

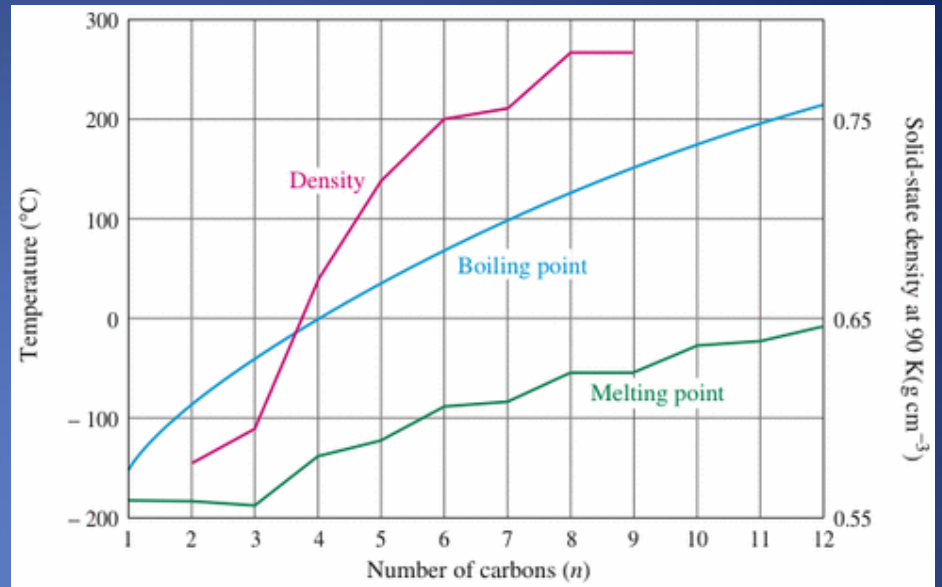
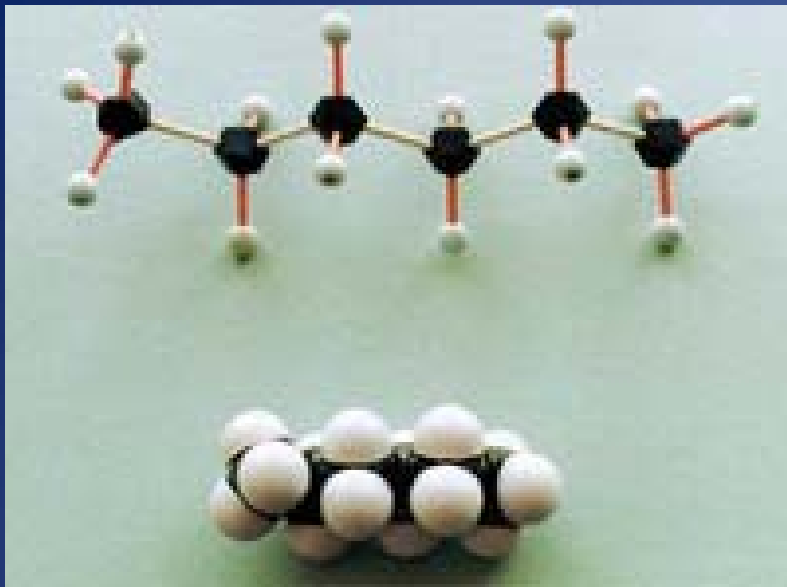


PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ALCANOS (I)

Propiedades Físicas de los Alcanos

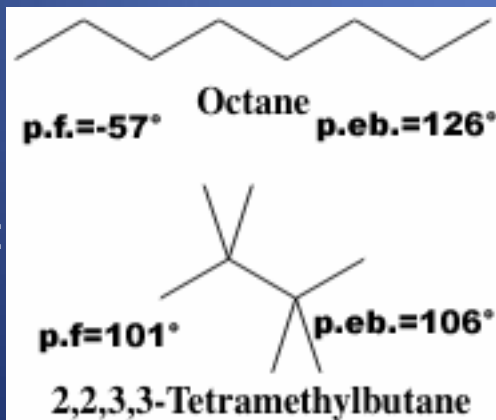
TABLE 2-5 Names and Physical Properties of Straight-Chain Alkanes, C_nH_{2n+2}

<i>n</i>	Name	Formula	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density at 20°C (g mL ⁻¹)
1	Methane	CH ₄	-161.7	-182.5	0.466 (at -164°C)
2	Ethane	CH ₃ CH ₃	-88.6	-183.3	0.572 (at -100°C)
3	Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.1	-187.7	0.5853 (at -45°C)
4	Butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.5	-138.3	0.5787
5	Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36.1	-129.8	0.6262
6	Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	-95.3	0.6603
7	Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98.4	-90.6	0.6837
8	Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	125.7	-56.8	0.7026
9	Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150.8	-53.5	0.7177
10	Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174.0	-29.7	0.7299
11	Undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195.8	-25.6	0.7402
12	Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216.3	-9.6	0.7487
13	Tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235.4	-5.5	0.7564
14	Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	253.7	5.9	0.7628
15	Pentadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	270.6	10.0	0.7685
16	Hexadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	287.0	18.2	0.7733
17	Heptadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	301.8	22.0	0.7780
18	Octadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	316.1	28.2	0.7768
19	Nonadecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	329.7	32.1	0.7855
20	Icosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343	36.8	0.7886



Los hechos estructurales de los alcanos lineales, son , como ya hemos visto, notablemente regulares: átomos de C tetrahédricos, ángulos de enlace de $\sim 109^\circ$ y longitudes de enlace C-H ($\sim 1.10 \text{ \AA}$) y C-C ($\sim 1.54 \text{ \AA}$) regulares. De acuerdo con tal regularidad, debería esperarse, que sus propiedades físicas, tuviesen un comportamiento predecible a medida que nos desplazamos en la serie homóloga.

Un caso raro:



En general, los alcanos ramificados tienen puntos de fusión y ebullición mas bajos que los correspondientes lineales



“Timo sexual” mediante mimetismo químico

“El sexo dice a las abejas que flores polinizar”



Las abejas hembra de la especie *Andrena nigroaeneae*, produce una compleja mezcla de 14 alcanos y alquenos de entre 21 y 29 átomos de carbono. La fragancia de dicha mezcla atrae a los machos de la misma especie. Tales atrayentes sexuales o **“feromonas”** son ubiquestas en el reino animal y son específicas de cada especie.

Por otra parte, la orquídea *Ophrys sphegodes* depende del macho de la abeja *Andrena* para la polinización. Interesantemente, la cera de las hojas de la orquídea, tiene una composición casi idéntica a la feromona de la *Andrena*; los tres compuestos principales, tanto en la feromona de la abeja como en la cera de las hojas de la orquídea son los alcanos de cadena lineal: tricosano ($C_{23}H_{48}$), pentacosano ($C_{25}H_{52}$) y heptacosano ($C_{27}H_{56}$), en la proporción 3:3:1.

Este fenómeno, constituye un ejemplo de lo que se denomina **“mimetismo químico”**: el uso por una especie de una sustancia química para inducir el deseo, pero no necesariamente la respuesta normal de otra especie. El macho de la abeja es atraído irresistiblemente hacia ésta orquídea específica, en lo que puede considerarse como un timo sexual.

TABLE 4-1 Physical Properties of Various Cycloalkanes

Cycloalkane	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Density at 20°C (g mL ⁻¹)
Cyclopropane (C ₃ H ₆)	-127.6	-32.7	0.617 ^b
Cyclobutane (C ₄ H ₈)	-50.0	-12.5	0.720
Cyclopentane (C ₅ H ₁₀)	-93.9	49.3	0.7457
Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)	6.6	80.7	0.7785
Cycloheptane (C ₇ H ₁₄)	-12.0	118.5	0.8098
Cyclooctane (C ₈ H ₁₆)	14.3	148.5	0.8349
Cyclododecane (C ₁₂ H ₂₄)	64	160 (100 torr)	0.861
Cyclopentadecane (C ₁₅ H ₃₀)	66	110 (0.1 torr ^a)	0.860

^aSublimation point.
^bAt 25°C.

Observa que comparados con los correspondientes alcanos de cadena lineal, los cicloalcanos tienen puntos de ebullición, puntos de fusión y densidades mas elevadas.

Esas diferencias son debidas en gran parte a fuerzas de interacción de London mas fuertes en los sistemas cíclicos, mas rígidos y mas simétricos.

Por otra parte, cuando se comparan los cicloalcanos de bajo peso molecular y conteniendo un número impar de carbonos, con aquellos que poseen un número par, se encuentra una alteración pronunciada en sus puntos de fusión. Este fenómeno se ha atribuido a diferencias en las fuerzas de empaquetamiento de los cristales entre las dos series.

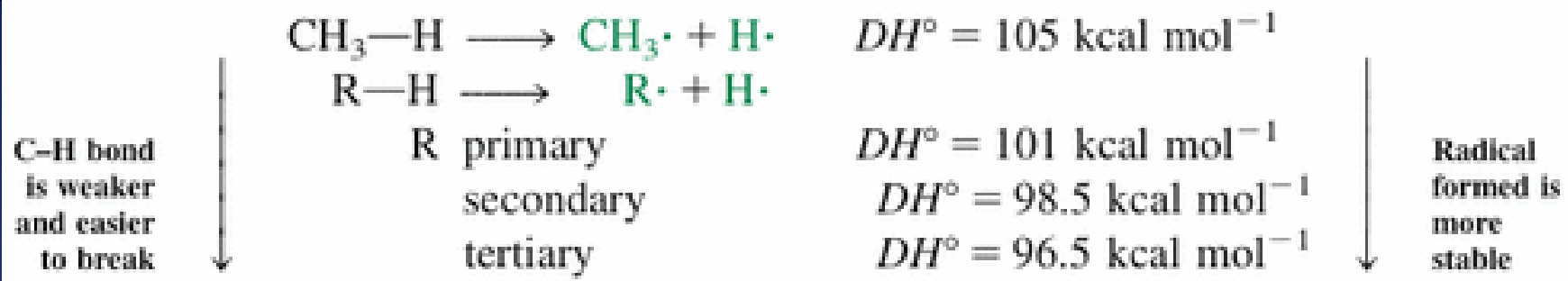
Propiedades Químicas de Los Alcanos

La combustión de los alcanos, es la fuente de la mayor parte de la energía de la que hace uso nuestra actual sociedad industrializada. Los alcanos no tiene grupos funcionales; siendo este el caso ¿ como ocurre la combustión?. Veremos en este capítulo que los alcanos no son muy reactivos, pero sufren varios tipos de transformaciones, todas las cuales implican reacciones radicalarias y, por tanto, ruptura homolítica de enlaces. Aunque en este curso, no exploraremos en profundidad las reacciones radicalarias, es preciso que sepaís que juegan un papel muy significativo en bioquímica (envejecimiento celular, enfermedades degenerativas y cáncer), en el medio ambiente (destrucción de la capa de ozono de la Tierra) y en la industria (manufactura de fibras sintéticas y plásticos).

TABLE 3-2 Bond-Dissociation Energies for Some Alkanes

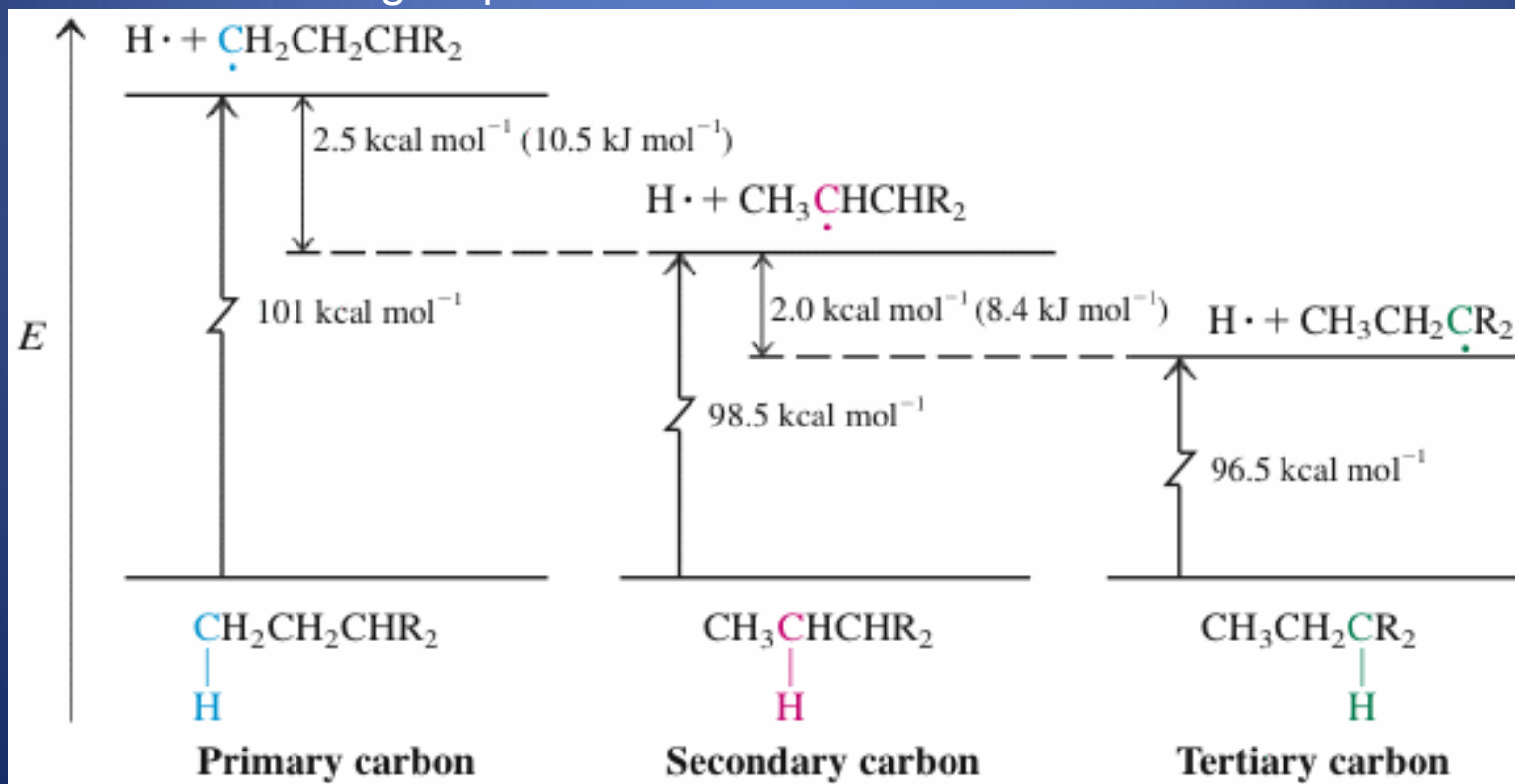
Compound	DH° [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)]	Compound	DH° [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)]
CH ₃ +H	105 (439)	CH ₃ +CH ₃	90 (377)
C ₂ H ₅ +H	101 (423)	C ₂ H ₅ +CH ₃	89 (372)
C ₃ H ₇ +H	101 (423)	C ₂ H ₅ +C ₂ H ₅	88 (368)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ +H	101 (423)	(CH ₃) ₂ CH+CH ₃	88 (368)
(CH ₃) ₂ CH+H	98.5 (412)	(CH ₃) ₃ C+CH ₃	87 (364)
(CH ₃) ₃ C+H	96.5 (404)	(CH ₃) ₂ CH+CH(CH ₃) ₂	85.5 (358)
		(CH ₃) ₃ C+C(CH ₃) ₃	78.5 (328)

Note: See footnote for Table 3-1.



Similar comportamiento puede observarse para los enlaces C-C, estando los extremos en el enlace central del etano ($DH^\circ = 90 \text{ kcal mol}^{-1}$) y del 2,2,3,3-tetrametilbutano ($DH^\circ = 78.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

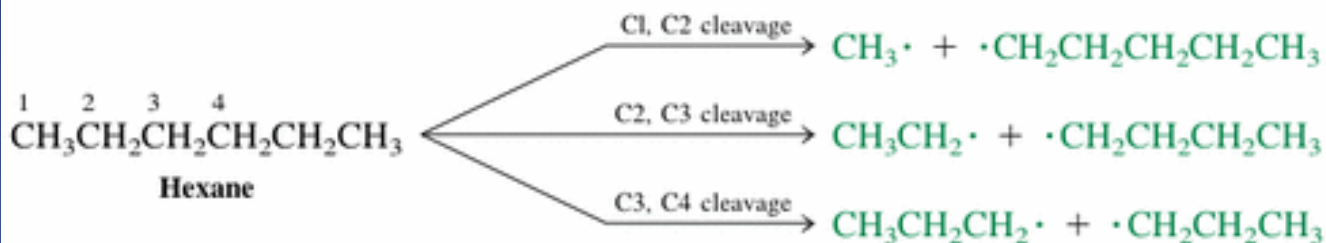
Diferentes energías para formar radicales desde alcanos



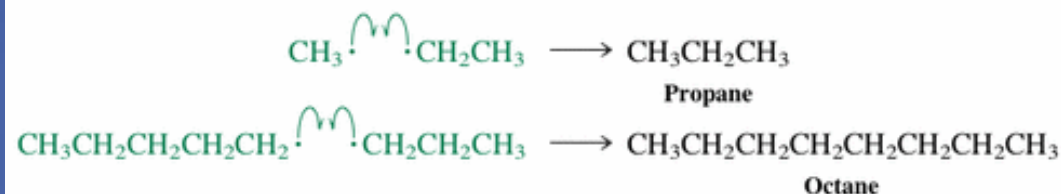
Pirólisis de alcanos.-

Pyrolysis of Hexane

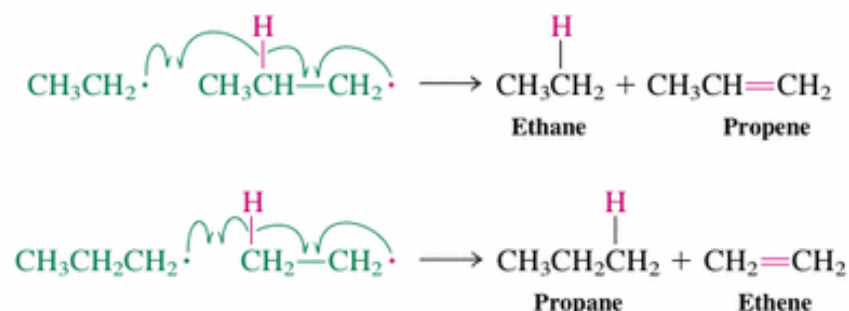
Examples of cleavage into radicals



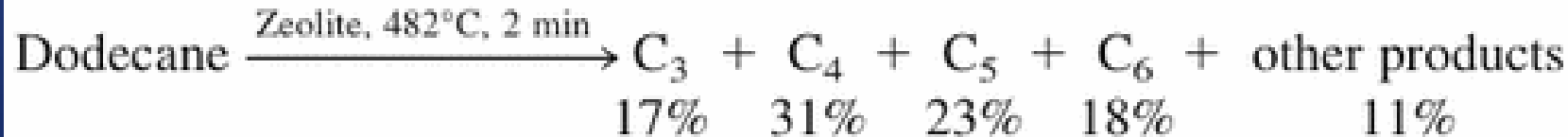
Examples of radical combination reactions



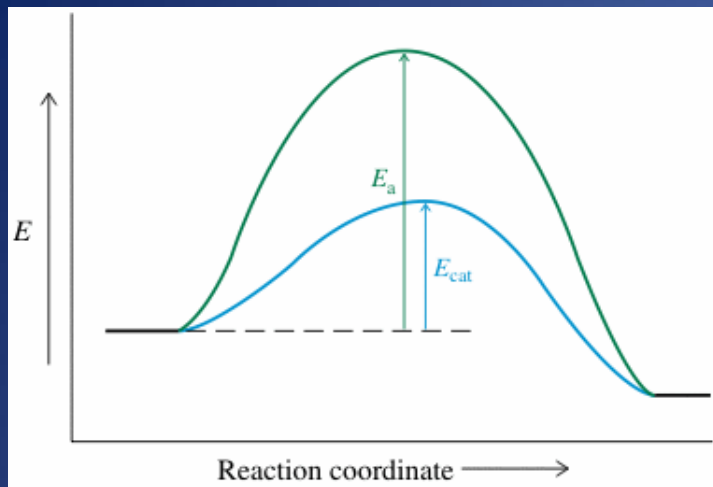
Examples of hydrogen abstraction reactions



Control mediante catálisis



La función de un catalizador



En general, un catalizador es un aditivo que acelera una reacción. Los catalizadores posibilitan nuevas rutas a través de las cuales pueden interconvertirse reactivos y productos. Tales rutas tienen energías de activación más bajas que análogos procesos en ausencia de catalizador. Como ya hemos mencionado, muchas reacciones transcurren en varios pasos, sin embargo, independientemente del número de pasos, la ver-

sión catalítica de una reacción tiene siempre energías de activación más bajas.

El catalizador no se consume durante la reacción; sin embargo, participa activamente en ella, a través de la formación de especies reactivas intermedias, desde las cuales es finalmente liberado. Así, solo se necesita una pequeña cantidad de catalizador para efectuar la transformación de una gran cantidad de reaccionantes en producto.

La catálisis, modifica la cinética de las reacciones, es decir, cambia la velocidad a la cual se establece el equilibrio; sin embargo, no afecta para nada la posición del equilibrio. Los valores de ΔG° y ΔH° , para el proceso catalizado y no catalizado son idénticas, es decir, que no afecta la termodinámica global de la reacción.

Muchas reacciones orgánicas ocurren únicamente en la presencia de un catalizador. El catalizador puede ser un ácido (un protón), una base, la superficie de un metal ó una molécula orgánica compleja. En la Naturaleza los enzimas cumplen el papel de catalizadores, acelerando hasta 10^{19} veces un proceso. Los catalizadores permiten que muchas transformaciones ocurran a temperaturas y condiciones mucho más suaves, en las que sin catalizador no serían posibles.

Destilación y Craqueo del Petróleo

El petróleo crudo parece ser el producto de la lenta (millones de años) degradación microbiológica, en presencia de agua pero en ausencia de oxígeno, de la materia orgánica de seres vivos que existieron hace varios cientos de millones de años. Un líquido oscuro y viscoso, que consiste fundamentalmente de una mezcla de varios cientos de diferentes hidrocarburos, principalmente alcanos de cadena lineal, algunos alcanos ramificados y una cantidad variable de hidrocarburos aromáticos.

TABLE 3-3 Product Distribution in a Typical Distillation of Crude Petroleum

Amount (% of volume)	Boiling point (°C)	Carbon atoms	Products
1-2	<30	C ₁ -C ₄	Natural gas, methane, propane, butane, liquefied petroleum gas (LPG)
15-30	30-200	C ₄ -C ₁₂	Petroleum ether (C _{5,6}), ligroin (C ₇), naphtha, straight-run gasoline ^a
5-20	200-300	C ₁₂ -C ₁₅	Kerosene, heater oil
10-40	300-400	C ₁₅ -C ₂₅	Gas oil, diesel fuel, lubricating oil, waxes, asphalt
8-69	>400 (Nonvolatiles)	>C ₂₅	Residual oil, paraffin waxes, asphalt (tar)

^aThis refers to gasoline straight from petroleum, without having been treated in any way.

Craqueo

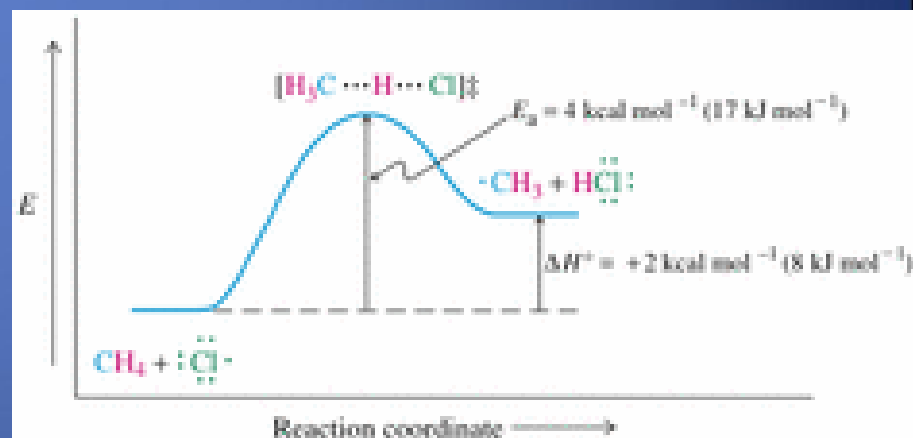
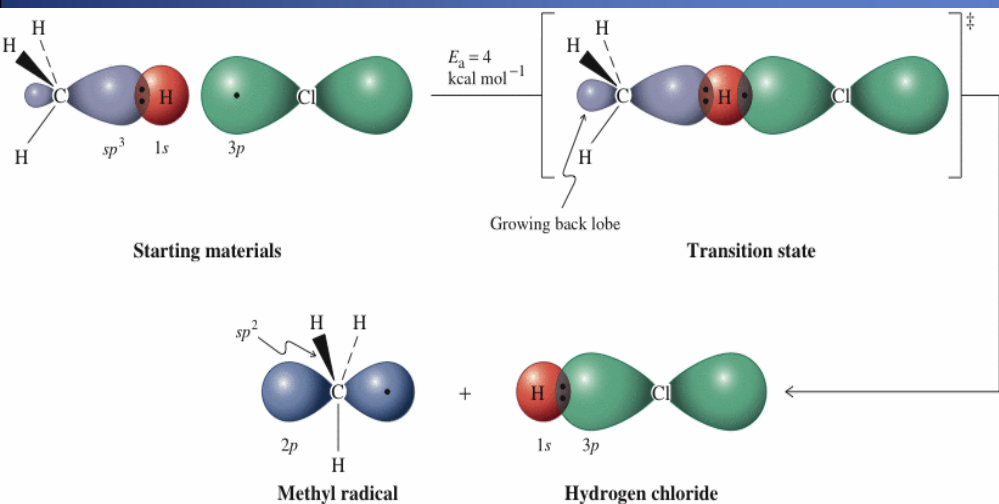
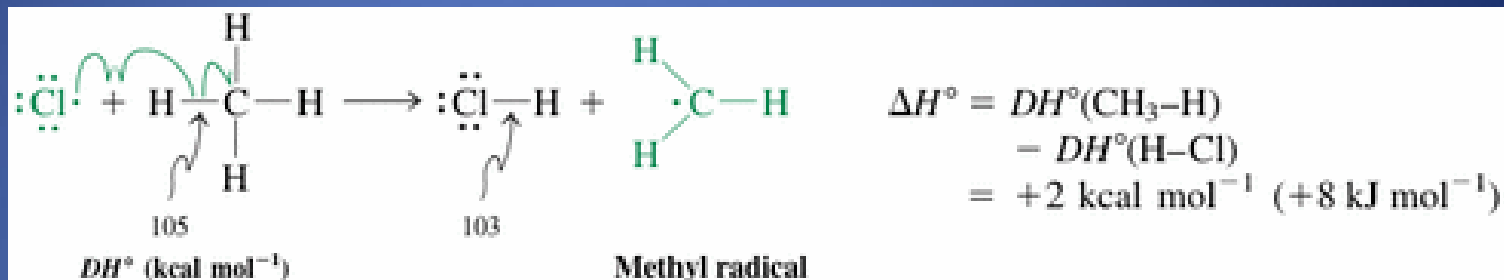
Para incrementar la cantidad de la muy necesitada fracción de gasolina, los aceites con mayor punto de ebullición son sometidos a craqueo mediante pirólisis. El craqueo del aceite residual de la destilación del petróleo crudo da aproximadamente: un 30% de gas, un 50% de gasolina, un 20% de aceites de mas alto peso molecular y un residuo llamado coque.

Cloración del metano: El mecanismo radicalario en cadena (recordatorio)

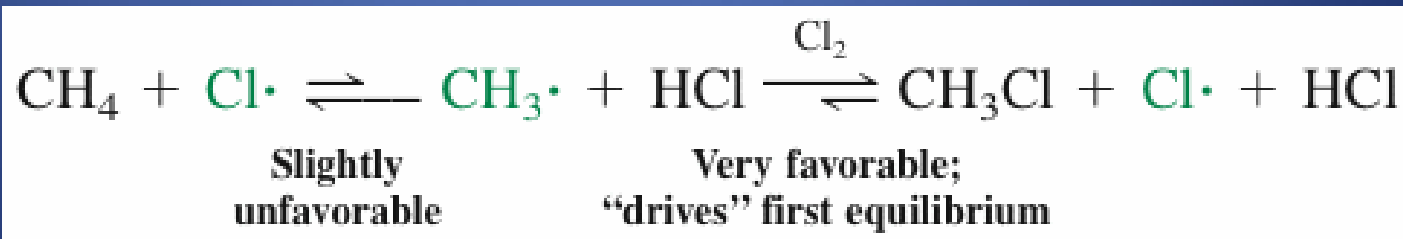
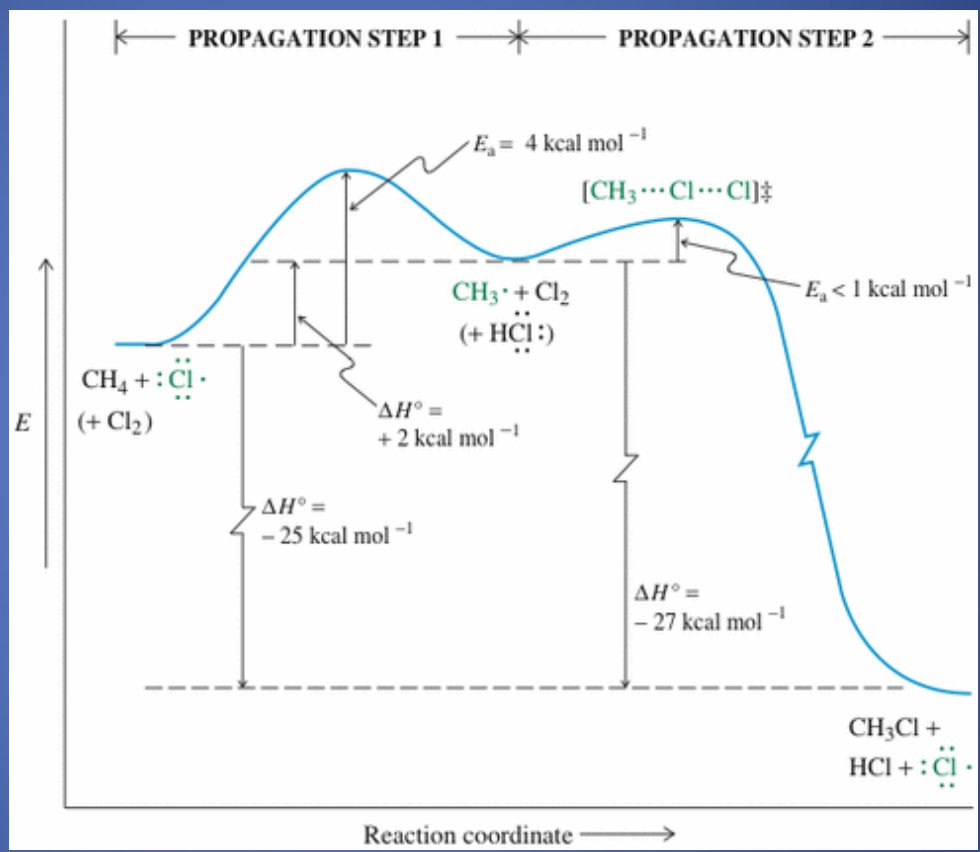
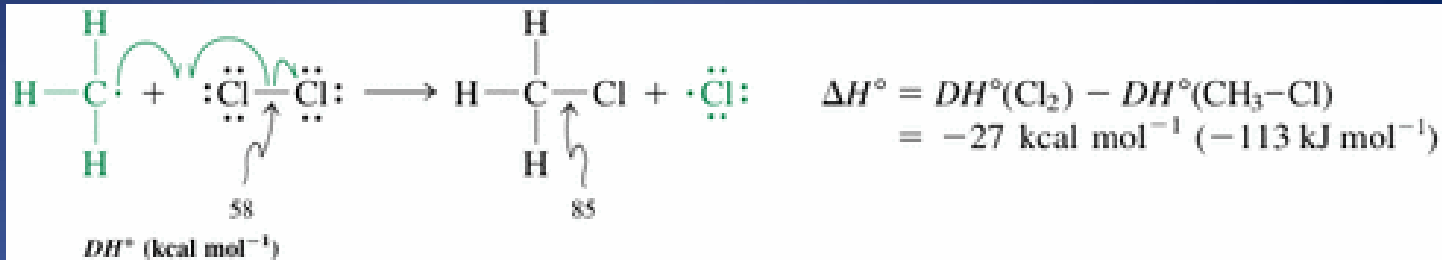
Iniciación :



Propagación 1 :



Propagación 2 :



Otras halogenaciones radicalarias del metano

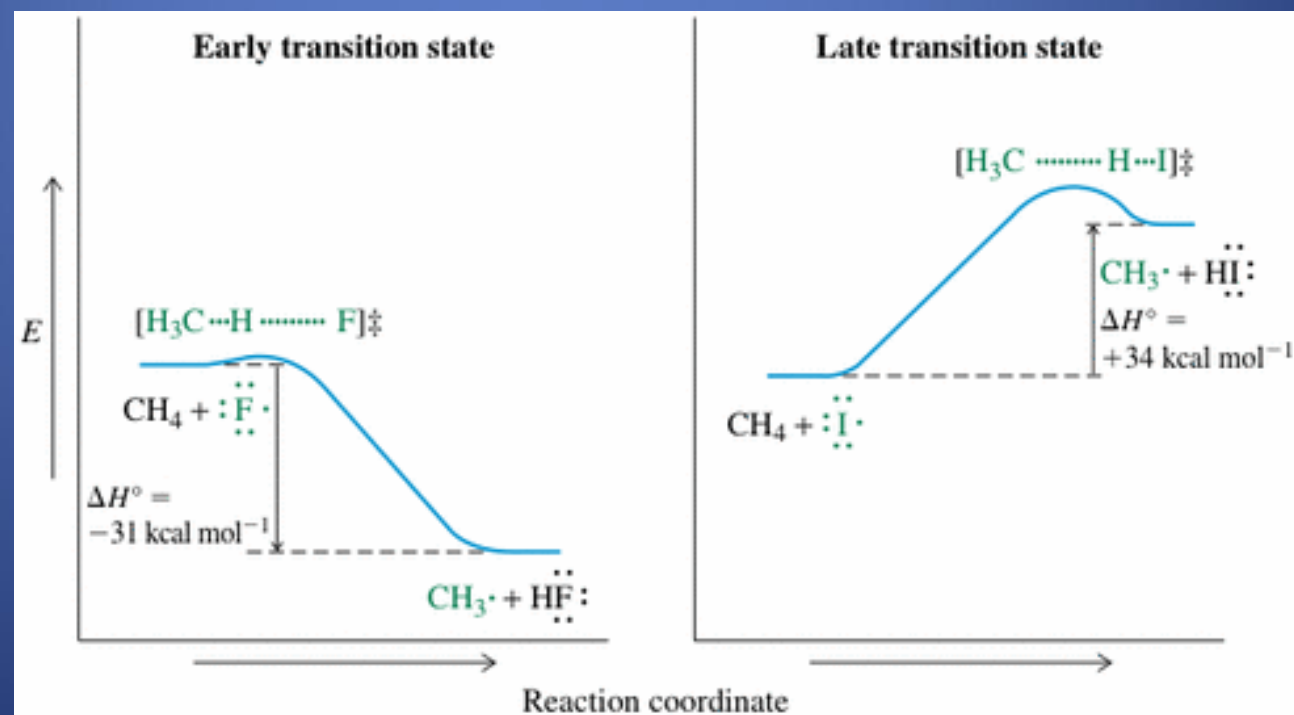
TABLE 3-4
DH^o Values for the
Elemental Halogens

Halogen	<i>DH</i> ^o [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)]
F ₂	38 (159)
Cl ₂	58 (243)
Br ₂	46 (192)
I ₂	36 (151)

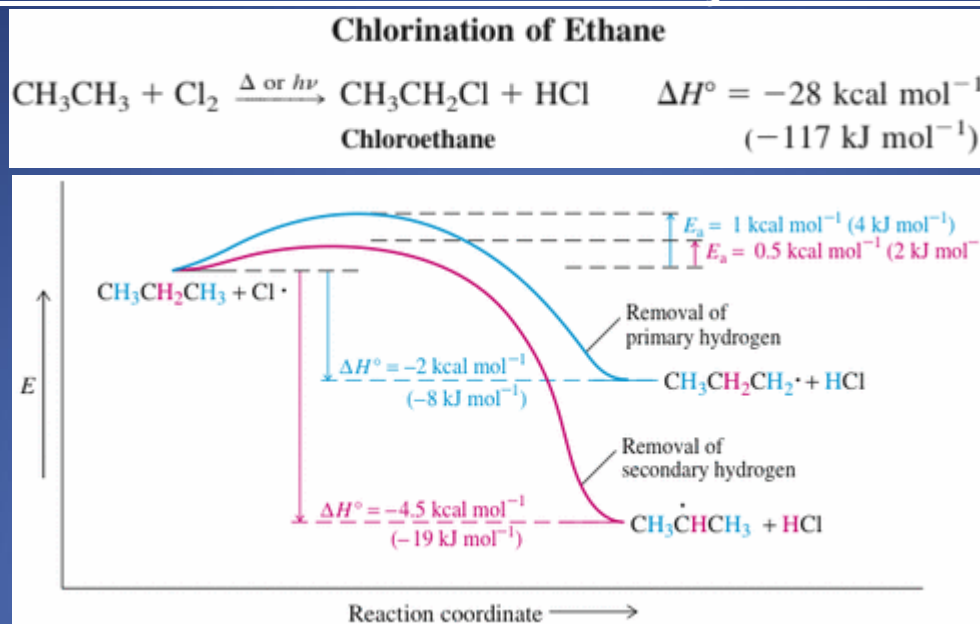
El fluor y el bromo, reaccionan de análoga manera con el metano para dar los correspondientes halometanos, pero el yodo no reacciona. **F > Cl > Br > I**

TABLE 3-5 Enthalpies of the Propagation Steps in the Halogenation of Methane [kcal mol⁻¹ (kJ mol⁻¹)]

Reaction	F	Cl	Br	I
$\cdot\ddot{X} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}\ddot{X}$	-31 (-130)	+2 (+8)	+18 (+75)	+34 (+142)
$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X} + \cdot\ddot{X}$	-72 (-301)	-27 (-113)	-24 (-100)	-21 (-88)
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X} + \text{H}\ddot{X}$	-103 (-431)	-25 (-105)	-6 (-25)	+13 (+54)



Cloración de otros alcanos. Reactividad relativa y selectividad

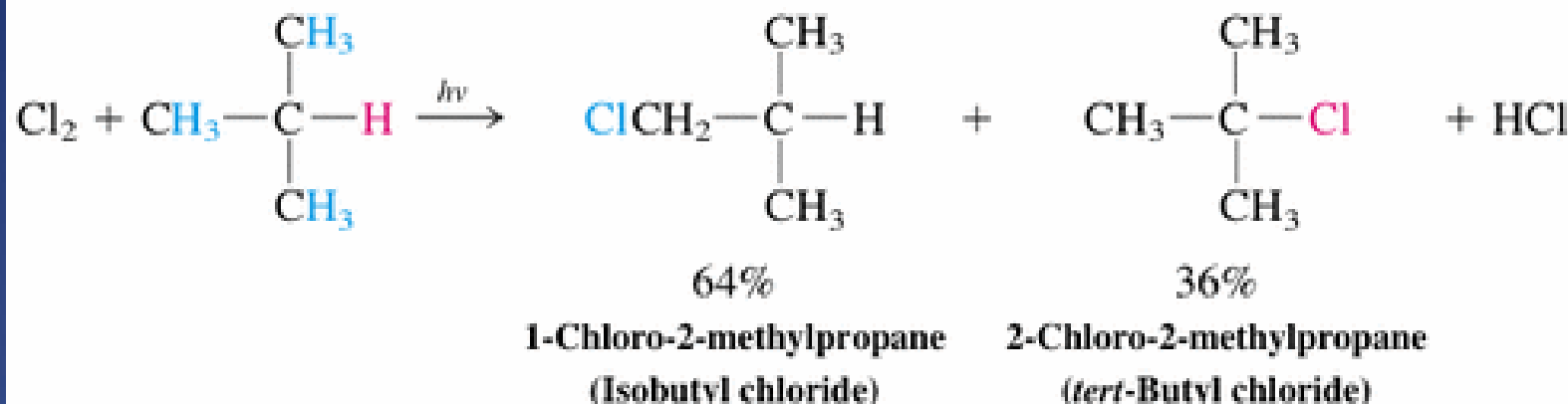


$$\frac{\text{Relative reactivity of a secondary hydrogen}}{\text{Relative reactivity of a primary hydrogen}} = \frac{\left(\frac{\text{yield of product from secondary hydrogen abstraction}}{\text{number of secondary hydrogens}} \right)}{\left(\frac{\text{yield of product from primary hydrogen abstraction}}{\text{number of primary hydrogens}} \right)} = \frac{57/2}{43/6} \approx 4$$

En la cloración del propano a 25°C, cada hidrógeno secundario es cuatro veces más reactivo que uno de los primarios. Decimos que **en este caso, el cloro exhibe una selectividad de 4:1 a favor de su intercambio con los hidrógenos secundarios frente a los primarios**. Este caso no es generalizable a todas las reacciones radicalarias, ya que si bien es cierto que, en general, los enlaces C-H 2° sufren una disociación más rápida que los primarios, la reactividad relativa depende de: la naturaleza de la especie atacante X·, de la fortaleza del enlace X-H resultante y de la temperatura. P. ej. a 600°C, la distribución de productos en la cloración del propano es meramente **estadística** y, por tanto, **no selectiva**.

Los enlaces C-H 3° son mas reactivos que los 2°

Chlorination of 2-Methylpropane

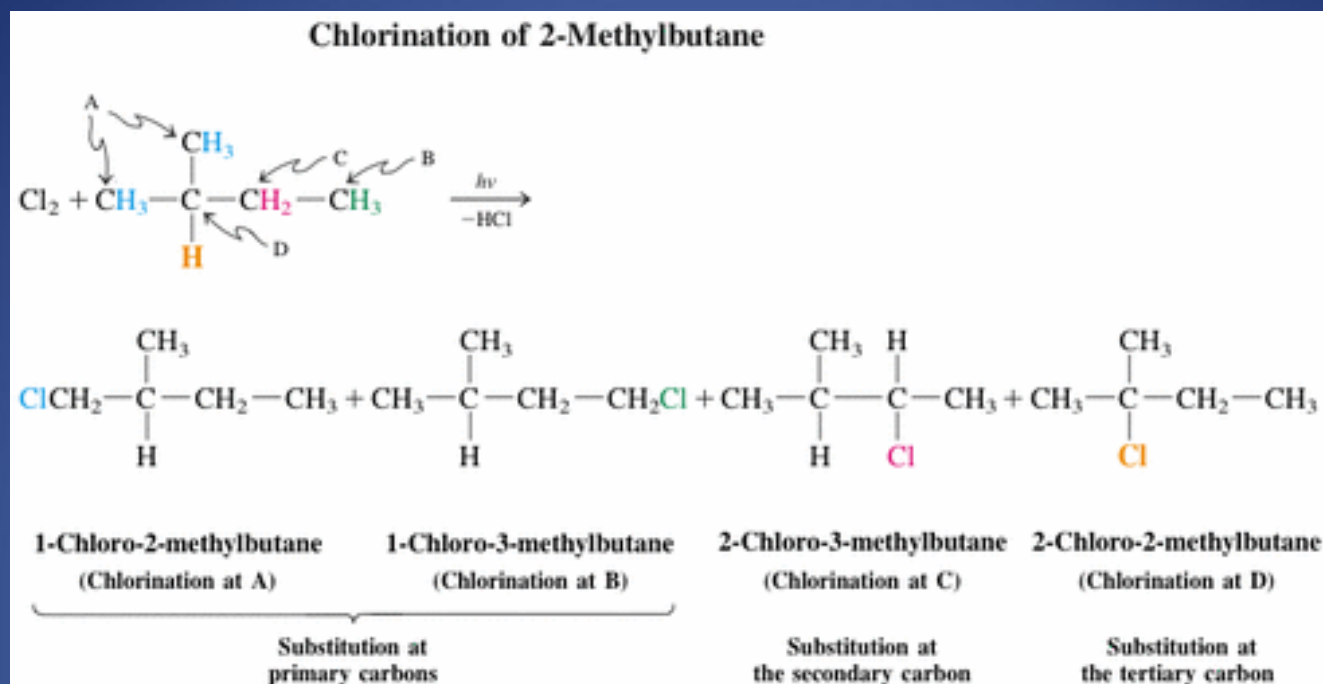


Expected statistical ratio	9 : 1
Expected C - H bond reactivity ratio	Less : More
Experimental ratio (25°C)	64 : 36

$$\frac{\text{Relative reactivity of a tertiary hydrogen}}{\text{Relative reactivity of a primary hydrogen}} = \frac{\left(\frac{36\% \text{ tertiary}}{\text{chlorination}}\right) / \left(\frac{1 \text{ tertiary}}{\text{hydrogen}}\right)}{\left(\frac{64\% \text{ primary}}{\text{chlorination}}\right) / \left(\frac{9 \text{ primary}}{\text{hydrogens}}\right)} = \frac{36/1}{64/9} \approx 5$$

Tertiary : secondary : primary = 5 : 4 : 1

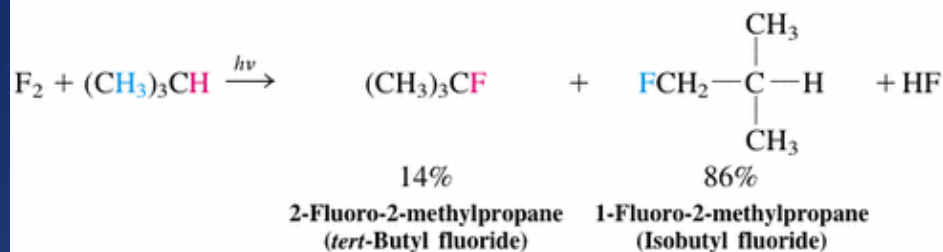
Ejercicio



Product	Relative yield	Absolute yield
1-Chloro-2-methylbutane (A, six primary)	$6 \times 1 = 6$	$6/22 = 0.27 = 27\%$
1-Chloro-3-methylbutane (B, three primary)	$3 \times 1 = 3$	$3/22 = 0.14 = 14\%$
2-Chloro-3-methylbutane (C, two secondary)	$2 \times 4 = 8$	$8/22 = 0.36 = 36\%$
2-Chloro-2-methylbutane (D, one tertiary)	$1 \times 5 = 5$	$5/22 = 0.23 = 23\%$
Sum of relative yields of all four products	22	

Selectividad en las reacciones radicalarias con Fluor y Bromo

Fluorination of 2-Methylpropane



2-Fluoro-2-methylpropane : 1-Fluoro-2-methylpropane
(*tert*-Butyl fluoride) (Isobutyl fluoride)

Observed 14 : 86

Expected (statistical) 1 : 9

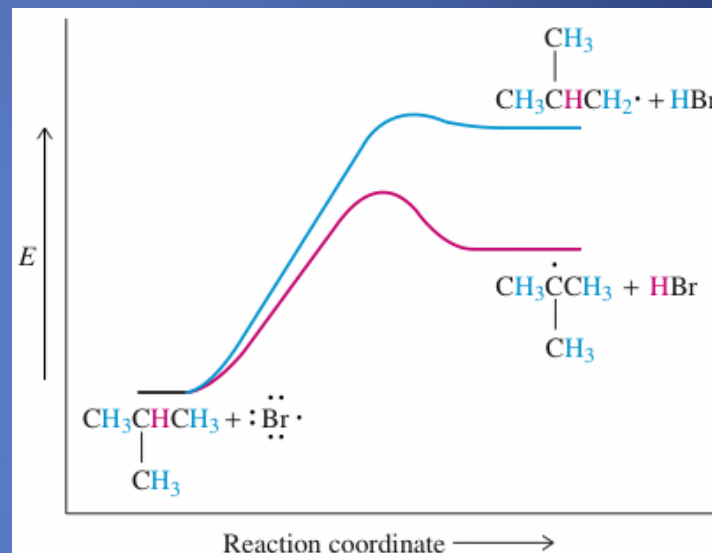
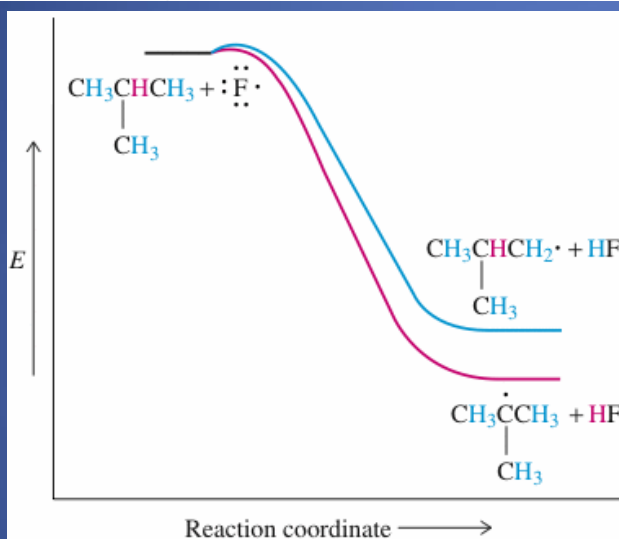


TABLE 3-6 Relative Reactivities of the Four Types of Alkane C-H Bonds in Halogenations

C-H bond	F· (25°C, gas)	Cl· (25°C, gas)	Br· (150°C, gas)
CH ₃ -H	0.5	0.004	0.002
RCH ₂ -H ^a	1	1	1
R ₂ CH-H	1.2	4	80
R ₃ C-H	1.4	5	1700

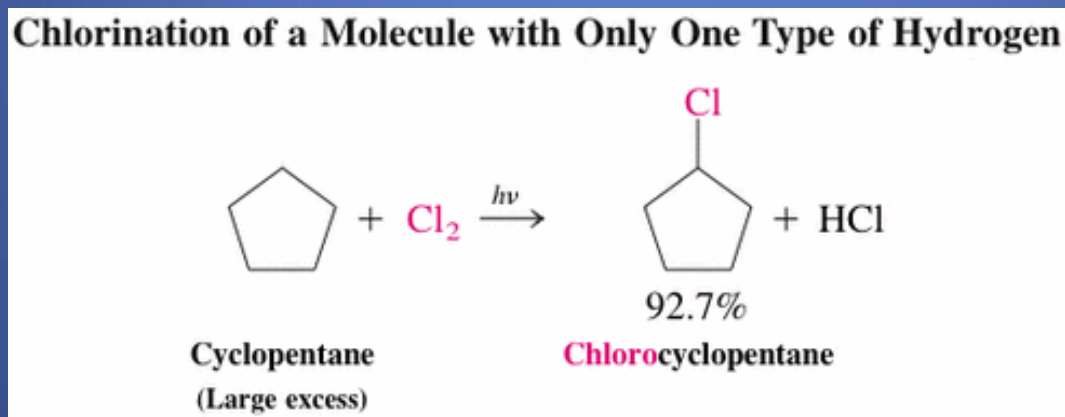
^aFor each halogen, reactivities with four types of alkane C-H bonds are normalized to the reactivity of the primary C-H bond.

Las reacciones radicalarias en Síntesis

Factores a tener en cuenta: selectividad, conveniencia, eficacia, y coste de materiales de partida y reactivos

Las fluoraciones son poco atractivas, debido a que el fluor es caro y corrosivo. Peor aún sus reacciones son, a menudo, violentas e incontrolables. En el otro extremo las iodaciones radicalarias no ocurren debido a su termodinámica desfavorable.

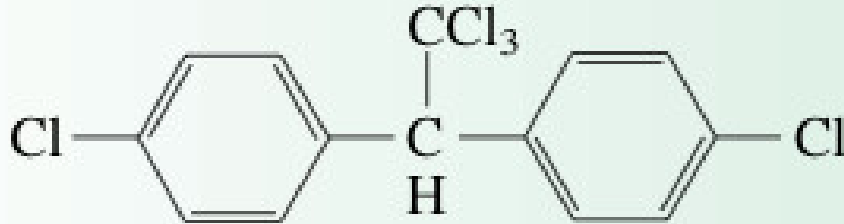
Las cloraciones son importantes, particularmente en la industria, debido simplemente a que el cloro es barato (se prepara por electrolisis de NaCl). El lado malo de las cloraciones son su bajo grado de selectividad, resultando en mezclas de isómeros difíciles de separar. Sin embargo son especialmente útiles con alcanos que contienen un solo tipo de hidrógenos, en los que dan, al menos inicialmente, un solo producto.



Debido a que la bromación es selectiva (y el bromo es líquido), la bromación es, con frecuencia, el método de elección para la halogenación de alcanos a escala de laboratorio. Las reacciones ocurren en el carbono más sustituido, incluso en situaciones desfavorables estadísticamente. Los disolventes típicos son metanos clorados (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2), comparativamente poco reactivos con el bromo.

Compuestos clorados sintéticos y el medio ambiente

La cloración del etanol produce **tricloroacetaldehído: CCl_3CHO (1982)**. Su forma clorada es denominada **cloral**, un poderoso hipnótico y un reactivo clave en la síntesis del **DDT (1874)**, para el que fue demostrado en 1939 ser un potente insecticida (Paul Mueller)



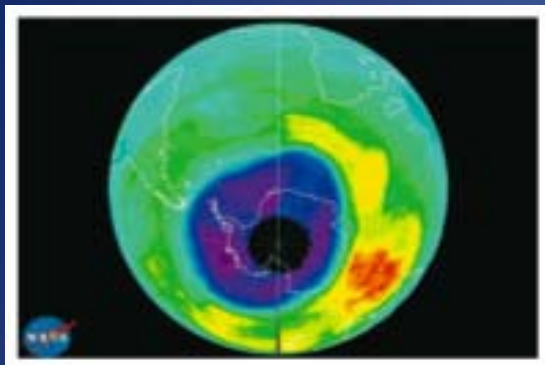
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT, for “dichlorodiphenyltrichloroethane”)



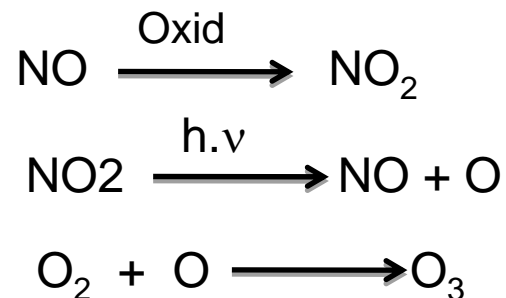
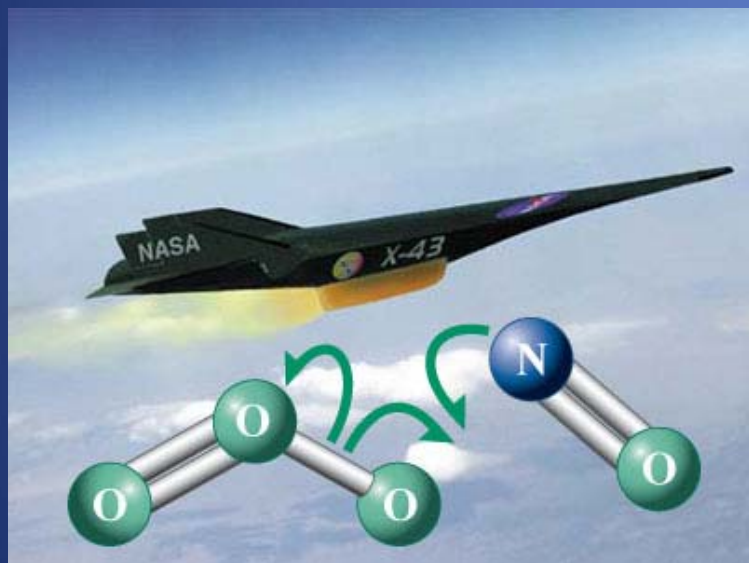
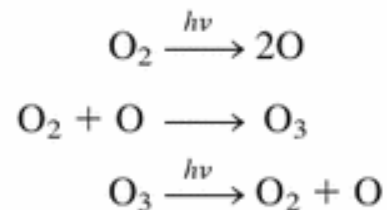
Academia Nacional de Ciencias de EE.UU (1970): “ Con muy pocos productos químicos Tiene la humanidad una deuda tan grande como con el DDT.... En poco mas de dos décadas, el DDT ha prevenido la muerte de mas de 500 millones de seres humanos , debido a la malaria y quede otra forma habrían sido inevitables.”

1972: El uso del DDT fue prohibido por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE.UU.

Los Fluoroclorocarbonos y la capa de ozono estratosférica



Interconversion of Ozone and Molecular Oxygen in the Stratosphere



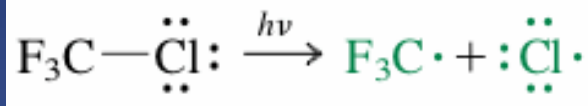
**producción de ozono en la
baja atmósfera**

Clorofluorocarbonos (**Freones**) mas frecuentes:

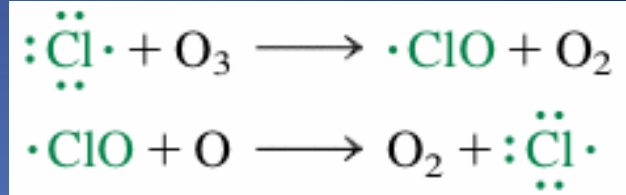
CCl_3F (CFC-11); CCl_2F_2 (CFC-12) ; $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2$ (CFC-113)

Destrucción de la capa de ozono, por los fluorocarbonados

Iniciación:



Propagación:



Hidrofluorocarbonos como sustitutos para los fluorocarbonos :

**CH₂FCF₃ (HFC-134a); CHCl₂CF₃ (HCFC-141b); CHClF₂ (HCFC-22)
CH₃CClF₂ (HCFC-142b)**


Los hidrofluorocarbonos son químicamente más reactivos que los fluoroclorocarbonos y mucho más susceptibles de descomposición a altitudes atmosféricas más bajas. Su amenaza para el ozono estratosférico es así, menor, ya que solo una muy pequeña proporción sobrevive el tiempo necesario para difundirse a la más alta atmósfera.

Así y todo, los hidrofluorocarbonos son agentes potencialmente destructores para la capa de ozono, por lo que también se ha programado la finalización de su uso en el año 2030.

Combustión y estabilidades relativas de los alcanos



TABLE 3-7 Heats of Combustion [kcal mol^{-1} (kJ mol^{-1}), Normalized to 25°C] of Various Organic Compounds

Compound (state)	Name	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$
CH_4 (gas)	Methane	-212.8 (-890.4)
C_2H_6 (gas)	Ethane	-372.8 (-1559.8)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (gas)	Propane	-530.6 (-2220.0)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (gas)	Butane	-687.4 (-2876.1)
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ (gas)	2-Methylpropane	-685.4 (-2867.7)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (gas)	Pentane	-845.2 (-3536.3)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (liquid)	Pentane	-838.8 (-3509.5)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (liquid)	Hexane	-995.0 (-4163.1)
 (liquid)	Cyclohexane	-936.9 (-3920.0)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (gas)	Ethanol	-336.4 (-1407.5)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (liquid)	Ethanol	-326.7 (-1366.9)
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (solid)	Cane sugar (sucrose)	-1348.2 (-5640.9)

Note: Combustion products are CO_2 (gas) and H_2O (liquid).

Calores de Combustión Relativos par Alcanos Isómeros

