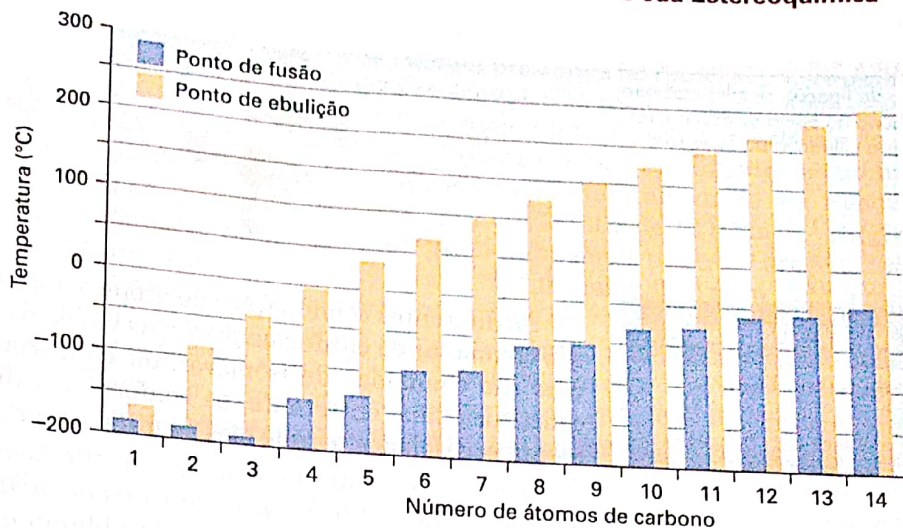


FIGURA 3.4 Gráfico do ponto de fusão e do ponto de ebulição versus o número de átomos de carbono para os alcanos C_{11} - C_{14} . Há um aumento regular dessas propriedades físicas com o aumento do tamanho da molécula.



(Seção 2.13). Somente quando energia suficiente é aplicada para superar estas forças, o sólido funde ou o líquido ferve. Como é de se esperar, as forças de dispersão aumentam à medida que o tamanho da molécula aumenta, o que justifica os pontos mais altos de fusão e de ebulição dos alcanos maiores.

Outro efeito muito interessante observado nos alcanos é que o aumento do número de ramificações causa uma diminuição no seu ponto de ebulição. Assim, o pentano que não possui qualquer ramificação tem ponto de ebulição igual a 36,1 °C, o isopentano (2-metilbutano) contém apenas uma ramificação e ponto de ebulição igual a 27,85 °C e o neopentano (2,2-dimetilpropano) possui duas ramificações e ponto de ebulição igual a 9,5 °C. De maneira semelhante, o octano tem ponto de ebulição igual a 125,7 °C, ao passo que o isooctano (2,2,4-trimetilpentano) possui ponto de ebulição igual a 99,3 °C. Os alcanos de cadeias ramificadas contêm pontos de ebulição menores porque eles são mais esféricos que os alcanos de cadeia linear e, portanto, possuem pequenas áreas superficiais e consequentemente forças de dispersão menores.

3.6

Conformações do etano

Até este ponto, vimos as moléculas basicamente de maneira bidimensional e refletimos pouco sobre quaisquer consequências que poderiam surgir a partir da combinação espacial dos átomos nas moléculas. Este é o momento de acrescentar uma terceira dimensão ao nosso estudo. A **estereoquímica** é o ramo da química voltado aos aspectos tridimensionais das moléculas. Veremos, em muitas ocasiões nos capítulos seguintes, que a estrutura tridimensional exata de uma molécula é frequentemente crucial para determinar suas propriedades e seu comportamento biológico.

Sabemos, a partir da Seção 1.5, que as ligações σ são cilíndricamente simétricas. Em outras palavras, a intersecção de um plano que corta através do orbital da ligação simples carbono-carbono se parece com um círculo. Em função desta simetria cilíndrica, é possível a **rotação** em torno das ligações carbono-carbono nas moléculas de cadeia aberta. No etano, por exemplo a rotação em torno da ligação C-C ocorre livremente, alterando constantemente as relações espaciais entre os átomos de hidrogênio em um carbono e os átomos de hidrogênio em outro (Figura 3.5).

FIGURA 3.5 Ocorre rotação em torno da ligação simples carbono-carbono no etano devido a uma simetria cilíndrica da ligação σ .



MELVIN S. NEWMAN

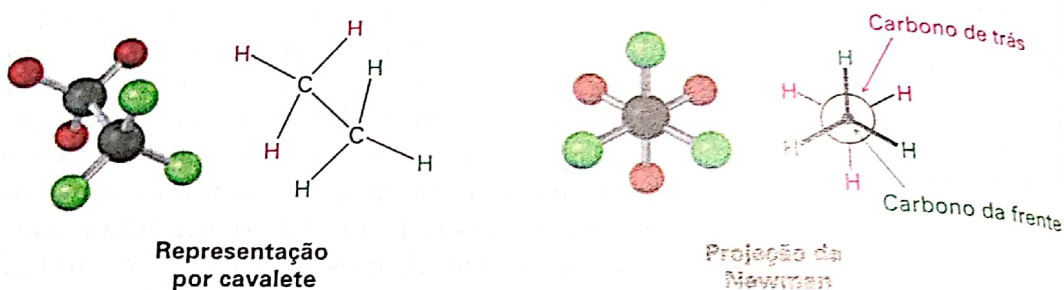
Melvin S. Newman (1908-1993) nasceu em Nova York e obteve seu Ph.D. em 1932 na Universidade de Yale. Foi professor de química na Universidade do Estado de Ohio (1936-1973), onde atuou ativamente tanto na pesquisa quanto no ensino de química.

As diferentes combinações de átomos que resultam da rotação de ligação são chamadas de **conformações**, e as moléculas que têm diferentes combinações são chamadas de **isômeros**, ou **conformeros**. Diferente dos isômeros constitucionais, entretanto, os conformeros diferentes não podem normalmente ser isolados porque eles se interconvertem demasiadamente rápido.

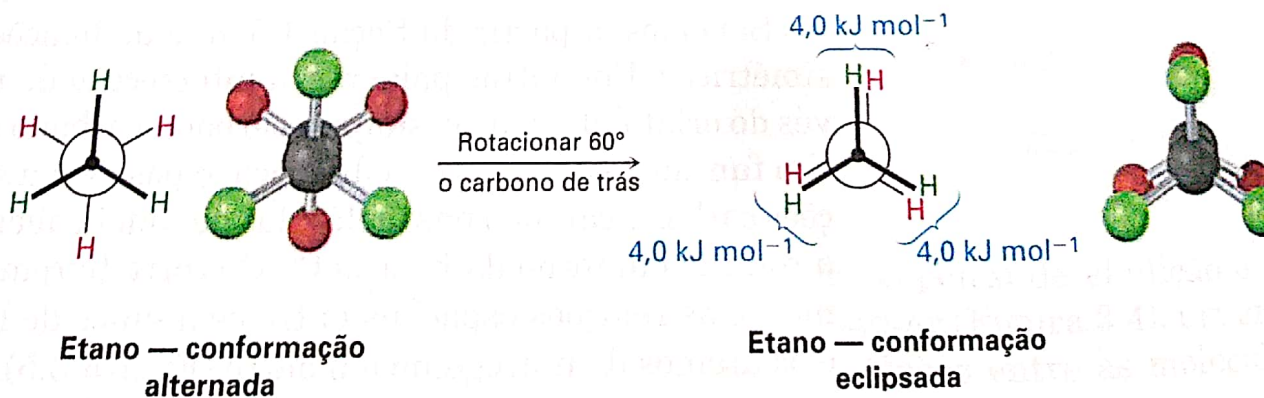
Os isômeros conformacionais são representados de duas maneiras, como mostra a Figura 3.6. A **representação por cavalete** visualiza a ligação carbono-carbono a partir de um ângulo oblíquo e indica a orientação espacial mostrando todas as ligações C-H. Uma **projeção de Newman** visualiza a ligação carbono-carbono a partir das extremidades e representa os dois átomos de carbono por um círculo. As ligações presas ao átomo de carbono dianteiro estão representadas por linhas que vão até o centro do círculo, e as ligações presas ao átomo de carbono de trás estão representadas por linhas que vão até as bordas do círculo.

FIGURA 3.6 Uma representação por cavalete e uma projeção de Newman do etano.

A representação por cavalete visualiza a molécula a partir de um ângulo oblíquo, ao passo que a projeção de Newman visualiza a molécula a partir das extremidades. Observe que o modelo molecular da projeção de Newman à primeira vista parece ter seis átomos ligados a um único átomo de carbono. Na realidade, o átomo de carbono da frente, com três átomos ligados na cor verde, está bem na frente do átomo de carbono de trás, com três átomos ligados na cor vermelha.

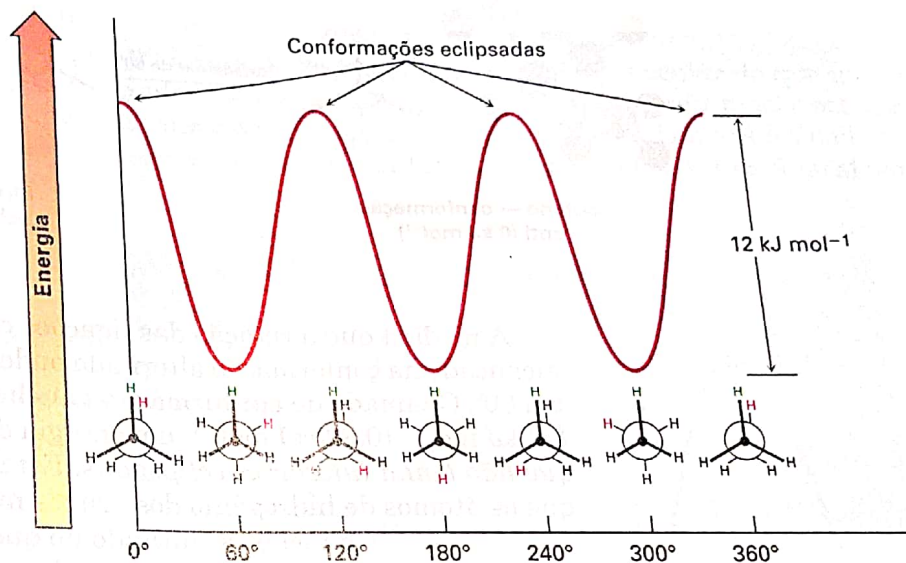


Apesar do que acabamos de mencionar, nós **realmente** não observamos **perfeitamente** uma rotação livre no etano. Experimentos mostram que existe uma pequena barreira (12 kJ mol^{-1} ; $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) à rotação e que alguns conformeros são mais estáveis do que outros. O conformero com menor energia, mais estável, é aquele no qual todas as seis ligações C-H estão o mais distante possível umas das outras – **alternadas** quando visualizadas a partir das extremidades em uma projeção de Newman. O conformero com maior energia, menos estável, é aquele no qual as seis ligações C-H estão o mais próximo possível entre si – **eclipsadas** em uma projeção de Newman. Em qualquer dado momento, aproximadamente 99% das moléculas de etano têm uma conformação aproximadamente alternada e apenas 1% está próximo da conformação eclipsada.



Os 12 kJ mol^{-1} extras de energia presentes no confôrmero eclipsado do etano são chamados de **tensão torsional**. Sua causa tem sido objeto de controvérsias, mas o principal fator é uma interação entre os orbitais da ligação C-H em um átomo de carbono com orbitais antiligantes no átomo de carbono adjacente, que estabiliza o confôrmero alternado em relação ao confôrmero eclipsado. Pelo fato de a tensão total de 12 kJ mol^{-1} surgir das três interações eclipsadas hidrogênio-hidrogênio, podemos atribuir um valor de aproximadamente $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) para cada interação única. A barreira à rotação resultante pode ser representada em um gráfico do potencial de energia *versus* o grau de rotação no qual o ângulo entre as ligações C-H nos átomos de carbono da frente e de trás como vistos das extremidades (o **ângulo diedro**) percorre um círculo total de 0° a 360° . Os pontos mínimos de energia ocorrem nas conformações alternadas e os pontos máximos de energia ocorrem nas conformações eclipsadas, como mostra a Figura 3.7.

FIGURA 3.7 Um gráfico do potencial de energia *versus* a rotação das ligações no etano. Os confôrmeros alternados são 12 kJ mol^{-1} menores em energia do que os confôrmeros eclipsados.



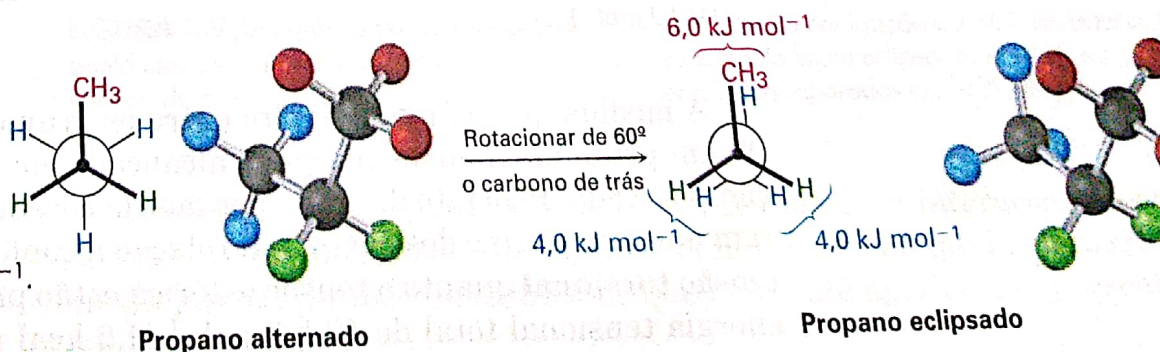
3.7

Conformação dos outros alcanos

O propano, o segundo maior membro na série dos alcanos, também tem uma barreira torsional que resulta em uma rotação impedida em torno das ligações carbono-carbono. A barreira é um pouco maior no propano do que no etano – um total de 14 kJ mol^{-1} ($3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) *versus* 12 kJ mol^{-1} .

O confôrmero eclipsado do propano tem três interações – duas interações hidrogênio-hidrogênio do tipo do etano e uma interação adicional hidrogênio-metila. Considerando que cada interação eclipsada H-H é a mesma que no etano e, portanto, tem um “custo” de energia de $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, podemos atribuir um valor de $14 - (2 \times 4,0) = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) à interação eclipsada H-CH₃ (Figura 3.8).

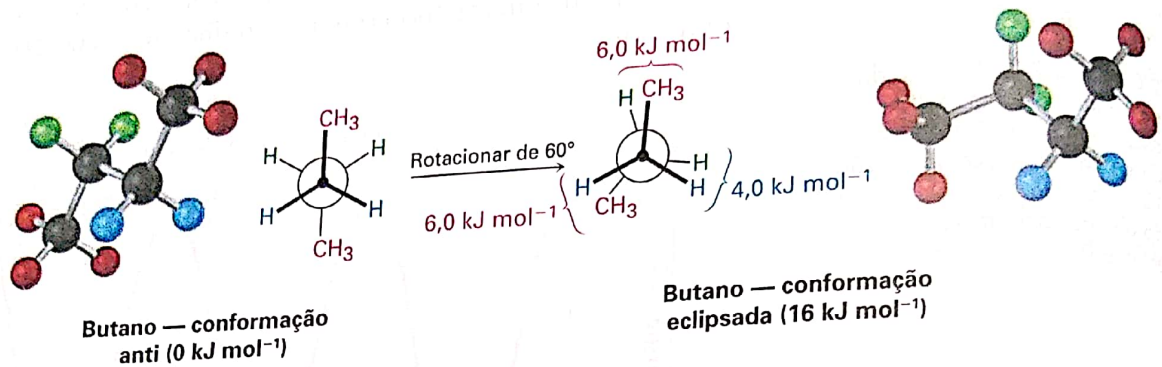
FIGURA 3.8 Projeções de Newman do propano mostrando as conformações alternada e eclipsada. O confôrmero alternado é inferior em energia aproximadamente em 14 kJ mol^{-1} .



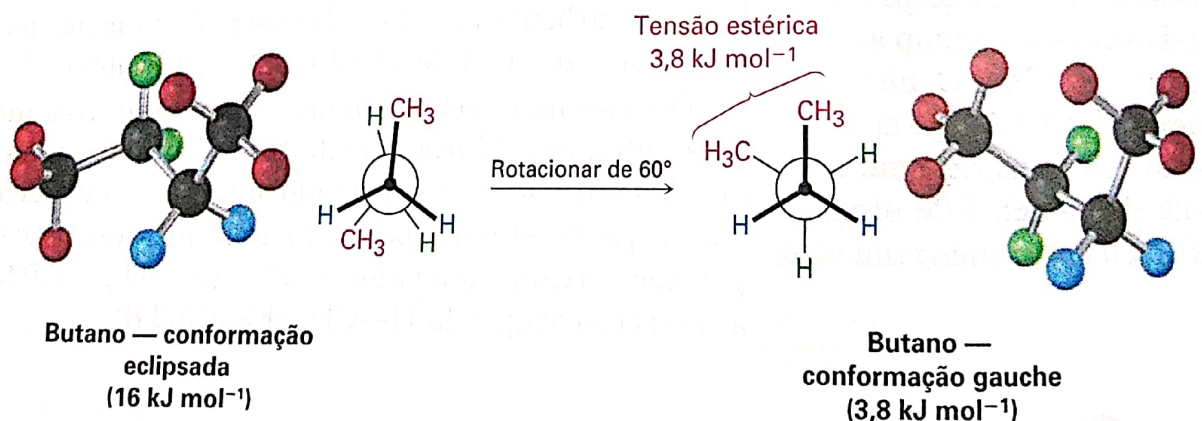
Propano alternado

Propano eclipsado

A situação conformacional se torna mais complexa nos alcanos maiores porque nem todas as conformações alternadas têm a mesma energia e nem todas as conformações eclipsadas têm a mesma energia. No butano, por exemplo, a combinação de menor energia, chamada **conformação anti**, é uma combinação na qual os dois grupos metila estão o mais distante possível (180°) um do outro. A rotação em torno da ligação C2-C3 ocorre, uma conformação eclipsada é alcançada na qual existem duas interações $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ e uma interação $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$. Usando os valores de energia derivados previamente do etano e do propano, esta conformação eclipsada é mais tensionada do que a conformação anti em aproximadamente $2 \times 6,0 \text{ kJ mol}^{-1} + 4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (duas interações $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ mais uma interação $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$), no total de 16 kJ mol^{-1} ($3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

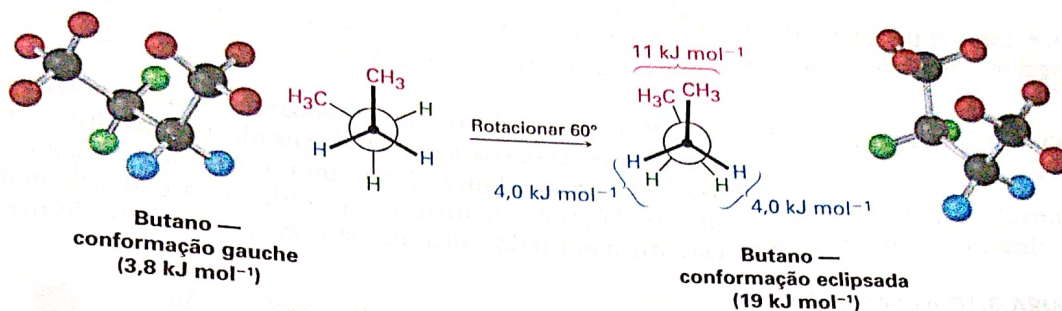


À medida que a rotação das ligações continua, um mínimo de energia é alcançado na conformação alternada onde os grupos metila estão separados em 60° . Chamada de **conformação gauche** (para a esquerda), fica com mais $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) em energia do que a conformação anti *mesmo que não tenha interações eclipsadas*. Esta diferença na energia ocorre porque os átomos de hidrogênio dos grupos metila estão próximos um do outro na conformação gauche, resultando no que é chamado de *tensão estérica*. A **tensão estérica** é a interação de repulsão que ocorre quando os átomos são forçados a se aproximarem mais uns dos outros do que seus raios atômicos permitem. É a consequência de tentar forçar dois átomos a ocuparem o mesmo espaço.



À medida que o ângulo diedro entre os grupos metila se aproxima de 0° , um ponto máximo de energia é alcançado em uma segunda conformação eclipsada. Pelo fato de os grupos metila serem forçados a se aproximarem ainda mais uns dos outros em relação à conformação gauche, **tanto a tensão torsional quanto a tensão estérica** estão presentes. Estima-se uma energia tensional total de 19 kJ mol^{-1} ($4,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) para esta confor-

mação, tornando possível calcular um valor de 11 kJ mol^{-1} ($2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) para a interação eclipsada $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3$; a tensão total de 19 kJ mol^{-1} menos a tensão das duas interações eclipsadas $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ ($2 \times 4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) é igual a 11 kJ mol^{-1} .



Depois de 0° , a rotação se torna uma imagem especular do que nós já vimos: outra conformação gauche é alcançada, outra conformação eclipsada e finalmente um retorno para a conformação anti. Um gráfico da energia potencial versus a rotação em torno da ligação C2-C3 está mostrado na Figura 3.9.

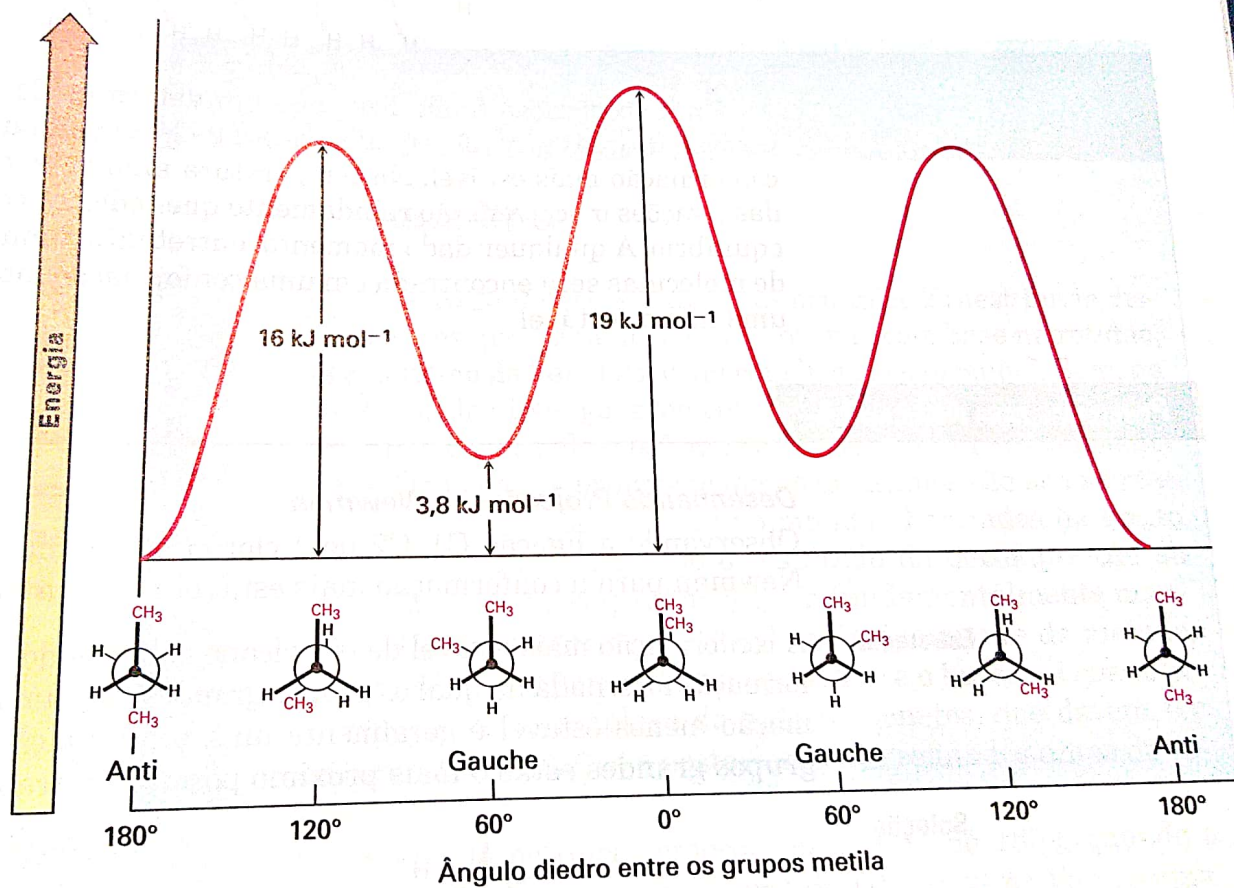


FIGURA 3.9 Um gráfico da energia potencial versus a rotação da ligação C2-C3 no butano. O ponto máximo de energia ocorre quando os dois grupos metila ficam eclipsados entre si, e o ponto mínimo de energia ocorre quando os dois grupos metila estão separados em 180° (anti).

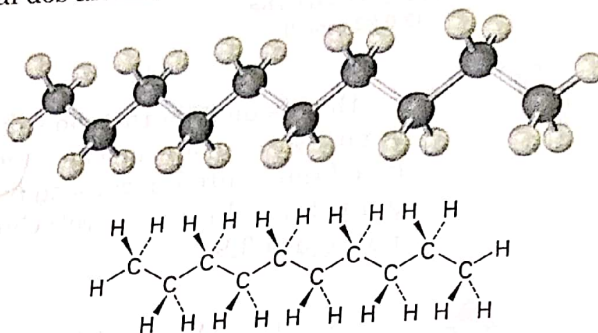
A noção de atribuir valores definidos de energia a interações específicas dentro de uma molécula é um tema muito útil ao qual retornaremos no próximo capítulo. Um resumo do que vimos até agora está apresentado na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 Custos da energia para as interações nos confôrmeros de alcanos

Interação	Causa	Custo de energia	
		(kJ mol ⁻¹)	(kcal mol ⁻¹)
eclipsada H↔H	Tensão torsional	4,0	1,0
eclipsada H↔CH ₃	Tensão principalmente torsional	6,0	1,4
eclipsada CH ₃ ↔CH ₃	Tensão torsional e estérica	11	2,6
gauche CH ₃ ↔CH ₃	Tensão estérica	3,8	0,9

Os mesmos princípios que acabamos de desenvolver para o butano se aplicam ao pentano, hexano e a todos os alcanos maiores. A conformação mais favorável para qualquer alcano tem as ligações carbono-carbono em arranjos alternados, com substituintes grandes arranjados de modo anti entre si. Uma estrutura geral dos alcanos está representada na Figura 3.10.

FIGURA 3.10 a conformação de alcano mais estável é aquela em que todos os substituintes são alternados e as ligações carbono-carbono estão arranjadas de modo anti, como mostra este modelo do decano.



Uma observação final: dizer que um determinado confôrmero é “mais estável” do que outro não significa que a molécula adota e mantém apenas a conformação mais estável. Na temperatura ambiente, as rotações em torno das ligações σ ocorrem tão rapidamente que todos os confôrmeros estão em equilíbrio. A qualquer dado momento, entretanto, uma porcentagem maior de moléculas será encontrada em uma conformação mais estável do que em uma menos estável.

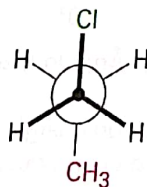
PROBLEMAS PARA PRATICAR 3.4

Desenhando Projeções de Newman

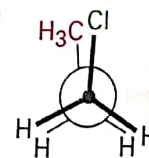
Observando a ligação C1–C2 do 1-cloropropano, desenhe as projeções de Newman para a conformação mais estável e para a menos estável.

Estratégia A conformação mais estável de um alcano substituído é geralmente uma conformação alternada na qual os grupos grandes têm uma relação anti. A conformação menos estável é geralmente uma conformação eclipsada na qual os grupos grandes estão o mais próximo possível entre si.

Solução



Mais estável (alternada)



Menos estável (eclipsada)

PROBLEMA 3.15

Faça um gráfico da energia potencial *versus* o ângulo de rotação das ligações para o propano e atribua valores ao ponto máximo de energia.

PROBLEMA 3.16

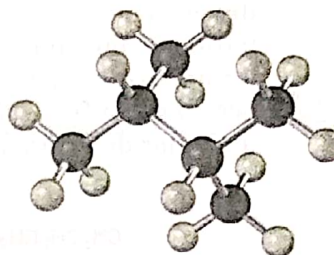
- Analise o 2-metilpropano (isobutano). Observando a ligação C2-C1:
- Desenhe uma projeção de Newman da conformação mais estável.
 - Desenhe uma projeção de Newman da conformação menos estável.
 - Faça um gráfico mostrando a energia *versus* o ângulo de rotação em torno da ligação C2-C1.
 - Considerando que uma interação eclipsada H↔H custa $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e uma interação eclipsada H↔CH₃ custa $6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, atribua valores relativos aos pontos máximo e mínimo no seu gráfico.

PROBLEMA 3.17

Observe a ligação C2-C3 do 2,3-dimetilbutano e desenhe uma projeção de Newman da conformação mais estável.

PROBLEMA 3.18

Desenhe uma projeção de Newman ao longo da ligação C2-C3 da conformação do 2,3-dimetilbutano a seguir e calcule uma energia tensional total:



Em foco...

Gasolina



© Hely Demutti/HNfotos

O Ministro de Relações Exteriores britânico Ernest Bevin disse uma vez que “O Reino do Céu governa com base na retidão, mas o Reino da Terra governa com base nos alcanos”. Bem, na verdade, ele disse “governa com base no petróleo” não “governa com base nos alcanos”, mas eles são exatamente a mesma coisa. De longe, as principais fontes de alcanos são as reservas de gás natural e de petróleo no mundo. Formados há muito tempo, esses depósitos são o resultado da decomposição da matéria animal e vegetal de origem fundamentalmente marinha. O *gás natural* é constituído principalmente de metano, mas também contém o etano, o propano e o butano. O *petróleo* é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que devem ser separados em frações e posteriormente refinados antes de serem utilizados.

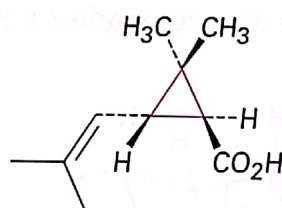
A era do petróleo começou em agosto de 1859, quando o primeiro poço foi perfurado perto de Titusville, na Pensilvânia. O petróleo foi destilado em frações de acordo com o ponto de ebulição, mas foi o querosene de alto ponto de ebulição ou óleo de lamparina, em vez da gasolina, o primeiro produto a ser procurado. O processo de alfabetização estava crescendo na época e as pessoas queriam uma luz melhor que a de velas para ler, até então a única fonte disponível. A gasolina era

gasolina é um recurso finito, não existirá para sempre.

(continu

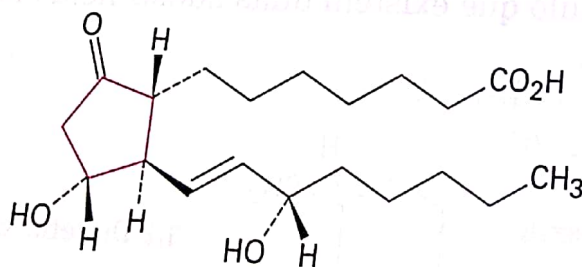
Compostos Orgânicos: Cicloalcanos e sua Estereoquímica

Até este momento, discutimos apenas os compostos de cadeia aberta, mas a maioria dos compostos orgânicos contém *anéis* de átomos de carbono. O ácido crisantêmico, por exemplo, cujos ésteres ocorrem naturalmente como constituintes de atividade inseticida das flores do crisântemo, contém um anel de três membros (ciclopropano).



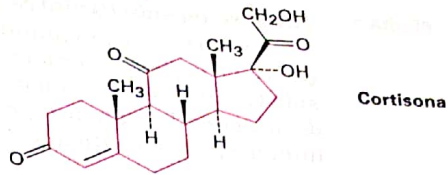
Ácido crisantêmico

As *prostaglandinas*, hormônios sexuais que controlam uma variedade extraordinária de funções fisiológicas nos seres humanos, contêm um anel de cinco membros (ciclopentano).



Prostaglandina E₁

Os *esteroides*, como a cortisona, contêm quatro anéis ligados entre si - 3 anéis de seis membros (cicloexano) e um anel de cinco membros. Discutiremos os esteroides e suas propriedades mais detalhadamente nas Seções 27.6 e 27.7.



QUAL A RAZÃO DESTE CAPÍTULO?

Veremos numerosas situações nos capítulos seguintes em que a química de um determinado grupo funcional é extremamente afetada pelo fato de ser um anel em vez de uma cadeia aberta. Visto que as moléculas cíclicas aparecem com tanta frequência em todas as classes de biomoléculas, incluindo as proteínas, os lipídios, carboidratos e ácidos nucleicos, é importante que os efeitos de suas estruturas cíclicas sejam compreendidos.

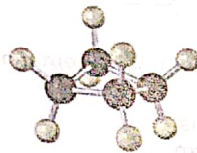
4.1

Dando nome aos cicloalcanos

Os hidrocarbonetos cíclicos saturados são chamados **cicloalcanos**, ou compostos **alicíclicos** (**cíclicos alifáticos**). Pelo fato de os cicloalcanos serem constituídos por anéis de unidades $-CH_2-$, eles têm a fórmula geral $(CH_2)_n$ ou C_nH_{2n} e podem ser representados por polígonos nos desenhos esqueléticos.



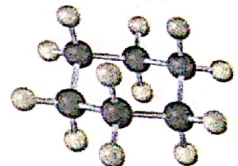
Ciclopropano



Ciclobutano



Ciclopentano



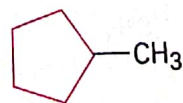
Cicloexano

Os cicloalcanos substituídos são nomeados conforme regras semelhantes às que vimos no capítulo anterior para os alcanos de cadeia aberta (Seção 3.4). Para a maioria dos compostos, existem apenas duas etapas.

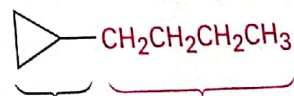
REGRA 1

Encontre a cadeia principal

Conte o número de átomos de carbono no anel e o número de átomos de carbono na maior cadeia substituinte. Se o número de átomos de carbono no anel for igual ou maior do que o número de átomos na substituinte, o composto será nomeado como um cicloalcano alquil-substituído. Se o número de átomos de carbono no substituinte maior ultrapassar o número de átomos no anel, o composto será nomeado como um alcano cicloalquil-substituído. Por exemplo:



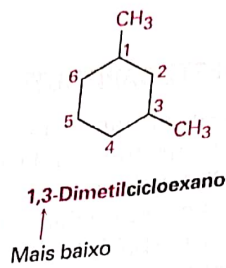
Metilciclopentano



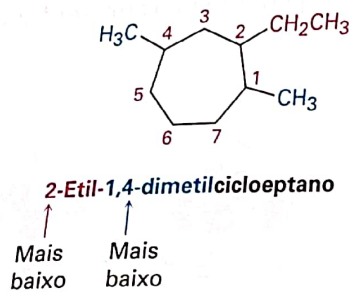
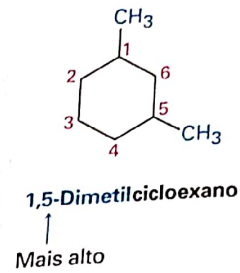
1-Ciclopropilbutano

3 átomos de carbono 4 átomos de carbono

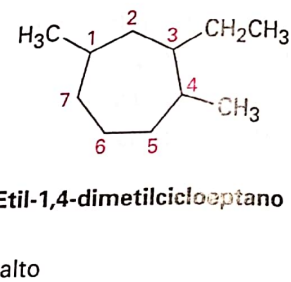
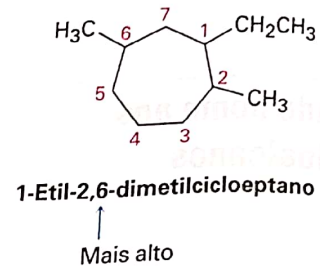
REGRA 2 Numere os substituintes e escreva o nome. Para um cicloalcano alquil- ou halo-substituído, escolha um ponto de ligação como carbono 1 numere os substituintes no anel de modo que o segundo substituinte tenha o menor número possível. Se ainda houver ambiguidade, numere de maneira que o terceiro ou quarto substituinte tenha o menor número possível, até que seja encontrado um ponto diferenciador.



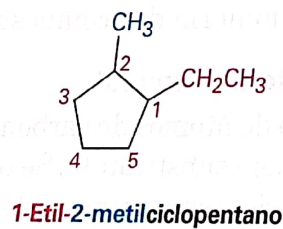
NÃO



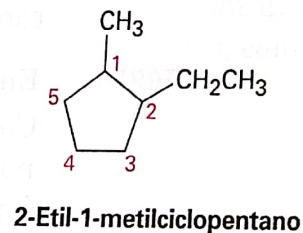
NÃO



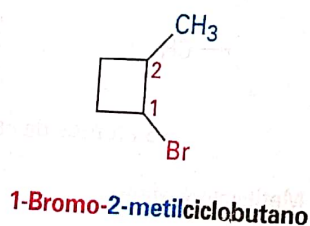
(a) Quando estiverem presentes dois ou mais grupos alquila diferentes que poderiam potencialmente receber os mesmos números, numere-os dando prioridade à ordem alfabética.



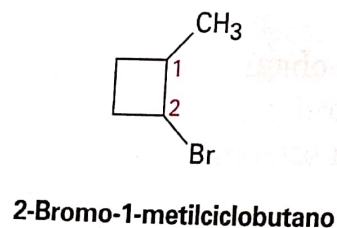
NÃO



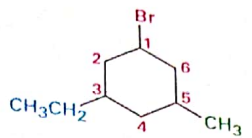
(b) Se halógenos estiverem presentes, trate-os exatamente como os grupos alquila.



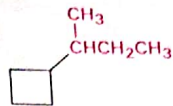
NÃO



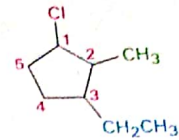
Alguns exemplos adicionais:



1-Bromo-3-etil-5-metil-cicloexano



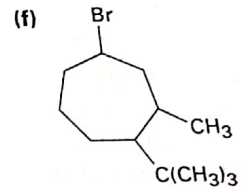
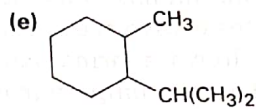
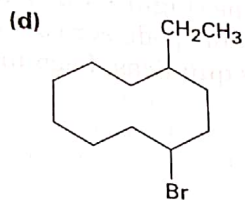
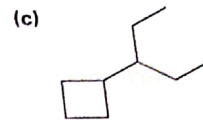
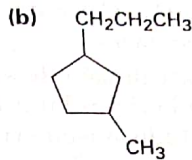
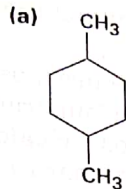
(1-Metilpropil) ciclobutano ou *sec*-butilciclobutano



1-Cloro-3-etil-2-metil-ciclopentano

PROBLEMA 4.1

Dê nomes aos cicloalcanos a seguir, segundo a IUPAC:



PROBLEMA 4.2

Desenhe as estruturas que correspondem aos seguintes nomes IUPAC:

(a) 1,1-Dimetilciclooctano

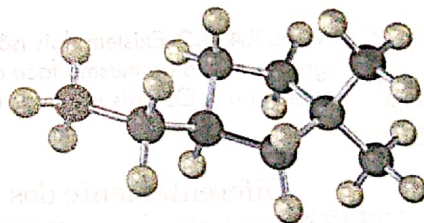
(b) 3-Ciclobutilexano

(c) 1,2-Diclorociclopentano

(d) 1,3-Dibromo-5-metilcicloexano

PROBLEMA 4.3

Nomeie o seguinte cicloalcano:



4.2

Isomerismo cis-trans nos cicloalcanos

Em muitos aspectos, a química dos cicloalcanos é como a dos alcanos de cadeia aberta: ambas são apolares e razoavelmente inertes. Existem, entretanto, algumas diferenças importantes. Uma delas é que os cicloalcanos são menos flexíveis do que os alcanos de cadeia aberta. Ao contrário da rotação relativamente livre em torno das ligações simples nos alcanos de cadeia aberta (veja as Seções 3.6 e 3.7), existe muito menos liberdade nos cicloalcanos. O ciclopropano, por exemplo, deve ser uma molécula rígida e plana porque três pontos (os átomos de carbono) definem um plano. Nenhum rotação de ligação pode acontecer em torno de uma ligação carbono-carbono de ciclopropano sem que o anel se abra (Figura 4.1).

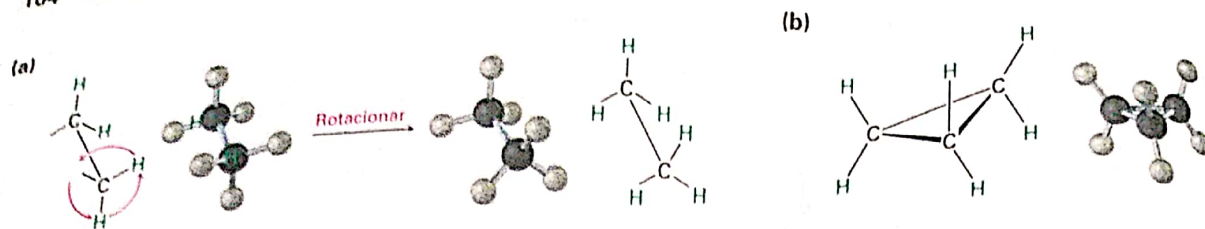


FIGURA 4.1 (a) Ocorre rotação em torno da ligação carbono-carbono no etano, mas (b) não é possível nenhuma rotação em torno das ligações carbono-carbono no ciclopropano sem abrir o anel.

Os cicloalcanos maiores têm uma liberdade crescente de rotação, e os anéis verdadeiramente grandes (C_{25} e maiores) são tão flexíveis que quase não se distinguem dos alcanos de cadeia aberta. Os tamanhos normais de anel (C_3 – C_7), entretanto, são extremamente restritos em seus movimentos moleculares.

Em função de suas estruturas cíclicas, os cicloalcanos têm duas faces quando vistos lateralmente, uma face “superior” e uma face “inferior”. Como resultado, o isomerismo é possível nos cicloalcanos substituídos. Por exemplo, existem dois isômeros diferentes para o 1,2-dimetilciclopropano, um com os dois grupos metila na mesma face do anel e outro com os grupos metila nas duas faces opostas (Figura 4.2). Ambos os isômeros são compostos estáveis, e nenhum dos dois pode ser convertido no outro sem romper e alterar a forma das ligações químicas. Faça modelos moleculares para você mesmo comprovar isso.

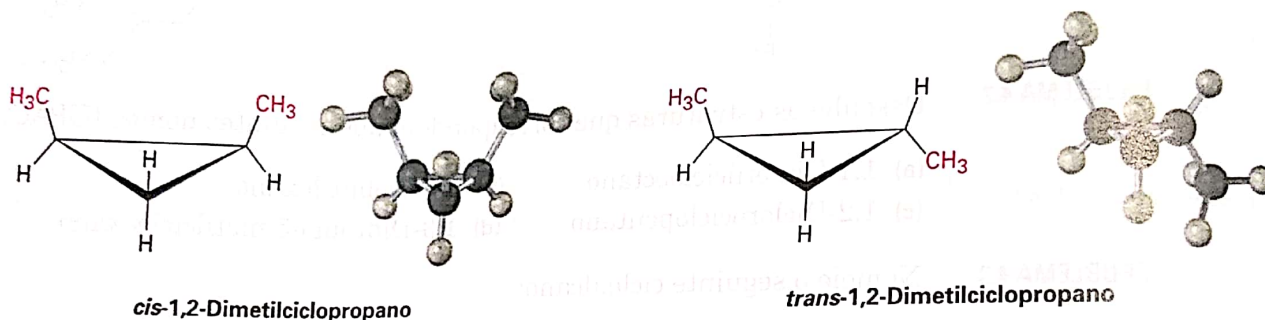
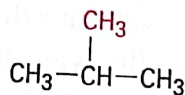


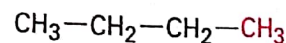
FIGURA 4.2 Existem dois isômeros diferentes para o 1,2-dimetilciclopropano, um com os grupos metila na mesma face do anel (cis) e outro com os grupos metila nas faces opostas do anel (trans). Os dois isômeros não se interconvertem.

Diferentemente dos isômeros constitucionais butano e isobutano (Seção 3.2), que têm seus átomos ligados em ordem diferente, os dois 1,2-dimetilciclopropanos têm a mesma ordem nas ligações, mas diferem na orientação espacial dos átomos. Estes compostos, que têm seus átomos ligados na mesma ordem, mas diferem na orientação tridimensional, são chamados isômeros estereoquímicos, ou **estereoisômeros**.

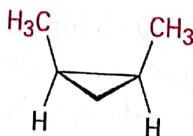
Isômeros constitucionais
(conexões diferentes
entre os átomos)



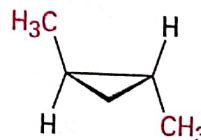
e



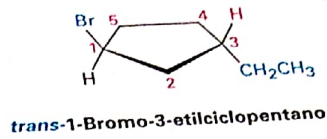
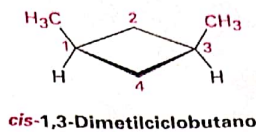
Estereoisômeros
(mesmas conexões, mas
geometria tridimensional
diferente)



e



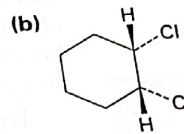
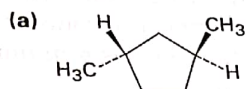
Os 1,2-Dimetilciclopropanos são membros de uma subclasse de estereoisômeros chamados **isômeros cis-trans**. Os prefixos *cis*- (do latim, significando "no mesmo lado") e *trans*- (do latim, significando "no lado contrário") são usados para fazer a distinção entre eles. O isomerismo cis-trans é uma ocorrência comum nos cicloalcanos substituídos.



PROBLEMAS PARA PRATICAR 4.1

Nomeando os cicloalcanos

Nomeie as seguintes substâncias, incluindo o prefixo *cis*- ou *trans*-:



Estratégia

Nestas representações, o anel está aproximadamente no plano da página, uma ligação em cunha está projetada para frente da página e uma ligação em linhas tracejadas projeta-se para trás da página. Dois substituintes são *cis* se estiverem ambos voltados para fora ou ambos para trás da página, e são *trans* se um estiver indo para frente e outro para trás.

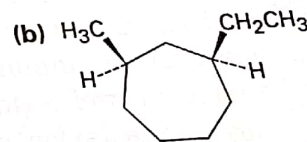
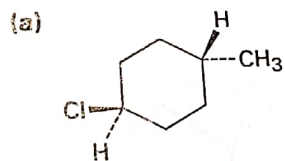
Solução

(a) *trans*-1,3-Dimetilciclopentano

(b) *cis*-1,2-Diclorociclohexano

PROBLEMA 4.4

Nomeie as seguintes substâncias, incluindo o prefixo *cis*- ou *trans*-:



PROBLEMA 4.5

Desenhe as estruturas das seguintes moléculas:

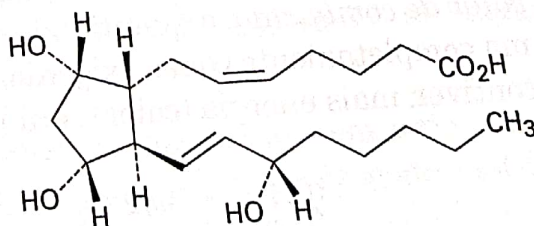
(a) *trans*-1-Bromo-3-metilciclohexano

(b) *cis*-1,2-Dimetilciclobutano

(c) *trans*-1-*tert*-Butil-2-etilciclohexano

PROBLEMA 4.6

A prostaglandina $F_{2\alpha}$, um hormônio que causa a contração uterina durante o parto, tem a estrutura a seguir. Os dois grupos hidroxila ($-OH$) no anel do ciclo pentano são *cis* ou *trans* um em relação ao outro? E quanto às duas cadeias de carbono ligadas ao anel?

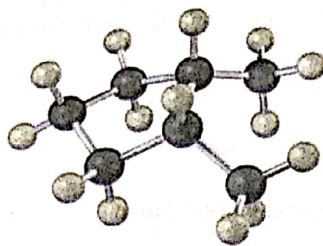


Prostaglandina $F_{2\alpha}$

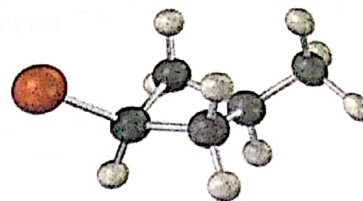
PROBLEMA 4.7

Nomeie as seguintes substâncias, incluindo o prefixo *cis-* ou *trans-* (marrom avermelhado = Br):

(a)



(b)



4.3

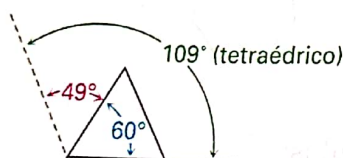
Estabilidade de cicloalcanos: a tensão dos anéis

ADOLF VON BAEYER

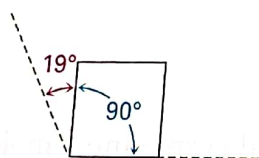
Adolf von Baeyer (1835-1917) nasceu em Berlim, Alemanha. Obteve seu título de doutor na Universidade de Berlim em 1858, trabalhando com Robert Bunsen e August Kekulé. Depois de ocupar cargos em Berlim e Estrasburgo, ele foi professor em Munique, de 1875 a 1917. Baeyer foi o primeiro a sintetizar o corante azul de índigo e também o descobridor do primeiro sedativo barbitúrico. Ganhou o Prêmio Nobel de química em 1905.

Os químicos do final do século XIX tinham conhecimento de que as moléculas cíclicas existiam, mas as limitações sobre os tamanhos dos anéis não eram claras. Embora numerosos compostos contendo anéis de cinco e seis membros fossem conhecidos, anéis menores e maiores não haviam sido preparados, apesar das muitas tentativas.

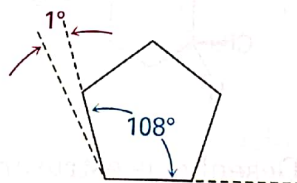
Uma interpretação teórica dessa observação foi proposta em 1885 por Adolf von Baeyer, que supôs que os anéis pequenos e grandes poderiam ser instáveis devido à **tensão angular** – a tensão induzida em uma molécula quando os ângulos das ligações são forçados a se desviar do valor tetraédrico ideal de 109° . Baeyer baseou sua suposição na simples noção geométrica de que um anel de três membros (ciclopropano) deve ser um triângulo equilátero com ângulos de ligação de 60° em vez de 109° , um anel de quatro membros (ciclobutano) deve ser um quadrado com ângulos de ligação de 90° , um anel de cinco membros deve ser um pentágono regular com ângulos de ligação de 108° e assim por diante. Continuando com esse argumento, os anéis grandes devem ser tensionados por terem ângulos de ligação muito maiores do que 109° .



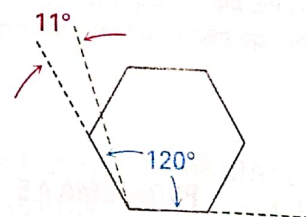
Ciclopropano



Ciclobutano

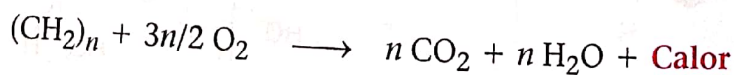


Ciclopentano



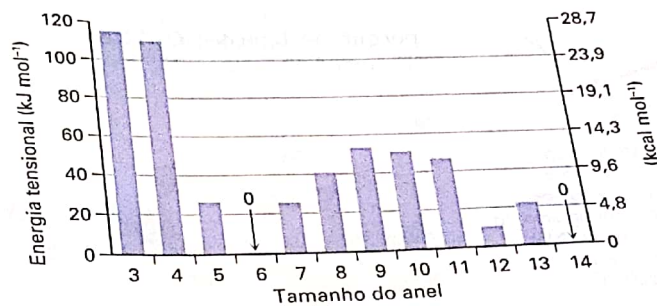
Cicloexano

Quais são os fatos? Para medir a quantidade de tensão em um composto, temos de medir sua energia total e depois subtrair a energia de um composto livre de tensão usado como referência. A diferença entre os dois valores deve representar a quantidade de energia extra na molécula devido à tensão. A maneira mais simples para se fazer isso para um cicloalcano é medir seu *calor de combustão*, a quantidade de calor liberada quando o composto queima completamente com o oxigênio. Quanto mais energia (tensão) o composto contiver, mais energia (calor) será liberada na combustão.



Em virtude de o calor de combustão de um cicloalcano depender do tamanho, precisamos examinar o calor da combustão por unidade de CH_2 . A energia total de tensão é obtida pela subtração do valor de referência derivado de um alcano acíclico livre de tensão e, então, pela multiplicação pelo número de unidades de CH_2 do anel. A Figura 4.3 apresenta os resultados.

FIGURA 4.3 As energias de tensão do cicloalcano, calculadas pela diferença entre o calor de combustão por CH_2 do cicloalcano e o calor de combustão por CH_2 do alcano acíclico, e pela multiplicação pelo número de unidades de CH_2 em um anel. Os anéis pequenos e médios são tensionados, mas os anéis de cicloexano são livres de tensão.



Os dados apresentados na Figura 4.3 revelam que a teoria de Baeyer está apenas parcialmente correta. O ciclopropano e o ciclobutano são realmente tensionados, como previsto, mas o ciclopentano é mais tensionado do que deveria e o cicloexano é livre de tensão. Os cicloalcanos de tamanho intermediário têm somente uma tensão modesta e os anéis de 14 carbonos ou mais são livres de tensão. Por que a teoria de Baeyer está errada?

A teoria de Baeyer está errada pelo simples motivo de que ele supôs que todos os cicloalcanos são planos. Na realidade, como veremos brevemente, a maioria dos cicloalcanos *não* é plano; eles adotam conformações tridimensionais contraídas que permitem que os ângulos de ligação sejam quase tetraédricos. Como resultado, a tensão dos ângulos ocorre somente nos anéis de três e quatro membros que têm pouca flexibilidade. Para a maioria dos tamanhos de anel, especialmente os cicloalcanos com anel médio (C7–C11), a tensão torsional causada pelas interações eclipsadas $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ nos carbonos adjacentes (veja a Seção 3.6) e a tensão estérica causada pela repulsão entre os átomos não ligados que se aproximam em demasia entre si (veja a Seção 3.7) são os fatores mais importantes. Portanto, três tipos de tensão contribuem para a energia global de um cicloalcano.

- **Tensão angular** – a tensão devido à expansão ou compressão dos ângulos de ligação.
- **Tensão torsional** – a tensão devido à eclipse das ligações sobre os átomos vizinhos.
- **Tensão estérica** – tensão provocada pelas interações repulsivas quando átomos se aproximam muito uns dos outros.

PROBLEMA 4.8

Cada interação eclipsada $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ no etano custa cerca de $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Quantas dessas interações estão presentes no ciclopropano? Qual fração total de 115 kJ mol^{-1} ($27,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) de energia de tensão do ciclopropano devida à tensão torsional?

PROBLEMA 4.9

O *cis*-1,2-Dimetilciclopropano tem uma tensão maior do que o *trans*-1,2-dimetilciclopropano. Como você pode justificar essa diferença? Qual dos dois compostos é mais estável?

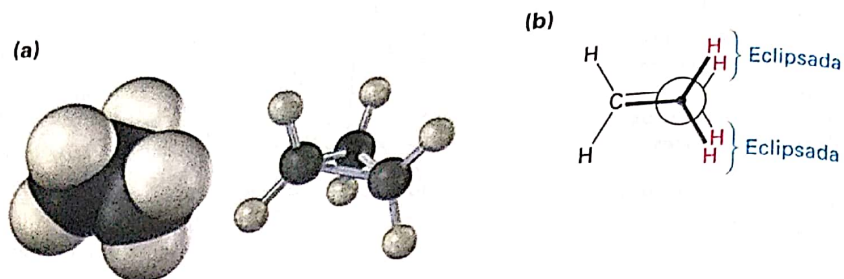
4.4

Conformações dos cicloalcanos

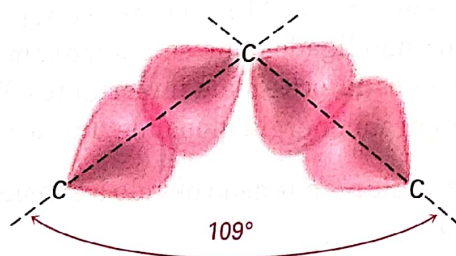
CICLOPROPANO

O ciclopropano é o mais tensionado de todos os anéis, principalmente devido à tensão angular provocada por seus ângulos de ligação C–C–C de 60° . Além disso, o ciclopropano também tem uma considerável tensão torsional porque as ligações C–H nos átomos de carbono vizinhos são eclipsadas (Figura 4.4).

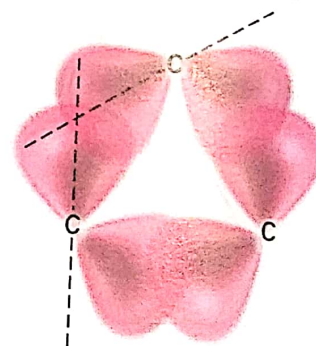
FIGURA 4.4 Estrutura do ciclopropano, mostrando a eclipse das ligações vizinhas C–H que causa o surgimento da tensão torsional. A parte (b) é uma projeção de Newman ao longo de uma ligação C–C.



Como o modelo de orbital híbrido de ligações pode justificar a grande distorção dos ângulos de ligação do valor tetraédrico normal de 109° para 60° no ciclopropano? A resposta é que o ciclopropano tem *ligações angulares*. Em um alcano não tensionado, a ligação máxima ocorre quando dois átomos têm seus orbitais de superposição apontando diretamente um para o outro. No ciclopropano, entretanto, os orbitais não podem apontar um para o outro; ao contrário, eles se superpõem em um ângulo. O resultado é que as *ligações do ciclopropano* são mais fracas e mais reativas do que as *ligações dos alcanos normais* -255 kJ mol^{-1} (61 kcal mol^{-1}) para uma ligação C–C no ciclopropano *versus* 355 kJ mol^{-1} (85 kcal mol^{-1}) para uma ligação C–C no propano de cadeia aberta.



Ligação C–C normal de alcano



Ligação C–C angular do ciclopropano

CICLOBUTANO

O ciclobutano tem menos tensão angular que o ciclopropano, mas possui mais tensão torsional por causa de seu maior número de hidrogênios no anel. Como resultado, a tensão total para os dois compostos é aproximadamente a mesma -110 kJ mol^{-1} ($26,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) para o ciclobutano *versus* 115 kJ mol^{-1} ($27,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) para o ciclopropano. Experimentos mostraram que o ciclobutano não é completamente plano, mas levemente angular, de maneira que um átomo de carbono se encontra 25° acima do plano dos outros

três (Figura 4.5). O efeito dessa leve curvatura *aumenta* a tensão angular, mas *diminui* a tensão torsional, até que um equilíbrio de energia mínima entre os dois efeitos opostos seja alcançado.

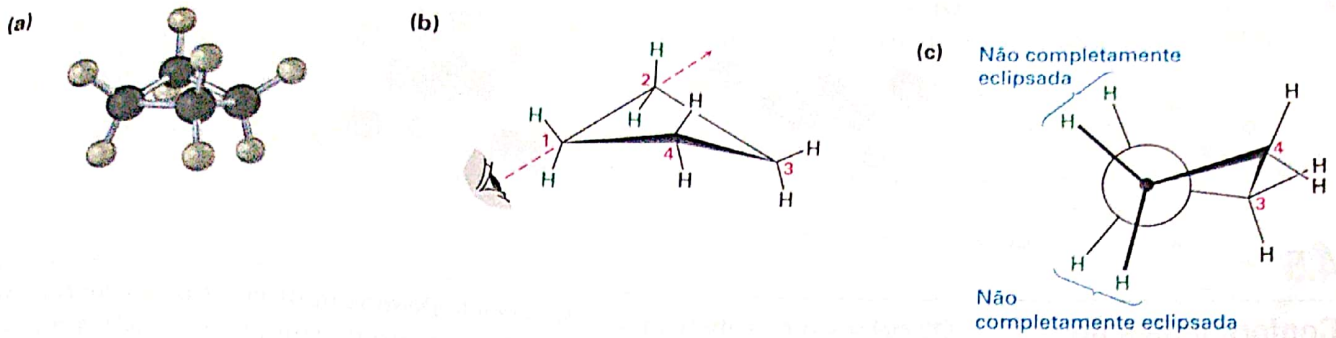


FIGURA 4.5 A conformação do ciclobutano. A parte (c) é uma projeção de Newman ao longo da ligação C1–C2, indicando que as ligações vizinhas C–H não estão completamente eclipsadas.

CICLOPENTANO

O ciclopentano foi previsto por Baeyer como sendo quase livre de tensão, mas de fato tem uma energia total de tensão de 26 kJ mol^{-1} ($6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Embora o ciclopentano planar não tenha praticamente tensão angular, ele possui uma grande quantidade de tensão torsional. O ciclopentano, portanto, torce para adotar uma conformação não planar contraída que alcança um equilíbrio entre o aumento da tensão angular e o decréscimo da tensão torsional. Quatro dos átomos de carbono do ciclopentano estão aproximadamente no mesmo plano, no entanto, o quinto átomo de carbono está direcionado para fora do plano. A maioria dos hidrogênios está em conformação estrela com relação aos seus vizinhos (Figura 4.6).

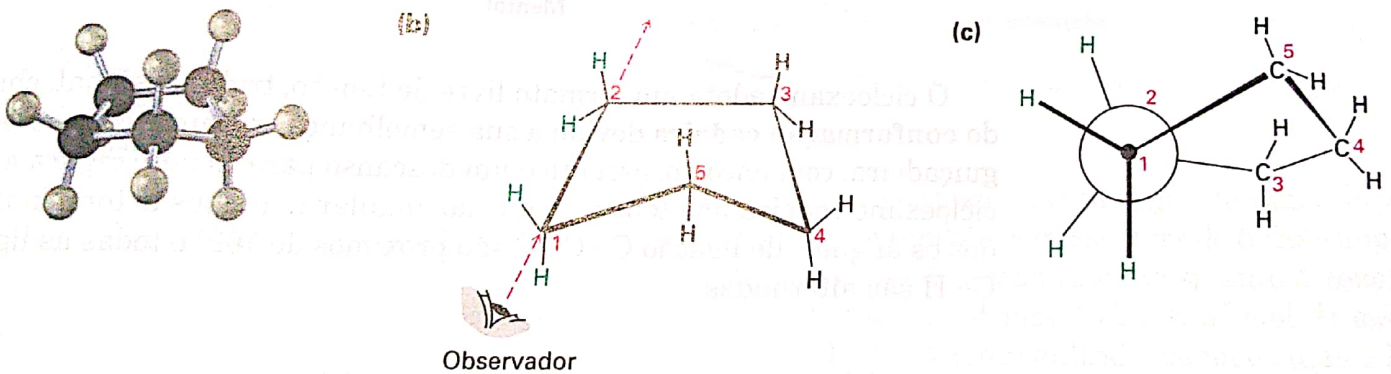
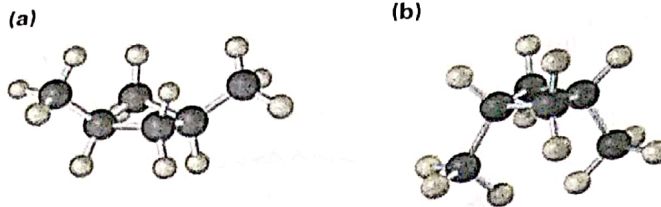


FIGURA 4.6 A conformação de ciclopentano. Os carbonos 1, 2, 3 e 4 são aproximadamente planares, mas o carbono 5 está fora do plano. A parte (c) é uma projeção de Newman ao longo da ligação C1–C2, mostrando que as ligações C–H vizinhas estão quase na conformação estrela.

PROBLEMA 4.10

Quantas interações eclipsadas hidrogênio ↔ hidrogênio deveriam estar presentes se o ciclopentano fosse planar? Supondo um gasto de energia de $4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para cada interação eclipsada, quanto de tensão torsional deveria possuir o ciclopentano planar? Considerando que o total da tensão medida do ciclopentano é 26 kJ mol^{-1} , quanto de tensão torsional é liberada pela contração?

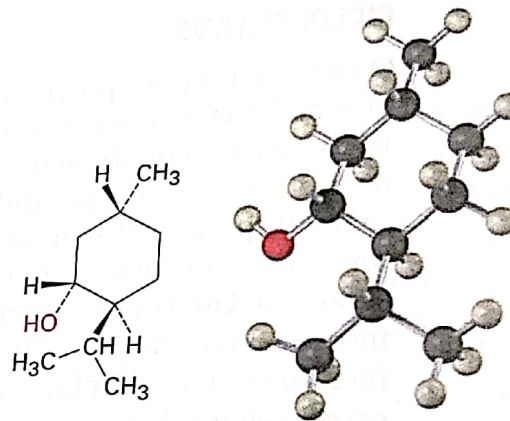
Duas conformações de *cis*-1,3-dimetilciclobutano são representadas. Qual é a diferença entre elas e qual delas você imagina ser a mais estável?



4.5

Conformações do cicloexano

Os cicloexanos substituídos são os cicloalcanos mais comuns e ocorrem amplamente na natureza. Um grande número de compostos, incluindo esteroides e muitos agentes farmacêuticos, possui anéis cicloexanos. O agente aromatizante mentol, por exemplo, tem três substituintes em um anel de seis membros.



Mentol

O cicloexano adota um formato livre de tensão, tridimensional, chamado **conformação cadeira** devido à sua semelhança com uma cadeira espreguiçadeira, com encosto, assento e um descanso para os pés (Figura 4.7). O cicloexano cadeira não tem nem tensão angular nem tensão torsional – todos os ângulos de ligação C–C–C são próximos de 109° e todas as ligações C–H são alternadas.

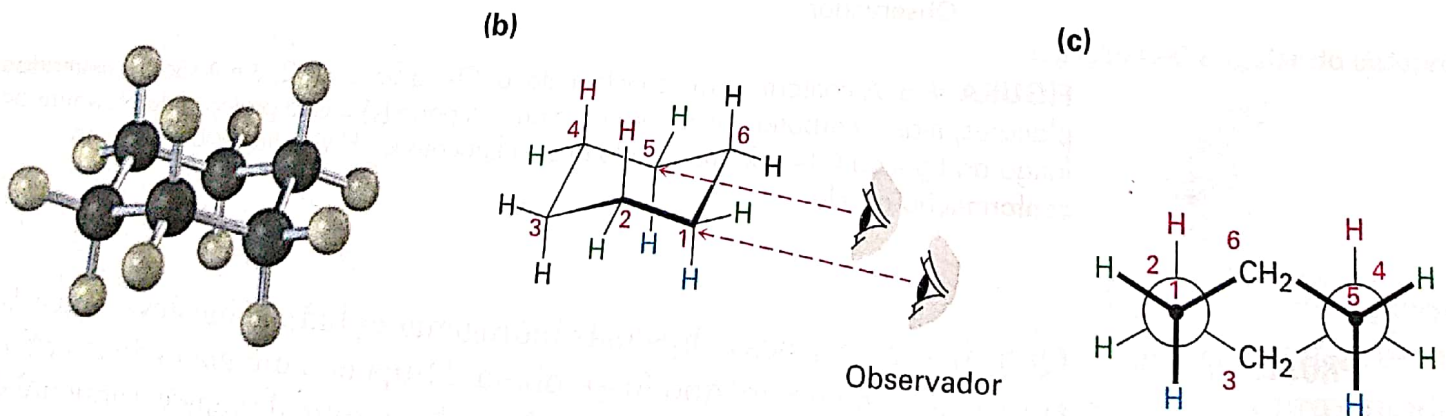


FIGURA 4.7 A conformação cadeira livre de tensão do cicloexano. Todos os ângulos da ligação C–C–C são de $111,5^\circ$ (próximos ao ângulo tetraédrico ideal de $109,5^\circ$) e todas as ligações C–H vizinhas estão em conformação estrela.

O modo mais fácil de visualizar o cicloexano cadeira é construir um modelo molecular (faça isso agora). Os desenhos bidimensionais, como os apresentados na Figura 4.7, são úteis, mas não existe um substituto para segurar, torcer e girar um modelo tridimensional em suas próprias mãos. A conformação cadeira de cicloexano pode ser representada em três etapas:



ETAPA Nº 1

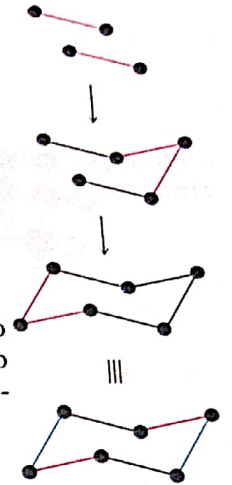
Desenhe duas linhas paralelas inclinadas para baixo e um pouco deslocadas uma da outra. Isso significa que quatro dos carbonos do cicloexano posicionam-se em um plano.

ETAPA Nº 2

Coloque o átomo de carbono acima e à direita do plano dos outros quatro e faça as ligações.

ETAPA Nº 3

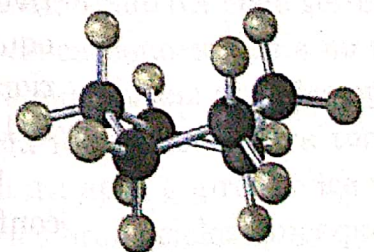
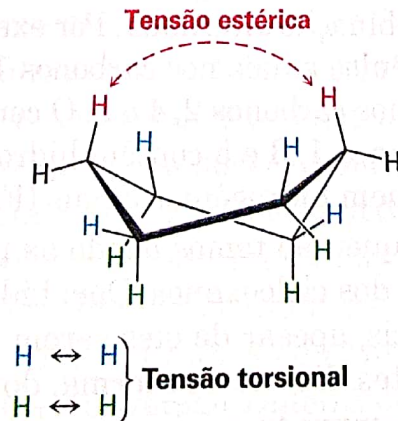
Coloque o átomo de carbono abaixo e à esquerda do plano dos outros quatro e faça as ligações. Observe que as ligações do átomo de carbono inferior são paralelas às ligações do átomo de carbono superior.



Ao observar um cicloexano, é útil lembrar-se de que a ligação inferior está à frente e a ligação superior, atrás. Se essa convenção não for definida, uma ilusão de ótica pode mostrar que o inverso é verdadeiro. Para evitar ambiguidade, todos os anéis do cicloexano desenhados neste livro terão a ligação frontal (inferior) bastante sombreada para indicar a proximidade com o observador.



Além da conformação cadeira do cicloexano, uma segunda combinação chamada **conformação barco torcido** também é quase livre de tensão angular. Entretanto, esta tem de fato tanto a tensão estérica quanto a tensão torsional e possui aproximadamente 23 kJ mol^{-1} ($5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) mais energia do que a conformação cadeira. Como resultado, as moléculas adotam a geometria de barco torcido somente sob circunstâncias especiais.



Cicloexano em barco torcido (tensão de 23 kJ mol^{-1})

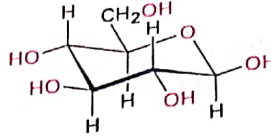
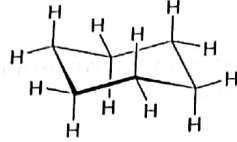
4.6

Ligações axiais e equatoriais no cicloexano

A conformação cadeira do cicloexano possui muitas consequências. Veremos na Seção 11.9, por exemplo, que o comportamento químico de muitos cicloexanos substituídos é influenciado por sua conformação. Além disso, veremos na Seção 25.5 que os carboidratos simples, como a glicose, adotam a conformação com base na cadeia do cicloexano e que, como resultado, sua química é diretamente afetada.



Cicloexano
(conformação cadeira)

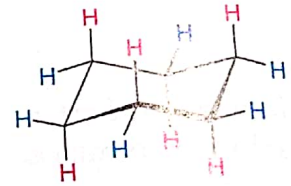
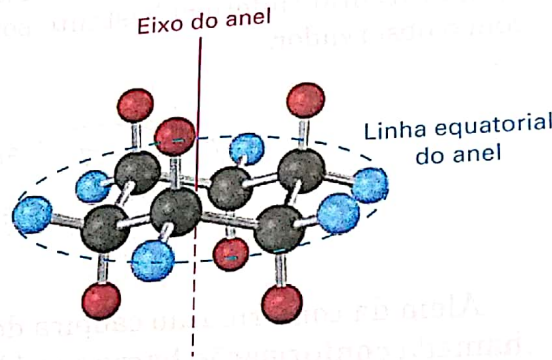


Glicose
(conformação cadeira)



Outra consequência da conformação cadeira é que existem dois tipos de posições para os substituintes no anel do cicloexano: as posições *axiais* e as posições *equatoriais* (Figura 4.8). As seis posições *axiais* são perpendiculares em relação ao anel, paralelas ao eixo do anel, e as seis posições *equatoriais* estão no plano irregular do anel, em torno da linha equatorial do anel.

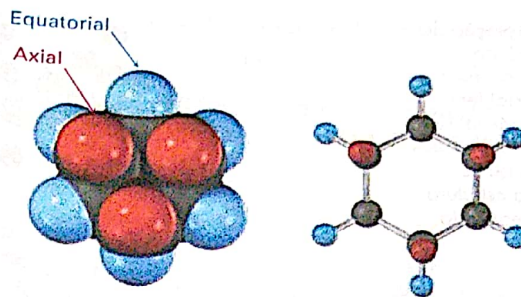
FIGURA 4.8 Posições axial (vermelho) e equatorial (azul) no cicloexano cadeira. Os seis hidrogênios axiais estão paralelos ao eixo do anel e os seis hidrogênios equatoriais estão em um grupo em torno da linha equatorial do anel.



Como mostra a Figura 4.8, cada átomo de carbono no cicloexano tem um hidrogênio axial e um hidrogênio equatorial. Além disso, cada face do anel tem três átomos de hidrogênio axial e três átomos de hidrogênio equatorial em uma combinação alternada. Por exemplo, se a face superior do anel contiver hidrogênios axiais nos carbonos 1, 3 e 5, então ele possui hidrogênios equatoriais nos carbonos 2, 4 e 6. O contrário é verdadeiro para a face inferior: os carbonos 1, 3 e 5 contêm hidrogênios equatoriais, mas os carbonos 2, 4 e 6 possuem hidrogênios axiais (Figura 4.9).

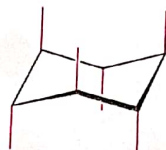
Observe que não temos usado as palavras *cis* e *trans* na explicação da conformação dos cicloexanos. Dois hidrogênios sobre a mesma face do anel são sempre *cis*, apesar de eles serem axiais ou equatoriais e mesmo se forem adjacentes. Da mesma forma, dois hidrogênios sobre as faces opostas do anel são sempre *trans*.

FIGURA 4.9 Posições alternadas axial e equatorial no cicloexano cadeira, conforme representado em uma visão direta do eixo do anel. Cada átomo de carbono possui uma posição axial e uma equatorial, e cada face tem posições axiais e equatoriais alternadas.



As ligações axiais e equatoriais podem ser desenhadas seguindo o procedimento da Figura 4.10. Examine um modelo molecular enquanto você pratica.

Ligações axiais: as seis ligações axiais, por uma em cada carbono, são paralelas e alternadas acima e abaixo.



Ligações equatoriais: as seis ligações equatoriais, por uma em cada carbono, fazem três grupos de duas linhas paralelas. Cada grupo também é paralelo a duas ligações do anel. As ligações equatoriais alteram entre os lados opostos do anel.



Cicloexano completo

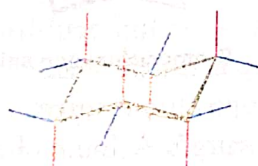
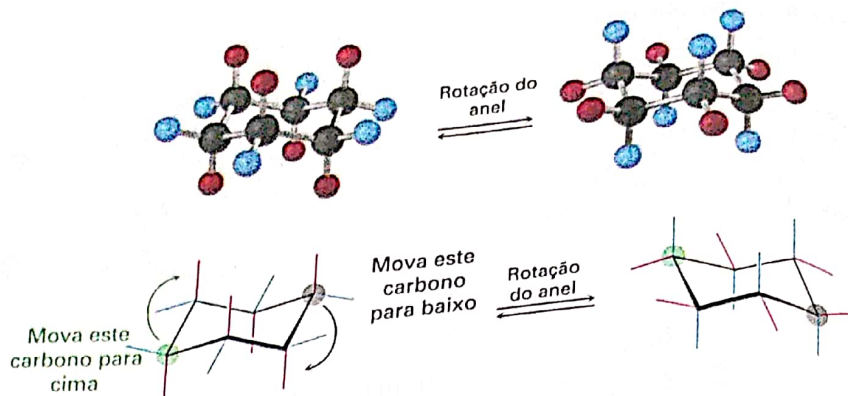


FIGURA 4.10 Procedimento para representar as ligações axiais e equatoriais no cicloexano cadeira.

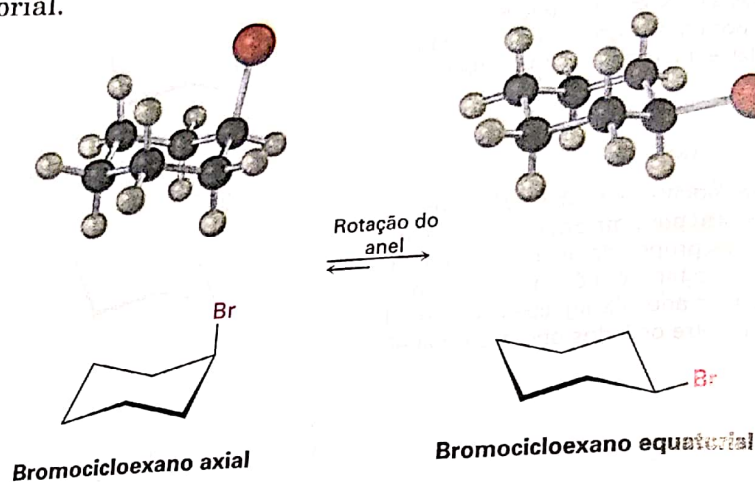
Em virtude de o cicloexano possuir dois tipos de posições, axial e equatorial, podemos ter a expectativa de encontrar duas formas isoméricas de um cicloexano monossustituído. Na verdade, não encontramos. Existe apenas *um* metilcicloexano, *um* bromocicloexano, *um* cicloexanol (hidrocicloexano) etc., porque os anéis cicloexano são *conformacionalmente móveis* à temperatura ambiente. Diferentes conformações de cadeira rapidamente se interconvertem, trocando posições axial e equatorial. Essa interconversão, normalmente chamada **rotação do anel**, é mostrada na Figura 4.11.

Como mostra a Figura 4.11, um cicloexano cadeira pode sofrer rotação do anel para manter os quatro átomos de carbono centrais no plano enquanto desloca os dois carbonos das extremidades em direções opostas. Ao fazer isso, um substituinte axial em uma forma de cadeira torna-se um substituinte equatorial na forma de cadeira após o giro, e vice-versa. Por exemplo, o bromocicloexano axial torna-se o bromocicloexano equatorial depois de sofrer a rotação do anel. Considerando que a barreira energética para interconversão cadeira-cadeira é apenas de cerca de 45 kJ mol^{-1}

FIGURA 4.11 Uma rotação do anel no cicloexano cadeira interconverte as posições axial e equatorial. O que é axial (em vermelho) na estrutura inicial se torna equatorial na estrutura após a rotação do anel, e o que é equatorial (em azul) na estrutura inicial se torna axial depois da rotação do anel.



(10,8 kcal mol⁻¹), o processo é rápido à temperatura ambiente e vemos o que parece ser uma estrutura única ao invés de isômeros distintos axial e equatorial.



PROBLEMAS PARA PRATICAR 4.2

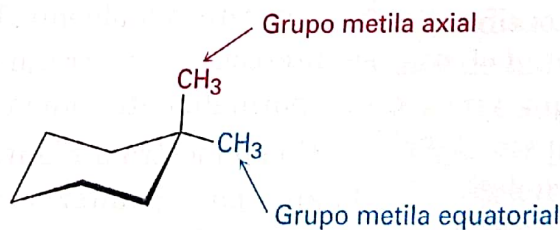
Desenhando a conformação de cadeira de um cicloexano substituído

Represente o 1,1-dimetilcicloexano em uma conformação de cadeira, indicando qual grupo metila no seu desenho é axial e qual é equatorial.

Estratégia

Desenhe um anel cicloexano em cadeira usando o procedimento na Figura 4.9 e, então, coloque dois grupos metilas no mesmo carbono. O grupo metila no plano aproximado do anel é equatorial e o outro (direcionado acima e abaixo do anel), axial.

Solução



PROBLEMA 4.12

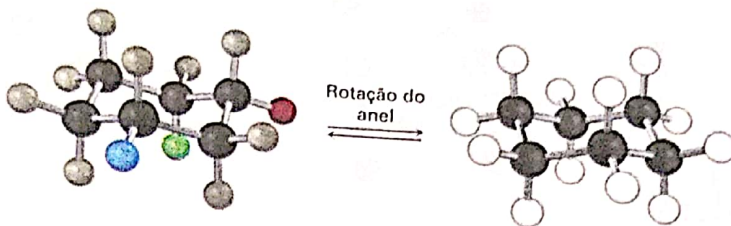
Desenhe duas conformações de cadeira diferentes para o cicloexanol (hidroxícicloexano), representando todos os átomos de hidrogênio. Identifique cada posição como axial ou equatorial.

PROBLEMA 4.13

PROBLEMA 4.14

Represente duas conformações de cadeira diferentes para o *trans*-1,4-dimetilcicloexano e classifique todas as posições como axial ou equatorial.

Identifique cada uma das posições coloridas – vermelho, azul e verde como axial ou equatorial. Então, execute uma rotação do anel e mostre as novas posições ocupadas por cada cor.



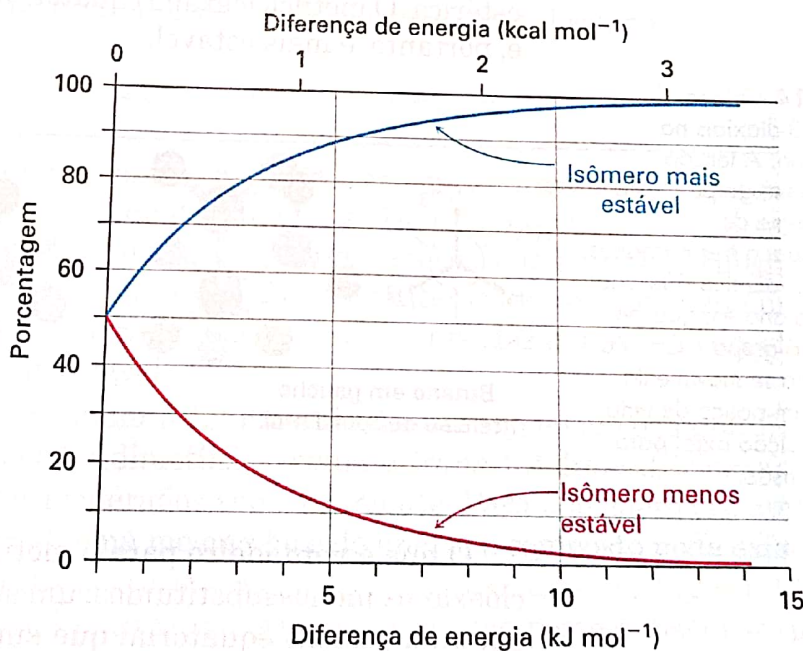
4.7

Conformações de cicloexanos monossubstituídos

Mesmo que os anéis do cicloexano invertam-se rapidamente entre as conformações cadeira à temperatura ambiente, as duas conformações de um cicloexano monossubstituído não são igualmente estáveis. No metilcicloexano, por exemplo, a conformação equatorial é mais estável que a conformação axial em $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). O mesmo é verdadeiro para outro cicloexano monossubstituído: um substituinte é quase sempre mais estável em uma posição equatorial do que em uma posição axial.

Você deve lembrar-se de seu curso de química geral de que é possível calcular as porcentagens de dois isômeros no equilíbrio utilizando-se a equação $\Delta E = -RT \ln K$, em que ΔE é a diferença de energia entre isômeros, R é a constante dos gases [$8,315 \text{ J/(K mol)}$], T é a temperatura em Kelvin, e K é a constante de equilíbrio entre os isômeros. Por exemplo, uma diferença de energia de $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ significa que cerca de 95% das moléculas de metilcicloexano possuem o grupo metila equatorial a um dado instante, e apenas 5% contêm o grupo metila axial. A Figura 4.12 representa a relação entre a energia e a porcentagem de isômeros.

FIGURA 4.12 Representação da porcentagem de dois isômeros em equilíbrio versus a diferença de energia entre eles. As curvas foram calculadas utilizando-se a equação $\Delta E = -RT \ln K$.



A diferença de energia entre as conformações axial e equatorial é decorrente da tensão estérica provocada por interações 1,3-diaxiais. O grupo

metila axial no C1 está demasiadamente próximo dos átomos de hidrogênio axiais a três átomos de carbono de distâncias no C3 e C5, resultando em 7,6 kJ mol⁻¹ de tensão estérica (Figura 4.13).

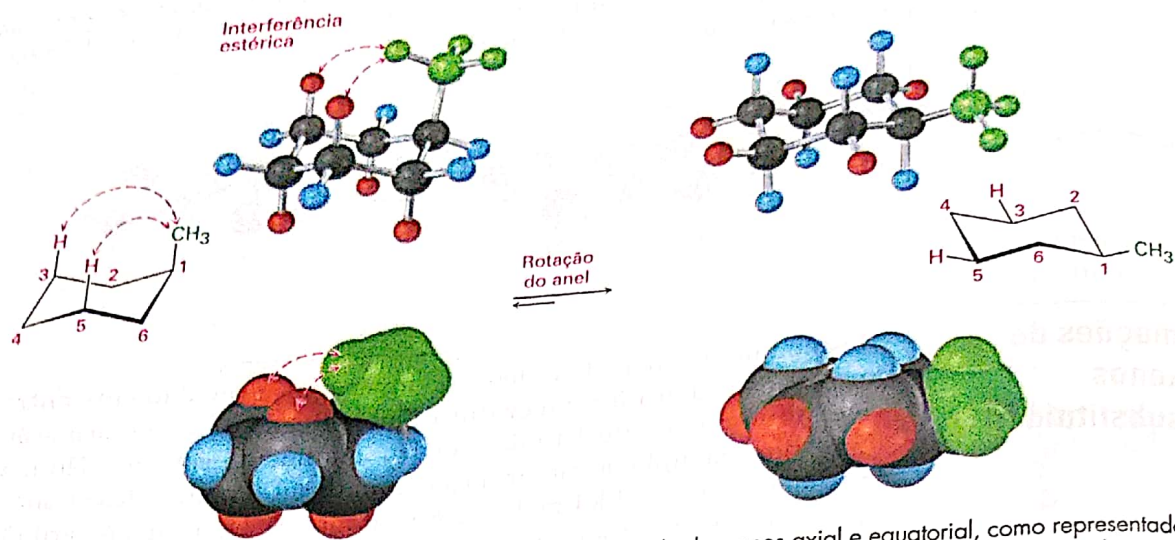
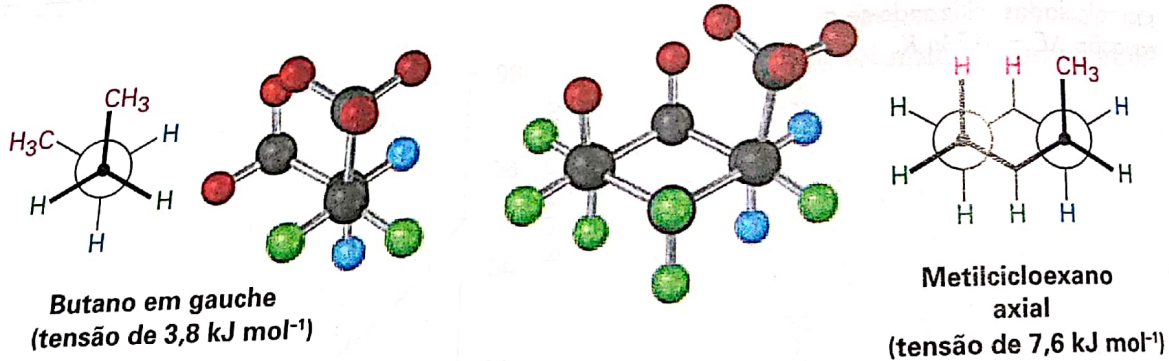


FIGURA 4.13 Interconversão dos metilcicloexanos axial e equatorial, como representados em vários formatos. A conformação equatorial é mais estável que a conformação axial em 7,6 kJ mol⁻¹.

A tensão estérica 1,3-diaxial no metilcicloexano substituído já é conhecida – nós a vimos anteriormente como tensão estérica entre os grupos metila no butano gauche. Conforme o exposto na Seção 3.7, o butano gauche é menos estável que o butano anti por 3,8 kJ mol⁻¹ (0,9 kcal mol⁻¹) por causa da interferência estérica entre átomos de hidrogênio nos dois grupos metila. Comparando um fragmento de quatro átomos de carbono do metilcicloexano axial com o butano gauche, observa-se que a interação estérica é a mesma em ambos casos (Figura 4.14). Como o metilcicloexano contém duas dessas interações, então ele possui $2 \times 3,8 = 7,6$ kJ mol⁻¹ de tensão estérica. O metilcicloexano equatorial, entretanto, não tem essas interações e, portanto, é mais estável.

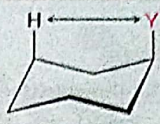
FIGURA 4.14 Origem das interações 1,3-diaxiais no metilcicloexano. A tensão estérica entre um grupo metila axial e um átomo de hidrogênio axial a três carbonos de distância é idêntica à tensão estérica do butano em gauche. Observe que o grupo -CH₃ no metilcicloexano se movimenta afastando-se um pouco de uma verdadeira posição axial para minimizar a tensão.



O que é verdadeiro para o metilcicloexano também é para os outros cicloexanos monossustituídos: um substituinte é quase sempre mais estável em uma posição equatorial que em uma axial. A quantidade exata de tensão estérica de 1,3-diaxial em um determinado cicloexano substituído depende da natureza e do tamanho do substituinte, conforme indicado na Tabela 4.1. Não surpreende que a quantidade de tensão estérica aumente

por meio da série $\text{H}_3\text{C}- < \text{CH}_3\text{CH}_2- < (\text{CH}_3)_2\text{CH}- \ll (\text{CH}_3)_3\text{C}-$, paralelamente ao aumento do volume dos grupos alquila. Observe que os valores na Tabela 4.1 se referem às interações 1,3-diaxiais do substituinte com um único átomo de hidrogênio. Esses valores devem ser dobrados para alcançar a quantidade de tensão em um ciclohexano monossustituído.

TABELA 4.1 Tensão estérica em ciclohexanos monossustituídos

Y	Tensão de uma interação H-Y 1,3-diaxial		
	(kJ mol ⁻¹)	(kcal mol ⁻¹)	
F	0,5	0,12	
Cl, Br	1,0	0,25	
OH	2,1	0,5	
CH ₃	3,8	0,9	
CH ₂ CH ₃	4,0	0,95	
CH(CH ₃) ₂	4,6	1,1	
C(CH ₃) ₃	11,4	2,7	
C ₆ H ₅	6,3	1,5	
CO ₂ H	2,9	0,7	
CN	0,4	0,1	

PROBLEMA 4.15

Qual é a diferença de energia entre as conformações axial e equatorial do ciclohexanol (hidroxiciclohexano)?

PROBLEMA 4.16

Por que você supõe que um substituinte ciano axial ($-\text{CN}$) praticamente não cause tensão estérica 1,3-diaxial ($0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$)? Use os modelos moleculares para ajudá-lo com sua resposta.

PROBLEMA 4.17

Observe a Figura 4.12 e estime a porcentagem de confôrmeros axiais e equatoriais presentes no equilíbrio no bromociclohexano.

Condições dos Equilíbrios

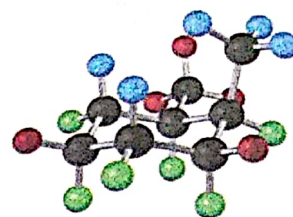
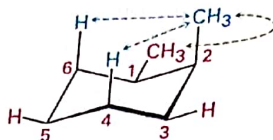
Os ciclohexanos monossustituídos são mais estáveis com seus substituintes em uma posição equatorial, mas a situação nos ciclohexanos dissustituídos é mais complexa porque os efeitos estéricos de ambos os substituintes devem ser levados em conta. Todas as interações estéricas das duas possíveis conformações em cadeira devem ser analisadas antes de se decidir qual conformação é favorável.

Vamos examinar o 1,2-dimetilciclohexano como um exemplo. Existem dois isômeros, *cis*-1,2-dimetilciclohexano e *trans*-1,2-dimetilciclohexano, os quais devem ser considerados separadamente. Para o isômero *cis*, ambos os grupos metila estão na mesma face do anel, e o composto pode existir em cada uma das duas conformações de cadeira exibidas na Figura 4.15. (Talvez seja mais fácil para você verificar se um composto é dissustituído *cis*- ou *trans*- desenhando, em princípio, o anel como uma representação plana e depois convertendo-o em uma conformação de cadeira.) Ambas as conformações de cadeira têm um grupo metila axial e um grupo metila equatorial.

A conformação na parte superior da Figura 4.15 tem um grupo metila axial no C2, o qual possui interações 1,3-diaxiais com hidrogênios no C4 e C6. A conformação após a rotação do anel possui um grupo metila axial no C1, o qual tem interações 1,3-diaxiais com hidrogênios no C3 e C5. Além disso, ambas as conformações possuem interações como o butano gauche entre os dois grupos metila. As duas conformações são iguais em energia, com uma tensão estérica total de $3 \times 3,8 \text{ kJ mol}^{-1} = 11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

cis-1,2-Dimetilcicloexano

Uma interação gauche ($3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 Duas interações diaxiais $\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}$ ($7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$)
Tensão total: $3,8 + 7,6 = 11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$



↕ Rotação do anel

Uma interação gauche ($3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 Duas interações diaxiais $\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}$ ($7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$)
Tensão total: $3,8 + 7,6 = 11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

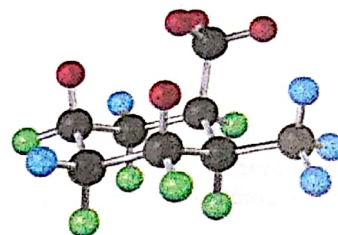
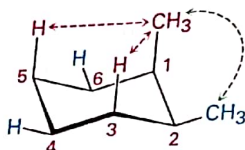


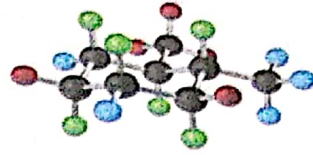
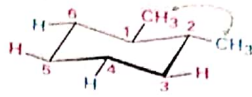
FIGURA 4.15 Conformações cis-1,2-dimetilcicloexano. As duas conformações cadeira são iguais em energia porque cada uma tem um grupo metila axial e um grupo metila equatorial.

No *trans*-1,2-dimetilcicloexano, os dois grupos metila estão em faces opostas do anel e o composto pode existir em cada uma das duas conformações cadeira representadas na Figura 4.16. A situação aqui é completamente diferente daquela do isômero cis. A conformação *trans* na parte superior da Figura 4.16 possui ambos os grupos metila equatoriais e, portanto, tem apenas uma interação como o butano gauche entre metilas ($3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), mas nenhuma interação 1,3-diaxial. A conformação após a rotação do anel, entretanto, contém ambos os grupos metila axiais. O grupo metila axial no C1 interage com os hidrogênios no C3 e C5, e o grupo metila axial no C2 interage com hidrogênios axiais no C4 e C6. Essas quatro interações 1,3-diaxiais produzem uma tensão estérica de $4 \times 3,8 \text{ kJ mol}^{-1} = 15,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e tornam a conformação diaxial $15,2 - 3,8 = 11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ menos favorável que a conformação diequatorial. Assim, podemos supor que o *trans*-1,2-dimetilcicloexano exista quase exclusivamente na conformação diequatorial.

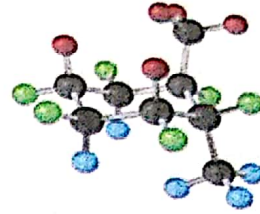
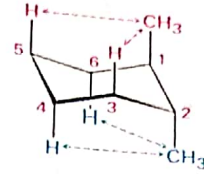
O mesmo tipo de análise conformacional executada para o *cis*- e o *trans*-1,2-dimetilcicloexano pode ser feita para qualquer cicloexano substituído, como *cis*-1-*tert*-butil-4-clorocicloexano (veja a Seção Problemas para Praticar 4.3). Como você pode imaginar, entretanto, a situação se torna mais complexa à medida que o número de substituintes aumenta. Por exemplo, compare a glicose com a manose, um carboidrato presente nas algas marinhas. Qual, na sua opinião, é mais tensionado? Na glicose, todos os substituintes no anel de seis membros são equatoriais, enquanto na manose, um dos grupos $-\text{OH}$ é axial, tornando a manose mais tensionada.

trans-1,2-Dimetilciclohexano

Uma interação
gauche (3,8 kJ mol⁻¹)

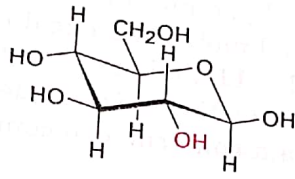
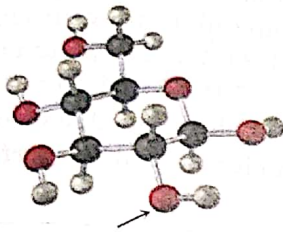


|| Rotação do anel

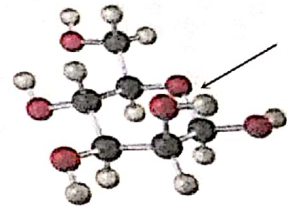
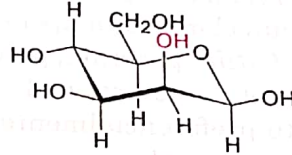


Quatro interações diaxiais
CH₃ ↔ H (15,2 kJ mol⁻¹)

FIGURA 4.16 Conformações *trans*-1-2-dimetilciclohexano. A conformação com ambos os grupos metila equatoriais é favorecida em 11,4 kJ mol⁻¹ (2,7 kcal mol⁻¹) com relação à conformação com ambos os grupos metila axiais.



Glicose



Manose

Um resumo das várias relações axiais e equatoriais entre os grupos substituintes na possível diferença dos padrões de substituição *cis* e *trans* para ciclohexanos dissustituídos encontra-se na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 Relações axiais e equatoriais nos ciclohexanos *cis*- e *trans*-dissustituídos

Padrão de substituição <i>cis/trans</i>	Relações axiais equatoriais
<i>Cis</i> 1,2-dissustituídos	a,e ou e,a
<i>Trans</i> 1,2-dissustituídos	a,a ou e,e
<i>Cis</i> 1,3-dissustituídos	a,a ou e,e
<i>Trans</i> 1,3-dissustituídos	a,e ou e,a
<i>Cis</i> 1,4-dissustituídos	a,e ou e,a
<i>Trans</i> 1,4-dissustituídos	a,a ou e,e

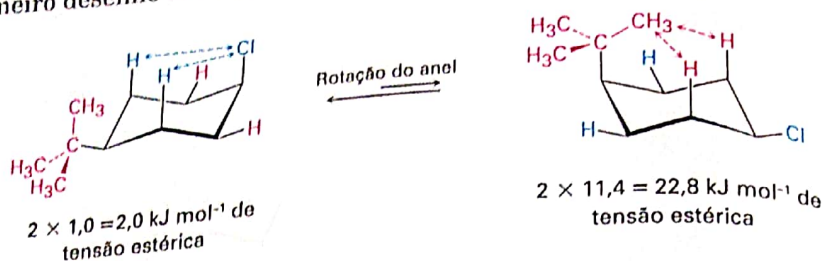
EXERCÍCIOS PARA PRATICAR 4.3

Desenhando a conformação mais estável de um ciclohexano substituído

Desenhe a conformação mais estável para o *cis*-1-*tert*-butil-4-clorociclohexano. Por qual quantidade de energia ele é favorecido?

Estratégia Represente as conformações possíveis e calcule a energia em cada uma. Lembre-se de que os substituintes equatoriais provocam menos tensão que os axiais.

Solução Primeiro desenhe as duas conformações cadeira da molécula:



Na conformação do lado esquerdo, o grupo *tert*-butila é equatorial e o cloro, axial. Na conformação do lado direito, o grupo *tert*-butila é axial e o cloro, equatorial. Essas conformações não têm energia igual em razão de um substituinte axial *tert*-butila e um substituinte cloro axial produzirem diferentes quantidades de tensão estérica. A Tabela 4.1 mostra que as interações 1,3-diaxiais entre um hidrogênio e um grupo *tert*-butila consomem 11,4 kJ mol⁻¹ (2,7 kcal mol⁻¹), enquanto a interação entre um hidrogênio e um cloro gasta apenas 1,0 kJ mol⁻¹ (0,25 kcal mol⁻¹). Um grupo axial *tert*-butila, portanto, produz (2 × 11,4 kJ mol⁻¹) - (2 × 1,0 kJ mol⁻¹) = 20,8 kJ mol⁻¹ (4,9 kcal mol⁻¹) mais tensão estérica que um cloro axial, e o composto preferencialmente adota a conformação com o cloro axial e o *tert*-butila equatorial.

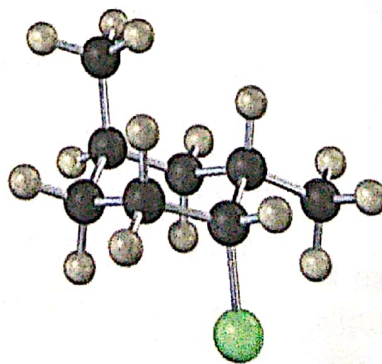
PROBLEMA 4.18

Desenhe a conformação cadeira mais estável das seguintes moléculas e estime a quantidade de tensão em cada:

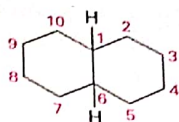
- (a) *trans*-1-Cloro-3-metilcicloexano (b) *cis*-1-Etil-2-metilcicloexano
(c) *cis*-1-Bromo-4-etilcicloexano (d) *cis*-1-*tert*-Butil-4-etilcicloexano

PROBLEMA 4.19

Identifique cada substituinte nos seguintes compostos como axial ou equatorial e diga se a conformação apresentada é a forma de cadeira mais estável ou menos estável (verde = Cl):

**4.9****Conformações de moléculas policíclicas**

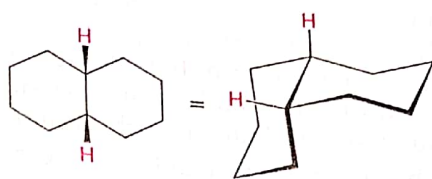
O último ponto que levaremos em consideração a respeito da estereoquímica dos cicloalcanos será verificar o que acontece quando dois ou mais anéis de cicloalcanos estão unidos ao longo de uma ligação em comum, para construir uma molécula **policíclica**, por exemplo, a decalina.



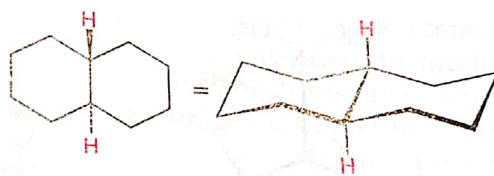
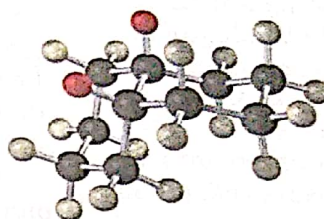
Decalina — dois anéis cicloexano unidos

A decalina consiste de dois anéis cicloexano unidos para compartilhar dois átomos de carbono (os carbonos em *ponte*, C1 e C6) e uma ligação em comum. A decalina pode existir em uma de duas formas isoméricas, dependendo se os anéis estão unidos em *trans* ou *cis*. Na *cis*-decalina, os átomos de hidrogênio do carbono em ponte estão na mesma face dos anéis; na *trans*-decalina, os hidrogênios em ponte estão em faces opostas. A Figura 4.17 mostra como ambos os compostos podem ser representados usando conformações cadeira do cicloexano. Observe que a *cis*- e a *trans*-decalina não são interconvertíveis por rotação do anel ou outras rotações. Elas são estereoisômeros *cis-trans* e têm a mesma relação entre si existente entre o *cis*- e o *trans*-1,2-dimetilcicloexano.

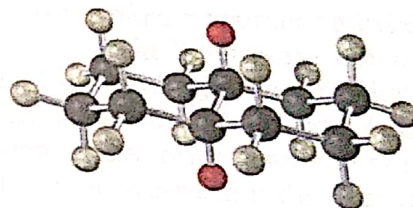
FIGURA 4.17 Representações das *cis*- e *trans*-decalina. Os átomos de hidrogênio em vermelho nos carbonos de ponte estão na mesma face dos anéis nos isômeros *cis*, mas em faces opostas no isômero *trans*.



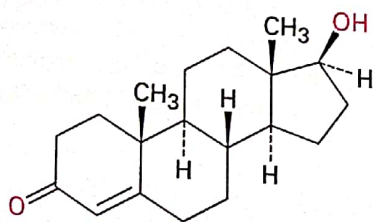
cis-Decalina



trans-Decalina



Os compostos policíclicos são comuns na natureza e muitas substâncias valiosas possuem estruturas com anéis geminados. Por exemplo, os esteroides, como o hormônio masculino testosterona, têm 3 anéis de seis membros e 1 anel de cinco membros unidos entre si. Embora os esteroides pareçam complicados, comparados com o cicloexano ou a decalina, o mesmo princípio que se aplica à análise conformacional de simples anéis de cicloexano, se aplicam igualmente (e frequentemente melhor) aos esteroides.



Testosterona (um esteroide)

