

Transformaciones Químicas de los Hidrocarburos

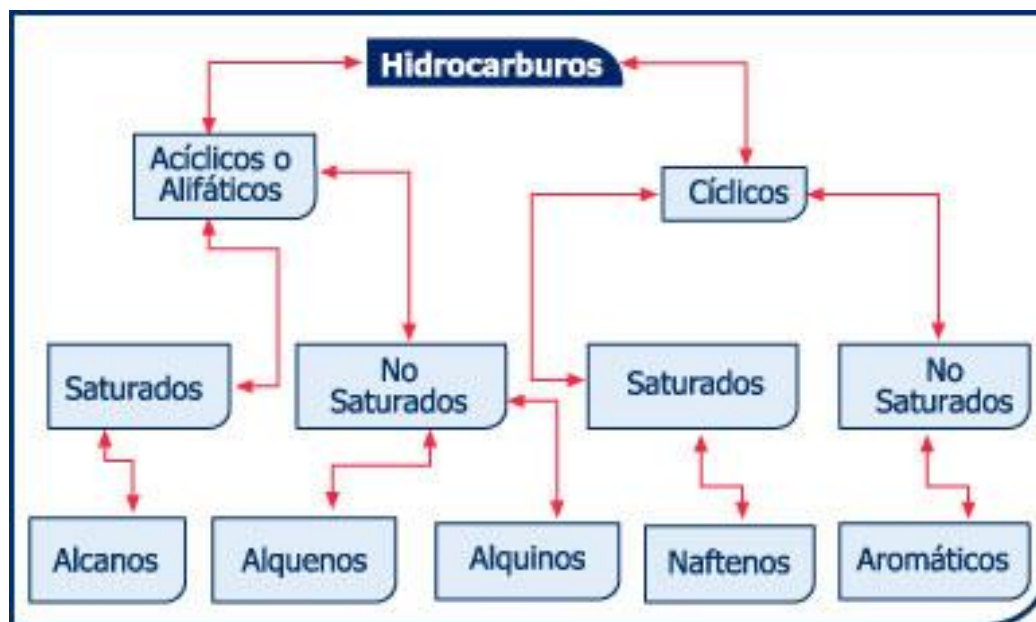
Las transformaciones químicas de los hidrocarburos se relacionan con el tipo de enlace que presentan. Esta enorme cantidad de compuestos se pueden dividir en dos grandes grupos: compuestos saturados y compuestos insaturados.



www.quimicaweb.net



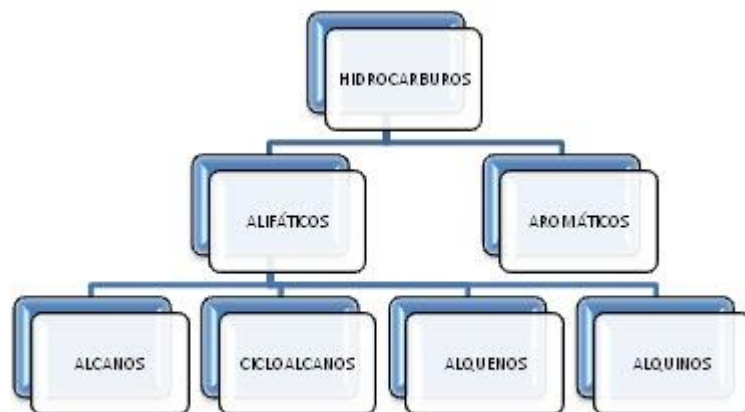
Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que contienen sólo carbono e hidrógeno. Las múltiples posibilidades de combinación del carbono lo llevan a conformar cadenas y anillos, donde los átomos de carbono se pueden unir mediante enlaces simples, dobles o triples. Esta diversidad permite distinguir dos tipos de hidrocarburos: los alifáticos y los aromáticos. Dentro de los primeros se encuentran los alcanos, cicloalcanos, los alquenos y los alquinos, dentro de los aromáticos el benceno y sus derivados.









Un **compuesto saturado** es un compuesto químico que tiene una cadena de átomos de carbono unidos entre sí por enlaces simples y tiene átomos de hidrógeno ocupando las valencias libres de los otros átomos de carbono.

Los alcanos son un ejemplo de compuestos saturados.

Un **compuesto no saturado** o un compuesto insaturado es un compuesto químico que contiene enlaces carbono-carbono dobles o triples, como los que se encuentran en los alquenos o alquinos, respectivamente. Precisamente, el número de enlaces dobles y triples de un compuesto nos indica su grado de insaturación



Las moléculas orgánicas pueden ser representadas mediante distintos tipos de formas. La siguiente tabla muestra los tres primeros alcanos y sus representaciones:

| Tipo de representación | | Metano | Etano | Propano |
|----------------------------------|--|--|--|--|
| Fórmula molecular | Indica la cantidad total de átomos de cada elemento por molécula. | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ |
| Fórmula estructural condensada | Revela los grupos o sustituyentes de la molécula. | CH ₄ | CH ₃ -CH ₃ | CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ |
| Fórmula estructural plana | Es una fórmula plana de Lewis. | <pre> H H-C-H H </pre> | <pre> H H H-C-C-H H H </pre> | <pre> H H H H-C-C-C-H H H H </pre> |
| Estructura de esferas y palillos | Es una aproximación a la forma espacial de la molécula. |  |  |  |
| Estructura de esferas | Es la estructura que se aproxima más a la realidad, porque revela mejor el tamaño de los átomos y cercanía en la molécula. |  |  |  |

Los alcanos

Los alcanos están unidos solamente por enlaces sencillos entre los átomos de carbono e hidrógeno. Son enlaces C-H y C-C, en los que se comparten dos electrones, aportados uno por cada uno de los átomos que forman el enlace. Se les denominan también hidrocarburos saturados porque contienen la cantidad máxima de átomos de carbono

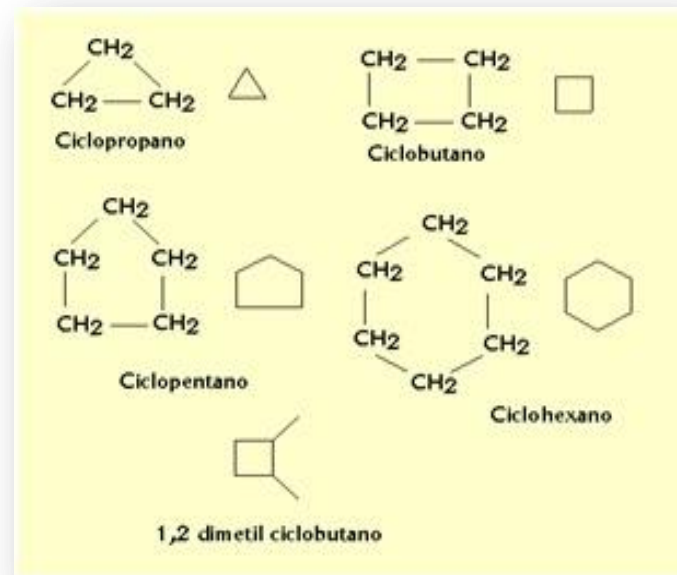
El metano es el alcano más sencillo, está formado por 1 átomo de C y 4 de H. El metano es el principal componente del gas natural. El gas licuado utilizado como combustible doméstico es una mezcla de propano y butano.

El butano es el gas de los encendedores de bolsillo.



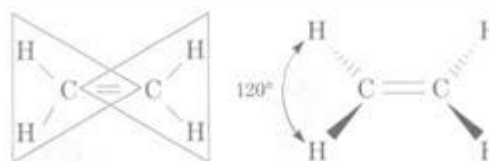
Cicloalcanos

La gran versatilidad de enlaces del carbono permite la formación de anillos hidrocarbonados. Los primeros miembros de la familia son: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano



Los alquenos

Los alquenos, conocidas también como olefinas (nombre derivado de aceites), se caracterizan por tener un doble enlace. Este enlace covalente corresponde a la compartición de 4 electrones entre dos carbonos vecinos. Los alquenos son los típicos hidrocarburos insaturados, debido a que tienen la capacidad potencial para agregar átomos de hidrógeno adicionales.



Los alquinos

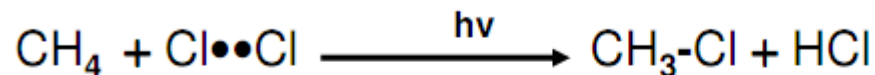
Los alquinos poseen un triple enlace, compartición de 6 electrones, entre dos átomos de carbono vecinos y también están dentro de la denominación de insaturados.



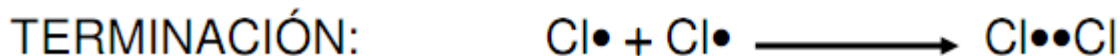
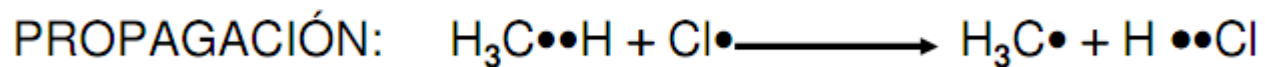
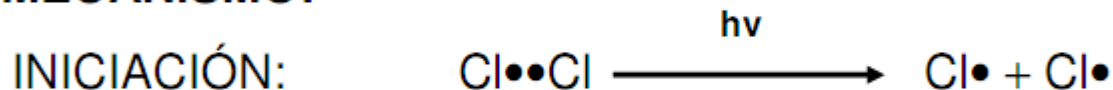
Reacciones químicas de los alcanos

ALCANOS: Reacciones de sustitución homolítica

ECUACIÓN GENERAL



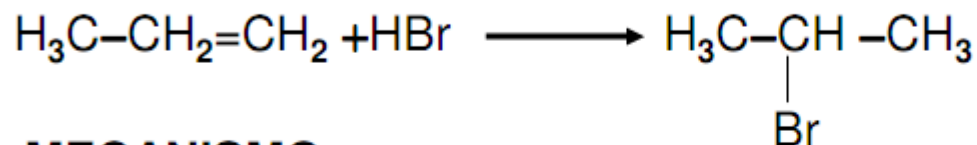
MECANISMO:



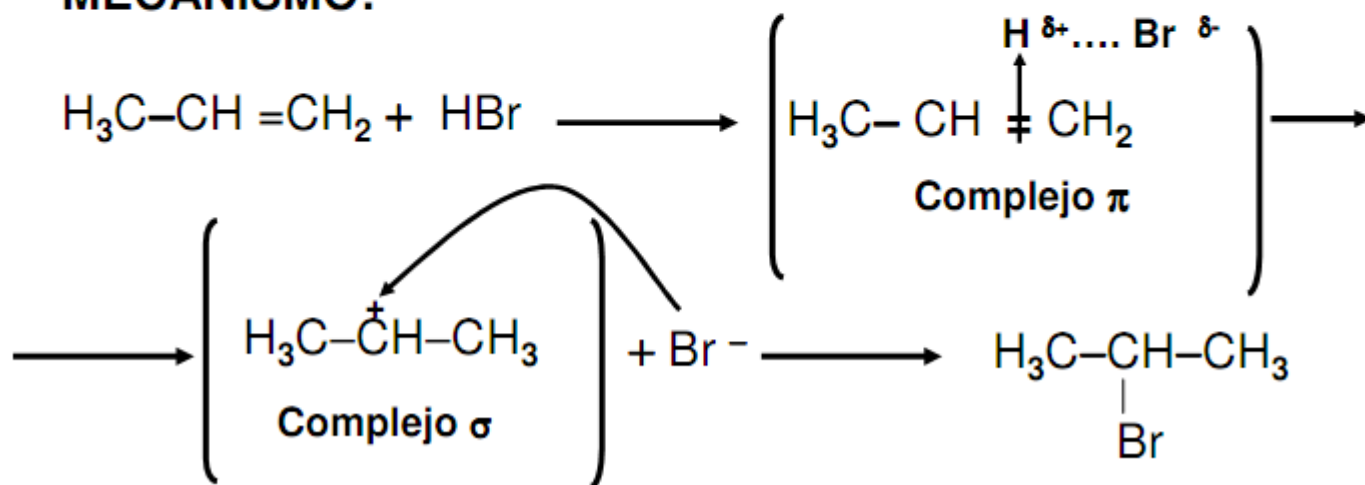
Reacciones químicas de los alquenos

ALQUENOS: Reacciones de adición electrofílica

ECUACIÓN GENERAL:



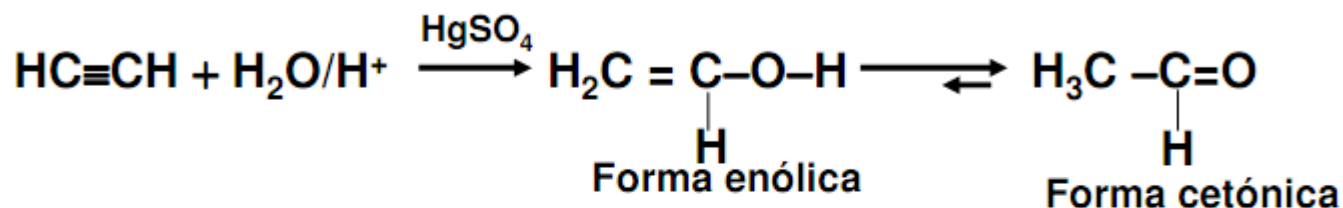
MECANISMO:



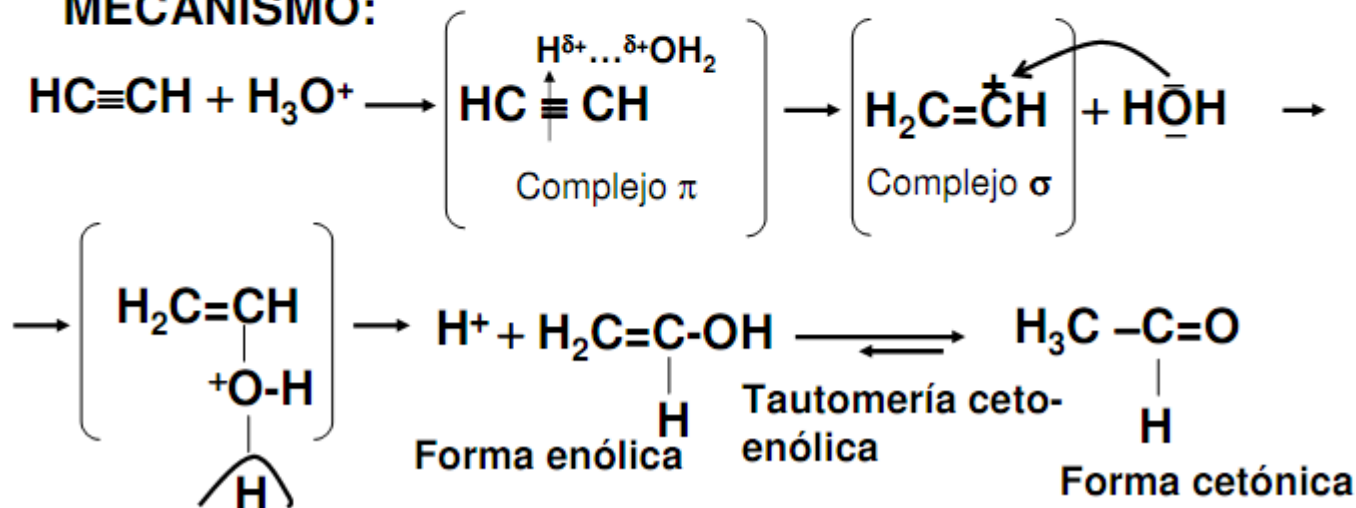
Reacciones químicas de los alquinos

ALQUINOS: Reacciones de adición electrofílica

ECUACIÓN GENERAL:



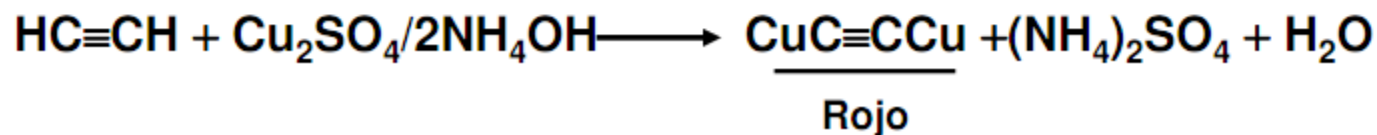
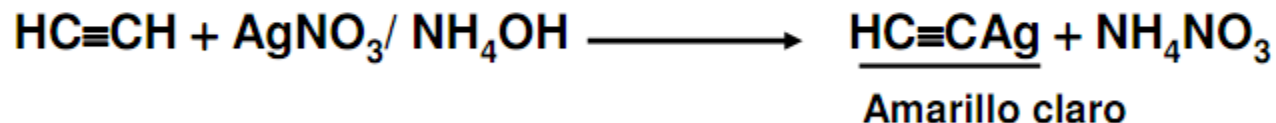
MECANISMO:



Reacciones de sustitución

Estas reacciones representan la diferencia más notable entre la química de alquenos y alquinos terminales. Estos últimos, debido a su débil carácter ácido, dan reacciones de sustitución

ECUACIONES:



Reacciones más importantes que permiten diferenciar los hidrocarburos alifáticos

| | ALCANOS | ALQUENOS | ALQUINOS |
|--|---------|----------|----------|
| ADICIÓN DE Br/CCl_4 (decoloración de Br_2) | — | + | + |
| OXIDAC. CON $\text{MnO}_4\text{K}/\text{H}^+$ (decoloración de MnO_4K) | — | + | + |
| REAC. $\text{NO}_3\text{Ag}/\text{NH}_4\text{OH}$ (reac. de sustitución) | — | — | + |
| REAC. $\text{SO}_4\text{Cu}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ (reac. de sustitución) | — | — | + |

ALCANOS

El carbono se enlaza mediante orbitales híbridos sp^3 formando 4 enlaces simples en disposición tetraédrica.

Nomenclatura

- 1.- Cadena más larga: metano, etano, propano, butano, pentano,...
- 2.- Las ramificaciones como radicales: metil(o), etil(o),...
- 3.- Se numera para obtener los números más bajos en las ramificaciones
- 4.- Se escriben los radicales por orden alfabético y con los prefijos di-, tri-, ... si fuese necesario
- 5.- Los hidrocarburos cíclicos anteponen el prefijo ciclo-

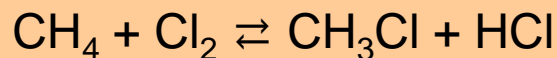
Propiedades físicas

Las temperaturas de fusión y ebullición aumentan con el número de carbonos y son mayores para los compuestos lineales pues pueden compactarse mas aumentando las fuerzas intermoleculares. Son menos densos que el agua y solubles en disolventes apolares.



Propiedades químicas

Son bastantes inertes debido a la elevada estabilidad de los enlaces C-C y C-H y a su baja polaridad. No se ven afectados por ácidos o bases fuertes ni por oxidantes como el permanganato. Sin embargo la combustión es muy exotérmica aunque tiene una elevada energía de activación. Las reacciones más características de los alcanos son las de sustitución:



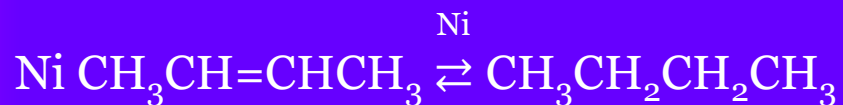
También son importantes las reacciones de isomerización:



Obtención de alcanos

La fuente más importante es el petróleo y el uso principal la obtención de energía mediante combustión. Algunas reacciones de síntesis a pequeña escala son:

Hidrogenación de alcanos



Reducción de haluros de alquilo



Otros métodos de obtención

Los alcanos se obtienen principalmente en la industria a partir del gas natural, y de la destilación fraccionada del petróleo. En estos procesos se separan los diferentes alcanos presentes en el petróleo y se mantienen las estructuras químicas de los compuestos. Otros de los métodos más usuales en la industria es el cracking del petróleo. El cracking rompe moléculas grandes en unidades más pequeñas, Esta operación puede realizarse con un método térmico o un método catalítico.

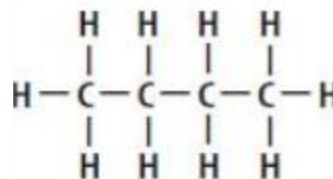
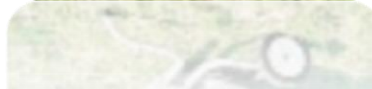
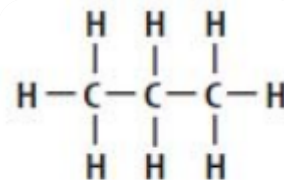
En estos procesos que se utilizan principalmente para la obtención de gasolinas de mayor octanaje, la estructura del alcano se transforma, ya que se toman alcanos entre 11-14 átomos de carbono y se rompen en moléculas más pequeñas, adecuadas para usarse en las gasolinas. Existen otros métodos de obtención de algunos alcanos, como el metano, a partir de la descomposición de desechos orgánicos en presencia de bacterias metanógenas.



Usos y aplicaciones

Las aplicaciones de los alcanos pueden determinarse de acuerdo al número de átomos de carbono en la molécula. Los primeros cuatro alcanos se utilizan principalmente como combustible para calefacción, en las estufas para la cocción de los alimentos y en algunos países se utilizan en la generación de energía eléctrica.

El propano se halla en el gas doméstico que utilizamos en nuestros hogares y el butano se halla presente en los encendedores



Los alcanos del pentano al octano, se utilizan como combustible en los motores de combustión interna como los automóviles. Estos también pueden usarse como solventes para grasas y aceites.



Alcanos de mayor peso molecular, del nonano al hexadecano, forman parte del diesel, que se utiliza como combustible. Los alcanos desde el heptadecano hasta el tricontano forman parte de los aceites lubricantes, de las ceras y la parafina que se halla en las velas.



Los alcanos más pesados forman parte del asfalto en las carreteras, y de los productos impermeabilizantes. Los alcanos también se utilizan como materia prima para la obtención de polímeros.



ALQUENOS

Los alquenos contienen enlaces dobles C=C. El carbono del doble enlace tiene una hibridación sp^2 y estructura trigonal plana. El doble enlace consta de un enlace sigma y otro pi. El enlace doble es una zona de mayor reactividad respecto a los alcanos. Los dobles enlaces son más estables cuanto más sustituidos y la sustitución en trans es más estable que la cis.

Nomenclatura

1. Seleccionar la cadena principal: mayor número de dobles enlaces y más larga. Sufijo -eno.
2. Numerar para obtener números menores en los dobles enlaces.



Propiedades físicas

Las temperaturas de fusión son inferiores a las de los alcanos con igual número de carbonos puesto que, la rigidez del doble enlace impide un empaquetamiento compacto.

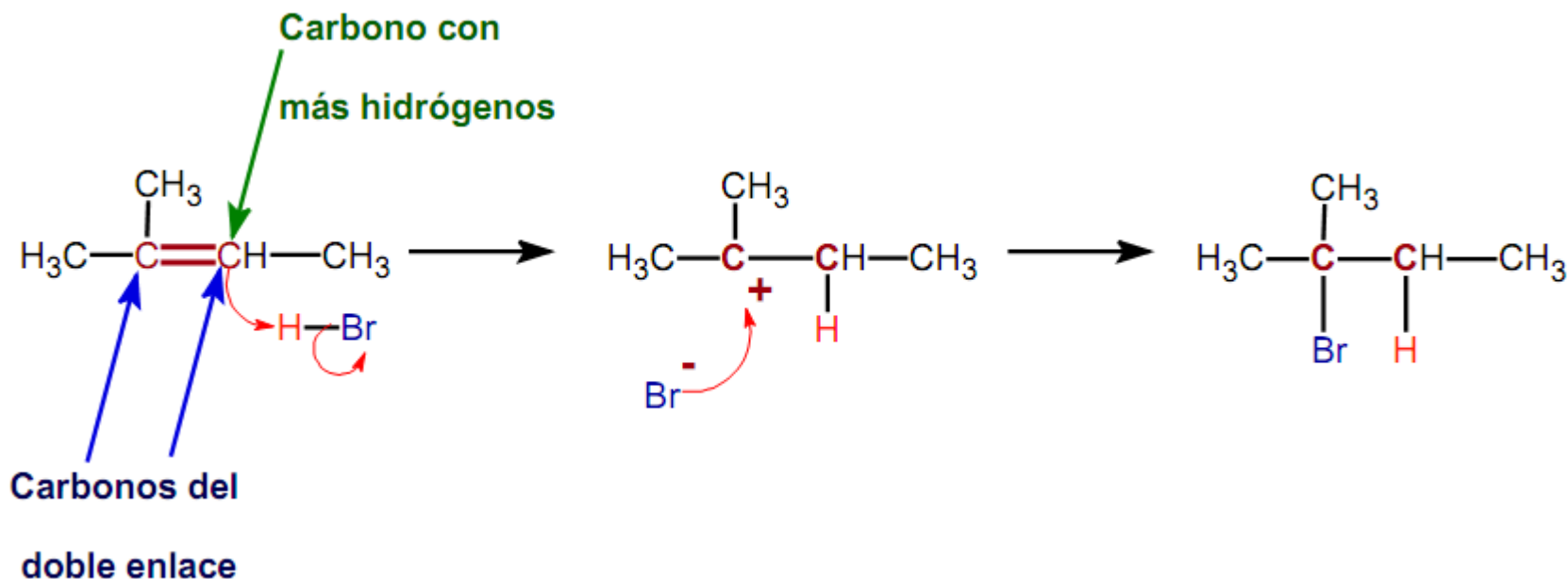
Propiedades químicas

Las reacciones más características de los alquenos son las de adición:



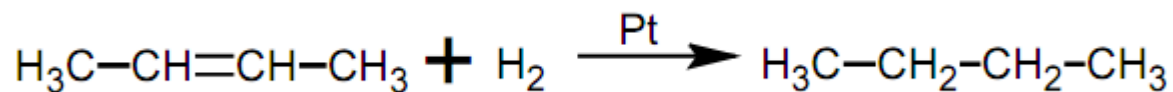
entre ellas destacan la hidrogenación, la halogenación, la hidrohlogenación y la hidratación. En estas dos últimas se sigue la regla de Markovnikov y se forman los derivados más sustituidos, debido a que el mecanismo transcurre mediante carbocationes y se forma el carbocatión más estable que es el más sustituido. Otra reacción importante es la oxidación con MnO_4^- o OsO_4 que en frío da lugar a un diol y en caliente a la ruptura del doble enlace y a la formación de dos ácidos. Otra característica química importante son las reacciones de polimerización. Mediante ellas se puede obtener una gran variedad de plásticos como el polietileno, el poliestireno, el teflón, el plexiglas, etc. La polimerización de dobles enlaces tiene lugar mediante un mecanismo de radicales libres.

En 1869 el químico ruso Vladimir Markovnikov estudiando el mecanismo de adición de ácido bromhídrico (HBr) a los alquenos explico la orientación de la adición estableciendo la siguiente regla: “La adición de un ácido protónico (ácido de Brönsted) al doble enlace de un alqueno da lugar a un producto con el protón del ácido enlazado al carbono que tenga el mayor número de átomos de hidrógeno”.



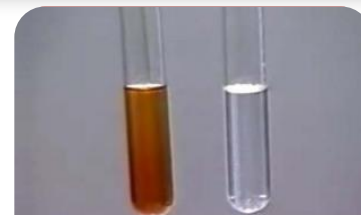
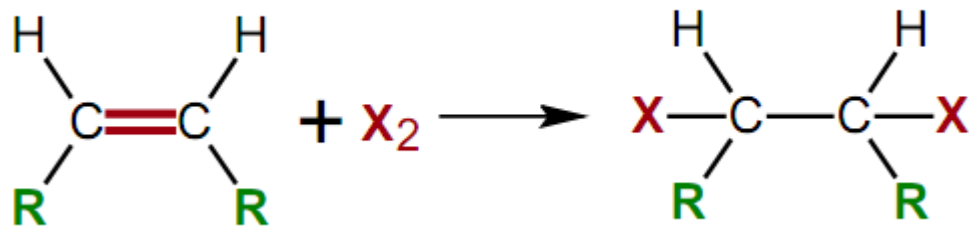
Reducción

Los alquenos son reducidos fácilmente a alcanos por la adición de hidrógeno en el doble enlace. Esta reacción se lleva a cabo en la presencia de catalizadores como níquel y platino. Ejemplo:



Halogenación

Los alquenos reaccionan con los halógenos para formar dihaluroalcanos. Una de las reacciones específicas para la detección de los alquenos es la bromación, en la cual a una solución de bromo (color marrón) se le añade un alqueno y es rápidamente decolorada.



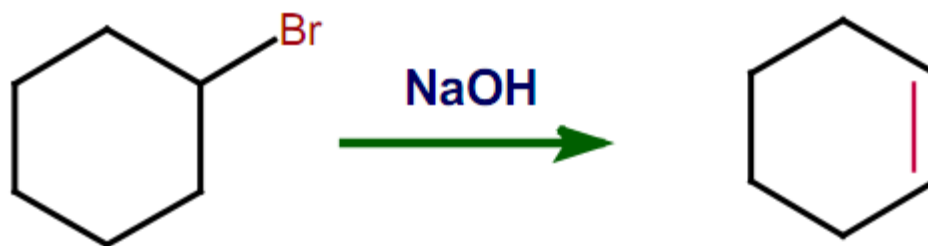
Cuando a una solución de bromo (tubo color marrón-rojizo) se le añade un alqueno, el color del bromo desaparece rápidamente, ya que este se adiciona al doble enlace.



Métodos de obtención

- Por eliminación de un halogenuro de alquilo

Los alquenos pueden obtenerse por la deshidrohalogenación de un halogenuro de alquilo en presencia de una base fuerte como el NaOH o el KOH en solución alcohólica.



Se elimina el bromo y uno de los hidrógenos del bromociclohexano, y se forma el ciclohexeno.

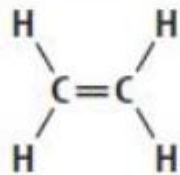
Usos y aplicaciones

Los alquenos son importantes intermediarios en la síntesis de diferentes productos orgánicos, ya que el doble enlace presente puede reaccionar fácilmente y dar lugar a otros grupos funcionales. Además son intermediarios importantes en la síntesis de polímeros, productos farmacéuticos, y otros productos químicos.

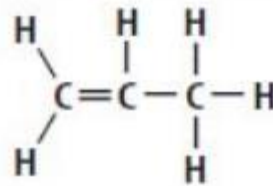


Entre los alquenos de mayor importancia industrial, se encuentran el eteno y el propeno, también llamados etileno y propileno respectivamente. El etileno y el propileno se utilizan para sintetizar cloruro de vinilo, polipropileno, tetrafluoroetileno.

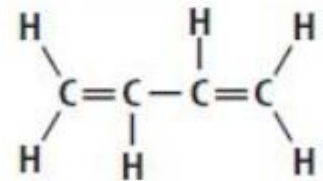




Eteno



Propeno



Butadieno

ALQUINOS

Se caracterizan por tener enlaces triples. El carbono del enlace triple se enlaza mediante una hibridación sp que da lugar a dos enlaces simples sigma formando 180 grados y dos enlaces pi. La deslocalización de la carga en el triple enlace produce que los hidrógenos unidos a él tengan un carácter ácido y puedan dar lugar a alquiluros. El alquino más característico es el acetileno $HC\equiv CH$, arde con una llama muy caliente ($2800\text{ }^{\circ}\text{C}$) debido a que produce menos agua que absorbe menos calor. Sus propiedades físicas y químicas son similares a las de los alquenos. Las reacciones más características son las de adición.

Nomenclatura

- 1.- Se consideran como dobles enlaces al elegir la cadena principal.
- 2.- Se numera dando preferencia a los dobles enlaces.



Resumen de las características físicas de los hidrocarburos alifáticos más comunes

| ALCANO | FÓRMULA | PUNTO DE FUSIÓN °C | PUNTO DE EBULLICIÓN °C | DENSIDAD |
|-------------|--|--------------------|------------------------|----------|
| Metano | CH ₄ | - 183 | -162 | --- |
| Etano | H ₃ C-CH ₃ | - 172 | - 88.5 | --- |
| Propano | H ₃ C-CH ₂ -CH ₃ | - 187 | - 42 | --- |
| Butano | H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | - 138 | 0 | --- |
| Pentano | H ₃ C-(CH ₂) ₃ -CH ₃ | - 130 | 36 | 0.626 |
| Hexano | H ₃ C-(CH ₂) ₄ -CH ₃ | - 95 | 69 | 0.659 |
| Heptano | H ₃ C-(CH ₂) ₅ -CH ₃ | - 90.5 | 98 | 0.684 |
| Octano | H ₃ C-(CH ₂) ₆ -CH ₃ | - 57 | 126 | 0.703 |
| Nonano | H ₃ C-(CH ₂) ₇ -CH ₃ | - 54 | 151 | 0.718 |
| Decano | H ₃ C-(CH ₂) ₈ -CH ₃ | - 30 | 174 | 0.730 |
| Undecano | H ₃ C-(CH ₂) ₉ -CH ₃ | - 26 | 196 | 0.740 |
| Dodecano | H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃ | - 10 | 216 | 0.749 |
| Tridecano | H ₃ C-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃ | - 6 | 234 | 0.757 |
| Tetradecano | H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃ | 5.5 | 252 | 0.764 |

Nota: El número que se encuentra en rojo en la fórmula de cada alcano representa el número de -CH₂- que contiene la fórmula.



Propiedades físicas y químicas de los alquinos

Las propiedades físicas de los alquinos son muy similares a las de los alcanos y los alquenos de masas moleculares parecidas. Al igual que con los alcanos y alquenos, el estado de agregación de los alquinos dependerá del número de átomos de carbono presentes en la molécula.

Los alquinos son compuestos de baja polaridad y tienen propiedades semejantes a las de los alcanos y alquenos, por lo que también su densidad es menor a la del agua, los puntos de fusión y ebullición se incrementan al aumentar el tamaño de la cadena y solamente son solubles en solventes no polares.

Las reacciones químicas de los alquinos son muy semejantes a las de los alquenos. De la misma forma que los alquenos, los alquinos reaccionan con el oxígeno formando como productos dióxido de carbono, agua y energía en forma de calor.

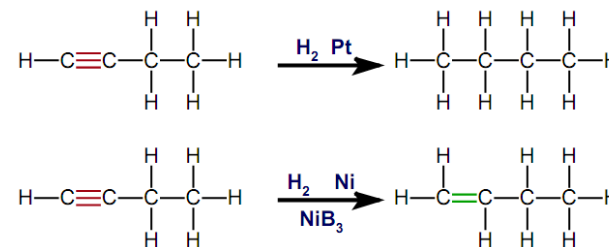


Los alquinos, como los alcanos y alquenos son altamente combustibles y reaccionan con el oxígeno formando como productos dióxido de carbono, agua y energía en forma de calor; esta energía liberada, es mayor en los alquinos ya que libera una mayor cantidad de energía por mol de producto formado. Es por ello que se utiliza el acetileno como gas para soldar.



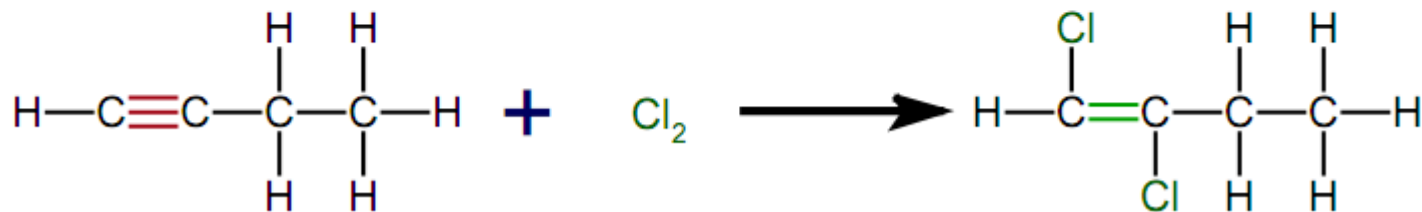
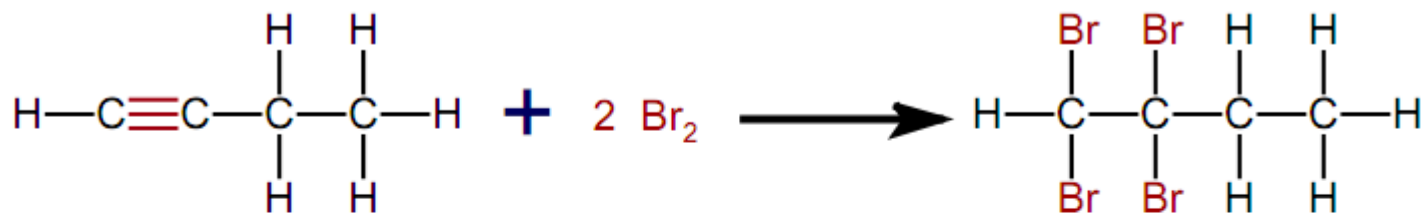
Adición de hidrógeno

Los alquinos en presencia de un catalizador apropiado como el níquel, paladio o platino, reaccionan con el hidrógeno, formando un alcano. O si tenemos un catalizador menos eficiente o “parcialmente envenenado” se obtendrán alquenos. Ejemplos:



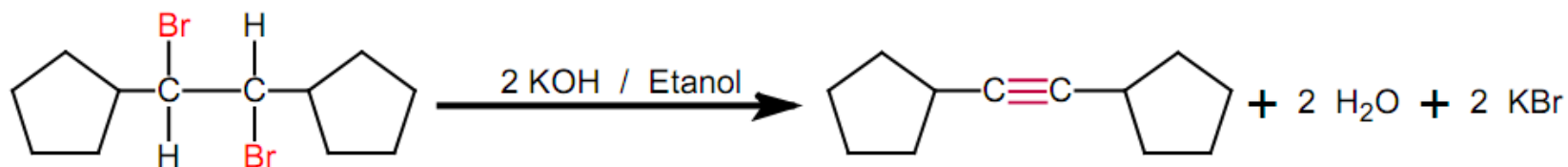
Adición de halógenos

Los alquinos reaccionan con los halógenos para formar tetrahaloalcanos, si están presentes dos moles de halógeno. Si se adiciona solo un mol de halógeno es posible obtener el dihaloalqueno. Ejemplos:



Métodos de obtención

En el laboratorio por deshidrohalogenación de dihalogenuros, obtención de acetileno a partir de carburo de calcio.



Esta reacción se utilizaba antes en las lámparas de carburo de los mineros, en donde el agua contenida en un depósito superior de la lámpara se hacía gotear lentamente sobre el carburo de calcio contenido en el depósito inferior de la misma y se generaba así el acetileno que servía como combustible para iluminar.



Usos y aplicaciones

Los alquinos son utilizados principalmente como combustibles, el alquino de mayor importancia comercial es el acetileno o etino. Su aplicación comercial más importante es como combustible de los sopletes oxiacetilénicos, ya que las temperaturas obtenidas de su combustión son muy altas ($2800\text{ }^{\circ}\text{C}$) lo que les permite cortar los metales y soldarlos. Se utiliza también en la síntesis del PVC (polímero de nombre policloruro de vinilo), aunque ha sido desplazado por el eteno o etileno en la síntesis del mismo.

También sirven como materia prima en la obtención del metilacetileno que se utiliza también en los sopletes ya que no se descompone tan fácilmente como el acetileno y pueden alcanzarse temperaturas más altas; también se utiliza como combustible de cohetes.



Hidrocarburos Aromáticos

- Compuestos Aromáticos
- Benceno
 - Compuestos de comportamiento químico similar

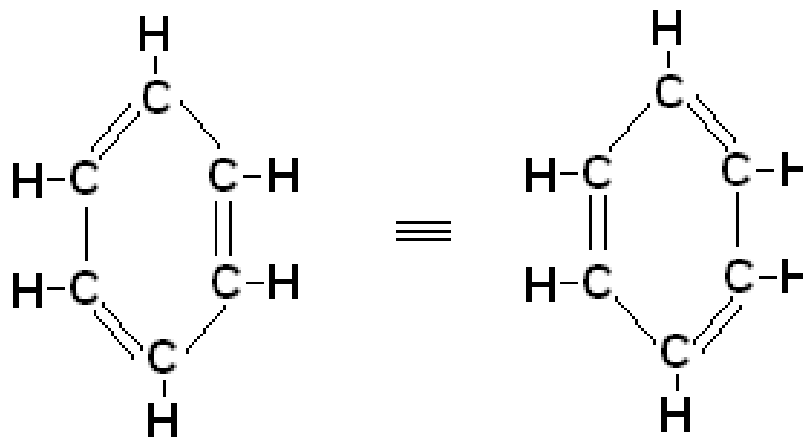
Características

- Propiedades aromáticas.
- Anillo de tipo especial.
- Existen otros compuestos anulares de comportamiento similar.
- Presentan sustitución electrofílica.



El Benceno

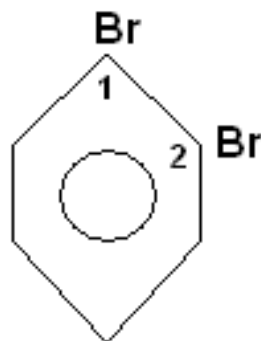
- Fórmula molecular C_6H_6



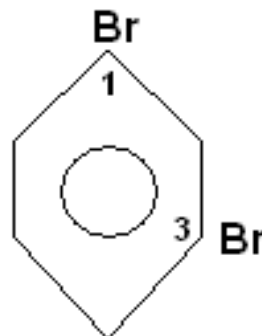
Fórmulas de Kekulé

Características del Benceno

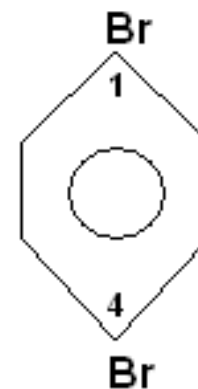
- El Benceno da un producto monosustituído C_6H_5Y cuando se produce el reemplazo de un solo H.
- El Benceno da tres productos disustituídos isómeros $C_6H_4Y_2$ o C_6H_4YZ



1,2-dibromobenceno



1,3-dibromobenceno



1,4-dibromobenceno

- **Experimenta reacciones de sustitución más que de adición:** el Benceno resiste a la adición (destrucción del anillo), en cambio se sustituye fácilmente (conservando su sistema anular).

- **Calores de combustión e hidrogenación menores de lo esperado:** es el calor desprendido cuando se hidrogena un mol de un compuesto no saturado. Este es de 28-30 Kcal. por cada doble enlace. Entonces:

Ciclohexano → 28,6 Kcal.

Ciclohexadieno → 55,4 Kcal. (aprox. el doble)

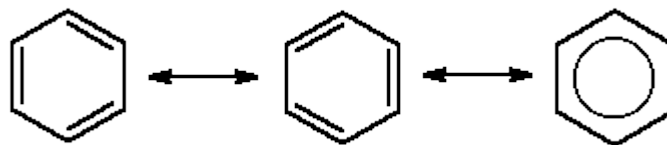
Ciclohexatrieno → debería ser tres veces más que el ciclohexano (85,8 Kcal.) pero para el benceno es de 49,8 Kcal.

Conclusión: el Benceno libera menos energía. Esto significa que presenta mayor estabilidad



Estructura resonante del Benceno

- Las estructuras de Kekulé satisfacen las condiciones para la resonancia. Son estructuras que solo difieren en la disposición de los e⁻. El benceno es un híbrido entre ambas estructuras de Kekulé.
- Las 36 kcal de energía que el benceno no libera se encuentra como energía de Resonancia y es la responsable de las propiedades aromáticas que presenta.



Carácter Aromático

Regla de Hückel

- **Compuestos aromáticos:** aquellos que son semejantes al benceno.
- **Propiedades que presentan:** contienen anillos aromáticos, alto grado de insaturación, sufren reacciones de sustitución electrofílica, son estables, bajos calores de combustión e hidrogenación, sustancias cíclicas (anillos de 5,6 y 7 átomos), moléculas planas.
- **Sustancia aromática:** sustancia cuya molécula debe tener nubes cíclicas de $e^- \pi$ deslocalizados encima y debajo del plano de la molécula. Estas nubes π deben contener un total de $(4n+2) e^- \pi$ (Regla de Hückel)



Propiedades físicas del Benceno

- Líquido de olor agradable.
- Muy volátil.
- Menos denso que el agua.
- Insoluble en agua pero soluble en compuestos orgánicos.
- Sufre reacciones típicas de Sustitución electrofílica como la halogenación, nitración, sulfonación y alquilación.
- Las reacciones de adición, como la hidrogenación, se producen solo en presencia de catalizadores y a alta temperatura.



Efecto de los grupos sustituyentes

- Los grupos ya presentes en el anillo bencénico, afectan la reactividad, la velocidad de reacción y la orientación en la sustitución.
- **Grupos activadores:** donan carga al anillo, lo hacen más negativo y más reactivo que el benceno. Orientan a la posición orto-para.
- **Grupos desactivadores:** toman carga del anillo y lo hace menos reactivo que el benceno. Orienta posición meta (excepto los halógenos, directores orto-para).



Directores orto-para



| | | | |
|-----------------------|-----------|---------------------------------------|----------------------|
| Grupos activadores | Amina | $-\text{NH}_2$ | Activantes poderosos |
| | Oxhidrilo | $-\text{OH}$ | |
| | Metoxilo | $-\text{O}-\text{CH}_3$ | Activantes moderados |
| | Acetamida | $-\text{NHCOCH}_3$ | |
| | Alquilos | $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ | Activantes débiles |
| | Fenilo | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | |
| Grupos desactivadores | Halógenos | $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}$ | |



Directores meta

Grupos desactivadores

| | |
|-----------------|-------------------------------------|
| Nitro | $-\text{NO}_2$ |
| Aniones | $-\text{Cl}_3^-$, CCl_3^- |
| Cationes | $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ |
| Nitrilo | $-\text{CN}$ |
| Carboxilo | $-\text{COOH}$ |
| Ácido sulfónico | $-\text{SO}_3\text{H}$ |
| Éster | $-\text{COOR}$ |
| Aldehído | $-\text{COH}$ |

Diferencias entre los hidrocarburos alifáticos y los aromáticos

| | ALCANOS | ALQUENOS | ALQUINOS |
|--|---------|----------|----------|
| HIBRIDACIÓN | sp^3 | sp^2 | sp |
| LONG. ENLACE C-C | 1.54 A | 1.34 A | 1.20 A |
| LONG. ENLACE C-H | 1.10 A | 1.08 A | 1.06 A |
| REAC. DE ADICIÓN ELECTROFÍLICA | - | + | + |
| REAC. DE SUSTITUCIÓN HOMOLÍTICA | + | - | - |
| REAC. DE SUSTITUCIÓN HETEROLÍTICA | - | - | + |

