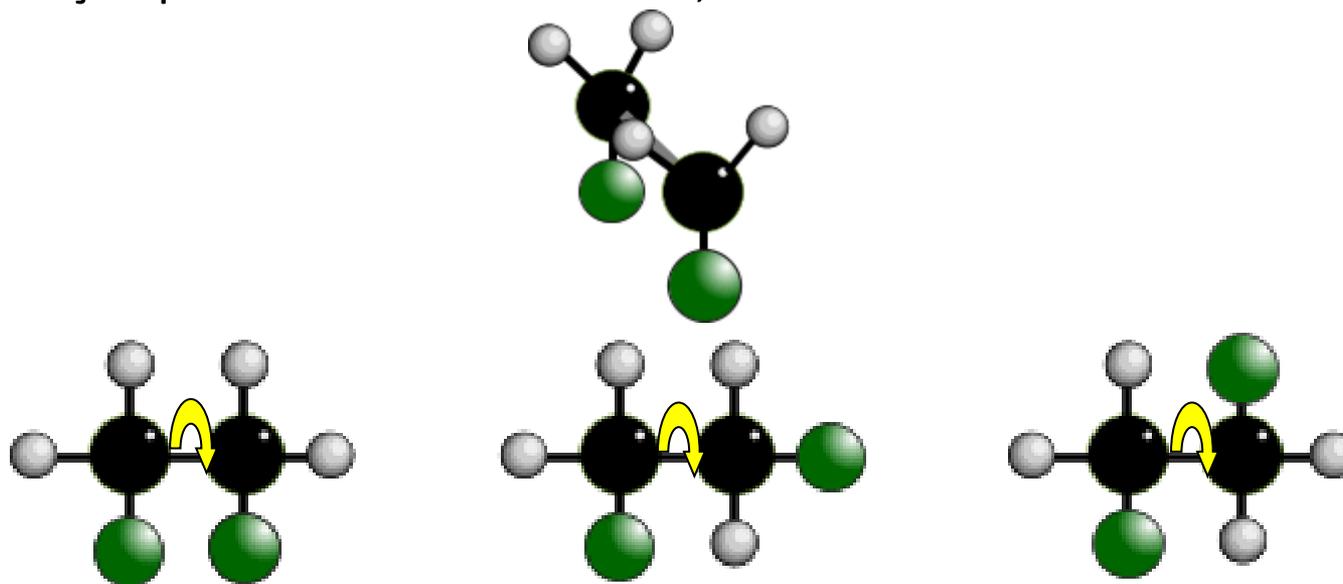


Análise Conformacional de alcanos e cicloalcanos

Juliano Braun de Azeredo

ANÁLISE CONFORMACIONAL

- Os ALCANOS (sp^3) possuem somente ligações simples (σ) e por isso podem sofrer rotação “livremente”. Como resultado, pode-se ter mais de uma conformação para uma dada molécula;



Todas estas estruturas são as mesmas porque as ligações C-C tem rotação livre.

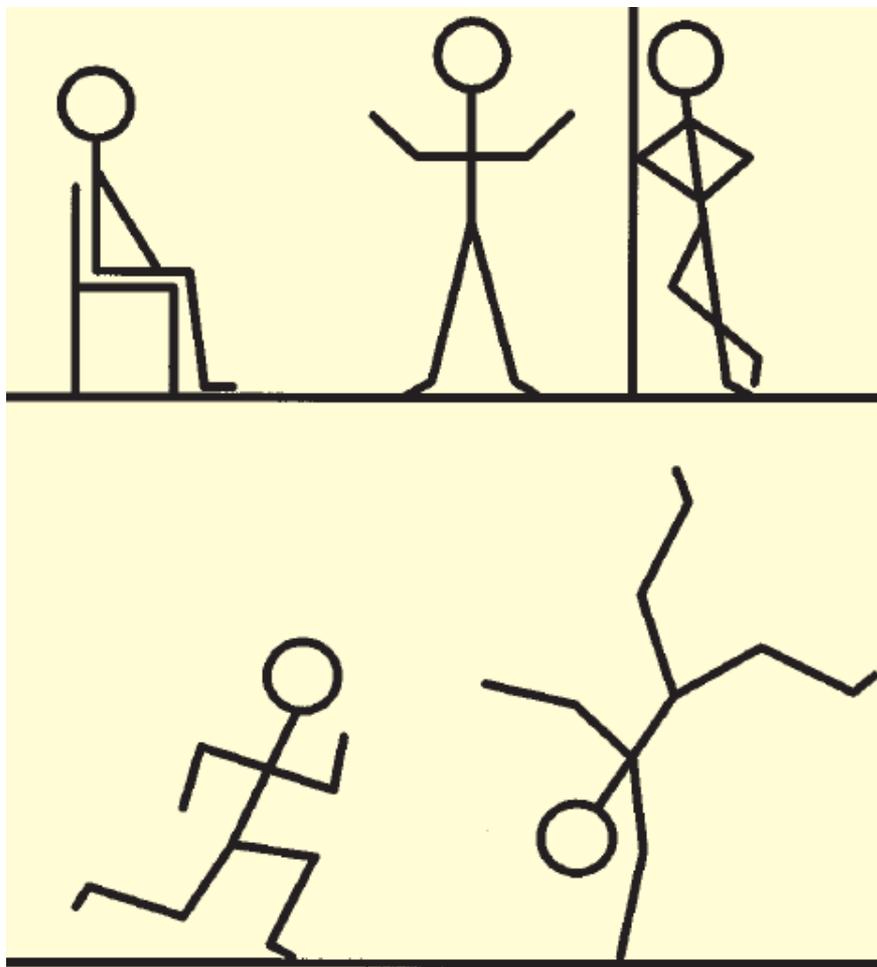
- Confôrmeros são diferentes formas na mesma molécula.

ANÁLISE CONFORMACIONAL

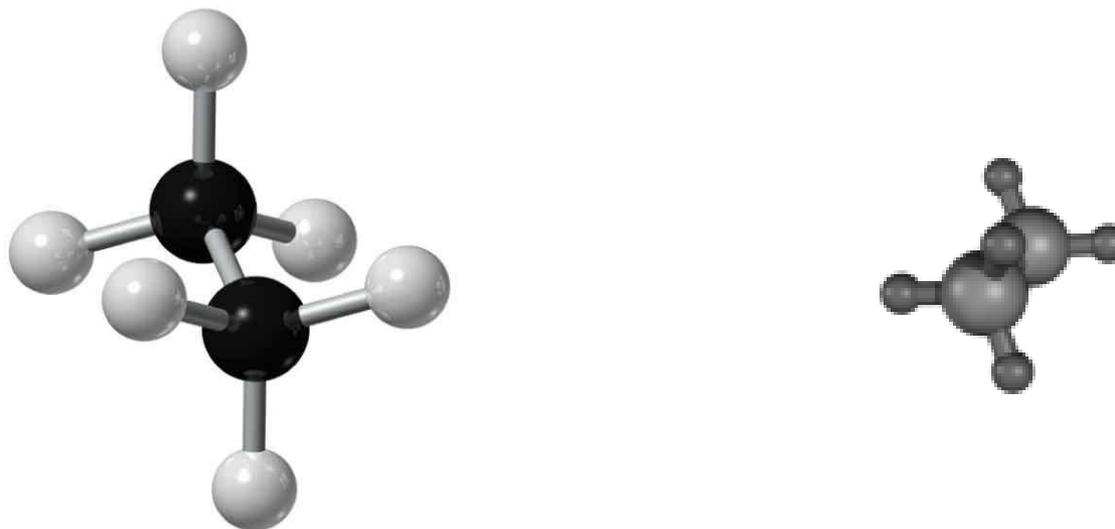
Os grupos ligados por apenas 1 ligação sigma podem girar no eixo da ligação, uns em relação os outros. As formas moleculares assumidas durante as rotações dos grupos em torno dessas ligações sigma, são denominadas **conformações da molécula**. A análise da variação da energia de uma molécula cujos grupos giram em torno de uma ligação simples é a **análise conformacional**.

ANÁLISE CONFORMACIONAL

Algumas conformações serão mais estáveis...



ANÁLISE CONFORMACIONAL



INFLUÊNCIA NA ESTABILIDADE: FATOR ESTÉRICO (PROXIMIDADE DE GRUPOS).

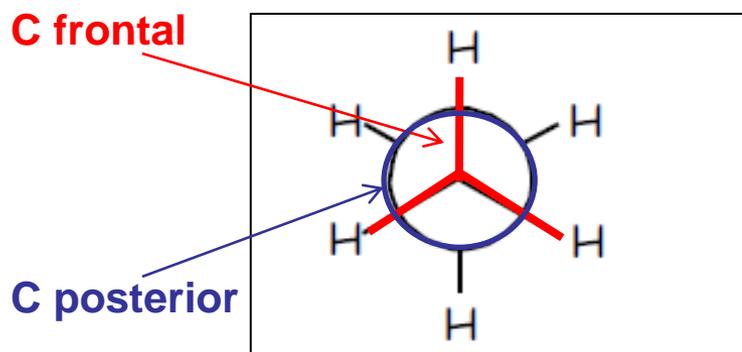
QUANTO **MAIOR A DISTÂNCIA** ENTRE GRUPAMENTOS VOLUMOSOS, MENOR O IMPEDIMENTO E A INTERAÇÃO ESTÉRICA E **MAIOR É A ESTABILIDADE**.

ANÁLISE CONFORMACIONAL: PROJEÇÃO DE NEWMAN

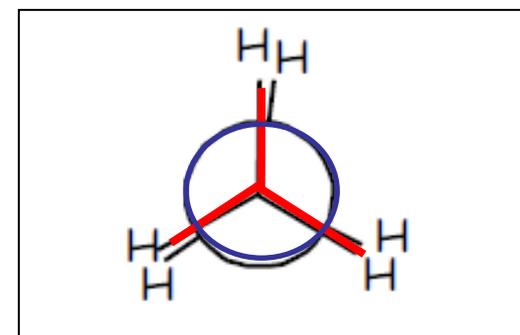
Projeções de Newman \Rightarrow representa os dois átomos de carbono por um círculo



- ☑ As ligações do carbono da frente \Rightarrow linhas saindo do centro do círculo.
- ☑ As ligações do carbono de trás \Rightarrow linhas saindo do eixo do círculo.

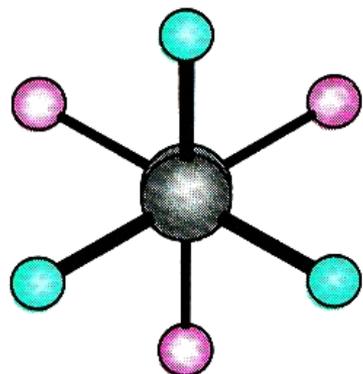


Conformação estrelada ou alternada



Conformação eclipsada

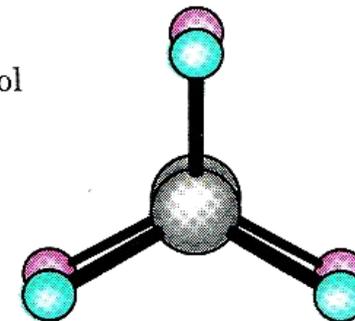
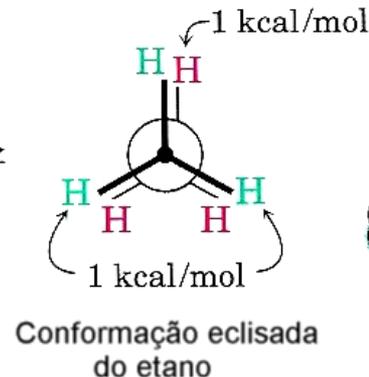
CONFORMAÇÕES DO ETANO: QUAL A PREFERIDA?



Mais estáveis
99%



Rotate rear carbon 60°

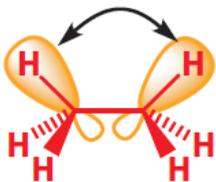


Menos estável
1%

☑ **Tensão torsional** ⇒ repulsão entre as nuvens eletrônicas das ligações C-H no conformero eclipsado.

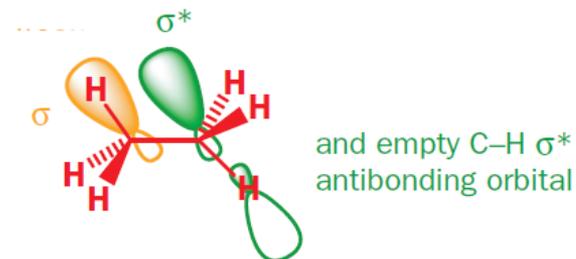
eclipsed:

filled orbitals repel



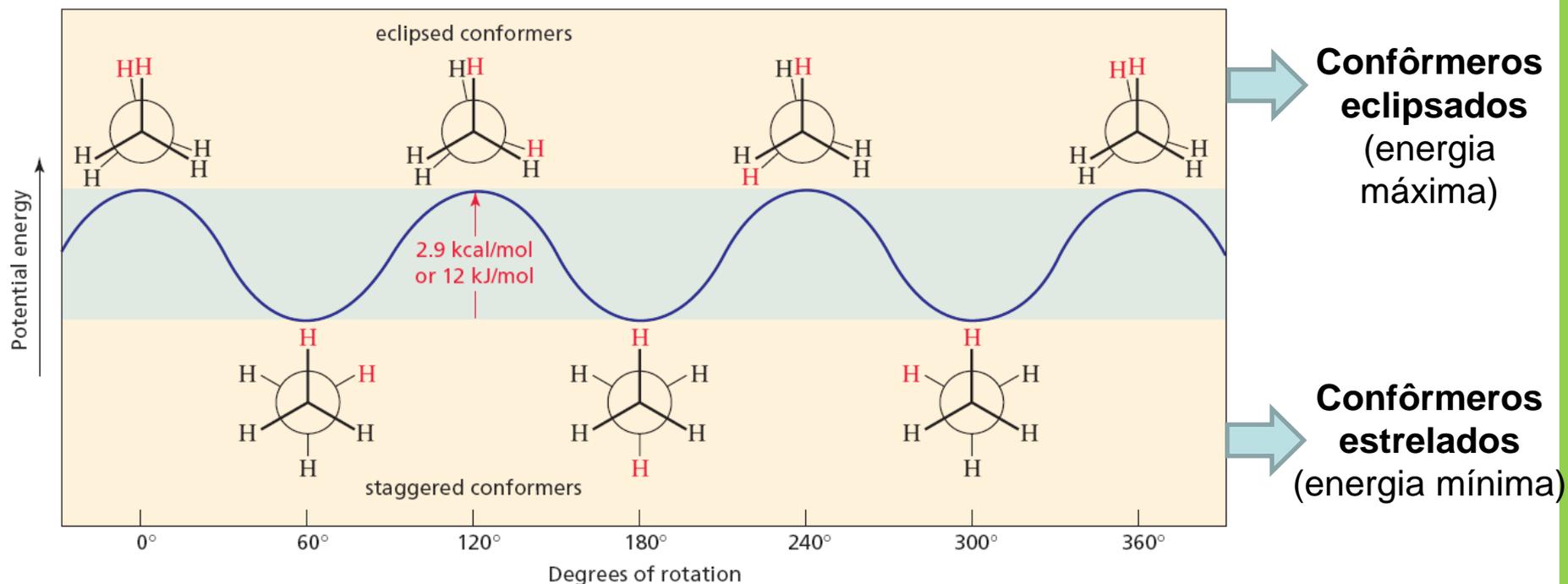
staggered:

stabilizing interaction between filled C-H σ bond...

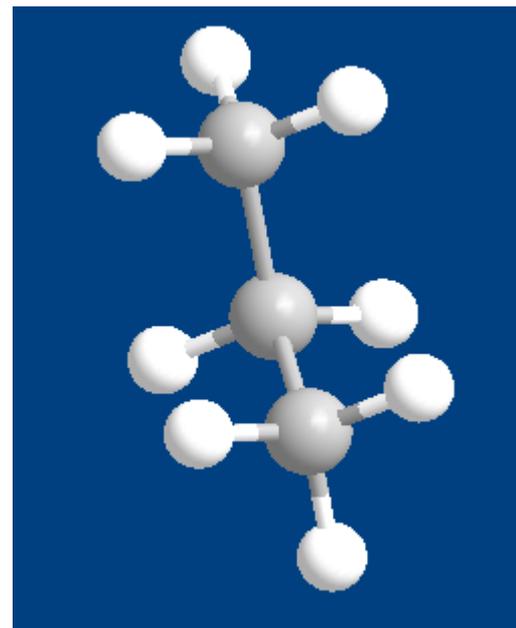
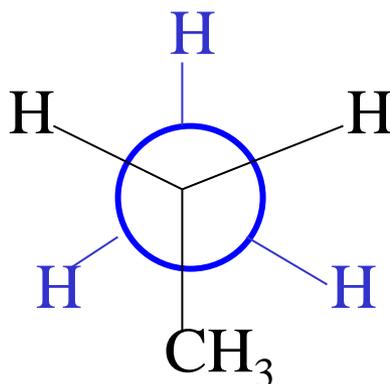
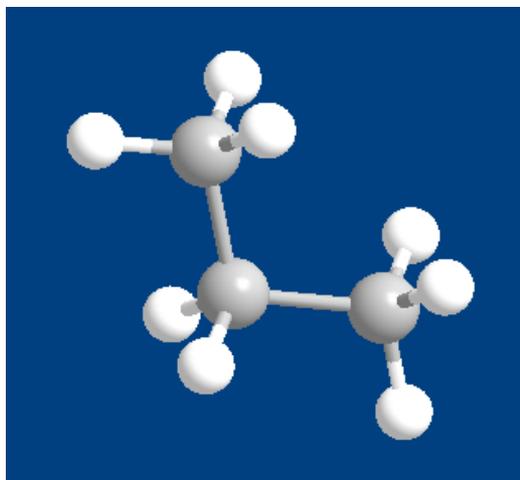
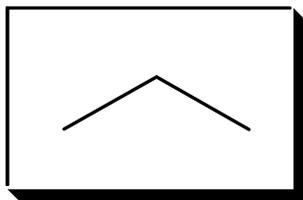


CONFORMAÇÕES DO ETANO

➤ Diagrama de energia potencial



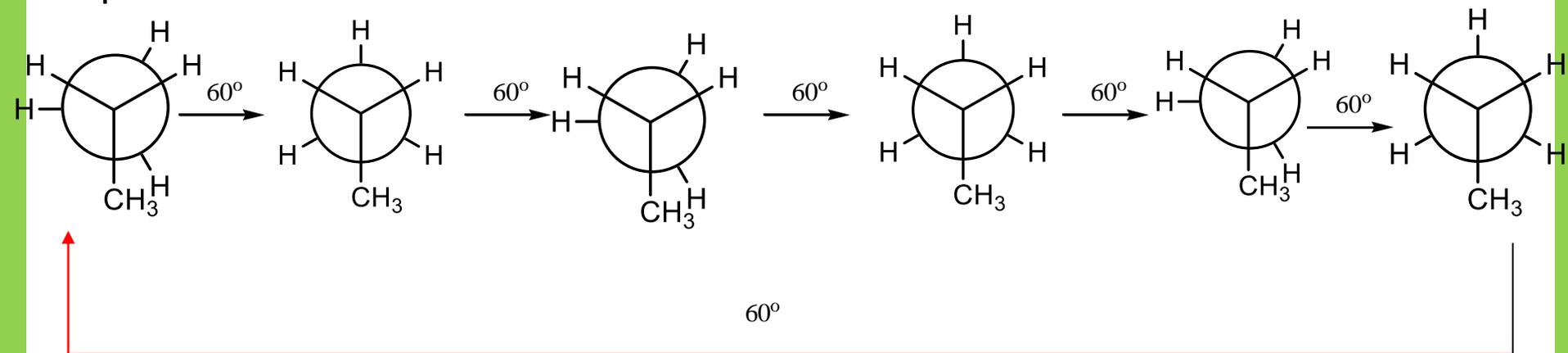
ANÁLISE CONFORMACIONAL: PROPANO



ANÁLISE CONFORMACIONAL: PROPANO

conformação
eclipsada

conformação
alternada

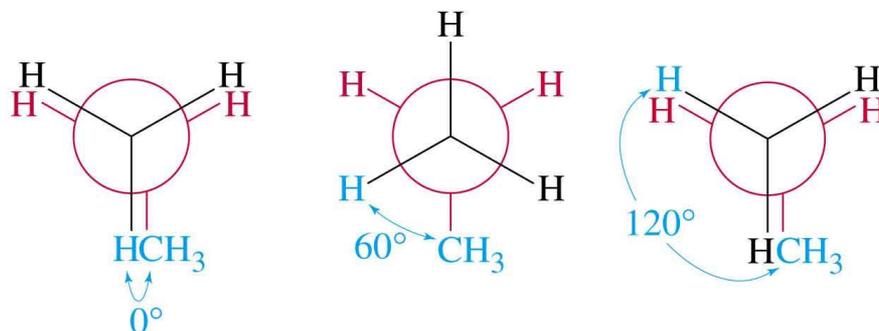
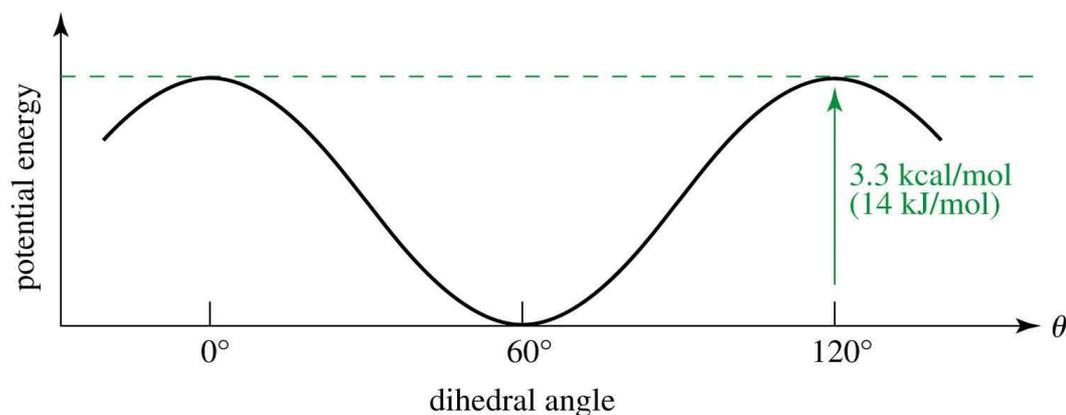


manter
o carbono
frontal fixo

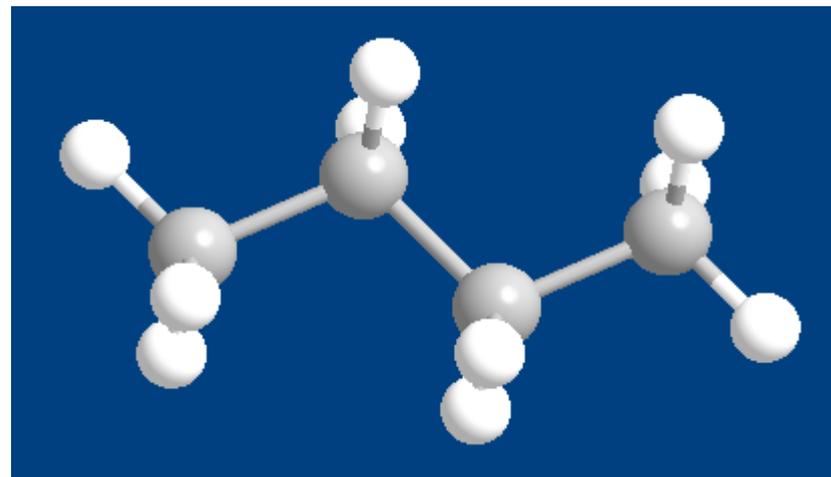
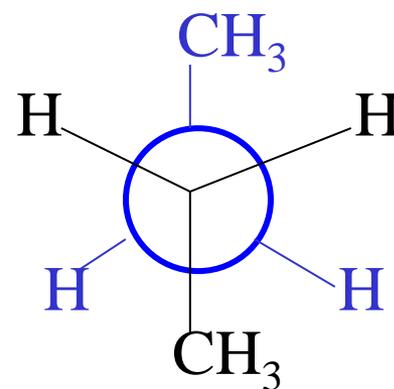
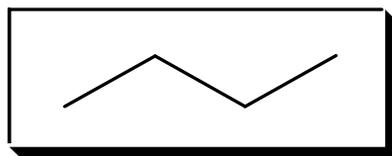
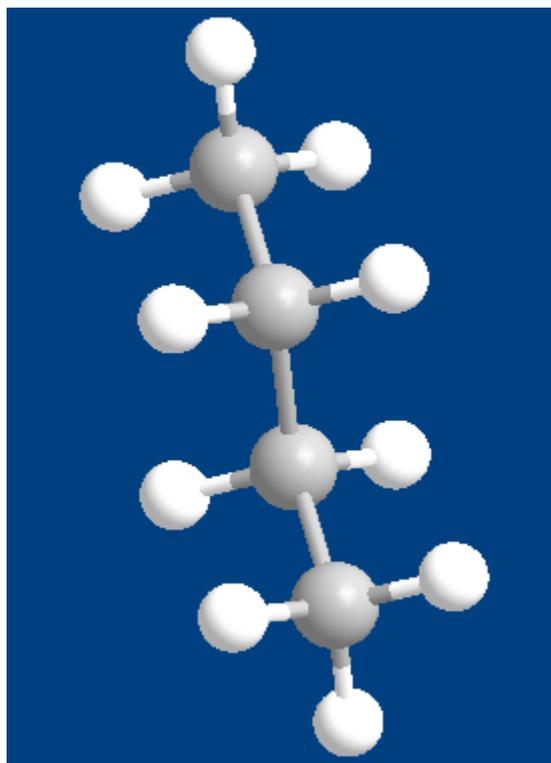
CONFÔRMEROS

ANÁLISE CONFORMACIONAL PROPANO: ENERGIA

Aumento na tensão torsional (14 kJ/mol) devido ao grupo mais Impedido metila (comparado com etano – 12 kJ/mol).

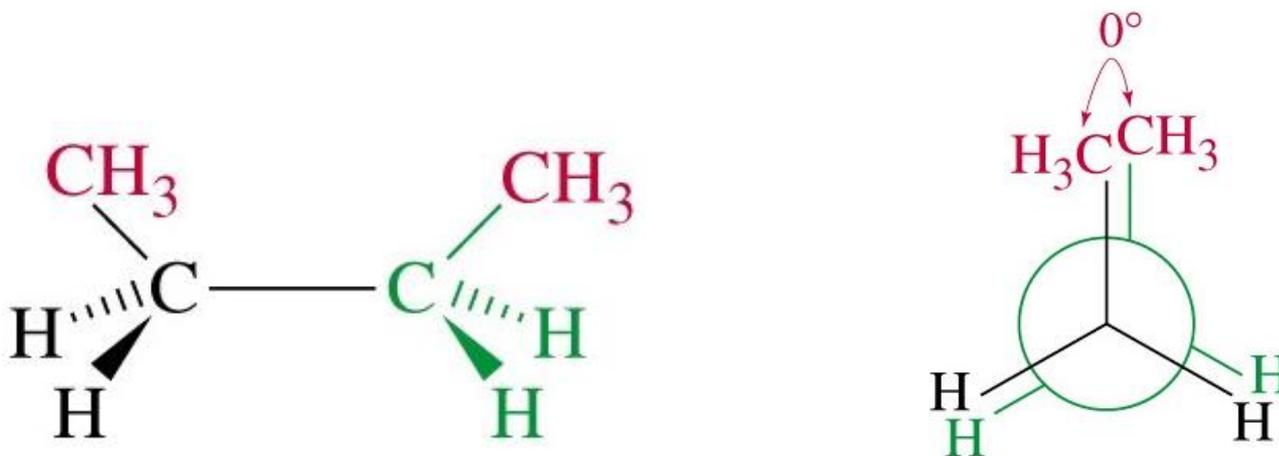


ANÁLISE CONFORMACIONAL: BUTANO



ANÁLISE CONFORMACIONAL BUTANO (1)

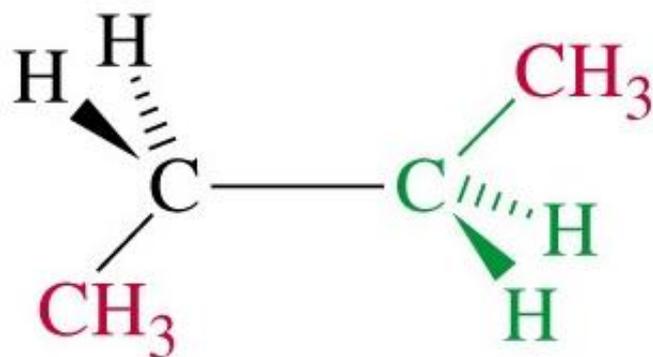
- Maior energia tem os grupos metilas eclipsados (21 kJ/mol).
- Alta tensão estérica
- Ângulo entre as metilas = 0°



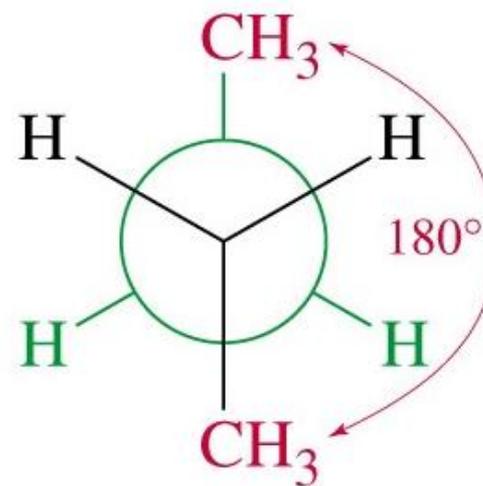
Eclipsada syn-periplanar

ANÁLISE CONFORMACIONAL BUTANO (2)

- Menor energia entre as metilas anti (mais afastadas).
- Menor tensão estérica
- Ângulo entre as metilas = 180°

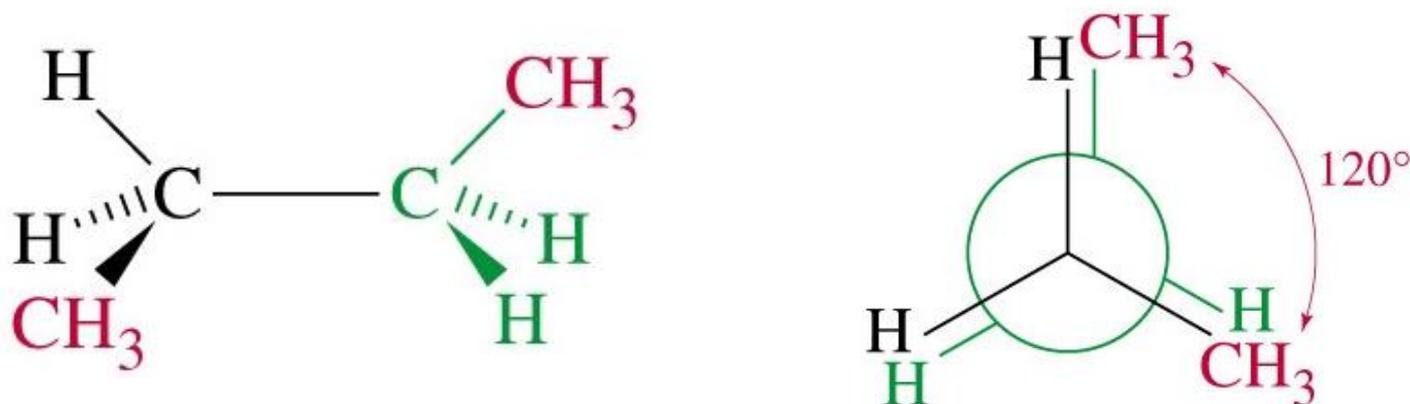


Anti-periplanar



ANÁLISE CONFORMACIONAL BUTANO (3)

- Grupos metilas eclipsados com Hidrogênio
- Maior energia (tensão estérica) que a anti (15 kJ/mol)
- Ângulo entre as metilas = 120°

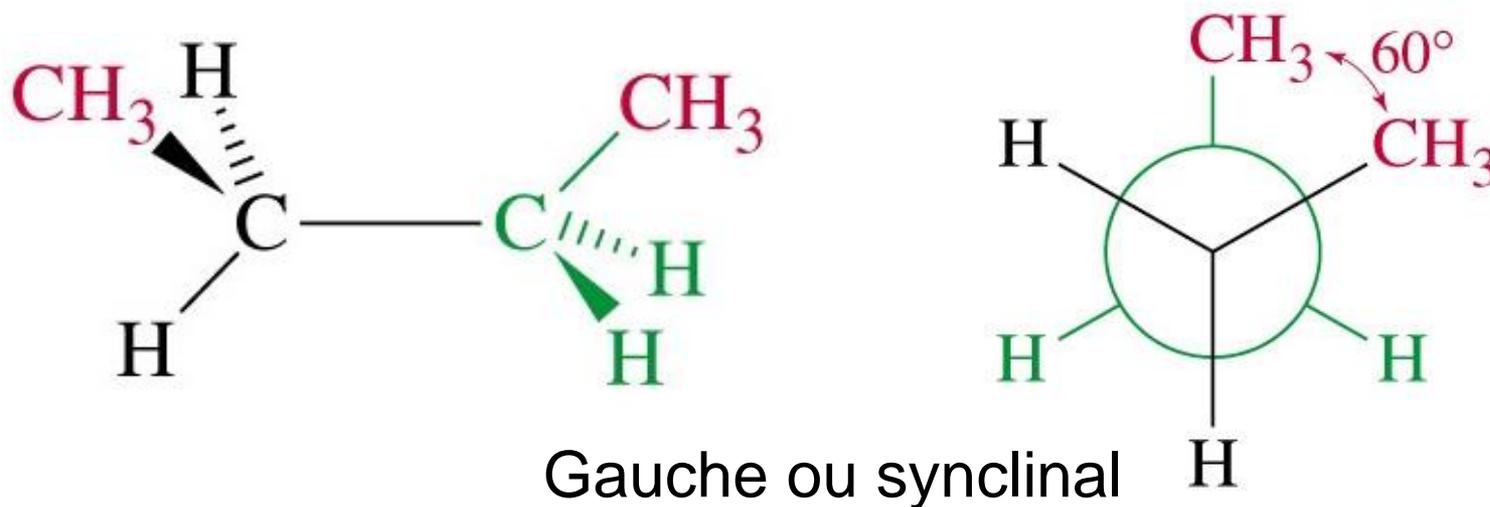


Eclipsada anticlinal

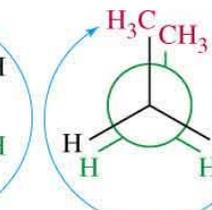
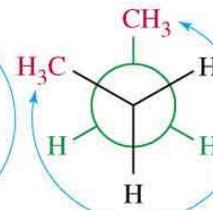
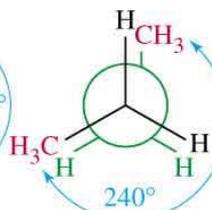
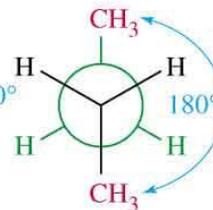
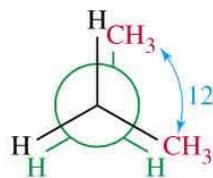
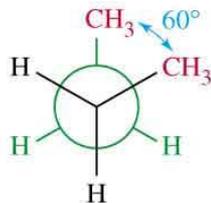
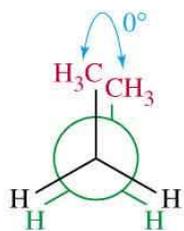
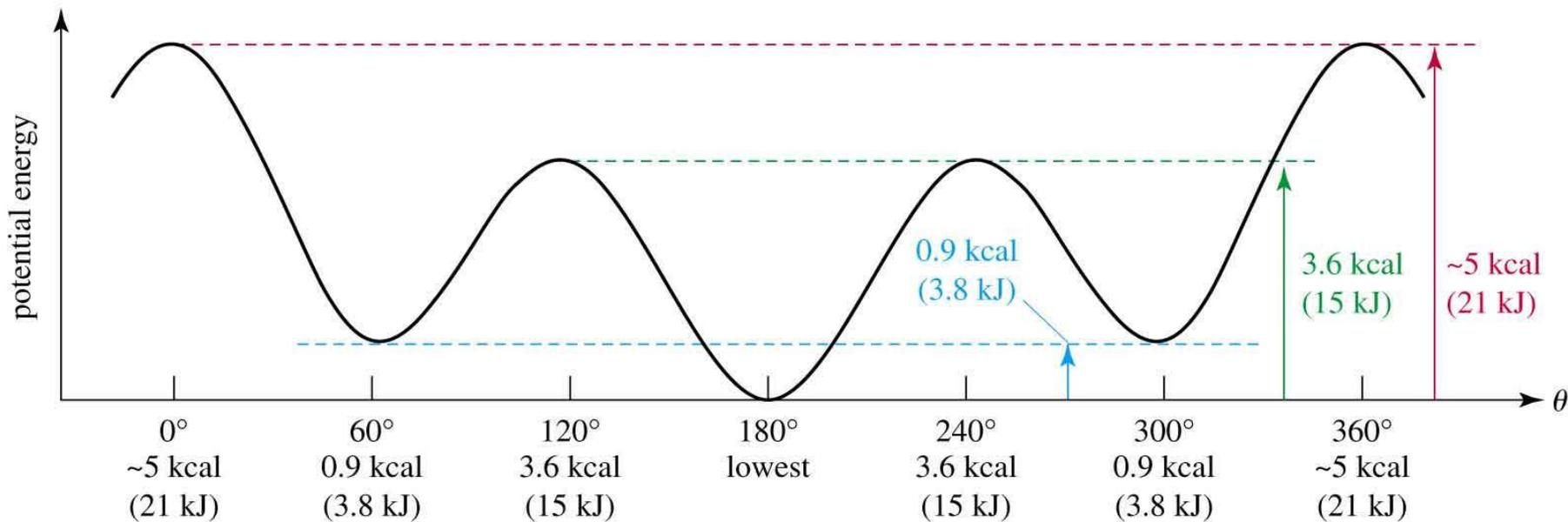
(com menos interação estérica que a eclipsada syn-periplanar)

ANÁLISE CONFORMACIONAL BUTANO (4)

- Conformação Gauche é uma conformação alternada não anti
- Metilas mais próximas que na conformação anti (3,8 kJ/mol)
- Ângulo entre as metilas = 60°



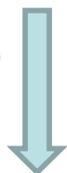
ANÁLISE CONFORMACIONAL BUTANO: ENERGIA



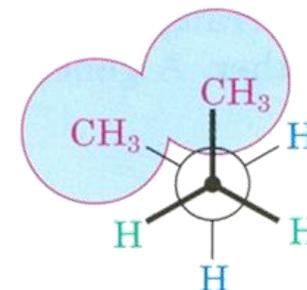
Conformações do Butano

- Ao contrário do ETANO, as conformações estreladas do BUTANO não são equivalentes (são diferentes): uma gauche e outra anti.

Ambas, não tem tensão torsional



Desestabilização em virtude do:

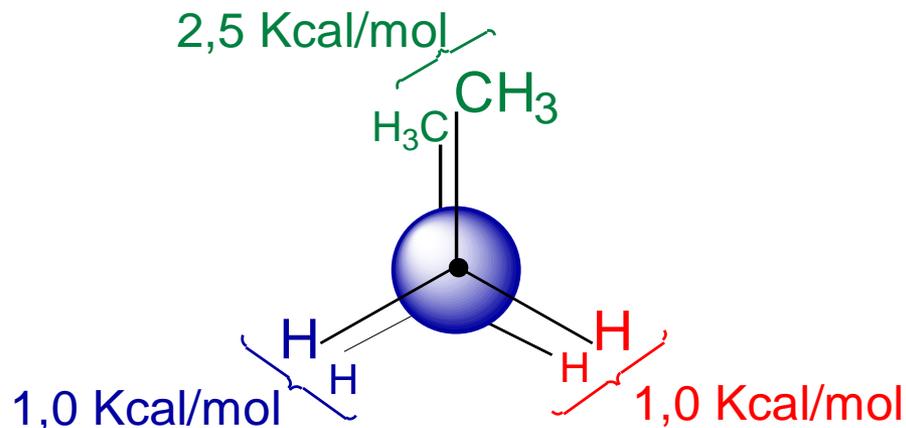


Impedimento Estérico \Rightarrow é a interação de repulsão que acontece quando os átomos são forçados a permanecer juntos além daquilo que o seu raio atômico permite.

☑ **Conformação gauche** do butano \Rightarrow interação CH_3/CH_3 é **0,9 Kcal/mol**.

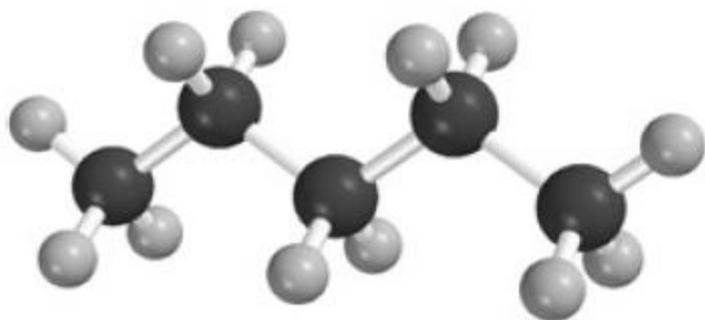
☑ **Conformação eclipsada** do butano \Rightarrow interação CH_3/CH_3 é **2,5 Kcal/mol**.

☑ Interação H-H \Rightarrow **1,0 Kcal/mol**

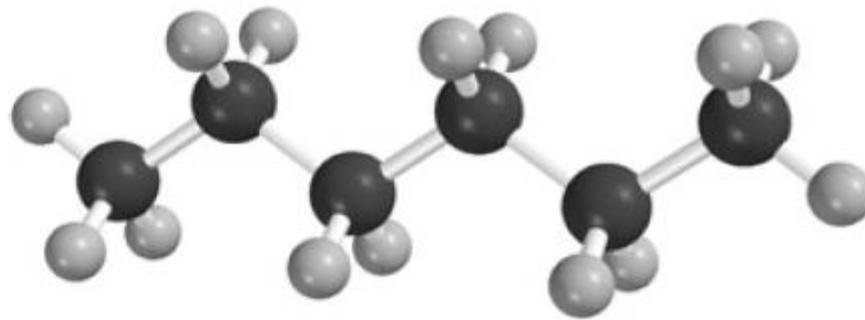


Conformação de alcanos de cadeia maior

- ☑ A conformação mais estável para qualquer alcano é estrelada com os substituintes volumosos “anti” uns aos outros.
- ☑ Por isso, os alcanos preferem uma conformação zig-zag.

