

TEMA 10 (I)

HIDROCARBUROS SATURADOS, INSATURADOS Y AROMÁTICOS

ALCANOS

10.1 Definición y clasificación de alcanos

10.2 Nomenclatura de alcanos

10.3 Propiedades físicas de los alcanos

10.4 Reactividad de los alcanos

10.5 Síntesis de alcanos

10.6 Hidrocarburos alicíclicos. Cicloalcanos

10.6.1 Nomenclatura

10.6.2 Propiedades físicas

10.6.3 Interés industrial del ciclohexano

10.1 Definición y clasificación de alcanos

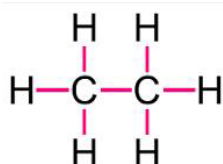
Son compuestos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno, en los que cada átomo de carbono de la molécula está enlazado covalentemente a otros cuatro átomos. Los alcanos son conocidos como "parafinas".

La fórmula molecular se obtiene mediante la siguiente expresión " C_nH_{2n+2} ", en donde "n" es el n° de átomos de carbono presentes.

La clasificación puede realizarse según el tipo de enlace o según la forma que adopte la molécula.

A) Según el tipo de enlace:

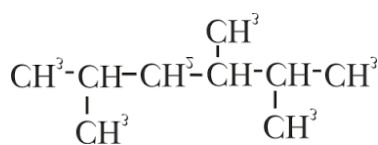
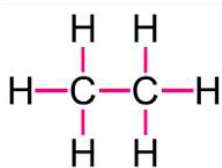
A-1) Hidrocarburos **saturados**. Son aquellos que tienen enlace simple entre los carbonos.



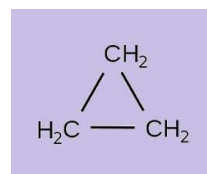
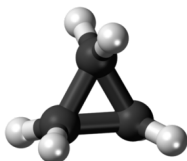
A-2) Hidrocarburos **insaturados**. Son aquellos que tienen al menos doble o triple enlace entre los carbonos.

B) Según la forma que adopte la molécula:

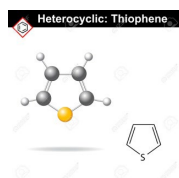
B-1) Hidrocarburos **alicíclicos o alifáticos**, pudiendo ser lineales (cadena abierta) o ramificados (poseen carbonos terciarios).



B-2) Hidrocarburos **cíclicos**. Son aquellos en donde la forma de la cadena de carbono es cerrada, por tanto forma ciclos, pudiendo ser aromáticos y no aromáticos.



B-3) Hidrocarburos **heterocíclicos**. Son compuestos cíclicos en los cuales existe dentro del ciclo un elemento distinto del carbono.



10.2 Nomenclatura de alcanos

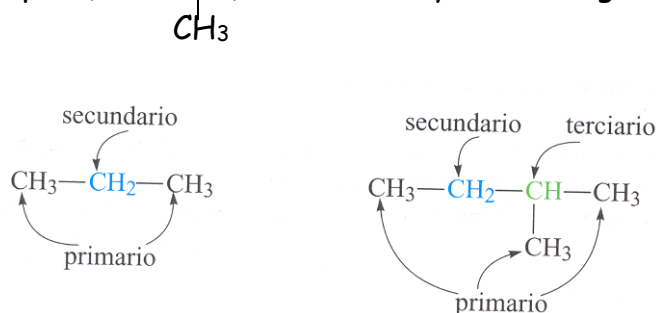
Todos los compuestos orgánicos se nombran según las normas propuestas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Internacional Union of pure and Applied Chemistry). Las reglas de nomenclatura se llaman **reglas de la IUPAC**. En general, los alcanos no ramificados se nombran con el prefijo griego que hace referencia al n° de carbonos y el sufijo "-ano", por ejemplo pentano, C_5H_{12} , salvo los cuatro primeros términos que tienen nombres peculiares:

Fórmula	Nombre	Radical	Nombre
CH_4	Metano	CH_3-	Metil-(o)
CH_3-CH_3	Etano	CH_3-CH_2-	Etil-(o)
$CH_3-CH_2-CH_3$	Propano	$CH_3-CH_2-CH_2-$	Propil-(o)
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Butano	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	Butil-(o)
$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Pentano	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-$	Pentil-(o)
$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Hexano	$CH_3-(CH_2)_4-CH_2-$	Hexil-(o)
$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Heptano	$CH_3-(CH_2)_5-CH_2-$	Heptil-(o)
$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Octano	$CH_3-(CH_2)_6-CH_2-$	Octil-(o)

Nº de C	Nombre	Nº de C	Nombre
9	nonano	30	triacontano
10	decano	31	hentriacontano
11	undecano	32	dotriacontano
12	dodecano	40	tetracontano
13	tridecano	41	hentetracontano
14	tetradecano	50	pentacontano
15	pentadecano	60	hexacontano
16	hexadecano	70	heptacontano
17	heptadecano	80	octacontano
18	octadecano	90	nonacontano
19	nonadecano	100	hectano
20	icosano	200	dihectano
21	henicosano	300	trihectano
22	docosano	579	nonaheptacontapentahectano

Sin embargo, al nombrar los alcanos ramificados es necesario introducir el concepto de grupo alquilo.

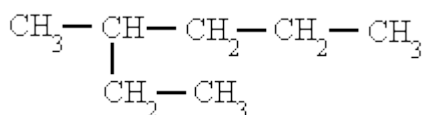
Un grupo alquilo resulta de sustraer a un hidrocarburo un átomo de hidrógeno y se denomina como el compuesto de partida pero sustituyendo la terminación -ano por -ilo. Por ejemplo, del propano deriva el grupo propilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) si se sustituye un hidrógeno primario y el grupo isopropilo ($\text{CH}_3-\text{CH}-$) si se sustituye un hidrógeno secundario.



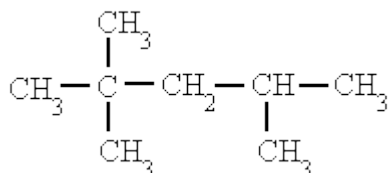
Fórmula	Grupo	Designación
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-Metiletilo (Isopropilo)	Secundario
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metilpropilo (Isobutilo)	Primario
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-Metilpropilo (<i>sec</i> -butilo)	Secundario
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,1-Dimetiletilo (<i>terc</i> -butilo)	Terciario
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Metilbutilo (Isopentilo)	Primario
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Dimetilpropilo (Neopentilo)	Primario

Además la IUPAC dispone de una serie de reglas que se exponen a continuación:

- 1) Se busca la cadena carbonada continua más larga y se nombra como un alcano, siendo esta la base del nombre completo. (3-Metilhexano).



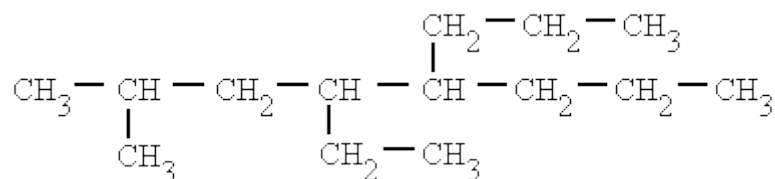
- 2) Se numeran todos los átomos de carbono de la cadena seleccionada desde un extremo a otro, de forma que se localicen los sustituyentes formados por grupos alquilo, correspondiéndoles los menores números posibles (en caso de empate el n° 1 se lo lleva el de mayor peso molecular). Si existen dos o más grupos idénticos, hay que indicar el n° de todos los carbonos a los que van unidos, incluso repitiendo el mismo número si hubiese dos grupos en el mismo carbono 2,2,4-Trimetilpentano y no 2,4,4-trimetilpentano



- 3) La posición de cada sustituyente se indica mediante el n° del átomo de carbono al que va unido. Se emplea un guión para separar el nombre del sustituyente del número. **Las cadenas laterales se**

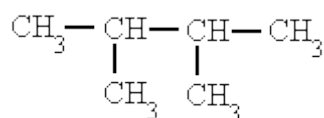
nombran antes que la cadena principal, precedidas de su correspondiente número localizador y con la terminación "-il" para indicar que son radicales y se ordenan **por orden alfabético**.

4-Etil-2-metil-5-propiloctano

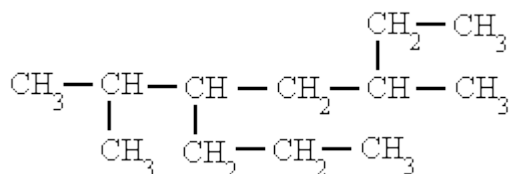


- 4) Todos estos números se separan mediante comas y la cantidad de grupos idénticos se indica mediante los prefijos di, tri, tetra etc. (2,2,3,3 - tetrametilbutano).

2,3-dimetilbutano



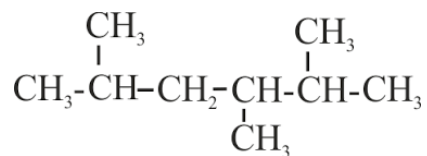
- 5) El último grupo alquilo nombrado va yuxtapuesto a la palabra que nombra el hidrocarburo base.
- 6) Si hay dos o más radicales diferentes en distintos carbonos, **se nombran por orden alfabético (etilo antes que metilo)** anteponiendo su número localizador a cada radical. En el orden alfabético no se tienen en cuenta los prefijos: di-, tri-, tetra- etc. así como sec-, terc-, y otros como cis-, trans-, o-, m-, y p-; pero cuidado si se tiene en cuenta **iso-**. 5-Isopropil-3-metiloctano.



Al aplicar estas seis reglas es posible asignar nombres a la mayoría de los alcanos, aunque ocasionalmente existen dos reglas más:

- 7) Cuando dos cadenas de igual longitud compiten por la selección como cadena base, escoger la cadena con el mayor número de sustituyentes.
- 8) Cuando la primera ramificación aparece a igual distancia de cada uno de los extremos de la cadena más larga, escoger el nombre que asigna

el menor nº al primer punto de diferencia. (2,3,5 - trimetilhexano y no 2,4,5-trimetilhexano)



10.3 Propiedades Físicas de los alcanos

Las propiedades físicas más importantes de los alcanos son:

- Con respecto al estado físico de los alcanos se cumple que:
 - A) Los 4 primeros términos de la serie de los alcanos son gaseosos,
 - B) Los que tienen de 5 a 17 átomos de carbono son líquidos.
 - C) Los que contienen un nº mayor de 18 átomos de carbono son sólidos.
- Son incoloros, insípidos e inodoros, en general se les echa aditivos para proporcionarles olor, tal es el caso del metano y la gasolina.
- Los alcanos son los compuestos menos polares de todos los compuestos orgánicos, debido a la exclusiva presencia de sus enlaces σ sp^3 , por ello, los puntos de ebullición y de fusión van a depender de su peso molecular y de las fuerzas intermoleculares muy débiles de tipo van der Waals. Como regla general, puede establecerse que el punto de ebullición de un alcano, aumenta aproximadamente, en 25-30° C por cada átomo de carbono a partir del pentano.
- Entre alcanos ramificados presenta menor punto de ebullición aquel que esté más ramificado. Esto se debe a que cuanto más ramificada es una molécula, más esférica es y menos superficie tiene por lo que disminuyen las fuerzas intermoleculares, lo que hace que la ebullición se alcance antes.
- Son poco solubles en disolventes polares debido a su baja polaridad. Son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos de baja polaridad.
- Su densidad es inferior a la del agua, y a excepción de los cuatro primeros términos, tienen un valor casi constante de 0,77 g mL⁻¹.
- La viscosidad de los líquidos es una consecuencia parcial del entramado mecánico entre las moléculas que ocasiona una dificultad para fluir o escurrir. Cuanto mayor es la molécula, mayor es la posibilidad de "enredo" molecular y más alta es la viscosidad. . La viscosidad aumenta con el peso molecular, esto se

debe a la resistencia al deslizamiento de las moléculas largas. Las fracciones de 20 a 35 átomos de carbono, son la base de los lubricantes o lubricantes de mucha importancia en la tecnología actual. Un 3% de petróleo bruto refinado se destina a lubricantes. Esta fracción de petróleo se obtiene por destilación al vacío del residuo que no destila a la presión ordinaria.

10.4 Reactividad general de los alcanos

Los alcanos presentan en su molécula solamente enlaces σ C-C y C-H covalentes puros, ya que son fuertes y no polarizados. La reactividad está condicionada por la fortaleza de dichos enlaces, es decir, por la barrera de energía que es preciso superar para romperlos. Todos los enlaces C-C y C-H tienen la misma posibilidad de ser atacados por un reactivo, por lo que las reacciones de los alcanos conducen a mezclas complejas de productos.

En condiciones normales no reaccionan con ácidos ni bases fuertes, tampoco lo hacen con reactivos oxidantes, como permanganato potásico, si no es en condiciones drásticas. Solamente van a producirse reacciones que supongan la ruptura homolítica de enlaces C-C y C-H, con la consiguiente formación de radicales libres.

10.4.1 Halogenación

Son las únicas reacciones de hidrocarburos saturados que se pueden realizar sin que se produzca una rotura C-C. La reacción consiste en el tratamiento de un alcano con un halógeno en presencia de luz ultravioleta o alta temperatura (300-400°C). De esta reacción se obtiene un halogenuro de alquilo y el halogenuro de hidrógeno correspondiente.

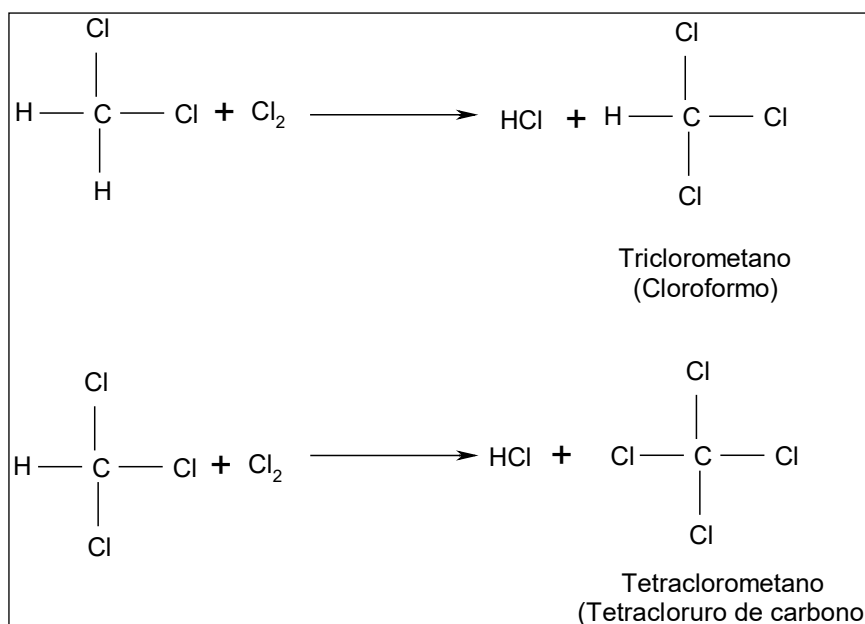
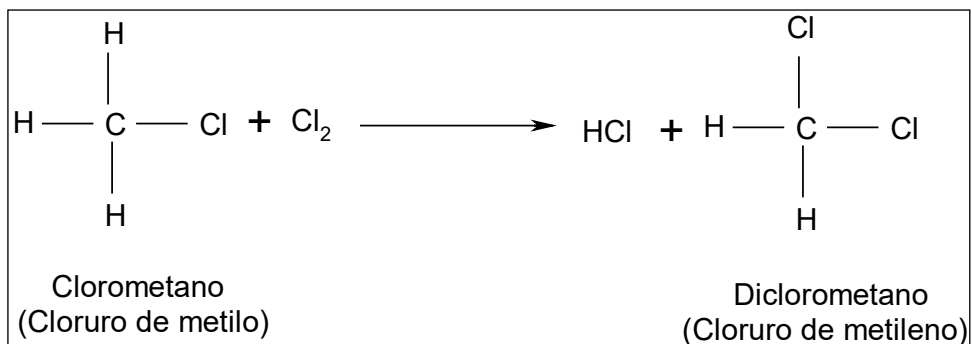
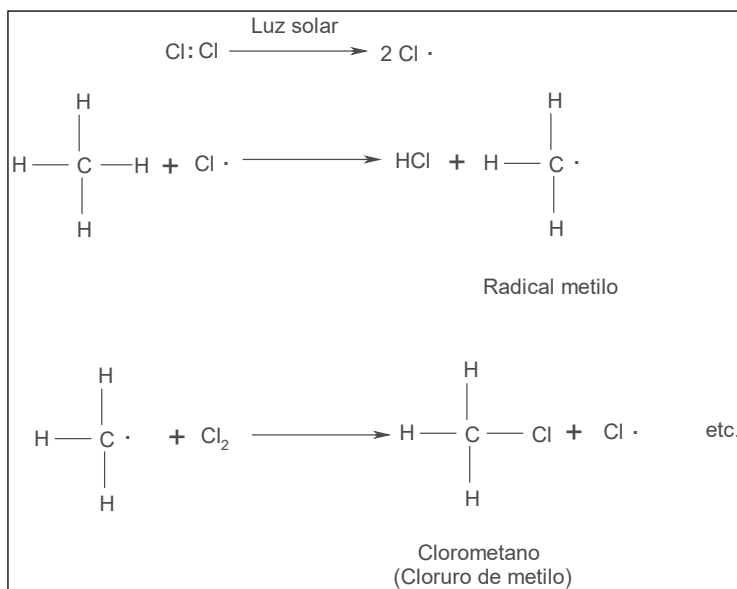
Normalmente la reacción de halogenación se lleva a cabo con cloro y bromo, ya que el fluor reacciona con violencia explosiva y con el yodo no reaccionan.

El mecanismo de la halogenación de un alcano consiste en una reacción homolítica, por tanto, a través de un mecanismo radicalario. Dicha reacción consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

- a) **Iniciación.** El halógeno se escinde homolíticamente, dando lugar a dos radicales.
- b) **Propagación.** El átomo de halógeno, inicialmente formado, sustrae un hidrógeno de la cadena carbonada. Así el nuevo radical formado ataca a

otra molécula de halógeno que prosigue la reacción en cadena.

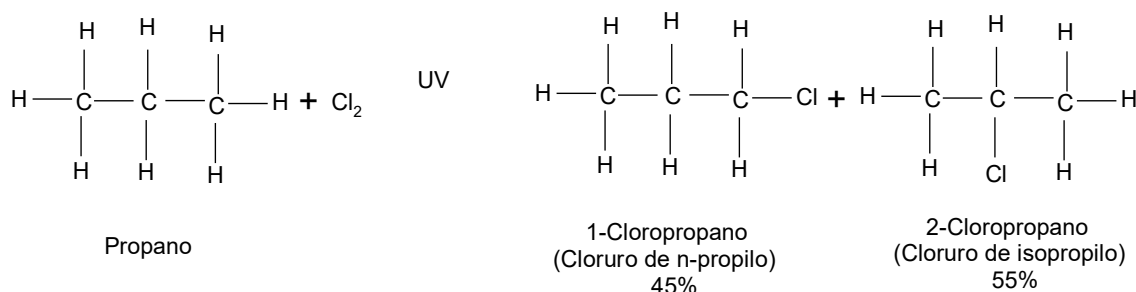
c) **Terminación.** Se produce uniéndose entre sí dos radicales.



La halogenación de alcanos superiores originará una mezcla de isómeros, dependiendo de dónde se coloque el halógeno, por lo que podemos plantearnos la pregunta de ¿cuál es el halógeno que predominará en un alcano?. Los radicales libres son especies muy energéticas, muy reactivas e inestables, pero hay una diferencia de estabilidad entre los distintos tipos. El orden es el siguiente:

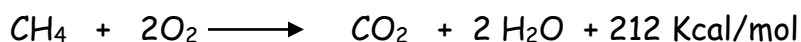
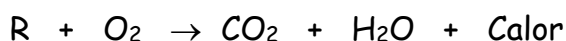
Metilo < Primario < Secundarios < Terciarios

En general se cumple que es más fácil sustituir un hidrógeno terciario que uno secundario y este a su vez más fácil de sustituir que uno primario.



10.4.2. Combustión

La reacción de combustión es la más típica de los alcanos y la más usada por el hombre por su utilidad. Se define como una reacción química con oxígeno en la que un alcano (u otro compuesto orgánico) se convierten en dióxido de carbono y agua. Aunque la reacción es muy exotérmica, para que se produzca es necesario suministrar una cierta cantidad de energía que se consigue con una chispa o llama. La reacción es la siguiente:



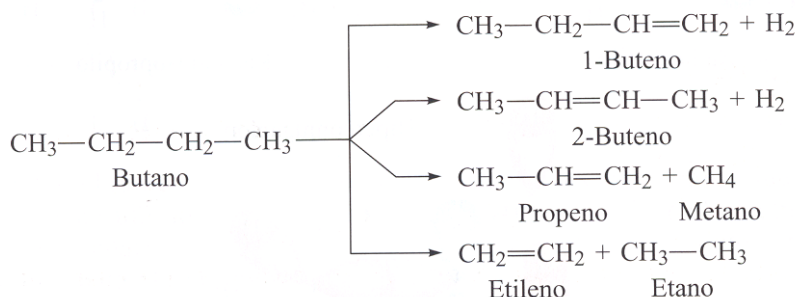
El calor liberado en la reacción de combustión se denomina **calor de combustión**.

El calor molar de combustión del metano es de 212 Kcal/mol y aumenta en 156 Kcal/mol por cada CH₂ que se añade a la cadena.

10.4.3. Pirólisis

Consiste en la descomposición térmica de los alcanos. En la industria petroquímica se le conoce con el nombre de craqueo.

El calentamiento de un alcano a alta temperatura en ausencia de oxígeno, para evitar la combustión, provoca fragmentaciones en la cadena carbonada dando lugar a alquenos y alcanos de menor peso molecular. Por ejemplo:



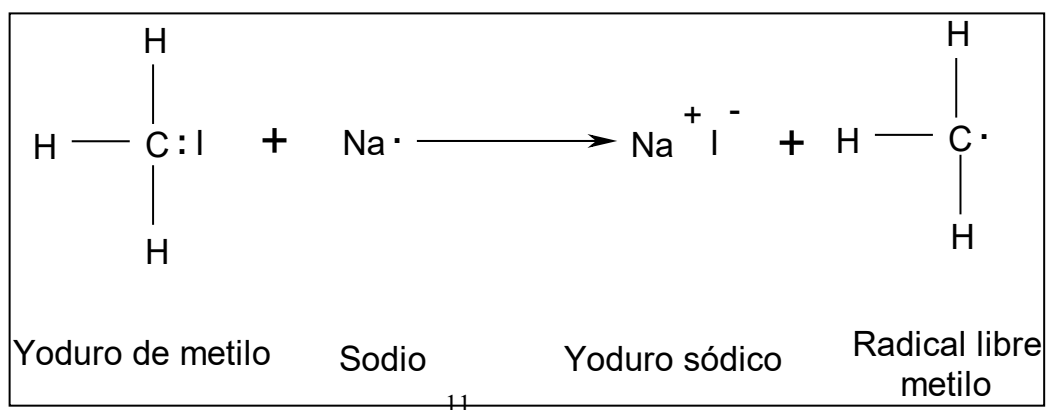
La reacción transcurre a través de radicales libres formados por ruptura homolítica de enlaces C-C y C-H. Este proceso tiene gran importancia en la industria petroquímica, ya que permite fragmentar hidrocarburos de alto punto de ebullición en otros más ligeros que sirven para la preparación de combustibles, como por ejemplo las gasolinas.

10.5 Síntesis de alcanos.

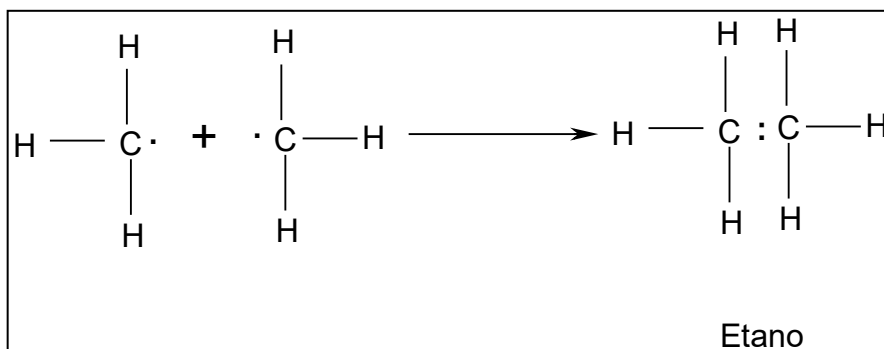
En general en la industria, los alcanos de bajo punto de ebullición (hasta 5 átomos de carbono) se obtienen del petróleo y del gas natural mediante métodos de destilación fraccionada. Sin embargo, puede ser necesario obtener un producto de gran pureza para lo cual se utilizarán métodos de laboratorio como los que veremos a continuación:

10.5.1 Síntesis de wurtz

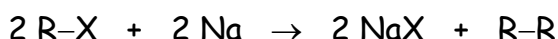
Adolph Wurtz en 1855 descubrió que al reaccionar el sodio metálico con un halogenuro de alquilo se formaba la sal sódica:



Sin embargo el único producto que encontró además de yoduro sódico fue el etano, suponiendo que el radical libre metilo, caso de formarse se emparejaba inmediatamente a otro idéntico mediante electrones impares respectivos.

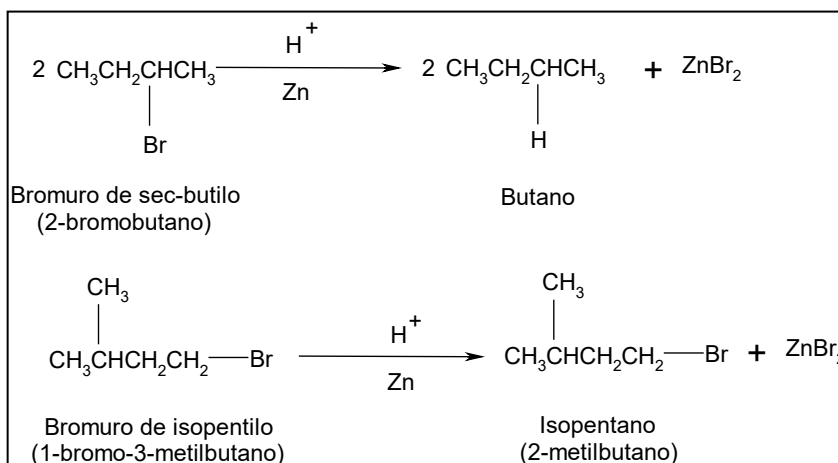


El resultado neto al tratar un halogenuro de alquilo con sodio metálico es el acoplamiento de 2 grupos alquilo para dar un alcano simétrico de nº par de átomos de carbono. La ecuación general para la síntesis de Wurtz es:



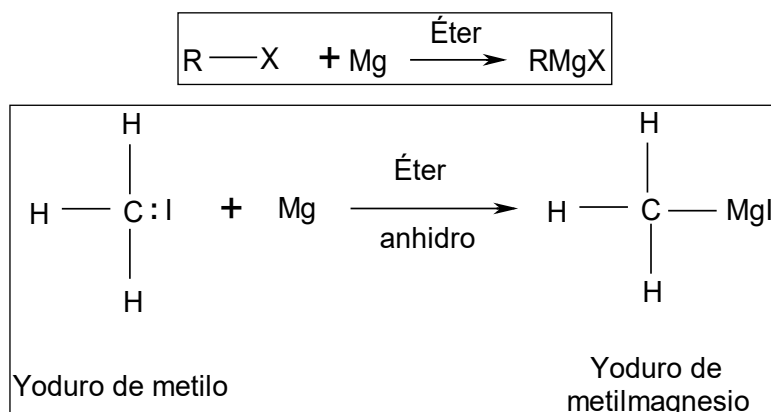
10.5.2 Reducción de haluros de alquilo

La mayoría de los haluros de alquilo reaccionan con Zn y ácido acuoso para formar un alcano. En esta reacción el Zn actúa como reductor y hace que el halógeno del alquilo sea sustituido por hidrógeno. La reducción también puede conseguirse con hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4).

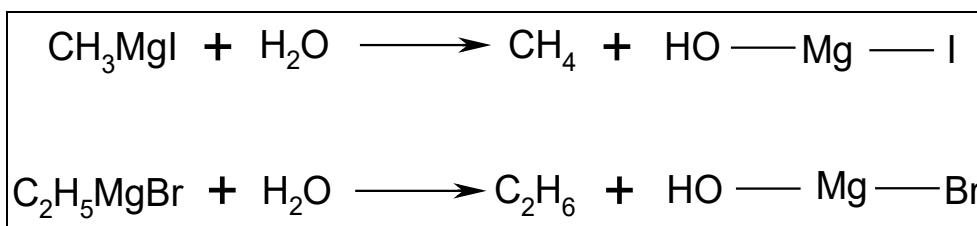


10.5.3 Hidrólisis de reactivos de Grignard

Los reactivos de Grignard son compuestos organometálicos que presentan en su molécula un enlace C-metal muy reactivo. Se forman por reacción de un derivado halogenado con magnesio, utilizando éter etílico como disolvente.



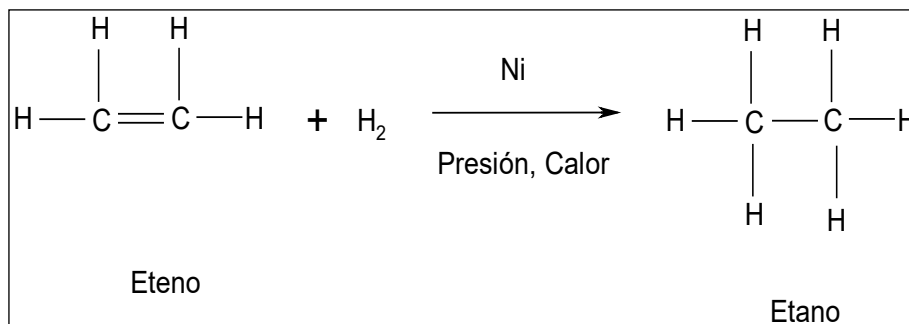
La reacción también transcurre con los cloruros, bromuros o Yoduros de alquilo de PM más elevados. Los compuestos de Grignard cuando se hidrolizan se convierten en alcanos:



10.5.4 Hidrogenación de alquenos

Los alquenos reaccionan con hidrógeno y en presencia de catalizadores metálicos como Ni y Pt para producir alcanos.

En la reacción general los átomos de la molécula de H se adicionan a cada átomo del doble enlace carbono-carbono del alqueno convirtiéndose en un alcano:



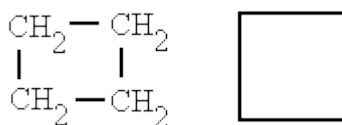
La hidrogenación de compuestos insaturados tiene muchas aplicaciones industriales, entre las que se encuentra la hidrogenación de aceites

vegetales insaturados para convertirlos en grasas sólidas semejantes a la mantequilla, que se llaman margarinas. Se estudiará con detalle en el tema 5.

10.6. Hidrocarburos Alicíclicos. Cicloalcanos

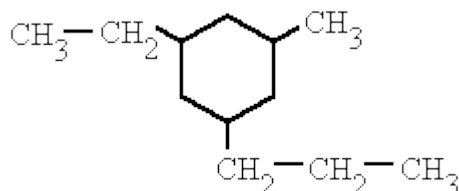
10.6.1. Nomenclatura

Los cicloalcanos son hidrocarburos que se pueden considerar derivados de los saturados por pérdida de dos átomos de hidrógeno en los extremos y ciclación posterior. Por ello su fórmula molecular es C_nH_{2n} como la de los alquenos. Ciclobutano



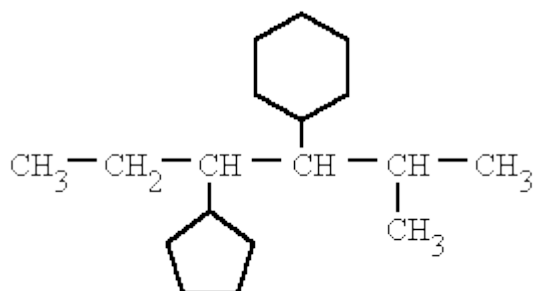
Los hidrocarburos saturados monocíclicos se nombran anteponiendo el prefijo **ciclo-** al nombre del alcano de igual nº de átomos de carbono, numerando los carbonos del anillo de manera que queden los menores números posibles para los sustituyentes (al igual que los alcanos, en caso de empate el 1º se lo lleva el de mayor peso molecular). y se ordenan por orden alfabético. En caso de que haya varias opciones decidirá el orden de preferencia alfabético de los radicales.

1-Etil-3-metil-5-propilciclohexano

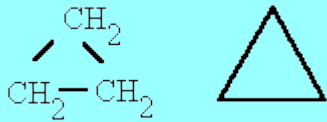
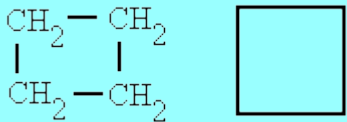




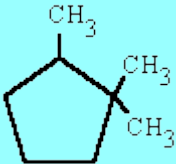
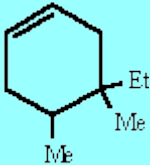


Si el compuesto cíclico tiene cadenas laterales más o menos extensas, conviene nombrarlo como derivado de una cadena lateral. En estos casos, los hidrocarburos cíclicos se nombran como radicales con las terminaciones "-il", "-enil", o "-inil".

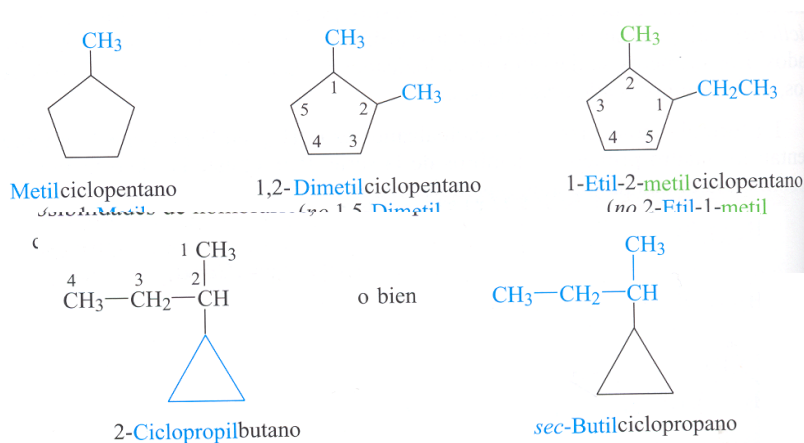
3-Ciclohexil-4-ciclopentil-2-metilhexano

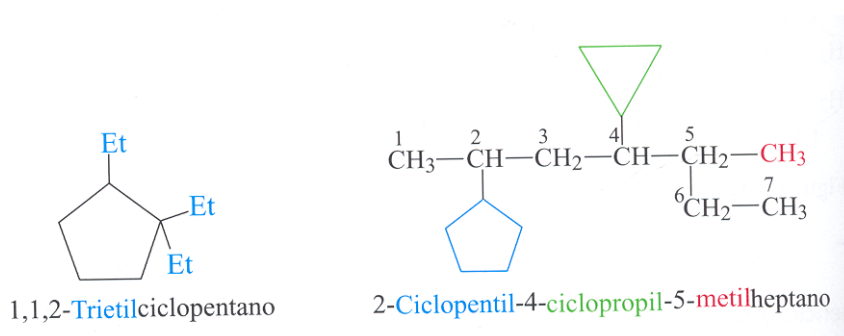


Ejemplos:

	ciclopropano
	ciclobutano
	ciclopentano
	ciclohexano
	ciclohexeno
	1,5-ciclooctadieno o cicloocta-1,5-dieno
	1,1,2-trimetilciclopentano
	4-etil-4,5-dimetilciclohexeno

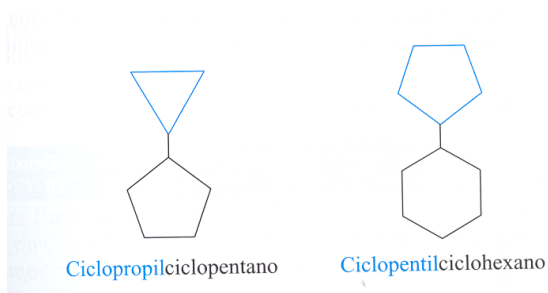
Los radicales derivados de los cicloalcanos simples, se nombran igual que los alcanos alicíclicos sustituyendo la terminación **-ano** por **-ilo**.



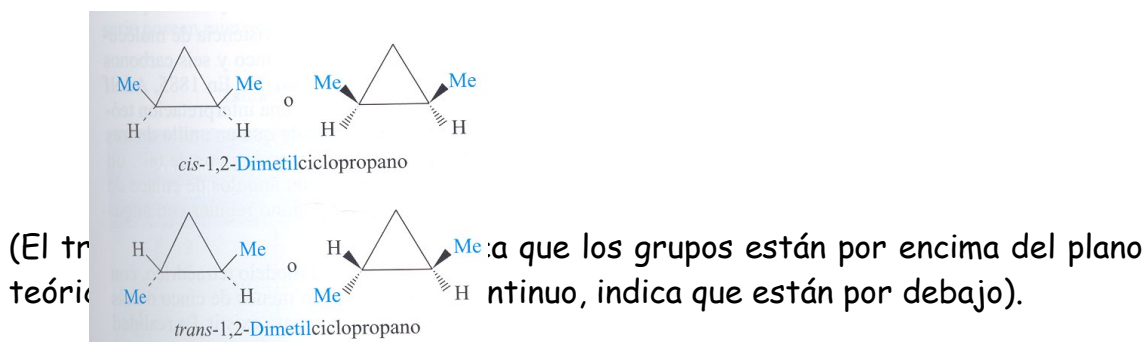


Los hidrocarburos con varias cadenas unidas a un solo ciclo se consideran derivados del compuesto cíclico, mientras que los compuestos con varios ciclos o con varias cadenas laterales, se consideran derivados del compuesto no cíclico.

Cuando existen dos ciclos, el compuesto se nombra como derivado cicloalquílico de un cicloalcano, teniendo preferencia el ciclo grande sobre el pequeño.



En los modelos moleculares de los cicloalcanos disustituídos en los cuales los sustituyentes se encuentran sobre átomos distintos, por ejemplo el 1,2 dimetilciclopropano, en el que se observa que existen dos isómeros posibles. Los dos grupos metilo pueden estar hacia el mismo lado del plano que determina el anillo (isómero cis) o hacia lados contrarios (isómero trans), en este caso al nombrarlos se debe indicar la diferencia entre ellos.



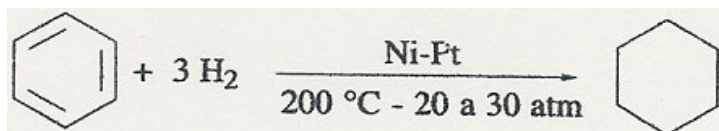
Como ya hemos visto en el tema 1, los isómeros cis y trans dan **estereoisómeros**, los cuales se diferencian en la disposición espacial de sus átomos, esto determina que sus propiedades físicas y químicas sean distintas. Los isómeros cis y trans no se pueden interconvertir por rotación en torno a enlaces carbono, sólo lo hacen mediante ruptura y formación de enlaces.

10.6.2. Propiedades físicas

Aunque la fórmula molecular es la misma que la de los alquenos, su comportamiento químico, es, en general similar al de los alcanos, aunque los valores de sus puntos de fusión y ebullición y la densidad, son superiores. El ciclopropano y ciclobutano son las excepciones a esta regla, debido a la estructura anular y tensiones de Baeyer. La síntesis de cicloalcanos es igual que en alcanos.

10.6.3. Interés industrial del ciclohexano

El **ciclohexano** es un líquido incoloro, móvil, de "olor picante", insoluble en agua, soluble en alcohol, acetona y benceno y cuyo punto de ebullición es 807 °C. Se produce en grandes cantidades, ocupa el puesto 43 de la producción de químicos, para utilizarlo como materia prima en la fabricación de fibras de Nylon. Se obtiene mediante dos procesos principales: la hidrogenación del benceno se realiza en fase líquida con catalizadores de Ni o Pt



BIBLIOGRAFÍA:

- **PRIMO YUFERA.** “ Química orgánica básica y aplicada”. Reverté S.A., 1994.
- **MORRINSON AND BOYD.** “Química orgánica”. Addi-Wesley Iberoamericana E. U. A., 1990.
- **WALTER W. LINSTROMBERG.** “Química orgánica”. Reverté S.A., 1979.
- **M^a DEL PILAR CABILDO.** “Química Orgánica”. UNED, Madrid 1999.