

TEMA 8. MECANISMOS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

Tipos de reacciones orgánicas. Procesos homolíticos y heterolíticos. Reactivos nucleófilos y electrófilos. Estructura y estabilidad de los principales intermedios de reacción. Reacciones concertadas y por pasos.

Las reacciones orgánicas no suceden instantáneamente, es decir, no se pasa directamente de los reactivos a los productos. Sin embargo, en la clasificación de las reacciones no se indica más que los compuestos iniciales y los finales, por tanto, no sabemos nada de lo que sucede en el proceso intermedio. Hay que conocer el mecanismo de la reacción para obtener más información. El *mecanismo* de la reacción es una descripción detallada del proceso a través del cual sucede la reacción: qué enlaces se rompen, qué enlaces se forman, en qué orden, cuántas etapas hay en la reacción, cuál es la velocidad relativa de cada etapa, qué productos intermedios se forman, ...

8.1 TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

Una reacción tiene lugar cuando la aproximación de ciertas sustancias o simplemente la reunión de ciertas circunstancias (temperatura, catalizador...) proporcionan la posibilidad de formar un sistema más estable que el de los compuestos iniciales.

Existen diferentes clasificaciones de las reacciones orgánicas según cuál sea el criterio utilizado.

Si se compara el resultado final de una reacción con la situación inicial se puede hacer una clasificación de las reacciones orgánicas en cuatro tipos fundamentales de reacción: adición, eliminación, sustitución y transposición o reordenamiento.

Reacción de adición: Es la unión de dos compuestos, formándose uno nuevo:



Ejemplo: para obtener alcanos se adiciona hidrógeno sobre los alquenos, una molécula se escinde en dos fragmentos que se fijan sobre otra molécula)



Reacción de eliminación: Es el proceso contrario a la adición (una molécula pierde algunos de sus átomos y aparece un enlace múltiple):



Ejemplo: Los alcoholes eliminan una molécula de agua para dar alquenos:

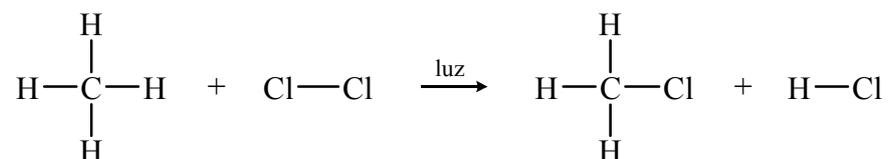


(uno de los carbonos ha perdido un H y el otro el OH).

Reacción de sustitución: Dos reactivos intercambian entre sí parte de sus átomos, dando productos nuevos.



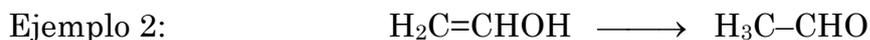
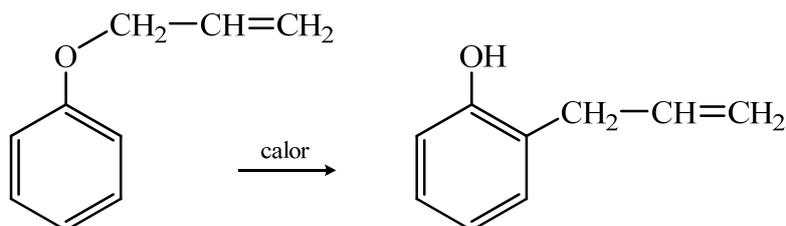
Ejemplo: Reacción entre un alcano y el cloro:



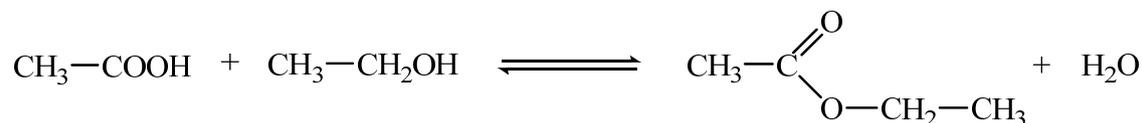
(un cloro ha sustituido a un hidrógeno de la molécula de metano).

Reacción de transposición o reordenamiento: Dentro de un mismo compuesto se reorganizan, es decir, cambian de lugar, átomos y enlaces para dar un isómero del compuesto inicial.

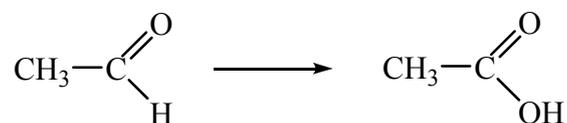
Ejemplo 1: Los alil fenil éteres se transforman en fenoles:



Otros tipos de reacciones, como condensaciones, oxidaciones, ciclaciones, etc. son consecuencia de la combinación de las reacciones anteriormente expuestas. Así, una *condensación* consta de una adición y una eliminación; tal es el caso de la esterificación de Fischer:



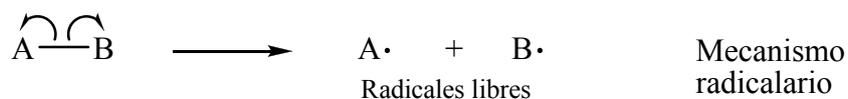
o, por ejemplo, la *oxidación* se puede considerar como una adición de oxígeno.



8.2 PROCESOS HOMOLÍTICOS Y HETEROLÍTICOS

En cualquier reacción orgánica se produce la rotura y la formación de nuevos enlaces. Se rompen algunos enlaces en los compuestos iniciales y se forman otros en los productos. Desde el punto de vista electrónico, para romper un enlace covalente no hay más que dos formas: *ruptura simétrica*, quedando en cada fragmento un electrón de los dos que componían el enlace covalente, y *ruptura asimétrica*, los dos electrones del enlace quedan en el mismo fragmento.

El proceso de ruptura simétrica se llama proceso *homolítico* y se producen como intermedios dos fragmentos con electrones desapareados, llamados *radicales libres*. Este tipo de reacciones se denominan *reacciones radicalarias* y transcurren a través de un mecanismo radicalario:



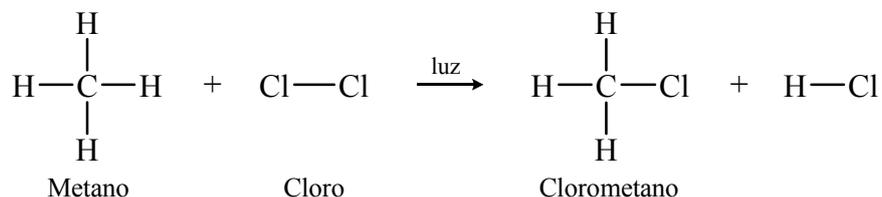
El proceso de ruptura asimétrica se llama proceso *heterolítico*; el par de electrones del enlace se queda en un fragmento y en el otro el orbital se queda vacío, produciéndose dos tipos de iones: *carbocationes* y *carbaniones*. Este tipo de reacciones se denominan *reacciones polares* y el mecanismo de la reacción es un mecanismo iónico:



Las flechas indican siempre el movimiento de electrones. Para indicar el movimiento de un solo electrón se utiliza una flecha de media punta, y para indicar el movimiento del par de electrones se emplea una flecha de punta entera.

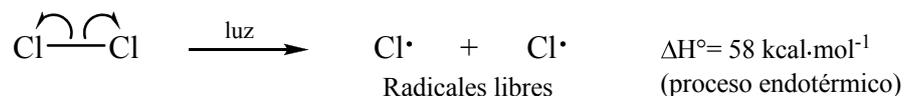
Ejemplo de mecanismo radicalario:

La cloración del metano es una reacción típica de *sustitución* por medio de radicales: se sustituye un átomo de hidrógeno por uno de cloro.



La preparación de derivados clorados transcurre por reacción de los alcanos con el cloro con ayuda de la luz. El mecanismo de la reacción tiene lugar a través de las siguientes etapas:

1. *Etapas de iniciación.* En este paso se producen los primeros radicales: por la acción de la luz ultravioleta (o bien calentando hasta 300 °C) el enlace covalente se rompe homolíticamente, produciéndose así dos radicales cloro:



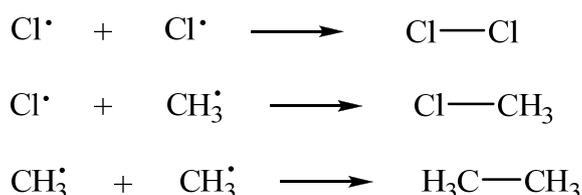
2. *Etapas de propagación.* Cuando un radical cloro choca con una molécula de metano le quita un átomo de hidrógeno, dando H-Cl y un radical metilo ($\cdot\text{CH}_3$). En una siguiente etapa el radical metilo reacciona con otra molécula de Cl_2 obteniéndose clorometano y radical cloro. Este cloro producido reacciona con otra molécula de metano para empezar de nuevo el ciclo:



El proceso **b**, muy favorable, impulsa el proceso **a**, ligeramente desfavorable.

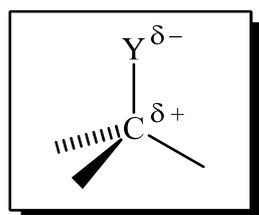
Cuando este proceso sucede una y otra vez se llama **reacción en cadena**. La reacción de sustitución que lleva de los reactivos iniciales a los productos finales se da en esta etapa de propagación.

3. *Etapa de finalización*. Sucede cuando dos radicales se unen para dar un producto estable, la segunda etapa del proceso cíclico se interrumpe y la reacción en cadena termina.

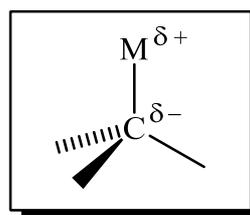


Ejemplo de mecanismo iónico:

Aunque la mayoría de las moléculas orgánicas son eléctricamente neutras, los enlaces pueden estar polarizados a consecuencia de la distinta electronegatividad de los átomos. El oxígeno, el nitrógeno, el flúor, el cloro, el bromo y el yodo son más electronegativos que el carbono. El carbono que está unido a ellos muestra carga parcial positiva ($\delta+$), mientras que los otros átomos (O, N, F, Cl, ...) tienen carga parcial negativa ($\delta-$).



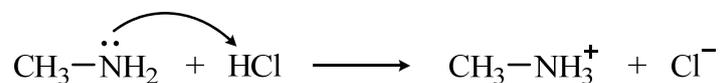
Y = O, N, F, Cl, Br, I



M = Mg, Li, Na

Por otra parte, la electronegatividad de los elementos metálicos es menor que la del carbono; esto hace que el enlace entre el carbono y un metal muestre carga parcial negativa ($\delta-$) en el carbono y carga parcial positiva ($\delta+$) en el metal y en la misma medida se dice que el enlace tiene un carácter iónico. Por consiguiente, como consecuencia de la polaridad del

enlace y también como consecuencia del efecto resonante se crean zonas positivas y negativas en la molécula y como veremos a continuación estas zonas cargadas condicionan la reactividad de los compuestos.



Teniendo en cuenta que las cargas de signo contrario se atraen, la característica principal de todas las reacciones polares es: *las zonas de alta densidad electrónica (δ^-) de una molécula reaccionan con las zonas de baja densidad (δ^+) de otra molécula* como consecuencia de la atracción electrostática. Por consiguiente, el componente que es rico en electrones se empareja con otro que tiene deficiencia de electrones, originando un nuevo enlace.

8.3 REACTIVOS NUCLEÓFILOS Y ELECTRÓFILOS

Un reactivo nucleófilo es una sustancia “ávida” de núcleos. Posee un átomo rico en electrones y puede formar un enlace donando un par de electrones a un átomo con deficiencia en electrones. Los nucleófilos pueden tener carga neutra o negativa.

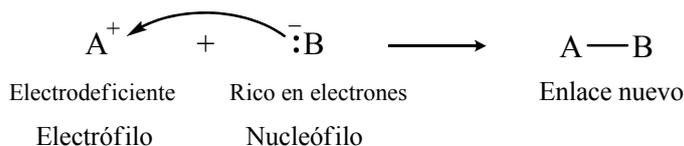
Nucleófilos neutros: NH_3 , H_2O , ...

Nucleófilos con carga: OH^- , Br^- , CN^- , ...

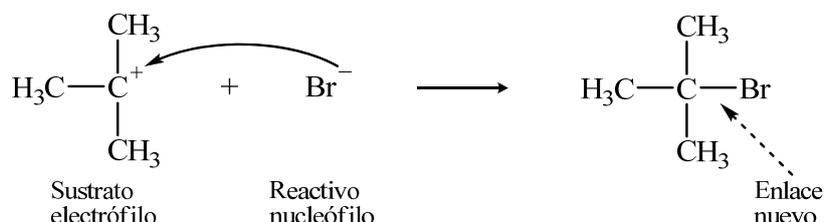
Un reactivo electrófilo es una sustancia “ávida” de electrones. Tiene un átomo deficiente en electrones y puede formar enlaces aceptando un par de electrones de un reactivo nucleófilo. Los electrófilos pueden ser neutros o tener carga positiva.

Electrófilos neutros: AlCl_3 , acetona, ...

Electrófilos con carga: H^+ , NO_2^+ , R^+ , ...



Ejemplo:



En la siguiente tabla se agrupan los reactivos electrófilos y nucleófilos más importantes.

| REACTIVOS ELECTRÓFILOS | REACTIVOS NUCLEÓFILOS |
|---|---|
| Ácidos próticos: H^+ , H_3O^+ , HNO_3 , H_2SO_4 , HNO_2 , etc. | H^- , H_2N^- , HO^- , RO^- , RS^- , RCO_2^- |
| Ácidos de Lewis: BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 . | X^- , HSO_3^- , CN^- , $\text{R—C}\equiv\text{C}^-$, |
| Br_2 , I^*-Cl , Cl^*-NO , Cl^*-CN , H_2O_2 , O_3 , R_3C^+ , CO_2 , | $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2^-$, R^*-MgBr , R^*-Li , |
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}^*=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R—C}^*-\text{Cl} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R—C}^*-\text{O}-\text{C}^*-\text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{O}^{\cdot\cdot} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{N}^{\cdot\cdot} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{S}^{\cdot\cdot} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{P}^{\cdot\cdot} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$ |

Es importante relacionar los conceptos de nucleófilo y electrófilo con acidez y basicidad. Las bases de Lewis son donadoras de electrones y se comportan como nucleófilos, mientras que los ácidos de Lewis son aceptores de electrones y se comportan como electrófilos. Los términos nucleófilo y electrófilo se utilizan cuando intervienen en enlaces con el carbono.

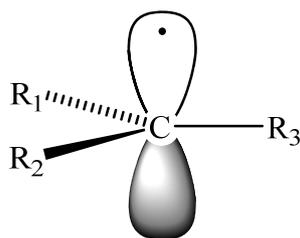
8.4 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LOS PRINCIPALES INTERMEDIOS DE REACCIÓN

Existen cuatro tipos importantes de intermedios de reacción:

- A. Radicales
- B. Carbocationes
- C. Carbaniones
- D. Carbenos

A. Radicales

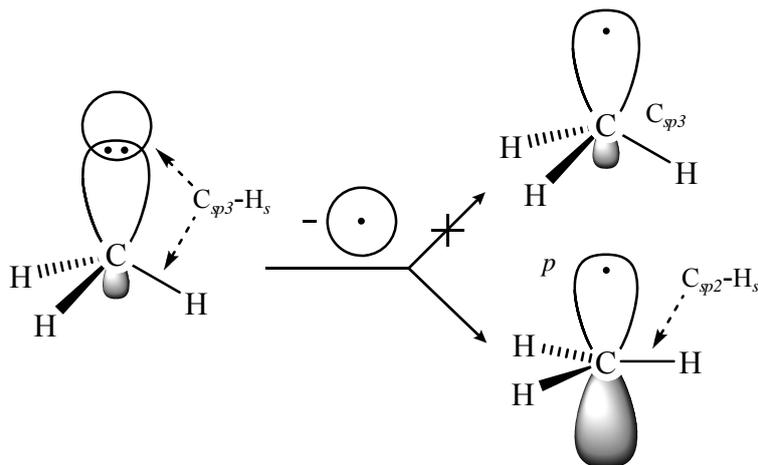
Los radicales presentan un electrón desapareado que se encuentra en el orbital p del carbono con hibridación plana sp^2 .



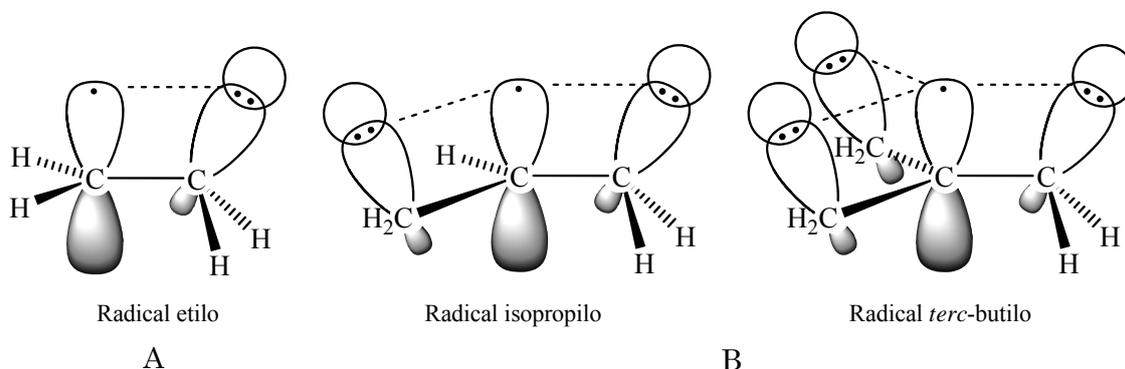
En una reacción se produce preferentemente el radical más estable.

Los radicales se estabilizan gracias a la deslocalización electrónica que conlleva el solapamiento del orbital p del centro radicalario con un enlace σ C–H vecino al mismo.

Si al metano le quitamos un átomo de hidrógeno nos queda el radical metilo. Los enlaces de este radical podrían ser del tipo $C_{sp^3}-H_{1s}$ y en el orbital restante, también sp^3 , quedaría el electrón desapareado. Espectroscópicamente se comprueba que el radical metilo posee una conformación prácticamente plana, que se adaptaría mejor a una hibridación sp^2 en el carbono y, por tanto, con un orbital p , perpendicular al plano de la molécula, en el que se alojaría el electrón desapareado.

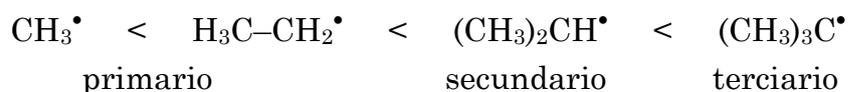


Esta consideración también sería aplicable al resto de los radicales alquilo. Así, podemos considerar al radical etilo como un radical metilo en el que se ha sustituido un hidrógeno por un CH_3 . Uno de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ se puede alinear y solapar con el orbital p que contiene al electrón desapareado (A). De esta forma se produce una deslocalización parcial del par de electrones enlazantes en el orbital p parcialmente desocupado. A este hecho le llamamos **hiperconjugación**, la cual tiene un efecto estabilizante.



Al aumentar el número de hidrógenos sustituidos por grupos alquilo, la hiperconjugación aumenta (B). La estabilidad de los radicales es consecuencia de esta mayor hiperconjugación.

En general, los radicales terciarios son más estables que los secundarios y éstos más que los primarios:



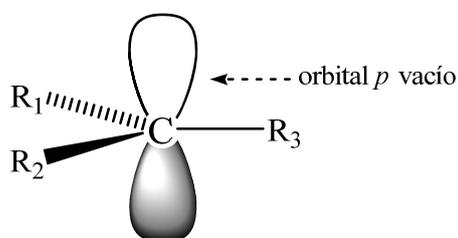
Por lo tanto, cuanto más sustituido está el carbono que tiene el electrón desapareado más estable es el radical libre. Sin embargo, los radicales libres son especies inestables porque son muy reactivos. Por eso normalmente no pueden estar aislados y la dimerización y el desproporcionamiento suceden fácilmente:



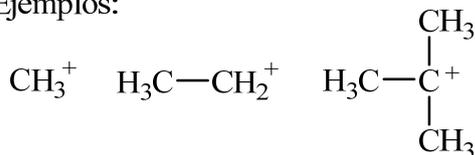
B Carbocationes

Los carbocationes son intermedios con carga eléctrica positiva. Son menos estables que los reactivos y los productos y tienen una vida media muy corta. A pesar de ello, existe una clara evidencia de su existencia.

El *carbocación* es una especie con estructura plana. El carbono presenta hibridación sp^2 y un orbital p sin hibridar vacío.

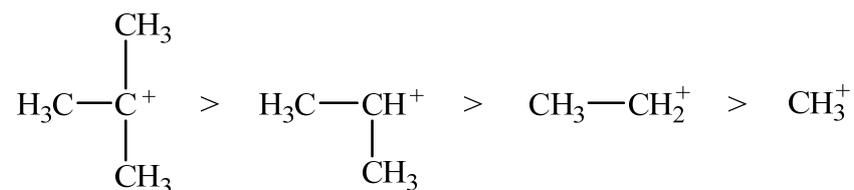


Ejemplos:



La estabilidad de los carbocationes está relacionada con su estructura y con la capacidad donadora o atrayente de electrones de los sustituyentes del átomo de carbono que mantiene la carga positiva.

Los grupos alquilo por efecto inductivo son dadores de electrones y compensan el vacío electrónico del carbocación, y por consiguiente, cuantos más grupos alquilo haya el carbocación será más estable.



Por el contrario, grupos atradores de electrones, como los halógenos desestabilizan el carbocatión.

Como norma general un carbocatión terciario es más estable que uno secundario y éste, a su vez, más estable que uno primario.

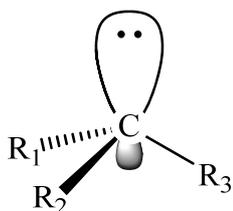
El efecto resonante estabiliza especialmente los intermedios carbocatiónicos. Si comparamos los carbocationes propilo y alilo vemos que, aunque ambos carbocationes son primarios, el hecho de que el catión alilo presenta formas resonantes hace que sea más estable.



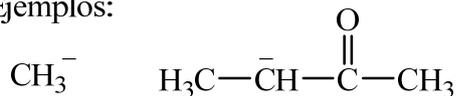
C. Carbaniones

Un carbanión es una especie en la que hay un átomo de carbono con un par de electrones no enlazantes, que posee una carga negativa.

La estructura del *carbanión* es piramidal salvo cuando hay opción de resonancia. El carbono tiene hibridación sp^3 y en uno de los cuatro orbitales híbridos hay un par de electrones.

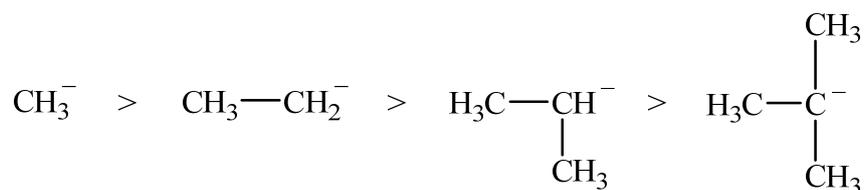


Ejemplos:

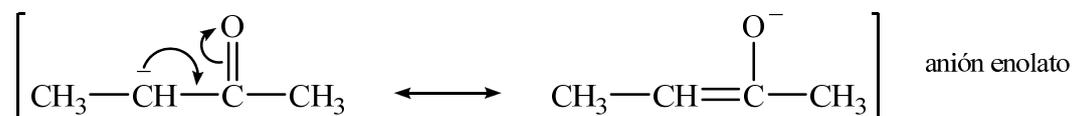


Los grupos R unidos al carbono condicionan la estabilidad del carbanión: por efecto inductivo de estos grupos se aumenta parcialmente la carga. Además, por resonancia se posibilita la deslocalización de la carga, haciendo mayor la estabilidad de los intermedios.

En el caso de los carbaniones un grupo dador de electrones aumenta la carga de la zona negativa, por lo que inestabiliza al carbanión y el orden de estabilidad será:



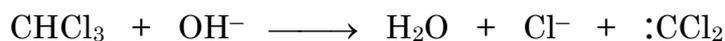
Como hemos dicho, el efecto resonante estabiliza especialmente los carbaniones:



D. Carbenos

Un carbeno es una especie neutra que contiene un carbono divalente con sólo seis electrones en su capa de valencia. Es muy reactivo y sólo se puede generar como intermedio de una reacción y no como una molécula aislable. Es deficiente electrónicamente, por lo que se comporta como un electrófilo.

Un método sencillo para generar un carbeno es tratar el cloroformo con una base fuerte como el KOH. La pérdida de un protón del CHCl_3 forma el anión triclorometanuro CCl_3^- , que expulsa un ion cloruro para generar el diclorocarbeno, $:\text{CCl}_2$.



8. 5 REACCIONES CONCERTADAS Y POR PASOS

Las reacciones por pasos, bien sean iónicas o radicalarias, son aquellas que suceden en diferentes etapas, caso de la halogenación de alcanos. En oposición a las reacciones por pasos están las reacciones que transcurren a través de un mecanismo concertado.

La mayoría de las reacciones orgánicas tienen lugar por medio de un mecanismo polar, es decir, tomando parte un electrófilo y un nucleófilo. Otras muchas reacciones se dan a través de un mecanismo radicalario. Tanto las reacciones polares como las radicalarias se han estudiado durante muchos años y, aunque queda mucho por estudiar, son bastante bien conocidas y entendidas.

En oposición a las reacciones por pasos están las reacciones concertadas, las cuales hasta hace poco tiempo no eran bien entendidas. Una reacción pericíclica es un proceso concertado que ocurre a través de un estado de transición cíclico.

El ser concertado quiere decir que todos los cambios de enlace se producen a la vez y en un solo paso. Esto es, no hay intermedios. Uno de los ejemplos más conocidos es la reacción de Diels-Alder.

La reacción de Diels-Alder entre un dieno y un dienófilo es una reacción pericíclica en la que se obtiene un ciclohexeno. Los tres enlaces (dos σ y un π) se forman a la vez, otros tres enlaces (dos π del dieno y un π del alqueno) se rompen, por medio de un estado de transición cíclico.

