

ALCANOS E CICLOALCANOS: NOMENCLATURA E ANÁLISE CONFORMACIONAL

META

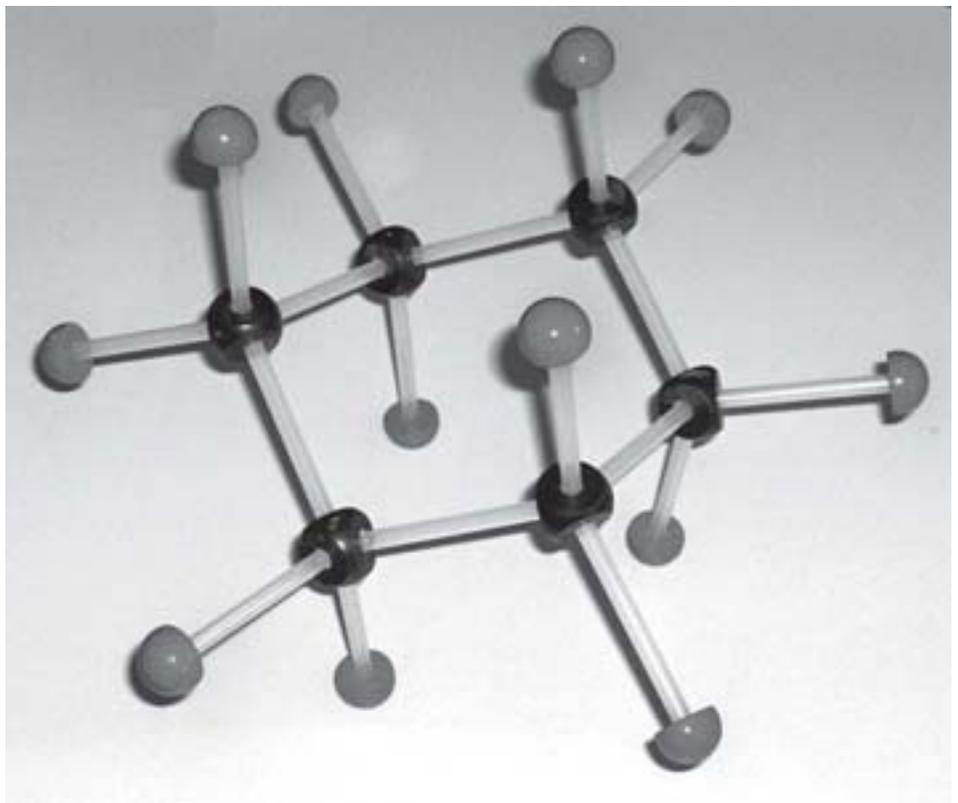
Apresentar a química dos alcanos e a conformação das moléculas saturadas.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
aprender sobre a conformação dos hidrocarbonetos saturados.

PRÉ-REQUISITOS

Conceitos aprendidos na disciplina Química I.



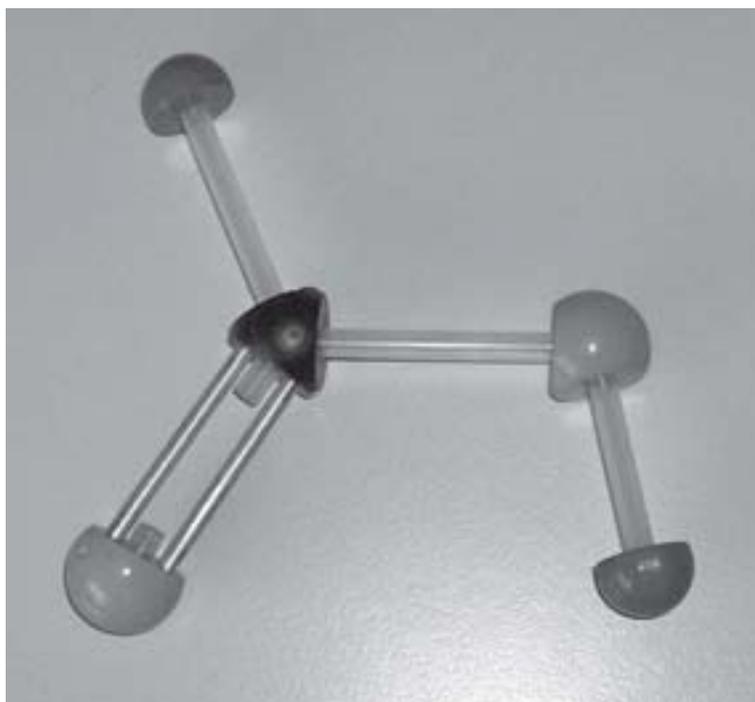
(Fonte: <http://www.fmboschetto.it>).

INTRODUÇÃO

De acordo com o *Chemical Abstract*, publicação que resume e classifica a literatura química, existem 19 milhões de compostos orgânicos conhecidos. Cada um desses compostos apresenta propriedades físicas únicas e sua própria reatividade. Como você viu na aula anterior os compostos orgânicos podem ser classificados em famílias de acordo com suas características estruturais, e compostos de uma mesma família apresentam frequentemente reatividades químicas semelhantes. Neste capítulo iremos dar início a química de uma família específica de compostos dos mais simples, os hidrocarbonetos saturados.

Os alcanos e cicloalcanos são tão similares que muitas de suas propriedades podem ser consideradas lado a lado. Entretanto, algumas diferenças permanecem e determinadas características estruturais surgem a partir dos anéis dos cicloalcanos.

Vamos então aprender um pouco sobre os hidrocarbonetos saturados.



(Fonte: <http://www.fmboschetto.it>).

No entanto, com um número maior de carbonos e hidrogênios é possível mais de um tipo de estrutura. Por exemplo, existem duas substâncias com fórmula molecular C_4H_{10} : os quatro carbonos podem estar dispostos em linha (butano) ou ter uma ramificação (isobutano).

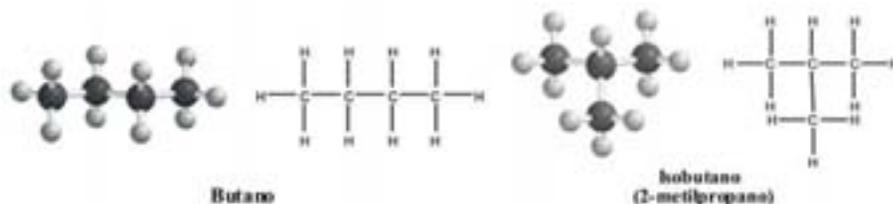


Figura 1: Combinações possíveis para os isômeros de fórmula molecular C_4H_{10}

De modo análogo existem, três moléculas com a fórmula C_5H_{12} (pentano, isopentano e o neopentano) assim como um número grande de moléculas para alcanos maiores.

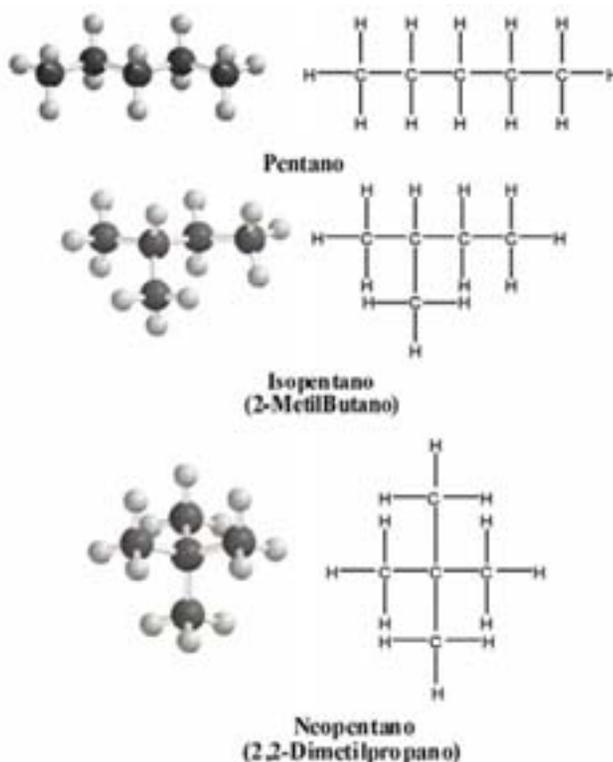


Figura 2: Combinações possíveis para os isômeros de fórmula molecular C_5H_{12}

O butano e o pentano constituem exemplos de alcanos que são chamados de alcanos de “cadeia linear” ou não-ramificada contendo apenas átomos de carbono primários e secundários. Observando os modelos tri-dimensionais verifica-se que, por causa de seus átomos de carbono tetraédricos (hibridizados sp^3), as cadeias são em forma de zig-zague e não lineares. Na realidade, as estruturas representadas são os arranjos mais lineares possíveis das cadeias devido às rotações em torno das ligações carbono-carbono produzirem arranjos que são até menos lineares.

O isobutano, isopentano e o neopentano são exemplos de alcanos de cadeias ramificadas. No neopentano o átomo de carbono central está ligado a quatro átomos de carbono.

Os compostos que possuem a mesma fórmula molecular, porém estruturas diferentes (butano e isobutano, C_4H_{10} ; e o pentano, isopentano e o neopentano, C_5H_{12}), são denominados isômeros constitucionais. Os **isômeros** são compostos com o mesmo número e o mesmo tipo de átomos, mas diferem no modo como esses átomos estão dispostos no espaço. Os isômeros constitucionais têm diferentes propriedades físicas como diferentes pontos de fusão, densidades, índices de refração e assim por diante. A Tabela 1 mostra algumas das propriedades físicas dos isômeros do hexano, C_6H_{14} .

Isômero

Derivado do grego, isos + meros que significa “feito das mesmas partes”

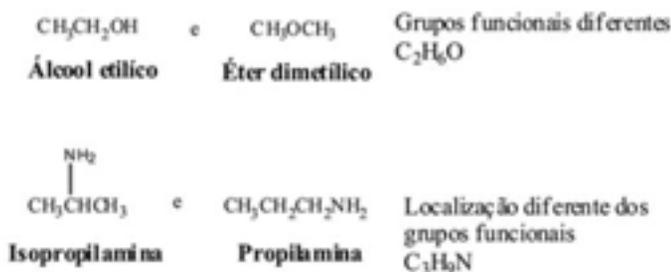
Tabela 1: Constantes físicas dos isômeros do hexano.

Formula Molecular	Fórmula Estrutural	pf (°C)	pe (°C) (1 atm)	Densidade (g mL ⁻¹)	Índice de Refração ^a (n_D 20 °C)
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	-95	68,7	0,6594 ²⁰	1,3748
C_6H_{14}	$\begin{array}{c} CH_3CHCH_2CH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-153,7	60,3	0,6532 ²⁰	1,3714
C_6H_{14}	$\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-118	63,3	0,6643 ²⁰	1,3765
C_6H_{14}	$\begin{array}{c} CH_3CH-CHCH_3 \\ \quad \\ H_3C \quad CH_3 \end{array}$	-128,8	58	0,6616 ²⁰	1,3750
C_6H_{14}	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-CH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-98	49,7	0,6492 ²⁰	1,3688

^a Para a luz da linha D do espectro de sódio (n_D).

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

O isomerismo constitucional não é limitado aos alcanos, podendo apresentar esqueletos carbônicos diferentes (como o butano e o isobutano), grupos funcionais diversos, (como o álcool etílico e o éter dimetílico) ou podem ter uma localização diferente do grupo funcional ao longo da cadeia (como na isopropilamina e propilamina).



NOMENCLATURA

O sistema formal de nomenclatura, utilizado atualmente, é aquele proposto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - abreviatura em inglês para **I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplyed **C**hemistry). Esse sistema foi desenvolvido primeiramente em 1892 e tem sido revisado em intervalos irregulares para mantê-lo atualizado. O princípio fundamental que norteia a nomenclatura para compostos orgânicos IUPAC é: *cada composto diferente deve ter um nome não-ambíguo*. Assim, através de um conjunto sistemático de regras, a IUPAC fornece diferentes nomes para milhões de compostos orgânicos conhecidos e os nomes podem ser deduzidos para qualquer um dos milhões de outros compostos que ainda serão sintetizados.

O nome dos compostos orgânicos é constituído de três partes, de acordo com o sistema IUPAC: *prefixo, composto principal e sufixo*. O prefixo especifica a localização dos grupos funcionais e de outros substituintes na molécula; a cadeia essencial seleciona a parte essencial da molécula e nos diz quantos átomos de carbono fazem parte dessa cadeia; e, finalmente, o sufixo identifica a função química á qual a molécula pertence. Neste ponto introduziremos brevemente as regras de nomenclatura que se aplicam de acordo com o sistema IUPAC.

No momento veremos como nomear alcanos lineares e de cadeia ramificada.

Se removermos um átomo de hidrogênio de um alcano, obtemos o que é chamado de um grupo alquila. Esses grupos alquila têm nomes que terminam em *-ila*. Quando o alcano é não-ramificado, e o átomo de hidrogênio que é removido é um átomo de hidrogênio terminal, os nomes são diretos:

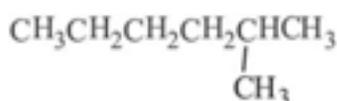
Tabela 2: Abreviaturas para os alcanos não ramificados.

Alcano		Grupo alquila	Abreviatura
CH ₃ -H Metano	torna-se	CH ₃ - Metil	Me-
CH ₃ CH ₂ -H Etano	torna-se	CH ₃ CH ₂ - Etil	Et-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H Propano	torna-se	CH ₃ CH ₂ CH ₂ - Propil	Pr-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -H Butano	torna-se	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - Butil	Bu-

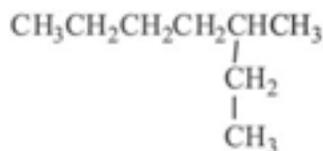
(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Os alcanos de cadeia ramificada recebem seus nomes de acordo com as seguintes regras:

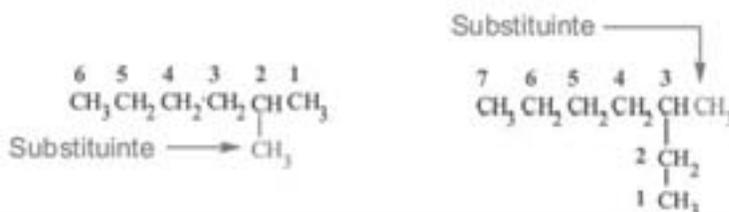
1. Localize a cadeia contínua mais longa de átomos de carbono; essa cadeia determina o nome principal para o alcano. Designamos o seguinte composto, por exemplo, como um hexano porque a cadeia contínua mais longa contém seis átomos de carbono:



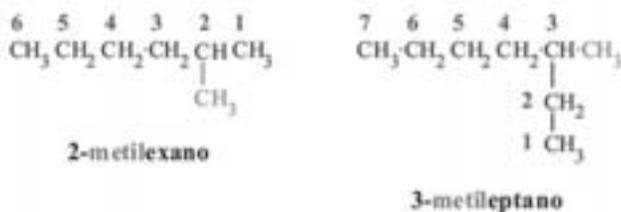
A cadeia contínua mais longa pode nem sempre estar óbvia a partir da maneira como a fórmula é escrita. Observe, por exemplo, que o seguinte alcano é designado como um *heptano* porque a cadeia contínua mais longa contém sete átomos de carbono:



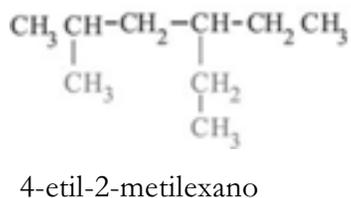
2. Numere a cadeia mais longa começando da ponta da cadeia mais próxima do substituinte. Aplicando-se essa regra, numeramos os dois alcanos que ilustramos anteriormente da seguinte maneira:



3. Use os números obtidos pela aplicação da regra 2 para designar a localização do grupo substituinte. O nome principal é colocado por último e o grupo substituinte, precedido pelo número que designa a sua localização na cadeia, é colocado primeiro. Os números são separados das palavras por um hífen. Nossos dois exemplos são o 2-metilexano e o 3-metileptano, respectivamente:

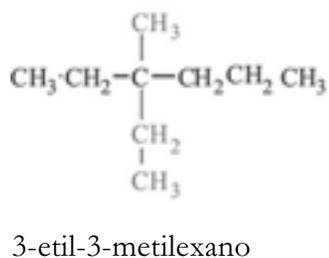


4. Quando dois ou mais substituintes estão presentes, dê a cada substituinte um número correspondente para a sua localização na cadeia mais longa. Por exemplo, designamos o seguinte composto como 4-etil-2-metilexano:

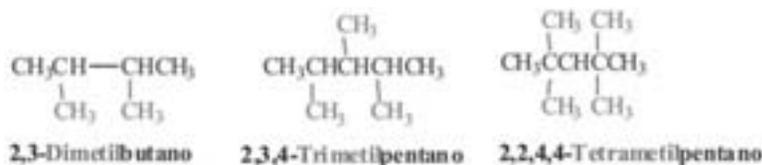


Os grupos substituintes devem ser listados *alfabeticamente* (i.e., o etila antes do metila). Ao decidir sobre a ordem alfabética, não leve em consideração os prefixos multiplicadores tais como “di” e “tri”.

5. Quando dois substituintes estão presentes no mesmo átomo de carbono, use aquele número duas vezes:

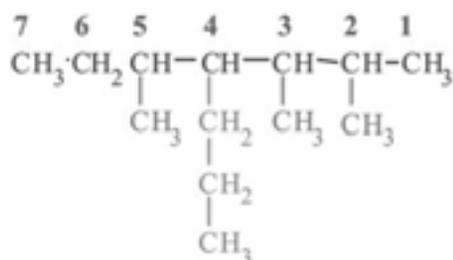


6. Quando dois ou mais substituintes são idênticos, indique através do uso dos prefixos di-, tri-, tetra-, e assim por diante. Assegure-se, então, de que todo substituinte tenha um número. As vírgulas são usadas para separar os números uns dos outros:



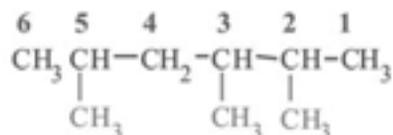
A aplicação dessas seis regras permite-nos dar nome à maioria dos alcanos que encontraremos. Entretanto, as duas outras regras podem ser necessárias ocasionalmente.

7. Quando duas cadeias de comprimentos iguais competem para a seleção da cadeia principal, escolha a cadeia com o maior número de substituintes:



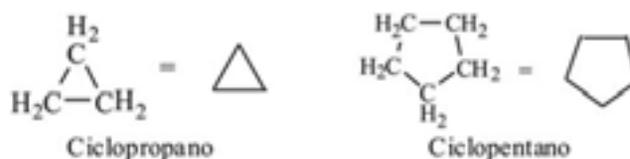
2,3,5-trimetil-4-propilpentano
(quatro substituintes)

8. Quando a ramificação ocorre primeiro a uma distância igual de qualquer lado da cadeia mais longa, escolha o nome que forneça o número mais baixo no primeiro ponto que difere:



2,3,5-trimetilexano
(*não* 2,4,5-trimetilexano)

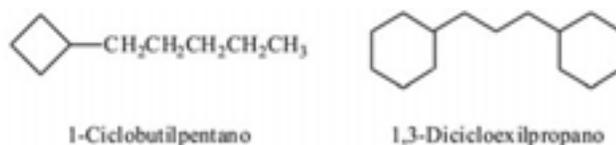
Os cicloalcanos com apenas um anel recebem os nomes adicionando-se o prefixo ciclo- aos nomes dos alcanos possuindo o mesmo número de átomos de carbono. Por exemplo,



Se um único substituinte está presente, não é necessário designar a posição. Quando dois substituintes estão presentes, numeramos o anel *iniciando com o substituinte* que aparece no alfabeto primeiro e no sentido que forneça ao próximo substituinte o menor número possível.



Quando um único sistema de anel está ligado a uma única cadeia com um número maior de átomos de carbono, ou quando mais de um sistema de anel está ligado a uma única cadeia, então é apropriado dar nome aos compostos como *cicloalquilalcanos*. Por exemplo,



PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ALCANOS E CICLOALCANOS

Série homóloga

Uma série de compostos os quais cada membro difere do próximo membro por uma constante unidade.

Os alcanos não ramificados diferem um do outro por um grupo $-CH_2-$. O butano, por exemplo, é $CH_3(CH_2)_2CH_3$ e o pentano é $CH_3(CH_2)_3CH_3$. Uma série de compostos semelhantes a essa, onde cada membro difere do próximo membro por uma unidade constante, é chamada uma **série homóloga**. Os membros de uma série homóloga são chamados de homólogos.

À temperatura ambiente ($25^\circ C$) e 1 atm de pressão os primeiros quatro membros da série homóloga de alcanos não-ramificados são gases, os alcanos não ramificados C_5-C_{17} (pentano ao heptadecano) são líquidos e os alcanos não-ramificados com 18 ou mais átomos de carbono são sólidos.

Pontos de Ebulição: Os pontos de ebulição dos alcanos não-ramificados mostram um aumento regular com o aumento da massa molecular. Entretanto, as ramificações da cadeia do alcano abaixam o ponto de ebulição. Como exemplos, considere os isômeros do C_6H_{14} na Tabela 1. O hexano entra em ebulição a $68,7^\circ C$ e o 2-metilpentano e o 3-metilpentano, cada um deles tendo uma ramificação, entram em ebulição a temperaturas mais baixas, a $60,3^\circ C$ e $63,3^\circ C$, respectivamente. O 2,3-dimetilbutano e o 2,2-dimetilbutano, cada um deles com duas ramificações, entram em ebulição a temperaturas ainda mais baixas, a $58^\circ C$ e $49,7^\circ C$, respectivamente.

Parte da explicação para esses efeitos encontra-se nas forças de van der Waals. Com alcanos não-ramificados, à medida que a massa molecular aumenta, aumenta também o tamanho molecular e, ainda mais importante, a área da superfície molecular. Com o aumento da área da superfície, as forças de van der Waals entre as moléculas aumentam; conseqüentemente, mais energia (uma temperatura maior) é necessária para separar as moléculas umas das outras e produzir a ebulição. A ramificação da cadeia, por outro lado, toma uma molécula mais compacta, reduzindo a sua área de superfície e, com isto, a intensidade das forças de van der Waals agindo entre ela e as moléculas adjacentes; isso tem o efeito de abaixar o ponto de ebulição.

Pontos de Fusão: Os alcanos não-ramificados não mostram o mesmo aumento regular nos pontos de fusão com o aumento da massa molecular que eles mostram nos seus pontos de ebulição. Existe uma alternância à medida que progredimos de um alcano não-ramificado com um número par de átomos de carbono para o próximo com um número ímpar de átomos de carbono. Por exemplo, o propano (pf -188°C) funde-se a uma temperatura mais baixa do que o etano (pf -183°C) e mais baixa também do que do metano (pf -182°C). O butano (pf -138°C) funde-se a uma temperatura 50°C mais alta do que o propano e apenas a 8°C mais baixa do que a do pentano (pf -130°C). Foi observado que os alcanos com números pares e ímpares apresentam um aumento regular no ponto de fusão com o aumento da massa molecular.

Estudos de difração de raios X, os quais fornecem informações sobre a estrutura molecular, revelam a razão para essa anomalia aparente. As cadeias dos alcanos com um número par de átomos de carbono empacotam mais densamente no estado cristalino. Como resultado, as forças atrativas entre as cadeias individuais são maiores e os pontos de fusão mais elevados.

Os cicloalcanos também têm pontos de fusão muito mais altos do que seus correspondentes de cadeia aberta.

Densidade: Como uma classe, os alcanos e os cicloalcanos são os menos densos de todos os grupos de compostos orgânicos. Todos os alcanos e cicloalcanos têm densidades consideravelmente menores do que $1,00 \text{ g mL}^{-1}$ (a densidade da água a 4°C). Como resultado, o petróleo (uma mistura de hidrocarbonetos rica em alcanos) flutua na água.

Solubilidade: Os alcanos e cicloalcanos são quase totalmente insolúveis em água em função de suas polaridades muito baixas e de sua inability para formar ligações de hidrogênio. Os alcanos e os cicloalcanos são solúveis um no outro, e eles geralmente dissolvem-se em solventes de baixa polaridade. Bons solventes para eles é o benzeno, o tetracloreto de carbono, o clorofórmio e outros hidrocarbonetos.

ESTEREOQUÍMICA DE ALCANOS E CICLOALCANOS

Análise conformacional

Uma análise das variações de energia que uma molécula sofre a medida que seus grupos sofrem rotação em torno das ligações simples.

Os grupos ligados apenas por ligações sigma (σ), isto é, por uma ligação simples, podem sofrer rotação em torno daquela ligação, um em relação ao outro. Os arranjos moleculares temporários que resultam da rotação de grupos em torno das ligações simples são denominados conformações de uma molécula. Cada estrutura possível é chamada de confômero.

Uma análise das variações de energia associadas a uma molécula sofrendo rotação em torno das ligações simples é chamada de **Análise Conformacional**.

Na análise conformacional, determinados tipos de fórmulas estruturais são especialmente convenientes, dois em especial: a fórmula de projeção de Newman e a fórmula de cavalete. As fórmulas de cavalete são muito parecidas com outras fórmulas tridimensionais. Nas análises conformacionais faremos uso substancial de projeções de Newman.



Melvin S. Newman.

Professor de química na Ohio State University (1936-1973) onde atuava na pesquisa e em educação química.

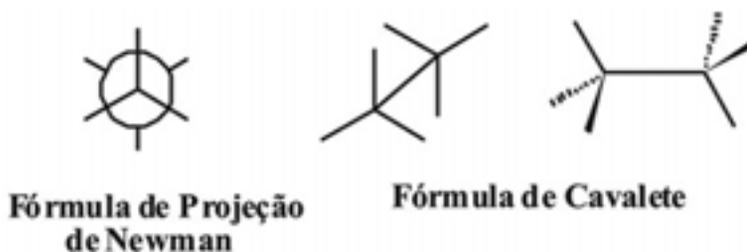


Figura 3: Representação de fórmulas de projeção de Newman e cavalete.

As projeções de Newman vêem a ligação carbono-carbono diretamente na frente e atrás (cabeça-cauda) e representa os dois átomos de carbono por um círculo. As ligações correspondentes ao carbono da frente são representadas por linhas saindo do centro do círculo, e as ligações relativas ao carbono detrás são representadas por linhas saindo do eixo

do círculo. A Figura 4 mostra modelos de bola e palito e uma fórmula de projeção de Newman para a conformação alternada do etano.

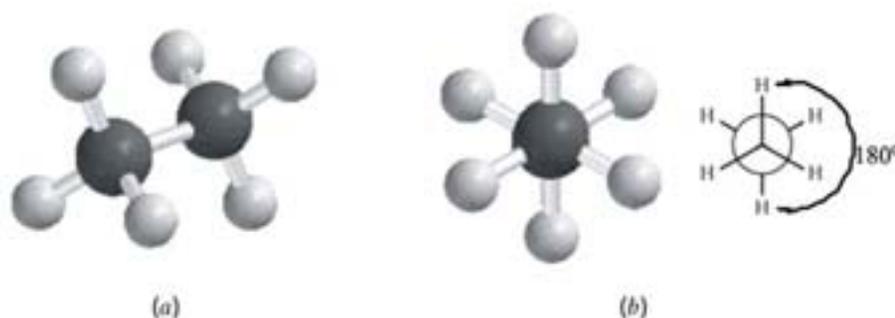


Figura 4: a) Conformação alternada do etano. b) Fórmula de projeção de Newman para a conformação alternada.

A rotação no etano não é perfeitamente livre. Experimentos mostram que há uma pequena barreira de rotação (12 kJ mol^{-1} ou $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) e que algumas conformações são mais estáveis que outras. A conformação mais estável (de energia mais baixa) é a conformação alternada, na qual todas as seis ligações C-H estão tão distantes quanto possível umas das outras. A conformação alternada (ou estrela) de uma molécula é aquela onde o ângulo diedral (ângulo entre as ligações C-H nos carbonos da frente e atrás) é de 180° e onde os átomos ou grupos ligados aos carbonos em cada ponta de uma ligação carbono-carbono estão o mais longe um do outro.

A conformação menos estável (de energia mais alta) é a conformação elipsada, na qual as seis ligações C-H estão tão próximas quanto possíveis. Sua projeção de Newman tem ângulo diedro entre as ligações C-H nos carbonos da frente e atrás é de 0° . Em um determinado instante, cerca de 99% de moléculas do etano tem uma conformação estrela e apenas cerca de 1% possui a conformação elipsada. Claramente, variações infinitesimais no ângulo diedro entre as ligações C-H em cada ponta do etano levariam a um número infinito de conformações, incluindo, naturalmente, as conformações alternada e elipsada. Entretanto, essas diferentes conformações não têm todas as mesmas estabilidades.

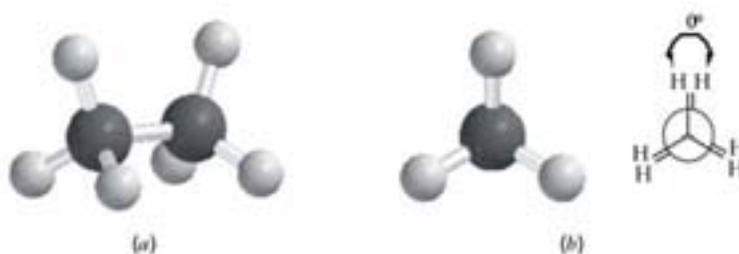


Figura 5: a) Conformação elipsada do etano. b) Fórmula de projeção de Newman para a conformação elipsada.

A diferença de energia entre as conformações do etano pode ser representada graficamente em um diagrama de energia potencial, como mostrado na Figura 6. A diferença de energia entre as conformações alternada e eclipsada é de aproximadamente 12 kJ mol^{-1} e essa pequena barreira de rotação é chamada de barreira torsional da ligação simples. Por causa dessa barreira, algumas moléculas irão oscilar com seus átomos entre as conformações alternada e quase alternada, enquanto outras com energia ligeiramente maior girarão através de uma conformação eclipsada e outra conformação alternada. Em um determinado momento, a menos que a temperatura seja extremamente baixa (-250°C), a maioria das moléculas de etano terá energia suficiente para sofrer rotação de ligação a partir de uma conformação para a outra.

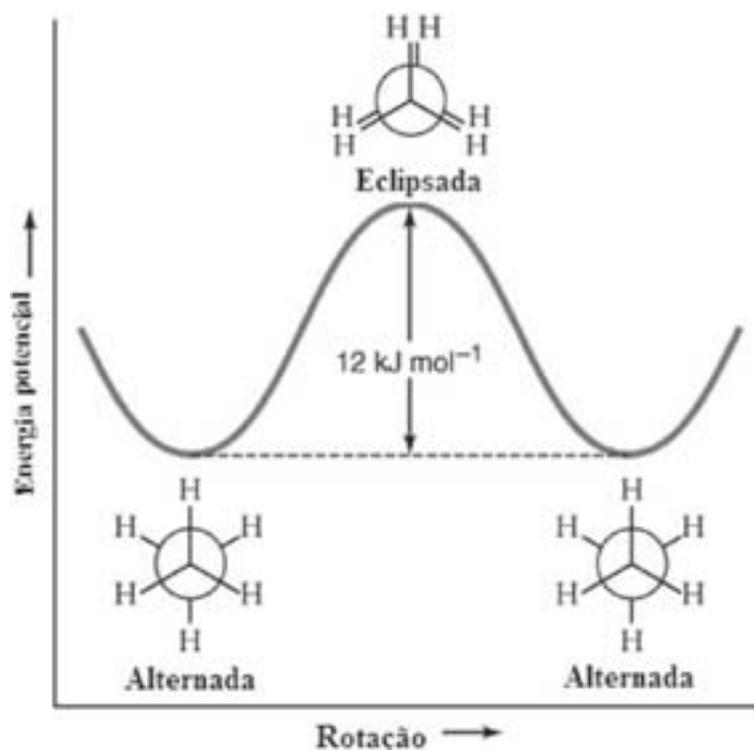
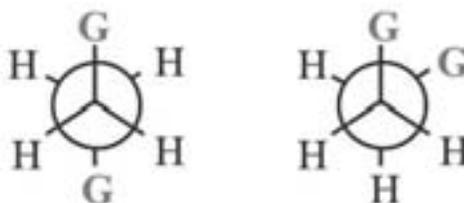


Figura 6: Variação de energia potencial que acompanha a rotação dos grupos em torno da ligação C-C do etano (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Se considerarmos etanos substituídos como $\text{GCH}_2\text{CH}_2\text{G}$ (onde G é um grupo ou átomo diferente do hidrogênio), as barreiras de rotação são maiores, mas elas ainda são muito pequenas para permitir o isolamento das diferentes conformações alternadas. A barreira rotacional é ocasionada pela tensão torsional (força que se opõe à rotação de um grupo em torno de uma ligação enquanto o outro é mantido fixo) que é devida a interações entre

orbitais, bem como a interações repulsivas entre as nuvens eletrônicas dos grupos ligados chamadas de impedimento estérico.



CONFORMAÇÃO DO BUTANO

A análise conformacional fica mais complexa a medida em que o alcano se torna maior. No butano, por exemplo, considerando a rotação em torno da ligação C2–C3, verificamos que existem seis confôrmeros importantes numerados de I-VI (Figura 7):

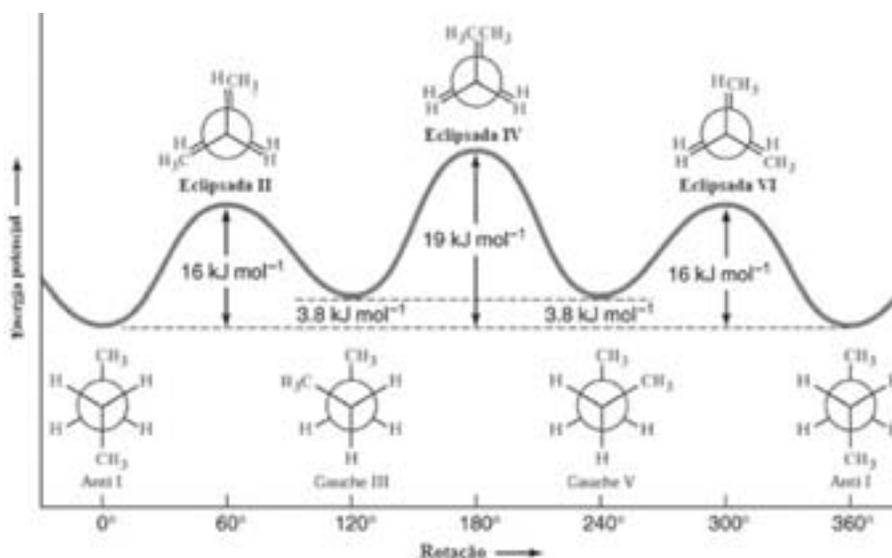


Figura 7: Gráfico de energia potencial versus rotação da ligação C2-C3 no butano. A energia máxima ocorre quando os dois grupos metila interagem um com o outro, e a energia mínima acontece quando os dois grupos metila estão 180° distantes entre si (anti). (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

1. A conformação anti (**I**) não tem tensão torsional de impedimento estérico porque os grupos estão alternados e os grupos metila estão tão distantes quanto possível (180° um do outro). A conformação anti é a mais estável.
2. Os grupos metila nas conformações denominadas de gauche III e V estão próximos o suficiente entre si, de tal forma que as forças de van der Waals entre eles são *repulsivas*; as nuvens eletrônicas dos dois grupos estão próximas que elas se repelem. Essa repulsão faz com que as confor-

mações *gauche* tenham aproxima-damente $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ mais energia do que a conformação *anti*.

3. As conformações eclipsadas (II, IV, e VI) representam os máximos de energia no diagrama de energia potencial.

4. As conformações eclipsadas II e VI têm repulsões de van der Waals originárias dos grupos metila e átomos de hidrogênio eclipsados.

5. A conformação eclipsada IV tem a maior energia de todas por causa da força de repulsão de van der Waals adicional entre os grupos metila em comparação com II e VI.

Apesar de as barreiras de rotação em uma molécula de butano serem maiores do que aquelas de uma molécula de etano, elas ainda são muito pequenas para permitir o isolamento das conformações *gauche* e *anti* a temperaturas normais. Apenas a temperaturas extremamente baixas as moléculas teriam energia insuficiente para transpor essas barreiras.

Os confôrmeros III e V do butano são exemplos de estereoisômeros. Os estereoisômeros têm a mesma fórmula molecular e conectividade, mas diferentes arranjos dos átomos no espaço tridimensional. Uma vez que os confôrmeros III e V são estereoisômeros que são interconversíveis entre si através de rotações, eles são chamados de estereoisômeros conformacionais.

ESTABILIDADE DE CICLOALCANOS

A maioria dos cicloalcanos *não é plana*. Eles adotam conformações tridimensionais contraídas que permitem que os ângulos de ligação sejam quase tetraédricos. Vários fatores estão envolvidos na determinação da forma e das energias totais de tensão dos cicloalcanos. A conformação de menor energia adotada por um cicloalcano é a combinação de três fatores resumidos a seguir:

1. Tensão angular: tensão provocada pela expansão ou compressão dos ângulos de ligação;
2. Tensão de torção: tensão provocada pela interação de ligações sobre átomos vizinhos;
3. Impedimento estérico: tensão provocada pelas interações repulsivas quando átomos se aproximam muito um do outro.

CICLOPROPANO

Os átomos de carbono dos alcanos são hibridizados sp^3 . O ângulo de ligação tetraédrico normal de um átomo hibridizado sp^3 é de $109,5^\circ$. No **ciclopropano** (uma molécula com a forma de um triângulo regular), os ângulos internos devem ser de 60° e conseqüentemente eles

devem desviar de seu valor ideal de uma quantidade muito grande ($109,5^\circ - 60^\circ = 49,5^\circ$):

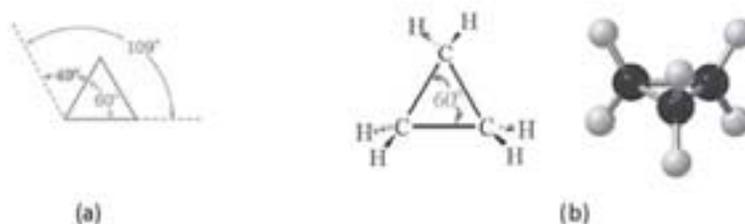


Figura 8: a) Os ângulos de ligação no ciclopropano. Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005. b) Modelo de bola e palito do ciclopropano (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Essa compressão do ângulo interno provoca o que os químicos chamam uma tensão angular. Em um anel de ciclopropano a tensão existe porque os orbitais sp^3 dos átomos de carbono não podem se superpor efetivamente como eles se superpõem nos alcanos (onde a perfeita superposição é possível). As ligações carbono-carbono do ciclopropano são freqüente-mente descritas como sendo “dobradas”. Os orbitais usados para essas ligações não são puramente sp^3 ; eles contêm mais caráter p . As ligações carbono-carbono do ciclopropano são mais fracas e como resultado a molécula tem uma maior energia potencial. A tensão angular explica satisfatoriamente a maioria da tensão presente no ciclopropano; entretanto, ela não explica tudo. Uma vez que o anel é (por necessidade) plano, as ligações C-H do anel são todas *eclipsadas* e a molécula tem tensão torsional também.

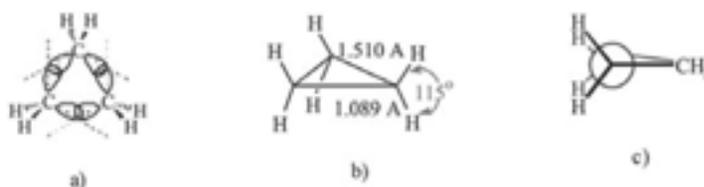


Figura 9: a) A superposição dos orbitais sp^3 nas ligações C-C do ciclopropano não ocorre perfeitamente de modo frontal. b) As distâncias e ângulos de ligação no ciclopropano. c) Uma fórmula de projeção de Newman vista ao longo de uma ligação C-C mostra os hidrogênios eclipsados. A visualização ao longo de quaisquer uma das outras duas ligações mostraria a mesma figura (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

CICLOBUTANO

O ciclobutano tem menos tensão angular do que o ciclopropano, mas mais tensão torsional porque tem um maior número de hidrogênios no anel. Os ângulos internos são de 90° eles devem desviar de seu valor

ideal em $19,5^\circ$ ($109,5^\circ - 90^\circ$). Dobrando-se ou curvando--se ligeiramente o anel do ciclobutano alivia-se mais da tensão torsional do que ele ganha no ligeiro aumento na sua tensão angular. O ciclobutano tem uma estrutura levemente angular – um átomo de carbono está aproximadamente 25° acima do plano. O ângulo aumenta a tensão angular, mas diminui a tensão torsional.

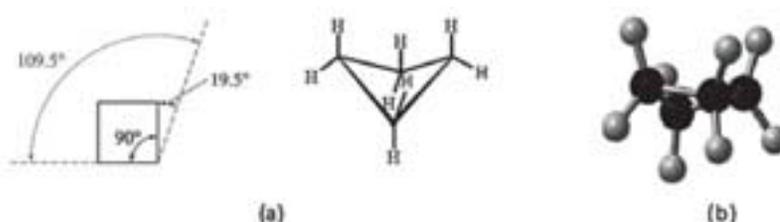


Figura 10: a) Os ângulos de ligação C-C do ciclobutano. Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005. b) Modelo de bola e palito do ciclobutano (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).



Figura 11: Uma fórmula de projeção de Newman vista para o ciclobutano (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

CICLOPENTANO

Os ângulos internos de um pentágono regular são de 108° , um valor muito próximo dos ângulos de ligação tetraédricos normais de $109,5^\circ$. Conseqüentemente, se as moléculas de ciclopentano fossem planas elas teriam muito pouca tensão angular ($109,5^\circ - 108^\circ = 0,5^\circ$). Entretanto, a planaridade introduziria considerável tensão torsional porque todas as 10 ligações C-H seriam eclipsadas. Conseqüentemente, como o ciclobutano, o ciclopentano assume uma conformação ligeiramente dobrada na qual um ou dois dos átomos do anel estão fora do plano dos outros. Isso alivia parte da tensão torsional. Li-geiras rotações das ligações carbono-carbono podem ocorrer com pouca variação na energia e fazer com que os átomos fora do plano se movam para dentro do plano e com que outros se movam para fora. Conseqüentemente, a molécula é flexível

e desloca-se rapidamente de uma conformação para outra. Com tensão torsional e tensão angular pequenas, o ciclopentano é quase tão estável quanto o cicloexano.

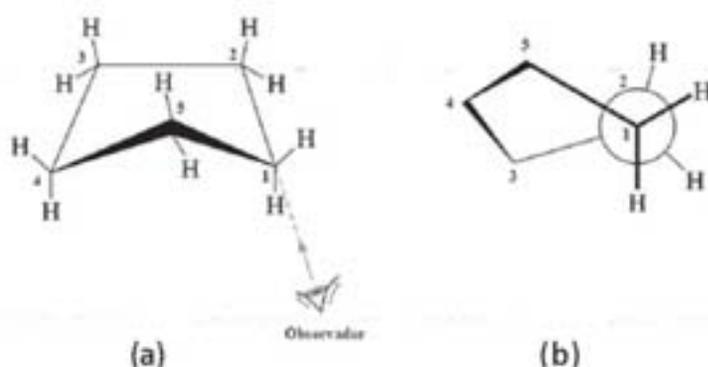


Figura 12: a) Conformação do ciclopentano. Os carbonos 1, 2, 3 e 4 são aproximadamente planares, mas o carbono 5 está fora do plano. b) Projeção de Newman ao longo da ligação C1-C2, mostrando que as ligações C-H vizinhas estão em conformação estrela. (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

CONFORMAÇÕES DO CICLOEXANO

Os cicloexano substituídos são os cicloalcanos mais comuns em razão de sua larga ocorrência a natureza. Existe evidência considerável de que a conformação mais estável do anel do cicloexano é a conformação de “cadeira” ilustrada na Figura 13. Nessa estrutura não-plana os ângulos de ligação carbono-carbono são todos de $109,5^\circ$ e, portanto, livres de tensão angular. A conformação cadeira também é livre de tensão torsional.

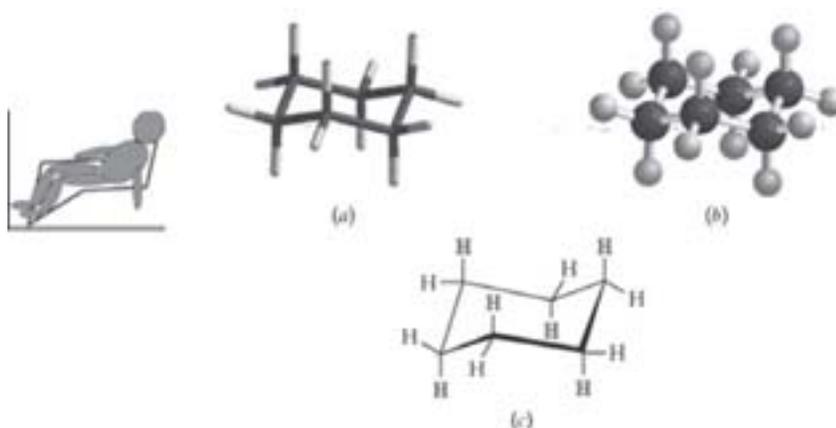


Figura 13: As representações de conformação em cadeira do cicloexano: a) formato de tubo b) formato de bola e palito c) desenho de linhas (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Quando visualizamos ao longo de qualquer ligação carbono-carbono (visualizando a estrutura a partir de uma ponta, Figura 14), as ligações são vistas como sendo perfeitamente alternadas. Além disso, os átomos de hidrogênio nos vértices opostos do anel de cicloexano estão separados ao máximo.

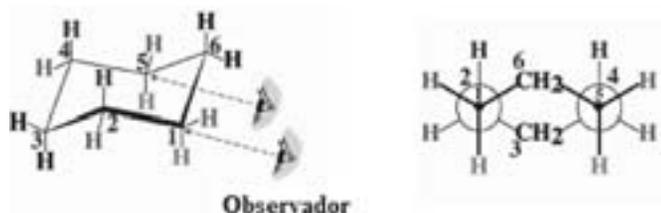


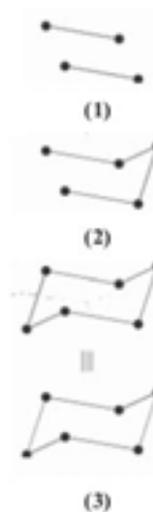
Figura 14: Conformação cadeira do cicloexano. Todos os ângulos de ligação C-C-C são de $111,5^\circ$ (próximo ao ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$), e todas as ligações C-H vizinhas estão em conformação estrela (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

COMO REPRESENTAR A CONFORMAÇÃO EM CADEIRA DO CICLOEXANO?

Etapa 1: Represente duas linhas paralelas inclinadas para baixo e um pouco deslocadas uma da outra. Isso significa que quatro dos carbonos do ciclo posicionam-se em um plano.

Etapa 2: Coloque um dos átomos de carbono acima e a direita do plano dos outros quatro e faça as ligações.

Etapa 3: Coloque um átomo de carbono abaixo e a esquerda do plano dos quatro, e faça as demais ligações. Observe que as ligações do átomo de carbono inferior são paralelas às ligações do átomo superior de carbono.



(Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

Através de rotações em torno das ligações simples carbono-carbono do anel, a conformação de cadeira pode assumir outra forma chamada de conformação de “barco”. A conformação de barco assemelha-se à conformação de cadeira na qual ela também é livre de tensão angular. *A conformação de barco, entretanto, não é livre de tensão torsional.* Quando um modelo da conformação de barco é vista abaixo dos eixos das ligações carbono-carbono ao longo de ambos os lados, descobre-se que as ligações C-H

naqueles átomos de carbono são eclipsadas. Adicionalmente, dois átomos de hidrogênio no C1 e no C4 estão próximos o suficiente entre si para provocar repulsão de van der Waals. Esse último efeito tem sido chamado de interação “mastro” da conformação de barco. A tensão torsional e as interações de mastro fazem com que a conformação de barco tenha energia consideravelmente mais alta do que a conformação de cadeira.

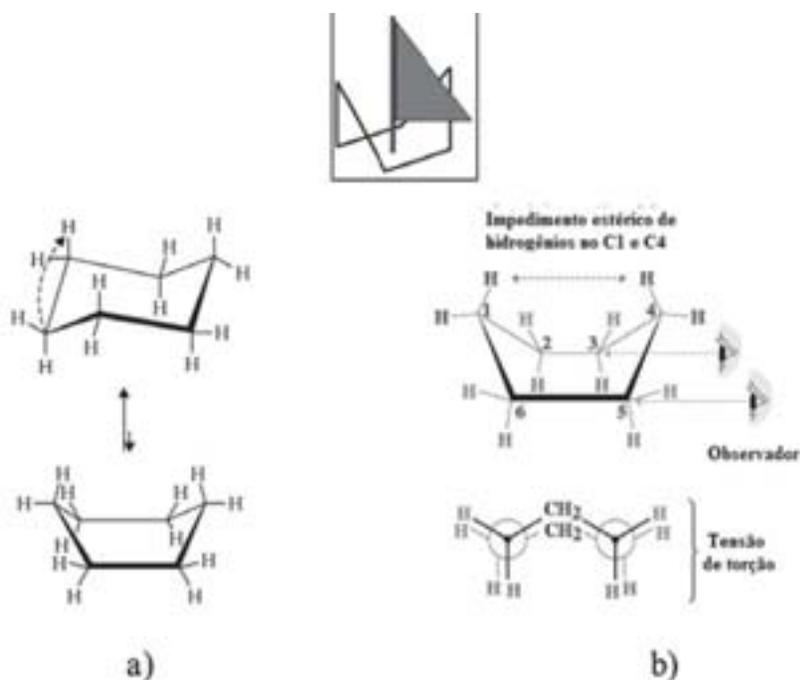


Figura 15: a) A conformação de barco do cicloexano é formada pela oscilação de uma ponta da forma de cadeira para cima (ou para baixo). Essa oscilação necessita apenas de rotações em torno das ligações simples C-C. b) Interação mastro dos átomos de hidrogênio C1 e C4 da conformação de barco e ilustração da conformação eclipsada do cicloexano (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

Apesar de ser mais estável, a conformação de cadeira é muito mais rígida do que a conformação de barco. A conformação de barco é bastante flexível. Flexionando-a para uma nova forma - a conformação torcida - a conformação de barco pode aliviar parte da sua tensão torsional e, ao mesmo tempo, reduzir as interações de mastro. Portanto, a conformação torcida tem uma energia mais baixa do que a conformação de barco. *Entretanto, a estabilidade adquirida pela flexão é insuficiente para fazer com que a conformação torcida do cicloexano seja mais estável do que a conformação de cadeira.* Estima-se que a conformação de cadeira seja mais baixa em energia do que a conformação torcida em aproximadamente 21 kJ mol^{-1} .



