

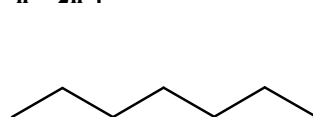
**ALCANOS Y CICLOALCANOS****Objetivos**

Reconocer los diferentes tipos de estructura de los hidrocarburos saturados fundamentalmente los lineales, ramificados y los cíclicos, aprendiendo a formularlos a partir de su nombre y a decir su nombre sistemático a partir de su fórmula. Aprender a efectuar el análisis conformacional de los alcanos sencillos haciendo predicciones acerca de la estabilidad relativa de los diferentes conformeros. Asignar las propiedades químicas que cabe esperar para los alcanos en base a su estructura electrónica hasta llegar a la conclusión de que su reacción característica es la sustitución homolítica ( $S_H$ ). Conocer las más importantes reacciones químicas de los alcanos (halogenación, combustión y pirólisis) con especial énfasis en la halogenación. Dominar el mecanismo de las reacciones de halogenación conociendo y formulando las diferentes etapas (iniciación, propagación y finalización) por las que estas reacciones transcurren. Saber describir (formular y nombrar) con precisión la estructura de los radicales libres que se forman como intermedios en estas reacciones. Conocer con detalle los diversos factores que influyen sobre la selectividad de las diferentes halogenaciones, los más importantes métodos de síntesis de los alcanos, las fuentes naturales de estos compuestos, así como su importancia industrial y su impacto en el medio ambiente.

Formular y nombrar los diferentes clases de hidrocarburos saturados cíclicos y conocer los diferentes tipos de estereoisomería que pueden presentar. Estudiar la estabilidad de los diferentes ciclos en función de su tamaño y los factores que la determinan. Conocer y dibujar con precisión las conformaciones del ciclohexano y de sus derivados mono- y disustituidos.

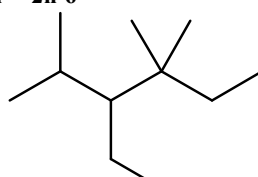
## Alcanos o Parafinas. Sus clases

Se conocen como alcanos los compuestos constituidos por C híbrido  $sp^3$  e H y que sólo contienen enlaces sigma C-C y C-H. Se clasifican en **lineales** que tienen por fórmula  $C_nH_{2n+2}$ , **ramificados** de idéntica composición, **cíclicos** de fórmula  $C_nH_{2n}$ , **bicíclicos** que contienen dos ciclos con una fórmula igual a  $C_nH_{2n-2}$ , **tricíclicos**  $C_nH_{2n-4}$ , **tetracíclicos**  $C_nH_{2n-6}$ , etc.,:



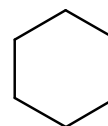
Lineal

(n-Heptano)



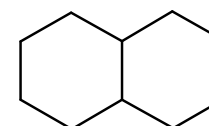
Ramificado

(3-Etil-2,4,4-trimetil-hexano)



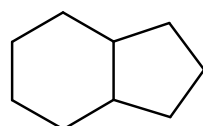
Cíclico

(Ciclohexano)



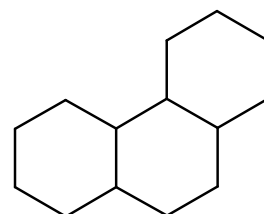
Bicíclico

(Biciclo-[4,4,0]-decano)



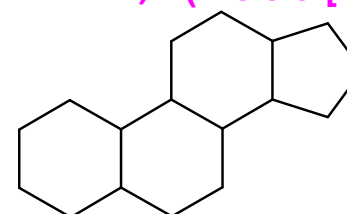
Bicíclico

(Biciclo-[4,3,0]-nonano)



Tricíclico

(Perhidrofenantreno)



Tetracíclico

(Ciclopentanoperhidrofenantreno)

Recordemos que se puede obtener una imagen del tipo de alcano calculando su grado de insaturación de un alcano  $C_mH_n$  que se define como sigue:

$$\text{ciclos} + \text{insaturaciones} = c + i = (2m + 2 - n) / 2 ; \text{ciclos} = (2m + 2 - n) / 2 ;$$

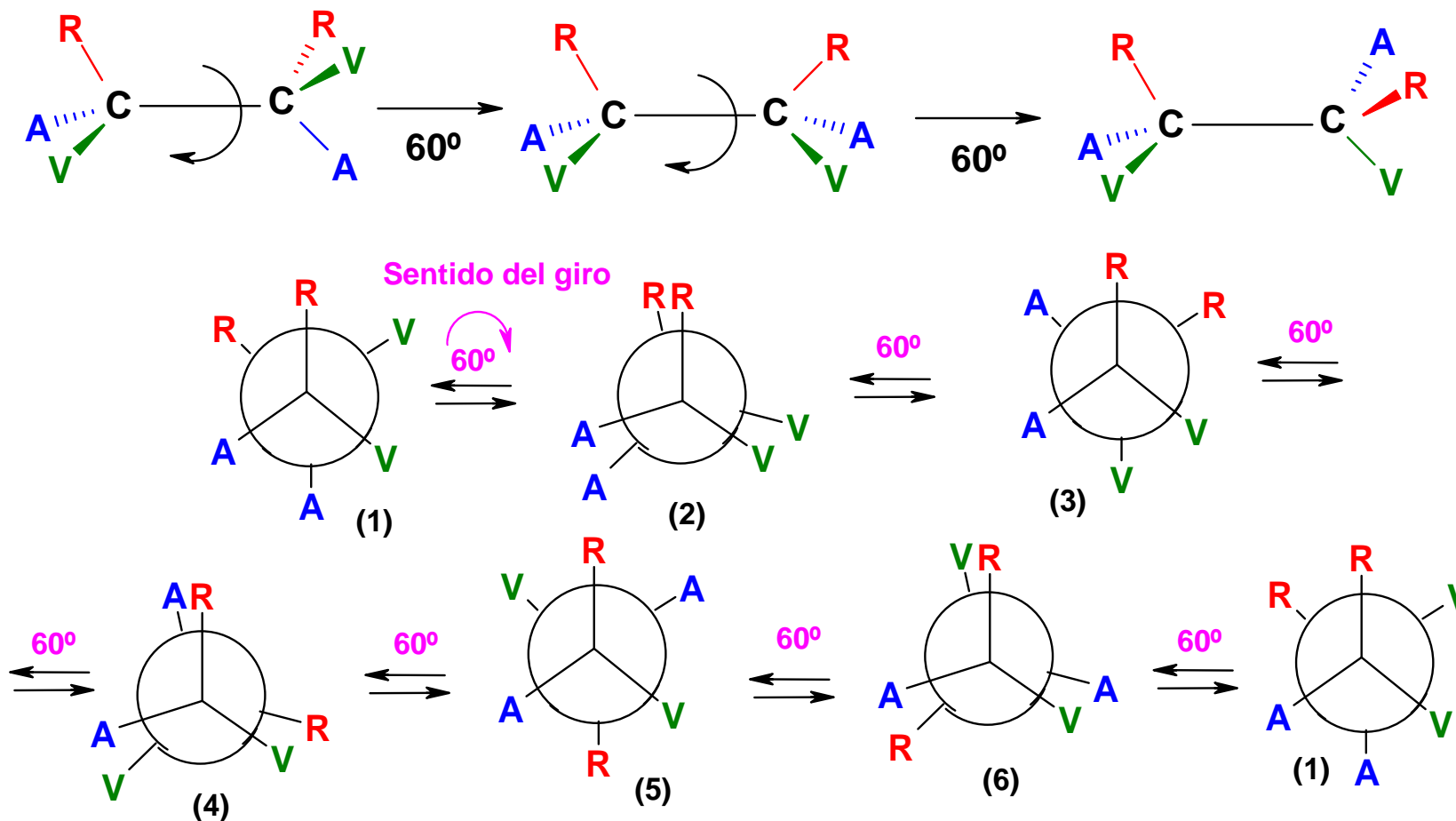
$$m = n^\circ \text{ C}; n = n^\circ \text{ H};$$

Como para un alcano  $i = 0$ ,  $c + i = \text{grado insaturación}$ . Como  $i = 0$ ,  $c = \text{grado insaturación}$ . En los casos en que  $i = c = 0$  se trata de un alcano lineal o ramificado. Cuando  $i=0$  y  $c=1$ , se trata de un cicloalcano con un solo ciclo.

**Propiedades físicas de los alcanos**

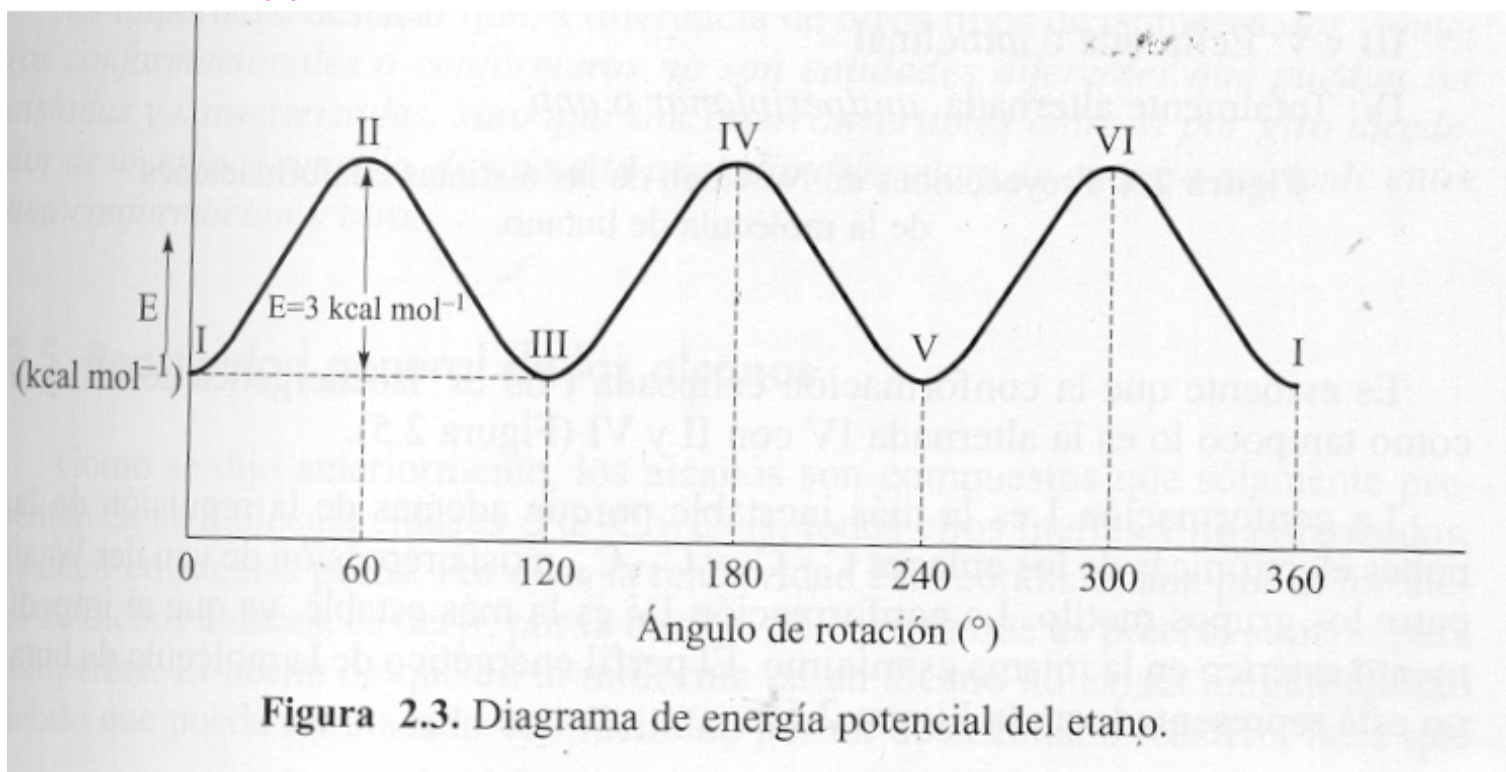
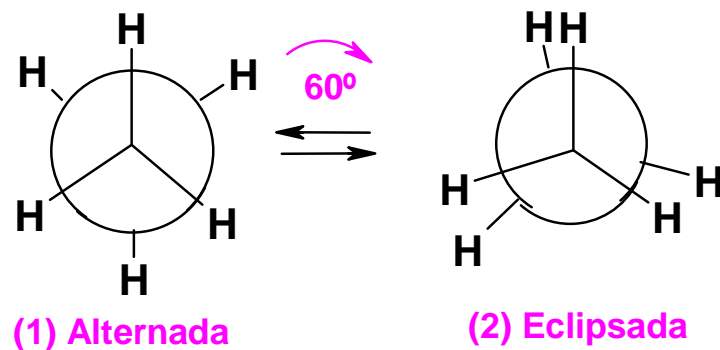
<b>Compuesto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>P. Ebullición</b>	<b>P. Fusión</b>
<b>Propano</b>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	- 42, 1	- 187, 7
<b>Butano</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	- 0, 5	- 138, 3
<b>Isobutano</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	- 11, 7	- 159, 4
<b>Pentano</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36, 1	- 129, 8
<b>Isopentano</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	27, 8	- 159, 9
<b>Neopentano</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$	9, 5	- 16, 5
<b>Hexano</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	68, 9	- 95, 3
<b>2,2-dimetil- butano</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	48, 7	- 100, 0

## Análisis conformacional de los alcanos

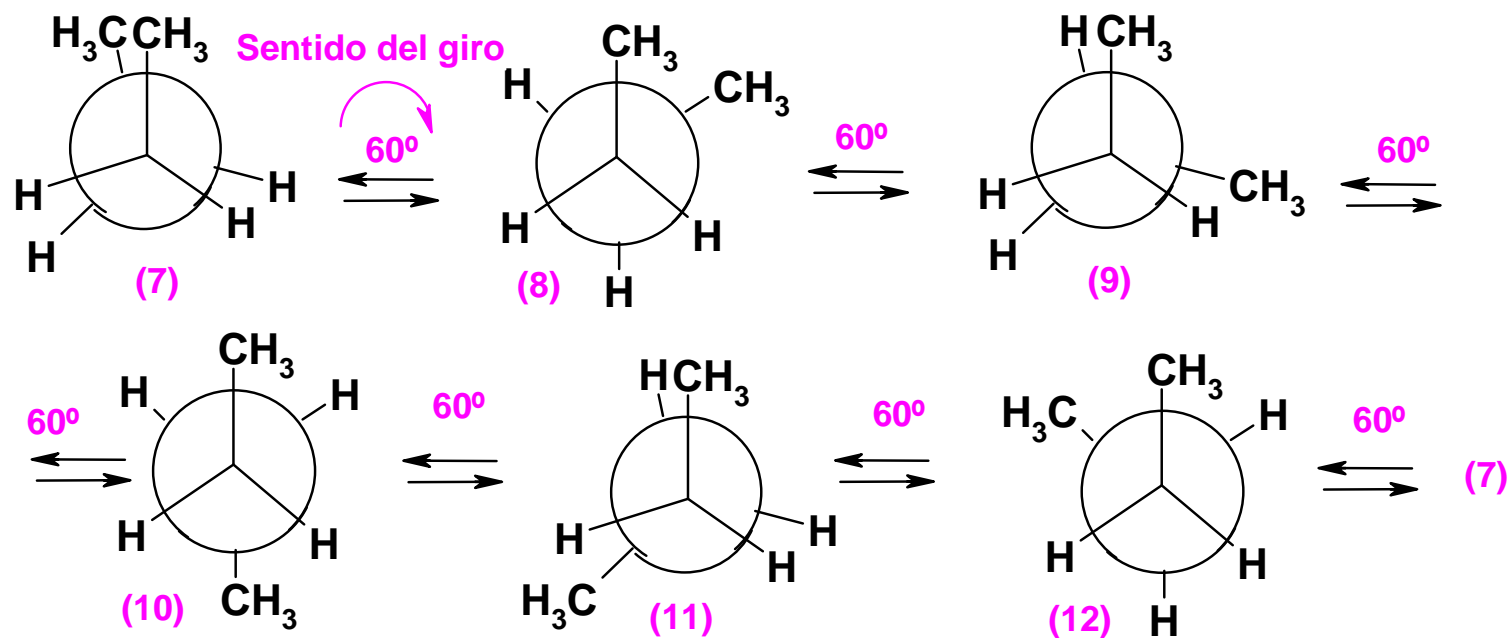


(2), (4) y (6) son conformaciones eclipsadas; (1), (3) y (5) son conformaciones alternadas.

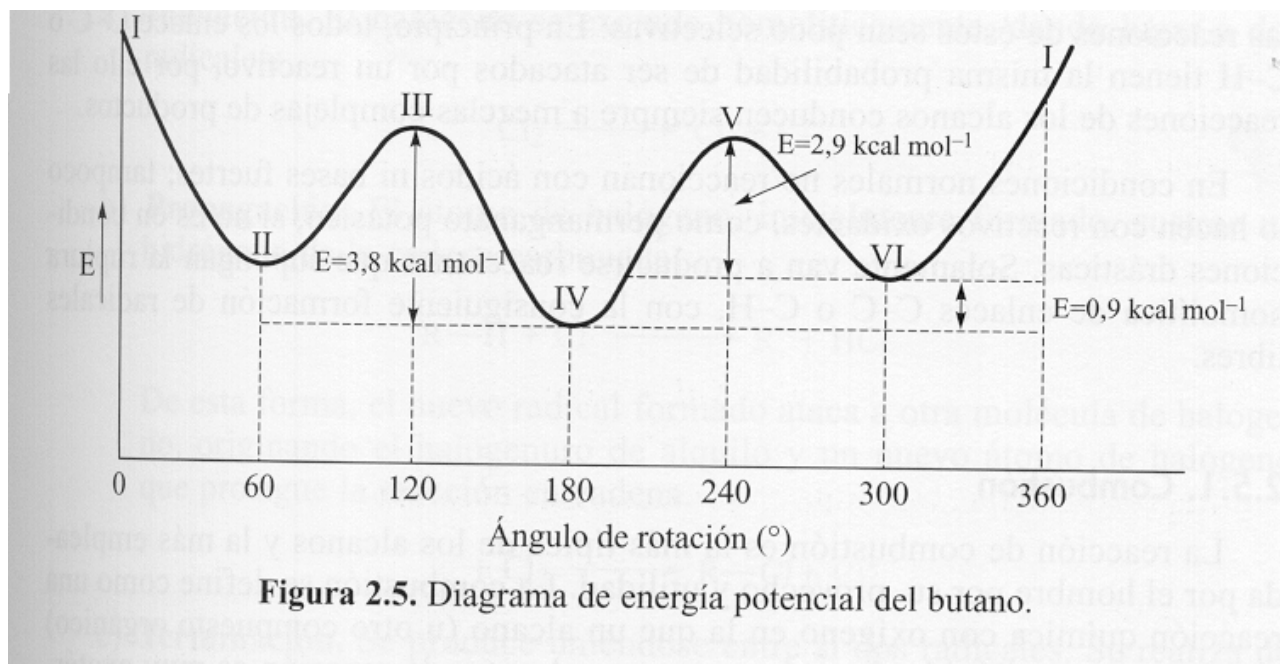
Para el caso particular del etano, sólo existen dos tipos de conformeros, uno de ellos es alternado y el otro eclipsado, siendo el primero el más estable:



Para el butano se pueden escribir seis conformaciones principales de las que tres son alternadas (8), (10) y (12), mientras que las otras tres (7), (9) y (11) son eclipsadas. La conformación alternada (10) se conoce como **anti** y es la de menor contenido energético, pues los Me están lo más alejados posible. Las alternadas (8) y (12) son equivalentes en energía y además **son enantiómeros conformacionales, es decir, enantiómeros que se interconvierten rápidamente**. Finalmente, (7) es la conformación de mayor contenido energético, es decir, la menos estable, pues sitúa los grupos Me eclipsados, mientras que **las otras dos eclipsadas (9) y (11) son también enantiómeros conformacionales**:



El perfil energético del análisis conformacional del butano es más complejo que el del etano, porque aquí no todos los grupos son equivalentes ya que cada C posee en lugar de tres H, dos H y un grupo Me.



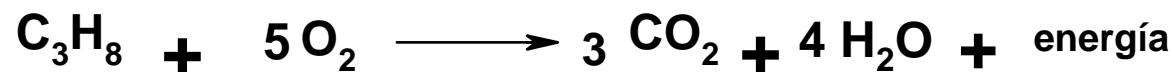
Debe resaltarse que los **isómeros conformacionales** o **confórmeros**, no son entidades diferentes que puedan ser aisladas y caracterizadas, sino que son interconvertibles entre sí por giro (rotación) alrededor de un enlace sencillo, debido a la pequeña diferencia de energía existente entre una y otra conformación.

### Reactividad química de los alcanos: reacciones de sustitución homolítica ( $S_H$ )

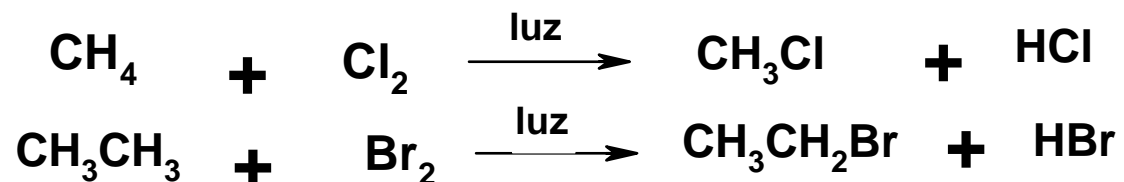
Los alcanos carecen de grupo funcional y son muy poco reactivos a lo que alude su nombre de **parafinas** (poca afinidad, poca reactividad). Para hacer reaccionar un alcano debe romperse bien un enlace C-C que es fuerte (80-85 kcal/mol), bien un enlace C-H que es más fuerte (90-100 kcal/mol). Además, como el C tiene todas sus valencias saturadas, el único tipo de reacción posible es el reemplazo de un H por otro átomo o grupo de átomos, es decir, una reacción de sustitución (S). Dado que es más fácil romper un enlace de manera homolítica que heterolítica, se deduce que la reacción típica de los alcanos es la  $S_H$ .

Los alcanos no reaccionan con los ácidos ni con las bases fuertes, ni con los oxidantes y reductores potentes, de modo que se requieren condiciones muy energéticas para producir la reacción de un alcano. Sólo vamos a estudiar la **combustión**, la **halogenación** y la **pirólisis**.

### Combustión de alcanos



### Halogenación de alcanos



### Mecanismo de la halogenación: reacciones homolíticas en cadena

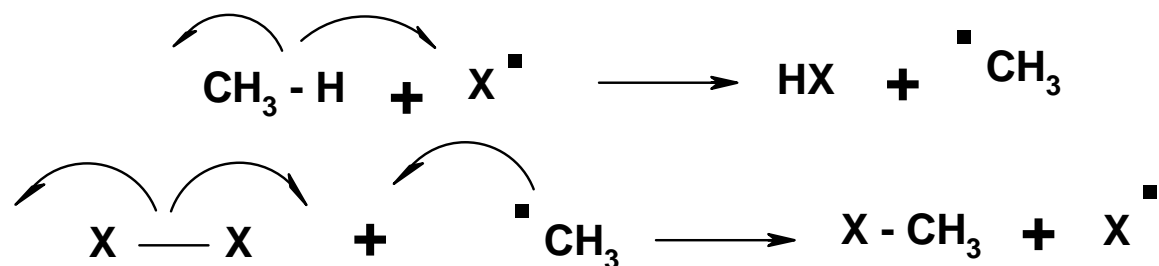
La halogenación de alcanos es un proceso no concertado que transcurre a través de los llamados **radicales libres**, que se forman a partir del alcano por **ruptura homolítica de un enlace C-H**. Las tres etapas de la halogenación son **iniciación**, **propagación** y **terminación**. En la primera se origina un radical libre, que en la segunda etapa reacciona con el alcano para generar un nuevo radical libre que finalmente, reacciona para dar el producto y generar el mismo radical libre formado en la etapa de propagación. Como la reacción no es eterna, termina cuando se combinan entre sí dos radicales libres que es lo que ocurre en la etapa de finalización. Este tipo de procesos es conocido como **reacciones en cadena**.



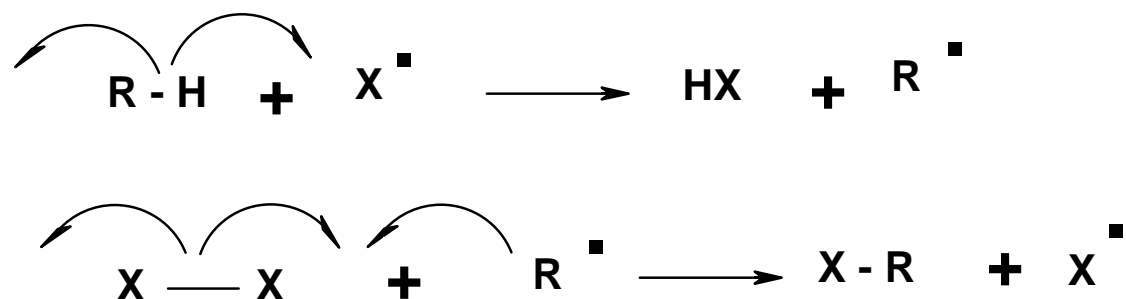
En la **iniciación** la molécula de halógeno se rompe por la acción de la luz formando **átomos de halógeno** que en su capa más externa sólo tienen 7 electrones, por lo que uno está desapareado (**radicales libres**):



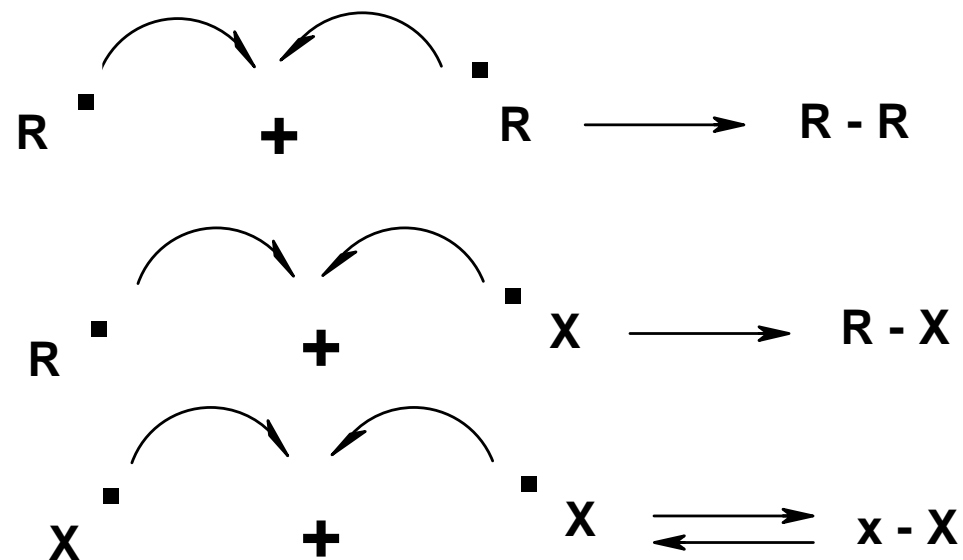
En la **propagación** el átomo de halógeno, (un radical), reacciona con el alcano abstrayéndole un H y formando un **radical alquilo**. Con el metano se forma el radical metilo, que una vez formado reacciona con una nueva molécula de halógeno, formando haluro de metilo y un nuevo átomo de halógeno, que prosigue el proceso:



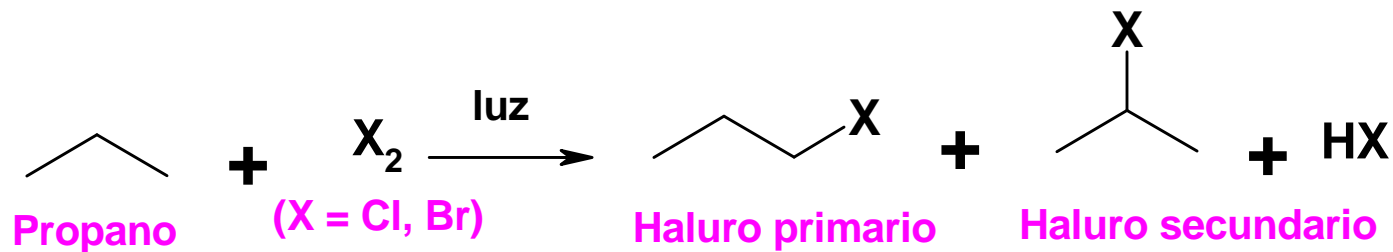
Para un alcano genérico R - H el proceso sería:

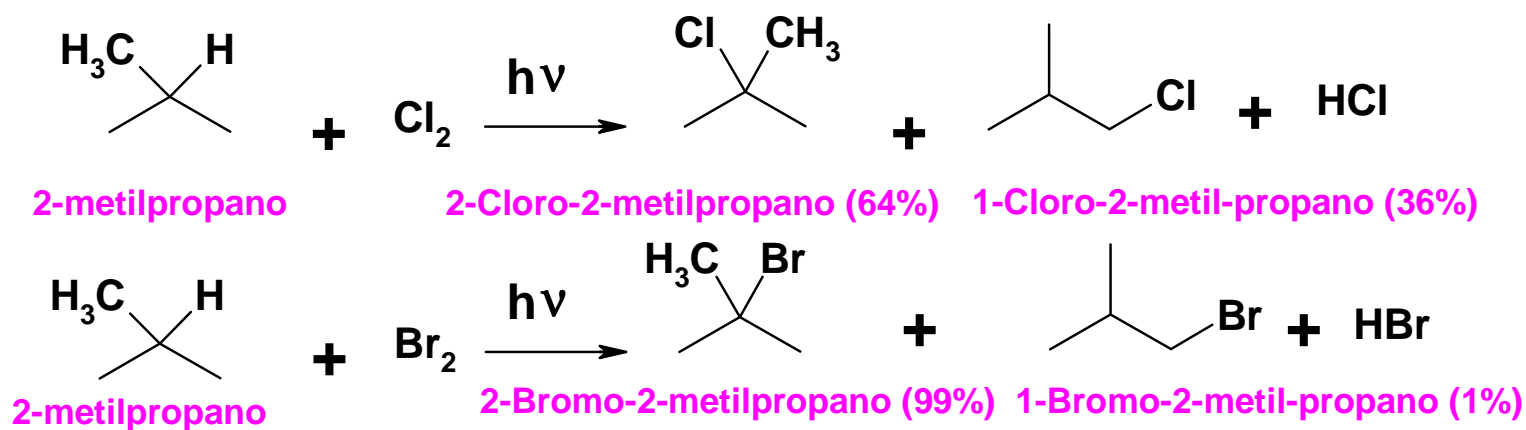
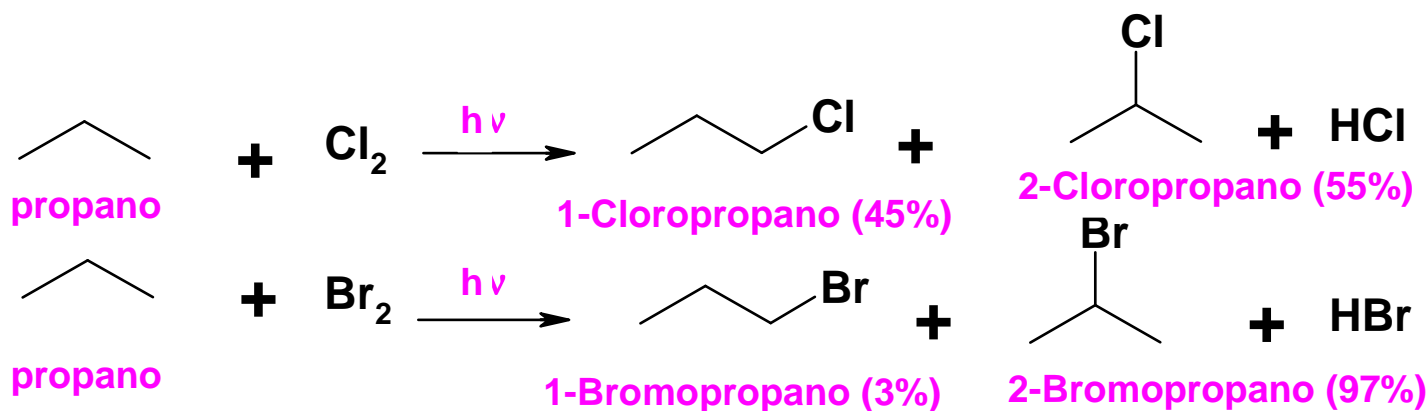


Estos procesos se conocen como **reacciones en cadena**, porque en la etapa de propagación se vuelve a generar el radical que inició la reacción continuando la cadena. Finalmente, en la propagación pueden ocurrir varios procesos alternativos en lo que se combinan dos radicales entre si, tales como:



## Selectividad de la halogenación



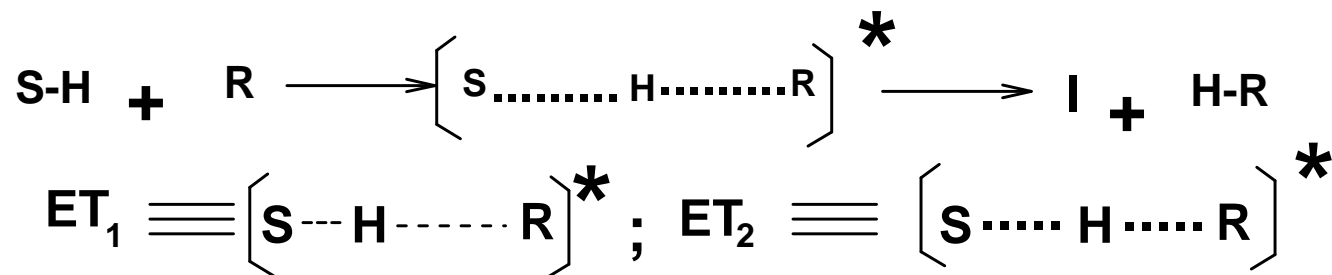
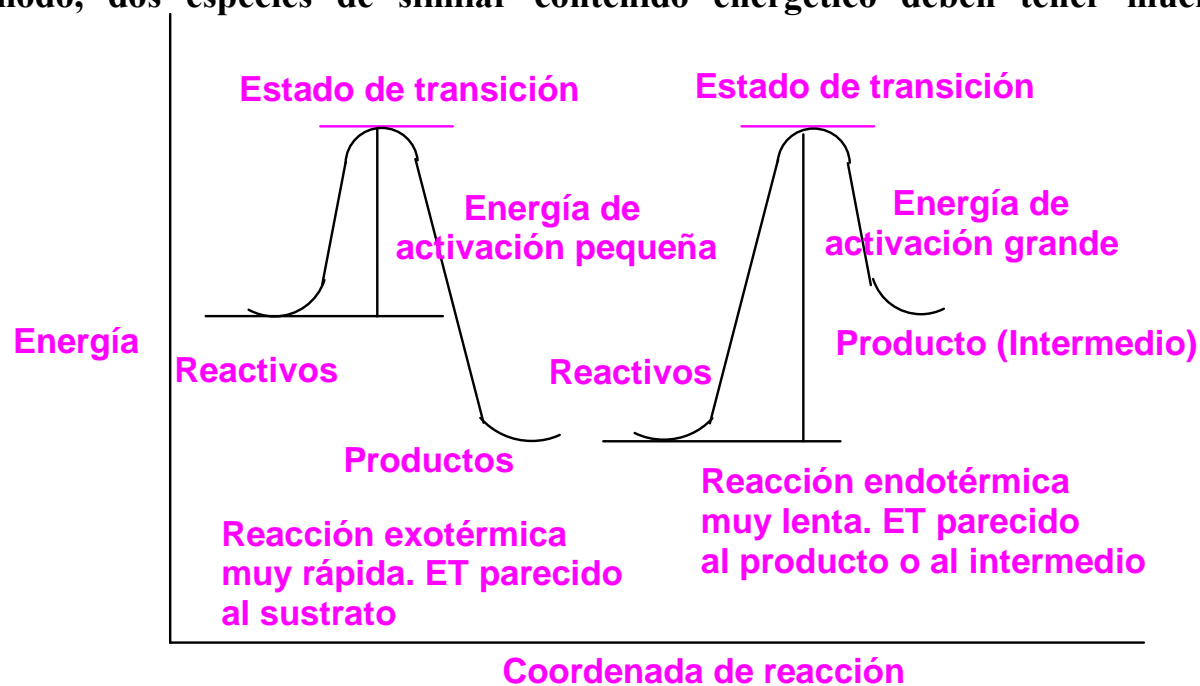


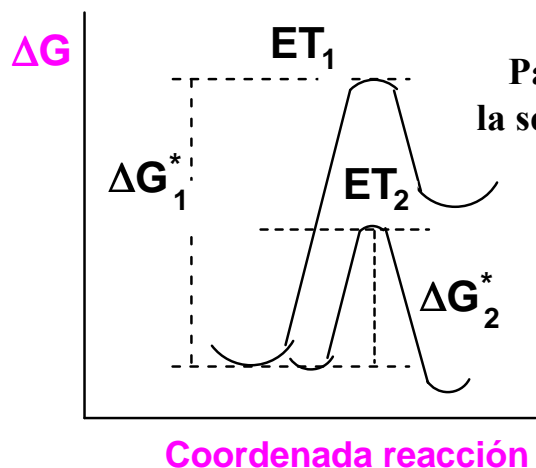
En conclusión, la selectividad viene gobernada tanto por el tipo de H como por la naturaleza del halógeno. La selectividad varía en el sentido H terciario > H secundario > H primario y en cuanto al halógeno, Br >> Cl.

¿Por qué las posiciones terciarias y secundarias son más reactivas que las primarias? ¿Por qué la bromación es mucho más selectiva que la cloración?. Para responder a estas preguntas estudiaremos primero el llamado Postulado de Hammond.

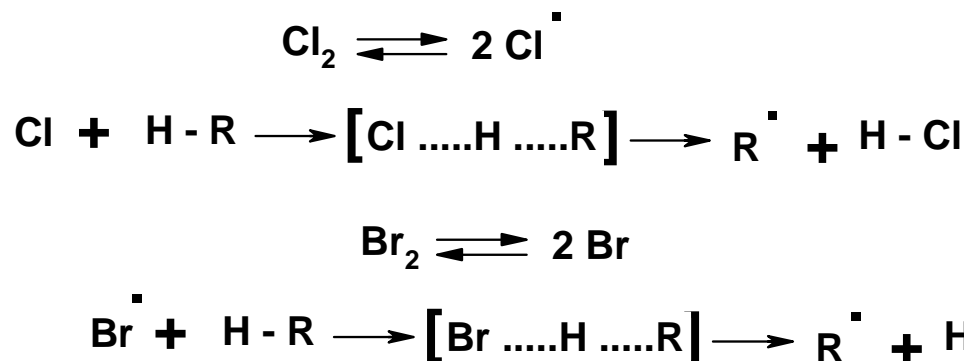
## Postulado de Hammond

Dos especies que se parecen estructuralmente entre sí deben tener contenidos energéticos similares o dicho de otro modo, dos especies de similar contenido energético deben tener muchas semejanzas estructurales.

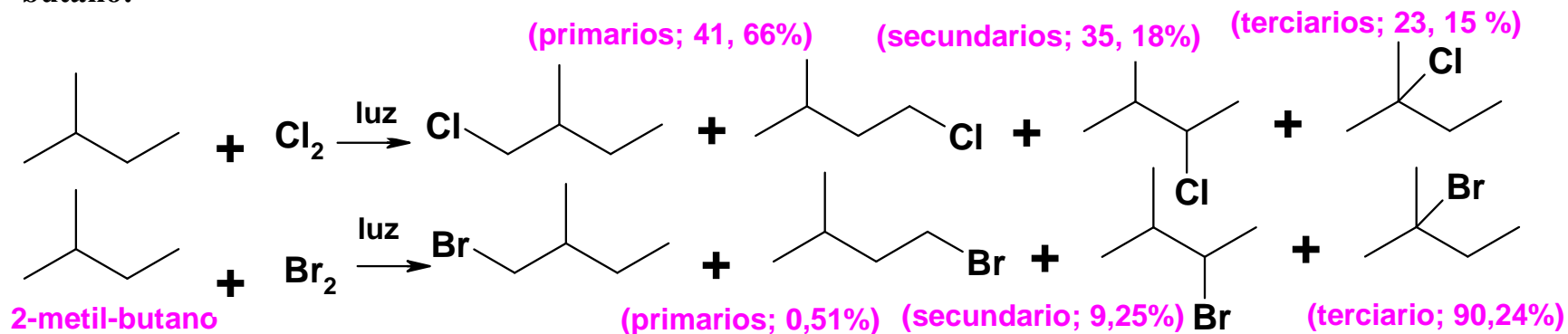




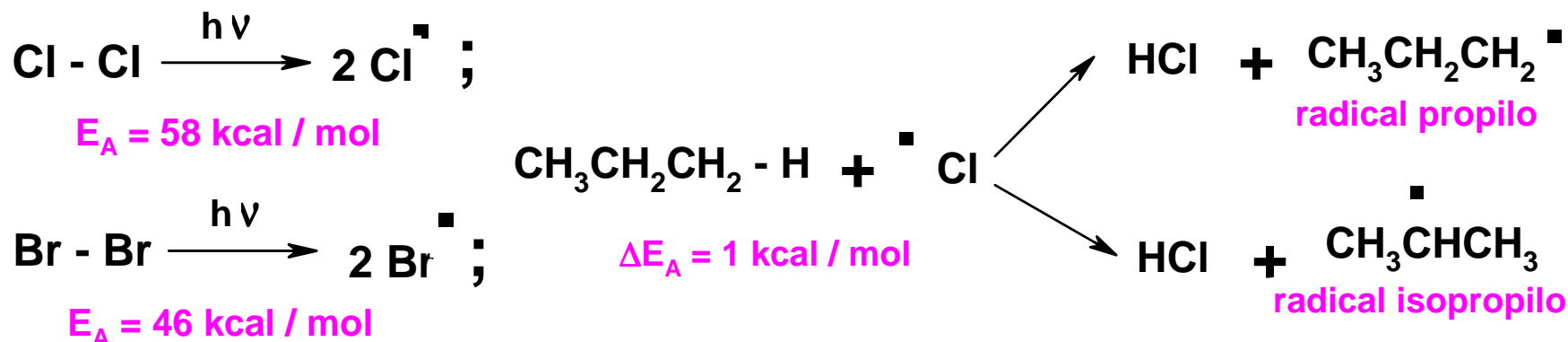
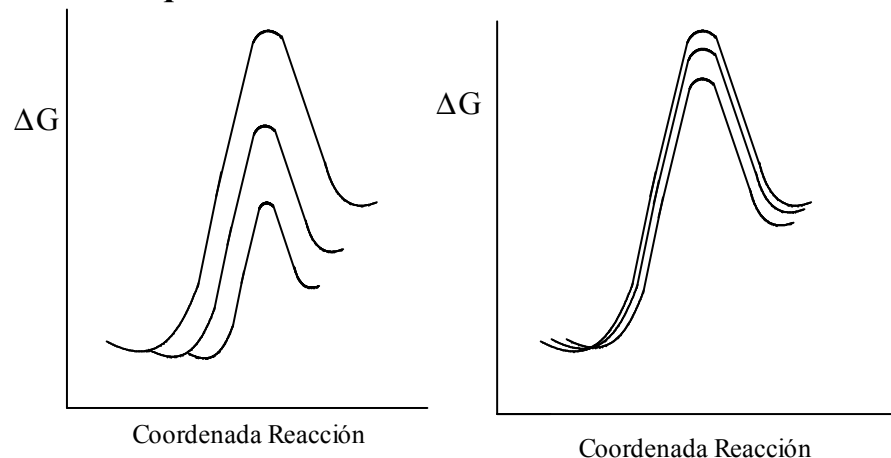
Para la cloración se requieren 58 kcal/mol en la primera etapa y 3,8 kcal/mol la segunda, mientras que para la bromación son de 46 kcal/mol y 18,6 kcal/mol.



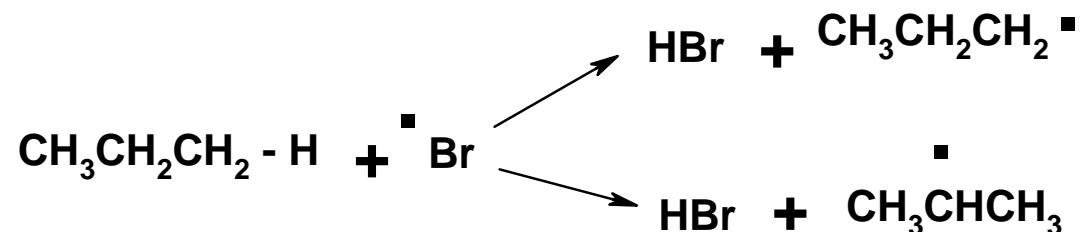
Cuando existen H primarios, secundarios y terciarios, la cloración conduce a una mezcla compleja de haluros primarios, secundarios y terciarios, mientras que la bromación prácticamente sólo origina el bromuro terciario, tal como vemos para el 2-metilbutano, pues se forma un 90% del 2-bromo-2-metilbutano:



En la bromación (izquierda), los tres ataques tienen diferentes energías para sus ET (que se parecen a los respectivos radicales) y por ellos presentan diferentes velocidades, siendo la menor velocidad la del ataque sobre la posición terciaria. Para la cloración (derecha), los tres estados de transición son muy similares (se parecen al alcano), así como las velocidades y por ello, los ataques se producen sobre los tres tipos de H originando una mezcla compleja donde no domina claramente ningún producto, aunque existe una cierta preferencia para el ataque sobre el H terciario:



(Estabilidad de Radicales) Terciario > Secundario > Primario > Metilo



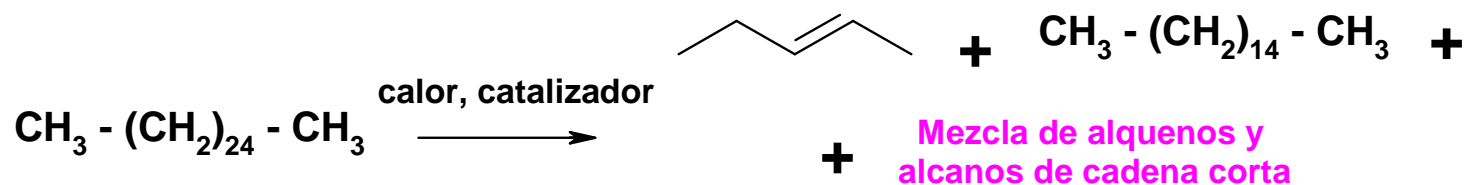
$$E_A = 13 \text{ kcal / mol}; E_A = 10 \text{ kcal / mol}; \Delta E_A = 3 \text{ kcal / mol}$$

### Pirólisis de alcanos

La fuente natural más importante de hidrocarburos es el **petróleo**, que se somete a un proceso de refinado que permite obtener mezclas de alcanos de similar punto de ebullición (PE). Posteriormente, los alcanos de elevada masa molecular se someten al **cracking catalítico**, que transforma fracciones de PE alto en mezclas de alcanos capaces de ser mezclados con la gasolina. La pirólisis suele realizarse en presencia de hidrógeno, con lo que se obtienen alcanos libres de azufre y nitrógeno:

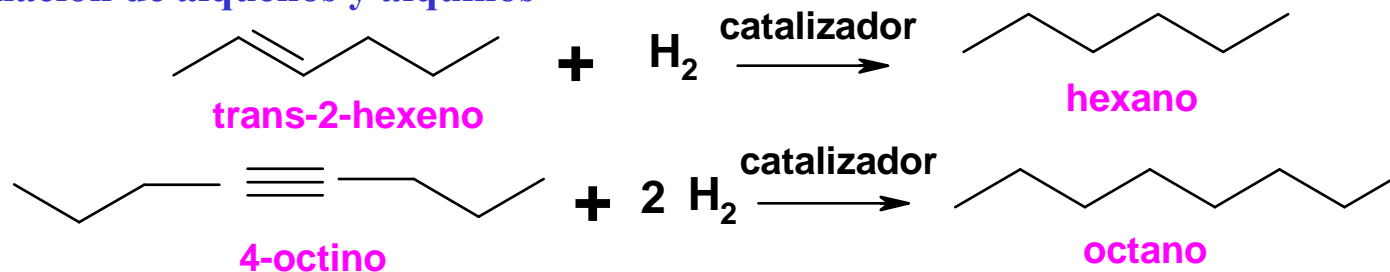


Cuando el **cracking** se hace en ausencia de  $\text{H}_2$  se pueden obtener alquenos junto a alcanos:

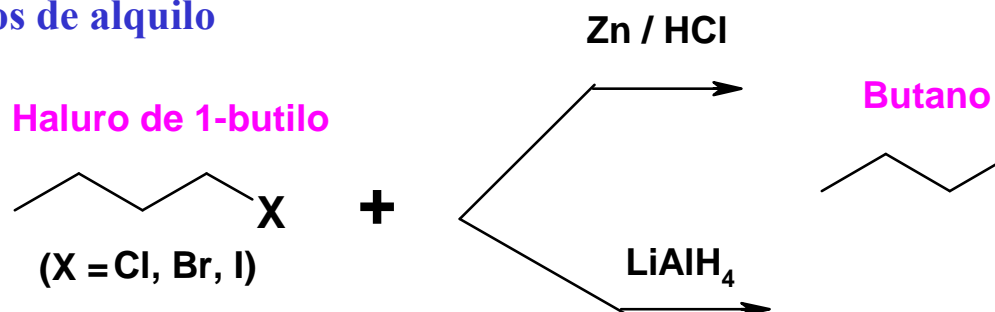


## Métodos de preparación de alcanos

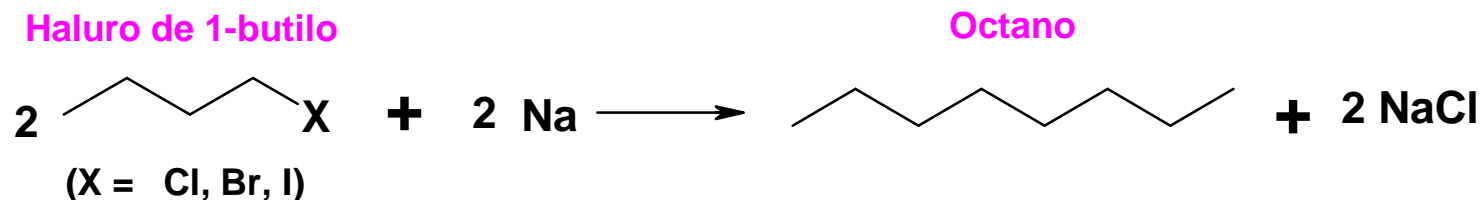
### 1.- Hidrogenación de alquenos y alquinos



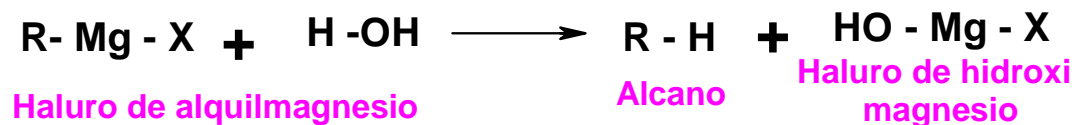
### 2.- Reducción de haluros de alquilo



### 3.- Síntesis de Wurtz

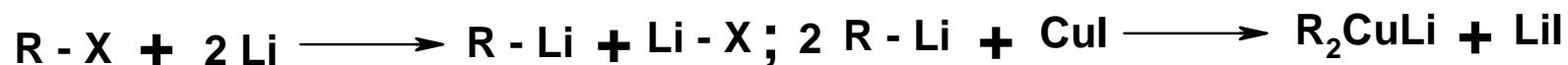


### 4.- Hidrólisis de los reactivos de Grignard





## 5.- Síntesis de Corey-House



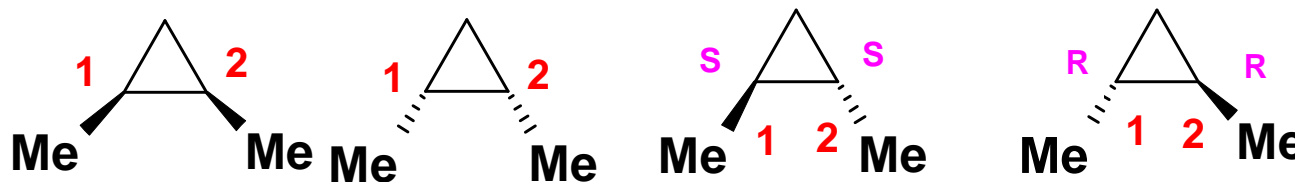
Haluro de dialquililitio

Haluro de alquilo

Alcano

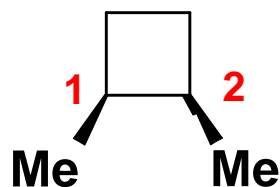
### Ciclalcanos

Son hidrocarburos saturados que contienen un ciclo en su estructura. Cuando hay más de un sustituyente se presentan problemas de estereoisomería cis-trans y de quiralidad:



cis-1,2-dimetil-ciclopropano  
Forma meso

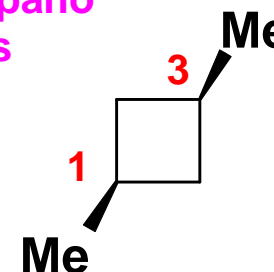
trans-1,2-dimetil-ciclopropano  
Pareja de enantiómeros



cis-1,2-dimetil-ciclobutano  
Forma meso



trans-1,2-dimetil-ciclobutano  
Pareja de enantiómeros



cis-1,3-dimetil-ciclobutano  
Forma meso

## Estructura y tensión de los cicloalcanos

Hipótesis de Baeyer.-  $\text{Ángulo ciclo} = [180^\circ \cdot (n - 2)] / 2$  ; (n = n° átomos de C del ciclo)

## Ángulos de Enlace en función del tamaño de ciclo plano

Tamaño ciclo	Ángulo enlace previsto	Tamaño ciclo	Ángulo enlace previsto
3	60°	8	135°
4	90°	9	140°
5	108°	10	144°
6	120°	11	147,2°
7	128,5°	12	150°

Los ciclos pequeños y grandes presentan una gran desviación del ángulo de enlace tetraédrico por lo que si fuesen planos no podrían prepararse por tener una elevada tensión angular. **La teoría de Baeyer es falsa** pues si bien los ciclos pequeños son inestables por la tensión angular, en cambio los de tamaño superior son mucho más estables que lo previsto por la teoría de Baeyer. Esto se comprueba por los datos de calores de combustión de los cicloalcanos y por eso vamos a exponer los valores de los calores de combustión de los diferentes cicloalcanos.

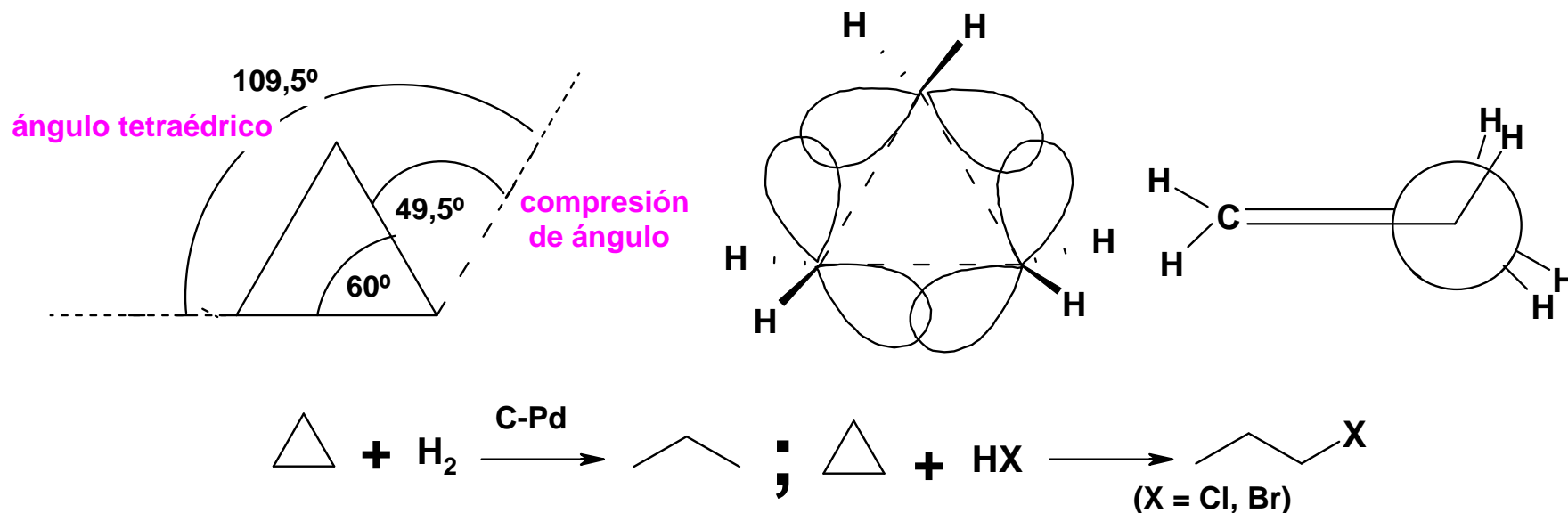
**Calores de Combustión de Cicloalcanos**

<b>Tamaño Ciclo</b>	<b>Calor combustión</b>	<b>Calor combustión por CH<sub>2</sub></b>	<b>Tensión angular (Q comb./ C – 157,4) . N</b>
3	499, 8	166, 6	$(166- 157,4) \cdot 3 = 27,6$
4	655, 9	164, 0	$(164- 157,4) \cdot 4 = 26, 4$
5	793, 5	158 , 7	$(158,7- 157,4) \cdot 5 = 6, 5$
6	944 , 5	157, 4	0
7	1108	158 , 3	6, 3
8	1269	158, 6	9,6
13	2051	157, 8	5, 2
14	2204	157,4	0
<b>Alcano de cadena larga</b>		157, 4	0

## Clasificación cicloalcanos por tensión angular

**Ciclos Pequeños (3, 4 y 5 carbonos)**, con elevada tensión angular, **Ciclos Medios (5 a 11 carbonos)**, con valores de pequeños a medianos para la tensión angular y **Ciclos Grandes (superiores a 12 carbonos)**, con valor nulo para la tensión angular. En resumen, la inestabilidad de ciertos cicloalcanos se debe a la suma de tres factores importantes: (a) **la tensión torsional debida al eclipsamiento de enlaces C-H** (b) **la tensión estérica debida al acercamiento de átomos de gran tamaño** (c) **la tensión angular debida a la desviación entre el ángulo del ciclo y el valor normal del ángulo tetraédrico.**

## Estructura y conformaciones del ciclopropano



La mayor reactividad química del ciclopropano (se hidrogena y adiciona haluros de hidrógeno con ruptura del ciclo) comparada con la de otros cicloalcanos, se debe a la elevada energía que se libera al romperse el ciclo, unas 27,6 kcal/mol.

## Estructura y conformación del ciclobutano

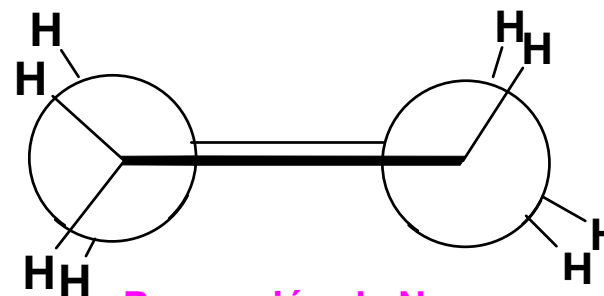
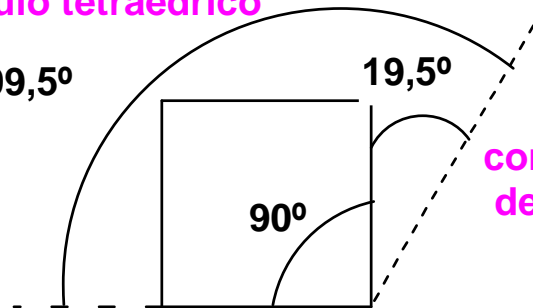
ángulo tetraédrico

109,5°

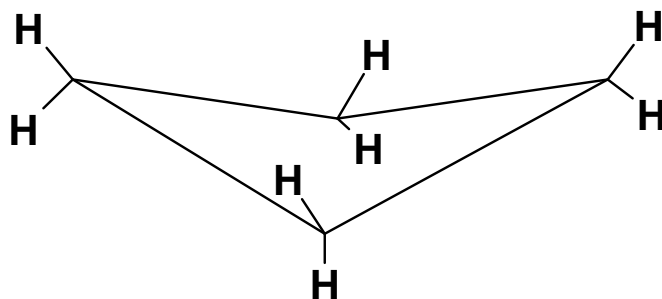
90°

19,5°

compresión de ángulo



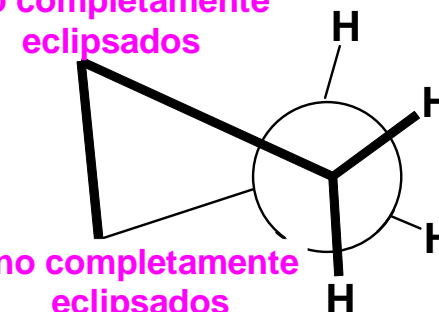
Proyección de Newman de un ciclobutano plano



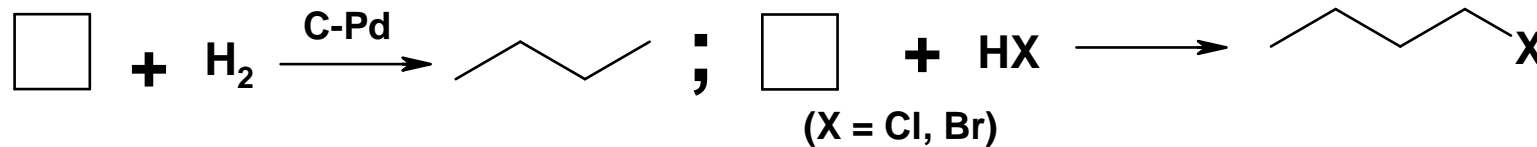
conformación ciclobutano ligeramente doblada con ángulos de enlace de 88,5°

no completamente eclipsados

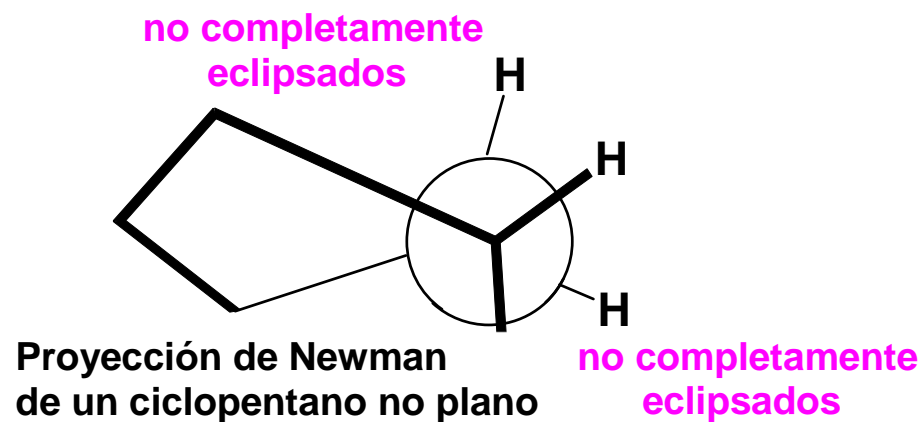
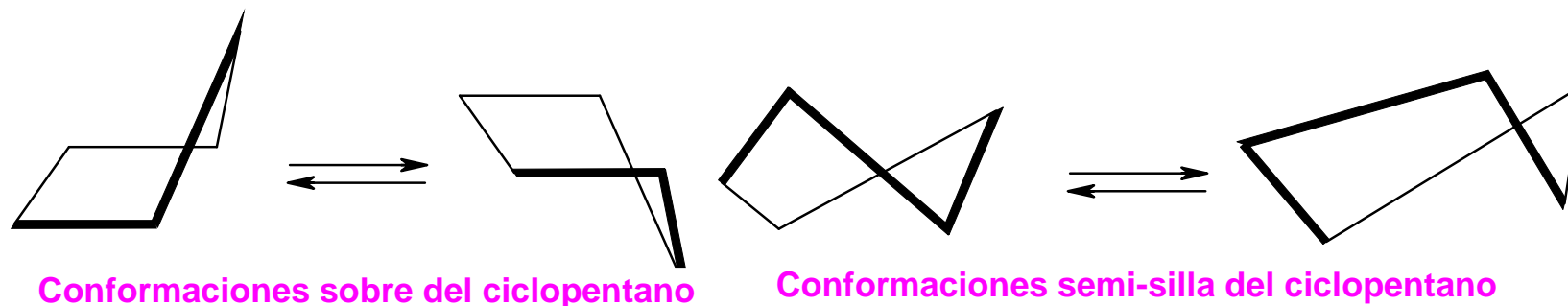
no completamente eclipsados



Proyección de Newman de un ciclobutano no plano

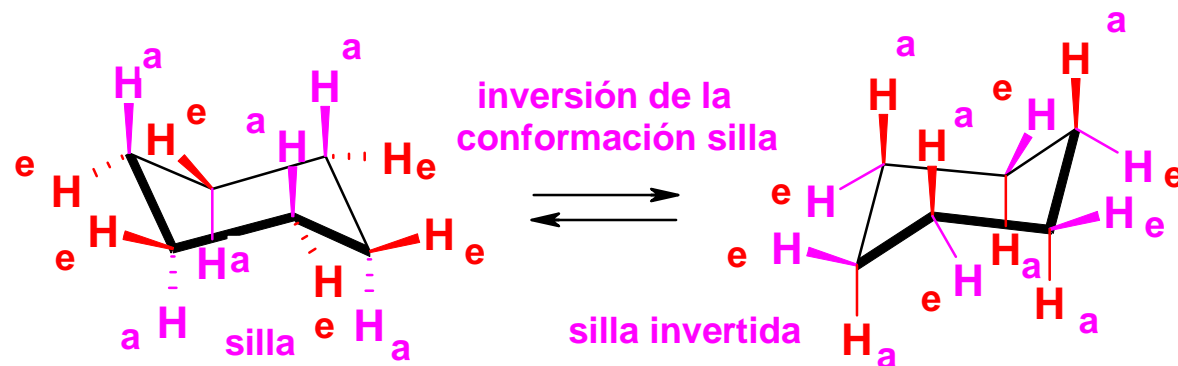
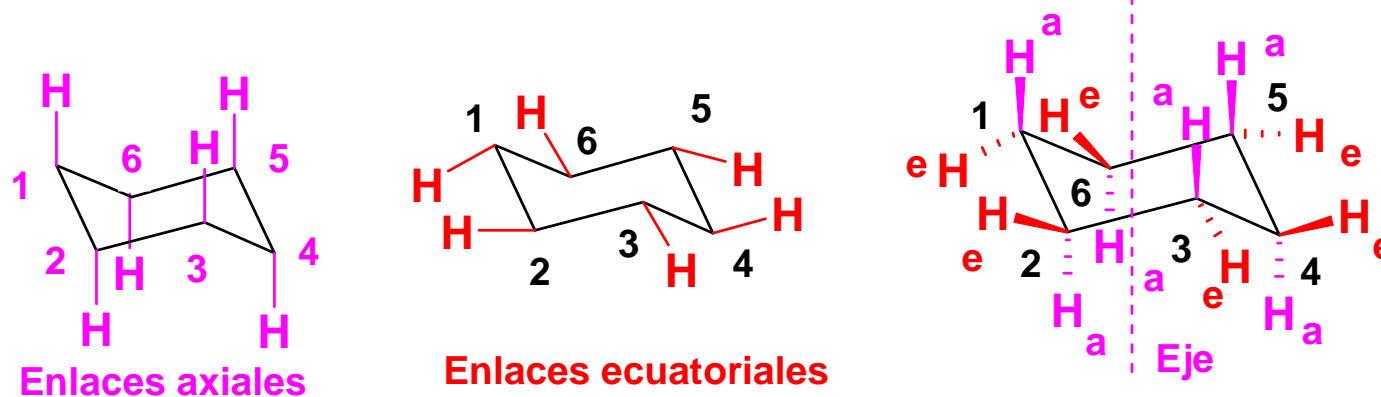
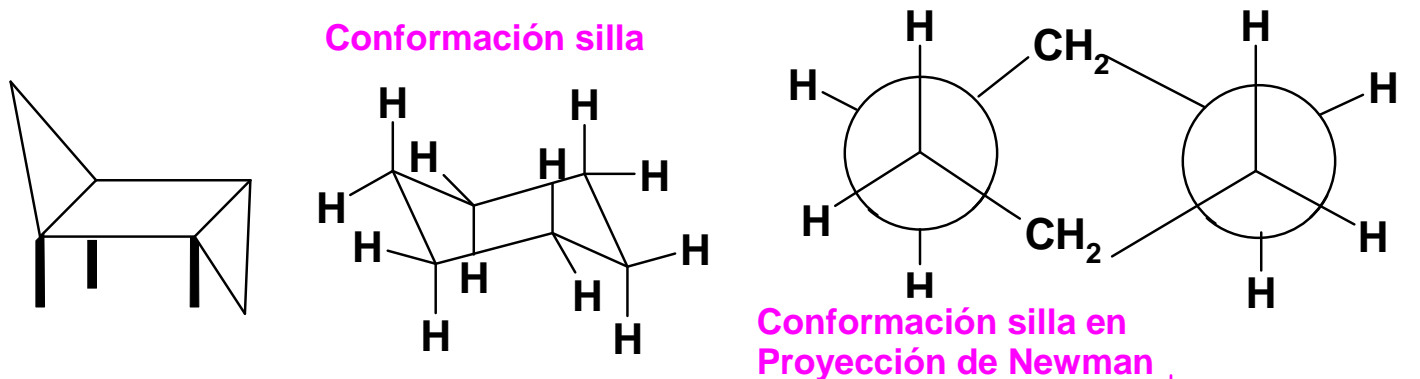


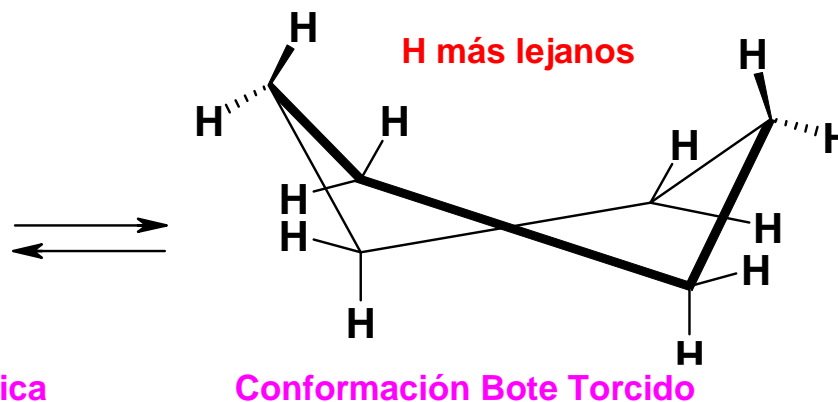
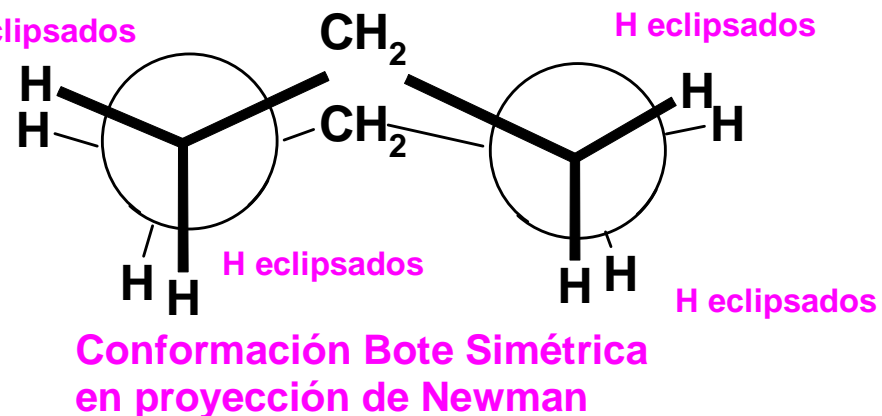
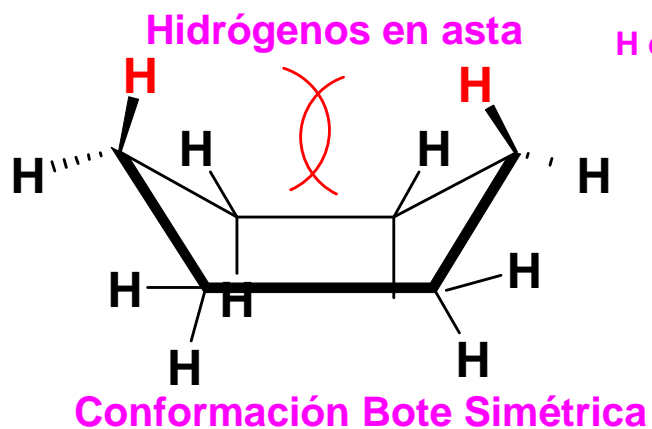
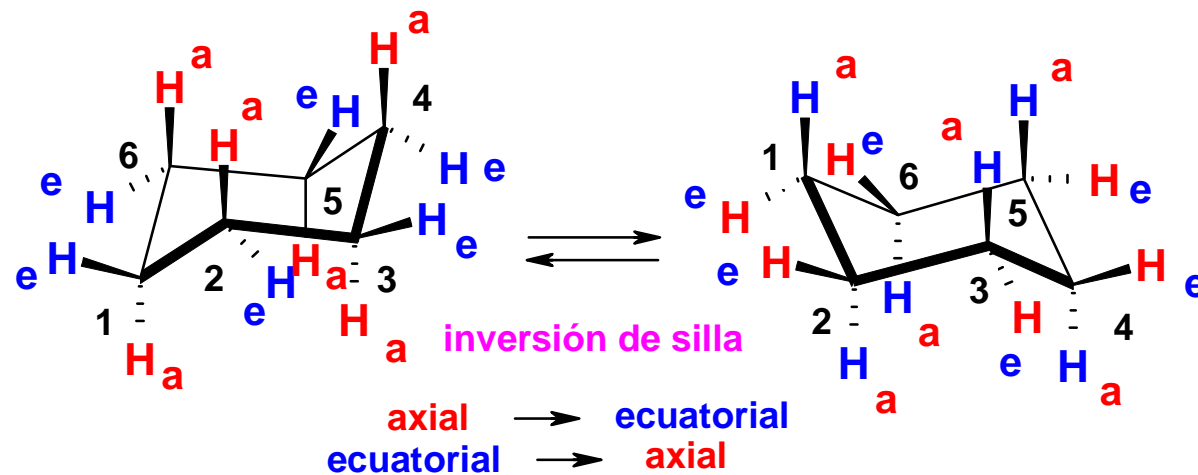
## Estructura y conformación del ciclopentano



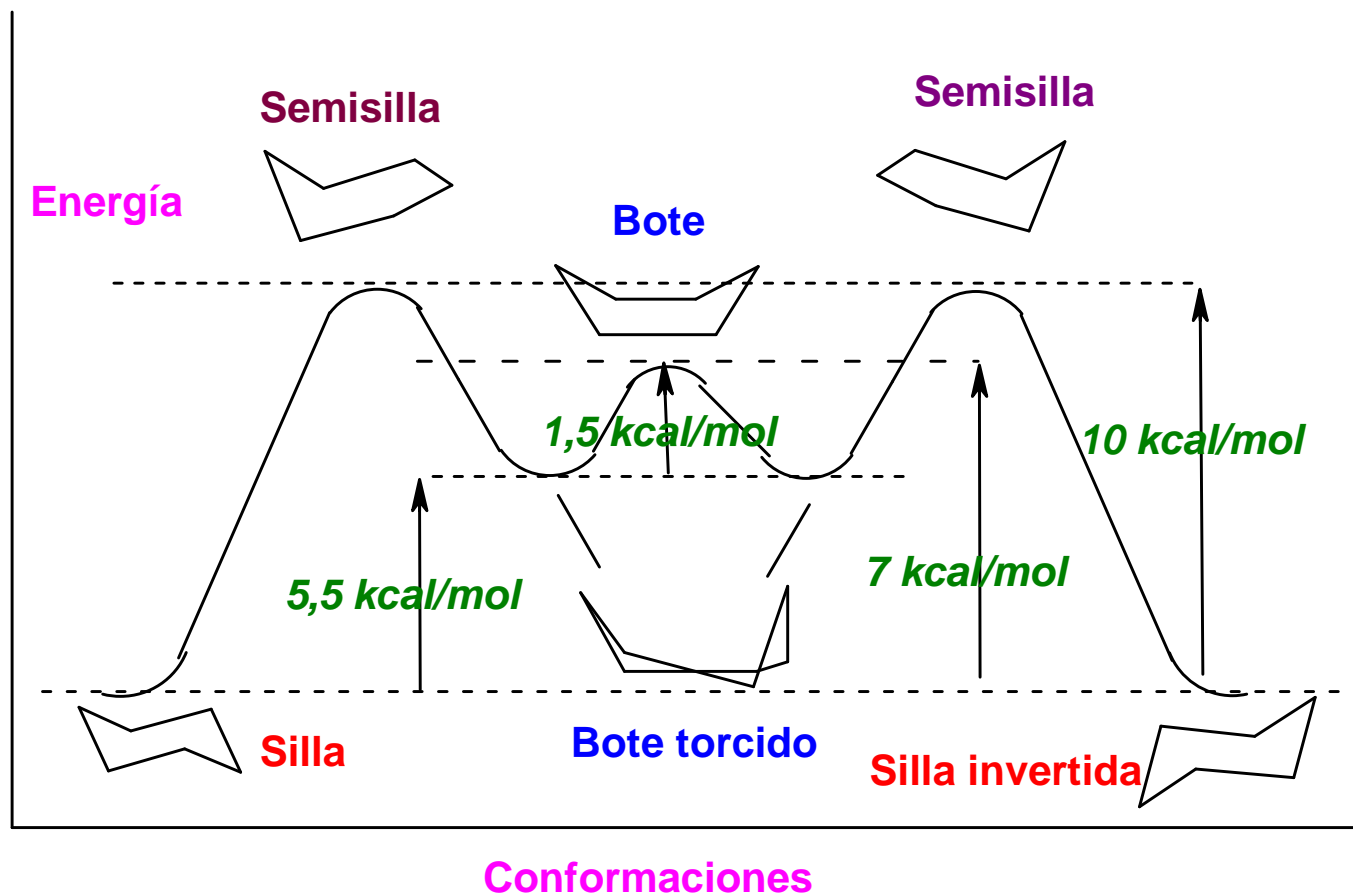
El ciclopentano muestra una baja tensión angular (6,5 kcal/mol) y no se hidrogena ni se abre por la acción de los hidrácidos ni los halógenos, tal como les ocurre al ciclopropano y ciclobutano.

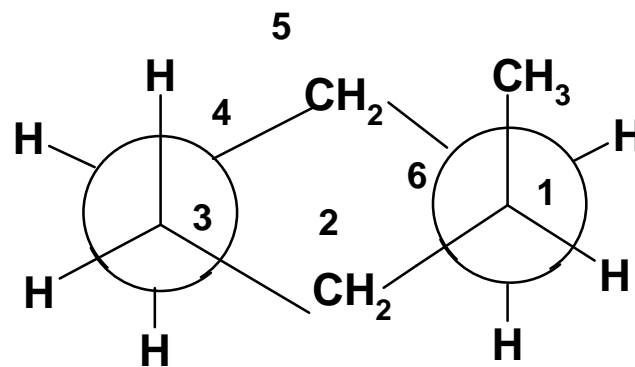
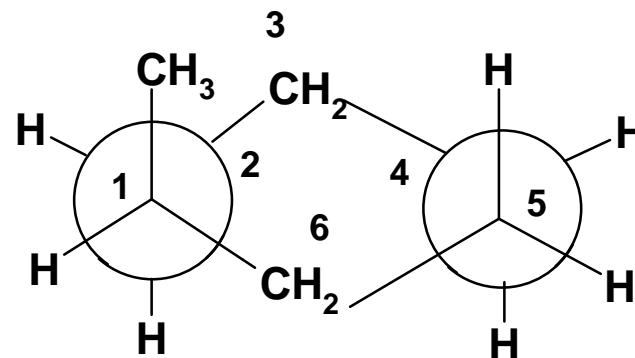
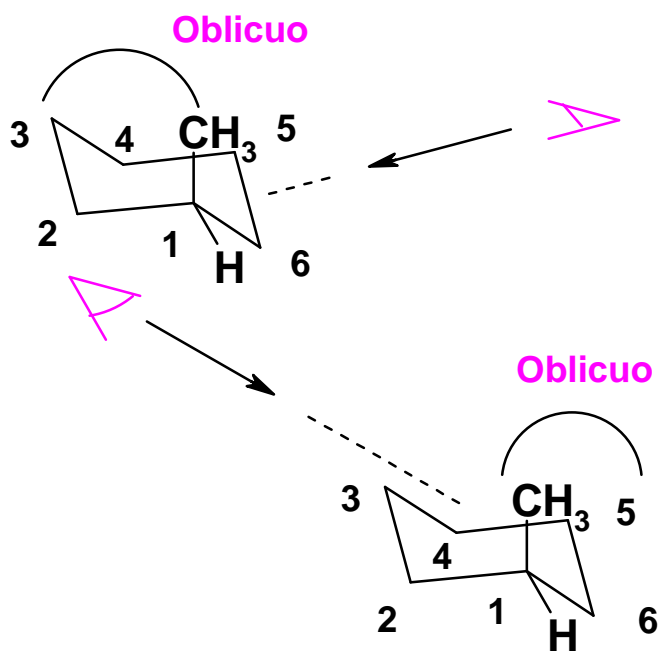
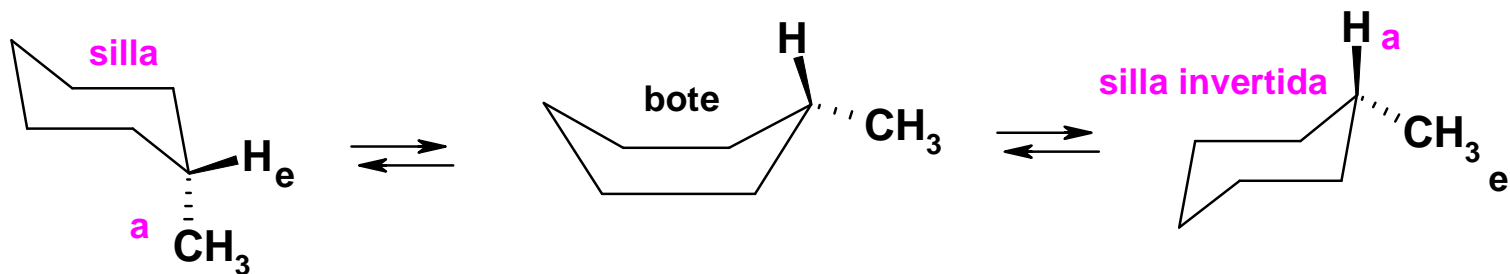
## Estructura y conformación del ciclohexano



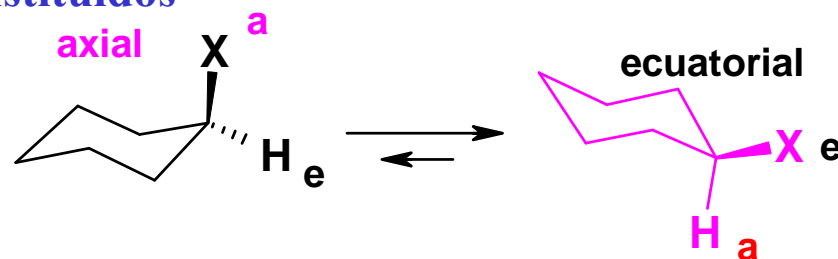






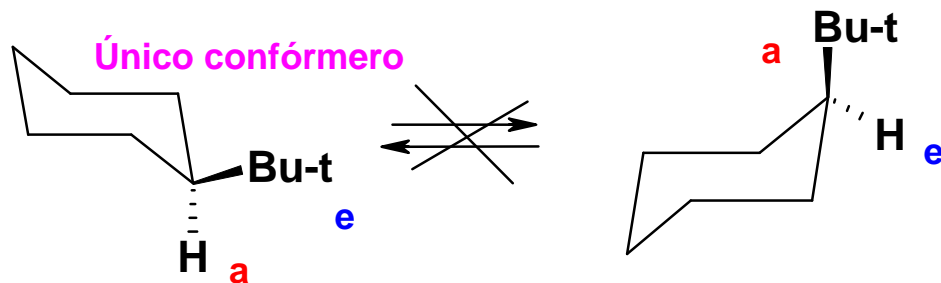


## Diferencias de energías entre las conformaciones axial y ecuatorial de varios ciclohexanos monosustituidos

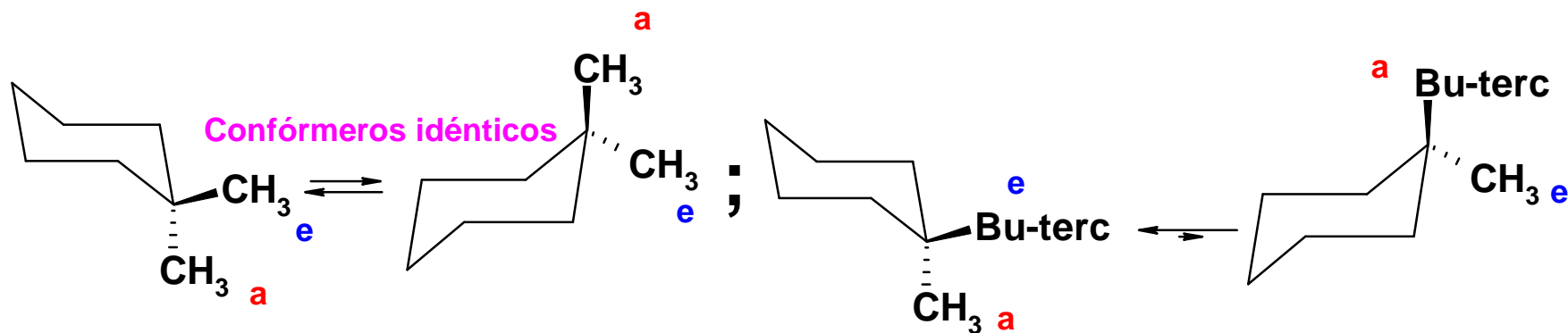


X	Kcal /mol	kJ/mol
-F	0, 2	0, 8
-CN	0, 2	0, 8
-Cl	0, 5	2, 1
-Br	0, 6	2, 5
-OH	1, 0	4, 1
-COOH	1, 4	5, 9
- CH <sub>3</sub>	1, 7	7, 1
- CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1, 8	7, 5
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2, 1	8, 8
- C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5, 4	23, 0

## Ciclohexanos disustituídos



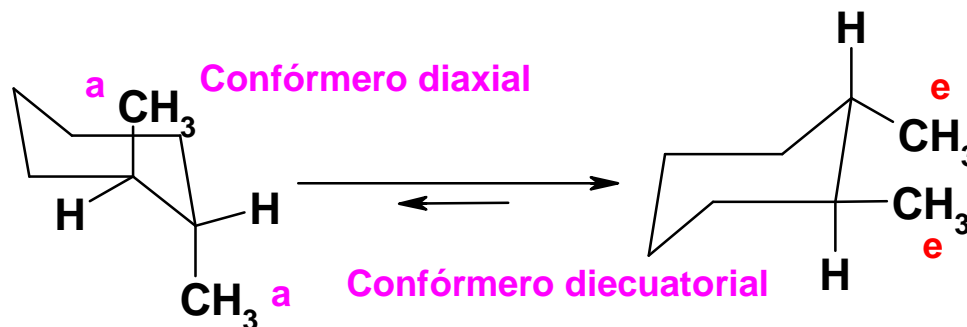
## Ciclohexanos disustituídos



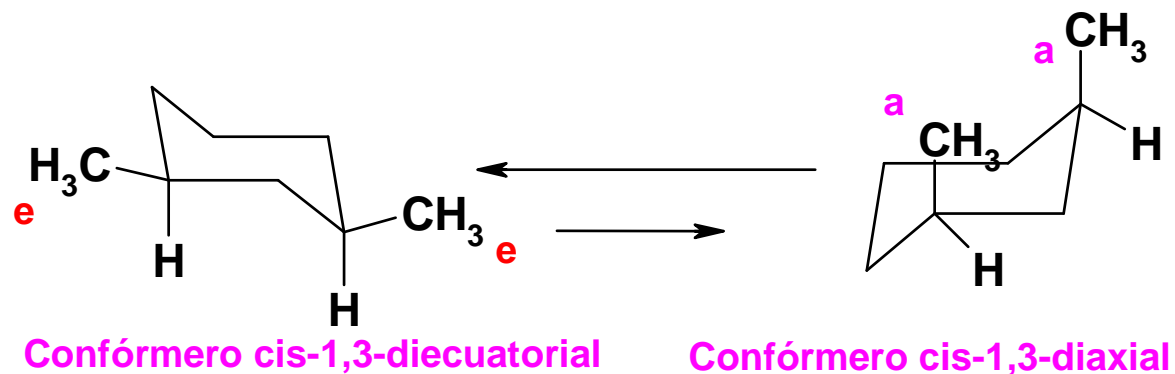
El cis-1,2-dimetil-ciclohexano tiene dos conformeros de idéntica energía:



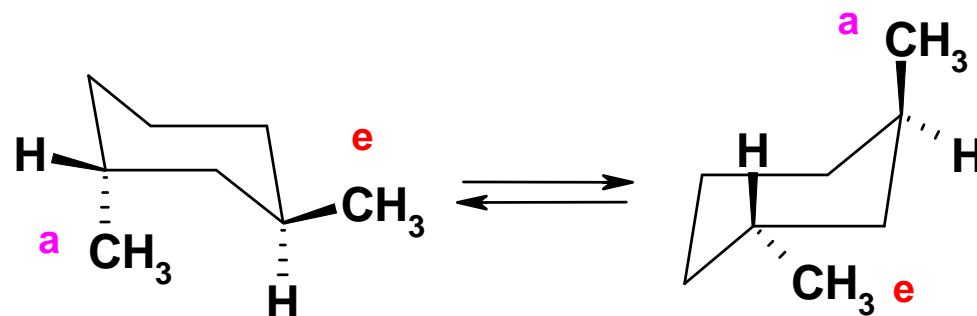
El trans-1,2-dimetil-ciclohexano existe en dos conforméromos de diferente energía, pues en uno de ellos los dos sustituyentes están axiales mientras que en el otro se disponen ecuatoriales:



El cis-1,3-dimetil-ciclohexano existe en dos conformaciones de diferente energía completamente similares al caso anterior:



El trans-1,3-dimetilciclohexano existe en dos conformaciones de idéntica energía igual que ocurría con el cis-1,2-dimetil-ciclohexano:



Finalmente, el cis-1,4-dimetil-ciclohexano existe como dos conforméromos de igual energía mientras que el trans-1,4-dimetil-ciclohexano existe como dos conforméromos de diferente energía, uno diaxial y otro diecuatorial:

