



QUIMICA ORGANICA 1
ALCANOS Y CICLOALCANOS
Estereoquímica

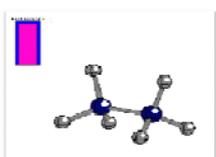
ESTEREOQUIMICA

Etano

El enlace C-C simple tiene libertad de giro a lo largo de su eje. Eso provoca diferentes conformaciones en la molécula del alcano





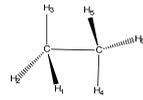


ESTEREOQUIMICA

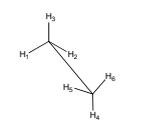
Etano

Existen varias formas para representar esquemáticamente las conformaciones existentes por la rotación de un enlace C-C simple

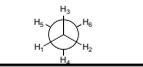
LINEAS Y CUÑAS



CABALLETE



NEWMAN

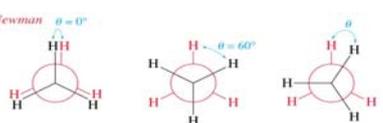


ESTEREOQUIMICA

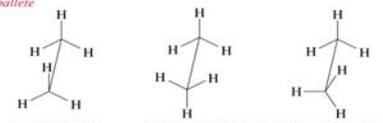
Etano

El giro en torno al enlace simple C-C provoca acercamientos entre otros orbitales. Eso tiene repercusión en el contenido energético de la molécula

Proyecciones de Newman $\theta = 0^\circ$



Estructuras de caballete

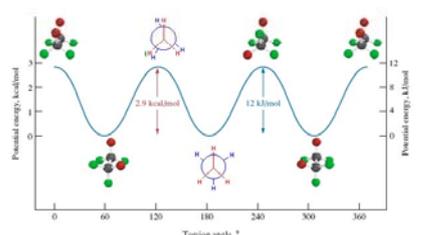


eclipsada, $\theta = 0^\circ$ alternada, $\theta = 60^\circ$ sesgada, $\theta = \text{cualquier otro valor}$

ESTEREOQUIMICA

Etano

El giro en torno al enlace simple C-C provoca acercamientos entre otros orbitales. Eso tiene repercusión en el contenido energético de la molécula

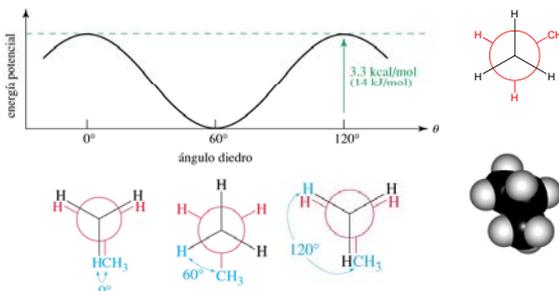


La diferencia energética entre ambas conformaciones es de 3 Kcal/mol

ESTEREOQUIMICA

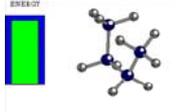
Propano

El propano, tiene un perfil semejante al etano, pero con una barrera de energía mayor.



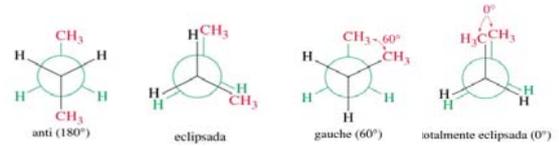
ESTEREOQUIMICA
Butano

Las rotaciones alrededor del enlace central del butano dan lugar a disposiciones moleculares diferentes, ya que los grupos metilo interaccionan entre si de forma diferente en cada conformación.

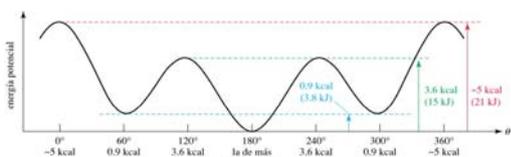



ESTEREOQUIMICA
Butano

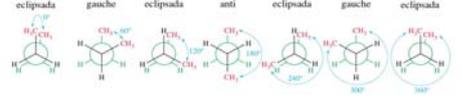
El conformero ANTI es de mas baja energía, en donde los dos grupos Me están lo mas separados posibles.
Por rotación del enlace C-C, se llega a una conformación ECLIPSADA en las que existen dos interacciones Me-H y una interacción H-H.
La conformación GAUCHE es donde los grupos Me están separados por 60° (tensión estérica)



ESTEREOQUIMICA
Butano



Ángulo (°)	Energía (kcal)	Energía (kJ)	Conformación
0°	-5	21	totalmente eclipsada
60°	0.9	3.8	gauche
120°	3.6	15	eclipsada
180°	la de más baja energía		anti
240°	3.6	15	eclipsada
300°	0.9	3.8	gauche
360°	-5	21	totalmente eclipsada



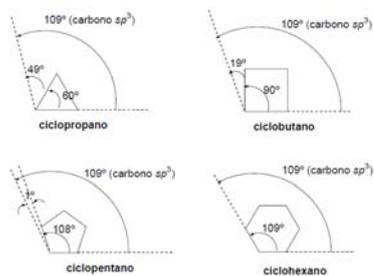
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Las estructuras en forma de anillos de los ciclos alcanos añaden limitaciones a la conformación molecular. El movimiento queda más restringido que en moléculas acíclicas, conduciendo a repulsiones debidas a deformaciones de los ángulos de enlace del esqueleto cíclico.

TEORIA DE LA TENSION DE BAEYER: teoría incorrecta del siglo XIX que suponía que los anillos de los cicloalcanos eran planos y consideraba que sus estabilidades dependían de los que se desviara del valor del ángulo del polígono regular del valor del ángulo tetraédrico de $109,5^\circ$.

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

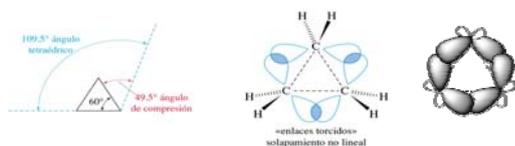
Los cicloalcanos deben sufrir tensión angular cuando los ángulos de enlace son diferentes a 109°



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Tensión de anillo en el ciclopropano

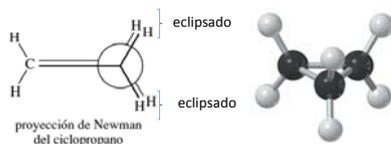
Los ángulos de enlace en el ciclopropano se han comprimido hasta 60° , en lugar de $109,5^\circ$ correspondientes a los ángulos de enlace de hibridación sp^3 de los átomos de carbono. Esta severa tensión angular da lugar a un solapamiento no lineal de los orbitales sp^3 y forma "enlaces torcidos"



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Tensión de anillo en el ciclopropano

Todos los enlaces carbono-carbono están eclipsados, generando una tensión torsional que contribuye a la tensión total del anillo.

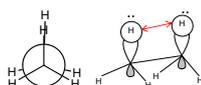


La tensión angular y la tensión torsional en el ciclopropano hacen que este anillo sea extremadamente reactivo.

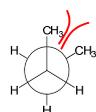
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Tensión torsional y tensión estérica y tensión angular

Tensión torsional se debe a la repulsión de los pares de electrones σ de enlaces que están eclipsados



Tensión estérica se debe a las fuerzas de Van der Waals repulsivas que se dan entre átomos que se ven forzados a acercarse más de lo que permiten sus radios atómicos



La **Tensión angular** es la tensión debida a la compresión del ángulo de enlace ($109,5^\circ$ para la hibridación sp^3), hasta el requerido para la formación del ciclo.

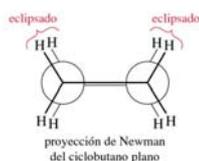
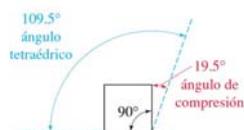


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Tensión de anillo en el ciclobutano

La tensión del anillo de un ciclobutano plano se debe a dos factores:

- la tensión angular debida a la compresión de los ángulos de enlace desde el ángulo tetraédrico de $109,5^\circ$ hasta 90° ,
- la tensión torsional debida al eclipsamiento de los enlaces C-H.



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del ciclobutano

La conformación del ciclobutano es tal que el anillo está ligeramente doblado. Esta deformación de la coplanaridad proporciona un relajamiento parcial del eclipsamiento de los enlaces.



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del ciclobutano

Un compuesto cíclico con 4 o más átomos de carbono adopta conformaciones que no son planas para relajar la tensión del anillo.

El ciclobutano adopta la conformación doblada para disminuir la tensión torsional causada al eclipsar los átomos de hidrógeno

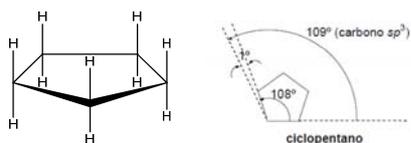


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del ciclopentano

Ciclo pentano

Conformación plana

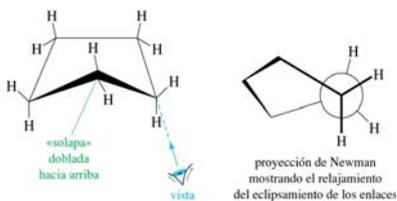


- Libre de tensión angular
- Elevada tensión torsional

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos
 Conformaciones del ciclopentano

La conformación del ciclopentano se dobla ligeramente.

Esta conformación plegada reduce el eclipsamiento de los grupos CH_2 adyacentes



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos
 Conformaciones del ciclohexano

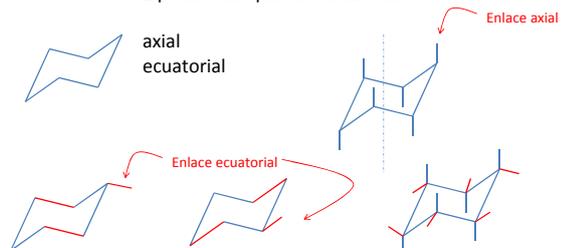
La estructura mas favorable para el ciclohexano es una molécula "plegada", conocida como *conformación silla*



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos
 Conformaciones del ciclohexano

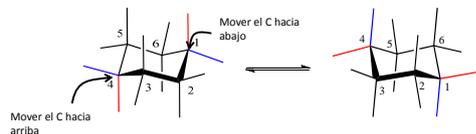
Dibujemos la *conformación silla*

2 posiciones que se colocan los H



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos
 Conformaciones del ciclohexano

La *conformación silla* es una conformación móvil, donde se produce la inversión del anillo, produciéndose otra conformación silla.

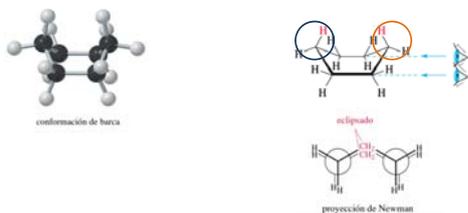


Los axiales se convierten en ecuatoriales y vice versa

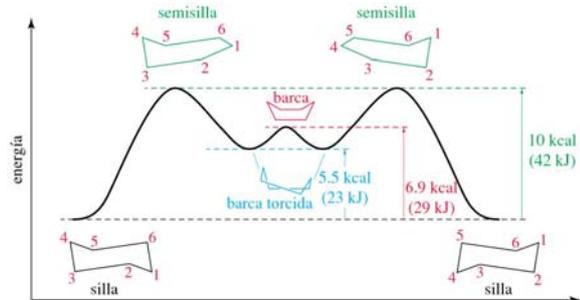
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos
 Conformaciones del ciclohexano

Otra forma de construir el modelo del ciclohexano es la *conformación bote*.

Aquí no hay tensión angular, pero la tensión de torsión por eclipsamiento es significativa.



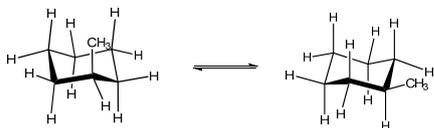
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos
 Diagrama de la energía conformacional del ciclohexano



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del metilciclohexano

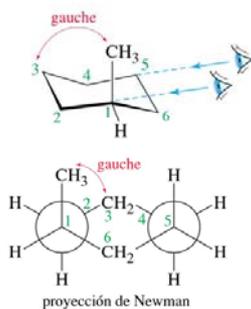
Cuando se reemplazan uno o mas hidrógenos del ciclohexano por otros sustituyentes, la diferencia entre las posiciones axiales y ecuatoriales puede ser significativa.



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Proyección de Newman del metilciclohexano: metilo axial.

Cuando el sustituyente metilo está en posición axial en C1, está en disposición gauche respecto a C3.

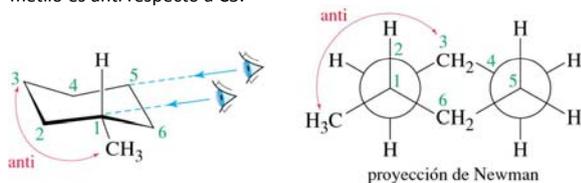


En la proyección de Newman resulta más fácil observar la interacción estérica entre el sustituyente metilo y los hidrógenos y carbonos del anillo

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Proyección de Newman del metilciclohexano: metilo ecuatorial.

Vista a lo largo del enlace C1-C2 de la conformación en la cual el grupo metilo está en posición ecuatorial. Observe que el grupo metilo es anti respecto a C3.

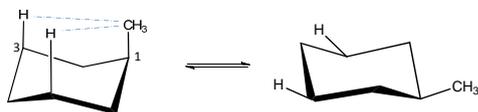


Esta conformación tiene una energía más baja y se prefiere sobre la conformación con el metilo en la posición axial

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del metilciclohexano

Desde otro punto de vista.
Se observan interacciones 1,3-diaxiales generándose una tensión estérica.



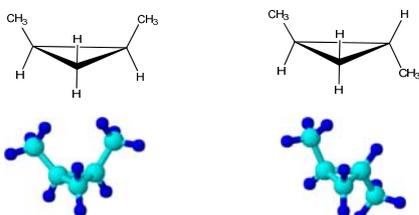
El conformero ecuatorial es más estable que el axial, pues no se observa tensión estérica.

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones *cis* y *trans*

Los cicloalcanos tienen dos "caras" o lados; cuando el ciclo tiene dos sustituyentes en carbonos distintos, existen dos isómeros geométricos *cis-trans*.

Si los sustituyentes se encuentran del mismo lado es el **isómero *cis***, y si están en lados opuestos, es el **isómero *trans***.

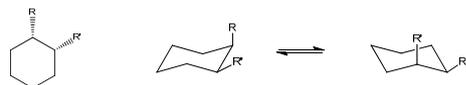


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

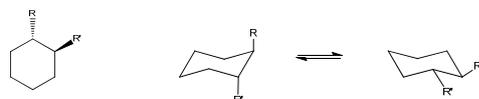
Conformaciones *cis* y *trans*

Para el caso de los ciclos hexano se tiene lo siguiente:

Isómero 1,2 *cis*



Isómero 1,2 *trans*

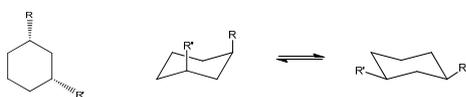


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

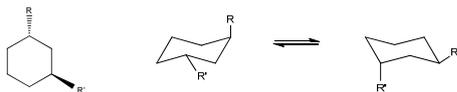
Conformaciones *cis* y *trans*

Para el caso de los ciclos hexano se tiene lo siguiente:

Isómero 1,3 *cis*



Isómero 1,3 *trans*

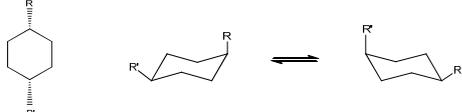


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

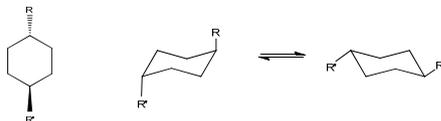
Conformaciones *cis* y *trans*

Para el caso de los ciclos hexano se tiene lo siguiente:

Isómero 1,4 *cis*



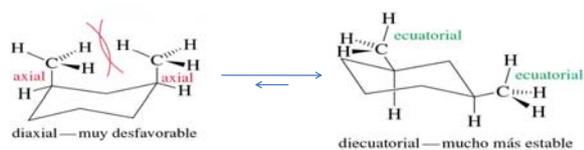
Isómero 1,4 *trans*



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del *cis*-1,3-dimetilciclohexano

La interacción estérica entre los sustituyentes en posiciones axiales es importante cuando hay sustituyentes en posición 1,3-diaxial.

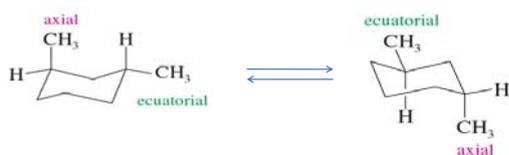


La interacción 1,3 diaxial se relaja cuando la molécula invierte su conformación de silla y adopta la disposición diecuatorial para los dos sustituyentes.

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del *trans*-1,3-dimetilciclohexano

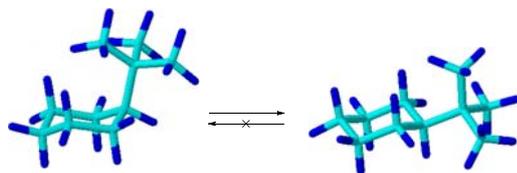
En el *trans*-1,3-dimetilciclohexano cualquiera de las conformaciones silla tiene un grupo metilo en una posición axial y el otro en una posición ecuatorial. Estas conformaciones tienen energías iguales y están presentes en la misma proporción.



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del *ter*-butil-ciclohexano

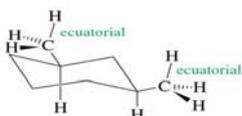
La preferencia del grupo *t*-butilo por la posición ecuatorial es tan grande que este grupo "ancla" al ciclohexano en una sola conformación.



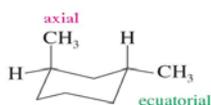
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del 1,3-dimetilciclohexano

Al comparar las estabilidades relativas de los isómeros *cis* y *trans* del 1,3-dimetilciclohexano



cis 1,3-dimetilciclohexano



trans 1,3-dimetilciclohexano

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Derivado disustituido del ciclohexano con dos sustituyentes diferentes.

cis 1 terbutil-2-metilciclohexano

