

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICA Y FARMACIA

The seal of the University of San Carlos of Guatemala is a large, circular emblem. It features a central shield with various heraldic symbols, including a cross, a crown, and a figure. The shield is surrounded by a circular border containing the Latin motto: "CELESTIAS OIBIS CONSPICUA CAROLINA ACADEMIA COACTEMALENSIS INTER".

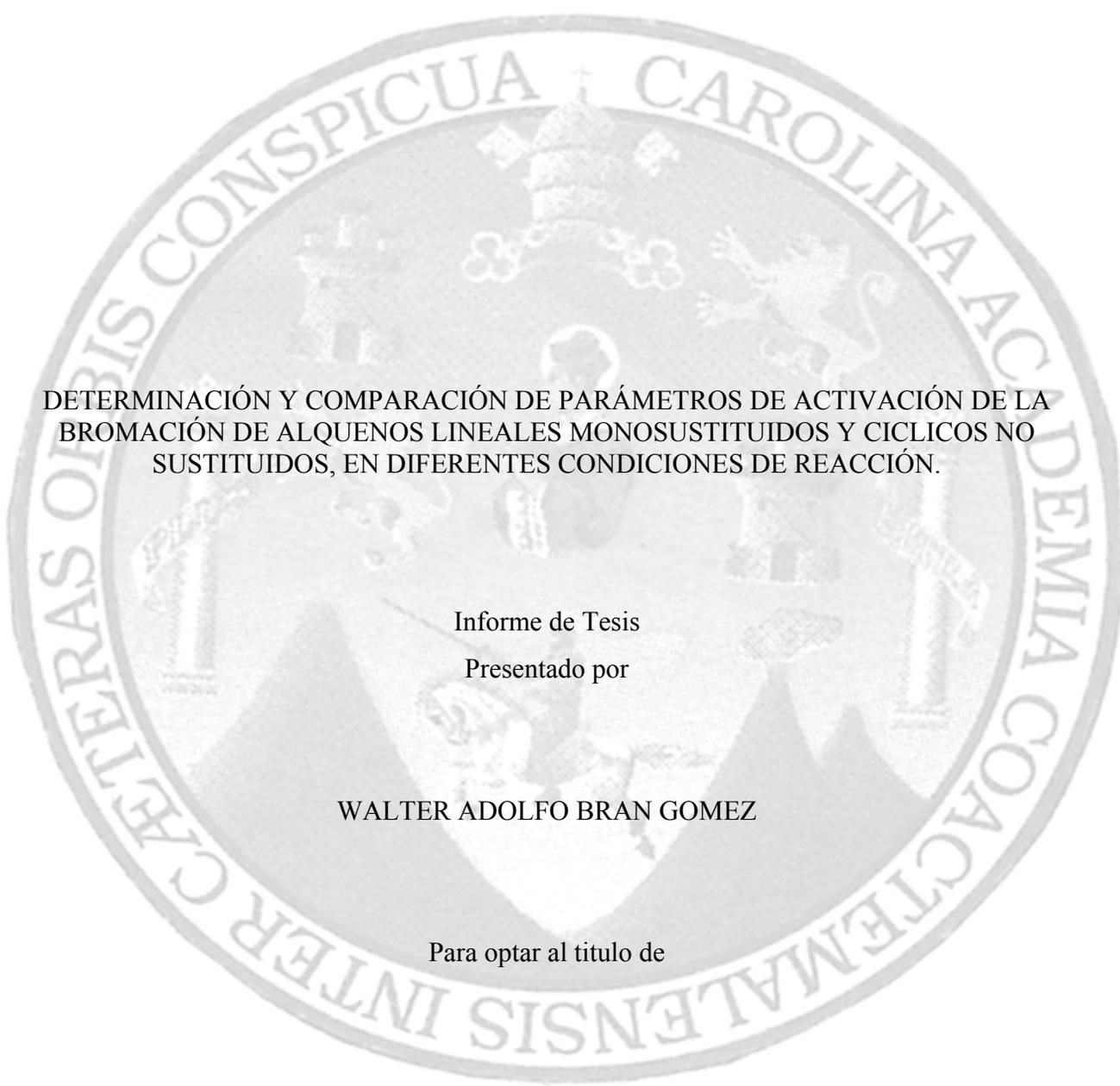
DETERMINACIÓN Y COMPARACIÓN DE PARÁMETROS DE ACTIVACIÓN DE LA
BROMACIÓN DE ALQUENOS LINEALES MONOSUSTITUIDOS Y CICLICOS NO
SUSTITUIDOS, EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN.

WALTER ADOLFO BRAN GOMEZ

QUÍMICO

Guatemala, enero del 2006

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICA Y FARMACIA

The seal of the University of San Carlos of Guatemala is a large, circular emblem in the background. It features a central shield with various heraldic symbols, including a cross, a crown, and a figure. The shield is surrounded by a circular border containing the Latin motto: "CETERAS OBIS CONSPICUA CAROLINA ACADEMIA COACTEMALENSIS INTER".

DETERMINACIÓN Y COMPARACIÓN DE PARÁMETROS DE ACTIVACIÓN DE LA
BROMACIÓN DE ALQUENOS LINEALES MONOSUSTITUIDOS Y CICLICOS NO
SUSTITUIDOS, EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN.

Informe de Tesis

Presentado por

WALTER ADOLFO BRAN GOMEZ

Para optar al título de

QUÍMICO

Guatemala, enero del 2006

MIEMBROS DE JUNTA DIRECTIVA

M.Sc. Gerardo Leonel Arroyo Catalán	Decano
Licda. Jannette Sandoval de Cardona	Secretaria
Licda. Gloria Elizabeth Navas Escobedo	Vocal I
Licda. Liliana Vides de Urizar	Vocal II
Licda. Beatriz Eugenia Batres de Jiménez	Vocal III
Br. Juan Francisco Carrascosa Mayén	Vocal IV
Br. Susana Elizabeth Aquilar Castro	Vocal V

Enero, 2006

ACTO QUE DEDICO A

DIOS	GUÍA DE MI VIDA.
MIS PADRES	MARIA OLGA Y VENANCIO ARNOLDO POR SU AMOR, ESFUERZO Y CONFIANZA DEPOSITADA EN MI.
MIS HERMANOS	MARIA DEL ROSARIO, CARLOS RIGOBERTO Y MARCO ANTONIO POR SU APOYO.
MIS SOBRINOS	CARLOS, DIANA, FERNANDO, DIEGO, TITI, ALEX, RUBÉN, FELIPE Y MIGUEL ALEGRÍA DE MI VIDA.
MI NOVIA	ANA CRISTINA POR SU CARIÑO, CONSEJOS Y APOYO.
MIS AMIGOS	POR LA AMISTAD Y EL CARIÑO QUE SIEMPRE ME HAN BRINDADO.

AGRADECIMIENTOS

A la Licenciada Diana Pinagel, por su tiempo, consejos y asesoría para el desarrollo de la presente investigación.

Al licenciado Igor Slowing por su guía en esta investigación.

A la Universidad de San Carlos de Guatemala, en especial al personal docente y administrativo que componen los Departamentos de Química Orgánica y Fisicoquímica.

Al laboratorio nacional de salud, especialmente el área de físico químico de contaminantes y al laboratorio ANALAB de ANACAFE.

Un puerto es morada agradable para un alma fatigada de las luchas de la vida.

Charles Baudelaire.

INDICE

I.	
Resumen.....	1
II. Introducción.....	2
III. Antecedentes.....	3
1. Alquenos.....	3
1.1. Reacción de alquenos.....	4
1.1.1. Adición de Halógenos.....	5
1.1.1.1. Mecanismo de la Adición de Halógenos.....	6
1.2. Factores que Afectan la Reacción de Bromación de alquenos.....	8
1.2.1. Solvente.....	8
1.2.2. Temperatura.....	8
1.2.3. Reactividad de Alquenos	8
2. Parámetros de Activación.....	9
2.1. Energía Libre de Gibbs.....	9
2.2. Entalpía	10
2.3. Entropía.....	10
3. Cinética Química.....	11
3.1. Velocidad de Reacción.....	12
3.2. Métodos Experimentales de Cinética Química.....	13
3.2.1. Control de la Temperatura	13
3.2.2. Control de Tiempo de Reacción	14
3.2.3. Control de la Concentración.....	14
3.3. Determinación de la Ecuación de Velocidad	15
3.3.1. Determinación del Orden y la constante de Velocidad	16
3.3.2. Gráfico Directos de los Datos	16
3.3.3. Gráfico de Velocidad Versus Concentración	16
3.3.4. Métodos de Velocidad Inicial	17

3.3.5. Método de Integración	17
3.3.6. Método Diferencial	17
3.4. Orden de Reacción	19
3.4.1. Reacción de Primer Orden	19
3.4.2. Reacción de Segundo Orden	20
3.4.3. Reacción de Tercer Orden	21
3.5. Influencia del Disolvente	21
3.6. Ecuación de Arrhenius	22
3.7. Ecuación de Eyring	24
3.8. Control Termodinámico y Cinético de los Productos	25
3.8.1. Producto Cinético	26
3.8.2. Producto Termodinámico	26
3.8.3. Alteraciones en Temperatura	26
III. Justificación.....	28
IV. Objetivos.....	30
V. Hipótesis	31
VII. Materiales y Métodos	32
1. Universo y Muestra.....	32
2. Materiales y Métodos	32
2.1. Recursos Humanos.....	32
2.2. Recursos Materiales.....	32
2.2.1. Cristalería.....	32
2.2.2. Equipo.....	32
2.2.3. Reactivos.....	33
2.2.4. Otros.....	33
2.3. Recursos Institucionales.....	33
3. Procedimientos.....	34
3.1. Purificación de Reactivos	34
3.2. Preparación de Reactivos Específicos a Utilizar	34
3.2.1. Alquenos.....	34

3.2.2. Bromo	34
3.2.3. Descripción de los aparatos a utilizar	34
3.2.3.1. Reactor.....	34
3.2.3.2. Sistema de Agitación	35
3.3. Metodología	35
3.4. Generalidades del Programa	35
4. Diseño Estadístico	36
4.1 Diseño Factorial	36
4.2 Análisis de Resultados	37
VIII. Resultados.....	38
IX. Discusión de Resultados	52
X. Conclusiones	59
XI. Recomendaciones	60
XII. Referencias.....	61
XIII. Anexos.....	64

I. RESUMEN

El trabajo se fundamenta en el estudio de los parámetros de activación de la reacción de bromación de alquenos monosustituídos y cíclicos, variando las condiciones de reacción como temperatura, polaridad del solvente y sustrato trabajado. El seguimiento de esta reacción fue hecho por el decaimiento de coloración del bromo, el cual se realizó con un método espectrofotométrico.

Teniendo los resultados se realizó un estudio cinético para encontrar el orden y constante de velocidad. Con estos datos se prosiguió al estudio de los parámetros de activación. El primer parámetro de activación estudiado fue la energía de activación (E_a) por medio de la ecuación de Arrhenius. Se prosiguió con el estudio de la entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG), las cuales fueron calculadas en base a la ecuación de Eyring.

Los parámetros de activación se analizaron estadísticamente por medio de análisis de varianzas e intervalos múltiples de Duncan, con los cuales se obtuvieron las siguientes conclusiones: la temperatura no es un factor que influya directamente los parámetros de activación; el cambiar la polaridad del medio de reacción afecta a la mayoría de parámetros de activación, con la única excepción de ΔG . El único parámetro de activación que se ve afectado por la variación del sustrato trabajado es ΔS . Por último la combinación de las variaciones de condiciones sobre la reacción como lo son temperatura bajas, baja polaridad del medio y sustrato de reacción producen variaciones significativas en los parámetros de activación.

II. INTRODUCCIÓN

Los alquenos son hidrocarburos que contienen un doble enlace carbono-carbono. Son muy abundantes en la naturaleza y muchos tienen importantes funciones biológicas, como el β -caroteno, valiosa fuente de vitamina A y los terpenos utilizados como fuentes aromáticas. Una de las reacciones más comunes para los alquenos es la adición de halógenos al doble enlace, siendo una de estas reacciones la bromación de alquenos, que sigue un mecanismo de adición electrofílica.

Algunas ramas de la Química nos pueden ayudar al estudio del mecanismo de esta reacción, entre estas ramas tenemos a la termodinámica y la cinética. Con ellas se puede interpretar los efectos que se producirían al modificar las condiciones de trabajo en la reacción de bromación de los alquenos, entre las cuales se encuentran la polaridad del solvente a utilizar, la temperatura de reacción, el tamaño y forma del alqueno a trabajar.

Todas estas modificaciones pueden afectar los parámetros de activación como la energía de activación, entalpía y la entropía. Conociendo estos parámetros se podrá conocer que tan rápida es una reacción, además si es espontánea y la dirección que tomará dicha reacción.

Para el cálculo de estos parámetros se realiza un estudio cinético por medio de métodos instrumentales, específicamente para este caso un método espectrofotométrico con el cual se encontrará un valor numérico para cada uno de los parámetros mencionados anteriormente.

Los efectos que se espera observar son los cambios drásticos en los parámetros de activación de la reacción de bromación de alquenos.

III. ANTECEDENTES

1. Alquenos

Aunque suele preferirse el término alquenos, también se les llama olefinas o hidrocarburos olefínicos. Son abundantes en la naturaleza, y muchos tienen importantes funciones biológicas. Por ejemplo, el etileno es una hormona vegetal (auxina) que induce la maduración de las frutas, y el α -pineno es el componente principal de la trementina o aguarrás.

La vida sería imposible sin alquenos como el β -caroteno, compuesto que presenta 11 dobles enlaces. Este pigmento anaranjado, que imparte su color a diversos vegetales como las zanahorias, es una valiosa fuente de vitamina A, y se considera que proporciona cierta protección contra algunos tipos de cáncer (1). Los alquenos se encuentran presentes en diversos componentes de las plantas, como lo son los terpenos d-limoneno, nerolidol, gama-bisaboleno, carvona los cuales pueden tener aplicaciones como aromas, pero estas sustancias poseen también propiedades farmacodinámicas muy variadas en relación con las diferentes funciones ligadas a su esqueleto terpénico (2). Otro tipo de alquenos utilizados en medicina, en tratamientos de reemplazo hormonal son allilestrenol® y altrenogest® utilizados en reemplazo hormonal (progesterona). (3).

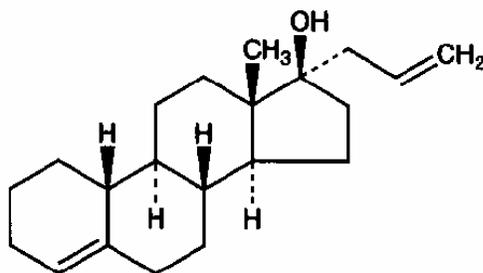
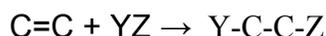


Figura 1. Allilestrenol usado en terapia de reemplazo hormonal.

1.1 Reacciones de Alquenos

El doble enlace consiste en un enlace σ fuerte, y en otro π débil; en consecuencia, es de esperar que la reacción implique la ruptura de este enlace más débil, lo que resulta correcto; las reacciones características del doble enlace son del tipo:



Donde se rompe el enlace π , formándose en su lugar dos enlaces σ fuertes.

Entre las reacciones de dobles enlaces tenemos:

1. Reacciones de adición de alquenos
 - a. Adición de HX, donde X= Cl, Br o I.
 - b. Adición de halógenos, donde $\text{X}_2 = \text{Cl}_2$ o Br_2 .
 - c. Formación de halohidrina
 - d. Adición de agua por oximercuración.
 - e. Adición de agua por hidroboración y oxidación.
 - f. Hidrogenación de alquenos.
 - g. Hidroxilación de alquenos.
 - h. Adición de carbenos a alquenos para formar ciclopropanos
 - Adición de diclorocarbene
 - Reacción de Simmons-Smith.
2. Escisión oxidativa de los alquenos.
 - a. Tratamiento con ozono, seguido por zinc en ácido acético.
 - b. Reacción con KMnO_4 en solución ácida (4).

Si se hace reaccionar un compuesto que presenta dobles enlaces tanto en una estructura cíclica como una estructura lineal, las reacciones citadas con anterioridad no tienen la capacidad de atacar de una forma selectiva los dobles enlaces que presenta el compuesto, lo cual implica una limitación de estas

reacciones. Hay que tomar en cuenta algunas excepciones en las cuales la reacción se hace selectiva por factores estéricos muy grandes.

Una forma de encontrar la selectividad de una reacción es observar el comportamiento de la misma con la variación de condiciones como la polaridad del medio, temperatura y sustrato (alqueno), y midiendo el cambio en la velocidad de reacción. Este cambio de la velocidad de reacción alteraría los parámetros de activación: entropía, entalpía y energía de activación. Con estos cambios en los parámetros de activación se puede conseguir tener control termodinámico y cinético de los productos dando una selectividad a la reacción estudiada, sobre compuestos que presenten diferentes tipos de alquenos (cíclicos y lineales).

Para poder realizar un estudio cinético y termodinámico, la reacción debe poseer algunas características, como las siguientes:

- a) Poder seguir el avance de la reacción por métodos analíticos instrumentales.
- b) El producto obtenido sea un centro activo, en el cual se puedan producir otras reacciones con facilidad.
- c) Que la reacción no genere una gran gama de subproductos no deseados.
- d) Los reactivos a utilizar en la reacción elegida deben ser baratos y fáciles de conseguir.

Una reacción que puede cumplir las condiciones propuestas anteriormente es la bromación de alquenos, debido a que está presenta una decoloración del bromo al entrar en contacto con algún alqueno; este fenómeno se puede seguir por métodos espectrofotométricos. También convierte al alqueno en un centro activo para realizar otro tipo de reacciones (sustituciones nucleofílicas). Esta reacción al ser utilizada en algunas condiciones rigurosas, no producirá gran gama de subproductos no deseados.

1.1.1 Adición de Halógenos

El cloro o el bromo convierten fácilmente a los alquenos en compuestos saturados que contienen dos átomos de halógenos unidos a carbonos adyacentes; generalmente, el yodo no reacciona.

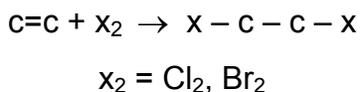


Figura 2. Forma general de la reacción de halogenación de alquenos.

La reacción se efectúa simplemente mezclando ambos reactivos en un disolvente inerte como el tetracloruro de carbono. La adición procede velozmente a temperatura ambiente o inferior, y no necesita exposición a la luz ultravioleta; de hecho, evitamos deliberadamente temperaturas más altas y exposición excesiva a la luz, además de la presencia de un exceso de halógeno, puesto que en tales condiciones la sustitución podría llegar a constituir una reacción secundaria importante (5).

Los alcanos, haluros de alquilo y alcoholes no reaccionan con bromo a menos que la muestra reaccionante se caliente o se exponga a una radiación fuerte. Así, la rápida decoloración del bromo en tetracloruro de carbono a temperatura ambiente y en ausencia de radiación luminosa fuerte indica la presencia de un doble enlace carbono-carbono o de un triple enlace carbono-carbono (6).

1.1.1.1 Mecanismos de la Adición de Halógenos

Se cree que la adición de halógenos a alquenos, como la de ácidos próticos, es una adición electrofílica en dos pasos, y el primero involucra la formación de un

cación, que en la mayoría de los casos no es un carbocatión, sino algo distinto: un ión halogenonio.

Al utilizar la adición del bromo como ejemplo. Figura 3, el bromo es transferido de una molécula de éste al alqueno: no a uno solo de los carbonos del doble enlace, sino a los dos, formando un ión bromonio cíclico.

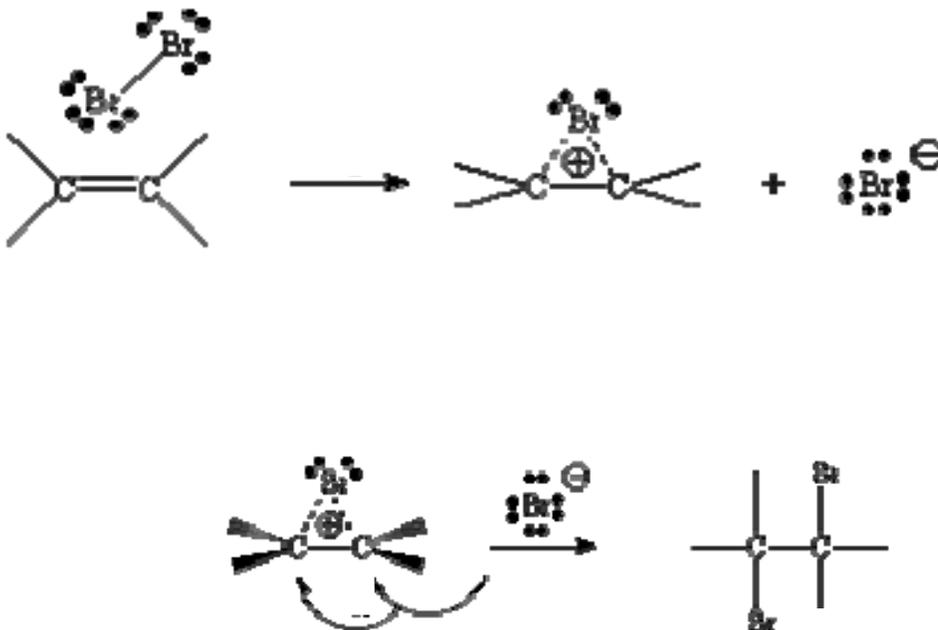


Figura 3. Mecanismo de la bromación de alquenos.

El paso 1 representa efectivamente una adición electrofílica. Se transfiere bromo en forma de bromo positivo; es decir, sin un par de electrones, que quedan en el ión bromuro recién generado. En el paso 2, este ión bromuro, o más probablemente otro similar, reacciona con el ión bromonio para dar el producto: el dibromuro (5).

Surge la interrogante: por qué una molécula de bromo, eléctricamente neutra y apolar, se adiciona como un electrófilo. Debe recordarse que los átomos más grandes son relativamente polarizables y que el bromuro es también un buen

grupo saliente. La interacción entre el enlace π del alqueno y el reactivo provoca la polarización de la molécula de bromo. Se forma un enlace σ con el átomo más positivo del reactivo mientras se separa ion bromuro (7).

Lo que aquí se propone no es un complejo π , en el que la nube π del alqueno (base) sujeta a la molécula de bromo (ácido). El bromo está unido con dos enlaces σ uno a cada carbono para establecer un anillo. No obstante, un complejo π de Br_2 molecular y el alqueno puede ser un precursor, formado reversiblemente, del ión bromonio.

Los alquenos presentan la misma reactividad a los halógenos que a los ácidos: los sustituyentes liberadores de electrones activan al alqueno, y los que atraen electrones, lo desactivan. Este hecho apoya el planteamiento de que la adición es efectivamente electrófila; que el alqueno actúa como fuente de electrones y que el halógeno actúa como ácido.

1.2 Factores que Afectan la Reacción de Bromación

1.2.1 Solvente

El cambio de menor a mayor polaridad del solvente, resulta en un incremento en la velocidad observada de la bromación de un alqueno en particular. El efecto del solvente en la reactividad de los alquenos se puede evaluar por el examen de velocidades relativas (8).

1.2.2 Temperatura

Los resultados experimentales ponen de manifiesto que la velocidad de una reacción química varía con la temperatura. Un aumento en la temperatura produce un aumento en la velocidad de reacción, esto se debe al incremento de energía que puede dar un mejor y más efectivo choque entre las moléculas (9).

1.2.3 Reactividad de Alquenos

Como en la sustitución electrofílica aromática, los grupos donadores de electrones incrementan la reactividad de los dobles enlaces en la adición electrofílica, los grupos desactivantes hacen que la misma decrezca (10). Otro factor que puede alterar la reactividad de los alquenos es el impedimento estérico que pueden producir los sustituyentes, los cuales al aumentar de tamaño harán más difícil la reacción.

2. Parámetros de Activación.

2.1 Energía libre de Gibbs

En las reacciones que comprenden dos o más moléculas es lógico suponer que antes de que proceda, sus moléculas deben estar en contacto, o con otras palabras, deben chocar entre sí. El término Energía de activación (E_a) de la ecuación de Arrhenius y otras consideraciones favorecen definitivamente la energía de activación como requisito básico de la reacción; es decir, las moléculas deben activarse antes de que puedan reaccionar por colisión.

Según el concepto de activación, los reactivos no pasan directamente a productos, sino que primero adquieren energía suficiente para sobrepasar una barrera de energía de activación. En otras palabras, las moléculas tienen que adquirir cierto nivel de energía para poder sobrepasar la energía de activación y formar los productos.

Pero la energía libre de Gibbs (ΔG) es la diferencia de energía entre los productos y reactivos, o el calor de reacción a volumen constante. Esto significa que procediendo del estado activado a los productos, las moléculas producen no sólo la energía absorbida por la activación, sino también energía libre de Gibbs ΔG . De aquí se concluye que el concepto de energía de activación no modifica las reacciones termodinámicas entre las energías de los productos y reactivos. Todo

lo que hace es introducir dos cantidades térmicas cuya diferencia da siempre el calor de reacción (11).

En este hecho se fundamenta el muy importante resultado que establece que la disminución en energía libre de un proceso a temperatura y presión constante es la medida de la tendencia del proceso a evolucionar espontáneamente.

Las relaciones cualitativas de la energía libre, para los procesos a presión constante sobre la espontaneidad o equilibrio de un sistema, puede resumirse en la forma siguiente:

Para $\Delta G = -$ el proceso tiende a evolucionar de forma espontánea.

Para $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio.

Para $\Delta G = +$ el proceso tiende a evolucionar de forma espontánea en sentido opuesto. (12).

2.2 Entalpía

Cantidad termodinámica que se usa para describir los cambios térmicos que se llevan a cabo a presión constante (13).

Para describir los cambios a presión constante, frecuentemente se emplea un parámetro, ΔH , el cambio de entalpía. La entalpía H es una combinación de la energía interna, la presión y el volumen.

ΔH es positivo cuando hay absorción de calor durante el proceso.

ΔH es negativo cuando hay desprendimiento de calor durante el proceso (14).

2.3 Entropía

La entropía es una medida del grado de orden o desorden, que genera el cambio de los reactivos a los productos. La entropía, S , es una propiedad de una sustancia que comúnmente se asocia con los cambios energéticos reversibles (cambios que producen el trabajo externo máximo a una temperatura dada). En cualquier cambio isotérmico en un sistema de un componente, el cambio de entropía es el calor absorbido si el cambio se realiza reversiblemente, dividido entre la temperatura absoluta a la que se efectúa el cambio.

La entropía es un parámetro muy útil para interpretar los equilibrios y para saber si un cambio físico o químico dado ocurre espontáneamente. Para un cambio espontáneo (irreversible) a una temperatura dada, calor absorbido (ΔH) irreversiblemente $<$ Temperatura absoluta $\cdot \Delta S$. Si pueden determinarse ΔS y calor absorbido puede saberse si un cambio es espontáneo a cierta temperatura (14).

Para poder realizar el estudio de cada uno de estos parámetros se pueden seguir varios caminos. Uno de ellos es el estudio cinético de la reacción, en el cual podemos encontrar el orden de reacción y la constante de velocidad con lo cual se puede deducir la ecuación de velocidad de reacción, con esto datos se puede calcular cada uno de los parámetros de activación de interés.

3. Cinética Química

La base del análisis cinético de una reacción química se encuentra en el hecho experimental de que la evolución entre el estado de reactivos y el de productos tiene lugar en un período de tiempo durante el que se aprecia un cambio en los valores de las concentraciones. Sobre la base de este cambio, la Cinética química introduce el concepto de velocidad de reacción y trata de encontrar la ecuación de velocidad del proceso como una función matemática que permite predecir la evolución de las concentraciones.

En consecuencia, la Cinética química, trata de: a) encontrar cuál es la velocidad con que se desarrolla una reacción; b) encontrar cuáles son los factores que condicionan dicha velocidad; c) deducir la ecuación de velocidad; d) proponer un mecanismo.

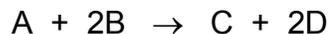
Muchas reacciones llegan al final (es decir, alcanzan el equilibrio termodinámico) en períodos de minutos u horas, en cuyo caso se puede utilizar alguna de las siguientes técnicas.

- 1) Cambios de presión. Una reacción en la que al menos un componente es gaseoso puede ir acompañada de un cambio de presión, por lo que se puede seguir su avance registrando la presión como una función del tiempo.
- 2) Espectroscopía. Tiene un ámbito de aplicación muy amplio. Es especialmente útil cuando una sustancia presenta una absorción característica intensa en una región del espectro UV-Visible.
- 3) Métodos electroquímicos. Si la reacción cambia el número o el tipo de iones presentes en una disolución, se puede seguir controlando la conductividad. Se puede controlar también el pH de la disolución (15).

3. 1 Velocidad de Reacción

La evolución de una reacción química conlleva al hecho de que las cantidades de cada especie química, presente como reactivo o como producto de la reacción, varíe con el tiempo hasta alcanzar el estado final. La variación de la cantidad de uno de tales componentes con respecto al tiempo, se define como velocidad de formación de los productos, o de consumo de los reaccionantes, o, de forma general, como velocidad con respecto a la especie que se considere. Aquella especie que presente menos dificultades experimentales de identificación o valoración (llamada especie de control o de seguimiento), puesto que una vez

conocida la velocidad con respecto a esa especie será posible calcular la velocidad con respecto a esta especie de control, se le suele llamar velocidad de reacción.



La ecuación de velocidad es de la forma simple:

$$v = k [A][B]^2$$

En general, en una reacción elemental, la función de las concentraciones viene dada por el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas cada una de ellas al coeficiente estequiométrico correspondiente.

En el caso de reacciones no elementales, es frecuente encontrar que la ecuación de velocidad es un monomio de la forma

$$v = k [A]^a[B]^b$$

siendo a, b, ... números que dan cuenta de la influencia de cada concentración sobre la velocidad. En general, los órdenes de reacción pueden ser números positivos, negativos, enteros, fraccionarios o cero.

La razón de que no sea condición suficiente habrá que buscarla en el hecho de que si en un mecanismo una de las reacciones elementales es mucho más lenta que todas las demás (paso lento o etapa limitante), será ella la que controle la velocidad global (9).

3. 2 Métodos Experimentales de la Cinética Química

Los factores principales que debe controlar una técnica experimental cinetoquímica son:

- a) Temperatura.

- b) Tiempo de reacción.
- c) Concentración de las especies presentes.

3. 2. 1 Control de la Temperatura

La necesidad de este control viene impuesta porque, tal como ya se ha dicho, la ecuación de velocidad incluye siempre una o varias constantes que son funciones de dicha variable y por tanto la velocidad va a depender de ella. Por esta razón durante un experimento es necesario saber si una reacción transcurre de forma isotérmica o adiabática a la hora de analizar los resultados experimentales.

En una gran mayoría de casos los estudios cinéticos se hacen en condiciones isotérmicas, lo cual impone la necesidad de disponer de un termostato cuyas características vendrán impuestas fundamentalmente por el margen de temperatura en que se utilice.

3.2.2 Control del Tiempo de Reacción

La técnica adecuada de medida de tiempo vendrá impuesta por la mayor o menor velocidad con que la reacción se verifique. Un parámetro adecuado, para dar cuenta de la rapidez de una reacción, es el tiempo de semireacción que corresponde al tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad, y que se representa por $t_{1/2}$.

3.2.3 Control de la Concentración

La técnica experimental adecuada para determinar la concentración de una de las especies químicas en un instante determinado del transcurso de la reacción vendrá impuesta por dos factores: naturaleza física y química de la especie, y velocidad de la reacción.

Según la naturaleza, la medida de la composición del sistema reaccionante puede hacerse con: métodos químicos de análisis cuantitativo o métodos instrumentales.

Los métodos químicos imponen la necesidad de hacer medidas discontinuas mediante toma de muestras del sistema reaccionante y congelado de la reacción.

Los métodos instrumentales son indudablemente los más adecuados. Las magnitudes físicas susceptibles de ser utilizadas son muchas y variadas y así podemos citar:

Termodinámica: presión, conductividad térmica, dilatación, etc.

Eléctricas: conductividad, potenciometría, polarografía, etc.

Ópticas: polarimetría, espectrofotometría, etc.

En cuanto a la velocidad de la reacción, las técnicas experimentales podemos clasificarlas en dos grupos: discontinuas y continuas.

Las primeras, y tal como ya se ha indicado, consisten en analizar muestras tomadas del sistema reaccionante a diferentes tiempos y son válidas para seguir reacciones con $t_{1/2}$ no inferior a media hora, puesto que el error que se introduce en el tiempo, debido al proceso de toma y vaciado de la muestra, puede ser considerable cuando la reacción es más rápida.

En el caso de reacciones con $t_{1/2}$ entre media hora y 1 min., es necesario disponer de un dispositivo gráfico en el cual una señal eléctrica, procedente del aparato de medida de la propiedad física, se representa gráficamente de forma automática frente al tiempo. Con dispositivos de alta velocidad se pueden seguir reacciones con $t_{1/2}$ inferior al segundo.

Para reacciones con $t_{1/2}$ inferior a 1 s, las técnicas son diferentes de las indicadas hasta ahora y pueden resumirse en dos grandes tipos:

- a) Técnicas de flujo.
- b) Técnicas de relajación.

3.3 Determinación de la Ecuación de Velocidad

El análisis de los resultados experimentales tiene por objetivo deducir la forma matemática de la ecuación de velocidad que se ajusta a los mismos. Ahora bien, la velocidad de la reacción está de forma general, influida por numerosos factores, entre los que pueden citarse como más destacables los siguientes:

- i. Concentración de reactivos.
- ii. Concentración de productos.
- iii. Concentración de catalizadores.
- iv. Temperatura.
- v. Presión.
- vi. Constantes dieléctricas del medio.
- vii. Intensidad iónica.
- viii. Viscosidad.

El análisis simultáneo de la influencia de todos los factores es imposible, por lo que se recurre a realizar experimentos en los que se mantienen constantes todos los parámetros excepto las concentraciones que pasan a ser las variables que se analizan.

En estas condiciones, la metodología más adecuada para deducir la ecuación de velocidad se basa en aplicar a las medidas de concentración y tiempo una ecuación teórica correspondiente a un mecanismo de reacción supuesto (9).

3.3.1 Determinación del Orden y la Constante de Velocidad

Necesitamos conocer la estequiometría de la reacción y debemos poder medir la concentración de los productos o de los reaccionantes. Para conocer el orden de la reacción respecto a cada reaccionante, necesitamos medir una propiedad que sea directamente proporcional a la concentración. Excepto para las reacciones de primer orden, siempre necesitamos conocer concentraciones para obtener las constantes de velocidad.

3.3.2 Gráficos Directos de los Datos

Un gráfico de concentración versus tiempo, puede dar la clave para saber el orden de la reacción. Si el gráfico es una línea recta, indica una reacción de orden cero. Si resulta una curva se puede plotear Log concentración (c) versus tiempo, o $1/\text{concentración}$ versus tiempo. Cada uno de estos tratamientos matemáticos para convertir la línea curva en recta, corresponde a un orden de reacción. Al tener una línea recta la pendiente de la misma corresponde a la constante de velocidad.

3.3.3 Gráficos de Velocidad Versus Concentración (Diferenciación de Datos)

Midiendo la inclinación del gráfico de concentración versus tiempo, uno puede determinar la velocidad de la reacción a distintos tiempos. Estas velocidades se pueden presentar versus la correspondiente concentración del reaccionante, en un intento por deducir la forma de la ley de velocidad. Este método requiere de muchos puntos experimentales o de una curva continua.

3.3.4 Método de la Velocidad Inicial

Se mide la velocidad durante las etapas iniciales de la reacción. La concentración no cambia mucho con el tiempo y ella puede remplazarse en la ecuación de la velocidad por la concentración inicial (16).

3.3.5 Método de Integración

El fundamento del método consiste en suponer la forma de ecuación diferencial con órdenes parciales definidos. La integración de esta ecuación permitirá deducir una relación funcional entre la concentración y el tiempo, e introducirá las constantes de velocidad como parámetros a determinar, mediante el ajuste de las medidas experimentales a la ecuación de velocidad integrada.

En general, el método de integración se aplica suponiendo la forma de ecuación diferencial y los órdenes parciales y comprobando que los datos experimentales cumplen la correspondiente ecuación integrada.

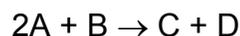
3.3.6 Método Diferencial

El fundamento del método consiste en proponerla forma de la ecuación diferencial de velocidad y comprobar que las medidas de la velocidad de reacción se ajustan a la función de las concentraciones que se supone.

La expresión de una ecuación diferencial de velocidad tendrá la forma

$$v_A = - \frac{d[A]}{dt} = f [k_i, [\text{Reactivo}], [\text{Producto}]]$$

siendo v_A la velocidad de reacción en el instante t y $f(k_i, [\text{Reactivos}], [\text{Productos}])$ una función de la concentración. El método diferencial tiene como objetivo definir de forma explícita dicha función, así como determinar los valores de las constantes k_i y de los órdenes parciales de reacción. La ecuación de velocidad adecuada será aquella se que mejor ajuste las medidas y a la vez sea capaz de predecir la velocidad en condiciones experimentales diferentes.



se pueden formular, entre otras, las ecuaciones de velocidad:

a) $v_A = k [A]^n$

b) $v_A = k_1 [A]^1 + k_2 [A]^2$

$$c) v_A = \frac{k_1[A]}{1 + k_2[A]}$$

El ajuste de los valores de v_A a las funciones indicadas puede realizarse mediante un tratamiento numérico de regresión no lineal aplicando los datos experimentales directamente a la función supuesta o por representación gráfica de la función linealizada.

Así, las ecuaciones supuestas se pueden linealizar en las formas:

Ecuación de la recta $y = mx + b$.

- a) $\lg v_A = n \lg[A] + \lg k$
- b) $v_A / [A] = k_2[A] + k_1$
- c) $1/v_A = 1/k_1 * 1/[A] + k_2/k_1$

y si alguna de ellas es la ecuación de velocidad correcta, la representación gráfica correspondiente será una recta.

Ahora bien, la ecuación de velocidad puede reducirse a una forma más simple, si en una experiencia la concentración de B, se hace mucho mayor que la de A (por Ej., 100 veces mayor). En esta condiciones se puede aceptar como válida la aproximación de que prácticamente la concentración de B no habrá variado cuando la de A haya descendido a cero. En tal caso se puede escribir

$$- d[A]/ dt = k' [A]^a$$

en la que

$$k' = k [B]_o^b$$

La ecuación diferencial anterior es mucho más fácil de tratar que la primitiva tanto por el método integral como por el diferencial, que permitirán determinar los valores de k' y a .

El método indicado se conoce como método de aislamiento, y es muy utilizado en la práctica; incluso es aplicable a aquellas reacciones cuya estequiometría se desconoce (9).

3.4 Orden de Reacción

3.4.1 Reacciones de Primer Orden

Según la ley de acción de masas la velocidad de cualquier reacción monomolecular



$$\frac{-d C_A}{dt} = k_1 C_A$$

C_A = concentración de A.

$$C_A = a - x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)$$

La velocidad de una reacción de primer orden, en función de la concentración inicial y de la cantidad de sustancia que ha reaccionado. Al integrar la ecuación teniendo en cuenta que al comenzar la reacción $t = 0$ y $x = 0$, y que después de un tiempo t , $a = x$, resulta:

$$[-\ln (a - x)]^x_0 = [k_1 t]^t_0$$

$$\ln a / (a-x) = k_1 t$$

$$\ln (a -x) = -k_1 t + \ln a$$

Como para cualquier experimento a es una constante, una gráfica de $\ln (a - x)$ contra t nos da una línea recta, en la cual la intersección en el eje y será el $\ln a$ y la pendiente es $-k_1$. Por lo tanto, cuando se construye una gráfica a partir de los

datos experimentales y se obtiene una relación lineal, tenemos una reacción de primer orden.

3.4.2 Reacciones de Segundo Orden

Una reacción bimolecular cualquiera se representa en general así



La ecuación que debe obedecer cualquier reacción de segundo orden, y que se simplifica si A y B se encuentran presentes en igual concentración inicial o cuando A y B son iguales, como en el caso



En estas condiciones la ecuación se reduce a

$$V_A = k_2 C_A^2$$

$$C_A = (a - x)$$

$$dx / dt = k_2 (a - x)^2$$

y por integración se transforma en

$$(1 / a-x) = k_2 t + 1/a$$

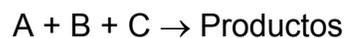
$$(1/ a-x) - (1/a) = k_2 t$$

$$(x / at (a-x)) = k_2$$

$$k_2 = 1/at (x / a - x)$$

3.4.3 Reacciones de Tercer Orden

El tipo más general de reacción trimolecular es aquella en que intervienen tres moléculas distintas, es decir,



Si se encuentran presentes todos los reactivos a distintas concentraciones iniciales a, b, c, y x es el decremento de concentración de cada uno, al cabo del tiempo t, resulta la ecuación de la velocidad de orden tercero siguiente:

$$dx / dt = k_3 (a - x) (b-x) (c-x)$$

La forma integrada es muy compleja.

El caso más sencillo es una reacción del tipo



o la reacción cuando a = b= c. Todos los reactivos están en igual proporción. Entonces la ecuación de la velocidad es

$$dx /dt = k_3 (a - x)^3$$

y por integración

$$k_3 = 1/2t ((1 / (a - x)^2) - (1 - a^2))$$

(11).

3.5 Influencia del Disolvente

El procedimiento que se adopta supone el cálculo de la variación de energía libre que tiene lugar en una reacción al pasar del estado inicial al estado activado. Según la teoría de las velocidades absolutas la constante de velocidad está ligada a la energía libre de activación por la ecuación:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G / RT}$$

h = constante de Planck 6.6256×10^{-28} J.

G = energía libre de Gibbs.

R=constante de los gases ideales 8.314 J/K*mol.

T = temperatura.

k = constante de velocidad.

En el caso de reacciones entre iones, las interacciones electrostáticas contribuyen con más importancia a la energía libre de activación.

Según este tratamiento sencillo los iones cargados se consideran como esferas conductoras, y el disolvente, como un dieléctrico continuo con una constante dieléctrica fija (ϵ). Aunque este tratamiento implica una simplificación de algo grande, ha resultado sorprendentemente útil, y conduce con certeza a conclusiones que son válidas en un sentido semicuantitativo.

La ecuación conduce a la predicción de que el logaritmo de la constante de velocidad de una reacción entre iones debe variar linealmente con la inversa de la constante dieléctrica. Sobre esto se han hecho muchos ensayos, en particular haciendo que la reacción tenga lugar en una serie de disolventes mezclados con diferentes constantes dieléctricas. En conjunto, la relación se cumple con una buena aproximación, aunque usualmente hay serias desviaciones para constantes dieléctricas muy bajas (17).

3.6 Ecuación de Arrhenius

La primera relación entre temperatura y constante de velocidad, fue deducida por Hood en 1884, al encontrar que la representación de $\ln k$ versus $1/T$ daba una recta de ecuación:

$$\ln k = B - C/T$$

k = constante de velocidad.

T = temperatura.

B = parámetro de Arrhenius (energía de activación).

C = parámetro de Harcourt y Esson.

La aplicación de la ecuación anterior a los datos experimentales de que se disponía en la época, permite a Arrhenius introducir el concepto de Energía de Activación Experimental (E_a), como

$$E_a = -R \left(\frac{d \ln k}{d(1/T)} \right)$$

siendo R la constante de los gases y expresándose E_a en unidades de energía por mol (energía de activación). La integración de la ecuación anterior permite establecer que

$$\ln k(T) = \ln A - (E_a / R) * (1 / T)$$

Siendo $k(T)$ la constante de velocidad a la temperatura T , y A un parámetro cuyo valor sería el de la constante de velocidad a una temperatura tal que la energía de activación no sea el factor que limite la efectividad del encuentro.

La determinación experimental de E_a y A puede hacerse a partir de la representación de $\ln k$ versus $1/T$ puesto que, si se cumple la Ecuación de Arrhenius, qué ya será una recta de pendiente $-(E_a/R)$ y ordenada en el origen $\ln A$.

Cuando la representación de $\ln k$ versus $1/T$ no es lineal, la causa puede estar en que E_a y A no sean independientes de la temperatura o en que la reacción transcurra por un mecanismo complejo o en un cambio de mecanismo dentro del margen de temperatura estudiado. En el primer caso, la ecuación de Arrhenius tendrá la forma:

$$k = A * T \exp (-E_a/RT)$$

k = Constante de velocidad.

A = Constante de Arrhenius. (constante de velocidad a una temperatura determinada).

T= Temperatura.

Ea = Energía de activación.

R = Constante de los gases ideales.

Y en general la representación de $\ln k$ en función de $1/T$ será una curva (9).

3.7 Ecuación de Eyring

La ecuación es construida en base a la teoría de colisiones, según la teoría de las colisiones dos moléculas chocan produciendo una cierta energía de colisión, la cual puede ser la necesaria para poder llegar a un estado de transición y luego terminar en los productos. Si esta energía no es la necesaria no llegarían los reactivos al estado de transición y regresarán a los reactivos.

ΔH es la entalpía definida entre complejo activado y los reactivos, esta entalpía es llamada entalpía de activación. S es la entropía, es la magnitud de aleatoriedad o desorden en un sistema, la diferencia de entropías entre reactantes y complejo activado es llamado Entropía de activación ΔS .

Según la ecuación de Eyring $\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$

ΔG = Energía libre de Gibas.

ΔH = Entalpía.

ΔS = Entropía.

Con un arreglo matemático la expresión de la ecuación de Eyring se puede expresar:

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H}{R} * \frac{1}{T} + \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S}{R}$$

Si graficamos $\ln (k / T)$ versus $1/T$ encontramos que la pendiente es $m = -\frac{\Delta H}{R}$. El valor de R es de 8.314 J / mol *K.

Usando el valor del intercepto en y cuando x igual a 0 se obtiene que

$$Y = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S}{R}$$

k_b = Constante de Boltzmann's = $1.381 \text{ E } -23 \text{ J / K}$.

h = Constante de Plank = $6.6256 \text{ E } - 28$.

Si los valores E_a y ΔH son pequeños, la velocidad de reacción será rápida.

Si los valores E_a y ΔH son grandes, la velocidad de reacción será lenta.

Si el $\ln A$ es pequeño, corresponde a un valor muy negativo ΔS y da una velocidad de reacción lenta.

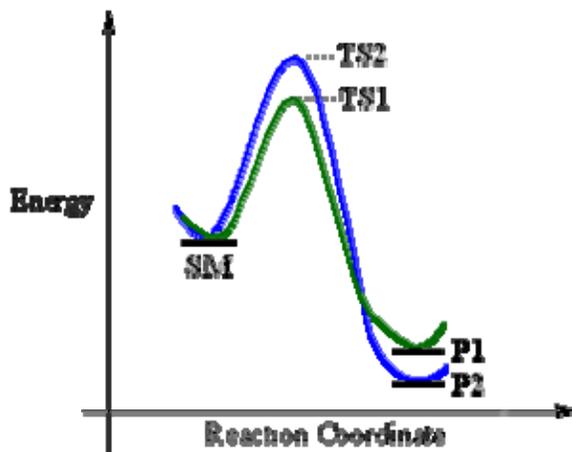
Si $\ln A$ es grande, corresponde a un valor positivo de ΔS y da una velocidad de reacción rápida (19).

3.8 Control termodinámico y cinético de los productos

El resultado potencial de una reacción normalmente se influencia por dos factores:

1. La estabilidad relativa de los productos (es decir los factores termodinámicos).
2. La cantidad formada del producto (es decir los factores cinéticos).

Considere el caso dónde un reactivo, SM, puede reaccionar para dar dos productos diferentes, P1 y P2 vía las sendas diferentes (representó por el verde y las líneas azules).



3.8.1 Producto Cinético

Reacción 1 (verde) genera P1.

Ésta será la reacción más rápida desde que tiene un estado de la transición más estable, TS1, y por consiguiente una más baja energía de activación. Así que P1 es el producto cinético.

3.8.2 Producto termodinámico

Reacción 2 (azul) genera P2.

P2 es el producto más estable desde que está con una energía más baja que P1. Así que P2 es el producto termodinámico.

3.8.3 Alteraciones en Temperatura

Al alterar la temperatura de la reacción:

1. A temperatura baja, la reacción procede preferentemente a lo largo del camino verde a P1 y no tiene la suficiente energía para regresar SM, es decir es irreversible, la proporción del producto de la reacción se dicta por la velocidad de formación de P1 y P2, el k_1 y k_2 .

2. En algunos casos si la temperatura es ligeramente más alta, la reacción pondrá ser reversible mientras la reacción 2 irreversible. Así aunque P1 se

puede formar inicialmente, con el tiempo revertirá a SM y reaccionará para dar el P2 más estable.

3. A temperatura alta, ambas reacciones, 1 y 2, son reversibles y la proporción del producto de la reacción se dicta por las constantes de equilibrio para P1 y P2, K_1 , K_2 .

En resumen:

En la temperatura baja, la reacción está bajo el mando cinético (la proporción, las condiciones irreversibles) y el producto en mayor porcentaje es el de la reacción más rápida.

En la temperatura alta, la reacción está bajo el mando termodinámico (el equilibrio, las condiciones reversibles) y el producto mayor es el sistema más estable (20).

Si el producto de una reacción se gobierna por el equilibrio del sistema, es decir si la formación del producto termodinámico es más estable, se dice que la reacción es controlada termodinámicamente.

Si la composición del producto se gobierna por la competitividad de formación de los productos, es decir si el producto con la energía de activación más baja se forma, se dice que la reacción está bajo el mando cinético.

Si una reacción puede estar bajo el mando cinético o termodinámico. Bajo condiciones cuidadosamente controladas de temperatura, la reacción puede detenerse en el producto cinético. Bajo las condiciones de temperaturas más altas, el producto es termodinámico.

Si la energía de activación de los productos termodinámicos y cinéticos es muy similar, el producto cinético es ligeramente más favorecido.

El control termodinámico y cinético de los productos nos puede ayudar a tener reacciones selectivas para los alquenos. Estas dos formas de controlar los productos, se pueden lograr con el estudio de los parámetros de activación como la energía activación, la entropía y la entalpía, en diferentes condiciones de reacción como temperatura, tipo de solvente y sustrato. (21).

IV. JUSTIFICACIÓN

Los alquenos son compuestos orgánicos que se pueden encontrar en toda la naturaleza, pueden tener diferentes utilidades como una fuente de vitaminas, insecticidas, hormonas, etcétera. Los alquenos pueden ser clasificados de diferentes formas, una de ellas es si presentan una estructura cíclica o lineal, que a su vez se subdivide por el número de grupos unidos al doble enlace.

Un problema que se tiene con los compuestos que poseen en su estructura más de un tipo de alqueno, es el tener una reacción selectiva, la cual ataque un tipo de alqueno en específico.

Una posible solución a este problema es el manejo de un control termodinámico y cinético sobre una reacción en específico. Lo que se persigue con este control es tener una reacción sobre alquenos, la cual genere una diferencia en los factores termodinámicos como los parámetros de activación (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs), con el cambio de condiciones de reacción (temperatura, polaridad del medio y tipo de sustrato (alqueno)), los cuales repercutirían en factores cinéticos (velocidad de reacción). Si se consigue tener una diferencia significativa entre estos factores antes mencionados, se podría manejar la reacción para que la misma se realice sobre un tipo específico de alqueno, en un compuesto que presente diferentes tipos de alquenos.

La reacción escogida es la bromación de alquenos, la cual tiene diversas ventajas sobre otras reacciones, como lo son: el fácil monitoreo de la reacción por métodos espectrofotométricos, lo sencillo de la reacción, la generación de un centro activo para llevar a cabo otro tipo de reacciones sobre el producto generado, entre otras ventajas.

El campo que abarca este estudio es muy grande, pero el trabajo se centró en el análisis de los parámetros de activación, por la variación de las condiciones

de reacción en la bromación de alquenos lineales mono sustituidos y cíclicos no sustituidos. La limitación sobre el tipo de alqueno a trabajar se debe a la poca cantidad de alquenos a los cuales se tiene acceso.

Al establecer una diferencia significativa entre los parámetros de activación, se puede recomendar un seguimiento de este estudio para poder trabajar sobre alquenos diferentes a los propuestos en este estudio, que sean más comunes en la naturaleza.

V. OBJETIVOS

1. Generales

Encontrar diferencia en los parámetros de activación (entalpía, entropía y energía de activación) para la reacción de bromación de alquenos monosustituidos y cíclicos no sustituidos (1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, ciclopenteno y ciclohexeno), modificando las condiciones de reacción (temperatura, polaridad del solvente y tamaño del alqueno).

2. Específicos

2.1 Variar la temperatura (25, 10 y 0 °C), para poder determinar las variaciones de los parámetros de activación obtenidos.

2.2 Aumentar la polaridad del medio, con la variación del tipo del solvente utilizado en la reacción (tetracloruro de carbono constante dieléctrica 2.2, cloroformo constante dieléctrica 4.8 y diclorometano constante dieléctrica 9.1), para determinar las variaciones que se producen sobre los parámetros de activación.

2.3 Incrementar el tamaño de la estructura de los alquenos y tipo de alqueno (cíclico o lineal monosustituido), con el objetivo de observar si el aumento de la cadena carbonada ejerce una variación sobre los parámetros de activación.

2.4 Comparar los parámetros de activación de alquenos lineales monosustituidos con alquenos cíclicos de igual número de carbonos, y observar una diferencia en sus parámetros de activación.

VI. HIPÓTESIS

1. En la reacción de bromación de alquenos, la modificación del tipo de sustrato, producirá variaciones en los parámetros de activación (energía de activación, entropía y entalpía).
 - a. En la reacción de bromación de alquenos, la modificación de la polaridad del medio, producirá variaciones en los parámetros de activación.
 - b. En la reacción de bromación de alquenos la modificación de la temperatura de trabajo, produce variaciones en los parámetros de activación.
 - c. La combinación de la modificación de temperatura, polaridad del medio y sustrato trabajado dará una variación en los parámetros de activación a investigar.

VII. MATERIALES Y METODOS

1. Universo del Trabajo

El universo de trabajo lo constituyen los alquenos monosustituídos y cíclicos no sustituidos.

1.2 Muestra

La muestra de trabajo la constituyen alquenos monosustituidos 1-penteno, 1-hexeno y 1-hepteno, y cicloalquenos no sustituidos ciclopenteno y ciclohexeno.

2. Materiales y Métodos

2.1 Recursos Humanos:

Investigador: Br. Walter Adolfo Bran Gómez

Asesor: Licda. Diana Pinagel

2.2 Recursos Materiales:

2.2.1 Cristalería:

- Tubos de ensayo 13 mm x 10 cm.
- Vasos de precipitación 100, 250 y 600 mL.
- Varillas de Vidrio.
- Equipo esmerilado 24/40.
- Pipetas volumétricas 0.5, 1, 4 y 6 mL.
- Pipetas serológicas de 0.5 mL.
- Microjeringa de 25 microlitros.
- Balones aforados de 50 y 250 mL.

2.2.2 Equipo:

- Gradilla para tubos de ensayo.
- Estufa con agitación magnética.

- Manta con calefacción.
- Pipeteadores manuales.
- Cronómetro.
- Refrigeradora.
- Espectrofotómetro CARY 50 BIO de Varian.
- Refractómetro Erma No. 16623.
- Pinzas universales.
- Soportes universales.
- Termómetro 400 a -150 °C Checktemp.

2.2.3 Reactivos

- Alquenos utilizados 1-penteno pureza 95%, 1-hexeno pureza 97%, 1-hepteno pureza 97%, ciclopenteno pureza 97% y ciclohexeno pureza 99%.
- Solventes: diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, etanol 95% y etilenglicol.
- Bromo molecular.
- Acetona.

2.2.4 Otros:

- Guantes.
- Bata blanca.
- Mascarilla con filtros de carbón.
- Careta de laboratorio.

2.3 Recursos Institucionales:

- Departamento de Química Orgánica Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Departamento de Físicoquímica Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala.

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Purificación de reactivos.

- La forma como fueron purificados los reactivos se realizó por destilación simple de cada uno.
- Para verificar el grado de pureza de cada uno de los reactivos se realizó un análisis de su índice de refracción por medio de un refractómetro, tomando como válido una desviación de ± 0.00005 del valor teórico.
- Por último se almacenaron en frascos color ámbar.

3.2 Preparación de reactivos específicos a utilizar.

3.2.1 Alquenos

- Los alquenos fueron preparados en una concentración de 4×10^{-2} Molar en cada uno de los solventes (diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono).

Nota: tomar en cuenta densidades y porcentaje de pureza.

3.2.2 Bromo

- El bromo fue preparado en una concentración de 4×10^{-4} Molar en cada uno de los solventes.

Nota: Se debe tener una concentración de los alquenos 100 veces la del bromo.

3.2.3 Descripción de los Aparatos a Utilizar.

3.2.3.1 Reactor.

- El sistema a utilizar es un baño de maría el cual contiene hielo o agua dependiendo de la temperatura.
- Dentro del baño se tiene un vaso de precipitación de 600 ml el cual contiene agua.
- Introducido en el vaso de precipitación se tiene 2 tubos de ensayo de 20 ml, los cuales contenía los reactivos:

Tubo 1. 2 ml de solvente más 2 ml de bromo disuelto en el solvente a utilizado.

Tubo 2. 2 ml de alqueno diluído en el mismo solvente utilizado en el bromo.

- También dentro del vaso de precipitación se coloca un termómetro para indicar la temperatura para cada reacción.
- Todo lo anterior sostenido por una tapadera de un material aislante forrado de papel aluminio.

3.2.3.2 Sistema de Agitación.

- El sistema de agitación para los tubos de ensayo consta de un magneto y una estufa con agitación magnética.

3.3 Metodología

- Se coloca en cada uno de los tubos los reactivos indicados anteriormente (tubo 1 mezcla de alqueno + solvente, tubo 2 mezcla de bromo + solvente, el solvente utilizado en las dos mezclas es igual).
- Reposar los reactivos por 5 minutos hasta alcanzar la temperatura deseada.
- Iniciar la agitación.
- Con un bulbo y una pipeta volumétrica se añaden los 2 ml de la solución de alqueno dentro del tubo que contiene el bromo con los 2 ml del solvente.
- Al mismo tiempo de agregar el alqueno se activa el programa del espectrofotómetro CARY para el seguimiento del decaimiento de la coloración del bromo.
- El programa del espectrofotómetro CARY, realiza el seguimiento de la reacción, y calcula la constante de velocidad y el orden de la misma.
- Con la constante de velocidad se puede aplicar las ecuaciones de Arrhenius y Eyring obteniendo los parámetros de activación deseados.
- Terminado el proceso se realiza el trabajo de análisis fisicoquímico y estadístico.
- Presentación e interpretación de resultados.

3.4 Generalidades del Programa

- Se indica al programa que la región de análisis es de 250-450 nm.
- El tipo de análisis debe ser avanzado para las reacciones de primero y segundo orden.
- En el reporte se solicita la tabla de datos de X y Y (tiempo vrs. absorbancia) para trabajar el análisis fisicoquímico.
- Se solicita al programa indicar en el reporte el valor de la constante de velocidad de la reacción trabajada.

Nota: La reacción se siguió por el decaimiento de la absorbancia del bromo el cual se detecta a una longitud de 409 nm. (22).

4. Diseño Estadístico

4.1 Diseño Factorial:

Los diseños factoriales manipulan 2 o más niveles de presencia en cada una de las variables independientes. Han sido sumamente utilizados en la investigación del comportamiento. La construcción básica de un diseño factorial consiste en que todos los niveles de cada variable independiente son tomados en combinación con todos los niveles de las otras variables independientes.

Los diseños factoriales son sumamente útiles porque permiten al investigador evaluar los efectos de cada variable independiente sobre la dependiente por separado y los efectos de las variables independientes conjuntamente. A través de estos diseños se pueden observar los efectos de interacción entre las variables independientes.

- Investigación Experimental
 - Diseño factorial
 - Tipo 5 x 3 x 3

- Variables Independientes.
 - Sustrato.
 - 1-penteno.
 - 1-hexeno.
 - 1-hepteno.
 - Ciclopenteno.
 - Ciclohexeno.
 - Solvente.
 - Tetracloruro de Carbono.
 - Cloroformo.
 - Diclorometano.
 - Temperatura.
 - 25 ° C.
 - 10 ° C.
 - 0 ° C.
- Variables Dependientes.
 - Energía de Activación.
 - Entropía.
 - Entalpía.
 - Energía libre de Gibbs
- Tipo de muestreo
 - Por conveniencia.
- Número de réplicas 3.

4.2 Análisis de Resultados:

Los resultados obtenidos se analizaron por medio de análisis de varianzas, determinando si existe interacción de las muestras según la modificación de las variables como polaridad de solvente, temperatura, tipo de sustrato. Si existieran diferencias significativas en cualquier caso, que lo refleje el análisis de varianzas, se realizan pruebas de intervalos múltiples de Duncan.

VIII. RESULTADOS

Los resultados están compuestos por una gran cantidad de tablas y gráficas las cuales tienen el siguiente orden:

1. Clave que presentarán tanto los alquenos, solventes y temperaturas trabajadas. Esto fue realizado solamente para facilitar el análisis estadístico.
2. Presenta las abreviaturas de las dimensionales trabajadas en los resultados.
3. La tabla 1 muestra todos los parámetros de activación y constante de velocidad obtenidas por medio de la ecuación de Arrhenius y Eyring, en las diferentes reacciones de bromación.
4. En las tablas 2, 3 y 4 se encuentran los análisis estadísticos hechos para el parámetro de activación de la energía de activación, además los gráfica 1 y 2 de las comparaciones múltiples para este parámetro.
5. La gráfica 3 presenta el diagrama de interacción alqueno-solvente para la energía de activación.
6. Las tablas 5, 6 y 7 se presenta el análisis factorial sobre la entalpía, como las gráficas 4 y 5 diagrama de comparaciones múltiples.
7. La gráfica 6 muestra el diagrama de interacción alqueno-solvente para la entalpía.
8. Las tablas 8 y 9 presentan el análisis estadístico para el parámetro de activación de la entropía.
9. La gráfica 7 muestra el diagrama de interacción alqueno-solvente para la entropía.
10. Las tablas 10 y 11 muestran el análisis estadístico para la energía libre de Gibbs.
11. Por último se presenta la gráfica del diagrama de interacción alqueno-solvente para la energía libre de Gibbs.

Alqueno	No.	Solvente	No.	Temp.	No.
Penteno	1	CH ₂ Cl ₂	1.00	273.15 K	1.00
Hexeno	2	CHCl ₃	2.00	283.15 K	2.00
Hepteno	3	CCl ₄	3.00	298.15 K	3.00
Ciclopenteno	4				
Ciclohexeno	5				

Nomenclatura de dimensionales:

K=grados kelvin.

J=joules.

mol= moles.

s=segundos.

Tabla 1. Resultados de parámetros de activación

No.	Alqueno	Solvente	T	Const. Vel. s-1	Ea J/mol	ΔH J	ΔS J/K	ΔG J
1	1	1	1	10.8	11585.9	9211.4	-75.5	29837.4
2	1	1	1	10.3	12290.9	9916.4	-73.2	29914.0
3	1	1	1	10.8	11506.4	9131.9	-75.7	29815.6
4	1	1	2	14.4	11585.9	9211.4	-75.5	30592.5
5	1	1	2	14.4	12290.9	9916.4	-73.2	30646.1
6	1	1	2	14.7	11506.4	9131.9	-75.7	30572.8
7	1	1	3	16.7	11585.9	9211.4	-75.5	31725.2
8	1	1	3	16.4	12290.9	9916.4	-73.2	31744.3
9	1	1	3	16.7	11506.4	9131.9	-75.7	31708.6
10	1	2	1	8.6	4803.5	2429.0	-102.6	30449.3
11	1	2	1	8.6	5145.0	276.3	-101.3	27955.5
12	1	2	1	8.0	6390.0	4015.5	-97.3	30580.0
13	1	2	2	9.1	4803.5	2429.0	-102.6	31475.1
14	1	2	2	9.1	5145.0	276.3	-101.3	28968.8
15	1	2	2	9.1	6390.0	4015.5	-97.3	31552.5
16	1	2	3	10.3	4803.5	2429.0	-102.6	33013.9
17	1	2	3	10.4	5145.0	276.3	-101.3	30488.8
18	1	2	3	10.1	6390.0	4015.5	-97.3	33011.3
19	1	3	1	0.5	112661.3	110286.8	266.2	37585.9
20	1	3	1	0.5	110987.4	108612.9	260.4	37489.6
21	1	3	1	0.5	112654.7	110280.2	266.0	37614.0
22	1	3	2	1.4	112661.3	110286.8	266.2	34924.4
23	1	3	2	1.4	110987.4	108612.9	260.4	34885.8
24	1	3	2	1.4	112654.7	110280.2	266.0	34953.7
25	1	3	3	28.1	112661.3	110286.8	266.2	30932.0
26	1	3	3	28.3	110987.4	108612.9	260.4	30980.0
27	1	3	3	27.9	112654.7	110280.2	266.0	30963.3
28	2	1	1	6.2	22516.6	20142.1	-38.8	30747.7

29	2	1	1	6.4	24475.7	22101.2	-31.6	30742.2
30	2	1	1	6.3	24334.8	21960.3	-32.2	30752.6
31	2	1	2	14.7	22516.6	20142.1	-38.8	31136.0
32	2	1	2	14.7	24475.7	22101.2	-31.6	31058.5
33	2	1	2	14.7	24334.8	21960.3	-32.2	31074.5
34	2	1	3	15.0	22516.6	20142.1	-38.8	31718.4
35	2	1	3	16.4	24475.7	22101.2	-31.6	31533.0
36	2	1	3	16.2	24334.8	21960.3	-32.2	31557.3
37	2	2	1	1.1	61879.8	59505.3	90.4	34807.6
38	2	2	1	1.2	57430.6	55056.1	74.6	34670.0
39	2	2	1	1.3	55595.8	53221.3	68.5	34521.8
40	2	2	2	4.0	61879.8	59505.3	90.4	33903.4
41	2	2	2	3.9	57430.6	55056.1	74.6	33923.7
42	2	2	2	4.0	55595.8	53221.3	68.5	33837.2
43	2	2	3	11.4	61879.8	59505.3	90.4	32547.2
44	2	2	3	10.3	57430.6	55056.1	74.6	32804.2
45	2	2	3	10.4	55595.8	53221.3	68.5	32810.3
46	2	3	1	0.4	18356.5	15982.1	-77.8	37233.7
47	2	3	1	0.4	18567.9	16193.4	-77.1	37266.1
48	2	3	1	0.4	18602.6	16228.1	-77.2	37301.7
49	2	3	2	0.7	18356.5	15982.1	-77.8	38011.7
50	2	3	2	0.6	18567.9	16193.4	-77.1	38037.6
51	2	3	2	0.6	18602.6	16228.1	-77.2	38073.2
52	2	3	3	0.8	18356.5	15982.1	-77.8	39178.8
53	2	3	3	0.8	18567.9	16193.4	-77.1	39194.8
54	2	3	3	0.8	18602.6	16228.1	-77.2	39230.4
55	3	1	1	5.9	24434.9	22060.4	-32.9	31053.8
56	3	1	1	5.9	24514.1	22139.6	-32.7	31062.3
57	3	1	1	5.9	24400.5	22026.0	-33.1	31054.2
58	3	1	2	11.4	24434.9	22060.4	-32.9	31383.0
59	3	1	2	11.4	24514.1	22139.6	-32.7	31388.9
60	3	1	2	11.4	24400.5	22026.0	-33.1	31384.7
61	3	1	3	15.0	24434.9	22060.4	-32.9	31876.9
62	3	1	3	15.0	24514.1	22139.6	-32.7	31878.9
63	3	1	3	15.0	24400.5	22026.0	-33.1	31880.5
64	3	2	1	1.3	57464.7	55090.2	74.0	34869.6
65	3	2	1	1.3	57360.1	54985.6	73.7	34859.7
66	3	2	1	1.3	57913.2	55538.7	75.6	34899.9
67	3	2	2	2.8	57464.7	55090.2	74.0	34129.3
68	3	2	2	2.8	57360.1	54985.6	73.7	34122.9
69	3	2	2	2.8	57913.2	55538.7	75.6	34144.3
70	3	2	3	10.5	57464.7	55090.2	74.0	33018.9
71	3	2	3	10.5	57360.1	54985.6	73.7	33017.7
72	3	2	3	10.5	57913.2	55538.7	75.6	33010.9
73	3	3	1	0.2	29653.2	27278.7	-41.2	38523.7

74	3	3	1	0.2	28770.4	26395.9	-44.2	38465.3
75	3	3	1	0.2	29044.6	26670.1	-43.2	38478.9
76	3	3	2	0.5	29653.2	27278.7	-41.2	38935.3
77	3	3	2	0.5	28770.4	26395.9	-44.2	38907.2
78	3	3	2	0.5	29044.6	26670.1	-43.2	38911.2
79	3	3	3	0.7	29653.2	27278.7	-41.2	39552.9
80	3	3	3	0.7	28770.4	26395.9	-44.2	39570.0
81	3	3	3	0.7	29044.6	26670.1	-43.2	39559.7
82	4	1	1	63.6	882.1	-1492.4	-100.3	25891.6
83	4	1	1	63.5	895.0	-1479.5	-100.2	25892.7
84	4	1	1	63.6	877.5	-1497.0	-100.3	25891.1
85	4	1	2	64.7	882.1	-1492.4	-100.3	26894.1
86	4	1	2	64.7	895.0	-1479.5	-100.2	26894.7
87	4	1	2	64.7	877.5	-1497.0	-100.3	26893.8
88	4	1	3	65.7	882.1	-1492.4	-100.3	28397.9
89	4	1	3	65.7	895.0	-1479.5	-100.2	28397.9
90	4	1	3	65.7	877.5	-1497.0	-100.3	28397.8
91	4	2	1	2.9	99547.5	97173.1	241.8	31120.9
92	4	2	1	2.8	99613.8	97239.3	242.0	31125.9
93	4	2	1	2.8	99675.3	97300.8	242.3	31126.6
94	4	2	2	119.5	99547.5	97173.1	241.8	28702.7
95	4	2	2	119.6	99613.8	97239.3	242.0	28705.5
96	4	2	2	120.1	99675.3	97300.8	242.3	28704.0
97	4	2	3	140.2	99547.5	97173.1	241.8	25075.5
98	4	2	3	140.1	99613.8	97239.3	242.0	25074.9
99	4	2	3	140.2	99675.3	97300.8	242.3	25070.0
100	4	3	1	9.6	30788.5	28414.0	-8.4	30710.1
101	4	3	1	9.6	30793.6	28419.1	-8.4	30710.7
102	4	3	1	9.6	30791.7	28417.3	-8.4	30709.8
103	4	3	2	8.2	30788.5	28414.0	-8.4	30794.1
104	4	3	2	8.2	30793.6	28419.1	-8.4	30794.6
105	4	3	2	8.2	30791.7	28417.3	-8.4	30793.7
106	4	3	3	28.2	30788.5	28414.0	-8.4	30920.2
107	4	3	3	28.2	30793.6	28419.1	-8.4	30920.4
108	4	3	3	28.2	30791.7	28417.3	-8.4	30919.6
109	5	1	1	62.6	15262.8	12888.3	-46.8	25678.6
110	5	1	1	62.6	15255.2	12880.7	-46.9	25678.1
111	5	1	1	62.6	15259.9	12885.4	-46.8	25678.4
112	5	1	2	107.2	15262.8	12888.3	-46.8	26146.9
113	5	1	2	107.2	15255.2	12880.7	-46.9	26146.6
114	5	1	2	107.2	15259.9	12885.4	-46.8	26146.8
115	5	1	3	113.4	15262.8	12888.3	-46.8	26849.2
116	5	1	3	113.4	15255.2	12880.7	-46.9	26849.4
117	5	1	3	113.4	15259.9	12885.4	-46.8	26849.3
118	5	2	1	31.6	26823.8	24449.3	-10.1	27210.1

119	5	2	1	31.5	26886.1	24511.6	-9.9	27214.6
120	5	2	1	31.6	26803.2	24428.7	-10.2	27208.8
121	5	2	2	66.6	26823.8	24449.3	-10.1	27311.1
122	5	2	2	66.6	26886.1	24511.6	-9.9	27313.5
123	5	2	2	66.6	26803.2	24428.7	-10.2	27310.6
124	5	2	3	87.8	26823.8	24449.3	-10.1	27462.7
125	5	2	3	87.8	26886.1	24511.6	-9.9	27462.0
126	5	2	3	87.8	26803.2	24428.7	-10.2	27463.2
127	5	3	1	0.7	66425.3	64050.8	104.8	35412.0
128	5	3	1	0.7	66759.9	64385.4	106.0	35438.4
129	5	3	1	0.7	65971.5	63597.0	103.3	35381.9
130	5	3	2	5.1	66425.3	64050.8	104.8	34363.5
131	5	3	2	5.1	66759.9	64385.4	106.0	34378.7
132	5	3	2	5.1	65971.5	63597.0	103.3	34349.0
133	5	3	3	8.5	66425.3	64050.8	104.8	32790.8
134	5	3	3	8.5	66759.9	64385.4	106.0	32789.0
135	5	3	3	8.5	65971.5	63597.0	103.3	32799.6

1. ANALISIS FACTORIAL SOBRE EA

Tabla 2.

Número de observaciones: 135

MSE = 963.467

R Cuadrado = 0.9994

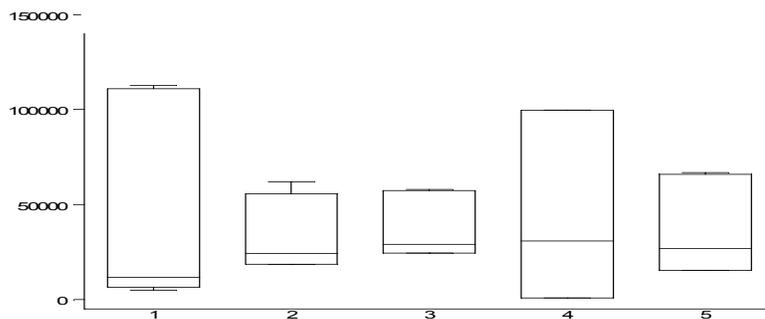
Adj R Cuadrado= 0.9991

Fuente	parcial SS	df	MS	F	Prob >F
Modelo	1.3988E+11	44	3.1791E+09	3424.74	0.0000
Alqueno	2.1865E+09	4	5.4663E+08	588.87	0.0000
Solvente	3.7330E+10	2	1.8665E+10	20107.17	0.0000
Temperatura	5.6574E-19	2	2.8287E+10	0	1.0000
Alqueno/Solvente	1.0036E+11	8	1.2545E+10	13514.86	0.0000
Alqueno/Temperatura	1.7227E-19	8	2.1534E-20	0	1.0000
Solvente/Temperatura	2.1843E-19	4	5.4608E-20	0	1.0000
Alqueno/Solvente/T.	2.45E-19	16	1.5288E-20	0	1.0000
Residual	83544251.3	90	9.2827E+05		
Total	1.3996E+11	134	1.0445E+09		

Tabla 3. Promedios generales de los alquenos:

Sumatorias de Ea

Alqueno	Sumatoria	Desv. Estan	Frecuencia
1	43113.913	49784.91	27
2	33528.93	18059.53	27
3	37061.74	14915.86	27
4	43762.77	42123.2	27
5	36160.84	22306.366	27
Total	38725.637	32318.751	135

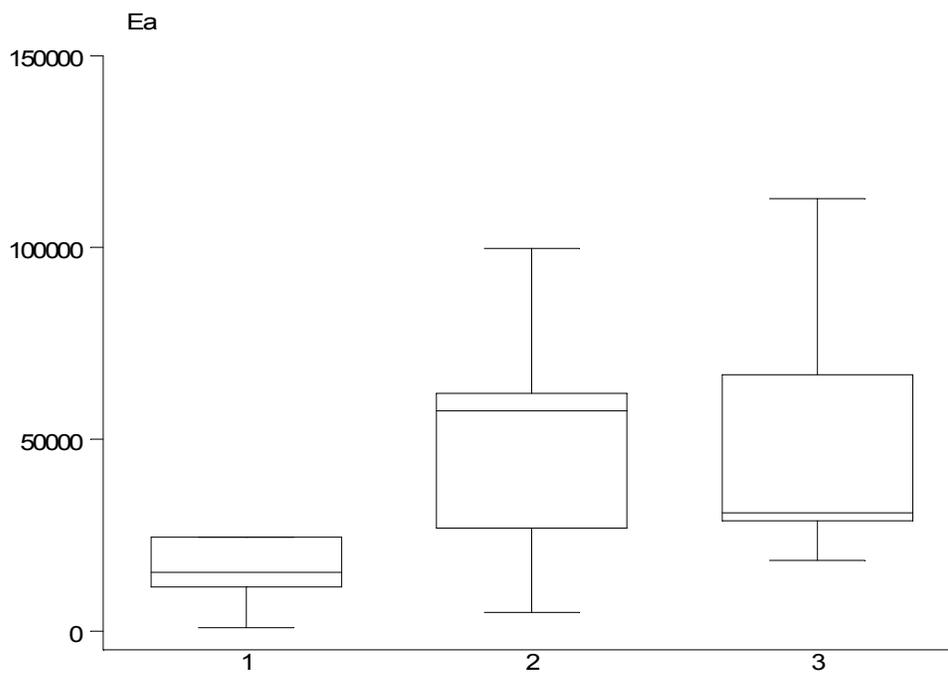


Gráfica 1. Comparaciones múltiples: Todos los alquenos presentan diferencias significativas entre sí ($p < 0.0001$), siendo el orden de mayor a menor efecto 4 - 1 - 3

– 5 – 2. En general, existe mucha variabilidad en las respuestas de los alquenos 1 y 4.

Tabla 4. Promedios generales de los solventes.

Sumatorias de Ea			
Solvente	Sumatoria	Desv. Estan.	Frecuencia
1	15232.808	8776.1255	45
2	49555.497	32348.249	45
3	51388.607	34772.829	45
Total	38725.637	32318.751	135

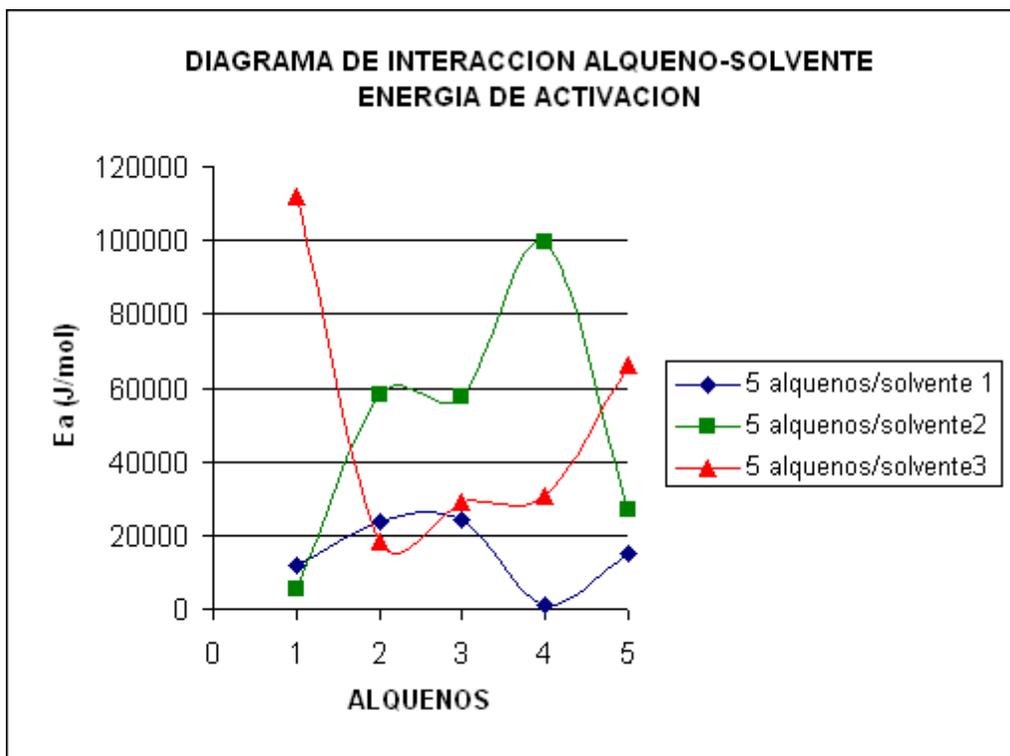


Gráfica 2. Comparaciones múltiples: Todos los solventes presentan diferencias significativas entre ($P < 0.0001$), siendo el orden de mayor a menor efecto 3 - 2 - 1.

GRAFICA
3.

DIAGRAMA DE INTERACCION ALQUENOS-SOLVENTES
ENERGIA DE ACTIVACION

Alqueno	Solvente		
	1	2	3
1	11794.4148	5446.17503	112101.148
2	23775.6829	58302.0727	18509.0231
3	24449.827	57579.3389	29156.0403
4	884.8429	99612.2146	30791.2655
5	15259.273	26837.6849	66385.5558



2. ANALISIS FATORIAL SOBRE ΔH

Tabla 5.

Número de observaciones: 135

MSE = 1056.69

R Cuadrado = 0.9993

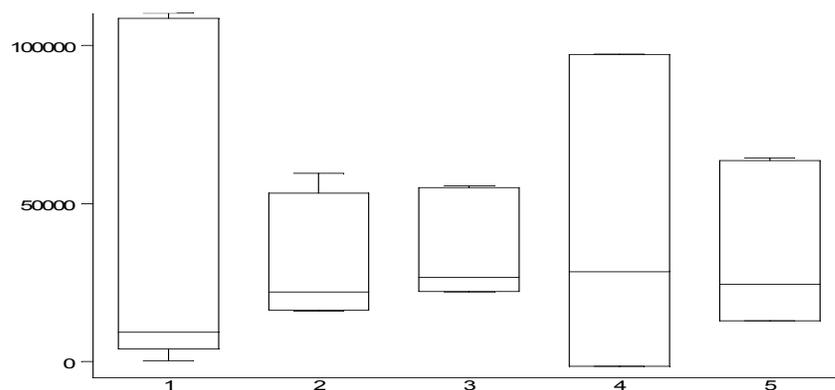
Adj R Cuadrado= 0.9989

Fuente	parcial SS	df	MS	F	Prob >F
Modelo	1.4038E+11	44	3.1905E+09	2857.37	0.0000
Alqueno	2.1865E+09	4	5.3063E+08	475.22	0.0000
Solvente	3.7168E+10	2	1.8584E+10	16643.64	0.0000
Temperatura	2.7206E+10	2	1.3603E-19	0	1.0000
Alqueno/Solvente	1.0109E+11	8	1.2637E+10	11317.02	0.0000
Alqueno/Temperatura	3.5668E-19	8	4.4585E-20	0	1.0000
Solvente/Temperatura	6.4874E-19	4	1.6219E-19	0	1.0000
Alqueno/Solvente/T.	2.85E-19	16	1.7826E-20	0	1.0000
Residual	100493807	90	1.1166E+06		
Total	1.4048E+11	134	1.0484E+09		

Tabla 6. Promedios generales de alquenos:

Sumatorias de ΔH

Alqueno	Sumatoria	Desv. Estar	Frecuencia
1	40462.292	50010.291	27
2	31154.44	18059.527	27
3	34687.249	14915.859	27
4	41388.288	42123.198	27
5	33786.351	22306.366	27
Total	36295.724	32378.823	135

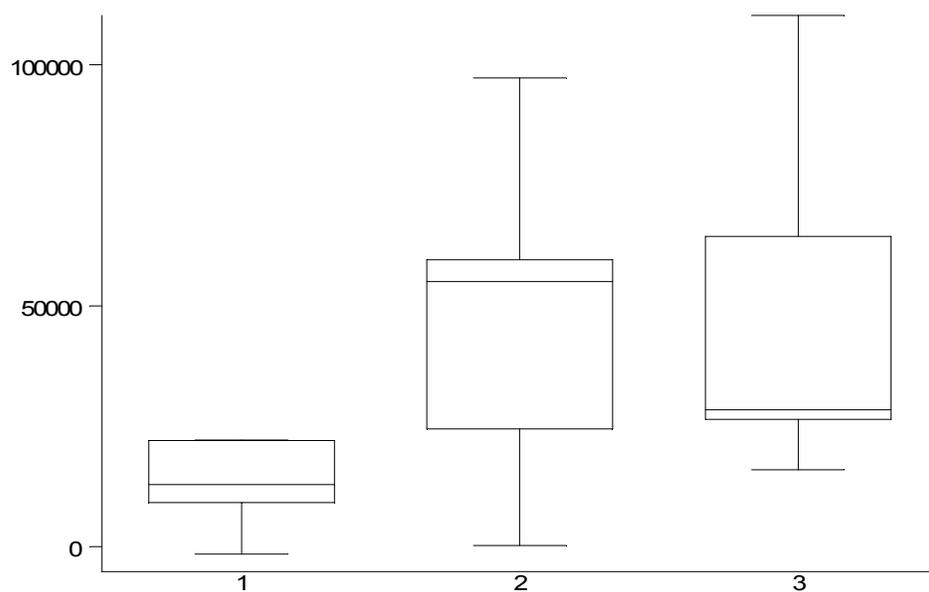


Gráfica 4. Comparaciones múltiples: Todos los alquenos presentan diferencias significativas entre si ($p < 0.0001$), siendo el orden de mayor a menor efecto 4 - 1 -

3 - 5 - 2. En general, existe mucha variabilidad en las repuestas de los alquenos 1 y 4.

Tabla 7. Promedios generales de solventes.

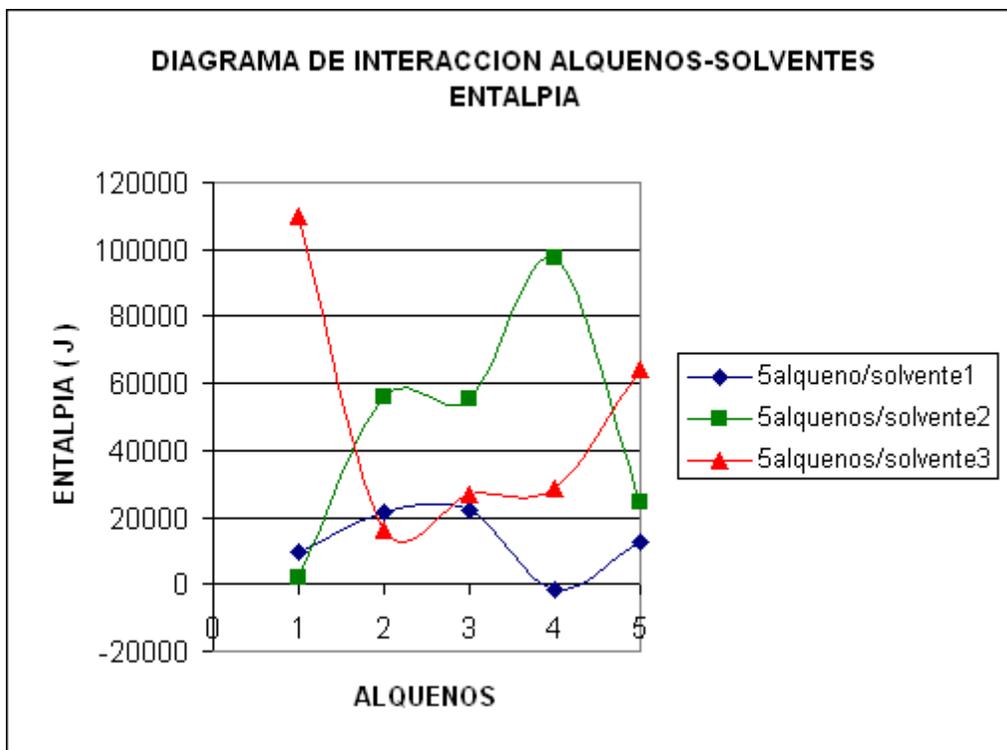
Sumatorias de ΔH			
Solvente	Sumatoria	Desv. Estan.	Frecuencia
1	12858.321	8776.1256	45
2	47014.731	32586.961	45
3	49014.12	34772.829	45
Total	36295.724	32378.823	135



Gráfica 5. Comparaciones múltiples: Todos los solventes presentan diferencias significativas entre si ($p < 0.0001$), siendo el orden de mayor a menor efecto 3-2-1.

GRAFICA 6.
DIAGRAMA DE INTERACCION ALQUENOS-SOLVENTES
ENTALPIA

	Solvente		
Alqueno	1	2	3
1	9419.92791	2240.28637	109726.661
2	21401.1961	55927.5858	16134.5362
3	22075.3402	55204.852	26781.5535
4	-1489.6439	97237.7278	28416.7787
5	12884.7859	24463.1978	64011.0689



3. ANALISIS FACTORIAL SOBRE ΔS

Tabla 8.

Número de observaciones: 135

MSE = 8.2E+7

R Cuadrado = 0.3182

Adj R Cuadrado= -0.0152

Fuente	parcial SS	df	MS	F	Prob >F
Modelo	2.8585E 17	44	6.4967E+15	0.95	0.5588
Alqueno	8.1672E+16	4	2.0418E+16	3	0.0225
Solvente	4.0836E+16	2	2.0418E+16	3	0.0548
Temperatura	1.4554E-12	2	7.2768E-13	0	1.0000
Alqueno/Solvente	1.6334E+17	8	2.0418E+16	3	0.0050
Alqueno/Temperatura	6.1112E-13	8	7.6390E-14	0	1.0000
Solvente/Temperatura	7.9849E-13	4	1.9962E-13	0	1.0000
Alqueno/Solvente/T.	2.60E-12	16	1.6274E-13	0	1.0000
Residual	6.13E+17	90	6.8060E+15		
Total	8.9840E+17	134	6.7045E+15		

Tabla 9. Promedios generales de alquenos:

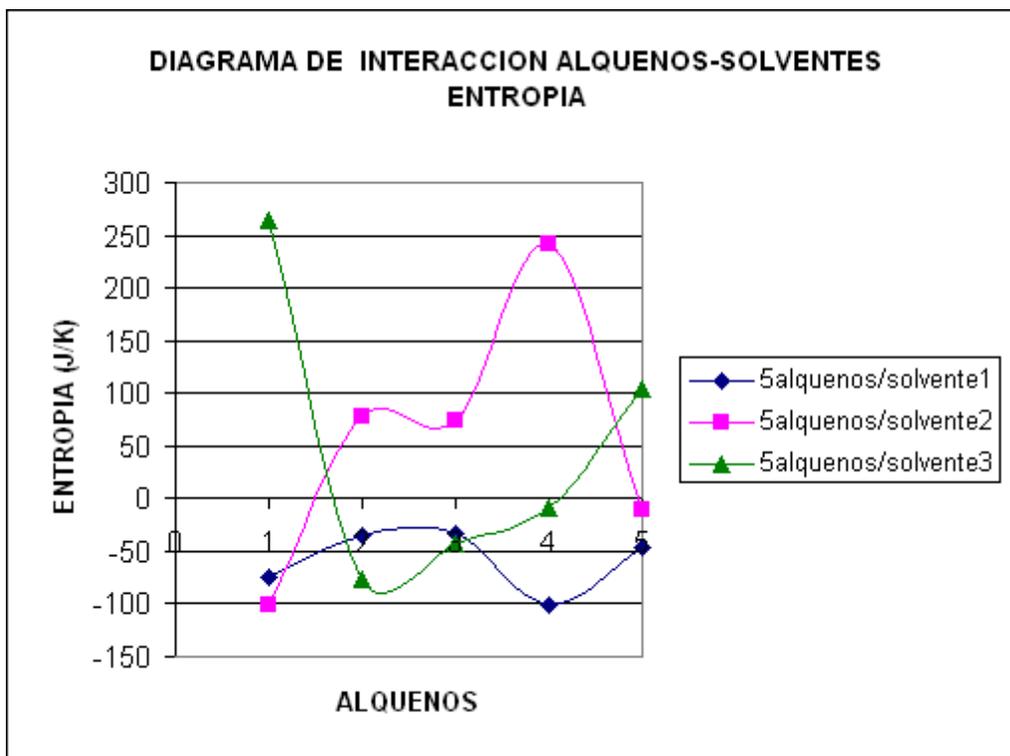
Sumatorias de ΔS

Alqueno	Sumatoria	Desv. Estan.	Frecuencia
1	29.661869	169.34404	27
2	61490920	1.77E+08	27
3	-0.4401504	54.111006	27
4	44.466947	147.40533	27
5	15.935975	65.772829	27
Total	12298202	81880751	135

Comparaciones múltiples: El alquenos presenta diferencia significativas ($p < 0.0001$), siendo la respuesta mayor que en los otros casos.

GRAFICA 7.
DIAGRAMA DE INTERACCION ALQUENOS-SOLVENTES
ENTROPIA

	Solvente		
Alqueno	1	2	3
1	-74.8151	-100.3892	264.1899
2	-34.2167	77.8367	-77.3664
3	-32.8808	74.4223	-42.8619
4	-100.24318	242.0402	-8.3961
5	-46.8373	-10.0602	104.7054



4. ANALISIS FACTORIAL SOBRE ΔG

Tabla 10.

Número de observaciones: 135

MSE = 2.4E+10

R Cuadrado = 0.3182

Adj R Cuadrado= -0.0151

Fuente	parcial SS	df	MS	F	Prob >F
Modelo	2.3221E+22	44	5.2775E+20	0.95	0.5586
Alqueno	6.6253E+21	4	1.6563E+21	3	0.0227
Solvente	3.3127E+21	2	1.6563E+21	3	0.0550
Temperatura	2.1554E+18	2	1.0777E+18	0	0.9981
Alqueno/Solvente	1.3251E+22	8	1.6563E+21	3	0.0050
Alqueno/Temperatura	8.6217E+18	8	1.0777E+18	0	1.0000
Solvente/Temperatura	4.3109E+18	4	1.0777E+18	0	1.0000
Alqueno/Solvente/T.	1.72E+19	16	1.0777E+18	0	1.0000
Residual	4.98E+22	90	5.5283E+20		
Total	7.2975E+22	134	5.4459E+20		

Tabla 11. Promedios generales de alquenos:

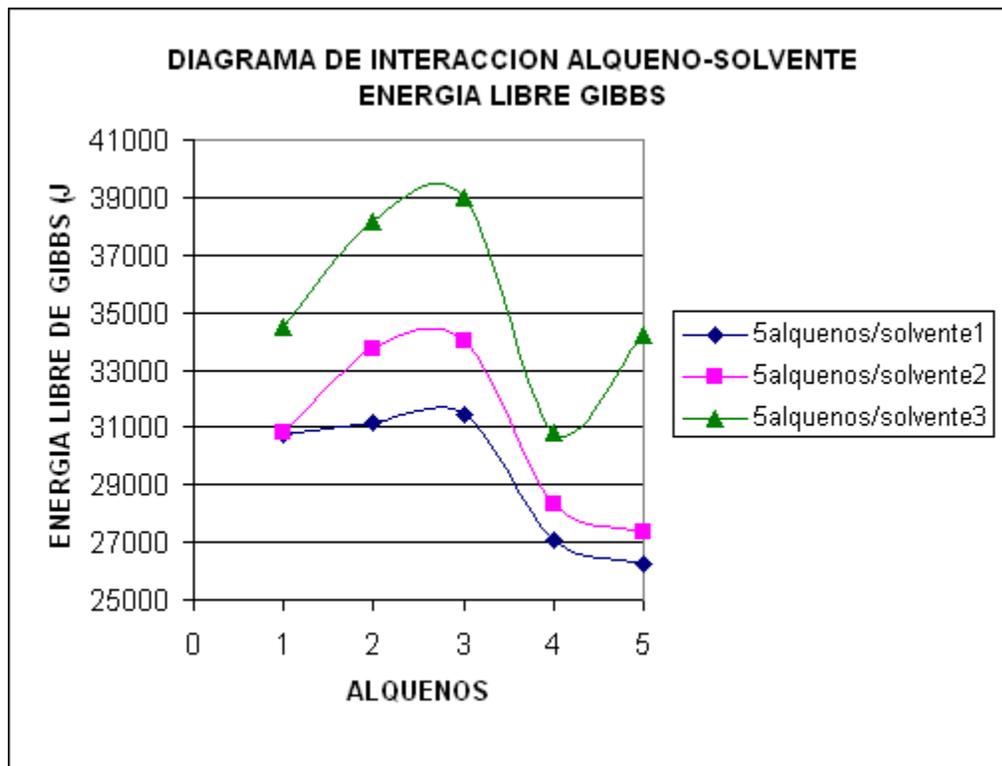
Sumatorias de ΔG

Alqueno	Sumatoria	Desv. Estan.	Frecuencia
1	32014.096	2604.4661	27
2	-1.75E+10	5.05E+10	27
3	34812.611	3241.6585	27
4	28723.36	2243.4072	27
5	29247.519	3657.2067	27
Total	-3.50E+09	2.33E+10	135

Comparaciones múltiples: El alquenos presentan diferencias significativa ($p < 0.0001$).

GRAFICA 8.
DIAGRAMA DE INTERACCION ALQUENOS-SOLVENTES
ENERGIA LIBRE DE
GIBBS

	Solvente		
Alqueno	1	2	3
1	30728.5157	30832.7978	34480.9736
2	31146.6915	33758.3935	38169.7712
3	31440.3525	34008.1402	38989.3396
4	27061.2844	28300.6572	30808.1376
5	26224.8267	27328.5134	34189.2184



IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IX.1. Determinación del orden de reacción y constante de velocidad.

El método utilizado para encontrar el orden de reacción de la bromación de alquenos lineales monosustituídos y cíclicos no sustituidos, fue el método gráfico directo de los datos por medio del cual, al graficarse la concentración versus el tiempo bajo algunos arreglos matemáticos se pudo encontrar el orden de reacción. Los arreglos matemáticos que se realizaron fueron: Para 1° orden se graficó la temperatura versus logaritmo de base 10 de la concentración, reacción de 2° orden se graficó temperatura versus 1 dividido la concentración, reacción de 3° orden se graficó temperatura versus 1 dividido la concentración al cuadrado.

Para poder reconocer el orden al que responde la reacción se realizó un análisis del coeficiente de correlación (R^2) de los gráficos de cada orden para los diferentes alquenos analizados. La forma de poder saber el orden al que pertenece la reacción fue siguiendo el criterio: El orden que presente el coeficiente de correlación más cercano a 1 es el orden al cual pertenece la reacción. Siguiendo este criterio se pudo establecer que cada una de las reacciones realizadas presentaban el coeficiente de correlación más cercano a 1 cuando seguían el orden 1. Por tanto se establece que el orden que presenta esta reacción bajo las condiciones con las cuales se trabajó es de orden 1.

Cuando se trabaja utilizando igual concentración de alqueno y bromo esta reacción es de 2° orden (21), pero se realizó el método de pseudo primer orden, el cual consiste en colocar exceso de uno de los dos reactivos (alqueno), el cual permanecerá con una concentración constante en el transcurso de la reacción, y otro en una relación 1/100 (bromo), este último indicará el comportamiento de la reacción y será una reacción unimolecular por tanto seguirá una ley de velocidad de primer orden.

Encontrado el orden de reacción se calculó la constante de velocidad (k), ésto se realizó calculando la pendiente de cada uno de los gráficos, obtenida la pendiente, ésta es igual al negativo de la constante de velocidad dividido 2.303 , ya con estos valores se despejó de esta ecuación la constante de velocidad (tabla 1) la cual tiene utilidad en el cálculo de los parámetros de activación.

La constante de velocidad además de ser utilizada en los cálculos para la obtención de los parámetros de activación también nos indica que tan rápida puede ser una reacción. Si la constante de velocidad de una reacción x , es de un valor pequeño (experimento 20, tabla 1) con respecto a otra reacción y de constante de velocidad mayor (experimento 1, tabla 1), la reacción x es lenta con respecto a la reacción y . Esto se puede establecer observando la ecuación de vida media la cual representa el tiempo que una reacción tarda en consumir la mitad de la concentración del sustrato:

$$T_{1/2} = \ln 2 / k$$

Con lo cual al observar la ecuación se detecta rápidamente que un valor elevado de k , indica que el tiempo para consumir el 50% de la concentración del sustrato será pequeño, dando una reacción rápida, caso contrario cuando el valor de la constante de velocidad es muy pequeño. Con estas observaciones se puede confirmar las aseveraciones que fueron hechas en los párrafos anteriores, sobre la constante de velocidad y velocidad de reacción. Además se pudo observar que los alquenos presentan un valor mayor de k en solventes de alta polaridad (tabla 1), ya que éstos favorecen la reacción al solvatar al ión formado (ión bromonio, etapa lenta de la reacción).

IX.2. Influencia de las condiciones de reacción variadas sobre la energía de activación (E_a).

Las moléculas requieren de cierta energía mínima para reaccionar. Los químicos visualizan ésto como una barrera energética que deben vencer los

reactivos para que la reacción ocurra. La energía necesaria para vencer la barrera se llama energía de activación. Si la barrera es baja, la energía cinética necesaria también es baja y una alta proporción de las moléculas de la muestra puede tener la suficiente energía para reaccionar y la reacción será rápida. Cuando la barrera es alta, la energía de activación también es elevada y sólo algunas moléculas de reactivo de la muestra tendrán la energía suficiente, y por lo tanto la reacción será lenta (32).

En el caso trabajado las E_a de todas las reacciones dieron un valor positivo (tabla 1), esto significa que para que los reactivos puedan llegar a los productos tienen que poseer como mínimo ese nivel energético (E_a máximo 112 kJ/mol y E_a mínimo 0.8 kJ/mol), que comparado con otras reacciones son valores muy pequeños (isomerización del cis-2-buteno a trans-2-buteno $E_a = 262$ kJ/mol). Por tanto la reacción necesita un bajo nivel de energía, con lo cual se puede dar la reacción rápidamente.

Una de las condiciones que se estuvo variando en las reacciones fue la temperatura, pero en el caso de la E_a la temperatura solamente aumenta el nivel de energía de las moléculas para poder sobrepasar el nivel energético para dar los productos, haciendo la reacción más rápida. Por tanto el valor de la E_a con sólo el cambio de temperatura en una reacción dada no varía, estadísticamente hablando (tabla 2).

Otra de las modificaciones en las reacciones fue la polaridad del solvente ya que para cada reacción se trabajó con 3 diferentes solventes los cuales son: diclorometano (índice de polaridad 3.1), cloroformo (índice de polaridad 4.1) y tetracloruro de carbono (índice de polaridad 1.6)(33). Se pudo observar que cada uno de estos solventes presentaban una variación de una unidad mayor o menor del índice de polaridad aproximadamente, del siguiente solvente de polaridad más cercano. Por medio del análisis estadístico se pudo observar que hay una

diferencia entre los resultados de la E_a de las reacciones trabajadas con los diferentes solventes (tabla 2). Con estas observaciones podemos indicar que las reacciones de bromación, trabajadas con una variación de 1 unidad de índice de polaridad, dan valores E_a estadísticamente diferentes. Esto se puede explicar debido al poder de solvatación de los solventes. Uno de los comportamientos de los resultados obtenidos en E_a fue la influencia del solvente de mayor carácter polar (cloroformo) sobre la E_a , ya que en todos los casos trabajados con este solvente dio los valores más elevados de E_a (tabla 1), el cual se debe a su mayor poder de solvatación, dando un impedimento más para que se dé la reacción, elevando la E_a .

El último factor que se analizó es el cambio de sustrato, la literatura indica que los alquenos más sustituidos son los más estables (los de menor energía) y a la vez los que poseen la menor energía de activación para la adición electrofílica (son los más reactivos)(34). Al observar los resultados obtenidos en la tabla 1 se notó, que el aumento de la cadena carbonada produce un aumento de la E_a , lo cual se debe al impedimento estérico que presenta este fenómeno, pero aparte de esta observación también se notó que a partir del aumento de la cadena del hexeno a hepteno la diferencia no es tan marcada, lo que indica que luego de hexeno el impedimento estérico es semejante, a excepción de trabajar con solventes de baja polaridad. Los cicloalquenos son los que presentaron la menor energía de activación comparándolos con sus isómeros lineales, esto se debe a que son alquenos disustituidos y además presentan una mayor planaridad que los isómeros lineales, dando como resultado un mejor ataque del ión (electrófilo) a el alqueno. Por ultimo el análisis estadístico (tabla 2) indica que la variación de los resultados con respecto a la variación de sustrato (tanto alquenos lineales monosustituidos y cíclicos) es relevante.

Una observación que se debe resaltar es que el compuesto que presenta la mayor E_a es el penteno en tetracloruro de carbono, caso contrario el ciclopenteno

en diclorometano el cual presenta la E_a menor, lo que se explica con las observaciones antes expuestas.

IX.3. Influencia de las condiciones de reacción variadas sobre la entalpía (ΔH).

Se podría definir como ΔH a la energía que es absorbida o generada en un proceso químico. Algo importante que se debe recordar es si ΔH es positivo hablamos de un proceso endotérmico y si ΔH es negativo hablamos de un proceso exotérmico. La importancia de la ΔH se debe a que es un parámetro que indica si una reacción puede ser espontánea, cuando tenemos un proceso exotérmico (14), el hablar de espontaneidad es hablar de un proceso químico que ocurre de una forma natural. En los casos trabajados la entalpía en su mayoría fueron positivas (tabla 1), lo que indica que el proceso es endotérmico, por tanto la reacción no es espontánea. El único valor negativo que se encontró fue el ciclopenteno en diclorometano el cual se discutirá más adelante.

Al igual que en la energía de activación la entalpía no es afectada por la temperatura por lo que no se profundizará sobre la influencia de la misma sobre la entalpía, esto es confirmado por el análisis estadístico hecho en la tabla 5.

El efecto del solvente sobre la entalpía fue marcado, de igual manera que la energía de activación: los procesos trabajados con un solvente de baja polaridad dieron los valores más grandes, mientras que a alta polaridad dieron los más bajos. Este fenómeno se explica de igual manera que en el caso E_a , que se debe a la solvatación de las moléculas del solvente. Todo esto puede ser confirmado con el análisis estadístico realizado (tabla 5), que indica que el solvente produce variaciones significativas en los valores ΔH .

Los sustratos al igual que en el caso de E_a tuvieron influencia sobre la entalpía ya que el análisis estadístico así lo reflejó (tabla 5). También se puede

explicar en base a los argumentos mencionados en la energía de activación. El único caso que salió de las observaciones citadas antes fue el ciclopenteno en diclorometano, esto puede ser explicado ya que es una molécula bastante reactiva desde el punto estructural (plano y disustituido) como el medio de reacción del mismo el cual es de alta polaridad (relativa) lo que dio una conjunción de factores que favorecen la espontaneidad de la reacción, ésto a diferencia del ciclohexeno, que en igualdad de condiciones demostró no ser una reacción espontánea, el único factor que puede afectar o diferenciar este comportamiento de las reacciones es el ángulo de enlace entre los sustituyentes del alqueno (ciclohexeno y ciclopenteno) que son mayores en el ciclohexeno y debido a la presencia de un CH₂ más en la estructura que pudo influir en los resultados obtenidos.

IX.4. Influencia de las condiciones de reacción variadas sobre la entropía (ΔS).

El concepto de la entropía se basa en la idea de que los procesos espontáneos dan lugar a la dispersión de la materia y la energía. Para poder predecir si un proceso es espontáneo debemos observar la siguiente tabla.

Tipo	ΔH	ΔS	Características del proceso.
1	Proceso exotérmico $\Delta H < 0$	Menor orden $\Delta S > 0$	Espontáneo en todas condiciones.
2	Proceso exotérmico $\Delta H < 0$	Mayor orden $\Delta S < 0$	Depende de la magnitud relativa de ΔH y ΔS es más favorable a temperaturas bajas.
3	Proceso endotérmico $\Delta H > 0$	Menor orden $\Delta S > 0$	Depende de la magnitud relativa de ΔH y ΔS es más favorable a temperaturas altas.
4	Proceso endotérmico $\Delta H > 0$	Mayor orden $\Delta S < 0$	No es espontáneo en todas las condiciones.

Teniendo estas comparaciones, los resultados del trabajo (tabla 1) son del tipo 3 y 4 donde la entalpía es mayor a 1 y entropía es menor o mayor a 1, dando como resultado un proceso favorecido a altas temperaturas o no espontáneo. Los procesos en diclorometano son procesos que siguen tipo 4 no espontáneos, mientras que los trabajados en cloroformo y tetracloruro de carbono no tienen un comportamiento único al tipo de relación ΔS y ΔH .

El comportamiento de la entropía frente al efecto del solvente no fue el mismo observado en ΔH y E_a , esto se demuestra ya que en el análisis estadístico no se encontró una diferencia significativa al variar la polaridad del solvente (tabla 8).

El único factor que presentó una diferencia significativa fue el cambio de sustrato trabajado (tabla 8), la explicación de este cambio en el comportamiento se basa en lo que determina la entropía que es la dispersión de la materia en el espacio lo cual se ve afectado por el sustrato, no así por el solvente en el cual se trabaja.

