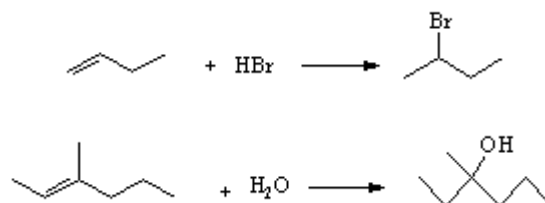


## TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

Atendiendo a la variación del esqueleto carbonado las reacciones orgánicas suelen clasificarse en:

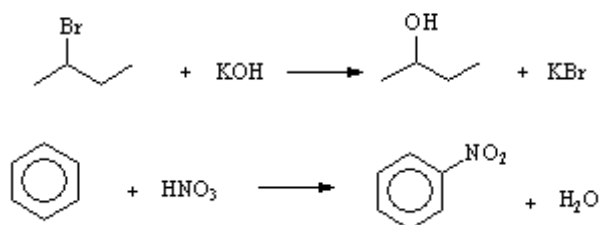
**Adiciones.**- Consisten en procesos en los que el esqueleto carbonado experimenta un incremento en el número de átomos a través de la incorporación de los átomos del reactivo y sin ninguna pérdida de los que poseía inicialmente. Ejemplos:



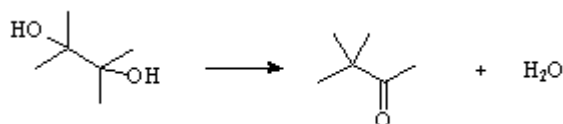
**Eliminaciones.**- Consisten en procesos en los que el esqueleto carbonado experimenta una disminución en el número de átomos originales al perderse un fragmento pequeño (habitualmente no carbonado) por la acción de un reactivo, en cierto sentido pueden ser consideradas como las reacciones inversas de las adiciones. Ejemplo:



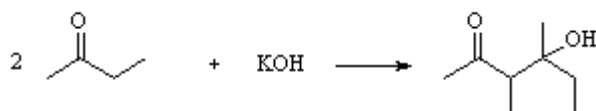
**Sustituciones.**- Consisten en procesos en los que un átomo o grupo de átomos del compuesto de partida es reemplazado por un átomo o grupo de átomos procedente del reactivo. Ejemplos:



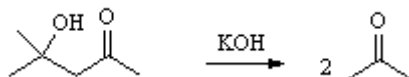
**Transposiciones.**- Consisten en procesos en los que suele modificarse el número de átomos de carbono presentes en la molécula de partida, variando única y exclusivamente la disposición relativa de los átomos entre si, resulta frecuente que las transposiciones puedan ir acompañadas de pérdida de una molécula pequeña no carbonada, tales como agua, amoníaco, hidrácidos, etc. Ejemplo:



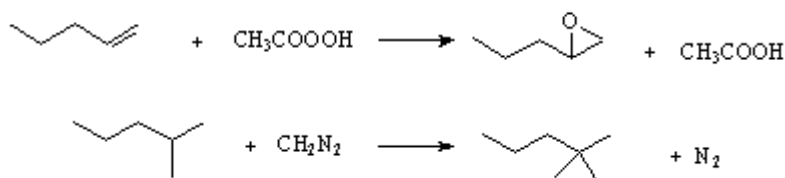
**Condensaciones.**- Consisten en procesos en los que el esqueleto carbonado experimenta un incremento en el número de átomos a través de la unión de dos moléculas relativamente pequeñas, con la consiguiente formación de enlaces C-C. No es infrecuente que la condensación vaya acompañada de la pérdida de una molécula pequeña tal como agua, amoníaco, etc. Ejemplo:



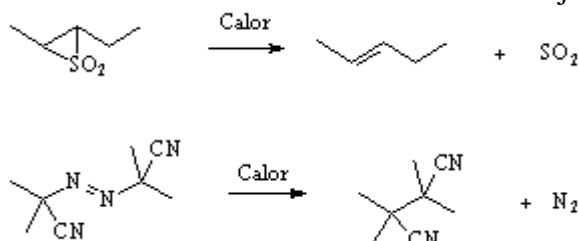
**Degradaciones.**- Consisten en procesos en los que el esqueleto carbonado experimenta una disminución en el número de átomos de carbono, a través de la pérdida de un fragmento carbonado habitualmente no muy voluminoso. En estas reacciones se rompen enlaces C-C. Ejemplo:



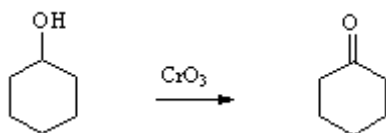
**Inserciones.**- Consisten en procesos en los que un resto carbonado o un heteroátomo portador de un par electrónico enlazante se inserta, es decir, se intercala entre dos átomos unidos entre sí por un enlace  $\sigma$  o  $\pi$ . En estas reacciones se generan dos nuevos enlaces  $\sigma$  a partir del par inicial  $\sigma$  o  $\pi$  y el aportado por el reactivo. Ejemplos:



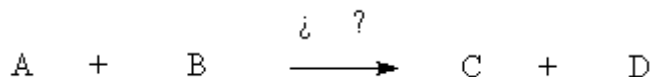
**Extrusiones.**- Consisten en procesos en los que se expulsa un átomo o grupo de átomos de una molécula que se encontraba unido a otros dos por un enlace  $\pi$  o dos enlaces  $\sigma$ , quedando unido estos dos átomos entre sí por un nuevo enlace  $\sigma$  o un enlace  $\pi$ . Este tipo de reacción se puede considerar como la inversa a la inserción. Ejemplos:



**Oxidación - Reducción (Redox).**- Estas reacciones implican transferencia de electrones o cambio en el número de oxidación. Una disminución en el número de átomos de H enlazados al carbono y un aumento en el número de enlaces a otros átomos como C, O, N, Cl, Br, F y S indican que hay oxidación. Ejemplos:



Los nueve tipos de reacciones consideradas aquí son los tipos generales de reacciones que se conocen en química orgánica, resulta apropiado investigar qué es lo que se encuentra entre el sustrato y el producto en una reacción típica. Esto es, cuáles son los intermedios de la reacción.



### Intermedios:

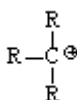
Una descripción detallada, paso a paso, de lo que ocurre entre los materiales iniciales y el producto proporciona la explicación de lo que se llama **mecanismo de reacción**.

Un mecanismo implica uno o varios intermedios. A primera vista, la lista de posibles **intermedios** es tan larga que descorazonaría a cualquiera. Sin embargo si se examina mas de cerca los detalles de cualquier reacción orgánica, se llega a una de las más fascinantes generalizaciones de la disciplina “*casi todas las reacciones orgánicas se desarrollan a través de cuatro tipos de intermedios*”. Basándose en la abundancia o deficiencia de electrones alrededor del átomo de carbono reactivo, los cuatro tipos de intermedios son:

- Los que tienen un átomo de carbono positivamente cargado,
- Los que tienen un átomo de carbono negativamente cargado,
- Un radical libre neutro con vacante para un electrón y
- Un carbono neutro con vacantes para dos electrones.

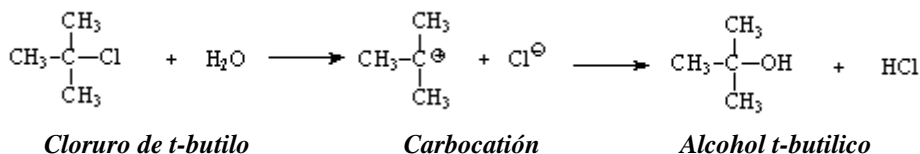
### 1.- INTERMEDIOS CON UN ÁTOMO DE CARBONO POSITIVAMENTE CARGADO.

