

## **5. Análise Conformacional**

### **5.1. Considerações Gerais**

### **5.2. Análise Conformacional de Moléculas Acíclicas**

### **5.3. Estabilidade Relativa dos Ciclo-alcanos: Tensão de Anel**

### **5.4. Análise Conformacional de Ciclo-hexanos**

Leitura Recomendada:

- 1) Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 18.
- 2) Organic Chemistry: Structure and Function, K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, W. H. Freeman; 5<sup>th</sup> edition, 2005, cap. 2 e 4.

### **5.1. Considerações Gerais**

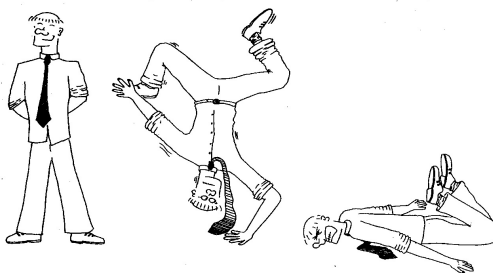
- ✓ Objetivo principal: Entender como forças intramoleculares tornam alguns arranjos espaciais mais favoráveis energeticamente do que outros.
- ✓ Lembrar sempre: Moléculas orgânicas são objetos tridimensionais.
- ✓ Em solução e a temperatura ambiente, todas as ligações de um molécula estão em constante rotação. A chance que duas moléculas tenham a mesma forma em um dado momento é muito pequena.

Ligações Sigma e Rotação de Ligação:

- i) Grupos ligados por apenas uma ligação sigma podem sofrer rotações em torno daquela ligação.
- ii) Qualquer arranjo tridimensional de átomos que resulta da rotação em torno de uma ligação simples é chamado de **conformação**.
- iii) Uma análise da variação de energia que a molécula sofre com grupos girando sobre uma ligação simples é chamada de **análise conformacional**.

### Conformações vs Configurações

**Conformações:** estruturas que podem ser interconvertidas por uma simples rotação de uma ligação simples.

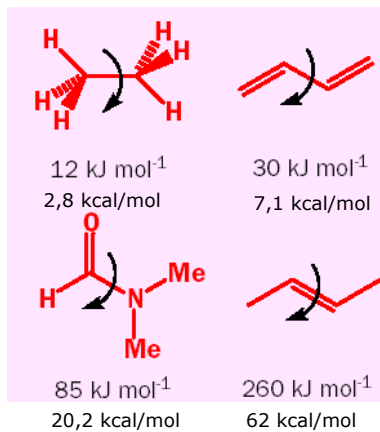


**Configurações:** estruturas que podem ser interconvertidas somente quebrando uma ou mais ligações covalentes são estereoisômeros. Estereoisômeros têm configurações diferentes.



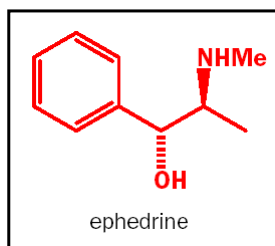
### Barreiras de Rotação

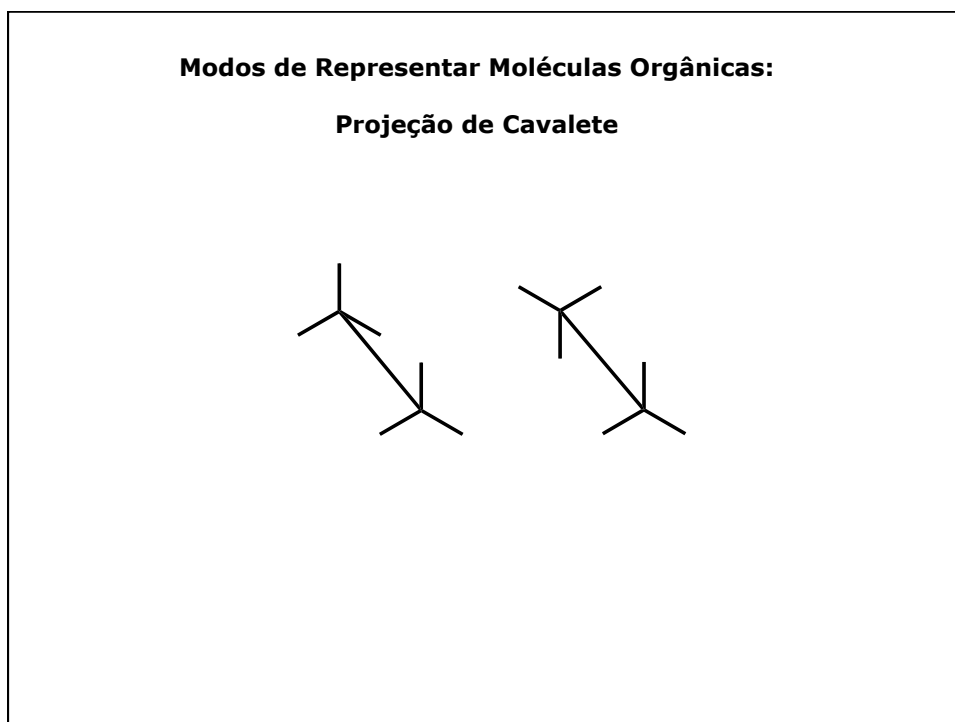
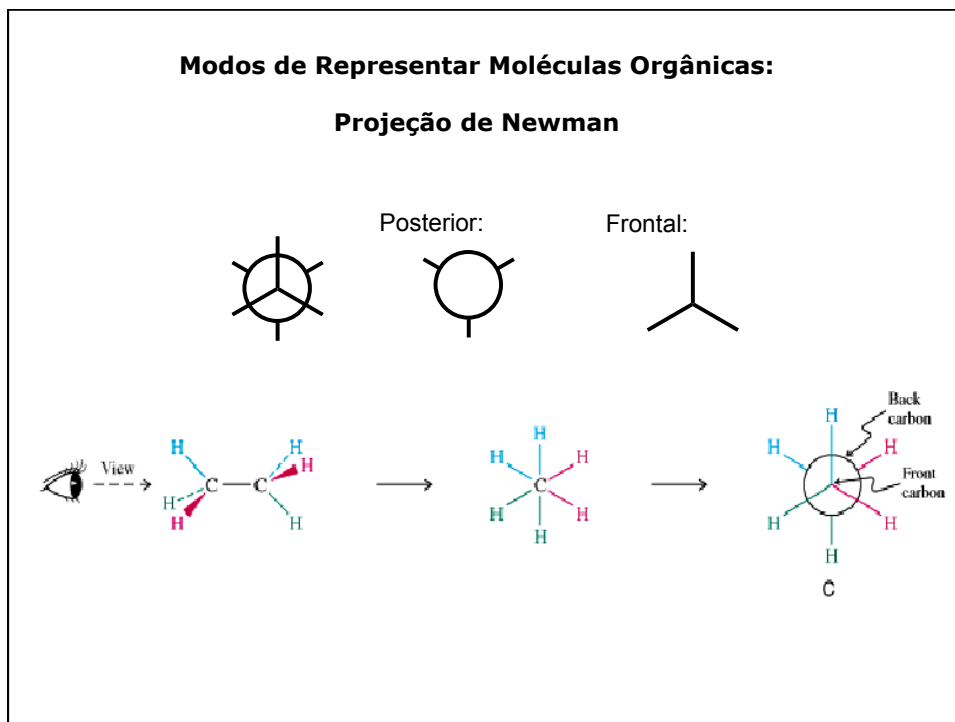
✓ Uma barreira energética acima de 100 kJ/mol (24 kcal/mol) faz com que a interconversão de duas conformações seja lenta o bastante para que os compostos existam como substâncias diferentes.



✓ Uma barreira energética de 55 kJ/mol (13 kcal/mol) a 25 °C é necessária para que duas conformações diferentes levem a sinais de RMN distintos.

### 5.2. Análise Conformacional de Moléculas Acíclicas

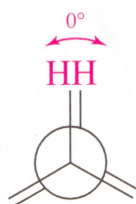




### Modos de Representar Moléculas Orgânicas

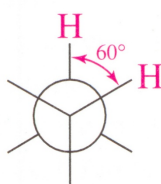
De acordo com o ângulo diedro, os grupos podem ser classificados em Eclipsados, Gauche e Anti.

Eclipsados:



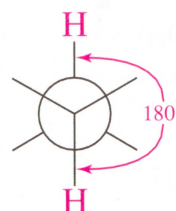
Torsion angle =  $0^\circ$   
Eclipsed

Gauche:



Torsion angle =  $60^\circ$   
Gauche

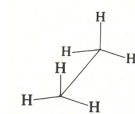
Anti:



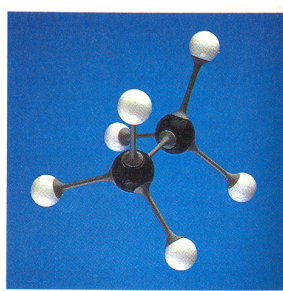
Torsion angle =  $180^\circ$   
Anti

### Análise Conformacional do Etano: Cavalete

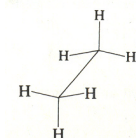
Eclipsada:



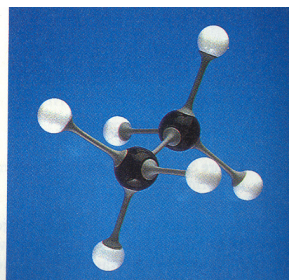
represents



Alternada:

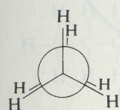


represents

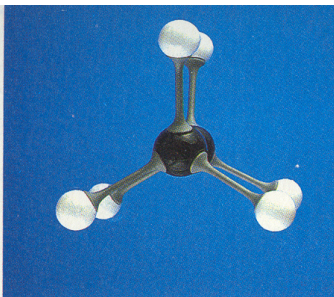


### Análise Conformacional do Etano: Projeção de Newman

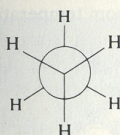
Eclipsada:



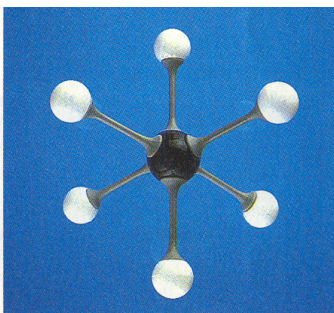
*represents*



Alternada:

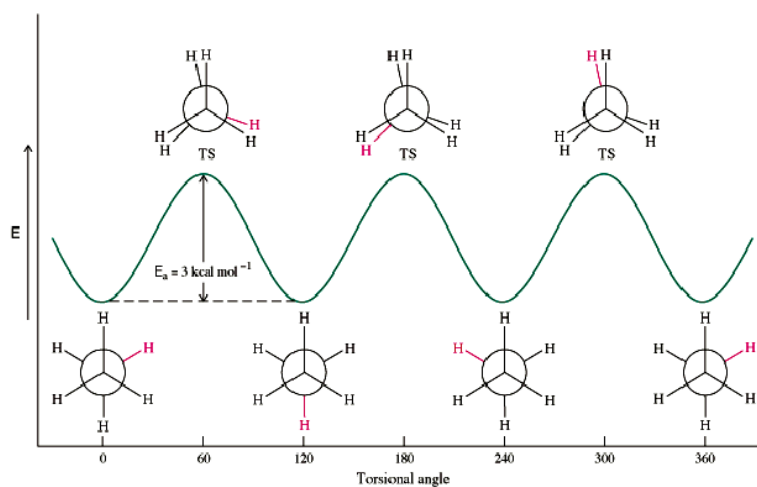


*represents*

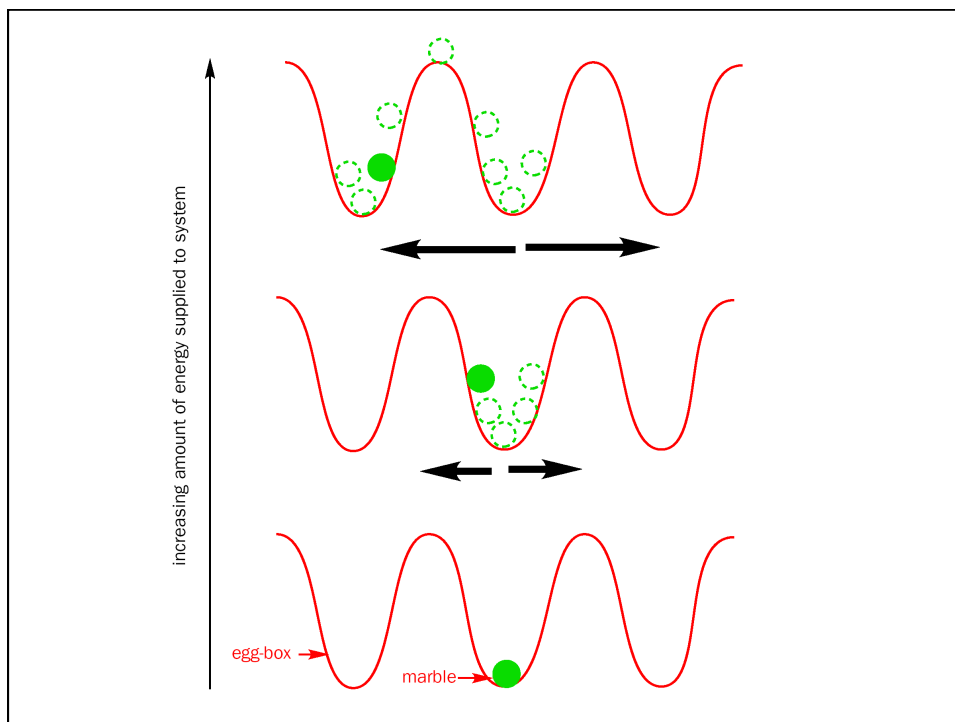


### Análise Conformacional do Etano

Diferença de energia entre as duas conformações do etano: 3 kcal/mol (12 kJ/mol). Esta diferença de energia é chamada de energia torsional.

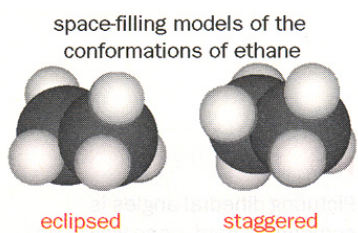


Temp. ambiente: 100 da conformação alternada pra 1 da eclipsada.

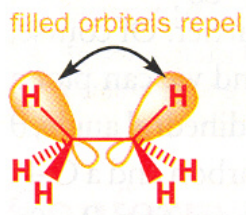


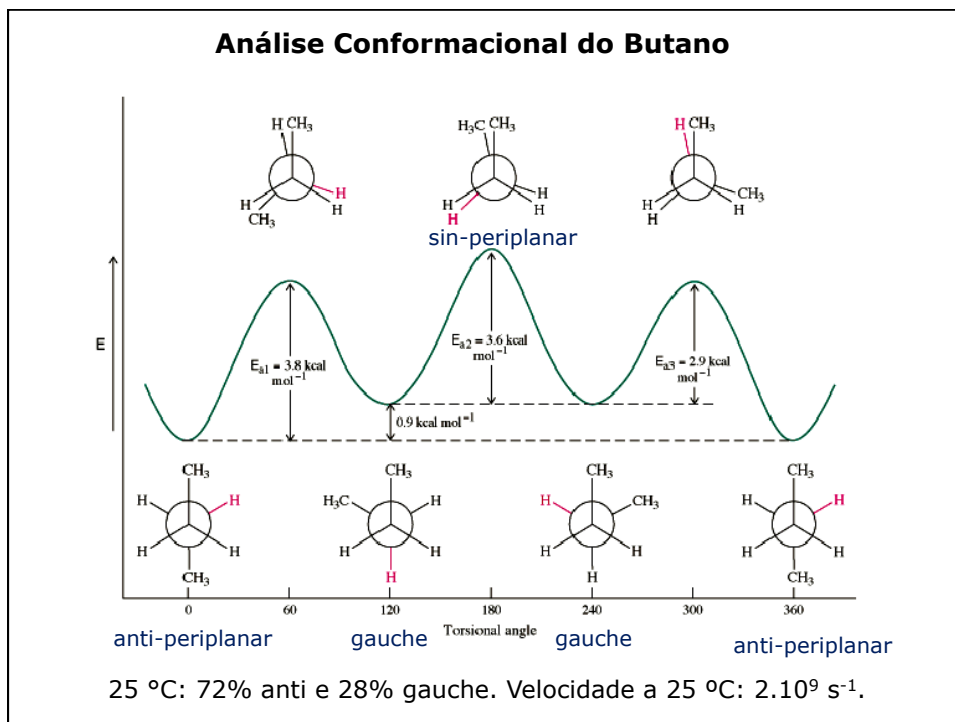
Dois motivos para a menor estabilidade da conformação eclipsada quando comparada com a alternada. O segundo é o mais importante.

i) Interação estérica:



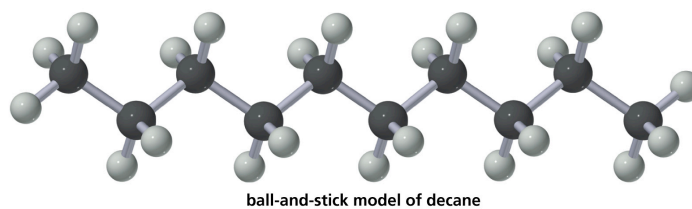
ii) Repulsão entre os orbitais preenchidos:





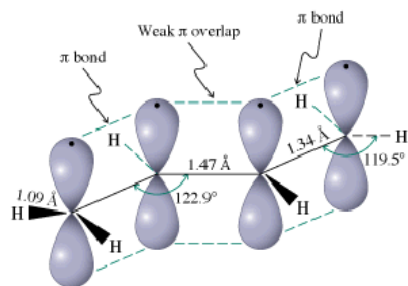
### Análise Conformacional de Outros Alcanos

- ✓ As barreiras de rotação na molécula do butano e do etano são pequenas demais para permitir o isolamento dos confôrmeros em temperaturas próximas ao ambiente. Podemos considerar que a **rotação** das ligações **é livre**.

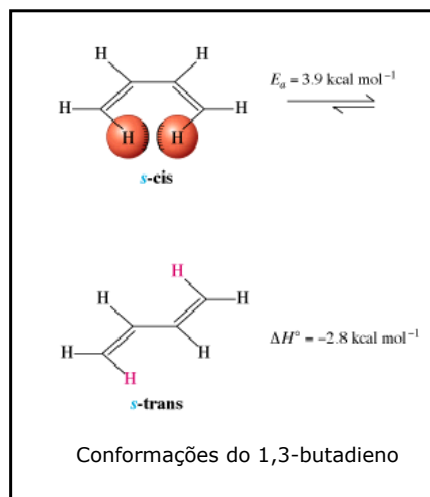




### Análise Conformacional de Dienos Conjugados



Conjugação confere uma estabilidade extra ao sistema poli-insaturado. A energia de ressonância para butadienos é de 4 kcal/mol.



### Princípio de Curtin-Hammet

✓ A proporção dos produtos formados em uma reação química não é determinada pela proporção da população conformacional. Uma reação pode ocorrer através de uma conformação minoritária se ela é a qual fornece o acesso ao estado de transição de menor energia.

Para mais detalhes, veja:

“Advanced Organic Chemistry, Part A”, F. A. Carey, R. J. Sundberg, 3rd ed., p. 215-216.

“Structure and Mechanism in Organic Chemistry”, F. A. Carrol, p. 348.

### 5.3. Estabilidade Relativa dos Cicloalcanos: Tensão de Anel

- ✓ Os cicloalcanos diferem em suas estabilidades relativas. O cicloalcano mais estável é o ciclo-hexano.
- ✓ Incremento regular de 157,4 kcal mol<sup>-1</sup> por cada grupo CH<sub>2</sub> adicional. Assim, para cicloalcanos (cuja fórmula geral é (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> esperaríamos que  $\Delta H^\circ = - (n \times 157,4) \text{ kcal mol}^{-1}$

#### Calor de Combustão

O calor de combustão de um composto é a variação de entalpia na oxidação completa do composto, ou seja, a energia liberada.

#### $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ Values for the Series of Straight-Chain Alkanes

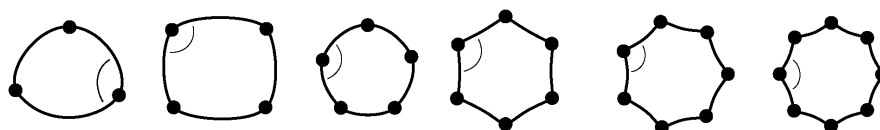
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (gas)	-530.6	-156.8	kcal mol <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (gas)	-687.4		
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (gas)	-845.2		

#### Teoria de Tensão de Anel de Baeyer

- ✓ 1885: Anéis são planares e a tensão simplesmente reflete um desvio do ângulo tetraédrico.
- ✓ Qual deveria ser o anel menos tenso de acordo com esta teoria?
- ✓ Isso está de acordo com os dados experimentais?

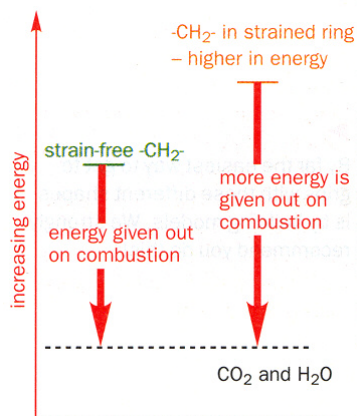
Number of atoms in ring	Internal angle in planar ring	109.5° - internal angle <sup>a</sup>
3	60°	49.5°
4	90°	19.5°
5	108°	1.5°
6	120°	-10.5°
7	128.5°	-19°
8	135°	-25.5°

<sup>a</sup> A measure of strain per carbon atom.



all internal angles 109.5°

✓ Em cicloalcanos tensionados, mais energia é liberada por unidade de  $\text{CH}_2$ :



### Calor de Combustão dos Cicloalcanos

**TABLE 4-2** Calculated and Experimental Heats of Combustion ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) of Various Cycloalkanes

Ring size ( $\text{C}_n$ )	$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ (calculated)	$\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ (experimental)	Total strain	Strain per $\text{CH}_2$ group
3	-472.2	-499.8	27.6	9.2
4	-629.6	-655.9	26.3	6.6
5	-787.0	-793.5	6.5	1.3
6	-944.4	-944.5	0.1	0.0
7	-1101.8	-1108.2	6.4	0.9
8	-1259.2	-1269.2	10.0	1.3
9	-1416.6	-1429.5	12.9	1.4
10	-1574.0	-1586.0	14.0	1.4
11	-1731.4	-1742.4	11.0	1.1
12	-1888.8	-1891.2	2.4	0.2
14	-2203.6	-2203.6	0.0	0.0

*Note:* The calculated numbers are based on the value of  $-157.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  for a  $\text{CH}_2$  group.

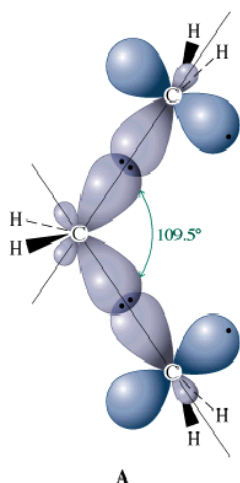
### Classificação de Anéis

✓ Os anéis saturados podem ser divididos em quatro grupos, sendo que o primeiro e terceiro são onde a tensão é mais significativa, com o primeiro sendo maior:

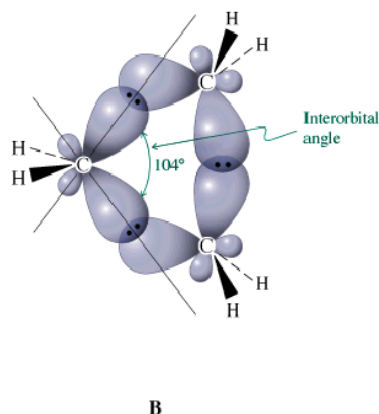
- i) Anéis pequenos (3 e 4 membros);
- ii) Anéis comuns (5 a 7 membros);
- iii) Anéis médios (8 a 11 membros);
- iv) Anéis grandes (12 e maiores).

### Tensão de Anel no Ciclopropano

Ciclopropano "aberto":

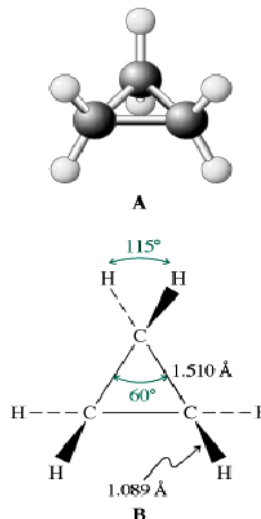


Ciclopropano:

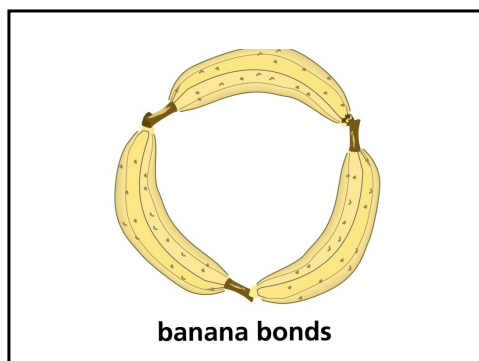
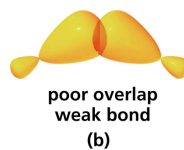
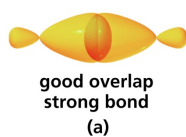


### Razões da Tensão de Anel do Ciclopropano

- ✓ Tensão angular: Energia necessária para distorcer os carbonos tetraédricos de modo a permitir a sobreposição dos orbitais. Não é possível uma sobreposição dos orbitais  $sp^3$  dos átomos de carbono de maneira tão eficiente quanto em outros alcanos.
- ✓ Tensão torsional: hidrogênios eclipsados.

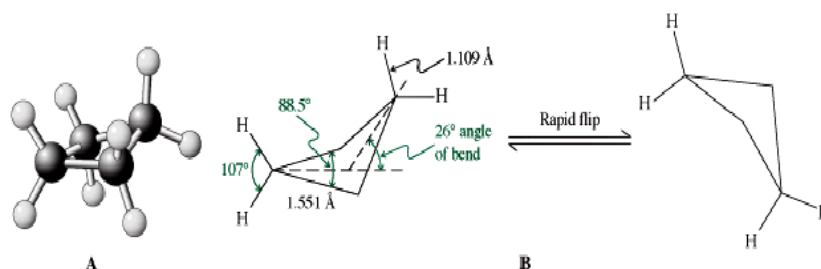


Ligação covalente C-C no ciclopropano: 65 kcal mol<sup>-1</sup>.



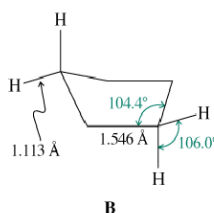
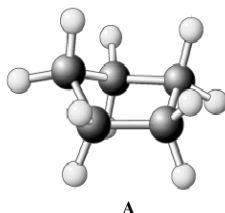
### Origem da Tensão de Anel no Ciclobutano

- ✓ Ciclobutano possui tensão de anel como o ciclopropano.
- ✓ No ciclobutano, a distorção da planaridade diminui a tensão torsional com relação ao ciclopropano.
- ✓ Tensão angular também é menor do que no ciclopropano.
- ✓ Ligação covalente C-C no ciclobutano:  $63 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

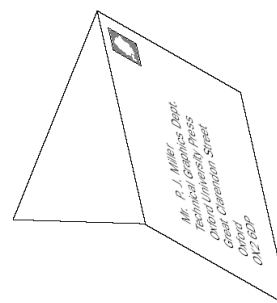


### Análise Conformacional do Ciclopentano

- ✓ A tensão de anel no ciclopentano é menor do que no ciclopropano e no ciclobutano.
- ✓ No ciclopentano, a conformação mais estável é a envelope.



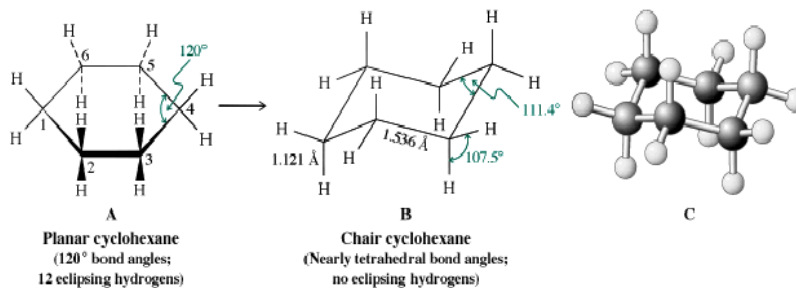
"open envelope" conformation of cyclopentane



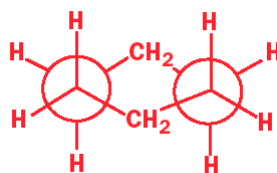
- ✓ A conformação tipo envelope diminui a tensão torsional.
- ✓ A planaridade iria introduzir considerável tensão torsional, pois todos os 10 átomos de hidrogênio estariam eclipsados.

### 5.4. Análise Conformacional de Ciclo-hexanos

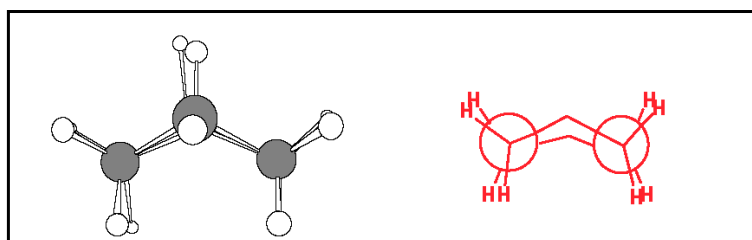
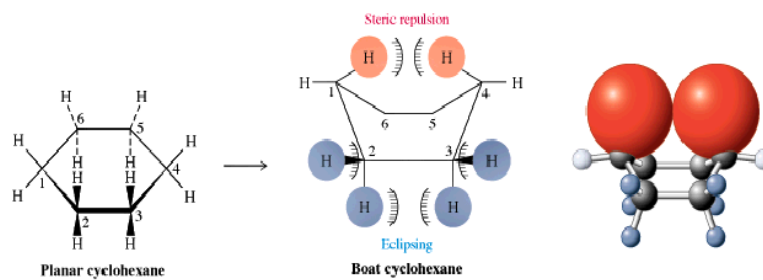
Conformação tipo cadeira: não tem tensão angular e torsional.

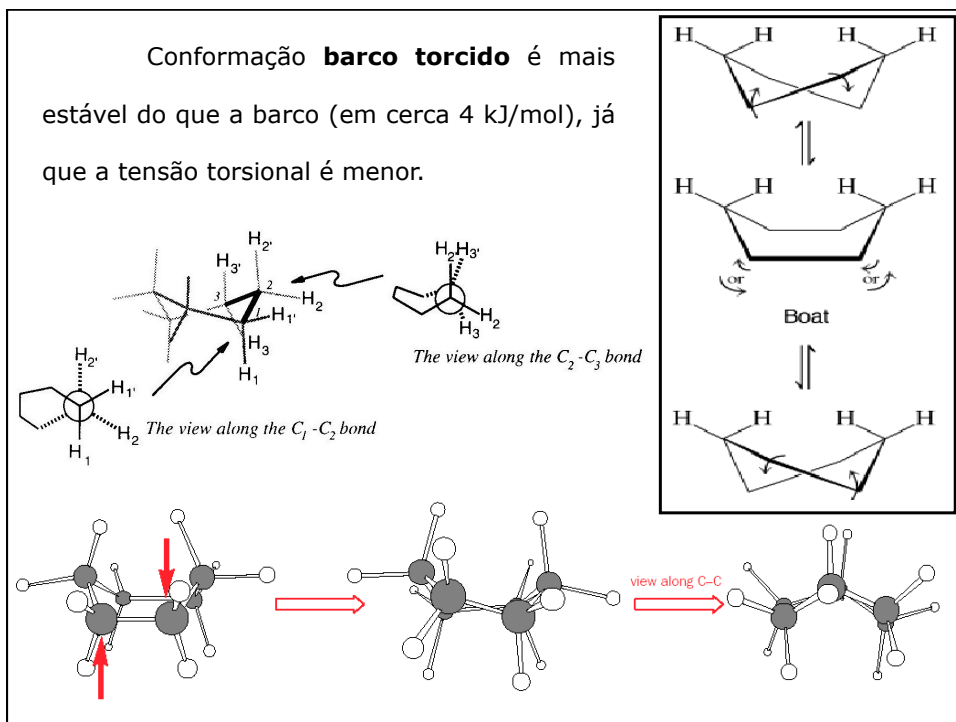
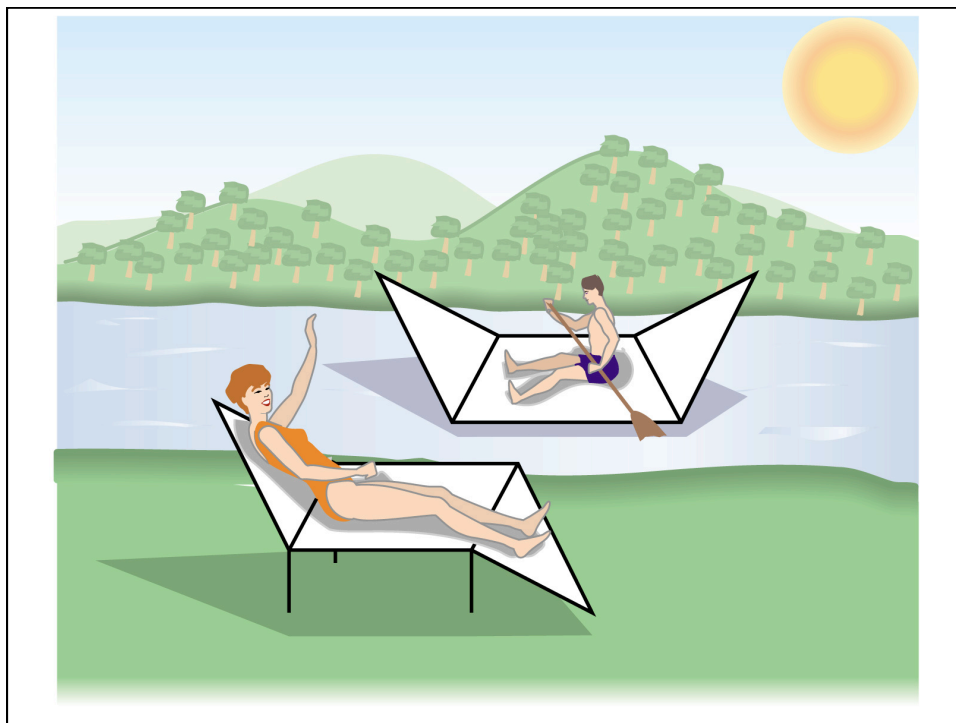


Arranjo alternado dos substituintes na conformação cadeira:

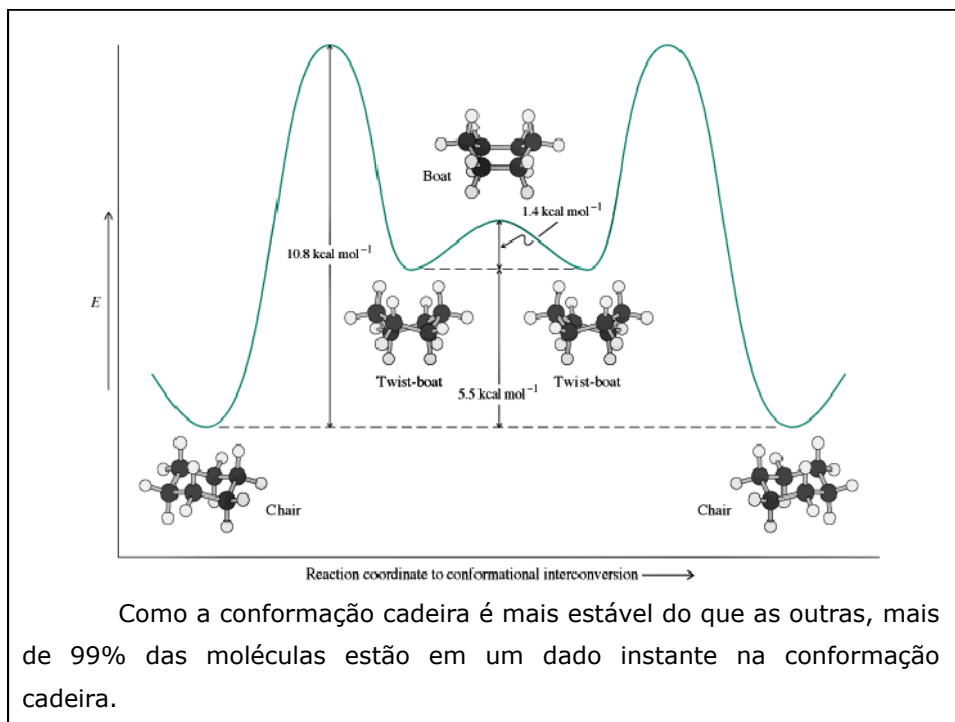


Conformação tipo **barco**: i) não tem tensão angular, mas tem tensão torsional (hidrogênios eclipsados e efeito estérico); ii) Tem energia mais elevada do que a conformação cadeira.









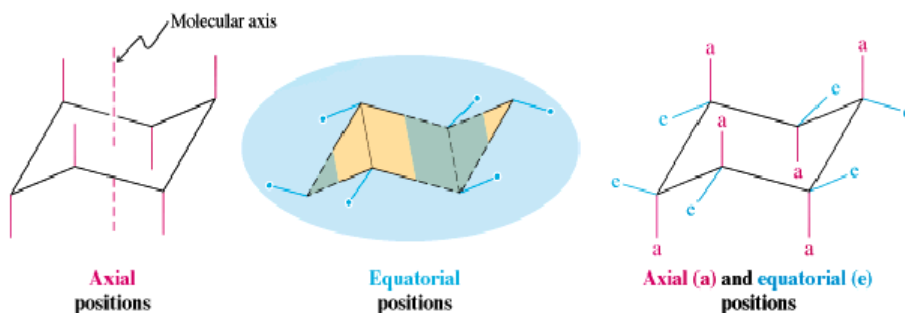
chair chair interconversion:  
cyclohexane conformation animation

<http://www.youtube.com/watch?v=bPLREpfZ63I>

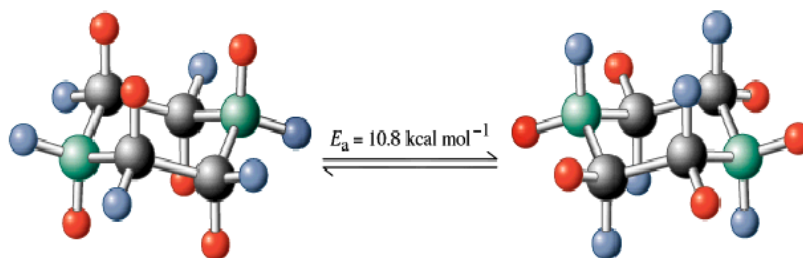
### Átomos de Hidrogênio Axial e Equatorial

No ciclo-hexano observamos dois tipos de hidrogênio:

- a) 6 ligações C-H axiais
- b) 6 ligações C-H equatoriais

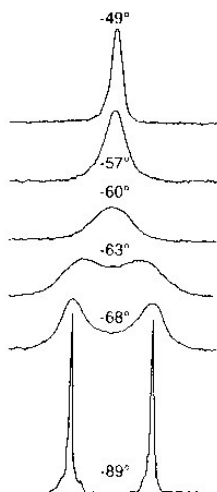


- ✓ Quando passamos de cadeira para outra, todas as ligações que eram axiais se tornam equatoriais e vice-versa.



Temperatura ambiente: 100.000 conversões por segundo!

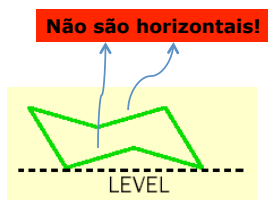
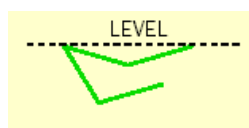
- ✓ Ciclo-hexano: um único sinal no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (25,2 ppm) e também um único sinal no de  $^1\text{H}$  (1,40 ppm).
- ✓ -90 °C: dois sinais em  $^1\text{H}$  RMN.



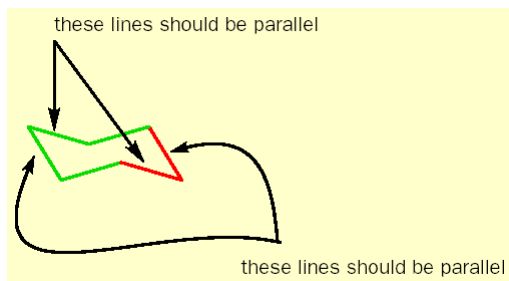
### Como Desenhar um Ciclo-hexano

Algumas dicas:

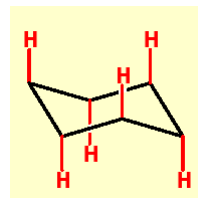
1)



2)

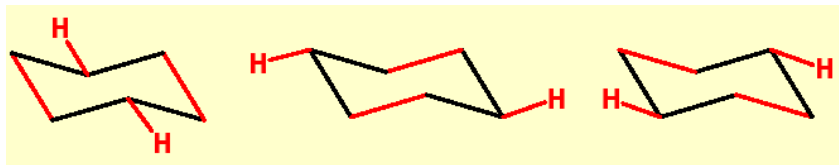


3)

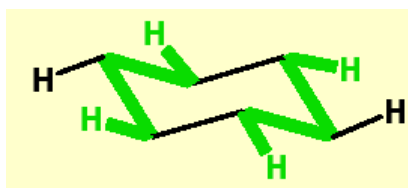


### Como Desenhar um Ciclo-hexano

3) Ligações em vermelho em paralelo:

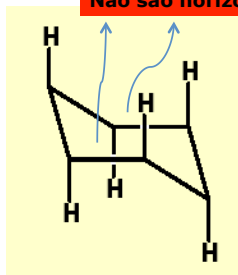


4) Notar o W e o M:

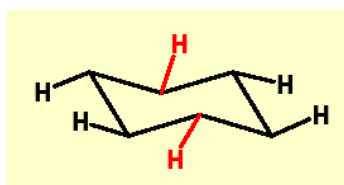


### Como NÃO desenhar uma Cadeira

Não são horizontais!

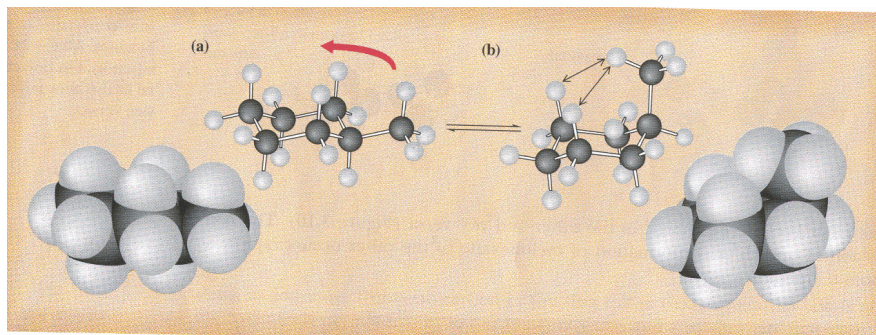


the chair has been drawn with the middle bonds horizontal, so the upper points of the chair are not level. This means the axial hydrogens can no longer be drawn vertical



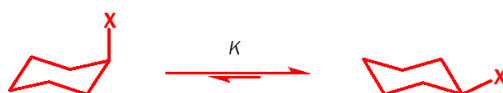
the red hydrogens have been drawn at the wrong angles – look for the parallel lines and the 'W' and 'M'

### Conformações do Metilciclo-hexano



- ✓ A conformação com o grupo metila em equatorial é cerca de 1,7 kcal/mol mais estável do que aquela com a metila em axial.
- ✓ Na temperatura ambiente, 95% das moléculas do metilciclo-hexano estão na conformação com a metila em equatorial.

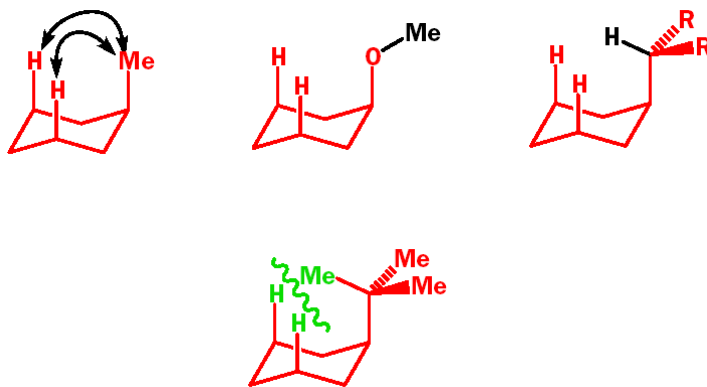
### Conformações de Ciclo-hexanos Substituídos



$$K = \frac{\text{concentration of equatorial conformer}}{\text{concentration of axial conformer}}$$

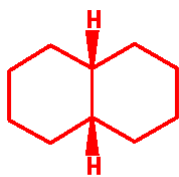
X	Equilibrium constant, $K$	Energy difference between axial and equatorial conformers, $\text{kJ mol}^{-1}$	% with substituent equatorial
H	1	0	50
Me	19	7.3	95
Et	20	7.5	95
<i>i</i> -Pr	42	9.3	98
<i>t</i> -Bu	>3000	>20	>99.9
OMe	2.7	2.5	73
Ph	110	11.7	99

**Conformações de Ciclo-hexano Substituídos**



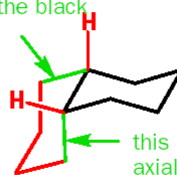
**Cis e Trans-Decalinas**

*cis*-Decalina:



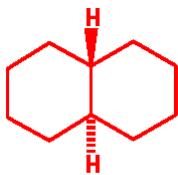
*cis*-decalin

this bond is an equatorial substituent on the black ring

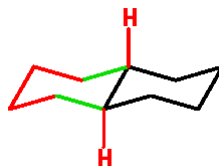


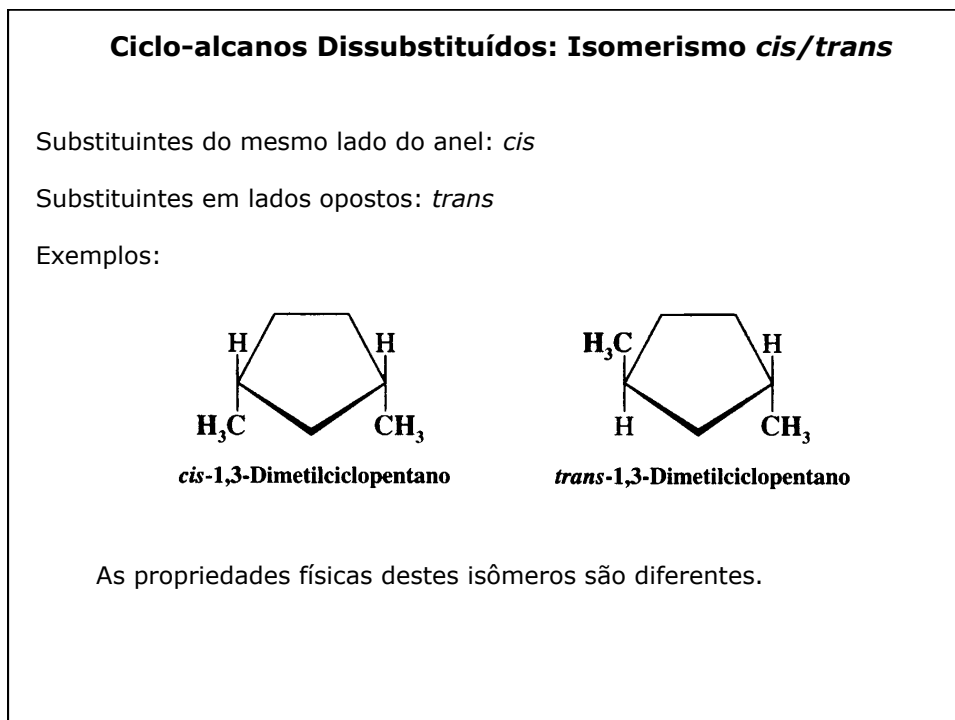
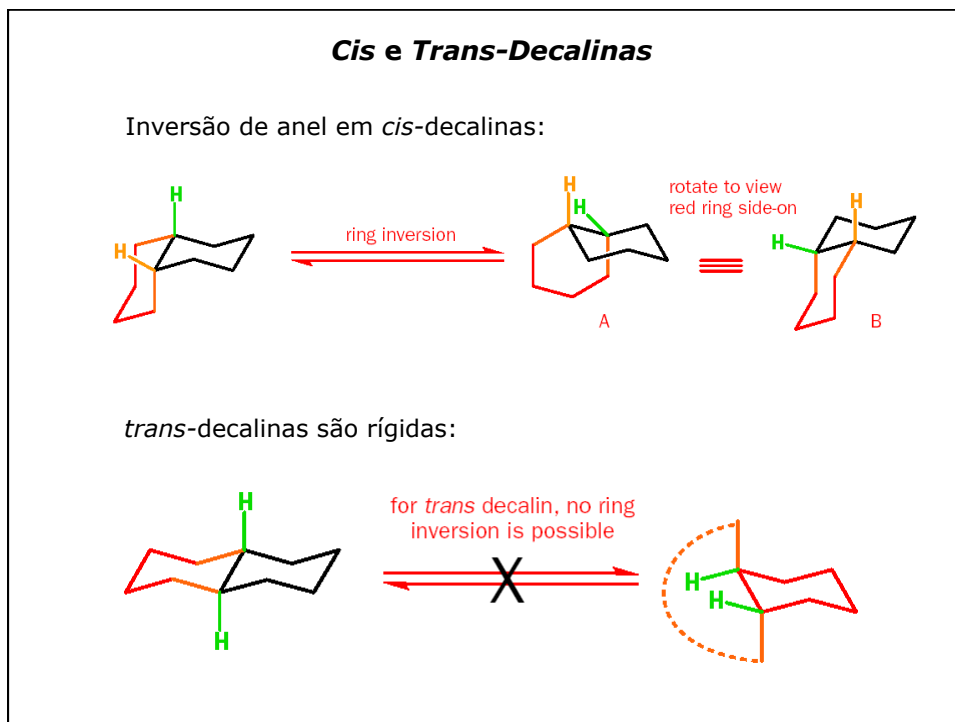
this bond is an axial substituent on the black ring

*trans*-Decalina:



*trans*-decalin





*cis-* e *trans*-1,2-Dimetilciclopentanos são estereoisômeros. São diastereoisômeros.

### SUBDIVISÃO DOS ISÔMEROS

**ISÔMEROS**  
(Compostos diferentes com a mesma fórmula molecular)

**Isômeros constitucionais**  
(Isômeros cujos átomos têm conectividades diferentes)

**Estereoisômeros**  
(Isômeros que têm a mesma conectividade, mas diferem no arranjo de seus átomos no espaço)

**Enantiômeros**  
(Estereoisômeros que são imagens especulares um do outro, que não se superpõem)

**Diastereômeros**  
(Estereoisômeros que não são imagens especulares um do outro)