

6. Gaia: Alkanoak

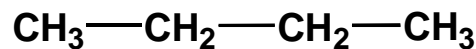
- 1.- Alkanoen sailkapena.
 - 2.- Ezaugarri fisikoak.
 - 3.- Alkanoen analisi konformazionala.
 - 3.1.- Alkano aziklikoen analisi konformazionala.
 - 3.1.1.- Etanoaren analisi konformazionala
 - 3.1.2.- Butanoaren analisi konformazionala
 - 3.2.- Zikloalkanoen analisi konformazionala.
 - 3.2.1.- Ziklohexanoaren analisi konformazionala
 - 3.2.2.- Beste alkano ziklikoen analisi konformazionala.
 - 4.- Erreaktibitatea.
 - 4.1.- Alkanoen halogenazio erradikararioa
 - 4.1.1.- Erradikal askeen egitura eta egonkortasun erlatiboa
 - 4.1.2.- Erreakzioaren selektibitatea.
 - 4.1.3.- Halogenazioa eragiteko beste erreaktibo.
 - 4.1.4.- Alkano ziklikoen halogenazioa.
 - 4.2.- Alkanoen errekuntza
 - 4.3.- Alkanoen pirolisia: Cracking prozesua.
 - 4.4.- Alkanoen deshidrogenazioa
 - 5.- Alkanoen lorbideak
-

6. Gaia: Alkanoak

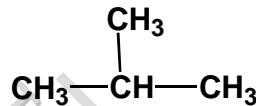
■ Alkanoen sailkapena

→ **Kate irekiko alkanoak edo alkano alifatikoak.** Kate karbonatu aziklikoa daukate, (C_nH_{2n+2}).

➤ **Linealak:** Kate karbonatu lineala: Adib. *n*-butanoa

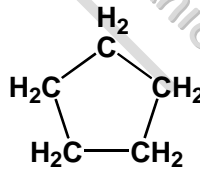


➤ **Adarkatuak:** Kate karbonatu adarkatua: Adib. metilpropanoa



→ **Alkano ziklikoak edo zikloalkanoak.** Kate karbonatuak ziklo bat osatzen du.

➤ **Monoziklikoak:** Ziklo bat besterik ez da aurkitzen. (C_nH_{2n})
Adib: ziklopentanoa



➤ **Poliziklikoak:** Ziklo bat baino gehiago aurki daiteke:
Adib. biziklo[2.2.1]heptanoa, dekalina



➤ **Espiranikoak:** Karbono batek eta bakarrik karbono horrek bi ziklo desberdinetan parte hartzen du.

Adib: espiro[4.3]oktanoa



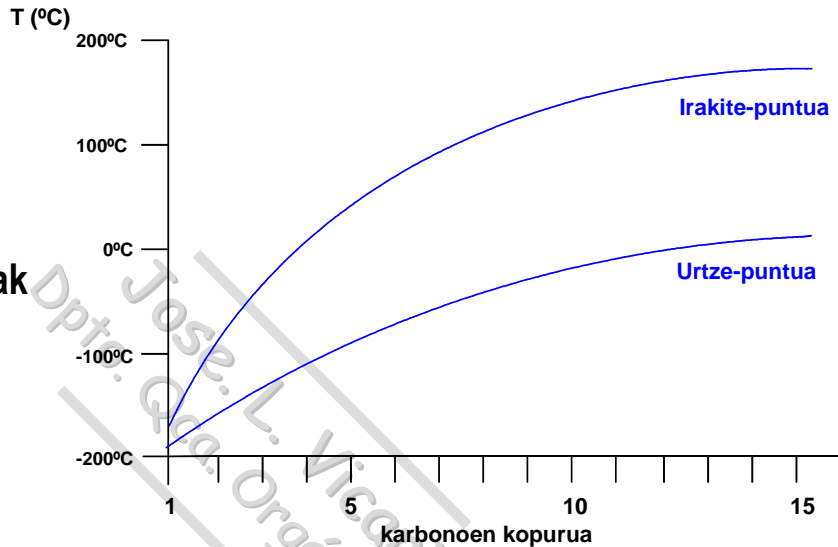
6. Gaia: Alkanoak

■ Alkanoen ezaugarri fisikoak

- C eta H-z osatuta → Konposatu apolarrak → H₂O-tan disolbaezinak
- Ura baino dentsitate baxuagoa

➔ Alkano linealak.

CH₄-tik C₄H₁₀-ra: gasak
Pentanoetik gorra: likidoak



➔ Alkano adarkatuak. Linealak baino lurrunkorragoak (vdw indarreatik: molekulen arteko kontaktua txikiagoa)

(C ₅ H ₁₂)	Irakite-puntua	Urtze-Puntua
<i>n</i> -pentanoa	36.1	-129.8
2-Metilbutanoa	29.9	-159.9
2,2-Dimetilpropanoa	9.4	-16.8

➔ Alkano ziklikoak. Linealak baino irakite- eta urtze-puntu altuagoa (vdw indarreatik: molekulen arteko kontaktua handiagoa)

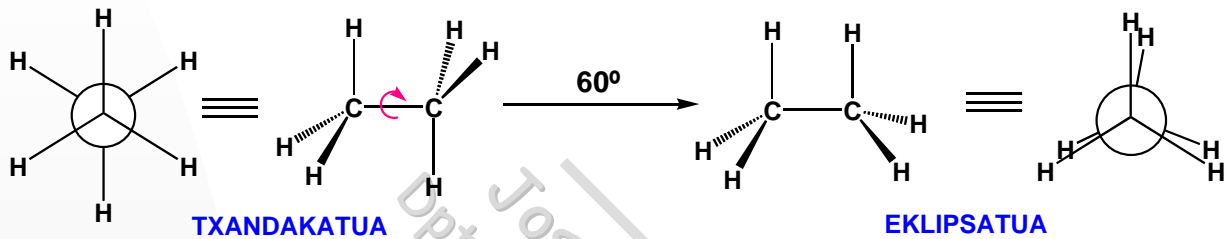
	Irakite-puntua	Urtze-Puntua
<i>n</i> -Butanoa	-0.5	-138.3
Ziklobutanoa	12.5	-50
<i>n</i> -Pentanoa	36.1	-129.8
Ziklopentanoa	44.3	-93.9
<i>n</i> -Hexanoa	68.7	-95.3
Ziklohexanoa	80.7	6.6

6. Gaia: Alkanoak

■ Alkanoen analisi konformazionala

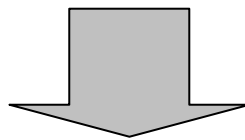
- C-C loturaren inguruko biraketa askea → Egitura hirudimentsional desberdinak → konformazioak

Alkano aziklikoak: Etanoa

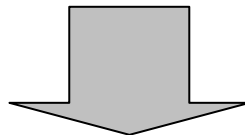


- ➔ Bi muga-konformazio: **Txandakatua** eta **eklipsatua**
➔ Bi muga-egoera hauen arteko konformazioak: **Zeharkakoak**

- Konformazio txandakatuan, H-ak ahalik eta urrunen
➤ Konformazio eklipsatuan, H-ak ahalik eta hurbilen



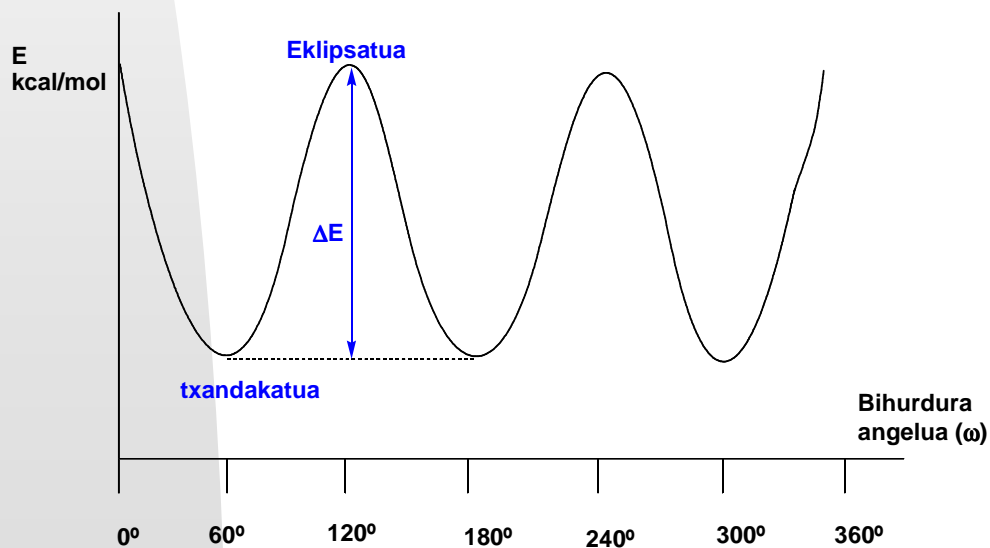
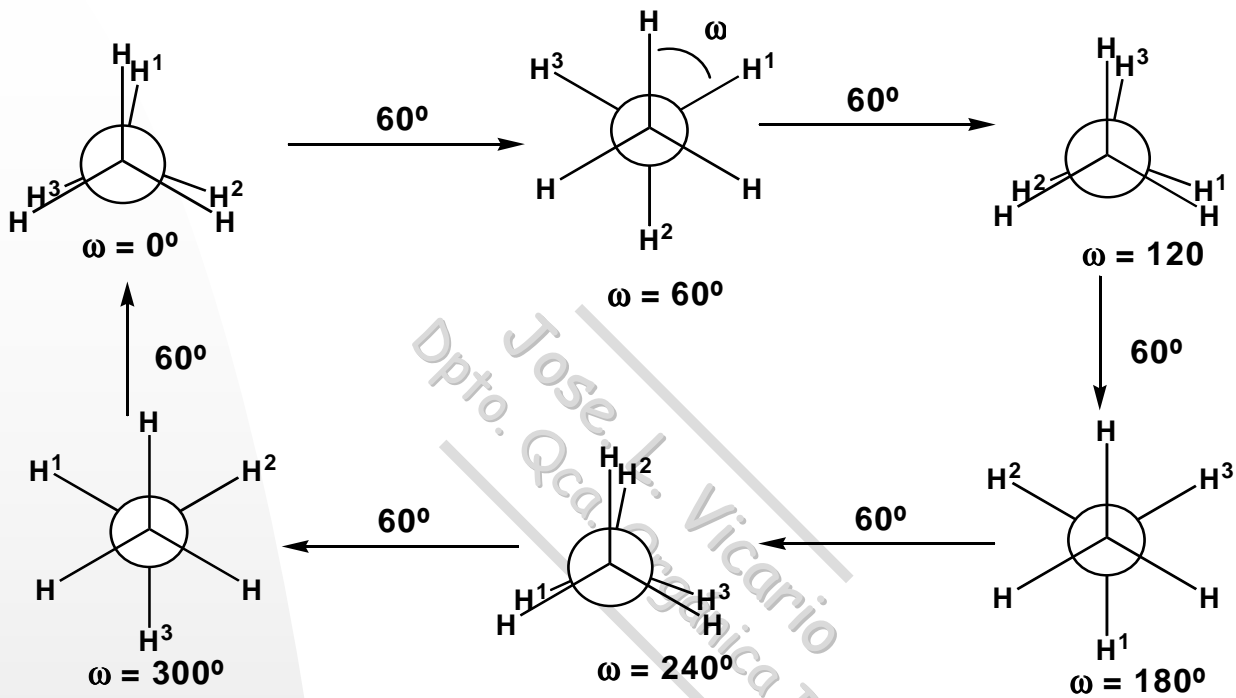
Bihurdura tentsioa: Konformazio Eklipsatuan agertzen diren aldarapen indarrak



Konformazio txandakatua eklipsatua baino egonkorragoa da

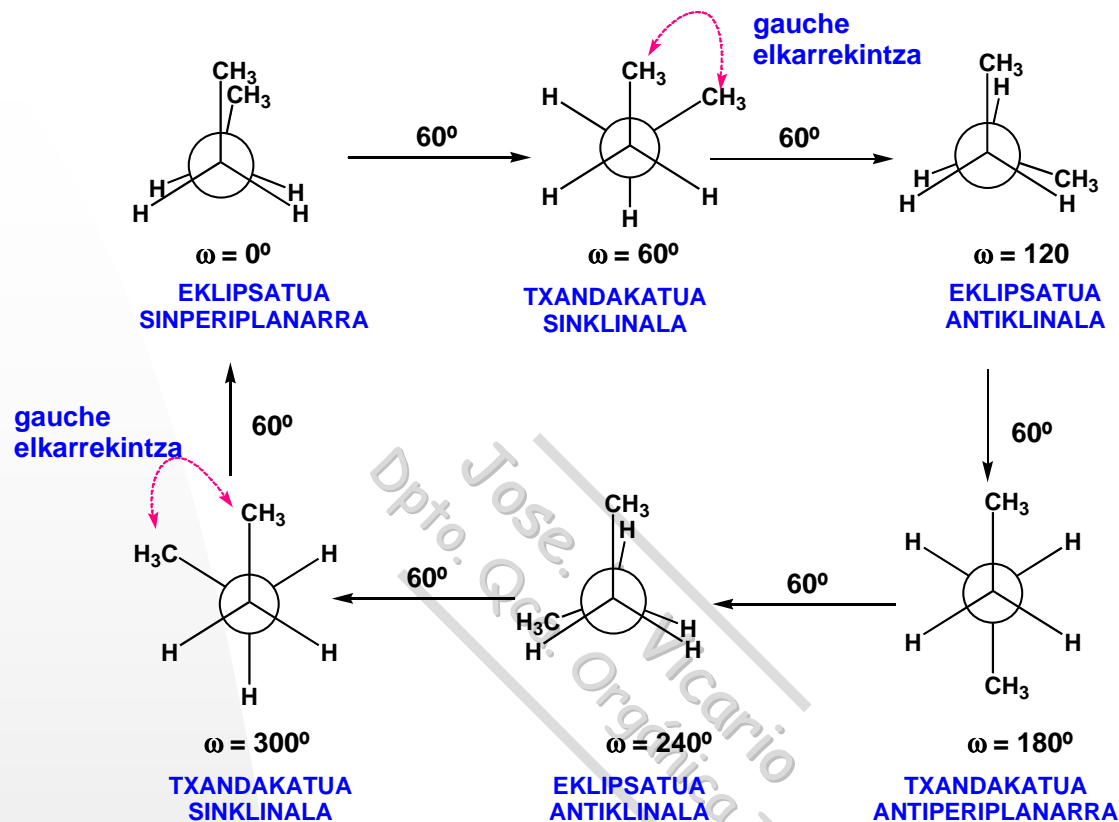
6. Gaia: Alkanoak

Analisi konformazionala: C-C lotura bakunen inguruko biraketaren ondorioz sortutako konformazio guztien analisi kualitatiboa



6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Alkano aziklikoak: Butanoa

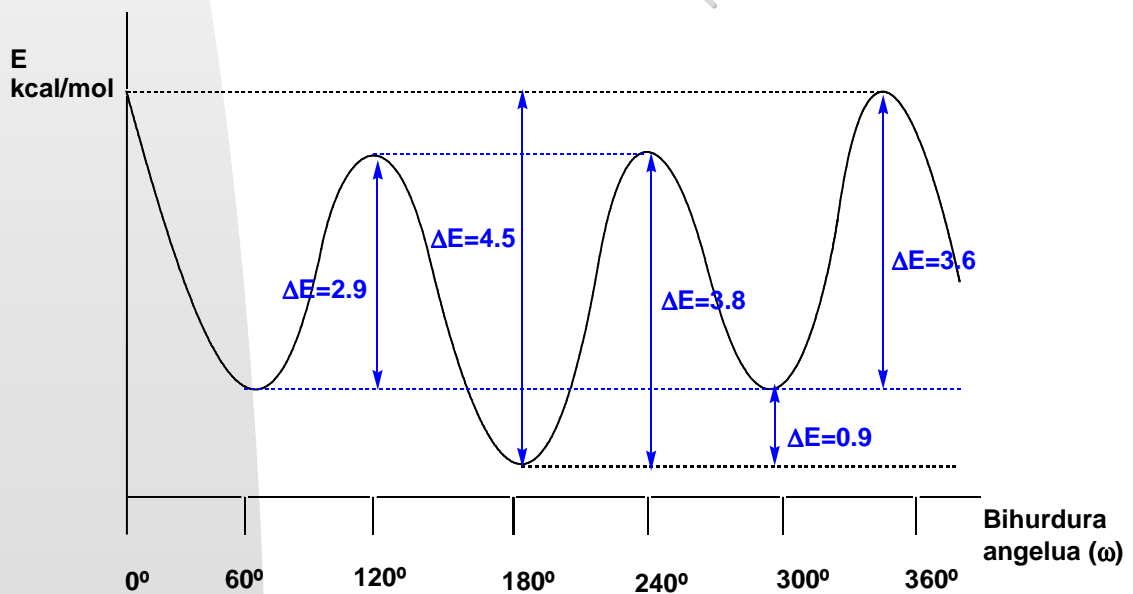
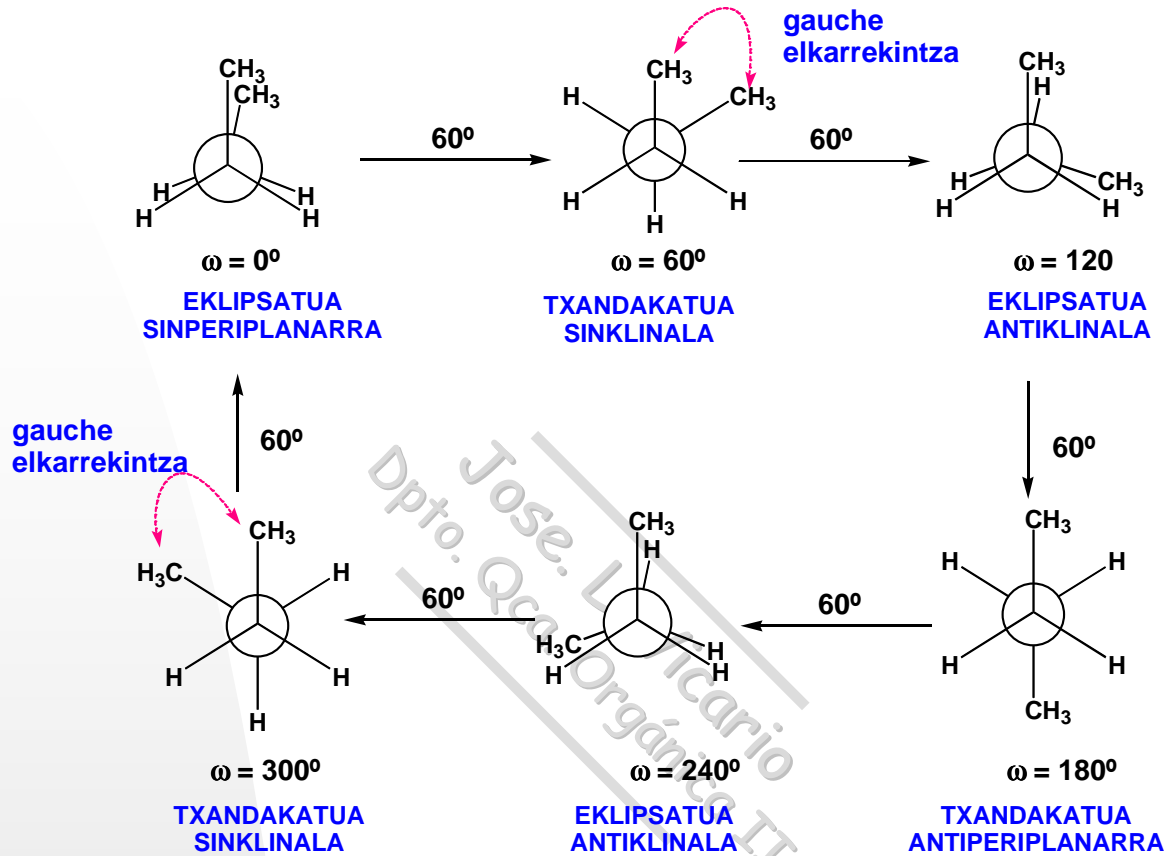


- Konformazio txandakatuak eklipsatuak baino egonkorragoak
- Konformazio txandakatua antiperiplanarra egonkorrena (ez dago gauche elkarrekintzarik)
- Konformazio eklipsatua sinperiplanarra ezegonkorrena da (CH₃-CH₃ bihurtura tentsioa)
- Bi konformazio txandakatuak sinklinalak berdina dira (CH₃-CH₃ gauche elkarrekintza bat)
- Bi konformazio eklipsatuak antiklinalak berdina dira

Elkarrekintza	Elkarrekintza-mota	Energia (Kcal/mol)
H-H eklipsatuak	Bihurdura-tentsioa	1.0
H-CH ₃ eklipsatuak	Bihurdura-tentsioa	1.4
CH ₃ -CH ₃	Bihurdura-tentsioa	2.5
CH ₃ -CH ₃ gauche	Tentsio esterikoa	0.9

6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Alkano aziklikoak: Butanoa



6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Alkano ziklikoak: Ziklohexanoa

C sp^3 angelu naturala
109°-takoak da

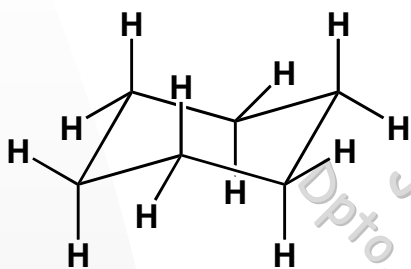


Molekula
tolesten da

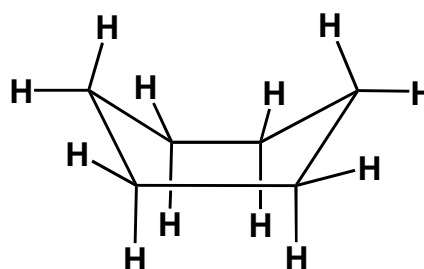


Zikloalkanoak ez
dira egitura lauak

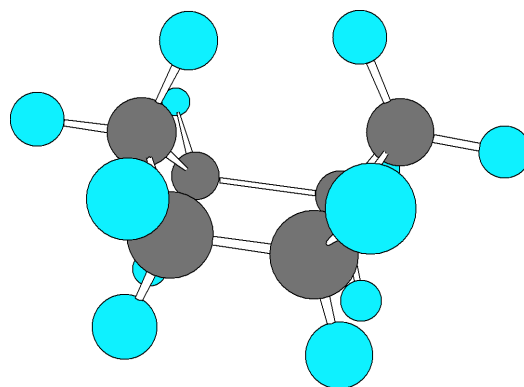
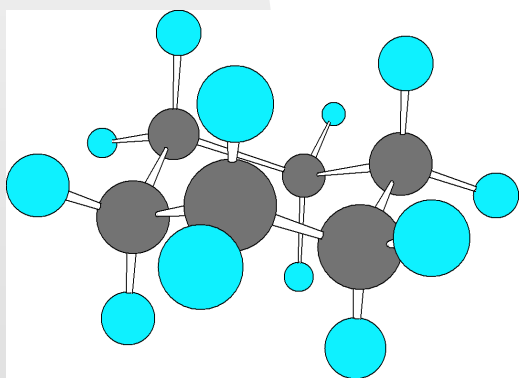
Tentsio angeluarra: Hibridazioaren angelu naturalak ez betetzeagatik sortutako tentsioa



AULKIA
(txandakaturia)



TXALUPA
(eklipsaturia)



Angeluak: 109-takoak dira



tentsio angeluarrik ez

Aulkia konformazioa txandakaturia



bihurdura-tentsioarik ez

Txalupa konformazioa eklipsaturia

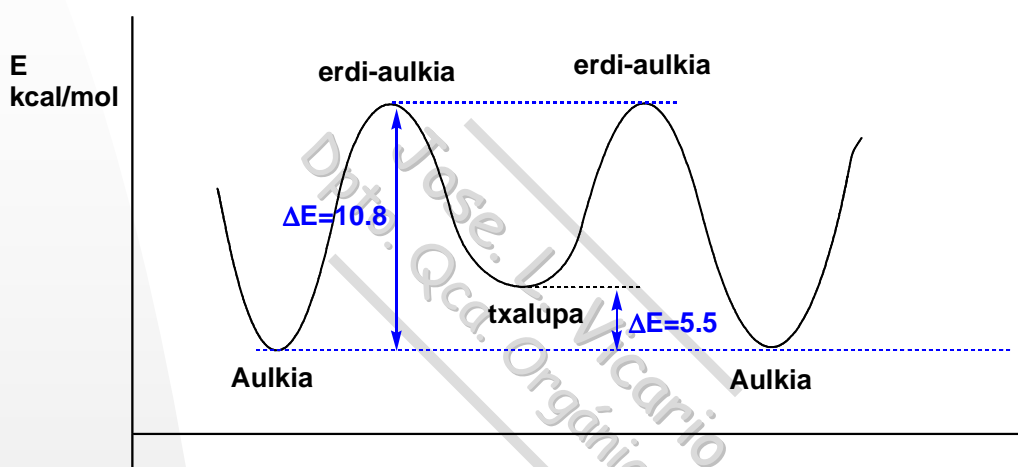


bihurdura-tentsioa bai

6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

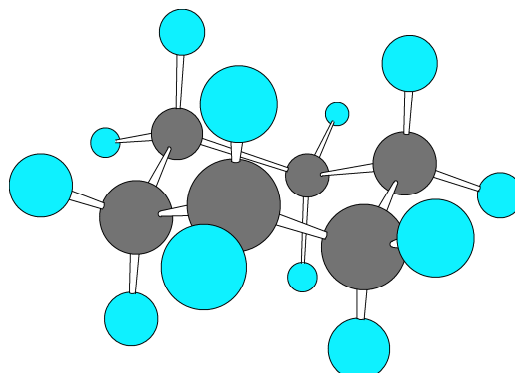
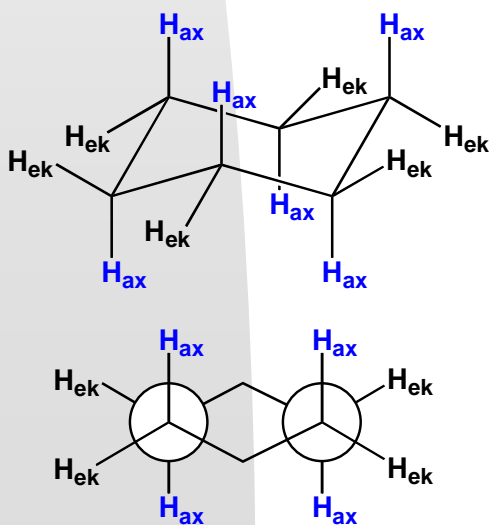
Alkano ziklikoak: Ziklohexanoa

Bi konformazio hauek elkarbihurtzen dira



Aulkia konformazioan bi C-H lotura mota dago

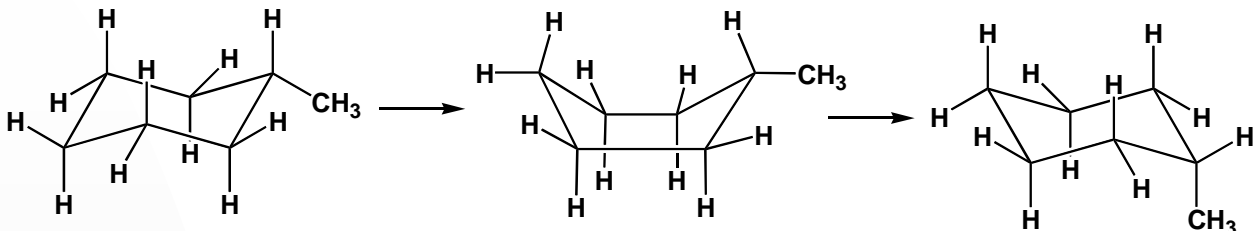
- Molekularen planoarekiko norabide perpendikularrean: **Ardatz-loturak**
- Molekularen batezbesteko planoan kokatuta: **Ekuatore-loturak**



6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Ziklohexano monoordezkatuak

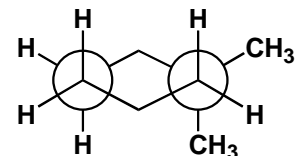
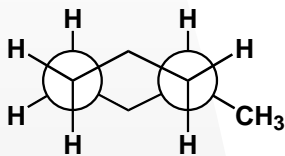
Metilziklohexanoaren analisi konformazionala:



AULKIA
Me ekuatoriala

TXALUPA

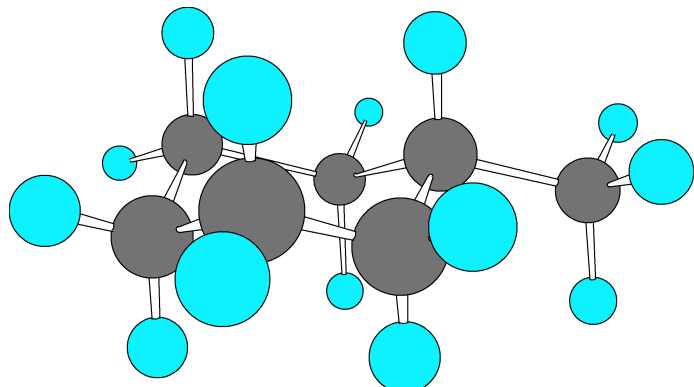
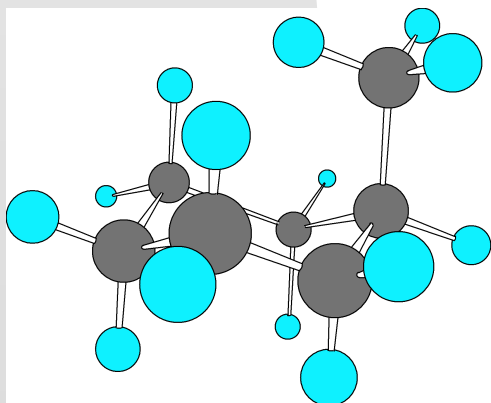
AULKIA
Me axiala



- ➔ Aulkia konformazioa txalupa baino egonkorragoa (bihurdura-tentsioa)
- ➔ Bi aulki konformazio desberdin
 - Me axiala: CH_3 eta $-\text{CH}_2-$ taldeen arteko *gauche* elkarrekintza
 - Me ekuatoriala: Ez dago *gauche* elkarrekintza esterikorik



Zikloalkano monoordezkatuetan konformazio egonkorrean ordezkatzaila ekuatore-lotura batean dago



6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

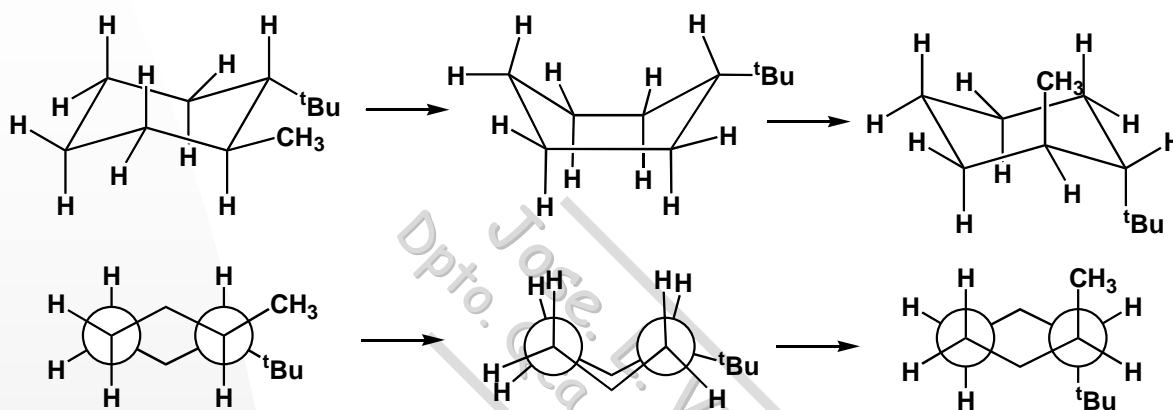
Ziklohexano diordezkatuak

terc-Butilmetilziklohexanoa

→ 1-terc-Butil-2-metilziklohexanoa: 4 isomero

cis bikote enantiomerikoa
trans bikote enantiomerikoa

➤ 1,2-trans isomeroa



AULKIA

tBu eta Me ekuatorialak

- Bihurdura-tentsioa: EZ
- CH₃ - tBu *gauche*

TXALUPA

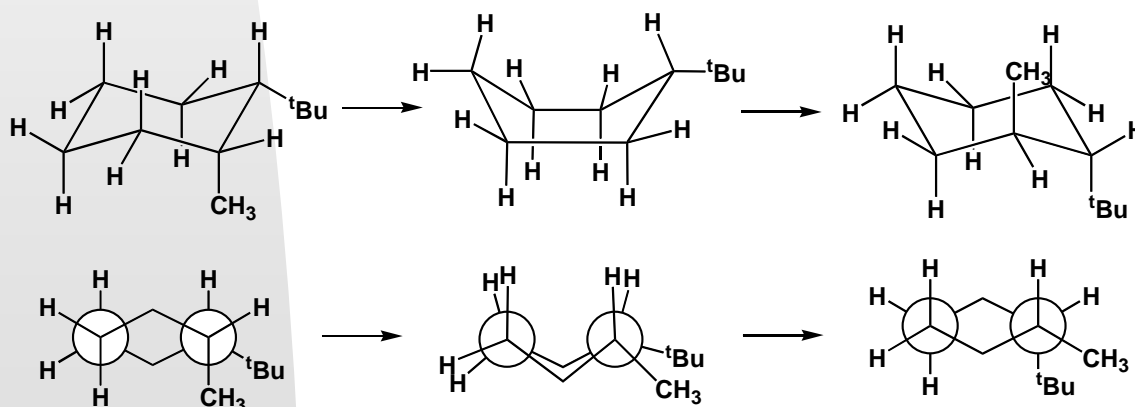
- Bihurdura-tentsioa: BAI

AULKIA

tBu eta Me axialak

- Bihurdura-tentsioa: EZ
- CH₃ - -CH₂- *gauche*
- tBu - -CH₂- *gauche*

➤ 1,2-cis isomeroa



AULKIA

tBu ekuatoriala; Me axiala

- Bihurdura-tentsioa: EZ
- CH₃ - tBu *gauche*
- CH₃ - -CH₂- *gauche*

TXALUPA

- Bihurdura-tentsioa: BAI

AULKIA

tBu axiala; Me ekuatoriala

- Bihurdura-tentsioa: EZ
- CH₃ - tBu *gauche*
- tBu - -CH₂- *gauche*

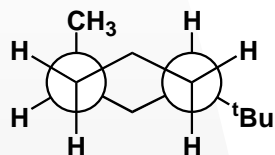
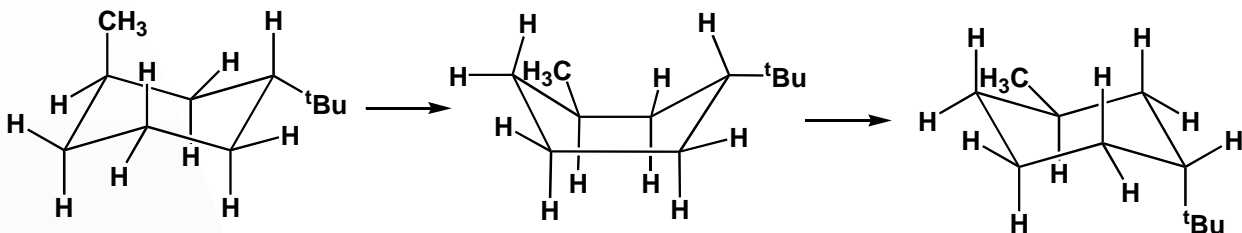
6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Ziklohexano diordezkatuak

→ 1-*tert*-Butil-3-metilziklohexanoa: 4 isomero

cis bikote enantiomerikoa
trans bikote enantiomerikoa

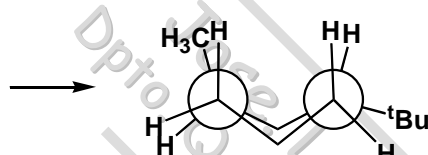
➤ 1,3-*trans* isomeroa



AULKIA

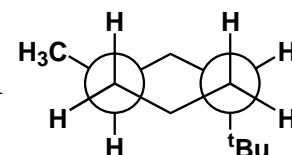
***t*Bu ekuatoriala; Me axiala**

- Bihurdura-tentsioa: EZ
- CH₃ - -CH₂- *gauche*



TXALUPA

- Bihurdura-tentsioa: BAI

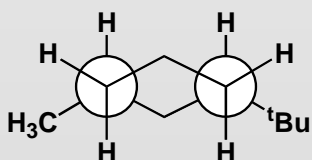
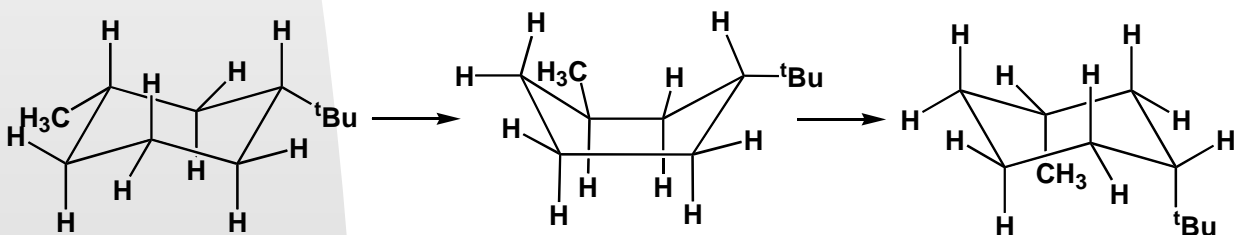


AULKIA

***t*Bu axiala; Me ekuatoriala**

- Bihurdura-tentsioa: EZ
- *t*Bu - -CH₂- *gauche*

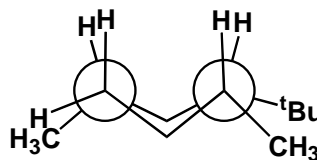
➤ 1,3-*cis* isomeroa



AULKIA

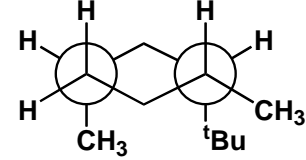
***t*Bu eta Me ekuatorialak**

- Bihurdura-tentsioa: EZ



TXALUPA

- Bihurdura-tentsioa: BAI



AULKIA

***t*Bu eta Me axialak**

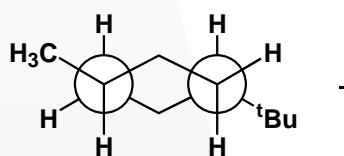
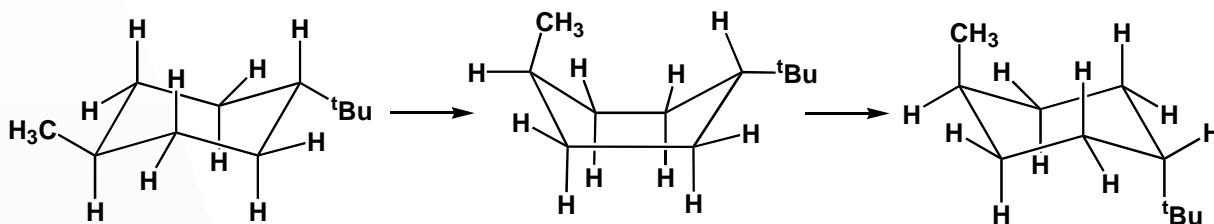
- Bihurdura-tentsioa: EZ
- CH₃ - -CH₂- *gauche*
- *t*Bu - -CH₂- *gauche*

6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Ziklohexano diordezkatuak

→ 1-*tert*-Butil-4-metilziklohexanoa: 2 isomero (molekula akirala) $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis} \\ \text{trans} \end{array} \right.$

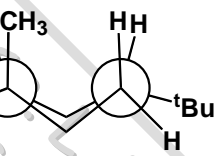
➤ 1,4-*trans* isomeroa



AULKIA

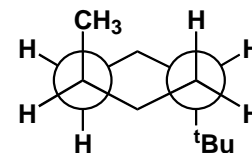
^tBu eta Me ekuatorialak

- Bihurdura-tentsioa: EZ



TXALUPA

- Bihurdura-tentsioa: BAI



AULKIA

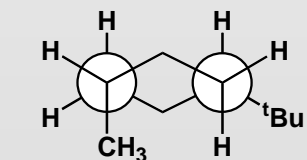
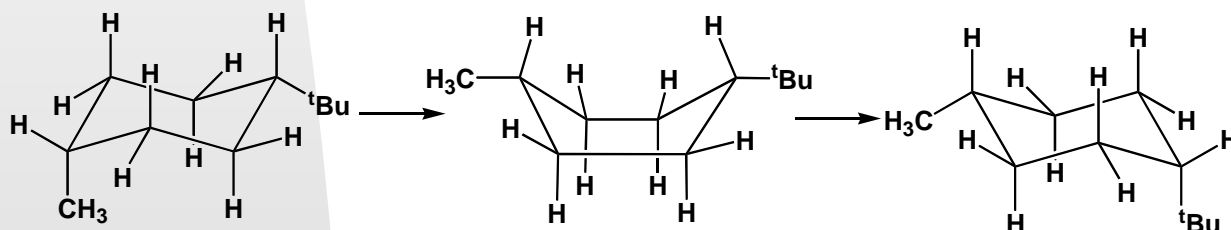
^tBu eta Me axialak

- Bihurdura-tentsioa: EZ

- ^tBu - -CH₂- *gauche*

- Me - -CH₂- *gauche*

➤ 1,4-*cis* isomeroa

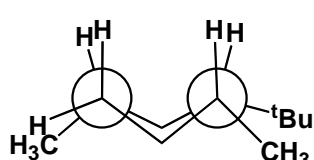


AULKIA

^tBu ekuatoriala; Me axiala

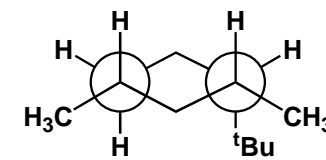
- Bihurdura-tentsioa: EZ

- CH₃ - -CH₂- *gauche*



TXALUPA

- Bihurdura-tentsioa: BAI



AULKIA

^tBu axiala; Me ekuatoriala

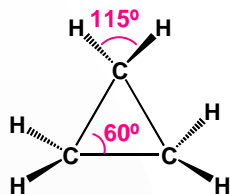
- Bihurdura-tentsioa: EZ

- ^tBu - -CH₂- *gauche*

6. Gaia: Alkanoen analisi konformazionala

Beste alkano zikliko

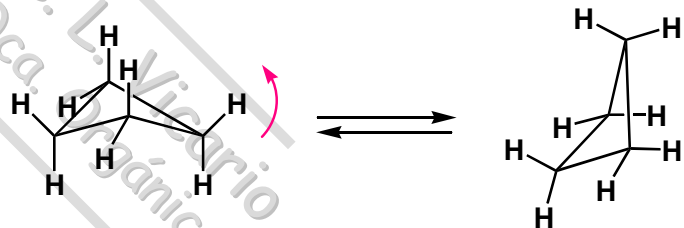
→ Ziklopropanoa:



- Egitura laua
- C-C-C angeluak 60° -takoak (tentsio angeluarra)
- H guztiak eklipsatuak (bihurdura tentsioa)

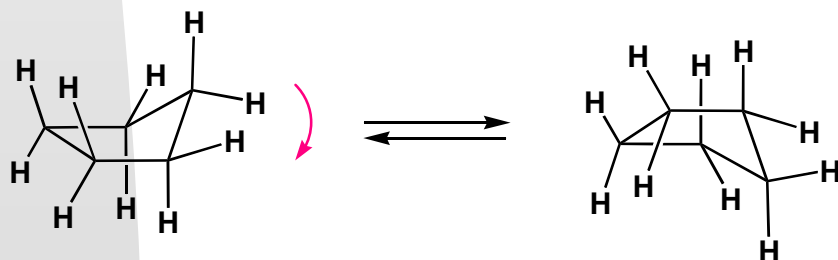
→ Ziklobutanoa:

- Ez da egitura laua:
- C-C-C angeluak 100° -takoak (tentsio angeluarra)



→ Ziklopentanoa:

- Ez da egitura laua
- C-C-C angeluak 108° -takoak (ez dago tentsio angeluarrik)

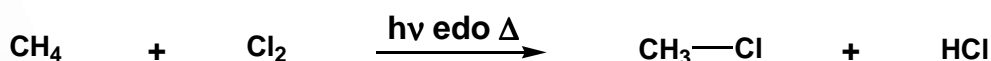


6. Gaia: Alkanoak

■ Alkanoen erreaktibitatea

→ Ez daukate lotura polarrik → Erreakzio erradikalariorak

Halogenazio erradikalariorak

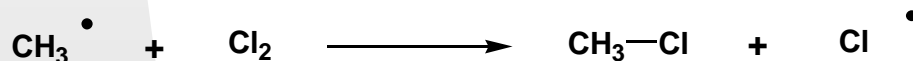
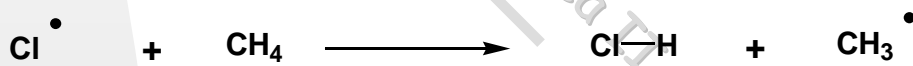


➤ Mekanismoa: Hiru etapatan

1. **Hasiera.** loturaren apurketa homolitikoa gertatzen da argiak edo beroak eraginda



2. **Propagazioa.** Bi erreakzio gertatzen dira eta haloalkanoa eratzen da



3. **Bukaera.** Alkanoa amaitzen denean, erradikalek elkarrekin erreakzionatzen dute desagertu arte



6. Gaia: Alkanoen errektibitatea

➤ Erreakzioren termodinamika

Hasiera. Endotermikoa. Argiak edo beroak gainditu behar duen energia behin gaindituta, erradikalak berreskuratzen dira propagazio pausoan

	Cl_2	$\xrightarrow{h\nu \text{ edo } \Delta}$	2 Cl^\bullet
	F_2	Cl_2	Br_2
$\Delta H^\circ (\text{X}_2)$	37	58	46
			I_2
			36

Propagazioa. Garrantzitsuena. Bi erreakzio dago. $\Delta H^\circ \text{ osoa} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

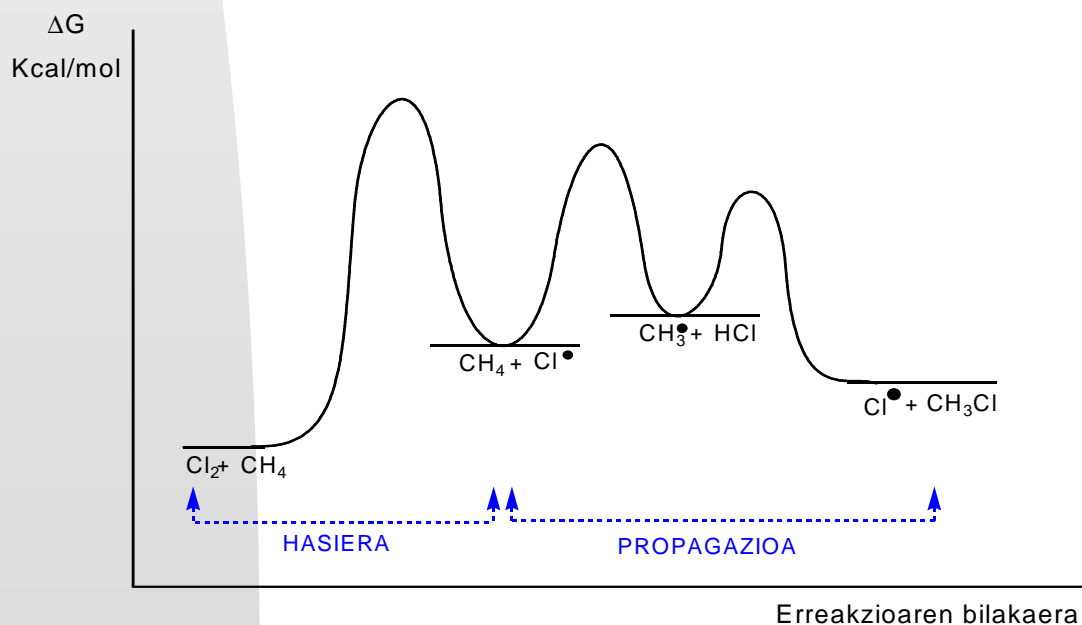
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$\text{X}^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{}^\bullet\text{CH}_3 + \text{HX}$	-30	+2	+18	+34
$\text{}^\bullet\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{X}^\bullet + \text{CH}_3\text{X}$	-73	-27	-25	-21
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$	-103	-25	-7	+13

➔ Iodazioa ez da erreakzio espontaneoa

➔ Erreaktibitate erlatiboa:

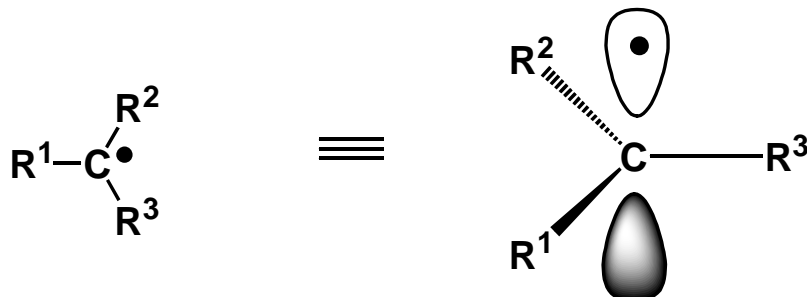
Fluorazioa > Klorazioa > Bromazioa

Bukaera. Ez dauka eraginik.



6. Gaia: Alkanoen erreaktibitatea

➤ Erradikal askeen egitura



➔ Karbonoa: sp³

➔ Ez du zortzikote araua betetzen



➔ e⁻ harrapatzeko joera

➔ Oso espezie ezegonkorra

Egonkortasun erlatiboa: Apurketa homolitikoren ondorioz sortzen direnez, egonkortasuna C-H edo C-C loturen eraketa-entalpiak emango digu.

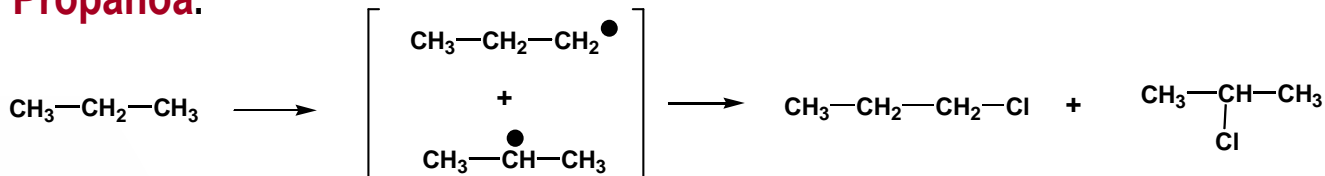
C-H lotura	ΔH° (kcal/mol)	C-C lotura	ΔH° (kcal/mol)	Erradikal mota
CH ₃ -H	105	CH ₃ -CH ₃	90	[•] CH ₃ (metil erradikala)
RCH ₂ -H	98	RCH ₂ -CH ₃	87	[•] CH ₂ R (primarioa)
R ₂ CH-H	94.5	R ₂ CH-CH ₃	84	[•] CHR ₂ (sekundarioa)
R ₃ C-H	93	R ₃ C-CH ₃	72	[•] CR ₂ (tertziarioa)

Tertziarioa > Sekundarioa > Primarioa > CH₃[•]

6. Gaia: Alkanoen erreaktibitatea

➤ Erreakzioaren selektibitatea

Propanoa.

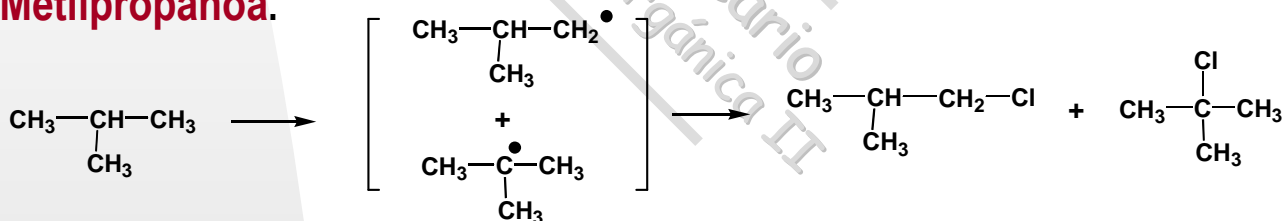


ERREAKTIBITATE TEORIKOA:	6:2
ERREAKTIBITATE ESPERIMENTALA (25°C)	43:57
ERREAKTIBITATE ESPERIMENTALA (600°C)	3:1

$$\text{ERREAKTIBITATE ERLATIBOA (25}^\circ\text{-tan)} = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}$$

$$\text{ERREAKTIBITATE ERLATIBOA (600}^\circ\text{-tan)} = \frac{1/1}{3/3} = \frac{1}{1}$$

2-Metilpropanoa.



ERREAKTIBITATE TEORIKOA:	9:1
ERREAKTIBITATE ESPERIMENTALA (25°C)	64:36
ERREAKTIBITATE ESPERIMENTALA (600°C)	80:20

$$\text{ERREAKTIBITATE ERLATIBOA (25}^\circ\text{-tan)} = \frac{36/1}{64/9} = \frac{5}{1}$$

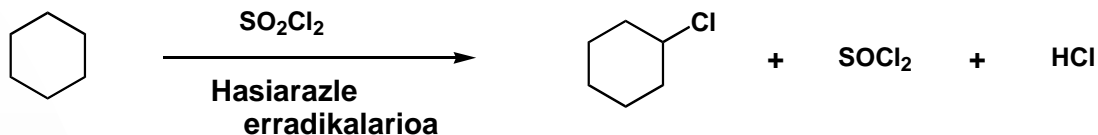
$$\boxed{1^{\text{a}}\text{ariora} : 2^{\text{a}}\text{ariora} : 3^{\text{a}}\text{ariora} = 1 : 4 : 5}$$

	RCH ₂ -H	R ₂ CH-H	R ₃ C-H
F ₂ (25°C, gas)	1	1.2	1.4
Cl ₂ (25°C, gas)	1	4	5
Br ₂ (150°C, gas)	1	5	1700

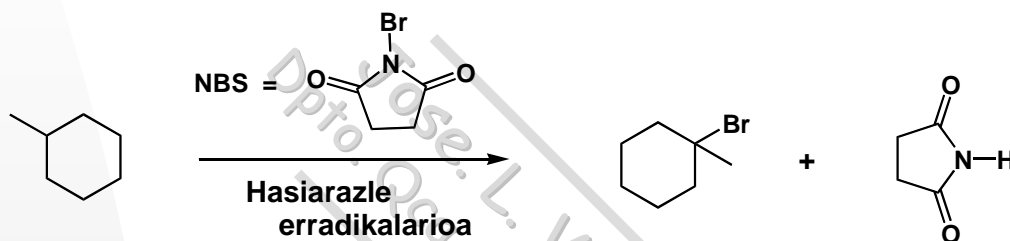
6. Gaia: Alkanoen erreaktibitatea

➤ Halogenazioa eragiteko beste erreaktibo

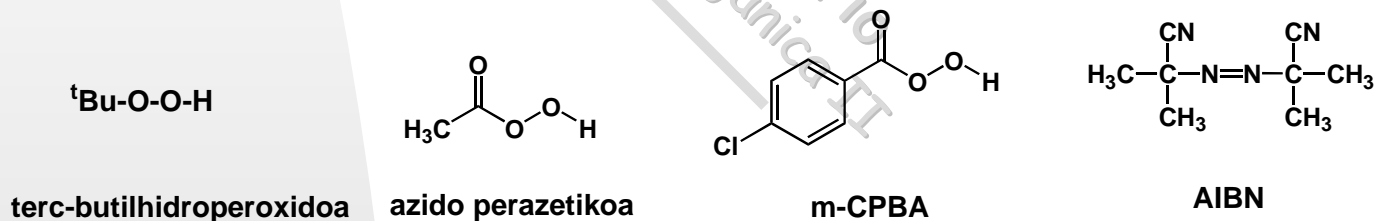
Sulfonil kloruroa (SOCl₂): Hasiarazle erradikalarioro batekin batera



N-Klorosukzinimida edo N-Bromosukzinimida (NCS, NBS): Hasiarazle erradikalarioro batekin batera



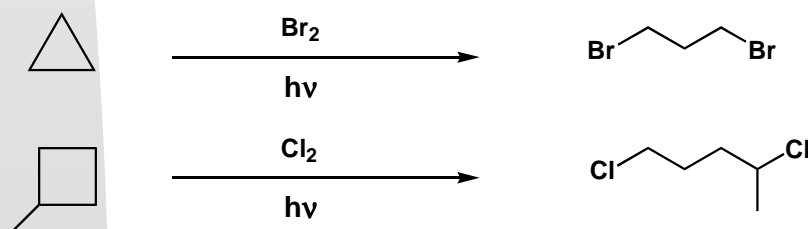
Hasiarazle erradikalarioroak: Peroxidoak, perazidok edo azoisobutironitriloa (AIBN)



➤ Zikloalkanoen halogenazioa

Tentsio angeluarrik gabeko zikloalkanoak: Portaera normala

Tentsio angeluarra daukaten zikloalkanoak irekitzen dira



6. Gaia: Alkanoen erreaktibitatea

Alkanoen errekontza

Alkanoek oxigenoarekin erreakzionatzen dute CO_2 , H_2O eta beroa emateko



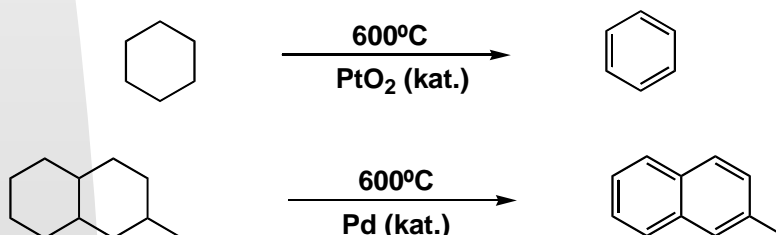
Alkanoen Pirolisia: "cracking" prozesua

Alkanoak tenperatura altuetan tratatzen direnean, O_2 gabeko inguruan, C-C eta C-H loturak era homolitikoan apurtzen dira eta eratutako erradikal askeek elkarrekin konbinatzen dira beste alkano berriak emateko.



Alkanoen Deshidrogenazioa

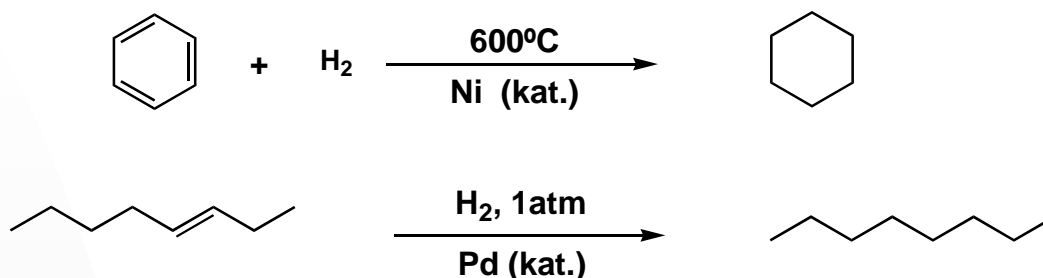
Alkanoek platino edo paladio katalisatzaile baten aurrean berotzen direnean (O_2 gabeko inguruan), deshidrogenazio erreakzioa jasaten dute, alkenoak emanez .



6. Gaia: Alkanoak

■ Alkanoen lorbideak

Alkenoen hidrogenazioa



Petrolioia

Frakzioa	Irakite-puntua (°C-tan)	C atomo kopurua	Kantitatea (% vol.)	Erabilera
Gas arinak (metanoa, etanoa, propanoa)	< 30	1-4	1-2	Erregaia Alkenoak lortzeko
Petrolio-eterra	30-70	5-7	10-15	Disolbatzaileak
Gasolina	60-200	7-12	10-15	Erregaia
Keroseno	200-300	12-18	5-20	Erregaia
Gasolioa	300-400	16-20	10-40	Erregaia
Hondakinak	>400	>20	10-70	Olio lubrifikatzaileak Parafina asfaltoa