



UNIVERSIDAD DE BURGOS

# Las Reacciones Orgánicas



M<sup>a</sup> Teresa Rodríguez Rodríguez

## COMPETENCIAS ESPECÍFICAS

---



### Objetivos

#### 1. CONOCIMIENTOS QUE TIENE QUE APRENDER EL ALUMNO:

- Tipos de reacciones orgánicas
- Aspectos cinéticos y termodinámicos
- Relaciones entre estructura y reactividad
- Formación, estructura y estabilidad de las especies intermedias en las reacciones orgánicas

#### 2. LAS HABILIDADES/DESTREZAS/COMPETENCIAS QUE TIENE QUE SABER HACER EL ALUMNO:

El estudiante al finalizar el tema tendrá que ser capaz de:

- Distinguir entre reacciones heterolíticas y homolíticas.
- Definir e identificar reactivos nucleófilos y electrófilos.
- Recordar el concepto de equilibrio.
- Distinguir entre reacciones exergónicas/endergónicas y exotérmicas/endotérmicas.
- Recordar el concepto de velocidad de reacción.
- Definir la energía de activación y conocer su relación con la velocidad de la reacción.
- Representar e interpretar el perfil de energía de una reacción
- Aplicar el postulado de Hammond.
- Distinguir entre control cinético y control termodinámico y aplicarlo a algunos casos concretos.
- Definir y reconocer reacciones de sustitución, eliminación, adición y transposición.
- Definir e identificar los carbocationes, carbaniones, radicales libres, y carbenos
- Recordar la estructura de los iones carbenio, carbaniones y radicales libres
- Identificar las reacciones orgánicas en las que se forman los iones carbenio, carbaniones, radicales libres y carbenos
- Establecer la estabilidad de los iones carbenio y los factores que influyen en ella
- Establecer la estabilidad de los carbaniones y aplicarlo en la determinación de la acidez de los compuestos orgánicos
- Establecer la estabilidad de los radicales libres y que factores influyen en ella
- Distinguir entre carbeno singulete y carbeno triplete y conocer sus estructuras

## ASPECTOS GENERALES

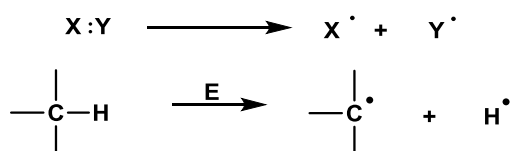
Toda **reacción química** es un proceso que transcurre con ruptura de unos enlaces -presentes en las sustancias reaccionantes- y formación de otros nuevos -que aparecen en los productos de reacción-.



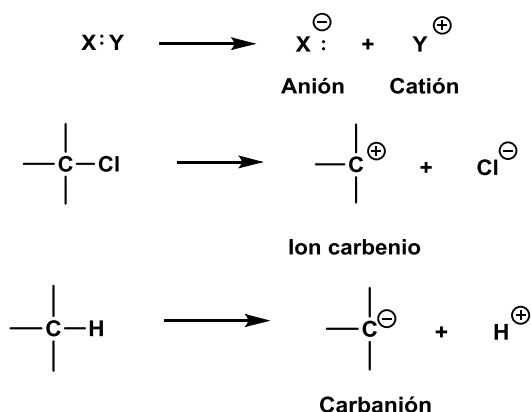
La energía necesaria para la ruptura del enlace o enlaces se consigue en el momento que chocan las moléculas, pues la energía cinética del choque se invierte en la fisión de enlaces. Sin embargo el choque sólo es efectivo cuando la energía cinética del mismo es superior a la energía del enlace que se va a romper.

Desde el punto de vista formal pueden distinguirse distintos modos de ruptura y formación de enlaces:

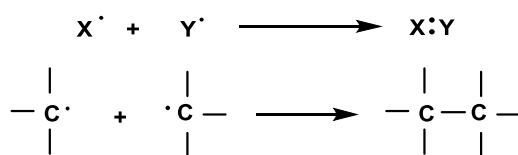
- **Ruptura o fisión homolítica:** cada fragmento retiene un electrón del par de enlace. Se trata por lo tanto de una ruptura simétrica que genera radicales libres.



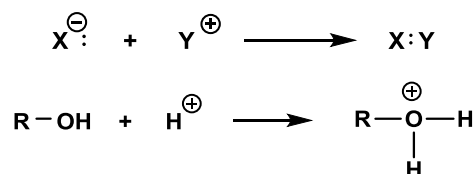
- **Ruptura o fisión heterolítica:** un fragmento conserva el par electrónico de enlace -anión- y el otro queda con un electrón menos de los necesarios para conservar la neutralidad -catión-. Se trata por lo tanto de una ruptura asimétrica que genera iones



- **Formación de enlaces por compartición:** el enlace se forma por aportación del par electrónico a cargo de ambos átomos que se unen. Corresponde a un proceso de copulación de radicales, originándose una entidad eléctricamente neutra.



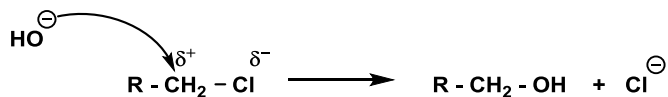
- **Formación de enlaces por coordinación:** se forma el enlace por aportación asimétrica del par electrónico, resultando una unidad sin carga eléctrica -neutra-, o bien con carga.



De acuerdo con lo indicado las reacciones pueden clasificarse en dos tipos fundamentales:

- **Reacciones homolíticas:** transcurren mediante fisión homolítica de enlaces y copulación de radicales.
- **Reacciones heterolíticas:** transcurren por fisión heterolítica de enlaces y formación de los nuevos por coordinación. Los enlaces se forman cuando los reactivos ricos en electrones donan un par al reactivo deficiente en electrones; a la inversa, los enlaces se rompen cuando uno de los dos fragmentos producidos se separa llevando consigo el par de electrones. El movimiento del par de electrones que ocurre durante la reacción polar normalmente se indica utilizando flechas curvas. Una flecha curva indica el movimiento de electrones cuando se rompen enlaces en los reactivos y se forman enlaces en los productos.

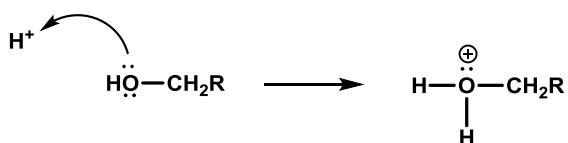
En este tipo de reacciones intervienen frecuentemente especies reactivas denominadas reactivos **nucleófilos** que se caracterizan por su densidad electrónica elevada, pudiéndose tratar de aniones o moléculas neutras con pares electrónicos no compartidos, por lo que tienden a atacar centros de densidad electrónica baja.



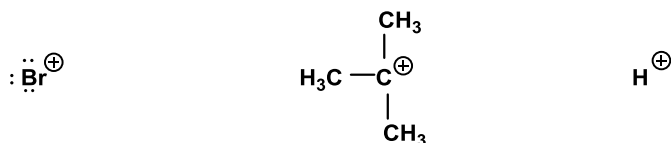
A continuación se indican algunos ejemplos de nucleófilos:



En cambio los reactivos **electrófilos** son especies con densidad electrónica baja que serán atacados, consecuentemente por centros de densidad electrónica alta.



Algunos ejemplos de electrófilos se indican a continuación:



## DESCRIPCIÓN DE UNA REACCIÓN: VELOCIDAD DE REACCIÓN Y EQUILIBRIO

Para toda reacción química hay dos cuestiones fundamentales que debemos responder:

- 1.- ¿Cuánto producto puede obtenerse?
- 2.- ¿Con qué rapidez puede obtenerse?

La cantidad de producto viene determinada por la **constante de equilibrio** para la reacción a una temperatura dada y está relacionada con **factores termodinámicos**.

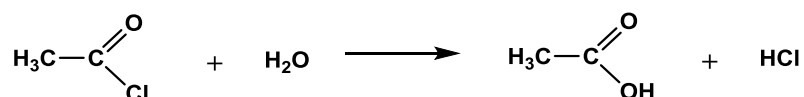
La velocidad a la que se obtiene está determinada por la **constante de velocidad** a una temperatura dada y por los **factores cinéticos**.

Los químicos orgánicos están interesados en la respuesta a ambas cuestiones porque quieren obtener el máximo rendimiento del producto deseado, tan rápido como sea posible.

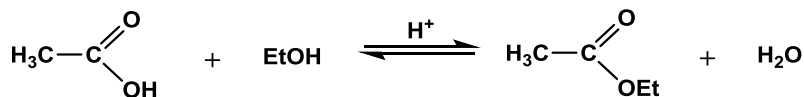
Para que una reacción tenga interés práctico, la termodinámica tiene que favorecer el producto deseado y la velocidad de la reacción tiene que ser lo suficientemente alta, no sólo para que la reacción se complete en un tiempo razonable sino también para que este producto se obtenga en proporción mayor a los obtenidos por reacciones competitivas.

### 1. EQUILIBRIO Y PERFILES DE ENERGÍA

Algunas reacciones parece que se completan, es decir sólo se encuentra los productos, por ejemplo



En otras reacciones ambos, los productos de partida y los productos están presentes al final de la reacción. El ejemplo clásico de reacción orgánica de este tipo es la esterificación catalizada por ácidos.



De hecho, la reacción todavía continúa en el final aparente, pero con igual velocidad en cada sentido. No hay cambio en la concentración de productos o de reactivos una vez que la reacción ha alcanzado este **equilibrio dinámico**. Las concentraciones de productos y de reactivos en este punto están relacionadas por la constante de equilibrio,  $K_c$ , que es constante a una temperatura dada. Para este ejemplo

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{EtOH}]} = 0,26 \text{ a } 373\text{K}$$

Un valor alto de la constante de equilibrio,  $K_c$ , mostrará que debe haber una alta proporción de los productos en la mezcla de equilibrio. Un valor bajo indica una baja proporción de los productos en el equilibrio.

Por lo tanto, **el equilibrio se refiere a las cantidades relativas de reactivos y productos que se espera obtener por medio de los principios termodinámicos, si existe entre ellos una trayectoria adecuada**.

La constante de equilibrio está relacionada con las energías relativas de los reactivos y productos por la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

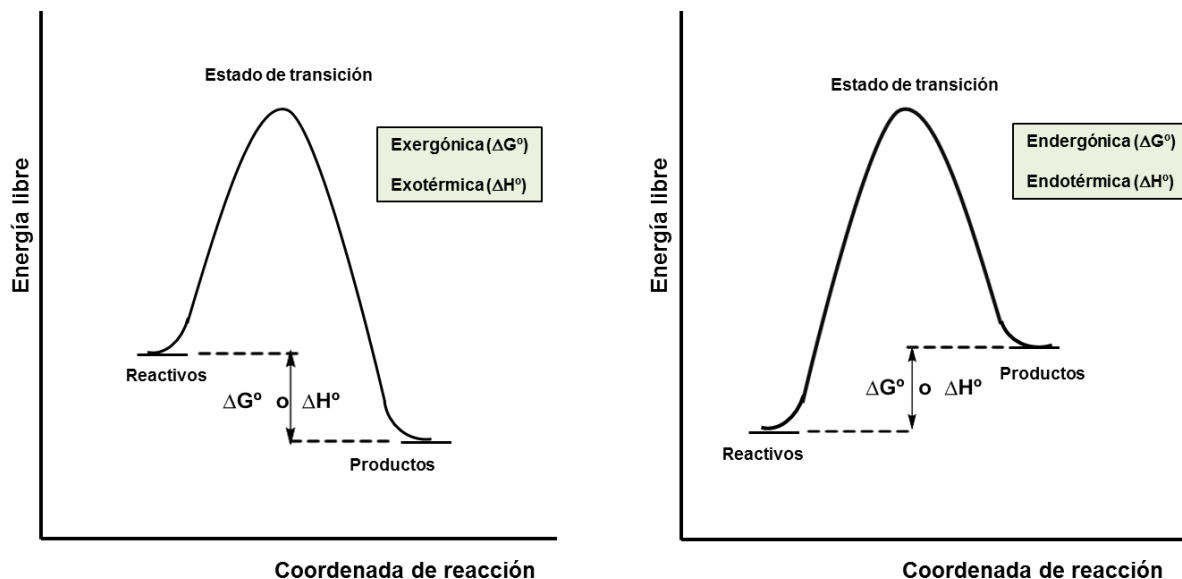
donde R es la cte de los gases ( $1,987 \cdot 10^{-3}$  cal/K·mol o 8,31 J/K·mol), T es la temperatura absoluta y  $\Delta G^\circ$  es la variación de la energía libre de Gibbs, es decir, la diferencia de energía entre los reactivos de partida y los productos.