IX.5. Influencia de las condiciones de reacción variadas sobre la energía libre de Gibbs (ΔG).

La energía libre de Gibbs es la energía máxima disponible para realizar trabajo útil. Las relaciones entre ΔG y espontaneidad son: si el valor es negativo, la reacción es espontánea, si el valor es positivo la reacción no es espontánea. Por tanto todos los procesos trabajados según la ΔG son no espontáneos (tabla 1). El análisis estadístico indica que el cambio de temperatura y solvente no produce una variación en el valor de ΔG (tabla 10). Por tanto los valores de ΔG no son afectados por la variación de temperatura y polaridad del solvente (tabla 10).

El factor que influyó sobre la energía libre de Gibbs fue el sustrato trabajado, esto es debido a que el sustrato afecta directamente a la entropía, la

cual es un factor importante al calcular el ΔG por medio de la ecuación de Eyring. Algo a resaltar sobre el comportamiento de los resultados de la energía libre de Gibbs, es que los alquenos de mayor tamaño presentan un valor más elevado de ΔG con relación a los alquenos de menor tamaño, por tanto estos últimos tendrán una velocidad de reacción más rápida que los alquenos superiores. Esto se puede observar en la gráfica 8 y resaltar que el solvente de menor polaridad produce una diferencia mayor (4 KJ aproximadamente) en los valores de ΔG en comparación a los solventes de mayor polaridad.

X. CONCLUSIONES

1. No se encontró ninguna variación significativa de los parámetros de activación con la variación de la temperatura.
2. Los solventes de una alta polaridad producen un aumento en la velocidad de reacción de bromación de alquenos monosustituidos y cíclicos.
3. Variar la polaridad del solvente en este tipo de reacción produce una variación en los parámetros siguientes E_a y ΔH . No así en ΔG y ΔS .
4. Los parámetros de activación que presentaron una variación significativa con el cambio de sustrato fue la ΔG y ΔS .
5. Todos los parámetros de activación presentaron una variación significativa, por lo menos con una de las condiciones reacción variada.
6. La condición de reacción ideales para que se de una variación significativa de los parámetros de activación es trabajar con un solvente de baja polaridad como es el caso del tetracloruro de carbono.

XI. RECOMENDACIONES

1. Trabajar con una serie o grupo mayor de alquenos que comprendan alquenos monosustituidos, disustituidos, cíclico, ciclos monosustituidos, ciclos disustituidos para poder determinar el efecto estructural del sustrato sobre la reacción.
2. Realizar el estudio sobre compuestos que conjuguen los alquenos cíclicos y lineales con sus distintas formas de sustitución (productos naturales como limoneno) con el fin de realizar controles termodinámicos y cinéticos sobre la bromación de alquenos.
3. El estudio se realizó observando el decaimiento de la coloración de bromo al reaccionar con el alqueno por lo que la temperatura mínima para el estudio fue -7°C (Punto de solidificación del bromo), con esta limitante se podría estudiar la reacción bajo el control del complejo de transferencia de carga, con el fin de estudiar las reacciones a temperaturas más bajas que el estudio realizado.

XII. REFERENCIAS

1. McMurry J., Química Orgánica. 3ª. Ed. Pozas R., trad. México: Grupo Editorial Iberoamérica. 1994. (p. 65-66, 144-145, 163).
2. Cuklinski C., Farmacognosia, España, Ediciones Omega, S.A., 2000, (p. 129 - 131).
3. The Merck Index, 12ª. Edición, U.S.A. Merck & Co., Inc. 1996. (p. 299-300, 327).
4. McMurry J., Química Orgánica. 5ª. Ed. Hidalgo C. trad. México. Internacional Thomson Editores. 2001. (p. 136-138).
5. Morrison R., Química Orgánica. 5ª. Ed. Zugazagoitia R., trad. U.S.A. : Addison-Wesley Iberoamericana. 1990. (p. 316-319).
6. Solomons T., Química Orgánica. 4ª. Ed. Sangines M., trad. México. : Editorial Limusa.1987. (p. 220-221).
7. Pine S. et. al., Química Orgánica. 4ª. Ed. Mendoza J., trad. México.: McGraw-Hill. 1988. (p. 533)
8. Modro, A. Schmid, G, Yates, Keith. Adición Electrofílica a Enlaces Múltiples, Efecto del Medio en la Bromación de Alquenos. Journal Organic chemistry, Vol 42, No. 23, 1977. (p 3673-3676)
9. Sanz P., Fisicoquímica para farmacia y biología. España. : Ediciones Científicas y Técnicas, S.A.. 1992. (p. 541-548, 552-556, 596-598).
10. March's, J. Smith, M. Advanced Organic Chemistry Reactions Mechanisms, and Structure, Fifth Edition. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc United States of America, 2001, (p. 281-284).
11. Maron S. fundamentos de Fisicoquímica. 12ª. Ed., Aragonés M., trad. México. Editorial Limusa. 1980. (p. 560-569, 580-581).
12. Barrow G., Química Física, 3ª. Ed. Senent S., Trad. España.: Editorial Revertè S.A., 1978. (p 195-198).

13. Chang R. Química, 4^a. Ed. Bello S., Trad. México. :McGraw-Hill, 1992. (p 246-247).
14. Saunders L. Fisicoquímica para estudiantes de biología, farmacia y medicina, 2^a. Ed. Reyes J., Trad. México.: El Manual Moderno S.A. , 1978 (p. 62-69).
15. Atkins P., Fisicoquímica, 3^a. Ed. Lôeb B., trad. U.S.A.: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. 1991. (p. 804).
16. Tinoco I., Fisicoquímica Principios y aplicaciones en las ciencias biológicas, Zapata A., trad. Colombia,: Prentice – Hall. 1986. (p. 276-278).
17. Laidler K., Cinética de reacciones, Gómez F., Trad. España: Editorial Alambra S. A.. 1979. (p. 7-11).
18. Chang R., Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos, 2^a. Ed. Garduño G., trad. México.: Compañía Editorial Continental S.A.. 1987. (p. 437-439).
19. Ecuación de Eyring, www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/eyre.htm. (2-10-2003).
20. Control Termodinámico y Cinético de los Productos. www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey/ch10-3-2.html.(12-12-2003).
21. Bellucci G. et al., Direct Evidence for Bromine-Olefin Charge-Transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene. J. Org. Chem. Soc. 1985, 107, (p.2464-2471).
22. Wade L., Química Orgánica 2^a. Ed. Gonzales V., trad. México.: Editorial Prentice-Hall. 1993. (p. 206).
23. Morris G., Fisicoquímica para biólogos, 2^a. Ed. Guerrero R., trad. España. : Editorial Reverte S.A. . 1976. (p. 560-562, 580-581).
24. Levine I. , Fisicoquímica, 4^a. Ed. Gonzalez A., Trad. España: McGraw-Hill, vol. 2, 1996. (p. 603-608).
25. Saunders L. Fisicoquímica para estudiantes de biología, farmacia y medicina, 2^a. Ed. Reyes J., Trad. México.: El Manual Moderno S.A. , 1978 (p. 62-69).

26. Castellan G., Fisicoquímica, 2ª. Ed. Arenas J., U.S.A. : Fondo Educativo Interamericano, 1971. (768-769).
27. Hernández R., Metodología de la investigación. 2ª. Ed. México.: McGraw-Hill. 1991. (p. 104-179).
28. Casey M., Advanced Practical Organic chemistry. U.S.A. : Blackie Academic & Professional. 1993.(p. 257).
29. Holum J., Principios de fisicoquímica, química orgánica y bioquímica, Corona H. Trad, México: Centro Regional de Ayuda Técnica., 1971. (p. 222-227)
30. Caneda R., Cinética Química, U.S.A. : Programa regional de desarrollo científico y tecnológico, Departamento de asuntos científicos secretaria general de la organización de los estados ameritas. 1978. (p. 1-25).
31. Sherwin, B., Química de los elementos no metálicos. España. Muñoz J., Editorial Alambra, S.A..1969. (p. 33-34).
32. Kotz, J. et al, Química y reactividad química, Quinta edición, Aguilar Ma. Trad., México, Editorial Thomson, 2003. (p. 624-629, 781-814)
33. Tablas párale laboratorio químico, Reactivos Merck, E. Merck, Darmstadt(R.F. de Alemania. (p. 10-11).
34. Slowing, I., Un texto básico de orgánica, Segunda edición, Guatemala, Ediciones de los geógrafos, 2000.(p.136-140).

XIII. Anexos

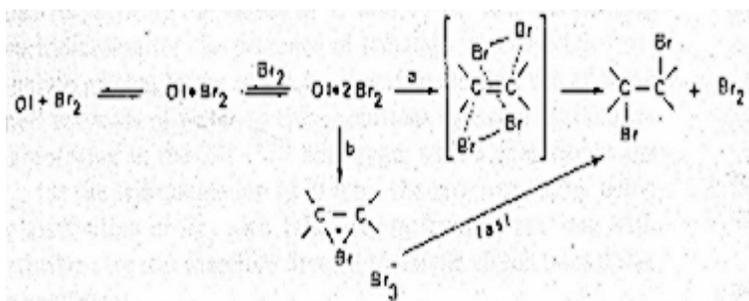


Figura 1. Presentación del mecanismo de reacción de la Bromación de alquenos. A) presentación del complejo transferencia de carga (CTC). B) Ion formación del Ion bromonio (Fuente: Direct Evidence for Bromone-Olefin Charge-transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene 21).

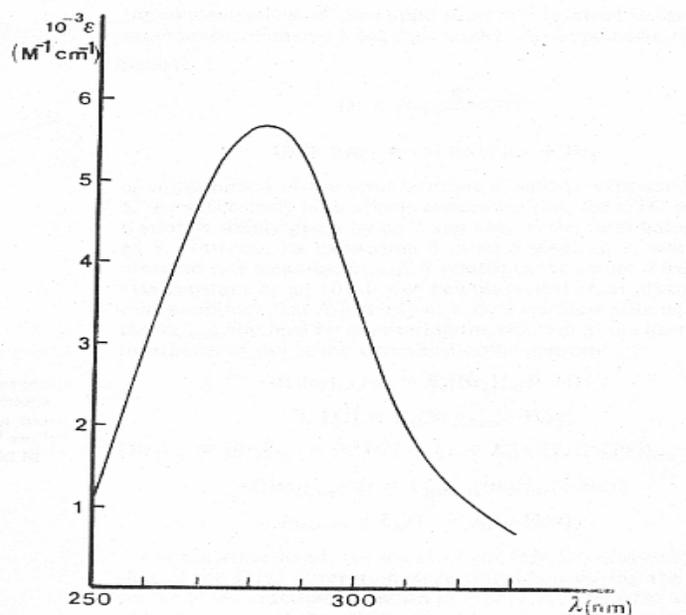


Figura 2. Espectro de UV del CTC en la bromación del ciclohexano en 1,2-dicloroetano a 25°C (). (Fuente: Direct Evidence for Bromone-Olefin Charge-transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene 21).

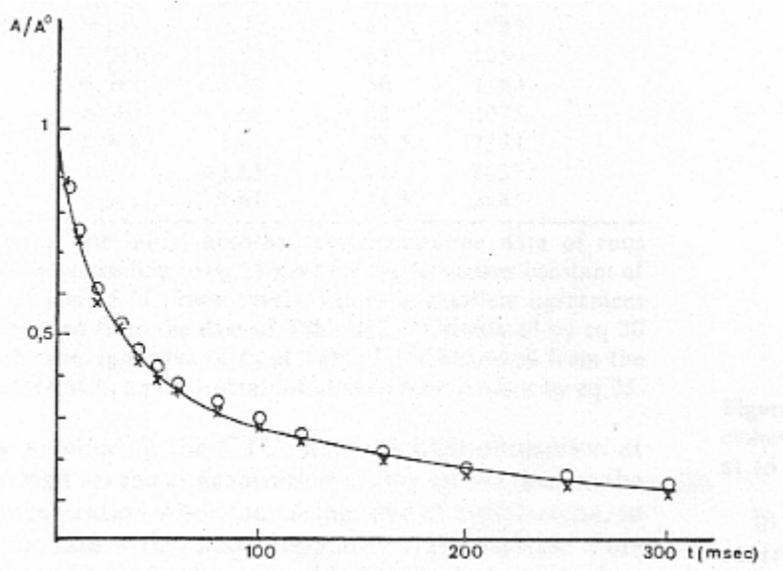


Figura 3. Decaimiento de absorbancia del Br_2 a 409 nm (x) y del CTC del ciclohexeno- Br_2 a 287 nm (o) en la reacción de \square rotación de alquenos (Fuente: Direct Evidence for Bromone-Olefin Charge-transfer Complexes as Essential Intermediates of the Fast Ionic Addition of Bromine to Cyclohexene 21).

Alkene	Relative Rate
$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	Very fast
$\text{PhCH}=\text{CHPh}$	18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1.6
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	1.0
$\text{PhCH}=\text{CHBr}$	0.11
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0.0011

Tabla 1. Reactividad relativa de algunos alquenos ante el Br_2 en ácido acético a 24°C (Fuente: Advanced Organic Chemistry Reactions Mechanisms, and Structure, 10).

Hepteno en CH₂Cl₂ a 10 C

Primer Orden

Tiempo Minutos	Absorvancia	Tiempo Minutos	Concentraciòn Moles	Tiempo Minutos	Log 10 Concentraciòn
0.1	0.2844	0.1	0.000997455	0.1	-3.0011
0.11	0.2467	0.11	0.000865233	0.11	-3.0629
0.12	0.2216	0.12	0.000777201	0.12	-3.1095
0.13	0.1953	0.13	0.000684961	0.13	-3.1643
0.14	0.1697	0.14	0.000595176	0.14	-3.2254
0.16	0.1488	0.16	0.000521875	0.16	-3.2824
0.17	0.1287	0.17	0.00045138	0.17	-3.3455
0.18	0.1144	0.18	0.000401227	0.18	-3.3966
0.19	0.0987	0.19	0.000346163	0.19	-3.4607
0.2	0.086	0.2	0.000301621	0.2	-3.5205
0.21	0.0773	0.21	0.000271109	0.21	-3.5669
0.22	0.0712	0.22	0.000249715	0.22	-3.6026
0.23	0.0647	0.23	0.000226918	0.23	-3.6441
0.24	0.0576	0.24	0.000202016	0.24	-3.6946

R ² =	0.997322258
Pendiente=	-4.93755766

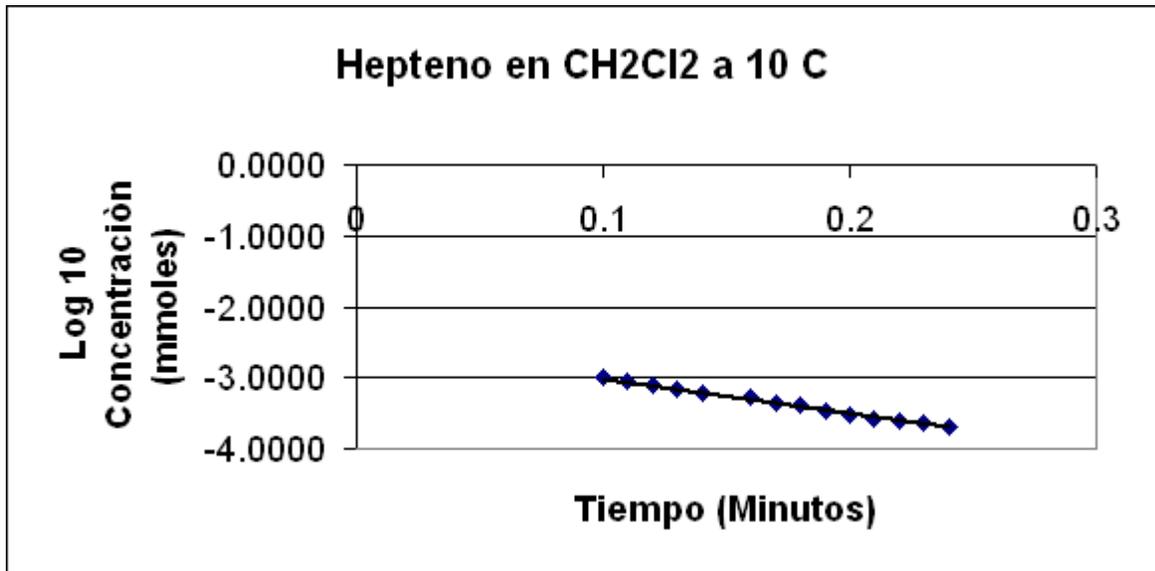


Tabla 4. Ejemplo de la hoja de cálculo para obtener la pendiente de la gráfica concentración versus tiempo, la cual es equivalente a la constante de velocidad. (Fuente: datos obtenidos experimentalmente).

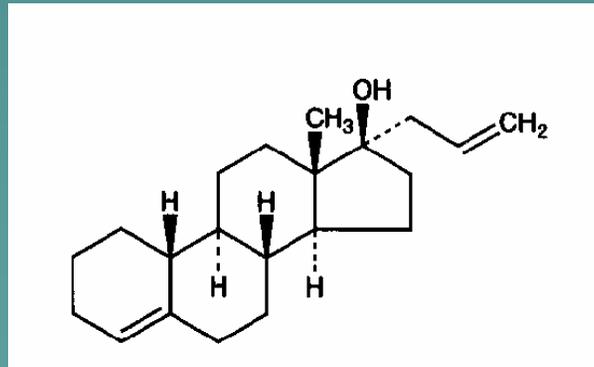
Licenciada Diana Pinagel

Bachiller Walter Bran

DETERMINACION Y
COMPARACION DE
PARAMETROS DE ACTIVACION
DE LA BROMACION DE
ALQUENOS LINEALES
MONOSUSTITUIDOS Y
CICLICOS NO SUSTITUIDOS, EN
DIFERENTES CONDICIONES DE
REACCION

ALQUENOS

- ◆ Son hidrocarburos que contienen un doble enlace carbono C=C.
- ◆ Son muy abundantes en la naturaleza y muchos tienen importantes funciones biológica, como β -caroteno, allilestrenol, etc.



Reacción de Bromación de Alquenos



- ◆ Requisitos de una reacción para un estudio cinético.
 - Poder seguir el avance de la reacción.
 - El producto obtenido sea un centro activo.
 - No generar una gran gama de subproductos no deseados.
 - Los reactivos a utilizar en la reacción elegida deben ser baratos y fáciles de conseguir.

Parámetros de Activación

Son un conjunto de valores que indican si una reacción se puede dar en una forma espontánea o no.

- ◆ Energía de activación.
- ◆ Entalpía.
- ◆ Entropía.
- ◆ Energía libre de Gibbs.

Objetivos

- ◆ Variar la temperatura para poder determinar las variaciones de los parámetros de activación.
- ◆ Modificar la polaridad del medio para determinar la variación en los parámetros de activación.
- ◆ Modificar el tamaño y estructura de los alquenos trabajados para observar variaciones en los parámetros de activación.
- ◆ Comparar los parámetros de activación entre alquenos lineales monosustituidos y cíclicos no sustituidos.

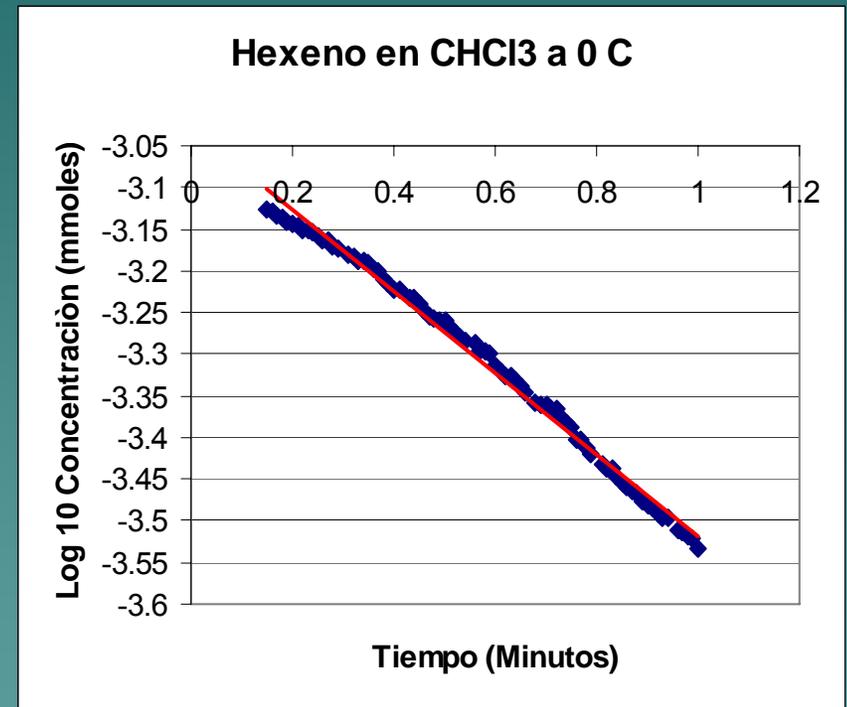
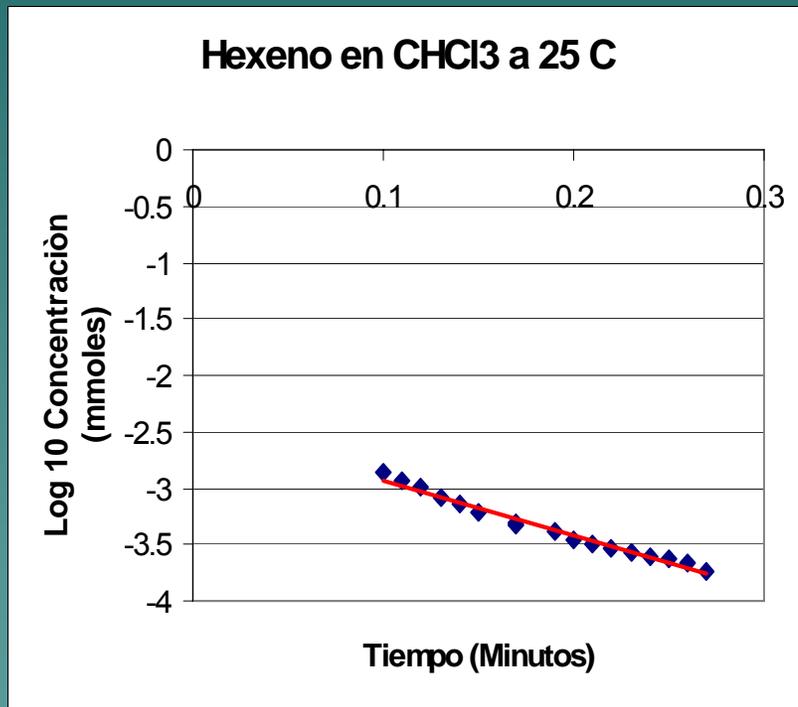
Resultados

Penteno en CH₂Cl₂ a 25C

Primer Orden

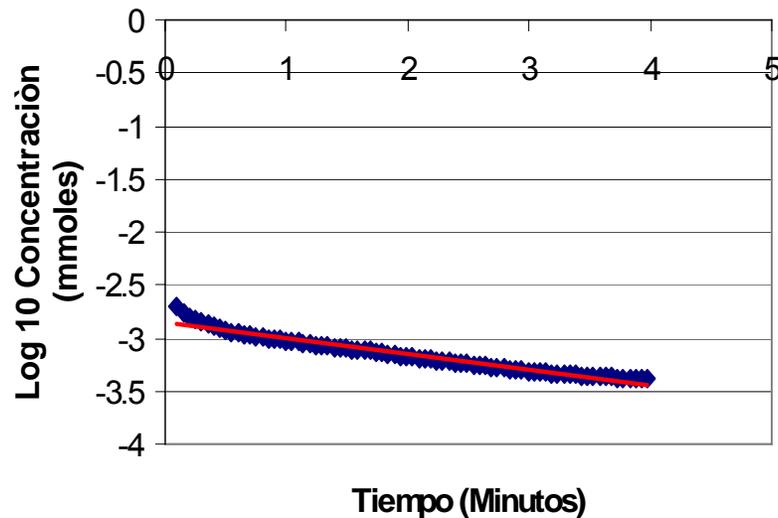
Tiempo Minutos	Absorvancia	Tiempo Minutos	Concentraciòn Moles	Tiempo Minutos	Log 10 Concentraciòn
0.1	0.2444	0.1	0.000857	0.1	-3.0669
0.11	0.24	0.11	0.000842	0.11	-3.0748
0.12	0.2275	0.12	0.000798	0.12	-3.0981
0.13	0.2097	0.13	0.000735	0.13	-3.1334
0.14	0.179	0.14	0.000628	0.14	-3.2022
0.15	0.1456	0.15	0.000511	0.15	-3.2919
0.16	0.1263	0.16	0.000443	0.16	-3.3536
0.17	0.106	0.17	0.000372	0.17	-3.4297
0.19	0.1028	0.19	0.000361	0.19	-3.4430
0.2	0.0895	0.2	0.000314	0.2	-3.5032
0.21	0.0846	0.21	0.000297	0.21	-3.5277
0.22	0.0658	0.22	0.000231	0.22	-3.6368
0.23	0.0626	0.23	0.000220	0.23	-3.6585
0.24	0.0588	0.24	0.000206	0.24	-3.6857

Comparación de gráficas con la variación de la temperatura

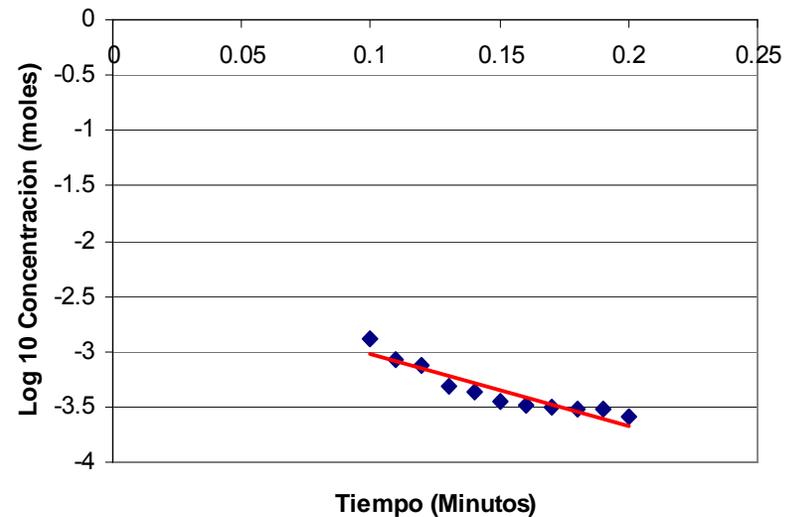


Comparación de gráficas con la variación de la polaridad del solvente

Hexeno en CHCl_3 a 10 C



Hexeno en CH_2Cl_2 a 10 C



Comparación de gráficas con la variación de la estructura del alqueno trabajado

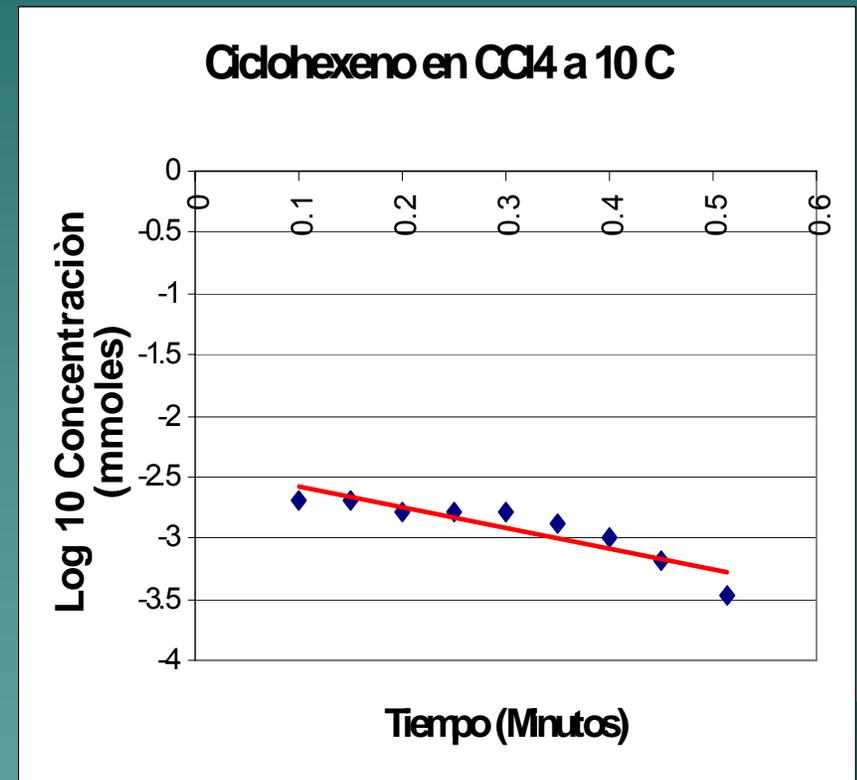
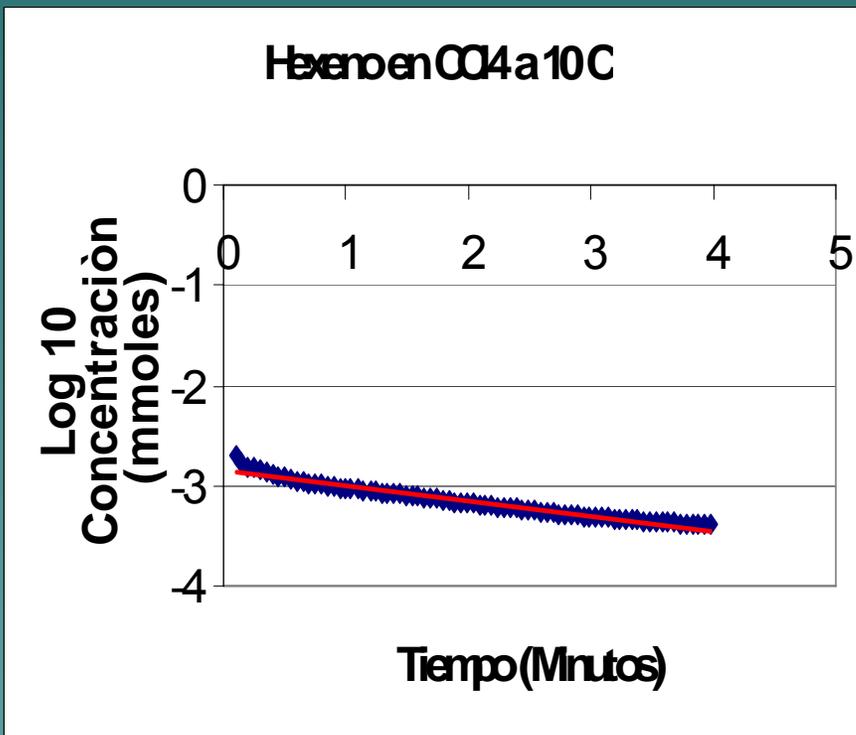
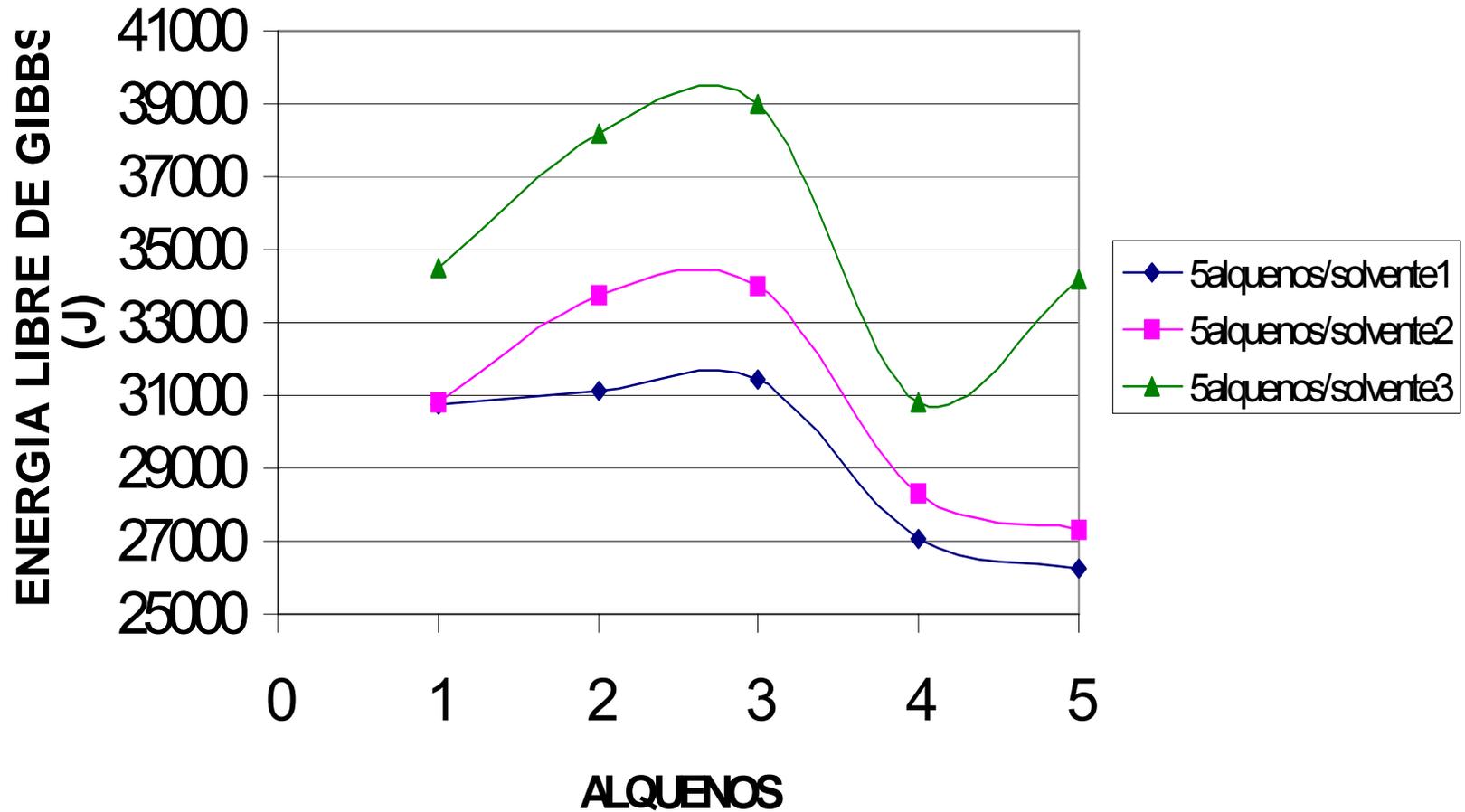


DIAGRAMA DE INTERACCION ALQUENO-SOLVENTE

ENERGIA LIBRE GIBBS



Conclusiones

- ◆ No se encontró ninguna variación significativa de los parámetros de activación con la variación de la temperatura.
- ◆ Los solventes de una alta polaridad producen un aumento en la velocidad de reacción de bromación de alquenos monosustituidos y cíclicos.
- ◆ Variar la polaridad del solvente en este tipo de reacción produce una variación en los parámetros siguientes E_a y ΔH . No así en ΔG y ΔS .
- ◆ Los parámetros de activación que presentaron una variación significativa con el cambio de sustrato fue la ΔG y ΔS .
- ◆ Todos los parámetros de activación presentaron una variación significativa, por lo menos con una de las condiciones reacción variada.
- ◆ La condición de reacción ideales para que se de una variación significativa de los parámetros de activación es trabajar con un solvente de baja polaridad como es el caso del tetracloruro de carbono.

Recomendaciones

- ◆ Trabajar con una serie o grupo mayor de alquenos que comprendan alquenos monosustituídos, disustituídos, cíclico, ciclos monosustituídos, ciclos disustituídos para poder determinar el efecto estructural del sustrato sobre la reacción.
- ◆ Realizar el estudio sobre compuestos que conjuguen los alquenos cíclicos y lineales con sus distintas formas de sustitución (productos naturales como limoneno) con el fin de realizar controles termodinámicos y cinéticos sobre la bromación de alquenos.
- ◆ El estudio se realizó observando el decaimiento de la coloración de bromo al reaccionar con el alqueno por lo que la temperatura mínima para el estudio fue -70°C (Punto de solidificación del bromo), con esta limitante se podría estudiar la reacción bajo el control del complejo de transferencia de carga, con el fin de estudiar las reacciones a temperaturas más bajas que el estudio realizado.