

ALCANOS-INTRODUCCION

- Los alcanos tienen baja reactividad, la más baja entre los compuestos orgánicos. De ahí surge su nombre en latín *parafinas* (en latín *parum* “ muy pequeño ” y *affinis* “ reactividad ”).
- C_nH_{2n+2} es la fórmula general de los hidrocarburos.
- Solo presentan enlaces σ .
- Si solo se diferencia en una unidad de $-CH_2-$ son compuestos de una serie homóloga.
- Pueden tener múltiples isómeros estructurales.

CARACTERISTICAS FISICAS

- Las propiedades físicas cambian en función del peso molecular.
- El punto de ebullición sube en función del peso molecular, hasta C₄ aparecen como gases.
- Los puntos de ebullición de los hidrocarburos ramificados son menores que los de los hidrocarburos lineales, a igual número de carbonos.
- Respecto al punto de fusión las moléculas redondeadas se empaquetan mejor que las lineales y tienen mayores puntos de fusión.

CARACTERISTICAS ESPECTROSCOPICAS

UV: No absorben

IR: C-H por debajo de 3000 cm^{-1}

$^1\text{H-RMN:}$ -CH₃ $\delta = 0.9\text{ ppm}$

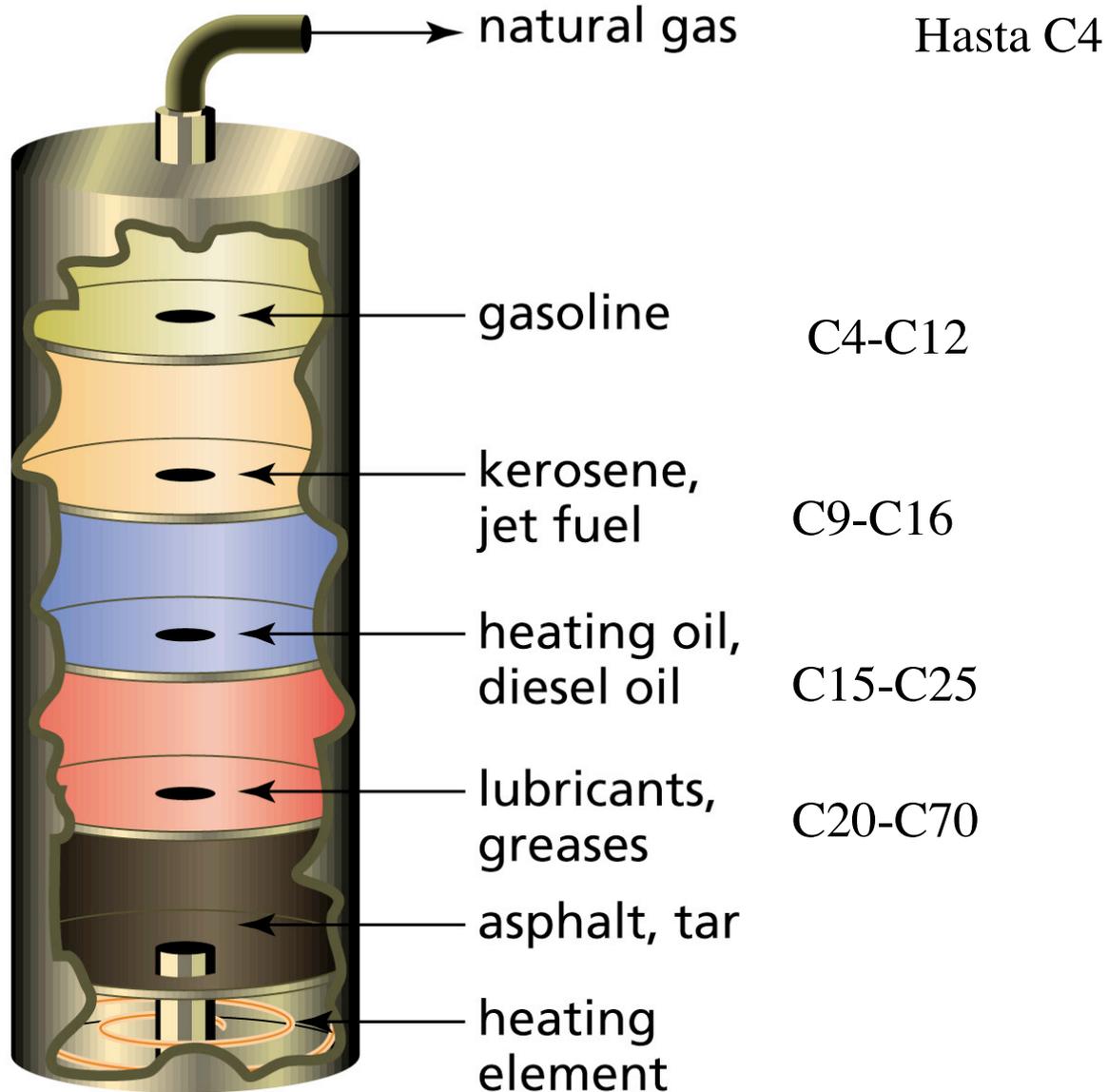
-CH₂- $\delta = 1.3\text{ ppm}$

-CH- $\delta = 1.4\text{ ppm}$

FUENTES DE ALCANOS Y CICLOALCANOS

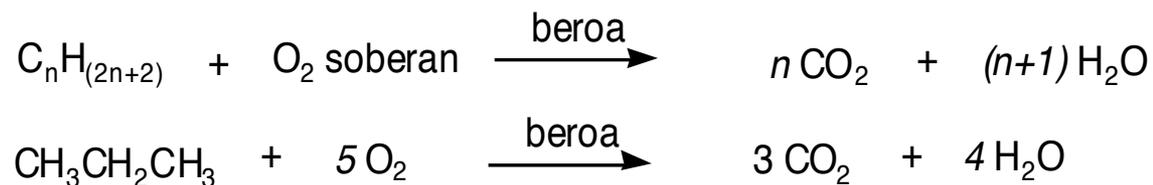
- Destilación del petróleo (destilación fraccionada+ cracking catalítico).
- Hidrogenación catalítica de alquenos y cicloalquenos.
- Acoplamiento C-C de haluros de alquilo.

El petróleo es una mezcla compleja de alcanos y cicloalcanos que puede separarse por destilación fraccionada.