$\Delta G^\circ$  está relacionada con la entalpía,  $\Delta H^\circ$  (relacionada con las energías de enlace) y la entropía  $\Delta S^\circ$  (relacionada con el desorden).

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

Sin embargo, cuando el número de moles de los productos es igual al número de moles de reactivos, la mayoría de las reacciones orgánicas proceden con cambios muy pequeños en la entropía. Por lo tanto, los cambios en la energía libre pueden a menudo aproximarse a los cambios de entalpía. La contribución de la entropía a la energía libre depende de la temperatura, porque  $\Delta S^\circ$  está multiplicado por la temperatura  $T$  (°K). Cuando la temperatura crece, el término  $T\Delta S^\circ$  se hace mayor y puede a veces dominar sobre el término  $\Delta H^\circ$ .

Podemos usar **diagramas para describir el curso de la reacción**. Estos diagramas representan la energía frente al progreso o coordenada de reacción.



Una reacción **exergónica (exotérmica)** en que los productos son más estables que los reactivos,  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta H^\circ$ ) < 0 y  $K > 1$

Una reacción **endergónica (endotérmica)** en que los productos son menos estables que los reactivos,  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta H^\circ$ ) > 0 y  $K < 1$

Cuando se libera energía libre en la reacción se dice que la reacción es **exergónica** y la reacción dará el producto. Cuando los cambios en entropía son despreciables (como es común en muchas reacciones orgánicas), la reacción se dice que es **exotérmica** si se libera energía (si el contenido de energía de enlace total de los productos es menor que el de los reactivos).

Cuando debe suministrarse energía para que se produzca la reacción se dice que la reacción es **endergónica**. El término **endotérmica** describe una reacción en la que el contenido en energía de los productos es mayor que el de los reactivos (y el cambio de entropía es pequeño comparado con el cambio en entalpía).

## 2. VELOCIDAD Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Con datos termodinámicos puede predecirse si una reacción determinada puede o no tener lugar; sin embargo el que está reacción se verifique o no depende de su velocidad. Por ejemplo, una disolución diluida de clorometano en base acuosa necesita varias semanas para que alcance el equilibrio, por lo tanto una constante de equilibrio favorable no es suficiente para que una reacción ocurra rápidamente.



Resumiendo, **para que una reacción química tenga lugar es condición necesaria, pero no suficiente, que su  $\Delta G^\circ$  sea negativa. La otra condición que también deberá cumplirse es que su velocidad de reacción sea suficientemente grande.**

Vamos a ver que tiene que ocurrir para que dos moléculas reaccionen:

1. Las moléculas tienen que encontrarse o chocar
2. Presumiblemente tienen que aproximarse una a la otra alineadas de forma que la ruptura y formación de enlaces sea más fácil.
3. El choque entre ellas tiene que poseer energía suficiente para que la reacción comience.

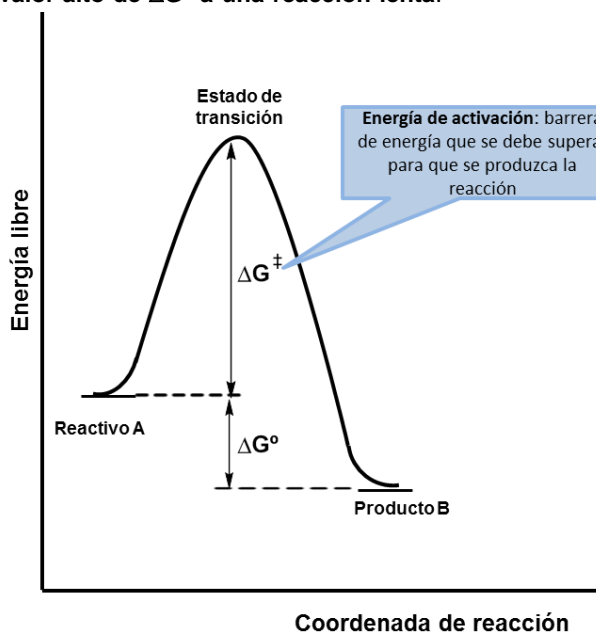


Un bolígrafo y su capuchón pueden chocar en todas las direcciones

Hay una única dirección que permite al capuchón deslizarse en el bolígrafo, y sólo se tapa el bolígrafo cuando se empujan con energía suficiente.

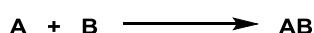


Para las reacciones químicas, esta barrera de energía que se debe superar se conoce como **energía de activación** ( $\Delta G^\ddagger$ ). El valor de esta barrera de energía determina la rapidez con que transcurre una reacción termodinámicamente favorable. **Un valor bajo de  $\Delta G^\ddagger$  corresponderá normalmente a una reacción rápida, un valor alto de  $\Delta G^\ddagger$  a una reacción lenta.**



La **cinética** es la rama de la química que estudia las velocidades de reacción y los factores que influyen sobre ella.

La **velocidad de una reacción** se define como la velocidad de formación de los productos o como la velocidad de desaparición de los reactivos. La velocidad de la reacción depende de la concentración de los reactivos y de la temperatura. La dependencia con la concentración se representa por **ecuaciones cinéticas** que deben determinarse empíricamente para cada reacción. Cada reacción tiene su propia ecuación de velocidad, determinada experimentalmente. Por ejemplo:



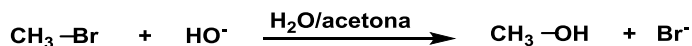
$$v = -\frac{d[A]}{d[t]} = -\frac{d[B]}{d[t]} = \frac{d[AB]}{d[t]} = k_1[A]^a[B]^b$$



$$v = -\frac{d[AB]}{d[t]} = \frac{d[A]}{d[t]} = \frac{d[B]}{d[t]} = k_2[AB]^c$$

$K_1$  y  $k_2$  son las **constantes de velocidad** y los valores de los exponentes deben ser calculados experimentalmente. No podemos calcular la ecuación de la velocidad a partir de la estequiometría de la reacción. La ecuación de la velocidad depende del mecanismo de la reacción.

En la ecuación general de velocidad, el exponente **a** se llama **orden de reacción con respecto al reactivo A**, y **b** es el **orden de reacción con respecto al reactivo B**. La suma de los dos exponentes (**a + b**) se conoce como **el orden total de la reacción**. Por lo tanto, podemos definir el **orden de reacción** como la suma de los exponentes con que vienen afectados los términos de concentración en la expresión de la velocidad, e indica la dependencia obtenida experimentalmente, entre la velocidad de reacción y determinadas concentraciones. Por ejemplo:



$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{HO}^-]$$

Esta ecuación es de primer orden con respecto a cada uno de los dos reactivos. La reacción es de segundo orden.

Reacciones del mismo tipo no tienen por qué tener necesariamente la misma forma de la ecuación de velocidad. Por ejemplo, la reacción siguiente que es similar tiene diferente orden de reacción:



$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$$

Si doblamos la concentración del bromuro de *tert*-butilo la velocidad se duplica, pero si se dobla la concentración del ión hidróxido no ejerce ningún efecto sobre la velocidad de esta reacción. La reacción es de primer orden con respecto al bromuro de *tert*-butilo y de orden cero con respecto al hidróxido, por lo tanto, el orden total de reacción es uno.

Otro concepto de interés es la **molecularidad**, que es un concepto teórico y viene definida por el número de moléculas que forman o rompen enlaces en la fase limitante de la velocidad y está íntimamente ligada al mecanismo de la reacción.

El orden de reacción y la molecularidad no tienen por qué coincidir.

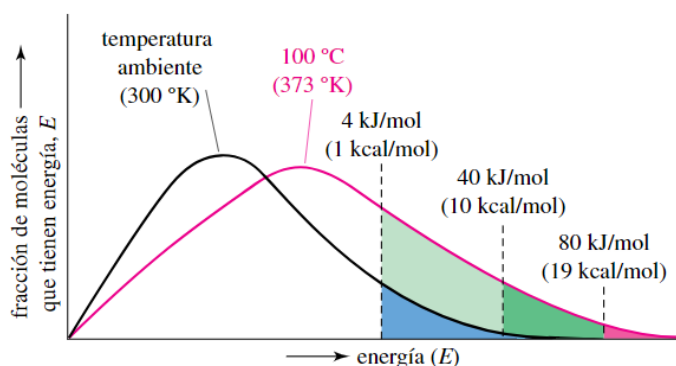
Toda reacción tiene su **constante de velocidad** y es una característica de la reacción a una temperatura dada. Si la reacción transcurre en varias etapas cada etapa tiene su constante de velocidad. **Cuando una reacción transcurre en varias etapas la más lenta de ellas es la que determina la velocidad de reacción**, en este caso la cinética de la reacción global es idéntica a la de la etapa determinante de la velocidad.

Esta dependencia con la temperatura viene expresada por la **ecuación de Arrhenius**:

$$k_r = A e^{-E_a/RT}$$

Donde  $A$  = una constante (el término preexponencial)  
 $E_a$  = Energía de activación  
 $R$  = constante de los gases ( $R = 1,987 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$ )  
 $T$  = temperatura absoluta

**La energía de activación es la energía cinética mínima que las moléculas tienen que poseer para superar las repulsiones entre sus nubes de electrones cuando chocan.** El factor exponencial  $e^{-E_a/RT}$  corresponde a la fracción de moléculas que poseen al menos la energía de activación  $E_a$  necesaria para reaccionar. El término preexponencial  $A$  es un factor de frecuencia, da cuenta de la frecuencia de las colisiones y de la fracción de colisiones con la orientación adecuada para que la reacción ocurra y puede expresarse como el producto  $PZ$ , donde  $P$  es un factor estérico y  $Z$  es el número total de colisiones por segundo de las moléculas reaccionantes.



En la siguiente figura se indica la distribución de las energías cinéticas a diferentes temperaturas.

La gráfica muestra como el número de moléculas que tienen una energía de activación dada disminuye cuando la energía de activación aumenta. A temperaturas más altas (línea roja) más colisiones tienen la energía necesaria. El área bajo la curva, hacia la derecha de cada barrera, corresponde al número de moléculas con energía suficiente para superar esa barrera.

Figura procedente del libro QUÍMICA ORGÁNICA, Vol. 1, L.G. Wade Jr., 9<sup>a</sup> ed. Edit. Pearson, 2017, Capítulo 4, pag 172.



## REACCIONES EN UNA O VARIAS ETAPAS, ESTADOS DE TRANSICIÓN E INTERMEDIOS DE REACCIÓN

Una reacción química supone la transformación de unos compuestos en otros y suele formularse en forma de **ecuación química** en la que sólo aparecen las sustancias de partida (**reactivos**) y las resultantes (**productos**). Sin embargo, una reacción química es un proceso mucho más complejo que supone, con frecuencia, varias etapas con la formación de productos intermedios, no aislables la mayoría de las veces. Este proceso, más o menos complejo, de cada reacción es lo que se llama **mecanismo de la reacción**.

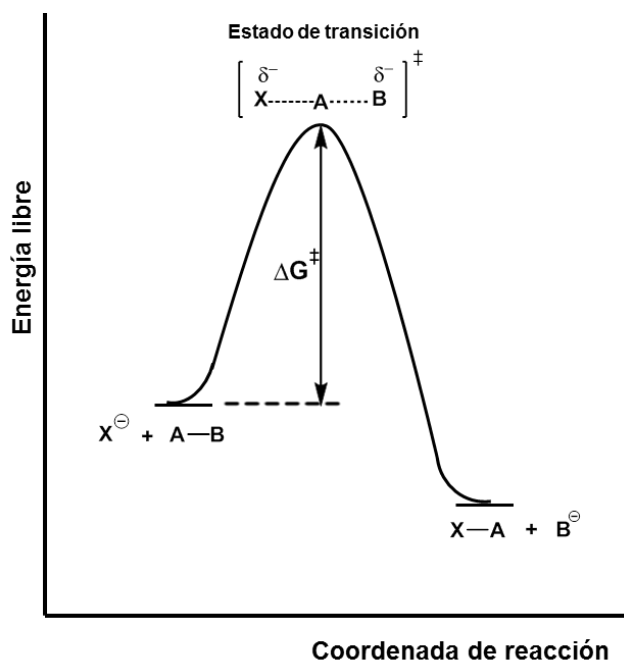
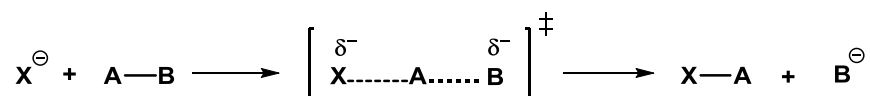
El conocimiento del mecanismo de una reacción, por una parte, hace más fácil y sencillo el estudio de la química orgánica, y, por otra, permite hacer predicciones sobre la reactividad de los compuestos, así como influir sobre su rendimiento y control.

El **mecanismo de una reacción** se define como la descripción detallada, paso a paso, de la misma, lo que supone conocer todos los aspectos de la reacción desde que se mezclan los reactivos hasta que se forman los productos, lo que la mayoría de las veces no es del todo posible. Generalmente, **basta con conocer las etapas** o pasos de que consta el proceso **y la naturaleza de los intermedios de reacción**. Con estos datos se acepta, entre todos los posibles, un mecanismo para la reacción, que, no siempre tiene que estar probado, pero que **debe explicar** al menos, **la cinética y la estereoquímica** observadas en el proceso.

En toda reacción orgánica se produce la ruptura y formación de enlaces. Sin embargo, es posible distinguir entre **reacciones concertadas**, en las que la ruptura y la formación de enlaces tienen lugar simultáneamente, y por lo tanto, transcurren en una sola etapa, y entre **las reacciones que transcurren en varias etapas**.

Podemos representar gráficamente los cambios de energía que se producen durante la reacción usando **los perfiles energéticos de una reacción** en los que se representa la variación de energía total de la reacción en función del tiempo de reacción (coordenada de reacción).

Por ejemplo, cuando los reactivos se convierten directamente en el producto en un **única etapa**

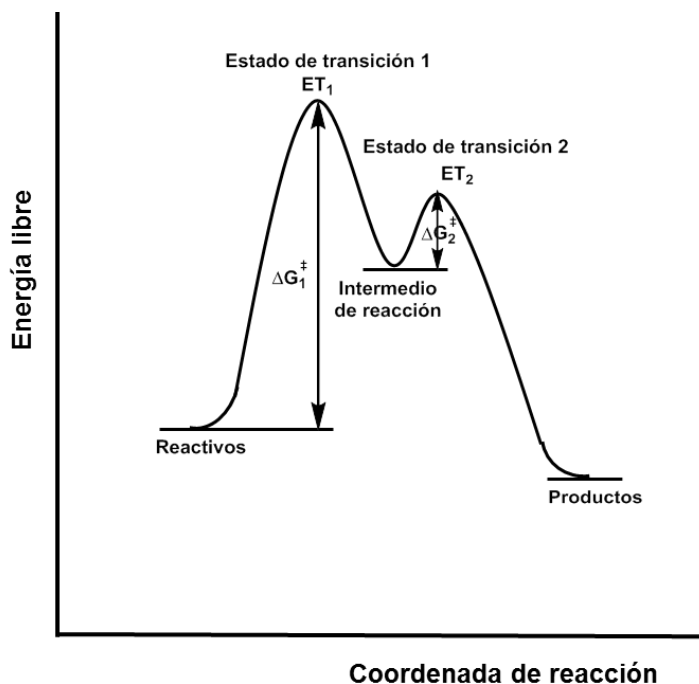


La región de la cúspide de la barrera energética que separa los estados inicial y final del proceso, recibe el nombre de **estado de transición** y la especie química existente en este punto se denomina **complejo activado**.

La diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición es **la energía de activación**,  $\Delta G^{\ddagger}$ , que hemos visto que determina la rapidez con que una reacción tiene lugar a una temperatura dada.

Sin embargo, **la mayoría de las reacciones orgánicas tienen** lugar a través de **varias etapas** y durante el transcurso de las mismas se forman reactivos intermedios.

Cuando la reacción tiene lugar en más de una etapa, el perfil energético de una reacción no es tan simple como el formulado, sino que pasa por dos o más máximos de energía, tal como se indica en el siguiente perfil energético:

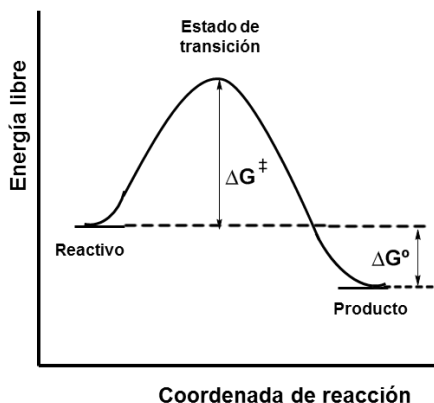


Este perfil energético indica que la reacción ha tenido lugar en dos etapas. Una primera lenta en la que hay que vencer una barrera energética grande  $\Delta G_1^\ddagger$  para llegar a un **intermedio de reacción**, y una segunda, mucho más rápida, en la que venciendo una barrera energética muy pequeña  $\Delta G_2^\ddagger$  se llega a los productos. En una reacción en varias etapas es la etapa lenta la que determina la velocidad global del proceso.

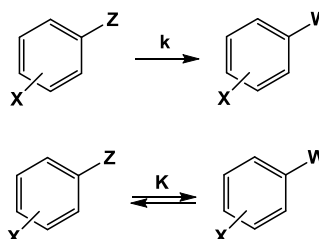
Generalmente los intermedios de reacción son especies muy energéticas, muy reactivas y de vida muy fugaz. Su detección no resulta siempre fácil, a veces, sin embargo, algunos de estos intermedios se han podido aislar.

## RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD: POSTULADO DE HAMMOND

La velocidad de una reacción viene determinada por su energía libre de activación  $\Delta G^\ddagger$ . La posición de equilibrio, sin embargo, viene determinada por la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la diferencia entre las entalpías libres de los productos y los reactivos.



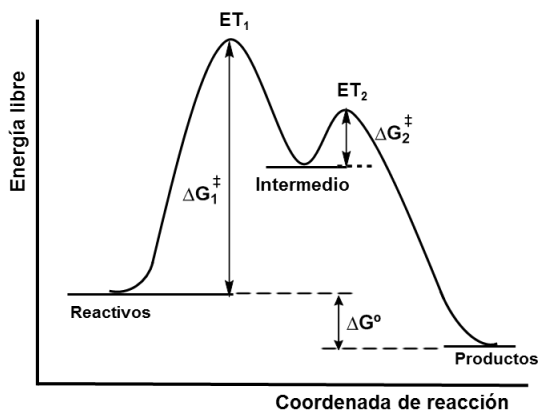
Es de gran importancia la relación que existe entre estructura y reactividad. A veces estamos interesados en predecir si la sustitución de un grupo por otro, por ejemplo, un H por un CH<sub>3</sub> o un Cl por un F, en un compuesto aumentará o disminuirá la velocidad de la reacción. Esta situación suele ser frecuente en reacciones en las que los reactivos tienen anillos aromáticos:



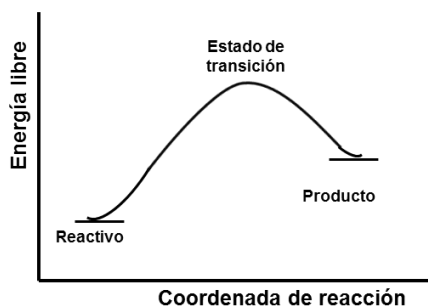
Z es convertido en W ¿qué efecto tendrá el sustituyente X en la reacción?

Es de gran interés conocer los efectos de los sustituyentes sobre las constantes de velocidad de reacción y las constantes de equilibrio para poder hacer predicciones sobre la velocidad y la posición del equilibrio en una reacción determinada.

El problema se centra sobre la influencia de determinados sustituyentes en la estabilidad del correspondiente complejo activado, de naturaleza desconocida. En muchos casos, sin embargo, puede utilizarse con bastante aproximación un intermedio como modelo del complejo activado: se puede suponer que los factores que afectan a la estabilidad del intermedio, actuarán de la misma forma sobre la estabilidad del complejo activado.



Estas consideraciones se expresan en el **postulado de Hammond** (1955) que dice: en el caso de una etapa **endotérmica de una reacción el estado de transición se asemeja en su estructura a los productos**, mientras que para una **etapa exotérmica de la reacción, el estado de transición se parece a los reactivos**.



a) Etapa **endotérmica**



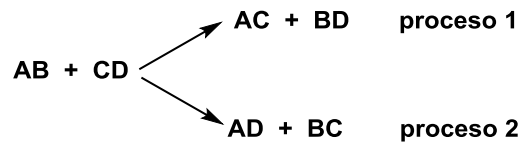
b) Etapa **exotérmica**

Es fácil entender que **en una reacción en varias etapas los estados de transición se parecerán a los intermedios**, por lo que conocida la naturaleza de estos puede conocerse los efectos de los distintos sustituyentes sobre la estructura de aquellos, lo que lógicamente, permitirá hacer inferencias sobre la velocidad de reacción, de los efectos estructurales.

## CONTROL CINÉTICO Y CONTROL TERMODINÁMICO

Vamos a estudiar un sistema inicial que puede dar lugar a dos procesos distintos:

¿De qué depende que se produzca 1, 2 o ambos? ¿Qué controla la evolución del sistema inicial?. La presión, la temperatura, el tiempo, pero ¿por qué?



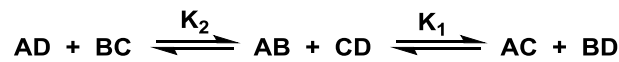
Tenemos dos tipos de procesos:

- los que transcurren en **condiciones de equilibrio** o muy próximas a ellas: reacciones ácido-base, esterificaciones, etc.
- los que se realizan en condiciones muy lejanas a las de equilibrio, es decir procesos netamente **irreversibles**, dentro de los cuales se encuentran la mayor parte de las reacciones orgánicas. Vamos a analizar en primer lugar las reacciones de equilibrio.

### A. REACCIONES DE EQUILIBRIO: CONTROL TERMODINÁMICO

El sentido en que transcurre una reacción de equilibrio está determinado por la estabilidad relativa, es decir, por el nivel energético de los productos finales.

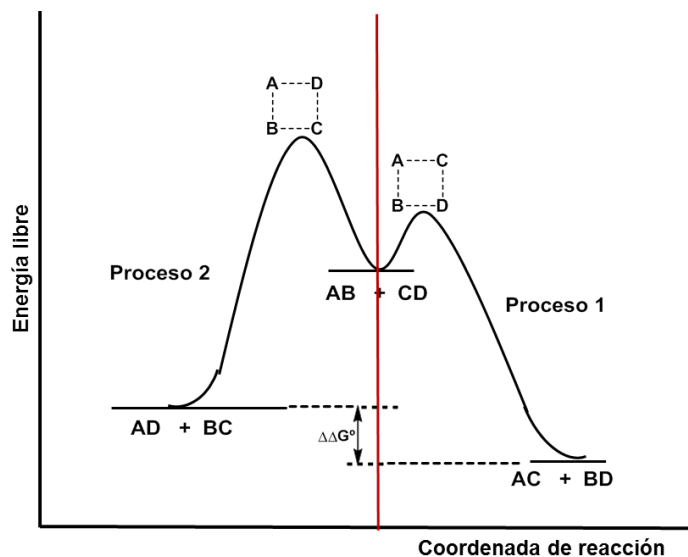
Si tenemos las siguientes reacciones competitivas para dar diferentes productos y representamos sus perfiles de energía:



Si  $K_1 \gg K_2$  entonces se da el proceso 1

Si  $K_2 \gg K_1$  entonces se da el proceso 2

Si  $K_1 \approx K_2$  entonces se dan ambos procesos



$\Delta\Delta G^\circ$  es la causa que determina el sentido de la transformación, es decir, el que se siga el proceso 1, 2 o ambos. Los procesos de este tipo se dicen que están sometidos a **control termodinámico**.

## B. REACCIONES DE NO EQUILIBRIO: CONTROL CINÉTICO

Estas son las reacciones irreversibles o llevadas a cabo en unas condiciones experimentales muy distantes de las de equilibrio.

En este caso **el sentido en que transcurre un proceso viene impuesto por las velocidades de reacción correspondientes.**

En el proceso competitivo:



Si  $v_1 \gg v_2$  tiene lugar el proceso 1

Si  $v_2 \gg v_1$  tiene lugar el proceso 2

Si  $v_2 = v_1$  tienen lugar ambos procesos

Como:

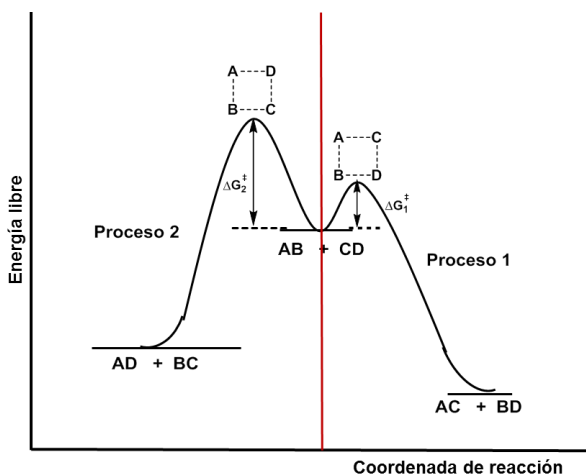
$$v_1 = k_1 [\text{AB}] [\text{CD}]$$

a concentración 1:

$$v_1 = k_1$$

$$v_2 = k_2 [\text{AB}] [\text{CD}]$$

$$v_2 = k_2$$



$k_1 \gg k_2$  se da el proceso 1

$k_2 \gg k_1$  se da el proceso 2

$k_1 \approx k_2$  se dan ambos procesos

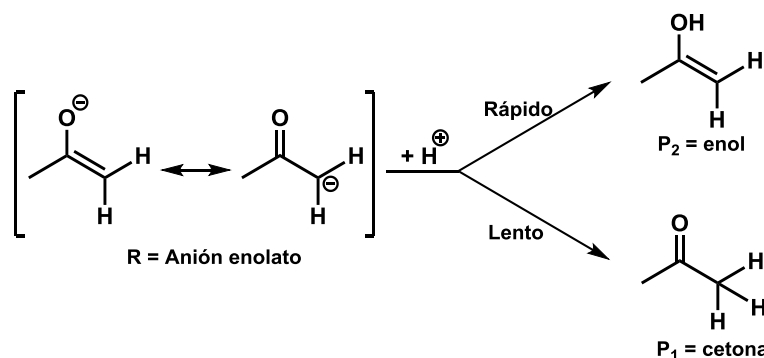
Las constantes de velocidad están relacionadas con  $\Delta G^\ddagger$

$$k = \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

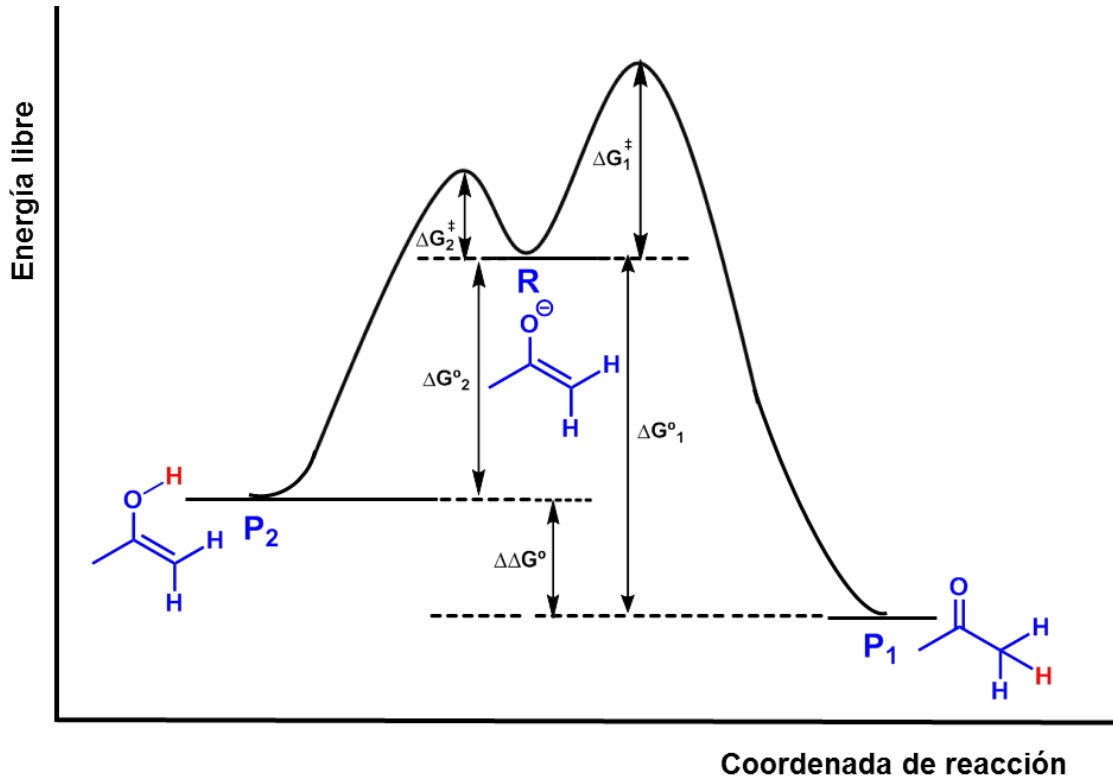
Si  $\Delta G_1^\ddagger$  es muy pequeña entonces  $k_1$  es muy grande y se da el proceso 1

Si  $\Delta G_2^\ddagger$  es muy pequeña entonces  $k_2$  es muy grande y se da el proceso 2

Vamos a suponer que **un reactivo R puede convertirse en dos productos diferentes P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub>** que tienen distintas estabildades, por ejemplo, la protonación de un anión enolato (R) para formar la cetona (P<sub>1</sub>) o el enol (P<sub>2</sub>). **La cetona es más estable que el enol**, pero la conversión del anión enolato en la cetona requiere una energía de activación más alta que la necesaria para convertir el anión enolato en enol. Si se suministra suficiente energía para que el reactivo supere ambas barreras,  $\Delta G_1^\ddagger$  y  $\Delta G_2^\ddagger$ , entonces hay suficiente energía disponible para interconvertir la cetona, el enol y el enolato y por lo tanto **se establece el equilibrio. Bajo estas condiciones reversibles, se forma el producto más estable**, la cetona (P<sub>1</sub>), entonces **la reacción se considera que está bajo control termodinámico.**



La protonación del anión enolato para dar **el enol** tiene la **energía de activación más baja y, por lo tanto, la velocidad más rápida**. Si nosotros podemos forzar la reacción en este sentido diremos que **la reacción está bajo control cinético**. Esto se puede conseguir, por ejemplo, a una temperatura muy baja. Llevando a cabo una reacción a temperatura baja generalmente se favorece el control cinético, pero la temperatura específica a la que el control termodinámico se produce depende de cada reacción específica. En el caso específico de la protonación del anión enolato, no es normalmente posible llevar a cabo el control cinético bajo condiciones de reacción razonables.



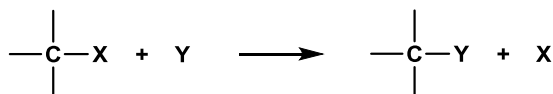
Control cinético (R → P<sub>2</sub>) y control termodinámico (R → P<sub>1</sub>) en la protonación del anión enolato de la acetona

## TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

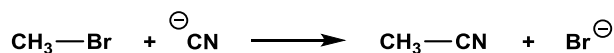
Las reacciones orgánicas se pueden clasificar de varias maneras. Una clasificación importante es la que atiende al tipo de transformación que ocurre en el compuesto orgánico. Desde este punto de vista tenemos los siguientes tipos:

### A. Reacciones de sustitución

Son aquellas en las que un átomo o grupo atómico existente en una molécula orgánica es sustituido o desplazado por otro. Se caracteriza por la ruptura de un enlace, seguida o acompañada de la formación de otro nuevo.



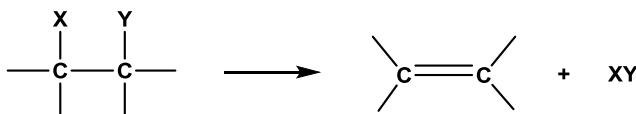
Por ejemplo:



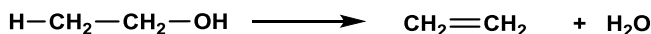
La sustitución puede realizarse sobre un átomo de carbono saturado o sobre un átomo de carbono insaturado.

### B. Reacciones de eliminación

Consisten en la pérdida intramolecular de una molécula en el seno de otra con formación de un enlace múltiple o de un ciclo. Se caracteriza por dos rupturas de enlace, que pueden ser simultáneas, pero a menudo son consecutivas; cuando las rupturas se localizan sobre átomos contiguos dan lugar a enlaces múltiples, que es la situación más frecuente. Se puede también producir una ciclación si el ataque se produce sobre dos átomos no contiguos.

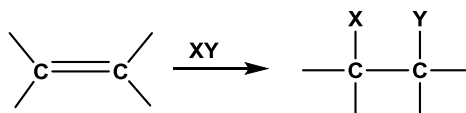


La deshidratación de un alcohol para formar un alqueno es una reacción de este tipo



### C. Reacciones de adición

Dos moléculas reaccionantes se combinan para formar un producto conteniendo los átomos de ambas moléculas reactivas. Consisten en la adición de una molécula al enlace múltiple de otra.



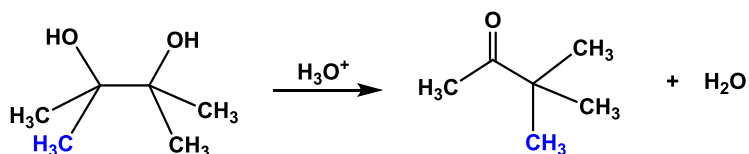
Un ejemplo es la adición de bromuro de hidrógeno al doble enlace del etileno para formar bromuro de etilo



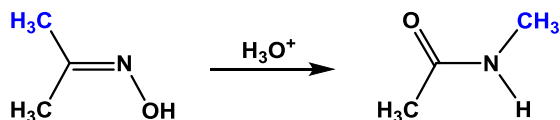
### D. Reacciones de transposición

Consiste en la reestructuración de los átomos de una molécula para originar otra con estructura distinta, por lo tanto el esqueleto molecular resulta alterado, es decir, cambia la secuencia en que los átomos están unidos. Estas reacciones pueden también incluir otros cambios en la molécula, por ejemplo, un grupo funcional puede ser convertido en otro.

## Transposición pinacolinica



## Transposición de Beckmann



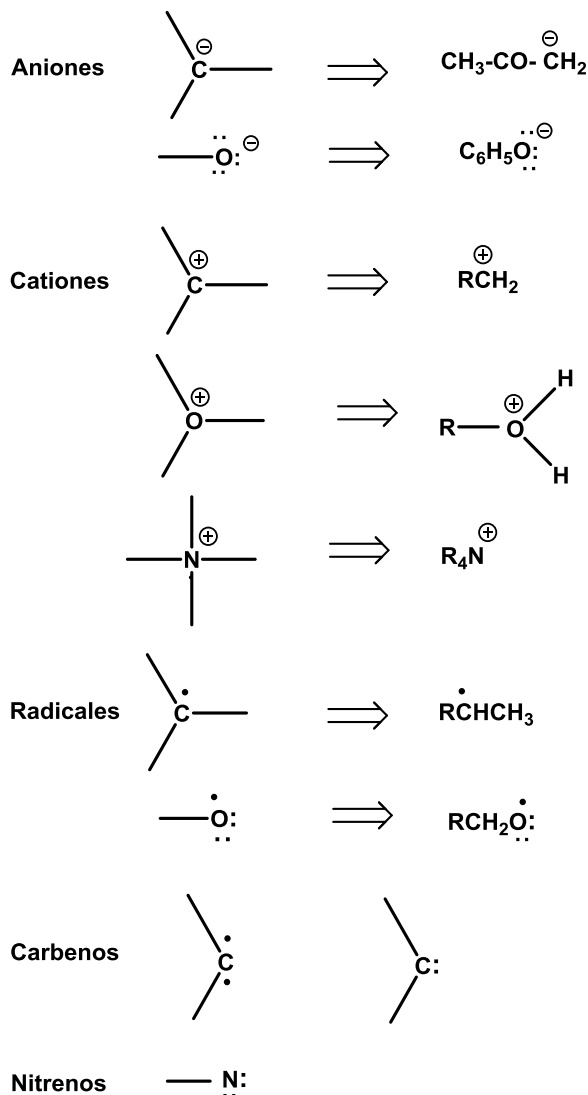
Si se parte de la base de que las sustancias que participan en el proceso son sustratos y agente o reactivo atacante, atendiendo a la naturaleza del agente atacante (nucleófilo, electrófilo o radical libre) cada tipo de reacción puede tener diferentes posibilidades. Así, por ejemplo, si el reactivo atacante es un nucleófilo podemos tener  $S_N$  y  $A_N$ , si es un electrófilo,  $S_E$  y  $A_E$  (cuando intervienen nucleófilos y electrófilos se trata de reacciones heterolíticas). Si el reactivo atacante es un radical libre podemos tener  $S_R$  y  $A_R$  (siendo ambos procesos homolíticos).



## ESPECIES INTERMEDIAS EN LAS REACCIONES ORGÁNICAS

Hemos visto como en las reacciones orgánicas que transcurren en varias etapas se forman **especies intermedias** que aparecen como consecuencia de la evolución de las sustancias reaccionantes. Estas son **especies químicas definidas, pero descompensadas, que son inestables bajo las condiciones de reacción**. En algunas reacciones el intermedio es suficientemente estable para ser aislado, sin embargo, más frecuentemente el intermedio es altamente energético y reactivo.

Los reactivos intermedios más comunes en las reacciones orgánicas son: **aniones, cationes, radicales libres, carbenos** y **nitrenos**. A continuación se indican algunos ejemplos:



## CARBOCATIONES: FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD

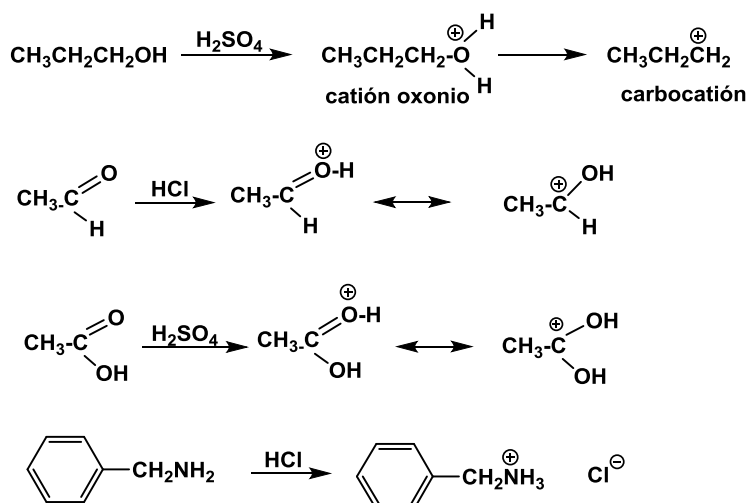
El término **carbocatión** se utiliza para designar a cualquier especie carbonada cargada positivamente. Dentro de los carbocationes pueden distinguirse dos subespecies: **los iones carbenio y los iones carbonio**.

Un **ión carbenio** es un derivado del carbocatión trivalente  $\text{CH}_3^+$ , es una especie que contiene un átomo de carbono con sólo tres enlaces y con una carga positiva. El átomo de carbono en un ión carbenio tiene seis electrones en su capa de valencia y es bastante inestable porque no satisface la regla del octeto, por lo tanto son especies electrónicamente deficientes. Los iones carbenio son **electrófilos** particularmente fuertes. La mayoría de los iones carbenio reaccionan con el primer nucleófilo que encuentran, que a menudo es una molécula del disolvente.

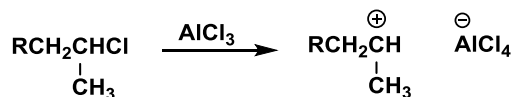
### 1. Formación de carbocationes

Los cationes se originan de ordinario en reacciones ácido-base, en las que el compuesto orgánico actúa como base, en el sentido más amplio del término:

a) Por acción de ácidos fuertes sobre compuestos oxigenados o nitrogenados:

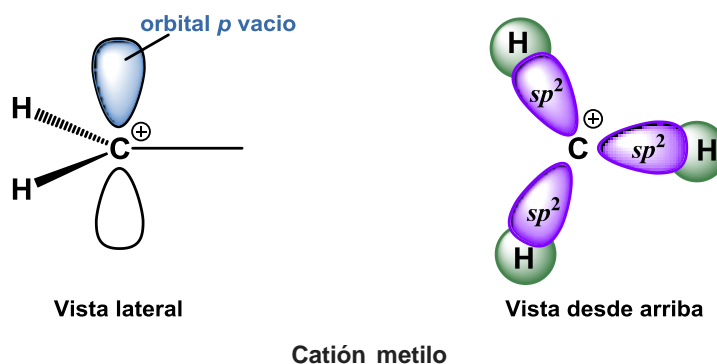


b) Por acción de ácidos de Lewis (que son sustancias electrónicamente deficientes) sobre compuestos orgánicos con centros de densidad electrónica elevada:

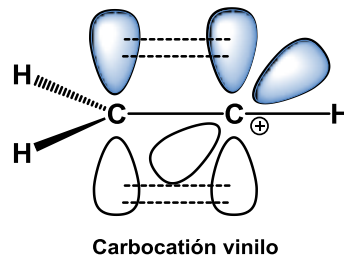


### 2. Estructura de carbocationes

El átomo de carbono positivo del ión carbenio está unido a otros tres átomos, es un carbono con **hibridación  $sp^2$** , con una estructura plana y ángulos de enlace de aproximadamente  $120^\circ$ . Por ejemplo, el catión metilo ( $\text{CH}_3^+$ ) es plano, con ángulos exactos de  $120^\circ$ . El orbital  $p$  no hibridado está vacío, y es perpendicular al plano de los enlaces C-H.



El átomo de carbono de un ión carbenio al tener simetría plana **no puede ser un centro de quiralidad**. Cuando en el átomo de carbono catiónico existe un doble enlace, **intermedio vinílico**, este átomo de carbono pasa a tener **hibridación sp**.

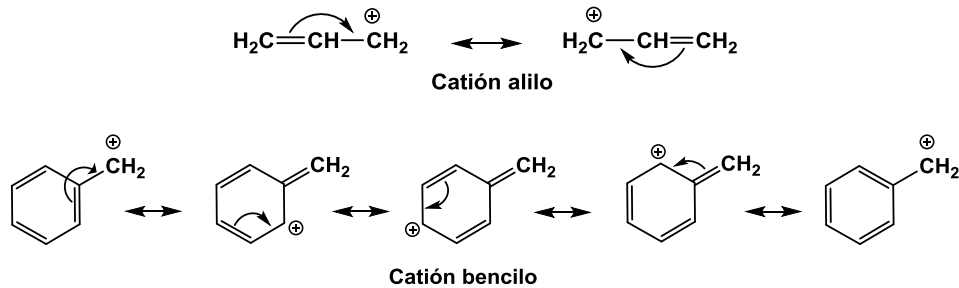


### 3. Estabilidad de carbocationes

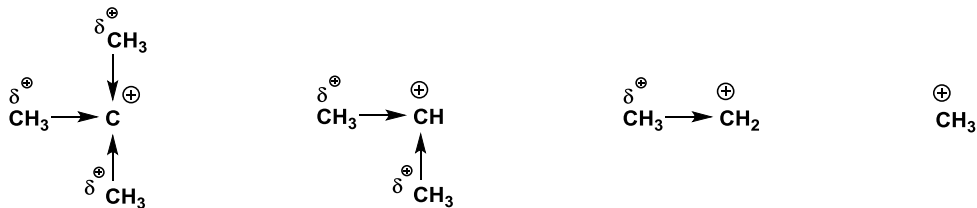
Los iones carbenio, en general, son inestables. Su estabilidad crece con el grado de dispersión –de deslocalización– de su carga positiva, razón de su inestabilidad.

Hay distintas posibilidades de deslocalización de la carga:

- a) **Por conjugación** con un resto insaturado: deslocalización por resonancia

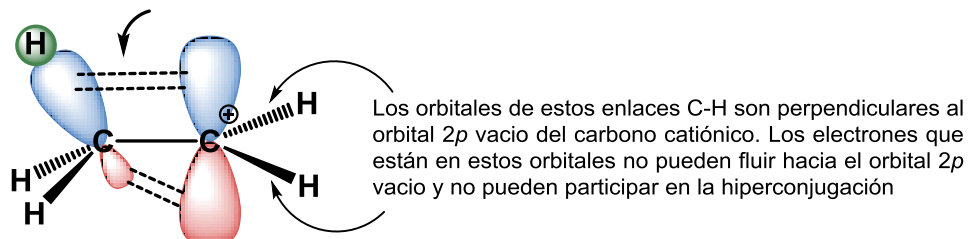


- b) **Por efecto inductivo**: la inestabilidad es tan grande que desencadenan fuertes efectos inductivos (donación de densidad electrónica a través de los enlaces sigma de la molécula) ya que el átomo cargado positivamente retira densidad electrónica de los grupos alquilo unidos a él. A mayor número de sustituyentes alquílicos sobre el carbono positivo, mayor grado de dispersión la carga y por lo tanto mayor estabilidad.

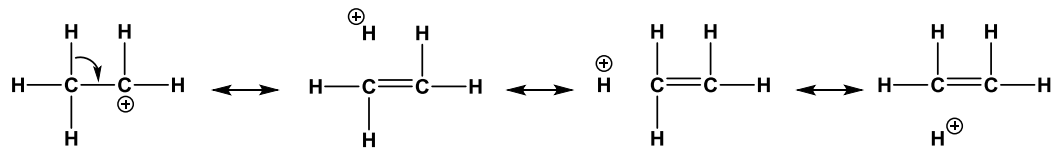


- c) **Por hiperconjugación**: los grupos alquilo adyacentes al carbono positivo tienen enlaces  $\sigma$  entre el carbono y el hidrógeno. El par de electrones en este enlace sigma se deslocaliza en el orbital  $p$  vacío, estabilizando al átomo de carbono electrón deficiente. **Este tipo de solapamiento entre un orbital  $p$  vacío y un enlace sigma se llama hiperconjugación.**

Deslocalización de electrones desde un enlace C-H adyacente hacia el orbital  $2p$  vacío del átomo de carbono cargado positivamente

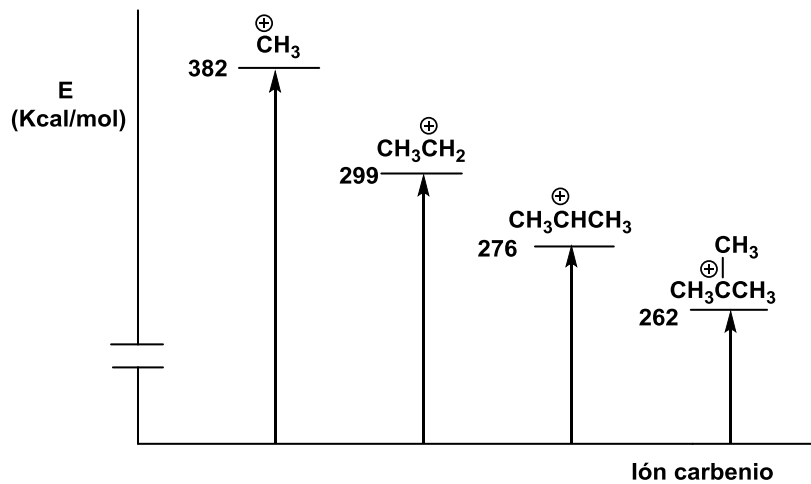


Según este procedimiento, el catión etilo puede describirse con cuatro estructuras canónicas transformables unas en otras por efectos hiperconjugativos que suponen la compartición entre los dos átomos de carbono de los pares de electrones de los tres enlaces C-H del grupo metilo:

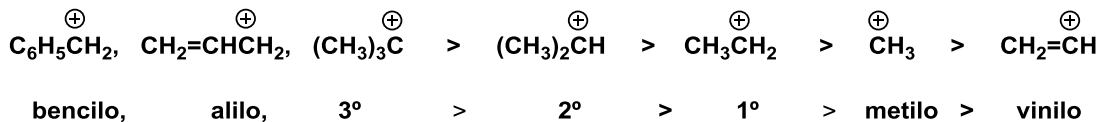


Esta representación es otra manera de explicar la dispersión de la carga entre todos los átomos del catión. En el catión metilo no es posible recurrir a estructuras canónicas como las representadas, mientras que para el catión isopropilo son posibles siete y diez en el *tert*-butilo.

Si representamos la energía de los iones carbenio alquílicos tenemos

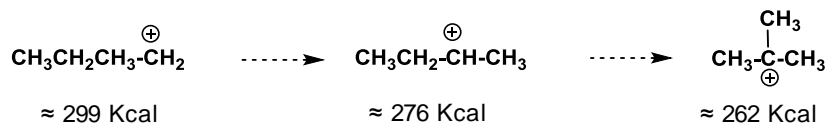


De acuerdo con lo que hemos indicado se puede establecer un orden general de estabilidad de iones carbenio:



### Autoestabilización de iones carbenio

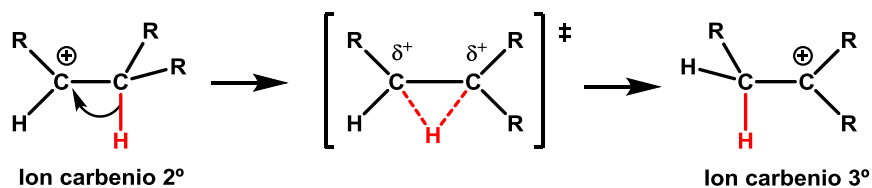
Como especies muy poco estables, de gran contenido energético y energías muy distintas, se autotransforman unos en otros en orden a alcanzar la máxima estabilidad.



Existen dos mecanismos o modos de autoestabilización de iones carbenio:

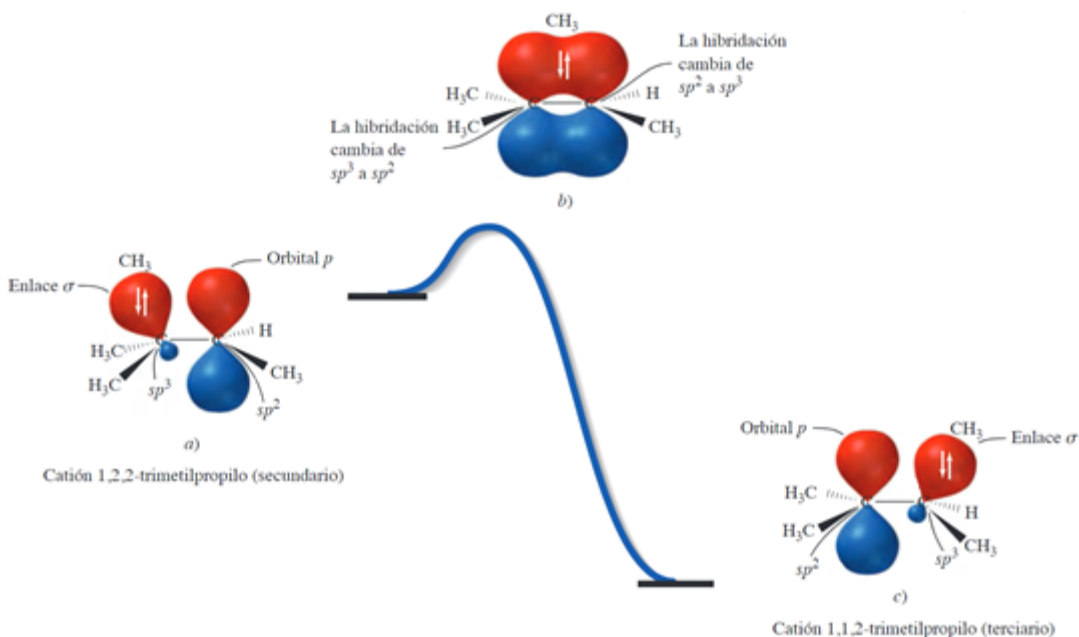
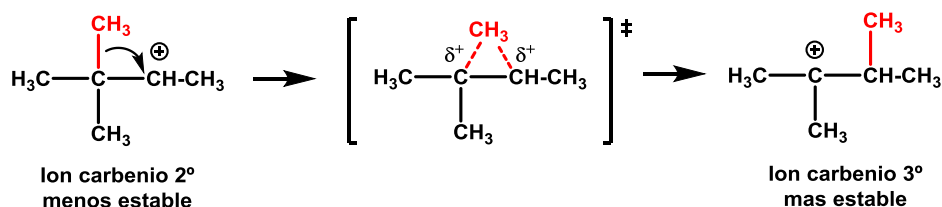
#### a) Migración de iones hidruro: mecanismo de Withmore

Se produce la migración de iones hidruro obteniéndose un ión carbenio más estable.



**b) Transposición de Wagner Meerwein de grupos alquilo**

Los grupos alquilo pueden transponerse también para estabilizar los iones carbenio, en especial si el carbono en  $\alpha$  respecto al cargado no posee hidrógenos.



Representación de los orbitales en la migración del metilo en el catión 1,2,2-trimetilpropilo. La estructura (a) es el ión carbenio 2° inicial; la estructura (b) es el estado de transición de la migración del metilo, y la estructura (c) es el ión carbenio 3° final

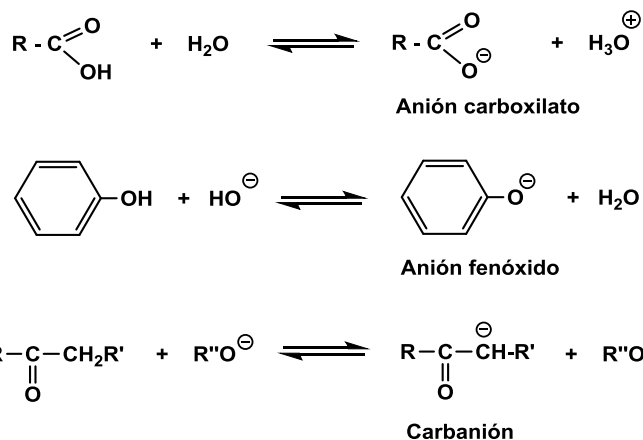
Esquema procedente del libro QUÍMICA ORGÁNICA, F.A. Carey y R. M. Giuliano, 9ª ed. Edit McGraw-Hill, 2014, Capítulo 5, pag 191.

## CARBANIONES: FORMACIÓN, ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD

Un **carbanión** es un **átomo de carbono trivalente con una carga negativa**. Hay **ocho electrones alrededor del átomo de carbono** (tres enlaces y un par de electrones no compartido), por lo tanto es **rico en electrones y nucleofílico**.

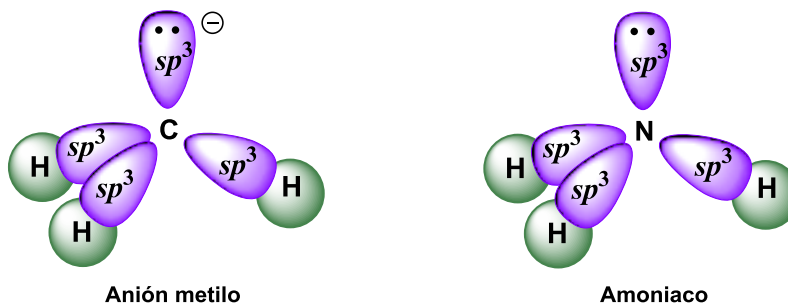
### 1. Formación de carbaniones

Se originan en reacciones ácido-base, en las que el compuesto orgánico actúa como ácido protónico:



### 2. Estructura de carbaniones

Un carbanión tiene la misma estructura electrónica que una amina (se dice que son isoelectrónicos con las aminas) como se puede observar comparando las estructuras del carbanión metilo y del amoniaco:



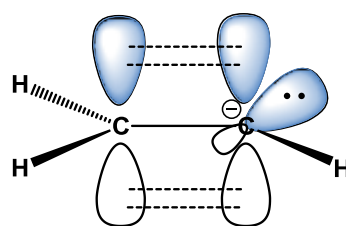
La hibridación y los ángulos de enlace de un carbanión se parecen a los de una amina. **El átomo de carbono del carbanión tiene una hibridación  $sp^3$  y es tetraédrico**. Una de las posiciones del tetraedro está ocupada por un par de electrones no compartido.

Como las aminas, **los carbaniones son nucleófilos y básicos**, pero debido a la carga negativa son nucleófilos más fuertes y bases más fuertes que las aminas.

Debido a que un carbanión sencillo tiene una hibridación  $sp^3$ , el carbono carbaniónico puede, en principio, ser un centro de quiralidad. En la mayoría de los casos, sin embargo, la inversión de la configuración de los carbaniones es rápida y resulta en una mezcla racémica.

**Cuando el carbono carbaniónico está adyacente a un sistema  $\pi$ , la hibridación  $sp^2$  es preferida** puesto que la carga negativa puede estabilizarse por resonancia a través del orbital  $p$ .

Cuando en el átomo de carbono aniónico existe un doble enlace (intermedios vinílicos) se mantiene la hibridación  $sp^2$  de este átomo de carbono y con ello la planaridad del agrupamiento.



Carbanión vinilo

### 3. Estabilidad de carbaniones

En general, son poco estables por la acumulación de carga negativa, por lo tanto son bases fuertes. La facilidad de formación de los carbaniones y en cierta manera, la estabilidad relativa de los mismos, se puede evaluar considerando la fortaleza de los ácidos conjugados correspondientes, ya que cuanto más débiles sean más difícilmente formarán el correspondiente carbanión, que resultará menos estable. En la siguiente tabla se indican los correspondientes valores de  $pK_a$  aproximados con relación al agua de los hidrocarburos que pueden originar los carbaniones más característicos.