Figura 16: a) Esqueleto de carbono b) Desenho de linha de conformação torcida do cicloexano. (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

LIGAÇÕES AXIAIS E EQUATORIAIS DOS CICLOEXANOS

Se olharmos com cuidado a conformação de cadeira do cicloexano Figura 17 podemos ver que existem apenas dois tipos diferentes de átomos de hidrogênios:

- a) seis hidrogênios axiais, que são perpendiculares ao anel (paralelo ao eixo do anel) e
- b) seis hidrogênios equatoriais, que estão em plano aproximado do anel (em torno da linha equatorial do anel).

Existem três átomos de hidrogênio axiais em cada face do anel de cicloexano e a orientação deles (para cima ou para baixo) alterna-se de um átomo de carbono para o seguinte.

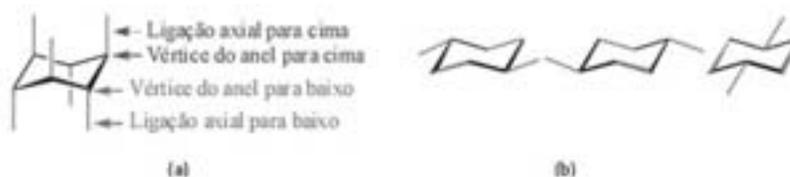


Figura 17: a) As ligações axiais são todas verticais. b) Conjuntos de linhas paralelas que constituem o anel e as ligações C-H equatoriais da conformação em cadeira.

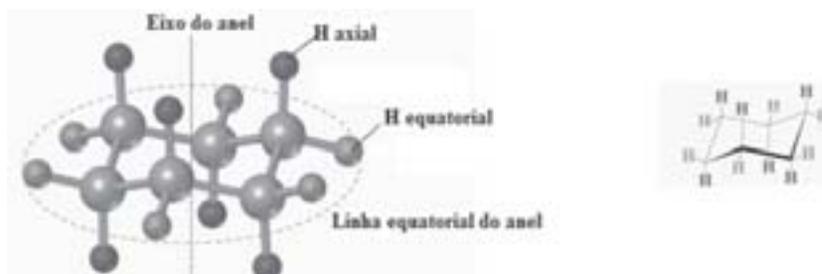
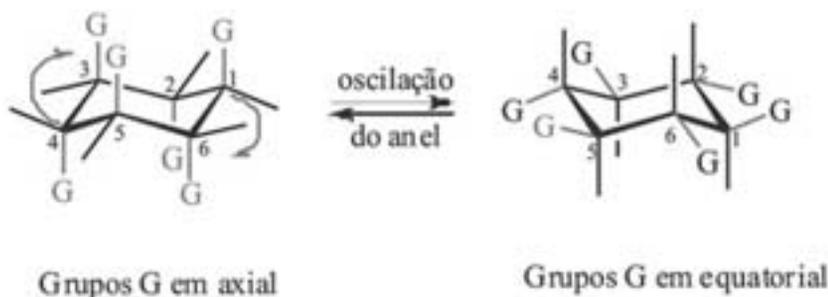


Figura 18: Átomos de hidrogênios axiais e equatoriais no cicloexano cadeira (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

MOBILIDADE CONFORMACIONAL DO CICLOEXANO

A temperatura ambiente, o anel de cicloexano oscila rapidamente para trás e para frente entre as duas conformações de cadeira equivalentes. É importante observar agora que quando o anel oscila, todas as ligações que eram axiais tornam-se equatoriais e vice-versa:



Por exemplo, o bromocicloexano axial torna-se o bromocicloexano equatorial depois de sofrer a rotação do anel. Entretanto, o processo é extremamente rápido a temperatura ambiente por isso é possível ver apenas uma única estrutura, em vez dos isômeros axial e equatorial distintos.

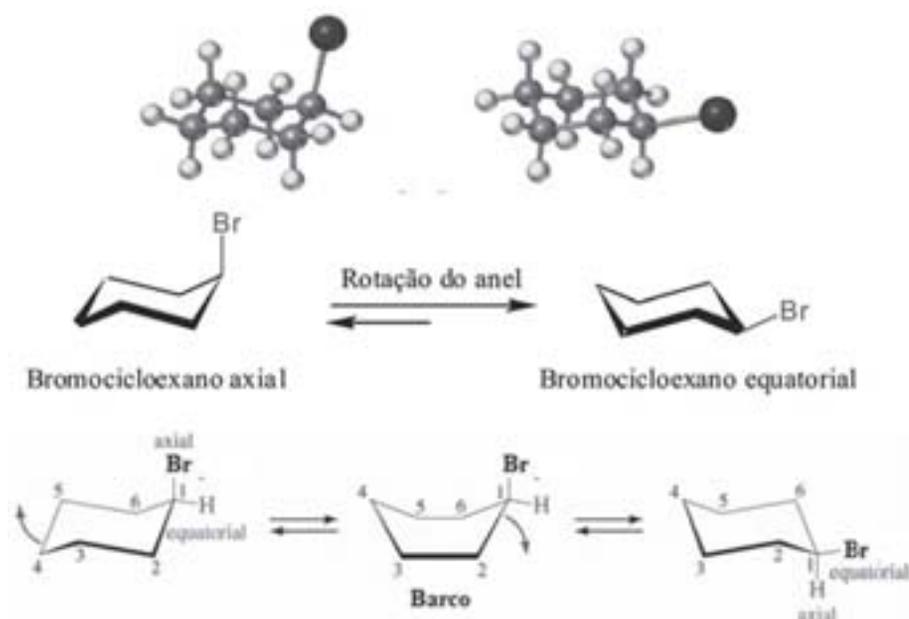


Figura 19: Rotação do anel na conformação cadeira do bromocicloexano passando pela conformação em barco converte o grupo em axial e equatorial.

CONFORMAÇÃO DE CICLOEXANOS SUBSTITUÍDOS

Qual é a conformação mais estável de um cicloexano mono substituído?

Podemos responder a essa pergunta considerando o metilcicloexano como um exemplo. O metilcicloexano tem duas conformações de cadeira possíveis, e essas são interconvertíveis através de rotações que se constituem de uma oscilação do anel. Em uma conformação o grupo metila ocupa a posição axial e na outra o grupo metila ocupa uma posição equatorial.



Estudos indicam que a conformação com o grupo metila equatorial é mais estável do que a conformação com o grupo metila axial por aproximadamente $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, na mistura em equilíbrio, a conformação com o grupo metila na posição equatorial é predominante. Cálculos mostram que ela constitui aproximadamente 95% da mistura em equilíbrio.

A maior estabilidade do metilcicloexano com um grupo metila equatorial pode ser entendida através de uma inspeção das duas mostradas na Figura 20.



Figura 20: Interações 1,3-diaxiais dos dois átomos de hidrogênio axiais e o grupo metila axial do metilcicloexano.

Estudos feitos com modelos das duas conformações mostram que quando o grupo metila está axial, ele está tão próximo dos dois átomos de hidrogênio axiais no mesmo lado da molécula (ligados aos átomos C3 e C5) que as forças de van der Waals entre eles é repulsiva. Esse tipo

de tensão estérica, porque ela origina-se de uma interação de grupos axiais nos átomos de carbono 1 e 3 (ou 5), é chamada de interação diaxial-1,3. Estudos similares com outros substituintes indicam que existe geralmente menos interação repulsiva quando os grupos estão equatoriais em vez de axiais.

A tensão causada por uma interação diaxial-1,3 no metilcicloexano é a mesma tensão provocada pela proximidade dos átomos de hidrogênio dos grupos metila na forma gauche do butano. Lembre-se de que a interação no butano-gauche (chamada, por conveniência, de interação gauche) faz com que o butano-gauche seja menos estável do que o butano-anti em $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

As seguintes projeções de Newman ajudarão a ver que as duas interações estéricas são as mesmas. Na projeção (b) vemos o metilcicloexano axial ao longo da ligação C1-C2 e vemos que o que chamamos de uma interação diaxial-1,3 é simplesmente uma interação gauche entre os átomos de hidrogênio do grupo metila em C1 e o átomo de hidrogênio no C3:

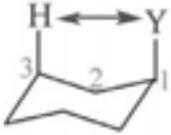


Figura 21: a) Tensão estérica butano-gauche entre os H da metila no C1 e os H do C4 do butano. b) duas interações gauche ou 1,3 diaxial para o metilcicloexano. c) grupo metila na posição equatorial

Olhando o metilcicloexano ao longo da ligação C1-C6, vemos que ele tem uma segunda interação gauche idêntica entre os átomos de hidrogênio do grupo metila e o átomo de hidrogênio no C5 e, conseqüentemente, $7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ de tensão.

O grupo metila do metilcicloexano equatorial não tem uma interação gauche porque ele é anti em relação ao C3 e C5. O que é verdadeiro para o metilcicloexano também o é para os outros cicloexanos monossustituídos: um substituinte é quase sempre mais estável em posição equatorial do que em axial. A quantidade exata de impedimento estérico de 1,3-diaxial em um composto específico depende da natureza e do tamanho do substituinte, conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3: Impedimento estérico em cicloexanos monossubstituídos devidos às interações 1,3-diaxiais.

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

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE CICLOEXANOS DISSUBSTITUÍDOS

Os cicloexanos monossubstituídos sempre possuem seus substituintes em uma posição equatorial. Nos cicloexanos dissubstituídos, entretanto, a situação é mais complexa porque os efeitos estéricos de ambos os substituintes devem ser levados em conta. Todas as possíveis interações estéricas das conformações cadeira devem ser analisadas antes de se decidir qual conformação é favorável.

Começando com o trans-1,4-dimetilcicloexano, porque ele é mais fácil de visualizar e observamos que existem *duas* conformações de cadeira possíveis. Em uma conformação ambos grupos metila estão axiais e claramente em lados opostos do anel; na outra, ambos os grupos são equatoriais. A conformação diequatorial é, como esperaríamos ser, a conformação mais estável e ela representa a estrutura de no mínimo 99% das moléculas no equilíbrio.

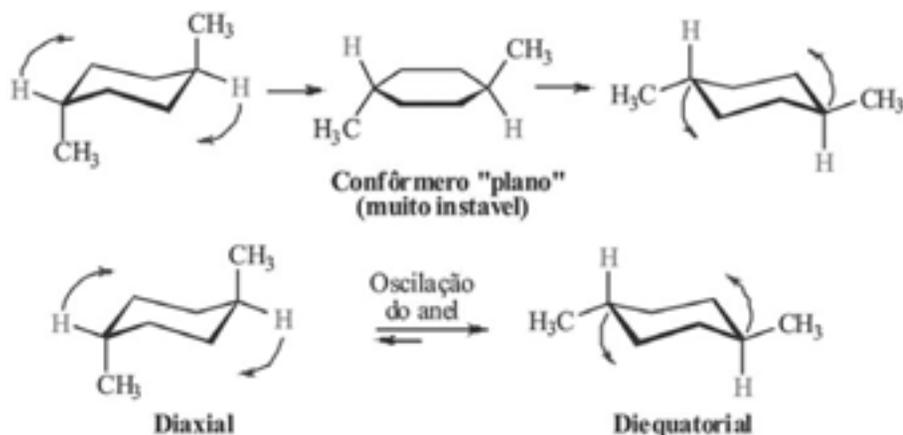
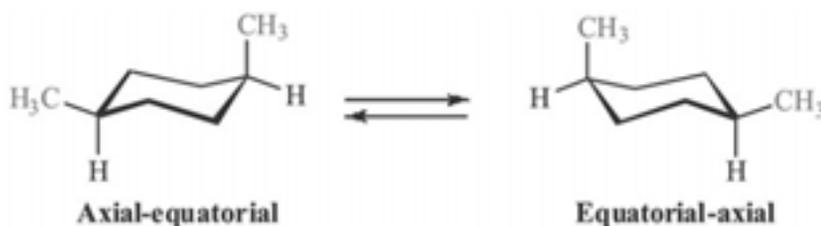


Figura 22: Duas conformações possíveis para o *trans*-1,4-dimetilciclohexano.

O *cis*-1,4-dimetilciclohexano realmente existe em duas conformações de cadeira *equivalentes*. Essa relação dos grupos metila, entretanto, impede a possibilidade de uma estrutura com ambos os grupos em uma posição equatorial. Um grupo é axial em qualquer conformação.



O *trans*-1,3-dimetilciclohexano é parecido com o composto *cis*-1,4 no sentido de que não é possível uma conformação de cadeira com ambos os grupos metila na posição favorável equatorial. As duas conformações seguintes são de energias iguais e são igualmente povoadas no equilíbrio:

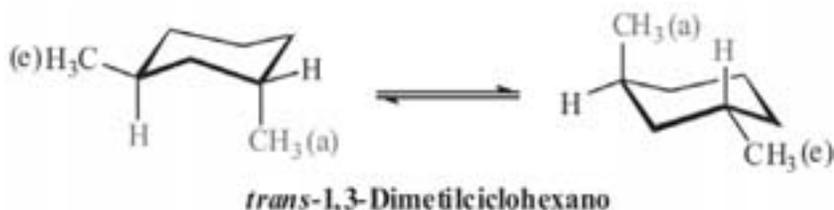


Figura 23: Duas conformações possíveis para o *trans*-1,3-dimetilciclohexano.

Entretanto, se considerarmos alguns outros *trans*-1,3-ciclohexanos dissubstituídos, nos quais um grupo alquila é maior do que o outro, a conformação de mais baixa energia é aquela tendo o grupo maior na posição

equatorial. Por exemplo, a conformação mais estável do *trans*-1-*tert*-butil-3-metilcicloexano, mostrada aqui, tem o maior grupo *tert*-butila ocupando a posição equatorial:

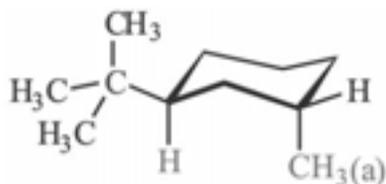


Figura 24: Conformação mais estável para o *trans*-*tert*-butil-3-metilcicloexano com o grupo *tert*-butil em posição equatorial.

Para o isômero *cis*-1,2-dimetilcicloexano, ambos os grupos metila estão sobre a mesma face do anel, e o composto pode existir em cada uma das conformações cadeiras. Ambas as conformações em cadeira de *cis*-1,2-dimetilcicloexano mostradas possuem os grupos metila em axial e equatorial.

A conformação (a) tem um grupo metila axial no C2, o qual possui interações 1,3-diaxiais com os hidrogênios em C4 e C6. A conformação após a rotação do anel (b) possui um grupo metila axial em C1, o qual tem interações 1,3-diaxiais com os sobre hidrogênios C3e C5. Além disso, ambas conformações possuem interações tipo butano gauche entre dois grupos metila. As duas conformações são exatamente iguais em energia.

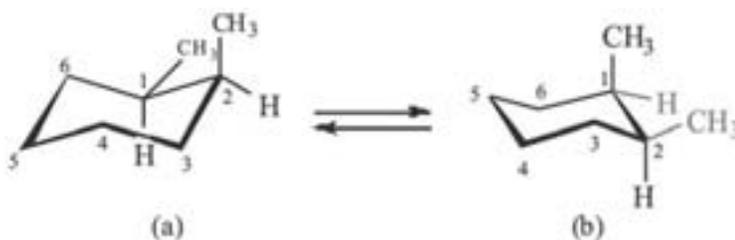


Figura 25: Duas conformações para o *cis*-1,2-dimetilcicloexano.

No *trans*-1,2-dimetilcicloexano os dois grupos metila estão em faces opostas do anel e o composto pode existir em cada uma das conformações em cadeira representadas a seguir.

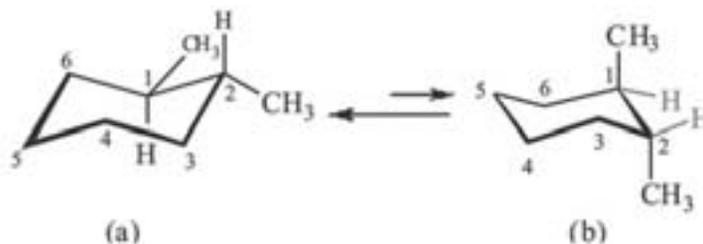


Figura 26: Duas conformações possíveis para o *trans*-1,2-dimetilcicloexano.

A situação aqui é completamente diferente daquela do isômero *cis*. A conformação (a) possui os dois grupos metilas em equatorial e, portanto, tem apenas uma interação tipo butano gauche entre as metilas e nenhuma interação 1,3-diaxial. A conformação após a rotação do anel (b), entretanto, contém ambos os grupos metilas axiais. O grupo metila axial no C1 interage com os hidrogênios em C3 e C5, e os grupos metila axial no C2 interagem com os hidrogênios axiais em C4 e C6. Essas quatro interações 1,3-diaxiais produzem um impedimento estérico menos favorável que a conformação diequatorial. Assim o *trans*-1,2-dimetilcicloexano existe quase que exclusivamente na conformação diquatorial.

Um resumo para as relações axiais e equatoriais, entre os grupos substituintes, nos modelos *cis* e *trans* para os cicloexanos dissubstituídos é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Conformações para os dimetilcicloexanos

Composto	Isômero <i>cis</i>	Isômero <i>trans</i>
1,2-dimetil	a,e ou e,a	e,e ou a,a
1,3-dimetil	e,e ou a,a	a,e ou e,a
1,4-dimetil	a,e ou e,a	e,e ou a,a

CONFORMAÇÃO DE MOLÉCULAS BICÍCLICAS

Muitas das moléculas encontradas na química orgânica contêm dois ou mais anéis fundidos. Um dos mais importantes sistemas bicíclicos é o biciclo[4.4.0]decano, um composto que geralmente é chamado por seu nome comum, *decalina*:

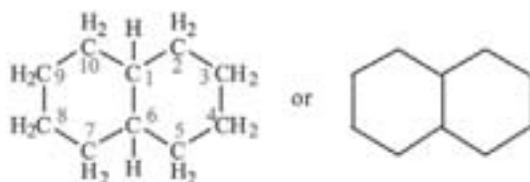
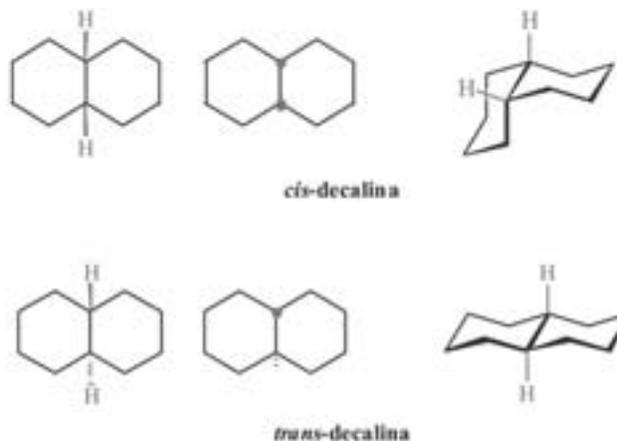


Figura 27: Decalina (biciclo[4.4.0]decano). Os átomos de carbono 1 e 6 são os átomos chamados cabeça de ponte.

A decalina mostra isomerismo *cis-trans*. Na *cis*-decalina os dois átomos de hidrogênio ligados aos átomos da cabeça-de-ponte localizam-se do mesmo lado do anel; na *trans*-decalina eles estão em lados opo-

tos. Frequentemente indicamos isso escrevendo as suas estruturas da seguinte maneira:

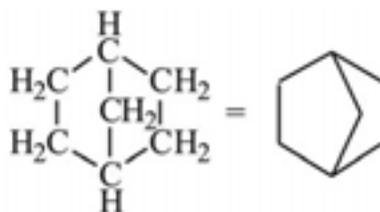


As rotações simples de grupos em torno das ligações carbono-carbono não interconvertem *cis-* e *trans-decalinas*. Nesse aspecto, elas lembram os cicloexanos isoméricos *cis-* e *trans-*dissubstituídos. Podemos, na realidade, considerá-los como sendo cicloexanos *cis-* e *trans-*1,2-dissubstituídos nos quais os substituintes 1,2- são os dois lados de uma ponte de quatro carbonos, isto é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Outro sistema de anel comum bicíclico é o bicicloheptano biciclo[2.2.1]heptano também chamado norbornano. Os átomos de carbono comuns a ambos os anéis do biciclo são chamados de cabeças-de-ponte, e cada ligação, ou cada cadeia de átomos conectando os átomos da cabeça-de-ponte é chamada de ponte:

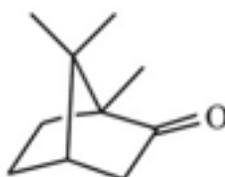


Sua sistemática de nomenclatura reflete o fato de que a molécula tem sete carbonos, é bicíclico, e possui três “pontes” nos átomos de carbono 2,2,1 ligados a dois carbonos ponte.



biciclo[2.2.1]heptano

Os norbornanos substituídos, como a cânfora, são encontrados largamente na natureza e têm muito sido importantes no desenvolvimento das teorias estruturais orgânicas.



Canfôra

CONCLUSÃO

Nesta unidade você aprendeu que alcanos e cicloalcanos são hidrocarbonetos saturados, isto é, formados apenas por ligações simples, cujas propriedades físicas (ponto de ebulição, ponto de fusão, densidade e solubilidade) estão intimamente relacionadas com seu esqueleto carbônico. Você viu também que a interação do tipo van der Waals é de grande importância nesta classe de compostos.

Alcanos e cicloalcanos (assim como outras moléculas orgânicas) podem formar isômeros mudando-se a disposição espacial dos átomos de carbono.

Você pode observar que em alcanos e cicloalcanos pode haver rotação em torno de ligações carbono-carbono e que este movimento levará, nas condições ambiente, a predominância de uma estrutura mais estável.

Moléculas cíclicas são tensionadas em relação as moléculas de cadeia linear. Esta tensão do anel deve-se a três fatores: tensão torsional, tensão angular e impedimento estérico.



RESUMO

A rotação da ligação em torno de ligações sigma é possível por causa da simetria da ligação e, portanto, os alcanos existem em um grande número de conformações rapidamente interconversíveis. As projeções de Newman tornam possível visualizar as conseqüências espaciais da rotação da ligação olhando diretamente ao longo do eixo da ligação C-C. A conformação estrela do etano é mais estável que a conformação eclipsada.

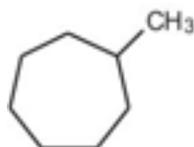
Em geral qualquer alcano é mais estável quando todas as ligações estão em conformação estrela.

Nem todos cicloalcanos são igualmente estáveis. Três tipos de energia contribuem para a energia total de um cicloalcano: 1) tensão angular, resistência de um ângulo de ligação à compressão ou expansão do valor normal e 109° para um tetraedro; 2) tensão de torção, gasto energético de possuir ligações C-H vizinhas eclipsadas em preferência a em estrela; e 3) Impedimento estérico, resultado de uma interação repulsiva que aumenta quando dois grupos são formados a ocupar o mesmo espaço.

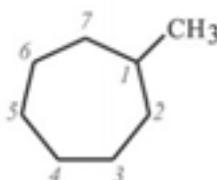
O ciclopropano e o ciclobutano possuem ambos: tensão angular e tensão de torção. O ciclopentano é livre de tensão angular, mas tem uma tensão de torção substancial devido ao seu grande número de interações eclipsadas. Ambos, o ciclobutano e o ciclopentano se distorcem levemente da planaridade para aliviar a tensão de torção.

O cicloexano é livre de tensão porque adota uma conformação cadeira contraída, na qual todos os ângulos de ligação estão próximos de 109° e todos C-H vizinhos estão em conformação estrela. As posições axiais estão orientadas para cima e para baixo, paralelas ao eixo do anel, e quanto às posições equatoriais orientam-se em um cinturão em torno do anel. Cada átomo de carbono contém uma posição axial e equatorial.

Os cicloexanos cadeiras são conformacionalmente móveis e podem sofrer uma rotação do anel, o qual se interconverte em posições axiais e equatoriais. Os substituintes sobre o anel são mais estáveis na posição equatorial porque os substituintes axiais provocam interações 1,3-diaxiais. A quantidade de impedimento estérico de 1,3-diaxial causada por um substituinte axial depende de seu volume.



Neste caso, basta identificar o cicloalcano a partir do número de carbonos do anel, acrescentando a palavra *ciclo* antes do nome do alcano que o origina:



Metilcicloheptano

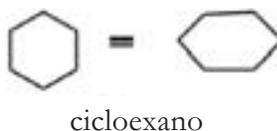
2. Represente a fórmula estrutural de cada um dos compostos a seguir:

- a) *cis*-1-bromo-3-clorociclohexano
- b) 3-ciclopentil-3-etilhexano

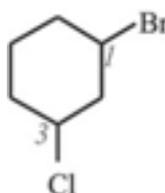
Resposta:

- a) *cis*-1-bromo-3-clorociclohexano

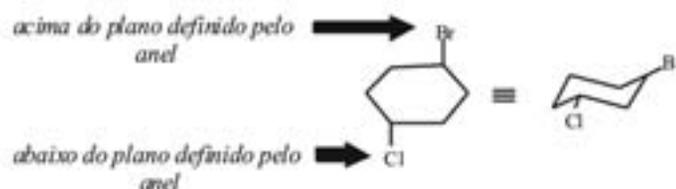
I - Primeiro deve-se identificar o alcano ou cicloalcano:



II - Agora você deve localizar os substituintes com base na sua numeração:



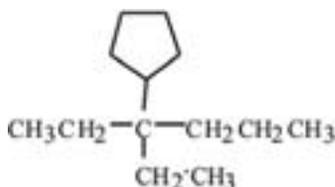
III - Como é indicada a relação estereoisomérica entre os substituintes:



- b) 3-ciclopentil-3-etilhexano

I - Seguindo a mesma seqüência do exemplo anterior, temos:
Alcano: hexano

Substituintes: 3-etil e 3-ciclopentil



2. Quais dos seguintes compostos você esperaria que tivesse maior ponto de ebulição? Por que?

- a) hexano ou pentano
b) butano ou isopropano

Resposta: Neste caso, você deve raciocinar em termos da intensidade da interação de van der Waals.

- a) hexano x pentano ✓

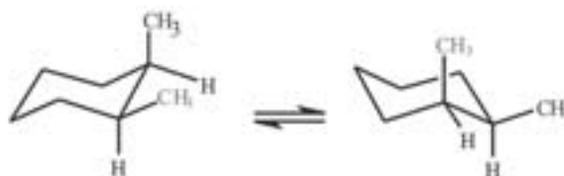
Maior cadeia carbônica

- b) butano ✓ x isopropano

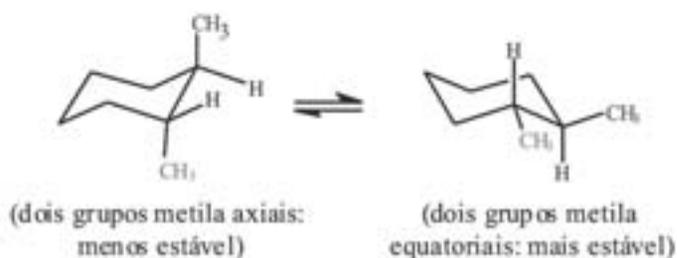
Ausência de ramificações

3. Desenhe os possíveis conformêros para o *cis*- e *trans*-1,2- dimetilcicloexano e indique qual é o mais estável de cada.

Resposta:



cis-1,2-dimetilcicloexano
(duas conformações equivalentes)



(dois grupos metila axiais:
menos estável)

(dois grupos metila
equatoriais: mais estável)

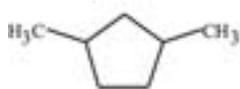
trans-1,2-dimetilcicloexano

3. Sem consultar tabelas, qual dos seguintes compostos apresenta maior ponto de ebulição? Por que?

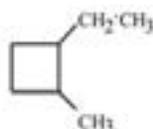
- a) Ciclopropano ou propano
b) 2,3,5-trimetilexano ou octano

4. Qual dos seguintes compostos é mais estável: *cis*- ou *trans*-1,3-dimetilcicloexano? Por que?

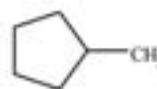
5. Qual(is) do(s) seguinte(s) cicloalcano(s) apresenta(m) isomeria *cis-trans*? Para aquele(s) que possui(em) isomeria, desenhe a estrutura de cada isômero.



(a)



(b)



(c)

PRÓXIMA AULA

Na próxima unidade você aprenderá a observar as moléculas de uma nova maneira. Considerando o *arranjo tridimensional* você poderá ver que mudanças aparentemente pequenas na estrutura de uma molécula podem trazer alterações significativas em muitos compostos orgânicos.



REFERÊNCIAS

SOLOMONS, T. W. G. e Fryhle, C. B. **Química Orgânica** 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. v. 1. 6 ed. São Paulo: Thompson, 2005.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. v. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.