

Química Orgânica Ambiental

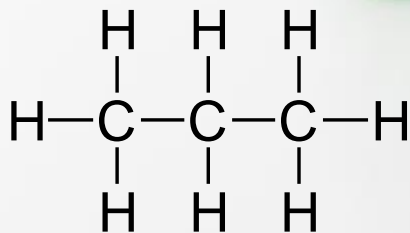
Aula 3

Estudo funcional – Alcanos e cicloalcanos

Polaridade das ligações covalentes e das moléculas

1. Introdução: Fórmulas estruturais

- Os químicos orgânicos usam uma variedade de formas para escrever as fórmulas estruturais.
 - (a) fórmula de traços;
 - (b) fórmula condensada;
 - (c) fórmula de linhas.



Fórmula de traços

(a)



Fórmula condensada

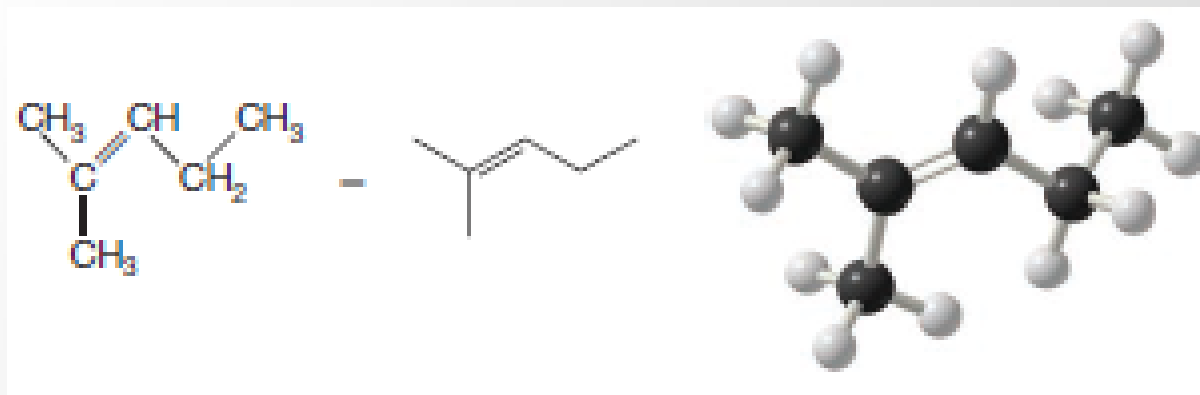
(b)

Fórmula de linhas

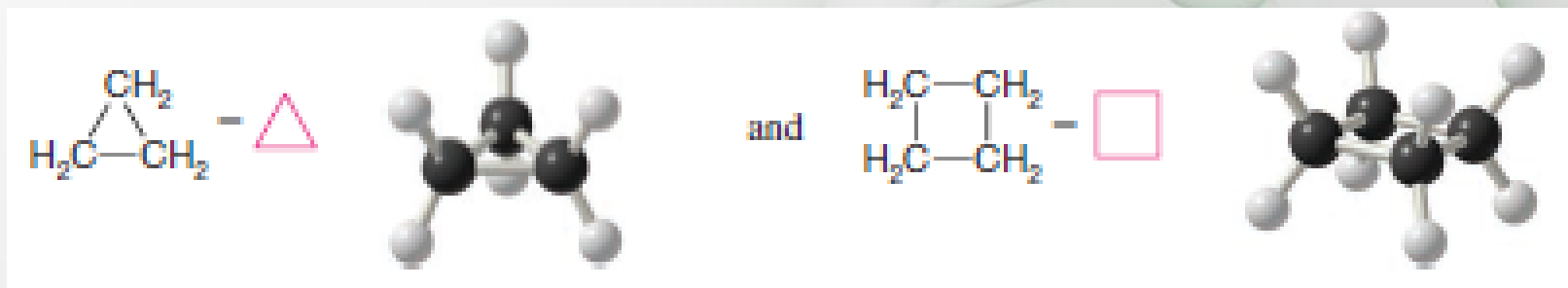
(c)

1. Introdução: Fórmulas estruturais

- Considere uma possibilidade estrutural para o 2-metilpenteno (C_6H_{12}):







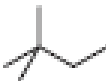
- Os compostos cíclicos seguem o mesmo critério para representação.
- Vejamos o ciclopropano (C_3H_6) e o ciclobutano (C_4H_8):



2. Isomeria constitucional

- A fórmula molecular de um composto representa somente os tipos e a quantidade de átomos que a constituem. Já a fórmula estrutural mostra, além disso, o arranjo dos átomos no espaço e, portanto, como eles estão ligados. Por exemplo, a partir de um composto com fórmula molecular C_6H_{14} é possível representar os seguintes compostos:

TABLE 4.1 Physical Constants of the Hexane Isomers

Molecular Formula	Condensed Structural Formula	Bond-Line Formula	mp (°C)	bp (°C) ^a (1 atm)	Density ^b (g mL ⁻¹)	Index of Refraction ^c (n_D 20°C)
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$		-95	68.7	0.6594 ²⁰	1.3748
C_6H_{14}	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$		-153.7	60.3	0.6532 ²⁰	1.3714
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$		-118	63.3	0.6643 ²⁰	1.3765
C_6H_{14}	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$		-128.8	58	0.6616 ²⁰	1.3750
C_6H_{14}	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$		-98	49.7	0.6492 ²⁰	1.3688

^aUnless otherwise indicated, all boiling points given in this book are at 1 atm or 760 torr.

^bThe superscript indicates the temperature at which the density was measured.

^cThe index of refraction is a measure of the ability of the alkane to bend (refract) light rays. The values reported are for light of the D line of the sodium spectrum (n_D).

2. Isomeria constitucional

- Os isômeros constitucionais têm diferentes propriedades físicas. As diferenças podem não ser grandes, mas os isômeros constitucionais sempre têm diferentes pontos de fusão, ebulição, densidades, índices de refração, como foi mostrado na tabela anterior.
- Um grande número de isômeros é mostrado na tabela abaixo, baseado em cálculos computacionais.

TABLE 4.2 Number of Alkane Isomers

Molecular Formula	Possible Number of Constitutional Isomers
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4,347
$C_{20}H_{42}$	366,319
$C_{30}H_{62}$	4,111,846,763
$C_{40}H_{82}$	62,481,801,147,341

2.1. Alcanos

- Os alcanos são uma classe de compostos formados unicamente por carbono e hidrogênio. As estruturas destes compostos podem ser acíclicas (cadeias abertas lineares ou ramificadas) ou cíclicas.
- Apresentam fórmula geral (C_nH_{2n+2}), onde n representa o número de carbonos na cadeia.
- O petróleo representa uma mistura complexa de compostos orgânicos, sendo na sua maior parte, formada por alcanos e cicloalcanos. Para converter este óleo em frações úteis, os componentes são separados através de um processo de destilação fracionada (ver tabela abaixo).

Typical Fractions Obtained by Distillation of Petroleum

Boiling Range of Fraction (°C)	Number of Carbon Atoms per Molecule	Use
Below 20	C_1 – C_4	Natural gas, bottled gas, petrochemicals
20–60	C_5 – C_8	Petroleum ether, solvents
60–100	C_6 – C_7	Ligroin, solvents
40–200	C_5 – C_{10}	Gasoline (straight-run gasoline)
175–325	C_{12} – C_{18}	Kerosene and jet fuel
250–400	C_{12} and higher	Gas oil, fuel oil, and diesel oil
Nonvolatile liquids	C_{20} and higher	Refined mineral oil, lubricating oil, and grease
Nonvolatile solids	C_{20} and higher	Paraffin wax, asphalt, and tar

Adapted with permission of John Wiley & Sons, Inc., from Holum, J. R., *General, Organic, and Biological Chemistry, Ninth Edition*, p. 213. Copyright 1995.

2.2. Nomenclatura

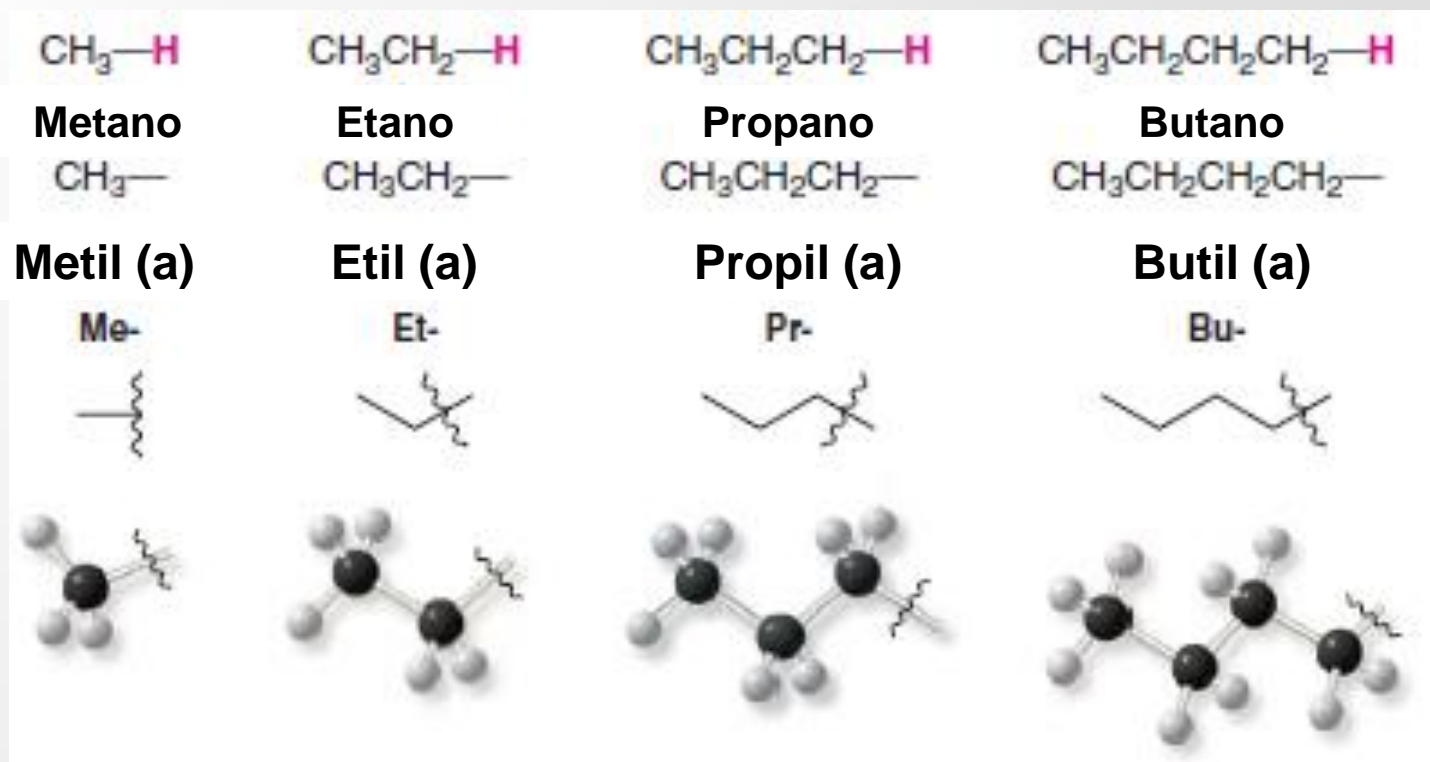
- O sistema formal de nomenclatura adotado atualmente é o proposto pela União de Química Pura e Aplicada (IUPAC).
- Alcanos não ramificados: os nomes dos quatro primeiros alcanos não ramificados são: metano, etano, propano e butano. Os nomes dos outros alcanos, com maior número de carbonos, são formados por um prefixo numérico grego ou latino, seguido da terminação **ano** (tabela abaixo)

TABLE 4.3 The Unbranched Alkanes

Name	Number of Carbon Atoms	Structure	Name	Number of Carbon Atoms	Structure
Methane	1	CH ₄	Undecane	11	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃
Ethane	2	CH ₃ CH ₃	Dodecane	12	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
Propane	3	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Tridecane	13	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃
Butane	4	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	Tetradecane	14	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃
Pentane	5	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Pentadecane	15	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃
Hexane	6	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Hexadecane	16	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
Heptane	7	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	Heptadecane	17	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃
Octane	8	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	Octadecane	18	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
Nonane	9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	Nonadecane	19	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃
Decane	10	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	Eicosane	20	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃

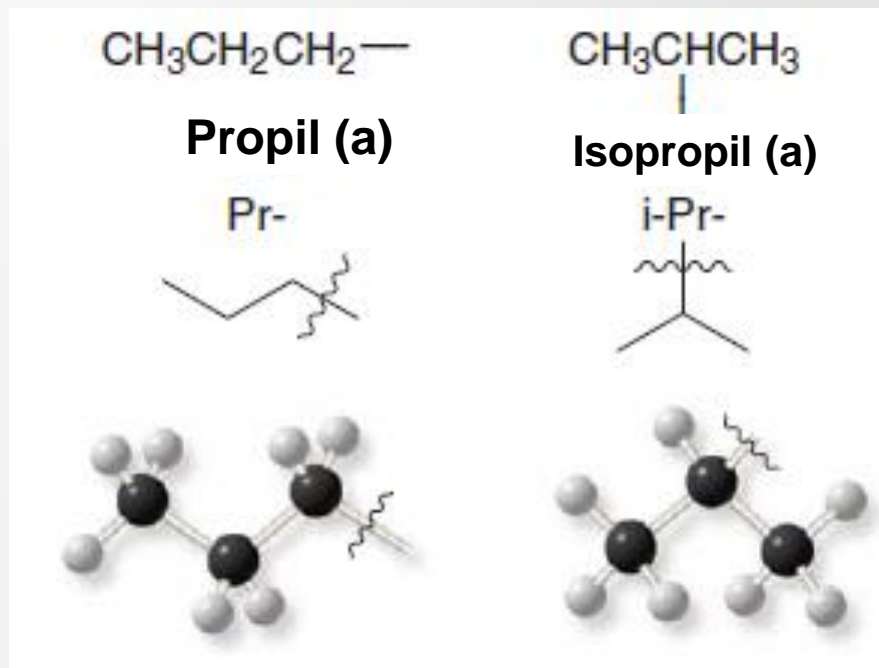
2.2.1. Nomenclatura: grupos de alquila não ramificados

- Se nós removemos um átomo de hidrogênio de um alcano, nós obtemos o que é chamado de um grupo alquila. Estes grupos alquila têm nomes que terminal com **il (ila)**. Quando um alcano é não ramificado, e o átomo de hidrogênio que é removido é um átomo de hidrogênio terminal, os nomes dados são os seguintes:



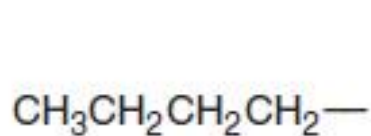
2.2.2. Nomenclatura: grupos de alquila ramificados

- Grupos de três carbonos:

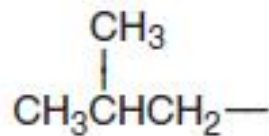


2.2.2. Nomenclatura: grupos de alquila ramificados

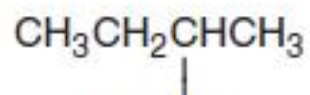
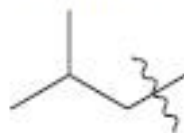
- Grupos de quatro carbonos:



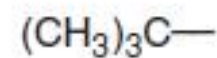
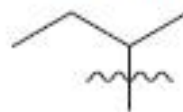
Butil (a)



Isobutil (a)



sec-butil

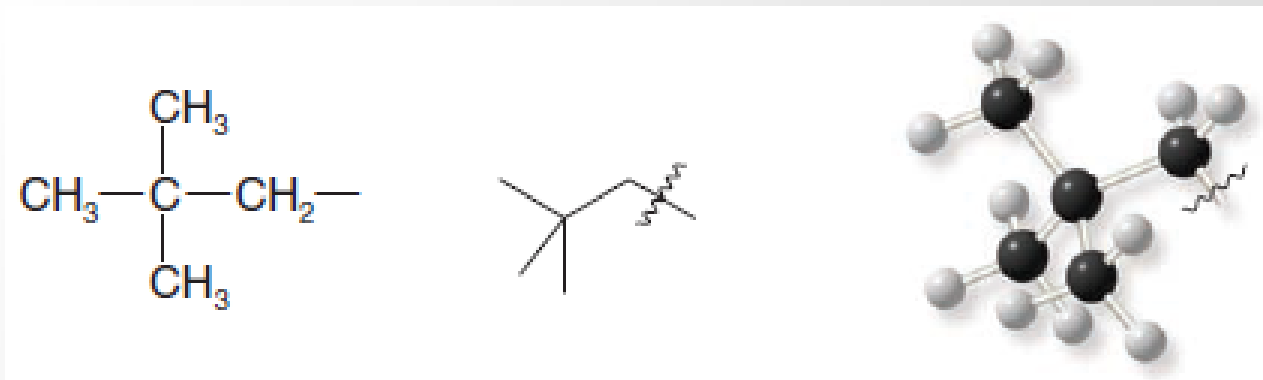


terc-butil (t-Bu)



2.2.2. Nomenclatura: grupos de alquila ramificados

- Grupo de cinco carbonos:

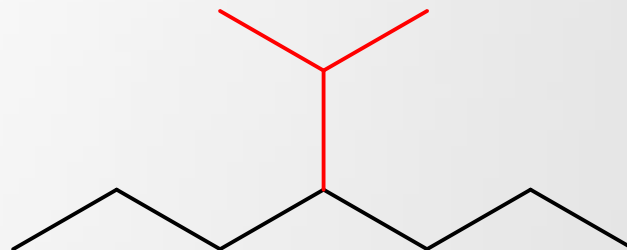


2,2-Dimetilpropil(a) ou neopentil(a)

- Os alcanos têm fórmula geral C_nH_{2n+2} ;
- Os cicloalcanos têm fórmula geral C_nH_{2n} ;
- Os alcenos têm fórmula geral C_nH_{2n} ;
- Os alcinos têm fórmula geral C_nH_{2n-2}

2.2.2. Nomenclatura: grupos de alquila ramificados

- Exemplos:



4-(1-Metiletil)eptano

ou

4-isopropileptano



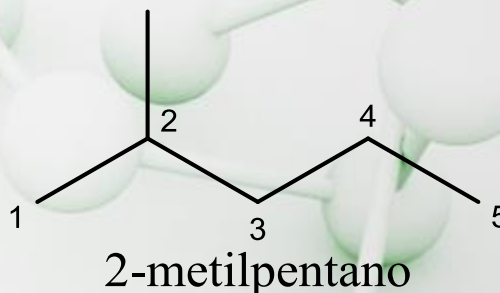
4-(1,1-Dimetiletil)octano

or

4-*terc*-butiloctano

2.2.2. Nomenclatura: alcanos ramificados

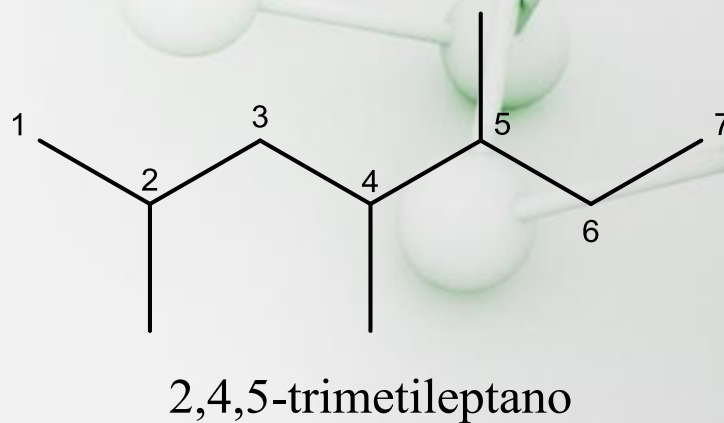
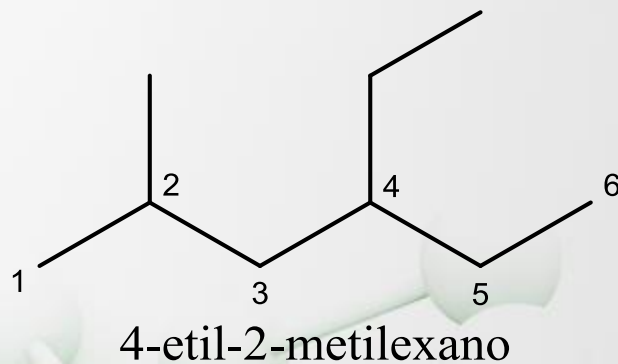
- Os alcanos ramificados são aqueles que apresentam ramificações (cadeias menores), ligadas a uma cadeia carbônica maior. A nomenclatura de um alcano ramificado, segue os mesmos preceitos anteriores, porém é localizado o grupo. O nome do grupo precede a cadeia principal. Sempre deve ser identificada a cadeia principal, a qual recebe uma numeração de tal forma que o grupo substituinte permaneça com a menor numeração possível:



- Quando uma série de grupos substituintes estiver presente na cadeia principal, o sentido da numeração a ser escolhido será o que favorece a menor sequência de número, independente da natureza dos grupos. Quando existir grupos diferentes, estes serão citados em ordem alfabética. Quando existir grupos repetidos, estes são indicados pela adição do prefixo multiplicador correspondente (di, tri, tetra, penta,...)

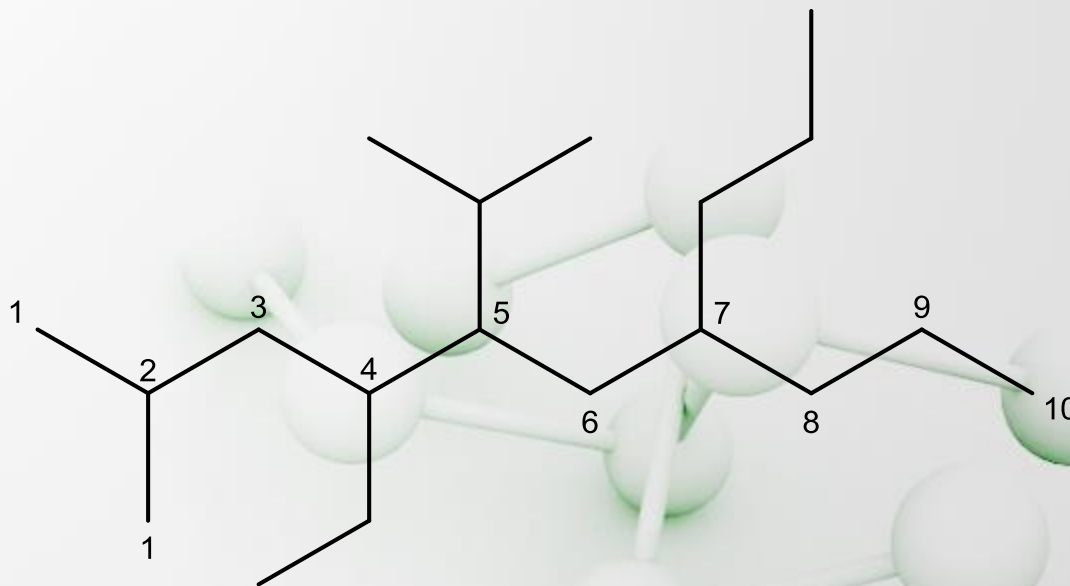
2.2.2. Nomenclatura: alcanos ramificados

- Alguns exemplos:



2.2.2. Nomenclatura: alcanos ramificados

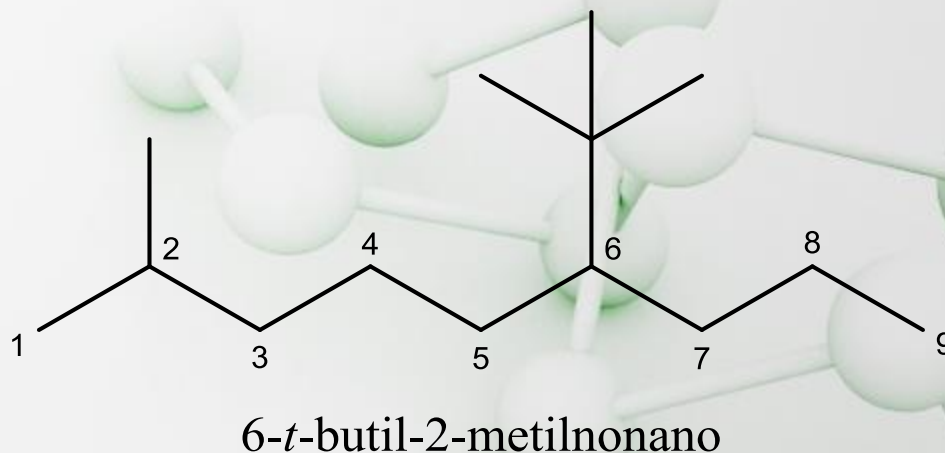
- Para as moléculas com grupos distintos ligados a cadeia principal, as citações são feitas em ordem alfabética:



4-etil-5-isopropil-2-metil-7-propildecano

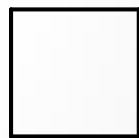
2.2.2. Nomenclatura: alcanos ramificados

- Os prefixos *sec* e *terc* (*s* e *t*) são termos numéricos, portanto não fazem parte do nome do grupo e para fins de citação, a letra considerada para a citação em ordem alfabética é a do nome do grupo:

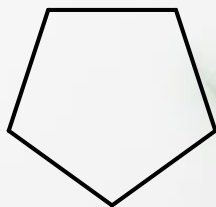


2.2.2. Nomenclatura: alcanos cíclicos

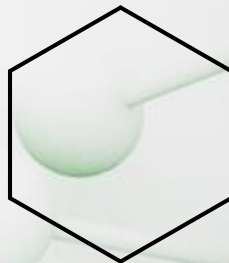
- A nomenclatura dos cicloalcanos segue as mesmas regras dos alcanos, porém acrescido do prefixo ciclo:



ciclobutano



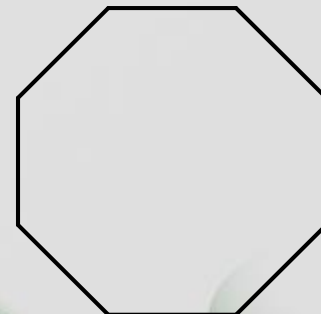
ciclopentano



cicloexano



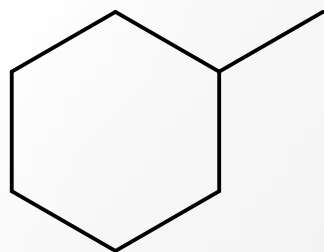
cicloeptano



ciclooctano

2.2.2. Nomenclatura: alcanos cíclicos

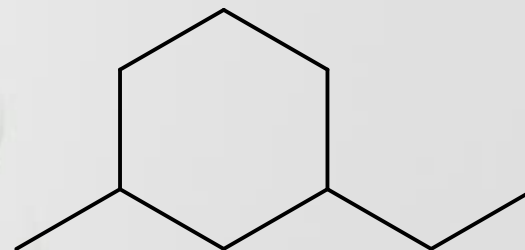
- Para os cicloalcanos ramificados também são seguidas as regras dos menores números para os substituintes:



metilcicloexano



1,2-dimetilciclopentano



1-etil-3-metilcicloexano



4-etil-2-metil-1-propilcicloheptano

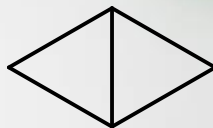
2.2.2. Nomenclatura: alcanos cíclicos

- Os grupos substituintes cíclicos são nomeados de forma análoga aos grupos acíclicos



4-ciclopentiloctano

- Biciclos: contém dois anéis fundidos ou formando ponte. Adotamos como nome principal o do alcano correspondente ao número total de átomos de carbono nos anéis.



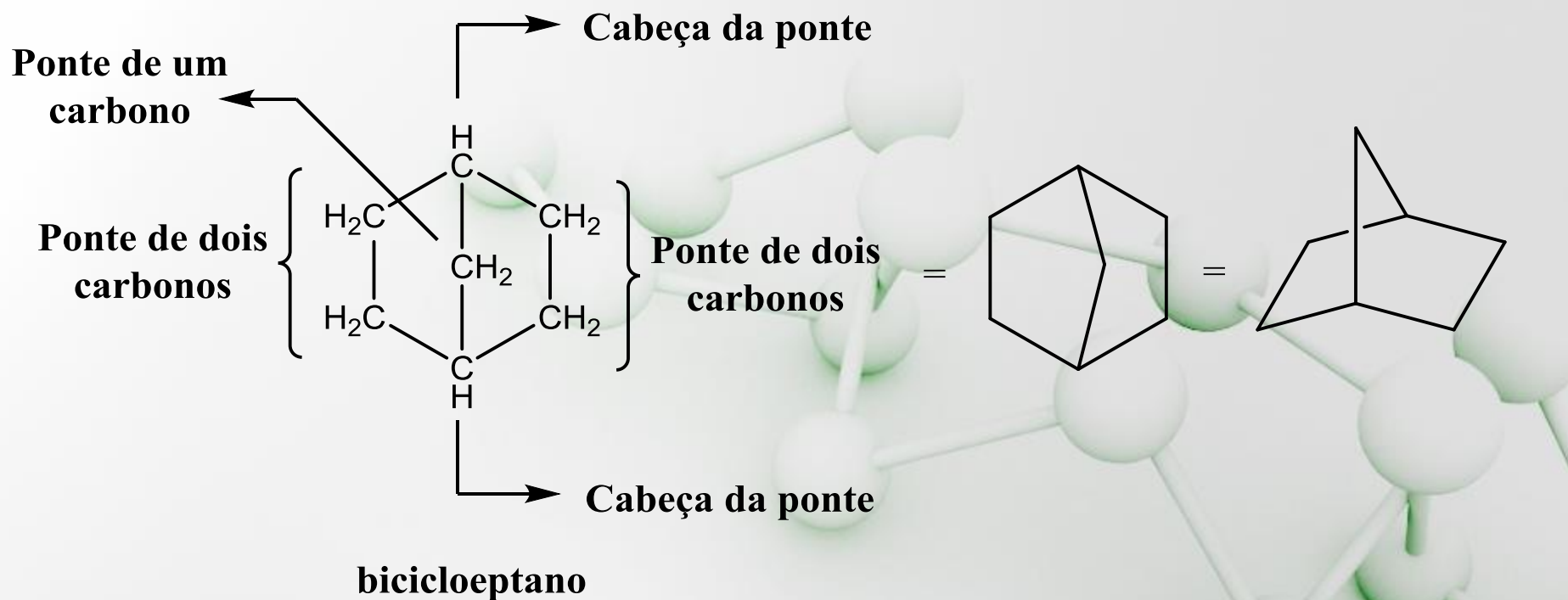
Biciclo[1.1.0]butano



Biciclo[2.2.1]heptano

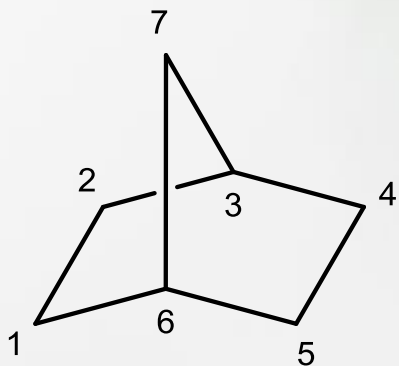
2.2.4. Nomenclatura: compostos bicíclicos

- Denominamos bicicloalcanos os compostos que contêm dois anéis fundidos ou formando ponte.

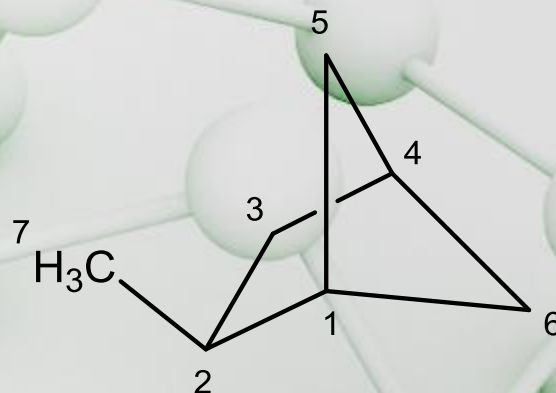


2.2.4. Nomenclatura: compostos bicíclicos

- Adotamos como nome principal o do alcano correspondente ao número total de átomos de carbono nos anéis.
- Numeramos primeiro a ponte com maior número de átomos de carbono e em seguida as outras mantendo a sequência de ponte com maior número de átomos de carbono para a menor.
- Se um substituinte estiver presente tentamos dar a ele o menor número, porém seguindo a prioridade de numeração das pontes citada acima.



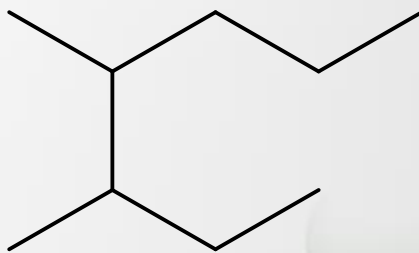
Biciclo[2.2.1]heptano



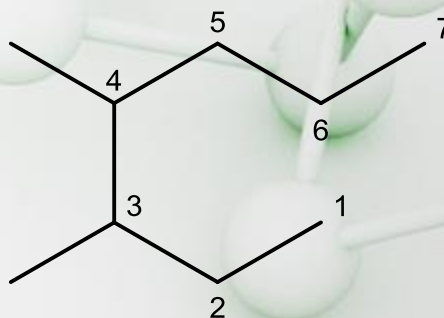
2-Metilbiciclo[2.1.1]hexano

2.2.3. Nomenclatura: exercícios

- Dê um nome IUPAC para o seguinte alcano:



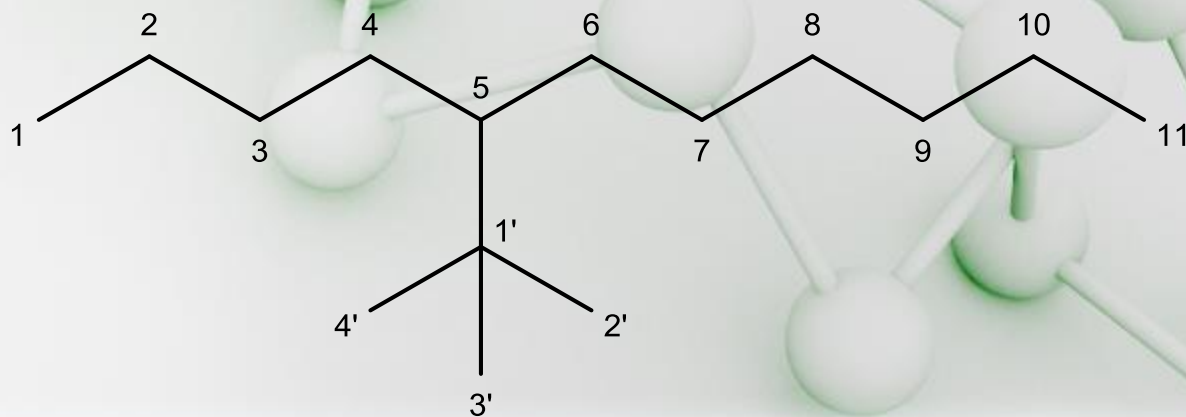
- Resposta:



3,4-metileptano

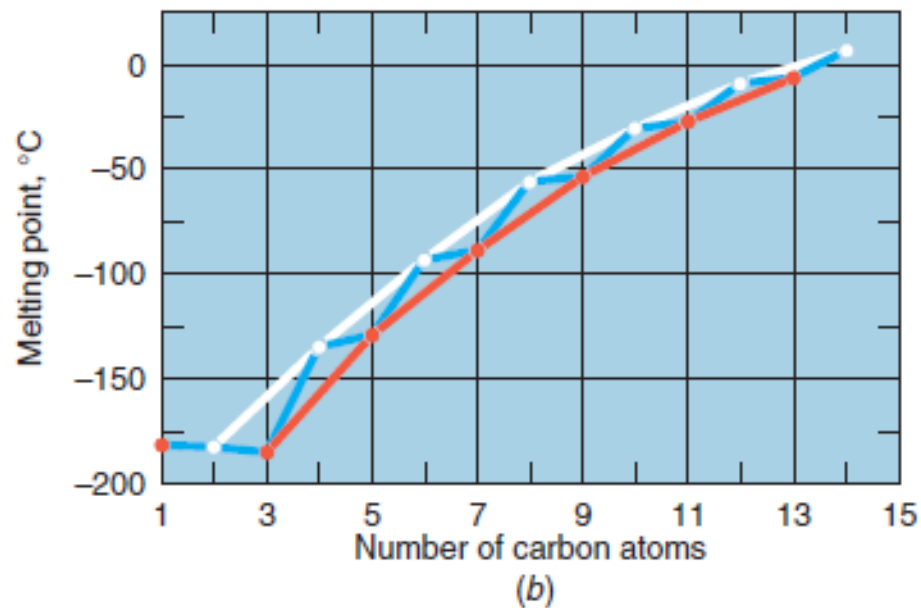
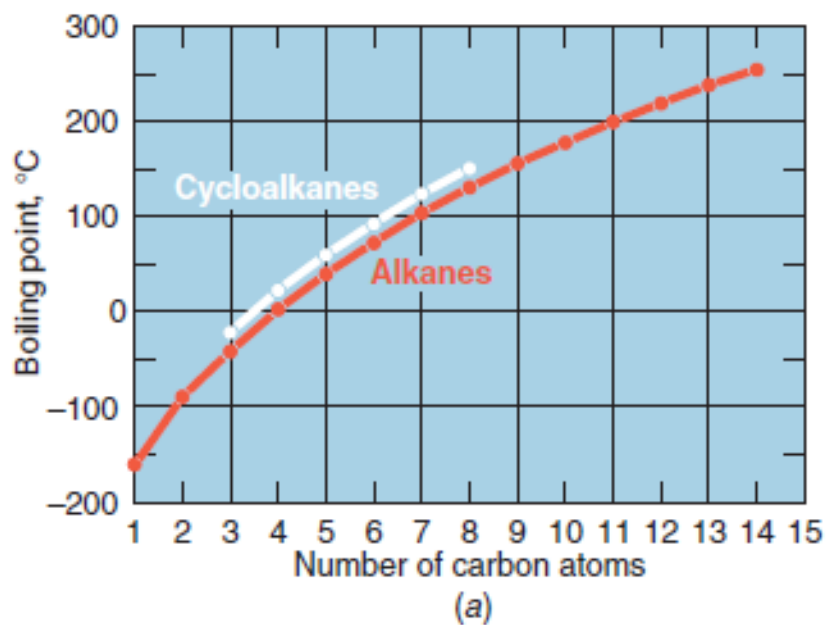
2.2.4. Classificação dos átomos de carbono

- É prática comum em química orgânica os carbonos serem classificados da seguinte maneira:
 - **Primário** – ligado a apenas um outro átomo de carbono;
 - **Secundário** – ligado a dois outros átomos de carbono;
 - **Terciário** – ligado a três outros átomos de carbono;
 - **Quaternário** – ligado a quatro outros átomos de carbono;
- Exemplo:
 - 1, 11, 2', 3', 4' – carbonos primários
 - 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 – carbonos secundários
 - 5 - carbono terciário;
 - 1' – carbono quaternário.




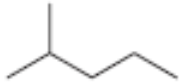

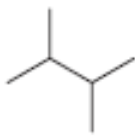
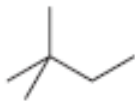
2.2.5. Propriedades Físicas de alcanos e cicloalcanos

- (a) Pontos de ebulição de alcanos não ramificados (vermelho) e cicloalcanos (branco);
- (b) Pontos e fusão de alcanos não ramificados.



2.2.5. Propriedades Físicas de isômeros do hexano

TABLE 4.1 Physical Constants of the Hexane Isomers

Molecular Formula	Condensed Structural Formula	Bond-Line Formula	mp (°C)	bp (°C) ^a (1 atm)	Density ^b (g mL ⁻¹)	Index of Refraction ^c (n _D 20°C)
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		-95	68.7	0.6594 ²⁰	1.3748
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		-153.7	60.3	0.6532 ²⁰	1.3714
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		-118	63.3	0.6643 ²⁰	1.3765
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		-128.8	58	0.6616 ²⁰	1.3750
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		-98	49.7	0.6492 ²⁰	1.3688

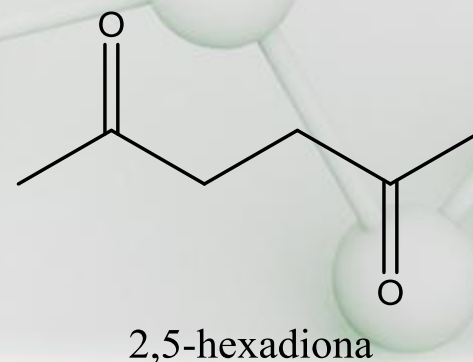
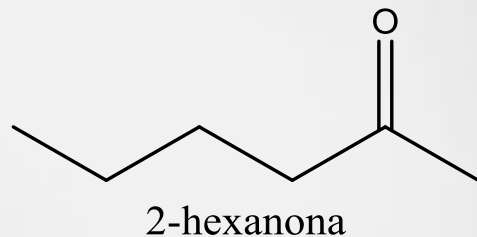
^aUnless otherwise indicated, all boiling points given in this book are at 1 atm or 760 torr.

^bThe superscript indicates the temperature at which the density was measured.

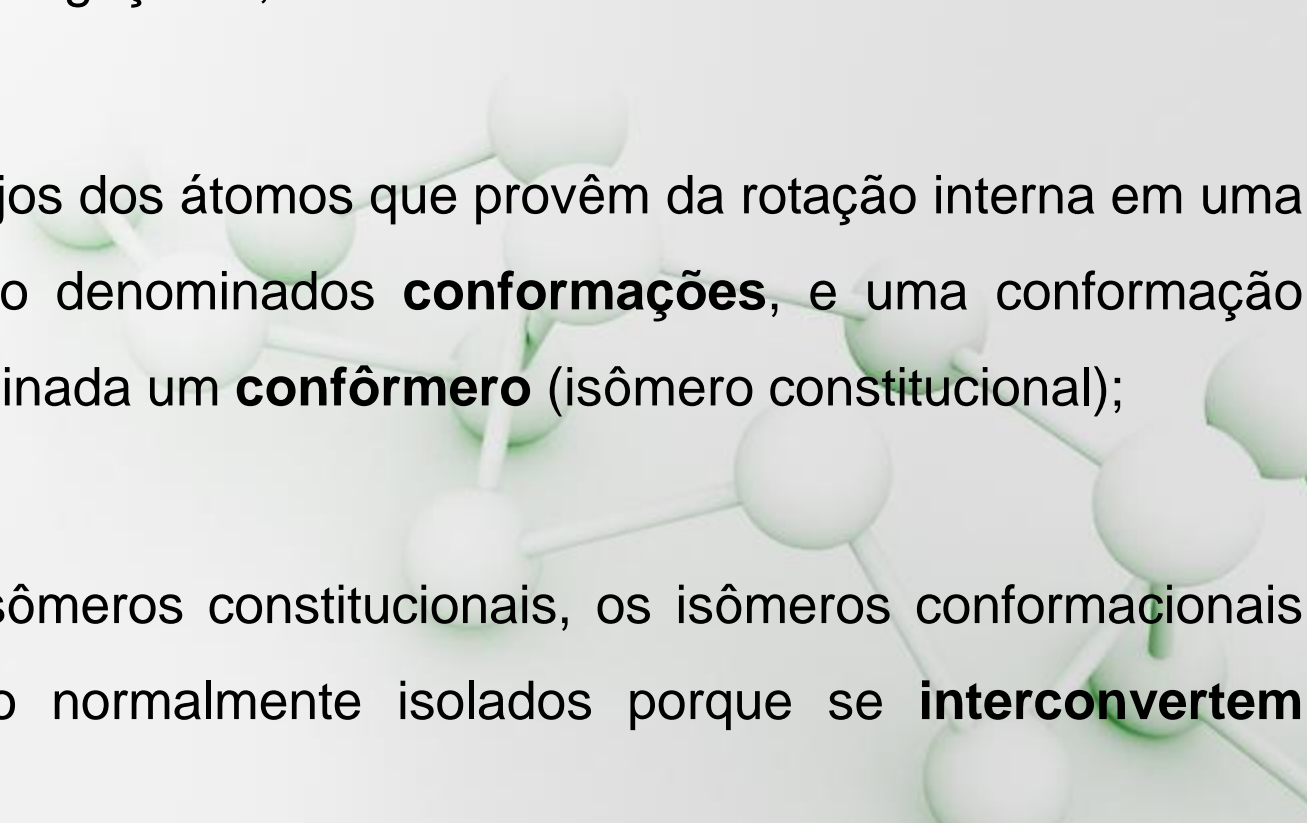
^cThe index of refraction is a measure of the ability of the alkane to bend (refract) light rays. The values reported are for light of the D line of the sodium spectrum (n_D).

2.2.6. Propriedades fisiológicas

- As propriedades fisiológicas exibidas pelos alcanos variam de acordo com a extensão da cadeia carbônica;
- **Metano**: é aparentemente inerte sob o ponto de vista fisiológico;
- **Outros alcanos gasosos ou o vapor de alcanos líquidos**: podem atuar como anestésicos e causar problemas cardíacos, como fibrilação ventricular;
- Em altas concentrações, o vapor desses compostos podem causar deficiência respiratória, pela depressão do sistema nervoso centra;
- **Hexano**: componente comum da gasolina é utilizado também em laboratórios e indústrias, e é extremamente tóxico. Sua toxicidade se deve a oxidação no organismo humano resultando na formação de cetonas como a 2-hexanona e a 2,5-hexanodiona:

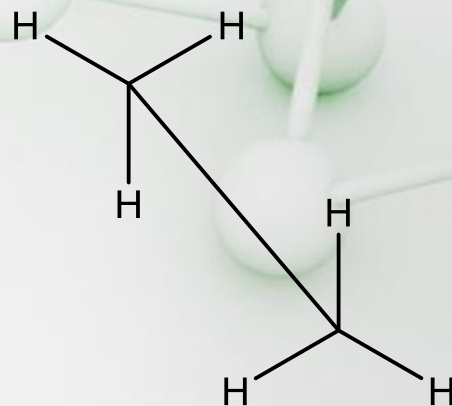


2.3. Ligações sigma e rotação das ligações

- Os grupos ligados por apenas uma ligação sigma (σ , ligação simples) podem girar em torno da ligação, uns em relação aos outros, devido à simetria cilíndrica da ligação σ ;
 - Os diferentes arranjos dos átomos que provêm da rotação interna em uma ligação simples são denominados **conformações**, e uma conformação específica é denominada um **confômero** (isômero constitucional);
 - Ao contrário dos isômeros constitucionais, os isômeros conformacionais diferentes não são normalmente isolados porque se **interconvertem** rapidamente.
- 

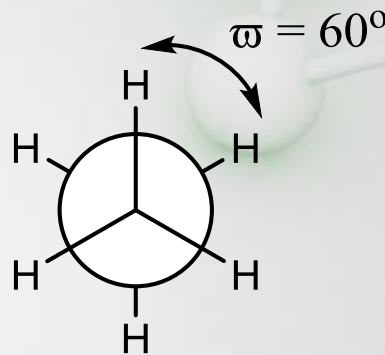
2.3.1. Maneiras de representar os isômeros conformacionais

- Os químicos representam os isômeros conformacionais de duas maneiras:
 - (a) **Projeção em cavalete**: são fórmulas em perspectiva que apresentam a ligação carbono-carbono segundo uma linha de fuga e indicam a orientação espacial pela exibição de todas as ligações C-H.



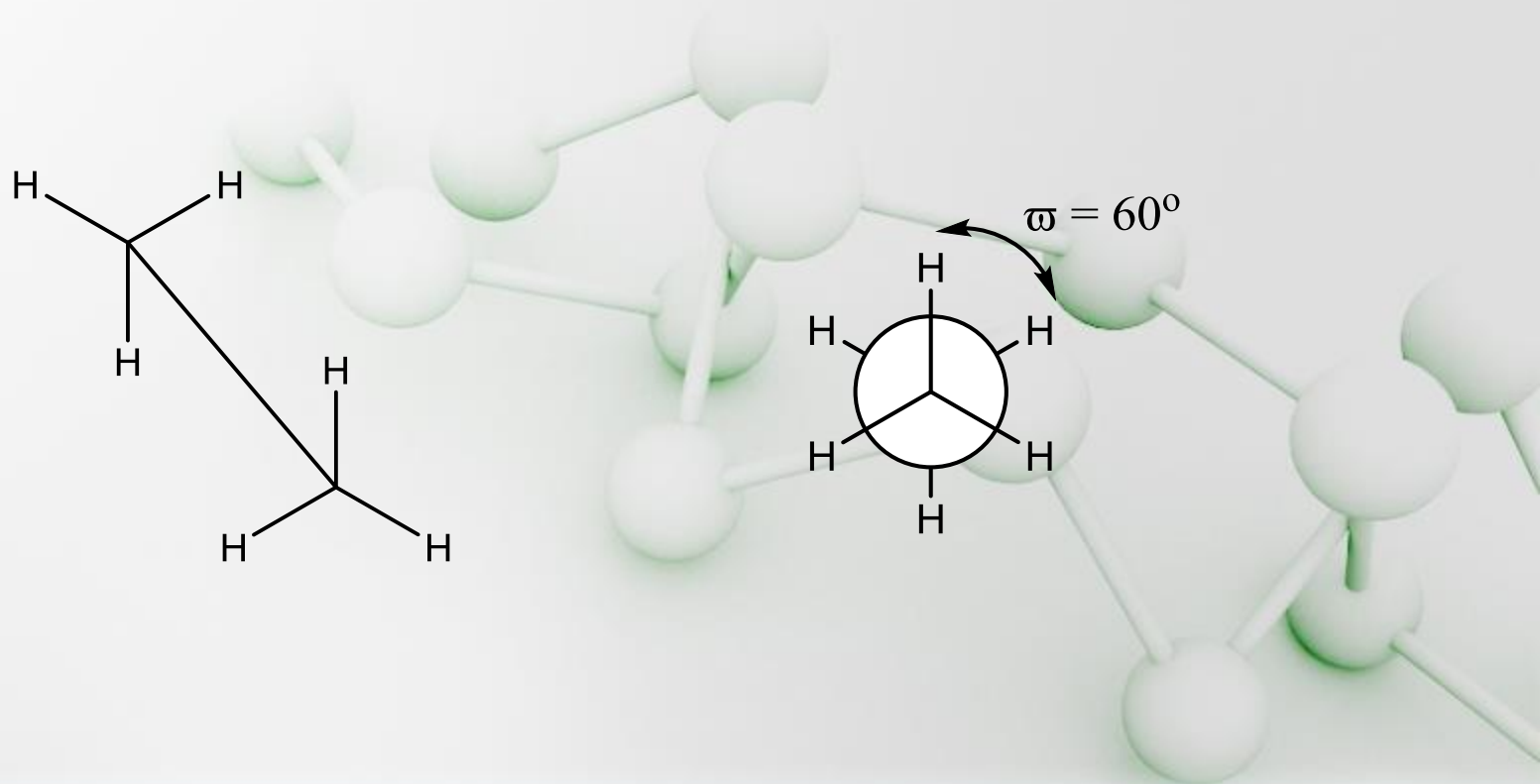
2.3.1. Maneiras de representar os isômeros conformacionais

- (b) **Projeção de Newman**: nas projeções de Newman, a ligação carbono-carbono é colocada diretamente na linha de visão do observador e os dois átomos de carbono são representados como círculos coincidentes;
- **As ligações do carbono frontal** são apresentadas por linhas que chegam ao centro do círculo;
- **As ligações do carbono posterior** se interrompem na circunferência do círculo.



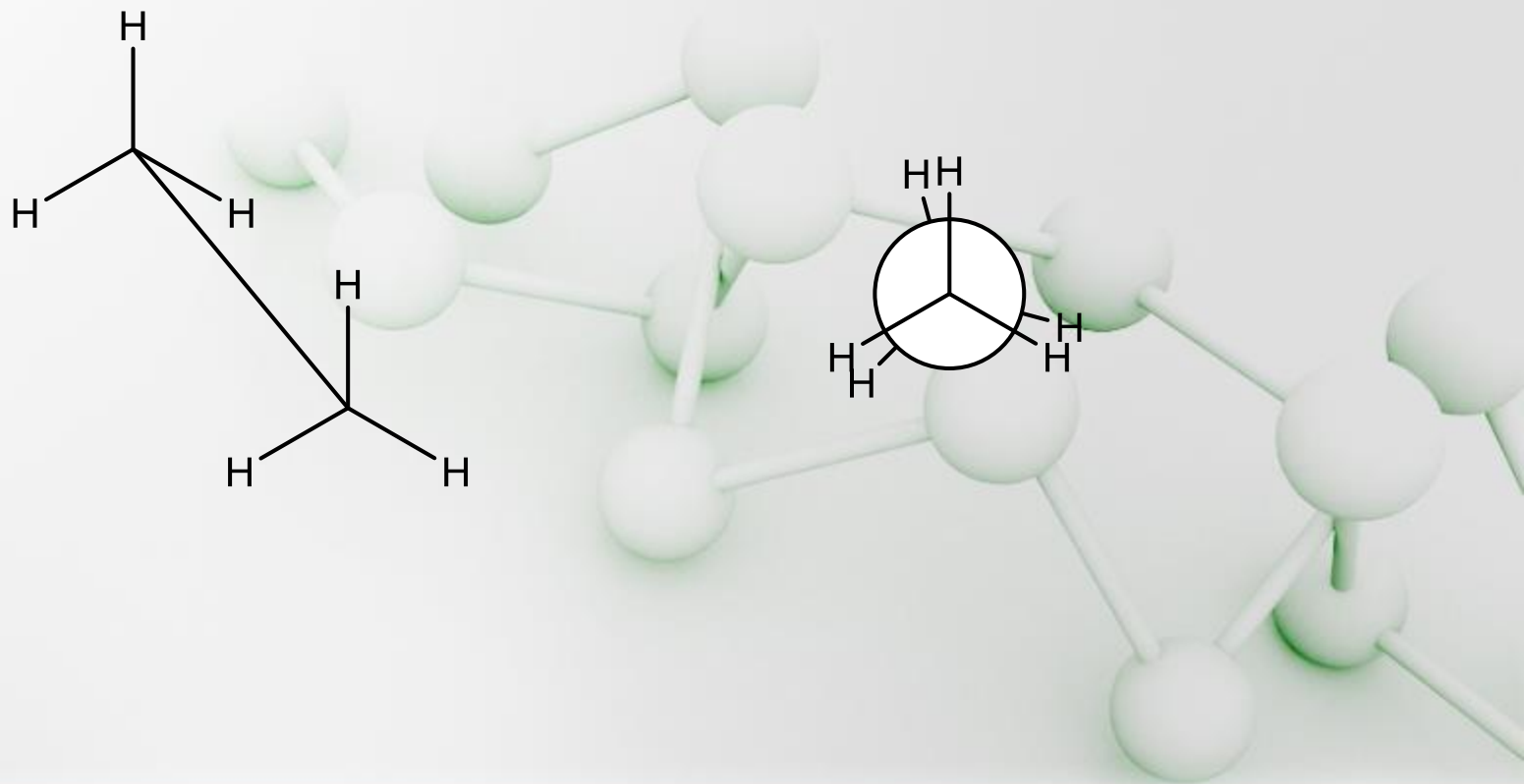
2.3.2. Molécula do etano

- No etano podemos imaginar dois extremos no arranjo de um grupamento metila com respeito ao outro durante a rotação em torno da ligação C-C:
 - 1) **Conformação alternada:**



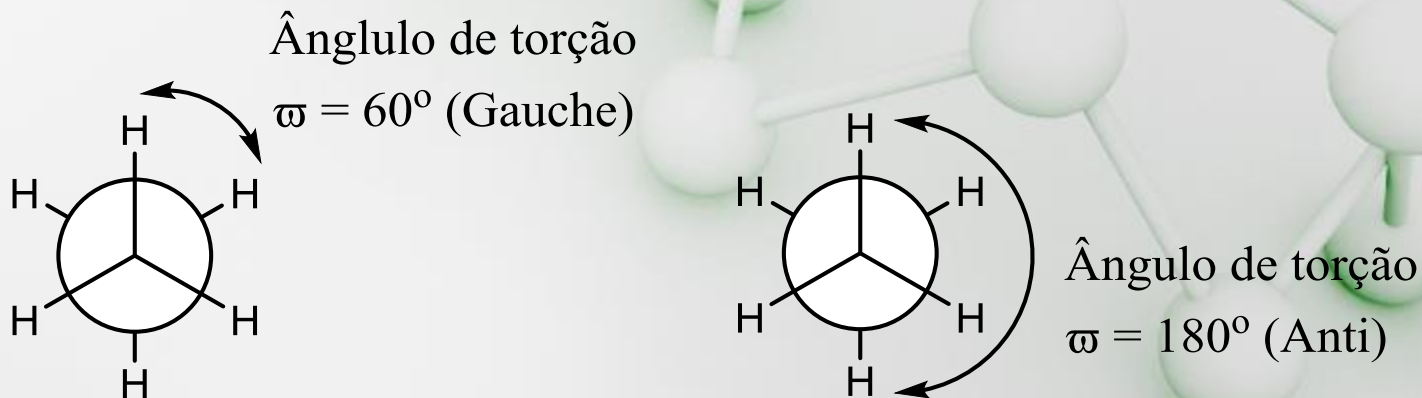
2.3.2. Molécula do etano

- 2) **Conformação eclipsada:**



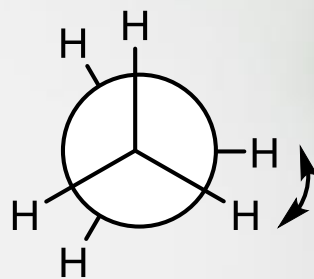
2.3.3. Estabilidade dos isômeros conformacionais do etano

- A **conformação alternada é a mais estável**, isto é, é a conformação com a energia potencial mais baixa;
- Este efeito explica-se com facilidade em termos das interações repulsivas dos pares de elétrons da ligação σ ;
- A conformação alternada permite a separação máxima possível entre os pares de elétrons das seis ligações carbono-hidrogênio e, assim, é a que tem energia mais baixa.



2.3.3. Estabilidade dos isômeros conformacionais do etano

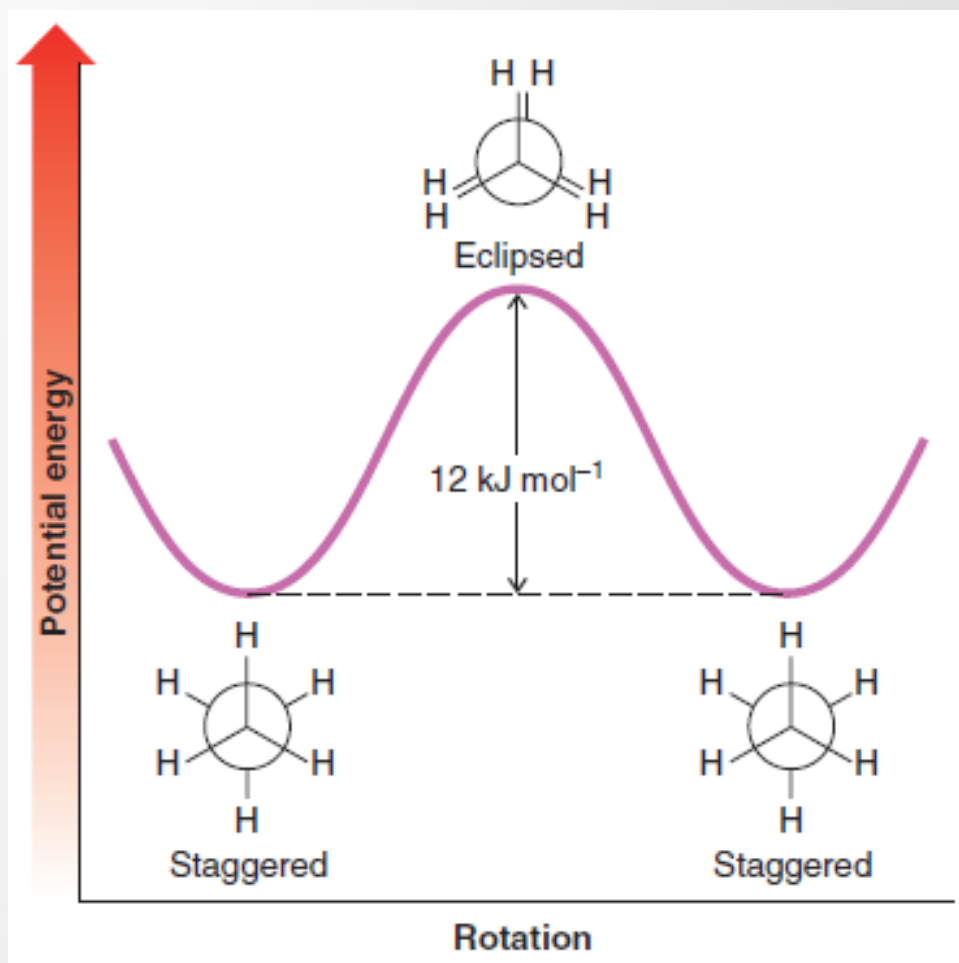
- A conformação eclipsada é a menos estável;
- Quando se olha ao longo do eixo da ligação carbono-carbono, os átomos de hidrogênio ligados a cada átomo de carbono, na conformação eclipsada, estão em oposição direta, um ao outro;
- Esta conformação envolve a interação repulsiva máxima entre os elétrons das seis ligações carbono-hidrogênio. É então a conformação de energia mais elevada e tem menor estabilidade.



Ângulo de torção
 $\varpi = 0^\circ$ (Eclipsada)

2.3.4. Análise conformacional do etano

- Gráfico de energia potencial contra rotação da ligação σ C-C no etano:

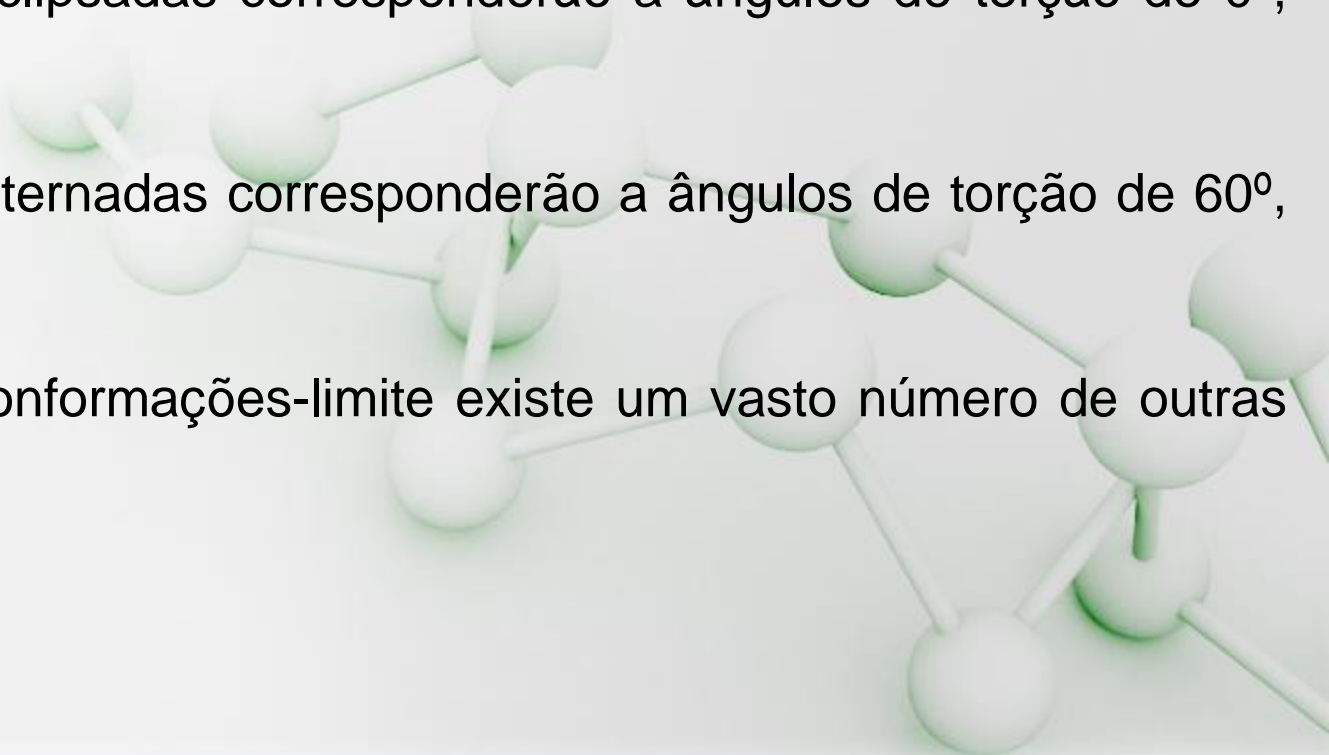


2.3.4. Análise conformacional do etano

- A altura da barreira rotacional no etano, calculada a partir de dados de capacidade calorífica é de 2,8 kcal/mol (1 kcal = 4,18 kJ);
- Esta barreira oposta à rotação livre, se deve à **tensão de torção** da conformação eclipsada da molécula que é consequência da repulsão entre as nuvens eletrônicas nas ligações σ carbono-hidrogênio, mais intensa no isômero em coincidência do que no isômero em oposição;
- Cada interação contribui com cerca de 0,93 kcal/mol ($3 \times 0,93 \text{ kcal/mol} = 2,8 \text{ kcal/mol}$);
- Os cálculos indicam que a **distância internuclear H-H** no isômero em **oposição** é de 2,55 Å, e que esta distância diminui para 2,29 Å no isômero em **coincidência**.

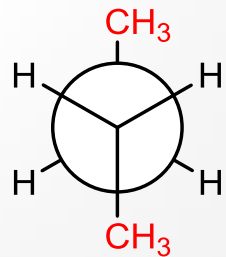
2.3.4. Análise conformacional do etano

- A altura da barreira é tal que, à temperatura ambiente, as moléculas passam a maior parte do tempo no poço de potencial e apenas ocasionalmente têm energia suficiente para alcançar a energia mais alta;
- As conformações eclipsadas corresponderão a ângulos de torção de 0° , 120° e 240° ;
- As conformações alternadas corresponderão a ângulos de torção de 60° , 180° e 300° ;
- Entre estas duas conformações-limite existe um vasto número de outras possibilidades.

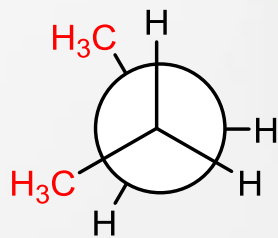


2.3.4. Análise conformacional do butano

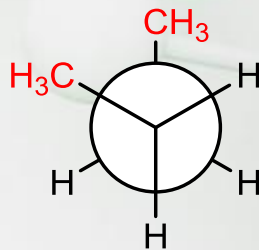
- Se considerarmos a rotação em torno da ligação **C2-C3** no butano, a tensão de torção também tem importância;
- Neste caso, porém, existem fatores adicionais. Para ver quais são estes fatores, analisemos as conformações importantes no butano, de **I até VI**:



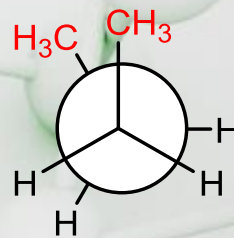
I
Alternada



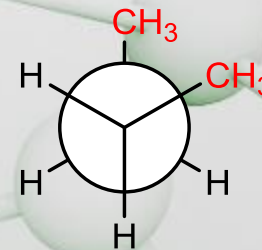
II
Eclipsada



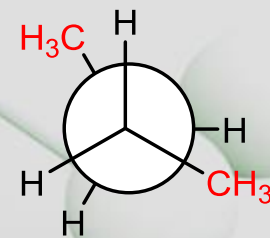
III
Gauche



IV
Eclipsada



V
Gauche



VI
Eclipsada

2.3.4. Análise conformacional do butano

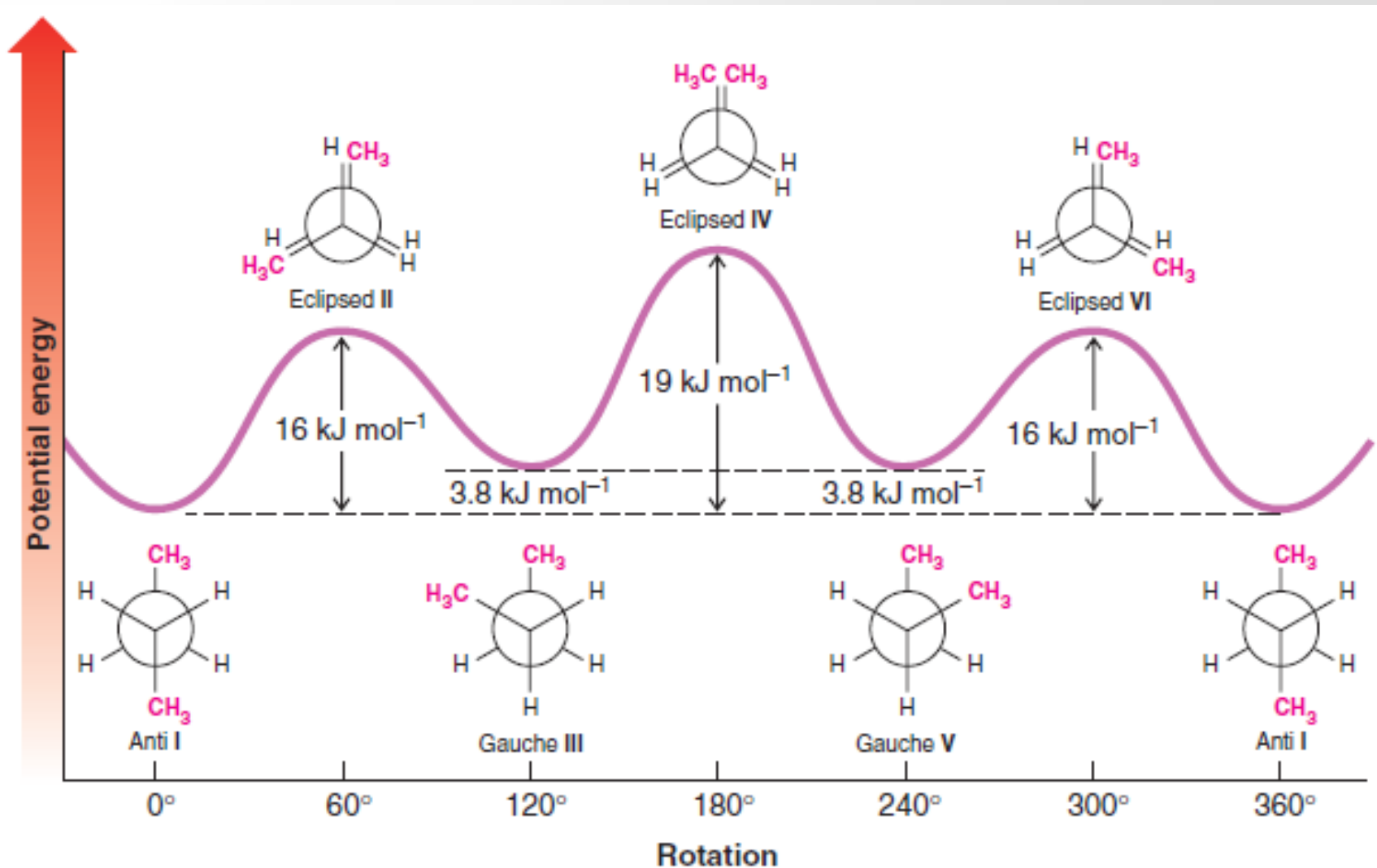
- I – **Conformação *anti***: não tem tensão de torção, pois os grupos estão alternados e os grupos metila estão muito afastados um do outro, sendo portanto, **a conformação mais estável**;
- III e V – Os grupos metila nas **conformações *gauche*** estão muito próximos um do outro e, então, as forças de van der Waals entre eles são repulsivas; as nuvens de elétrons dos dois grupos estão de tal forma próximas que se repelem mutuamente; Esta repulsão faz com que as conformações ***gauche*** tenham mais energia que a conformação ***anti***, aproximadamente mais 0,9 kcal/mol.

2.3.4. Análise conformacional do butano

- II, IV e VI – Estas **conformações eclipsadas** representam máximos de energia no diagrama de energia potencial. As conformações eclipsadas II e VI têm não só **tensão de torção** mas também repulsões de van der Waals adicionais provocadas pelos grupos metila e hidrogênio eclipsados. A conformação eclipsada IV tem a maior energia dentre todas, pois além da tensão de torção tem também uma grande força repulsiva de van der Waals entre os grupos metila eclipsados (**tensão estérica**);
- Embora as barreiras à rotação numa molécula de butano sejam maiores do que as que existem na molécula do etano, elas são muito pequenas para que se possa isolar as conformações **gauche** e **anti** em temperaturas normais.

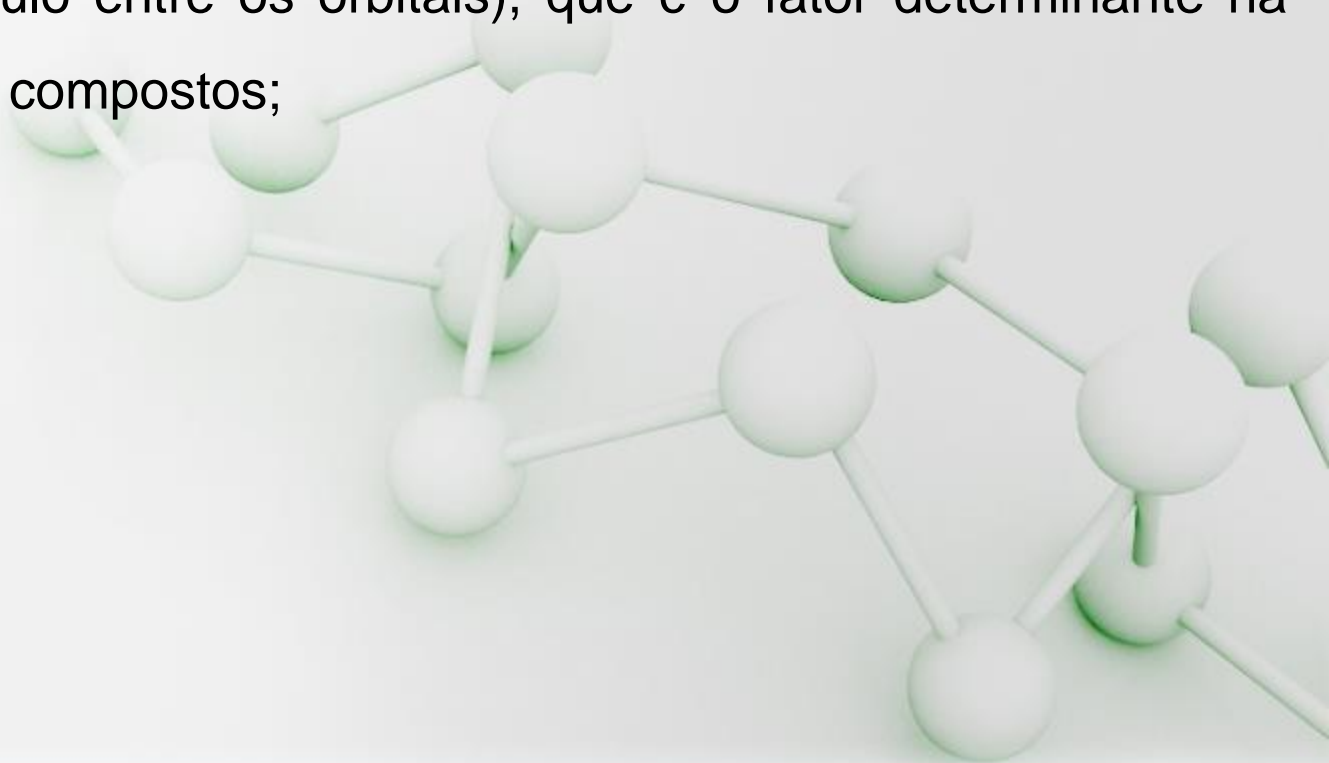
2.3.4. Análise conformacional do butano

- Variações de energia provocadas pela rotação em torno da ligação **C2-C3** do butano:



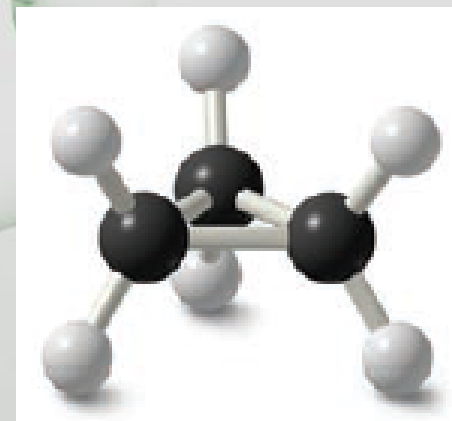
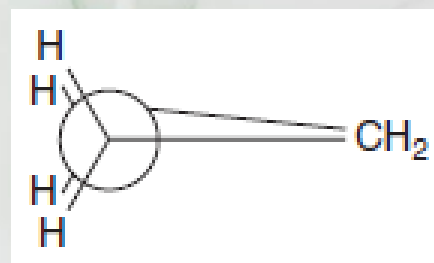
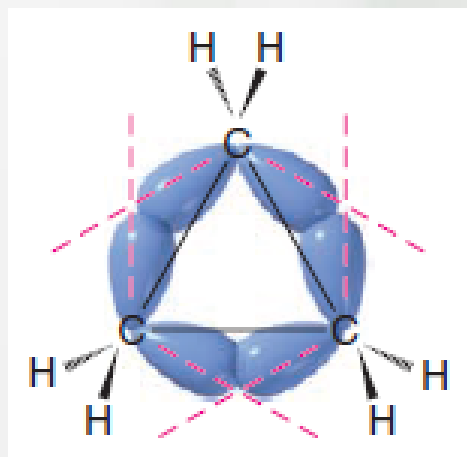
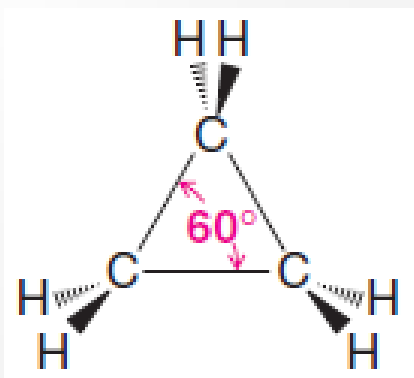
2.4. As estabilidades relativas dos cicloalcanos

- Estrutura: a estabilidade dos cicloalcanos é dependente do número de carbonos existentes no anel;
- A ciclização da cadeia pode levar a uma deformação angular (abertura ou fechamento do ângulo entre os orbitais), que é o fator determinante na estabilidade desses compostos;



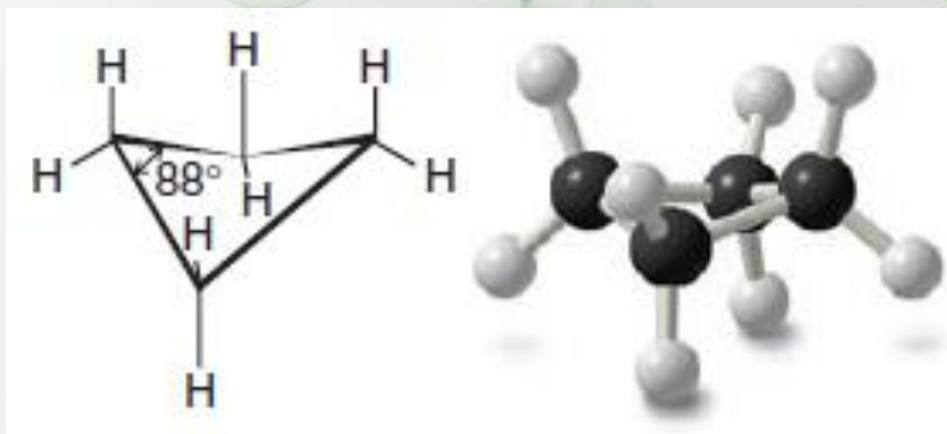
2.4. As estabilidades relativas dos cicloalcanos

- Pela geometria do ciclopropano, identificamos que o ângulo das ligações C-C é de 60° ;
- Este valor é muito distante do ângulo tetraédrico de uma ligação entre carbonos com hibridização sp^3 , e por isso, o anel apresentará uma grande tensão angular, gerando instabilidade, além da tensão de torção.



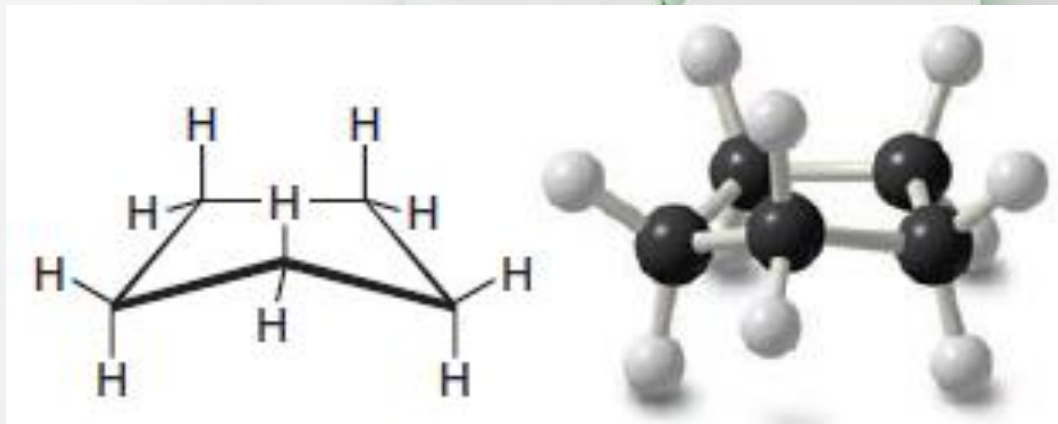
2.4. As estabilidades relativas dos cicloalcanos

- No ciclobutano, o ângulo das ligações é de 88° , ainda distante do ângulo tetraédrico ($109,5^\circ$);
- Com esse ângulo identificamos que a geometria do ciclobutano não é planar, pois nesta última situação, o ângulo seria de 90° ;
- Essa redução do ângulo resulta em um aumento da estabilidade em relação a estrutura plana, pois permite uma redução da **tensão de torção**.



2.4. As estabilidades relativas dos cicloalcanos

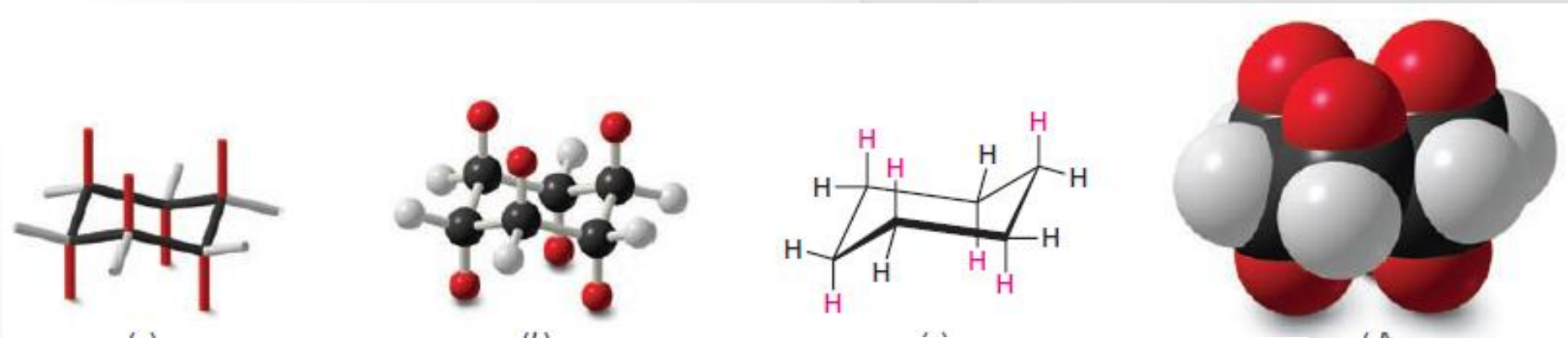
- O ciclopentano assume uma conformação de envelope;
- Os átomos se dispõem no espaço, afastando-se da forma plana, de modo que os ângulos das ligações C-C se aproximem ao máximo do ângulo tetraédrico ($109,5^\circ$).
- O ângulo das ligações no ciclopentano é de 108° .



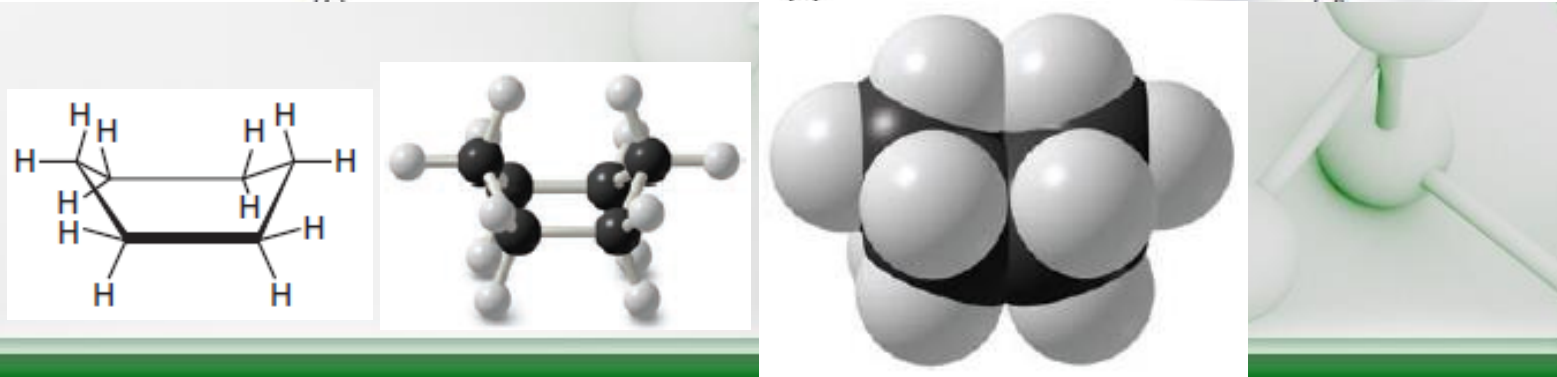
2.4. As estabilidades relativas dos cicloalcanos

- O cicloexano adota duas conformações denominadas de cadeira e barco. Os ângulos das ligações C-C são de $109,5^\circ$, e por isso, temos maior estabilidade neste composto, comparado aos demais cicloalcanos.

(a) Cadeira:

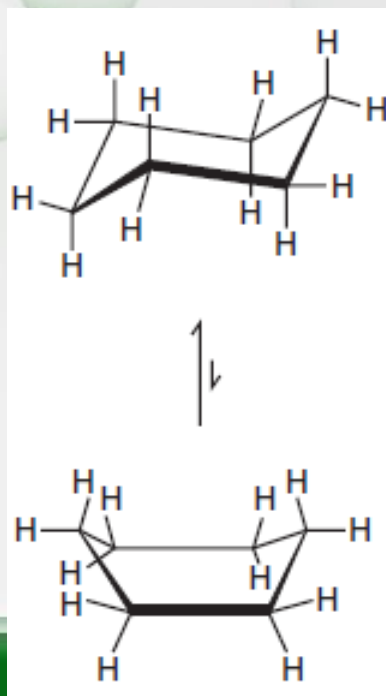


(b) Barco:



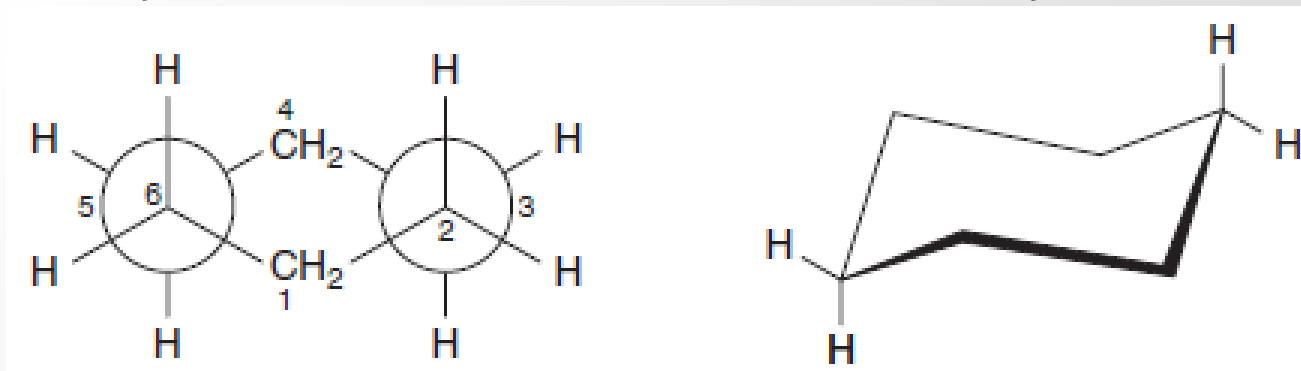
2.4.1. Análise das conformações do cicloexano

- Entre as duas conformações existe diferença de estabilidade, sendo a cadeira o confôrmero de maior estabilidade;
- Devido a maior estabilidade da conformação em cadeira, mais de 99% das moléculas do cicloexano estão em um determinado instante em cadeira. Existem outras conformações possíveis entre a conformação em cadeira e a bote.

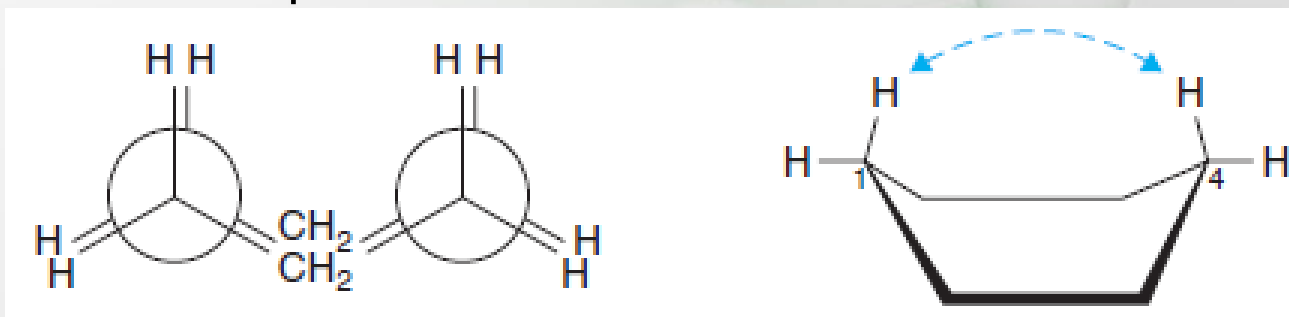


2.4.1. Análise das conformações do cicloexano

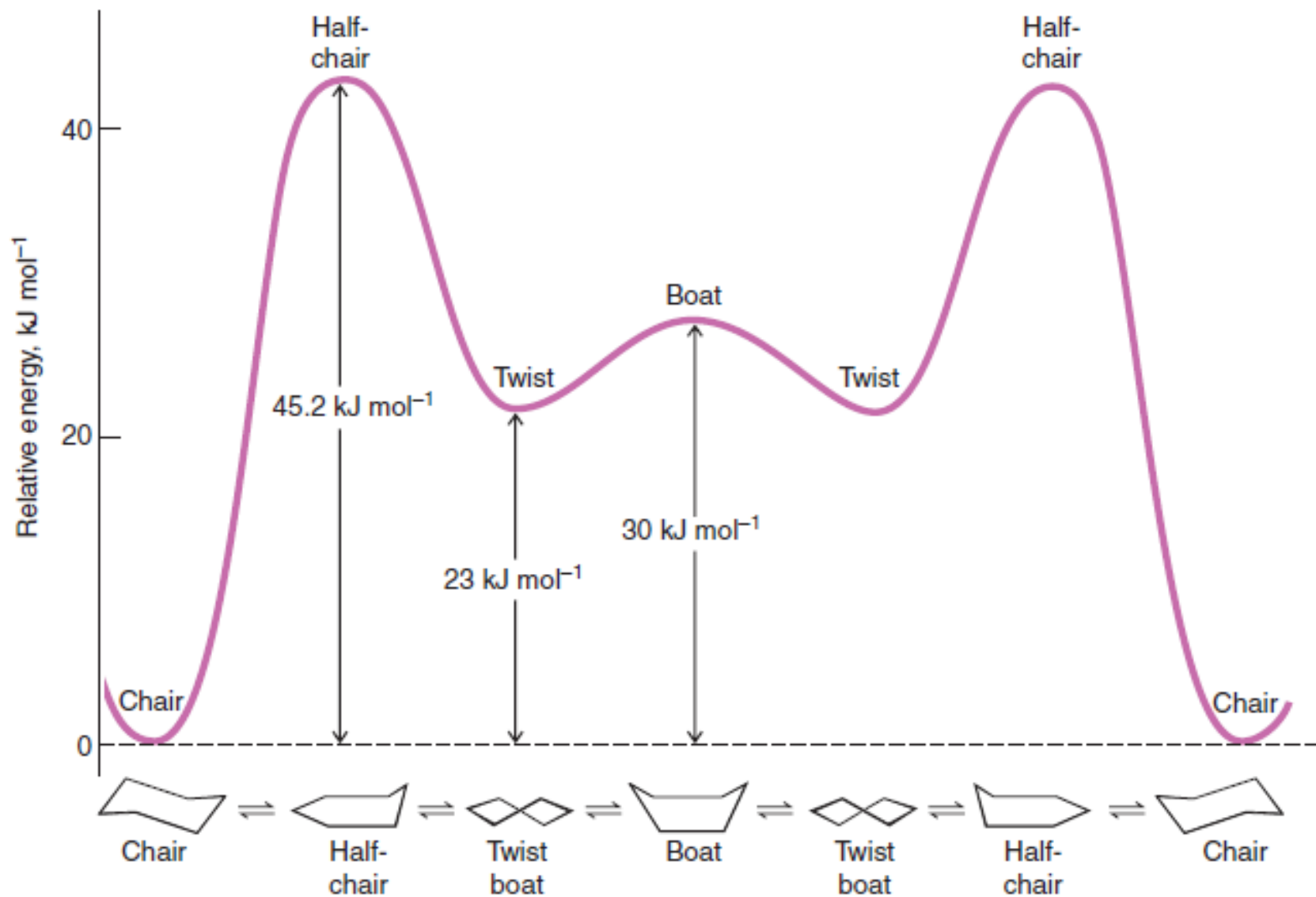
- Na conformação em cadeira não existe tensão angular e também não tem tensão de torção como mostrado abaixo pela projeção de Newman:



- A conformação em bote não está, porém isenta de tensão de torção. Quando se olha o modelo da conformação em bote ao longo dos eixos das ligações C-C laterais, verifica-se que os hidrogênios destes átomos de carbono estão eclipsados:

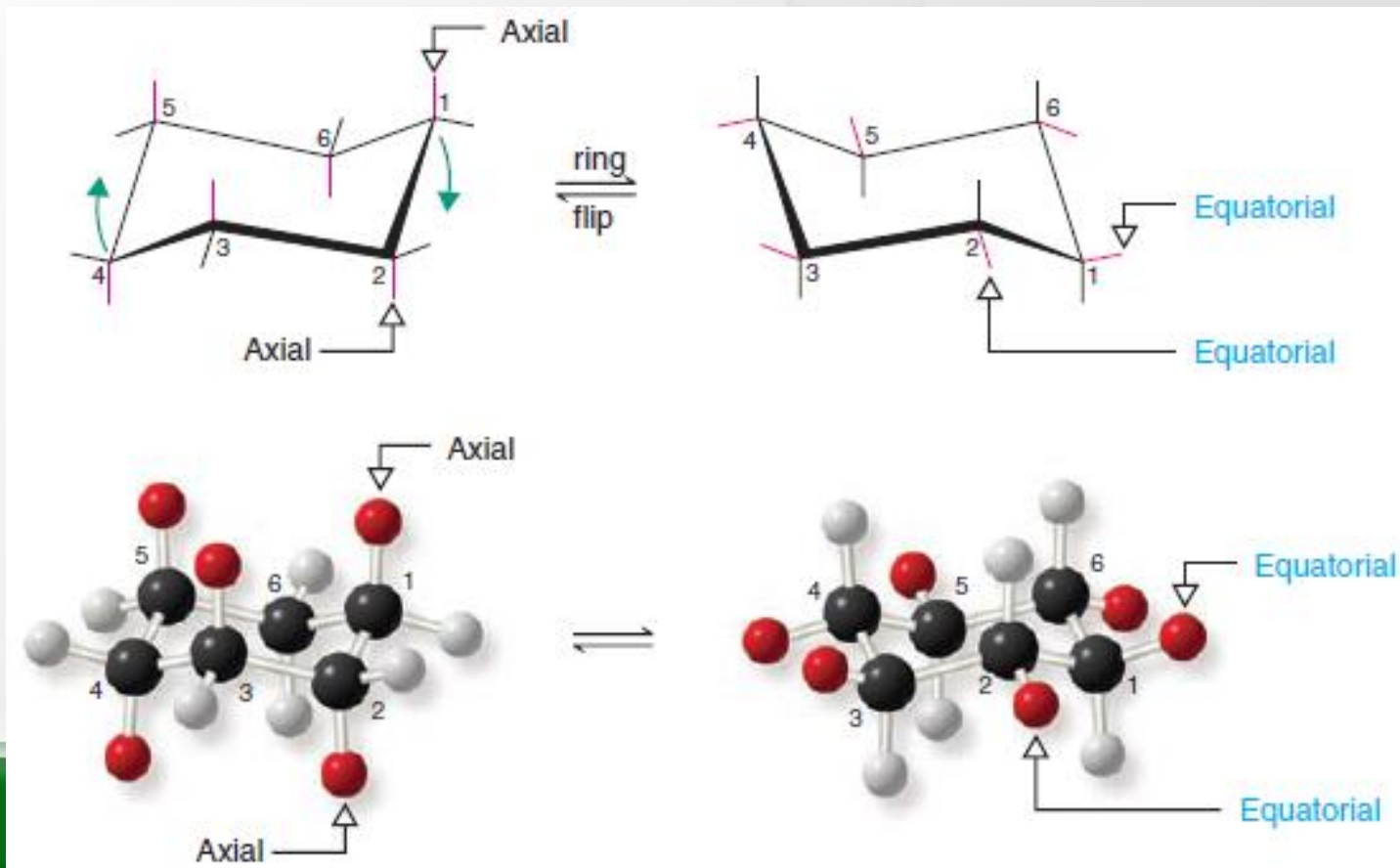


2.4.1. Análise conformacional do cicloexano



2.5. Estereoisomeria: cicloexanos substituídos

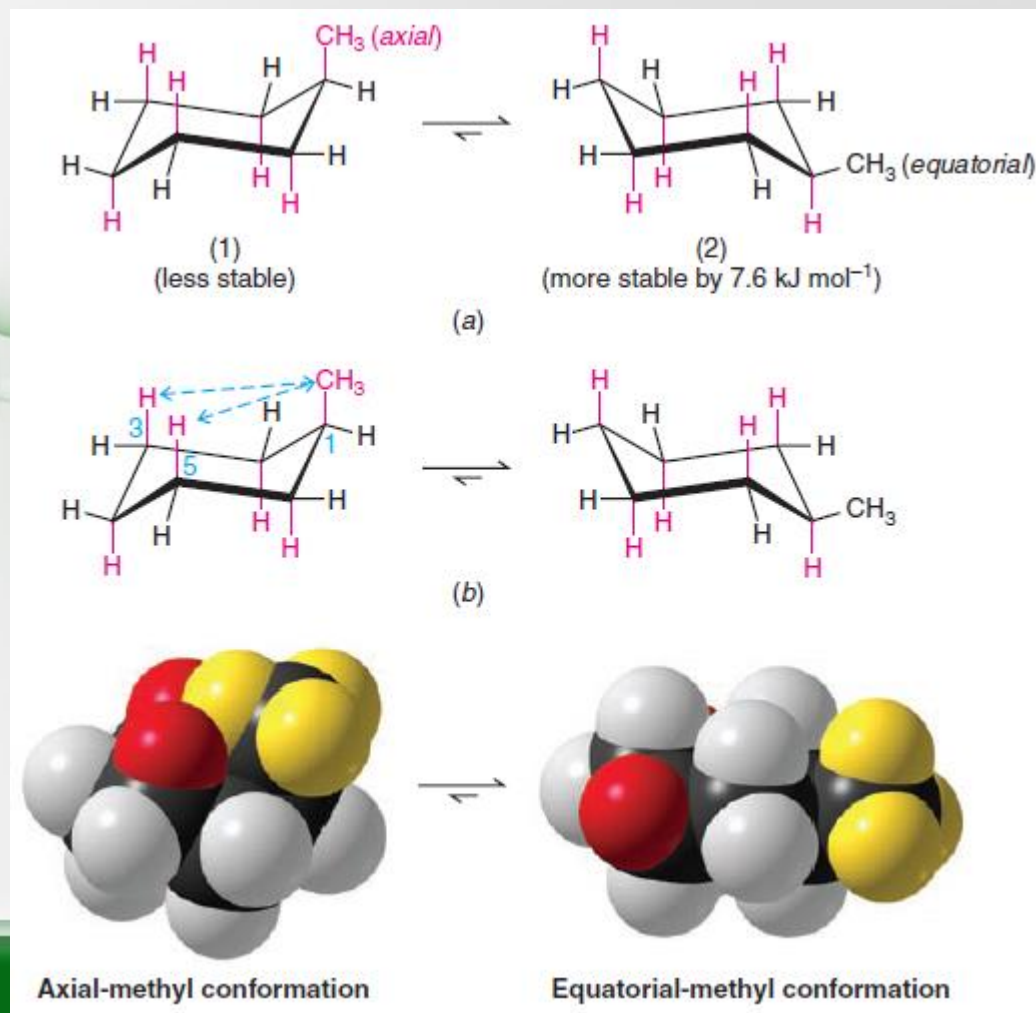
- Na temperatura ambiente o anel do cicloexano oscila rapidamente entre duas conformações equivalentes da cadeira. É importante assinalar que quando o anel oscila, todas as ligações que eram **axiais** se tornam **equatoriais** e vice-versa:



2.5. Estereoisomeria: cicloexanos substituídos

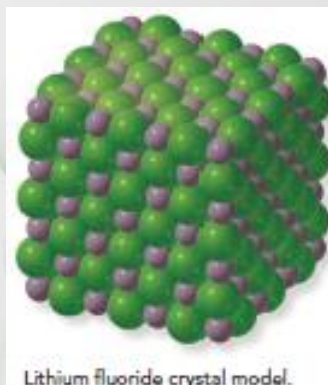
- Quando um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo alquila podemos observar que a conformação mais estável será aquela que deixar o grupo substituinte em posição equatorial:

- A diferença de energia entre os isômeros conformacionais axial e equatorial decorre da tensão estérica causada pelas chamadas interações 1,3-diaxiais.

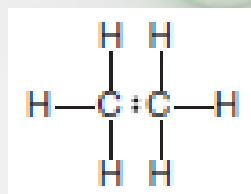


3. Polaridade das ligações covalentes


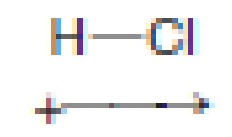
- Examinemos um composto como o LiF (Fluoreto de lítio), na qual a ligação entre os dois átomos tem uma diferença de eletronegatividade muito grande. Em circunstâncias como esta, nós dizemos que uma transferência de elétrons ocorre, dando um composto iônico:



- Em moléculas nas quais as diferenças de eletronegatividade não são grandes, ou nas quais elas são as mesmas, como por exemplo na ligação carbono-carbono do etano, os elétrons são compartilhados igualmente:



3. Polaridade das ligações covalentes

- Se as diferenças de eletronegatividade existem entre os dois átomos ligados, e elas não são grandes, os elétrons não são igualmente compartilhados e uma ligação covalente polar é o resultado disso.
- **Definição de eletronegatividade:** é a habilidade de um átomo para atrair os elétrons que ele está compartilhando em uma ligação covalente.
- Um exemplo de ligação covalente polar é aquela no ácido clorídrico: 
- O átomo de cloro, com sua grande eletronegatividade, atrai os elétrons ligantes para perto dele. Isto torna o átomo de hidrogênio deficiente em elétrons e confere a ele uma **carga parcial positiva** (δ^+). O átomo de cloro torna-se rico em elétrons e adquire uma **carga parcial negativa** (δ^-).
- No HCl, por exemplo, indicamos a direção do momento de dipolo da seguinte forma: 
- A magnitude dessa polarização é denominada de momento dipolar ou momento de dipolo (μ), dado pela seguinte fórmula:

3. Polaridade das ligações covalentes

$$\mu = e \times d ,$$

onde :

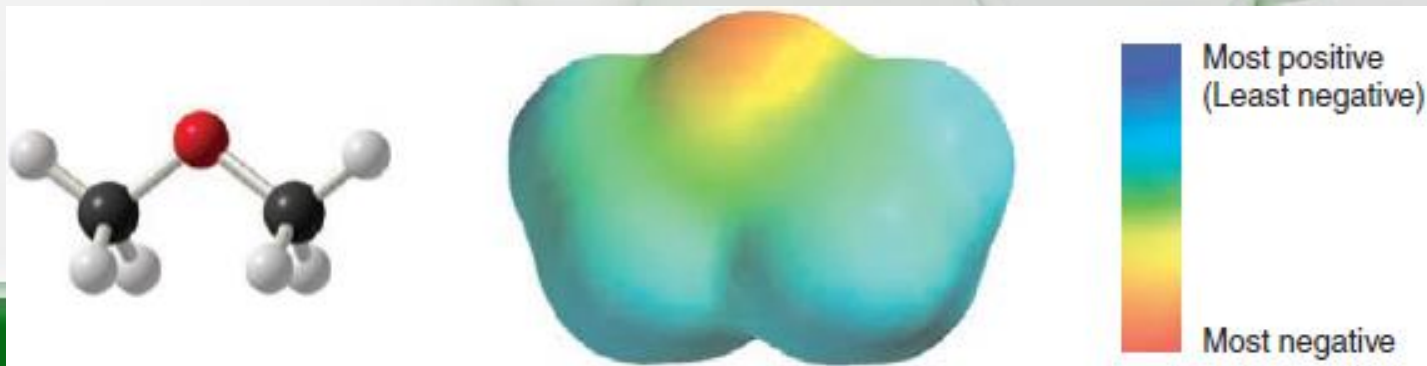
d = distância que separa as cargas (m)

e = carga parcial em Coulomb (C)

μ = momento de dipolo (a unidade mais usada é Debye, e seu valor no SI é de $3,33564 \times 10^{-30}$ C/m)

- Para o HCl por exemplo, $\mu = 4,42 \times 10^{-30}$ C/m
- HF: $\mu = 6,37 \times 10^{-30}$ C/m
- HBr: $\mu = 2,27 \times 10^{-30}$ C/m
- H₂: $\mu = 0$ C/m
- O₂: $\mu = 0$ C/m

Outro exemplo: Éter dimetílico



3.1. Momento de dipolo nas moléculas

TABLE 2.1

Dipole Moments of Some Simple Molecules

Formula	μ (D)	Formula	μ (D)
H ₂	0	CH ₄	0
Cl ₂	0	CH ₃ Cl	1.87
HF	1.83	CH ₂ Cl ₂	1.55
HCl	1.08	CHCl ₃	1.02
HBr	0.80	CCl ₄	0
HI	0.42	NH ₃	1.47
BF ₃	0	NF ₃	0.24
CO ₂	0	H ₂ O	1.85

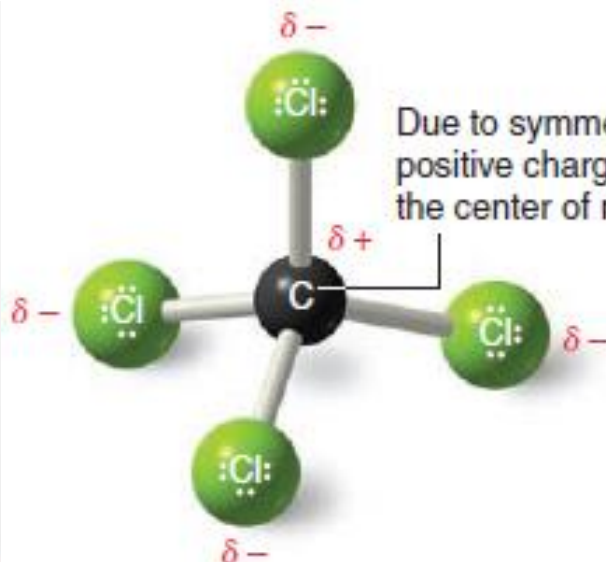


Figure 2.2 Charge distribution in carbon tetrachloride. The molecule has no net dipole moment.

3.1. Momento de dipolo nas moléculas

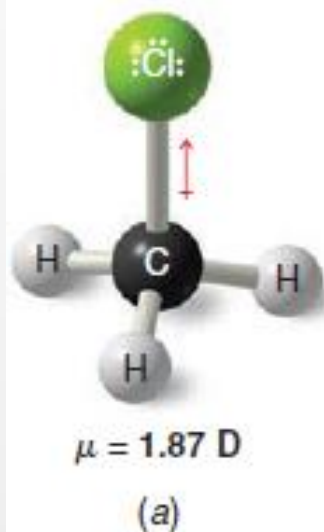
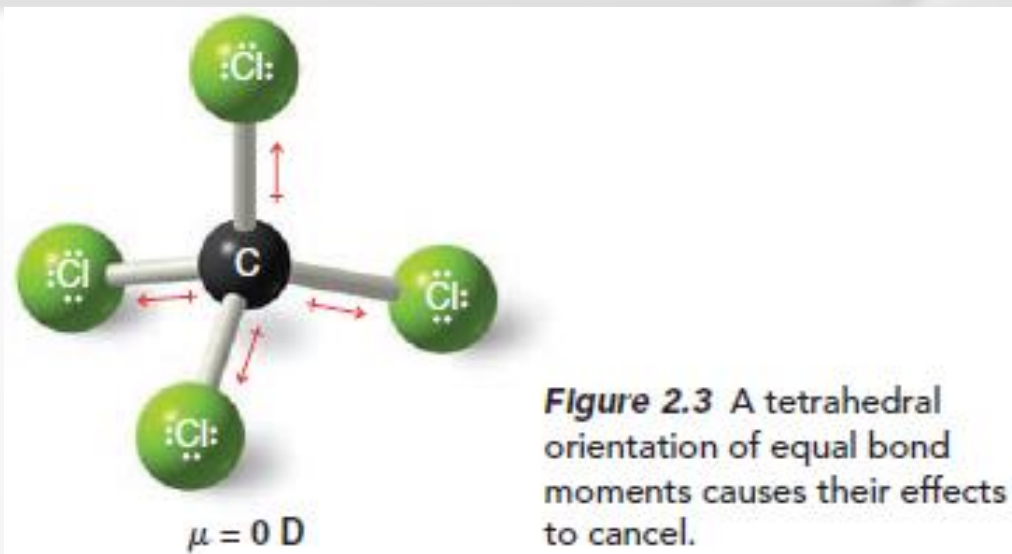
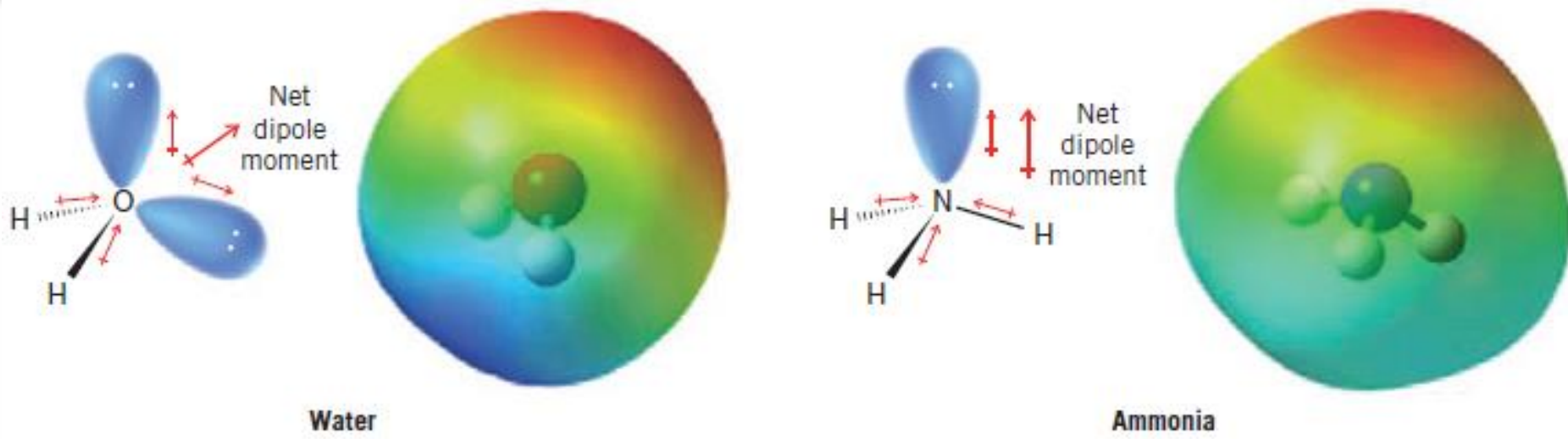


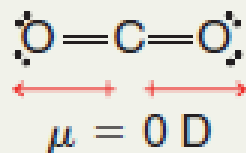
Figure 2.4 (a) The dipole moment of chloromethane arises mainly from the highly polar carbon–chlorine bond. (b) A map of electrostatic potential illustrates the polarity of chloromethane.

3.2. Momento de dipolo e moléculas polares e apolares



- Problema resolvido: Embora as moléculas de CO₂ tenham ligações polares (o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono), o dióxido de carbono não tem momento de dipolo. O que você pode concluir sobre a geometria de uma molécula de CO₂?

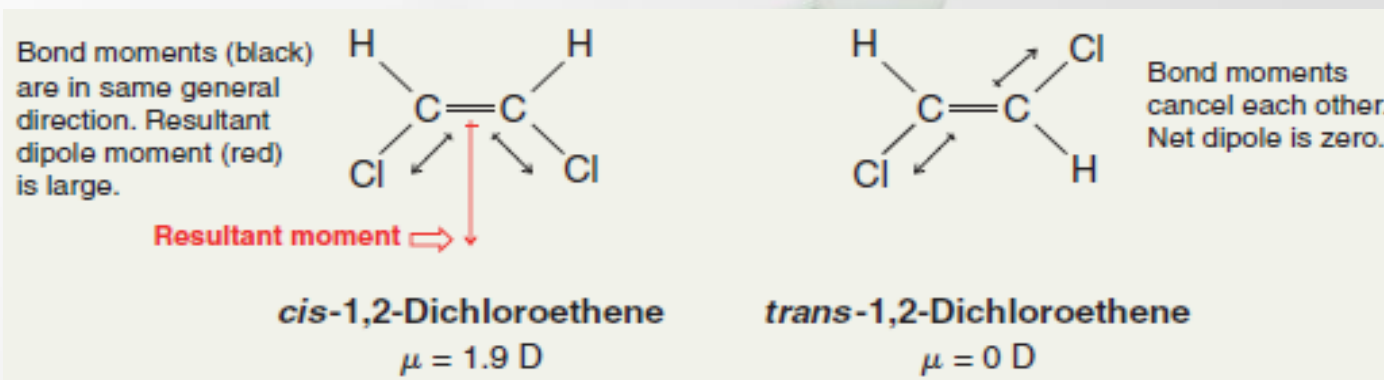
Resposta: Para uma molécula de CO₂ ter um momento de dipolo zero, os momentos das duas ligações carbono-oxigênio devem cancelar um ao outro. Isto pode acontecer somente se as moléculas de dióxido de carbono forem **lineares**.



3.3. Exercícios

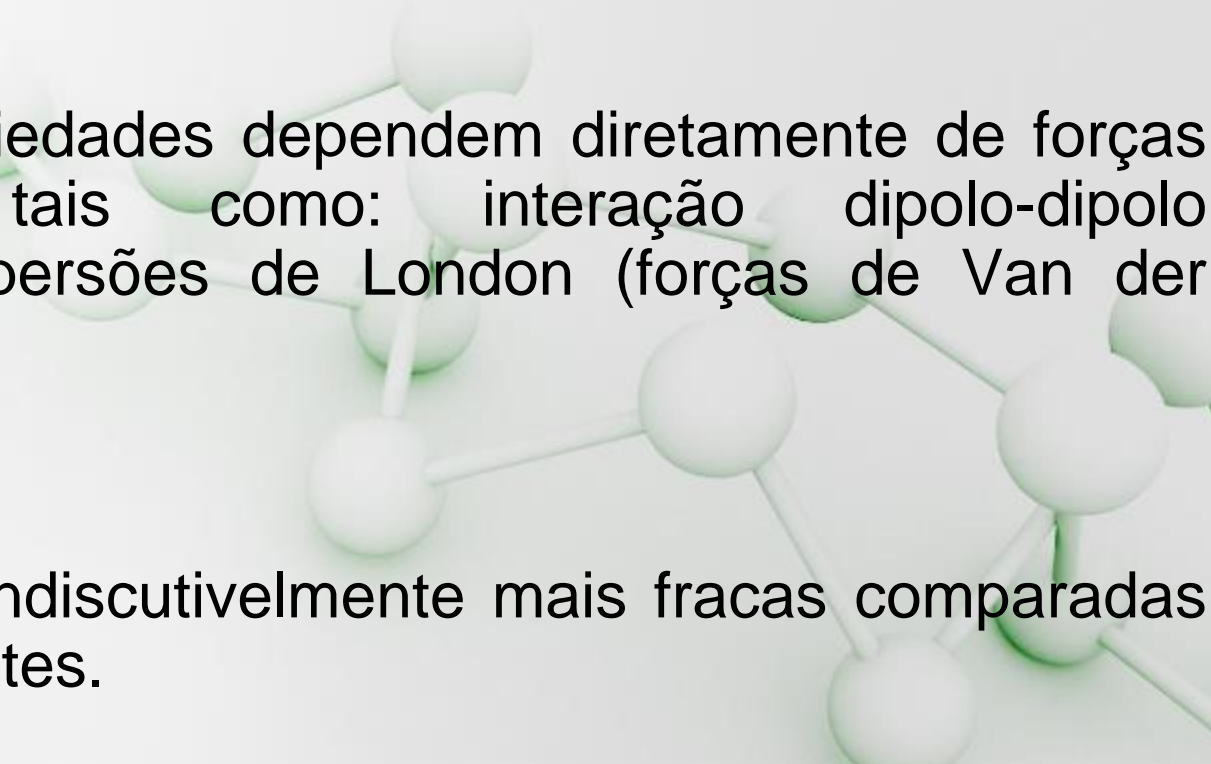
- Problema resolvido: Explique porque o *cis*-1,2-dicloroeteno tem um grande momento de dipolo, enquanto o *trans*-1,2-dicloroeteno tem um momento de dipolo igual a zero.

Resposta: Se nós examinarmos os momentos de dipolo resultantes (seta vermelha) para os momentos de ligação (setas pretas), nós vemos que no *trans*-1,2-dicloroeteno os momentos de ligação se cancelam, enquanto no *cis*-1,2-dicloroeteno eles somam-se.



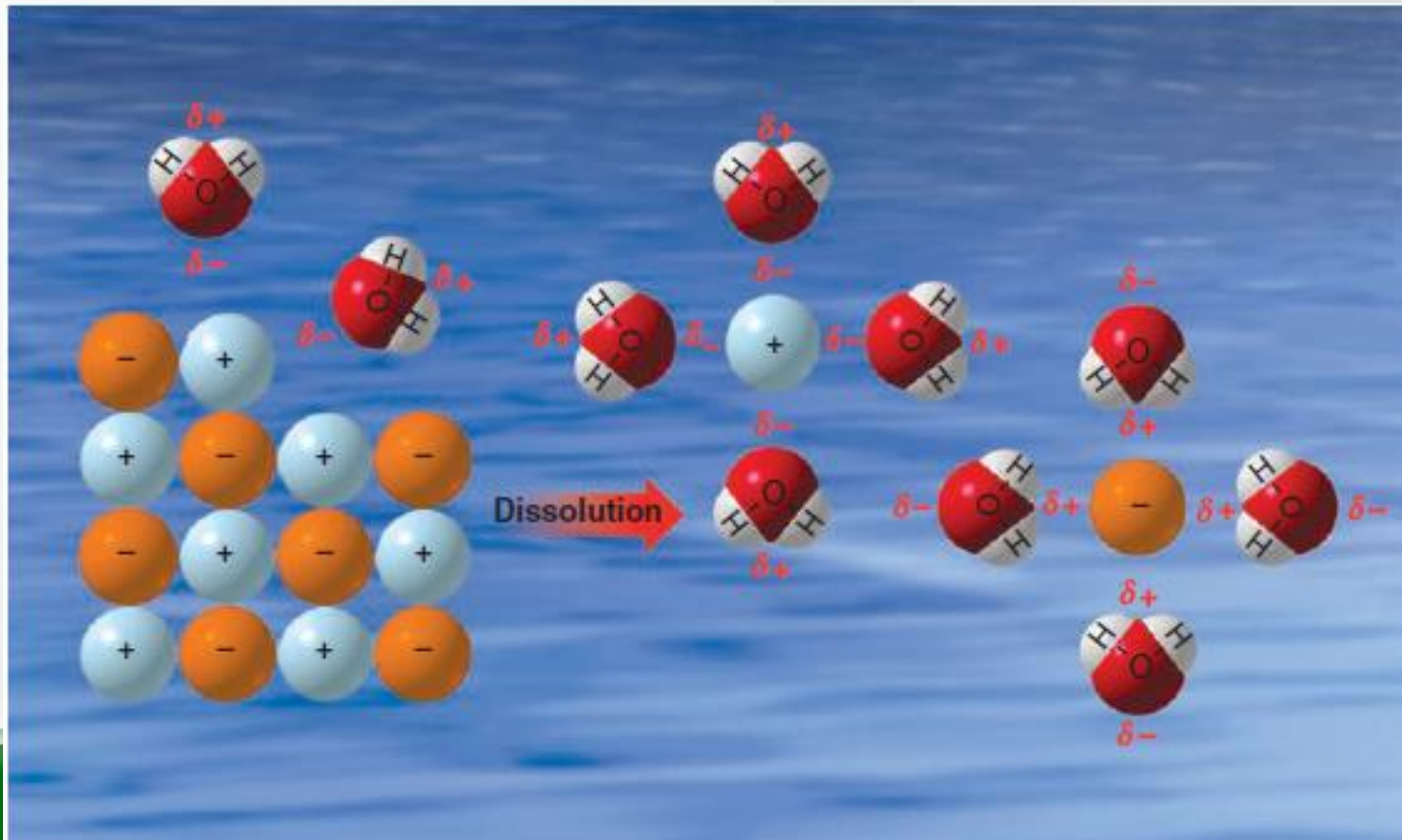
- 1) O trifluoreto de boro não tem momento de dipolo ($\mu = 0$). Explique como esta observação confirma a geometria do BF_3 predita pela Teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (teoria RPECV).
- 2) O tetracloroeteno ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) não tem um momento dipolo. Explique este fato com base na distribuição espacial dos átomos na molécula.

4. Propriedades Físicas e Forças Intermoleculares

- O conhecimento das propriedades físicas como temperatura de ebulição, temperatura de fusão, e solubilidade em determinados solventes, são de suma importância.
 - Todas essas propriedades dependem diretamente de forças intermoleculares tais como: interação dipolo-dipolo permanente e dispersões de London (forças de Van der Waals).
 - Essas forças são indiscutivelmente mais fracas comparadas às ligações covalentes.
- 

4.1. Interação do tipo íon-dipolo

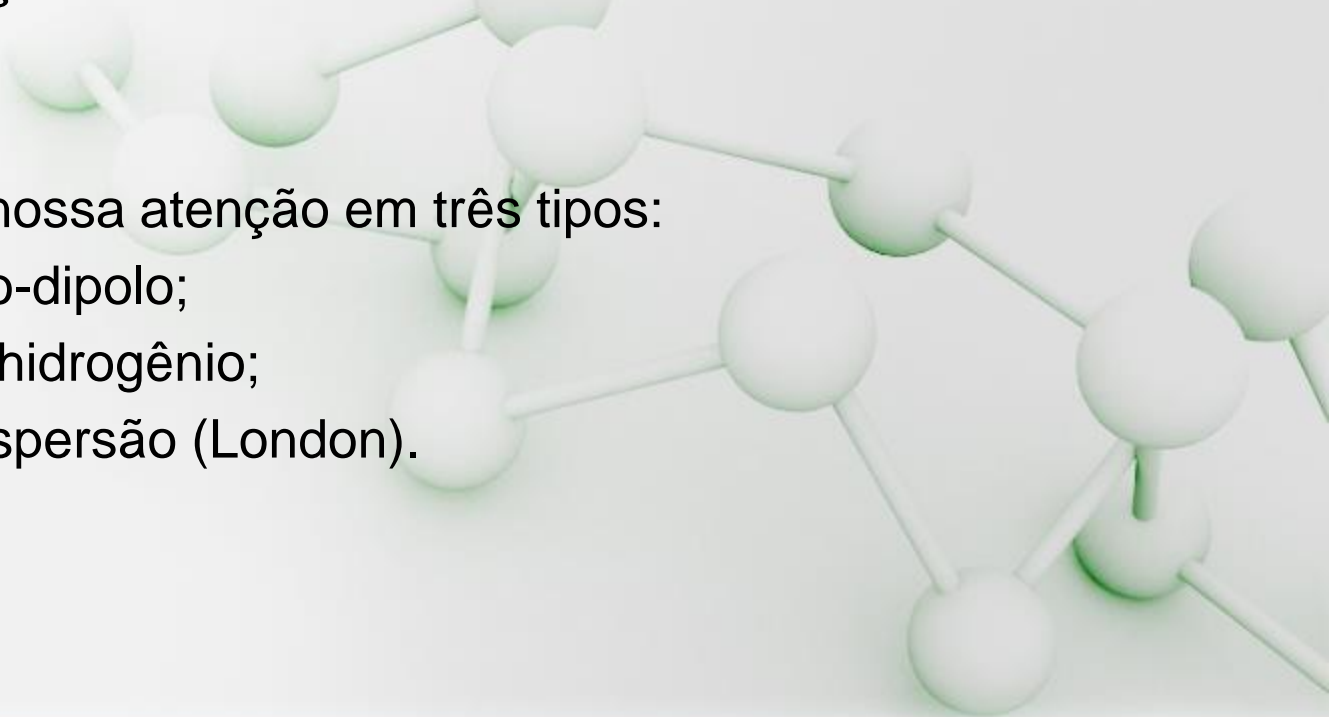
- Este tipo de interação ocorre quando compostos iônicos como NaCl, CaCl_2 , Na_2SO_4 e outros são dissolvidos em solventes polares práticos como a água ou alcoóis. Ela é devida a interação eletrostática entre os cátions e a parte negativa da molécula solvente, e entre os ânions e a parte positiva da molécula solvente.
 - Dissolução de um composto iônico qualquer:



4.2. Forças Intermoleculares

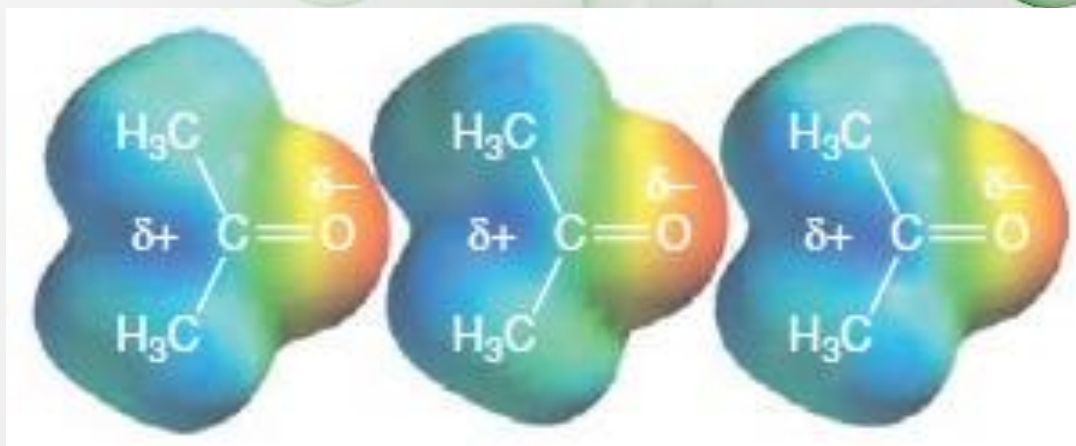
- As forças que agem entre as moléculas não são tão grandes quanto aquelas que agem entre os íons, mas elas apontam para o fato que mesmo moléculas completamente apolares podem existir nos estados líquido e sólido. Estas forças intermoleculares são chamadas de **forças de van der Waals** e são todas elétricas em natureza.

- Nós focaremos nossa atenção em três tipos:
 - Forças dipolo-dipolo;
 - Ligações de hidrogênio;
 - Forças de dispersão (London).



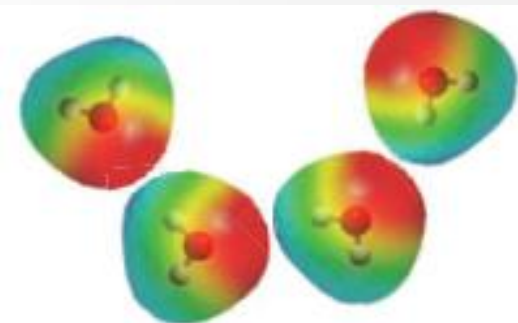
4.2.1. Interação dipolo-dipolo

- Grande parte das moléculas orgânicas tem um momento dipolo permanente resultante de uma distribuição não uniforme dos elétrons ligantes. A acetona e o acetaldeído são exemplos de moléculas com dipolos permanentes devido ao grupo carbonila que elas contém ser altamente polarizado. As atrações dipolo-dipolo causam uma orientação entre as moléculas de forma que o final positivo de uma molécula é orientado em relação ao lado negativo da outra.
 - Veja o exemplo da acetona:

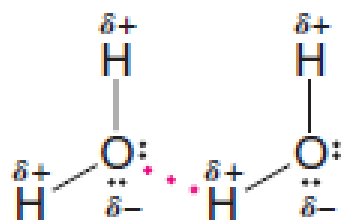


4.2.2. Ligações de hidrogênio

- São atrações do tipo **dipolo-dipolo** muito fortes que ocorrem entre os átomos de hidrogênio ligados a átomos fortemente eletronegativos como o **O**, **N** ou **F** e os pares de elétrons não ligantes de tais átomos eletronegativos. A este tipo especial de interação damos o nome de **ligação de hidrogênio**.
- As ligações de hidrogênio possuem uma energia de dissociação em torno de 4-38 kJ/mol e são mais fracas do que as ligações covalentes ordinárias, mas muito mais fortes do que interações dipolo-dipolo que ocorrem nas moléculas de acetona mostradas anteriormente.



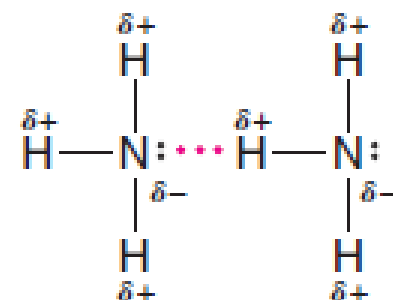
Water molecules associated by attraction of opposite partial charges.



bp 100°C



bp 19.5°C

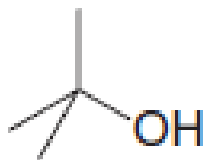


bp -33.4°C

Hydrogen bonds are shown by the red dots.

4.2.2. Ligações de hidrogênio: alcoóis - ponto de fusão

- Moléculas que são simétricas geralmente tem pontos de fusão altos. O Álcool *tert*-butílico, por exemplo, tem um ponto de fusão muito mais alto do que os outros alcoóis isoméricos mostrados abaixo:



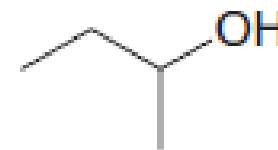
***tert*-Butyl alcohol**
(mp 25°C)



Butyl alcohol
(mp -90°C)



Isobutyl alcohol
(mp -108°C)

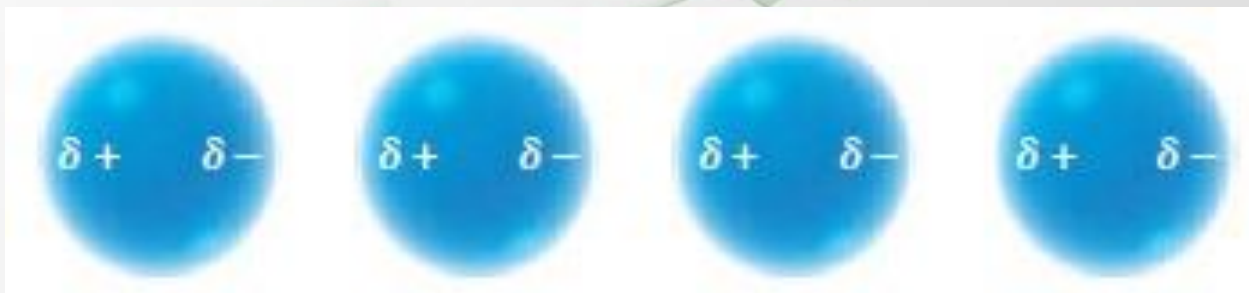


***sec*-Butyl alcohol**
(mp -114°C)



4.2.3. Forças de dispersão de London

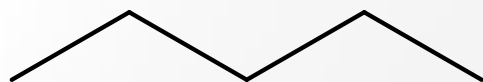
- As dispersões de London - forças de Van der Waals entre moléculas e grupos apolares são extremamente fracas e resultam do constante movimento dos elétrons, o que causa desequilíbrios momentâneos entre cargas parciais positivas e negativas, levando à formação de dipolos induzidos nas moléculas. A molécula que possui esse dipolo induzido, ao se chocar com outra molécula, induz a formação de um dipolo nesta, e assim por diante.



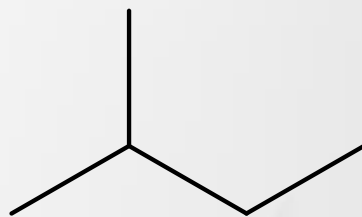
- A força de atração gerada pelas dispersões de London somente atua a distâncias muito pequenas. Esta força será maior quanto maior for a área de contato entre as moléculas.
- Para alcanos de mesmo n° de átomos de carbono, a temperatura de ebulição diminui com o aumento de ramificações da cadeia

4.2.3. Forças de dispersão de London

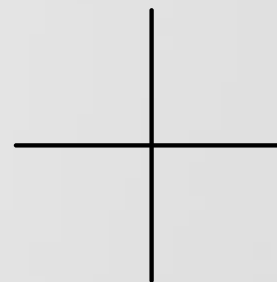
- Para alcanos de mesmo n^o de átomos de carbono, a temperatura de ebulição diminui com o aumento de ramificações da cadeia.



Pentano
 $T_e = 36^\circ\text{C}$



2-metilbutano
 $T_e = 28^\circ\text{C}$



2,2-dimetilpropano
 $T_e = 9,5^\circ\text{C}$

- Dois fatores importantes determinam a magnitude das forças de London:
 - 1) A polarizabilidade relativa dos elétrons dos átomos envolvidos: pela polarizabilidade nós entendemos o quão fácil os elétrons respondem a uma mudança de campo elétrico;
 - 2) A área superficial relativa das moléculas envolvidas: Quanto maior a área superficial, maior é a atração geral entre moléculas causada pelas forças de dispersão.

4.2.3. Forças de dispersão de London

- A tabela a seguir dá a magnitude relativa das forças de dispersão e interações dipolo-dipolo para vários compostos simples. Observe como as forças de dispersão são mais importantes do que as forças dipolo-dipolo no HI, enquanto que na H₂O as forças dipolo-dipolo são mais importantes (forças do tipo ligação de hidrogênio).

TABLE 2.5 Attractive Energies in Simple Covalent Compounds

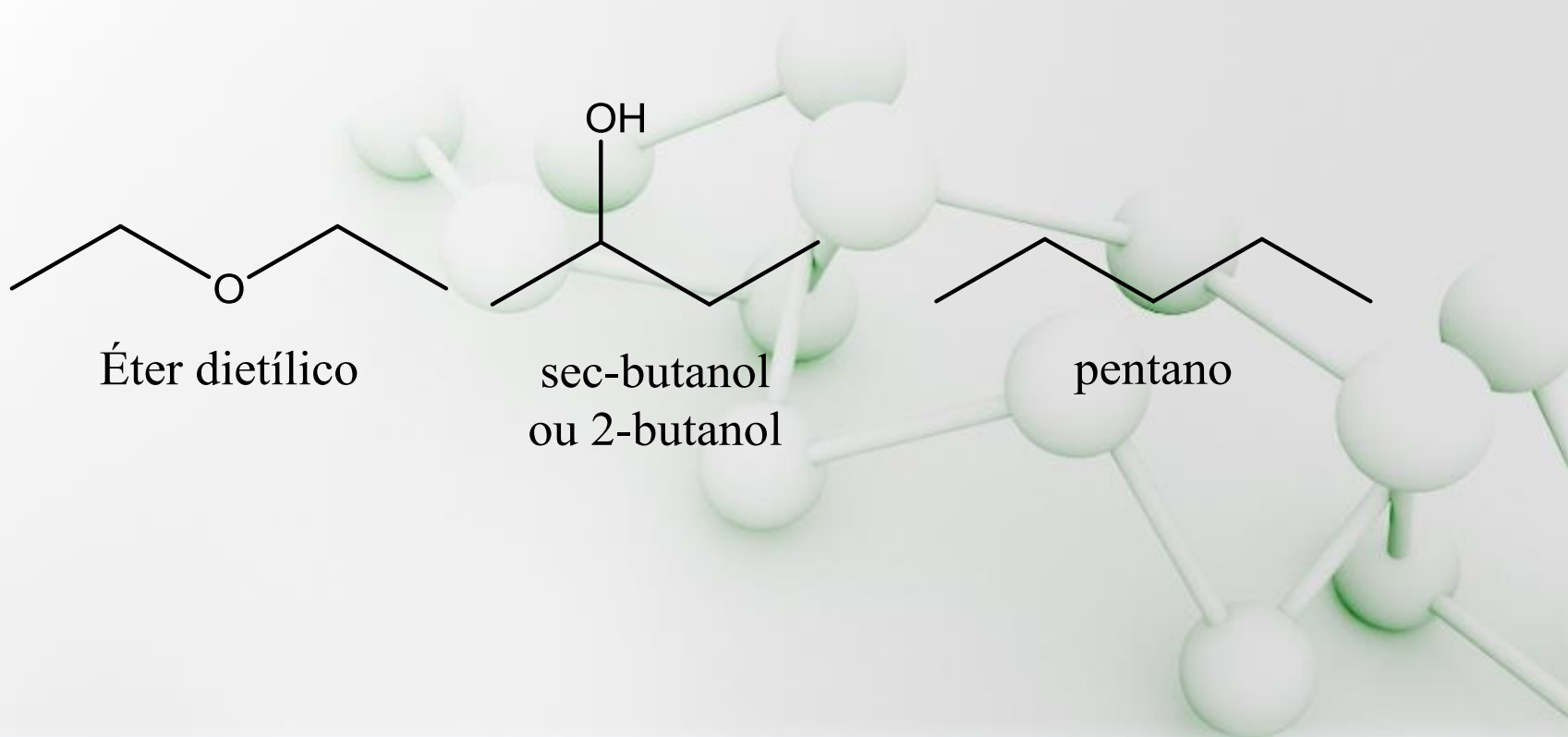
Attractive Energies (kJ mol⁻¹)

Molecule	Dipole Moment (D)	Dipole–Dipole	Dispersion	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C) at 1 atm
H ₂ O	1.85	36 ^a	8.8	0	100
NH ₃	1.47	14 ^a	15	–78	–33
HCl	1.08	3 ^a	17	–115	–85
HBr	0.80	0.8	22	–88	–67
HI	0.42	0.03	28	–51	–35

^a These dipole–dipole attractions are called hydrogen bonds.

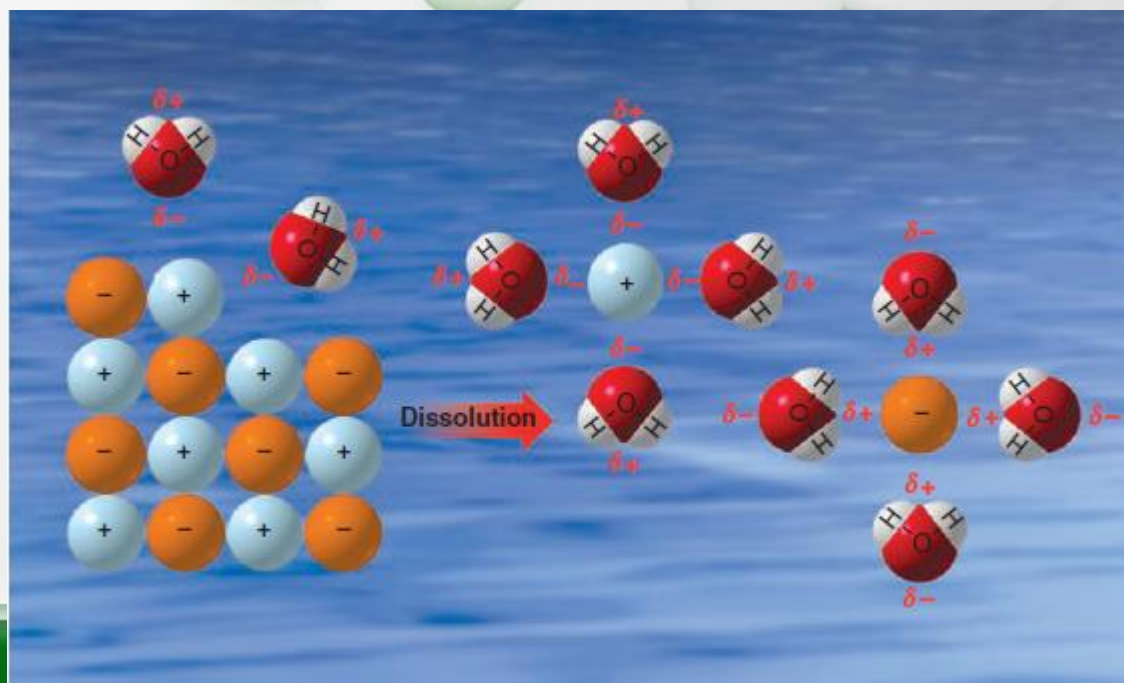
4.2.4. Exercício

- Classifique os seguintes compostos de acordo com os seus pontos de ebulição esperados do menor para o maior ponto de ebulição e explique sua resposta. Observe que os compostos tem massas molares similares (74, 74 e 72 g/mol, respetivamente).



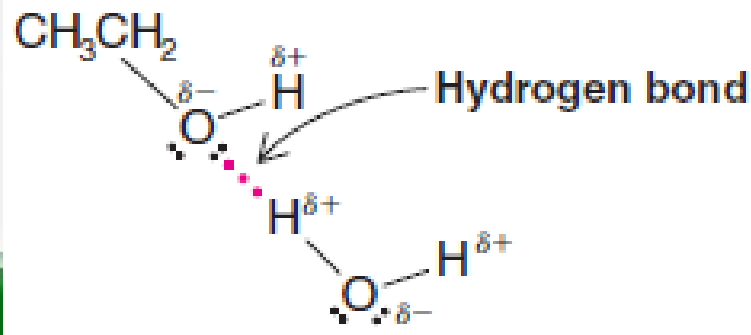
5. Solubilidade

- As forças intermoleculares são de importância fundamental para explicação as solubilidades das substâncias. Dissolução de um sólido em um líquido é, em muitos aspectos, como a fusão de um sólido. A estrutura ordenada de um cristal é destruída, e o resultado é a formação de um arranjo de moléculas mais desordenado (ou íons) em solução. No processo de dissolver, as moléculas ou íons devem ser separados uns dos outros, e energia deve ser fornecida para ambas as mudanças. A energia requerida para romper o retículo cristalino ou atrações intermoleculares ou interiônicas vem da formação de novas forças atrativas entre o soluto e o solvente.



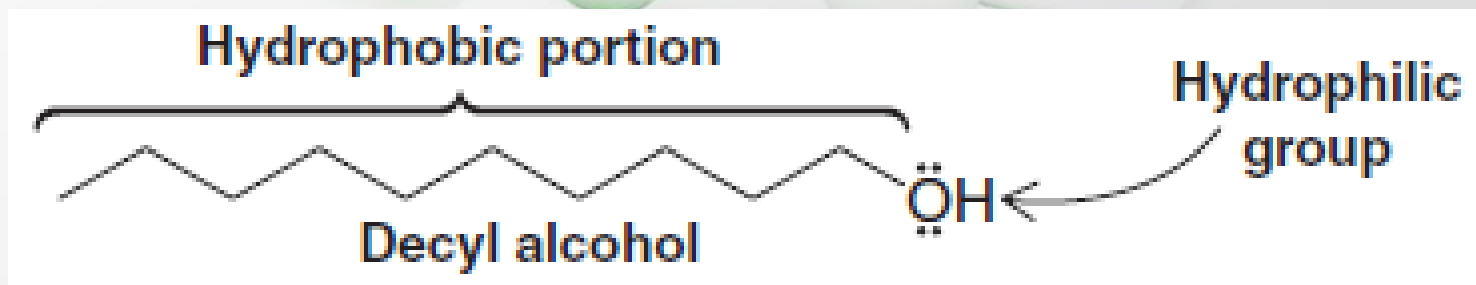
5. Solubilidade

- Uma regra geral para solubilidade é que semelhante dissolve semelhante em termos de polaridades comparáveis.
 - 1) Sólidos polares e iônicos são geralmente solúveis em solventes polares;
 - 2) Líquidos polares são geralmente miscíveis;
 - 3) Sólidos apolares são geralmente solúveis em solvente apolares;
 - 4) Líquidos apolares são geralmente miscíveis;
 - 5) Líquidos apolares e polares, como óleo e água, não são geralmente solúvel em **grandes extensões**.
- Metanol e água são miscíveis em todas as proporções; então misturas de etanol e água e alcoóis propílicos e água também são. Nestes casos os grupos alquila dos alcoóis são relativamente pequenos, e, portanto, as moléculas assemelham-se mais a água do que a um alcano.



5. Solubilidade

- Nós frequentemente descrevemos moléculas ou parte delas como sendo hidrofílica ou hidrofóbica. Os grupos alquila do metanol, etanol e propanol são hidrofóbicos. Seus grupos hidroxila são hidrofílicos.
- Hidrofóbico: quer dizer incompatível com a água (hidro = água e fóbico = fobia);
- Hidrofílico: quer dizer compatível como a água (fílico = busca).



5. Solubilidade: aplicação prática

- A presença de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos é essencial na composição dos detergentes e sabonetes.




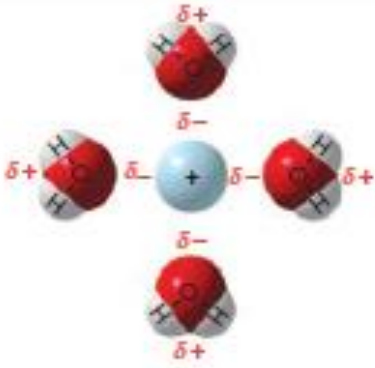

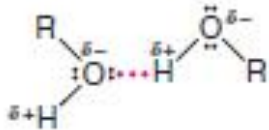


A typical soap molecule



A typical detergent molecule

6. Resumo das forças elétricas atrativas

TABLE 2.6 Attractive Electric Forces

Electric Force	Relative Strength	Type	Example
Cation–anion (in a crystal)	Very strong		Sodium chloride crystal lattice
Covalent bonds	Strong (140–523 kJ mol ⁻¹)	Shared electron pairs	H–H (436 kJ mol ⁻¹) CH ₃ –CH ₃ (378 kJ mol ⁻¹) I–I (151 kJ mol ⁻¹)
Ion–dipole	Moderate		Na ⁺ in water (see Fig. 2.9)
Hydrogen bonds	Moderate to weak (4–38 kJ mol ⁻¹)		
Dipole–dipole	Weak		
Dispersion	Variable	Transient dipole	Interactions between methane molecules