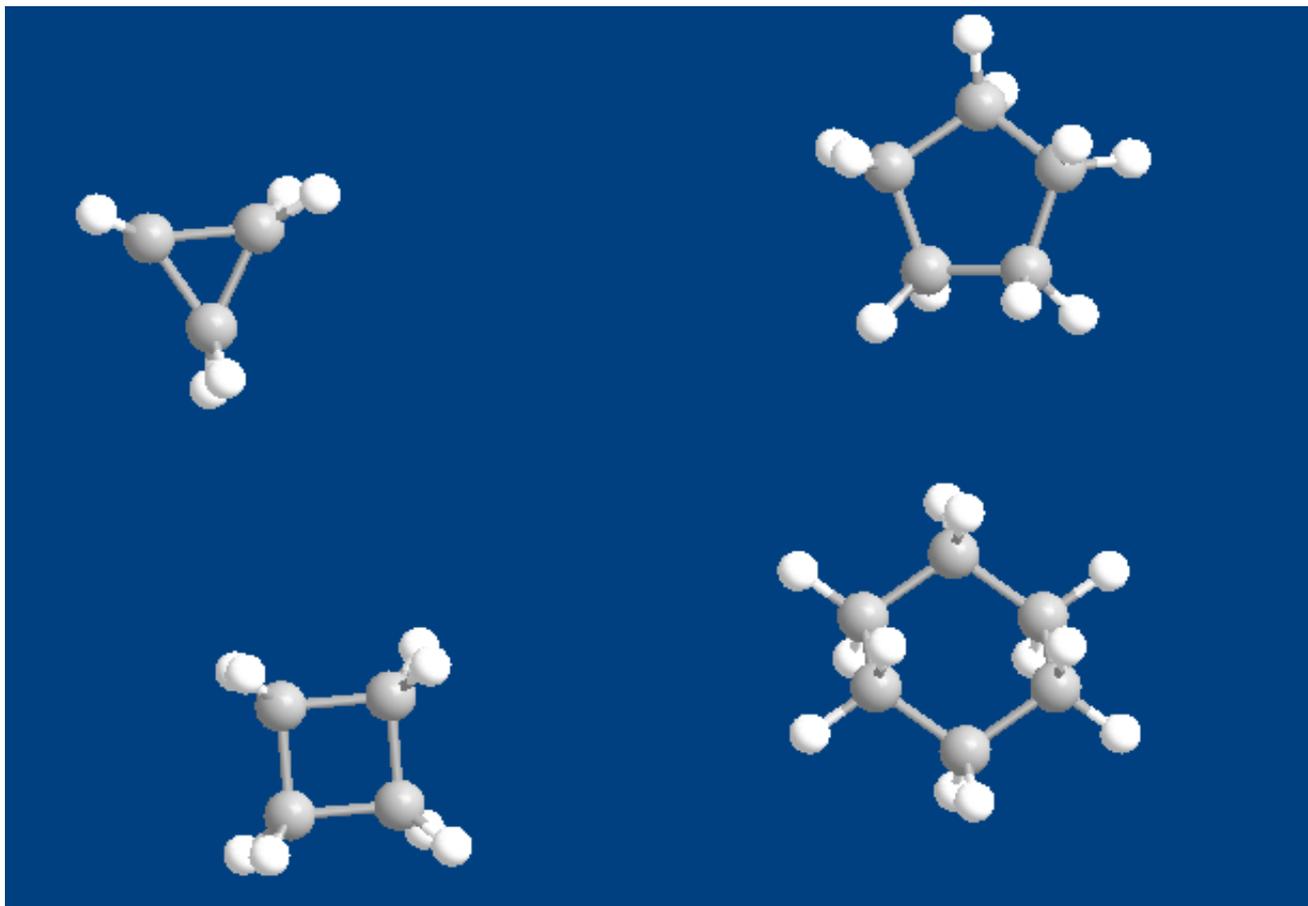


Pentane



Hexane

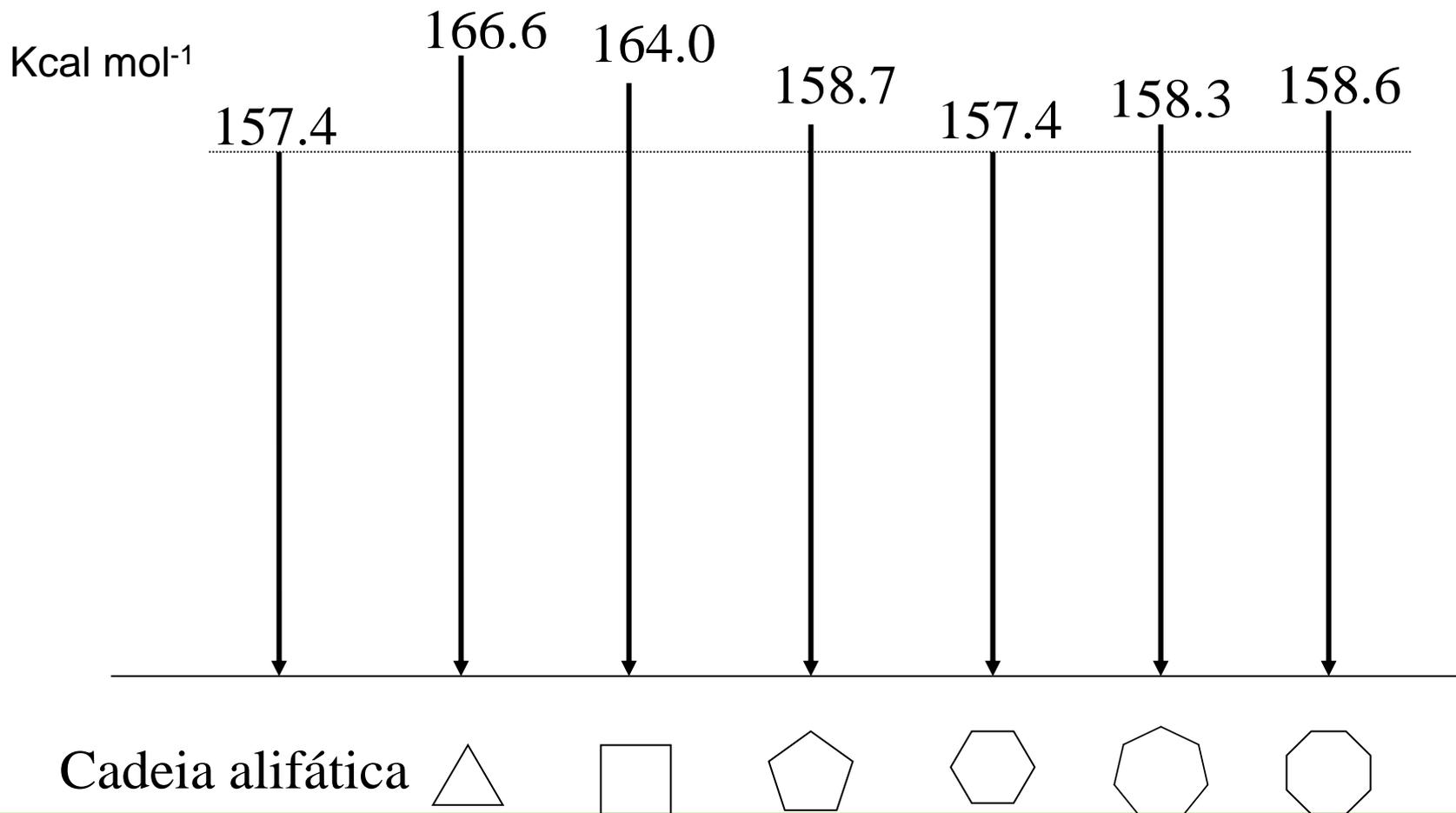
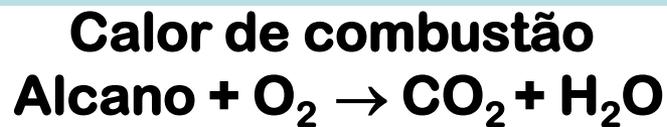
ANÁLISE CONFORMACIONAL: CICLOALCANOS



ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: ESTABILIDADE

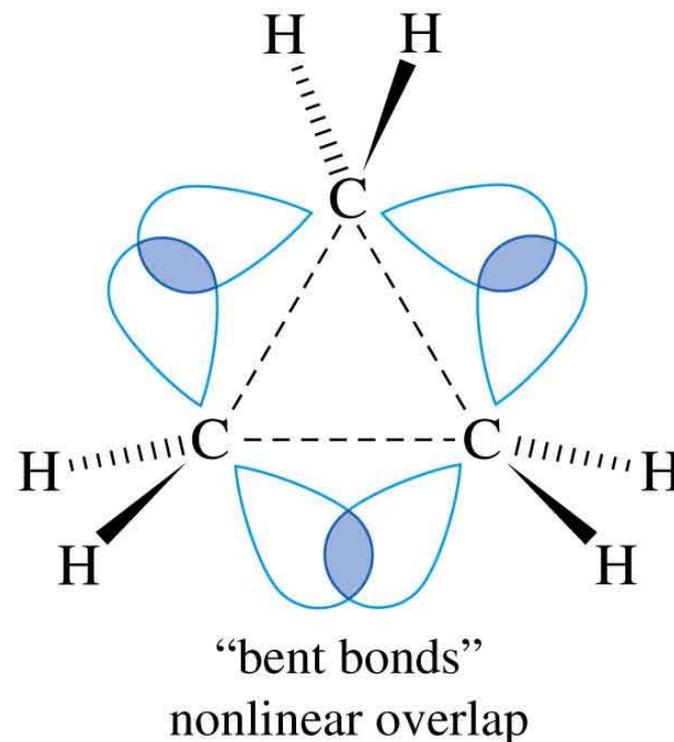
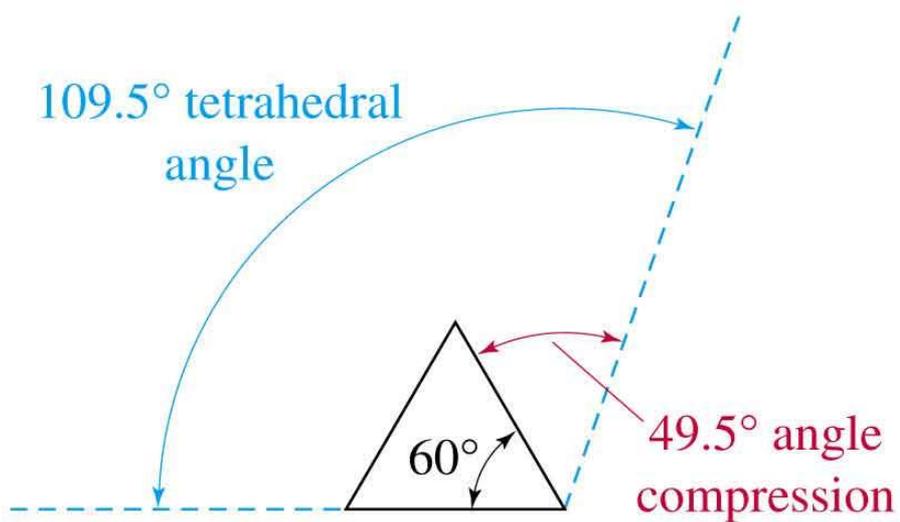
- Tensão angular: Em determinados anéis o ângulo de ligação tem tendência a apresentar valor menor do **ângulo ideal** para a hibridização sp^3 (**109,5°**). Esta **diferença** corresponde a **tensão angular**.
- Medida pela calor de combustão.

ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: ESTABILIDADE



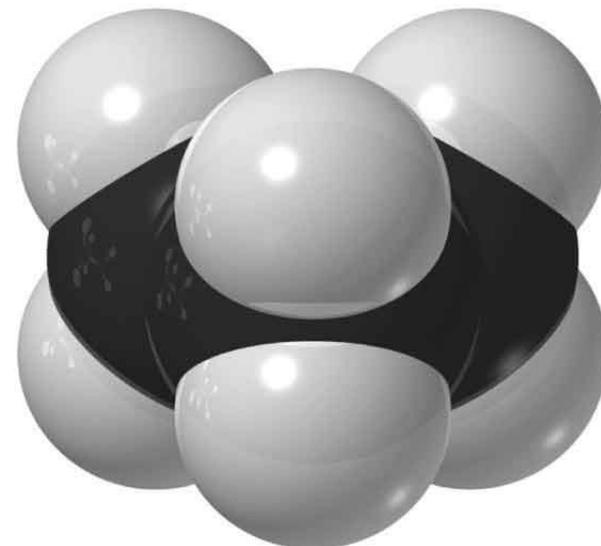
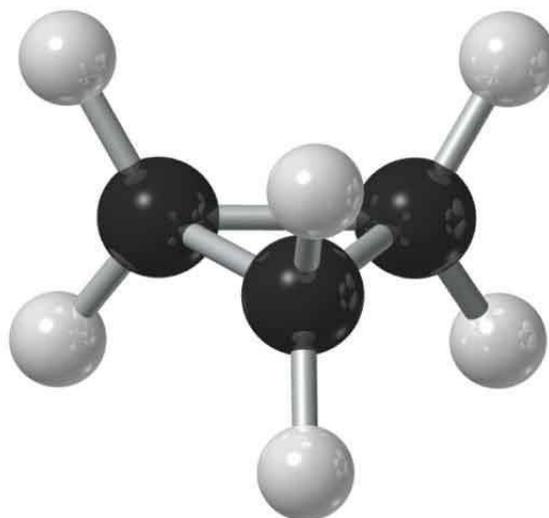
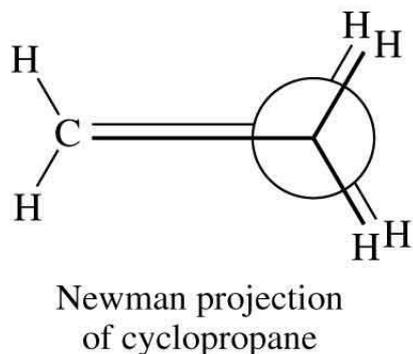
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLOPROPANO

- Alta tensão angular devido ao ângulo de ligação (**60°**)
- Muito reativo, ligação fraca
- A sobreposição de orbitais não é efetiva



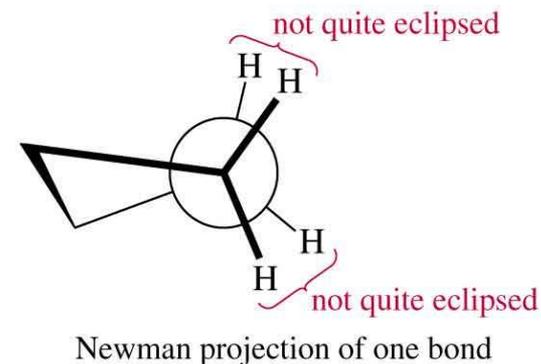
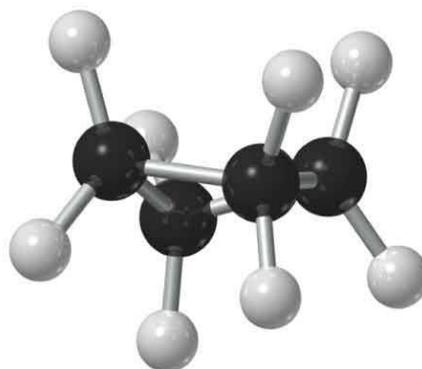
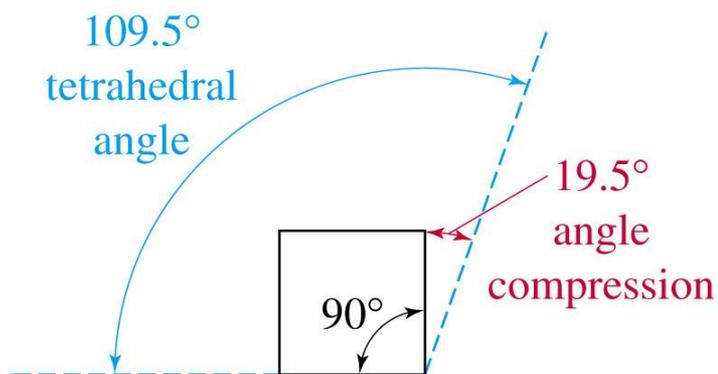
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLOPROPANO

Tensão torsional devido a proximidade dos hidrogênios



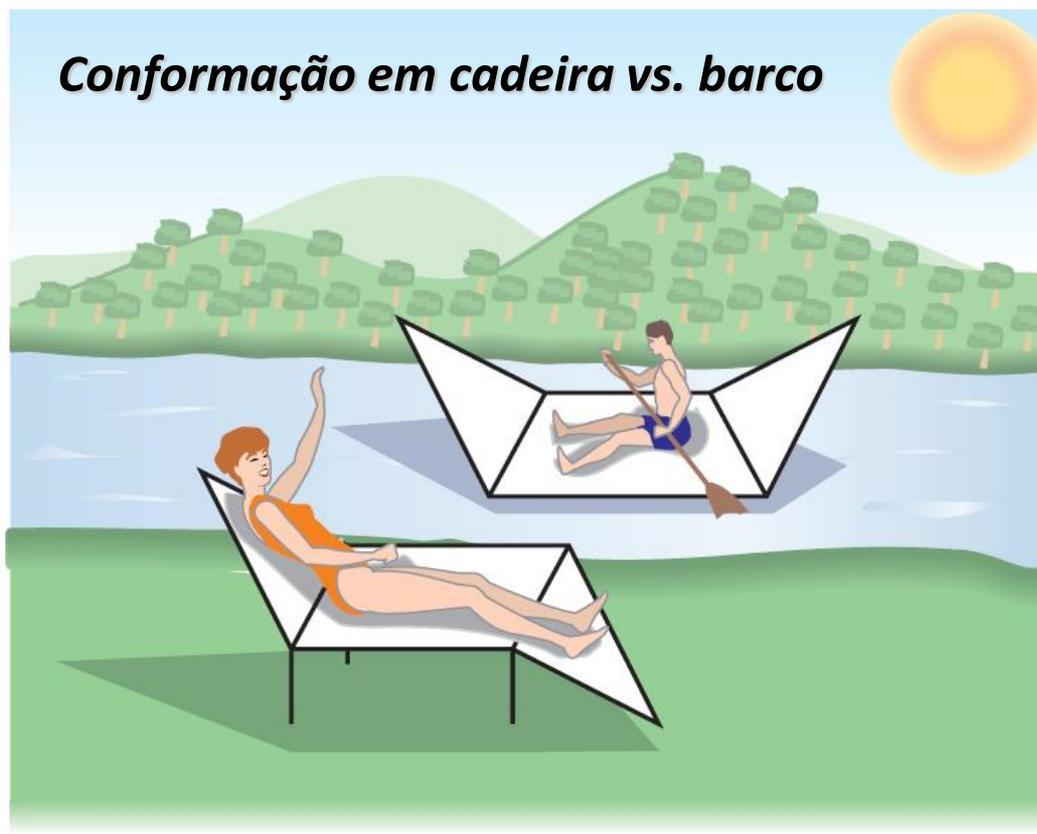
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLOBUTANO

- Tensão angular (90°)
- Tensão torsional aliviada devido a distorção do anel.

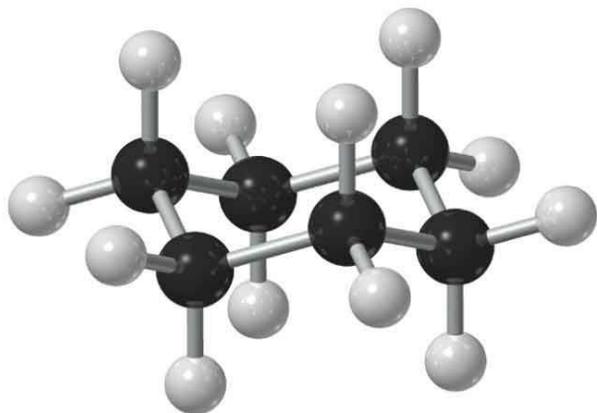


Conformações do ciclo-hexano

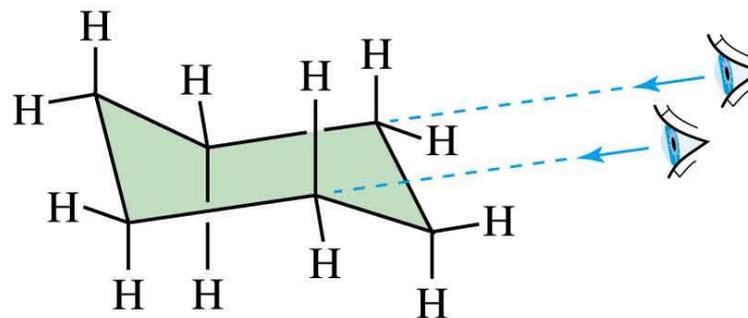
- ✓ Os ciclo-hexanos substituídos são os cicloalcanos mais comuns em razão de sua larga ocorrência na natureza. Exs: esteróides, colesterol,...
- ✓ Livre de tensão (nem angular, nem de torção) \Rightarrow contraído em uma conformação tridimensional que libera todas as tensões:



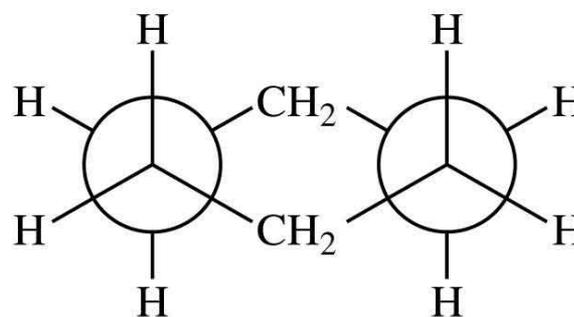
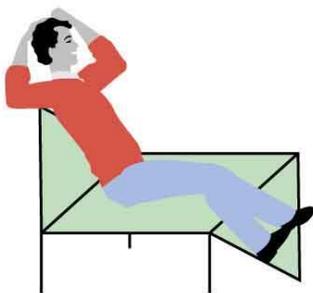
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – CONFORMAÇÃO CADEIRA



chair conformation



viewed along the “seat” bonds



Newman projection

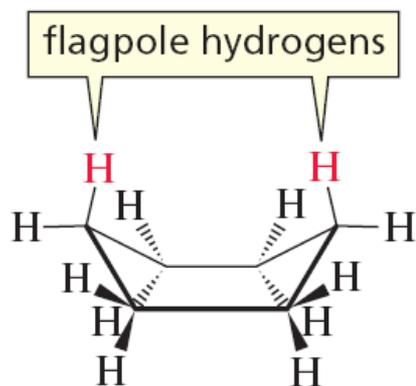
=>

ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO

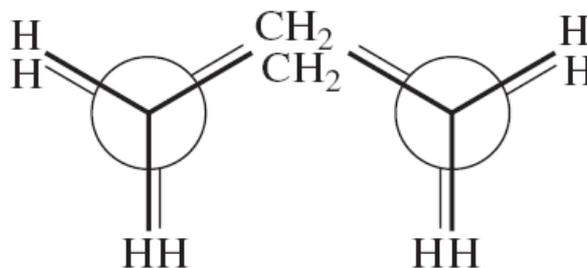
- Dados de combustão indicam que o sistema não é tensionado
- Na conformação **cadeira**, todos os **ângulos** são de **109,5°** e os H estão alternados.
- **Não** há interações eclipsadas nesta conformação

Conformações no ciclo-hexano - Barco

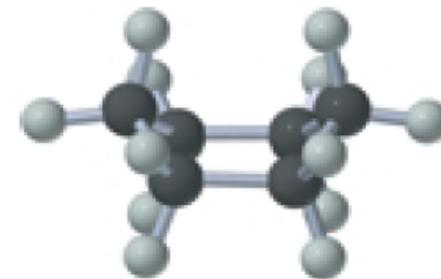
- ⓐ O anel ciclo-hexano também adota a **conformação barco** → não tem tensão angular;
- ⓐ É menos estável que a conformação cadeira pois os átomos de H nas posições 1 e 4 (acima do plano) causam tensão estérica e os pares de hidrogênio nos carbonos 2, 3, 5 e 6 produzem tensão de torção (pares eclipsados).



boat conformer of cyclohexane



Newman projection of the boat conformer

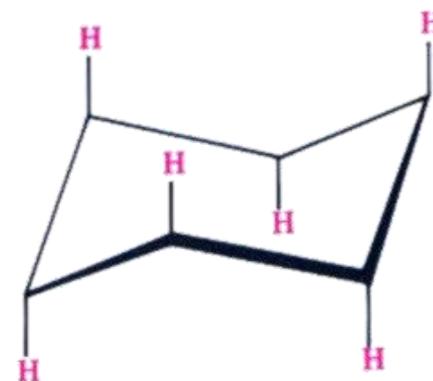
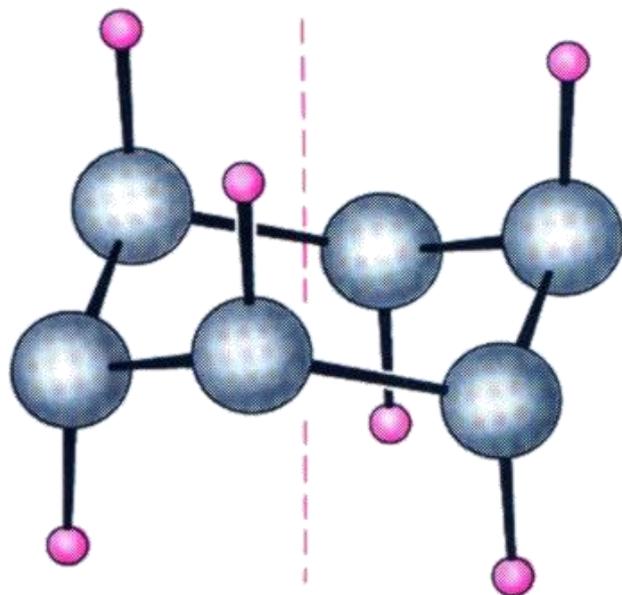


ball-and-stick model of the boat conformer of cyclohexane

ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – CONFORMAÇÃO CADEIRA

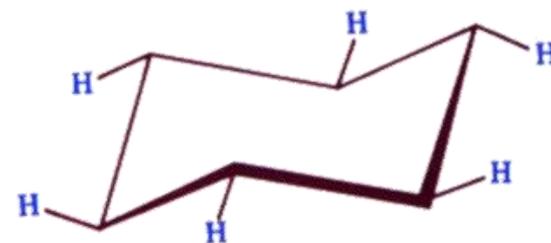
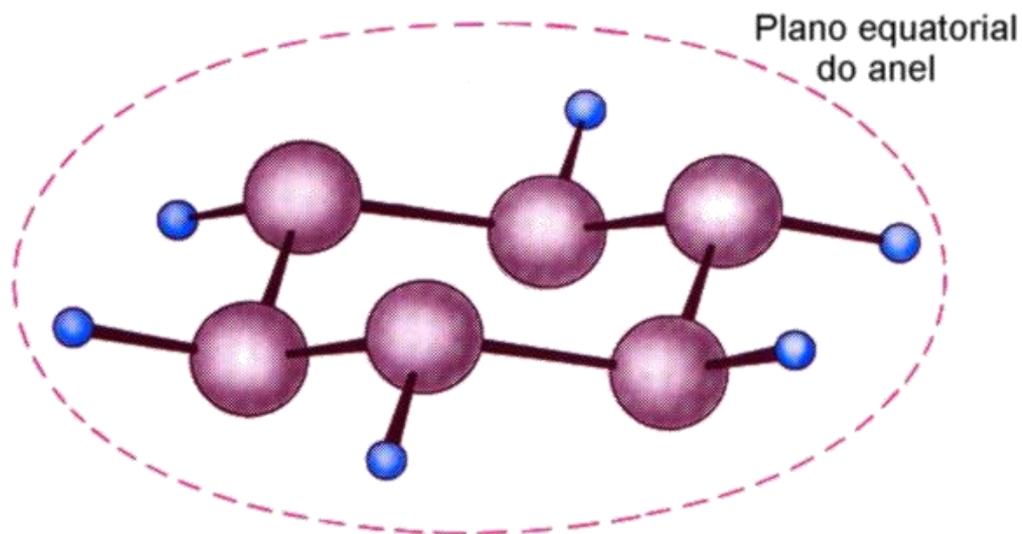
Na conformação de cadeira do ciclo-hexano, os hidrogênios podem estar em duas posições diferentes no anel: as posições axiais e as equatoriais.

Hidrogênios axiais \Rightarrow 6 hidrogênios perpendiculares ao plano definido pelo anel \Rightarrow 3 acima do plano e 3 abaixo dele. Os hidrogênios axiais alternam-se para cima e para baixo do plano do anel.



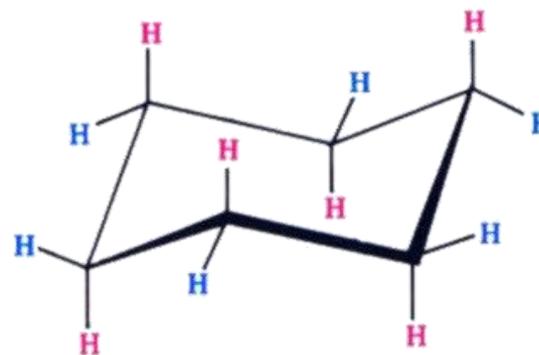
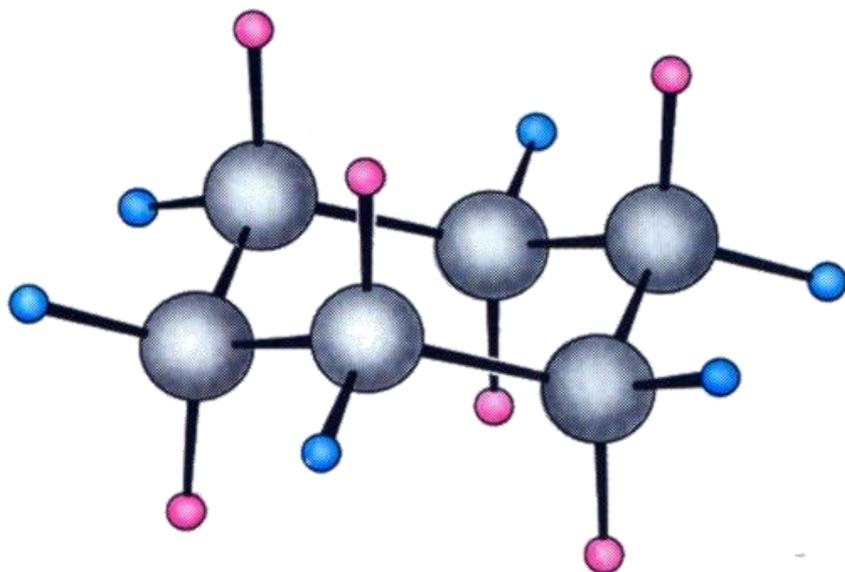
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – CONFORMAÇÃO CADEIRA

Hidrogênios equatoriais \Rightarrow 6 hidrogênios em plano aproximado ao plano definido pelo anel. Os hidrogênios equatoriais orientam-se para cima e para baixo do plano do anel alternadamente.



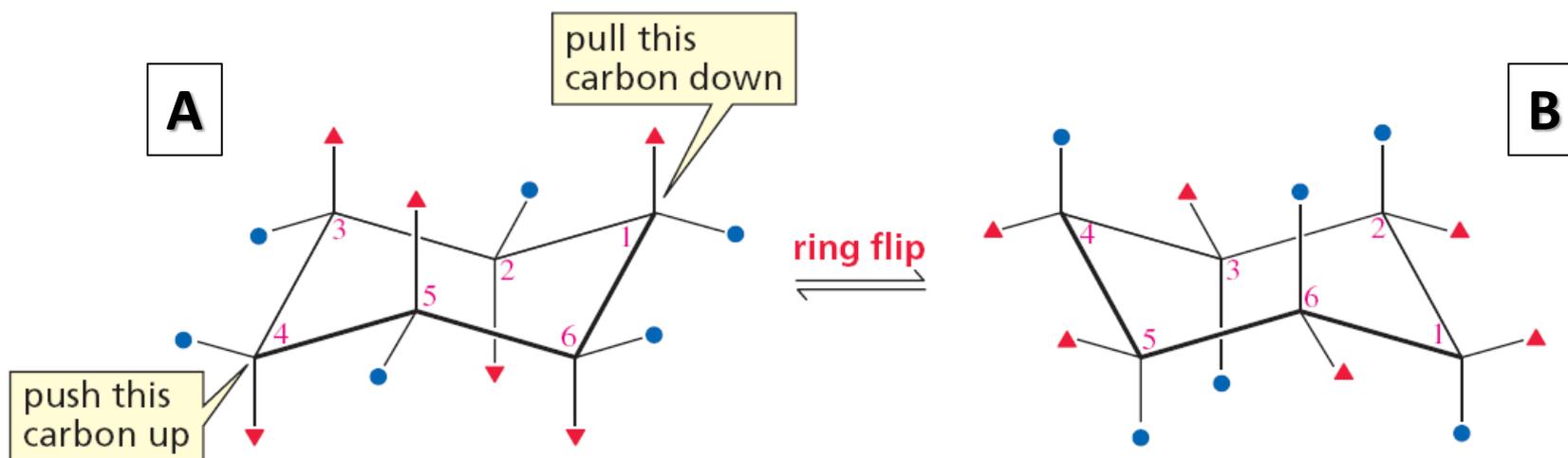
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – CONFORMAÇÃO CADEIRA

Conjunto de hidrogênios axiais e equatoriais. Cada “C” possui um hidrogênio axial e um equatorial com orientações opostas.



ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – MOBILIDADE CONFORMACIONAL

Anéis do ciclohexano são **conformacionalmente móveis** à temperatura ambiente \Rightarrow *hidrogênios axiais e equatoriais sofrem interconversão.*



Axial em **A** \Rightarrow Equatorial em **B**
Equatorial em **A** \Rightarrow Axial em **B**

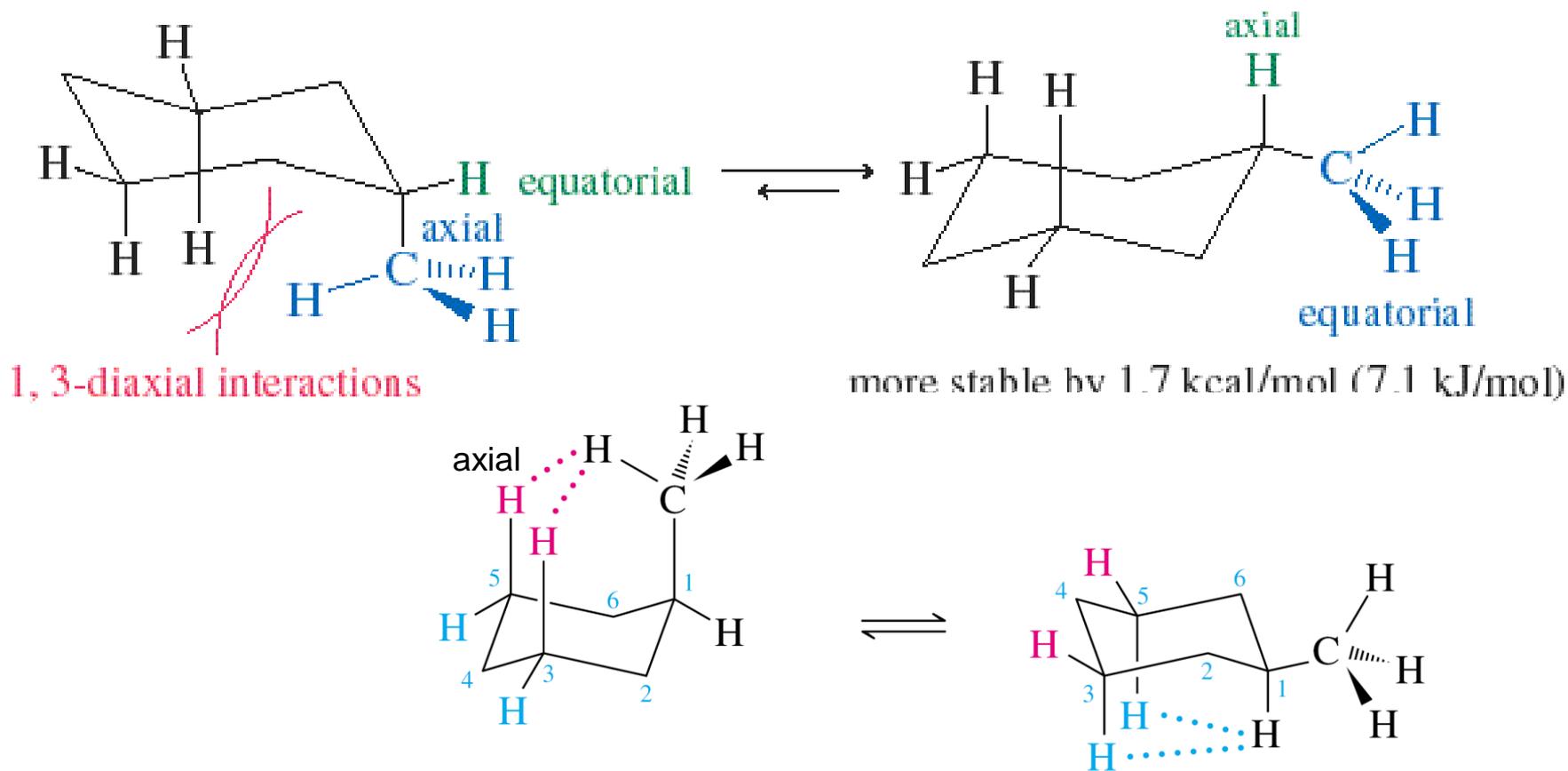
Desenhe o 1,2,3,4,5,6-hexametilciclo-hexano com:

a) Todos os grupos nas posições axiais.

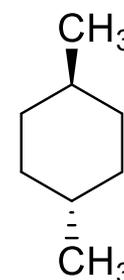
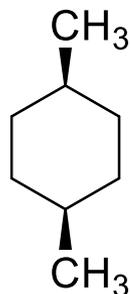
b) Todos os grupos nas posições equatoriais.

ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – MONOSUBSTITUÍDO

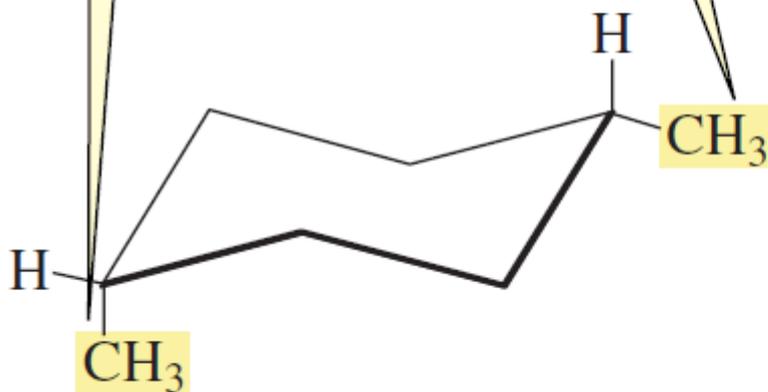
Posição equatorial com menor tensão estérica: mais estável para substituintes volumosos.



ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – 1,4-DISSUBSTITUÍDO

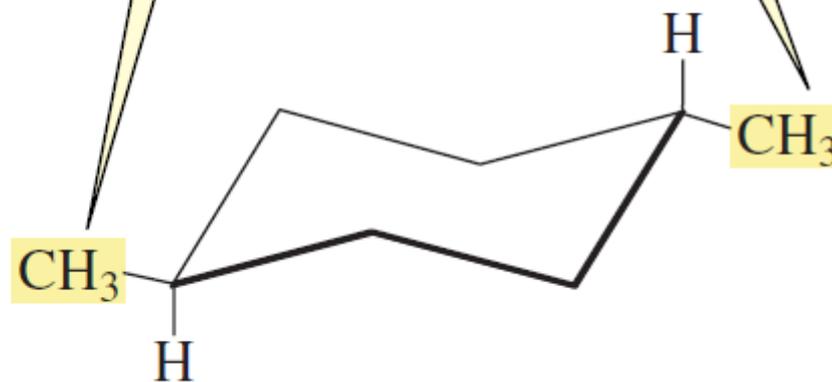


the two methyl groups are on the *same* side of the ring



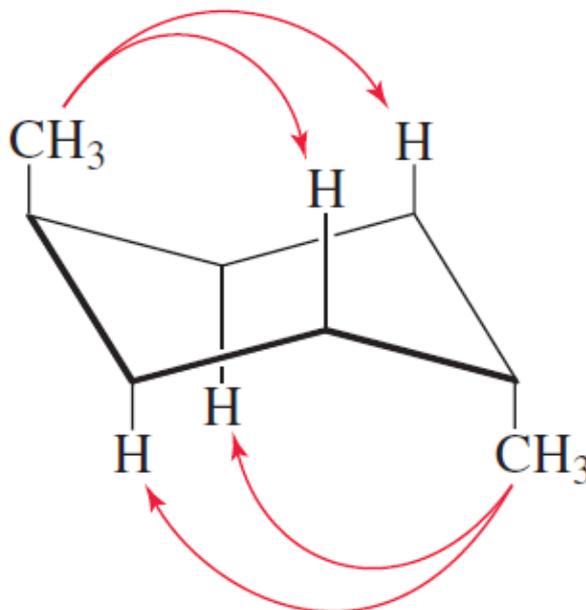
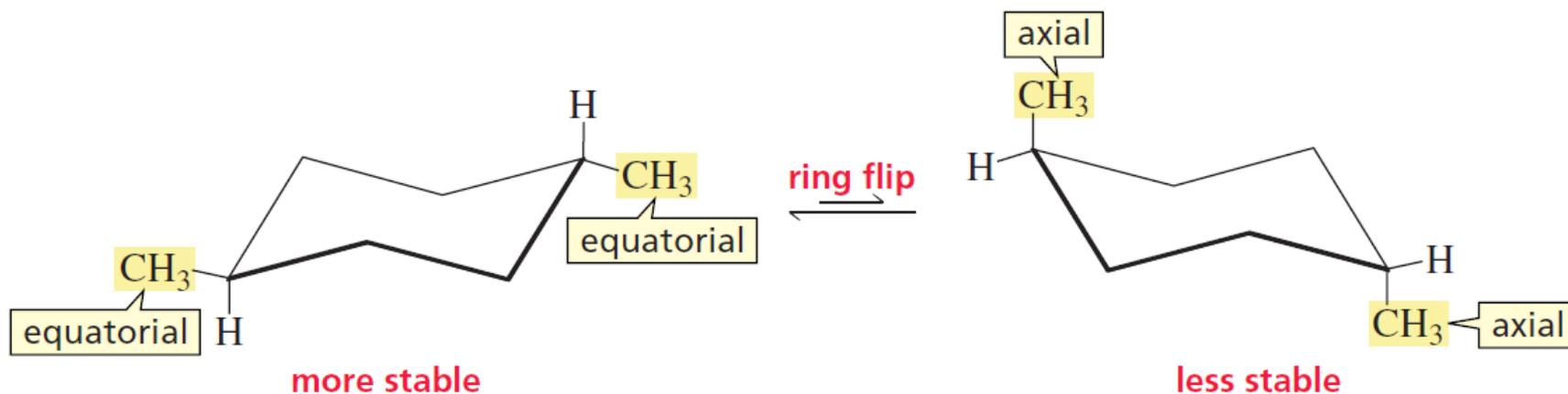
cis-1,4-dimethylcyclohexane

the two methyl groups are on *opposite* sides of the ring

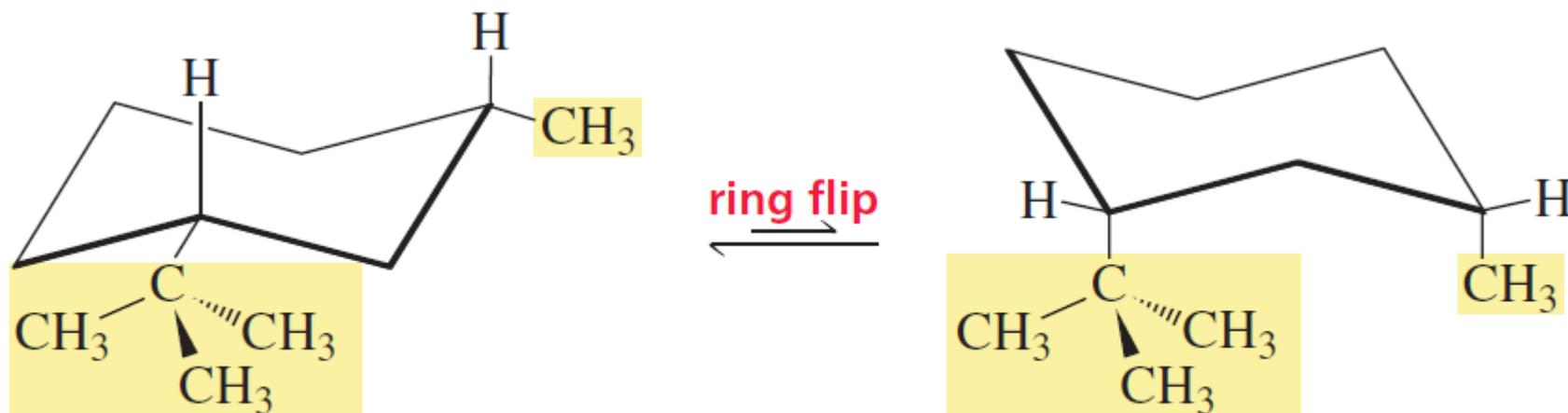


trans-1,4-dimethylcyclohexane

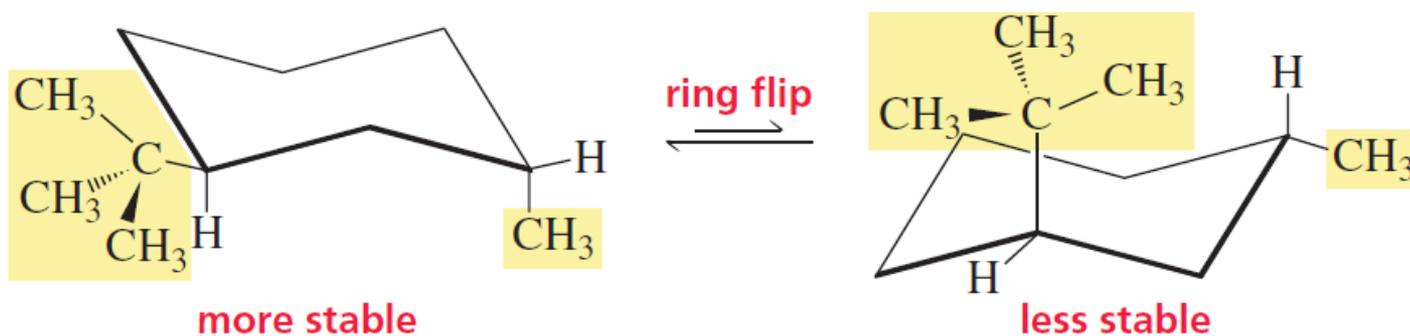
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – 1,4-DISSUBSTITUÍDO



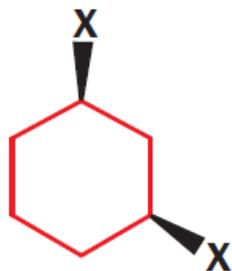
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – 1,3 - DISSUBSTITUÍDO



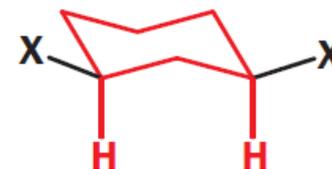
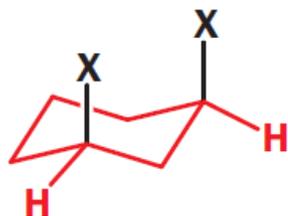
cis-1-tert-butyl-3-methylcyclohexane



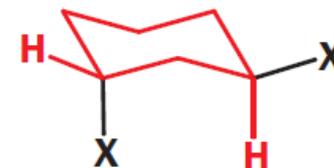
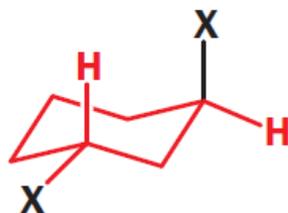
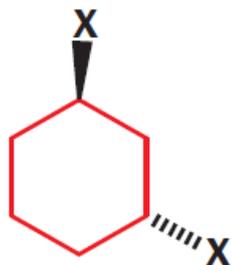
trans-1-tert-butyl-3-methylcyclohexane



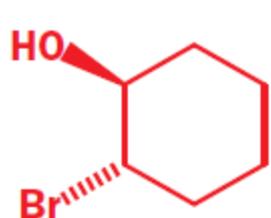
cis-1,3-disubstituted cyclohexane



in both conformers, both substituents are 'up'



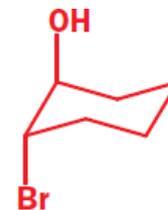
ANÁLISE CONFORMACIONAL EM CICLOALCANOS: CICLO-HEXANO – 1,2 - DISSUBSTITUÍDO



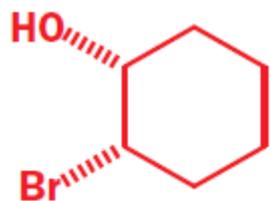
two substituents equatorial
none axial



favoured



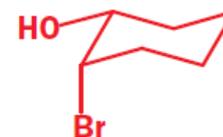
no substituents equatorial
two axial



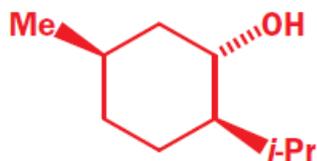
one substituents equatorial
one axial (smaller OH)



favoured

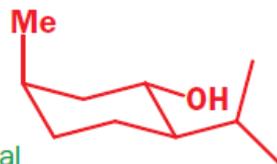


one substituents equatorial
one axial (large Br)

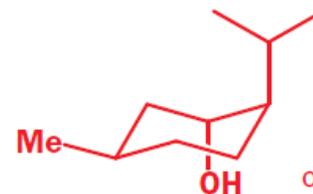


isomenthol

two substituents equatorial
one axial



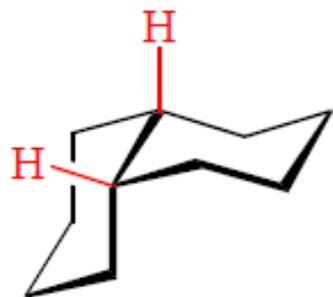
favoured



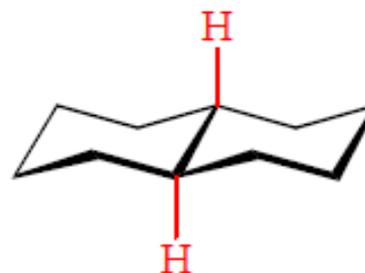
one substituent equatorial
two axial

Cicloalcanos Policíclicos

Se dois ou mais cicloalcanos se fundir → formação de moléculas policíclicas (possibilidade de isomeria cis-trans.)



Cis-decalina



trans-decalina

1

EXERCÍCIOS

- 1) Represente as projeções de Newman das conformações mais estáveis e menos estáveis do bromoetano e do 1-cloropropano
- 2) Considere o 2-metilpropano. Visualize a ligação C2-C1:
 - a) Represente uma projeção de Newman da conformação mais estável
 - b) Represente uma projeção de Newman da conformação menos estável
- 3) Observe a ligação C2-C3 de 2,3-dimetilbutano e represente uma projeção de Newman de conformação mais estável.

- 4) O ciclopropano é mais tensionado que o ciclo-hexano por 115 kJ/mol. Qual possui maior calor de combustão por grama?
- 5) O *cis*-1,2-dimetilciclopropano possui maior calor de combustão que o *trans*-1,2-dimetilciclopropano. Qual dos dois compostos é mais estável?
- 6) Represente o 1,1-dimetilciclo-hexano (conformação cadeira) indicando qual grupo metila é axial e qual é equatorial.
- 7) Desenhe duas diferentes conformações cadeira do ciclo-hexanol (hidroxiciclo-hexano), representando as posições axial e equatorial para o grupamento (-OH).
- 8) Represente duas diferentes conformações cadeira do *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano e classifique as posições como axial e equatorial.

9. Identifique os alcanos correspondentes as estruturas abaixo (Newman):

