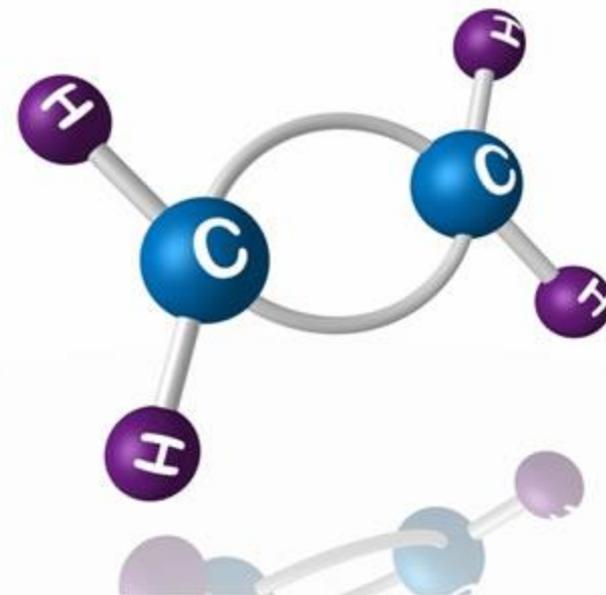


CURSO: FARMÁCIA

QUÍMICA ORGÂNICA I



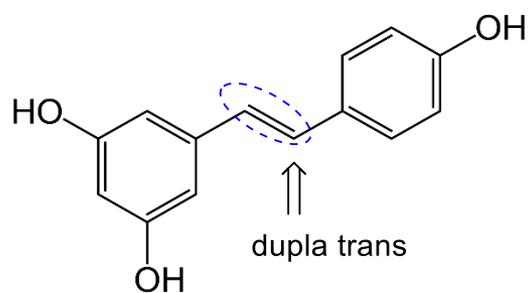
Estudo dos alcenos



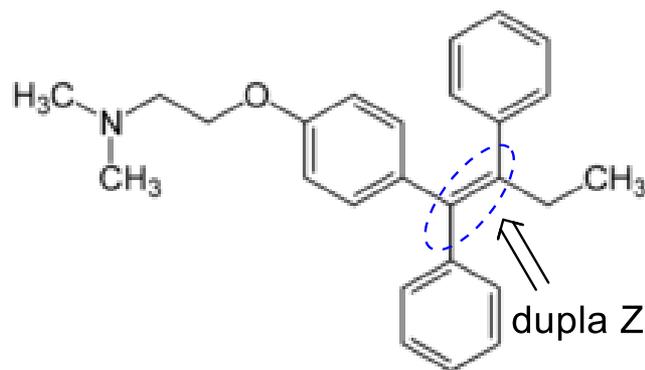
Prof. Juliano B. Azeredo

Alcenos em estruturas multi-funcionalizadas

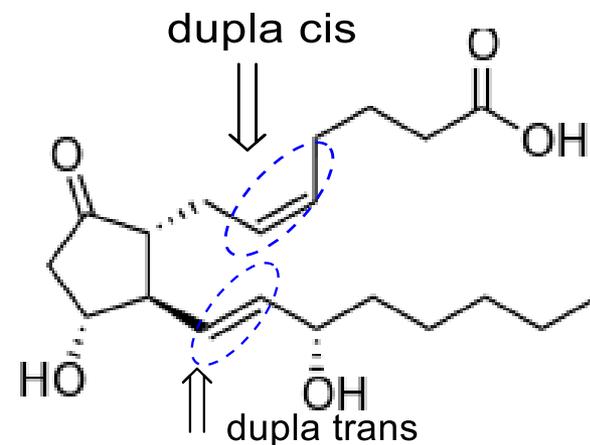
A função alceno é encontrada em algumas moléculas biologicamente ativas e a configuração das ligações duplas desempenham importante papel nessas atividades



Resveratrol

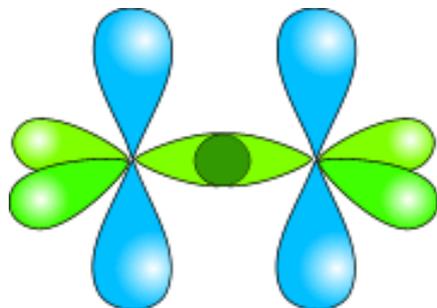


Tamoxifeno

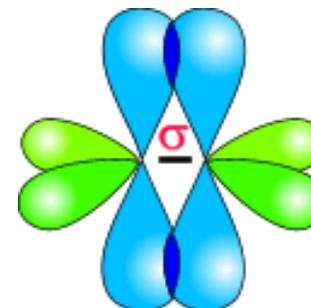


Prostaglandina E2

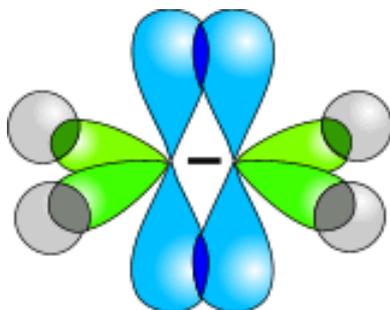
Sobreposição dos Orbitais no Eteno



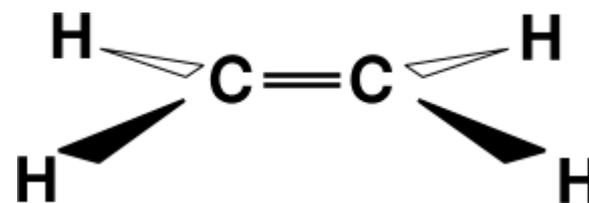
Dois orbitais sp² se sobrepõem para formar uma ligação sigma entre os dois átomos de carbono



Dois orbitais 2p se sobrepõem para formar uma ligação pi entre os dois átomos de carbono



Orbitais s no hidrogênio se sobrepõem com os orbitais sp² no carbono para formar as ligações C-H



A forma resultante é planar (os 6 átomos estão no mesmo plano) com ângulos de ligação de 120°

Isomerismo de alcenos

Dois tipos de isomerismo são encontrados nos alcenos:

❖ ESTRUTURAL

(posição da ligação dupla/ramificações)

❖ GEOMÉTRICO

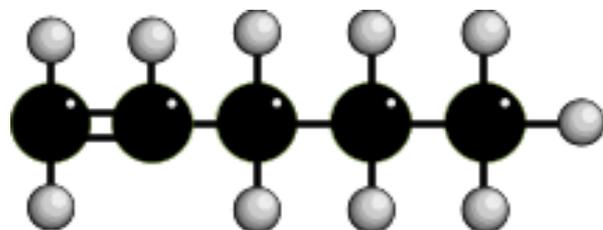
(arranjo espacial → *cis/trans, Z/E*)

Isomerismo estrutural dos alcenos

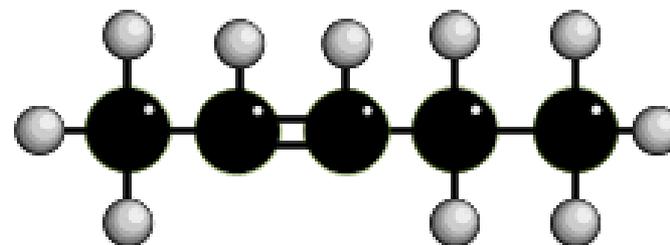


Diferentes estruturas são possíveis porque...

Há diferentes posições para a ligação dupla

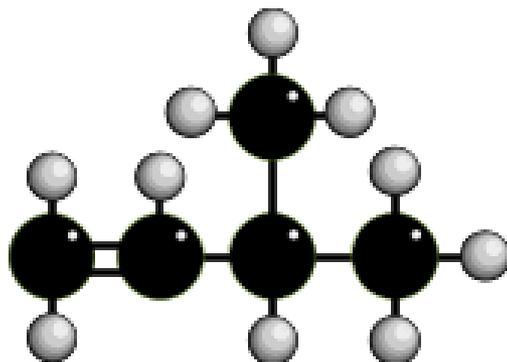


1-penteno

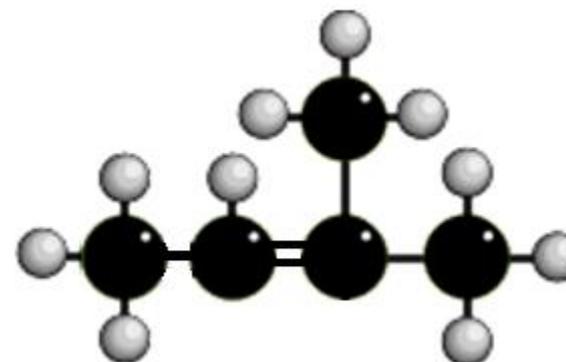


2-penteno

Ramificando...



3-metil-1-buteno

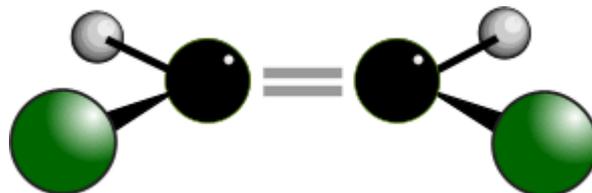


3-metil-2-buteno

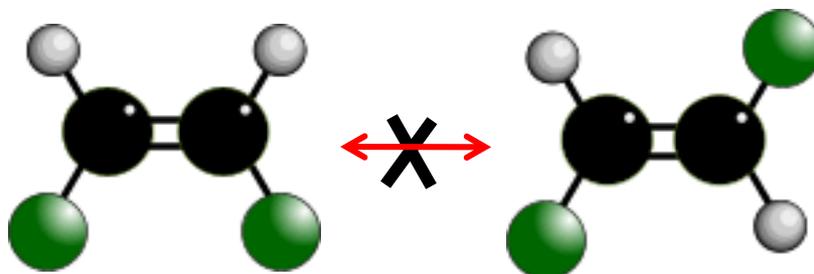
Isomerismo geométrico nos alcenos

RESTRIÇÃO DE ROTAÇÃO DAS LIGAÇÕES C=C

Ligações C=C tem **rotação restrita**, assim os grupos de cada lado da ligação dupla estão “congelados” numa posição.



Isto produz **duas possibilidades**. As duas estruturas não podem se interconverter facilmente, logo os átomos nas duas moléculas ocupam **diferentes posições no espaço**.



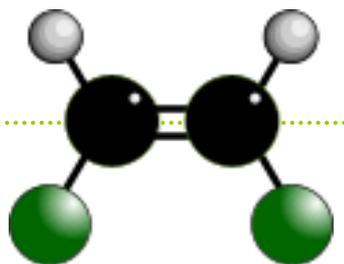
Molécula X

Molécula Y

Isomerismo CIS-TRANS nos alcenos

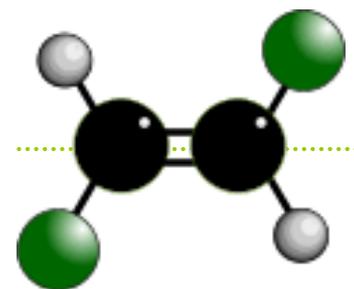
Isomeria CIS-TRANS

- Isômeros** - tem diferentes propriedades físicas - ponto de ebulição, densidade,...
- tem propriedades químicas semelhantes (na maioria dos casos).



CIS

Grupos/átomos estão do **mesmo lado** da dupla ligação



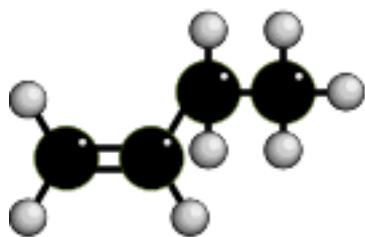
TRANS

Grupos/átomos estão do **lado oposto** da dupla ligação

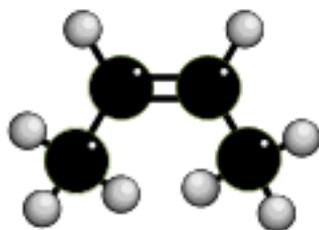
Isomeria CIS-TRANS

EX: buteno

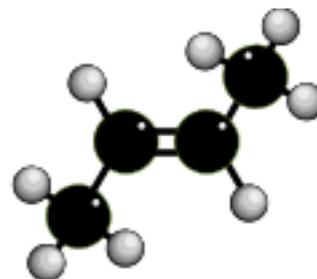
Há 3 isômeros estruturais de C_4H_8 que são alcenos. Destes somente um exibe isomeria geométrica (cis-trans).



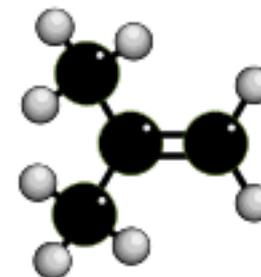
1-BUTENO



cis-2-BUTENO



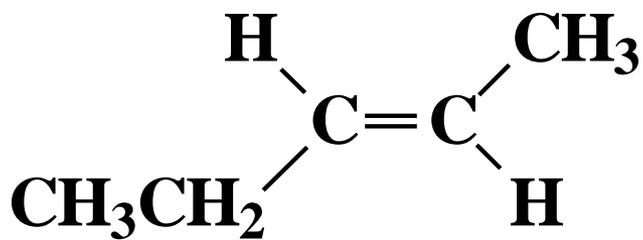
trans-2- BUTENO



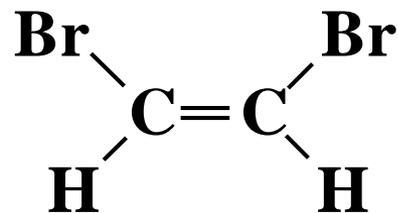
2-METILPROPENO

Para que haja isomeria geométrica em um alceno, é preciso que, em cada carbono sp^2 , haja dois substituintes diferentes entre si.

Dê o nome IUPAC:



trans-2-penteno

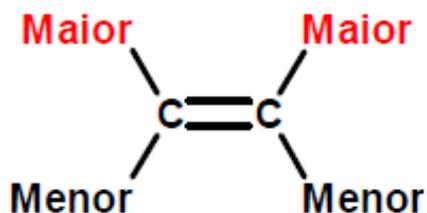


cis-1,2-dibromoeteno

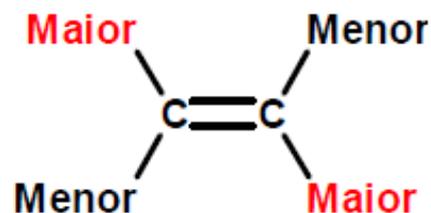
Nomenclatura E/Z

A classificação *cis/trans* funciona bem para alcenos dissustituídos. Para alcenos di-, tri-, tetrassustituídos a classificação *E/Z* é mais geral.

- Para atribuir prioridades para cada grupo ligado nos C da dupla, criou-se um grupo de **REGRAS DE SEQUÊNCIA** (Cahn-Ingold-Prelog).
- Se os grupos de maior prioridade estão do mesmo lado = **Z** (*zusammen* - juntos)
- Se os grupos de maior prioridade estão em lados opostos = **E** (*entgegen* - opostos)



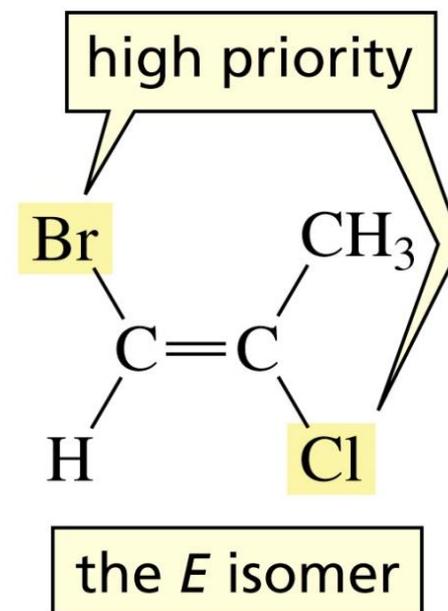
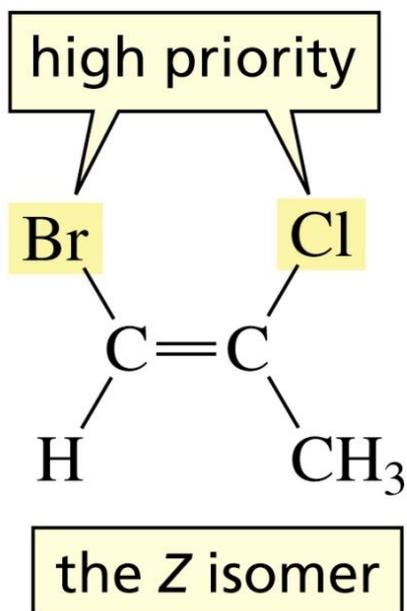
ligação dupla *Z*



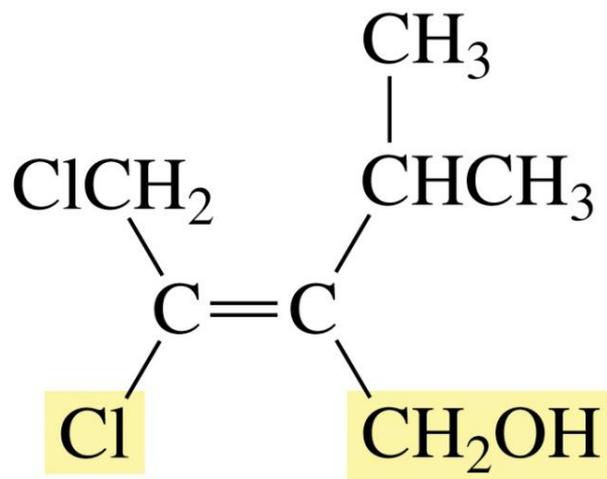
ligação dupla *E*

Nomeando pelo Sistema *E,Z*

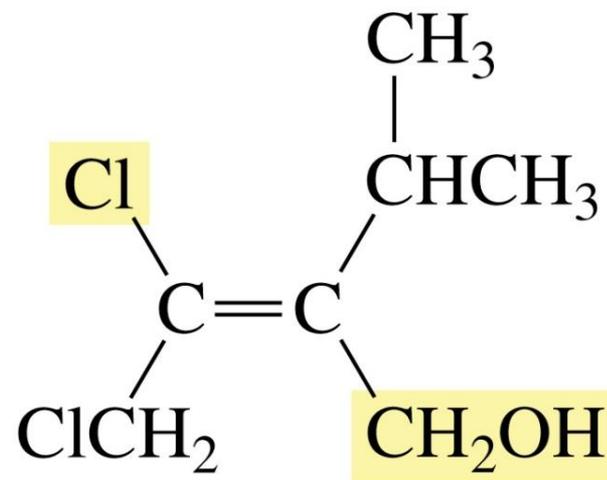
Regra 1: Considere o número atômico do átomo ligado diretamente ao carbono sp^2 . **Maior número atômico, maior a prioridade.**



Regra 2: Se houver ramificações, considere os átomos ligados e veja qual possui maior número atômico.



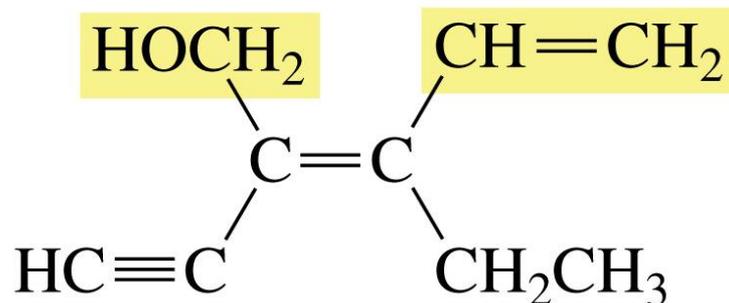
the *Z* isomer



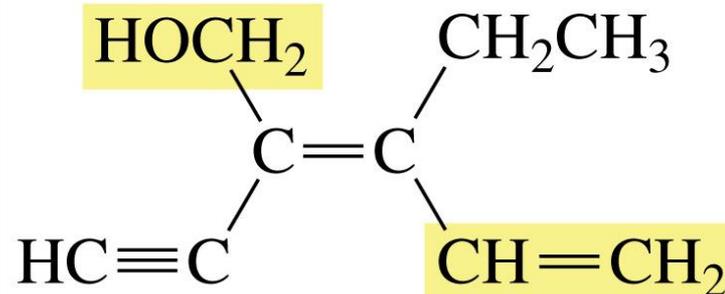
the *E* isomer

...não podemos somar os números atômicos; devemos apenas usar o átomo que possuir maior número atômico...

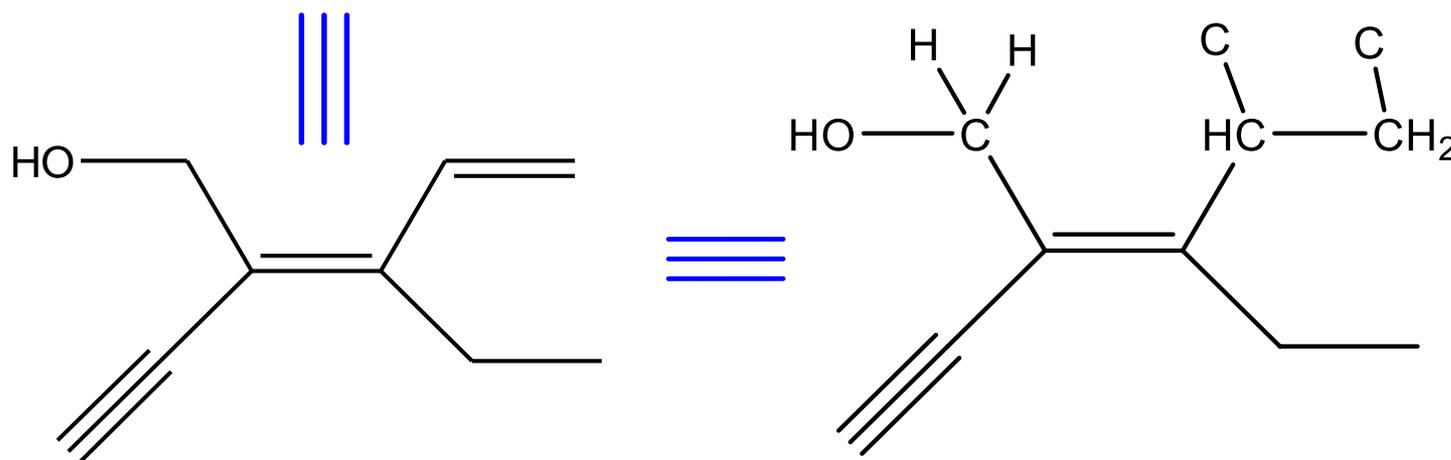
Regra 3: -Se um átomo está ligado duplamente com outro átomo, o sistema de prioridades trata como se estivesse usando ligações simples a dois daqueles átomos. -Se um átomo está ligado triplamente com outro átomo, o sistema de prioridades trata como se estivesse usando ligações simples a três daqueles átomos



the Z isomer



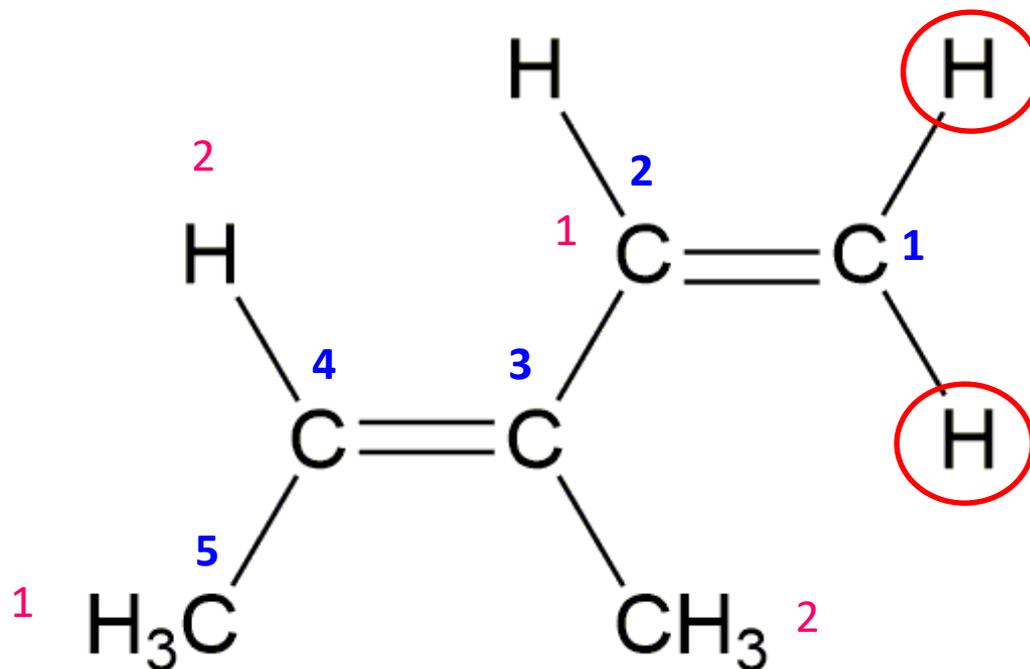
the E isomer



Nomeclatura E/Z

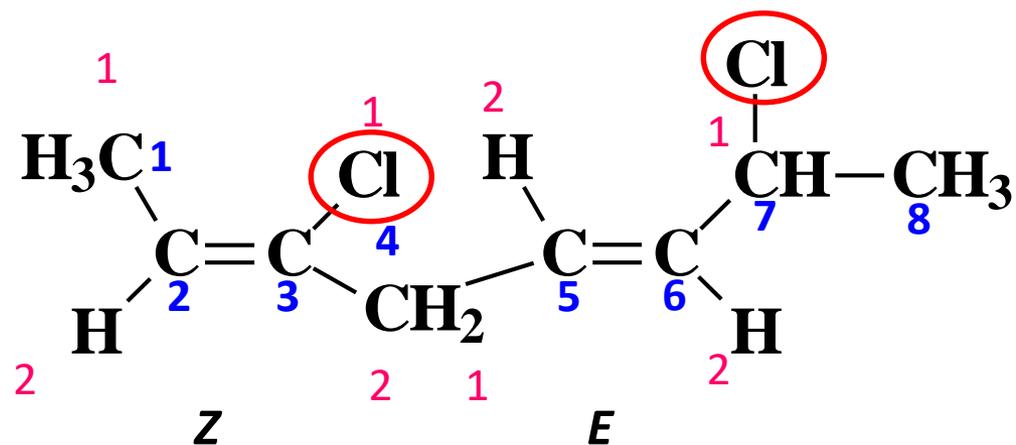
Regras de sequência:

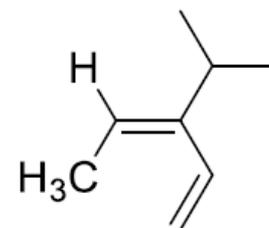
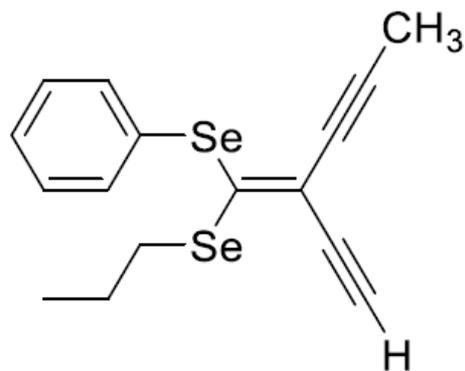
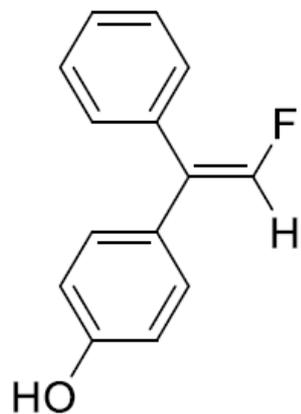
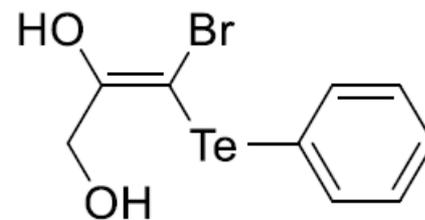
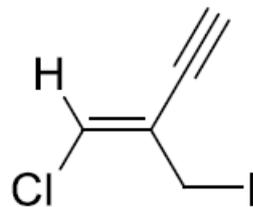
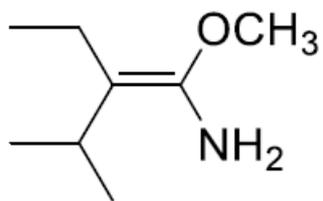
35	17	16	15	8	7	6	(2)	(1)								
Br	>	Cl	>	S	>	P	>	O	>	N	>	C	>	² H	>	¹ H

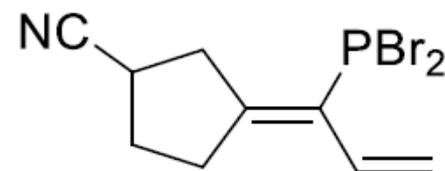
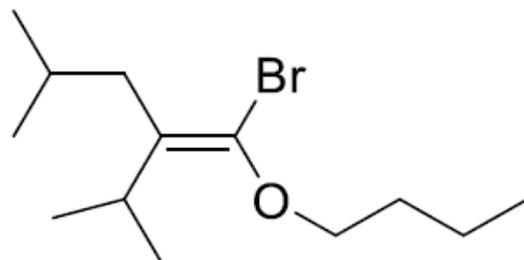
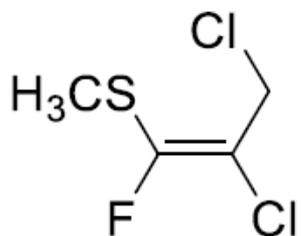


(E)-3-metil-1,3-pentadieno

Exemplos E/Z

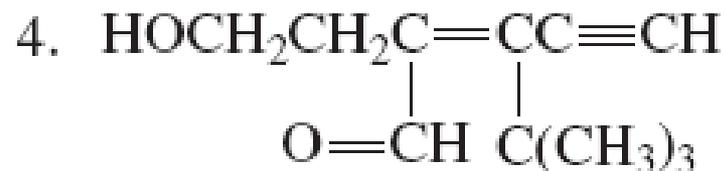
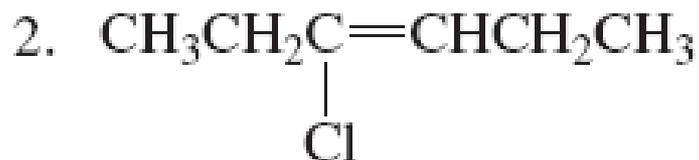
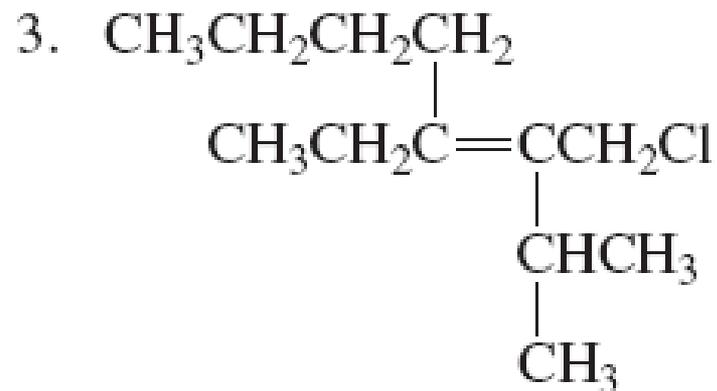
Regras de sequência:**(2Z,5E)-3,7-dicloro-2,5-octadieno**





Exercícios

Represente os isômeros E e Z para cada um dos compostos abaixo:



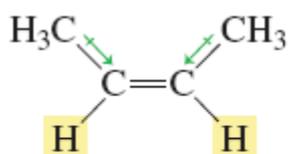
Propriedades físicas dos alcenos

Os alcenos de baixo peso molecular são gases a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

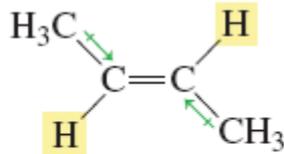
(C₂-C₄: são gases; C₅-C₁₆: são líquidos; ↑ C₁₇: são sólidos)

• Ponto de ebulição/Ponto de fusão:

- ↑ aumentam com o peso molecular → maior o número de átomos na estrutura → maior as forças intermoleculares.
- ↓ diminuem com as ramificações → menos pontos de contato para interações intermoleculares.
- O ponto de ebulição de alcenos pode variar entre os isômeros *cis* e *trans*:



cis-2-butene
bp = 3.7 °C
 $\mu = 0.33 \text{ D}$



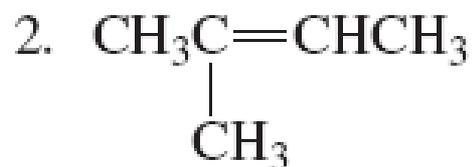
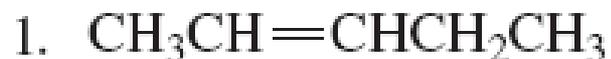
trans-2-butene
bp = 0.9 °C
 $\mu = 0 \text{ D}$

cis-2-buteno: $\mu \neq 0$; **molécula polar**
Interações entre moléculas: dipolo-dipolo → **maior pe**

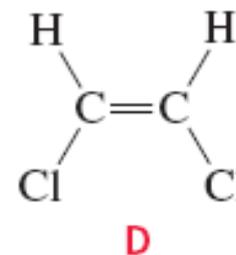
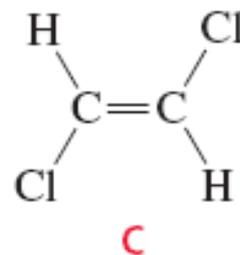
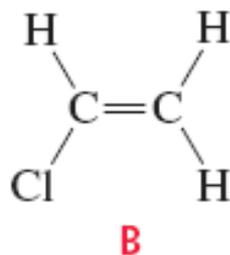
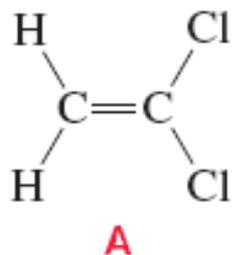
trans-2-buteno: $\mu = 0$; **molécula apolar**
Interações entre moléculas: dipolo ind. - dipolo ind. → **menor pe**

- **Solubilidade**: alcenos são apolares → imiscíveis com a água e miscíveis com a maioria dos solventes orgânicos.

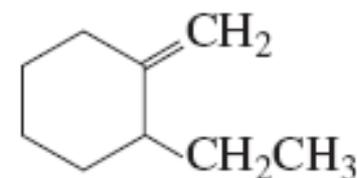
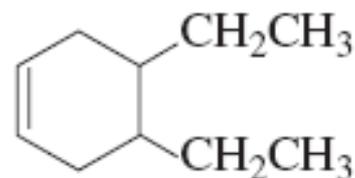
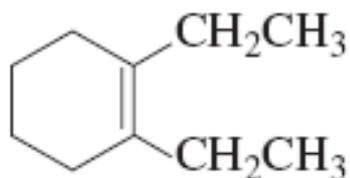
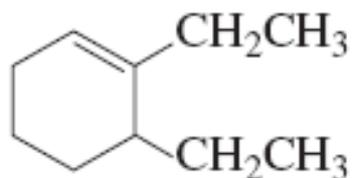
1. Quais alkenos possuem isomeria cis-trans? Para os que possuem, desenhe o isômero cis e o trans:



2. Qual dos seguintes compostos tem o menor ponto de ebulição?



3. Coloque os alcenos a seguir em ordem crescente de estabilidade, justificando.



4. Ordene os seguintes conjuntos de substituintes na ordem de prioridade de Cahn-Ingold-Prelog:

- | | | | |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| (a) $-\text{CH}_3$ | $-\text{OH}$ | $-\text{H}$ | $-\text{Cl}$ |
| (b) $-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ | $-\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (c) $-\text{CO}_2\text{H}$ | $-\text{CH}_2\text{OH}$ | $-\text{C}\equiv\text{N}$ | $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| (d) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $-\text{C}\equiv\text{N}$ | $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ |

5. Classifique as configurações dos seguintes alcenos como E ou Z:

