

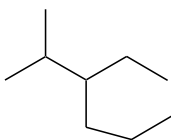
ALCANOS e CICLOALCANOS

1. Desenhe as fórmulas estruturais dos compostos seguintes; verifique se os nomes dados correspondem ao sistema IUPAC de nomenclatura. Caso assim não seja, proponha o nome correcto:

- a. 2-metil-3-propilpentano, b. 2,3,4-trimetil-4-butil-heptano, c. 4-*tert*-butil-5-isopropil-hexano, d. 2,4,4-trimetilpentano

Resolução:

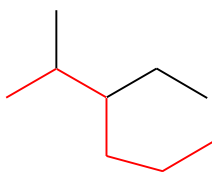
- a. 2-metil-3-propilpentano



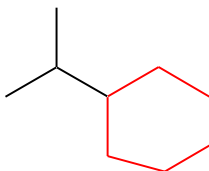
Escolher a cadeia mais longa e atribuir-lhe um nome (regra IUPAC nº1)

Neste caso há duas possibilidades:

Hipótese 1

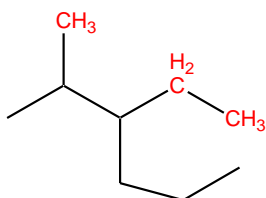


Hipótese 2



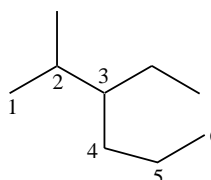
A regra IUPAC determina que se escolha como cadeia principal aquela com maior número de carbonos (neste caso 6) contendo o maior número de substituintes, ou seja a Hipótese 1.

Vamos então atribuir nomes aos substituintes (regra IUPAC nº 2)



-CH₃ grupo metilo

-CH₂CH₃ grupo etilo

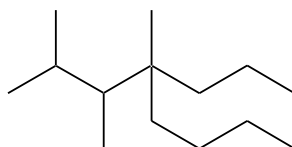


Atribui-se uma numeração aos átomos de carbono da cadeia principal começando pela extremidade que tem um substituinte mais perto (regra IUPAC nº 3)

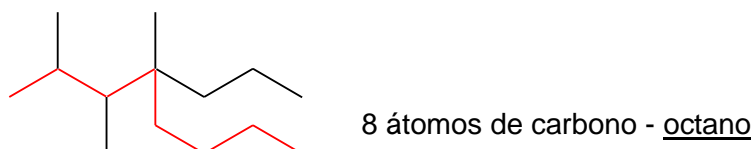
Finalmente escreve-se o nome do alcano indicando os substituintes por ordem alfabética (regra IUPAC nº 4):

3-Etil-2-metil-hexano

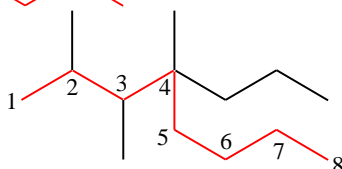
b. 2,3,4-Trimetil-4-butil-heptano



Cadeia principal:



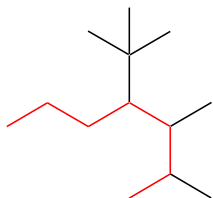
Numeração da cadeia principal:



Assim teremos como nome IUPAC deste alcano: **4-Propil-2,3,4-trimetil**octano

Nota: O prefixo **tri** não é tomado em consideração ao estabelecer a ordem alfabética dos substituintes.

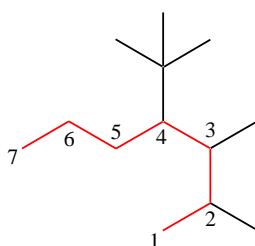
c. 4-tert-butil-5-isopropil-hexano



Cadeia principal:

7 átomos de carbono - heptano

Numeração da cadeia principal:



Atribuição de nomes aos substituintes:

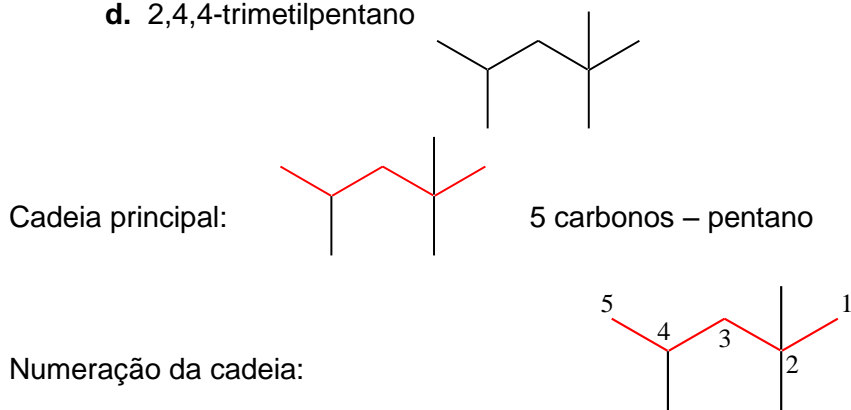
Carbonos 2 e 3 -CH₃ grupo metilo

Carbono 4 -C(CH₃)₃ grupo (1,1-dimetiletilo) – substituinte ramificado

Assim o nome IUPAC deste alcano é: **4-(1,1-dimetiletilo)-2,3-dimetil-heptano**

Nota: Quando se definiu a ordem alfabética dos substituintes o prefixo **di** foi tomado em consideração no caso do (1,1-dimetiletilo) que é um substituinte ramificado mas não no caso do 2,3-dimetil (substituinte linear).

d. 2,4,4-trimetilpentano



Desta forma as posições dos grupos metilo substituintes são 2,2,4. Se a numeração da cadeia principal começasse do lado oposto as posições dos substituintes seriam 2,4,4.

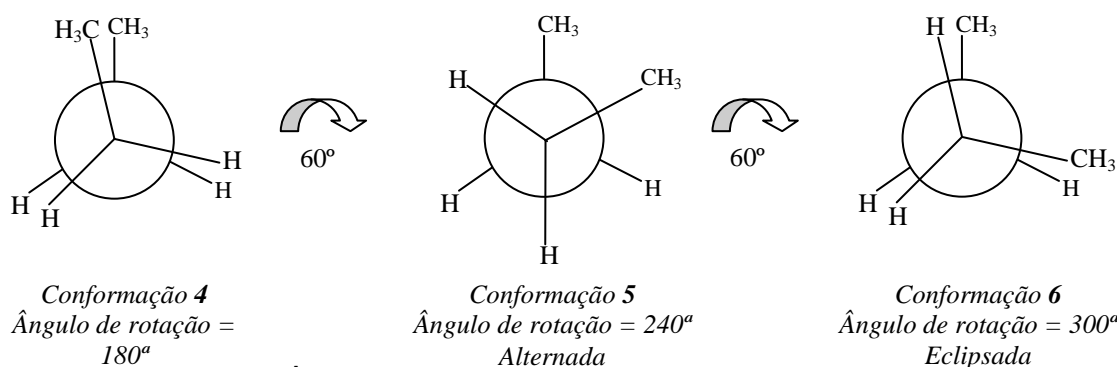
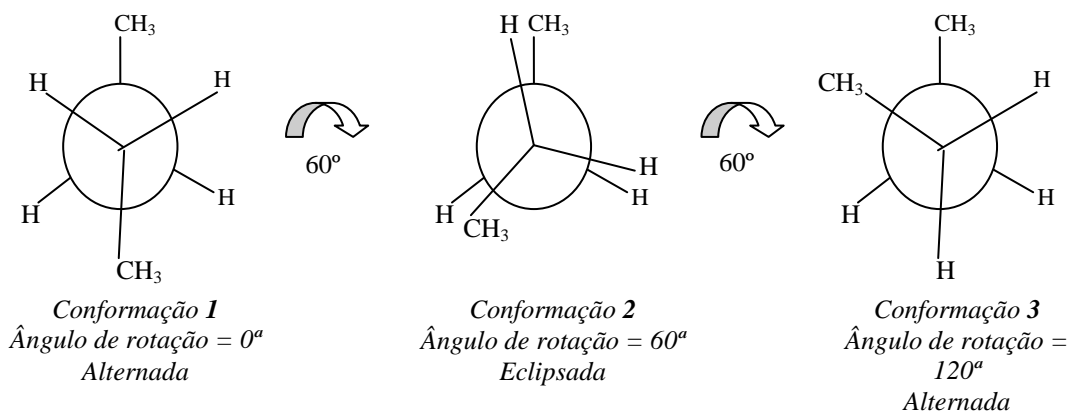
Comparando ambos e pelo princípio do 1º ponto de diferença escolhe-se o esquema de numeração da cadeia principal que atribui menor número à posição do substituinte.

Assim o alcano tem a seguinte designação IUPAC: **2,2,4-trimetilpentano**

2. Desenhe o diagrama de energia potencial em função do ângulo de rotação para as conformações em torno da ligação C2-C3 do *n*-butano e associe os pontos de maior e menor energia às respectivas conformações justificando as diferenças energéticas.

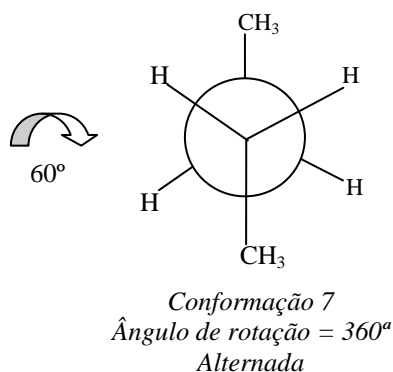
Resolução:

Consideremos em primeiro lugar as diferentes conformações que a molécula de butano assume quando ocorre rotação em torno da ligação C2-C3



A

A conformação 7 é igual à conformação 1 pois corresponde à rotação de 360° .



A energia de qualquer conformação alternada é sempre inferior à de qualquer conformação eclipsada pois as repulsões entre os grupos ligados ao carbono C-2 e ao carbono C-3 são sempre menores, ou seja

$$E1 \text{ ou } E3 \text{ ou } E5 \text{ ou } E7 < E2 \text{ ou } E4 \text{ ou } E6$$

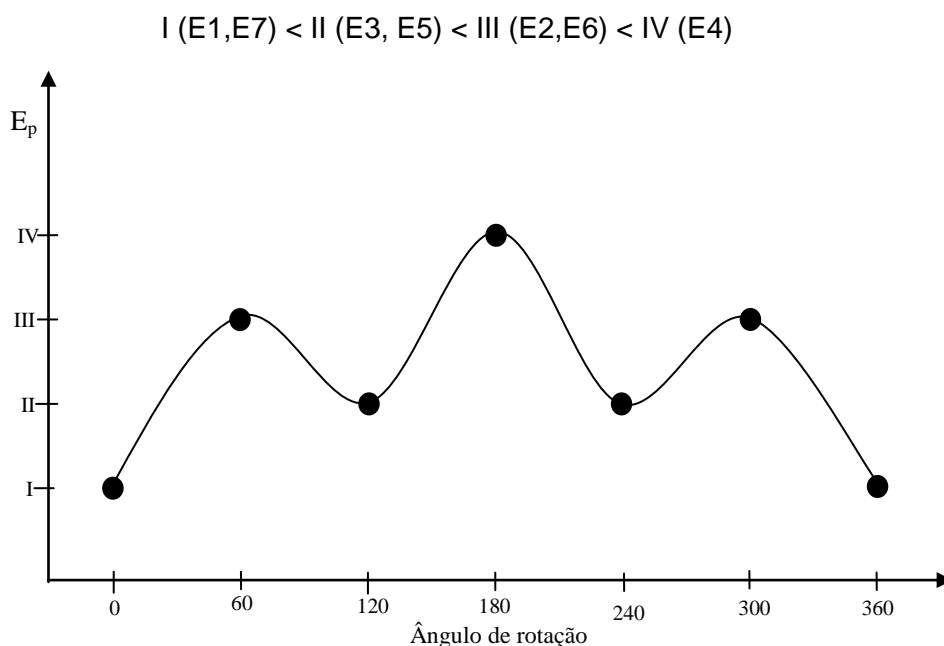
Se compararmos as diferentes conformações verificamos que:

- $E1 = E7$ porque é a mesma conformação.
- $E2 = E6$ e $E3 = E5$ porque nas duas conformações existem as mesmas repulsões entre grupos idênticos
- $E4$ é a conformação com mais energia potencial pois nesta conformação ocorre repulsão entre os dois grupos metilo mais volumosos.

Assim podemos ordenar as energias das várias conformações por ordem crescente:

$$E1 = E7 < E3 = E5 < E2 = E6 < E4$$

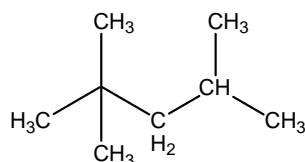
Podemos então traçar o gráfico da variação da energia potencial em função do ângulo de rotação, considerando 4 níveis de energia:



3. Calcule a composição da mistura reaccional resultante da monocloração do 2,2,4-trimetilpentano sabendo que a reactividade relativa dos hidrogénios é: primários = 1, secundários = 3.8 e terciários = 5

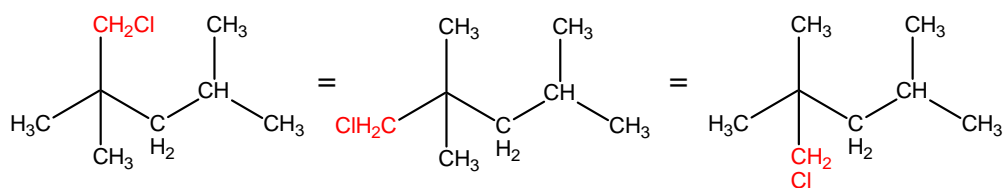
Resolução:

A estrutura do 2,2,4-trimetilpentano é:

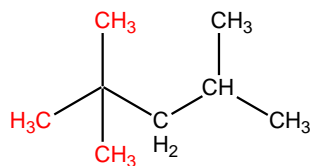


Quando este composto sofre monocloração podem obter-se os seguintes derivados:

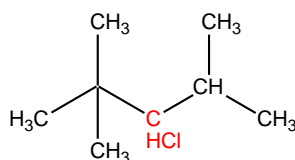
Derivado 1: 1-cloro-2,2,4- trimetilpentano



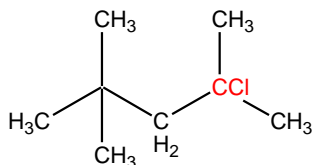
A substituição de um H por um Cl em qualquer dos grupos metilo acima indicados dá origem ao mesmo composto: o 1-cloro-2,2,4-trimetilpentano. Assim este derivado pode ser obtido por substituição de qualquer um de **9 átomos de hidrogénio primários** equivalentes:



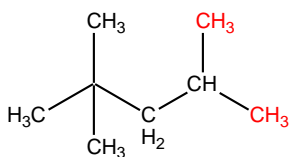
Derivado 2: Se ocorrer substituição em qualquer dos **2 hidrogénios do carbono 3 (hidrogénios secundários)** obtém-se o **3-cloro-2,2,4-trimetilpentano**:



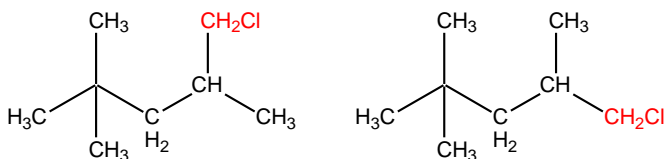
Derivado 3: Quando **o único átomo de hidrogénio do carbono 4 (terciário)** é substituído obtém-se o **2-cloro-2,4,4-trimetilpentano**:



Derivado 4: A substituição de um dos hidrogénios dos grupos metilos a seguir indicados (**6 hidrogénios primários**) por um cloro:



Dará origem ao **1-cloro-2,4,4-trimetilpentano**:



Assim temos que:

Derivado	Nome	Resulta da substituição de:	Cuja reactividade relativa é
1	1-cloro-2,2,4-trimetilpentano	6 hidrogénios primários	1
2	3-cloro-2,2,4-trimetilpentano	2 hidrogénios secundários	3.8
3	2-cloro-2,4,4-trimetilpentano	1 hidrogénio terciário	5
4	1-cloro-2,4,4-trimetilpentano	6 hidrogénios primários	1

A formação de um dado derivado será tanto mais provável quanto maior for a reactividade do hidrogénio substituído e quanto maior for o número de átomos de hidrogénio que é possível substituir (hidrogénios equivalentes).

Derivado	Nome	Probabilidade de se formar	Quantidade relativa de cada derivado
1	1-cloro-2,2,4-trimetilpentano	$1 \times 9 = 9$	$9 / 27.6 = 0.3261$
2	3-cloro-2,2,4-trimetilpentano	$3.8 \times 2 = 7.6$	$7.6 / 27.6 = 0.2754$
3	2-cloro-2,4,4-trimetilpentano	$5 \times 1 = 5$	$5 / 27.6 = 0.1812$
4	1-cloro-2,4,4-trimetilpentano	$1 \times 6 = 6$	$6 / 27.6 = 0.2174$
Total		27.6	

A mistura reaccional será portanto constituída por:

32.61 % de 1-cloro-2,2,4-trimetilpentano

27.54 % de 3-cloro-2,2,4-trimetilpentano

18.12 % de 2-cloro-2,4,4-trimetilpentano

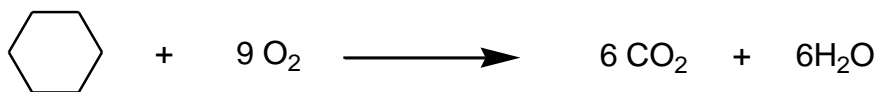
21.74 % de 1-cloro-2,4,4-trimetilpentano

4. Escreva a equação química, estequiometricamente correcta, da combustão do ciclo-hexano.

Resolução:

Da combustão de todos os hidrocarbonetos resulta dióxido de carbono e água. Para acertar a equação de combustão do ciclo-hexano (C_6H_{12}), primeiro acerta-se os carbonos

e os hidrogénios do lado direito da equação. Depois acerta-se os oxigénios do lado esquerdo.



5. Indique quais os produtos resultantes da pirólise do butano assumindo que ocorreu apenas homólise de ligações C-C e que se formam apenas hidrocarbonetos saturados.

Considerando que apenas ocorreu homólise das ligações C-C temos como resultado os seguintes radicais:

	Homólise da ligação:	Radicais formados
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C1-C2	$\bullet \text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
	C2-C3	$\bullet \text{CH}_2\text{CH}_3$
	C3-C4	$\bullet \text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

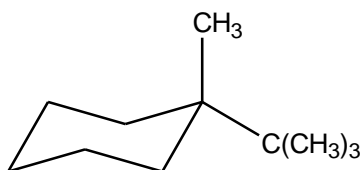
Assumindo que se formam apenas hidrocarbonetos saturados os produtos da reacção correspondem às várias possibilidades de reacção de terminação radicalar:

$\bullet \text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_3$	CH_3CH_3 (etano)
$\bullet \text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (propano)
$\bullet \text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (butano)
$\bullet \text{CH}_2\text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (butano)
$\bullet \text{CH}_2\text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (pentano)
$\bullet \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \bullet \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (hexano)

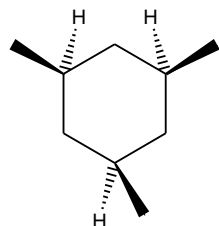
6. Desenhe a conformação mais estável do 1-*tert*-butil-1-metilciclo-hexano.

Resolução:

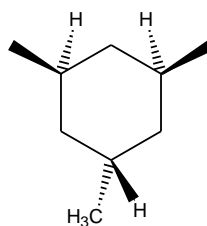
O grupo *tert*-butilo é muito mais volumoso do que o grupo metilo; tem pois uma maior preferência para a posição equatorial. Sendo assim, a conformação mais estável para o 1-*tert*-butil-1-metilciclo-hexano tem o grupo metilo em posição axial e o grupo *tert*-butilo em equatorial:



7. Baseado no que sabe para os ciclo-hexanos dissustituídos, qual dos estereoisômeros do 1,3,5-trimetilciclo-hexano espera que seja o mais estável?



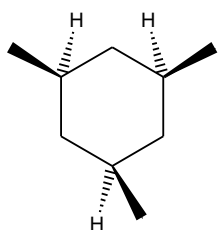
cis-1,3,5-Trimetilciclo-hexano



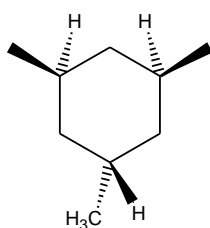
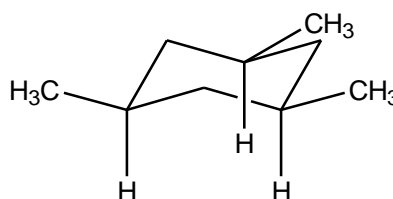
trans-1,3,5-Trimetilciclo-hexano

Resolução:

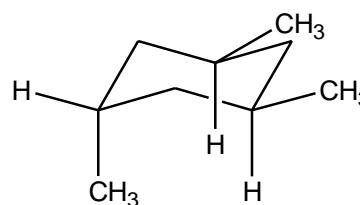
Quando comparamos 2 estereoisômeros derivados do ciclo-hexano, o mais estável será aquele que possui maior número de substituintes na posição equatorial. Re-escrevendo as estruturas temos:



cis-1,3,5-Trimetilciclo-hexano

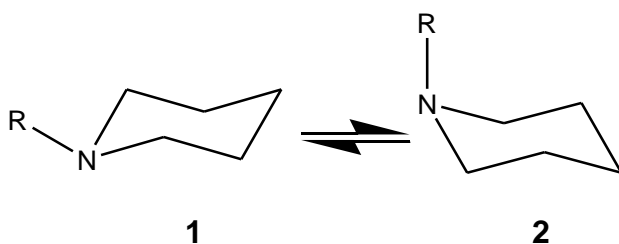


trans-1,3,5-Trimetilciclo-hexano



No estereoisomero *cis*-, todos os grupos metilo estão em posição equatorial; é então mais estável que o *trans*-1,3,5-trimetilciclo-hexano, o qual possui um grupo metilo.axial.

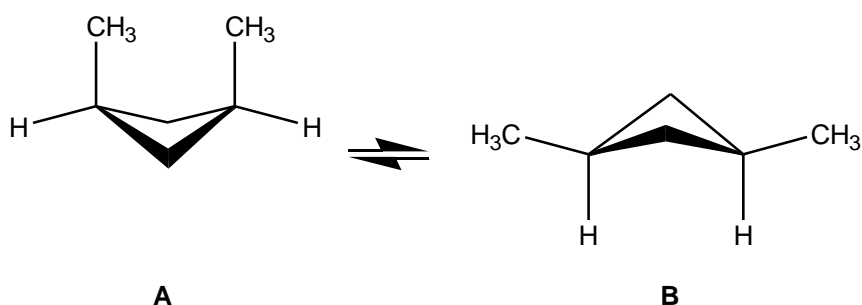
8. Indique a conformação mais estável da *N*-metilpiperidina:



Resolução:

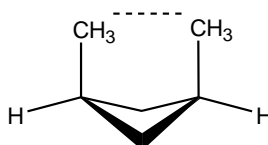
Quando $R = H$ (piperidina) as duas conformações têm aproximadamente a mesma estabilidade. Na *N*-metilpiperidina ($R = CH_3$) é de esperar que a estrutura **1**, CH_3 equatorial, seja a mais estável.

9. Das duas conformações abaixo indicadas qual a mais estável, porquê?

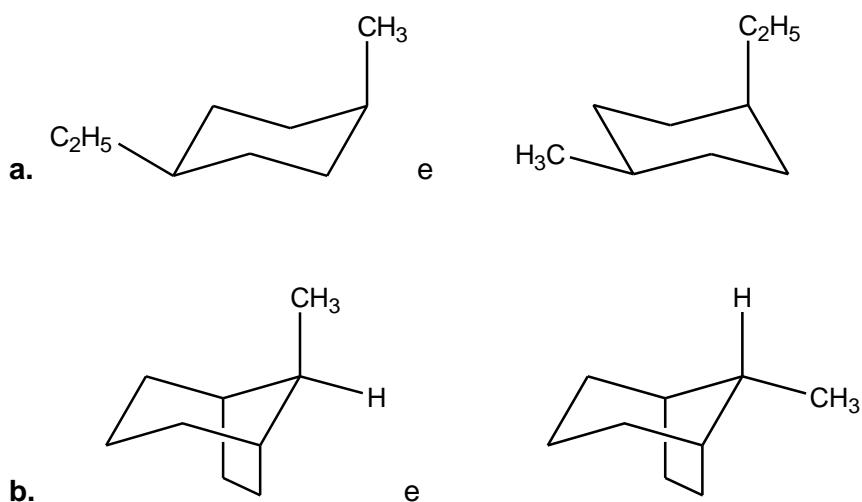


Resolução:

A conformação **B** é mais estável do que **A**. Os grupos metilo em **A** estão mais próximos existindo uma repulsão (forças van der Waals) entre eles.



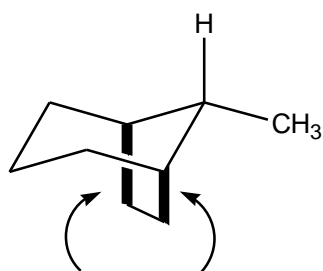
10. Diga se o par de estruturas representa isômeros constitucionais, diferentes conformações do mesmo composto ou estereoisômeros não convertíveis:



Resolução:

Na alínea a) trata-se do *cis*- e do *trans*-1-Etil-4-metilciclo-hexano respectivamente. Os dois compostos são estereoisômeros.

Na alínea b) trata-se dos isômeros *trans*- e *cis*- respectivamente. Os dois compostos são, portanto, estereoisômeros.

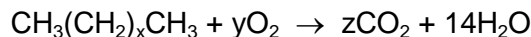


Neste caso, o grupo metila está *cis* com estas ligações.

PROBLEMAS PROPOSTOS

P.1

Considere a combustão do seguinte alcano:



Quais os valores numéricos de x, y e z? O calor (ΔH) envolvido nesta reacção é maior ou menor do que o envolvido na reacção do tetradecano?

P.2

Quais dos seguintes isómeros tem as menores forças intermoleculares atractivas de van der Waals no estado líquido?

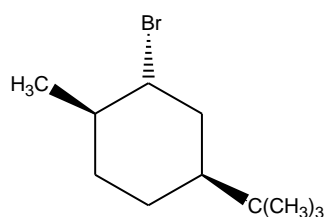
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- As forças atractivas de van der Waals de todos os isómeros são iguais

P.3

Escreva a equação química, estequiometricamente correcta, da combustão do ciclo-hexano.

P.4

Desenhe a conformação mais estável do seguinte composto:



Quais os substituintes axiais e quais os equatoriais?

P.5

Qual dos diastereómeros tem menor calor de combustão, o *cis*-1-isopropil-4-metilciclo-hexano ou o *trans*-1-isopropil-4-metilciclo-hexano?

P.6

Compare a estabilidade dos dois compostos seguintes

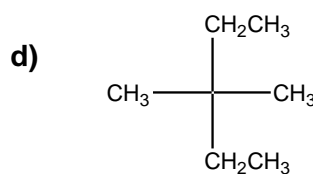
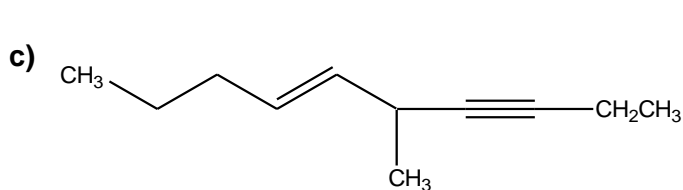
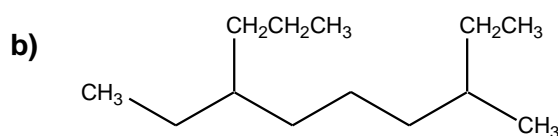
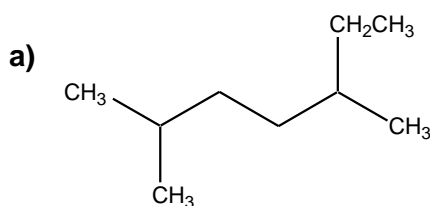
- cis*-1-Bromo-3-metilciclo-hexano

II *trans*-1-Bromo-3-metilciclo-hexano

- a. I é mais estável
- b. II é mais estável
- c. I e II têm igual estabilidade
- d. Não é possível comparar

P.7

Indique o nome sistemático (IUPAC) para cada um dos compostos seguintes:



P.8

Desenhe as fórmulas estruturais dos seguintes alcanos:

- a. 2-metil-3-propilpentano
- b. 5(1,1-dimetilpropil)nonano
- c. 2,3,4 – trimetil-4-butilheptano
- d. 4-*tert*-butil-5-isopropilhexano
- e. 4-(2-etilbutil)decano
- f. 2,4,4-trimetilpentano
- g. 4-*sec*-butil-heptano
- h. isoheptano
- i. neoheptano

Se o nome indicado não estiver de acordo com a nomenclatura IUPAC indique qual a designação da molécula desenhada segundo essa nomenclatura.

P.9

Desenhe o diagrama de energia potencial em função do ângulo de rotação em torno da ligação C-1-C-2 do *n*-butano, representando as várias conformações pelas correspondentes projecções de Newman.

P.10

Desenhe o diagrama de energia potencial em função do ângulo de rotação em torno da ligação C-2-C-3 do 2-metilbutano, representando as várias conformações pelas correspondentes projecções de Newman.

P.11

Preveja qual a composição da mistura reaccional resultante da monobromação radicalar do 2-metilbutano.

Nota: (reactividade relativa dos hidrogénios: $1^\circ = 1$, $2^\circ = 16$, $3^\circ = 1800$).

P.12

Preveja qual a composição da mistura reaccional resultante da monocloração radicalar do 2,2,5,5-tetrametil-hexano.

Nota: (reactividade relativa dos hidrogénios: $1^\circ = 1$, $2^\circ = 10$, $3^\circ = 50$).

P.13

Calcule a composição da mistura reaccional resultante da monocloração do ciclo-hexano sabendo que a reactividade relativa dos hidrogénios é: primários = 1, secundários = 4 e terciários = 75.

P.14

Um alcano foi sujeito a pirólise em condições nas quais ocorreu predominantemente a homólise de ligações C- C. Os produtos da reacção foram etano, propano e butano. Diga justificando, qual o alceno que sofreu a pirólise.