

Alcenos

Gabriel Braun



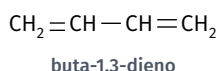
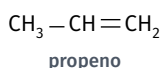
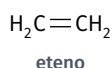
4D.1 Os alcenos

4D.1a A nomenclatura dos alcenos

4D.1 Os alcenos

Os alcenos são hidrocarbonetos que apresentam uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Em cadeias abertas com apenas uma ligação dupla, a fórmula geral é C_nH_{2n} , o que mostra que esses compostos possuem menos hidrogênios do que os alcanos correspondentes. Em muitos textos mais antigos, os alcenos também são chamados de **olefinas**.

Alcenos são muito encontrados na natureza e também possuem grande importância industrial. O eteno, por exemplo, atua como hormônio vegetal relacionado ao amadurecimento de frutos. Além disso, diversas substâncias naturais apresentam ligações duplas $C=C$ em suas estruturas, como terpenos, carotenoides e outros compostos orgânicos insaturados.

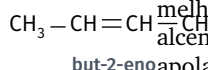
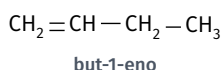
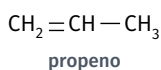


Nos alcenos, os carbonos da ligação dupla apresentam hibridização sp^2 . Isso faz com que a região da dupla ligação seja aproximadamente plana, e os ângulos de ligação ao redor desses carbonos sejam próximos de 120° . A ligação dupla é formada por uma ligação σ e uma ligação π . Como a ligação π resulta da superposição lateral de orbitais, ela impede a livre rotação em torno da ligação $C=C$.

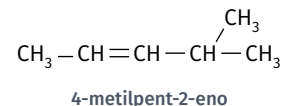
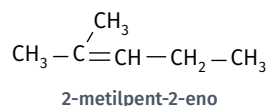
Alcenos são hidrocarbonetos insaturados que apresentam uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Os carbonos da dupla ligação são sp^2 e apresentam geometria aproximadamente trigonal plana.

4D.1a A nomenclatura dos alcenos

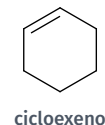
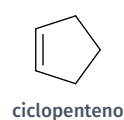
De acordo com as regras da IUPAC, os nomes dos alcenos são obtidos a partir dos nomes dos alcanos correspondentes, substituindo-se a terminação *-ano* por *-eno*. Quando há duas ou mais ligações duplas, usam-se as terminações *-dieno*, *-trieno* e assim por diante. A posição da ligação dupla deve ser indicada por um número, escolhido de modo que a insaturação receba o menor localizador possível.



Quando o alceno é ramificado, a cadeia principal deve ser a mais longa que contenha a ligação dupla e, sempre que possível, o maior número de ligações duplas. A numeração da cadeia principal deve priorizar a posição da insaturação. Somente depois disso são considerados os localizadores dos substituintes.

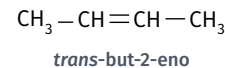
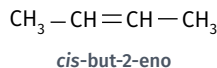


Nos alcenos cíclicos, acrescenta-se o prefixo *ciclo* ao nome do hidrocarboneto correspondente. Em cicloalcenos simples, a ligação dupla recebe, por convenção, a posição 1, e a numeração do anel segue o sentido que forneça os menores números possíveis aos substituintes.



A isomeria em alcenos

Como não há rotação livre em torno da ligação dupla $C=C$, os alcenos podem apresentar **estereoisomeria**. Em alcenos dissustituídos, usa-se frequentemente a nomenclatura *cis-trans*. Quando os grupos de maior interesse estão no mesmo lado do plano da dupla ligação, o isômero é denominado *cis*; quando estão em lados opostos, o isômero é denominado *trans*.



Entretanto, o sistema *cis-trans* não é suficiente para todos os casos. Em alcenos tri ou tetrassustituídos, utiliza-se o sistema **E-Z**, baseado nas regras de prioridade de Cahn, Ingold e Prelog. Em cada carbono da ligação dupla, identifica-se o grupo de maior prioridade. Se os grupos de maior prioridade estiverem do mesmo lado, o alceno é classificado como **Z**; se estiverem em lados opostos, ele é classificado como **E**.

Esse tipo de isomeria mostra que duas substâncias podem possuir a mesma fórmula molecular e a mesma conectividade entre os átomos, mas diferirem no arranjo espacial de seus grupos em torno da ligação dupla. Como consequência, esses isômeros podem apresentar propriedades físicas e químicas distintas.

A ausência de rotação livre em torno da ligação dupla permite a existência de estereoisômeros em alcenos. Para alcenos simples, podem ser usados os termos *cis* e *trans*; de modo mais geral, emprega-se a nomenclatura E-Z.

As propriedades físicas dos alcenos

De modo geral, as propriedades físicas dos alcenos são muito semelhantes às dos alcanos. Como são compostos pouco polares, os alcenos são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos apolares ou pouco polares, como benzeno, éter e hexano. Além disso, apresentam densidade menor do que a da água.

A temperatura de ebulição dos alcenos aumenta com o aumento do número de átomos de carbono, de maneira análoga ao que ocorre com os alcanos. Isso acontece porque, à medida que a cadeia carbônica aumenta, também aumentam a massa molar e a intensidade das forças de dispersão entre as moléculas.

Em muitos casos, isômeros geométricos de um mesmo alceno apresentam valores diferentes de temperatura de fusão e de ebulição. Essas diferenças decorrem das distintas formas espaciais das moléculas, que influenciam tanto a interação intermolecular quanto o modo de empacotamento no estado condensado.

Os alcenos possuem propriedades físicas semelhantes às dos alcanos: são pouco polares, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos e apresentam aumento da temperatura de ebulição com o aumento da cadeia carbônica.

Nível 1

4D.01

Nomeie sistematicamente os alcenos:

- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHCl}_2$
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$

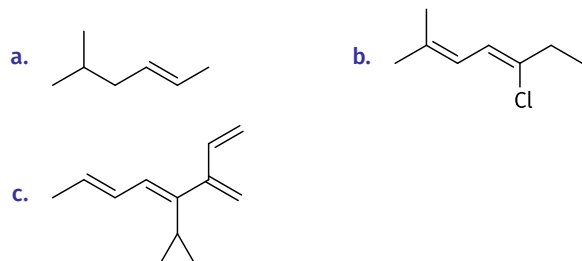
4D.02

Represente as fórmulas estruturais para os alcenos:

- 3-metilciclopropeno
- 3-nitrocicloexa-1,4-dieno
- 3-metilenodeca-1,5-eno

4D.03

Nomeie sistematicamente os alcenos. Inclua as designações *cis/trans* e *E/Z* conforme o caso.



4D.04

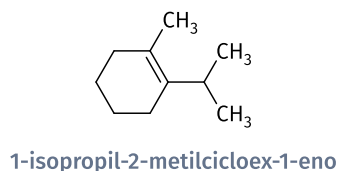
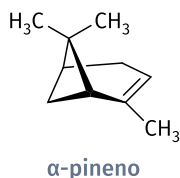
A adição de um próton ao cicloexa-1,3-dieno pode resultar na formação de dois carbocátions.

Represente as fórmulas de cada um deles e indique qual deve ser o mais estável.

4D.05

Represente as fórmulas estruturais para os compostos resultantes da hidrogenação catalítica do α -pineno e do 1-isopropil-2-metilcicloexeno. Em cada caso, justifique a estereoquímica do produto formado.

Para o produto obtido a partir do 1-isopropil-2-metilcicloexeno, faça a representação da conformação em cadeira mais estável.



4D.06

Represente as fórmulas estruturais dos produtos principais formados pela adição de HBr aos alcenos:

- 2-Metilbut-1-eno.
- Hex-3-eno.
- 3-Metilciclopenteno.

4D.07

Represente as fórmulas estruturais dos produtos principais formados pela adição de água catalisada por ácido aos alcenos:

- α -Pineno.
- Ciclobuteno.
- 1-Metilcicloexeno.

4D.08

Represente as fórmulas estruturais dos produtos principais formados pela adição de bromo aos alcenos:

- Pent-1-eno.
- Ciclobuteno.
- 1-Metilcicloexeno.

4D.09

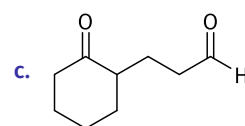
Represente as fórmulas estruturais dos produtos principais formados pela adição de bromo e água aos alcenos:

- Hex-1-eno.
- Ciclopenteno.
- 2-Metilbut-1-eno.

4D.10

Represente as fórmulas estruturais dos alcenos que formam os produtos a seguir por ozonólise:

- Formaldeído e ciclopentanona
- Acetona e benzaldeído



Nível 2

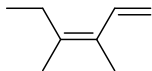
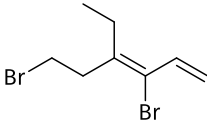
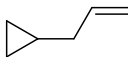
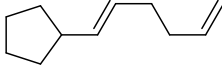
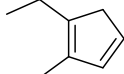
4D.11

Represente a fórmula estrutural para os alcenos:

- vinilcicloexano
- (6Z)-2-metil-3-propilocta-2,6-dieno
- aleno
- 4-metilpenta-1,3-dieno
- 3-metilpenta-1,2,4-trieno
- isopreno
- 3-cloroex-1-eno
- 2,3-dimetilbut-2-eno
- trans-3,4-dimetilciclobuteno
- cis-3-metilcicloocteno
- trans-cicloocteno
- pent-1-eno
- cicloexeno
- trans-hex-3-eno
- cloreto de alila
- (Z)-1,2-dibromoeteno

4D.12

Nomeie sistematicamente os alcenos. Inclua as designações cis/trans e E/Z conforme o caso.

- 
- 
- 
- 
- 

4D.13

Represente as fórmulas estruturais de todos os alcenos isoméricos de fórmula C_5H_{10} .

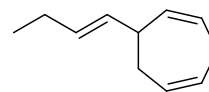
4D.14

Forneça as fórmulas estruturais de todos os compostos que se ajustem às seguintes descrições:

- Compostos acíclicos de fórmula molecular C_4H_8 .
- Compostos cíclicos de fórmula molecular C_5H_{10} .
- Compostos de fórmula molecular C_6H_{12} cujos nomes terminem em *hexeno*.
- Compostos cíclicos com anéis de quatro membros de fórmula molecular $C_4H_6Cl_2$.

4D.15

A substância a seguir representa um dos muitos alcenos encontrados no óleo essencial da alga *Dictyopteris prolifera*, comum no Japão.



- Nomeie** a substância sistematicamente.
- Nomeie** o alceno formado quando essa substância é tratada com 3 equivalentes de H_2/Pd .
- Represente** a estrutura de um produto da reação desse alceno com 3 equivalentes de bromo.

4D.16

Apresente as estruturas de cinco isômeros inertes ante a reação com $KMnO_4/H_2O$, para a fórmula C_5H_{10} .

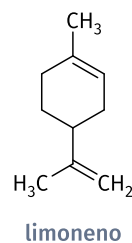
4D.17

Um alceno fornece como único produto de ozonólise a dicetona $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$.

- Represente** a estrutura desse alceno.
- Nomeie** esse alceno sistematicamente.
- Represente** o produto da adição de Br_2 a esse alceno.

4D.18

O limoneno, um monoterpreno que ocorre em cascas de limão e laranja, tem a seguinte estrutura:



Dê o produto principal de cada uma das seguintes reações do limoneno com os reagentes indicados:

- O_3 /hexano seguido de Me_2S
- $KMnO_4/H^+$ a quente
- $HCl(g)$
- Br_2 em CCl_4
- H_2O/H_2SO_4
- $H_2/10\% Pd/C$ em metanol
- OsO_4/H_2O_2 seguido de $Na_2S_2O_3$

4D.19

Um alceno, quando tratado com Br_2/CCl_4 , forneceu como único produto o 2,3,4,5-tetrabromo-2,5-dimetileptano.

- Represente** a estrutura desse alceno.
- Nomeie** esse alceno sistematicamente.

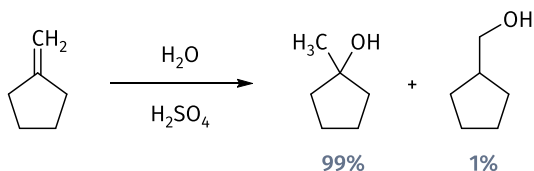
4D.20

Represente os produtos formados quando o 3-metilciclopenteno é tratado com os seguintes reagentes:

- H_2 / 5% Pd-C em metanol
- O_3 em hexano seguido de NaBH_4
- O_3 em hexano seguido de H_2O_2

4D.21

Explique por que o 1-metilciclopentanol é o produto principal da seguinte reação:



4D.22

Represente as fórmulas estruturais dos produtos da reação do 3-metilpent-1-eno com cada um dos reagentes dados a seguir. Quando mais de um produto (isômero constitucional) puder ser formado, indique qual deverá ser o principal.

- HBr(g) na ausência de luz
- $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$
- $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ seguido de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ seguido de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$
- Br_2/CCl_4
- O_3 em hexano seguido de NaBH_4
- O_3 em CH_2Cl_2 seguido de Ph_3P

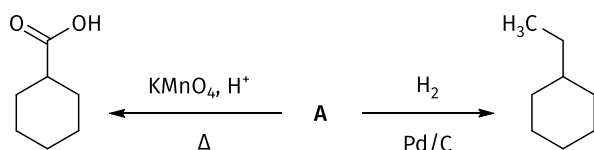
4D.23

O 2,2,4-trimetilpentano, acrescentado à gasolina para melhorar suas propriedades, é preparado a partir do 2-metilpropeno. Uma das etapas da síntese é a dimerização catalisada por ácido.

- Mostre** todas as etapas da síntese desse alceno.
- Proponha** um mecanismo para a etapa de dimerização, apresentando as fórmulas dos dois alquenos isoméricos formados.

4D.24

Um químico obteve as seguintes informações sobre um alceno A de estrutura desconhecida:



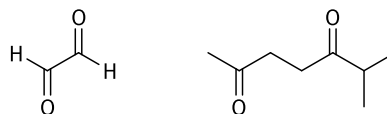
Represente a estrutura desse alceno.

4D.25

Explique como seria possível diferenciar o cicloexa-1,4-dieno do cicloexa-1,3-dieno utilizando a reação de clivagem oxidativa.

4D.26

O α -terpineno, um terpeno de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, reage com hidrogênio na presença de Pd-C para formar um composto de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. A ozonólise do α -terpineno fornece os seguintes compostos:



Represente a estrutura do α -terpineno.

4D.27

O salineno, cuja estrutura se encontra a seguir representada, é um terpeno isolado do aipo.

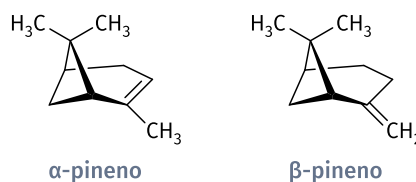


salineno

- Represente a estrutura do produto principal resultante da hidrogenação catalítica e da hidratação desse composto.
- Represente a fórmula estrutural do produto obtido da reação do salineno com ozônio, seguido de zinco.

4D.28

Explique como seria possível diferenciar o α -pineno do β -pineno por meio da reação de ozonólise.



α -pineno

β -pineno

Gabarito: Nível 1

- 4D.01** a. 6-metilhept-2-eno
b. 4,4-diclorobut-1-eno
c. 8-bromo-3-metilocta-1,4,6-trieno
- 4D.02** a. 3-metilciclopropeno – anel de cicloprop-1-eno com CH₃ em C3
b. 3-nitrocicloexa-1,4-dieno – anel de cicloexa-1,4-dieno com NO₂ em C3
c. 3-metilenodeca-1,5-eno –
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 4D.03** a. (Z)-5-metilhex-2-eno
b. 4-cloro-2-metilhex-2-eno
c. (3Z,5Z)-3-ciclopropilhepta-1,3,5-trieno
- 4D.04** carbocátion 1 – carbocátion alílico formado por protonação em uma extremidade da dupla, com carga positiva em C2 e ressonância até C4
carbocátion 2 – carbocátion não alílico formado por protonação no outro carbono da dupla, com carga positiva em C1 mais estável – o carbocátion alílico
- 4D.05** α-pineno – cis-pinano
1-isopropil-2-metilcicloex-1-eno – cis-1-isopropil-2-metilcicloexano
conformação em cadeira mais estável do segundo produto – isopropil equatorial e metil axial
- 4D.06** a. 2-bromo-2-metilbutano
b. 3-bromohexano
c. 1-bromo-3-metilciclopentano
- 4D.07** a. α-terpineol
b. ciclobutanol
c. 1-metilcicloexan-1-ol
- 4D.08** a. 1,2-dibromopentano
b. trans-1,2-dibromociclobutano
c. trans-1,2-dibromo-1-metilcicloexano
- 4D.09** a. 1-bromohexan-2-ol
b. trans-2-bromociclopentan-1-ol
c. 1-bromo-2-metilbutan-2-ol
- 4D.10** a. metilenociclopentano
b. $\text{PhCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
c. leitura mais provável – alceno obtido pela religação por C=C entre o carbono da carbonila da cicloexanona e o carbono do aldeído do produto desenhado

Gabarito: Nível 2

- 4D.11** a. $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_{11}$
b. (6Z)- $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
c. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
d. $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
e. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$
f. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$
g. $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
h. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
i. trans-3,4-dimetilciclobuteno
j. cis-3-metilcicloocteno
k. trans-cicloocteno
l. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
m. cicloexeno
n. trans-hex-3-eno – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
o. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$
p. (Z)- $\text{BrCH}=\text{CHBr}$

- 4D.12** a. leitura mais provável – (3Z)-4-metilhex-1,3-dieno
b. leitura mais provável – (4Z)-3,7-dibromo-4-etilhepta-1,4-dieno
c. 3-ciclopropilprop-1-eno
d. leitura mais provável – (3Z)-3-bromo-5-ciclopentilpenta-1,3-dieno
e. 5-etil-5-metilciclopenta-1,3-dieno
- 4D.13** pent-1-eno – $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
cis-pent-2-eno – $\text{cis-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
trans-pent-2-eno – $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
2-metilbut-1-eno – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
3-metilbut-1-eno – $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
2-metilbut-2-eno – $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$
- 4D.14** a. but-1-eno – $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
a. cis-but-2-eno – $\text{cis-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
a. trans-but-2-eno – $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
a. 2-metilpropeno – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
b. ciclopentano
b. metilciclobutano
b. etilciclopropano
b. 1,1-dimetilciclopropano
b. cis-1,2-dimetilciclopropano
b. trans-1,2-dimetilciclopropano
c. hex-1-eno
c. cis-hex-2-eno
c. trans-hex-2-eno
c. cis-hex-3-eno
c. trans-hex-3-eno
d. 1,1-diclorociclobutano
d. cis-1,2-diclorociclobutano
d. trans-1,2-diclorociclobutano
d. cis-1,3-diclorociclobutano
d. trans-1,3-diclorociclobutano
- 4D.15** a. leitura mais provável – 5-[(E)-but-1-enil]cicloexa-1,3-dieno
b. butilcicloexano
c. um produto da adição total de 3 Br₂ – 1,2,3,4-tetrabromo-5-(1,2-dibromobutil)cicloexano
- 4D.16** ciclopentano
metilciclobutano
etilciclopropano
1,1-dimetilciclopropano
1,2-dimetilciclopropano
- 4D.17** a. 1,2-dimetilciclobut-1-eno
b. 1,2-dimetilciclobut-1-eno
c. trans-1,2-dibromo-1,2-dimetilciclobutano
- 4D.18** a. $\text{HCHO} + \text{OHCCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
b. $\text{CO}_2 + \text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
c. 1-cloro-1-metil-4-(1-metiletenil)cicloexano
d. trans-1,2-dibromo-1-metil-4-(1-metiletenil)cicloexano
e. 1-metil-4-(1-metiletenil)cicloexan-1-ol
f. 1-metil-4-isopropilcicloexano
g. tetraol correspondente à di-hidroilação das duas duplas
- 4D.19** a. 2,5-dimetilhepta-2,4-dieno
b. 2,5-dimetilhepta-2,4-dieno
- 4D.20** a. 3-metilciclopentano
b. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
c. $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$
- 4D.21** O produto principal é 1-metilciclopentanol porque a protonação da dupla exocíclica leva preferencialmente ao carbocátion terciário no carbono do anel, e a água ataca esse carbocátion de Markovnikov

- 4D.22** a. principal – 3-bromo-3-metilpentano. secundário – 2-bromo-3-metilpentano
b. 1-cloro-3-metilpentan-2-ol
c. principal – 3-metilpentan-3-ol. secundário – 3-metilpentan-2-ol
d. principal – 3-metilpentan-3-ol. secundário – 3-metilpentan-2-ol
e. 3-metil-1,2-epoxipentano
f. 3-metilpentano-1,2-diol
g. 3-metilpentano-1,2-diol
h. 1,2-dibromo-3-metilpentano
i. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
j. $\text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$
- 4D.23** a. Reagente – 2-metilpropeno. Reações – (i) dimerização catalisada por ácido, formando 2,4,4-trimetilpent-1-eno e 2,4,4-trimetilpent-2-eno (ii) H_2/Pd . Produto – 2,2,4-trimetilpentano.
b. Mecanismo – protonação do 2-metilpropeno, formação do cátion terc-butila, ataque de outra molécula de 2-metilpropeno e desprotonação. Alquenos formados – 2,4,4-trimetilpent-1-eno e 2,4,4-trimetilpent-2-eno.
- 4D.24** A – vinilcicloexano – $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_{11}$
- 4D.25** A clivagem oxidativa do cicloexa-1,4-dieno fornece 2 moléculas de OHCCH_2CHO , enquanto a do cicloexa-1,3-dieno fornece $\text{OHCCHO} + \text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- 4D.26** α -terpineno – 1-isopropil-4-metilcicloexa-1,3-dieno
- 4D.27** a. Hidrogenação catalítica – derivado saturado correspondente do salineno. Hidratação – álcool de Markovnikov correspondente, com OH no carbono mais substituído da antiga dupla
b. Ozonólise seguida de zinco – produto de clivagem redutiva da dupla do anel, gerando o cetoaldeído correspondente
- 4D.28** A ozonólise diferencia os dois porque o β -pineno possui dupla exocíclica e produz HCHO como um dos fragmentos, enquanto o α -pineno não produz formaldeído