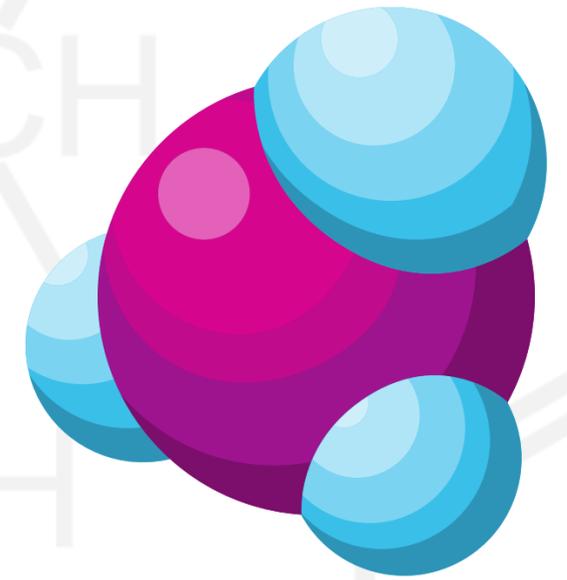
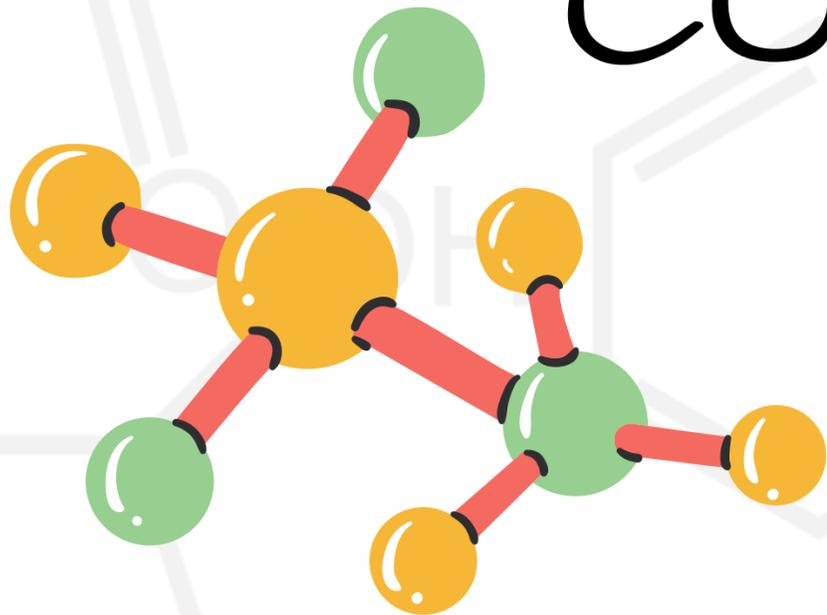


ANÁLISE



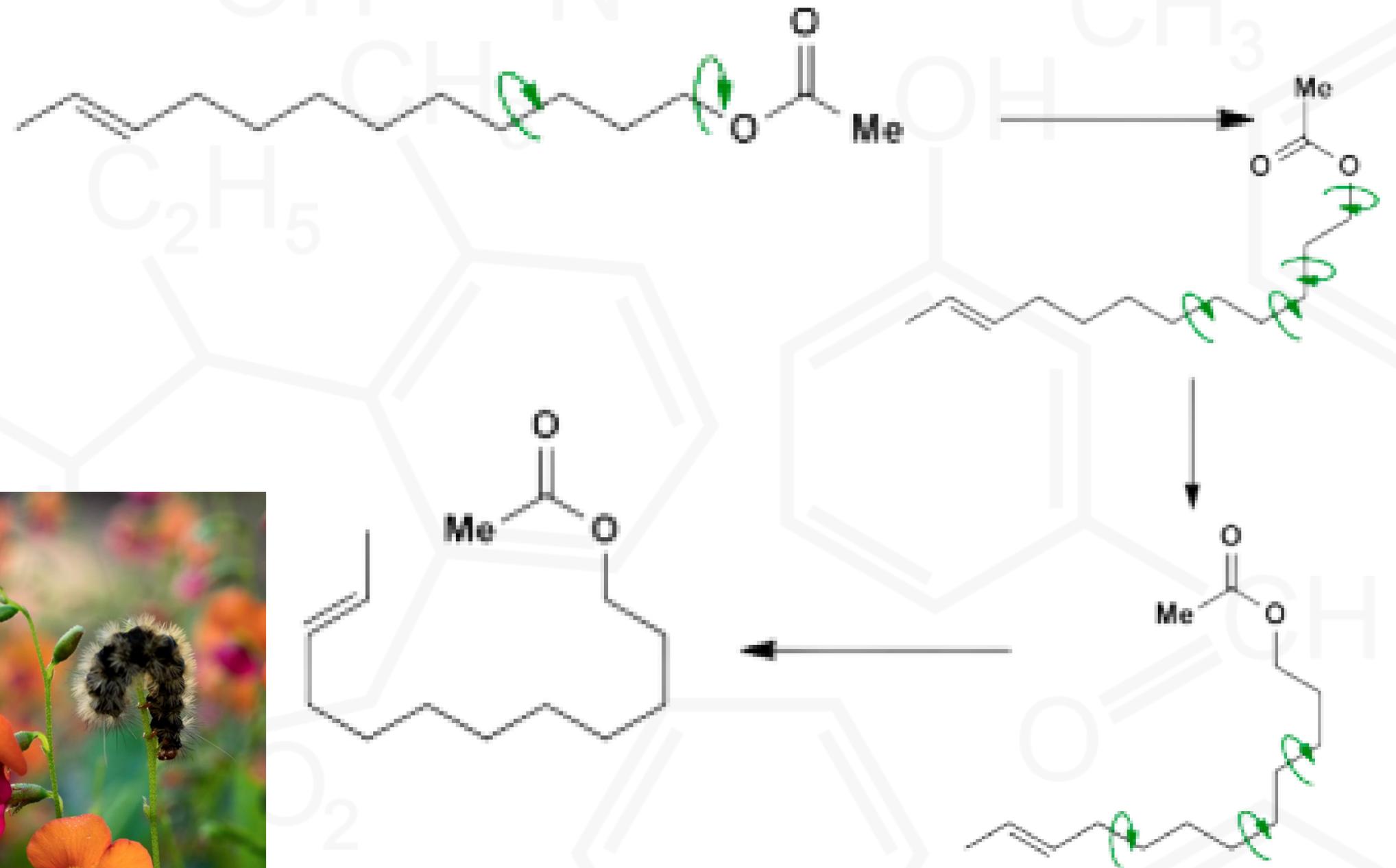
CONFORMACIONAL

Profa Miriam Sannomiya





•• Feromônio da Traça de Ervilha
Mover ligações sigmas nelas mesmas, promoveria um novo composto? ••



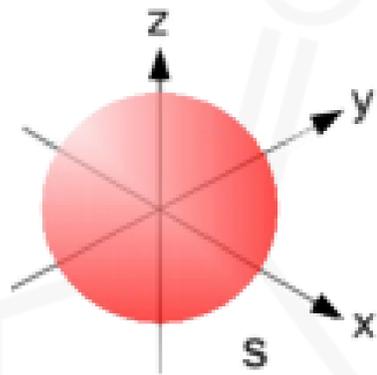
OBJETIVO PRINCIPAL:

- Entender como forças intramoleculares tornam alguns arranjos espaciais mais favoráveis energeticamente do que outros.

LEMBRAR SEMPRE:

- Moléculas orgânicas são 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.

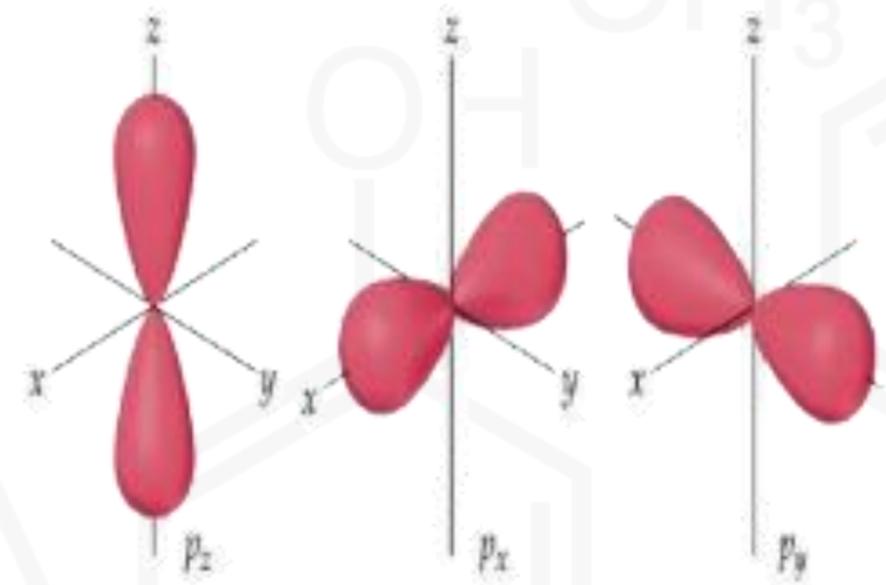
LIGAÇÕES SIGMA E ROTAÇÃO DE LIGAÇÃO



1. Grupos ligados por apenas uma ligação sigma podem sofrer rotações em torno daquela ligação.

2. Qualquer arranjo tridimensional de átomos que resulta da rotação em torno de uma ligação simples é chamado de conformação.

3. 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.



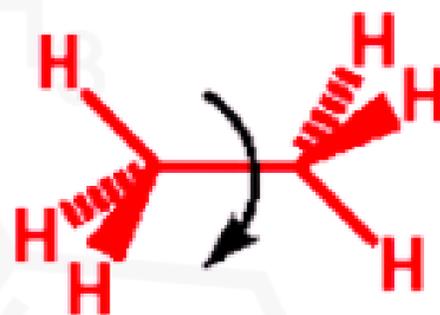
CONFIGURAÇÕES

Estruturas que podem ser interconvertidas somente quebrando uma ou mais ligações covalentes são estereoisômeros.

Estereoisômeros têm configurações diferentes.

BARREIRAS DE ROTAÇÃO

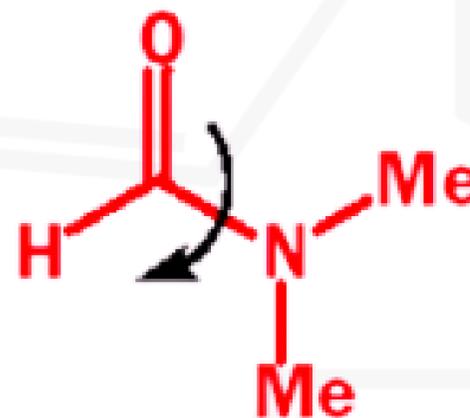
Barreira energética acima de 100 kJ/mol (24 kcal/mol) faz com que a interconversão de duas conformações seja lenta o bastante para que os compostos existam como substâncias diferentes.



12 kJ mol⁻¹
2,8 kcal/mol



30 kJ mol⁻¹
7,1 kcal/mol



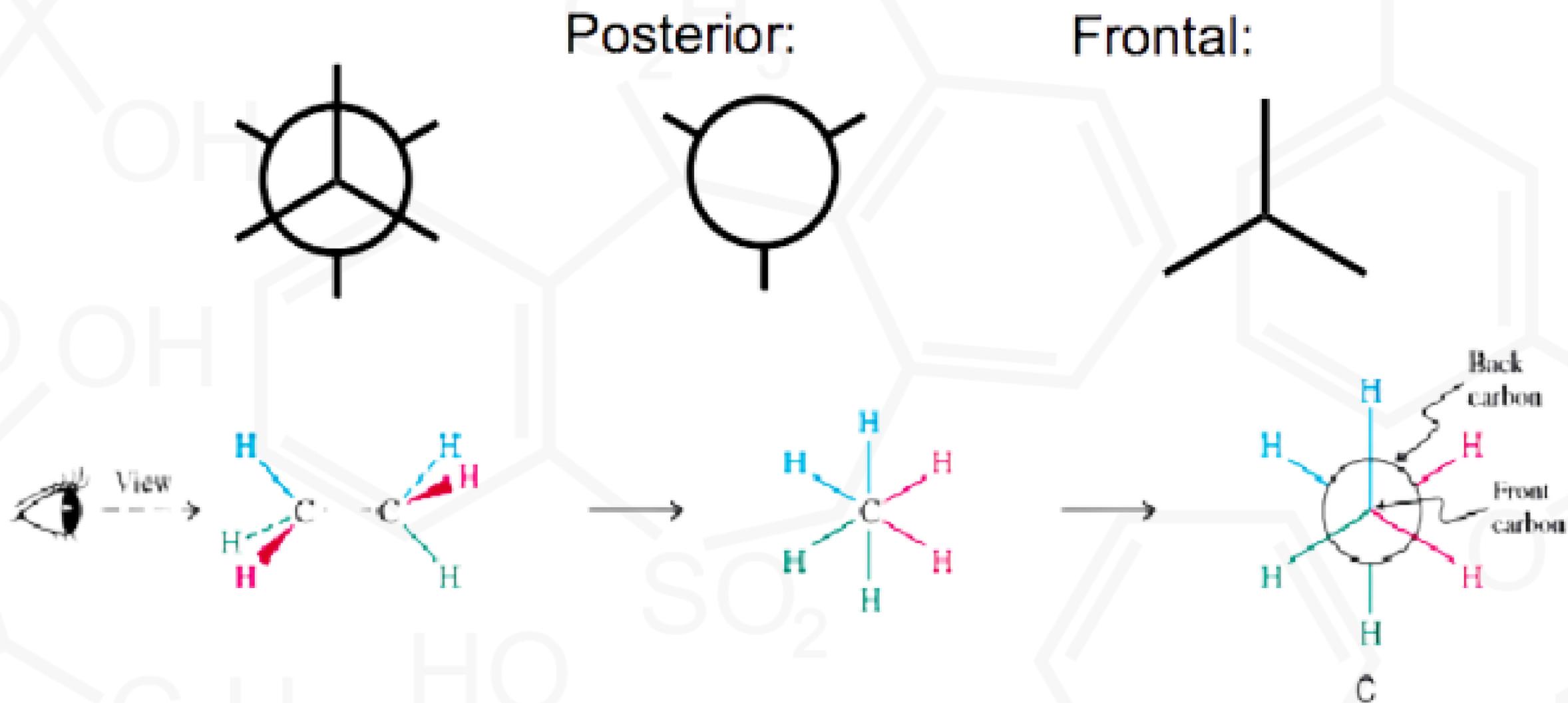
85 kJ mol⁻¹
20,2 kcal/mol



260 kJ mol⁻¹
62 kcal/mol

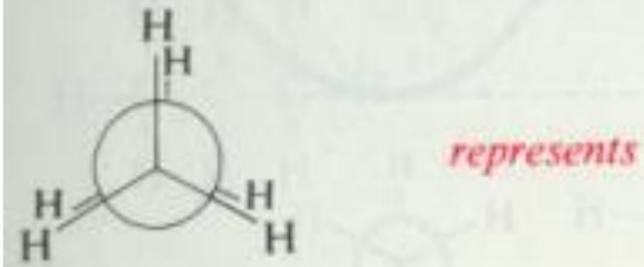
Modos de Representar Moléculas Orgânicas

Projeção de Newman

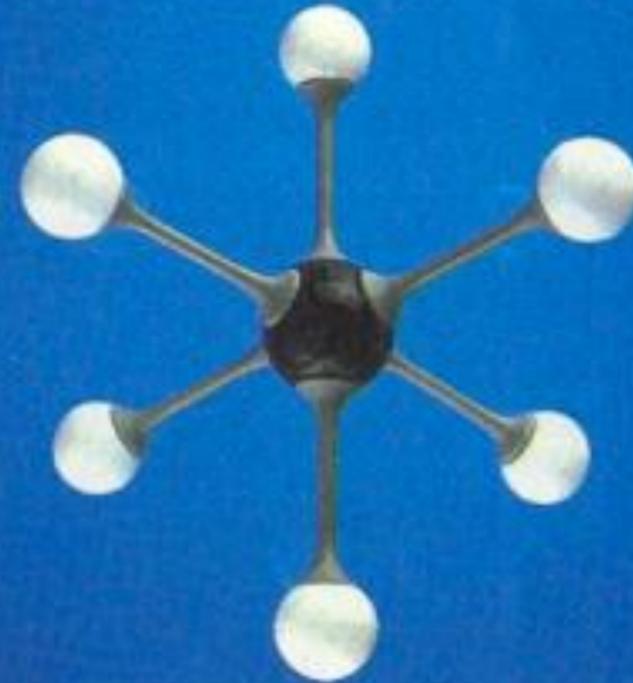
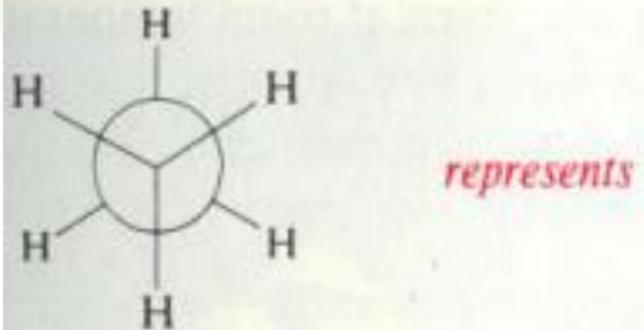


Newman

Eclipsada:

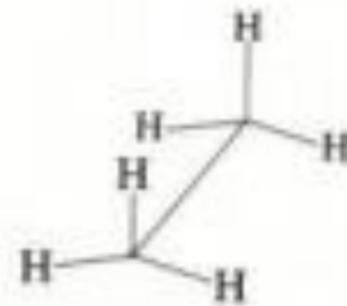


Alternada:

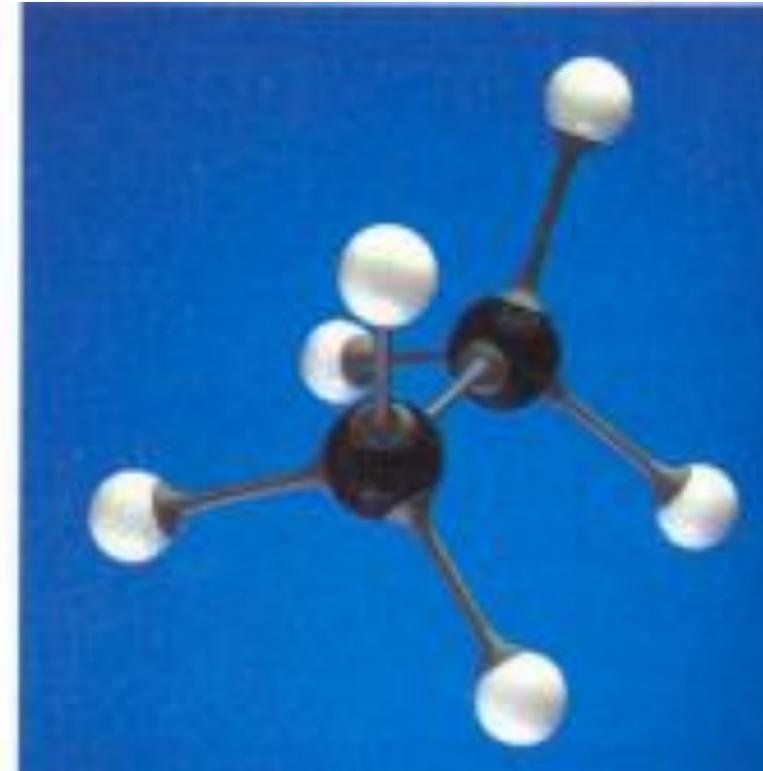


Cavalete

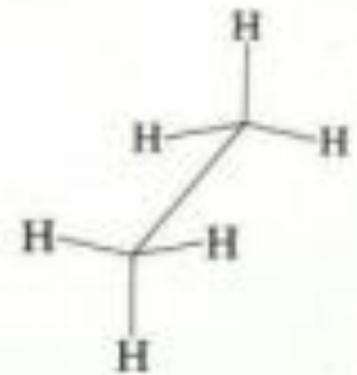
Eclipsada:



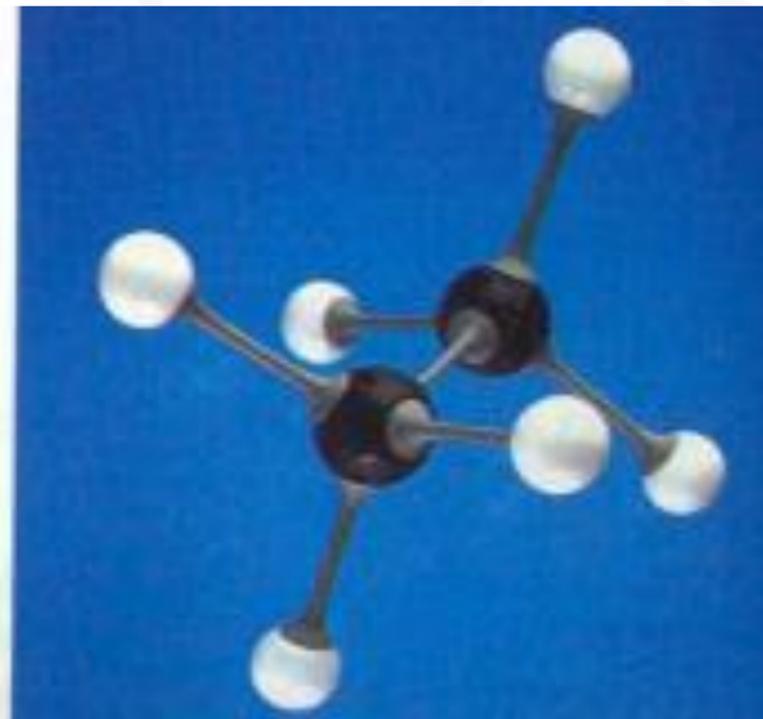
represents



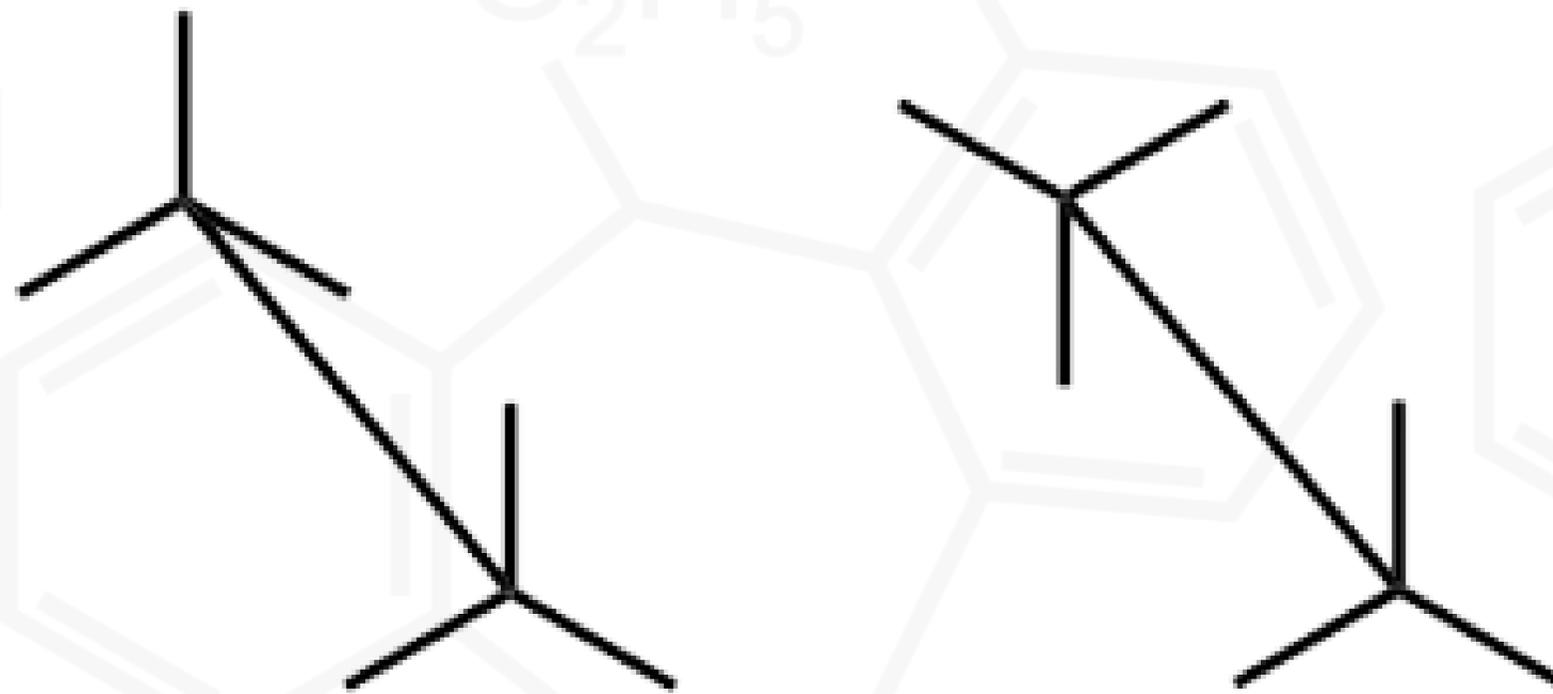
Alternada:



represents



Projeção de Cavalete



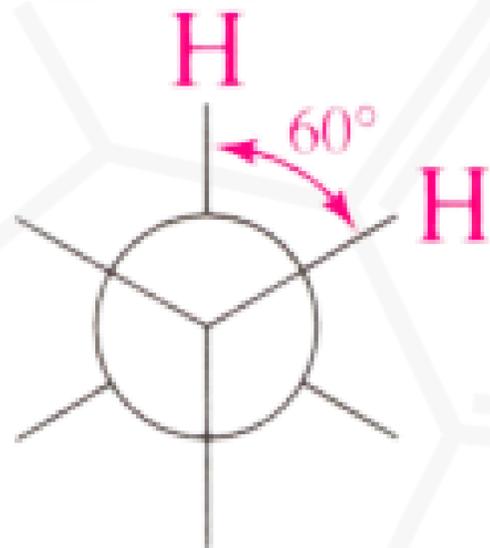
Eclipsados, Gauche e Anti

Eclipsados:



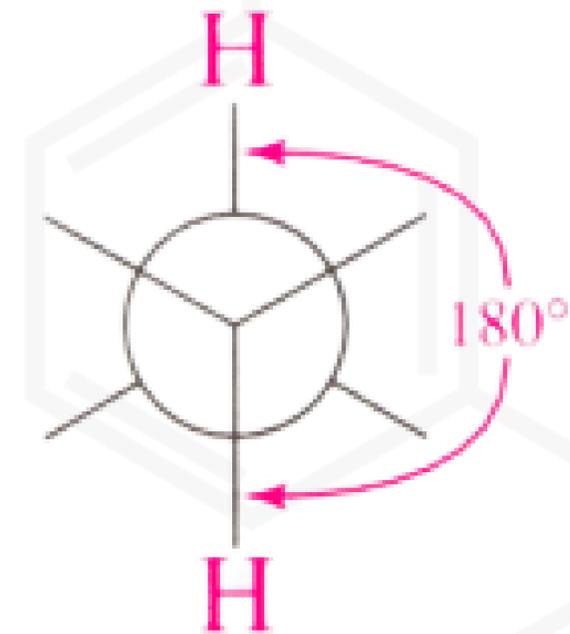
Torsion angle = 0°
Eclipsed

Alternado
(Gauche):

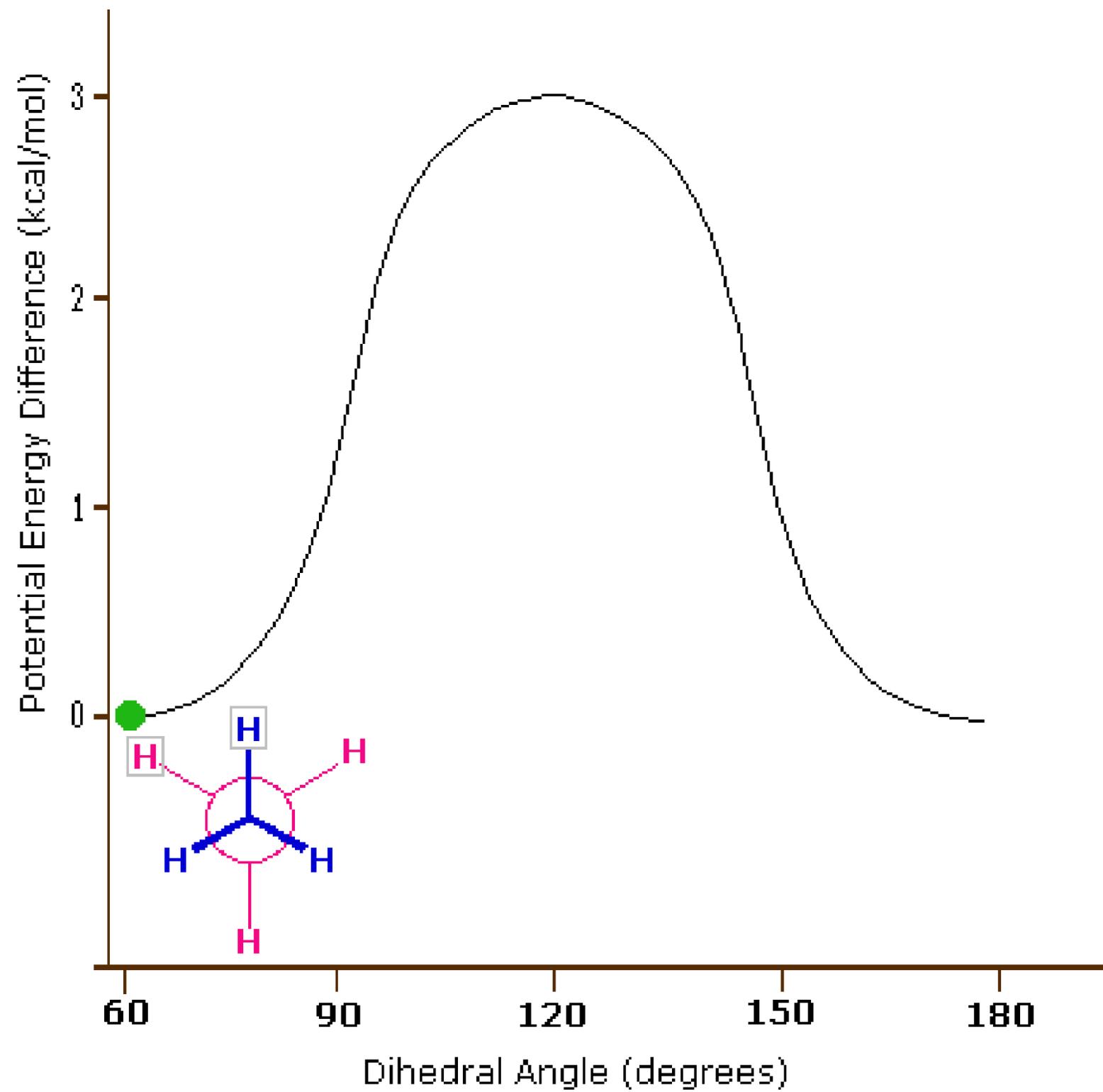


Torsion angle = 60°
Gauche

Anti:

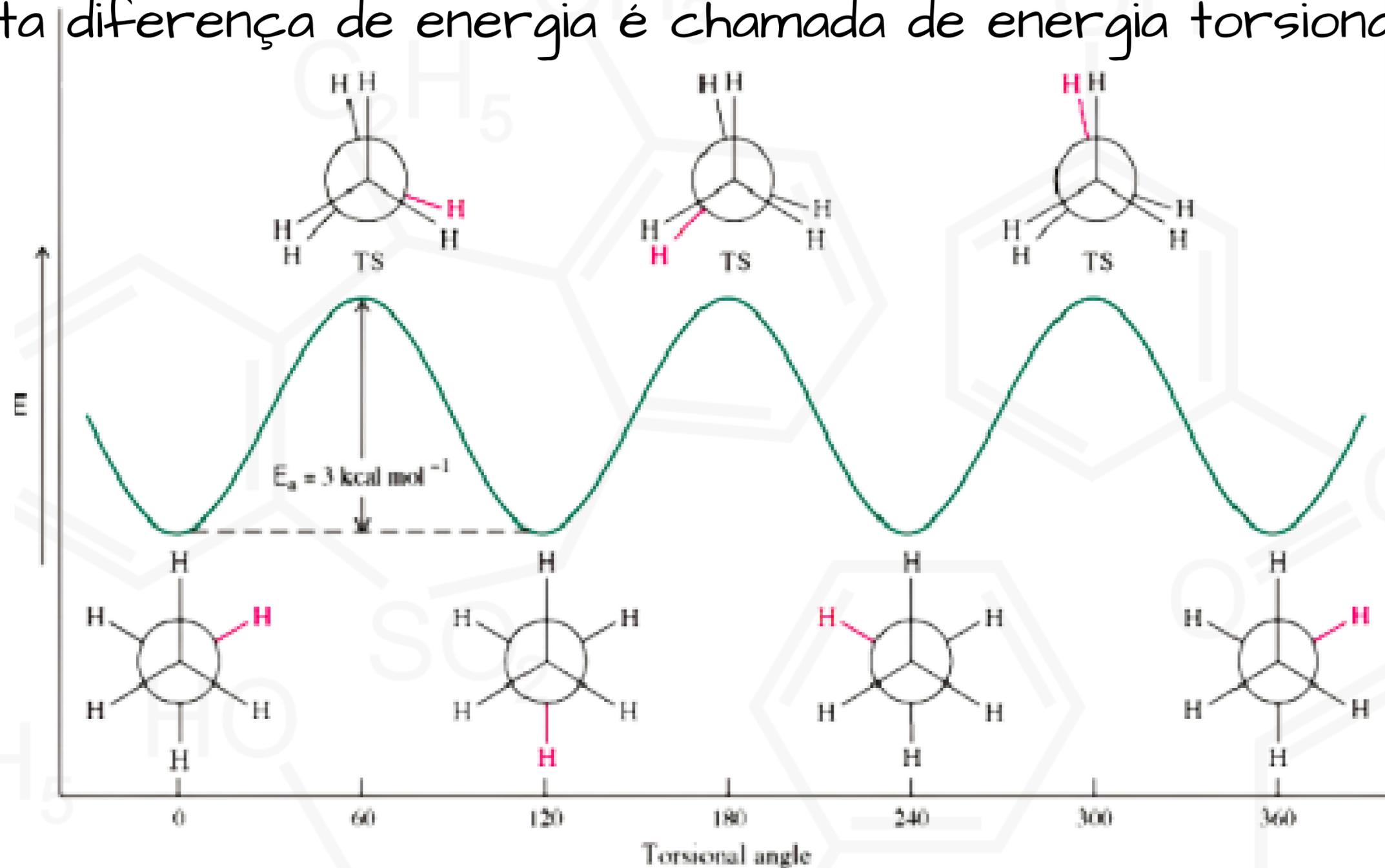
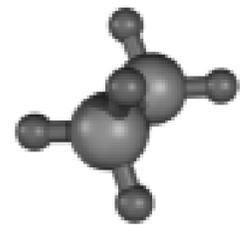


Torsion angle = 180°
Anti



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.

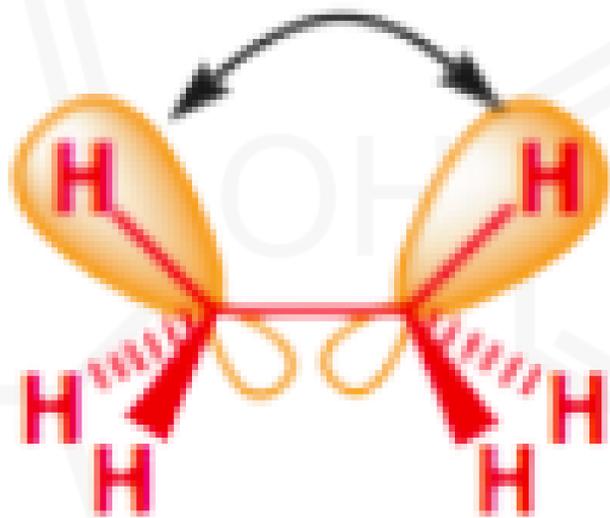


REPULSÃO entre os orbitais preenchidos

Menor estabilidade da conformação eclipsada quando comparada com a alternada

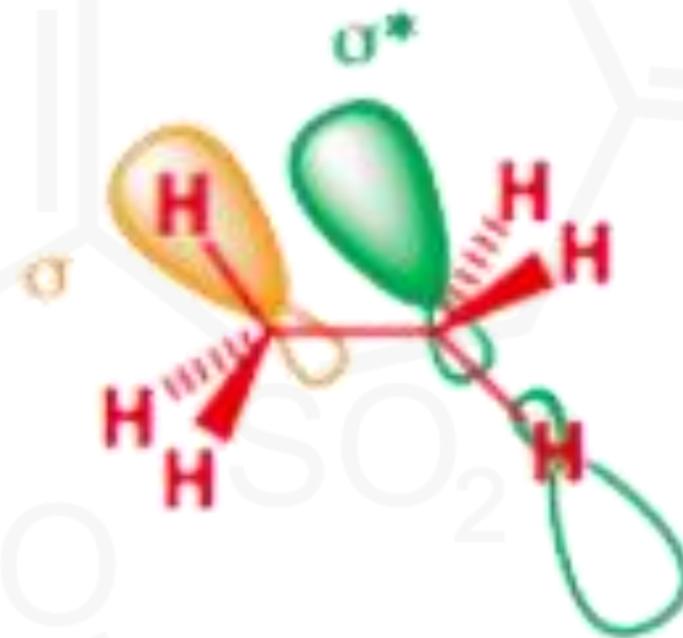
eclipsed:

filled orbitals repel



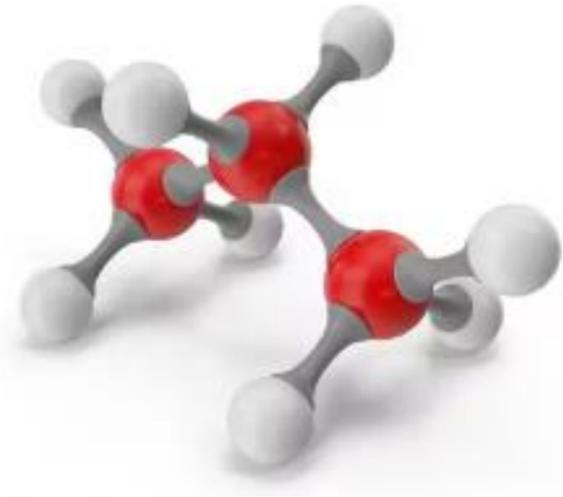
staggered:

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

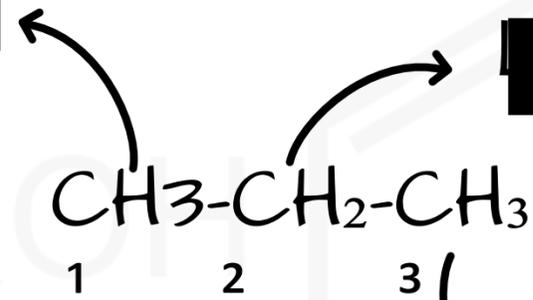
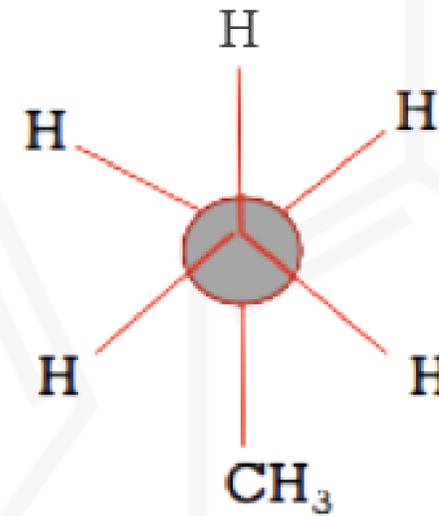


and empty C-H σ^* antibonding orbital

Fazer a análise conformacional do propano



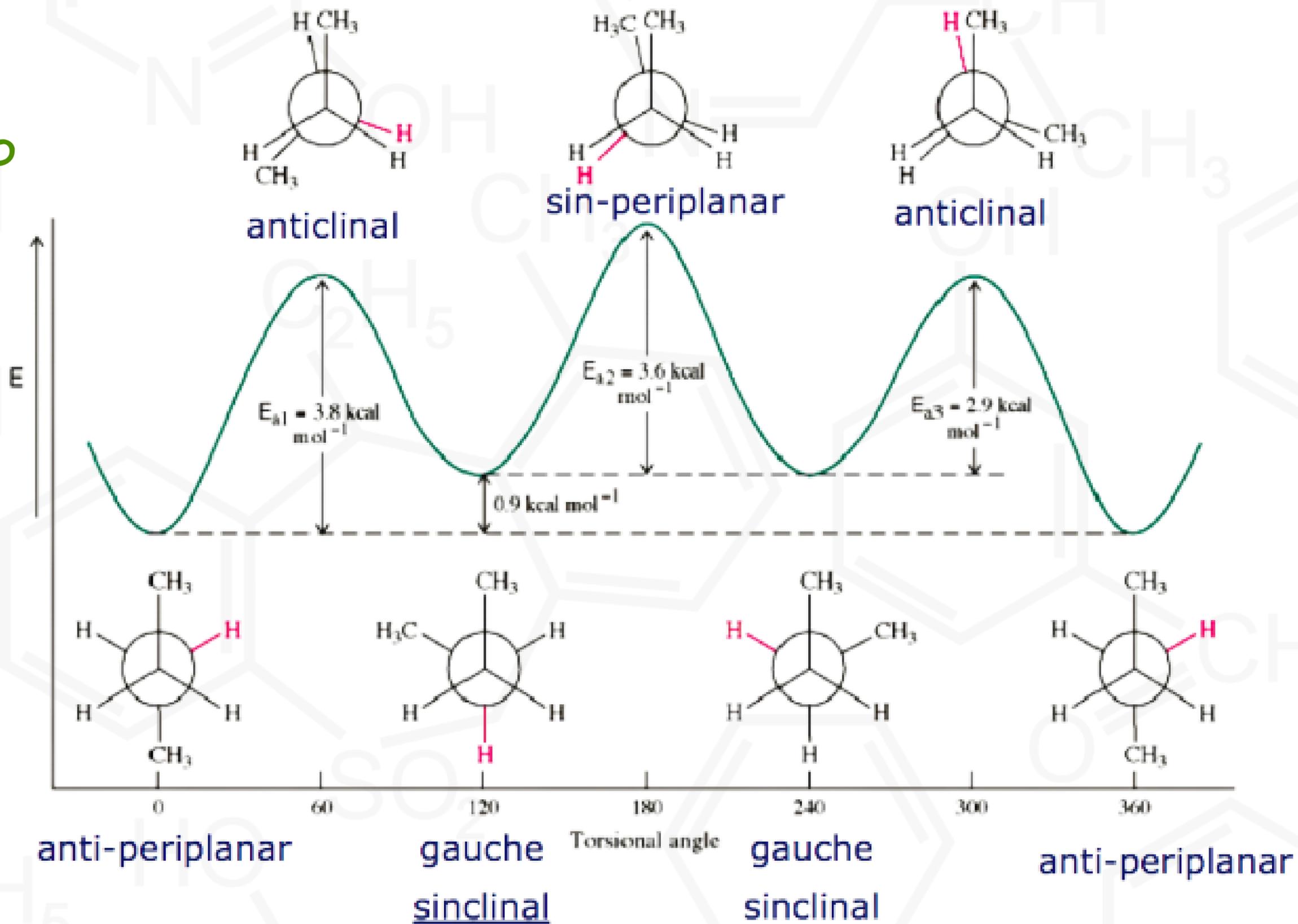
Conformação em torno de C1-C2



Propano



Conformação em torno de C2-C3

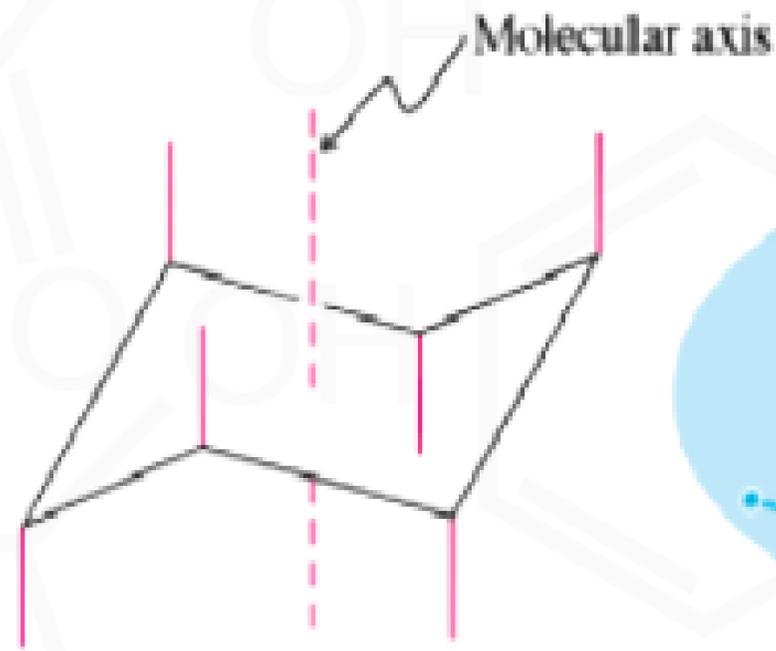


Ciclos hexanos

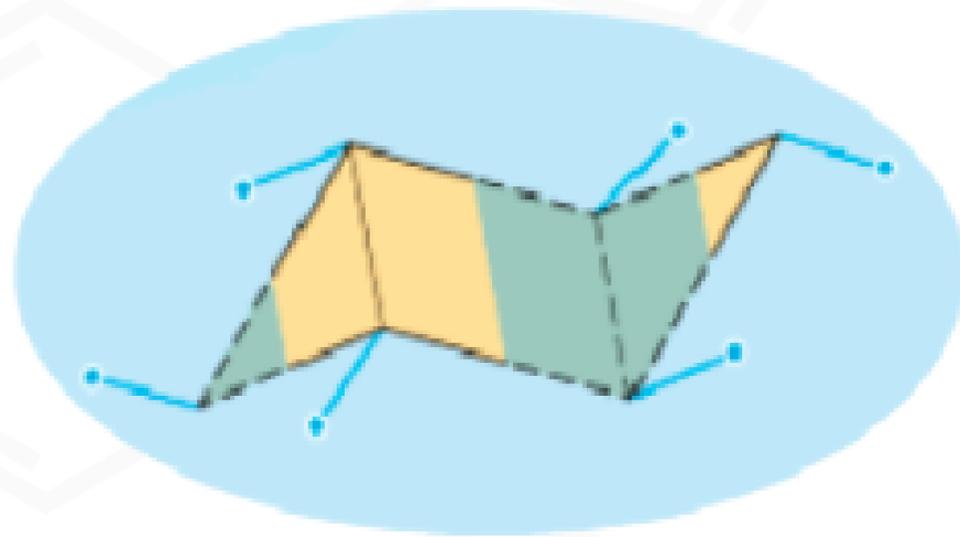
Posições: Axial e Equatorial

No ciclo-hexano observamos dois tipos de hidrogênio:

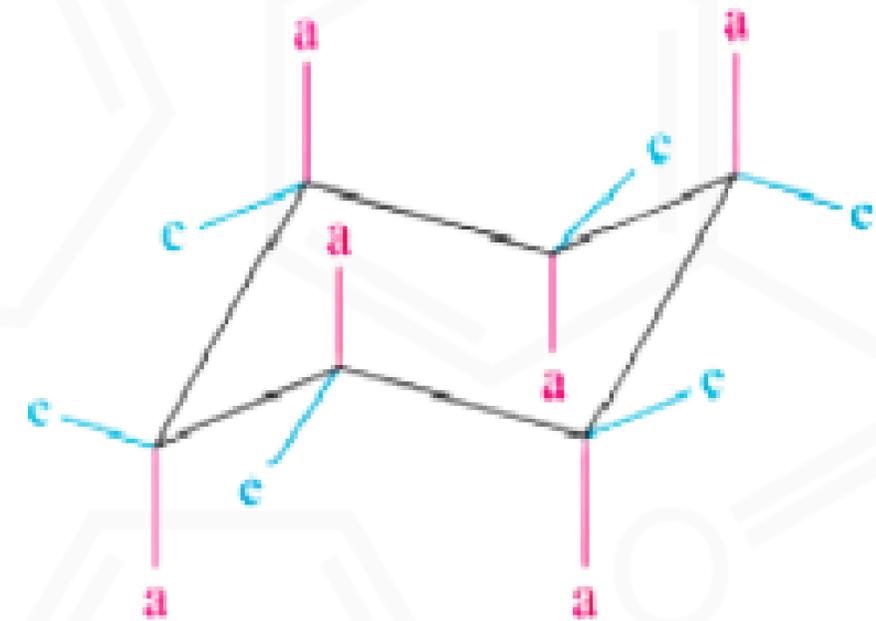
- a) 6 ligações C-H axiais
- b) 6 ligações C-H equatoriais



Axial
positions



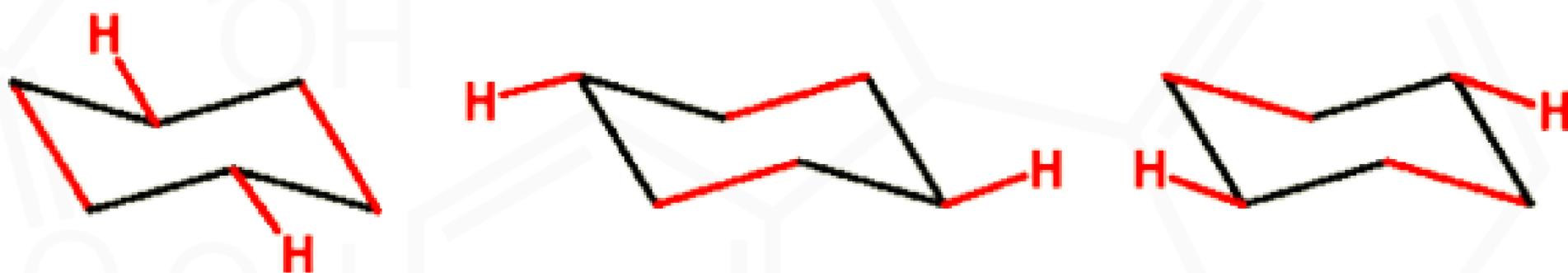
Equatorial
positions



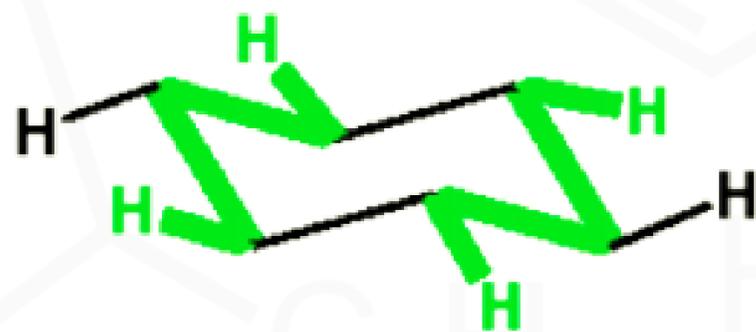
Axial (a) and equatorial (e)
positions

Como Desenhar um Ciclo-hexano

3) Ligações em vermelho em paralelo:



4) Notar o W e o M



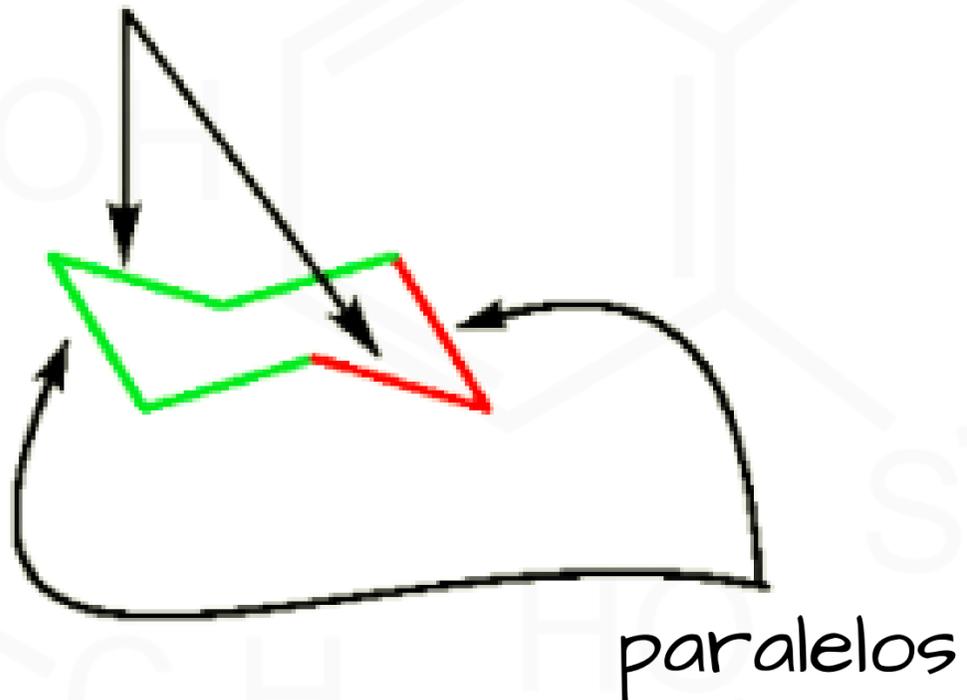
Como Desenhar um Ciclo-hexano



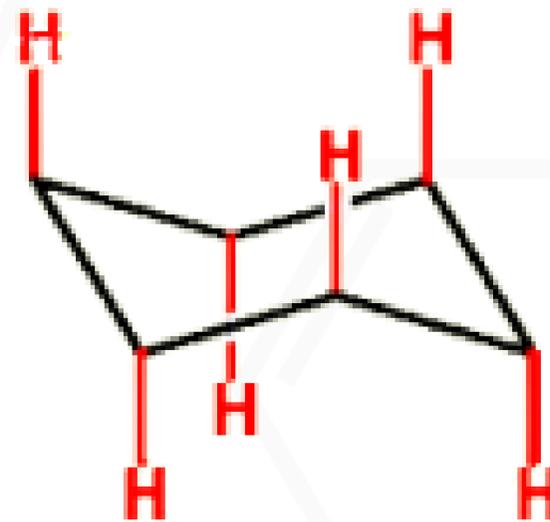
não são horizontais!



2) paralelos

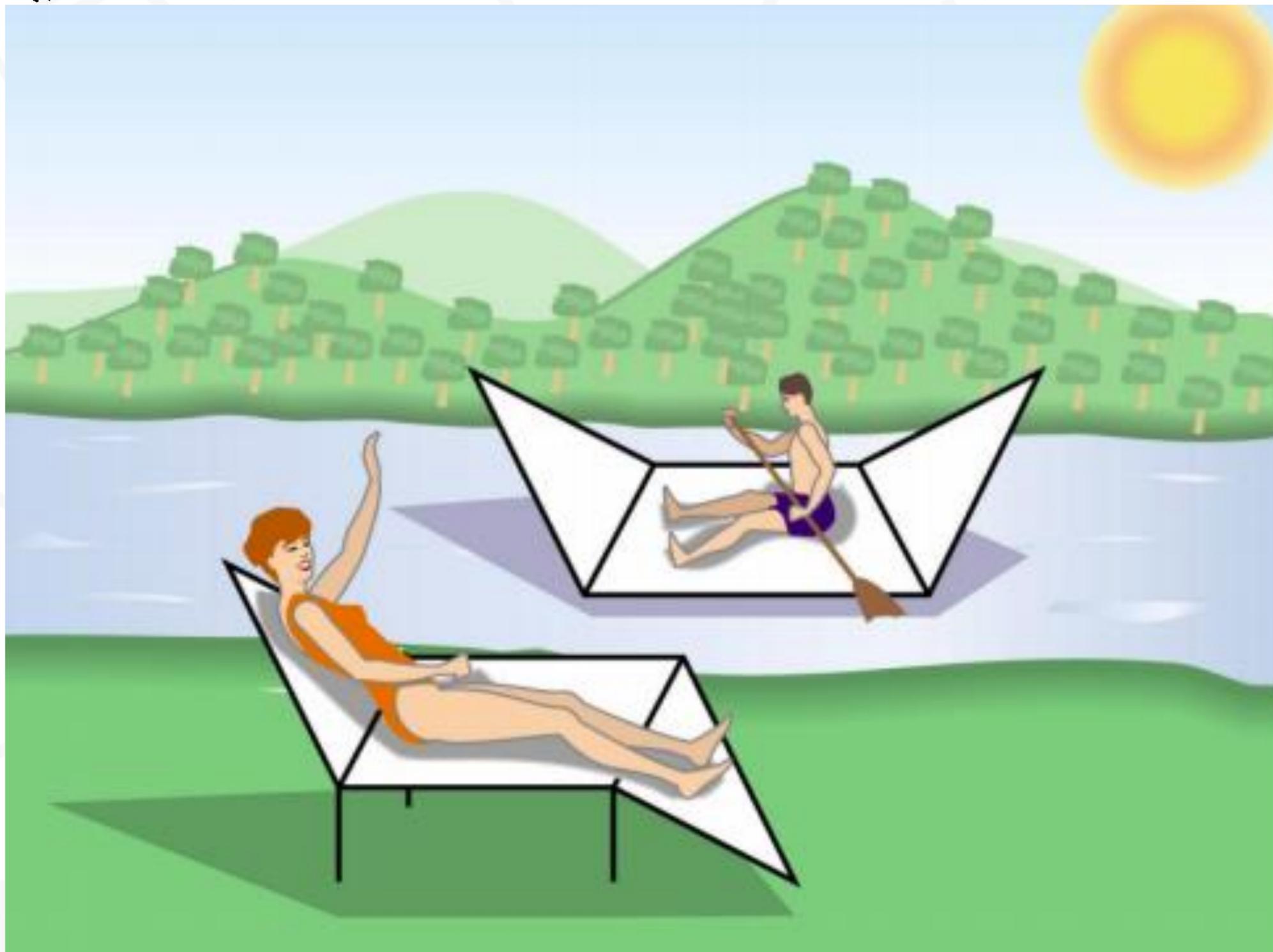


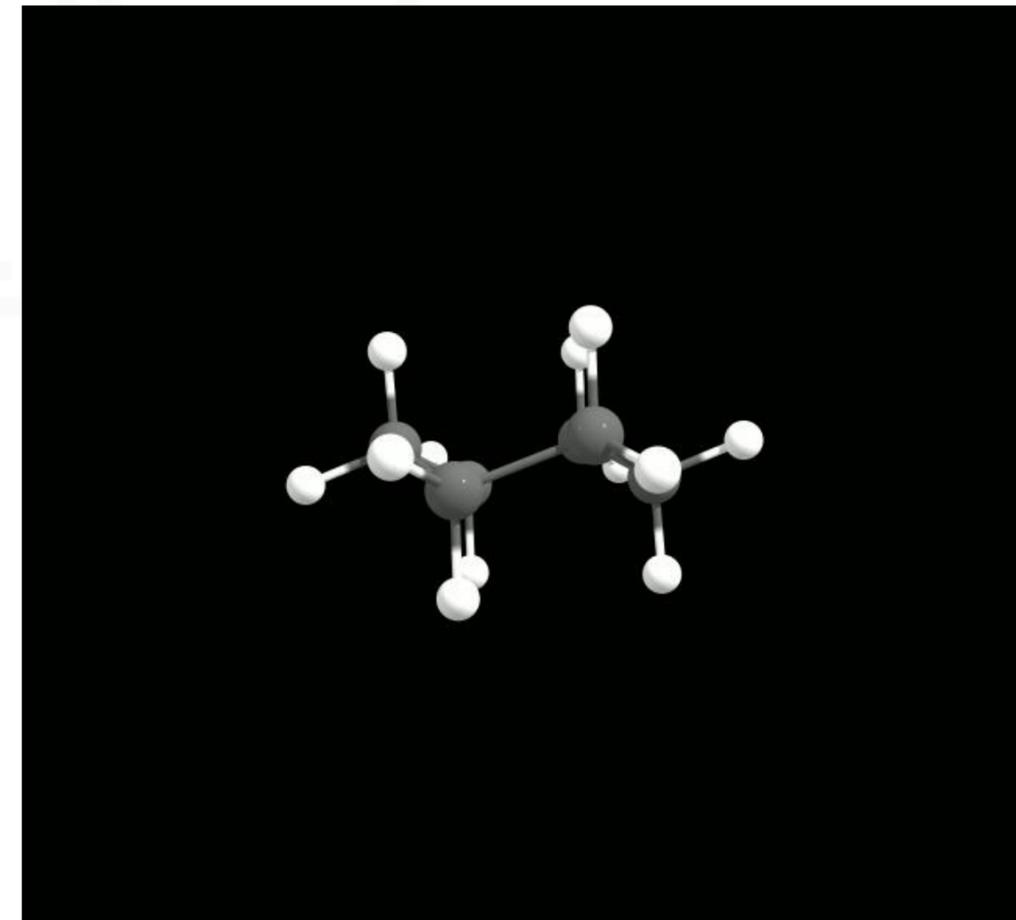
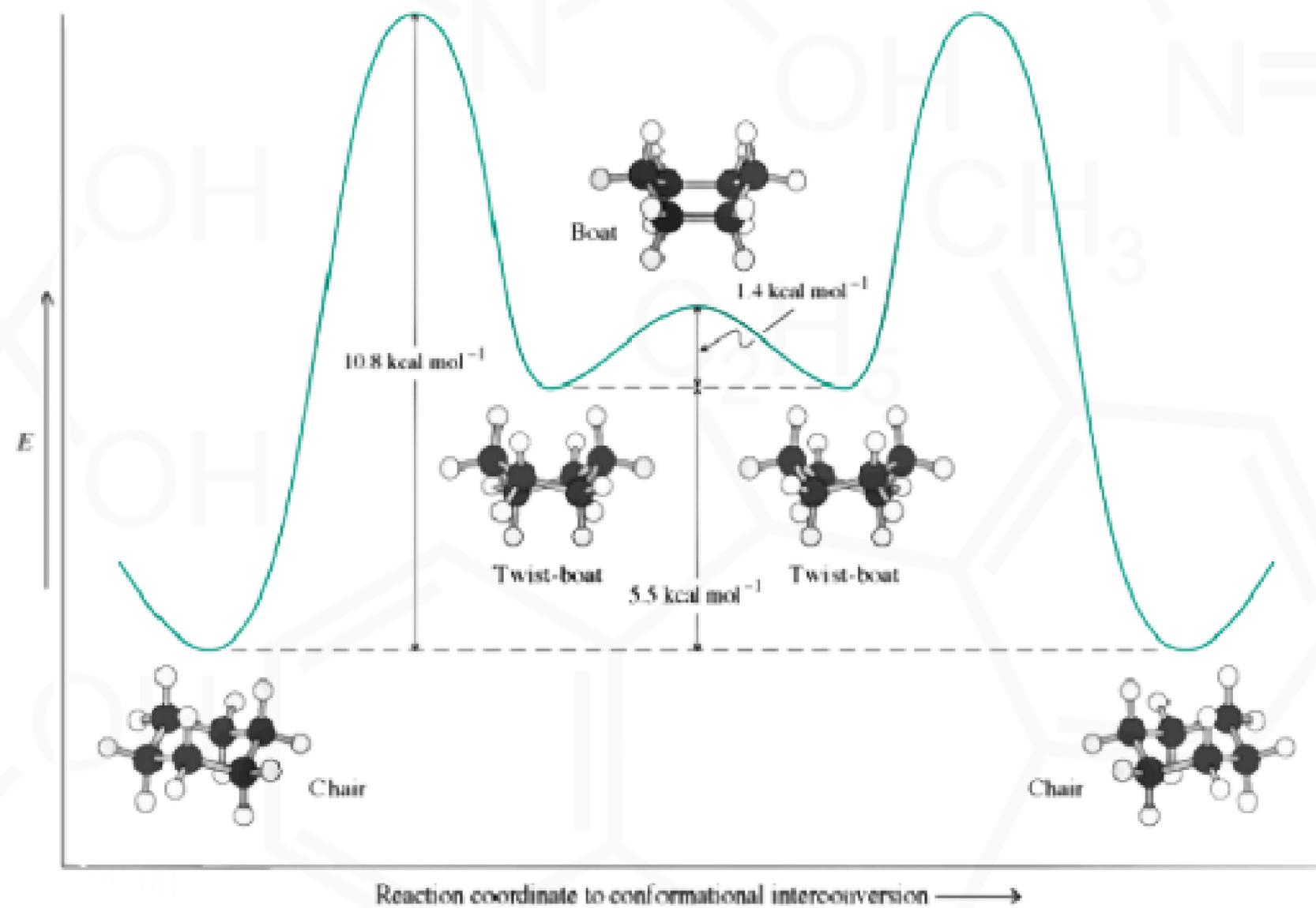
3)



ANÁLISE CONFORMACIONAL DO CICLO HEXANO

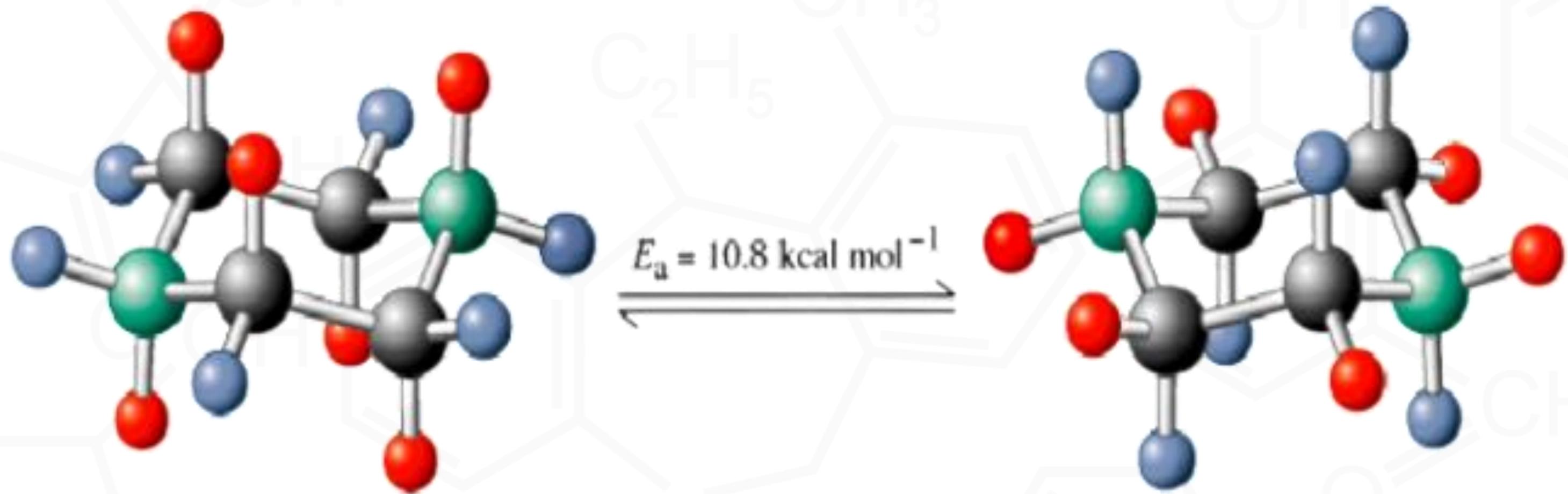
• Energeticamente:
Qual das
conformações
parece mais
• favorável •





Como a conformação cadeira é mais estável que as outras, mais de 99% das moléculas estão em um dado instante na conformação cadeira.

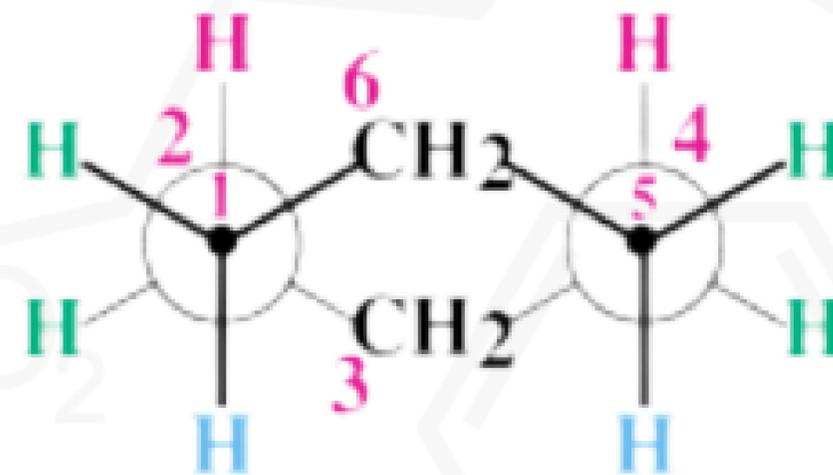
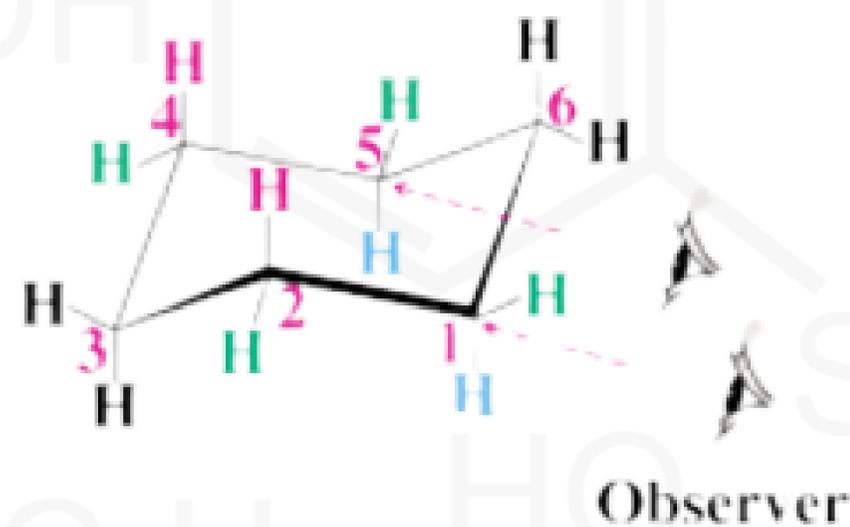
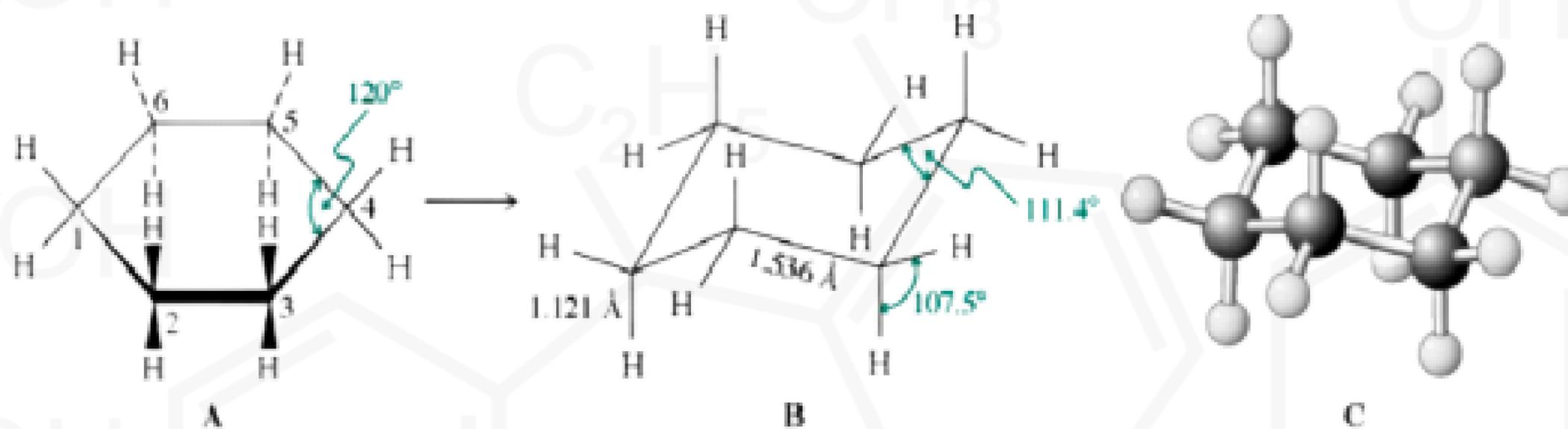
INTERCONVERSÃO ENTRE CONFÔRMEROS



Temperatura ambiente: 100.000 conversões por segundo!

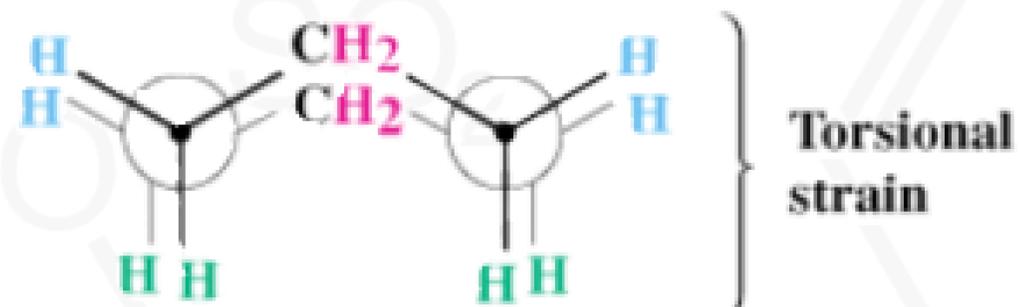
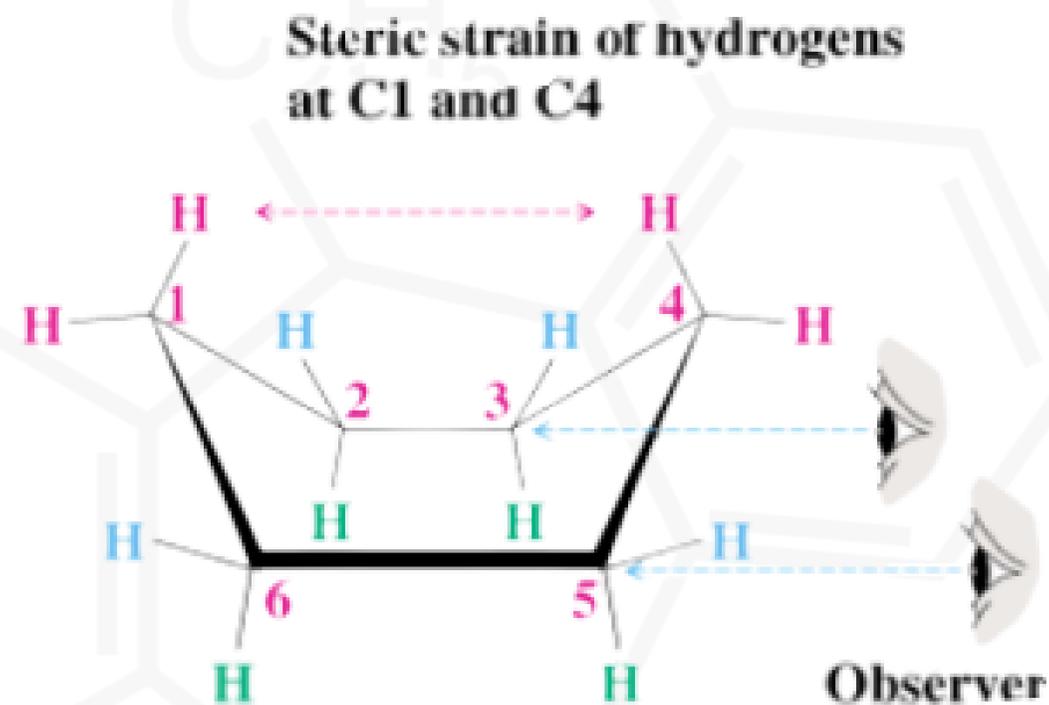
Análise Conformacional de Ciclohexanos

Conformação tipo cadeira: **NÃO** tem tensão angular e torsional.

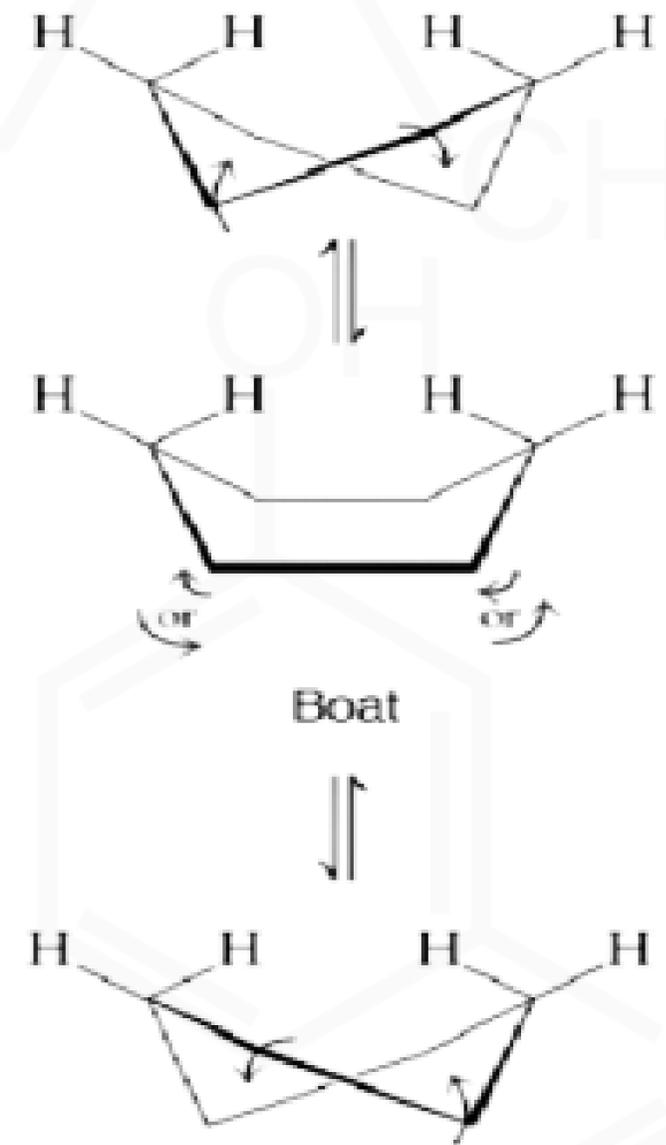
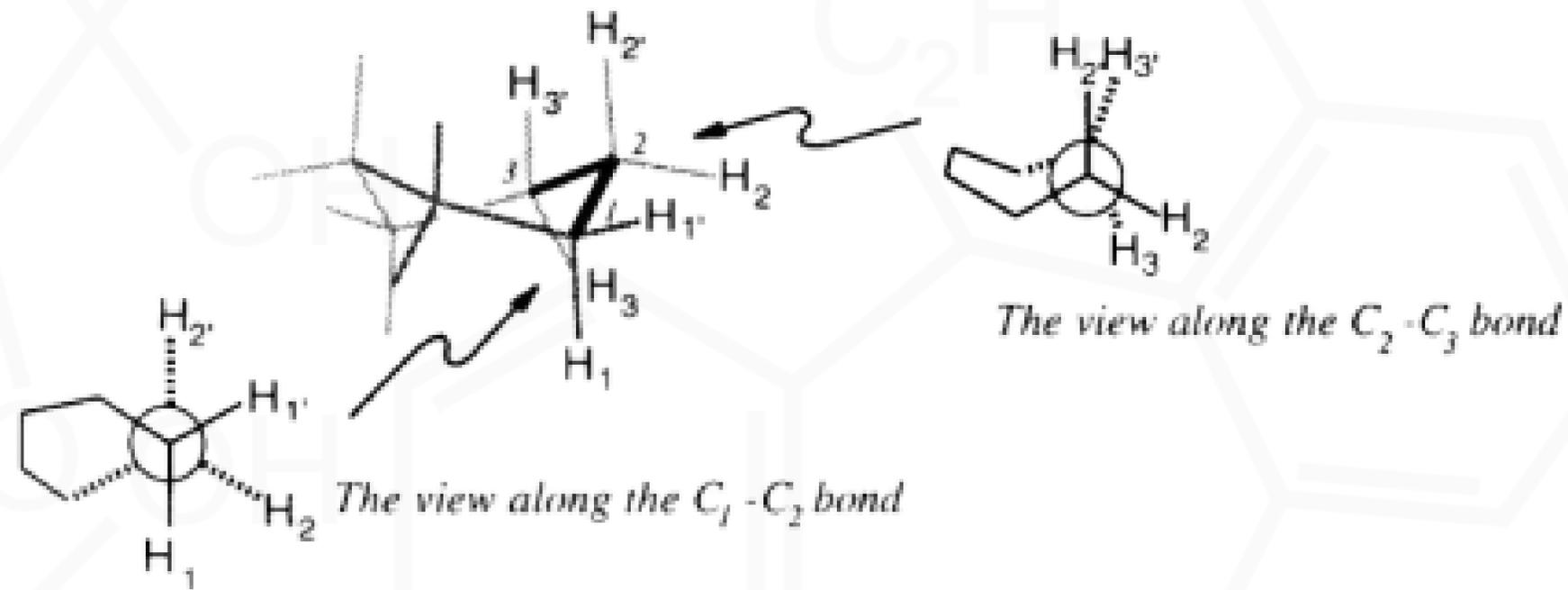


TIPO BARCO:

- i) **NÃO TEM** tensão angular, mas **tem tensão torsional** (hidrogênios eclipsados e efeito estérico);
- ii) Tem energia mais elevada do que a conformação cadeira.

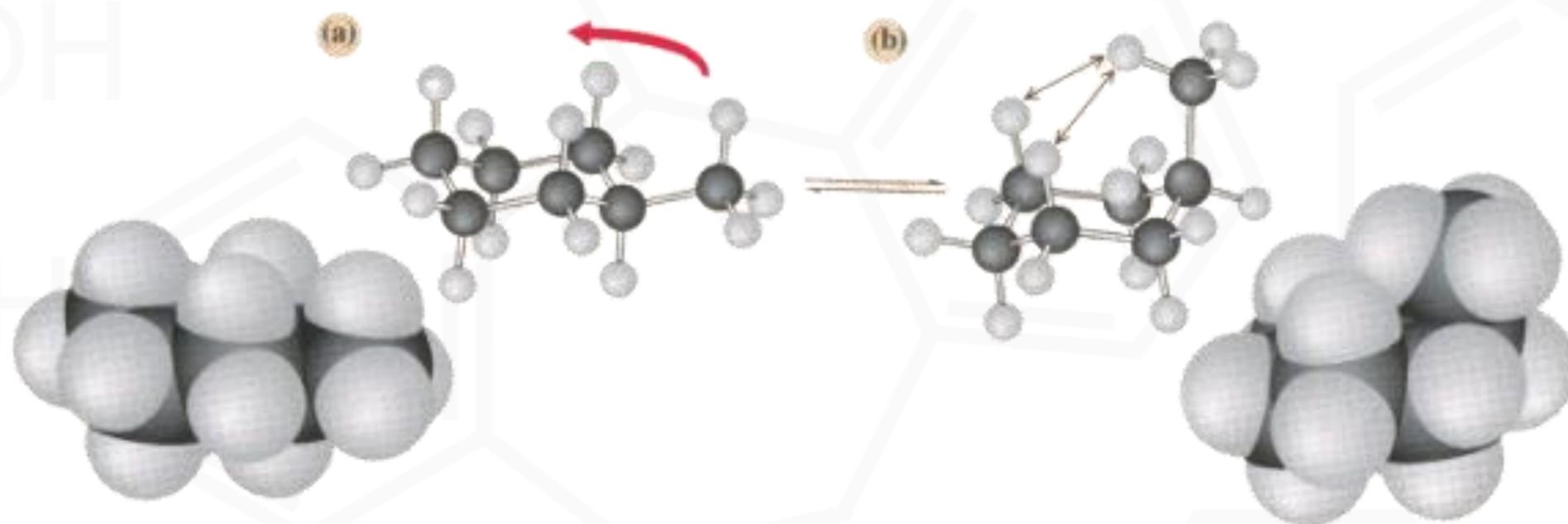


Conformação **barco torcido** é mais estável do que a barco (em cerca 4kJ/mol), já que a tensão torsional é menor



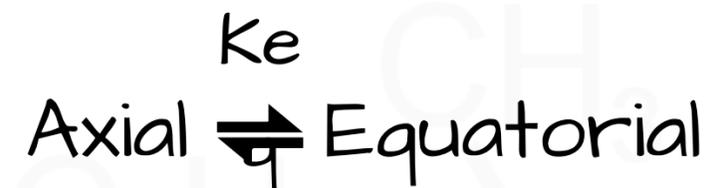
CONFORMAÇÕES DO METILCICLO-HEXANO

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.



Tensão estérica de interações 1,3-diaxiais desfavorecem o confôrmero com a metila na axial

ESTABILIDADE DE CONFÔRMEROS



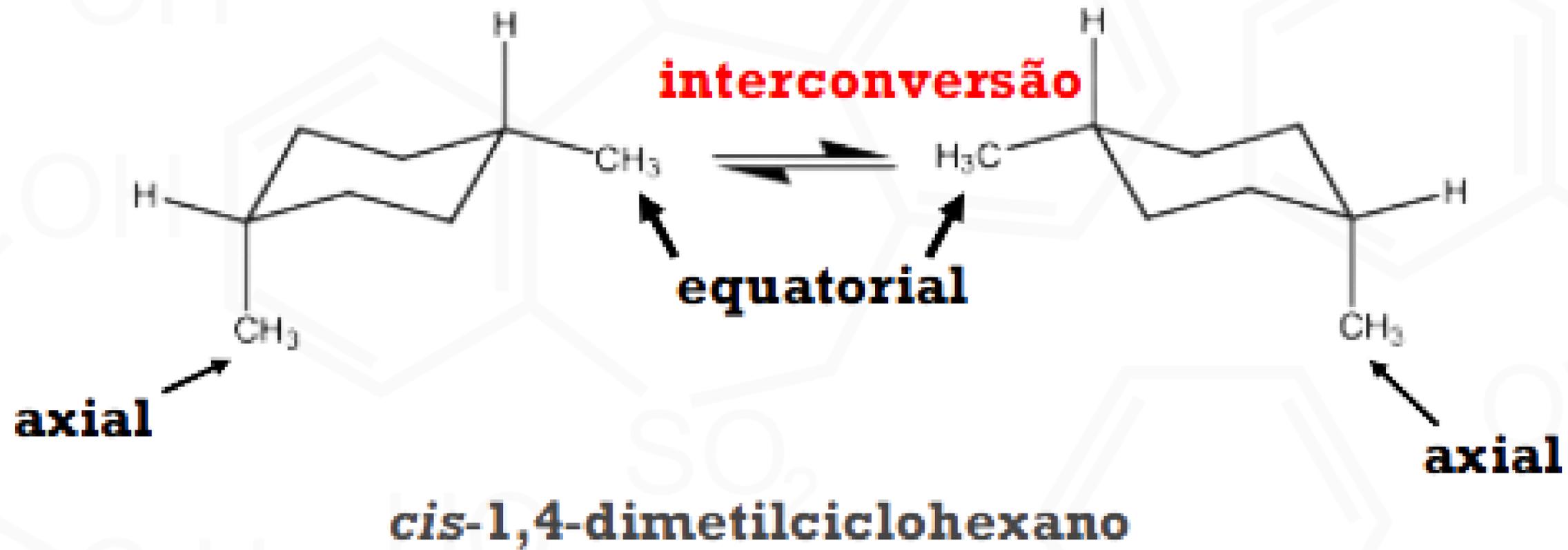
$$K_{eq} = \frac{[\text{confôrmere equatorial}]}{[\text{confôrmere axial}]}$$

Quanto maior K_{eq} , maior a concentração da existência do confôrmere na equatorial

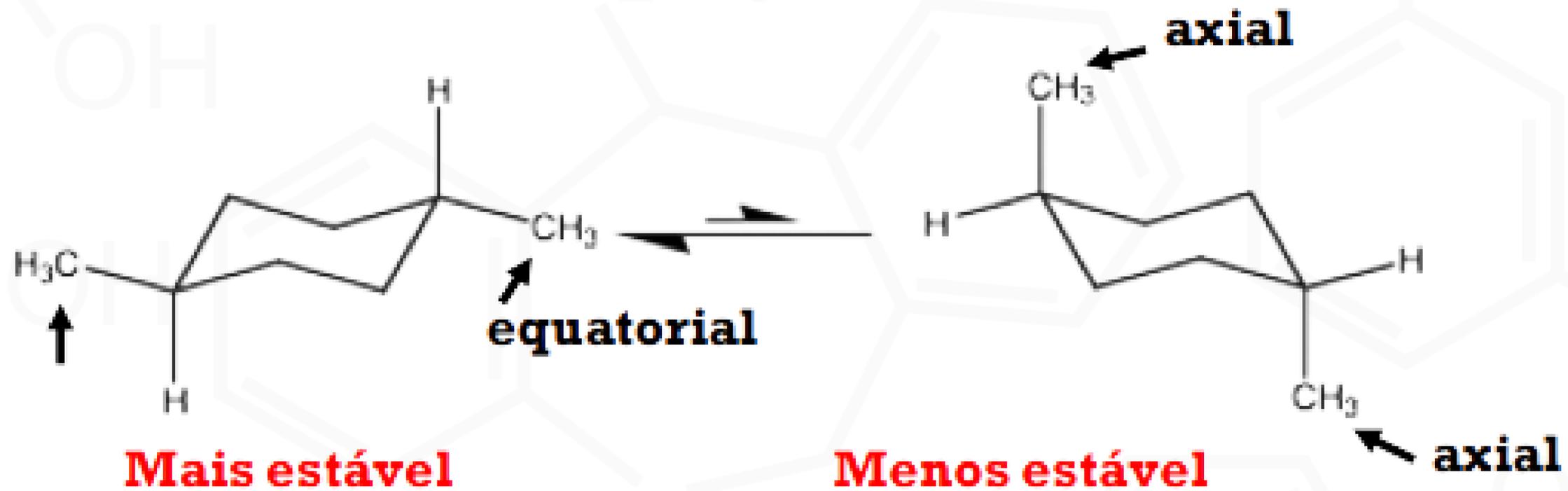
Substituente	K_{eq} Axial \rightleftharpoons Equatorial
H	1
-CH ₃	18
-CH ₂ CH ₃	21
CH ₃ CHCH ₃ 	35
CH ₃ CCH ₃ 	4.800

Conformações para ciclohexanos 1,4-Dissubstituídos

O isômero *cis* deve ter um substituinte na axial e outro na equatorial



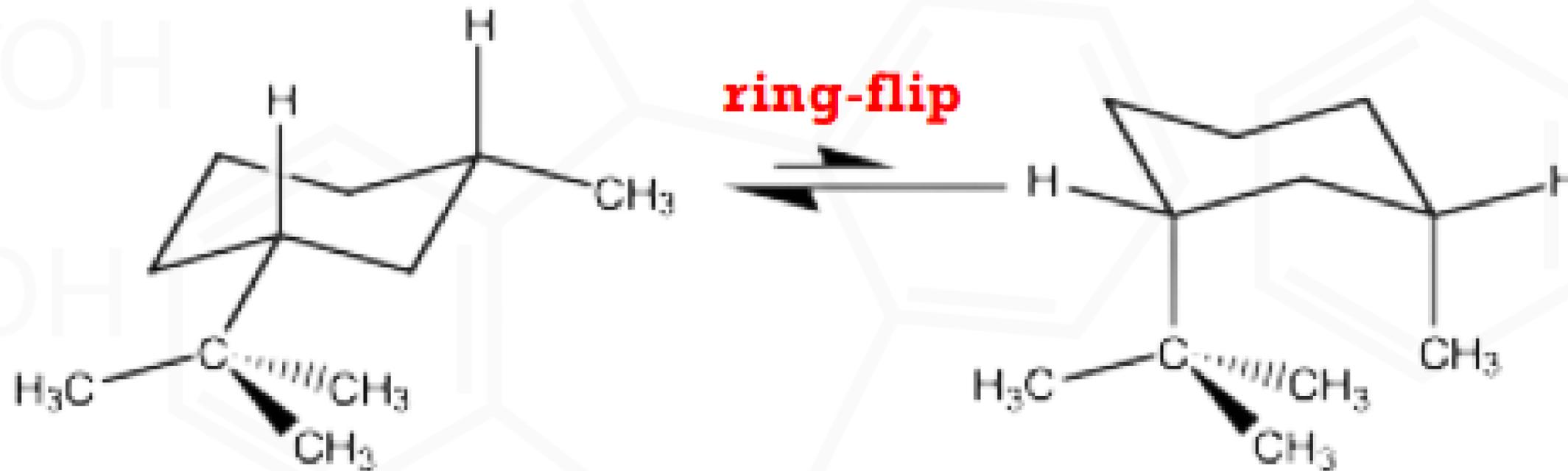
O isômero *trans* terá os dois substituintes na equatorial ou axial



trans-1,4-dimetilciclohexano

Represente o *cis*-1-terc-butil-3-metilciclohexano

Qual é o motivo deste composto ser encontrado somente em uma das formas?

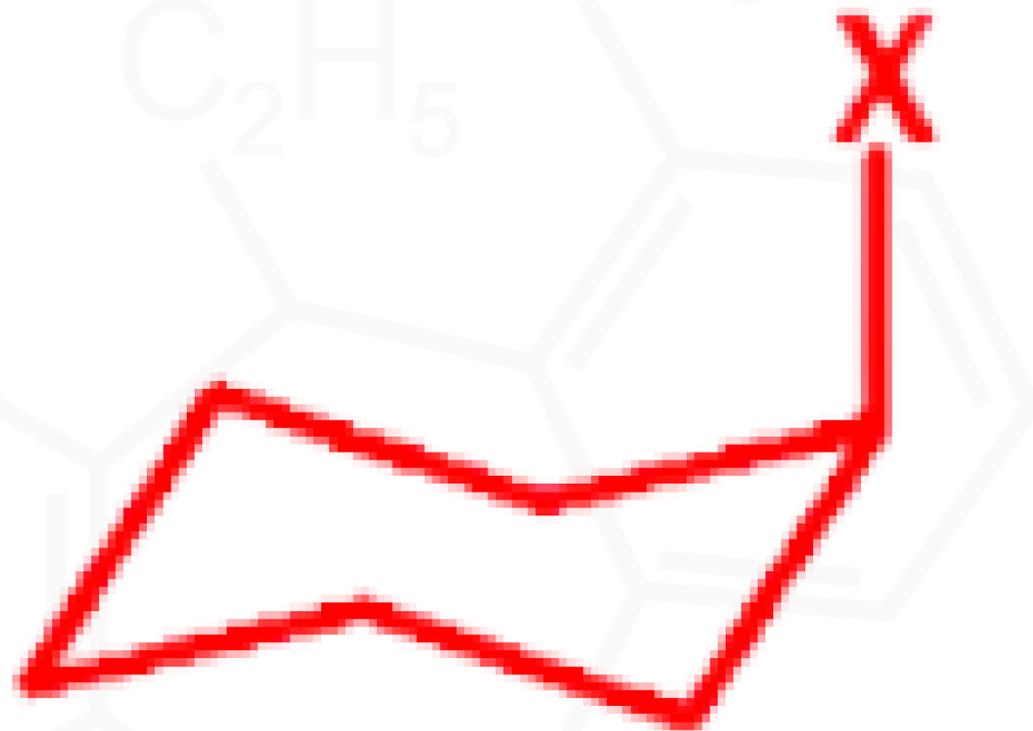


much more stable

***cis*-1-terc-butil-3-metilciclohexano**

much less stable

CONSIDERANDO O CICLOHEXANO SUBSTITUÍDO ABAIXO,
REPRESENTE SEU CONFÔRMERO MAIS ESTÁVEL



se X for igual a
 OCH_3 e