REACCIONES DE ALCANOS: COMBUSTION

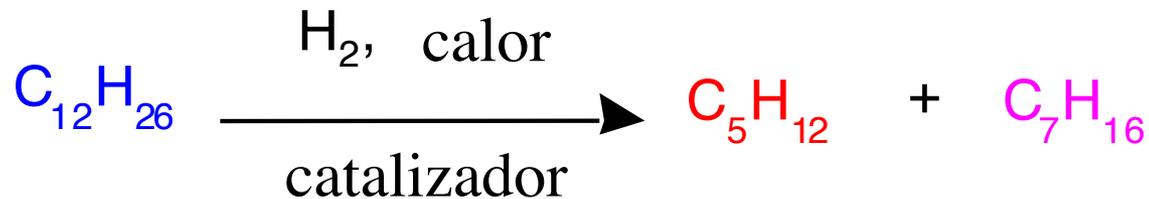
Cuando sucede una oxidación de elevada temperatura solemos decir que ha ocurrido una combustión, mediante esta reacción se libera dióxido de carbono y agua.. La reacción es exotérmica y se usa para liberar energía..



Cuando quemamos gasolina o fuel-oil contaminamos el aire y hacemos desaparecer materias primas valiosas.

REACCIONES DE ALCANOS: Cracking e hidrocracking

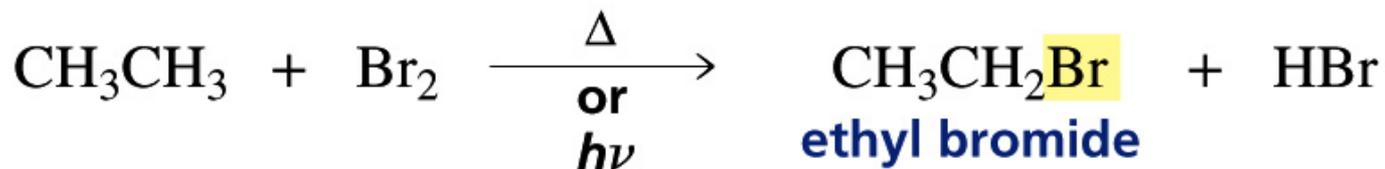
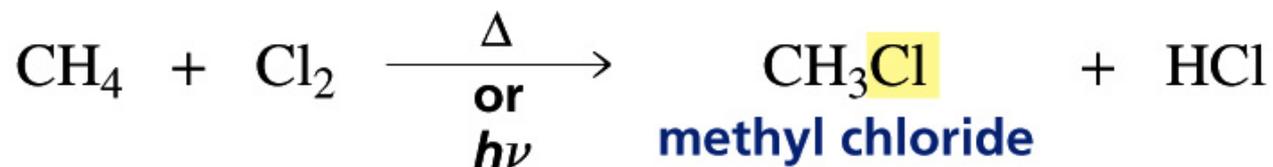
El cracking de alta temperatura en hidrocarburos de cadena larga genera hidrocarburos de cadena corta (alcanos y alquenos). La reacción se ajusta para obtener la mayor cantidad posible de gasolinas y combustibles. En los procesos de **Hidrocracking** se añade hidrógeno para obtener hidrocarburos saturados.



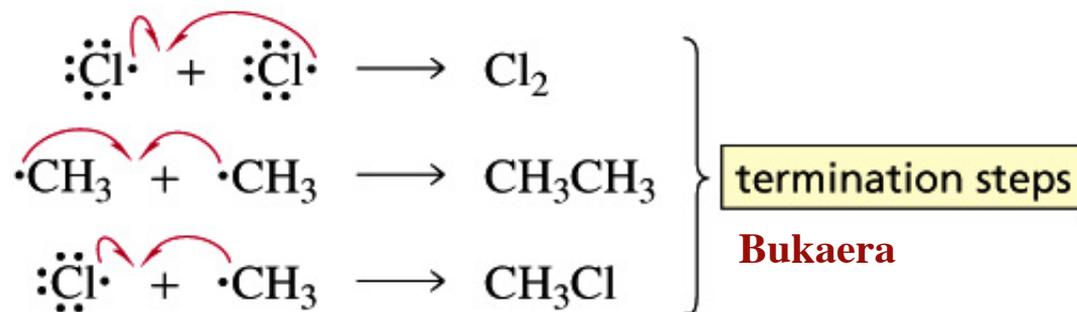
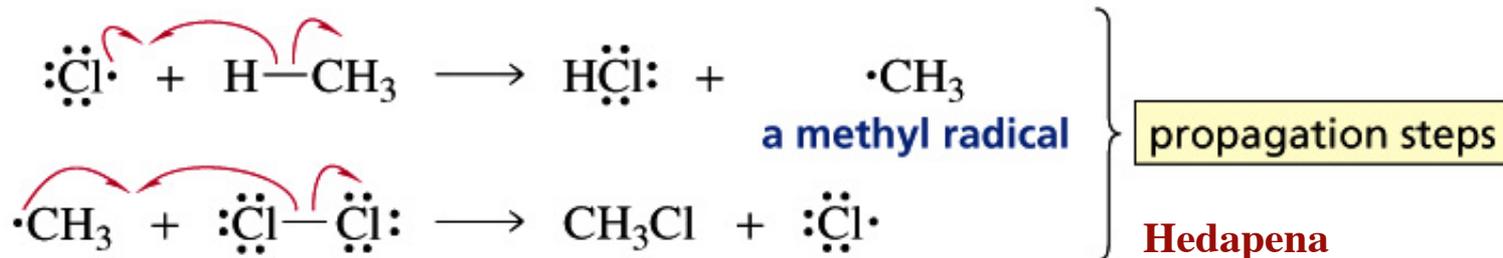
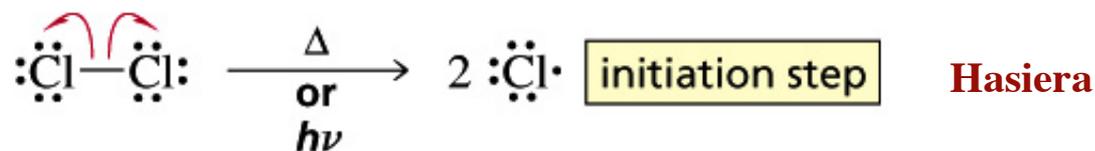
REACCIONES DE SUBSTITUCION

Los alcanos poseen enlaces σ fuertes y baja reactividad.

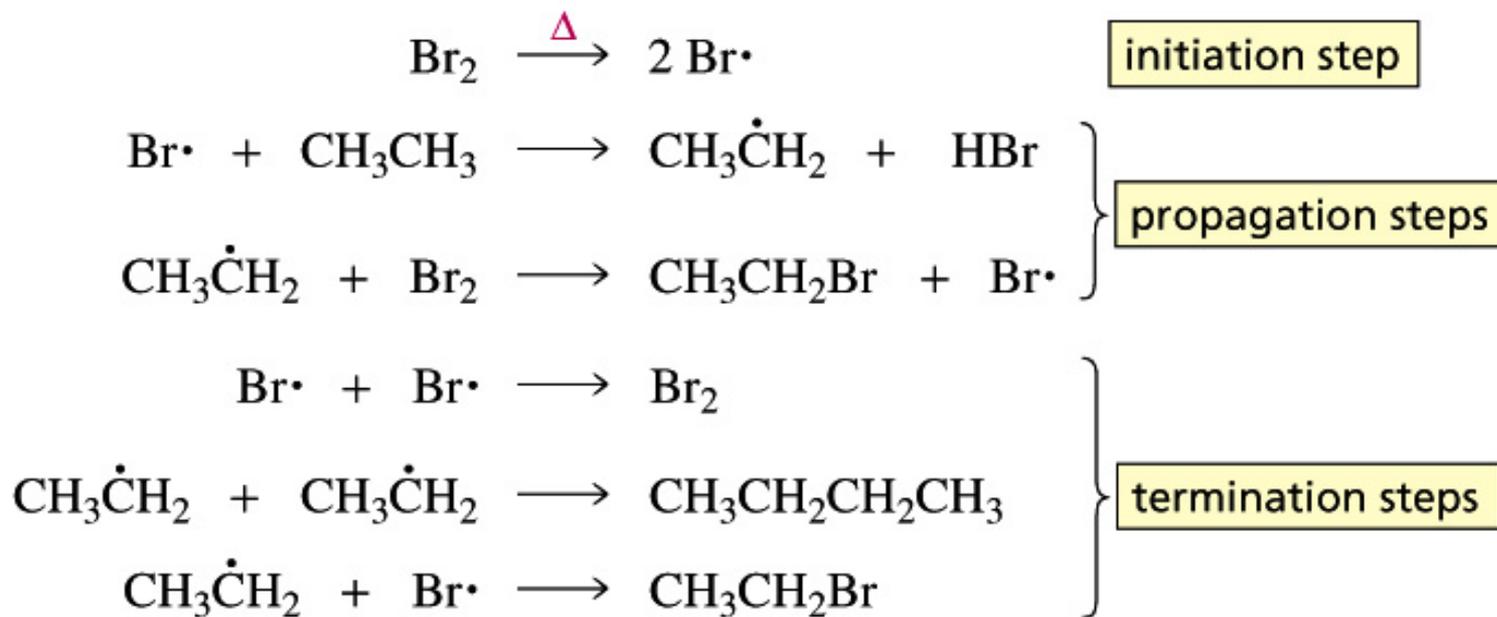
Pero pueden reaccionar con Cl_2 y Br_2



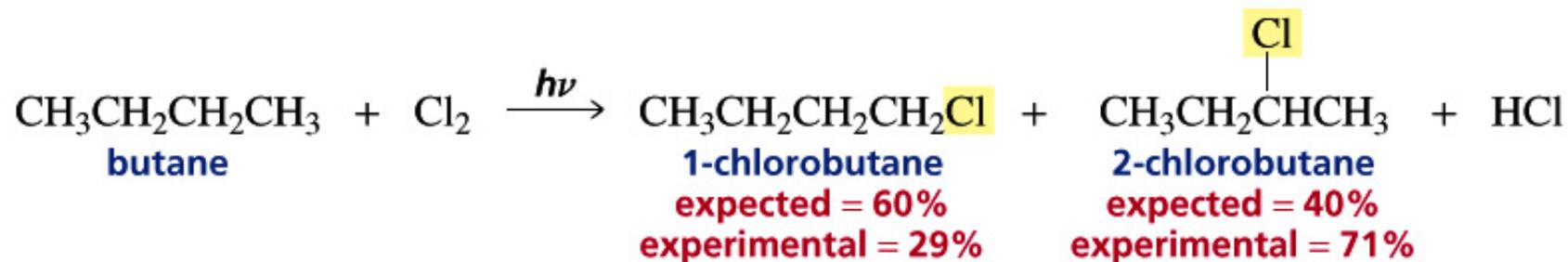
Mecanismo radicalario en la monocloración del metano



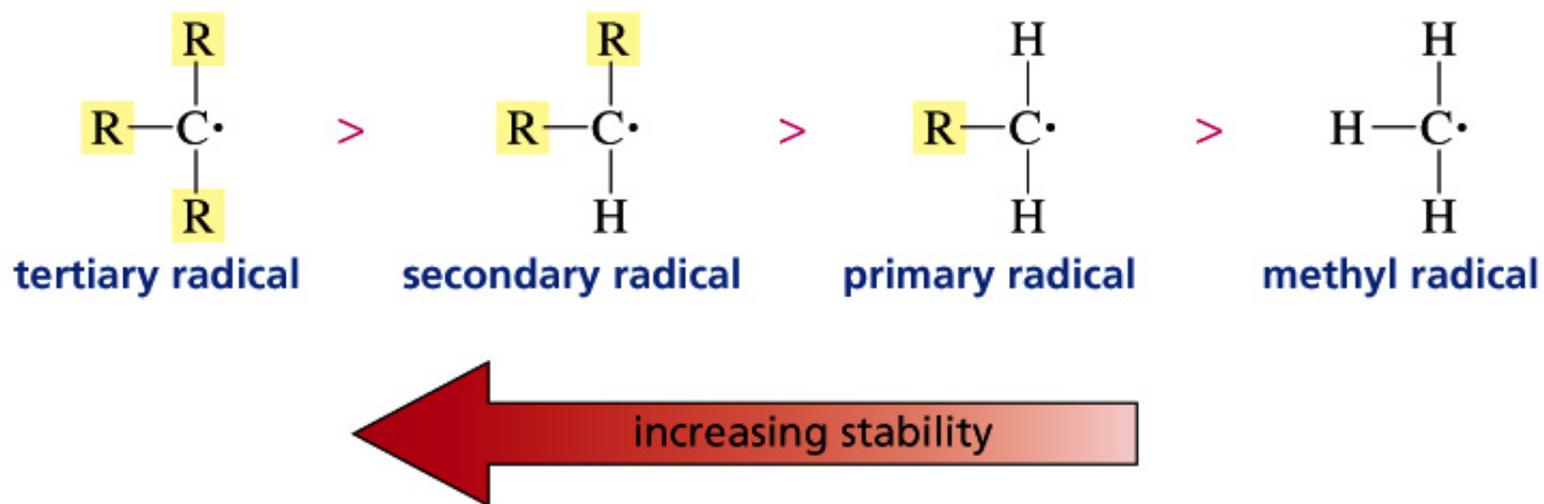
Mecanismo radicalario en la monobromación del etano

