

TEMA 3.- Mecanismos e intermedios de reacción. Tipos de reacciones. Reacciones concertadas y reacciones por pasos. Tipos de mecanismos. Nucleófilos y electrófilos. Intermedios de reacción: iones carbonio, carbaniones y radicales.

Mecanismo de las reacciones orgánicas

Ruptura y/o formación de enlaces

Toda reacción química implica una **ruptura de los enlaces existentes** en las moléculas que reaccionan y la **formación de otros nuevos** en los productos resultantes.

El estudio de los mecanismos de las reacciones, nos lleva a considerar la serie de **pasos concretos** que se producen en la transformación de las **sustancias reaccionantes** en **productos de reacción**.

Teniendo en cuenta el mecanismo de ruptura o formación de enlaces, las reacciones se clasifican:

- a) Reacciones de homólisis / homogénicas
- b) Reacciones de heterólisis / heterogénicas
- c) Reacciones pericíclicas

- Reacciones de homólisis (ruptura homolítica u homopolar)

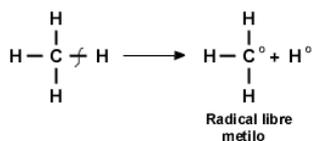
-Formación homogénica de enlaces

= a) REACCIONES RADICALARIAS

Estas reacciones tienen lugar cuando el enlace covalente se rompe de manera equitativa; esto es cada uno de los fragmentos que surgen de la ruptura se lleva consigo a uno de los electrones que formaban parte del enlace original. Normalmente, este proceso da lugar a **especies radicalarias, radicales libres**, que son entidades químicas con un número impar de electrones. La formulación general de un proceso de homólisis es:



radicales libres



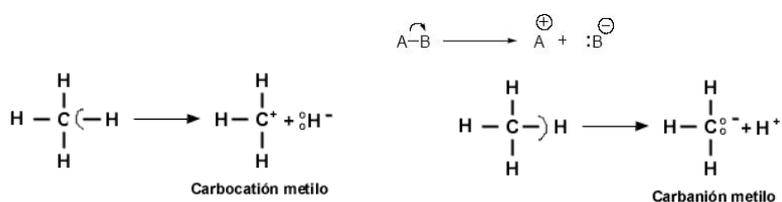
Reacciones de heterólisis (ruptura heterolítica o heteropolar) (formación heterogénica de enlaces)

= b) REACCIONES POLARES

Este tipo de reacciones se producen cuando la ruptura del enlace es asimétrica, es decir, uno de los dos fragmentos del enlace se queda con los dos electrones del enlace covalente original.

Se produce en aquellos compuestos orgánicos que presentan enlaces covalentes muy polarizados

Normalmente, este proceso origina una especie cargada negativamente (la que se lleva el par de electrones del enlace) y otra cargada positivamente, es decir se **forman iones**, éste tipo de ruptura da lugar a los **carbocationes y carbaniones**, tal y como se describe a continuación:



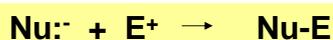
NUCLEÓFILOS Y ELECTRÓFILOS

- En general, la formación de un nuevo enlace se origina por la interacción entre un centro de una molécula (**Nucleófilo, cede un par de electrones**) rico en electrones con un centro deficiente en electrones de otra molécula (**Electrófilo, acepta un par de electrones**).

- Los cambios se producen por movimiento de pares electrones de un lugar a otro. A nivel molecular, la esencia de una reacción química es la atracción de cargas y el movimiento de electrones.

- Parecen definiciones semejantes a **bases / ácidos de Lewis**.

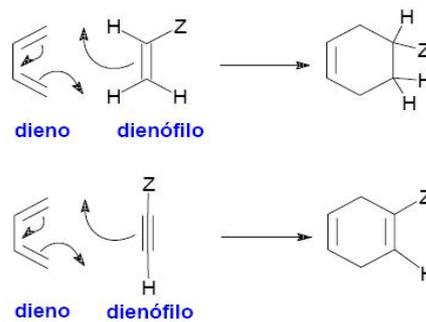
*Pero los términos **nucleófilo / electrófilo** se aplican preferentemente cuando intervienen en la formación de enlaces con carbono.*



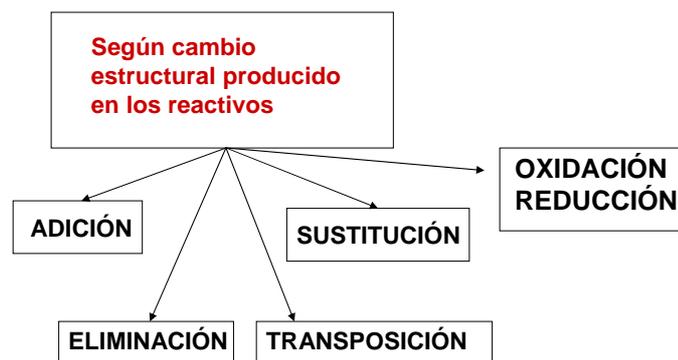
c) REACCIONES PERICÍCLICAS

- Se forman nuevos enlaces de un ciclo simultáneamente, por movimiento cíclico simultáneo de electrones.

- La más importante es la reacción de cicloadición de Diels-Alder:

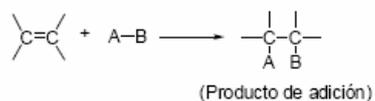


CLASIFICACIÓN SEGÚN CAMBIO ESTRUCTURAL:



Reacciones de adición

Este tipo de reacciones consiste en la adición de una molécula al enlace múltiple de otra, tal y como se indica de forma genérica en la siguiente ecuación química:



Este tipo de reacciones se dan en los compuestos olefinicos. Por ejemplo la adición de bromo a un doble enlace, la adición de HBr o la hidrogenación:

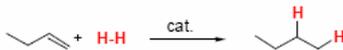
a) Adición de bromo a enlace doble



b) Adición de HBr a enlace doble

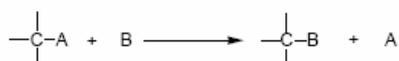


c) Hidrogenación de enlace doble



Reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución son aquellas en las que un átomo o grupo atómico es sustituido o desplazado por otro. La ecuación general para un proceso de sustitución es:

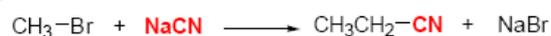


Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica:

a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido



b) Reacción de sustitución nucleofílica



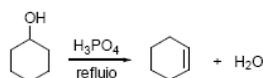
Reacciones de eliminación

Este tipo de reacciones constituyen el proceso inverso de las reacciones de adición y consisten en la pérdida de átomos, ó grupo de átomos de una molécula, con formación de enlaces múltiples o anillos. La formulación general de las reacciones de eliminación es:

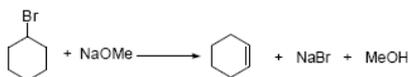


La reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno ó la reacción de eliminación de halogenuros inducida por bases son ejemplos de reacciones de eliminación:

a) Deshidratación ácida de un alcohol

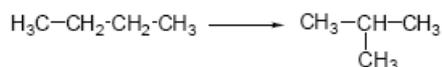


b) Reacción de eliminación básica en un haluro de alquilo



Reacciones de transposición

Esta clase de reacciones consisten en la reestructuración de los átomos de una molécula para originar otra con estructura distinta. El tamaño de la molécula no varía, hay migraciones de uno o varios grupos dentro de la molécula



Transposición de *n*-butano a isobutano

Reacciones de OXIDACIÓN o REDUCCIÓN

Más que otro tipo de reacciones, son cambios que acompañan a Los tipos anteriores.

Oxidación: aumento en el estado de oxidación del C

Reducción: disminución “ “ “ del C

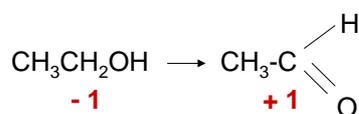
Reacciones de OXIDACIÓN o REDUCCIÓN:

Cálculo del estado de oxidación:

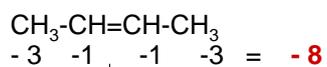
C en estado elemental = 0

C unido a un átomo más electronegativo = + 1

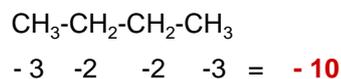
C unido a un átomo menos electronegativo = - 1



OXIDACIÓN



REDUCCIÓN



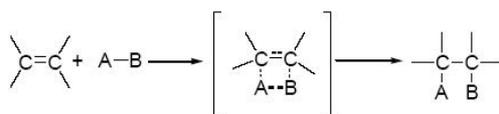
Clasificación por los pasos que tienen lugar en la ruptura y formación de enlaces

a) Reacciones concertadas

b) Reacciones no concertadas o por pasos

Reacciones concertadas

Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce simultáneamente, como se indica a continuación:



<http://es.geocities.com/quimicorganica>

Reacciones no concertadas (por pasos)

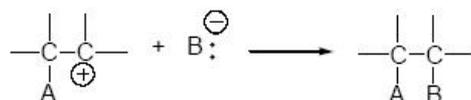
Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce en etapas separadas: En esta clase de reacciones se forman **especies intermedias** más o menos estables, como en el proceso general que se indica a continuación:

Reacción no concertada

1ª etapa:



2ª etapa:



<http://es.geocities.com/quimicorganica>

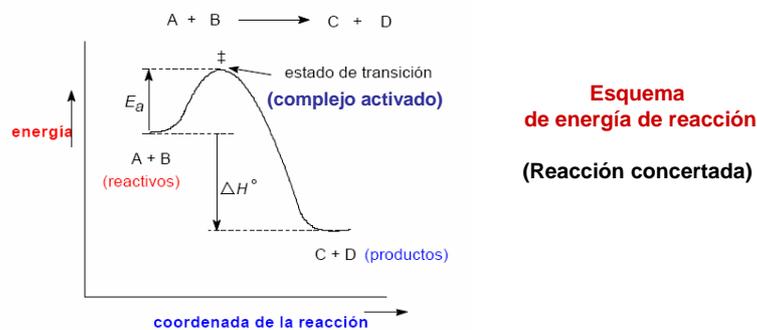
Mecanismos de reacción

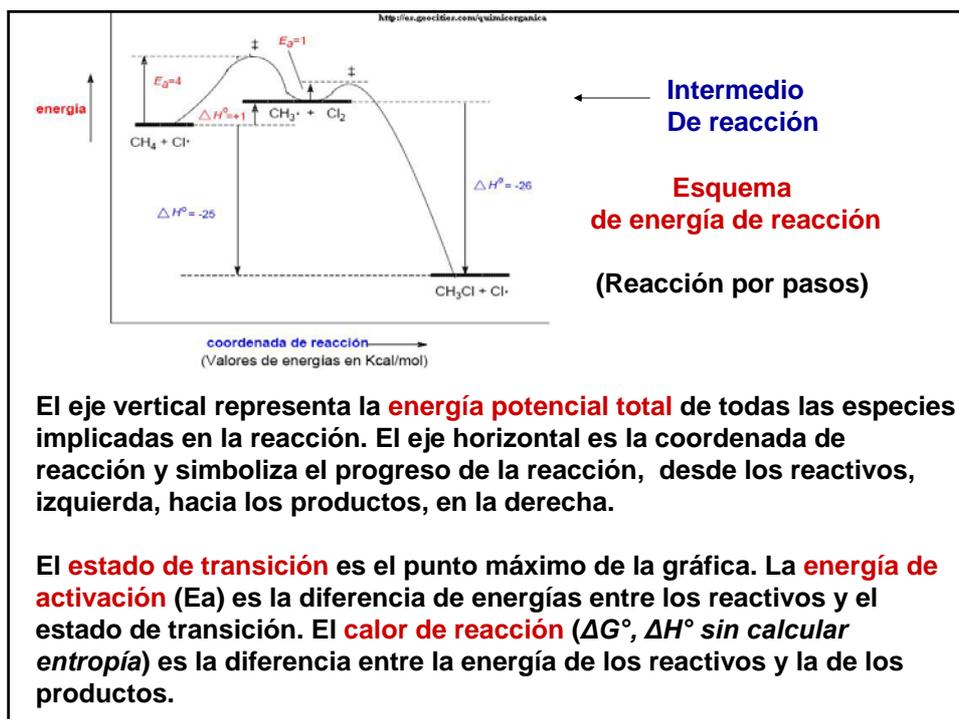
El mecanismo de reacción es una descripción detallada, paso a paso, de **la forma en la que los reactivos se transforman en los productos**. La descripción debe incluir:

- El movimiento de los electrones que producen la ruptura y formación de enlaces.
- Las relaciones espaciales de los átomos durante dichas transformaciones.

En el caso ideal, un mecanismo debería responder a los cambios estructurales y a los energéticos que ocurren en cada paso de la reacción.

Nunca hay que esperar que un mecanismo quede demostrado, pues no podemos determinar experimentalmente cada detalle del proceso. A menudo es posible que haya más de un camino distinto para una reacción. Entre ellos, se elige el camino más razonable que sea consistente con los datos experimentales disponibles.





Intermedios de reacción

Los intermedios de reacción son especies de tiempo de vida media corto y no están presentes nunca en altas concentraciones debido a que reaccionan tan rápidamente como se forman, tienen gran importancia en los mecanismos de las reacciones.

Los intermedios de reacción más usuales en Química Orgánica son:

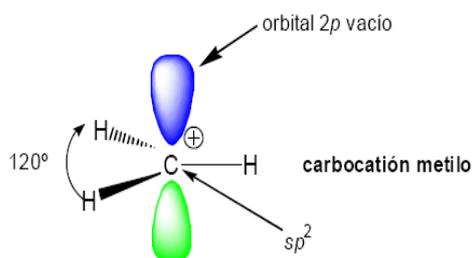
- ✓ Carbocationes o iones carbonio
- ✓ Carbaniones
- ✓ Radicales
- ✓ Carbenos

Carbocationes, o iones carbonio (carga positiva)

Son **especies químicas cargadas positivamente**, por lo tanto, tiene tendencia a captar electrones (ácidos de Lewis).
Resultan de rupturas heterolíticas.

Son reactivos electrofílicos o electrófilos.

Un carbocatión tiene hibridación **sp²** con una estructura plana y ángulos de enlace de **120°**.

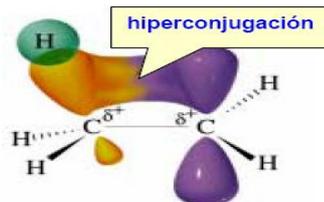


Estabilidad de los carbocationes

Los carbocationes se pueden estabilizar mediante efectos **inductivos**, de **hiperconjugación o resonantes**. Grupos alquilo estabilizan a los carbocationes por:

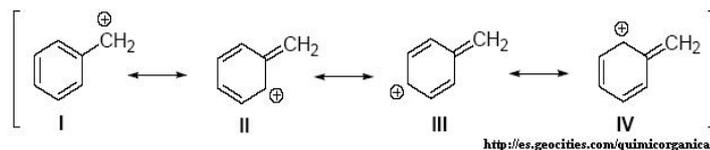
1) **El efecto inductivo**: El efecto inductivo de los cadenas alifáticas es una donación de la densidad electrónica de los enlaces σ al centro catiónico, que provoca una estabilización del sistema al disminuir el déficit de densidad electrónica del carbono sp^2 .

2) **El efecto de hiperconjugación**: es un efecto que se produce mediante el solapamiento parcial de orbitales llenos con orbitales vacíos, se manifiesta cuando sus orbitales sp^3 llenos se solapan con el orbital p vacío del átomo de carbono, lo que provoca la estabilización del carbocatión. Este solapamiento tiene lugar cuando uno de los orbitales sp^3 , que se encuentra paralelo al orbital p vacío, se extiende ligeramente hacia este orbital p vacío estabilizando al átomo de carbono deficiente en electrones. A continuación se muestra el efecto de hiperconjugación en el carbocatión etilo:

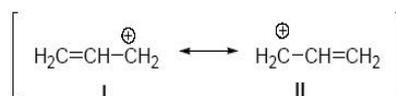


3) **El efecto conjugativo o resonante.** Este efecto también puede estabilizar a los carbocationes. Por ejemplo, el carbocatión bencilo, un carbocatión primario, tiene una estabilidad similar al carbocatión isopropilo, que es secundario. Esto se explica por la contribución de las estructuras resonantes II, III y IV a la deslocalización de la carga positiva tal y como se indica a continuación:

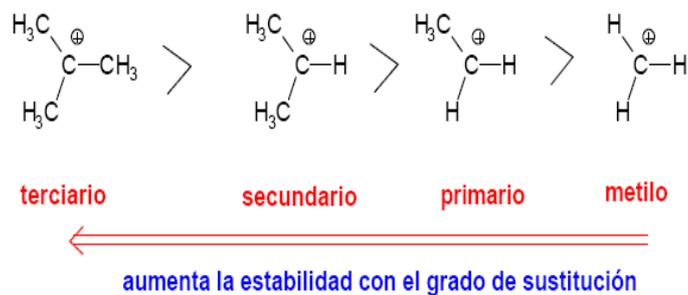
Estructuras resonantes del carbocatión bencilo



Estructuras resonantes del carbocatión alilo



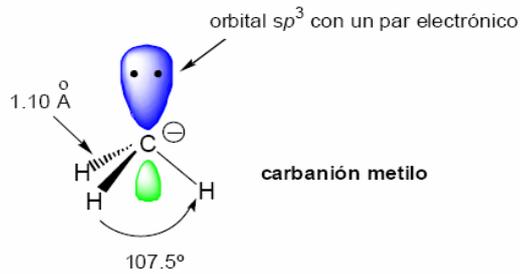
Estabilidad de los carbocationes



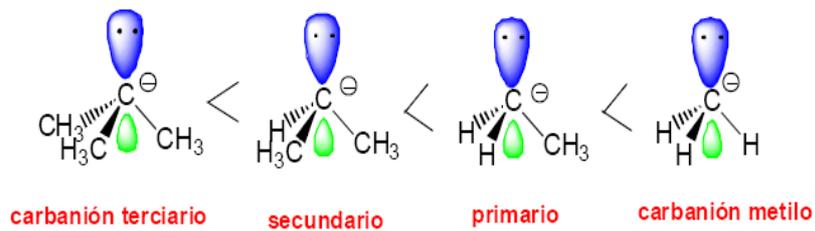
Carbaniones (carga negativa)

Son especies cargadas negativamente, en las que el átomo de carbono trivalente contiene un par electrónico no compartido. Resultan de las rupturas heterolíticas y son sustancias orgánicas con un par de electrones no compartidos (bases de Lewis). Son reactivos nucleofílicos o nucleófilos.

Un carbanión tiene hibridación sp^3 con una estructura tetraédrica y ángulos de enlace de $\sim 109^\circ$.



Estabilidad de los carbaniones



→
aumento de la estabilidad de los carbaniones con la disminución de la sustitución

Radicales (sin carga)

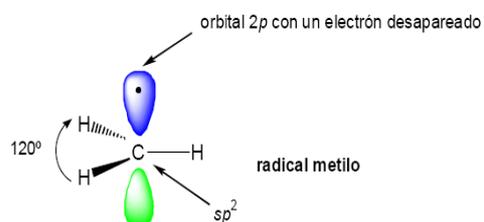
Radicales, también llamados **radicales libres**, son entidades químicas **electrónicamente neutras**, pero en las que el átomo de carbono trivalente tiene un electrón no compartido.

Un radical libre se caracteriza por poseer **un electrón libre** y procede, generalmente, de la ruptura homolítica de un enlace covalente de un compuesto orgánico.

Su formación requiere una aportación energética, en ocasiones muy elevada, calorífica o luminosa (radiación ultravioleta).

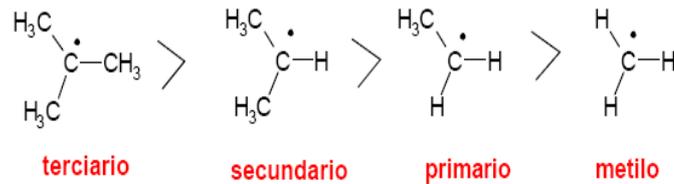


Un radical tiene hibridación **sp²** con una estructura plana y ángulos de enlace de **120°**.



Reacción	Tipo de radical	Energía de disociación del enlace
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{H} \cdot + \text{CH}_3 \cdot$	metilo	$\Delta H^\circ = 104 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H} \cdot + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \cdot$	primario	$\Delta H^\circ = 98 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H} \cdot + \text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$	secundario	$\Delta H^\circ = 95 \text{ kcal/mol}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \text{H} \cdot + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C} \cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terciario	$\Delta H^\circ = 91 \text{ kcal/mol}$

Estabilidad de los radicales



aumento de la estabilidad de los radicales con el grado de sustitución

Carbenos

Los carbenos son intermedios de reacción **sin carga** que contienen un átomo de carbono divalente. **ELECTRÓFILOS** (el C tiene 6 electrones)

La estructura electrónica de un carbeno 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 .

El carbeno más sencillo es el $:\text{CH}_2$ y se denomina **metileno**, tiene dos estructuras electrónicas posibles: **Singlete** y **triplete**.

