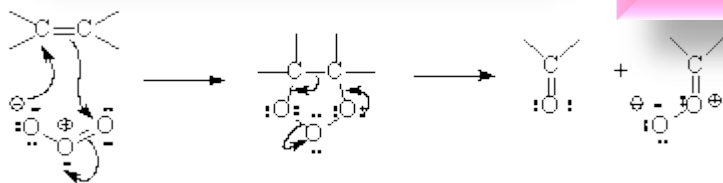


Ruptura y formación de enlaces covalentes

Las reacciones químicas transcurren por ruptura de determinados enlaces y formación de otros nuevos

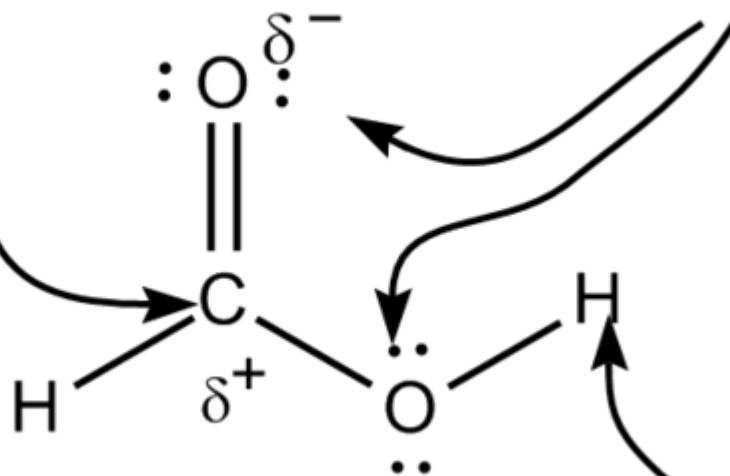
Existe un instante en el transcurso de la reacción en el que se rompe el enlace del reactivo y no se ha formado el enlace del producto.

La sustancia en este estado se denomina intermediario de la reacción. Generalmente son muy inestables, de existencia muy breve. Están presentes en la reacción durante un tiempo determinado y en ocasiones se pueden aislar y almacenar.



electrófilo

básico



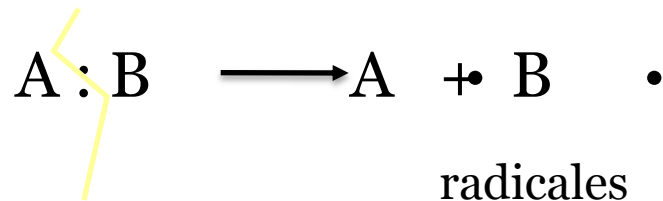
ácido



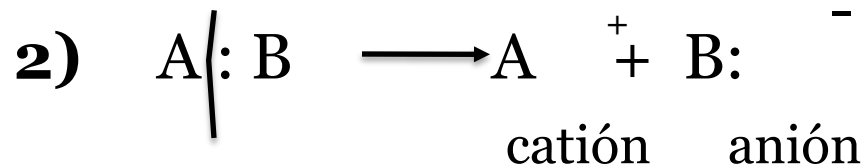
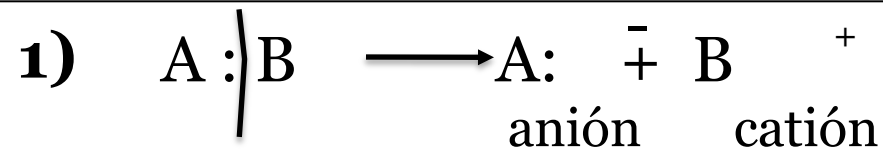
OTRAS MANERA DE CLASIFICAR LAS REACCIONES ORGÁNICAS

Según la manera en que se rompen los enlaces

Reacciones de homólisis



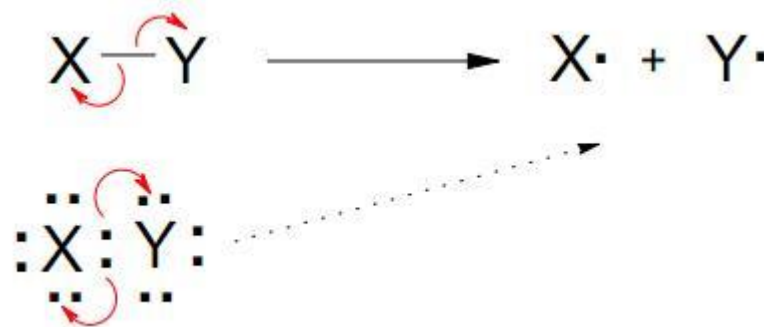
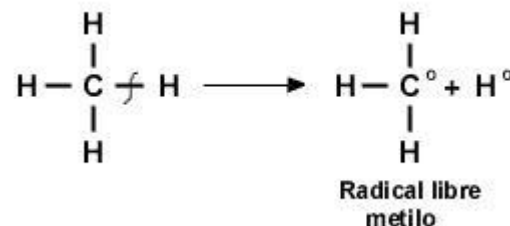
Reacciones de heterólisis



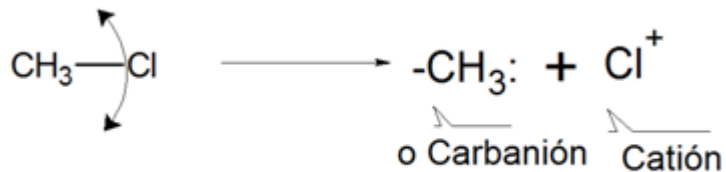
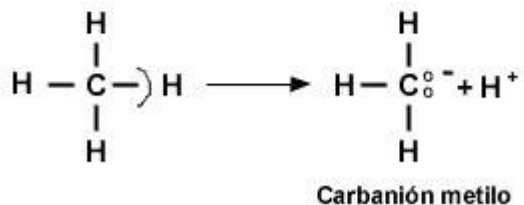
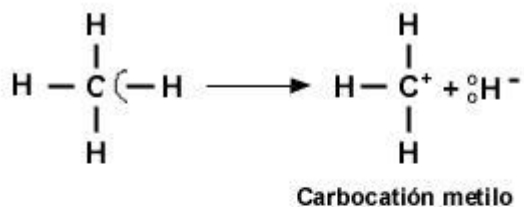
Tipos de ruptura

La ruptura de los enlaces puede ser de dos tipos, homolíticas y heterolíticas

Homolítica: cada átomo se separa conservando un electrón. Las especies resultantes tienen un electrón desapareado, carecen de carga y se denominan « radical libre» o simplemente « radical».



Heterolítica: uno de los grupos en que se divide la molécula se lleva los dos electrones. Este tipo de ruptura da lugar a los carbocationes y carbaniones.



CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

Criterios para clasificarlas



blogdequimica11b.blogspot.com

Según cambio estructural
producido en los reactivos

ADICIÓN

SUSTITUCIÓN

ELIMINACIÓN

TRANSPOSICIÓN

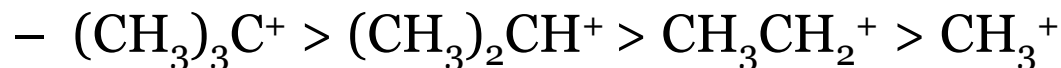


Estabilidad

- **Radicales libres:**

terciario > secundario > primario > metilo

- **Carbocationes:** Grupos +I lo estabilizan



- **Carbaniones:** Grupos –I lo estabilizan

– Son muy inestables y sólo son posibles si el átomo de “C” lleva unido grupos “–I” que le liberen de parte de esa carga negativa:



Tipos de reactivos

En una reacción, sabemos que los reactivos son las especies encargadas de producir la transformación química del sustrato.

Los reactivos se caracterizan por ser moléculas muy activas y, según el tipo de atracción, por diferencia de carga que tienen con el sustrato, se clasifican en:

Reactivos nucleofílicos: se definen como especies que poseen una alta densidad electrónica, dada por una carga negativa (Nu^-) o por un par de electrones no enlazantes ($:\text{Nu}$) y por consiguiente son bases de Lewis

Reactivos electrofílicos: son reactivos deficientes en electrones, ya sea porque poseen carga positiva (E^+) o por un octeto incompleto y por lo tanto, son ácidos de Lewis.

Reactivos homolíticos: Radicales libres. Son especies químicas que tienen átomos con electrones desapareados. Se forman en la reacciones con ruptura homolítica.



Reactivos nucleófilos y electrófilos

• NUCLEÓFILOS

- R-OH
- R-O⁻
- H₂O
- R-NH₂
- R-C≡N
- R-COO⁻
- NH₃
- OH⁻
- halogenuros: Cl⁻, Br⁻

• ELECTRÓFILOS

- H⁺
- NO₂⁺
- NO⁺
- BF₃, AlCl₃
- cationes metálicos: Na⁺
- R₃C⁺
- SO₃
- CH₃Cl, CH₃-CH₂Cl
- halógenos: Cl₂, Br₂



Reactividad de los compuestos orgánicos



www.slideshare.net



TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

Según el número de etapas se clasifican en:

- * **Concertadas** o de una sólo etapa,
- * **No concertadas** o de varias etapas sucesivas.

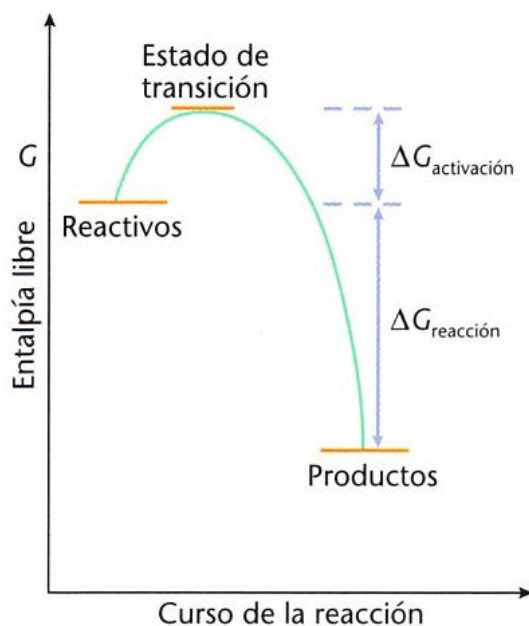


Diagrama de variación de G para una reacción concertada.

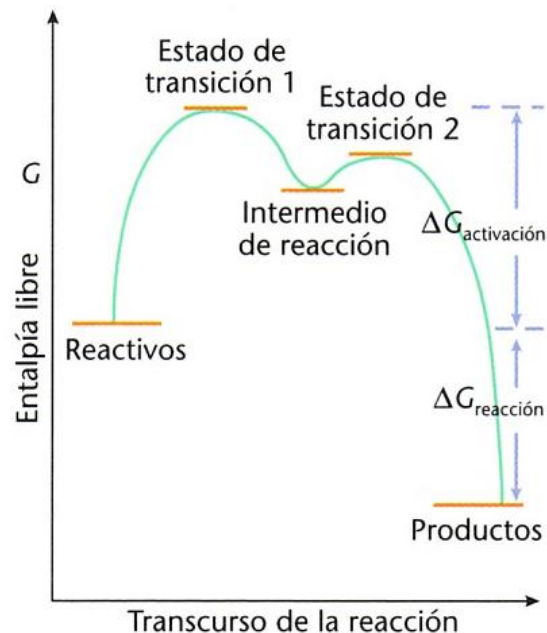


Diagrama de variación de G para una reacción en dos etapas.

Reacciones químicas principales

- **Sustitución:**

- un grupo entra y otro sale.
- $\text{CH}_3\text{-Cl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{HCl}$

- **Adición:** a un doble o triple enlace

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$

- **Eliminación:** de un grupo de átomos.

- Se produce un doble enlace
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- **Redox:** (cambia el E.O. del carbono).

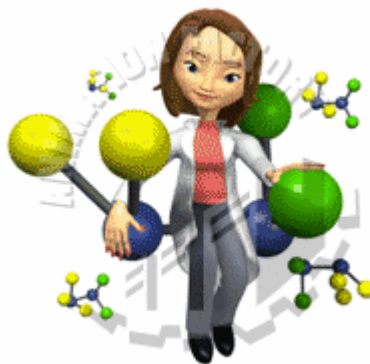
- $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$

MUY
IMPORTANTE



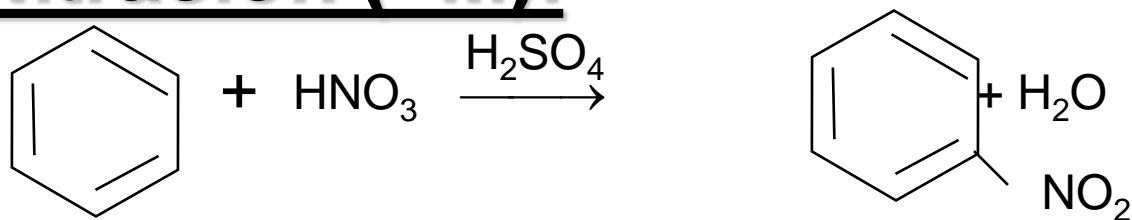
Reacciones de sustitución

- **Radicálica** Se produce en tres fases
 - Iniciación
 - Propagación
 - Terminación
- **Electrófila** Un reactivo electrófilo ataca zonas de alta densidad electrónica (dobles enlaces del anillo bencénico)
- **Nucleófila** Un reactivo nucleófilo ataca a un carbocación.

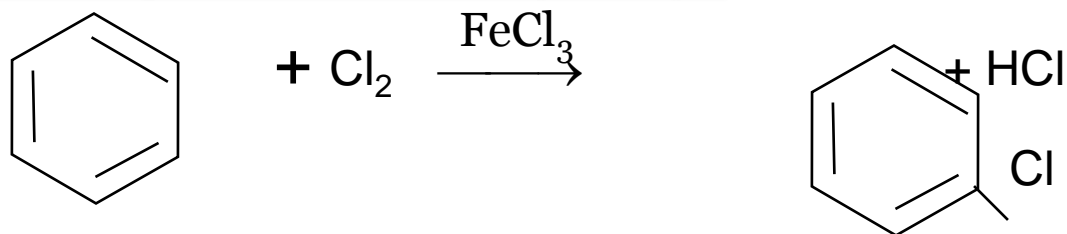


Reacciones de sustitución electrófila o electrofílica

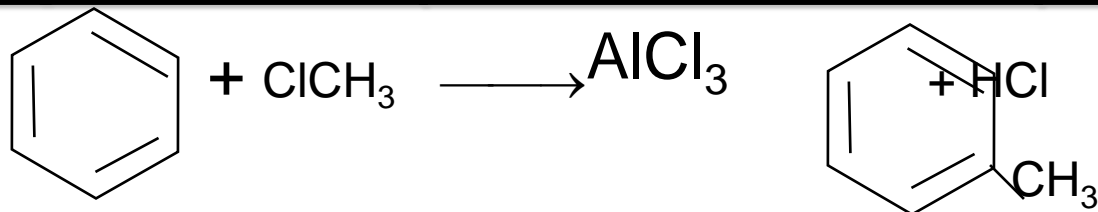
■ Nitración (-M):



■ Halogenación (+M):



■ Alquilación (Friedel-Crafts) (+I):

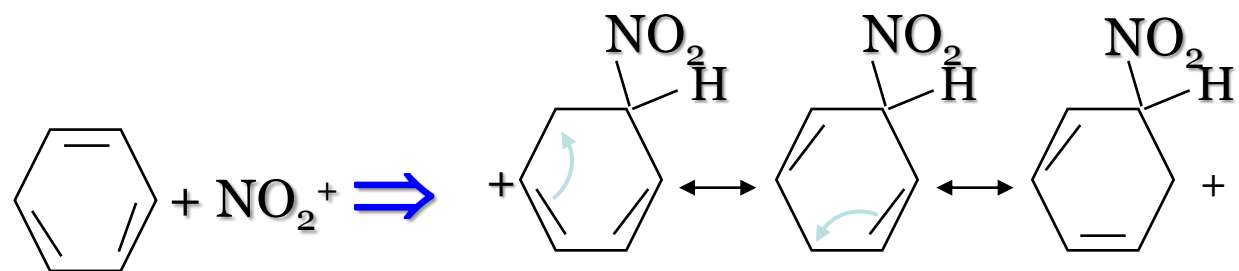


Ejemplo de nitración (-M)

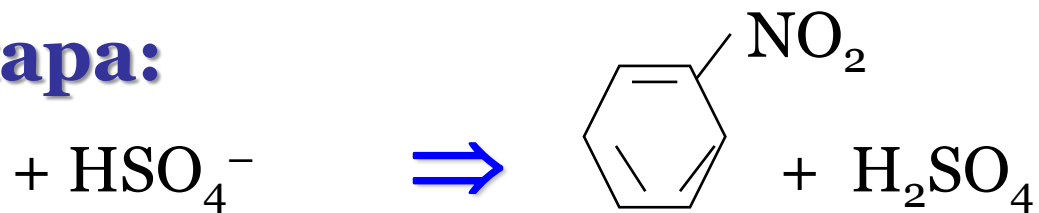
1ª etapa:



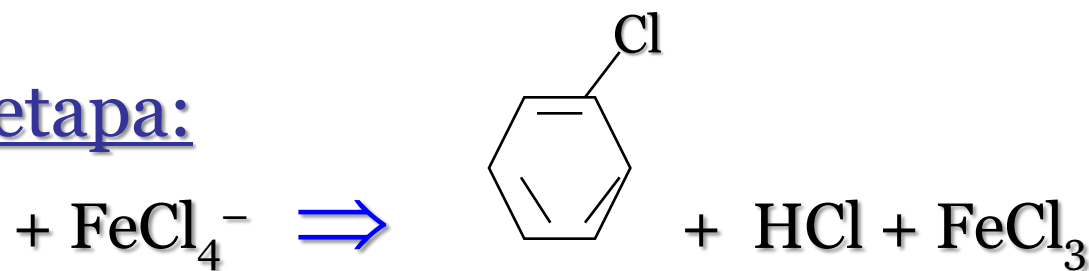
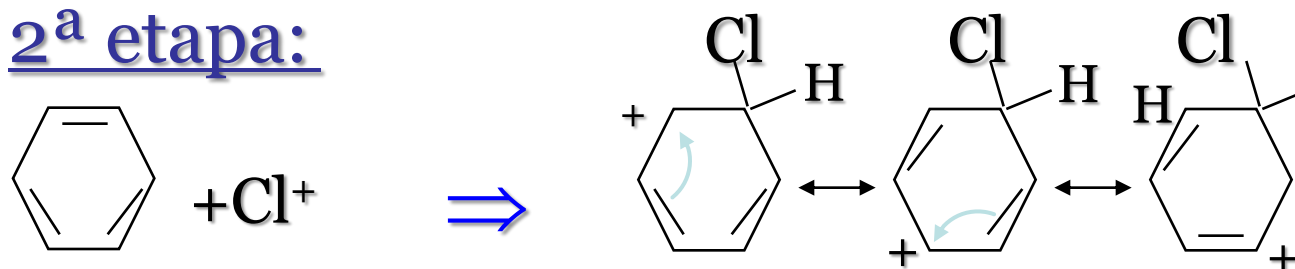
2ª etapa:



3ª etapa:

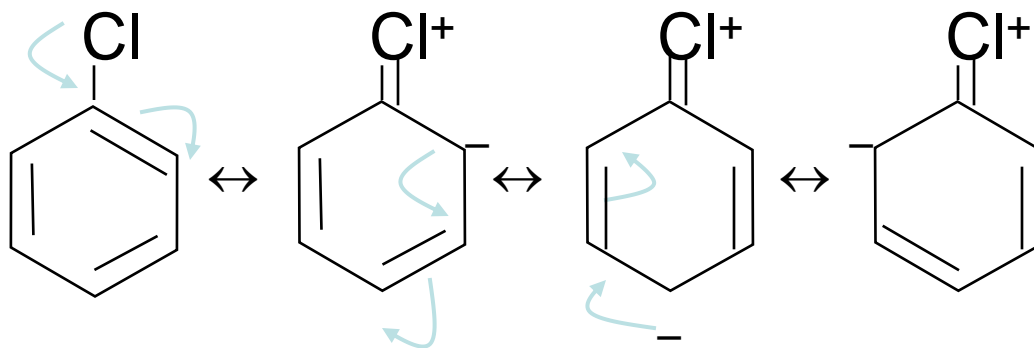


Mecanismo de sustitución electrófila (halogenación) (+M)

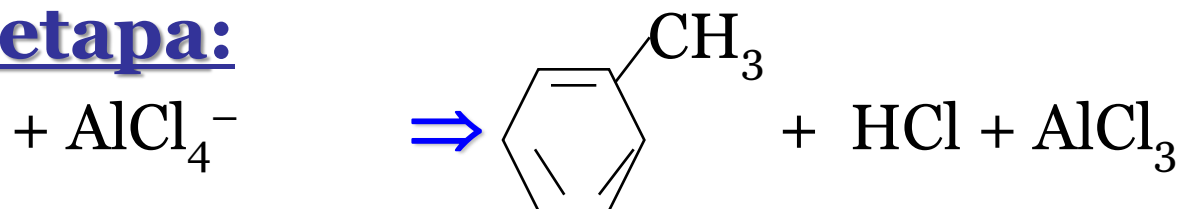
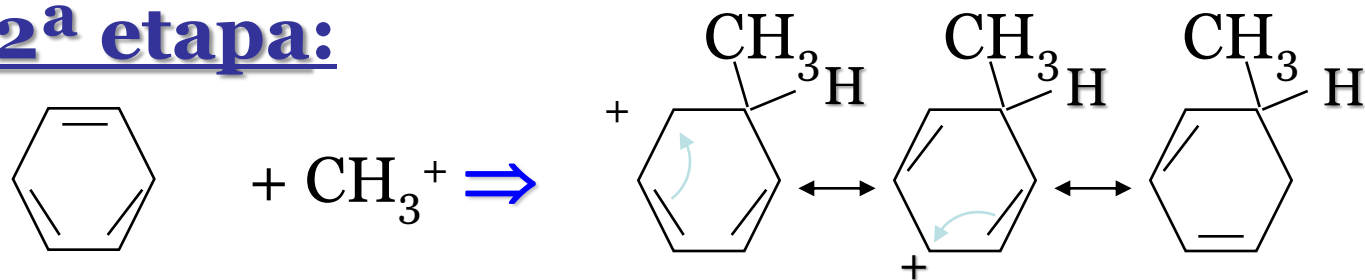
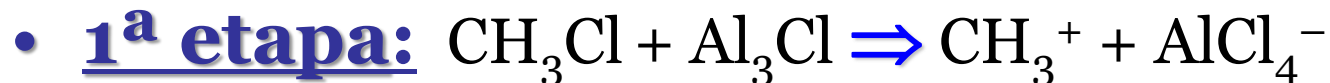


Orientación del segundo sustituyente de reactivo electrófilo “+M”

- El segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente a las posiciones “orto” y “para” dado el efecto +M del Cl ya que estas posiciones tienen δ^-)



Sustitución electrófila. Ejemplo de alquilación (+I) (Friedel-Crafts)



- *El segundo grupo electrófilo se orienta fundamentalmente a las posiciones “orto” y “para” dado el efecto +I del radical CH_3 ya que estas posiciones tienen δ^-)*

Sustitución nucleófila

- Se produce cuando un reactivo nucleófilo ataca a un carbocatión.
- Para ello, es necesario que el carbono que va a sufrir el ataque esté unido a un elemento muy electronegativo para que quede con déficit electrónico.
- Vamos a estudiar dos casos de sustitución nucleófila:
 - Sustitución en derivados clorados.
 - Sustitución en alcoholes.

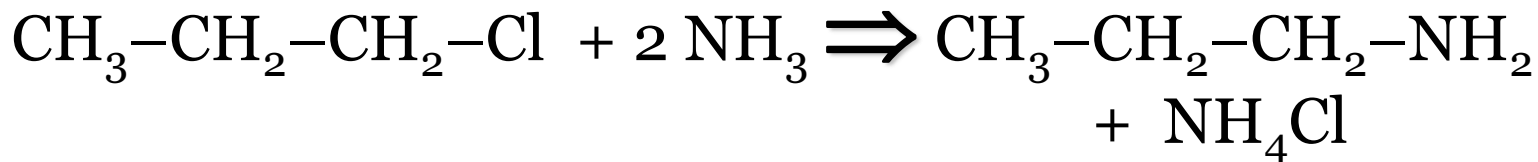


Ejemplos de Sustitución nucleófila

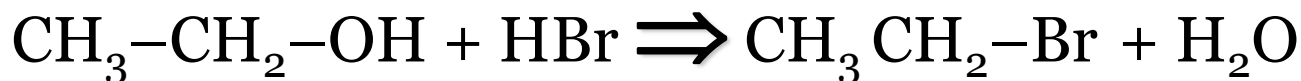
- **Sustitución de derivados clorados:**



- **Nota:** Esta reacción compite con la de *eliminación*, si bien en este caso, por formarse un carbocatión estable (terciario) se favorece la *sustitución*.



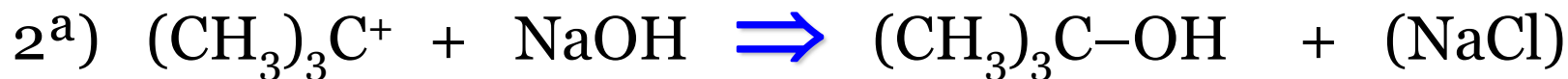
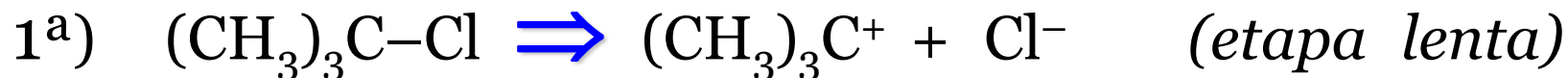
- **Sustitución de alcoholes:**



Mecanismos de sustitución nucleófila

- Sustitución unimolecular (SN₁)

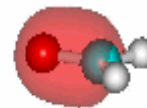
Es favorecida por carbocationes estables.



- Sustitución bimolecular (SN₂)

Es favorecida por carbocationes inestables.





Reacciones de adición

- **Electrófila:** (a doble o triple enlace)
 - Suelen seguir un mecanismo unimolecular.
 - Siguen la regla de **Markownikoff:**
“La parte positiva del reactivo se adiciona al carbono más hidrogenado”.
- **Nucleófila:** En sustancias orgánicas con dobles enlaces fuertemente polarizados. Ej.– C=O
- **Radicalica:** Es poco frecuente.
 - Se produce en presencia de peróxidos.
(antiMarkownikoff)

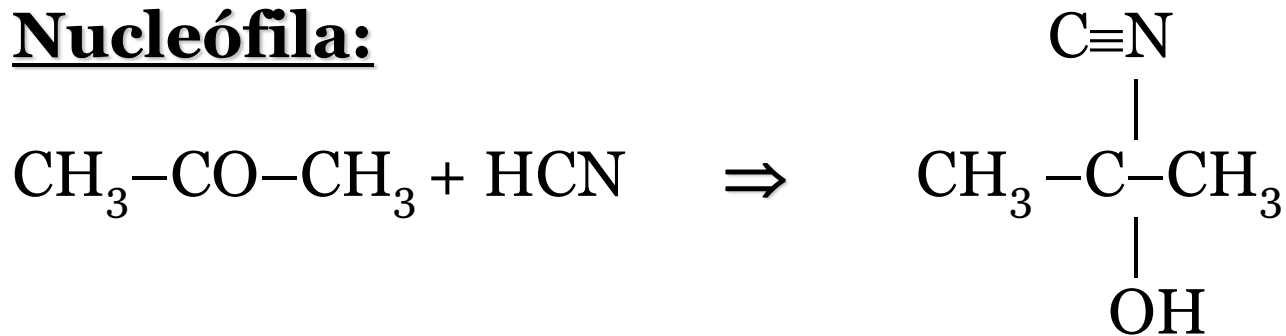


Ejemplos de reacciones de adición

- **Electrófila:**

- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$
(mayor proporción)
- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+) \Rightarrow \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$
(mayor proporción)

- **Nucleófila:**



Mecanismo de la reacción de adición electrófila

- 1ª etapa: (lenta)



– (La carga positiva la soporta mejor el carbono secundario que el primario por estar mejor compensada por el efecto +I de dos grupos CH_3 y C^-H_2 (regla de Markownikoff))

- 2ª etapa: (rápida)

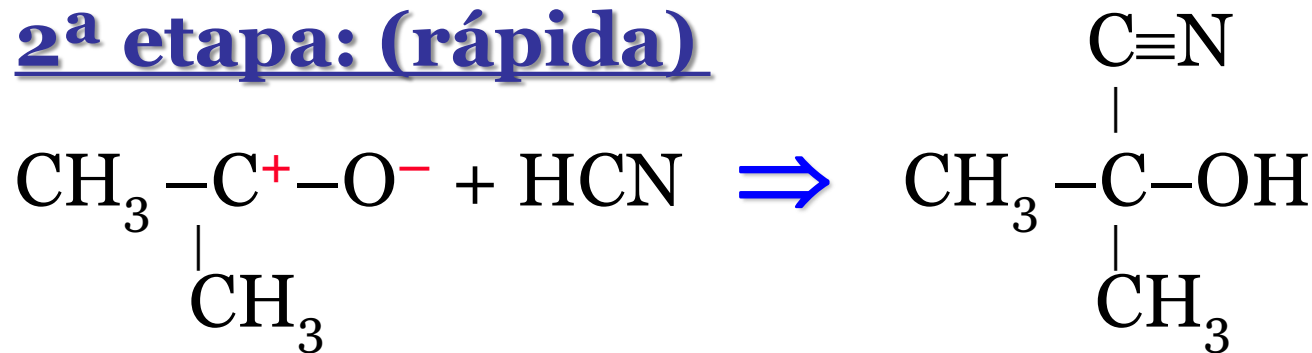


Mecanismo de la reacción de adición nucleófila

- 1ª etapa: (lenta)



- 2ª etapa: (rápida)



Reacciones de eliminación

- De la molécula orgánica se elimina una pequeña molécula; así, se obtiene otro compuesto de menor masa molecular.
- Siguen la regla de **Saytzeff**:

“En las reacciones de eliminación el hidrógeno sale del carbono adyacente al grupo funcional que tiene menos hidrógenos”



Ejemplos de reacciones de eliminación

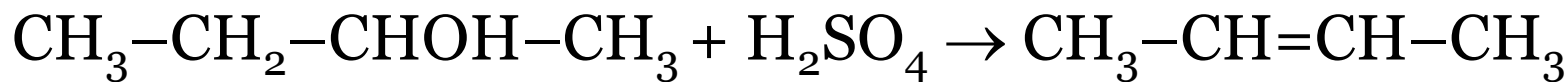
- Vamos a estudiar dos casos: **Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.**

– Se produce en medio básico.



- **Deshidratación de alcoholes.**

– Se produce en medio ácido.

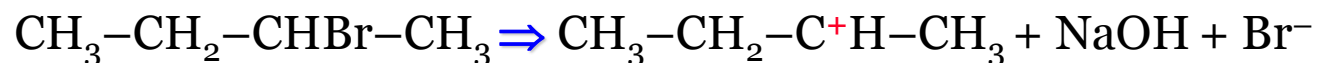


mayoritario



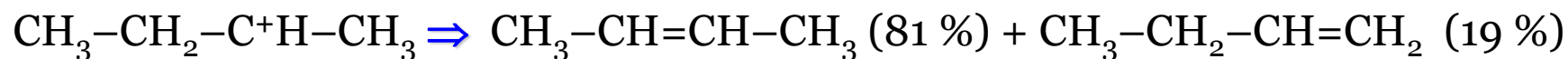
Mecanismo de la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo (medio básico)

- 1ª etapa: (lenta)



Nota: esta reacción compite con la de *sustitución*, si bien en este caso, por formarse un carbocatión menos estable (secundario) se favorece la *eliminación*.

- 2ª etapa:

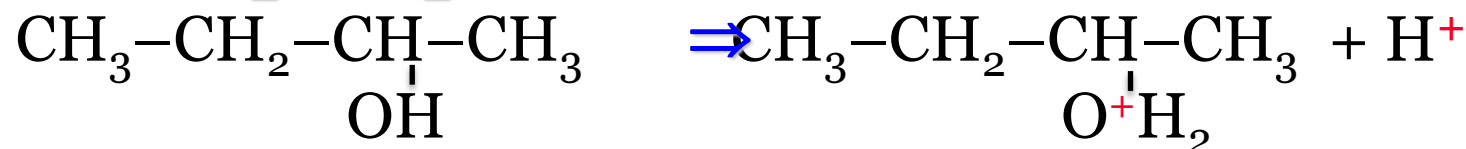


El Br^- neutraliza al Na^+ y el H^+ saliente reacciona con el OH^- formando H_2O .

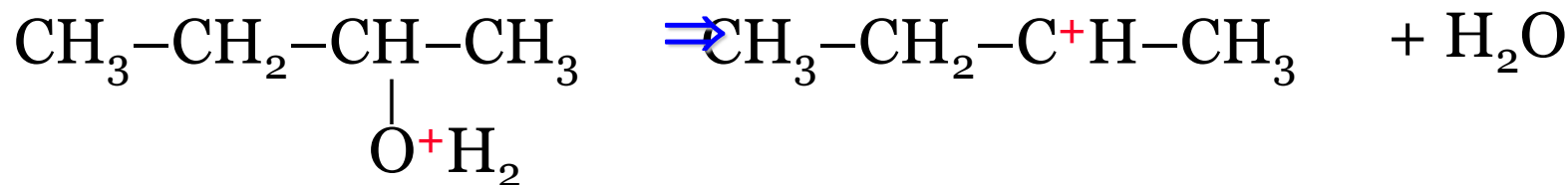


Mecanismo de la deshidratación de alcoholes (medio ácido)

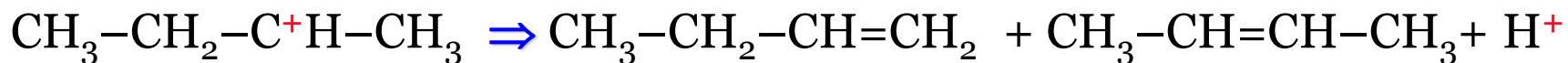
- 1ª etapa: (protonación)



- 2ª etapa: (formación de carbocatión). (lenta)

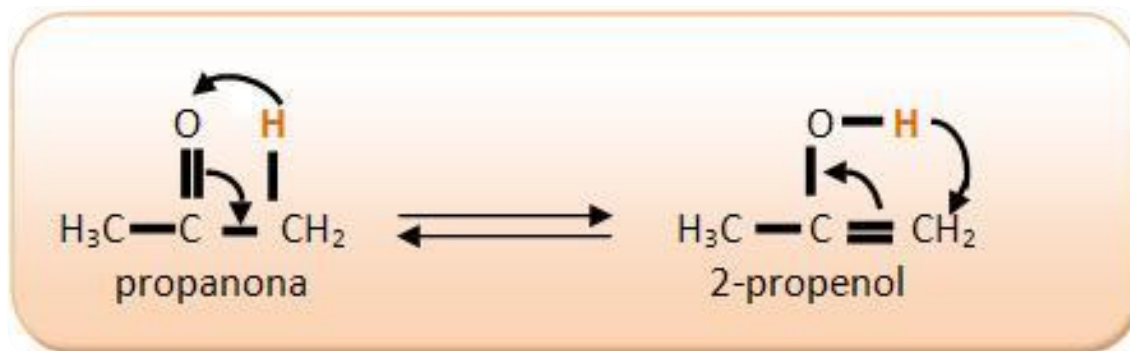


- 3ª etapa: (formación de alqueno) (Saytzeff)



Reordenamiento interno o tautomería

El fenómeno de tautomería es la existencia de dos o más estructuras interconvertibles que difieren en la distribución electrónica y en la posición de un átomo móvil. En la mayoría de los casos el átomo móvil es el hidrógeno.



Tautomería Ceto-enol

Un compuesto carbonílico con un **a-hidrógeno** está en equilibrio con su isómero constitucional llamado enol (un alqueno + un alcohol)

