

TEMA 3: alcanos y cicloalcanos.

Concepto general d isomeria. Isomeria estructural.

Isómeros estructurales son moléculas q poseen la misma fórmula molecular xo distintas conexiones entre los átomos.

Los alcanos con $n \geq 4$ tienen varios isómeros estructurales. Xa $n=5$ hay 3 isómeros, xa $n=6$ hay 5 y xa $n=7$ hay 9.

Propiedades físicas d los alcanos.

En la serie homóloga d los alcanos y a T° ambiente, los q tienen n entre 1 y 4 son gaseosos, con n entre 5 y 13 son líquidos y a partir d 14 son sólidos.

La disposición es en zigzag y los átomos d C son tetraédricos, con hibridación sp^3 y ángulo d $109,5^\circ$.

La longitud d enlace C-C es 1,54 Å y la dl C-H es 1,10 Å.

Fuerzas d unión d los alcanos.

Las moléculas ejercen fuerzas d atracción sobre otras moléculas, llamadas fuerzas intermoleculares. Estas pueden ser coulombicas, las cuales contienen las d tipo iónico y las dipolares, q incluyen los puentes d H. Tbien se dan las fuerzas d Van der Waals, q incluyen las fuerzas d London.

-Fuerzas iónicas: son fuerzas d atracción entre iones y son las responsables d q las sales se mantengan ordenadas en una red cristalina. muchas moléculas orgánicas se encuentran sólidas como cristales.

-Fuerzas dipolares: se da en moléculas no iónicas, xo si polares.

-Van der Waals: el movimiento d unas moléculas influye en las vecinas, las cuales adaptan sus movimientos xa estar lo + separados posible. Así la densidad d carga en la molécula pierde homogeneidad y se forman dipolos instantáneos generando unas fuerzas d atracción llamadas fuerzas d London, + débiles q las iónicas y dipolares.

Si las fuerzas intermoleculares son intensas, aumentan los puntos d fusión y ebullición. Y cuantos mas e- y mas peso molecular tenga una molécula, + importantes serán las fuerzas d London. Aunq si los alcanos son ramificados esto no será válido, ya q estos tendrán - superficie d contacto x lo q serán - efectivas. D esta forma cnt mas esférica sea una molécula, menores serán sus puntos d fusión y ebullición.

Fuerza d enlace en los alcanos.

Las fuerzas d enlace en los alcanos varía con la estructura: cnt mas sustituidos estén los C decrece la energía d enlace C-H y aumenta la estabilidad d los radicales formados, basándose en la estructura d los R alquilo y la hiperconjugación.

Estructura d los radicales alquilo.

El C con hibridación sp^3 d un alcano, cnd se convierte en radical pasa a tener hibridación sp^2 , con el e- desapareado situado en el orbital p.

Los + estables son los radicales alquilo terciarios y el - es el radical metilo, debido a la disminución de las interacciones estéricas cuando el sistema se hace plano.

Hiperconjugación.

Es una deslocalización de un e⁻, a la cual un enlace sigma C-H se solapa con un orbital vecino p, característico de un centro radicalario.

Las posibilidades de hiperconjugación aumentan a medida que se sustituyen H del C radicalario: + sustituido + hiperconjugación.

Fuente de los alcanos: el petróleo.

El petróleo es un producto de la degradación de la materia orgánica que vivió hace millones de años. El crudo es un líquido oscuro y viscoso formado por una mezcla de hidrocarburos, principalmente alcanos lineales, algunos ramificados, y cantidades variables de aromáticos.

La destilación se usa para dividir el petróleo en fracciones según su peso molecular. Solo un 15-30% del petróleo contiene la fracción con hidrocarburos de entre 4 y 12 C (con los que se obtienen la gasolina), a lo que hay que modificar la naturaleza de otras fracciones mediante:

-Pirolisis: a altas T^{as} los enlaces C-C y C-H se rompen y en ausencia de O₂ los radicales resultantes se unen entre sí formando nuevos alcanos y abstraer H formando alquenos. Así se forman mezclas muy complejas de alcanos y alquenos. Para restringir el tamaño de los hidrocarburos formados se usan catalizadores como las zeolitas.

-Craqueo: es la pirolisis de una mezcla de hidrocarburos pesados procedente del petróleo para obtenerlos de menor tamaño o para usarlos como gasolina.

-Reformado: un hidrocarburo se reforma para conseguir otro.

Reacciones de los alcanos: combustión y halogenación.

-Combustión: reacción química con el O₂, normalmente a alta T^a, en la que un alcano se convierte en CO₂ y H₂O. Esta es muy favorecida. Los calores de combustión aumentan en la serie homóloga. $2C_nH_{2n+2} + (3n+1)O_2 \rightarrow 2nCO_2 + (2n+2)H_2O + \text{calor}$.

-Halogenación: reacción de sustitución homolítica y exotérmica. Su energía de activación es muy alta y no es espontánea. Alcano + Halógeno Halóalcano.

El mecanismo es radicalario y se divide en 3 etapas: iniciación (el Cl₂ se descompone homolíticamente en 2 radicales Cl[•]); propagación (el radical Cl[•] reacciona con el metano y forma un radical metilo[•] y HCl; el radical metilo reacciona con una molécula de Cl₂ y produce clorometano y un nuevo radical Cl[•]) y terminación (la reacción termina al combinarse dos radicales Cl[•], al unirse el radical Cl[•] al CH₃, o dos radicales metilo produciendo etano. También se puede formar di- tri- y tetraclorometano).

Es difícil controlar el producto que se forma, a lo que hay que poner mucho exceso de CH₄, así la concentración de radicales era baja y entonces la probabilidad de que se encuentren 2 radicales y a tanto se termine la cadena será también baja.

Concepto de conformación. Barreras rotacionales.

Las barreras de energía a la rotación alrededor de un enlace sencillo son de unas cuantas kcal/mol, de forma que a temperatura ambiente las moléculas tienen suficiente energía para superarla. Las moléculas que solo difieren en la posición debida a la rotación alrededor de un enlace sencillo son los isómeros conformacionales o conformeros.

Por ejemplo en la molécula de **etano** se pueden imaginar 2 conformaciones extremas de un metilo respecto de otro, debido a la rotación alrededor del simple enlace C-C. Las distintas posiciones de los **H** adyacentes tienen distinta energía y las **repulsiones** entre las nubes electrónicas de la molécula. Las de **mayor** energía son las **eclipsadas** y las de **menor** son las **alternadas**.

Proyección de Newman: se mira la molécula desde sus extremos, en la dirección del enlace C-C. El ángulo diedro (ϕ) del enlace C-H anterior y posterior varía de 0 a 360° , a medida que va girando un metilo. Si partimos de 0 en una posición **eclipsada**, al girar 60° pasaría a una conformación **alternada**, a los 120° **eclipsada**, a los 180° **alternada**. La energía varía según el ángulo, de manera sinusoidal, con **3 máximos** y **3 mínimos**.

En las conformaciones eclipsadas la repulsión electrónica es máxima, y tanto su energía es mayor. La energía necesaria para pasar de una a la otra es la **barrera rotacional**. En el etano la barrera rotacional es de 2,8 kcal/mol.

Análisis conformacional del propano y el butano.

Existe un grupo **metilo** que supone un **impedimento estérico** producido por las interacciones H-CH₃ (que son más altas que las interacciones H-H del etano), por lo que la barrera rotacional es mayor que en el etano (3,4 kcal/mol).

En el análisis conformacional del butano hay **+ de 1** conformación alternada y eclipsada, ya que la posición relativa entre los dos metilos sustituyentes dan lugar a conformaciones con distinta energía. En las **eclipsadas** la más energética es la que **enfrenta** a los 2 grupos metilo. En las **alternadas** se distinguen la posición **ANTI** (con los metilos más alejados) y la posición **GAUCHE** (con los dos metilos más cercanos); esta última es la más energética de las alternadas.

Cicloalcanos.

Poseen **isomería CIS-TRANS** cuando llevan sustituyentes en 2 C distintos, como en el cis o trans 1,2-dimetilciclopropano.

Tensión de anillo.

La geometría tetraédrica del C en **sp³**, con un ángulo de enlace de **$109,5^\circ$** hace muy difícil obtener un anillo de **3 o 4 C**, que son los **+ inestables** debido a la tensión. Los de **5 y 6** tienen pocas tensiones y son los **+ comunes**. Los de **7 a 12 C** tienen **cierta** tensión, y los de **13 o +** están **libres** de tensiones.

Los factores implicados en la estabilidad son la tensión del **ángulo** de enlace, la tensión de **eclipsamiento**, la interacción **gauche** y la tensión **transanular** (causada por el impedimento estérico entre los H del anillo).

Estructura del ciclopropano.

Es **triangular, plano** y con ángulos de enlace C-C de **60°** , muy distintos a los $109,5^\circ$ del ángulo tetraédrico y los enlaces se **curvan** para cerrar el ciclo. Los H están en posiciones **eclipsadas**. Es estable que 3 grupos metílenos ya que el enlace C-C debe curvarse lo suficiente para permitir el solapamiento. Por todo esto los enlaces C-C son débiles y se producen reacciones de **apertura** del anillo.

Conformaciones del ciclobutano y del ciclopentano.

El **ciclobutano** muestra estructura **plegada**, y tiene un ángulo de tensión de **26°** . Al no ser plano puede pasar de

una posición plegada a otra mediante **inversion**, liberando parte de la tensión producida por el eclipsamiento de los 8 H. Hay - tensión en el ciclopropano, por lo que el solapamiento solo es posible mediante enlaces **curvados** y lleva a cabo procesos de **apertura**. La energía de enlace C-C es de 63 kcal/mol. reactivo que el ciclopropano.

En el **ciclopentano** el anillo se pliega para reducir las interacciones H-H **eclipsadas**, aunque esto aumenta la **tensión angular**. Ambos factores intervienen en la conformación de menor energía. Hay 2 conformaciones plegadas del ciclopentano: **sobre y media silla**, con **poca diferencia** de energía entre ellas y con **baja** energía de **activación**. La **tensión de anillo** es **baja** por lo que no se descompone al calentar, ni se hidrogena a propano.

Conformaciones del ciclohexano.

Su conformación no es plana, sino en forma de **silla** para evitar los eclipsamientos. Los **ángulos de enlace** están próximos al **tetraédrico**. Y en proyección de Newman (a lo largo de un enlace C-C) se tienen disposiciones **alternadas**. Todos los metilenos están en posición **gauche**, lo que genera una pequeña tensión; no es posible el conformero anti.

La conformación en **bote** es menos estable debido al **eclipsamiento** en los H de la base, y por la tensión **transanular** entre los 2 H del interior.

La conformación de **bote torcido** estabiliza la molécula respecto a la de bote, al eliminar parte de las tensiones **transanulares**.

Se distinguen las posiciones **axiales** (líneas verticales, hacia abajo en el C1), paralelas al eje de la molécula, y las posiciones **ecuatoriales**, ligeramente en ángulo con la horizontal, y mirando al lado contrario de la axial, paralelas al enlace C-C siguiente al adyacente. En la **interconversión** silla-silla los H en **ax** **pasan a ec**, con una EA de **10,8 Kcal/mol** (muy rápida a T° ambiente).

Ciclohexanos sustituidos.

Si están sustituidos en axial se producen repulsiones estéricas debidas a interacciones transanulares (1,3-diaxiales) y estará en posición **Gauche** respecto a un CH₂ del anillo.

Los sustituyentes en **ecuatorial** están hacia fuera de la molécula y **no tienen interacciones** 1,3-diaxiales. Se encuentran en **Anti** respecto a los CH₂.

Entre las 2 formas de silla hay una diferencia de energía que se va haciendo mayor a medida que aumenta la talla del sustituyente.

En los ciclohexanos **disustituidos** los efectos de los sustituyentes pueden ser acumulativos, siendo la conformación + estable la que tenga **mayor número** de sustituyentes en posición **ecuatorial**.