



REACCIONES QUÍMICAS



REACCIONES QUÍMICAS

Silvia Contreras

VI Escuela Venezolana
para la Enseñanza de la **Química**
Mérida, del 05 al 10 de Diciembre de 2004

VI ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Edición 2004

El libro **Reacciones Químicas**, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la *VI 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 VI Encuentro con la Química:

Bernardo Fontal, Fernando Bellandi,
Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Silvia Contreras

E-mail: silviac@ula.ve

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 VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2004, 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: escueladequimica@hotmail.com

Hecho en Venezuela
Depósito legal:
LF23720045403209



INTRODUCCION

La química de los compuestos del carbono es en la actualidad la rama de las ciencias químicas que crece con mayor rapidez. La variedad de productos derivados del carbono puede resultar prácticamente ilimitada debido a las propiedades singulares de dicho átomo, constituyéndose en una de las fuentes potenciales de nuevos materiales con propiedades especiales, de medicamentos y productos sanitarios, de colorantes, de combustibles, etc.

La materia viviente es, en parte, materia constituida por derivados del carbono. Las transformaciones que sufren los seres vivos, y que observamos a simple vista, se corresponden, desde un punto de vista submicroscópico o molecular, con cambios o **reacciones químicas** de las sustancias biológicas. En el interior de los organismos vivos se llevan a cabo la síntesis y degradación de muchas sustancias de carácter orgánico. Azúcares, grasas, proteínas, hormonas, ácidos nucleicos, son algunos ejemplos de estas sustancias.

Los medicamentos constituyen una parte importante de la investigación y el desarrollo de productos derivados del carbono. Su importancia yace en orden a mejorar la esperanza de vida de los seres humanos y sus condiciones sanitarias. Los medicamentos actúan en el organismo a nivel molecular mediante la **interacción química** entre la molécula del medicamento (fármaco) y el receptor biológico (el sitio de la célula o del microorganismo sobre el cual actuara el fármaco). Pero para que esta interacción sea posible ambos agentes, fármaco y receptor, tienen que presentar una cierta complementariedad tal y como sucede con una cerradura y su correspondiente llave. Los receptores biológicos suelen ser moléculas de gran tamaño, de carácter orgánico, y es por este motivo que son las cadenas carbonadas de los compuestos orgánicos las que pueden poseer una estructura geométrica que mejor se adapte a la porción clave del receptor; tal hecho, junto con la presencia de grupos funcionales con acciones químicas definidas, son responsables de la abundancia de sustancias orgánicas entre los productos farmacéuticos.

REACCIONES ORGANICAS

Los Químicos hacen sus observaciones del mundo macroscópico y buscan comprender las propiedades de la materia al nivel microscópico. Esto significa que para explicar la manera en que las sustancias reaccionan unas con otras, es necesario entender la estructura de la materia.

CONCEPTOS BÁSICOS

Compuestos orgánicos

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. Los compuestos orgánicos pueden ser:

- **Compuestos orgánicos naturales:** Son los sintetizados por los seres vivos.
- **Compuestos orgánicos artificiales:** Son sustancias que no existen en la naturaleza y han sido fabricadas por el hombre. La mayoría de los compuestos orgánicos puros se producen artificialmente.

La línea que divide los compuestos orgánicos de los inorgánicos ha originado polémicas e históricamente ha sido arbitraria, pero generalmente, los compuestos orgánicos tienen carbono con enlaces de hidrógeno, y los compuestos inorgánicos no. La etimología de la palabra orgánico significa que procede de órganos, relacionado con la vida, en oposición a inorgánico que sería el calificativo asignado a todo lo que carece de vida.

Para los químicos antiguos las sustancias orgánicas procedían 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.

ATOMO DE CARBONO

El **carbono** es un elemento químico de número atómico $Z = 6$ 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.

El carbón (del latín *carbo*, carbón) fue descubierto en la prehistoria y ya era conocido en la antigüedad en la que se manufacturaba [carbón](#) mediante la combustión incompleta de materiales orgánicos.

En combinación con otros elementos, el carbono se encuentra en la atmósfera terrestre y disuelto en el agua, y acompañado de menores cantidades de [calcio](#), [magnesio](#) y [hierro](#) forma enormes masas [rocosas](#) ([caliza](#), [mármol](#), etc.).

Los compuestos de carbono tienen un amplio rango de [toxicidad](#). El [monóxido de carbono](#), presente en los gases de escape de los motores de combustión y el [cianógeno](#) (CN) son extremadamente tóxicos para los seres vivos. Los [gases](#) orgánicos eteno, etino y [metano](#) son explosivos e inflamables en presencia de aire. Muchos otros compuestos no son, por el contrario, tóxicos si no esenciales para la vida.

GRUPOS FUNCIONALES

En los compuestos orgánicos junto con los enlaces C – C y C – H están presentes, otros diferentes grupos atómicos en las cadenas hidrocarbonadas, dando lugar a distintos tipos de moléculas orgánicas. Estos grupos atómicos que incrementan y modifican, de acuerdo con su composición, la capacidad de reacción de los hidrocarburos se denominan **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. En ellos figuran elementos tales como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre, que hacen de los grupos funcionales auténticos centros reactivos de la molécula.

En la siguiente tabla aparecen los grupos funcionales más comunes:

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 alcoxilo o ariloxi	Éter	R-O-R'	alquiloxi o ariloxi	Según el alcohol de procedencia: <i>alquil alquil éter</i>
Grupo carbonilo	Aldehído	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 oariloxicarbonilo Grupo acilo	Éster	R-COO-R'	-iloxicarbonil- (-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 -oilo

Enlaces carbono-carbono y Geometría molecular

El átomo de carbono constituye el elemento esencial de toda la química orgánica, y dado que las propiedades químicas de los 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.

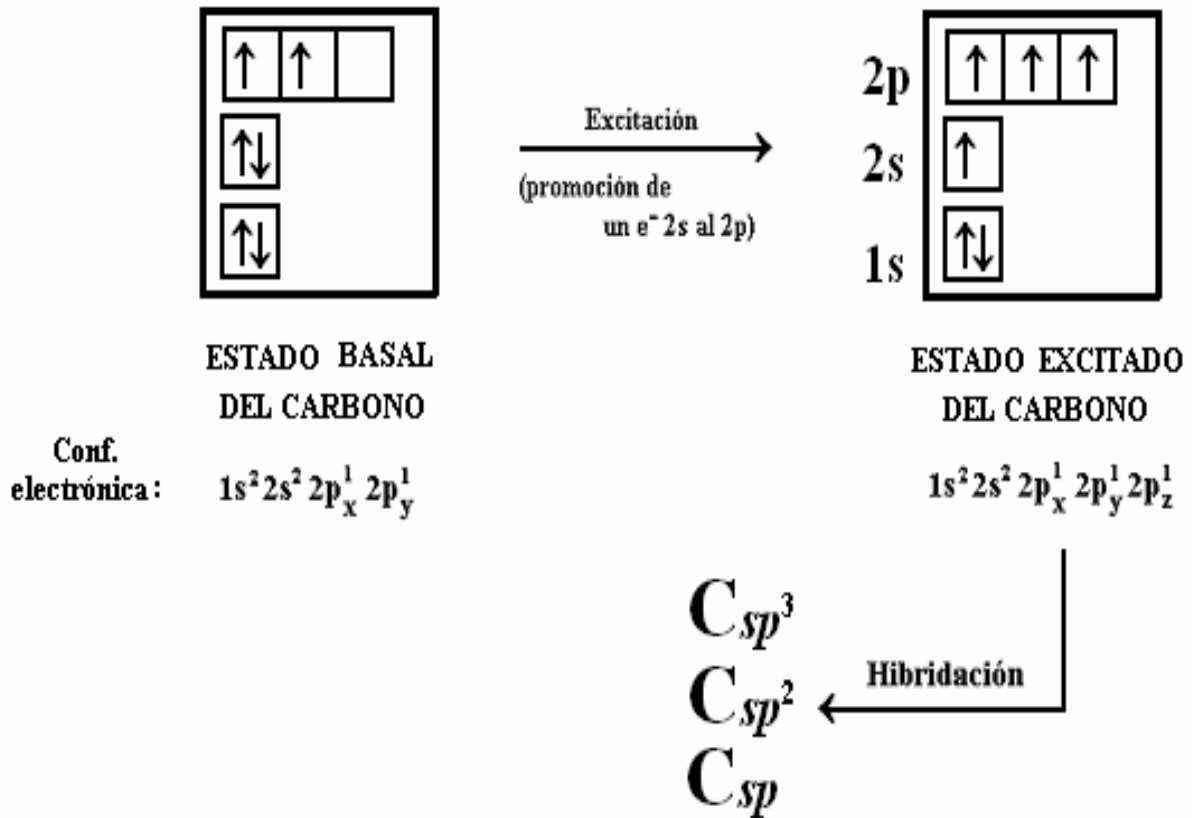
El elemento carbono tiene número atómico $Z = 6$. Por tal motivo su configuración electrónica en el estado fundamental o no excitado es $1s^2 2s^2 2p^2$. La existencia de cuatro electrones en la última capa sugiere la posibilidad bien de ganar otros cuatro convirtiéndose en el ion C^{4-} cuya configuración 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 implica una 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.

Las formas características de enlace del átomo de carbono en los compuestos orgánicos se describe frecuentemente de acuerdo con el modelo de **hibridación de orbitales** (Linus Pauling, 1930) y los resultados obtenidos con la aplicación de este modelo concuerdan con la información experimental obtenida.

La **hibridación de orbitales**, en términos simples, es un procedimiento matemático que implica la combinación de las funciones de onda individuales para los orbitales atómicos (puros) **s** y **p** a fin de obtener funciones de onda para los nuevos orbitales atómicos híbridos con diferentes formas y orientaciones.

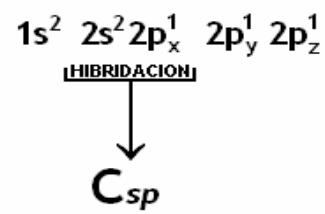
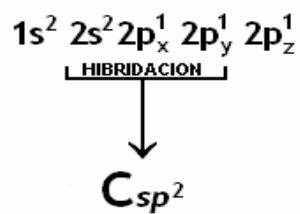
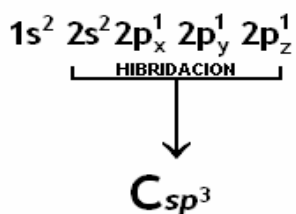
La geometría de las moléculas en general y la de los compuestos del carbono en particular, puede explicarse recurriendo a la idea de hibridación de orbitales. El átomo de carbono, con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en el estado fundamental, se convierte, por efecto de la excitación, en $1s^2 2s^1 2p^3$ con cuatro electrones desapareados, cuyos orbitales respectivos se hibridan para dar lugar a los orbitales híbridos correspondientes.

A continuación se resume el procedimiento de hibridación y las posibles hibridaciones que puede tomar el átomo de carbono en base a la combinación matemática de sus orbitales atómicos **s** y **p**.



HIBRIDACIONES DEL ATOMO DE CARBONO

RESUMEN:HIBRIDACION DEL CARBONO.



En la hibridación se combinan:

un orb s + tres orb p

un orb s + dos orb p

un orb s + un orb p

y se originan:

4 orbitales híbridos

3 orbitales híbridos

2 orbitales híbridos

sp^3

sp^2

sp

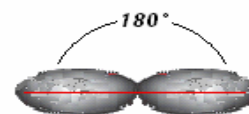
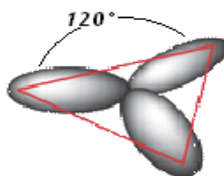
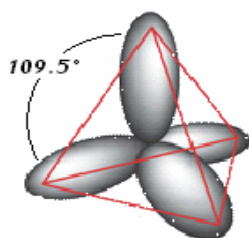
GEOMETRIA (orientación espacial de los orbitales):

TETRAEDRICA

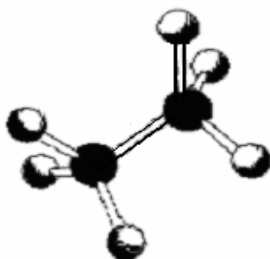
PLANAR

LINEAL

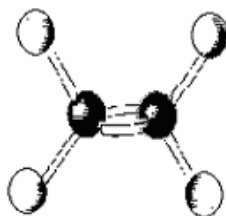
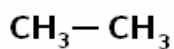
REPRESENTACION:



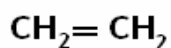
EJEMPLOS



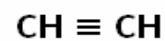
ETANO



ETENO



ETINO





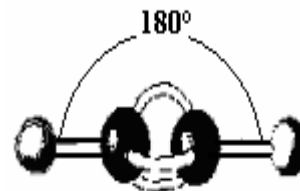
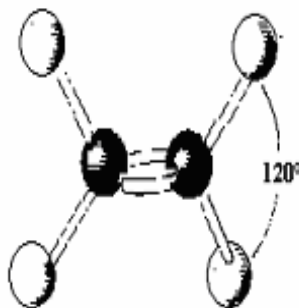
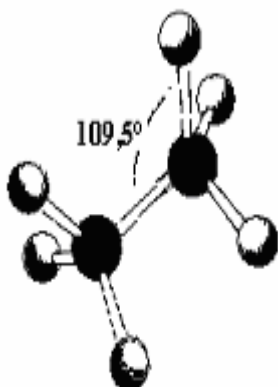
De acuerdo a este resumen, podemos predecir las geometrías posibles que se presentan alrededor de un átomo de carbono central: lineal, planar y tetraédrica. Según las características particulares de los átomos que forman a la molécula, estas geometrías presentan cambios o deformaciones específicamente en sus ángulos de enlace, a objeto de que se reduzcan interacciones desfavorables y se aumente la estabilidad del sistema o que ésta aumente por el establecimiento de interacciones favorables. Así se trata de explicar por qué se deforma el arreglo tetraédrico de los orbitales sp^3 del oxígeno en el agua y del nitrógeno en el amoníaco (tanto el oxígeno como el nitrógeno tienen pares de electrones no-enlazantes).

Otro aspecto que también se desprende de este cuadro resumen es que átomos de carbono con hibridación sp^3 forman cuatro enlaces sencillos (simples) del tipo sigma. Átomos de carbono con hibridación sp^2 forman dos enlaces sencillos y uno doble y átomos de carbono con hibridación sp forman un enlace sencillo y uno triple.

Formación de enlaces en compuestos orgánicos

	Número de átomos unidos al carbono central		
	4	3	2
Ejemplo	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
Hibridación	sp^3	sp^2	sp
Geometría	TETRAEDRICA	TRIGONAL PLANAR	LINEAL
Angulo de enlace	$109,5^\circ$	120°	180°
Tipos de enlace entorno al Carbono	4 sencillos	2 sencillos 1 doble	1 sencillo 1 triple
Orbitales Moleculares	4σ	2σ $1\sigma, 1\pi$	1σ $1\sigma, 2\pi$
Longitud del enlace (\AA)			
C - C	1.54	1.34	1.20
Energía del enlace (kcal/mol)			
C - C	83	146	200

Los principales parámetros asociados a la geometría molecular, son la longitud de enlace y el ángulo de enlace. Otro parámetro, la energía de enlace, si bien no esta directamente relacionada a la forma de la molécula constituye un elemento informativo sobre ella.



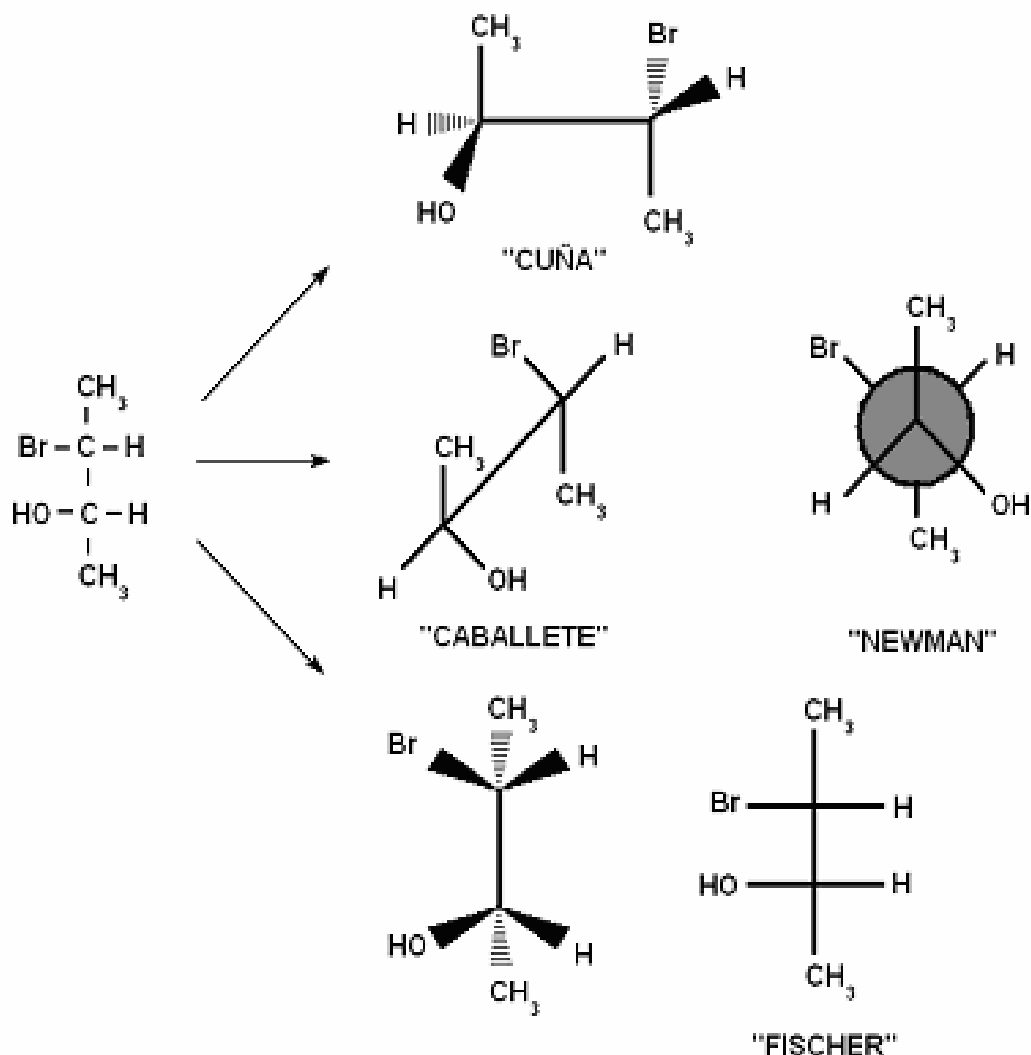
Enlaces Sencillos Enlaces Dobles Enlaces Triples

Representación tridimensional (espacial) de las Moléculas.

Como nuestro principal método de comunicación escrita es el papel ó la pizarra, superficies bidimensionales, se han desarrollado diversos métodos gráficos para representar el carácter tridimensional de las moléculas y sus enlaces. Tanto los modelos moleculares como las fórmulas tridimensionales son herramientas importantes para el químico pues permiten apreciar de un modo más completo, y en todo momento, quedan establecidas en forma explícita todas y cada una de las interacciones espaciales que tienen lugar entre los átomos que conforman a las moléculas.

Sistemas de representación tridimensional: Modelos Moleculares, no resulta fácil imaginarse y dibujar los compuestos orgánicos con sus respectivos átomos y enlaces en el espacio, en consecuencia, los químicos hacen uso de modelos moleculares, que se construyen con bolas –de distinto tamaño para cada tipo de átomo– provistas de orificios en ángulos determinados para introducir unas varillas que representan los enlaces entre los átomos. Siempre que sea posible deben usarse estos modelos para visualizar la verdadera forma de las moléculas.

Representaciones **tridimensionales** del 3-bromo-2-butanol



ISOMERIA

El término *isomería* procede del griego (*isos* = igual; *meros* = parte) y se refiere a la propiedad que presentan algunos compuestos, particularmente los orgánicos, de poseer la misma fórmula molecular, pero características diferentes. Los compuestos isómeros poseen la misma composición en lo que se refiere al tipo de elementos y a su proporción; dicho de otro modo, tienen los mismos átomos componentes y en igual número, pero organizados de diferente manera; son por tanto compuestos distintos.



El concepto de isomería tiene su origen en el siglo XIX y desde entonces es parte integrante de la teoría estructural de los compuestos orgánicos.

La teoría estructural fue la primera teoría propuesta que permitió ordenar los compuestos orgánicos de origen natural que fueron aislados a lo largo de los siglos XVIII y XIX.. Actualmente siguen apareciendo nuevos compuestos pero los postulados iniciales de la teoría estructural no se pueden aplicar rigurosamente sobre éstos. No obstante, el concepto de **estructura** en los compuestos orgánicos se ha mantenido a lo largo de los años: La **estructura** de un compuesto orgánico queda definida por su **constitución** y su **estereoquímica**. La **IUPAC** establece también que la estructura de un compuesto orgánico queda establecida por su constitución y su estereoquímica: La **constitución** de un compuesto con una determinada fórmula define la naturaleza y orden de los enlaces existentes entre los átomos. De modo que, la constitución queda definida por: **(1)** la fórmula empírica y la fórmula molecular y, **(2)** la conectividad, es decir, la ordenación de los enlaces existentes entre los átomos -la fórmula estructural-. La **estereoquímica** de un compuesto orgánico define la disposición tridimensional, espacial, de los átomos que lo componen. La estereoquímica esta muy relacionada con el comportamiento químico, físico y fisiológico de los compuestos.

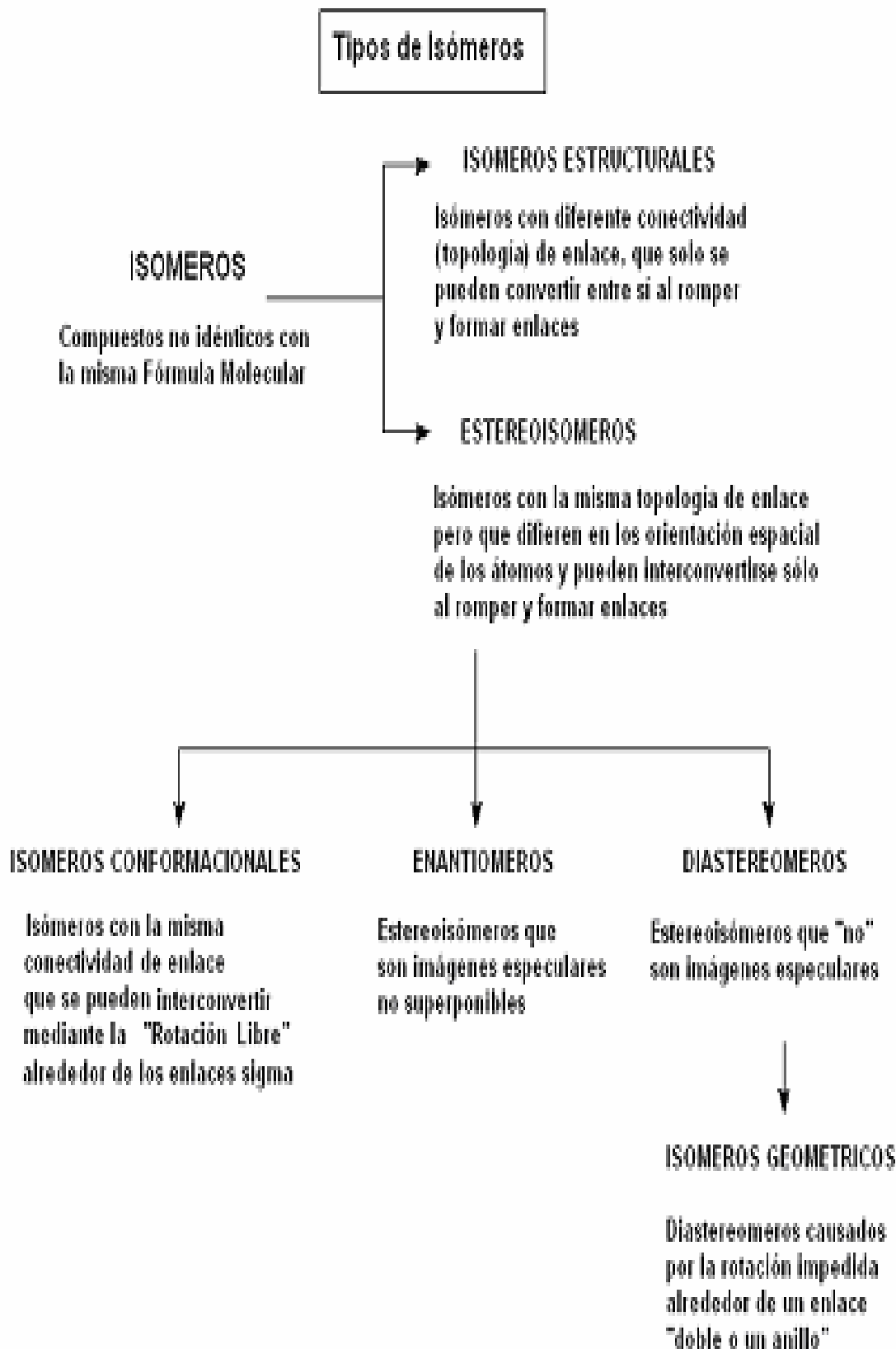
La estereoquímica tiene la finalidad de estudiar la disposición de los átomos, unos con respecto a los otros, en el espacio para las moléculas orgánicas. Pero los principios estereoquímicos también son aplicables a toda clase de compuesto, orgánico e inorgánico.

