



QUIMICA ORGANICA 1

ALCANOS Y CICLOALCANOS

Estereoquímica

ALCANOS

- ❖ Son la primera clase de hidrocarburos simples y contienen sólo enlaces sencillos de carbono-carbono. Solo poseen carbono e hidrogeno y no tienen grupos funcionales.
- ❖ Los alcanos comparten muchas propiedades en común. Todos entran en reacciones de combustión con el oxígeno para producir dióxido de carbono y agua de vapor. En otras palabras, muchos alcanos son inflamables. Esto los convierte en buenos combustibles.

ALCANOS

La importancia que tiene el estudio de los alcanos es:

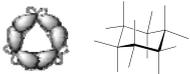
↓

constituyen una de las fuentes de energía más importantes para la sociedad actual (petróleo y sus derivados).



↓

nos permitirá entender el comportamiento del esqueleto de los compuestos orgánicos (conformaciones, formación de radicales, etc)



ALCANOS

Los compuestos que contienen sólo C e H se denominan **hidrocarburos**.

❖ Hidrocarburos alifáticos

- Alcanos C-C
- Alquenos C=C
- Alquinos C≡C

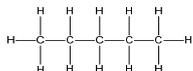
❖ Hidrocarburos cíclicos

- Ciclo alcanos
- Ciclo alquenos
- HC con puente
- HC espiros

ALCANOS

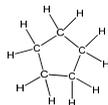
Los alcanos son hidrocarburos saturados en los cuales todos los enlaces carbono-carbono son enlaces simples. Se dice saturados porque contiene la cantidad máxima de hidrógenos por carbono.

Su fórmula general es C_nH_{2n+2}



Los cicloalcanos son alcanos en los cuales los átomos de carbono están unidos formando un anillo.

Su fórmula general es C_nH_{2n}

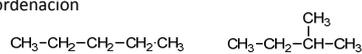


ALCANOS

ISOMEROS ESTRUCTURALES:

Compuestos que tienen las mismas cantidades y clases de átomos pero difieren en la manera que estos se conectan entre sí.
(del griego *isos* y *meros*, que quiere decir hechos de la misma partes)

Isómeros de cadena u ordenación



Isómeros de posición



Isómeros de función



ALCANOS

ESTEREOISOMEROS:

Se definen como isómeros que tiene la misma secuencia de átomos enlazados covalentemente, pero con distinta orientación espacial

❖ **ISOMEROS CONFORMACIONALES:**

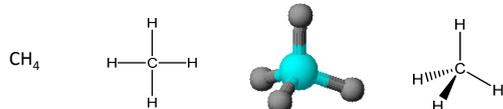
Son aquellos que se interconvierten rápidamente a temperatura ambiente mediante rotaciones sobre enlaces sencillos.

❖ **ISOMEROS CONFIGURACIONALES:**

No pueden interconvertirse por rotaciones. Esto significa que los isómeros configuracionales sólo puede interconvertirse mediante la ruptura de enlaces covalentes.

ESTEREOQUIMICA

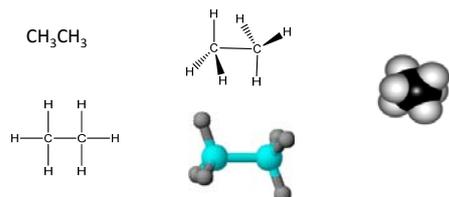
Metano



ESTEREOQUIMICA

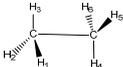
Etano

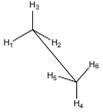
El etano tiene la característica que los dos grupos que constituyen su estructura no están fijos en una posición.



ESTEREOQUIMICA
Etano

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

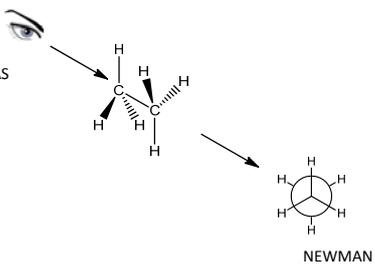
LINEAS Y CUÑAS 

CABALLETE 

NEWMAN 

ESTEREOQUIMICA
Etano

Como pasar de líneas y cuñas a Newman

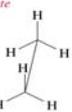
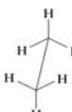
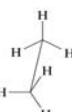
LINEAS Y CUÑAS 

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 $\theta = 0^\circ$  $\theta = 60^\circ$  θ 

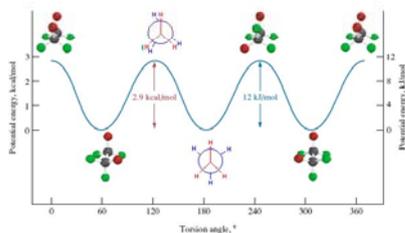
Estructuras de caballete   

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

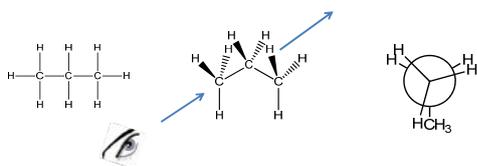


La diferencia energética entre ambas conformaciones es de 3 Kcal/mol

ESTEREOQUIMICA

Propano

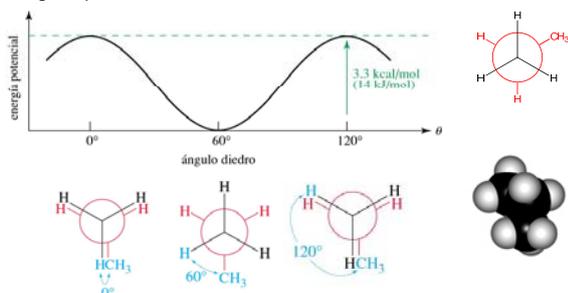
La representación estructural del propano son las siguientes:



ESTEREOQUIMICA

Propano

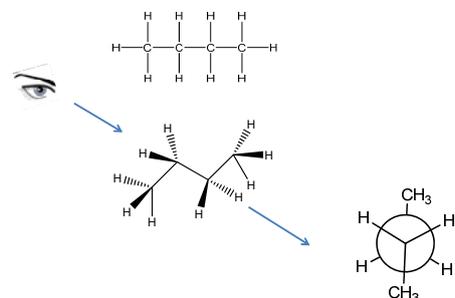
El propano, tiene un perfil semejante al etano, pero con una barrera de energía mayor.



ESTEREOQUIMICA

Butano

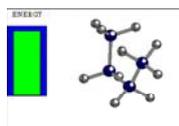
La representación estructural del butano son las siguientes:



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.



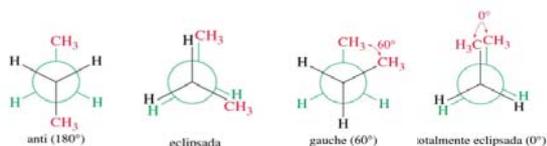
ESTEREOQUIMICA

Butano

El conformero ANTI es de mas baja energía, en donde los dos grupos Me están lo mas separados posibles.

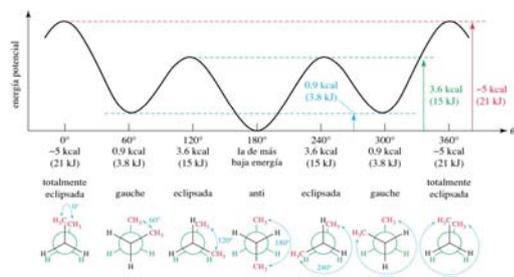
Por rotación del enlace C-C, se llega a una conformación ECLIPSADA en las que existen dos interacciones Me-H y una interacción H-H.

La conformación GAUCHE es donde los grupos Me están separados por 60° (tensión estérica)



ESTEREOQUIMICA

Butano



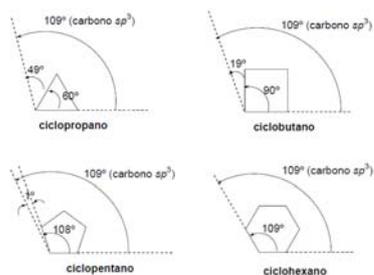
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

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

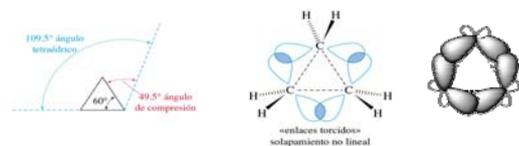
Los cicloalcanos deben sufrir tensión angular cuando los ángulos de enlace son diferentes a 109°



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Tensión de anillo en el ciclopropano

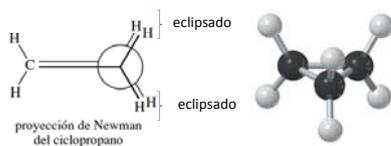
Los ángulos de enlace en el ciclopropano se han comprimido hasta 60° , en lugar de $109,5^\circ$ correspondientes a los ángulos de enlace de hibridación sp^3 de los átomos de carbono. Esta severa tensión angular da lugar a un solapamiento no lineal de los orbitales sp^3 y forma "enlaces torcidos"



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.

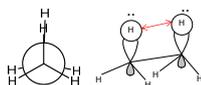


La tensión angular y la tensión torsional en el ciclopropano hacen que este anillo sea extremadamente reactivo.

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.

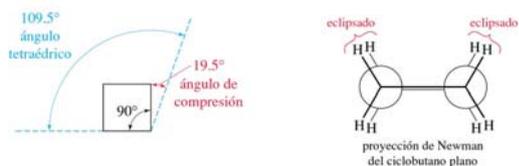


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Tensión de anillo en el ciclobutano

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

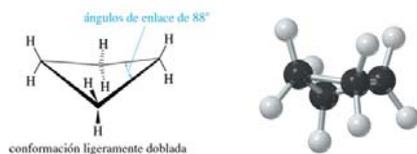
- la tensión angular debida a la compresión de los ángulos de enlace desde el ángulo tetraédrico de $109,5^\circ$ hasta 90° ,
- la tensión torsional debida al eclipsamiento de los enlaces C-H.



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 CH₂ 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

axial
 ecuatorial

Enlace axial

Enlace ecuatorial

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.

Mover el C hacia arriba

Mover el C hacia abajo

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.

conformación de barca

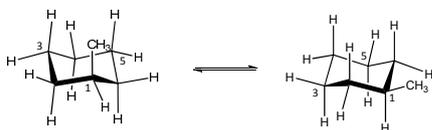
eclipsado

proyección de Newman

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del metilciclohexano

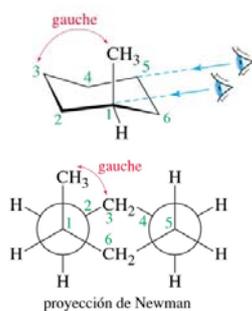
Cuando se reemplazan uno o mas hidrógenos del ciclohexano por otros sustituyentes, la diferencia entre las posiciones axiales y ecuatoriales puede ser significativa.



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.

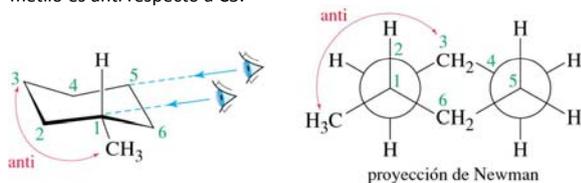


En la proyección de Newman resulta más fácil observar la interacción estérica entre el sustituyente metilo y los hidrógenos y carbonos del anillo

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.



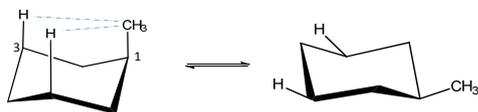
Esta conformación tiene una energía más baja y se prefiere sobre la conformación con el metilo en la posición axial

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.



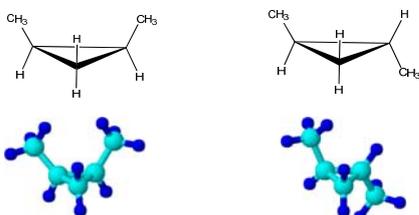
El conformero ecuatorial es más estable que el axial, pues no se observa tensión estérica.

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***.

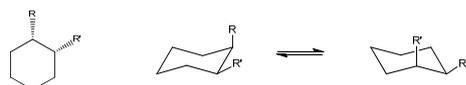


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

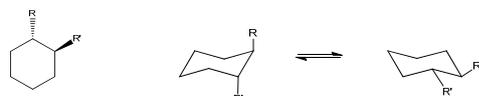
Conformaciones *cis* y *trans*

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

Isómero 1,2 *cis*



Isómero 1,2 *trans*

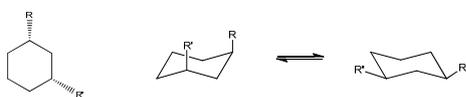


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

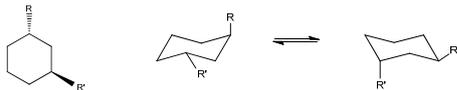
Conformaciones *cis* y *trans*

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

Isómero 1,3 *cis*



Isómero 1,3 *trans*

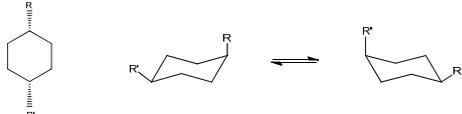


Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

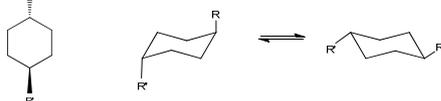
Conformaciones *cis* y *trans*

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

Isómero 1,4 *cis*



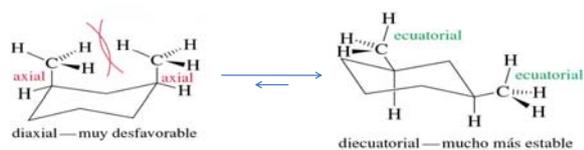
Isómero 1,4 *trans*



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.

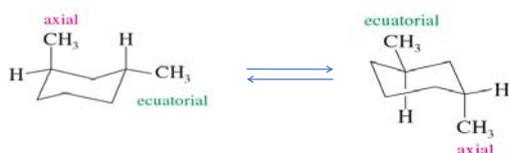


La interacción 1,3 diaxial se relaja cuando la molécula invierte su conformación de silla y adopta la disposición diecuatorial para los dos sustituyentes.

Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del *trans*-1,3-dimetilciclohexano

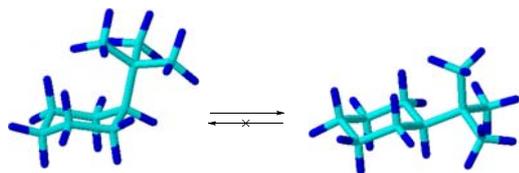
En el *trans*-1,3-dimetilciclohexano cualquiera de las conformaciones silla tiene un grupo metilo en una posición axial y el otro en una posición ecuatorial. Estas conformaciones tienen energías iguales y están presentes en la misma proporción.



Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

Conformaciones del *ter*-butil-ciclohexano

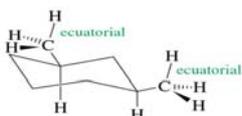
La preferencia del grupo *t*-butilo por la posición ecuatorial es tan grande que este grupo "ancla" al ciclohexano en una sola conformación.



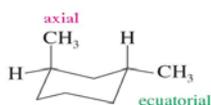
Conformaciones y Estabilidades de los ciclos alcanos

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 disustituído del ciclohexano con dos sustituyentes diferentes.

cis 1 terbutil-2-metilciclohexano

