



# QUÍMICA ORGANICA I

Intermediarios de reacción

Florencia Grasso  
fgrasso@agro.unc.edu.ar

# Cinética química

☐ Ley de velocidad:

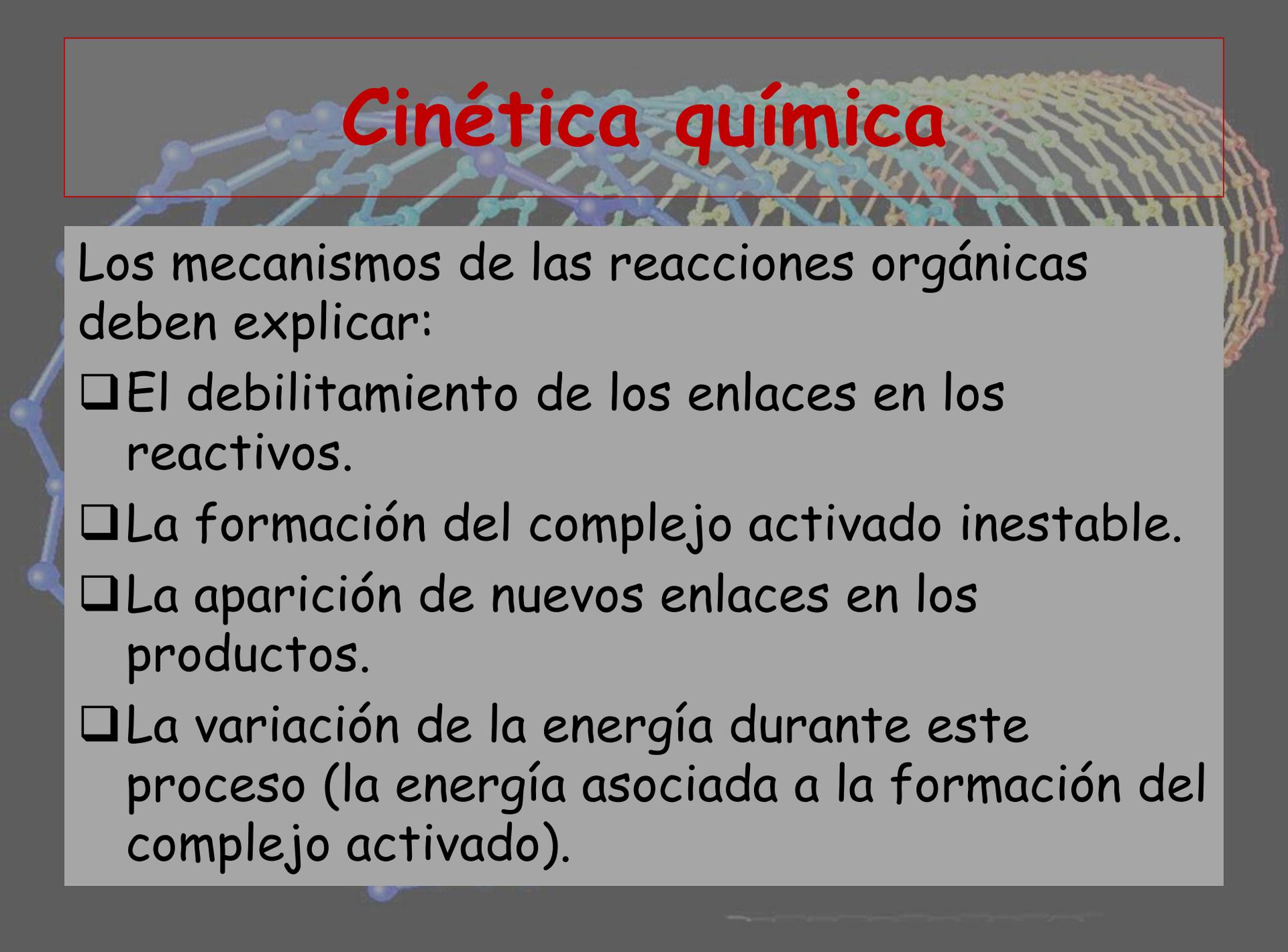


$m + n =$  orden global de reacción

$k =$  constante cinética (velocidad si la concentración de todos los reactivos es 1).

La ley de velocidad es la expresión del mecanismo por el cual ocurre la reacción.

# Cinética química

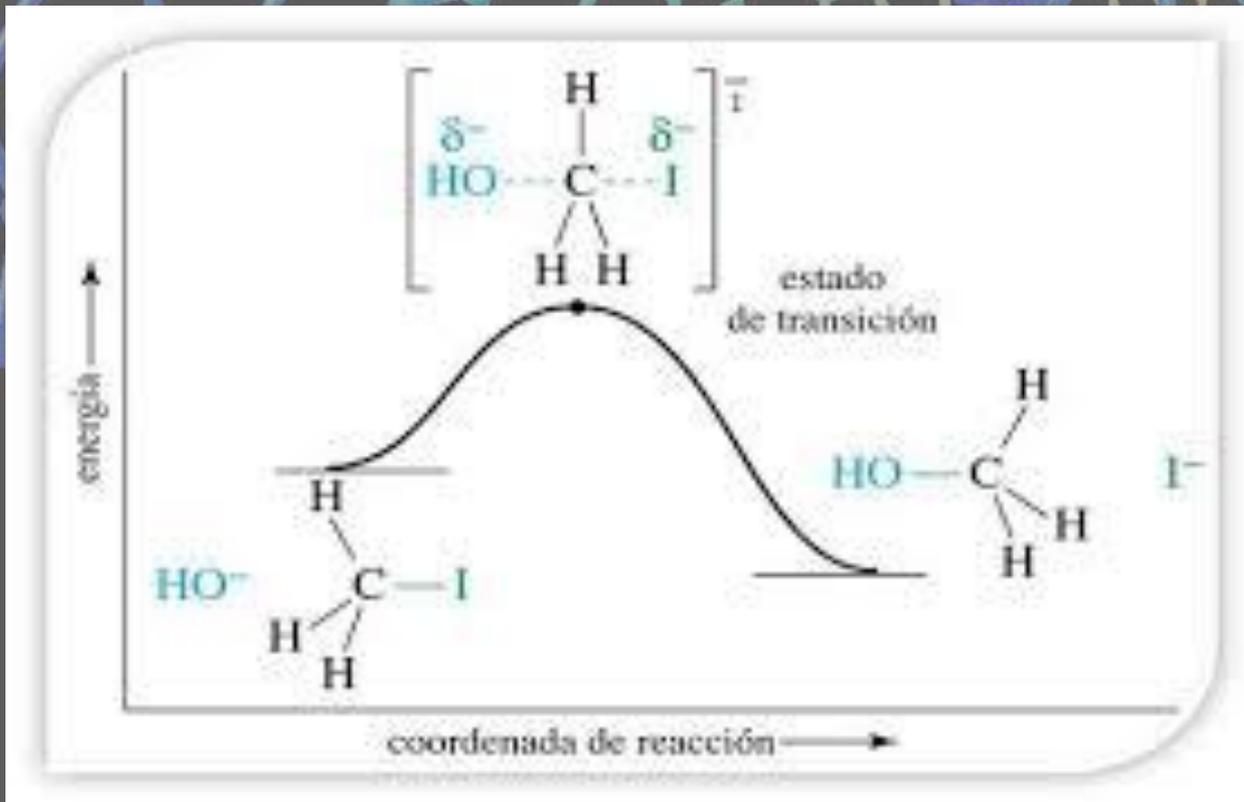


Los mecanismos de las reacciones orgánicas deben explicar:

- El debilitamiento de los enlaces en los reactivos.
- La formación del complejo activado inestable.
- La aparición de nuevos enlaces en los productos.
- La variación de la energía durante este proceso (la energía asociada a la formación del complejo activado).

# Cinética química

Halogenuro de alquilo +  $\text{HO}^- \rightarrow$  Alcohol + Anión halogenuro



Ley de velocidad:  
 $v = [\text{R-X}].[\text{HO}^-]$   
La reacción transcurre en una sola etapa y los dos reactivos están incluidos en la ley cinética, el orden global es 2.

# Cinética química

Halogenuro de alquilo +  $\text{HO}^- \rightarrow$  Alcohol + Anión halogenuro



Ley de velocidad:

$$v = [\text{R-X}]$$

La reacción transcurre en dos etapas. La etapa lenta es la determinante de la velocidad, por lo tanto un solo reactivo participa de la ley cinética, el orden global es 1.

# Intermediarios de reacción



$E_{act 1}$ : energía de activación de la etapa 1

$E_{act 2}$ : energía de activación de la etapa 2

$E_{pot}$ : energía potencial

$\Delta H$ : entalpía de la reacción

$E_{act 1} \gg E_{act 2}$  por lo tanto, la etapa 1 es la que determina la velocidad de reacción.

# Intermediarios de reacción

En las reacciones no concertadas se forman intermediarios de reacción como productos de una etapa que luego se consumen en etapas siguientes. Generalmente son especies muy reactivas:

- Especies no cargadas: **RADICALES LIBRES**
- Especies cargadas: **CARBANIONES y CARBOCATIONES.**

# Intermediarios de reacción



## Tipo de ruptura de enlace

- ❑ **Ruptura homolítica:** el enlace se rompe en forma asimétrica, quedando un electrón en cada fragmento.



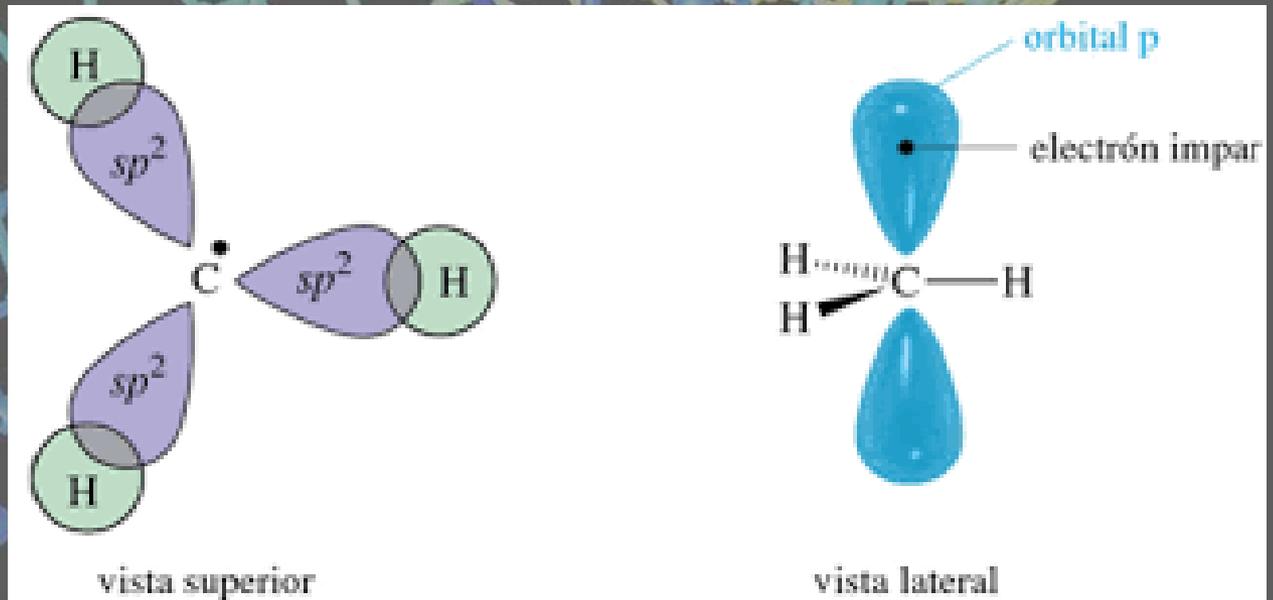
- ❑ **Ruptura heterolítica:** el enlace se rompe en forma asimétrica, quedando el par electrónico sobre el átomo más electronegativo.



# Radicales libres

Son especies muy reactivas, poseen un electrón desapareado y son neutras (4 electrones). Poseen el octeto incompleto.

Geometría  
trigonal  
plana



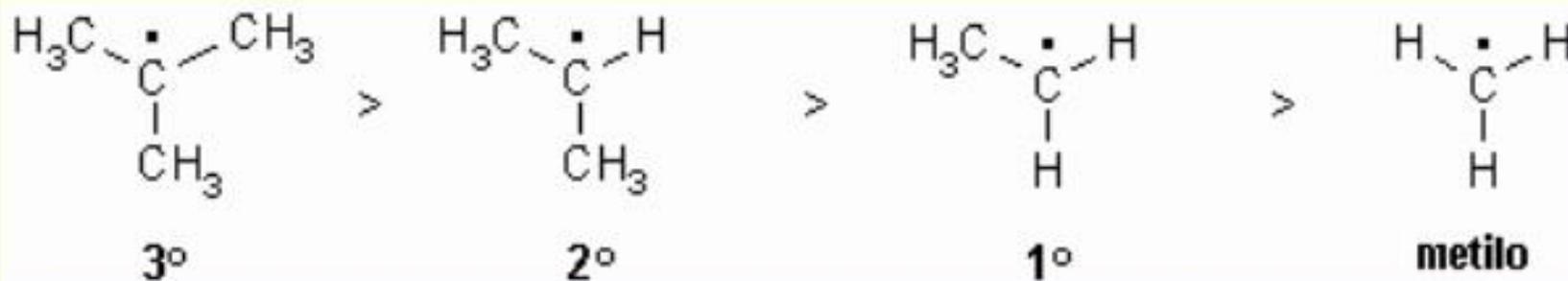
# Radicales libres

Inestables



Para aislarlos deben tener  
estabilidad comparable a la del  
enlace covalente

# Radicales libres



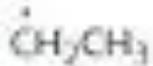
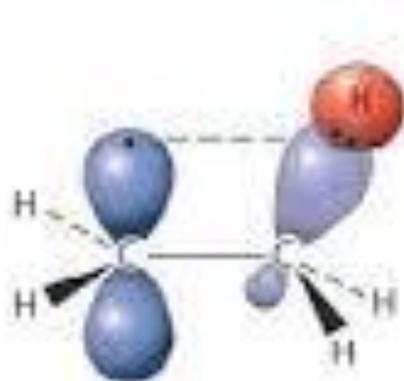
Reacción	Tipo de radical	$\Delta H$ de enlace
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{H}^\cdot$	Metílico	104 kcal/mol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^\cdot + \text{H}^\cdot$	Primario	98 kcal/mol
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{H} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}^\cdot + \text{H}^\cdot$	Secundario	95 kcal/mol
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{H} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot + \text{H}^\cdot$	Terciario	91 kcal/mol

# Radicales libres

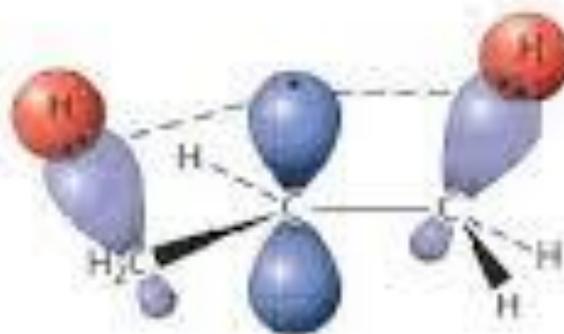
Efecto inductivo

Estabilidad

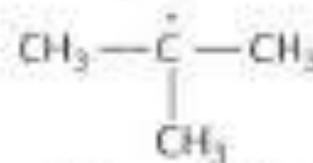
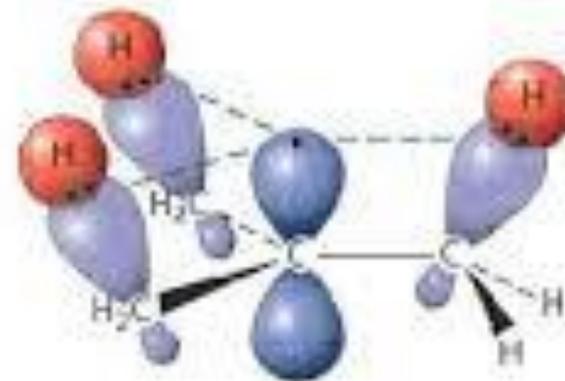
Hiperconjugación



radical etilo



radical isopropilo



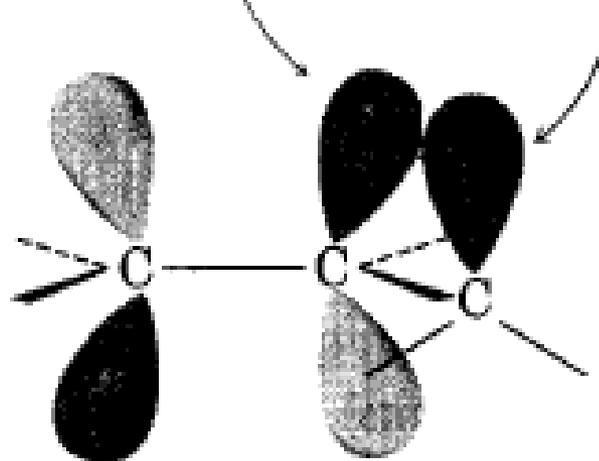
radical terc-butilo

# Hiperconjugación

La hiperconjugación es una interacción estabilizante entre un orbital  $\pi$  no lleno y un orbital de enlace vecino  $\sigma$  C-H lleno.

Orbital  $\pi$  de antienlace C-C (sin llenar)

Orbital  $\sigma$  de enlace C-H (lleno)



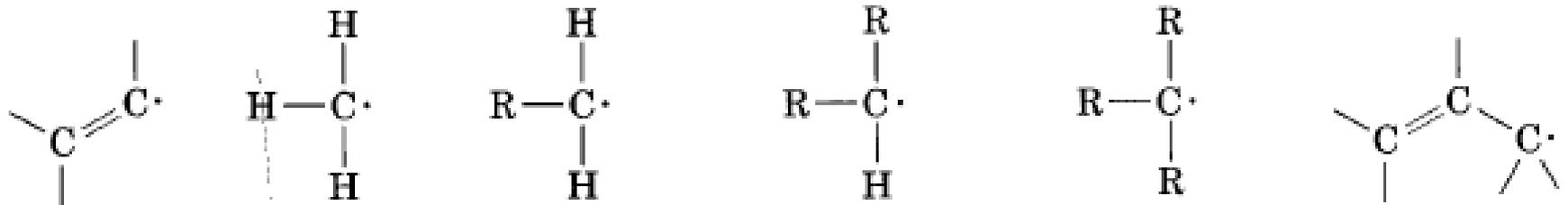
# Radicales libres

Resonancia

Efecto inductivo

Estabilidad

Hiperconjugación



Vinílico

<

Metilo

<

Primario  
(1°)

<

Secundario  
(2°)

<

Terciario  
(3°)

<

Alílico

Menos estable

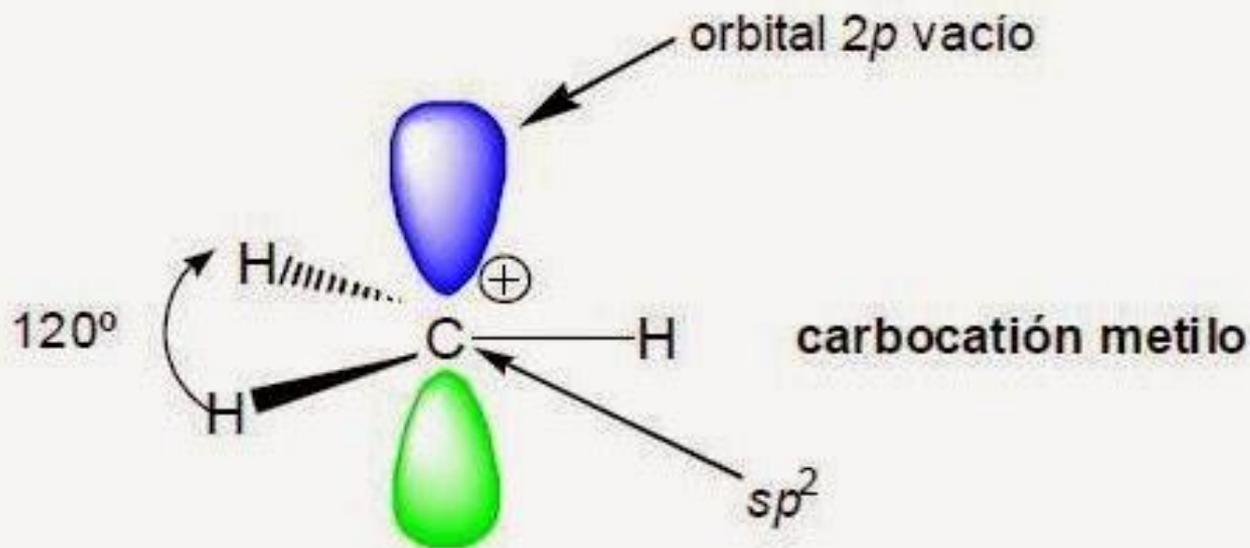
Estabilidad

Más estable

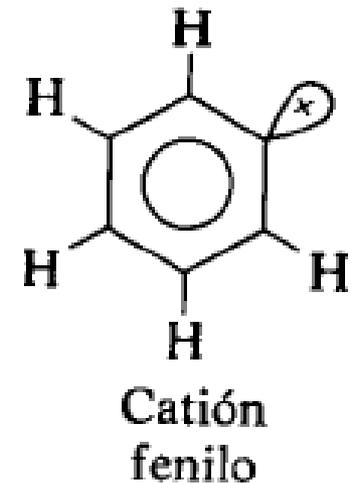
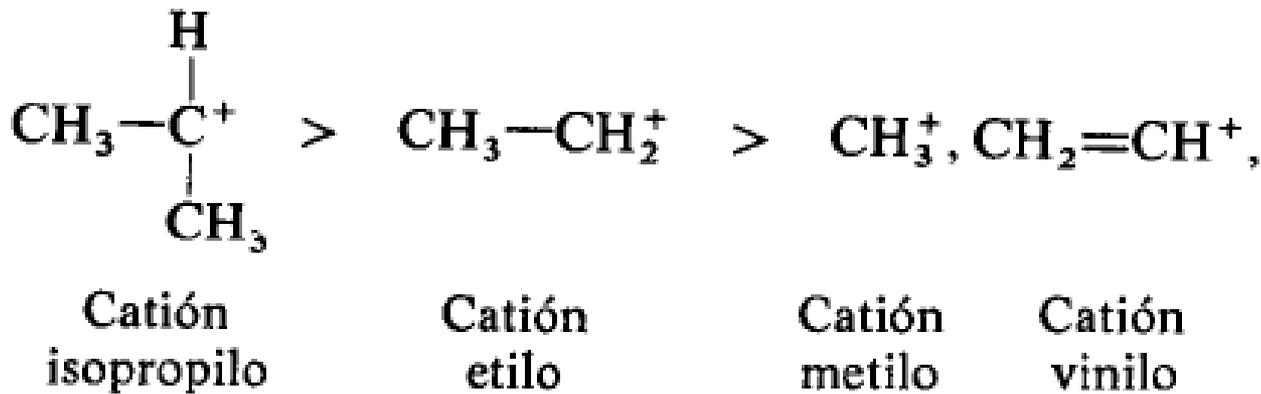
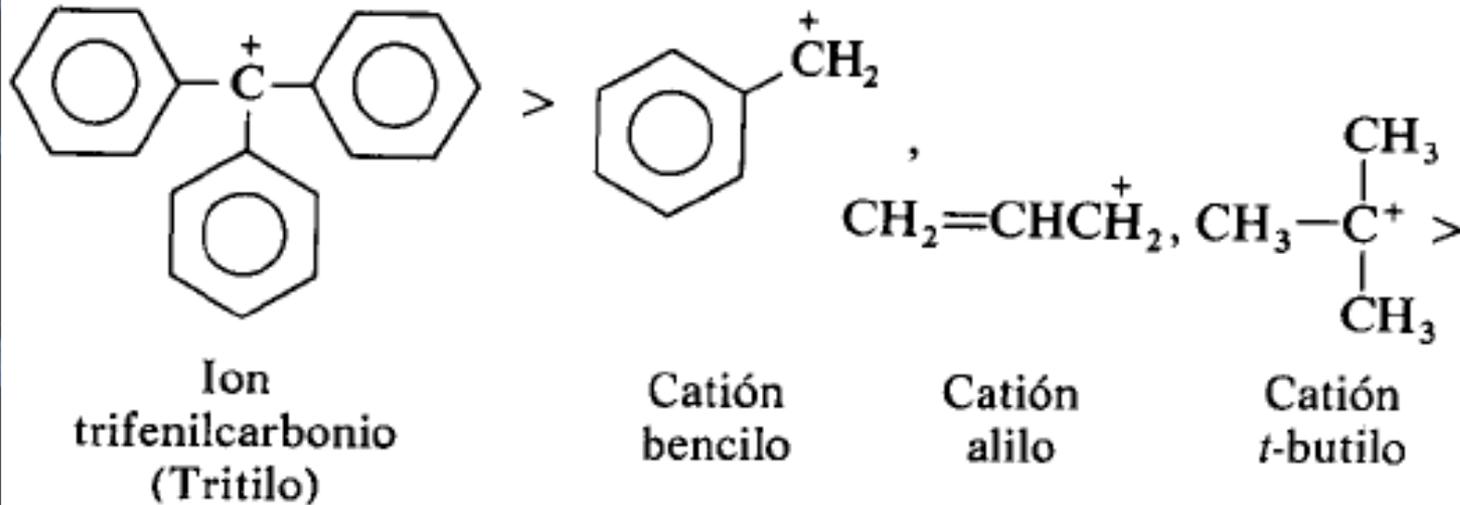
# Carbocationes

Son especies muy reactivas, poseen carga positiva (3 electrones). Son ácidos de Lewis porque poseen el octeto incompleto.

Geometría  
trigonal  
plana



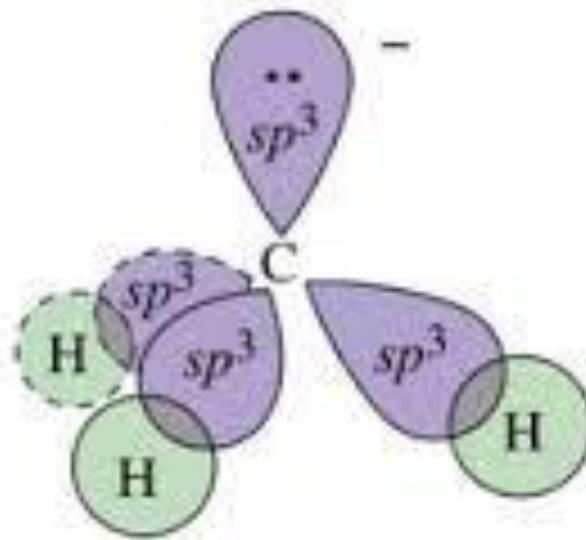
# Carbocationes



# Carbaniones

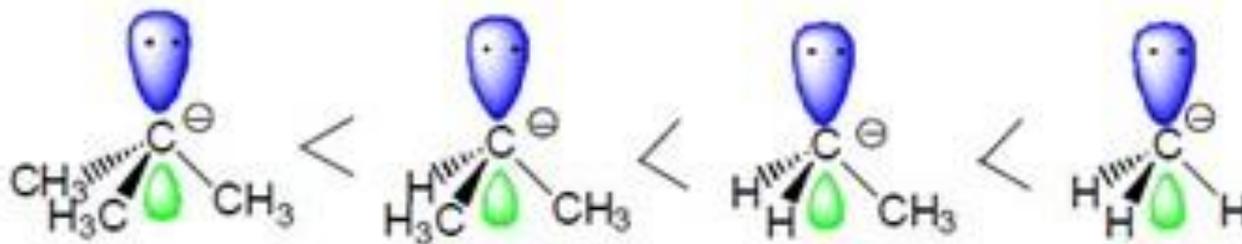
Son especies muy reactivas, poseen carga negativa (5 electrones). Son bases de Lewis porque pueden compartir electrones.

**Geometría tetraédrica**



Carbanión metilo

# Carbaniones



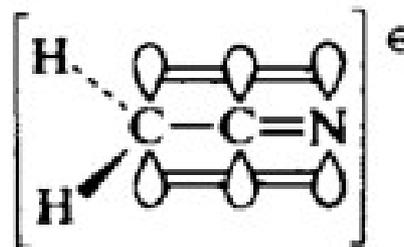
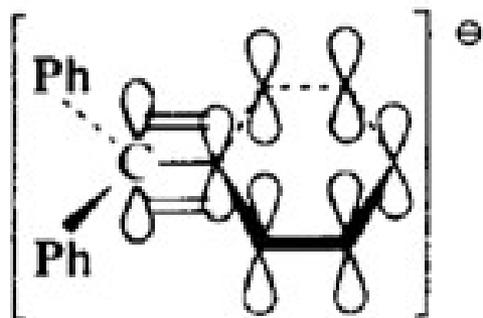
carbanión terciario

secundario

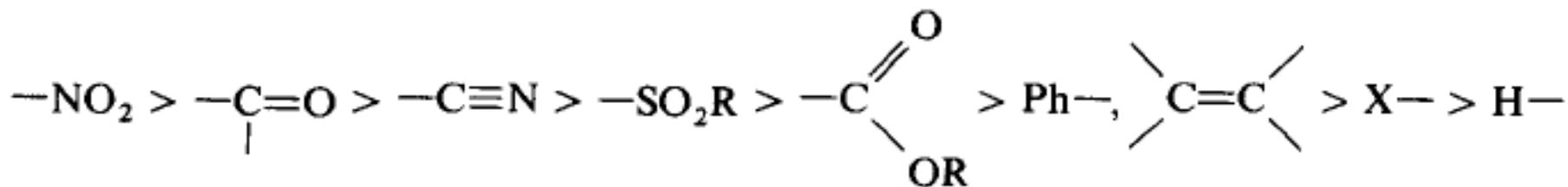
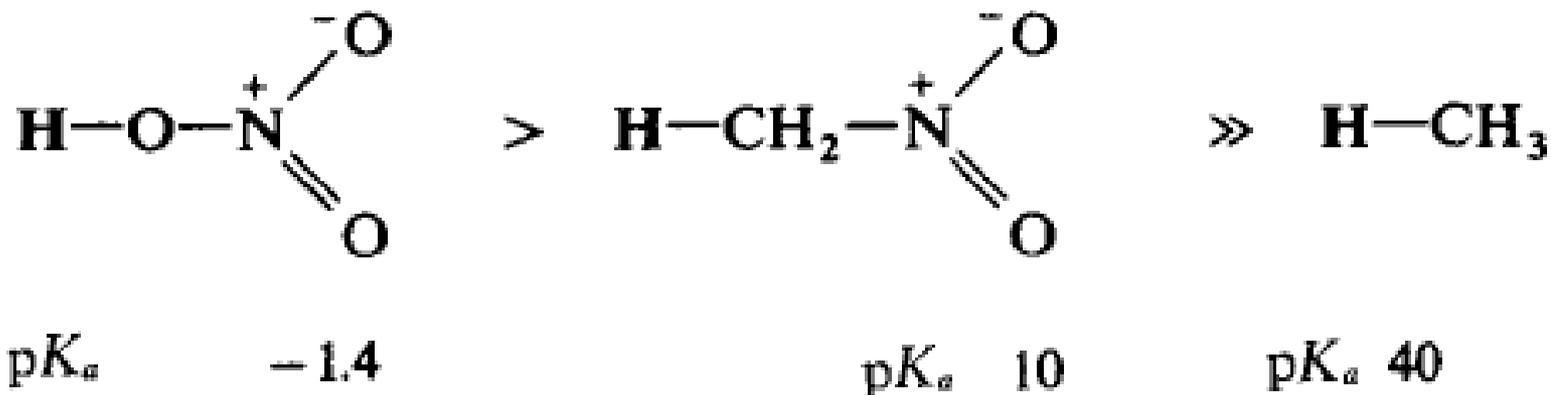
primario

carbanión metilo

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



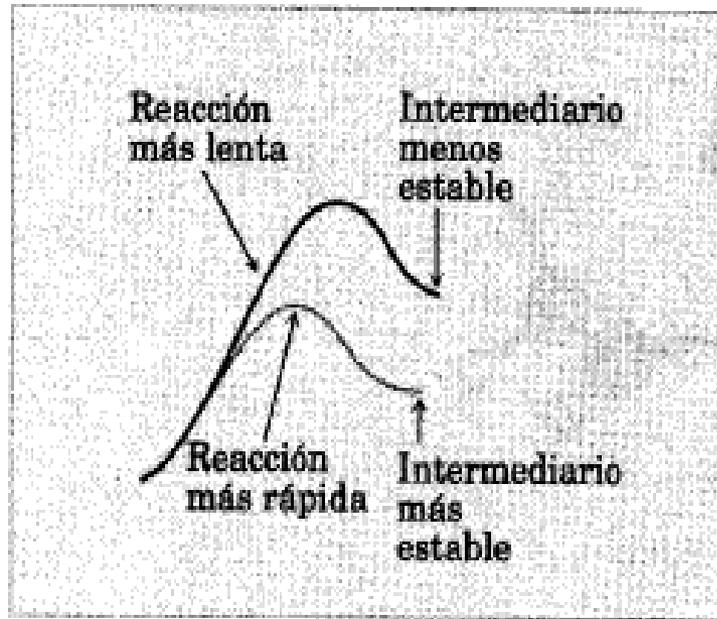
# Carbaniones



Orden decreciente de capacidad atractora de electrones de sustituyentes más comunes

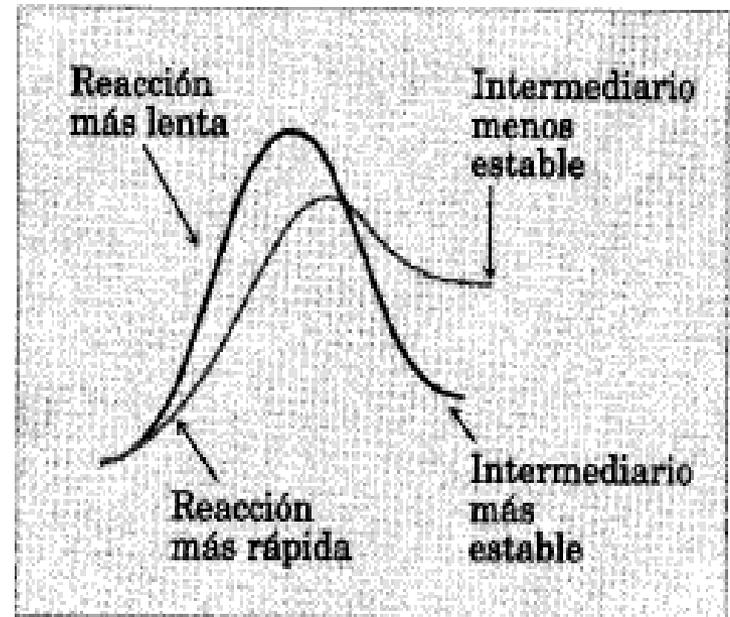
# Intermediarios de reacción

Energía ↑



Progreso de la reacción →

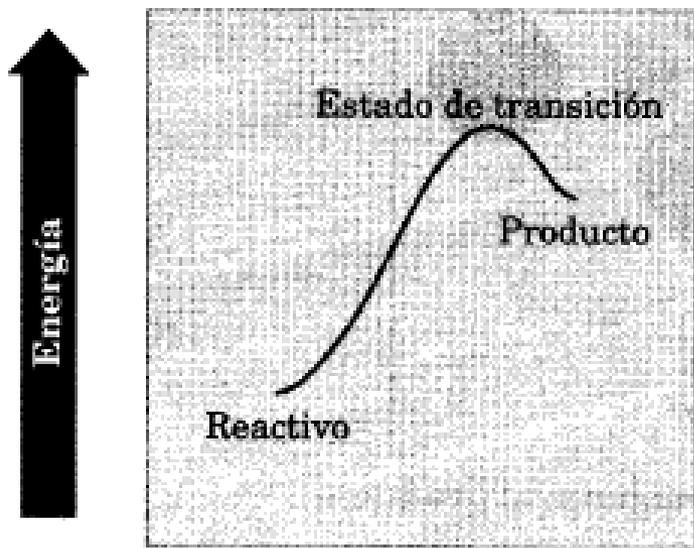
Energía ↑



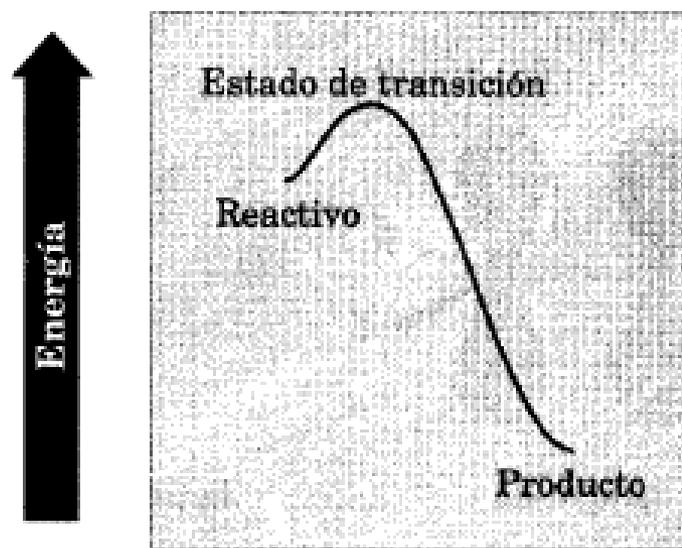
Progreso de la reacción →

# Intermediarios de reacción

Postulado de Hammond: la estructura del estado de transición es similar a la estructura de la especie estable más cercana. Los estados de transición de etapas endergónicas se parecen estructuralmente a los productos y los de las exergónicas, a los reactivos.



Progreso de la reacción →



Progreso de la reacción →



**Muchas gracias!!**