\text{C-NO}_2$ | Nitrometano | |
| | Tiol | $\text{H}_3\text{C-SH}$ | Methanotiol | Metil mercaptano |

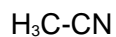


Grupos Funcionales con enlace múltiple a Heteroátomos

| Fórmula | Nombre | Ejemplo | Nombre | IUPAC | Nombre Común |
|---|-------------------|--|----------------------|-------|----------------------|
| $\text{C}-\text{N}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus}$ | Nitrilo | $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ | Etanonitrilo | | Acetonitrilo |
| $\text{C}-\text{SH}$ | Aldehido | H_3CCHO | Etanal | | Acetaldehido |
| $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ | Tiol | $\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$ | Methanotiol | | Metil mercaptano |
| | Cetona | H_3CCOCH_3 | Propanona | | Acetona |
| | Acido Carboxílico | $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$ | Acido Etanoico | | Acido acético |
| | Ester | $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | Etanoato de etilo | | Acetato de etilo |
| | Haluro de Sulfuro | $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ | Dimetil sulfuro | | |
| | ácido | H_3CCOCl | Cloruro de etanoilo | | Cloruro de acetilo |
| | Amida | $\text{H}_3\text{CCON}(\text{CH}_3)_2$ | N,N-Dimetiletanamida | | N,N-Dimetilacetamida |

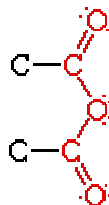
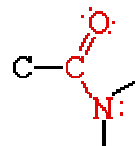
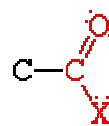
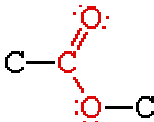
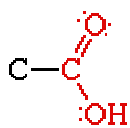
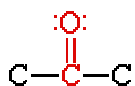
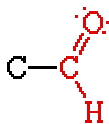


Nitrilo



Etanonitrilo

Acetonitrilo



Aldehido



Etanal

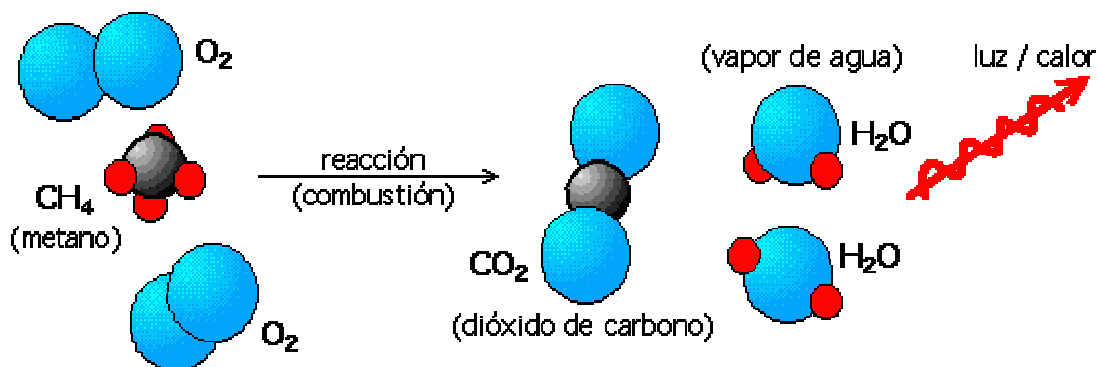
Acetaldehido

6. Tipos de reacciones orgánicas

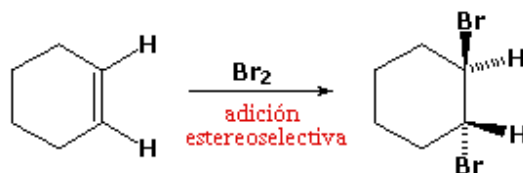
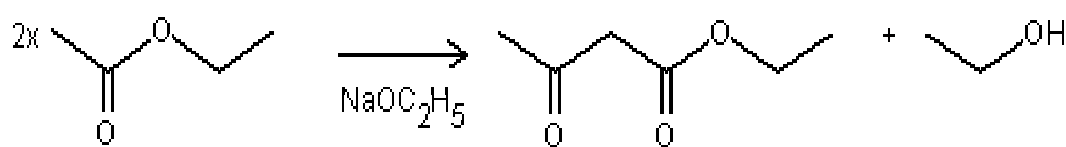
Reacción química. Proceso mediante el cual una o más sustancias (elementos o compuestos) denominadas reactivos, sufren un proceso de transformación o

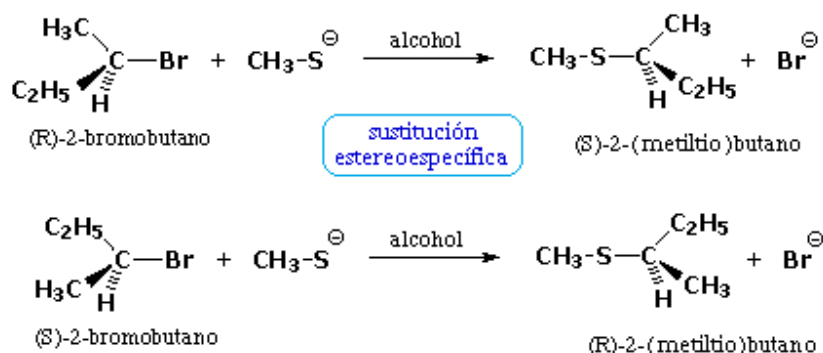


combinación para dar lugar a una serie de sustancias (elementos o compuestos) denominadas productos. En una reacción química se produce desprendimiento o absorción de calor u otras formas de energía.



Las **transformaciones de la materia** producen cambios en unas sustancias para obtener otras diferentes. La transformación da por resultado un cambio en la composición, constitución y/o configuración del sustrato.

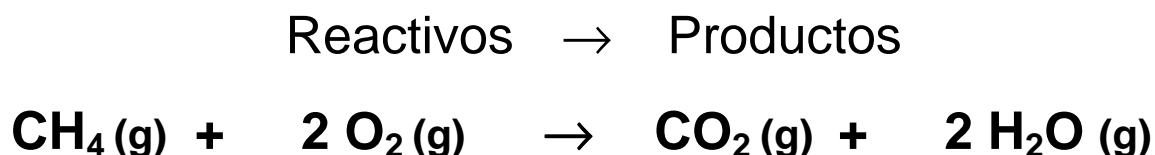




En estas transformaciones, se parte de unas sustancias en el estado inicial, llamadas reactivos, y se obtienen otras diferentes en el estado final, llamadas productos. Por ejemplo, cuando se quema un pedazo de carbón, las sustancias iniciales o reactivos son el carbono y el oxígeno del aire, y entre las sustancias finales o productos, encontramos al dióxido de carbono.

Para que la reacción química tenga lugar es necesario que las sustancias iniciales se encuentren en condiciones favorables. Volviendo al ejemplo anterior, un pedazo de carbón no se quemará (no producirá una reacción química) si está húmedo o si el aire contiene poco oxígeno.

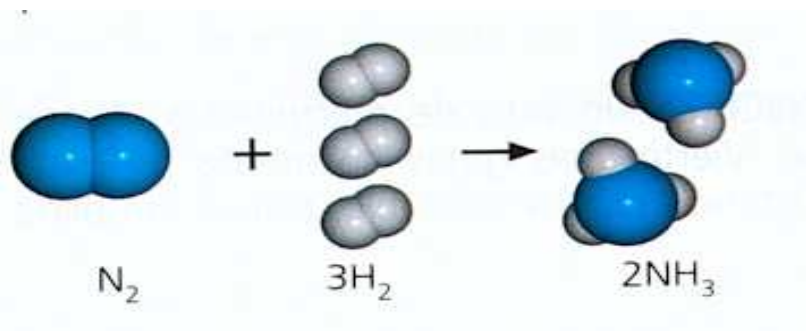
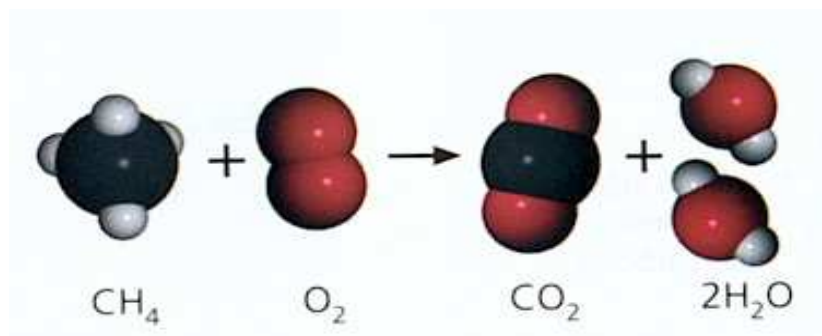
Las reacciones se representan mediante **ecuaciones químicas**. En una ecuación química hay dos términos. En el primero, el de la derecha, se escriben los reactivos, expresados mediante sus fórmulas químicas correspondientes y separados por un signo más. A la izquierda, el segundo término, en el que aparecen los productos, también representados por sus fórmulas químicas correspondientes y con signos más entre ellos. Entre ambos términos suele ponerse una flecha que indica que se ha producido la reacción química correspondiente.





Es necesario realizar un ajuste de la ecuación química para que el número de átomos de cada elemento en los reactivos sea igual al que existe en los productos. Fue Lavoissier, químico francés, quien propuso que las ecuaciones químicas deben ajustarse. Este ajuste puede hacerse de varias maneras la más sencilla de las cuáles es la de tanteo. **Resumiendo, las ecuaciones químicas son las representaciones simbólicas de las reacciones reales. En ellas, el número de átomos de cada elemento es el mismo en las sustancias iniciales y en las finales.**

Las reacciones químicas pueden ser representadas mediante **modelos moleculares**, dibujando los átomos como si fueran esferas y construyendo así las moléculas de las sustancias que intervienen en una reacción. Con la utilización de los modelos moleculares podemos entender mejor la **conservación de la materia en las reacciones químicas**, puesto que el número de esferas de cada clase debe ser el mismo en las sustancias iniciales y en las finales, es decir, en los reactivos y en los productos.





6. Clasificación de las Reacciones Orgánicas.

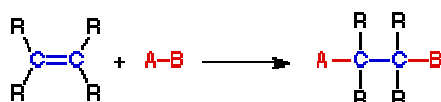
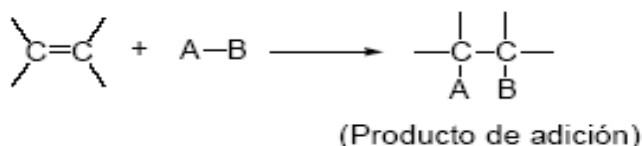
En cualquier texto de química orgánica aparecen un gran número de reacciones, que son las herramientas fundamentales del químico orgánico. Su buen uso va a depender de la organización que se haga de este recurso. La mayoría de estas reacciones se llevan a cabo en sitios específicos de reactividad conocida como son los **grupos funcionales**, y ellos constituyen un punto de referencia que nos permitirán organizar un esquema que nos permita recordar las reacciones involucradas. Pero lo más importante es entender como tiene lugar la reacción y reconocer los varios parámetros que influyen en su camino de reacción. A continuación, se indican diferentes métodos de clasificación de las reacciones más generales en Química Orgánica.

6.1. Clasificación por el tipo de transformación.

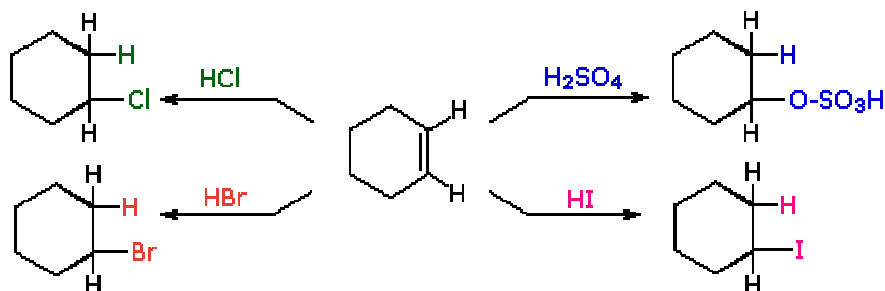
Las reacciones orgánicas se pueden agrupar y clasificar atendiendo al tipo de transformación que tiene lugar en el compuesto orgánico como:

6.1.1. Reacciones de adición.

Este tipo de reacciones consisten en la adición de dos especies químicas al enlace múltiple de una molécula insaturada, tal y como se indica de forma genérica en la siguiente ecuación química:



Este tipo de reacciones es muy común en los compuestos olefínicos y acetilénicos.



Otros ejemplos de adiciones al doble enlace: adición de bromo, adición de HBr , hidrogenación.

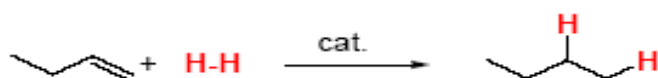
a) Adición de bromo a enlace doble



b) Adición de HBr a enlace doble

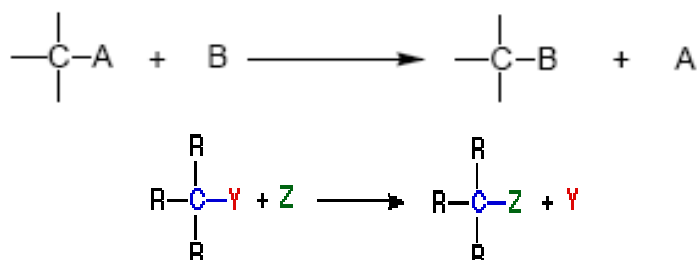


c) Hidrogenación de enlace doble



6.1.2. Reacciones de sustitución.

En las reacciones de sustitución se engloban aquellas reacciones en las que un átomo o grupo atómico es sustituido o desplazado por otro. La ecuación general para un proceso de sustitución es:



Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica de haluros de alquilo.



a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido

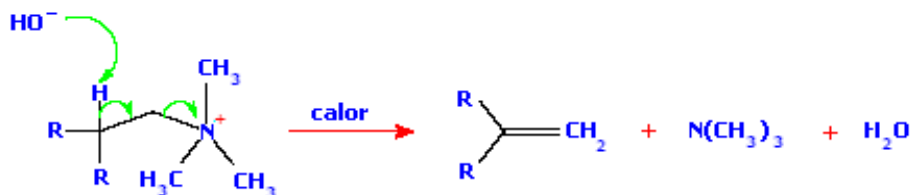
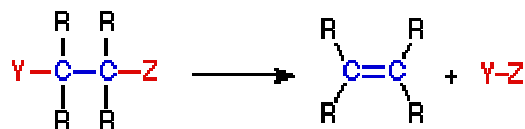
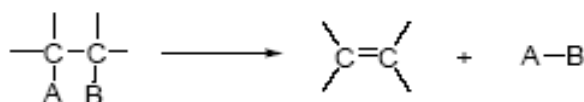


b) Reacción de sustitución nucleófila



6.1.3. Reacciones de eliminación.

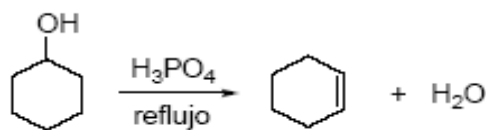
Este tipo de reacciones constituyen el proceso inverso de las reacciones de adición y consisten en la pérdida de átomos, ó grupo de átomos de una molécula, con formación de enlaces múltiples o anillos. La formulación general de las reacciones de eliminación es:



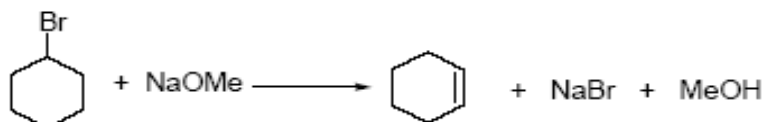
Ejemplos de este tipo de reacciones de eliminación son la reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno ó la reacción de deshidrobromación inducida por bases.



a) Deshidratación ácida de un alcohol

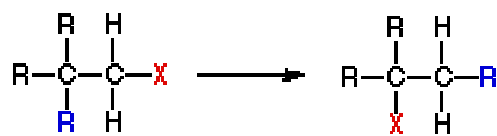


b) Reacción de eliminación básica en un haluro de alquilo

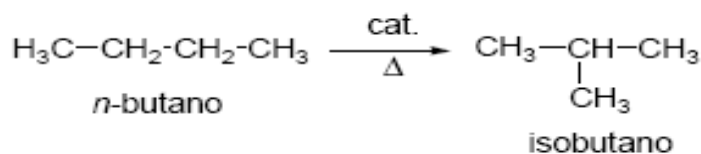


6.1.4. Reacciones de transposición.

Esta clase de reacciones consisten en un reordenamiento de los átomos de una molécula que origina otra con estructura distinta.



Un ejemplo de este tipo de reacciones es el proceso de conversión del *n*-butano en isobutano en presencia de determinados catalizadores.



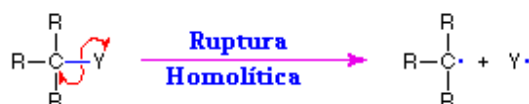
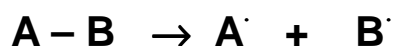
6.2. Clasificación por la forma en la que se rompen los enlaces.

Las reacciones orgánicas se pueden clasificar atendiendo a la forma en la que se rompen y se forman los enlaces químicos en dos grandes grupos:

6.2.1. Reacciones homolíticas. Estas reacciones tienen lugar cuando el enlace covalente se rompe de manera uniforme, equitativa; esto es cada uno de los fragmentos que surgen de la ruptura se lleva consigo a uno de los electrones que formaban parte del enlace original. Normalmente, este proceso da lugar a especies

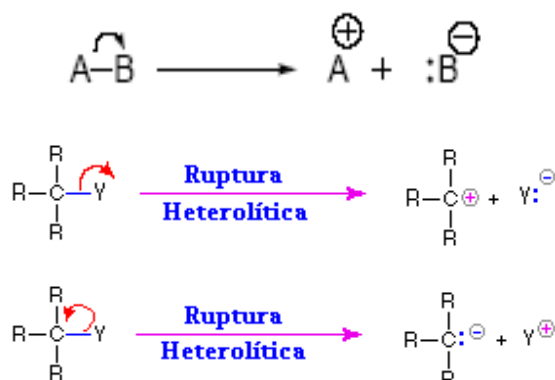


radicalarias, que son entidades químicas con un número impar de electrones. La formulación general de un proceso hemolítico es:



6.2.2. Reacciones heterolíticas.

Este tipo de reacciones se producen cuando la ruptura del enlace es asimétrica, es decir, uno de los dos fragmentos del enlace se queda con los dos electrones del enlace covalente original. Normalmente, este proceso origina una especie cargada negativamente (la que se lleva el par de electrones del enlace) y otra cargada positivamente, tal y como se describe a continuación:

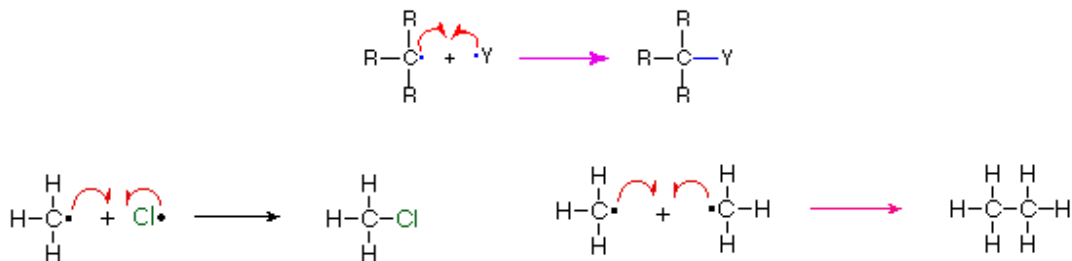
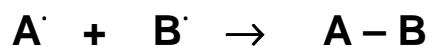


6.3. Clasificación por la forma en la que se forman los enlaces.

Las reacciones orgánicas también se pueden clasificar atendiendo al proceso de formación de los enlaces como:

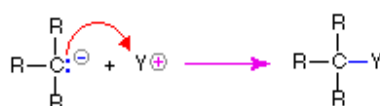
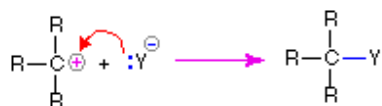
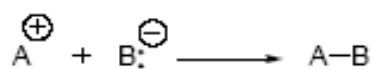
6.3.1. Reacciones de coligación.

Estas reacciones se producen cuando dos radicales libres se unen formando un enlace covalente. Este proceso es el inverso al de homólisis. Su formulación general es:



6.3.2. Reacciones de coordinación.

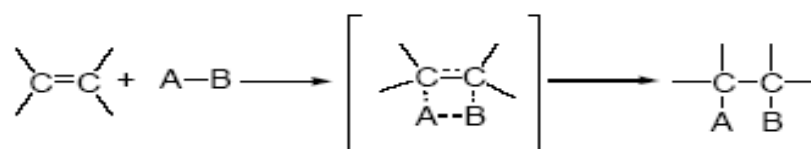
Reciben este nombre las reacciones en las que se enlazan un anión (o una especie con un exceso de densidad electrónica) y un catión (o una especie con huecos electrónicos). Este proceso es el inverso al de heterólisis. Su formulación general es:





6.4.2. Reacciones concertadas

Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce simultáneamente, como se indica a continuación:



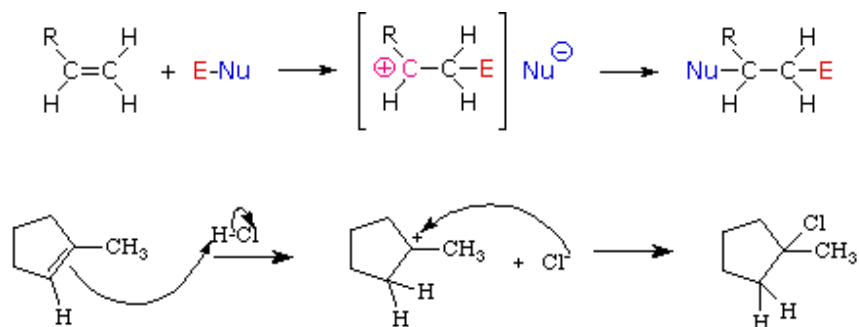
6.5. Clasificación según la naturaleza del reactivo atacante.

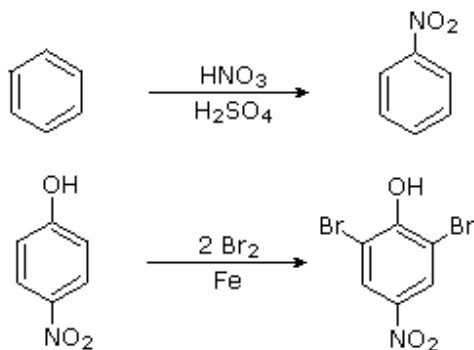
Una clasificación importante de las reacciones orgánicas se basa en la naturaleza del reactivo atacante. Según la definición de Lewis, un ácido es aquella especie capaz de aceptar electrones y una base es un dador de un par de electrones.

Los reactivos **electrofílicos** (o **electrófilos**) se definen como especies capaces de aceptar electrones y por consiguiente son ácidos de Lewis.

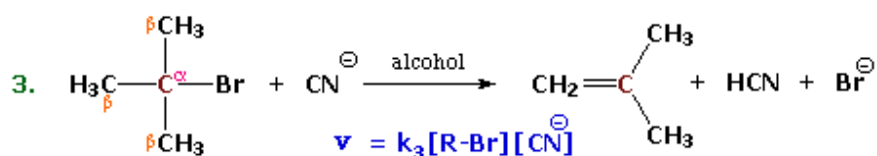
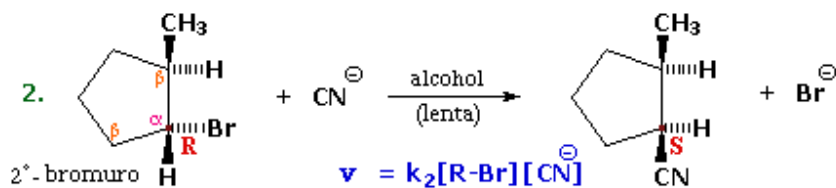
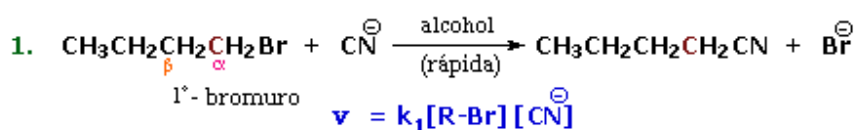
Los reactivos **nucleofílicos** o **nucleófilos** son reactivos dadores de electrones y por tanto bases de Lewis.

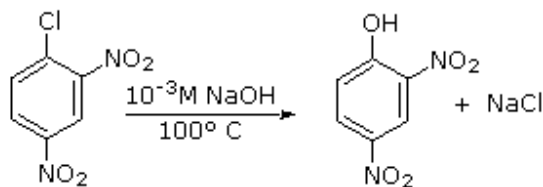
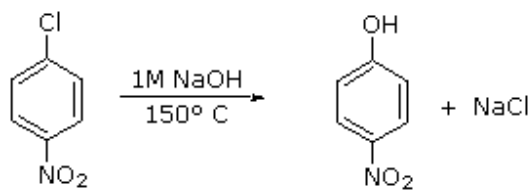
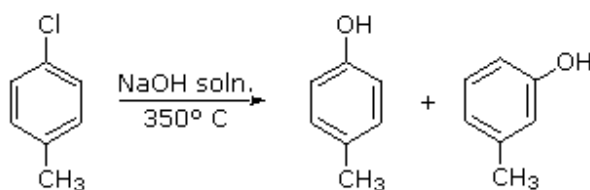
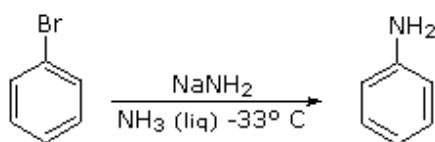
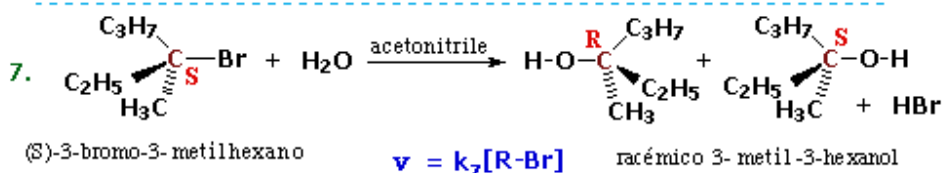
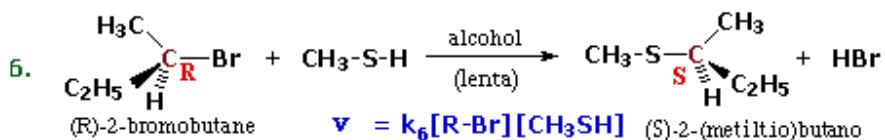
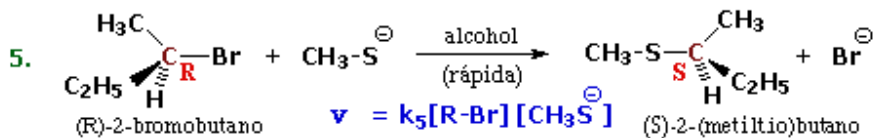
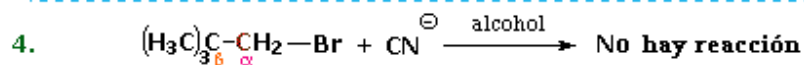
6.5.1. Reacciones electrofílicas:

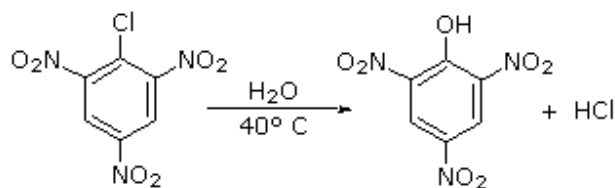




6.5.2. Reacciones nucleofílicas:





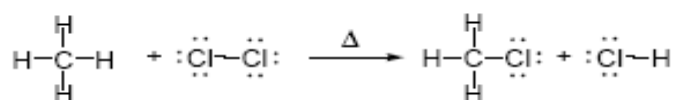


6.6. Reacciones de oxidación y reducción.

La oxidación y reducción no representan un tipo nuevo de reacciones sino más bien cambios que pueden acompañar a las reacciones de adición, sustitución y eliminación. En química inorgánica se refieren a la pérdida o ganancia de electrones por un átomo o ión. En los compuestos orgánicos esta transferencia de electrones no suele ser completa y el proceso redox se produce como consecuencia de un cambio en los enlaces covalentes entre átomos de distinta electronegatividad.

Para calcular el estado de oxidación en las moléculas orgánicas se admite que el carbono elemental se encuentra en un estado de oxidación de cero. La formación de un enlace entre el carbono con un átomo más electronegativo es un proceso de oxidación y la formación de un enlace entre el carbono y un átomo menos electronegativo es un proceso de reducción, ya que en estos cambios se produce una disminución o un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de carbono.

Por ejemplo, en la reacción de cloración del metano con cloro molecular a alta temperatura:



Aparentemente no ha ocurrido ninguna reacción redox, pues todos los átomos siguen compartiendo el mismo número de electrones. Tanto en los reactantes como en los productos los átomos de hidrógeno comparten dos electrones. El átomo de carbono del CH₄ comparte ocho electrones y en el clorometano (CH₃Cl) el átomo de carbono también comparte ocho electrones. Los dos átomos de cloro siguen

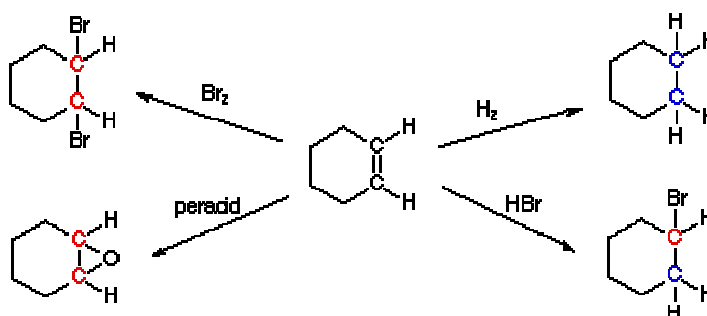


teniendo, tanto en el Cl_2 como en el CH_3Cl , tres pares electrónicos libres y un par electrónico compartido. Si se analiza la reacción con más profundidad se puede apreciar que el átomo de carbono ha experimentado una cesión parcial de densidad electrónica y los átomos de cloro una ganancia parcial de densidad electrónica: el átomo de carbono del CH_4 se ha oxidado y los átomos de cloro se han reducido debido a la mayor electronegatividad del átomo de cloro respecto del carbono e hidrógeno. En conclusión, en la reacción de cloración del metano el cloro ha actuado de oxidante y el metano de reductor.

Las siguientes reglas pueden ayudar en la determinación de los procesos redox orgánicos:

1. Si el número de átomos de hidrógeno enlazados a un carbono aumentan, y/o si el número de enlaces a átomos más electronegativos disminuyen, el átomo de carbono en cuestión ha sido **reducido**.
2. Si el número de átomos de hidrógeno enlazados a un carbono disminuyen, y/o si el número de enlaces a átomos más electronegativos aumentan, el átomo de carbono en cuestión ha sido **oxidado**.

Estas reglas se aplican en las siguientes cuatro adiciones que implican el mismo sustrato, ciclohexeno. Los átomos de carbono coloreados de azul han sido reducidos, mientras que los coloreados de rojo han sido oxidados.





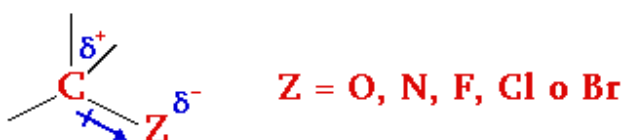
6.7. Clasificación según la condiciones polares y no polares de las reacciones.

Las reacciones orgánicas pueden ser llevadas a cabo en condiciones polares ó en condiciones no polares. Las reacciones que se llevan a cabo en solventes polares, como agua o alcohol, casi siempre requieren de la presencia de un catalizador ácido o básico, y los reactantes pueden tener carácter iónico o formar productos iónicos.

6.7.1. Reacciones polares:

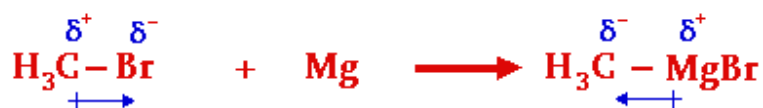
Para determinar si una reacción procede en condiciones polares, iónicas, se necesita primero observar la polaridad de los enlaces en la molécula. La mayoría de las moléculas son eléctricamente neutras; sin embargo, ciertos enlaces dentro de la molécula, particularmente los enlaces en los grupos funcionales, frecuentemente son polares. La polaridad del enlace es una consecuencia de la distribución asimétrica de la densidad electrónica en el enlace, y es debida a la electronegatividad intrínseca de los átomos implicados. Los átomos de O, N, F, Cl, y Br son más electronegativos que el átomo de C. Un átomo de carbono enlazado a cualquiera de estos átomos electronegativos adquiere una carga parcial positiva (δ^+) y el átomo electronegativo una carga parcial negativa (δ^-).

ENLACE POLAR

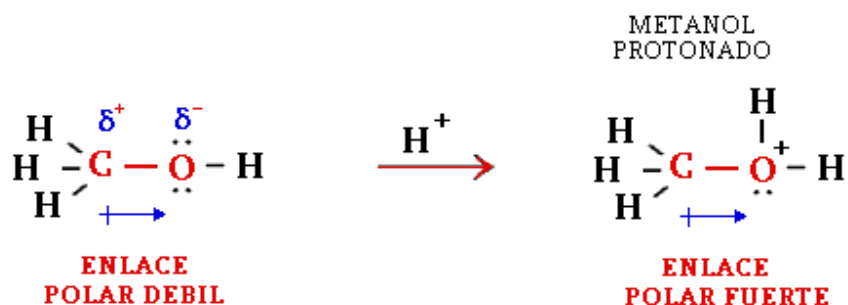


El enlace C – Z es un enlace polar.

El átomo de carbono también puede formar enlaces con átomos menos electronegativos, como es el caso de enlaces C – Metal, dónde el átomo de carbono esta negativamente polarizado con respecto al metal.

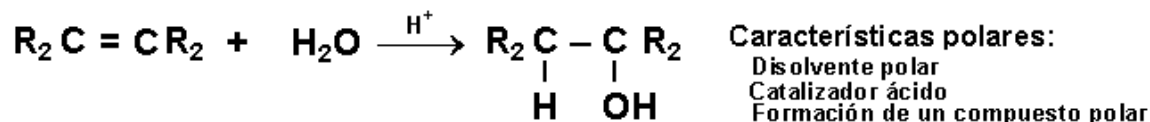


Los enlaces polares pueden también ser el resultado de la interacción de los grupos funcionales con el: solvente, cationes metálicos y/o ácidos y bases. Así, la polaridad del enlace C – O en el metanol, es incrementada por la protonación.

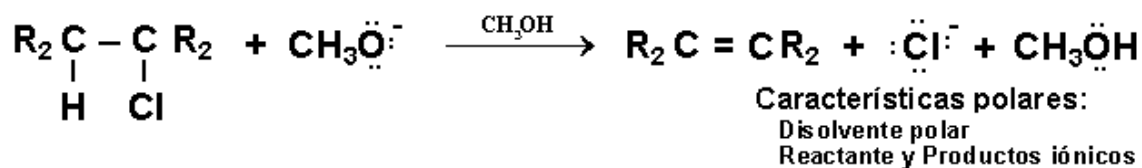


Algunos ejemplos de reacciones polares:

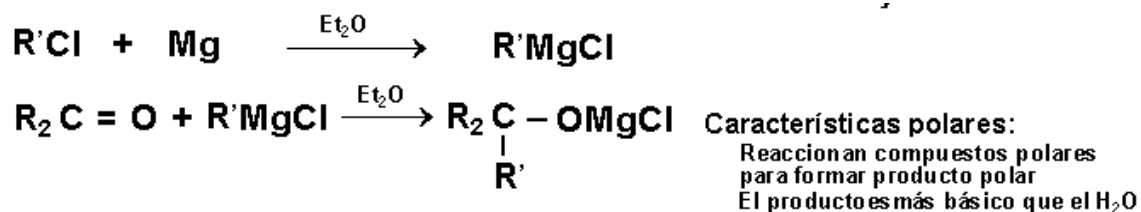
Adición de agua a alquenos. Hidratación.



Deshidrohalogenación de haluros de alquilo.

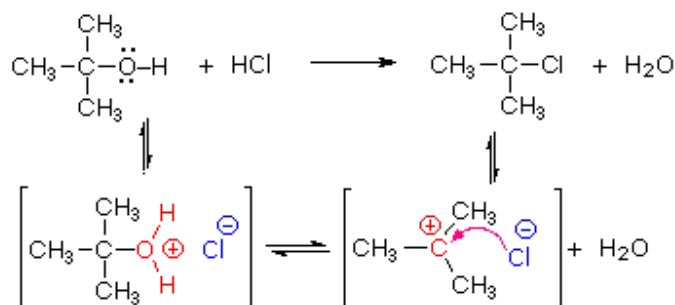


Síntesis de Alcoholes a partir del Reactivo de Grignard.

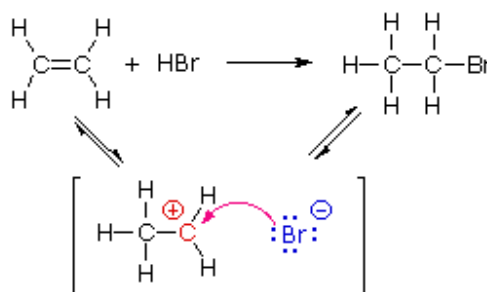




Síntesis de Haluros de alquilo.



Adición de ácidos halogenados a alquenos. Hidrohalogenación

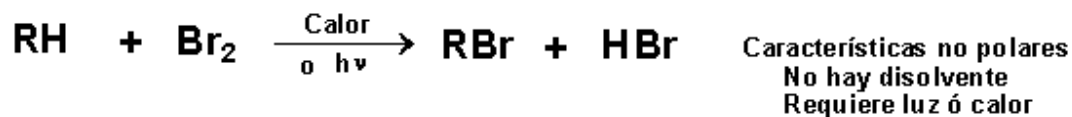


6.7.2. Reacciones no polares:

Las reacciones no polares se llevan a cabo con disolventes no polares como los hidrocarburos o sin disolvente. Por lo general, se inician con calor en vez de ser catalizadas por ácidos o bases. Aunque una reacción no polar puede involucrar la reacción o la formación de un compuesto polar, casi siempre sucede que los productos y los reactantes son moléculas no polares.

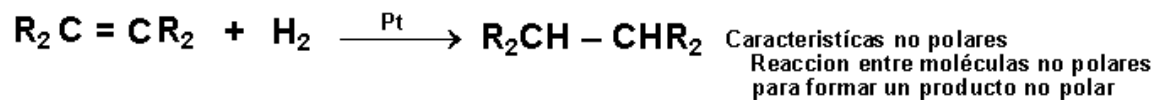
A continuación se muestran algunos ejemplos de reacciones no polares:

Halogenación de un alcano, en presencia de luz o calor.

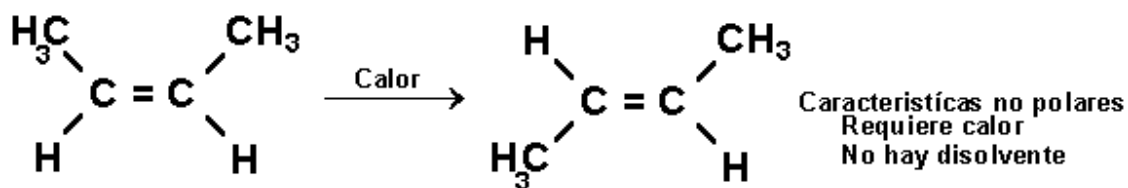




Hidrogenación de alquenos (olefinas).



Isomerización térmica de isómeros geométricos.



6.8. Clasificación según el Grupo Funcional.

Resumen de la conducta química general de los grupos funcionales:

| Familia | Grupo Funcional | Reacciones Características |
|--------------------|-----------------|--|
| Alkanos | C-C, C-H | Sustitución (de H, comúnmente por Cl o Br) Combustión (conversión a CO ₂ y H ₂ O) |
| Alquenos | C=C-C-H | Adición Sustitución (de H) |
| Alquinos | C≡C-H | Adición Sustitución (de H) |
| Haluros de alquilo | H-C-C-X | Sustitución (de X) Eliminación (de HX) |



| | | |
|---------------------------|---|---|
| Alcoholes | $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ | Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Eliminación (de HOH); Oxidación (eliminación de 2H) |
| Eteres | $(\alpha)\text{C}-\text{O}-\text{R}$ | Sustitución (de OR); Sustitución (de α -H) |
| Aminas | $\text{C}-\text{NRH}$ | Sustitución (de H); Adición (a N); Oxidación (de N) |
| Benceno (anillo) | C_6H_6 | Sustitución (de H) |
| Aldehídos | $(\alpha)\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ | Adición Sustitución (de H o α -H) |
| Cetonas | $(\alpha)\text{C}-\text{CR}=\text{O}$ | Adición Sustitución (de α -H) |
| Ácidos Carboxílicos | $(\alpha)\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ | Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Sustitución (de α -H); Adición (a C=O) |
| Derivados carboxílicos | $(\alpha)\text{C}-\text{CZ}=\text{O}$ (Z = OR, Cl, NHR, etc.) | Sustitución (of Z); Sustitución (of α -H) Adición (to C=O) |

Esta tabla no incluye ninguna referencia acerca de rearrreglos, debido a que tales reacciones se presentan en todos los grupos funcionales y dependen de la estructura del reactante.



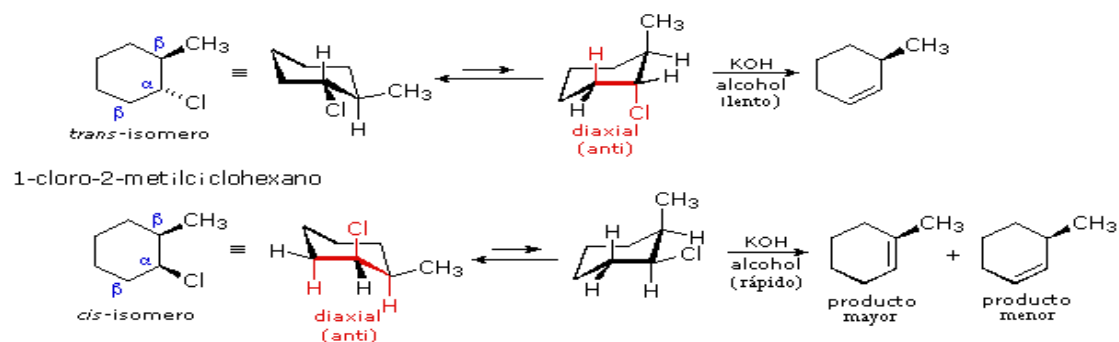
7. Mecanismos de reacción.

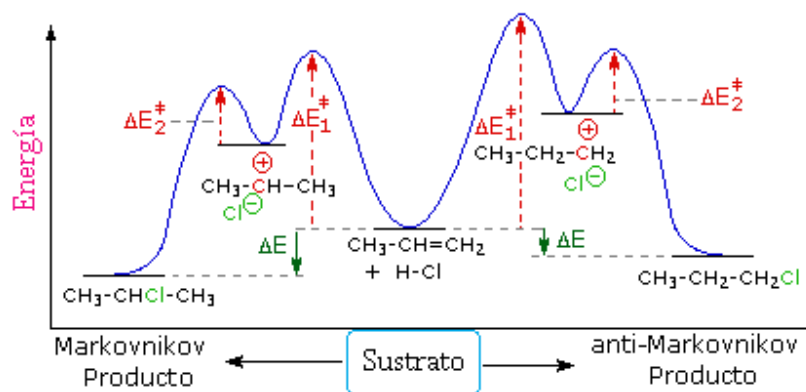
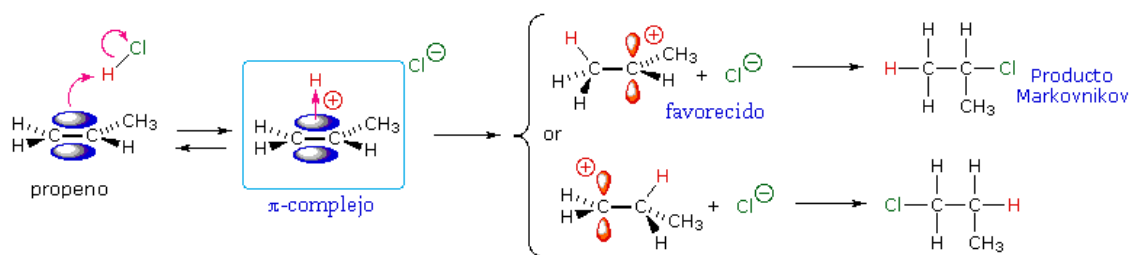
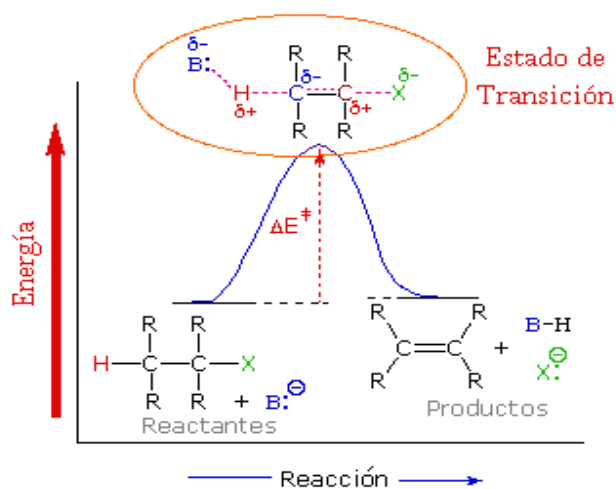
El mecanismo de reacción es una descripción detallada, paso a paso, de la forma en la que los reactivos se transforman en los productos. La descripción debe incluir:

- El movimiento de los electrones que producen la ruptura y formación de enlaces.
- Las relaciones espaciales de los átomos durante dichas transformaciones.

En el caso ideal, un mecanismo debería responder a los cambios estructurales y a los energéticos que ocurren en cada paso de la reacción.

Nunca hay que esperar que un mecanismo quede completamente demostrado, pues en muchas reacciones no es posible conseguir datos experimentales para cada detalle del proceso. A menudo es posible que haya más de un camino distinto para una reacción. Los químicos orgánicos están muy acostumbrados a proponer mecanismos para explicar un proceso químico nuevo, la formación de una especie química inesperada, etc. De entre los posibles mecanismos para una nueva reacción química hay que elegir el que sea consistente con los datos experimentales disponibles.







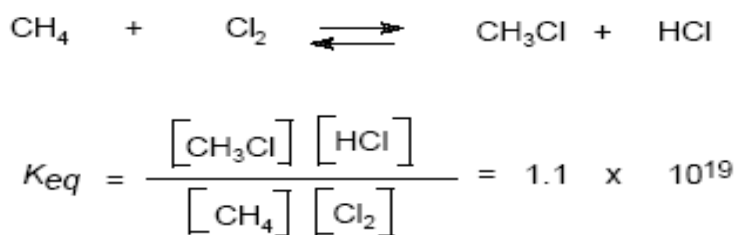
7. Termodinámica y cinética de las reacciones orgánicas.

La termodinámica estudia los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas. Estos cambios de energía son muy útiles para describir las propiedades de los sistemas en equilibrio.

7.1. Constante de equilibrio y energía libre.

Los compuestos orgánicos pueden ser sometidos a una amplia gama de reacciones, donde la ruptura y formación de enlaces generalmente se explica aplicando ciertos principios fisicoquímicos de los cuales nos interesarán en particular, aquellos que regulan los equilibrios y las velocidades de reacción.

La concentración de reactivos y productos en el equilibrio está gobernada por la **constante de equilibrio** de la reacción. Antes se ha descrito la reacción de cloración del metano en términos de un proceso redox. Para esta reacción la constante de equilibrio tiene un valor de $K_{eq} = 1.1 \times 10^{19}$, y viene definida por la relación de concentraciones que se indica a continuación:



La constante de equilibrio para la cloración del metano es enorme ($K_{eq}=1.1 \times 10^{19}$), lo que significa que la cantidad de reactantes en el equilibrio es cercana a cero. Cuando esto ocurre se dice que la reacción procede hasta su terminación. Por tanto, el valor de K_{eq} es una medida de la tendencia de la reacción a progresar hasta su terminación.



Del valor de la K_{eq} se puede calcular el cambio de **energía libre** del sistema que acompaña a la reacción. La energía libre se representa por G y el cambio (Δ) en energía libre asociado a la reacción se representa mediante ΔG y mide la diferencia de energía entre los productos y los reactivos.

$\Delta G = (\text{energía libre de los productos}) - (\text{energía libre de los reactivos})$

El **cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°)** es el que se emplea con mayor frecuencia cuando se estudia la termodinámica de las reacciones químicas. El símbolo $^\circ$ se asigna a una reacción en la que los reactivos y los productos están en sus estados estandar: 25°C y 1 atm de presión.

La ecuación que relaciona ΔG y K_{eq} es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Siendo $R = 1.99 \times 10^{-3}$ kcal/kelvin-mol

T = temperatura absoluta en kelvins

El valor de RT a 25°C es 0.593 kcal/mol

La fórmula muestra que una reacción se favorece (K_{eq} grande) si tiene un valor negativo de ΔG° , es decir que se libera energía.

Una reacción con un valor positivo de ΔG° es una reacción desfavorable, y por tanto es necesario agregar energía al sistema para que tenga lugar.

Se considera que una reacción ha transcurrido casi por completo (>99.9%) si ΔG° es de más de -3 kcal/mol.

7.2. Entalpía y entropía.

El cambio de energía libre es función del cambio de entalpía, del cambio de entropía y de la temperatura del proceso según la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



El **cambio de entalpía** (ΔH°) es el calor de reacción, es decir el calor desprendido o consumido en el curso de una reacción. El cambio de entalpía es una medida de la fuerza de los enlaces en los productos y los reactivos. Las reacciones tienden a favorecer los productos con menor entalpía, que es lo mismo que decir que tienden a favorecer a los productos que contienen los enlaces más fuertes.

Si se rompen los enlaces más débiles y se forman enlaces más fuertes se desprende calor, y la reacción es **exotérmica** (valor negativo de ΔH°). En una reacción exotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor negativo favorable de ΔG° .

Si se rompen enlaces fuertes y se forman enlaces más débiles, entonces se consume energía en la reacción, y ésta es **endotérmica** (valor positivo de ΔH°). En una reacción endotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor positivo desfavorable de ΔG° .

Para la cloración del metano, el valor ΔH° es de aproximadamente -25 kcal/mol. Esta reacción es altamente exotérmica y la disminución de la entalpía constituye la fuerza impulsora del proceso.

La **entropía** se describe como la libertad de movimiento del sistema. Un valor positivo del cambio de la entropía indica que los productos tienen más libertad de movimiento que los reactivos, y por lo tanto el desorden del sistema aumenta. En muchos casos el cambio de entalpía (ΔH°) es mucho mayor que el de entropía ($T\Delta S^\circ$) y el término de entalpía es el que predomina en la reacción. Por tanto, un valor desfavorable de ΔS° no indica necesariamente que la reacción tiene un valor desfavorable de ΔG° . La formación de enlaces fuertes, por lo general, es la fuerza impulsora de la reacción.



En la cloración del metano, el **valor de ΔS°** es de +2.9 ue (unidades de entropía o cal/kelvin-mol) y el valor del término entrópico $T\Delta S^\circ$ es:

$$- T\Delta S^\circ = -(298 \text{ K}) (2.9 \text{ cal/K-mol}) = - 860 \text{ cal/mol} = -0. 86 \text{ kcal/mol}$$

El **valor de ΔG°** es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -25 \text{ kcal/mol} - 0.86 \text{ kcal/mol} = -25.86 \text{ kcal/mol}$$

(aprox. -26 kcal/mol)

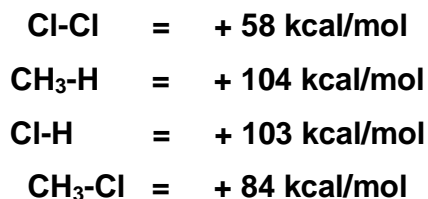
Como se puede deducir de la reacción anterior es el cambio de entalpía el factor que impulsa la cloración del metano. Este es el caso de la mayor parte de las reacciones orgánicas en el que con frecuencia el término de entropía es pequeño en relación con el término de entalpía. Para medir el valor de ΔH° se lleva a cabo la reacción en un calorímetro. En la cloración del metano, por cada mol consumido de metano, se generan 25 kcal puesto que la reacción es exotérmica.

En muchos casos se puede predecir si una reacción determinada será endotérmica o exotérmica, sin medir el calor de la reacción, sumando y restando las energías implicadas en la ruptura y formación de los enlaces. Para poder llevar a cabo este cálculo se necesitan conocer las energías de los enlaces afectados.

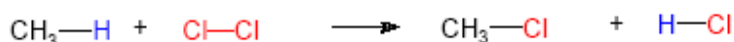
7.3. La energía de disociación de enlace.

La **energía de disociación de enlace** es la cantidad de energía necesaria para romper homolíticamente éste. La **ruptura homolítica** forma radicales. Por el contrario, cuando se rompe un enlace y uno de los fragmentos retiene ambos electrones se dice que se ha producido una **ruptura heterolítica**. La ruptura heterolítica forma iones.

Cuando se forman enlaces se desprende energía, sin embargo el proceso de ruptura de enlaces consume energía. Por tanto, las energías de disociación de enlace siempre son positivas (endotérmicas). Las energías de disociación de los enlaces implicados en la cloración del metano son:



La reacción de cloración del metano es:



La reacción implica la ruptura de un enlace CH₃-H y uno Cl-Cl y la formación de un enlace CH₃-Cl y uno H-Cl.

| Enlaces rotos | ΔH° (por mol) | Enlaces formados | ΔH° (por mol) |
|--------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| Cl-Cl | + 58 kcal | H-Cl | -103 kcal |
| CH ₃ -H | + 104 kcal | CH ₃ -Cl | -84 kcal |
| total = | +162 kcal | total = | -187 kcal |

Por tanto, el valor teórico para la entalpía de la reacción de cloración del metano es:

$$\Delta H^\circ = + 162 \text{ kcal/mol} + (-187) \text{ kcal/mol} = - 25 \text{ kcal / m ol}$$

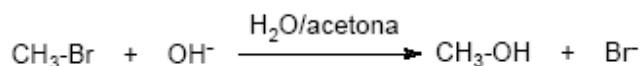
7.4 Cinética y ecuación de velocidad

La cinética es el estudio de la velocidad de la reacción. El hecho de que una reacción sea termodinámicamente favorable no significa necesariamente que vaya a tener lugar. Por ejemplo, el metano y el cloro no reaccionan si la mezcla se mantiene fría y en la oscuridad. La velocidad de una reacción se puede determinar midiendo el aumento en las concentraciones de los productos o la disminución de las concentraciones de los reactivos a través del tiempo.

La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos. Si la concentración es alta los reactivos chocan entre sí con más frecuencia y la probabilidad de que ocurra la reacción es mayor. La ecuación de velocidad (**ley de velocidad**) es la relación entre las concentraciones de los reactivos y la velocidad



de reacción observada. Cada reacción tiene su propia ecuación de velocidad que hay que **determinar experimentalmente**. Por ejemplo para la reacción:



se ha determinado experimentalmente que la velocidad de la reacción es proporcional tanto a la concentración de bromometano $[\text{CH}_3\text{Br}]$ como a la concentración de aniones hidróxido $[\text{OH}^-]$ y la ecuación de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

Esta ecuación es de *primer orden* con respecto a cada uno de los reactivos porque es proporcional a la primera potencia de sus concentraciones y de *segundo orden general* porque es la suma de las dos potencias de las concentraciones.

Lo más importante es que la ecuación de velocidad se debe determinar experimentalmente y no se puede predecir de la estequiometría de la reacción.

La constante de velocidad k es una característica de cada reacción en particular y su valor depende de las condiciones de reacción, especialmente de la temperatura.

Esta dependencia se expresa mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A = constante

E_a = energía de activación

R = constante de los gases (1.99×10^{-3} kcal/kelvin-mol)

T = temperatura absoluta

La **energía de activación**, E_a , es la energía cinética mínima que deben poseer las moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes electrónicas cuando chocan.

El término exponencial $e^{-E_a/RT}$ corresponde a la fracción de colisiones en la que las partículas tienen la energía mínima E_a para reaccionar. El factor preexponencial A tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones y la fracción de ellas que presenta la orientación correcta para que tenga lugar la reacción.



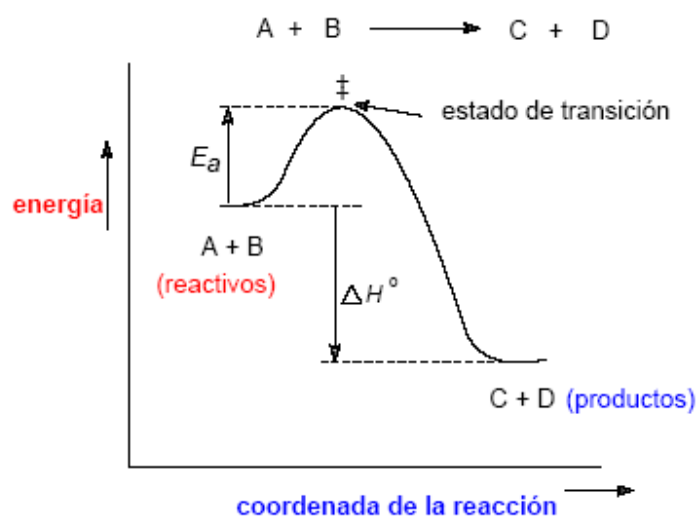
La constante de velocidad aumenta cuando se eleva la temperatura. Si se aumenta la temperatura la reacción procede más rápidamente. El problema con el aumento de la temperatura es que todas las reacciones se aceleran, incluyendo las reacciones secundarias indeseables. Por tanto, hay que llevar a cabo las reacciones químicas a una temperatura que permita que la reacción deseada proceda a una velocidad razonable, sin que se provoque un aumento de la velocidad de las reacciones secundarias indeseables.

La energía de activación E_a representa la diferencia de energía entre los reactivos y el **estado de transición**, que es la configuración estructural de mayor energía en el transcurso de la reacción. Un estado de transición es inestable y no se puede aislar. No es un intermedio de la reacción, porque un intermedio tiene al menos cierta estabilidad y es una especie que existe durante un tiempo finito, aunque sea muy breve. Los estados de transición tienen altas energías porque los enlaces deben comenzar a romperse antes de que comiencen a formarse otros y, por tanto, en un estado de transición los enlaces no están completamente rotos pero tampoco completamente formados. El estado de transición se representa con frecuencia con una doble cruz.

La energía de activación es la barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de la reacción. El valor de E_a siempre es positivo y su magnitud depende de la energía relativa del estado de transición.

7.5. Esquemas de energía de reacción

Los conceptos de estado de transición y de energía de activación se comprenden con mayor facilidad gráficamente. En el esquema que se da a continuación se representa el perfil de energía para una reacción exotérmica de un solo paso.



El eje vertical del diagrama representa la energía potencial total de todas las especies o sustancias implicadas en la reacción. El eje horizontal se conoce como coordenada de reacción y simboliza el progreso de la reacción, que va desde los reactivos, en la izquierda, hacia los productos, en la derecha.

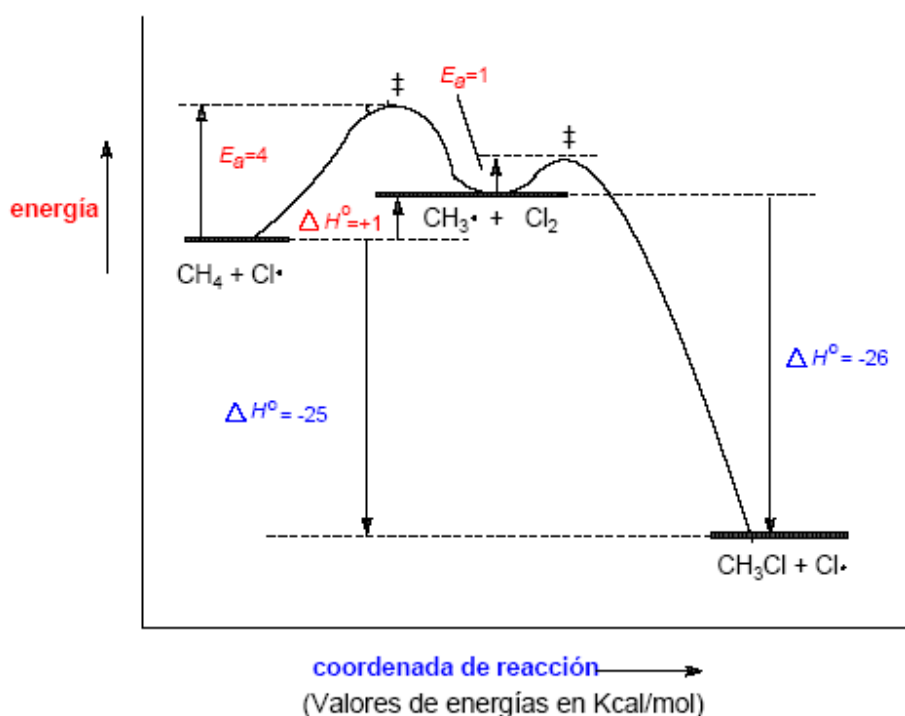
El estado de transición es el punto máximo de la gráfica. La energía de activación (E_a) es la diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición. El calor de reacción (ΔH°) es la diferencia entre la energía de los reactivos y la de los productos.

La reacción de cloración del metano pasa por dos pasos de propagación, cada uno con sus calores de reacción y energías de activación:

| | | | | ΔH° | E_a | | | |
|--------------------|---|------------------|-------------------|------------------------|-------|------------------|--------------|------------|
| CH_4 | + | $\text{Cl}\cdot$ | \longrightarrow | $\text{CH}_3\cdot$ | + | HCl | + 1 kcal/mol | 4 kcal/mol |
| $\text{CH}_3\cdot$ | + | Cl_2 | \longrightarrow | CH_3Cl | + | $\text{Cl}\cdot$ | -26 kcal/mol | 1 kcal/mol |



En la reacción de cloración del metano los radicales $\text{Cl}\cdot$ y $\text{CH}_3\cdot$ son los intermedios de la reacción. A diferencia del estado de transición, estos intermedios son estables mientras no choquen con otros átomos, moléculas o radicales. El siguiente esquema muestra un perfil de energía de la reacción de cloración del metano que transcurre en dos etapas:



En una reacción en varias etapas cada paso tiene su propia velocidad característica. Sin embargo, solo puede haber una velocidad general de la reacción, que esta controlada por el **paso determinante de la velocidad**. Normalmente, el paso que determina la velocidad general es el punto más alto en el perfil de energía, que corresponde al el estado de transición de mayor energía.

En la cloración del metano el punto más alto en el perfil de energía es el estado de transición para la reacción del metano con el radical cloro. Este paso es el que determina la velocidad de la reacción.

La reacción de cloración del metano transcurre en dos etapas. La primera etapa es endotérmica. En los procesos endotérmicos el estado de transición de la reacción se parece a los productos, tanto en energía como en estructura. En un proceso



exotérmico, como en la segunda etapa de cloración del metano, el estado de transición de la reacción se parece más a los reactivos, tanto en energía como en estructura. Estas relaciones energéticas y estructurales entre los estados de transición y los reactivos o productos se conocen con el nombre de postulado de **Hammond**.

8. Intermediarios de reacción.

Los intermediarios de reacción son especies de tiempo de vida media corto y no están presentes nunca en altas concentraciones debido a que reaccionan tan rápidamente como se forman. Los intermediarios de reacción más usuales en Química Orgánica son las especies

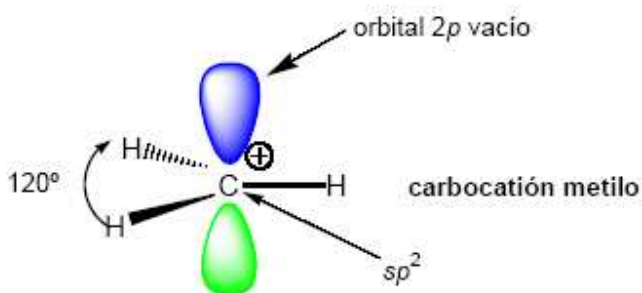
de carbono trivalente (tres enlaces), que se clasifican de acuerdo con su carga en: Carbocationes, o iones carbonio, especies químicas cargadas positivamente. En estos intermedios el átomo de carbono trivalente tiene todos los electrones externos compartidos.

Radicales, también llamados **radicales libres**, entidades químicas electrónicamente neutras en las que el átomo de carbono trivalente tiene un electrón no compartido.

Carbaniones, **especies cargadas negativamente**, en las que el átomo de carbono trivalente contiene un par electrónico no compartido.

8.1. Estructura y estabilidad de los carbocationes

Un carbocatión tiene hibridación sp^2 con una estructura plana y ángulos de enlace de 120° . A continuación se representa la estructura del carbocatión metilo.





Los carbocationes se pueden estabilizar mediante:

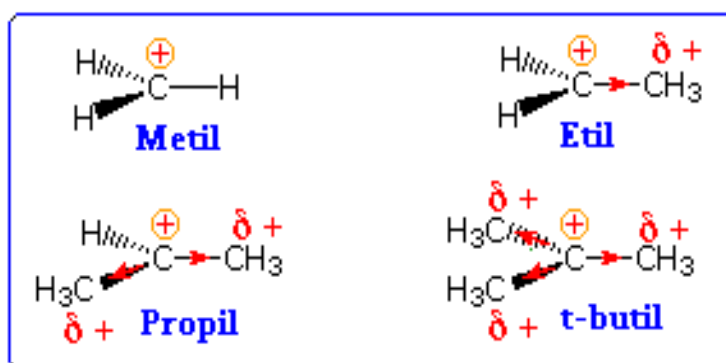
- ⊕ **efectos inductivos**
- ⊕ **efectos de hiperconjugación**
- ⊕ **efectos conjugativos o resonantes**

Se ha observado experimentalmente que la estabilidad de los carbocationes aumenta con su grado de sustitución, tal y como se indica en la siguiente figura:



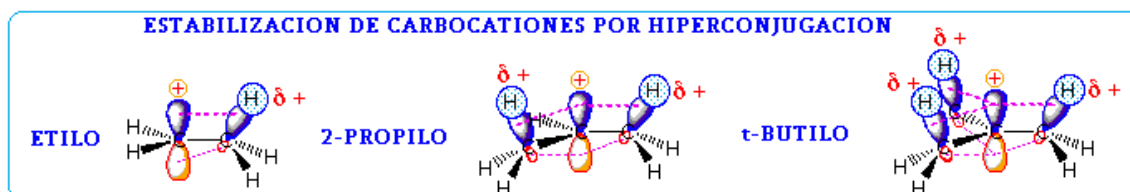
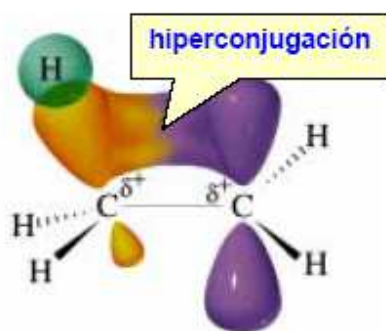
Además del orden de estabilidad anterior hay que concluir que los grupos metilo, y en general cualquier cadena alifática, provocan un aumento de la estabilidad del carbocatión. La explicación a este efecto beneficioso sobre la estabilidad estriba en los efectos inductivos y de hiperconjugación que ejercen los grupos metilo, y en general cualquier cadena alifática sobre el centro carbocatiónico.

1) El **efecto inductivo**: El efecto inductivo de los cadenas alifáticas es una donación de la densidad electrónica de los enlaces sigma al centro catiónico, lo que provoca una estabilización del sistema al disminuir el déficit de densidad electrónica del carbono sp^2 .





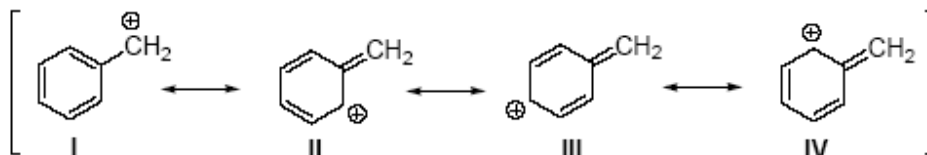
2) El **efecto de hiperconjugación**: es un efecto que se produce mediante el solapamiento parcial de orbitales llenos con orbitales vacíos. El efecto de hiperconjugación de los sustituyentes alquilo se manifiesta cuando sus orbitales sp^3 llenos se solapan con el orbital p vacío del átomo de carbono, lo que provoca la estabilización del carbocatión. Este solapamiento tiene lugar cuando uno de los orbitales sp^3 , que se encuentra paralelo al orbital p vacío, se extiende ligeramente hacia este orbital p vacío estabilizando al átomo de carbono deficiente en electrones. A continuación se muestra el efecto de hiperconjugación en el carbocatión etilo.



3) El **efecto conjugativo o resonante**. Este efecto también puede estabilizar a los carbocationes si es de tipo electrón-dador (+K). Por ejemplo, el carbocatión bencilo ($C_6H_5CH_2^+$), aparentemente un carbocatión primario, tiene una estabilidad similar al carbocatión isopropilo ($(CH_3)_2CH^+$), que es secundario. Esto se explica por la contribución de las estructuras resonantes **II**, **III** y **IV** a la deslocalización de la carga positiva tal y como se indica a continuación:

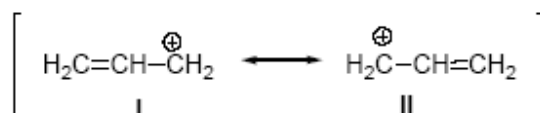


Estructuras resonantes del carbocatión bencilo

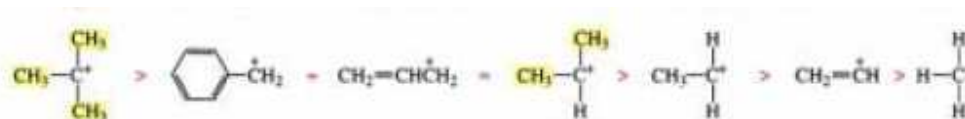


De igual modo, el carbocatión alilo tiene una estabilidad similar al carbocatión bencilo y al carbocatión isopropilo. Este hecho se explica también por el efecto estabilizante de deslocalización de la carga positiva entre dos estructuras resonantes equivalentes.

Estructuras resonantes del carbocatión alilo

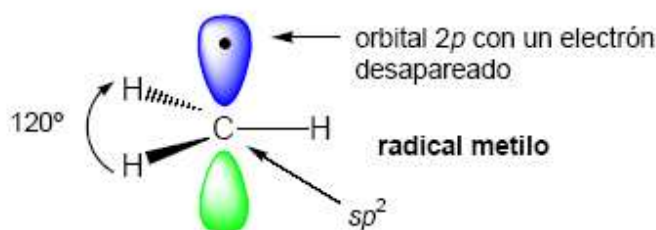


Orden de estabilidad, de una serie de carbocationes.



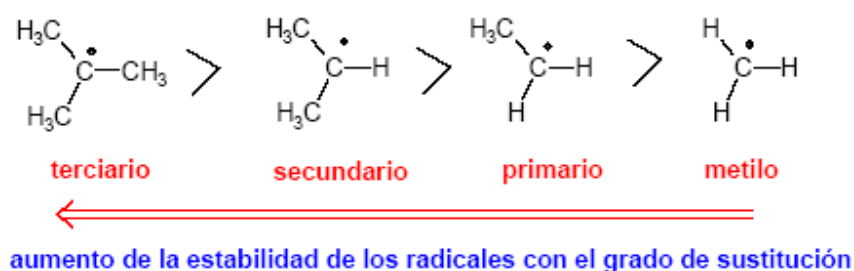
8.2. Estructura y estabilidad de los radicales

Los radicales libres presentan hibridación sp^2 en el átomo de carbono deficiente en electrones y son planos. A diferencia de los carbocationes el orbital p no está vacío sino que contiene al electrón desapareado. A continuación, se describe la estructura del radical metilo ($CH_3\cdot$)





Un radical, al igual que un carbocatión, es una especie deficiente en electrones porque le falta el octeto alrededor del átomo de carbono. Al igual que los carbocationes, los radicales también se estabilizan por el efecto de hiperconjugación y el efecto inductivo electrón-dador que ejercen las cadenas alquílicas, de manera que se puede predecir que un radical terciario será más estable que uno secundario y éste más que uno primario.



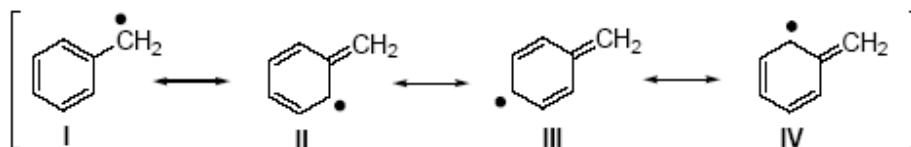
Esta predicción viene respaldada por los datos experimentales que se dan a continuación:

| Reacción | Tipo de radical | Energía de disociación del enlace |
|--|-----------------|---|
| $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\cdot$ | metilo | $\Delta H^\circ = 104 \text{ kcal/mol}$ |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ | primario | $\Delta H^\circ = 98 \text{ kcal/mol}$ |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$ | secundario | $\Delta H^\circ = 95 \text{ kcal/mol}$ |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CH} \longrightarrow \text{H}\cdot + (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ | terciario | $\Delta H^\circ = 91 \text{ kcal/mol}$ |

Los radicales también se pueden estabilizar, del mismo modo que los carbocationes, por el efecto conjugativo electrón-dador (+K). Por ejemplo, el radical bencilo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$), aparentemente un radical primario, tiene una estabilidad similar al radical isopropilo ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$), que es secundario. Esto se explica por la contribución de las estructuras resonantes **II**, **III** y **IV** a la deslocalización de la carga tal y como se indica a continuación:

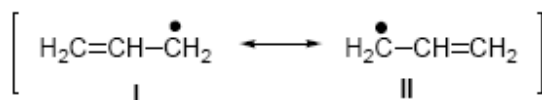


Estructuras resonantes del radical bencilo



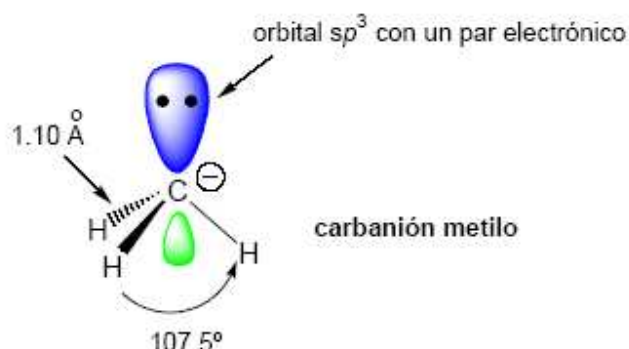
De igual modo, el radical alilo tiene una estabilidad similar al radical bencilo y al radical isopropilo. Este hecho se explica también por el efecto estabilizante de deslocalización de la carga entre dos estructuras resonantes equivalentes.

Estructuras resonantes del radical alilo



8.3. Estructura y estabilidad de los carbaniones

Un carbanión presenta también, al igual que los carbocationes y los radicales libres, un carbono trivalente (tres enlaces). Sin embargo, el carbanión es una especie cargada negativamente y, por tanto, porta una carga negativa y, alrededor del átomo de carbono, hay ocho electrones que corresponden a los tres enlaces y a un par solitario. Al contrario que los radicales y los carbocationes, el carbanión no es deficitario en electrones sino que tiene abundancia de electrones. El átomo de carbono del carbanión presenta hibridación sp^3 y es, por tanto, tetraédrico. Una de las posiciones tetraédricas está ocupada por el par solitario de electrones, tal y como se describe en la estructura orbitalica del carbanión metilo (CH_3^-) que se da a continuación:

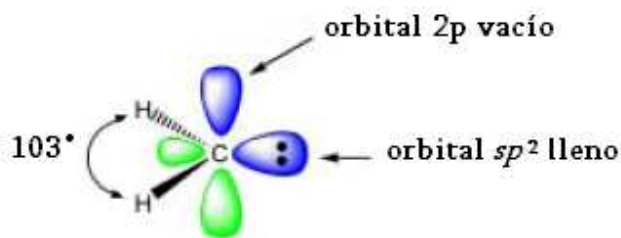


Como se acaba de ver, los grupos alquilo, como el grupo metilo, ceden densidad electrónica por efecto inductivo y por efecto de hiperconjugación. Estos sustituyentes, y otros electrón-dadores, aumentan la inestabilidad de los carbaniones al provocar una elevada concentración de densidad electrónica en el carbono aniónico. En consecuencia, el orden de estabilidad de los carbaniones es opuesto al de los carbocationes y al de los radicales:



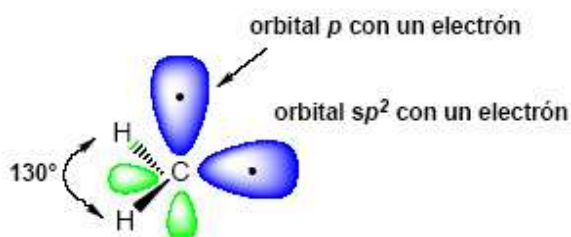
8 .4. Carbenos.

Los carbenos son intermedios de reacción sin carga que contienen un átomo de carbono divalente. El carbeno más sencillo es el $:CH_2$ y se denomina metileno. La estructura electrónica de un carbeno se explica admitiendo una hibridación sp^2 en el carbono, de forma que la geometría del carbeno es trigonal. El orbital p está vacío y el par electrónico libre se encuentra en uno de los orbitales híbridos sp^2 .



Estructura orbital del metileno singlete

A esta estructura orbital del carbeno se le denomina carbeno singlete. Existe un segundo tipo de carbeno denominado carbeno triplete. Su estructura orbital presenta un átomo de carbono con hibridación sp^2 , pero a diferencia del carbeno singlete, el carbeno triplete contiene dos electrones desapareados, uno en el orbital híbrido sp^2 y otro en el orbital p :



Estructura orbital del metileno triplete



9. BIBLIOGRAFIA.

R.T. Morrison - R. N. Boyd. **QUIMICA ORGANICA.** Addisson - Wesley

Iberoamericana.

S. H. Pine. **ORGANIC CHEMISTRY.** Mc Graw Hill Book Company.

D Marcano - L. Cortés. **QUIMICA ORGANICA.** Editorial Reverte Venezolana.

F. A. Carey. **QUIMICA ORGANICA.**

W. A. Bonner - A. J. Castro. **QUIMICA ORGANICA BASICA.** Alhambra Universidad.

T.W. Graham Solomons. **ORGANIC CHEMISTRY.** 7^{ma} Ed. John Wiley & Sons, Inc.

L.C. Wade, JR. **QUIMICA ORGANICA.** Prentice Hall Hispanoamérica, S. A.

F.M. Menger; D.J. Goldsmith y L. Mandell. **QUIMICA ORGANICA.** Fondo Educativo Interamericano, S.A.

M.A. Fox – J.K. Whitesell. **QUIMICA ORGANICA.** 2^{da} Ed. Pearson Education,

S. Contreras. **Mecanismos de Reacciones Orgánicas.** Ediciones CELCIEC. III Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.

S. Contreras. **Reacciones Orgánicas.** Ediciones CELCIEC. VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/functbl.htm>

<http://www.chemhelper.com/acidbase2.html>