

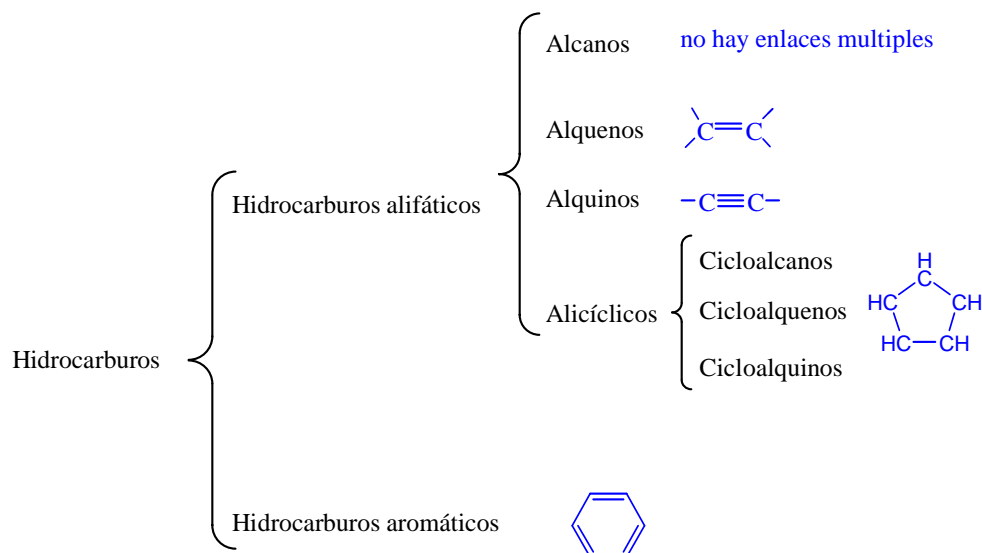
Tema 3

Alcanos y cicloalcanos: propiedades, reactividad y fuentes.

1. Introducción.
2. Estructura y propiedades.
3. Propiedades físicas.
4. Fuentes de los alcanos. El petróleo.
5. Conformaciones y análisis conformacional.
6. Preparación.
7. Reactividad.
8. Introducción cicloalcanos.
9. Isomería *cis-trans* en cicloalcanos.
10. Propiedades físicas.
11. Estructura de los cicloalcanos. Teoría de las tensiones.
12. Cicloalcanos superiores.

1. Introducción.

Los hidrocarburos son sustancias que están formadas sólo de carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos se clasifican de acuerdo con sus tipos de enlaces C-C como se indica en el siguiente esquema.

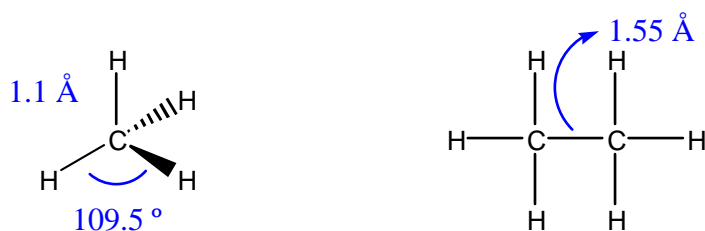


Los alcanos son los hidrocarburos (compuestos de C e H) más simples, no tienen grupo funcional y las uniones entre átomos de carbono (con hibridación sp^3) son enlaces simples. A pesar de ello son muy importantes porque su estudio nos permitirá entender el comportamiento del esqueleto de los compuestos orgánicos (conformaciones, formación de radicales) y además porque constituyen una de las fuentes de energía más importantes para la sociedad actual (petróleo y sus derivados).

2. Estructura y propiedades.

El átomo de carbono en los alcanos tiene hibridación sp^3 y cada orbital se dirige a los vértices de un tetraedro. Cada orbital forma un enlace σ con cada H.

La longitud del enlace C-H es 1.1 \AA y el ángulo de 109.5° .



Los alcanos pueden presentar cadena lineal, ramificada o cíclica. Cuando los compuestos presentan la misma forma molecular y solamente difieren en el orden en

el que se enlazan los átomos en la molécula se les denomina **isómeros constitucionales o estructurales**.

Ejemplo	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \end{array}$
Tipo de cadena	Lineal	Ramificada	Cíclica
Fórmula general	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}

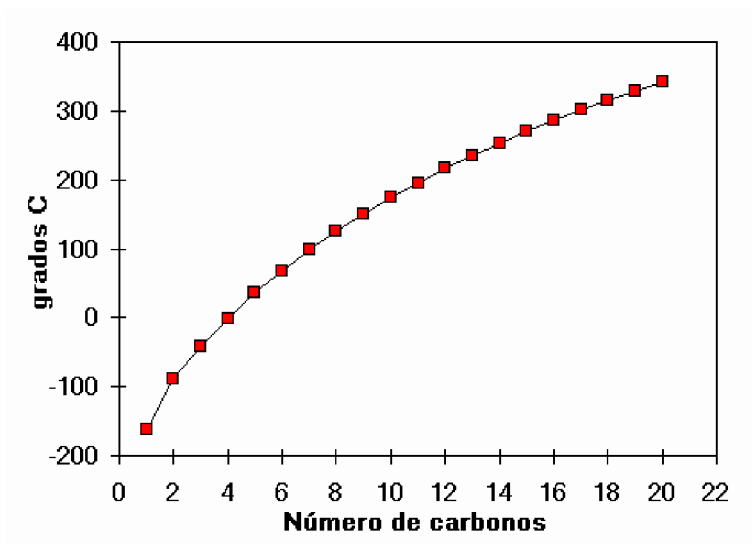
Por ejemplo, el *n*-butano y el metilpropano son dos isómeros estructurales con fórmula molecular C_4H_{10} . En el *n*-butano hay dos clase diferentes de carbonos: los carbonos C_1 y C_4 , con un enlace C-C y tres enlaces C-H, y los C_2 y C_3 , que presentan dos enlaces C-C y dos enlaces C-H. En el 2-metilpropano hay también dos clases diferentes de carbono: los carbonos C_1 , C_3 y C_4 , similares a los carbonos C_1 y C_4 del butano puesto que tienen un enlace C-C y tres enlaces C-H, y el carbono C_2 , que tienen tres enlaces C-C y un enlace C-H. En el butano no hay ningún átomo de carbono con estas características.

El número de isómeros crece rápidamente con el número de átomos de carbonos. Así, los alcanos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono solamente presentan un isómero, con 4 átomos de carbono son posibles dos isómeros, con 5 átomos 3 isómeros, con 6 átomos 5 isómeros, con 7 átomos 9 isómeros, con 8 átomos 18 isómeros, etc.

3. Propiedades físicas.

3.1. Puntos de ebullición.

El punto de ebullición aumenta con el tamaño del alcano porque las fuerzas intramoleculares atractivas (fuerzas de van der Waals y de London) son más efectivas cuanto mayor es la superficie de la molécula.

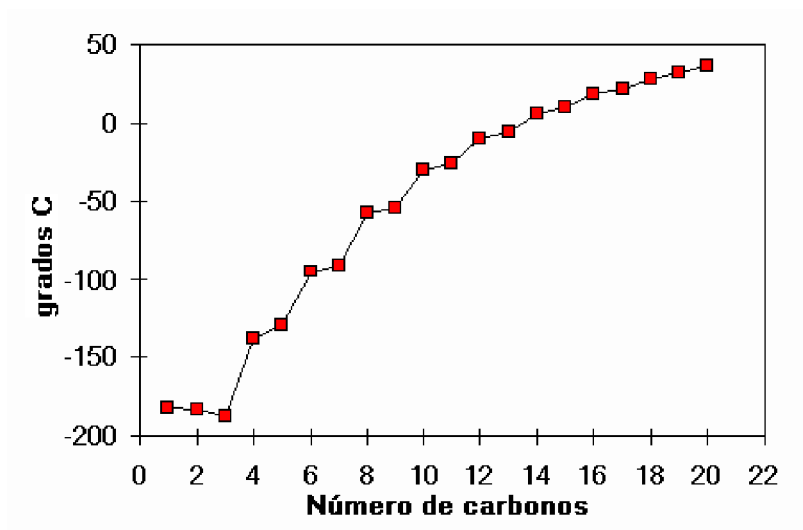


En el caso de los alcanos ramificados, éstos presentan un punto de ebullición más bajo que el del los lineales con el mismo número de átomos de carbono. Esta diferencia se debe a que los alcanos ramificados son más compactos, con menos área superficial para las interacciones por fuerzas de London.

Isómeros C ₅ H ₁₂	Puntos de ebullición
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	36.1
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	27.8
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	9.5

3.2. Puntos de fusión.

El punto de fusión también aumenta con el tamaño del alcano por la misma razón. Los alcanos con número de carbonos impar se empaquetan peor en la estructura cristalina y poseen puntos de ebullición un poco menores de lo esperado.

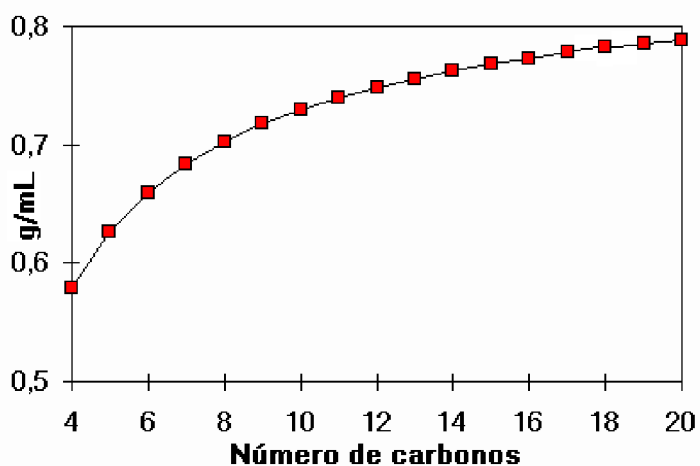


El hecho de que una cadena esté ramificada también afecta al punto de fusión del alcano. Un alcano ramificado generalmente funde a una temperatura más alta que la del *n*-alcano con el mismo número de átomos de carbono. La ramificación de un alcano da lugar a una estructura tridimensional sólida más compacta en la que las moléculas pueden empaquetarse más fácilmente, incrementando el punto de fusión.

3.3. Solubilidad y densidad.

Los alcanos son apolares, por lo que se disuelven en disolventes orgánicos apolares o débilmente polares. Se dice que son hidrofóbicos (repelen el agua) ya que no se disuelven en agua.

En lo que se refiere a la densidad, cuanto mayor es el número de carbonos las fuerzas intermoleculares son mayores y la cohesión intermolecular aumenta, resultando en un aumento de la proximidad molecular y, por tanto, de la densidad. Nótese que en todos los casos es inferior a uno.



4. Fuentes de los alcanos. El petróleo.

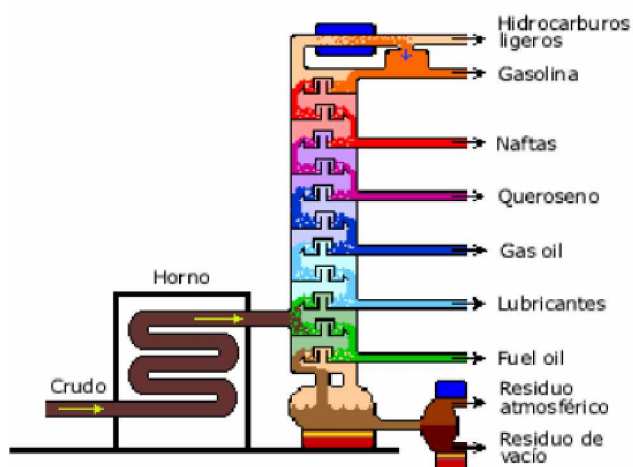
Los alcanos derivan principalmente del petróleo, son subproductos del mismo. El petróleo, con frecuencia llamado crudo, es bombeado a través de pozos que alcanzan yacimientos, en el interior de la corteza terrestre.

El crudo es una mezcla de compuestos orgánicos que varía según la calidad del mismo; sus componentes son: de 85 a 90% de carbono; de 10 a 14% de hidrógeno; de 0.2 a 3% de azufre y algunos restos de otros materiales como vanadio y níquel.

El petróleo al igual que el gas natural se forman cuando grandes cantidades de microorganismos acuáticos (plancton y otros animales) mueren y son enterrados entre los sedimentos del fondo de los estuarios y pantanos, en un ambiente muy pobre en oxígeno. Cuando estos sedimentos son cubiertos por otros que van formando estratos rocosos que los recubren, aumenta la presión y la temperatura y, en un proceso poco conocido, se forman el petróleo y el gas natural. Este último se forma en mayor cantidad cuando las temperaturas de formación son más altas. El petróleo y el gas natural, al ser menos densos que la roca, tienden a ascender hasta quedar atrapados debajo de rocas impermeables, formando grandes depósitos. Pero realmente no son lagunas sino que el petróleo se encuentra rodeado de tierra, como el agua dentro de un ladrillo.

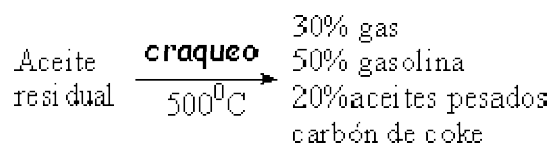
La composición del petróleo y la cantidad de contaminantes que lleva varía de una explotación a otra, por lo que la refinería de petróleo debe ajustar sus condiciones de trabajo para procesar un tipo u otro de crudo petrolífero.

El primer paso para refinar el petróleo consiste en una destilación fraccionada cuidadosa. Los productos de esa destilación no son alcanos puros sino mezclas de alcanos con un intervalo de puntos de ebullición adecuado.

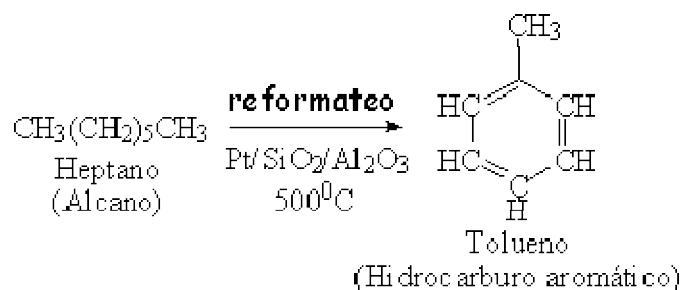


Cantidad (%Volumen)	Punto de ebullición (°C)	Átomos de carbono	Productos
1-2	<30	1-4	Gas natural, metano, propano, butano, gas licuado
15-30	30-200	4-12	Eter de petróleo (C _{5,6}), ligroína (C ₇), nafta, gasolina cruda
5-20	200-300	12-15	Queroseno
10-40	300-400	15-25	Gas-oil, Fuel-oil, aceites lubricantes, ceras, asfaltos
8-69	>400	>25	Aceite residual, parafinas, brea

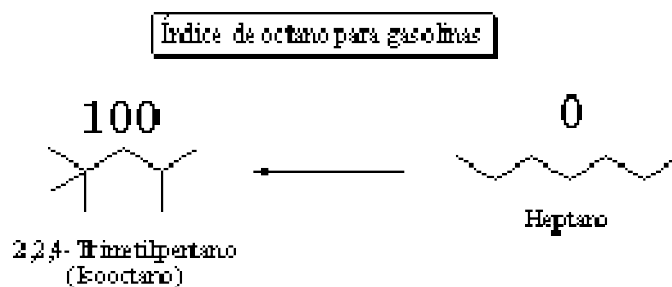
Después de la destilación el cracking o craqueo catalítico transforma alguna de las fracciones menos valiosas en productos más apreciados y de mayor consumo. El craqueo catalítico consiste en calentar los alcanos en presencia de materiales que catalicen la ruptura de moléculas grandes para formar otras más pequeñas.



Otro proceso que se lleva a cabo con alguna de las fracciones del petróleo es el reforming. Éste es un proceso en el que las moléculas lineales de hidrocarburos se ciclan pudiendo llegar a convertirse en hidrocarburos aromáticos.



El objetivo de este proceso es aumentar el índice de octanos de la gasolina. El índice de octano marca la capacidad de autoignición de la gasolina bajo presión. Cuanto mayor índice más difícil es la autoignición. Para poder calcular el índice de octano de una sustancia se asignó el valor 0 al *n*-heptano y el 100 al 2,2,4-trimetilpentano.



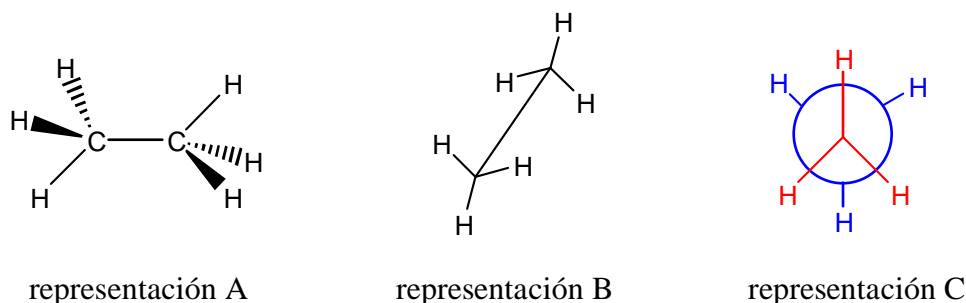
5. Conformaciones y análisis conformacional.

5.1. Análisis conformacional del etano.

El etano tiene como fórmula molecular C_2H_6 . Está formado por dos grupos CH_3 (metilos), que solapan dos orbitales híbridos sp^3 para formar un enlace sigma entre ellos.

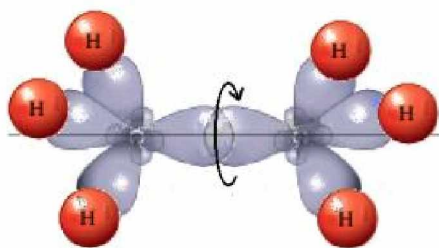
Una característica del etano es que los dos grupos que constituyen su estructura no están fijados en una posición determinada sino que pueden girar con relativa libertad alrededor del enlace sigma que mantiene unidos a los dos átomos de carbono. Esto es así porque el enlace σ es capaz de mantener el solapamiento lineal sp^3-sp^3 a pesar del giro relativo de los dos grupos metilo.

Si se observa la representación del etano de la figura 1 a lo largo del enlace C-C se vería una disposición de átomos de manera que el primer átomo de carbono, el que estuviese más cerca del observador, taparía (eclipsaría) al otro átomo de carbono pero ninguno de los hidrógenos del grupo metilo (CH_3) más cercano al observador taparía a los hidrógenos del grupo metilo más alejado. A esta disposición de los átomos de hidrógeno de la molécula de etano, en la que ninguno de los átomos de hidrógeno de un grupo metilo eclipsa (tapa) a ninguno de los átomos de hidrógeno del otro grupo metilo se le denomina **conformación alternada** del etano.

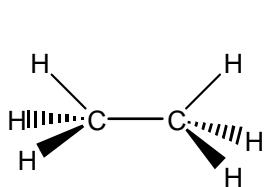


Conformación alternada

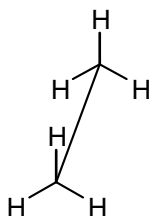
FIGURA 1



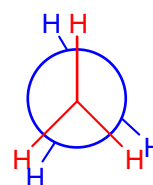
El giro de los grupos metilo de la conformación alternada puede llevar a otra disposición relativa de los átomos de hidrógeno de los grupos metilo, de manera que en la nueva colocación los átomos de hidrógeno de un grupo metilo eclipsan a los átomos de hidrógeno del otro grupo metilo. A esta disposición particular de la molécula de etano se le denomina **conformación eclipsada**.



representación A



representación B



representación C

Conformación eclipsada

FIGURA 2

Conformación	Vista lateral	Vista frontal
Alternada		
Eclipsada		

La representación de la molécula de etano, tal y como aparece en la representación A de las figuras 1 y 2 se denomina **representación en cuña**.

Para realizar una representación en cuña se dibujan en el papel dos átomos y dos enlaces en trazo continuo, estos indican que están en el plano del papel. El que sale de la pizarra se representa con una cuña y el que entra en la pizarra con línea discontinua.

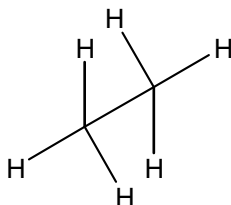
Representación en cuña



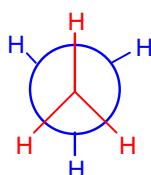
La representación de la molécula de etano, como aparece en la representación B de las figuras 1 y 2 se denomina **representación en caballete**.

Esta forma de representar las moléculas implica la visión de la molécula desde arriba y desde la derecha de un enlace C-C. Todos los enlaces se dibujan con líneas continuas, de forma que la representación angular proporciona una imagen en perspectiva de la estructura tridimensional.

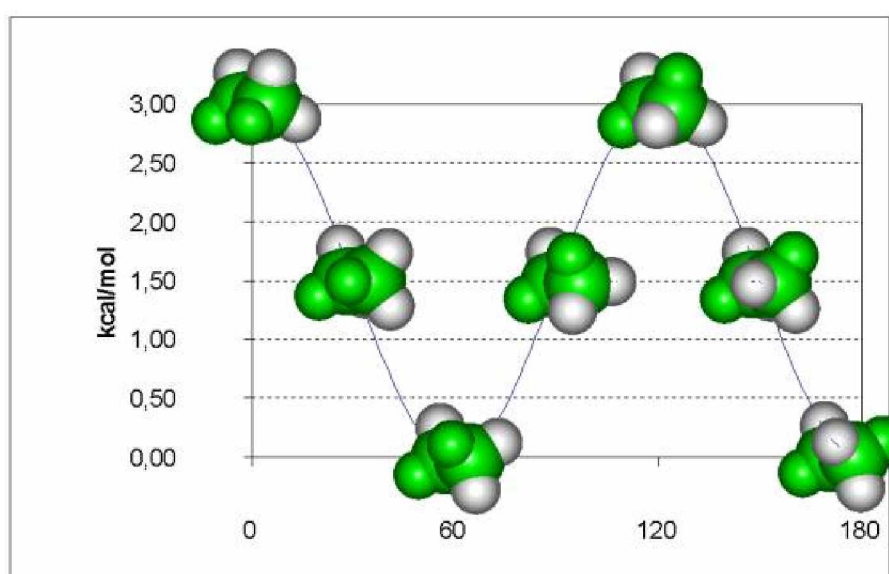
Representación caballete



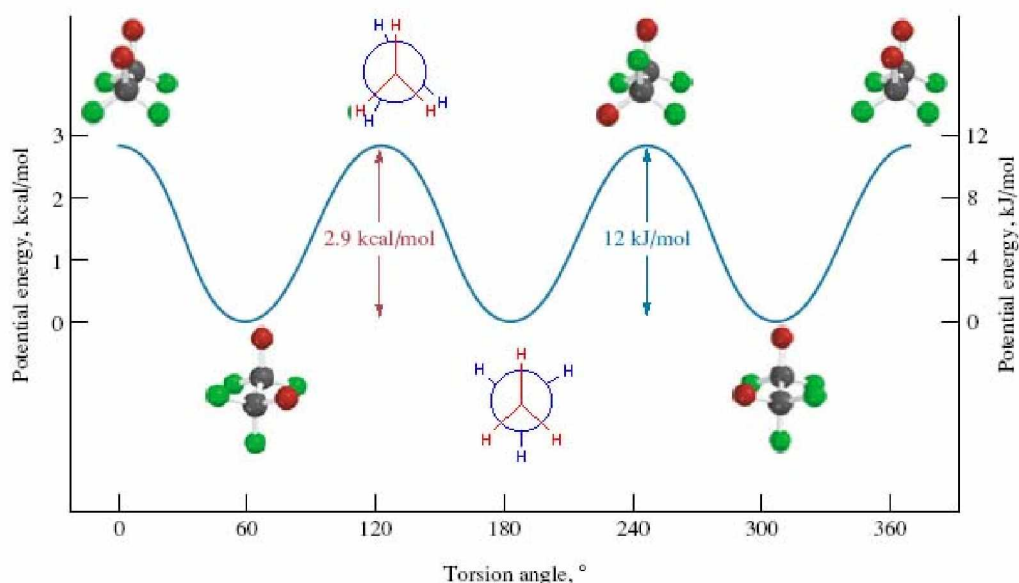
La representación de la molécula de etano en la representación C de las figuras 1 y 2 se denomina **Proyección de Newman**. Esta forma de representar las moléculas orgánicas implica la visión de la molécula desde el extremo del eje de un enlace C-C, es decir, se dibuja la molécula vista desde el frente. El carbono de delante tapa justo el de atrás. El carbono de delante se representa por un punto y el de detrás por un círculo y se pintan los enlaces.



Como se ha comentado anteriormente, la conformación en la que los hidrógenos no se tapan entre sí se denomina conformación alternada. En esta conformación los electrones enlazantes de los enlaces carbono-hidrógeno están tan separados como es posible. Ésta es una conformación de baja energía. A medida que los átomos de carbono rotan uno respecto al otro, en algún punto los enlaces carbono-hidrógeno de un átomo de carbono se alinean paralelamente con los enlaces similares del otro átomo de carbono, es decir, se eclipsan entre sí cuando se observa la molécula desde un extremo. Esta **conformación eclipsada** corresponde aun máximo de energía.

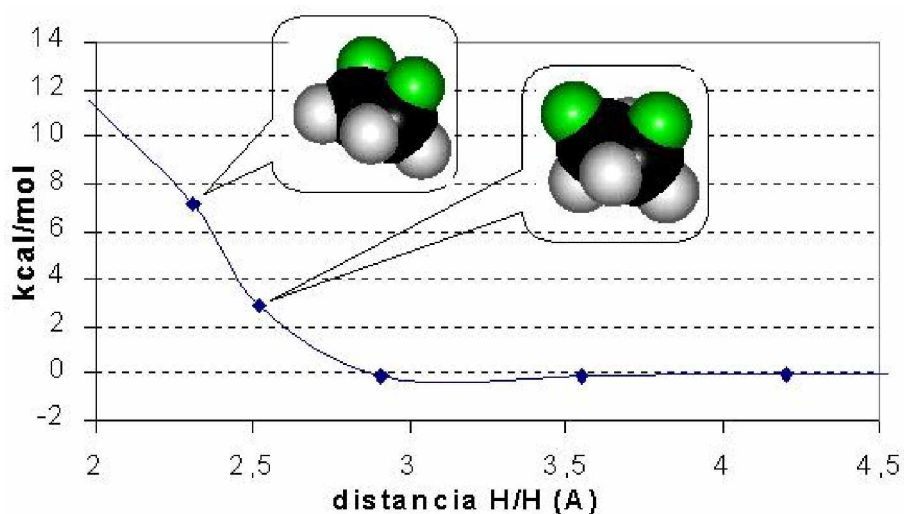


Realmente se observa que no hay rotación libre, sino que hay una barrera de energía de 3 Kcal/mol. Se pasa de una conformación a otra mediante un giro de 60°. Sin embargo, a temperatura ambiente, las moléculas tienen suficiente energía cinética para superar barreras de energía de aproximadamente 20 Kcal/mol. Como resultado la rotación del enlace carbono-carbono en la molécula del etano es siempre constante. Aunque las moléculas prefieren estar en los "valles" o mínimos de energía representados por las conformaciones alternadas.



¿Por qué la conformación eclipsada es menos estable que la alternada?

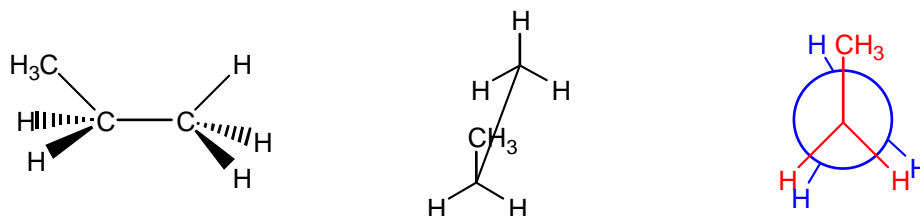
La gráfica muestra la evolución de la energía a medida que los hidrógenos no enlazados se acercan. Una forma de explicar la mayor estabilidad de la conformación alternada con respecto a la eclipsada es suponer que a medida que los átomos de hidrógeno van acercándose, desde la posición alternada a la eclipsada, sus nubes electrónicas van aproximándose y la energía del sistema empieza a aumentar hasta llegar a un máximo, que es la energía que contiene la conformación eclipsada. Esta situación, desfavorable desde el punto de vista energético, empieza a normalizarse cuando la molécula, desde la conformación eclipsada, comienza a girar en su *vía* hasta la otra conformación alternada. A medida que se van distanciando los átomos de hidrógeno desde la posición eclipsada sus nubes electrónicas se van alejando, hasta llegar a la situación de mínima energía que corresponde a la otra conformación alternada.



5.2. Análisis conformacional del propano.

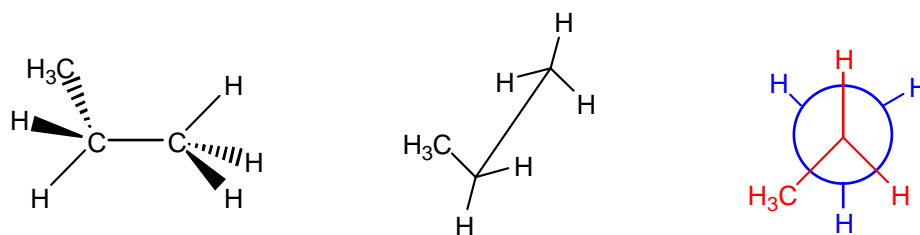
Después del etano el siguiente hidrocarburo en complejidad creciente es el propano, cuya fórmula molecular es C_3H_8 .

Si observamos la molécula de propano a lo largo de uno de los enlaces C-C, se ve una disposición espacial eclipsada de los átomos de hidrógeno y del grupo metilo.



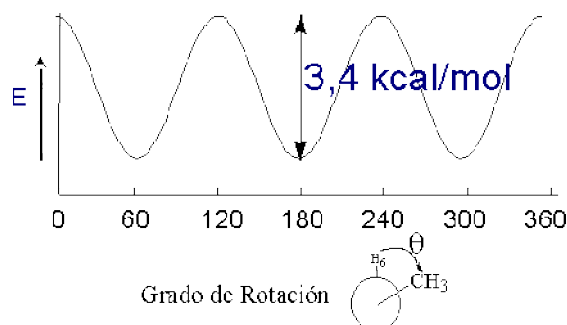
Conformación eclipsada

En la siguiente figura se observa que el grupo metilo no eclipsa ningún átomo de hidrógeno, en este caso la conformación es alternada.



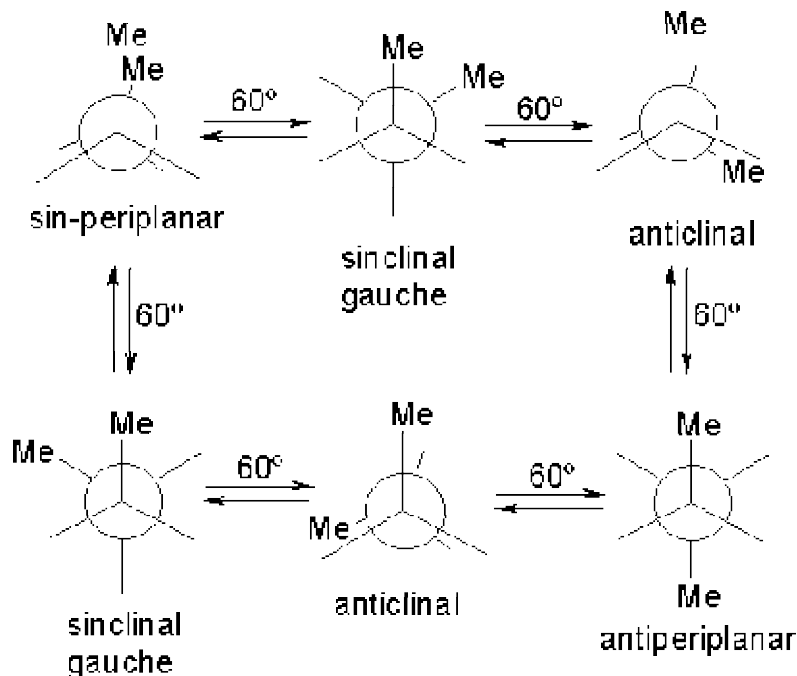
Conformación alternada

El perfil de energía del propano es similar al del etano pero la diferencia de energía en este caso es mayor. De nuevo, a temperatura ambiente la molécula de propano está haciendo continuamente este *viaje* alternada-eclipsada-alternada. La conformación alternada del propano es más estable que la eclipsada del propano.



5.3. Análisis conformacional del butano.

Otro ejemplo más complejo de isomería conformacional es el que presenta la molécula del butano. En la siguiente figura se da la representación de Newman de las conformaciones del butano a lo largo del enlace C₂-C₃.



Como se observa en la figura anterior, hay varios tipos de conformaciones eclipsadas y alternadas. Para distinguir unas de otras se ha propuesto la nomenclatura sistemática que se describe a continuación:

El prefijo *anti* se emplea cuando los enlaces de los grupos más voluminosos (en este caso los dos grupos metilo) forman ángulos superiores a 90°.

El prefijo *sin* se emplea cuando los enlaces de los grupos más voluminosos (en este caso los dos grupos metilo) forman ángulos inferiores a 90°.

La terminación *periplanar* se aplica cuando los dos grupos más voluminosos están en un mismo plano.

La terminación *clinal* se aplica cuando los dos grupos voluminosos están en distintos planos.

De manera que las diferentes conformaciones son:

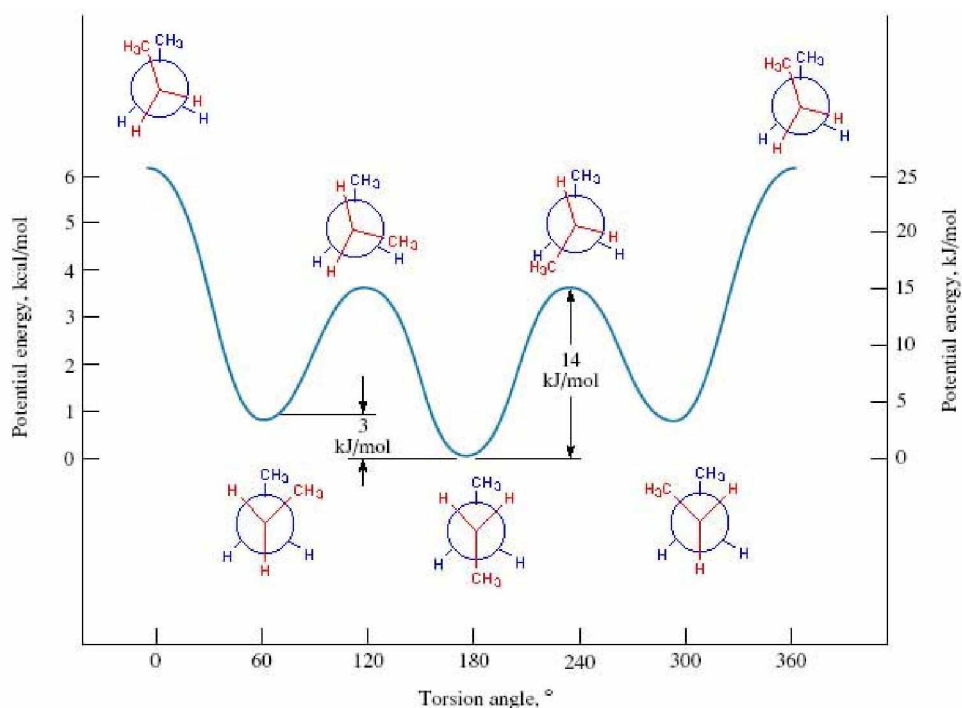
Conformación **antiperiplanar** (o *alternada anti*).

Conformaciones **sinclinales** (o *alternada gauche*).

Conformaciones **anticlinales** (o *eclipsada gauche*).

Conformación **sinperiplanar** (o *eclipsada anti*).

Como cabe esperar la estabilidad de las tres conformaciones alternadas es mayor que la de las tres conformaciones eclipsadas, pero dentro de cada tipo también hay diferencias energéticas tal y como se muestra en el siguiente diagrama:



Como se observa, la conformación de menor energía y, por tanto, la más estable y abundante, es la *alternada anti* o *antiperiplanar*, y la de mayor energía es la conformación (*eclipsada anti* o *sinperiplanar*). Se ha observado una diferencia de 19 kJ/mol (4.5 kcal/mol) entre ambas conformaciones, siendo éste un valor relativamente pequeño fácilmente superable a temperatura ambiente. Por tanto, a temperatura ambiente, aunque hay una rápida interconversión, la gran mayoría de moléculas se encuentran en una conformación *alternada anti*.

La tensión estérica es muy importante a medida que se acercan los dos metilos e incluso se nota en las conformaciones *alternadas gauche* donde no existe tensión torsional por ser conformaciones alternadas. Debido a esta tensión estérica existe un diferencia energética de 3 kJ/mol (0.9 kcal/mol) entre las *alternadas gauche* y la *alternada anti*, que es más estable porque sitúa los dos grupos metilo lo más alejados posible.

Por otra parte, todas las conformaciones eclipsadas presentan tensiones torsionales, debido a la repulsión enlace-enlace, y estéricas, debido a la proximidad de los dos grupos voluminosos.

Debido a la continua rotación alrededor de los enlaces simples C-C las moléculas orgánicas no pueden ser consideradas como estáticas, sino que están compuestas por diferentes confórmeros en rápida interconversión. Estos confórmeros son inseparables. El número de moléculas con una determinada conformación en un momento dado depende de la estabilidad de los confórmeros, de manera que la conformación más estable será la que adopten la

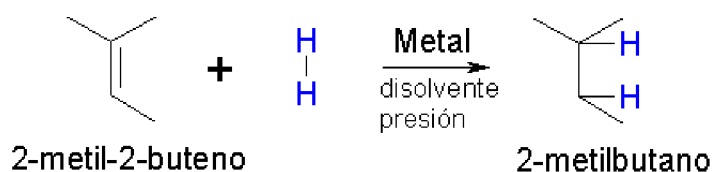
mayoría de las moléculas. Los cálculos revelan que el 72% de las moléculas de butano adoptan la conformación *alternada anti* y el 28% la *alternada gauche*. El número de moléculas que presentan conformación eclipsada es mínimo y sólo existen instantáneamente como paso de unas conformaciones alternadas a otras.

6. Preparación.

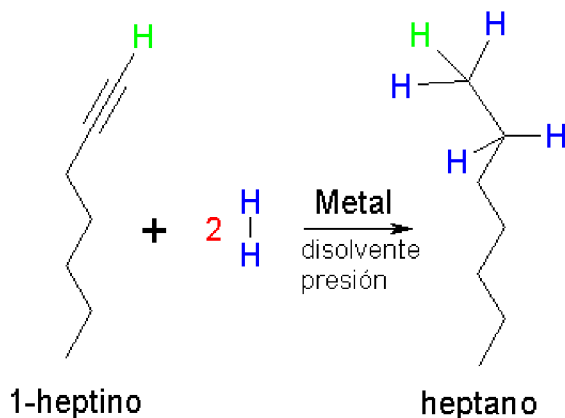
Los alcanos se obtienen de forma natural mediante el fraccionamiento del petróleo. Pero este proceso da lugar a mezclas difíciles de purificar. Si queremos obtener un alcano puro es más conveniente plantear en el laboratorio un esquema de preparación (síntesis) adecuado.

6.1. Hidrogenación de alquenos y alquinos.

Los alquenos reaccionan con hidrógeno, en la superficie porosa de un metal de transición, para dar alcanos. La adsorción del hidrógeno en la superficie del catalizador provoca la debilitación del enlace H-H y La nube π del doble enlace interacciona con el hidrógeno dando lugar a dos nuevos enlaces σ C-H.

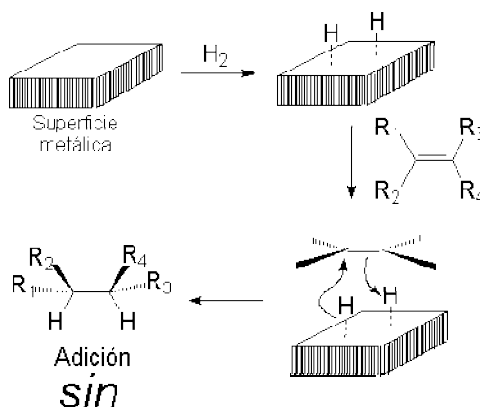


Los alquinos también reaccionan con hidrógeno (2 moles), de una forma análoga a los alquenos, para dar alcanos.



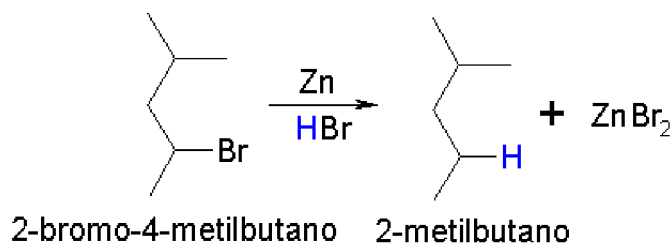
El mecanismo se explica admitiendo que una cara del alqueno se enlaza con el catalizador que contiene hidrógeno adsorbido en su superficie. El hidrógeno se inserta en el enlace π y finalmente el producto de la hidrogenación se libera del catalizador.

Ambos átomos de hidrógeno se agregan a la cara del doble enlace que está complejada con el catalizador.



6.2. Hidrogenólisis de haluros de alquilo.

En un haluro de alquilo el carbono unido al bromo tiene una densidad electrónica baja por el efecto de la mayor electronegatividad del halógeno. El metal Zn⁰, muy rico en electrones apantallados y fáciles de ceder (características típicas de un reductor), dona dos electrones al carbono con lo que se forma Zn²⁺ (el metal se oxida) y se rompe el enlace C-Br. El carbono que ha recibido electrones (se ha reducido) los comparte con el protón del HBr, formándose ZnBr₂ como subproducto.



7. Reactividad.

Los alcanos se conocen también como parafinas. Parafina significa poca afinidad, es decir, los alcanos son compuestos poco reactivos.

Las reacciones más importantes son:

7.1. Combustión

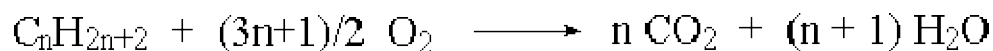
7.2. Halogenación

7.3. Pirólisis

7.1. Combustión

Esta reacción se utiliza como fuente de calor. La combustión es una reacción de oxidación en la cual todos los átomos de carbono de la molécula se convierten en CO₂ (gas) y los átomos de hidrógeno en H₂O (líquido). Ambos productos de

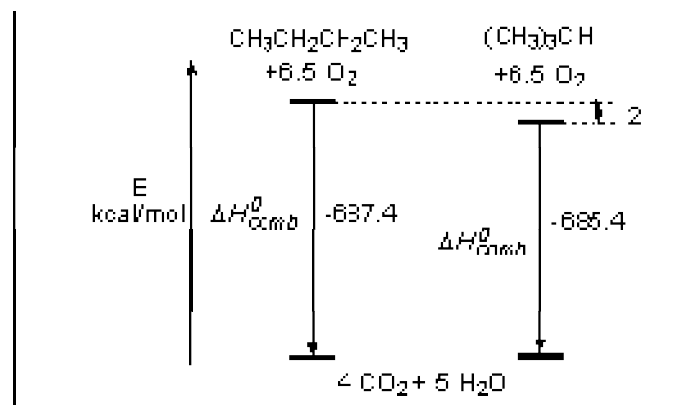
combustión tienen un contenido energético extremadamente bajo, y por ello su formación lleva asociado un valor de ΔH^0 muy negativo, que libera en forma de calor.



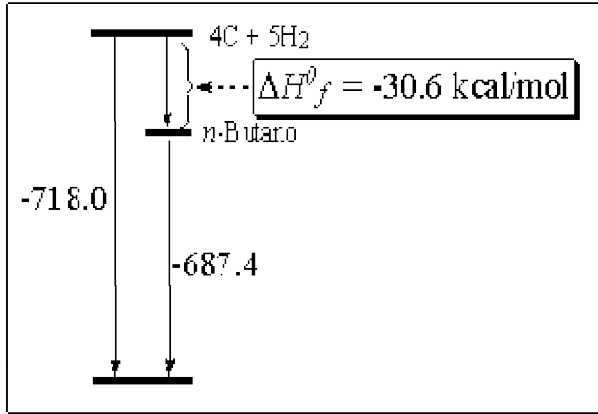
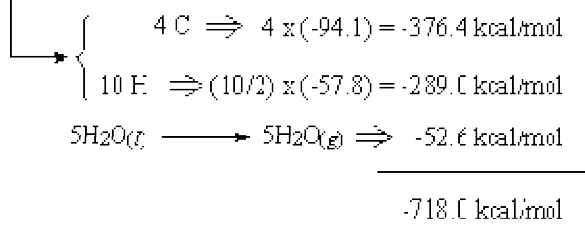
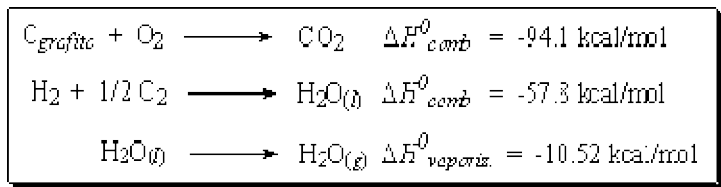
Compuesto	Nombre	ΔH^0_{comb} (kcal/mol)
CH _{4(g)}	metano	-212.8
C ₂ H _{6(g)}	etano	-372.8
CH ₃ CH ₂ CH _{3(g)}	propano	-530.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH _{3(g)}	butano	-687.4
(CH ₃) ₃ CH _(g)	2-metilpropano	-685.4
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH _{3(l)}	hexano	-995.0
(CH ₂) ₆	ciclohexano	-936.9
CH ₃ CH ₂ OH _(g)	etanol	-336.4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

El calor desprendido al quemar una molécula se llama **calor de combustión**, ΔH^0 y en muchos casos puede calcularse con gran exactitud.

La medida de los calores de combustión permite hacer una estimación de la estabilidad relativa de los alcanos de igual número de carbonos.



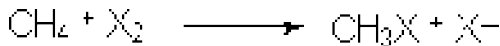
Por otro lado, los calores de combustión también nos permiten obtener los **calores de formación**.



El mecanismo que se propone para la combustión no está muy claro pero se han detectado radicales libres como productos intermedios.

7.2. Halogenación de alcanos.

Los alcanos pueden reaccionar con los halógenos (F₂, Cl₂, Br₂, I₂) para formar haluros de alquilo. Normalmente se necesita calor o luz para iniciar una reacción de halogenación. Las reacciones de los alcanos con cloro y bromo transcurren a velocidades moderadas y son fáciles de controlar; no obstante, las reacciones con fluor a menudo son demasiado rápidas y es difícil controlarlas. El yodo o no reacciona o lo hace lentamente.

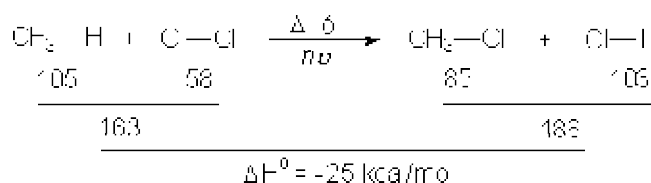


X	F	Cl	Br	I
ΔH^0_f	-103	-25	-7	+13

7.2.1. Cloración de metano.

Cuando se mezclan metano y cloro en fase gaseosa, a temperatura ambiente y en ausencia de luz, no hay reacción. La mezcla debe calentarse a temperaturas por encima de 300 °C o bien irradiar con luz ultravioleta para que la reacción ocurra. En esta reacción se obtiene clorometano y cloruro de hidrógeno. Si la reacción continua se obtiene diclorometano, triclorometano y tetraclorometano.

En el siguiente esquema de reacción se observa el cálculo energético de la misma y se observa que la reacción es exotérmica, es decir, se desprende calor. Sin embargo, la reacción no se produce espontáneamente, necesita que la mezcla de gases se irradie con luz ultravioleta o bien es necesario calentar a 300 °C ¿Por qué?



Para poder entender la naturaleza de las reacciones orgánicas hay que comprender tres aspectos de la reacción: el **mecanismo**, la **termodinámica** y la **cinética**.

- El **mecanismo** es la descripción completa del proceso de formación y ruptura de enlaces que ocurren en la reacción. El mecanismo de la reacción permite explicar la transformación de los reactivos en los productos.
- La **termodinámica** es el estudio de los cambios de energía que acompañan a la reacción. La termodinámica permite comparar la estabilidad de los reactivos y los productos y por tanto saber qué compuestos estarán favorecidos en el equilibrio.
- La **cinética** es el estudio de la velocidad de la reacción.

Como se ha dicho anteriormente para poder llevar a cabo la cloración del metano se necesita calor o luz. Cuando se irradia la mezcla de metano o cloro con luz de color azul el cloro gas absorbe energía activando al cloro e iniciando la reacción. Para explicar estos hechos se ha propuesto un mecanismo de reacción en cadena. Este mecanismo consta de 3 etapas.

- Etapas de iniciación**, que genera un intermedio reactivo.
- Etapas de propagación**, en la que el intermedio reactivo reacciona con la molécula estable para formar otro intermedio reactivo, permitiendo que la cadena continúe hasta que los reactivos se agoten o se destruya el intermedio reactivo.
- Etapas de terminación**, en la que se dan reacciones colaterales que destruyen los intermedios reactivos, y tienden a aminorar o parar la reacción.

1º. Etapa de iniciación.

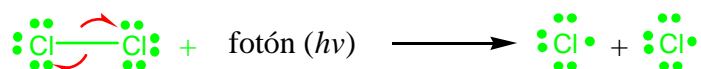
La primera etapa de un mecanismo radicalario se denomina **etapa de iniciación** y en ella se generan las especies radicalarias.

Un **radical** es una especie química con un número impar de electrones. El radical generado en el paso de iniciación es un átomo de cloro y es un **intermedio** de la reacción.

Un **intermedio** es una especie de tiempo de vida medio corto que nunca está presente en elevadas concentraciones.

La energía necesaria para romper el enlace Cl-Cl es de 58 kcal/mol. La luz azul, de 60 kcal/einstein (1 einstein es un mol de fotones), incide sobre la molécula de cloro y la rompe generando dos radicales cloro.

La ruptura de la molécula de cloro se representa a continuación indicándose el movimiento de electrones no apareados mediante semiflechas:

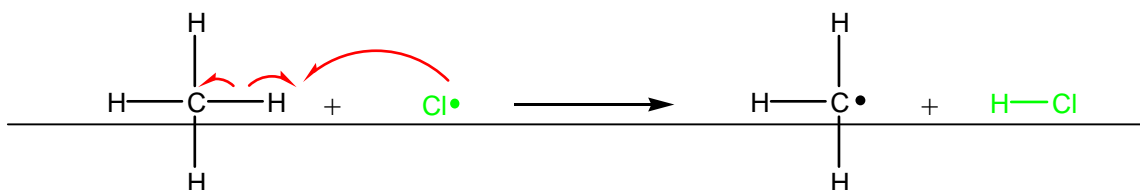


Esta ruptura del enlace que genera dos especies radicalarias se denomina **homólisis**.

Los radicales generados en la homólisis del enlace son especies deficientes en electrones y extremadamente reactivas porque carecen del octeto de electrones. El electrón desapareado se combina rápidamente con un electrón de otra especie química para completar el octeto y formar un enlace estable.

2. Etapa de propagación.

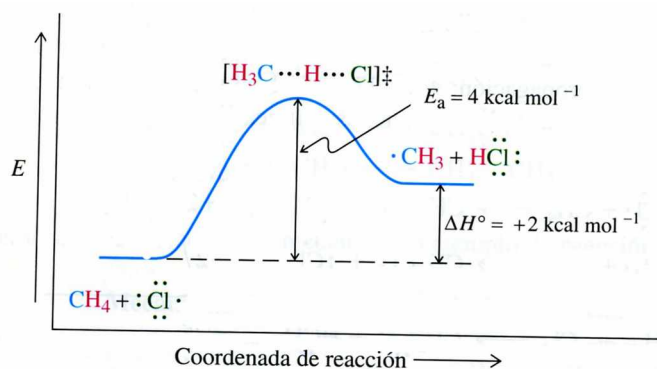
Cuando el radical cloro colisiona con una molécula de metano provoca la homólisis de un enlace C-H generando HCl y el radical metilo:



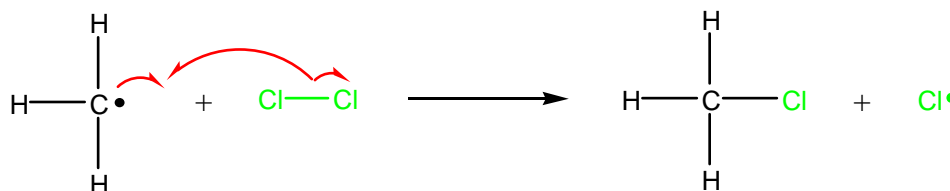
Si observamos el esquema de energía de reacción de este paso observamos que este paso de reacción necesita una energía de activación pequeña y es ligeramente endotérmica. Para obtener los productos hay que pasar por un máximo de energía que se denomina **estado de transición**. La energía de activación E_a representa la diferencia de energía entre los reactivos y el **estado de transición**, que es el estado de mayor energía en el curso de la reacción. La energía de activación es la barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de la reacción. El valor de E_a siempre es positivo y su magnitud depende de la energía

relativa del estado de transición. El término *estado de transición* implica que esta configuración es el tránsito entre los reactivos y los productos, y que las moléculas pueden ir hacia los productos o regresar hacia los reactivos.

Un estado de transición es inestable y no se puede aislar. No es un intermedio de la reacción, porque un intermedio tiene al menos cierta estabilidad y es una especie que existe durante un tiempo finito, aunque sea muy breve. Los estados de transición tienen altas energías porque los enlaces deben comenzar a romperse antes de que comiencen a formarse otros.

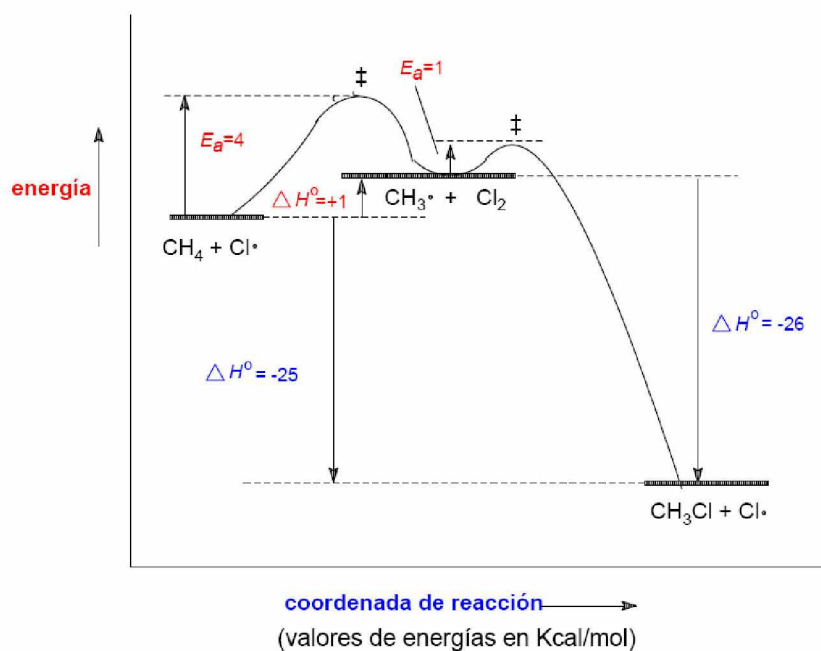


En un segundo paso, el radical metilo interacciona con el cloro molecular formando un radical cloro y el clorometano.



Además de formar el clorometano el segundo paso de propagación produce el radical cloro, que puede reaccionar con otra molécula de metano para dar el HCl y el radical metilo, que vuelve a reaccionar con Cl_2 para dar CH_3Cl y el radical cloro. La reacción se produce en cadena hasta que se consumen los reactivos o alguna reacción consume los radicales intermedios.

El siguiente esquema muestra un perfil de energía de los dos pasos que acabamos de estudiar.



En una reacción en varias etapas cada paso tiene su propia velocidad característica. Sin embargo, solo puede haber una velocidad general de la reacción, que esta controlada por el **paso determinante de la velocidad**. Normalmente, el paso que determina la velocidad general es el paso de energía máxima. El punto máximo en el perfil de energía es el estado de transición para el paso que determina la velocidad de la reacción.

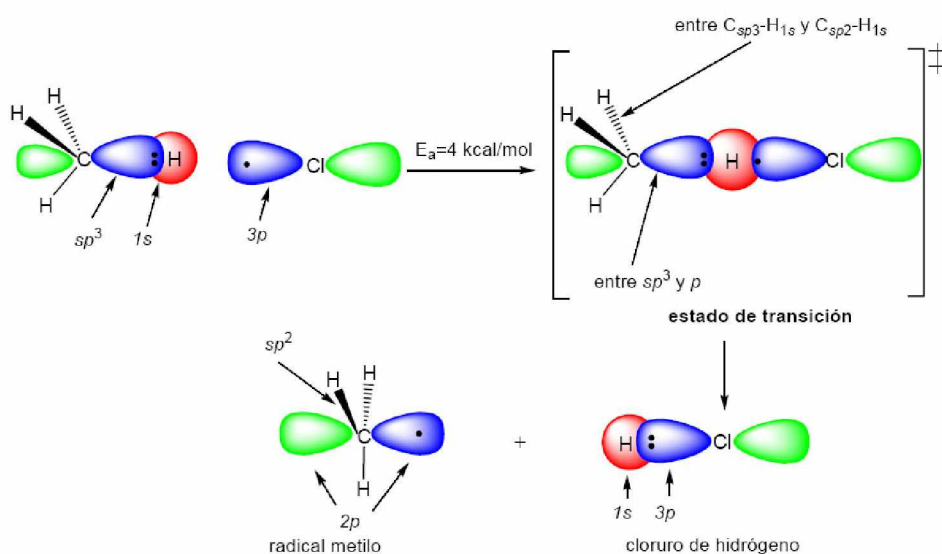
En la cloración del metano el punto más alto en el perfil de energía es el estado de transición para la reacción del metano con el radical cloro. Este paso es el que determina la velocidad de la reacción.

Descripción del estado de transición de la reacción de halogenación.

En el paso que determina la velocidad de cloración del metano se rompe un enlace C-H y se forma un enlace Cl-H. Los enlaces H-Cl y H-CH₃ son aproximadamente igual de fuertes puesto que sus energías de disociación son de 103 y 104 kcal/mol respectivamente. A medida que el enlace cloro-hidrógeno se va formando y comienza a fortalecerse, el enlace carbono-hidrógeno se va debilitando y finalmente se rompe. El radical metilo producto de la reacción es plano y se describe en función de tres enlaces C_{sp²}-H_{1s}, con el electrón desapareado alojado en el orbital C_{2p} restante. En el estado de transición el grupo metilo ha comenzado a aplanarse a partir de la estructura tetraédrica original.

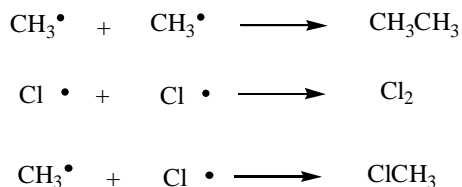


La formación del estado de transición de la reacción también se puede describir en términos orbitálicos. Cuando el orbital del cloro que contiene el electrón impar se solapa con el orbital $1s$ del hidrógeno, la repulsión electrónica provoca una disminución del solapamiento entre el orbital $1s$ del hidrógeno y el orbital sp^3 del carbono y el enlace comienza a alargarse y, por tanto, a debilitarse. A medida que este enlace C-H se debilita, el átomo de carbono tiene menos demanda de carácter s y, en consecuencia, utiliza este orbital en el enlace con los otros átomos de hidrógeno. Se produce la rehibridación progresiva de sp^3 a sp^2 . El átomo de carbono comienza a adquirir su forma plana y los enlaces carbono-hidrógeno restantes se hacen un poco más cortos y más fuertes. La descripción orbitalica del estado de transición se indica a continuación:



3. Etapa de terminación.

Si por cualquier causa se consume alguno de los intermedios radicalarios sin generar otros nuevos, la reacción en cadena disminuirá o se parará. Esta reacción colateral se conoce como reacción terminal. A continuación se presentan algunas de las posibles reacciones de terminación en la cloración del metano.

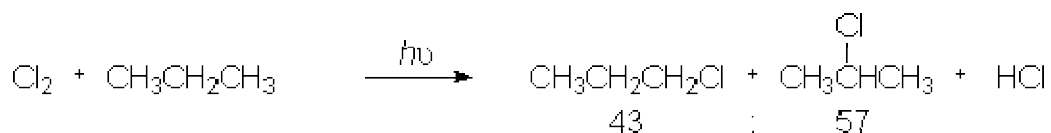


¿Por qué las reacciones de terminación, en las que se destruyen los radicales, no superan a las reacciones de propagación? En realidad esto ocurre al inicio del mecanismo radicalario. Cuando se inicia la reacción en cadena la concentración de radicales es muy baja y es más probable la colisión entre radicales y moléculas del reactivo que la colisión entre radicales.

Los pasos de terminación son importantes al final de la reacción cuando quedan pocas moléculas de reactivos. En este punto del proceso es más probable la colisión entre radicales que entre radicales y moléculas de reactivo.

7.2.2. Halogenación de alcanos superiores.

Las reacciones de halogenación radicalaria de alcanos son de utilidad sintética limitada. Por ejemplo la cloración del propano podemos obtener diferentes productos dependiendo de que se sustituya un hidrógeno primario o secundario. Estadísticamente hay 3 veces más hidrógenos primarios que secundarios, pero experimentalmente se observa que reacciona en mayor proporción con los secundarios.



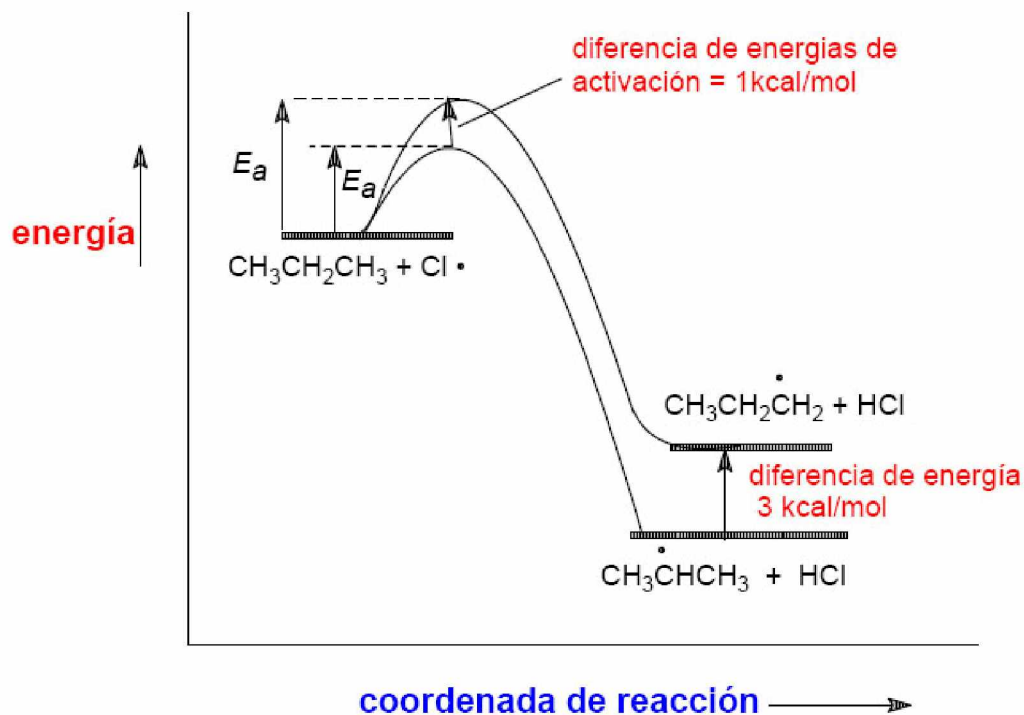
La reactividad relativa por hidrógeno se puede calcular del siguiente modo:

$$\text{Posición 1}^\text{a}: 43\% / 6 = 7,2$$

$$\text{Posición 2}^\text{a}: 57\% / 2 = 28,5$$

$$\text{Reactividad 2}^\text{a}:1^\text{a} = 28,5/7,2 = \underline{\underline{3,9:1}}$$

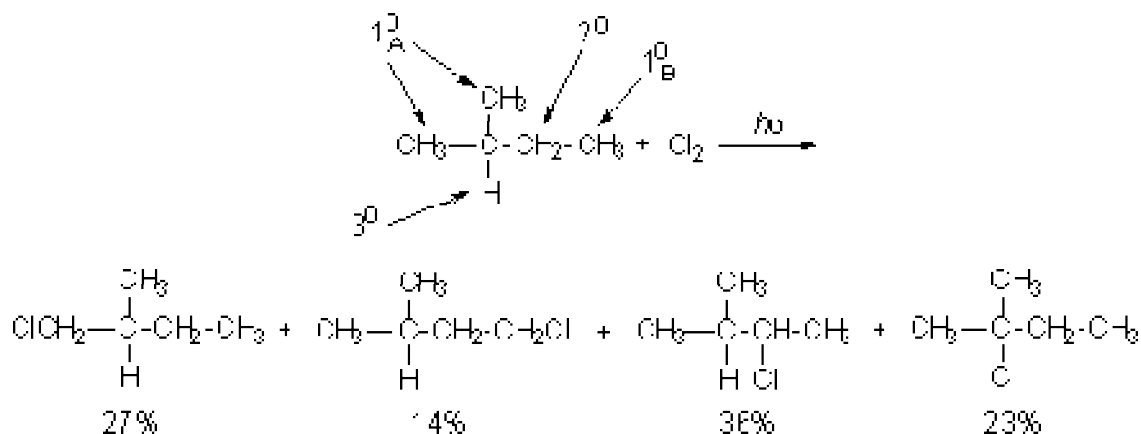
En la cloración del propano, el átomo de hidrógeno secundario se separa con mayor frecuencia porque el radical secundario y el estado de transición que conducen a él, tienen menor energía que el radical primario y su estado de transición. A continuación, se representa un perfil de energía de reacción para el primer paso de propagación en la formación del cloropropano y del 2-cloropropano. La energía de activación para la formación del radical secundario es ligeramente menor, y por tanto se forma con más rapidez que el radical primario.



El radical isopropilo (secundario) es termodinámicamente más estable que el radical *n*-propilo (primario) **-control termodinámico-** y es también el que se produce más rápido (menor energía de activación **-control cinético-**). En este caso la termodinámica y la cinética apuntan al mismo producto.

Se deduce que un hidrógeno secundario es unas cuatro veces más reactivo que uno primario frente a la cloración a 25°C. Sin embargo, el factor estadístico (6H primarios/2H secundarios) provoca que la reacción carezca de selectividad.

Observamos ahora lo que ocurre con el 2-metilbutano.

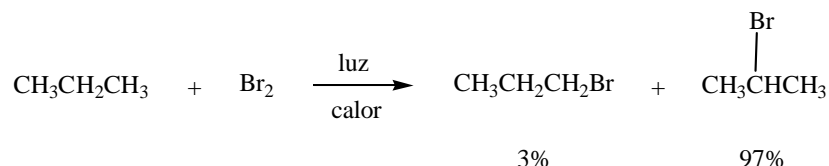


El orden de reactividad resulta ser $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ en la relación 5 : 3,9 : 1, una vez corregido el factor estadístico.

Como se ha comentado, la cloración de alcanos da lugar en general a mezclas complejas y la reacción carece de utilidad sintética

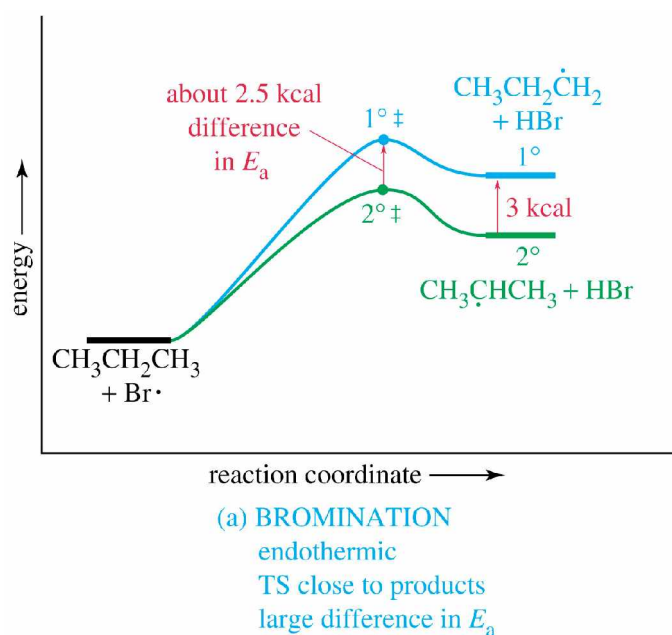
Estudiamos ahora la **bromación** del propano.

Para la bromación las etapas son las mismas que en la cloración. Sin embargo se observa que la bromación es mucho más selectiva que la cloración. En este caso los hidrógenos secundarios son 97 veces más reactivos que los hidrógenos primarios.



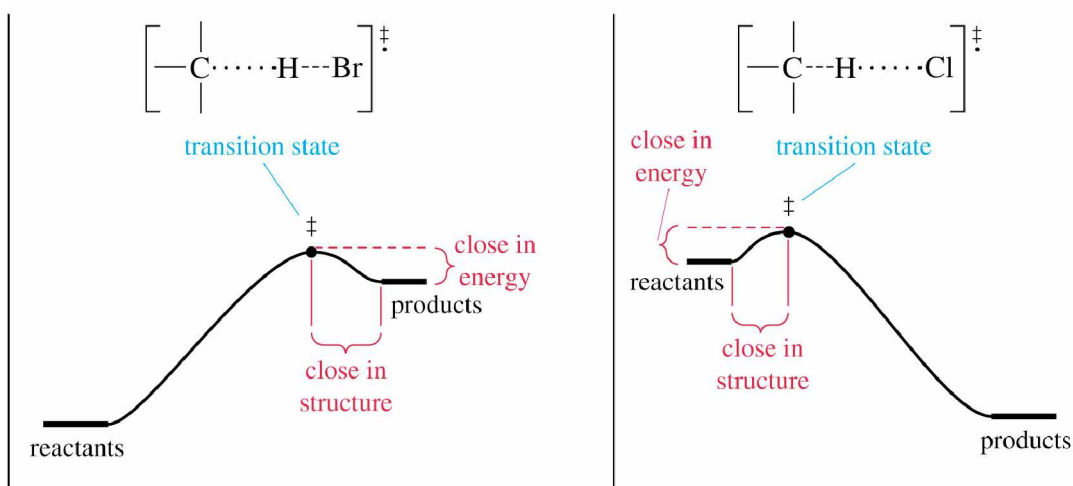
Para explicar este aumento de selectividad, se deben considerar los estados de transición y las energías de activación para la etapa limitante de la velocidad de reacción.

Igual que en la cloración, el paso limitante de la velocidad en la bromación es la primera etapa de propagación: la abstracción de un átomo de hidrógeno por un radical bromo. Si consideramos el diagrama de energía de reacción para el primer paso de propagación en la bromación del propano, a pesar de que la diferencia en los valores de ΔH° entre la abstracción de un hidrógeno primario y un hidrógeno secundario es de 3 kcal/mol, el perfil de energía para la bromación muestra una diferencia mucho mayor en las energías de activación para la abstracción de hidrógenos primarios y secundarios que para el caso de la cloración.



En las figuras se observa que la bromación es endotérmica, mientras que la cloración es exotérmica. La diferencia de energía de los radicales primarios y secundarios en los dos casos es la misma 3 kcal porque no importa de donde vengan los radicales. Sin embargo, la diferencia de energía en los estados de transición es distinta, en el caso de la cloración la diferencia de energía es de 1 kcal mientras que en la bromación es de 2.5 kcal. Por lo tanto superar la barrera de 2.5 kcal es más complicado y se forma en mayor proporción el radical secundario en el caso de la bromación.

Esto indica que los estados de transición en la cloración y en la bromación son distintos porque las energías son diferentes. En el caso del bromo los estados de transición son tardíos y la ruptura del enlace C-H y la formación del H-Br son casi completas, de modo que las estructuras de dichos estados de transición son muy parecidas a las de los radicales correspondientes y por tanto la diferencia de energía es grande. En el caso de la cloración el estado de transición está cerca de los reactivos y no existe esta diferencia de energía.



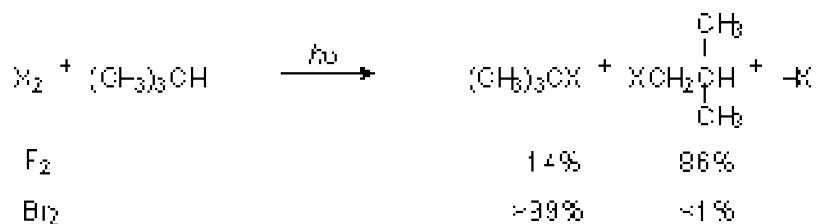
Se puede decir que en general:

En una reacción endotérmica, el estado de transición está más próximo a los productos en energía y estructura, estableciéndose mayores diferencias entre los dos caminos y resultando la reacción muy selectiva. En una reacción exotérmica, el estado de transición está más próximo a los reactivos en energía y estructura, se establecen por tanto pequeñas diferencias entre los dos caminos y la reacción es muy poco selectiva.

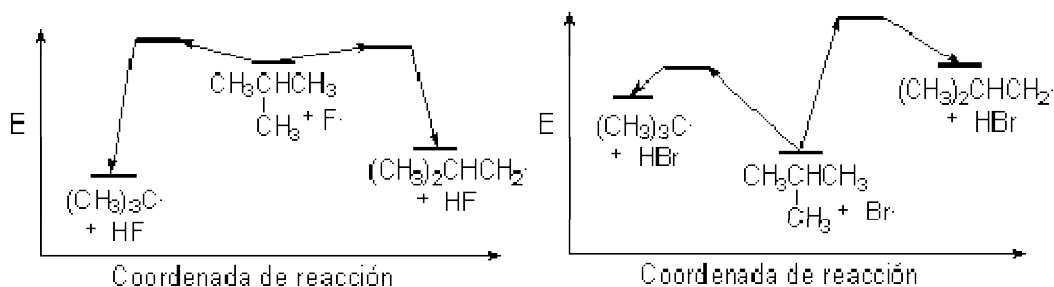
Estas reacciones son ejemplos de un principio más general, conocido como **postulado de Hammond**.

POSTULADO DE HAMMOND: Las especies que están más próximas en energía también están más próximas en estructura. La estructura del estado de transición muestra la estructura de las especies estables más próximas.

Estudiamos ahora la fluoración del 2-metilpropano, para ello comparamos el resultado de la halogenación del 2-metilpropano con F₂ y Br₂ en las mismas condiciones:



En este caso de nuevo se observa que la bromación es más selectiva que la fluoración. Si observamos las siguientes figuras vemos que la reacción de fluoración es exotérmica y por tanto el estado de transición está más próximo a los reactivos en energía y estructura por lo que la reacción es poco selectiva.



7.2.3. Utilidad sintética de la halogenación de alcanos.

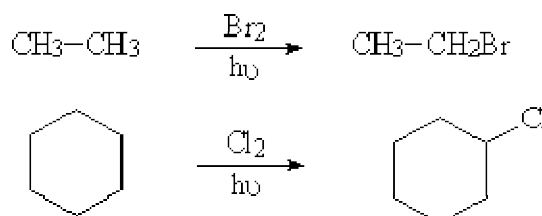
Del apartado anterior se deducen las reactividades relativas siguientes:

Enlace	F·	Cl·	Br·
RCH ₂ -H (primario)	1	1	1
R ₂ CH-H (secundario)	1,2	3,9	80
R ₃ C-H (terciario)	1,4	5,0	1700

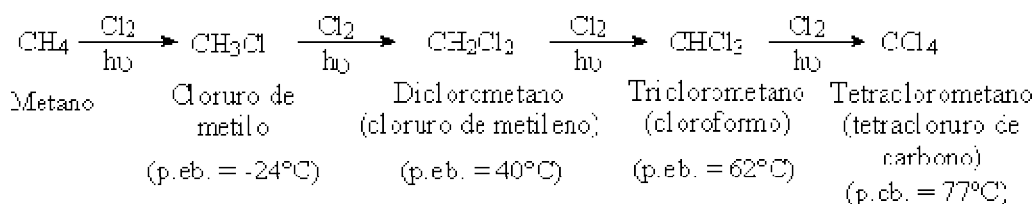
En la siguiente tabla se resumen las ventajas y los inconvenientes de los diferentes halógenos.

Ventajas	Reactivo	Inconvenientes
	F ₂	El F ₂ es caro y corrosivo Las reacciones son violentas
El Cl ₂ es barato	Cl ₂	Selectividad baja Problemas de perhalogenación
El Br ₂ es líquido y más fácil de manejar. Es altamente selectivo	Br ₂	El Br ₂ es relativamente caro
	I ₂	Termodinámica en contra

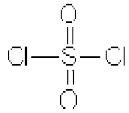
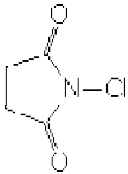
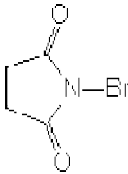
Debido a los problemas de selectividad la halogenación de alcanos es especialmente útil para aquellos alcanos que sólo tienen un único tipo de hidrógeno.



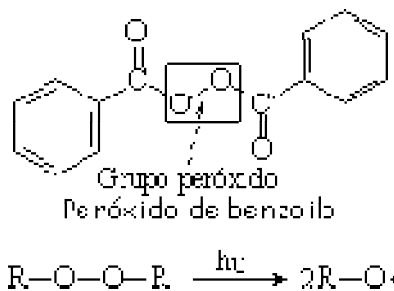
Si el alcano se encuentra con un exceso de halógeno (y no al revés), se obtienen mezclas de **alcanos polihalogenados**:



Para llevar a cabo las reacciones de halogenación normalmente no se utilizan los halógenos sino otros reactivos que son capaces de dar radicales mucho más fácilmente:

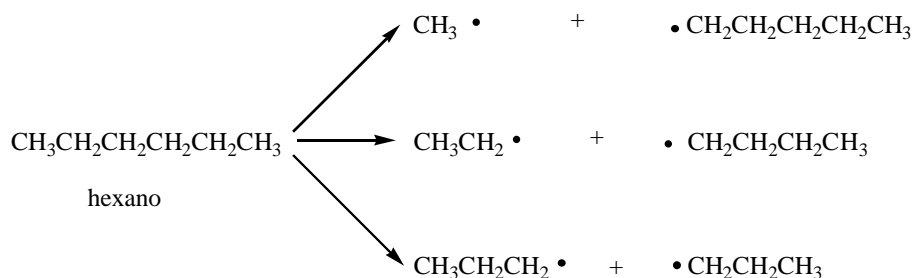
		
Cloruro de sulfuro (p.eb. 69°C)	N-clorosuccinimida (p.f. 148°C)	N-bromosuccinimida (p.f. 180-183°C)

Además, se utilizan compuestos iniciadores de radicales que rebajan la energía de activación de la etapa de iniciación:



7.3. Pirólisis.

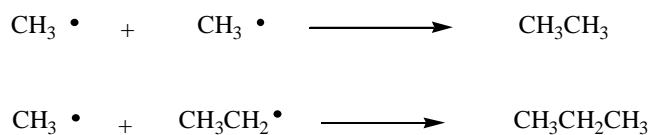
Las moléculas de alcanos se pueden romper por acción del calor (proceso de pirólisis). Los enlaces carbono-carbono se rompen generando radicales alquilo más pequeños. La ruptura se produce de forma aleatoria a lo largo de la cadena.



Una vez formado estos radicales se pueden dar al menos las siguientes reacciones:

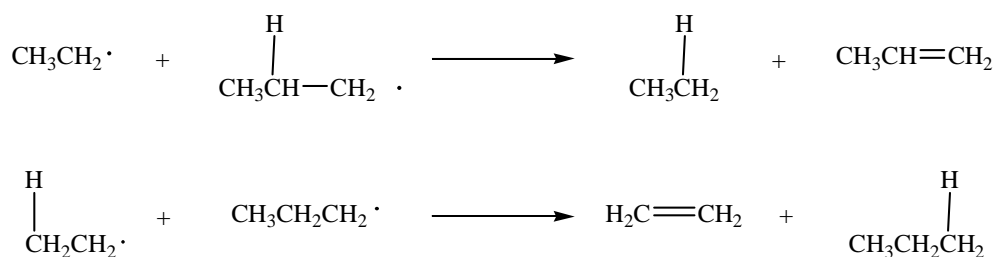
a) Reacción de combinación.

En esta reacción un radical reacciona con otro radical y genera una molécula de hidrocarburo.



b) Reacción de dismutación o desproporción.

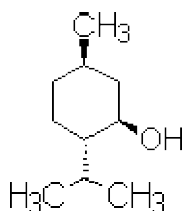
En esta reacción los radicales captan un átomo de hidrógeno de carbono adyacente a centros radicalarios para dar alquenos.



El resultado neto de la pirólisis es la conversión de un alcano superior en una mezcla de alcanos y alquenos. Esta reacción no es útil en el laboratorio de química orgánica por que genera mezclas. Sin embargo, el craqueo térmico de los hidrocarburos ha resultado ser un proceso industrial muy importante. La composición del petróleo crudo es muy variada y depende de su origen. Por ejemplo, la destilación fraccionada de un petróleo ligero típico proporciona un 35% de gasolina, un 15% de queroseno y trazas de asfalto, siendo el resto aceites lubricantes y aceites de puntos de ebullición más altos. Por otra parte un crudo pesado proporciona solamente un 10% de gasolina, un 10% de queroseno y un 50% de asfalto. A fin de reducir el porcentaje de aceites pesados de alto peso molecular y aumentar la producción de fracciones más volátiles se emplea el método de craqueo. El método de craqueo térmico apenas se utiliza en la actualidad y ha sido sustituido por el craqueo catalítico. Los catalizadores, compuestos de alúmina y sílice, permiten realizar el proceso de craqueo a temperaturas más bajas. Es posible que el craqueo catalítico transcurra a través de intermedios catiónicos en lugar de radicalarios.

8. Introducción cicloalcanos.

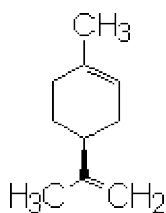
Los cicloalcanos son alcanos que contienen anillos de átomos de carbono. Muchos compuestos orgánicos presentes en la naturaleza son cíclicos, por ejemplo los monoterpenos, con 10 átomos de carbono, están presentes en muchas esencias de las plantas.



(-)-Mentol (p.f. 44°C)

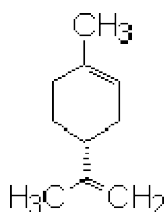
Es el principal componente de la esencia de menta. Es un sólido blanco de sabor ardiente, cristalizado en grandes prismas que funden a 44°C. El líquido hierve a 212°C. El mentol tiene propiedades ligeramente anestésicas o, mejor, refrescantes. Se emplea como antipruriginoso en dermatología, y como discretísimo anestésico en

otorrinolaringología, para el tratamiento de la faringitis. Posee también propiedades antisépticas.



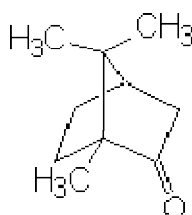
S-(-)-limoneno (p.eb. 176°C)

El limoneno se presenta en tres formas, dextrógira, levógira y racémica. El limoneno levógiro (-) se extrae de la cáscara de la naranja y le confiere su olor característico.



R-(+)-limoneno (p.eb. 176°C)

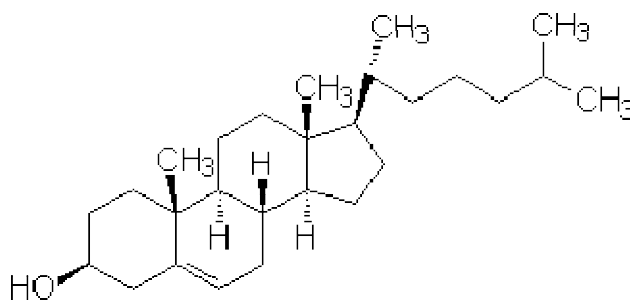
El limoneno dextrógiro (+) abunda en la naturaleza. Es un líquido aceitoso que puede extraerse fácilmente de la cáscara del limón y responsable de su olor.



Alcanfor (p.f. 180°C)

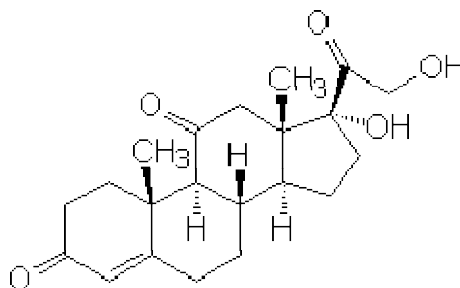
Sustancia sólida, cristalina, volátil, de sabor ardiente y olor característico, que se haya en el alcanforero y otras lauráceas. La química del alcanfor es muy complicada y ha desempeñado un importante papel histórico en la evolución de las teorías químicas. Es un anestésico ligero en uso tópico (alcoholes alcanforados).

Otros compuestos cíclicos presentes en la naturaleza son los esteroides, que actúan fisiológicamente como hormonas y contienen múltiples anillos.



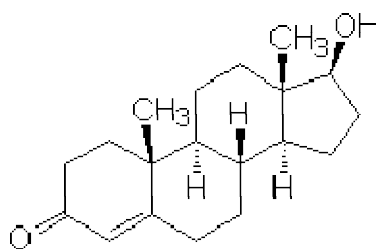
Colesterol (p.f. 149°C)

Aislado de la bilis en 1769. Su estructura no se estableció completamente hasta 1932. Woodward realizó su síntesis total en 1951. Se encuentra en todas las grasas animales. El colesterol se intercala entre los fosfolípidos que forman las membranas celulares de los animales. Sirve para hacerlas más rígidas y menos permeables. Sin el colesterol, las células animales necesitarían una pared como poseen las bacterias



Cortisona

Hormona corticosuprarrenal que tiene una notable actividad antiinflamatoria.

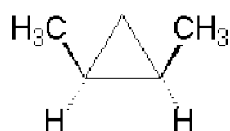
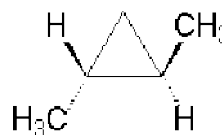


Testosterona

Es la principal hormona andrógena, segregada fundamentalmente por el tejido intersticial del testículo. Controla la formación del esperma, el desarrollo de los órganos genitales y de los caracteres sexuales secundarios.

9. Isomería *cis-trans* en cicloalcanos.

Los alcanos de cadena abierta experimentan rotaciones en sus enlaces sencillos carbono-carbono, por lo que son libres para adoptar cualquiera del infinito número de conformaciones posibles. Los alquenos tienen enlaces dobles rígidos que impiden la rotación, pero pueden dar lugar a isómeros *cis* y *trans*, que poseen diferentes orientaciones de los grupos sustituyentes del doble enlace. En este aspecto, los cicloalcanos son similares a los alquenos. Un cicloalcano tiene dos caras diferentes. Si dos sustituyentes se orientan hacia la misma cara tendrán una disposición *cis* y si se orientan hacia caras opuestas, será *trans*. Estos isómeros geométricos no se pueden convertir el uno en el otro sin romper o modificar los enlaces.

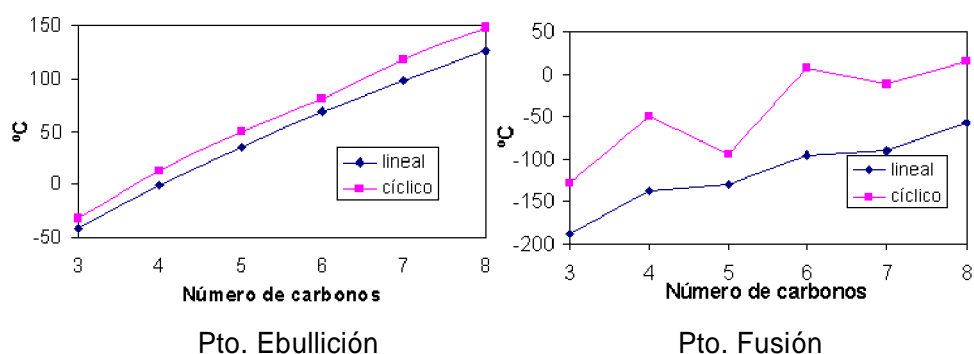
*cis*-1,2-dimetilciclopropano*trans*-1,2-dimetilciclopropano

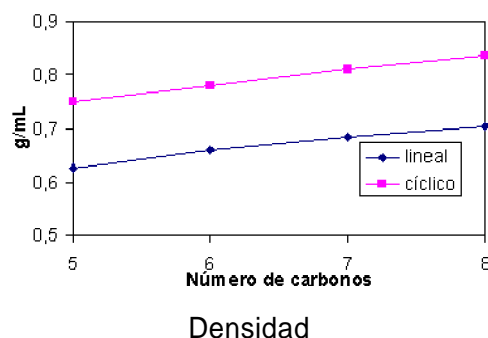
10. Propiedades físicas.

Las propiedades físicas son análogas a las propiedades de los hidrocarburos de cadena abierta. Pero los puntos de fusión y ebullición son superiores a los de cadena abierta debido a que las estructuras cristalinas son más compactas y también las densidades son más altas. También se observa una alternancia en los valores de los puntos de fusión y ebullición entre los que tienen número par y número impar de carbonos.

Cicloalcano	p.eb. (°C)	p.f. (°C)	densidad 20°C(g/mL)
ciclopropano	-32.7	-127.6	
ciclobutano	12.5	-50.0	0.720
ciclopentano	49.3	-93.9	0.746
ciclohexano	80.7	6.6	0.779
cicloheptano	118.5	-12.0	0.810
ciclooctano	148.5	14.3	0.835
ciclododecano	160 (100 mmHg)	64.0	0.861

En los siguientes diagramas se observa la comparación de los puntos de ebullición, fusión y densidades de los alcanos lineales y de los cicloalcanos.





11. Estructura de los cicloalcanos. Teoría de las tensiones.

A pesar de que todos los cicloalcanos sencillos (de hasta unos veinte carbonos) se han sintetizado, los anillos más comunes y frecuentes contienen cinco o seis átomos de carbono. Adolf Von Baeyer intentó explicar las estabildades relativas de las moléculas cíclicas en el siglo XIX y obtuvo el Premio Nobel por este trabajo en 1905.

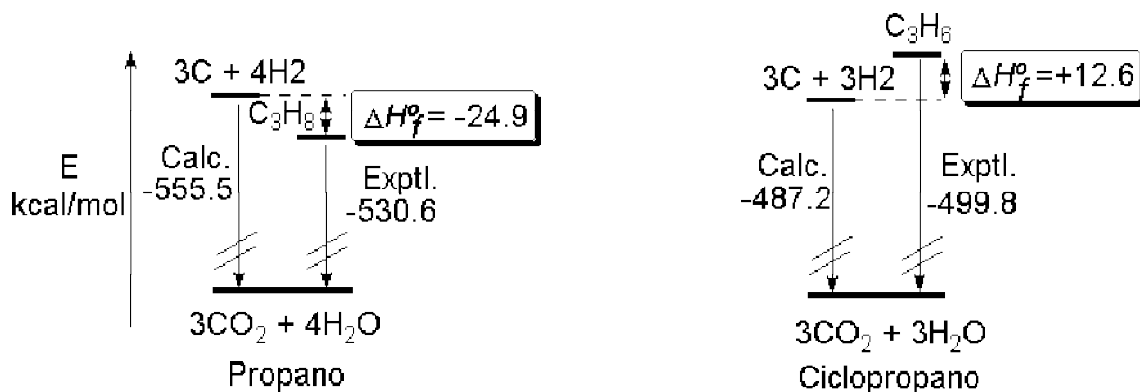
Experimentalmente se observa que las moléculas de los cicloalcanos son más inestables que las de los alcanos lineales de igual número de átomos de carbono. Esa inestabilidad puede ser cuantificada midiendo la cantidad de energía total del compuesto cíclico y se restaría la cantidad de energía de un compuesto de referencia similar. Estas medidas normalmente se suelen hacer utilizando calores de combustión.

La siguiente tabla muestra los calores de combustión para algunos cicloalcanos sencillos. Se sabe que cada vez que añadimos un grupo CH_2 a un alcano lineal, su calor de combustión aumenta en 157,4 Kcal/mol, sin embargo en los cicloalcanos esta regla solamente se cumple en el ciclohexano.

$(\text{CH}_2)_n$	Calculado	Experimental	Diferencia (Tensión total)	Tensión por CH_2
3	-472.2	-499.8	27.6	9.2
4	-629.6	-655.9	26.3	6.6
5	-787.0	-793.5	6.5	1.3
6	-944.4	-944.5	0.1	0.0
7	-1101.8	-1108.2	6.4	0.9
8	-1259.2	-1269.2	10.0	1.3
9	-1416.6	-1429.5	12.9	1.4
10	-1574.0	-1586.0	14.0	1.4
11	-1731.4	-1742.4	11.0	1.1
12	-1888.8	-1891.2	2.4	0.2
14	-2203.6	-2203.6	0.0	0.0

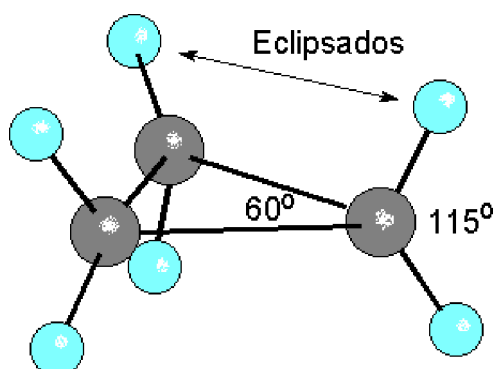
En el siguiente esquema se muestran los calores de formación de propano y ciclopropano donde se confirma el mayor contenido energético de la molécula de

ciclopropano. Mientras que el propano es 25 Kcal/mol menos energético que sus elementos en condiciones estándar, el ciclopropano es casi 13 Kcal/mol más energético en esas mismas condiciones.



Los cicloalcanos pequeños son más inestables de lo que cabía esperar comparándolos con los alcanos de cadena abierta. ¿Cuál es el origen de esa anomalía?

Baeyer supuso que los átomos de carbono en los alcanos acíclicos tenía ángulos de enlace de 109.5°. Ahora se explica este ángulo de enlace por la geometría tetraédrica de la hibridación sp^3 de los átomos de carbono. Si un cicloalcano requiere por su geometría ángulos de enlace diferentes de 109.5°, los orbitales de sus enlaces carbono-carbono no pueden conseguir un solapamiento óptimo y el cicloalcano estará afectado de una **tensión angular**. Además de la tensión angular, la figura del ciclopropano muestra que los enlaces C-H están eclipsados, igual que la conformación totalmente eclipsada del butano. Este eclipsamiento de los enlaces da lugar a una tensión torsional. La tensión torsional y la angular combinadas dan lugar a lo que se llama **tensión de anillo** del compuesto cíclico. La magnitud de la tensión de anillo depende principalmente del tamaño del anillo. A continuación se hablará detalladamente de varios de estos anillos para explicar este modelo de tensión de anillo.



11.1. Ciclopropano.

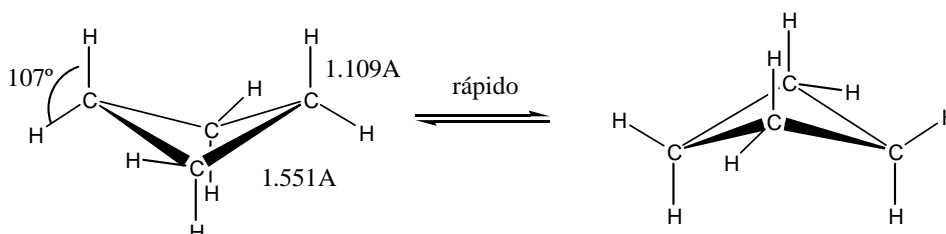
El ciclopropano es mucho menos estable de lo esperado para tres grupos metílicos debido a la tensión torsional y la tensión de ángulo de enlace.

En el ciclopropano se observa que los hidrógenos metilénicos se encuentran eclipsados, al igual que en la conformación eclipsada de etano. La energía de esta conformación es superior a la de la alternada a causa de la tensión de torsión o eclipsamiento. Además, el esqueleto carbonado del ciclopropano es necesariamente plano y bastante rígido, de modo que la rotación alrededor de un enlace que podría aliviar la tensión torsional es muy difícil. Por otro lado presenta tensión de ángulo de enlace porque el ángulo del enlace C-C-C es 60° .

A causa de su estructura, el ciclopropano posee enlaces C-C relativamente débiles.

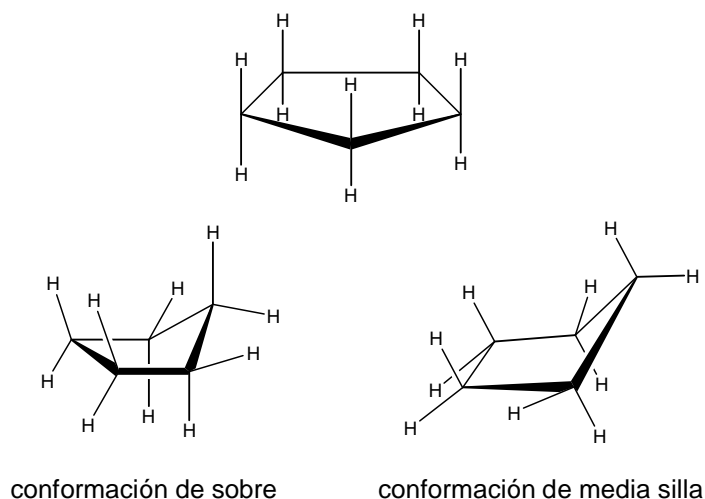
11.2. Ciclobutano.

En la figura se observa que la molécula de ciclobutano no es plana sino parcialmente alabeada. La molécula experimenta la rápida interconversión de una forma plegada a otra. Con esta distorsión se alivia parcialmente la tensión producida por los ocho hidrógenos eclipsados. A costa de aumentar algo la tensión angular se disminuye la tensión torsional.



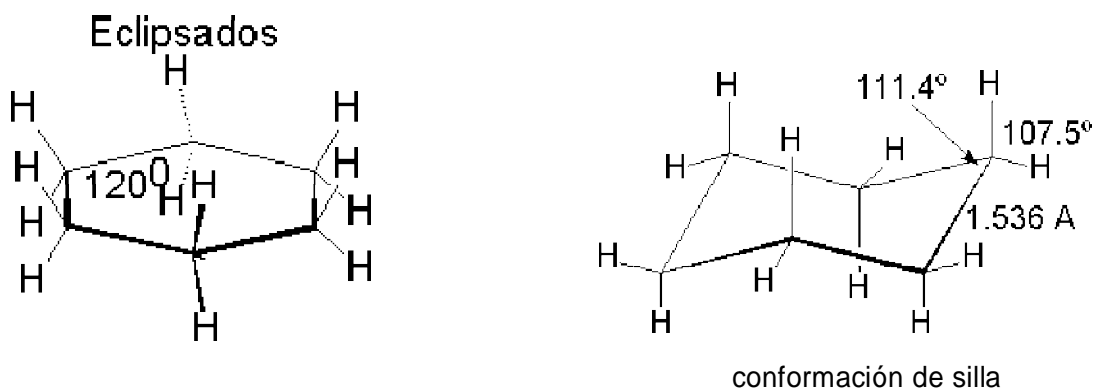
11.3. Ciclopentano.

Podría esperarse que el ciclopentano fuera plano, puesto que los ángulos de un pentágono regular son de 108° , cercanos a los del tetraedro. Sin embargo, tal disposición plana poseería diez interacciones H-H eclipsadas. El plegamiento del anillo reduce este efecto, tal como se indica en la estructura. Aunque el plegamiento libera tensión torsional, también aumenta la tensión angular. La conformación de menor energía es un compromiso entre estos factores que permite minimizar la energía del sistema. Son posible dos conformaciones plegadas para el ciclopentano: la de sobre y la de media silla.



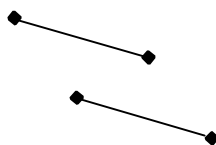
11.4. Ciclohexano.

El ciclohexano es un hidrocarburo cíclico que no presenta tensión angular ni tampoco tensión torsional. La falta de tensión angular es fácil de explicar porque los ángulos de enlace carbono-carbono son de 109° . Sin embargo, si el ciclohexano fuese plano debería presentar una importante tensión torsional debido al eclipsamiento de sus doce enlaces C-H. En realidad, adquiere una conformación doblada, denominada conformación de silla, en la que no existe ningún tipo de eclipsamiento H-H y por tanto no hay tensión torsional porque todos los enlaces C-H están alternados.

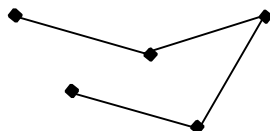


Para dibujar la conformación de silla del ciclohexano es conveniente seguir las siguientes reglas:

1º. Dibuje dos líneas paralelas inclinadas y ligeramente desplazadas una respecto de la otra. Estos cuatro átomos de carbono del anillo ciclohexánico estarán ocupando el mismo plano:

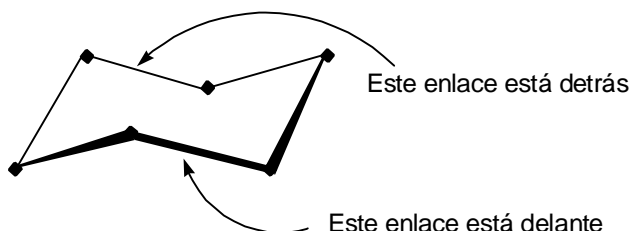


2º. Coloque un átomo de carbono a la derecha y por encima del plano en el que están los otros cuatro átomos de carbono y conéctelo con los dos átomos de carbono vecinales:



3º. Coloque el sexto átomo de carbono a la izquierda y por debajo del plano en el que están los cuatro átomos de carbono centrales y conéctelo a los dos átomos de carbono vecinales.

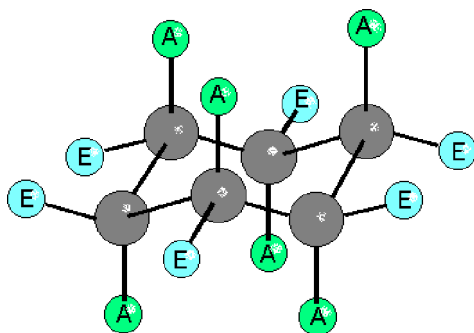
Cuando se mira la conformación de silla del ciclohexano, el enlace de la parte inferior está enfrente (más cerca) del observador y el enlace de la parte superior esta detrás y por tanto más lejos del observador.



Enlaces axiales y ecuatoriales en el ciclohexano.

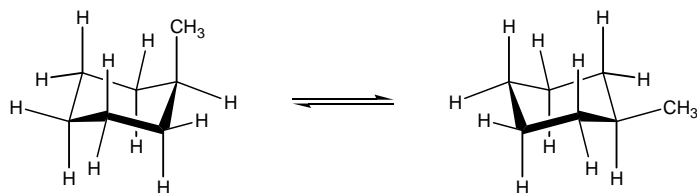
Una de las consecuencias de la conformación de silla del ciclohexano es que hay dos clases de posiciones en las cuales se colocan los enlaces C-H en el anillo, denominadas posición **axial** y posición **ecuatorial**. El ciclohexano en conformación de silla contiene seis hidrógenos colocados en posiciones axiales y seis en posiciones ecuatoriales.

Cada átomo de carbono del anillo ciclohexánico está enlazado a un átomo de hidrógeno en posición axial y a otro en posición ecuatorial. Cada cara del anillo ciclohexánico contiene tres hidrógenos en posiciones axiales y tres en posiciones ecuatoriales, de manera que si en la cara superior del anillo los carbonos C₁, C₃ y C₅ colocan los hidrógenos en la posición axial, los carbonos C₂, C₄ y C₆ los colocan en la posición ecuatorial, tal y como se aprecia en la siguiente figura.



Movilidad conformacional en el anillo del ciclohexano.

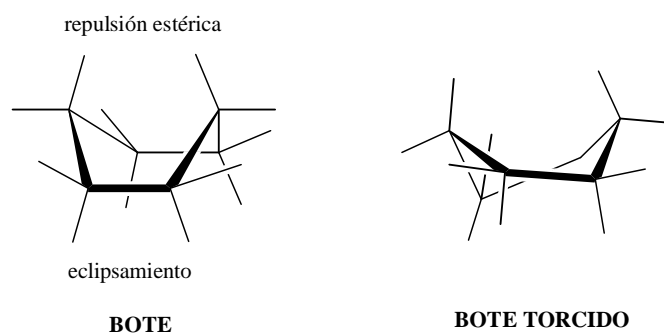
Como hay dos clases de enlaces en el anillo ciclohexánico, axiales y ecuatoriales, se debería esperar que los compuestos ciclohexánicos monosustituídos, como por ejemplo el metilciclohexano, existiesen en dos formas isoméricas: el metilciclohexano axial y el metilciclohexano ecuatorial. En realidad, solo existe un metilciclohexano porque los anillos ciclohexánicos son conformacionalmente móviles a temperatura ambiente, de manera que dos conformaciones de silla diferentes se interconvierten rápidamente, provocando el intercambio de las posiciones axiales y ecuatoriales.



Las conformaciones de silla del ciclohexano se pueden interconvertir manteniendo los cuatro átomos de carbono centrales en su sitio y doblando los dos átomos de carbono de los extremos del anillo en direcciones opuestas.

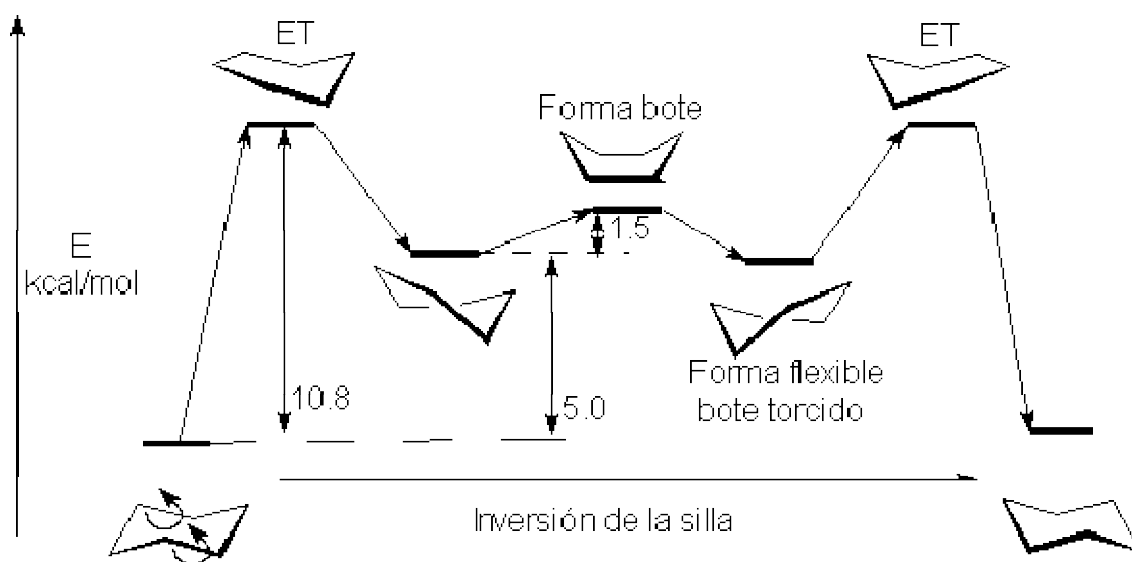
El ciclohexano puede adoptar otras conformaciones menos estables, aunque fácilmente accesibles para la molécula. Una de ellas es la conformación de bote, en la cual los carbonos 1 y 4 están fuera del plano pero en la misma cara. Esta conformación es $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que la de silla. Una razón para esta inestabilidad es la disposición eclipsada de los ocho átomos de hidrógeno situados en la base del bote. La otra es el impedimento estérico entre los dos hidrógenos que se proyectan hacia el interior del bote.

El ciclohexano en conformación de bote es bastante flexible. Si uno de los enlaces C-C rota con relación al siguiente tendríamos la conformación de bote torcido, la conformación experimenta cierta estabilización por eliminación parcial del efecto estérico.



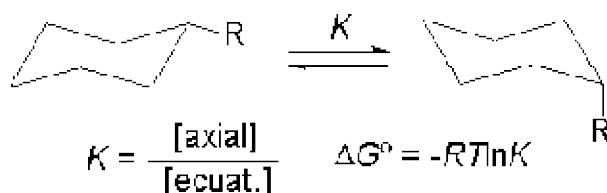
También presenta un estado de transición de semisilla. Este estado de transición consiste en 5 átomos de carbono en el plano y uno por encima.

La silla es el conformero mayoritario a temperatura ambiente.



Conformaciones de ciclohexano sustituido

Aunque el anillo ciclohexánico se interconvierte rápidamente entre las dos conformaciones silla-silla, las dos conformeros de un anillo ciclohexánico monosustituido no son igual de estables. Por ejemplo, en el metilciclohexano el conformero ecuatorial es 1.8 kcal/mol más estable que el axial, e igual ocurre con otros compuestos ciclohexánicos monosustituidos. Por tanto, en general la conformación con el sustituyente en ecuatorial es más estable, como lo demuestran los siguientes datos experimentales.

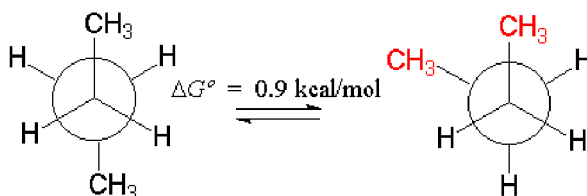


En la siguiente tabla se observa el cambio de energía libre del equilibrio axial-ecuatorial para varios sustituyentes R (Energías conformacionales).

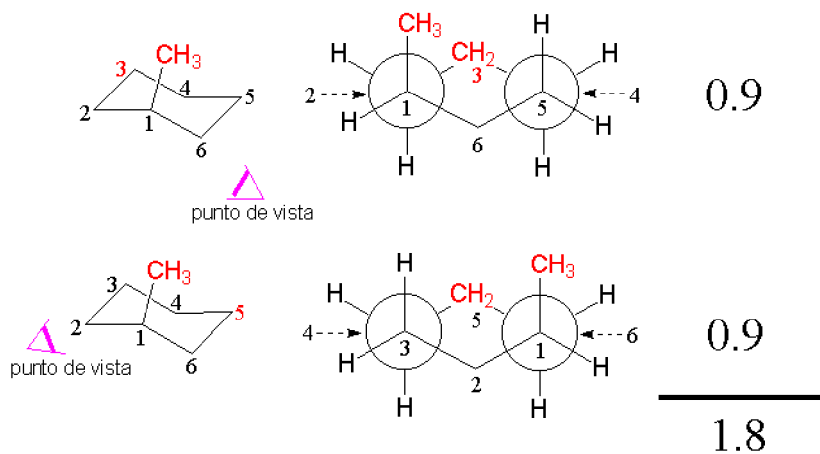
R	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$	R	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$
H	0	F	0.25
<u>CH₃</u>	1.75	Cl	0.52
CH ₃ CH ₂	1.75	Br	0.55
(CH ₃) ₂ CH	2.20	I	0.46
(CH ₃) ₃ C	>5	OH	0.94
CO ₂ H	1.41	CH ₃ O	0.75
CO ₂ CH ₃	1.29	NH ₂	1.40

¿Por qué el grupo metilo tiene una energía conformacional de 1.75 kcal/mol?

En la siguiente figura observamos que la interacción gauche del butano tiene un coste energético de 0,9 Kcal/mol.



Si observamos el metilciclohexano vemos que hay dos interacciones de este tipo, una con el carbono 3 y otra con el carbono 5.



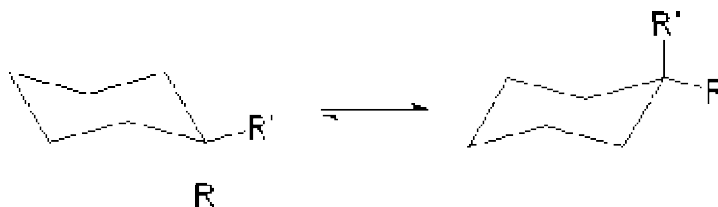
Por ello un grupo metilo en axial es más inestable por un valor de aproximadamente 1.8 kcal/mol.

La energía de estas interacciones depende de la naturaleza y del tamaño del grupo sustituyente. Es fácil predecir que cuanto mayor sea el tamaño del grupo mayor será el valor de la energía de interacción 1,3-diaxial.

Conformaciones de los compuestos ciclohexánicos disustituidos.

Como se acaba de explicar en el apartado anterior, el confórmero más estable de un compuesto ciclohexánico monosustituido es el que coloca el sustituyente en la posición ecuatorial. En los compuestos ciclohexánicos disustituidos la situación es más compleja, ya que hay que analizar las dos conformaciones de silla para poder decidir cuál de las dos será la predominante en el equilibrio conformacional.

Los ciclohexanos 1,1-disustituidos no tienen isómeros configuracionales.

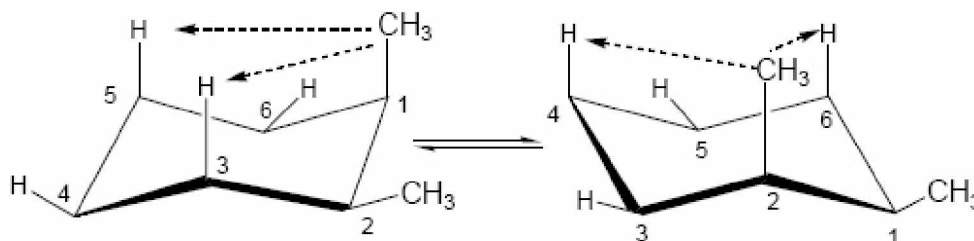


Si R y R' son diferentes, predominará la forma silla que tenga en axial el grupo de menor energía conformacional.

Para el 1,2-dimetilciclohexano existen dos isómeros denominados *cis*-1,2-dimetilciclohexano y *trans*-1,2-dimetilciclohexano. En el isómero *cis* los dos grupos metilo están del mismo lado del plano molecular, mientras que en el *trans* los dos grupos metilo están en lados opuestos del plano molecular.

En el *cis*-1,2-dimetilciclohexano una conformación de silla coloca un grupo metilo en posición axial, por ejemplo en C₁, de manera que el otro grupo metilo en C₂ queda situado en la posición ecuatorial. En la conformación de silla alternativa, el grupo metilo en C₁ pasa a estar en posición ecuatorial y el grupo metilo en C₂ pasa a colocarse en posición axial.

Conformaciones de silla alternativas para el *cis*-1,2-dimetilciclohexano



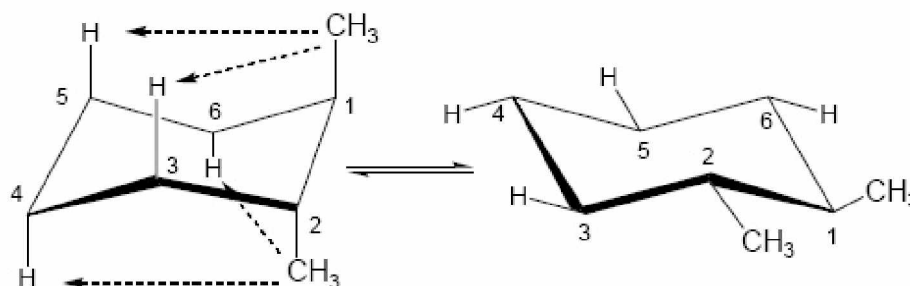
En la conformación de silla de la izquierda, el grupo metilo axial en C₁ presenta dos interacciones 1,3-diaxiales desestabilizantes con los hidrógenos situados en C₃ y C₅. El grupo metilo en C₂, que está situado en una posición ecuatorial, no presenta interacciones 1,3-diaxiales.

En la conformación de silla de la derecha, el grupo metilo de C₁ pasa a ocupar una posición ecuatorial, y por tanto carece de interacciones estéricas 1,3-diaxiales. Sin embargo, el metilo en C₂ ahora está colocado en posición axial y por tanto presenta interacciones 1,3-diaxiales con los átomos de hidrógeno situados en C₄ y C₆. El resultado es que las dos conformaciones del *cis*-1,2-dimetilciclohexano tienen la misma energía porque cada una de ellas tiene un metilo en axial y otro en ecuatorial.

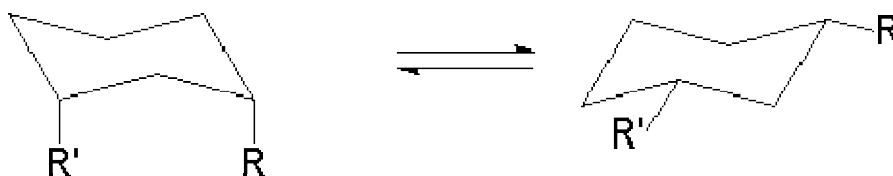
Para el isómero *trans*-1,2-dimetilciclohexano la situación no es la misma, puesto que en una de las conformaciones de silla los dos grupos metilo ocupan posiciones axiales, y en consecuencia cada uno de ellos presenta dos interacciones 1,3-diaxiales. Por el contrario, en la otra conformación de silla del *trans*-1,2-dimetilciclohexano los dos grupos metilo ocupan posiciones ecuatoriales y por tanto no presentan interacciones desestabilizantes de tipo 1,3-diaxial. El resultado es que en el *trans*-1,2-dimetilciclohexano la conformación con los dos grupos metilo ecuatoriales es mucho más estable que la conformación con los dos grupos metilo axiales.

Todas las consideraciones acabadas de comentar se indican en la figura que se da a continuación:

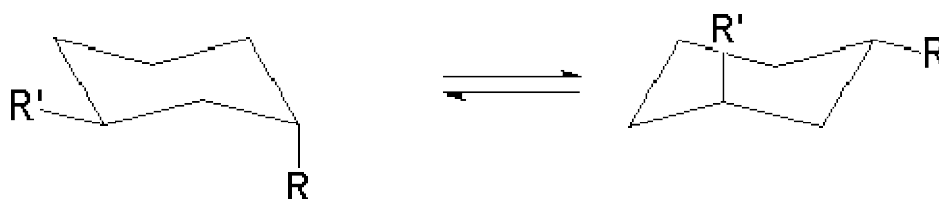
Conformaciones de silla alternativas para el *trans*-1,2-dimetilciclohexano



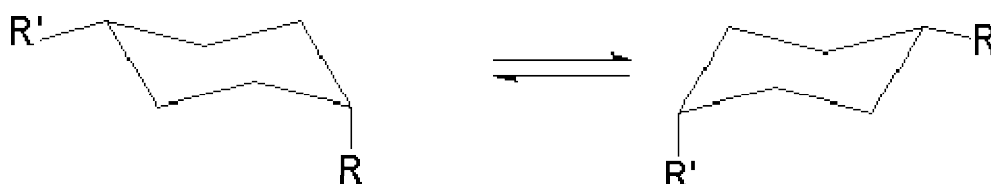
Para los ciclohexanos 1,3 disustituídos también existe dos isómeros el *cis* y el *trans*. En el caso del isómero *cis* una conformación coloca a los dos sustituyentes en axial y la otra coloca a los dos sustituyentes en ecuatorial. La conformación más estable es aquella que presenta a los dos sustituyentes en ecuatorial por las razones antes comentadas.



En el caso del isómero *trans* en las dos conformaciones un sustituyente se encuentra en axial y otro en ecuatorial. Si los dos sustituyentes son iguales las dos conformaciones son equivalentes, si los sustituyentes son distintos habría que tener en cuenta la energía conformacional de cada sustituyentes y colocar el sustituyente de mayor energía conformacional en disposición ecuatorial.



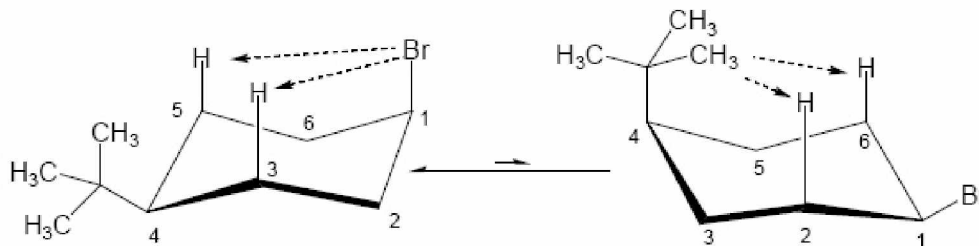
Para los ciclohexanos 1,4 disustituídos también existe dos isómeros el *cis* y el *trans*. En el caso del isómero *cis* en las dos conformaciones un sustituyente está en axial y otro en ecuatorial. Como ocurría en el caso anterior si los dos sustituyentes son iguales las dos conformaciones son equivalentes.



Pero si los sustituyentes son distintos tendríamos que estudiar el caso concreto. Por ejemplo, el *cis*-1-*ter*-butil-4-clorociclohexano sólo existe en una conformación, que es la que coloca al voluminoso grupo *t*-butilo en posición ecuatorial. La conformación alternativa, que colocaría al grupo *t*-butilo en posición axial y al bromo en posición ecuatorial, no existe apenas en el equilibrio conformacional debido a las enormes interacciones estéricas que se generarían entre el grupo *t*-butilo y los

hidrógenos en las posiciones 1,3- diaxiales.

Conformaciones de silla alternativas del *cis*-1-*t*-butil-4-bromociclohexano

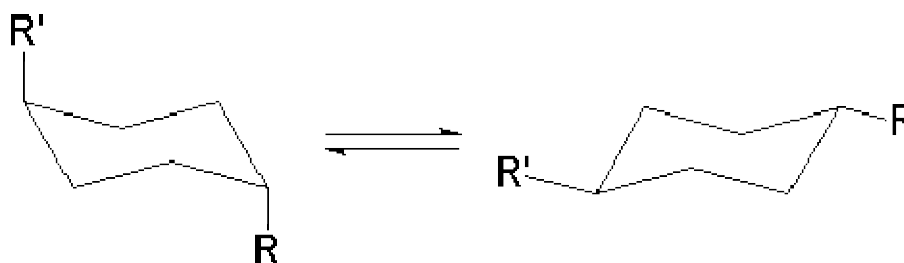


En la figura anterior se aprecia cómo la conformación de silla de la izquierda presenta interacciones estéricas 1,3-diaxiales entre el átomo de bromo del C₁ y los átomos de hidrógeno en C₃ y C₅, mientras que el grupo *t*-butilo, colocado en la posición ecuatorial, no presenta interacciones desestabilizantes 1,3-diaxiales.

En el conformero de la derecha el átomo de bromo de C₁ está colocado en posición ecuatorial, pero el grupo *t*-butilo pasa a ocupar la posición axial presentando importantes interacciones estéricas 1,3-diaxiales con los átomos de hidrógeno en C₂ y C₆.

El valor de una interacción 1,3-diaxial entre un grupo *t*-butilo y un átomo de hidrógeno se cifra en 2.7 kcal/mol (11.4 kJ/mol), mientras que una interacción 1,3- diaxial Br-H es de tan solo 0.25 kcal/mol (1.0 kJ/mol). En el isómero conformacional de la izquierda la energía de desestabilización sería de 2×0.25 kcal/mol = 0.5 kcal/mol, mientras que en el isómero de la derecha sería de 2×2.7 kcal/mol = 5.4 kcal/mol, de manera que la diferencia de energía entre los dos isómeros sería de 5.4 kcal/mol - 0.5 kcal/mol = 4.9 kcal/mol, o lo que es lo mismo: la conformación que coloca al grupo *t*-butilo ecuatorial en el *cis*-1-*t*-butil-4-bromociclohexano es 4.9 kcal/mol más estable que la conformación que coloca al grupo *t*-butilo en posición axial.

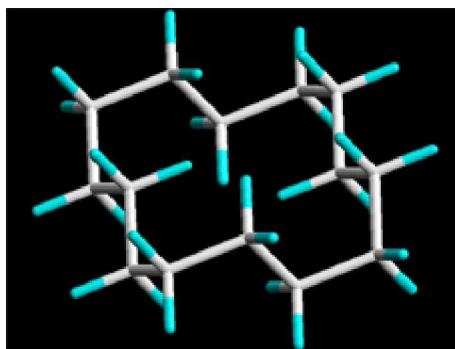
En el caso del isómero *trans* la conformación con los dos sustituyentes en ecuatorial es la más estable.



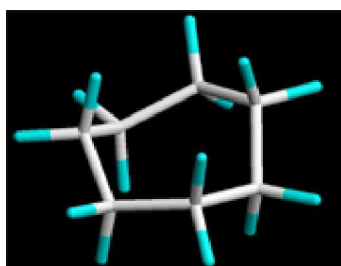
12. Cicloalcanos superiores.

Los cicloalcanos superiores carecen de la simetría del ciclohexano, observándose cierta tensión en los enlaces hasta que el anillo es lo suficientemente grande como

para mostrar la alineación en zig-zag típica de los alcanos lineales (ciclotetradecano).



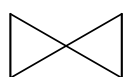
En los cicloalcanos superiores no hay verdaderas posiciones axiales y ecuatoriales.



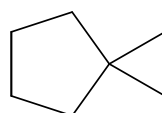
cicloheptano

También existen cicloalcanos policíclicos es decir, cicloalcanos con varios ciclos. Los ciclos pueden estar fusionados o puenteados.

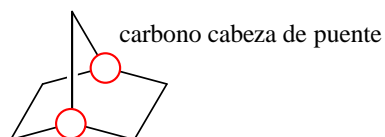
Los cicloalcanos puenteados son aquellos en el que los anillos comparten entre sí un átomo de carbono, se denominan espiro.



espiropentano [2,2]

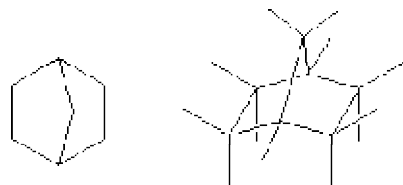


espiroheptano [4,2]



bicicloheptano [2,2,1]

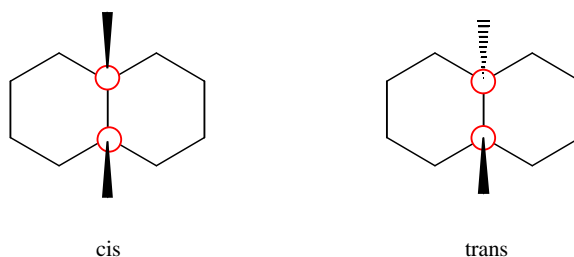
El norbornano puede considerarse como dos ciclopentanos que tienen tres carbonos comunes o como un ciclohexano que tiene un puente metileno en posiciones 1,4. La molécula es muy rígida, no puede adoptar una conformación silla y tiene tensión de anillo y de eclipsamiento.



norbornano (biciclo[2.2.1]heptano)

Los ciclos pueden estar fusionados o condensados. Los carbonos que comparten ambos anillos se denominan sustituyentes de fusión de anillo.

carbonos de fusión de anillo



Decalinas

La decalina es en realidad como dos ciclohexanos sustituidos en 1,2. Por tanto tiene dos isómeros:

