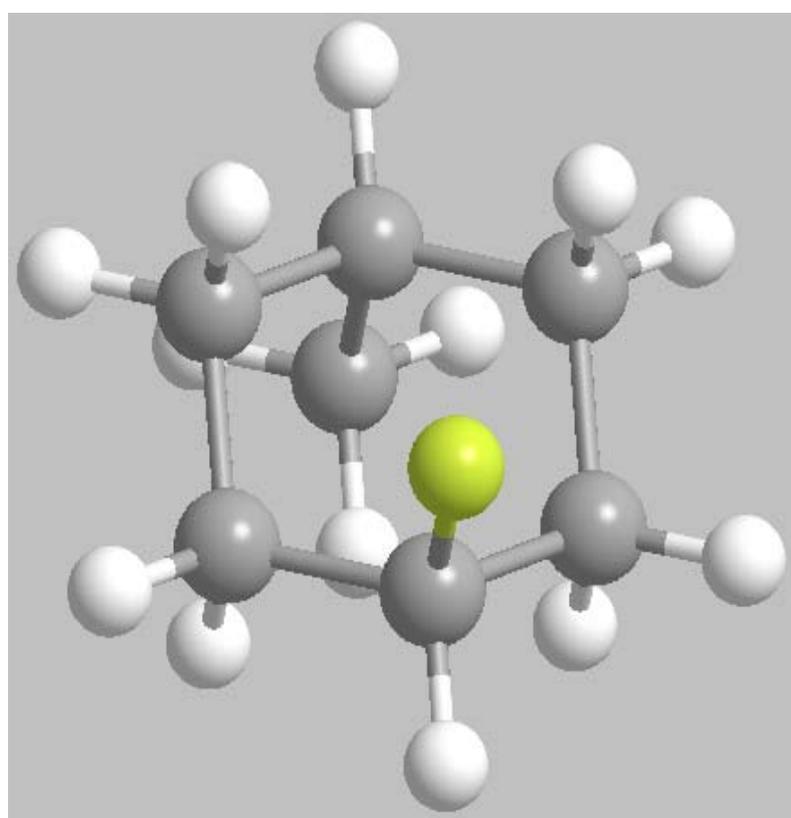
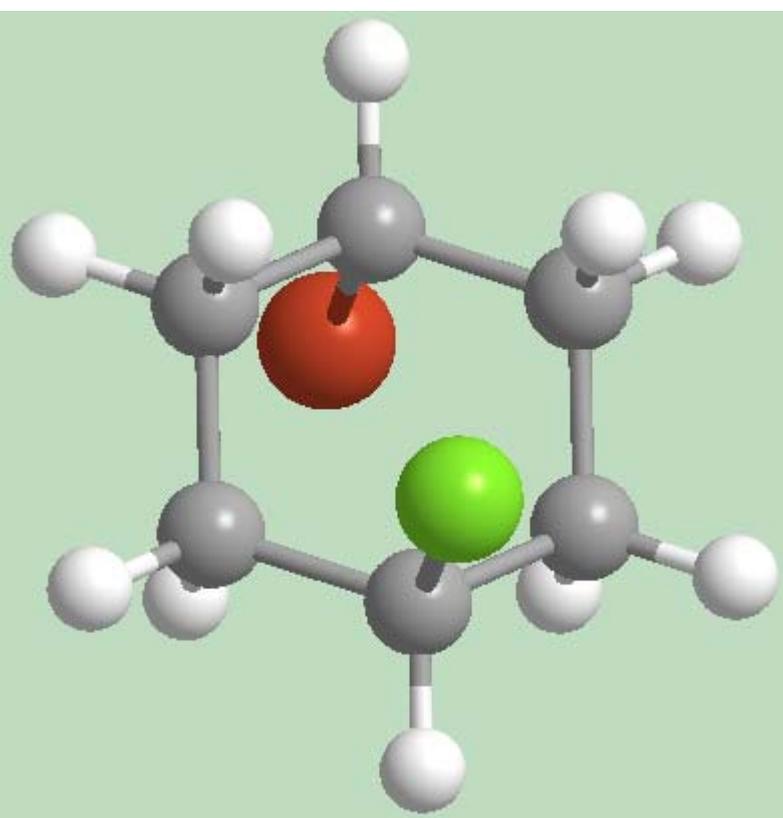


CICLOALCANOS



Academia Minas

Centro Universitario

Calle Uría 43-1º Oviedo

Tel. 985 24 12 67 - 985 24 59 06.

En Oviedo, desde 1961

Los derechos de copia, reproducción y modificación de este documento son propiedad de Germán Fernández. El presente documento se almacena y distribuye a través de las webs:

<http://www.rincondelgrado.com>

<http://www.quimicaorganica.net>

<http://www.quimicaorganica.org>



Solo está permitida la distribución de este material desde los servidores indicados. La descarga de este libro electrónico es totalmente gratuita, estando prohibido cualquier beneficio económico durante su distribución.



Este libro electrónico se distribuye de forma **gratuita**, como material de apoyo en los cursos de química orgánica, impartidos por Academia Minas de Oviedo, tanto en forma presencial como Online.



Puedes consultar todas las dudas que surjan en el estudio de este material en los foros:

<http://www.quimicaorganica.org/foro.html>

<http://www.rincondelgrado.com/node/173>

<http://www.quimicaorganica.net/forum>



Academia Minas emplea la tecnología de Adobe, Acrobat Connect, para impartir cursos en línea.

<http://www.rincondelgrado.com/node/179>

<http://www.quimicaorganica.org/cursos-online/index.php>

<http://www.quimicaorganica.net/cursos-online.html>



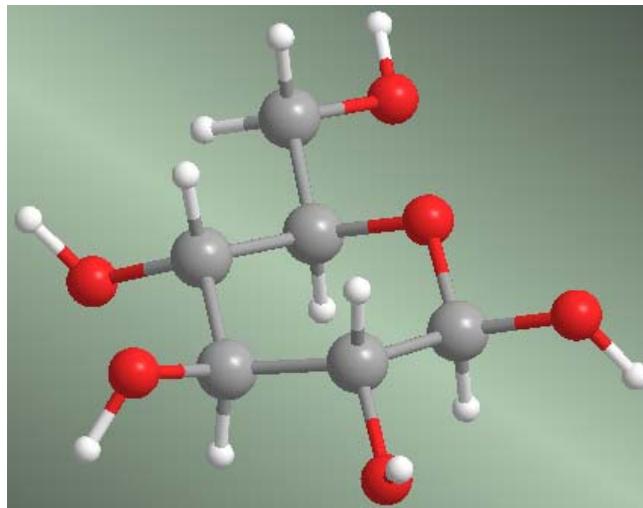
Aprovecho la ocasión para enviarte un saludo, deseando que este material sea de interés y ayude a preparar de modo más eficaz la asignatura.

En Oviedo, a 23 de Julio de 2011

Germán Fernández

CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN
2. NOMENCLATURA DE CICLOALCANOS
3. TENSIÓN ANULAR
4. CICLOPROPANO
5. CICLOBUTANO
6. CICLOPENTANO
7. CONFORMACIONES DEL CICLOHEXANO
8. EQUILIBRIO CONFORMACIONAL EN EL CICLOHEXANO
9. CICLOHEXANOS SUSTITUIDOS
10. PROBLEMAS RESUELTOS



CICLOALCANOS

1. INTRODUCCIÓN

Nomenclatura de cicloalcanos

Los cicloalcanos se nombran con el prefijo ciclo- seguido del nombre del alcano con igual número de carbonos. Los cicloalcanos presentan isomería cis/trans. Cuando los sustituyentes se encuentran por la misma cara de la molécula, se dice que están cis; cuando se encuentran por caras opuestas, se dice que están trans.

Propiedades físicas

Presentan mayores puntos de fusión y ebullición que los correspondientes alcanos de igual número de carbonos. La rigidez del anillo permite un mayor número de interacciones intermoleculares, que es necesario romper mediante la aportación de energía, para pasar las moléculas a fase gas.

Tensión anular

Los cicloalcanos de pequeño tamaño (ciclopropano, ciclobutano) presentan una tensión importante debida a los ángulos de enlace y a los eclipsamientos. Los cicloalcanos de mayor tamaño como ciclopentano y ciclohexano están casi libres de tensión.

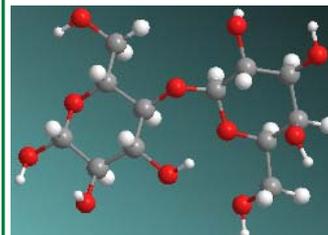
Isómeros conformacionales en el ciclohexano

El ciclohexano se dispone en forma de silla para evitar los eclipsamientos entre hidrógenos. La forma de silla del ciclohexano contiene dos tipos de hidrógenos; los axiales que se sitúan perpendiculares al plano de la molécula y los ecuatoriales colocados en el mismo plano.

Equilibrio ecuatorial-axial en ciclohexanos sustituidos

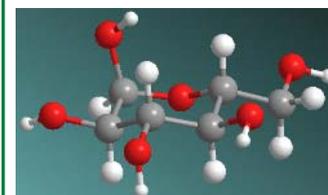
El ciclohexano presenta un equilibrio conformacional que interconvierte los hidrógenos ecuatoriales en axiales y viceversa. Cuando un ciclohexano está sustituido la conformación que más grupos sitúa en posición ecuatorial es la más estable, encontrándose el equilibrio conformacional desplazado hacia dicha conformación.

Lactosa



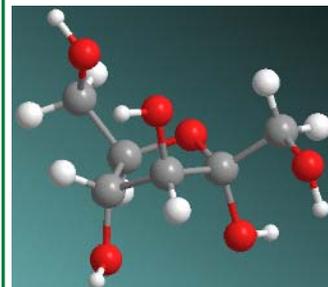
Molécula cíclica, perteneciente a la familia de los azúcares, que se encuentra en la leche.

Glucosa



Es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y la principal fuente de energía de las células.

Fructosa



Azúcar que se encuentra en las frutas y en la miel.



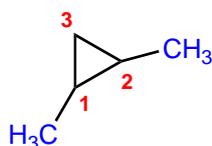
2. NOMENCLATURA DE CICLOALCANOS

Construcción del nombre

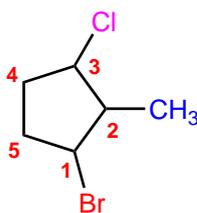
Se nombran precediendo el nombre del alcano del prefijo **ciclo-** (**ciclo**propano, **ciclo**butano, **ciclo**pentano, etc.). También se pueden nombrar como radicales cicloalquilo (**ciclo**propilo, **ciclo**butilo, etc.)

