

REACTIVIDAD DE HIDROCARBUROS

Mayo 2007

Lionel Gil H.

REACTIVIDAD DE ALCANOS

Los alcanos son los compuestos orgánicos menos reactivos ya que carecen de grupos funcionales y por tanto de enlaces polarizados.

Energía de disociación (kcal/mol) de algunos enlaces

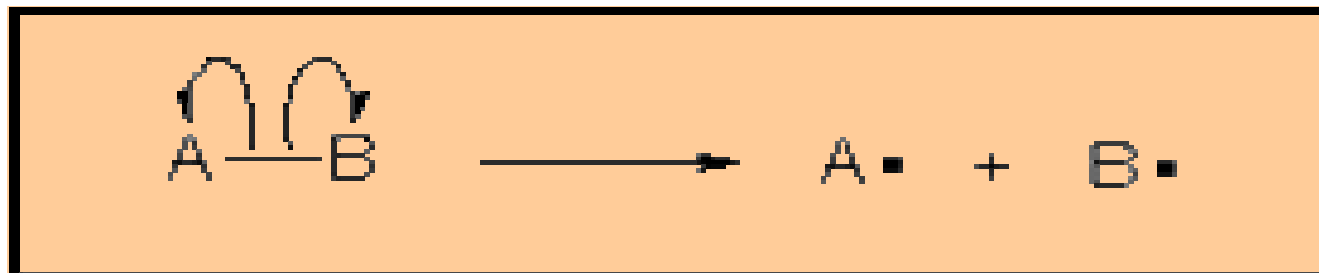
R-X	-H	-F	-Cl	-Br	-I	-OH	-NH ₂
H-	104	135	<u>103</u>	87	71	119	<u>107</u>
Pr ⁿ -	<u>98</u>	107	81	68	53	<u>91</u>	78

Se necesitan energías similares para romper un enlace C-H en el propano (98 kcal/mol), un enlace Cl-H en el cloruro de hidrógeno (103 kcal/mol), un enlace C-O en el propanol (91 kcal/mol) o un enlace N-H en el amoníaco (107 kcal/mol). Pero cualquiera de las tres últimas moléculas es mucho más reactiva que el propano. ¿Por qué?.

Ruptura homolítica u homolisis

Es propia de dos átomos que no tienen una gran diferencia en electronegatividad.

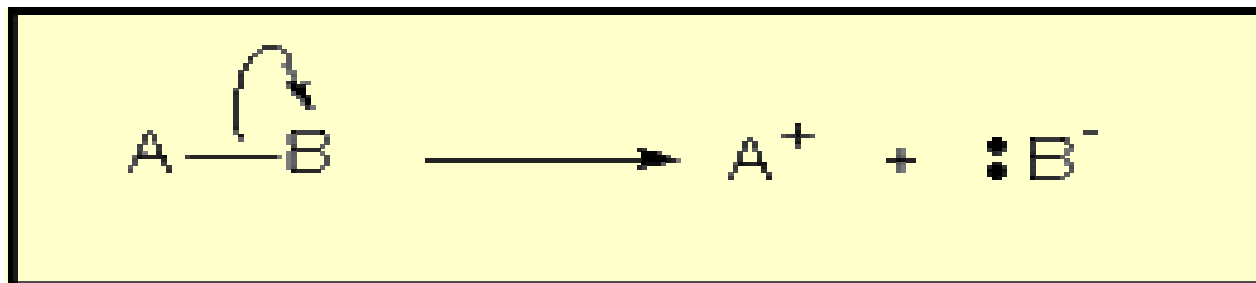
Cada átomo "se lleva" un electrón de cada pareja de electrones de enlace: da lugar a radicales libres.



Ruptura heterolítica o heterolisis

Es propia de dos átomos cuya electronegatividad es diferente.
El átomo electronegativo "se lleva" los dos electrones de enlace: da lugar a iones.

En general este proceso es menos costoso energéticamente que la ruptura homolítica.



REACTIVIDAD DE ALCANOS

REACCIONES DE SUSTITUCIÓN VÍA RADICAL LIBRE



CH_3CH_2Cl
Cloroetano
Cloruro de etilo

CH_3Cl
clorometano
cloruro de metilo

$CHCl_3$
tricloroetano
cloroformo
(antiguamente usado)

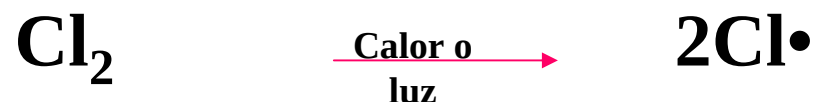
$CH_3CHClBr$
1-bromo-1-cloro etano
halotano
(actualmente usado)

Anestésicos locales

Anestésicos generales

Mecanismo vía radicales libres

Iniciación de cadena



Propagación de cadena

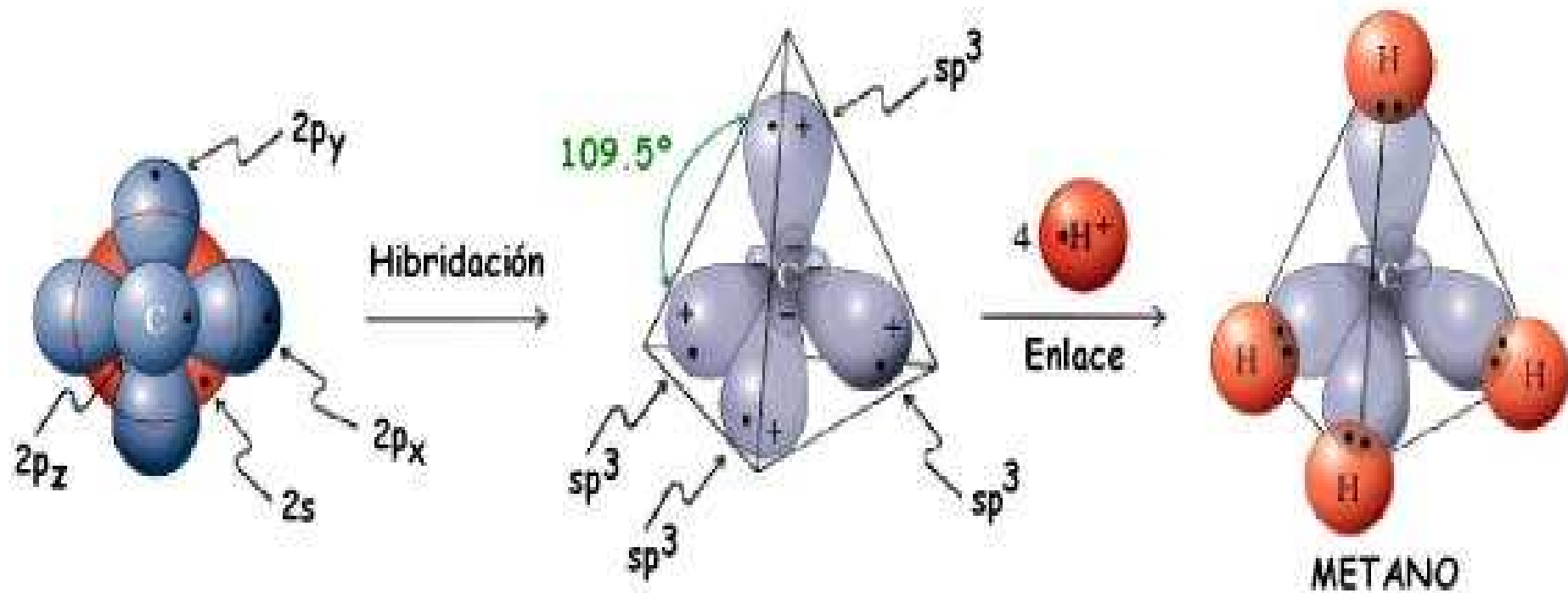
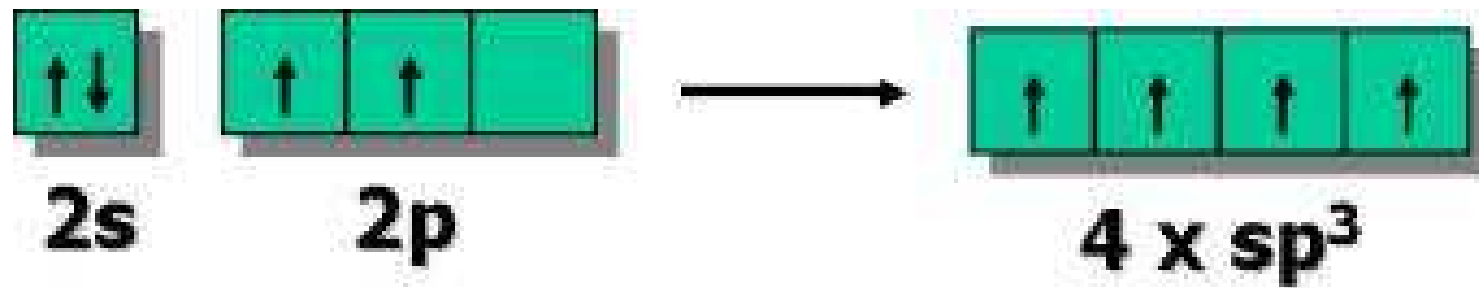


Terminación de cadena

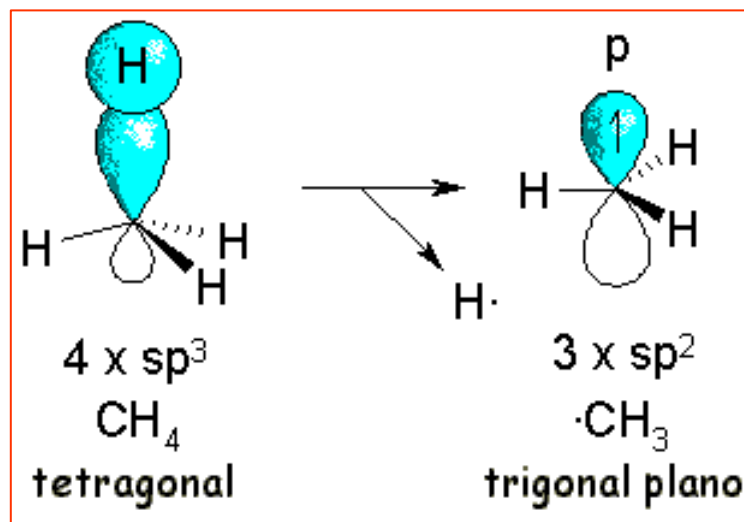


*sp*³

(Cuatro regiones de densidad electrónica alrededor del C)



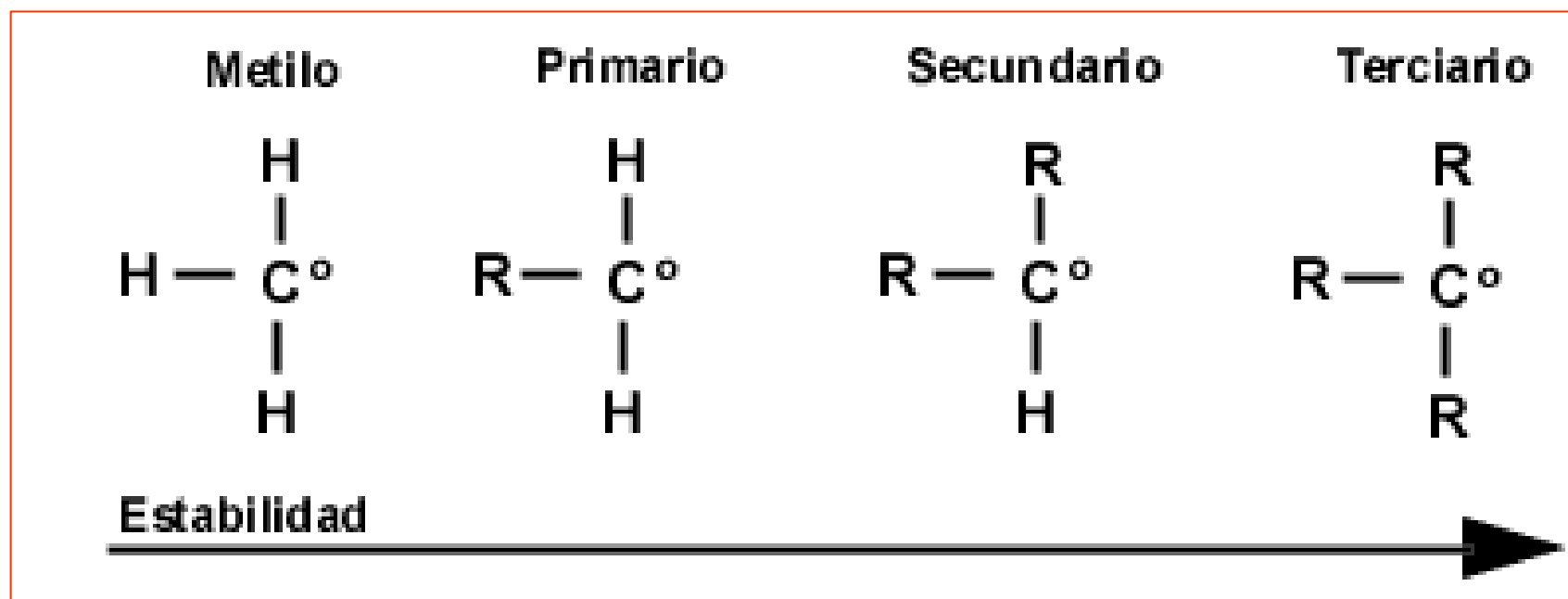
EL RADICAL METILO TIENE UNA GEOMETRÍA TRIGONAL PLANA



la ruptura de un enlace C-H en el metano debe producir un cambio de hibridación en el carbono, de sp^3 a sp^2 , y el electrón desapareado reside en un orbital p .

Radical libre.

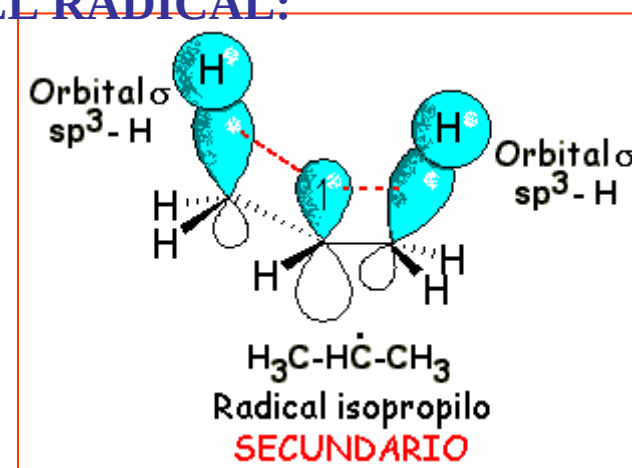
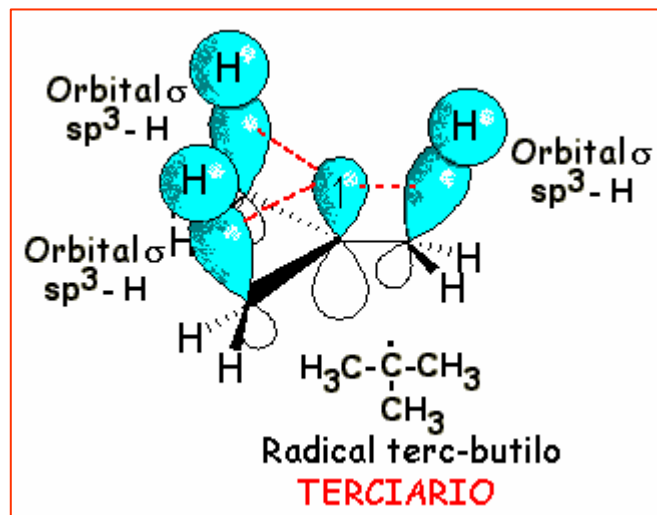
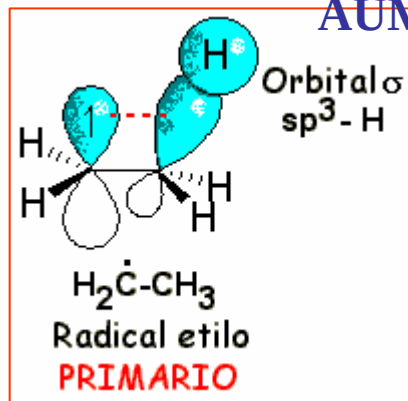
Será tanto **más estable** cuantos **más grupos alquilo** rodeen al átomo de carbono. Además su estabilidad aumentará si presenta formas resonantes.



EFEECTO INDUCTIVO:

Interacciones secundarias de orbitales moleculares

SI EL RADICAL FUERA MÁS COMPLEJO, EXISTEN POSIBILIDADES DE IMPORTAR DENSIDAD ELECTRÓNICA DESDE OTROS ÁTOMOS CON LO QUE SE DISMINUIRÁ LA INESTABILIDAD PROPIA DEL RADICAL Y POR LO TANTO AUMENTARÁ LA ESTABILIDAD DEL RADICAL:



Los orbitales σ enlazantes vecinos al orbital p que contiene el electrón desapareado pueden dar lugar a un solapamiento lateral (parecido al de un enlace p pero mucho menos efectivo) y deslocalizar así el defecto de densidad electrónica. Cuantos más enlaces σ haya alrededor del centro radicalario, mayor será la estabilización.

¿Es posible la reacción de un alcano con otros halógenos diferentes del cloro?

Entalpías (kcal/mol) de los procesos de propagación de la halogenación del metano

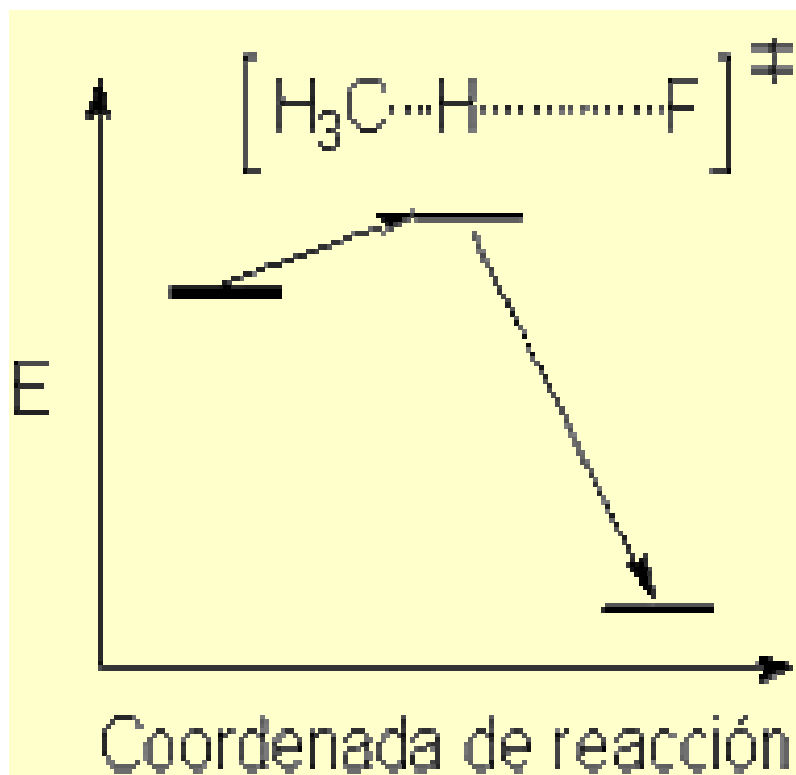
Reacción	F	Cl	Br	I
$X\cdot + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + HX$	-30	+2	+18	+34
$\cdot CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	-73	-27	-25	-21
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + XH$	-103	-25	-7	+13

El balance energético para el cloro y bromo es razonablemente exotérmico y la reacción es practicable.

El del fluor es realmente peligroso porque se libera tanto calor que la reacción es explosiva.

La reacción con el iodo es endotérmica y carece de utilidad práctica.

De la tabla se deduce el siguiente orden de reactividad relativa de los radicales halógeno en la abstracción de hidrógeno:



Cuando una reacción es exotérmica, el ET de la misma está siempre más próximo en energía a los reactivos que a los productos.

Por tanto, puede suponerse que el ET se parece estructuralmente más a los reactivos.

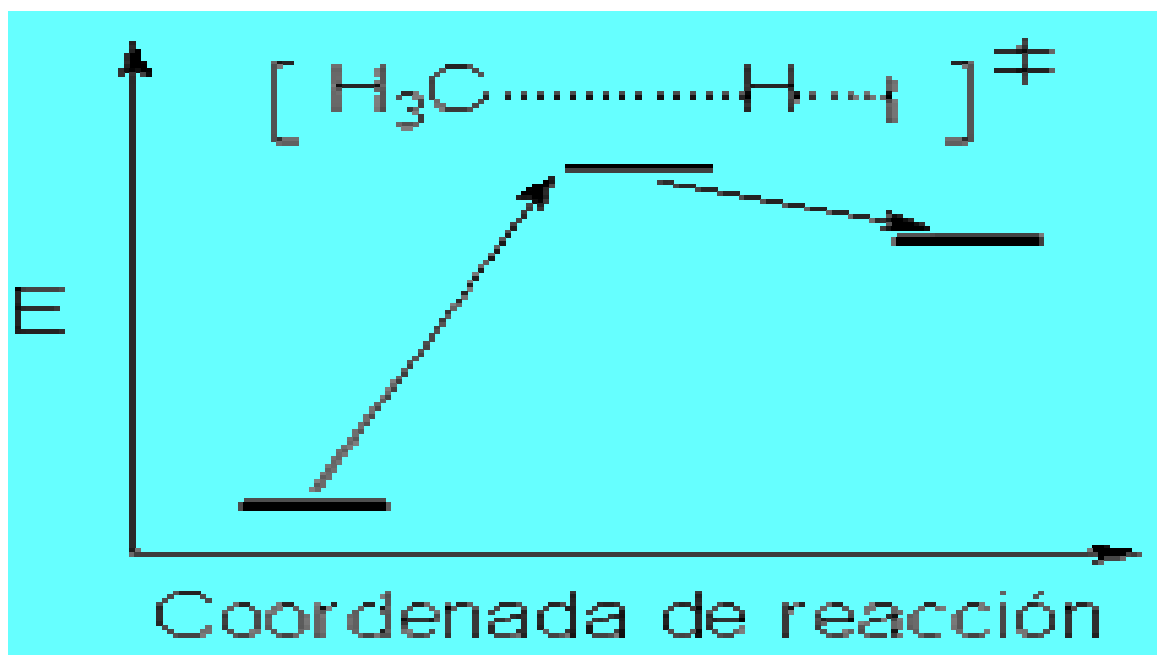
Se trata de un ET temprano, en el que el enlace que se rompe está muy poco roto y el que se forma muy poco formado.

Este es el caso del radical $\cdot\text{F}$. Un leve choque de éste con una molécula de alcano provocará la ruptura homolítica C-H con suma facilidad.

En una reacción endotérmica sucede lo contrario:
el ET está siempre más cercano en energía a los productos
y se parece más a éstos.

Se trata de un ET tardío, en el que el enlace que se rompe está ya
prácticamente roto y el que se forma casi formado del todo.

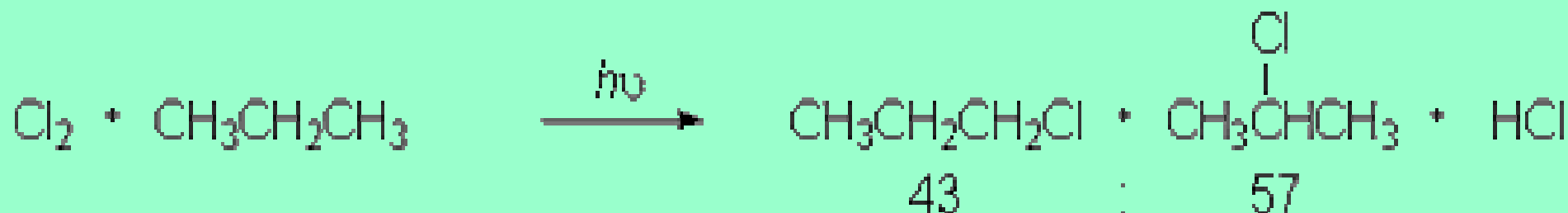
Este es el caso de los radicales $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{Br}$ y $\cdot\text{I}$.
La reacción se dará más difícilmente (sobre todo en el caso del $\cdot\text{I}$)
porque se necesita que el metano se encuentre muy deformado
por vibración antes del choque con el radical.
Esto es más costoso energéticamente hablando.



¿Qué ocurre cuando halogenamos alcanos superiores al metano?

En el caso del propano hay dos tipos de hidrógenos:
6 primarios y 2 secundarios.

¿Qué ocurre al hacerlo reaccionar con cloro?

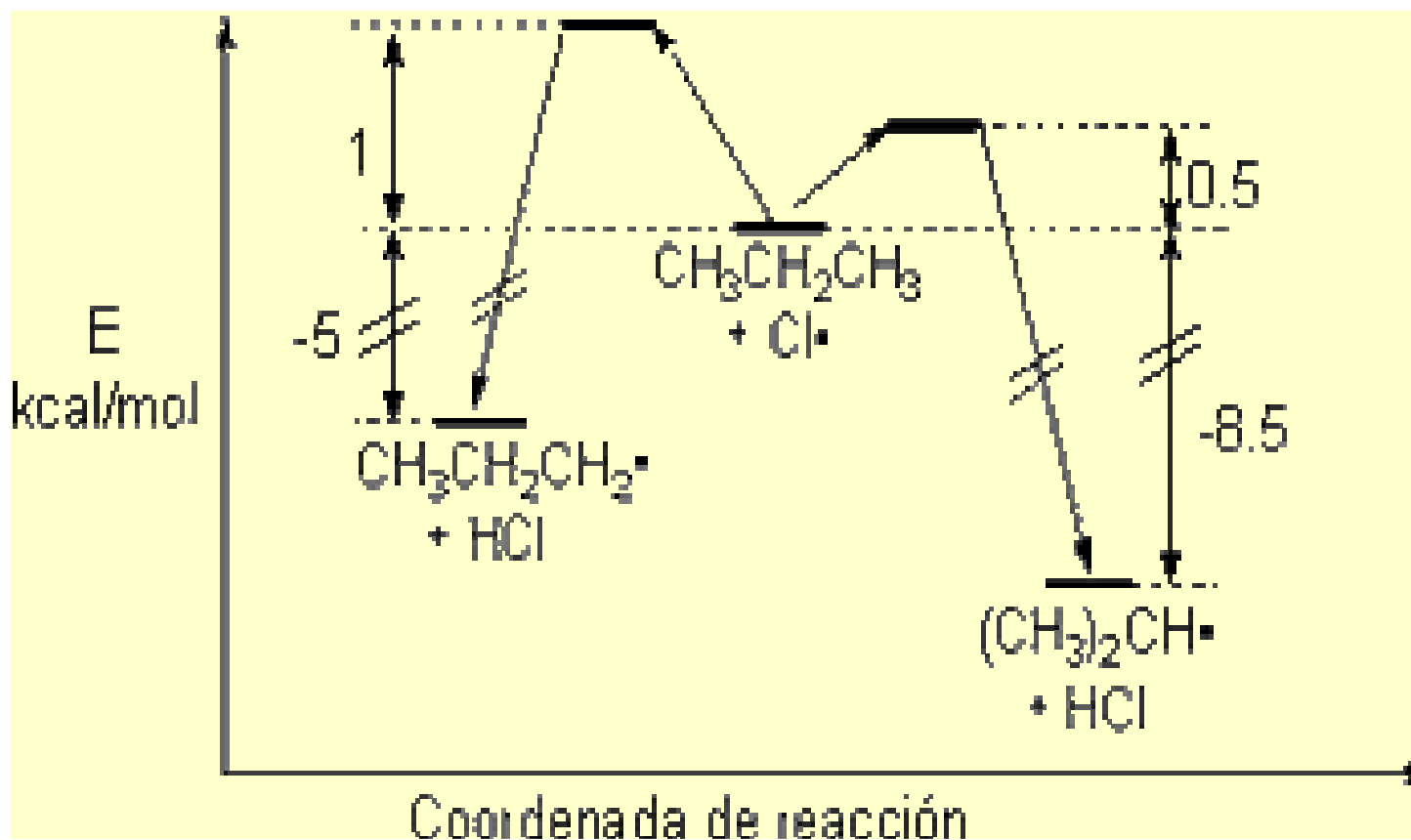


La probabilidad de que el cloro choque con el propano en la zona de los hidrógenos primarios es mayor porque hay un número mayor de ellos y, además, están más expuestos hacia el exterior.

Sin embargo, el cloruro de isopropilo se produce en una ligera mayor proporción a 25°C, a pesar de que el número de hidrógenos secundarios es más pequeño.

Esto es fruto de la mayor “estabilidad” de un radical secundario.

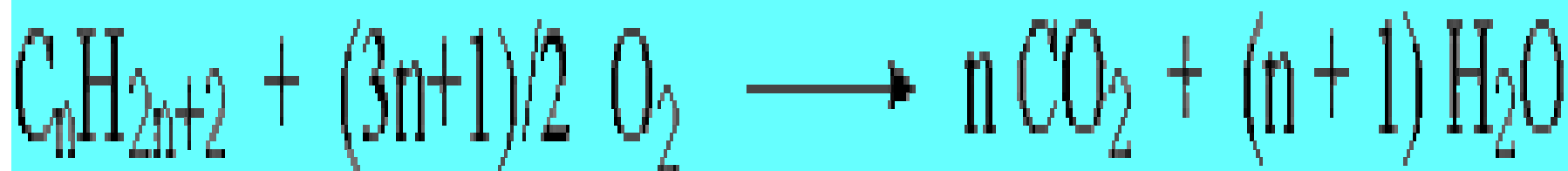
El radical **isopropilo (secundario)** es termodinámicamente más estable que el radical ***n*-propilo (primario)** y es también el que se produce más rápido (menor energía de activación -control cinético-).



ALCANOS

B. REACCIONES DE OXIDACIÓN: COMBUSTIÓN

La combustión de alcanos es una reacción muy importante que afecta directamente a nuestra vida cotidiana.



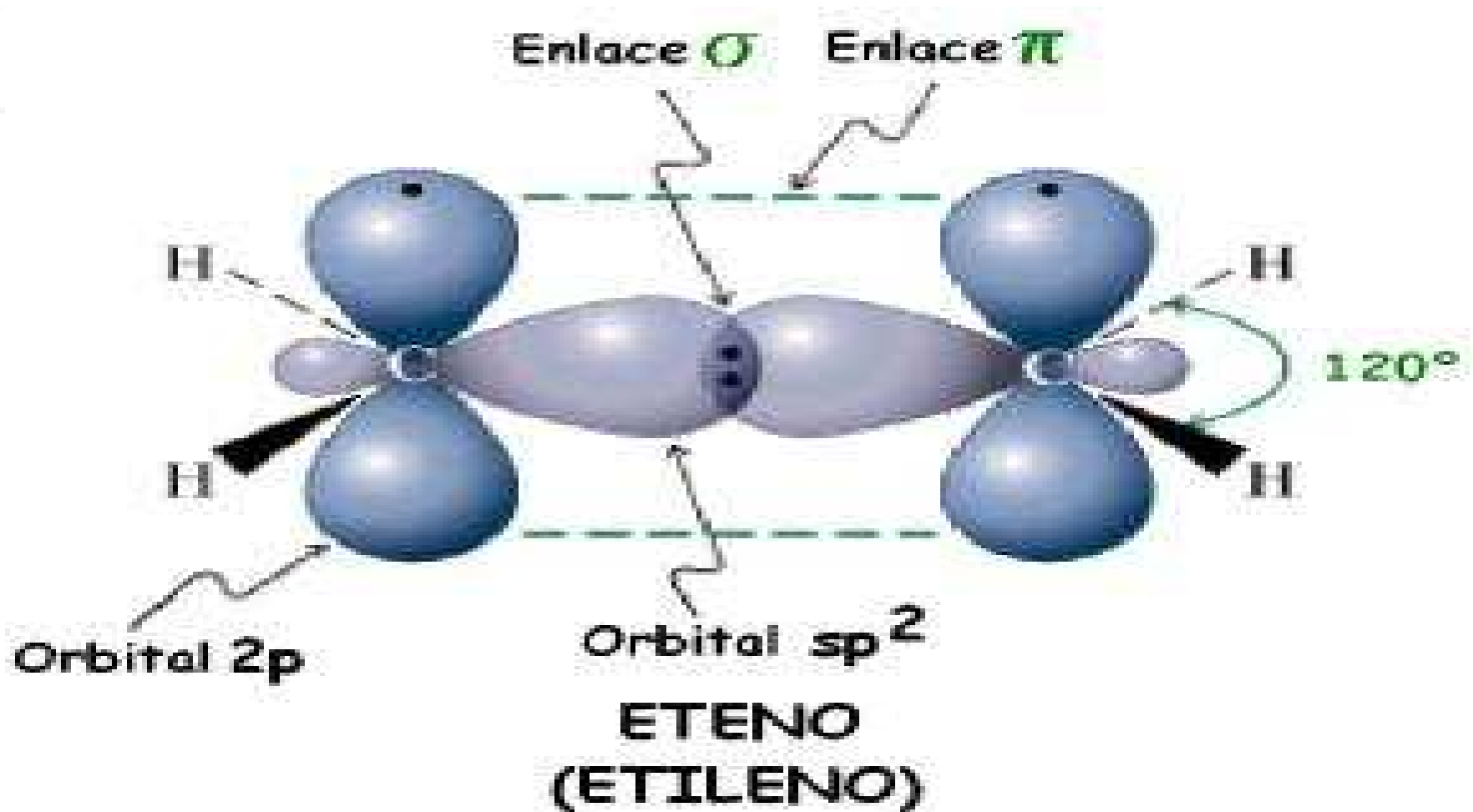
Combustión
Incompleta

Es una de las fuentes de energía más importantes de la sociedad actual.

Compuesto	Nombre	ΔH^0_{comb} (kcal/mol)
$\text{CH}_{4(g)}$	metano	-212.8
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	etano	-372.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_{3(g)}$	propano	-530.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_{3(g)}$	butano	-687.4
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_{(g)}$	2-metilpropano	-685.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_{3(l)}$	hexano	-995.0
$(\text{CH}_2)_6$	ciclohexano	-936.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(g)}$	etanol	-336.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)}$	azucar de caña	-1348.2

HIBRIDIZACION sp^2

(Tres regiones de densidad electrónica alrededor del C)

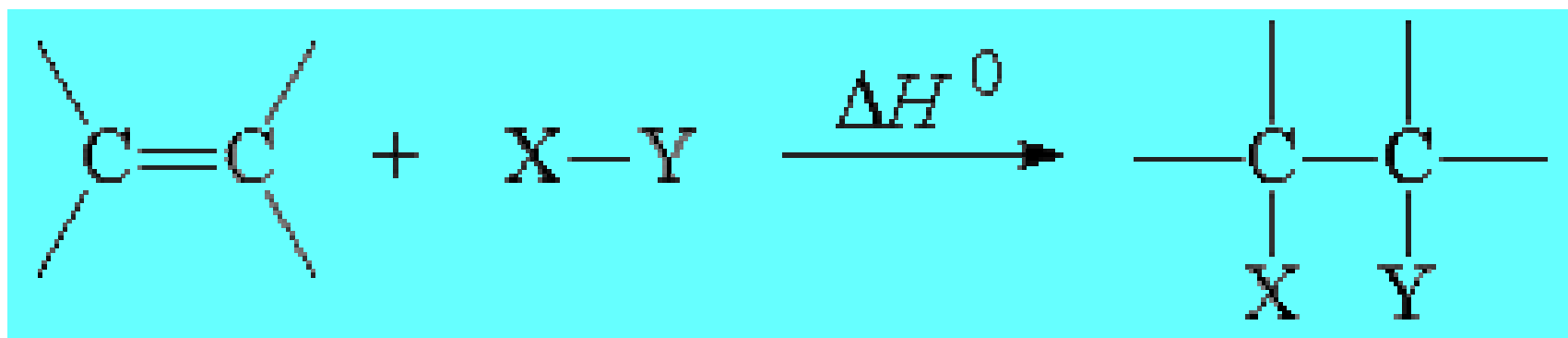


REACTIVIDAD DE ALCENOS

Un doble enlace C=C tiene una nube electrónica π desde la que se pueden ceder electrones a un atacante electrófilo.

Por tanto, la reacción más importante de los alquenos es la adición electrófila.

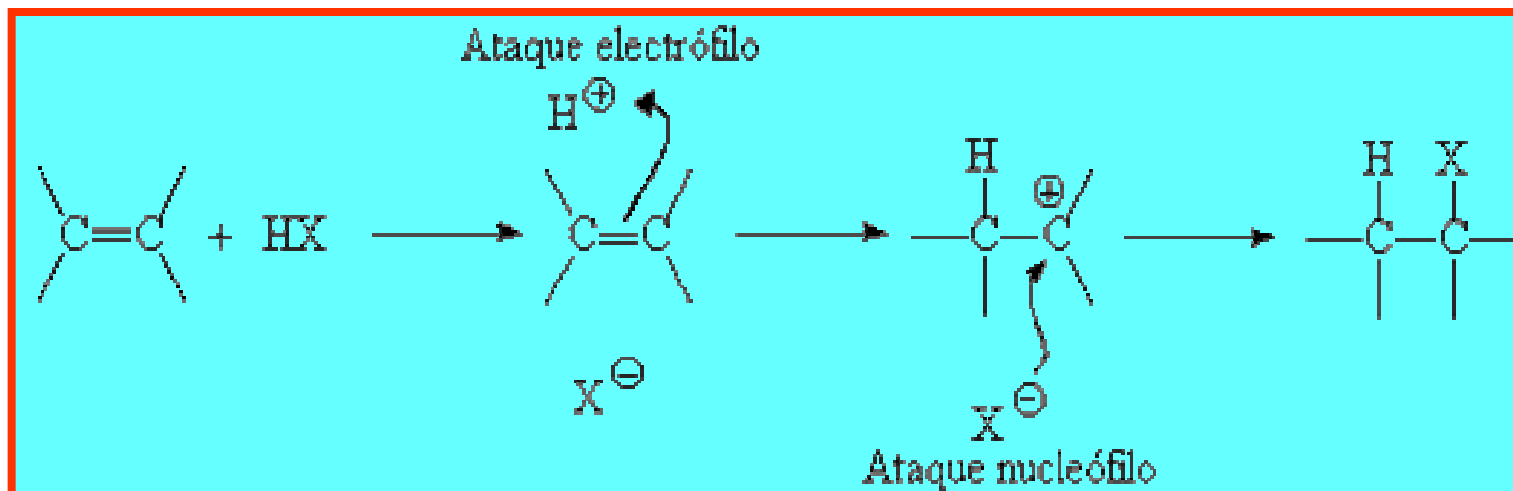
La adición a alquenos es la reacción inversa a la eliminación:



REACTIVIDAD DE ALCENOS

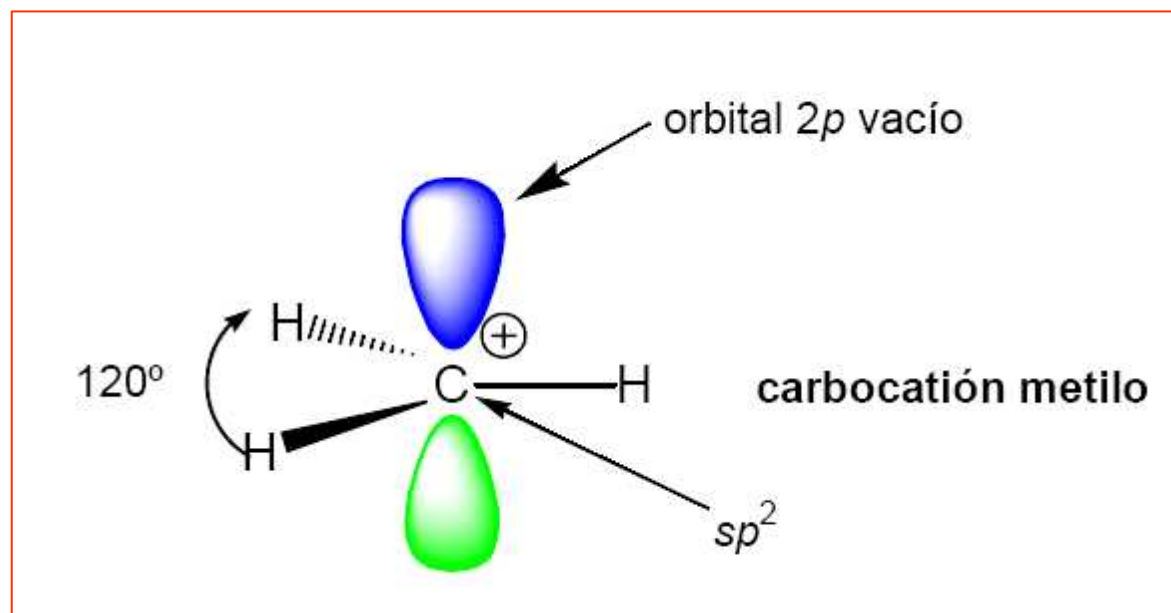
FORMACIÓN DEL IÓN CARBONIO (CARBOCATION):

- ❖ Es un átomo de Carbono sp^2 , que contiene solamente 6 electrones Y por lo tanto posee carga +.
- ❖ Es un átomo muy reactivo, porque necesita completar el octeto.
- ❖ La formación del ión carbonio es la etapa limitante en la adición de alkenos



CARBOCATIONES

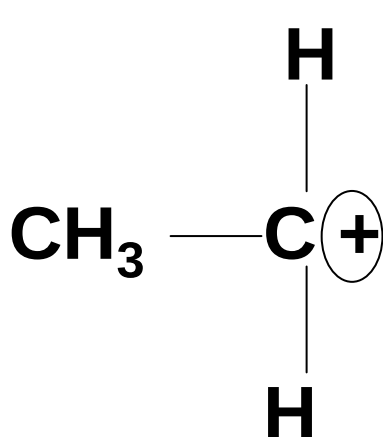
Un carbocatión tiene hibridación sp^2 con una estructura plana y ángulos de enlace de 120°



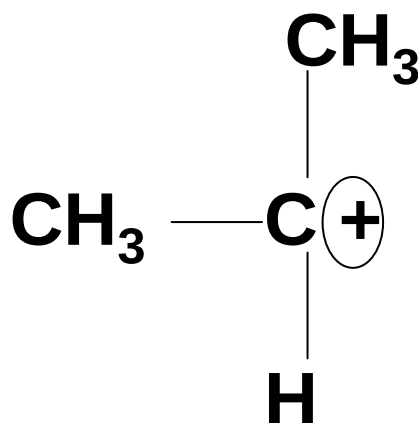
Se ha observado experimentalmente que la estabilidad de los carbocationes aumenta con su grado de sustitución

FORMACIÓN DEL IÓN CARBONIO (CARBOCACIÓN):

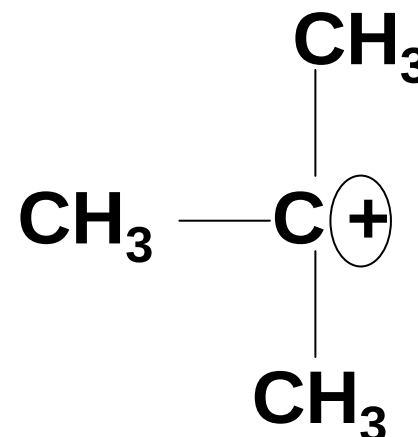
- ❖ La estabilidad del ión carbonio depende de la capacidad de los átomos unidos a este para dispersar o distribuir la carga +, En el resto del ión (Efecto Inductivo).
- ❖ Grupos dadores de electrones como CH₃, disminuyen la carga +, haciendo más estable al ión.
- ❖ Grupos aceptores de electrones, intensifican la carga +, desestabilizando al ión.



ión carbonio 1rio
ión etil carbonio



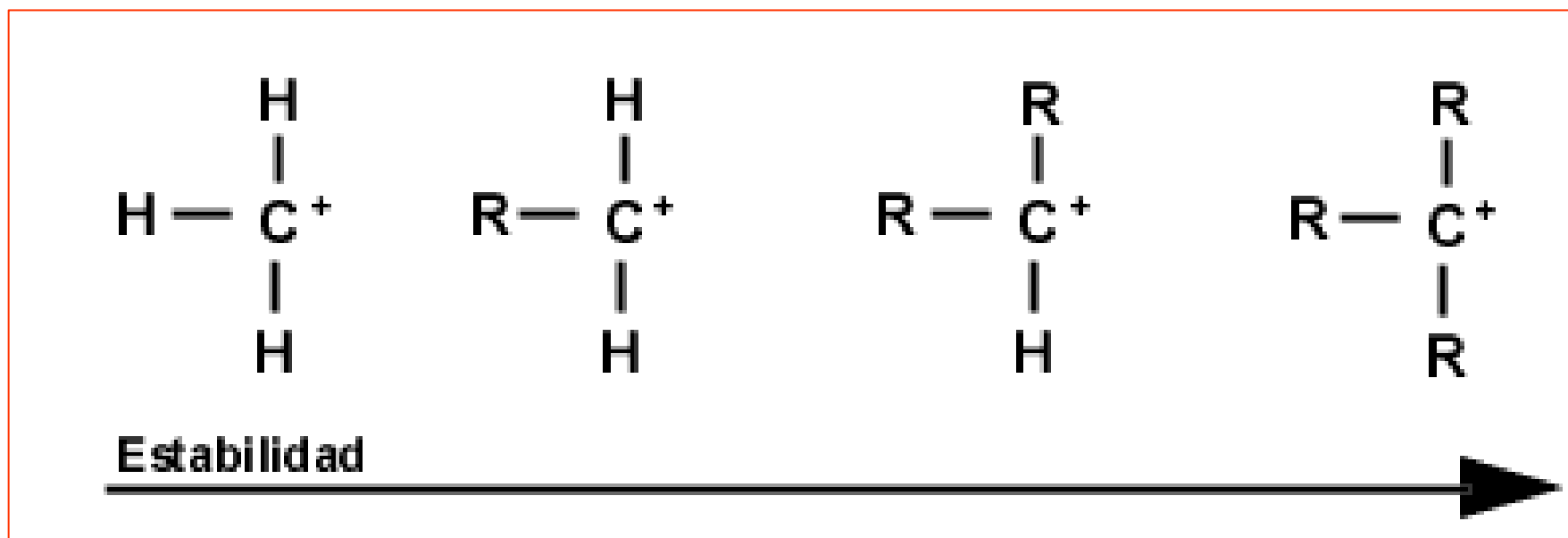
ión carbonio 2rio
ión isopropil carbonio



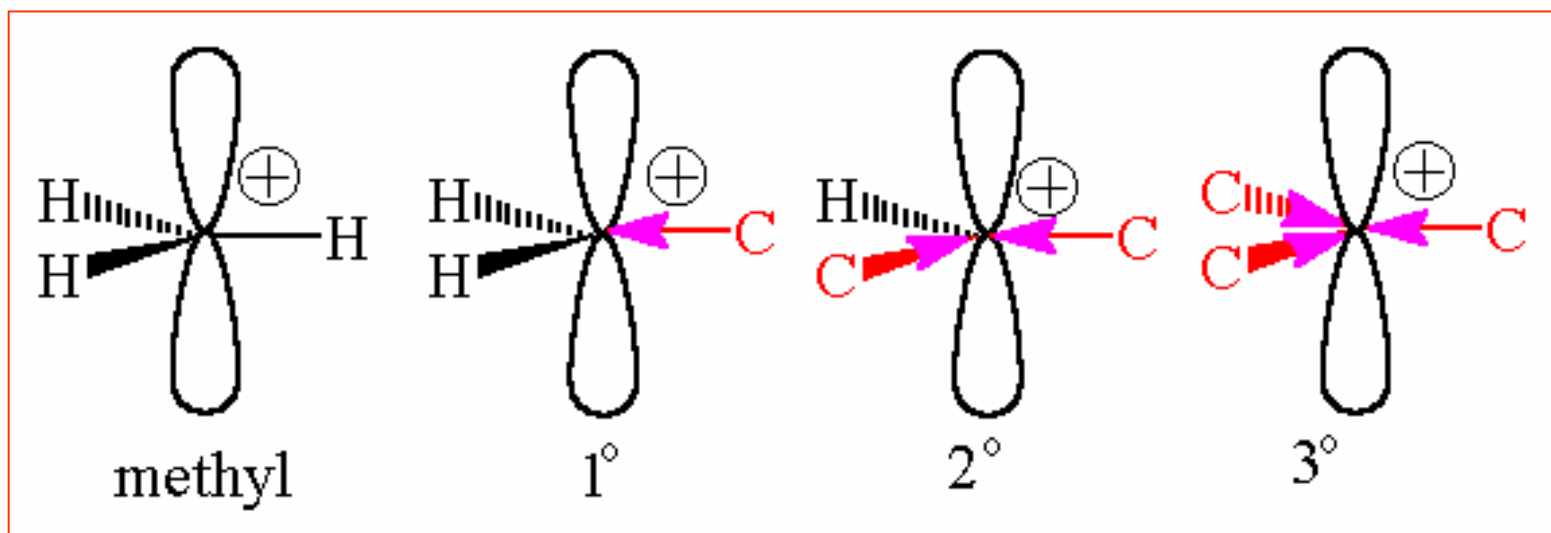
ión carbonio 3rio
ión tercbutil carbonio

Carbocatión.

