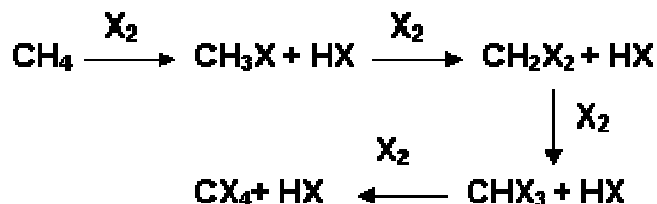


## REACCIONES DEL METANO

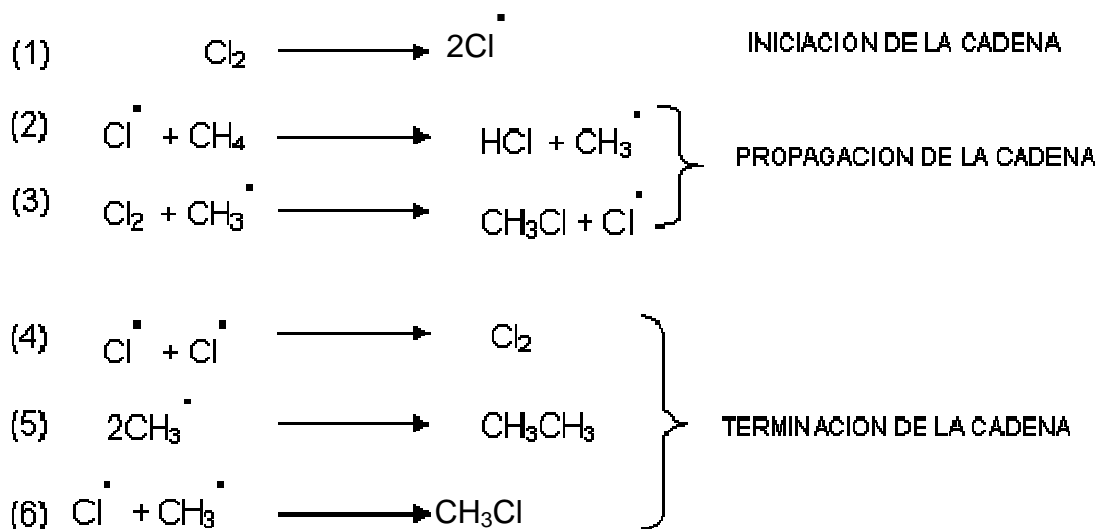
HALOGENACIÓN (CALOR O LUZ):



REACTIVIDADES DE X<sub>2</sub> ES F<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub>

### MECANISMO DE HALOGENACIÓN

- LA HALOGENACIÓN DEL METANO Y DE LOS ALCANOS EN GENERAL PROCEDE VÍA MECANISMO DE RADICALES LIBRES.
- LA CLORACION DEL METANO ES UN EJEMPLO DE UNA REACCIÓN EN CADENA, REACCIÓN QUE INVOLUCRA UNA SERIE DE PASOS, CADA UNO DE LOS CUALES GENERA UNA SUSTANCIA REACTIVA QUE PARTICIPA EN EL SIGUIENTE PASO.

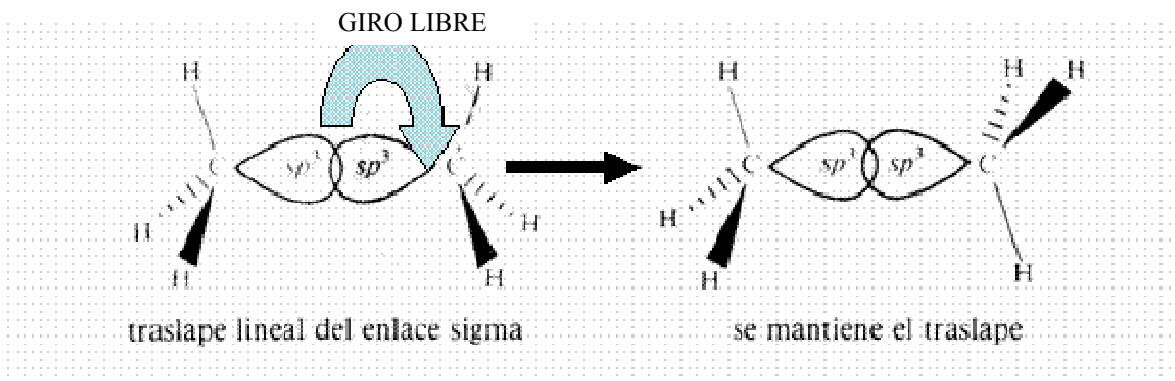


**Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 2era edición, p.49 (Cap.2).**

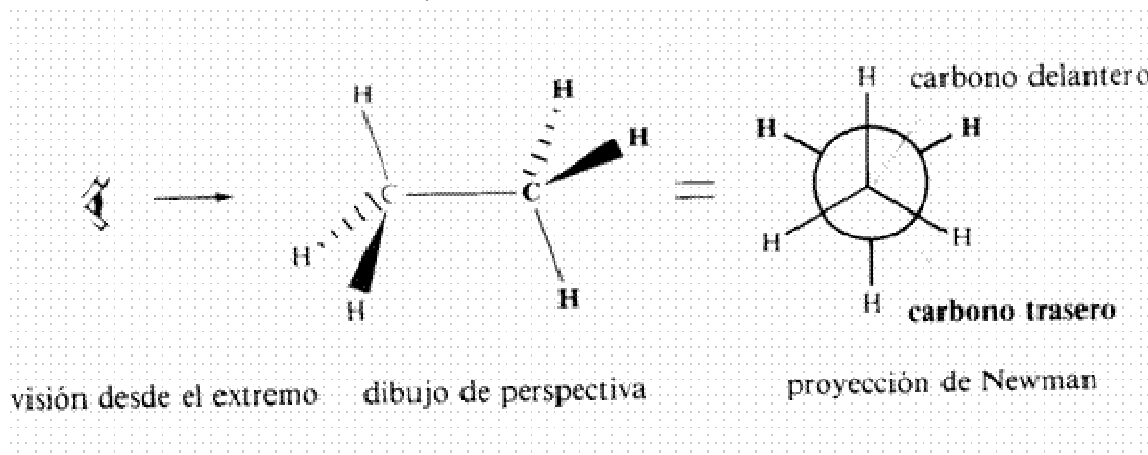
➔ **SALTAR PÁG 23.** REACCIONES DE LOS ALCANOS HALOGENACIÓN: CLORACIÓN VERSUS BROMACIÓN

## CONFORMACIONES DEL ETANO.

- EL ETANO ESTA CONSTITUIDO POR DOS GRUPOS METÍLOS CON ORBITALES  $sp^3$  SOBRELAPADOS FORMADO UN ENLACE SIGMA. LOS DOS GRUPOS METILO NO ESTÁN FIJOS EN UNA POSICIÓN DETERMINADA SINO QUE PUEDEN GIRAR CON RELATIVA LIBERTAD ALREDEDOR DEL ENLACE SIGMA QUE CONTIENE LOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO.



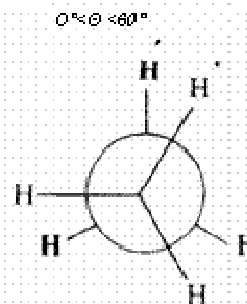
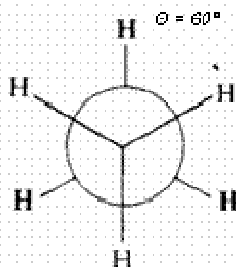
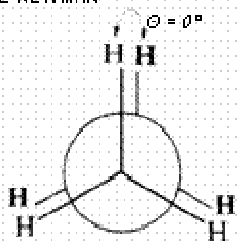
- A LOS DIFERENTES ARREGLOS OBTENIDOS POR ROTACIONES ALREDEDOR DE UN ENLACE SENCILLO SE LE LLAMA **CONFORMACIONES**.
- LAS CONFORMACIONES PURAS Y ÚNICAS NO SE PUEDEN AISLAR EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS, PORQUE LAS MOLÉCULAS ESTÁN EN CONSTANTE ROTACIÓN A TRAVÉS DE TODAS LAS CONFORMACIONES POSIBLES.
- PARA REPRESENTAR Y ESTUDIAR LAS CONFORMACIONES SE EMPLEA CON FRECUENCIA **LAS PROYECCIONES DE NEWMAN**, QUE ES UN MEDIO DE REPRESENTAR UNA MOLÉCULA VIENDOLA A LO LARGO DEL ENLACE QUE CONECTA LOS ÁTOMOS DE CARBONO.



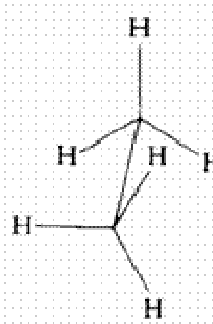
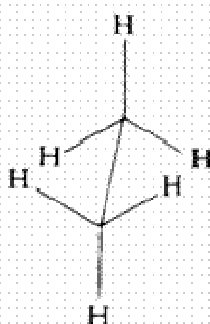
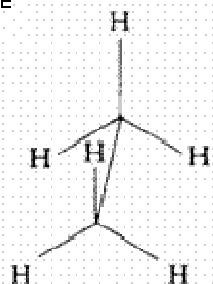
- EL ÁTOMO DE CARBONO DELANTERO SE REPRESENTA POR TRES LINEAS (TRES ENLACES) QUE SE UNE EN FORMA DE Y.

- EL ÁTOMO DE CARBONO TRASERO SE REPRESENTA MEDIANTE UN CÍRCULO CON TRES ENLACES APUNTANDO HACIA FUERA.
- HAY UN NÚMERO INFINITO DE CONFORMACIONES POSIBLES DEL ETANO PORQUE EL ANGULO ENTRE LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO, EN LOS ÁTOMOS DELANTERO Y TRASERO DE CARBONO PUEDEN TOMAR UN NÚMERO INFINITO DE VALORES.
- CUALQUIER CONFORMACIÓN SE PUEDE ESPECIFICAR MEDIANTE SU ÁNGULO DIEDRO ( $\theta$ ), QUE ES EL ÁNGULO ENTRE LOS ENLACES C-H EN EL ÁTOMO DE CARBONO DELANTERO Y LOS ENLACES C-H EN EL ÁTOMO DE CARBONO TRASERO EN LA PROYECCIÓN DE NEWMAN.
- LA CONFORMACIÓN EN LAS QUE  $\theta = 0^\circ$  SE LLAMA ECLIPSADA.
- LA CONFORMACIÓN ESCALONADA, CON  $\theta = 60^\circ$ .
- Y LA CONFORMACIÓN SESGADA SE DENOMINA A CUALQUIERA INTERMEDIA.

PROYECCIONES DE NEWMAN



PROYECCIONES DE CABALLETE

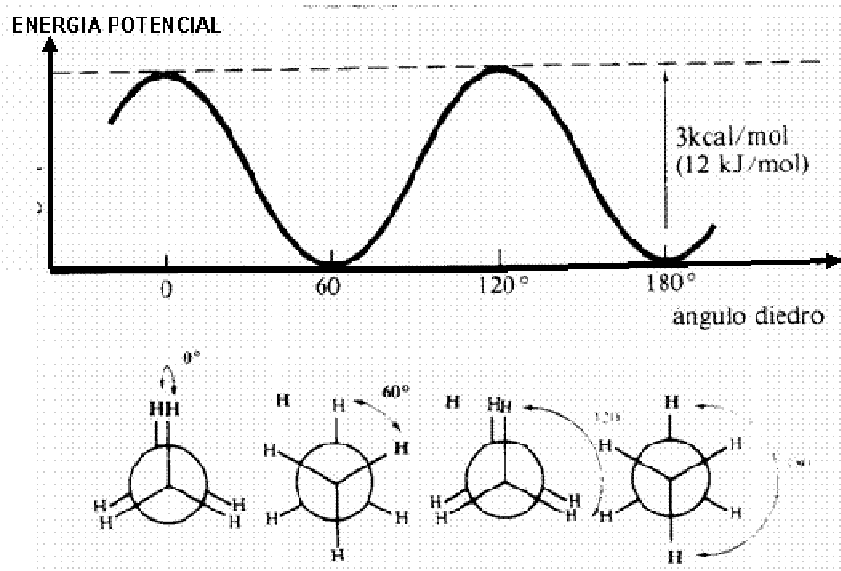


eclipsado,  $\theta = 0^\circ$

escalonado,  $\theta = 60^\circ$

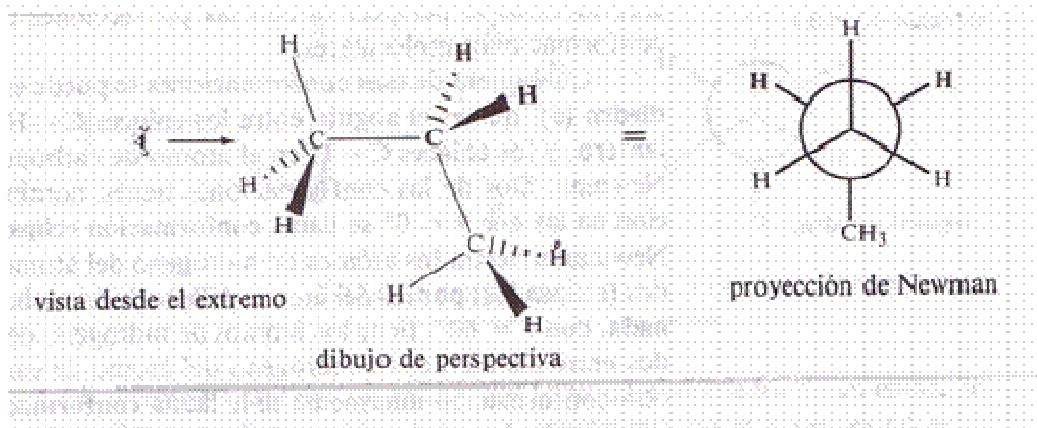
sesgado,  $\theta = \text{CUALQUIER OTRO}$

- TODAS LAS CONFORMACIONES POSIBLES COEXISTEN EN CUALQUIER MUESTRA DE ETANO GASEOSO. A TEMPERATURA AMBIENTE, LAS MOLÉCULAS DE ETANO ESTAN GIRANDO Y SUS CONFORMACIONES CAMBIAN CONSTANTEMENTE.
- ESTAS CONFORMACIONES NO SON IGUALMENTE FAVORECIDA. LA CONFORMACIÓN CON ENERGÍA MÍNIMA ES LA ESCALONADA CON LAS NUBES DE ELECTRONES DE LOS ENLACES C-H SEPARADAS LO MÁS POSIBLE.
- LAS CONFORMACIONES ECLIPSADA COLOCAN LAS NUBES ELECTRÓNICAS DE LOS ENLACES C-H MÁS CERCANAS ENTRE SÍ, TIENEN APROXIMADAMENTE 3KCAL/MOL DE MAS QUE LA CORRESPONDIENTE ESCALONADA.
- A TEMPERATURA AMBIENTE LAS MOLÉCULAS DE ETANO TIENEN SUFICIENTE ENERGÍA CINÉTICA PARA SUPERAR ESTA BARRERA AL GIRO DE SU ENLACE C-C.
- AL ESTUDIO DE LA ENERGÍA DE LAS DIVERSAS CONFORMACIONES SE LE LLAMA **ANÁLISIS CONFORMACIONAL**.
- LOS PRODUCTOS DE MUCHAS REACCIONES DEPENDE DE LA CONFORMACIÓN DE LA MOLÉCULA REACCIONANTE, POR LO QUE EL ANÁLISIS CONFORMACIONAL ES DE IMPORTANCIA EN EL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE ESTE TIPO DE SISTEMA.
- CUANDO EL ETANO GIRA HACIA LA CONFORMACIÓN ECLISADA, SU ENERGÍA POTENCIAL AUMENTA Y SE PRESENTA ALGO DE RESISTANCIA A LA ROTACIÓN. ESTA RESISTANCIA A LA TORSIÓN SE LLAMA TENSION DE TORSIÓN Y A LAS 3KCAL/MOL DE ENERGÍA NECESARIA SE LE LLAMA ENERGÍA TORSIONAL.

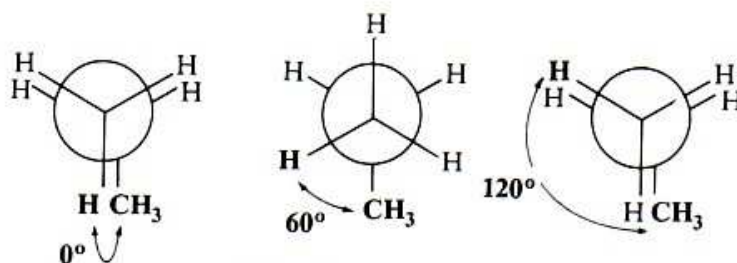
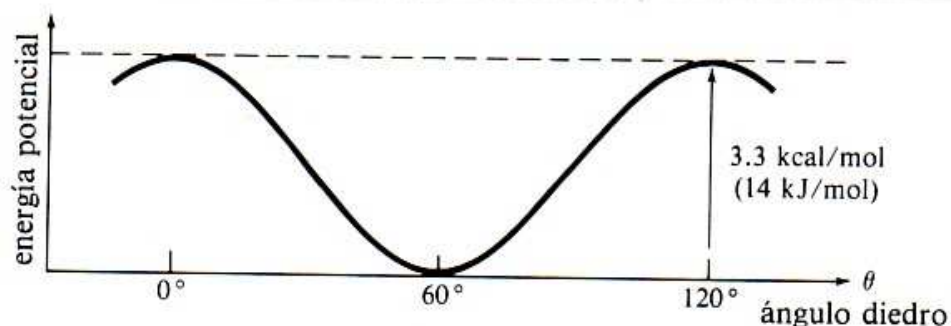


## CONFORMACIONES DEL PROPANO

- EL PROPANO ES EL ALCANO CON TRES ÁTOMOS DE CARBONO, CUYA FÓRMULA ES  $C_3H_8$ .

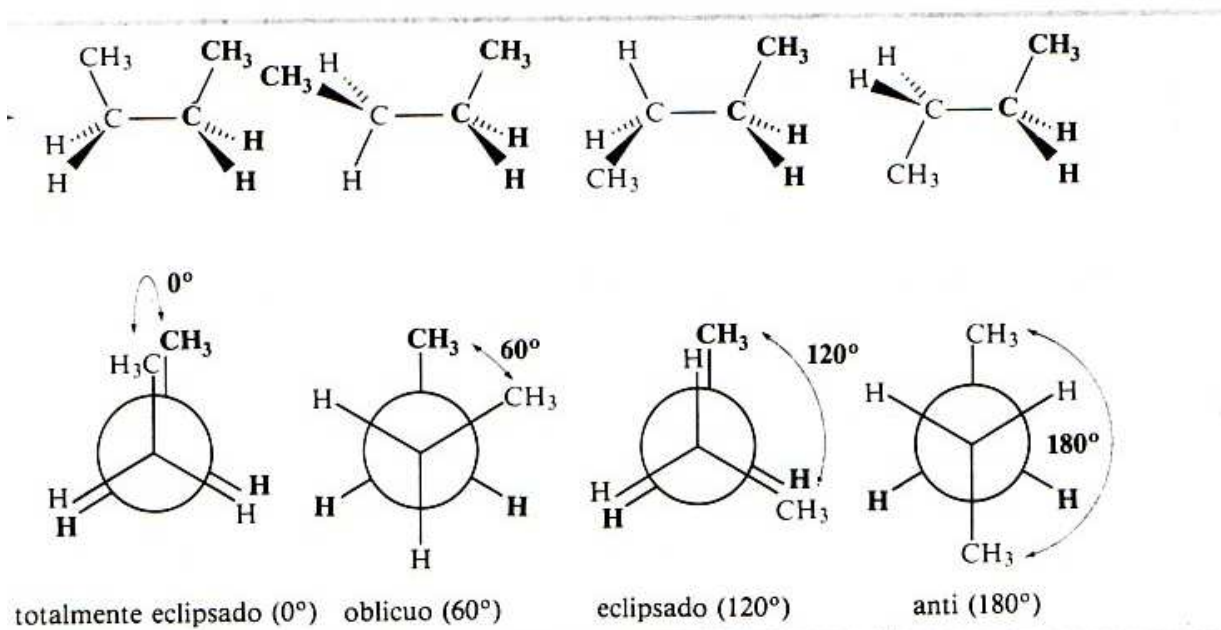


- EN LA GRAFICA DE ABAJO SE MUESTRA LA ENERGÍA TORSIONAL DEL PROPANO A MEDIDA QUE SE GIRA UNO DE LOS ENLACES CARBONO-CARBONO.
- APARENTEMENTE LA TENSION TORSIONAL QUE RESULTA DE ECLIPSAR UN ENLACE C-H CON UNO C-CH<sub>3</sub> ES SÓLO DE 0,3KCAL MAYOR QUE LA CORRESPONDIENTE ORIGINADA POR DOS ENLACES C-H.



## CONFORMACIONES DEL BUTANO

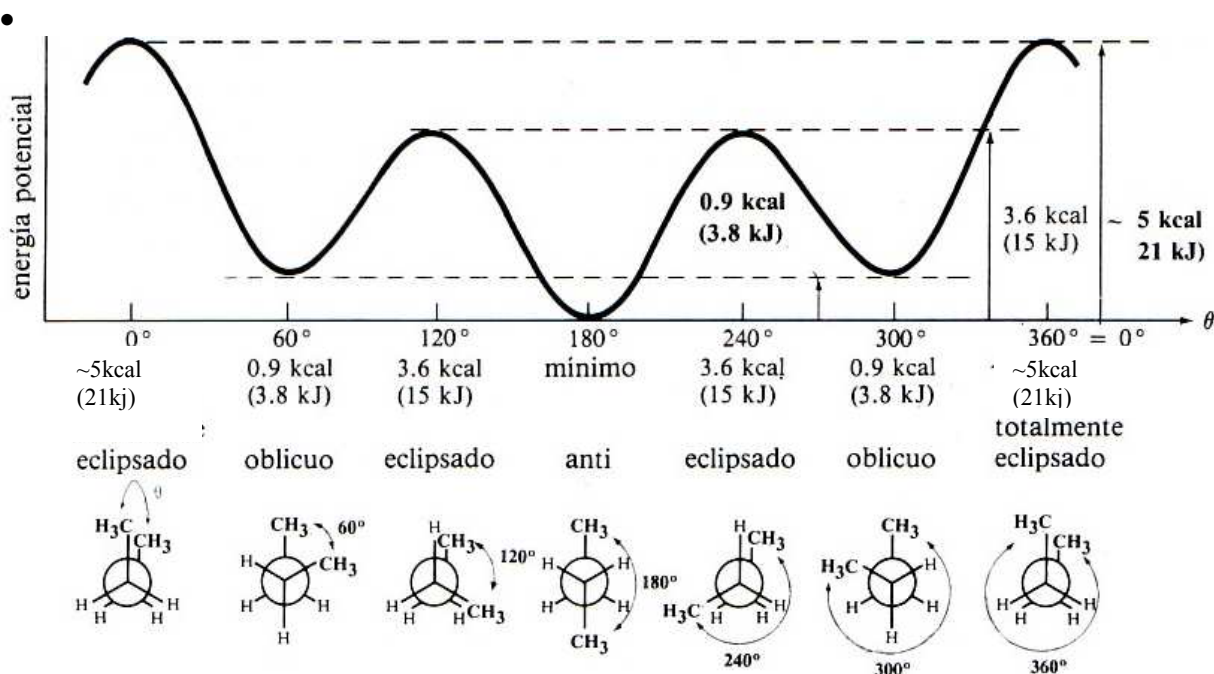
- EL BUTANO ES EL ALCANO CON CUATRO ÁTOMOS DE CARBONO, CUYA FÓRMULA MOLECULAR ES  $C_4H_{10}$ .
- EN LA FIG. A CONTINUACIÓN SE MUESTRAN LAS PROYECCIONES DE NEWMAN VIENDOLAS A LO LARGO DEL ENLACE CENTRAL C2-C3. NOTESE QUE SE HA DEFINIDO EL ÁNGULO DIEDRO ENTRE LOS DOS GRUPOS METILO.



- A LAS CONFORMACIONES QUE SE MUESTRAN EN LA FIGURA ANTERIOR SE LES ASIGNAN NOMBRE:
  1. TOTALMENTE ECLIPSADA (CUANDO LOS  $CH_3$ - APUNTA EN LA MISMA DIRECCIÓN).
  2. PARA DISTINGUIRLA DE LA OTRA ECLISADA CON  $\theta = 120^\circ$ .
  3. A LA QUE CORRESPONDE A  $\theta = 60^\circ$  SE LLAMA OBLICUA.
  4. A LA QUE CORRESPONDE A  $\theta = 180^\circ$  SE LE LLAMA ANTI.

## ENERGIA DE TORSIÓN DEL BUTANO.

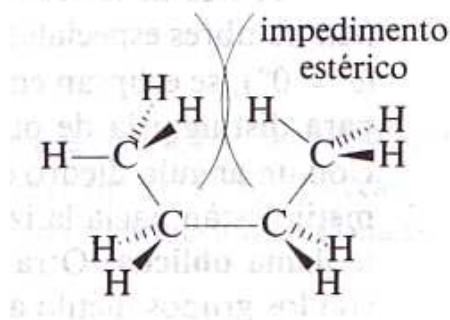
- A CONTINUACIÓN SE MUESTRA LA GRÁFICA DE LAS ENERGÍAS DE TORSIÓN RELATIVAS DE LAS CONFORMACIONES DEL BUTANO.
- TODAS LAS **CONFORMACIONES (ANTI Y OBLICUA)** TIENEN **MENOR ENERGÍA** QUE CUALQUIER **CONFORMACIÓN ECLISADAS**.
- **LA CONFORMACIÓN ANTI** ES LA DE **ENERGÍA MINIMA**, PORQUE COLOCA A LOS GRUPOS VOLUMINOSOS (GRUPOS CH<sub>3</sub>-) LO MÁS ALEJADOS POSIBLES.
- LAS CONFORMACIONES OBLICUAS CON LOS GRUPOS CH<sub>3</sub>- SEPARADOS TAN SÓLO 60° TIENEN 0,9 KCAL MAS DE ENERGÍA QUE LAS CONFORMACIONES ANTI,



Oblicuo o también denominado gauche (del frances, "izquierda")

## IMPEDIMENTO ESTERICO.

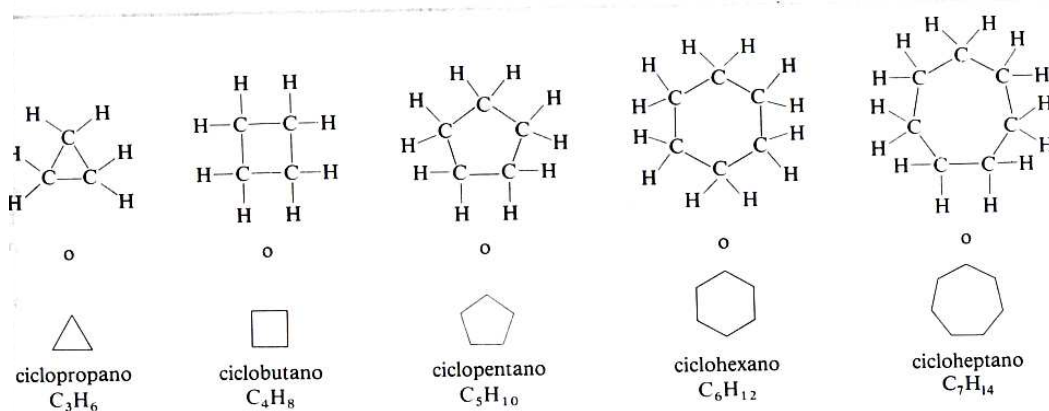
- LA CONFORMACIÓN TOTALMENTE ECLISADA TIENE APROXIMADAMENTE 1,4KCAL MAS DE ENERGÍA QUE LAS DEMÁS CONFORMACIONES ECLISADAS, PORQUE OBLIGA A DOS GRUPOS – CH<sub>3</sub> DE LOS EXTREMOS ACERCARSE TANTO QUE LAS NUBES ELECTRÓNICAS EXPERIMENTAN UNA FUERZA DE REPULSIÓN.



- A ESTE TIPO DE INTERFERENCIA ENTRE DOS GRUPOS VOLUMINOSOS SE LLAMA **TENSIÓN ESTÉRICA O IMPEDIMENTO ESTÉRICO**.

## CICLOALCANOS

- LOS CICLOALCANOS SON ALCANOS QUE CONTIENEN ANILLOS DE ÁTOMOS DE CARBONO.
- LOS CICLOALCANOS SIMPLES SE NOMBRAN COMO LOS ALCANOS ACÍCLICOS AGREGÁNDOLE EL PREFIJO CICLO- PARA INDICAR LA PRESENCIA DE UN ANILLO.
- POR EJEMPLO: EL CICLOALCANO CON CUATRO ÁTOMOS EN ANILLO SE LLAMA CICLOBUTANO, ETC.
- CON FRECUENCIA SE EMPLEAN FÓRMULAS DE LÍNEA Y ÁNGULO PARA REPRESENTAR LAS ESTRUCTURAS DE LOS CICLOALCANOS. LA FORMULA GENERAL DE LA CICLOALCANOS ES  $C_nH_{2n}$ .



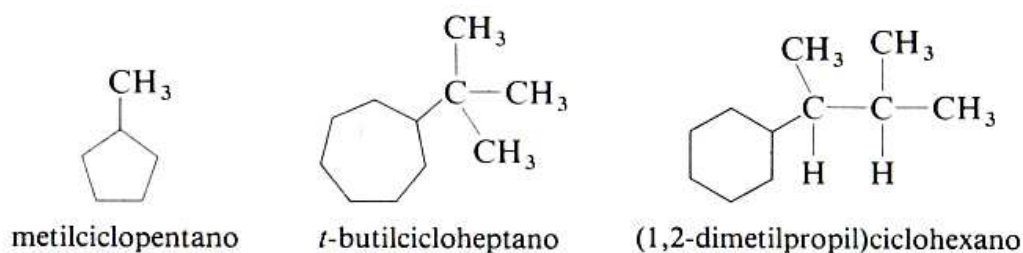


## PROPIEDADES FÍSICA DE LOS CICLOALCANOS

- LOS CICLOALCANOS SE ASEMEJAN A LOS ALCANOS ACICLICOS EN CUANTO A PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.
- SON NO POLARES, RELATIVAMENTE INERTES, CON PUNTOS DE EBULLICIÓN Y FUSIÓN QUE DEPENDEN DE SUS PESOS MOLECULARES.

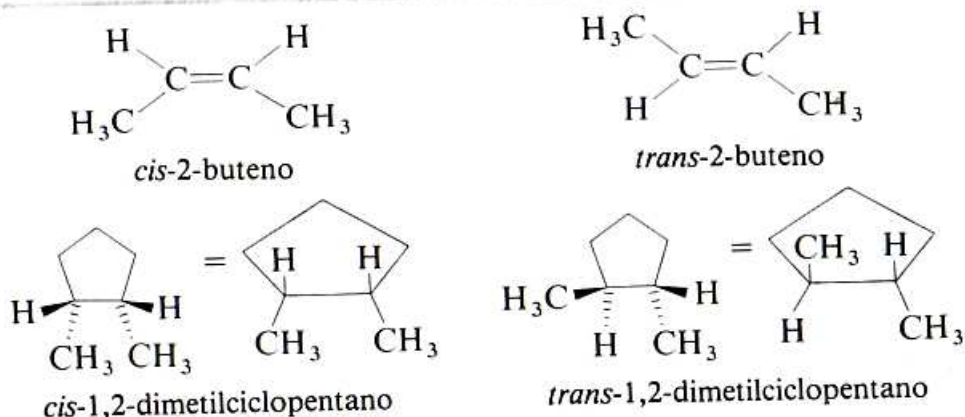
## NOMENCLATURA DE LOS CICLOALCANOS

- SE NOMBRAN DE MANERA MUY SEMEJANTE A LA DE LOS ALCANOS ACÍCLICOS.



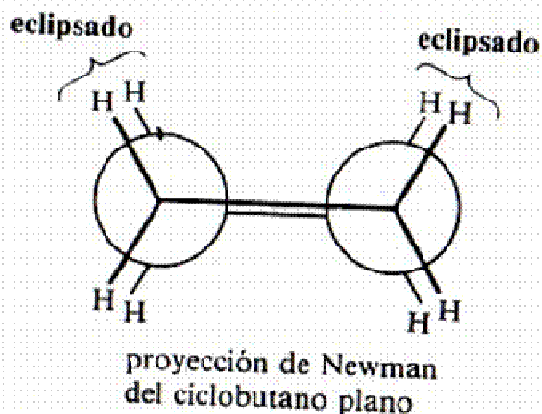
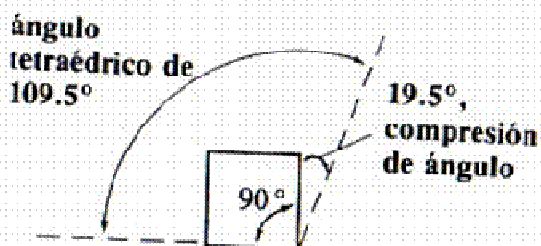
## ISOMERIA GEOMÉTRICA DE LOS CICLOALCANOS

- LOS ALQUENOS TIENEN DOBLES ENLACES RÍGIDOS QUE EVITAN LA ROTACIÓN, DANDO LUGAR A ISOMEROS CIS Y TRANS CON DIFERENTES ORIENTACIONES DE LOS GRUPOS EN EL DOBLE ENLACE.
- LOS CICLOALCANOS SON SEMEJANTES A LOS ALQUENOS EN ESTE RESPECTO. UN CICLOALCANO TIENE DOS CARAS DISTINTAS, SI DOS SUSTITUYENTES APUNTAN HACÍA LA MISMA CARA, SON CIS.
- SI APUNTAN HACIA CARAS OPUESTAS SON TRANS.
- ESTOS ISÓMEROS GEOMÉTRICOS NO PUEDEN INTERCONVERTIRSE SIN ROMPER Y VOLVER A FORMAR LOS ENLACES.



## ESTABILIDAD DE LOS CICLOALCANOS, TENSIÓN DE ANILLO

- SI UN CICLOALCANO NECESITA DE UN ANGULO DE ENLACE QUE NO SEAN  $109,5^\circ$ , LOS ORBITALES DE LOS ENLACES CARBONO-CARBONO NO PUEDE ALCANZAR EL SOLAPAMIENTO ÓPTIMO Y EL CICLOALCANO DEBE TENER CIERTA TENSIÓN ANGULAR.
- POR EJEMPLO EL CICLOBUTANO CON ANGULOS CARBONO-CARBONO DE  $90^\circ$  DEBE TENER TENSIÓN ANGULAR APRECIABLE.
- ADICIONALMENTE A ESTA TENSIÓN, LA PROYECCIÓN DE NEWMAN MUESTRA QUE LOS ENLACES ESTÁN ECLIPSADOS.
- ESTE ECLISAMIENTO DE ENLACES DA LUGAR A LA TENSIÓN DE TORSIONAL. **AMBAS TENSIONES ANGULAR Y TORSIONAL SE SUMA PARA DAR LO QUE SE LLAMA TENSIÓN DE ANILLO DEL COMPUESTO CICLICO.**



- ANTE DE DESCRIBIR LA TENSIÓN DE ANILLO DE DIFERENTES CICLOALCANOS SE NECESITA CONSIDERAR COMO SE MIDE.

SE AGRADECE INFORMAR (rabolivarc@yahoo.com) DE ERRORES, PROBLEMAS DE REDACCIÓN, ETC., QUE USTED CONSIDERA PUEDEN MEJORAR ESTAS NOTAS. IGUALMENTE CUALQUIER COMENTARIO EN EL MISMO SENTIDO.

## CALORES DE COMBUSTION

- ES LA CANTIDAD DE CALOR LIBERADA CUANDO SE QUEMA UN COMPUESTO CON UN EXCESO DE OXIGENO EN UN RECIPIENTE CERRADO (BOMBA CALORIMÉTRICA).
- SI EL COMPUESTO TIENE ENERGÍA ADICIONAL COMO RESULTADO DE TENSIONES EN EL ANILLO, ESA ENERGÍA EXTRA SE LIBERA EN LA COMBUSTIÓN.
- POR LO GENERAL EL CALOR DE COMBUSTIÓN SE MIDE A TRAVÉS DEL AUMENTO DE TEMPERATURA DEL BAÑO DE AGUA QUE RODEA LA "BOMBA".

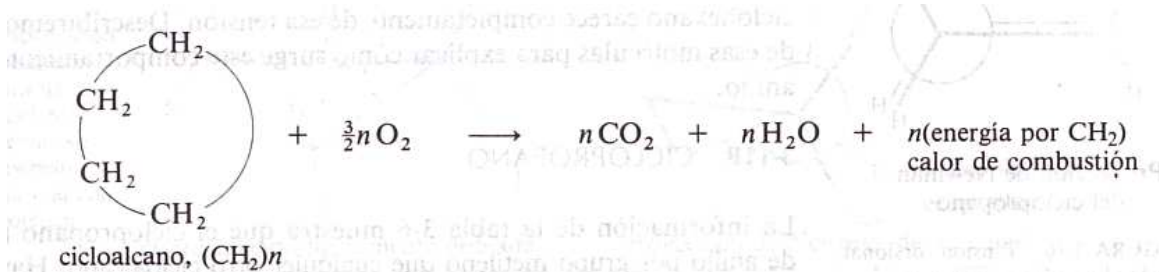
**TABLA 3-6**

Calores de combustión (por mol) de algunos alcanos simples<sup>a</sup>

tamaño del anillo	cicloalcano	Calor molar de combustión	Calor de combustión por grupo CH <sub>2</sub>	Tensión de anillo por grupo CH <sub>2</sub>	Tensión total de anillo
3	ciclopropano	499.8 kcal	166.6 kcal	9.2 kcal	27.6 kcal (115 kJ)
4	ciclobutano	655.9 kcal	164.0 kcal	6.6 kcal	26.4 kcal (110 kJ)
5	ciclopentano	793.5 kcal	158.7 kcal	1.3 kcal	6.5 kcal (27 kJ)
6	ciclohexano	944.5 kcal	157.4 kcal	0.0 kcal	0.0 kcal (0.0 kJ)
7	cicloheptano	1108.3 kcal	158.3 kcal	0.9 kcal	6.3 kcal (26 kJ)
8	ciclooctano	1268.9 kcal	158.6 kcal	1.2 kcal	9.6 kcal (40 kJ)
referencia: alcano de cadena larga			157.4 kcal	0.0 kcal	0.0 kcal (0.0 kJ)

<sup>a</sup> Empleando los calores de combustión (por mol de grupos CH<sub>2</sub>) podemos calcular la tensión de anillo de los cicloalcanos. El valor de referencia es el calor de combustión por grupo CH<sub>2</sub> de un alcano de cadena larga.

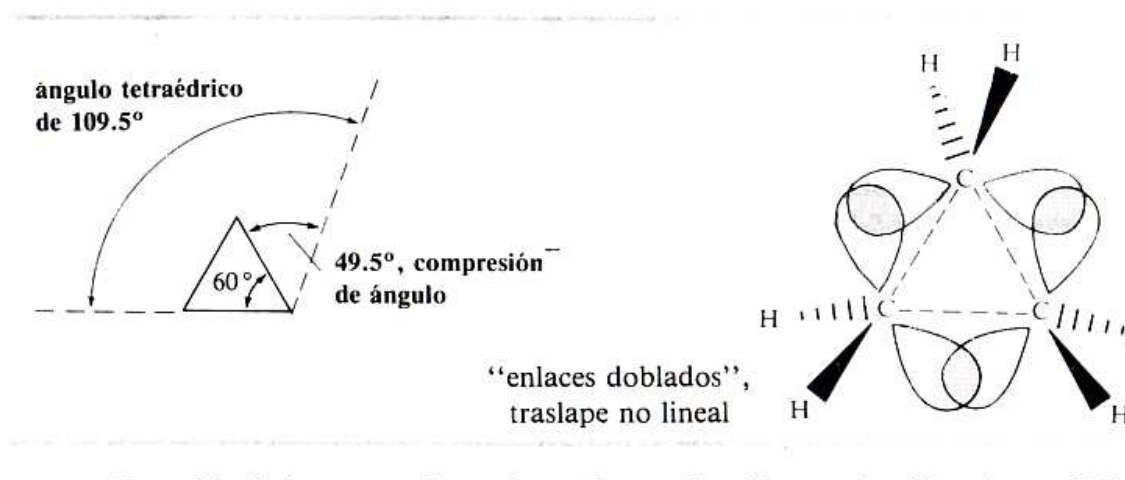
- EL CALOR MOLAR DE COMBUSTIÓN DEL CICLOHEXANO ES CASI EL DOBLE QUE EL DEL CICLOPROPANO, SIMPLEMENTE PORQUE EL CICLOHEXANO CONTIENE EL DOBLE DE GRUPOS METILENO (-CH<sub>2</sub>-). EL RESULTADO ES LA ENERGÍA POR GRUPO -CH<sub>2</sub>-.



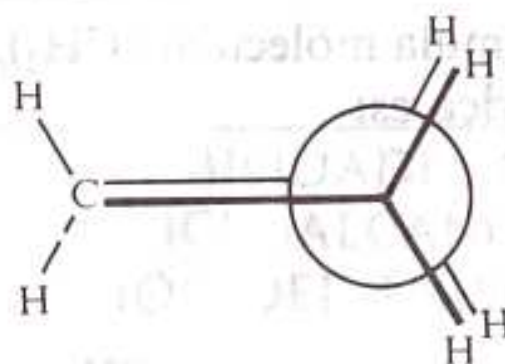
- AL COMPARAR ESTAS ENERGÍAS SE OBTIENEN LOS VALORES DE LA INTENSIDAD DE LA TENSION DE ANILLO (POR GRUPO METILENO) EN LOS CICLOALCANOS.
- EL VALOR DE REFERENCIA DE 157,4KCAL/ MOL DEL GRUPO -CH<sub>2</sub>- PROVIENE DE UN ALCANO DE CADENA LARGA QUE NO TIENE TENSION.
- SE OBTIENE MUCHA TENSION PARA EL CICLOPROPANO Y EL CICLOBUTANO.

## CICLOPROPANO

- EN LA TABLA SE EVIDENCIA QUE EL CICLOPROPANO TIENE MÁS TENSIÓN DE ANILLO POR GRUPO METILENO QUE CUALQUIER OTRO CICLOALCANO.
- DOS FACTORES EXPLICA ESTE RESULTADO:
  1. LA TENSIÓN ANGULAR REQUERIDA PARA FORZAR QUE LOS ÁNGULOS TETRAÉDRICOS DE  $109,5^\circ$  SE DEFORMAN A  $60^\circ$  QUE TIENE EL CICLOPROPANO. EL SOLAPAMIENTO DE LOS ORBITALES  $sp^3$  QUE FORMAN EL ENLACE C-C SE DEBILITA CUANDO LOS ÁNGULOS DE ENLACE SE APARTAN TANTO DEL ÁNGULO TETRAÉDRICO.



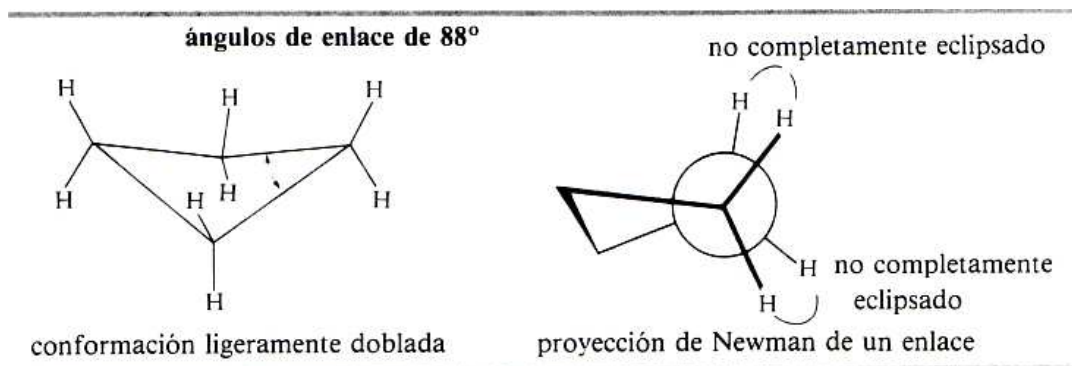
2. LA TENSIÓN TORSIONAL, TODOS LOS ENLACES ESTAN ECLIPSADOS.



- EL CICLOPROPANO ES MÁS REACTIVO QUE OTROS CICLOALCANOS, LAS REACCIONES QUE ABRAN EL ANILLO LIBERAN  $27,6 \text{ Kcal/ MOL}$ .

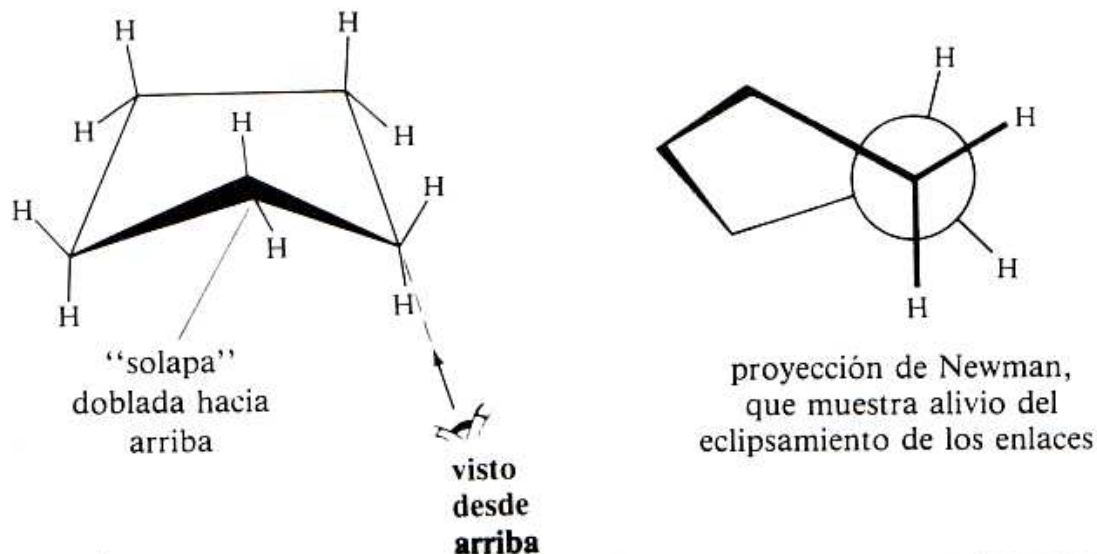
## CICLOBUTANO

- LA TENSIÓN TOTAL DEL ANILLO EN EL CICLOBUTANO ES CASI TAN GRANDE COMO LA DEL CICLOPROPANO, PERO ESTÁ DISTRIBUIDA EN CUATRO ÁTOMOS DE CARBONO.
- SI EL CICLOBUTANO FUESE PERFECTAMENTE PLANO Y CUADRADO TENDRÍA ÁNGULOS DE 90°.
- UNA GEOMETRÍA PLANA IMPLICA QUE TODOS LOS ENLACES ESTAN ECLIPSADO.
- PARA REDUCIR ESTA TENSIÓN TORSIONAL, EL CICLOBUTANO EN REALIDAD ASUME UNA FORMA LIGERAMENTE DOBLADA, CON ÁNGULOS DE ENLACE DE 88°



## CICLOPENTANO

- SI EL CICLOPENTANO TUVIESE LA FORMA DE UN PENTÁGONO PLANO Y REGULAR, SUS ENLACES SERÍAN DE 108°, LO CUAL ES BASTANTE CERCANO AL ÁNGULO TETRAÉDRICO, 109,5°.
- POR OTRO LADO, UNA ESTRUCTURA PLANA NECESITARÍA QUE TODOS LOS ENLACES ESTUVIERAN ECLIPSADO.
- EN REALIDAD, EL CICLOPENTANO ASUME UNA CONFORMACIÓN LIGERAMENTE DOBLADA, COMO UN “SOBRE”, QUE REDUCE EL ECLIPSAMIENTO Y BAJA LA TENSIÓN DE TORSIÓN.



## CICLOHEXANO

- LOS DATOS DE COMBUSTIÓN (TABLA 3-6, WADE, pág.109) MUESTRA QUE EL CICLOHEXANO NO TIENE TENSIÓN DE ANILLO.

SIN  
TENSIÓN  
DE ANILLO

TABLA 3-6

Calores de combustión (por mol) de algunos alcanos simples<sup>a</sup>

tamaño del anillo	cicloalcano	Calor molar de combustión	Calor de combustión por grupo CH <sub>2</sub>	Tensión de anillo por grupo CH <sub>2</sub>	Tensión total de anillo
3	ciclopropano	499.8 kcal	166.6 kcal	9.2 kcal	27.6 kcal (115 kJ)
4	ciclobutano	655.9 kcal	164.0 kcal	6.6 kcal	26.4 kcal (110 kJ)
5	ciclopentano	793.5 kcal	158.7 kcal	1.3 kcal	6.5 kcal (27 kJ)
6	ciclohexano	944.5 kcal	157.4 kcal	0.0 kcal	0.0 kcal (0.0 kJ)
7	cicloheptano	1108.3 kcal	158.3 kcal	0.9 kcal	6.3 kcal (26 kJ)
8	ciclooctano	1268.9 kcal	158.6 kcal	1.2 kcal	9.6 kcal (40 kJ)
referencia: alcano de cadena larga			157.4 kcal	0.0 kcal	0.0 kcal (0.0 kJ)

<sup>a</sup> Empleando los calores de combustión (por mol de grupos CH<sub>2</sub>) podemos calcular la tensión de anillo de los cicloalcanos. El valor de referencia es el calor de combustión por grupo CH<sub>2</sub> de un alcano de cadena larga.

- EL CICLOHEXANO DEBE TENER ÁNGULOS DE ENLACES MUY CERCANOS AL ÁNGULO TETRAÉDRICO (NO TIENE TENSIÓN ANGULAR).
- NO DEBE TENER ENLACES ECLIPSADOS Y NO TIENE TENSIÓN DE TORSIÓN.
- UN HEXÁGONO PLANO Y REGULAR TENDRÍA ÁNGULOS DE ENLACE DE 120° EN LUGAR DE 109,5°. LO QUE IMPLICA CIERTA TENS IÓN DE ÁNGULO.
- UN ANILLO PLANO TENDRÍA ALGO DE TENSIÓN DE TORSIÓN DE LOS ENLACES DE LOS GRUPOS -CH<sub>2</sub>- ADYACENTES.

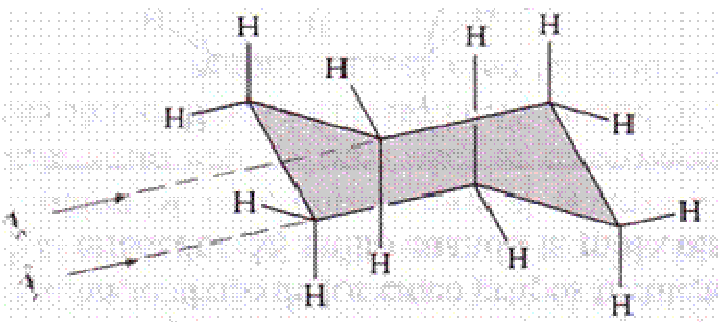
SE AGRADECE INFORMAR (rabolivarc@yahoo.com) DE ERRORES, PROBLEMAS DE REDACCIÓN, ETC., QUE USTED CONSIDERA PUEDEN MEJORAR ESTAS NOTAS. IGUALMENTE CUALQUIER COMENTARIO EN EL MISMO SENTIDO.



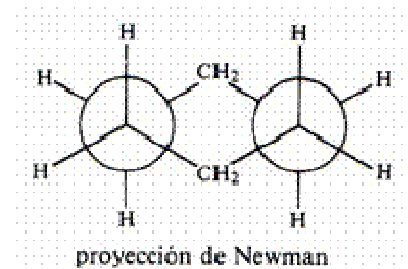
- ES EVIDENTE QUE EL ANILLO DE CICLOHEXANO NO PUEDE SER PLANO.

## CONFORMACIONES SILLA Y BOTE

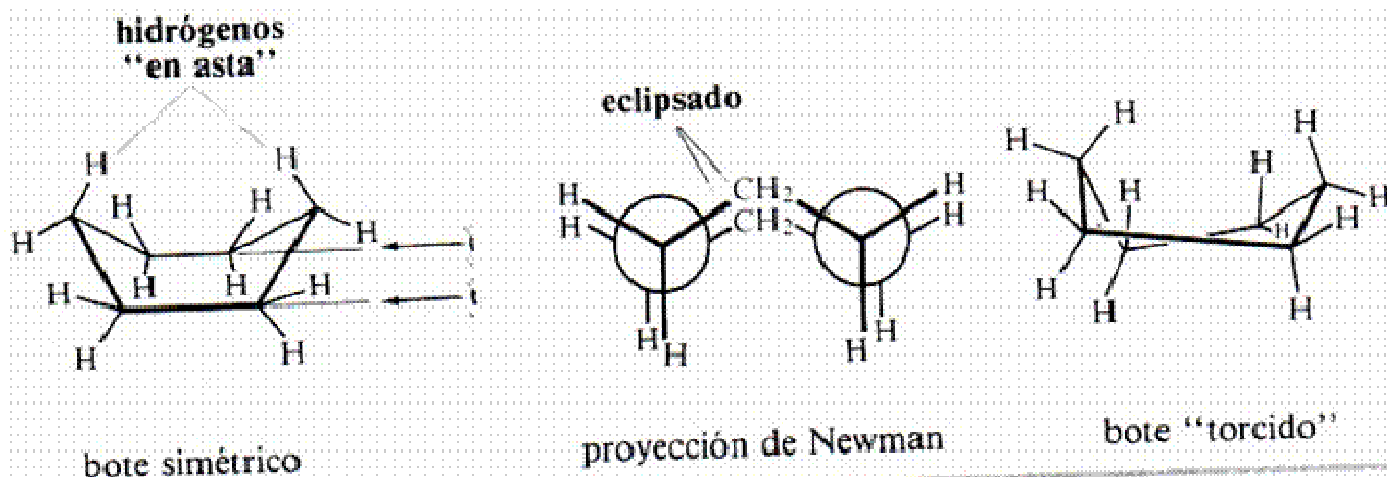
- LA MOLÉCULA DEL CICLOHEXANO LOGRA TENER ÁNGULOS DE ENLACE TETRAGONALES Y CONFIGURACIONES ESCALONADA ASUMIENDO UNA CONFIGURACIÓN PLEGADA.
- LA CONFORMACIÓN MÁS ESTABLE ES LA CONFORMACIÓN SILLA. TODOS LOS ÁNGULOS ENTRE LOS ENLACES C-C SON DE  $109,5^\circ$ . LA PROYECCIÓN NEWMAN VIENDO A LO LARGO DE LOS ENLACES DEL "ASIENTO" MUESTRA QUE TODOS LOS ENLACES ESTAN EN CONFORMACIONES ESCALONADAS.



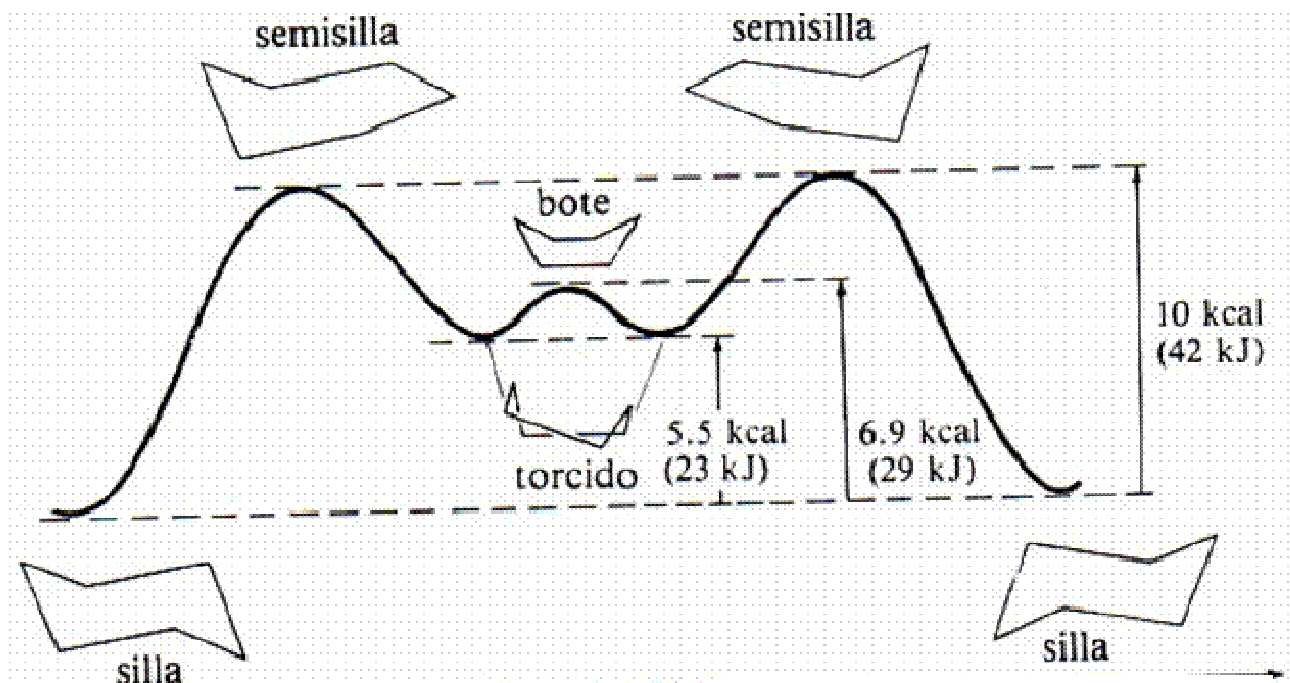
CONFORMACIÓN SILLA DEL CICLOHEXANO



- LA CONFORMACIÓN BOTE DEL CICLOHEXANO TAMBIÉN TIENE ÁNGULOS DE ENLACE DE  $109,5^\circ$  Y EVITA ASÍ LA TENSION ANGULAR.
- LA CONFORMACIÓN BOTE TIENE TENSION DE TORSION PORQUE LOS ENLACES ESTÁN ECLIPSADOS.
- ESTE ECLIPSAMIENTO FORZA A DOS DE LOS HIDRÓGENOS DE LOS EXTREMOS DEL "BOTE" A INTERFERIR ENTRE SÍ (HIDRÓGENOS EN ASTA)



- UNA MOLÉCULA DE CICLOHEXANO EN CONFORMACIÓN DE BOTE EN REALIDAD EXISTE COMO CONFORMACIÓN DE BOTE TORCIDO (UNA FORMA DE REDUCIR ECLIPSAMIENTO DE ENLACES).
- AUNQUE EL BOTE TORCIDO TIENE MENOR ENERGÍA QUE EL SIMÉTRICO TODAVÍA TIENE UN EXCESO DE 5 KCAL/MOL CON RESPECTO A LA CONFORMACIÓN SILLA.
- EN CUALQUIER INSTANTE LA MAYOR PARTE DE LAS MOLÉCULAS EN UNA MUESTRA DE CICLOHEXANO A TEMPERATURA AMBIENTE ESTÁN EN CONFORMACIÓN SILLA.

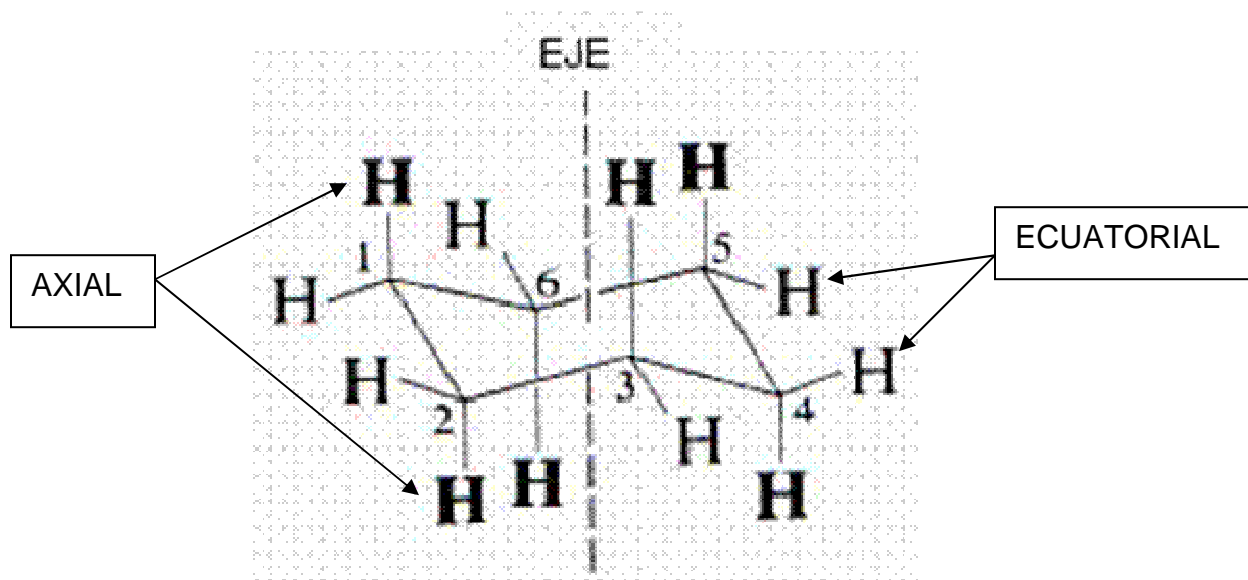


- LA BARRERA DE ENERGÍA ENTRE LAS CONFORMACIONES BOTE-SILLA ES LO SUFICIENTE BAJA COMO PARA QUE LAS CONFORMACIONES SE INTERCONVIERTAN ENTRE SI MUCHAS VECES POR SEGUNDO (ESTAS VIBRACIONES APARECEN EN SU ESPECTRO INFRAROJO ENTRE 700 A 1350  $\text{CM}^{-1}$ ).



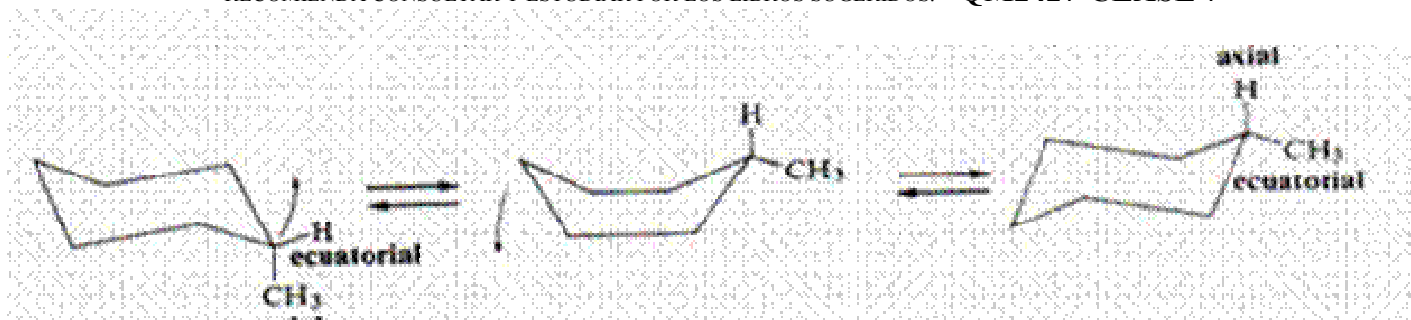
## POSICIONES AXIALES Y ECUATORIALES

- SI PUDIÉRAMOS CONGELAR EL CICLOHEXANO EN SU CONFORMACIÓN SILLA SE VERÍA QUE HAY DOS TIPOS DIFERENTES DE ENLACES C-H. SEIS DE LOS ENLACES SE APUNTAN HACIA ARRIBA Y ABAJO, PARALELAMENTE AL EJE DEL ANILLO Y SE LES LLAMA ENLACES AXIALES.
- LOS OTROS SEIS ENLACES APUNTAN HACIA FUERA DEL ANILLO, AL PLANO ECUATORIAL Y SE LES DENOMINA ENLACES ECUATORIALES.
- CADA ÁTOMO DE CARBONO EN EL CICLOHEXANO ESTÁ ENLAZADO A DOS ÁTOMO DE HIDRÓGENO UNO DIRIGIDO HACIA ARRIBA Y OTRO HACIA ABAJO.



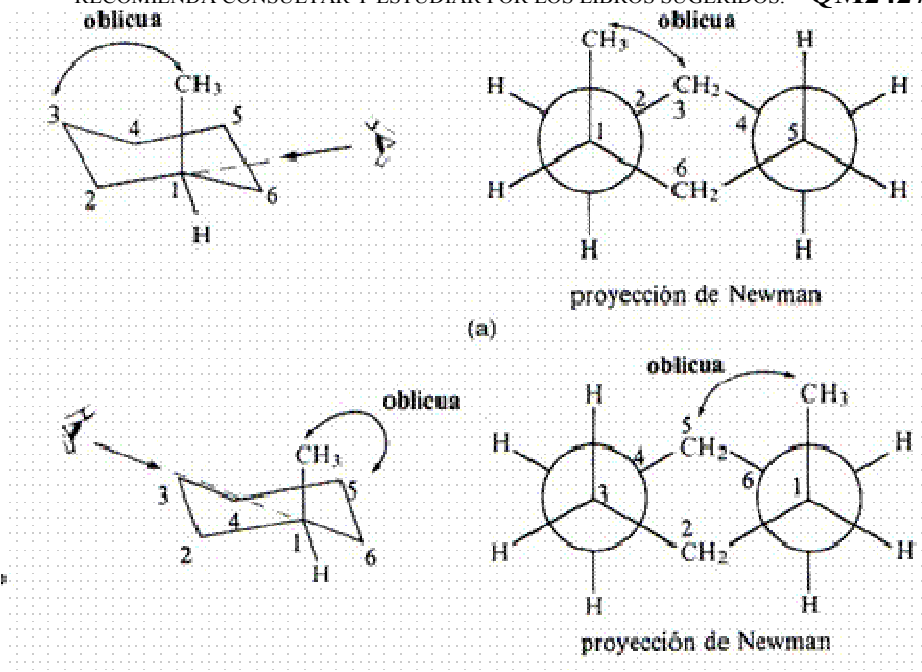
## CONFORMACIONES DE CICLOHEXANOS MONOSUSTITUIDOS

- UN SUSTITUYENTE EN UN ANILLO DE CICLOHEXANO EN CONFORMACIÓN SILLA PUEDE OCUPAR UNA POSICIÓN YA SEA AXIAL O ECUATORIAL.
- EN MUCHOS CASOS LA REACTIVIDAD DEL SUSTITUYENTE DEPENDE DE SI SU POSICIÓN ES AXIAL O ECUATORIAL
- EXISTEN DOS CONFORMACIONES SILLA PARA EL METILCICLOHEXANO, ESAS CONFORMACIONES ESTAN EN EQUILIBRIO, PORQUE SE INTERCAMBIAN A TEMPERATURA AMBIENTE.
- LA CONFORMACIÓN BOTE SIRVE COMO INTERMEDIARIO EN ESTA INTERCONVERSIÓN SILLA-SILLA DEL METILCICLOHEXANO.

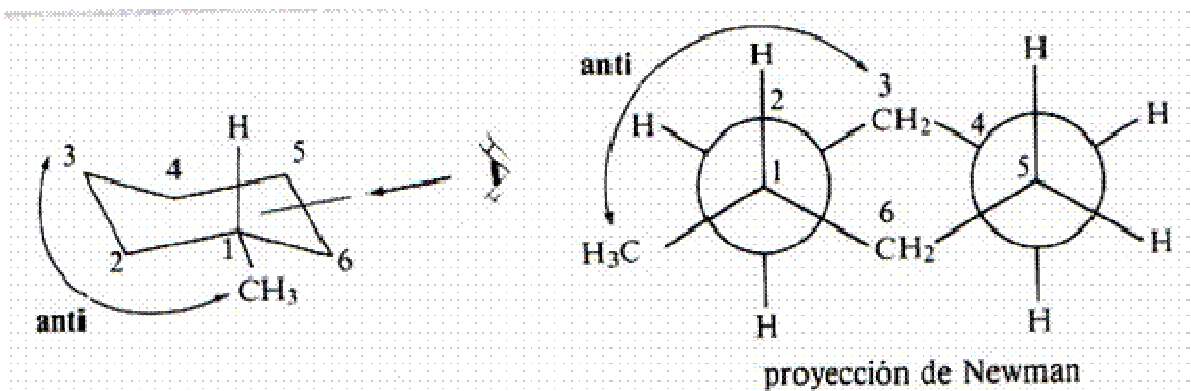


### INTERCONVERSIÓN SILLA-SILLA DEL METILCICLOHEXANO

- COMO LAS DOS CONFORMACIONES SILLA SE INTERCONVIERTE A TEMPERATURA AMBIENTE, PREDOMINA LA QUE TIENE MENOR ENERGÍA.
- LA CONFORMACIÓN SILLA CON EL GRUPO CH<sub>3</sub>- EN POSICIÓN ECUATORIAL ES LA DE MENOR ENERGÍA.
- SI ENERGÍA ES APROXIMADAMENTE 1,7KCAL/MOL MENOR QUE LA CONFORMACIÓN EN LA QUE EL GRUPO CH<sub>3</sub>- SE ENCUENTRA EN POSICIÓN AXIAL.
- **AMBAS CONFORMACIONES SILLA SON DE MENOR ENERGÍA QUE CUALQUIER CONFORMACIÓN BOTE.**
- SE PUEDE MOSTRAR CÓMO SURGE LA DIFERENCIA DE 1,7KCAL ENTRE LAS POSICIONES AXIAL Y ECUATORIAL EXAMINANDO LOS MODELOS MOLECULARES Y LAS PROYECCIONES DE NEWMAN DE LAS DOS CONFORMACIONES.
- CONSIDERE UNA PROYECCIÓN NEWMAN MIRANDO A LO LARGO DE LOS ENLACES DE LOS BRAZOS DE LA CONFORMACIÓN CON EL GRUPO CH<sub>3</sub>- EN POSICIÓN AXIAL.
- EL GRUPO CH<sub>3</sub>- ESTA EN C-1, VIENDO DESDE C1-C2. HAY UN ÁNGULO DE 60° ENTRE EL ENLACE DEL GRUPO CH<sub>3</sub>- Y EL ENLACE C2 -C3, POR LO TANTO EL CH<sub>3</sub>- Y EL ENLACE C-3 ESTAN EN POSICIÓN OBLICUA.
- **EN EL ANALISIS CONFORMACIONAL DEL BUTANO SE VIO QUE UNA INTERACCIÓN OBLICUA ELEVA LA ENERGÍA DE UNA CONFORMACIÓN EN 0,9KCAL/ MOL EN RELACIÓN A UNA CONFORMACIÓN ANTI.**
- ESTE GRUPO CH<sub>3</sub>- AXIAL TAMBIÉN ES OBLICUO A C5.

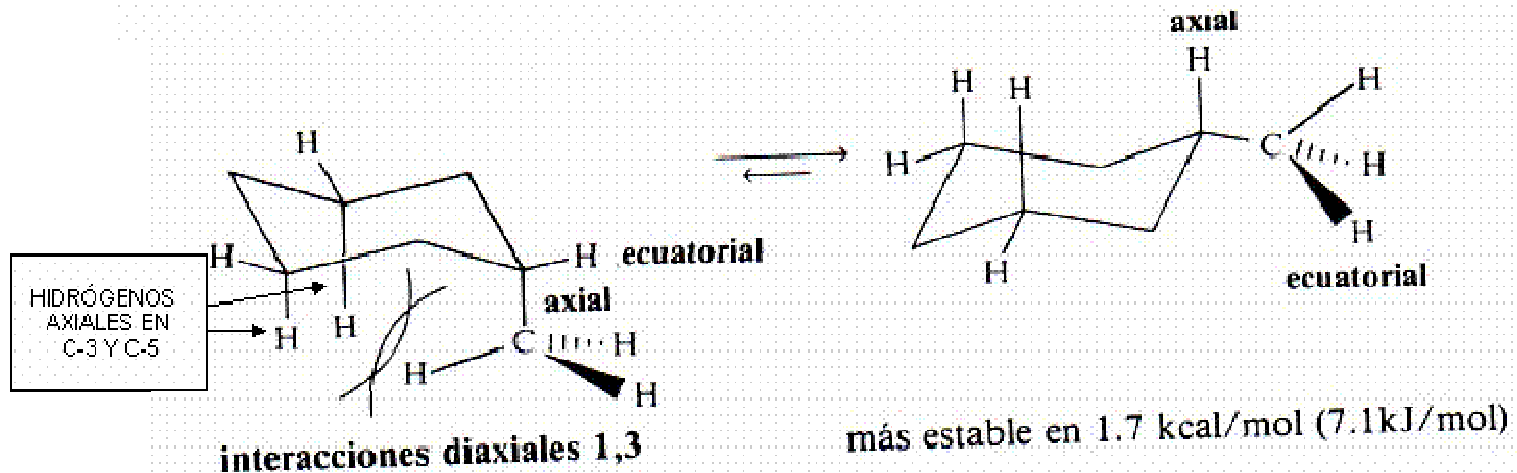


- LA PROYECCIÓN NEWMAN PARA LA CONFORMACIÓN DEL CICLOHEXANO CON EL GRUPO CH<sub>3</sub>- EN POSICIÓN ECUATORIAL MUESTRA QUE EL GRUPO CH<sub>3</sub>- TIENE UNA RELACIÓN ANTI CON RESPECTO AL C-3 Y C-5.



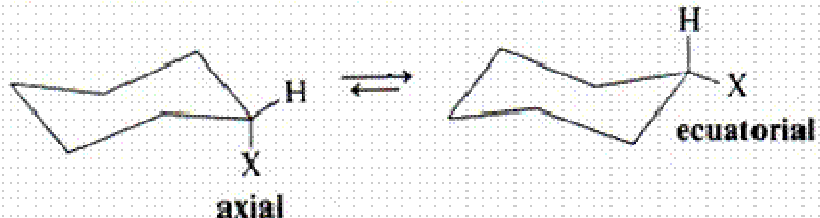
- LA CONFORMACIÓN AXIAL DEL METILCICLOHEXANO TIENE DOS INTERACCIONES OBLICUAS, CADA UNA REPRESENTA APROXIMADAMENTE 0,9 KCAL/ MOL DE ENERGÍA ADICIONAL.
- EL GRUPO CH<sub>3</sub>- ECUATORIAL NO TIENE INTERACCIONES OBLICUAS. POR LO TANTO SE PUEDE PREDECIR QUE LA CONFORMACIÓN AXIAL TIENE MAYOR ENERGÍA, 1,8KACL/ MOL QUE ESTA BASTANTE EN CONCORDACIÓN CON EL VALOR EXPERIMENTAL DE 1,7 KCAL/MOL.
- LA FIGURA MUESTRA LA RELACIÓN OBLICUA DEL GRUPO CH<sub>3</sub>- AXIAL CON C-3 Y C-5, COLOCANDO LOS HIDROGENOS DEL CH<sub>3</sub>- CERCA DE LOS HIDRÓGENOS AXIALES DE ESOS CARBONOS.

- A ESTA FORMA DE IMPEDIMENTO ESTERICO SE LE LLAMA INTERACCIÓN 1,3 DIAxIAL.



- EN LA GRAN MAYORÍA DE LOS CASOS, EL GRUPO MAYOR TIENE MAYOR DIFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE LAS POSICIONES AXIAL Y ECUATORIAL.
- ESTO SE DEBE A QUE LA INTERACCIÓN 1,3 DIAxIAL, QUE SE MOSTRO EN LA FIGURA ANTERIOR, ES MÁS FUERTE EN LOS GRUPOS MAYORES.
- EN LA TABLA DADA A CONTINUACIÓN SE DAN LAS DIFERENCIAS DE ENERGÍA ENTRE LAS POSICIONES AXIAL Y ECUATORIAL PARA VARIOS GRUPOS ALQUILICOS Y OTROS GRUPOS FUNCIONALES. EN CADA CASO LA POSICIÓN AXIAL ES LA DE MAYOR ENERGÍA.

Diferencias de energía entre conformaciones axiales y  
ecuatoriales de los ciclohexanos monosustituidos

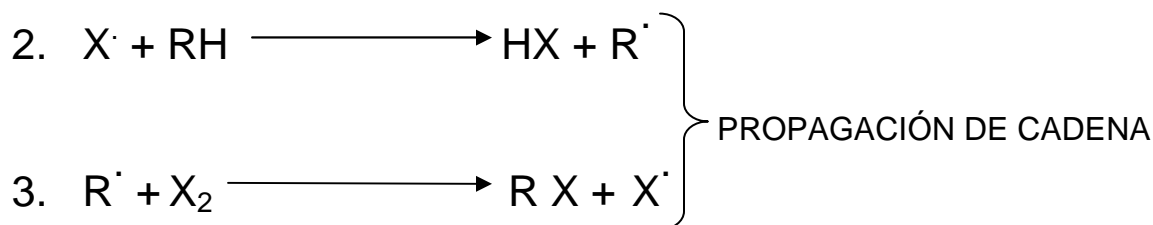
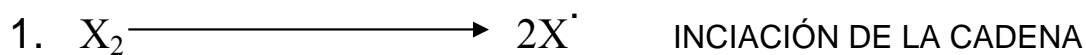


<i>X</i>	<i>E(axial) — E(ecuatorial)</i> (kcal/mol)(kJ/mol)	
—F	0.2	0.8
—CN	0.2	0.8
—Cl	0.5	2.1
—Br	0.6	2.5
—OH	1.0	4.1
—COOH	1.4	5.9
—CH <sub>3</sub>	1.7	7.1
—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.8	7.5
—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.1	8.8
—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.4	23

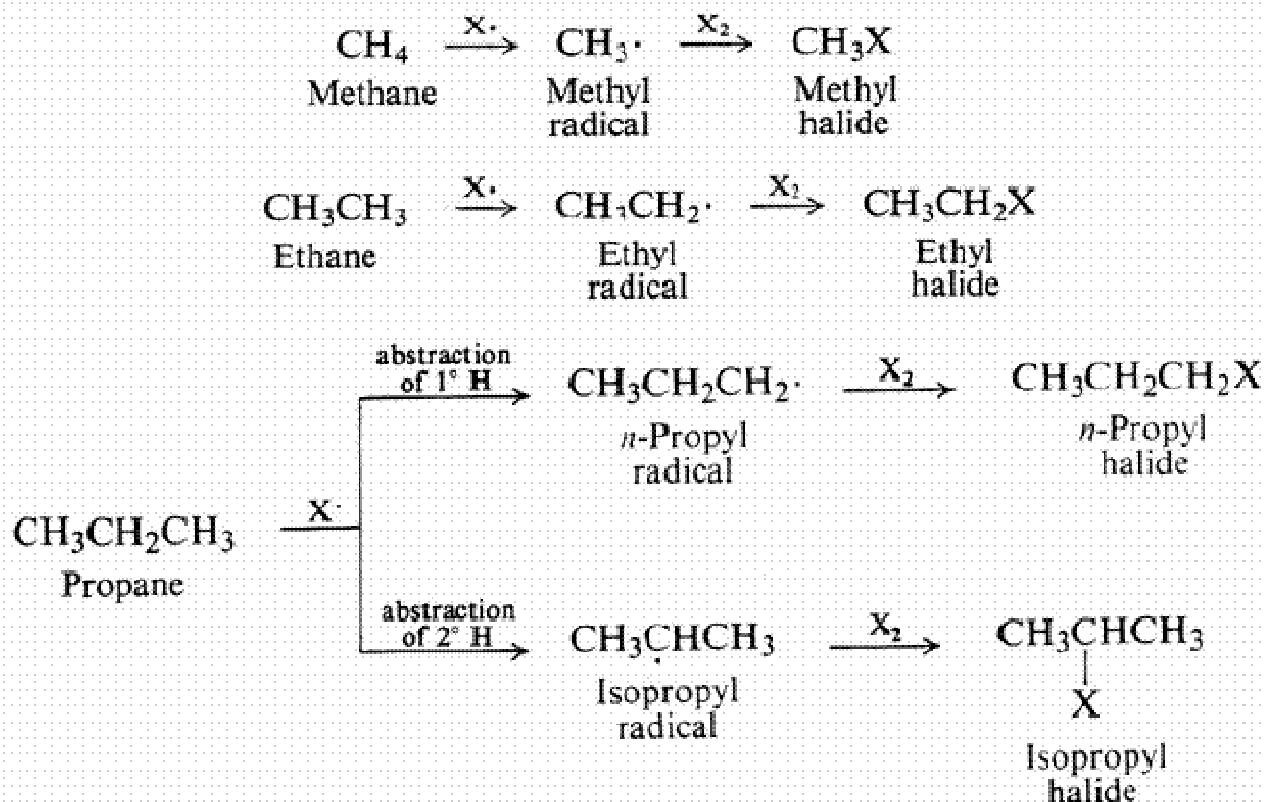
## REACCIONES DE LOS ALCANOS HALOGENACIÓN: CLORACIÓN VERSUS BROMACIÓN

- LA HALOGENACIÓN DE LOS ALCANOS PROCEDE POR EL MISMO MECANISMO QUE LO HACE EL METANO:

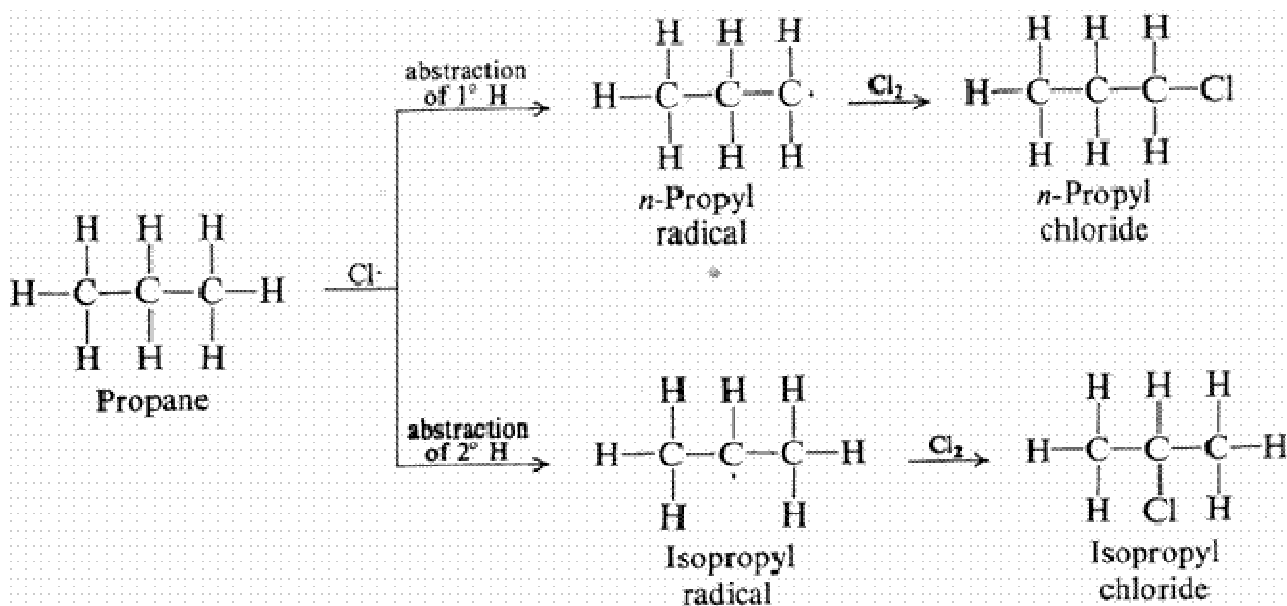
250-400° ó luz UV



- EL HALURO DE ALQUILO OBTENIDO DEPENDE DEL RADICAL ALQUILO FORMADO:

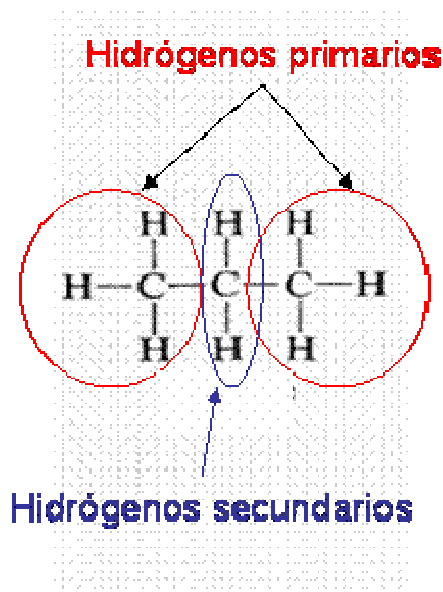


- EL HALURO DE ALQUILO OBTENIDO DEPENDE DEL RADICAL ALQUILO FORMADO.
- UN EJEMPLO ES LA CLORACIÓN DEL PROPANO, LA CANTIDAD RELATIVAS DE CLORURO DE N-PROPILO A CLORURO DE ISOPROPILO OBTENIDOS DEPENDE DE LAS VELOCIDADES DE FORMACIÓN DE LOS RADICALES *n*-PROPILO Y ISOPROPILO.
- SI EL RADICAL ISOPROPILO ES FORMADO MÁS RÁPIDO ENTONCES EL CLORURO DE ISOPROPILO SE FORMARA MÁS RAPIDAMENTE.
- LOS RADICALES *n*-PROPILO SE FORMAN POR SUBSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO PRIMARIO Y LOS RADICALES ISOPROPILICOS POR SUBSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO SECUNDARIO.

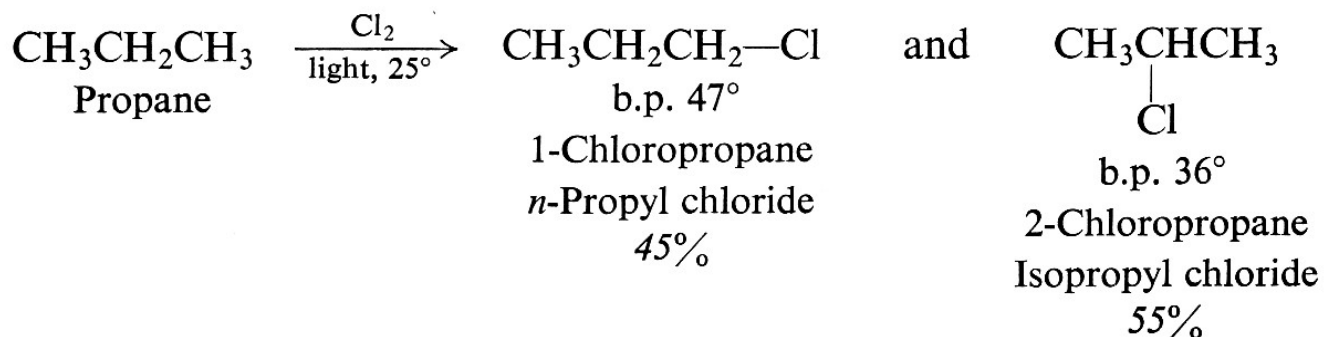


- ASÍ, LA ORIENTACIÓN ESTA DETERMINADA POR LA VELOCIDAD RELATIVA DE LAS REACCIONES COMPETITIVAS.
- EN ESTE CASO PARTICULAR SE COMPARA LA SUBSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO PRIMARIO CON LA CORRESPONDIENTE DE UNO SECUNDARIO.
- ¿CUALES SON LOS FACTORES QUE DETERMINAN LAS VELOCIDADES DE ESTAS REACCIONES Y EN CUALES DIFIEREN?
- EL PRIMERO ES LA FRECUENCIA DE COLISIÓN. ESTA DEBE SER IGUAL PARA LAS DOS REACCIONES, YA QUE AMBAS INVOLUCRAN CHOQUE DE LAS MISMAS PARTÍCULAS, UNA MOLÉCULA DE PROPANO Y UN RADICAL CLORO.

- EL SIGUIENTE FACTOR ES PROBABILISTICO. SI EL HIDRÓGENO QUE VA HA SER SUSTRADO ES PRIMARIO EL RADICAL CLORO DEBE CHOCAR CON UN HIDRÓGENO PRIMARIO. SI LA SUSTRACCIÓN ES DE UN HIDRÓGENO SECUNDARIO, LA MOLÉCULA DE PROPANO DEBE ORIENTARSE DE TAL FORMA QUE EL RADICAL CLORO CHOQUE CON UN HIDRÓGENO SECUNDARIO.
- EN EL CASO DEL PROPANO SE TIENEN EN CADA MOLÉCULA SEIS HIDRÓGENOS PRIMARIOS Y SÓLO DOS SECUNDARIOS.

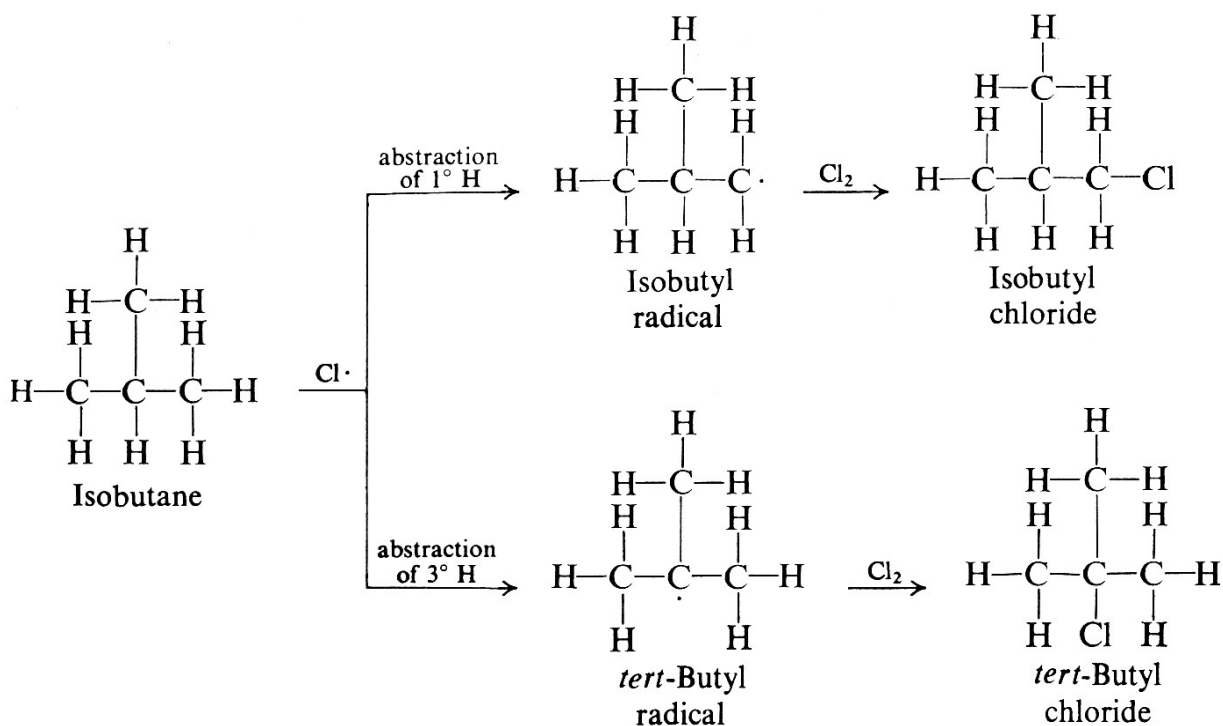


- ENTONCES UNA ESTIMACIÓN DE FACTOR PROBABILIDAD A FAVOR DE LA SUSTRACCIÓN DE HIDRÓGENOS PRIMARIOS ES 6/2 Ó 3/1.
- SIN EMBARGO LO QUE SE OBTIENE EXPERIMENTALMENTE ES QUE PRACTICAMENTE AMBOS CLORUROS SE FORMAN APROXIMADAMENTE EN IGUALES PROPORCIONES, ESTO ES EN RELACIÓN 1/1 Ó 3/3. LA PROPORCIÓN EN QUE SE FORMA EL CLORURO DE ISOPROPILO ES CERCA DE TRES VECES MAYOR A LO PREDICHO ESTADÍSTICAMENTE.



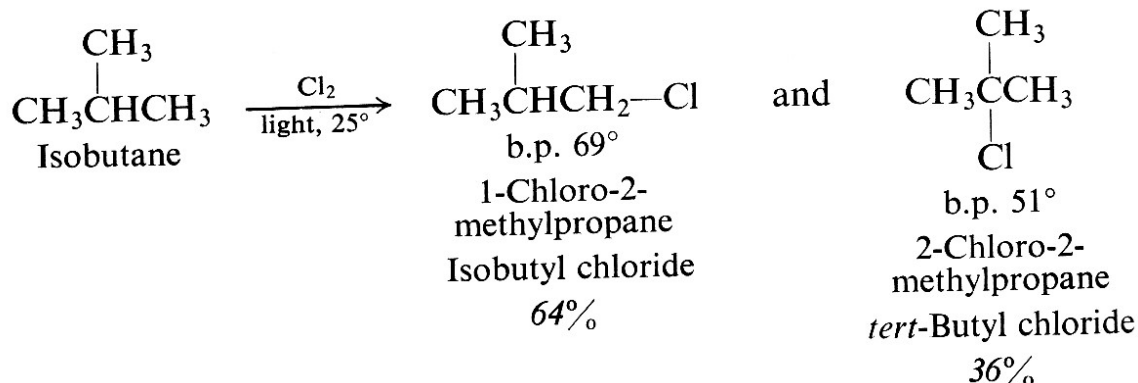


- EN OTRAS PALABRAS, LAS COLISIONES CON HIDRÓGENOS SECUNDARIOS SON APROXIMADAMENTE TRES VECES MÁS EXITOSA QUE LAS QUE OCURREN CON LOS PRIMARIOS.
- ESTO SIGNIFICA QUE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ES MENOR PARA LA SUSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO SECUNDARIO QUE LA CORRESPONDIENTE DE UNO PRIMARIO.
- LA CLORACIÓN DEL ISOBUTANO ES UN PROBLEMA SIMILAR.
- EN ESTE CASO LA SUSTRACCIÓN DE UNO DE LOS NUEVE HIDRÓGENOS CONDUCE A LA FORMACIÓN DE CLORURO DE ISOBUTILO.



- ALTERNATIVAMENTE LA SUSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO TERCIARIO CONDUCE A LA FORMACIÓN DEL CLORURO DE ter-BUTILO. EL FACTOR DE PROBABILIDAD POR LO TANTO FAVORECE LA FORMACIÓN DE CLORURO DE ISOPROPÍLO POR UN FACTOR DE 9/ 1.

- SIN EMBARGO EL RESULTADO EXPERIMENTAL EVIDENCIA QUE LA RELACIÓN ES DE APROXIMADAMENTE 2:1 Ó 9:4,5.

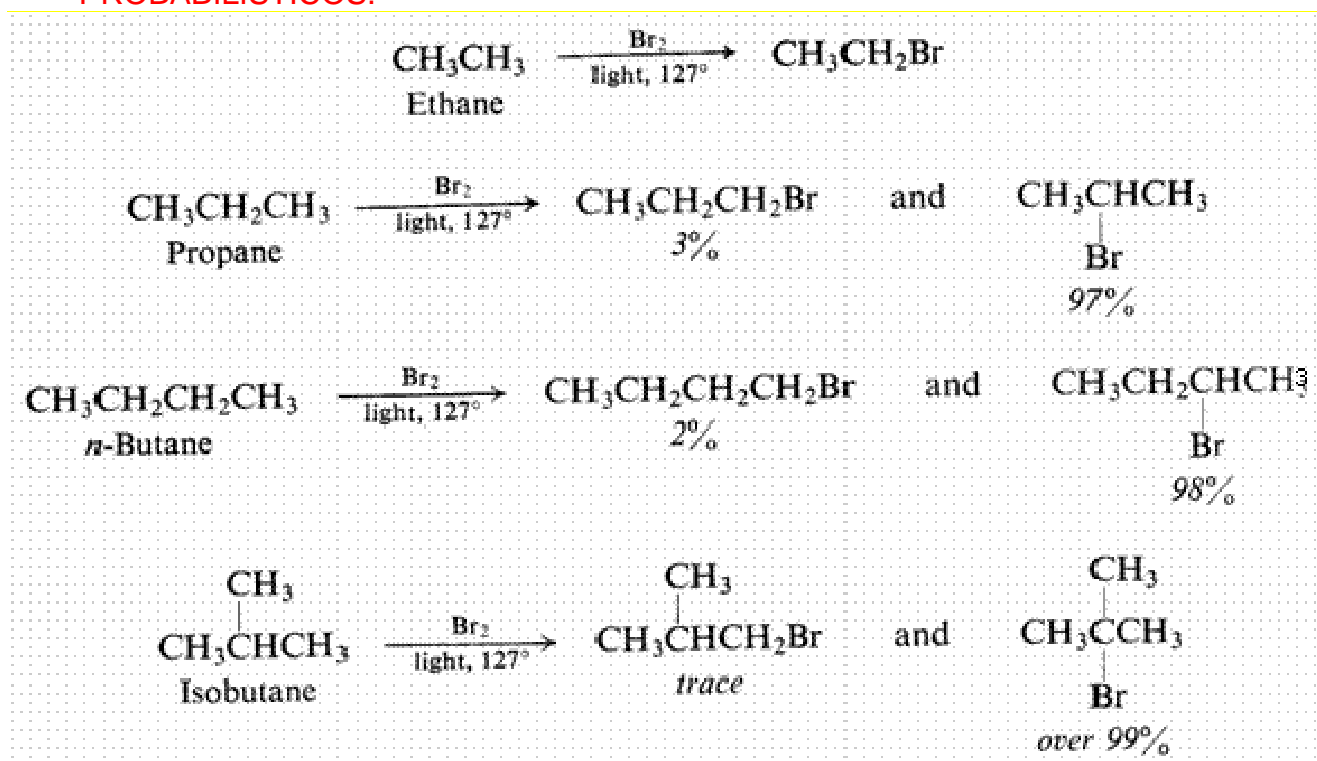


- ESTO SIGNIFICA QUE LAS COLISIONES CON EL HIDRÓGENO TERCIARIO SON 4,5 VECES MAS EXITOSA CONDUCIENDO A PRODUCTO QUE LOS CORRESPONDIENTES CHOQUE CON LOS HIDRÓGENOS PRIMARIOS DE ESTA MOLÉCULA.
- LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ES MENOR PARA LA SUSTRACCIÓN DE UN HIDRÓGENO TERCIARIO QUE PARA UNO PRIMARIO.
- ESTUDIOS DE LA CLORACIÓN DE MUCHOS ALCANOS HAN DEMOSTRADO QUE ESTOS RESULTADOS SON TIPICOS.
- LA VELOCIDAD DE SUSTRACCIÓN DE HIDRÓGENOS SIEMPRE SE ENCUENTRA EN EL SIGUIENTE ORDEN: 3°>2°>1°.
- A TEMPERATURA AMBIENTE POR EJEMPLO LAS VELOCIDADES RELATIVAS POR ÁTOMO DE HIDRÓGENO SON **5,0:3,8:1,0**.
- USANDO ESTOS VALORES SE PUEDE PREDECIR BASTANTE BIEN LA RELACIÓN DE PRODUCTOS ISOMERICOS DE LA CLORACIÓN DE UN DADO ALCANO.
- POR EJEMPLO:



$$\begin{aligned}
 \frac{n\text{-butyl chloride}}{\text{sec-butyl chloride}} &= \frac{\text{no. of } 1^\circ \text{ H}}{\text{no. of } 2^\circ \text{ H}} \times \frac{\text{reactivity of } 1^\circ \text{ H}}{\text{reactivity of } 2^\circ \text{ H}} \\
 &= \frac{6}{4} \times \frac{1.0}{3.8} \\
 &= \frac{6}{15.2} \quad \text{equivalent to} \quad \frac{28\%}{72\%}
 \end{aligned}$$

- **DADAS ESTAS DIFERENCIAS EN REACTIVIDAD, LA CLORACIÓN RARA VEZ DA PREPONDERANCIA DE UN ISÓMERO EN PARTICULAR.** EN GENERAL LOS HIDRÓGENOS MAS ABUNDANTES SON LOS MENOS REACTIVOS. EN OTRAS PALABRAS LA BAJA REACTIVIDAD ESTA COMPENSADA POR UN FACTOR DE PROBABILIDAD ALTO Y COMO RESULTADO EN GENERAL SE OBTIENE CANTIDADES APRECIABLE DE CADA ISÓMERO.
- LA MISMA SECUENCIA DE REACTIVIDAD,  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , SE EN CUENTRA EN LA BROMACIÓN DE ALCANOS, PERO CON UN UNA RELACIÓN DE REACTIVIDAD ENORME. POR EJEMPLO, A  $127^\circ$  LAS VELOCIDADES DE LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO SON **1600: 82: 1**. **EN EL CASO DE LA BROMACIÓN LAS REACTIVIDADES DOMINAN FRENTE A LOS ASPECTO PROBABILISTICOS.**

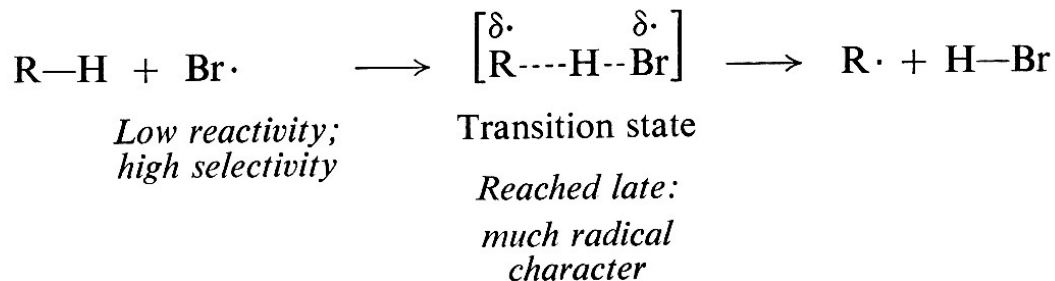


## REACTIVIDAD VERSUS SELECTIVIDAD

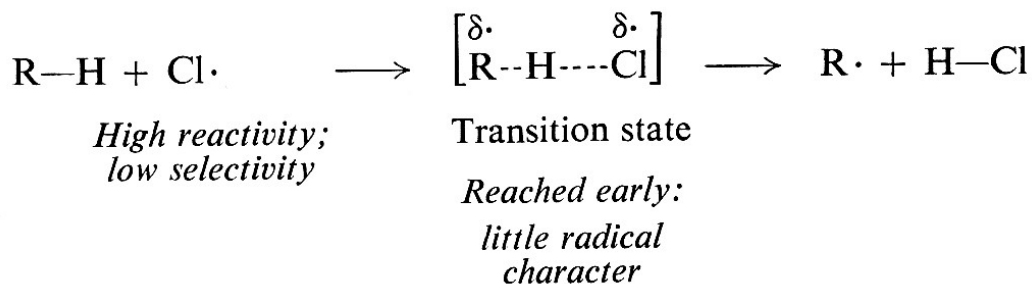
- **EN EL ATAQUE DEL BROMO SOBRE LOS ALCANOS ES MUCHO MÁS SELECTIVO QUE EL CLORO,** CON VELOCIDADES RELATIVAS (HIDRÓGENOS  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ) DE 1600: 82: 1 EN COMPARACIÓN CON EL CLORO QUE SON DE 5,0: 3,8: 1.
- **EN EL CASO DE LA HALOGENACIÓN DEL METANO EL CLORO ES 250.000 VECES MÁS REACTIVO QUE EL BROMO.** ESTO SE DEBE PRINCIPALMENTE A DIFERENCIAS DE ENERGIA DE ACTIVACIÓN PARA ESTAS REACCIONES.

- EN GENERAL EN UN CONJUNTO DE REACCIONES SIMILARES SE PUEDE AFIRMAR QUE REACCIONANTE MENOS REACTIVO SERÁ MÁS SELECTIVO EN SU ATAQUE.
- EN EL CASO DE LA BROMACIÓN DE ALCANOS EL ESTADO DE TRANSICIÓN ES ALCANZADO TARDE EN EL PROCESO DE REACCIÓN CUANDO SE COMPARA CON LA CLORACIÓN.

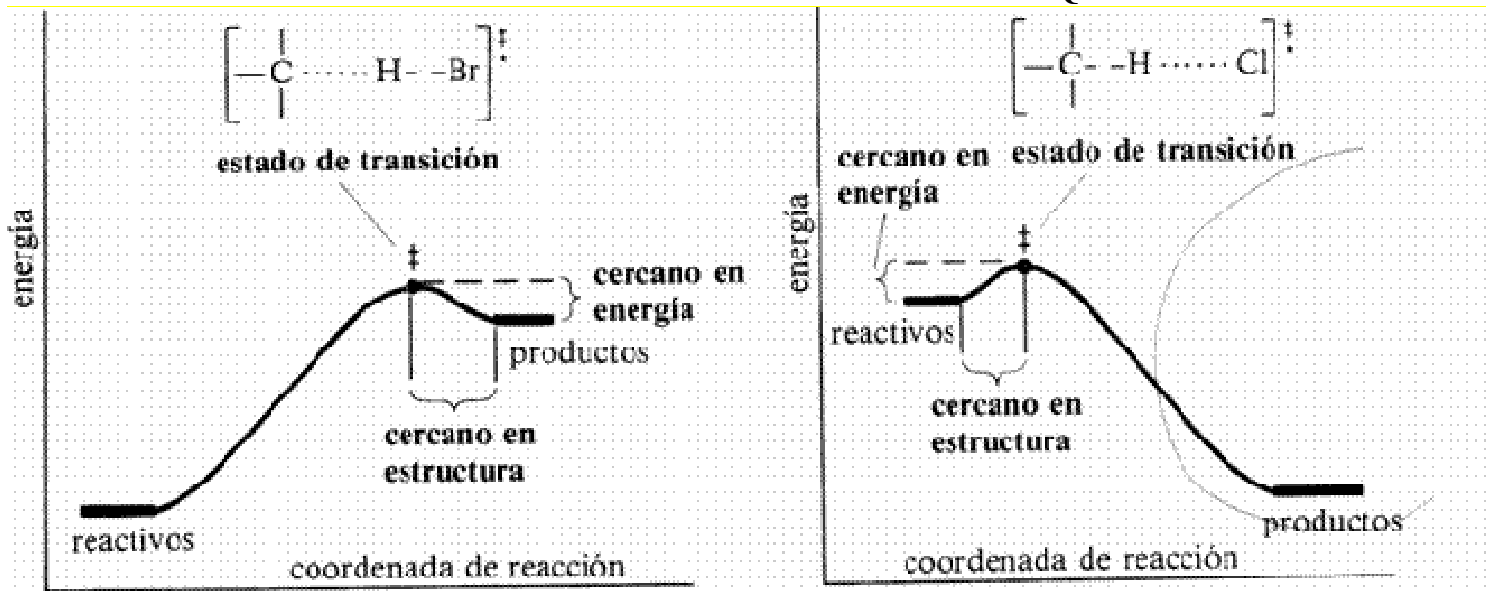
### Bromination



### Chlorination

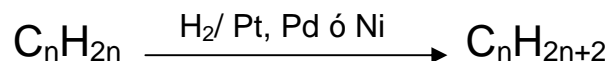


- EN LA BROMACIÓN ENDOTERMICA, EL ESTADO DE TRANSICIÓN SE ASEMEJA AL RADICAL LIBRE. EN LA CLORACIÓN, EL RADICAL LIBRE APENAS COMIENZA A FORMARSE.

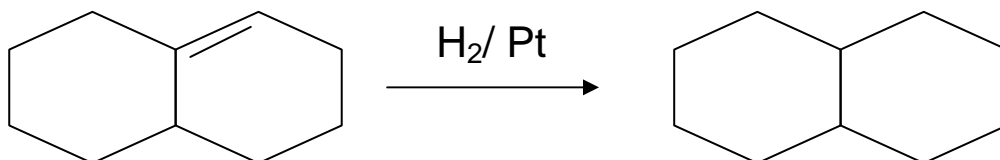


## OBTENCIÓN DE ALCANOS:

### HIDROGENACIÓN DE ALQUENOS:



### EJEMPLOS:



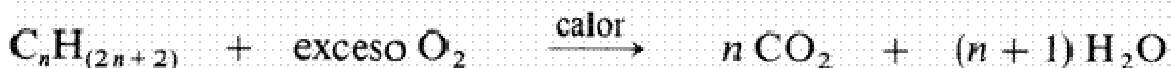
- LA MAYOR PARTE DE LOS ALQUENOS SE HIDROGENA A TEMPERATURA AMBIENTE CON HIDRÓGENO GASEOSO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

## REACCIONES DE ALCANOS:

ADEMÁS DE LAS REACCIONES DE LOS ALCANOS CON HALOGENOS SE DEBE SEÑALAR OTRAS REACCIONES DE IGUAL IMPORTANCIA EN ESTE TIPO DE MOLÉCULAS, COMO LA COMBUSTIÓN Y LAS REACCIONES DE CRACKING E HIDROCRACKING (CRAQUEO).

## COMBUSTIÓN

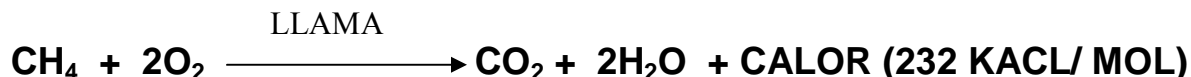
ES UNA OXIDACIÓN RÁPIDA QUE TIENE LUGAR A ALTAS TEMPERATURAS Y QUE CONVIERTE LOS ALCANOS EN  $CO_2$  Y  $H_2O$ . NO ES POSIBLE UN CONTROL EXTRECHO DE LA REACCIÓN A EXCEPCIÓN DE LA REGULACIÓN DE LA TEMPERATURA Y EL CONTROL DE LA RELACIÓN COMBUSTIBLE/ AIRE PARA LOGRAR UNA QUEMA EFICIENTE.



UN EJEMPLO



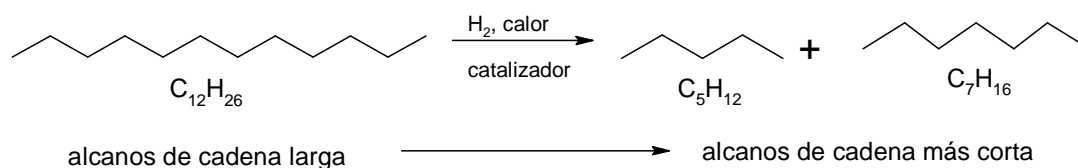
OTRO EJEMPLO:



## CRACKING e HIDROCRACKING

- EL CRACKING CATALÍTICO, A ALTAS TEMPERATURA, DE LOS HIDROCARBUROS DE CADENA LARGA DA LUGAR A HIDROCARBUROS DE MENOR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO, MEZCLAS DE ALCANOS Y ALQUENOS.
- EL CRACKING SE EMPLEA EN REFINERÍA EN GENERAL EN CONDICIONES DE OBTENER EL MÁXIMO RENDIMIENTO EN GASOLINAS.
- EN EL PROCESO DE HIDROCRACKING SE AÑADE HIDRÓGENO PARA OBTENER HIDROCARBUROS SATURADOS.

### HIDROCRACKING CATALÍTICO



### CRACKING CATALÍTICO

