

Quando uma molécula orgânica contém somente átomos de carbono e hidrogênio, esta molécula é um HIDROCARBONETO. Os hidrocarbonetos podem ser divididos em:

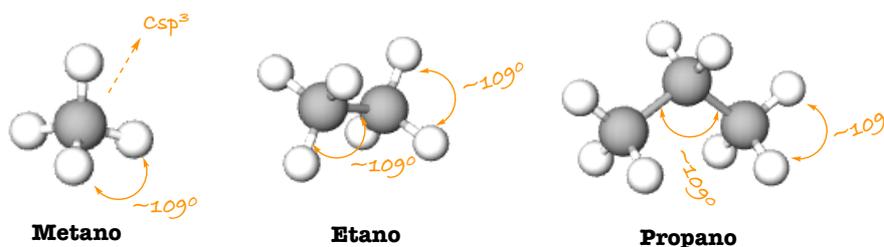
Alifáticos: Alcanos, Alquenos e Alquinos

Aromáticos (Arenos): propriedades diferentes

No presente material, serão abordadas algumas características de Alcanos, Alquenos e Alquinos. Os hidrocarbonetos aromáticos são abordados em materiais próprios das reações por eles sofridas.

1. Alcanos

Alcanos contém somente carbono e hidrogênio e ligações simples na sua estrutura. Os alcanos são formados por átomos de carbono sp^3 e, portanto, possuem ângulos de ligações aproximadamente de 109° . O alcano mais simples e mais abundante é o metano (CH_4).



1.1. Principais fontes:

Alguns ocorrem em plantas e animais.

$C_{29}H_{60}$ \Leftrightarrow Folhas da couve.

C_7H_{16} \Leftrightarrow Óleo da madeira do pinus.

$C_{31}H_{64}$ \Leftrightarrow Cera de abelha, folhas de tabaco.

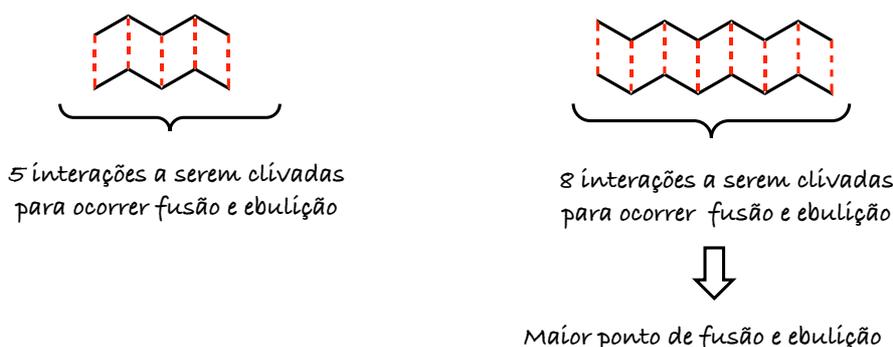
No entanto, as maiores fontes são o petróleo e o gás natural. O gás natural é constituído de metano, etano, propano, butano e isobutano. O

petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que deve ser refinada antes do uso.

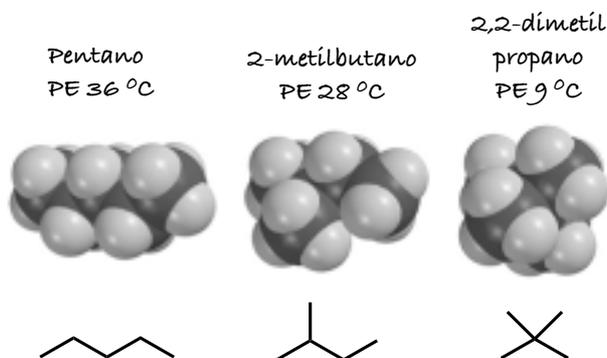
1.2. Propriedades físicas: Ponto de Ebulição (PE) e de Fusão (PF):

O metano, o etano, o propano e o butano são gases a temperatura ambiente. Do pentano ao heptadecano (dezessete átomos de carbono) os compostos são líquidos a temperatura ambiente. E os alcanos maiores são sólidos a temperatura ambiente.

Os PEs e PFs aumentam com o aumento da cadeia carbônica (número de carbonos). Isso ocorre, pois com um maior número de carbonos há um maior número de ligações e elétrons, aumentando o número de interações intermoleculares.



No entanto, comparando duas cadeias com o mesmo número de carbonos, o PE (e o PF) diminui com o aumento da ramificação da cadeia. Isso ocorre, por que o alcano mais ramificado tem menor área de contato e menor número de interações, ocasionando um PE menor.



Observação

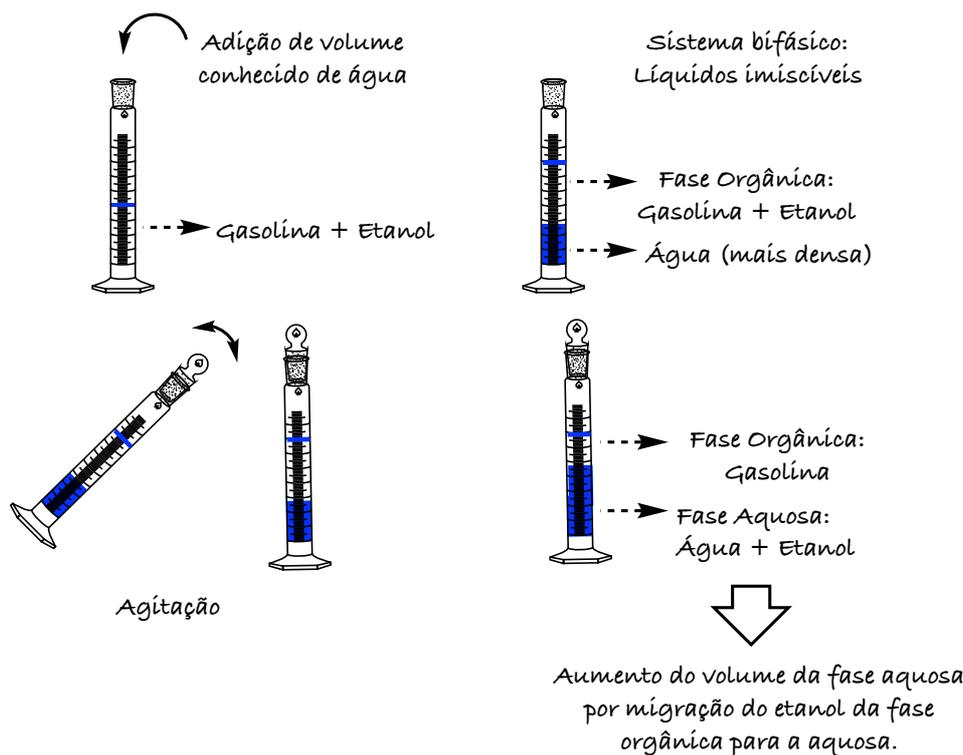
Fatores que afetam o PE e PF:

- Tipo de interação intermolecular: compostos mais polares tem interações mais fortes e ebulem ou fundem a temperaturas maiores;
- Peso molecular;
- Tipo de cadeia carbônica (grau de ramificação).

1.3. Solubilidade em água:

Alcanos são insolúveis em água, por serem quase completamente apolares. Formam duas fases líquidas separadas, quando água ou solução aquosa é adicionada. Hidrocarbonetos, dentre eles alcanos, estão presentes na gasolina e essa característica é utilizada para controlar quanto de etanol está presente na gasolina.

A gasolina (formada só de hidrocarbonetos) é insolúvel em água. O etanol, adicionado ao combustível, é solúvel na gasolina por possuir uma parte orgânica. Ao adicionar-se um volume conhecido de água, pode-se controlar a porcentagem de aumento do volume da fase aquosa (contendo água e etanol) e, assim, saber se a gasolina da amostra segue a lei. Isso ocorre pois, ao se adicionar água, o etanol migra da fase contendo gasolina (fase orgânica) para a fase aquosa, por ter maior afinidade com a água. O etanol forma Ligação de Hidrogênio com a água, interação mais forte do que a dipolo-dipolo induzido que forma com os hidrocarbonetos presentes na gasolina.



Observação: O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) tem uma parte orgânica, apolar, e uma parte contendo ligações polares, C-O, O-H. O etanol pode realizar interações intermoleculares do tipo Ligações de Hidrogênio com a água. Por isso, o etanol pode se solubilizar na gasolina apolar (pois tem uma parte apolar), mas possui interações mais fortes com a água (Ligações de Hidrogênio). Assim, quando a água é adicionada, o etanol passa da fase orgânica (contendo gasolina formada por compostos orgânicos) e vai para a fase aquosa (contendo água).

