

# **TEMA 7**

## **ESTEREOQUIMICA I**

1. Concepto de estereoquímica.
2. Isomería conformacional.
3. Conformaciones y estabilidades de los cicloalcanos.

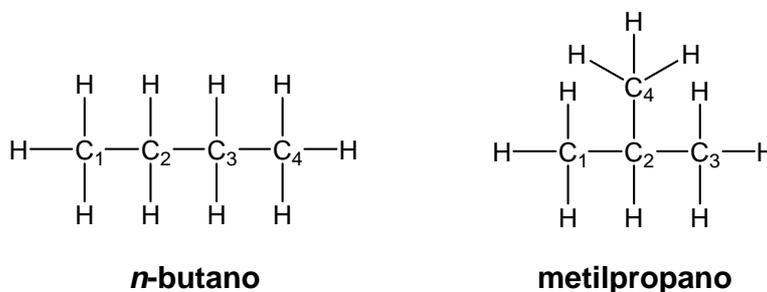
## TEMA 7. ESTEREOQUIMICA I.

1. Concepto de estereoquímica. 2. Isomería conformacional. 3. Conformaciones y estabilidades de los cicloalcanos.

### 1. Concepto de estereoquímica.

Dos compuestos con igual fórmula molecular pero con propiedades físicas y/o químicas diferentes se denominan isómeros. La palabra isómero se emplea, a modo de término general, para designar aquellos compuestos que están relacionados entre sí de alguna de las siguientes formas: como isómeros estructurales o como estereoisómeros.

Los **isómeros constitucionales o estructurales** son los que difieren en el orden en el que se enlazan los átomos en la molécula. 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.



Los **Estereoisómeros** se definen como isómeros que tienen la misma secuencia de átomos enlazados covalentemente, pero con distinta orientación espacial. Hay dos clases de estereoisómeros:

a) **Isómeros conformacionales o confórmeros**, que son aquellos que se interconvierten rápidamente a temperatura ambiente mediante rotaciones sobre enlaces sencillos. Esta clase de isómeros no pueden separarse.

b) **Isómeros configuracionales**, que no pueden interconvertirse y, por tanto, pueden separarse. Hay dos clases de isómeros configuracionales:

b.1) Los que se originan por la distinta orientación espacial de átomos o grupo de átomos alrededor de un enlace doble y que se denominan **isómeros geométricos**.

b.2) Los que se originan por la distinta orientación espacial de átomos o grupos de átomos alrededor de un carbono tetraédrico (hibridación  $sp^3$ ). Esta clase de estereoisómero abarca a dos tipos de **isómeros configuracionales**:

Los **enantiómeros** que se relacionan entre sí por ser imágenes especulares no superponibles.

Los **diastereoisómeros o diastereómeros**, isómeros configuracionales que no son imagen especular uno del otro.

## 2. Isomería conformacional.

### a) Isomería conformacional en compuestos acíclicos.

En la figura 1 se representa la molécula de metano mediante un sistema que da una idea de la forma tridimensional de este compuesto. Como se puede apreciar los cuatro enlaces covalentes C-H se dibujan de tres formas diferentes. Los dos enlaces covalentes C-H, dibujados en trazo simple, están contenidos en el plano del papel, mientras que el enlace C-H, dibujado en trazo grueso en forma de cuña se *dirige* hacia el observador. El cuarto enlace C-H está dibujado mediante una línea a trazos, y también en forma de cuña, y esta forma de representar el enlace significa que este enlace se *aleja* del observador.

### Representación tridimensional de la molécula de metano

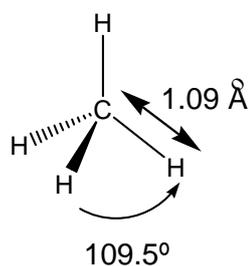


figura 1

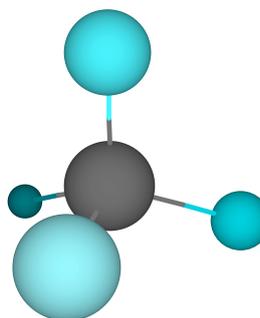


figura 2

En la figura 2 se ha representado la molécula de metano en un modelo de varillas y bolas. Se puede apreciar cómo el átomo de hidrógeno que está más cerca del observador, el enlazado en la figura 1 con el trazo grueso en forma de cuña, presenta un mayor volumen que el resto de los átomos de hidrógeno. El átomo de

hidrógeno más pequeño en la figura 2 se corresponde con el átomo de hidrógeno de la figura 1, que está enlazado con la línea a trazos (se aleja del observador). El tamaño diferente de los átomos de hidrógeno en la figura 2 representa una visión real de esta molécula.

¡Atención: no es que los átomos de hidrógeno sean de tamaño diferente, sino que al ser del mismo tamaño el que está más cerca del observador se ve más voluminoso que los que están más alejados debido al efecto de la perspectiva!

El siguiente hidrocarburo en complejidad, después del metano, es el etano cuya fórmula molecular es  $C_2H_6$ . Los dos grupos  $CH_3$  unidos por el enlace C-C, y que constituyen la molécula de etano, se denominan grupos metilo. En la figura 3 se dibuja la molécula de etano en la representación aplastada. Mientras que la figura 4 es una representación más real, con enlaces gruesos en forma de cuña que se acercan al observador, y enlaces a trazos que se alejan del observador, y que ponen de manifiesto la forma tridimensional del etano.

### Diferentes representaciones de la molécula de etano

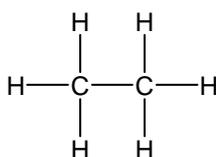


figura 3

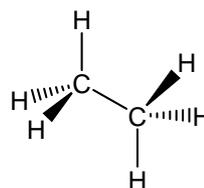


figura 4

Si se observase la representación del etano de la figura 4 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, tapanía (eclipsaría) al otro átomo de carbono pero ninguno de los hidrógenos del grupo metilo ( $CH_3$ ) más cercano al observador tapanía a los hidrógenos del grupo metilo más alejado. Esta forma de ver la molécula de etano se dibuja en la figura 5. 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. En las figuras 6 y 7 se dibujan las disposiciones de las figuras 4 y 5, respectivamente, pero mediante el modelo de varillas y bolas.

### Conformación alternada del etano

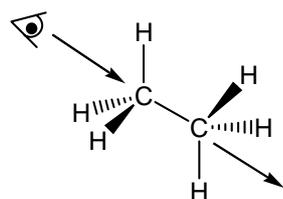


figura 4

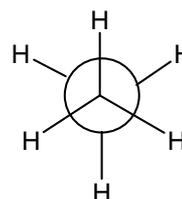


figura 5

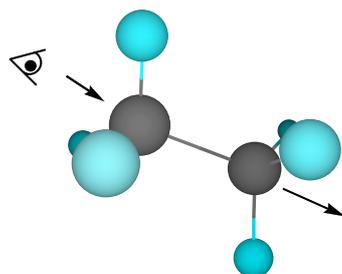


figura 6

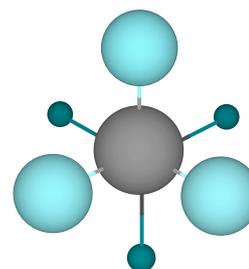
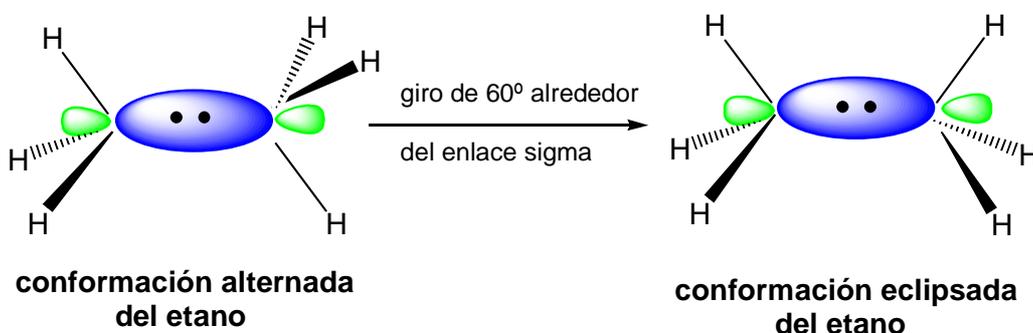


figura 7

Una característica del etano es que los dos grupos que constituyen su estructura no están fijos 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  $\sigma$  es capaz de mantener el solapamiento lineal  $sp^3-sp^3$  a pesar del giro relativo de los dos grupos metilo. 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**.



En las figuras 8, 9 y 10 se representa la conformación eclipsada del etano de tres formas diferentes.

### Conformación eclipsada del etano

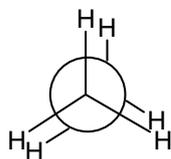


figura 8

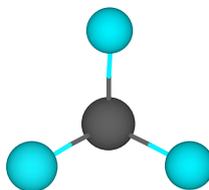


figura 9

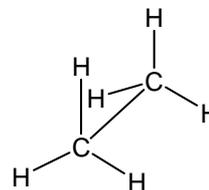


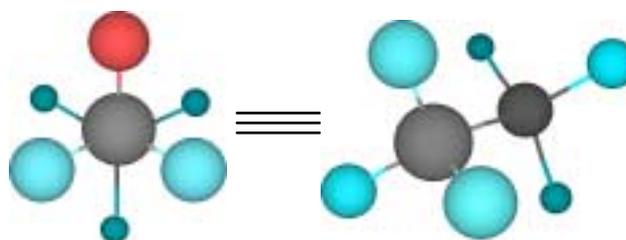
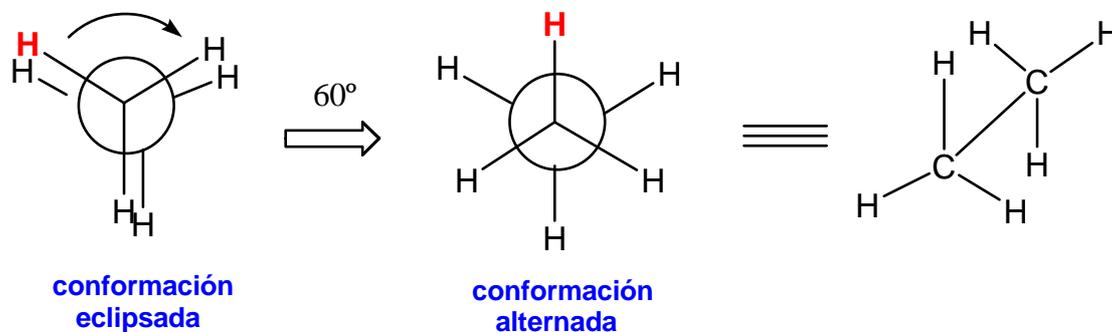
figura 10

Aunque estrictamente los átomos del grupo metilo posterior no se ven en la conformación eclipsada, en la figura 8 se han dibujado los tres átomos de hidrógeno del grupo metilo posterior para poner de manifiesto su posición. De hecho, en el modelo de varillas y bolas de la figura 9 no se ve ninguno de los cuatro átomos de carbono que constituyen el grupo metilo posterior porque están perfectamente tapados por el átomo de carbono y los tres átomos de hidrógeno del grupo metilo anterior. Por último, la figura 10 es otra representación de la conformación eclipsada del etano. Aunque en esta figura todos los enlaces están dibujados con trazo simple no todos los átomos están situados en el plano del papel. En realidad el dibujo se tiene que ver imaginando que el enlace C-C se aleja del observador y por tanto el segundo grupo metilo está en un plano más profundo en relación con el primero.

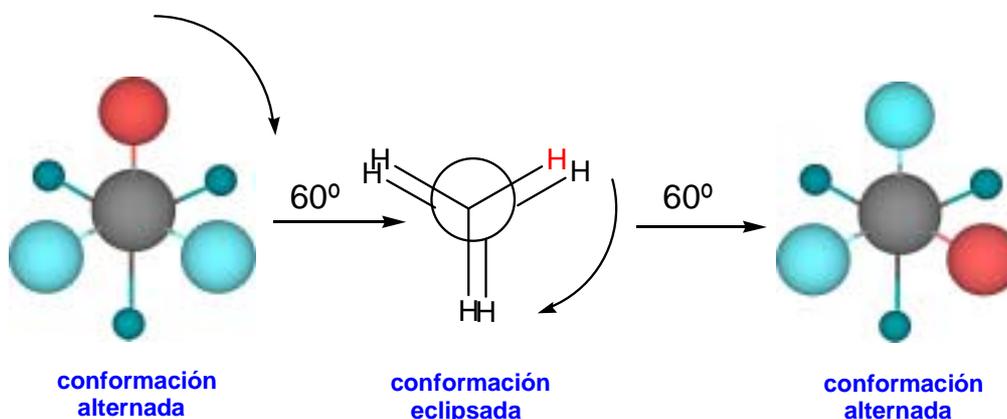
La representación de la molécula de metano, tal y como aparece en las figuras 5 y 8, se denomina representación de **Newman**. Esta forma de representar las moléculas orgánicas implica la visión de la molécula desde el extremo del eje de un enlace C-C. El átomo de carbono que queda más próximo al observador se representa por un punto central del que emergen los enlaces restantes. El átomo de carbono posterior se representa por un círculo.

La representación de la molécula de etano, tal y como aparece en la figura 10, se denomina representación de **caballete o en perspectiva**. Esta forma de representar las moléculas orgánicas 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.

Para pasar de la conformación eclipsada del etano a la alternada es necesario girar  $60^\circ$  uno de los dos átomos de carbono de manera que este giro se realice a lo largo del enlace C-C.



En la siguiente figura se representa el paso de una conformación alternada del etano a otra conformación alternada.



La estructura de la izquierda de la figura anterior es una representación, en el modelo de varillas y bolas, de una conformación alternada del etano. Para situar la posición relativa de los diferentes átomos de hidrógeno se ha coloreado uno de ellos de rojo y así poderlo distinguir del resto de átomos. Al mover  $60^\circ$  la conformación, en la dirección que se indica en la figura, ésta pasa de alternada a eclipsada. Un nuevo giro de  $60^\circ$  convierte a la conformación eclipsada en una alternada. Al terminar el viaje, con un giro total de  $120^\circ$ , se pasa de una conformación alternada a otra

alternada, totalmente indistinguibles a no ser porque la coloración en rojo de uno de los átomos de hidrógeno pone de manifiesto el movimiento global del grupo metilo con respecto de la conformación alternada de partida.

A temperatura ambiente la molécula de etano está haciendo continuamente este *viaje* alternada-eclipsada-alternada. La conformación alternada del etano es más estable que la eclipsada tal y como se indica gráficamente a continuación:



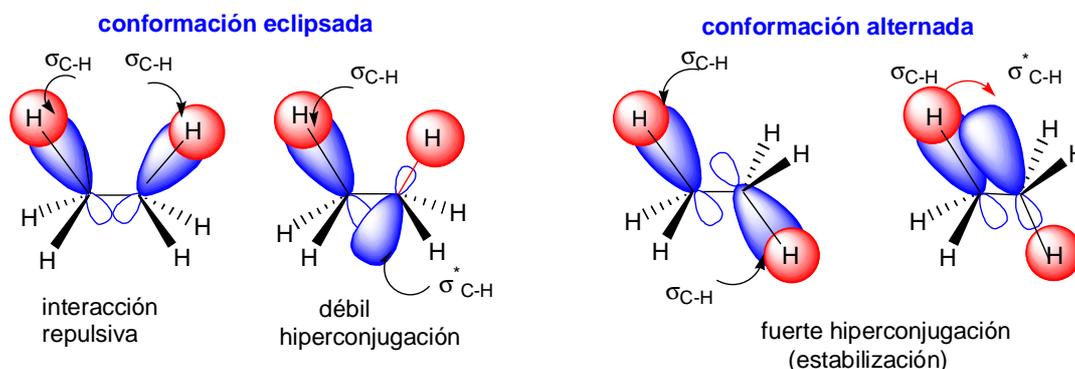
Una forma de explicar la mayor estabilidad de la conformación alternada con respecto a la eclipsada es suponer que a medida que los átomos de hidrógeno van acercándose, desde la posición alternada a la eclipsada, sus nubes electrónicas van aproximándose y la energía del sistema empieza a aumentar hasta 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*je 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.

En la gráfica anterior se esquematizan las relaciones energéticas que existen entre las conformaciones alternadas y las conformaciones eclipsadas que, como se puede apreciar, están situadas en el máximo de energía debido a la **compresión estérica** entre las nubes electrónicas de los átomos que están eclipsados.

Muy recientemente se ha demostrado que la mayor estabilidad de la conformación alternada del etano se debe a un efecto de hiperconjugación (ver tema

9), mas que a un efecto estérico. En la conformación alternada se produce una transferencia de densidad electrónica desde el orbital  $\sigma$  C-H al orbital vacío  $\sigma^*$  C-H del enlace contiguo (ver Esquema 2), y en esta conformación se consigue una óptima estabilización por deslocalización interna de la densidad electrónica

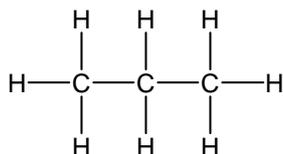
### Efecto de hiperconjugación en la conformación alternada del etano



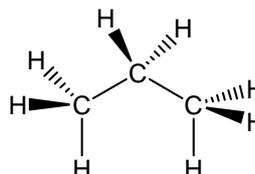
**Esquema 2**

Después del etano el siguiente hidrocarburo en complejidad creciente es el propano, cuya fórmula molecular es  $C_3H_8$ . Las representaciones estructurales de este compuesto son las que se indican en las figuras 11 (representación aplastada) y 12 (representación tridimensional).

### Representaciones de la molécula de propano



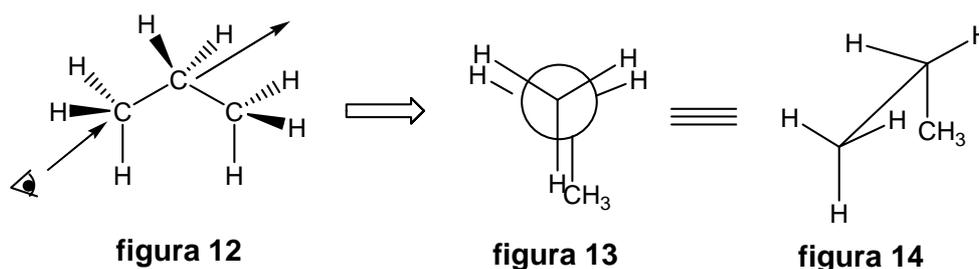
**figura 11**



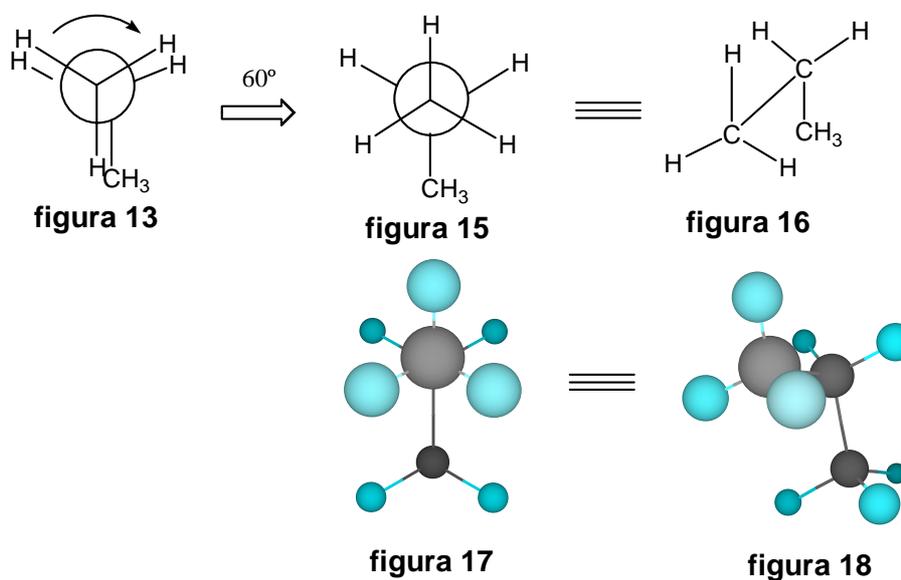
**figura 12**

Si se mirase la molécula de propano a lo largo de uno de los enlaces C-C de la figura 12 se vería una disposición espacial eclipsada de los átomos de hidrógeno y del grupo metilo, tal y como se representa en las figuras 13 y 14.

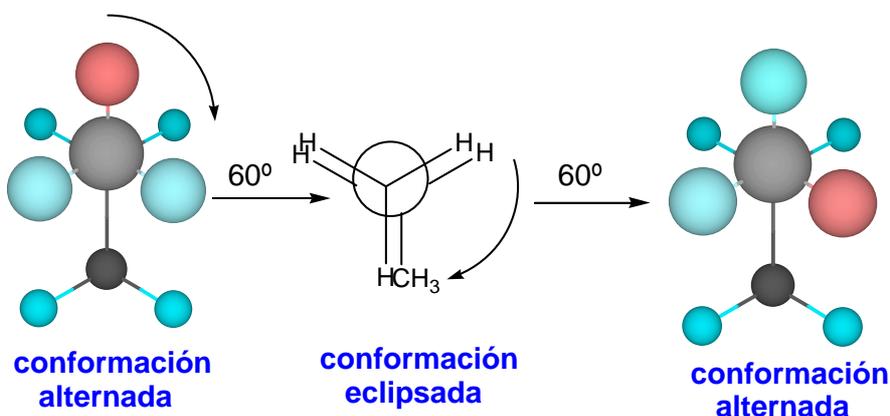
### Conformación eclipsada del propano



Girando  $60^\circ$  el grupo CH<sub>3</sub> se pasa desde la conformación eclipsada a la conformación alternada del propano. Las figuras 15 y 16 son dos representaciones de esta conformación alternada. Las figuras 17 y 18 son la representación, en el modelo de varillas y bolas, de las conformaciones alternadas 15 y 16, respectivamente.



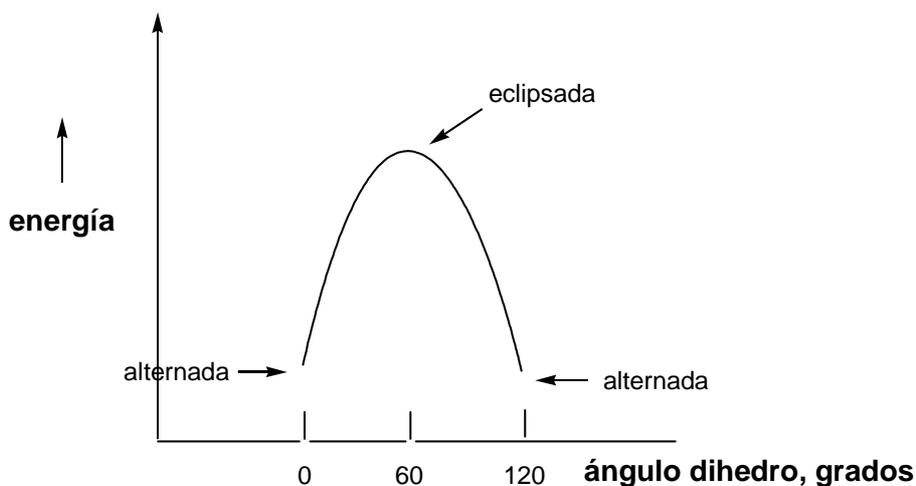
En la siguiente figura se representa el paso de una conformación alternada del propano a otra conformación alternada.



La estructura de la izquierda de la figura anterior es una representación, en el modelo de varillas y bolas, de una conformación alternada del propano. Para situar la posición relativa de los diferentes átomos de hidrógeno se ha coloreado uno de ellos de rojo y así poderlo distinguir del resto de átomos. Al mover  $60^\circ$  la conformación, en la dirección que se indica en la figura, ésta pasa de alternada a eclipsada. Un nuevo giro de  $60^\circ$  convierte a la conformación eclipsada en una alternada. Al terminar el *viaje*, con un giro total de  $120^\circ$ , se pasa de una conformación alternada a otra alternada, totalmente indistinguibles a no ser porque la coloración en rojo de uno de los átomos de hidrógeno pone de manifiesto el movimiento global del grupo metilo con respecto de la conformación alternada de partida.

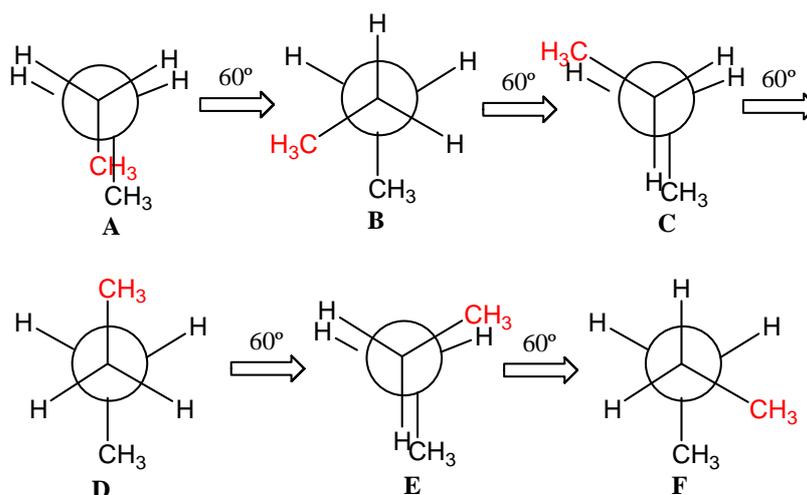
A temperatura ambiente la molécula de propano está haciendo continuamente este *viaje* alternada-eclipsada-alternada. La conformación alternada del propano es más estable que la eclipsada del propano tal y como se indica gráficamente a continuación:

### Relaciones energéticas entre las conformaciones del propano



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  $C_2-C_3$ .

### Conformaciones del butano



Como se observa en la figura anterior, las conformaciones A, C y E son eclipsadas y las B, D y F 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  $90^\circ$ .

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

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 acuerdo con esta nomenclatura los confórmeros del butano se denominarían del siguiente modo:

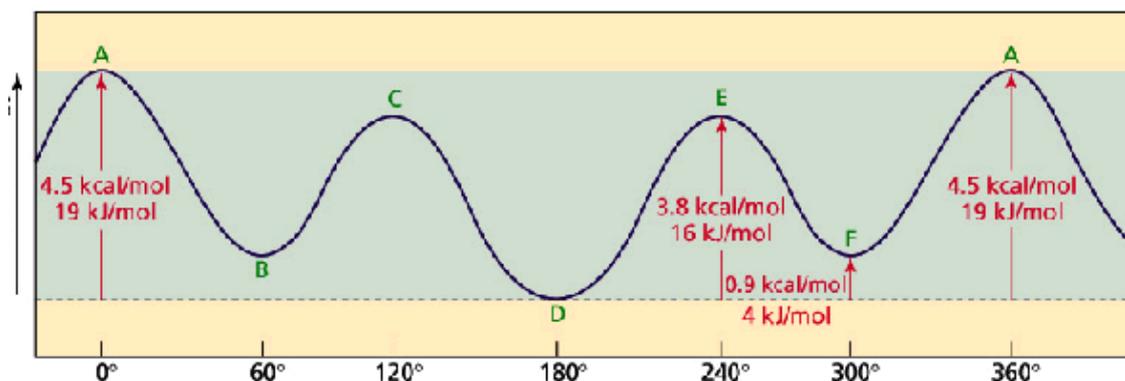
Conformación **D** = Conformación **antiperiplanar** (o *alternada anti*).

Conformaciones **B** y **F** = Conformaciones **sinclinales** (o *alternada gauche*).

Conformaciones **C** y **E** = Conformaciones **anticlinales** (o *eclipsada gauche*).

Conformación **A** = 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 **D**, *alternada anti* o *antiperiplanar*, y la de mayor energía es la conformación **A** (*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*.

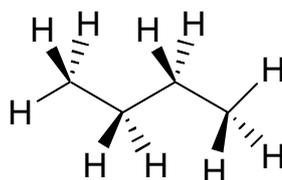
La tensión estérica es muy importante a medida que se acercan los dos metilos e incluso se nota en las conformaciones *alternadas gauche* donde no existe tensión torsional por ser conformaciones alternadas. Debido a esta tensión estérica existe una diferencia energética de 4 kJ/mol (0.9 kcal/mol) entre 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 (ver más adelante), 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 conformeros en rápida interconversión. Estos conformeros son inseparables. El número de moléculas con una determinada conformación en un momento dado depende de la estabilidad de los conformeros, 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. La preferencia por la conformación alternada es la que hace que se representen las moléculas en zig-zag.

### Conformación alternada zig-zag del butano



### 3. Conformaciones y estabilidades de los cicloalcanos.

El ciclopropano, que sólo contiene tres átomos de carbono, debe tener la forma de un triángulo equilátero y por tanto con ángulos de enlace carbono-carbono de  $60^\circ$ . El ciclobutano, que geoméricamente es un cuadrado, debe tener ángulos de enlace de  $90^\circ$ . En el ciclopentano se sabe que los ángulos de enlace carbono-carbono son de  $108^\circ$  y en el ciclohexano de  $109^\circ$ .

Adolf von Baeyer propuso, en 1885, que los cicloalcanos cuyo ángulo de enlace difería del ángulo de enlace ideal de  $109^\circ$ , deberían estar tensionados y, por tanto, serían más inestables que aquellos cicloalcanos cuyos ángulos de enlace fuesen iguales o muy próximos a  $109^\circ$ . De acuerdo con esta teoría, el ciclopropano tendría una **tensión angular** que se podría cuantificar como la diferencia entre el ángulo tetraédrico de  $109^\circ$  y su ángulo de enlace carbono-carbono, que es de  $60^\circ$ .

$$\text{Tensión angular del ciclopropano } 109^\circ - 60^\circ = 49^\circ$$

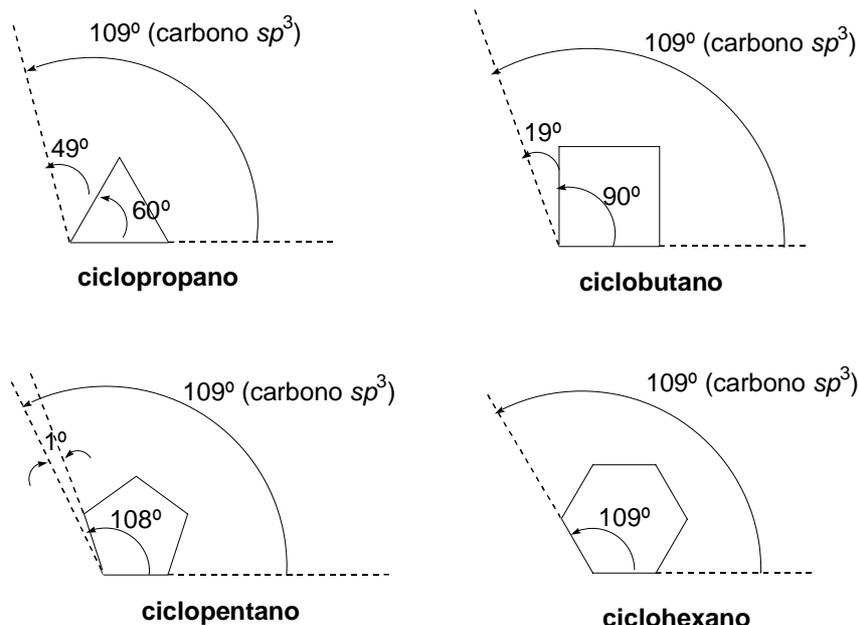
De la misma forma se pueden calcular las tensiones angulares del ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano:

$$\text{Tensión angular del ciclobutano } 109^\circ - 90^\circ = 19^\circ$$

$$\text{Tensión angular del ciclopentano } 109^\circ - 108^\circ = 1^\circ$$

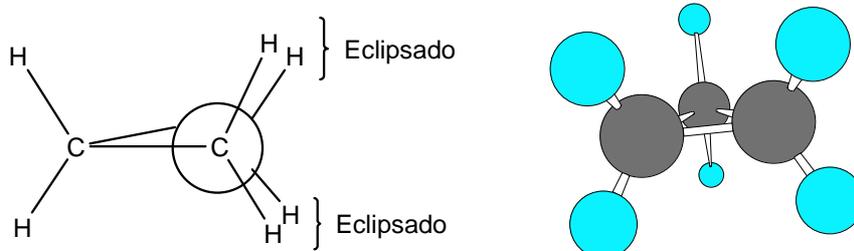
$$\text{Tensión angular del ciclohexano } 109^\circ - 109^\circ = 0^\circ$$

En la siguiente figura se esquematiza de modo gráfico las tensiones angulares de los cuatro cicloalcanos anteriores:



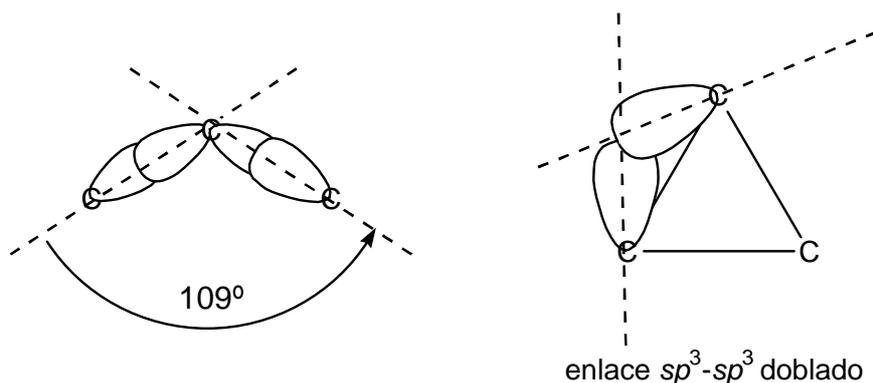
Cuando Baeyer propuso su teoría de la tensión angular asumió que los cicloalcanos eran compuestos planos, lo cual sólo es cierto en el caso del ciclopropano. Además de la tensión angular, o tensión de Baeyer, hay otros factores que influyen también en el grado de inestabilidad de un cicloalcano. Se acaba de ver que los hidrocarburos acíclicos son más estables en las conformaciones alternadas que en las conformaciones eclipsadas. Esta diferencia de estabilidad entre conformaciones alternadas y eclipsadas se conoce como **tensión torsional**. En el ciclopropano, además de la tensión angular debe existir una considerable tensión torsional porque los enlaces C-H están eclipsados. En cicloalcanos de mayor tamaño de anillo la tensión torsional puede disminuir si el ciclo adopta una conformación plegada, no plana.

### Conformación del ciclopropano





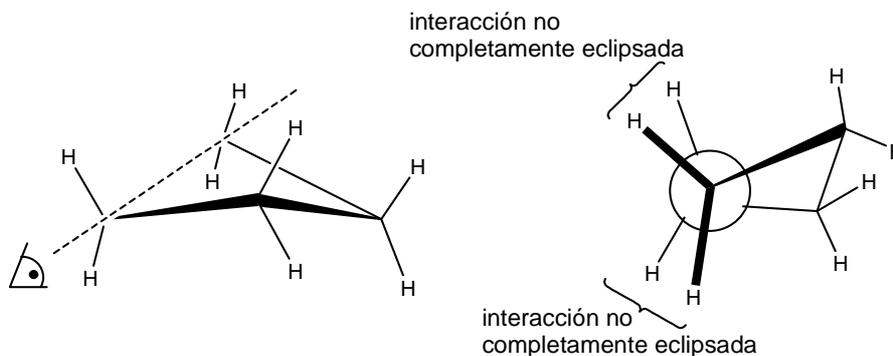
La respuesta es que los enlaces carbono-carbono del ciclopropano están doblados. En un alcano sin tensión el máximo solapamiento orbitalico se consigue cuando los dos átomos que se van a enlazar solapan sus orbitales frontalmente. En el ciclopropano los orbitales  $sp^3$  no pueden solaparse de manera frontal y su solapamiento, que se produce de manera tangencial, es mucho menos profundo que el que se produce en los alcanos sin tensión. El resultado es que los enlaces del ciclopropano son mucho más débiles y más reactivos que los de los alcanos típicos.



### Conformaciones del ciclobutano y del ciclopentano.

El ciclobutano tiene menor tensión angular que el ciclopropano, porque los ángulos de enlace carbono-carbono son de  $90^\circ$ , y por tanto están más próximos al ángulo de enlace ideal de  $109^\circ$ . Sin embargo, si el ciclobutano fuese plano tendría más tensión torsional que el ciclopropano al tener ocho interacciones eclipsadas H-H, por tan sólo seis del ciclopropano. En realidad, el ciclobutano no es completamente plano sino que está ligeramente doblado, de manera que uno de sus cuatro átomos de carbono se sitúa unos  $25^\circ$  por encima del plano en el que están colocados los otros tres. Este doblamiento provoca un ligero aumento de la tensión angular que queda compensada por una disminución de la tensión torsional.

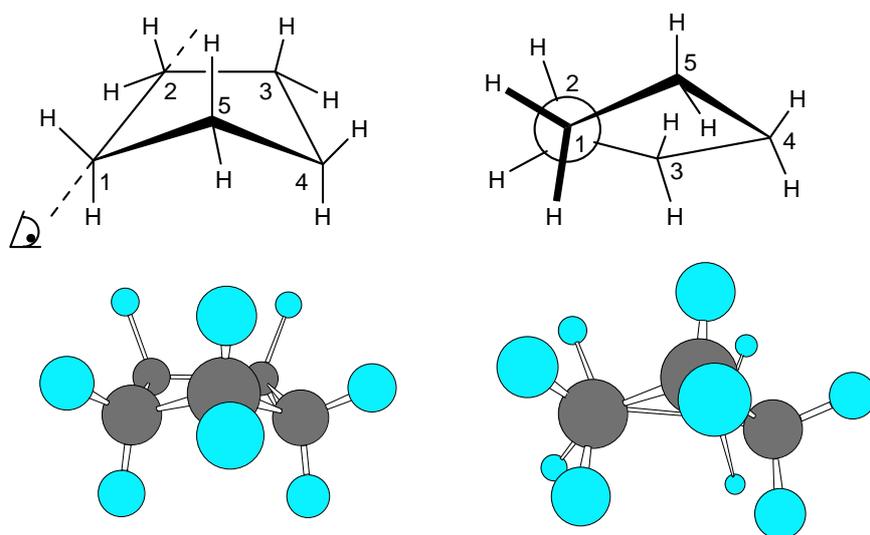
### Conformación del ciclobutano



Según la teoría de Baeyer, el ciclopentano estaría prácticamente ausente de tensión angular, porque sus ángulos de enlace carbono-carbono son de  $108^\circ$ . Sin embargo, si el ciclopentano fuese plano tendría una elevada tensión torsional debido a que presentaría diez interacciones eclipsadas H-H. En realidad, el ciclopentano adquiere una conformación doblada que, aunque provoca un ligero aumento de la tensión angular, consigue disminuir la tensión torsional al evitar el eclipsamiento directo de los átomos de hidrógeno. Cuatro de los átomos de carbono que constituyen el anillo ciclopentánico se colocan en un mismo plano, situándose el quinto átomo de carbono por encima de este plano.

En la siguiente figura se indica la conformación que adopta el ciclopentano con los carbonos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  en un plano y el carbono  $C_5$  fuera del plano. En la proyección de Newman a lo largo del enlace  $C_1-C_2$  se observa cómo los enlaces C-H están casi alternados.

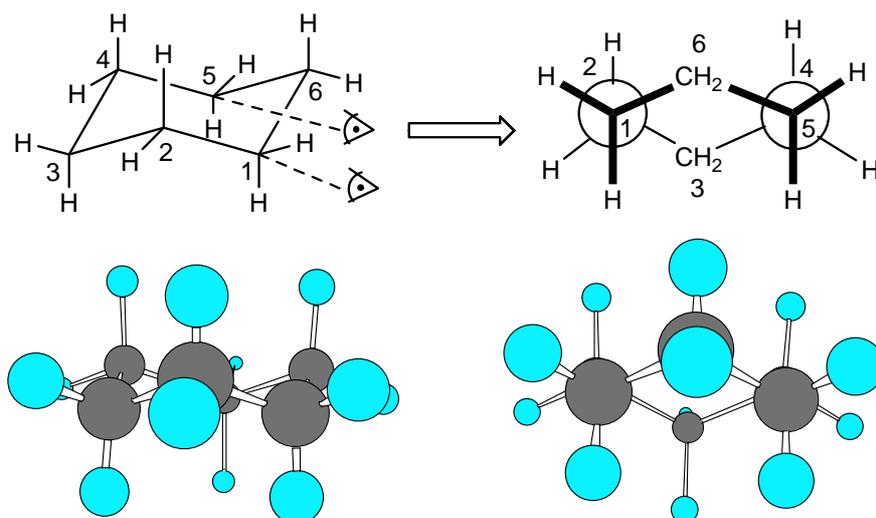
### Conformación del ciclopentano



### Conformaciones del ciclohexano.

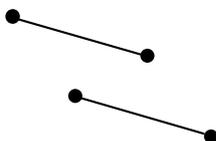
El ciclohexano es un hidrocarburo cíclico que no presenta tensión angular ni tampoco tensión torsional. La falta de tensión angular es fácil de explicar porque los ángulos de enlace carbono-carbono son de  $109^\circ$ . Sin embargo, si el ciclohexano fuese plano debería presentar una importante tensión 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. En la siguiente figura se indica la conformación de silla del ciclohexano, junto con una representación de Newman a lo largo de los enlaces  $C_1-C_2$  y  $C_4-C_5$ , y en la que se aprecia la posición alternada de los enlaces C-H.

### Conformación de silla del ciclohexano

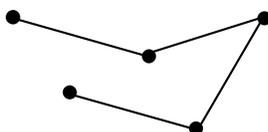


Para dibujar la conformación de silla del ciclohexano es conveniente seguir las siguientes reglas:

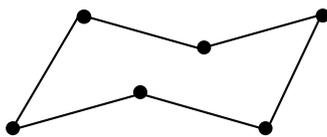
1º. Dibuje dos líneas paralelas inclinadas y ligeramente desplazadas una respecto de la otra. Estos cuatro átomos de carbono del anillo ciclohexánico estarán ocupando el mismo plano:



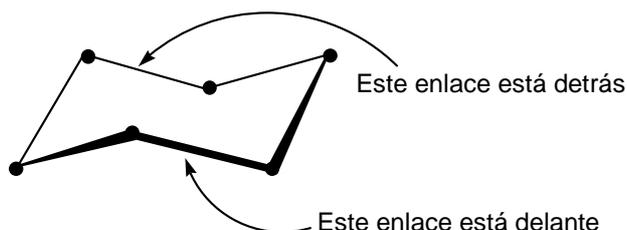
2º. Coloque un átomo de carbono a la derecha y por encima del plano en el que están los otros cuatro átomos de carbono y conéctelo con los dos átomos de carbono vecinales:



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 está detrás y por tanto más lejos del observador.

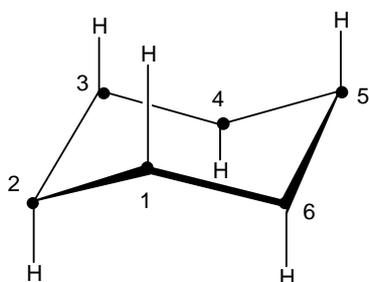


### Enlaces axiales y ecuatoriales en el ciclohexano.

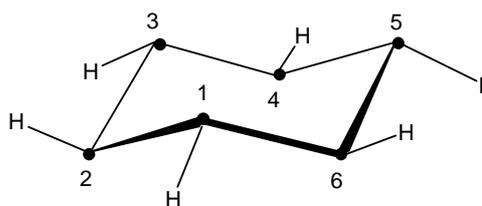
Una de las consecuencias de la conformación de silla del ciclohexano es que hay dos clases de posiciones en las cuales se colocan los enlaces C-H en el anillo, denominadas posición **axial** y posición **ecuatorial**. El ciclohexano en conformación de silla contiene seis hidrógenos colocados en posiciones 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 C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> colocan los hidrógenos en la posición axial, los carbonos C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub> los colocan en la posición ecuatorial, tal y como se aprecia en las siguientes figuras:



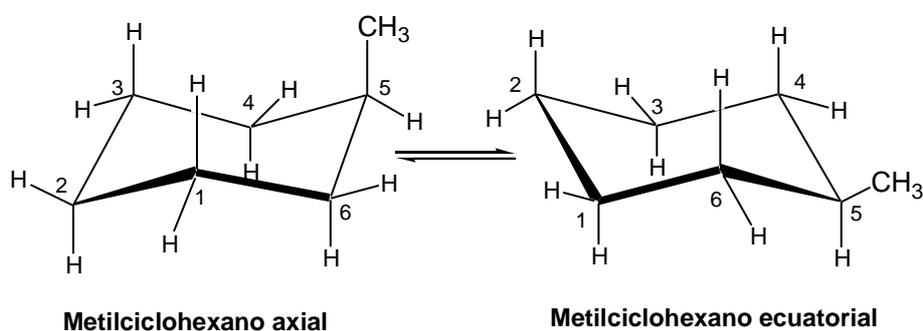
**Hidrógenos axiales**



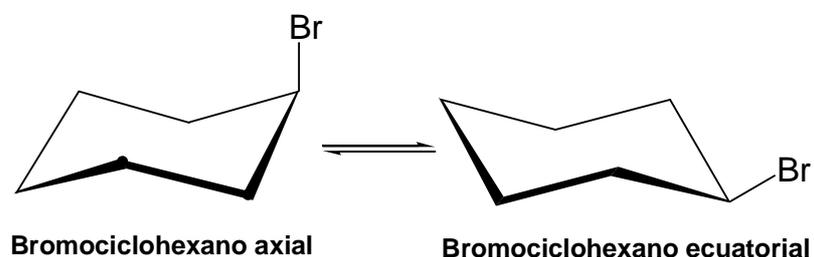
**Hidrógenos ecuatoriales**

### 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.



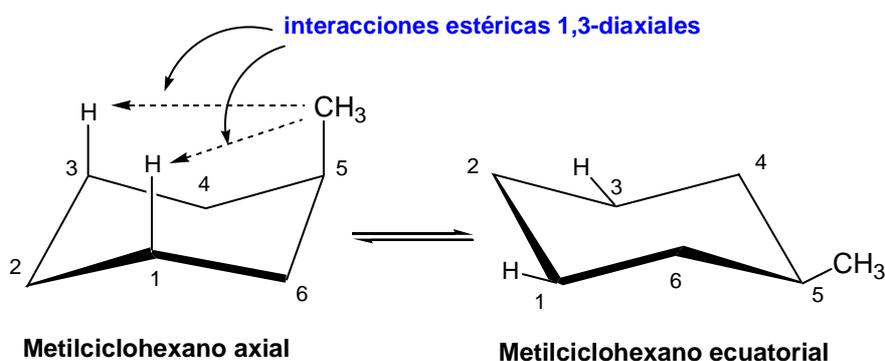
Las conformaciones de silla del ciclohexano se pueden interconvertir manteniendo los cuatro átomos de carbono centrales en su sitio y doblando los dos átomos de carbono de los extremos del anillo en direcciones opuestas. Por ejemplo, el bromociclohexano axial se interconvierte fácilmente, a temperatura ambiente, en bromociclohexano ecuatorial, porque la barrera de energía que tiene que superar esta interconversión silla-silla es de sólo 10.8 kcal/mol, de manera que lo que se observa es lo que parece ser una única estructura.



### Conformaciones de los compuestos ciclohexánicos monosustituídos.

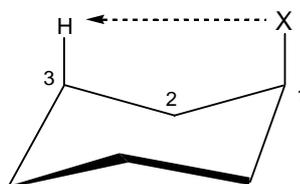
Aunque el anillo ciclohexánico se interconvierte rápidamente entre las dos conformaciones silla-silla, las dos conformeros de un anillo ciclohexánico monosustituído no son igual de estables. Por ejemplo, en el metilciclohexano el conformero ecuatorial es 1.8 kcal/mol más estable que el axial, e igual ocurre con otros compuestos ciclohexánicos monosustituídos. Por tanto, un compuesto ciclohexánico monosustituído es más estable en la conformación ecuatorial que en la axial.

La diferencia de energía entre los conformeros axial y ecuatorial es debido a la tensión estérica causada por las interacciones 1,3-diaxiales, lo que significa que el grupo metilo del metilciclohexano axial, situado por ejemplo en el carbono C<sub>5</sub>, está muy cerca de los átomos de hidrógeno axiales de los carbonos vecinales en C<sub>1</sub> y C<sub>3</sub>, y esta proximidad provoca una repulsión entre sus nubes electrónicas que desestabiliza la conformación:



Se ha calculado que el valor de cada una de las interacciones estéricas 1,3-diaxiales metilo-hidrógeno es del orden de 0.9 kcal/mol. Como hay un total de dos interacciones de este tipo en el metilciclohexano axial, la desestabilización de este compuesto, en relación con el metilciclohexano ecuatorial, es de  $0.9 \text{ kcal/mol} \times 2 = 1.8 \text{ kcal/mol}$ .

La energía de las interacciones 1,3-diaxiales 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. Esto se puede comprobar en la siguiente tabla, en la que se dan los valores de las interacciones 1,3-diaxiales de un átomo de hidrógeno con una serie de grupos funcionales.



<b>Interacción 1,3-diaxial X-H</b>		
<b>X</b>	<b>kcal /mol</b>	<b>kJ/mol</b>
-F	0.12	0.5
-Cl	0.25	1.0
-Br	0.25	1.0
-OH	0.5	2.1
-CH <sub>3</sub>	0.9	3.8
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.95	4.0
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.1	4.6
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.7	11.4
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.5	6.3
-COOH	0.7	2.9
-CN	0.1	0.4

En la tabla anterior se puede observar cómo la interacción estérica 1,3-diaxial aumenta en la serie  $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , lo que está en relación directa con el aumento del tamaño de estos grupos.

### **Conformaciones de los compuestos ciclohexánicos disustituídos.**

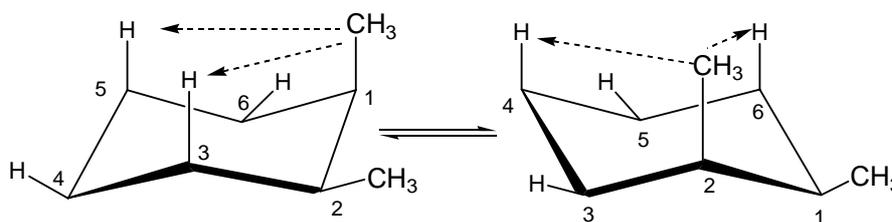
Como se acaba de explicar en el apartado anterior, el conformero más estable de un compuesto ciclohexánico monosustituído es el que coloca el sustituyente en la posición ecuatorial. En los compuestos ciclohexánicos disustituídos la situación es más compleja, ya que hay que analizar las dos conformaciones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

Uno de los compuestos ciclohexánicos disustituídos más simple, desde el punto de vista funcional, es el 1,2-dimetilciclohexano. Para este compuesto 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 C<sub>1</sub>, de manera que el otro grupo metilo en C<sub>2</sub> queda situado en la posición ecuatorial. En la conformación de silla alternativa, el grupo metilo en C<sub>1</sub> pasa a estar en posición ecuatorial y el grupo metilo en C<sub>2</sub> pasa a

colocarse en posición axial:

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



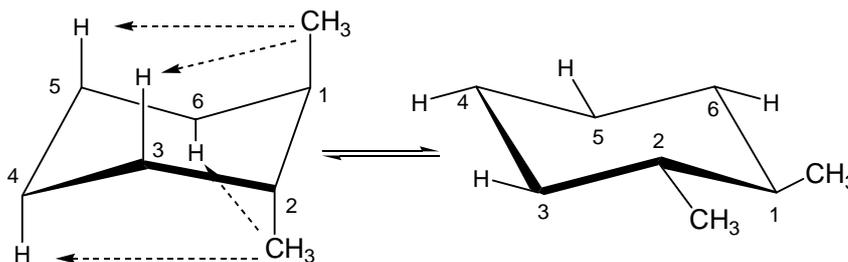
En la conformación de silla de la izquierda, el grupo metilo axial en  $C_1$  presenta dos interacciones 1,3-diaxiales desestabilizantes con los hidrógenos situados en  $C_3$  y  $C_5$ . El grupo metilo en  $C_2$ , que está situado en una posición ecuatorial, no presenta interacciones 1,3-diaxiales.

En la conformación de silla de la derecha, el grupo metilo de  $C_1$  pasa a ocupar una posición ecuatorial, y por tanto carece de interacciones estéricas 1,3-diaxiales. Sin embargo, el metilo en  $C_2$  ahora está colocado en posición axial y por tanto presenta interacciones 1,3-diaxiales con los átomos de hidrógeno situados en  $C_4$  y  $C_6$ . 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.

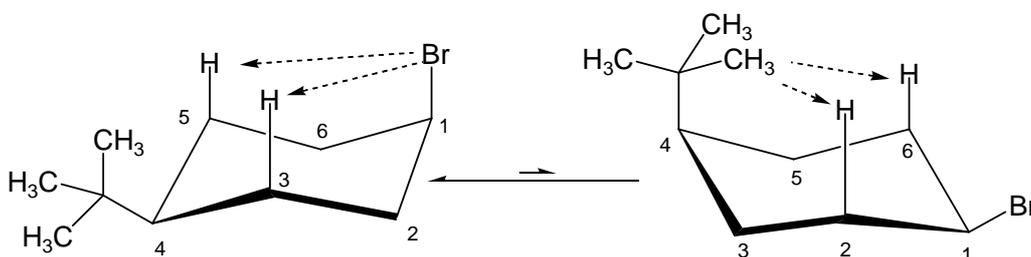
Todas las consideraciones acabadas de comentar se indican en la figura que se da a continuación:

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



El mismo tipo de análisis conformacional acabado de explicar se puede llevar a cabo para cualquier compuesto ciclohexánico sustituido. 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 C<sub>1</sub> y los átomos de hidrógeno en C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>, mientras que el grupo *t*-butilo, colocado en la posición ecuatorial, no presenta interacciones desestabilizantes 1,3-diaxiales.

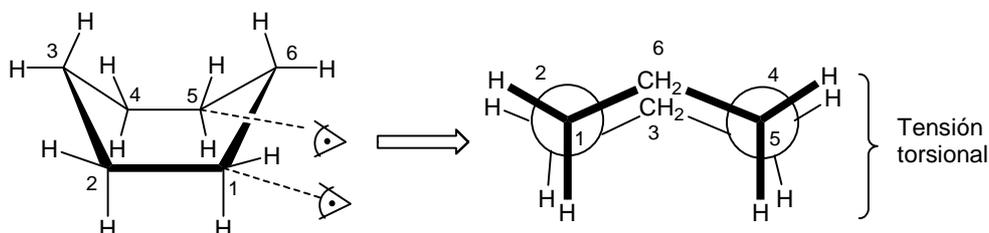
En el conformero de la derecha el átomo de bromo de C<sub>1</sub> está colocado en posición ecuatorial, pero el grupo *t*-butilo pasa a ocupar la posición axial presentando importantes interacciones estéricas 1,3-diaxiales con los átomos de hidrógeno en C<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>.

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  $2 \times 0.25$  kcal/mol = 0.5 kcal/mol, mientras que en el isómero de la derecha sería de  $2 \times 2.7$  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.

### Conformación de bote del ciclohexano.

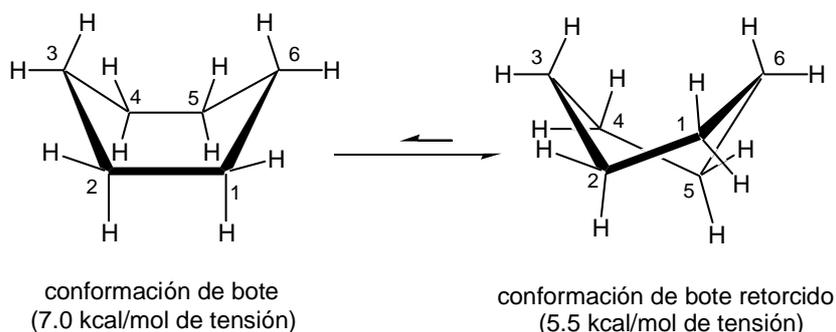
Además de la conformación de silla del ciclohexano existe una segunda posibilidad, llamada conformación de bote, que también está libre de tensión angular y que es la que se describe en la figura que se da a continuación:

#### Conformación de bote del ciclohexano



Los carbonos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_4$  y  $C_5$  de la conformación de bote del ciclohexano residen en un mismo plano, mientras que los carbonos  $C_3$  y  $C_6$  están por encima de este plano. Los átomos de hidrógeno internos de los carbonos  $C_3$  y  $C_6$  se aproximan uno al otro provocando un aumento de la tensión estérica, mientras que los hidrógenos de los carbonos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_4$  y  $C_5$ , al estar eclipsados, provocan una considerable tensión torsional en la estructura. La proyección de Newman (estructura de la derecha en la figura anterior) muestra claramente el eclipsamiento de los hidrógenos en  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_4$  y  $C_5$ .

La conformación de bote es aproximadamente 7.0 kcal/mol (29 kJ/mol) menos estable que la conformación de silla, aunque este valor se reduce a 5.5 kcal/mol (23 kJ/mol) mediante un ligero doblamiento de la estructura, lo que disminuye ligeramente la tensión torsional. La conformación de bote doblada se denomina de bote retorcido.



Aun así, la conformación de bote está mucho más tensionada que la de silla y los compuestos ciclohexánicos sólo adoptan la geometría de bote bajo especiales circunstancias.