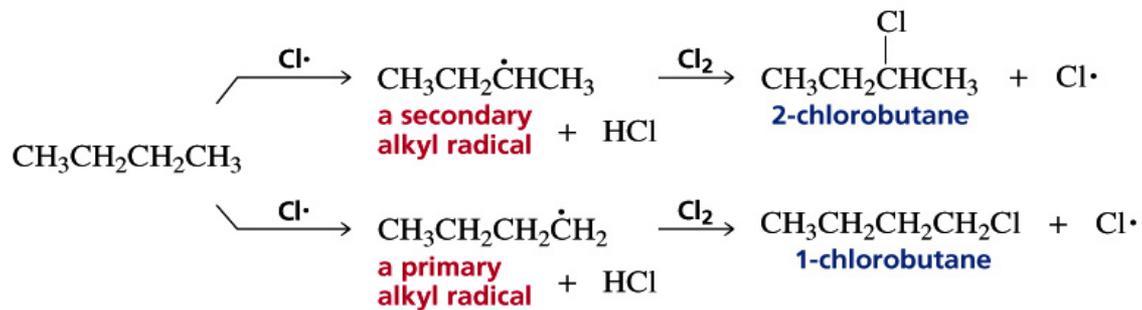


Los factores que influyen en los resultados



Alkilo erradikalen egonkortasun erlatiboa





Cl erradikalarekin erreakzionatuz sortzen diren alkilo erradikalen osaketa abiadura erlatiboa

tertiary > secondary > primary
 5.0 3.8 1.0



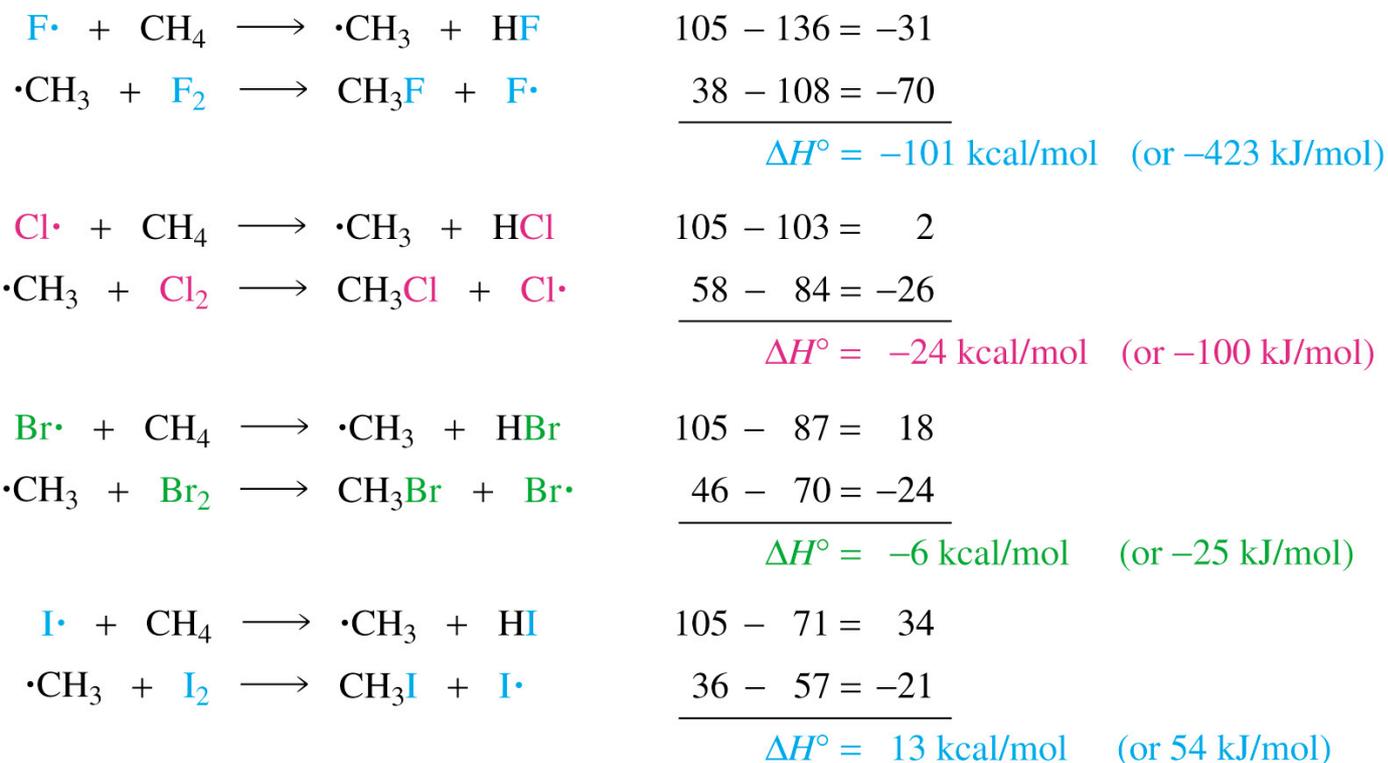
El radical Bromo es más estable que el Cloro y por eso es más selectivo.