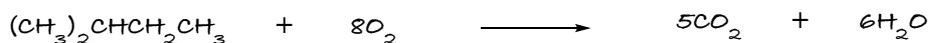
1.4. Propriedades Químicas:

Alcanos têm somente ligações σ , que podem ser C-C ou C-H. Como carbono e hidrogênio tem aproximadamente a mesma eletronegatividade (ligações covalentes apolares), alcanos são compostos pouco reativos.

No entanto, como a maioria dos compostos orgânicos, alcanos queimam em contato com oxigênio. A **combustão** é um processo exotérmico ($\Delta H < 0$).

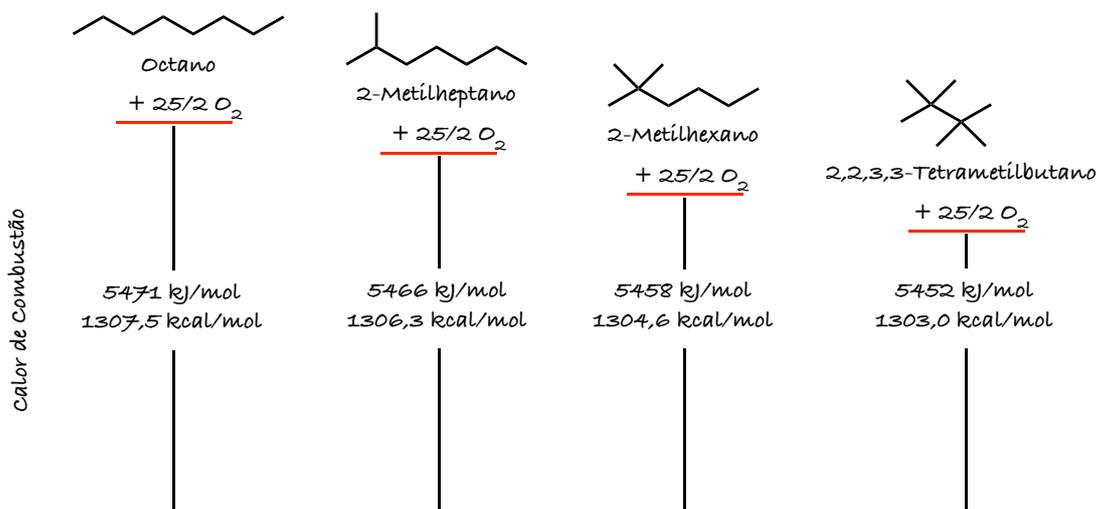


$\Delta H^\circ = -890 \text{ kJ } (-212.8 \text{ kcal})$ Calor de combustão do metano



$\Delta H^\circ = -359 \text{ kJ } (-843.4 \text{ kcal})$ Calor de combustão do 2-metilbutano

O calor de combustão pode ser utilizado para medir a estabilidade relativa de alcanos. Esse valor nos relata qual é o isômero mais estável nas condições empregadas e, quanto mais estável ele é. O isômero com menor calor de combustão é mais estável. Geralmente, os alcanos mais ramificados têm menores calores de combustão, sendo mais estáveis. A diminuição da área superficial com o aumento da ramificação, faz com que alcanos ramificados sofram combustão mais lentamente, sendo mais estáveis nestas condições.



Alcanos também sofrem algumas reações **via intermediários radicais livres**. Isso ocorre, por exemplo, em reações com Br₂ ou Cl₂ na presença de luz UV, alta temperatura ou iniciadores radicalares (espécies que facilmente formam radicais livres no meio).

Os **radicais livres** são intermediários em algumas reações químicas e são **extremamente reativos e instáveis**. Por isso, reagem até mesmo com alcanos que são pouquíssimo reativos. Os radicais livres **possuem um**

orbital contendo um elétron somente (elétron desemparelhado, orbital semi-preenchido). Para representar a movimentação eletrônica usa-se setas com a ponta pela metade, indicando que somente um elétron está se movendo.



Radicais livres são formados por **quebra homolítica de uma ligação química**. A quebra de uma ligação química é dita HOMOLÍTICA, quando cada átomo sai da ligação com um elétron. Quando um dos átomos fica com os dois elétrons da ligação (formando um ânion) e o outro fica sem (deficiente, formando um cátion), a quebra chama-se HETEROLÍTICA.

As reações radicalares seguem as seguintes etapas:

- **Iniciação:** quando os radicais livres são formados no meio;
- **Propagação:** quando as reações envolvendo os radicais formados ocorrem, levando aos produtos;
- **Terminação:** quando não resta mais radicais livres no meio.

Pode-se observar um exemplo de reação radical abaixo:

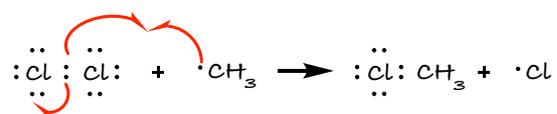
Etapa 1 - iniciação: A luz (ou calor) causa a quebra homolítica da ligação Cl-Cl, da molécula de cloro, e resulta em dois radicais cloro.



Etapa 2 - propagação: Abstração do hidrogênio do metano pelo átomo de cloro e formação de HCl e do radical metila.

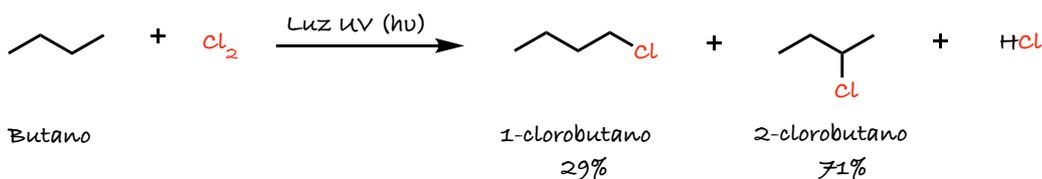


Ainda na etapa de propagação, ocorre reação do radical metila com uma molécula de cloro gerando clorometano e outro radical cloro.

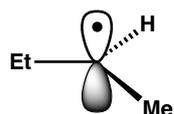


Etapa 3 - terminação: Combinação de dois radicais no meio ou utilização de alguma agente químico que capture os radicais livres.

Muitas vezes, mais de um produto é formado na reação com os alcanos e os radicais livres provenientes dos halogênios. Como exemplo, podemos citar a cloração do butano, que leva a dois produtos mono-clorados. O produto majoritário é o 2-clorobutano (71%).



A primeira etapa para formar o produto, como mostrado no mecanismo radicalar, é abstração de um dos hidrogênios, formando um radical livre no carbono que o perdeu. Como o carbono terminal tem três átomos de hidrogênio, a probabilidade de estes serem abstraídos e formarem o produto majoritário (1-clorobutano) seria maior. No entanto, a abstração ocorre preferencialmente em carbono secundário, que tem somente dois hidrogênios ligados a ele. Isso é devido a estabilidade do radical livre formado. O radical livre é uma espécie deficiente em elétrons (deficiência de um elétron), que é estabilizado por grupos que possam doar elétrons. Grupos alquila doam elétrons e estabilizam o radical livre. Portanto, um radical livre em um carbono secundário é mais estável do que em um carbono primário. Isto explica a formação majoritária de um haleto secundário como produto.

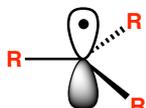


Radical Livre:

* Carbono fica hibridizado sp^2 e joga a deficiência no orbital p.

* Um elétron desemparelhado em orbital p (deficiência de um elétron).

Mais estável



Radical livre em carbono terciário

>



Radical livre em carbono secundário

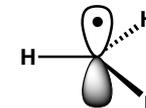
>



Radical livre em carbono primário

>

Menos estável



Radical livre em metila

R = grupo alquila

Observação: Caso ocorra dúvidas de como pode ocorrer a estabilização por doação eletrônica, verifique o material sobre efeitos químicos.

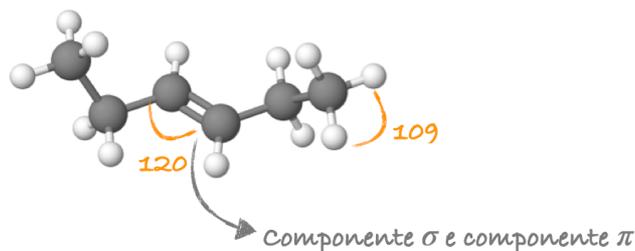
A reação quando o radical é derivado da molécula de bromo é mais seletiva ainda, ou seja, há uma maior diferença de porcentagem de formação dos produtos. Algumas vezes somente um produto é formado.

Outros halogênios, F_2 ou I_2 , não são comumente empregados nesse tipo de reação. O primeiro por ser muito reativo e formar uma mistura grande de produtos, e o segundo por ser pouco reativo.

2. Alquenos

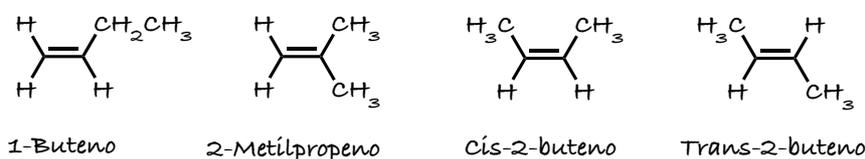
Alquenos são hidrocarbonetos que contém uma ou mais ligações **C=C**. A ligação dupla é uma importante unidade estrutural em moléculas orgânicas. O formato das moléculas é influenciado pela presença da ligação dupla, já que a C=C tem um arranjo de 120° em torno dos carbonos constituintes (Csp^2).

A dupla ligação tem um componente σ e um componente π , sendo mais forte que uma ligação simples (mas não duas vezes mais forte, já que a ligação π é mais fraca do que a σ).



2.1. Isomeria:

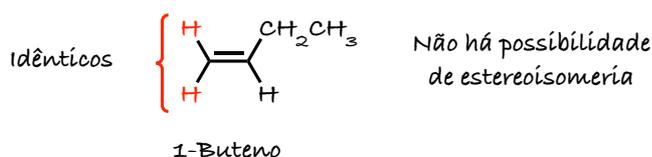
Alquenos com dois e três átomos de carbonos, não tem isômeros. A partir de quatro carbonos, há possibilidade de desenhar isômeros constitucionais.



O 1-buteno é isômero constitucional dos outros. Assim como o 2-metilpropeno. No entanto, os dois últimos, *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno, são estereoisômeros entre si. Eles diferem somente no arranjo espacial e não na conectividade.

Isto ocorre, por que a ligação dupla tem restrição ao giro (ao contrário de ligações simples). Precisa-se de alta energia para fazer o giro e, isto implicaria na torção dos orbitais p o que levaria a quebra da ligação π . Com isso, o *cis* e o *trans* são compostos diferentes e podem ser transformados um no outro somente com quebra de ligação, ou seja, por reação química.

O estereoisomerismo em alquenos somente é possível se os carbonos da dupla tiverem dois substituintes não idênticos.

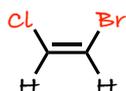


A nomenclatura *Cis/Trans* é utilizada quando os grupos ligados a dupla ligação forem iguais, de um carbono para o outro. Quando aparecem grupos diferentes a nomenclatura utilizada é *E/Z*. As letras *E* ou *Z* são colocadas antes do nome químico do alqueno. Essas letras vêm das palavras em alemão e são colocadas em letra maiúscula e em itálico.

***Z* → *Zusammen* (juntos)**

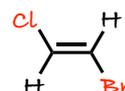
***E* → *Entgegen* (opostos)**

Para atribuir a correta denominação *E/Z*, olha-se os substituintes com **maior número atômico em cada carbono**, eles têm **prioridade**. Se os substituintes de maior prioridade estão do mesmo lado da dupla, coloca-se a letra *Z* (ou *Cis*). Se os grupos que tem maior prioridade estão em lados opostos da dupla, coloca-se a letra *E* (ou *Trans*).



Configuração *Z*

Substituintes de maior prioridade de cada carbono (Cl e Br) estão do mesmo lado da dupla ligação.



Configuração *E*

Substituintes de maior prioridade de cada carbono (Cl e Br) estão em lados opostos da dupla ligação.

Se mais de um átomo está ligado ao carbono da ligação dupla, deve-se analisar a sequência de átomos ligados e notar o primeiro ponto de diferença. Observe o exemplo abaixo:

(I) Análise dos grupos do carbono 1:
Grupo azul tem prioridade, pois o átomo de carbono diretamente ligado a C=C tem maior número atômico do que o hidrogênio.

(II) Análise dos grupos do carbono 2:
O átomo de carbono do CH₂OH está diretamente ligado a C=C
O átomo de carbono de CH₃ está diretamente ligado a C=C

Empate → Avalia-se os outros átomos do grupo ligado

(III) Avaliação de desempate dos grupos do carbono 2
Lista-se os átomos da sequência em ordem de maior para menor número atômico
Após o carbono, tem oxigênio, hidrogênio e hidrogênio
Após o carbono, tem hidrogênio, hidrogênio e hidrogênio

(IV) Determinação da configuração da C=C
Os grupos que tem prioridade em cada carbono (CH₃ e CH₂OH) estão do mesmo lado da dupla ligação: Isômero Z!