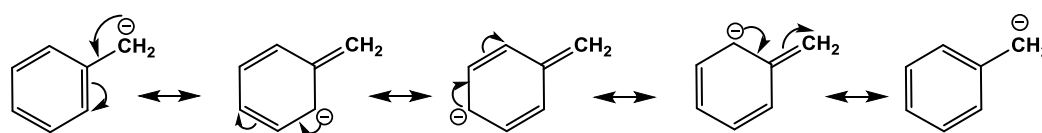
HIDROCARBURO (ácido)	CARBANIÓN (base conjugada)	$pK_a$
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{CH}\equiv\text{C}:\ominus$	25
		40
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}\ddot{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$	42
		43
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	$\text{CH}_2=\ddot{\text{C}}\text{H}^\ominus$	44
$\text{CH}_3-\text{H}$	$\ddot{\text{C}}\text{H}_3^\ominus$	48
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\ddot{\text{C}}\text{H}_2^\ominus$	50
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{C}}\text{H}^\ominus$	51
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}:\ominus$	-

Los valores tabulados ponen en evidencia que para los carbaniones hidrocarbonados se puede establecer el siguiente orden de estabilidad:

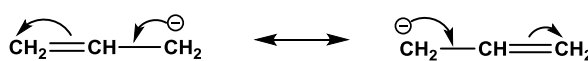


De los valores de esta tabla deducimos que cuanto más estable es el anión más ácido es el compuesto de partida

Es decir, el carbanión hidrocarbonado más estable y fácil de formar es el **anión etinilo o acetiluro** debido a que su carga negativa descansa sobre un átomo de carbono con hibridación  $sp$ , que la soporta muy bien por su mayor electronegatividad. Siguen después los **carbaniones bencílicos y alílicos**, cuya carga negativa está muy deslocalizada por resonancia como en el caso de los radicales e iones carbenio análogos:



Carbanión bencilo

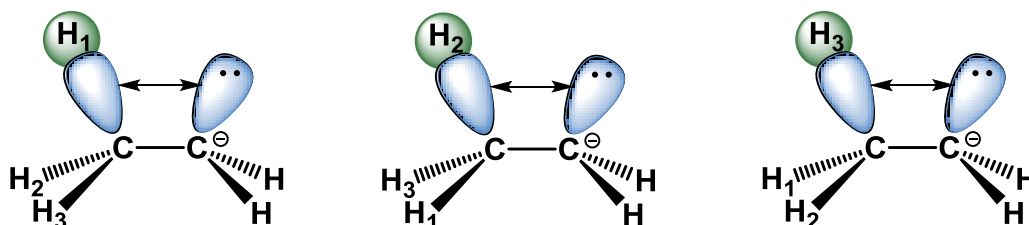


Carbanión alilo

Es también lógico que los **carbaniones fenilo y vinilo** sean más estables que los alquílicos por estar situada en ellos la carga negativa en un átomo de carbono con hibridación  $sp^2$ , más electronegativo que el átomo de carbono con carga negativa de los alquílicos con hibridación  $sp^3$ .

El orden de estabilidad de los **carbaniones alquílicos**, inverso al de los iones carbenio y radicales análogos, pone de manifiesto que la vecindad de enlaces  $\sigma$  en torno al átomo de carbono negativo inestabiliza el sistema al producirse repulsión electrostática entre el orbital  $sp^3$  en el que están situados los dos electrones no compartidos en el átomo de carbono negativo y cualquiera de las nubes electrónicas que constituyen los enlaces  $\sigma$  situados en el átomo o átomos de carbono contiguos.

Así, mientras que en el carbanión etilo existe tres interacciones desestabilizantes de este tipo:

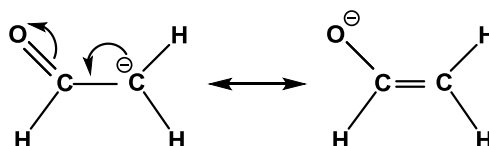


Repulsiones electrostáticas en el carbanión etilo

en el carbanión metilo no existe ninguna por no poseer átomos contiguos. El carbanión metilo es más estable que el etilo y ambos más estables que el isopropilo, que posee seis enlaces C-H en los dos átomos de carbono contiguos. Todavía más inestable es el carbanión *terc*-butilo, que posee nueve interacciones desestabilizantes.

Resulta interesante constatar que cuando las nubes electrónicas que constituyen los enlaces interaccionan con orbitales próximos, si éstos están vacíos (como en los iones carbenio) o contienen un solo electrón (como en los radicales) se produce cierta estabilización, mientras que si están llenos con sus dos electrones (como en los carbaniones) ocurre todo lo contrario.

Finalmente es importante indicar que los carbaniones alquílicos puros, dada su difícil formación e inestabilidad, son relativamente poco frecuentes. Los carbaniones más interesantes son los que poseen como sustituyentes grupos aceptores de electrones capaces de deslocalizar y estabilizar la carga negativa por efectos resonantes e inductivos. Por ejemplo, los halógenos son átomos electrón atractores y pueden estabilizar los carbaniones a través de su efecto inductivo. En cuanto al efecto mesómero, a parte de los ejemplos indicados anteriormente, un grupo carbonilo estabiliza un carbanión adyacente por solapamiento de su enlace  $\pi$  con los electrones no enlazantes del carbanión. La carga negativa está deslocalizada sobre el átomo de oxígeno electronegativo del grupo carbonilo.



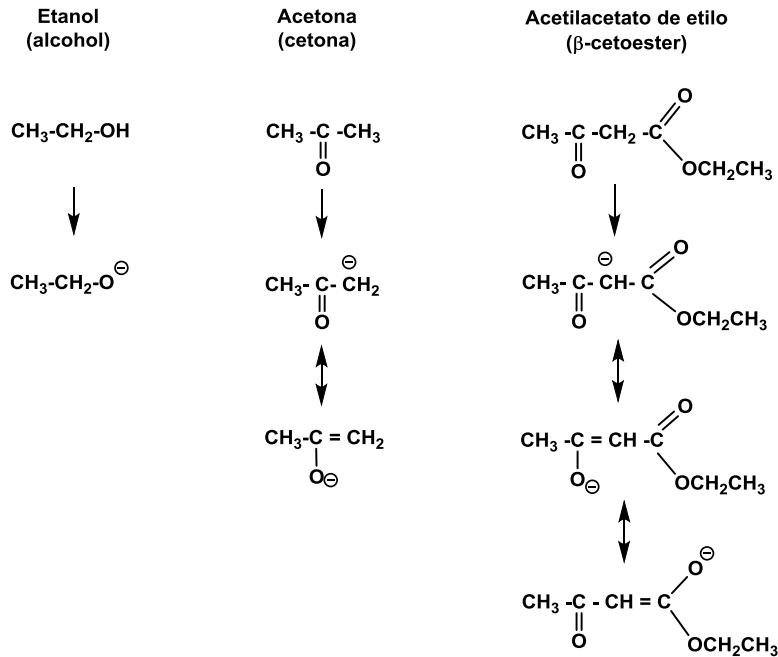
Carbanión estabilizado por resonancia



## ACIDEZ DIFERENCIAL DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

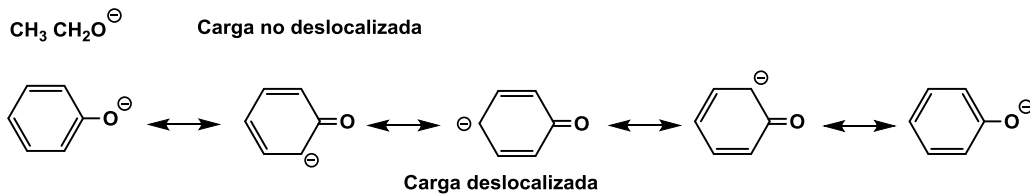
Podemos estudiar la estabilidad de diferentes carbaniones para deducir la acidez diferencial de los compuestos orgánicos.

### a) ¿Cuál de estos compuestos es más ácido?

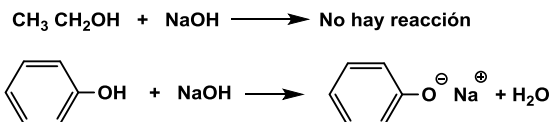


Será más ácido el compuesto cuya **base conjugada, un carbanión**, sea más estable. En este caso será el acetilacetato de etilo.

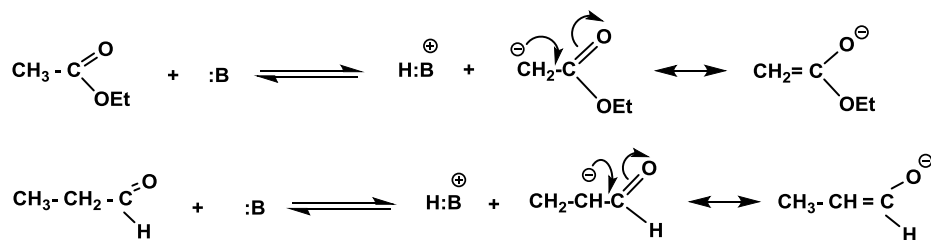
### b) ¿Es más ácido un alcohol o un fenol?



La acidez del fenol es superior, de hecho



### c) ¿Serán ácidos un éster, un aldehído...?



Serán ácidos si poseen hidrógenos en  $\alpha$  respecto del grupo insaturado. Sin hidrógenos en  $\alpha$ , el anión habría de originarse necesariamente en otro carbono, con lo cual no sería moderadamente estable puesto que no hay conjugación con el grupo oxigenado y por lo tanto no se forma.

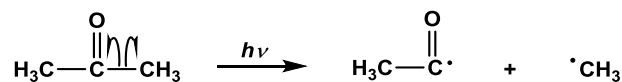
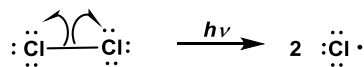
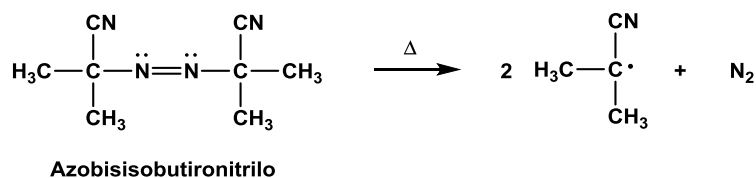
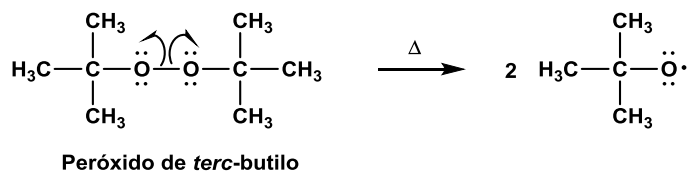
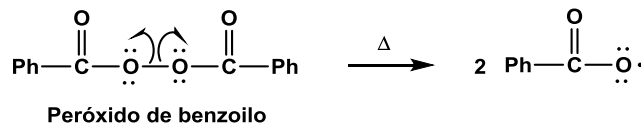
## RADICALES LIBRES

Los **radicales libres** son **grupos con un electrón impar**, sin carga eléctrica asociada. En el caso de **radicales carbonados** tiene tres ligandos.

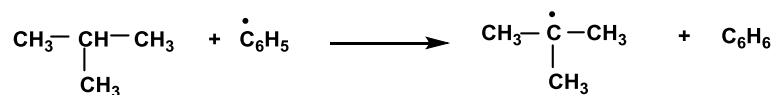
### 1. Formación de radicales libres

La formación de radicales puede tener lugar por:

- a) **Homólisis térmica o fotólisis**: mediante suministro de energía que produce la homólisis de enlaces lábiles



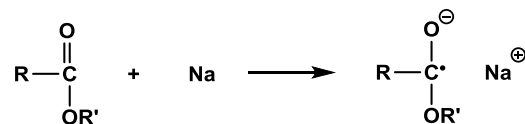
- b) **Colisión con otros radicales**



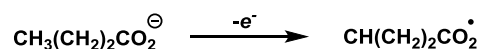
- c) **Procesos redox**

La transferencia de electrones a (o desde) átomos e iones metálicos es un método común para la iniciación de reacciones radicalarias.

Los metales fuertemente electropositivos, como el sodio metálico, también pueden actuar como donadores de electrones, como ocurre por ejemplo en la condensación aciloínica

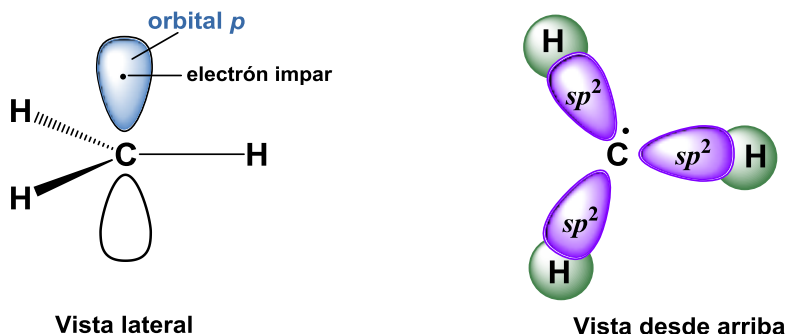


También la oxidación-reducción electroquímica está cobrando importancia en los procesos orgánicos.

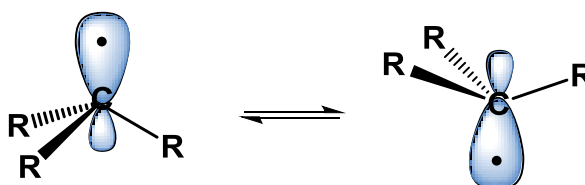


## 2. Estructura de radicales libres carbonados

Los radicales libres pueden ser considerados como **especies planas**, bien porque **posean una hibridación  $sp^2$**  en su **carbono radicalario**, con el **electrón desapareado en el orbital  $p$**  sin hibridar.



O bien por que **posean hibridación  $sp^3$**  y, por consiguiente estructura **piramidal**, pero en un **rápido equilibrio** entre **dos estructuras equivalentes**:



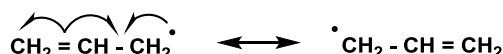
Cuando **en el átomo de carbono radicalario** (al igual que ocurría en los carbonos aniónicos) **existe un doble enlace** (intermedios vinílicos) se **mantiene la hibridación  $sp^2$**  de este **átomo de carbono** y con ello la **planaridad** del agrupamiento.

Como ocurría en los iones carbenio, **el carbono del radical al tener una simetría plana no puede ser un centro de quiralidad**.

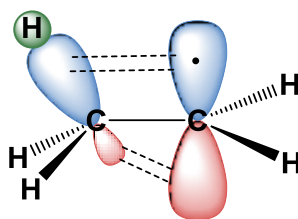
## 3. Estabilidad de radicales libres carbonados

Los radicales, en general, son **especies muy energéticas, muy reactivas e inestables**. La **estabilidad va a depender** del grado de dispersión del electrón impar. Este puede deslocalizarse de distintas formas:

### a) Por resonancia con restos insaturados

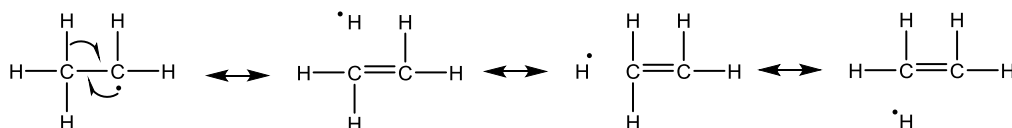


b) **Por hiperconjugación**: los radicales con el electrón impar no conjugado pueden adquirir cierto grado de estabilidad diferencial según el número de hidrógenos sobre el carbono en  $\alpha$ . La hiperconjugación implica la deslocalización de los electrones del orbital  $sp^3$  de un grupo alquilo con el orbital  $p$  parcialmente vacío del carbono radicalario.

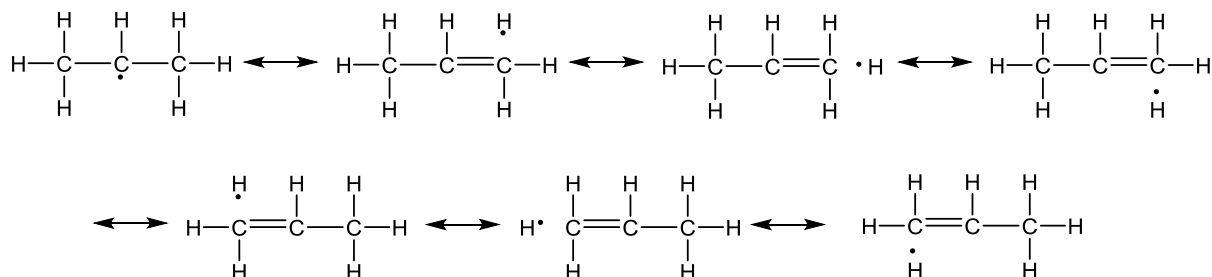


CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·

Este concepto de **hiperconjugación** permite representar, mediante un conjunto de fórmulas, la estabilización de un electrón desapareado por la acción de los enlaces próximos. Según este método, el radical etilo se puede formular mediante cuatro estructuras procedentes unas de otras por desplazamientos de un solo electrón.



La estructura real del radical será intermedia entre las cuatro estructuras de hiperconjugación, lo que supone una deslocalización o apareamiento, a expensas de que los enlaces C-H del átomo de carbono contiguo sean algo menos de un enlace sencillo normal. En el caso del radical metilo no pueden formularse ninguna estructura de hiperconjugación por no existir ningún átomo de carbono contiguo y al no ser posible la hiperconjugación, resulta menos estable. Sin embargo en el caso del radical isopropilo (secundario) pueden formularse 7 estructuras canónicas:



En este caso la hiperconjugación es mucho mayor por estar unido el átomo de carbono radicalico a dos átomos de carbono y poder el electrón desapareado interactuar con mayor número de enlaces. Cuanto más fórmulas canónicas puedan formularse tanto más estable será el radical. Para un radical terciario, como el *terc*-butilo, pueden formularse 10 estructuras. La hiperconjugación es grande y, por consiguiente, la estabilidad.

Como la compenetración de orbitales en la hiperconjugación es poco acusada, **habrá pequeñas diferencias energéticas entre radicales con distinto grado de hiperconjugación**, por lo tanto las reacciones de radicales conducen generalmente a mezclas complejas de productos si la estabilidad relativa de aquellos depende únicamente de la hiperconjugación.

Podemos preguntarnos si se autoestabilizarán los radicales como lo hacían los cationes. La respuesta es que no. No hay autoestabilización por migración de grupos, ya que no hay cargas eléctricas libres y esto lleva a la imposibilidad de migración fácil de iones. Además las diferencias energéticas entre los distintos tipos de radicales alquílicos son muy pequeñas.

Energías de disociación de enlace para algunos enlaces C-H

Enlace	Energía de disociación (Kcal/mol [KJ/mol])
	110 [460]
CH <sub>2</sub> = CH—H	108 [452]
CH <sub>3</sub> —H	104 [435]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —H	98 [410]
	95 [397]
	92 [385]
CH <sub>2</sub> = CH—CH <sub>2</sub> —H	87 [364]
	85 [356]

La estabilidad relativa de los distintos tipos de radicales se deduce de la tabla donde se dan los valores de la energía de disociación de enlace (es decir la energía que debe suministrarse para generar un átomo de hidrógeno radical y un carbono radical)

**Bencilo > alilo > 3° > 2° > 1° > metilo > vinilo > fenilo**

Es importante hacer constar que este orden de estabilidad puede variar por la acción de los sustituyentes que posean. Este orden aquí establecido es para los radicales hidrocarbonados sin sustituyentes.

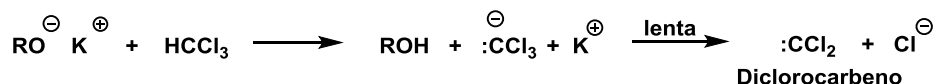
## CARBENOS

Un **carbeno** es una especie reactiva con un **átomo de carbono que posee dos ligandos y está rodeado de seis electrones y no tiene carga formal**. Es **altamente electrón deficiente**, a pesar de su neutralidad, debido a que le faltan dos electrones para tener el octeto necesario para la configuración de los gases nobles.

### 1. Formación de carbenos

Los carbenos se puede obtener mediante dos tipos de procesos:

#### a) Procesos de $\alpha$ -eliminación



#### b) Por termolisis o fotolisis



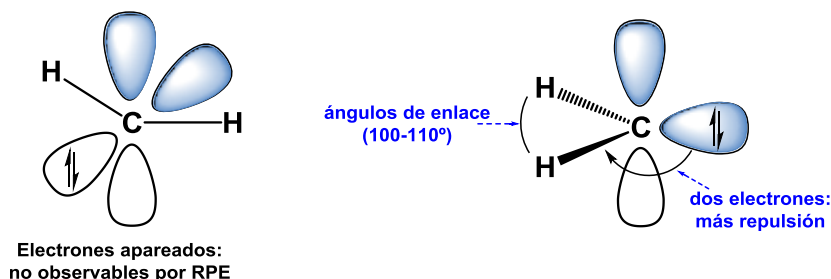
### 2. Estructura de los carbenos

Un átomo de carbono con dos enlaces  $\sigma$  tiene una geometría digonal. Además de los electrones que participan en los dos enlaces covalentes están presentes dos electrones no enlazantes. Dependiendo del estado de espín de estos dos electrones pueden dividirse en dos tipos:

**a) Carbeno singlete:** tiene el par de electrones apareados en un orbital  $sp^2$  y tiene un orbital  $p$  vacío. No pueden ser observados por RPE, por lo tanto no tendrán electrones desapareados. Los ángulos de enlace están comprendidos entre  $100$ - $110^\circ$ . Algunos de los carbenos que suelen encontrarse en este estado de espín son:



#### CARBENO SINGULETE

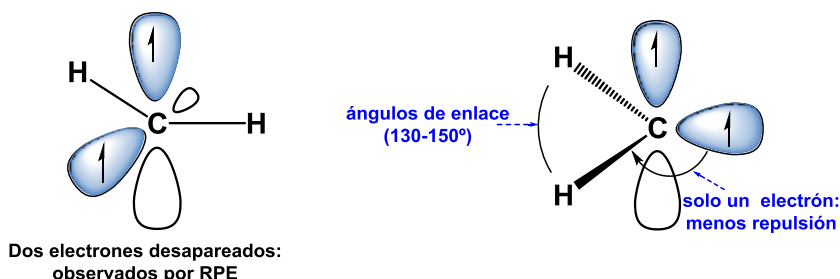


El orbital  $p$  vacío es **electrófilico** y el par de electrones apareados es **nucleofílico**.

**b) Carbeno triplete:** tiene dos electrones desapareados, uno en un orbital  $sp^2$  y el otro en un orbital  $p$ . Por RPE se observa la presencia de electrones desapareados. Los ángulos de enlace están comprendidos entre  $130$ - $150^\circ$ . Algunos carbenos que suelen encontrarse en este estado de espín son:



#### CARBENO TRIPLETE



La existencia de dos estados de espín diferente explica el diferente comportamiento de los carbenos singlete y triplete hacia la RPE; la ocupación de orbitales también explica los ángulos de enlace menores en el carbeno singlete, en el que el par de electrones en el orbital  $sp^2$  ejerce mayor repulsión.

Muchos carbenos, como el  $\text{CH}_2$ , pueden encontrarse en cualquiera de los dos estados, aunque uno de ellos puede ser más estable.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Foundations of Organic Chemistry, **Michael Hornby and Josephine Peach**, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1995, Tema 2 "*Mechanisms*", pag 18.
- Organic Chemistry, **M. A. Fox and J. K. Whitesell**, 3<sup>a</sup> ed., Jones and Bartlett Publishers, 2003, Tema 6 "*Understanding organic reactions*", pag 269, tema 7 "*Mechanisms of organic reactions*", pag 319.
- Química Orgánica. I Conceptos básicos, **J. Luis Soto Cámara**, Editorial Síntesis, 1999, Tema 8 "*Mecanismos de reacción*", pag 138; Tema 9 "*Ruptura y formación de enlaces. Intermedios de reacción*", pag 152; tema 10 "*Estabilidad de intermedios de reacción*", pag 163.
- Química Orgánica, Volumen I, **L. G. Wade, Jr.**, Pearson, 9<sup>a</sup> ed., 2017, Tema 4 "*El estudio de las reacciones químicas*", pag 155.
- Organic Chemistry, **Maitland Jones, Jr.**, 5<sup>a</sup> ed., W.W. Norton & Company, 2014, Tema 7 "*Substitution reactions: 7.4. Equilibrium and Reactions Rates. Thermodynamics and Kinetics*", pag 274.
- Química Orgánica, **J. McMurry**, 8<sup>a</sup> ed., Cengage Learning, 2012, Tema 6 "*Perspectiva de las Reacciones Orgánicas*", pag 184.
- Química Orgánica, **F.A. Carey y R. M. Giuliano**, 9<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, 2014, Tema 5, "*Estructura y preparación de alquenos: 5.13. Transposiciones en la deshidratación de los alcoholes*" pag 191.
- Organic Chemistry, **Clayden, Greeves and Warren**, 2<sup>a</sup> ed., Oxford University Press, 2012, tema 38 "*Synthesis and reactions of carbenes*", pag 1003.
- Organic Chemistry, **J. Gorzynski Smith**, 4<sup>o</sup> ed., McGraw-Hill, 2014, tema 6 "*Understanding Organic Reactions*", pag 205.