



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Unidad Académica Profesional Tianguistenco

Programa educativo:
Ingeniería en Plásticos

Unidad de Aprendizaje: Química Orgánica

Capítulo 5. Energética y cinética de las transformaciones orgánicas

Por:
M. en C. Isaias Alcalde Segundo

Mayo de 2015



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.



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.



Clasificación de la reacciones más usuales en Química Orgánica.

- a) Por el tipo de transformación.
- b) Por la forma en la que se rompen los enlaces.
- c) Por la forma en la que se forman los enlaces.
- d) Por la forma en la que se rompen y se forman los enlaces.



Clasificación de la reacciones más usuales en Química Orgánica.

a) Clasificación por el tipo de transformación.

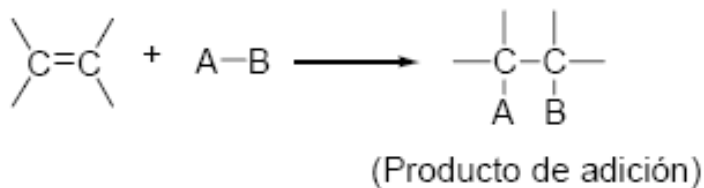
Las reacciones orgánicas se pueden agrupar y clasificar atendiendo al tipo de transformación que tiene lugar en el compuesto orgánico como:

1. Reacciones de adición
2. Reacciones de sustitución
3. Reacciones de eliminación
4. Reacciones de transposición.



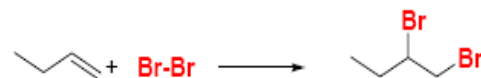
1.1. Reacciones de adición.

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:

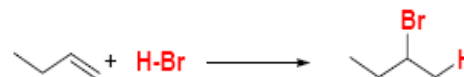


Este tipo de reacciones es muy común en los compuestos olefínicos y acetilénicos. Ejemplos

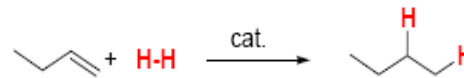
a) Adición de bromo a enlace doble



b) Adición de HBr a enlace doble



c) Hidrogenación de enlace doble





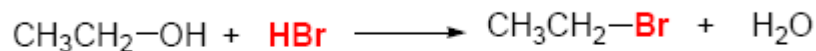
1.2. Reacciones de sustitución.

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:

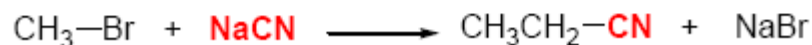


Ejemplos de este tipo de reacciones son las que experimentan los alcoholes con hidrácidos o las reacciones de sustitución nucleofílica de haluros de alquilo.

a) Reacción de sustitución de un alcohol por un hidrácido



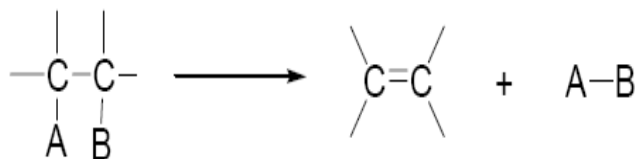
b) Reacción de sustitución nucleofílica





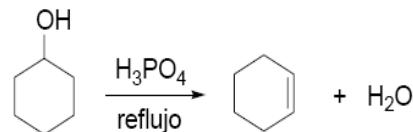
1.3. Reacciones de eliminación.

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:

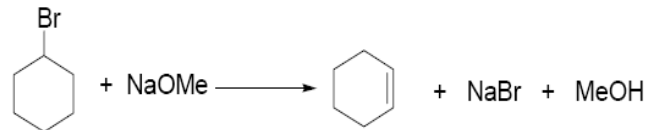


La reacción de deshidratación de un alcohol para formar un alqueno ó la reacción de deshidrobromación inducida por bases son ejemplos de reacciones de eliminación:

a) Deshidratación ácida de un alcohol



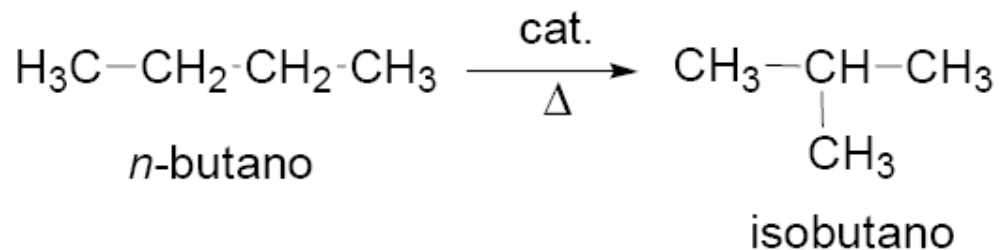
b) Reacción de eliminación básica en un haluro de alquilo





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:

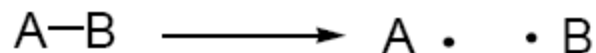
5. Reacciones de homólisis
6. Reacciones de heterólisis



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.

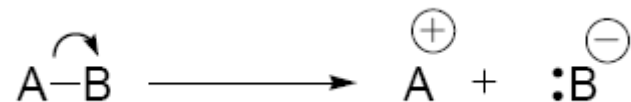
La formulación general de un proceso de homólisis es:





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.

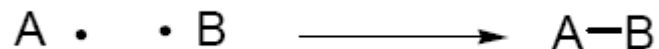
Las reacciones orgánicas también se pueden clasificar atendiendo al proceso de formación los enlaces como:

7. Reacciones de coligación
8. Reacciones de coordinación



1.7. Reacciones de coligación.

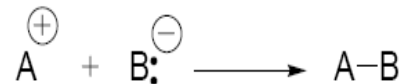
Estas reacciones se producen cuando dos radicales libres se unen formando un enlace covalente. Este proceso es el inverso al de homólisis. Su formulación general es:





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:

9. Reacciones concertadas
10. Reacciones no concertadas

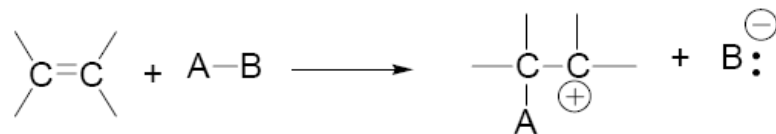


1.9. Reacciones no concertadas.

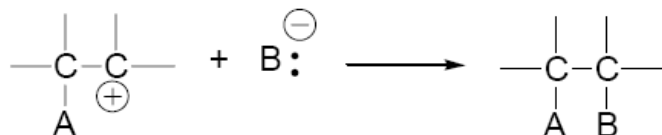
Son aquellas en las que la rotura y formación de enlaces se produce en etapas separadas: En esta clase de reacciones se forman especies intermedias más o menos estables, como en el proceso general que se indica a continuación:

Reacción no concertada

1ª etapa:



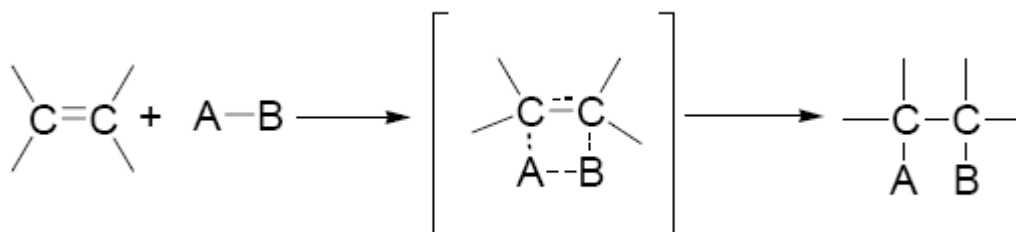
2ª etapa:





1.10. Reacciones concertadas.

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





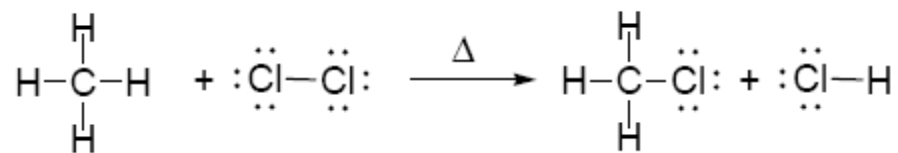
1.11. Reacciones de oxidación y reducción.

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.

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:





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.



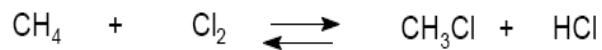
3. Termodinámica y cinética de las reacciones orgánicas.

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:



$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HCl}]}{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]} = 1.1 \times 10^{19}$$



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:

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



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.

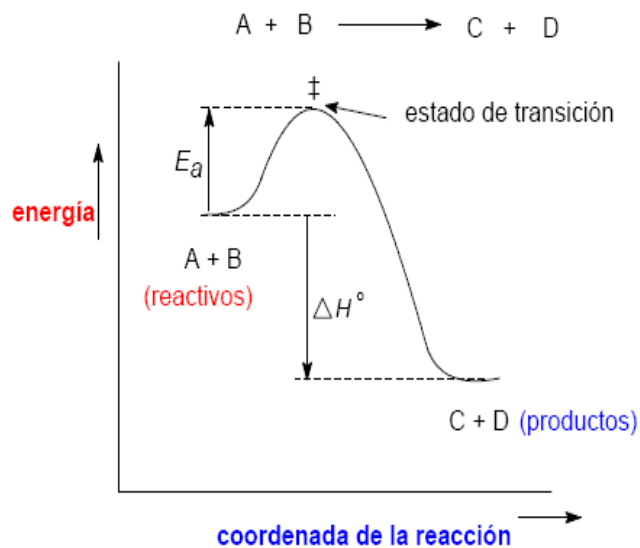
La ecuación de velocidad (**ley de velocidad**) es la relación entre las concentraciones de los reactivos y la velocidad de reacción observada. Cada reacción tiene su propia ecuación de velocidad que hay que *determinar experimentalmente*.



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.

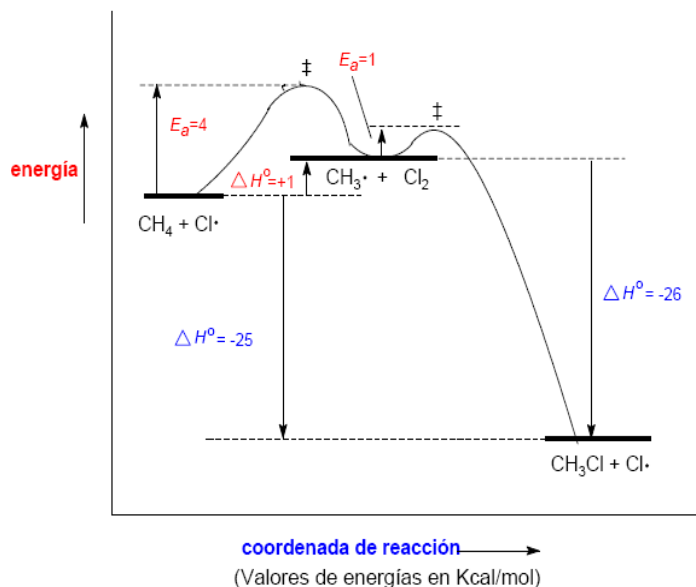




El siguiente esquema muestra un perfil de energía de la reacción de cloración del metano que transcurre en dos etapas:

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.





4. Especies intermeditarias 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.

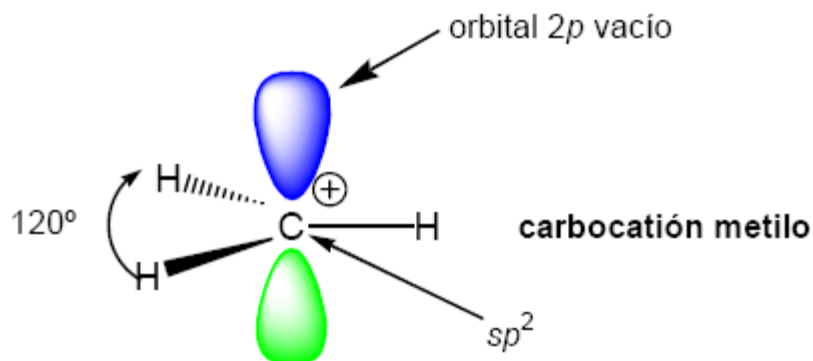
Los intermedios de reacción más usuales en Química Orgánica son las especies de carbono trivalente (tres enlaces), que se clasifican de acuerdo con su carga en:

- a) **Carbocationes**, o iones carbonio, especies químicas cargadas positivamente. En estos intermedios el átomo de carbono trivalente tiene todos los electrones externos compartidos.
- b) **Carbaniones**, especies cargadas negativamente, en las que el átomo de carbono trivalente contiene un par electrónico no compartido.
- c) **Radicales**, también llamados **radicales libres**, entidades químicas electrónicamente neutras en las que el átomo de carbono trivalente tiene un electrón 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° .

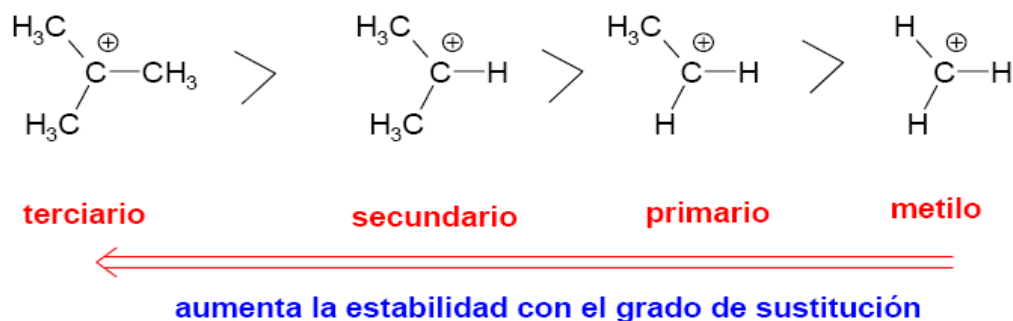


Los carbocationes se pueden estabilizar mediante:

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



Estabilidad de los carbocationes



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.



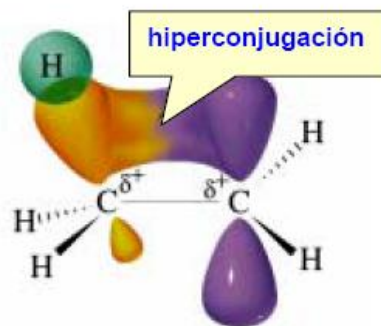
a) El efecto inductivo:

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 .



b) 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.



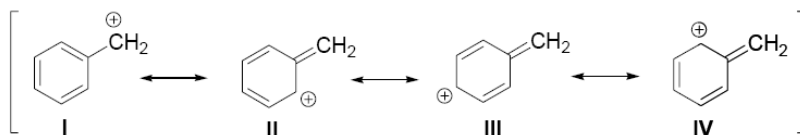
Efecto de hiperconjugación en el carbocatión etilo



c) 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 ($C_6H_5CH_2^+$), aparentemente un carbocatión primario, tiene una estabilidad similar al carbocatión isopropilo ($(CH_3)_2CH^+$), 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:

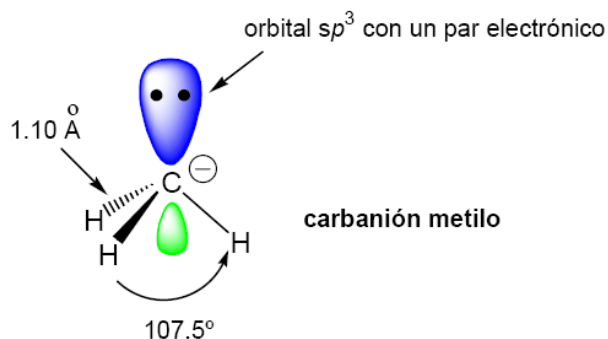
Estructuras resonantes del carbocatión bencilo





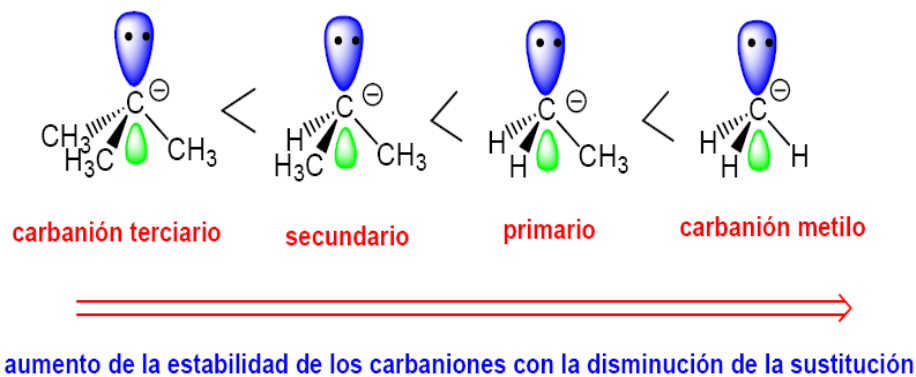
4.2. Estructura y estabilidad de los carbaniones

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*





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:

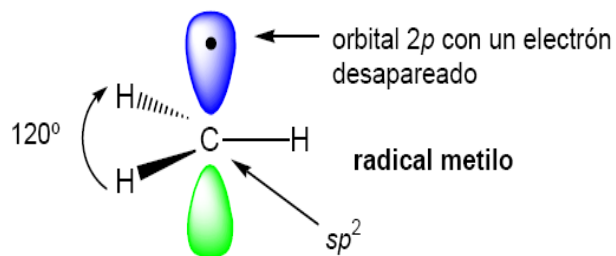




4.3. Estructura y estabilidad de los radicales

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.

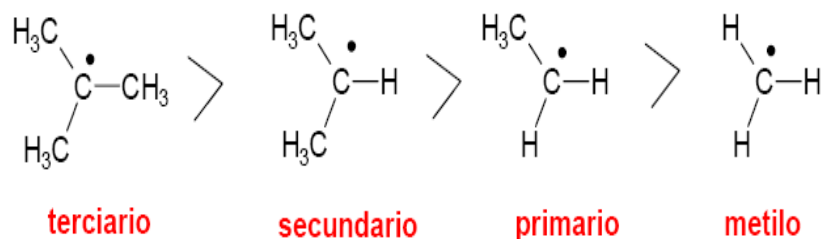
Un radical, al igual que un carbocatión, es una especie deficiente en electrones porque le falta el octeto alrededor del átomo de carbono.



Estructura orbital del radical metilo ($\text{CH}_3\cdot$)



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.



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



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?

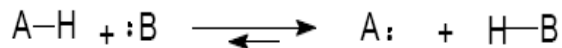


La diferencia electrófilo/ácido de Lewis o nucleófilo/base de Lewis se basa en conceptos cinéticos y termodinámicos.

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