

# **ESTEREOQUÍMICA I: ISOMERIA CONFORMACIONAL**

## ***Index***

1. Estereoisomeria	pàg. 1
2. Conformacions i Confòrmers	3
3. Equilibri Conformacional	5
Eclipsament o Tensió Angular	5
Interaccions Estèriques	6
Interaccions polars: Enllaços d'hidrogen	8
4. Equilibri Conformacional dels Cicloalcans	9
Ciclopropà	10
Ciclobutà	11
Ciclopentà	11
Ciclohexà	11
Ciclohexans Substituïts	14
Cicloalcans <i>cis/trans</i>	16
5. Alcans Policíclics	18
Bicicles condensats: Decalines	18
Policicles amb pont	19

**Jordi Robles i Brau**  
**Departament de Química Orgànica**

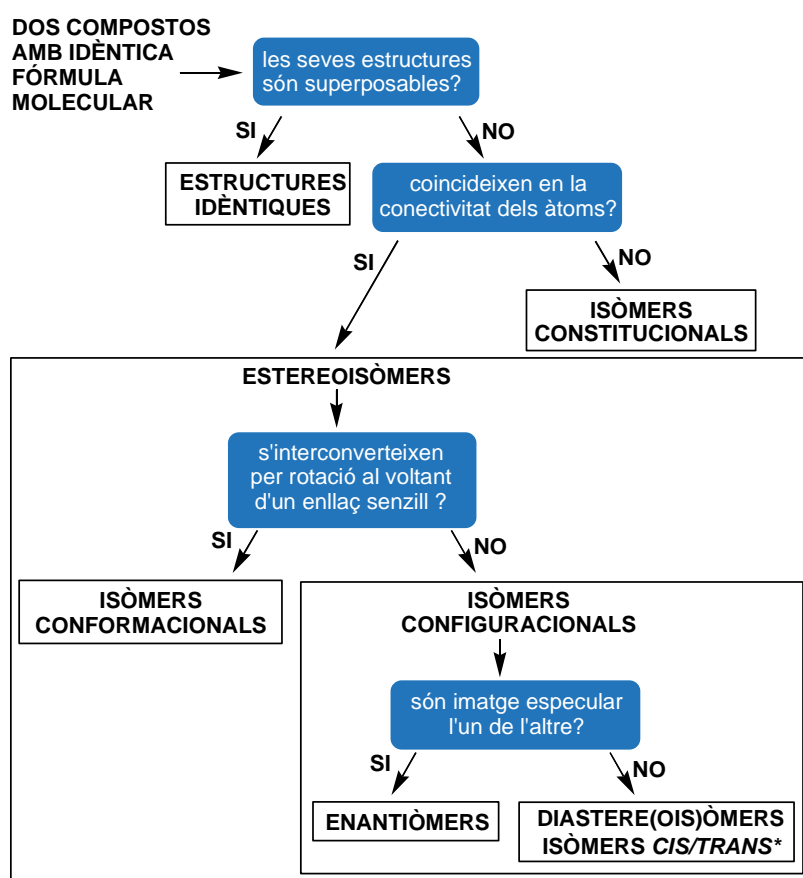


**Curs 2006-07**

## 1. Estereoisomeria

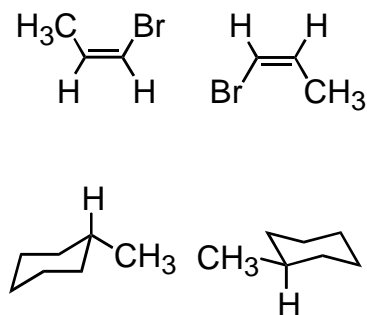
Dos compostos tenen la mateixa fórmula molecular, és a dir, el mateix contingut elemental. Això vol dir que són la mateixa molècula? Veurem que la resposta és normalment que no. Els àtoms poden unir-se de molts diferents maneres, i el que és més important, les molècules són entitats tridimensionals. Cada una de les disposicions dels àtoms d'una molècula en l'espai és una **estructura**. Per a una determinada fórmula molecular, en funció de com es disposin els àtoms podem tenir estructures diferents d'una mateixa molècula o bé estructures diferents que pertanyen a molècules diferents. Aclarim-ho:

Les molècules amb idèntic contingut elemental i pes molecular s'anomenen **isòmers**. Veurem que hi ha isòmers que es poden aïllar i posar-los en pots diferents, i en canvi, d'altres, que en condicions normals ens resultarà impossible de mantenir-los separats sense que es tornin a interconvertir els uns en els altres. Amb independència de què tipus d'isòmer estem parlant, **cada isòmer té una estructura diferent**. Vegem doncs, quins són els diferents tipus d'isomeria i com els podem arribar a distingir: Per a fer-ho podem fer servir l'esquema de la dreta:



### a) Tenen la mateixa estructura?

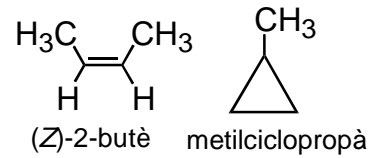
Dues estructures que se superposen, òbviament, pertanyen a una mateixa molècula. Per tant, com a molt són una visió alternativa de la mateixa estructura. Cal no oblidar que la representació gràfica té la limitació de ser bidimensional, mentre que l'estructura que representa és tridimensional. La mateixa estructura vista des perspectives diferents (des de dalt, per l'esquerra, de biaix, ...) pot conduir a representacions diferents, que a simple vista podrien semblar molècules diferents. En cas de dubte, el millor és tornar-les a dibuixar d'una altra manera o bé, construir un model...



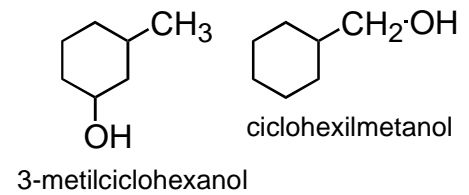
## b) Isòmers constitucionals

Dues molècules amb idèntica fórmula molecular amb una constitució diferent, és a dir, amb una diferent connectivitat entre els àtoms són molècules amb propietats diferents (reactivitat, propietats físiques, etc.). De la mateixa manera que la constitució és la llei fonamental d'un estat, també ho és de les molècules, ja que fixa la connectivitat dels àtoms. Fixa't en els dos següents exemples:

Són dos isòmers constitucionals de fórmula molecular  $C_4H_8$ . El compost de l'esquerra és un alquè mentre que el de la dreta és un ciclopropà. Per tant, molècules completament diferents.



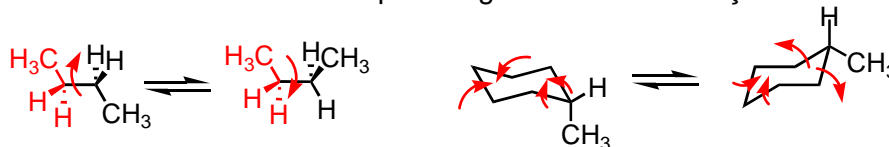
Tots dos compostos  $C_7H_{14}O$  són alcohols i estan formats per un anell de ciclohexà. No obstant, són molècules amb comportaments diferents perquè la seva constitució és diferent. El compost de l'esquerra és un alcohol secundari amb els grups hidroxil i metil com a substituents de l'anell de ciclohexà, mentre que el de la dreta és un alcohol primari amb un grup metilè directament unit a l'anell.



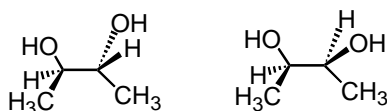
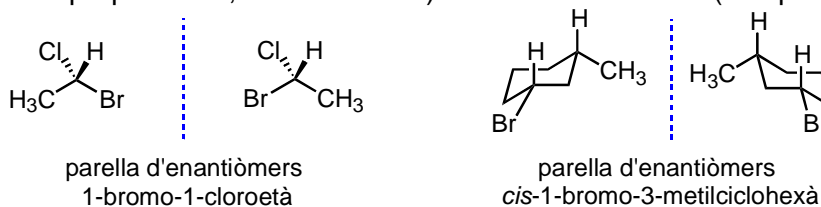
## c) Isòmers esterequímics o estereoisòmers

L'estereoquímica s'encarrega d'estudiar l'estructura tridimensional de les substàncies. Els isòmers amb la mateixa constitució o connectivitat d'àtoms que es diferencien en la disposició dels grups de la molècula en l'espai reben el nom d'**estereoisòmers** o **isòmers esterequímics**. Com veurem, aquest tipus d'isomeria inclou diferents tipus de compostos:

- **Isòmers conformacionals**: l'origen de la isomeria conformacional és la lliure rotació dels enllaços senzills. Per tant, la molècula experimenta una contínua variació de la seva estructura, cada una de les quals correspon a un nou isòmer, anomenat **isòmer conformacional** o **conformació**. Els isòmers **conformacionals** normalment no es poden aïllar ja que s'estan interconvertint contínuament entre sí. Les conformacions tenen un tret que les distingeix: són l'únic tipus d'estereoisomeria en que un isòmer es pot interconvertir en un altre sense que s'hagin de trencar enllaços.



- **Isòmers configuracionals\***: Inclou tots els estereoisòmers que no es poden interconvertir per rotació dels enllaços senzills. Per tant, els isòmers configuracionals són sempre molècules diferents. Veurem que en formen part els **enantiòmers** (dues molècules que són imatges de mirall una d'altra, però que no són superposables, com les mans) i els **diastereòmers** (els que no són enantiòmers).



Aquestes dues molècules són estereoisòmers:

a) No es poden interconvertir un en l'altre per rotació dels enllaços senzills - no són conformacions d'una mateixa molècula

b) Tampoc no són imatges especulars un de l'altre - no són enantiòmers. Per tant, són **diastereòmers**.

\* Els estudiarem amb més detall al proper capítol (*Estereoquímica II: Isomeria Configuracional*)

## 2. Conformacions i conformers

L'energia que requereix un enllaç senzill per a poder rotar és molt petita (aprox. 3-4 kcal mol<sup>-1</sup>), si es compara amb l'energia de la molècula a temperatura ambient (20 kcal mol<sup>-1</sup>). Per tant, fins i tot a temperatura ambient la molècula experimentarà una variació contínua de la seva estructura per rotació dels enllaços senzills. Cada una d'aquestes estructures intermèdies és una **conformació**.

Les **conformacions** que adopta una determinada molècula poden tenir diferent estabilitat en funció de diferents factors, com la proximitat dels grups que substitueixen els carbonis (efecte estèric), del grau de tensió dels enllaços (tensió d'anell en les molècules cícliques) o de les interaccions polars en la pròpia molècula o amb d'altres (formació d'enllaços d'hidrogen, etc.). Per tant, l'estructura d'una substància no és normalment única, sinó que s'ha de parlar d'una distribució de conformacions diferents, que a una determinada temperatura s'interconverteixen una amb l'altra, i que en promig són presents amb una determinada proporció. La interconversió de les diferents conformacions d'una molècula és un procés continu i d'equilibri, que anomenem **equilibri conformacional**.

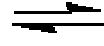
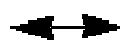
L'abundància d'una determinada conformació depèn de la seva estabilitat, o que el que és el mateix, del seu contingut en energia. Com menys energia tingui, més estable, i per tant, més abundant. Segons això, les conformacions més estables seran també les més abundants, o les que representen en major proporció la seva estructura. Per això les anomenem **conformers**, per a indicar d'alguna manera que són conformacions rellevants en l'estructura de la molècula. Per tant, tot i que normalment no és possible, podríem aïllar-los si fóssim capaços d'enlentir suficientment la interconversió conformacional, per exemple, refredant a molt baixa temperatura.

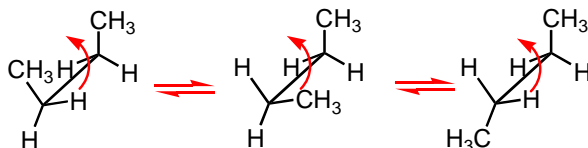
**\*\*Recorda el cas de les formes ressonants i la seva contribució en l'híbrid en ressonància. Cap de les formes ressonants representa per sí sola la constitució de la molècula. Com més estable sigui, més important serà la seva proporció en l'híbrid en ressonància. Doncs passa el mateix amb les conformacions.**

**COMPTE !!:** Formes ressonants i conformers no són conceptes equivalents.

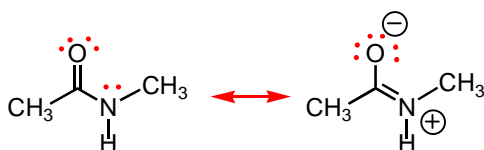
Una **forma ressonant o forma de Lewis** no és cap espècie aïllable, sinó només una de les possibles representacions d'una molècula segons el model d'enllaç de Lewis.

En canvi, un **conformer** sí és una molècula que pot ser aïllada en certes condicions (per a poder-la caçar, cal baixar molt la temperatura per a disminuir la velocitat d'interconversió amb els altres conformers). Per tant, la interconversió entre conformers és un equilibri, molt ràpid, però real. Per a

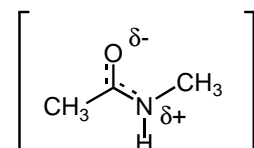
representar un equilibri cal fer servir les dues mitges fletxes d'equilibri . Per a simbolitzar la relació entre diferents formes ressonants, s'empra la doble fletxa .



equilibri entre diferents les **conformacions** del butà, que són les diferents estructures tridimensionals que adopta la molècula al llarg del temps

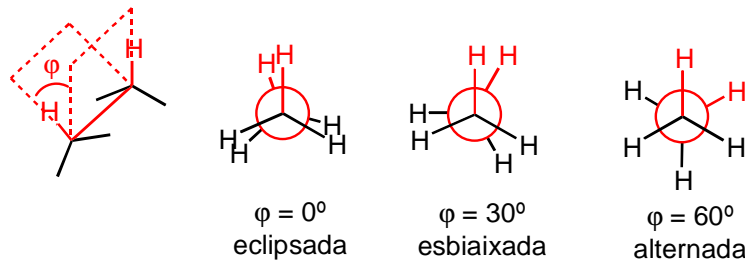


Possibles **formes ressonants** per a la N-metiletanamida. Cap d'elles és una estructura real, només una de les possibles representacions de la molècula segons el model Lewis. La doble fletxa ens indica que totes dues contribueixen a l'**híbrid de ressonància**



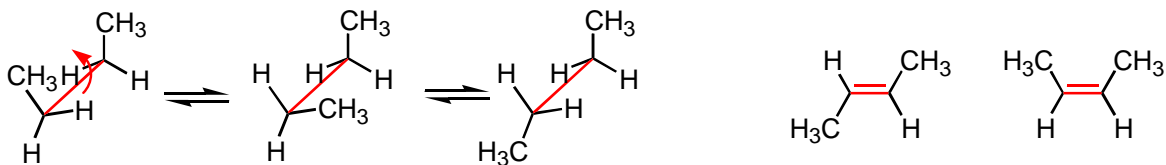
**híbrid de ressonància**

La millor manera d'observar les conformacions per rotació d'un enllaç és mitjançant les **projeccions de Newman**. Per a caracteritzar les diferents conformacions fem servir l'**angle diedre** ( $\varphi$ ) que defineixen quatre dels àtoms implicats en la rotació de l'enllaç.



Fins al moment només hem parlat dels enllaços senzills. Poden rotar els dobles enllaços?

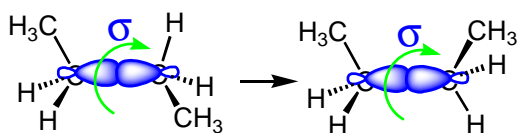
En condicions normals, la resposta és NO. Cal molta energia per a produir la rotació d'un doble enllaç perquè s'han de trencar i tornar a formar enllaços. Per tant, a temperatura ambient, el (*Z*)-butè i l'(*E*)-butè són molècules diferents, amb propietats químiques i físiques diferents, que es poden separar i que no s'interconverteixen lliurement una en l'altra.



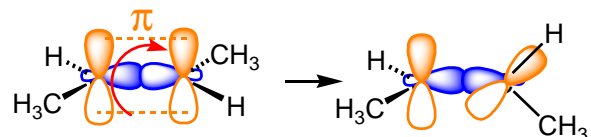
l'enllaç **C-C** de butà pot rotar lliurement. A temperatura ambient no podem aïllar cap d'aquestes conformacions sense que es torni a interconvertir en d'altres

(*Z*)-butè i (*E*)-butè són molècules diferents perquè el doble enllaç **C=C** NO pot rotar a temperatura ambient

La teoria d'enllaç ens explica per què. Els enllaços senzills de tipus  $\sigma$  es formen per solapament orbitalic frontal. La rotació de l'enllaç  $\sigma$  no afecta el solapament o el que és equivalent, la força de l'enllaç, i per tant, poden girar lliurement. En canvi, dels dobles enllaços, un és un enllaç  $\sigma$  i l'altre de tipus  $\pi$ . Sabem que els enllaços  $\pi$  es generen per solapament lateral d'orbitals atòmics, solapament que és màxim quan els carbonis que formen l'enllaç i els seus substituents estan en un mateix pla (carbonis  $sp^2$  o  $sp$ ), o el que és el mateix, quan els orbitals  $p$  que es combinen per a donar l'enllaç  $\pi$  són perfectament paral·lels (solapament lateral). Per tant, qualsevol distorsió de la planaritat per rotació condueix a una pèrdua important de l'estabilitat, perquè es trenca l'enllaç  $\pi$ . Així es pot entendre que el butà pugui adoptar diferents conformacions a temperatura ambient, cap d'elles aïllable, mentre que el (*E*)-butè i el (*Z*)-butè siguin molècules perfectament diferents sense possibilitat d'interconvertir-se una en l'altra en condicions normals.



L'enllaç C-C del butà pot rotar amb facilitat perquè no afecta el solapament de l'enllaç  $\sigma$



La rotació del doble enllaç C=C del (*E*)-butè requereix molta energia perquè tot i es manté l'enllaç  $\sigma$  cal trencar l'enllaç  $\pi$

### 3. Equilibri conformacional

El fet que la rotació d'un enllaç senzill pugui tenir lloc amb relativa facilitat, no comporta que les conformacions que en resulten tinguin la mateixa energia o, dit d'una altra manera, que la molècula les adopti amb idèntica probabilitat. L'energia de les conformacions depèn dels següents factors:

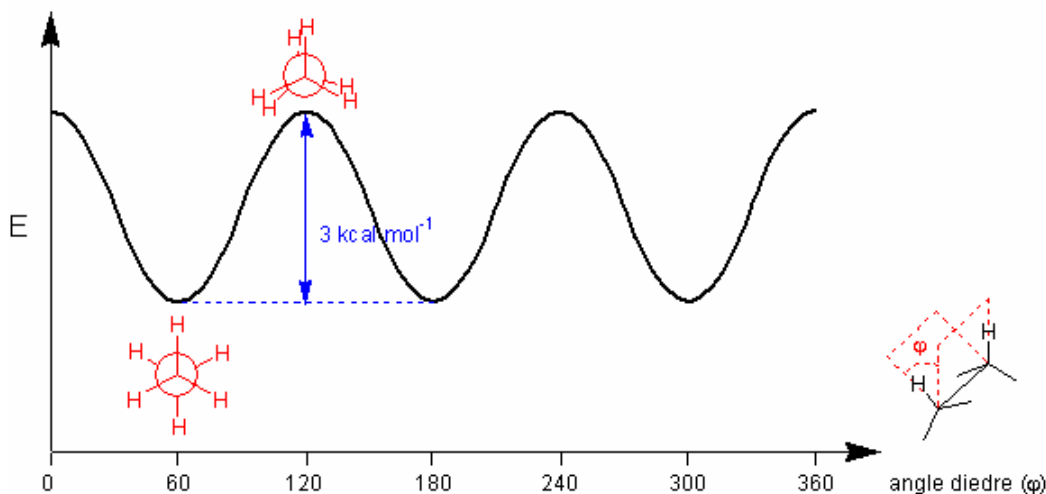
- eclipsament o tensió angular deguda a la repulsió electrònica entre enllaços d'àtoms veïns
- impediment estèric que es produeix entre àtoms no directament enllaçats quan s'acosten
- interaccions polars, com els enllaços d'hidrogen
- tensió angular per variació dels angles d'enllaç. Ho estudiarem en l'apartat dedicat als cicloalcans.

#### 3.1 Eclipsament o tensió angular:

Estudiem-lo amb l'exemple de l'età. Se sap que la conformació més estable de l'età és la conformació alternada, que l'adopta en el 99% dels casos. Per què?

Si es representa l'energia de la molècula en funció de l'angle diedre que formen quatre dels àtoms implicats en la rotació, obtindrem un **diagrama d'energia potencial**. És energia potencial perquè depèn de la posició relativa dels àtoms, que varia quan aquests es belluguen. Cada punt de la corba de potencial indica l'energia per a una determinada conformació. Els màxims pertanyen a aquelles conformacions menys estables o amb major contingut energètic, mentre que els mínims corresponen a les més estables.

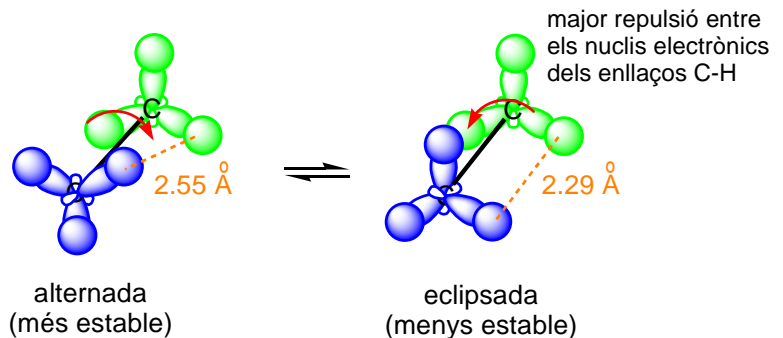
Veiem l'exemple de l'età. El diagrama d'energia mostra una corba sigmoïdal, en què els màxims pertanyen a les conformacions menys estables, les eclipsades, mentre els mínims d'energia representen a les conformacions alternades més estables. Qualsevol altre punt pertany a una conformació esbiaixada.



Per explicar aquest comportament hem d'entendre què passa durant la rotació de l'enllaç C-C. A mesura que es passa d'una conformació alternada a una d'eclipsada, els enllaços C-H anteriors i posteriors s'acosten i se situen a una distància mínima quan s'eclipsen (2.55 Å en la conformació alternada i 2.29 Å en l'eclipsada). Cal tenir present que els enllaços no són més que regions de l'espai en què es concentren els electrons que comparteixen dos àtoms que formen enllaç. Per tant, a mesura que els enllaços s'acosten, augmenta la repulsió electrostàtica entre els seus electrons, i a mesura que s'allunyen, disminueix. Dit d'una altra manera, l'energia de la molècula augmenta en anar d'una conformació alternada a una d'eclipsada i torna a disminuir quan es torna a convertir en una d'alternada. D'aquí el comportament sigmoïdal de l'energia potencial en anar variant l'angle d'enllaç. A l'augment de l'energia de la conformació en passar d'alternada a eclipsada, en diem **eclipsament**. En el cas concret

de l'età, el cost energètic de l'eclipsament dels enllaços correspon a la diferència d'energia entre els màxims i els mínims,  $3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

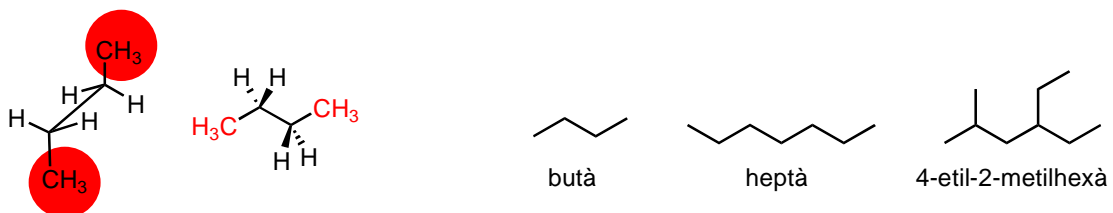
A mesura que l'età passa d'una conformació alternada a una d'eclipsada, disminueix la distància entre els núvols electrònics dels enllaços C-H. Per tant, augmenta la repulsió electrònica i l'energia de la conformació. La conformació alternada és més estable que l'eclipsada.



### 3.2 Interaccions estèriques:

Acabem de veure que l'**eclipsament** dels enllaços fa augmentar l'energia de les conformacions en l'età. Un altre factor que fa variar l'energia de les conformacions són l'anomenat **impediment o interaccions estèriques**. Estudiem-ho en el butà:

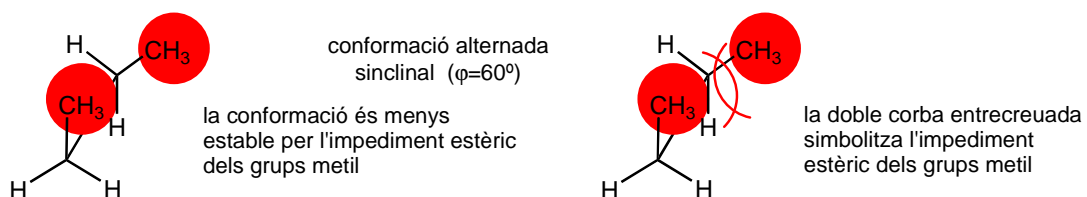
El **butà** pot adoptar dues conformacions alternades diferents (de fet, n'hi ha tres, però dues d'elles són equivalents en energia i en la posició relativa dels substituents). La més estable és aquella en què se situen els dos grups metil en posicions més allunyades, formant un angle diedre de  $180^\circ$ , l'anomenada conformació **antiperiplanar**. Aquesta és una tendència que no tan sols mostra el butà, sinó tots els alcans lineals amb una cadena hidrocarbonada més llarga. Per llarga que sigui, la conformació més estable de l'alcà serà aquella en què tots els enllaços mostren una conformació antiperiplanar ( $\varphi=180^\circ$ ), és a dir, una **estructura en "zig-zag"**, perquè minimitza les interaccions d'eclipsament i d'impediment estèric. D'aquí ve que en representar un alcà, normalment ho fem amb els enllaços en zig-zag, perquè és indicativa de la seva estructura:



la conformació alternada antiperiplanar del butà és la seva estructura més estable. És una estructura en zig-zag

A l'hora de representar els alcans tenim en compte que l'estructura més estable és aquella en què els enllaços C-C adopten una disposició antiperiplanar. Per això, dibuixem la cadena en zig-zag

El butà adopta una altra conformació alternada, en què l'angle diedre és de  $60^\circ$ , que s'anomena també conformació **sinclinal o gauche**, però la seva energia és més gran. L'origen de les diferències d'energia entre la conformació alternada antiperiplanar i la sinclinal són les interaccions d'**impediment estèric** dels grups metil dels extrems de la cadena.

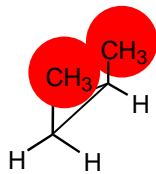
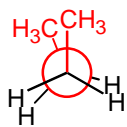


Se sap que dos àtoms propers experimenten repulsions quan es troben a una distància menor a la dels seus **radis de van der Waals** (distància límit a la que un àtom es pot apropar a un altre sense

experimental repulsió). Com els radis de van Waals són característics per a un determinat àtom, podem preveure les interaccions estèriques desfavorables entre dos grups observant els seus models moleculars tridimensionals amb els volums de van der Waals (mira't els models tridimensionals a continuació). Si els volums es "toquen", hi haurà interaccions desfavorables (anomenades **interaccions de van der Waals**) i per tant, s'incrementarà l'energia potencial de la molècula. Sinó, la proximitat dels grups serà permisible i no comportarà una despesa energètica addicional. En les representacions moleculars, l'impediment estèric entre dos grups se simbolitza amb una **dobla corba entrecreuada**, per a indicar que les esferes de van der Waals es toquen i penetren una en l'altra.

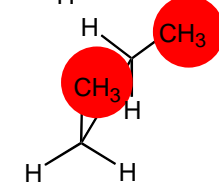
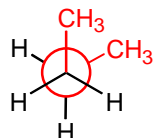
Agafem com a exemple les conformacions sinperiplanar (més avall, a l'esquerra), sinclinal o "gauche" (al mig) i antiperiplanar (a la dreta) del butà i fixem-nos en la proximitat dels grups metil. Tenint en compte les repulsions de van der Waals que poden experimentar els grups metil, bastant més voluminosos que els hidrogens, es fàcil deduir que la conformació antiperiplanar serà la més més estable de totes tres, ja que és aquella en què els grups metil estan més allunyats. Per contra, la conformació menys estable serà la eclipsada sinperiplanar, ja que en aquest cas la proximitat dels grups metil és tal que les esferes de van der Waals es toquen, el que es traduirà en repulsions intenses:

El diagrama de potencial per a la rotació de l'enllaç C-C central es mostra a continuació:



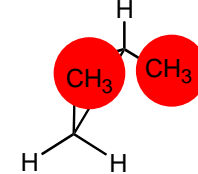
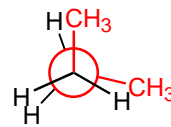
conformació eclipsada  
 $\varphi=0^\circ$   
sinperiplanar

els **grups metil** estan eclipsats: les repulsions estèriques són màximes



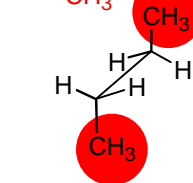
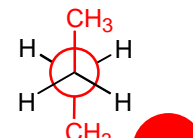
conformació alternada  
 $\varphi=60^\circ$   
sinclinal

els **grups metil** estan més separats. Les interaccions estèriques són menors



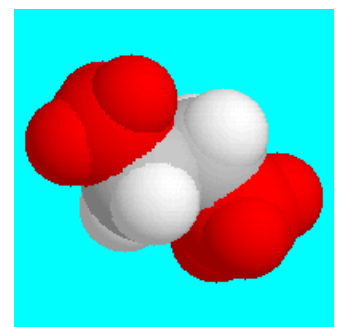
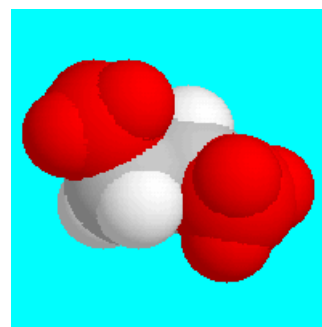
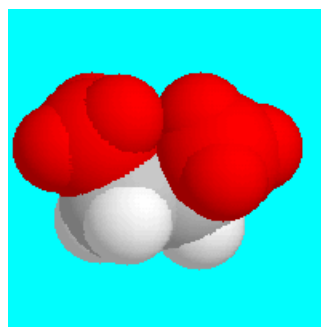
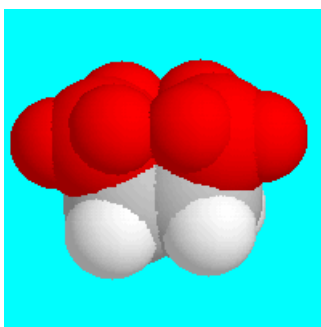
conformació eclipsada  
 $\varphi=120^\circ$   
anticlinal

els **grups metil** estan propers i eclipsats amb els hidrogens

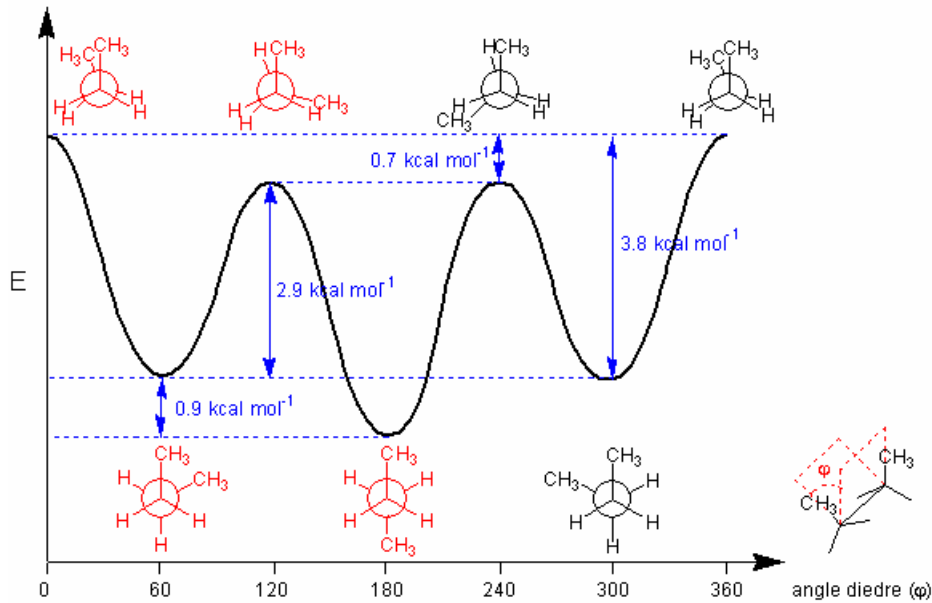


conformació alternada  
 $\varphi=180^\circ$   
antiperiplanar

els **grups metil** estan allunyats al màxim possible. Les interaccions estèriques són mínimes



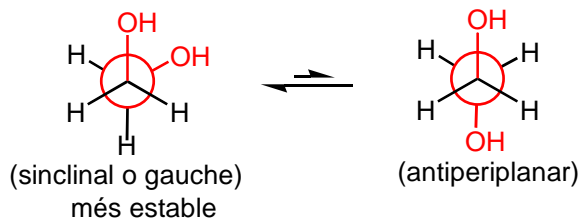




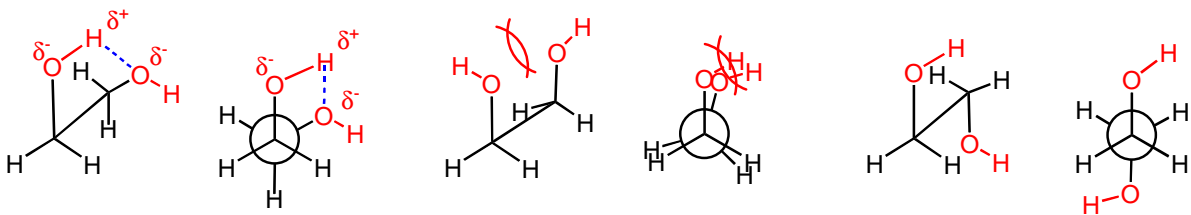
### 3.3 Interaccions polars: Enllaços d'hidrogen:

Hi ha algunes molècules en què la conformació antiperiplanar ( $\varphi=0^\circ$ ) no és la més estable, sinó que ho és la sinclinal o gauche ( $\varphi=60^\circ$ ). És el cas de molècules amb estructura  $X-CH_2-CH_2-Y$ , on X,Y són àtoms electronegatius, com l'oxigen o els nítrogens. Estudiem el cas de l'1,2-etandiol,  $HOCH_2CH_2OH$ , (habitualment anomenat amb el nom trivial d'etilenglicol):

la conformació de l'1,2-etanodiol més estable en dissolució no és l'antiperiplanar sinó la sinclinal (gauche)



La raó que en aquest cas la conformació sinclinal o gauche sigui més estable que l'antiperiplanar és la formació d'un **enllaç d'hidrogen intramolecular** (és a dir, que té lloc entre àtoms de la pròpia molècula). Per l'elevada electronegativitat de l'oxigen, l'enllaç O-H està polaritzat [ $O^{\delta-}-H^{\delta+}$ ] i per tant, actua com un dipol elèctric. L'hidrogen carregat  $\delta+$  tendeix a interaccionar amb l'oxigen carregat  $\delta-$  d'altres molècules, establint-se un enllaç feble entre tres àtoms dels tipus  $-O(\delta-)-H(\delta+)-O(\delta-)$ : és l'anomenat **enllaç o pont d'hidrogen**. És un enllaç molt feble ( $\Delta H^\circ$  aprox.  $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) si es compara amb un de covalent (per O-H,  $\Delta H^\circ=105 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), però suficientment fort per a compensar les interaccions estèriques quan els dos grups hidroxil s'acosten. Veiem com afecten a l'estabilitat de les conformacions de l'1,2-etandiol:



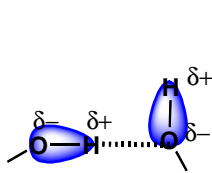
**sinclinal:** és la conformació més estable perquè es pot formar un enllaç d'hidrogen intramolecular, que compensa l'impediment estèric que provoquen els grups hidroxil propers

**sinperiplanar:** és la conformació menys estable per l'impediment estèric i l'eclipsament dels enllaços, tot i que es podria formar un enllaç d'hidrogen intramolecular

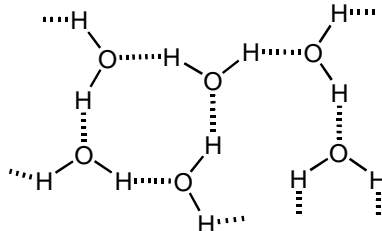
**antiperiplanar:** els grups hidroxil estan massa allunyats per a formar un enllaç d'hidrogen intramolecular

**Els enllaços d'hidrogen i les molècules polars:**

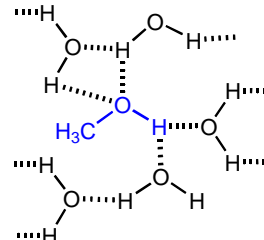
La formació d'enllaços d'hidrogen entre els grups hidroxil de les molècules d'aigua condueix a la formació d'una extensa xarxa molecular. Per tant, quan se subministra calor a les molècules d'aigua líquida, els costa més separar-se per a passar a l'estat vapor: el punt d'ebullició de l'aigua és extremadament alt (l'aigua és líquida mentre que el metà és un gas). L'establiment d'enllaços d'hidrogen també explica perquè l'aigua congela a una temperatura relativa alta, perquè facilita l'agregació de les molècules (l'aigua congela a 4°, mentre que el metà no ho fa fins -187°!). La formació d'enllaços d'hidrogen també explica que moltes molècules orgàniques amb grups polars siguin solubles en aigua.



l'hidrogen amb  $\delta(+)$  d'un grup hidroxil pot interaccionar amb un àtom d'O amb  $\delta(-)$  d'un altre grup hidroxil, formant un enllaç o pont d'hidrogen



l'aigua s'uneix a d'altres molècules d'aigua per mitjà d'enllaços d'hidrogen formant extenses xarxes



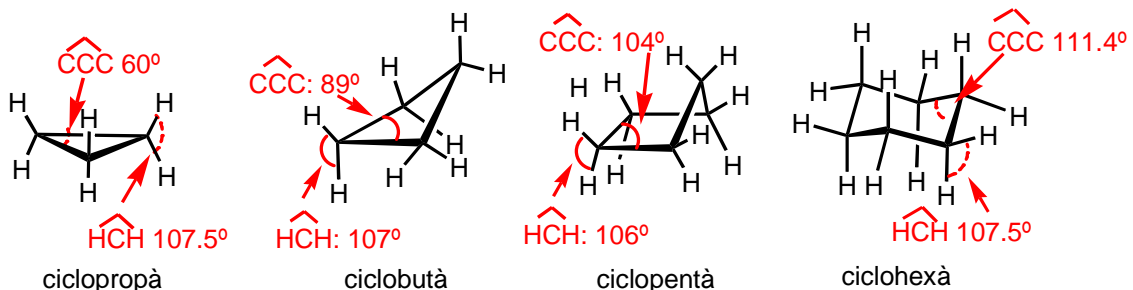
els grups hidroxil del **metanol** poden formar enllaços d'hidrogen amb d'altres molècules amb grups hidroxil, com l'aigua. Això explica que el metanol sigui soluble en aigua

**4. Equilibri conformacional dels cicloalcans**

Si construeixes els models dels cicloalcans més petits, ciclopropà, ciclobutà, ciclopentà i ciclohexà, veuràs que no és igual de fàcil. Mentre que amb el ciclopentà i el ciclohexà no tens gaires problemes, la tensió de les varetes augmenta considerablement en voler montar el ciclobutà i ja no diguem amb el ciclopropà. Això es deu a que es poden construir ciclopentans i ciclohexans amb carbonis tetraèdrics, però, en canvi, en el ciclobutà i en major mesura en el ciclopropà, els carbonis es veuren obligats a adoptar angles d'enllaç que s'allunyen del típic valor de 109.5°. Això suposa una penalització energètica, anomenada **tensió angular**. Com més gran sigui aquesta tensió, menys estable serà el cicloalcà.

Els cicloalcans tendeixen a adoptar conformacions no planes (excepte el ciclopropà que no té cap altra opció) en què la tensió angular dels carbonis sigui mínima i en què els angles d'enllaç siguin propers al valor tetraèdric.

Més avall, es representen les conformacions més estables pels cicloalcans més petits. El ciclopropà i el ciclobutà presenten una gran tensió angular. En canvi, el ciclopentà i el ciclohexà pràcticament estan lliures de tensió angular.



tensió angular

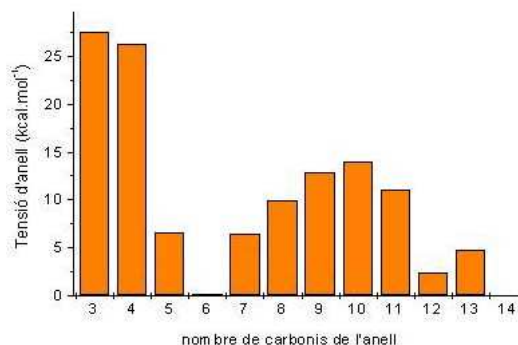
A similitud dels alcans lineals, l'estabilitat dels anells també depèn de l'**eclipsament** i de l'**impediment estèric**. En els cicloalcans més petits, l'eclipsament és pràcticament inevitable ja que són estructures molt rígides i no hi pot haver rotació dels enllaços cap a conformacions alternades. Veurem

que en anells més grans, la llibertat conformacional és major i per tant, es pot minimitzar l'eclipsament dels hidrogens. No obstant això, una reducció de la tensió d'anell pot implicar una augment dels enllaços eclipsats, i a l'inrevés, una disminució de l'eclipsament pot comportar major tensió angular. En resum, l'estabilitat relativa dels cicloalcans depèn de la combinació de la tensió angular, les interaccions d'eclipsament i els efectes estèrics. Anomenem a l'efecte conjunt d'aquests tres factors, **tensió d'anell**. Podem determinar-ne experimentalment el valor per mitjà dels calors de combustió:

$$\text{Tensió d'anell} = \Delta H_{\text{combustió}} - \Delta H_{\text{CH}_2\text{promig}} \times n(\text{CH}_2)$$

on  $\Delta H_{\text{combustió}}$  = entalpia de combustió del cicloalcà,  
 $\Delta H_{\text{CH}_2\text{promig}}$  = entalpia de combustió promig d'un grup  $\text{CH}_2$  en alcans  
 $n(\text{CH}_2)$  = nombre de grups  $\text{CH}_2$  (o nombre de carbonis) del cicloalcà

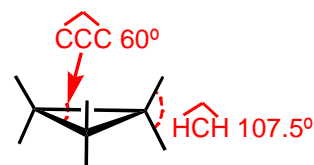
En representar els valors experimentals de la tensió d'anell en funció del nombre de carbonis del cicloalcà, s'obté la gràfica de la dreta:



Els anells més petits, el ciclopropà i el ciclobutà són els anells més tensionats. Els enllaços C-C estan pràcticament eclipsats i hi ha una gran tensió angular perquè els angles d'enllaç dels carbonis s'allunyen molt del valor tetraèdric per a tancar el cicle. En canvi, els anells mitjans com el ciclopentà, el ciclohexà o el cicloheptà presenten molta poca tensió. Els carbonis tenen geometria tetraèdrica i poden adoptar conformacions amb enllaços alternats i amb impediment estèric mínim. Per exemple, el ciclohexà és un anell pràcticament lliure de tensió perquè adopta una conformació tipus cadira. Fins a un cicle de 9 baules, encara que la tensió angular és baixa, la tensió d'anell augmenta per la contribució de les interaccions de tipus estèric entre hidrogens transanul.lars. A partir del cicle de 10 carbonis, la tensió d'anell torna a disminuir.

#### 4.1 Ciclopropà:

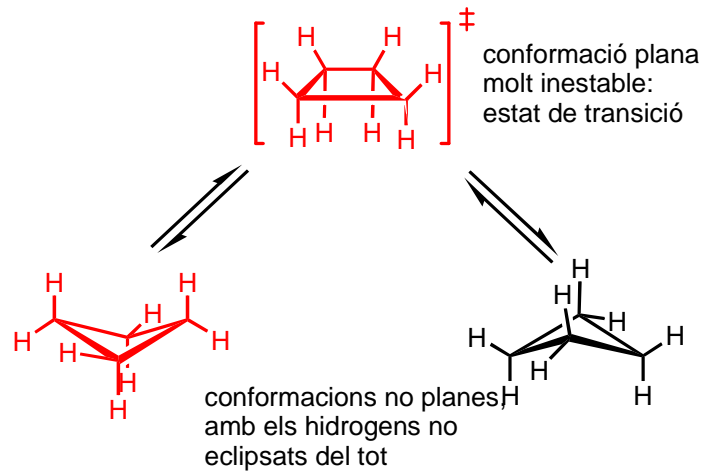
El **ciclopropà** és una molècula conformacionalment rígida perquè no hi ha possibilitat que els enllaços C-C rotin. Per a formar el cicle de tres baules, els tres carbonis de l'anell han d'adoptar angles de  $60^\circ$  i amb els enllaços C-H eclipsats, el que suposa una elevada tensió d'anell. A més, els enllaços C-C han de ser corbs amb un escàs solapament electrònic. Això explica que els enllaços C-C siguin més làbils que en un alcà. El ciclopropà és, per tant, una molècula molt poc estable, amb una reactivitat inusual entre els alcans.



ciclopropà,  
un anell altament tensionat

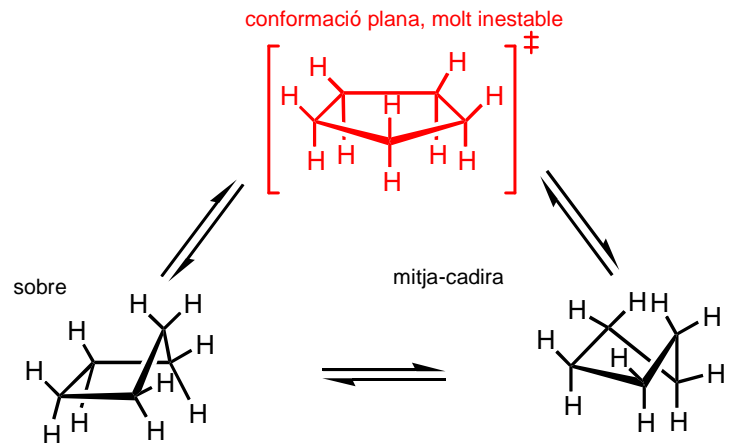
## 4.2 Ciclobutà:

Per a poder lliberar part de la tensió que comporta formar un anell de quatre baules, el **ciclobutà** adopta com a conformacions estables dos estructures equivalents no planes, lleugerament guerxes. El ciclobutà pla de gran inestabilitat és un estat de transició en la interconversió entre les dues formes no planes. Tot i que en aquestes s'aconsegueix que els hidrogens no estiguin completament eclipsats, els angles CCC ( $89^\circ$ ) segueixen estant allunyats del valor tetraèdric. Per tant, s'assumeix que els enllaços C-C no són rectes, sinó corbs. L'elevada tensió d'anell i l'escàs solapament electrònic dels enllaços determinen que el ciclobutà sigui una molècula inestable i molt reactiva.



## 4.3 Ciclopentà:

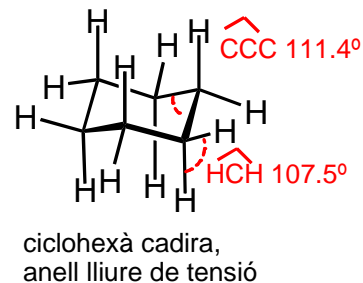
El **ciclopentà** podria ser una molècula plana amb angles d'enllaç ( $108^\circ$ ) propers als d'un carboni  $sp^3$  tetraèdric. No obstant, aquesta no és la seva conformació més estable ja que els hidrogens de la molècula estarien en posicions eclipsades. Per alliberar part d'aquesta tensió, el ciclopentà adopta conformacions plegades, com són la **conformació sobre** i la **conformació de mitja-cadira** (similar a la del ciclohexà). Aquests dos tipus de conformacions tenen energies similars, per la qual cosa s'interconverteixen una amb l'altra amb relativa facilitat.

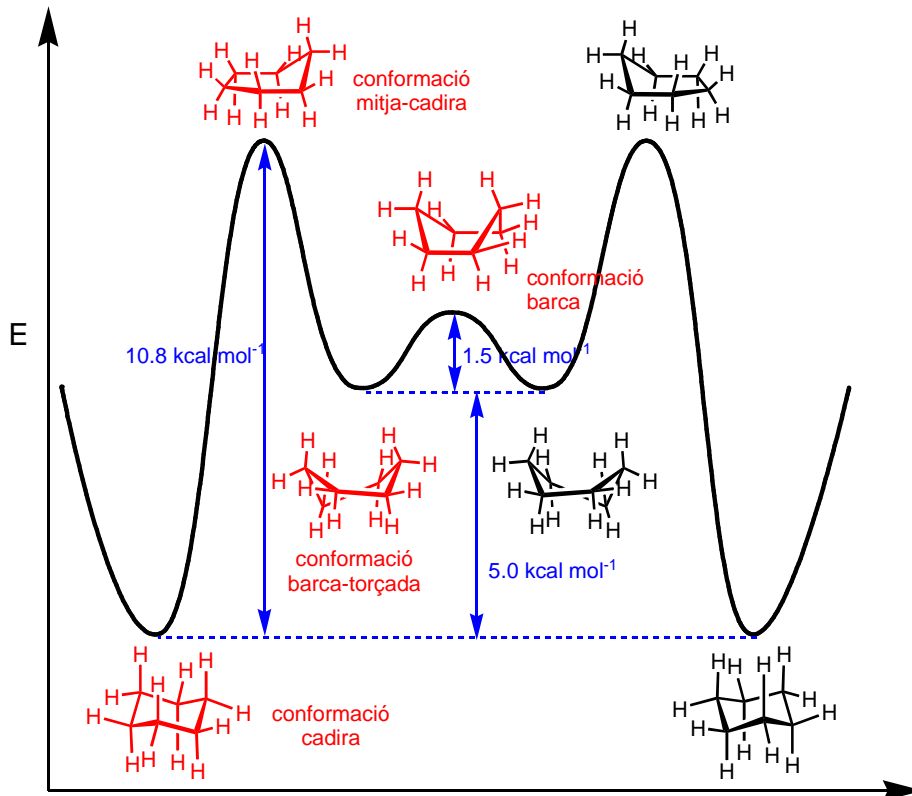


## 4.4 Ciclohexà:

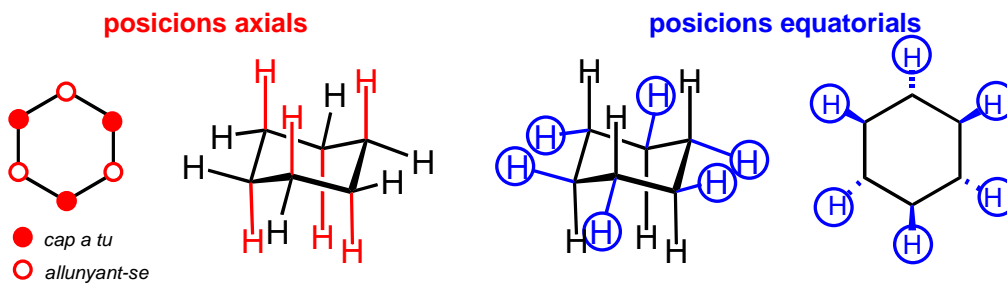
Quan hem tractat la **tensió d'anell**, hem vist que el **ciclohexà** pràcticament no presenta tensió d'anell. Això no és possible amb una conformació plana, ja que tots els enllaços C-H estarien eclipsats i els angles d'enllaç haurien de ser  $120^\circ$ , molt allunyats del valor tetraèdric.

La conformació més estable és l'anomenada **cadira**. En aquesta estructura, tots els enllaços C-C adopten conformacions sinclinals, el que permet que els hidrogens no estiguin eclipsats i els angles d'enllaç tinguin valors pràcticament tetraèdrics ( $111.4^\circ$  i  $107.5^\circ$ ). De fet, existeixen dues conformacions cadira equivalents i idèntiques que s'interconverteixen a gran velocitat, a través d'altres conformacions menys estables (barca, mitja-cadira, cadira torçada).

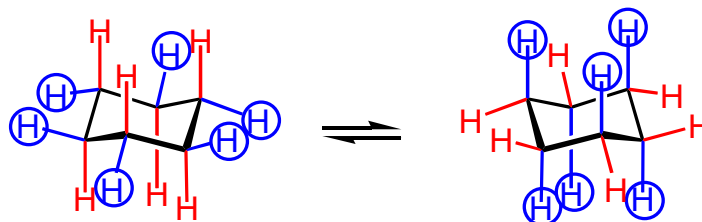




La conformació cadira del ciclohexà es caracteritza per l'existència de dos tipus de hidrogens. Es poden distingir les **posicions axials** que van en la direcció de l'eix (a mode de pals de bandera), tres per dalt i tres per sota de l'anell. També hi ha hidrogens en **posicions equatorials**, pràcticament perpendiculars a l'eix molecular (com l'Equador ho és a l'eix terrestre), tres cap amunt i tres cap avall.



El procés d'interconversió entre les dues cadires o **inversió d'anell** és molt ràpid a temperatura ambient (unes 100000 cops per segon) i té lloc a través de les altres conformacions menys estables (fixa't en l'anterior diagrama d'energies). **Com a resultat de la interconversió cadira-cadira, les posicions equatorials i axials intercanvien les seves posicions.** És a dir, l'hidrogen que era axial en una cadira passa a ser equatorial en l'altra.



### Com es dibuixen els ciclohexans cadira?

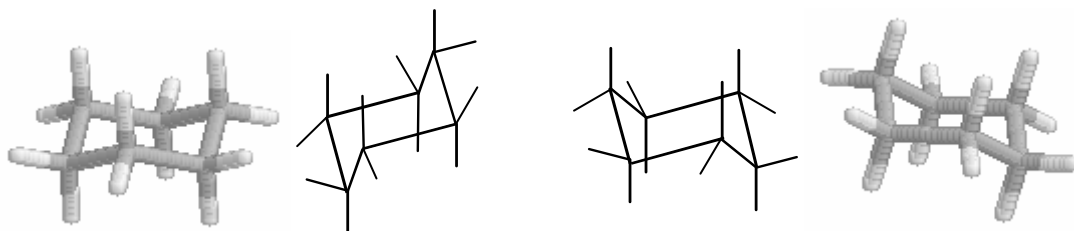
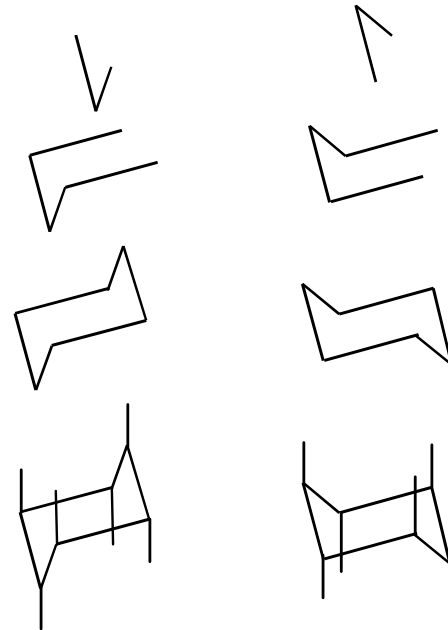
1. Segons com vulguis orientar la cadira, dibuixa una "V" o una "Λ" lleugerament inclinada:

2. Partint dels braços de la "V", dibuixa dues rectes paral·leles i de la mateixa llargada cap a la dreta:

3. Completa ara el cicle: amb una "Λ" si al pas 1) havies començat amb "V", amb una "V" si era una "Λ":

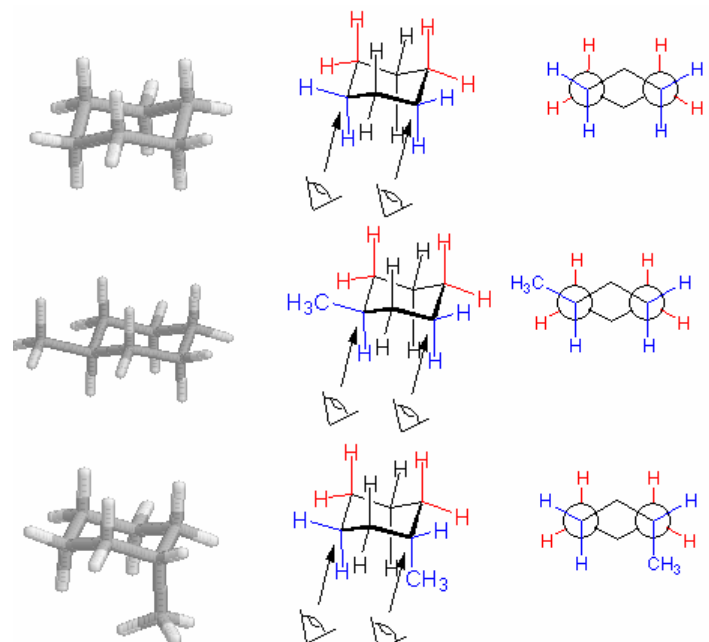
4. Hi ha dos tipus d'hidrogens (o substituents) sobre l'anell de ciclohexà cadira: els hidrogens axials que són paral·lels a l'eix molecular i els hidrogens equatorials, que són més o menys perpendiculars a aquest eix. Els substituents **axials** es dibuixen verticals, en el sentit en què apunta cada colze. N'hi ha tres cap amunt i tres cap avall, alternant-se un amb l'altre

5. Pel que fa als substituents equatorials, es dibuixen allunyant-se de l'anell i de forma que els carbonis semblin tetraèdrics.



### Projeccions de Newman dels ciclohexans

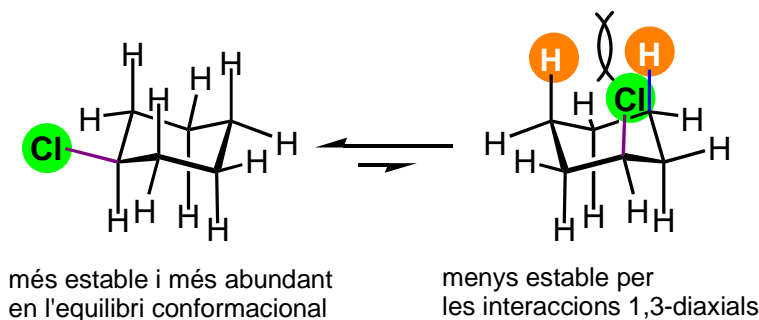
Les projeccions de Newman també poden ser útils per representar els cicloalcanes. A continuació es mostren les projeccions de Newman de la conformacions cadira del ciclohexà i pel metilciclohexà (n'hi ha dues, amb el metil equatorial o amb el metil axial). Compara els models tridimensionals amb les seves projeccions. Els substituents axials són els que dibuixen verticals i els equatorials, els que apareixen lleugerament inclinats cap enfora:



## 4.5 Ciclohexans substituïts:

En el ciclohexà les dues **conformacions cadira**, són equivalents i, per tant, tenen la mateixa energia. El ciclohexà adopta doncs amb idèntica proporció les dues conformacions al llarg del temps. Què passa si el ciclohexà té un substituent diferent d'hidrogen? Veiem-ho amb l'exemple del bromociclohexà:

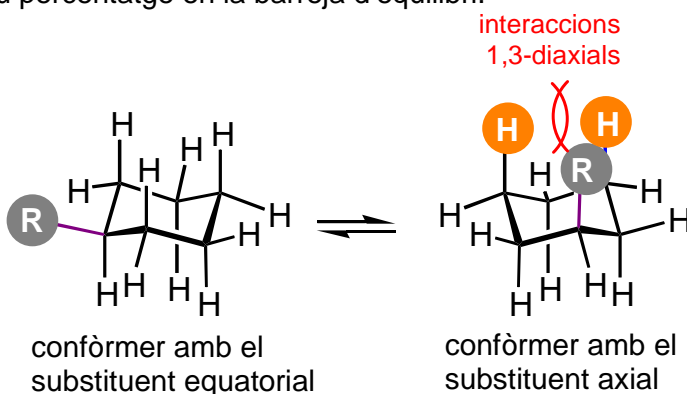
La cadira amb l'àtom de brom equatorial (a l'esquerra) és més estable ja que el substituent es troba allunyat de la resta de la molècula. Per contra, en el confòmer amb el substituent axial (a la dreta), el clor es troba proper als altres dos hidrogens axials, el que és origen d'interaccions de van der Waals (estèriques) desfavorables. Són les anomenades **interaccions 1,3-diaxials** perquè es produeixen amb els hidrogens axials situats a 3 enllaços. Ho podem veure millor si visualitzem la molècula amb els volums de van der Waals: les esferes dels hidrogens i del clor pràcticament es toquen, per la qual cosa es produeix repulsió entre els núvols electrònics respectius i la desestabilització de la conformació:



Les dues conformacions cadira del clorociclohexà no són equivalents: la cadira amb el clor axial experimenta interaccions estèriques desfavorables amb els hidrogens axials. A l'equilibri hi predomina el confòmer de l'esquerra, amb el clor en posició equatorial, perquè és més estable.

Té això conseqüències en l'equilibri conformacional del clorociclohexà? És clar que sí. Degut a la diferència d'energies de les conformacions cadira, a l'equilibri que s'estableix entre els dos ciclohexans cadira hi predominarà el confòmer més estable, és a dir, el que té el substituent en una posició equatorial. Això òbviament no passa únicament amb el clorociclohexà sinó amb qualsevol ciclohexà substituït. Donat que la diferent estabilitat dels confòmers cadira té origen en les interaccions estèriques 1,3-diaxials, la proporció del confòmer amb el substituent equatorial augmentarà com més voluminos sigui aquest substituent.

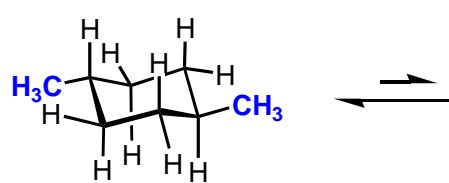
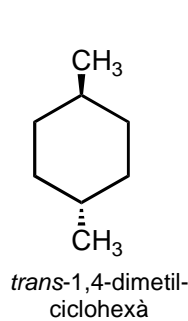
La taula de la dreta mostra els valors de  $\Delta G^\circ$  (equatorial-axial) i els percentatges dels confòmers cadira equatorial/axial a 25° per a diferents ciclohexans substituïts. En general, com més voluminos sigui el substituent, més desplaçat estarà l'equilibri cap al confòmer amb el substituent equatorial i més gran serà el seu percentatge en la barreja d'equilibri:



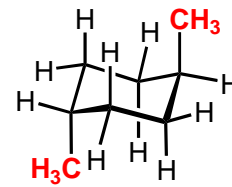
Substituent R	$\Delta G^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	% (equatorial, 298 K)
-H	0	50
-CH <sub>3</sub>	1,70	94,6
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,75	95,0
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,30	97,6
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,00	100
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,90	99,2
-F	0,25	60,3
-Cl	0,52	70,7
-Br	0,55	71,7
-OH	0,94	83,0
-NH <sub>2</sub>	1,40	93,0

**Què passa amb els ciclohexans amb més d'un substituent?**

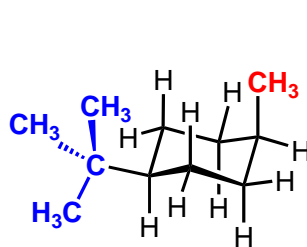
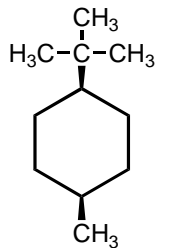
En general, el confòrmer (cadira) més estable serà aquell que disposi el màxim nombre de grups voluminosos en posicions equatorials. Els valors de  $\Delta G^\circ$  de la taula anterior poden servir per estimar l'efecte del substituent. Com més gran sigui  $\Delta G^\circ$ , menys favorable serà que ocupi una posició equatorial. Veiem-ne tres exemples:



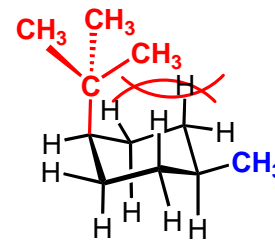
confòrmer amb els dos grups metil equatorials, més estable. Per tant, predominarà en l'equilibri



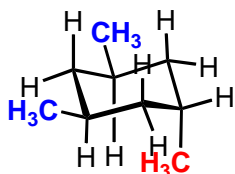
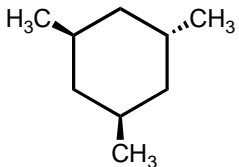
confòrmer amb els grups metil axials. Menys estable per les interaccions 1,3-diaxials.



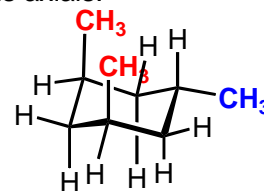
Confòrmer molt més favorable, ja que situa el grup *tert*-butil més voluminós en posició equatorial. Serà pràcticament l'única conformació observable.



El volum del grup *tert*-butil desestabilitza enormement aquesta conformació, per les interaccions estèriques amb els hidrogens axials.

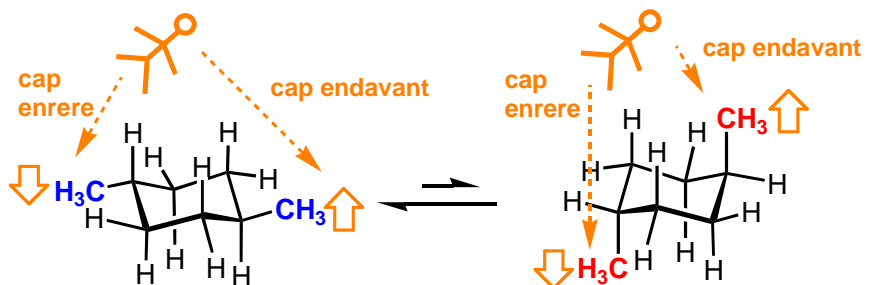
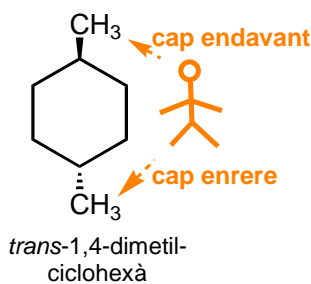


Confòrmer molt més favorable i abundant en l'equilibri, ja que situa dos grups metil equatorials i només un d'axial. Les interaccions 1,3-diaxials seran menys intenses.



Té dos grups metil axials que per efecte estèric (interaccions 1,3-diaxial) desestabilitzen la conformació.

**Com traslladar una projecció plana a una estructura cadira?**



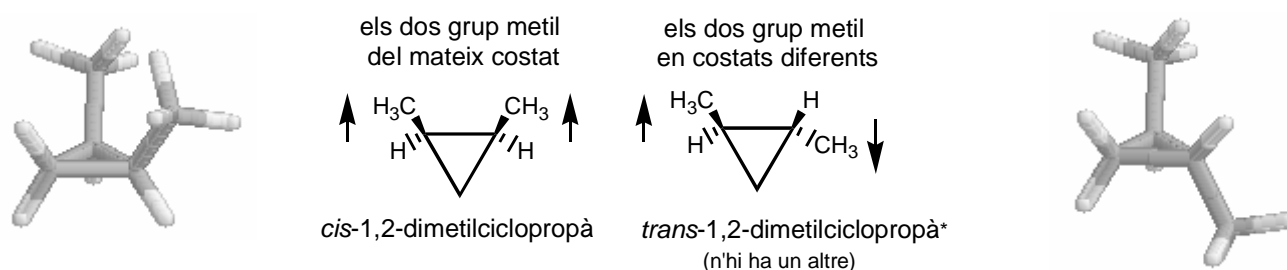
respecte a l'observador, els grups metil estan posicionats de la mateixa manera en les dues cadires



## 4.6 Cicloalcans cis/trans:

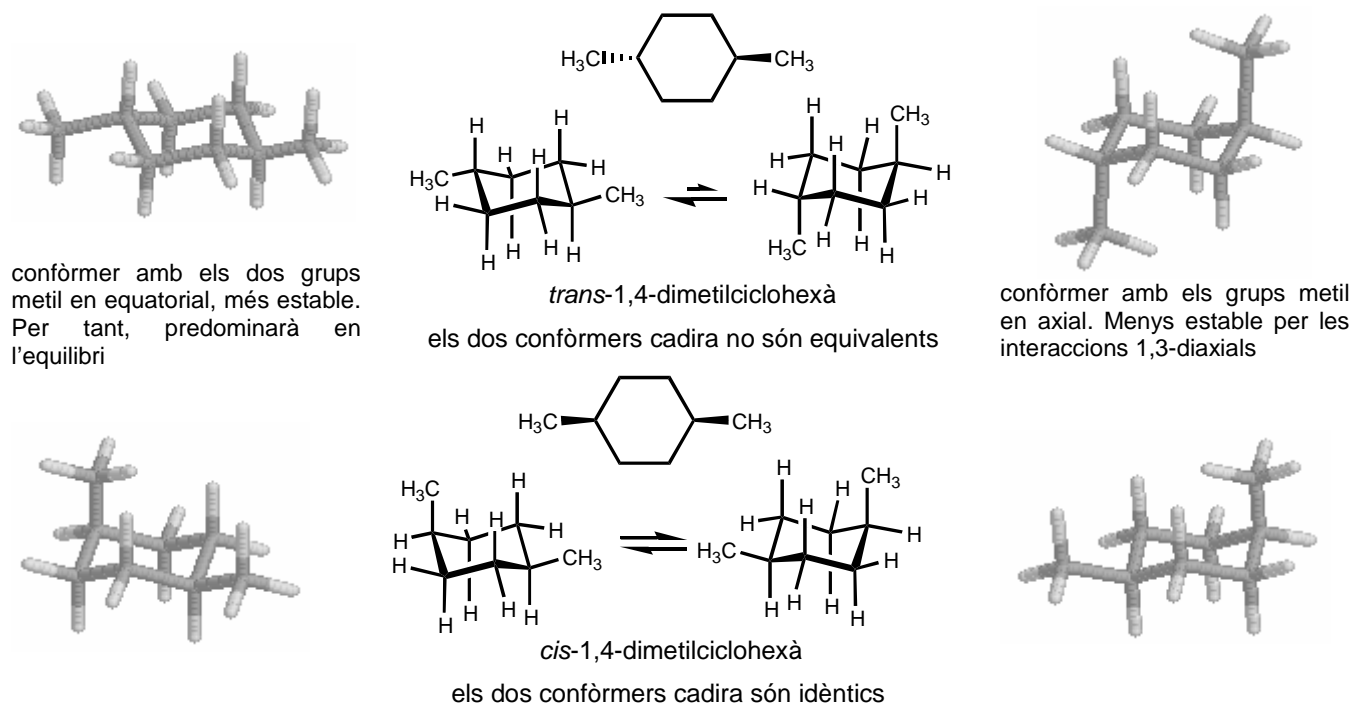
La **isomeria Cis / Trans** és un tipus particular de **estereoisomeria no conformacional** que es dona en els cicloalcans disubstituïts. Com no es poden interconvertir un en l'altre sense trencar i tornar a formar enllaços i no són imatges especulars un de l'altre, són diastereòmers. Més endavant, veurem millor què vol dir. Per ara només preocupem-nos de saber què vol dir *cis* i *trans*.

Com distingir-los? Es pren l'anell com a referència i ens fixem en com es posicionen els substituents en l'anell. Si es troben a la mateixa cara o del mateix costat parlem d'**isòmers cis**. Són **isòmers trans** si els substituents es disposen en cares diferents. Com corresponen a molècules diferents, cal distingir-los afegint el prefix *cis-* o *trans-* (en *itàlica* o subratllat) davant del nom del cicloalcà. A continuació tens dos exemples, el *cis*-1,3-dimetilciclobutà (a l'esquerra) i el *trans*-1,2-dimetilciclobutà (a la dreta).



Una manera senzilla per a determinar la disposició *cis* o *trans* dels substituents consisteix en fixar-se en les projeccions planes dels cicloalcans. Si les falques és dirigeixen en el mateix sentit (cap a nosaltres o cap enrere), es tracta d'una disposició *cis*. Si els substituents van en sentits contraris, el cicloalcà és *trans*. Comprova-ho en l'exemple anterior.

Fixem-nos ara en els dos possibles isòmers *cis/trans*-1,4-dimetilciclohexà i en les seves corresponents conformacions cadira. Com són dues molècules diferents, també ho són les seves conformacions i l'equilibri conformacional que s'estableix. L'isòmer *trans* té dues conformacions no equivalents, en què predominarà la que posseix els grups metil en equatorial. Per a l'isòmer *cis*, les dues conformacions cadira són equivalents. **No hi ha cap relació entre *cis-trans* i *equatorial-axial*.**



## 5. Alcans policíclics

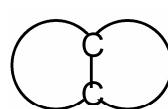
En els alcans formats per més d'un anell o **alcans policíclics** se segueixen bàsicament les mateixes pautes que en els alcans d'un únic anell. L'estabilitat de les respectives conformacions ve determinada igualment pels efectes d'eclipsament, impediment estèric i tensió d'anell.

No obstant això, hi ha molècules en què no hi pot haver interconversió conformacional per la pròpia rigidesa de l'estructura que impossibilita la rotació dels enllaços senzills dels anells. Aquest és el cas d'alguns dels anomenats **policicles condensats** i dels **policicles amb pont**. Veiem-ne alguns exemples:

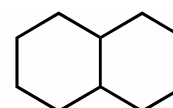
### 5.1 Bicicles condensats: Decalines

El terme de **bicicles condensats** s'aplica a aquells compostos formats per dos anells fusionats que comparteixen dos carbonis adjacents. Un exemple d'aquest tipus de compostos són les **decalines** formades per dos anells fusionats de sis baules.

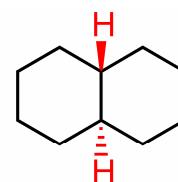
Hi ha dues possibles decalines en funció de com es disposin els hidrogens dels carbonis fusionats: **trans-decalina** i **cis-decalina**. Són dues molècules diferents (per exemple, amb  $p_{eb}$  diferents) que no es poden transformar una en l'altra a no ser que trenquem i tornem a formar algun dels seus enllaços C-C. Una altra característica que les diferencia és l'estructura de les seves conformacions.



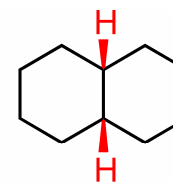
bicicle  
condensat



decalina

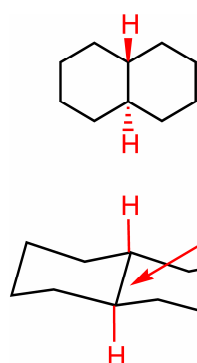


trans-decalina  
( $p_{eb}$  185°C)

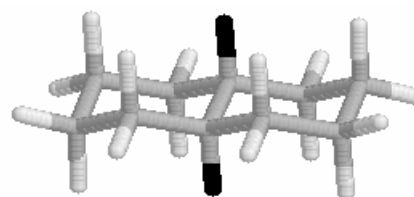


cis-decalina  
( $p_{eb}$  194°C)

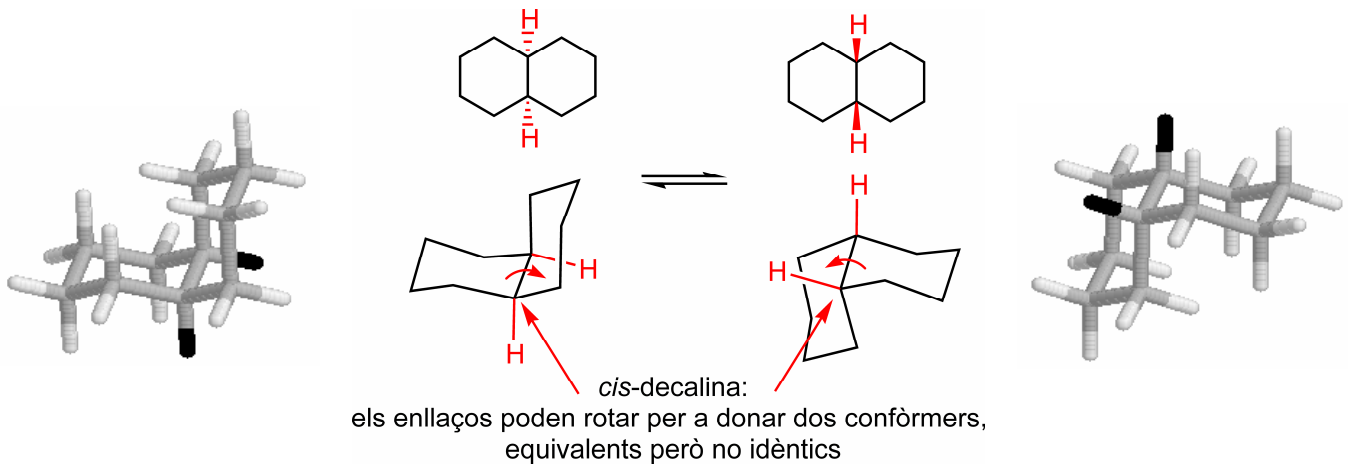
La **trans-decalina** té una forma laminar, amb els dos anells que a formen adoptant una conformació cadira. Els dos anells s'uneixen amb enllaços equatorials i amb els hidrogens centrals ocupant posicions axials. Aquesta disposició impossibilita que l'enllaç C-C central pugui rotar (prova-ho amb un model de varetes i veuràs que no hi manera a no ser que trenquis algun enllaç). Per tant, a diferència dels ciclohexans, la **trans-decalina** només pot adoptar una conformació tipus cadira.



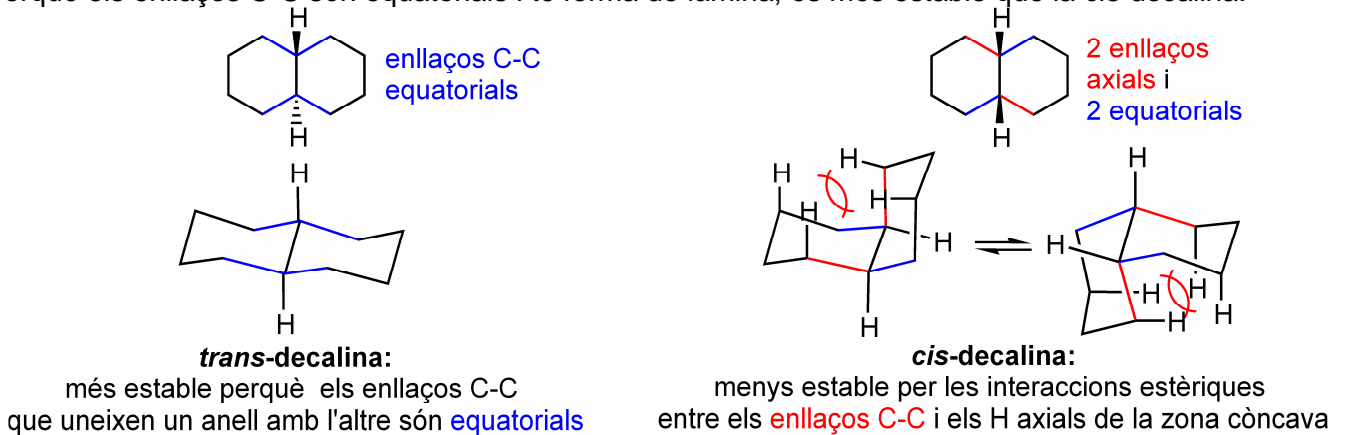
trans-decalina:  
té únic conformer perquè l'enllaç  
central és rigid i no pot girar



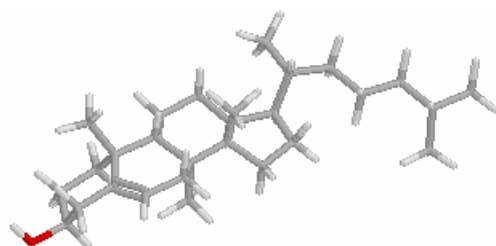
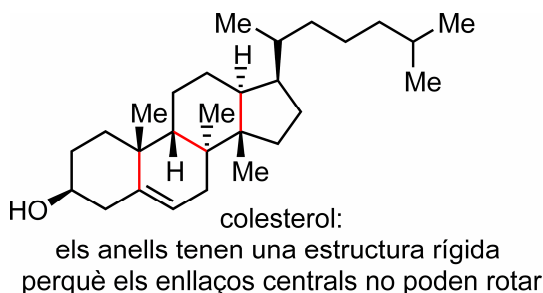
Els dos anells de la **cis-decalina** també adopten una conformació cadira. Com els dos hidrogens centrals estan en posició relativa *cis*, un ha de ser axial i l'altre, equatorial. A diferència de la **trans-decalina**, l'enllaç C-C central pot rotar i permet adoptar a la **cis-decalina** dues conformers de forma còncava, equivalents però no idèntics, perquè són imatge un de l'altre, però no es poden superposar, com les dues mans. La propietat de ser com les mans s'anomena quiralitat i la presenten moltes molècules. Ho estudiarem a *Estereoquímica II*.



*Trans*- i *cis*-decalina són dues molècules diferents (són isòmers configuracionals i diastereòmers) i tenen diferent estabilitat. Ho podem explicar analitzant la seva estructura. Si ens hi fixem, l'isòmer *trans* es caracteritza perquè els enllaços C-C que uneixen un anell amb l'altre són tots equatorials. En canvi, en les dues possibles conformacions de l'isòmer *cis*, dos dels enllaços són equatorials i els altres dos, axials. A més, per la forma de les *cis*-decalines, els H axials de la zona còncava estan molt propers i experimenten interaccions estèriques desfavorables que desestabilitzen l'estructura, com en els ciclohexans substituïts. Per tant, podem deduir que l'isòmer *trans*, que està lliure d'aquestes interaccions perquè els enllaços C-C són equatorials i té forma de làmina, és més estable que la *cis*-decalina.

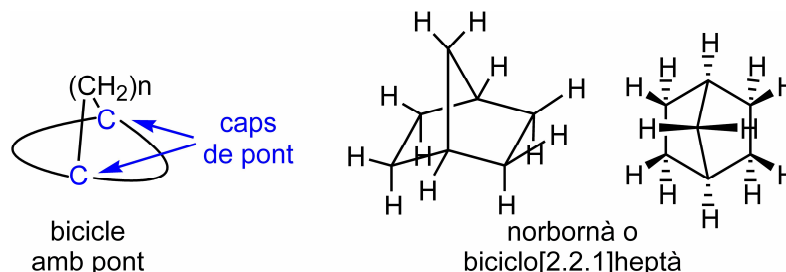


Els policicles condensats com les decalines formen part de l'estructura de molts compostos naturals. Un dels exemples més significatius són els anomenats esteroides, com ara el **colesterol**. Famós pels problemes de salut que provoca, no hem d'oblidar que el colesterol és un component indispensable de l'organisme animal, que produïm i que també cal ingerir (amb mesura) ja que forma part de les membranes cel·lulars i és precursor d'altres molècules importants com àcids biliars i hormones, entre d'altres, les sexuals. Doncs bé, els esteroides tenen una estructura típica formada per quatre anells fusionats, tres de sis carbonis i un de cinc. Dues de les unions dels anells són *trans* i la tercera està unida a un doble enllaç. Com no hi pot haver rotació dels enllaços centrals, els anells no poden experimentar interconversió conformacional. L'estructura del colesterol recorda bastant la de *trans*-decalina, amb anells rígids i amb forma de làmina.



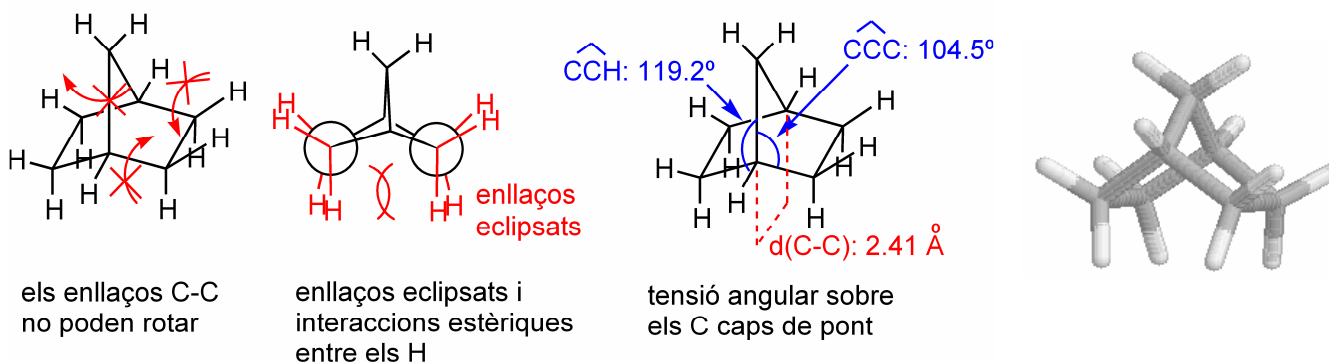
## 5.2 Policicles amb pont

Un exemple típic de **policicle amb pont** és el norbornà. Podem imaginar-nos-el com un ciclohexà amb el que hem format un bicicle unint dos dels carbonis extrems amb un grup metilè, a mena de pont, d'aquí el nom d'aquests compostos. Els carbonis entre els que es forma el pont s'anomenen **caps de pont**.



El **norbornà** (bicyclo[2.2.1]heptà) és extremadament rígid perquè els enllaços senzills no poden girar (prova-ho amb un model de varetes). També és un anell molt tensionat. La forma de barca del ciclohexà de la base comporta l'eclipsament en els enllaços C-C dels extrems i l'impediment estèric entre els hidrogens pseudoaxials. A més, s'hi ha d'afegir la tensió angular sobre els carbonis cap de pont, que han d'estar molt propers (2.41 Å) i adoptant angles d'enllaç allunyats del valor tetraèdric (fixa't en la figura), per a poder formar el pont. Fruit de tota aquesta tensió, els compostos amb estructura de norbornà presenten una reactivitat especial.

el norbornà és una molècula rígida i molt tensionada



Tot i que es pot pensar que són molècules poc estables, els bicicles amb pont formen part de l'estructura de molts productes naturals. Un exemple de molècula amb estructura de norbornà és la **(+)-càmfora**, un compost d'origen vegetal que es troba a la fusta de *Cinnamomum camphora*, originari d'Àsia. Té una olor molt característica que segurament has ensumat molts cops ja que forma part de múltiples preparats contra la congestió nasal i també de sprays i fregues contra el dolor muscular. Potser sense saber-ho en portes una mica a sobre, ja que també s'empra per a preservar la roba guardada als armaris de l'acció de les arnes.

