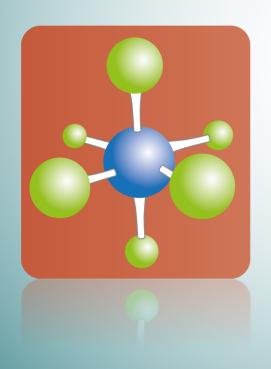




#### Química

#### **BLOQUE III**

#### TEMA 9: ESTRUCTURA Y ESTEREOQUÍMICA DE LOS ALCANOS



#### Ana Carmen Perdigón Aller Marina González Barriuso Miguel García Iglesias

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA
DE PROCESOS Y RECURSOS

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

Creative Commons BY-NC-SA 4.0



#### Estructura y estereoquímica de los alcanos.

Los alcanos tienen la fórmula molecular general  $C_nH_{2n+2}$ . El término saturado se utiliza para describir los alcanos, ya que tienen el número máximo de hidrógenos que es posible enlazar a los carbonos, de ahí el término hidrocarburos saturados.

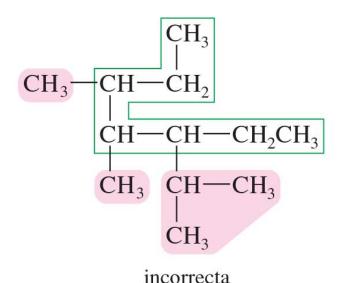
# Nomenclatura de los butanos y los pentanos.

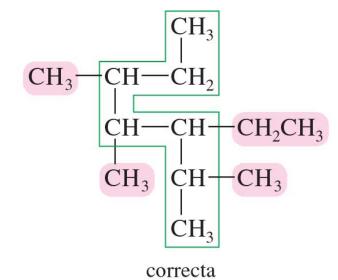
Si las estructuras de todos los alcanos no tuviesen ramificaciones (cadenas lineales), su nomenclatura sería sencilla. No obstante, la mayoría de los alcanos tienen isómeros constitucionales, por lo que se necesita una forma para nombrar todos esos isómeros. Por ejemplo, hay dos isómeros de fórmula  $C_4H_{10}$ ; al isómero lineal simplemente se le llama butano (o n-butano, que quiere decir butano «normal») y al isómero ramificado se le llama isobutano, que quiere decir «isómero del butano». A los tres isómeros del  $C_5H_{12}$  se les llama pentano (o n-pentano), isopentano y neopentano.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{2} - \text{CH}_{2} - \text{CH}_{3} \\ \text{butano ($n$-butano)} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{2} - \text{CH}_{2} - \text{CH}_{3} \\ \text{pentano ($n$-pentano)} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{2} - \text{CH}_{3} \\ \text{pentano ($n$-pentano)} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{2} - \text{CH}_{3} \\ \text{isopentano} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{3} - \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{neopentano} \\ \end{array}$$

### Nomenclatura: la cadena principal.

La cadena más larga a veces no se encuentra en una línea horizontal; mire cuidadosamente para encontrarla. El compuesto siguiente contiene dos cadenas diferentes de siete carbonos, por lo que se nombra como heptano, y se elige como cadena principal la cadena de la derecha, ya que tiene más sustituyentes (en rojo) enlazados a la cadena.

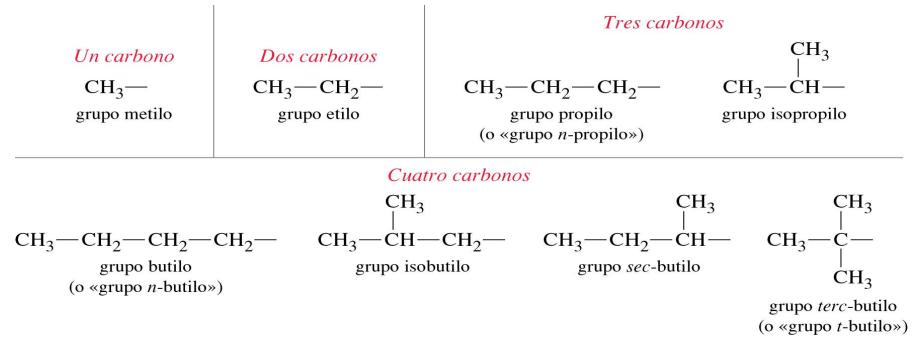




cadena de siete carbonos, cuatro sustituyentes

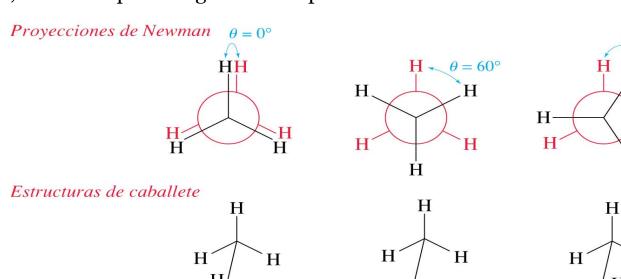
### Nomenclatura: grupos alquilo.

Los sustituyentes de una cadena de carbono se denominan grupos alquilo. Se nombran sustituyendo el sufijo -ano del alcano por -ilo. Las agrupaciones 'n' e 'iso' se utilizan para describir una cadena de alquilos unida a través de un átomo de carbono primario. El nombre de una cadena de alquilos unida por un átomo de carbono secundario es 'sec' y el de las cadenas unidas por medio de un átomo de carbono terciario es 'terc'.



### Conformaciones del etano

En la proyección de Newman la rotación alrededor del enlace sencillo C-C produjo dos conformaciones diferentes. En la conformación eclipsada todos los átomos de hidrógeno del primer carbono son paralelos a los átomos del hidrógeno en el segundo carbono. La conformación alternada tiene los átomos de hidrógeno del primer carbono a 60º desde los átomos de hidrógeno en el segundo carbono. El ángulo diedro de las conformaciones eclipsadas es de oº, mientras que el ángulo diedro para las conformaciones alternadas es de 60º.



eclipsada,  $\theta = 0^{\circ}$ 

H

H

alternada,  $\theta = 60^{\circ}$ 

H

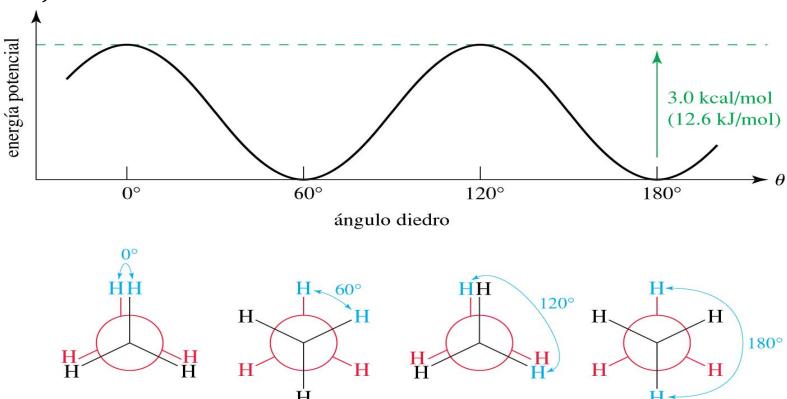
H.

sesgada,  $\theta$  = cualquier otro valor

Η

#### Análisis conformacional del etano.

La energía torsional del etano en su conformación alternada es la más baja. La conformación eclipsada tiene una energía aproximadamente 3,0 kcal/mol (12,6 kJ/mol) más alta.



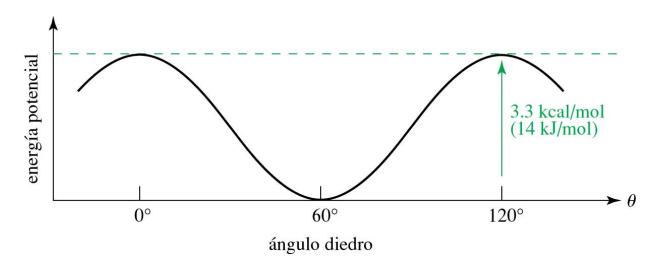
### Análisis conformacional del etano.

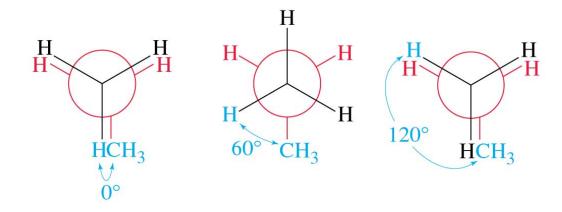
- A temperatura ambiente, esta barrera energética se vence fácilmente y las moléculas rotan constantemente.
- Las conformaciones alternadas tienen una energía más baja que la conformación eclipsada, puesto que la alternada permite que las nubes de electrones de los enlaces C-H estén los más alejadas posibles. La diferencia de energía es solamente 3 kcals/mol que se puede vencer fácilmente a temperatura ambiente

### Análisis conformacional del propano.

Cuando un enlace C-C del propano gira, la energía torsional varía más o menos como en el caso del etano, pero con 0,3 kcal/mol (1,2 kJ/mol) de energía torsional adicional en la conformación eclipsada. Al igual que con el etano, las conformaciones alternadas de propano tienen una energía más baja que las conformaciones eclipsadas. Puesto que el grupo metilo ocupa más espacio que un átomo de hidrógeno, la tensión torsional será 0,3 kcal/mol más elevada para el propano que para el etano.

### Análisis conformacional del propano.





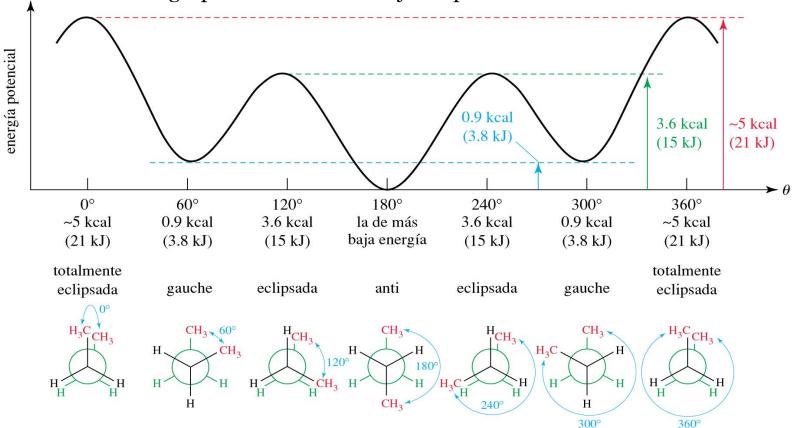
### Proyecciones de Newman del butano.

Las rotaciones alrededor del enlace central del butano dan lugar a disposiciones moleculares diferentes. Tres de esas conformaciones tienen nombres específicos.

Para el butano existen dos conformaciones alternadas diferentes: gauche y anti. La conformación gauche tiene un ángulo diedro de 60° entre los grupos metilo, mientras que la conformación anti tiene un ángulo diedro de 180° entre los grupos metilo. Hay una conformación distinta cuando el ángulo diedro entre los grupos metilo es 0°, esta conformación se denomina totalmente eclipsada

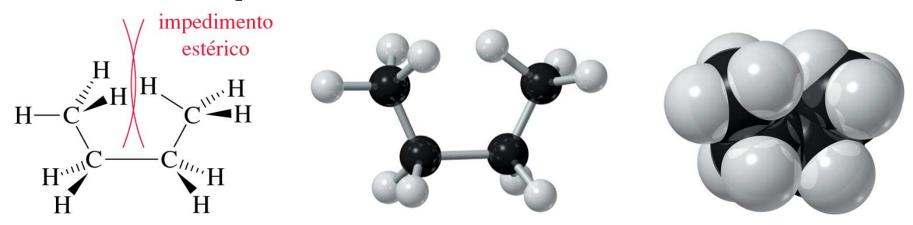
### Análisis conformacional del butano.

Las conformaciones eclipsadas tienen una energía más elevada que las conformaciones alternadas del butano, especialmente la conformación totalmente eclipsada. Entre las conformaciones alternadas, la anti es la que tiene la energía más baja, ya que tiene las nubes de electrones de los grupos metilo lo más alejadas posible



#### Conformación totalmente eclipsada del butano.

La conformación totalmente eclipsada es aproximadamente 1,4 kcal (5,9 kJ) más alta en energía que las otras conformaciones eclipsadas, ya que los grupos metilo de los extremos están tan próximos que sus nubes de electrones experimentan una fuerte repulsión. Esta clase de interferencia entre dos grupos voluminosos se conoce como tensión estérica o impedimiento estérico



conformación totalmente eclipsada del butano

Las otras conformaciones eclipsadas tienen una energía más baja que la conformación totalmente eclipsada, pero aun así son más inestables que las conformaciones alternadas

### Cicloalcanos.

La fórmula molecular de los alcanos es  $C_nH_{2n}$ , dos átomos de hidrógeno menos que un alcano de cadena abierta. Sus propiedades físicas se parecen a la de los alcanos.

H

### Isomería cis-trans en los alcanos

Como en los alquenos, en los anillos de cicloalcanos está restringida la libre rotación. Dos sustituyentes en un cicloalcano pueden estar al mismo lado (*cis*) o en lados opuestos (*trans*) del anillo.

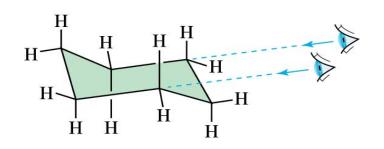
$$H$$
 $C=C$ 
 $H_3C$ 
 $CH_3$ 
 $cis-2$ -buteno

$$H_3C$$
 $H$ 
 $CH_3$ 
 $H$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

### Conformaciones del ciclohexano.



conformación de silla



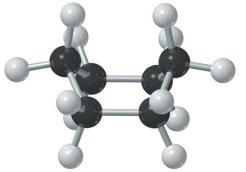
observación a lo largo de los enlaces C—C del «asiento» de la «silla»



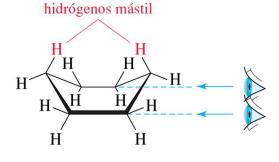
proyección de Newman

#### Conformación de bote del ciclohexano

La conformación de barca simétrica del ciclohexano, el eclipsamiento de los enlaces da lugar a tensión torsional. En la molécula representada, la barca se retuerce y se forma la barca torcida, una conformación con los enlaces menos eclipsados y con menor interacción entre los dos hidrógenos mástil.



conformación de barca



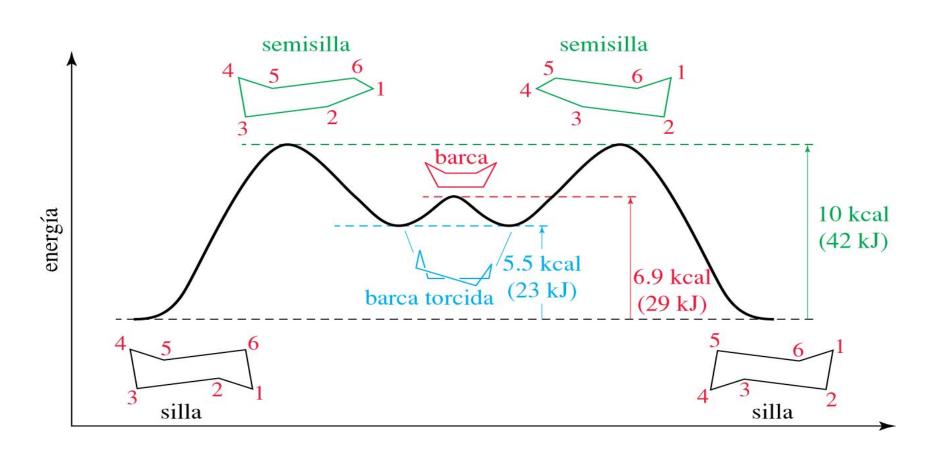
barca simétrica

eclipsado 
$$\begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array}$$

proyección de Newman

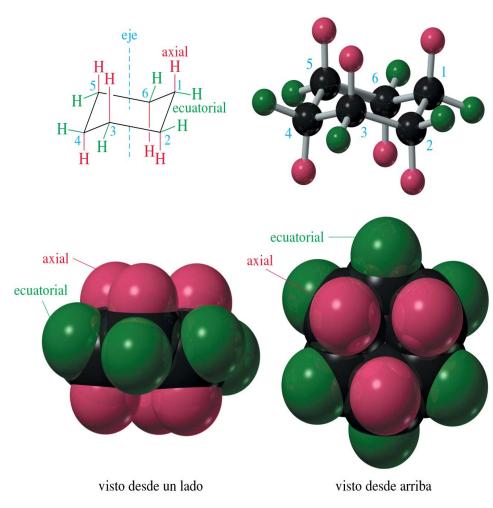
barca torcida

# Diagrama de la energía conformacional del ciclohexano



### Conformación de silla del ciclohexano

Los enlaces axiales se dirigen verticalmente y de forma paralela al eje del anillo. Los enlaces ecuatoriales se dirigen hacia fuera, hacia el «ecuador» del anillo. Tal como se numeran los carbonos en la figura, en los carbonos impares los enlaces dirigidos verticalmente y hacia arriba son axiales y los enlaces dirigidos hacia abajo, pero en un plano ecuatorial, son ecuatoriales. En los carbonos pares, los enlaces dirigidos verticalmente y hacia abajo son axiales, y los enlaces dirigidos hacia arriba y en un plano ecuatorial son ecuatoriales



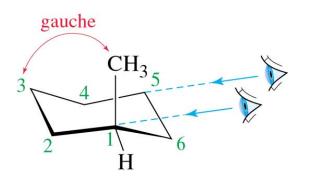
#### Conformación de silla del ciclohexano

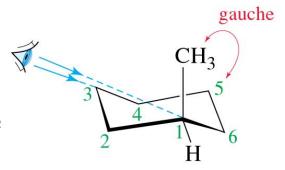
$$H^{3}$$
 $H^{2}$ 
 $H^{4}$ 
 $H^{3}$ 
 $H^{4}$ 
 $H^{3}$ 
 $H^{4}$ 
 $H^{3}$ 
 $H^{4}$ 
 $H^{3}$ 
 $H^{4}$ 
 $H^{3}$ 
 $H^{4}$ 
 $H^{3}$ 
 $H^{4}$ 

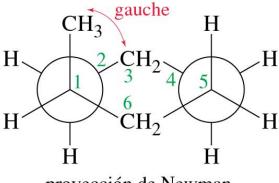
# Proyección de Newman del metilciclohexano: metilo axial.

cuando el sustituyente metilo está en posición axial en C1, está en disposición gauche respecto a C3. (b) El grupo metilo axial en C1 también adopta una relación gauche respecto a C5 del anillo.

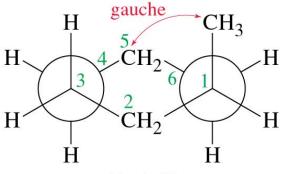
En la proyección de Newman resulta más fácil observar la interacción estérica entre el sustituyente metilo y los hidrógenos y carbonos del anillo







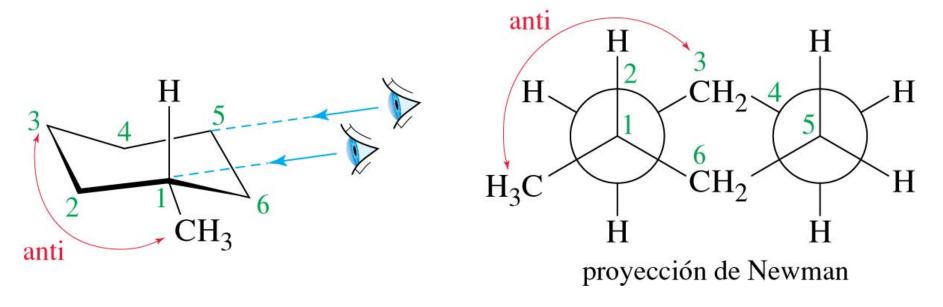
proyección de Newman (a)



proyección de Newman (b)

# Proyección de Newman del Metilciclohexano: metilo ecuatorial.

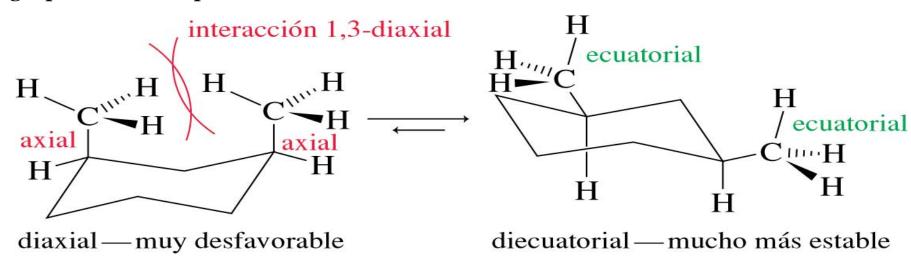
Vista a lo largo del enlace C1-C2 de la conformación en la cual el grupo metilo está en posición ecuatorial. Observe que el grupo metilo es anti respecto a C3.



Un grupo metilo ecuatorial será anti respecto a C3. Esta conformación tiene una energía más baja y se prefiere sobre la conformación con el metilo en la posición axial

## Conformaciones de silla del *cis*-1,3-dimetilciclohexano.

Son posibles dos conformaciones de silla para el *cis*-1,3-dimetilciclohexano. La conformación desfavorable tiene los dos grupos metilo en posiciones axiales, con una interacción 1,3-diaxial entre ellos. La conformación más estable tiene los dos grupos metilo en posiciones ecuatoriales



Los sustituyentes alquilo sobre los anillos de ciclohexano tenderán a evitar las interacciones 1,3-diaxial. El *cis*-1,3-dimetilciclohexano puede tener los dos grupos metilo sobre las posiciones axiales, pero se prefiere la conformación con los dos metilos en las posiciones ecuatoriales

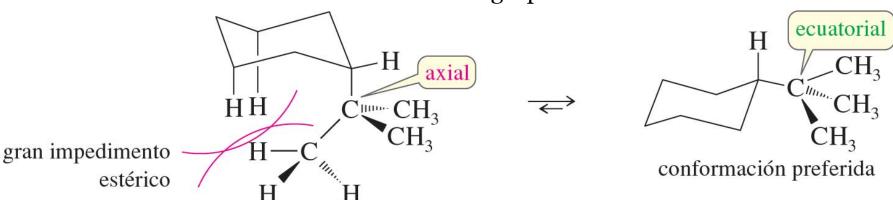
## Conformaciones de silla del *trans*-1,3-dimetilciclohexano.

Cualquiera de las conformaciones de silla del *trans*-1,3-dimetilciclohexano tiene un grupo metilo en una posición axial y el otro en una posición ecuatorial. Estas conformaciones tienen energías iguales y están presentes en la misma proporción. *Conformaciones de silla del* trans-1,3-dimetilciclohexano

Los sustituyentes alquilo sobre los anillos de ciclohexano tenderán a ser ecuatoriales para evitar las interacciones 1,3-diaxial. El *trans*-1,3-dimetilciclohexano tiene un grupo metilo axial y el otro ecuatorial. La interconversión de silla produciría un metilo axial y ecuatorial. En este caso las dos sillas tienen la misma energía y están presentes en la misma proporción.

## Conformaciones con grupos extremadamente voluminosos.

Algunos grupos son tan voluminosos que en posiciones axiales tienen mucho impedimento estérico. Los ciclohexanos con sustituyentes terciario-butilo muestran que un grupo *terc*-butilo axial tiene en gran medida impedimento estérico. Sin considerar al resto de los grupos, la conformación más estable tiene un grupo *terc*-butilo en una posición ecuatorial. La siguiente figura muestra las grandes interacciones estéricas en una conformación de silla con un grupo *terc*-butilo axial.



Los sustituyentes alquilo sobre los anillos de ciclohexano tenderán a ser ecuatoriales para evitar interacciones 1,3-diaxial. Los grupos como los terc-butilo son tan voluminosos que forzarán la conformación de silla cuando estén en la posición ecuatorial, sin considerar al resto de los grupos.

# Conformación del *cis*-1,4-di-*terc*-butilciclohexano

la conformación más estable del *cis*-1,4-di-*terc*-butilciclohexano es una barca retorcida. Cualquiera de las posibles conformaciones de silla requiere que uno de los grupos *terc*-butilo voluminosos ocupe una posición axial.

Puesto que los grupos *terc*-butilo son los más estables en las posiciones ecuatoriales, cuando hay dos grupos *terc*-butilo éstos obligarán al ciclohexano a interconvertirse en una conformación de barca retorcida.

#### REACTIVIDAD

Las reacciones típicas de los alcanos son:

| Combustión                | C3H8 + 5O2  |
|---------------------------|---|
|                           | CH <sub>4</sub> + Cl <sub>2</sub>   |
| Halogenación              | CH <sub>3</sub> Cl + Cl <sub>2</sub>  |
|                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>   |
|                           | CHCl <sub>3</sub> + Cl <sub>2</sub>   |
| Craking/isomeri<br>zación | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> 2C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ethene propene octane |

## v

### Monocloración del metano.

Cuando se estudia la cloración del metano, se ha de considerar la primera reacción de formación de clorometano (nombre común, *cloruro de metilo*). Esta reacción es una **sustitución**: el cloro no se añade al metano, sino que un átomo de cloro es sustituido por un átomo de hidrógeno, dando como subproducto HCl.

La adición de gas cloro al metano produce clorometano. Esta es una reacción de sustitución en la que uno de los hidrógenos del metano se sustituye por un átomo de cloro. El ácido se sustituye por un átomo de cloro. El ácido hidroclórico (HCl) es un subproducto.

### Cloración del metano

Esta reacción puede continuar, en cada etapa se necesita luz o calor.

Se obtiene una mezcla de productos clorados.

## Ruptura homolítica del cloro.

En la figura se muestra la ruptura de una molécula de cloro por la absorción de un fotón de luz. Observe la forma de las "medias-flechas" en forma de anzuelo que se utilizan para mostrar el movimiento de pares de electrones. Se usan flechas curvadas para mostrar el movimiento de pares de electrones, las medias flechas se utilizarán para indicar el movimiento de cada uno de los electrones del par. Estas medias-flechas muestran que los dos electrones del enlace Cl-Cl se separan quedándose un electrón en cada átomo.

$$:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}: + \text{fotón}(h\nu) \longrightarrow :\ddot{\text{Cl}}\cdot + \cdot \ddot{\text{Cl}}:$$

El paso de iniciación de la reacción de la cloración es la ruptura homolítica del enlace Cl-Cl para formar dos radicales de cloro. La ruptura está inducida por el calor o la luz.

## Estructuras de Lewis de radicales

libres. Los radicales libres son especies reactivas con número impar de electrones. En la fórmula, los electrones desapareados se representan por un punto

| Estructuras de l | Lewis          |                   | Н                 | нн                                |
|------------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| :Ċl·             | :Ër·           | H:Ö·              | H:Ċ∙<br>H         | H:Ċ:Ċ·<br>H H                     |
| Escrito          |                |                   |                   |                                   |
| Cl·              | Br·            | НΟ·               | CH <sub>3</sub> ⋅ | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ⋅ |
| átomo de cloro   | átomo de bromo | radical hidroxilo | radical metilo    | radical etilo                     |

Los radicales libres son electrones no apareados. El átomo que soporta siempre el radical nunca tiene un octeto completo y se suele combinar con otro radical y formar un enlace.

## v

# Primer paso de programación en la cloración del metano.

Cuando un radical de cloro choca con una molécula de metano, capta un átomo de hidrógeno del metano. Uno de los electrones del enlace C-H permanece en el carbono, mientras que el otro está en el átomo de cloro para formar el anillo

#### Primer paso de propagación

Una vez formado, el radical de cloro puede abstraer un hidrógeno del metano. Existe una ruptura homolítica del enlace dejando un radical en un átomo de carbono, ahora denominado radical metilo.

# Segundo paso de propagación en la cloración del metano

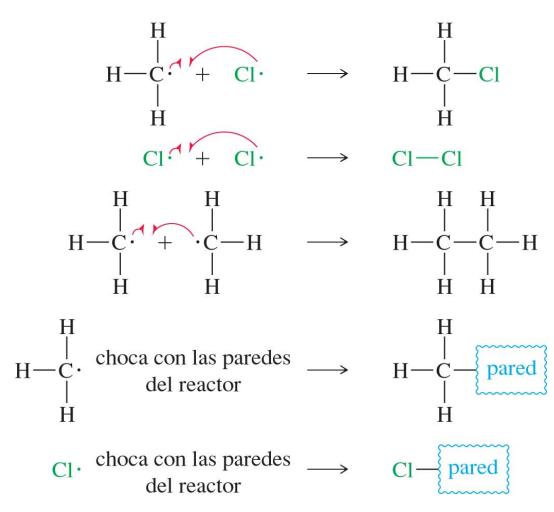
En el segundo paso de propagación, el radical metilo reacciona con una molécula de cloro para formar clorometano. El electrón no apareado del radical metilo se combina con uno de los dos electrones del enlace Cl-Cl para formar el enlace Cl-CH<sub>3</sub> y el átomo de cloro se queda con el electrón no apareado.

#### Segundo paso de propagación

El radical metilo puede combinarse con una molécula de cloro para formar clorometano y un átomo de cloro. Este átomo de cloro puede volver al primer paso de propagación.

## Pasos de terminación en la cloración del metano.

Si por cualquier causa se consume alguno de los intermedios radicalarios sin generar otros nuevos, la reacción en cadena disminuirá o se parará. Así pues, las reacciones colaterales más importantes en una reacción en cadena son los que consumen radicales libres. Esta reacción colateral se conoce como reacción terminal: paso que produce menos intermedios reactivos (radicales libres) de los que consume. Los ejemplos de la figura son posibles reacciones terminales de la cloración del metano



## Rupturas homolíticas y heterolíticas.

La energía de disociación de enlace (EDE) es la cantidad de energía que se necesita para romper homolíticamente un enlace determinado, esto es, de forma que cada átomo enlazado retenga uno de los dos electrones del enlace. Por el contrario, cuando un enlace se rompe heterolíticamente, uno de los átomos retiene los dos electrones. La ruptura homolítica (ruptura radicalaria) forma radicales libres, mientras que la ruptura heterolítica (ruptura iónica) forma iones.

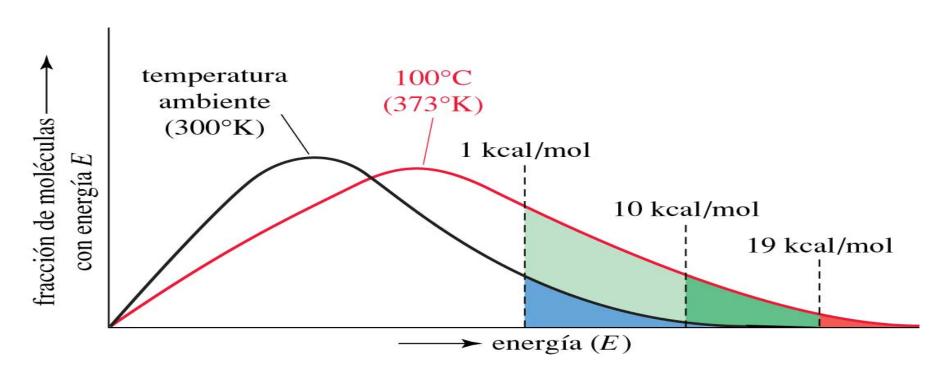
Ruptura homolítica (se forman radicales libres)

A:B 
$$\longrightarrow$$
 A· + ·B  $\Delta H^{\circ}$  = energía de disociación de enlace   
:Cl:Cl:  $\longrightarrow$  2:Cl·  $\Delta H^{\circ}$  = 58 kcal/mol (242 kJ/mol)

Ruptura heterolítica (se forman iones)

## Efecto de la temperatura en la velocidad de una reacción.

La gráfica muestra cómo el número de moléculas que tienen una determinada energía de activación disminuye a medida que la energía de activación aumenta. A temperatura más alta (curva roja), la proporción de moléculas con la energía suficiente para producir colisiones eficaces es más alta.



## Estado de transición para la cloración del metano.

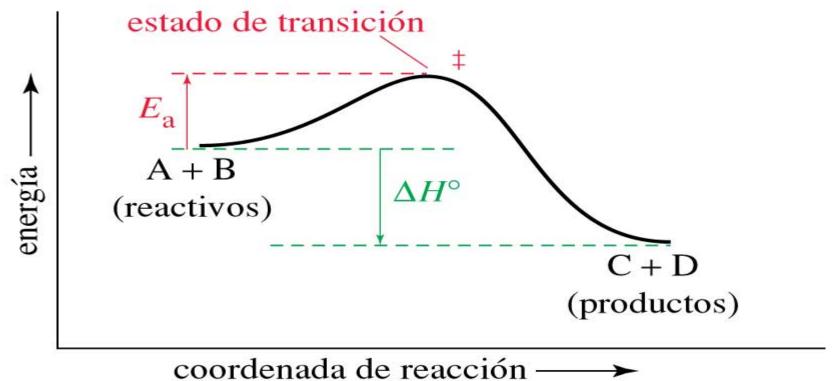
Los estados de transición tienen energías altas ya que los enlaces de las moléculas de los reactivos han de comenzar a romperse antes de que los enlaces de las moléculas de los productos puedan formarse. La ecuación siguiente muestra la reacción de un radical cloro con metano. El estado de transición muestra el enlace C-H parcialmente roto y el enlace H-Cl parcialmente formado. Los estados de transición a menudo se representan entre corchetes para resaltar su naturaleza transitoria.

$$\begin{array}{c} H \\ H - C - H \\ H \end{array} + \begin{array}{c} \cdot C I \\ H \end{array} \iff \begin{array}{c} \begin{bmatrix} H \\ - C - \cdot - H - \cdot - C I \end{bmatrix}^{\ddagger} \\ H - C - \cdot H - \cdot C I \end{bmatrix} \xrightarrow{\ddagger} H - C \xrightarrow{H} H + H - C I \\ H \end{array}$$

El estado de transición es un estado pasajero en el camino de evolución entre los reactivos y los productos. Es una molécula de vida corta con gran energía.

## Diagrama de energía de reacción para una reacción exotérmica.

Diagrama de energía de reacción para una reacción exotérmica de un paso. Los reactivos se sitúan hacia la izquierda y los productos hacia la derecha. El eje vertical representa la energía potencial. El estado de transición es el punto más alto de la gráfica y la energía de activación es la diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición.



# Pasos de iniciación y propagación para la cloración del propano.

Iniciación: ruptura homolítica de la molécula de cloro

$$Cl_2 + hv \longrightarrow 2 Cl$$

Primer paso de propagación: abstracción (sustracción) de un hidrógeno primario o secundario

(2-cloropropano)

$$CH_3-CH_2-CH_3+Cl\cdot\longrightarrow CH_2-CH_2-CH_3$$
 o  $CH_3-\dot{C}H-CH_3+Cl\cdot$  radical primario radical secundario

Segundo paso de propagación: reacción con cloro para formar el cloruro de alquilo

### Energías de disociación de enlace para la formación de radicales libres.

Formación de un radical metilo

Energía de disociación de enlace

$$CH_4 \longrightarrow H \cdot + \cdot CH_3$$

 $\Delta H^{\circ} = 104 \text{ kcal } (435 \text{ kJ})$ 

Formación de un radical primario (1°)

$$CH_3$$
— $CH_2$ — $CH_3$   $\longrightarrow$   $H \cdot$  +  $CH_3$ — $CH_2$ — $CH_2$   $\Delta H^\circ = 98 \text{ kcal } (410 \text{ kJ})$ 

Formación de un radical secundario (2°)

$$CH_3$$
— $CH_2$ — $CH_3$   $\longrightarrow$   $H \cdot + CH_3$ — $\dot{C}H$ — $CH_3$   $\Delta H^\circ = 95 \text{ kcal } (397 \text{ kJ})$ 

Formación de un radical terciario (3°)

### v

### Estabilidad de los radicales libres.

Los radicales libres son más estables cuanto más sustituidos estén. Los radicales libres siguientes están escritos por orden decreciente de estabilidad.

El orden de estabilidad decreciente para los radicales libres es  $3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ} >$  Metilo.

$$R - C \cdot > R - C \cdot > R - C \cdot > R - C \cdot > H -$$

# Proporción de sustitución en la bromación del propano.

esta proporción 97:3 de productos muestra que el bromo abstrae un hidrógeno secundario 97 veces más deprisa que un hidrógeno primario. La bromación (relación de reactividad 97:1) es mucho más selectiva que la cloración (relación de reactividad 4.5:1).

$$CH_{3}-CH_{2}-CH_{3} + Br_{2} \xrightarrow{hv, 125^{\circ}C} CH_{3}-CH_{2}-CH_{2} + CH_{3}-CH-CH_{3} + HBr$$
 bromuro primario, 3% bromuro secundario, 97%

#### Reactividad relativa

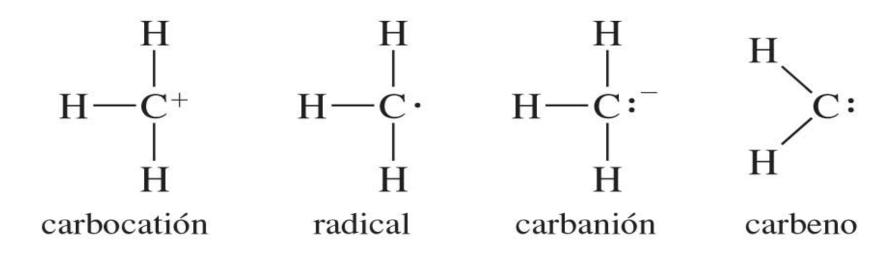
seis hidrógenos primarios 
$$\frac{3\%}{6} = 0.5\%$$
 por H dos hidrógenos secundarios  $\frac{97\%}{2} = 48.5\%$  por H

(Los hidrógenos secundarios son $\frac{48.5}{0.5}$  = 97 veces más reactivos que los hidrógenos primarios.)

En las reacciones de bromación un hidrógeno secundario es 97 veces más reactivo que un hidrógeno primario. La bromación de los alcanos se considera más selectiva que la reacción de cloración.

# Intermedios reactivos de carbono.

Los intermedios más comunes con un átomo de carbono divalente son los *carbenos*. Un carbeno tiene dos electrones no enlazantes en el átomo de carbono disustituido, por lo que no tiene carga.

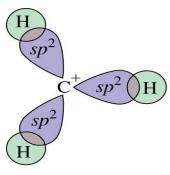


Existen cuatro intermedios reactivos de carbono: carbocatión, radical, carbanión, carbeno

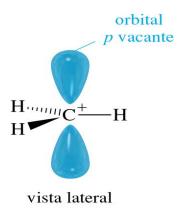
### El catión metilo.

El catión metilo es similar al  $BH_3$ . El átomo de carbono forma un enlace sigma con los tres átomos de hidrógeno por el solapamiento de sus orbitales híbridos  $sp^2$  con los orbitales s del hidrógeno. Hay un orbital vacante p perpendicular al plano de los tres enlaces C-H.

Un carbocatión tiene tres orbitales híbridos  $sp^2$  y un orbital p vacante no híbrido. Los orbitales  $sp^2$  tienen una disposición trigonal y el orbital p desocupado es perpendicular al plano de la molécula.



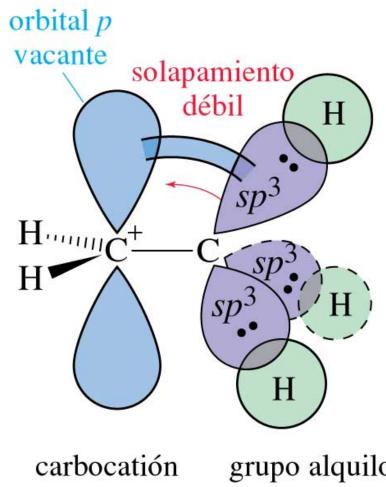
vista superior





Un carbocatión está estabilizado por solapamiento de orbitales llenos de un grupo alquilo adyacente con el orbital vacante *p* del carbocatión. El solapamiento entre un enlace sigma y un orbital p se conoce como hiperconjugación.

Los átomos de carbono unidos al carbocatión pueden estabilizarlo. Cuantos más átomos de carbono estén pegados al carbocatión, más estable será éste debido a la hiperconjugación entre el orbital p desocupado del carbocatión y los orbitales  $sp^3$  del carbono vecino.



grupo alquilo

### Estabilidad de los carbocationes

En general, cuanto más sustituido esté un carbocatión la estabilidad será mayor.

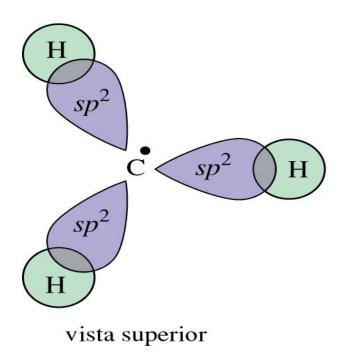
### Estabilidad de los carbocationes

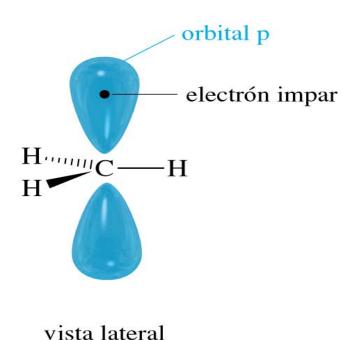
$$3^{\circ}$$
 >  $2^{\circ}$  >  $1^{\circ}$  > metilo

Cuantos más átomos de carbono estén pegados al carbocatión, más estable será éste debido a la hiperconjugación entre el orbital p desocupado del carbocatión y los orbitales  $sp^3$  del carbono vecino. Así pues, un carbocatión terciario es más estable que uno secundario, que a su vez es más estable que uno primario. Un carbocatión de metilo es muy inestable por la falta de hiperconjugación

### Estructura radical del carbono

La estructura del radical metilo es como la del catión metilo, excepto en que hay un electrón adicional. El electrón impar está en el orbital p perpendicular al plano de los tres enlaces C-H.





### ×

### Estabilidad de los radicales carbono.

Tanto los radicales como los carbocationes son deficientes en electrones ya que no completan el octeto alrededor del átomo de carbono. Igual que los carbocationes, los radicales están estabilizados por el efecto de donación de electrones de los grupos alquilo adyacentes. Este efecto se confirma por las energías de disociación de enlace mostradas en la Figura 4.7. Se necesita menos energía para romper un enlace a fin de formar un radical altamente sustituido

Estabilidad de los radicales

$$3^{\circ} > 2^{\circ} > \text{metile}$$