

Alcanos e Cicloalcanos

Gabriel Braun



4C.1 Os alcanos	1
4C.1a A nomenclatura dos alcanos	1
4C.1b As propriedades físico-químicas dos alcanos	3
4C.1c A obtenção dos alcanos	4
4C.2 Os cicloalcanos e a conformação	5
4C.2a A tensão angular	5
4C.2b A conformação	5
4C.2c As conformações do ciclohexano	6
4C.2d A estereoisomeria dos cicloalcanos	6
4C.3 As reações radiculares em alcanos	6
4C.3a Os radicais	6
4C.3b A halogenação de alcanos	7
4C.3c A oxidação	7

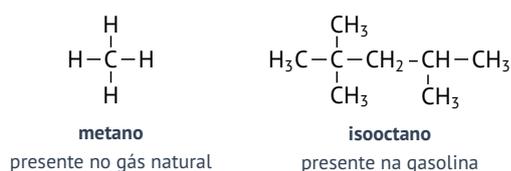
TAB. 4C.1 Nomenclatura dos alcanos

Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Metano	CH ₄	Undecano	C ₁₁ H ₂₄
Etano	C ₂ H ₆	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆
Propano	C ₃ H ₈	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈
Butano	C ₄ H ₁₀	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
Pentano	C ₅ H ₁₂	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
Hexano	C ₆ H ₁₄	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂
Heptano	C ₇ H ₁₆	Triacotano	C ₃₀ H ₆₂
Octano	C ₈ H ₁₈	Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂
Nonano	C ₉ H ₂₀	Pentacontano	C ₅₀ H ₁₀₂
Decano	C ₁₀ H ₂₂	Hectano	C ₁₀₀ H ₂₀₂

4C.1 Os alcanos

Os hidrocarbonetos que não possuem ligações π são chamados de hidrocarbonetos saturados ou **alcanos**. Quando acíclicos, os alcanos apresentam a fórmula geral C_nH_{2n+2} , em que n representa o número de átomos de carbono.

Alcanos são compostos amplamente encontrados na natureza. O metano, por exemplo, é produto da decomposição anaeróbica de vegetais causada por bactérias. As maiores fontes de alcanos são o gás natural e o petróleo, que são largamente utilizados para suprir grande parte da demanda de energia mundial.



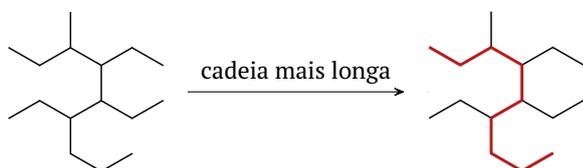
Os átomos de carbono em um alcano possuem hibridização sp^3 e, portanto, geometria tetraédrica.

4C.1a A nomenclatura dos alcanos

Atualmente, os químicos usam uma nomenclatura sistemática desenvolvida e atualizada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, a **IUPAC**. O princípio fundamental do sistema IUPAC é: *cada composto diferente deve ter um nome diferente e inequívoco*.

A seleção da cadeia principal

A primeira etapa para dar o nome de um alcano é identificar a cadeia mais longa, denominada cadeia principal:

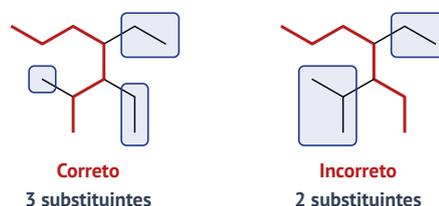


Neste exemplo, a cadeia principal tem 9 átomos de carbono. Ao nomear a cadeia principal de uma substância, usamos os nomes da Tab. 4C.1. Esses nomes serão usados com muita frequência. Cadeias principais com mais de 10 átomos de carbono serão menos comuns, por isso é essencial memorizar pelo menos as 10 primeiras cadeias principais apresentadas na Tab. 4C.1.

termo *ciclo* é utilizado para indicar a presença de um anel na estrutura de um alcano. Por exemplo, essas substâncias são chamadas de **cicloalcanos**:



Os **substituintes** são os grupos ligados à cadeia principal. Se existe uma competição entre duas cadeias de comprimento igual, escolhemos a cadeia com o maior número de substituintes.

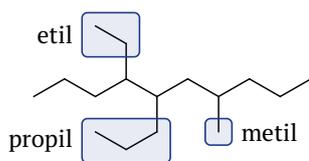


Uma vez que a cadeia principal tenha sido identificada, a próxima etapa é listar todos os substituintes.

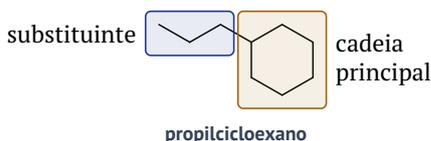
A nomenclatura dos substituintes

Os substituintes são nomeados com o mesmo radical usado para dar o nome da cadeia principal, utilizando o sufixo *-ila*. Por exemplo, um substituinte com dois átomos de carbono é chamado um grupo etila. Esses grupos são chamados genericamente de **grupos alquila**.

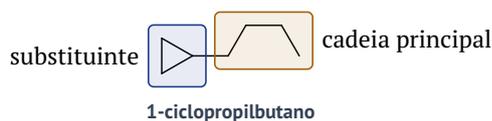
No exemplo mostrado anteriormente, os substituintes teriam os seguintes nomes:



Quando um grupo alquila está ligado a um anel, o anel é geralmente considerado como a cadeia principal:

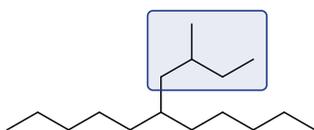


Entretanto, isto só é verdade quando o anel é constituído por mais átomos de carbono que o grupo alquila. No exemplo anterior, o anel é constituído por seis átomos de carbono, enquanto o grupo alquila tem apenas três átomos de carbono. Em contraste, considere o exemplo seguinte, no qual o grupo alquila tem mais átomos de carbono do que o anel. Neste caso, o anel é denominado como um substituinte e é chamado de grupo ciclopropila:

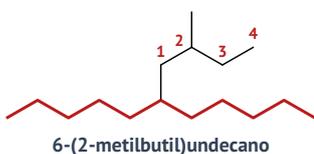


A nomenclatura dos substituintes complexos

Nomear substituintes alquila ramificados é mais complexo do que nomear substituintes de cadeia linear. Por exemplo, considere o seguinte substituinte:



Esse substituinte possui cinco átomos de carbono, mas não pode ser chamado de grupo pentila porque ele não é um grupo alquila de cadeia linear. Em situações como esta, começamos colocando números no substituinte a partir da cadeia principal:

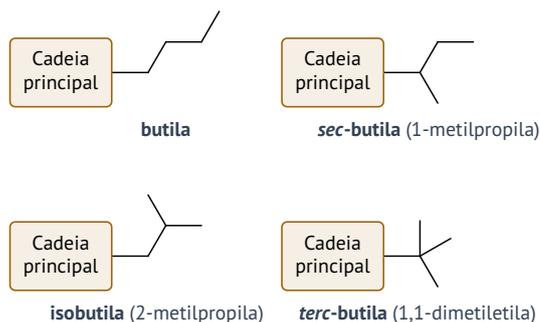


Colocamos os números da cadeia linear mais longa presente no substituinte, e, neste caso, há quatro átomos de carbono. Este grupo é, portanto, considerado um grupo butila que tem um grupo metila ligado a ele na posição 2. Desse modo, este grupo é denominado grupo (2-metilbutila). Em essência, tratamos o substituinte complexo como uma cadeia com os seus próprios substituintes. Ao nomear um substituinte complexo, colocamos o nome do substituinte entre parênteses.

Um grupo alquila tendo três átomos de carbono só pode ser ramificado de uma única maneira e é chamado de grupo isopropila:



Os grupos alquila possuindo quatro átomos de carbono podem ser ramificados de três maneiras diferentes:



Os grupos alquila que têm cinco átomos de carbono podem ser ramificados de muitas maneiras. Aqui estão duas maneiras comuns:



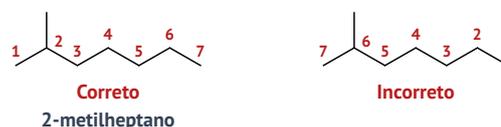
A construção do nome sistemático de um alcano

De modo a construir o nome sistemático de um alcano, numeramos os átomos de carbono da cadeia principal, e esses números são usados para identificar a localização de cada um dos substituintes. Como exemplo, considere as duas substâncias vistas a seguir:



Em cada caso, a localização do grupo metila está claramente identificada com um número, denominado **localizador**. De modo a atribuir um localizador correto, temos que numerar a cadeia principal adequadamente, o qual pode ser feito seguindo apenas algumas poucas regras:

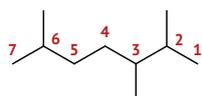
- Se um substituinte estiver presente, a ele deve ser atribuído o menor número possível. No exemplo, colocam-se os números de modo a que o grupo metila possui localizador 2, em vez de 6:



- Quando vários substituintes estão presentes, os números são atribuídos de modo a que o primeiro substituinte receba o menor número. No caso visto a seguir, numeramos a cadeia principal de modo que os substituintes são 2, 5, 5 em vez de 3, 3, 6, porque queremos que o primeiro localizador seja o menor número possível

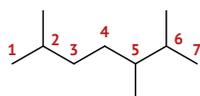


- Se houver um empate, então o segundo localizador deve ser tão baixo quanto possível



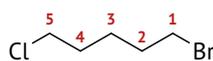
Correto

2,3,6-trimetilheptano



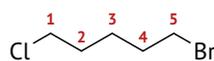
Incorreto

- Se a regra anterior não desfizer o empate, como no caso visto a seguir, então, o menor número deve ser atribuído alfabeticamente:



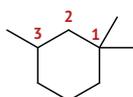
Correto

1-bromo-5-cloropentano



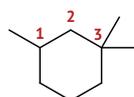
Incorreto

- Ao lidar com cicloalcanos, todas as mesmas regras se aplicam, por exemplo:



Correto

1,1,3-trimetilciclohexano



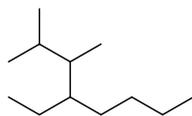
Incorreto

- Quando um substituinte aparece mais do que uma vez em uma substância, um prefixo é usado para identificar o número de vezes que o substituinte aparece na substância (*di*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*). Observamos que um hífen é usado para separar os números das letras, enquanto vírgulas são usadas para separar dois números entre si.

- Uma vez que todos os substituintes foram identificados e atribuídos aos localizadores adequados, eles são colocados em ordem alfabética. Prefixos (*di*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*) não são incluídos como parte do esquema de alfabetização. Em outras palavras, *dimetil* é classificado como se fosse iniciado com a letra *m* em vez de *d*. Da mesma forma, *sec* e *terc* também são ignorados para fins de alfabetização, no entanto, *iso* não é ignorado. Em outras palavras, *sec*-butila é classificado alfabeticamente como um *b*, enquanto isobutila é classificado alfabeticamente como um *i*.

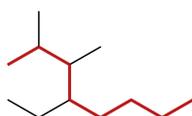
EX. 4C.1 Nomeação sistemática de um alcano

Nomeie a substância:

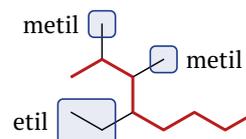


Etapa 1. Identifique a cadeia principal.

Escolhemos a cadeia mais longa. Para duas cadeias de mesmo comprimento, a cadeia principal deve ser a cadeia com o maior número de substituintes.

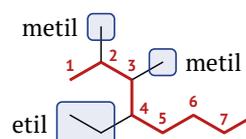


Etapa 2. Identifique e nomeie os substituintes.



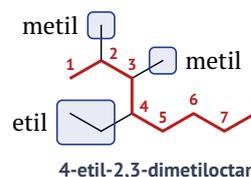
Etapa 3. Numere a cadeia principal e atribua um localizador para cada substituinte.

Atribua ao primeiro substituinte o menor número possível. Se houver um empate, escolha a cadeia em que o segundo substituinte tem o número mais baixo.



Etapa 4. Distribua os substituintes em ordem alfabética.

Coloque localizadores na frente de cada um dos substituintes. Para substituintes idênticos, usamos *di*, *tri*, ou *tetra*, que são ignorados quando colocados em ordem alfabética.



Hidrocarbonetos que não tem ligações π são chamados de alcanos. O sistema de regras para a atribuição de nomes para as substâncias é chamado de nomenclatura.

4C.1b As propriedades físico-químicas dos alcanos

Os alcanos não ramificados diferem por unidades CH_2 . O butano, por exemplo, é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ e o pentano é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$. Compostos que apresentam essa regularidade, com diferença de uma unidade constante entre seus membros, constituem uma **série homóloga**.

Em temperatura ambiente, 25°C , e na pressão de 1 atm, os primeiros quatro membros da série homóloga dos alcanos não ramificados são gases, os alcanos não ramificados C_5 – C_{17} (do pentano ao heptadecano) são líquidos e os alcanos não ramificados com 18 ou mais átomos de carbono são sólidos.

A densidade dos alcanos

A densidade dos alcanos aumenta com o número de átomos de carbono, alcançando o valor máximo de 965 kg m^{-3} , no caso do plástico polietileno. Entre os compostos orgânicos, os alcanos e cicloalcanos se destacam por serem os menos densos. Essa característica explica a flutuabilidade do petróleo, uma mistura de hidrocarbonetos rica em alcanos, na água.

A temperatura de ebulição e fusão de alcanos

Os alcanos são compostos pouco polares, e as forças de atração que atuam entre suas moléculas são do tipo dipolo induzido-dipolo induzido. A magnitude dessa força é proporcional à área de contato entre as moléculas; consequentemente, em alcanos lineares, observa-se o aumento na temperatura de ebulição com o aumento do número de carbonos (Fig. 4C.1).

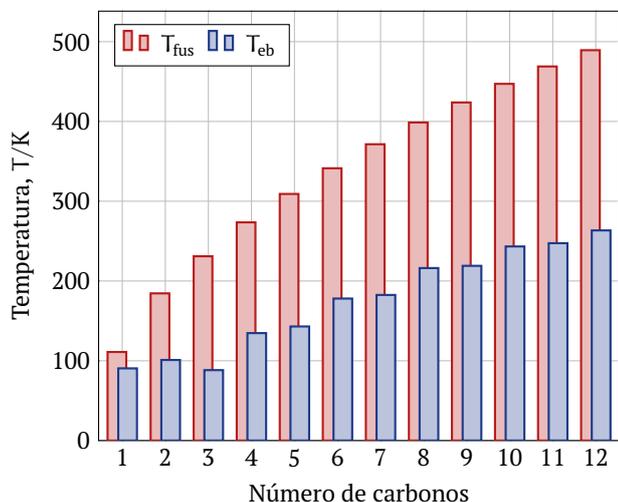


FIG. 4C.1 Temperaturas de fusão e de ebulição de alcanos lineares.

Em alcanos de mesmo número de átomos de carbono, a temperatura de ebulição diminui com o aumento do número de ramificações. A ramificação da cadeia faz com que uma molécula fique mais compacta, reduzindo a sua área superficial e a intensidade das forças de dispersão entre ela e as moléculas adjacentes. Isso tem o efeito de diminuir o ponto de ebulição dessas moléculas.



A variação temperatura de fusão não é tão regular como a observada na temperatura de ebulição, por exemplo, a temperatura de fusão do etano é maior que a do propano. Estudos de difração de raios x, que fornecem informações sobre a estrutura molecular, revelaram a razão para essa aparente anomalia. As cadeias dos alcanos com um número par de átomos de carbono empacotam mais densamente no estado cristalino. Como resultado, as forças de atração entre as cadeias individuais são maiores e os pontos de fusão mais elevados. Cicloalcanos também apresentam pontos de fusão muito superiores aos dos alcanos correspondentes de cadeia aberta.

A solubilidade dos alcanos

A solubilidade de alcanos em diversos solventes está diretamente relacionada à sua baixa polaridade. Desse modo, os alcanos são totalmente insolúveis em água e solúveis em solventes pouco polares, como éter dietílico, clorofórmio, benzeno e outros hidrocarbonetos.

Alcanos e cicloalcanos são insolúveis em água e solúveis em solventes pouco polares. A temperatura de ebulição desses compostos aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

4C.1c A obtenção dos alcanos

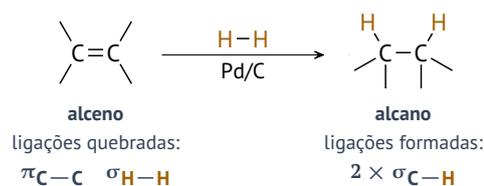
A principal fonte de alcanos é o petróleo. O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, muitos dos quais são alcanos e hidrocarbonetos aromáticos. Ele também contém pequenas quantidades de compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre.

Algumas das moléculas no petróleo são claramente de origem biológica. A maioria dos cientistas acredita que o petróleo se originou a partir do acúmulo de microrganismos mortos que se localizaram no fundo do mar e que foram soterrados em rochas sedimentares. Esses restos microbianos foram eventualmente transformados em petróleo pelo calor irradiado a partir do centro da Terra.

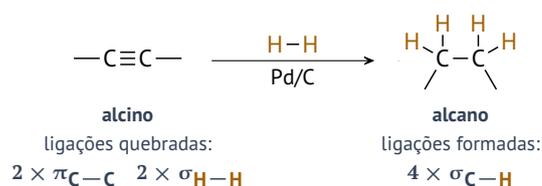
Nas refinarias de petróleo, os componentes do óleo bruto são separados em frações, pelo processo de **destilação fracionada**. Os componentes de mais baixa temperatura de ebulição são coletados no topo da coluna de destilação, e os componentes de maior temperatura de ebulição são separados e coletados em vários mais baixos na coluna.

A hidrogenação de alquenos e alquinos

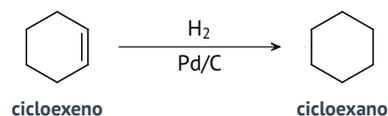
Alcanos podem ser produzidos pela reação de alquenos ou de alquinos com hidrogênio na presença de catalisadores metálicos tais como níquel, paládio e platina:



É necessário um equivalente molar de hidrogênio para reduzir um alceno a um alceno. São necessários dois equivalentes molares para reduzir um alceno:



A reação geral é aquela na qual os átomos da molécula de hidrogênio são adicionados a cada átomo da ligação dupla ou tripla carbono-carbono do alceno ou alcino. Isto converte o alceno ou alcino em um alceno. Por exemplo:

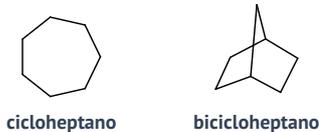


A reação é normalmente realizada pela dissolução do alceno ou alcino em um solvente, como o etanol. Adiciona-se o catalisador metálico e, então, a mistura é exposta ao gás hidrogênio sob pressão em um aparelho especial. Essa reação será discutida em detalhes no Tópico 4D.

Os alcanos são obtidos naturalmente do petróleo e do gás natural. A reação de hidrogenação catalítica converte alquenos e alquinos em alcanos.

4C.2 Os cicloalcanos e a conformação

Os cicloalcanos podem ser monocíclicos, contendo apenas um anel, ou bicíclicos que contém mais de um anel.



As propriedades físicas e químicas dos cicloalcanos são muito semelhantes às dos alcanos.

4C.2a A tensão angular

Dos alcanos cíclicos, o ciclopropano e o ciclobutano são os mais instáveis. Essa instabilidade é devido à tensão no anel, pois, como todos os carbonos possuem hibridização sp^3 , os ângulos de ligação C—C deveriam ser de $109,5^\circ$. Pela geometria do ciclopropano tal ângulo é de 60° . Esse desvio do ângulo tetraédrico acarreta um decréscimo da superposição dos orbitais atômico, resultando em uma *tensão* no anel.

- A **tensão angular** é o resultado do desvio de ângulos de ligação ideais provocado por limitações estruturais, tais como o tamanho do anel.

O ciclobutano não é totalmente plano. Os ângulos de suas ligações C—C são de 88° . Essa redução do ângulo resulta num aumento de estabilidade em relação à estrutura plana, pois permite uma redução na tensão torsional.

Em todos os outros cicloalcanos, os átomos se dispõem no espaço afastando-se da forma plana e adotando conformações diversas, de modo que os ângulos das ligações entre os átomos de carbono se aproximem o máximo possível do ângulo tetraédrico, $109,5^\circ$. A tensão angular pode ser avaliada através da medição do calor liberado na combustão do cicloalcano, por grupo CH_2 (Fig. 4C.2). Quanto maior a tensão angular, mais energia é liberada na combustão.

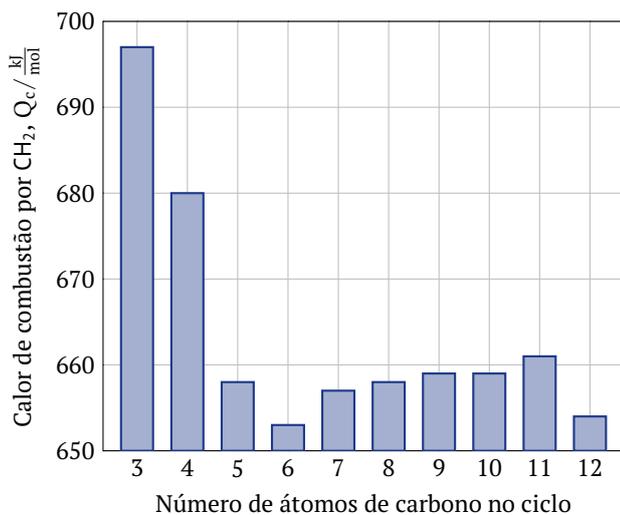


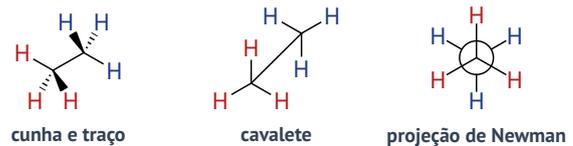
FIG. 4C.2 Calor de combustão por grupo CH_2 para cicloalcanos.

Existe uma tensão angular nos cicloalcanos quando ângulos de ligação são menores do que o ângulo preferencial de $109,5^\circ$

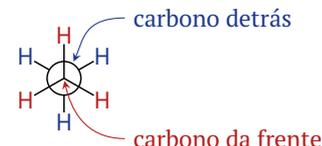
4C.2b A conformação

A simetria cilíndrica do orbital σ que une dois átomos de carbono em uma ligação simples permite que haja rotação em torno do eixo da ligação C—C. A rotação em torno de ligações simples C—C permite que uma substância adote uma variedade de possíveis formas tridimensionais, chamadas de **conformações**. Algumas conformações têm mais energia, enquanto outras têm menos energia. A fim de representar e comparar conformações, vamos precisar usar um novo tipo de representação — uma especialmente concebida para mostrar a conformação de uma molécula. Esse tipo de representação é chamado de **projeção Newman**.

Para entender o que uma projeção de Newman representa, considere as representações da estrutura do etano:



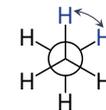
Em uma projeção de Newman, um átomo de carbono está diretamente em frente do outro átomo de carbono, e cada átomo de carbono tem três átomos de hidrogênio ligados a ele:



O ponto no centro do diagrama representa o átomo de carbono da frente, enquanto o círculo representa o carbono de trás.

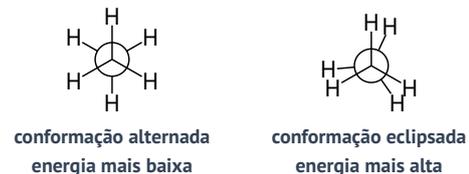
As conformações do etano

Considere os dois átomos de hidrogênio destacados na projeção de Newman do etano:



ângulo de torção: 60°

Esses dois átomos de hidrogênio parecem estar separados por um ângulo de 60° . Esse ângulo é chamado de **ângulo de torção**. Esse ângulo muda conforme a ligação C—C gira. Por exemplo, se o carbono da frente gira no sentido horário, enquanto o carbono de trás é mantido estacionário. O valor para o ângulo de torção entre dois grupos pode ser qualquer valor entre 60° e 180° . Duas conformações atenção especial:



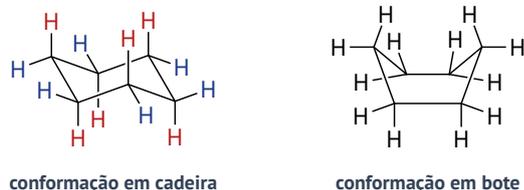
A diferença de energia entre as conformações alternada e eclipsada do etano é chamada de **tensão torcional**. A tensão torcional para o propano é maior do que a do etano.

Em uma projeção de Newman, o ângulo de torção, descreve as posições relativas de um grupo no carbono de trás e um grupo no carbono da frente. Conformações alternadas têm menores energias, enquanto conformações eclipsadas têm energias mais elevadas.

4C.2c As conformações do ciclohexano

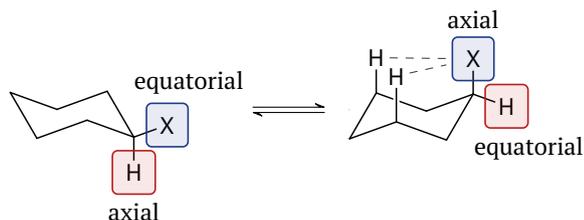
Nos alcanos cíclicos, exceto os com anel de três membros e estruturas policíclicas rígidas, pode haver rotação parcial em torno das ligações simples, resultando também em diferentes conformações.

O ciclohexano e seus derivados, por exemplo, podem adotar duas conformações preferenciais distintas: a **conformação em cadeira** e a **conformação em bote**. Em ambos os casos, os ângulos de ligação são de $109,5^\circ$.



Na conformação em cadeira não existem ligações eclipsadas, ao passo que na conformação em bote várias ligações C—H e C—C são eclipsadas. Disso resultou que a conformação em cadeira é mais estável que a conformação em bote.

Na conformação em cadeira existem dois tipos de átomos de hidrogênio. Os seis átomos de hidrogênio que se encontram na posição vertical (em vermelho) são denominados **axiais**, e os que se encontram na horizontal (em azul), **equatoriais**. Quando o ciclohexano apresenta um grupo substituinte, podem existir duas conformações em cadeira. Na conversão entre essas conformações, os grupos que ocupavam posições axiais passam a ocupar posições equatoriais e vice-versa:

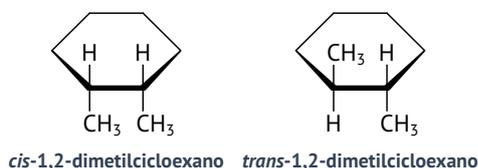


Nesses casos as duas conformações possuem energias diferentes, sendo o mais estável aquele com o grupo na posição equatorial. A origem da menor estabilidade da conformação com o grupo na posição axial se deve à repulsão entre o grupo e os átomos de hidrogênio nos carbonos 3 e 5. Esse fenômeno é conhecido como **impedimento espacial 1,3-diaxial**. A interação 1,3-diaxial é mais pronunciada quanto maior for o grupo.

O ciclo-hexano é encontrado em uma conformação em cadeira a maior parte do tempo. Quando um anel tem um substituinte, o substituinte poderá ocupar uma posição axial ou uma posição equatorial.

4C.2d A estereoisomeria dos cicloalcanos

Cicloalcanos substituídos podem apresentar isômeros. As representações são **projeções de Haworth** e são usadas para identificar claramente quais os grupos que estão acima do anel, e quais os grupos se encontram abaixo do anel:



No primeiro isômero, os dois grupos metila encontram-se em um mesmo lado de um plano que passa pelos átomos de carbono do anel. Nesse caso, deve ser usado o prefixo *cis* antes do nome do composto, e seu nome completo será, portanto, *cis*-1,2-dimetilciclohexano. No segundo composto, os dois grupos metila encontram-se de lados opostos do plano que passa pelos carbonos, usando-se, nesse caso, o prefixo *trans* para designar tal isômero. Seu nome completo é, portanto, *trans*-1,2-dimetilciclohexano.

- Os compostos *cis* e *trans* se diferenciam apenas no arranjo espacial de seus átomos. Eles são chamados de **estereoisômeros**.

O *cis*-1,2-dimetilciclohexano e o *trans*-1,2-dimetilciclohexano são estereoisômeros. Eles são substâncias diferentes com propriedades físicas diferentes, e que não podem ser interconvertidos por meio de uma mudança conformacional. O *trans*-1,2-dimetilciclohexano é mais estável, uma vez que pode adotar uma conformação em cadeira em que ambos os grupos metila estão em posições equatoriais. O estudo dos estereoisômeros será aprofundado no Tópico 4G.

Os termos cis e trans indicam a relação espacial relativa de substituintes similares em cicloalcanos.

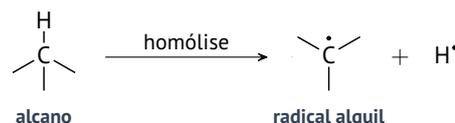
4C.3 As reações radiculares em alcanos

Em razão de sua baixa reatividade, os alcanos são conhecidos como **parafinas** (do latim *parum affinis*, pouca afinidade). Essa baixa reatividade pode, inicialmente, ser explicada pelo fato de

4C.3a Os radicais

As reações orgânicas envolvem cisão e formação de ligações químicas. Nessas transformações, diversos intermediários reativos são formados. A **cisão homolítica** de uma ligação covalente é um processo que resulta na formação de duas espécies possuindo elétrons desemparelhados, denominados **radicais**.

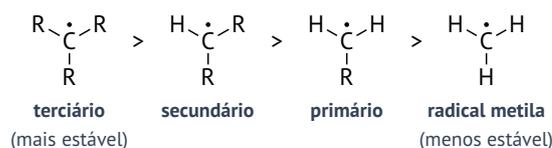
Por exemplo, a cisão homolítica da ligação C—H, em um alcano resulta em um radical alquil e um H[•]



Os radicais podem reagir entre si, formando novas ligações. As reações envolvendo radicais podem ocorrer tanto em fase gasosa quanto em solução, especialmente em solventes pouco polares.

A estabilidade dos radicais

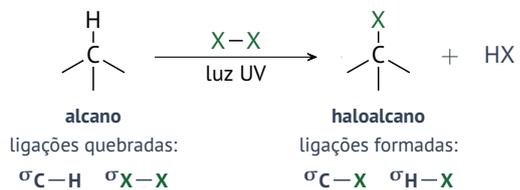
Os radicais são classificados como primário, secundário e terciário, quando o elétron desemparelhado se encontra em carbono primário, secundário e terciário, respectivamente. Quanto maior o número de substituintes, maior é a estabilidade do radical alquila:



A ordem de estabilidade dos radicais alquila é explicada considerando-se o efeito indutivo doador de elétrons dos grupos alquila ligados ao carbono que contém o elétron desemparelhado. Dessa forma, a deficiência de elétrons desse carbono é minimizada, tornando-o mais estável.

4C.3b A halogenação de alcanos

Como as eletronegatividades do carbono (2,5) e do hidrogênio (2,1), são muito próximas, as ligações C–H são pouco polarizadas, o que facilita sua cisão homolítica. Assim, as reações dos alcanos normalmente ocorrem por meio de mecanismos envolvendo intermediários radiculares formados em altas temperaturas, ou na presença de radiação ultravioleta.



4C.3c A oxidação