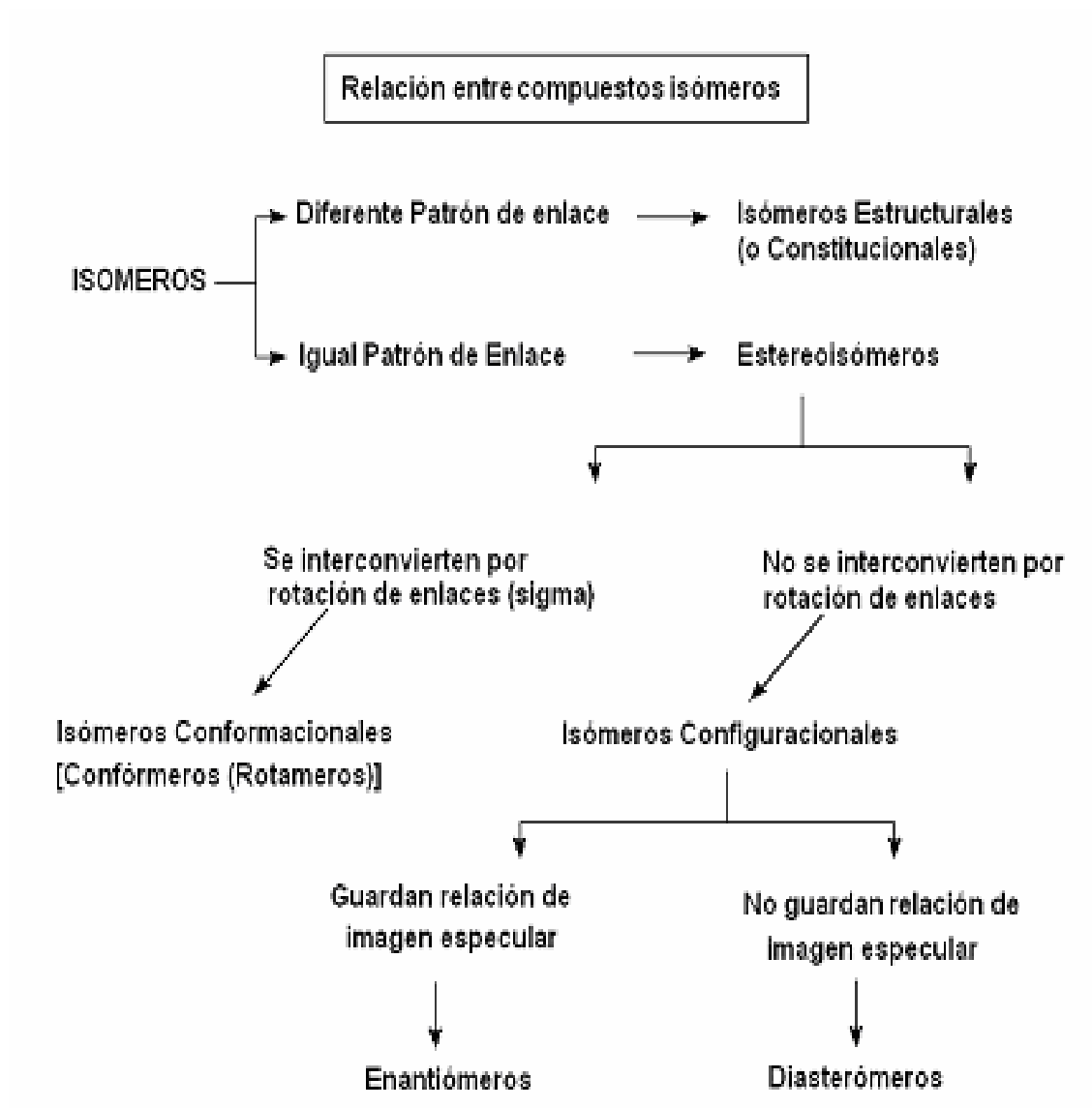
Al estudiar experimentalmente las propiedades de los compuestos orgánicos se encuentra que muchos de ellos a pesar de poseer propiedades físicas e incluso químicas diferentes, poseen la misma composición centesimal, el mismo peso molecular y la misma fórmula empírica y molecular. A este fenómeno se le denomina **Isomería** y a los compuestos que lo presentan se les conoce como **Isómeros**.

Lo primero que debe observarse entre dos o más compuestos que se sospeche sean isómeros son sus patrones de enlace (conectividad – topología-) y poder así establecer la relación entre los compuestos.

Si los patrones de enlace entre los compuestos es diferente, los compuestos son isómeros estructurales (o constitucional). Pero, si los patrones de enlace son los mismos, los compuestos son estereoisómeros.

Si los estereoisómeros se interconvierten fácilmente por rotación de un enlace se llaman estereoisómeros (isómeros) conformacionales. Pero, si para interconvertir los estereoisómeros es necesario romper enlaces y formar nuevos enlaces, se consideran estereoisómeros (isómeros) configuracionales.



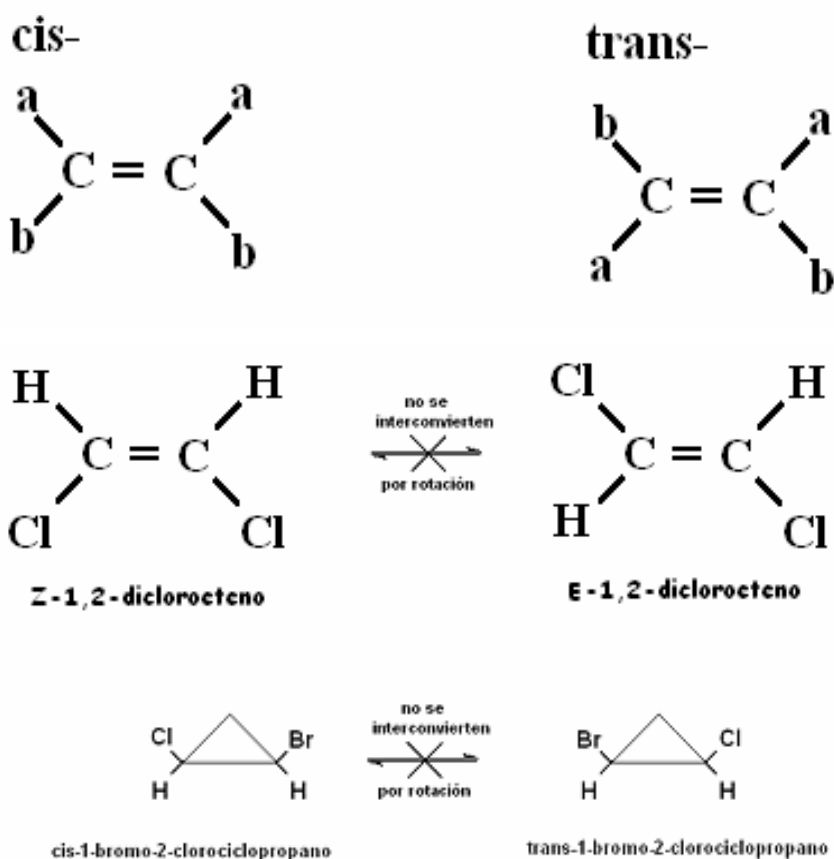


Los isómeros estructurales son fáciles de reconocer, basta disponer de la fórmula plana de los compuestos para averiguar si son o no isómeros. No obstante, la naturaleza presenta otros tipos de isómeros más difíciles de identificar; para conseguirlo es preciso efectuar una representación de la molécula en el espacio y analizar la orientación relativa de sus átomos o grupos de átomos; por tal motivo este tipo de isomería recibe el nombre de isomería del espacio o estereoisomería. La forma más simple de estereoisomería es la llamada isomería geométrica o isomería cis-trans.



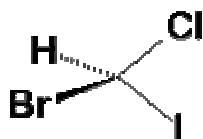
La **isomería geométrica** se presenta asociada a la rotación impedida de la molécula alrededor del enlace carbono-carbono. Tal es el caso de compuestos orgánicos no saturados en los que la presencia de un doble enlace, o un anillo, elimina la posibilidad de rotación en torno al enlace.

El plano vertical que contiene al doble enlace divide en dos al plano de la molécula. En el primer caso (isómero-cis) los grupos a se hallan situados al mismo lado del doble enlace, mientras que en el segundo (isómero-trans) los grupos iguales entre sí se hallan situados a uno y otro lado del plano definido por el doble enlace. Ambos compuestos, cualesquiera que sean a y b, aun teniendo la misma composición química, difieren en sus propiedades; son por tanto isómeros (estereoisómeros).

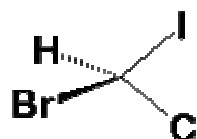


El tipo de isomería más especial es la llamada **isomería óptica**. Los **isómeros ópticos** poseen las mismas propiedades químicas y físicas salvo en lo que respecta a

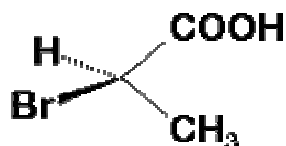
su comportamiento frente a la luz, de ahí su nombre. La isomería óptica tiene su origen en una orientación espacial diferente de los átomos o grupos de átomos que constituyen los isómeros. Se presenta cuando en la molécula existe un átomo de *carbono asimétrico*, es decir, un átomo cuyos cuatro enlaces se unen a átomos o grupos atómicos diferentes. En tal caso son posibles dos distribuciones de los diferentes átomos en torno al carbono asimétrico, que guardan entre sí la misma relación que un objeto y su imagen en el espejo, o lo que es lo mismo, que la mano izquierda respecto de la mano derecha. Ambas conformaciones moleculares son simétricas pero no idénticas, esto es, no superponibles, del mismo modo que tampoco lo son las dos manos de una misma persona.



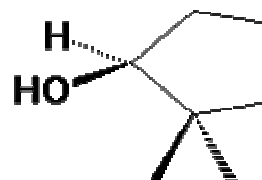
(R)-Bromocloriodometano



(S)-Bromocloriodometano



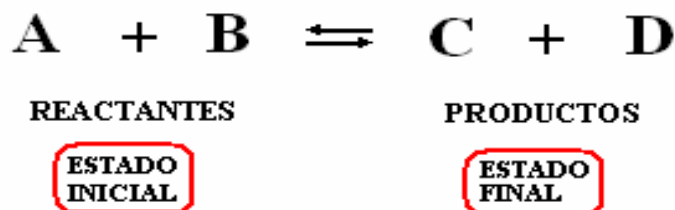
ácido (R)-2-Bromopropanoico



(S)-2,2-dimetilciclopentan-1-ol.

Reacciones Químicas

Las reacciones químicas son las transformaciones de la materia que producen cambios en unas sustancias para obtener otras diferentes. 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.



Ejemplo, cuando se quema un pedazo de carbón, las sustancias iniciales o reactivos son el carbono (elemento predominante en el carbón) y el oxígeno del aire, y entre las sustancias finales o productos, encontramos al dióxido de carbono.



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

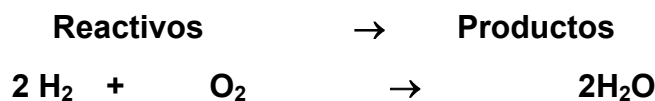
En conclusión puede decirse que una **reacción química** es un proceso mediante el cual unas especies se convierten en otras, un proceso en el que tiene lugar una reordenación de los núcleos y de los electrones del sistema.

Para entender una reacción en detalle debe tenerse información acerca de:

- las estructuras de los reactivos y de los productos,
- las condiciones en las que tiene lugar la reacción y
- una descripción detallada de los caminos por los que los núcleos y los electrones cambian de posición, a medida que los reactivos se convierten en los productos.

Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas.

En una ecuación química se representan 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.

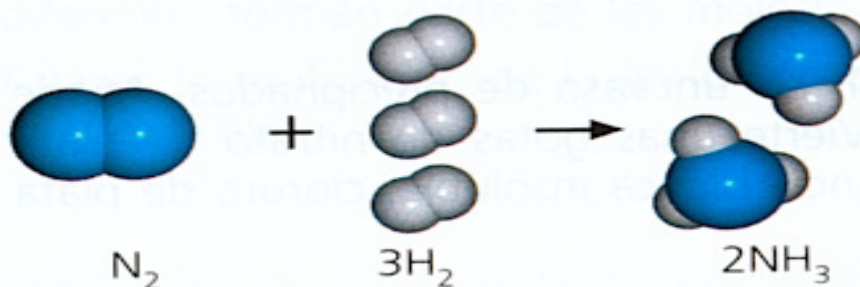


El número de átomos de cada elemento en los reactivos debe ser igual al que existe en los productos esto requiere realizar un ajuste de la ecuación química para que el número de átomos de cada elemento en los reactivos sea igual al que existe en los productos (El químico francés, Lavoissier, fue quien propuso que las ecuaciones químicas deben balancearse). Este balanceo o ajuste puede hacerse de varias maneras la más sencilla de las cuáles es la de tanteo. A los números que se añaden para ajustar la ecuación se les llama **coeficientes estequiométricos**.

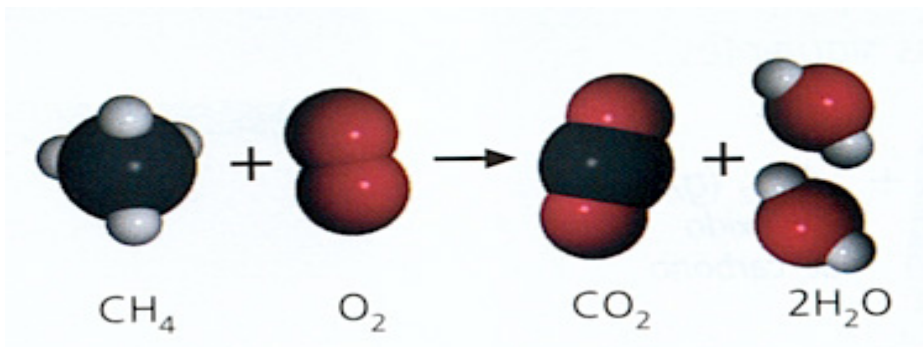
Las reacciones químicas pueden ser representadas mediante modelos moleculares, dibujando los átomos como si fueran esferas y construyendo así las moléculas de las sustancias que intervienen en una reacción. Utilizando modelos moleculares puede entenderse mejor la **conservación de la materia en las reacciones 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.

El nitrógeno y el hidrógeno reaccionan para formar amoníaco.





El metano y el oxígeno reaccionan para formar dióxido de carbono y agua.



Mecanismos de reacción

Un **mecanismo de reacción** consiste en la descripción detallada tan minuciosa como sea posible de la secuencia de cambios en las posiciones de los núcleos y de los electrones que tienen lugar como consecuencia de la transformación de los reactantes en productos. Para proponer y sacar conclusiones acerca de un mecanismo de reacción es preciso disponer de tanta información como sea posible:

- (a) la estructura de todos los reactivos y de todos los productos,**
- (b) la estequiometría de la reacción,**
- (c) la cinética de la reacción,**
- (d) la estereoquímica de la reacción,**
- (e) la correlación entre reactivos, estructura y reactividad**
- (f) la correlación entre el disolvente y la reactividad, ...**

El mecanismo de una reacción química es el proceso por etapas por medio del cual los reactantes se transforman en productos. No existe ningún método para observar la forma real en que se verifica una reacción. Sólo es posible deducir un mecanismo de reacción en base a pruebas experimentales indirectas.

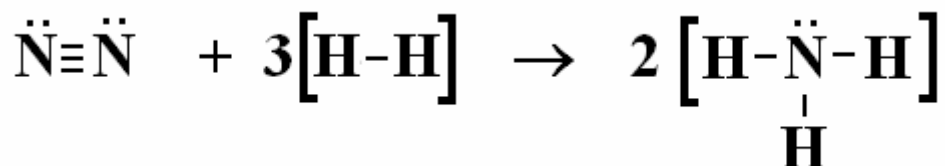
Un mecanismo de reacción:

(1) debe explicar todos los cambios estructurales y estereoquímicos que ocurren en una reacción química. La primera tarea en el proceso de determinación de un mecanismo de reacción consiste en la observación de los cambios que se verifican. Entre las preguntas que se deben contestar están: ¿Qué enlaces se han roto?, ¿Qué enlaces se han formado?, ¿Qué cambios estereoquímicos han ocurrido, si es que los hubo? .

(2) debe tomar en cuenta la ley de velocidad y concordar con la energía de activación de la reacción química. Aunque la energía de activación no suele ser tan útil como la ley de velocidad, la energía de activación de algunas reacciones químicas, para efectos prácticos, es igual a la energía de disociación del enlace que cambia. Puesto que la ley de velocidad y la energía de activación sólo proporcionan información concerniente a lo que sucede antes de la etapa determinante de la velocidad, representan únicamente una explicación parcial de una reacción química.

COMO SE VERIFICAN LAS REACCIONES.

Las reacciones químicas son procesos por medio de los cuales una sustancia de una cierta estructura molecular se transforma en otra.



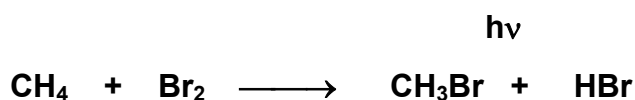
Para determinar:

(a) **cuándo se verifica una reacción**, se estudian los productos formados en dichas reacciones químicas.



(b) **cómo se verifica una reacción** se estudia lo que ocurre cuando un reactante comienza a transformarse en un producto.

Como se menciona anteriormente, para describir una reacción química se escriben ecuaciones químicas que, por medio de símbolos, indican qué cambios ocurren cuando los reactantes se transforman en productos. Algunas veces sólo se escriben las fórmulas moleculares de los reactantes y los productos, pues los cambios estructurales quedan implícitos en los símbolos escritos. Por ejemplo:

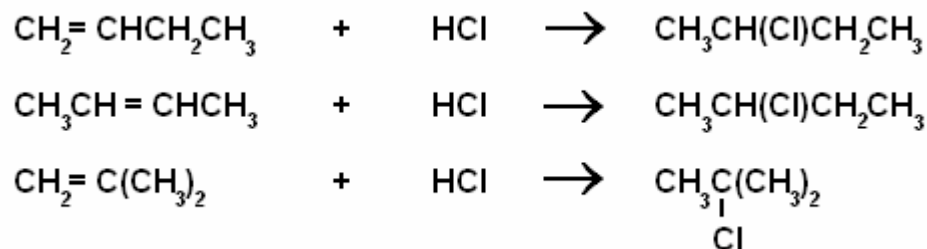


Esta ecuación describe por completo los cambios estructurales que se verifican cuando el metano reacciona con el bromo, en presencia de luz ultravioleta, para formar bromuro de metilo. Esta ecuación contiene toda la información disponible sobre los reactantes y los productos en la reacción de bromación.



Esta ecuación no contiene toda la información disponible sobre los reactantes y los productos, pues solo se indica que el buteno, C_4H_8 , reacciona con el cloruro de hidrógeno. No especifica sobre cuál alqueno de cuatro átomos de carbono, ¿el 1-buteno? ó el ¿2-buteno?, ? ó el ¿2-metil-1-propeno?, se esta llevando a cabo la reacción, y en consecuencia también la estructura del producto resulta una incógnita.

Para evitar confusión es necesario tener en cuenta que cuando las **fórmulas moleculares** de los reactantes o los productos no establecen las diferencias entre los isómeros estructurales, se hace necesario usar **fórmulas estructurales** para describir las reacciones orgánicas.



En una ecuación química que utilice formulas estructurales, las reacciones químicas muestran el rompimiento y la formación de enlaces covalentes. En toda reacción química siempre se conservan los átomos, por lo que es necesario escribir las ecuaciones químicas balanceadas. En el laboratorio los reactantes y los productos se miden en términos de moles, esto es, el número de Avogadro de moléculas. Si se verifica más de una reacción y se forma más de un producto, una ecuación balanceada no necesariamente describe la reacción completa. Si la ecuación escrita toma en cuenta todos los reactantes y productos, la ecuación es **estequiométrica**. Si se forma más de un producto, se indica la importancia relativa de cada posible reacción química mediante el rendimiento porcentual del producto observado. **El estudio de una reacción química puede hacerse desde el punto de vista: termodinámico o el cinético.**

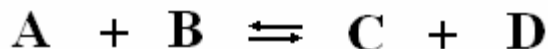
La termodinámica y la cinética son factores importantes para describir el efecto de los diversos componentes energéticos en las reacciones. La termodinámica estudia las energías relativas de los reactivos y los productos, en tanto que la cinética describe la rapidez con la que una reacción avanza. Para que una reacción sea práctica, la termodinámica debe favorecer el producto deseado y la velocidad de reacción debe ser suficientemente grande, no solo para que la reacción se complete en un tiempo razonable sino además para que predomine sobre las reacciones en competencia.

Aspectos termodinámicos

El estudio termodinámico permite conocer la posición en la cual la reacción alcanzará el equilibrio. Cuantitativamente la posición de equilibrio viene definida por la



constante de equilibrio, que representa el cociente de las actividades de productos y reaccionantes:



$$\mathbf{K = \frac{a_A a_B}{a_C a_D}}$$

El valor de la constante es una indicación de la extensión en la que se producirá la reacción. Sin embargo, no da ninguna información relacionada con la duración del proceso. Los criterios termodinámicos no incluyen la variable tiempo, puesto que sólo consideran la diferencia de propiedades del sistema entre los estados inicial y final y, por lo tanto, no se ocupan de la velocidad a la que tiene lugar la reacción ni los estados intermedios por los que transcurre. Desde el punto de vista termodinámico, en una reacción química, los reactivos constituyen el estado inicial y los productos el estado final. Al pasar del estado inicial al estado final, se produce un cambio de energía.

Para que se verifique una reacción química debe haber una fuerza impulsora fundamental para que los reactantes se transformen a productos. Esta fuerza impulsora se conoce como **Energía Libre de Gibbs (ΔG)**. *La energía libre de Gibbs es la diferencia de contenido de energía, G, entre los productos y los reactantes.*

$$\Delta G = G_{\text{productos}} - G_{\text{reactantes}}$$

La energía libre de Gibbs (ΔG) y la constante de equilibrio (**K**) de una transformación química, pueden relacionarse por medio de la ecuación,

$$\Delta G = -R T \ln K = -2.3 R T \log K$$

la cuál indica la diferencia de energía entre productos y reactantes en el equilibrio. R es la constante de los gases, $R = 1.98 \text{ cal/grado-mol}$ y T es la temperatura a la que se lleva la reacción y está dada en grados Kelvin.

En cualquier momento durante una reacción, la energía libre de Gibbs se define como:

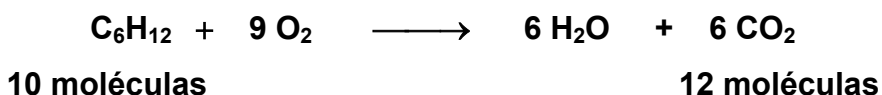
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R T \ln Q$$

donde Q es la relación de concentración de producto a concentración de reactante.

La energía libre de Gibbs no debe confundirse con el calor de reacción, que es otro término de energía de las reacciones químicas. El **calor de reacción o entalpía** (ΔH) está relacionado con la energía libre de Gibbs, mediante la expresión:

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

El **cambio de entalpía**, ΔH , es el calor liberado (proceso exotérmico) o absorbido (proceso endotérmico) en una reacción. S es la entropía, el **cambio de entropía**, ΔS , en una reacción química proporciona una medida del "**desorden**" de la distribución molecular producida por la reacción. Un aumento en el desorden, que en general es causado por un aumento en el número de moléculas al pasar de reactantes a productos, da un valor positivo para ΔS y es favorable para una reacción espontánea. Ejemplos:



En la combustión del 1-hexeno se produce un aumento en el número total de moléculas y se considera como un aumento en el desorden del sistema. Un aumento en el desorden de una reacción química da lugar a un valor positivo de ΔS , que es favorable a la conversión espontánea de reactantes a productos.





En la hidrogenación catalítica del 1-hexeno se produce una disminución en el número total de moléculas y representa una reacción en la que el desorden molecular disminuye (el orden aumenta) al pasar de reactantes a productos. Un aumento en el orden va acompañado de un valor negativo de ΔS , que es desfavorable a la conversión espontánea de reactantes a productos.

Una reacción que no está en equilibrio sólo se verifica en la dirección que tiende al equilibrio, que es la dirección hacia un cambio negativo de la energía libre de Gibbs. Una vez que se alcanza el equilibrio, la relación de productos a reactantes sólo puede modificarse cuando se agrega energía de una fuente externa; por ejemplo, aumentando la temperatura del sistema.

Considérese una reacción con una constante de equilibrio inferior a 1, el valor de ΔG para esta reacción es positivo. Para que la reacción permita un mayor rendimiento de productos, el equilibrio debe desplazarse en la dirección de dichos productos, por ejemplo, por adición de energía. Una de estas fuentes de energía es el calor. Si ΔH° y ΔS° no varían en forma apreciable con la temperatura (como sucede en casi todas las reacciones orgánicas), el efecto de la temperatura sobre la entalpía y la entropía es despreciable. De esta forma, el efecto de la temperatura sobre ΔG° , en base a la expresión de la energía libre, está dado por la relación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$. Si ΔH° y ΔS° no cambian con la temperatura y ΔS° es un número positivo, una elevación de la temperatura, T , hará que ΔG° sea un número más negativo, la constante de equilibrio será mayor y los productos se ven más favorecidos que los reactantes con respecto a la situación anterior. Si ΔS° es un número negativo, al aumentar la temperatura ΔG° resulta un número menos negativo.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K$$

ΔG° es positiva cuando $K < 1$

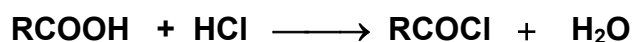
ΔG° es negativa cuando $K > 1$

Las reacciones con $K < 1$ requieren energía de los alrededores para verificarse.

Las reacciones con $K > 1$ producen energía, llamada energía química, que puede utilizarse para efectuar un trabajo.

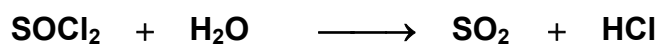
En la reacción de combustión de hidrocarburos, la energía química se usa para proporcionar calor, impulsar un pistón o hacer funcionar una turbina. **Hidrocarburo + O₂ → H₂O + CO₂ + Energía**

Las reacciones químicas pueden proporcionar energía para impulsar otros procesos químicos. Considérese la siguiente reacción, los ácidos carboxílicos no forman cloruros de ácido por reacción con el cloruro de hidrógeno, la constante de equilibrio es muy inferior a 1.



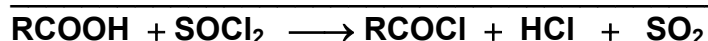
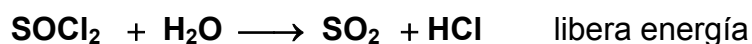
$K \ll 1$, ΔG° es positiva

No obstante, el cloruro de tionilo, un cloruro del ácido sulfuroso, reacciona con violencia con el agua:



$K \gg 1$, ΔG° es negativa

Acoplado las energías de estas reacciones, una que proporciona energía y otra que la requiere, se escribe una nueva reacción que tiene un valor de ΔG° favorable a la producción de cloruros de ácidos carboxílicos.

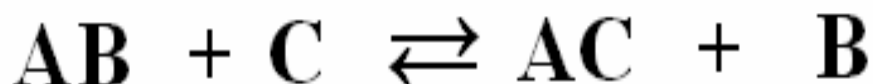




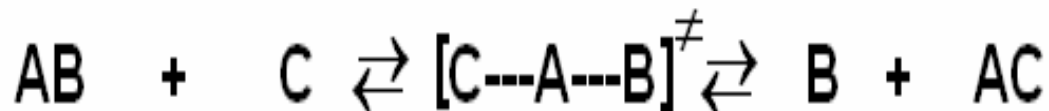
Estado de Transición

Cuando el cambio es negativo, ΔG° es negativa, se dice que la reacción es espontánea y no existe ningún impedimento termodinámico para que la reacción se produzca, sin embargo este enfoque sólo tiene en cuenta las propiedades de reactivos y productos aislados, no incluye los posibles obstáculos que puedan existir durante la reacción. Para que un producto estable se forme a una velocidad mensurable en un proceso químico, debe existir alguna trayectoria disponible para que el reactante se transforme en el producto.

Consideremos la siguiente reacción:



La formación del nuevo enlace **A – C** requiere que las moléculas de los reactivos **AB** y **C** se acerquen a distancias lo suficientemente cortas para permitir un solapamiento eficaz de sus orbitales. Sin embargo, la disminución de la distancia implica un aumento de la repulsión entre las nubes electrónicas. Para vencer la repulsión, las moléculas de los reactivos deben acercarse con suficiente energía cinética. Por encima de una determinada energía que permita el solapamiento eficaz, se empezarán a formar los nuevos enlaces de los productos, a la vez que se debilitarán los enlaces de los reactivos, formándose una especie integrada por todas las moléculas de reactivos y en la cual unos enlaces se están rompiendo mientras otros se están formando. Esta especie se conoce como complejo activado. Finalmente, se acabarán de romper los enlaces de los reactivos para conducir a la formación de los productos de la reacción. El proceso global se puede esquematizar en la forma:

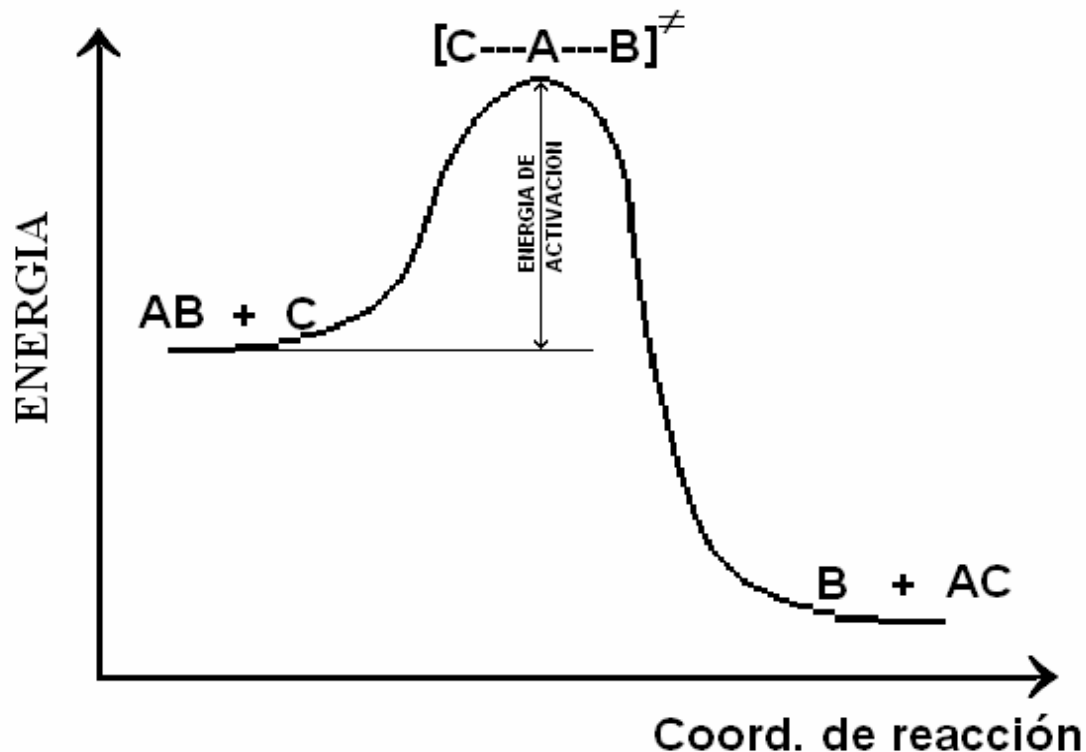


Esta reacción se produce con la formación de un solo complejo activado y superando una sola barrera de energía de activación. Estos tipos de procesos se

conocen como reacciones elementales. Una reacción puede transcurrir también mediante dos o más procesos elementales.

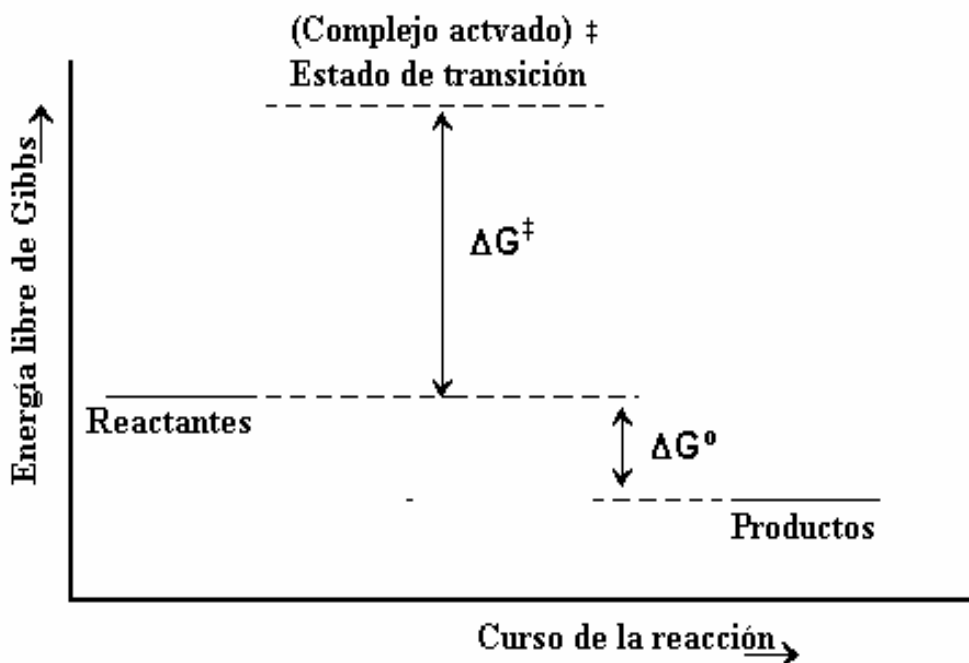
El número de moléculas que toman parte como reactivos en un proceso elemental se denomina molecularidad. Se conocen reacciones elementales unimoleculares, bimoleculares y trimoleculares, aunque estas últimas son muy escasas.

La figura siguiente muestra la variación de la energía en función de la coordenada de reacción. Aunque el producto tenga un contenido de energía libre más bajo que el del reactante, la reacción química no puede ocurrir a menos que el reactante haya superado la barrera de la reacción. Es necesario añadir energía al sistema para provocar la transformación de reactantes a productos en un lapso de tiempo razonable. La energía mínima que debe adquirir un reactante antes de que pueda convertirse en producto en una reacción química se llama **Energía libre de Activación**.





La energía **libre de activación**, ΔG^\ddagger , es la energía necesaria para que un reactante adquiera cierta condición que le permita reaccionar. Esta condición recibe el nombre de estado de transición y al reactante o reactantes en el estado de transición se les llama complejo activado de la reacción. Un complejo activado es inestable y no puede existir durante un periodo finito de tiempo.



CINÉTICA QUÍMICA

Para completar los conocimientos termodinámicos de los procesos químicos, la cinética química trata dos aspectos básicos: **la descripción del mecanismo de reacción** o conjunto de pasos y estados intermedios que se producen durante la reacción, y **la formulación de una ley de velocidad** que describa adecuadamente y en detalle la velocidad de la reacción.

Velocidades de las Reacciones Químicas.

Las transformaciones de los reactantes en los productos tiene lugar a diferentes velocidades, algunas reacciones son instantáneas, otras requieren minutos, horas, días y otras son tan lentas que prácticamente se consideran que no ocurre reacción. Al

cambio de concentración de reactantes (o de productos) con el tiempo se le llama **velocidad de la reacción**.

La velocidad de una reacción es afectada por varios factores:

- naturaleza de los reactantes,
- su concentración,
- la temperatura,
- el medio en el cual se lleva a cabo la reacción,
- presencia de catalizadores.
- características estructurales:
 - el ángulo, la longitud y la energía de los enlaces involucrados en el proceso de reacción,
 - el número de enlaces que se rompen durante la reacción,
 -

La velocidad de reacción se puede medir ya sea observando:

la desaparición de un reactante con el tiempo $(-d[R] / dt)$, o

la aparición de un producto con el tiempo $(d[P] / dt)$.

Ecuación de velocidad y orden de reacción.

La extensión en la cual ha progresado una reacción se conoce **como grado de avance de la reacción**, **E**, para reacciones a volumen constante puede definirse como:

$$E = \frac{C_i(t) - C_i^0}{r_i}$$

En esta expresión **C_i (t)** es la concentración del **componente i** que hay en el tiempo t, **C_i⁰** la concentración inicial y **r_i** el coeficiente estequiométrico con su signo, positivo para productos y negativo para reactivos. **El grado de avance es independiente de la especie que se mida, por ello la velocidad de reacción se puede definir como la variación del grado de avance con el tiempo.**



$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{r_i} \frac{dC_i(t)}{dt}$$

La división por los coeficientes estequiométricos es necesaria para unificar el concepto de velocidad de reacción, haciéndolo independiente de la especie química considerada. Además, asegura que la velocidad de reacción sea siempre positiva, tanto si se considera un reactivo como un producto.

La expresión que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los compuestos que toman parte en ella se denomina ley de velocidad o ecuación de velocidad.

En el caso de un proceso elemental, la velocidad es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.



Para reacciones complejas, la ecuación de velocidad no es tan sencilla, y depende del mecanismo de reacción. Sin embargo, para muchas reacciones la ley de velocidad puede escribirse como:

$$v = k [A]^n [B]^m$$

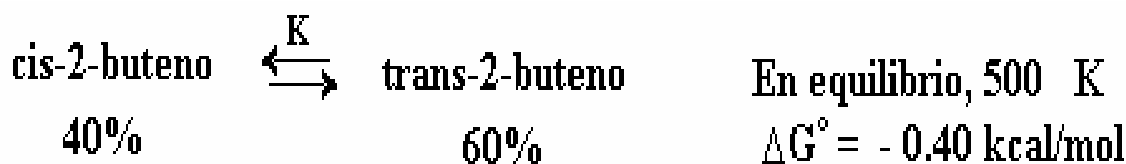
En esta ecuación, las potencias son los **ordenes de reacción** respecto a cada uno de los reactivos. Así, ***n*** es el orden de reacción respecto a la especie A, y ***m*** es el orden de reacción respecto a la especie B. **La suma de todos los ordenes de reacción, *n + m + ...*, se denomina orden global de la reacción.**

En los procesos elementales los ordenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos coinciden con los respectivos coeficientes estequiométricos y el orden global de la reacción coincide con su molecularidad.

Un orden de reacción no tiene por que ser un número entero, sino que puede ser un número fraccionario o incluso negativo. En estos casos, siempre se trata de reacciones complejas.

El orden de reacción proporciona valiosa información con respecto al mecanismo de una reacción. Una reacción cuya velocidad sea proporcional a la concentración de un solo reactivo se llama reacción de primer orden.

Consideremos la reacción de isomerización del cis-2-buteno a trans-2-buteno.



Se puede medir la disminución de la concentración del cis-2-buteno o el aumento de la concentración del trans-2-buteno en el transcurso del tiempo.

$$\text{Velocidad de desaparición del cis-2-buteno} = \frac{\text{Cambio en [cis-2-buteno]}}{\text{Intervalo de tiempo}} = \frac{-d[\text{cis-2-buteno}]}{dt}$$

$$\text{Velocidad de aparición del trans-2-buteno} = \frac{\text{Cambio en [trans-2-buteno]}}{\text{Intervalo de tiempo}} = \frac{+d[\text{trans-2-buteno}]}{dt}$$

La velocidad de la mayoría de las reacciones químicas depende de la concentración de uno o más de los reactantes. Para la isomerización del cis-2-buteno, la velocidad sólo depende de la concentración de este isómero,



$$\text{Velocidad} = k [\text{cis-2-buteno}] = \frac{-d[\text{cis-2-buteno}]}{dt}$$

donde k es la velocidad específica o constante específica de velocidad.

La constante de velocidad; k , es *independiente de la concentración, pero depende de otras variables, tales como la temperatura y disolvente, y sólo tiene significado cuando todas las variables excepto la concentración son constantes.*

$$v = k [\text{concentración}]^n$$

n : orden de la reacción

k : constante específica de velocidad

Expresión de velocidad
de primer orden

$$\text{Velocidad} = k [\text{Reactante}] = \frac{-d[\text{Reactante}]}{dt}$$

al

ser integrada, produce la ecuación:

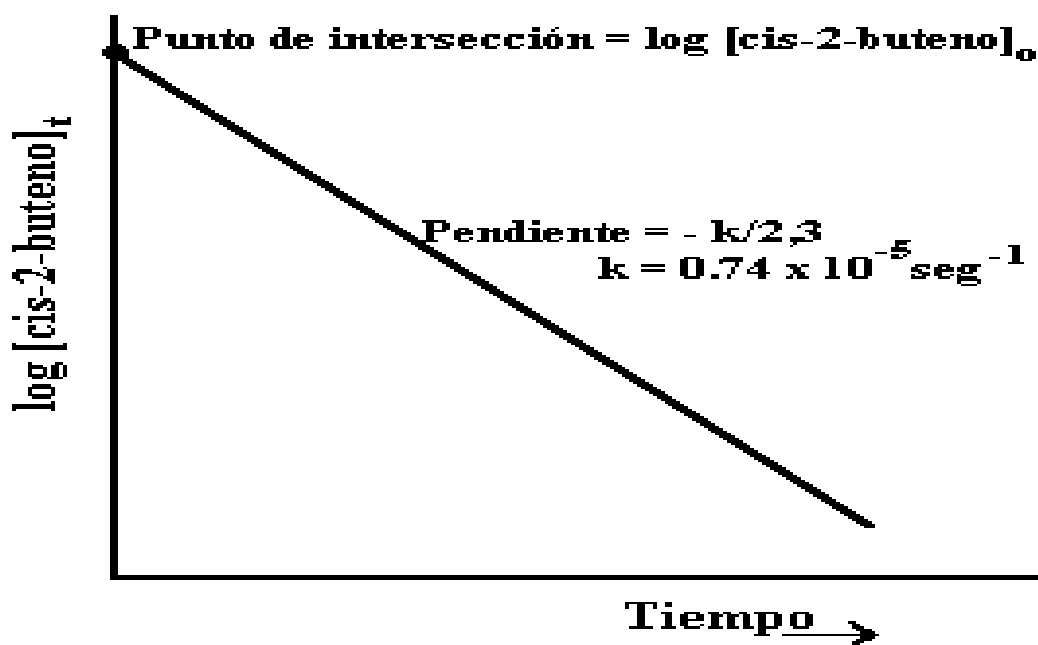
$$\ln[\text{Reactante}]_t = -kt + \ln[\text{Reactante}]_0$$

$$\log [\text{cis-2-buteno}]_t = -kt + 2.3 \log [\text{cis-2-buteno}]_0$$

dónde los subíndices 0 y t se refieren a la concentración inicial y a la concentración después de un tiempo t, y ln es el logaritmo natural. Puesto que esta ecuación tiene la forma lineal $y = mx + b$, al construir una gráfica de $\log [\text{cis-2-buteno}]_t$ en función del

tiempo, se debe obtener una línea recta con una pendiente igual a $-k/2.3$ y un punto de intersección de $\log [\text{cis-2-buteno}]_0$, cuando la reacción es de primer orden.

A continuación se muestra la gráfica de $\log [\text{cis-2-buteno}]$ en función del tiempo para la isomerización del cis-2-buteno a 742 °K en fase gaseosa. Si la gráfica no produjese una línea recta, la reacción no sería de primer orden.



Habiendo determinado que la velocidad de conversión del cis-2-buteno a trans-2-buteno sólo depende de la concentración del cis-2-buteno, se puede deducir que la transformación de cis-2-buteno a trans-2-buteno sólo requiere de un cambio del cis-2-buteno para formar el complejo activado.

Uno de los principios fundamentales de la cinética química es que en la ecuación de velocidad sólo aparecen los reactantes involucrados en la reacción antes o durante la etapa que limita la velocidad, es decir, la etapa más lenta.

También hay expresiones de la velocidad que dependen de las concentraciones de dos reactantes, A y B. A las reacciones que obedecen este tipo de ley de velocidad se les llama reacciones de segundo orden. En estos casos, la velocidad puede ser de



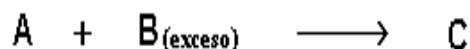
primer orden con respecto a dos reactantes, A y B, o de segundo orden con relación a uno solo de los reactantes, A, y las expresiones de velocidad serán



Expresión de velocidad de segundo orden

$$\text{Velocidad} = \frac{-d[A]}{dt} = k [A] [B] \quad \text{ó} \quad \frac{-d[A]}{dt} = k [A]^2$$

Si uno de los reactantes está presente en un gran exceso (más de 10 veces lo necesario), la concentración de dicho reactante no cambia de manera perceptible durante la reacción y la expresión de velocidad de segundo orden se reduce a una de primer orden. En esta expresión, la constante de velocidad medida (k') es igual a la constante de velocidad real (k) multiplicada por la concentración del reactante en gran exceso $[B]_0$, o sea la concentración de $[B]$ al tiempo cero.



Expresión de velocidad pseudo-primer orden

$$\text{Velocidad} = \frac{-d[A]}{dt} = k [A] [B]_0 \quad \text{se simplifica a} \quad \frac{-d[A]}{dt} = k' [A]^2$$

$$\text{donde} \quad [B]_0 \gg [A] \quad k' = k [B]_0$$

Este tipo de expresión de velocidad, es la que existe cuando el disolvente usado en una reacción química también es un reactante. Aunque las expresiones de orden uno, dos para las velocidades son las más comunes en química orgánica existen otras de gran complejidad.

La ley de velocidad de una reacción química tiene que determinarse en forma experimental. Esta ley relaciona la velocidad de una reacción con la concentración de reactantes por medio de una constante de proporcionalidad, que es la constante de velocidad de reacción específica. Mientras que la velocidad depende de la

concentración de reactantes, la constante de velocidad es independiente de la concentración.

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas aumentan con la temperatura debido a que la constante de velocidad aumenta al elevarse la temperatura. La relación entre la constante de velocidad y la temperatura, que involucra a la energía requerida para que los reactantes alcancen el estado de transición, está dada por

$$\ln k = \frac{E_{\text{act}}}{RT} + \text{constante}$$

dónde: k es la constante de velocidad de reacción específica, E_{act} es la energía de activación, R es la constante de los gases (1.98 cal/°K-mol), T es la temperatura en °K y constante es una constante de la reacción.

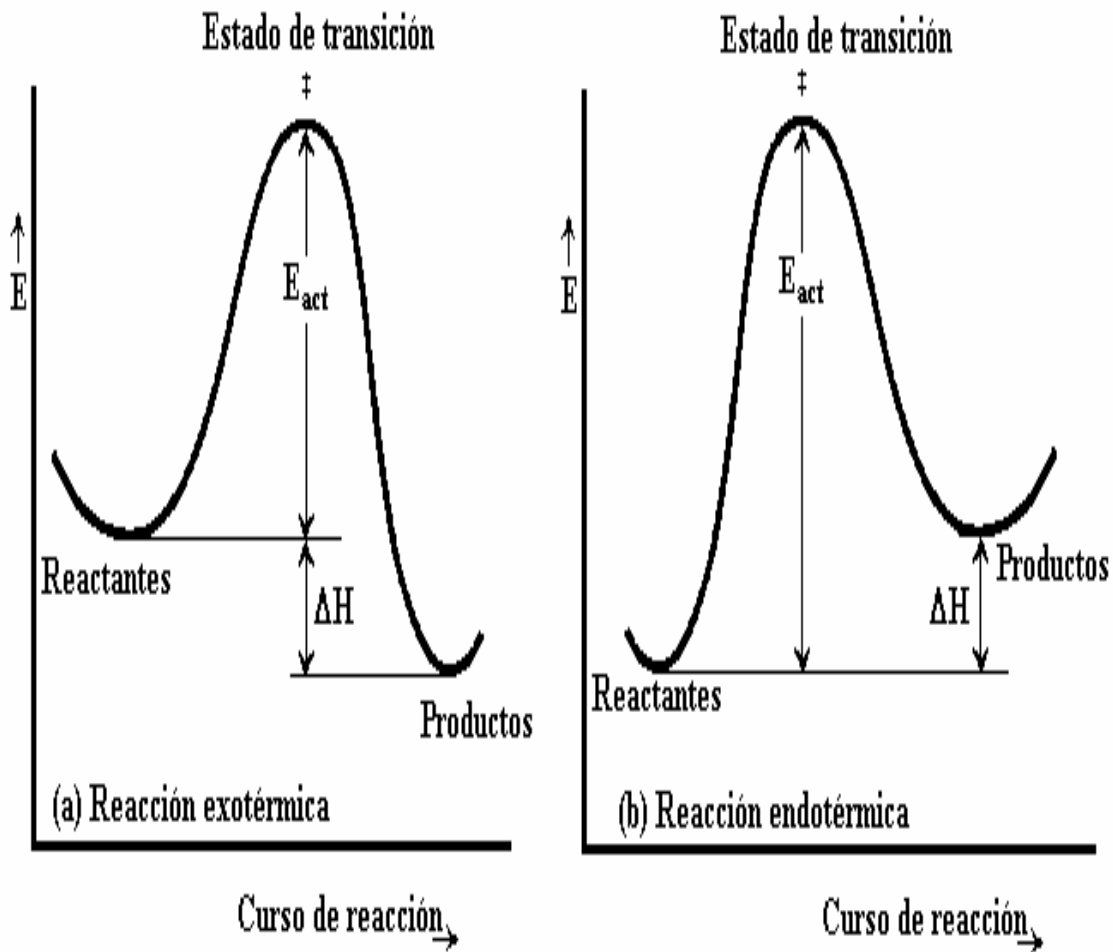
La energía de activación, E_{act} , está relacionada con el ΔG^\ddagger pero no es igual a esta cantidad. En realidad, E_{act} está relacionada con el ΔH^\ddagger , el calor de activación, mediante la ecuación $E_{\text{act}} = \Delta H^\ddagger + RT$. El término ΔS^\ddagger está relacionado con la constante de la reacción. Tanto ΔG^\ddagger como E_{act} son medidas de la energía mínima necesaria para que se verifique una reacción química. La medición de la energía de activación de una reacción química es bastante simple, en consecuencia es preferible usar este término en lugar de ΔG^\ddagger . La ecuación que relaciona la constante de velocidad con la temperatura también corresponde a la forma

$$y = mx + b$$

$$\ln k = \frac{E_{\text{act}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{constante}$$

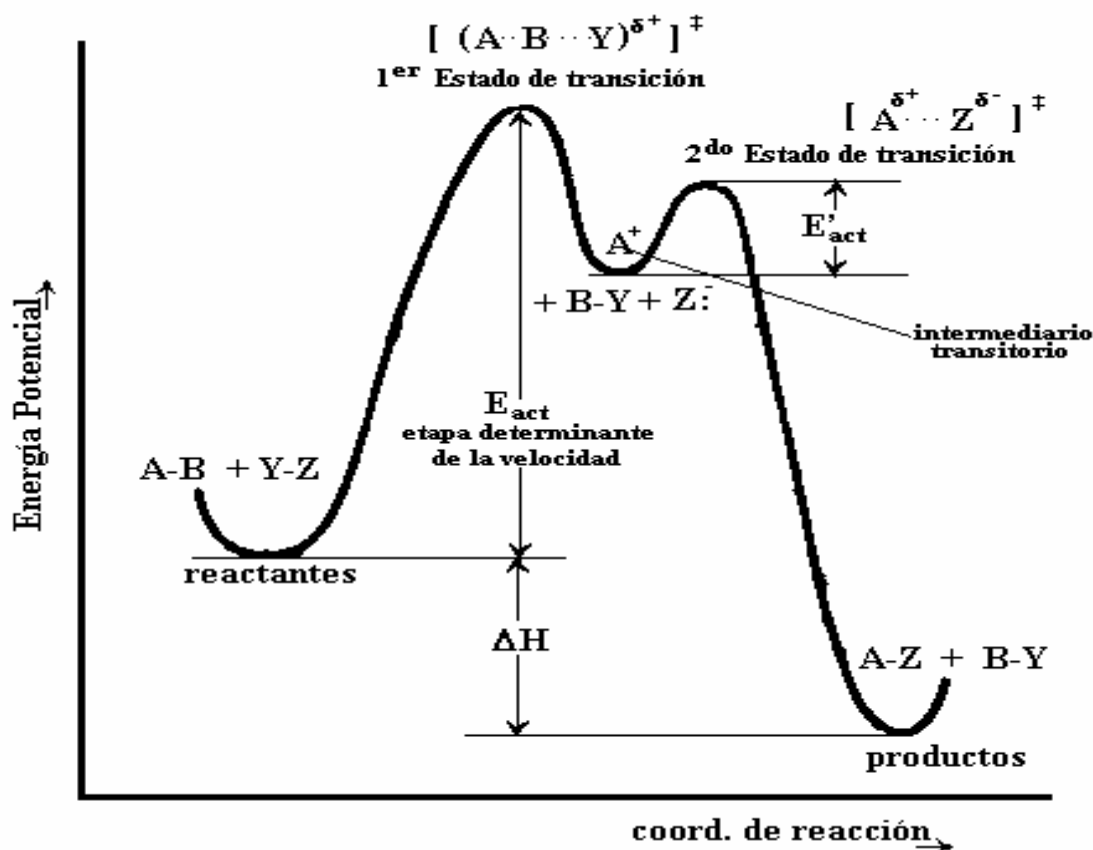


El método experimental para determinar E_{act} consiste en medir la constante de velocidad de una reacción química a diferentes temperaturas. Una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ debe producir una línea recta con una pendiente igual a $-E_{act}/R$. Las tablas de calores de reacción y de energía de reacciones químicas proporcionan la información necesaria para los cálculos. La descripción de reacciones con diagramas de energía en función del curso de la reacción, usando E_{act} ó ΔH^\ddagger en lugar de ΔG^\ddagger es un método muy común para representar la conversión, etapa por etapa, de los reactantes en productos. De esta forma se puede describir en la misma gráfica, si la reacción es **(a) exotérmica** o **(b) endotérmica** y el valor de la energía de activación para la conversión.



(Nota: ΔH es solamente el calor de reacción y no proporciona información, como lo hace ΔG , con relación a la espontaneidad de la reacción)

En las reacciones en que interviene un intermedio de reacción discreto realmente hay dos (o más) energías de activación en el proceso, una, la que conduce al estado de transición de la formación del intermedio, y la segunda, que conduce al estado de transición situado entre el intermedio y los productos finales. La parte de la reacción global que tiene la barrera de energía de activación más alta es la etapa más lenta de la secuencia, y se llama la etapa determinante de la velocidad de la reacción. Muchas de las etapas de las reacciones que transcurren por radicales libres parece que ocurren con energías de activación nulas o inapreciables.



Ruptura del enlace covalente. Reacciones heterolíticas y homolíticas.

Las reacciones químicas se verifican debido a que una o más moléculas poseen suficiente energía, energía de activación, para causar el rompimiento de enlaces. **Hay dos posibles formas de romper un enlace covalente** $[A - B]$:



(1) Una ruptura de tipo iónico que implica la formación de dos iones: un catión y un anión, y se conoce como **ruptura heterolítica**. En la ruptura heterolítica los dos electrones del enlace covalente quedan asociados a uno de los átomos (el más electronegativo) mientras el otro queda con un orbital de valencia vacío. Esta ruptura consume energía. La ruptura heterolítica da lugar a la formación de intermediarios iónicos (carbocationes o carbaniones).

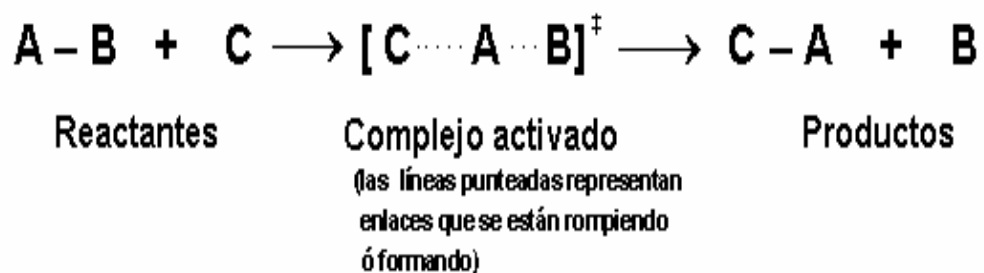


(2) Una disociación del enlace que da lugar a la formación de dos especies con electrones sin aparear, cada uno de los electrones del enlace covalente queda asociado a cada uno de los átomos que constituían el enlace. Esta ruptura se conoce como **ruptura homolítica**. **La energía necesaria para romper el enlace de forma homolítica se conoce como Energía de disociación de enlace**. La ruptura homolítica da lugar a la formación de intermediarios neutros (radicales libres).



Se puede considerar que la formación de enlaces es el caso inverso de la ruptura heterolítica u homolítica. Una reacción en la que se produzca tanto una ruptura como una formación de enlaces, tiene dos posibilidades límite: la ruptura y la formación de enlaces ocurren de manera simultánea, o bien la ruptura de enlaces se presenta antes de la formación de enlaces. Cuando la ruptura y la formación son simultáneas en el estado de transición se rompe un enlace y se forma otro al mismo tiempo,

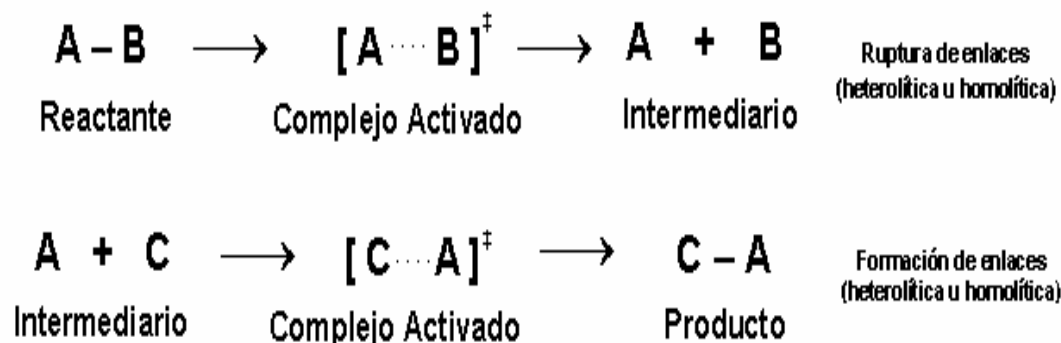
Ruptura y formación simultánea de enlaces



Por otra parte, si la ruptura y la formación de enlaces no son simultáneas, se forma un **intermediario** que puede ser iónico (ruptura heterolítica) o poseer un electrón sin aparear (ruptura homolítica). Este proceso consta de dos etapas definidas:

- (1) formación de un intermediario por ruptura de enlaces, y
- (2) formación del producto o productos por formación de enlaces covalentes:

Ruptura y formación subsecuente de enlaces



El diagrama de energía de este proceso implica dos estados de transición y una depresión que representa al intermediario de la reacción (mínimo de energía). Un intermediario de reacción difiere de un complejo activado en que éste tiene una vida finita.



La ruptura heterolítica resulta en la formación de pares iónicos o especies con carga que pueden estabilizarse por solvatación. Un disolvente polar puede estabilizar a un ión o a un par iónico. En una ruptura homolítica se forman especies sin carga que no requieren de un alto grado de solvatación. Por lo tanto, los disolventes polares favorecen más la ruptura heterolítica *que* la homolítica.

La catálisis con ácidos implica una donación de protones (definición de Brønsted) o un receptor de pares electrónicos (definición de Lewis). De la misma manera, la catálisis con bases es una aceptación de protones o una donación de pares electrónicos. Las definiciones de ácido y base se fundamentan en pares electrónicos y están asociados con compuestos iónicos, producidos por ruptura heterolítica. Por consiguiente, la catálisis con ácidos o bases casi siempre es indicativa de un proceso heterolítico. Las reacciones de ruptura homolítica, tales como las reacciones de disociación de enlaces, por lo general requieren energía térmica o luminosa.

Por regla general, las reacciones heterolíticas (iónicas) se efectúan en condiciones polares; las reacciones homolíticas (radicales libres) se efectúan en condiciones no polares.

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.

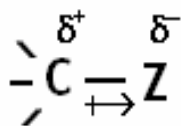
Para determinar si una reacción procede en condiciones polares, se necesita primero observar la polaridad de los enlaces en la molécula. La mayoría de las moléculas son eléctricamente neutras; sin embargo, ciertos enlaces dentro de la molécula, particularmente los enlaces en los grupos funcionales, frecuentemente 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. La siguiente tabla aparecen las electronegatividades relativas de algunos átomos.

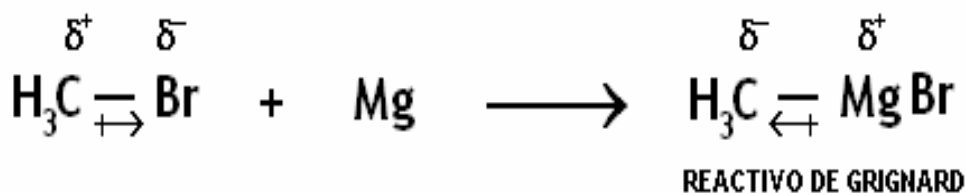
ELECTRONEGATIVIDADES RELATIVAS DE ALGUNOS ELEMENTOS			
ELEMENTO	ELECTRONEGATIVIDAD	ELEMENTO	ELECTRONEGATIVIDAD
H	2.2	Mg	1.3
Li	1.0	Al	1.6
B	2.0	Si	1.9
C	2.5	P	2.2
N	3.0	S	2.6
O	3.4	Cl	3.1
F	4.0	Br	3.0
Na	1.0	I	2.6

Esta tabla muestra como 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



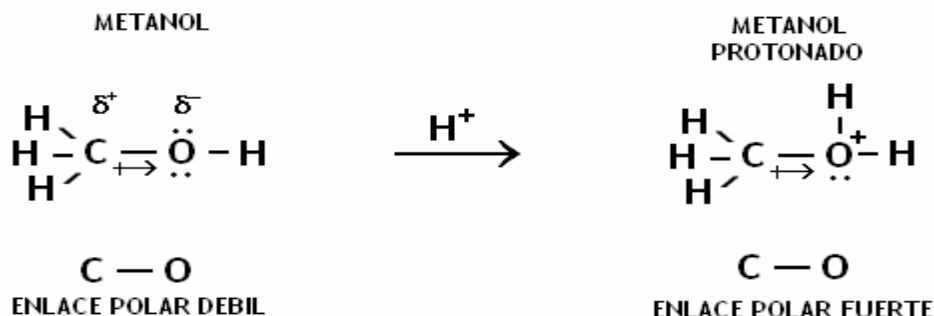
Este enlace **C – Z** es un enlace polar. El átomo de carbono también puede formar enlaces con átomos menos electronegativos, como es el caso de enlaces **C – Metal**, dónde el átomo de carbono esta negativamente polarizado con respecto al metal.



PATRONES DE POLARIDAD DE ALGUNOS GRUPOS FUNCIONALES

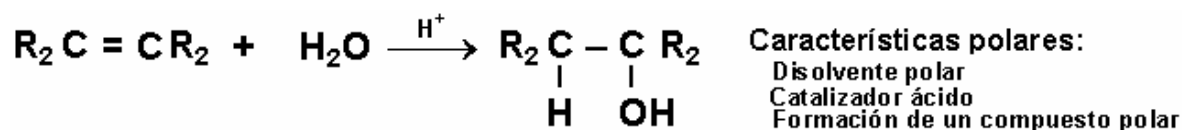
COMPUESTO	GRUPO FUNCIONAL	COMPUESTO	GRUPO FUNCIONAL
ALCOHOL ROH	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \text{C} - \ddot{\text{O}}\text{H} \\ \diagup \end{array}$	NITRILO RCN	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ - \text{C} \equiv \ddot{\text{N}} \end{array}$
ALQUENO RCH = CHR	$\begin{array}{c} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \\ \text{DISTRIBUCION SIMETRICA} \\ \text{NO POLAR} \end{array}$	ALQUIL LITIO RLi	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ \diagdown \text{C} - \text{Li} \\ \diagup \end{array}$
HALURO DE ALQUILO R-X	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \text{C} - \ddot{\text{X}}: \\ \diagup \end{array}$	REACTIVO DE GRIGNARD RMgX	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ \diagdown \text{C} - \text{Mg} \text{Br} \\ \diagup \end{array}$
AMINA RNH ₂	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \text{C} - \ddot{\text{N}}\text{H}_2 \\ \diagup \end{array}$	ALDEHIDO RCHO / CETONA RCOR	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \diagdown \text{C} = \ddot{\text{O}} \\ \diagup \end{array}$
ETER ROR	$\begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \\ \diagdown \text{C} - \ddot{\text{O}} - \text{C} \diagup \end{array}$	ACIDOS CARBOXILICOS RCOOH	$\begin{array}{c} \delta^- \\ \text{O} \\ \delta^+ // \\ \text{C} \\ \delta^- \\ \text{OH} \end{array}$

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.

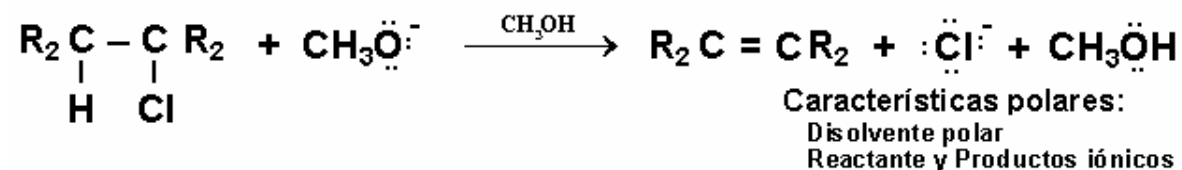


A continuación se muestran algunas reacciones polares:

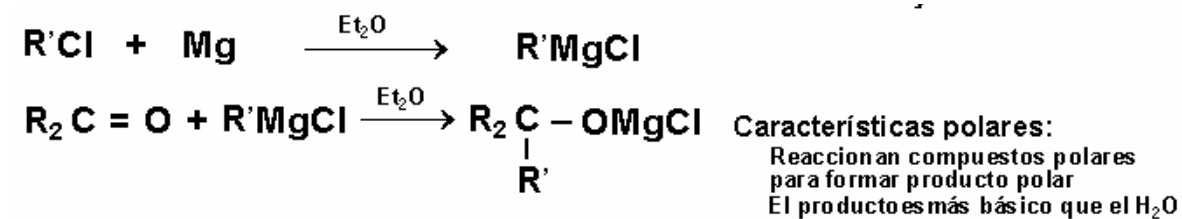
Adición de agua a alquenos. Hidratación.



Deshidrohalogenación de haluros de alquilo.



Síntesis de Alcoholes a partir del Reactivo de Grignard.

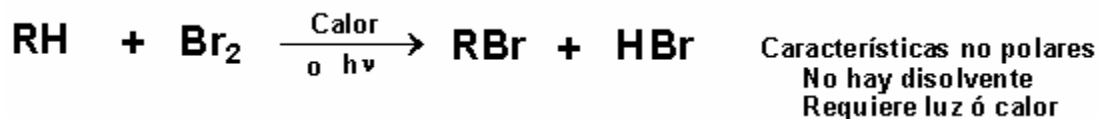


Las reacciones no polares se llevan a cabo con disolventes no polares como los hidrocarburos o sin disolvente. Por lo general, se inician con calor en vez de ser catalizadas por ácidos o bases. Aunque una reacción no polar puede involucrar la reacción o la formación de un compuesto polar, casi siempre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

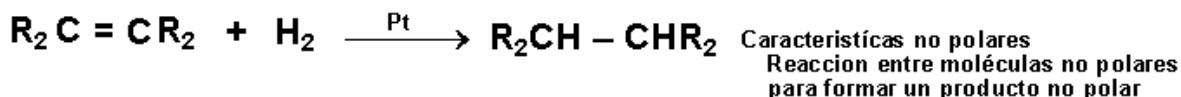
A continuación se muestran algunas reacciones no polares:



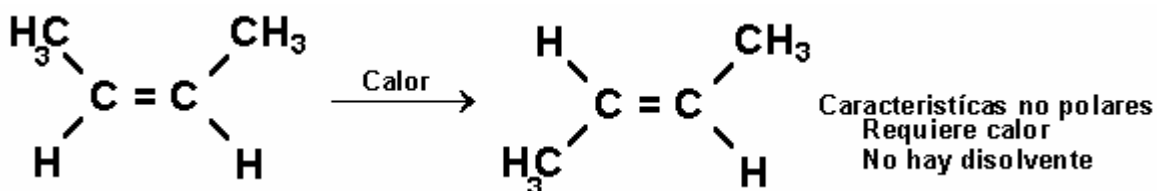
Halogenación de un alcano, en presencia de luz o calor.



Hydrogenación de alquenos (olefinas).



Isomerización térmica de isómeros geométricos.



CARACTERÍSTICAS EXPERIMENTALES DE LAS REACCIONES IONICAS / RADICALES LIBRES

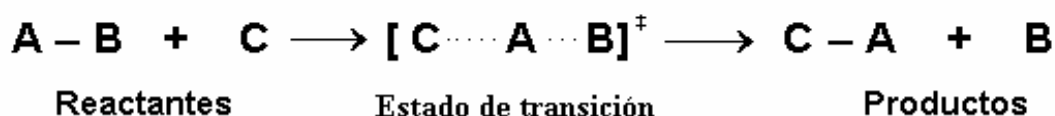
REACCIONES IONICAS	REACCIONES RADICALES LIBRES
1. Tienen lugar en solución (solventes polares) y solo muy raramente en fase gaseosa.	1. Tienen lugar en fase gaseosa o en disolventes no polares.
2. Se producen en disolventes polares. La polaridad del disolvente influye en las reacciones.	2. Son catalizadas por la luz y por sustancias que se sabe se descomponen con formación de radicales libres (peróxidos).
3. Son catalizadas por ácidos y bases.	3. Muchas solo transcurren a temperaturas elevadas.
4. Las velocidades de reacción aumentan al aumentar la temperatura, pero no se afectan por la luz, sustancias productoras de radicales libres o inhibidores de radicales libres.	4. Las velocidades de reacción no varían demasiado al variar la temperatura. Las velocidades de las reacciones en fase gaseosa están influidas por la forma y tamaño de la vasija de reacción.
5. Normalmente no son autocatalíticas, esto es, las velocidades de reacción son uniformes y regulares durante todo el transcurso de la reacción.	5. Las reacciones se inhiben o previenen por la presencia de "atrapadores" de radicales libres (por ejemplo: la hidroquinona).
	6. A menudo, las reacciones son autocatalíticas, mostrando un período de inducción característico y transcurriendo a velocidad creciente una vez iniciada.

Intermediarios de reacción

En las reacciones químicas, los enlaces pueden romperse y formarse ya sea de manera simultánea o mediante etapas. En la ruptura y formación simultánea de enlaces no hay un intermediario de la reacción; son reacciones en las que de manera concertada: sincrónica, simultáneamente se rompen y forman los enlaces, por lo que entre reactivos y productos la única especie que se puede postular es el estado de transición. Como ya se ha mencionado este tipo de transformación se denomina *proceso elemental*.

PROCESO CONCERTADO

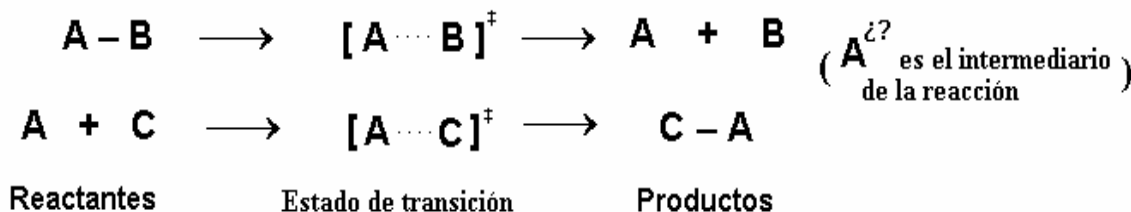
Ruptura y formación simultánea de enlaces



La mayoría de las reacciones orgánicas no son procesos simples de una etapa con un solo estado de transición sino que implican generalmente algún tipo de *compuesto intermedio*. En estas reacciones hay una sucesión de procesos elementales, cada uno de los cuales tiene su propio estado de transición. El intermediario es una especie que, siendo a menudo de alta energía, se forma durante el transcurso de la reacción pero con todos sus enlaces intactos lo que lo diferencia de un estado de transición, el cual presenta al menos un enlace parcialmente roto ó parcialmente formado.

PROCESO EN ETAPAS

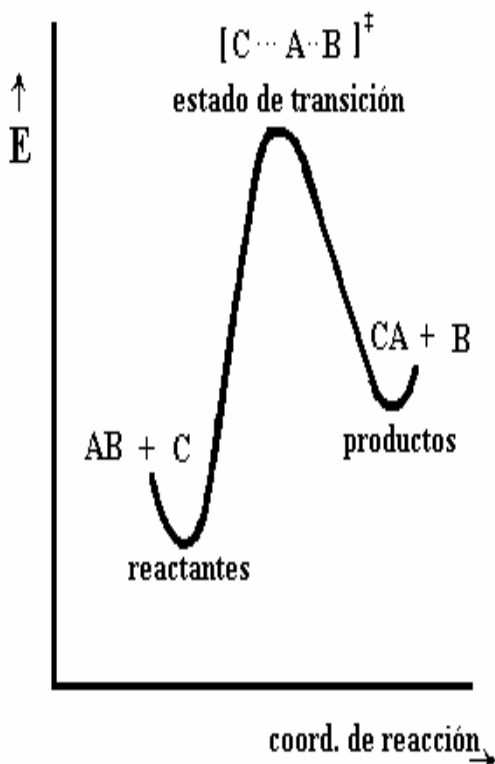
Ruptura y formación de enlaces por etapas. Ruptura de enlaces (heterolítica u homolítica)



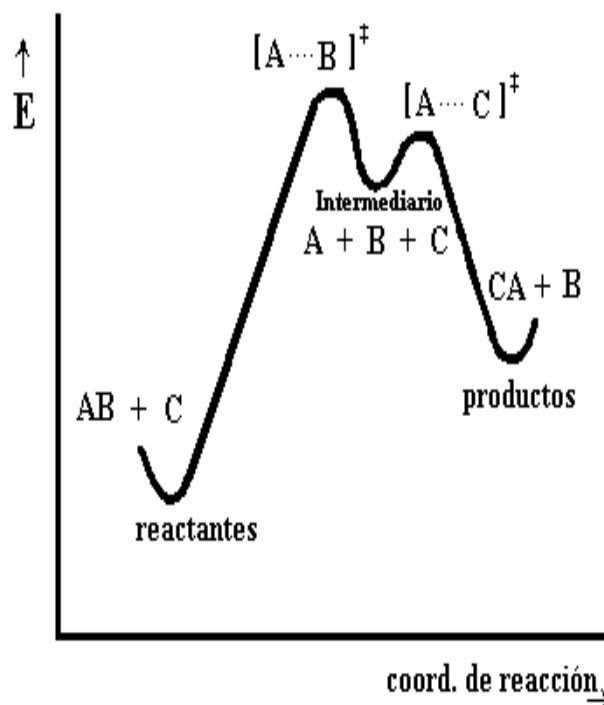


Las siguientes figuras corresponden a los diagramas de energía para: **(a) Procesos concertados (una sola etapa);** **(b) Procesos en etapas.** La mayoría de las reacciones en química orgánica se dan en varias etapas.

Reacción concertada



Reacción por etapas



Estas etapas por las que transcurre la reacción son descritos por lo que llamamos “**mecanismo de reacción**”, en el que intervienen diferentes especies químicas llamadas **intermediarios de reacción**.

Tipos de intermediarios:

- *radicales libres,*
- *iones carbonio (o carbocationes)*
- *carbaniones.*
- *y carbenos*

Los intermedios de reacción son especies químicas de vida corta y muy reactivas, presentes en el medio de reacción en muy bajas concentraciones porque reaccionan tan rápidamente como se forman.

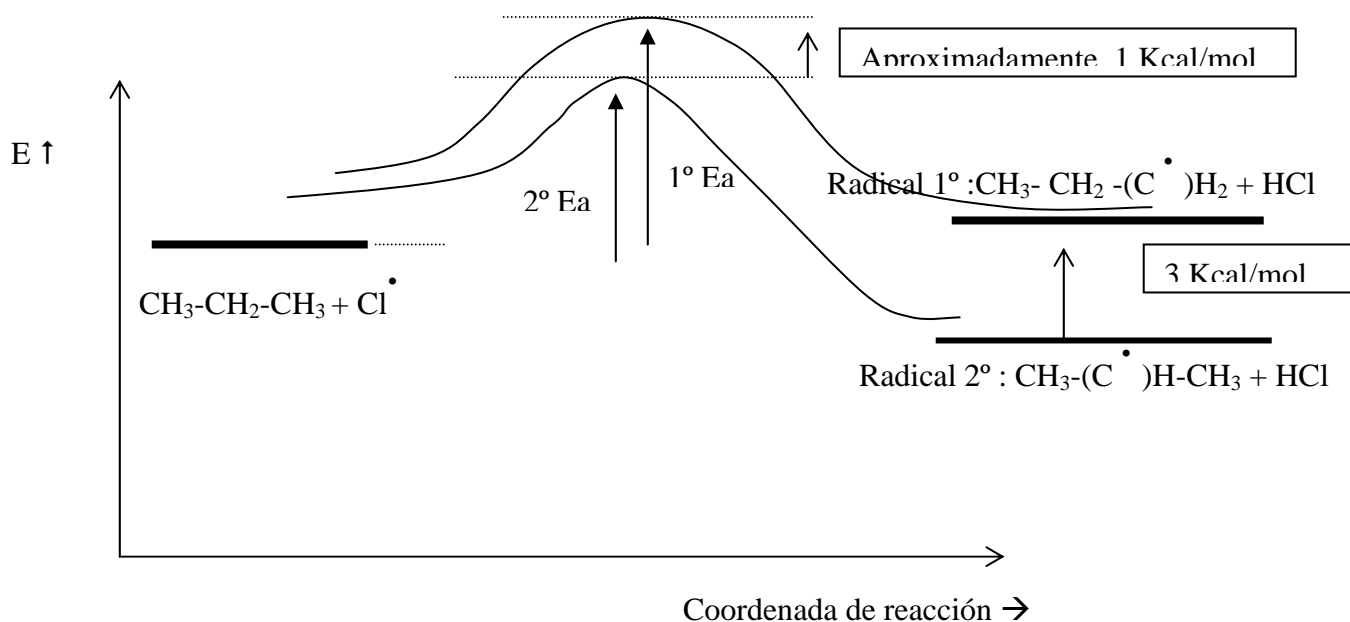
Cuando se pueden formar varios intermediarios de reacción el más estable será el que controle la velocidad de reacción y los productos de la reacción.

Por esta razón, a partir del estudio de los productos obtenidos en diversas reacciones orgánicas, se proponen los posibles intermediarios de reacción que han podido intervenir, se compara su **estabilidad** y **se explica** ésta gracias a la **aplicación de conceptos** como:

- **el efecto inductivo**
- **la resonancia**
- **la hiperconjugación**

Conocida la estabilidad de los diferentes intermediarios de reacción, se pueden **predecir** los productos de reacción que se formarán en las reacciones químicas orgánicas.

Por ejemplo, veamos la predicción de los productos de reacción en la cloración del propano en función de los intermediarios de reacción. El paso que controla la reacción (el paso lento) se puede representar como sigue:





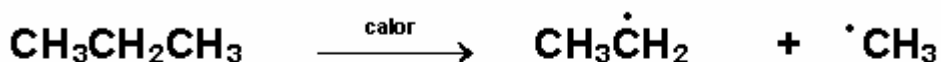
Perfil de energía. 1^{er} paso de propagación en la reacción de cloración del propano.

La formación del radical libre secundario (2°) tiene una energía de activación menor que la formación del radical libre primario. Por tanto se formará con más rapidez el radical libre secundario. Podemos predecir que a pesar de haber un menor número de átomos de hidrógeno sobre el carbono secundario (carbono 2) se formará mayor proporción del compuesto halogenado 2-cloropropano, ya que el intermedio de reacción 2° es más estable.

Naturaleza, nomenclatura y estabilidad de los intermediarios de reacción.

Radicales libres.

Los radicales libres *son los productos del rompimiento homolítico que se producen por acción térmica o fotoquímica (irradiación con luz de una longitud de onda adecuada), tienen uno o más electrones sin aparear y son especies sin carga.*



Los radicales libres presentan un carbono con geometría electrónica plana triangular y ángulos de enlace de 120°. Según la Teoría del Enlace de Valencia el C presentaría una hibridación sp^2 . A continuación se muestra el radical libre más sencillo: el radical metilo $\cdot\text{CH}_3$ el carbono presenta tres orbitales híbridos sp^2 , que formarían los enlaces sigma con los orbitales 1s del hidrógeno, y un orbital p_z , perpendicular al plano formado por los enlaces C-H, que alberga un electrón solitario.



Los radicales libres siempre tienen un número impar de electrones. Son especies deficientes en electrones, **electrófilos**, que tienen tendencia a completar su octeto aceptando un electrón de otro átomo mediante la formación de un enlace.

Estabilidad

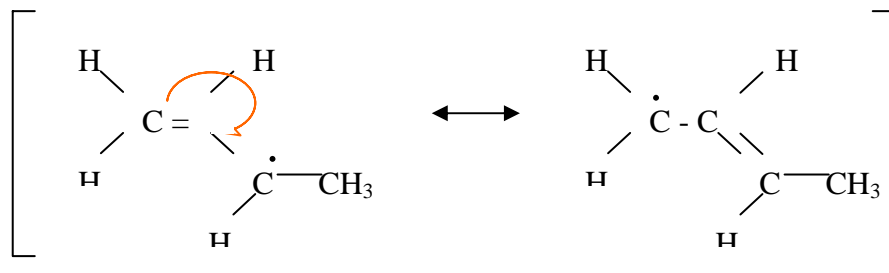
Estabilización por efecto inductivo: La falta de un electrón hace que los grupos alquilo los estabilicen por efecto de donación de electrones, siendo el más estable el radical más sustituido.



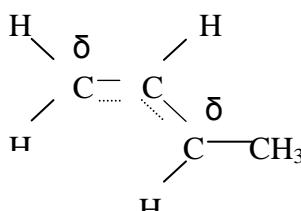
Más estable

Menos estable

Estabilización por resonancia: Cuando hay un doble enlace en un carbono contiguo al carbono con el electrón solitario. El solapamiento de los orbitales p del enlace π permite que el electrón solitario se **deslocalice** en la estructura molecular, sobre los dos átomos de carbono contentivos del doble enlace.

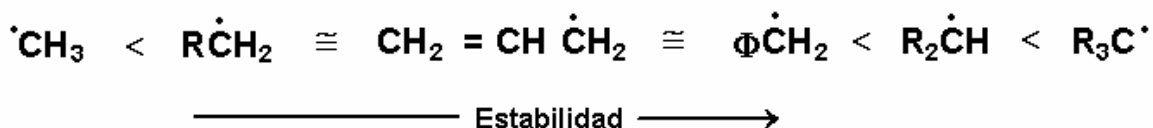


Radical propenilo

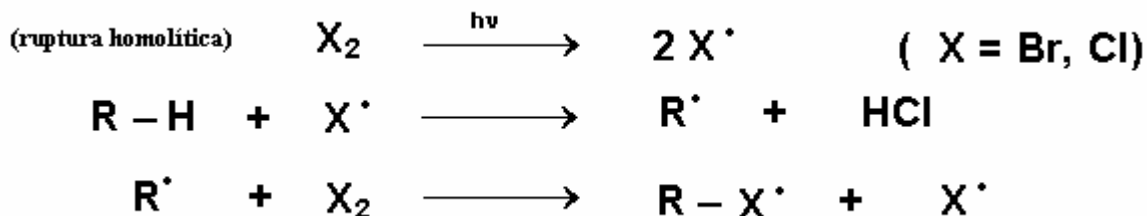




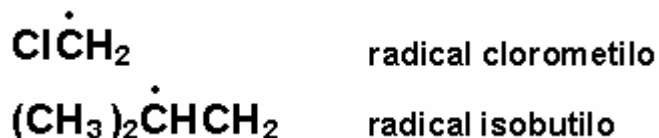
En base a estos criterios se establece el siguiente orden de estabilidad:

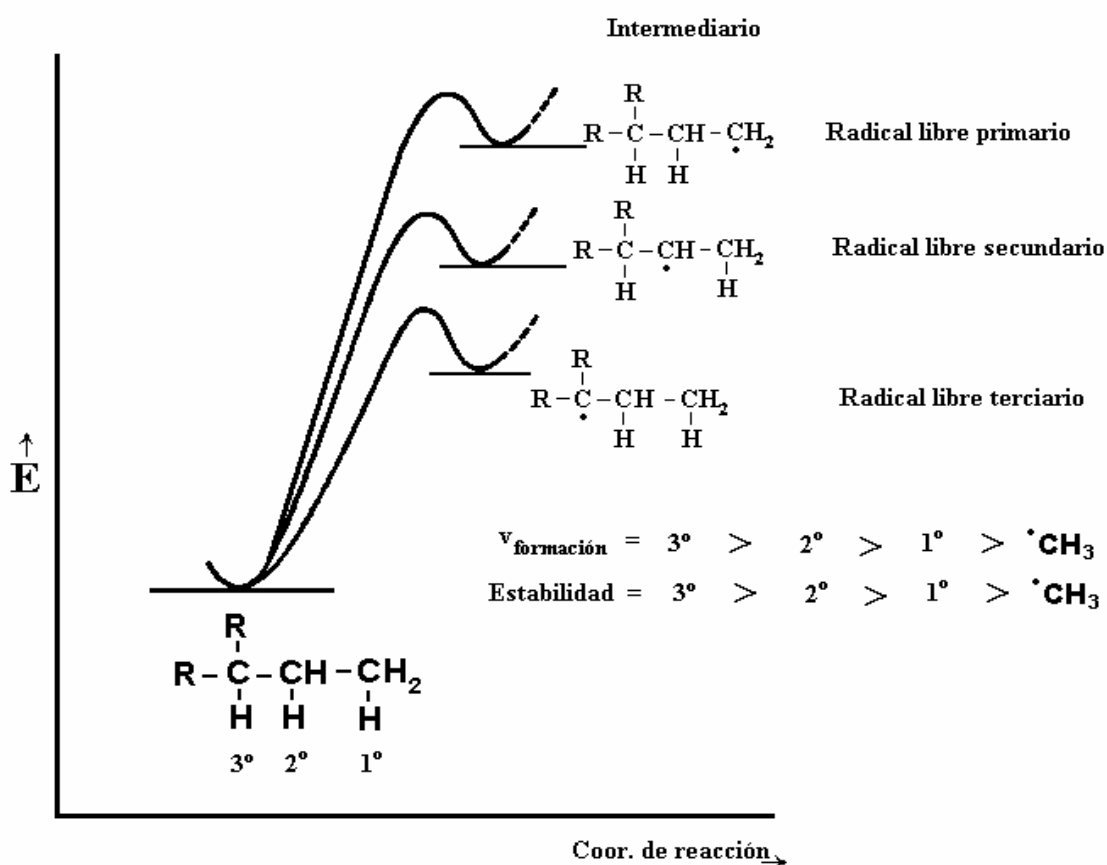


Los radicales son especies muy reactivas que por choque con otras moléculas separan un átomo de ésta y generan un nuevo radical libre dando así origen a lo que se conoce como reacción en cadena. El proceso de halogenación de un alcano esquematiza la secuencia de pasos, de carácter cíclico, en estas reacciones en cadena que genera y mantiene la formación de radicales libres.



Para nombrar los radicales se usa el prefijo radical y se les da el nombre del resto carbonado del cual surgieron:





La estabilidad relativa de los radicales libres depende de su estructura, mientras más sustituido es un radical, mayor es su estabilidad y tanto más rápidamente se genera.



Iones carbonios o carbocatiónes:

El **ión carbonio** es una especie química que contiene un átomo de carbono con una carga positiva. El átomo de carbono se une a otros tres átomos mediante enlaces simples, formando ángulos de enlace de 120°. Tiene geometría electrónica plana triangular. Según la Teoría del Enlace de Valencia, el átomo de carbono presenta orbitales híbridos sp^2 , que serían los responsables de la formación de los tres enlaces



sigma, y dispone de un orbital vacío p_z , perpendicular al plano formado por los otros tres enlaces. A continuación se muestra el Carbocatión metilo

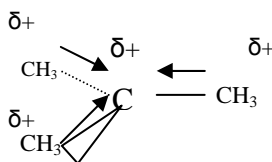


El arreglo planar sp^2 presenta la menor congestión entre los sustituyentes. Para nombrarlos se usa el término ión carbonio para el carbono deficiente en electrones y a él se le agrega el nombre de los diferentes sustituyentes. También se acostumbra usar el prefijo catión seguido del nombre del radical que lo origina.



Estabilización de los carbocationes:

Estabilización por efecto inductivo: al tratarse de especies deficientes en electrones son estabilizados por sustituyentes alquilo, que son donadores de electrones. El efecto es la deslocalización de la carga positiva en toda la molécula



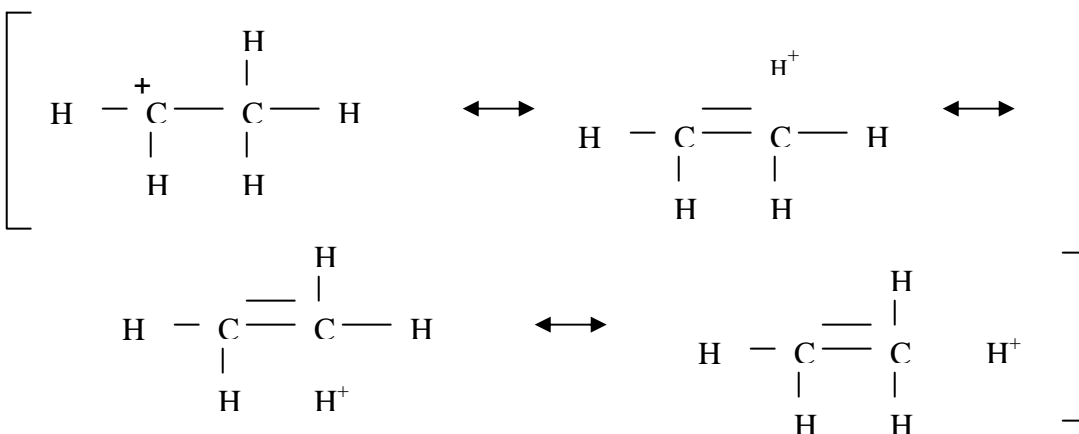
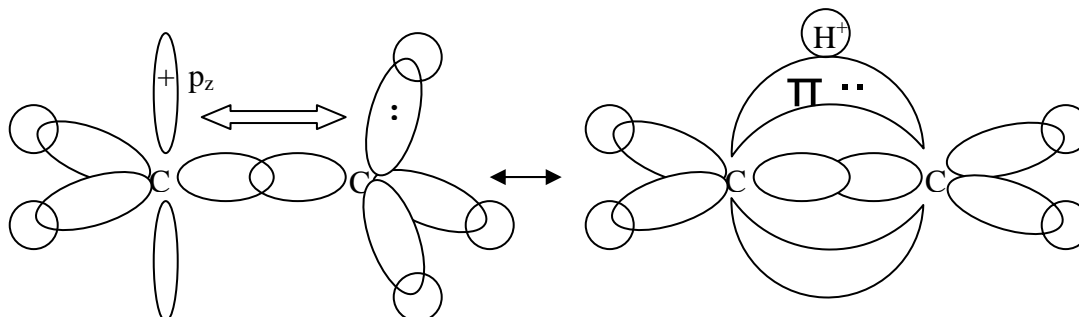
El más estable es el carbocatión más sustituido.



Más estable

Menos estable

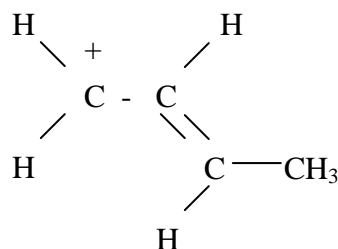
Estabilización por hiperconjugación: por solapamiento parcial de orbitales llenos con orbitales vacíos.



Como hay tres átomos de hidrógeno enlazados al átomo de carbono contiguo al carbocatión, hay tres posibles estructuras de hiperconjugación. Se ha encontrado que la estabilidad aumenta con el número de enlaces carbono hidrógeno que puedan dar lugar a estructuras de hiperconjugación.

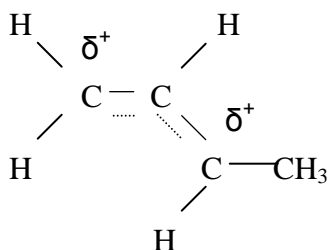
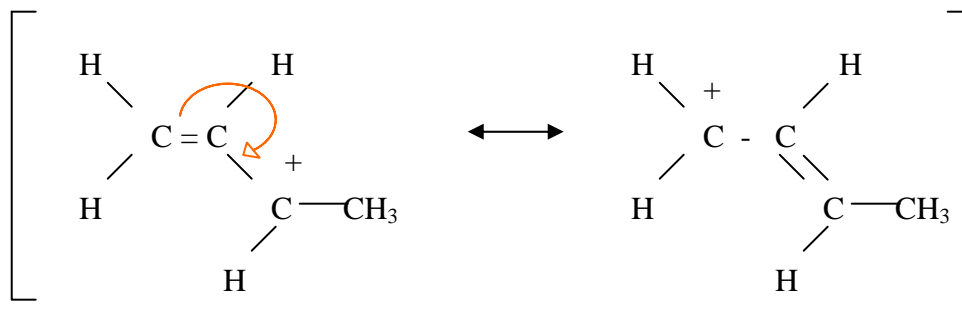


Estabilización por resonancia: Si existe una insaturación (un enlace doble) en un carbono contiguo al carbono deficiente en electrones.

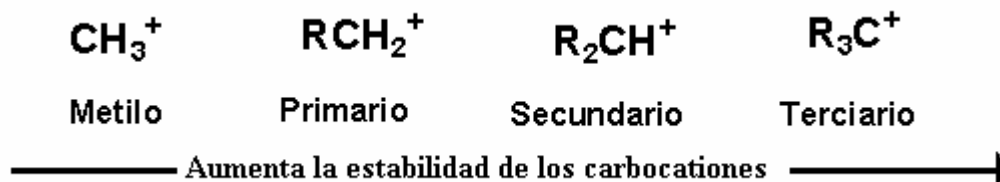




Los carbocationes insaturados se estabilizan por resonancia. Si un enlace π se encuentra adyacente al carbono cargado (+) del carbocatión, se rompe el enlace π , el par de electrones es atraído por el orbital p_z vacío del carbocatión. El resultado será la deslocalización de la carga positiva en la estructura molecular.

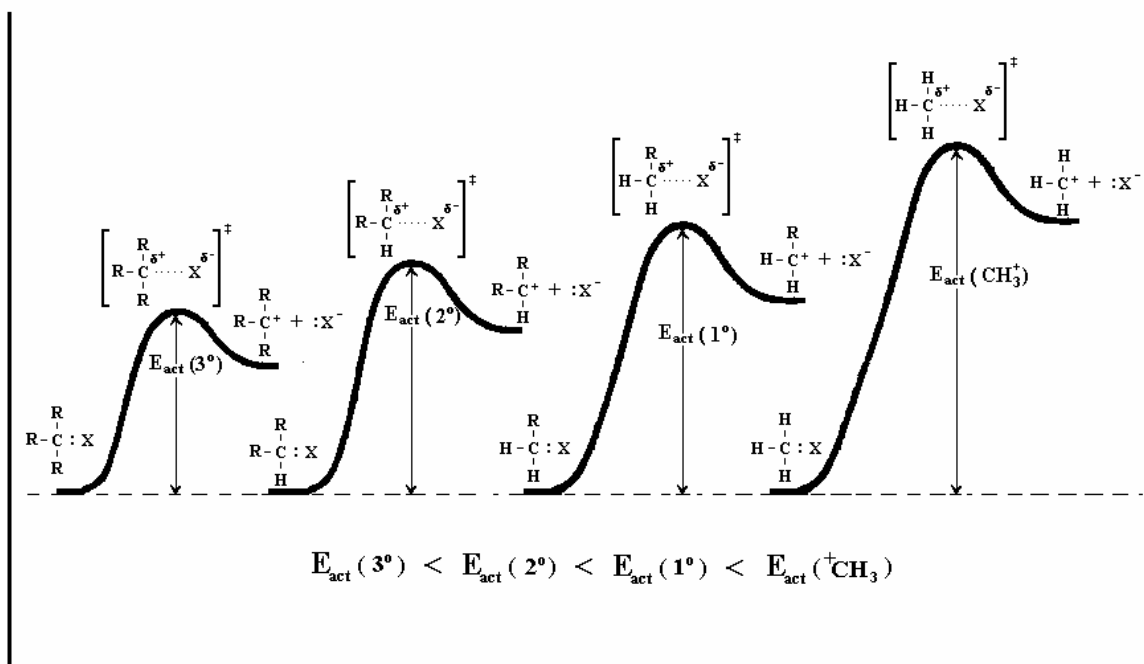
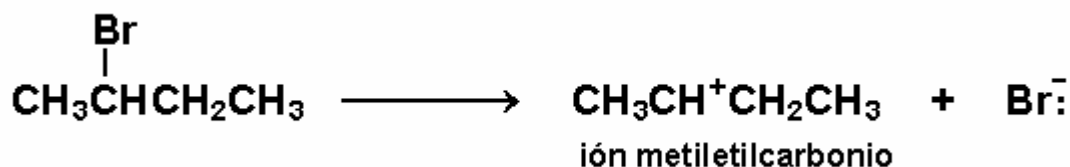


Los iones carbonio se clasifican como primarios, secundarios o terciarios dependiendo del número de sustituyentes alquílicos enlazados al carbono con la carga.



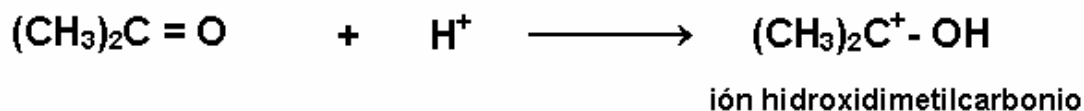
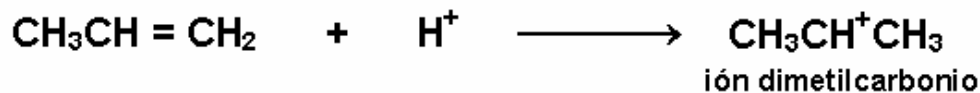
El carbocatión o ión carbonio es *una especie química deficiente en electrones, es un electrófilo fuerte, y por tanto reacciona con nucleófilos*. Los carbocationes se generan en las reacciones químicas a través los siguientes procesos:

1. **Heterólisis de enlaces $\text{C} - \text{X}$, donde X es un átomo o grupo de átomos atractor de electrones:**

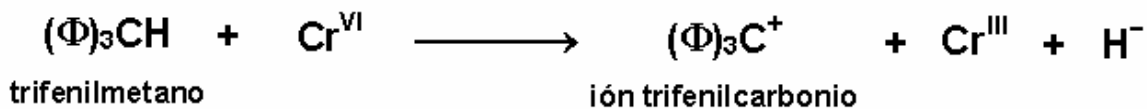


Diagramas de energía para la formación de carbocationes a partir de la heterólisis del enlace C – X, X es más electronegativo que el C.

2. Adición de especies positivas a insaturaciones que contienen carbono:

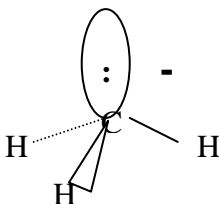


3. Procesos redox que implican la pérdida de un ión hidruro que estaba unido a un carbono:



Carbaniones:

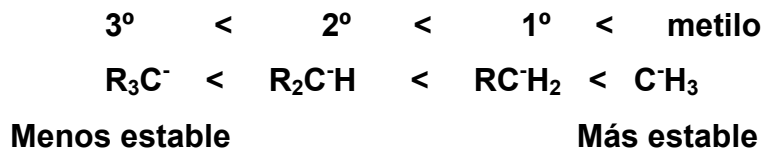
Los **carbaniones** poseen un átomo de carbono enlazado a tres átomos y con un par de electrones no compartidos. Los ángulos de enlace son próximos a $109,5^\circ$, por tanto tiene geometría electrónica tetraédrica. El átomo de carbono tiene una carga negativa. Alrededor del carbono hay 8 electrones, por tanto tiene su octeto completo. Es un nucleófilo, ya que el par de electrones puede compartirlo formando un enlace con otro átomo deficiente en electrones (electrófilo).



Estabilización de los carbaniones:

Estabilización por efecto inductivo:

- * Los grupos **atractores** de electrones **estabilizan** a los carbaniones
- * Los grupos alquilo y otros grupos **donadores** de electrones **desestabilizan** los carbaniones. El orden de estabilidad es el siguiente:

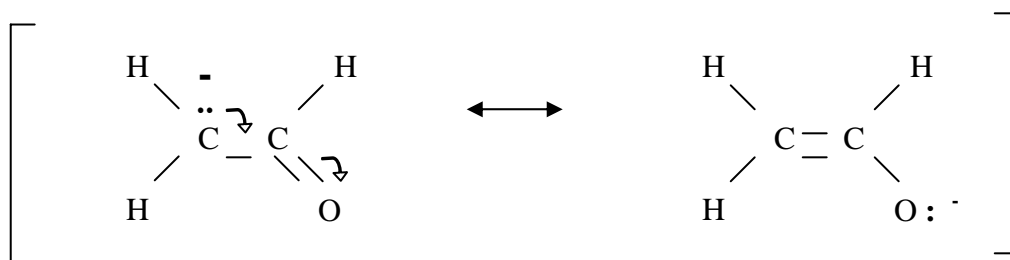


En los alquil carbaniones se observa un orden de estabilidad opuesto al de los iones alquilcarbonio y los radicales libres alquilo; pues dado que los sustituyentes alquilo tienen efectos +I, se encuentra que el orden de estabilidad crecerá en el sentido:

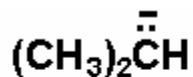


Estabilización por resonancia:

Cuando hay dobles enlaces en carbonos contiguos al carbanión se puede dar un movimiento de electrones desplazándose la carga de un átomo a otro. El efecto es una estabilización mediante la deslocalización de la carga por resonancia. Este efecto es mayor si hay un átomo más electronegativo que el carbono que soporte la carga negativa.



Los carbaniones se nombran agregando a los sustituyentes del carbono negativo al sufijo carbanión



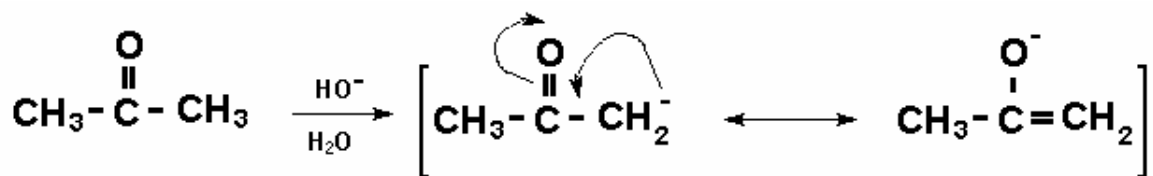
dimetilcarbanión o anión isopropilo



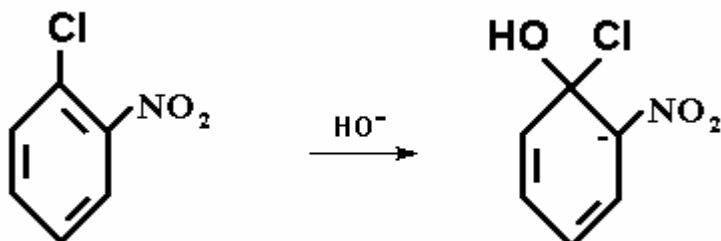
fenildimetilcarbanión

Los carbaniones son bases de Lewis fuertes y como tales son intermediarios de reacciones en condiciones básicas. Los carbaniones se pueden obtener a través de los siguientes procesos:

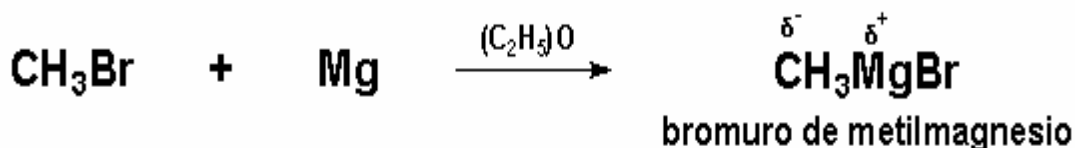
1. Separación de un protón unido a carbono en reacciones ácido-base.



2. Adición de especies negativas a dobles enlaces de ciertos sistemas aromáticos.



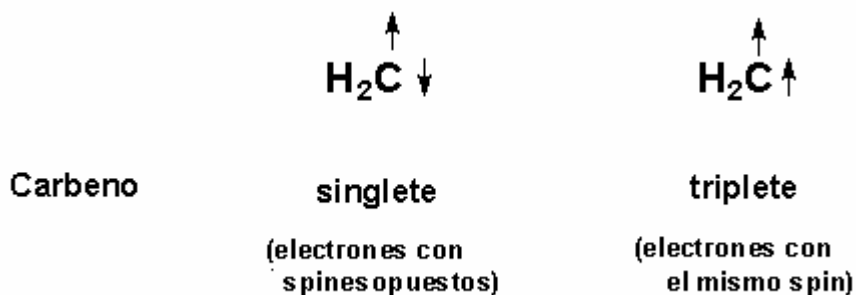
3. Formación de enlaces carbono-metal. En esos casos el enlace C – Metal presenta cierto carácter iónico, localizándose una densidad de carga negativa en el carbono. La magnitud de esta carga parcial, para un metal dado, es función del grado de estabilización que pueda tener la carga negativa en el sustrato. Los compuestos organometálicos más importantes son los derivados de Li, Na, Mg, Hg, Zn y Cd.



CA

REACTIVOS.

Los carbenos, también llamados metilenos, son estructuras que contienen un carbono divalente, neutro (sin carga), tiene dos pares de electrones compartidos en la formación de dos enlaces covalentes y un par de electrones no compartido. Los carbenos, el más simple de los cuales es el metileno ($:\text{CH}_2$), tienen dos electrones libres. Los dos electrones no enlazados de un carbeno pueden estar apareados, teniendo los dos electrones espines opuestos o estar sin aparear teniendo ambos el mismo spin.



Son intermediarios muy reactivos, muy utilizados en síntesis orgánica, siendo los más comunes el metilideno ($:\text{CH}_2$), llamado comúnmente "carbeno" y el diclorocarbeno ($:\text{CCl}_2$).

CUADRO RESUMEN de INTERMEDIOS DE REACCIÓN

	CARBOCATION	RADICAL LIBRE	CARBANION
ESTRUCTURA	$\begin{array}{c} \\ - \text{C} + \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ - \text{C} \cdot \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ - \text{C} - \\ \end{array}$
GEOMETRÍA ELECT.	Plana triangular	Plana triangular	Tetraédrica
HIBRIDACIÓN DE C	sp^2	sp^2	sp^3
ESTABILIZACIÓN	Efecto inductivo Hiperconjugación Resonancia	Efecto inductivo Resonancia	Efecto inductivo Resonancia
ESTABILIDAD(en general)	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^\cdot$	$\text{CH}_3^- > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$



CARÁCTER ELEC./NUCLEOFILO	electrófilo	electrófilo	nucleófilo
--------------------------------------	--------------------	--------------------	-------------------

Sitios donde tiene lugar la reacción.

En una reacción orgánica un compuesto orgánico se convierte en otro, se rompen enlaces en los reactivos y se forman nuevos enlaces para formar los productos. **La reactividad de un compuesto orgánico está determinada por su estructura**, los sitios en donde va a tener lugar la reacción tienden a ser átomos o grupos en los cuales hay una disponibilidad o deficiencia especial de electrones.

El sitio rico en electrones de un reactante puede reaccionar entonces con el sitio deficiente en electrones de otro. Las regiones de un compuesto o ión que son deficientes en electrones, electrófilas, tienden a atraer especies negativas o ricas en electrones, nucleofilas, y a aceptar electrones en una reacción química.

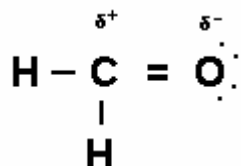
Los sitios donde tiene lugar la reacción pueden ser: enlaces múltiples, enlaces polares, ácidos y/o bases de Lewis.

Enlaces múltiples. Los enlaces múltiples (dobles y triples enlaces) son sitios de reacción más activos que los enlaces sencillos porque sus electrones están más fácilmente disponibles ante una especie que ataca. En un enlace sencillo (enlace σ), los electrones están concentrados entre los dos átomos y no es fácil el acceso a ellos. En los dobles y triples enlaces además del enlace σ están presentes los enlaces π , en los cuales la densidad electrónica está por arriba y abajo de los átomos que intervienen, siendo muy accesible para las especies que buscan electrones.

Enlaces polares. Los enlaces polares son enlaces covalentes en los cuales los pares de electrones se comparten de manera desigual entre átomos con diferente electronegatividad. Un átomo del enlace es parcialmente positivo y el otro parcialmente

negativo, puesto que la nube electrónica está deformada hacia el átomo más electronegativo. Como consecuencia, la molécula tiene una región de alta densidad electrónica que podría atraer electrófilos y una región de baja densidad electrónica que podría atraer nucleófilos.

Acidos y Bases de Lewis. Una base de Lewis es una especie con un par de electrones que puede compartir en una reacción química con un ácido de Lewis. Los nucleófilos son bases de Lewis, mientras que un ácido de Lewis es una especie deficiente en electrones que en una reacción química puede aceptar de una base de Lewis un par de electrones para compartir. Los electrófilos son ácidos de Lewis.



Aplicando los conceptos anteriores a este compuesto se encuentra que el **sitio de reacción es el doble enlace C = O.**

Este sitio de reacción es:

- (1) un enlace polar porque el oxígeno es más electronegativo que el carbono,
- (2) una base de Lewis puesto que hay pares de electrones no compartidos en el oxígeno, los cuales se pueden compartir con un ácido de Lewis, y
- (3) un enlace múltiple con un enlace π en el cuál los electrones están disponibles para las especies que se acercan.

Clasificación de las reacciones orgánicas.

Cuando se considera una reacción, se observa primero el resultado:

- si el número de átomos del producto difiere del número de átomos del reactante,
- si en el producto hay átomos diferentes a los que contiene el reactante, y,
- si las posiciones de algunos átomos del producto difieren de sus posiciones en el reactante.



A continuación, y de acuerdo con las respuestas a estas preguntas, clasificamos la transformación química dentro de uno de los siete tipos principales de reacciones orgánicas:

Sustitución,
Adición,
Eliminación,
Condensación,
Isomerización,
Transposición,
Oxidación-Reducción.

Reacciones de sustitución.

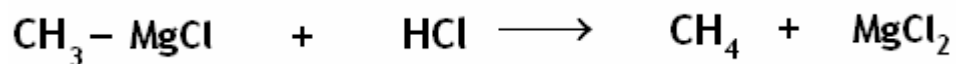
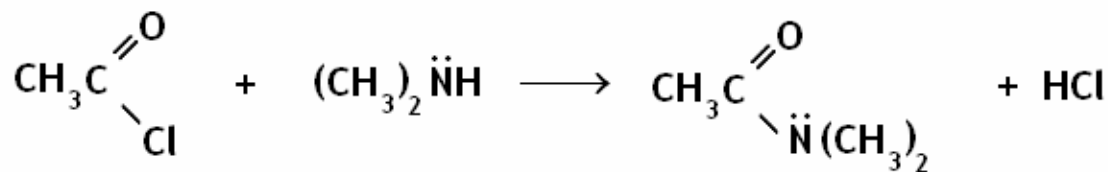
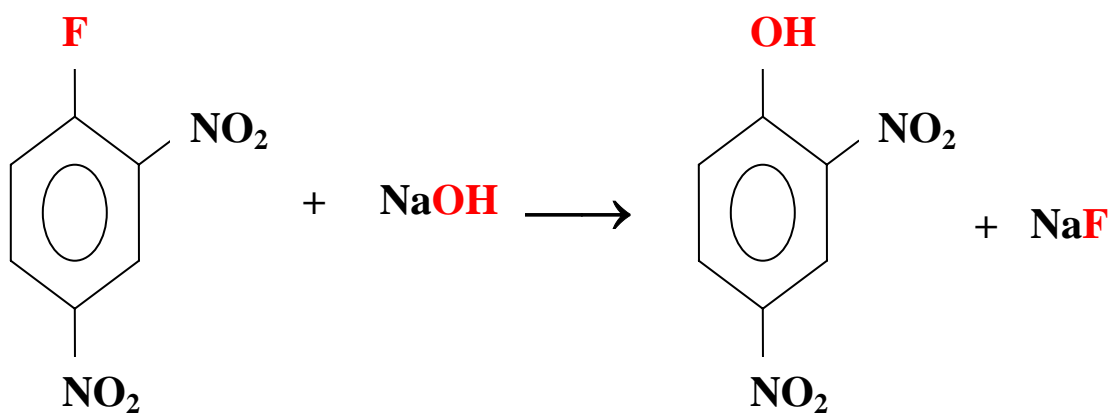
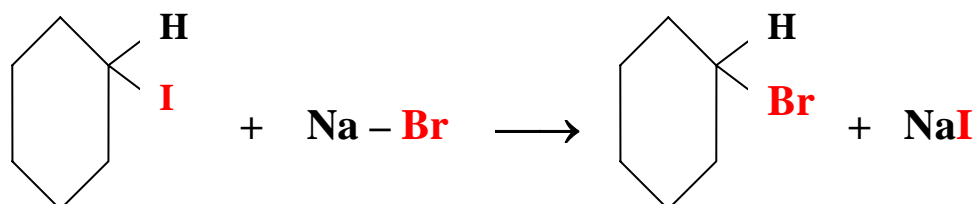
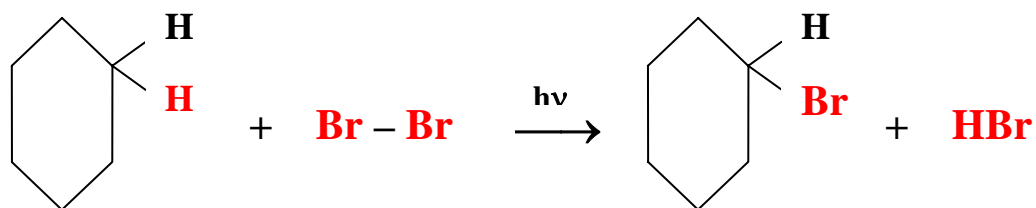
En una **reacción de sustitución** o de desplazamiento un átomo o grupo de átomos de una molécula se reemplaza por otro. Los tres tipos más comunes de reacciones de sustitución que se conocen son:

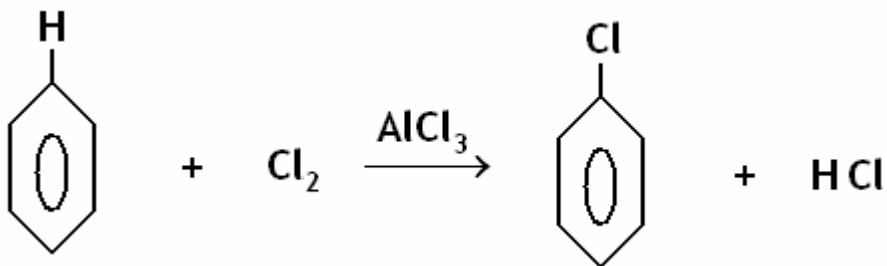
Sustitución radicalaria,
Sustitución nucleofílica, y
Sustitución electrofílica,

Dependiendo de la naturaleza de los grupos entrante y saliente.

SUSTITUCION	REACTANTE	GRUPO ENTRANTE	PRODUCTO	GRUPO SALIENTE
RADICALARIA	$R - L +$	$:Nu$	$\longrightarrow R - Nu +$	$:L$
NUCLEOFILICA	$R - L +$	X^{\bullet}	$\longrightarrow R - X +$	L^{\bullet}
ELECTROFILICA	$R - L +$	E^{+}	$\longrightarrow R - E +$	L^{+}

A continuación se muestran algunas reacciones donde se ilustran estas sustituciones.





Reacciones de adición

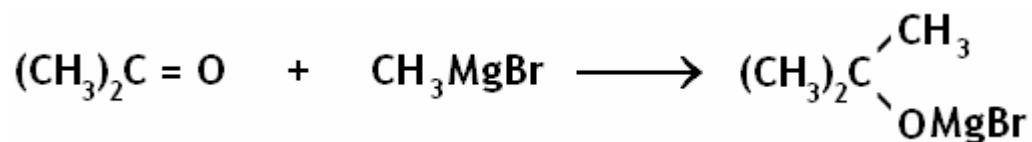
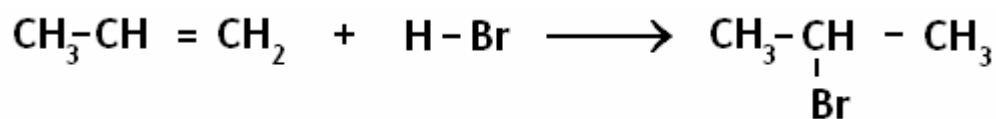
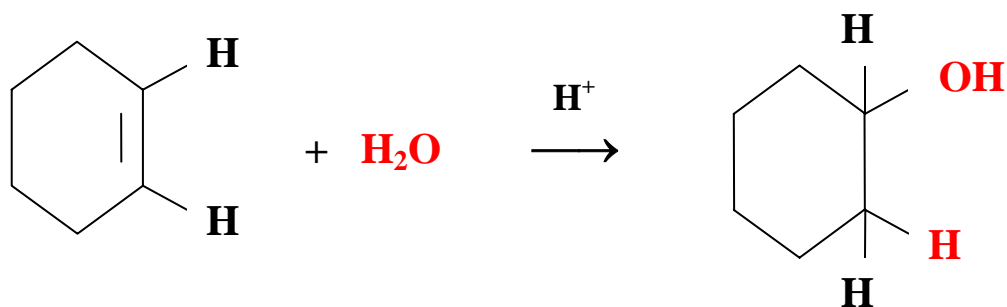
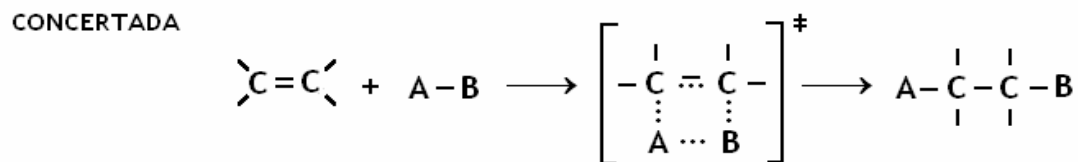
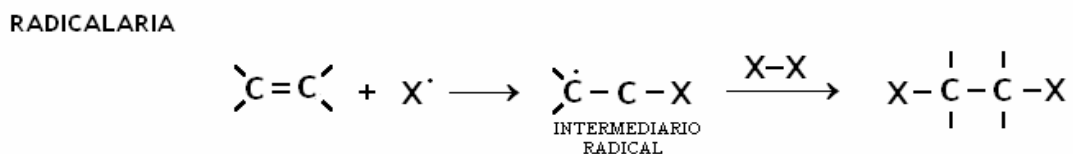
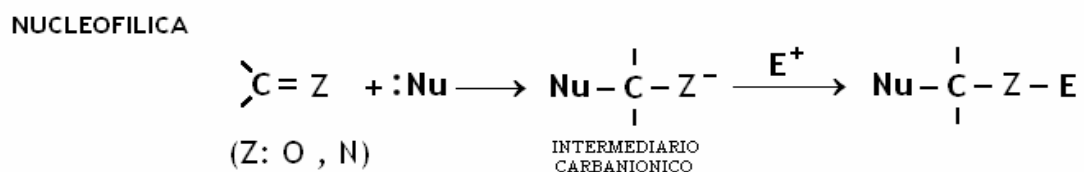
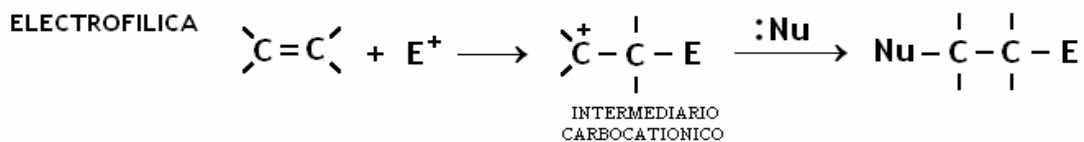
En una **reacción de adición** se forman nuevos enlaces por la adición de dos grupos a los dos átomos unidos por un enlace múltiple.

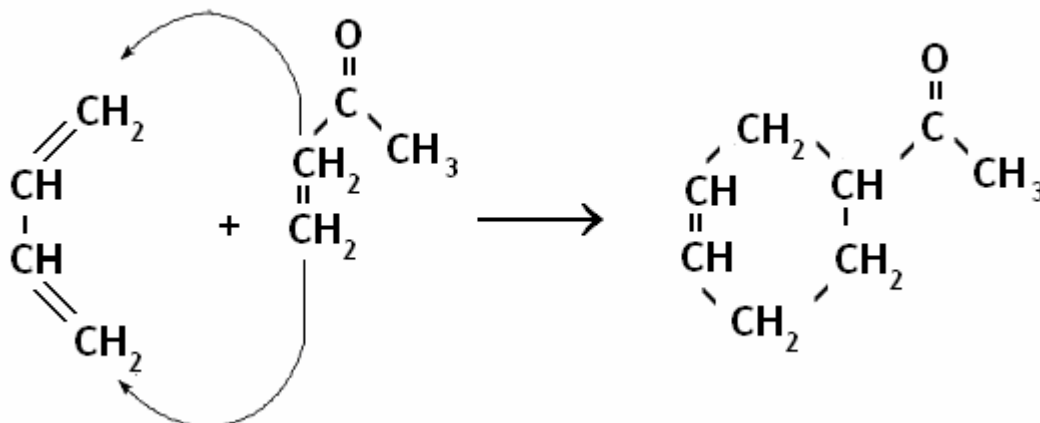
Las reacciones de adición pueden clasificarse en:

- electrofilicas,
- nucleofílicas,
- radicálicas, y
- concertadas,

según la naturaleza de las entidades que se adicionan y la secuencia seguida al hacerlo.

ADICION





Reacciones de eliminación.

En una **reacción de eliminación** ocurre la eliminación o remoción de funciones en una molécula con el subsiguiente aumento del grado de insaturación de dicha molécula.

Las reacciones de eliminación son lo contrario de las de adición. Un método para clasificar estas reacciones se basa en la relación de proximidad de los grupos que parten de la cadena carbonada durante un proceso de eliminación:

si los grupos están unidos al mismo átomo, el proceso denomina

α -eliminación ,

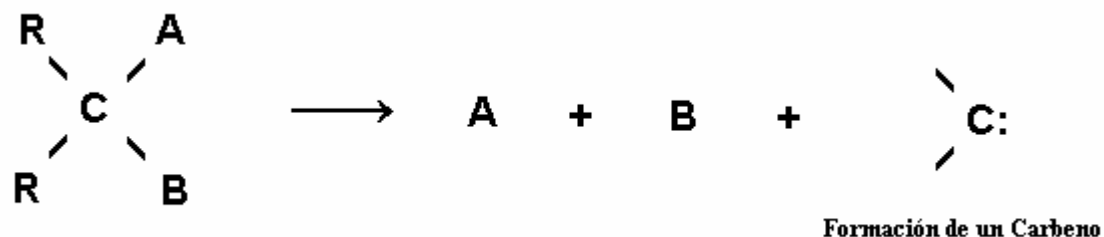
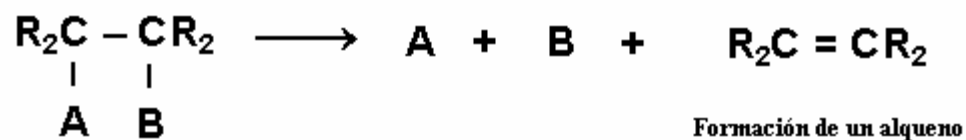
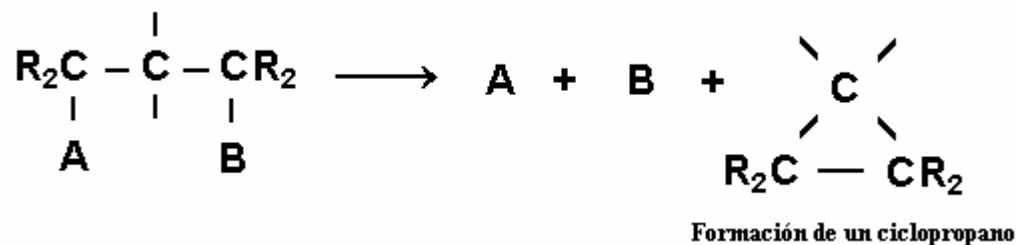
si están en átomos contiguos (adyacentes) el proceso se denomina

β -eliminación, y

si están unidos en posiciones 1,3 el proceso denomina

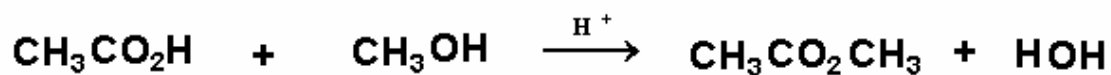
γ -eliminación.

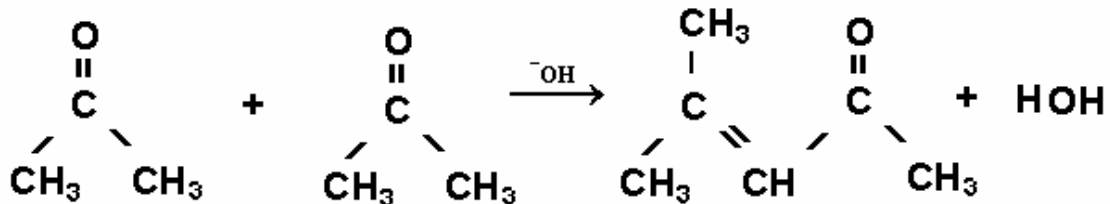
Las eliminaciones más importantes son las beta (β), en las cuales los dos grupos a eliminar (A y B) se encuentran en el producto inicial unidos a dos átomos de carbonos contiguos (adyacentes).

α -ELIMINACIÓN. β -ELIMINACION. γ -ELIMINACION.

Reacciones de condensación

Las **reacciones de condensación** consisten en la interacción de dos moléculas de complejidad media para formar un producto más complejo, por lo general con pérdida de una molécula pequeña.

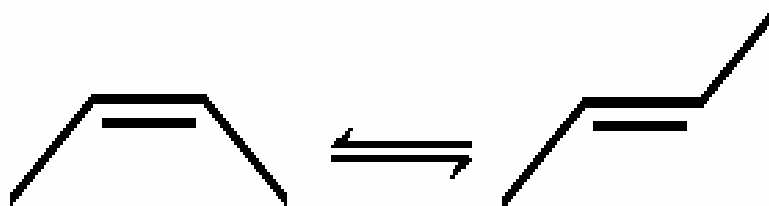
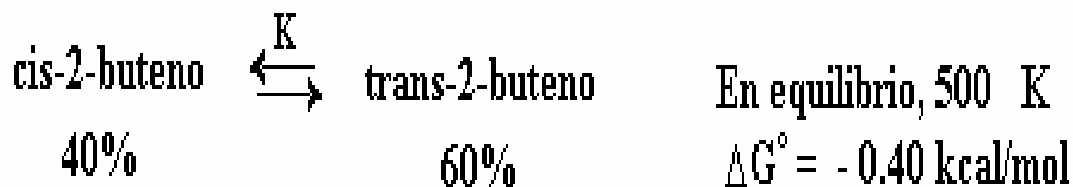




Reacciones de isomerización

Una **reacción de isomerización** es una reacción en la cual se interconvierten especies que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura. Una isomerización difiere de una transposición en cuanto a que el esqueleto carbonado permanece intacto, pero cambia la disposición de los sustituyentes o grupos funcionales en el espacio. En una isomerización las fórmulas moleculares del reactivo y del producto son siempre iguales, en una transposición pueden ser idénticas o diferentes.

Isomerización del cis-2-buteno a trans-2-buteno.

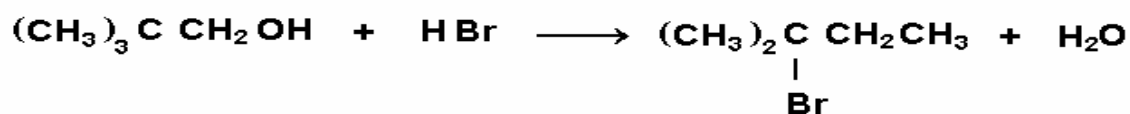


Reacciones de transposición

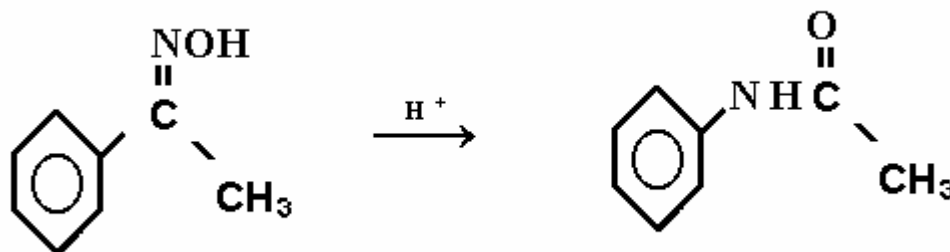
En una **reacción de transposición** se producen cambios de posición de átomos o grupos en la molécula.

Transposiciones iónicas (transposiciones nucleofílicas 1,2).

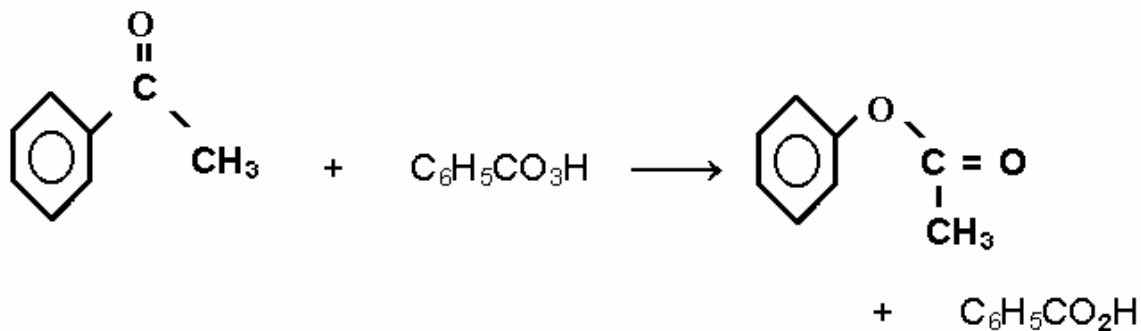
Transposición con migración hacia un Carbono deficiente en electrones.



Transposición con migración hacia un Nitrógeno deficiente en electrones.

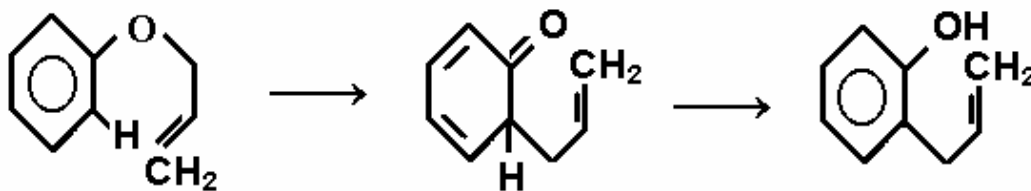


Transposición con migración hacia un Oxígeno deficiente en electrones.





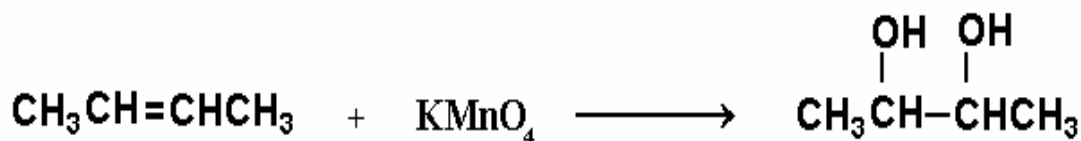
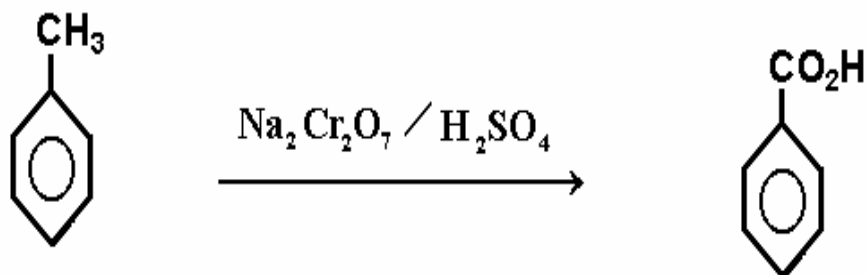
Transposición Térmicas (reacciones concertadas).



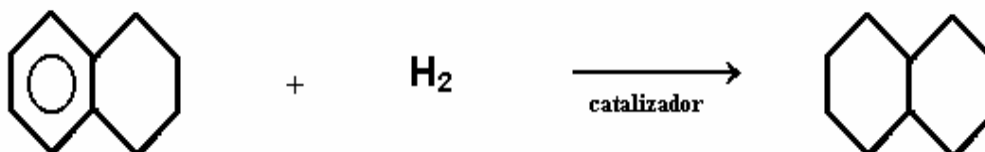
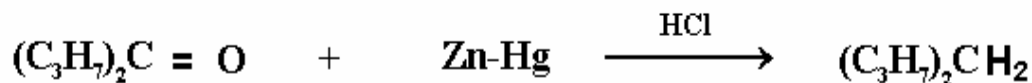
Reacciones de oxidación-reducción.

Muchas reacciones inorgánicas consisten en la transferencia total de uno o más electrones desde una especie química a otra, denominándose oxidación la pérdida de electrones y diciendo que se ha reducido la especie que gana los electrones. En este sentido sólo escasas reacciones orgánicas pueden clasificarse como procesos de oxidación-reducción.

Reacciones de Oxidación



Reacciones de Reducción.



Reacciones orgánicas básicas

Enlaces múltiples C – C.

Adición de HX a dobles enlaces.

X es generalmente Br^- o Cl^- , aunque también podría ser I^- , F^- , HSO_4^- , OH^- .

La adición cumple con la regla de Markovnikov: el hidrógeno se agrega al carbono que tiene más hidrógenos.

Excepción: adición de HBr *en presencia de peróxidos*. A esto último se le llama *adición anti-Markovnikov*.

Los alquinos también presentan esta reacción. Es posible la adición de uno o dos moles de HX:

**Eliminación de HX a dobles enlaces.**

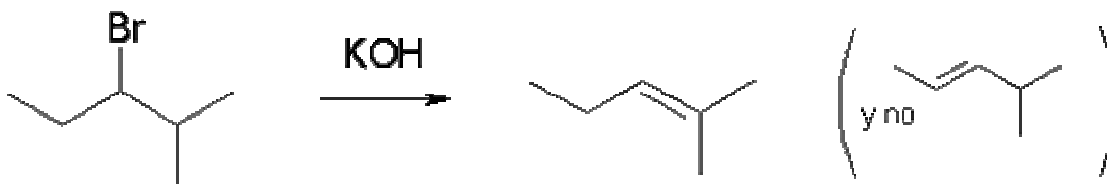


Eliminación E1, E2.



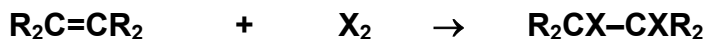
Esta es la reacción inversa de la de adición. **X** suele ser Br^- o I^- . También puede ser Cl^- o HSO_4^- . Cuando el alqueno puede formarse en más de una posición, predomina el producto más sustituido (**regla de Saytzeff**). En halogenuros primarios puede predominar la reacción de sustitución.

Ejemplo:

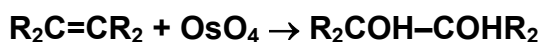


También es posible la formación de alquinos por doble eliminación en compuestos tipo $\text{RCH}_2-\text{CX}_2\text{R}$.

Adición de X_2 , OsO_4 , KMnO_4 , peroxiácidos a dobles enlaces.



X_2 es Br_2 , Cl_2 , o I_2 . Esta reacción se usa de manera cualitativa para identificar alquenos o alquinos utilizando bromo. En la adición a alquinos se pueden agregar dos moléculas de X_2 para dar $\text{RCX}_2-\text{CX}_2\text{R}$, o una sola para dar el alqueno $\text{RCX}=\text{CXR}$.



La reacción de alquenos con OsO_4 (tetróxido de osmio), KMnO_4 diluido y frío, o peroxiácidos ($\text{R}-\text{COOOH}$) produce dioles.

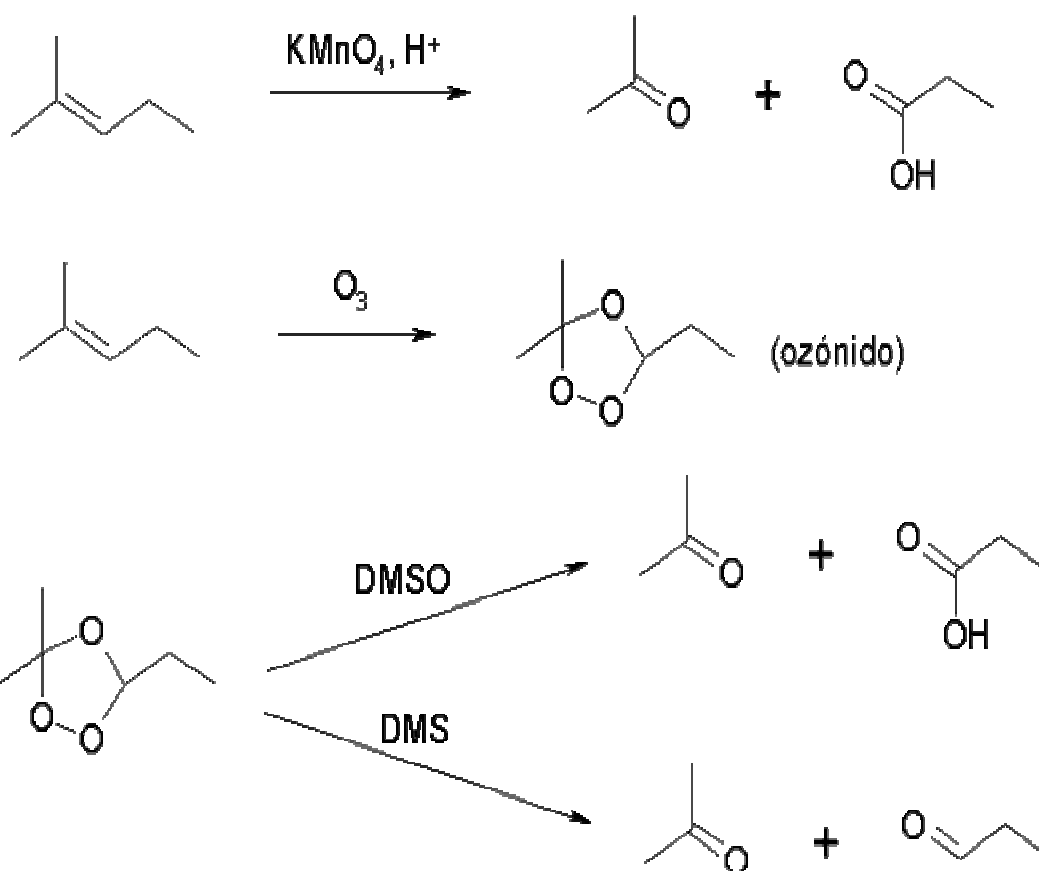
Eliminación de X_2 a dobles enlaces.



Nota: X_2 es Br_2 , o I_2 . Es posible obtener alquinos usando compuestos tetrahalogenados, $\text{RCX}_2-\text{CX}_2\text{R}$.

Ozonólisis/ KMnO_4 .

El permanganato de potasio debe estar concentrado y en medio ácido. Ambas reacciones rompen el doble enlace. La diferencia es que la oxidación con permanganato produce siempre ácidos y cetonas, mientras que la ozonólisis consta de dos pasos. Si el segundo paso es una oxidación (por ejemplo con KMnO_4 o DMSO [dimetil sulfóxido, CH_3SOCH_3]), se producen ácidos y cetonas; si es una reducción (por ejemplo, con zinc y ácido, o con DMS [sulfuro de dimetilo, CH_3SCH_3]), se producen aldehídos y cetonas.

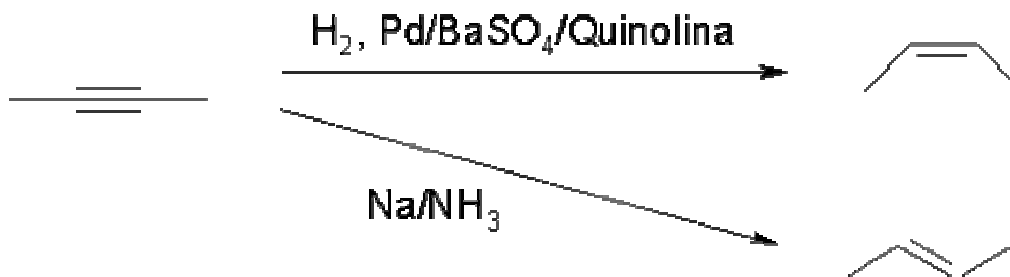


También es posible la ozonólisis de alquinos. En este caso se producen siempre ácidos carboxílicos.

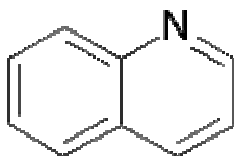
Hidrogenación de alquenos y alquinos



Es necesario usar paladio o platino como catalizador. Los alquinos normalmente reaccionan con dos moléculas de H_2 para dar el alcano. Sin embargo, es posible reducir alquinos a alquenos mediante el uso de catalizadores especiales:

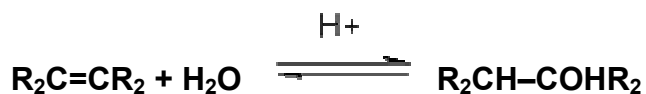


Nota: que el catalizador de Pd con sulfato de bario y quinolina (llamado *catalizador de Lindlar*) produce el isómero *cis*, mientras que el sodio en amoníaco líquido produce el *trans*.



Estructura de la quinolina

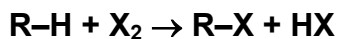
Hidratación de dobles enlace. Deshidratación de alcoholes.



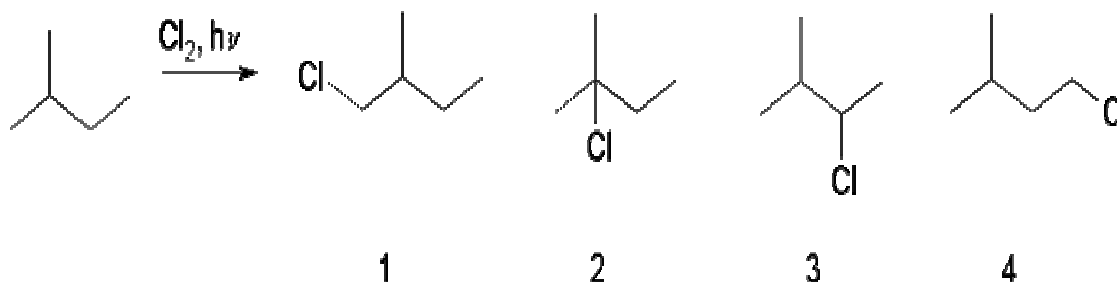
Los alquenos pueden ser hidratados en medio ácido para dar alcoholes, mientras que los alcoholes pueden ser deshidratados en medio ácido para dar alquenos. La reacción es un equilibrio, y la dirección en la que se desplace depende de las condiciones de reacción. A mayor concentración de ácido, mayor temperatura y menor concentración de agua, se favorece la deshidratación (generalmente se usa H_2SO_4 concentrado y calor). A temperaturas no tan altas y con abundancia de agua se favorece la hidratación. La hidratación también obedece la regla de Markovnikov. La deshidratación obedece la regla de Sayzteff.

Sustitución alifática.

Halogenación por radicales libres



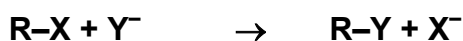
La reacción requiere de luz ultravioleta. **X** puede ser cloro o bromo. La sustitución ocurre en todos los hidrógenos disponibles, por lo que en principio no es muy selectiva. Sin embargo, resulta que los hidrógenos terciarios son sustituidos con más frecuencia que los secundarios, y los secundarios con más frecuencia que los primarios. Las proporciones dependen del halógeno utilizado: para el cloro la proporción primario/secundario/terciario es 1:4.5:5.5 aproximadamente. En cambio el bromo sí es muy selectivo y dicha proporción es 1:97:1600 aproximadamente.



Por ejemplo, en la reacción mostrada arriba, se forman cuatro productos. Las proporciones se obtienen multiplicando el número de hidrógenos equivalentes que al ser sustituidos dan cada producto, por la probabilidad relativa mencionada en el párrafo anterior. En este caso hay seis hidrógenos equivalentes que dan el producto **1**, uno que da el producto **2**, dos el **3**, y tres el **4**. Las proporciones serían 6:5.5:9:3. Puede verse que aunque predomina ligeramente el producto **3**, la cloración es poco selectiva. En cambio, si se hubiera realizado una bromación, las proporciones serían 6:1600:184:3, donde el producto **2** predomina de manera muy significativa (es casi el 90% de la mezcla de productos).

Nota: es posible obtener productos polihalogenados.

S_N1, S_N2





Esta reacción es una *sustitución nucleofílica*. Un *nucleófilo* es una sustancia que tiene afinidad hacia las cargas positivas. Gran parte de los nucleófilos tienen carga negativa, como se muestra en el ejemplo, pero también existen muchos nucleófilos neutros pero con pares de electrones no compartidos (por lo tanto son bases de Lewis). En la reacción como está escrita, **X** se llama *grupo saliente* y **Y⁻** es el nucleófilo. Sin embargo, **Y** también puede ser un grupo saliente y **X⁻** puede servir como nucleófilo. Entonces la reacción formalmente es un equilibrio. La dirección preferente depende del grupo saliente y del nucleófilo.

Buenos grupos salientes: Γ , Br^- , Cl^- , TsO^- (tosilato), H_2O , NH_3 , ROH

Pésimos grupos salientes: OH^- , NH_2^- , RO^- , CN^-

Nucleófilos fuertes: Γ , OH^- , CN^- , SH^- , R_3N , R_2NH , RNH_2 , RO^- , y en menor grado NH_3 , Br^- y Cl^- .

Nucleófilos débiles: H_2O , ROH , F^-

Pésimos nucleófilos: TsOH

Lógicamente, los nucleófilos fuertes tienden a desplazar a los débiles.

Nota: para convertir alcoholes en halogenuros de alquilo se usa siempre medio ácido o reactivos especiales como el SOCl_2 .

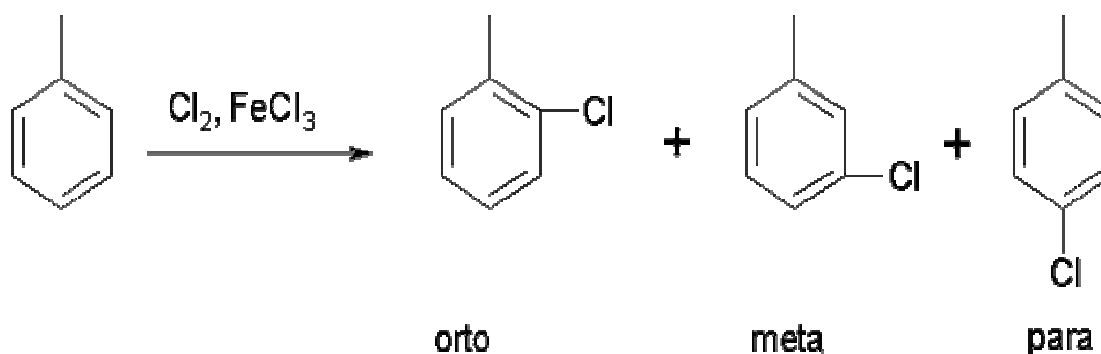
La utilidad de esta reacción es que permite convertir diversos grupos funcionales en otros. Se usa especialmente para convertir halogenuros de alquilo en aminas, alcoholes, éteres y nitrilos (cianuros), principalmente.

Compuestos aromáticos

Sustitución electrofílica aromática

La principal reacción de los compuestos aromáticos es la llamada sustitución electrofílica aromática.

Nota: "orientación de la sustitución"?, si se tiene un anillo que ya tiene un sustituyente, ¿qué producto predomina?.

Cloración del tolueno:

Nota: Los **grupos electroattractores** disminuyen la reactividad del anillo aromático y **orientan la sustitución a la posición meta**.

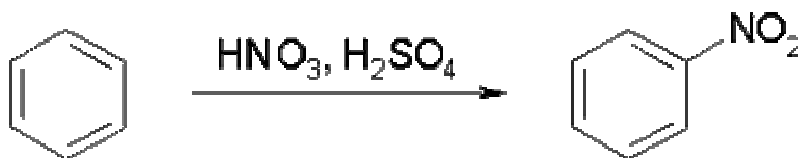
Grupos electroattractores: $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$.

Los **grupos electrodonadores** aumentan la reactividad y **orientan a orto y para**.

Grupos electrodonadores: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{R}$.

Los halógenos mezclan las propiedades de ambos grupos: disminuyen la reactividad pero orientan a *orto* y *para*.

En el caso del tolueno predominan los productos *orto* y *para*.

Nitración

Para esta reacción se utiliza la llamada mezcla sulfonítrica y calor. La temperatura y concentración de la mezcla dependen del grado de activación o desactivación del anillo.

Halogenación aromática



El cloruro férrico sirve como catalizador. También se utiliza frecuentemente el cloruro de aluminio. También es posible la reacción de bromación.

Alquilación de Friedel–Crafts



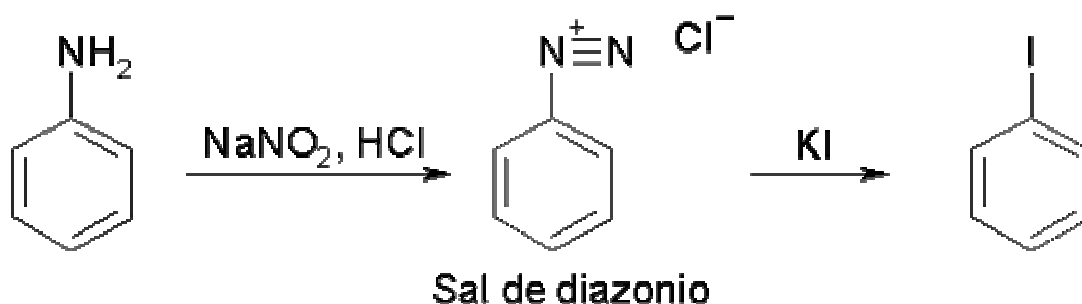
HNO₂) o nitritos en medio ácido. Posteriormente la sal de diazonio se convierte en el grupo deseado.

Para obtener:

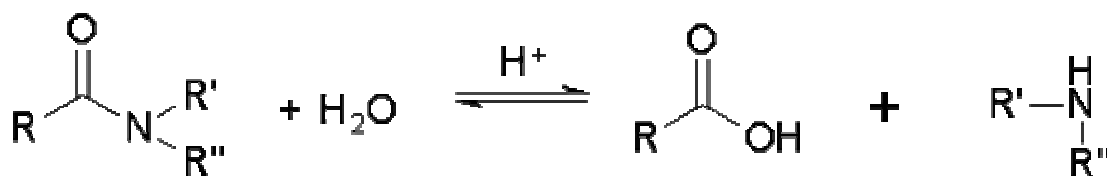
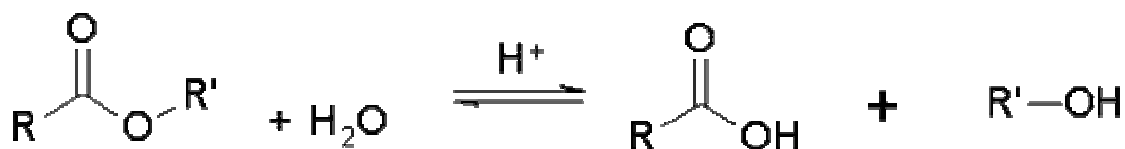
- H: usar H₃PO₂ (ácido hipofosforoso)
- Cl, -Br o -CN: usar CuCl, CuBr, o CuCN (cloruro, bromuro o cianuro cuprosos)
- I: usar KI
- F: usar HBF₄ (ácido fluorobórico)
- OH: usar H₂SO₄ y calor.

Otra de las ventajas de las sales de diazonio es que permite formar anillos polisustituídos con la orientación deseada cuando ésta no es posible por medios directos.

Nota: para obtener la amina aromática se puede reducir un nitro usando Zn/HCl .



Hidrólisis y síntesis de ésteres y amidas

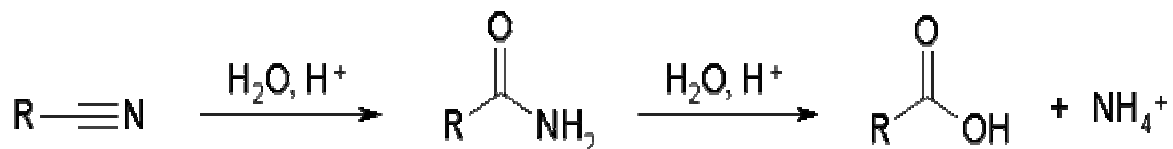




Esta reacción es un caso particular de **sustitución nucleofílica en el carbonilo**. La reacción de hidrólisis de los ésteres es reversible. Lo mismo puede decirse de las amidas. La dirección de la reacción depende de las condiciones. Cuando hay mucha agua predomina la hidrólisis. Para que predomine la esterificación es necesario recurrir a veces a técnicas especiales como destilar el producto en cuanto se forma. Sin embargo, para favorecer tanto la esterificación como la amidación es mejor usar en vez del ácido el cloruro de acilo o el anhídrido. El cloruro de acilo se obtiene directamente del ácido mediante reacción con SOCl_2 :



Hidrólisis de nitrilos



La hidrólisis de nitrilos puede llevarse a cabo en dos pasos. En el primer paso se obtiene la amida primaria; en el segundo se obtiene el ácido carboxílico (y una sal de amonio como subproducto).

Redox

Oxidación de alcoholes y aldehídos



En vez de permanganato de potasio puede usarse dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) o CrO_3 , también en medio ácido (generalmente ácido sulfúrico). A esta mezcla se le llama *reactivo de Jones*, y se utiliza en la identificación de alcoholes y aldehídos.

Nota: los alcoholes primarios dan ácidos, mientras que los secundarios dan cetonas. Los terciarios no reaccionan.

Si se utiliza CrO_3 en presencia de piridina o clorocromato de piridinio es posible oxidar los alcoholes primarios a aldehídos:



Reducción de carbonilos a alcoholes



Los compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y amidas) pueden reducirse a alcoholes utilizando LiAlH_4 (hidruro de litio y aluminio) o NaBH_4 (borohidruro de sodio). El LiAlH_4 reduce todos estos compuestos, mientras que el NaBH_4 reduce solamente los aldehídos y cetonas pero no los ácidos, ni los ésteres ni las amidas.

Nota: cuando se reduce un éster se obtienen dos alcoholes; cuando se reduce una amida se obtienen un alcohol y una amina. También es posible reducir los nitrilos a aminas primarias usando LiAlH_4 .

Reducción de nitro a amina primaria



Los nitrocompuestos pueden ser reducidos a aminas aromáticas primarias usando hierro con ácido clorhídrico o zinc con ácido clorhídrico. También se puede usar LiAlH_4 .

Reducción de Clemmense. RCOR + Zn(Hg)/HCl → RCH₂R

Reducción de Wolff–Kishner

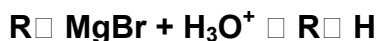
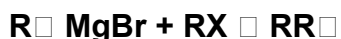


Cualquiera de estos métodos sirve para desoxigenar una cetona o un aldehído. Estas reacciones se usan frecuentemente después de la **acilación de Friedel–Crafts**. La mezcla Zn(Hg) es una *amalgama*.



Carbonilos

Adición de reactivos de Grignard



El reactivo de Grignard (bromuro de alquil magnesio) se obtiene a partir de un halogenuro de alquilo haciéndolo reaccionar con magnesio. Los productos de la reacción de adición a aldehídos y cetonas suelen ser hidrolizados inmediatamente después para dar alcoholes (secundario si se partió de un aldehído, terciario si se partió de una cetona, o primario si se partió de formaldehído). En la reacción con los ésteres se produce primero una cetona, mediante eliminación de un alcóxido, pero la cetona formada puede reaccionar con otra molécula de reactivo de Grignard para formar un alcohol terciario.

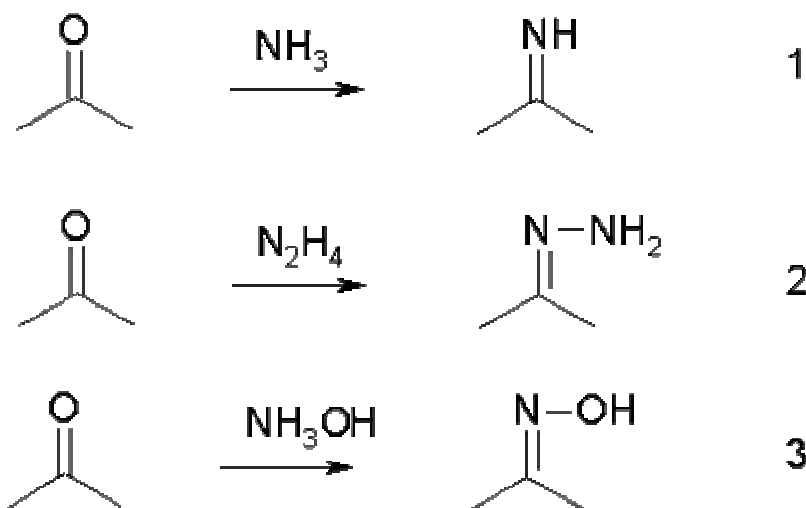
Sustitución nucleofílica en el carbonilo



Nota: **Nu:** puede ser cualquier nucleófilo, por ejemplo agua, un alcohol o una amina o un reactivo de Grignard.

X puede ser un halógeno, o en algunos casos $-OCOR$, $-OR$, o $-OH$. En los dos últimos casos es necesario medio ácido para formar un buen grupo saliente. Lo dicho para las sustituciones alifáticas también puede aplicarse aquí.

Formación de iminas, hidrazonas y oximas



Nota: El oxígeno del carbonilo de un aldehído o de una cetona puede ser sustituido por nitrógeno de acuerdo con las tres reacciones mostradas.

En la reacción **1** el reactivo es amoníaco y el producto se llama imina.

En la reacción **2** el reactivo se llama hidracina y el producto hidrazona. Un caso particular es el uso de la 2,4-dinitrofenilhidracina en la identificación de aldehídos y cetonas.

En la reacción **3** el reactivo se llama hidroxilamina y el producto oxima.

Reacción de Wittig



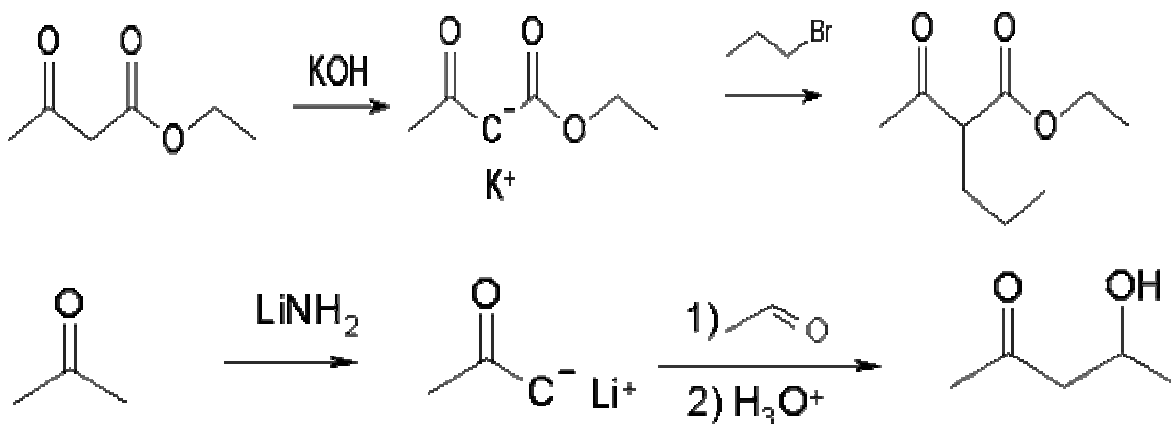
Nota: En esta reacción se forma un alqueno a partir de un aldehído o cetona y un *iluro de fósforo*. El iluro de fósforo se obtiene a partir de un halogenuro de alquilo primario o secundario mediante reacción con trifenilfosfina, seguida por la adición de una base fuerte.



Enolatos

Los compuestos carbonílicos son ácidos en el carbono vecino al carbonilo (llamado carbono α). Si a un compuesto carbonílico se le agrega una base fuerte se puede desprotonar dicho carbono formando un nucleófilo fuerte llamado *enolato*. Este puede participar en reacciones S_N2 con halogenuros de alquilo, o puede reaccionar con aldehídos y cetonas como ocurre con los reactivos de Grignard.

Las bases fuertes usadas frecuentemente son: LiNH_2 o NaNH_2 (amiduro de litio o de sodio), o $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$ (diisopropil amiduro de litio). Sin embargo, cuando hay un carbono vecino a más de un carbonilo (como ocurre en el ácido malónico y en el acetoacetato de etilo) es posible usar bases como el NaOH y el KOH .



BIBLIOGRAFIA.

R.T. Morrison - R. N. Boyd. **QUIMICA ORGANICA.** Addison - Wesley Iberoamericana.

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

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

N. Allinger, M.P. Cava, D.C. de Jongh, C. R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens. **QUIMICA ORGANICA.** Editorial Reverté S.A.

C. D. Gusche - D.J. Pasto. **FUNDAMENTOS DE QUIMICA ORGANICA.** Editorial Reverté Venrzolana.

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.

R. J. Fessenden - J. S. Fessenden. **QUIMICA ORGANICA.** Grupo Editorial Iberoamerica.

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

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