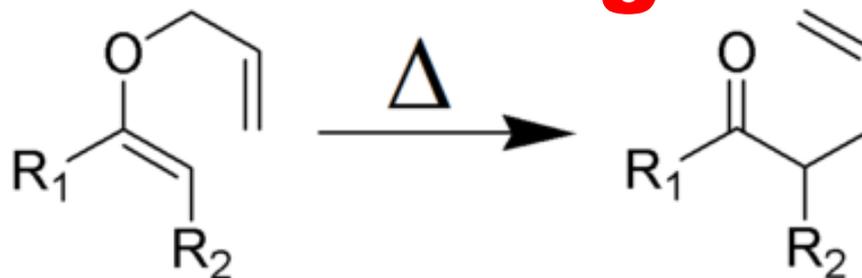




República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año

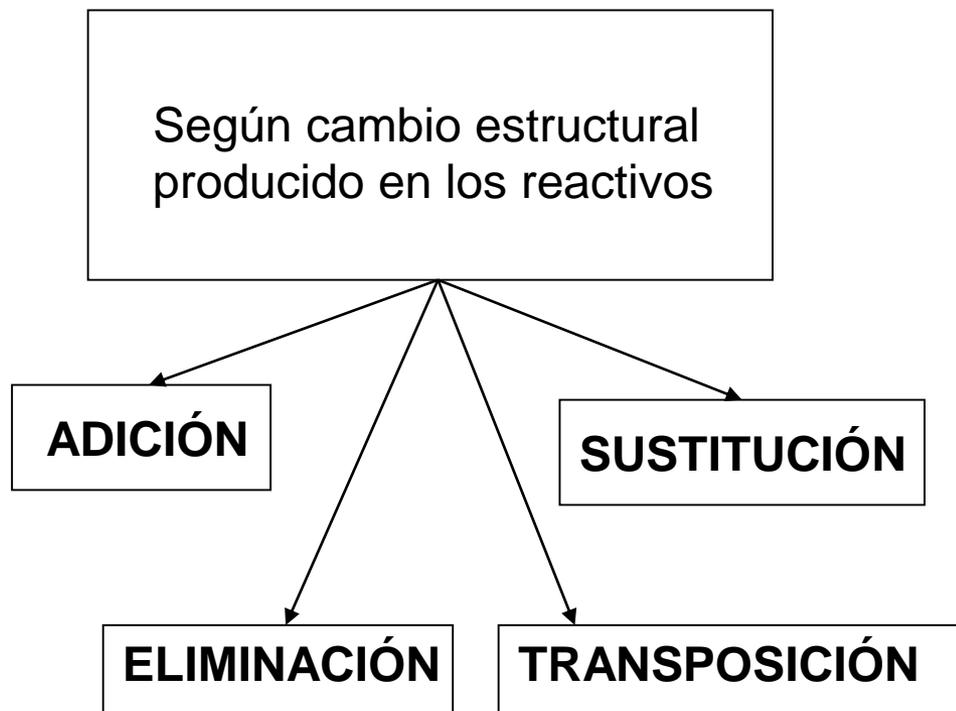


Tema IX: Reacciones Orgánicas



Prof. Luis E. Aguilar R.

1.- CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

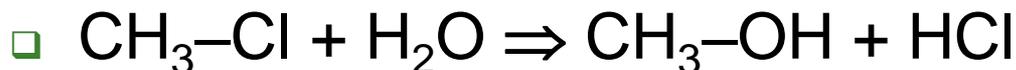


Reacciones químicas principales

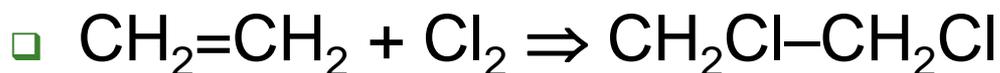
**MUY
IMPORTANTE**

■ Sustitución:

□ un grupo entra y otro sale.



■ Adición: a un doble o triple enlace



■ Eliminación: de un grupo de átomos.

□ Se produce un doble enlace



■ Redox: (cambia el E.O. del carbono).

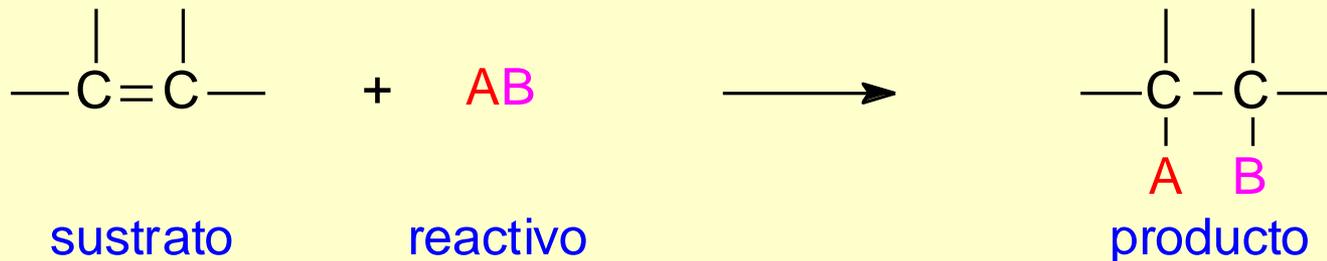


SITIOS REATIVOS

- **ALCANOS** **RH**
- **ALQUENOS** **DOBLE ENLACE**
- **ALQUINOS** **TRIPLE ENLACE**
- **ARENOS** **ArH**

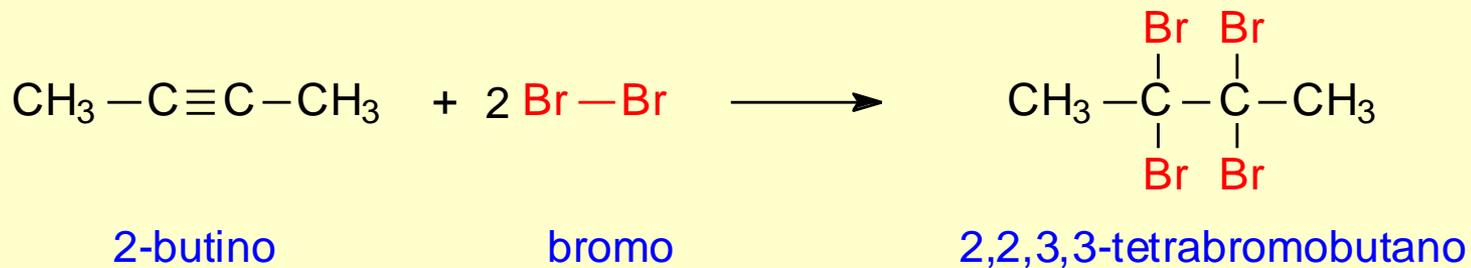
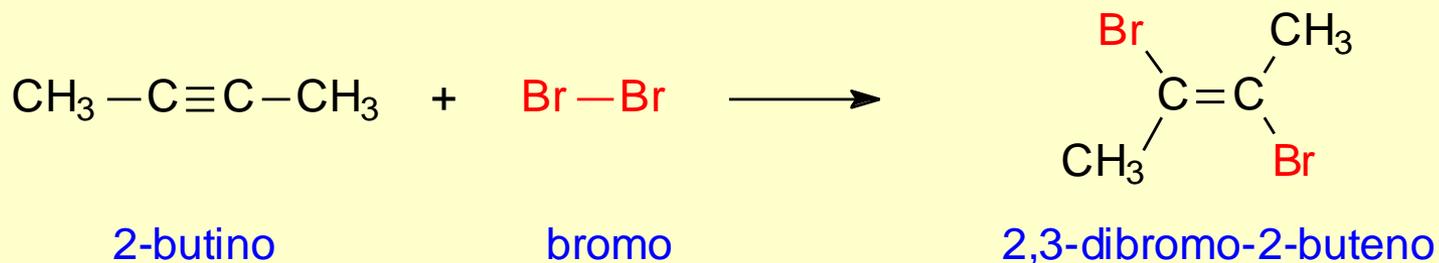
Reacciones de adición

Ocurren cuando las moléculas poseen dobles o triples enlaces y se le incorporan dos átomos o grupos de átomos disminuyendo la insaturación de la molécula original.



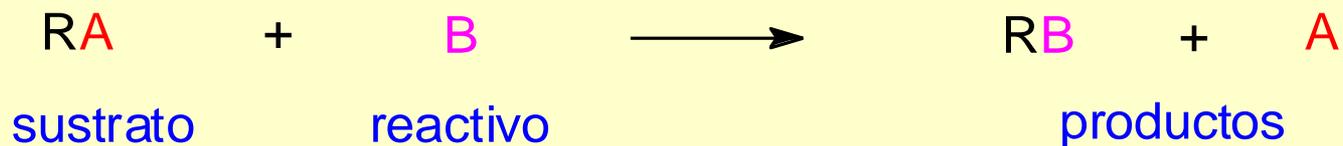
Reacciones de adición

Ejemplos:



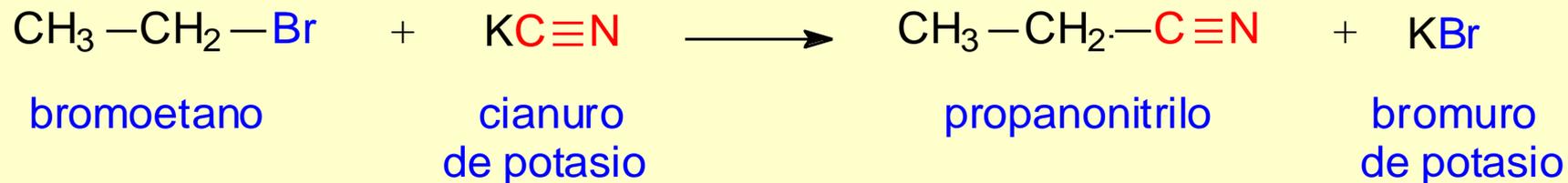
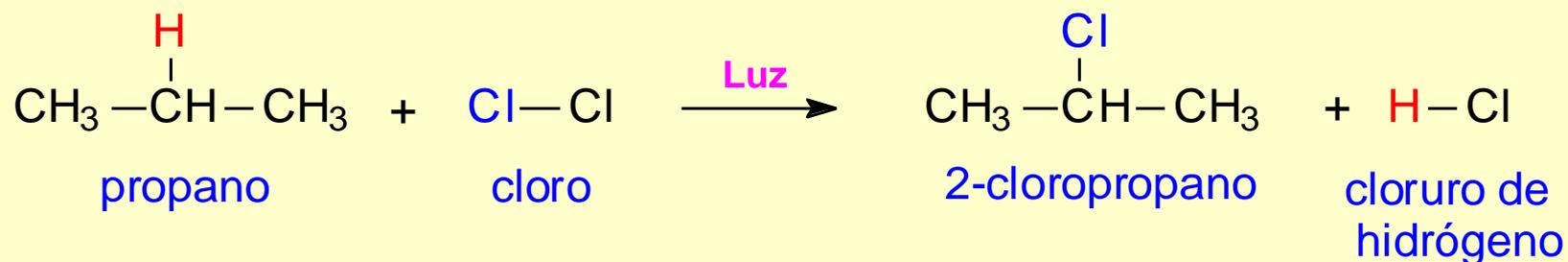
Reacciones de sustitución

Son aquéllas en las que un átomo o grupo de átomos del sustrato son sustituidos por un átomo o grupo de átomos del reactivo.



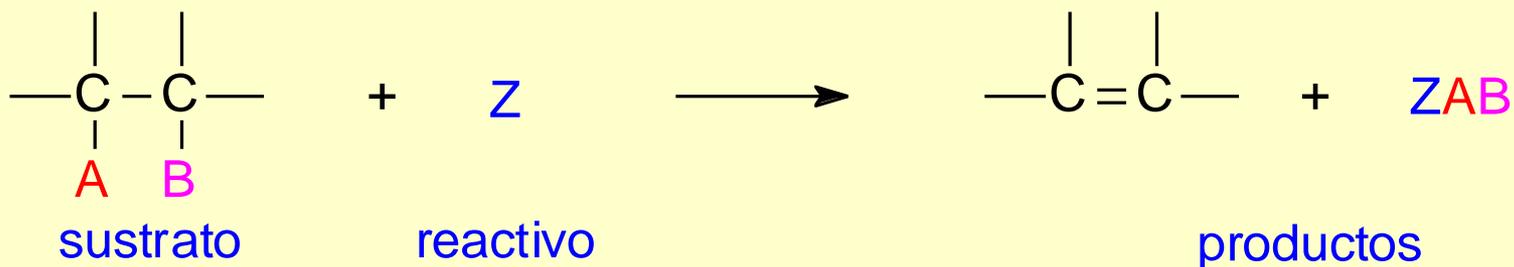
Reacciones de sustitución

Ejemplos:



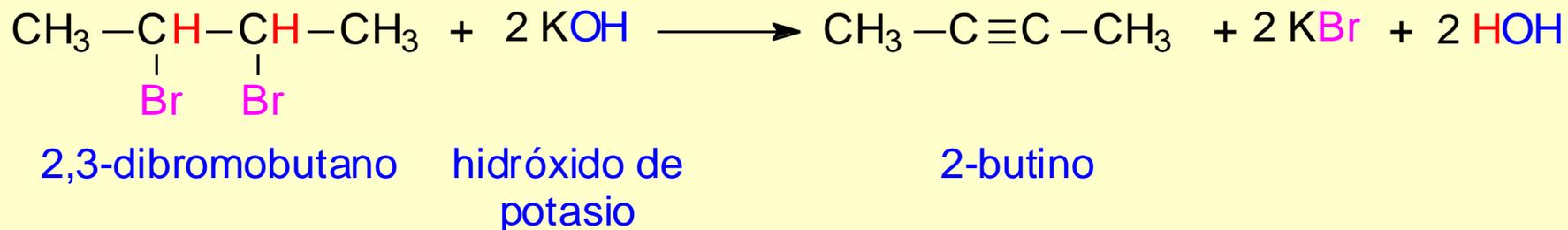
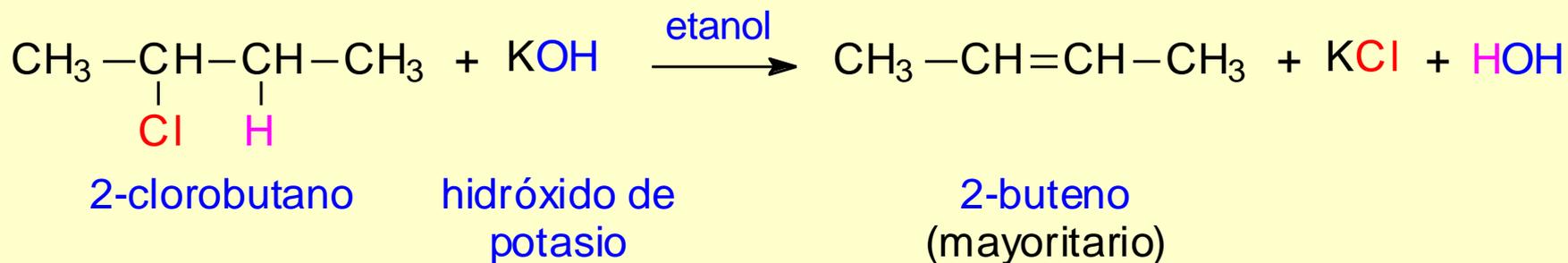
Reacciones de eliminación

Dos átomos o grupos de átomos que se encuentran en carbonos adyacentes se eliminan generándose un doble o triple enlace. Es la reacción opuesta a la adición.



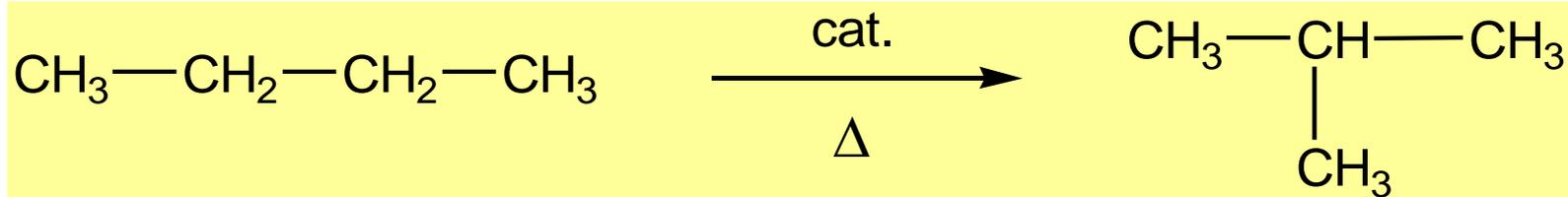
Reacciones de eliminación

Ejemplos:

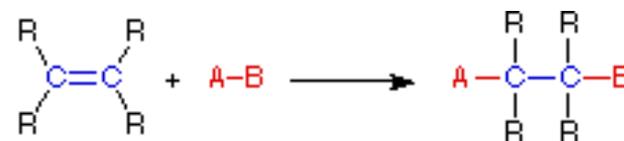


Reacciones de transposición

Esta clase de reacciones consisten en un reordenamiento de los átomos de una molécula que origina otra con estructura distinta



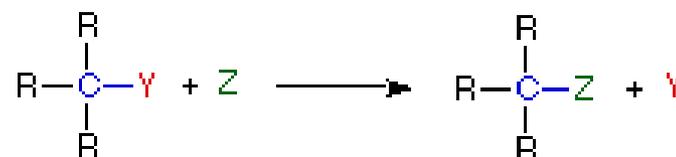
REACCIÓN DE ADICIÓN



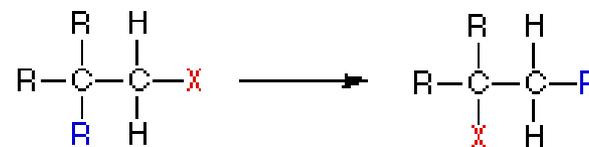
REACCIÓN DE ELIMINACIÓN



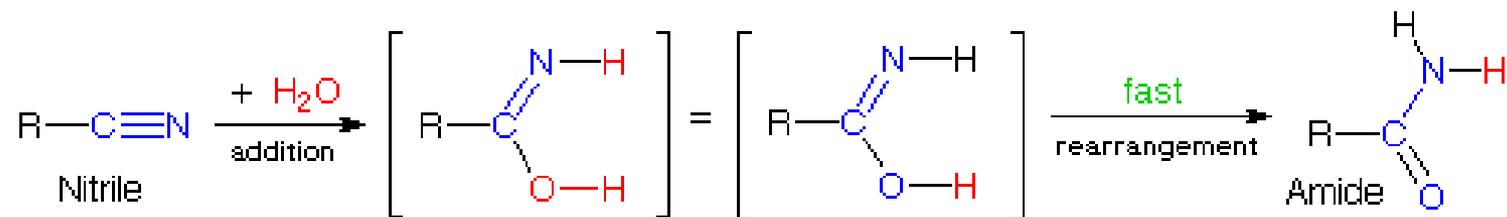
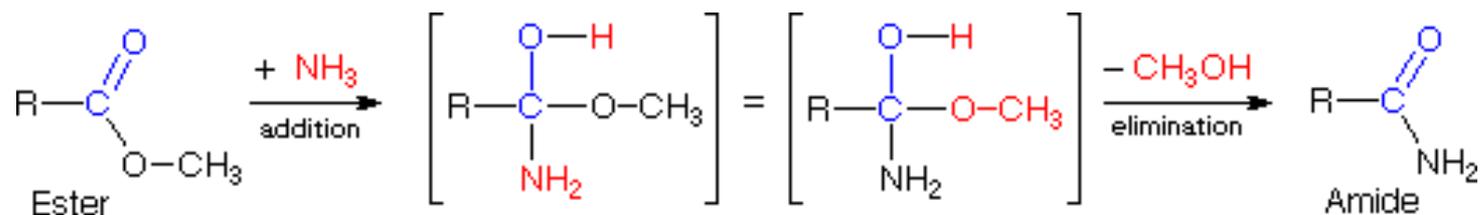
REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN



REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN



LAS REACCIONES COMUNES PUEDEN SER COMBINACIÓN DE DIVERSOS TIPOS DE REACCIÓN



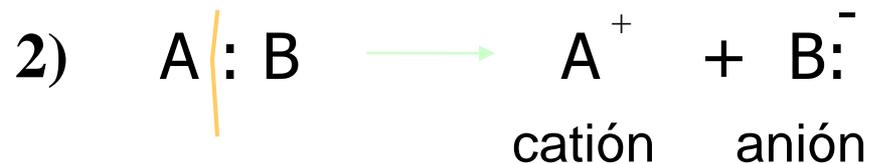
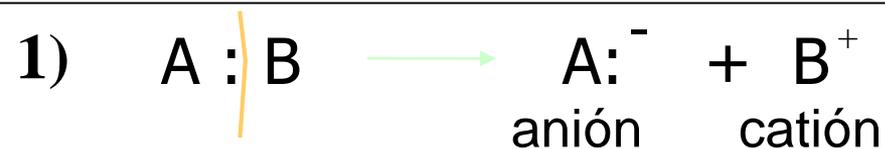
OTRAS MANERA DE CLASIFICAR LAS REACCIONES ORGÁNICAS

Según la manera en que se rompen los enlaces

Reacciones de homólisis



Reacciones de heterólisis

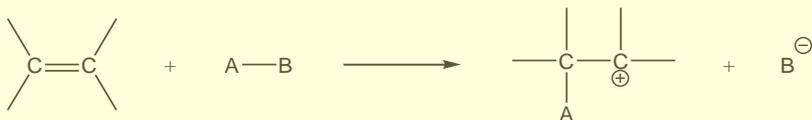


Según la manera en que se forman y rompen los enlaces

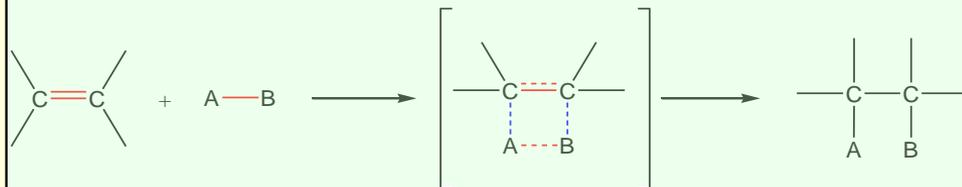
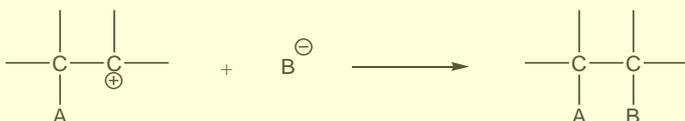
Reacciones no concertadas

Reacciones concertadas

1ª etapa



2ª etapa

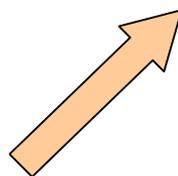


La rotura y formación de enlaces se produce en etapas separadas. Se forman especies intermedias más o menos estables.

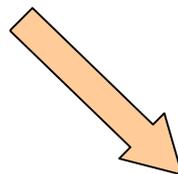
La rotura y formación de enlaces se produce simultáneamente.

Rupturas de un enlace covalente

Tipos de rupturas



Homolítica



Heterolítica

Rupturas homolíticas

* Se forman radicales libres



Los productos pueden ser átomos libres o grupos de átomos.

Por ejemplo:

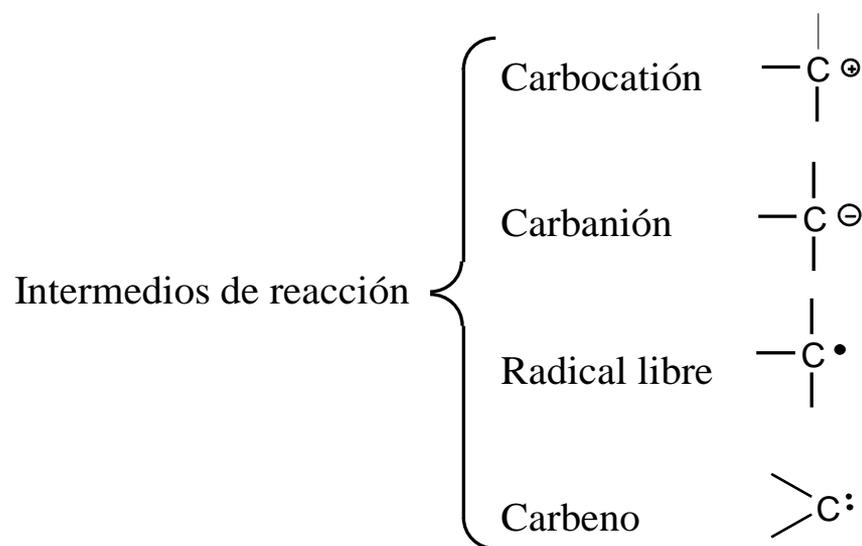


Para la ruptura de un enlace se necesita aporte de energía: calor, luz, presencia de un radical, etc.