relative rates of radical formation by a bromine radical at 125 °C

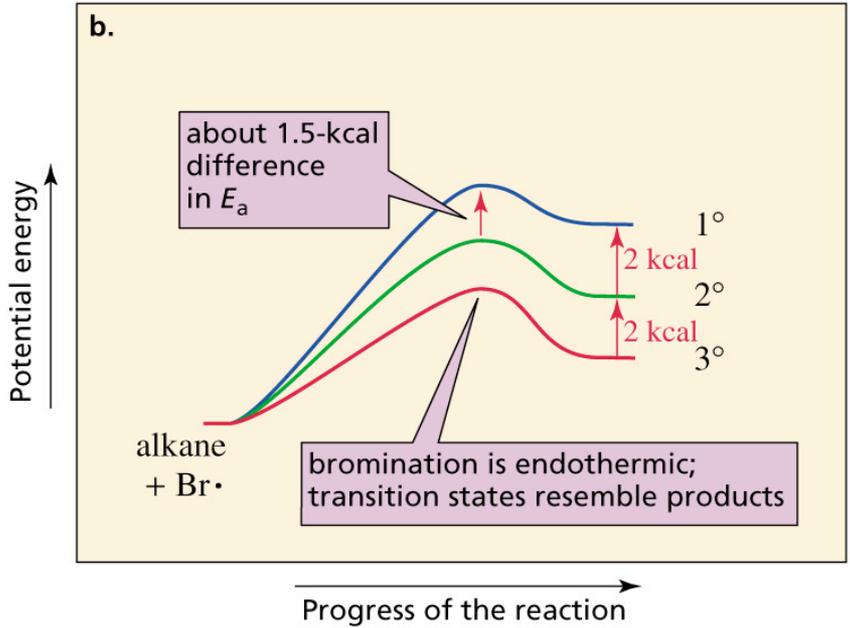
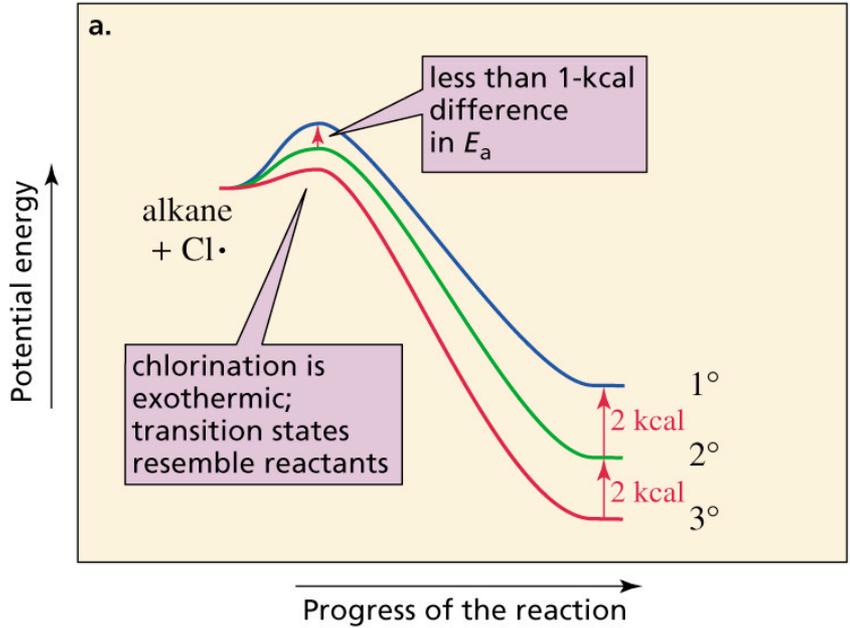
tertiary > secondary > primary
1600 82 1



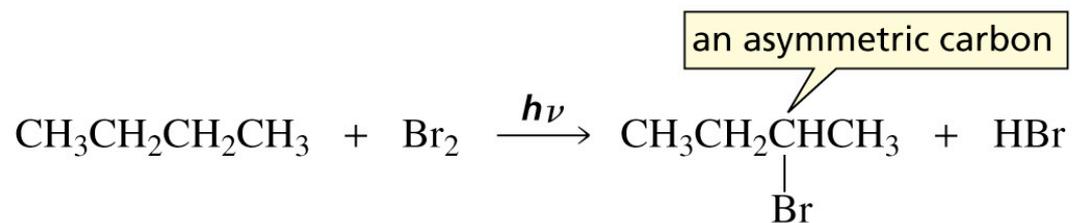
La cloración y bromación de alcanos sucede espontáneamente, no así la fluoración (explosiva) o la iodación (endotérmica)



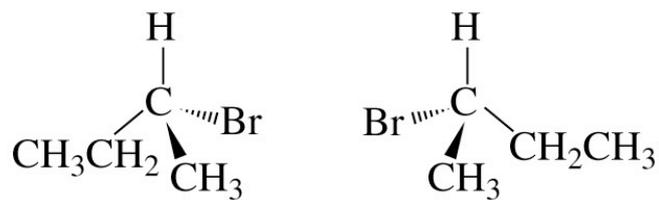
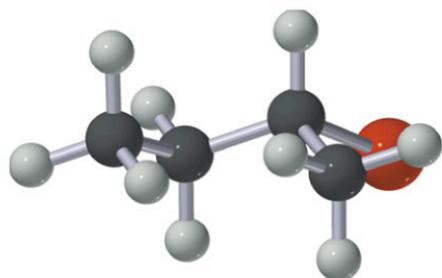
¿Por qué son diferentes la cloración y la bromación radicalarias?



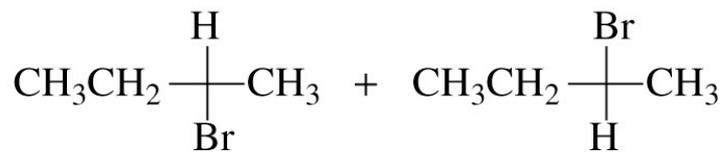
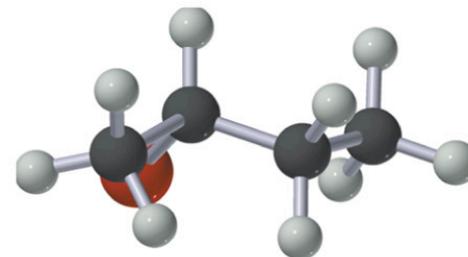
Estereoquímica de la sustitución radicalaria



configuration of the products

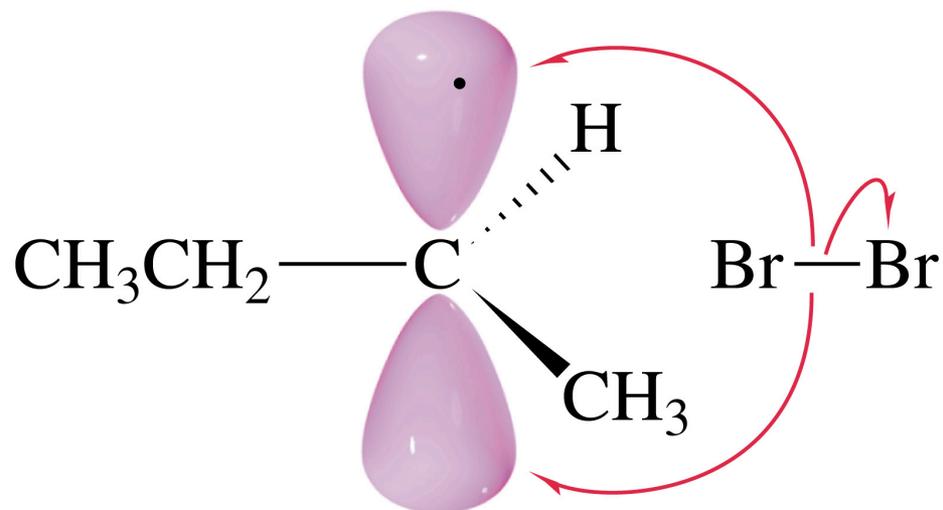


a pair of enantiomers
perspective formulas



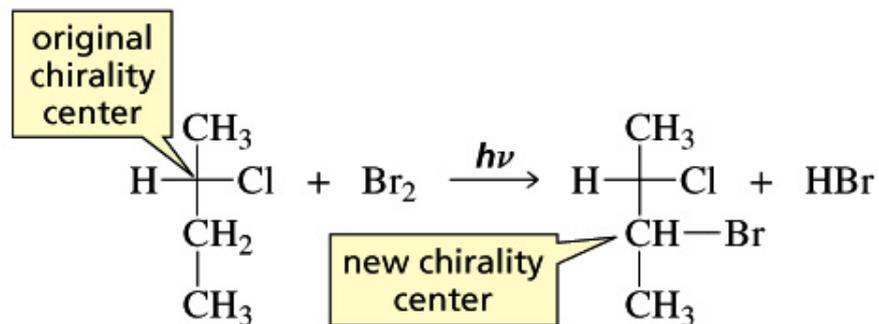
a pair of enantiomers
Fischer projections

¿Por qué se forman los dos enantiómeros?



a radical intermediate

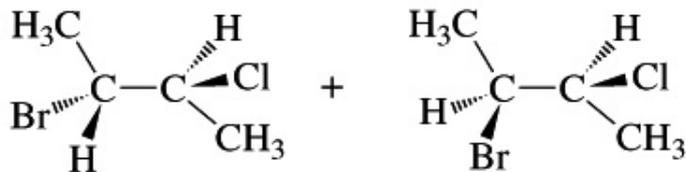
¿Qué ocurre si previamente tenemos un carbono asimétrico?



stereochemistry of the product

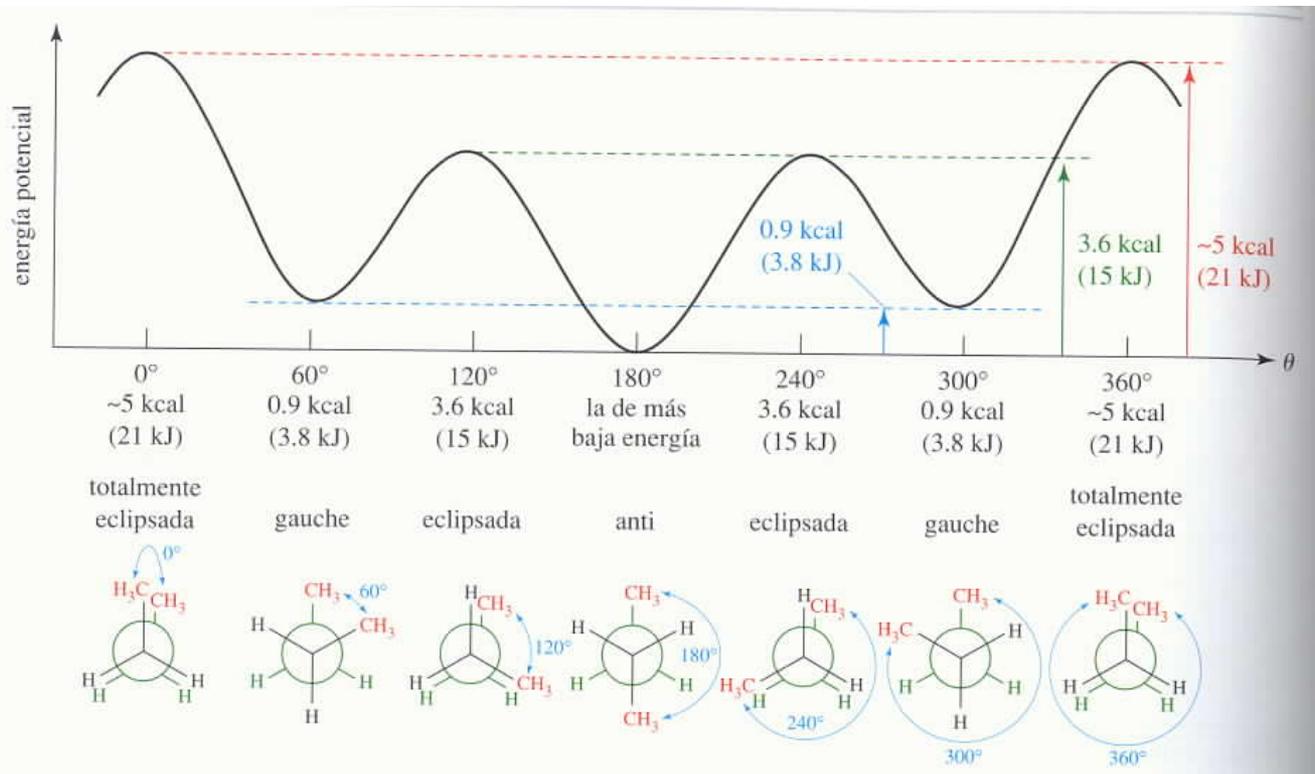


a pair of diastereomers
Fischer projections

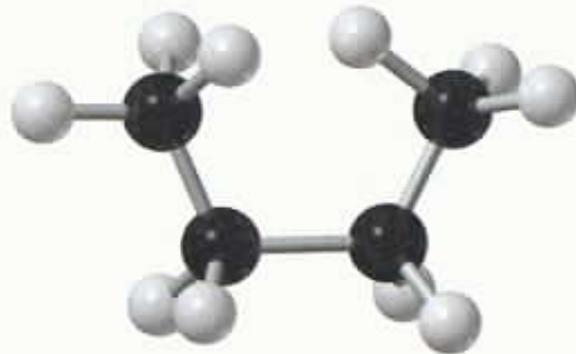
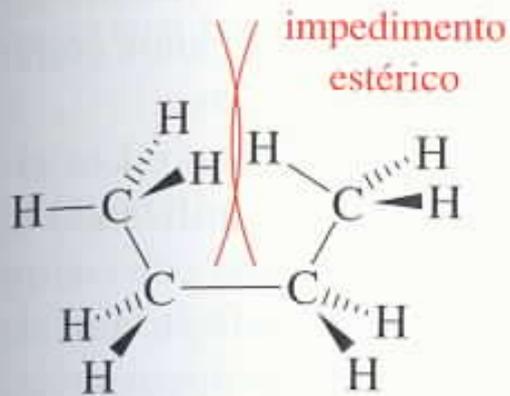


a pair of diastereomers
perspective formulas

Análisis conformacional del butano

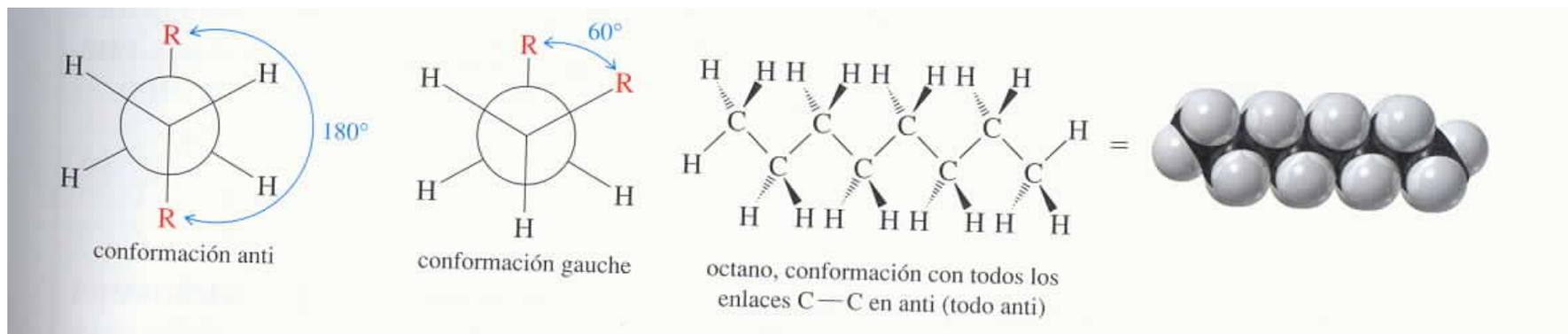


Impedimento estérico



conformación totalmente eclipsada del butano

Conformaciones anti y gauche



CICLOALCANOS

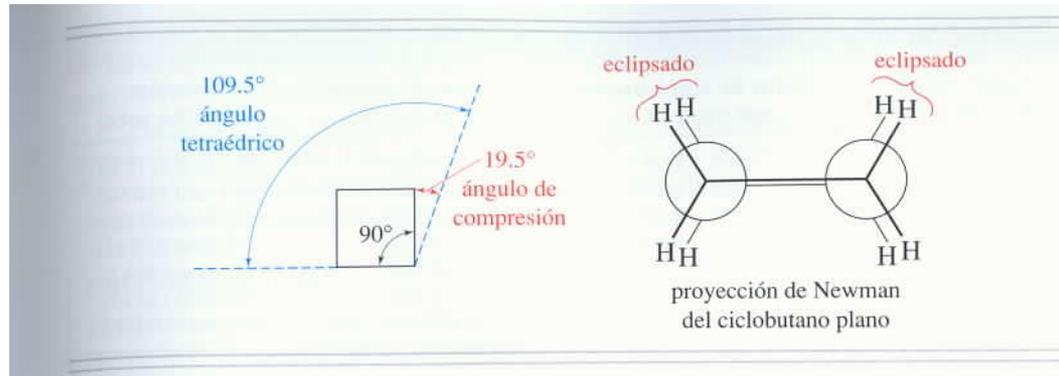
- Poseen ciclos formados por enlaces C-C. La fórmula general es C_nH_{2n}
- Se nombran como los alcanos precedidos de prefijo *ciclo*.
- Tienen propiedades físicas similares a los alcanos ramificados.
- Las reacciones son las de los alcanos: combustiones y halogenaciones radicalarias.

Estabilidad de ciclos: tensión de anillo

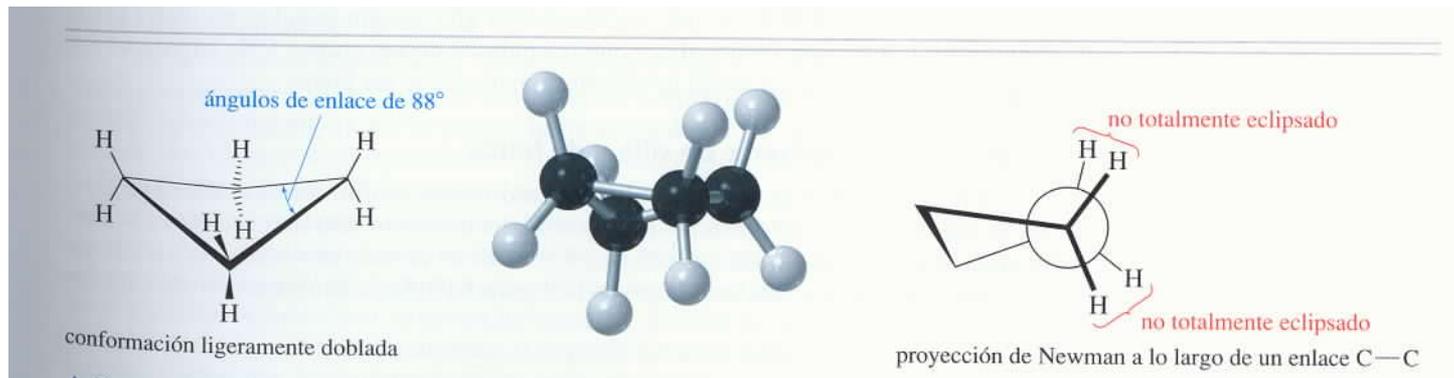
Debido a la geometría, en los ciclos pequeños los ángulos de enlace distan de los 109.5° . Debido a esto la superposición orbitalica no es la adecuada y los cicloalcanos soportan una **tensión angular (tensión de Baeyer)**.

Además algunos enlaces C-H aparecen eclipsados, por ejemplo en el Ciclobutano, y para aliviar la tensión el ciclo se deforma apareciendo una **tensión de anillo**.

Conformación plana del ciclobutano



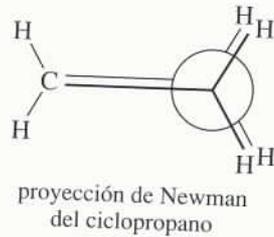
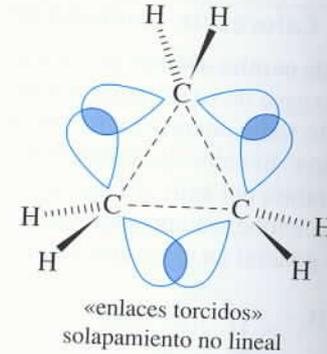
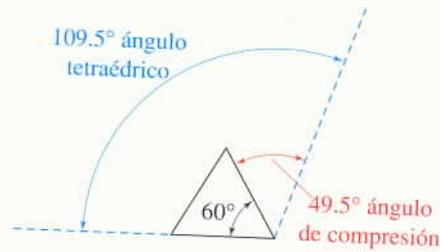
Conformación girada



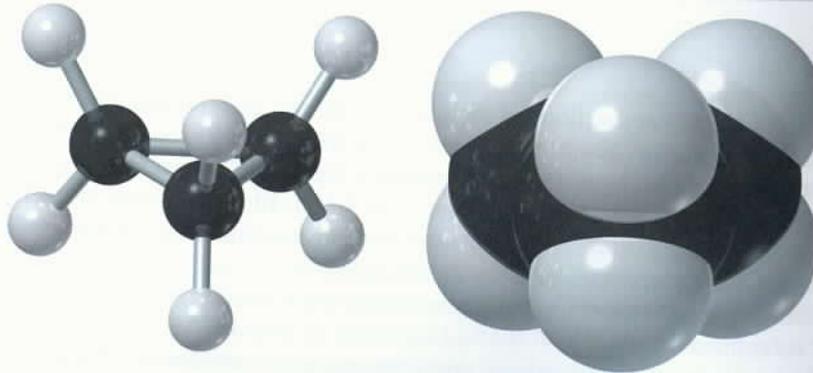
Tensión del anillo en el ciclopropano

► **Figura 3.15**

Tensión de anillo en el ciclopropano. Los ángulos de enlace se han comprimido hasta 60° , en lugar de 109.5° de los ángulos de enlace correspondientes a la hibridación sp^3 de los átomos de carbono. Esta severa tensión angular da lugar a un solapamiento no lineal de los orbitales sp^3 y forma «enlaces torcidos».



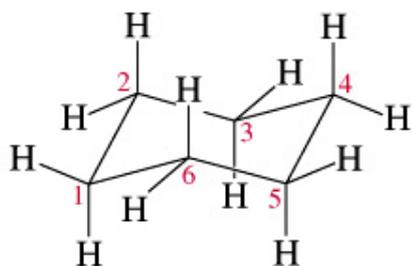
proyección de Newman del ciclopropano



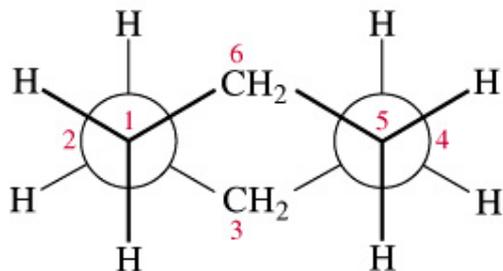
▲ **Figura 3.16**

Tensión torsional en el ciclopropano. Todos los enlaces carbono-carbono están eclipsados, generando una tensión torsional que contribuye a la tensión total del anillo.

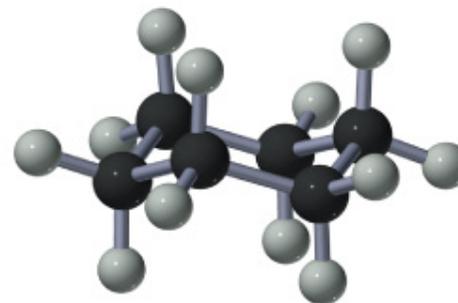
La conformación sin tensiones en el ciclohexano: conformación de silla



chair conformer of
cyclohexane



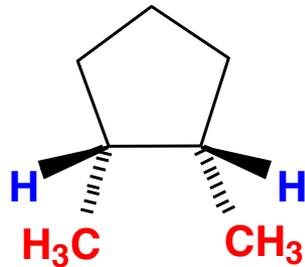
Newman projection of
the chair conformer



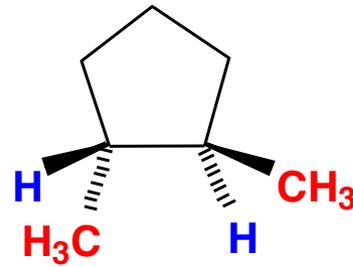
ball-and-stick model of the
chair conformer of cyclohexane

ISOMERÍA CIS-TRANS EN CICLOALCANOS

Los cicloalcanos pequeños se comportan como alquenos debido a la rigidez que les confiere el doble enlace. Los cicloalcanos tienen dos caras. Si ambos sustituyentes están en el mismo lado decimos que la configuración es **cis**, si están en caras opuestas entonces están en **trans**, Estos dos isómeros geométricos no se pueden interconvertir sin romper un enlace.



cis-1,2-dimetilciclopentano



trans-1,2-dimetilciclopentano

REACCIONES DEL CICLOPROPANO