Quando existem grupos contendo átomos ligados por ligações múltiplas (duplas ou triplas), estes são considerados contendo o equivalente ao mesmo número de ligações simples. Ou seja, para uma ligação C=C é considerado que cada átomo de carbono esteja ligado duas vezes a átomos de carbono por ligações simples. Se existir uma ligação tripla, considera-se os mesmos átomos ligados 3 vezes por ligações simples.

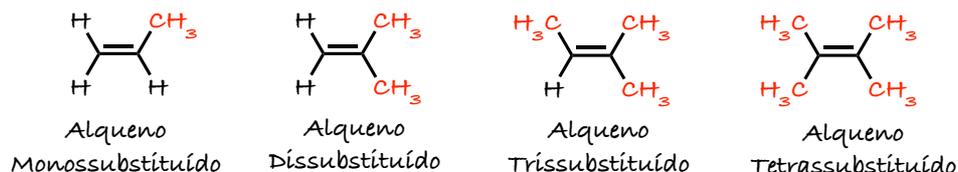
(I)
Grupo em vermelho é considerado como: $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
Tem prioridade sobre a etila.

(II)
No outro carbono da dupla, a metila tem prioridade sobre o hidrogênio.

↓
Isômero E

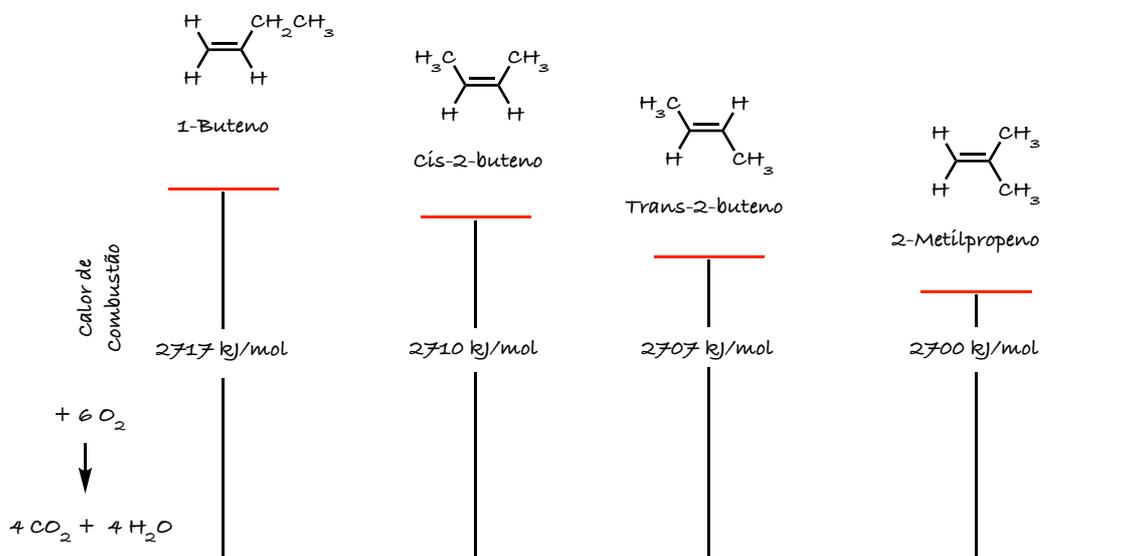
2.2. Grau de Substituição:

Alquenos podem ser monossustituídos, quando tem somente um grupo diferente de hidrogênio ligado à C=C. Dissustituídos, quando tem dois grupos diferentes de hidrogênio ligados à C=C. Trissustituídos com três grupos diferentes de hidrogênio e, tetrassustituídos com os quatro grupos diferentes de hidrogênio.



2.3. Estabilidade:

Pode ser medida através do calor de combustão, similarmente ao que foi explicado para alcanos. A reação que tem menor ΔH^0 liberado é referente ao alqueno mais estável, naquelas condições.

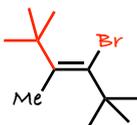


Os fatores mais importantes para estabilidade são:

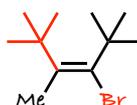
- Grau de substituição: O Csp^2 é mais eletronegativo do que o Csp^3 e, portanto, são estabilizados por grupos que doem elétrons, como grupos alquila. Sendo assim, alquenos mais substituídos com grupos doadores de elétrons são, geralmente, mais estáveis.

- Tamanho dos grupos substituintes da C=C e sua proximidade (impedimento estereo). Quando os grupos estão mais distantes o alqueno é mais estável (principalmente grupos grandes).

ATENÇÃO: Nem sempre o alqueno E/trans tem os grupos maiores mais distantes!!!!



Alqueno Z: Os grupos com prioridade de cada carbono estão em vermelho.
Mais estável: Tem os dois grupos volumosos mais afastados



Alqueno E: os grupos com maior prioridade de cada carbono estão em vermelho.
Menos estável: Tem os dois grupos volumosos mais próximos.

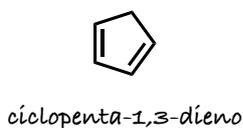
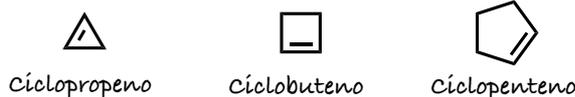
2.4. Cicloalquenos

As duplas ligações podem ser acomodadas em ciclos de todos os tamanhos. O cicloalqueno mais simples é o ciclopropeno (ciclo com três carbonos e uma ligação dupla).

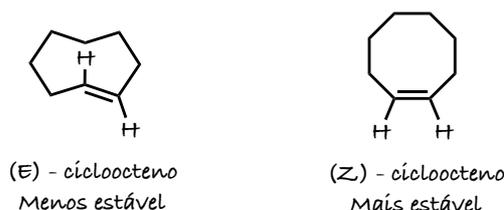
O cicloprop**ano** (Alcano), já é tensionado, possuindo um ângulo interno de 60° , enquanto, o ângulo normal de um Csp^3 seria $109,5^\circ$. Com a presença da dupla ligação, ocorre um desvio de ângulo para Csp^2 maior. O ideal seria um ângulo de 120° mas, fica na realidade, menor do que 60° , pois a dupla ligação é mais curta do que as ligações simples e, o cicloprop**eno** é ainda mais tensionado do que o alcano correspondente.

Ciclos maiores são menos tensionados e, por exemplo, ciclobuteno é menos tensionado do que o ciclopropeno. O ciclopenteno, ciclohexeno e cicloalquenos maiores tem tensão desprezível.

Também é possível ter duas ligações duplas no ciclo, sendo um dieno.



A dupla ligação não está sempre *cis* em um ciclo. Se o ciclo for grande o suficiente, o isômero *trans* pode aparecer (quanto maior o ciclo menor a tensão associada). O menor ciclo em que o isômero *trans* ou *E* aparece é o cicloocteno. Mas o cicloocteno com dupla ligação *Z* é mais estável. Com doze carbonos, os isômeros *E/Z* assumem estabilidade similar e, com mais de doze carbonos o isômero *E* é mais estável.



2.5. Propriedades Químicas

A dupla ligação é uma unidade estrutural reativa e alquenos são mais reativos do que alcanos. Isto ocorre, por que a ligação π é mais facilmente rompida do que a ligação σ .

Alquenos podem sofrer adição de **eletrófilos**, onde a dupla ligação funciona como **nucleófilo** em reações de adição eletrofílica à ligação dupla. Essas reações não serão citadas nesse material, mas podem ser encontradas no material referente a Reações de Adição Eletrofílica em Alquenos.

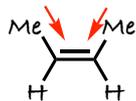
2.6. Propriedades Físicas

De forma geral, as propriedades físicas de alquenos assemelham-se as dos alcanos. O ponto de ebulição aumenta com o peso molecular e diminui com as ramificações.

Alquenos com baixo peso molecular são gases nas condições ambientes:

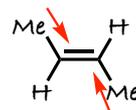


O ponto de ebulição de alquenos pode variar entre os isômeros *cis* e *trans*, devido a variação de polaridade das moléculas.



Cis-2-Buteno
PE = 3,7 °C
 $\mu = 0,33 \text{ D}$

Dípolos convergem para a ligação dupla que é mais eletronegativa.
Há um momento de dipolo resultante.



Trans-2-buteno
PE = 0,9 °C
 $\mu = 0 \text{ D}$

Dípolos se anulam. Não há momento de dipolo resultante.
Molécula 100% apolar.

*Carbono sp^2 da dupla é mais eletronegativo do que carbono sp^3 da metila.

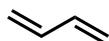
Como o *cis*-2-buteno possui $\mu \neq 0$, essa espécie tem maior polaridade do que o seu isômero *trans*. Isso quer dizer que as interações intermoleculares entre suas moléculas são mais fortes e, portanto, seu PE mais alto.

Quanto a solubilidade, os alquenos são imiscíveis com a água e miscíveis com a maioria dos solventes orgânicos.

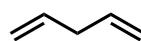
2.7. Dienos

Dienos são alquenos com duas ligações duplas. Estas ligações podem estar ou não conjugadas.

Duplas ligações conjugadas são separadas apenas por uma ligação simples. Compostos com mais de uma ligação dupla, porém com um espaço maior que uma ligação entre as ligações duplas contêm duplas ligações isoladas.



1,3-Butadieno
Ligações duplas conjugadas



1,4-Pentadieno
Ligações duplas isoladas

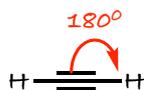
Ligações duplas conjugadas são mais estáveis. O motivo é a deslocalização de elétrons, possível em sistemas conjugados. Para tal, todos os átomos da sequência devem ter orbitais p puros. Isso pode ocorrer quando os átomos estiverem na hibridização sp^2 ou sp . Para mais detalhes o material sobre Sistemas Conjugados, Deslocalização, Efeitos Químicos e Aromaticidade deve ser consultado.

2.8. Obtenção

Alquenos podem ser obtidos por craqueamento de alcanos, reações de hidrogenação de alquinos (reações de adição à ligação tripla), desidratação de álcoois, dehalogenação de haletos de alquila e outras reações de eliminação. Essas reações são abordadas em materiais diferentes e não serão tratadas aqui.

3. Alquinos

Alquinos contém uma **ligação tripla** entre carbonos ($\sigma + \pi + \pi$). A ligação σ é formada pela sobreposição FRONTAL de dois orbitais sp (um de cada carbono). Os outros orbitais sp se sobrepõem a outros átomos (por exemplo, hidrogênio). As duas ligações π são formadas pela sobreposição LATERAL dos orbitais p (não hibridizados). Os ângulos são de 180° , a molécula é linear ao longo da ligação tripla.

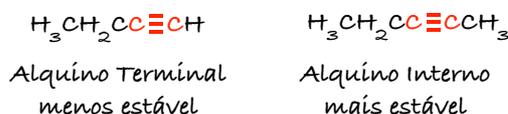


Os orbitais sp, presentes no carbono que faz a ligação tripla, têm mais característica s do que os orbitais sp^2 . Por isso, nos orbitais **sp** os elétrons estão mais próximos do núcleo e o carbono sp é **mais eletronegativo** do que o carbono sp^2 .

A sobreposição π aproxima os átomos e a ordem de comprimento de ligação é: $\text{C}\equiv\text{C} < \text{C}=\text{C} < \text{C}-\text{C}$.

3.1. Estabilidade

Assim como nos alquenos, grupos alquila doadores de elétrons estabilizam o carbono sp, mais eletronegativo. Com isto, alquinos internos são mais estáveis que os alquinos terminais.



3.2. Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos alquinos assemelham-se às dos alcanos e alquenos:

Ponto de ebulição/fusão: Aumenta com o peso molecular;

Diminui com ramificações.

Os alquinos de baixo peso molecular são gases nas condições ambientes:



Alquinos são insolúveis em água e solúveis com a maioria dos solventes orgânicos.

3.3. Proriedades Químicas

De forma geral, os alquinos reagem como os alquenos, sofrendo as mesmas reações de **adição eletrofílica**. PORÉM, os alquinos sofrem algumas reações específicas (diferentes dos alquenos). Um exemplo, é **a acidez diferenciada dos alquinos terminais**.

Alquinos terminais, $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$, são mais ácidos do que alcanos e alquenos e reagem com bases fortes. A base conjugada de um alquino é mais estável pois C sp é mais eletronegativo e estabiliza melhor a carga negativa.

Os alquinos são ácidos mais fortes do que alquenos, mas ainda assim são ácidos muito fracos ($\text{pK}_a = 25$, mais fracos que H_2O) e somente bases muito fortes (como NH_2^-) desprotonam um alquino. Para maiores detalhes sobre a acidez dos alquinos, o material sobre acidez e basicidade de compostos orgânicos pode ser verificado.

4. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:

