

TEMA 2

REACTIVIDAD QUÍMICA Y REACCIONES ORGÁNICAS

1. Introducción.
2. Tipos de reacciones orgánicas.
3. Reacciones características de los grupos funcionales.
4. Características de las reacciones orgánicas.
5. Mecanismos de reacción.
6. Diagramas de energía de reacción.
7. Intermedios de reacción.
8. Nucleófilos y electrófilos.

1. Introducción.

Cada transformación química implica un cambio en la conectividad de los átomos. Se rompen algunos enlaces y se forman otros nuevos. La química orgánica se interesa no sólo por los reactivos y los productos de una reacción, sino también por los detalles, especialmente el orden de los procesos de rotura y formación de enlaces. También se interesa por el estudio de las velocidades de reacción y se investigan cómo la velocidad y los productos varían en función de las condiciones experimentales. También explora los cambios estereoquímicos que ocurren durante la reacción. A partir de observaciones como éstas, se postulan los detalles del proceso o camino que los reactivos siguen durante su transformación en productos. Este camino de reacción se llama **mecanismo de la reacción**.

2. Tipos de reacciones orgánicas.

Una reacción química se puede definir como un proceso de interacción entre especies químicas y en el que, como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces, se origina una nueva entidad química.

A continuación, se indican diferentes métodos de clasificación de las reacciones más usuales en Química Orgánica.

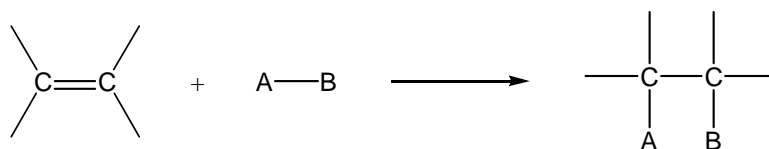
a) Clasificación por el tipo de transformación.

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

- a) Reacciones de adición.
- b) Reacciones de sustitución.
- c) Reacciones de eliminación.
- d) Reacciones de transposición.

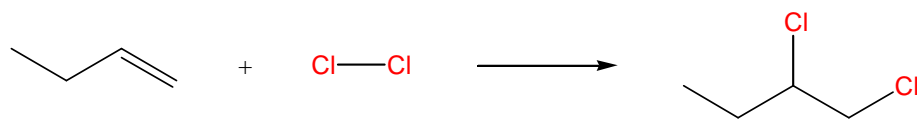
2.1. Reacciones de adición.

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:

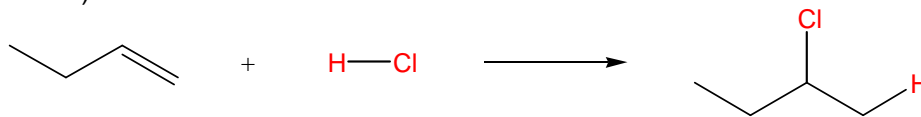


Este tipo de reacciones es muy común en los compuestos olefínicos y acetilénicos, como ocurre en la adición de bromo a un doble enlace, en la adición de HBr o en el proceso de hidrogenación:

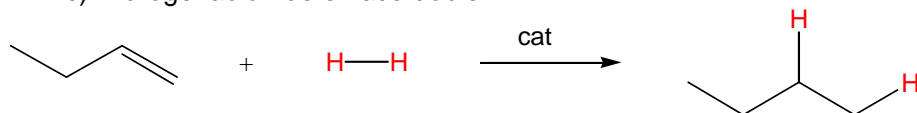
a) Adición de cloro a enlace doble



b) Adición de HCl a enlace doble

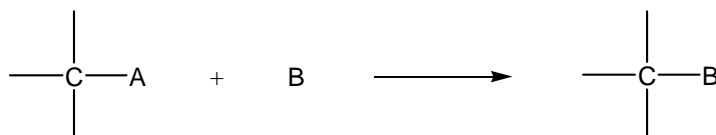


c) Hidrogenación de enlace doble



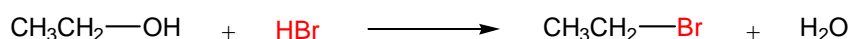
2.2. Reacciones de sustitución.

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

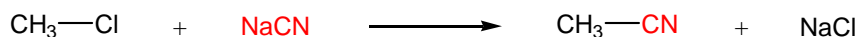


Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica de haluros de alquilo. A continuación, se indican dos ejemplos concretos de reacciones de sustitución.

a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido

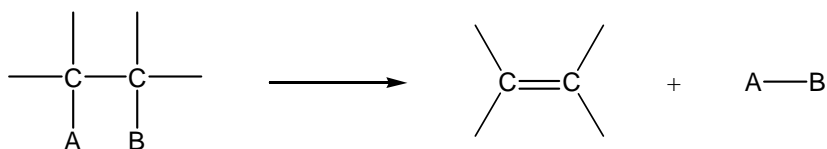


b) Reacción de sustitución nucleofílica



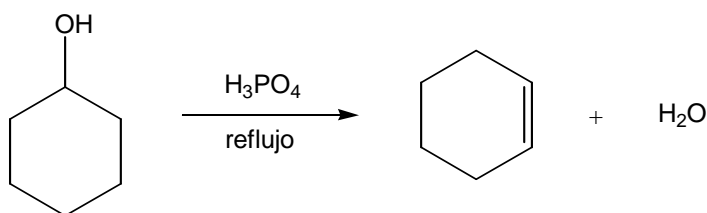
2.3. Reacciones de eliminación.

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:

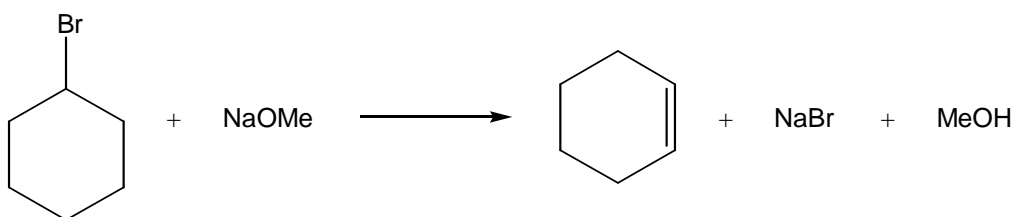


La reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno ó la reacción de deshidrobromación inducida por bases son ejemplos de reacciones de eliminación:

a) Deshidratación ácida de un alcohol

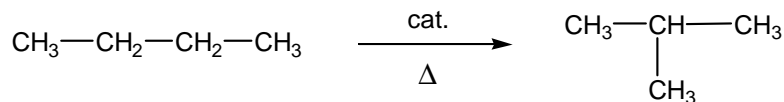


b) Reacción de eliminación de un haluro de alquilo



2.4. 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.



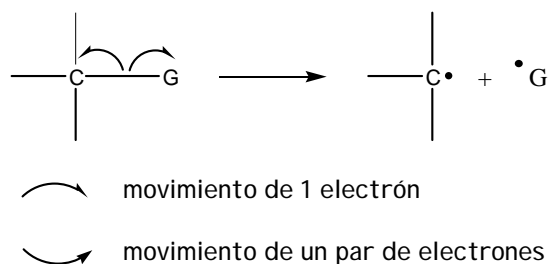
b) Clasificación por la forma en la que se rompen los enlaces.

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:

- Reacciones de homólisis.
- Reacciones de heterólisis.

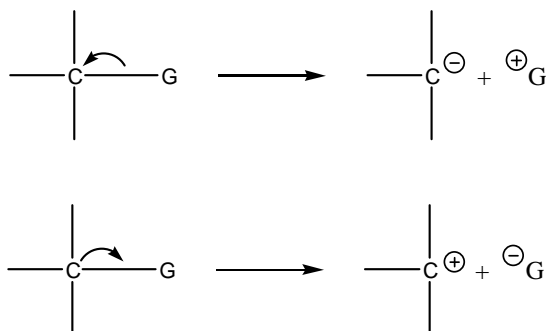
2.5. Reacciones de homólisis.

Estas reacciones tienen lugar cuando el enlace covalente se rompe de manera 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 de homólisis es:



2.6. Reacciones de heterólisis.

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



c) Clasificación por la forma en la que se forman los enlaces.

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

- a) Reacciones de coligación
- b) Reacciones de coordinación

2.7. 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.

2.8. 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.

d) Clasificación por la forma en la que se rompen y se forman los enlaces.

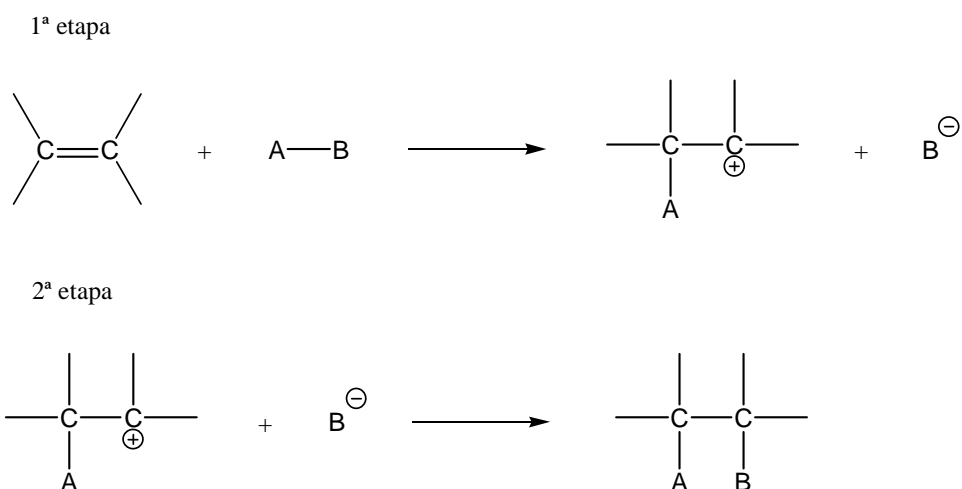
Atendiendo a la forma en la que se rompen y forman los enlaces las reacciones se clasifican como:

- a) Reacciones no concertadas

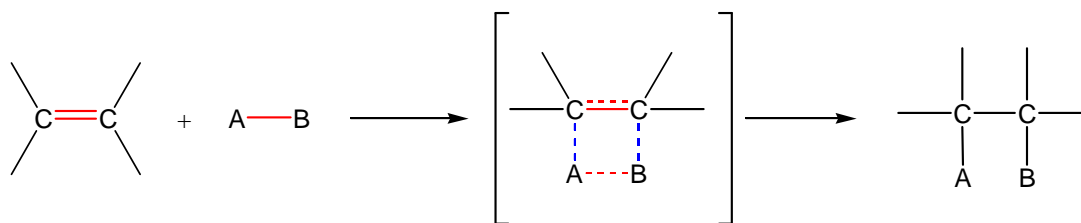
b) Reacciones concertadas

2.9. Reacciones no concertadas.

Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce en etapas separadas: En esta clase de reacciones se forman especies intermedias más o menos estables, como en el proceso general que se indica a continuación:

**2.10. Reacciones concertadas:**

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

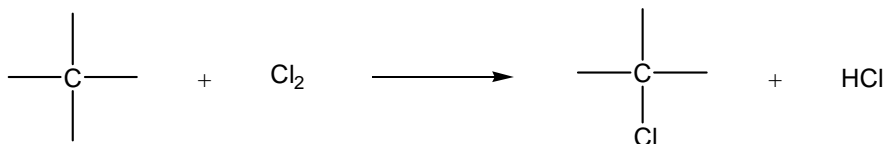
**2.11. Reacciones de oxidación y reducción.**

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 y 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.

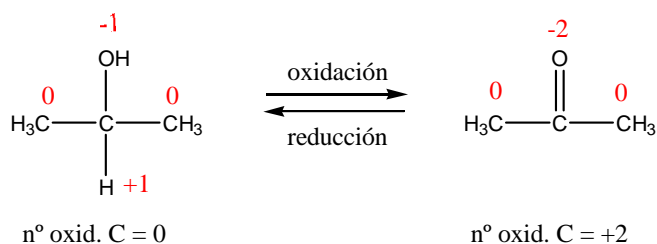
Vemos el ejemplo de la reacción de cloración del metano a alta temperatura.



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 Cl₂ como en el CH₃Cl, 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 CH₄ 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.

Por lo tanto, para decidir si un compuesto orgánico se oxida o se reduce, lo primero que hay que hacer es buscar cambios en el número de enlaces con hidrógenos o con oxígeno (o bien otros elementos electronegativos) en los átomos de carbono que toman parte en la reacción. La pérdida de enlaces con átomos de hidrógeno y la ganancia de enlaces con átomos de oxígeno sobre un átomo de carbono es una oxidación, lo contrario es una reducción.

Para tener una idea cuantitativa sobre el estado de oxidación de un carbono es necesario dar números de oxidación a sus sustituyentes. Un enlace carbono-carbono no aporta nada al estado de oxidación del átomo de carbono debido a que los electrones enlazantes están compartidos por igual por los dos átomos de carbono. Los átomos que son más electronegativos que el carbono atraen los electrones de enlace hacia ellos mismos quedando con números de oxidación negativos. A un halógeno o a un grupo hidroxilo se les asigna el número de oxidación -1 , a un oxígeno unido al carbono mediante un enlace doble se le asigna un estado de oxidación -2 . Cada átomo de hidrógeno se encuentra en un estado de oxidación $+1$.



3. Reacciones características de los grupos funcionales.

Función	Fórmula	Reacciones características
Alcanos	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	H-C-C-O-H	Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Eliminación (of HOH); Oxidación (eliminación de 2H)
Éteres	(α)C-O-R	Sustitución (de OR); Sustitución (de α-H)
Aminas	C-NRH	Sustitución (de H); Adición (a N); Oxidación (de N)
Benceno	C ₆ H ₆	Sustitución (de H)
Aldehídos	(α)C-CH=O	Adición Sustitución (de H or α-H)
Cetonas	(α)-C-CR=O	Adición Sustitución (de α-H)
Ácidos carboxílicos	(α)C-CO ₂ H	Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Sustitución (de α-H); Adición (a C=O)
Derivados Carboxílicos	(α)C-CZ=O (Z= OR, Cl NHR, etc)	Sustitución (de Z); Sustitución (de α-H) Adición (a C=O)

4. Características de las reacciones orgánicas.

4.1. Selectividad de los productos.

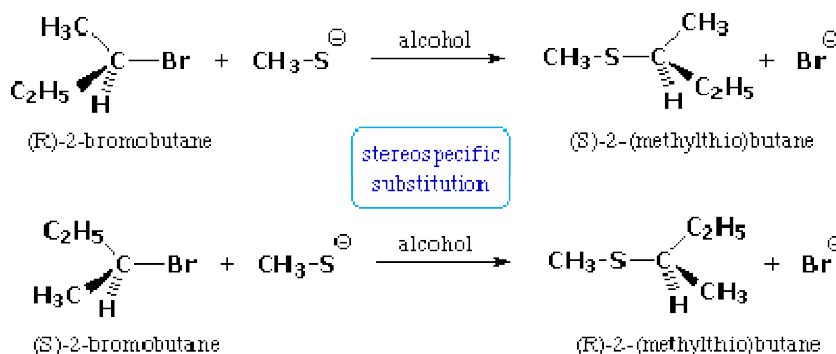
Regioselectividad: Una reacción es regioselectiva cuando entre varios productos posibles sólo se obtiene uno de ellos.



Esteroselectividad: Una reacción es estereoselectiva cuando entre varios estereoisómeros se obtiene preferentemente uno de ellos.



Estereoespecificidad: Una reacción es estereoespecífica cuando transcurre de diferente manera en función del estereoisómero utilizado.



5. 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:

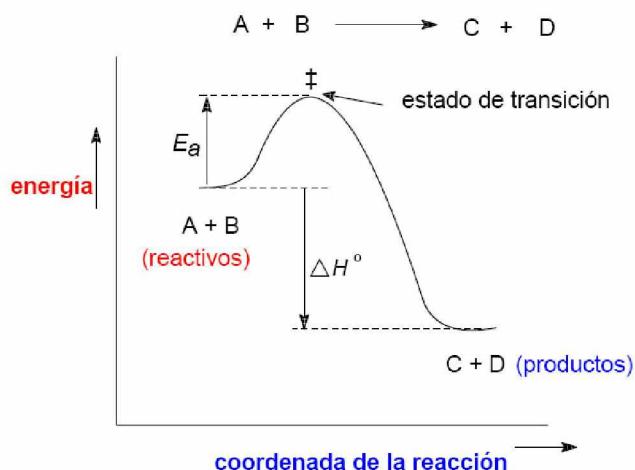
- El movimiento de los electrones que producen la ruptura y formación de enlaces.
- Las relaciones espaciales de los átomos durante dichas transformaciones.

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 es 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.

6. Diagramas de energía de reacción.

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 energía de la gráfica. Un estado de transición es inestable y no se puede aislar. 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.

