

Reacciones orgánicas

A.D. Garnovskii

Las reacciones orgánicas son reacciones químicas de formación y transformación de los compuestos. La mayor parte de tales reacciones ocurre solamente con la participación de compuestos orgánicos. Sin embargo, se conocen algunas transformaciones en las que los compuestos orgánicos se forman tanto por la interacción entre compuestos orgánicos e inorgánicos, como por la interacción de compuestos inorgánicos. Un ejemplo del último caso es la síntesis de los aminoácidos naturales a partir del dióxido de carbono, amoníaco y agua, que se lleva a cabo en condiciones de laboratorio por la acción de radiación, descargas eléctricas y otras fuentes de energía.

Procesos similares podrían haber tenido lugar en la atmósfera inicial de la Tierra. Los aminoácidos formados por esa vía son capaces de transformarse en polipéptidos, creando así condiciones favorables para el origen de los organismos más simples de la vida.¹ Transformaciones con la participación del hidrógeno (hidrogenación), halógenos (halogenación), del agua (hidratación) y de ácidos minerales como el ácido nítrico (nitración) o el ácido sulfúrico (sulfonación) se utilizan ampliamente en reacciones orgánicas.²⁻⁹

Generalmente, las reacciones orgánicas ocurren por la vía mecánica de etapas consecutivas, aunque existen también las reacciones concertadas y simultáneas. Estos procesos se acompañan por la formación de diferentes intermediarios tales como: carbocationes (R^+), carboaniones (R^-), radicales libres (R^\cdot), catión-radicales ($R^+\cdot$), anión-radicales ($R^-\cdot$), carbenos ($R^1R^2C:$), nitrenos ($R-N:$) y otras partículas no estables, cuyos tiempos de vida son fracciones de segundo.

El logro más reciente en esta área es el estudio de transformaciones químicas con tiempos de duración de 10^{-15} (femosegundos). La existencia de estados de transición con tiempos de vida supercortos fue establecida recientemente; los intermediarios no estables y sus estructuras fueron determinados por A. Zewill¹⁰ (Premio Nobel 1999).

Se ofrecieron varias clasificaciones para las re-

acciones orgánicas. La más simple y común, para reacciones orgánicas e inorgánicas, tiene en cuenta solamente los signos formales, sin depender del mecanismo de la reacción. Esta clasificación incluye las reacciones de adición, es decir, la formación de un compuesto a partir de sus precursores; las reacciones de sustitución, cuando un reactante sustituye a un fragmento de la molécula y a las reacciones de isomerización (redistribución de enlaces, incluyendo variaciones de estereoquímica), sin cambios cuantitativos y cualitativos de la composición bruta.

La clasificación de uso más frecuente se basa en el mecanismo de reacción y en sus factores característicos. Aquí se tienen en cuenta la naturaleza de reactivos e intermediarios, destrucción y formación de enlaces y el método de excitación. Se distinguen las reacciones electrofílicas y nucleofílicas. Las primeras ocurren con la participación de aceptores del par electrónico (agentes electrofílicos) e incluyen la sustitución electrofílica (S_E) y la adición electrofílica (Ad_E). Las reacciones nucleofílicas tienen lugar con la participación de donadores del par electrónico (agentes nucleofílicos) e incluyen la sustitución nucleofílica (S_N) y la adición nucleofílica (Ad_N).

Las reacciones orgánicas pueden ser clasificadas como homolíticas o heterolíticas, basándose en el modo de ruptura de enlaces en las moléculas orgánicas. Las primeras consisten en la ruptura simétrica de un enlace de dos electrones y dos centros que produce radicales libres. Las segundas transformaciones consisten en una ruptura asimétrica del enlace antes mencionado, formando dos partículas cargadas con signos opuestos (catión y anión).

Por la naturaleza de los intermediarios, las reacciones se distinguen en radicálicas (los intermediarios poseen electrones no apareados), iónicas (los

* Rostov State University, Institute of Physical and Organic Chemistry, 344090, Rostov-on-Don, Russia. E-mail garn@ipoc.rsu.ru

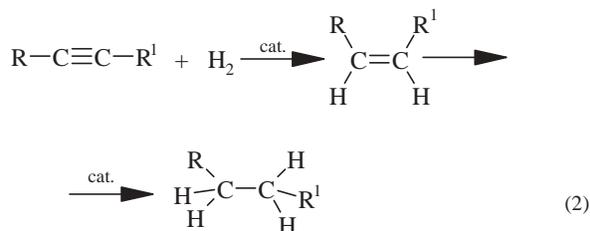
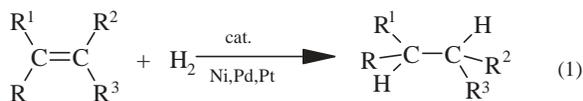
intermediarios son partículas cargadas, incluyendo catión-radicales y anión-radicales), carbénicas y nitrénicas.

De acuerdo con el método de excitación, las reacciones orgánicas se subdividen en las catalíticas (incluyendo las enzimáticas), fotorreacciones, de radiación y electroquímicas.

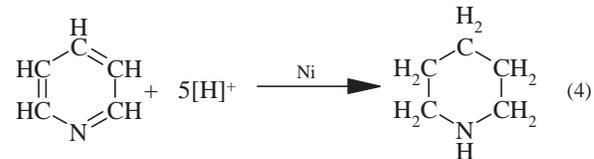
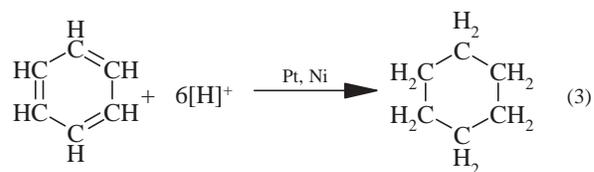
Las interacciones específicas, que ocurren con una ruptura simultánea de enlaces existentes y formación de enlaces nuevos, también son muy importantes. A estas transformaciones pertenecen algunas reacciones como las pericíclicas, de cicloadición y cicloeliminación, así como las de transposiciones sigmatrópicas.

Tipos de reacciones orgánicas

En esta sección se discutirán los principales tipos de reacciones orgánicas, para tipos fundamentales de compuestos orgánicos como los alifáticos, aromáticos y heterocíclicos. Las *reacciones de adición* se representan ampliamente por las interacciones de compuestos orgánicos con el hidrógeno (reacciones de hidrogenación), que usualmente tienen lugar en presencia de catalizadores. En la serie alifática estas reacciones se refieren a la hidrogenación de hidrocarburos no saturados con enlaces dobles (alquenos) o triples (alquinos), esquemas 1 y 2, respectivamente:

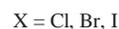
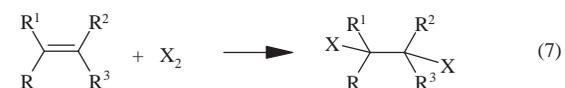
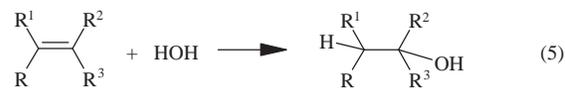


Reacciones similares son típicas para los compuestos aromáticos (3) y heterocíclicos (4):

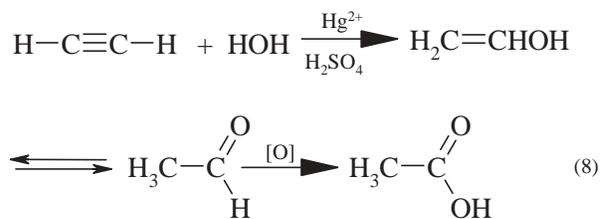


Los metales esenciales (especialmente del grupo de platino), sus sales, compuestos de coordinación y organometálicos se utilizan frecuentemente como catalizadores.

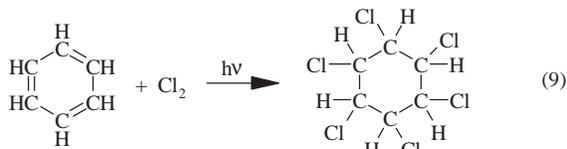
El agua (5), los haluros de hidrógeno (6), los halógenos (7) y otros agentes electrofílicos pueden participar en las reacciones de adición con enlaces dobles carbono-carbono:



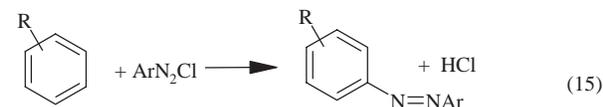
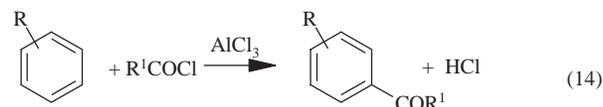
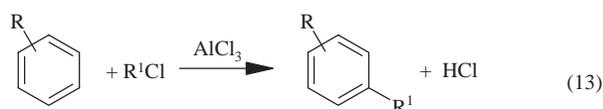
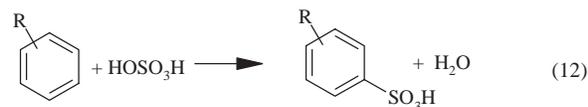
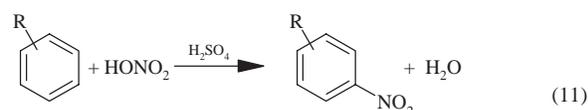
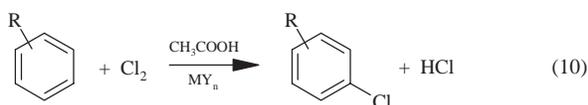
De la reacción de hidratación del acetileno resulta el aldehído acético, que puede ser fácilmente transformado en ácido acético (8). Para la serie de alquinos, ésta es una de las reacciones orgánicas sintéticas más importantes:



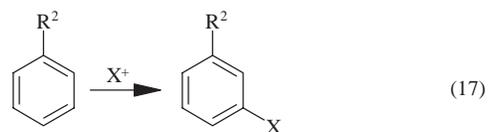
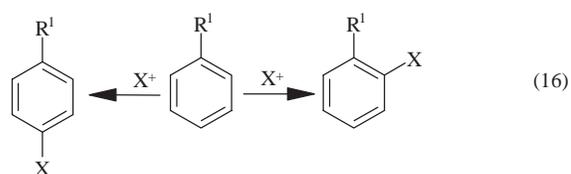
En la serie aromática la adición del halógeno se representa por la fotocloración del benceno (9):



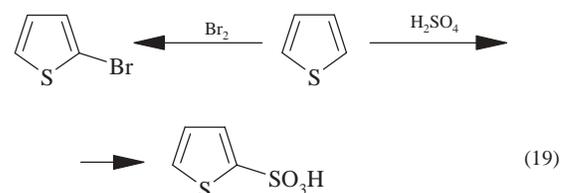
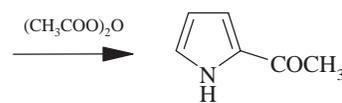
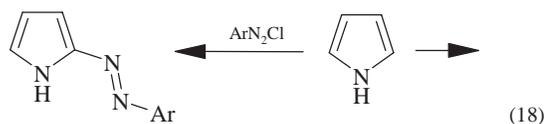
Las reacciones orgánicas de *sustitución electrofílica* incluyen las transformaciones con la participación de cationes de orbitales libres con energía suficientemente baja (NO_2^+ , SO_3H^+ , R^+ , RCO^+ , $\text{Ar-Na}^+\text{N}^+$). Estas especies participan en reacciones tales como: la halogenación (10), nitración (11), sulfonación (12), alquilación (13), acilación (14) y azocombinación (15):



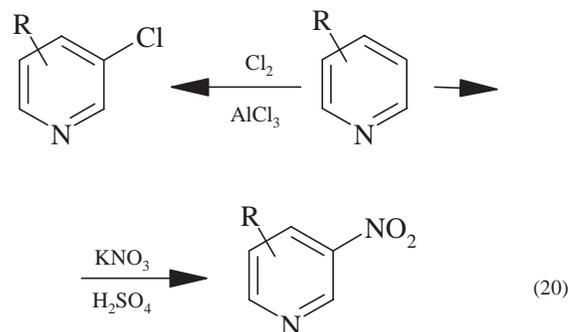
La orientación en los procesos de sustitución electrofílica depende de la naturaleza de los sustituyentes en el núcleo aromático. Los sustituyentes donores de electrones ($\text{R}^1 = \text{Alq}$, NH_2 , $\text{NH}(\text{Alq})$, $\text{N}(\text{Alq})_2$, OH , $\text{O}(\text{Alq})$, Hal) actúan como orientadores *orto*- y *para*- (16) y, los sustituyentes aceptores de electrones ($\text{R}^2 = \text{CF}_3$, CCl_3 , NO_2 , SO_3H , CN , $\text{CO}(\text{Alq})$, COAr) actúan como orientadores *meta*- (17).



Los hidrocarburos aromáticos, heteroaromáticos y sus derivados también están sujetos a las reacciones de sustitución electrofílica. Por ejemplo, las siguientes transformaciones muestran que el pirrol (18) y el tiofeno (19) forman en general los productos *ortho* con respecto al heteroátomo (sustitución \pm -, o 2-):

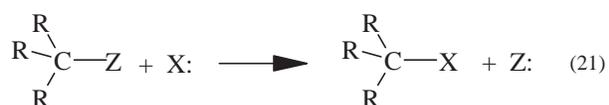


La sustitución electrofílica también tiene lugar en la piridina y sus derivados alquílicos, aunque en este caso las reacciones (20) se llevan a cabo más difícilmente, en condiciones más severas y con rendimientos bajos. El heteroátomo de núcleo piridínico actúa como orientador *meta*-:



Las reacciones de *sustitución nucleofílica* incluyen un ataque nucleofílico del Nu⁻, por el centro electrón-deficiente de una molécula orgánica, resultando la sustitución del fragmento que se elimina (nucleóforo Z). Los nucleófilos son generalmente especies que poseen pares de electrones: aniones OH⁻, X⁻, CN⁻, NO₃⁻, SCN⁻, N₃⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, RO⁻, RCO₂⁻, RS⁻ y moléculas neutras NH₃, NH₂R, H₂O, ROH. Los nucleófilos son Hal⁻, ClO₄⁻, ArSO₂⁻, entre otros.

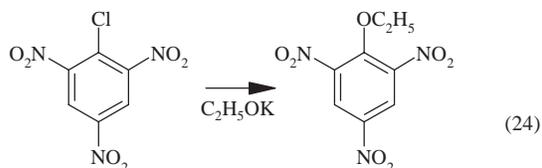
En la serie alifática la sustitución nucleofílica se representa por las reacciones de sustitución en el átomo saturado del carbono (21):



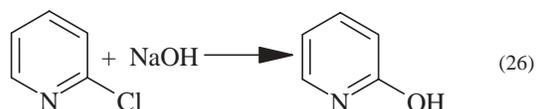
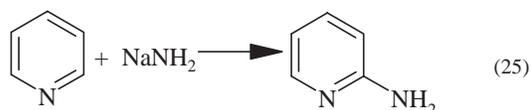
Algunos ejemplos de tales reacciones son las de sustitución de halógeno (22) o del grupo sulfonilo (tosilo) en el *p*-toluensulfonilo (23):



La sustitución nucleofílica en la serie aromática es muy típica en los derivados del benceno (R = NO₂, SO₃H, CN, COR), por ejemplo (24):



Las reacciones de sustitución nucleofílica y electrofílica ocurren también con la participación de sistemas heteroaromáticos electrodeficientes, por ejemplo piridina (25, 26).



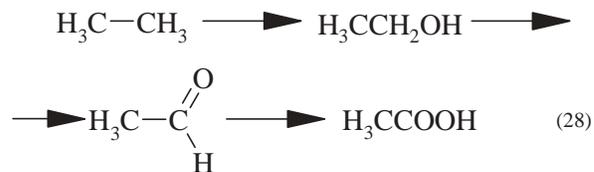
Estas reacciones de sustitución juegan un papel importante en la síntesis orgánica, ya que permiten un desplazamiento controlado de los grupos funcionales y conllevan la modificación del esqueleto de carbono en las moléculas.

A diferencia de las transformaciones inorgánicas correspondientes, las *reacciones orgánicas de oxidación-reducción (redox)* no están básicamente asociadas con variaciones del estado de oxidación de átomos. Éstas son los procesos de incremento (oxidación) o disminución (reducción) del número de enlaces del átomo que interviene en la transformación química con participación del oxígeno (generalmente los enlaces C-O). Como agentes oxidantes más frecuentes se utilizan los óxidos metálicos en los estados de oxidación más altos (e.g., V₂O₅, CrO₃), o bien sus sales con aniones que contienen metales. Además, se utilizan agentes oxidantes en base a complejos metálicos, incluyendo agentes heteronucleares y enzimas, ozono, peróxido de hidrógeno, ácidos minerales (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄) y perácidos orgánicos (en particular, ácido perbenzoico y sus derivados).

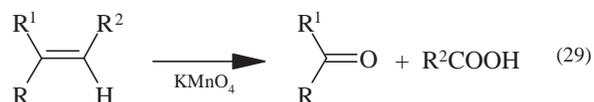
Una de las reacciones de oxidación más importantes es la combustión de hidrocarburos (combustible gaseoso, líquido o sólido). Se sabe que esta es la fuente principal de energía de nuestra civilización (27):



La oxidación de hidrocarburos en condiciones más suaves da lugar a alcoholes, aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, en dependencia de las condiciones de reacción (catalizador, temperatura y presión) (28).

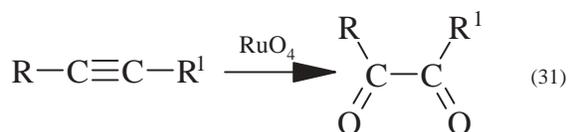


La oxidación de alquenos conduce a cetonas y ácidos carboxílicos (29), así como a los epóxidos (30):

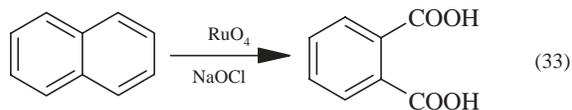
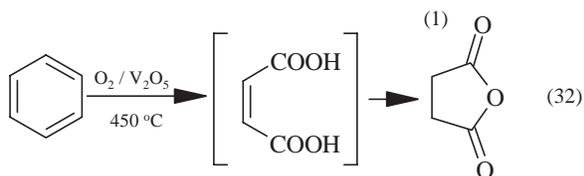




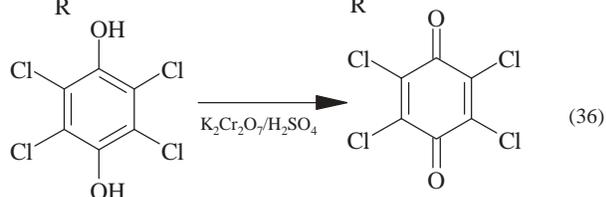
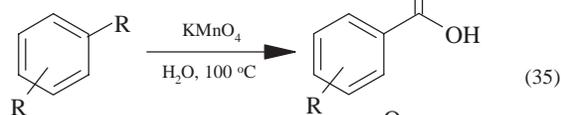
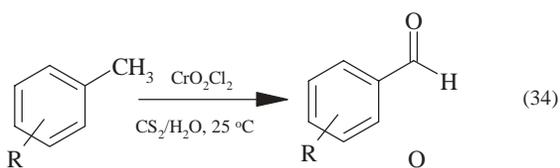
La epoxidación de alquenos puede llevarse a cabo por su interacción con los peróxidos (peróxido de hidrógeno o per-ácidos). Los alquinos se oxidan formando los α -dicetonas (31):



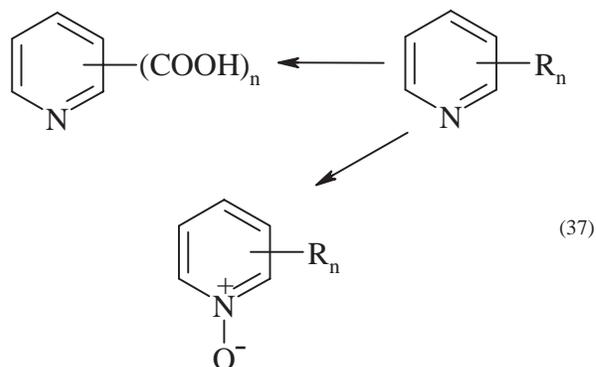
Las reacciones de oxidación de núcleos aromáticos tienen lugar en condiciones severas y se acompañan de la destrucción de ciclos (32, 33).



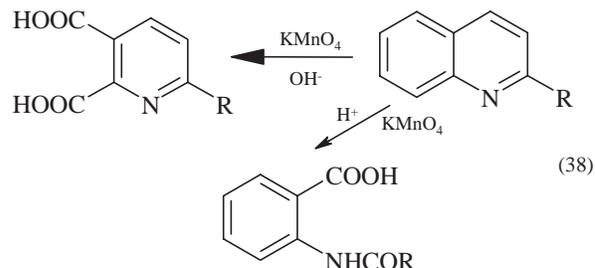
La oxidación de sustituyentes en los núcleos aromáticos es un proceso muy común que da lugar a los aldehídos aromáticos (34), a los ácidos carboxílicos aromáticos (35) y a las quinonas (36):



Los procesos de oxidación de piridinas, R-alquil-sustituidas, generalmente se acompañan de la oxidación de fragmentos exocíclicos, formando los ácidos mono-, di- y policarboxílicos, así como los N-óxidos (37).

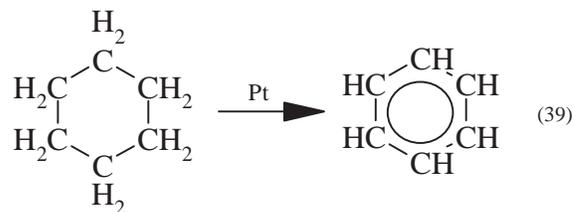


La estabilidad oxidativa de los anillos aromáticos y heterocíclicos dentro de una molécula, bajo el efecto del mismo agente oxidante, depende de la acidez del medio (38):

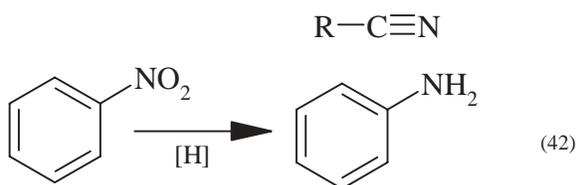
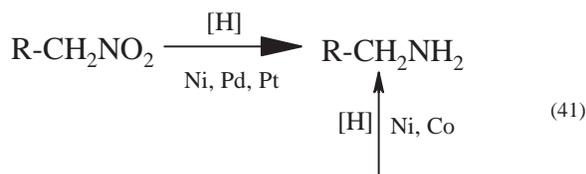


La oxidación de compuestos orgánicos frecuentemente se lleva a cabo con agentes oxidantes aniónicos (MnO_4^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO^-), bajo la catálisis de transferencia de fases, cuando los sustratos no son solubles en agua.

Algunas reacciones de deshidrogenación se tratan como las de oxidación. Esto se refiere, por ejemplo, a la aromatización del ciclohexano (39) o a la formación de nitrilos a partir de aminas (40):



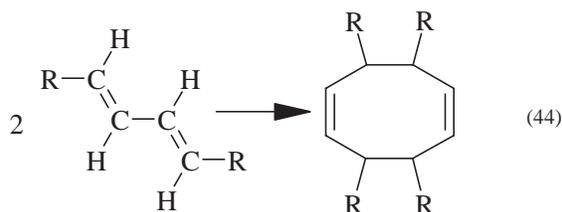
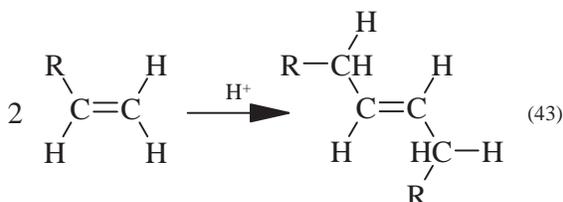
Las reacciones de reducción, excepto las de hidrogenación de hidrocarburos (1) y compuestos heterocíclicos (4), incluyen la reducción de los grupos funcionales, por ejemplo, nitroderivados que producen el correspondiente grupo amino-alifático (41) y aromáticos (42):



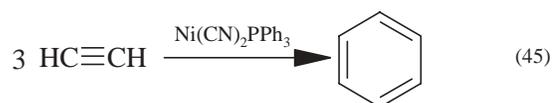
La reducción de hidrocarburos no saturados y aromáticos se lleva a cabo con el uso de catalizadores metálicos (Ni, Pd, Pt, Ru, Cu-Cr) o de hidruros de boro o aluminio.

Los metales activos (Fe, Sn, Zn) en combinación con ácidos (HCl), sales de metales de bajo estado de oxidación (SnCl_2 , TiCl_2), así como la hidrogenación catalítica en presencia de Ni, Pd y Cu, se usan para obtener aminas a partir de nitrocompuestos.

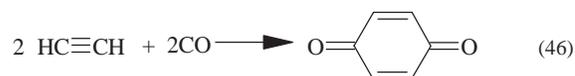
En la química orgánica sintética se presta atención especial a las transformaciones, en las cuales las *moléculas simples se combinan y los sistemas orgánicos complejos se destruyen*. Las reacciones del primer tipo ocurren formando di-, oligo- y polímeros, por ejemplo, dímeros lineales (43) o cíclicos (44):



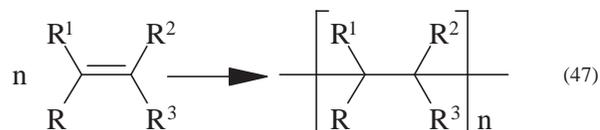
Un ejemplo de los procesos oligoméricos es la trimerización del acetileno para formar el benceno:⁴⁵



En tales reacciones pueden participar moléculas idénticas (43-45) o diferentes (46):

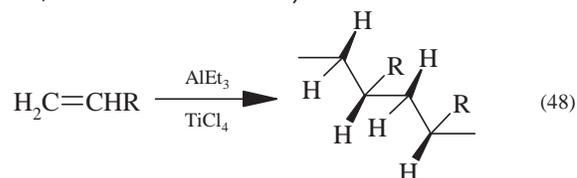


Una situación similar es típica para los procesos de polimerización, en particular para la homopolimerización (un monómero) y copolimerización (dos o más monómeros diferentes). La polimerización de alquenos y sus derivados es un ejemplo clásico de homopolimerización (47):



Los monómeros pueden contener heteroátomos (Si, Ge, P, As, Se, S, Cl, Br, I) o fragmentos que contienen un metal. Los procesos de polimerización se realizan, generalmente, por la adición consecutiva de moléculas monoméricas a los centros activos, produciendo una macromolécula. Se puede distinguir polimerización radical (con participación de radicales libres como iniciadores), iónica (catiónica o aniónica; los iones como iniciadores), o de coordinación (compuestos organometálicos o de coordinación como iniciadores), en dependencia de la naturaleza del centro activo.

Los procesos de polimerización dan lugar a la formación de macromoléculas con estructuras regulares (polímeros estereoregulares). Los polímeros isotácticos (48) se preparan, en particular, en presencia de un catalizador especial (K. Ziegler, J. Natta, Premio Nobel 1963):



Estos polímeros participan en reacciones orgánicas que llevan a la introducción de grupos funcionales en sus moléculas (polímeros funcionalizados). Los polímeros lineales y ramificados son, por lo general, solubles en disolventes orgánicos, aunque también existen los polímeros solubles en agua. Estos polímeros solubles se pueden reticular al reaccionar con moléculas orgánicas bifuncionales o con ciertos compuestos inorgánicos. Esto lleva a la formación de redes tridimensionales, las cuales no se pueden disolver. La vulcanización de los cauchos naturales y sintéticos es el ejemplo más popular en la formación de redes, y ésta ocurre cuando los dobles enlaces del polisopreno o polibutadieno reaccionan con el azufre, el cual forma puentes entre las cadenas de polímero; el material presenta propiedades elásticas.

Las resinas de intercambio iónico son los polímeros funcionalizados que permiten la eliminación fácil de iones no deseados de una solución y, en particular, permiten la obtención de agua pura sin destilación.

La condensación básica incluye la reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes, formando los ésteres (49) y con aminas, formando las amidas (50):



Los compuestos que tienen por lo menos dos grupos funcionales se usan como monómeros en reacciones de policondensación. Las más comunes son las moléculas con los grupos amino-, hidroxilo-, carboxi-, y mercapto-, entre otras. La policondensación generalmente se acompaña por la liberación de productos de bajo peso molecular como: agua, amonio, alcoholes, haluros de hidrógeno, etc.

La policondensación de monómeros, que tienen dos grupos funcionales, usualmente conduce a las macromoléculas lineales. Las estructuras en redes se forman en el caso de monómeros con tres y más grupos funcionales (excepto monómeros lineales). Los polímeros lineales a veces se transforman en cíclicos (policiclización). Los procesos de polimerización, y en el caso particular la policondensación, son muy importantes en la naturaleza y en la industria, ya que son responsables de la formación de

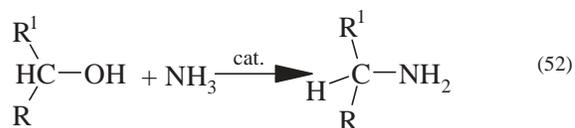
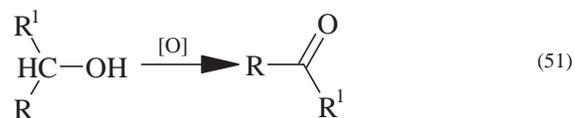
compuestos necesarios para la vida: proteínas, celulosa, ácidos nucleicos, fibras y materiales especiales.

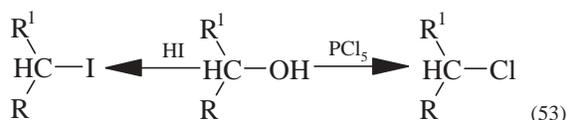
Un gran logro en este campo fue el uso de polímeros funcionalizados con cadenas enlazadas como reactivos químicos que permitieron el desarrollo de la tecnología de la síntesis polimérico-soportada (en fase sólida). La síntesis polimérico-soportada de oligopéptidas fue el primer logro importante en ese campo. Así se logran evitar procedimientos difíciles de separación y purificación de péptidos intermedios, así como sustituir estas etapas por operaciones simples de limpieza y filtración. La oligopéptida resultante luego se elimina desde la base polimérica por hidrólisis (R.B. Merrifield, Premio Nobel 1984).

Otras reacciones polímero-soportadas se llevan a cabo de acuerdo con principios similares e incluyen la síntesis de oligonucleótidos y oligosacáridos.¹¹ Los polímeros funcionalizados (enlazados también) se usan como catalizadores efectivos, especialmente en la catálisis de transferencia de fases. La ventaja del uso de tales catalizadores radica en el hecho de que éstos se separan fácilmente de la mezcla de reacción, y de esta manera pueden ser reutilizados.¹¹

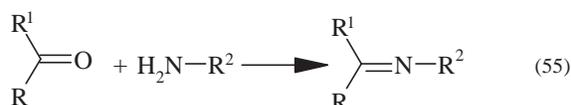
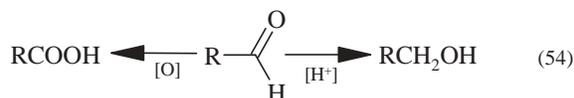
Las *reacciones de «splitting»* se representan por las transformaciones que incluyen ruptura de enlace de moléculas orgánicas complejas; resultan compuestos con peso molecular más bajo, en comparación con los compuestos iniciales. Reacciones principales de este tipo son: las de ruptura de enlaces C-C («cracking» térmico y catalítico) y la hidrólisis. El primer tipo de reacciones es típico de los hidrocarburos saturados de alto peso molecular; el segundo es común para los péptidos y polisacáridos.

Las reacciones orgánicas también se representan por numerosas *transformaciones de grupos funcionales*. El grupo OH se caracteriza por las reacciones de oxidación que dan lugar a los aldehídos o cetonas (51), reacción de aminólisis (52) e intercambio del haluro (53):



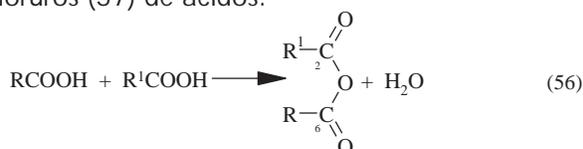


Para el grupo carbonilo (C=O) las reacciones de oxidación y reducción (54) y la interacción con las aminas primarias (55) son muy características.

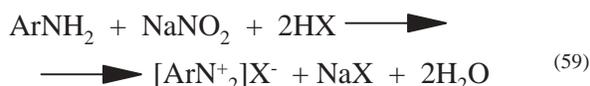
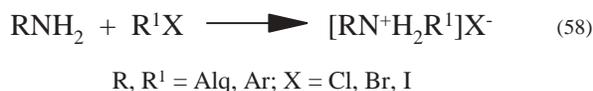


R² = H, Alq, Ar (azometinos); OH (oximas);
N-NH₂ (hidrazonas); N-CX-NH₂
(X = O - semicarbazonas, X = S - tiosemicarbazonas)

Adicionalmente a las reacciones de condensación (49,50), el grupo carbonilo participa en las transformaciones que resultan anhídridos (56) y cloruros (57) de ácidos:



Las reacciones (40,50,55), las de cuaternización (58) y la formación de las sales de diazonio (59),



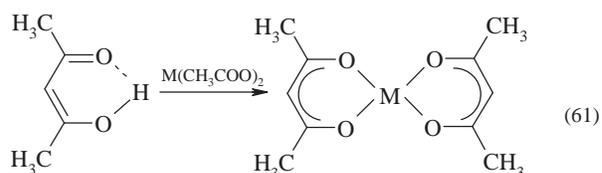
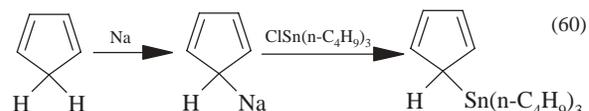
son muy importantes para el grupo amino (NH₂):

Las reacciones (49-58) son posibles no sólo en caso de compuestos monofuncionales, sino también para

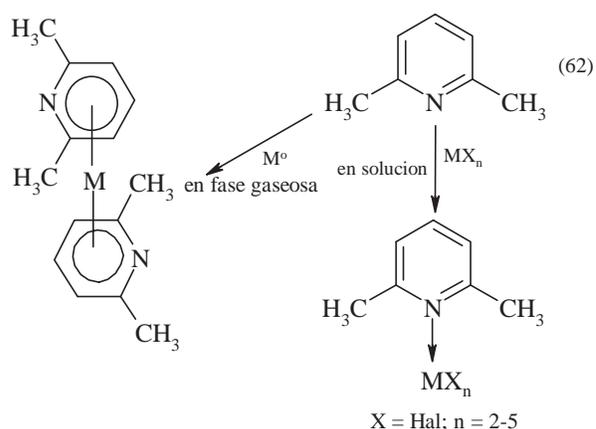
los di- y polifuncionales. Por ejemplo, reacciones típicas de los grupos hidroxi-, carbonil- y amino- también tienen lugar en caso de di- y oligo-alcoholes, di- y oligo-aldehídos (cetonas), di- y oligo-ácidos y di- y oligo-aminas, respectivamente.

Las propiedades de los grupos hidroxi- y carbonílico se revelan en los oxo-ácidos, así como las propiedades de los grupos hidroxi- y aldehído, se revelan en los carbohidratos; y las de los grupos amino y carboxílico se revelan en los aminoácidos. Éstos forman moléculas de di-, oligo- y polipéptidos por reacciones de condensación.

Adicionalmente a las reacciones mencionadas, es necesario presentar las que experimentan *los compuestos organometálicos (60) o de coordinación (61)* por la interacción con metales o con sus sales.¹²



Estas reacciones pueden ser fácilmente controladas, variando la naturaleza de los reactivos y las técnicas de síntesis (62):

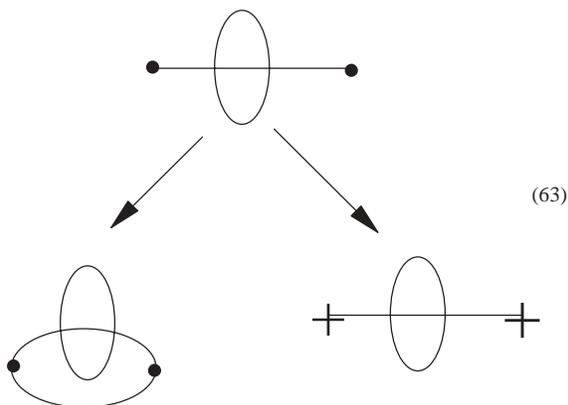


Las *síntesis «templete»* son muy importantes en la síntesis orgánica. En este caso, un catión metálico arregla los reactivos en el orden necesario, lo que resulta, básicamente, en estructuras macrocíclicas. Este principio se usa para obtener el benceno

(45) y el ciclooctatetraeno a partir de acetileno, utilizando el cianuro de níquel como el templete. Las síntesis templete se usan para obtener éteres y otros compuestos macrocíclicos que contienen los heteroátomos (N, P, S, Se y Te).^{13,14}

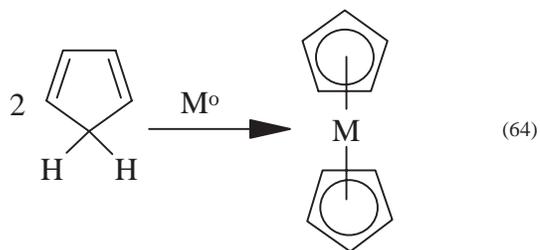
La síntesis de complejos de cavidades (éteres «corona», criptandos, calixarenos, ciclofanos, etc.)^{15,16} se estimula por la aparición y desarrollo de la química supramolecular, con una supramolécula como objeto de investigación. La molécula se forma por la penetración del «huésped» dentro de las cavidades de la molécula «anfitrión». La química supramolecular se ha desarrollado activamente durante los últimos 25 años y tiene como fundamento reacciones orgánicas muy simples. Los ensamblajes supramoleculares modernos son arreglos muy complejos de una estructura dada. Éstos se forman espontáneamente a partir de un gran número de componentes complementarios, cuyo nivel molecular retiene la información acerca de interacciones específicas selectivas. Tal organización fenomenal puede ser teóricamente comparada con el autoensamble espontáneo de las estructuras extremadamente complejas y máquinas moleculares en una célula viva.

Las síntesis de catenanos y rotoxanos son los ejemplos más simples de reacciones supramoleculares (63). En la primera etapa, una molécula lineal bifuncionalizada (línea recta) penetra dentro de la cavidad del «anfitrión» (círculo), formando una supramolécula primaria que luego interacciona con una molécula larga bis-funcionalizada y forma el segundo anillo, produciendo la formación del catenano. El rotoxano se forma cuando los reactivos se enlazan totalmente con el «huésped» de la supramolécula primaria sin permitirle dejar la cavidad.



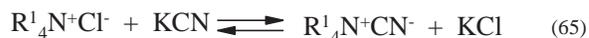
Los dispositivos moleculares y supramoleculares de dimensiones nanométricas se han sintetizado mediante reacciones orgánicas ordinarias supramoleculares (nanoquímica). Estos son elementos potenciales de las computadoras minimizadas de alta velocidad a nivel molecular.¹⁷

La mayoría de las reacciones orgánicas tienen lugar en soluciones. Sin embargo, la fase gaseosa llega a ser un medio más popular, porque ocurren reacciones como cloración o nitración del metano y polimerización de alquenos de bajo peso molecular. En particular, la síntesis en fase gaseosa es efectiva para obtener compuestos organometálicos, e.g., (62) y (64):

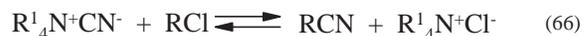


Tales reacciones generalmente ocurren a temperaturas altas (evaporación de metales), seguidas de un enfriamiento rápido posterior (síntesis criquímica).¹⁸

Una vía efectiva para llevar a cabo reacciones orgánicas se logró con la introducción de la catálisis de transferencia de fases (PTC), la cual es muy útil en la sustitución nucleofílica. Por ejemplo, la reacción (22) generalmente se lleva a cabo en condiciones anhidras y calentamiento. En el caso de PTC, el cianuro de potasio se encuentra en la fase acuosa y el haluro de alquilo está en fase orgánica. La reacción (22) ocurre muy rápidamente, añadiendo una sal de tetraalquilamonio ($R^1_4N^+Cl^-$) en cantidades catalíticas y agitación rigurosa:



fase acuosa



fase orgánica

En la fase acuosa (65) se forma el cianuro lipofílico y posteriormente se extrae a la fase orgánica, donde se encuentra en forma no hidratada, siendo así extremadamente activo (anión "naked").

En la fase orgánica (66) tienen lugar la sustitución nucleofílica y la regeneración posterior del catalizador. La manera fácil de llevar a cabo estas reacciones las hace muy tecnológicas y aplicables a nivel industrial.¹⁹

Las reacciones orgánicas pueden ocurrir en una o más direcciones. Para unas, la característica básica es el rendimiento del producto final; para las demás, –la regio– y estereoselectividad. La transformación (16) es un ejemplo de reacciones orgánicas regioselectivas que llevan generalmente a la formación de bencenos, *ortho*- y *para*-, sustituidos. La reacción (62) también es el caso donde se forman (s-N (A) y p (B)) 2,6-dimetilpiridinas coordinadas en diferentes modos.

Una reacción estereoselectiva es la que lleva a la formación preferencial de un enantiómero o diaestereómero de un producto quiral. Una molécula hecha de un átomo de carbono, con cuatro sustituyentes diferentes, es un ejemplo de molécula quiral con un centro quiral. Tal molécula existe en forma de dos enantiómeros (imágenes especulares) que tienen configuraciones opuestas. Una molécula quiral, con unos centros quirales, existe en forma de diaestereómeros.

Las reacciones orgánicas ordinarias de formación o transformación de moléculas quirales dan una mezcla de cantidades iguales de enantiómeros o diaestereómeros (racemato). Uno de éstos, sin embargo, se produce en forma predominante, añadiendo un compuesto quiral puro enantioméricamente (diaestereoméricamente). Un intervalo amplio de reacciones regio- y estereoselectivas se representa por transformaciones en las células vivas (reacciones bioquímicas). Muchas de estas reacciones ocurren muy rápidamente bajo el efecto de catalizadores bioquímicos (enzimas) a temperaturas y presiones moderadas y se caracterizan por la regio- y estereoselectividad absolutas.

La simulación química de enzimas se ha desarrollado rápidamente durante los últimos años. Un éxito en esta dirección se ha logrado debido a la aplicación de los compuestos de cavidad, especialmente los éteres de corona. Éstos son capaces, en particular, de formar complejos moleculares «anfitrión-huésped» y llevar a cabo los procesos ionofóricos en las células vivas²⁰⁻²² (C.J. Pedersen, D.J. Cram y J.-M. Lehn, Premio Nobel, 1987). Las enzimas se utilizan ampliamente como catalizadores en reacciones orgánicas para lograr el grado más alto

de regio- y estereoselectividad. En muchos casos se usan las enzimas que se enlazan covalentemente a un soporte sólido (enzimas inmobilizadas), aumentando de esta manera la estabilidad de catalizadores.

Reacciones orgánicas en los procesos de la vida

Se puede afirmar que ninguna ciencia ha creado más para la humanidad que la química. Actualmente, mucha gente no puede imaginar su vida sin alimentos, vehículos de alta velocidad, materiales poliméricos, medicinas, pigmentos, etc. Todo esto ha sido proporcionado a la humanidad por la química y, por tanto, ésta es indispensable para el mañana.^{23,24}

La industria de alimentos ha mejorado considerablemente debido a los productos de las reacciones orgánicas. El problema principal en esta área es la deficiencia de proteínas, pero puede ser resuelto añadiendo a la comida los elementos constituyentes de proteínas y aminoácidos naturales, que no pueden ser sintetizados por el cuerpo humano. El ácido glutámico, D,L-metionina (racemato), glicina, D,L-alanina (racemato), L-triptofano y L-fenilalanina (los enantiómeros naturales) ahora se obtienen industrialmente.

Se sabe que los aceites vegetales contienen ácidos y grasas no saturados que tienen corto tiempo de vida, debido a la no deseada descomposición oxidativa. La hidrogenación industrial similar a (1) en presencia de níquel en polvo, cerámicos u otros catalizadores conduce a sólidas grasas (triglicéridos de los ácidos C₁₆-C₁₈ saturados y no saturados). Generalmente estos procesos se utilizan en la preparación de margarina y grasas para cocinar.

Los productos de las reacciones orgánicas tienen una importancia creciente en la agricultura. De esta manera, la «revolución verde» ha resuelto el gran problema de la contaminación, pero los logros de la química orgánica favorecen su preservación, por ejemplo, en la síntesis de pesticidas y herbicidas. Los insecticidas de primera generación (DDT, hexaclorobenceno y otros derivados clorados orgánicos) son tóxicos para animales y humanos y se acumulan en éstos sin descomposición; los insecticidas de segunda generación (compuestos organo-fosfóricos) también son tóxicos, pero pueden descomponerse rápidamente. La humanidad

necesita insecticidas con acción directa que sean tóxicos sólo para los insectos. Este problema puede resolverse mediante las reacciones orgánicas.

El desarrollo de nuevos pesticidas no puede interrumpirse, ya que los insectos están desarrollándose y adaptándose a éstos. Es un programa muy costoso, debido a que se supone que la producción industrial de un pesticida sencillo implica la síntesis y pruebas en campos de miles de compuestos similares.

El desarrollo de las industrias aérea y automotriz requiere cantidades enormes de gasolina y lubricantes. El «cracking» térmico y técnicas similares hacen posible la solución de este problema, así como el uso de productos de interacción del carbón y agua en condiciones apropiadas («gas de aire» y «gas de agua»). Los productos de estas reacciones podrán utilizarse como combustible y materias primas. Carbón, gas y petróleo son las materias primas no renovables, mientras la celulosa que contienen las plantas se reproduce cada año, debido a la fotosíntesis, lográndose 10^{10} toneladas del producto. Este material podrá ser una solución adicional para la química orgánica. Algunos intentos se han hecho en esta dirección.²⁵

El siglo XX se puede denominar como un siglo de polímeros. Éstos se sintetizan, por ejemplo, por las reacciones.⁴⁷ En un buen número de casos los polímeros han sustituido algunos materiales populares como metales, madera y vidrio. Los polímeros más usados son: polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliéteres, policarbonatos, silicones y poliamidas, entre otros.

Los productos de las reacciones orgánicas han cambiado dramáticamente la ciencia médica. Durante el siglo pasado, más del 95% de todos los medicamentos se obtuvieron en los laboratorios. Numerosas infecciones, ahora, ya no son peligrosas. Unas de las sustancias de importancia médica son las amidas sulfurilidas que, junto con los antibióticos, destruyen microbios patógenos. La modificación química del primer antibiótico –penicilina– condujo a la obtención de otras drogas para resolver el problema de adaptación de los microbios a los antibióticos. Para algunos antibióticos, por ejemplo, clorafenicol, su síntesis es más barata que su producción bioquímica tradicional. La introducción de anticonceptivos ha contribuido a mejorar la planificación familiar. Un gran número de vitaminas

también se manufacturan sintéticamente, así como los polímeros biocompatibles que sirven como órganos humanos artificiales.

Sin embargo, restan todavía problemas de interés médico por desarrollar. El principal es establecer una relación entre la estructura de la droga y sus propiedades farmacéuticas. Hay que mencionar que se realizan enormes esfuerzos para enfrentar este problema y se ha logrado un progreso definido en este campo, por ejemplo, la creación de drogas antivirales y en particular las antitumorales. Todos estos medicamentos se han creado por las transformaciones orgánicas. El problema de síntesis de drogas de acción programada todavía está pendiente. No obstante, se ha obtenido éxito en esta área con la introducción de la química combinatoria, que consiste en lo siguiente: un gran número de reacciones orgánicas «polímero-soportadas» se llevan a cabo simultáneamente en combinaciones definidas. Esto permite sintetizar cientos de compuestos durante poco tiempo y, de esta manera, se puede disminuir el período de aparición de nuevas drogas.

Por otra parte, la obtención de una variedad de pinturas y pigmentos sería imposible sin las reacciones orgánicas (por ejemplo, el diazoacoplamiento) (15). Las pinturas sintéticas frecuentemente son mejores en comparación con las naturales y tienen menor costo.

Reacciones orgánicas y ecología

Las mencionadas aplicaciones de las reacciones orgánicas confirman la frase popular: «La química mejora la vida»; sin embargo, pudiera decirse que la química también es la fuente de contaminaciones ambientales y un peligro para los seres humanos. Eso se confirma, en particular, por los accidentes en plantas químicas. El accidente más serio tuvo lugar en Bhopal (India), donde la emisión del isocianuro de metilo provocó la muerte de 2,500 personas y contaminación de ríos y lagos en Asia Central. Entre otros problemas a nivel mundial hay que mencionar la disminución de la capa de ozono bajo la acción de clorofluorocarburos que ahora se están desplazando por otros gases. Estos y muchos otros ejemplos explican porqué las reacciones orgánicas pierden su atractivo anterior.

Conclusiones

Se espera que en el siglo XXI inicie la era de la química y la biotecnología, basadas en las ideas de la biosíntesis descubiertas en el siglo XX. La solución a los problemas energéticos y de materias primas será una de las prioridades de desarrollo de la ciencia y la tecnología química. Su objetivo principal será acercar las reacciones orgánicas a las transformaciones bioquímicas análogas que ocurren en condiciones suaves, sin presiones ni temperaturas altas y con un mínimo consumo de energía. Es indudable el hecho de que las reacciones orgánicas son vitales para soportar la vida humana, y su futuro será indudablemente brillante.

Agradecimiento

El autor agradece al Dr. *Boris I. Kharisov* y a la Dra. *Leonor M. Blanco Jerez* (Facultad de Ciencias Químicas, UANL) por la traducción del manuscrito al castellano.

Resumen

Se examinan varios tipos de reacciones con participación de sustancias orgánicas. Se presentan algunas clasificaciones de reacciones y mecanismos de reacciones orgánicas. Se muestra el papel de estas reacciones orgánicas en los procesos de la vida y la relación entre éstas y la ecología.

Palabras clave: Reacciones orgánicas, Soluciones, Síntesis template, Compuestos organometálicos.

Abstract

Various types of reactions with participation of organic substances are discussed. Several approaches to classifying organic reactions and mechanisms are presented. The role of organic reactions in life-support processes and the relationship between organic reactions and ecology are shown.

Keywords: Organic reactions, Solutions, Template synthesis, Organometallic compounds.

Referencias

1. Calvin M. *Chemical Evolution*. Clarendon Press: Oxford, 1969.
2. Carey F.A. and Sundberg R.J. *Advances in Organic Chemistry*. Plenum Press: New York – London, 1977.
3. *Comprehensive Organic Chemistry* (Eds. Barton D. and Ollis W.D.). Pergamon Press: Oxford, 1979.
4. March J. *Advanced Organic Chemistry*. J. Wiley & Sons: New York, 1985.
5. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Eds. Katritzky A.R., Rees C.W., and Scrives E.F.V.). Pergamon Press: Oxford, 1984 – 1st edn., 1996 – 2nd edn.
6. *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed. Frost B.M.). Pergamon Press: Oxford, 1990.
7. Taylor R. *Electrophilic Aromatic Substitution*. J. Wiley & Sons: Chichester, 1990.
8. Katritzky A.R. and Pozharskii A.F. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*. Pergamon Press: Amsterdam, 2000.
9. Pozharskii A.F., Soldatenkov A.T. and Katritzky A.R. *Heterocycles in Life and Society*, J. Wiley & Sons: Chichester, 1997.
10. Polanyi J.C. and Zewall A.H. *Direct Observation of the Transition State*. Accounts of Chemical Research. 1990. V. 28. N 3. P. 119 – 132.
11. *Polymer-Supported Reactions in Organic Chemistry* (Eds. Hodge P., Sherrington D.C.). J. Wiley & Sons: Chichester e. a., 1980.
12. *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds* (Eds. Garnovskii A.D., and Kharisov B.I.). Elsevier: Amsterdam e. a., 1999.
13. *Templated Organic Synthesis* (Eds. Diedrich F., and Stang P.). Wiley VCH: Weinheim, 1999.
14. Gerbeleu N.V., Arion V.B. and Burgess J. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Wiley VCH: New York e. a., 1999.
15. Hiraoka M. *Crown Compounds*. Kadansha Ltd.: Amsterdam e. a., 1983.
16. Gokel G.W. and Korzeniovski S.H. *Macrocyclic Polyether Synthesis*. Verlag Chemie: Berlin, 1982.
17. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1995.

18. *Gas Phase Reactions in Organic Synthesis* (Ed. V. Vallee). Goulon and Breach Science Publishers, 1997.
19. Weber W.P. and Gokel G.W. *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*. Springer Verlag: Heidelberg e. a., 1977.
20. Tietze L.F., Eicher T. *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium. 2. Neuarbeitete Auflage*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart – New York, 1991.
21. *Stereoselective Synthesis* (Eds. Helmchen G., Hoffman R.H., Mulzer L., and Schauman E.). Georg Thieme Verlag: New York, 1996.
22. Dugas H. and Penney C. *Bioorganic Chemistry*. Springer Verlag: New York e. a., 1981.
23. Poller S. *Chemie auf Wege ins dritte Jahrtausend*. Urania Verlag: Leipzig e. a., 1979.
24. Fremantle M. *Chemistry in Action*. McHillan Education: London, 1985.
25. *Carbohydrates as Organic Raw Materials*. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim – Basel, 1991.