

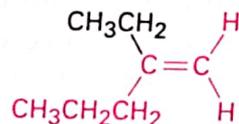
## 6.3

### Nomenclatura dos alcenos

Os alcenos são nomeados segundo regras similares às dos alcanos (veja a Seção 3.4), utilizando-se o sufixo *-eno* em vez de *-ano* para identificar a família. Existem três etapas:

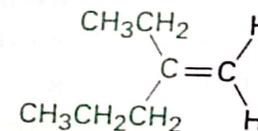
#### ETAPA Nº 1

**Nomeie o hidrocarboneto principal.** Determine a maior cadeia de carbono que contenha a ligação dupla, nomeie o composto de acordo com as regras e utilize o sufixo *-eno*:



Nomeado como um *penteno*

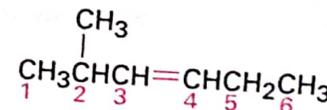
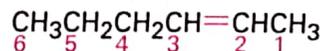
NÃO



como um hexeno, pois a ligação dupla não está na cadeia de seis carbonos

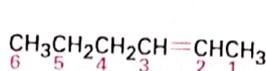
#### ETAPA Nº 2

**Numere os átomos de carbono da cadeia.** Comece pela extremidade mais próxima da dupla ligação ou, caso a dupla ligação seja equidistante de duas extremidades, inicie pelo ponto mais próximo da primeira ramificação. Essa regra assegura que os carbonos da ligação dupla recebam os números mais baixos possíveis.

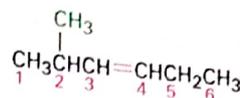


#### ETAPA Nº 3

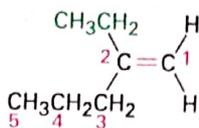
**Escreva o nome completo.** Numere os substituintes de acordo com sua posição na cadeia, listando-os em ordem alfabética. Indique a posição da ligação dupla dando o número do primeiro carbono do alceno e coloque esse número diretamente antes do nome principal. Se houver mais de uma ligação dupla presente, determine a posição de cada uma e use um dos sufixos *-dieno*, *-trieno*, e assim por diante.



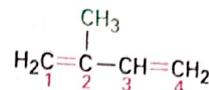
2-Hexeno



2-Metil-3-hexeno

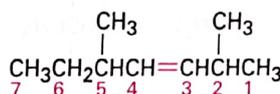


2-Etil-1-penteno



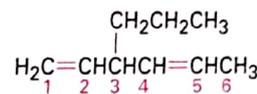
2-Metil-1,3-butadieno

Devemos observar também que a IUPAC modificou suas recomendações de nomenclatura em 1993 para colocar o localizador que indica a posição da ligação dupla imediatamente após o sufixo *-eno* em vez de colocar antes do nome principal: but-2-eno em vez de 2-buteno, por exemplo. Entretanto, essa modificação não foi muito bem aceita pela comunidade química, portanto, ficaremos com os nomes mais antigos mais comumente utilizados. Esteja ciente, no entanto, de que você pode ocasionalmente encontrar o novo sistema.



Sistema antigo de nomenclatura: 2,5-Dimetil-3-hepteno

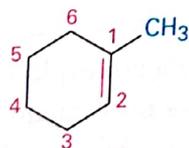
(Novo sistema de nomenclatura: 2,5-Dimetilept-3-eno



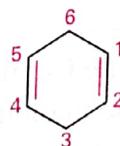
3-Propil-1,4-hexadieno

3-Propilexa-1,4-dieno

No caso dos cicloalcenos, como não existe a extremidade da cadeia por onde começar, a numeração pode ser feita de maneira que a ligação dupla receba os números C1 e C2 e que os primeiros substituintes recebam os números mais baixos possíveis. Observe que não é necessário indicar a posição da ligação dupla, porque ela estará sempre entre o C1 e o C2. Assim como para os alcenos de cadeia aberta, as novas regras de nomenclatura, ainda não muito bem aceitas, colocam o localizador imediatamente antes do sufixo em um dieno.

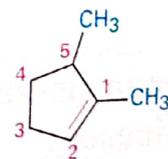


1-Metil-cicloexeno



1,4-Ciclo-hexadieno

(Novo: Cicloexa-1,4-dieno)



1,5-Dimetilciclopenteno

Por razões históricas, existem alguns alcenos cujos nomes estão extremamente enraizados no uso cotidiano, mas não estão em conformidade com as regras. Por exemplo, o alceno derivado do etano deveria ser chamado *eteno*, mas o nome *etileno* tem sido usado por tanto tempo, que é aceito pela IUPAC. A Tabela 6.1 lista vários outros nomes comuns usados com frequência e são reconhecidos pela IUPAC. Observe também que o substituinte =CH<sub>2</sub> é denominado **grupo metileno**, um substituinte H<sub>2</sub>C=CH- é chamado **grupo vinila**, e o substituinte H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>- é nomeado como **grupo alila**:

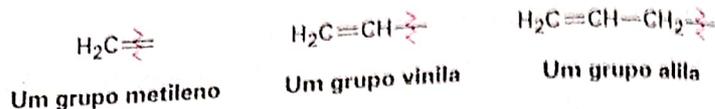


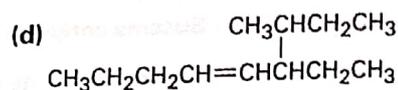
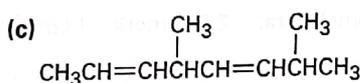
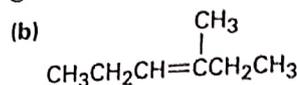
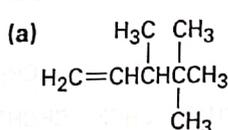
TABELA 6.1 Nomes comuns de alguns alcenos

Composto	Nome sistemático*	Nome comum*
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Eteno	Etileno
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Propeno	Propileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-Metilpropeno	Isobutileno
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-Metil-1,3-butadieno	Isopreno

\*Ambos os nomes, comuns e sistemáticos, são reconhecidos pela IUPAC.

## PROBLEMA 6.4

Dê os nomes IUPAC para os seguintes compostos:



## PROBLEMA 6.5

Desenhe as estruturas correspondentes aos seguintes nomes dados pela IUPAC:

(a) 2-Metil-1,5-hexadieno

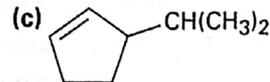
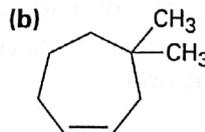
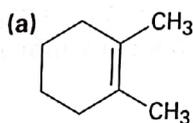
(b) 3-Etil-2,2-dimetil-3-hepteno

(c) 2,3,3-Trimetil-1,4,6-octatrieno

(d) 3,4-Diisopropil-2,5-dimetil-3-hexeno

## PROBLEMA 6.6

Nomeie os seguintes cicloalcenos:



## 6.4

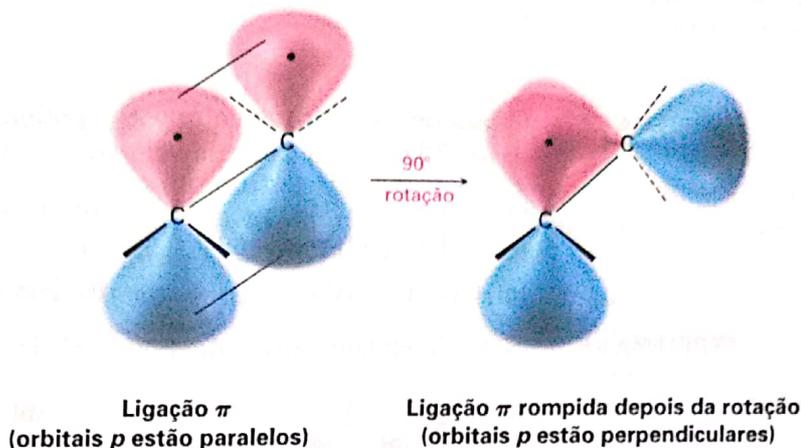
## Isomeria cis-trans em alcenos

Vimos no Capítulo 1 que a ligação dupla carbono-carbono pode ser descrita de duas maneiras. Em termos de ligação de valência (veja a Seção 1.8), os carbonos possuem hibridização  $sp^2$  e também três orbitais híbridos equivalentes em um mesmo plano, fazendo entre si ângulos de  $120^\circ$ . Os carbonos formam uma ligação  $\sigma$  por superposição frontal dos orbitais  $sp^2$  e uma ligação  $\pi$  por superposição lateral de orbitais  $p$  não hibridizados, orientados perpendicularmente ao plano  $sp^2$ , como apresentado na Figura 1.14. Em termos de orbital molecular (veja a Seção 1.11), a interação entre os orbitais  $p$  leva à formação de um orbital molecular  $\pi$  ligante e um antiligante. O OM  $\pi$  ligante não possui um nó entre o núcleo e resulta da combinação dos lóbulos dos orbitais  $p$  com o mesmo sinal algébrico. O OM  $\pi$  antiligante possui um nó entre o núcleo e resulta da combinação dos lóbulos com diferentes sinais algébricos, como apresentado na Figura 1.18.

Apesar de a rotação ser essencialmente livre para ligações simples (veja a Seção 3.6), o mesmo não é verdadeiro para ligações duplas. Para a rotação

ocorrer em torno da ligação dupla, a ligação  $\pi$  deve romper-se temporariamente (Figura 6.2). Assim, a barreira de potencial necessária precisa ser, pelo menos, igual à energia da ligação  $\pi$ , estimada em  $350 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $84 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Lembre-se de que a barreira para a rotação da ligação no etano é de apenas  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

FIGURA 6.2 A ligação  $\pi$  deve ser rompida para que a rotação ocorra em torno da ligação dupla carbono-carbono.



A ausência de rotação em torno da ligação dupla carbono-carbono tem consequências químicas, além do interesse teórico. Considere a situação para o alceno dissustituído, como o 2-buteno. (*Dissustituído* significa que dois substituintes do hidrogênio estão ligados aos carbonos da ligação dupla.) Os dois grupos metila no 2-buteno podem estar do mesmo lado da ligação dupla ou em lados opostos, como nos cicloalcanos dissustituídos (veja a Seção 4.2).

Desde que a rotação da ligação não venha a ocorrer, os dois 2-butenos não podem interconverter-se espontaneamente; eles são compostos diferentes e podem ser separados. Como no caso dos cicloalcanos dissustituídos, chamamos tais compostos de *estereoisômeros cis-trans*. O composto com substituintes do mesmo lado da ligação dupla é denominado *cis-2-buteno*, e o isômero com substituintes nos lados opostos é intitulado *trans-2-buteno* (Figura 6.3).

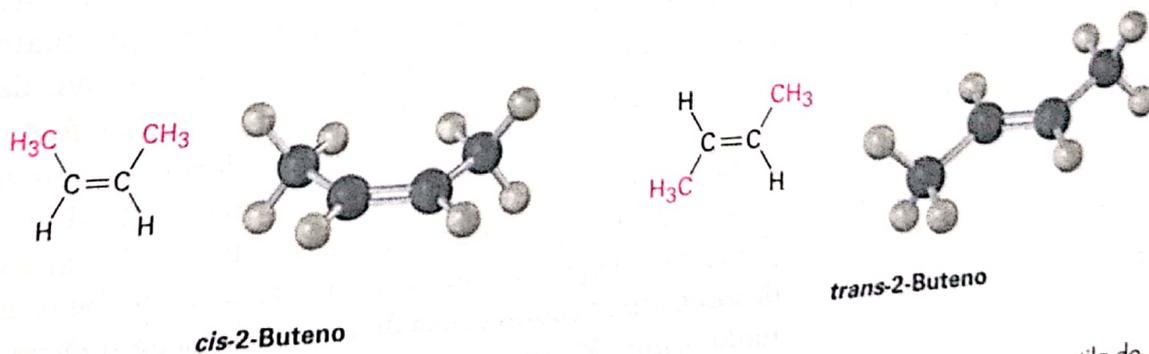
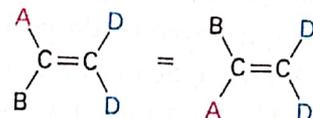


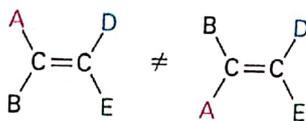
FIGURA 6.3 Isômeros cis e trans do 2-buteno. O isômero cis possui os dois grupos metila do mesmo lado da ligação dupla, e o isômero trans tem os grupos metila em lados opostos.

A isomeria cis-trans não está limitada aos alcenos *dissustituídos*. Ela pode ocorrer sempre que ambos os carbonos da ligação dupla são ligados a dois grupos diferentes. Se um dos carbonos da ligação dupla estiver unido a dois grupos idênticos, a isomeria cis-trans desaparece (Figura 6.4).

**FIGURA 6.4** Exigências para a existência de isomeria cis-trans nos alcenos. Os compostos que possuem um de seus carbonos ligados a dois grupos idênticos não podem existir como isômeros cis-trans. Somente quando ambos os carbonos estão ligados a dois grupos diferentes, é possível existir isômeros cis-trans.



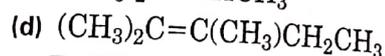
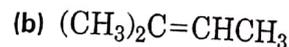
Estes dois compostos são idênticos; eles não são isômeros cis-trans.



Estes dois compostos não são idênticos; eles são isômeros cis-trans.

### PROBLEMA 6.7

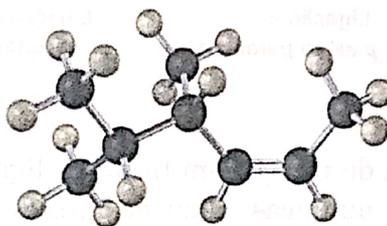
Quais dos seguintes compostos podem existir como pares de isômeros cis-trans? Desenhe cada par cis-trans e indique a geometria de cada isômero.



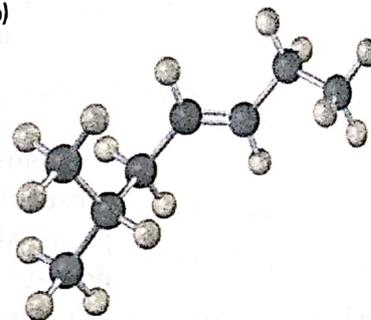
### PROBLEMA 6.8

Nomeie os seguintes alcenos, incluindo as designações para o cis e o trans:

(a)



(b)



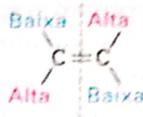
## 6.5

### Regras de sequência: a designação E,Z

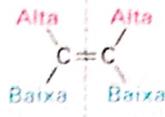
A nomenclatura utilizada na seção anterior funciona bem apenas com alcenos *dissubstituídos* – compostos que possuem dois outros substituintes diferentes de hidrogênio na ligação dupla. Para ligações duplas trissubstituídas e tetrassubstituídas, entretanto, uma metodologia mais geral é necessária para descrever a geometria da ligação dupla. (*Trissubstituído* significa que três outros substituintes além do hidrogênio se ligam aos átomos de carbono da ligação dupla; *tetrassubstituído* significa que quatro outros substituintes além do hidrogênio se ligam aos átomos de carbono da ligação dupla.)

De acordo com o **sistema de nomenclatura E,Z**, um grupo de *regras de sequência* é utilizado para atribuir prioridades aos grupos substituintes no carbono da ligação dupla. Considerando separadamente cada átomo de carbono ligado duplamente as regras de sequência são usadas para decidir quais dos grupos unidos têm alta prioridade. Se os grupos de alta prioridade em cada carbono estão do mesmo lado da ligação dupla, o alceno é designado como **Z**, proveniente do termo alemão, *zusammen*, que significa “juntos”. Se os grupos de alta prioridade estão em lados opostos, o alceno é indicado como **E**, derivado do termo do alemão, *entgegen*, cujo significado é “oposto”. (Um modo simples de lembrar para qual é qual, é observar que os grupos estão “ze zame zide”<sup>\*</sup> no isômero Z.)

<sup>\*</sup> O autor tenta fazer uma brincadeira utilizando o sotaque alemão para a expressão “the same side”, ou seja, do mesmo lado (N. R. T.).



Ligação dupla E  
(grupos de alta prioridade  
estão em lados opostos.)

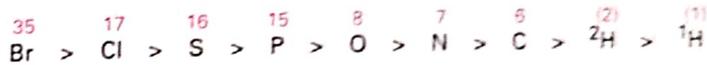


Ligação dupla Z  
(grupos de alta prioridade  
estão do mesmo lado.)

Denominada *regras de Cahn-Ingold-Prelog* em homenagem aos químicos que a propuseram, as regras de sequência são as seguintes:

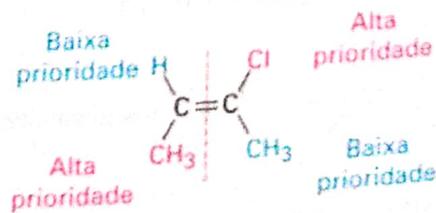
**REGRA 1**

Considere separadamente cada um dos carbonos da ligação dupla, olhe para os dois átomos diretamente ligados a eles e atribua prioridades de acordo com os números atômicos. Um átomo com o número atômico mais alto recebe prioridade mais alta do que um átomo com número atômico mais baixo. Assim, os átomos mais comumente unidos a uma ligação dupla são ordenados do seguinte modo. Observe que, quando se compara isótopos diferentes de um mesmo elemento como o deutério (<sup>2</sup>H) e o prótio (<sup>1</sup>H), o isótopo mais pesado recebe a prioridade em relação ao isótopo mais leve.

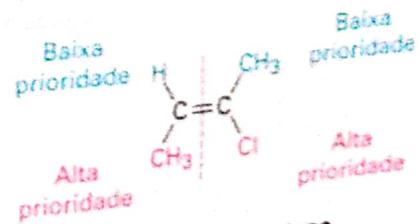


ROBERT SIDNEY CAHN	SIR CHRISTOPHER KELK INGOLD	VLADIMIR PRELOG
<p><b>Robert Sidney Cahn</b> (1899-1981) nasceu na Inglaterra e recebeu o título de doutor na França. Embora não tenha especificamente se formado como químico, tornou-se editor do periódico britânico <i>Journal of Chemical Society</i>.</p>	<p><b>Christopher Kelk Ingold</b> (1893-1970) nasceu em Ilford, Inglaterra. Recebeu o título de doutor na Universidade de Londres. Depois de seis anos como professor na Leeds University, fez carreira na University College, em Londres (1930-1961). Ingold publicou mais de 400 trabalhos científicos e, junto com Linus Pauling, esteve envolvido no desenvolvimento da teoria de ressonância.</p>	<p><b>Vladimir Prelog</b> (1906-1998) nasceu em Sarajevo, Bósnia. Nesse país, esteve, quando muito jovem, próximo o suficiente para ouvir os tiros que mataram o arquiduque Ferdinand, tendo início a Primeira Guerra Mundial. Depois de receber o título de doutor em 1929 no Instituto de Tecnologia em Praga, na Checoslováquia, lecionou por pouco tempo na Universidade de Zagreb antes de se tornar professor de química no Swiss Federal Institute of Technology (ETH), em Zurique (1941-1976). Prelog recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1975 pela sua vida dedicada à estereoquímica de antibióticos, alcaloides, enzimas e outras moléculas naturais.</p>

Por exemplo:



(a) (E)-2-Cloro-2-buteno

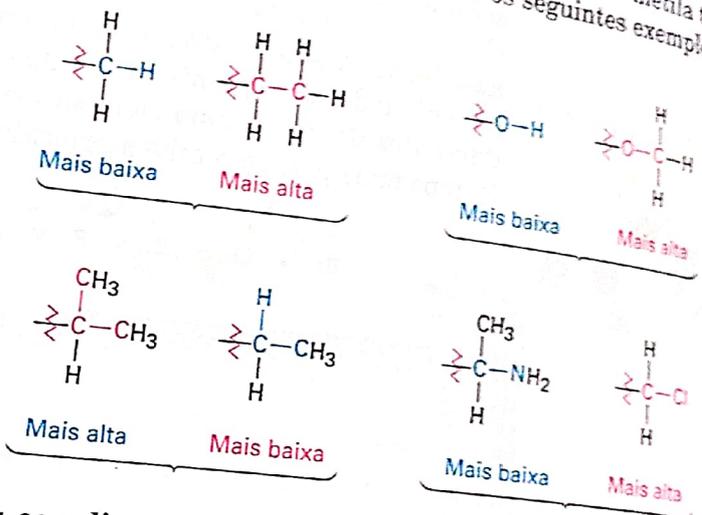


(b) (Z)-2-Cloro-2-buteno

Como o cloro possui o número atômico maior que o carbono, um substituinte  $-Cl$  obtém prioridade mais alta que um grupo  $-CH_3$ . O metila, portanto, recebe prioridade mais alta que o hidrogênio, e o isômero (a) portanto, **geometria E**, porque seus grupos de alta prioridade estão de lados opostos da ligação dupla. O isômero (b) possui **geometria Z** porque seus grupos de alta prioridade estão no "ze zame zide" da ligação dupla.

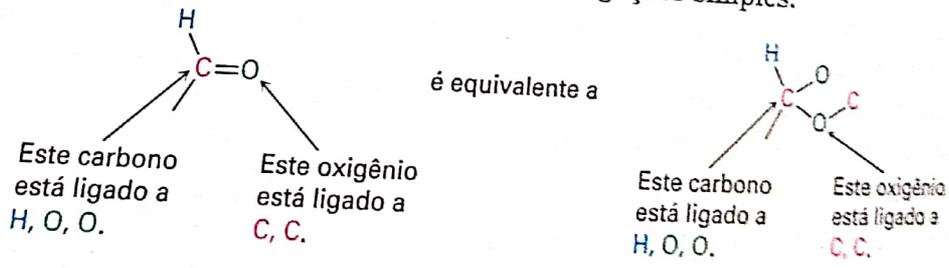
**REGRA 2**

Se não for possível resolver a geometria usando o átomo imediatamente ligado aos carbonos da ligação dupla, use sucessivamente os grupos de átomos mais afastados até encontrar a primeira diferença. Um substituinte  $-CH_2CH_3$  e outro  $-CH_3$  são equivalentes pela Regra 1, pois ambos possuem o carbono como primeiro átomo. Pela Regra 2, entretanto, o grupo etila recebe prioridade mais alta que o grupo metila, porque o grupo etila possui um carbono como segundo átomo mais alto, enquanto o metila tem apenas **hidrogênios** como segundo átomo. Observe os seguintes exemplos para ver como funciona a regra:

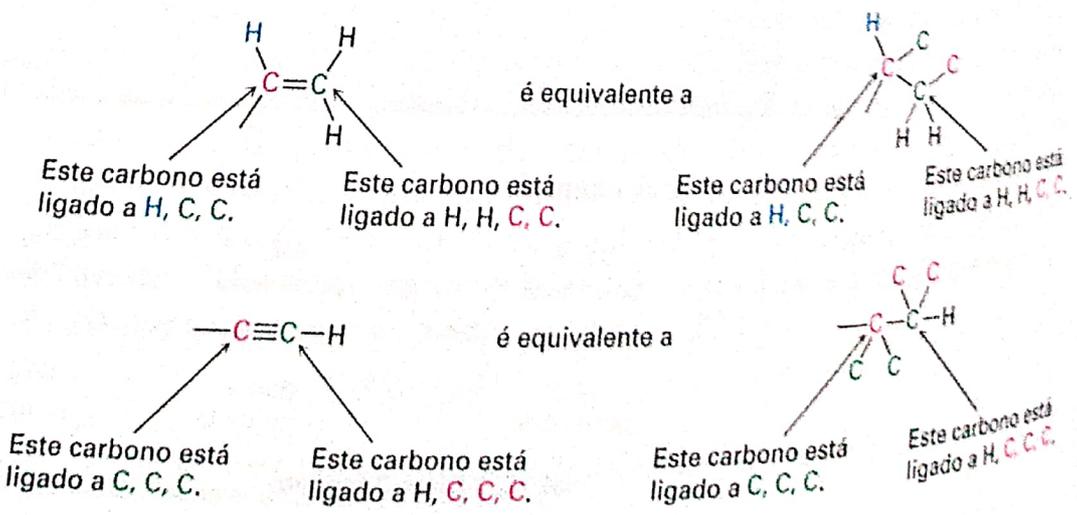


**REGRA 3**

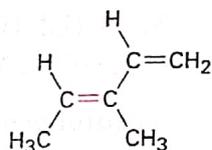
Os átomos com ligações múltiplas são equivalentes ao mesmo número de átomos com ligações simples. Por exemplo, um substituinte aldeído ( $-CH=O$ ), o qual possui um átomo de carbono com ligação *dupla* com um oxigênio, é equivalente a um substituinte que tem *um* átomo de carbono unido a *dois* átomos de oxigênio por ligações simples:



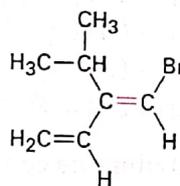
Outros exemplos de pares equivalentes são:



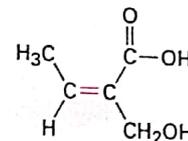
Levando-se em conta todas as regras de sequência, podemos atribuir as configurações apresentadas nos seguintes exemplos. Analise cada um deles e veja se os nomes estão atribuídos corretamente.



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



(E)-1-Bromo-2-isopropil-1,3-butadieno

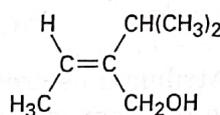


Ácido(Z)-2-hidroximetil-2-butanoico

### PROBLEMAS PARA PRATICAR 6.1

#### Atribuindo as configurações E e Z para alcenos substituídos

Atribua a configuração E ou Z para a ligação dupla no seguinte composto:

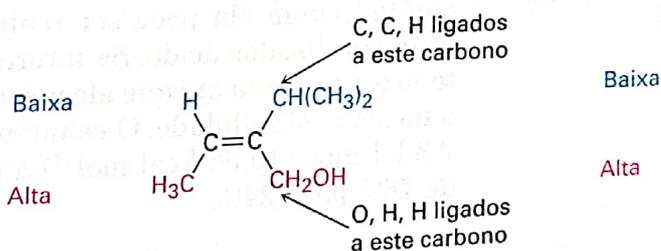


#### Estratégia

Observe os dois grupos de substituintes conectados a cada carbono da ligação dupla, e determine suas prioridades, usando as regras de Cahn-Ingold-Prelog. Então verifique se os dois grupos de mais alta prioridade estão do mesmo lado ou em lados opostos da ligação dupla.

#### Solução

O carbono do lado esquerdo possui os substituintes  $-H$  e  $-CH_3$ , dos quais  $-CH_3$  recebe a prioridade mais alta pela regra de sequência 1. O carbono da direita possui os substituintes  $-CH(CH_3)_2$  e  $-CH_2OH$ , os quais são equivalentes pela Regra 1. Pela Regra 2, entretanto,  $-CH_2OH$  recebe prioridade mais alta que  $-CH(CH_3)_2$ . O substituinte  $-CH_2OH$  possui um *oxigênio* como segundo átomo mais alto, mas  $-CH(CH_3)_2$  contém um *carbono* como segundo átomo. Os dois grupos de alta prioridade estão do mesmo lado da ligação dupla, logo, a configuração é Z.



Configuração Z

#### PROBLEMA 6.9

Qual membro, em cada um dos seguintes conjuntos, tem prioridade mais alta?

- $-H$  ou  $-Br$
- $-Cl$  ou  $-Br$
- $-CH_3$  ou  $-CH_2CH_3$
- $-NH_2$  ou  $-OH$
- $-CH_2OH$  ou  $-CH_3$
- $-CH_2OH$  ou  $-CH=O$

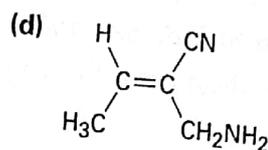
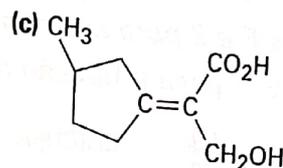
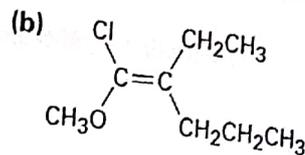
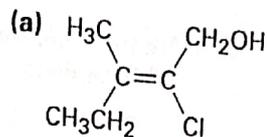
**PROBLEMA 6.10**

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

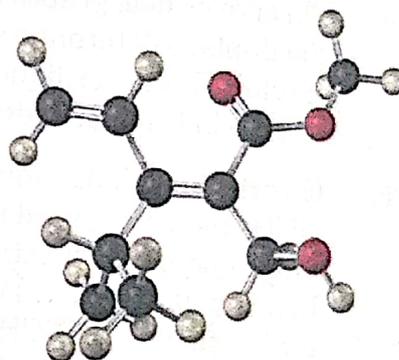
- (a)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{Cl}$   
 (b)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$   
 (c)  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$   
 (d)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

**PROBLEMA 6.11**

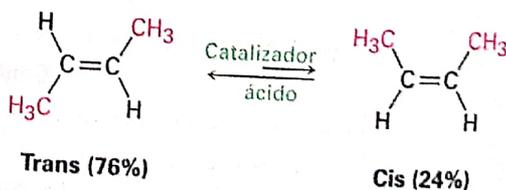
Atribua as configurações dos seguintes alcenos como *E* ou *Z*:

**PROBLEMA 6.12**

Atribua a estereoquímica (*E* ou *Z*) para a ligação dupla no composto a seguir, e converta o desenho em uma estrutura esquelética (vermelho = O):

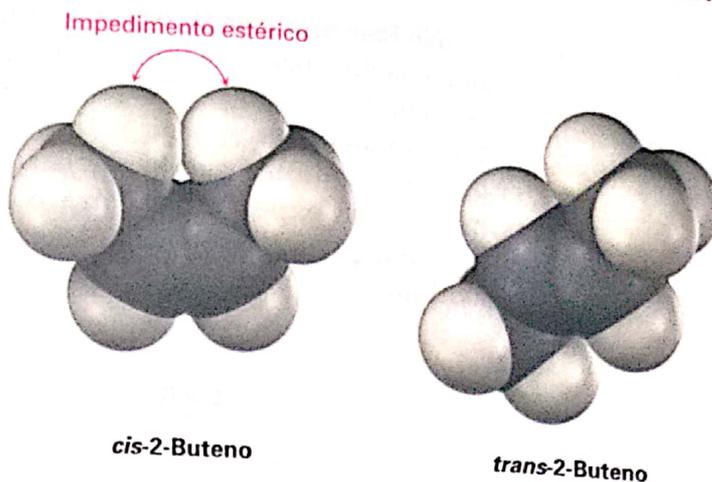
**6.6****Estabilidade dos alcenos**

A interconversão de isômeros cis-trans de alcenos não ocorre espontaneamente, porém ela pode ser realizada pelo tratamento do alceno com um forte catalisador ácido. Se interconvertemos o *cis*-2-buteno em *trans*-2-buteno e vice-versa até que alcancem um equilíbrio, veremos que não possuem a mesma estabilidade. O isômero *trans* é mais estável que o isômero *cis* em  $2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) à temperatura ambiente, o que leva a razão de 76% para 24%:

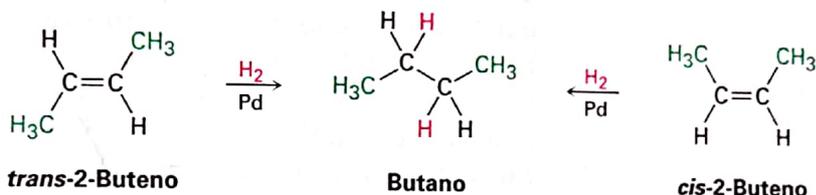


Utilizando a relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre apontada previamente na Figura 4.12, podemos calcular que *cis*-2-buteno é menos estável que o *trans*-2-buteno por  $2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), à temperatura ambiente.

Os alcenos *cis* são menos estáveis que seu isômero *trans* por causa do impedimento estérico (espacial) entre os dois substituintes volumosos no mesmo lado da ligação dupla. Isso é o mesmo tipo de interferência estérica que vimos previamente na conformação axial do metilcicloexano (veja a Seção 4.7).

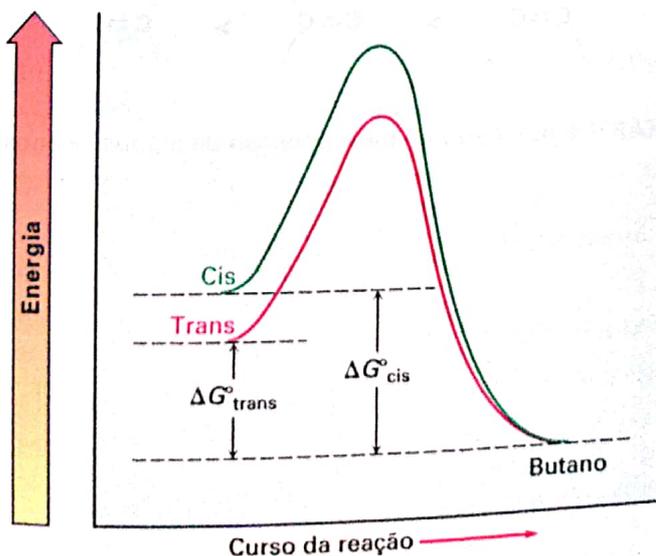


Embora seja possível, algumas vezes, determinar a estabilidade relativa de isômeros dos alcenos pelo equilíbrio *cis-trans* com o tratamento com ácido forte, um método mais geral é tirar proveito do fato de os alcenos sofrerem uma reação de *hidrogenação* para doar ao alceno correspondente no tratamento com gás H<sub>2</sub> na presença de um catalisador como o poládio ou a platina.

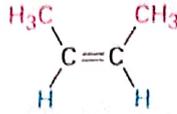


Os diagramas de energia para as reações de hidrogenação do *cis*- e do *trans*-2-buteno são exibidos na Figura 6.5. Uma vez que o *cis*-2-buteno é menos estável que o *trans*-2-buteno em 2,8 kJ mol<sup>-1</sup>, o diagrama de energia mostra o alceno *cis* em um nível de maior energia. Após a reação, entretanto, ambas as curvas estarão em um mesmo nível de energia (butano). Isso significa que  $\Delta G^\circ$  para a reação do isômero *cis* deve ser maior que para o isômero *trans* em 2,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Em outras palavras, mais energia é dissipada na hidrogenação do isômero *cis* do que para o isômero *trans*, porque o isômero *cis* possui maior energia.

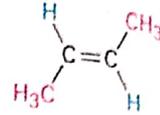
**FIGURA 6.5** Diagrama de energia da reação de hidrogenação do *cis*- e do *trans*-2-buteno. O isômero *cis* possui por volta de 2,8 kJ mol<sup>-1</sup> mais energia que o isômero *trans* e, portanto, dissipa mais energia na reação.



Se fôssemos medir o que se chama de *calor de hidrogenação* ( $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}}$ ) para os dois isômeros ligados duplamente e calcular sua diferença, poderíamos determinar a estabilidade relativa dos isômeros cis e trans. Na verdade um grande número de calores de hidrogenação ( $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}}$ ) foi medido, e o resultado não correspondeu nossa expectativa. Para o *cis*-2-buteno,  $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}} = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$  (-28,6 kcal mol<sup>-1</sup>); para o isômero *trans*,  $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}} = -116 \text{ kJ mol}^{-1}$  (-27,6 kcal mol<sup>-1</sup>).



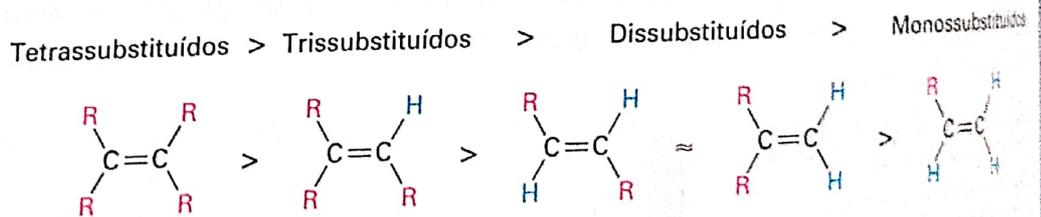
Isômero *cis*  
 $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}} = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$



Isômero *trans*  
 $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}} = -116 \text{ kJ mol}^{-1}$

A diferença de energia entre os isômeros do 2-buteno como calculada a partir do calor de hidrogenação (4 kJ mol<sup>-1</sup>), está razoavelmente bem de acordo com a diferença de energia calculada com base nos dados de equilíbrio (2,8 kJ mol<sup>-1</sup>) e no calor de combustão (3,3 kJ mol<sup>-1</sup>), mas os valores encontrados não são exatamente os mesmos por dois motivos. Primeiro, existe provavelmente um erro experimental, já que medidas precisas dos calores de hidrogenação requerem prática e equipamentos especializados. Segundo, os calores de reação e as constantes de equilíbrio não determinam a mesma coisa. Eles calculam a variação de entalpia,  $\Delta H^{\circ}$ , enquanto a constante de equilíbrio mede a variação de energia livre,  $\Delta G^{\circ}$ . Espera-se, dessa forma, uma pequena diferença entre as duas medidas.

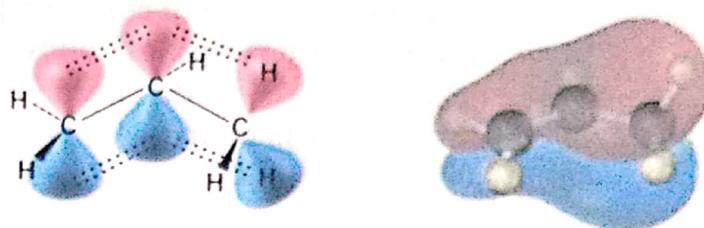
A Tabela 6.2 lista alguns dados representativos para a hidrogenação de diferentes alcenos, mostrando que os alcenos se tornam mais estáveis com o aumento de substituição. Por exemplo, o etileno possui  $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}} = -137 \text{ kJ mol}^{-1}$  (-32,8 kcal mol<sup>-1</sup>), mas quando um substituinte alquila está ligado à ligação dupla, como no 1-buteno, o alceno torna-se aproximadamente 10 kJ mol<sup>-1</sup> mais estável ( $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}} = -126 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Elevando o grau de substituição, aumenta-se também a estabilidade. Como regra geral, os alcenos seguem a ordem de estabilidade:



**TABELA 6.2** Calor de hidrogenação de alguns alcenos

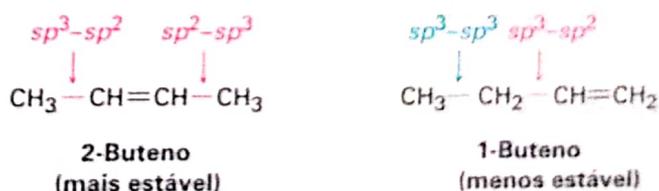
Substituição	Alceno	$\Delta H^{\circ}_{\text{hidrog}}$		
		(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kcal mol <sup>-1</sup> )	
	Etileno	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	-137	-32,8
Monossubstituído		CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-126	-30,1
Dissubstituído		CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> ( <i>cis</i> )	-120	-28,6
		CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> ( <i>trans</i> )	-116	-27,6
Trissubstituído		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	-119	-28,4
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>3</sub>	-113	-26,9
Tetrassubstituído		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-111	-26,6

A ordem de estabilidade observada para os alcenos se deve à combinação de dois fatores. O primeiro refere-se à interação estabilizante entre a ligação  $\pi$  de  $C=C$  e a ligação  $\sigma$   $C-H$  do substituinte adjacente. Na linguagem da ligação de valência, a interação é chamada de **hiperconjugação**. Em uma descrição de orbital molecular, há o OM litigante que se estende sobre o agupamento de quatro átomos  $C=C-C-H$ , como mostrado na Figura 6.6. Quanto maior o número de substituintes, maior é a oportunidade de ocorrer a hiperconjugação e mais estável o alceno.



**FIGURA 6.6** Hiperconjugação é o efeito estabilizante entre um orbital  $\pi$  vazio e um orbital  $\sigma$  vizinho e preenchido da ligação  $C-H$  do substituinte. Quanto mais substituintes maior a estabilização do alceno.

Um segundo fator que contribui para a estabilidade de um alceno envolve a força de ligação. Uma ligação entre um carbono  $sp^2$  e um carbono  $sp^3$  é ligeiramente mais forte que uma ligação entre dois carbonos  $sp^3$ . Assim, comparando o 1-buteno e o 2-buteno, temos que o isômero monossustituído possui uma ligação  $sp^3-sp^3$  e uma ligação  $sp^3-sp^2$ , enquanto o isômero dissustituído tem duas ligações  $sp^3-sp^2$ . Os alcenos mais substituídos sempre possuem uma razão maior de ligações  $sp^3-sp^2$ , em relação às ligações  $sp^3-sp^3$ , que os alcenos menos substituídos, sendo, portanto, mais estáveis.



**PROBLEMA 6.13**

Nomeie os seguintes alcenos e diga quais compostos em cada um dos pares são mais estáveis:

