

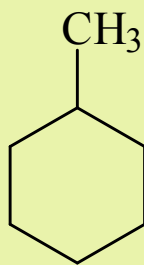
Cicloalcanos

Capítulo 4

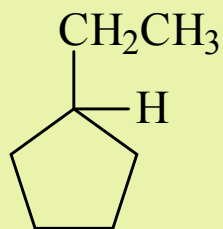
Cicloalcanos C_nH_{2n}

Tabela. Propriedades físicas de alguns ciclolanos

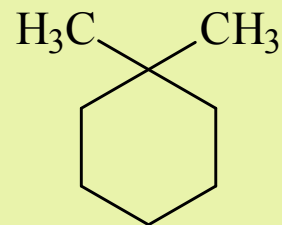
cicloalcano	Ponto de ebulição	Ponto de fusão	Densidade d^{20}
Ciclopropano	-32,7	-127,6	
Ciclobutano	12,5	-50	
Ciclopentano	49,3	-93	0,7457
Ciclo-hexano	80,7	6,6	0,7786
Ciclo-heptano	118,5	-12	0,8098
ciclooctano	150,0	14,3	0,8349



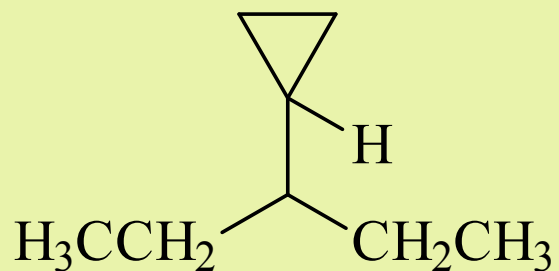
metilciclo-hexano



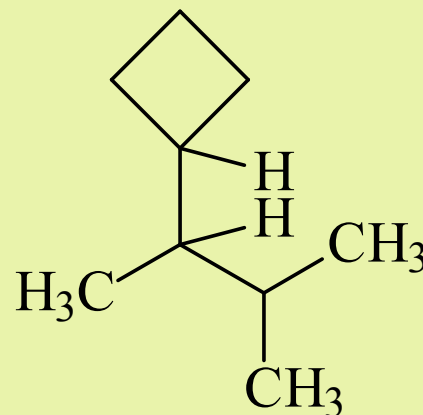
etilciclopentano



1,1-dimetilciclo-hexano



3-ciclopropilpentano



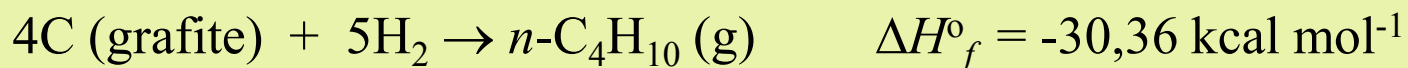
2-ciclobutil-3-metilbutano

Exercício 5.5 Usando figuras geométricas simples e estruturas de linha, represente os compostos seguintes. Compare suas estruturas com representações estruturais completas.

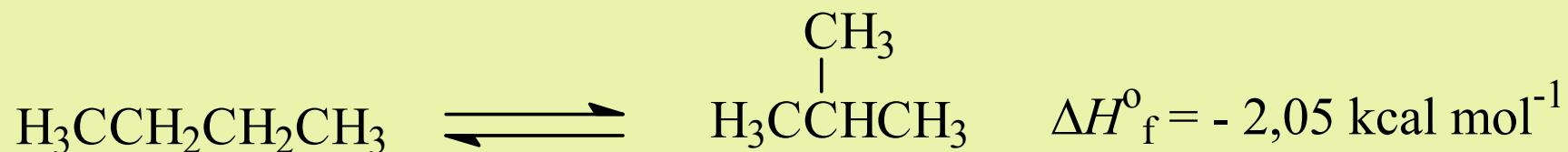
- (a) 1,1,3-trimetilcicloexano
- (b) 3-ciclopentilpentano
- (c) 1-cloro-4-clorometilcicloexano
- (d) 1,1,2,2-tetrametilciclopropano

Calor de formação

O calor de formação ΔH_f° de um composto é definido como a entalpia da reação de sua formação a partir dos elementos nos seus estados padrão para gerar o composto. O estado padrão de cada elemento é geralmente o estado mais estável daquele elemento a 25 °C e 1 atm de pressão. O estado padrão do carbono é considerado como sendo a grafite. Por definição, ΔH_f° para um elemento no seu estado padrão é zero. Assim o calor padrão de formação do butano é -30,36 kcal mol⁻¹, e o do 2-metilpropano é -32,41 kcal mol⁻¹.



A partir desses dados é possível calcular a calor envolvido no seguinte equilíbrio:



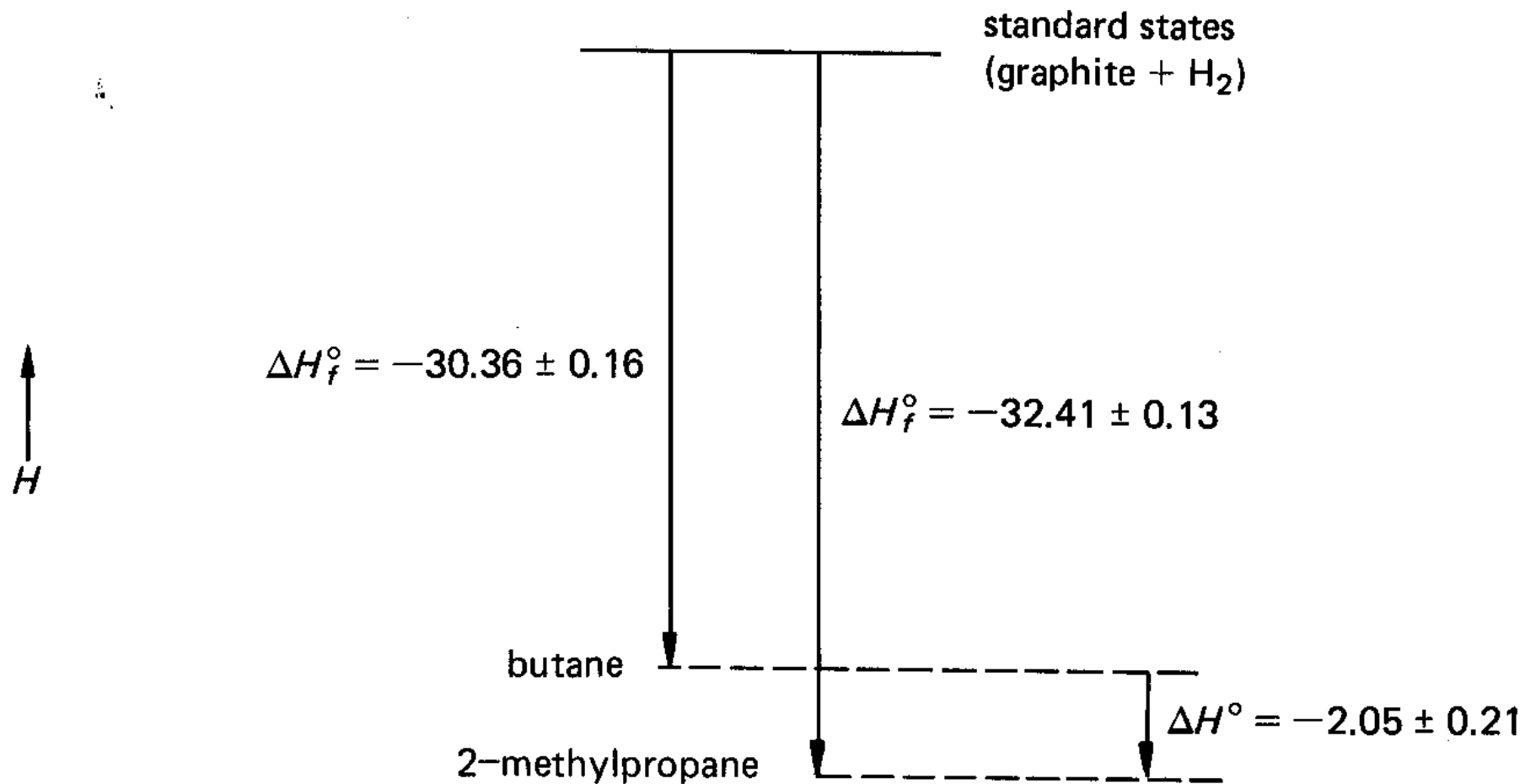


Figura 5.13. Os calores de formação do butano e 2-metilpropano, ilustrando o uso de valores de calores de formação e de entalpia para uma reação.

Tabela 5.14. Alguns calores de formação.

Composto	Calor de formação a 25 °C ΔH_f° , kcal mol ⁻¹
CH ₄	- 17,9
CH ₃ CH ₃	- 20,2
CH ₃ CH ₂ CH ₃	- 24,8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 30,4
(CH ₃) ₃ CH	- 32,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 35,1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	- 36,9
(CH ₃) ₄ C	- 40,3
CO	- 26,4
H ₂ O (g)	- 57,8
H ₂ O (l)	- 68,3
H ₂	0
O ₂	0
C (grafite)	0

diferenças

2,3

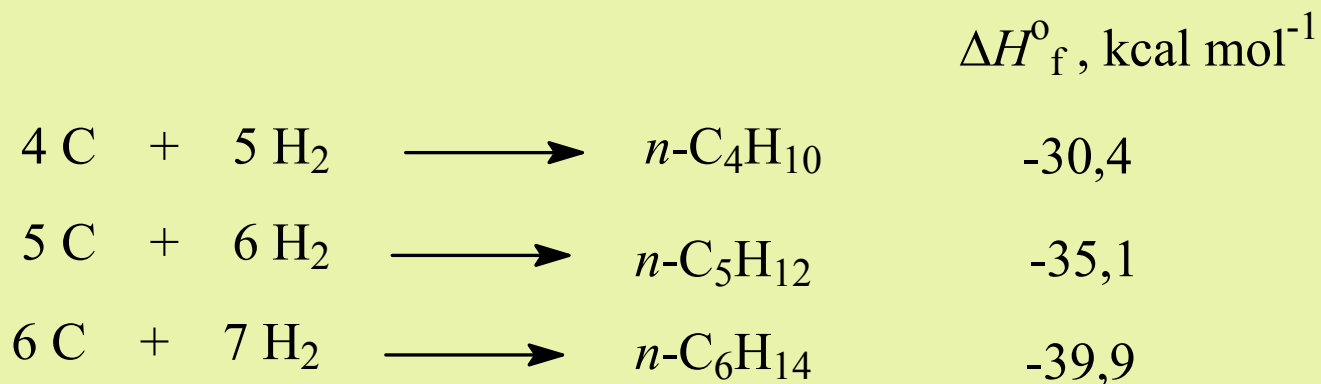
4,6

5,6

2,0

Cicloalcanos: Tensão Anelar

Tensão anelar é um efeito de energia que pode ser claramente visto nos calores de formação dos cicloalcanos. Nos alcanos cada grupo CH_2 contribui com cerca de -5 kcal mol^{-1} para o ΔH_f° de uma molécula. Isto é, cada grupo CH_2 adicionado a uma cadeia de um alcano aumenta 5 kcal mol^{-1} em seu calor de formação.



Uma vez que cicloalcanos possuem fórmula empírica $(\text{CH}_2)_n$, pode-se obter o ΔH_f° para cada grupo CH_2 simplesmente dividindo o ΔH_f° para cada molécula por n . Examinando a Tabela 5.5 seguinte, ela mostra que a maioria destes cicloalcanos possui valores negativos menores de $\Delta H_f^\circ/n$ do que o valor médio do alcano de cerca de -5 kcal mol^{-1} . Isto é, alguns cicloalcanos possuem um maior conteúdo de energia por grupo CH_2 do que um típico alcano acíclico. ***Este excesso de energia é chamado de tensão anelar.*** O excesso de energia total de um cicloalcano é simplesmente o excesso de energia por CH_2 multiplicado pelo número de grupos CH_2 de um alcano particular.

Tabela 5.5. ΔH_f° de cicloalcanos, $(\text{CH}_2)_n$

<i>n</i>	cicloalcano	ΔH_f° kcal mol ⁻¹	$\Delta H_f^\circ/n$ kcal mol ⁻¹ por grupo CH ₂	Tensão anelar total, kcal mol ⁻¹
2	Etileno	+ 12,5	+ 6,2	22
3	Ciclopropano	+ 12,7	+ 4,2	27
4	Ciclobutano	+ 6,8	+ 1,7	26
5	Ciclopentano	-18,4	- 3,7	6
6	Ciclo-hexano	- 29,5	-4,9	(0)
7	Ciclo-heptano	- 28,2	- 4,0	6
8	Ciclooctano	- 29,7	- 3,7	10
9	Ciclononano	- 31,7	- 3,5	13
10	ciclododecano	- 36,9	- 3,7	12
11	cicloundecano	- 42,9	- 3,9	11
12	ciclododecano	- 55,0	- 4,6	4
13	Ciclotridecano	- 58,9	- 4,5	5
14	ciclotetradecano	- 66,9	- 4,8	2

Tensão anelar para o cicloexano:

$\Delta H_f^\circ = -29,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ / n = -29,5/6 = -4,92 \text{ kcal mol}^{-1}$ este valor é semelhante aos valores por grupo CH_2 para alcanos acíclicos, e portanto o cicloexano é considerado livre de tensão.

Tensão anelar para o ciclopentano:

$$5 \times (-4,92 \text{ kcal mol}^{-1}) = -24,6$$

$$\text{portanto, ciclopentano} = (-18,4) - (-24,6) = +6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ou seja, o ciclopentano é 6 kcal mol^{-1} menos estável do que seria se cada grupo CH_2 estivesse sobre um hipotético estado livre de tensão.

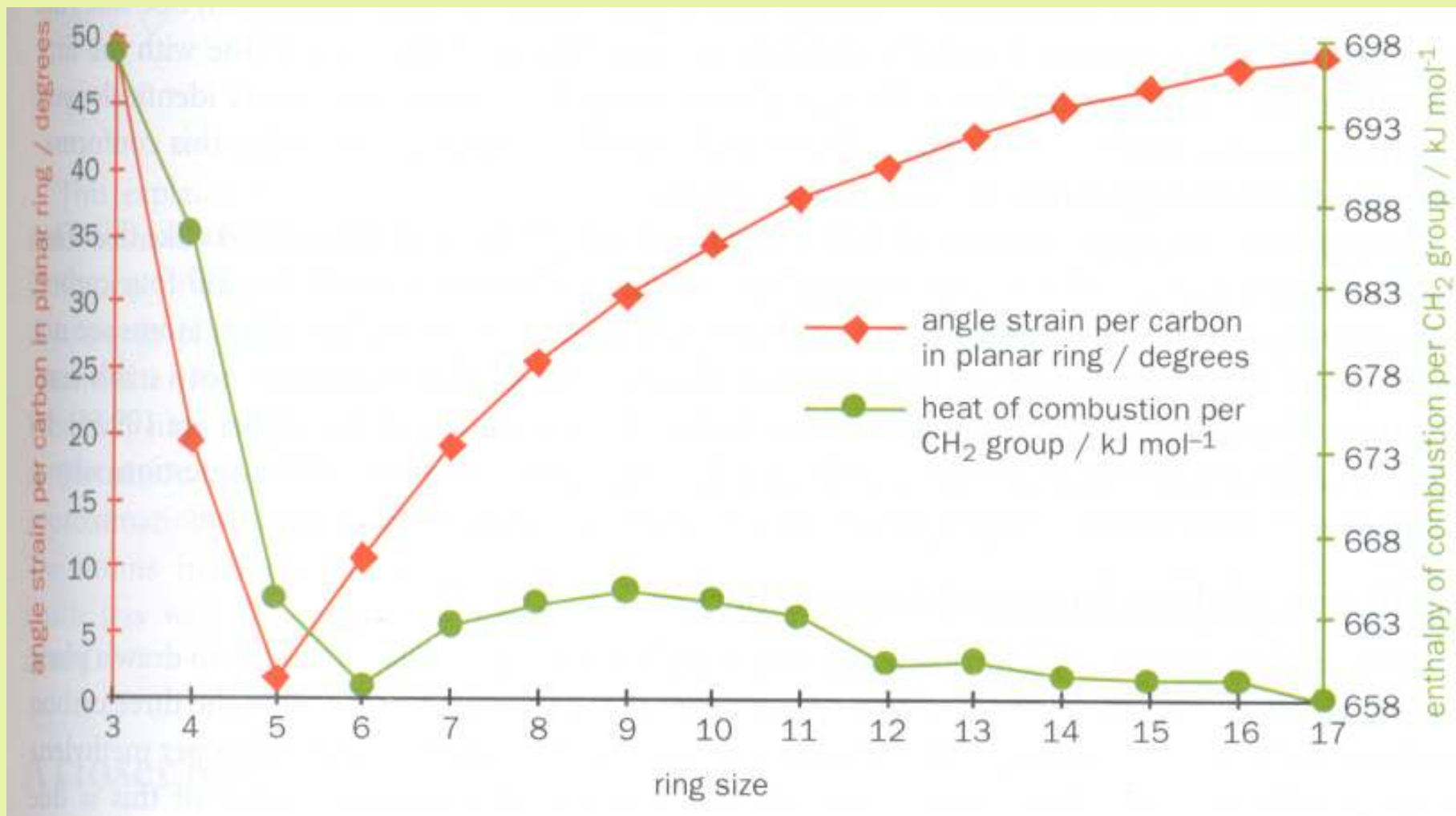
Tensão anelar para o ciclopropano

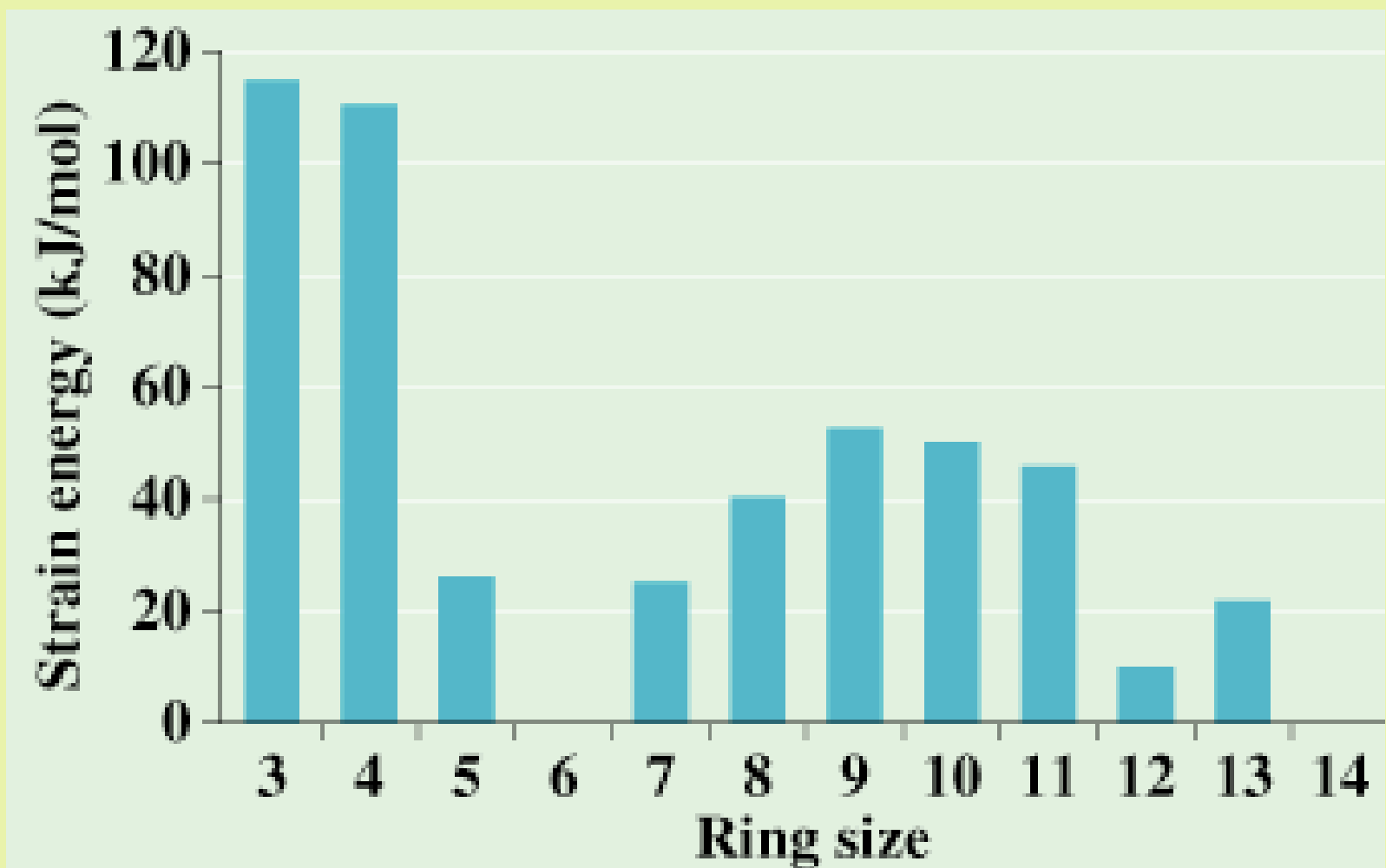
$$3 \times (-4,92) = -14,76$$

$$\text{Portanto, ciclopropano} = (+12,7) - (-14,76) = +27,46 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ou seja, o ciclopropano é 27 kcal mol^{-1} menos estável do que seria se cada grupo CH_2 estivesse sobre um hipotético estado livre de tensão.

O mesmo cálculo pode ser estendido para os demais cicloalcanos conforme é mostrado na Tabela 5.5.





Cicloexano mostra essencialmente nenhuma tensão anelar: seus grupos CH_2 possuem o mesmo ΔH°_f daqueles dos alcanos normais. Com a finalidade de comparar a tensão anelar de um particular cicloalcano, *ciclo-hexano é considerado livre de tensão; ele é o padrão para efeito de comparação.* Para o ciclo-hexano, $\Delta H^\circ_f = -29,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta H^\circ_f / n = -29,6/6 = -4,92 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor é tomado com ΔH°_f livre de tensão por grupo CH_2 de um sistema ciclico. Por exemplo, ΔH°_f para um hipotético ciclopentano sem tensão seria $5 \times -4,92 \text{ kcal mol}^{-1} = -24,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Portanto, a energia de tensão para o ciclopentano = $(-18,4) - (-24,6) = +6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Em outras palavras, o ciclopentano é cerca de 6 kcal mol^{-1} menos estável do seria se cada grupo CH_2 estivesse em algum estado hipotético livre de tensão.

$$\text{Tensão total ciclopropano} = +12,7 - (-3 \times 4,9) = 27,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\text{Tensão total ciclobutano} = +6,8 - (-4 \times 4,9) = 26,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\text{Tensão total ciclopentano} = -18,4 - (-5 \times 4,9) = 6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\text{Tensão total ciclo-hexano} = 0$$

Exercício 5.8 Usando dados da Tabela anterior, verifique que a energia de tensão total para o ciclooctano é 10 kcal mol^{-1} .

A Natureza da Tensão Anelar

Anéis maiores do que 3 átomos não são planos.

Moléculas cíclicas podem assumir conformações não planares para minimizar a **tensão angular** (resultado do distanciamento do valor do ângulo do cicloalcano do valor do ângulo tetraédrico normal de $109,5^\circ$) e a tensão torsional através de um franzimento ou pregueamento (dobradura) do anel.

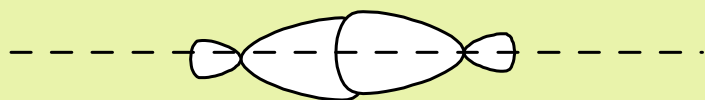
Anéis maiores possuem mais possibilidades conformacionais (são mais flexíveis) do que anéis menores e são mais difíceis de serem analisados.

Sumário: Tipos de Tensão

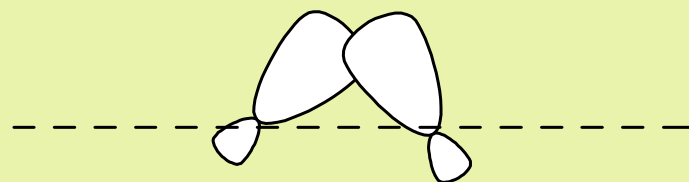
- **Tensão angular** – expansão ou compressão dos ângulos diferentes do tetraédrico
- **Tensão Torsional** - ligações eclipsadas das ligações dos átomos vizinhos
- **Tensão Estérica (ou espacial)** – interações repulsivas entre átomos próximos não diretamente ligados

A tensão anelar inerente para uma dada molécula resulta de três contribuições distintas: tensão de ligação, eclipse de pares adjacentes de ligações carbono-hidrogênio, ou interações não ligantes transanelar (colisão espacial de dois hidrogênios voltados para o interior do anel).

A ligação covalente é mais forte quando é formada pelo *overlap* de dois orbitais atômicos ao longo do eixo internuclear. A força da ligação é reduzida se o *overlap* dos orbitais constituintes não acontecer ao longo do eixo da ligação.



mais forte
overlap mais eficiente



menos forte
overlap menos eficiente



**good overlap
strong bond
(a)**

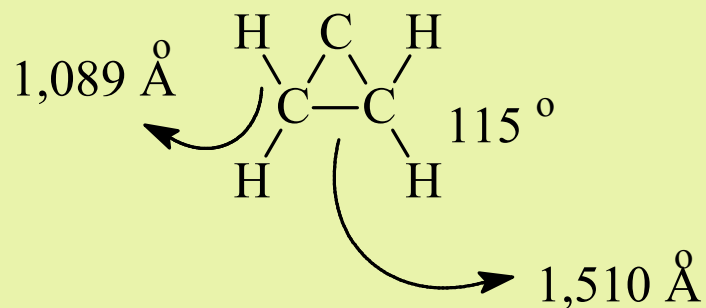


**poor overlap
weak bond
(b)**

Ciclopropano

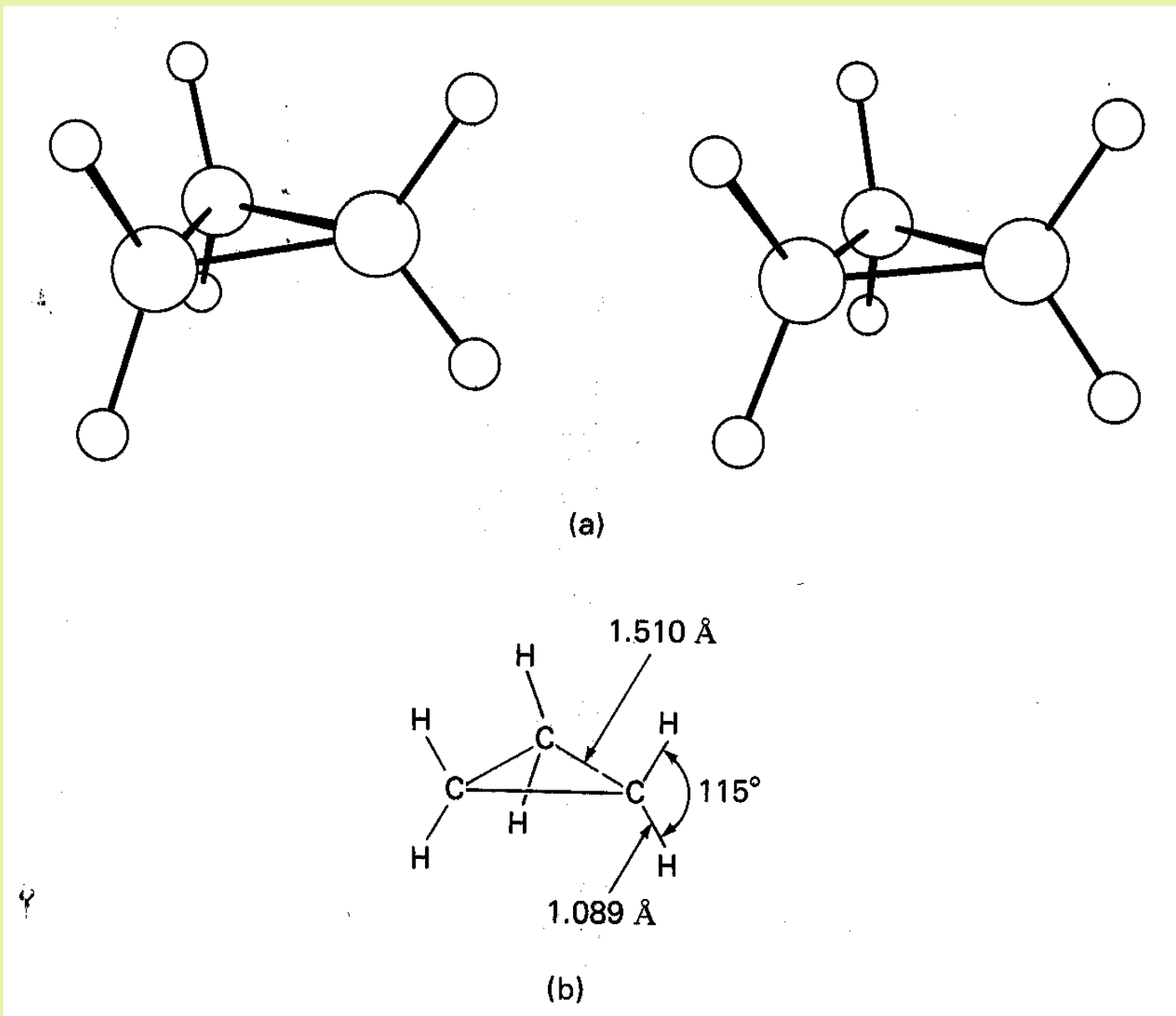
As ligações carbono-carbono no ciclopropano possuem maior caráter- p do que as ligações sp^3 normais. Como resultado, os orbitais formam ligações curvas. Conseqüentemente, as ligações carbono-carbono no ciclopropano são mais fracas do que aquelas dos alcanos normais. Para compensar o maior caráter- p das ligações carbono-carbono, um maior caráter- s é usado nas ligações carbono-hidrogênio do ciclopropano. Em decorrência, estas ligações são mais curtas e mais fortes do que as ligações carbono-hidrogênio de alquilas, e o ângulo é maior do que o tetraédrico. Outro fato que contribui para a tensão anelar do ciclopropano, é o eclipse entre as ligações carbono-hidrogênio. E muito importante é o ângulo das ligações C-C: 60° é uma diferença enorme em relação ângulo tetraédrico de uma ligação sp^3 . Já a diferença com orbitais p é menor, uma vez o ângulo entre orbitais p é de 90° .

Disso decorre o maior caráter p .

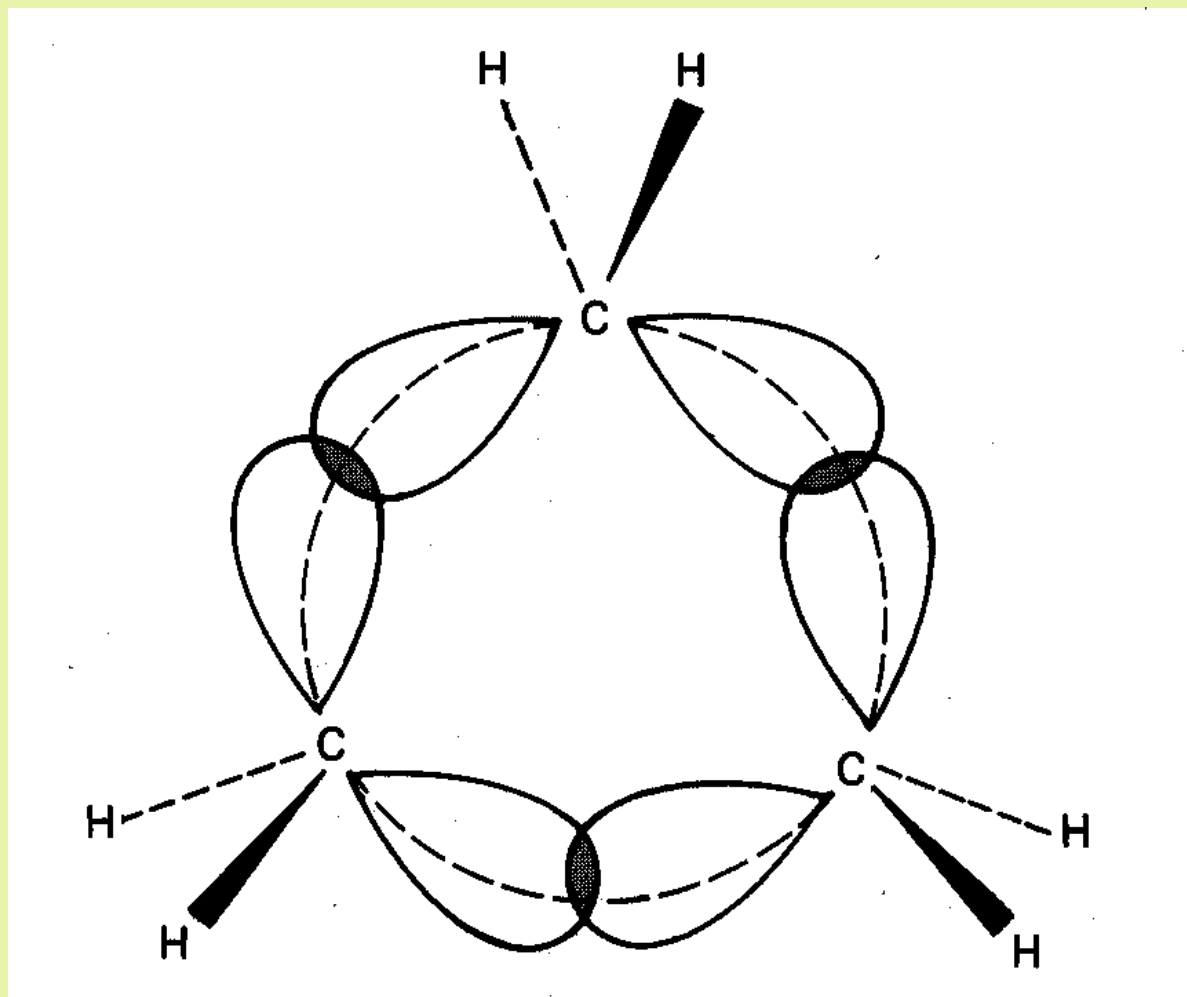


Ligação C-C mais curta ($1,51 \times 1,54 \text{Å}$)

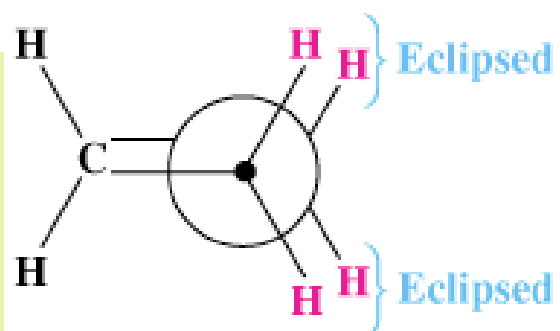
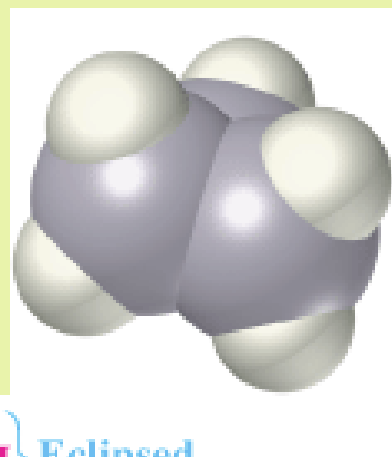
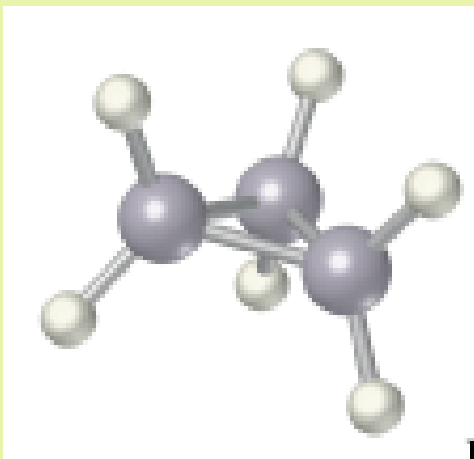
Ligação C-H mais curta ($1,089 \times 1,095 \text{Å}$)



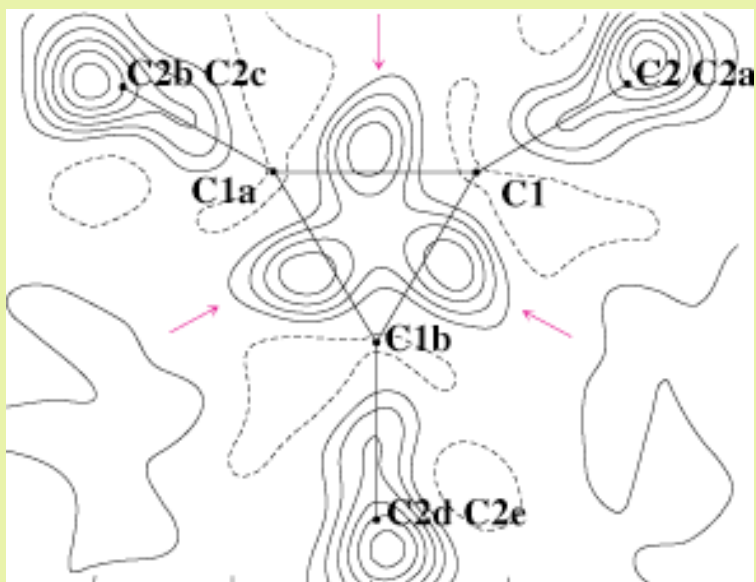
Ciclopropano: (a) representação espacial; (b) estrutura geométrica



Estrutura orbital do anel ciclopropano mostrando a tensão da ligação curva.



Tensão torsional: interação entre H eclipsados

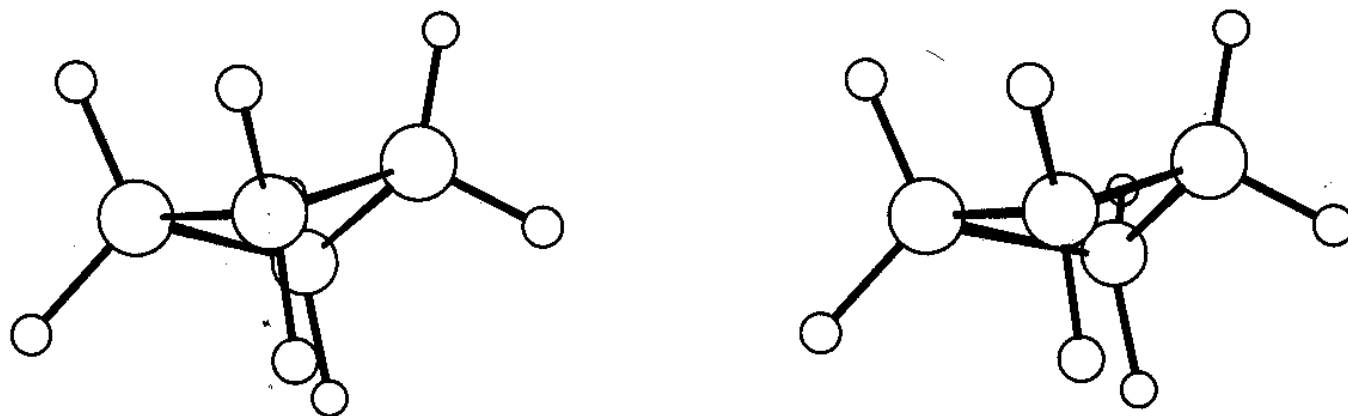


A densidade eletrônica entre C-C é deslocada para fora do eixo dessa ligação. McMurry

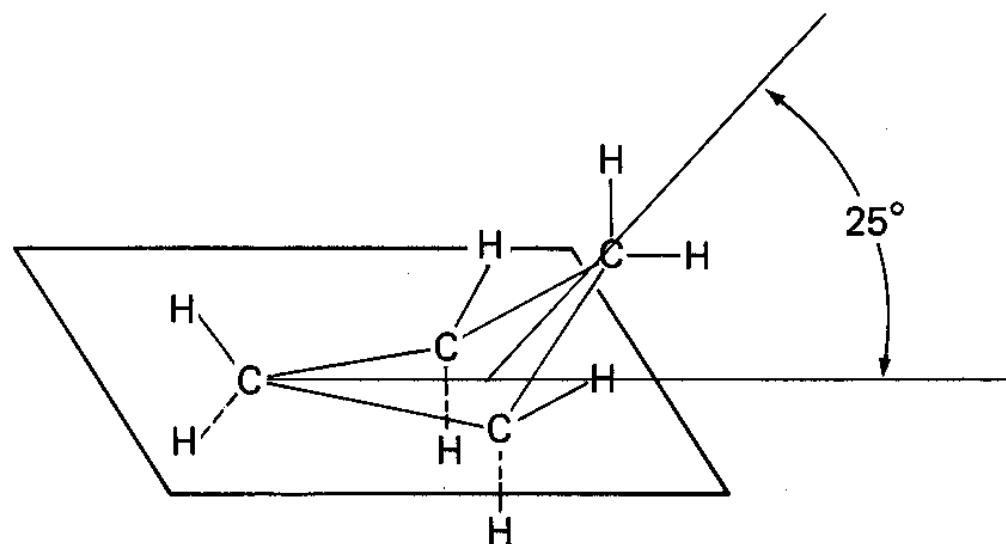
Ciclobutano

No ciclobutano os ângulos de 90° não são tão pequenos como no ciclopropano. As ligações não são tão curvas, e portanto, possuem menos tensão anelar. Contudo, quatro ligações tensionadas em lugar de três, e existem oito pares de hidrogênios eclipsados no lugar de seis. Também o eclipse no ciclobutano plano seria mais importante do que no ciclopropano, pois os hidrogênios estão mais próximos. Como resultado, a tensão anelar total nestes dois compostos é mais ou menos a mesma.

Contudo, o ciclobutano, ao contrário do ciclopropano, existe na forma não plana numa conformação tipo envelope, tendo um dos grupos CH_2 num ângulo de 25° em relação aos outros que estão num plano. O ângulo curvo aumenta a tensão angular, mas diminui a tensão torsional (decorrente de interações eclipsadas).

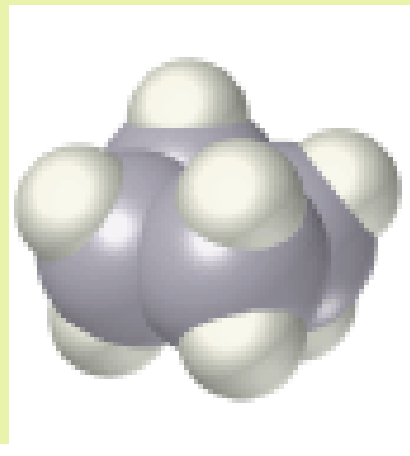
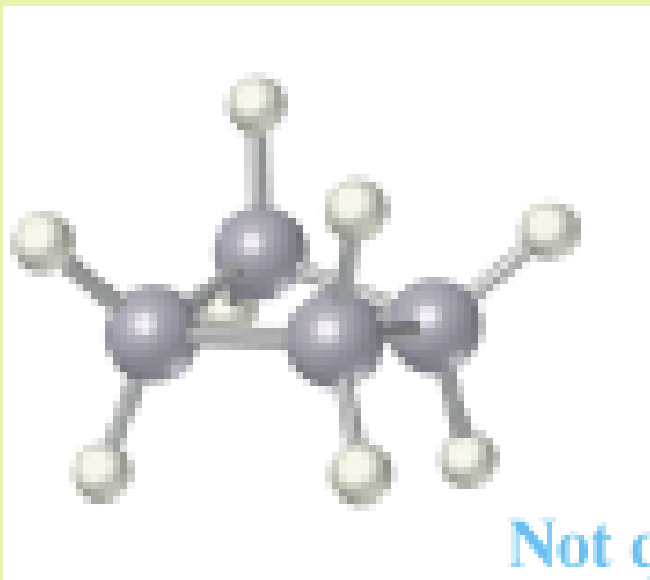


(a)

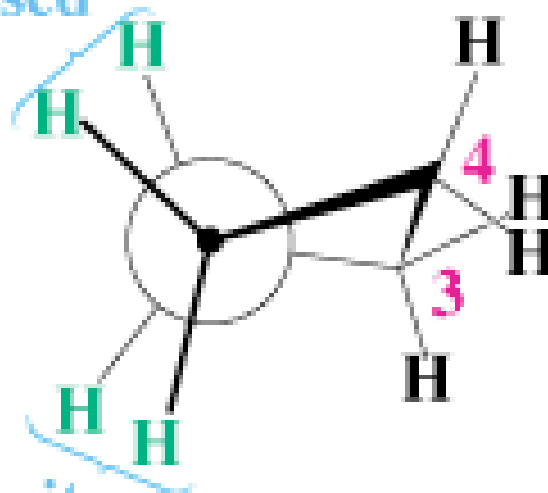


(b)

Ciclobutano curvo: (a) representação espacial; (b) Ilustrando o ângulo curvo.



Not quite eclipsed



Not quite eclipsed

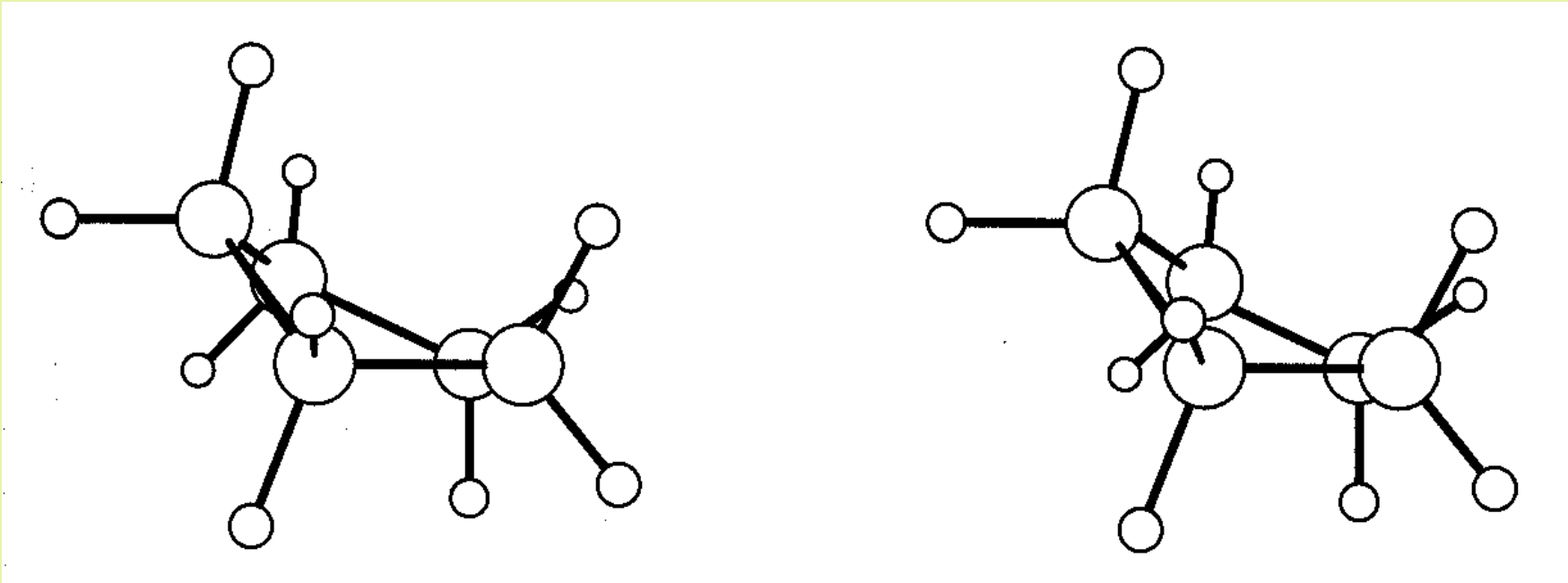
ciclobutano

McMurry

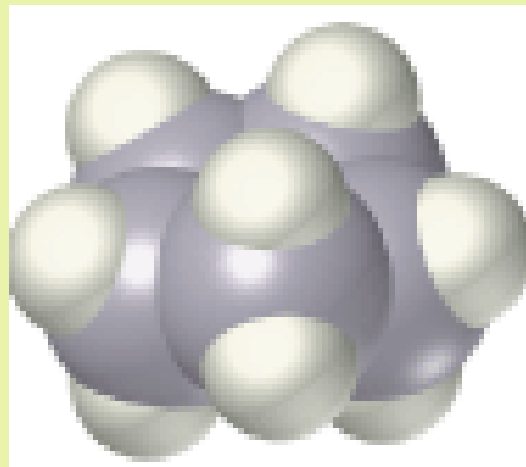
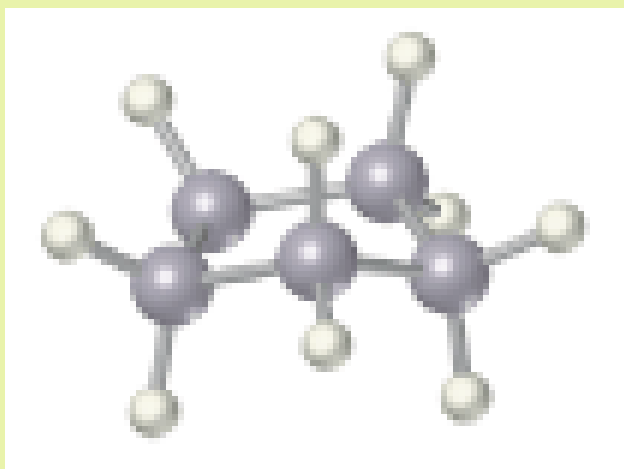
Ciclopentano

Uma estrutura de anel pentagonal plano para o ciclopentano teria ângulos C-C-C de 108° , um valor tão próximo do ângulo tetraédrico normal de $109,5^\circ$ que nenhuma tensão importante seria esperado. Contudo, todos os hidrogênios seriam totalmente eclipsados em tal estrutura e ela teria cerca de 10 kcal mol^{-1} de energia de tensão.

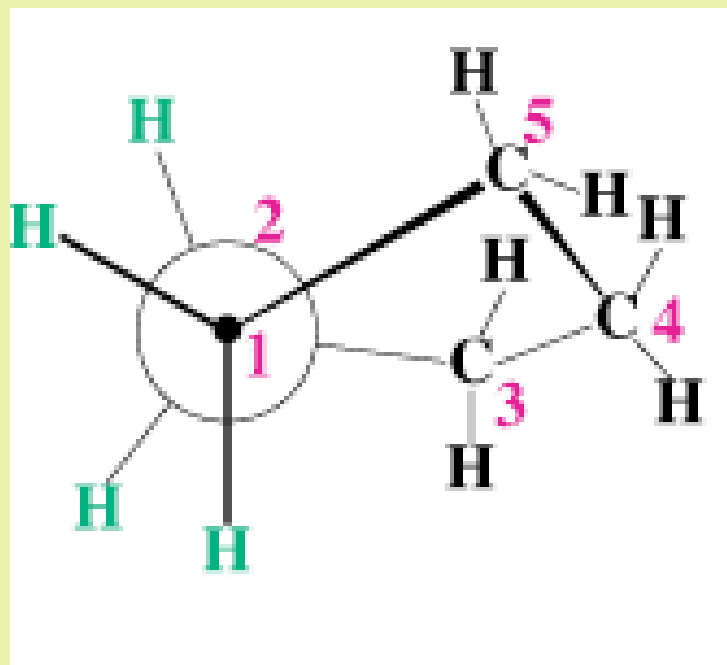
A molécula encontra-se mais confortavelmente numa estrutura torcida em relação á estrutura plana. A estrutura real tem a forma de um envelope. O grupo metileno fora do plano dos demais está numa forma dispersa (estrelada) em relação aos seus vizinhos.



Estrutura espacial do ciclopentano

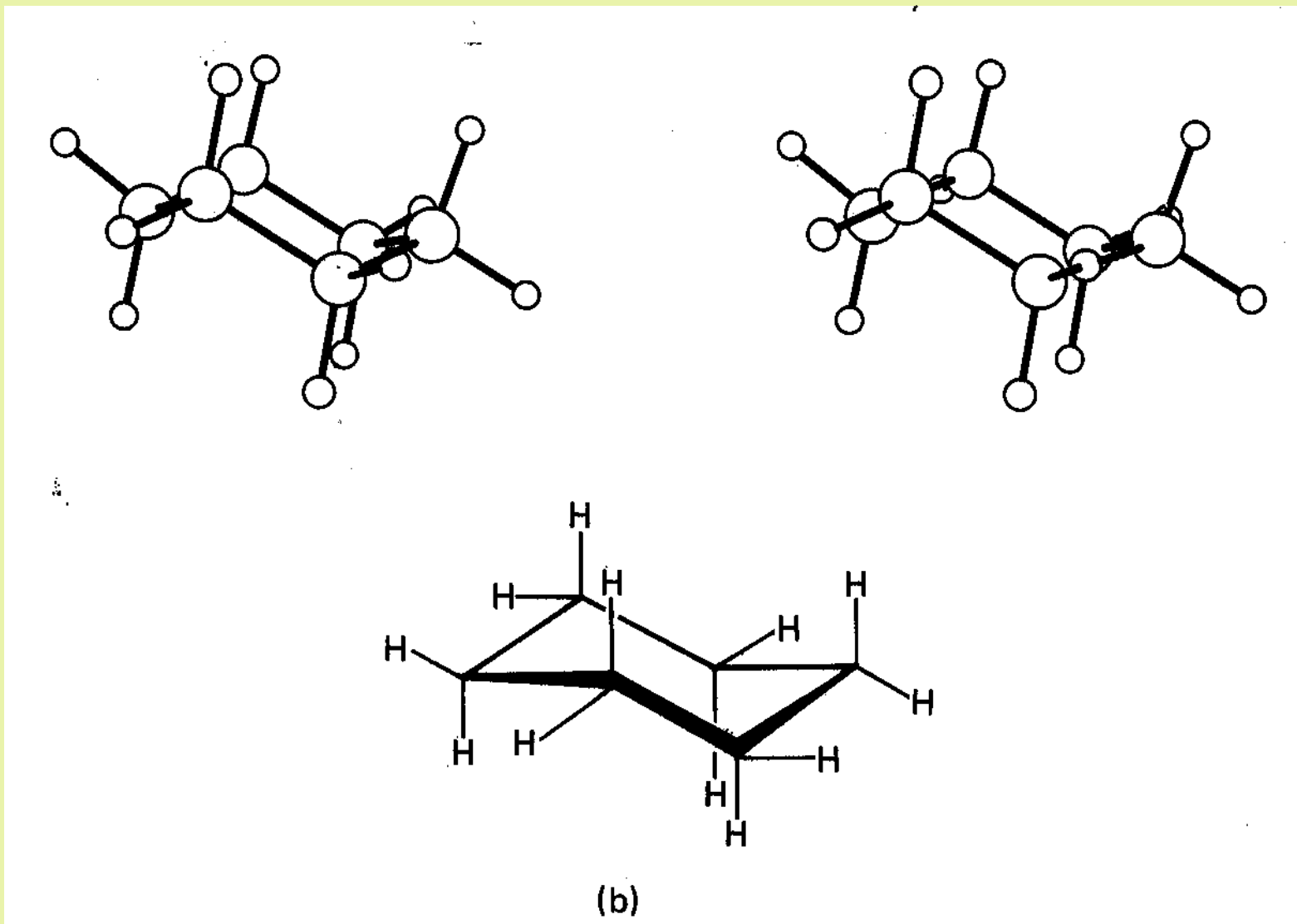


ciclopentano

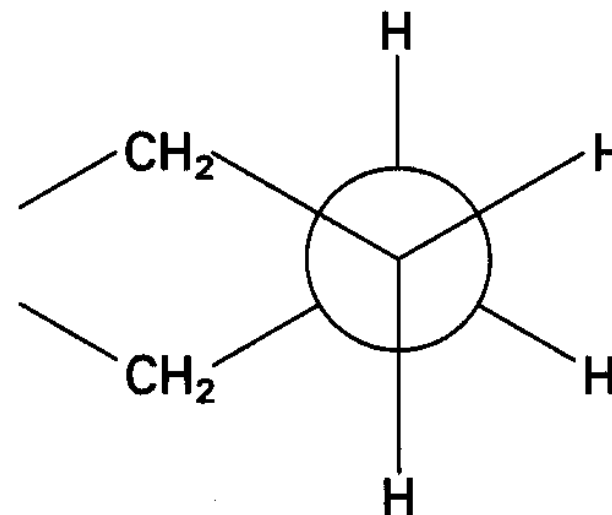
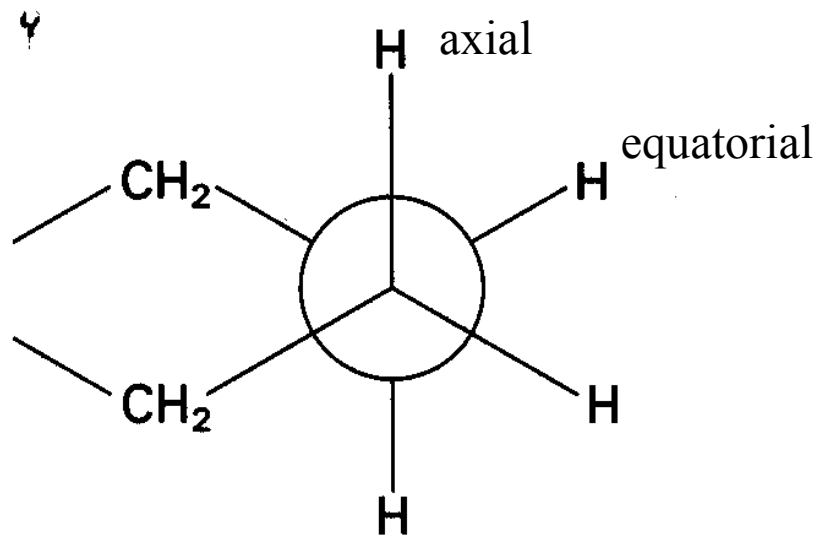


Ciclo-hexano (Cicloexano)

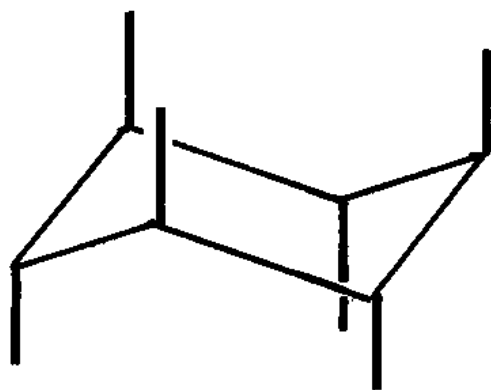
O ciclo-hexano é o mais importante dos carbociclos: sua unidade estrutural é largamente encontrada nos compostos de origem natural. Sua importância é decorrente do fato de que ele pode adotar uma conformação que é essencialmente livre de tensão. Esta estrutura é conhecida como conformação cadeira. Nesta estrutura os ângulos de ligação são todos próximos do tetraédrico, e todos os pares de hidrogênios são completamente dispersos com respeito um em relação aos outros. O ciclo-hexano não possui nem tensão angular e nem tensão de hidrogênios eclipsados (tensão torsional).



Conformação cadeira do cicloexano: (a) representação espacial; (b) representação em perspectiva convencional.



Projeções de Newman das ligações carbono-carbono do cicloexano.