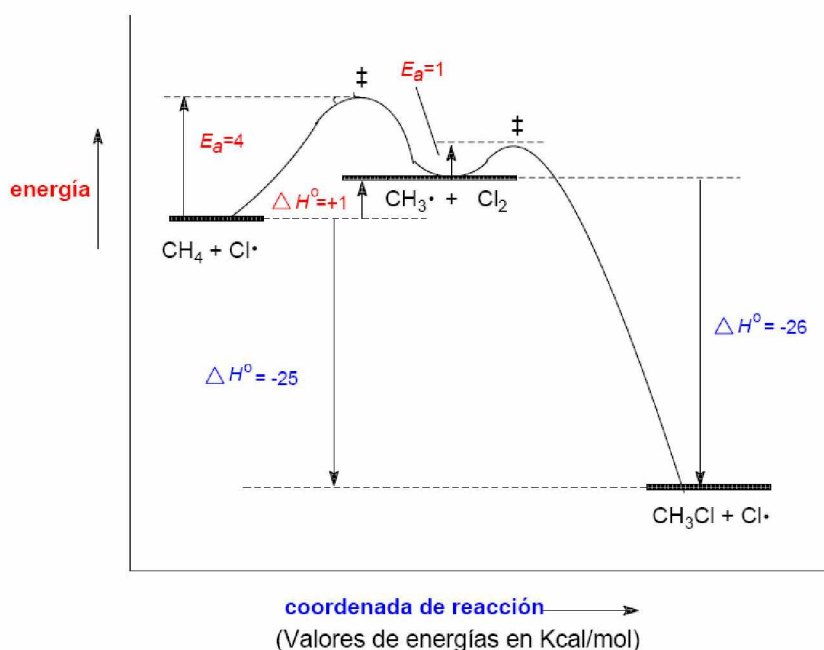
La energía de activación (E_a) es la diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición. La energía de activación es la barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de la reacción. El valor de E_a siempre es positivo y su magnitud depende de la energía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

El **cambio de entalpía** (ΔH°) es el calor de reacción, es decir el calor desprendido o consumido en el curso de una reacción, es decir, la diferencia entre la energía de los reactivos y la de los productos. 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°).

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 el siguiente esquema se observa el diagrama de reacción de cloración del metano. Esta reacción transcurre en dos etapas:



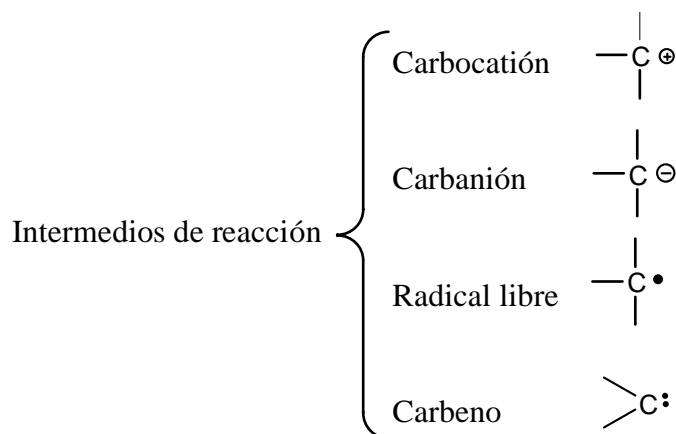
En una reacción en varias etapas cada paso tiene su propia velocidad característica. Sin embargo, solo puede haber una velocidad general de la reacción, que esta controlada por el **paso determinante de la velocidad**. Normalmente, el paso que determina la velocidad general es el punto más alto en el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

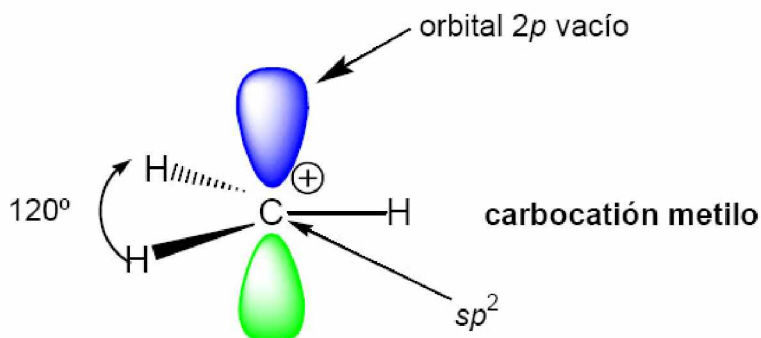
7. Intermedios de reacción.

Son especies intermedias que se forman a medida que la reacción avanza desde los reactivos hacia los productos. Son menos estables que los reactivos y que los productos y tienen una vida media muy corta en la mezcla de reacción. A pesar de ello existe una sólida evidencia experimental de la existencia de tales intermedios.