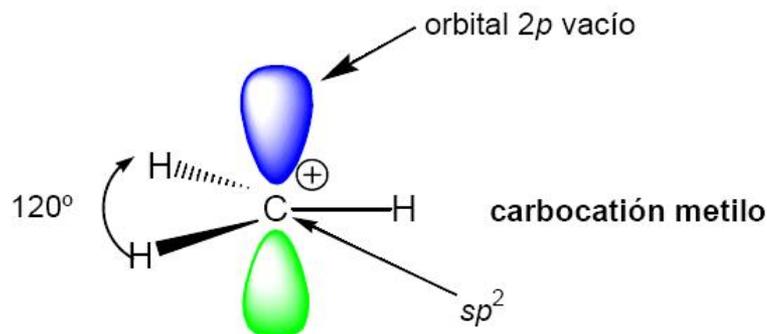
Intermedios de reacción.

Son especies intermedias que se forman a medida que la reacción avanza desde los reactivos hacia los productos. Son menos estables que los reactivos y que los productos y tienen una vida media muy corta en la mezcla de reacción

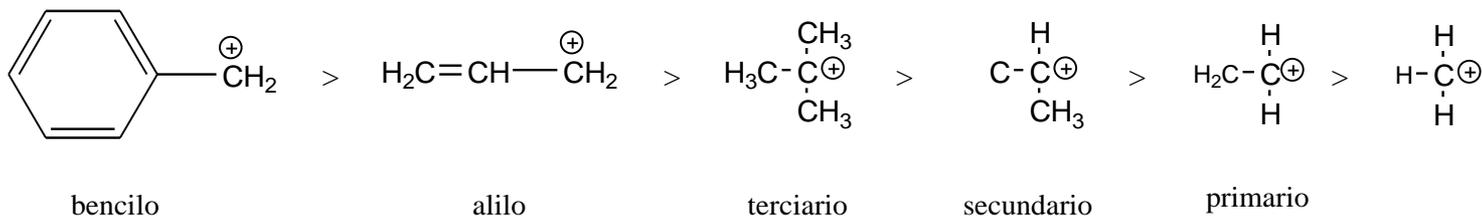


Carbocationes

Un carbocatión tiene hibridación sp^2 con una estructura plana y ángulos de enlace de 120°

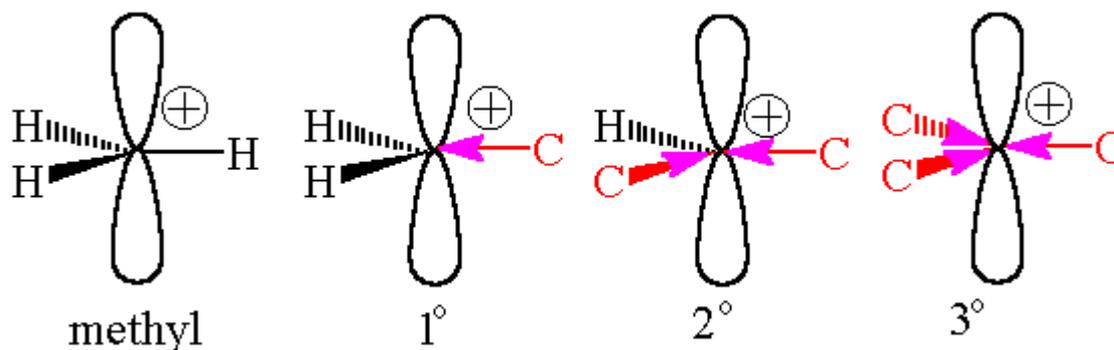


Se ha observado experimentalmente que la estabilidad de los carbocationes aumenta con su grado de sustitución

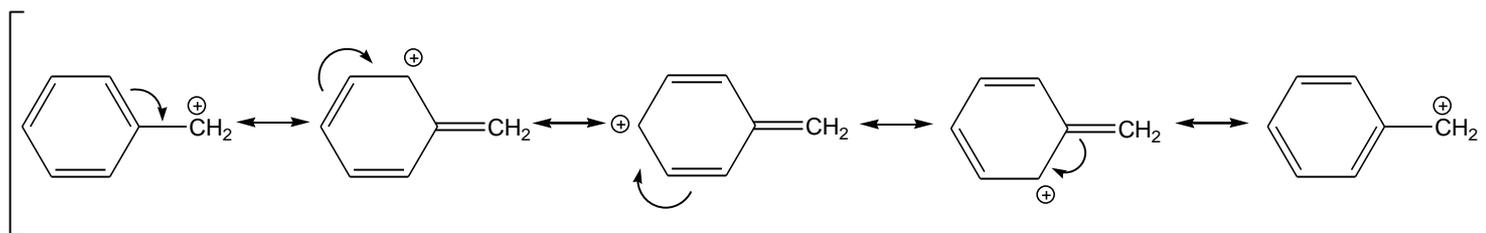


Aumento de la estabilidad de los carbocationes

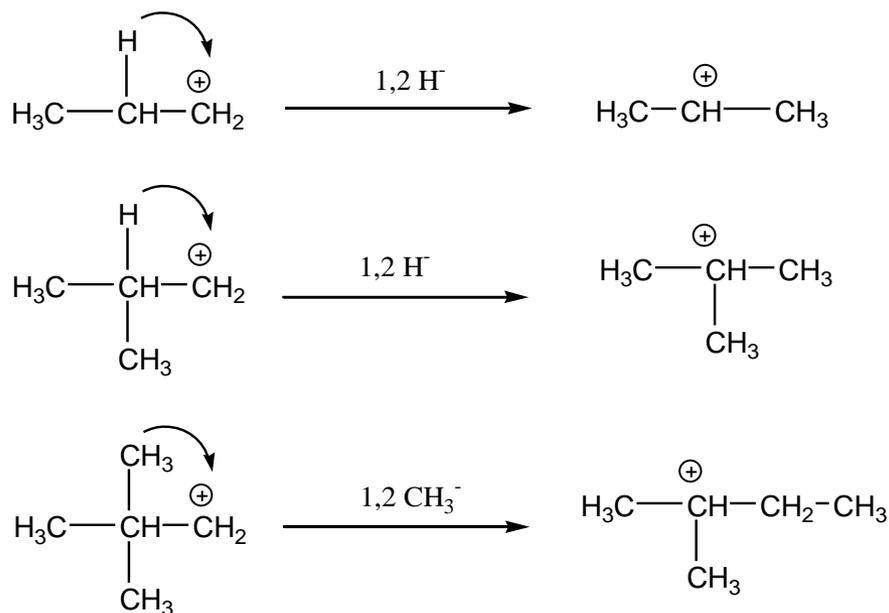
El efecto inductivo de los cadenas alifáticas es una donación de la densidad electrónica de los enlaces sigma al centro catiónico, lo que provoca una estabilización del sistema al disminuir el déficit de densidad electrónica del carbono sp^2



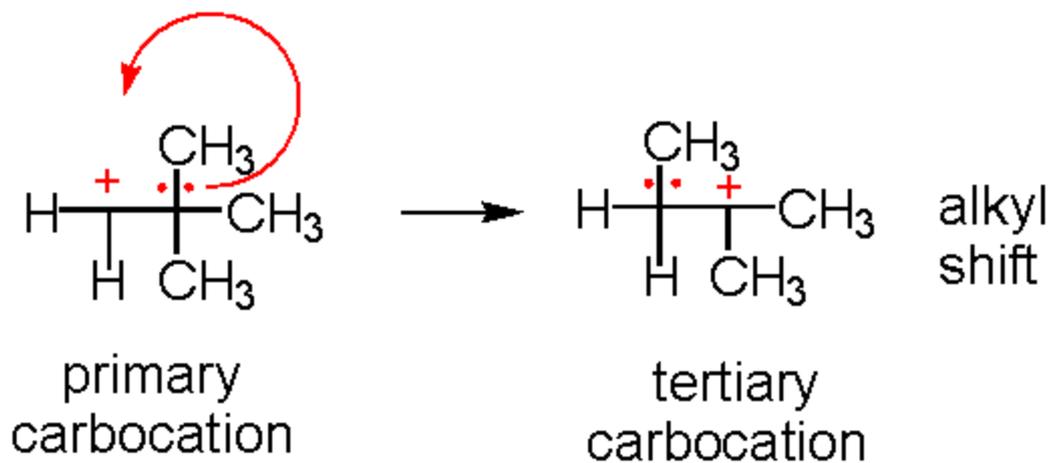
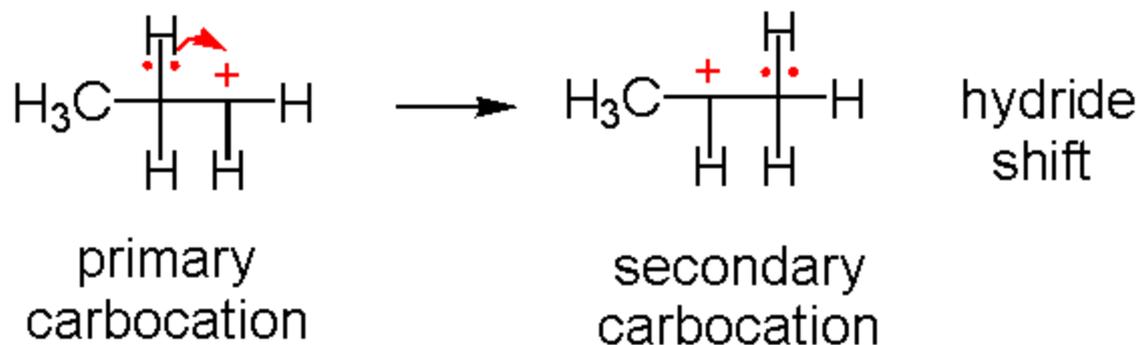
El efecto conjugativo o resonante también puede contribuir a la estabilidad de los carbocationes.



Los carbocationes presentan una característica muy importante que es la **transposición**

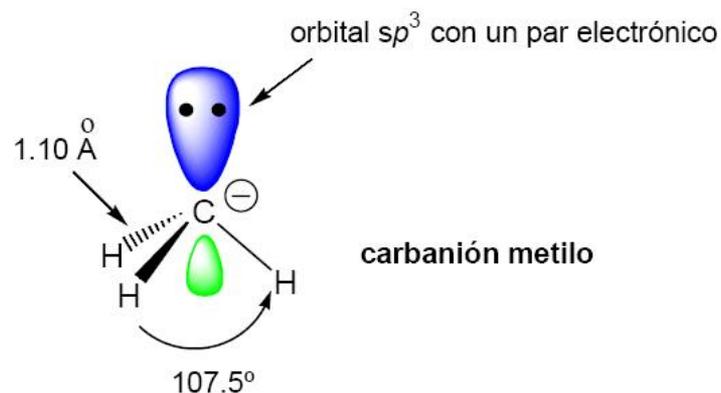


La transposición consiste en la migración de un átomo de hidrógeno o resto alquilo con su par de electrones desde un carbono vecino al que tiene la carga hacia el carbono con carga positiva, de manera que ahora la carga está en el carbono de donde procedían los átomos que han emigrado.



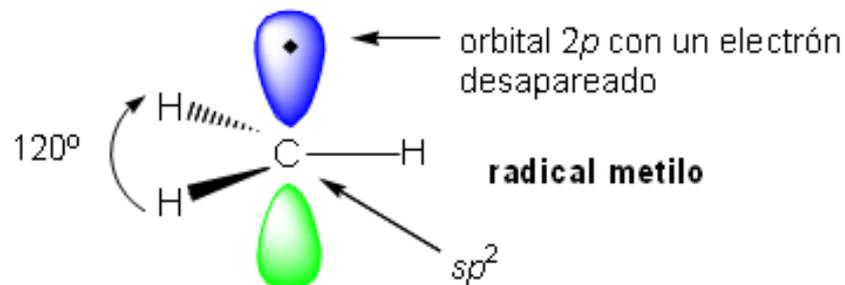
Carbaniones

El carbanión es una especie cargada negativamente. Alrededor del átomo de carbono hay ocho electrones que corresponden a los tres enlaces y a un par solitario. El átomo de carbono del carbanión presenta hibridación sp^3 y es, por tanto, tetraédrico. Una de las posiciones tetraédricas está ocupada por el par solitario de electrones



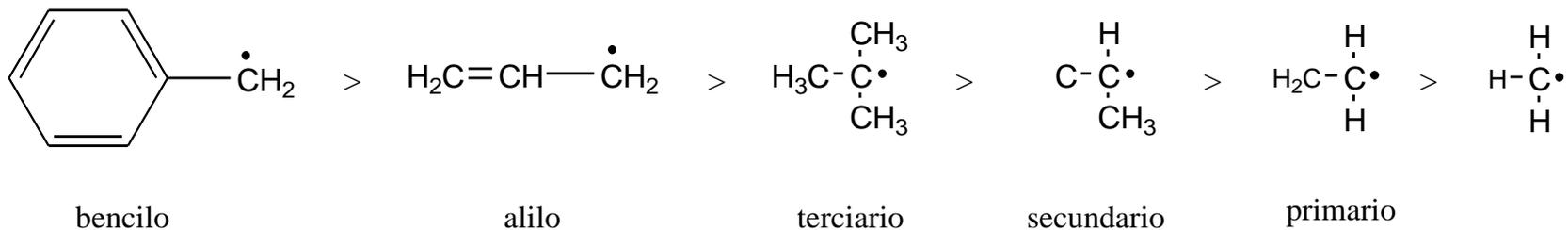
Radicales

Los radicales libres presentan hidridación sp^2 en el átomo de carbono deficiente en electrones y son planos. A diferencia de los carbocationes el orbital p no está vacío sino que contiene al electrón desapareado



al igual que un carbocatión, es una especie deficiente en electrones porque le falta el octeto alrededor del átomo de carbono

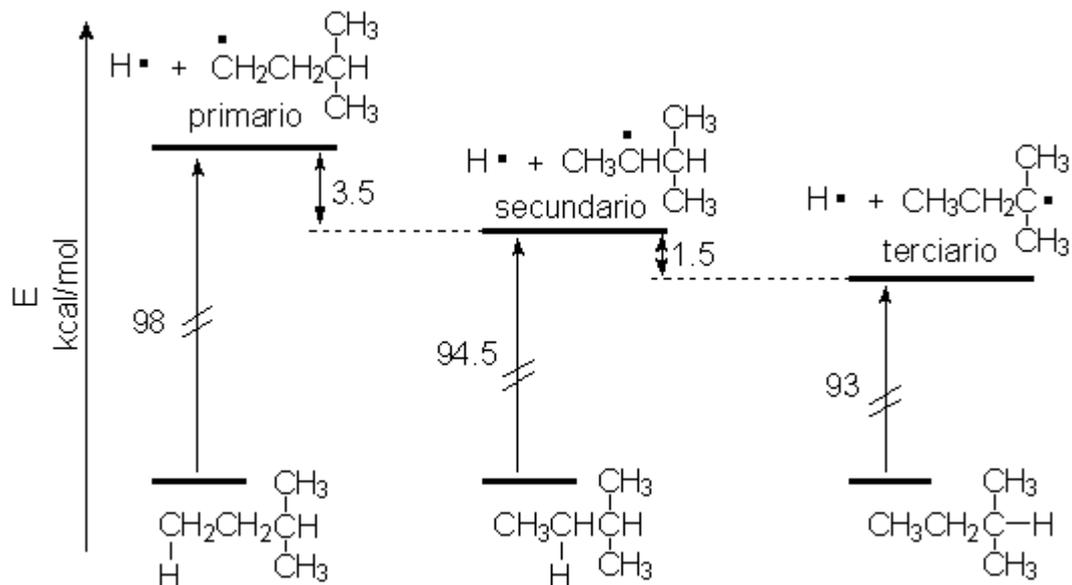
Al igual que los carbocationes, los radicales también se estabilizan por el efecto inductivo electrón-dador que ejercen las cadenas alquílicas



Aumento de la estabilidad de los radicales

Enlace C-H	Radical	Tipo	ΔH^0
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}\cdot$	metilo	105
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\cdot$	primario	98
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$	primario	98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2\cdot \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	primario	98
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}\cdot \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	secundario	95
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terciario	92

Es más fácil romper un enlace C-H de tipo terciario (92 kcal/mol) que uno secundario (95 kcal/mol) o que uno primario (98 kcal/mol). Romper homolíticamente el metano es especialmente difícil (105 kcal/mol). ¿**Cuál es la razón?**.

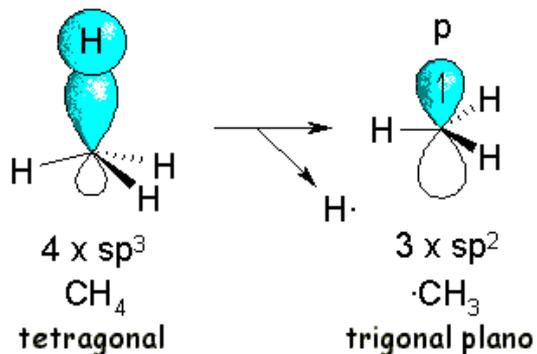


La diferencia de energía debe atribuirse a la diferente estabilidad de los radicales resultantes. Así, el radical terciario es 1.5 kcal/mol más estable que el secundario y éste a su vez 3.5 kcal/mol más que el primario

Orden de estabilidad

Radical terciario > secundario > primario > CH₃

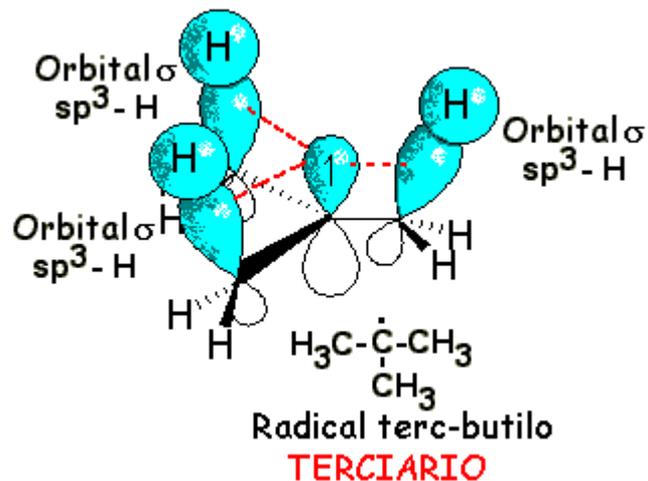
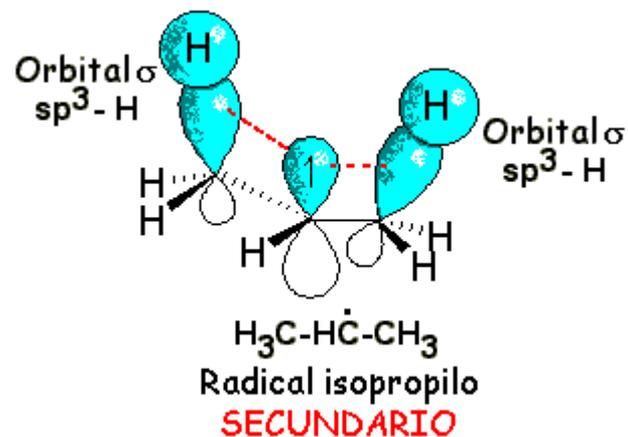
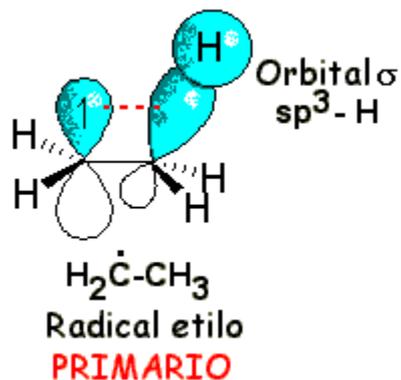
La hiperconjugación puede explicar la estabilidad relativa de los radicales



la ruptura de un enlace C-H en el metano debe producir un cambio de hibridación en el carbono, de sp^3 a sp^2 , y el electrón desapareado reside en un orbital p

El carbono central del radical $\cdot CH_3$ es deficiente en electrones porque no tiene el octete completo

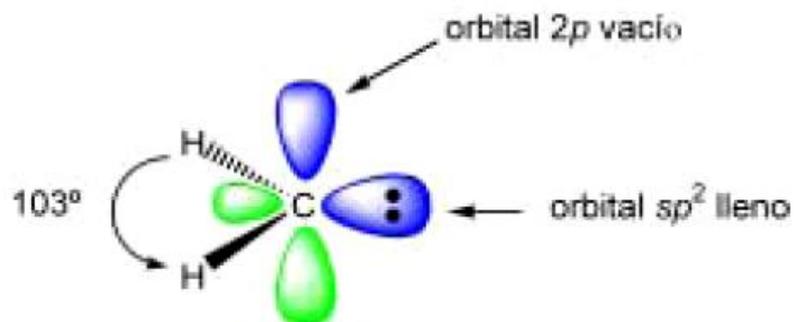
Si el radical fuera más complejo, existe la posibilidad de importar densidad electrónica desde otros átomos y con ello disminuir la inestabilidad propia del radical: HIPERCONJUGACIÓN



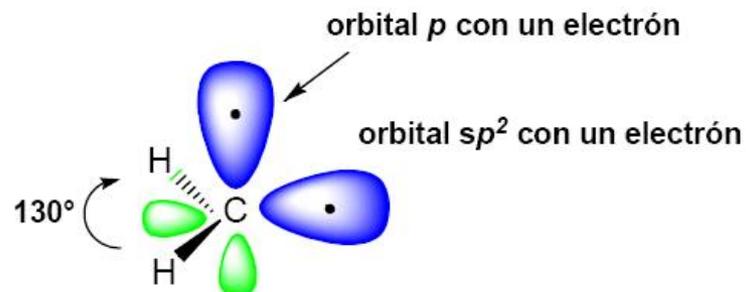
Los orbitales σ enlazantes vecinos al orbital p que contiene el electrón desapareado pueden dar lugar a un solapamiento lateral distorsionado (parecido al de un enlace π pero mucho menos efectivo) y deslocalizar así el defecto de densidad electrónica. Cuantos más enlaces σ haya alrededor del centro radicalario, mayor será la estabilización

Carbenos.

Los carbenos son intermedios de reacción sin carga que contienen un átomo de carbono divalente



estructura orbital del metileno singlete



Estructura orbital del metileno triplete

La estructura electrónica de un carbeno singlete se explica admitiendo una hibridación sp^2 en el carbono, de forma que la geometría del carbeno es trigonal. El orbital p está vacío y el par electrónico libre se encuentra en uno de los orbitales híbridos sp^2

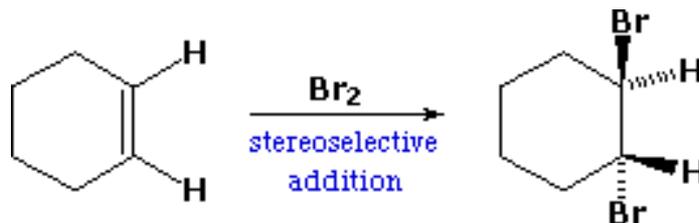
En el carbeno triplete el átomo de carbono tiene hibridación sp^2 , pero a diferencia del carbeno singlete, el carbeno triplete contiene dos electrones desapareados, uno en el orbital híbrido sp^2 y otro en el orbital p

3.- CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

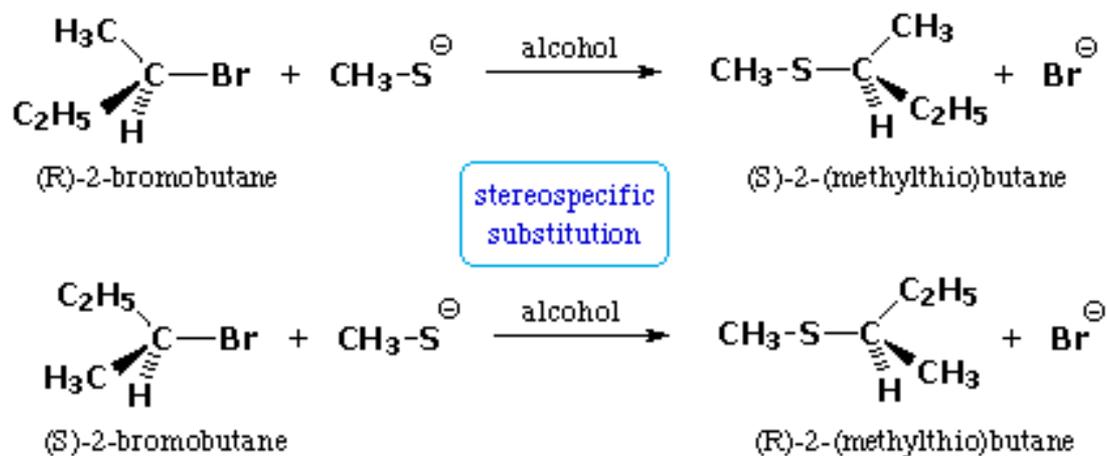
Regioselectividad: Una reacción es regioselectiva cuando entre varios productos posibles sólo se obtiene uno de ellos.



Estereoselectividad: Una reacción es estereoselectiva cuando entre varios estereoisómeros se obtiene preferentemente uno de ellos.



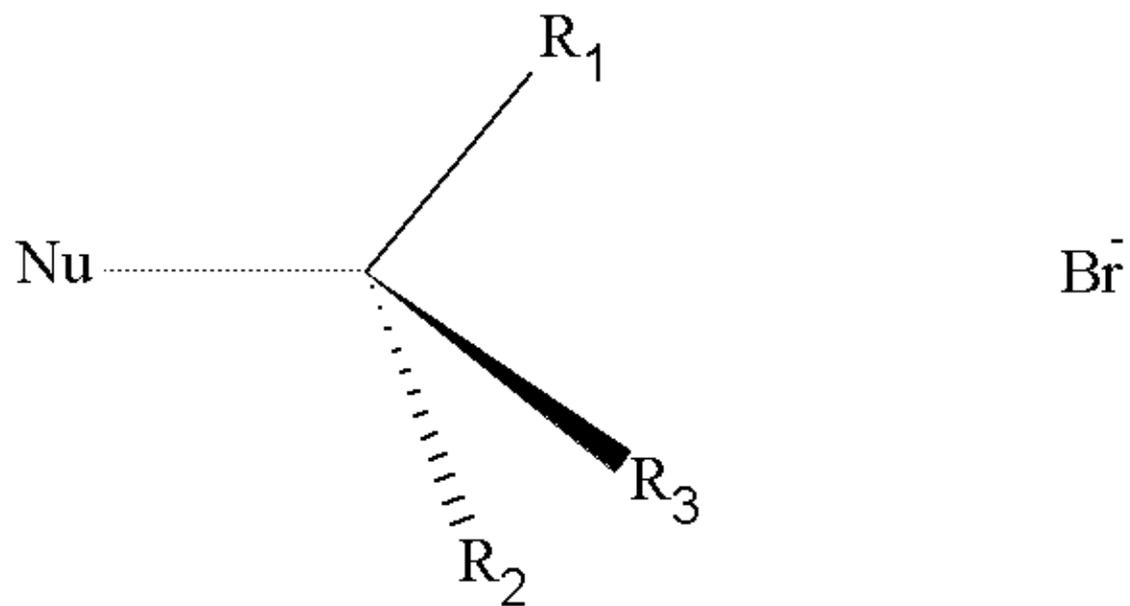
Estereoespecificidad: Una reacción es estereoespecífica cuando transcurre de diferente manera en función del estereoisómero utilizado.



4.- MECANISMOS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

El mecanismo de una reacción es el detalle de las transformaciones graduales que sufren las moléculas de las sustancias reaccionantes hasta convertirse en productos de la reacción.

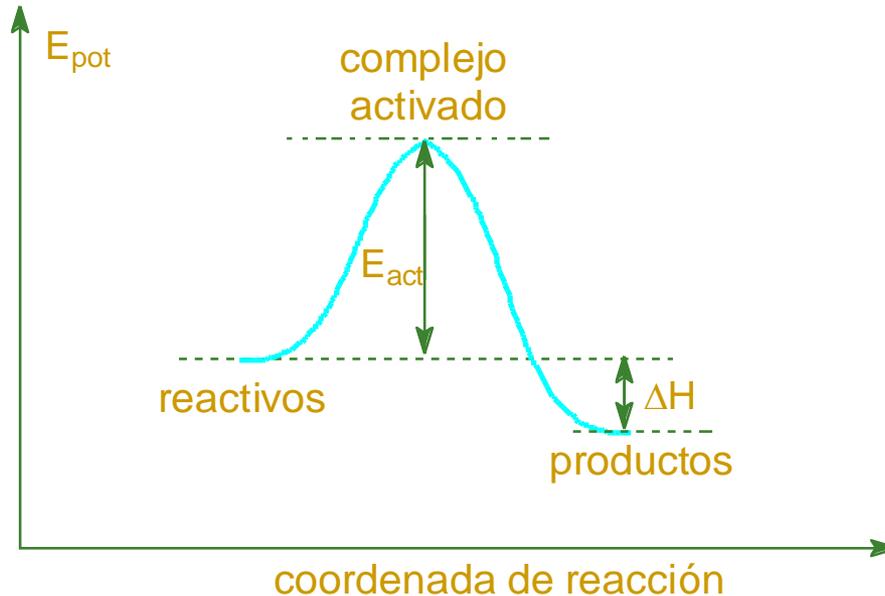
Nucleophilic substitution S_N2



El mecanismo de las reacciones orgánicas debe explicar:

- ❖ Debilitamiento de los enlaces entre los átomos de los reactantes
 - ❖ Formación de un complejo activado inestable
 - ❖ Aparición de nuevos enlaces entre los átomos que forman los productos
 - ❖ Variación de la energía del proceso (la energía necesaria para que se forme el complejo activado es la energía de activación E_{act})
-

Diagrama de energía potencial: reacción exotérmica en una sola etapa



E_{act} : energía de activación

E_{pot} : energía potencial

ΔH : entalpía de la reacción

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$ por lo tanto, ΔH es negativo
y la reacción es exotérmica

Diagrama de energía potencial: reacción endotérmica en una sola etapa



E_{act} : energía de activación

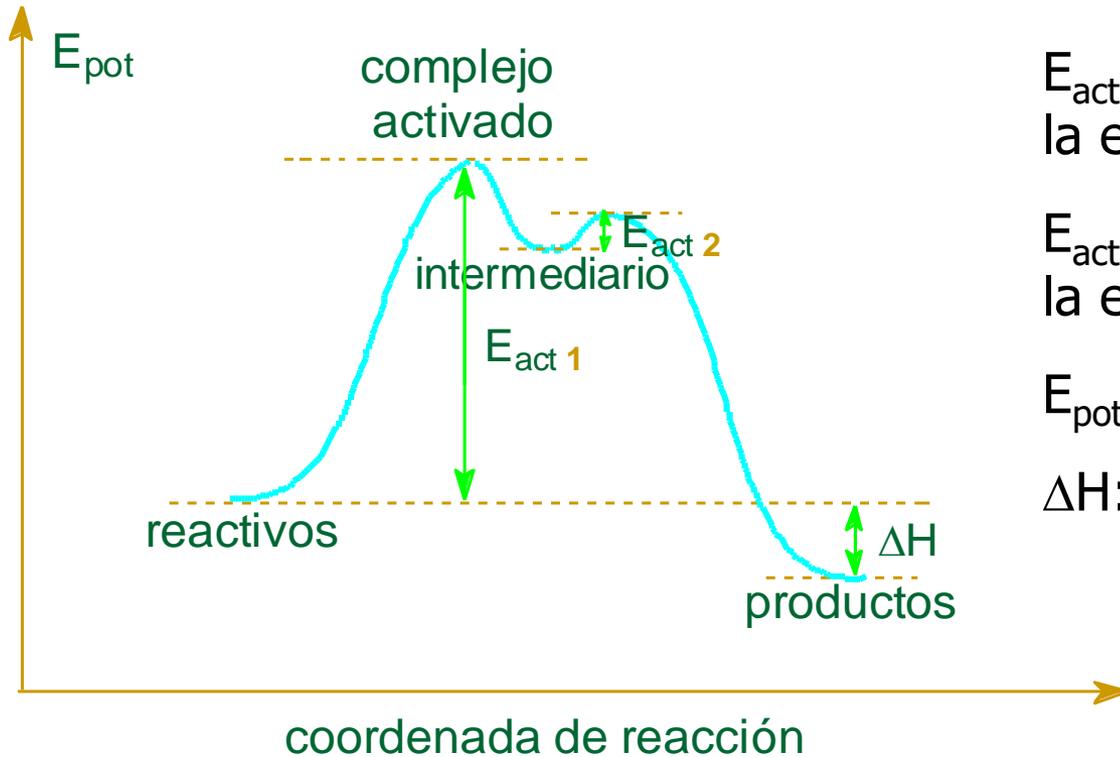
E_{pot} : energía potencial

ΔH : entalpía de la reacción

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$ por lo tanto, ΔH es positivo y la reacción es endotérmica

Diagrama de energía potencial: reacción en dos etapas



$E_{act\ 1}$: energía de activación de la etapa 1

$E_{act\ 2}$: energía de activación de la etapa 2

E_{pot} : energía potencial

ΔH : entalpía de la reacción

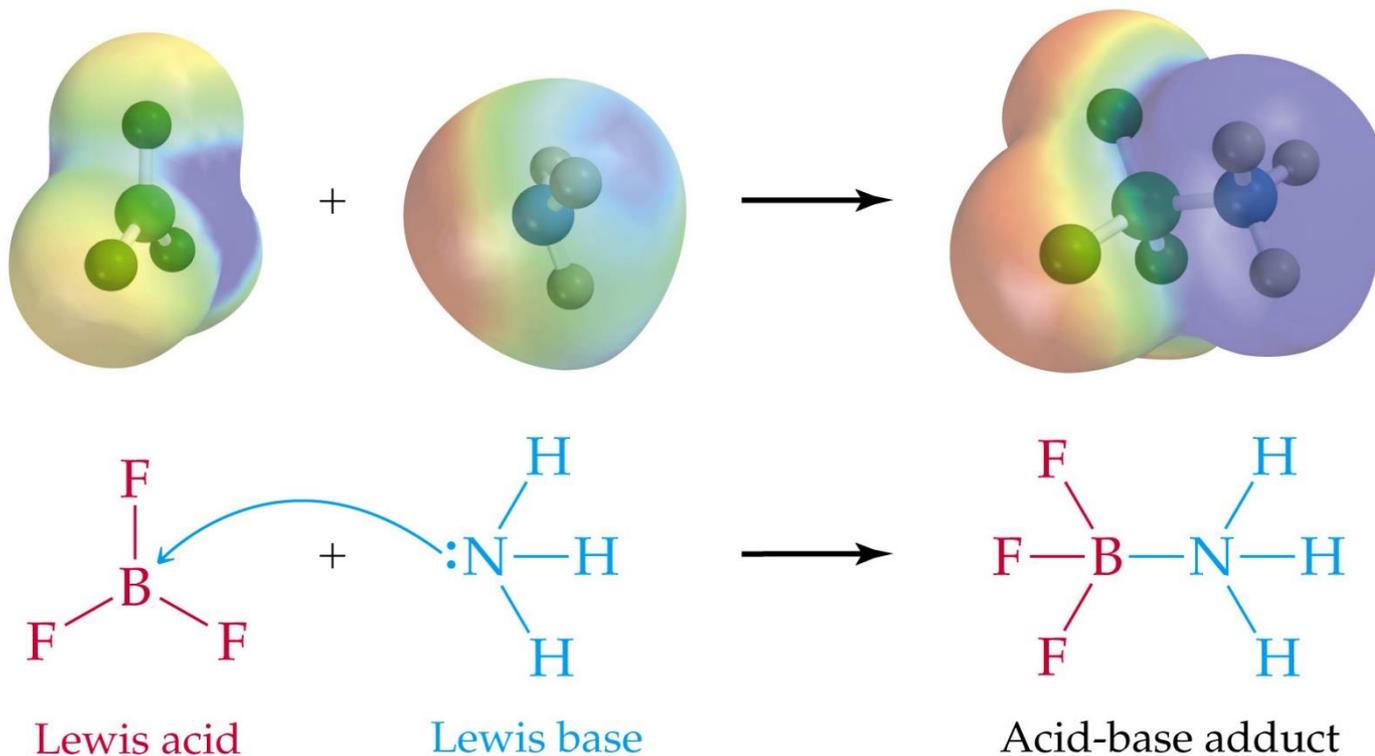
$E_{act\ 1} \gg E_{act\ 2}$ por lo tanto, la etapa 1 es la que determina la velocidad de reacción.

5.- EQUILIBRIOS ACIDO-BASE Y REDOX EN LAS REACCIONES ORGÁNICAS

a) EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE (Lewis)

Ácido: Especie química capaz de aceptar un par de electrones

Base: Especie química capaz de compartir un par de electrones



Reactivos electrofílicos

Los reactivos electrofílicos o electrófilos (del griego, amante de electrones) son iones positivos, moléculas con átomos sin octeto completo (ácidos de Lewis) o con enlaces muy polarizados, y por lo tanto, aceptan electrones del sustrato.

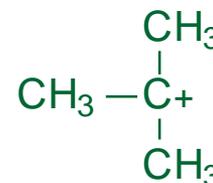
Electrófilos cargados



protón



ion nitronio



cación *terc*-butilo

Electrófilos neutros



tricloruro de aluminio



tribromuro de hierro

Reactivos nucleofílicos

Los reactivos nucleofílicos o nucleófilos (del griego, "que aman los núcleos") son aniones o moléculas que tienen pares de electrones no compartidos y pueden cederlos a átomos deficientes de electrones.

Nucleófilos cargados



ion cloruro



ion hidróxido

Nucleófilos neutros



amoníaco



alcohol



agua

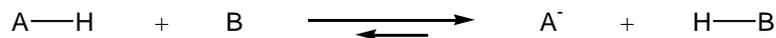
¿Qué diferencia hay entre un ácido de Lewis y un electrófilo,
o entre una base de Lewis y un nucleófilo?

La diferencia electrófilo/ácido de Lewis o nucleófilo/base de Lewis se basa
en conceptos cinéticos y termodinámicos

Acidez y basicidad son
conceptos termodinámicos:
cuando se afirma que una
base es fuerte se entiende
que, en la reacción con ácidos,
el equilibrio está desplazado
hacia la derecha

Electrofilia y nucleofilia son
conceptos cinéticos: un buen
nucleófilo es una especie
química que reacciona
rápidamente con electrófilos

reacción de una base fuerte con un ácido



equilibrio desplazado a la derecha

El ión metóxido CH_3O^- es una base más fuerte que el ión mercapturo CH_3S^- .

Comportamiento básico del ion metóxido y del ion mercapturo



equilibrio desplazado a la derecha



equilibrio desplazado a la izquierda

la K_b de la reacción del metóxido es mayor que la K_b de la reacción del ión mercapturo

El ión mercapturo es un nucleófilo más fuerte que el ión metóxido

Comportamiento nucleofílico del ion metóxido y del ion mercapturo



La reacción del metóxido con el bromuro de metilo forma dimetil éter y la reacción del mercapturo con el bromuro de metilo forma dimetil tioéter.

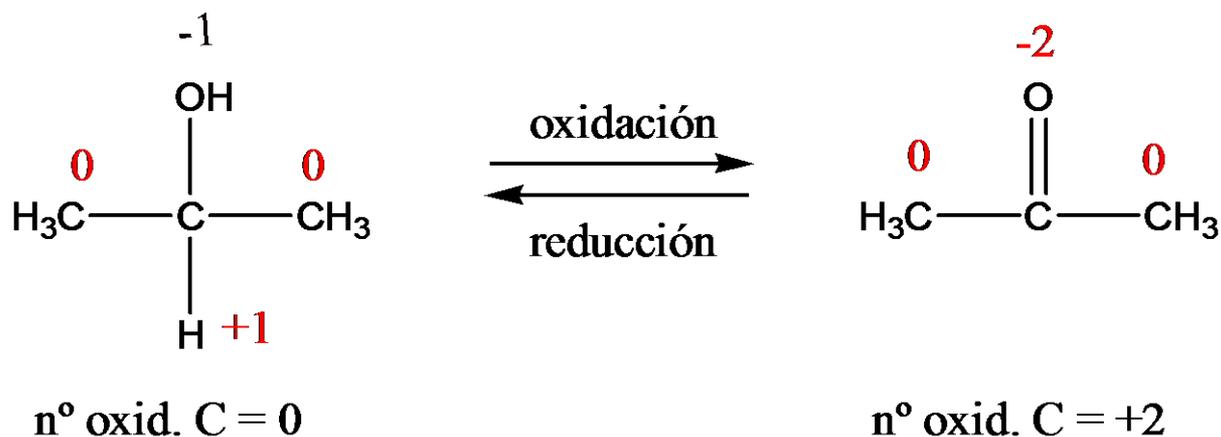
Cuando se mide la velocidad de estas dos reacciones se observa que el mercapturo reacciona mucho más rápidamente que el metóxido

Nucleófilos	Electrófilos
HO⁻	H⁺
RO⁻	X⁺
N≡C⁻	NO₂⁺
X⁻	BF₃
ROH	AlCl₃
R₃N	
H₂O	

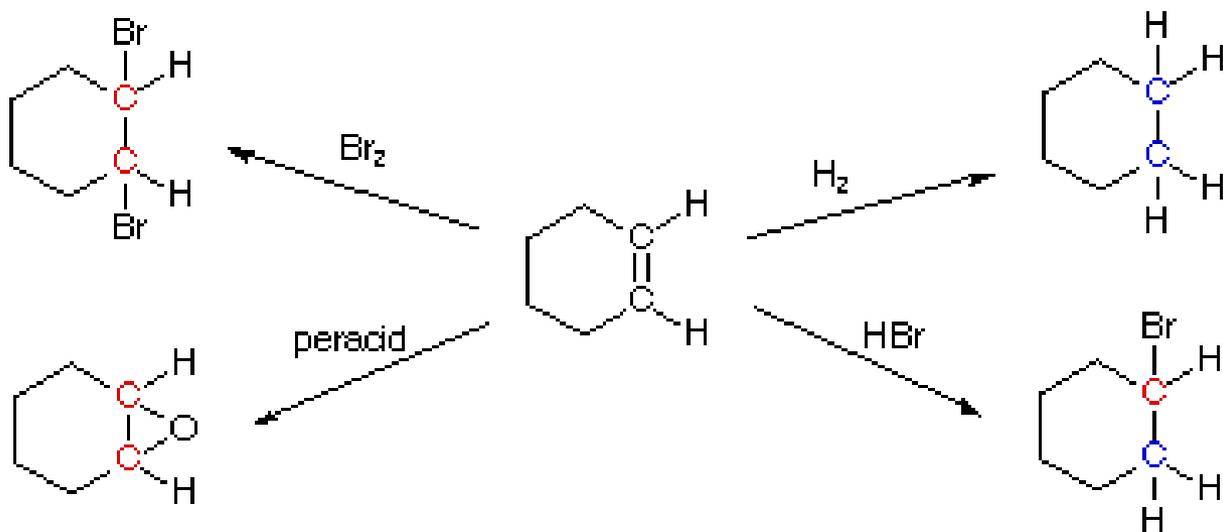
b) EQUILIBRIO OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

OXIDACIÓN: AUMENTO EN EL NÚMERO DE OXIDACIÓN

REDUCCIÓN: DISMINUCIÓN EN EL NÚMERO DE OXIDACIÓN



A un halógeno o a un grupo hidroxilo se les asigna el número de oxidación -1 , a un oxígeno unido al carbono mediante un enlace doble se le asigna un estado de oxidación -2 . Cada átomo de hidrógeno se encuentra en un estado de oxidación $+1$.



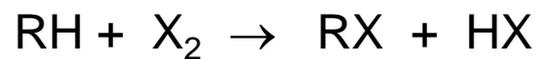
Los átomos en rojo han sufrido oxidación y los átomos en azul reducción

5.- REACCIONES CARACTERÍSTICAS DE LOS DIFERENTES GRUPOS FUNCIONALES

Función	Fórmula	Reacciones características
Alcanos	$C-C, C-H$	Sustitución (de H, comúnmente por Cl o Br) Combustión (conversión a CO_2 y H_2O)
Alquenos	$C=C-C-H$	Adición Sustitución (de H)
Alquinos	$C\equiv C-H$	Adición Sustitución (de H)
Haluros de alquilo	$H-C-C-X$	Sustitución (de X) Eliminación (de HX)
Alcoholes	$H-C-C-O-H$	Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Eliminación (of HOH); Oxidación (eliminación de 2H)
Éteres	$(\alpha)C-O-R$	Sustitución (de OR); Sustitución (de $\alpha-H$)
Aminas	$C-NR_H$	Sustitución (de H); Adición (a N); Oxidación (de N)

Benceno (anillo)	C_6H_6	Sustitución (de H)
Aldehidos	$(\alpha)C-CH=O$	Adición Sustitución (de H or $\alpha-H$)
Cetonas	$(\alpha)C-CR=O$	Adición Sustitución (de $\alpha-H$)
Ácidos Carboxílicos	$(\alpha)C-CO_2H$	Sustitución (de H); Sustitución (de OH) Sustitución (de $\alpha-H$); Adición (a C=O)
Derivados Carboxílicos	$(\alpha)C-CZ=O$ (Z = OR, Cl, NHR, etc.)	Sustitución (de Z); Sustitución (de $\alpha-H$) Adición (a C=O)

HALOGENACION DE ALCANOS

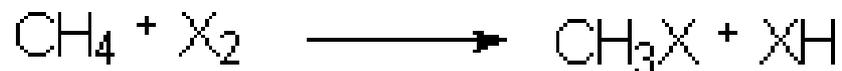


ENERGIA

- $\text{RH} + \text{X}_2 \rightarrow \text{RX} + \text{HX}$
 - explosivo para F_2
- exotérmico para Cl_2 y Br_2
 - endotérmico para I_2

HALOGENACIÓN DE ALCANOS

Entalpía de reacción de los diferentes halógenos



F	Cl	Br	I
-103	-25	-7	+13

Las reacciones de alcanos con cloro y bromo transcurren a velocidades moderadas y son fáciles de controlar; las reacciones con fluor a menudo son demasiado rápidas y es difícil controlarlas. El yodo o no reacciona o lo hace lentamente.

Las reacciones del cloro y el bromo con los alcanos no ocurre en la oscuridad, son reacciones fotoquímicas, catalizadas por la luz ultravioleta

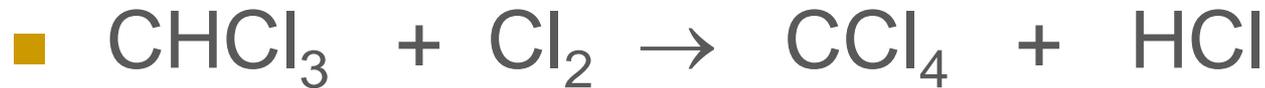
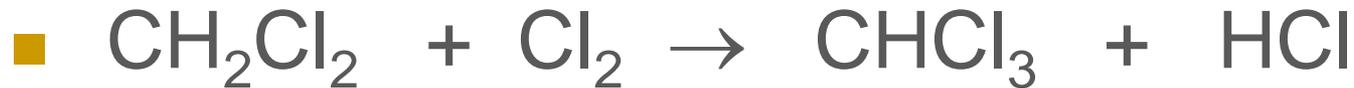


Son reacciones de sustitución que transcurren a través de radicales libres

CLORACION

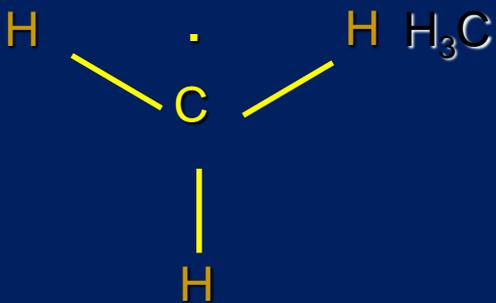
CLORACION

■ TEMP= (400 °C)

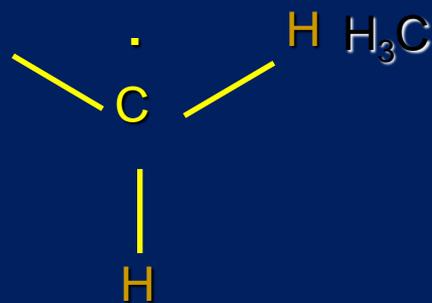


*ESTABILIDAD DE LOS
RADICALES LIBRES*

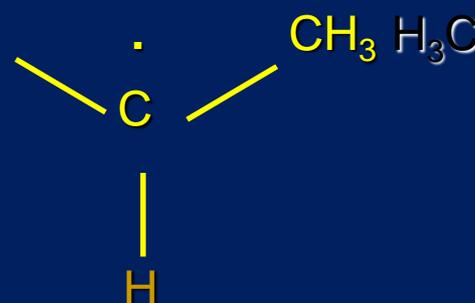
Radical alquilo



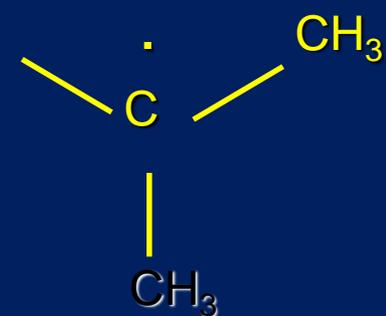
Radical metilo
Menos estable



Radical etilo
(primario)



Radical isopropilo
(secundario)



radical *tert*-Butilo
(terciario)
Más estable

MECANISMO

MECANISMO

INICIACION

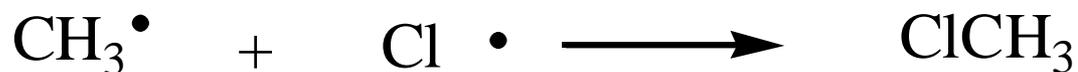
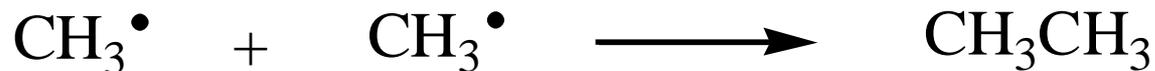


MECANISMO

■ TERMINACION



Terminación

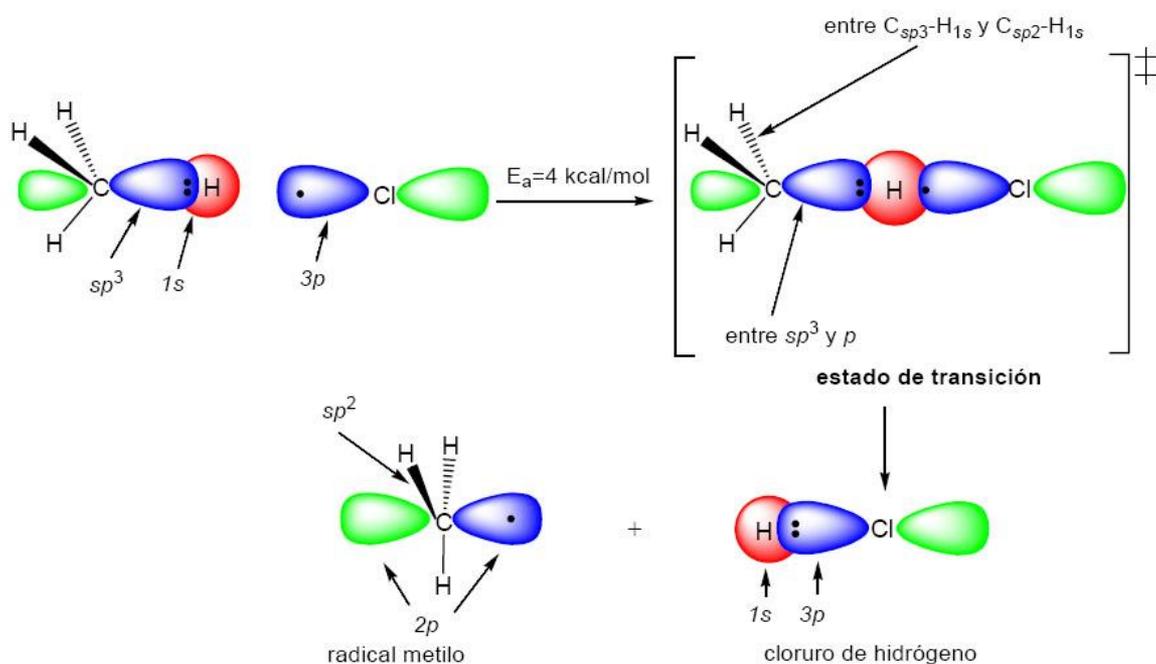


Los radicales pueden colapsar entre sí con lo que evitan la deficiencia electrónica. Pero, como son especies que están en muy baja concentración por ser difíciles de producir y muy reactivas, la probabilidad de que colapsen es muy baja. Sin embargo, la obtención de trazas de etano prueba la formación del radical $\cdot\text{CH}_3$ y apoya el mecanismo propuesto.

Descripción del estado de transición de la reacción de halogenación.



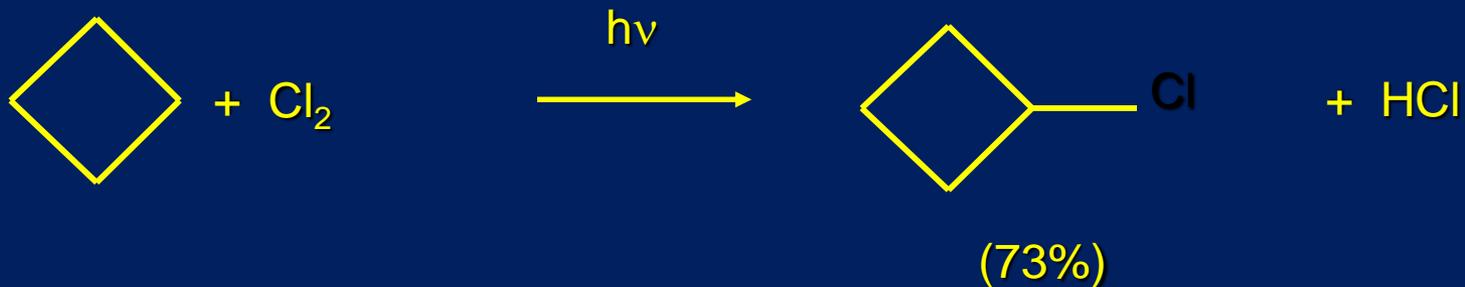
El grupo metilo empieza a aplanarse



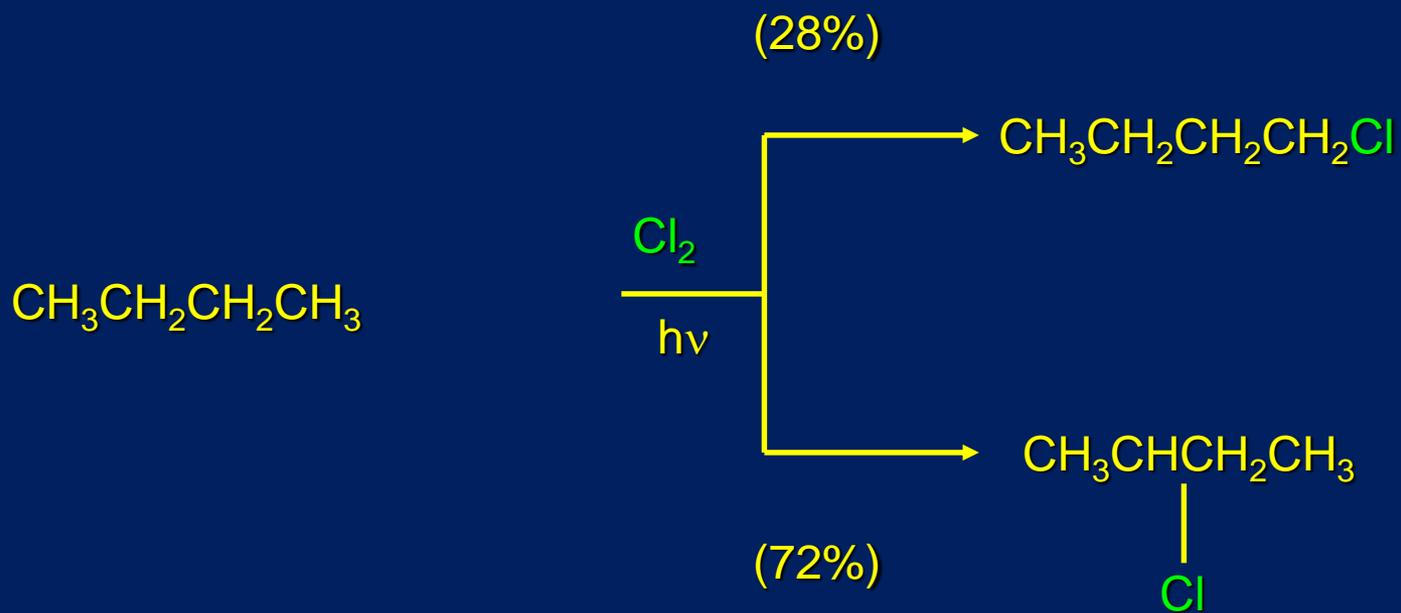
El orbital del cloro solapa con el orbital $1s$ del hidrógeno y la repulsión electrónica provoca una disminución del solapamiento entre el orbital $1s$ del hidrógeno y el orbital sp^3 del carbono. El enlace comienza a alargarse, el átomo de carbono va teniendo menos demanda de carácter s y utiliza este orbital en el enlace con los otros átomos de hidrógeno. Se produce la **rehibridación progresiva de sp^3 a sp^2** .

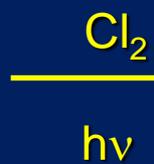
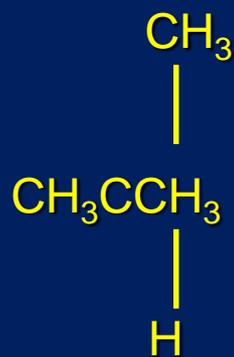
HALOGENACION DE ALTOS ALCANOS

CLORACION

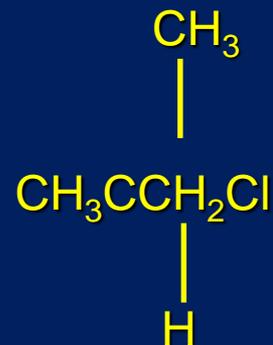


EJEMPLO

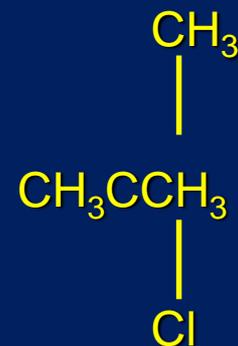




(63%)



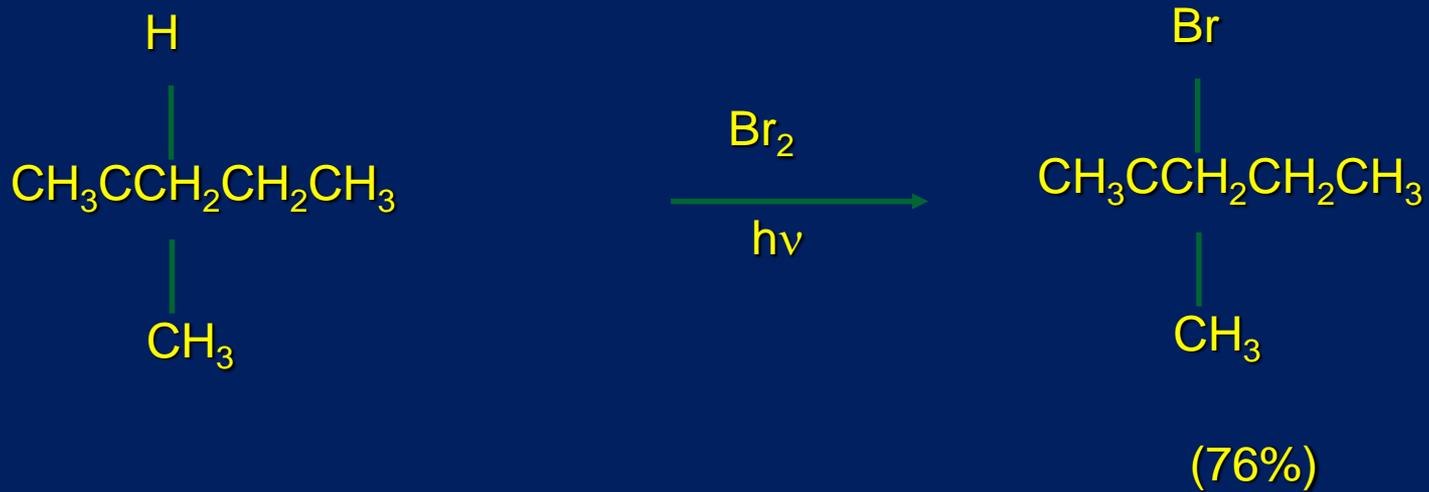
(37%)



SELECTIVIDAD

■	R_3CH	>	R_2CH_2	>	RCH_3
■ coloración:	5		4		1
■ bromación:	1640		82		1

Ejemplo



UTILIDAD SINTÉTICA DE LA HALOGENACIÓN DE ALCANOS

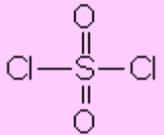
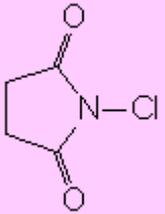
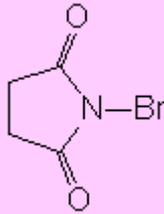
Enlace	F.	Cl.	Br.
RCH ₂ -H (primario)	1	1	1
R ₂ CH-H (secundario)	1,2	3,9	80
R ₃ C-H (terciario)	1,4	5,0	1700



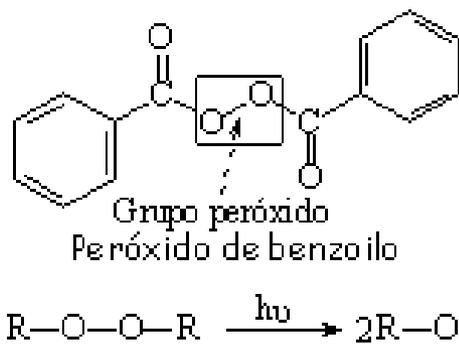
Reactividad relativa de los halógenos frente a los alcanos

Ventajas	Reactivo	Inconvenientes
	F ₂	El F ₂ es caro y corrosivo Las reacciones son violentas
El Cl ₂ es barato	Cl ₂	Selectividad baja Problemas de perhalogenación
El Br ₂ es líquido y más fácil de manejar. Es altamente selectivo	Br ₂	El Br ₂ es relativamente caro
	I ₂	Termodinámica en contra

Normalmente no se utilizan directamente los halógenos sino otros reactivos que son capaces de dar radicales mucho más fácilmente:

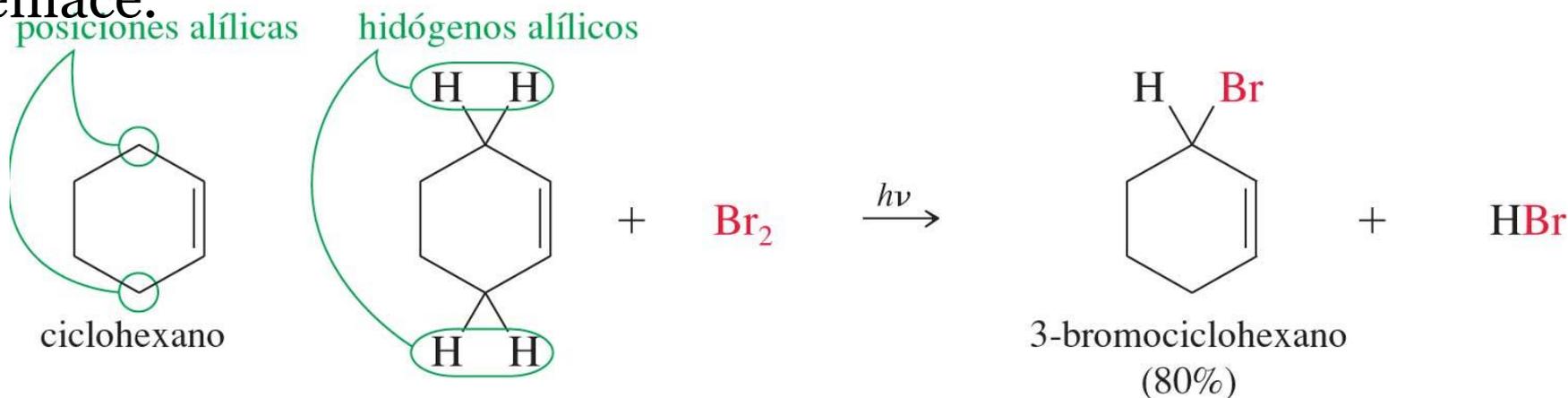
		
Cloruro de sulfurilo (p.eb. 69°C)	<i>N</i> -clorosuccinimida (p.f. 148°C)	<i>N</i> -bromosuccinimida (p.f. 180-183°C)

Además, se utilizan compuestos iniciadores de radicales que rebajan la energía de activación de la etapa de iniciación:



Halogenación alílica.

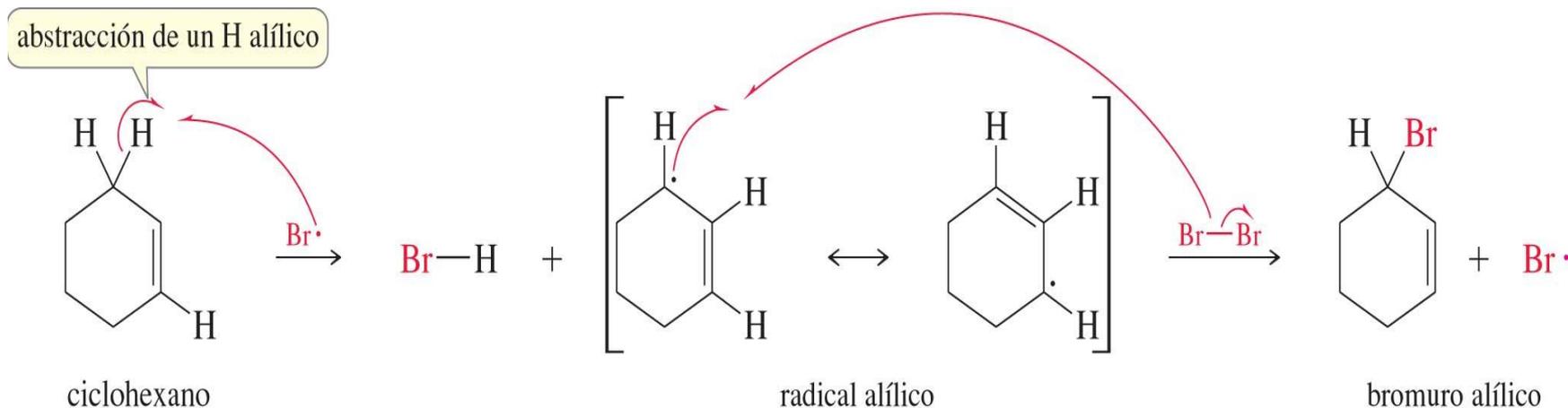
La bromación del ciclohexano da lugar a un buen rendimiento de 3-bromociclohexano, donde el bromo ha sustituido a un hidrógeno alílico del átomo de carbono próximo al doble enlace.



Cuando se utilizan bajas concentraciones de bromo, las posiciones alílicas son bromuradas selectivamente.

Mecanismo de bromación alílica.

Esta bromación alílica selectiva se produce porque el intermedio alílico está estabilizado por resonancia. La abstracción de un átomo de hidrógeno alílico da lugar a un radical alílico estabilizado por resonancia. Este radical reacciona con Br_2 , regenerando un radical bromo.

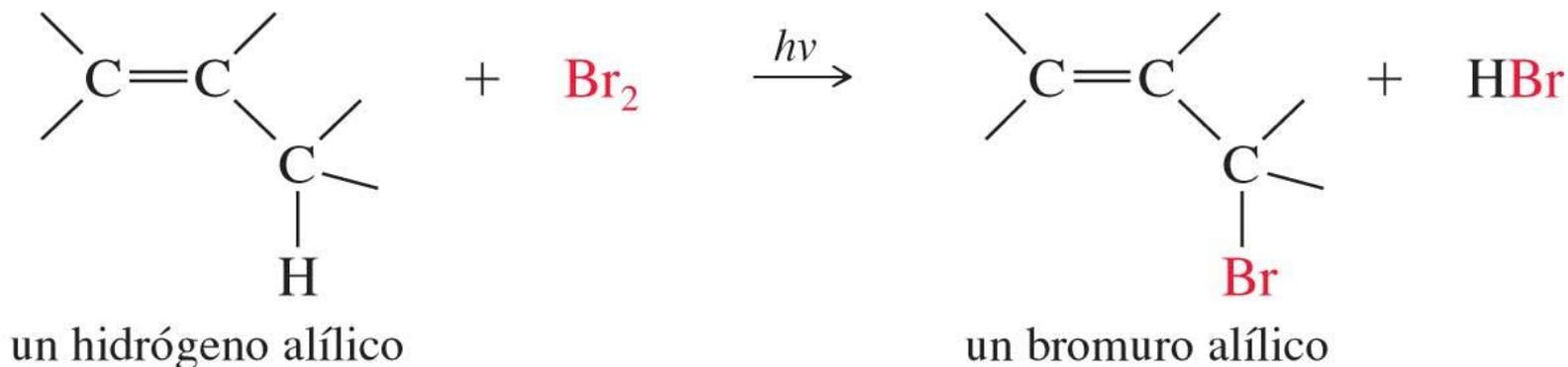


La bromación alílica se produce a través de un mecanismo radical que da lugar a un radical alílico. Los radicales alílicos están estabilizados por resonancia con el enlace pi próximo a ellos.

Reacción total: bromación alílica

Esta bromación alílica selectiva se produce porque el intermedio alílico está estabilizado por resonancia. La abstracción de un átomo de hidrógeno alílico da lugar a un radical alílico estabilizado por resonancia. Este radical reacciona con Br_2 , regenerando un radical bromo.

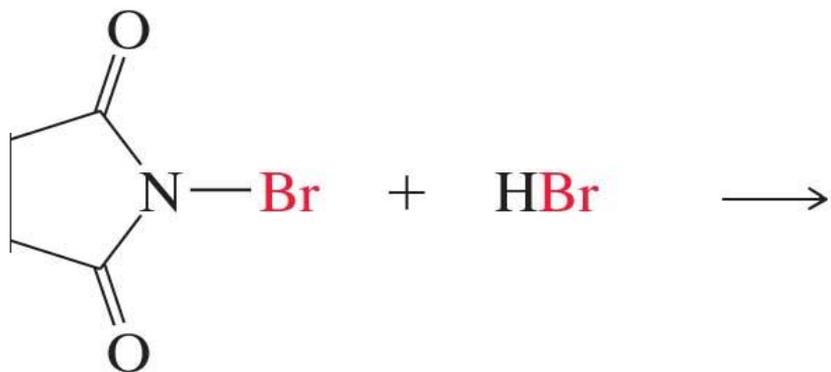
Reacción total



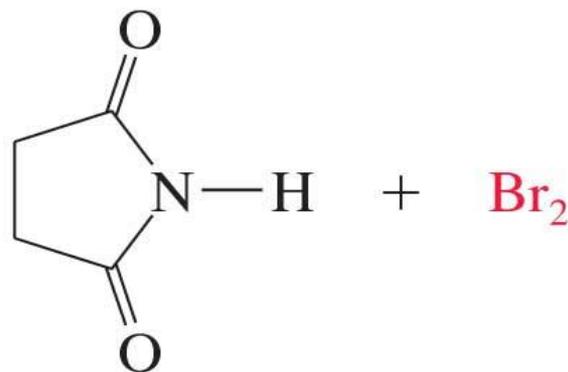
Cuando se utilizan bajas concentraciones de bromo, las posiciones alílicas son bromuradas selectivamente.

N-bromosuccinimida (NBS)

Se debe evitar una concentración grande de bromo, ya que el bromo se puede adicionar al doble enlace . Con frecuencia se utiliza la *N*-bromosuccinimida como fuente de bromo en la bromación radicalica, ya que se combina con el subproducto HBr y genera una baja concentración de bromo.



N-bromosuccinimida (NBS)



regenera una baja concentración de Br₂

NBS es una forma sencilla de asegurarse una baja concentración de bromo