2. GAIA: ALKANOAK

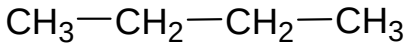
1.- ALKANOEN SAILKAPENA

Alkanoak, C-z eta H-z osaturiko konposatu organikoak dira, non karbono atomoak C-C lotura bakunen bidez lotuta baitaude.

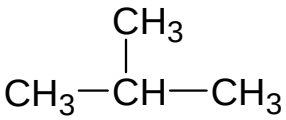
Bi multzo:

a) Kate irekiko alkanoak edo alkano alifatikoak. Formula molekularra C_nH_{2n+2} da.

- Linealak:

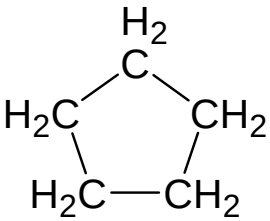


- Adarkatuak:

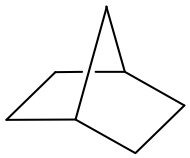


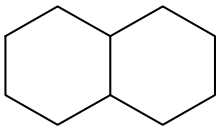
b) Alkano ziklikoak edo zikloalkanoak.

- Monoziklikoak: Formula molekularra C_nH_{2n} da.

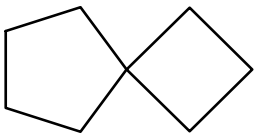


- Poliziklikoak: Egituran ziklo bat baino gehiago dago.





- Espiranikoak: Karbono batek bakarrik bi ziklotan hartzen du parte.

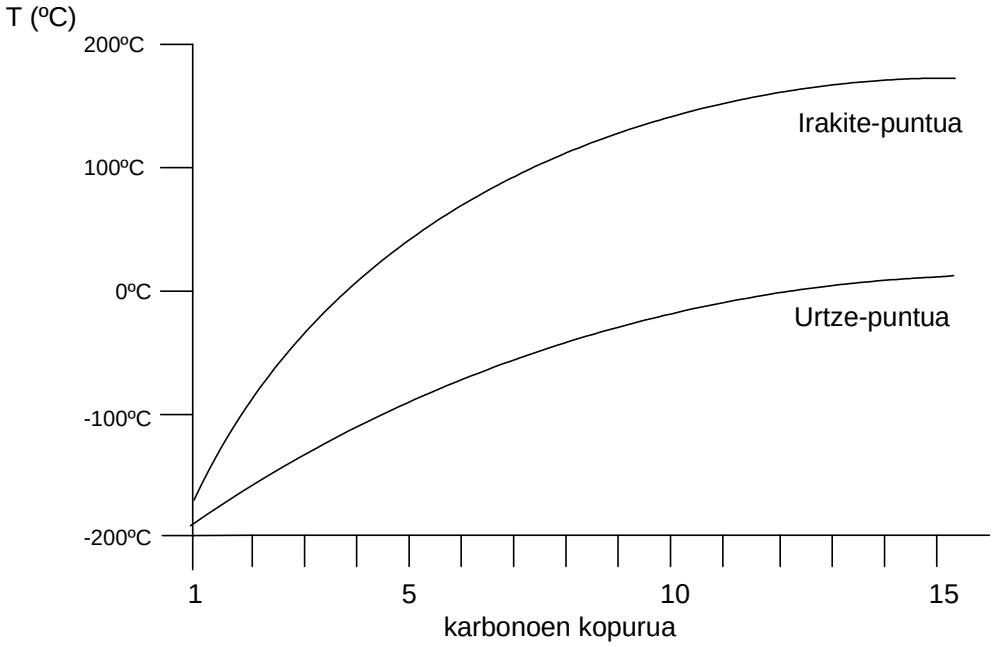


2.- ALKANOEN EZAUGARRI FISIKOAK.

Alkanoak konposatu apolarrak dira; beraz, disolbatzaile apolarretan edo polaritate gutxiko disolbatzaileetan disolbatzen dira. Ez dira uretan disolbatzen.

Urak baino dentsitate txikiago dute alkanoek.

Serie homologoaren barruan katea handitu ahala, urtze-puntuak eta irakite-puntuak handituz doaz. Metanoa, etanoa, propanoa eta butanoa gasak dira inguru tenperaturan eta beste guztiak, berriz, eikosanora (n=20) heldu arte likidoak.



Alkano adarkatuak karbono kopuru bereko alkano linealak baino hegazkorragoak dira.

(C_5H_{12})	Irakite-puntua
n-pentanoa	36.1
2-Metilbutanoa	29.9
2,2-Dimetilpropanoa	9.4

3.- ALKANOEN KONFORMAZIO ANALISIA

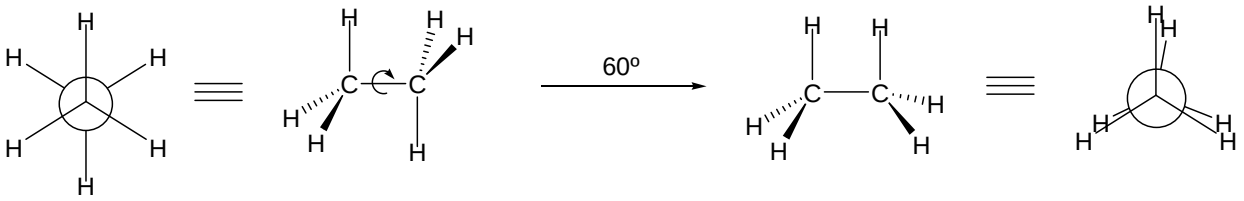
Alkanoetan C-C lotura sinplearen inguruko biraketa egitean, hiru dimentsioko atomoen antolamendu berriak sortzen dira; hau da, konformazio ezberdinak eratzen dira.

Isomero konformazional horiek ezin dira bereizi, giro-tenperaturan biraketa askearen ondorioz bata bestea bihurtzen delako.

3.1.- Alkano aziklikoen konformazio analisia

3.1.1.- Etanoaren konformazio analisia.

Etanoaren molekularen kasuan, 60º-ko biraketa eginez bi muga-konformazio ateratzen dira: *txandakatua* eta *eklipsatua*. Bi muga-konformazio horien artean posible diren egitura kopurua oso handia da, eta biraketa-angelua 0º eta 60º-en artean dago. Beste konformazio horiek *zeharkako* konformazioak deitzen dira.



TXANDAKATUA EKLIPSATUA

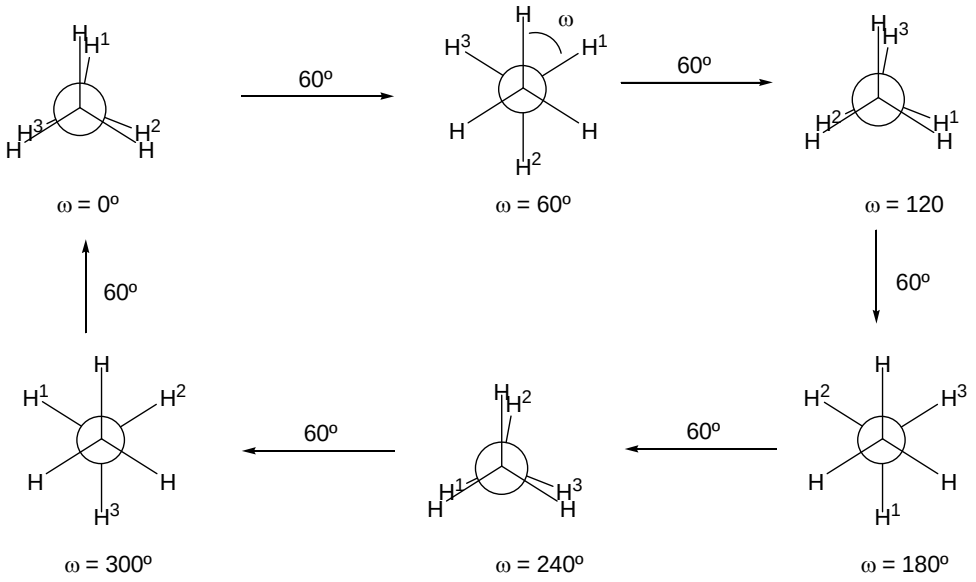
Konformazio txandakatuan, hidrogeno-atomoak ahalik eta urrunen kokatzen dira bata bestetik.

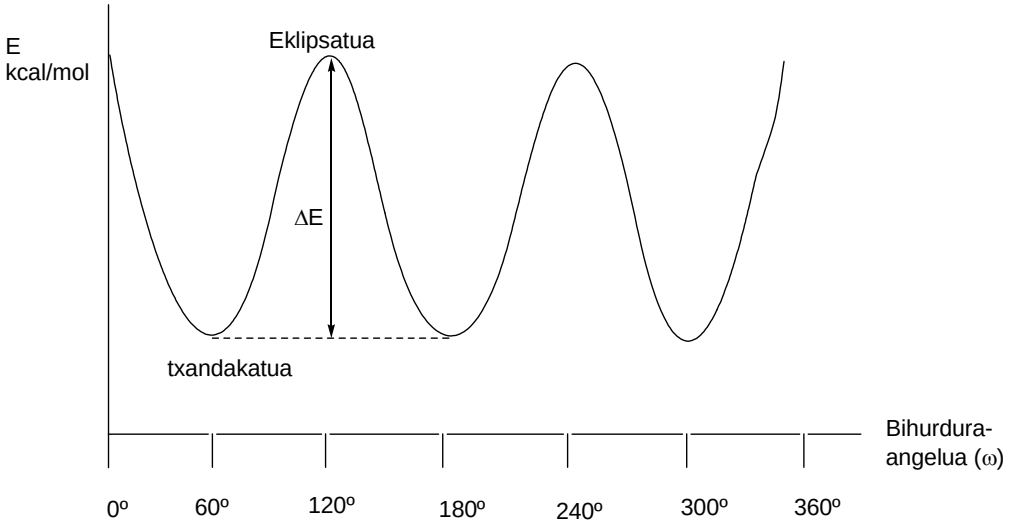
Konformazio eklipsatuan, hidrogenoak ahalik eta hurbilen daude.

Konformazio eklipsatuan, C-H loturen elektroien arteko aldarapenak handiagoak direnez, bi konformazio horien energia ezberdina da. Aldarapen indar horri *bihurdura-tentsioa* deritzo, eta konformazio eklipsatuetan bakarrik agertzen da.

Konformazio txandakatua eklipsatua baino egonkorragoa da. Hala ere, konformazio horien arteko energia-aldea oso txikia da (3 kcal/mol). Giro-tenperaturan, C-C loturaren inguruko biraketa etengabe gertatzen ari da; ondorioz, konformazioek elkar bihurtzen dute.

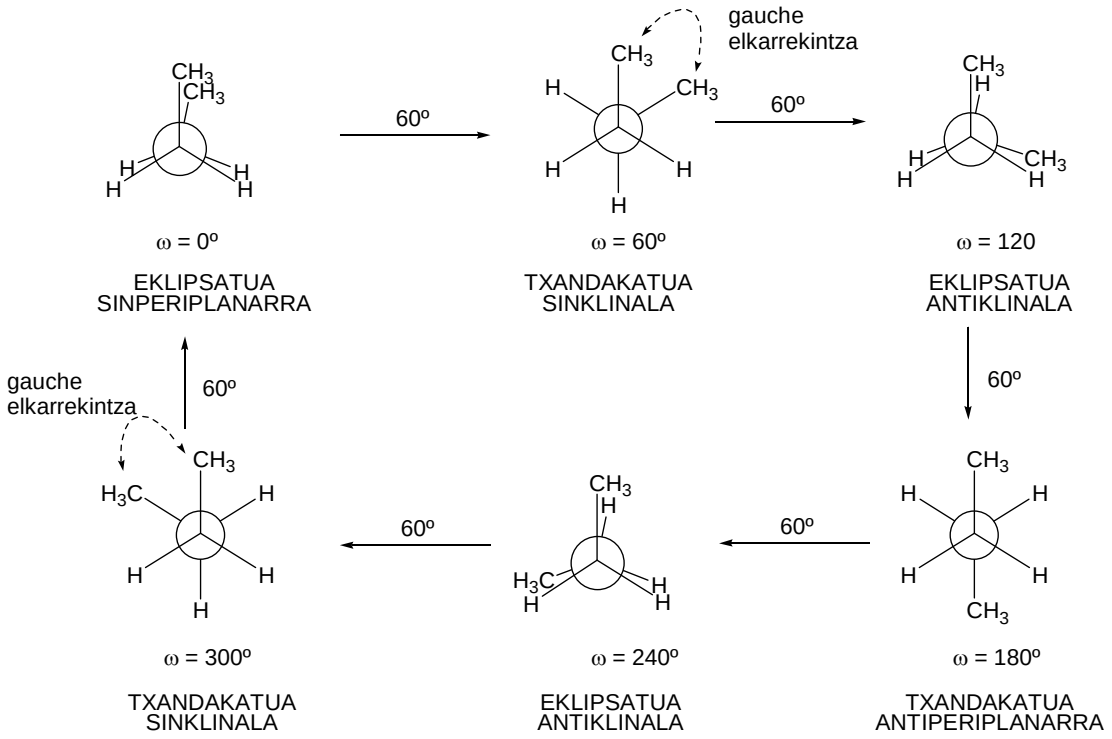
Portaera hori kuantitatiboki adierazteko, etanoaren *konformazio analisia* aztertu behar da. Horretarako, konformazio bakoitzaren energia atomoen arteko angelu diedroaren aurrean irudikatzen da.





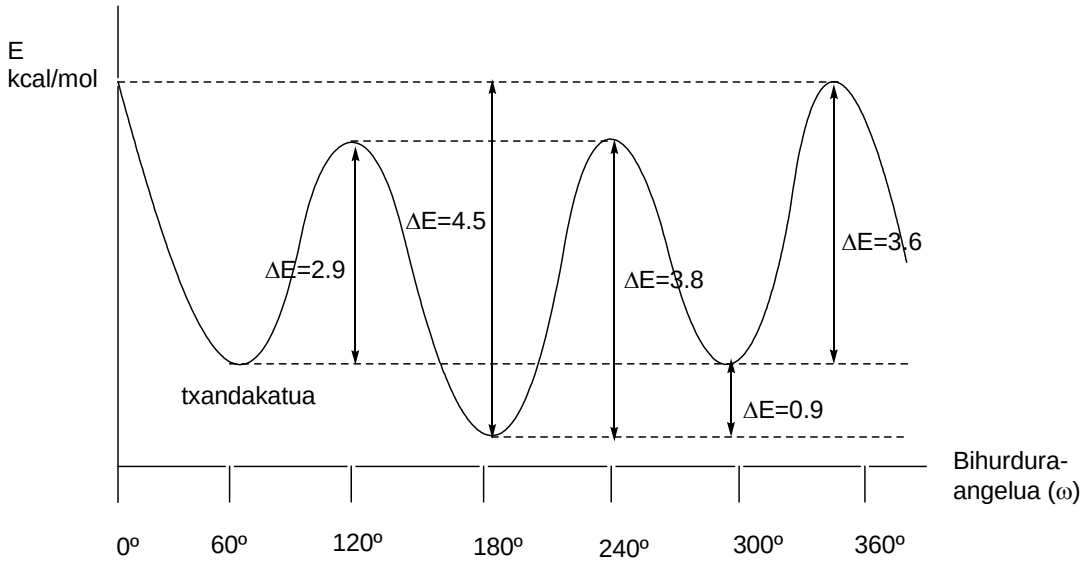
3.1.2.- Butanoaren konformazio analisia

Sei muga-konformazio desberdin daude.



Hiru konformazio txandakatu sortzen dira. Horietako bitan *gauche* izeneko aldarapen-elkarrekintza dago. Aldarapen esterikoa da elkarrekintza hori.

Konformazio *antiperiplanarrean*, elkarrekintza hori ez da agertzen, eta, ondorioz, konformazio antiperiplanarra sinklinalak baino egonkorragoa da.



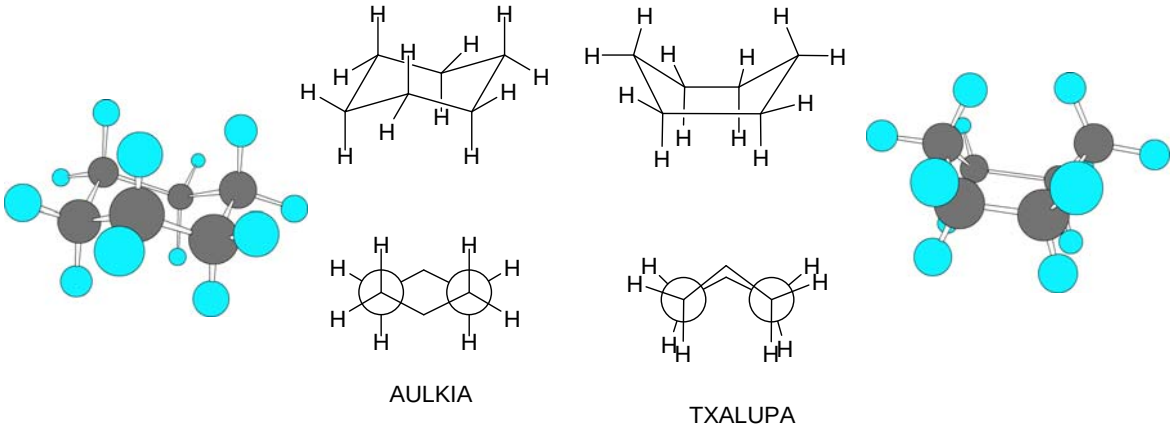
Elkarrekintza	Elkarrekintza mota
H-H eklipsatuak	Bihurdura-tentsioa
H-CH_3 eklipsatuak	Bihurdura-tentsioa
CH_3-CH_3 eklipsatuak	Bihurdura-tentsioa
CH_3-CH_3 *gauche*	Tentsio esterikoa

3.2.- Alkano ziklikoen konformazio analisia

Sistema ziklikoetan, beste tentsio edo aldarapen-indar berri bat sortzen da, sp^3 hibridazioari dagokion 109º-ko angelua ez delako mantentzen. Hibridazioaren angelua ez betetzeak *tentsio angeluarra* dakar. Beraz, sistema ziklikoen analisi konformazionala egiteko, tentsio angeluarra, bihurdura-tentsioa eta tentsio esterikoak hartu behar dira kontuan.

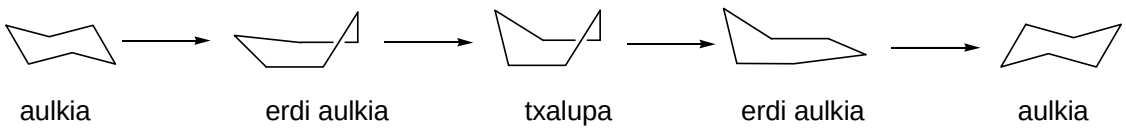
3.2.1.- Ziklohexanoaren konformazio analisia

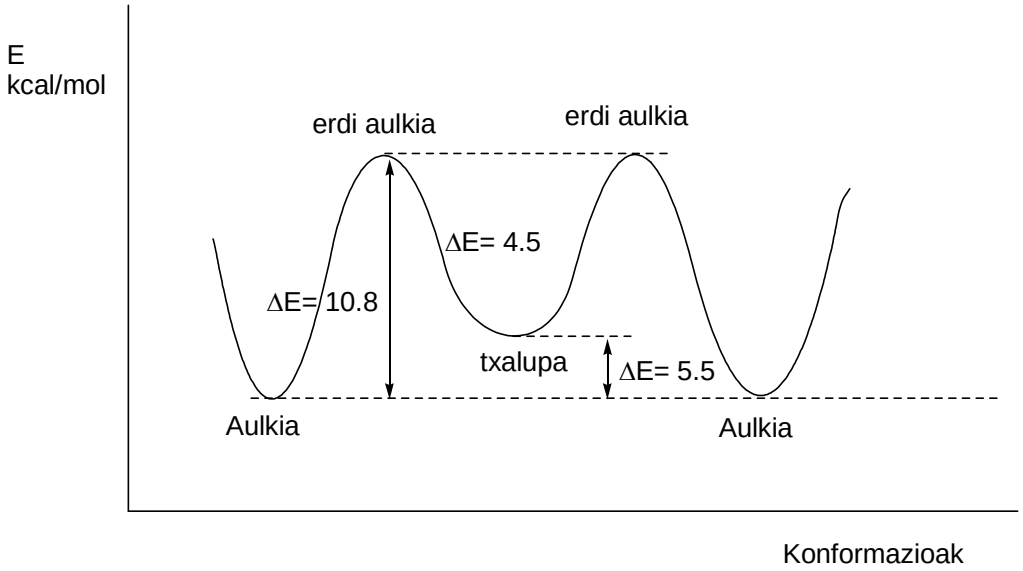
Tentsio angeluarra dela eta, ziklohexanoa tolestu egiten da, eta, hala, ziklohexanoaren bi muga-konformazio ditugu *aulkia* eta *txalupa*.



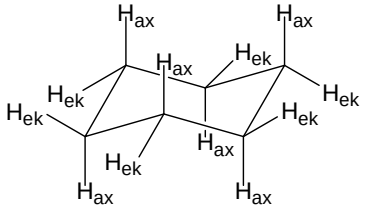
Aulki-konformazioan ez dago tentsio angeluarrik, ezta bihurdura-tentsiorik ere. Txalupa-konformazioan, berriz, nahiz eta tentsio angeluarrik ez egon, badago bihurdura-tentsioa, konformazio eklipsatua delako. Beraz, aulkia-konformazioa txalupa baino egonkorragoa da.

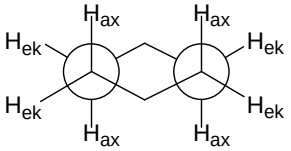
Bi konformazio horiek elkar bihurtzen dute, eta erdi aulkia izeneko konformazio batetik pasatzen da.

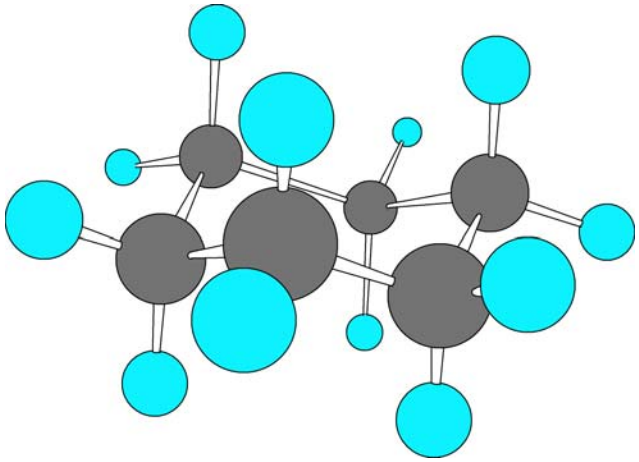




Aulkia-konformazioan, C-H lotura mota bi daude. 6 C-H lotura molekularen planoarekiko norabide perpendikularrean daude. *Ardatz-loturak* edo *lotura axialak* deritze horiei. Gainontzeko 6 C-H loturak plano desberdinetan kokatuta daude eta *ekuatore-loturak* edo *lotura ekuatorialak* deritze.

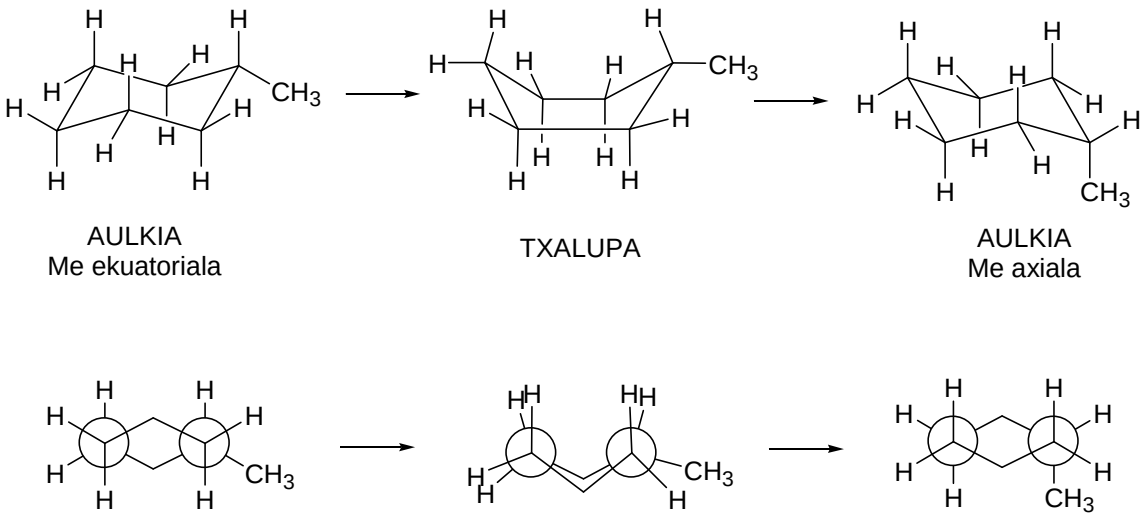






i) Ziklohexano monoordezkatuak:

Metilziklohexanoaren kasuan bi aulki-konformazio agertzen dira. Bietako batek metilo taldea ekuatore-loturan du, eta besteak, berriz, ardatz-lotura batean. Bi aulki-konformazio horiek elkar bihurtzen dute.

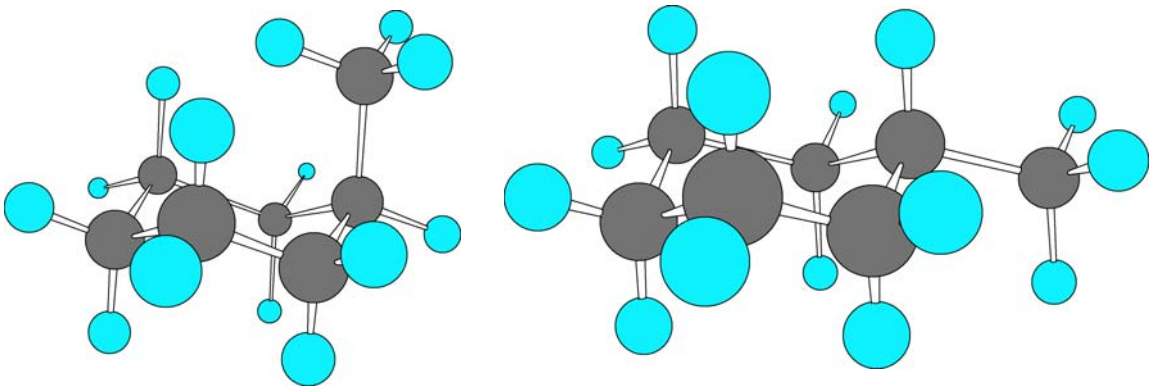


Bi aulki horien egonkortasun erlatiboa aztertzeko, kasu bakoitzean dauden tentsioak aztertu behar dira.

Metilo axiala dugunean, *gauche* elkarrekintza agertzen da metilo taldearen eta zikloaren metileno taldearen artean. Metilo hori ekuatore-loturan kokatzen denean, berriz, ez da agertzen horrelako elkarrekintzarik.

Hori beste ziklohexano ordezkatuen kasuetan aplika daiteke. Hala, ordezkatzailea ekuatore-loturan duen aulkia da konformazio egonkorrena.

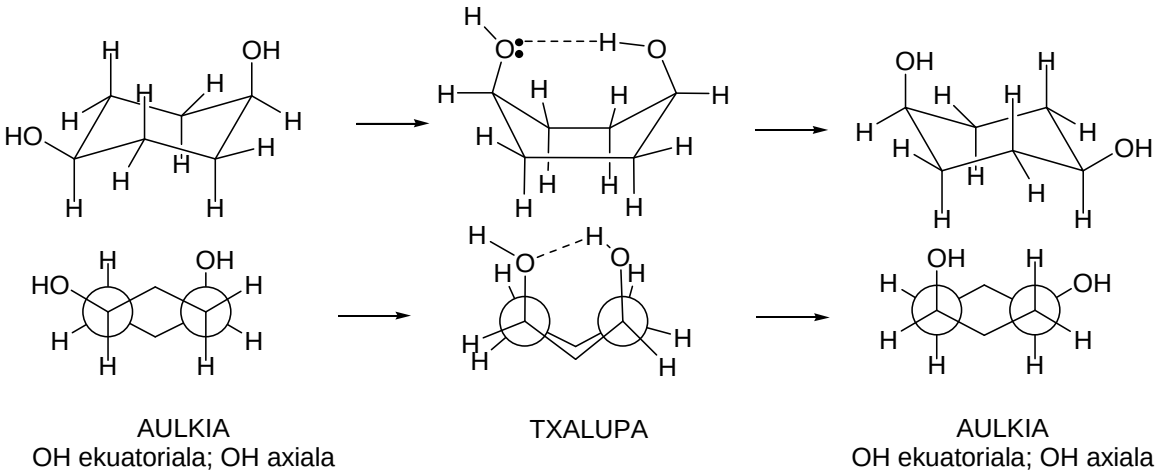
Zenbat eta ordezkatzailea handiagoa izan, orduan eta joera handiagoa izango du ekuatorean kokatzeko.



ii) Ziklohexano diordezkatuak:

Monoordezkatuetan aipatutakoa betetzen da.

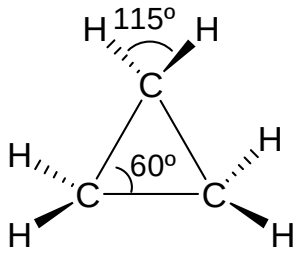
Salbuespen moduan, hidrogeno-loturen bidez egonkortzen diren txalupa-konformazio bereziki egonkorrak ager daitezke.



3.2.2.- Beste alkano ziklikoen konformazio analisia.

i) Ziklopropanoa:

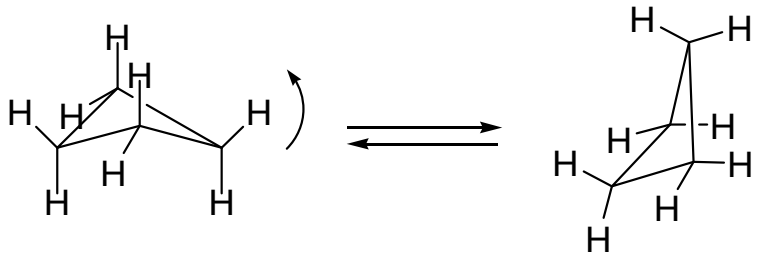
Ziklopropanoaren hezurdura karbonatua laua da.



C-C loturek tentsio angeluar handia jasaten dute. Horretaz gain, hidrogeno-atomo guztiak eklipsaturik daude, eta dagokion bihurdura-tentsioa agertzen da. Hori dela eta, ziklopropanoaren C-C lotura oso errez apurtzen da, erabat erreaktiboa da.

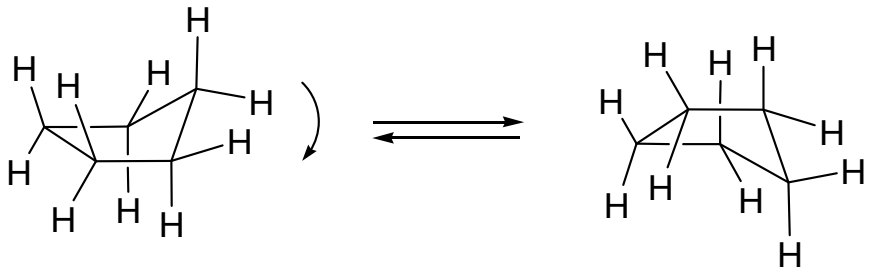
ii) Ziklobutanoa:

Ziklobutanoaren egitura ez da laua. Molekula tolestu egiten da tentsio angeluarrak leuntzeko.



iii) Ziklopentanoa:

Ez da tentsio angeluarra agertzen, baina, egitura laua balitz, hidrogeno-atomo guztiak eklipsatuak egongo lirateke, eta, hori saihesteko, tolestu egiten da.



4.- ALKANOEN ERREAKTIBITATEA

Alkanoak ez dira oso erreaktiboak, eta, lotura ez polarrak dutenez, ez dute erreakzio polarrik ematen. Hori dela eta, ematen dituzten erreakzioak erradikalarioak izaten dira.

4.1.- Alkanoen halogenazio erradikalarioa

Alkano batek haluro batekin erreakzionatzen duenean, dagokion alkil haluroa ematen du.

Erreakzioa gertatzeko argia edo tenperatura altuak (300ºC-tik gora) behar dira.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu \text{ edo } \Delta} CH_3{-}Cl + HCl$$

Mekanismoa erradikalarioa da eta 3 etapatan gertatzen da:

1.- Hasiera: argiak edo beroak eraginda haluroan dagoen loturaren apurketa homolitikoa gertatzen da.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu \text{ edo } \Delta} 2\ Cl^{\bullet}$$

2.- Hedapena: bi erreakzio gertatu ondoren eratzen da haloalkanoa.

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow Cl{-}H + CH_3^{\bullet}$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_3{-}Cl + Cl^{\bullet}$$

3.- Bukaera: erradikalek elkarrekin erreakzionatzen dute.

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl{-}Cl$$

$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3{-}Cl$$

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

Lehenengo pausoari dagokionez, erreakzioa endotermikoa da; horregatik, beharrezkoa da argia edo beroa. Pauso horrek ez du erreakzioaren bilakaera baldintzatuko.

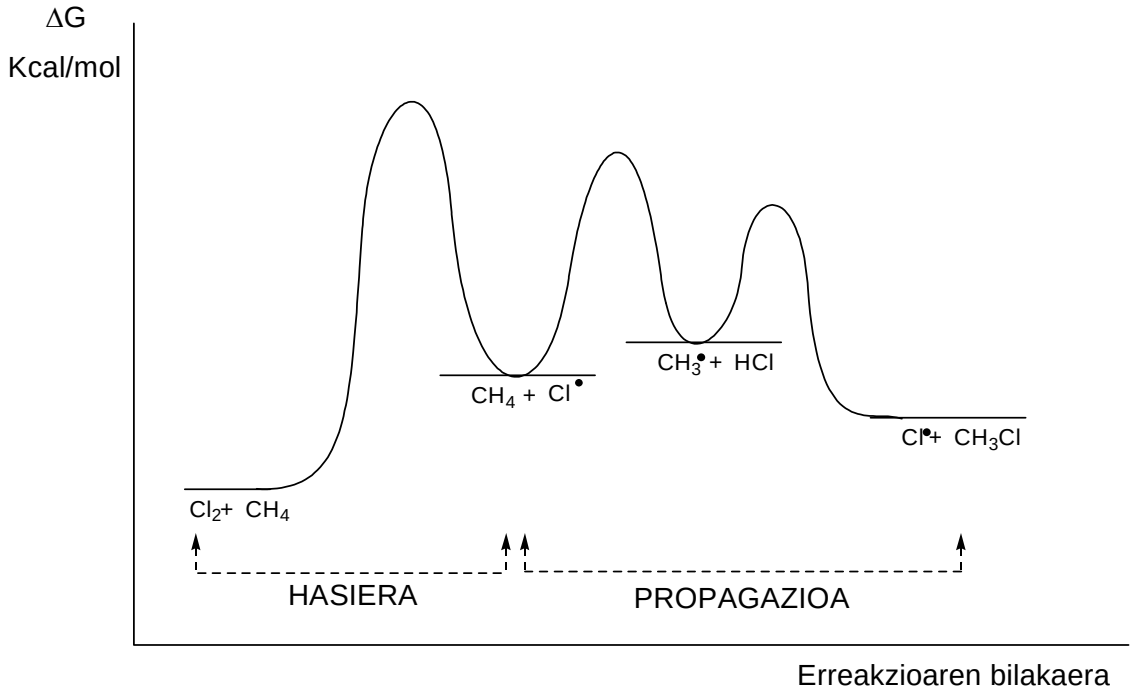
	F_2	**Cl_2**	**Br_2**	**I_2**
ΔH^o (X_2) Kcal/mol	37	58	46	36

Bigarren etapa da garrantzitsuena; horrek baldintzatuko du erreakzioaren bilakaera. Etaparen entalpia osoa bi pausoren batuketa izango da:

	F_2 (ΔH, Kcal/mol)	**Cl_2 (ΔH, Kcal/mol)**	**Br_2 (ΔH, Kcal/mol)**	**I_2 (ΔH, Kcal/mol)**
$X^{\bullet} + CH_4 \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HX$	-30	+2	+18	+34
${}^{\bullet}CH_3 + X_2 \rightarrow X^{\bullet} + CH_3X$	-73	-27	-25	-21
$CH_4 + X_2 \rightarrow CH_3X + HX$	-103	-25	-7	+13

Iodazioaren kasuan erreakzio ez da espontaneoa. Beste halogenazioak, berriz, exotermikoak dira, beraz, espontaneoak.

Erreakzioaren energia-diagrama honela adierazten da:



4.1.1.- Erreakzioaren selektibitatea (erregioselektibitatea)

Metanoa ez den beste alkanoetan, selektibitatea aztertu beharko da era daitezkeen produktuak aurresateko.

2 faktore izan behar ditugu kontutan:

a) Alkil erradikalen egonkortasuna

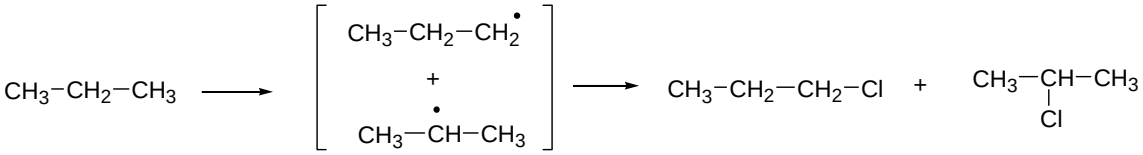
Erradikal egonkorra eratzen da nagusiki.

b) Halogenoen selektibitatea

Bromoa kloroa baino selektiboagoa da.

Propanoaren klorazioan, adibidez, bi erradikal era daitezke; beraz, kloroa sartzeko bi posizio ditugu, eta 1-kloropropanoa eta 2-kloropropanoa era daitezke.

Bi produktu horiek leku-isomeroak edo *erregioisomeroak* dira. Isomero horien arteko proportzio teorikoak 3: 1 izan behar luke. Baina, esperimentalki, erreakzioa 25º-tan egitean, lortutako produktuen nahasteak 43:57 proportzioa ematen du.

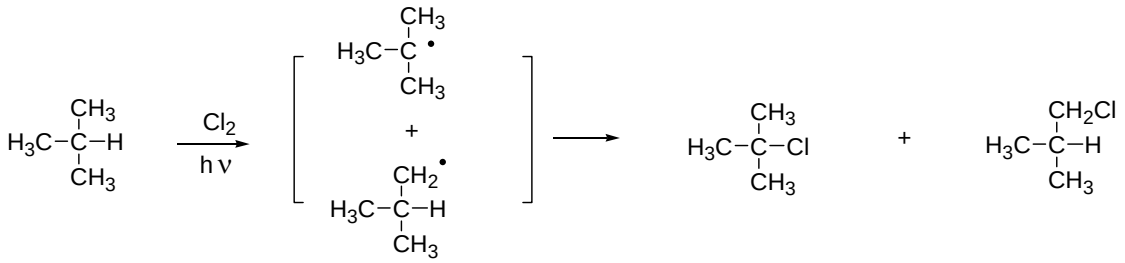


ERREAKTIBOTASUN TEORIKOA:	6:2
ERREAKTIBOTASUN ESPERIMENTALA (25ºC)	43:57

$$\text{ERREAKTIBOTASUN ERLATIBOA (25º-tan)} = \frac{57/2}{43/6} = \frac{4}{1}$$

Beraz, hidrogeno sekundarioek primarioarekiko duten erreaktibotasun erlatiboa 4:1 da. Hau da, klorazio-erreakzioa egitean, hidrogeno sekundarioek primarioek baino 4 aldiz azkarrago erreakzionatuko dute.

2-metilpropanoaren klorazioaren kasuan:



ERREAKTIBOTASUN TEORIKOA:	1	:	9
ERREAKTIBOTASUN ESPERIMENTALA (25ºC)	36	:	64

$$\text{ERREAKTIBOTASUN ERLATIBOA (25º-tan)} = \frac{36/1}{64/9} = \frac{5}{1}$$

Klorazioan hidrogeno tertziarioek primarioek baino 5 aldiz azkarrago erreakzionatzen dute.

Beraz, karbonoen erreaktibotasun erlatiboa, 25º-tan, honako hau da klorazio-erreakzioan:

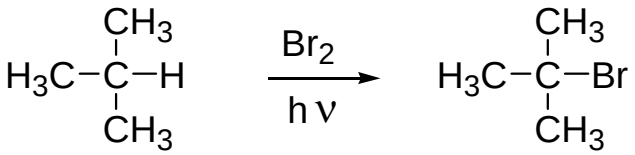
$$\boxed{\mathbf{1^{arioa} : 2^{arioa} : 3^{arioa} = 1 : 4 : 5}}$$

Ikusten den moduan, erreakzioa erregioselektiboa da, halogenazioa karbono ordezkatuenean gertatzen baita.

Ondorengo taulan ikusten den moduan, halogenazio-erreakzio guztietan, erreaktibotasun erlatiboak ez dira berdinak.

	RCH_2-H	R_2CH-H	R_3C-H
F_2 (25ºC, gasa)	1	1.2	1.4
Cl_2 (25ºC, gasa)	1	4	5
Br_2 (25ºC, gasa)	1	5	1700

Bromazio gehienak oso selektiboak dira:



(%99)

4.2.- Alkanoen errekuntza

Errekuntza-prozesuan, oxigenoa soberan erabilita, karbono atomo guztiak CO_2 (gasa) bihurtzen dira, eta hidrogeno guztiak, berriz, H_2O (likidoa). Erreakzio horietan beroa askatzen da (prozesu exotermikoak). Molekula baten errekuntzan askatutako beroari errekuntza-beroa deritzo.

$$2\ C_nH_{2n+2} + (3n+1)\ O_2 \longrightarrow 2n\ CO_2 + (2n+2)\ H_2O + \text{Beroa}$$

Adibidea:

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O + \text{Beroa (212,8 Kcal/mol)}$$

$$C_4H_{10} + 13/2\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O + \text{Beroa (688,0 Kcal/mol)}$$

Alkanoen erabilera garrantzitsuena erregai modura da (gas naturala, butanoa, gasolina…).

Erreakzio hau gertatzeko hasierako pausu bat behar da, etapa hasarazlea, normalean sugar edo txinparta baten bidez gertatutako ignizioak eraginda.

Errekuntza erreakzioa oxidazio prozesua da. Alkanoen C-H loturak C-O (CO_2) loturengatik ordezkatzen dira.

Zenbait kasutan, errekuntza osorako beharrezkoa den oxigeno guztia ez badago eskuragarri, oxidazio partziala gerta daiteke.

$$2\,CH_4 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO + 4\,H_2O$$

karbono monoxidoa

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2\,H_2O$$

karbonoa

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

formaldehidoa

CO-a, kotxeetako ihes-hoditik ateratzen den gas toxikoa da.

C-a, diesel motora duten kamioiek igortzen duten kedarraren osagai nagusia da.

Errekuntza prozesuetan lortzen diren aldehidoak, “smog”-a sortzen duten osagaietako bat dira.

5. PETROLIOA: ALKANO-ITURRIA

5.1.- Alkano-iturriak

Alkanoak modu naturalean eratzen dira, animalia zein landare-jatorriko gaien deskonposizio geldoaren ondorioz, ura dagoela baina oxigenorik ez. Prozesu horrek milioika urte behar izaten ditu.

Alkanorik txikienak (gasak; metanoa, etanoa, propanoa eta butanoa), gas naturalean egon ohi dira. Osagai nagusia metanoa da, alde handiz gainera.

Alkano likido eta solido asko petrolio gordinetik lortzen dira, baina distilazioak bakarrik ezin du bete gasolinarako,

kerosenorako eta beste erregaietarako behar izaten den P.M baxuko hidrokarburoen eskaera izugarria.

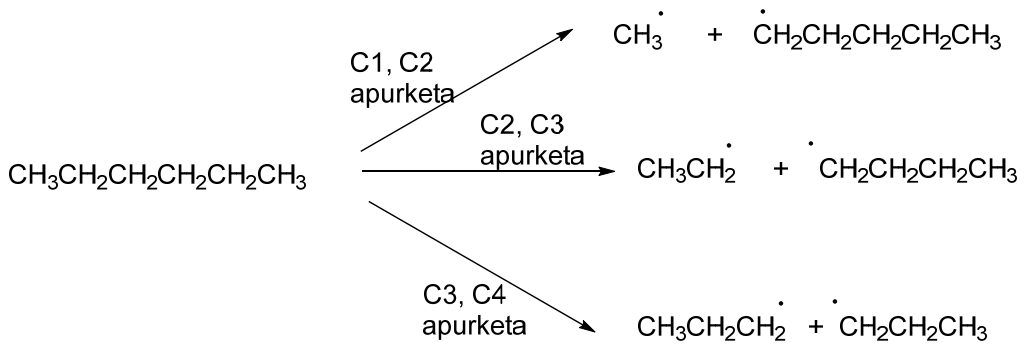
Petrolioaren kate luzeagoko osagaiak molekula txikiagotan apurtzen dira, hori beroaren bidez egiten da (pirolisia edo *Cracking*-a).

Cracking: Alkano bat zati txikiagotan apurtzea. Prozedura hori garrantzitsua da petrolioa fintzeko industrian, gasolina eta beste erregai likido batzuk ekoizteko.

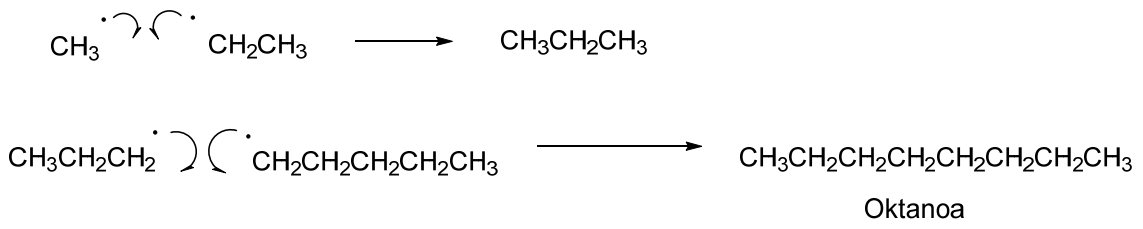
5.2.- Pirolisia

Alkanoak tenperatura altua izan arte berotzen direnean, C-H eta C-C loturak apurtu egiten dira homolitikoki. Prozesu horri *pirolisi* deritzo.

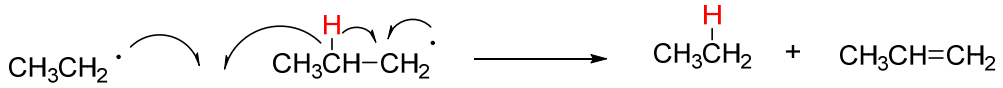
Adibidea: Hexanoaren pirolisia



Erradikalen konbinazio-erreakzioen zenbait adibide:



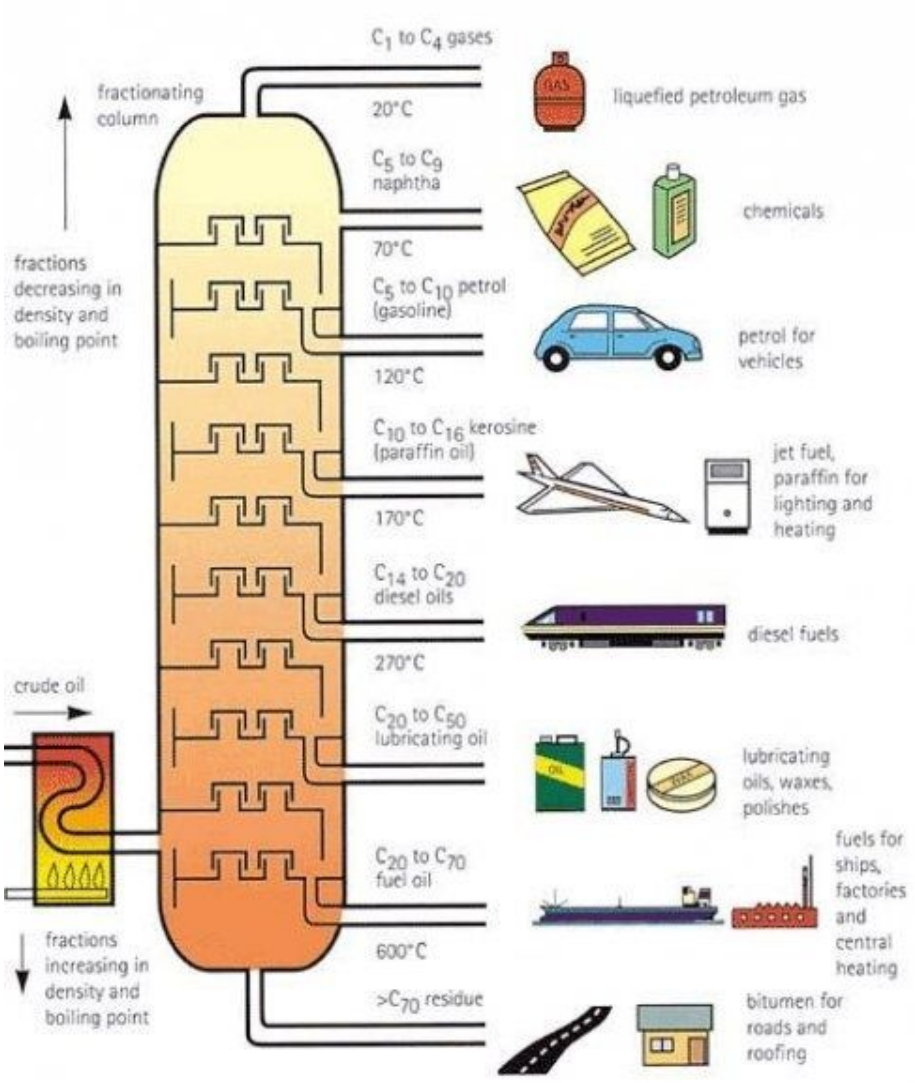
Hidrogenoaren abstrakzio-erreakzioen zenbati adibide:



5.3.- Petrolio gordina

Petrolio gordina duela ehunka milioi urte existitutako gai organiko biziaren degradazio mikrobialaren ondorio dela uste da. Likido ilun likatsua da, ehunka hidrokarburoren nahasketa da nagusiki; batez ere, hiru osagai hauek ditu: kate linealeko alkanoak, adarkatutako zenbait alkano eta hidrokarburo aromatiko kantitate aldakorrak. Petrolioaren konposizioa asko aldatzen da, haren jatorriaren arabera.

Beraren distilazioan produktu-banaketa jakina duten zenbait frakzio sortzen dira.



Hain garrantzitsua den gasolina-frakzioaren kantitatea handitzearren (gasolinaren frakzioa petrolio gordinaren %25a da gutxi gorabehera), irakite-puntu altuko olioak pirolisi edo *cracking* prozesuaren bidez hausten dira. Petrolio gordinaren distilaziotik sortutako hondar-olioa hautsiz gero, hauxe lortzen da gutxi gorabehera: %30 gasa, %50 gasolina eta %20 pisu molekular handiko hidrokarburoak eta koke izeneko hondarra.

Gaur egun gehien erabiltzen den *cracking* prozesua termikoa izan beharrean, katalitikoa izaten da. Alumina eta silizez osatutako katalizatzaileek apurketa tenperatura baxuagoetan gertatzea ahalbidetzen du.