El carbono puede tener una carga positiva formal debido a una deficiencia de electrones. Puesto que el intermediario es un catión del carbono, se llama **carbocación**.

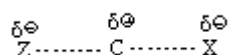


**Carbocación**

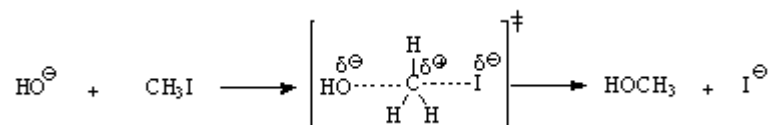
Una reacción S<sub>N</sub>1 típica, como la hidrólisis del cloruro de *t*-butilo que se muestra a continuación, se desarrolla a través de un carbocación intermedio.



Sin embargo, cuando la carga del carbono no está totalmente establecida, es un complejo activado (en el estado de transición de una reacción), no se le asigna una carga formal definida. Se utilizan en su lugar cargas parciales para describir el complejo, como se indica a continuación:



Las reacciones S<sub>N</sub>2 se desarrollan típicamente en un sólo paso a través de un estado de transición. En el ejemplo específico S<sub>N</sub>2 que sigue, el ion yoduro es desplazado por el ion hidróxido.



No se trata de igualar aquí un complejo activado con un intermedio. Lo esencial es que el carbono sigue siendo positivo, no importa cual sea el valor alcanzado por la carga.

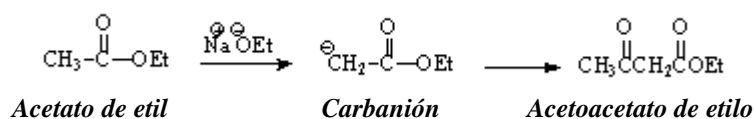
## 2.- INTERMEDIO CON UN ÁTOMO DE CARBONO CARGADO NEGATIVAMENTE.

El carbono puede tener un octeto lleno y un exceso de electrones en relación con el número total de protones en el núcleo. Por consiguiente, puede llevar una carga formal negativa. Este anión del carbono se conoce apropiadamente como **carbanión**.



### *Carbanión*

La condensación de Claisen, que se muestra a continuación, constituye una reacción típica que se desarrolla mediante un carbanión intermedio. Una vez formado, el carbanión intermedio reacciona con el acetato de etilo que no ha reaccionado todavía, para desplazar el ion alcoholato ( $\text{EtO}^-$ ), con la formación concomitante del acetoacetato de etilo.



### 3.- UN ÁTOMO DE CARBONO SIN CARGA, CON VACANTE PARA UN ELECTRÓN (RADICAL LIBRE).

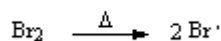
En este radical libre, no hay carga en el átomo de carbono, pero dicho intermedio sigue siendo deficiente en electrones en relación con su capacidad de electrones totales.



*Radical libre*

La ruptura homolítica de un enlace covalente puede producir un radical libre como intermedio. por ejemplo, la bromación del 2-metilpropano, se inicia con la disociación homolítica del bromo y continua con la formación de un radical libre que contiene carbono. El producto (bromuro de isopropilo) se forma cuando el radical isopropilo reacciona con el bromo molecular.

#### Etapa I

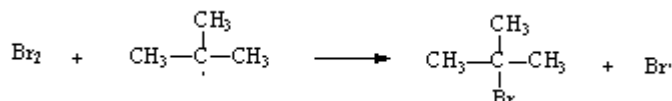


#### Etapa II



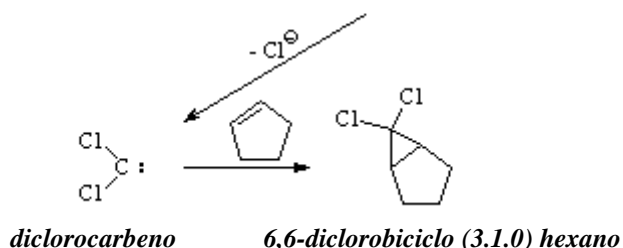
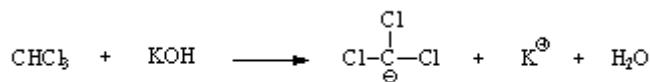
*Radical libre isopropilo*

#### Etapa III



### 4.- UN ÁTOMO DE CARBONO SIN CARGA CON VACANTE PARA DOS ELECTRONES (CARBENO).

Tampoco aquí hay carga sobre el átomo de carbono, pero éste es deficiente en electrones y divalente. El intermedio de este tipo se conoce como **carbeno**. En el ejemplo que se muestra a continuación, se genera diclorocarbeno a partir de cloroformo y de una base fuerte, luego se añade el ciclopenteno para formar el producto bicíclico observado.



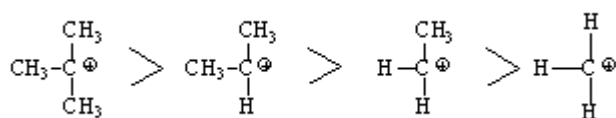
La selección de un intermedio es de suma importancia en la definición de un mecanismo. Una vez que se ha hecho la selección, todas las etapas del mecanismo propuesto deberán apoyarse en los conceptos fundamentales que les corresponda. Estos conceptos, son entre otros, polarización, los efectos inductivos, los cálculos de carga formal, los efectos de resonancia y los de la teoría ácido-base.

### Conceptos fundamentales:

**Polarización.**-Los enlaces covalentes están polarizados con excepción de aquellos entre átomos idénticos. La dirección de la polarización sigue la escala de electronegatividad de Pauling. Los elementos más electronegativos que el carbono producirán una mayor polarización en dichos enlaces. Así por ejemplo, un enlace C-Cl está polarizado con una ligera carga positiva en el carbono y una ligera carga negativa en el cloro. La polarización opuesta, esto es, una carga positiva en el cloro y una carga negativa en el carbono **no** es consistente con la escala de la electronegatividad. La habilidad para identificar la correcta polarización de los enlaces covalentes le permite a uno predecir los sitios de reactividad, o determinar la estabilidad que tienen las moléculas orgánicas o los intermediarios.

**Efecto inductivo.**-La polarización puede inducir un dipolo en un enlace próximo al sustituyente o en uno más alejado. Esto se conoce como el efecto inductivo. Los efectos inductivos son transmitidos directamente a través de una cadena de átomos dentro de una molécula pero no a través del espacio vacío, ni por la acción de las moléculas del disolvente.

Los efectos inductivos pueden ocasionar la liberación de electrones o la captura de los mismos. Un efecto inductivo en que se liberan electrones se relaciona con la tendencia de una sección de una molécula o de un sustituyente a despojarse de electrones, aun cuando esto no implica la donación formal de una unidad completa de carga. Los grupos alquilo son donadores de electrones (relativos al hidrógeno). Por ejemplo, al efecto inductivo que interviene en la liberación de electrones del grupo metilo, se le debe la estabilidad de los carbocationes en la secuencia terciario > secundario > primario > metilo.



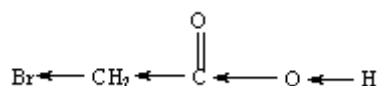
Este hecho se puede explicar cualitativamente por el supuesto de que el grupo metilo tiene más electrones disponibles para donar que el átomo de hidrógeno.

Un efecto inductivo consistente en la captura de electrones se relaciona con la tendencia de una sección de una molécula a aceptar electrones. Los grupos o átomos que presentan los efectos de captura de electrones son más numerosos que aquellos en que el efecto inductivo se manifiesta en la donación de electrones. En un ejemplo típico, el bromo en el ácido bromoacético atrae electrones, haciendo que el protón ácido se pierda con más facilidad que el protón correspondiente al ácido acético.

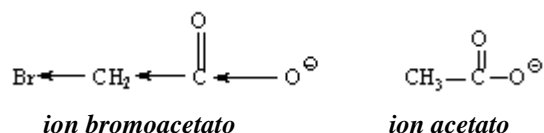
$$pK_a = 2.86 \text{ en } \text{Br-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$$

$$pK_a = 4.76 \text{ en } \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$$

El flujo de electrones se dirige al bromo (alejándose del protón ácido) de la manera que se indica a continuación:



El anión en el bromoacetato es más estable que el anión en el acetato por una razón semejante. La carga en el bromoacetato es estabilizada inductivamente por el bromo receptor de electrones.



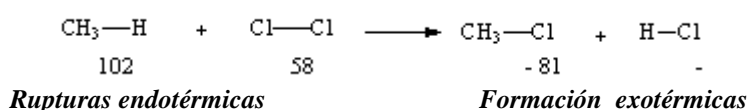
Los conceptos de carga formal, efectos de resonancia y teoría ácido-base han sido detallados en otros capítulos (ver ácido-base y teoría de enlace y resonancia).

### ***ALGUNAS PAUTAS PARA ESCRIBIR LOS MECANISMOS DE LAS REACCIONES:***

1. Un mecanismo debe explicar la formación del producto.
2. Típicamente, los compuestos orgánicos aislables (que no sean intermedios) contienen cuatro enlaces. El carbono, en su estado básico tiene cuatro enlaces (y sólo cuatro).
3. Las flechas curvas indican la dirección del flujo de electrones dentro de una estructura.
4. La base más fuerte que puede existir en el agua es el ion hidróxido; el ácido más fuerte que puede existir en el agua es el ion hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
5. En una solución ácida, el ion hidroxilo de un alcohol nunca se pierde, sólo se separa para formar una molécula de agua.
6. El orden de estabilidad de un carbación es terciario > secundario > primario >  $\text{CH}_3^+$ .
7. El orden de estabilidad de un radical libre es terciario > secundario > primario >  $\text{CH}_3\cdot$ .
8. El orden de estabilidad de un carbanión es  $\text{CH}_3^-$  > primario > secundario > terciario.
9. Los átomos de carbono del grupo carbonilo,  $\text{C}=\text{O}$ , son electropositivos; los átomos de oxígeno del grupo carbonilo son electronegativos.
10. En general, los efectos de resonancia son más importantes que los efectos inductivos en la estabilidad de los intermedios.
11. Otros conceptos generales, los cuales comentaremos a continuación:

### **ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN DE ENLACE.-**

La energía de disociación del enlace (dada como  $\Delta H$  en kcal/mol o kJ/mol) es la energía que se necesita para la homólisis endotérmica de un enlace covalente  $\text{A:B} \rightarrow \text{A}\cdot + \text{B}\cdot$ ;  $\Delta H = (+)$ . La formación de enlace, lo contrario de esta reacción, es exotérmica y los valores de  $\Delta H$  son negativos. Ejemplo:



La reacción en general es exotérmica con un  $\Delta H = (-) 24$  kcal/mol

### Velocidades de las reacciones.-

La velocidad de la reacción  $dA + eB \rightarrow fC + gD$ , está dada por: velocidad ( $v$ ) =  $k[A]^x[B]^y$  donde  $k$  es la constante de velocidad a temperatura  $T$ . Los valores numéricos de los exponentes  $x$  e  $y$  se determinan experimentalmente; no necesitan ser los mismos que  $d$  y  $e$ , los coeficientes de la reacción química. La suma de los valores de los exponentes se define como el **orden** de la reacción.

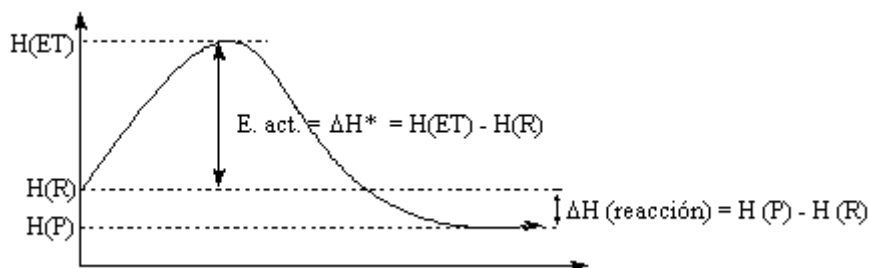
Dadas ciertas condiciones, los factores que determinan la velocidad de una reacción son:

1. El número de colisiones por unidad de tiempo.
2. La entalpía de activación (Energía de activación, E. acti.)

### TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN Y DIAGRAMAS DE ENTALPÍA.

Cuando los reactivos se han encontrado en colisión con suficiente entalpía ( $H$ ) de activación y debida orientación, pasan a través de un Estado de Transición (ET) hipotético en el cual algunos enlaces se rompen y otros se pueden formar.

La relación entre el estado de transición (ET), los reaccionantes (R) y productos (P) se muestra mediante el diagrama de la figura, para una reacción exotérmica  $A + B \rightarrow C + D$  de un solo paso.



La formación de moléculas con baja entalpía se favorece en el estado de equilibrio, o sea,  $C + D$ . Sin embargo esto se aplica únicamente cuando  $\Delta H$  de una reacción predomina sobre  $T\Delta S$  en la determinación del estado de equilibrio.

### TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES.-

La Termodinámica y la velocidad de una reacción determinan si esta reacción puede ocurrir. La termodinámica de un sistema se describe en términos de varias funciones importantes.

- $\Delta E$ , el cambio en la energía, es igual a  $qv$ , el calor transferido a/o desde un sistema a volumen constante:  $\Delta E = qv$ .
- $\Delta H$ , el cambio en la entalpía, es igual a  $qp$ , el calor transferido a/o desde un sistema a presión constante:  $\Delta H = qp$ . Puesto que la mayoría de las reacciones orgánicas se efectúan a presión atmosférica en recipientes abiertos  $\Delta H$  se utiliza más a menudo que  $\Delta E$ . El  $\Delta H$  de una reacción química es la diferencia en las entalpías de los productos,  $H(P)$ , y los reaccionantes,  $H(R)$ :  $\Delta H = H_P - H_R$ .



- $\Delta S$ , es el cambio en la entropía. La entropía es la medida de la distribución al azar. Mientras mayor sea este azar, más grande será  $S$ ; mientras más grande sea el orden, más pequeño será  $S$ . Para una reacción:  $\Delta S = S_P - S_R$ .
- $\Delta G$ , es el cambio en la energía libre. A presión constante,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , ( $T$  = temperatura absoluta).

### **REACTIVOS ELECTROFÍLICOS Y NUCLEOFÍLICOS.-**

Las reacciones generalmente ocurren en los sitios reactivos de las moléculas y los iones. Estos sitios se agrupan principalmente dentro de dos categorías. La primera tiene una alta densidad electrónica porque el sitio es negativo. Tales sitios ricos en electrones son llamados *Nucleofílicos* y las especies que poseen tales sitios se denominan **Nucleófilos** o donantes de electrones; pueden ser de tres tipos los nucleófilos:

- Especies con un par de electrones no compartidos.
- Especies con el extremo  $\delta(-)$  de un enlace polar.
- Especies con electrones  $\pi$ .

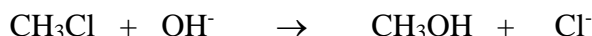
La segunda categoría son especies capaces de adquirir electrones. Estos sitios deficientes de electrones son *Electrofílicos* y las especies que los poseen se denominan **Electrofilos** o receptores de electrones; pueden ser de dos tipos los electrofilos:

- Especies neutras capaz de adquirir más electrones.
- Especies con el extremo  $\delta(+)$  de un enlace polar.

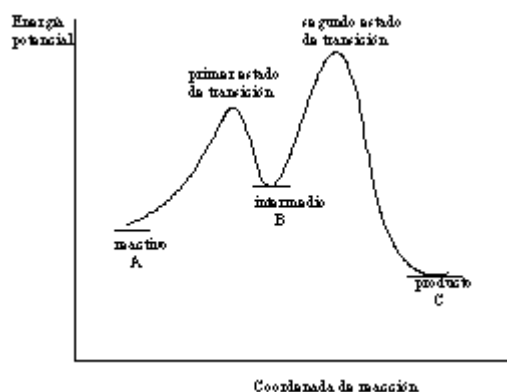
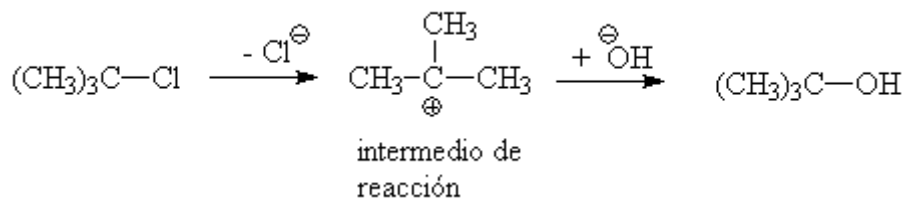
Pueden ocurrir muchas reacciones por la formación de un enlace entre un sitio nucleofílico y uno electrofílico.

### **REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE UN MECANISMO DE REACCIÓN:**

a) Reacción en un solo paso, con formación de un estado de transición. La reacción del ion hidróxido con el cloruro de metilo es un ejemplo de una reacción muy general, conocida como  $S_N2$ , que implica probablemente un perfil como este.



b) Reacción en dos pasos, con formación de un intermedio de reacción. La reacción del cloruro de *t*-butilo con el ion hidróxido podría estar representada por este tipo de perfil de reacción. La cual es una reacción  $S_N1$  típica.



### **ACTIVIDADES EVALUATIVAS**

- Realizar un mapa conceptual sobre las reacciones principales orgánicas.
- Síntesis de las principales reacciones de los hidrocarburos, identificando reactivos, productos, catalizadores, condiciones de la reacción, e identificar qué tipo de reacción se presenta.
- Con base en la información anterior realice un cuadro sinóptico, explicando las características principales de los hidrocarburos.
- Realizar las gráficas en Excel que se presentan en el documento, analizar, comprender, y sacar conclusiones de dichas gráficas, sobre los mecanismos de reacción, estado de transición y entalpía de la reacción, termodinámica de la reacción, cinética de la reacción, energías de disociación de enlace.
- Realizar un glosario con los conceptos fundamentales y desconocidos, referentes a este documento.
- Explicar en un cuadro comparativo los catalizadores utilizados para las reacciones de oxidación y reducción en las reacciones orgánicas. Diferenciar los conceptos de oxidación y reducción en las reacciones orgánicas. Explique brevemente estos conceptos con ejemplos.
- Realizar una dispositiva explicando la reacción asignada. De acuerdo con el orden preestablecido.
- Buscar herramientas digitales, para el estudio de las reacciones orgánicas. Realice un juego (didáctica) donde explique los conceptos de reacciones orgánicas.
- Realizar una síntesis en el cuaderno sobre el documento que se presenta para su estudio.
- Realice una síntesis de los diferentes dispositivos o canvas que se presentan para el estudio de esta temática.
- Realice un cuadro sinóptico sobre las principales reacciones del benceno.
- Relacione esta temática con la molécula fundamental sobre el cual esta haciendo la revisión bibliográfica.

- Realice un diseño experimental sobre las reacciones o síntesis para obtener hidrocarburos. (alcanos, alquenos, alquinos).
- Presente anexos del desarrollo de otros talleres sobre reacciones.

Javier &gnacio S@inea Ortegón  
Profesor Química