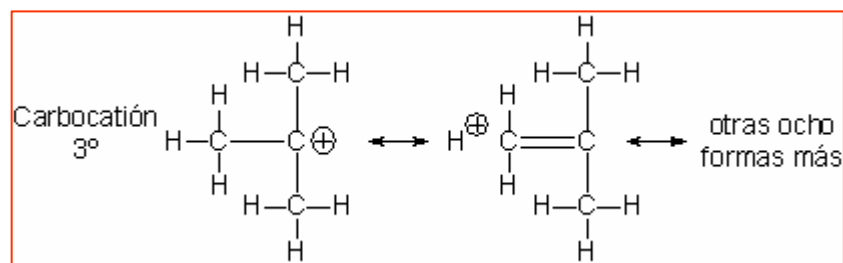
Será tanto **más estable** cuantos **más grupos alquilo** rodeen al átomo de carbono. Además su estabilidad aumentará si presenta formas resonantes. Es decir, lo mismo que para los radicales libres.



El efecto inductivo de las cadenas alifáticas es una donación de la densidad electrónica de los enlaces sigma al centro catiónico, lo que provoca una estabilización del sistema al disminuir el déficit de densidad electrónica del carbono sp^2

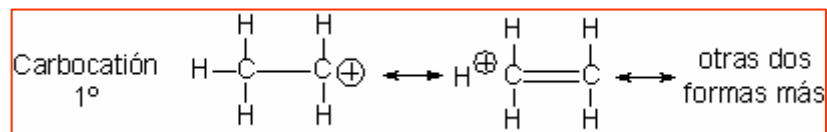
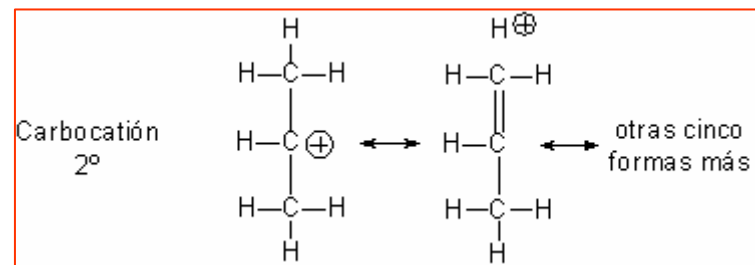


El efecto de hiperconjugación o resonante también puede contribuir a la estabilidad de los carbocationes.



La mayor estabilidad de un carbocatión 3° puede explicarse por la contribución de nueve formas resonantes de hiperconjugación

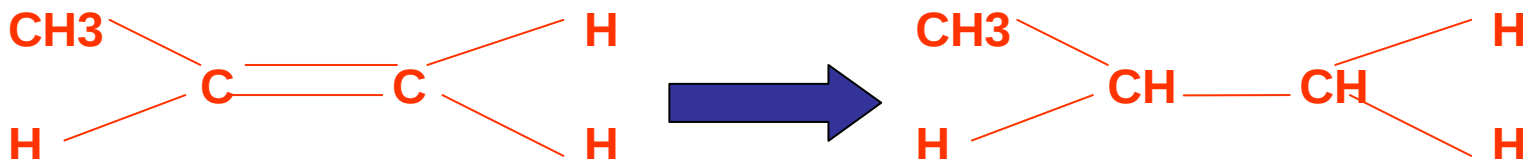
En un carbocatión 2° sólo pueden escribirse seis formas resonantes de hiperconjugación.



En un carbocatión 1° sólo pueden escribirse tres formas resonantes de hiperconjugación

REACTIVIDAD DE ALCENOS

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA



A pesar de tener un valor de ΔH° favorable, el eteno y el hidrógeno calentados a 200°C no reaccionan. Es necesaria la presencia de un catalizador que facilite la ruptura del enlace H-H.

Catalizadores heterogéneos

(no solubles):

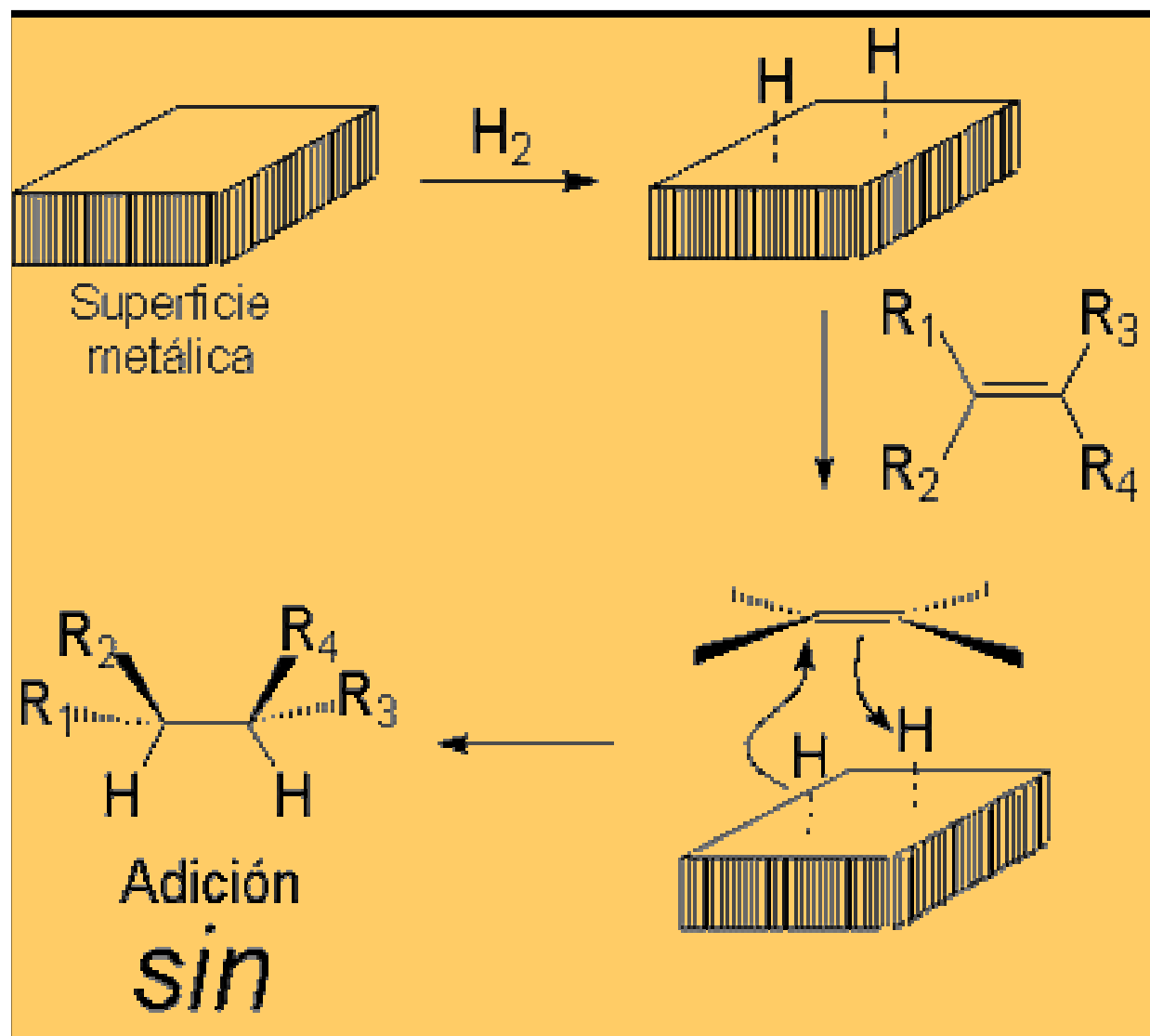
Pd/C

PtO₂

Ni-Raney

(Adams)

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA



El hidrógeno molecular se escinde en la superficie del metal,

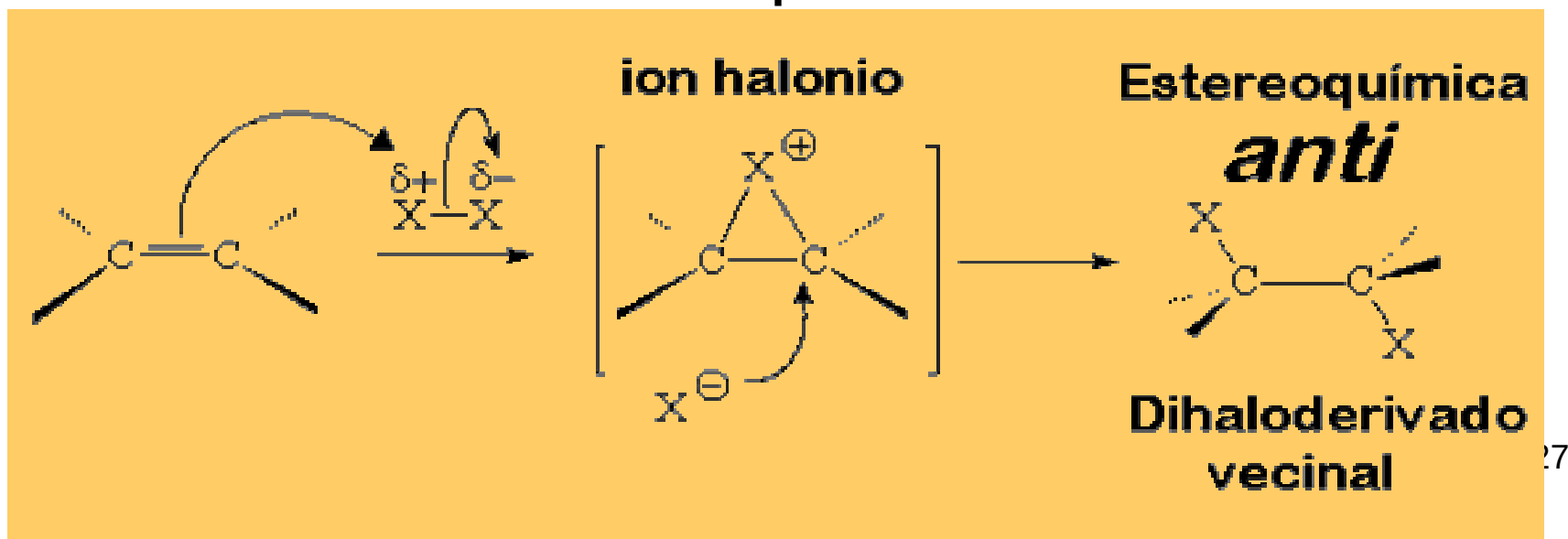
La nube π del doble enlace es así atacada fácilmente por éstos, obteniéndose el alcano correspondiente

REACTIVIDAD DE ALCENOS

ADICIÓN DE HALÓGENOS:



La nube p del doble enlace puede provocar la ruptura heterolítica de la molécula de bromo, formándose un intermedio reactivo con estructura de catión heterociclopropano, que se abre por ataque del contraión haluro, dando lugar a un dihaloderivado vecinal de estereoquímica *anti*

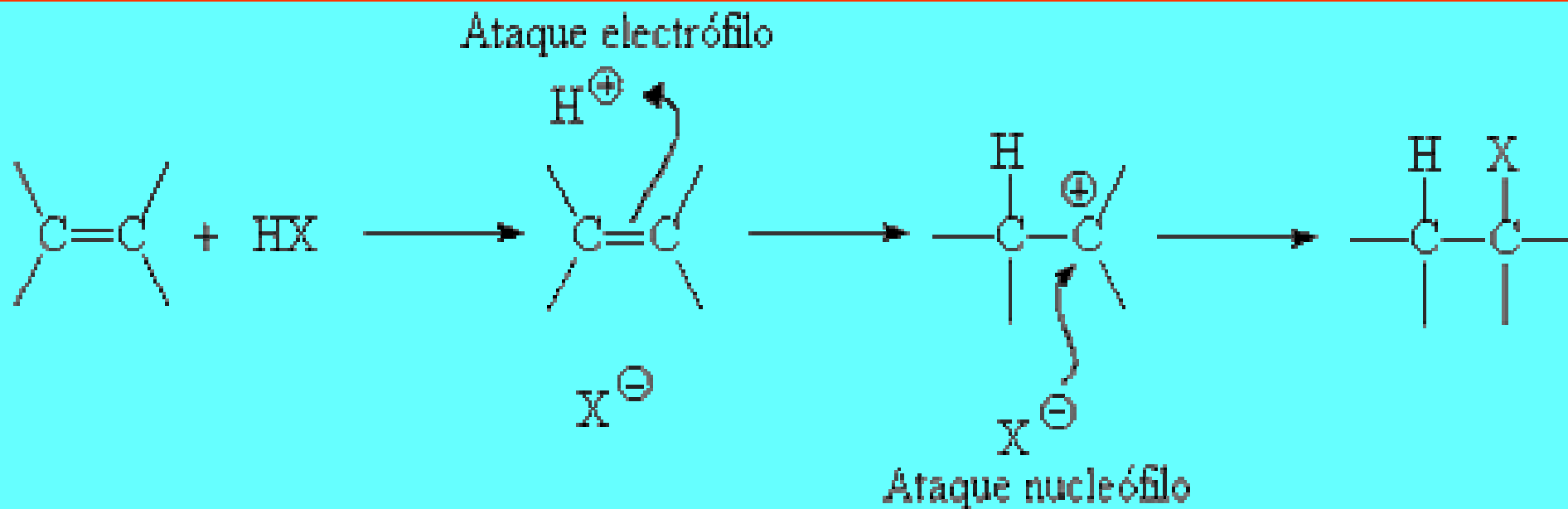


REACTIVIDAD DE ALCENOS

ADICIÓN DE HALUROS DE HIDRÓGENO:

Los haluros de hidrógeno sufren ruptura heterolítica con facilidad.

El protón resultante es fuertemente electrófilo y es atacado por el doble enlace, formándose un **carbocatión** (¡el menos inestable posible!), con el que colapsa el anión haluro:



ADICIÓN DE HALUROS DE HIDRÓGENO:

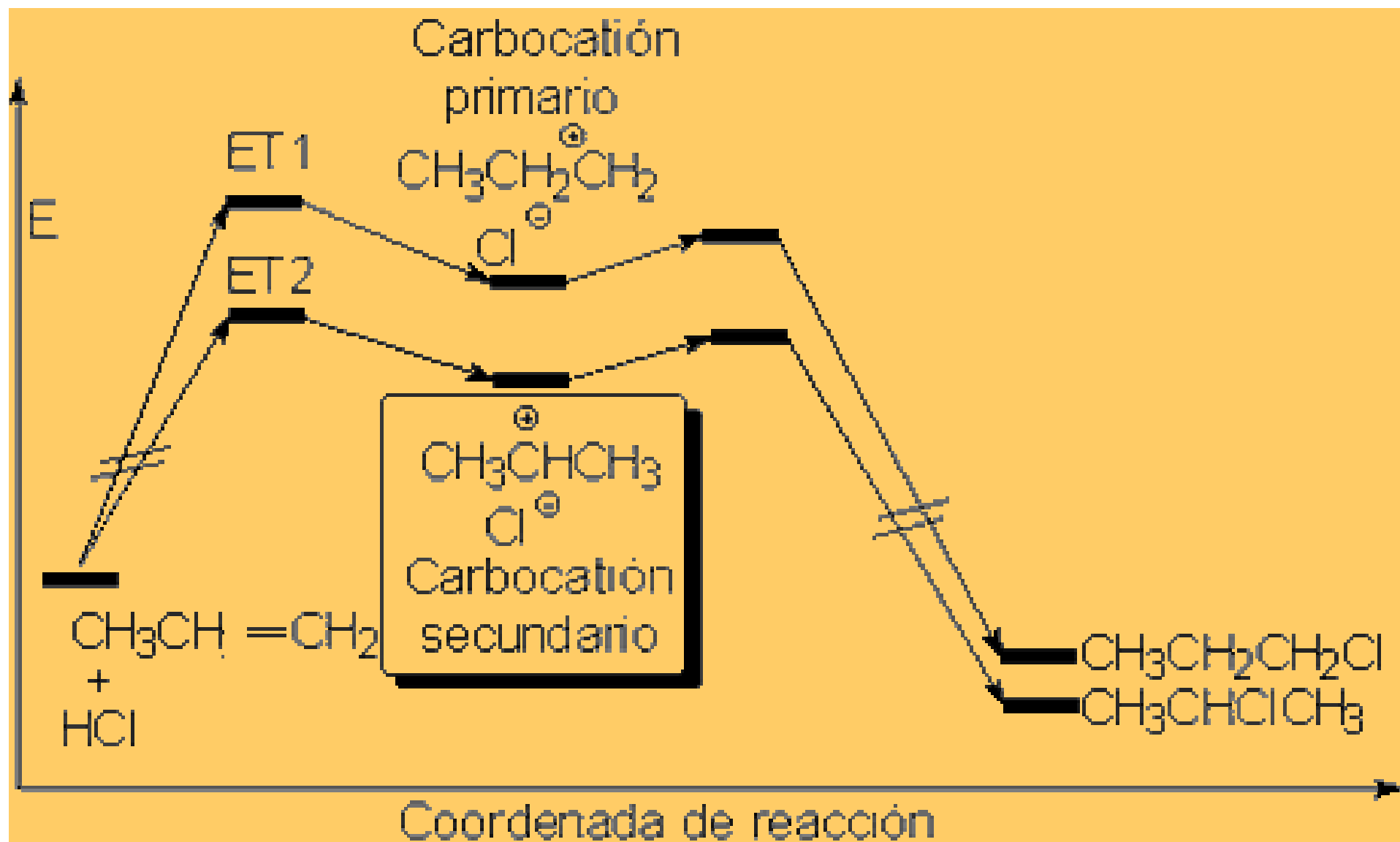
REACCIONES DE ADICIÓN ELECTROFÍLICA: ADICIÓN MARKONIKOV

En la adición iónica de un ácido al doble enlace del alceno, los electrones del ácido o electrófilo se unen al átomo de carbono con mayor número de H.



ADICIÓN MARKONIKOV

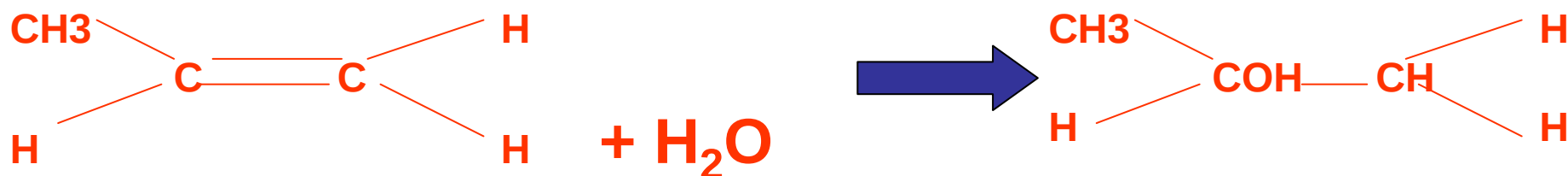
El protón del haluro de hidrógeno se une al carbono menos sustituido.



REACTIVIDAD DE ALCENOS

ADICIÓN DE AGUA

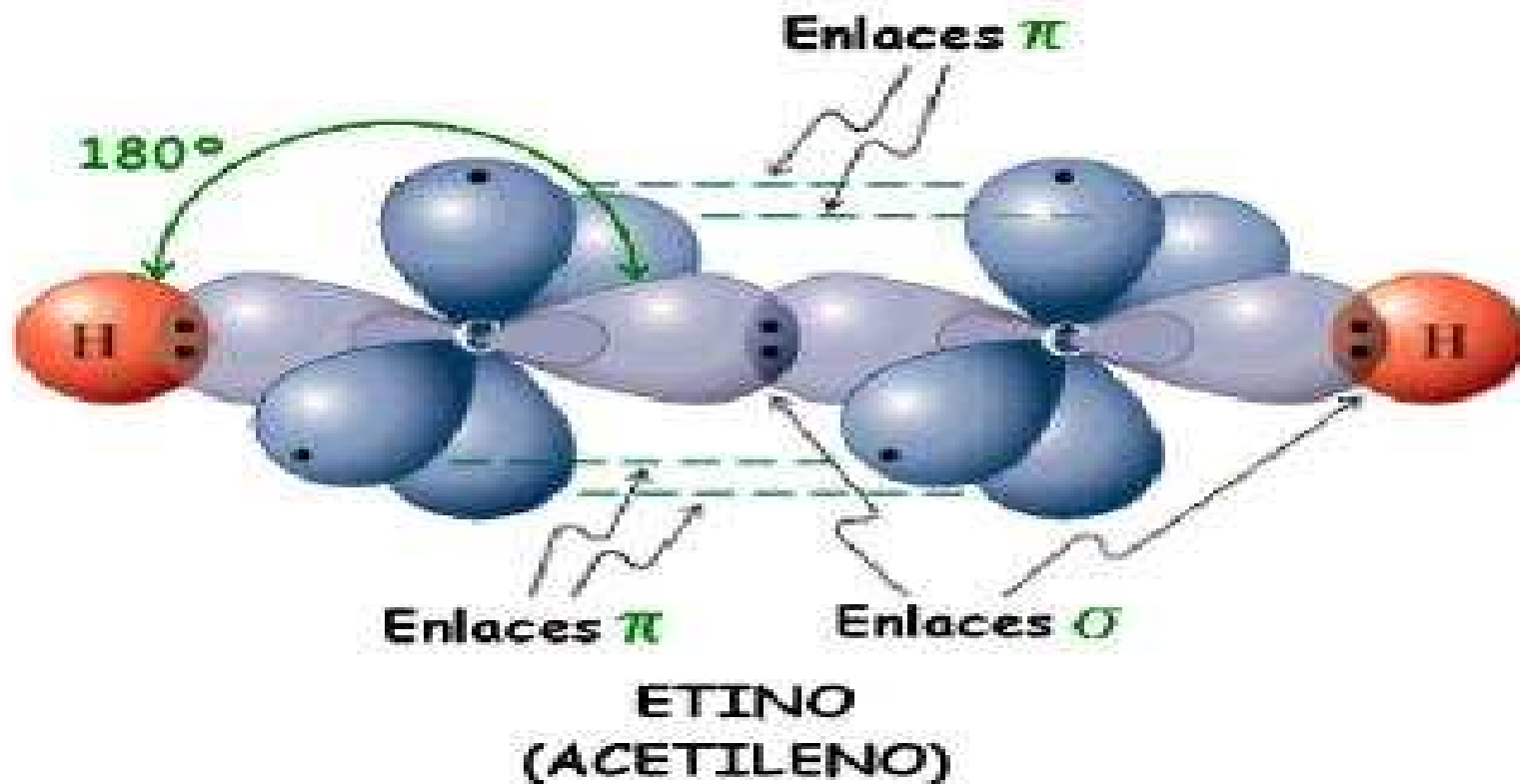
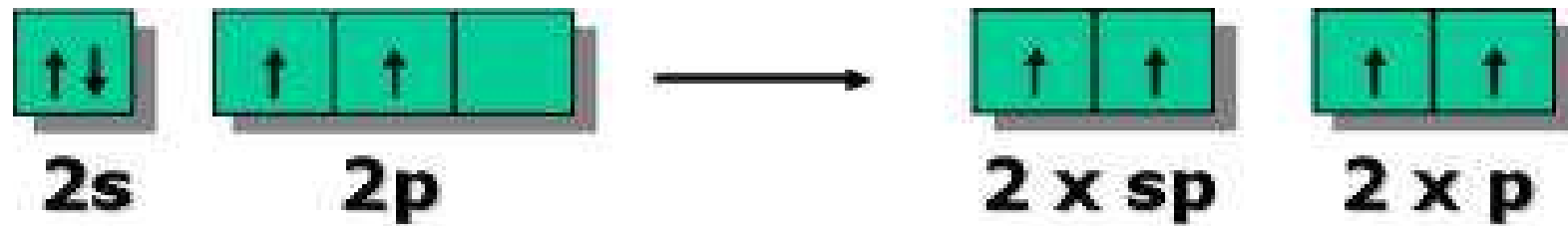
La adición de agua a un doble enlace C=C produce un alcohol y es la reacción opuesta a la deshidratación de este último.



ADICIÓN MARKONIKOV

sp

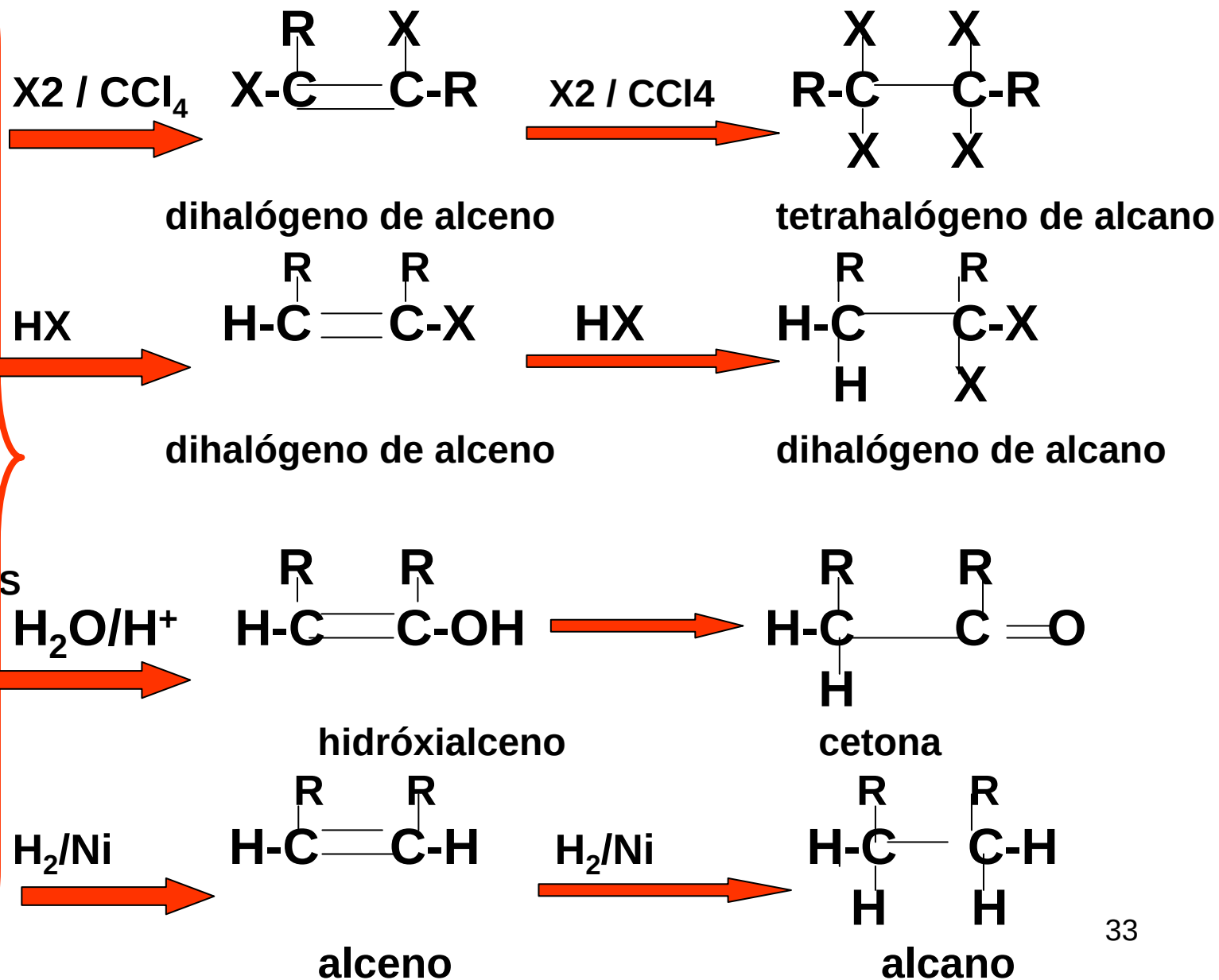
(Dos regiones de densidad electrónica alrededor del C)



REACTIVIDAD DE ALCINOS



LAS REACCIONES
DE ADICIÓN
ELECTROFÍLICA
SON SIMILARES
A LA
DE ALCENOS



REACTIVIDAD DE AROMATICOS

REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA:

Un átomo de H es reemplazado por un o un grupo de átomos.

