

TEMAS DE FÍSICA Y QUÍMICA

(Oposiciones de Enseñanza Secundaria)

TEMA 60

TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS. MECANISMOS DE REACCIÓN. **ANÁLISIS DE CASOS CARACTERÍSTICOS.**

Esquema

1. Introducción.
2. Efectos electrónicos en las moléculas orgánicas.
 - 2.1. Efecto inductivo.
 - 2.2. Efecto mesómero.
 - 2.3. Efecto de hiperconjugación.
3. Reactivos nucleófilos y electrófilos.
 - 3.1. Reactivos nucleófilos.
 - 3.2. Reactivos electrófilos.
4. Intermedios de reacción.
 - 4.1. Carbocationes. Estabilidad.
 - 4.2. Carbaniones. Estabilidad.
 - 4.3. Radicales. Estabilidad.
5. Tipos de formación y ruptura de enlaces.
 - 5.1. Ruptura homolítica.
 - 5.2. Ruptura heterolítica.
6. Tipos de reacciones orgánicas.
 - 6.1. Reacciones de sustitución.
 - 6.2. Reacciones de adición.
 - 6.3. Reacciones de eliminación.
 - 6.4. Reacciones de transposición. Tautomería ceto-enólica.
7. Mecanismos de reacción.
 - 7.1. Reacciones de sustitución.
 - 7.1.1. Sustitución electrófila.
 - 7.1.2. Sustitución nucleófila. S_N2 y S_N1 .
 - 7.2. Reacciones de adición.
 - 7.2.1. Adición electrófila.
 - 7.2.2. Adición nucleófila.
 - 7.3. Reacciones de eliminación.
 - 7.3.1. E2: Reacción de eliminación bimolecular.
 - 7.3.2. E1: Reacción de eliminación unimolecular.
 - 7.4. Competencia entre sustitución nucleófila y eliminación.
8. Investigación de los mecanismos de reacción.
 - 8.1. Estudio de la hidrólisis de un haluro de alquilo.
 - 8.1.1. Estudio cinético.
 - 8.1.2. Fijación de intermedios transitorios.
 - 8.2. Utilización de isótopos.
 - 8.3. Utilización de compuestos marcados con isótopos radiactivos.

TEMA 60

TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS. MECANISMOS DE REACCIÓN. ANÁLISIS DE CASOS CARACTERÍSTICOS.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los mecanismos de las reacciones orgánicas constituye un avance reciente de enorme importancia, pues permite realizar el estudio de la Química Orgánica de manera más razonada y formativa.

Los mecanismos de reacción pretenden sistematizar y clasificar las reacciones orgánicas, y adquirir una visión de conjunto de la reactividad de los compuestos orgánicos, que servirá de base para predecir el comportamiento de dichos compuestos frente a determinados reactivos, y la posible viabilidad de nuevas reacciones de síntesis orgánicas.

2. EFECTOS ELECTRÓNICOS EN LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

2.1. Efecto inductivo.

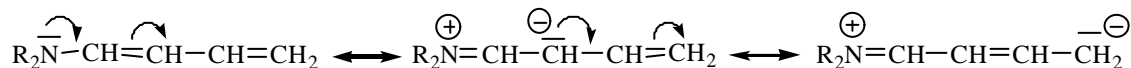
El efecto inductivo consiste en un fenómeno de transmisión de la carga a través de una cadena de átomos. Se debe a la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, lo que produce un desplazamiento de la densidad electrónica hacia el átomo más electronegativo. Este efecto se debilita al movernos a lo largo de la cadena.

Cuando un grupo atrae la carga negativa se dice que tiene efecto inductivo $-I$. Este efecto lo presentan grupos con carga positiva (R_3N^+ , H_3N^+ , H_2O^+) o grupos electronegativos ($-Cl$, $-Br$, $-OH$,...). Por el contrario, si un grupo cede densidad electrónica tendremos un grupo $+I$, como los radicales alquilo.

Por ejemplo, en un haluro de alquilo la densidad electrónica se desplaza hacia el haluro (más electronegativo que el carbono), mientras que en un compuesto organometálico se desplaza hacia el radical alquilo: $R \rightarrow Cl$, $Li \rightarrow R$.

2.2. Efecto mesómero.

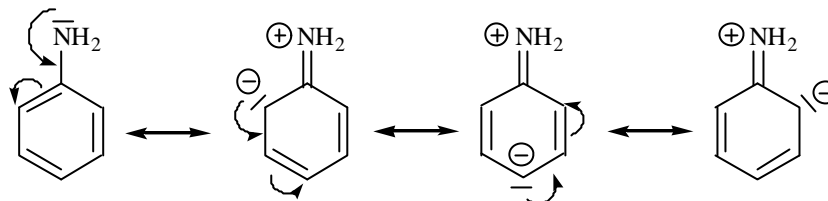
El efecto mesómero consiste en la deslocalización de un par de electrones a lo largo de los orbitales π de los átomos, dando lugar a un fenómeno de resonancia.



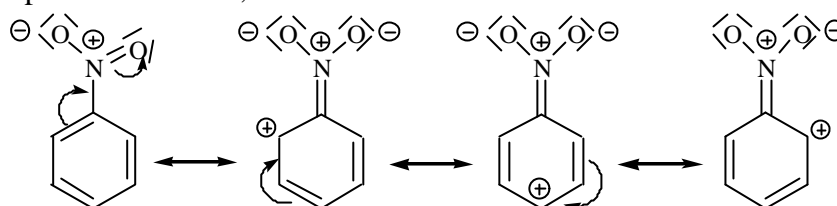
Aquellos grupos que ceden un par de electrones para la resonancia tienen efecto $+M$ (O^- , S^{2-} , $-NR_2$, $-OH$), y los que aceptan un par de electrones, efecto $-M$.

Veamos algunos ejemplos de grupos con efecto mesómero:

- **Grupo +M:** el grupo amino (-NH₂) cede un par de electrones,



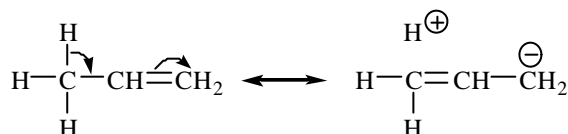
- **Grupo -M:** el grupo nitro (-NO₂) es capaz de aceptar en sus átomos de oxígeno un par de electrones,



La deslocalización de pares de electrones conduce a moléculas especialmente estables.

2.3. Efecto de hiperconjugación.

Un carbono que posea hidrógenos (ej.: un metilo) unido a un sistema insaturado, produce una cierta estabilidad debido al efecto de hiperconjugación. Podría considerarse como expansión del efecto mesómero, y se puede representar de la siguiente manera:



Este efecto explica por qué los alquenos internos son más estables que los terminales:



3. REACTIVOS ELECTRÓFILOS Y NUCLEÓFILOS

3.1. Reactivos electrófilos.

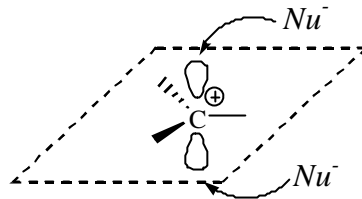
Son reactivos capaces de aceptar pares de electrones procedentes de átomos de carbono de moléculas orgánicas. Pueden ser electrófilos:

- especies con carga positiva: OH₃⁺, NH₄⁺, carbocationes,...
- especies neutras que tengan incompleto el octeto electrónico: AlCl₃, BF₃,...
- moléculas neutras con enlaces fuertemente polarizados: ej. CH₃-Cl, donde el electrófilo es el grupo metilo.

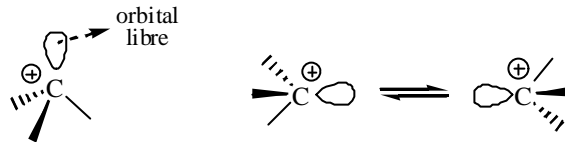
Un reactivo será tanto más electrófilo cuanto más cerca del núcleo esté el orbital donde se va a alojar el nuevo par de electrones, BF₃ > AlCl₃, ya que se produce un mayor desprendimiento de energía.

1. Primarios: $R-CH_2^+$
2. Secundarios: R_2CH^+
3. Terciarios: R_3C^+

El átomo de carbono deficiente en electrones se encuentra unido a tres grupos mediante enlaces σ , adoptando una hibridación sp^2 . Tiene, entonces, una geometría trigonal plana. Los carbocationes son reactivos electrófilos debido a su deficiencia de carga y, al ser planos, pueden ser atacados por un nucleófilo tanto por arriba como por abajo.

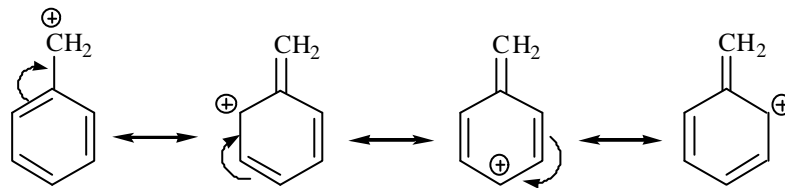


Cuando la rigidez de la estructura no permite una geometría plana, se le asigna una tetraédrica (hibridación sp^3) con un orbital vacío dirigido hacia uno de los vértices del tetraedro. Para poder explicar que el ataque se produzca indistintamente por los dos lados consideramos el siguiente equilibrio.

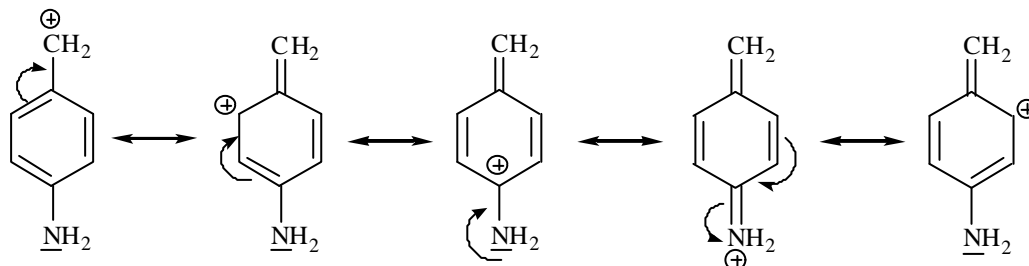


La estabilidad de los carbocationes depende de la capacidad de la molécula de acomodar la carga positiva. Es decir, la presencia de grupos $+I$ o $+M$, capaces de ceder densidad electrónica a través de efectos inductivos o mesómeros, estabilizarán el intermedio carbocatión.

Veamos unos ejemplos:



El catión bencílico es más estable que el catión metilo, CH_3^+ , ya que en el primero la carga positiva se reparte en el anillo de benceno. Se dice que el catión bencílico está estabilizado por 4 formas resonantes.

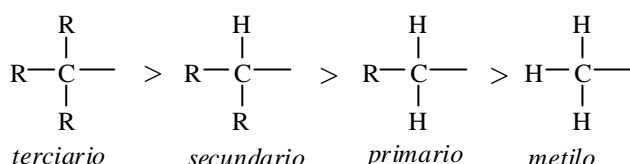


Este último carbocatión será más estable que el catión bencílico porque presenta una forma resonante más. Así pues, referente a la estabilidad de carbocationes, podemos decir:

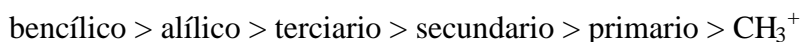
☞ *El efecto mesómero estabiliza más que el inductivo*☞

☞ *A mayor número de formas resonantes, mayor estabilidad*☞

Como una cadena hidrocarbonada (radical R-) tiene efecto inductivo +I nos estabiliza el intermedio carbocatión. Podemos establecer la siguiente secuencia de estabilidad:



y si lo combinamos con el efecto mesómero, obtenemos finalmente la siguiente relación:

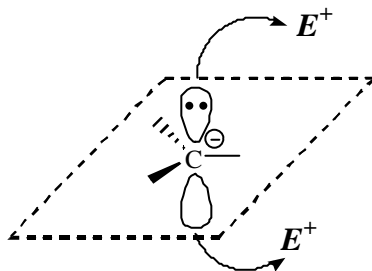


4.2. Carbaniones. Estabilidad.

Son especies en las que el átomo de carbono se encuentra cargado negativamente. Se clasifican, igual que los carbocationes, en primarios, secundarios y terciarios.



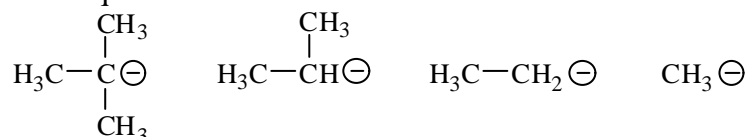
Se le considera una geometría trigonal plana, donde los grupos se encuentran unidos a tres orbitales de hibridación sp^2 . El par de electrones que le confiere la carga negativa se aloja en un orbital p_z perpendicular al plano.



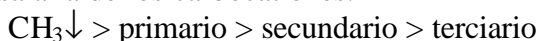
Los carbaniones se comportan como nucleófilos por su exceso de densidad electrónica y, debido a su estructura, pueden atacar al reactivo electrófilo desde arriba o desde abajo.

Los carbaniones los podemos dividir en dos tipos:

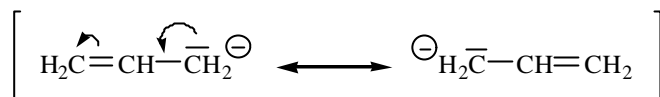
1. *Carbaniones de vida corta*: no se encuentran nunca en una reacción orgánica como tal intermedio, podría decirse que realmente no existen. Se trata de los carbaniones alquílicos.



Los carbaniones serán tanto más estables cuanto menos concentrada esté la carga negativa. Debido al efecto inductivo $+I$ de los radicales alquilo (ceden densidad electrónica, y por tanto, desestabilizan la carga negativa), la estabilidad de los carbaniones es justo inversa a la de los carbocationes.

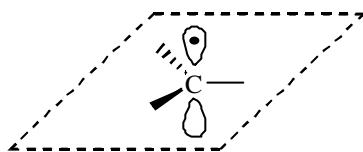


2. *Carbaniones de vida larga*: Son aquellos que se encuentran estabilizados por efecto de resonancia.

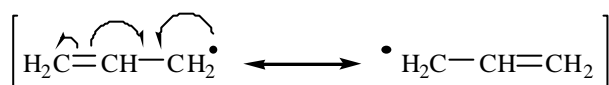


4.3. Radicales. Estabilidad.

Los radicales son portadores de un electrón desapareado. Son especies con hibridación sp^2 , con geometría trigonal plana. El electrón desapareado se sitúa en el orbital p_z perpendicular al plano. Debido a la presencia de ese electrón todos los radicales tienen la propiedad de ser paramagnéticos.



Al igual que ocurre con carbocationes y carbaniones, a mayor número de formas resonantes, mayor estabilidad.



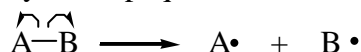
Así, el radical alilo será más estable que el radical metilo.

5. TIPOS DE FORMACIÓN Y RUPTURA DE ENLACES

Vamos a estudiar solamente los tipos de ruptura de enlaces, ya que la formación de éstos es justo el proceso inverso. Tenemos dos tipos de ruptura: homolítica y heterolítica.

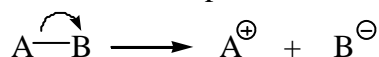
5.1. Ruptura homolítica.

En la ruptura del enlace, cada átomo se queda con un electrón de los dos que forman el enlace. Para que tenga lugar una ruptura de este tipo, debe cumplirse que la diferencia de polaridad entre **A** y **B** sea pequeña.



5.2. Ruptura heterolítica.

Uno de los átomos se lleva los dos electrones del enlace. Para esta ruptura, es necesario que exista una fuerte diferencia de polaridad entre **A** y **B**.



6. TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

6.1. Reacciones de sustitución.

Las reacciones de sustitución, como indica su nombre, son reacciones en las que un átomo o grupo atómico se separa de la molécula reaccionante, siendo sustituido por otro átomo o grupo atómico, que procede del reactivo atacante. Pueden representarse por la ecuación general:

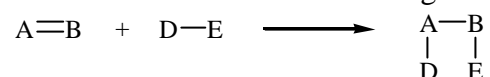


Un ejemplo de este tipo de reacción puede ser la sustitución de un ion haluro por el ion hidroxilo,

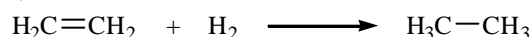


6.2. Reacciones de adición.

Son reacciones en las que se rompe un enlace múltiple de una molécula y quedan enlazados nuevos grupos sobre los átomos que formaban dicho enlace, sin que tenga lugar la salida de otros átomos de la molécula. La ecuación general quedaría:



Un ejemplo concreto puede ser la adición de un mol de hidrógeno sobre un doble enlace, en este caso, etileno,

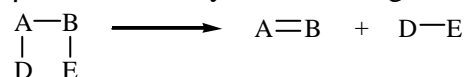


6.3. Reacciones de eliminación.

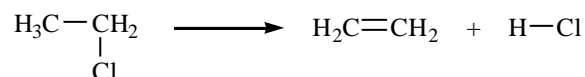
Son las reacciones en las que se separan dos átomos o grupos de átomos de una molécula para formar un enlace múltiple, sin que se produzca la introducción de nuevos átomos o grupos atómicos. Las reacciones de eliminación son, por tanto, las inversas a las reacciones de adición. Se conocen dos tipos de eliminación:

- α -eliminación (ó 1,1): si los dos grupos pertenecen al mismo carbono.
- β -eliminación (ó 1,2): si pertenecen a carbonos contiguos.

La más normal es la β -eliminación, y su reacción general:



Un ejemplo concreto de esta reacción:

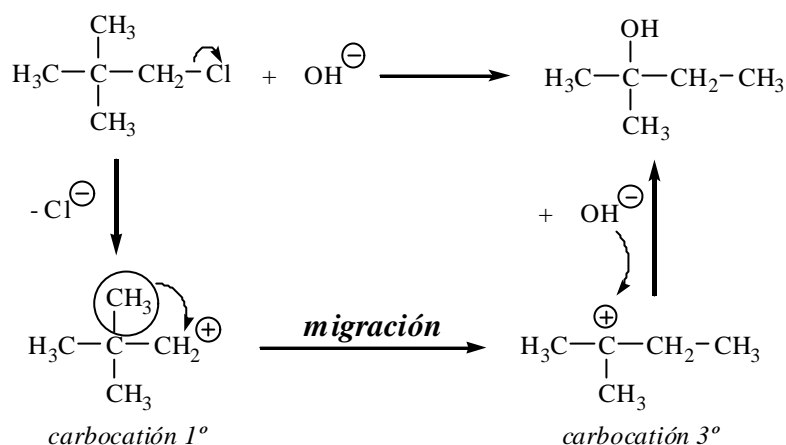


6.4. Reacciones de transposición. Tautomería ceto-enólica.

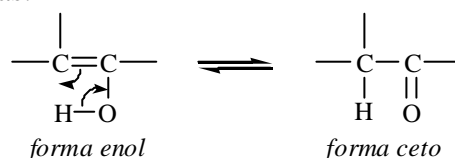
Estas reacciones, llamadas también de reordenación, consisten en la migración de un átomo o grupo atómico dentro de una misma molécula, para dar un compuesto o intermedio más estable. Las reacciones de transposición son importantes porque, en cier-

tas ocasiones, los demás tipos de reacciones orgánicas van acompañadas de procesos de reordenación molecular. Sin embargo, sus mecanismos son distintos en cada caso y en general complejos, por lo que su estudio se sale de los límites de este tema. Por ello, sólo vamos a indicar algunos ejemplos importantes de reacciones de transposición.

Una transposición muy normal es la que se produce cuando en una reacción se forma un intermedio poco estable (por ejemplo, un carbocatión 1°), y un grupo migra para dar uno mucho más estable (un carbocatión 3°). Un ejemplo de esta transposición dentro de una reacción de sustitución:



Otro tipo de transposición muy frecuente es la llamada tautomería, que consiste en la migración de un protón de un lugar a otro de la molécula, dando lugar a dos isómeros, llamados tautómeros, que se encuentran en equilibrio. El caso más importante, es el de la tautomería ceto-enólica, que la presentan los aldehídos y cetonas que tienen un átomo de hidrógeno en el carbono α al grupo carbonilo, por lo que puede existir un equilibrio entre las dos formas isómeras:



El equilibrio se encuentra completamente desplazado hacia la formación de la forma *ceto*, debido a la gran estabilidad del doble enlace C=O.

7. MECANISMOS DE REACCIÓN

El mecanismo es el camino por el cual transcurre la reacción. En un mecanismo deben aparecer los enlaces que se forman y se rompen, el número de etapas, la etapa determinante de la velocidad, el contenido energético de las especies y la posición de los átomos en los diferentes momentos de la reacción. Los mecanismos se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. Mecanismos polares. Se encuentran implicadas especies con pares de electrones apareados.
2. Mecanismo radicalario. Se encuentran implicadas especies con electrones no apareados.
3. Mecanismo concertado. Transcurren a través de estados de transición cíclicos, sin que estén implicadas especies iónicas ni radicalarias.

Las reacciones iónicas o polares las podemos dividir en:

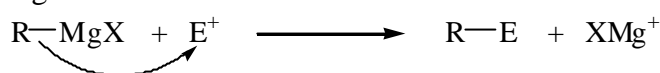
sustitución: electrófila
nucleófila: S_N1 y S_N2
adición: electrófila
nucleófila
eliminación: E1 y E2

7.1. Reacciones de sustitución.

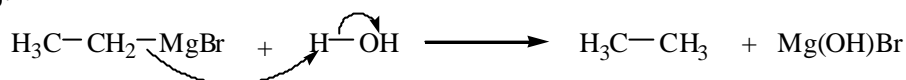
7.1.1. Sustitución electrófila.

Esta reacción consiste en la sustitución de un grupo de una molécula por un reactivo electrófilo. Se encuentra restringida a sustratos aromáticos y sustratos organometálicos.

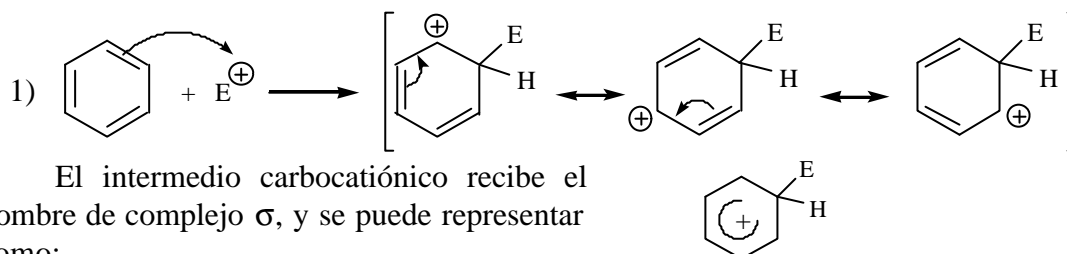
- Sustratos organometálicos.



Ej.

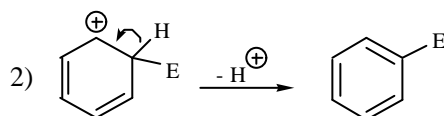


- Sustratos aromáticos. La reacción de sustitución aromática electrófila (SEA) tiene una gran importancia ya que es la manera de obtener anillos aromáticos sustituidos. Transcurre en dos etapas a través de un intermedio carbocatión que se estabiliza por la existencia de tres formas resonantes:



El intermedio carbocatiónico recibe el nombre de complejo σ , y se puede representar como:

La primera etapa, la que implica la formación del intermedio, es la etapa limitante de la velocidad de reacción. En la segunda etapa, la pérdida del protón regenera el sistema aromático, conduciendo a la formación del correspondiente producto de sustitución.



La presencia de sustituyentes podrá aumentar o disminuir la reactividad del anillo aromático, y se llamarán activantes o inhibidores, respectivamente. Serán activantes aquellos grupos que cedan densidad electrónica al anillo, ya sea por efecto inductivo o mesómero, porque de esta manera se estabiliza el intermedio carbocatión y se aumenta la velocidad de reacción..

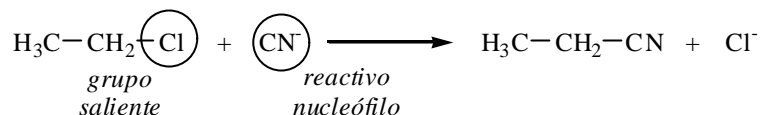
Los sustituyentes también se pueden clasificar en orientadores *orto* y *para*, y orientadores *meta*, dependiendo de que activen unas posiciones u otras para la sustitución.

7.1.2. Sustitución nucleófila. S_N2 y S_N1.

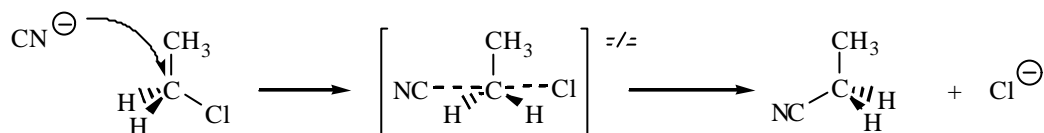
Consiste en la sustitución de un grupo por un reactivo nucleófilo. Se clasifican en dos tipos, S_N1 y S_N2, en función de que haya implicadas 1 ó 2 especies, respectivamente, en la etapa determinante de la velocidad.

- S_N2: SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA BIMOLECULAR.

El reactivo nucleófilo (CN[⊖]) ataca al sustrato (CH₃-CH₂-Cl) y desplaza al grupo saliente (Cl[⊖]), según la ecuación general:



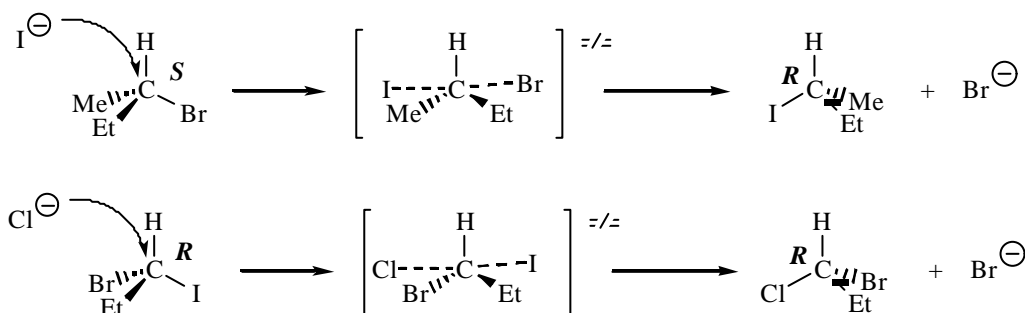
Se trata de un mecanismo en una sola etapa. La formación del estado de transición es la etapa determinante de la velocidad de reacción, y en ella están implicadas dos especies, por lo que es una reacción bimolecular.



La ecuación de la velocidad de reacción viene dada por la siguiente ecuación, y en ella se aprecian las dos especies implicadas:

$$v = k[\text{CN}^\ominus][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]$$

La reacción tiene lugar con inversión de la configuración, ya que el reactivo nucleófilo entra por el lado contrario por donde sale el grupo saliente. Esta inversión recibe el nombre de *inversión de Walden*. Esto no quiere decir que si partimos de un compuesto de configuración **R** pasemos a un compuesto con configuración inversa (**S**), ya que dependerá de la prioridad de los grupos que entran y que salen. Veamos algún ejemplo:



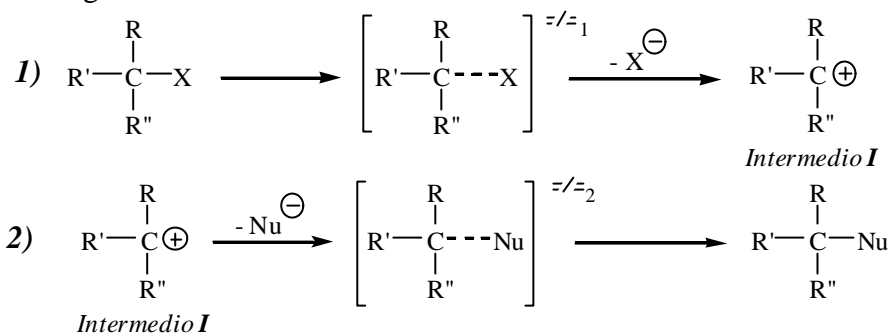
En la segunda reacción se produce también inversión en la disposición espacial de los sustituyentes, pero no en su configuración estereoquímica.

Este tipo de mecanismo se favorece con la presencia de un buen nucleófilo y un buen grupo saliente, ya que la entrada del nucleófilo y la salida del grupo saliente se encuentran implicadas en la etapa determinante de la velocidad.

La aptitud de un *grupo saliente* es aproximadamente proporcional a la fuerza del ácido conjugado, o inversamente proporcional a la fuerza de la base, es decir, cuanto menos básico sea el *grupo saliente*, más estable es y, por tanto, sale con mayor facilidad. Por otra parte, la *nucleofilia* aumenta con la carga negativa y al movernos hacia la izquierda y hacia abajo en la tabla periódica. Esta reacción también se favorece por el uso de disolventes apróticos polares.

- S_N1: SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA UNIMOLECULAR.

Este mecanismo tiene lugar en dos etapas. En la primera etapa, se produce la salida del grupo saliente para dar un intermedio carbocatión, y en la segunda, la entrada del nucleófilo conduce a la formación del producto final. Este mecanismo se puede representar por las siguientes ecuaciones:



La primera etapa es la más lenta y, por tanto, es la determinante de la velocidad de la reacción. En esta etapa sólo hay implicada una especie, por lo que se trata de una reacción unimolecular, y su ecuación de velocidad dependerá tan solo de la concentración de sustrato:

$$v = k[\text{R}(\text{R}')(\text{R}'')\text{C}(\text{X})]$$

- ¿S_N2 ó S_N1?

Las reacciones de sustitución nucleófila transcurrirán vía S_N1 ó S_N2 en función de la naturaleza de los reactivos (sustrato y nucleófilo). Aquellos compuestos que den lugar a carbocationes estables (carbocationes terciarios) darán reacciones vía S_N1, y los que no (carbocationes primarios) transcurrirán vía S_N2. Los que produzcan carbocationes secundarios evolucionarán vía S_N2 cuando el reactivo sea un buen nucleófilo (I⁻, Br⁻), y por S_N1 cuando no lo sea (H₂O, ROH).

7.2. Reacciones de adición.

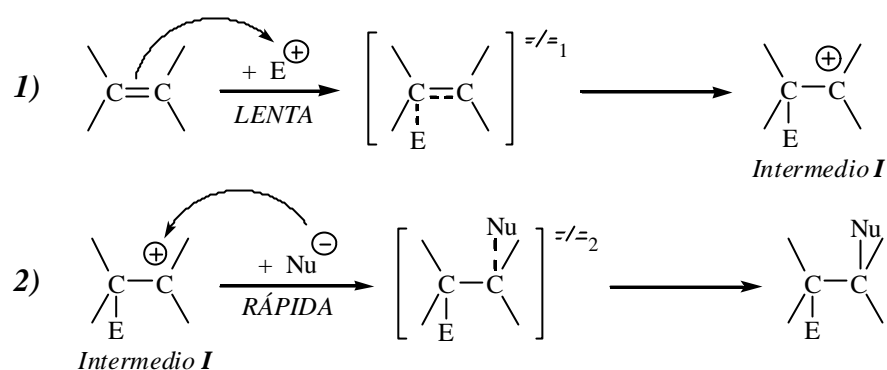
Son reacciones en las que se rompe un enlace múltiple de una molécula y quedan enlazados nuevos grupos sobre los átomos que formaban dicho enlace, sin que se produzca la salida de otros átomos de la molécula. Sólo algunas reacciones de adición son homolíticas, siendo la mayoría heterolíticas, que a su vez pueden ser adiciones electrófilas o adiciones nucleófilas.

7.2.1. Adición electrófila.

Las reacciones de adición son reacciones típicas de sustratos insaturados, como los alquenos y alquinos. Estos sustratos son ricos en electrones π debido a la presencia del doble y triple enlace, respectivamente, por lo que actúan como nucleófilos y van a

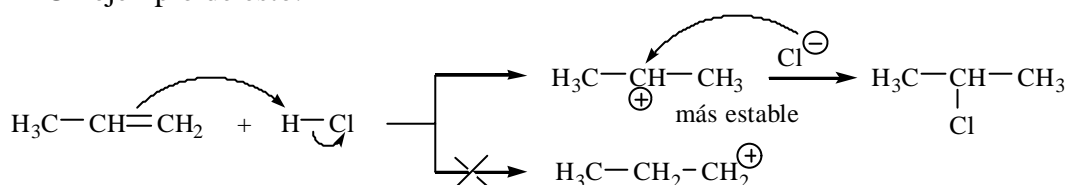
reaccionar con reactivos electrófilos mediante un mecanismo de adición electrófila.

La adición electrófila tiene lugar en dos etapas. La primera etapa, que es la más lenta y por tanto la que determina la velocidad de reacción, consiste en el ataque del enlace π del alqueno, rico en electrones, al reactivo electrófilo E^+ , para formar un intermedio carbocatión. En la segunda etapa, este carbocatión reacciona rápidamente con el resto negativo Nu^- (nucleófilo) del reactivo inicial $E-Nu$. Este mecanismo puede representarse esquemáticamente por las ecuaciones:



En la adición de un reactivo asimétrico, $E-Nu$, a un alqueno también asimétrico, se suele cumplir la regla establecida por Markovnikov, que establece que la parte positiva de la molécula que se adiciona (electrófilo) se une al átomo de carbono del doble enlace que tiene más átomos de hidrógeno. Esta regla se puede interpretar fácilmente teniendo en cuenta el mecanismo y la estabilidad relativa de los intermedios carbocatión que, como ya hemos indicado anteriormente, es: *terciario* > *secundario* > *primario*

Un ejemplo de esto:



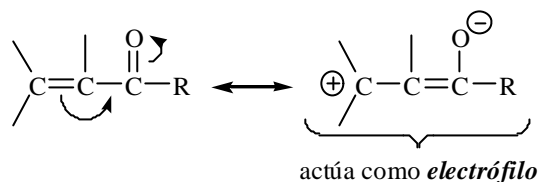
En este caso la reacción transcurre mediante la formación del carbocatión secundario, que es más estable que el primario, y se obtiene el 2-cloropropano.

La regla de Markovnikov se puede volver a enunciar sobre la base del mecanismo: *En la adición iónica de un reactivo asimétrico a un doble enlace, la porción positiva del reactivo de adición o electrófilo, se fija al carbono del doble enlace que produce el carbocatión más estable.*

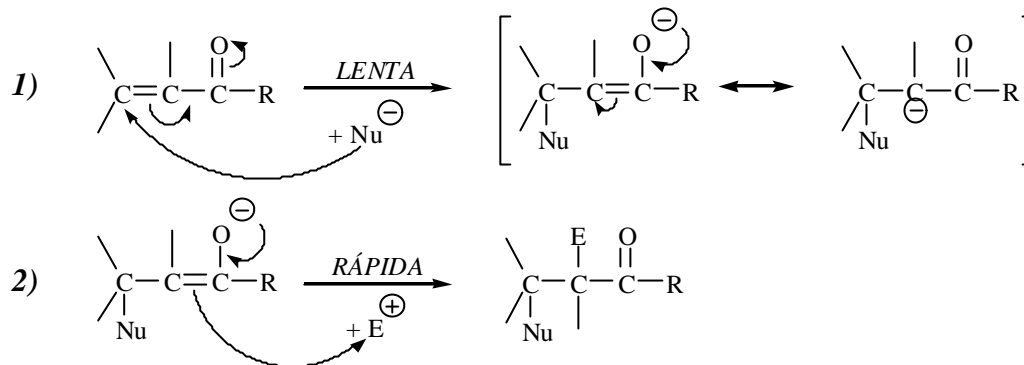
7.2.2. Adición nucleófila.

La adición nucleófila es característica de enlaces múltiples deficitarios en electrones, como los alquinos o alquenos conjugados con grupos $-M$ o los enlaces polares, como el carbonilo ($C=O$) o el nitrilo ($C\equiv N$).

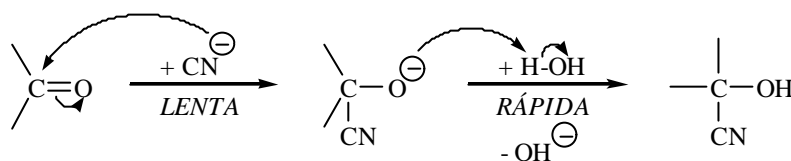
Un alqueno con un grupo $-M$ presenta las siguientes formas resonantes, en las que se advierte que los carbonos del alqueno se quedan deficitarios en densidad electrónica.



Esta reacción también transcurre en dos etapas, pero en este caso el intermedio es un carbanión, ya que el primer reactivo que se adiciona a la molécula es el nucleófilo.



En el caso de enlaces polares el mecanismo es exactamente el mismo. Vamos a representarlo con un ejemplo:



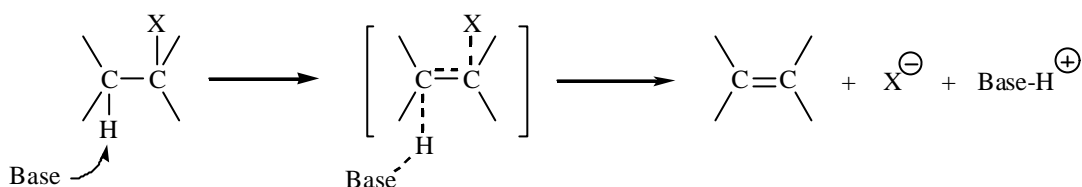
7.3. Reacciones de eliminación.

Son las reacciones en las que se separan dos átomos o grupos de átomos de una molécula, sin que se produzca al mismo tiempo la introducción de nuevos átomos o grupos atómicos. Las reacciones de eliminación son, por tanto, las opuestas a las reacciones de adición.

Los mecanismos de las reacciones de eliminación son análogos a los de las sustituciones nucleófilas vistas anteriormente; la diferencia estriba en que ahora el reactivo atacante B actúa como base uniéndose a un protón, en lugar de actuar como nucleófilo. Al igual que en las reacciones de sustitución nucleófila nos encontramos con dos tipos de mecanismos, E2 (eliminación bimolecular) y E1 (eliminación unimolecular).

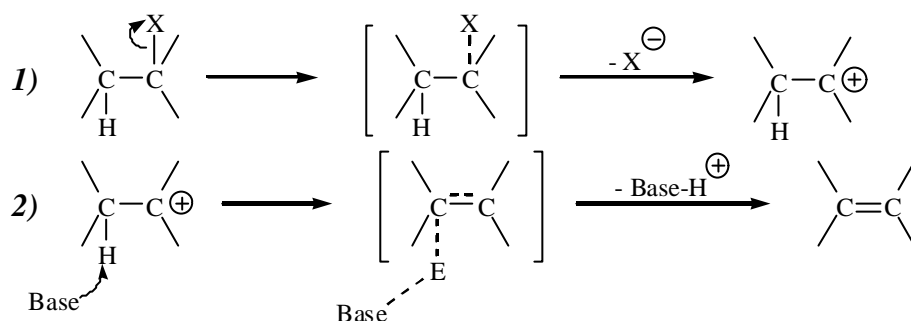
7.3.1. E2: Reacción de eliminación bimolecular.

Este mecanismo transcurre en una sola etapa, en la que se produce al mismo tiempo la captación de un protón por la base y la salida del grupo saliente, para dar un estado de transición que rápidamente evoluciona para dar el correspondiente compuesto insaturado. La única etapa que existe es la que determina la velocidad de reacción, y en ella están implicadas dos especies, la base y el sustrato, por lo que se trata de una reacción bimolecular.



7.3.2. E1: Reacción de eliminación unimolecular.

En este caso el mecanismo transcurre en dos etapas igual que ocurriría con la reacción de sustitución S_N1. La primera etapa es la misma para los dos tipos de reacciones, es decir, la salida del grupo saliente X para dar un intermedio carbocatión. En la segunda etapa, la base capta al protón situado en el carbono adyacente para dar el correspondiente compuesto insaturado. La primera etapa, en la que sólo hay implicada una especie, es la determinante de la velocidad de reacción, por lo que es una reacción unimolecular.



Una cuestión interesante de las reacciones de eliminación es el criterio de preferencia en la eliminación del átomo de hidrógeno cuando existen varias posibilidades. Así, en la obtención de alquenos, el doble enlace se forma principalmente con el átomo de carbono que tiene más sustituyentes, ya que la estabilidad de alquenos aumenta con la sustitución de éstos. De la misma manera que ocurriría en las reacciones de sustitución nucleófila, unos sustratos evolucionarán vía mecanismo E1 o E2, en función de que puedan dar un intermedio carbocatión estable o no, respectivamente.

7.4. Competencia entre sustitución nucleófila y eliminación.

Si tenemos en cuenta la analogía de los mecanismos de las reacciones de eliminación y de las sustituciones nucleófilas, así como el hecho de que las bases son a la vez agentes nucleófilos, es fácil de comprender que, en la práctica, ocurran simultáneamente ambos tipos de reacciones. El que predomine uno u otro depende de la naturaleza de los reactivos y condiciones de reacción. Como es lógico, la eliminación predomina cuando se utilizan reactivos que sean mucho más activos como bases que como nucleófilos (como NH₂⁻, EtO⁻, OH⁻), mientras que con bases débiles que son buenos nucleófilos (como I⁻, CH₃COO⁻, R-OH) predomina la sustitución. Una gran concentración de la base y el aumento de la temperatura de reacción favorece la eliminación frente a la reacción de sustitución. Asimismo, cuando el sustituyente -X está unido a un carbono terciario es más fácil la reacción de eliminación debido a impedimentos estéricos. Así, por ejemplo, en la reacción con KOH en disolución alcohólica, los haluros de alquilo terciarios forman con facilidad alquenos, mientras que los haluros de alquilo primarios producen principalmente alcoholes.

8. INVESTIGACIÓN DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

Aunque no sea frecuente, es posible obtener una completa y perfecta información acerca de cómo transcurre una reacción química, pero resulta bastante complicado. No obstante, muchas veces se pueden reunir datos suficientes para llegar a comprobar que un posible mecanismo teórico no es compatible con los datos experimentales, o para demostrar que un determinado mecanismo de reacción es bastante más probable que otro.

Se debe reconocer el inmenso trabajo que representa el estudio cinético de las reacciones, aunque la interpretación de los valores cinéticos hallados, en términos mecanicistas, no resulta tan fácil como se puede suponer a primera vista. Consideraremos un caso muy sencillo, la hidrólisis acuosa de un haluro de alquilo, R-X.

8.1. Estudio de la hidrólisis de un haluro de alquilo.

8.1.1. Estudio cinético.

En los estudios de cinética química se ha deducido que la velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes, lo que para la hidrólisis de un haluro terciario (mecanismo S_N1) expresaremos así:

$$\text{Velocidad de reacción } \mu[\text{R-X}]$$

No podemos deducir con seguridad, que la etapa determinante de la velocidad no incluya la participación del agua, puesto que ella no figura como [H₂O] en la ecuación de velocidad; pero si el agua se ha utilizado como disolvente, su concentración permanecerá fija tanto si interviene en la reacción, como si no.

Podría comprobarse su participación efectuando la hidrólisis en el seno de otro disolvente, y con solamente una pequeña concentración de agua; entonces, la hidrólisis sigue la cinética:

$$\text{Velocidad de reacción } \mu[\text{R-X}].[\text{H}_2\text{O}]$$

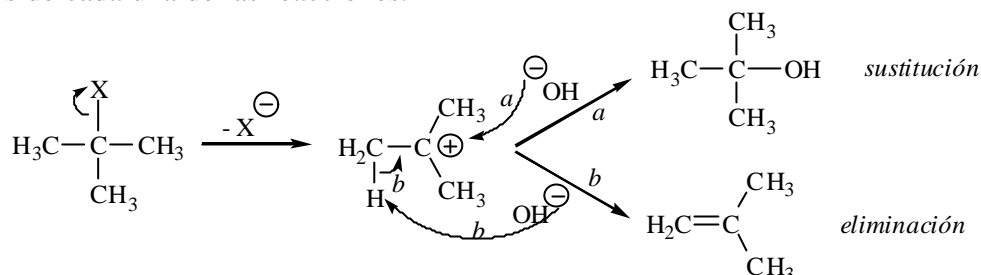
pero el mecanismo real de la reacción puede haber variado al alterar las condiciones del medio reaccionante, y el transcurso de la reacción, en este caso, es posible que no siga realmente el mismo mecanismo que la reacción en medio acuoso, o sea, que no se ha logrado positivamente adquirir ningún nuevo conocimiento respecto a la reacción.

La inmensa mayoría de las reacciones orgánicas se llevan a cabo en disolución, y pequeñas variaciones o cambios en el disolvente utilizado pueden tener una acción importante sobre la velocidad de reacción y sobre su mecanismo. Esto ocurre, particularmente, cuando participan en una reacción intermedios iónicos, tales como los carbocationes y los carbaniones, porque tales iones generalmente aportan consigo una envoltura de moléculas de disolvente que contribuye enormemente a su estabilización (y de aquí su facilidad de formación).

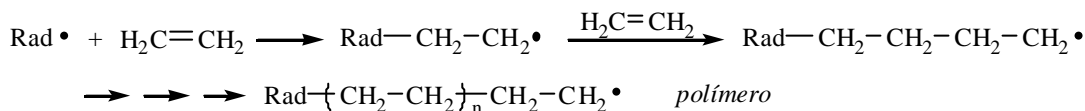
8.1.2. Fijación de intermedios transitorios.

No obstante, aparte de los datos cinéticos, existen otros métodos para investigar los mecanismos de reacción. Por ejemplo, puede tener gran valor el estudio de los pro-

ductos intermedios de una reacción. Con frecuencia, una reacción de eliminación va acompañada de una reacción de sustitución, tal como ocurre en la reacción de un haluro de alquilo terciario con KOH. Ambos mecanismos de sustitución y eliminación transcurren a través del mismo intermedio carbocatión, como ya se veía al estudiar los mecanismos de cada una de las reacciones.

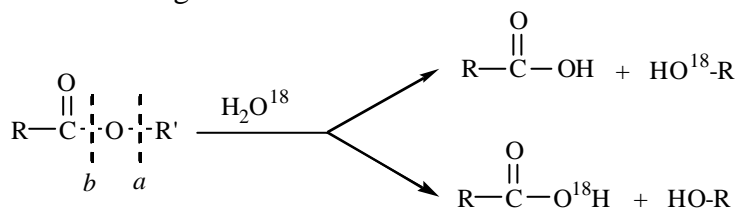


En algunos casos es posible aislar realmente dichos productos intermedios, pero donde esto no sea posible, se pueden añadir al sistema distintos intermedios potenciales para ver cual favorece el proceso por su actuación como verdadero intermedio. También se pueden introducir en el medio de reacción otras moléculas que puedan fijar o retener el intermedio. Un ejemplo de ello nos lo proporcionan las reacciones que transcurren vía un intermedio radical. Se puede añadir al sistema un alqueno, ya que el radical induce a su polimerización quedando fijado en un extremo de la cadena del polímero.



8.2. Utilización de isótopos.

Mediante el uso de isótopos también se han podido esclarecer muchas de estas difíciles cuestiones de mecanismos de reacción. La hidrólisis acuosa de los ésteres puede, teóricamente, ocurrir de dos maneras distintas: (a) por ruptura del enlace alquil-oxígeno, o (b) por ruptura del acil-oxígeno:

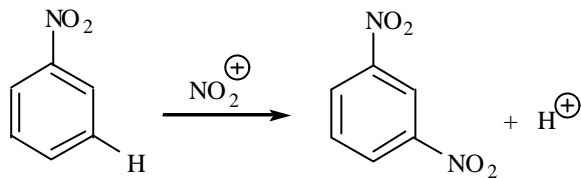


Si la reacción se lleva a cabo en el seno del agua enriquecida en el isótopo O^{18} , el proceso (a) debe conducir a la obtención de un alcohol enriquecido en O^{18} y a un ácido carboxílico que no está enriquecido en dicho isótopo; mientras que si la reacción ocurre según el proceso (b) ha de obtenerse un ácido enriquecido en O^{18} y un alcohol normal, indicando que ha habido ruptura del enlace acil-oxígeno.

Hay que tener en cuenta, por supuesto, que estos resultados únicamente tendrían valor si el ácido o el alcohol, una vez formados, no intercambiasen su oxígeno con el del agua enriquecida en O^{18} , como se ha comprobado que así ocurre. A pesar de esto, hay casos donde la utilización de isótopos sí resulta útil en el estudio del mecanismo de reacción.

8.3. Utilización de compuestos marcados con isótopos radiactivos.

También se han empleado compuestos marcados con deuterio o con el isótopo radiactivo del hidrógeno, el tritio, para averiguar qué enlace C-H se rompe en la etapa determinante de la velocidad de reacción. Así, por ejemplo, en la nitración del nitrobeneno:



tiene lugar la ruptura de un enlace C-H y la formación de un enlace C-NO₂, y la cuestión estriba en averiguar cuál de los dos procesos está incluido en la etapa determinante de la velocidad de reacción. Si se efectúan las nitraciones con nitrobenenos *marcados* con deuterio y con tritio se comprueba que no hay diferencia apreciable en las correspondientes velocidades de las reacciones respectivas, o sea, que la fase de la ruptura del enlace C-H no puede pertenecer a la etapa determinante de la velocidad, puesto que como se sabe, existe una diferencia decreciente en las velocidades de reacción respectivas, al pasar de:



Así pues, la primera etapa incluye la entrada del reactivo electrófilo NO₂⁺ al anillo, para dar un intermedio carbocatión, como se ha estudiado en el mecanismo de la reacción de sustitución electrófila aromática.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

PETER SYKES. Mecanismos de reacción en Química Orgánica. Ediciones Martínez Roca. 1961. BARCELONA.

K. PETER C. VOLLHARDT. Química Orgánica. Ediciones Omega. 1990. BARCELONA

Louis F. FIESER y Mary FIESER. Química Orgánica. Ediciones Grijalbo. 1960. MEXICO.

MORRISON AND BOYD. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano. MEXICO.

T. W. Graham SOLOMONS. Fundamentos de Química Orgánica. Editorial Limusa. 1988. MEXICO.

A. STREITWIESER y C. H. HEATHCOCK. Editorial Interamericana. 1986. MADRID.

Tratamiento Didáctico

OBJETIVOS

Establecer una ordenación de la variadísima gama de reacciones en Química Orgánica, para un estudio sistemático de los distintos grupos funcionales de los compuestos orgánicos.

Se pretende con el tema, conseguir un conocimiento inicial de los mecanismos moleculares de estas reacciones químicas, pues su pleno conocimiento permitirá conseguir nuevas reacciones, nuevos procesos de síntesis y nuevas sustancias.

UBICACIÓN

En el actual sistema educativo, el presente tema se ubicará en Química de 2º de Bachillerato de la LOGSE, en el núcleo temático de "Aplicaciones de la Química Orgánica".

Igualmente el tema puede ubicarse en la Química de COU, tal y como está especificado en el guión.

TEMPORALIZACION

Se dedicará a la exposición del tema completo un total de 6 horas de clase, que podrá completarse con 2 horas para actividades de laboratorio y ejercicios prácticos de nomenclatura.

METODOLOGIA

Explicación clara y comprensiva de los conceptos básicos que se manejarán en los mecanismos de reacción: rupturas de enlaces, efectos electrónicos (inductivo y mesómero principalmente), ataques nucleófilos y electrófilos, intermedios de reacción, etc..

La descripción de los distintos tipos de reacciones orgánicas (sustitución, adición, eliminación, transposición, etc.) con sus respectivos mecanismos de reacción, deben ser explicados según los efectos electrónicos, e ilustrados con un ejemplo real de reacción orgánica sobre la que se explique con claridad el mecanismo de la reacción.

CONTENIDOS MINIMOS

Se consideran contenidos mínimos el conocimiento de los siguientes conceptos:

- Efectos electrónicos: Efecto inductivo. Efecto mesómero. Hiperpolarizabilidad.
- Reactivos nucleófilos. Reactivos electrófilos.
- Intermedios de reacción: carbocatión, carbanión, radicales.
- Ruptura de enlaces: Ruptura homolítica. Ruptura heterolítica.
- Tipos de reacciones: sustitución, adición, eliminación y transposición.
- Sustitución electrófila. Sustitución nucleófila. S_N1 y S_N2 .
- Adición electrófila. Adición nucleófila.
- Eliminación: $E1$ y $E2$.

MATERIALES Y RECURSOS DIDACTICOS

Material general de laboratorio para prácticas: material de vidrio, balanzas, productos químicos, buretas, indicadores.

Transparencias de aspectos gráficos del tema: ejemplos de las principales reacciones.

Modelos moleculares y de orbitales atómicos del carbono.

EVALUACION

Se evaluará el tema mediante ejercicios escritos que comprendan preguntas sobre cuestiones básicas del tema, como preguntas de desarrollo, o preguntas de opción múltiple.

Ejercicios de reacciones orgánicas sencillas de los grupos anteriores para la descripción de su mecanismo de reacción.