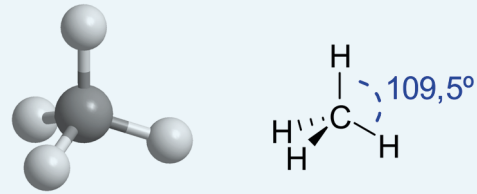


M. Pilar Vázquez Tato e Julio A. Seijas Vázquez (Departamento de Química Orgánica)

Os alcanos conteñen unicamente átomos de carbono e hidróxeno unidos mediante enlaces covalentes sinxelos ( $\sigma$ ) C-C e C-H. A hibridación do átomo de carbono é  $sp^3$ .

Neste tema abórdanse as **forzas intramoleculares** existentes nos alcanos.

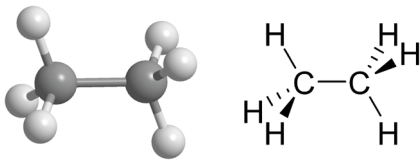
O máis pequeno de todos os alcanos é o **metano** ( $CH_4$ ):



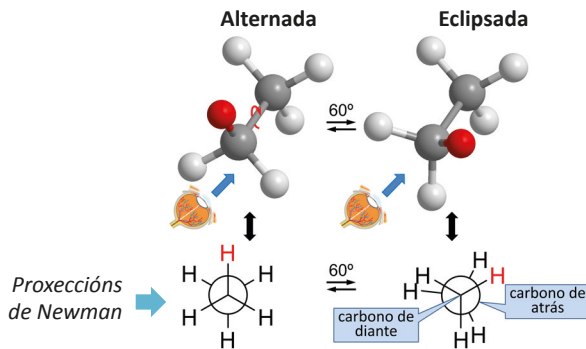
### 1. Alcanos de cadea aberta

**Fórmula xeral** dos alcanos de cadea aberta:  $C_nH_{2n+2}$

#### 1.1. Análise conformacional do etano



No etano o enlace C-C, ao ser de tipo  $\sigma$ , é simétrico con respecto á rotación arredor do eixo do enlace, é dicir, nunha rotación a función de onda non cambia de signo. Isto permite facer xiros arredor dese enlace, o cal posibilita que a molécula adquira multitude de disposicións diferentes. Na figura represéntanse dúas delas, nas que se realizou un xiro de  $60^\circ$  dun átomo de carbono respecto do outro (para velo máis claro, diferenciouse un átomo de hidróxeno coloreándoo de vermello).



Estas dúas estruturas extremas, que presentan unha disposición espacial diferente, reciben o nome de **conformacións**.

Unha chámase **alternada** (todos os átomos de hidróxeno están alternados) e a outra, **eclipsada** (os hidróxenos do carbono de diante tapan (eclipsan) os de atrás).

Cada xiro de  $60^\circ$  arredor do enlace C-C conduce dunha conformación alternada a unha eclipsada e viceversa.

#### Importante!

Existen infinitas conformacións entre as dúas extremas sinaladas, que só se diferencian no xiro arredor dun enlace sinxelo C-C.

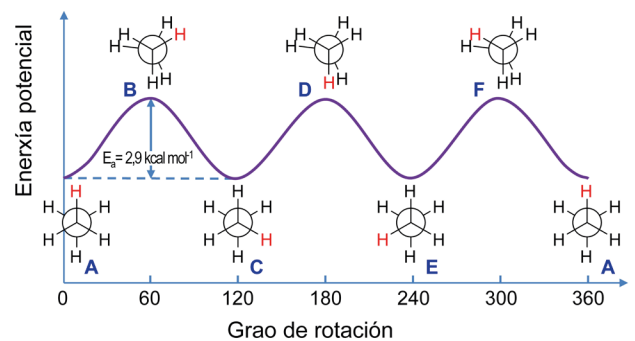
Esta situación vese mellor mediante unha **proxección de Newman**: obsérvase a molécula ao longo do eixo C-C, de xeito que o carbono de diante tapa o de atrás. O carbono de diante está representando polo punto de intersección dos tres enlaces cos hidróxenos aos que está unido, e o carbono posterior, por un círculo do que saen os enlaces co hidróxeno.

#### ENERXÍA DAS CONFORMACIÓNS DO ETANO

Na conformación alternada, as **repulsións electrónicas** dos enlaces C-H son **mínimas**, pero ao ir virando un átomo de C respecto ao outro, esas repulsións aumentan ata chegar a un máximo na conformación eclipsada.

Nestas conformacións de mínima enerxía (alternadas) reside a molécula a maior parte do seu tempo, e reciben o nome de **isómeros conformacionais**, **confórmeros** ou **rotámeros**.

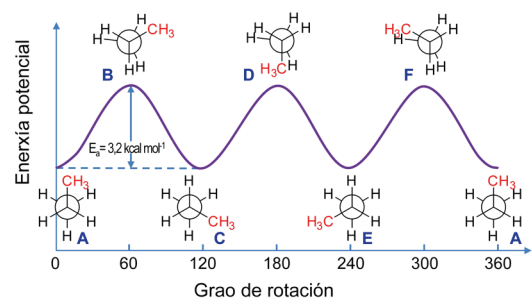
Representación da enerxía potencial para a isomería rotacional do etano:



A barreira enerxética para pasar dunha forma alternada a outra (por exemplo de **A** a **C**), é moi pequena ( $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Entre as moléculas de etano dunha mostra, debido ás colisións entre elas ou co recipiente que as contén, prodúcese un proceso de transferencia de enerxía e, daquela, a temperatura ambiente, teñen enerxía abonda para remontar esa barreira de rotación. E por iso dise que **arredor dun enlace sinxelo C-C a rotación é libre**.

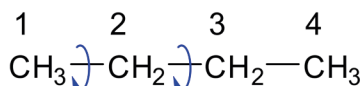
#### 1.2. Análise conformacional do propano

No propano a enerxía de activación para pasar da conformación alternada á eclipsada é  $3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , un valor lixeiramente superior ao do etano. Por que é maior? Do mesmo xeito que no etano, seguen existindo as forzas de repulsión electrónica entre os pares de electróns dos enlaces C-H, pero ademais hai que considerar outro tipo de repulsión, debida a que o grupo metilo é máis voluminoso que o átomo de hidróxeno. Este tipo de repulsión débese á chamada **tensión estérica**, e loxicamente este efecto é maior na forma eclipsada.



### 1.3. Análise conformacional do butano

Na molécula de butano pódese estudar a rotación, ben arredor do enlace  $C_1-C_2$  (que é equivalente ao  $C_3-C_4$ ), ou ben arredor do enlace  $C_2-C_3$ .



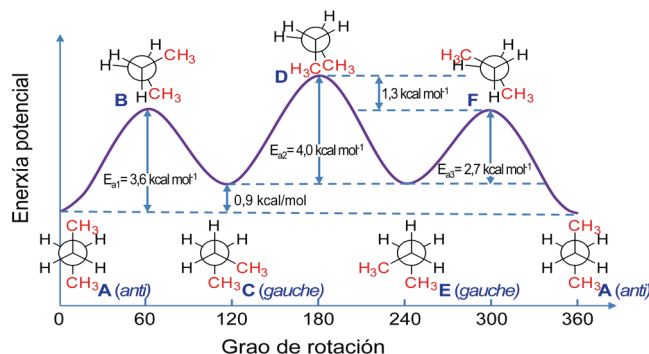
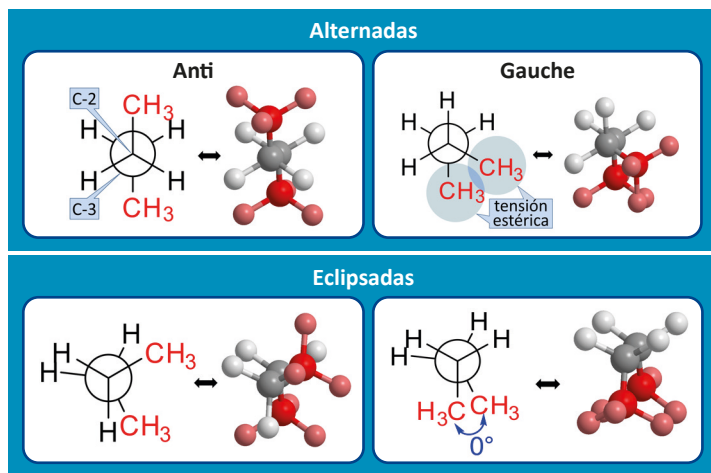
#### ROTACIÓN ARREDOR DO ENLACE $C_1-C_2$

A rotación arredor deste enlace é similar á do propano; a única diferenza reside en que nas proxeccións de Newman indicadas en 1.2. cambiábase o grupo metilo (en cor vermella) por un grupo etilo. Xa que logo, o diagrama de enerxía potencial sería similar.

#### ROTACIÓN ARREDOR DO ENLACE $C_2-C_3$

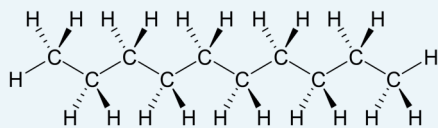
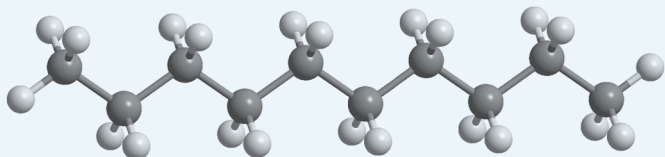
Do mesmo xeito que nos exemplos anteriores, vanse sucedendo as formas alternadas e eclipsadas por xiros de  $60^\circ$ , pero coa diferenza de que non todas as formas alternadas nin todas as eclipsadas son equivalentes entre si e, por conseguinte, difiren en enerxía. Na figura móstranse todas estas conformacións para un xiro completo de  $360^\circ$ , así como as súas enerxías potenciais.

Das formas alternadas, o confórmero **A** mostra os dous grupos metilo en posicións opostas (separados  $180^\circ$  nas proxeccións de Newman), por iso se denomina **anti**. Nela a **tensión estérica** debida á repulsión entre os grupos voluminosos (os grupos metilo) é mínima. As outras formas alternadas, **C** e **E**, mostran eses grupos metilo moito máis próximos (separados  $60^\circ$  nas proxeccións de Newman); estes isómeros denomínanse **gauche**, e aínda que seguen sendo mínimos dentro do diagrama de enerxía, esta é máis elevada que a do isómero anti ( $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) debido á tensión estérica.



Unha situación similar prodúcese entre as formas eclipsadas. A conformación **D** é a de máxima enerxía por ter eclipsados dous grupos voluminosos (os dous grupos metilo), mentres que as formas **B** e **F**, equivalentes entre si, unicamente teñen eclipsados átomos de hidróxeno con grupos metilo e, daquela, a súa enerxía é menor ( $1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) que a da forma **D**.

### 1.4. Outros alcanos lineais



Decano

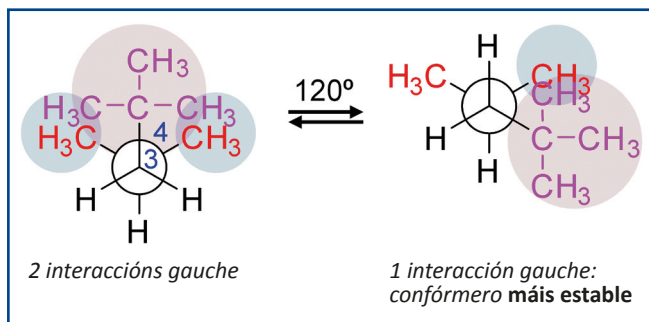
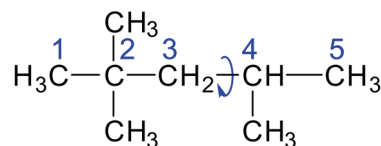
Os alcanos lineais de tamaño superior ao  $n$ -butano, mostran situacións similares ás deste, coa existencia de confórmeros alternados en conformacións **anti** e **gauche**.

En estado líquido hai rotación libre arredor dos diversos enlaces C-C, e o confórmero máis estable é o todo-**anti**, rotámero que adoptan preferentemente as moléculas ( $80\%$  a  $25^\circ\text{C}$ ), aínda que existe un número importante de moléculas con algún enlace en conformación **gauche**. Nos sólidos cristalinos, as moléculas dos  $n$ -alcanos están en disposición todo-**anti**. De feito, os alcanos adóitanse representar nesta disposición en zigzag.

### 1.5. Alcanos ramificados

A análise é análoga á dos alcanos lineais, é dicir, os confórmeros de enerxía mínima son alternados, e entre deles será máis estable o que teña o mínimo número de interaccións de tipo gauche entre grupos voluminosos.

Exemplo: xiro arredor do enlace  $C_3-C_4$  no 2,2,4-trimetilpentano:



**Nota:** O grupo  $t$ -butilo é moito máis voluminoso que o metilo.

## 2. Cicloalcanos

Fórmula xeral:  $C_nH_{2n}$

O peche da cadea para formar un ciclo pode provocar que o composto presente unha tensión, denominada **tensión de anel**. Hai cicloalcanos que presentan unha gran tensión de anel mentres que outros, practicamente nula, o cal levou a clasificar os cicloalcanos en:

- **Aneis pequenos.** O ciclopropano e o ciclobutano presentan unha gran tensión.
- **Aneis comúns** (5-7 carbonos). A tensión descende considerablemente e no ciclohexano é case nula.
- **Aneis medianos** (8-12 carbonos). A partir de 8 carbonos a tensión volve aumentar.
- **Aneis grandes** (13 carbonos en diante). Son aneis libres de tensión. Debido ao seu tamaño compórtanse coma se fosen alcanos de cadea aberta.

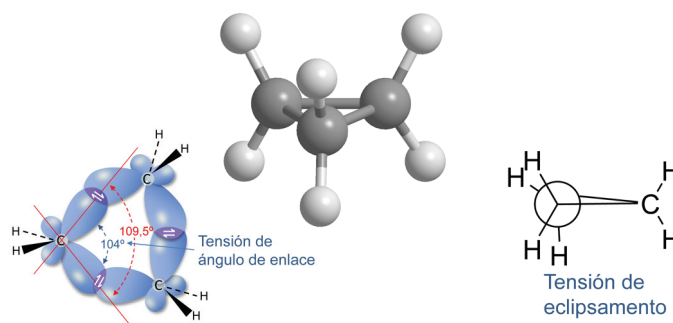
A tensión de anel pódese deber a varios factores:

- **Tensión de ángulo de enlace.** É a enerxía necesaria para deformar os ángulos de enlace do carbono tetraédrico e poder pechar o anel (vid. o apartado 2.1).
- **Tensión de eclipsamento.** Causada polas repulsións electrónicas dos enlaces C-H eclipsados (vid. conformacións do etano, en 1.1).
- **Interaccións gauche.** Debidas ás interaccións de tipo gauche entre grupos que están separados  $60^\circ$  na proxección de Newman (vid. confórmeros do butano, en 1.3).
- **Tensión transanular.** Debida ao impedimento estérico entre átomos ou grupos unidos a carbonos non adxacentes (vid. confórmeros do ciclohexano, en 2.4).

### 2.1. Análise conformacional do ciclopropano

Os átomos de carbono do ciclopropano forman un triángulo equilátero, polo que lle correspondería un ángulo de enlace de  $60^\circ$ . Este valor difire enormemente do que corresponde a un carbono con hibridación  $sp^3$  ( $109,5^\circ$ ). Para poder pechar o ciclo os enlaces cúrvanse, sendo por tanto máis débiles que os dun enlace lineal, e resulta un ángulo de enlace de  $104^\circ$ . Por todo isto, o ciclopropano presenta unha **gran tensión de ángulo de enlace**.

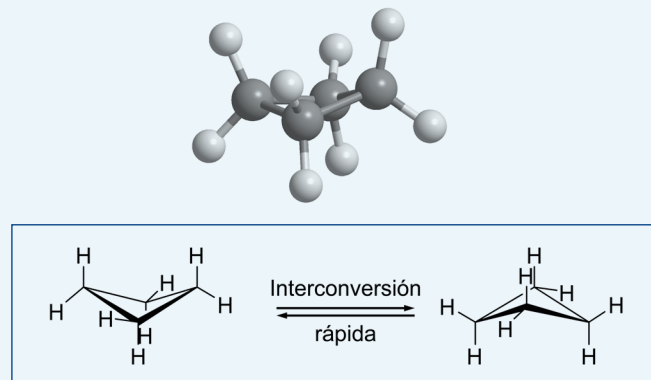
Tamén **presenta tensión de eclipsamento**, pois todos os enlaces C-H están eclipsados.



### 2.2. Análise conformacional do ciclobutano

O ciclobutano é un cicloalcano formado por un anel de catro carbonos, aos cales, se se dispoñen no mesmo plano, correspóndelles un ángulo de enlace de  $90^\circ$ , moi diferente ao valor de  $109,5^\circ$  dun carbono con hibridación  $sp^3$ .

Por tanto, igual que no ciclopropano, presenta unha gran tensión de ángulo de enlace. Ademais tamén ten unha gran tensión de eclipsamento. Parte desta tensión evítase adoptando unha conformación na que a molécula **non é plana**, é dicir, un carbono está nun plano diferente que os outros tres, e tampouco é ríxida, polo que se produce unha interconversión rápida entre os dous confórmeros representados.

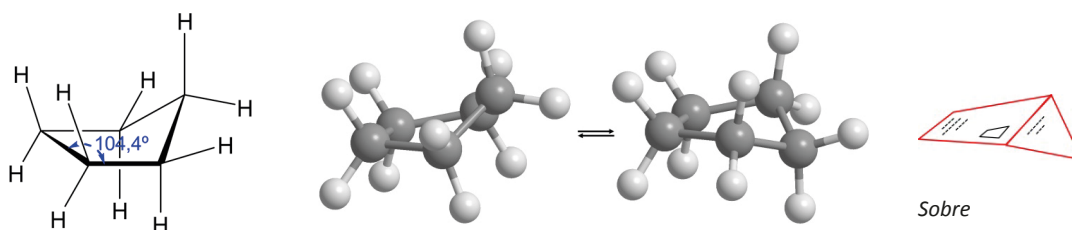


### 2.3. Análise conformacional do ciclohexano

Se a estrutura do ciclohexano fose plana corresponderíalle un ángulo de enlace de  $108^\circ$ , moi próximo ao valor tetraédrico. Porén, isto implica que todos os hidróxenos da molécula estean eclipsados, polo que adopta unha conformación chamada **sobre**, na que un átomo de carbono está fóra do plano dos outros, e aínda

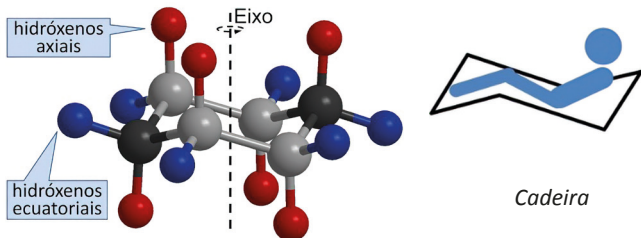
que aumenta lixeiramente a tensión de ángulo de enlace ( $104,4^\circ$ ), diminúe a do eclipsamento, o que fai desta a **conformación máis estable** do ciclohexano.

Igual que no ciclobutano, a molécula de ciclohexano non é ríxida e os distintos confórmeros interconvértense rapidamente.



## 2.4. Análise conformacional do ciclohexano

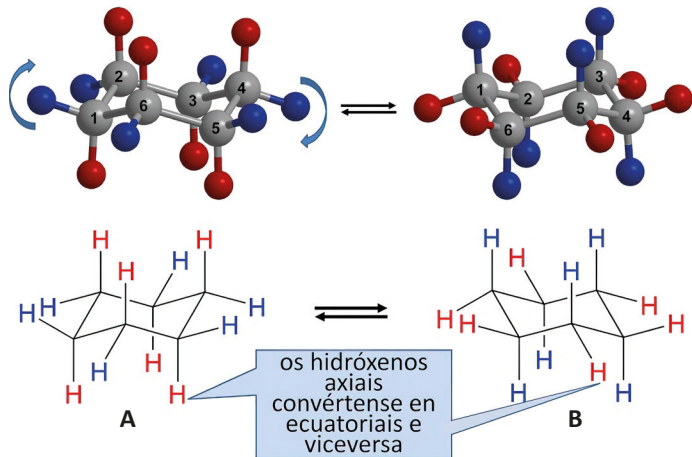
Se os seis carbonos do anel estivesen no mesmo plano, o ángulo de enlace sería de  $120^\circ$  e diferiría grandemente do valor tetraédrico ( $109,5^\circ$ ). E, ademais de ter unha gran tensión de ángulo de enlace, presentaría tensión de eclipsamento. Por iso adopta unha conformación na que catro dos carbonos están no mesmo plano (en cor gris) e os outros dous -situados en extremos opostos do anel-, en planos diferentes (en cor negra). Desta maneira evítanse completamente a tensión de ángulo de enlace (ángulos de  $109,5^\circ$ ) e a de eclipsamento. Esta é a conformación máis estable do ciclohexano e denomínase **cadeira**.



No confórmero cadeira hai dous tipos de hidróxenos:

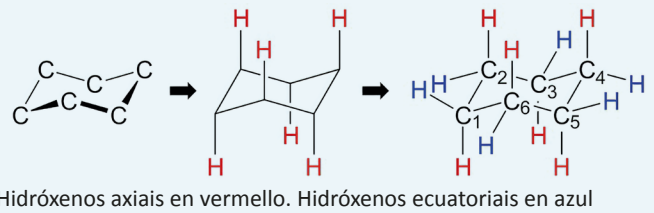
- **Hidróxenos axiais:** paralelos ao eixo da molécula (hidróxenos en cor vermella).
- **Hidróxenos ecuatoriais:** como o seu nome indica, atópanse no ecuador da molécula (hidróxenos en cor azul).

O ciclohexano cadeira pódese converter noutra forma, cadeira **isoenergética** por xiro. Para iso elévase o carbono numerado como 1 ao mesmo tempo que se baixa o carbono 4.



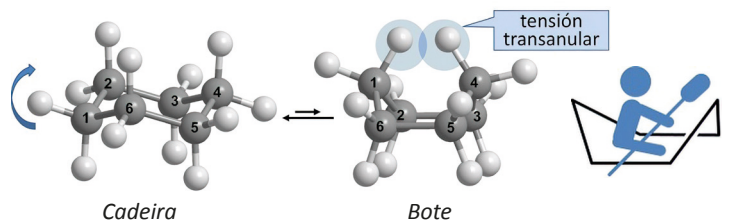
Todos os hidróxenos en cor vermella, axiais na molécula **A**, pasan a ecuatoriais na molécula **B**, e todos os hidróxenos en cor azul, ecuatoriais na molécula **A**, pasan a axiais na molécula **B**.

Pasos para debuxar o confórmero cadeira:



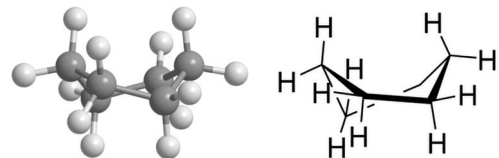
### BOTE

É outra conformación do ciclohexano, que pode xerarse virando un dos carbonos da forma cadeira (por ex., o carbono 1). Presenta **tensións de eclipsamento** ( $C_2-C_6$  e  $C_3-C_5$ ) e **tensión transanular**.

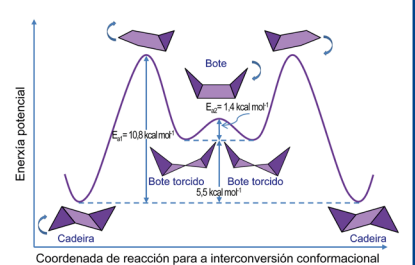


### BOTE TORCIDO (TWIST)

Neste confórmero redúcense as tensións de eclipsamento e transanular que presenta a forma bote.



A enerxía de activación necesaria para pasar dunha forma cadeira á outra é de  $10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , un valor facilmente superable a temperatura ambiente e, por tanto, as dúas formas cadeira interconvértense. Só se evita ese equilibrio a temperaturas menores de  $-100^\circ\text{C}$ .



## 2.5. Ciclohexanos substituídos

Os grupos máis voluminosos adoptan preferentemente a posición ecuatorial. Exemplos:

