

Modulo 1 – Química Orgânica

4. Propriedades físicas e reatividade dos principais grupos funcionais

Alcanos, alcenos, alcinos
(aspectos fundamentais)

ALCANOS

- Em jazidas naturais de gás (principalmente metano) ou petróleo (alcanos, cicloalcanos e aromáticos)
- Baixa reatividade
- Até C_4H_{10} são gases
- Entre C_4 e C_{17} são líquidos
- A partir de $C_{17}H_{36}$ são sólidos
- A sua densidade é muito baixa
- Forças intermoleculares baixas

ENVIRONMENTAL NOTE

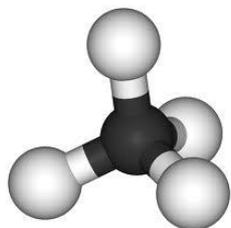


Crude oil that leaks into the sea forms an insoluble layer on the surface.

ALCANOS no nosso dia-a-dia:

Petroleum is a complex mixture of compounds that includes hydrocarbons such as hexane and decane, two members of the family of organic compounds called **alkanes**.

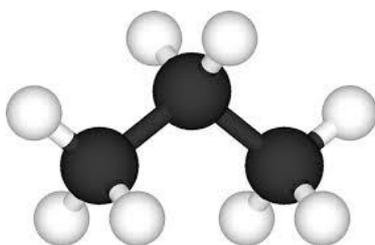
O gas natural é constituído por 60-80% metano, e pequenas quantidades de etano, propano, butano



Etano:
É fluido refrigerante

CONSUMER NOTE

Natural gas is odorless. The smell observed in a gas leak is due to minute amounts of a sulfur additive such as methanethiol, CH_3SH , which provides an odor for easy detection and safety.



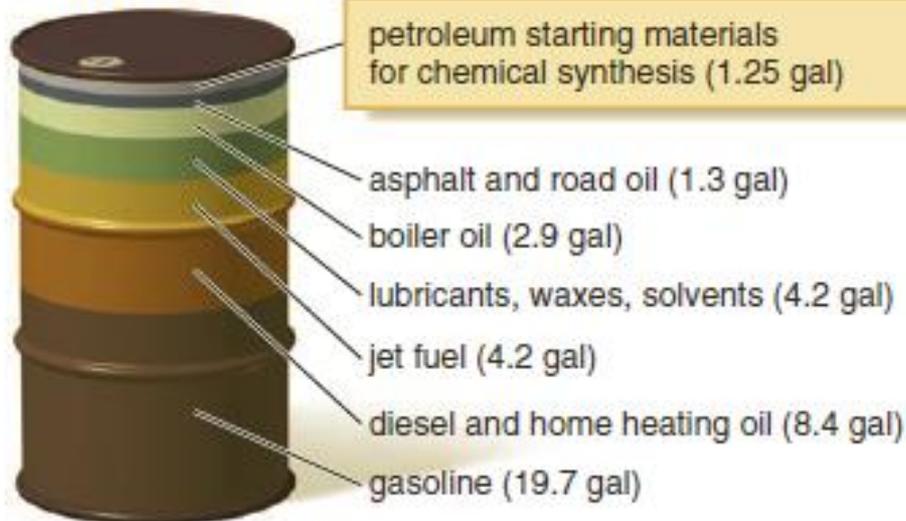
Propano



Butano

ALCANOS no nosso dia-a-dia:

Barrel of crude oil



products made from petroleum

Pirólise dos alcanos:

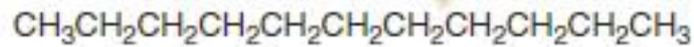
origina misturas de hidrocarbonetos mais pequenos

-usada na produção de gasolina (CRAQUE)

-Ocorre a partir de **700 °C** na ausência de O₂ e na presença de catalisadores

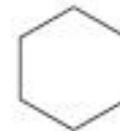
- Gasoline: C₅H₁₂ – C₁₂H₂₆
- Kerosene: C₁₂H₂₆ – C₁₆H₃₄
- Diesel fuel: C₁₅H₃₂ – C₁₈H₃₈

ALCANOS no nosso dia-a-dia:

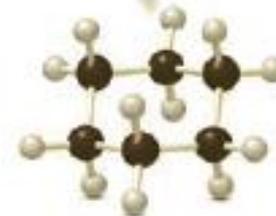


undecane

Feromona em insectos



=



cyclohexane

Presente em manga
(*Mangifera indica* L.)

ALCANOS

n-alcenos:

TABLE 12.1 Straight-Chain Alkanes

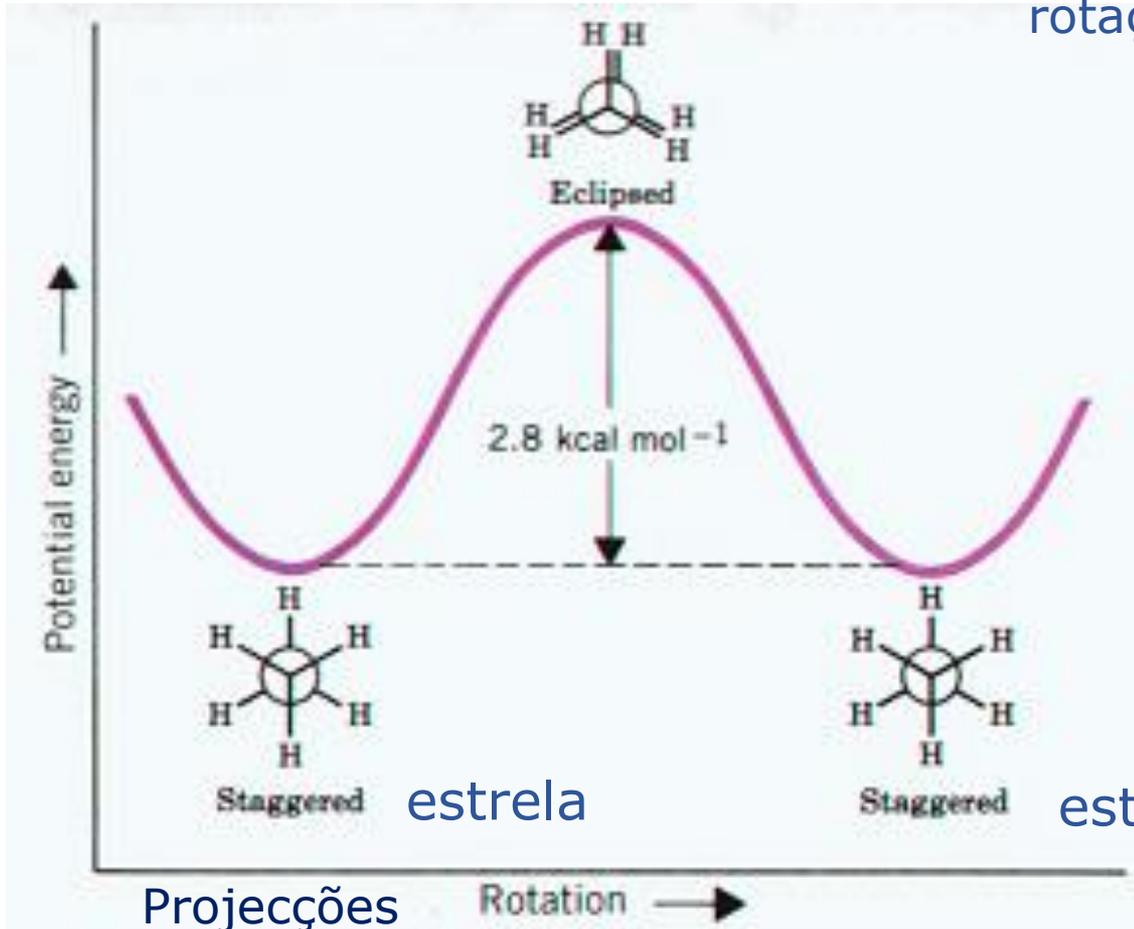
Number of C's	Molecular Formula	Structure	Name
1	CH ₄	CH ₄	<i>methane</i>
2	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	<i>ethane</i>
3	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	<i>propane</i>
4	C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>butane</i>
5	C ₅ H ₁₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>pentane</i>
6	C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>hexane</i>
7	C ₇ H ₁₆	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>heptane</i>
8	C ₈ H ₁₈	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>octane</i>
9	C ₉ H ₂₀	CH ₃ CH ₂ CH ₃	<i>nonane</i>
10	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ CH ₂ CH ₃	<i>decane</i>

Os alcanos podem ser ramificados

Conformações do Etano (C₂H₆):

eclipse

A interconversão faz-se por rotação simples da ligação C-C



Projeções de Newman

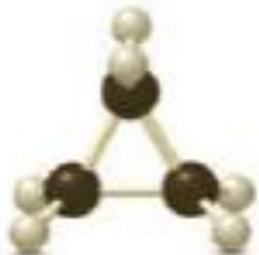


Rotation occurs here.

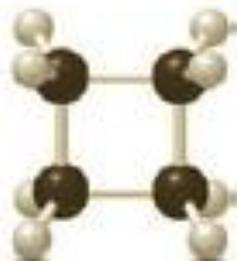


Qual a conformação mais estável?

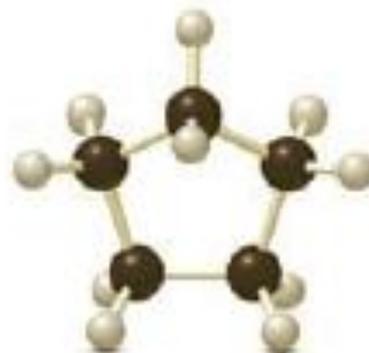
CICLOALCANOS



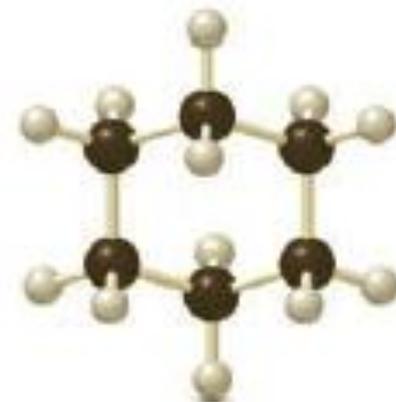
cyclopropane
 C_3H_6



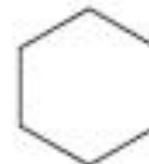
cyclobutane
 C_4H_8



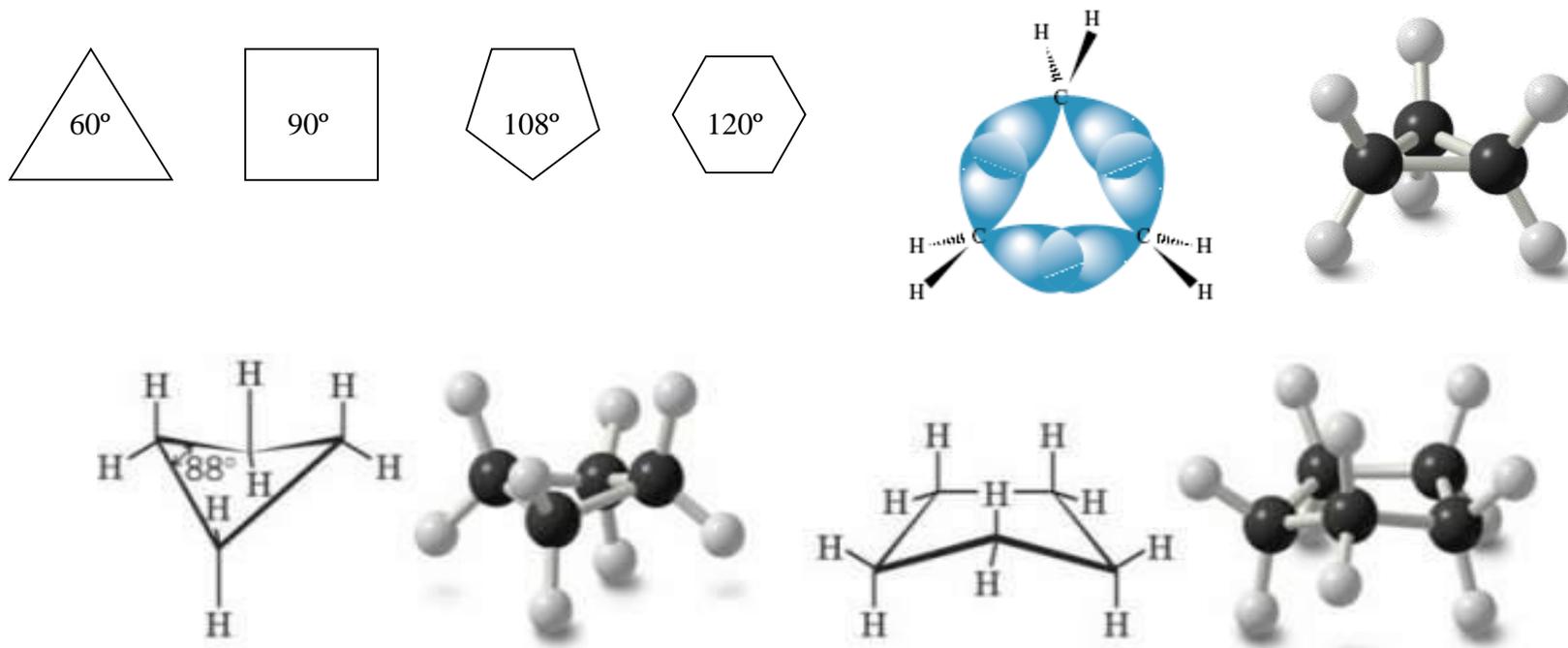
cyclopentane
 C_5H_{10}



cyclohexane
 C_6H_{12}

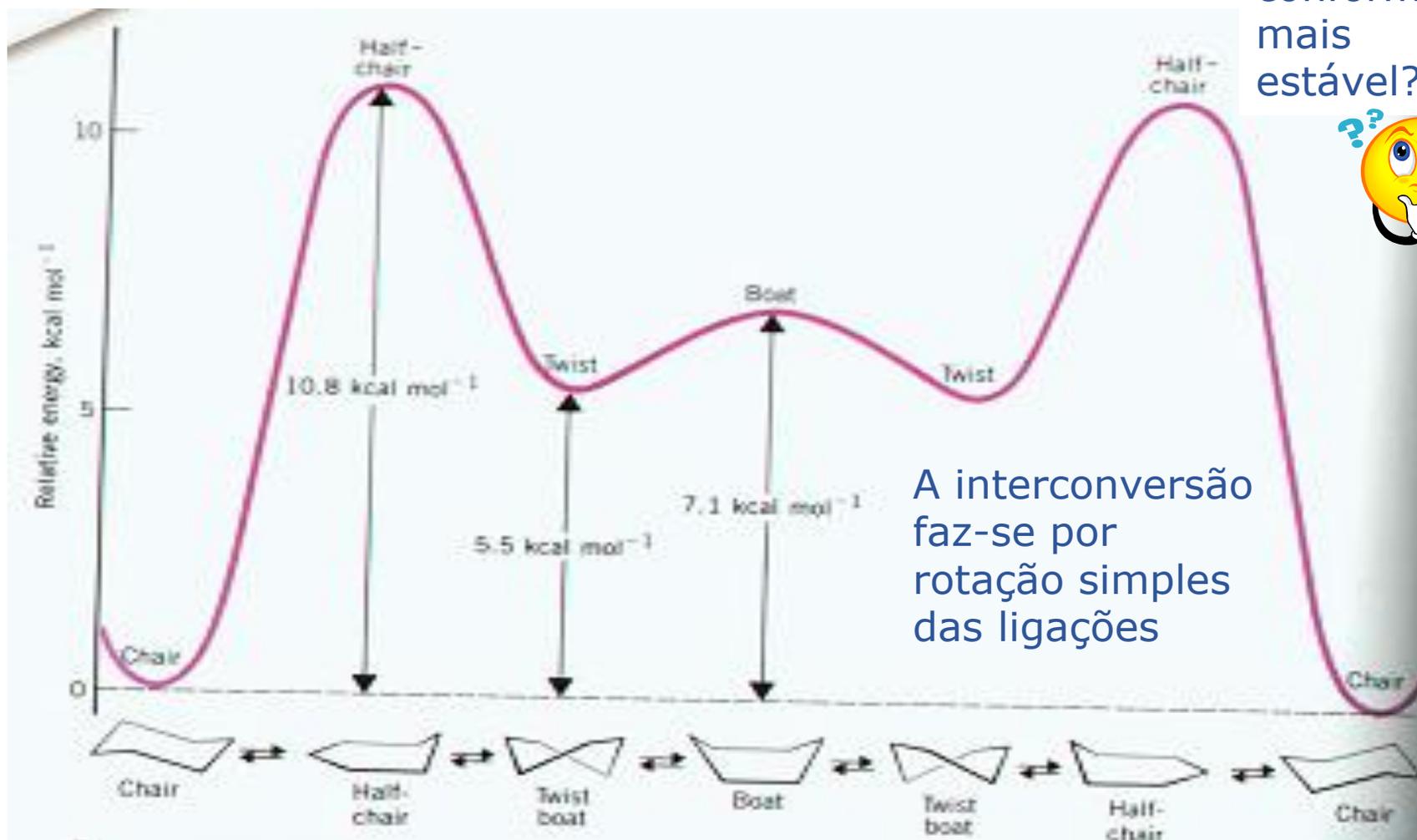


A ciclização é incompatível com a manutenção do ângulo de 109.5° do carbono tetraédrico, e a deformação imposta cria “tensões” que diminuem de compostos com 3C para 5C



Conformações do ciclo-hexano:

Qual a conformação mais estável?



A interconversão faz-se por rotação simples das ligações

cadeira

barco

cadeira

ALCANOS: Propriedades físicas

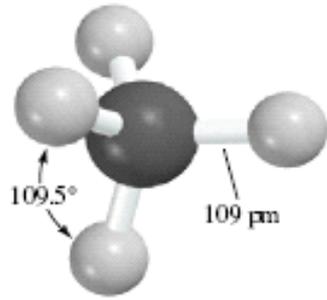
Constantes físicas dos *alcanos* não ramificados

Nº átomos carbono	Nome	Estado físico (T amb.)	Pt ebulição (°C); 1 atm	Pt fusão (°C)	Densidade d ²⁰ (g mL ⁻¹)
1	Metano	Gás	-161.5	-182	
2	Etano	Gás	-88.6	-183	
3	Propano	Gás	-42.1	-188	
4	Butano	Gás	-0.5	-138	
5	Pentano	Líquido	36.1	-130	0.626
6	Hexano	Líquido	68.7	-95	0.659
7	Heptano	Líquido	98.4	-91	0.684
8	Octano	Líquido	125.7	-57	0.703
9	Nonano	Líquido	150.8	-54	0.718
10	Decano	Líquido	174.1	-30	0.730

Alcanos são insolúveis em água

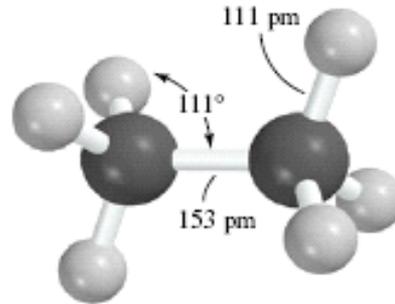


ALCANOS: Ponto de ebulição



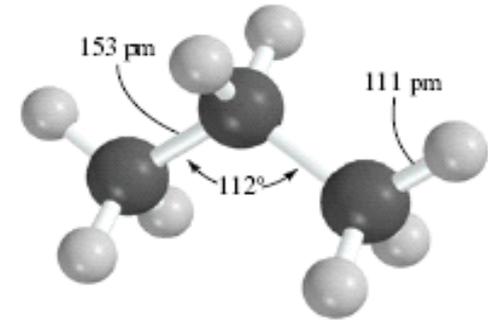
Metano

- 161.5°C



Etano

- 88.6°C



Propano

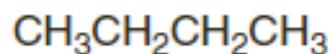
- 42.1°C



Interações intermoleculares de que tipo?

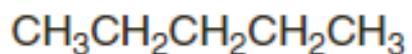
As propriedades físicas são influenciadas pela estrutura das moléculas

-comprimento das moléculas:



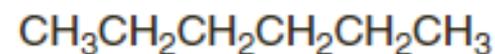
butane

bp = $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$



pentane

bp = $36\text{ }^\circ\text{C}$



hexane

bp = $69\text{ }^\circ\text{C}$



Increasing surface area
Increasing boiling point

-ramificações das moléculas:

- ▶ n-Pentano Eb= $+35\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ Isopentano Eb= $+25\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ Neopentano Eb= $+9\text{ }^\circ\text{C}$



Exercício:

Answer the following questions about pentane (C_5H_{12}), heptane (C_7H_{16}), and decane ($C_{10}H_{22}$).

- Which compound has the highest boiling point?
- Which compound has the lowest boiling point?
- Which compound has the highest melting point?
- Which compound has the lowest melting point?

Alcanos e cicloalcanos são estáveis e pouco reativos:

Reatividade de alcanos e cicloalcanos:

Ligações C — C e C — H fortes e pouco polarizadas:
C — C ($82.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), C — H ($89-101 \text{ kcal mol}^{-1}$)

- Só contêm eletrões σ (pouco móveis)
- Distribuição eletrónica uniforme

-Mecanismo reacional:

reações homolíticas (formação de radicais livres)

-Principal tipo de reações: **substituição, eliminação**
(ex: desidrogenação, halogenação, oxidação-combustão)

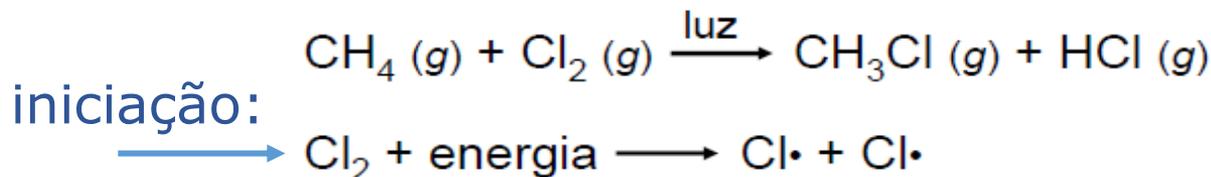
-Não são suscetíveis de ataques eletrófilos e nucleófilos



Reações dos alcanos

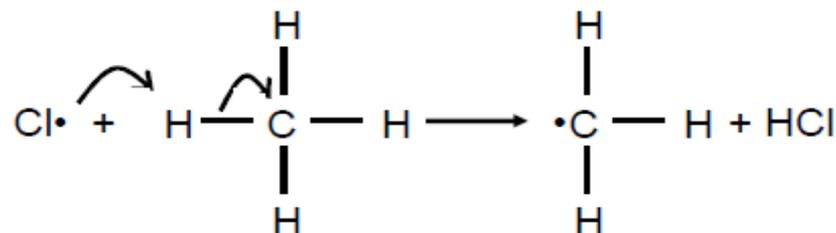
-substituição: **halogenação**

Dá-se a substituição progressiva do H pelo Cl, numa reação fotoquímica em cadeia



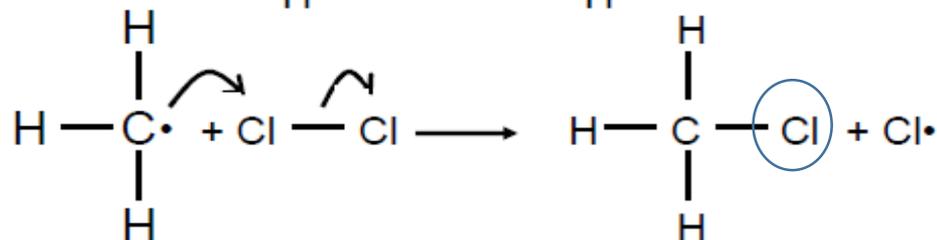
1ª reacção:

-4 kJ/mol

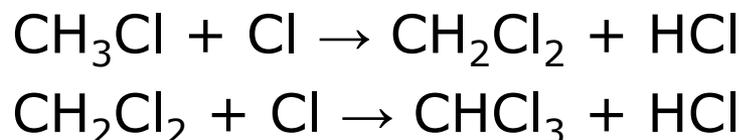


2ª reacção:

-96 kJ/mol



3ª reacção:
(...)



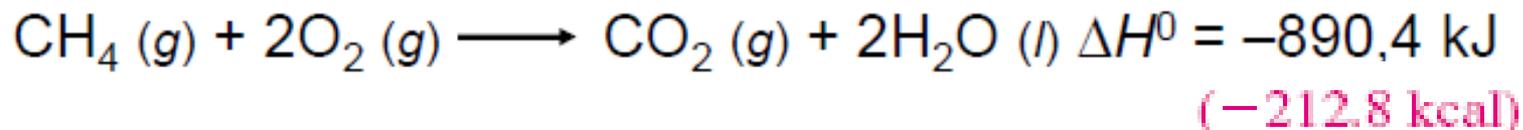
Reações dos alcanos

-eliminação: **desidrogenação**

A desidrogenação dos alcanos forma alcenos com igual número de átomos de carbono:



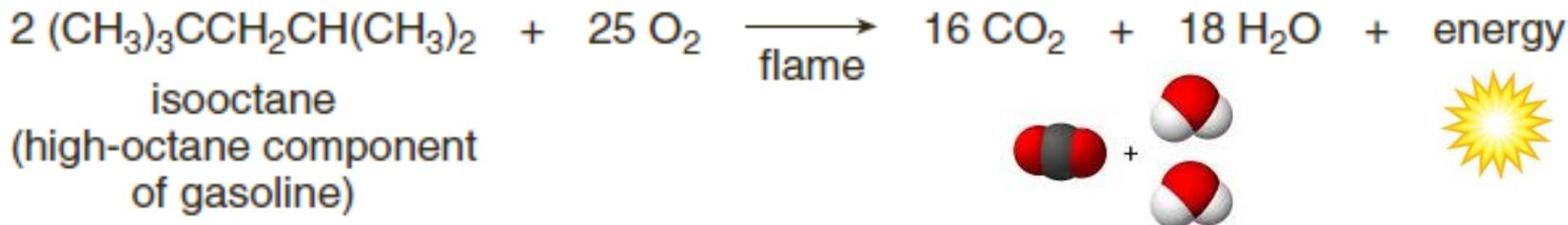
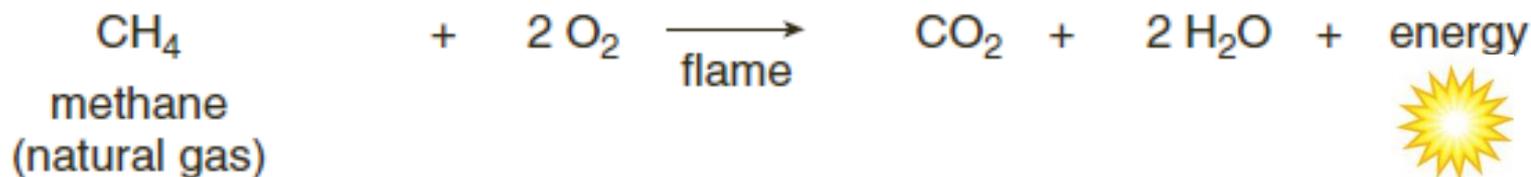
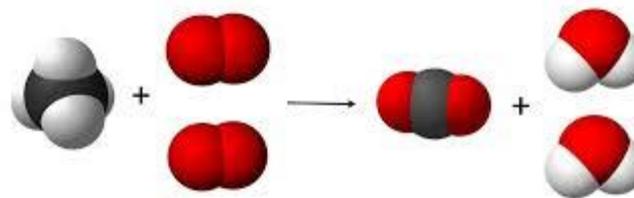
Reações dos alcanos: COMBUSTÃO

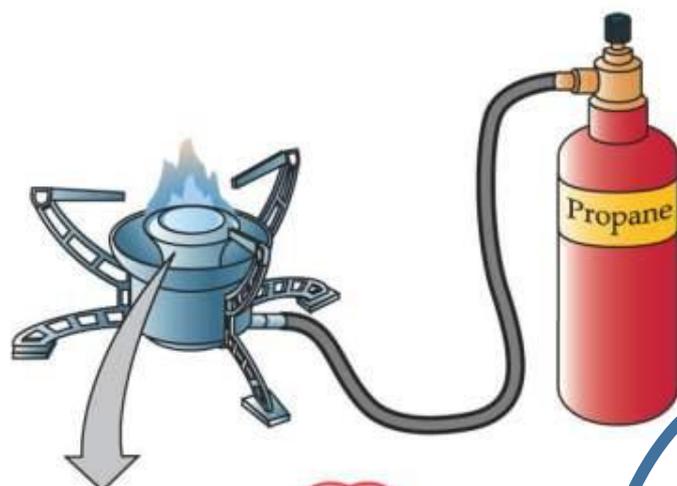


Gas natural é 60-80% metano
O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos

- **Gasoline:** $\text{C}_5\text{H}_{12} - \text{C}_{12}\text{H}_{26}$
- **Kerosene:** $\text{C}_{12}\text{H}_{26} - \text{C}_{16}\text{H}_{34}$
- **Diesel fuel:** $\text{C}_{15}\text{H}_{32} - \text{C}_{18}\text{H}_{38}$

A combustão é uma oxidação:

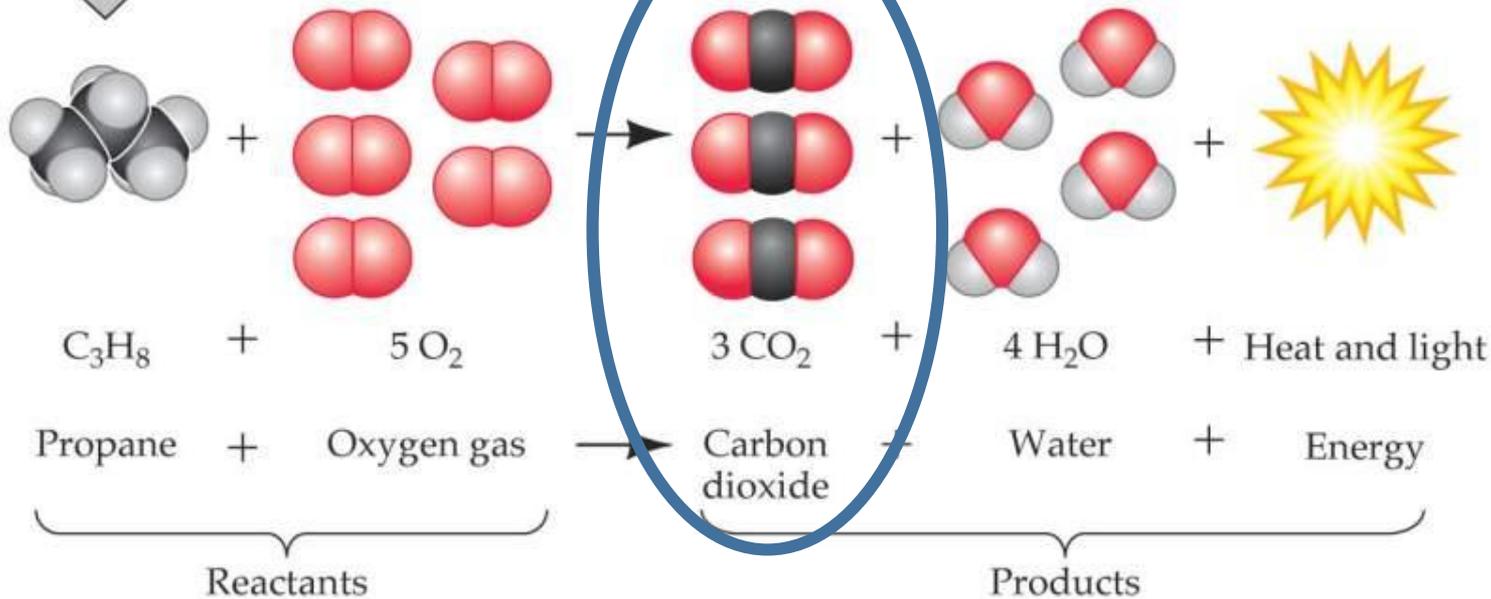




A combustão é uma oxidação

➡ Quais os produtos formados?

➡ De onde provém a energia?

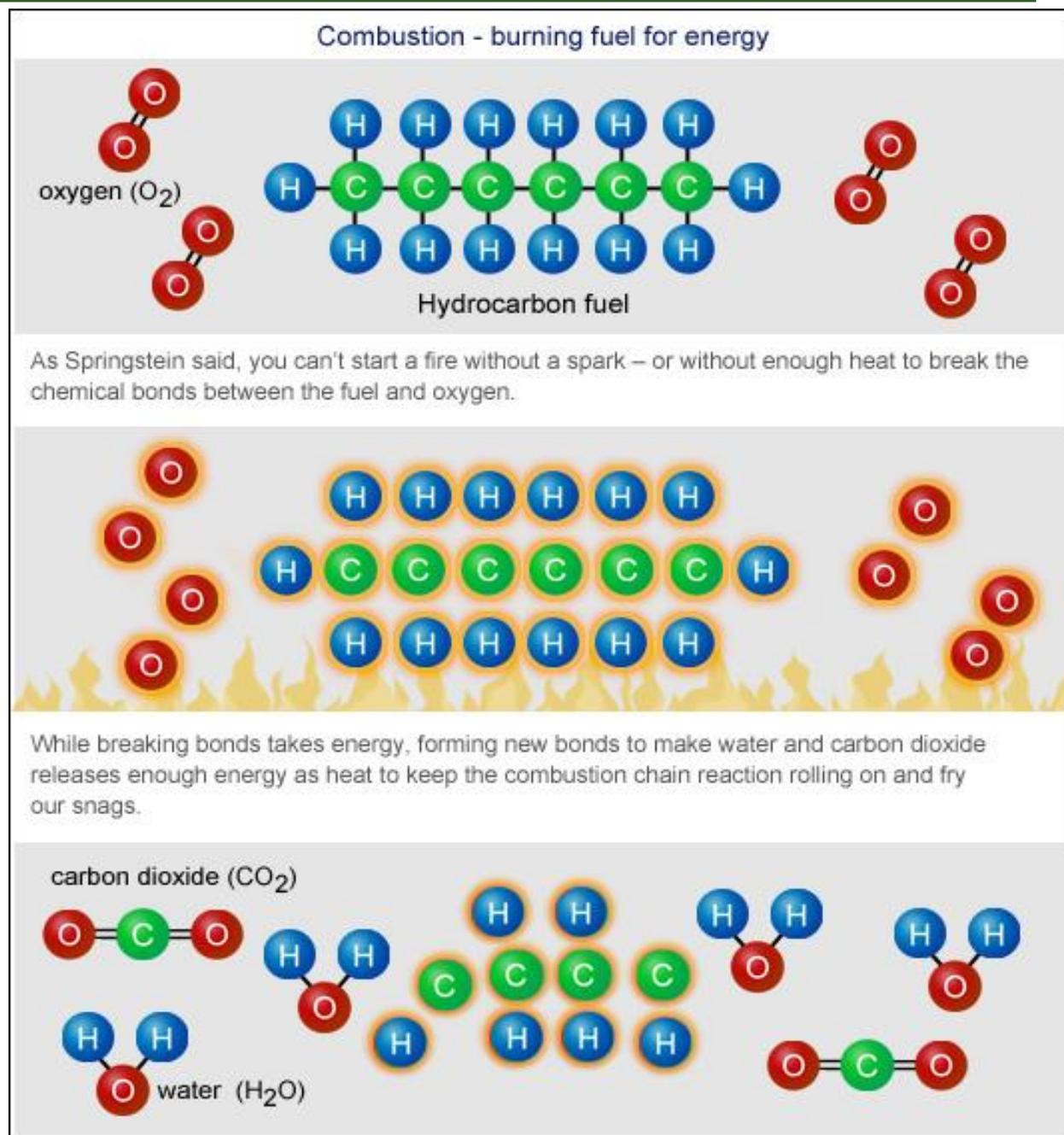


LIFE: THE SCIENCE OF BIOLOGY, Seventh Edition, Figure 2.15 Bonding Partners and Energy May Change in a Chemical Reaction
 © 2004 Sinauer Associates, Inc. and W. H. Freeman & Co.

Oxidação dos alcanos:

A oxidação
dos
compostos
orgânicos
forma
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

16/11/2019



ALCENOS: Propriedades físicas

	Pt fusão (°C)	Pt ebulição (°C), 1 atm	Densidade d ²⁰ (g mL ⁻¹)
eteno	-169	-104	0.384
propeno	-185	-47	0.514
1-buteno	-185	-6.3	0.595
cis-2-buteno	-139	3.7	0.621
trans-2-buteno	-106	0.9	0.604
1-penteno	-165	30	0.641
1-hexeno	-140	63	0.673

ALCENOS: reatividade

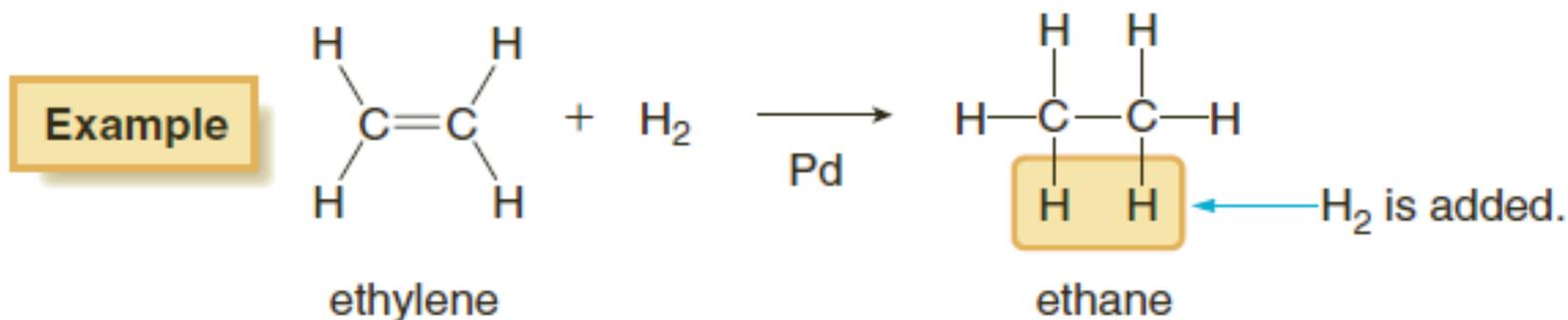
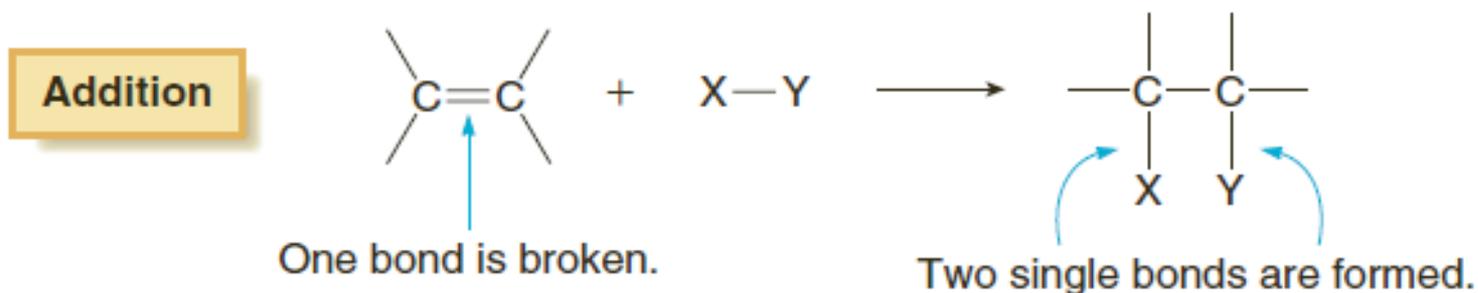
- Quebra de uma ligação dupla (orbitais π, σ) e formação de duas ligações simples (orbitais σ)
- Energia de **ligação π fraca** (60 kcal mol^{-1})
- Forte **densidade eletrónica** na dupla ligação, acessibilidade e disponibilidade dos eletrões π

Principal tipo de reações:

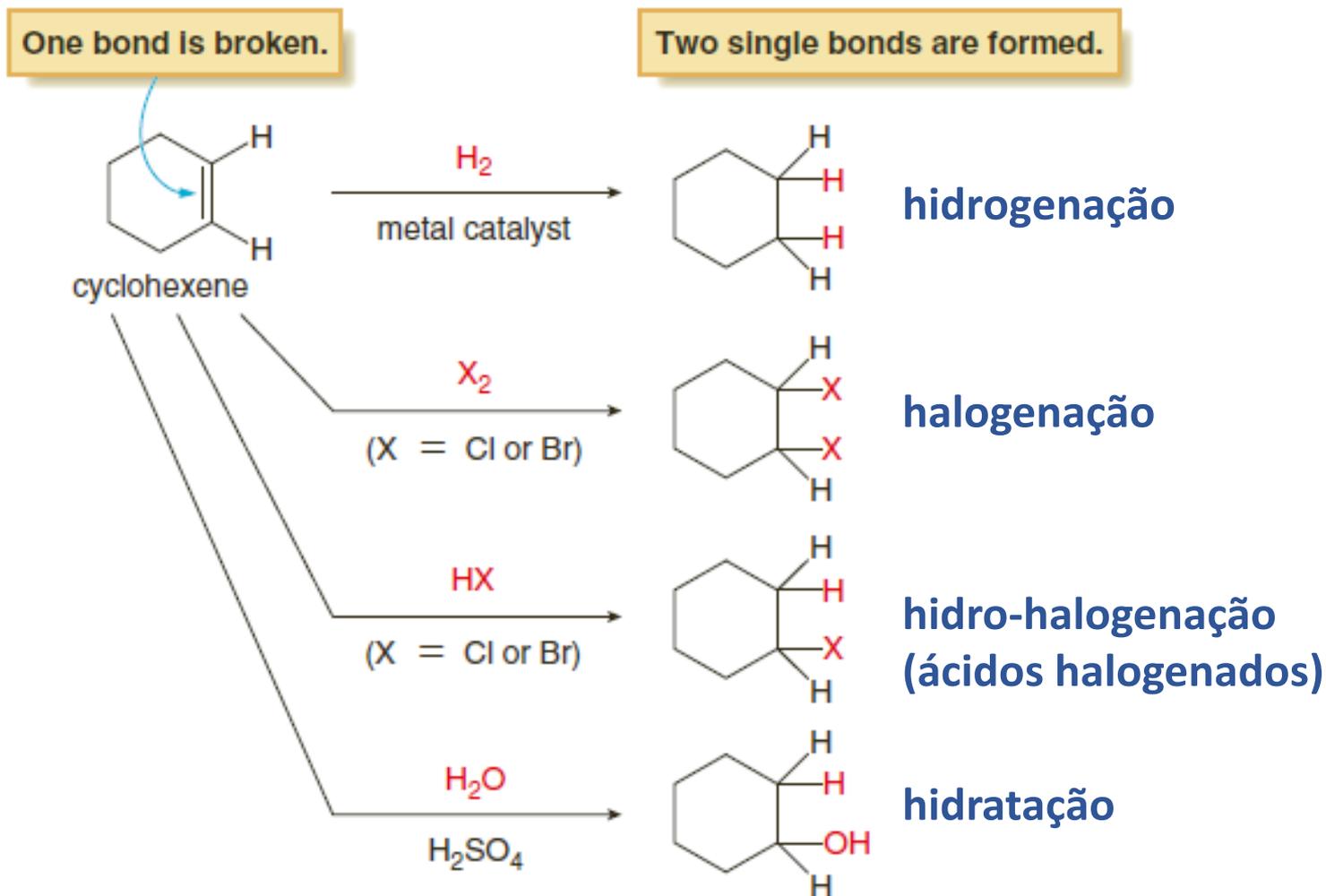
- Adição eletrófila**: hidrogenação, hidratação, halogenação, hidro-halogenação, adição de ácidos halogenados
 - Oxidação
 - Polimerização
- Ex: carotenos, etileno, terpenos

Reações dos alcenos: adição eletrófila

- Addition is a reaction in which elements are added to a compound.

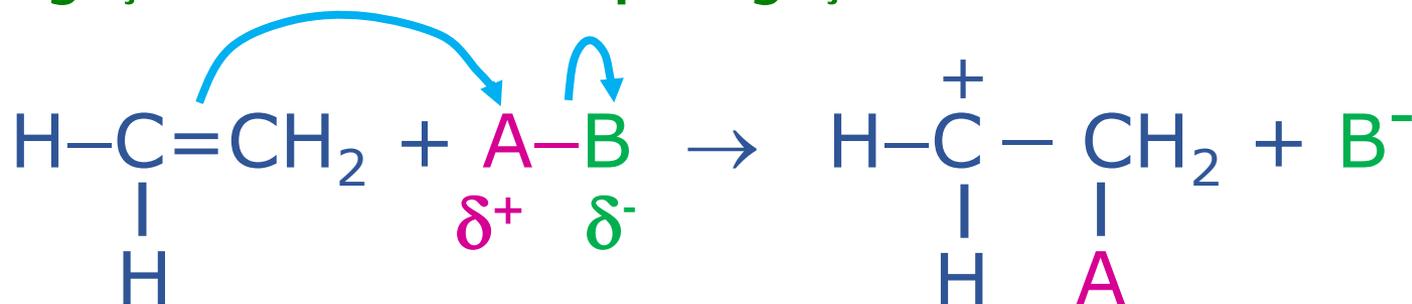


▼ FIGURE 13.4 Four Addition Reactions of Alkenes

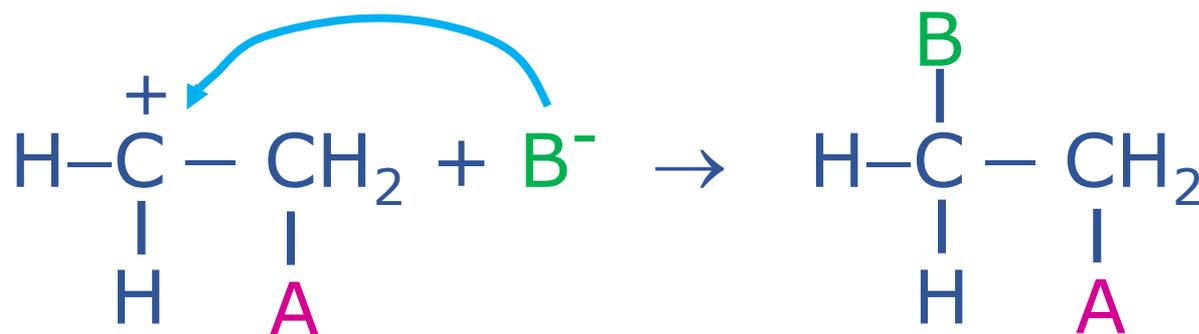


Mecanismo das adições eletrófilas tem duas fases:

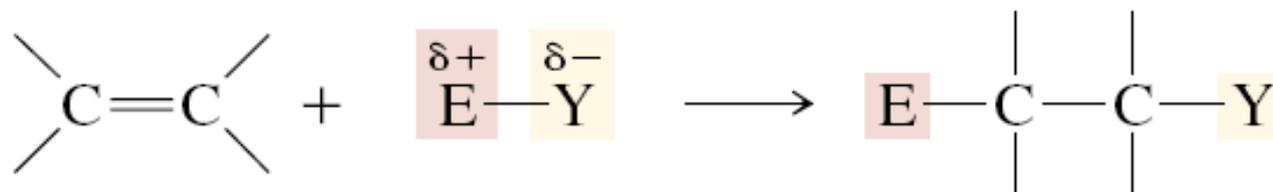
1. Ataque eletrófilo aos eletrões π e formação do carbocatião; ligação do catião à dupla ligação



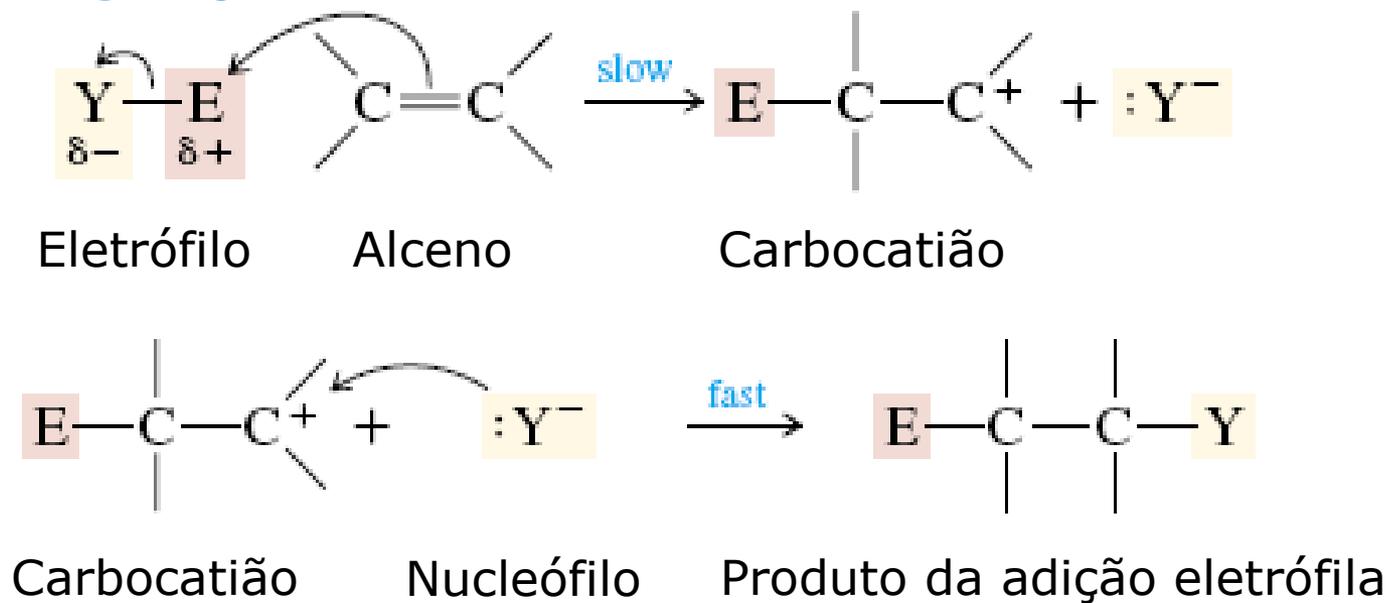
2. Ligação do anião formado ao carbocatião



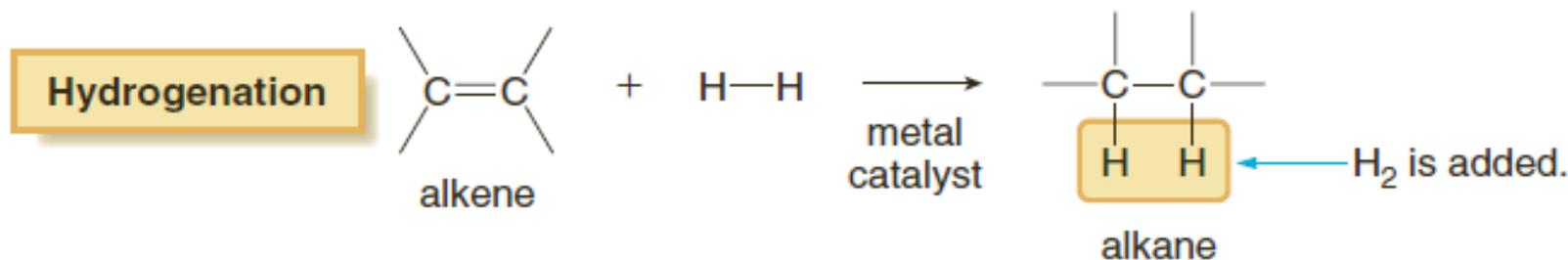
Reação:



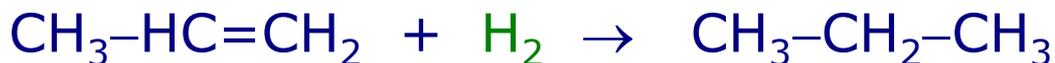
Mecanismo:



Adição de hidrogenio: HIDROGENAÇÃO

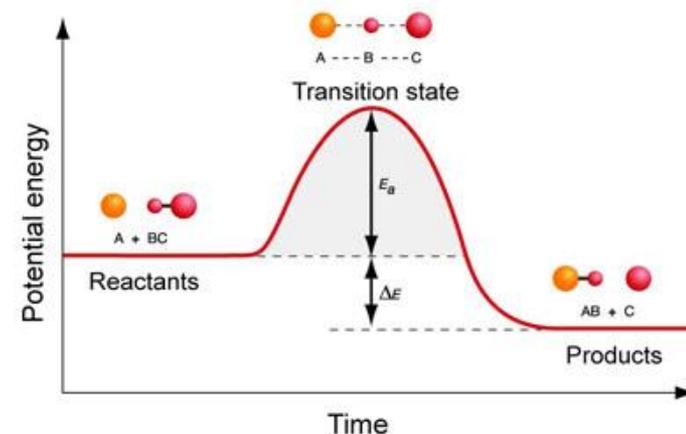


- O produto resultante é o alceno correspondente (1 mol de H_2 por cada dupla ligação)

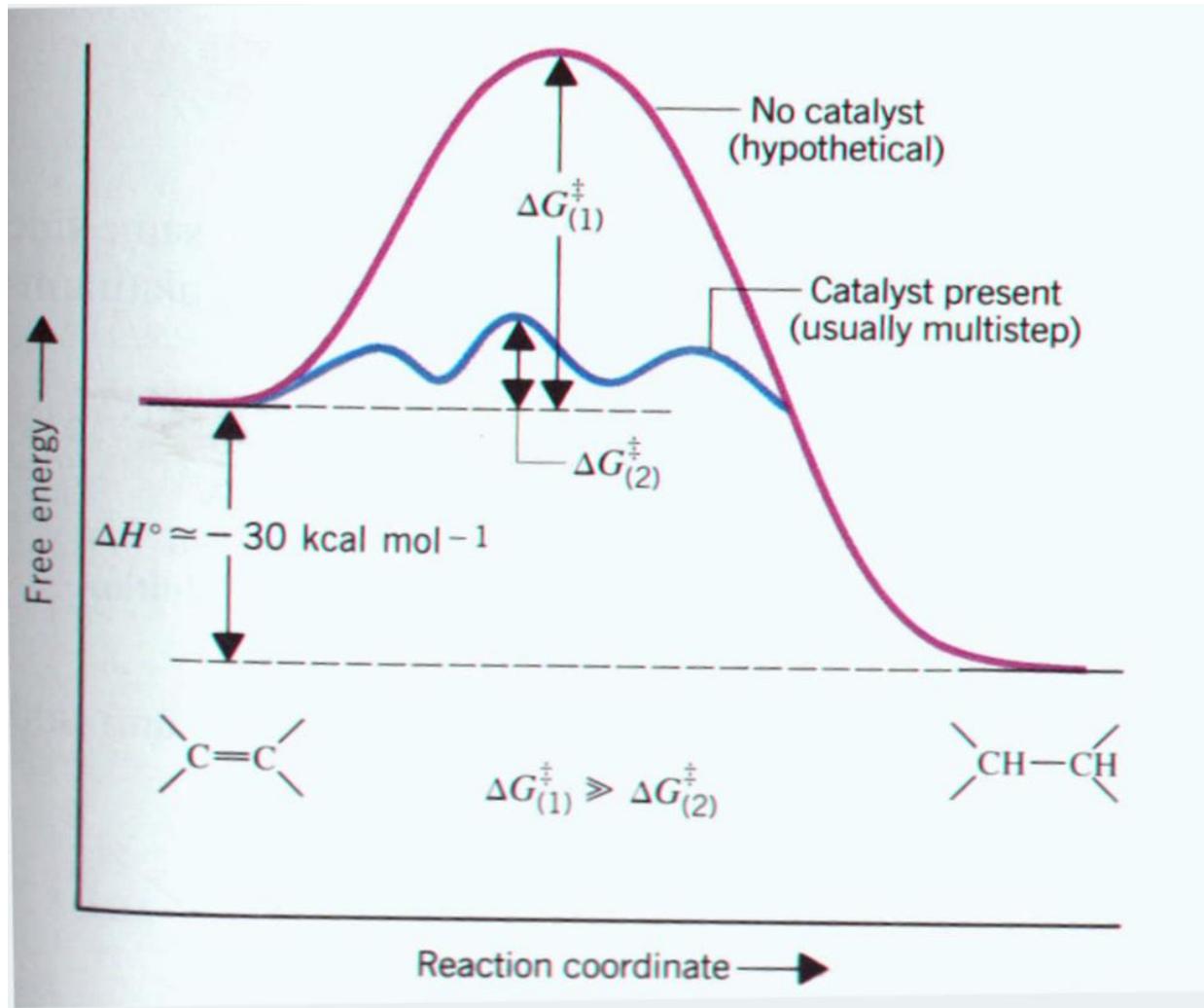


A hidrogenação de um alceno é uma reação exotérmica ($\Delta H^\circ \approx -30 \text{ kcal mol}^{-1}$)

Os produtos formados são mais estáveis

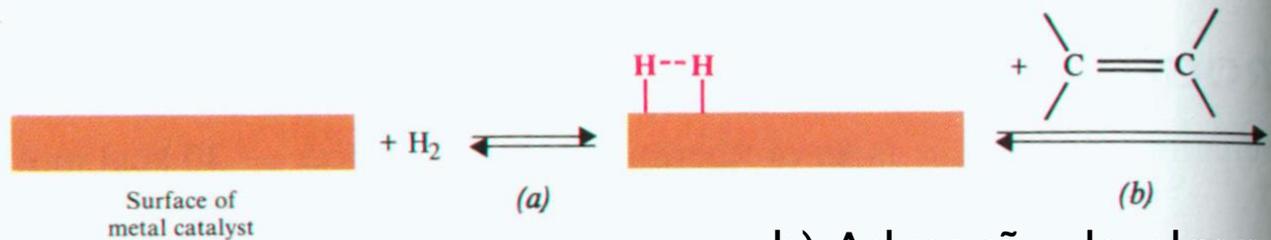
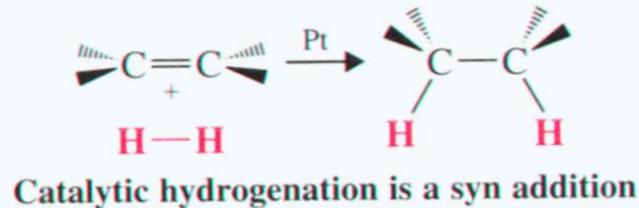


Mecanismo da HIDROGENAÇÃO



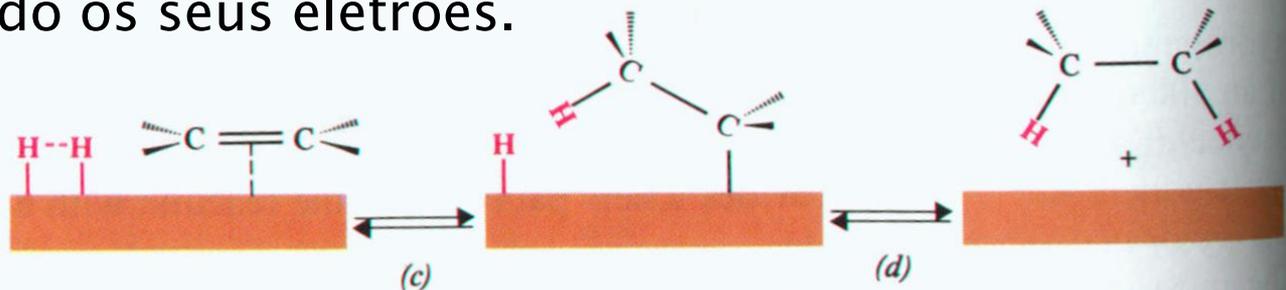
Mecanismo da HIDROGENAÇÃO

Pode ocorrer à Tamb na presença de metais finamente divididos (catalisadores: Pt, Ni, Pd, etc.)



a) Adsorção do H₂ à superfície do metal, utilizando os seus eletrões.

b) Adsorção do alceno à superfície do metal.



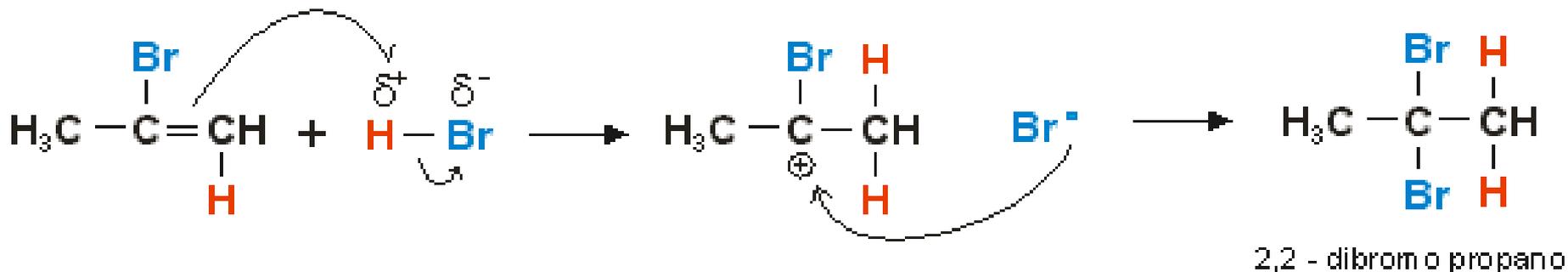
c, d) Adição progressiva dos H ao alceno (**cis-adição**).

Adição de ácidos halogenados HCl, HBr, HI:

Ataque da nuvem pi ao hidrogênio polarizado do HBr e formação do carbocátion

Ataque do nucleófilo ao carbocátion

Se for adicionado reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado dihalogenado



-destino do H é sempre o C mais hidrogenado (Regra de Markovnikov)



-o mecanismo reaccional favorece SEMPRE o carbocatião mais estável (mais substituído)

A velocidade da reação para diferentes alcenos é explicada pela estabilidade do carbocatião formado

- Alcenos mais substituídos são mais estáveis (menor a energia libertada na hidrogenação)

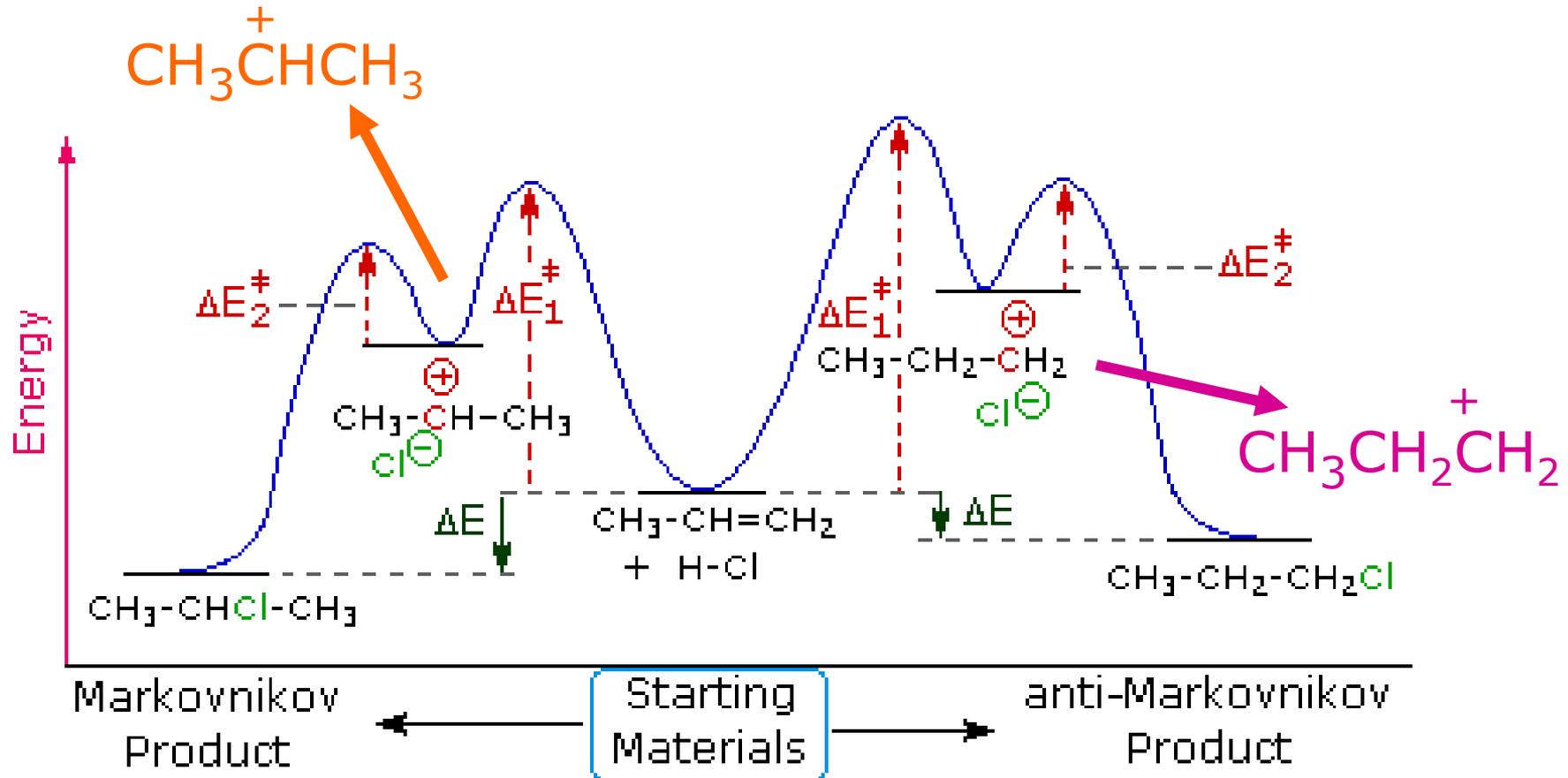
<i>Alcenos tetrassubstituídos</i>		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
<i>Alcenos trissubstituídos</i>		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$
<i>Alcenos dissubstituídos</i>	<u>Trans</u>	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$
	<u>Cis</u>	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
<i>Alcenos monossubstituídos</i>		$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Carbocatião terciário é mais estável $\delta+$

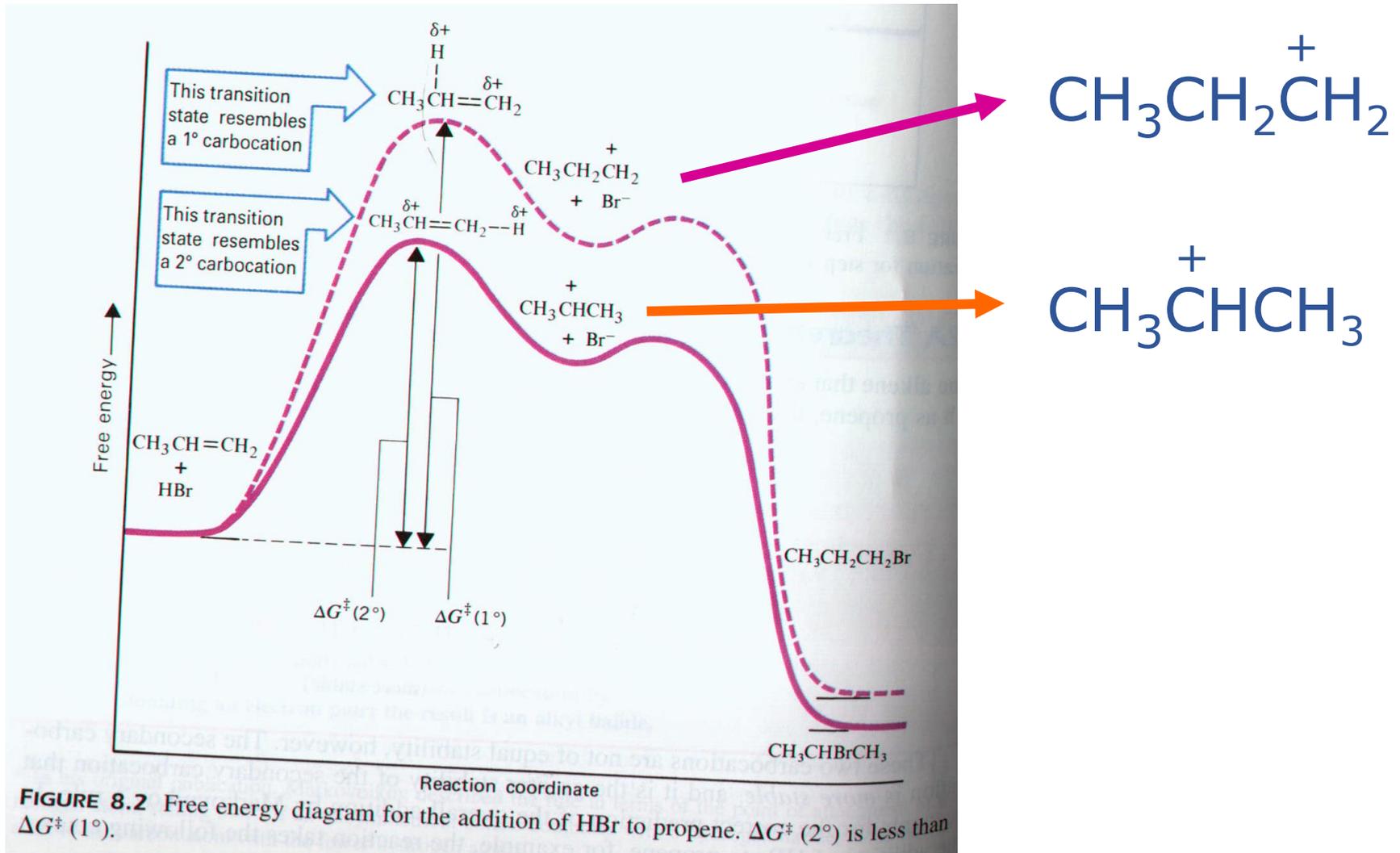
ESTABILIDADE

Carbocatião primário é menos estável $\delta+$

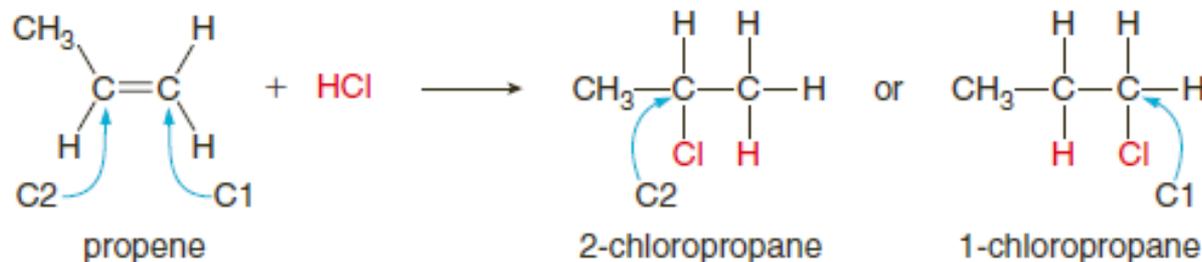
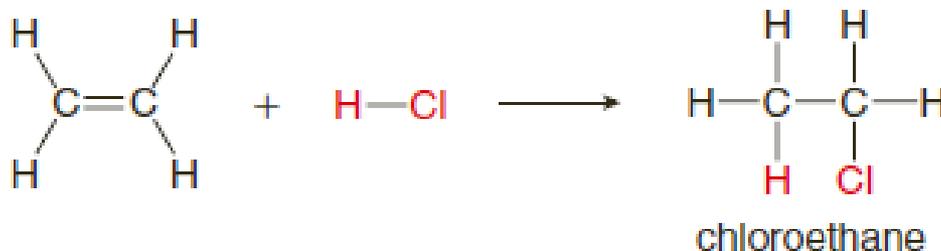
Regra de Markovnikov é explicada pela estabilidade do carbocatião intermédio:



Regra de Markovnikov é explicada pela estabilidade do carbocátion intermédio:

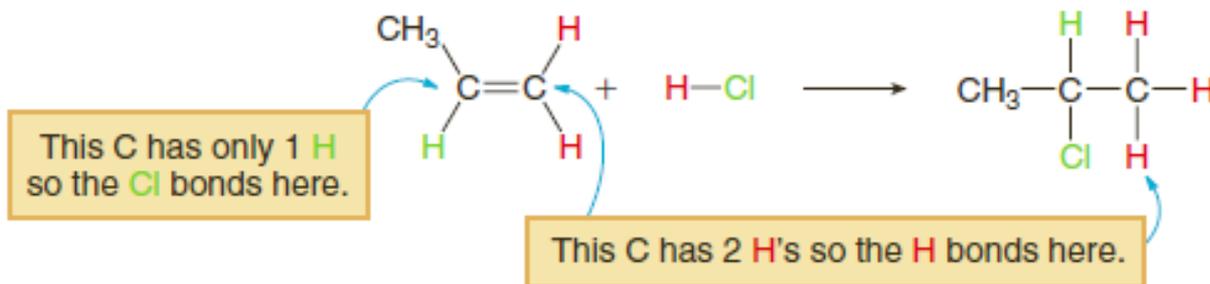


Examples



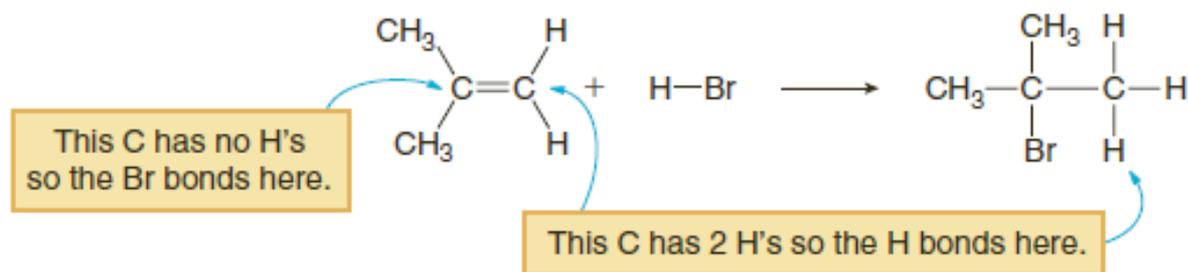
only product

- In the addition of HX to an unsymmetrical alkene, the H atom bonds to the less substituted carbon atom – that is, the carbon that has more H's to begin with.

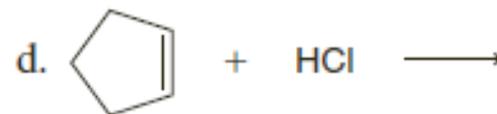
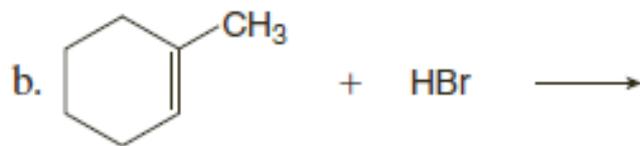
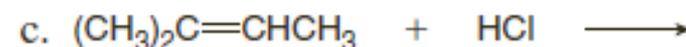


Ex1: What product is formed when 2-methylpropene $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]$ is treated with HBr?

Alkenes undergo addition reactions, so the elements of H and Br must be added to the double bond. Since the alkene is unsymmetrical, the H atom of HBr bonds to the carbon that has more H's to begin with.



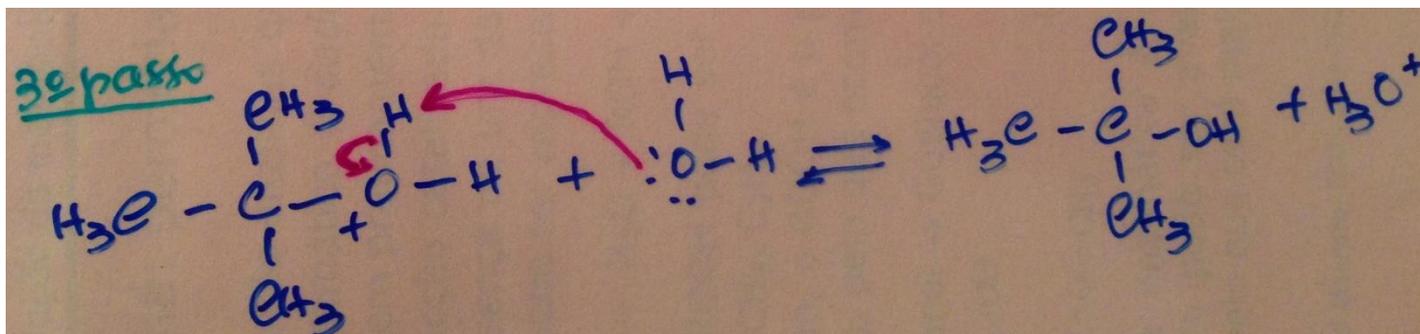
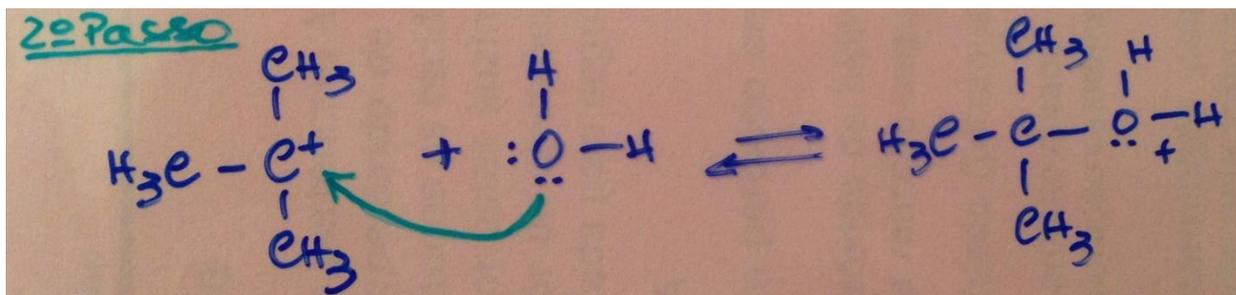
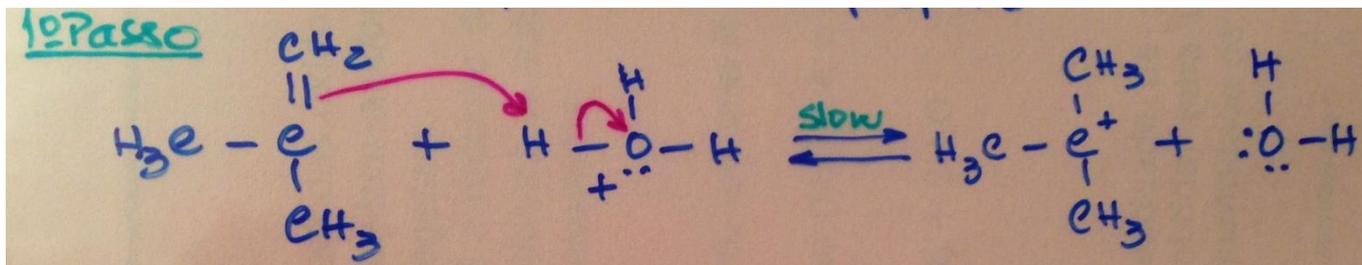
Ex2: What product is formed in each of the following reactions?



Adição de água: HIDRATAÇÃO

- Origina alcoóis
- hidratação do 2-metil-2-propeno

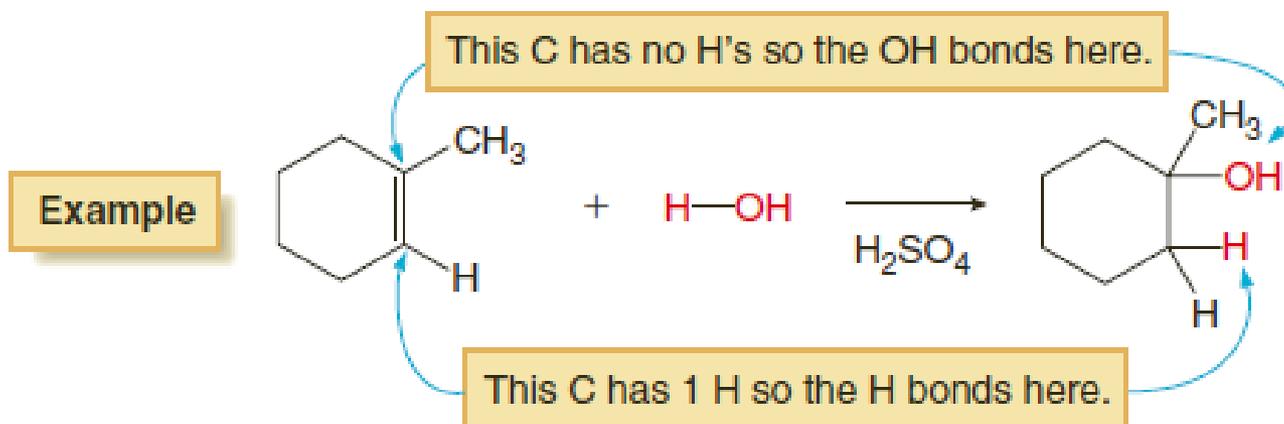
- Reação catalisada pelos ácidos
- Verifica a regra de Markovnikov



Adição de água: HIDRATAÇÃO

Verifica a regra de Markovnikov

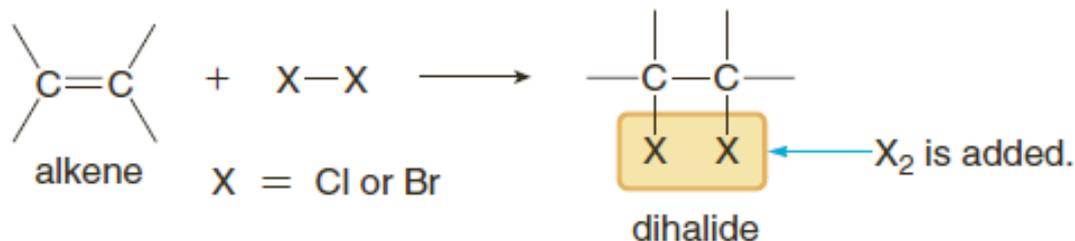
- In the addition of H_2O to an unsymmetrical alkene, the H atom bonds to the less substituted carbon atom – that is, the carbon that has more H's to begin with.



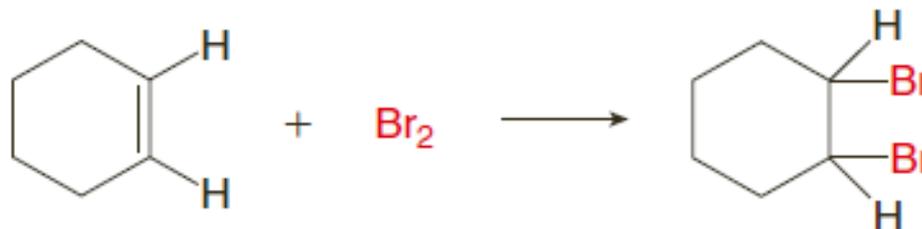
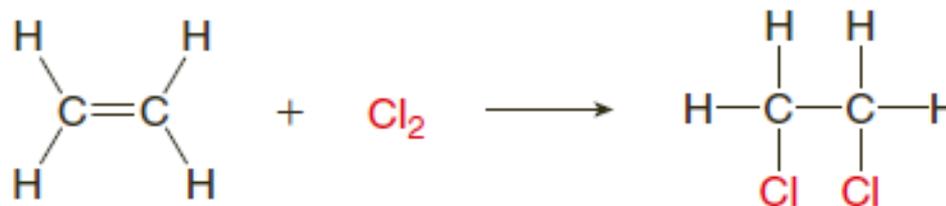
Adição de halogéneos: HALOGENAÇÃO

Halogenation is the addition of halogen (X₂) to an alkene. Two bonds are broken—one bond of the carbon–carbon double bond and the X–X bond—and two new C–X bonds are formed.

Halogenation

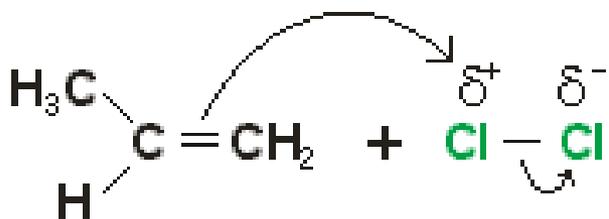


Examples

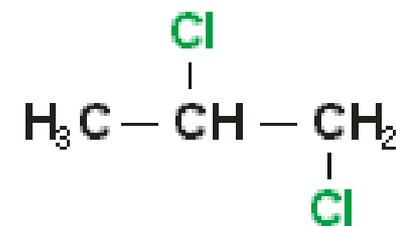
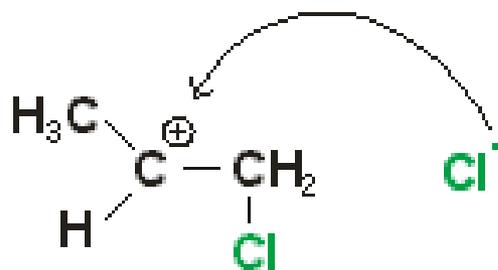


Mecanismo da HALOGENAÇÃO -adição eletrófila

Ataque da nuvem pi ao cloro polarizado e formação do carbocátion



Ataque do cloreto ao carbocátion

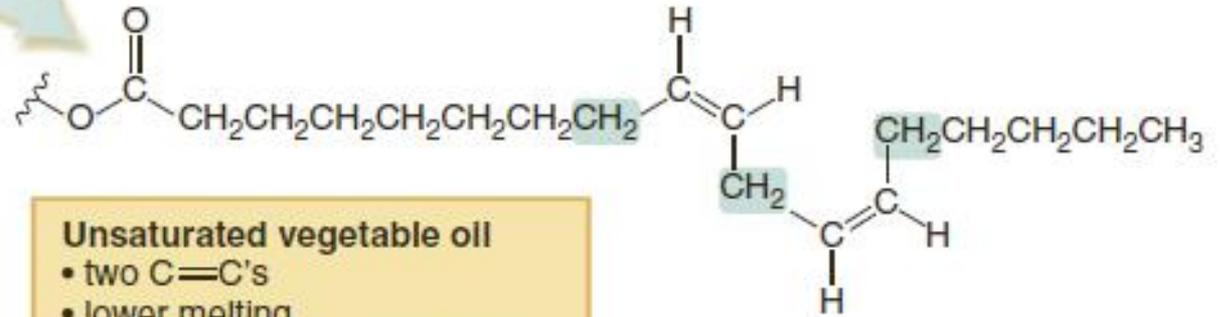


1,2 - dicloropropano

http://www.oocities.org/vienna/choir/9201/quimica_organica2.htm

http://www.oocities.org/vienna/choir/9201/indice_quimica_organica.htm

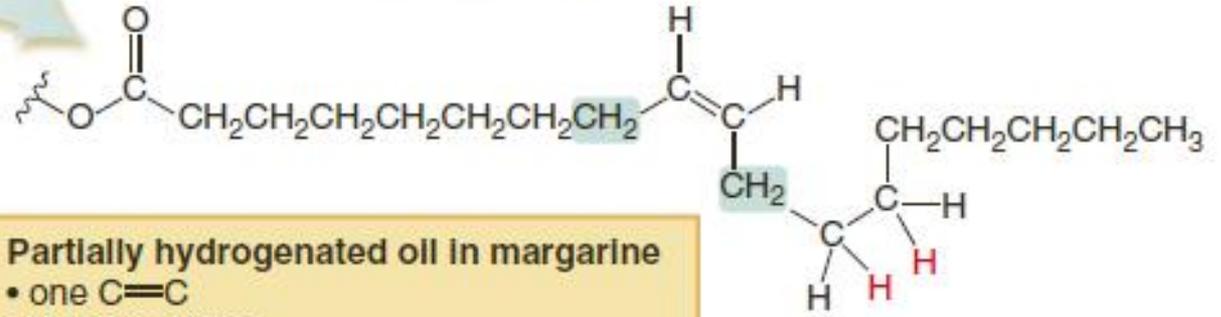
▼ FIGURE 13.5 Partial Hydrogenation of the Double Bonds in a Vegetable Oil



Unsaturated vegetable oil

- two C=C's
- lower melting
- liquid at room temperature

Add H₂ to one C=C only. H₂, Pd



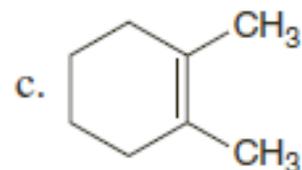
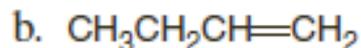
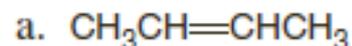
Partially hydrogenated oil in margarine

- one C=C
- higher melting
- semi-solid at room temperature

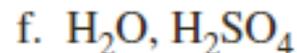
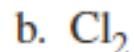
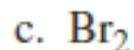
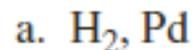
= a C bonded to a C=C

Exercícios: reações de adição

What alcohol is formed when each alkene is treated with H_2O in the presence of H_2SO_4 ?



What product is formed when 1-pentene ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) is treated with each reagent?

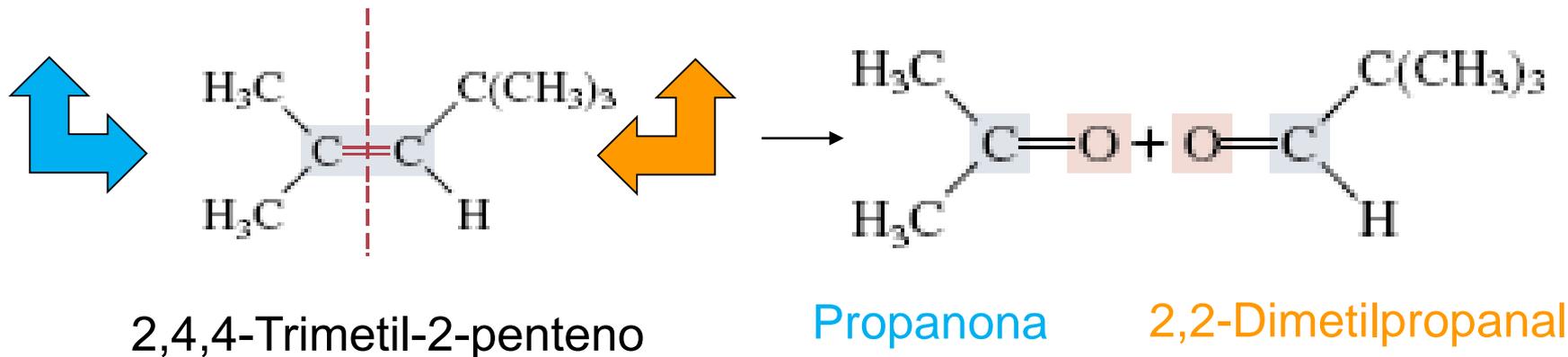


Oxidação dos alcenos:

Na presença de **agentes oxidantes fortes**, a ligação dupla rompe-se com formação de uma **cetona** ou de um **aldeído**: OXIDAÇÃO ENERGICA

Carbono com dois radicais

Carbono com 1 radical e um H

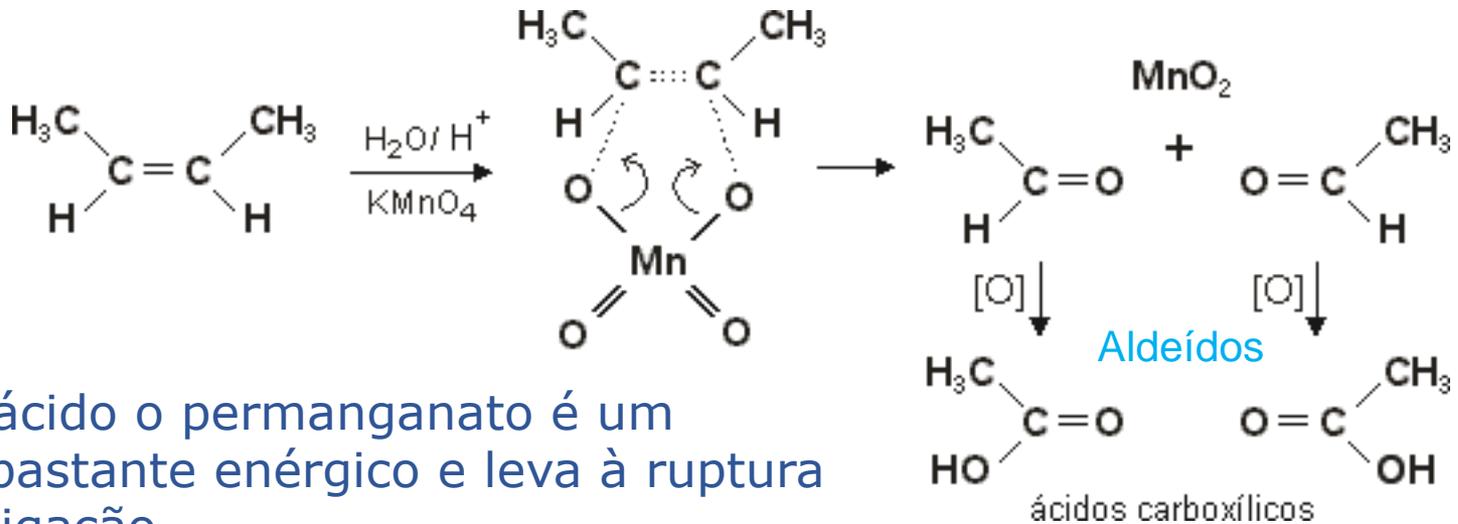


O OXIGÉNIO liga-se a cada um dos C da ligação dupla

EX1:

Oxidação enérgica: a oxidação do 2-buteno

- Carbonos primários originam CO_2 e H_2O ;
- Carbonos secundários originam ácidos carboxílicos
- Carbonos terciários originam cetonas



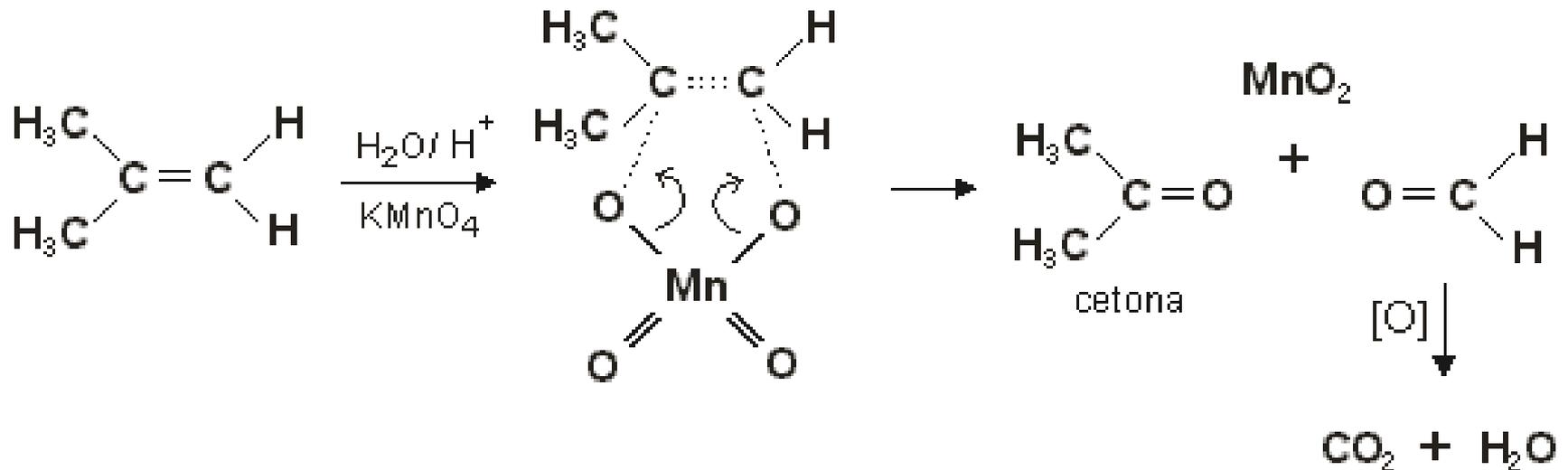
Em meio ácido o permanganato é um oxidante bastante enérgico e leva à ruptura da dupla ligação

Os produtos formados na reação dependem do tipo de carbono da dupla ligação.

EX2:

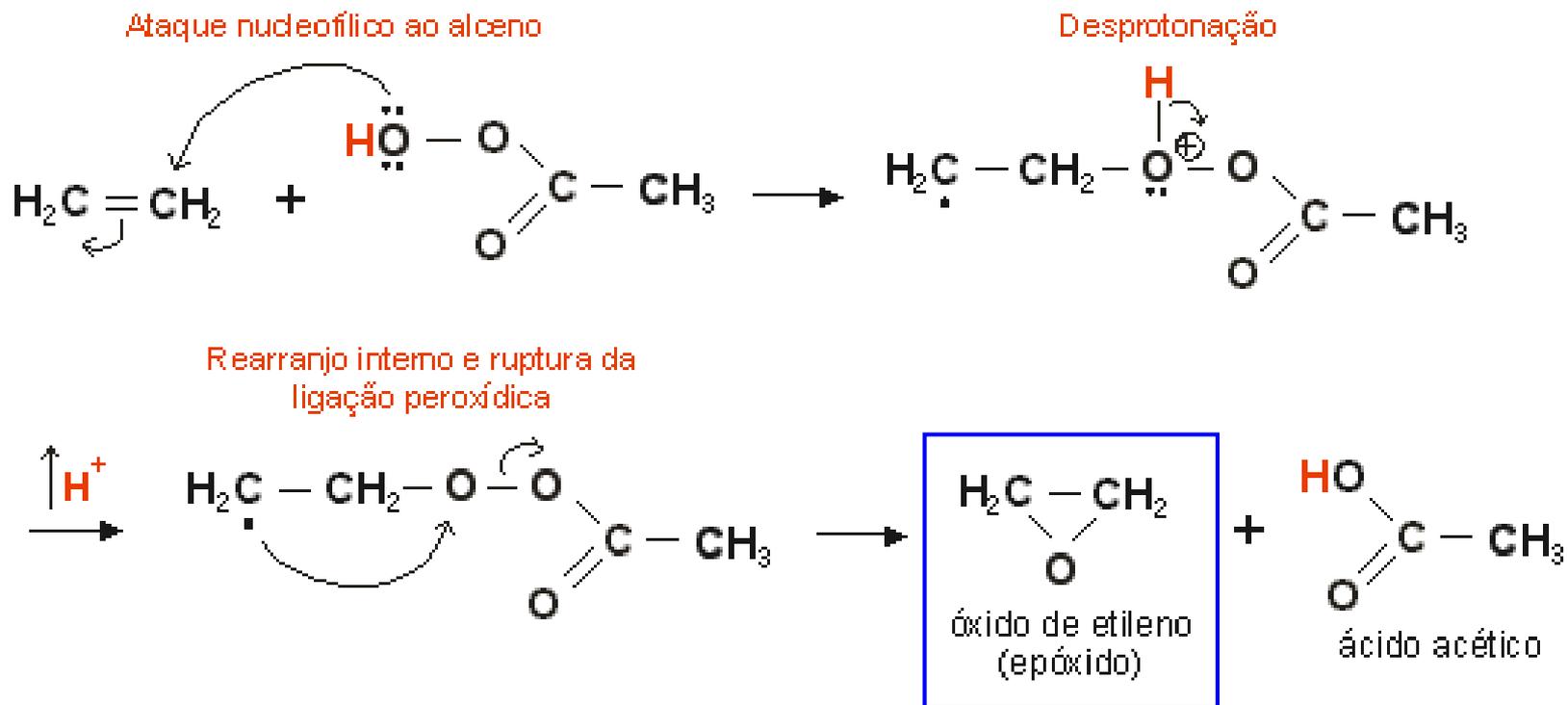
Oxidação enérgica: a oxidação do metil-propeno

Como os carbonos da dupla são terciário e primário, formam-se, respetivamente cetona e $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



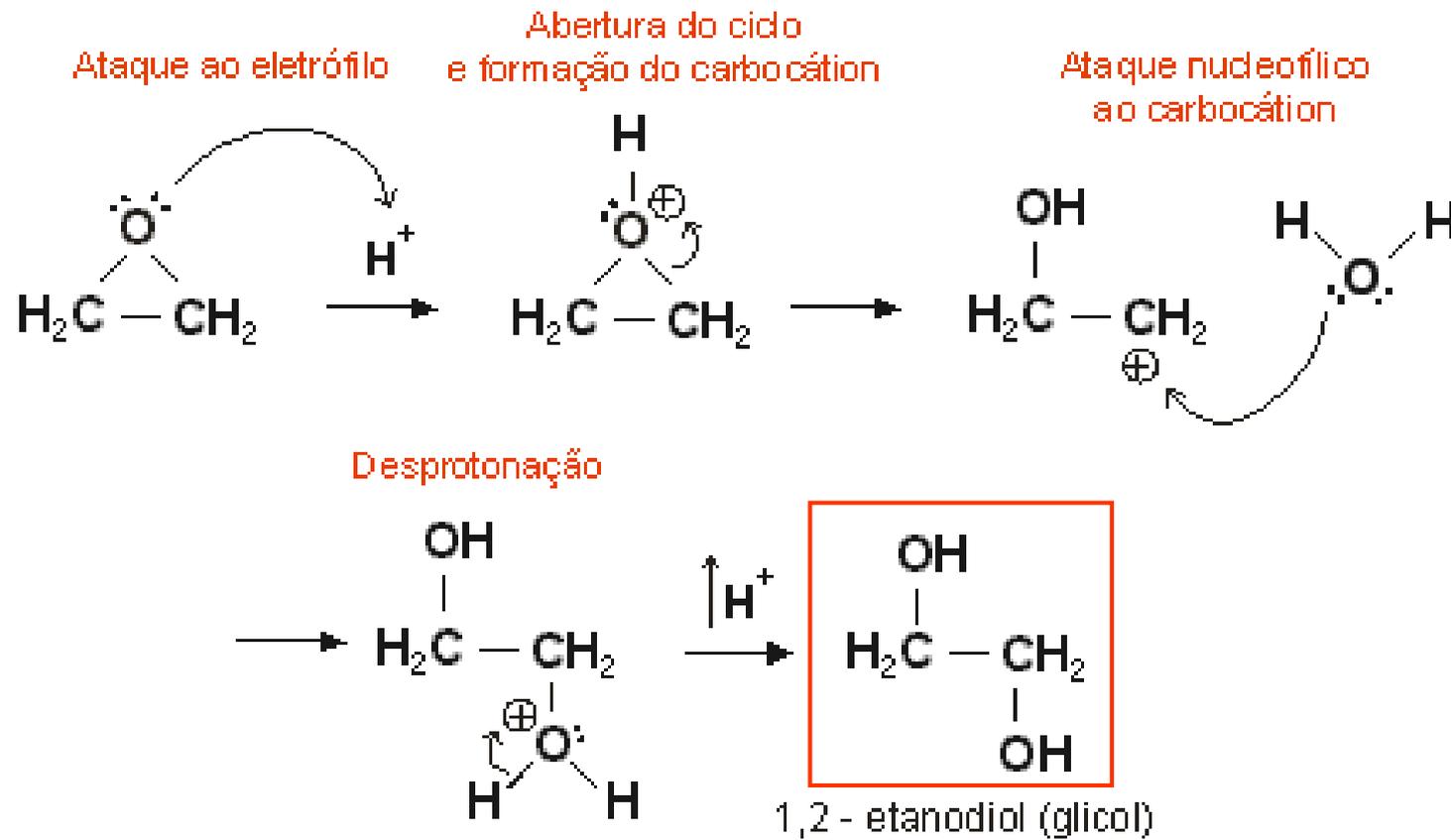
Oxidação dos alcenos: OXIDAÇÃO SUAVE - EPOXIDAÇÃO

Na presença de agentes oxidantes suaves, há adição de OXIGÉNIO à ligação dupla, com formação de um epóxido.



Oxidação dos alcenos:

O epóxido pode reagir com a água (HIDRATAÇÃO) produzindo um diol (diálcool).



Polimerização dos alcenos:

Polymers are large molecules made up of repeating units of smaller molecules—called *monomers*—covalently bonded together. Polymers include the naturally occurring proteins that compose hair, tendons, and fingernails. They also include such industrially important plastics as polyethylene, poly(vinyl chloride) (PVC), and polystyrene. Since 1976, the U.S. production of synthetic polymers has exceeded its steel production.

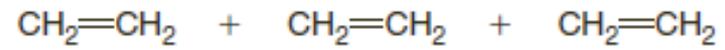
▼ FIGURE 13.6 Polymers in Some Common Products





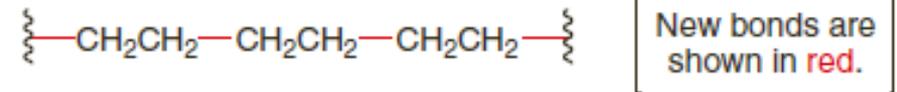
HDPE (high-density polyethylene) and LDPE (low-density polyethylene) are common types of polyethylene prepared under different reaction conditions and having different physical properties. HDPE is opaque and rigid, and used in milk containers and water jugs. LDPE is less opaque and more flexible, and used in plastic bags and electrical insulation.

ethylene monomers



polymerization

polyethylene polymer



three monomer units joined together

• **Polymerization** is the joining together of monomers to make polymers.

Three monomer units joined together

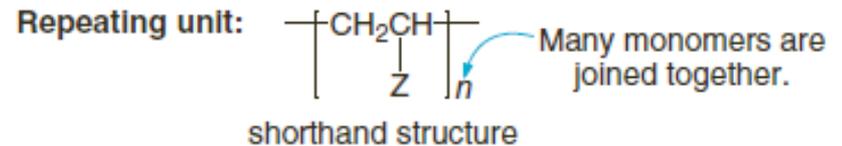
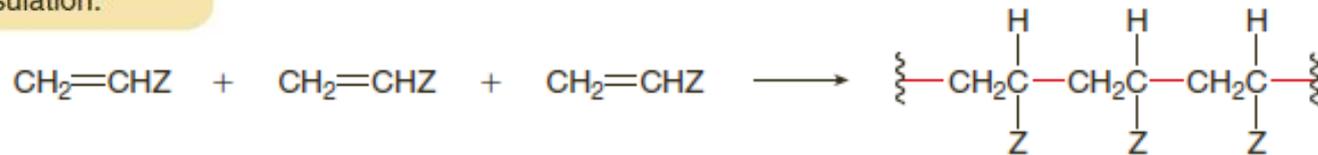
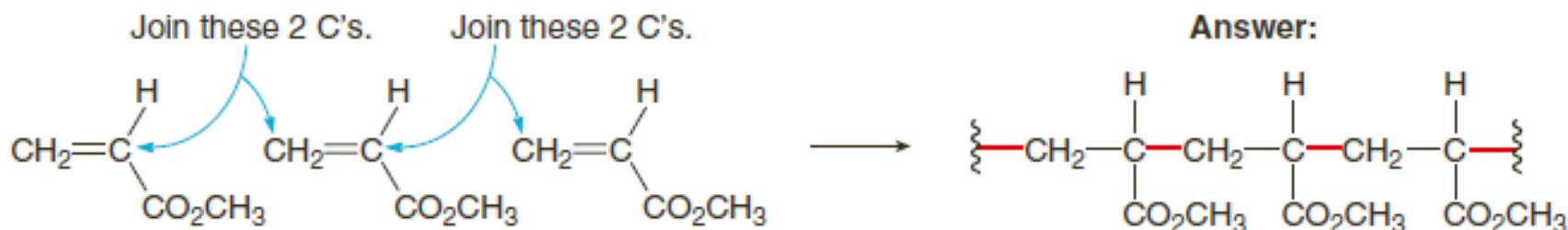


TABLE 13.2 Common Monomers and Polymers Used in Medicine

Monomer	→	Polymer	Product
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>vinyl chloride</p>	→	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} \\ & & & & & & & & & & & & \\ & \text{Cl} & \end{array}$ <p>poly(vinyl chloride) PVC</p>	 <p>PVC blood bags and tubing</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>propene</p>	→	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} \\ & & & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & \end{array}$ <p>polypropylene</p>	 <p>polypropylene syringes</p>
$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$ <p>tetrafluoroethylene</p>	→	$\begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \\ & & & & & & & & & & & & \\ \text{---} & \text{C} & \text{---} \\ & & & & & & & & & & & & \\ & \text{F} & \end{array}$ <p>polytetrafluoroethylene Teflon</p>	 <p>dental floss</p>

What polymer is formed when $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ (methyl acrylate) is polymerized?

Draw three or more alkene molecules and arrange the carbons of the double bonds next to each other. Break one bond of each double bond, and join the alkenes together with single bonds. With unsymmetrical alkenes, substituents are bonded to every other carbon.



Break one bond that joins each C=C.

[New bonds are drawn in red.]

ALCINOS: reatividade

A ligação tripla é menos reativa do que a dupla

- Menor comprimento de ligação
- Maior energia de **ligação π**
- Elétrões π menos móveis do que na ligação dupla
- Forte **densidade eletrónica**

Principal tipo de reações:

- adição eletrófila** (por reagentes eletrófilos, carbocatiões R^+ , ácidos de Lewis, H^+)
- Hidrogenação, hidratação, oxidação, polimerização**

ALCINOS terminais têm caráter ácido:

Em meio alcalino há formação de um carboanião:



Este comportamento é designado por labilidade do H terminal

O H em alcinos terminais é **lábil** e o composto sofre rutura heterolítica.