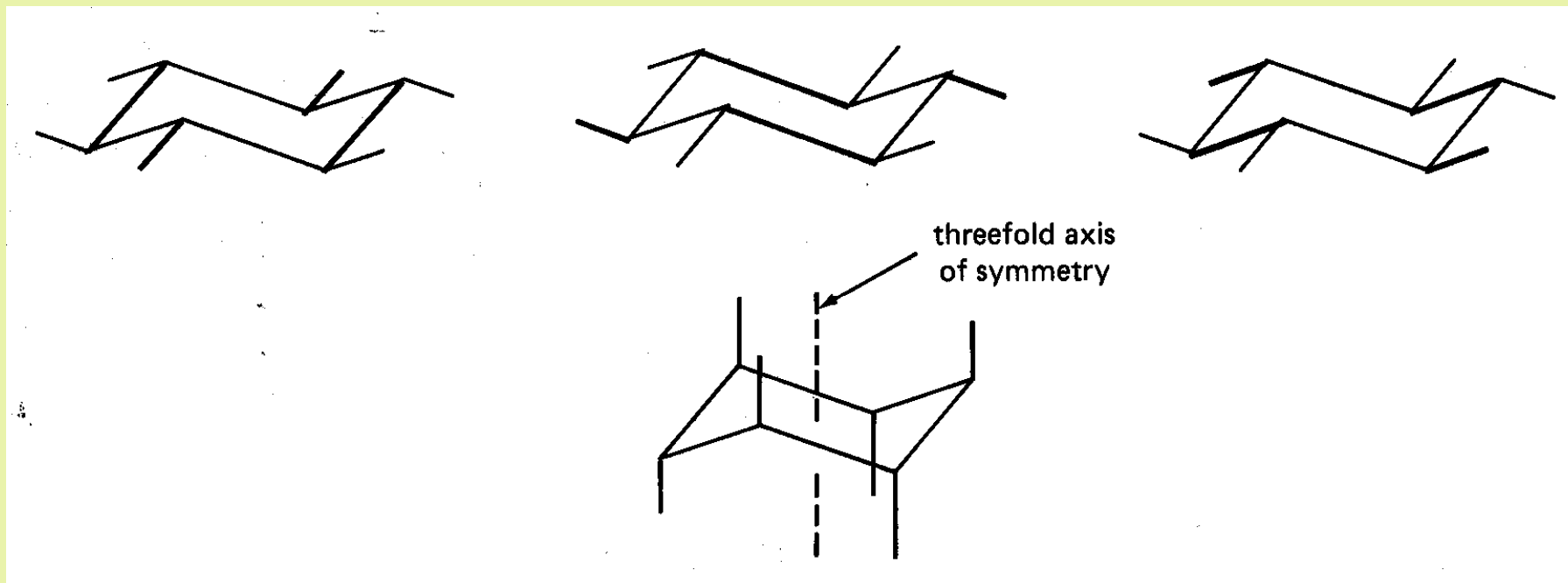


axial

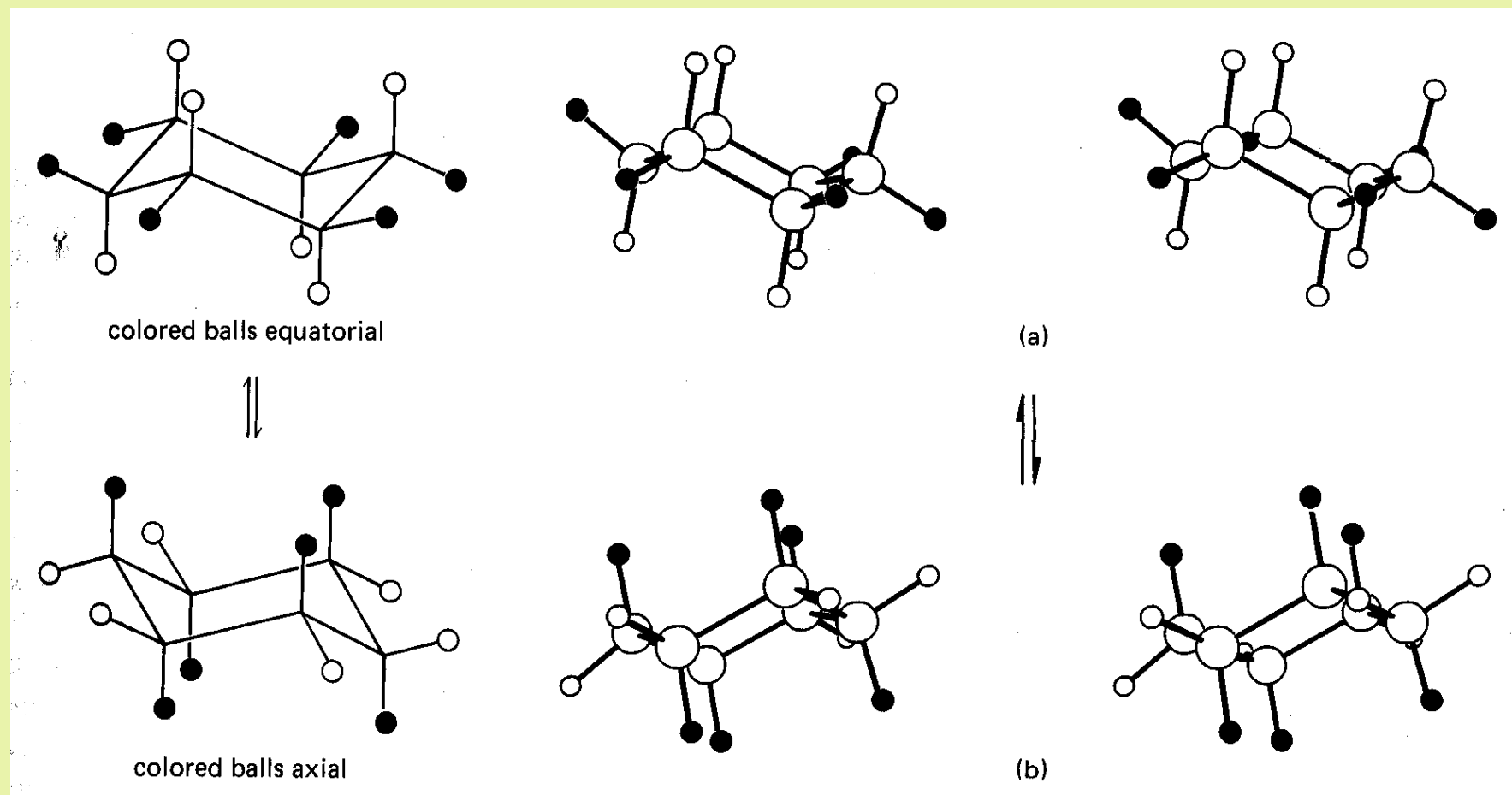


equatorial

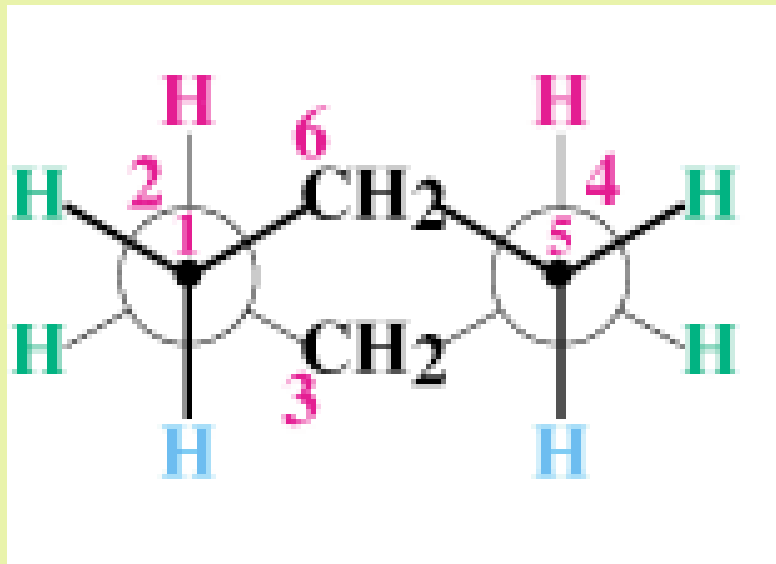
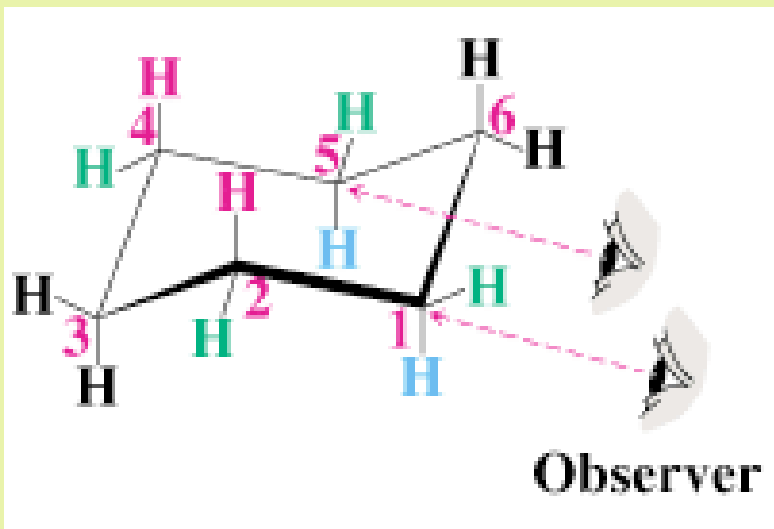
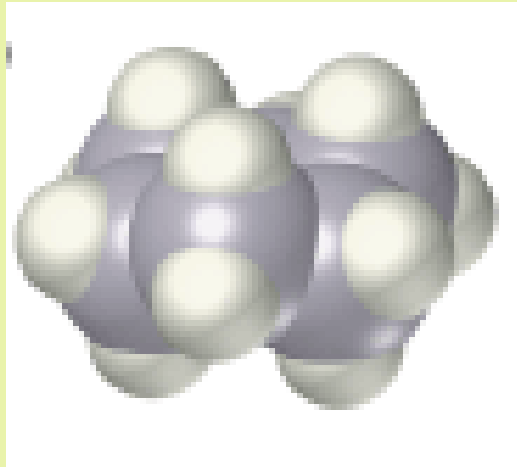
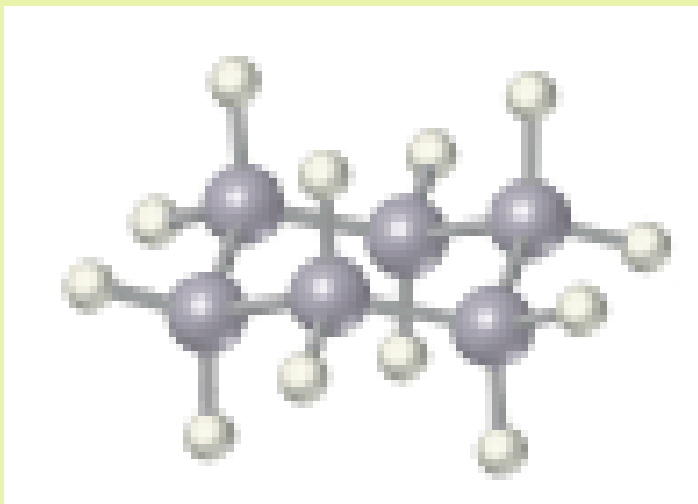
Ligações do cicloexano



Construção de conformações cadeira.

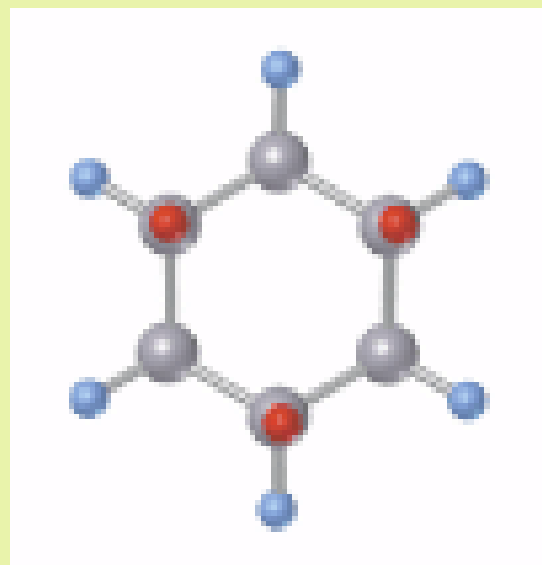
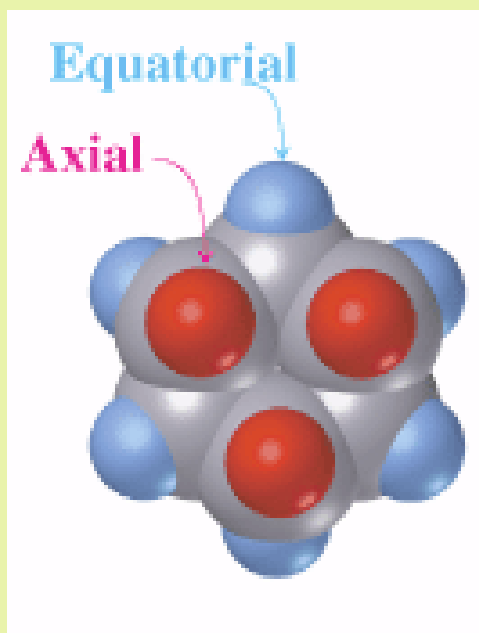
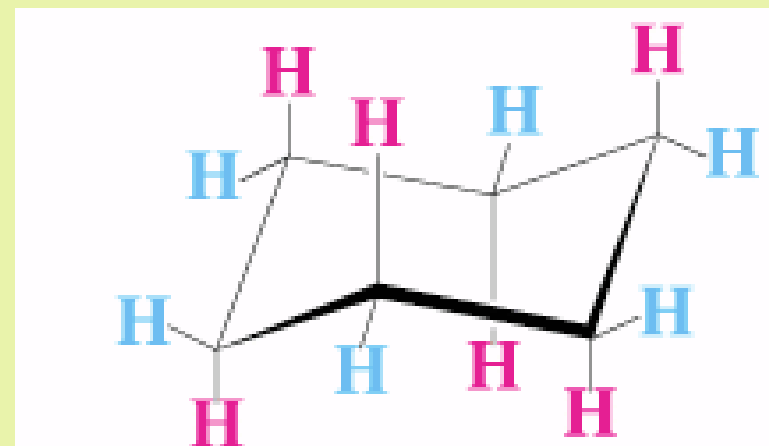
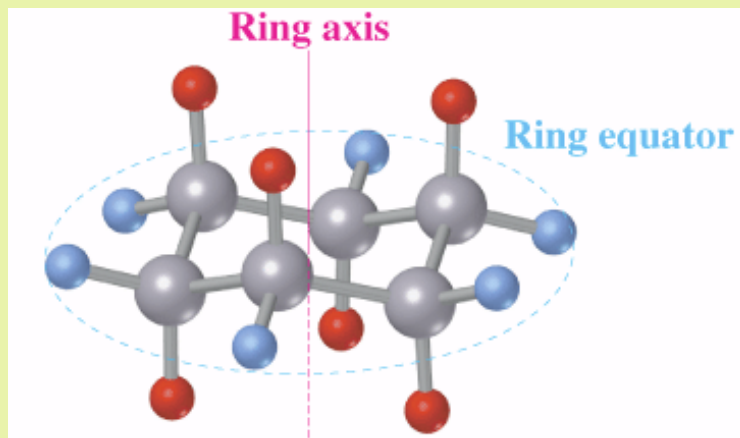


Duas conformações cadeira: (a) bolas colorida, equatorial; (b) bolas coloridas, axial. Esquerda: projeção normal; centro espacial.

