

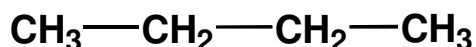
Tema 6. : Alcanos

- 1.- **Clasificación de los alcanos.**
 - 2.- **Propiedades físicas.**
 - 3.- **Análisis conformacional de alcanos.**
 - 3.1.- Análisis conformacional de alcanos acíclicos.
 - 3.1.1.- Análisis conformacional del etano.
 - 3.1.2.- Análisis conformacional del butano.
 - 3.2.- Análisis conformacional de cicloalcanos.
 - 3.2.1.- Análisis conformacional del ciclohexano.
 - 3.2.2.- Análisis conformacional de otros cicloalcanos.
 - 4.- **Reactividad.**
 - 4.1.- Halogenación radicalaria de alcanos.
 - 4.1.1.- Estructura y estabilidad relativa de radicales.
 - 4.1.2.- Selectividad de la reacción.
 - 4.1.3.- Otros reactivos para realizar la reacción.
 - 4.1.4.- Halogenación de alcanos cíclicos.
 - 4.2.- Combustión de alcanos.
 - 4.3.- Pirólisis de alcanos: proceso Cracking.
 - 4.4.- Deshidrogenación de alcanos.
 - 5.- **Obtención de alcanos.**
-

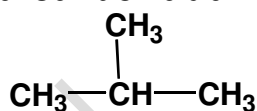
■ Clasificación de alcanos

→ **Alcanos de cadena abierta o alcanos alifáticos.** Cadena carbonada abierta (C_nH_{2n+2}).

➤ **Lineales:** cadena carbonada lineal. Ej.: *n*-butanoa



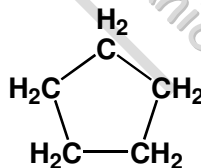
➤ **Ramificados:** Cadena carbonada ramificada. Ej. metilpropano



→ **Alcanos cíclicos o cicloalcanos.** La cadena carbonada forma un ciclo.

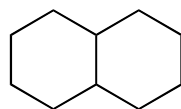
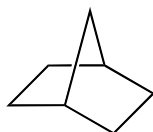
➤ **Monocíclicos:** un único ciclo (C_nH_{2n})

Ej.: ciclopentano



➤ **Policíclicos:** más de un ciclo.

Ej.: biciclo[2.2.1]heptano, decalina



➤ **Espiránicos:** un sólo carbono forma parte de dos ciclos diferentes.

Ej.: espiro[4.3]octano



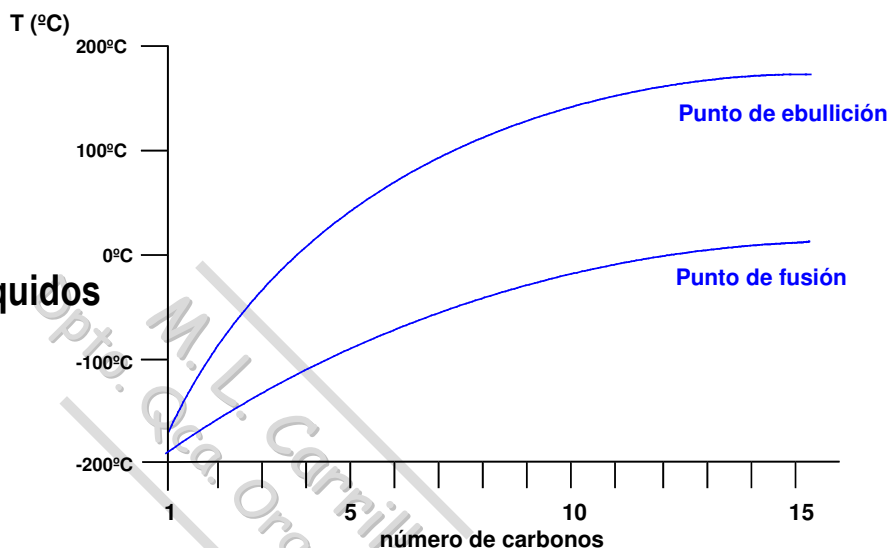
■ Propiedades físicas de los alcanos.

- Formados por C e H → Compuestos apolares → Insolubles en H₂O
- Menor densidad que el agua.

➔ Alcanos lineales.

Del CH₄ al C₄H₁₀ gases

A partir del pentano: líquidos



➔ Alcanos ramificados. Son más volátiles.

(Fuerzas de vdw menos intensas : menor superficie de contacto entre las moléculas)

(C ₅ H ₁₂)	Punto de ebullición	Punto de fusión
<i>n</i> -Pentano	36.1	-129.8
2-Metilbutano	29.9	-159.9
2,2-Dimetilpropano	9.4	-16.8

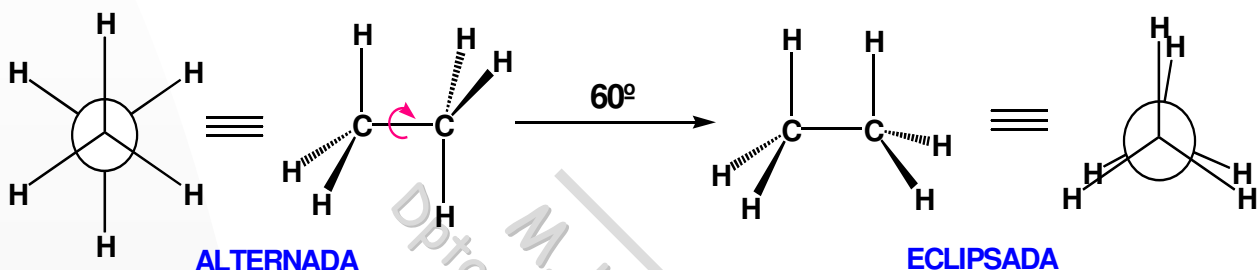
➔ Alcanos cíclicos. Puntos de fusión y ebullición más altos que los lineales. (Fuerzas de vdw más intensas: mayor contacto entre las moléculas)

	Punto de ebullición	Punto de fusión
<i>n</i> -Butano	-0.5	-138.3
Ciclobutano	12.5	-50
<i>n</i> -Pentano	36.1	-129.8
Ciclopentano	44.3	-93.9
<i>n</i> -Hexano	68.7	-95.3
Ciclohexano	80.7	6.6

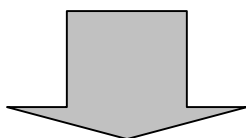
■ Análisis conformacional de alcanos

- Giro libre del enlace C-C → Estructuras tridimensionales diferentes → Conformaciones

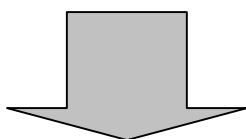
Alcanos acíclicos: Etano



- ➔ Dos conformaciones extremas: **Alternada** y **eclipsada**
- ➔ Conformaciones entre las dos conformaciones extremas: **Intermedias**
- Conformación alternada, los H lo más alejados posible.
 - Conformación eclipsada, los H lo más cerca posible.