7.1. Carbocationes.

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



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:

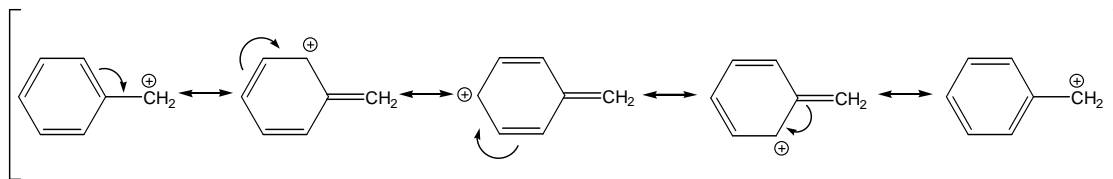


A tenor del orden de estabilidad anterior hay que concluir que los grupos metilo, y en general cualquier cadena alifática, provocan un aumento de la estabilidad del carbocatión. La explicación a este efecto beneficioso sobre la estabilidad estriba en el efecto inductivo que ejercen los grupos metilo,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

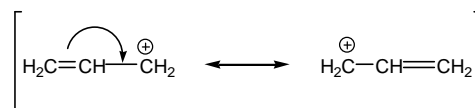
El **efecto inductivo**: El efecto inductivo de las cadenas alifáticas es una donación de la densidad electrónica de los enlaces sigma al centro catiónico, lo que provoca una estabilización del sistema al disminuir el déficit de densidad electrónica del carbono sp^2 . En el caso del carbocatión terciario hay tres grupos alquilo que ceden electrones y por tanto hacen que aumente el efecto +I. Estos electrones ayudan a deslocalizar la carga positiva que está en el átomo de carbono y por tanto disminuye la cantidad de carga positiva en el átomo de carbono y se estabiliza el carbocatión.

Si el carbocatión es secundario la dispersión de la carga es menor porque solamente hay dos grupos alquilo y por último el carbocatión primario es el menos estable.

El **efecto conjugativo o resonante**. Este efecto también puede estabilizar a los carbocationes. Por ejemplo, el carbocatión bencilo es aparentemente un carbocatión primario, sin embargo presenta más estabilidad. Esto se explica por la contribución de las estructuras resonantes a la deslocalización de la carga positiva tal y como se indica a continuación:

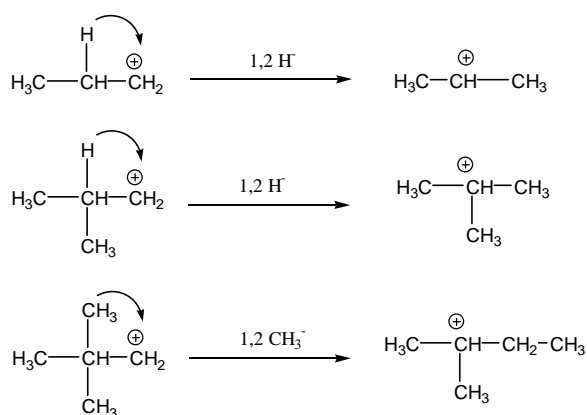


De igual modo, el aumento de la estabilidad del carbocatión alilo se explica por el efecto estabilizante de deslocalización de la carga positiva entre dos estructuras resonantes equivalentes.



Los carbocationes presentan una característica muy importante que es la **transposición de los carbocationes**. Esto significa que si nosotros tenemos un intermedio de naturaleza carbocatiónica y tiene la posibilidad de pasar a otro más estable lo hará mediante una transposición.

La transposición consiste en la migración de un átomo de hidrógeno o resto alquilo con su par de electrones desde un carbono vecino al que tiene la carga hacia el carbono con carga positiva, de manera que ahora la carga está en el carbono de donde procedían los átomos que han emigrado.



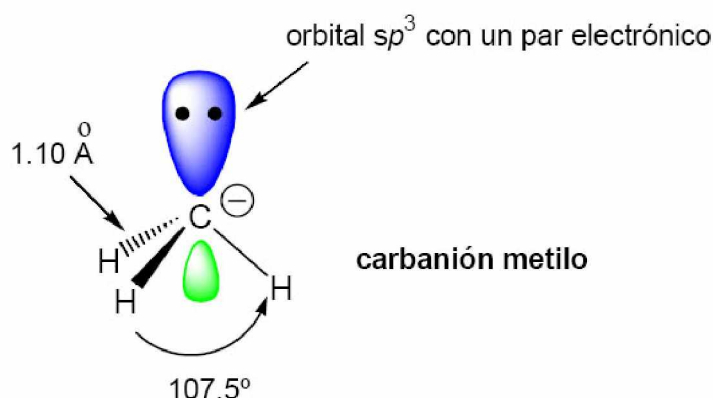
Transposiciones de grupos más voluminosos que el metilo son complicadas.

Si en una reacción se advierte en los productos finales que ha habido una transposición se puede afirmar que el mecanismo de la reacción ocurre a través de carbocationes. Lo contrario no tiene por qué ser cierto.

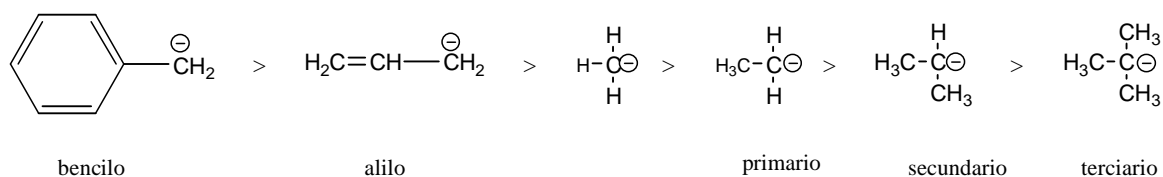
7.2. Carbaniones.

Un carbanión presenta también, al igual que los carbocationes 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 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,

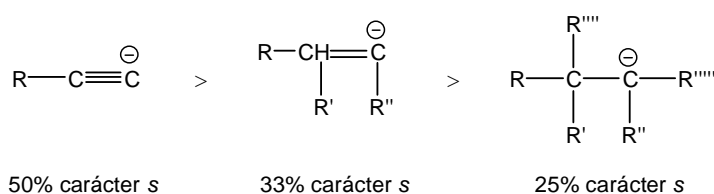


Como se acaba de ver, los grupos alquilo, como el grupo metilo, ceden densidad electrónica por efecto inductivo. Estos sustituyentes, y otros electrón-dadores, aumentan la inestabilidad de los carbaniones al provocar una elevada concentración de densidad electrónica en el carbono aniónico. En consecuencia,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



Aumento de la estabilidad de los carbaniones

Por otro lado, también se observa que los carbaniones procedentes alquinos son más estables que los procedentes de alquenos y éstos a su vez que los procedentes de alcanos. Es decir, la estabilidad disminuye conforme disminuye el carácter s del orbital híbrido.

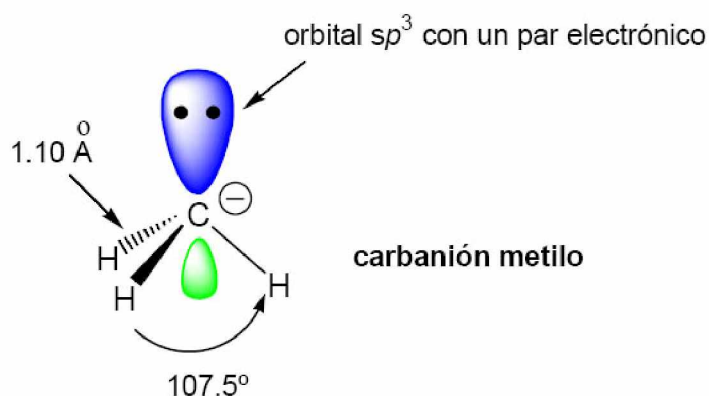


Esta diferencia puede explicarse fácilmente en función de la naturaleza del orbital ocupado por el par aislado de electrones en los tres aniones. El anión metilo tiene una estructura piramidal con el par de electrones aislados en un orbital que es aproximadamente sp^3 . En el anión vinilo los pares de electrones aislados están en un orbital sp^2 . En el ion acetiluro el par aislado está en un orbital sp . En general, los electrones alojados en orbitales s se mantienen más cerca del núcleo que los alojados en los orbitales

p . Este incremento de la atracción electrostática significa que los electrones s poseen menos energía y mayor estabilidad que los electrones p . En general, cuanto mayor es el grado de carácter s en un orbital híbrido que contiene un par de electrones, tanto menos básico es ese par de electrones.

7.3. 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 orbitalica del radical metilo ($\text{CH}_3\cdot$).

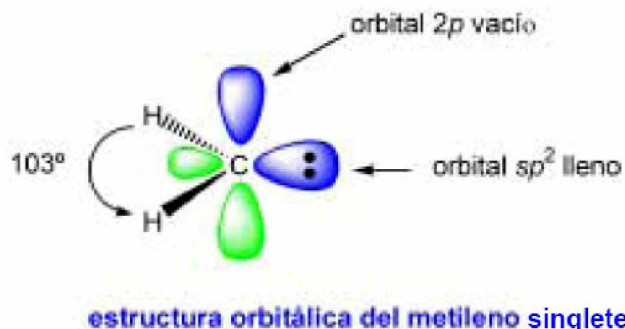


Un radical, al igual que un carbocatión, es una especie deficiente en electrones porque le falta el octeto alrededor del átomo de carbono. Al igual que los carbocationes, los radicales también se estabilizan por el efecto inductivo electrón-dador que ejercen las cadenas alquílicas, de manera que se puede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

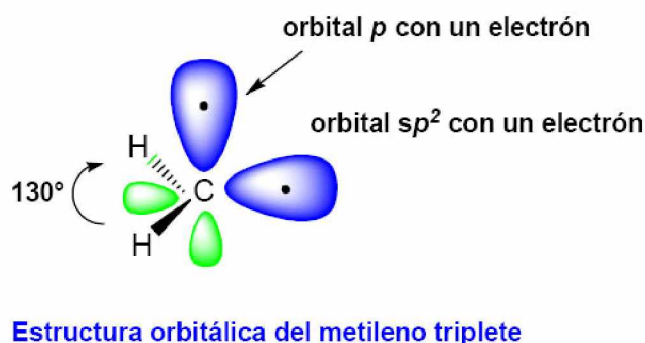


7.4. Carbenos.

Los carbenos son intermedios de reacción sin carga que contienen un átomo de carbono divalente. El carbeno más sencillo es el $:\text{CH}_2$ 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 .



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 :



8. Nucleófilos y electrófilos.

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.

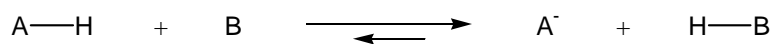
Según esta definición ¿qué diferencia hay entre un ácido de Lewis y un electrófilo, o entre una base de Lewis y un nucleófilo? ¿a qué reactivos hay que aplicar el concepto de electrófilo o de nucleófilo?

La diferencia electrófilo/ácido de Lewis o nucleófilo/base de Lewis se basa en conceptos cinéticos y termodinámicos.

La basicidad y la acidez son conceptos termodinámicos y por tanto se refieren a la posición de

equilibrio entre un dador de electrones y un ácido. Por ejemplo, cuando se afirma que una base es fuerte se entiende que, en la reacción con ácidos, el equilibrio está desplazado hacia la derecha.

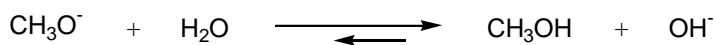
reacción de una base fuerte con un ácido



equilibrio desplazado a la derecha

Al contrario que el concepto de acidez/basicidad, la electrofilia y la nucleofilia son conceptos cinéticos: un buen nucleófilo es una especie química que reacciona rápidamente con electrófilos. Por ejemplo, cuando el ión metóxido CH_3O^- y el ión mercapturo CH_3S^- reaccionan con el agua, se deja que las reacciones alcancen el equilibrio, se miden las concentraciones de las especies y se calculan las constantes de equilibrio se observa que la K_b de la reacción del metóxido es mayor que la K_b de la reacción del ión mercapturo. Por tanto se concluye que el metóxido CH_3O^- es una base más fuerte que el ión CH_3S^- .

Comportamiento básico del ion metóxido y del ion mercapturo



equilibrio desplazado a la derecha

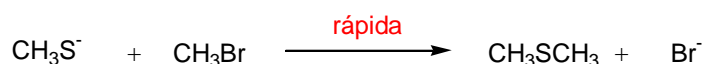


equilibrio desplazado a la izquierda

Al contrario que la basicidad, la nucleofilia es un concepto cinético y se refiere a la velocidad con que determinadas especies reaccionan con los sustratos.

Por ejemplo, la reacción del metóxido con el bromuro de metilo forma el dimetil éter y la reacción del mercapturo con el bromuro de metilo forma el dimetil tioéter. Cuando se mide la velocidad de estas dos reacciones se observa que el mercapturo reacciona mucho más rápidamente que el metóxido y se concluye que el ión mercapturo es un nucleófilo más fuerte que el ión hidróxido.

Comportamiento nucleofílico del ion metóxido y del ion mercapturo



En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos de nucleófilos y electrófilos.

Nucleófilos	Electrófilos
HO ⁻	H ⁺
RO ⁻	X ⁺
N≡C ⁻	NO ₂ ⁺
X ⁻	BF ₃
ROH	AlCl ₃
R ₃ N	
H ₂ O	