

UNIDAD 2:

Tema 1: ALCANOS

Objetivos:

- Identificar los hidrocarburos saturados, particularmente los compuestos más representativos, su estructura y propiedades.
- Formular y nombrar los diferentes tipos de hidrocarburos saturados.

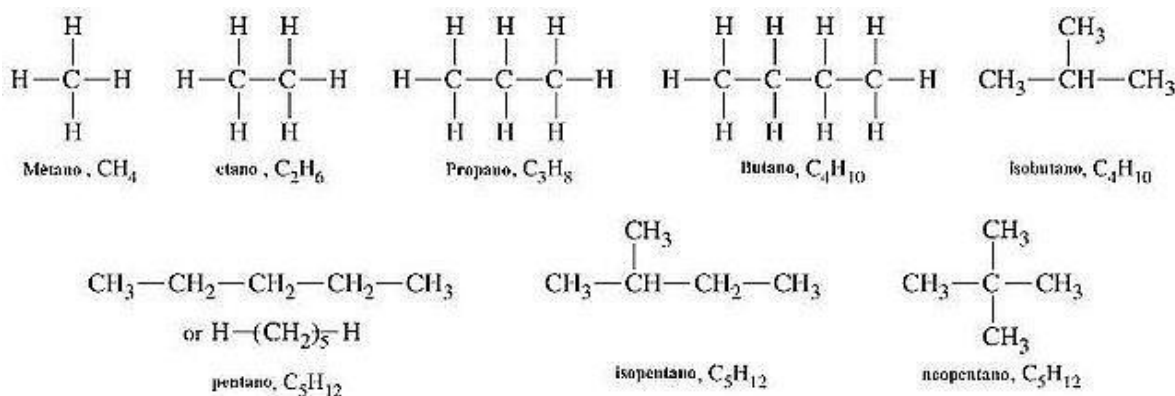
Alcanos e isómeros de alcanos

Los alcanos se describen como *hidrocarburos saturados*, **hidrocarburos** porque sólo contienen carbono e hidrógeno; **saturados** porque sólo tienen enlaces sencillos C—C y C—H y, por tanto, contienen el máximo número posible de hidrógenos por carbono; tienen la fórmula general



Ocasionalmente a los alcanos también se les conoce como compuestos **alifáticos**, un nombre derivado de la palabra griega **aleiphas**, que significa “**grasa**”, ya que varias grasas animales contienen cadenas largas de carbono similares a los alcanos. Los alcanos son relativamente inertes, sin embargo, brindan un medio útil para introducir algunas ideas generales importantes. Utilizaremos los alcanos para discutir el método básico para la nomenclatura de los compuestos orgánicos y para impartir una introducción inicial a algunos de los aspectos Tridimensionales de las moléculas, un tema de particular importancia en la comprensión de la química orgánica biológica.

Piense acerca de las maneras en que el carbono y el hidrógeno pueden combinarse para formar alcanos; sólo es posible una estructura con un carbono y cuatro hidrógenos: el metano, CH₄. De manera similar, sólo hay una combinación de dos carbonos con seis hidrógenos (etano, CH₃CH₃), y únicamente una combinación de tres carbonos con ocho hidrógenos (propano, CH₃CH₂CH₃); sin embargo, es posible más de una estructura si se combinan números más grandes de carbonos e hidrógenos, por ejemplo, hay *dos* sustancias con la fórmula C₄H₁₀: los cuatro carbonos pueden estar todos en una fila (butano), o pueden ramificarse (isobutano); de manera similar, hay tres moléculas de C₅H₁₂, y así sucesivamente para los alcanos más grandes.



Los compuestos como el butano y el pentano, en los cuales todos los carbonos están conectados en una fila, se llaman alcanos lineales, o **alcanos normales** (tabla 1) Los compuestos como el isobutano o neopentano, en los cuales los carbonos ramifican cadenas, se llaman **alcanos de cadena ramificada**. Los compuestos como las dos moléculas de C_4H_{10} y las tres moléculas de C_5H_{12} , los cuales tienen la misma fórmula pero estructuras diferentes, se llaman **isómeros**, del griego **isos** _ **meros**, que significa “hecho de las mismas partes”. Los **isómeros** son compuestos que tienen los mismos números y tipos de átomos pero difieren en la forma en la que éstos se arreglan. Los compuestos como el butano y el isobutano, en los cuales los átomos están conectados de manera diferente, se llaman **isómeros constitucionales** el número de isómeros de alcanos posibles se incrementa de manera sustancial a medida que aumenta el número de átomos de carbono.

Se nombran a los alcanos de cadena recta de acuerdo con el número de átomos de carbono que contienen y con excepción de los primeros cuatro compuestos metano, etano, propano y butano cuyos nombres tienen raíces históricas, los alcanos se nombran con base en números griegos. El sufijo **-ano** se añade al final de cada nombre para indicar que la molécula identificada es un alcano, por tanto, el **pentano** es el alcano con cinco carbonos, el **hexano** es el alcano con seis carbonos y así sucesivamente.

El número de isómeros crece rápidamente con el número de átomos de carbono del alcano

Numero de átomos de C	Isómeros posibles
1-3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
12	4.347
20	366.319

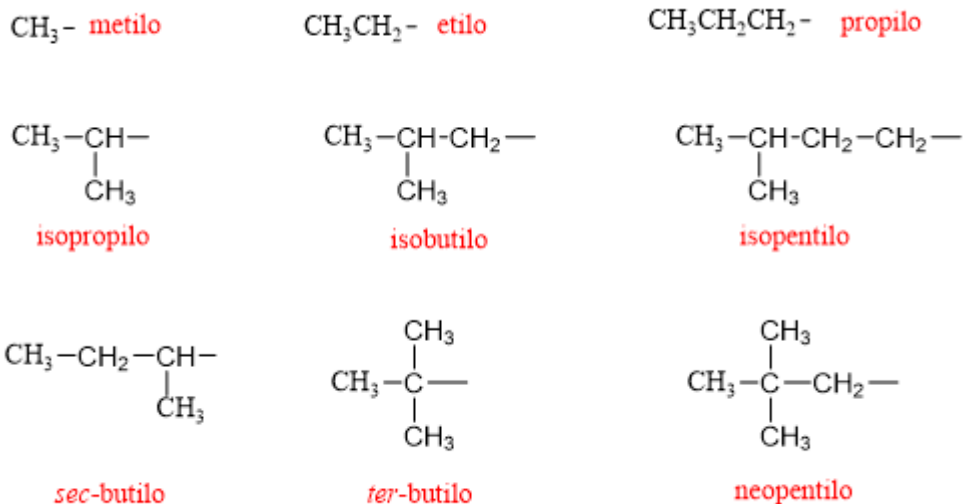
Nombre	Carbonos	Estructura
Metano	1	CH ₄
Etano	2	CH ₃ —CH ₃
Propano	3	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃
Butano	4	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH ₃
Pentano	5	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —CH ₃
Hexano	6	CH ₃ —(CH ₂) ₄ —CH ₃
Heptano	7	CH ₃ —(CH ₂) ₅ —CH ₃
Octano	8	CH ₃ —(CH ₂) ₆ —CH ₃
Nonano	9	CH ₃ —(CH ₂) ₇ —CH ₃
Decano	10	CH ₃ —(CH ₂) ₈ —CH ₃
Undecano	11	CH ₃ —(CH ₂) ₉ —CH ₃
Dodecano	12	CH ₃ —(CH ₂) ₁₀ —CH ₃
Tridecano	13	CH ₃ —(CH ₂) ₁₁ —CH ₃
Tetradecano	14	CH ₃ —(CH ₂) ₁₂ —CH ₃
Pentadecano	15	CH ₃ —(CH ₂) ₁₃ —CH ₃
Eicosano	20	CH ₃ —(CH ₂) ₁₈ —CH ₃

Tabla 1. Alcanos lineales o normales.

Grupos alquilo

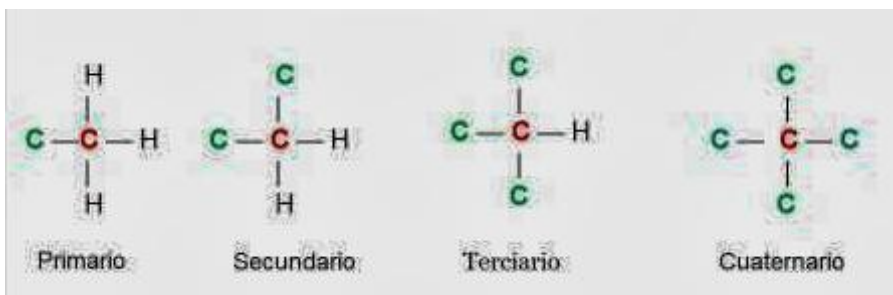
Si imagina usted que se quita un átomo de hidrógeno de un alcano, la estructura parcial que queda se llama **grupo alquilo**; los grupos alquilo no son compuestos estables por sí mismos, sino que son partes simples de compuestos mayores.

Los grupos alquilo se nombran al reemplazar la terminación **-ano** del alcano original por la terminación **-ilo**; por ejemplo, al quitar un átomo de hidrógeno del **metano**, CH₄, se genera un grupo **metilo**, -CH₃, y al quitar un hidrógeno del **etano**, CH₃CH₃, se genera un grupo **etilo**, -CH₂CH₃. De manera similar, al quitar un átomo de hidrógeno de un carbono en un extremo de un alcano de cadena lineal se obtienen las series de grupos alquilo de cadena lineal que se muestran a continuación. Al combinar un grupo alquilo con cualquiera de los grupos funcionales se hace posible generar y nombrar varios miles de compuestos.



Unas palabras más acerca de la nomenclatura de grupos alquilo: el prefijo **sec-** (significa secundario) y **ter-** (terciario) utilizado para los grupos alquilo. Por otro lado los prefijos **iso-** indican que un metilo está unido al penúltimo carbono; **neo-**, dos Metilos unidos al penúltimo carbono.

Como se puede ver en la figura puede haber diferentes tipos de carbono. Hay cuatro posibilidades, según el átomo de carbono se una a 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono en una cadena será primario (1°), secundario (2°), terciario (3°), y cuaternario (4°) respectivamente.



Además, también decimos que los átomos de hidrógeno pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Los átomos de hidrógenos primarios están conectados a carbonos primarios (RCH_3), los hidrógenos secundarios están conectados a carbonos secundarios (R_2CH_2), y los hidrógenos terciarios están conectados a carbonos terciarios (R_3CH). (R representa una cadena carbonada)

Nomenclatura de alcanos

Cuando se conocían pocas sustancias orgánicas puras, los nuevos compuestos se nombraban de acuerdo con el capricho de su descubridor; por tanto, la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), es una sustancia cristalina aislada a partir de la orina; la morfina ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$) es un analgésico cuyo nombre se deriva de Morfeo, el dios griego de los sueños; y el ácido

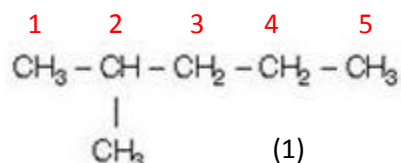
barbitúrico es un agente tranquilizante que se dice fue nombrado por su descubridor en honor de su amiga Bárbara.

A medida que se desarrollaba lentamente la ciencia de la química orgánica en el siglo XIX, también lo hizo el número de compuestos conocidos y la necesidad de disponer de un método sistemático para nombrarlos. El sistema de nomenclatura que utilizaremos en es el de la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC).

En el sistema IUPAC un nombre químico tiene por lo regular cuatro partes: **prefijo**, **localizador**, **cadena principal** y **sufijo**. El prefijo especifica la localización y la identificación de varios grupos **sustituyentes** en la molécula, el localizador indica la localización del grupo funcional primario, la cadena principal selecciona una parte principal de la molécula e indica cuántos átomos de carbono están en esta parte y el sufijo identifica al grupo funcional primario.

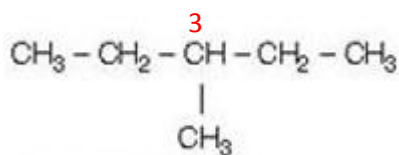
Reglas para nombrar los alcanos ramificados

1. Para nombrar un alcano se elige como base la cadena continua más larga, que recibe el nombre de **cadena principal**. El compuesto se considera derivado del alcano que tiene el mismo número de átomos de carbono que la **cadena principal**. Por ejemplo, en el hidrocarburo siguiente

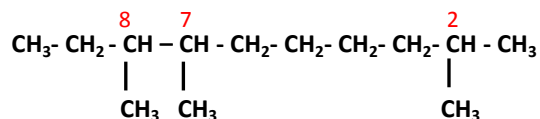


la cadena más larga tiene cinco carbonos; así pues, se nombra como un **pentano**.

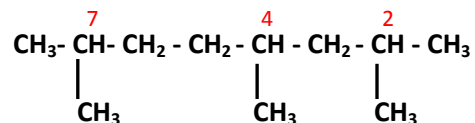
2. La **cadena principal** se numera de un extremo al otro, de acuerdo con la **regla 3**, y la posición de los sustituyentes se indica con números. Así, el hidrocarburo anterior se llama **2-Metilpentano** y el otro isómero del hexano, derivado del pentano, se conoce por **3-Metilpentano**:



3. La cadena principal se numera desde un extremo, de manera que el sustituyente adquiera el menor numeración posible. Por ejemplo, el hidrocarburo (1) se llama **2-Metilpentano** y no **4-Metilpentano**. Si hubiera dos o más sustituyentes, **la numeración de la cadena principal** se inicia por el extremo que asigne el numeral más bajo posible al primer sustituyente que se encuentre. Por ejemplo:

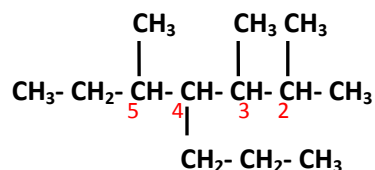


es el **2,7,8-Trimetildecano** y no el 3,4,9-Trimetildecano. Si hay grupos idénticos a distancias idénticas de los extremos, la numeración la determinan los grupos que les sigan en la cadena. Por ejemplo:



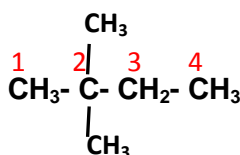
es el **2,4,7-Trimetiloctano** y no el 2,5,7-Trimetiloctano.

4. Entre cadenas de igual longitud, se elige como **cadena principal** la que está más sustituida. Es decir:



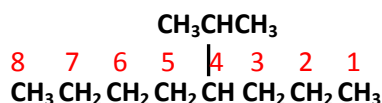
se nombra **2,3,5-Trimetil-4-propilheptano** y no 4-sec-Butil-2,3-dimetilheptano o 4-(1,2-Dimetilpropil)-3-metilheptano.

5. Si un grupo alquilo se repite varias veces como sustituyente, se indica la repetición con los prefijos **di**, **tri**, **tetra**, etc. Por ejemplo, el **Neohexano**,



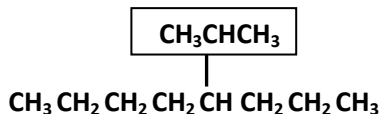
se nombra **2,2-dimetilbutano**.(escribimos 2 veces el numero dos si está en el mismo carbono)

6. Los sustituyentes se pueden expresar por los nombres comunes de los grupos alquilo cuando sea posible. Sin embargo, estos sustituyentes se pueden nombrar de modo alternativo de acuerdo con las reglas anteriores. Por ejemplo,

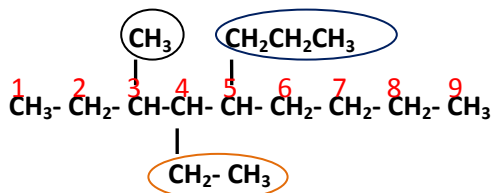


se puede llamar **4-Isopropiloctano** o **4-(1-Metiletil)-octano**. En el segundo de estos nombres, el grupo **isopropilo** se ha nombrado de acuerdo con las reglas de la IUPAC,

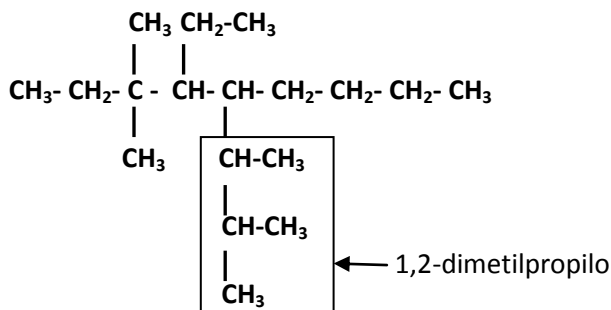
considerando como **cadena principal** del sustituyente una cadena de dos átomos de carbono (**etilo**) y nombrándola de manera que **al carbono unido directamente a la cadena principal le corresponda el primer numeral (1)**



7. Si se unen a la **cadena principal** dos o más grupos alquilo diferentes, se nombran en orden alfabético. Por ejemplo:



se llama **4-Etil-3-metil-5-propilnonano**. Los sustituyentes se alfabeticizan sin considerar el número que indica su repetición; así pues, **dimetil**, **trimetil**, etc., se ordenan con la letra **m** (de **metil**) y no con la letra **d** (de **dimetil**), **t** (de **trimetil**), etc. Sin embargo, el nombre de un grupo compuesto se considera entero; es decir, el sustituyente **1,2-Dimetilpropilo** se alfabeticiza por la **d** y no con la **p**. Por ejemplo, el compuesto



se llama **5-(1,2-Dimetilpropil)-4-etil-3,3-dimetilnonano**. Los grupos alquilo precedidos por los afijos **n-**, **sec-** o **t-** se alfabeticizan por la primera letra del nombre del grupo alquilo. Por otro lado, los grupos **isoalquilo** y **neoalquilo** se consideran como palabras únicas y se ordenan por **i** y **n** respectivamente.

PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCANOS

Los alcanos se utilizan principalmente como combustibles, disolventes y lubricantes. El gas natural, la gasolina, el queroseno, el aceite de calefacción y la "cera" de parafina, se componen básicamente de alcanos con propiedades físicas diferentes que resultan de los distintos intervalos de masas moleculares.

El gas natural, la nafta y el asfalto están formados por mezclas de hidrocarburos, sin embargo el gas es gaseoso, la nafta es líquida y el asfalto es sólido. ¿que es lo que determina el estado de agregación en el que se encuentran a temperatura ambiente?

La respuesta es sencilla, el número de átomos de carbono que los forman y las fuerzas de atracción o repulsión presentes en las moléculas. La electronegatividad del carbono y el hidrogeno son muy similares entre si, por lo que las moléculas de hidrocarburos son consideradas **apolares**; por esto las interacciones predominantes entre sus moléculas son las **fuerzas de London**.

Los alcanos de cadena abierta forman una serie homóloga con propiedades semejantes. Los más livianos, metano, etano, propano y butano son gases en condiciones normales de presión y temperatura. Desde el pentano al hexadecano (16 carbonos) son líquidos y los de mayor número de átomos de carbono son sólidos.

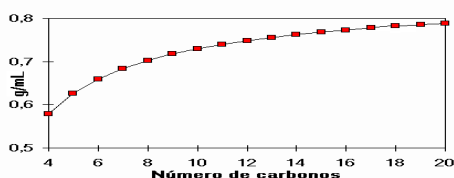
¿Qué es una serie homóloga?

Una serie homóloga es un conjunto de compuestos que poseen un mismo grupo funcional y difieren en el número de átomos de carbono. Sus propiedades varían a lo largo de la serie, por ejemplo, para los alcanos, los puntos de ebullición son:

Serie homóloga	Puntos de ebullición °C
Metano	-161
Etano	-88,6
Propano	-42,1
Butano	-0,55
Pentano	36,1
Hexano	68,7
Heptano	98,5

Solubilidades y densidades de los alcanos

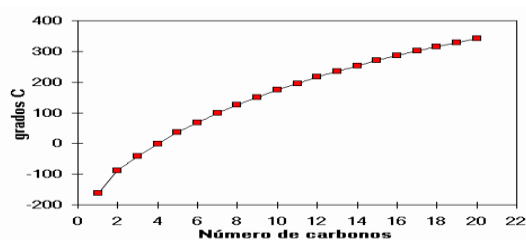
Los alcanos son moléculas no polares, por lo que se disuelven en disolventes orgánicos poco polares. Se dice que son hidrofóbicos (“repelen el agua”) porque no se disuelven en ella. Son buenos lubricantes y preservan los metales, debido a que evitan que el agua llegue a la superficie del metal y provoque su corrosión. Los alcanos tienen densidades cercanas a los 0.7 g/mL, comparadas con la densidad de 1 g/mL del agua. Debido a que los alcanos son menos densos que el agua e insolubles en ella, una mezcla de un alcano (como la gasolina o el aceite) y agua se separa rápidamente en dos fases; el alcano queda en la parte superior.



Variación de la densidad con el nº de C.

Los puntos de ebullición aumentan poco a poco conforme aumenta la cantidad de átomos de carbono y a medida que aumentan las masas moleculares. Las moléculas más grandes tienen áreas superficiales más grandes, lo que genera atracciones

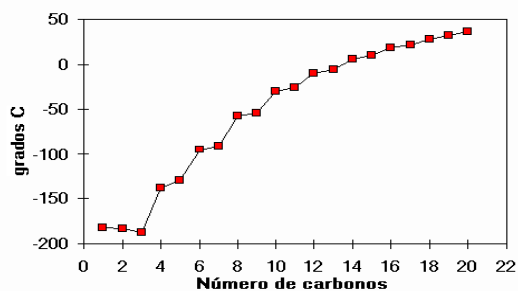
intermoleculares de **van der Waals** en mayor cantidad. Estas atracciones evitan que ocurra la vaporización y la ebullición. Por lo tanto, una molécula grande, con mayor área superficial y atracciones de van der Waals, tiene una temperatura de ebullición más elevada. Cada grupo $-CH_2$ adicional en la cadena aumenta el punto de ebullición en aproximadamente $30\text{ }^\circ\text{C}$ en el caso de alcanos de hasta diez carbonos, y en alrededor de $20\text{ }^\circ\text{C}$ en alcanos de más carbonos. En general, un **alcano ramificado** alcanza su punto de ebullición a una temperatura **más baja que el n-alcano** con el mismo número de átomos de carbono. La diferencia en los puntos de ebullición se debe a que los alcanos ramificados son menos compactos, con menos área superficial para las interacciones de fuerzas de London.



Gráfica variación del punto de ebullición

Isómeros C_5H_{12}	Puntos de ebullición
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	36.1
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$	27.8
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}}-CH_3$	9.5

Los puntos de fusión de los alcanos aumentan conforme se incrementa la masa molecular. Sin embargo, la gráfica de los puntos de fusión no continúa en forma ascendente. Los alcanos con un número par de átomos de carbono se compactan mejor en estructuras sólidas, por lo que se requieren temperaturas más elevadas para fundirlos. Los alcanos con un número impar de átomos de carbono no se compactan tan bien, y funden a temperaturas más bajas. La gráfica presenta forma de sierra. La ramificación de la cadena también afecta al punto de fusión del alcano. Un alcano ramificado por lo general funde a una temperatura más alta que el n-alcano con el mismo número de átomos de carbono. La ramificación de un alcano le da una estructura tridimensional más compacta, la cual se cohesionará más fácilmente para formar una estructura sólida y aumenta el punto de fusión.



Variación del Puto de fusión.

Usos más importantes de los alcanos

C1-C2 El metano y el etano son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Son difíciles de licuar, por lo que generalmente se manejan como gases comprimidos. Sin embargo, después de enfriarlos hasta temperaturas criogénicas (muy bajas) se vuelven líquidos. El gas natural licuado, constituido principalmente de metano, puede

transportarse más fácilmente en camiones refrigerados tipo cisterna, que como gas comprimido.

C3- C 4 El propano y el butano también son gases a temperatura y presión ambiente, pero se licúan fácilmente a esta temperatura y a presiones moderadas. Estos gases, con frecuencia obtenidos junto con el petróleo líquido, se almacenan en cilindros a baja presión, y es lo que conocemos como gas licuado de petróleo (GLP). El propano y el butano son buenos combustibles, tanto para calefacción como para motores de combustión interna. Su combustión es limpia y rara vez se necesita equipo para el control de la contaminación. En muchas áreas agrícolas se utilizan propano y butano como combustibles de tractores porque son más económicos que la nafta y el diesel. El propano y el butano han reemplazado de forma importante a los Freones como propelentes en las latas de aerosoles. A diferencia de los alcanos, los propelentes Freon®, compuestos por clorofluorocarbonos, dañan la capa de ozono que protege la Tierra.

C₅-C₈ Los siguientes cuatro alcanos son líquidos volátiles que fluyen libremente. Los isómeros del pentano, hexano, heptano y octano son los compuestos principales de la nafta. Su volatilidad es muy importante para este uso, debido a que los sistemas de inyección simplemente arrojan un chorro de gasolina en la válvula de admisión de aire mientras éste entra. Si la nafta no se evaporara con facilidad, llegarían gotas al cilindro. La combustión de gotas no es tan eficiente como en el caso del vapor, por lo que el motor produciría humo por combustión incompleta y duraría poco. Además de ser volátil, la nafta debe resistir la combustión explosiva, potencialmente dañina, conocida como detonación. Las propiedades antidetonantes de la gasolina se miden por el número de octano, el cual se asigna comparando la nafta con una mezcla de n-heptano (mal detonante) e isooctano (2,2,4-trimetilpentano, que no tiende a detonar). Para examinar la nafta se utiliza un motor de prueba con proporciones de compresión distintas. Las proporciones de compresión elevadas inducen la detonación, por lo que la proporción de compresión se aumenta hasta que la detonación comienza. Existen tablas que muestran el porcentaje de isooctano en una mezcla de isooctano/heptano que detona con cualquier proporción de compresión dada. El número octano asignado a la nafta es tan sólo el porcentaje de isooctano en una mezcla isooctano/heptano que detona a esa misma proporción de compresión.

C₉—C₁₆ Desde los nonanos (C₉) hasta los hexadecanos (C₁₆) son líquidos parcialmente viscosos con puntos de ebullición más elevados. Estos alcanos se utilizan en el queroseno, combustible para aviones y diesel. El queroseno, de estos combustibles el de punto de ebullición más bajo, alguna vez fue abundante, pero ahora es difícil de encontrar; es menos volátil que la nafta y tiene menos tendencia a formar mezclas explosivas. El queroseno se utilizaba en lámparas y calentadores, los cuales usaban mechas para permitir la combustión de esta mezcla de hidrocarburos pesados. El combustible para aviones es parecido al queroseno, pero es mucho más refinado y huele menos. El diesel no es muy volátil, por lo que no se evapora en la válvula de admisión de aire. En un motor diesel el combustible es rociado directamente al cilindro, justo en el punto más alto de la compresión. El aire caliente altamente comprimido que se encuentra en el cilindro ocasiona que el combustible, en un movimiento giratorio rápido, se queme rápido y se evapore. Algunos de los alcanos que conforman el diesel tienen puntos de congelación bastante elevados y podrían solidificarse en climas fríos. Esta solidificación parcial ocasiona que el diesel se convierta en una masa cerosa semisólida. Los propietarios de motores diesel que residen en climas fríos, durante el invierno mezclan una pequeña cantidad de gasolina con el diesel. La gasolina adicionada disuelve los alcanos congelados, los diluye y hace posible que sean bombeados hacia los cilindros.

C 17 y s u p e r i o r e s Los alcanos con más de 16 átomos de carbono se utilizan con mayor frecuencia como lubricantes y combustibles para calefacción. A éstos algunas veces se les llama “minerales” combustibles porque provienen del petróleo, al cual en

alguna época se le consideraba un mineral. La “cera” de parafina no es una verdadera cera, sino una mezcla purificada de alcanos de alta masa molecular con puntos de fusión muy superiores a la temperatura ambiente.

Fuentes de los alcanos. Refinación del petróleo

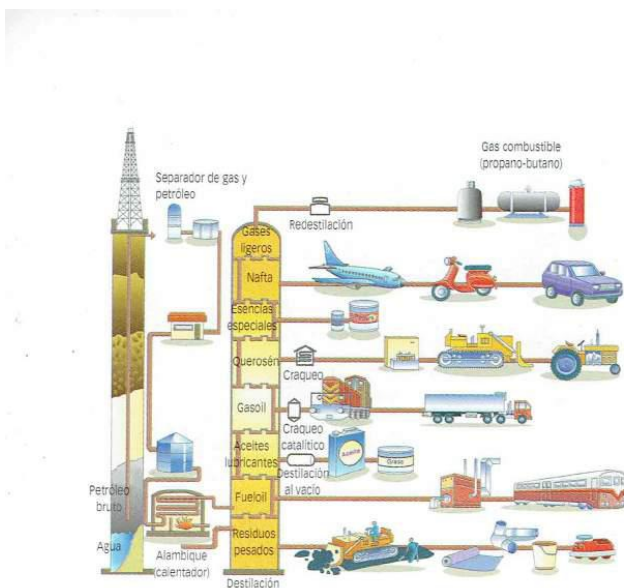


Fig. 1-6. Torre de fraccionamiento y productos de la destilación de petróleo.

Destilación secundaria a craqueo

Algunas fracciones producto de la destilación primaria se someten a la **destilación secundaria** o **craqueo**. Durante este proceso se produce la ruptura de las largas cadenas carbonadas de hidrocarburos, para obtener otros de cadenas más pequeñas. El **craqueo térmico** permite que las moléculas, sometidas a altas presiones y temperaturas (700 °C), se rompan. En cambio, el **craqueo catalítico** ocurre por la acción de catalizadores adecuados a temperaturas más bajas (500 °C). Aunque los mejores catalizadores utilizados en el craqueo catalítico son costosos –porque se emplean metales como el platino, el paladio, el rodio y el iridio–, este método se prefiere al craqueo térmico, ya que resulta menos contaminante, se obtienen productos más específicos y requiere menor gasto de energía. Las reacciones ocurren en las superficies de los metales, de allí que se estudien con métodos muy precisos las irregularidades que aquellas puedan presentar, para optimizar al máximo el proceso catalítico. El craqueo catalítico permite obtener muchos de los hidrocarburos empleados en la industria petroquímica y naftas útiles para los motores actuales.

Destilación de petróleo

Las refinерías de petróleo se ubican cerca de los yacimientos de petróleo crudo o de ciudades de alto consumo de petróleo. Como ya te comentamos, el petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos sólidos, líquidos y gaseosos, que pueden separarse por medio de la **destilación**. Además, puede contener pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno y oxígeno. La composición y las propiedades del petróleo dependen de su origen.

La primera destilación, conocida como **destilación primaria** o **topping**, se realiza a presión atmosférica una vez separada la fracción gaseosa que el petróleo pueda contener. Se calienta el crudo en hornos, y los vapores ascienden por la **columna** o **torre de fraccionamiento** (figura 1-6), y se separan a diferentes temperaturas las siguientes fracciones líquidas: naftas hasta 175 °C; querosén desde 175 °C hasta 275 °C; gasoil de 275 °C a 300 °C y fueloil, o petróleo crudo residual, que queda en la parte inferior de la torre.

El fueloil puede ser destilado nuevamente a menor presión que la atmosférica mediante la **destilación conservativa**, llamada así porque la estructura de los hidrocarburos se conserva, y se obtienen aceites lubricantes, vaselina, asfalto y coque de petróleo.

Las fracciones de la destilación primaria

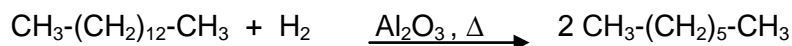
Las fracciones resultantes de la destilación primaria reciben nombres genéricos que se refieren a una mezcla de hidrocarburos, cuyas propiedades características están bien definidas. Sin embargo, la proporción de hidrocarburos en la mezcla depende de la calidad del crudo destilado.

En lo alto de la torre emergen hidrocarburos gaseosos: metano, etano y, en mayor proporción, propano y butano. Estos compuestos son hidrocarburos simples de uno, dos, tres y cuatro átomos de carbono, y sus puntos de ebullición están entre -160 °C y 0 °C.

Las fracciones líquidas son: la **nafta** (figura 1-7), una mezcla de hidrocarburos de 5 a 11 átomos de carbono; el **querosén** con hidrocarburos de 12 a 15 átomos de carbono y el **gasoil** con hidrocarburos de 15 a 25 átomos de carbono.

En la base de la torre queda un residuo líquido viscoso y negro llamado **fueloil**, cuyos hidrocarburos poseen más de 25 átomos de carbono. El último residuo es el asfalto, una mezcla de hidrocarburos sólidos.

Cuando el craqueo se realiza en presencia de hidrógeno (**hidrocraqueo**), el producto es una mezcla de alcanos libre de impurezas de azufre y nitrógeno. La siguiente reacción muestra el hidrocraqueo catalítico de una molécula de tetradecano en dos moléculas de heptano

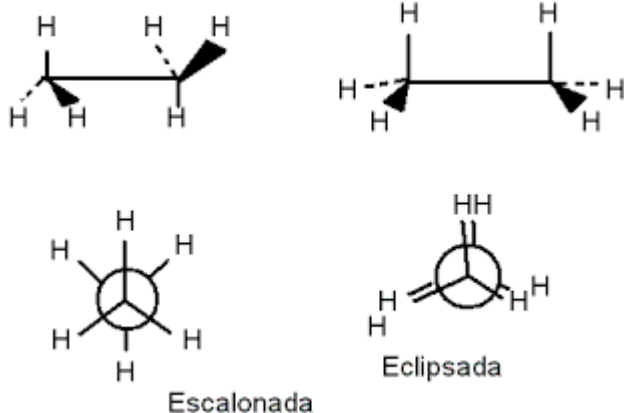


CONFORMACIONES DE ALCANOS SENCILLOS

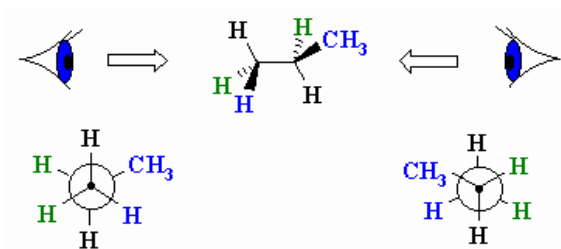
El enlace sencillo entre carbonos permite la rotación de los mismos sobre el eje del enlace. Esto hace que los hidrógenos unidos a estos carbonos puedan ubicarse en diferentes posiciones alrededor de los mismos, dando lugar a diferentes **conformaciones**, de las cuales se derivan los **isómeros conformacionales** que, a diferencia de las otras clases de isómeros, no poseen distribuciones diferentes de los átomos, sino posiciones diferentes a lo largo de un eje de rotación definido.



Existen principalmente dos maneras de representar este tipo de isómeros, como se muestra a continuación para el etano:

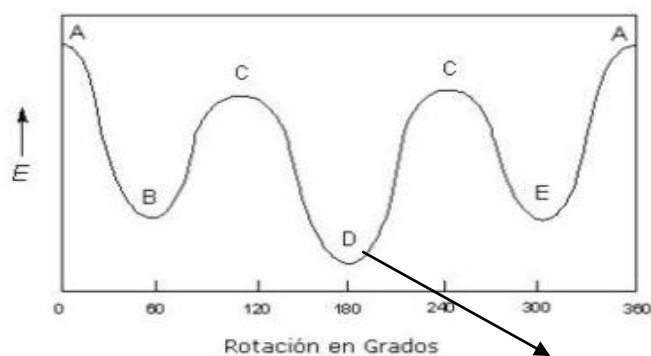
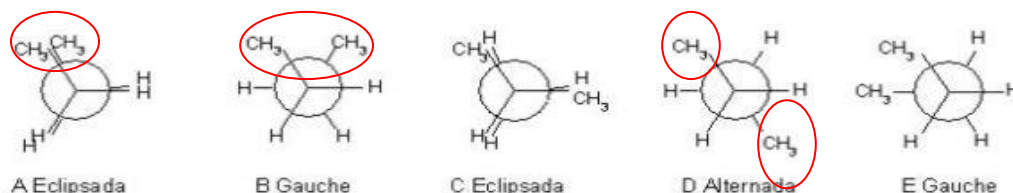


La representación de caballete, muestra el enlace C—C desde una perspectiva oblicua, mientras que las proyecciones de Newman, esquematizan la molécula como si la viéramos de frente. Los isómeros conformacionales son muy difíciles de aislar pues se convierten unos en otros con facilidad. No obstante, **la conformación en la cual los hidrógenos se ubican alternados es más estable que aquella en la cual se disponen eclipsados**. Esto se debe a que, en el primer caso, los orbitales moleculares de los enlaces C—H están lo más alejados posibles.



ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL BUTANO

El caso del butano es más complejo porque los grupos metilo interaccionan entre sí de forma diferente en cada conformación, tiene 3 conformaciones posibles con diferente estabilidad, la eclipsada (donde los grupos metilos están totalmente superpuestos, como un eclipse, por lo tanto la más inestable y de mayor energía), la conformación gauche (donde los metilos están cercanos entre sí, de energía baja, más estable que la eclipsada) y finalmente la más estable y de menor energía, la conformación alternada (los grupos metilos se ubican en posiciones opuestas, sin interacción estérica entre ellos)



Más estable, menor energía

PROPIEDADES QUIMICAS DE ALCANOS

Al estudiar las reacciones químicas de los compuestos orgánicos, en general y los alcanos en particular se deben tener en consideración lo siguiente:

- Escribir la **ecuación completa**, con los reactivos del lado izquierdo y los productos del lado derecho,
- **El mecanismo** es la descripción completa, paso a paso, de los enlaces que exactamente se rompen y de los que se forman para generar los productos observados.
- **La termodinámica** es el estudio de los cambios de energía que acompañan a las transformaciones físicas y químicas. Nos permite comparar la estabilidad de los reactivos y productos, y predecir cuáles compuestos son favorecidos en el equilibrio.
- **La cinética** es el estudio de la rapidez de la reacción, que determina qué productos se forman más rápido. La cinética también ayuda a predecir cómo cambiará la rapidez si cambiamos las condiciones de una reacción.

Los alcanos forman la clase menos reactiva de los compuestos orgánicos. Su baja reactividad se refleja en otro término que se utiliza para denominar a los alcanos: **parafinas**. El nombre parafina proviene de dos términos del latín, *parum*, que significa "muy poco, y *affinis*, que significa "afinidad". Los químicos descubrieron que los alcanos

no reaccionan con ácidos o bases fuertes o con la mayoría de los demás reactivos. Atribuyeron esta baja reactividad a la falta de afinidad por los demás reactivos, por lo que los denominaron “parafinas”. Las reacciones más útiles de los alcanos se llevan a cabo bajo condiciones **drásticas o de temperaturas elevadas**. Estas condiciones no son convenientes en un laboratorio, ya que se necesita equipo especializado, y la rapidez de la reacción es difícil de controlar. Las reacciones de los alcanos generalmente forman mezclas de productos que son difíciles de separar. Sin embargo, estas mezclas pueden ser comercialmente importantes para una industria, en donde los productos pueden ser separados y vendidos de manera individual.

Sin embargo, por el momento las siguientes reacciones de los alcanos rara vez se ven en aplicaciones de laboratorio, aunque se utilizan mucho en la industria química e incluso en los hogares y automóviles.

1. Combustión

a temperaturas altas reaccionan vigorosamente con el oxígeno, produciendo dióxido de carbono, agua y energía calorífica. La combustión de alcanos, como la gasolina, el gas, las velas, es una reacción común y cotidiana. Esta reacción se utiliza como fuente de energía en los motores de combustión interna, en los procesos industriales, en la cocina, entre otros.



Calores de combustión

El calor de combustión es la cantidad de calor liberado o variación de entalpía (ΔH) cuando se quema un mol de compuesto con exceso de oxígeno en un recipiente sellado, llamado bomba calorimétrica. El calor de combustión se mide por medio del aumento en la temperatura del baño de agua que rodea a la “bomba de combustión”.

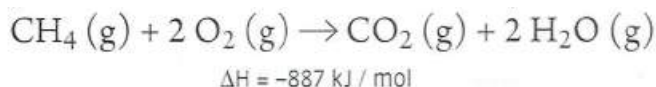
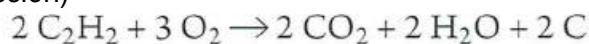


Fig. 2-2. El gas natural, que llega mediante la red domiciliaria a los hogares y las industrias, es una mezcla de metano, etano, propano y butano.

Este es un caso de **combustión completa**, en el que todos los reactivos se transforman en CO_2 y H_2O , pero si la provisión de oxígeno no es suficiente se generan otros productos como partículas sólidas de carbono, comúnmente llamadas hollín, el mismo que se genera al quemar una vela, o monóxido de carbono (gas tóxico generado en aparatos de calefacción)



Acetileno



Propano

En este caso se habla de una **combustión incompleta**.

En una serie homologa, el calor de combustión se incrementa a razón de 658.6 kJ (157.4 kcal) por mol de grupos $-CH_2$ (metileno)

Desafortunadamente, la combustión de la gasolina y el aceite combustible contaminan el aire y agotan los recursos petrolíferos que se necesitan para la producción de lubricantes y materias primas para otros productos químicos. Las fuentes de energía solar y nuclear generan menos contaminación y no agotan estos recursos naturales tan importantes. Las instalaciones en las que se utilizan estas fuentes de energía más amigables con el medio ambiente son en la actualidad más caras que aquellas que se basan en la combustión de alcanos

2- REACCIONES DE SUSTITUCIÓN

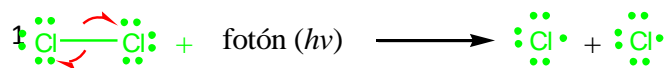
En las reacciones de sustitución, uno o más átomos de hidrógeno son sustituidos por otro átomo o grupos de átomos. El mecanismo de reacción depende la naturaleza del hidrocarburo.

Halogenación

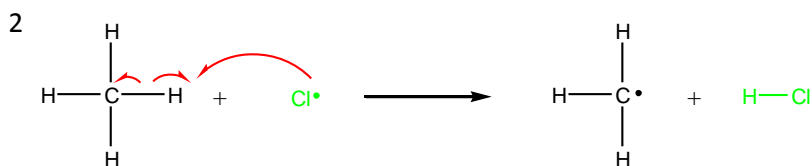
Los alcanos pueden reaccionar con los halógenos (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) para formar halogenuros de alquilo. Las reacciones de los alcanos con cloro y bromo proceden con una rapidez moderada y se controlan con facilidad. Sin embargo, las reacciones con flúor son demasiado rápidas para poder controlarlas. El yodo reacciona muy lentamente o no reacciona.

La halogenación de los alcanos, es una reacción relativamente simple que ocurre en **fase gaseosa**, sin un disolvente que complique la reacción.

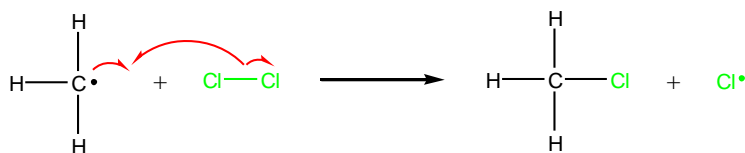
Para la cloración del metano se ha propuesto un mecanismo de reacción en Cadena. Una reacción en cadena consiste en tres tipos de pasos elementales: iniciación, propagación y terminación.



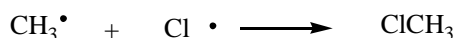
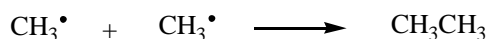
Iniciación: se produce la ruptura homolítica del cloro, por acción de la luz. El par de electrones del enlace se reparte entre los átomos y se forman dos radicales iguales.



Propagación: el radical cloro ataca una molécula de metano, arranca un hidrógeno, que forma cloruro de hidrógeno, y un radical metilo.



3. Pasos de terminación, en los cuales las reacciones colaterales destruyen a los intermediarios reactivos y tienden a disminuir o a detener la reacción.



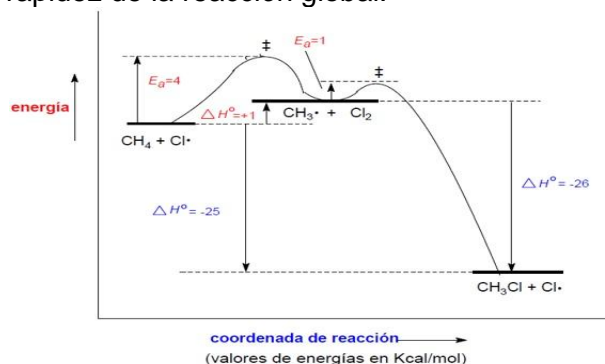
La reacción finaliza cuando se agotan los reactivos o cuando los radicales libres se unen entre sí.

El mecanismo de esta reacción de sustitución es radicalario o por **radicales libres**, que son los intermediarios de reacción.

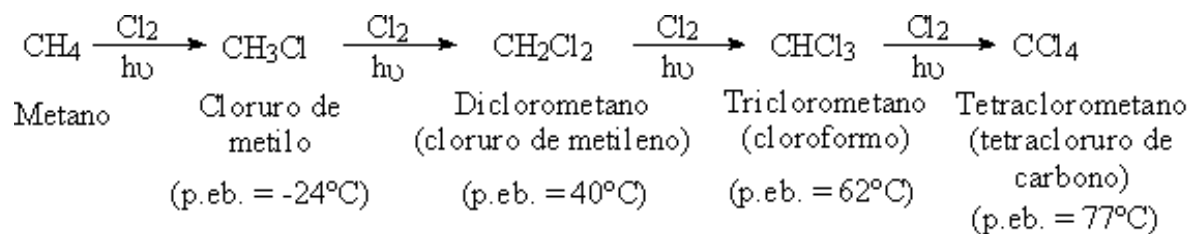
La cloración del metano tiene una constante de equilibrio grande, aproximadamente 1.1×10^{19} .

El valor de ΔH° para la cloración del metano es de aproximadamente -105.1 kJ/mol (-25.0 kcal/mol). Ésta es una reacción altamente exotérmica, y la disminución de la entalpía sirve como la principal fuerza motriz.

El punto más elevado del diagrama de energía para la cloración del metano (figura) es el estado de transición de la reacción del metano con un radical cloro. Este paso debe ser el limitante de la rapidez. Si calculamos una rapidez para este paso lento, ésta será la rapidez de la reacción global.



Un inconveniente que presenta esta reacción es la posibilidad de dar lugar a una sustitución posterior, generando productos de polihalogenación. Por otro lado, el panorama se complica cuando la molécula presenta más de un tipo de hidrógeno, como por ejemplo la molécula de butano, que en una primera sustitución conduce al 1 y 2 halobutano. Finalmente, los halogenuros de alquilo formados suelen tener propiedades físicas similares (por ejemplo p. eb.) lo que dificulta la separación posterior.

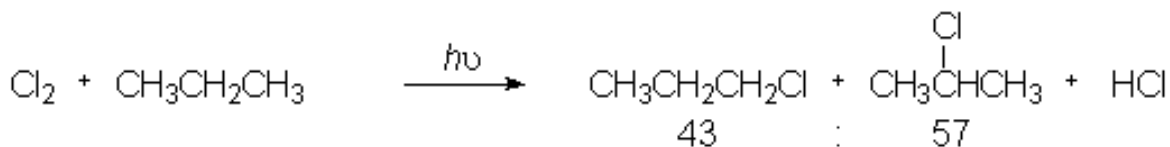


Sin embargo, pese a los inconvenientes, esta transformación permite funcionalizar un material de partida de reducida reactividad.

CLORACION DEL PROPANO: proporciones de los productos

En el caso del metano, los cuatro átomos de hidrógeno son idénticos, y no importa qué hidrógeno se reemplaza. En los alcanos superiores, el reemplazo de distintos átomos de

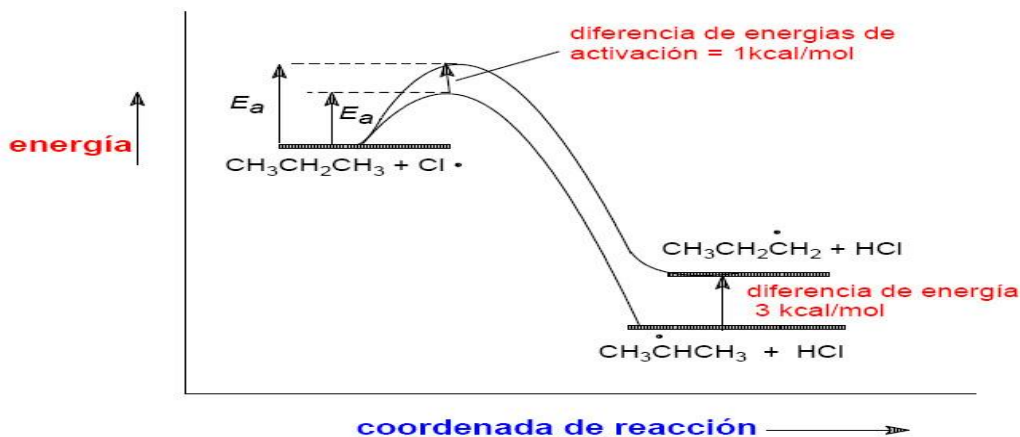
hidrógeno puede generar productos diferentes. Por ejemplo, en la cloración del propano, es posible generar dos productos monoclorados (con sólo un átomo de cloro). Uno tiene el átomo de cloro en un átomo de carbono primario, y el otro lo tiene en uno secundario.



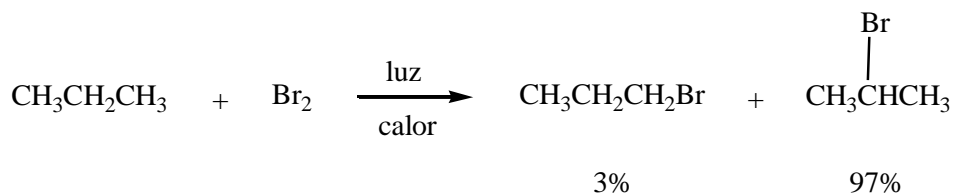
El propano tiene seis hidrógenos primarios (hidrógenos unidos a carbonos primarios) y sólo dos hidrógenos secundarios (unidos al carbono secundario), aunque el producto principal resulta de la sustitución de un hidrógeno secundario. Podemos calcular qué tan reactivo es cada tipo de hidrógeno **si dividimos la cantidad de producto observado entre el número de hidrógenos que pueden ser reemplazados** para generar ese producto.

$40/6=6,67$ $30/6,67= 4,5$: los H secundarios son 4,5 veces más reactivos que un H primario
 $60/2= 30$

La proporción del producto muestra que la preferencia es la formación del radical secundario. Esta preferencia por reaccionar en la posición secundaria se debe a que el radical libre secundario es más estable ya que el estado de transición permite llegar hasta él. En la cloración del propano, el átomo de hidrógeno secundario es abstraído con más frecuencia, ya que el radical secundario y el estado de transición a través del cual se formó tienen menos energía que el radical primario y su estado de transición. La energía de activación para formar el radical secundario es ligeramente menor, por lo que el radical secundario se forma más rápido que el radical primario.



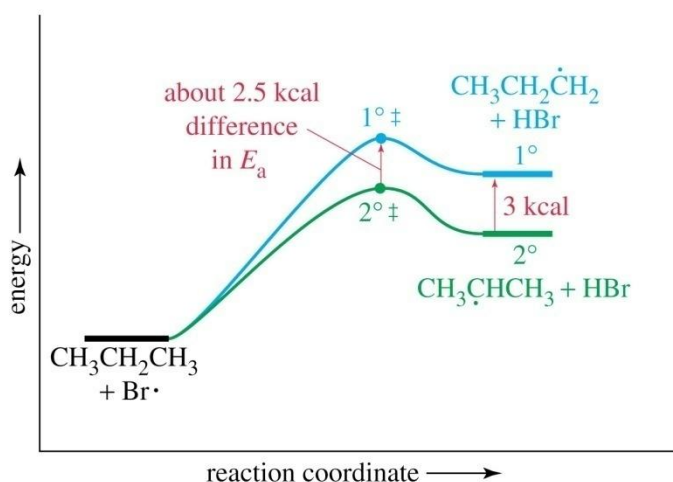
BROMACION DEL PROPANO



En el caso de la **bromación**, el primer paso de propagación, limitante de la rapidez, es endotérmico, y los máximos de energía (que corresponden a las energías de activación) se parecen más en energía a la de los productos que a la de los reactivos. Por otra parte, en la cloración, este primer paso es exotérmico, y los máximos de energía se parecen en energía más a la de los reactivos, los cuales son iguales y tienen la misma energía por cualquier orientación

La diferencia de energía entre radicales es la misma porque no importa de donde vengan los radicales. Sin embargo, la diferencia de energía en los estados de transición es distinta, en la cloración la diferencia de energía es de **1 kcal** mientras que en la bromación es de **2.5 kcal**. Los estados de transición son distintos en ambas reacciones.

¡¡La reacción es más selectiva!!



(a) BROMINATION
endothermic
TS close to products
large difference in E_a

POSTULADO DE HAMMOND:

Las especies afines que son cercanas en energía son cercanas en estructura. La estructura de un estado de transición se parece a la estructura de la especie estable más cercana. El postulado de Hammond nos ayuda a comprender por qué los procesos exotérmicos tienden a ser menos selectivos que los procesos similares endotérmicos.

Regioselectividad

Si bien la cloración conduce a una mezcla indiscriminada de productos, la reacción con Br_2 , permite aislar mezclas donde las cantidades relativas de los isómeros formados indican una cierta selectividad ¿Por qué? la halogenación del CH, ocurre a < velocidad indicando que la etapa lenta es la ruptura del enlace C-H.

Esta ruptura conduce a la formación de un radical alquilo y, por lo tanto, cuanto más estable es el radical más estable es el estado de transición que conduce a su formación y menor la energía de activación de esta reacción.

Estabilidad de los radicales libres

Un radical es una especie deficiente en electrones y, por este motivo, cualquier factor que disminuya su deficiencia lo estabiliza.



Reactividad de los halógenos

La primera etapa de la propagación consiste en la abstracción de un hidrógeno para formar el haloácido. Analizando la diferencia de entalpía de este paso se comprueba que existe una correlación con la fuerza del enlace que se forma:

cuanto más fuerte es el enlace que se forma, más fácil resulta la abstracción

Fuerza de enlace: HF > HCl > HBr > HI

Conclusión: la halogenación radicalaria de alcanos se desarrolla con Cl₂ o Br₂.

Selectividad

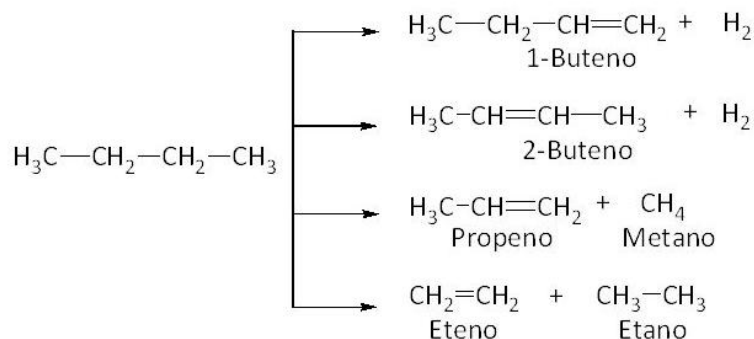
La reactividad de los halógenos es inversamente proporcional a su selectividad. Cuanto más reactivo, menor es la energía de activación de la etapa determinante de la velocidad. El radical libre cloro es tan reactivo que las barreras de energía para la abstracción de los hidrógenos en la reacción de cloración son similares y la reacción conduce a mezclas en proporciones aproximadamente iguales de los distintos cloruros de alquilo.

Se puede concluir que cuanto más reactivo el halógeno menos selectivo es y produce mezcal de productos en proporciones prácticamente iguales.

Mientras que cuanto menos reactivo el halógeno más selectivo es y la proporción de los productos formados serán muy distintas.

Pirolisis o cracking de alcanos

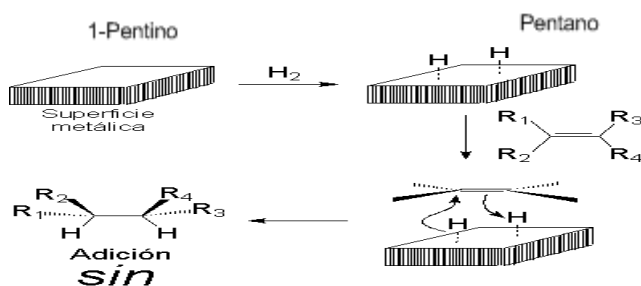
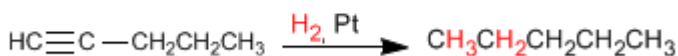
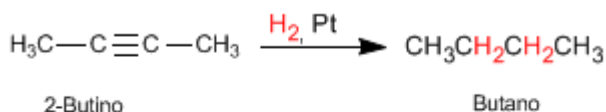
La descomposición parcial por calor de de alcanos se conoce como pirolisis y la del petróleo (fuente principal de alcanos) se llama cracking, en esta reacción, los alcanos son sometidos a altas temperaturas formando alcanos de menor masa molecular, alquenos e hidrogeno.



Métodos de obtención de alcanos

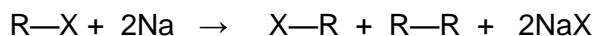
A escala industrial el medio más importante para obtener alcanos es la **destilación fraccionada del petróleo crudo**. En el laboratorio se emplean varios métodos. Mencionaremos los más importantes a continuación.

1- Hidrogenación catalítica de hidrocarburos insaturados (alquenos y alquinos): el proceso consiste en una reducción con hidrógeno en presencia de catalizadores como el platino, paladio y níquel:

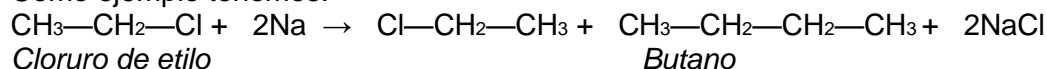


Una cara del alqueno se enlaza con el catalizador que contiene hidrógeno adsorbido en su superficie. El hidrógeno se inserta en el enlace π y el producto de la hidrogenación se libera del catalizador. Ambos átomos de hidrógeno se agregan a la cara del doble enlace que está complejada con el catalizador. La adición de H_2 es *sin*.

2- Reacción de Würtz: este método se fundamenta en la condensación de dos moléculas de un halogenuro de alquilo ($\text{R}-\text{X}$) que se produce por calentamiento en presencia de un metal alcalino, preferentemente sodio:

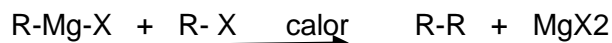
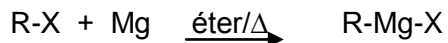


Como ejemplo tenemos:

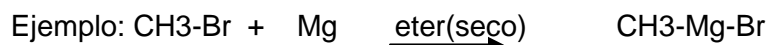


3- METODO DE GRIGNARD

Se produce la reacción de un bromuro o yoduro de alquilo con limaduras de Mg suspendidas en éter etílico anhidro (seco), donde se forma un compuesto organometálico (halogenuro de alquil magnesio).



El alcano que se forme podrá ser simétrico o asimétrico según el halogenuro de alquilo utilizado.



Bromuro de metilo

bromuro de metil magnesio

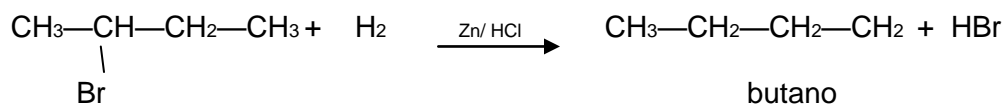
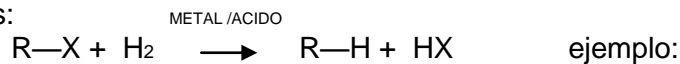


Bromuro de etilo

propano

bromuro de magnesio

4- **Reducción de halogenuros de alquilo:** los derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos se pueden reducir al adicionar ciertos metales como el Zn a ácidos diluidos como el HCl, produciéndose hidrógeno que actúa como un fuerte agente reductor. La reacción general es:



2-bromobutano

5- Obtención de metano en el laboratorio

Tradicionalmente el metano se ha obtenido en el laboratorio mediante la reacción entre el acetato de sodio y la cal sodada. Pero se puede obtener a partir de la putrefacción anaeróbica de la madera o heces fecales de ganado.

