

TEMA 6

LAS REACCIONES EN EL ENLACE COVALENTE

1. Tipos de reacciones orgánicas.
 - 1.1. Reacciones de adición.
 - 1.2. Reacciones de sustitución.
 - 1.3. Reacciones de eliminación.
 - 1.4. Reacciones de transposición.
 - 1.5. Reacciones de homólisis.
 - 1.6. Reacciones de heterólisis.
 - 1.7. Reacciones de coligación.
 - 1.8. Reacciones de coordinación.
 - 1.9. Reacciones no concertadas.
 - 1.10. Reacciones concertadas.
 - 1.11. Reacciones de oxidación y reducción.
2. Mecanismos de reacción.
3. Termodinámica y cinética de las reacciones orgánicas.
 - 3.1. Constante de equilibrio y energía libre.
 - 3.2. Entalpía y entropía.
 - 3.3. Cinética y ecuación de velocidad.
 - 3.4. Esquemas de energía de reacción.
4. Intermedios de reacción.
 - 4.1. Estructura y estabilidad de los carbocationes.
 - 4.2. Estructura y estabilidad de los radicales.
 - 4.3. Estructura y estabilidad de los carbaniones.
 - 4.4. Carbenos.
5. Reactivos electrofílicos y nucleofílicos.

TEMA 6. LAS REACCIONES EN EL ENLACE COVALENTE.

1. Tipos de reacciones orgánicas. 1.1. Reacciones de adición. 1.2. Reacciones de sustitución. 1.3. Reacciones de eliminación. 1.4. Reacciones de transposición. 1.5. Reacciones de homólisis. 1.6. Reacciones de heterólisis. 1.7. Reacciones de coligación. 1.8. Reacciones de coordinación. 1.9. Reacciones no concertadas. 1.10. Reacciones concertadas. 1.11. Reacciones de oxidación y reducción. 2. Mecanismos de reacción. 3. Termodinámica y cinética de las reacciones orgánicas. 3.1. Constante de equilibrio y energía libre. 3.2. Entalpía y entropía. 3.3. Cinética y ecuación de velocidad. 3.4. Esquemas de energía de reacción. 4. Intermedios de reacción. 4.1. Estructura y estabilidad de los carbocationes. 4.2. Estructura y estabilidad de los radicales. 4.3. Estructura y estabilidad de los carbaniones. 4.4. Carbenos. 5. Reactivos electrofílicos y nucleofílicos.

1. Tipos de reacciones orgánicas

Una reacción química se puede definir como un proceso de interacción entre especies químicas y en el que, como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces, se origina una nueva entidad química.

A continuación, se indican diferentes métodos de clasificación de las reacciones más usuales en Química Orgánica.

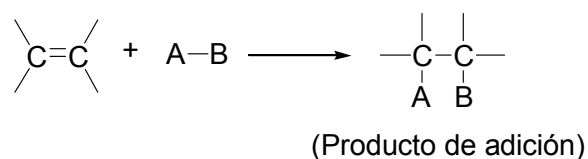
a) Clasificación por el tipo de transformación.

Las reacciones orgánicas se pueden agrupar y clasificar atendiendo al tipo de transformación que tiene lugar en el compuesto orgánico como:

- a) Reacciones de adición
- b) Reacciones de sustitución
- c) Reacciones de eliminación
- d) Reacciones de transposición

1.1. Reacciones de adición.

Este tipo de reacciones consisten en la adición de dos especies químicas al enlace múltiple de una molécula insaturada, tal y como se indica de forma genérica en la siguiente ecuación química:



Este tipo de reacciones es muy común en los compuestos olefínicos y acetilénicos, como ocurre en la adición de bromo a un doble enlace, en la adición de HBr o en el proceso de hidrogenación:

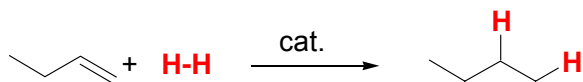
a) Adición de bromo a enlace doble



b) Adición de HBr a enlace doble

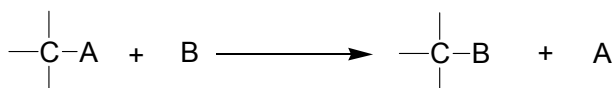


c) Hidrogenación de enlace doble



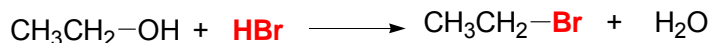
1.2. Reacciones de sustitución.

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

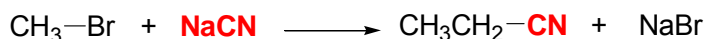


Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica de haluros de alquilo. A continuación, se indican dos ejemplos concretos de reacciones de sustitución.

a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido



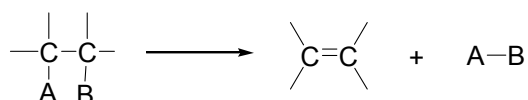
b) Reacción de sustitución nucleofílica



1.3. Reacciones de eliminación.

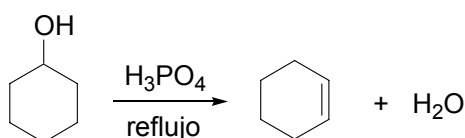
Este tipo de reacciones constituyen el proceso inverso de las reacciones de adición y consisten en la pérdida de átomos, ó grupo de átomos de una molécula, con

formación de enlaces múltiples o anillos. La formulación general de las reacciones de eliminación es:

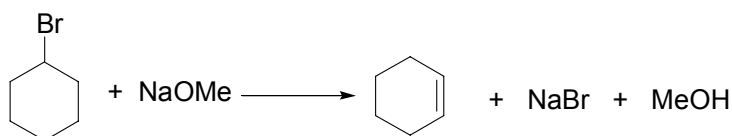


La reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno ó la reacción de deshidrobromación inducida por bases son ejemplos de reacciones de eliminación:

a) Deshidratación ácida de un alcohol

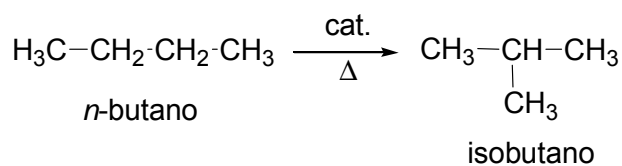


b) Reacción de eliminación básica en un haluro de alquilo



1.4. Reacciones de transposición.

Esta clase de reacciones consisten en un reordenamiento de los átomos de una molécula que origina otra con estructura distinta. Un ejemplo de este tipo de reacciones es el proceso de conversión del *n*-butano en isobutano en presencia de determinados catalizadores.



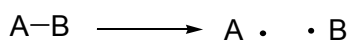
b) Clasificación por la forma en la que se rompen los enlaces.

Las reacciones orgánicas se pueden clasificar atendiendo a la forma en la que se rompen y se forman los enlaces químicos en dos grandes grupos:

- a) Reacciones de homólisis
- b) Reacciones de heterólisis

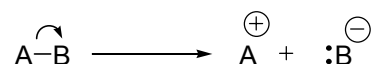
1.5. Reacciones de homólisis.

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, que son entidades químicas con un número impar de electrones. La formulación general de un proceso de homólisis es:



1.6. Reacciones de heterólisis.

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. Normalmente, este proceso origina una especie cargada negativamente (la que se lleva el par de electrones del enlace) y otra cargada positivamente, tal y como se describe a continuación:



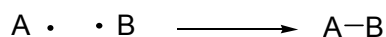
c) Clasificación por la forma en la que se forman los enlaces.

Las reacciones orgánicas también se pueden clasificar atendiendo al proceso de formación los enlaces como:

- a) Reacciones de coligación
- b) Reacciones de coordinación

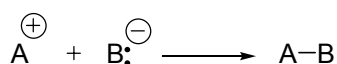
1.7. Reacciones de coligación.

Estas reacciones se producen cuando dos radicales libres se unen formando un enlace covalente. Este proceso es el inverso al de homólisis. Su formulación general es:



1.8. Reacciones de coordinación.

Reciben este nombre las reacciones en las que se enlazan un anión (o una especie con un exceso de densidad electrónica) y un catión (o una especie con huecos electrónicos). Este proceso es el inverso al de heterólisis. Su formulación general es:



d) Clasificación por la forma en la que se rompen y se forman los enlaces.

Atendiendo a la forma en la que se rompen y forman los enlaces las reacciones se clasifican como:

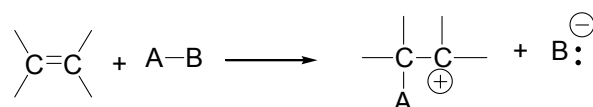
- a) Reacciones concertadas
- b) Reacciones no concertadas

1.9. Reacciones no concertadas.

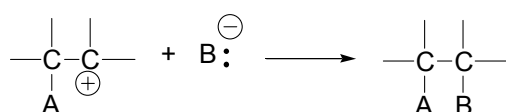
Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce en etapas separadas: En esta clase de reacciones se forman especies intermedias más o menos estables, como en el proceso general que se indica a continuación:

Reacción no concertada

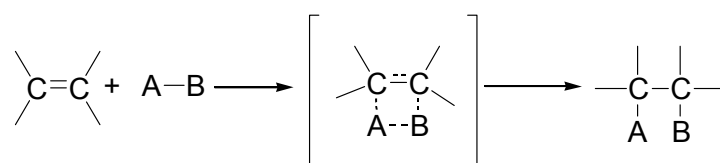
1ª etapa:



2ª etapa:

**1.10. Reacciones concertadas:**

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

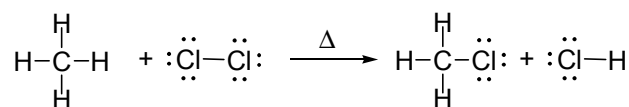
**1.11. Reacciones de oxidación y reducción.**

La oxidación y reducción no representan un tipo nuevo de reacciones sino más bien cambios que pueden acompañar a las reacciones de adición, sustitución y eliminación. En química inorgánica se refieren a la pérdida o ganancia de electrones por un átomo o ión. En los compuestos orgánicos esta transferencia de electrones no suele ser completa y el proceso redox se produce como consecuencia de un cambio en los enlaces covalentes entre átomos de distinta electronegatividad.

Para calcular el estado de oxidación en las moléculas orgánicas se admite que el carbono elemental se encuentra en un estado de oxidación de cero.

La formación de un enlace entre el carbono y con un átomo más electronegativo es un proceso de oxidación y la formación de un enlace entre el carbono y un átomo menos electronegativo es un proceso de reducción, ya que en estos cambios se produce una disminución o un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de carbono.

Por ejemplo, en la reacción de cloración del metano con cloro molecular a alta temperatura:



Aparentemente no ha ocurrido ninguna reacción redox, pues todos los átomos siguen compartiendo el mismo número de electrones. Tanto en los reactantes como en los productos los átomos de hidrógeno comparten dos electrones. El átomo de carbono del CH_4 comparte ocho electrones y en el clorometano (CH_3Cl) el átomo de carbono también comparte ocho electrones. Los dos átomos de cloro siguen teniendo, tanto en el Cl_2 como en el CH_3Cl , tres pares electrónicos libres y un par electrónico compartido. Si se analiza la reacción con más profundidad se puede apreciar que el átomo de carbono ha experimentado una cesión parcial de densidad electrónica y los átomos de cloro una ganancia parcial de densidad electrónica: el átomo de carbono del CH_4 se ha oxidado y los átomos de cloro se han reducido debido a la mayor electronegatividad del átomo de cloro respecto del carbono e hidrógeno. En conclusión, en la reacción de cloración del metano el cloro ha actuado de oxidante y el metano de reductor.

2. 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.

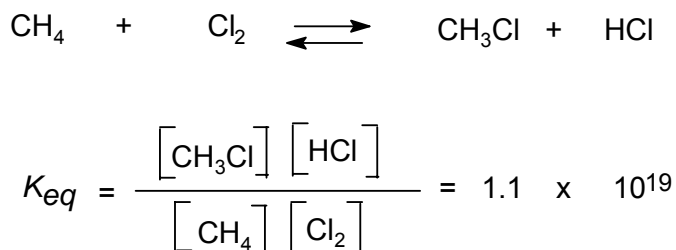
Nunca hay que esperar que un mecanismo quede completamente demostrado, pues es muchas reacciones no es posible conseguir datos experimentales para cada detalle del proceso. A menudo es posible que haya más de un camino distinto para una reacción. Los químicos orgánicos están muy acostumbrados a proponer mecanismos para explicar un proceso químico nuevo, la formación de una especie química inesperada, etc. De entre los posibles mecanismos para una nueva reacción química hay que elegir el que sea consistente con los datos experimentales disponibles.

3. Termodinámica y cinética de las reacciones orgánicas.

La termodinámica estudia los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas. Estos cambios de energía son muy útiles para describir las propiedades de los sistemas en equilibrio.

3.1. Constante de equilibrio y energía libre

La concentración de reactivos y productos en el equilibrio está gobernada por la **constante de equilibrio** de la reacción. Antes se ha descrito la reacción de cloración del metano en términos de un proceso redox. Para esta reacción la constante de equilibrio tiene un valor de $K_{eq} = 1.1 \times 10^{19}$, y viene definida por la relación de concentraciones que se indica a continuación:



La constante de equilibrio para la cloración del metano es enorme ($K_{eq} = 1.1 \times 10^{19}$), lo que significa que la cantidad de reactantes en el equilibrio es cercana a cero. Cuando esto ocurre se dice que la reacción procede hasta su terminación. Por tanto, el valor de K_{eq} es una medida de la tendencia de la reacción a progresar hasta su terminación.

Del valor de la K_{eq} se puede calcular el cambio de **energía libre** del sistema que acompaña a la reacción. La energía libre se representa por G y el cambio (Δ) en energía libre asociado a la reacción se representa mediante ΔG y mide la diferencia de energía entre los productos y los reactivos.

$$\Delta G = (\text{energía libre de los productos}) - (\text{energía libre de los reactivos})$$

El cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) es el que se emplea con mayor frecuencia cuando se estudia la termodinámica de las reacciones químicas. El símbolo $^\circ$ se asigna a una reacción en la que los reactivos y los productos están en sus estados estandar: 25°C y 1 atm de presión.

La ecuación que relaciona ΔG y K_{eq} es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Siendo $R = 1.99 \times 10^{-3}$ kcal/kelvin-mol

T= temperatura absoluta en kelvins

El valor de RT a 25°C es 0.593 kcal/mol

La fórmula muestra que una reacción se favorece (K_{eq} grande) si tiene un valor negativo de ΔG° , es decir que se libera energía.

Una reacción con un valor positivo de ΔG° es una reacción desfavorable, y por tanto es necesario agregar energía al sistema para que tenga lugar.

Se considera que una reacción ha transcurrido casi por completo (>99.9%) si ΔG° es de más de -3 kcal/mol.

3.2. Entalpía y entropía.

El cambio de energía libre es función del cambio de entalpía, del cambio de entropía y de la temperatura del proceso según la ecuación:

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

El **cambio de entalpía** (ΔH°) es el calor de reacción, es decir el calor desprendido o consumido en el curso de una reacción. El cambio de entalpía es una medida de la fuerza de los enlaces en los productos y los reactivos. Las reacciones tienden a favorecer los productos con menor entalpía, que es lo mismo que decir que tienden a favorecer a los productos que contienen los enlaces más fuertes.

Si se rompen los enlaces más débiles y se forman enlaces más fuertes se desprende calor, y la reacción es **exotérmica** (valor negativo de ΔH°). En una reacción exotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor negativo favorable de ΔG° .

Si se rompen enlaces fuertes y se forman enlaces más débiles, entonces se consume energía en la reacción, y ésta es **endotérmica** (valor positivo de ΔH°). En

una reacción endotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor positivo desfavorable de ΔG° .

Para la cloración del metano, el valor ΔH° es de aproximadamente -25 kcal/mol. Esta reacción es altamente exotérmica y la disminución de la entalpía constituye la fuerza impulsora del proceso.

La **entropía** se describe como la libertad de movimiento del sistema. Un valor positivo del cambio de la entropía indica que los productos tienen más libertad de movimiento que los reactivos, y por lo tanto el desorden del sistema aumenta.

En muchos casos el cambio de entalpía (ΔH°) es mucho mayor que el de entropía ($T\Delta S^\circ$) y el término de entalpía es el que predomina en la reacción. Por tanto, un valor desfavorable de ΔS° no indica necesariamente que la reacción tiene un valor desfavorable de ΔG° . La formación de enlaces fuertes, por lo general, es la fuerza impulsora de la reacción.

En la cloración del metano, el valor de ΔS° es de +2.9 ue (unidades de entropía o cal/kelvin-mol) y el valor del término entrópico $T\Delta S^\circ$ es:

$$- T\Delta S^\circ = -(298 \text{ K}^\circ) (2.9 \text{ cal/K-mol}) = - 860 \text{ cal/mol} = -0.86 \text{ kcal/mol}$$

El valor de ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -25 \text{ kcal/mol} - 0.86 \text{ kcal/mol} = -25.86 \text{ kcal/mol (aprox. -26 kcal/mol)}$$

Como se puede deducir de la reacción anterior es el cambio de entalpía el factor que impulsa la cloración del metano. Este es el caso de la mayor parte de las reacciones orgánicas en el que con frecuencia el término de entropía es pequeño en relación con el término de entalpía.

Para medir el valor de ΔH° se lleva a cabo la reacción en un calorímetro. En la cloración del metano, por cada mol consumido de metano, se generan 25 kcal puesto que la reacción es exotérmica.

En muchos casos se puede predecir si una reacción determinada será endotérmica o exotérmica, sin medir el calor de la reacción, sumando y restando las energías implicadas en la ruptura y formación de los enlaces. Para poder llevar a cabo este cálculo se necesitan conocer las energías de los enlaces afectados.

La **energía de disociación de enlace** es la cantidad de energía necesaria para romper homolíticamente éste. Como se ha explicado al inicio de este tema la **ruptura homolítica** forma radicales.

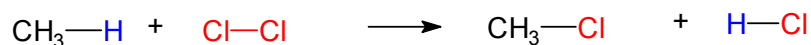
Por el contrario, cuando se rompe un enlace y uno de los fragmentos retiene ambos electrones se dice que se ha producido una **ruptura heterolítica**. La ruptura heterolítica forma iones.

Cuando se forman enlaces se desprende energía, sin embargo el proceso de ruptura de enlaces consume energía. Por tanto, las energías de disociación de enlace siempre son positivas (endotérmicas).

Las energías de disociación de los enlaces implicados en la cloración del metano son:

Cl-Cl	+ 58 kcal/mol
CH ₃ -H	+ 104 kcal/mol
Cl-H	+ 103 kcal/mol
CH ₃ -Cl	+ 84 kcal/mol

La reacción de cloración del metano es:



La reacción implica la ruptura de un enlace CH₃-H y uno Cl-Cl y la formación de un enlace CH₃-Cl y uno H-Cl.

Enlaces rotos ΔH° (por mol)	Enlaces formados ΔH° (por mol)
Cl-Cl + 58 kcal	H-Cl -103 kcal
CH ₃ -H + 104 kcal	CH ₃ -Cl -84 kcal
total = +162 kcal	total = -187 kcal

Por tanto, el valor teórico para la entalpía de la reacción de cloración del metano es:

$$\Delta H^\circ = + 162 \text{ kcal/mol} + (-187) \text{ kcal/mol} = - 25 \text{ kcal /mol}$$

3.3 Cinética y ecuación de velocidad

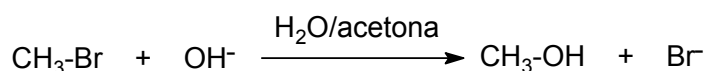
La cinética es el estudio de la velocidad de la reacción. El hecho de que una reacción sea termodinámicamente favorable no significa necesariamente que vaya a tener lugar. Por ejemplo, el metano y el cloro no reaccionan si la mezcla se mantiene fría y en la oscuridad.

La velocidad de una reacción se puede determinar midiendo el aumento en las concentraciones de los productos o la disminución de las concentraciones de los reactivos a través del tiempo.

La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos. Si la concentración es alta los reactivos chocan entre sí con más frecuencia y la probabilidad de que ocurra la reacción es mayor.

La ecuación de velocidad (**ley de velocidad**) es la relación entre las concentraciones de los reactivos y la velocidad de reacción observada. Cada reacción tiene su propia ecuación de velocidad que hay que *determinar experimentalmente*.

Por ejemplo para la reacción:



se ha determinado experimentalmente que la velocidad de la reacción es proporcional tanto a la concentración de bromometano [CH₃Br] como a la concentración de aniones hidróxido [OH⁻] y la ecuación de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

Esta ecuación es de *primer orden* con respecto a cada uno de los reactivos porque es proporcional a la primera potencia de sus concentraciones y de *segundo orden general* porque es la suma de las dos potencias de las concentraciones.

Lo más importante es que la ecuación de velocidad se debe determinar experimentalmente y no se puede predecir de la estequiometría de la reacción.

La constante de velocidad k es una característica de cada reacción en particular y su valor depende de las condiciones de reacción, especialmente de la temperatura. Esta dependencia se expresa mediante la ecuación de Arrhenius:

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

A = constante

E_a = energía de activación

R = constante de los gases (1.99×10^{-3} kcal/kelvin-mol)

T = temperatura absoluta

La **energía de activación**, E_a , es la energía cinética mínima que deben poseer las moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes electrónicas cuando chocan. El término exponencial $e^{-E_a/RT}$ corresponde a la fracción de colisiones en la que las partículas tienen la energía mínima E_a para reaccionar. El factor preexponencial A

tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones y la fracción de ellas que presenta la orientación correcta para que tenga lugar la reacción.

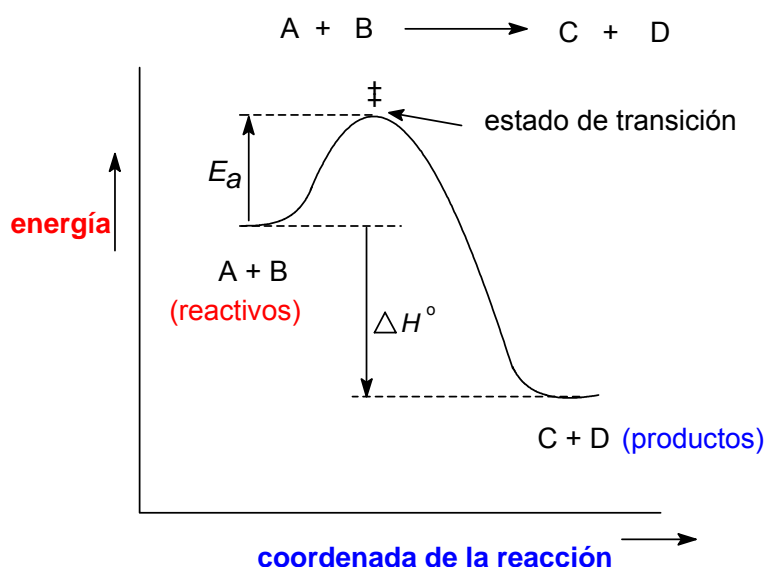
La constante de velocidad aumenta cuando se eleva la temperatura. Si se aumenta la temperatura la reacción procede más rápidamente. El problema con el aumento de la temperatura es que todas las reacciones se aceleran, incluyendo las reacciones secundarias indeseables. Por tanto, hay que llevar a cabo las reacciones químicas a una temperatura que permita que la reacción deseada proceda a una velocidad razonable, sin que se provoque un aumento de la velocidad de las reacciones secundarias indeseables.

La energía de activación E_a representa la diferencia de energía entre los reactivos y el **estado de transición**, que es la configuración estructural de mayor energía en el transcurso de la reacción. Un estado de transición es inestable y no se puede aislar. No es un intermedio de la reacción, porque un intermedio tiene al menos cierta estabilidad y es una especie que existe durante un tiempo finito, aunque sea muy breve. Los estados de transición tienen altas energías porque los enlaces deben comenzar a romperse antes de que comiencen a formarse otros y, por tanto, en un estado de transición los enlaces no están completamente rotos pero tampoco completamente formados. El estado de transición se representa con frecuencia con una doble cruz.

La energía de activación es la barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de la reacción. El valor de E_a siempre es positivo y su magnitud depende de la energía relativa del estado de transición.

3.4. Esquemas de energía de reacción

Los conceptos de estado de transición y de energía de activación se comprenden con mayor facilidad gráficamente. En el esquema que se da a continuación se representa el perfil de energía para una reacción exotérmica de un solo paso.



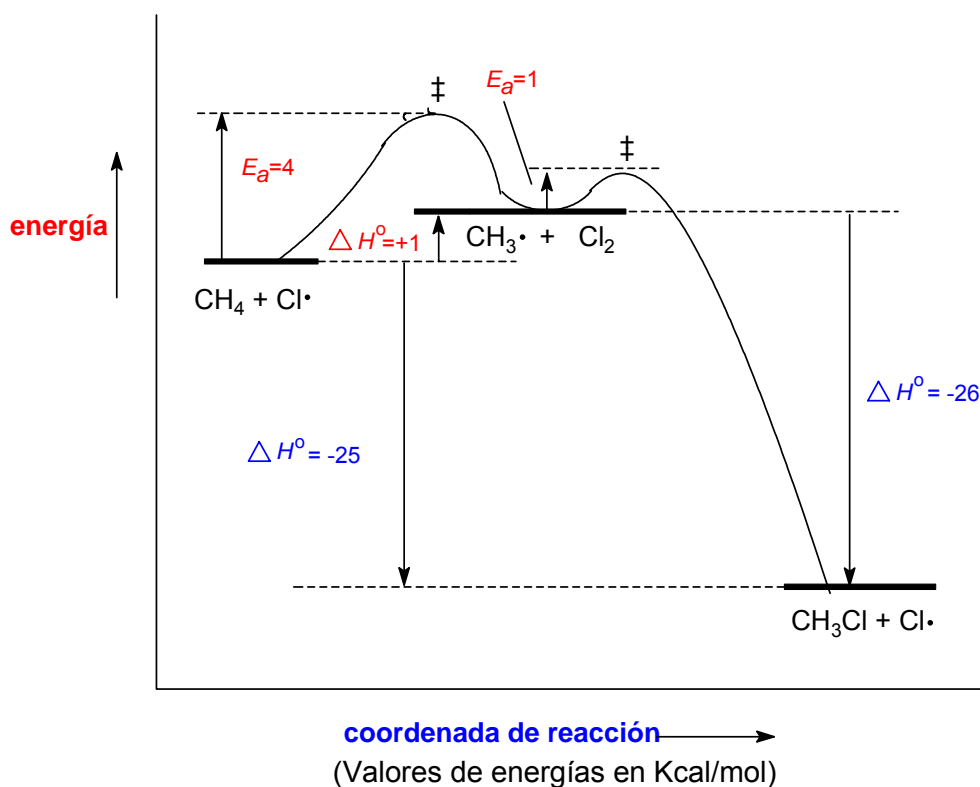
El eje vertical del diagrama representa la energía potencial total de todas las especies o sustancias implicadas en la reacción. El eje horizontal se conoce como coordenada de reacción y simboliza el progreso de la reacción, que va desde los reactivos, en la izquierda, hacia los productos, en la derecha.

El estado de transición es el punto máximo de la gráfica. La energía de activación (E_a) es la diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición. El calor de reacción (ΔH°) es la diferencia entre la energía de los reactivos y la de los productos.

La reacción de cloración del metano pasa por dos pasos de propagación, cada uno con sus calores de reacción y energías de activación:

	ΔH°	E_a
$\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$	+ 1 kcal/mol	4 kcal/mol
$\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$	-26 kcal/mol	1 kcal/mol

En la reacción de cloración del metano los radicales $\text{Cl}\cdot$ y $\text{CH}_3\cdot$ son los intermedios de la reacción. A diferencia del estado de transición, estos intermedios son estables mientras no choquen con otros átomos, moléculas o radicales. El siguiente esquema muestra un perfil de energía de la reacción de cloración del metano que transcurre en dos etapas:



En una reacción en varias etapas cada paso tiene su propia velocidad característica. Sin embargo, solo puede haber una velocidad general de la reacción, que esta controlada por el **paso determinante de la velocidad**. Normalmente, el paso que determina la velocidad general es el punto más alto en el perfil de energía, que corresponde al el estado de transición de mayor energía.

En la cloración del metano el punto más alto en el perfil de energía es el estado de transición para la reacción del metano con el radical cloro. Este paso es el que determina la velocidad de la reacción.

La reacción de cloración del metano transcurre en dos etapas. La primera etapa es endotérmica. En los procesos endotérmicos el estado de transición de la reacción se parece a los productos, tanto en energía como en estructura. En un proceso exotérmico, como en la segunda etapa de cloración del metano, el estado de transición de la reacción se parece más a los reactivos, tanto en energía como en estructura. Estas relaciones energéticas y estructurales entre los estados de transición y los reactivos o productos se conocen con el nombre de postulado de **Hammond**.

4. 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.

Los intermedios de reacción más usuales en Química Orgánica son las especies de carbono trivalente (tres enlaces), que se clasifican de acuerdo con su carga en:

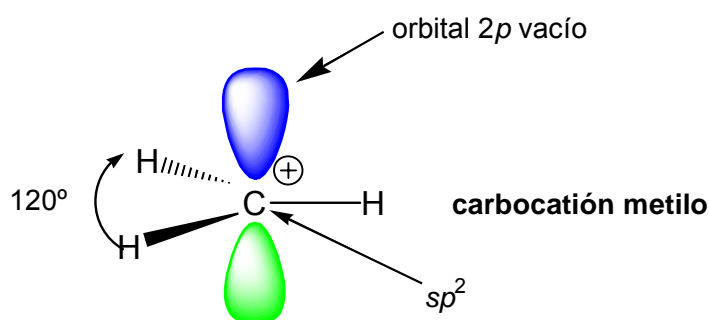
Carbocationes, o iones **carbonio**, **especies químicas cargadas positivamente**. En estos intermedios el átomo de carbono trivalente tiene todos los electrones externos compartidos.

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

Carbaniones, **especies cargadas negativamente**, en las que el átomo de carbono trivalente contiene un par electrónico no compartido.

4.1. Estructura y estabilidad de los carbocationes

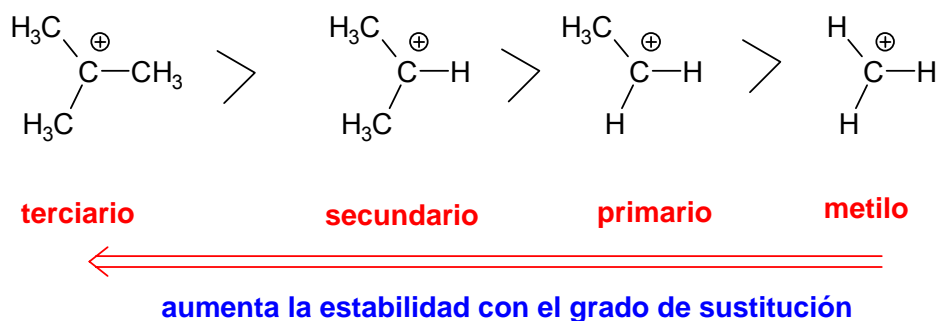
Un carbocatión tiene hibridación sp^2 con una estructura plana y ángulos de enlace de 120° . A continuación se representa la estructura orbital del carbocatión metilo.



Los carbocationes se pueden estabilizar mediante:

- ✚ **efectos inductivos**
- ✚ **efectos de hiperconjugación**
- ✚ **efectos conjugativos o resonantes**

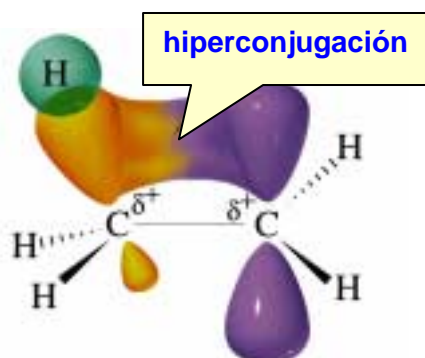
Se ha observado experimentalmente que la estabilidad de los carbocationes aumenta con su grado de sustitución, tal y como se indica en la siguiente figura:



A tenor del orden de estabilidad anterior hay que concluir que los grupos metilo, y en general cualquier cadena alifática, provocan un aumento de la estabilidad del carbocatión. La explicación a este efecto beneficioso sobre la estabilidad estriba en los efectos inductivos y de hiperconjugación que ejercen los grupos metilo, y en general cualquier cadena alifática, sobre el centro carbocatiónico.

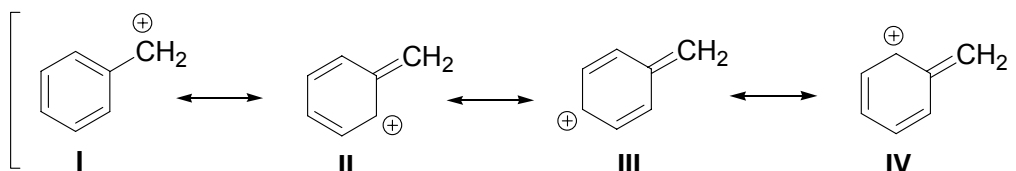
1) El **efecto inductivo**: El efecto inductivo de los cadenas alifáticas es una donación de la densidad electrónica de los enlaces sigma al centro catiónico, lo que provoca una estabilización del sistema al disminuir el déficit de densidad electrónica del carbono sp^2 .

2) El **efecto de hiperconjugación**: es un efecto que se produce mediante el solapamiento parcial de orbitales llenos con orbitales vacíos. El efecto de hiperconjugación de los sustituyentes alquilo 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.



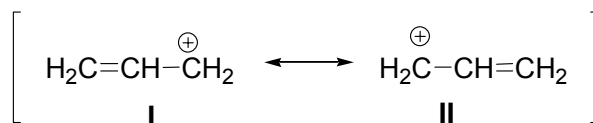
3) El **efecto conjugativo o resonante**. Este efecto también puede estabilizar a los carbocationes si es de tipo electrón-dador (+K). Por ejemplo, el carbocatión bencilo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$), aparentemente un carbocatión primario, tiene una estabilidad similar al carbocatión isopropilo ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$), 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

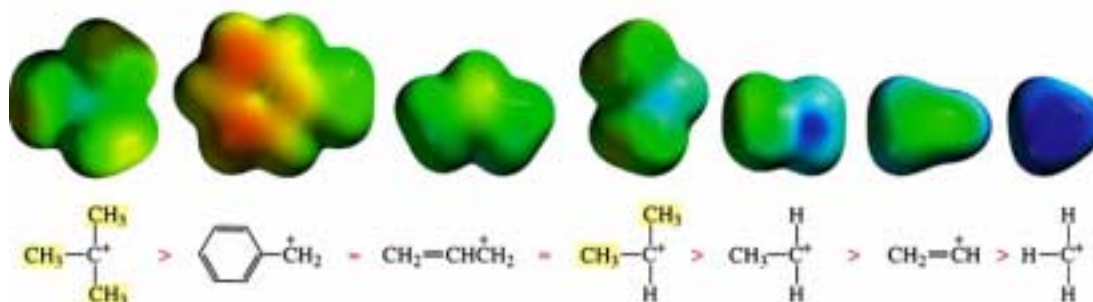


De igual modo, el carbocatión alilo tiene una estabilidad similar al carbocatión bencilo y al carbocatión isopropilo. Este hecho se explica también por el efecto estabilizante de deslocalización de la carga positiva entre dos estructuras resonantes equivalentes.

Estructuras resonantes del carbocatión alilo



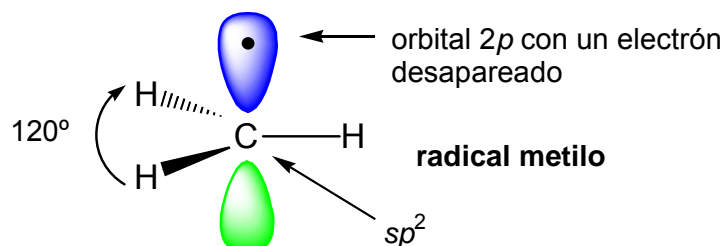
A continuación se describe gráficamente el contorno de densidad electrónica, y el orden de estabilidad, de una serie de carbocationes.



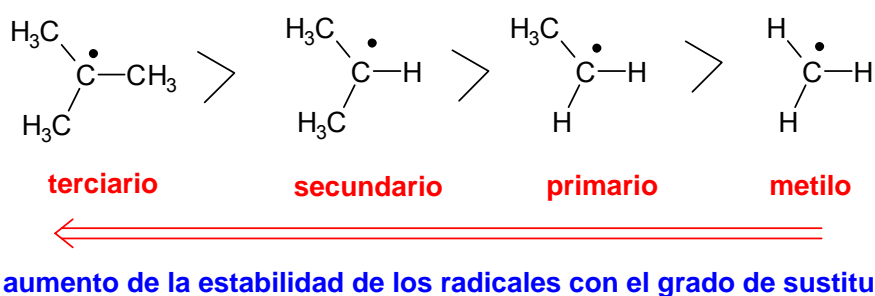
La coloración azul es indicativa de la falta de densidad electrónica. Este es el color predominante en el contorno de densidad electrónica del CH_3^+ , que contrasta con la coloración del carbocatión *t*-butilo ($(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$), mucho más estable.

4.2. Estructura y estabilidad de los 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. A continuación, se describe la estructura orbitalica del radical metilo ($\text{CH}_3\cdot$)



Un radical, 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 de hiperconjugación y el efecto inductivo electrón-dador que ejercen las cadenas alquílicas, de manera que se puede predecir que un radical terciario será más estable que uno secundario y éste más que uno primario.

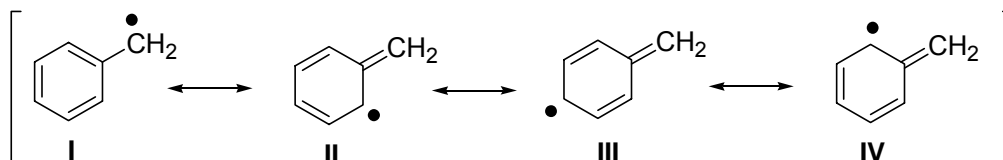


Esta predicción viene respaldada por los datos experimentales que se dan a continuación:

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	$\Delta H^\circ = 95 \text{ kcal/mol}$
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} \longrightarrow \text{H}\cdot + (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	terciario	$\Delta H^\circ = 91 \text{ kcal/mol}$

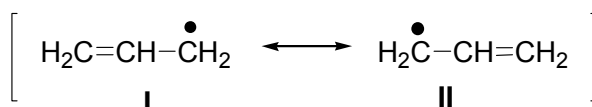
Los radicales también se pueden estabilizar, del mismo modo que los carbocationes, por el efecto conjugativo electrón-dador (+K). Por ejemplo, el radical bencilo ($C_6H_5CH_2\cdot$), aparentemente un radical primario, tiene una estabilidad similar al radical isopropilo ($(CH_3)_2CH\cdot$), que es secundario. Esto se explica por la contribución de las estructuras resonantes II, III y IV a la deslocalización de la carga tal y como se indica a continuación:

Estructuras resonantes del radical bencilo



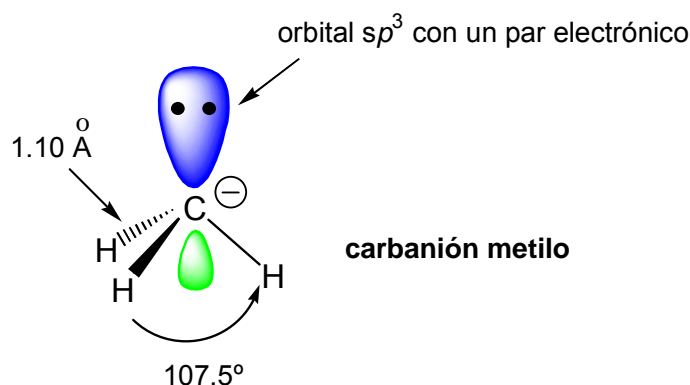
De igual modo, el radical alilo tiene una estabilidad similar al radical bencilo y al radical isopropilo. Este hecho se explica también por el efecto estabilizante de deslocalización de la carga entre dos estructuras resonantes equivalentes.

Estructuras resonantes del radical alilo

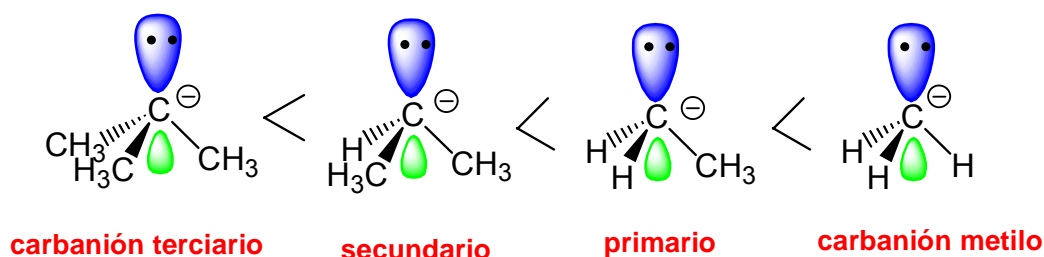


4.3. Estructura y estabilidad de los carbaniones

Un carbanión presenta también, al igual que los carbocationes y los radicales libres, un carbono trivalente (tres enlaces). Sin embargo, el carbanión es una especie cargada negativamente y, por tanto, porta una carga negativa y, alrededor del átomo de carbono, hay ocho electrones que corresponden a los tres enlaces y a un par solitario. Al contrario que los radicales y los carbocationes, el carbanión no es deficitario en electrones sino que tiene abundancia de electrones. 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, tal y como se describe en la estructura orbitalica del carbanión metilo (CH_3^-) que se da a continuación:



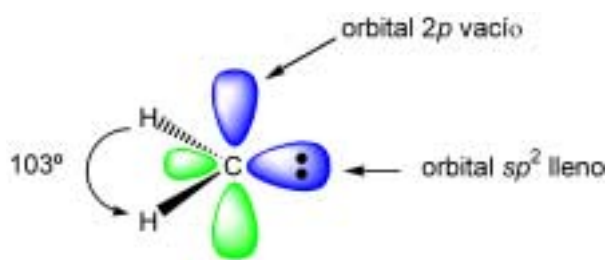
Como se acaba de ver, los grupos alquilo, como el grupo metilo, ceden densidad electrónica por efecto inductivo y por efecto de hiperconjugación. Estos sustituyentes, y otros electrón-dadores, aumentan la inestabilidad de los carbaniones al provocar una elevada concentración de densidad electrónica en el carbono aniónico. En consecuencia, el orden de estabilidad de los carbaniones es opuesto al de los carbocationes y al de los radicales:



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

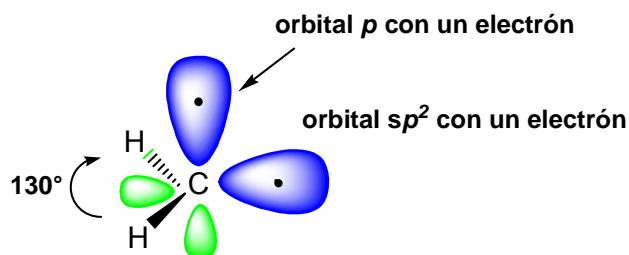
4.4. Carbenos.

Los carbenos son intermedios de reacción sin carga que contienen un átomo de carbono divalente. El carbeno más sencillo es el $:CH_2$ y se denomina metileno. 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 .



estructura orbital del metileno singlete

A esta estructura orbital del carbeno se le denomina carbeno singlete. Existe un segundo tipo de carbeno denominado carbeno triplete. Su estructura orbital presenta un átomo de carbono con 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 :



Estructura orbital del metileno triplete

9. Reactivos electrofílicos y nucleofílicos.

Una clasificación importante de las reacciones orgánicas se basa en la naturaleza del reactivo atacante. Según la definición de Lewis, un ácido es aquella especie capaz de aceptar electrones y una base es un dador de un par de electrones.

Los reactivos **electrofílicos** (o **electrófilos**) se definen como especies capaces de aceptar electrones y por consiguiente son ácidos de Lewis.

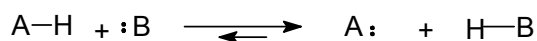
Los reactivos nucleofílicos o **nucleófilos** son reactivos dadores de electrones y por tanto bases de Lewis.

Según esta definición ¿qué diferencia hay entre un ácido de Lewis y un electrófilo, o entre una base de Lewis y un nucleófilo? ¿a qué reactivos hay que aplicar el concepto de electrófilo o de nucleófilo?

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

La basicidad y la acidez son conceptos termodinámicos y por tanto se refieren a la posición de equilibrio entre un dador de electrones y un ácido. Por ejemplo, cuando se afirma que una base es fuerte se entiende que, en la reacción con ácidos, el equilibrio está desplazado hacia la derecha.

reacción de una base fuerte con un ácido

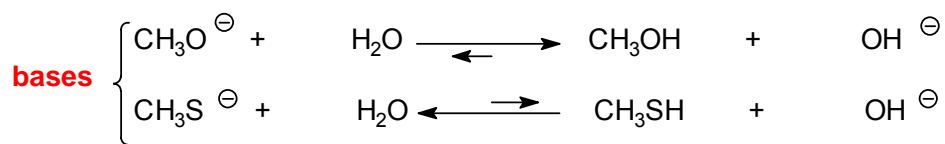


ácido **base**

equilibrio desplazado a la derecha

Al contrario que el concepto de acidez/basicidad, la electrofilia y la nucleofilia son conceptos cinéticos: un buen nucleófilo es una especie química que reacciona rápidamente con electrófilos.

Por ejemplo, cuando el ión metóxido CH_3O^- y el ión mercapturo CH_3S^- reaccionan con el agua, se deja que las reacciones alcancen el equilibrio, se miden las concentraciones de las especies y se calculan las constantes de equilibrio se observa que la K_b de la reacción del metóxido es mayor que la K_b de la reacción del ión mercapturo. Por tanto se concluye que el metóxido CH_3O^- es una base más fuerte que el ión CH_3S^- .

comportamiento básico del ion metóxido y del ion mercapturo

Al contrario que la basicidad, la nucleofilia es un concepto cinético y se refiere a la velocidad con que determinadas especies reaccionan con los sustratos.

Por ejemplo, la reacción del metóxido con el bromuro de metilo forma el dimetil éter y la reacción del mercapturo con el bromuro de metilo forma el dimetil tioéter. Cuando se mide la velocidad de estas dos reacciones se observa que el mercapturo reacciona mucho más rápidamente que el metóxido y se concluye que el ión mercapturo es un nucleófilo más fuerte que el ión hidróxido.

comportamiento nucleofílico del ion metóxido y del ion mercapturo