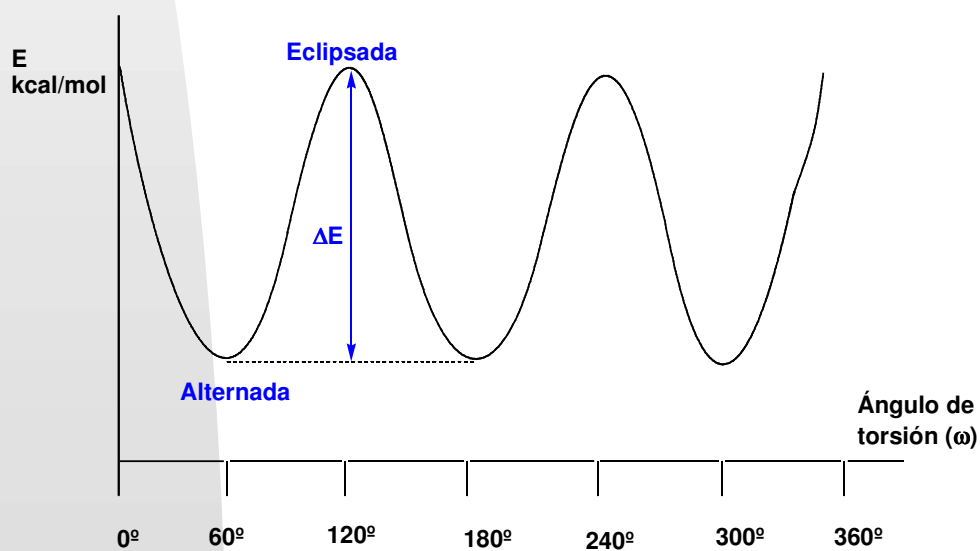
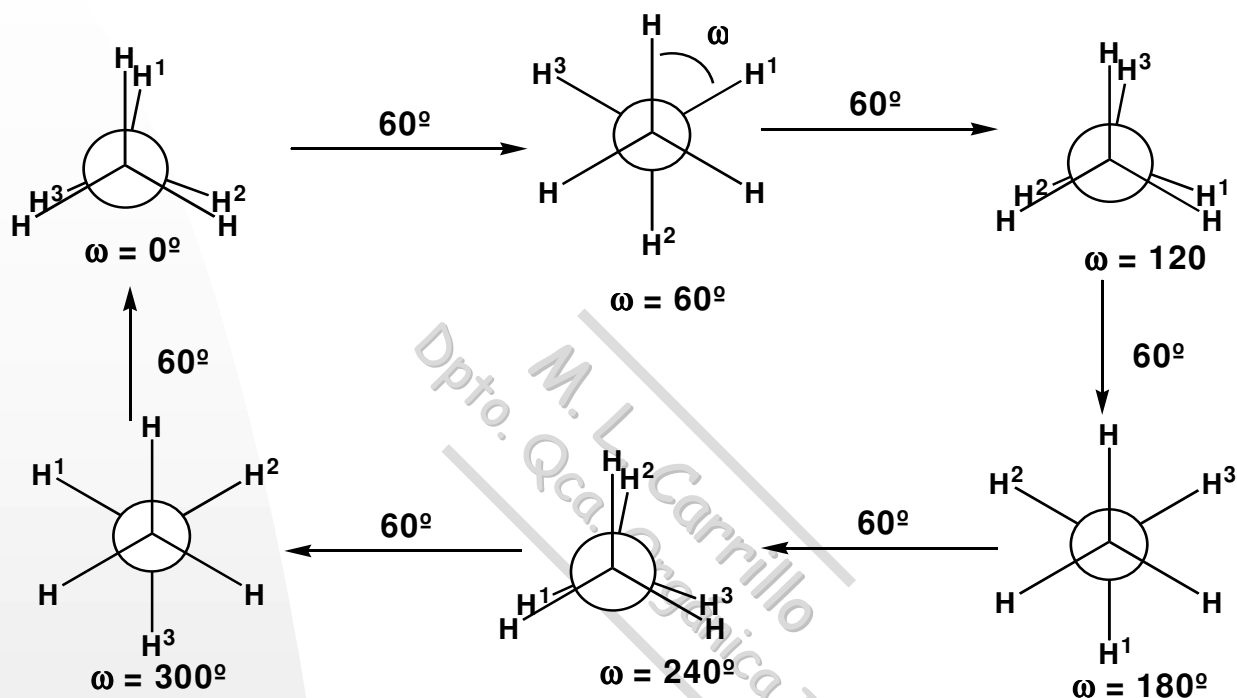
Tensión torsional: debida a la repulsión por eclipsamiento



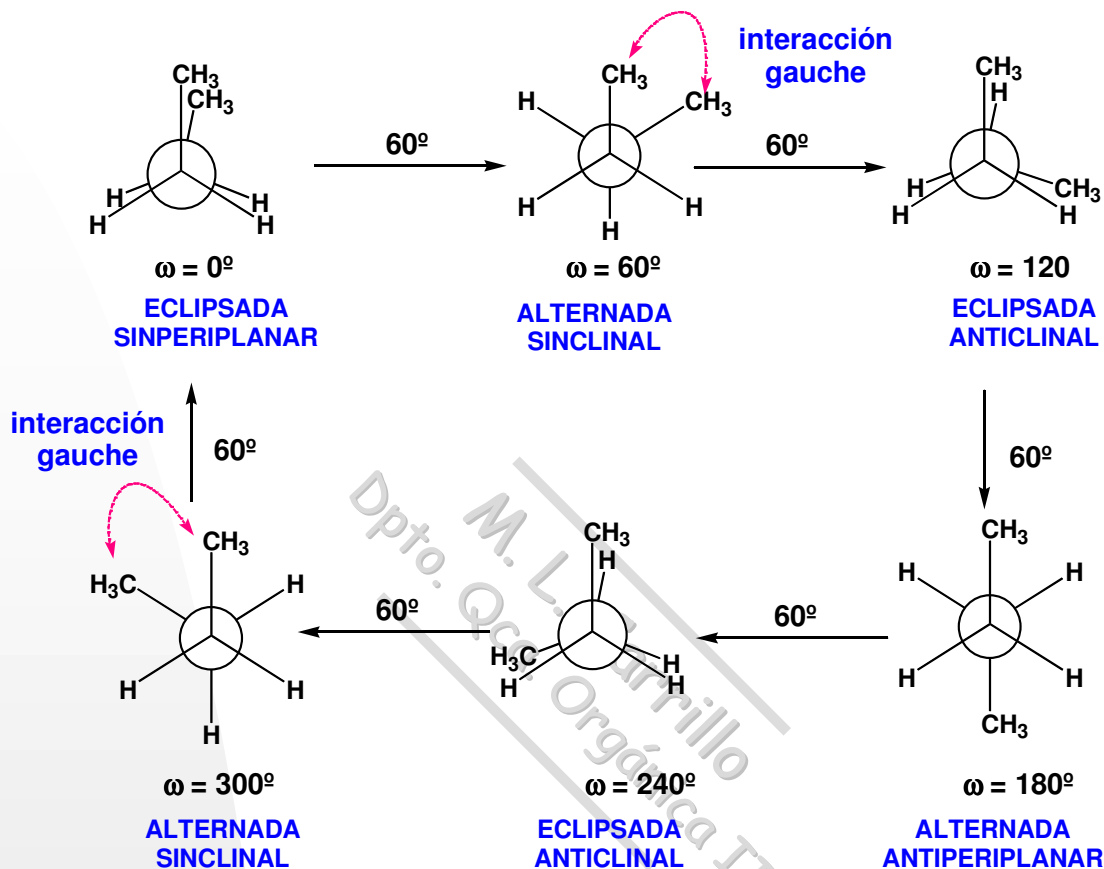
Conformación alternada más estable que la eclipsada

Tema 6: Alcanos

Análisis Conformacional: análisis cualitativo de todas las conformaciones resultantes del giro alrededor del enlace simple C-C



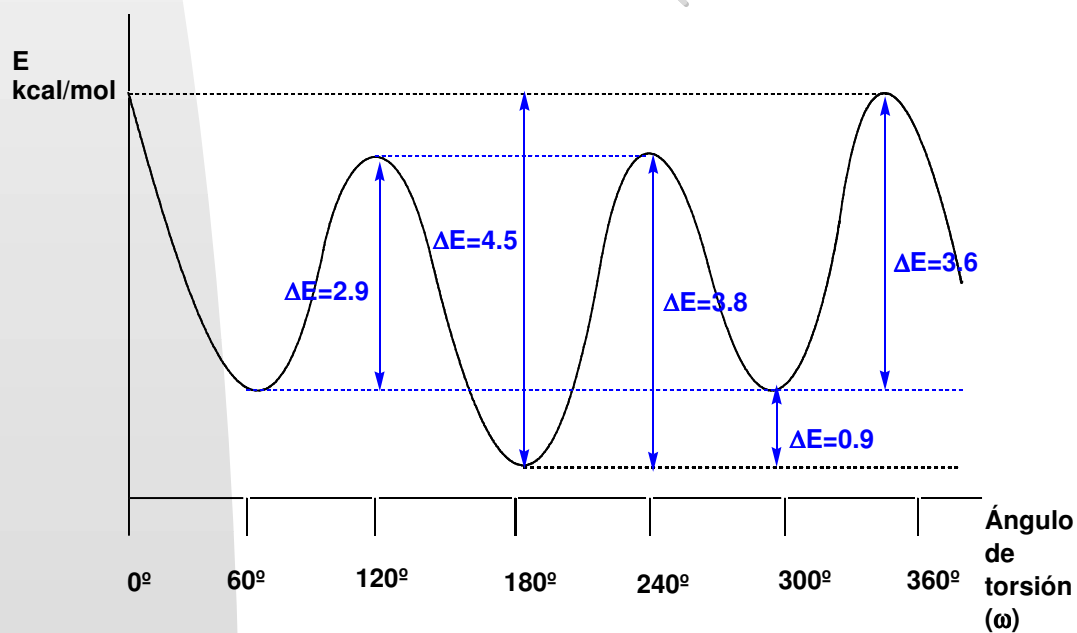
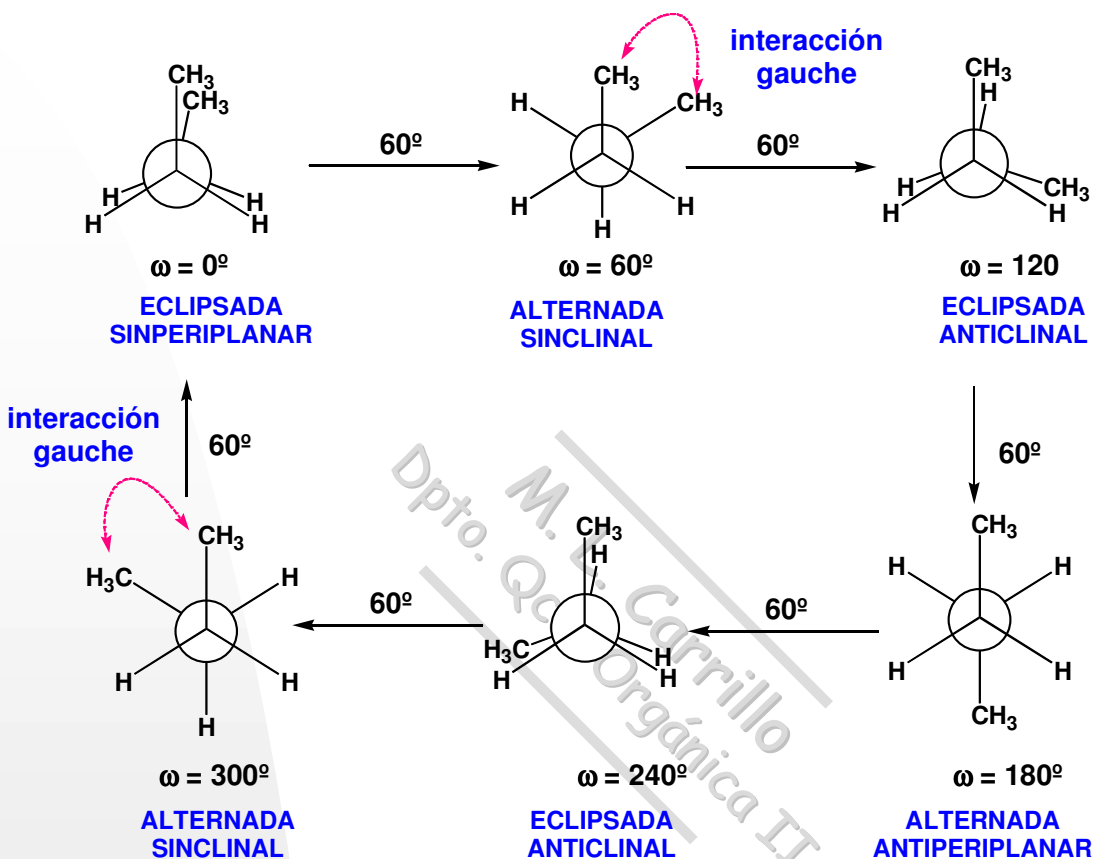
Alcanos acíclicos: Butano



- Las conformaciones alternadas son más estables que las eclipsadas.
- La conformación alternada más estable es la antiperiplanar (no hay interacciones *gauche*)
- La conformación eclipsada más inestable es la sinperiplanar (tensión de torsión CH₃-CH₃)
- Las conformaciones alternadas sinclinales son iguales (una interacción CH₃-CH₃ *gauche*)
- Las dos conformaciones eclipsadas anticlinales son iguales.

Interacción	Tipo de interacción	Energía (Kcal/mol)
Eclipsamiento H-H	Tensión de torsión	1.0
Eclipsamiento H-CH ₃	Tensión de torsión	1.4
CH ₃ -CH ₃	Tensión de torsión	2.5
CH ₃ -CH ₃ <i>gauche</i>	Tensión estérica	0.9

Alcanos acíclicos: Butano



Alcanos cíclicos: Ciclohexano

Ángulo natural C sp^3
109°

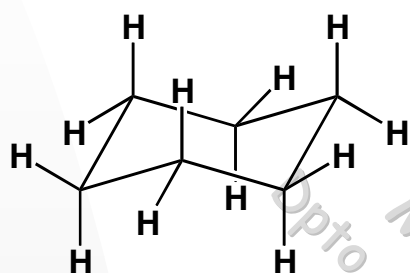


La Molécula
se pliega

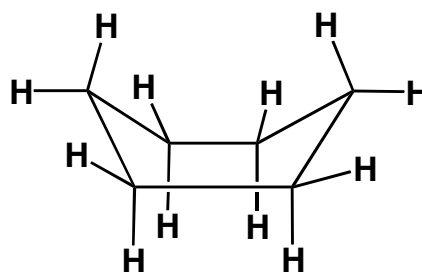


Los cicloalcanos no
son estructuras planas

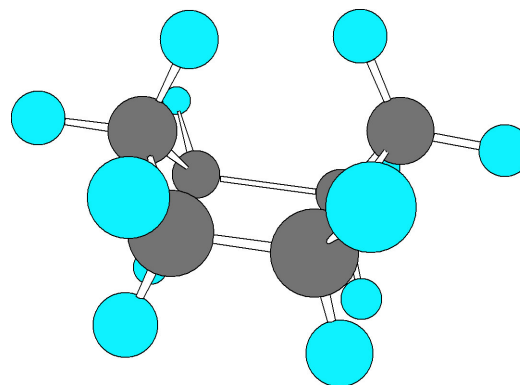
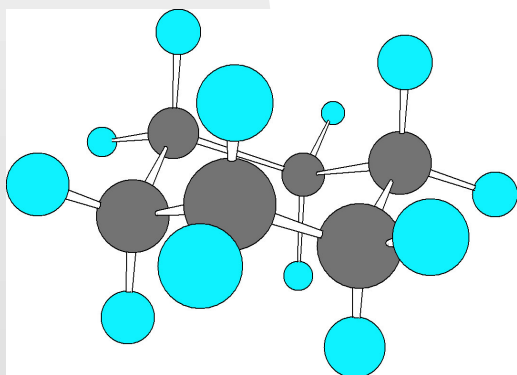
Tensión angular: tensión que surge al no poder mantenerse los ángulos naturales de hibridación.



SILLA
(alternada)



BOTE
(eclipsada)



Ángulos: 109 grados

Conformación alternada silla

Conformación alternada bote



no hay tensión angular



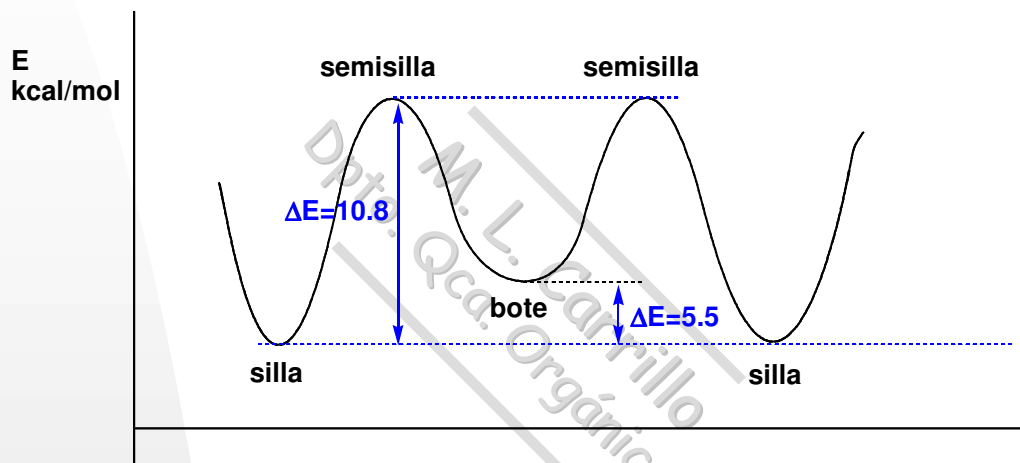
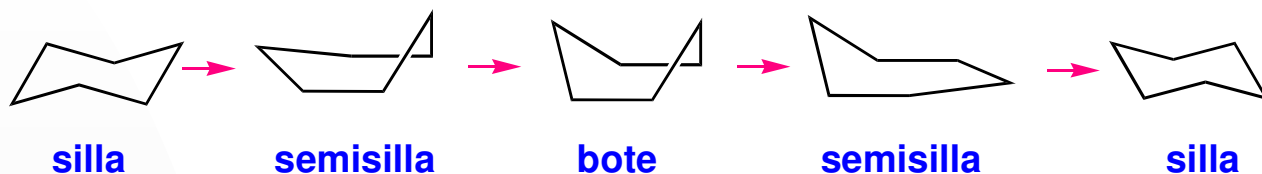
no hay tensión torsional



hay tensión torsional

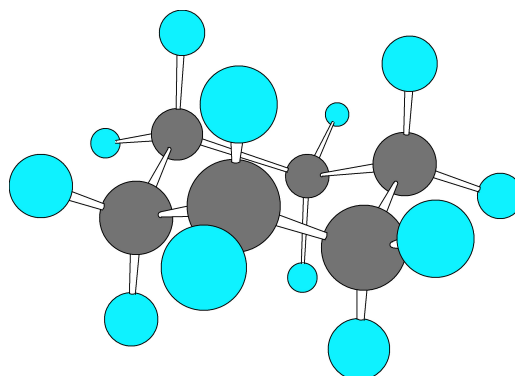
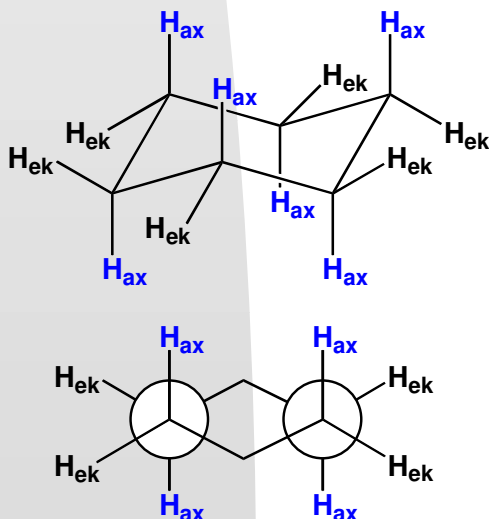
Alcanos cíclicos: Ciclohexano

La dos conformaciones son interconvertibles



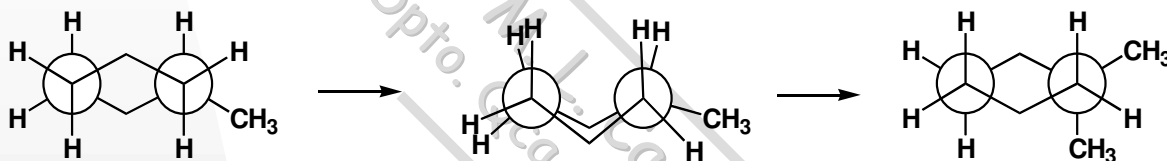
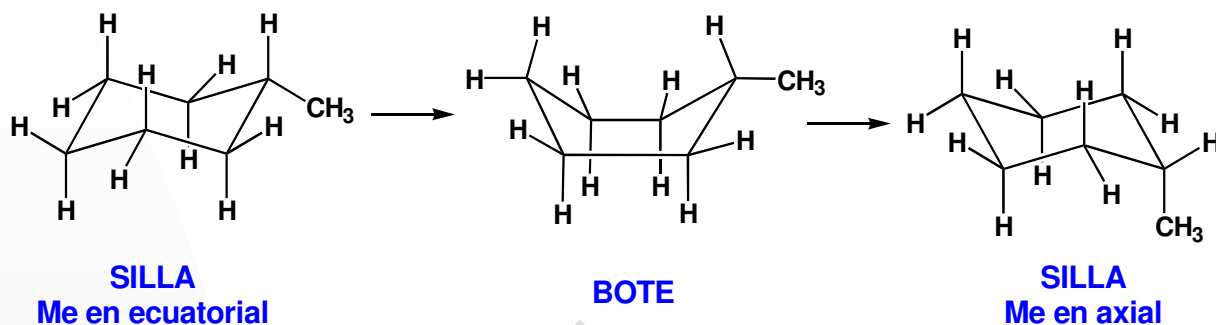
En la conformación en silla se distinguen dos tipos de enlaces C-H

- Perpendiculares al plano de la silla: **Enlaces axiales**
- En el plano de la silla: **Enlaces ecuatoriales**

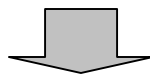


Ciclohexano monosustituido

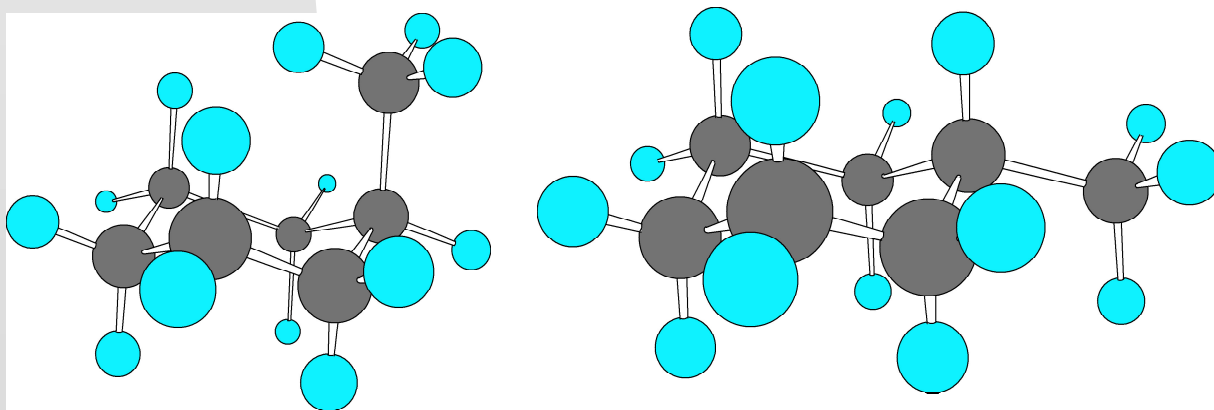
Análisis conformacional de metilciclohexano:



- ➔ La conformación en silla es más estable que en bote (tensión de torsión)
- ➔ Las dos conformaciones en silla son diferentes
 - Me axial: interacción *gauche* entre CH_3 y $-\text{CH}_2-$ del anillo
 - Me ecuatorial: no hay interacciones estéricas *gauche*



En ciclohexanos monosustituídos la conformación más estable es aquella en la que el sustituyente se encuentra en posición ecuatorial

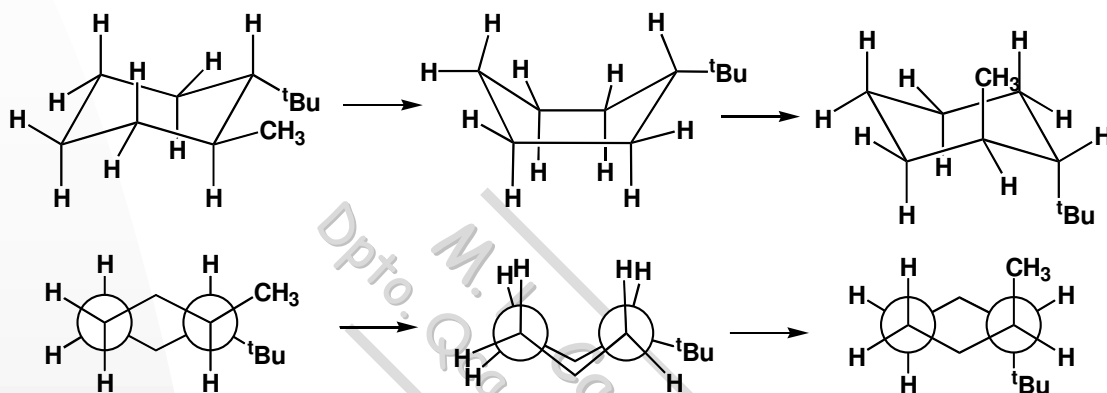


Ciclohexano disustituido

terc-Butilmetilciclohexano

→ 1-terc-Butil-2-metilciclohexano: 4 isómeros } *cis* pareja de enantiómeros
trans pareja de enantiómeros

Isómero 1,2-*trans*



SILLA

tBu y Me en ecuatorial

- Tensión de torsión: NO
- CH₃ - tBu *gauche*

BOTE

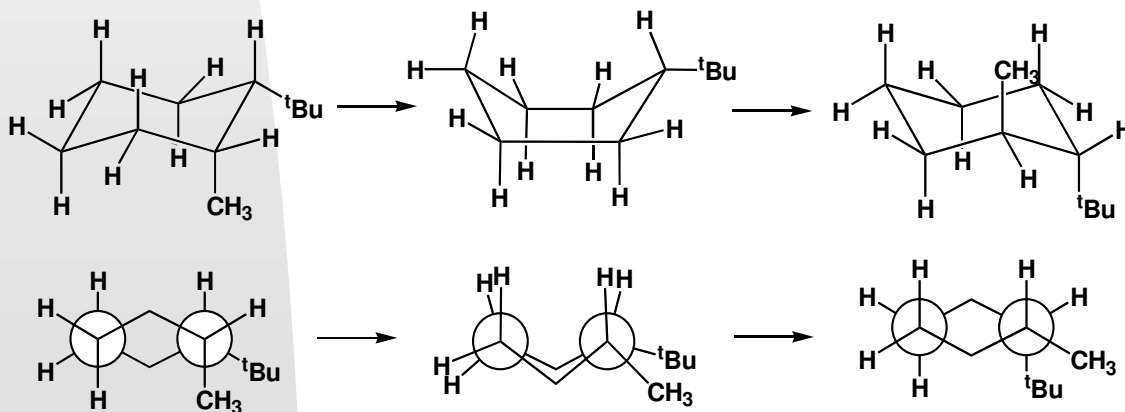
- Tensión de torsión: SI

SILLA

tBu y Me en axial

- Tensión de torsión: NO
- CH₃ - -CH₂- *gauche*
- tBu - -CH₂- *gauche*

Isómero 1,2-*cis*



SILLA

tBu ecuatorial; Me axial

- Tensión de torsión: NO
- CH₃ - tBu *gauche*
- CH₃ - -CH₂- *gauche*

BOTE

- Tensión de torsión: SI

SILLA

tBu axial; Me ecuatorial

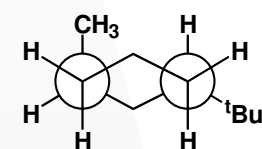
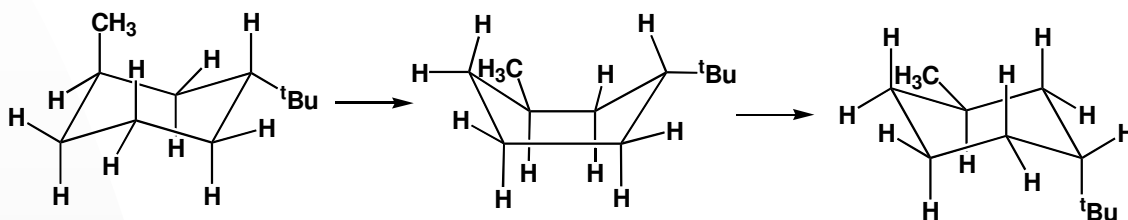
- Tensión de torsión: NO
- CH₃ - tBu *gauche*
- tBu - -CH₂- *gauche*

Tema 6.: Análisis conformacional de alcanos

Ciclohexano disustituido

→ 1-*terc*-Butil-3-metilciclohexano: 4 isómeros $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis pareja de enantiómeros} \\ \text{trans pareja de enantiómeros} \end{array} \right.$

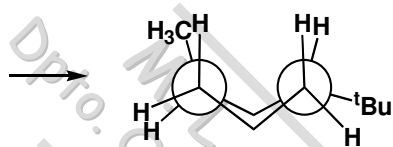
➤ Isómero 1,3-*trans*



SILLA

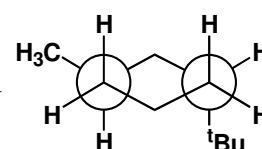
^tBu ecuatorial; Me axial

- Tensión de torsión: NO
- CH₃ - -CH₂- *gauche*



BOTE

- Tensión de torsión: SI

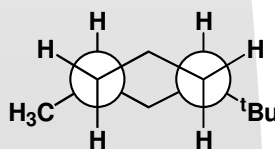
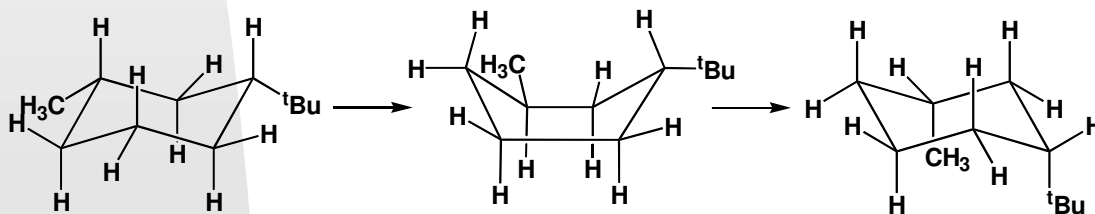


SILLA

^tBu axial; Me ecuatorial

- Tensión de torsión: NO
- ^tBu - -CH₂- *gauche*

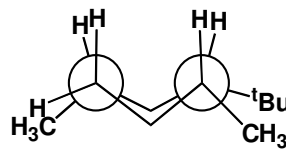
➤ Isómero 1,3-*cis*



SILLA

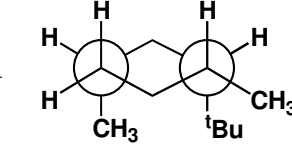
^tBu y Me en ecuatorial

- Tensión de torsión: NO



BOTE

- Tensión de torsión: SI



SILLA

^tBu y Me en axial

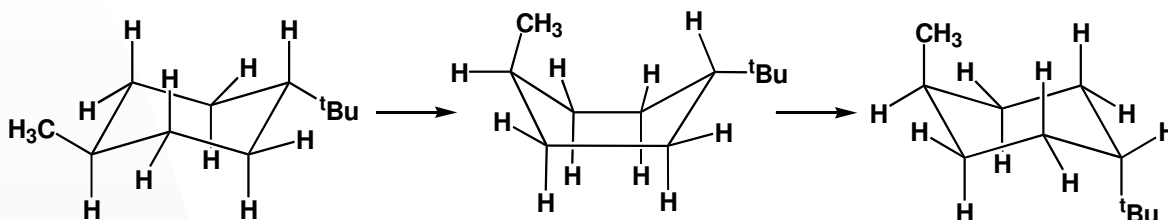
- Tensión de torsión: NO
- CH₃ - -CH₂- *gauche*
- ^tBu - -CH₂- *gauche*

Tema 6.: Análisis conformacional de alcanos

Ciclohexano disustituido

→ 1-*tert*-Butil-4-metilciclohexano: 2 isómeros (molécula aquiral) $\left\{ \begin{array}{l} cis \\ trans \end{array} \right.$

➤ Isómero 1,4-*trans*



SILLA

tBu y Me en ecuatorial

- Tensión de torsión: NO

BOTE

- Tensión de torsión: SI

SILLA

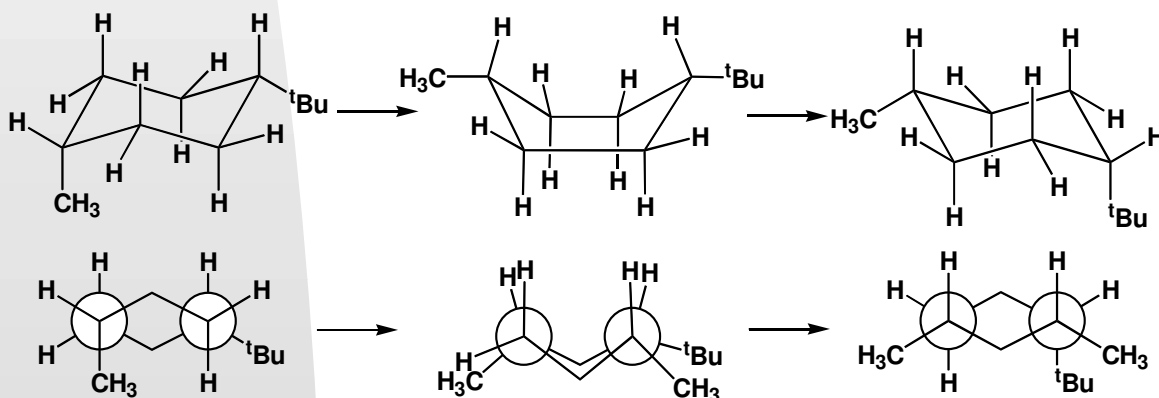
tBu y Me en axial

- Tensión de torsión: NO

- tBu - -CH₂- *gauche*

- Me - -CH₂- *gauche*

➤ Isómero 1,4-*cis*



SILLA

tBu ecuatorial; Me axial

- Tensión de torsión: NO

- CH₃ - -CH₂- *gauche*

BOTE

- Tensión de torsión: SI

SILLA

tBu axial; Me ecuatorial

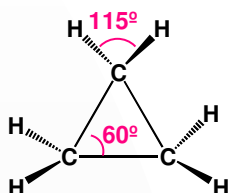
- Tensión de torsión: NO

- tBu - -CH₂- *gauche*

Tema 6.: Análisis conformacional de alcanos

Otros alcanos cíclicos

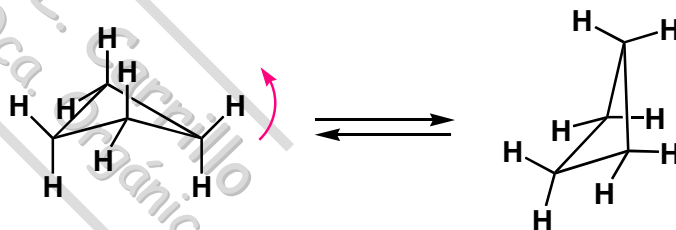
→ Ciclopropano:



- Estructura plana
- Los ángulos C-C-C son de 60° (tensión angular)
- Todos los H eclipsados (tensión torsional)

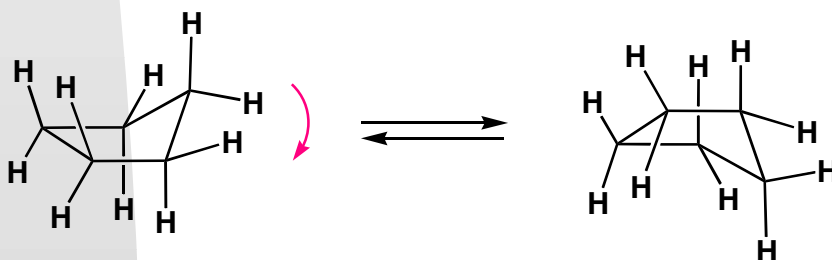
→ Ciclobutano:

- No es una estructura plana:
- Los ángulos C-C-C son de 100° (tensión angular)



→ Ciclopentano:

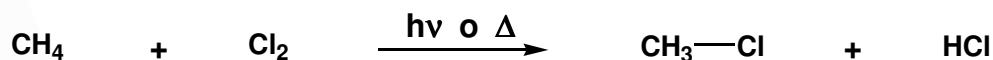
- No es una estructura plana.
- Los ángulos C-C-C son de 108° (tensión angular)



■ Reactividad de alcanos

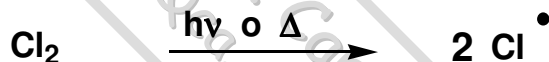
→ No tienen enlaces polares → Reacciones radicalarias

Halogenación radicalaria

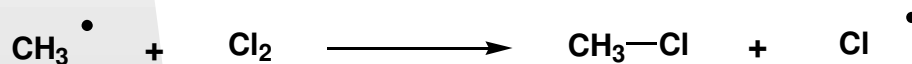
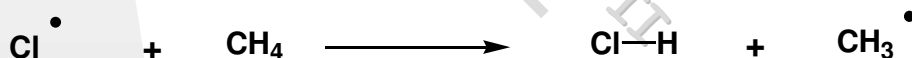


➤ **Mecanismo:** tres etapas

1. **Iniciación.** Tiene lugar la ruptura homolítica del enlace.



2. **Propagación.** El radical formado da lugar a dos reacciones y se forma el haloalcano.



3. **Terminación.** Cuando se agota el alcano los radicales reaccionan entre sí hasta desaparecer.



Tema 6.: Reactividad de alcanos

➤ Termodinámica de la reacción

Iniciación. Endotérmica. Una vez superada la energía necesaria por la luz o el calor, los radicales se recuperan en el paso de propagación.

$$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu \text{ o } \Delta} 2 \text{Cl}^\bullet$$

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\Delta H^\circ (X_2)$	37	58	46	36

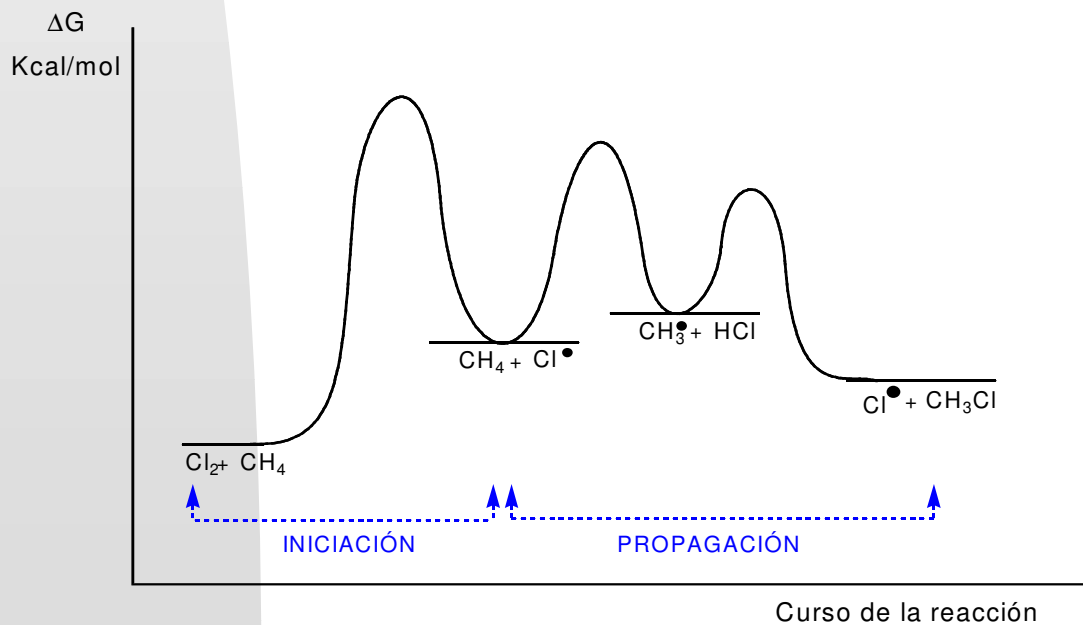
Propagación. El más importante. Ocurren dos reacciones $\Delta H^\circ_{\text{total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$X^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{HX}$	-30	+2	+18	+34
$\bullet\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow X^\bullet + \text{CH}_3\text{X}$	-73	-27	-25	-21
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$	-103	-25	-7	+13

- ➔ La iodación no es una reacción espontánea.
- ➔ Reactividad relativa:

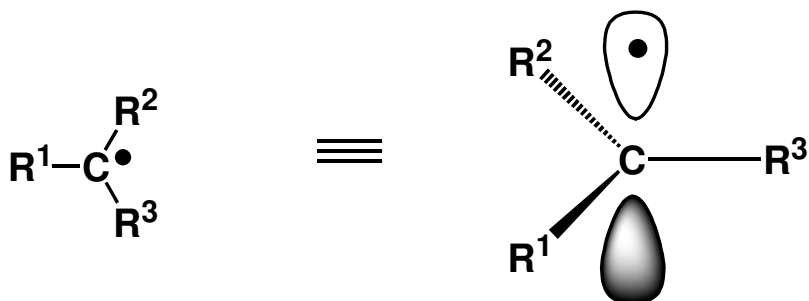
Fluoración > Cloración > Bromación

Terminación. No influye.



Tema 6.: Reactividad de alcanos

➤ Estructura de los radicales



➔ Carbono: sp^3

➔ No cumple la regla del octeto



➔ Tendencia a atrapar e^-

➔ Especie muy inestable

Estabilidad relativa: la estabilidad viene dada por la entalpía de formación del enlace C-H o C-C.

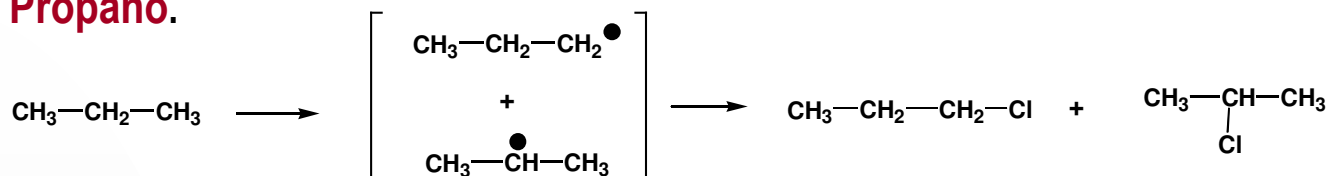
Enlace C-H	ΔH° (kcal/mol)	Enlace C-C	ΔH° (kcal/mol)	Tipo de radical
CH ₃ -H	105	CH ₃ -CH ₃	90	\cdot CH ₃ (radical metilo)
RCH ₂ -H	98	RCH ₂ -CH ₃	87	\cdot CH ₂ R (primario)
R ₂ CH-H	94.5	R ₂ CH-CH ₃	84	\cdot CHR ₂ (secundario)
R ₃ C-H	93	R ₃ C-CH ₃	72	\cdot CR ₂ (terciario)

Terciario > Secundario > Primario > CH₃ \cdot

Tema 6.: Reactividad de alcanos

➤ Selectividad de la reacción

Propano.

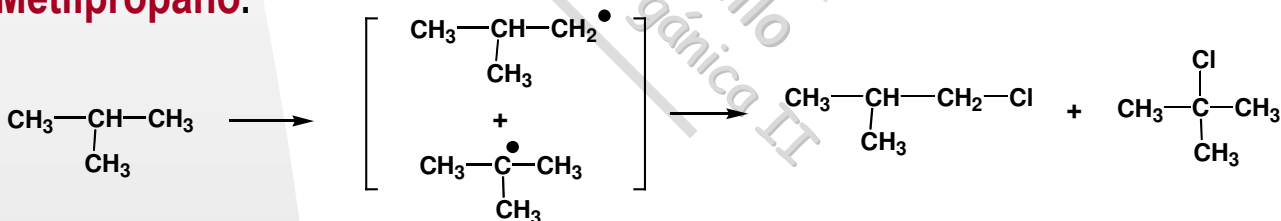


REACTIVIDAD TEÓRICA:	6:2
REACTIVIDAD EXPERIMENTAL (25°C)	43:57
REACTIVIDAD EXPERIMENTAL(600°C)	3:1

$$\text{REACTIVIDAD RELATIVA (a 25}^\circ) = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}$$

$$\text{REACTIVIDAD RELATIVA (a 600}^\circ) = \frac{1/1}{3/3} = \frac{1}{1}$$

2-Metilpropano.



REACTIVIDAD TEÓRICA:	9:1
REACTIVIDAD EXPERIMENTAL (a 25°C)	64:36
REACTIVIDAD EXPERIMENTAL (a 600°C)	80:20

$$\text{REACTIVIDAD RELATIVA (a 25}^\circ) = \frac{36/1}{64/9} = \frac{5}{1}$$

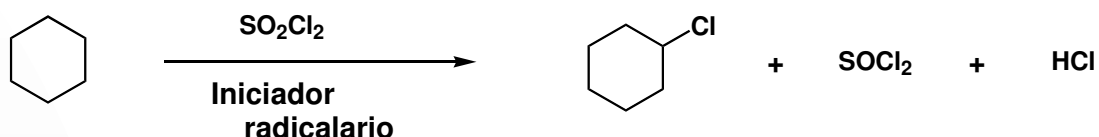
$$\boxed{1^{\text{ario}} : 2^{\text{ario}} : 3^{\text{ario}} = 1 : 4 : 5}$$

	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

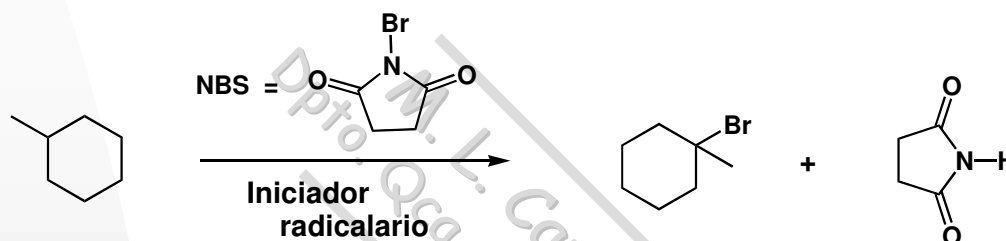
Tema 6.: Reactividad de alcanos

➤ Otros reactivos de halogenación

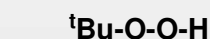
Cloruro de sulfonilo (SO_2Cl_2): junto con un iniciador de radicales



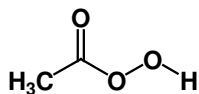
N-Clorosuccinimida o N-Bromosuccinimida (NCS, NBS): junto con un iniciador de radicales



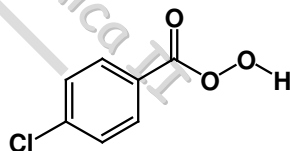
Iniciadores radicalarios: Peróxidos, perácidos o azoisobutironitrilo (AIBN)



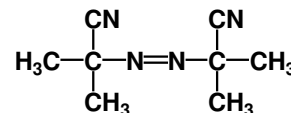
tert-butilhidroperóxido



ácido peracético



m-CPBA

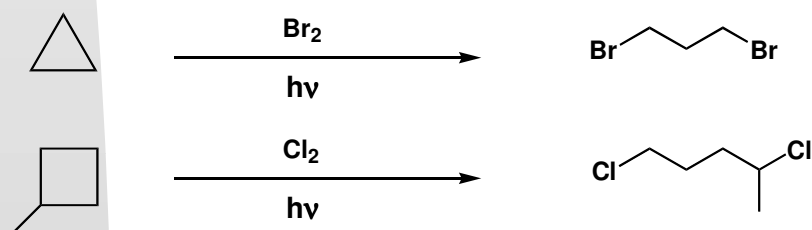


AIBN

➤ Halogenación de cicloalcanos

Cicloalcanos sin tensión angular: comportamiento normal.

Cicloalcanos con tensión angular: se abren.



Tema 6.: Reactividad de alcanos

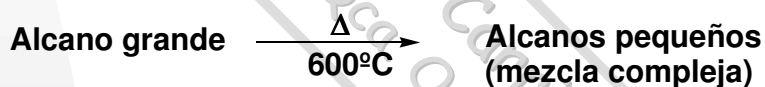
Combustión de alcanos

Los alcanos reaccionan con oxígeno para dar CO_2 , H_2O y calor



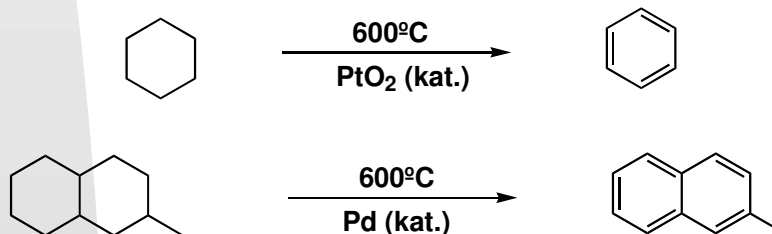
Pirólisis de alcanos: proceso "cracking"

Cuando los alcanos se tartan a elevadas temperaturas, en ausencia de O_2 , los enlaces C-C y C-H se rompen de manera homolítica y los radicales formados se combinan entre ellos para dar nuevos alcanos.



Deshidrogenación de alcanos

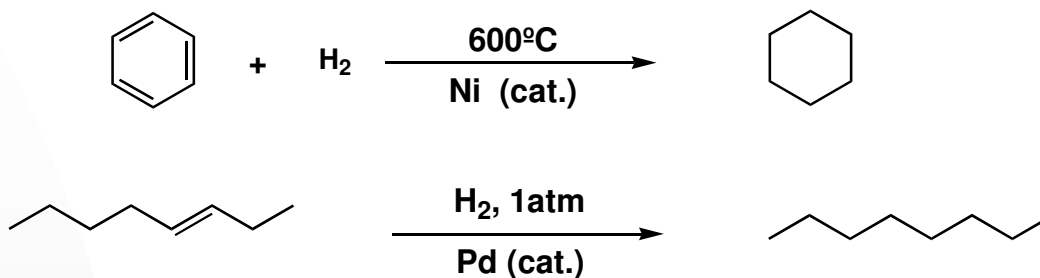
Cuando se calienta un alcano en presencia de catalizadores de platino y paladio (en ausencia de O_2), sufre un proceso de deshidrogenación rindiendo un alqueno.



Tema 6.: Alcanos

■ Obtención de alcanos

Hidrogenación de alquenos



Petróleo

Fracción	Punto de ebullición (°C)	Número de C	Cantidad (% vol.)	Utilidad
Gas ligero (metano, etano, propano)	< 30	1-4	1-2	Combustible Obtención de alquenos
Éter de petróleo	30-70	5-7	10-15	Disolventes
Gasolina	60-200	7-12	10-15	Combustible
Keroseno	200-300	12-18	5-20	Combustible
Gasóleo	300-400	16-20	10-40	Combustible
Resto	>400	>20	10-70	Aceites lubricantes Parafinas asfalto