

Classes de Compostos Orgânicos

Nomenclatura, Propriedades Químicas e
Físicas

Conteúdo

- Nomenclatura de Compostos Orgânicos
- Estruturas de Hidrocarbonetos Saturados e Insaturados, Halogenetos de Alquila, Álcoois, Éteres e Aminas
- Propriedades Físicas e Químicas
- Estudo Conformacional de Alcanos
- Cicloalcanos

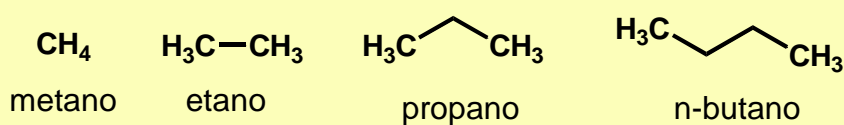
Nomenclatura de Compostos Orgânicos

- Baseada na nomenclatura de hidrocarbonetos saturados e insaturados:
- Alcanos
- Alcenos
- Alcinos
 - Compostos que apresentam somente C e H
 - Carbonos com hibridização sp^3 , sp^2 e sp .

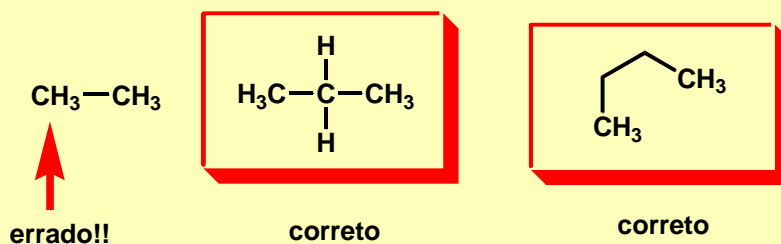
Alcanos

Compostos contendo somente C e H e ligações simples C-C

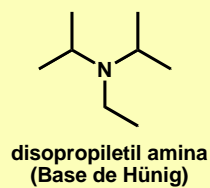
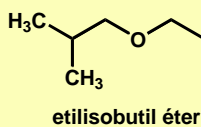
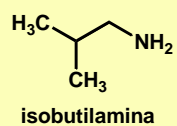
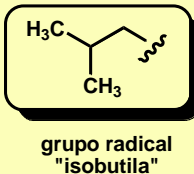
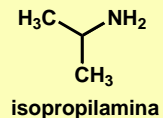
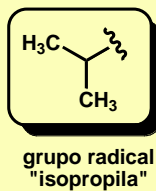
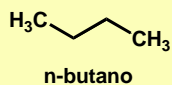
Fórmula geral: C_nH_{2n+2} aonde $n = 1, 2, 3, \dots$



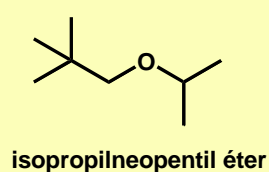
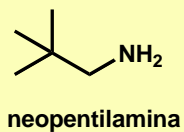
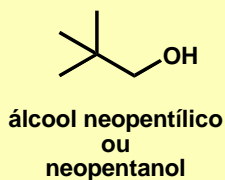
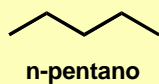
Detalhes importantes



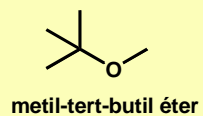
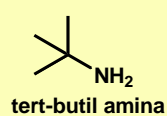
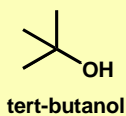
Alcanos



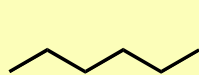
Alcanos



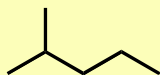
NÃO CONFUNDIR COM



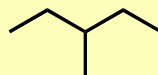
Alcanos



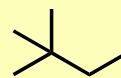
n-hexano



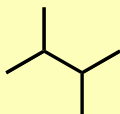
2-metilpentano
ou
isohexano



3-metilpentano




2,2-dimetilbutano



2,3-dimetilbutano

Todos apresentam fórmula C_6H_{14}

Substâncias isoméricas ou compostos isômeros.

Iso: igual (Grego)
Mero: unidades (Grego) }  Unidades iguais, ou seja, mesma composição

Isomeria de Alcanos

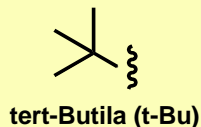
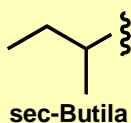
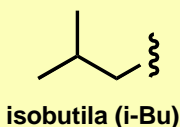
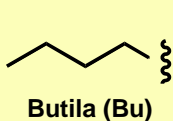
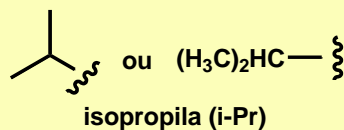
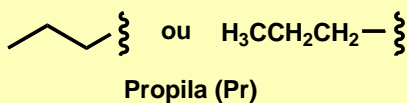
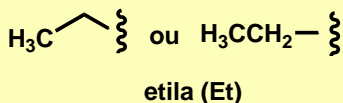
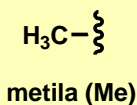
Isomeria estrutural → mesma fórmula molecular, mas diferente fórmula estrutural

Número de átomos de carbonos	Fórmula Molecular	Número de Isômeros
6	C_6H_{14}	5
7	C_7H_{16}	9
12	$C_{12}H_{26}$	75
15	$C_{15}H_{32}$	4347

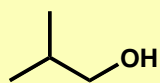
Nomenclatura Sistemática de Compostos Orgânicos

- Segue as regras estabelecidas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada [International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)].
- A nomenclatura sistemática estabelece que **cada composto orgânico com uma determinada estrutura apresenta apenas uma nome sistemático**.
- Nomes como “iso-” e “neo-” são **nomes comuns**, mas não são nomes sistemáticos.
- Um composto pode ter mais de um nome, mas **um nome deve designar apenas 1 composto**.

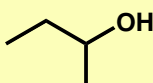
Nomenclatura dos grupos radicais



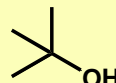
Nomenclatura dos grupos radicais



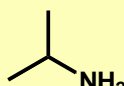
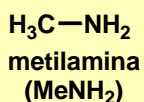
isobutanol ou
álcool isobutílico
(i-BuOH)



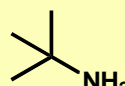
sec-butanol ou
álcool sec-butílico
(s-BuOH)



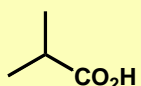
tert-butanol ou
álcool tert-butílico
(t-BuOH)



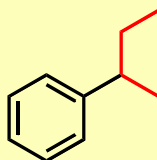
isopropilamina
(i-PrNH₂)



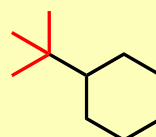
tert-butilamina
(t-BuNH₂)



ácido
isopropanóico
(i-PrCO₂H)



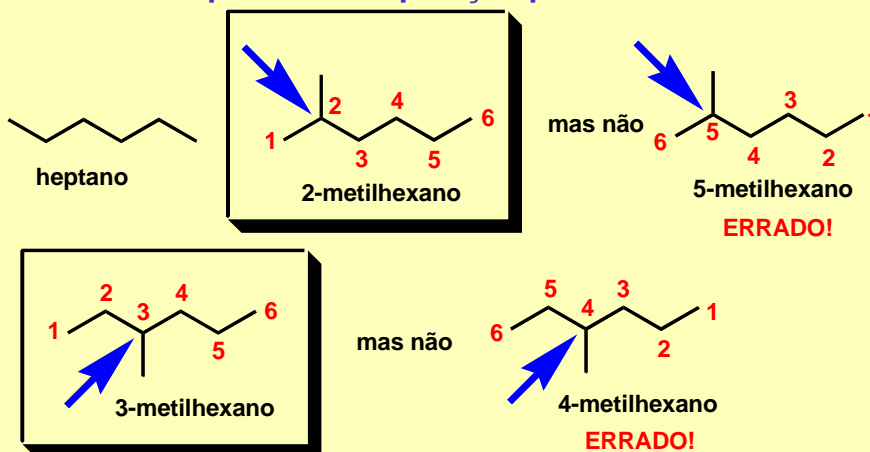
sec-butil benzeno



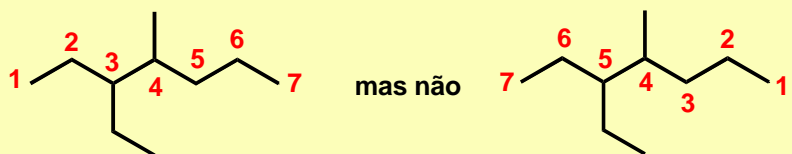
tert-butil ciclohexano

Nomenclatura de compostos orgânicos

- Alcanos → combina-se o nome dos radicais com o nome do composto em função da **cadeia de carbonos principal, que é a mais longa**, e a **numeração dos radicais deve se referir sempre à menor posição possível**.

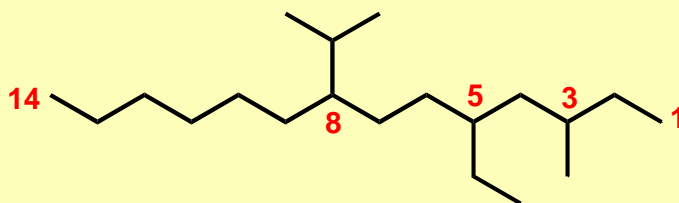


Nomenclatura de compostos orgânicos



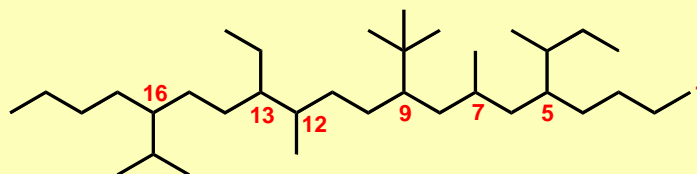
3-etil-4-metilheptano
mas não
4-metil-3-etilheptano
(ordem alfabética!!)

5-etil-4-metilheptano
ou
4-metil-5-etilheptano
(AMBAS ERRADAS!!)

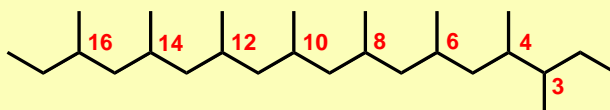


5-etil-8-isopropil-3-metiltetradecano

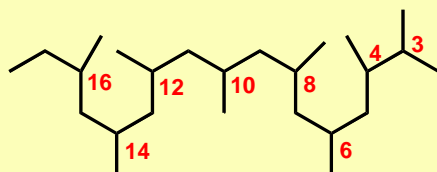
Nomenclatura de compostos orgânicos



5-sec-butil-9-tert-butil-13-etil-16-isopropil-7,12-dimetilicosano

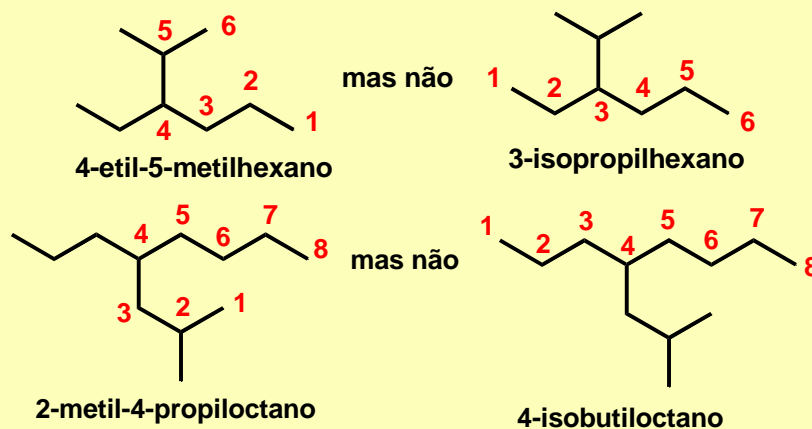


3,4,6,8,10,12,14,16-octametiloctadecano



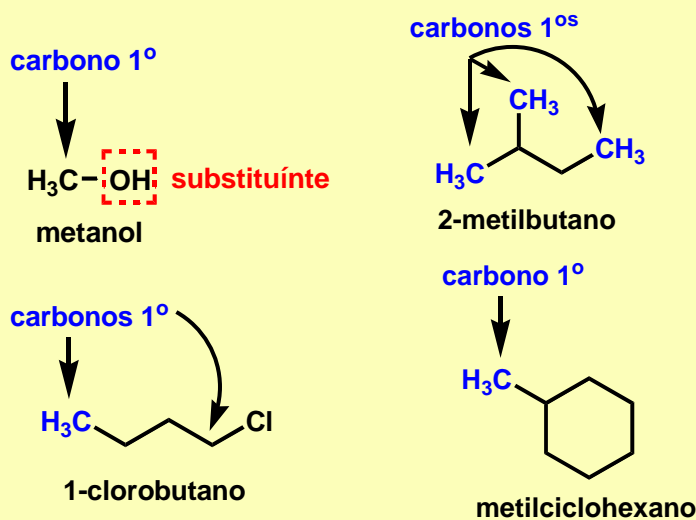
Nomenclatura de compostos orgânicos

- Caso a cadeia principal mais longa possa ser mais de uma alternativa, dá-se preferência àquela com maior número de substituintes.



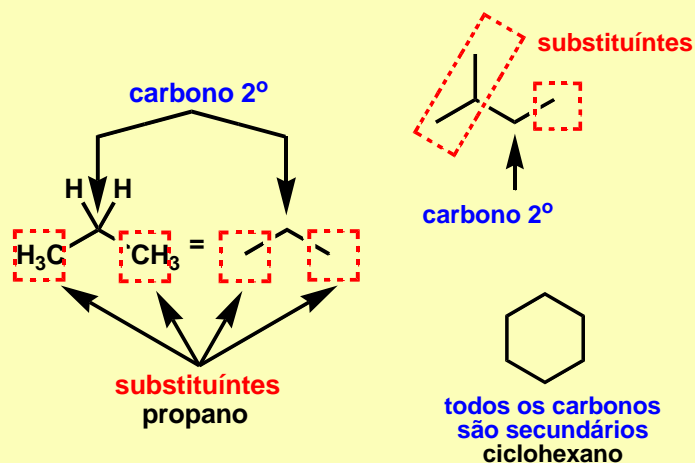
Nomenclatura de compostos orgânicos

- Carbono primário → apresenta 1 carbono ligado.



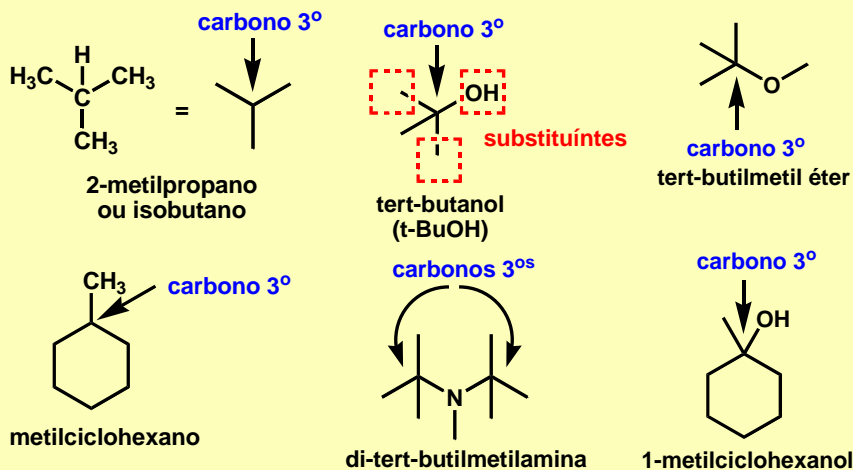
Nomenclatura de compostos orgânicos

- Carbono secundário → possui 2 átomos de carbono ligados



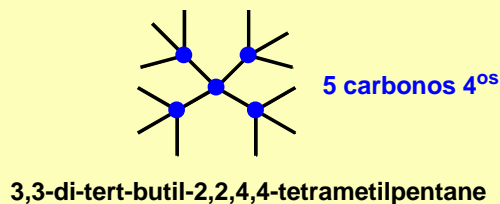
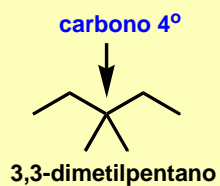
Nomenclatura de compostos orgânicos

- Carbono terciário → possui 3 átomos de carbono ligados



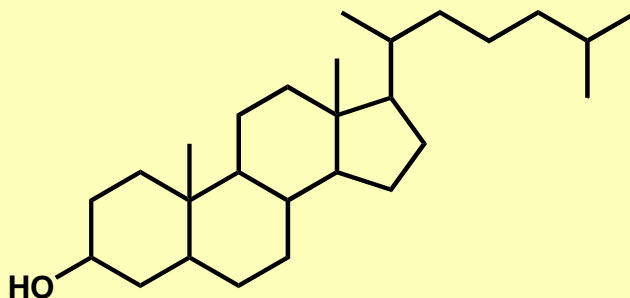
Nomenclatura de compostos orgânicos

- Carbono quaternário → 4 carbonos



Nomenclatura de compostos orgânicos

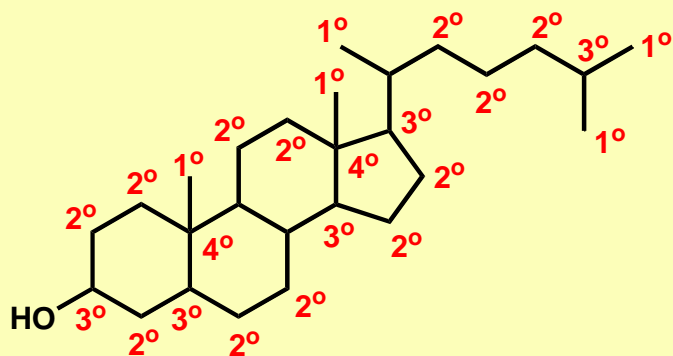
- Indicar tipos de carbonos no colestanol



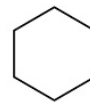
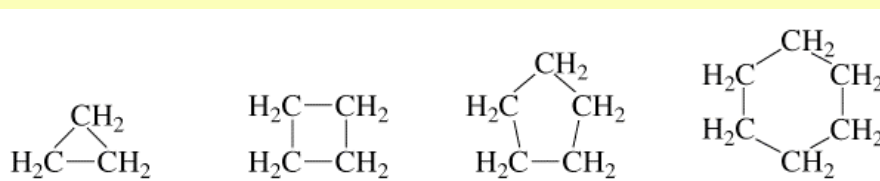
hexadecahidro-10,13-dimetil-17-(6-metilheptan-2-il)-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-ol

Nomenclatura de compostos orgânicos

- Indicar tipos de carbonos no colestanol



Nomenclatura de Cicloalcanos



ciclopropano

ciclobutano

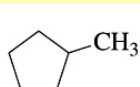
ciclopentano

ciclohexano

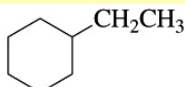
Etc...

Nomenclatura de Cicloalcanos

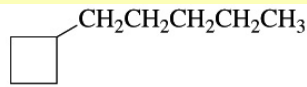
1. O anel (ciclo) constitui a cadeia principal, a menos que este esteja ligado a uma cadeia maior.
2. Se só existe 1 substituinte no anel, não há necessidade de numerá-lo.



metilciclopentano

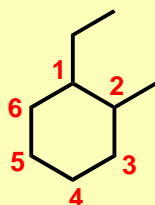


etilciclohexano



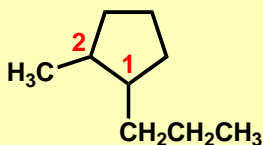
1-ciclobutilpentano

3. Se o anel tem 2 substituintes, devem ser nomeados em ordem alfabética e indicar a posição 1 ao primeiro.

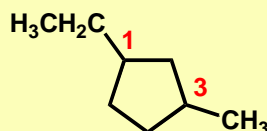


1-etil-2-metilciclohexano
mas não
1-metil-2etilciclohexano

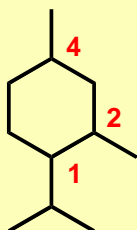
Nomenclatura de Cicloalcanos



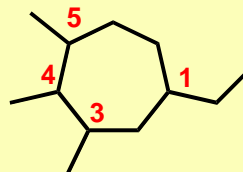
1-metil-2-propilciclopentano



1-etil-3-metilciclopentano



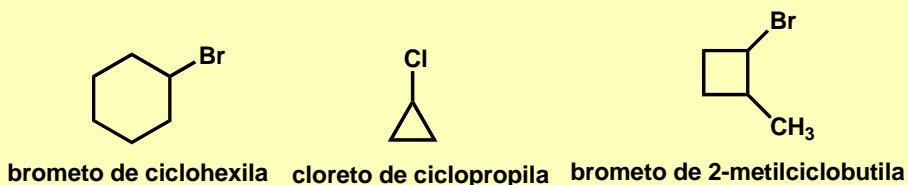
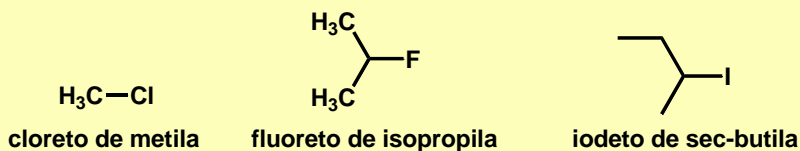
1-isopropil-2,4-dimetilciclohexano



1-etil-3,4,5-trimetilcicloheptane

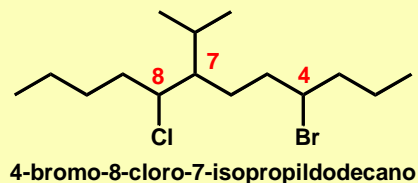
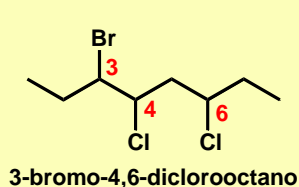
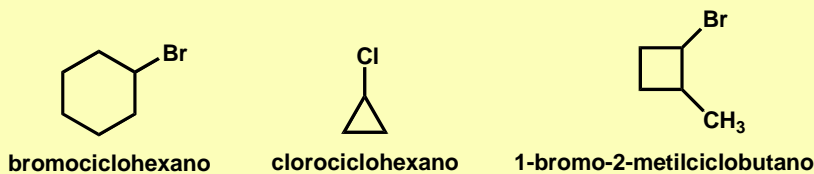
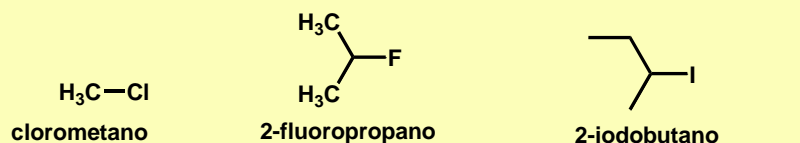
Nomenclatura de halogenetos de alquila

- Na nomenclatura comum (não IUPAC), indica-se o nome do halogênio com radical “eto” e o nome do substituínte alquila a seguir.



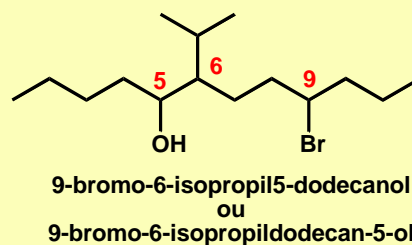
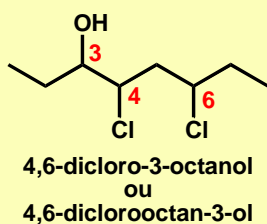
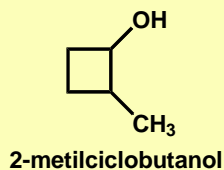
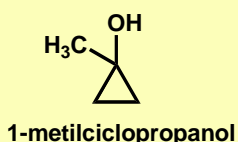
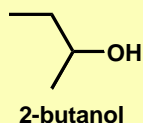
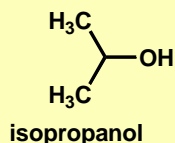
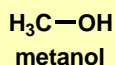
Nomenclatura de halogenetos de alquila

- Todavia, na nomenclatura IUPAC os halogênios são considerados substituíntes.



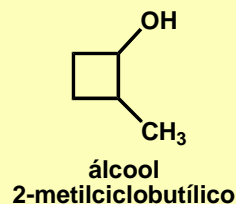
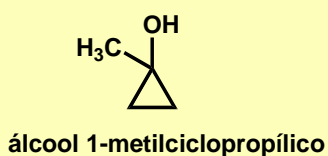
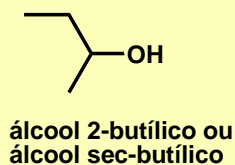
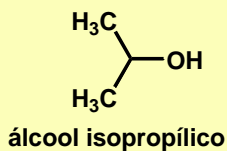
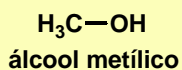
Nomenclatura de álcoois

- Nomenclatura IUPAC → nome da cadeia, com sufixo “ol”.



Nomenclatura de álcoois

Nomenclatura comum → “álcool” + nome do radical da cadeia



Nomenclatura de Álcoois

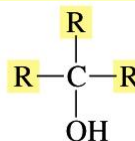
- Álcoois também são classificados como **primários**, **secundários** ou **terciários**



álcoois
primários



álcoois
secundários

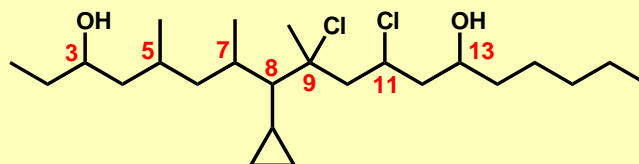
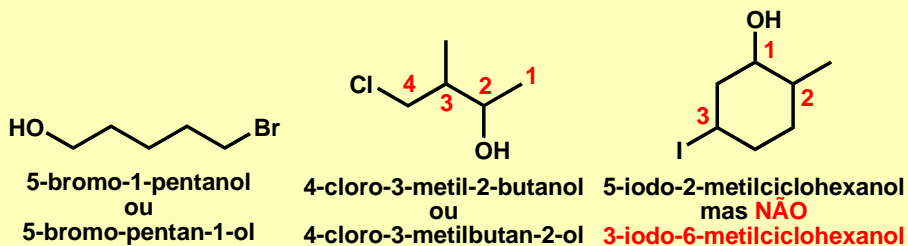


álcoois
terciários

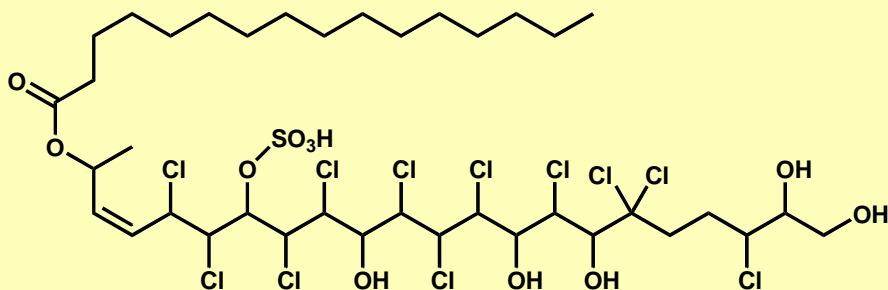
R = qualquer radical, que pode ser cadeia alquila ou anel do tipo benzeno

Nomenclatura IUPAC dos álcoois

1. Localizar a cadeia mais longa que contém o grupo "OH".
2. **Numerar a cadeia de tal maneira que o grupo "OH" assuma a menor numeração possível.**
3. Se houver outros substituintes, o grupo OH deve sempre apresentar o menor número dentre as possibilidades.
4. **Se o grupo "OH" tem o mesmo número dentre 2 ou mais possibilidades, os outros substituintes devem assumir os menores números possíveis.**
5. Citar os substituintes em ordem alfabética.



9,11-dicloro-8-ciclopropil-5,7,9-trimetil-3,13-octadecanodiol
ou
9,11-dicloro-8-ciclopropil-5,7,9-trimetiloctadecano-3,13-diol

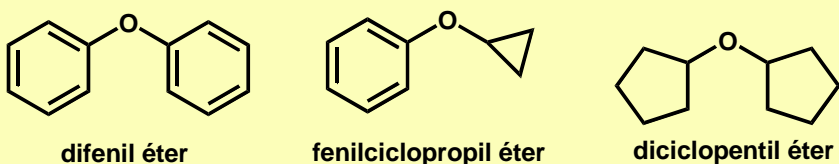
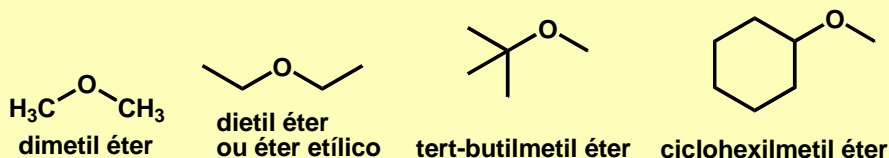


palmitoato de (Z)-5,6,8,9,11,12,13,15,17,17,20-undecacloro-10,14,16,21,22-pentahidroxy-7-sulfatodocos-3-en-2-ila

**Substância extremamente tóxica
produzida por dinoflagelados e
acumulado em mariscos e ostras**

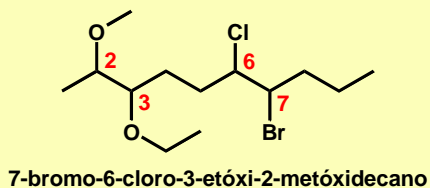
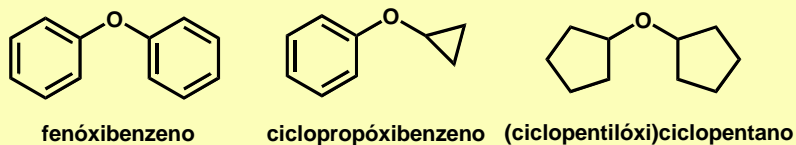
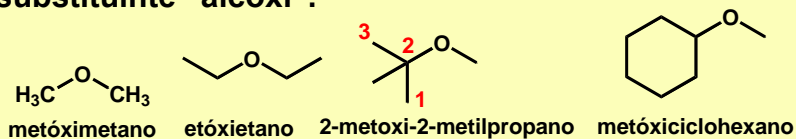
Nomenclatura de éteres

- **Éteres** – Substâncias com 1 oxigênio substituído por duas cadeias alquila ou por anéis do tipo benzeno.
- Nomenclatura → indicar os radicais, seguido do nome “éter”.



Nomenclatura de éteres

- Nomenclatura IUPAC → o grupo éter é visto como um substituinte “alcóxi”.



Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

- Grupos -OH, -O-R e -halogênio → grupos POLARES

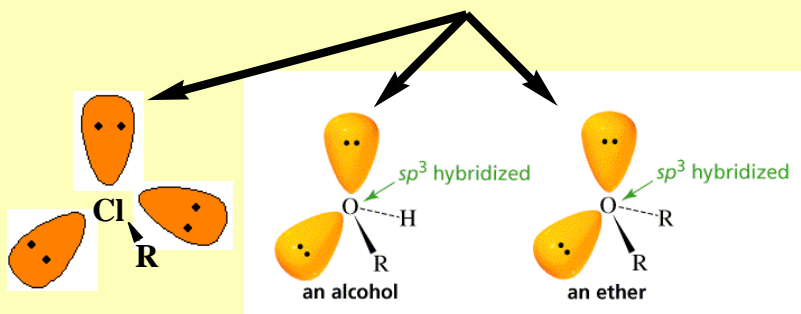
TABLE 2.4 Carbon-Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

	Orbital interactions	Bond lengths	Bond strength kcal/mol	(DH°) kJ/mol
H_3C-F		1.39 \AA	108	451
H_3C-Cl		1.78 \AA	84	350
H_3C-Br		1.93 \AA	70	294
H_3C-I		2.14 \AA	57	239

devido à **eletronegatividade dos elementos**

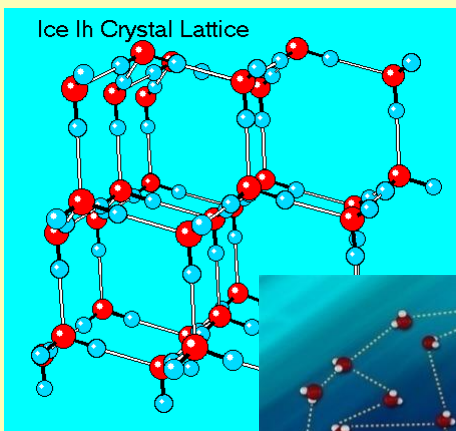
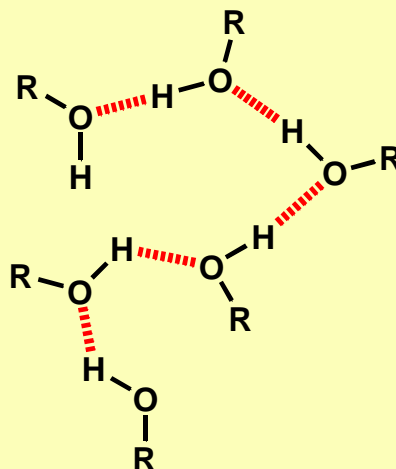
Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

Pares de elétrons livres → interações eletrostáticas



Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

Grupos polares formados por átomos eletronegativos ligados a hidrogênios, tal como na água, álcoois, aminas e outros, irão interagir fortemente através de forças eletrostáticas, formando ligações fracas que aumentam muito o grau de interação intermolecular → **LIGAÇÕES HIDROGÊNIO**



Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

As interações intermoleculares através de forças eletrostáticas envolvendo hidrogênios (**ligações hidrogênio**) **irão influenciar diretamente três propriedades físicas de compostos deste tipo**: 1-ponto de ebulição; 2-ponto de fusão e; 3-solubilidade

- O ponto de ebulição de compostos que podem formar ligações hidrogênio é sempre mais alto do que aqueles que não podem.
- O mesmo vale para o ponto de fusão.
- Solubilidade → “semelhante solvata semelhante”
- **OUTRAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS QUE INTERAGEM VIA LIGAÇÕES HIDROGÊNIO SÃO AFETADAS**

Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

Table 2.3 Physical properties of representative compounds

COMPOUND	STRUCTURE	mp (°C)	bp(°C) (1 atm)
Methane	CH ₄	-182.6	-162
Ethane	CH ₃ CH ₃	-183	-88.2
Ethene	CH ₂ = CH ₂	-169	-102
Ethyne	HC ≡ CH	-82	-84 subl a
Chloromethane	CH ₃ Cl	-97	-23.7
Chloroethane	CH ₃ CH ₂ Cl	-138.7	13.1
Ethyl alcohol	CH ₃ CH ₂ OH	-115	78.5
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	-121	20
Acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	16.6	118
Sodium acetate	CH ₃ CO ₂ Na	324	dec a
Ethylamine	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-80	17
Diethyl ether	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	-116	34.6
Ethyl acetate	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	-84	77

Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

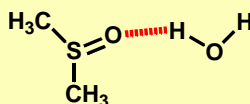
- No **processo de solvatação**, as **interações eletrostáticas e dipolo-dipolo** (ver adiante) **são particularmente importantes**.
- Compostos que podem formar ligações hidrogênio irão solvatar substâncias do mesmo tipo.
- Idem para compostos que não formam ligações hidrogênio.
- Compostos de natureza diferente em geral não se solvata (não são miscíveis).

Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

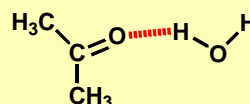
Miscibilidade outros solventes + H₂O → importante:
tamanho da cadeia e natureza do grupo polar



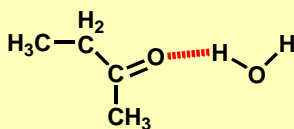
acetonitrila-H₂O
totalmente miscível



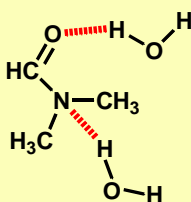
dimetilsulfóxido-H₂O
totalmente miscível



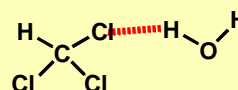
acetona-H₂O
totalmente miscível



butanona-H₂O
muito pouco miscível



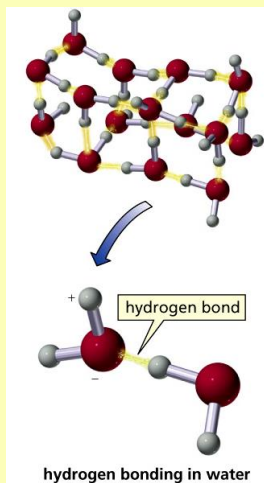
dimetilformamida-H₂O
totalmente miscível



clorofórmio-H₂O
imiscível

Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

Na verdade, ligações hidrogênio resultam de **fortes interações dipolares**.



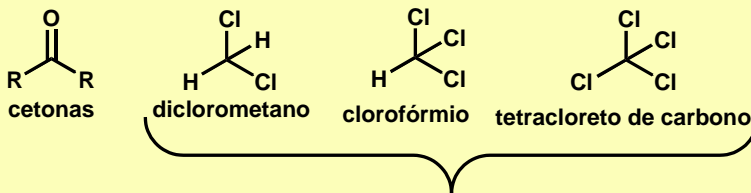
Água:

- alto ponto de ebulição
- Alto ponto de fusão
- alta constante dielétrica
- alto calor específico
- alta tensão superficial

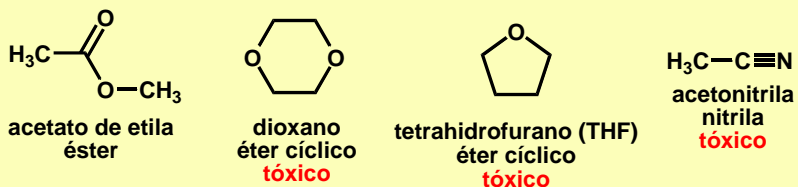
Tudo por causa das ligações hidrogênio.

Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

As **interações dipolo-dipolo** também determinam as constantes físicas e propriedades químicas (miscibilidade, solubilidade, pKa, acidez-basicidade) **de solventes que não apresentam grupo polar com hidrogênio**, mas que também são polares.

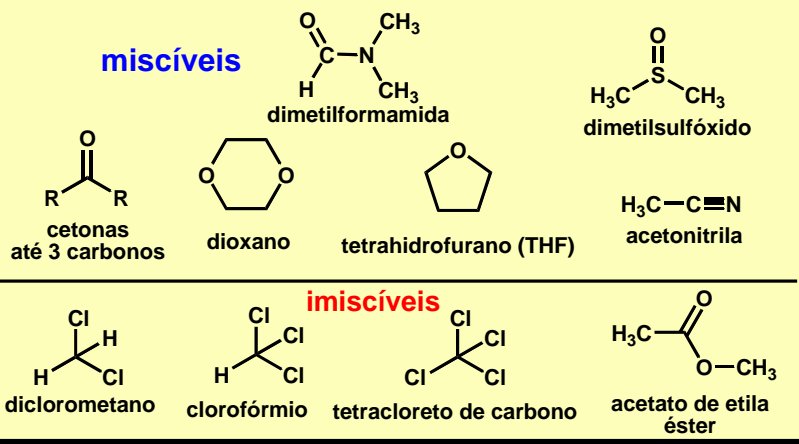


solventes clorados: tóxicos e nocivos ao ambiente



Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

Solventes polares apróticos (sem hidrogênio no grupo polar)
e miscibilidade com H₂O



Todos são miscíveis entre si

Solubilidade de éteres com H₂O

- Estritamente dependente do tamanho da cadeia de carbonos

Table 2.7 Solubilities of Ethers in Water

2 C's	CH ₃ OCH ₃	soluble
3 C's	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	soluble
4 C's	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	slightly soluble (10 g/100 g H ₂ O)
5 C's	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	minimally soluble (1.9 g/100 g H ₂ O)
6 C's	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	insoluble (0.25 g/100 g H ₂ O)

Solubilidade de halogenetos de alquila em H₂O

- Estritamente dependente do tamanho da cadeia de carbonos e da eletronegatividade do halogênio.

Table 2.8 Solubilities of Alkyl Halides in Water

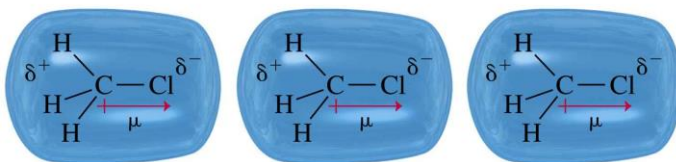
CH ₃ F very soluble	CH ₃ Cl soluble	CH ₃ Br slightly soluble	CH ₃ I slightly soluble
CH ₃ CH ₂ F soluble	CH ₃ CH ₂ Cl slightly soluble	CH ₃ CH ₂ Br slightly soluble	CH ₃ CH ₂ I slightly soluble
CH ₃ CH ₂ CH ₂ F slightly soluble	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl slightly soluble	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br slightly soluble	CH ₃ CH ₂ CH ₂ I slightly soluble
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ F insoluble	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl insoluble	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br insoluble	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ I insoluble

Propriedades Químicas e Físicas de halogenetos de alquila, álcoois e éteres

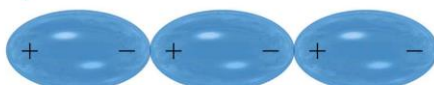
- No caso de hidrocarbonetos saturados e insaturados (ver adiante), as interações intermoleculares são apenas do tipo “**dipolo induzido**”, também denominadas **forças de Van der Waals** ou forças de London.
- Estas forças resultam da **interação entre superfícies** moleculares.

Dipolo Permanente

attraction (common)



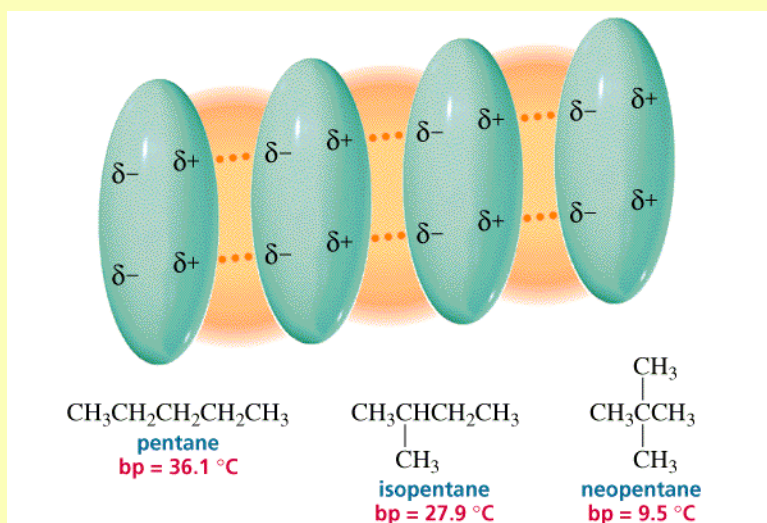
symbolized by



repulsion (uncommon)



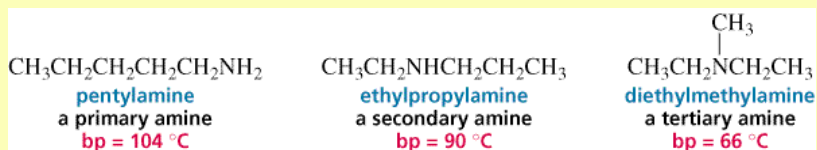
Interações de dipolo induzido ou forças de Van der Waals



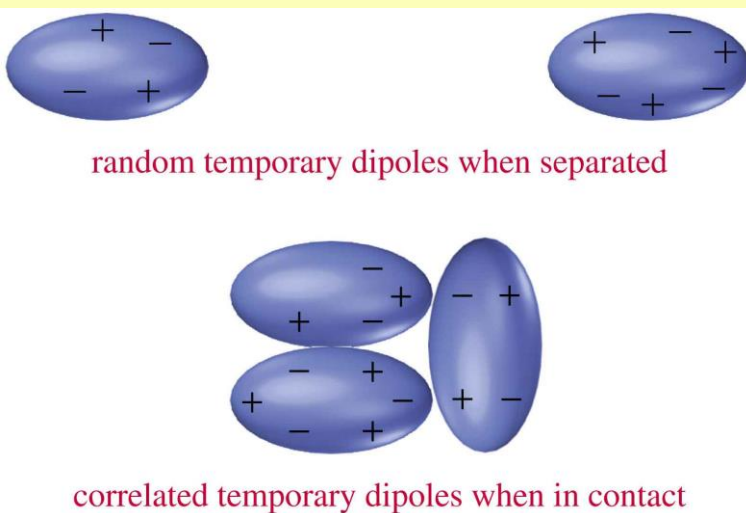
Comparação de constantes físicas e interações de dipolo e de Van der Waals.

Table 2.5 Comparative Boiling Points of Alkanes, Ethers, Alcohols, and Amines (°C)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ -42.1	CH_3OCH_3 -23.7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 78	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 16.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -0.5	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 10.8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 97.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 47.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 36.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 34.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 117.3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 77.8



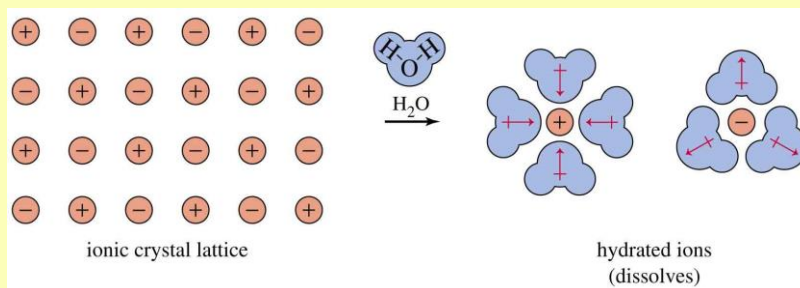
Interações atrativas entre moléculas apolares → forças de London.



Solubilidade e Miscibilidade

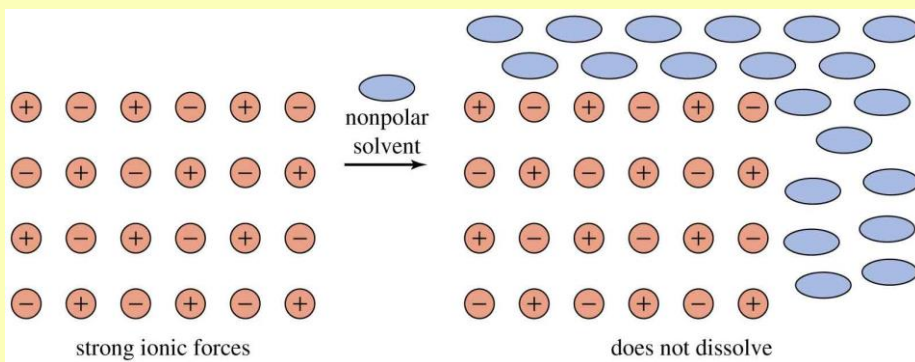
- Similar dissolve similar
- Solutos polares são solúveis em solventes polares
- Solutos apolares são solúveis em solventes apolares
- Moléculas que apresentam forças intermoleculares similares serão miscíveis.

Soluto iônico e solvente polar



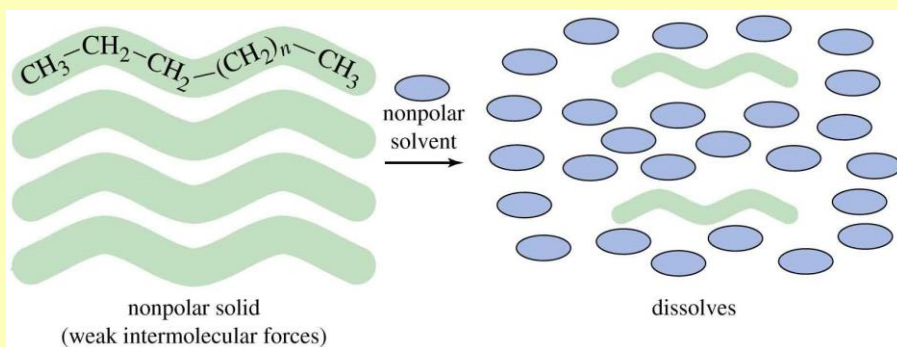
Hidratação libera energia → exotérmico
Aumento da entropia ⇒
Processo energeticamente favorável

Soluto iônico com solvente apolar

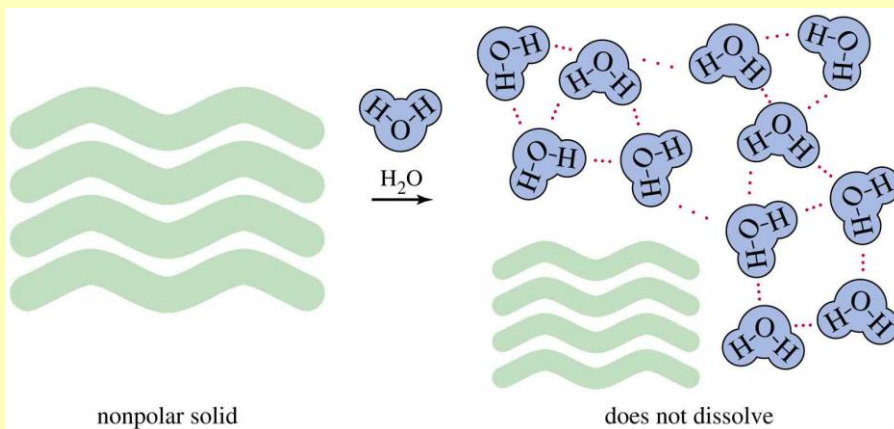


Solventes apolares: hidrocarbonetos, halogenetos de alquila, Álcoois de cadeia longa

Soluto apolar com solvente apolar



Soluto apolar com solvente polar

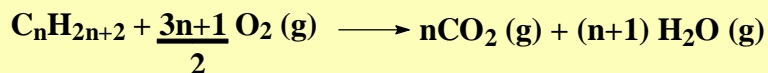


Solventes polares: H₂O, álcoois inferiores, ácidos inferiores

Estruturas, Propriedades, Utilidades e Síntese de Alcanos

Aplicações e utilização de alcanos

Combustíveis



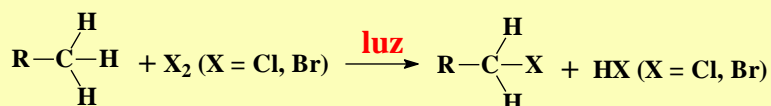
energia proveniente da combustão de alcanos:

~ 148 kcal/mol por grupo CH₂

Estruturas, Propriedades, Utilidades e Síntese de Alcanos

Aplicações e utilização de alcanos

Preparação de derivados halogenados e nitrados



ClCH_3 , ClFCH_2 , Cl_2FCH , $\text{Cl}_2\text{F}_2\text{C}$ (clorofluorocarbonos, CFCs, refrigeração)

Cl_2CH_2 (diclorometano), Cl_3CH (clorofórmio), Cl_4C (tetracloroeto de carbono),

$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (1,2-dicloroetano), $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$ (1,1-dicloroetano): solvente

Estruturas, Propriedades, Utilidades e Síntese de Alcanos

Petróleo

1 Petróleo: fonte primária de insumos químicos

- fonte primária de solventes
- matéria-prima para a preparação de reagentes orgânicos
- matéria-prima para a preparação de polímeros
- principal fonte primária de energia

Petróleo \longleftrightarrow Indústria Química

2 Petróleo e Sociedade

- consumo
- desperdício
- desenvolvimento sustentado



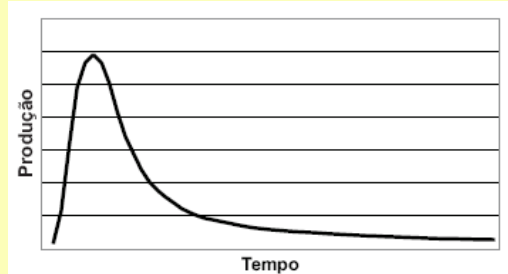
Estruturas, Propriedades, Utilidades e Síntese de Alcanos

Petróleo

3 **Petróleo: perspectivas futuras**

- disponibilidade: até quando?
- alternativas
- conservação e biodiversidade

Curva Natural de Extração de Petróleo x Tempo

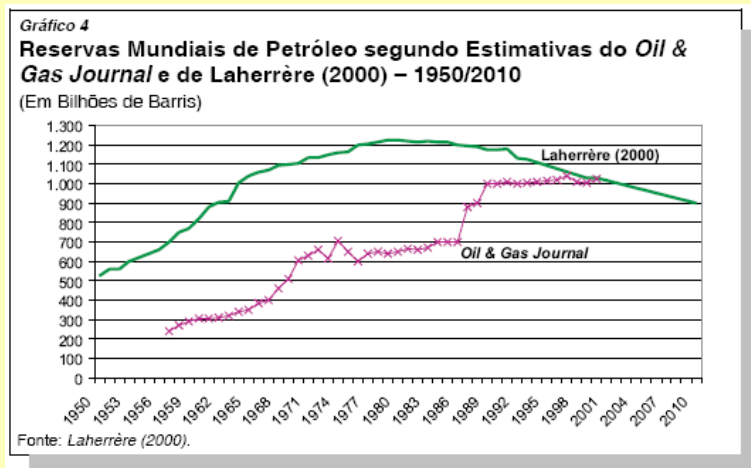


Fonte: S. E. S. Da Rosa, G.L. Gomes, O Pico de Hubbert e o Futuro da Produção Mundial de Petróleo, REVISTA DO BNDES, RIO DE JANEIRO, V. 11, N. 22, P. 21-49, DEZ. 2004

Estruturas, Propriedades, Utilidades e Síntese de Alcanos

Petróleo

3 **Petróleo: perspectivas futuras**

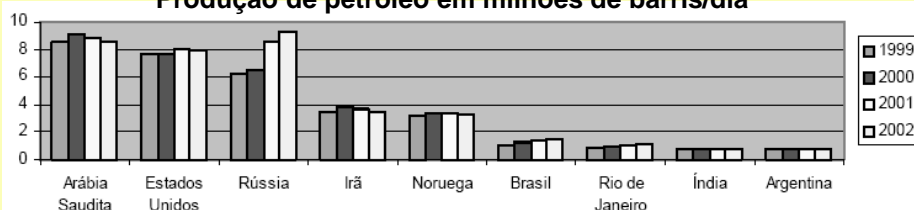


Estruturas, Propriedades, Utilidades e Síntese de Alcanos

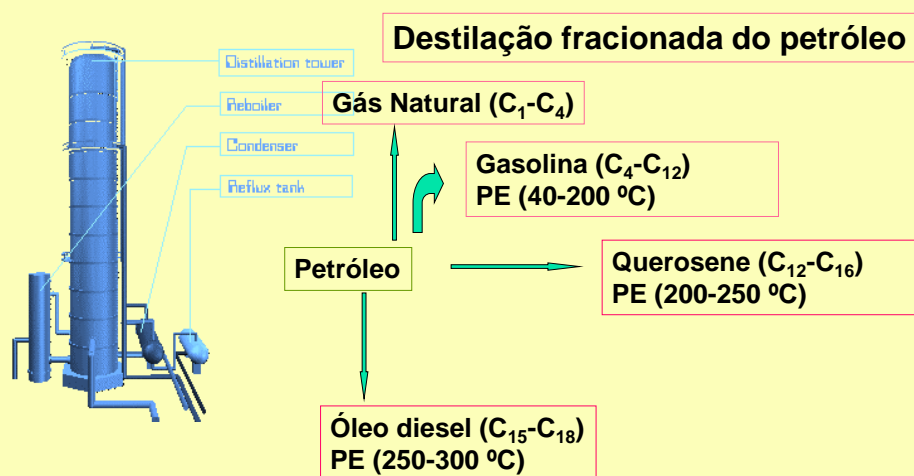
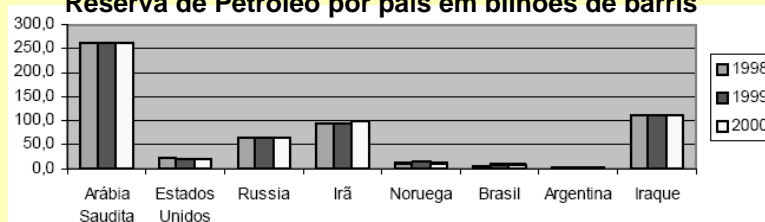
Petróleo

4 Brasil e Petróleo

Produção de petróleo em milhões de barris/dia



Reserva de Petróleo por país em bilhões de barris



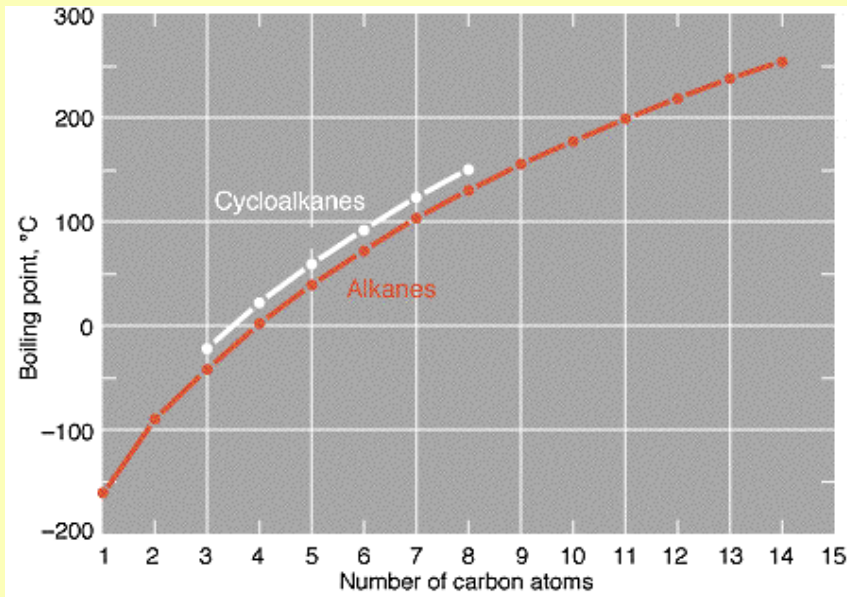
Composição química do petróleo

Fração	número de carbonos	Faixa da temperatura de ebulição
Gasolina natural (leve)		
Gás natural	$C_1 - C_4$	menor que a temperatura ambiente
Destilados leves		
Éter de petróleo	$C_5 - C_6$	0 - 60 °C
Ligroína	$C_6 - C_7$	60 - 100 °C
Gasolina	$C_7 - C_{12}$	50 - 200 °C
Querosene	$C_{12} - C_{18}$	175 - 325 °C
Destilados médios		
Óleos combustíveis	$> C_{18}$	300 - 500 °C
Óleo diesel		
Gasóleos		
Destilados pesados		
Óleos minerais pesados	$> C_{30}$	destilação à vácuo a temperaturas maiores que 400 °C
Ceras		
Óleos lubrificantes		

Propriedades físicas de alcanos

NUMB OF CARBON ATOMS	NAME	bp (°C) (1 atm)	mp (°C)	DENSITY d 20 (g mL ⁻¹)
1	Methane	-161.5	-182	
2	Ethane	-88.6	-183	
3	Propane	-42.1	-188	
4	Butane	-0.5	-138	
5	Pentane	36.1	-130	0.626
6	Hexane	68.7	-95	0.659
7	Heptane	98.4	-91	0.684
8	Octane	125.7	-57	0.703
9	Nonane	150.8	-54	0.718
10	Decane	174.1	-30	0.730
11	Undecane	195.9	-26	0.740
12	Dodecane	216.3	-10	0.749
13	Tridecane	235.4	-5.5	0.756
14	Tetradecane	253.5	6	0.763
15	Pentadecane	270.5	10	0.769
16	Hexadecane	287	18	0.773
17	Heptadecane	303	22	0.778
18	Octadecane	316.7	28	0.777
19	Nonadecane	330	32	0.777
20	Eicosane	343	36.8	0.789

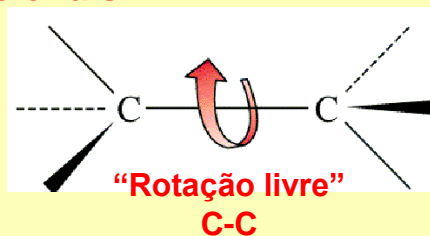
Pontos de ebulição de alcanos não-ramificados (vermelho) e de cicloalcanos (branco)



Estrutura dos Alcanos

Conformação dos alcanos “Rotação Livre” em torno da ligação C-C

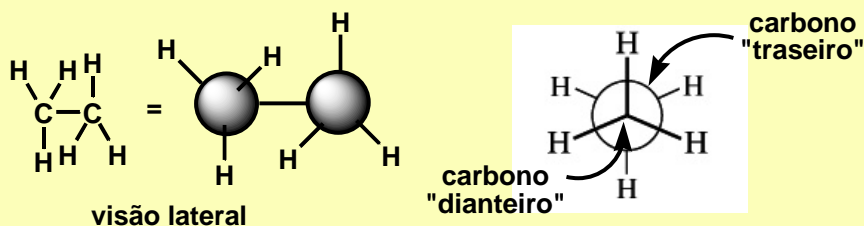
- Diferentes arranjos espaciais que resultam da rotação da ligação C-C nos alcanos constituem diferentes **conformações**.
- Conformações diferentes também são chamadas **confômeros** ou **isômeros conformacionais**.



Estrutura dos Alcanos

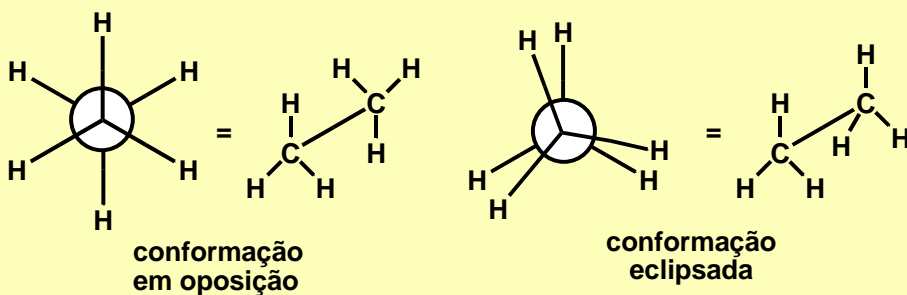
Projeções de Newman

- Uma maneira conveniente para descrever a conformação dos alcanos é visualizar a molécula “de frente”, ao longo do eixo da ligação C-C → Projeção de Newman

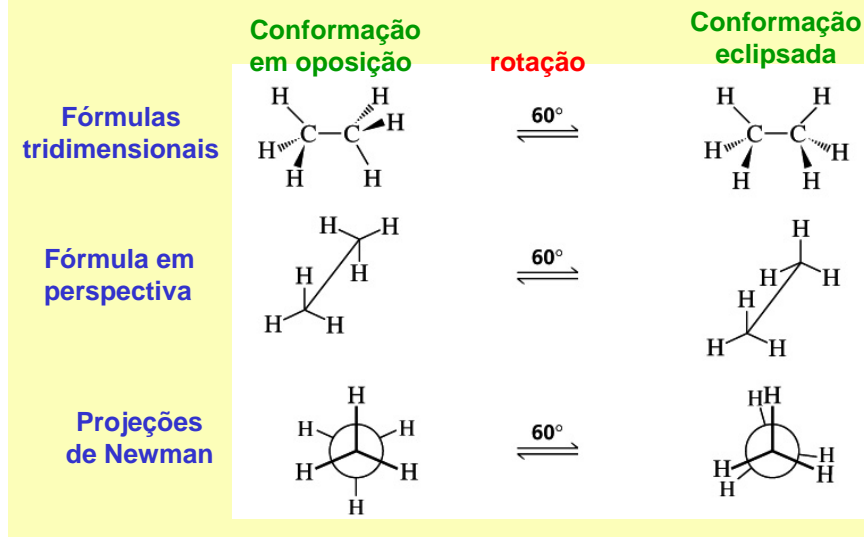


Conformação dos Alcanos Rotação em Ligações C-C (σ , sigma)

- Quando os átomos de C do etano realizam rotação em torno da ligação C-C, surgem duas conformações principais:
 - Conformação eclipsada
 - Conformação em oposição



Conformação dos Alcanos Rotação em Ligações C-C (σ , sigma)

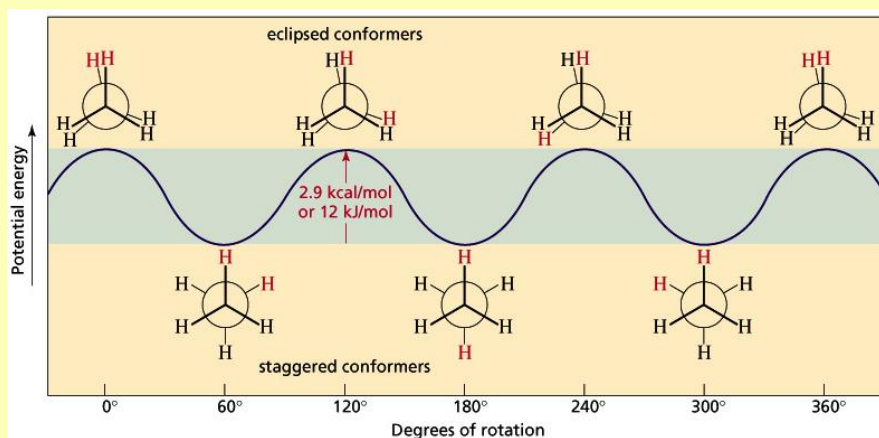


Conformação dos Alcanos Rotação em Ligações C-C (σ , sigma)

- A rotação em torno da ligação C-C do etano não é completamente livre
- Os elétrons das ligações C-H apresentam repulsão entre si, caso estas ligações estejam próximas (conformação eclipsada).
- Por esta razão, **a conformação eclipsada apresenta maior energia do que a conformação em oposição.**

Conformação dos Alcanos Rotação em Ligações C-C (σ , sigma)

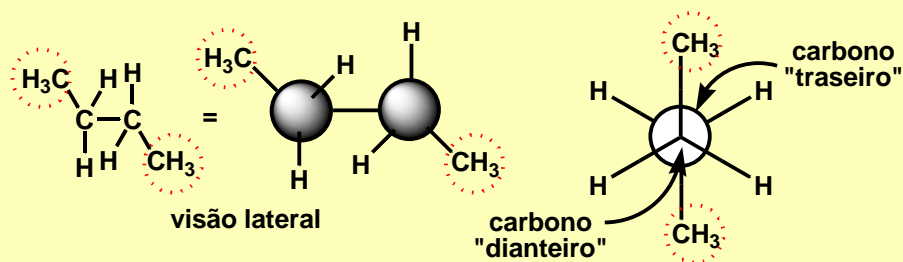
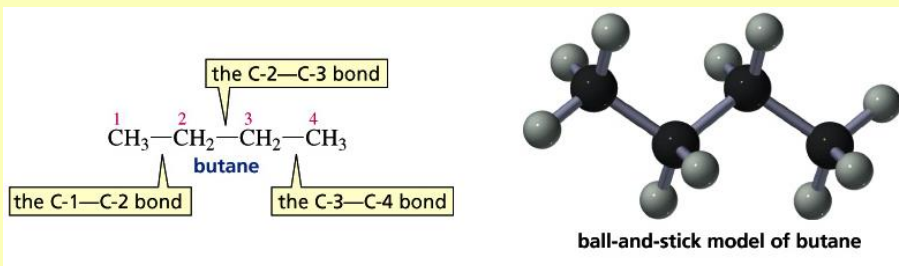
A “energia extra” ou o “excesso de energia” da conformação eclipsada é denominada **barreira torsional**, e é da ordem de 2,8 kcal/mol (12 kJ/mol) para a ligação C-C do etano.



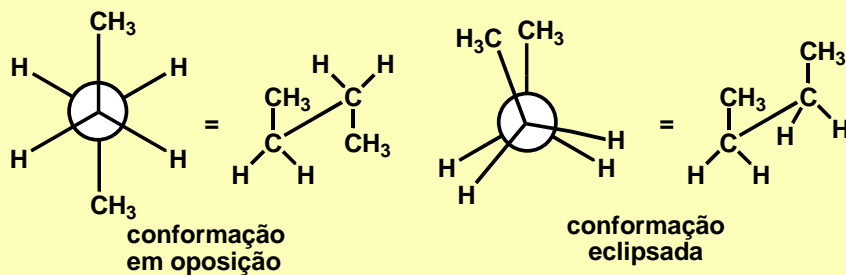
Conformação dos Alcanos Rotação em Ligações C-C (σ , sigma)

- O mesmo raciocínio pode ser aplicado a outros alcanos, como o butano.
- Devido ao **volume** dos grupos metila (CH_3) ocorre repulsão, caso estes estejam próximos (conformação eclipsada).
- Por esta razão, **a conformação eclipsada do butano apresenta maior energia do que a conformação em oposição.**

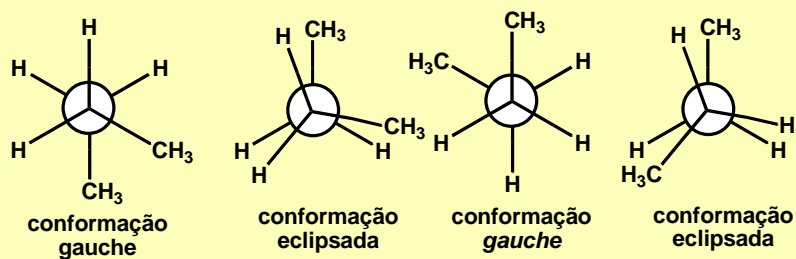
Estudo Conformacional do Butano



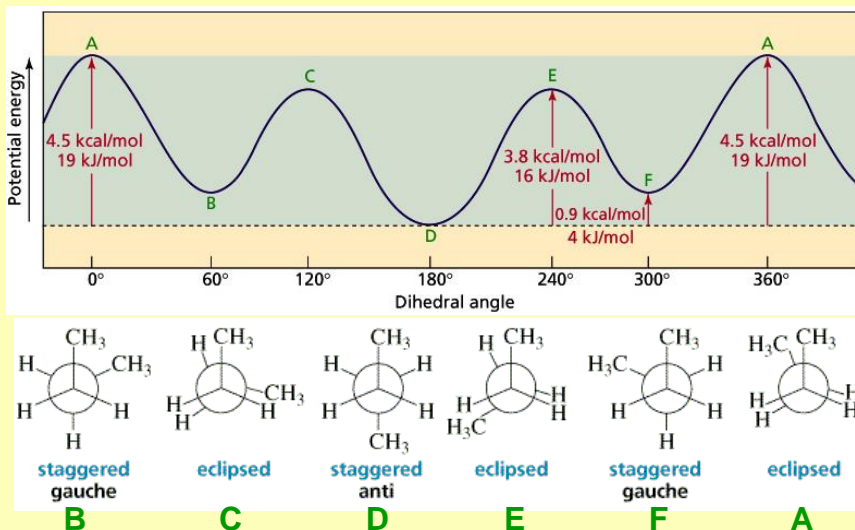
Estudo Conformacional do Butano



Além destas, outras

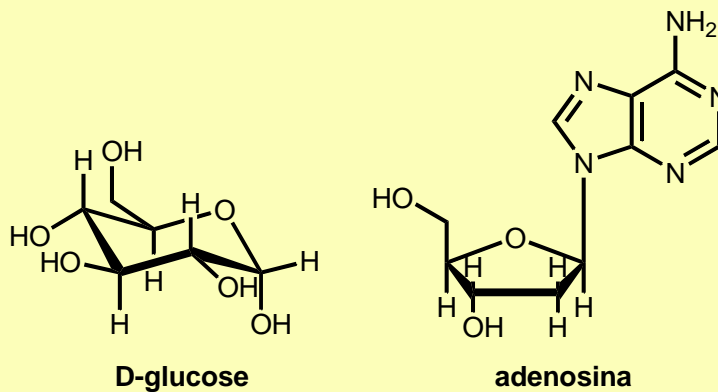


As conformações eclipsadas são sempre de maior energia, especialmente se existe sobreposição dos grupos CH_3 .



Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

- A maioria dos anéis saturados encontrados na natureza são anéis de 6 átomos ou de 5 átomos, como por exemplo as hexoses e pentoses.



Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

- Razão para este fato → a **estabilidade termodinâmica relativa** de anéis com 5 ou 6 átomos.
- **Anéis com 3, 4, 7, 8** ou mais átomos apresentam uma **menor estabilidade relativa**.
- Razão da diminuição (ou perda) da estabilidade relativa) → desvio dos ângulos de ligação do valor “ideal” de 109.5° do carbono sp^3 .
- Este desvio ocasiona a **tensão angular** de sistemas cíclicos.

Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

- A tensão angular se origina do desvio do ângulo da ligação C-C-C.
- Causa uma **diminuição na interpenetração**, ou sobreposição (“overlap”) dos orbitais sp^3 dos carbonos que formam os anéis de 3, 4, 7, 8, ou mais átomos.



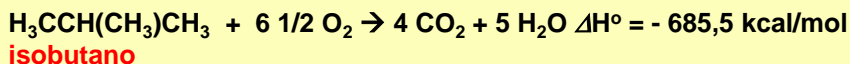
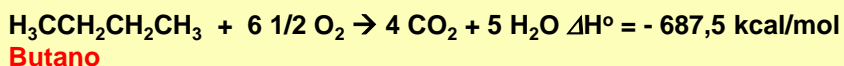
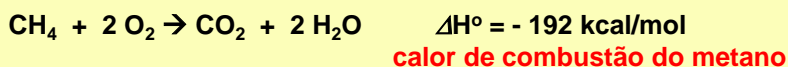
Sobreposição “ideal”
Ligação σ forte



Sobreposição “parcial”
Ligação σ mais fraca

Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

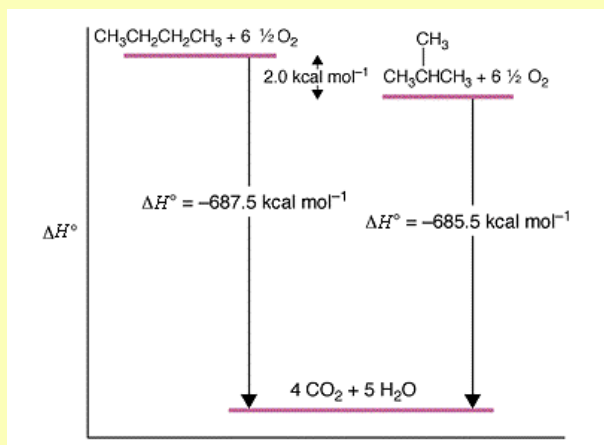
- É possível se medir a tensão angular de um anel medindo-se o calor de combustão deste, e comparando-se com o calor de combustão do respectivo hidrocarboneto acíclico.



Isobutano: 2,2 kcal/mol mais estável do que o butano

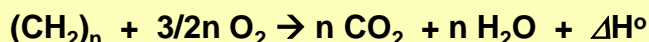
Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

Diagrama de energia ilustrando a diferença de energia de combustão do butano e do isobutano.



Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

- No caso dos ciclobutanos, a equação geral de combustão segue a seguinte estequiometria:



Onde n é o número de carbonos que constituem o anel.

Ciclopropano → n = 3

Ciclobutano → n = 4

Ciclopentano → n = 5

Ciclohexano → n = 6

Cicloalcanos: estruturas, estabilidades relativas, tensão angular e análise conformacional

A tabela a seguir indica os calores de combustão dos cicloalcanos

CYCLOALKANE (CH ₂) _n	n	HEAT OF COMBUSTION PER CH ₂ GROUP			
		HEAT OF COMBUSTION		GROUP	
		(kcal mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kcal mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
Cyclopropane	3	499.8	2091	166.6	697.5
Cyclobutane	4	655.9	2744	164.0	686.2
Cyclopentane	5	793.5	3220	158.7	664.0
Cyclohexane	6	944.5	3952	157.4	658.6
Cycloheptane	7	1108.2	4636.7	158.3	662.3
Cyclooctane	8	1269.2	5310.3	158.6	663.6
Cyclononane	9	1429.5	5981.0	158.8	664.4
Cyclodecane	10	1586.0	6635.8	158.6	663.6
Cyclopentadecane	15	2362.5	9984.7	157.5	659.0
Unbranched alkane				157.4	658.6

Desta tabela, conclui-se:

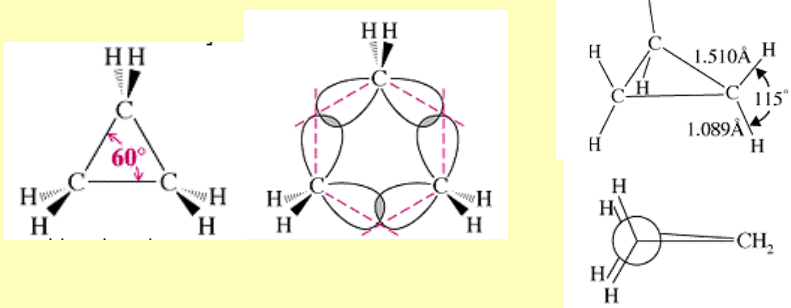
1. Que o **ciclohexano**, com $\Delta H^\circ \text{CH}_2 = - 157,4 \text{ kcal/mol}$ é o **mais estável dentre os hidrocarbonetos cíclicos**, e que **não possui tensão angular**, já que seu ΔH° é igual ao dos alcanos **NÃO CÍCLICOS**.
2. A **tensão angular** dos outros cicloalcanos **pode ser medida** multiplicando-se $157,4 \text{ kcal/mol} \times n$ (número de átomos de C do anel), e depois subtraindo-se o valor obtido do valor do calor de combustão do anel.

CYCLOALKANE	(kcal mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
Cyclopropane	27.6	115
Cyclobutane	26.3	110
Cyclopentane	6.5	27
Cyclohexane	0	0
Cycloheptane	6.4	27
Cyclooctane	10.0	42
Cyclononane	12.9	54
Cyclodecane	12.0	50
Cyclopentadecane	1.5	6

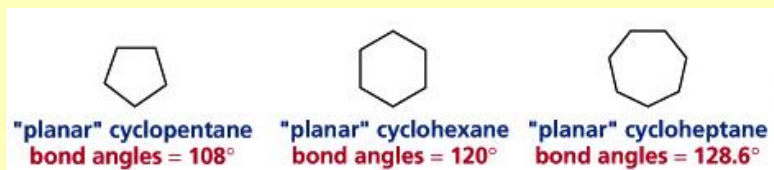
Desta tabela, conclui-se:

1. O **ciclopropano** apresenta maior tensão angular (27,6 kcal/mol).
2. **Em seguida, o ciclobutano** (26,3 kcal/mol).

Tais dados indicam que os orbitais sp^3 dos carbonos destes anéis apresentam uma sobreposição incompleta quando da formação das ligações C-C σ (sigma).



Tensão angular em cicloalcanos

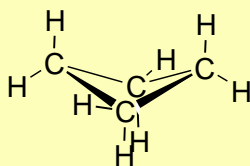


- **Tensão angular** se origina do desvio dos ângulos internos do cicloalcano do “ângulo ideal sp^3 ” 109.5°
- **Tensão torsional** resulta da repulsão entre os elétrons das ligações C-H eclipsadas.
- **Tensão estérica** (ou impedimento estérico) resulta da proximidade entre átomos ou grupos de átomos que tendem a se repelir.

Tensão angular em cicloalcanos

Ciclobutano também apresenta tensão angular, mas menor que o ciclopropano

A “estrutura real” do ciclobutano é um “formato borboleta”

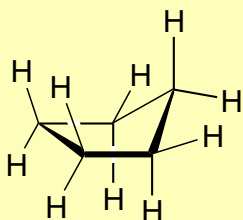


Esta conformação é mais estável (menor energia), pois evita a “forma eclipsada”, na qual os hidrogênios de carbonos vizinhos estão mais próximos

Tensão angular em cicloalcanos

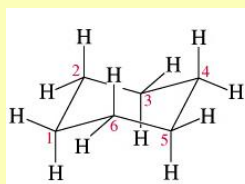
O ciclopentano praticamente não apresenta tensão angular

De maneira a diminuir ao máximo a tensão torsional devido à sobreposição de ligações C-H, o ciclopentano adota uma “conformação envelope”

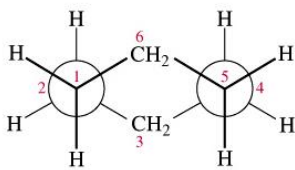


Um dos grupos CH_2 se encontra fora do plano

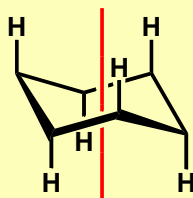
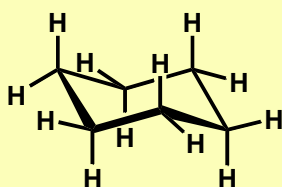
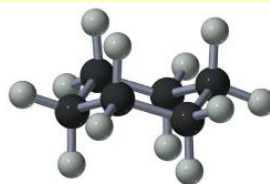
Análise conformacional do ciclohexano



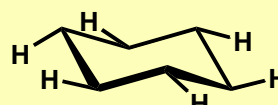
Conformação “cadeira” do ciclohexano



Projeção de Newman da conformação “cadeira”

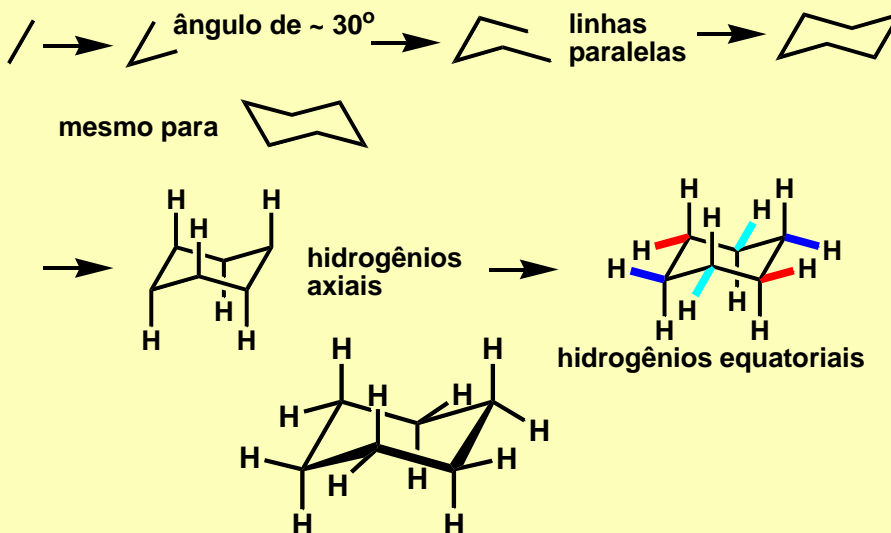


hidrogênios axiais



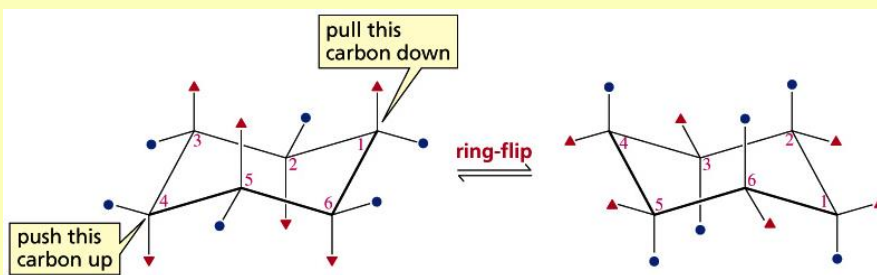
hidrogênios equatoriais

Desenhando o ciclohexano na conformação cadeira



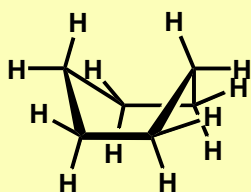
Interconversão entre as formas cadeira do ciclohexano

- Como resultado da rotação entre as ligações C-C do ciclohexano, este apresenta **INTERCONVERSÃO MUITO RÁPIDA À TEMPERATURA AMBIENTE** entre as duas formas cadeira.
- Neste processo, os hidrogênios axiais de uma forma se tornam equatoriais na outra, e vice-versa.

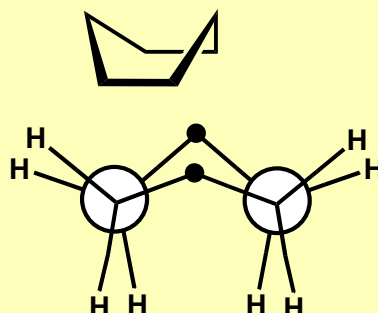


Conformação “barco” do ciclohexano

- Existe outra conformação do ciclohexano - a **conformação barco** – que ocorre entre as duas conformações cadeira durante o processo de interconversão.

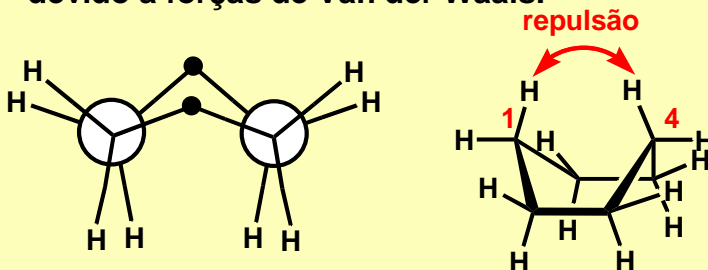


Projeção de Newman da conformação barco do ciclohexano



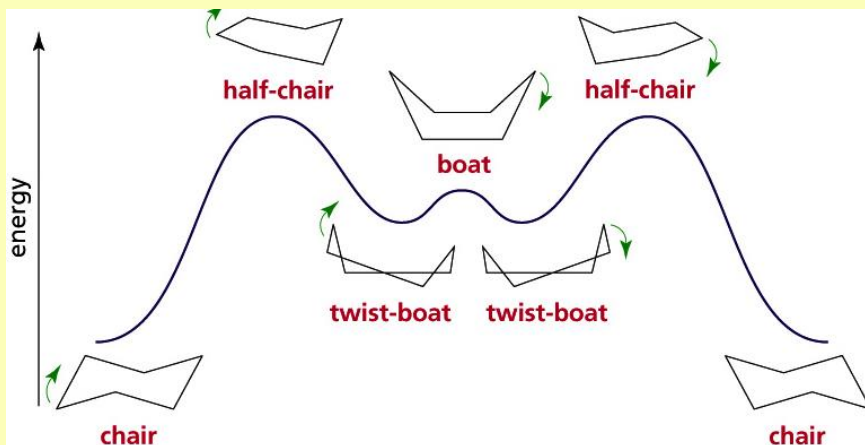
Conformação “barco” do ciclohexano

- A conformação “barco” do ciclohexano é menos estável do que a conformação cadeira, pois:
 1. Os hidrogênios de carbonos vizinhos estão em posição eclipsada.
 2. Os hidrogênios nas posições relativas 1 e 4 estão muito próximos entre si e apresentam repulsão devido a forças de Van der Waals.



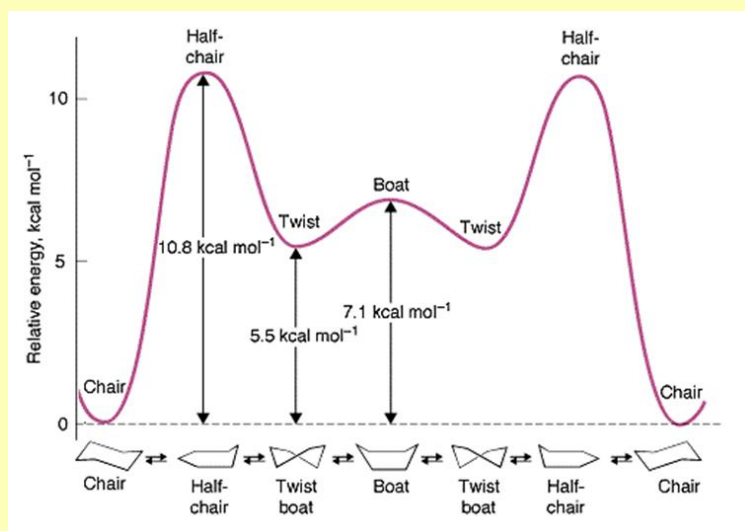
Interconversão de conformações do ciclohexano

- Durante a interconversão cadeira → bote → cadeira, o ciclohexano adota momentaneamente uma conformação designada “bote torcido”.



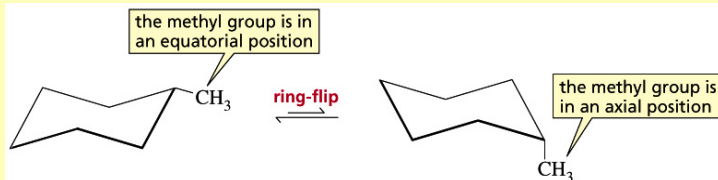
Interconversão de conformações do ciclohexano

- A conformação cadeira é a mais estável.

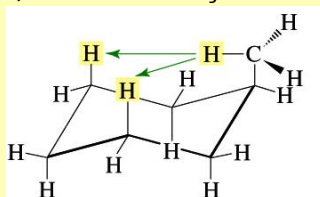


Análise conformacional de ciclohexanos com 1 substituínte

Quando o ciclohexano apresenta 1 substituínte, as duas conformações cadeira já não são mais energeticamente equivalentes.



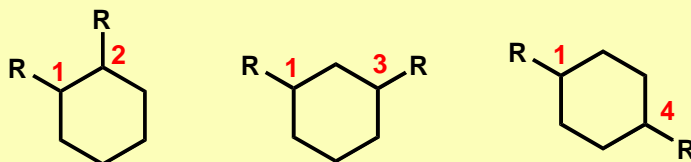
Neste caso, a conformação com o substituínte em posição axial é menos estável devido às interações com os outros hidrogênios em posição axial, através de forças de repulsão de Van der Waals.



Também chamadas interações 1,3-diaxiais, ou interações estéricas

Conformações de ciclohexanos dissustituídos

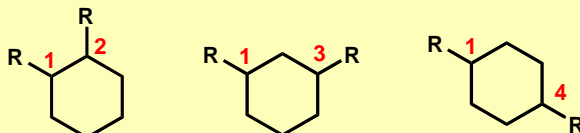
- Podem existir 3 ciclohexanos dissustituídos, em posição 1,2, em posição 1,3 e em posição 1,4.



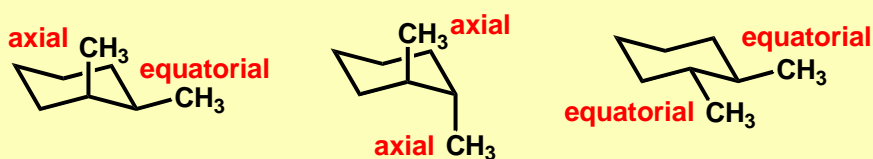
Neste caso, é necessário se estabelecer as posições relativas entre os substituíntes.

Conformações de ciclohexanos dissustituídos

- Podem existir 3 ciclohexanos dissustituídos, em posição 1,2, em posição 1,3 e em posição 1,4.

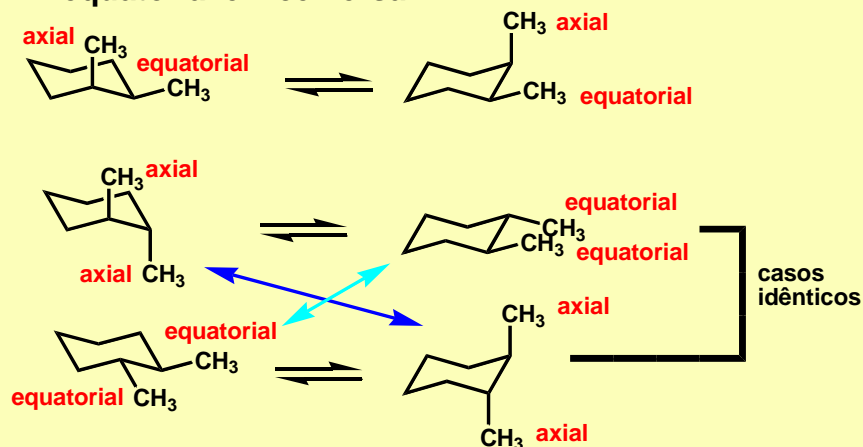


- Neste caso, é necessário se estabelecer as posições relativas entre os substituintes.



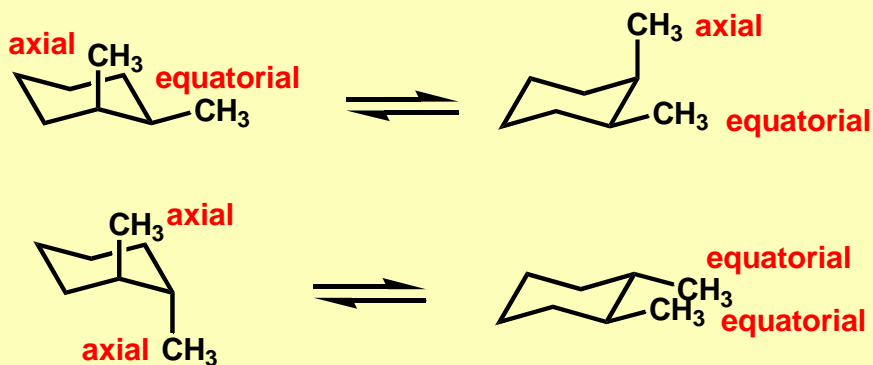
Conformações de ciclohexanos dissustituídos

- Quando ocorre a interconversão entre as conformações, o grupo CH_3 que era axial se torna equatorial e vice-versa.

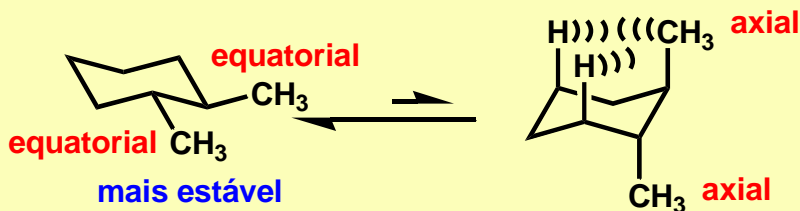


Conformações de ciclohexanos dissustituídos

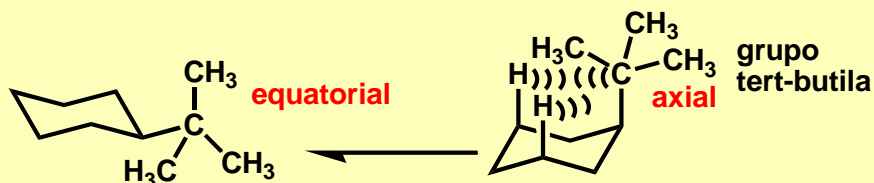
- Logo, só temos 2 casos:
 1. Equatorial, axial, e;
 2. Equatorial, equatorial com axial, axial



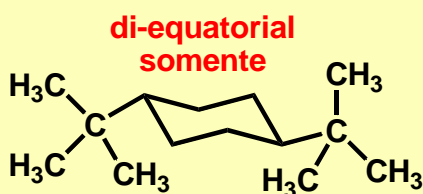
- Pelo fato dos substituíntes em posição equatorial apresentarem um grau muito menor de interações espaciais com forças de Van der Waals, **as conformações com os substituíntes em posição equatorial são sempre as termodinamicamente mais estáveis.**



- Este fato é particularmente verdadeiro se os substituintes forem muito volumosos



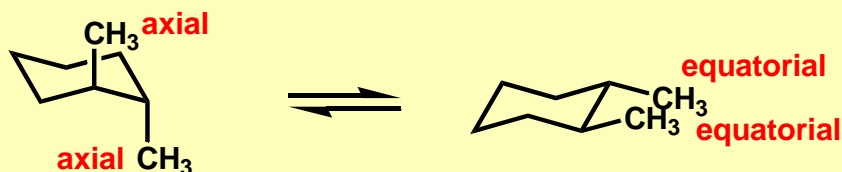
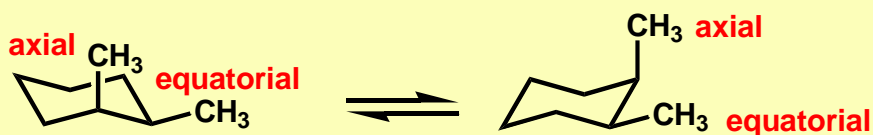
mais estável
única conformação observada



Isômeros de ciclohexanos dissustituídos

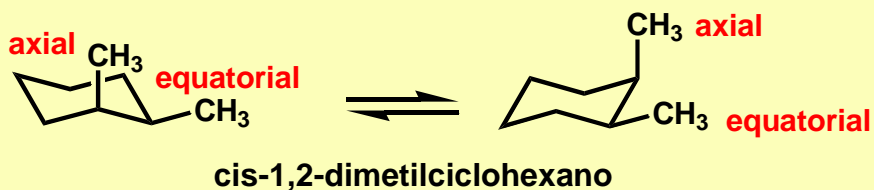
Só são possíveis dois isômeros do ciclohexano:

- Equatorial-axial (e vice versa)
- Equatorial-equatorial (axial axial)



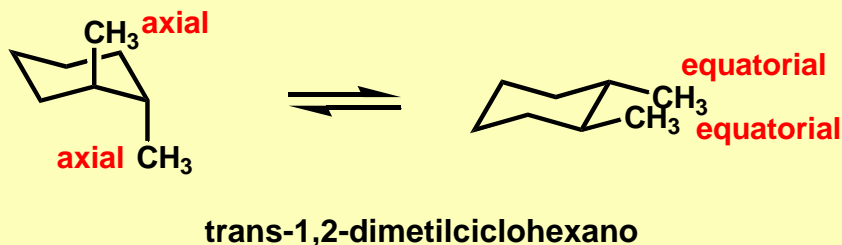
Isômeros de ciclohexanos dissustituídos

No caso do ciclohexano com substituíntes axial-equatorial (e vice versa), os dois substituíntes situam-se sempre do mesmo lado do anel → cis-dissustituídos



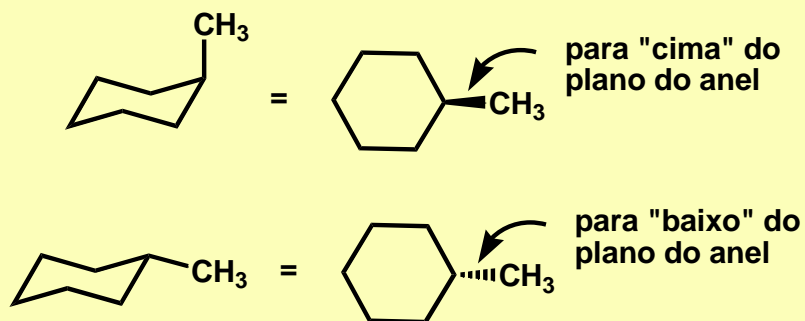
Isômeros de ciclohexanos dissustituídos

No caso do ciclohexano com substituíntes axial-axial (equatorial), os dois substituíntes situam-se em lados opostos do anel → trans-dissustituídos



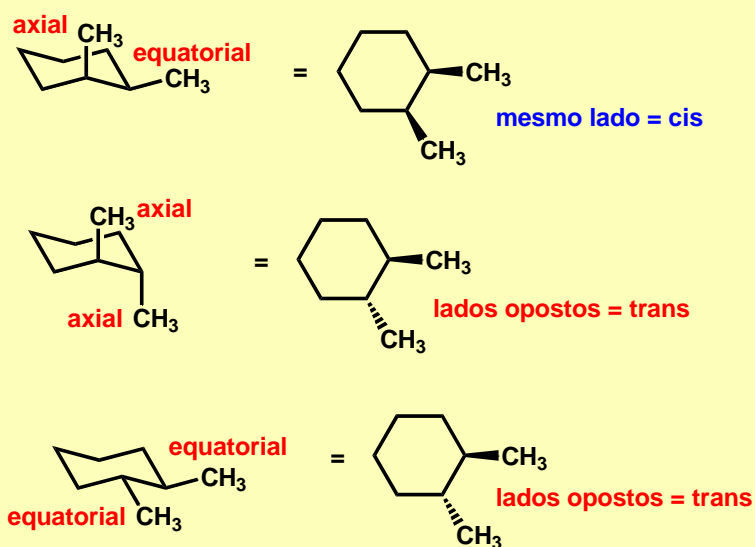
Isômeros de ciclohexanos dissustituídos

Ambos casos podem ser representados em estruturas planares.



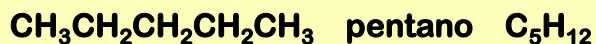
Isômeros de ciclohexanos dissustituídos

Logo...

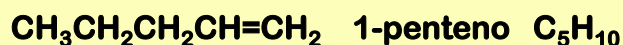


Alcenos: estrutura, nomenclatura e propriedades químicas e físicas

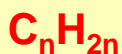
- Enquanto que a fórmula geral dos alcanos é C_nH_{2n+2}



as estruturas dos **alcenos apresentam pelo menos uma dupla ligação C=C**.



e por isso os alcenos acíclicos que apresentam uma única dupla ligação têm fórmula geral



Alcenos: estrutura, nomenclatura e propriedades químicas e físicas

- Note que os **alcenos cíclicos também apresentam a mesma fórmula geral dos alcenos acíclicos com uma única dupla ligação**, e por isso **alcenos cíclicos são isômeros estruturais de alcenos acíclicos com uma única dupla ligação**.



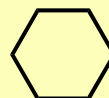
ciclopropano
 C_3H_6



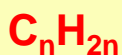
ciclobutano
 C_4H_8



ciclopentano
 C_5H_{10}

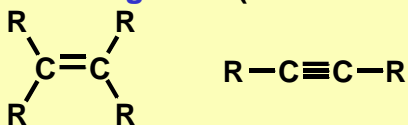


ciclohexano
 C_6H_{12}



Alcenos: estrutura, nomenclatura e propriedades químicas e físicas

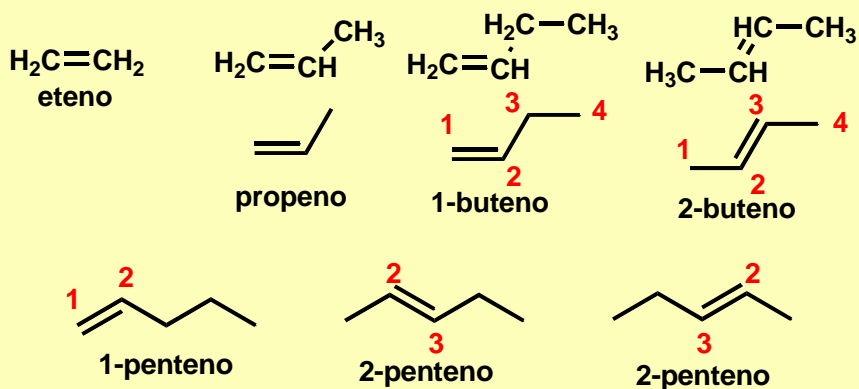
- **Alcanos e cicloalcanos** são denominados **hidrocarbonetos saturados**, pois não apresentam ligações duplas, i. e. não apresentam deficiência de hidrogênios.
- **Alcenos e alcinos** (mais adiante) são chamados de **hidrocarbonetos insaturados** pois apresentam duplas e triplas ligações, ou seja, **ligações deficientes de hidrogênios** (não saturadas).



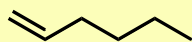
R = grupos alquila, derivados do benzeno, halogênios.

Alcenos: nomenclatura

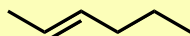
- Similar à dos alcanos → sufixo “eno”
- Importante: especificar a posição da dupla ligação



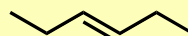
Alcenos: nomenclatura



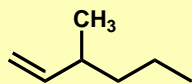
1-hexeno



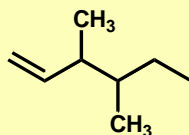
2-hexeno



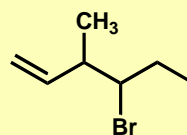
3-hexeno



3-metil-1-hexeno



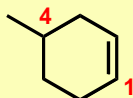
3,4-dimetil-1-hexeno



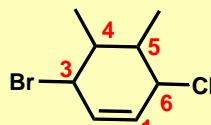
4-bromo-3-metil-1-hexeno



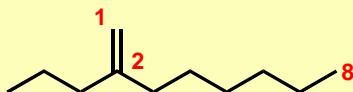
ciclohexeno



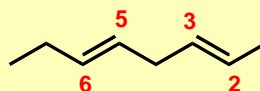
4-metilciclohexeno



3-bromo-6-cloro-4,5-dimetilciclohexeno



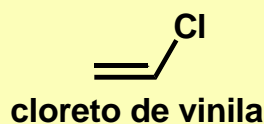
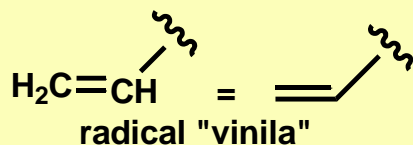
2-propil-1-octeno



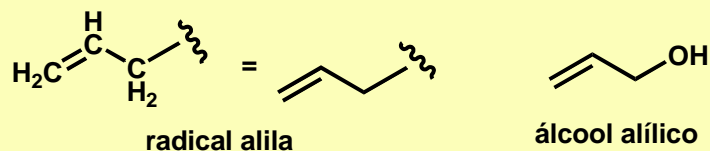
2,5-octadieno

Alcenos: nomenclatura

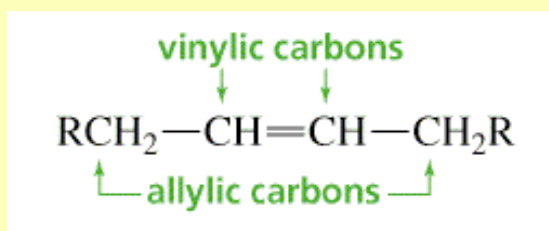
- Considerar sempre a cadeia mais longa contendo a(s) dupla(s) ligação (ões).
- Importante: especificar a posição da dupla ligação, sempre com o menor número possível.
- Numerar os substituintes com a menor numeração possível, por ordem alfabética (IUPAC)
- Em anéis com só 1 dupla, não é necessário especificar a posição da dupla ligação → será sempre o carbono 1.
- Radicais contendo duplas ligações:



Alcenos: nomenclatura



- Os carbonos da dupla ligação são chamados de carbonos vinílicos, enquanto que os carbonos adjacentes aos da dupla ligação são chamados de alílicos.

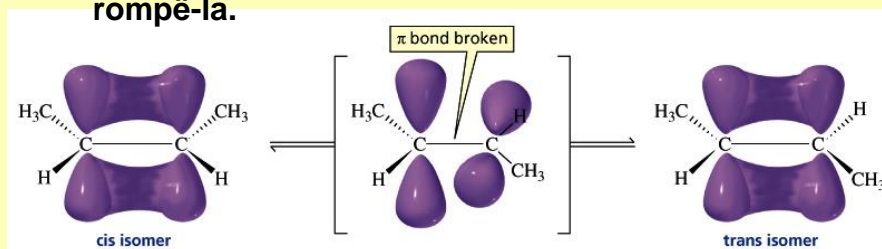


Estrutura dos alcenos

- Dupla ligação
 - 1 ligação σ formada por orbitais sp^2
 - 1 ligação π formada por orbitais p puros.

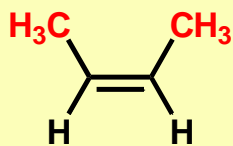
A **dupla ligação não permite rotação livre.**

É uma ligação rígida. Para mudar de posição os substituintes dos carbonos da dupla, é preciso rompê-la.



Isomeria geométrica das duplas ligações

- São possíveis 2 isômeros de duplas ligações substituídas com pelo menos 1 substituinte em cada 1 dos carbonos da dupla ligação.



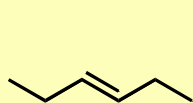
cis-2-buteno



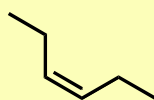
trans-2-buteno

Assim, **para duplas ligações substituídas por radicais iguais em cada um dos carbonos das duplas**, chamamos isômero **cis** para a dupla que possui os radicais do mesmo lado, e **trans** à dupla com radicais em lados opostos.

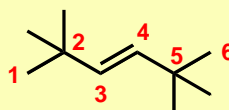
Isomeria geométrica das duplas ligações



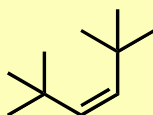
trans-3-hexeno



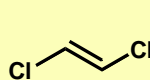
cis-3-hexeno



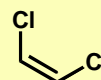
trans-2,2,5,5-tetrametilhex-3-eno



cis-2,2,5,5-tetrametilhex-3-eno



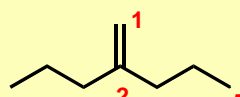
trans-1,2-dicloroeteno



cis-1,2-dicloroeteno



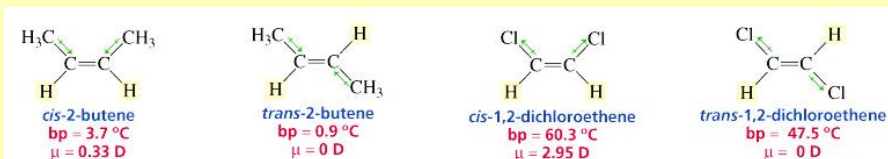
1,1-dicloroeteno
não apresenta
isomeria geométrica



2-propil-1-penteno
não apresenta
isomeria geométrica

Isomeria geométrica das duplas ligações

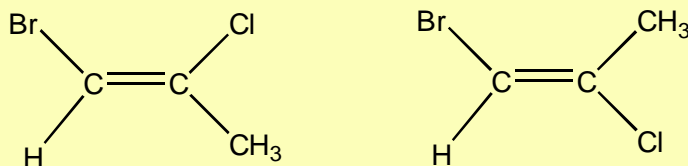
- Como duplas ligações não sofrem rotação, os isômeros não sofrem interconversão através de equilíbrio químico
- Podem ser separados um do outro.
- Apresentam propriedades físicas e químicas diferentes (pKa, ponto de fusão, ponto de ebulição, momento dipolar, índice de refração, etc.)



bp = boiling point (ponto de ebulição)

Isomeria geométrica das duplas ligações

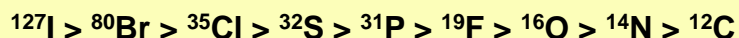
- Problema: e quando os substituintes nos carbonos das duplas forem diferentes????!!



Qual é o cis e qual é o trans??

Isomeria geométrica das duplas ligações

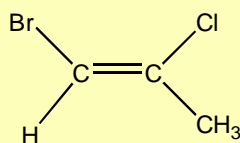
- Estabelecimento de ordem de prioridade → **átomo de maior massa** ligado ao carbono sp^2 da dupla tem maior prioridade:



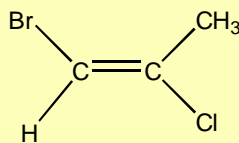
- Se o isômero apresenta os átomos de maior prioridade do mesmo lado da dupla → isômero Z (de *Zusammen*, do alemão “juntos”).
- Se o isômero apresenta os átomos de maior prioridade em lados opostos → isômero E (de *Entgegen*, do alemão “opostos”).

Isomeria geométrica das duplas ligações

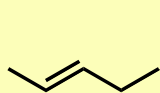
Assim...



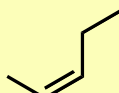
Z-1-bromo-2-cloropropeno



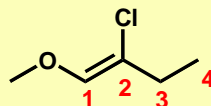
E-1-bromo-2-cloropropeno



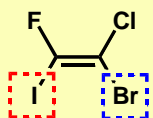
E-2-penteno



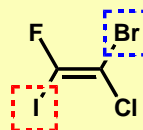
Z-2-penteno



Z-2-cloro-1-metoxi-1-buteno

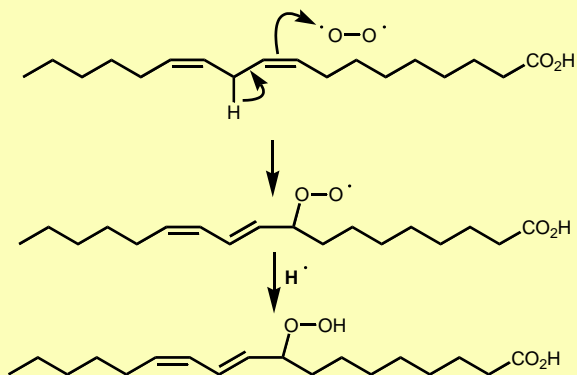


Z-1-bromo-1-cloro-2-fluoro-2-iodoeteno



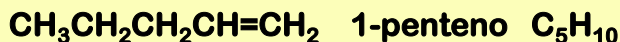
E-1-bromo-1-cloro-2-fluoro-2-iodoeteno

Os ácidos graxos poliinsaturados Z (cis) são muito importantes na dieta humana, pois além de constituírem material de partida para a biossíntese de outros lipídios (fosfolipídios, glicolipídios, esteróis, etc.), também atuam eliminando radicais livres.

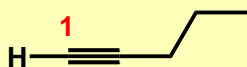


Alcinos: estrutura, nomenclatura e propriedades químicas e físicas

- Enquanto que as estruturas dos **alcenos** apresentam pelo menos uma dupla ligação $C=C$, e sua fórmula geral é C_nH_{2n}

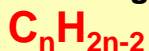


- as estruturas dos **alcinos** apresentam pelo menos uma tripla ligação $C\equiv C$

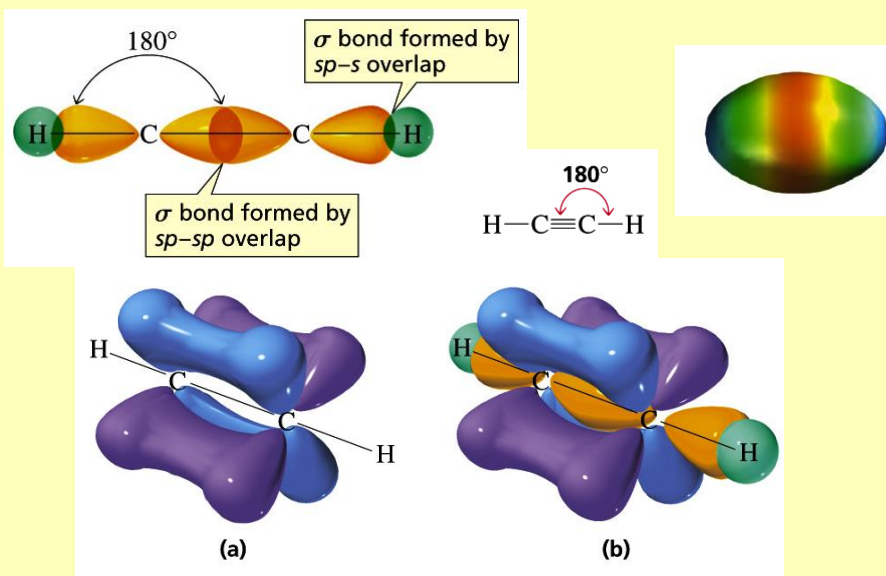


1-pentino, C_5H_8

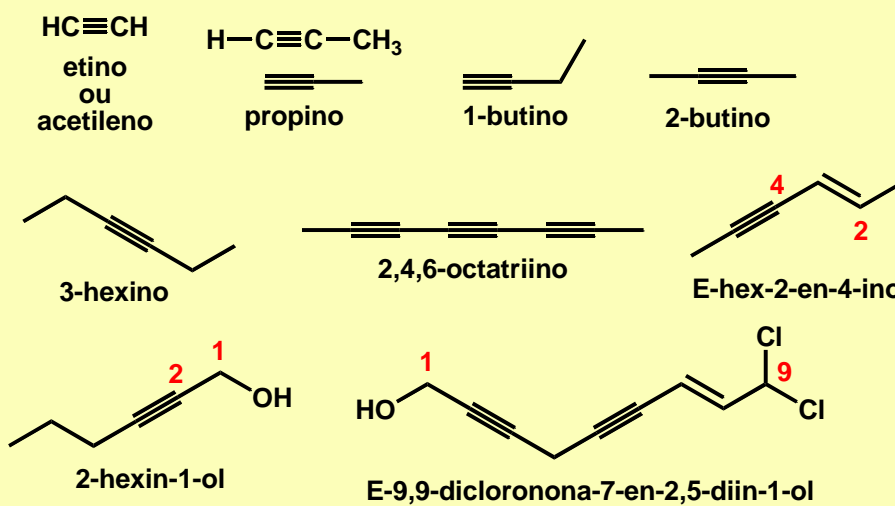
e por isso os alcinos acíclicos que apresentam uma única tripla ligação têm fórmula geral



Alcinos: estrutura, nomenclatura e propriedades químicas e físicas



Alcinos: estrutura, nomenclatura e propriedades químicas e físicas



Nomenclatura de alcinos

1. Encontre a cadeia mais longa contendo a tripla ligação, e nomeie-a como para o alcano correspondente, mas com o sufixo “ino”.
2. A tripla ligação com o menor número possível.
3. Os substituíntes sempre com menor número.



ácido E-deca-2-en-4,6,8-triínico
ou
ácido dihidromatricárico
isolado da Camomila