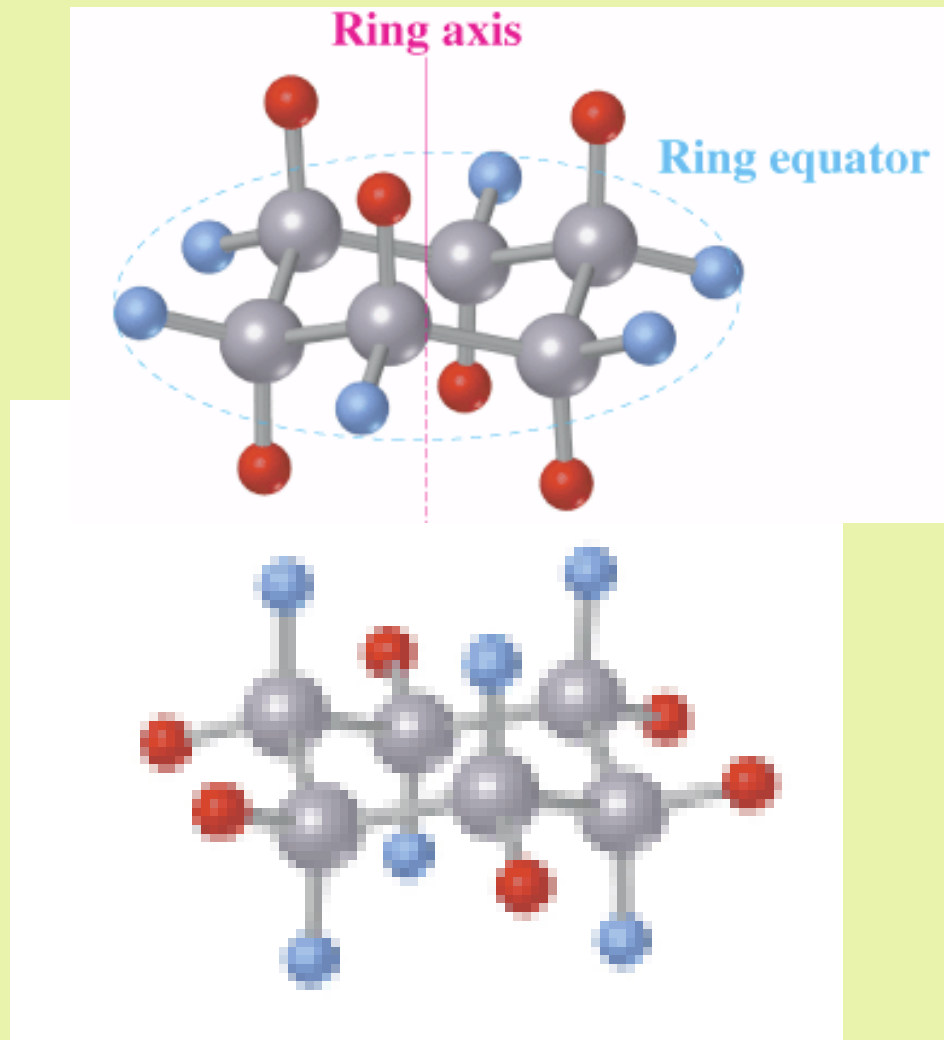
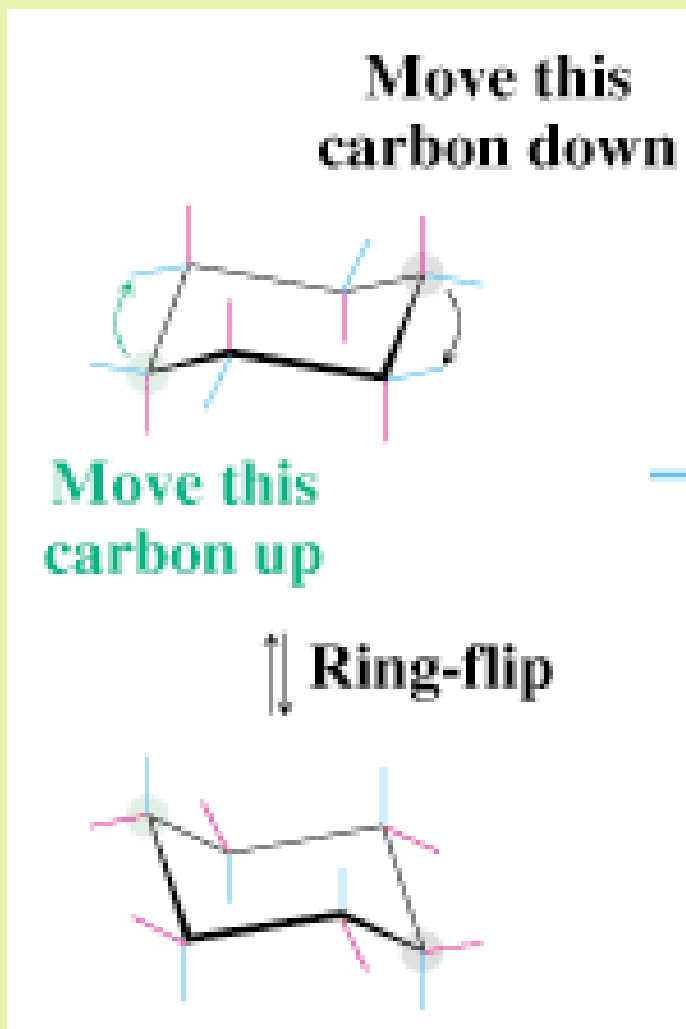


cicloexano

A conformação cadeira possui dois tipos distintos de hidrogênios. Estes hidrogênios diferentes correspondem a dois grupos de ligações exocíclicas, a *ligação axial e a equatorial*.

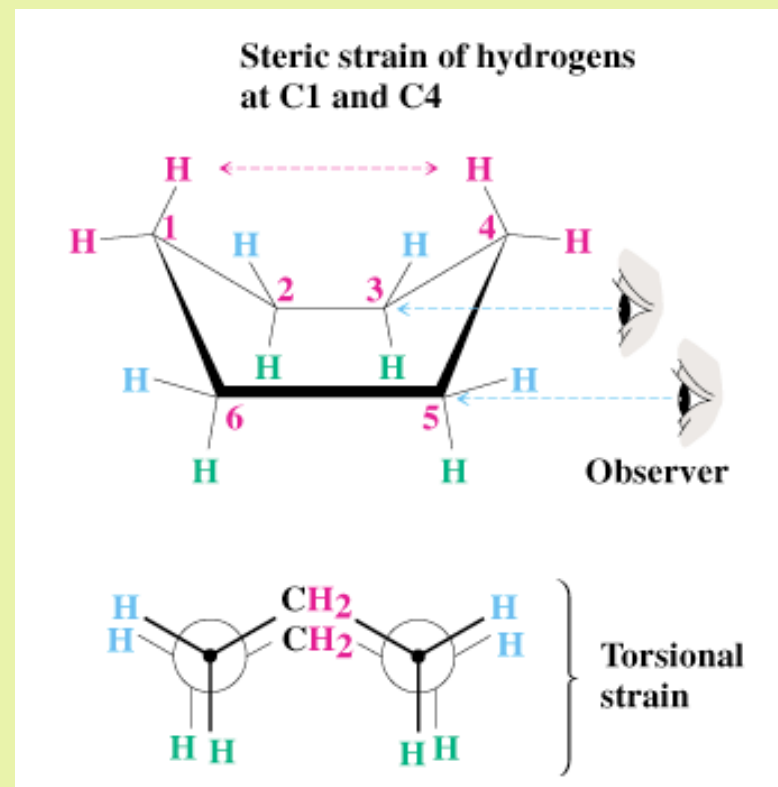


O ciclo-hexano possui uma estrutura dinâmica. Uma rotação sincronizada em torno das ligações carbono-carbono muda uma conformação cadeira em outra conformação cadeira. Esta interconversão envolve um uma barreira de energia de $10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

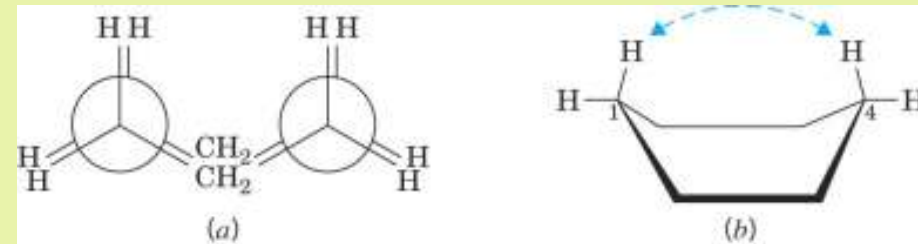
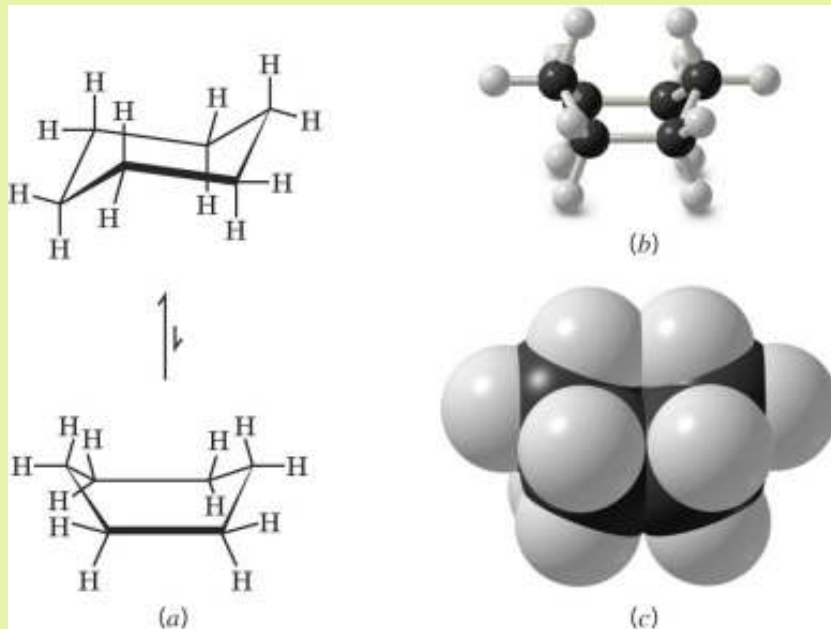


Cicloexano Barco

- Ciclohexano pode também estar numa **conformação barco**
- Menos estável do que o cicloexano cadeira devido a tensões estéricas e torsional
- C-2, 3, 5, 6 estão em um mesmo plano
- H em C-1 e C-4 se aproximam muito entre si para produzir considerável tensão estérica
- Quatro H-pares no C- 2, 3, 5, 6 produzem tensão torsional
- ~29 kJ/mol (7.0 kcal/mol) menos estável do que a cadeira



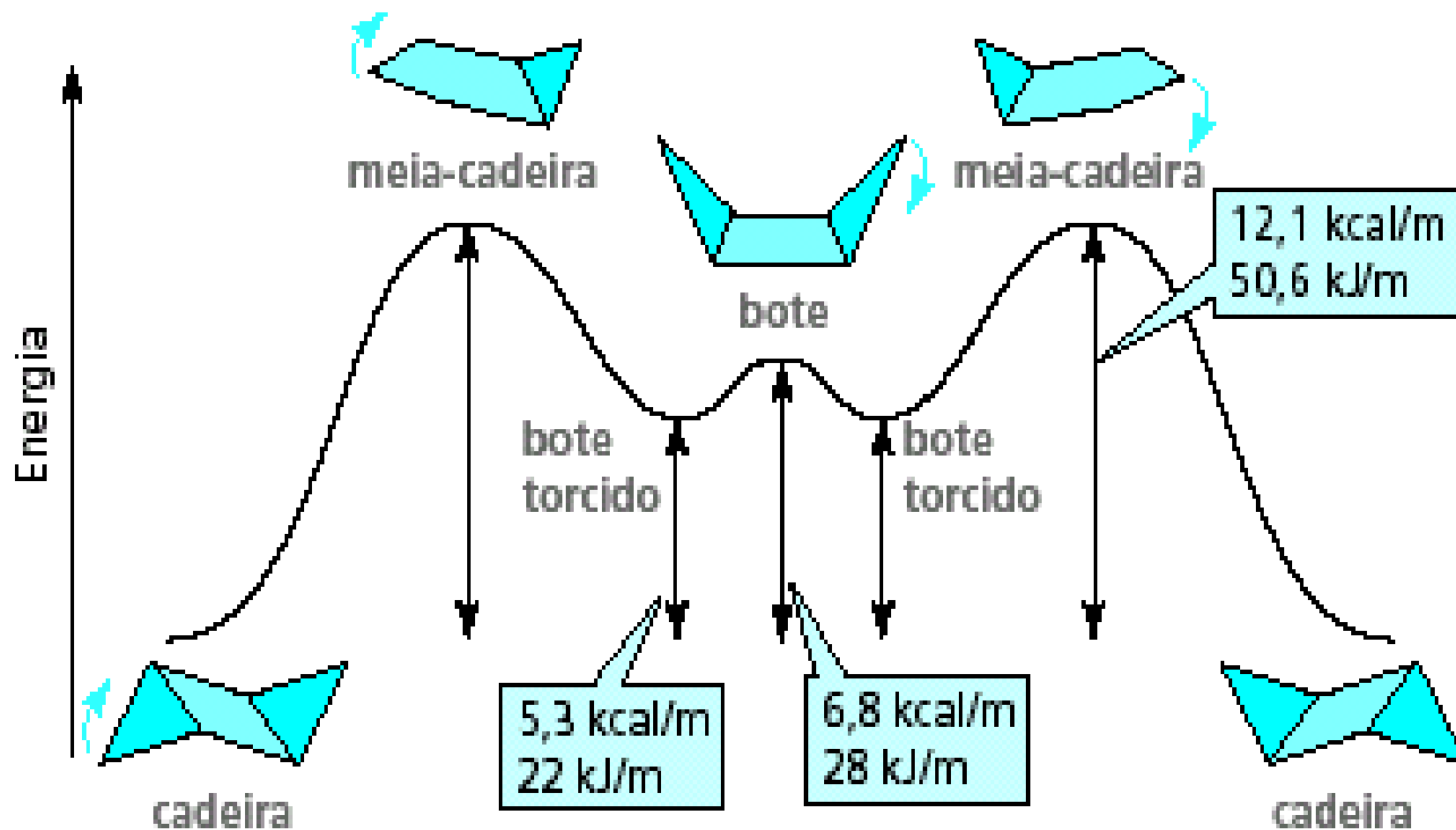
- A conformação barco (ou bote) é menos estável devido às interações dos Hs mastros de bandeiras e tensão torsional ao longo da base do barco.



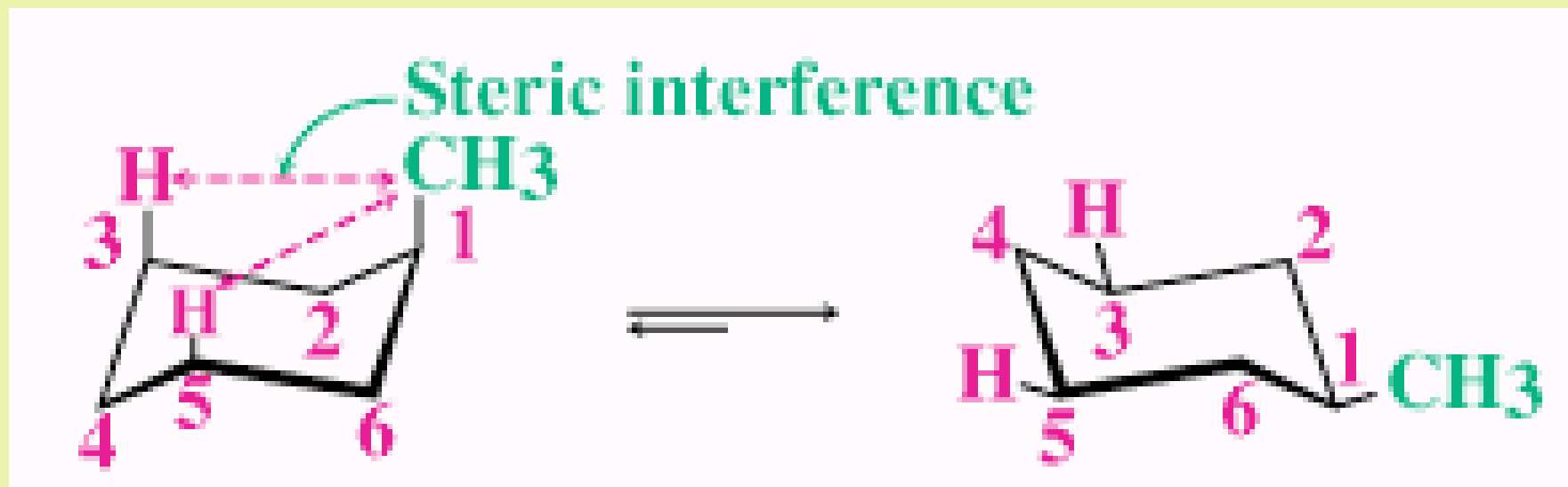
- A conformação torsida (twist) is intermediate in stability between the boat and chair conformations



As conformações do ciclo-hexano e suas energias



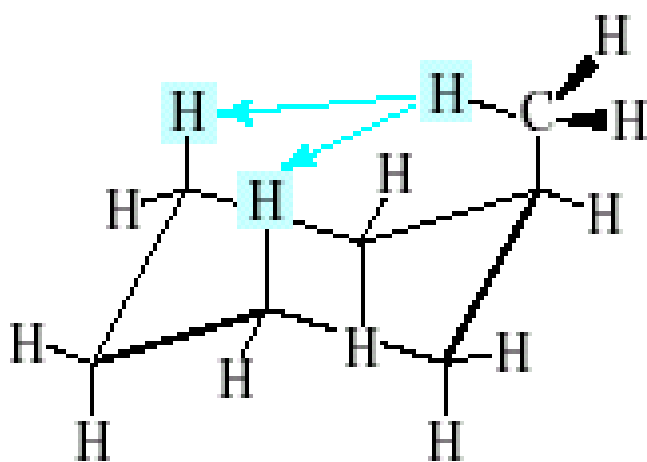
Interações estéricas 1,3-diaxial



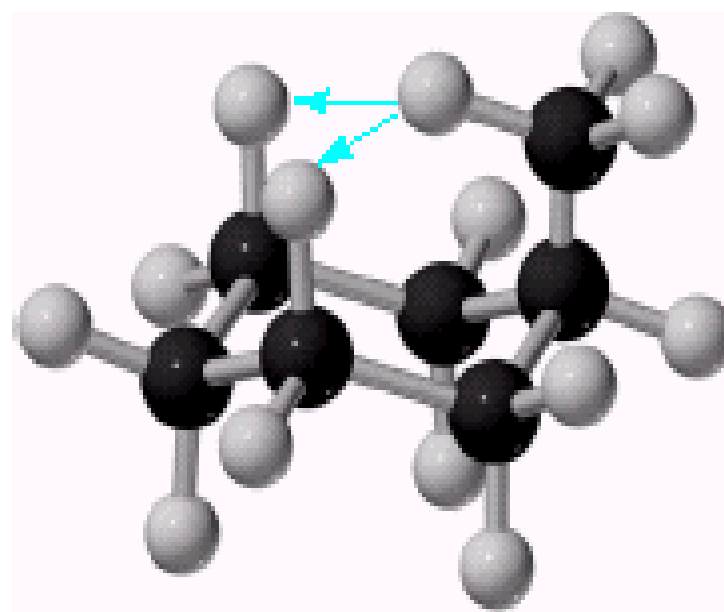
mais estável

Metilcicloexano

Tensão estérica de interação 1,3-diaxial no metil-ciclo-hexano

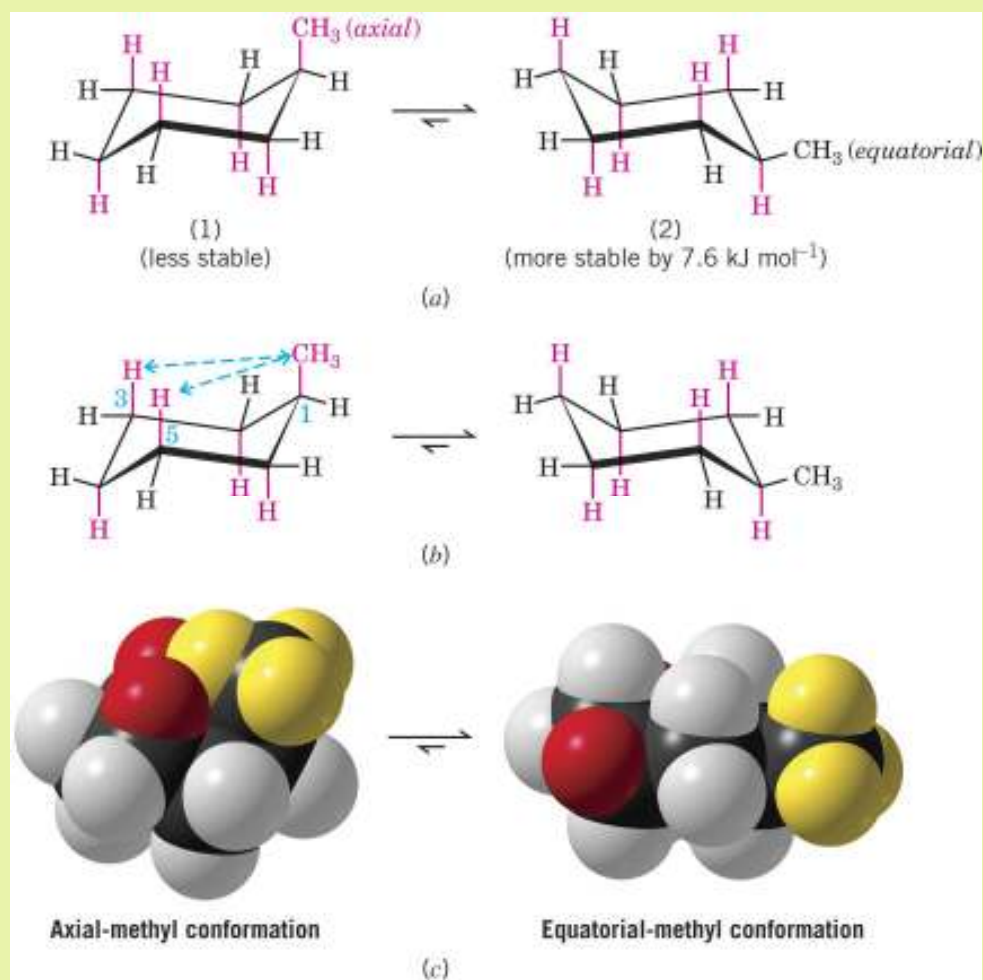


interações 1,3 diaxiais



modelo bola e vareta

- Metilciclo-hexano é mais estável com a metila equatorial
 - Uma metila axial tem uma interação 1,3-diaxial desfavorável com duas ligações C-H axiais distantes
 - Uma interação 1,3-diaxial é o equivalente a duas interações gauches do butano



- Quanto maior o substituinte em um anel ciclo-hexano, mais o confôrmero com o substituinte na posição equatorial será favorecido.

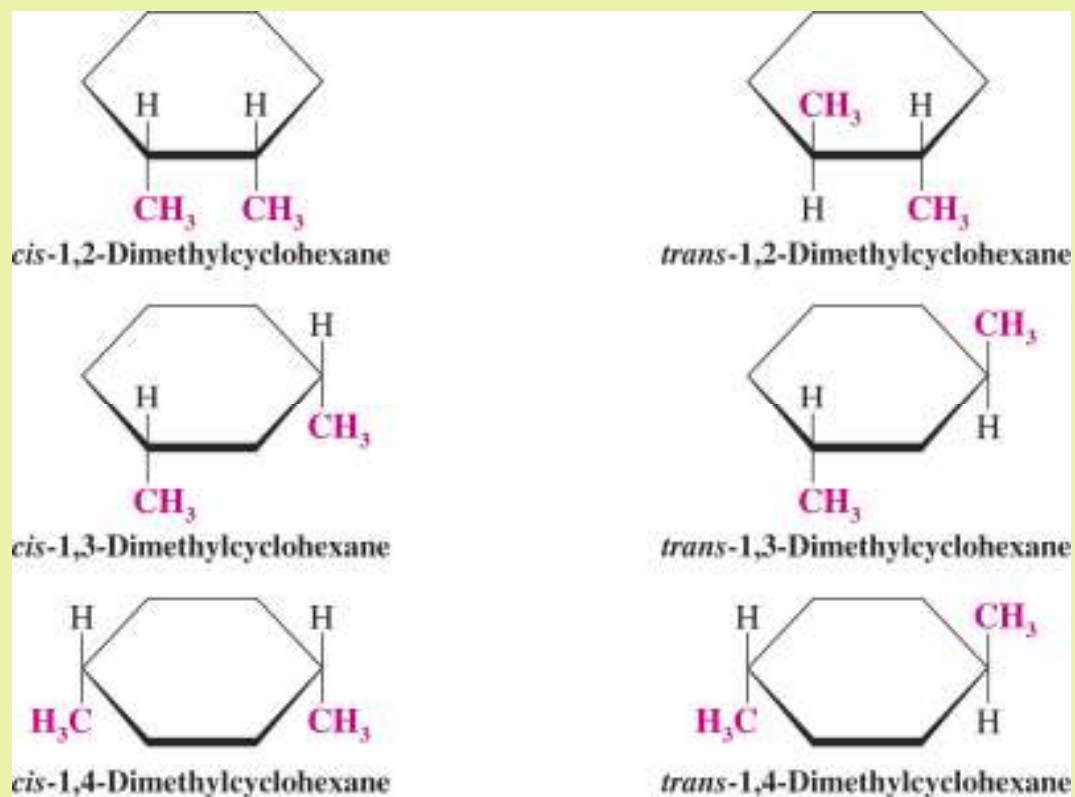
Tabela 2.10 Constantes de equilíbrio para vários ciclo-hexanos monossustituídos a 25 °C

Substituinte	Axial $\xrightleftharpoons{K_{eq}}$ Equatorial	Substituinte	Axial $\xrightleftharpoons{K_{eq}}$ Equatorial
H	1	CN	1,4
CH ₃	18	F	1,5
CH ₃ CH ₂	21	Cl	2,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	35	Br	2,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.800	I	2,2
		HO	5,4

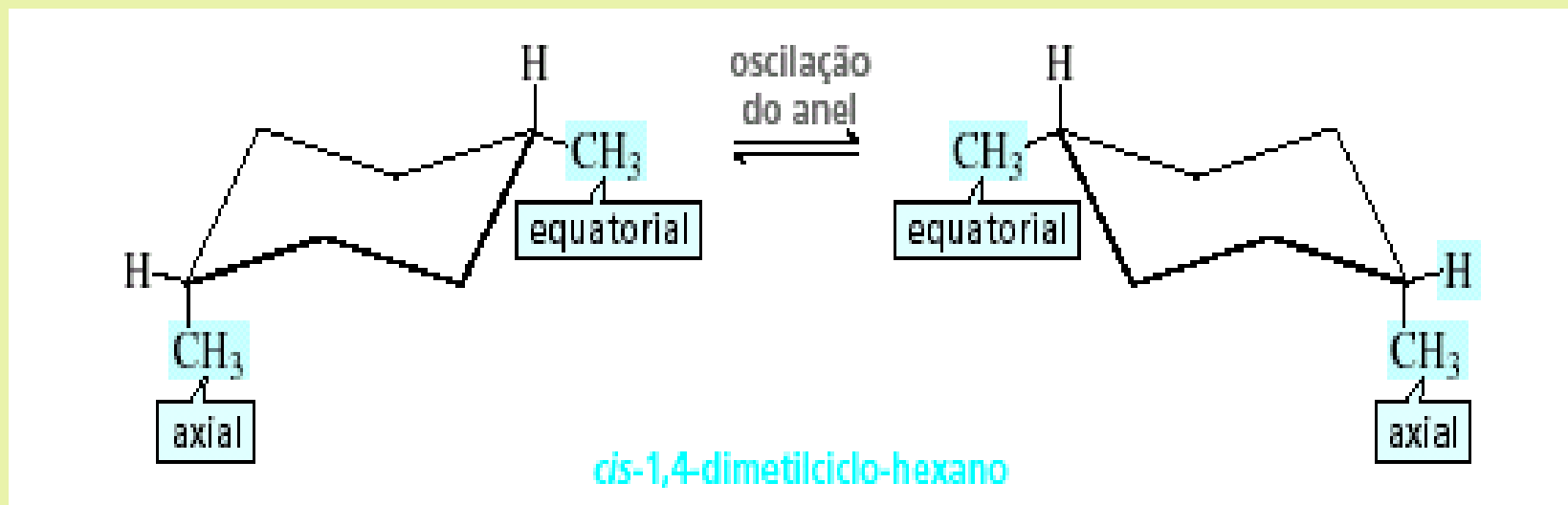
$$K_{eq} = [\text{confôrmero equatorial}]/[\text{confôrmero axial}]$$

- **Cicloalcanos Dissubstituidos**

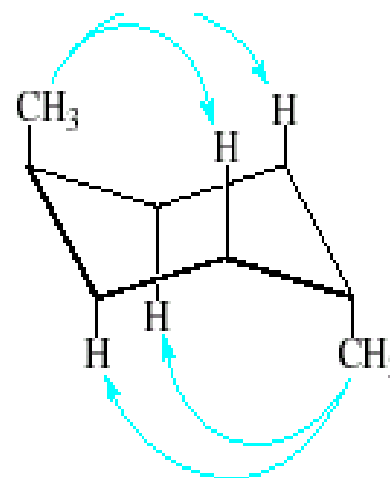
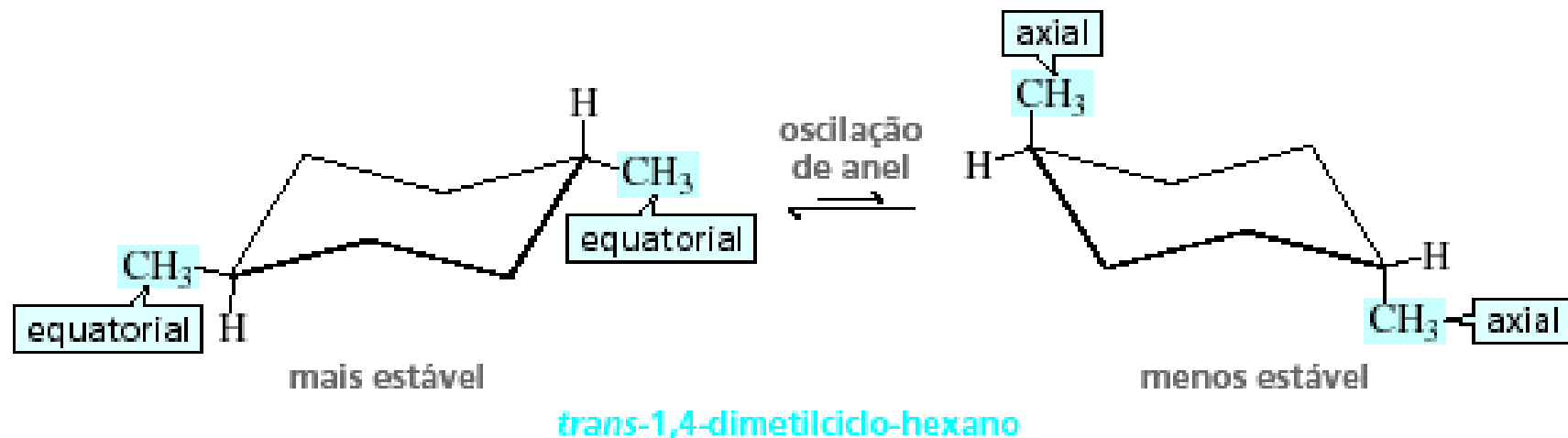
- Podem existir como pares de estereoisômeros cis-trans
 - Cis: grupos do mesmo lado do anel
 - Trans: grupos do lado oposto do



Os confôrmeros em cadeira do *cis*-1,4-dimetil-ciclo-hexano

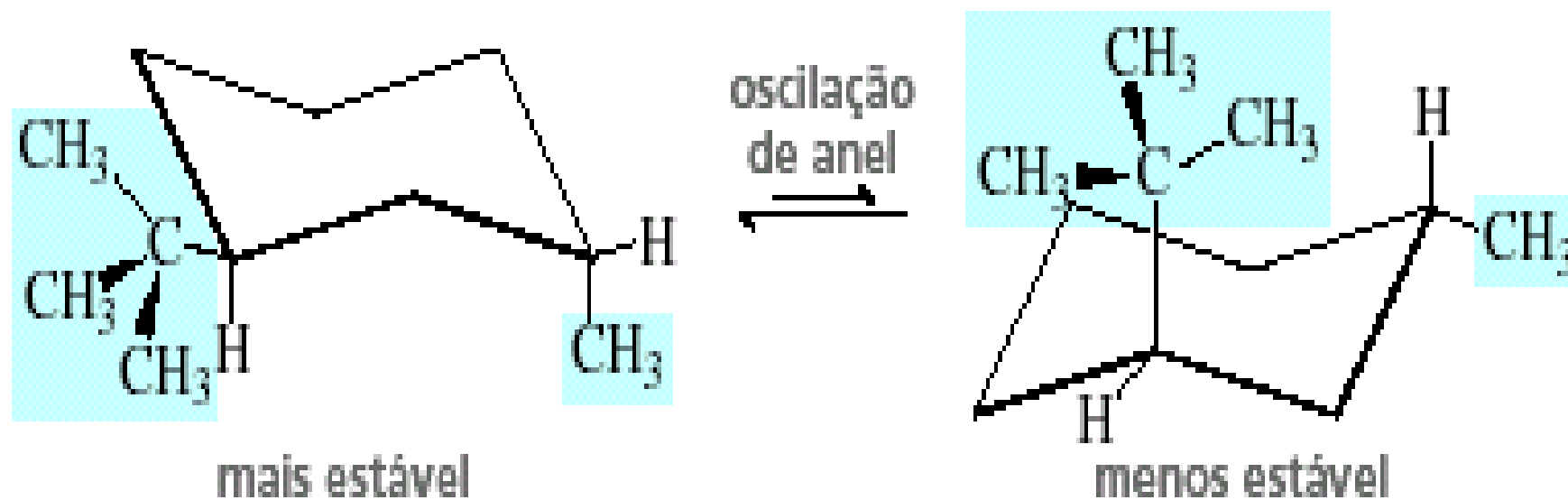


Os confôrmeros em cadeira do *trans*-1,4-dimetil-ciclo-hexano



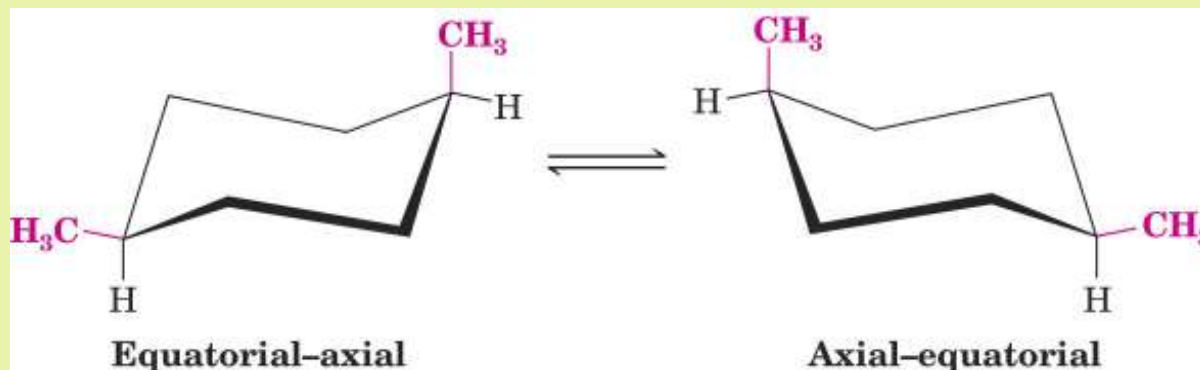
este confôrmero em cadeira tem quatro interações 1,3 diaxiais

1-*tert*-butil-3-metil-ciclo-hexano

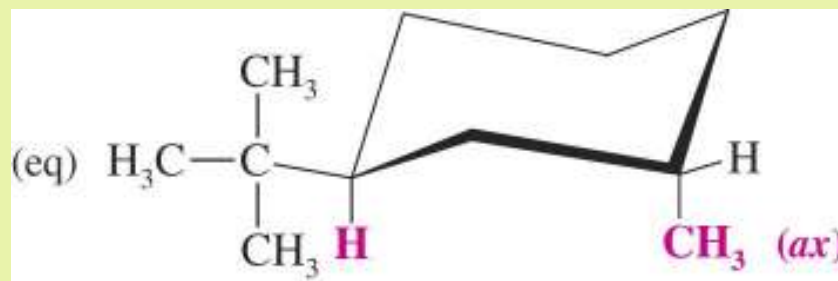


trans-1-*tert*-butil-3-metilciclo-hexano

- *Cis*-1,4-dimethylcyclohexane exists in an axial-equatorial conformation



- A very large *tert*-butyl group is required to be in the more stable equatorial position



Trans-1,2-Dimetilcicloexano

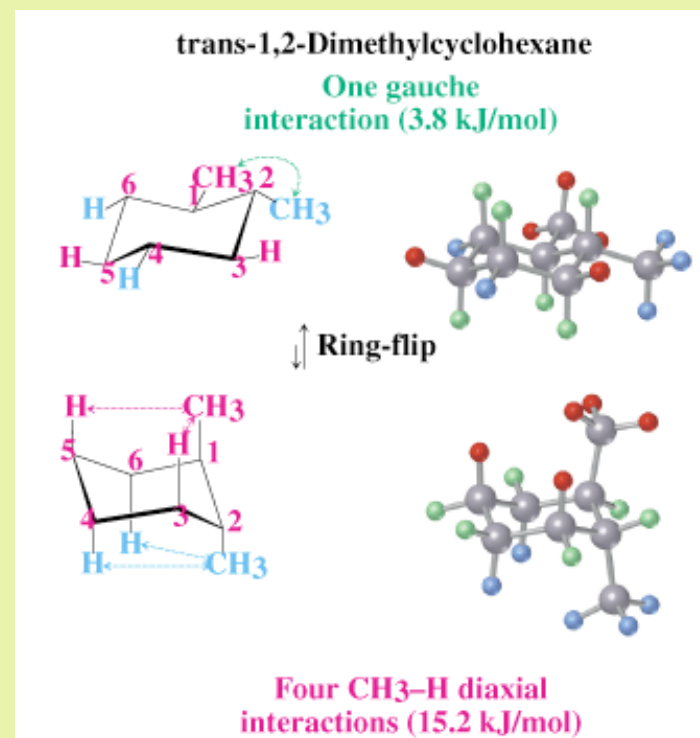
Grupos metilas estão em faces opostas do anel.

Uma conformação trans possui ambos grupos metilas equatoriais e apenas uma interação gauche entre metilas (3,8 kJ/mol) e nenhuma interação 1,3-diaxial.

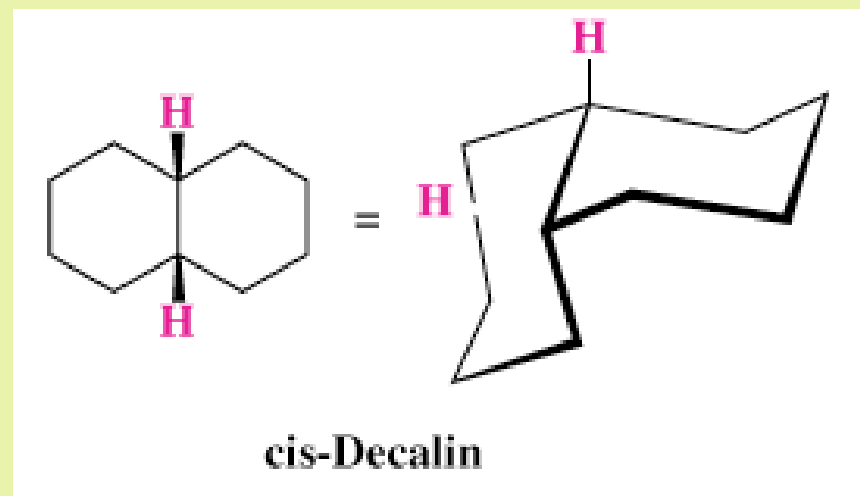
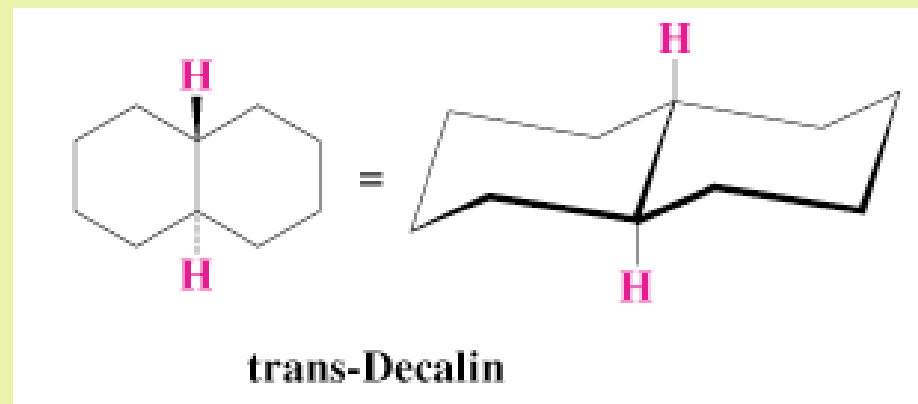
A conformação invertida do anel possui ambos grupos metilas axiais com quatro interações 1,3-diaxiais.

Tensão estérica de $4 \times 3,8 \text{ kJ/mol} = 15,2 \text{ kJ/mol}$ (3,6 kcal/mol) faz a conformação diaxial 11,4 kJ/mol (2,7 kcal/mol) menos favorável do que a conformação diequatorial.

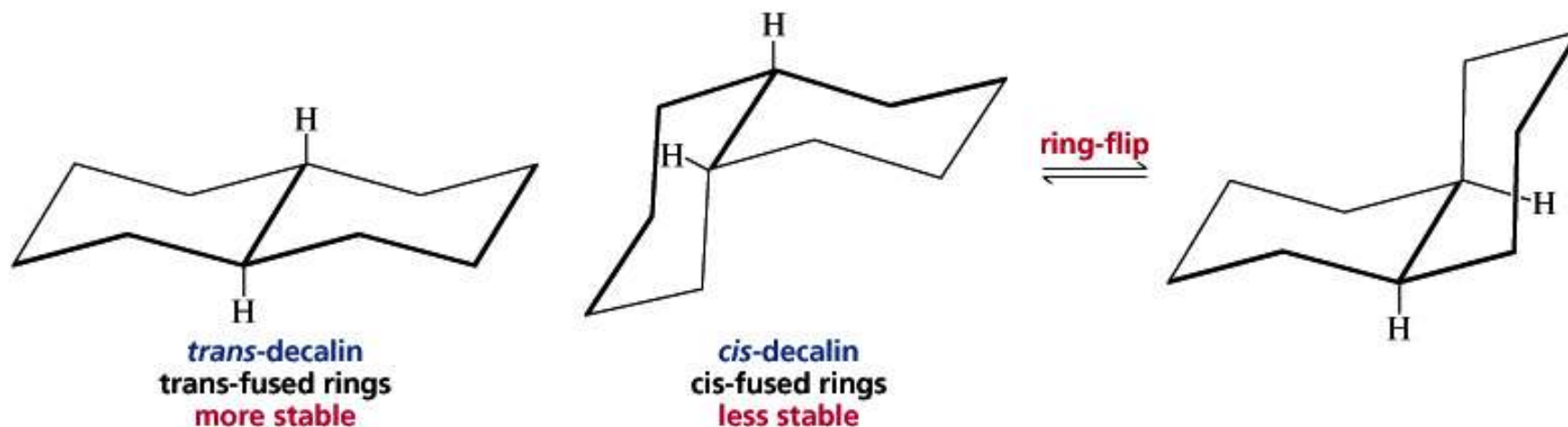
trans-1,2-dimetilcicloexano existirá quase que exclusivamente (>99%) na conformação diequatorial.



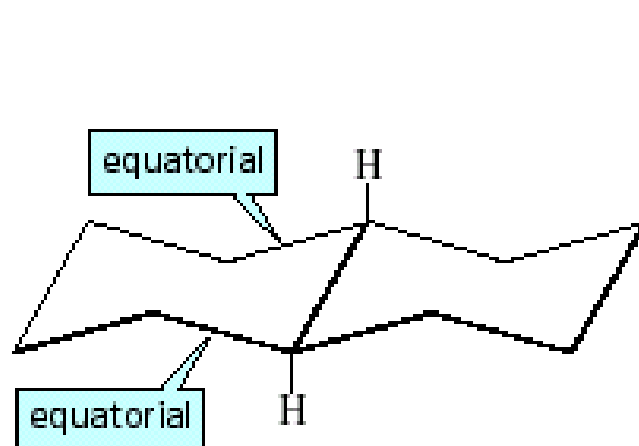
Conformações de Moléculas Policíclicas



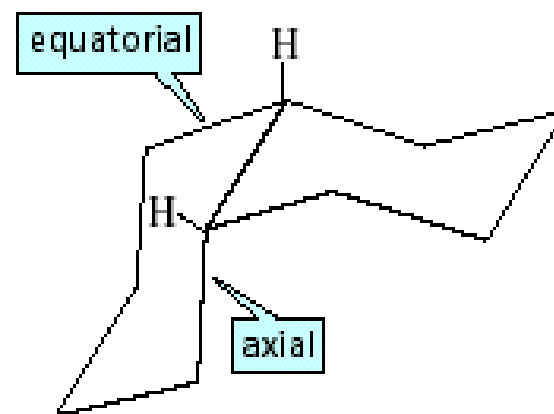
Conformações em Anéis Fundidos



- Anéis de ciclo-hexano fundidos em trans são mais estáveis que anéis de ciclo-hexano fundidos em cis.



trans-decalina
anéis fundidos em *trans*
mais estável



cis-decalina
anéis fundidos em *cis*
menos estável