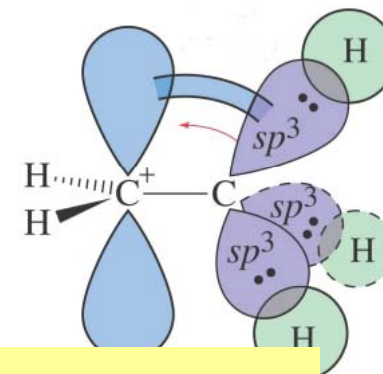


2ª Parte:

Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.



1.- Reactividad de los compuestos orgánicos:

Aspectos cinéticos y termodinámicos

- Mecanismos de reacción. Principales tipos de reacciones orgánicas.
- Naturaleza de los reactivos: a) ácido-base, b) oxidantes y reductores, c) nucleófilo y electrófilo

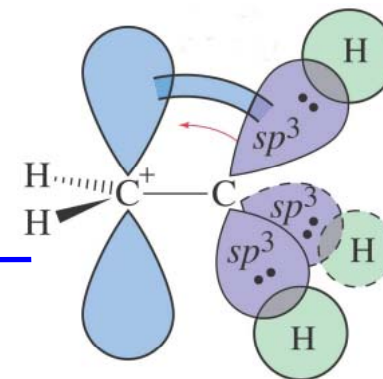
- Intermedios de reacción:

- ✓ Carbocationes
- ✓ Carbaniones
- ✓ Radicales libres
- ✓ Carbenos

Tema 10

Carbocationes.

Estructura y estabilidad

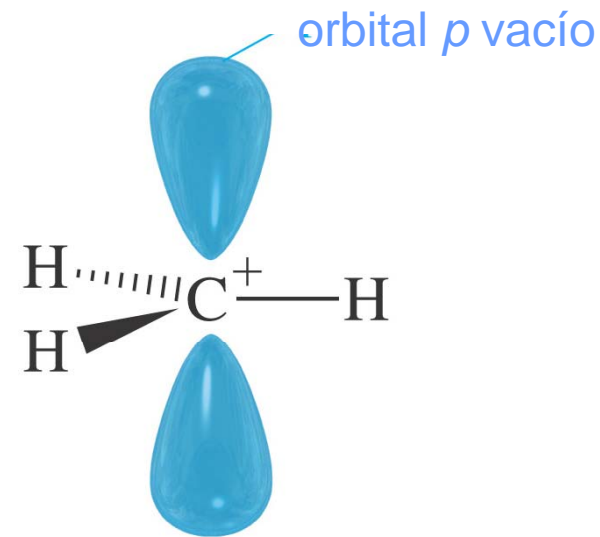
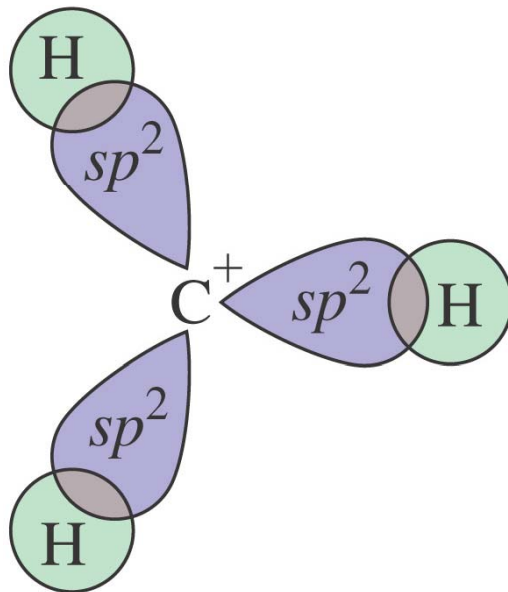
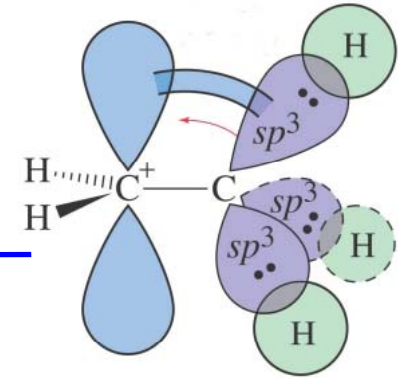


Carbocationes

- Son cationes del átomo de carbono que se obtienen por rotura heterolítica disimétrica de un enlace químico.
- Tienen carga positiva por lo que son electrófilos e implícitamente son también oxidantes (ácido de Lewis).
- Son:
cationes alquilo

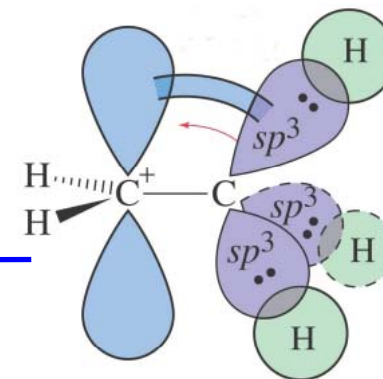
Estructura del Carbocación

- El Carbono tiene 6 electrones y una carga positiva.
- El Carbono tiene hibridación sp^2 con un orbital p vacío.



➤ Geometría triangular plana, AX_3

Estabilidad del Carbocatión



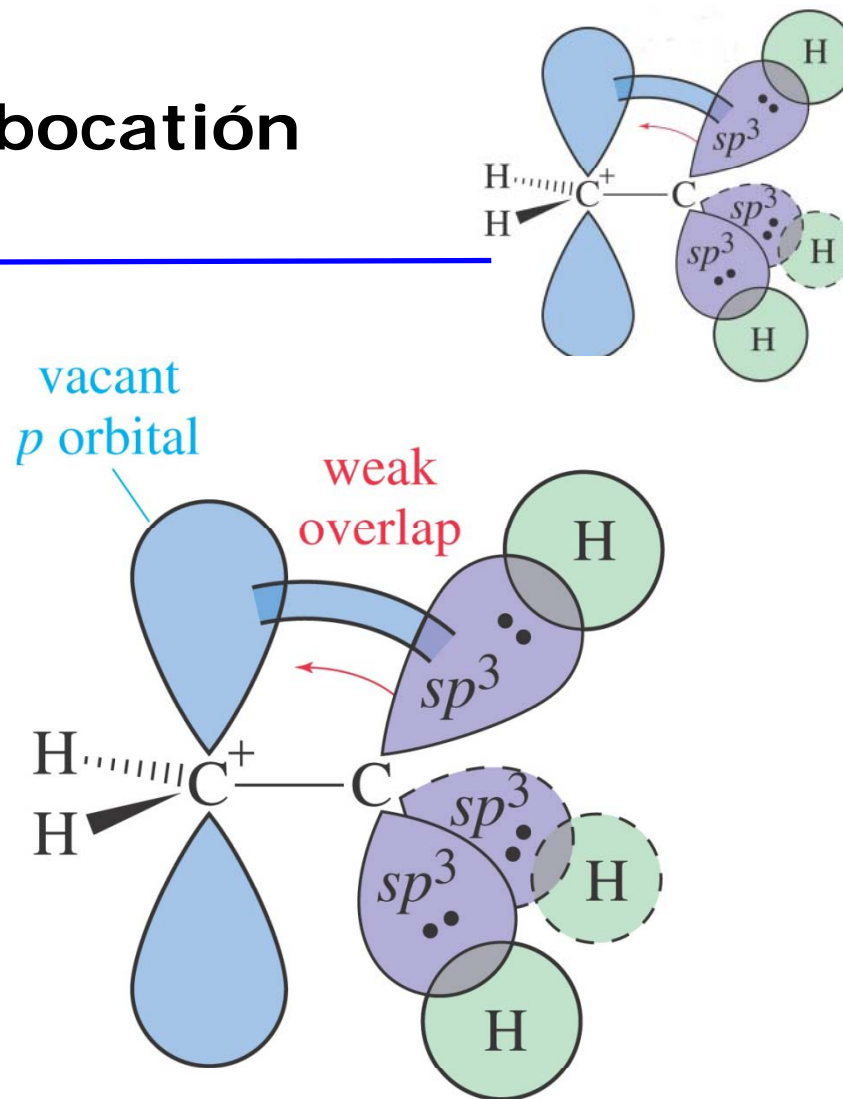
- Según el número de sustituyentes alquilo en el átomo central se pueden clasificar en tres categorías:

primarios, RC^+H_2
secundarios, $\text{R}_2\text{C}^+\text{H}$
terciarios, R_3C^+

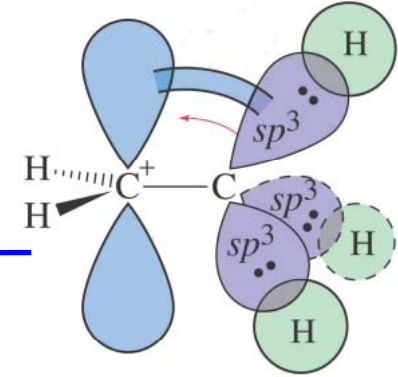
Estabilidad del Carbocatión

Estabilizado por sustituyentes alquilo:

- (1) Efecto Inductivo (+I): la donación de la densidad electrónica se produce a lo largo de los enlaces sigma.
- (2) Hiperconjugación (+M): el solapamiento de los orbitales de enlace sigma se produce con los orbitales p vacíos.

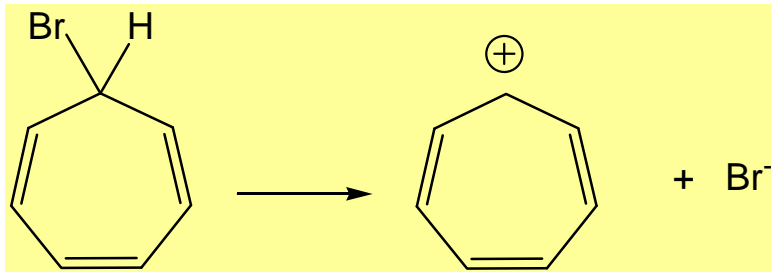


Estabilidad del Carbocación



Carbocationes estabilizados por resonancia

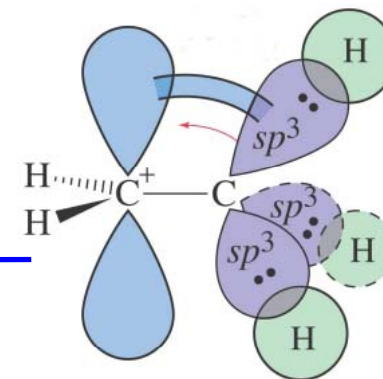
1) Cation cicloheptatrienilo o tropilio



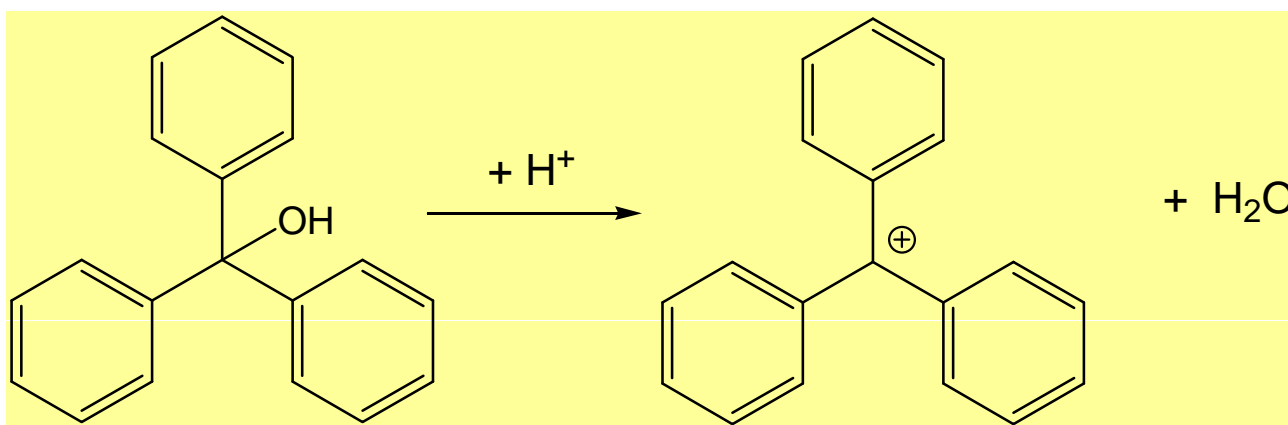
El bromuro de tropilio es soluble en agua y sus disoluciones acuosas conducen la corriente eléctrica, lo que indica que se comporta como un compuesto iónico, debido a la gran estabilidad del carbocatión por resonancia.

Estabilidad del Carbocatión

Carbocationes estabilizados por resonancia

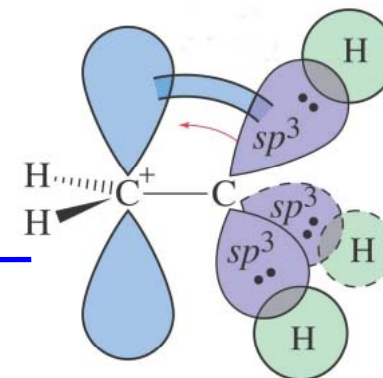


2) Cation trifenilmetilo



El trifenilmetanol es incoloro, se disuelve en ácidos fuertes (tipo H_2SO_4) dando una disolución de color naranja, por la formación del cation trifenilcarbonio.

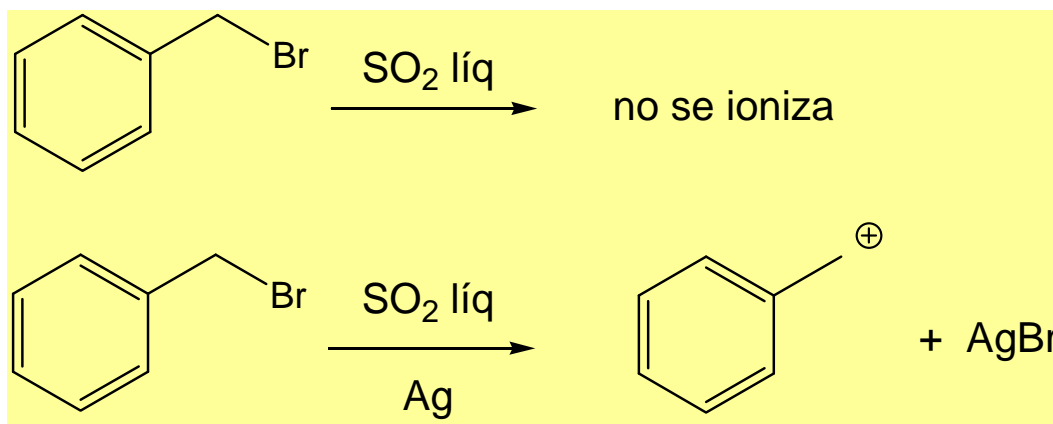
Estabilidad del Carbocatión



Carbocationes estabilizados por resonancia

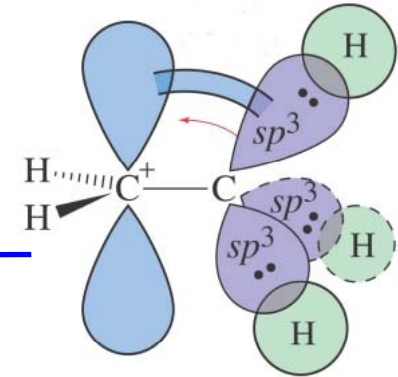
3) Cation bencilo

El bromuro de bencilo únicamente se puede aislar en condiciones especiales:

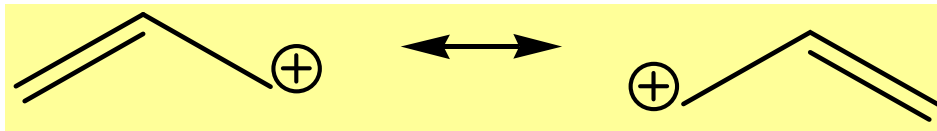


Estabilidad del Carbocatión

Carbocationes estabilizados por resonancia

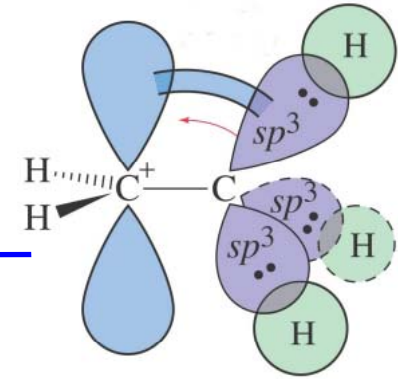


4) Cation alilo



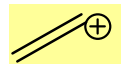
Este carbocatión tiene una estabilidad similar al catión bencilo.

Estabilidad del Carbocación

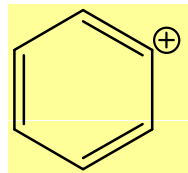


Carbocationes inestables

Vinilo



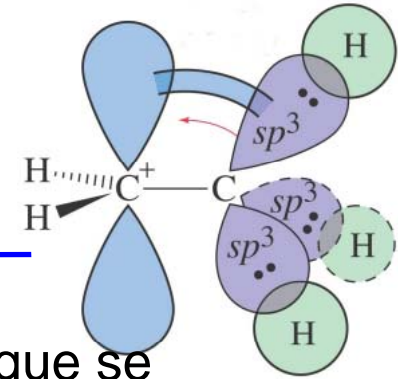
Fenilo



Estabilidad de carbocationes:

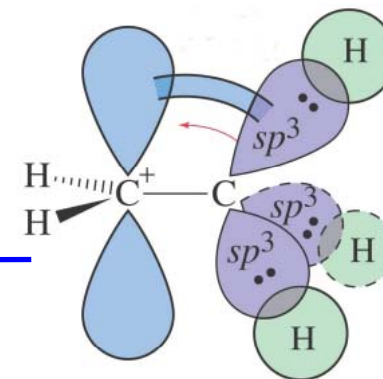
$3^\circ > \text{bencilo} > 2^\circ > \text{alilo} > 1^\circ > \text{vinilo, fenilo, metilo}$

Carbaniones. Geometría y estabilidad

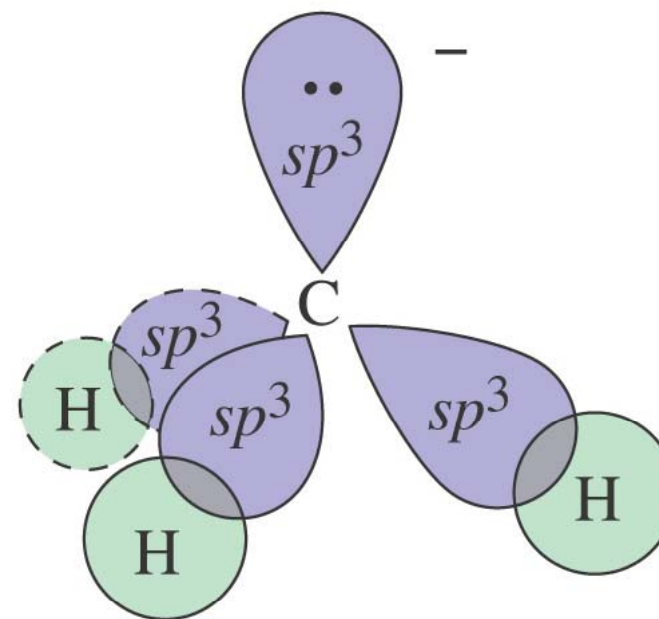


- Los **carbaniones** son aniones del átomo de carbono que se obtienen por rotura heterolítica disimétrica de un enlace químico.
- Tienen carga negativa por lo que son nucleófilos e implícitamente también son reductores (base de Lewis).
- Son:
aniones alquilo

Carbaniones. Geometría y estabilidad



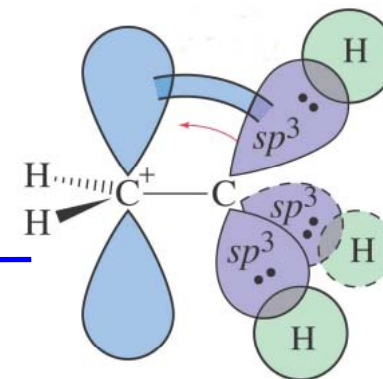
- Ocho electrones en C: 6 enlaces + un par solitario.
- Un carbono tiene una carga negativa.
- Desestabilizado por sustituyentes alquilo que manifiestan efectos electrónicos (+I), (+M).
- Metilo $>R \overset{-}{C} H_2$, $1^\circ > R_2 \overset{-}{C} H$, $2^\circ > R_3 \overset{-}{C}$, 3°



anión metilo

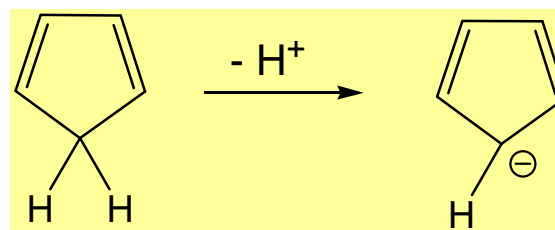
➤ Geometría piramidal de base triangular, AX_3E

Carbaniones. Estabilidad

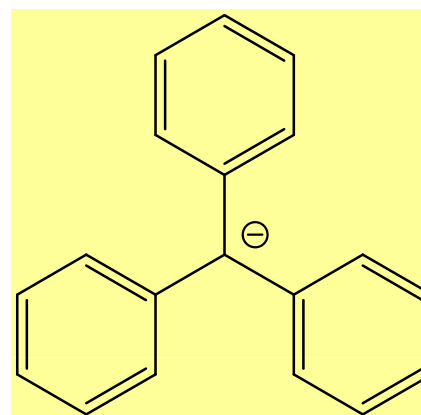


Carbaniones estabilizados por resonancia

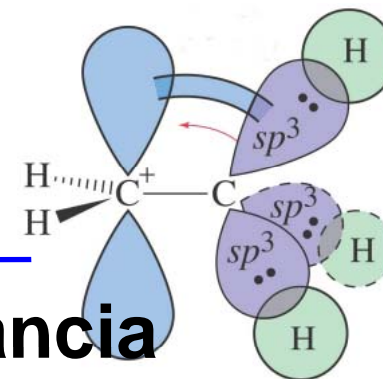
1) Anión ciclopentadienilo



2) Anión trifenilmetilo

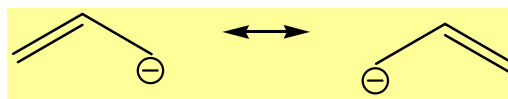


Carbaniones. Estabilidad

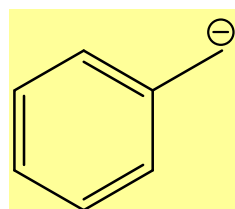


Carbaniones estabilizados por resonancia

3) Anión alílico

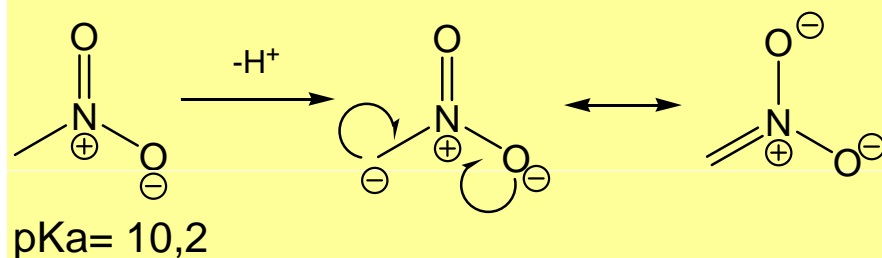


4) Anión bencílico

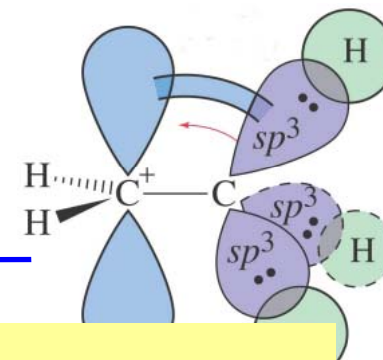


Carbaniones con gr. atractores de electrones

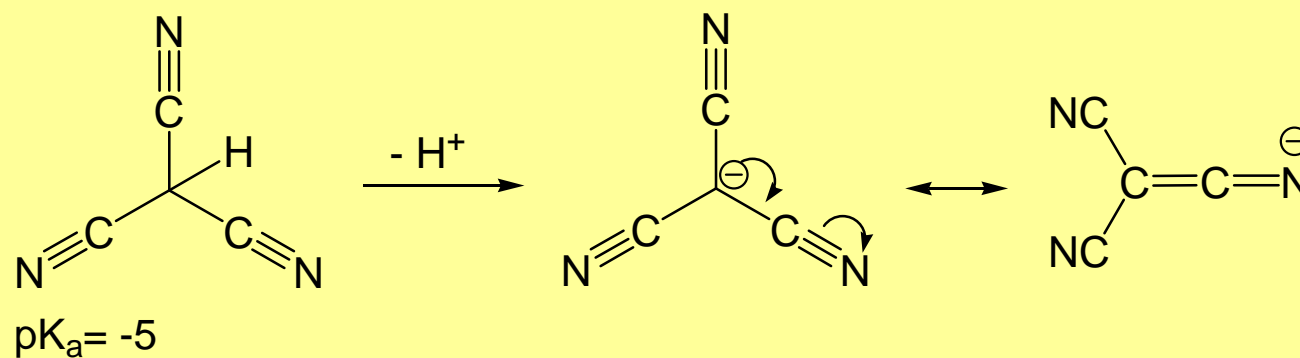
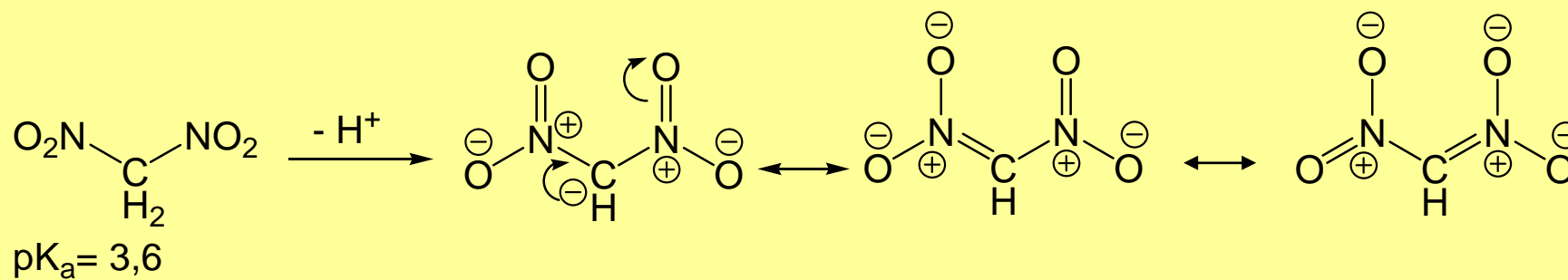
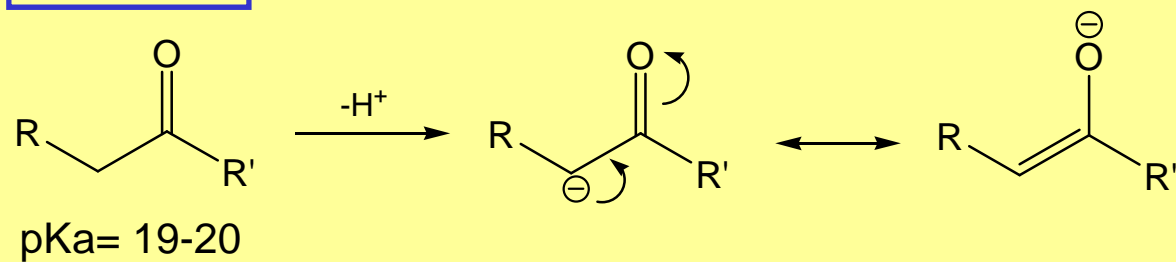
(-M) muy grande



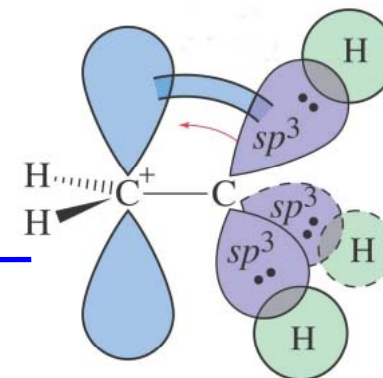
Carbaniones. Estabilidad



(-M) menor



Radicales libres. Estructura y estabilidad

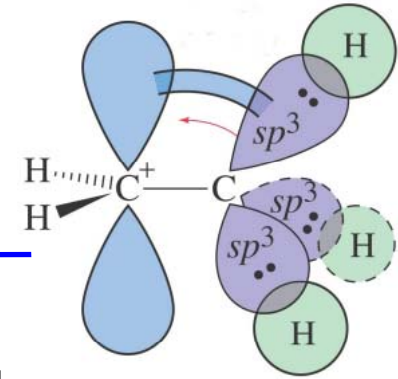


Radicales

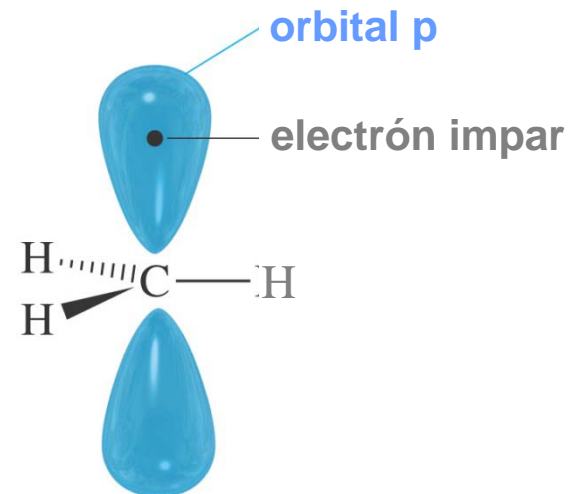
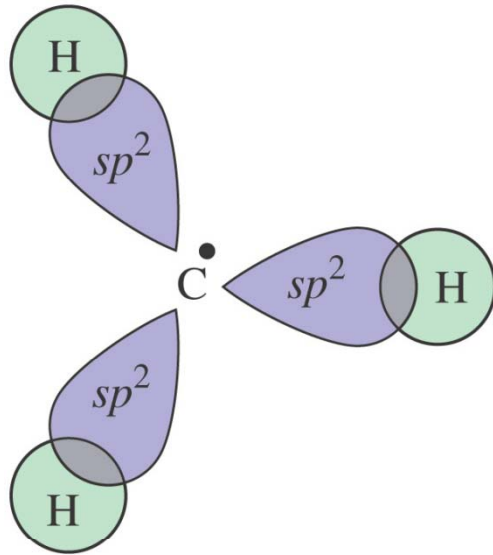
- Resultado de la ruptura homolítica simétrica de un enlace químico.
- El hecho de su **deficiencia electrónica** hace que los radicales de carbono tricoordinados se parezcan a los carbocationes y constituyan especies **electrófilas**.
- Estabilidad:

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metilo}$

Radicales libres

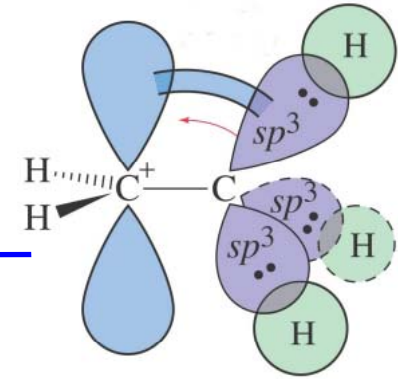


- Como son deficientes en electrones, están estabilizados por sustituyentes alquilo.
- Estabilidad:
 $R_3 Csp^3 \cdot (3^\circ) > R_2 H Csp^3 \cdot (2^\circ) > R H_2 Csp^3 \cdot (1^\circ) > \text{metilo}$



➤ Geometría triangular plana o pirámide de base triangular

Inhibidores radicalarios



La energía para romper un enlace C-H y formar un radical disminuye cuando la sustitución en el carbono aumenta.

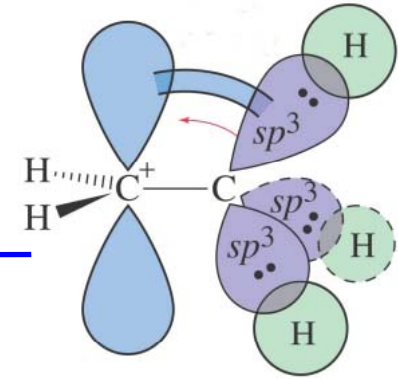
A menudo se quieren evitar o retardar reacciones radicalarias.

Sin un inhibidor, cada iniciación causará una reacción en cadena para que muchas moléculas puedan reaccionar.

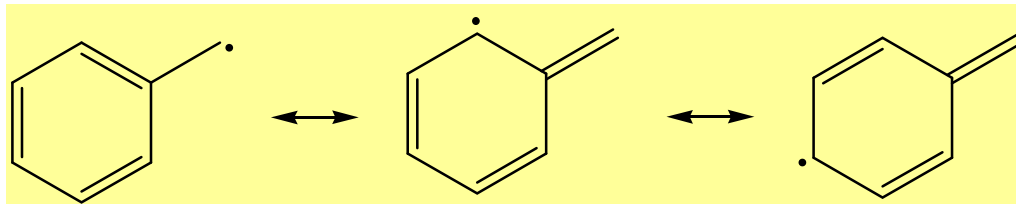
Un inhibidor se combina con un radical libre para formar una molécula estable.

La vitamina E y la vitamina C protegen las células de los radicales libres.

Radicales libres



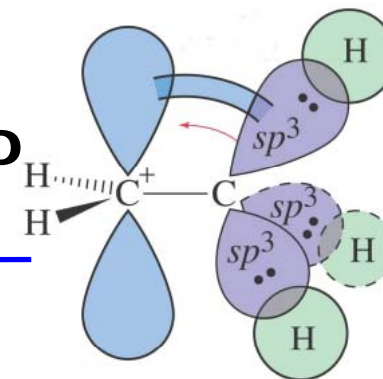
1) Radical bencilo



2) Radical alilo



Reacciones tipo iónico/tipo radicalario



iónicas

Carbocationes, carbaniones

Disolución, disolventes polares

Catalizados por ácidos y bases,
No por la luz,
ni por la presencia de otros radicales.

La velocidad de reacción
aumenta regularmente con la temp.

No son autocatalíticas,
las velocidades son uniformes

radicalarias

Radicales

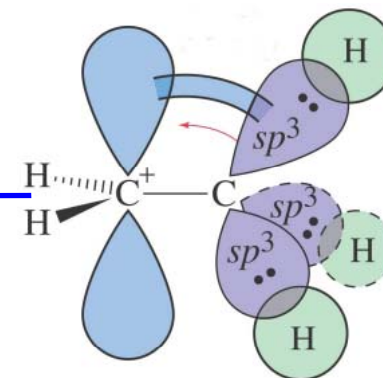
En fase gaseosa, a temperatura elevada

Catalizadas por luz,
por sustancias generadoras de radicales.

La velocidad de reacción no
aumenta regularmente con la temp.

Son autocatalíticas,
Son reacciones en cadena

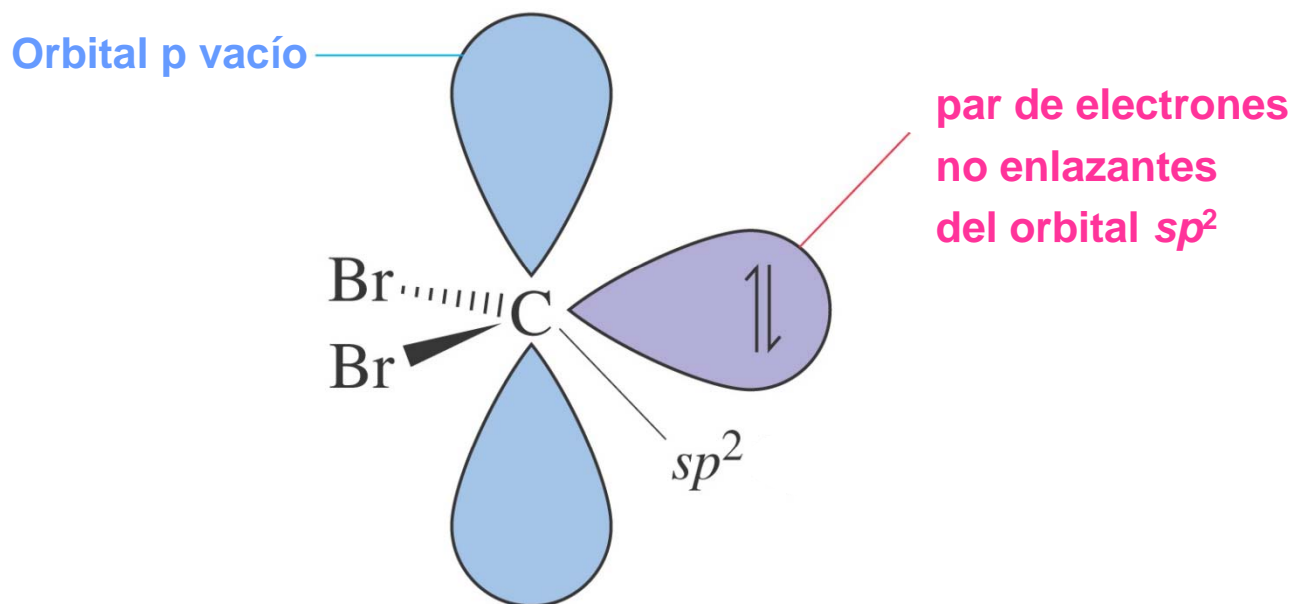
Carbenos



El carbono es neutro.

El orbital vacío p , puede actuar como **electrófilo**.

Un par solitario de electrones, puede actuar como **nucleófilo**.



Geometría trigonal

Constante de equilibrio

- **Termodinámica**: rama de la química que estudia los *cambios de energía* que acompañan a las transformaciones químicas y físicas.
- Estos **cambios de energía** son más útiles para describir las propiedades de los *sistemas en equilibrio*.
- Las concentraciones en el equilibrio de reactivos y productos están determinadas por la **constante de equilibrio** de una reacción:

$$K_{eq} = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

valores altos de K_{eq} indican que la reacción va hasta el final.

Energía libre

- ΔG = energía libre de (productos - reactivos), cantidad de energía disponible para trabajar.

Valores negativos indican espontaneidad.

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

donde $R = 8.314 \text{ J}/(\text{Kmol})$ y $T =$ temperatura en kelvins

Factores que determinan la energía libre, ΔG°

La **variación de la energía libre, ΔG** depende de:

- Entalpía: calor de reacción, la cantidad de calor implicada o consumida en el transcurso de la reacción

$$\Delta H^\circ = (\text{entalpía de productos}) - (\text{entalpía de reactivos})$$

- Entropía: grado de desorden del sistema como consecuencia de los grados de libertad de movimiento de la molécula

$$\Delta S^\circ = (\text{entropía de productos}) - (\text{entropía de reactivos})$$

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

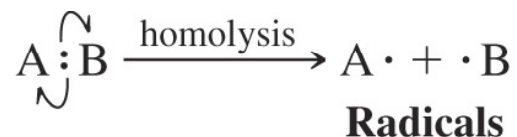
Energías de disociación de enlace

- **Energía de disociación de enlace** es la cantidad de energía que se necesita para romper:

homolíticamente, un enlace de forma que cada átomo enlazado retenga uno de los dos electrones del enlace.



radical



heterolíticamente, uno de los átomos retiene los dos electrones



ión

Cinética y ecuación de velocidad

Cinética: estudio de las velocidades de reacción.

- Contesta a la pregunta, “¿Cómo de rápido?”

La **velocidad de la reacción** es la rapidez con la que aparecen los productos y desaparecen los reactivos.

- La velocidad es proporcional a la concentración de los reactivos.
- La ley de velocidad se determina experimentalmente, modificando la concentración de los reactivos y midiendo el cambio de velocidad.



$$\text{velocidad} = k_r [A]^a [B]^b \quad k_r \text{ constante de velocidad}$$

Cinética y ecuación de velocidad.

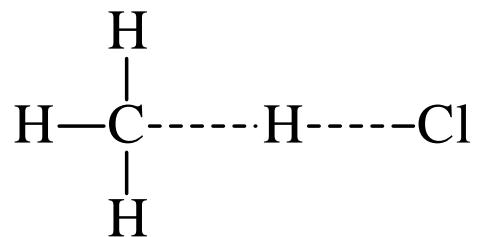
Orden de Reacción

- Para $A + B \rightarrow C + D$, $\text{velocidad} = k[A]^a[B]^b$
 - a es el orden con respecto a A
 - b es el orden con respecto a B
 - $a + b$ es el orden global
- El orden es el número de moléculas de ese reactivo que está presente en la etapa determinante de la velocidad.
- El valor de k depende de la temperatura tal y como fue definida por Arrhenius:

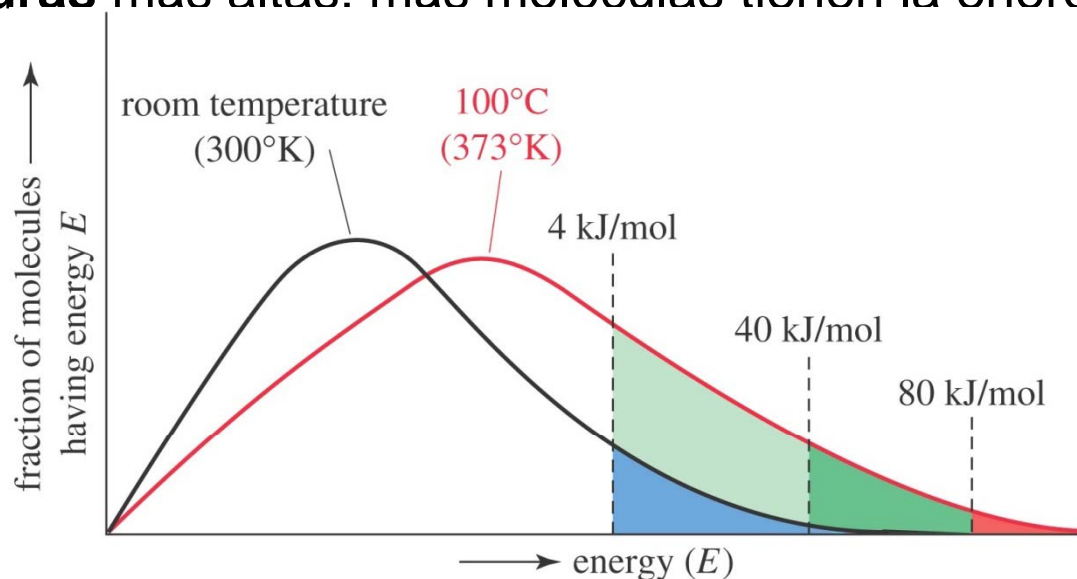
$$k_r = Ae^{-E_a / RT}$$

Energía de activación

Definición: La energía mínima requerida para alcanzar el estado de transición es la energía cinética mínima que deben tener las moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes de electrones cuando colisionan.

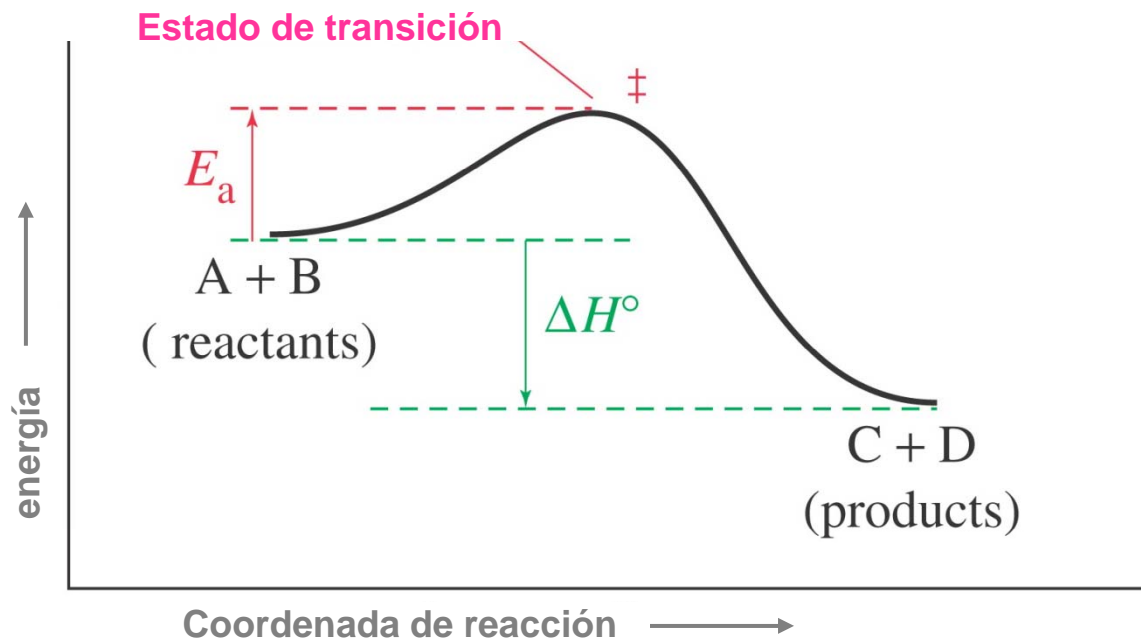


A **temperaturas** más altas. más moléculas tienen la energía requerida.



Diagramas de Reacción-Energía

- Para una reacción de un paso:
reactivos → estado de transición → productos



- Un catalizador baja la energía del estado de transición.

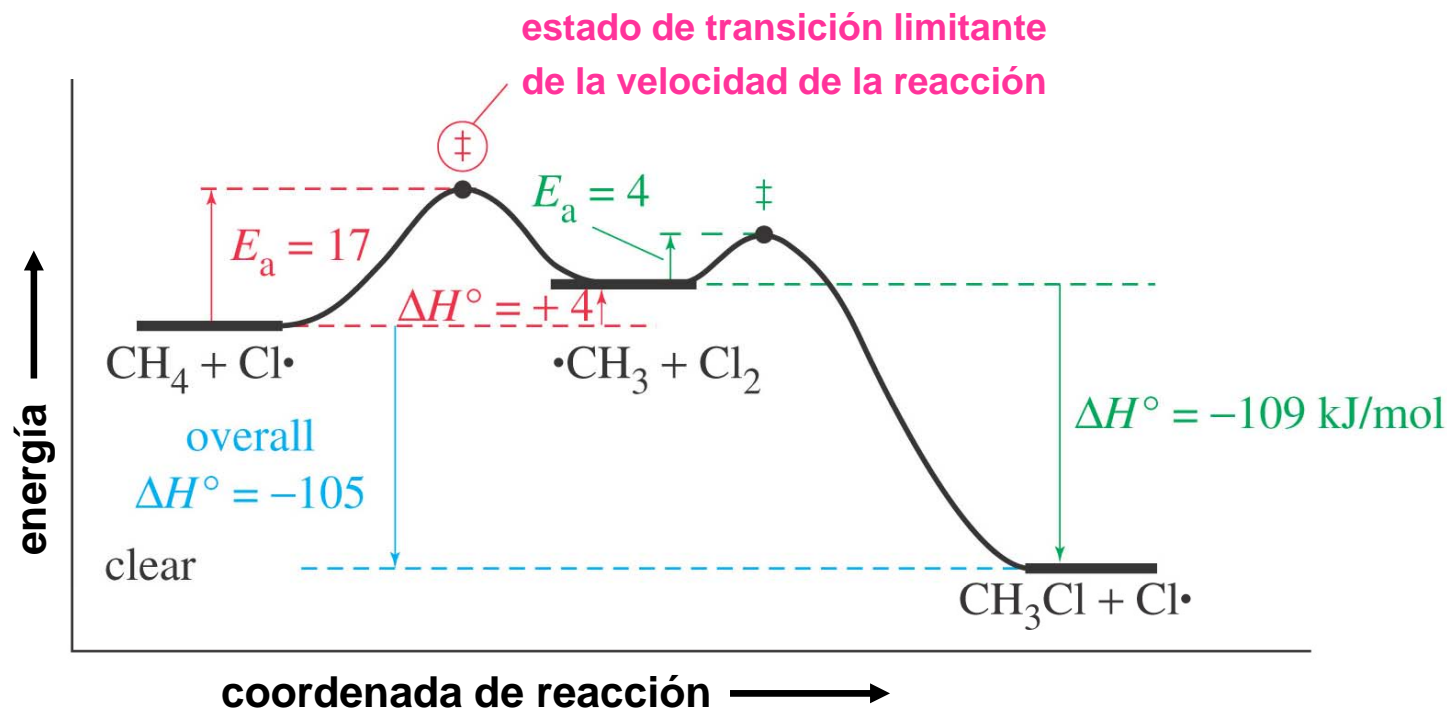
Etapa limitante de la Velocidad

- Los intermedios de reacción son más estables cuando no colisionan con otra molécula o átomo. Son muy reactivos.

Los intermedios están en mínimos de energía.

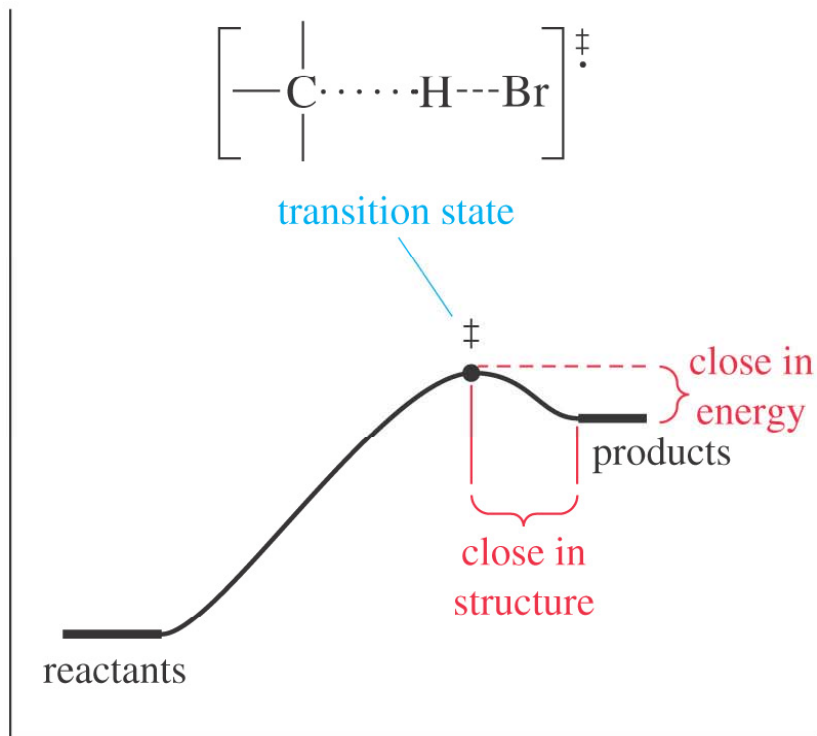
Diagrama de energía para una reacción de dos pasos.

- Reactivos → estado de transición → intermedio
- Intermedio → estado de transición → producto

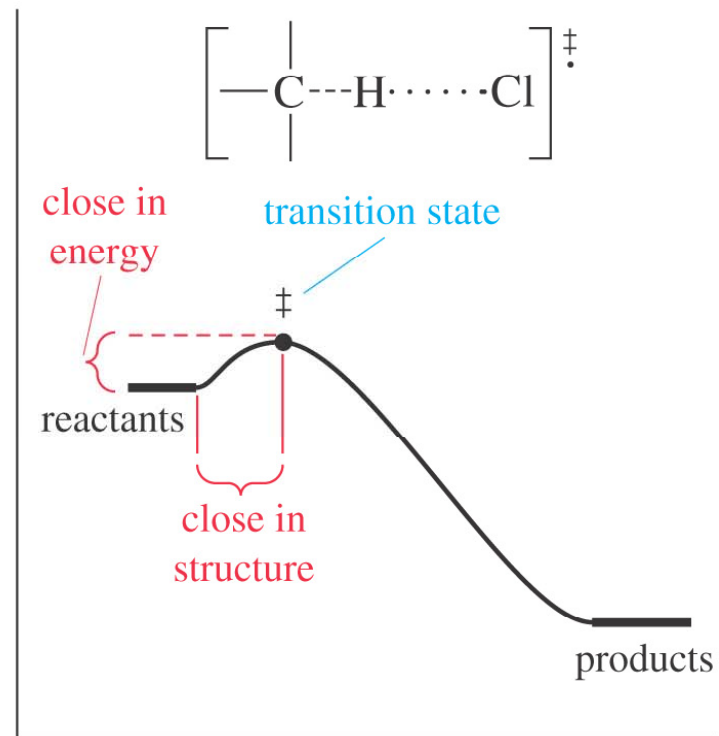


Diagramas Endotérmicos y Exotérmicos

R. Endotérmica



R. Exotérmica



estado de transición se asemeja a los productos

estado de transición se asemeja a los productos

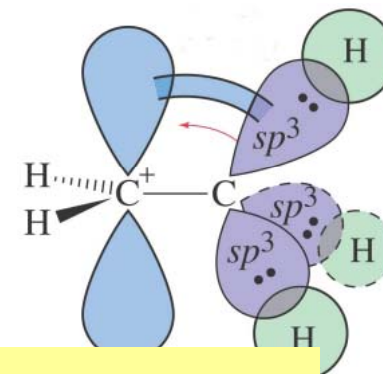
Postulado de Hammond

Las especies relacionadas que son *similares en energía* lo son también *en estructura*.

La estructura de un estado de transición se parece a la estructura más cercana a las especies estables.

2ª Parte:

Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.



1.- Reactividad de los compuestos orgánicos:

Aspectos cinéticos y termodinámicos

Intermedios de reacción:

- ✓ Carbocationes
- ✓ Carbaniones
- ✓ Radicales libres
- ✓ Carbenos

Tema 10

➤ *Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema*

➤ *proceden de dos libros de Química Orgánica:*

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6ª Ed. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4ª Ed, Freeman 2003*