

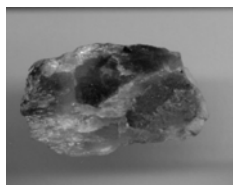
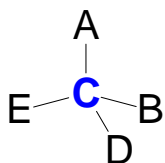


QUÍMICA ORGÁNICA I:
REACCIONES ORGÁNICAS
MECANISMOS DE REACCIÓN

La **QUÍMICA ORGÁNICA** estudia los compuestos derivados del **CARBONO**.

Como este elemento puede formar cuatro enlaces covalentes con cuatro átomos diferentes como máximo.

Sus átomos pueden formar enlaces entre sí y así, formar cadenas largas.



© MOTAMA, A., R. CRESPI y G. LIBRERO, 1979

FÓRMULAS MOLECULARES Y ESTRUCTURALES

Las **FÓRMULAS MOLECULARES** sólo incluyen las clases de átomos y la cantidad de cada uno en una molécula.

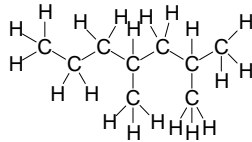
Ejemplo: C_4H_{10} = butano

Las **FÓRMULAS ESTRUCTURALES** muestran el ordenamiento de los átomos en una molécula.

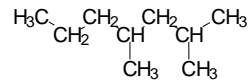


Representaciones de compuestos orgánicos

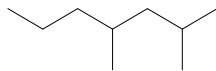
Fórmulas estructurales



Fórmulas condensadas



Fórmulas lineales



El Carbono puede formar estructuras cíclicas al combinarse consigo mismo o con otros elementos (heterocíclicos).



Ciclopentano



Ciclohexano



Ciclohexeno



Benceno



Nattaleno



Pirrol



Tiofeno



Furano



Piridina



Imidazol



Pirimidina



Indol

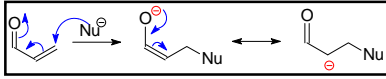



Purina


Convenciones

 cambio de posición de los electrones.

Ejemplo:



 relaciona estructuras que poseen la misma geometría y el mismo número de pares de electrones, pero difieren en la distribución de los electrones. Se denominan **formas resonantes**.

 condición de equilibrio, es decir cuando la **velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa**.

 equilibrio **desplazado hacia la derecha**.

 equilibrio **desplazado hacia la izquierda**.

GRUPOS FUNCIONALES

Son átomos o grupos de átomos reactivos que contienen los compuestos orgánicos los cuales cambian o desaparecen durante las distintas reacciones.

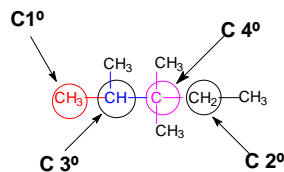
En los compuestos orgánicos se distinguen 2 partes fundamentales :

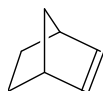
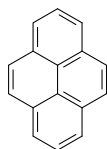
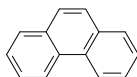
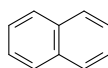
-  Soporte (cadenas o ciclos) R ó Ar
-  Átomos o Grupos de átomos reactivos

FUNCIONES ORGÁNICAS**1. Enlaces simples Carbono - Carbono****a) ALCANOS**

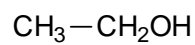
lineales CH_4 CH_3-CH_3 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

ramificados

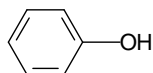
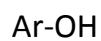


b) HIDROCARBUROS CÍCLICOS**i) alifáticos****ii) aromáticos****2. Enlaces simples Carbono - Oxígeno**

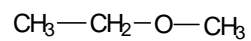
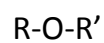
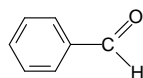
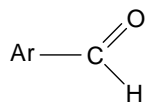
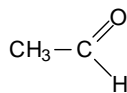
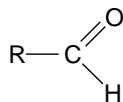
Alcoholes



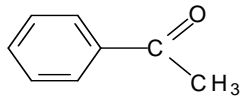
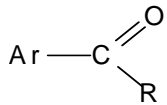
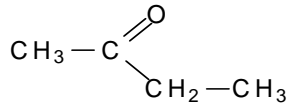
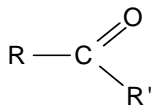
Fenoles



Éteres

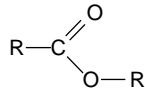
**3. Enlaces dobles Carbono - Oxígeno****Aldehídos**

Cetonas

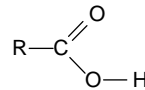


4. Enlaces Carbono - Oxígeno dobles y simples

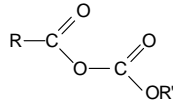
Ésteres



Ácidos carboxílicos

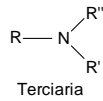
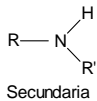
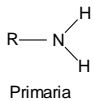


Anhídridos de ácidos

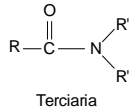
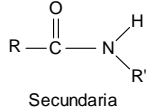
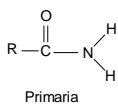


5. Enlaces simples Carbono - Nitrógeno

Aminas



Amidas



ISOMERÍA

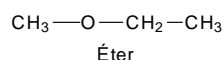
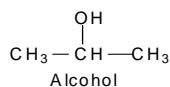
Se consideran isómeros a aquellas moléculas con la misma fórmula molecular (la misma cantidad y calidad de átomos), pero con diferente distribución de ellos.

Hay tres tipos de isómeros:

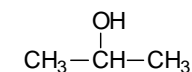
- a) estructurales,
- b) estereoquímicos y
- c) conformacionales

Isómeros estructurales de función

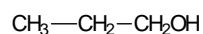
Fórmula global : C_3H_8O



Isómeros estructurales de posición



2-propanol

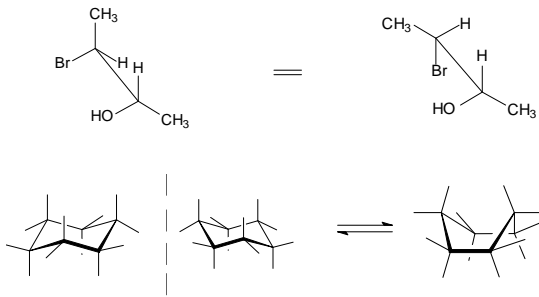


1-propanol

Isómeros estereoquímicos

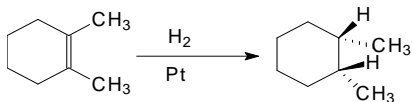
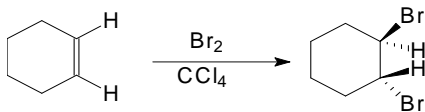
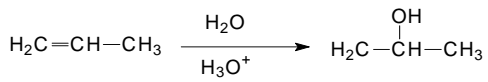
La estereoisomería se relaciona con la **distribución tridimensional** de los átomos en una molécula.

Son estereoisómeros o isómeros configuracionales aquellas moléculas que teniendo la misma secuencia de átomos y enlaces, se diferencian en la disposición espacial de esos átomos.

Isómeros conformacionales (confórmeros)

Principales Reacciones en Química Orgánica

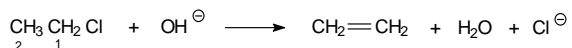
- a) Adición
- b) Eliminación
- c) Sustitución
- d) Reordenamiento

a) Reacciones de adición

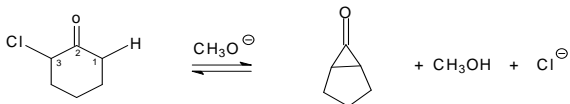
b) Reacciones de Eliminación

En estas reacciones se produce la pérdida de dos grupos o átomos de un sustrato.

(Eliminación 1,2 o β)

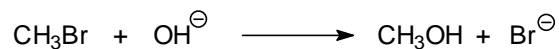


(Eliminación 1,3)

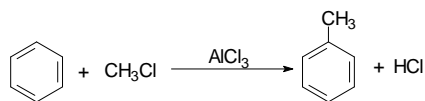


c) Reacciones de sustitución

a) Nucleofílica



b) Electrofílica



MECANISMO DE REACCIÓN

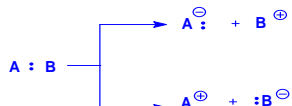
- Es la descripción paso a paso de los fenómenos que se llevan a cabo a nivel molecular a medida que las moléculas que reaccionan se convierten en productos.
- Además, describe qué enlaces se rompen y en qué orden, qué enlaces se forman y en qué orden y cuál es la velocidad de cada paso.
- Todas las reacciones químicas implican ruptura y formación de enlaces.

Ruptura:

Homolítica: cada fragmento molecular queda con un electrón impar. Un ejemplo de esto son las reacciones por **radicales libres**.



Heterolítica: ambos electrones quedan en uno de los fragmentos de la molécula, formando un catión y un anión. Esto ocurre en las **reacciones iónicas o polares**.



Los procesos que implican la ruptura y formación de enlaces de modo simétrico se llaman **REACCIONES POR RADICALES**.

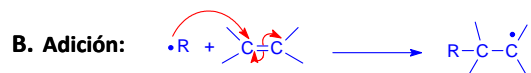
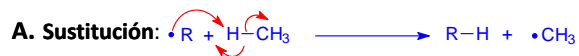
Los procesos que implican ruptura y formación de enlaces de modo asimétrico se denominan **REACCIONES POLARES**.

Existe un tercer tipo menos frecuente de reacciones que se denominan **REACCIONES PERICÍCLICAS**.

REACCIONES POR RADICALES

Radicales: especies que tienen un electrón no apareado en uno de sus orbitales.

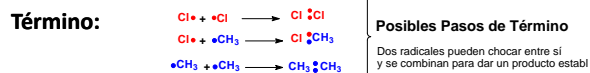
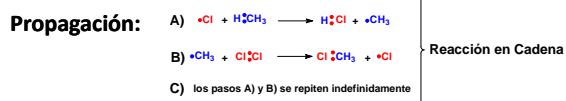
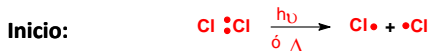
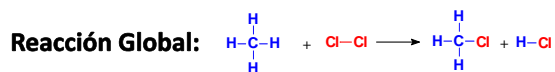
Las reacciones más comunes son:



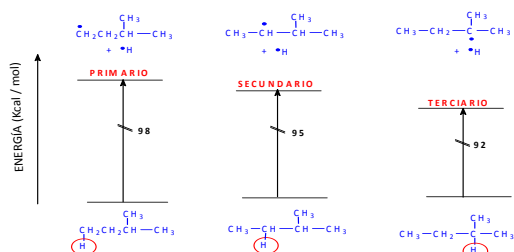
Todas las **REACCIONES POR RADICALES** tienen 3 etapas:

Inicio, Propagación y Término.

EJEMPLO: REACCIÓN POR RADICALES



Reactividad y estabilidad: La ruptura homolítica de un enlace C - H cuesta más o menos energía dependiendo de dónde se encuentre el enlace C - H en la molécula.



Orden de estabilidad:
terciario > secundario > primario > CH₃

REACCIONES POLARES

Resultan de las fuerzas de atracción entre cargas positivas y negativas en las moléculas.

Los enlaces se forman cuando moléculas ricas en electrones donan un PAR de electrones a moléculas deficientes en electrones.



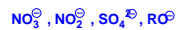
A^{\oplus} **ELECTRÓFILO** : deficiente en electrones

:B^{\ominus} **NUCLEÓFILO** : rico en electrones

☐ **NUCLEÓFILO:** Es una molécula que tiene afinidad por núcleos.

Especie cargada negativamente o sin cargas pero con e[⊖] no compartidos.

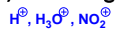
Ejemplos:



☐ **ELECTRÓFILO:** Es una molécula que tiene afinidad por los e[⊖].

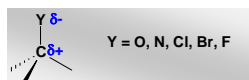
Esta especie, a menudo, tiene carga positiva.

☐ Ejemplos:

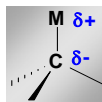


La **POLARIDAD** de un enlace es la consecuencia de la distribución asimétrica de la densidad electrónica en el enlace y se debe a la electronegatividad de los átomos implicados.

Átomos como O, N, F, Cl, Br son más electronegativos que el C.



Los elementos metálicos son menos electronegativos que el C.



VELOCIDAD DE REACCIÓN Y EQUILIBRIO:

Todas las reacciones químicas pueden expresarse como procesos en equilibrio:

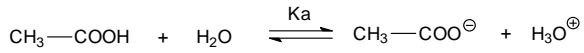


La K_{eq} indica cuál lado de la flecha de la reacción está energéticamente favorecido.

Si $K_{eq} > 1$, la reacción procede de R a P

Si $K_{eq} < 1$, la reacción procede de P a R

Por ejemplo:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{—COO}^\ominus][\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{CH}_3\text{—COOH}][\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

El valor de K_a indica que, en el equilibrio, se ha producido una mínima cantidad de producto; vale decir, la reacción transcurre en baja proporción.

(En el equilibrio, la velocidad de reacción directa es igual a la velocidad de reacción inversa)

ΔG^\ominus : cambio de energía libre estándar de Gibbs. Es el cambio en la cantidad total de energía durante una reacción.

Para que una reacción sea:

FAVORABLE $\Rightarrow \Delta G^\ominus \ominus$, la energía se libera hacia los alrededores.

DESFAVORABLE $\Rightarrow \Delta G^\ominus \oplus$, la energía se absorbe de los alrededores.

RESUMEN:

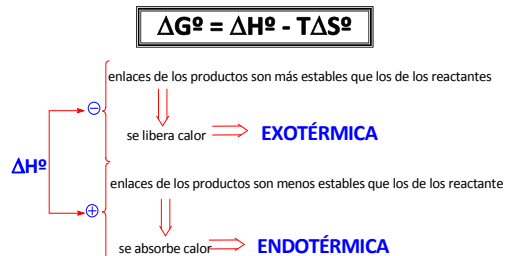
$K_{eq} > 1 \Rightarrow$ se libera energía $\Rightarrow \Delta G^\ominus \ominus$

$K_{eq} < 1 \Rightarrow$ se absorbe energía $\Rightarrow \Delta G^\ominus \oplus$

La K_{eq} y ΔG^\ominus están relacionados matemáticamente:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_{eq} \quad K_{eq} = e^{-\Delta G^\ominus / RT}$$

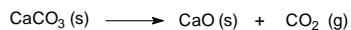
El ΔG^\ominus es atribuible a una combinación de 2 factores: **entalpía (ΔH^\ominus) y entropía (ΔS^\ominus)**



Entropía (ΔS)

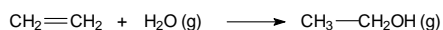
Es una función que mide el grado de desorden de un sistema, y no depende del camino seguido.

Un aumento en el desorden resulta en un aumento de la entropía



$$\Delta S = + 160 \text{ J /}^\circ\text{K mol}$$

Una disminución en el desorden resulta en una disminución de la entropía



$$\Delta S = - 125,6 \text{ J/}^\circ\text{K mol}$$

K_{eq} indica la **POSICIÓN** del equilibrio, pero no indica la velocidad de reacción.

VELOCIDAD DE REACCIÓN: tiene que ver con cuánto demora en transformarse un reactante en producto.

EQUILIBRIO: Sólo le interesa medir la energía de los productos y compararla con la de los reactantes.

VELOCIDAD DE REACCIÓN → ¿una reacción es rápida o lenta?

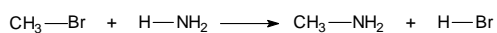
EQUILIBRIO → ¿en qué sentido procede una reacción?

ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE ENLACE (EDE)

Es la cantidad de energía requerida para romper homolíticamente un enlace dado en dos fragmentos radicales cuando la molécula se encuentra en fase gaseosa a 25°C.



$$\Delta H^\circ = \Sigma (\text{EDE enlaces rotos}) - \Sigma (\text{EDE enlaces formados})$$

Ejemplo:

ΔH (kcal) 70 + 103 - 80 -88

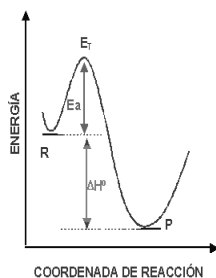
ΔH reacción = + 5 kcal



ΔH (kcal) +81 + 71 - 103 -56

ΔH reacción = - 7 kcal

DIAGRAMAS DE ENERGÍA, ESTADOS DE TRANSICIÓN e INTERMEDIARIOS



R = reactantes

P = productos

ET (‡) = estado de transición o complejo activado

Ea = energía de activación

ΔH° = cambio de entalpía o calor de reacción

ESTADO DE TRANSICIÓN O COMPLEJO ACTIVADO (ET; ‡):

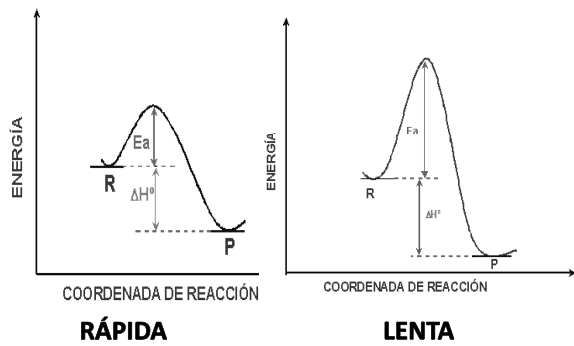
representa la estructura de más alta energía que participa. Corresponde a una configuración en la cuál hay ruptura y formación parcial de enlaces, por lo tanto es inestable y no se puede aislar.

Energía de activación (Ea): es la diferencia entre los Reactantes y el Estado de Transición y determina qué tan rápido ocurre la reacción.

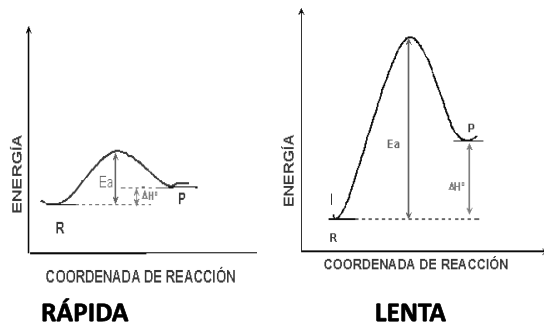
Una **Ea ELEVADA** da por resultado una **reacción lenta**.

Una **Ea PEQUEÑA** da por resultado una **reacción rápida**.

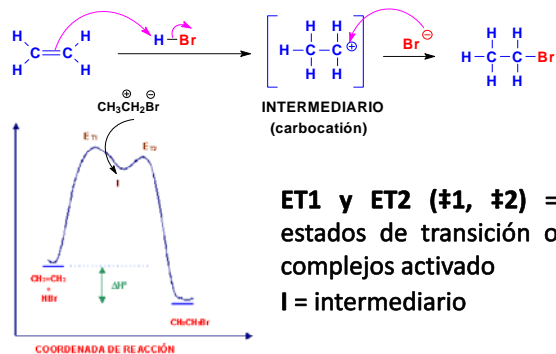
REACCIONES EXÓTERMICAS



REACCIONES ENDOTÉRMICAS



EJEMPLO: REACCIÓN POLAR



I = intermediario

Es la molécula o fragmento de molécula que se forma en una reacción y existe en una determinada cantidad de tiempo antes que reaccione en el paso siguiente.

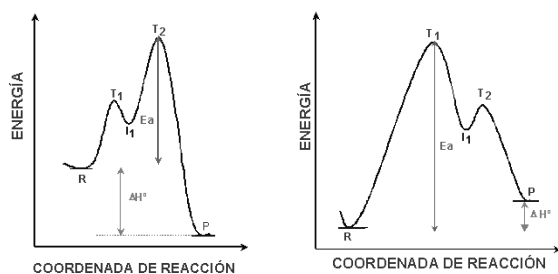
Un intermediario corresponde a un mínimo relativo (un valle) en el diagrama de energía de reacción.

Intermediarios reactivos pueden ser:

CARBOCATIONES
RADICALES LIBRES
CARBANIONES
CARBENOS

	ESTRUCTURA	ESTABILIDAD	PROPIEDADES
Carbocationes	—C^+	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$	Electrofílico, Ácidos fuertes
Radicales	$\text{—C}\cdot$	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$	Deficientes en electrones
Carbaniones	—C^-	$:\text{CH}_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$	Nucleofílico, Bases fuertes
Carbenos	>C:		Nucleofílico y electrofílico

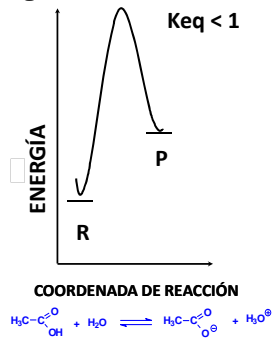
REACCIONES EN DOS ETAPAS

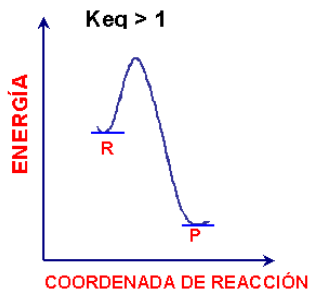


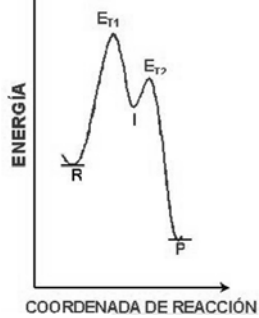
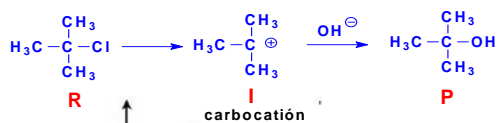
EXOTÉRMICA

ENDOTÉRMICA

EJEMPLOS DE DIAGRAMAS DE ENERGÍA







REACCIONES COMPLEJAS