Numeración de la cadena

La numeración se realiza de modo que se asignen los localizadores más bajos a los sustituyentes. En caso de no decidir, se numera teniendo en cuenta el orden alfabético de los sustituyentes.



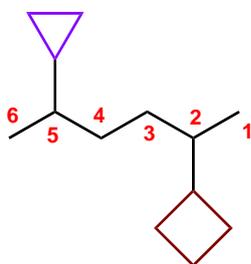
1,2-Dimetilciclopropano



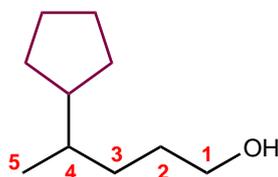
1-Bromo-3-cloro-2-metilciclopentano

Cicloalcanos como sustituyentes.

Hay casos en los que conviene tomar el cicloalcano como sustituyente y la cadena carbonada como principal.



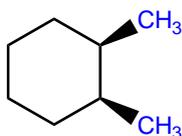
2-Ciclobutil-5-ciclopropilhexano



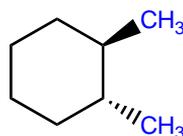
4-Ciclopentilpentanol

Isomería cis/trans

Los cicloalcanos presentan estereoisomería y dependiendo de la posición de los grupos en el espacio podemos tener isómeros cis o trans. Cuando los sustituyentes se encuentran del mismo lado del anillo se denomina cis al estereoisómero, y si están a lados opuestos trans.

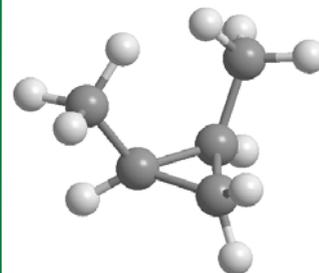


cis-1,2-Dimetilciclohexano



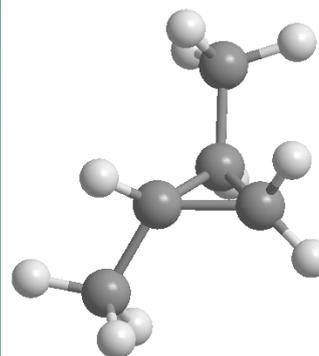
trans-1,2-Dimetilciclohexano

Ciclopropano cis



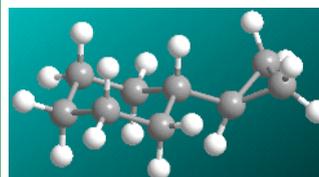
El cis-1,2-dimetilciclopropano tiene los metilos orientados hacia el mismo lado.

Ciclopropano trans



El trans-1,2-dimetilciclopropano tiene los metilos orientados a lados opuestos

Ciclopropilciclohexano



Modelo del ciclopropilciclohexano.



3. TENSIÓN ANULAR EN CICLOALCANOS

Tensión anular en el ciclopropano

Como puede observarse en el modelo molecular, el ciclopropano presenta unos ángulos de enlace de 60° lo que supone una desviación importante con respecto a los 109.5° típica de los carbonos sp^3 . Por otro lado los hidrógenos se encuentran eclipsados, tres enfrentados por la cara de arriba y otros tres por la de abajo. Estos dos factores, tensión angular y eclipsamiento, convierten al ciclopropano en una molécula de alta energía.

El ciclopropano es plano y no posee ningún mecanismo para disminuir esta tensión, en otros cicloalcanos se observan disposiciones espaciales que permiten minimizar los eclipsamientos entre hidrógenos.

Tensión anular en el ciclobutano

El ciclobutano presenta unos ángulos de enlace entre carbonos de 90° , que provocan una tensión importante, aunque mucho menor que la soportada por el ciclopropano. En su forma plana tiene cuatro hidrógenos eclipsados por cada cara. El ciclobutano consigue reducir los eclipsamientos, sacando del plano los carbonos opuestos.

Tensión anular en el ciclopentano

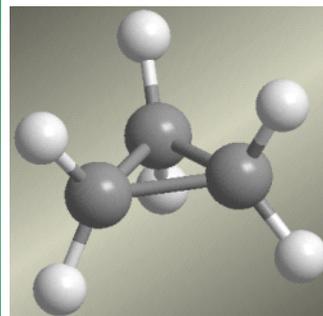
Los ángulos de enlace en el ciclopentano son muy próximos a 109° , por lo que esta molécula está prácticamente libre de tensión angular. Presenta cinco interacciones de eclipse hidrogeno-hidrógeno por cada cara, que consigue minimizar adoptando una disposición espacial llamada forma de sobre.

4. CICLOPROPANO

Estructura del ciclopropano

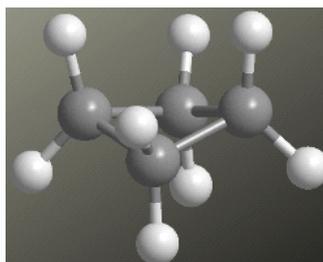
El ángulo internuclear C-C-C en el ciclopropano es de 60° , muy inferior al ángulo natural del enlace entre $C(sp^3)$ que se sitúa en los 109.5° . En la práctica los enlaces C-C en el ciclopropano se doblan hacia el exterior para permitir el solapamiento, dando lugar a unos enlaces más largos y débiles que los correspondientes a los alcanos normales. Otro factor que contribuye a la tensión en el ciclopropano es el eclipsamiento entre hidrógenos.

Ciclopropano



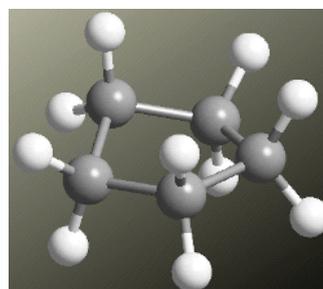
El ciclopropano es una molécula plana, que presenta una importante tensión, debido a los bajos ángulos de enlace y a los eclipsamientos.

Ciclobutano



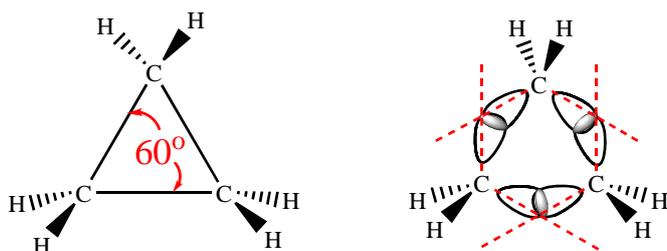
El ciclobutano reduce los eclipsamientos sacando del plano los átomos de carbono opuestos.

Ciclopentano



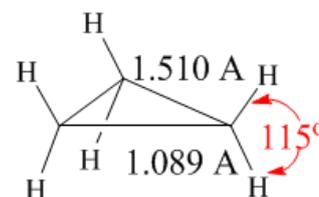
El ciclopentano adopta una disposición espacial que minimiza su energía, llamada forma de sobre.





El ciclopropano se dispone plano, presenta 6 seis hidrógenos eclipsados y una importante tensión angular. Los enlaces sigma carbono-carbono están ligeramente doblados hacia el exterior, debido a la importante tensión. Estos enlaces curvos se denominan banana.

Ciclopropano



Ángulos y distancias de enlace en el ciclopropano.

5. CICLOBUTANO

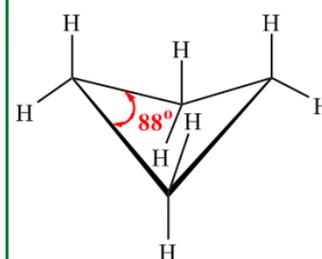
Estructura del ciclobutano

En el ciclobutano, los ángulos internucleares son de 90° , mayores que en el ciclopropano. Los enlaces carbono-carbono están menos doblados y no existe tanta tensión. Sin embargo, existen cuatro enlaces tensionados y ocho hidrógenos eclipsados, lo que da lugar a una tensión anular próxima a la del ciclopropano.

Disposición espacial

Existen estudios espectroscópicos que han demostrado que el ciclobutano no es plano ya que uno de sus $-CH_2-$ forma un ángulo de unos 25° con el plano que contiene los otros tres carbonos pertenecientes al anillo. Esta estructura disminuye el número de eclipsamientos de la molécula bajando su tensión anular.

Ciclobutano



El ciclobutano no es plano ya que uno de sus $-CH_2-$ forma un ángulo de unos 25° con el plano que contiene los otros tres carbonos pertenecientes al anillo

6. CICLOPENTANO

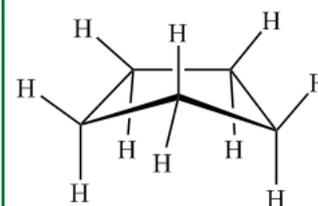
Estructura del ciclopentano

La estructura plana del ciclopentano presenta unos ángulos de enlace de unos 108° muy próximos a los 109.5° de los carbonos sp^3 , y no debería presentar una tensión importante. Sin embargo, en una estructura plana el ciclopentano presenta diez eclipsamientos entre hidrógenos que le proporcionarían una energía de tensión aproximada de 10 Kcal/mol.

Disposición espacial del ciclopentano

La estructura real de la molécula de ciclopentano tiene forma de sobre, lo que disminuye los eclipsamientos entre hidrógenos bajando la tensión anular de la molécula.

Ciclopentano



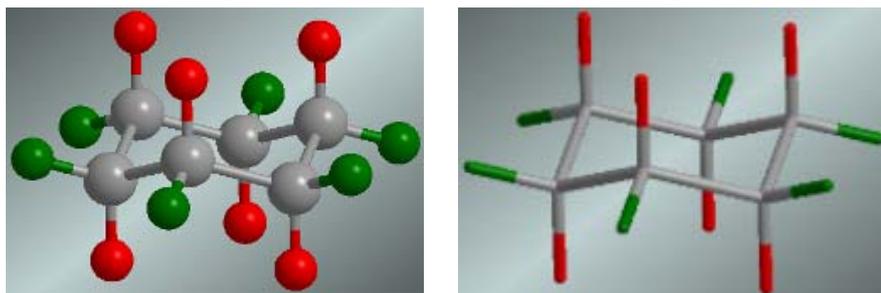
La estructura real de la molécula de ciclopentano tiene forma de sobre



7. CONFORMACIONES DEL CICLOHEXANO

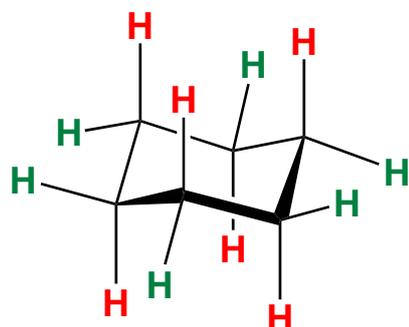
Forma de silla del ciclohexano

El ciclohexano adopta una disposición espacial en forma de silla para evitar eclipsamientos entre sus 12 hidrógenos, mientras que los ángulos de enlace se mantienen próximos a los 109° . Si miramos a lo largo de un enlace C-C se comprueba la disposición alternada de todos los sustituyentes.



Hidrógenos axiales y ecuatoriales

El ciclohexano posee dos tipos de hidrógenos, axiales (en rojo) y ecuatoriales (en verde). El equilibrio conformacional del ciclohexano interconvierte los hidrógenos axiales y ecuatoriales.



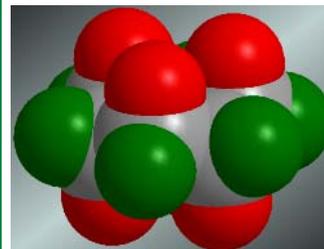
Forma de bote del ciclohexano

El ciclohexano también puede adoptar otras conformaciones menos estables. Una es la forma de bote en la cual los carbonos 1 y 4 se hallan fuera del plano pero en la misma cara. La forma de bote es menos estable que la de silla debido al eclipsamiento de los 8 hidrógenos que se encuentran en la base del bote y a la repulsión entre los hidrógenos que se proyectan hacia el interior de bote. Esta interacción se conoce como tensión transanular.

Forma de twist del ciclohexano

Evita la tensión transanular retorciendo el bote para sacar del mismo plano los hidrógenos enfrentados.

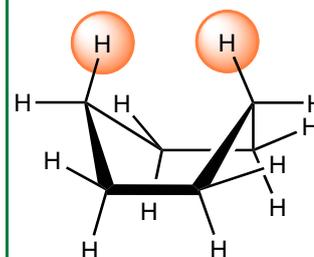
Ciclohexano



Modelo espacial compacto del ciclohexano.

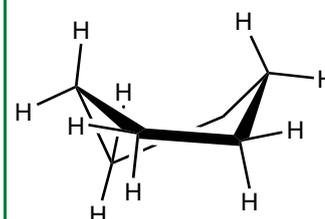
Los hidrógenos axiales se representan en rojo y los ecuatoriales en verde.

Bote



Forma de bote del ciclohexano. Los hidrógenos señalados están enfrentados y producen la tensión transanular.

Twist

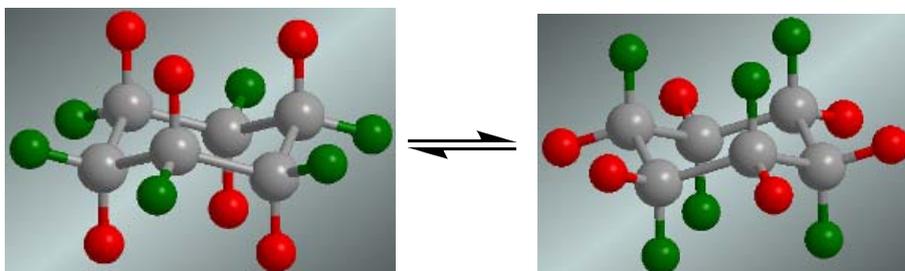


La conformación de twist tiene menos energía que el bote ya que evita la tensión transanular.

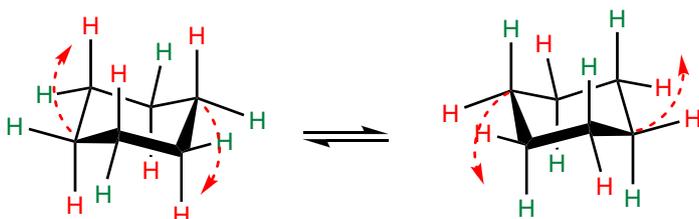


8. EQUILIBRIO CONFORMACIONAL EN EL CICLOHEXANO

El ciclohexano presenta un equilibrio conformacional en el que los hidrógenos axiales, en rojo, pasan a la posición ecuatorial. Los hidrógenos ecuatoriales, en verde, pasan a su vez a la posición axial.

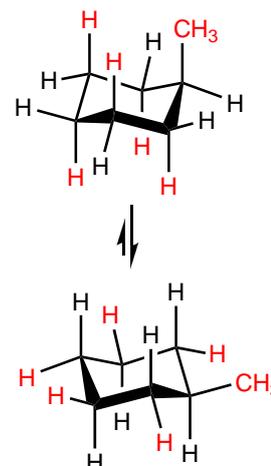


En ausencia de sustituyentes ambas conformaciones tienen la misma probabilidad de existir y el equilibrio conformacional no se encuentra desplazado.

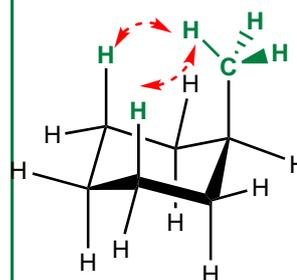


Observe las flechas rojas para comprender como tiene lugar el paso de una conformación a otra.

Equilibrio conformacional



Interacción 1,3-diaxial



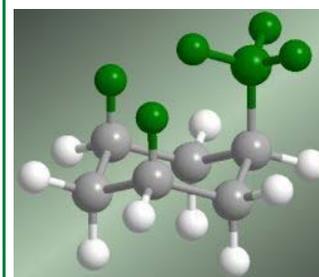
El metilo sufre repulsiones con los hidrógenos situados en posición 3. Estos hidrógenos son axiales.

9. CICLOHEXANOS SUSTITUIDOS: INTERACCIÓN 1,3-DIAXIAL

Interacción 1,3-diaxial

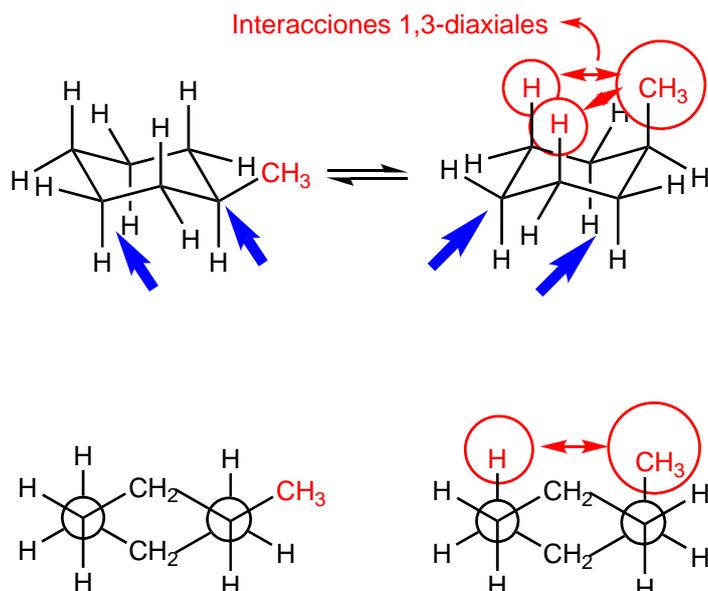
En el siguiente modelo se puede apreciar que en el conformero ecuatorial el grupo metilo se encuentra alejado del resto de grupos. Por el contrario en el conformero axial dicho grupo metilo se encuentra enfrentado a los hidrógenos axiales que están situados en posición 3 respecto a él. Esta proximidad espacial provoca una repulsión estérica, denominada interacción 1,3-diaxial.

Interacción 1,3-diaxial

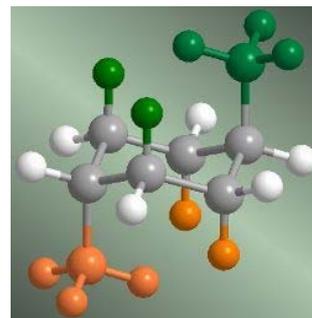


La repulsión entre el metilo y los hidrógenos (en verde) se denomina interacción 1,3-diaxial.



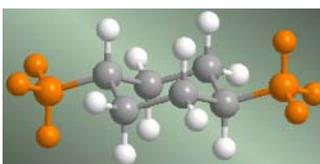


Conformación diaxial



Conformación diaxial del 1,4-dimetilciclohexano, donde pueden observarse las interacciones entre metilos e hidrógenos.

Conformación diecuatorial

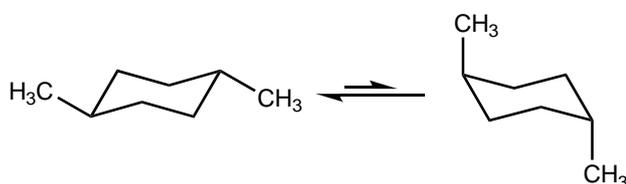


trans-1,4-dimetilciclohexano diecuatorial

Los grupos metilo situados en posición ecuatorial, en naranja, están libres de interacciones diaxiales. Esta conformación es de mayor estabilidad que la diaxial.

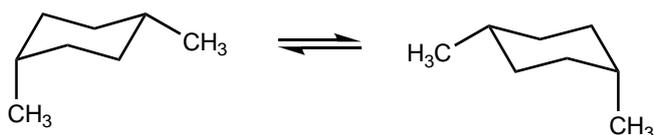
Equilibrio en el *trans*-1,4-dimetilciclohexano

Las interacciones 1,3-diaxiales hacen que los sustituyentes tiendan a situarse en posiciones ecuatoriales. Así en el *trans*-1,4-Dimetilciclohexano la conformación con los dos grupos metilo en ecuatorial es más estable que la silla que tiene los metilos axiales, esto produce un desplazamiento del equilibrio conformacional hacia la izquierda.



Equilibrio en el *cis*-1,4-dimetilciclohexano

En el *cis*-1,4-Dimetilciclohexano ambas conformaciones tienen la misma estabilidad ya que tienen un metilo axial y otro ecuatorial, por lo que poseen la misma energía y no hay desplazamiento del equilibrio.



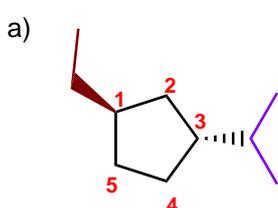
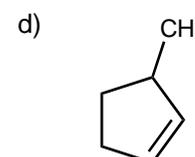
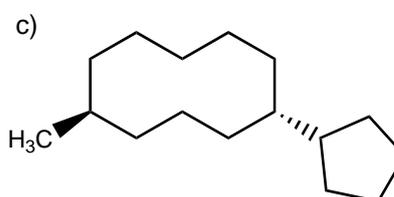
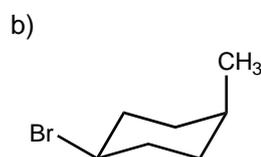
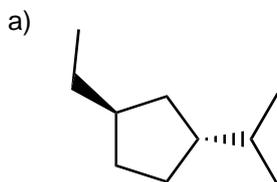
Notación *cis/trans*

Un ciclohexano *cis* es aquel en el que ambos sustituyentes van orientados hacia la misma cara del anillo independientemente de la conformación. Son *trans*, cuando los sustituyentes están en caras opuestas del anillo.



10. PROBLEMAS SOBRE CICLOALCANOS

PROBLEMA 1. Nombrar las siguientes moléculas según las normas de nomenclatura IUPAC.



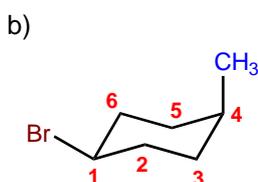
Cadena principal: ciclo de 5 miembros (ciclopentano).

Numeración: localizador 1 al etilo (va antes alfabéticamente).

Sustituyentes: etilo en 1; isopropilo en 3.

Nombre: *trans*-1-Etil-3-isopropilciclopentano.

Nota: la partícula trans indica que los sustituyentes van a lados opuestos



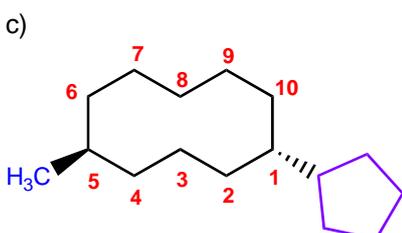
Cadena principal: ciclo de 6 miembros (ciclohexano).

Numeración: localizador 1 al bromo (va antes alfabéticamente).

Sustituyentes: bromo en 1; metilo en 4.

Nombre: *cis*-1-Bromo-4-metilciclohexano.

Nota: la partícula cis indica que los sustituyentes van al mismo lado.



Cadena principal: ciclo de 10 miembros (ciclododecano).

Numeración: localizador 1 al ciclopentilo (va antes alfabéticamente).

Sustituyentes: ciclopentilo en 1 y metilo en 5.

Nombre: *trans*-1-Ciclopentil-5-metilciclododecano.



Cadena principal: ciclo de 5 miembros (ciclopenteno).

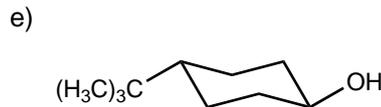
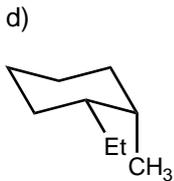
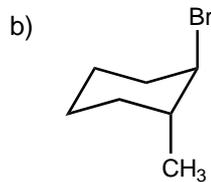
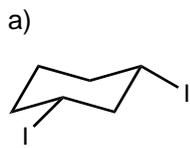
Numeración: localizador 1 al doble enlace. La numeración prosigue para otorgar el menor localizador al metilo.

Sustituyentes: metilo en posición 3.

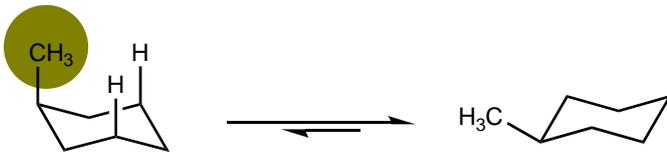
Nombre: 3-Metilciclopenteno.



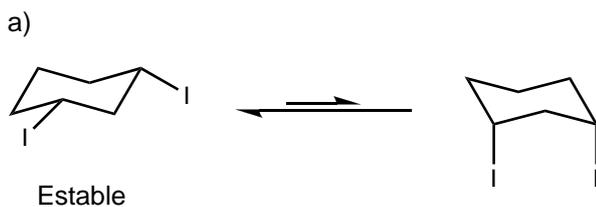
PROBLEMA 2. Para cada uno de los siguientes derivados del ciclohexano, indicar si se trata de un estereoisómero cis o trans y si se halla en su conformación más estable (en caso contrario dibujar la más estable).



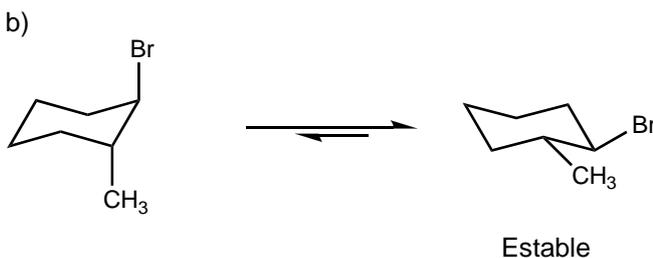
Las interacciones 1,3-diaxiales, debidas a grupos situados en posición axial, desestabilizan las conformaciones del ciclohexano.



El -CH₃ en axial presenta repulsiones con los hidrógenos situados en posición 3. Estas interacciones hacen que el equilibrio conformacional se desplace hacia la conformación de deja el metilo en ecuatorial.

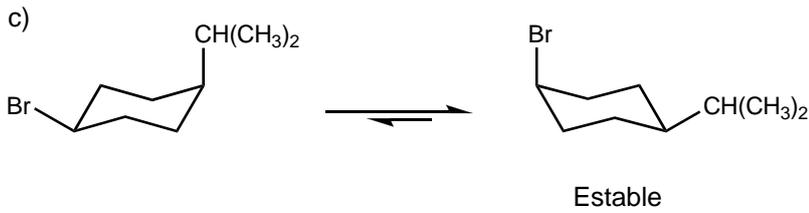


Ciclohexano cis, por tener los yodos hacia el mismo lado. La conformación que tiene ambos yodos en ecuatorial es más estable.

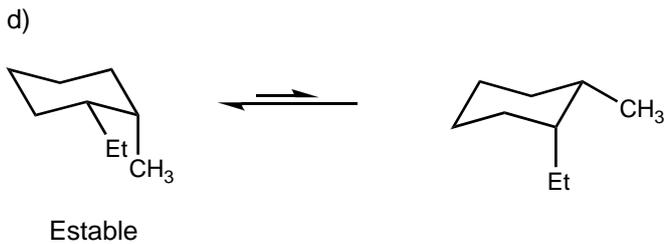


Ciclohexano trans, los sustituyentes van orientados a lados opuestos del ciclo.

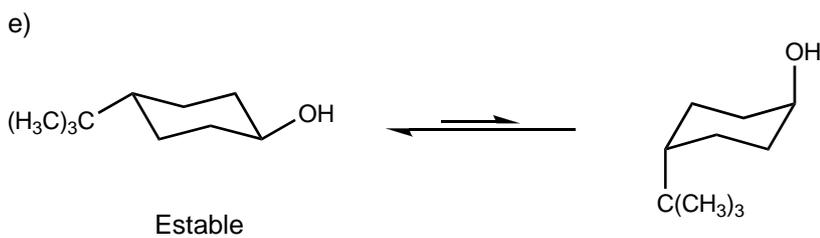




Ciclohexano cis, por tener los dos sustituyentes al mismo lado. La conformación más estable es la que deja el grupo voluminoso (isopropilo) en ecuatorial.



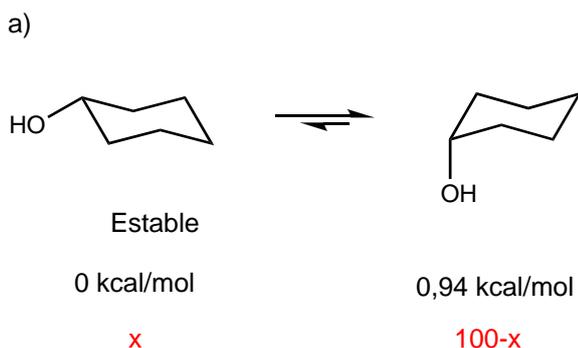
Ciclohexano cis. La conformación más estable es la que tiene el etilo (grupo mas voluminoso) en ecuatorial.



Ciclohexano trans. La conformación con los sustituyentes en ecuatorial es la de mayor estabilidad.

PROBLEMA 3. Dibujar las conformaciones de silla de los siguientes ciclohexanos sustituidos, indicando cuál es más estable. Estimar la diferencia entre las dos conformaciones y calcular la proporción relativa entre ambas a 300K.

a) Ciclohexanol; b) *trans*-3-Metilciclohexanol; c) *trans*-1-*tert*-Butil-4-clorociclohexano.



El grupo hidroxilo en posición axial presenta una repulsión con los hidrógenos axiales, situados en posición 3, de 0,94 kcal/mol. La diferencia de energía entre ambas conformaciones viene dada por:

$$\Delta G = 0,94 - 0 = 0,94 \text{ kcal/mol}$$

La proporción relativa entre ambas conformaciones viene dada por la constante del equilibrio conformacional.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \Longrightarrow \quad k = \exp(-\Delta G/RT) \quad \Longrightarrow \quad k = \exp(-940/1,98 \times 300) = 0,20$$

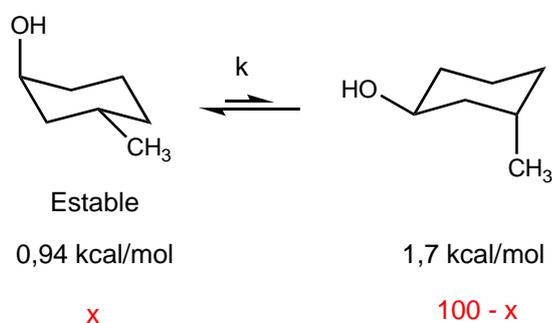
La constante de equilibrio es inferior a 1, como corresponde a un equilibrio desplazado hacia la izquierda.

Considerando 100 moléculas de ciclohexanol, x se encuentran en la conformación ecuatorial y $100-x$ en la conformación axial. Planteando la constante de equilibrio como cociente de concentraciones de productos entre reactivos se obtiene:

$$k = (100-x)/x = 0,20 \quad \Longrightarrow \quad x = 83,3 \%$$

El 83% de las moléculas de ciclohexanol se encuentran en la conformación ecuatorial y sólo el 16.7% están en la conformación axial.

b)



$$\Delta G = 1,7 - 0,94 = 0,76 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G = -RT \ln k \quad \Longrightarrow \quad k = \exp(-\Delta G/RT) = \exp(-760 / 1,98 \times 300) = 0,27$$

$$k = (100-x)/x = 0,27 \quad \Longrightarrow \quad x = 100 / 1,27 = 78,7 \%$$

c) Se resuelve de modo análogo a los apartados a) y b)

