

6. Propriedades Físicas

Leitura Recomendada:

- 1) Organic Chemistry – Structure and Function, K. P. C. Vollhardt e N. E. Schore, 3ª ed., Freeman, New York, 2000, cap. 2, p. 61-64, 213-214, 285-288, 343-347, 446-447, 732-733, 828-830, 940-942.
- 2) Organic Chemistry, G. M. Loudon, 4th ed, Benjamin/Cummings Publishing Company, Redwood City, 1995, p. 65-70, 127-128, 311-328, 611, 697, 842-843, 900-902, 942-943, 1073-1074.

6.1. Momento Dipolar

6.2. Ligação de Hidrogênio

6.3. Propriedades Físicas dos Principais Grupos Funcionais

Importância das Propriedades Físicas

As propriedades físicas de um composto orgânico são importantes, pois elas determinam as condições sobre as quais o composto é manuseado e utilizado.

Exemplo: manipulação de fármacos.

6.1. Momento Dipolar

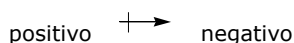
O momento dipolar é uma propriedade da molécula que resulta da separação de cargas devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos envolvidos nas ligações.

Não é possível medir o momento dipolar de uma ligação individual dentro de uma molécula. É possível apenas medir o momento total da molécula, que é a soma vetorial dos momentos das ligações individuais.

A direção da polaridade de uma ligação polar pode ser simbolizada pela quantidade vetorial



A extremidade cortada da seta é o pólo positivo e a cabeça da seta é o pólo negativo:



i) Moléculas Diatômicas

Se os átomos envolvidos são diferentes teremos um momento dipolar.

Exemplo:

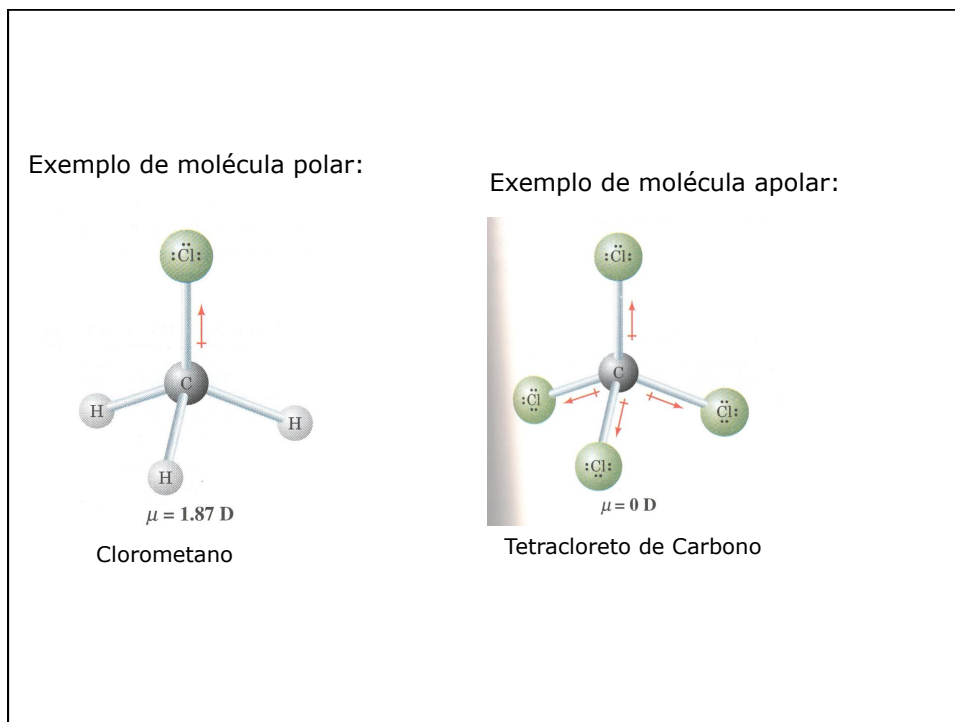


ii) Moléculas Poliatômicas

É possível prever a polaridade de moléculas poliatômicas com base na polaridade da ligação e na geometria da molécula.

Molécula polar:

- i) Tem ligações polares
- ii) O centro da carga positiva está em um local diferente na molécula do que o da carga negativa.



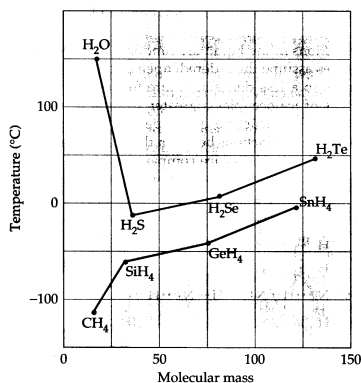
6.2. Ligação de Hidrogênio

Uma ligação de hidrogênio é uma ligação entre um grupo funcional A-H e um átomo ou grupo de átomos B na mesma molécula ou em outra. Embora existam exceções, ligação de hidrogênio ocorre somente quando A e B são **oxigênio, nitrogênio ou flúor**. O oxigênio pode estar ligado por ligação simples ou dupla, e o nitrogênio pode estar envolvido em uma ligação simples, dupla ou tripla.

3 a 6 kcal/mol:

OH---O

NH---N



O tempo de vida média para a ligação de hidrogênio entre NH₃ e H₂O é de 2.10⁻¹² s

Ligação de Hidrogênio

"Without hydrogen bonds, life as we know it would not exist."

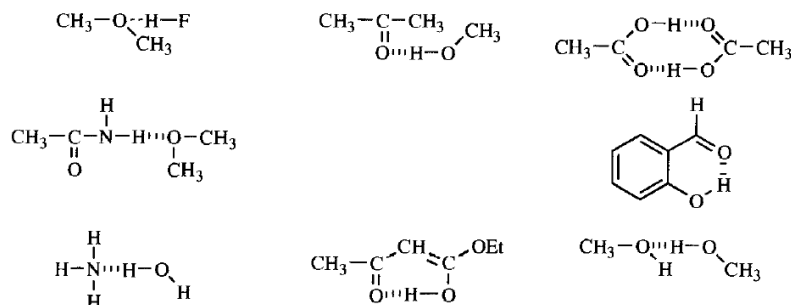
Loudon, p. 315.

"The three-dimensional structures of biological molecules such as proteins and DNA are maintained largely by an extensive network of hydrogen bonds."

Chemical Structure and Reactivity – An Integrated Approach,

J. Keeler, P. Wothers, Oxford, p. 9.

Ligações de hidrogênio podem existir em fase líquida e sólida. Pode também ocorrer mesmo em fase gasosa com compostos que formam ligações de hidrogênio particularmente fortes. Ácido acético, por exemplo, pode existir em fase gasosa como um dímero.



6.3. Propriedades Físicas dos Principais Grupos Funcionais

6.3.1. Alcanos

Ponto de Ebulição de Alcanos

- i) Tendência geral: aumento regular de 20-30 °C por átomo de carbono dentro de uma série.
- ii) Quanto maior a molécula, maior a superfície de nuvens eletrônicas disponíveis para interações com outras moléculas.
- ii) Alcanos não ramificados: aumenta com o aumento do peso molecular.

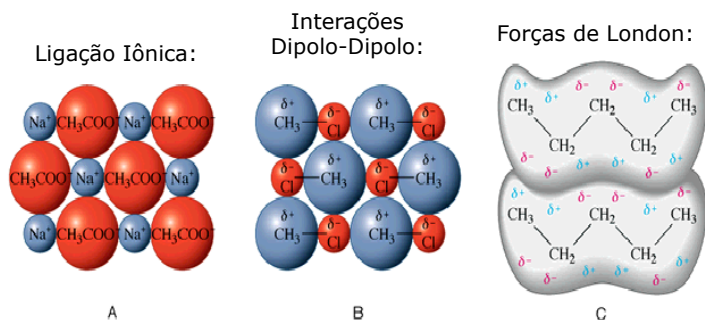
Algumas características dos alcanos:

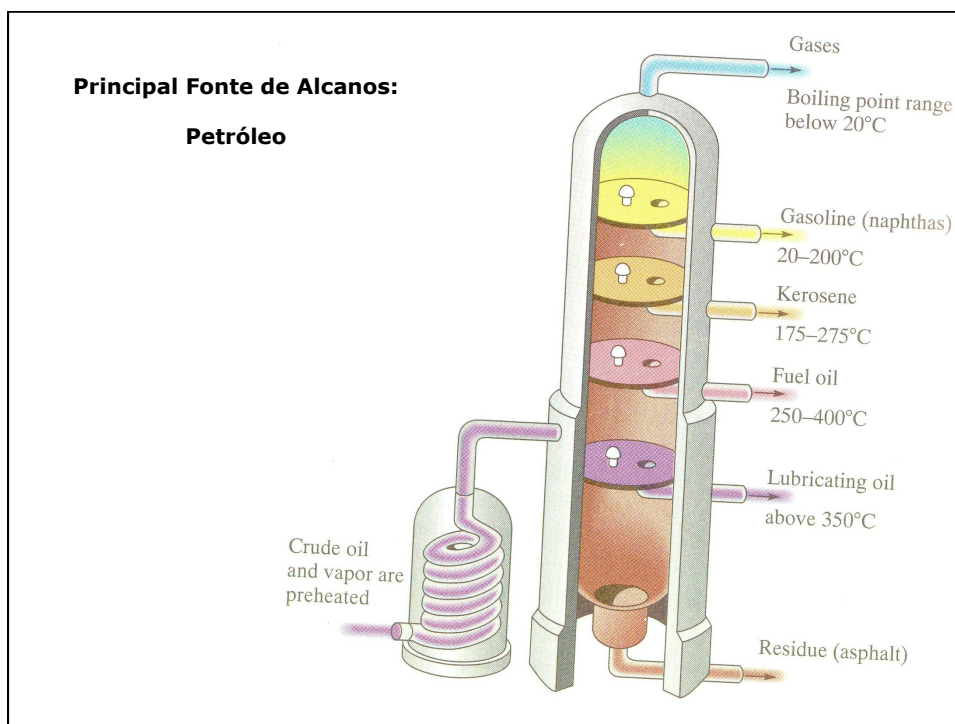
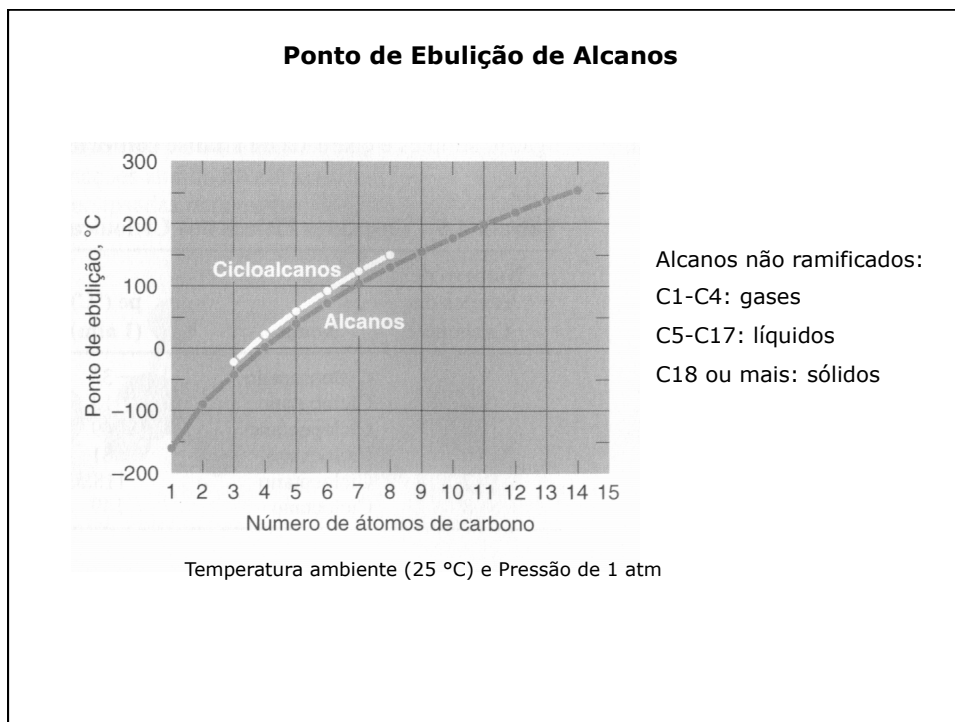
Hidrocarbonetos alifáticos, pouco reativos, compostos saturados, moléculas desprovidas de grupo funcional, moléculas apolares.

Dentro de cada molécula, os átomos se mantêm unidos através de ligações covalentes (intramolecular).

Entre as moléculas (intermolecular), existem forças de van der Waals:

- i) Forças dipolo-dipolo: entre moléculas polares.
- ii) Forças de London: moléculas não polares.





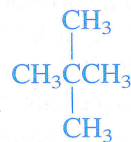
Como podem ser explicados os dados de ponto de ebulição mostrados abaixo?



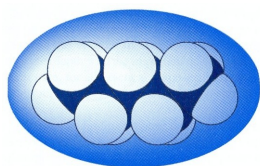
Pentane
(bp 36°C)



2-Methylbutane
(bp 28°C)

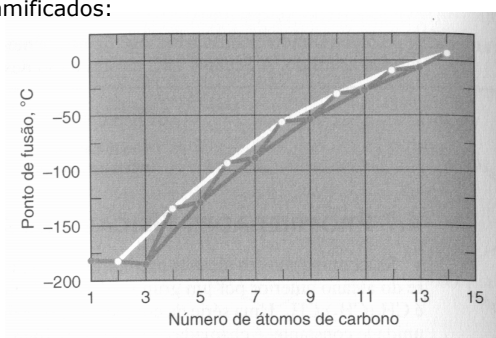


2,2-Dimethylpropane
(bp 9°C)

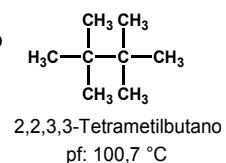


Ponto de Fusão

- i) Muito importante na identificação e caracterização de compostos orgânicos, principalmente para avaliar a pureza.
- ii) Alcanos não ramificados:



Estruturas simétricas resultam em pontos de fusão relativamente elevados. Exemplo:



Densidade

Alcanos são os menos densos de todos os grupos de compostos orgânicos (0,6-0,8 g/mL).

Todos possuem densidade menor do que a da água (1,00 g/ml).



Oil from the Alaskan oil spill on the shores of Prince William Sound.

Solubilidade

Alcanos são moléculas apolares.

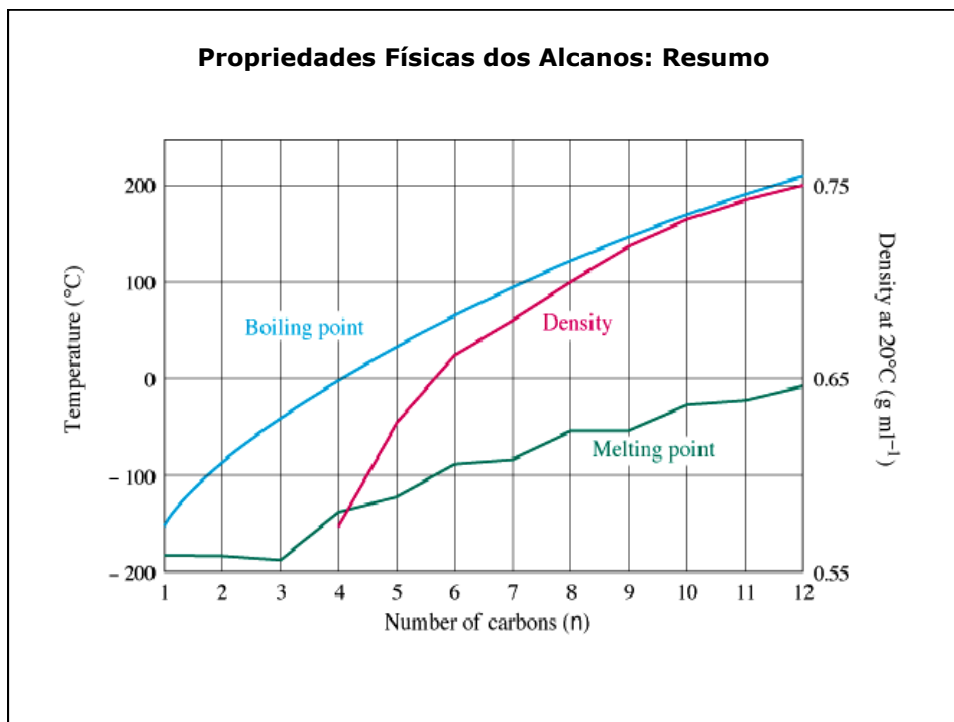
Insolúveis em água

Solúveis em solventes de baixa

polaridade. Exemplos: benzeno, tetracloroeto de carbono, clorofórmio, etc.



The alkanes $C_{29}H_{60}$ and $C_{31}H_{64}$ constitute the waxy, water-repellent coatings on these wild lupine leaves.



6.3.2. Alquenos

- i) Ponto de ebulição e fusão: similar aos alcanos. Aumento de 20-30 °C para cada carbono adicionado. Alquenos com até quatro carbonos são gases à temperatura ambiente.
- ii) Alquenos são moléculas apolares. Assim, dissolvem um solventes apolares ou em solventes de baixa polaridade.
- iii) Alquenos têm densidade menor do que a da água.
- iv) Polarização em alquenos: pequeno momento dipolar pode ser observado em algumas moléculas.

TABLE 11-1 Comparison of Melting Points of Alkenes and Alkanes	
Compound	Melting point (°C)
Butane	-138
<i>trans</i> -2-Butene	-106
<i>cis</i> -2-Butene	-139
Pentane	-130
<i>trans</i> -2-Pentene	-135
<i>cis</i> -2-Pentene	-180
Hexane	-95
<i>trans</i> -2-Hexene	-133
<i>cis</i> -2-Hexene	-141
<i>trans</i> -3-Hexene	-115
<i>cis</i> -3-Hexene	-138

6.3.3. Alquinos

a) Alquinos têm propriedades físicas similares aos seus alcanos correspondentes.



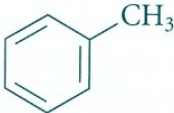
Exemplos:

	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	1-hexyne	1-hexene	hexane
boiling point:	71.3°	63.4°	68.7°
density:	0.7155 g/mL	0.6731 g/mL	0.6603 g/mL

b) Alquinos são moléculas apolares e com menor densidade do que a água.

6.3.4. Benzenos

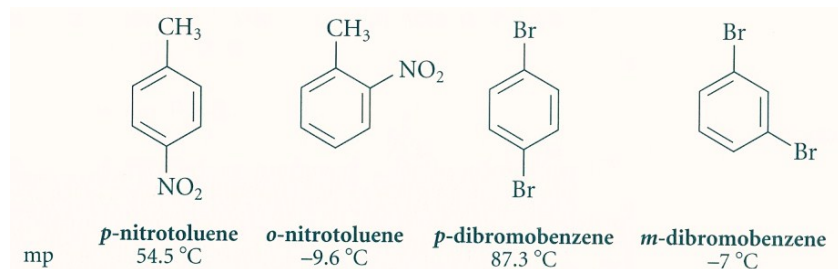
Os pontos de ebulição de derivados de benzeno são similares ao de outros hidrocarbonetos com forma e massa molecular comparável. Exemplo:

			
	benzene	cyclohexane	toluene
bp	80.1 °C	80.7 °C	110.6 °C
mp	5.5 °C	6.6 °C	-95 °C

Os pontos de fusão do benzeno e do ciclo-hexano são mais altos do que esperado por causa da simetria deles.

Benzenos: Isômeros *orto*, *meta* e *para*

Os pontos de fusão de benzeno substituídos nas posições *para* são tipicamente muito mais altos do que aqueles dos correspondentes isômeros *orto* ou *meta*. Esta tendência é muito útil na purificação do isômero *para* de misturas contendo os outros isômeros.



6.3.5. Haletos de Alquila

i) Momento dipolar de haletos de alquila:


Halomethane	Electronegativity of Halogen	Carbon-Halogen Bond Length (Å)	Dipole Moment (debyes: D)
CH ₃ F	4.0	1.39	1.85
CH ₃ Cl	3.0	1.78	1.87
CH ₃ Br	2.8	1.93	1.81
CH ₃ I	2.5	2.14	1.62

ii) Densidade de haletos de alquila é maior do que a da água em muitos casos:

Alkyl Group	Name	Density of Liquid (g/mL) at 25°C		
		Cl	Br	I
CH ₃ —	methyl	—	—	2.279
CH ₃ CH ₂ —	ethyl	—	1.460	1.936
CH ₃ (CH ₂) ₂ —	propyl	0.891	1.354	1.749
(CH ₃) ₂ CH—	isopropyl	0.862	1.314	1.703
CH ₃ (CH ₂) ₃ —	butyl	0.886	1.276	1.615
(CH ₃) ₃ C—	<i>tert</i> -butyl	0.842	1.221	1.545
CH ₃ (CH ₂) ₅ —	hexyl	0.879	1.174	1.440

Haloalkane	Density of Liquid (g/mL) at 25°C		
	X = Cl	Br	I
CH ₂ X ₂	1.327	2.497	3.325
CHX ₃	1.483	2.890	4.008
CX ₄	1.594	3.273	4.23

H	F	Cl	Br	CH ₂	CH ₃	I
1.2	1.35	1.80	1.95	2.0	2.0	2.15

Increasing van der Waals radius 

iii) Por causa do maior peso molecular e das interações dipolo-dipolo, haloalcanos têm maior ponto de ebulição do que os alcanos com o mesmo número de carbonos.

iv) A maioria dos haletos de alquila não é solúvel em água; solúvel em solventes apolares.

TABLE 2.8 Solubilities of Alkyl Halides in Water

CH_3F very soluble	CH_3Cl soluble	CH_3Br slightly soluble	CH_3I slightly soluble
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ soluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ slightly soluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ slightly soluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ slightly soluble
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ slightly soluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ slightly soluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ slightly soluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ slightly soluble
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ insoluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ insoluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ insoluble	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ insoluble

6.3.6. Álcoois

Álcoois possuem pontos de ebulição muito mais altos que hidrocarbonetos com peso molecular comparável.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (PM=74): 118 °C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (PM=72): 36 °C

Ligação de Hidrogênio em Álcoois:

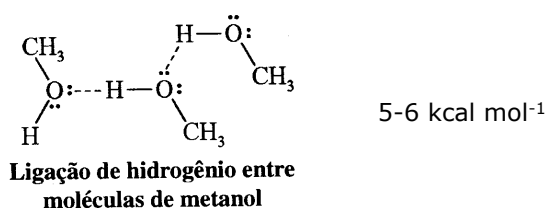
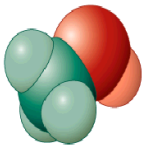


TABLE 8-1 Physical Properties of Alcohols and Selected Analogous Haloalkanes and Alkanes

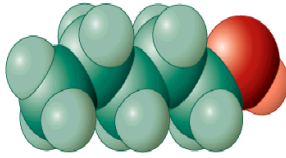
Compound	IUPAC name	Common name	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Solubility in H ₂ O at 23°C
CH ₃ OH	Methanol	Methyl alcohol	-97.8	65.0	Infinite
CH ₃ Cl	Chloromethane	Methyl chloride	-97.7	-24.2	0.74 g/100 mL
CH ₄	Methane		-182.5	-161.7	3.5 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	Ethyl alcohol	-114.7	78.5	Infinite
CH ₃ CH ₂ Cl	Chloroethane	Ethyl chloride	-136.4	12.3	0.447 g/100 mL
CH ₃ CH ₃	Ethane		-183.3	-88.6	4.7 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol	Propyl alcohol	-126.5	97.4	Infinite
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propane		-187.7	-42.1	6.5 mL (gas)/100 mL
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-Butanol	Butyl alcohol	-89.5	117.3	8.0 g/100 mL
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	1-Pentanol	Pentyl alcohol	-79	138	2.2 g/100 mL

Lembrar que a polaridade de álcoois é similar a de haletos de alquila.

Solubilidade em Água. Fronteira entre solubilidade e insolubilidade em água ocorre em cerca de 4/5 átomos de carbono. Pq?



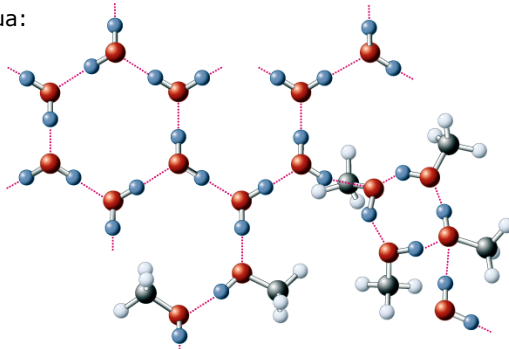
Methanol



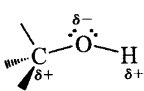
1-Pentanol

alcanos: hidrofóbicos
Grupo OH: hidrofílico

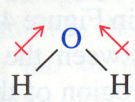
Metanol em água:



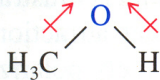
Polaridade. A eletronegatividade do oxigênio causa uma distribuição não simétrica da carga em álcoois. Este efeito polariza a ligação O-H de maneira que o hidrogênio tenha uma carga parcial positiva, o que resulta em um momento dipolar similar ao observado para a água.



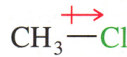
O grupo funcional de um álcool



Water
($\mu = 1.8 \text{ D}$)



Methanol
($\mu = 1.7 \text{ D}$)



Chloromethane
($\mu = 1.9 \text{ D}$)

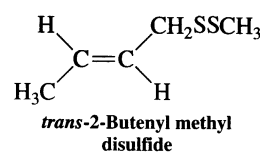
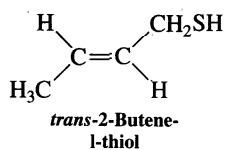
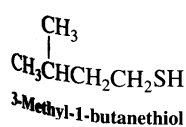
Ponto de ebulição de tióis é menor do que o dos álcoois correspondentes. Pq?

Exemplo:

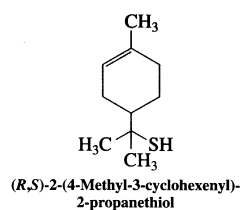
Comparison of the Boiling Points of Thiols, Haloalkanes, and Alcohols

Compound	Boiling point (°C)
CH ₃ SH	6.2
CH ₃ Br	3.6
CH ₃ Cl	-24.2
CH ₃ OH	65.0
CH ₃ CH ₂ SH	37
CH ₃ CH ₂ Br	38.4
CH ₃ CH ₂ Cl	12.3
CH ₃ CH ₂ OH	78.5

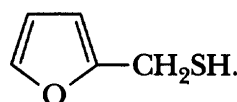
- ✓ Sulfetos e Tióis são famosos pelos odores característicos, que quase sempre são muito desagradáveis. Por isso, traços de tióis de baixo peso molecular (principalmente etanotiol) são adicionados ao gás natural para que qualquer vazamento seja facilmente detectado.



Sabor do Toranja
(Grapefruit)



Um dos componentes do
aroma do café:



CHEMICAL HIGHLIGHT 9-4 Garlic and Sulfur

What a culinary delight it is to augment your meal with the flavorful components of the genus *Allium*: garlic, onion, leeks, chives, scallions, and shallots! The odorants in all of these foods are based on the same element: sulfur. What is surprising is that, in many cases, the compounds giving rise to the desirable odor are not actually present in the intact plants but are biosynthesized on crushing, frying, or boiling the "starting material." For example, a clove of garlic does not itself smell, and uncut onions neither are flavorful nor bring tears to your eyes. In regard to garlic, crushing the clove releases so-called *alliinase enzymes* that convert sulfoxide precursors into intermediate sulfenic acids, which subsequently dimerize with the loss of water to the flavorants, such as allicin. Garlic generates a host of other compounds in this way, all containing the functional groups of

these compounds as chemical warfare agents against invading organisms. In China, a significant reduction in gastric cancer risk has been noted to parallel the consumption of garlic. Garlic lowers cholesterol levels, it has cardiovascular properties, and it inhibits blood platelet aggregation. Among the most notable "negative" effects of garlic is bad breath, originating from the lungs by way of the blood and not, as you might have thought, from garlic traces in your mouth. Indeed, ingested garlic can persist in your urine for 3 to 4 days. Allicin is readily absorbed through the skin (a property that it shares with dimethyl sulfoxide). Thus, it has been claimed that rubbing garlic on the foot soon leads to the taste of garlic in the mouth, a claim confirmed by one of the authors of your text.

sulfides, RSR', sulfoxides, RSR', and disulfides, RSSR'. Interestingly, some of these compounds are medicinally active. For example, allicin is a powerful antibacterial. Before modern antibiotics became available, garlic preparations were used in the treatment of typhus, cholera, dysentery, and tuberculosis. It is likely that the garlic plant uses

Component of intact garlic

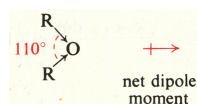
A sulfenic acid

Allicin (A flavorant)

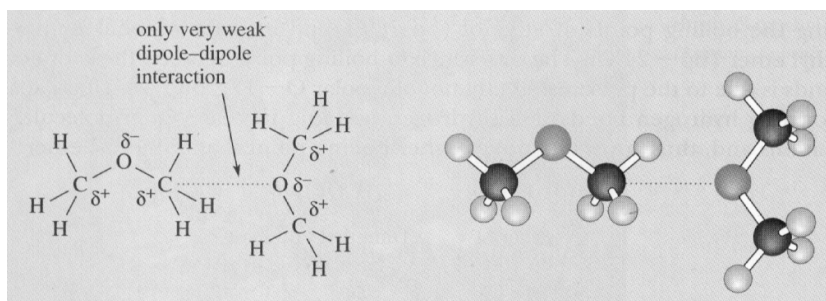
The flavor of garlic, leeks, and onions is due to the extrusion of volatile sulfur compounds upon cutting.

6.3.7. Éteres

i) Polaridade. Éteres são moléculas polares.



Entretanto, apenas interações dipolo-dipolo fracas são observadas:



ii) Ponto de Ebulição. Éteres possuem pontos de ebulição que são comparáveis aos dos hidrocarbonetos de mesmo peso molecular. Álcoois possuem pontos de ebulição maiores do que os éteres isoméricos.

compound	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—F}$
	ethanol	propane	dimethyl ether	ethyl fluoride
boiling point	78°	−42°	−24°	−38°
dipole moment	1.7 D	0 D	1.3 D	1.8 D

Ether	Name	Boiling point (°C)	1-Alkanol	Boiling point (°C)
CH_3OCH_3	Methoxymethane (Dimethyl ether)	−23.0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78.5
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Methoxyethane (Ethyl methyl ether)	10.8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	82.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Ethoxyethane (Diethyl ether)	34.5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	117.3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	1-Butoxybutane (Dibutyl ether)	142	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	194.5

iii) Solubilidade

Éteres podem formar ligações de hidrogênio com compostos como a água. Assim, éteres possuem solubilidades na água que são similares às dos álcoois de mesmo peso molecular e que são muito diferentes das solubilidades dos hidrocarbonetos.

Exemplo (Para $t = 25\text{ °C}$):

Et_2O : 8 g/100 mL de H_2O

BuOH : 8 g/100 mL de H_2O

pentano: insolúvel em H_2O

TABLE 2.7 Solubilities of Ethers in Water

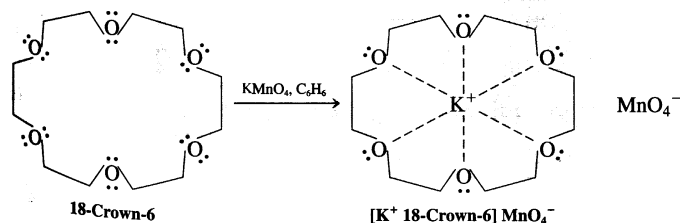
2 C's	CH_3OCH_3	soluble
3 C's	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	soluble
4 C's	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	slightly soluble (10 g/100 g H_2O)
5 C's	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	minimally soluble (1.9 g/100 g H_2O)
6 C's	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	insoluble (0.25 g/100 g H_2O)

iv) Alguns éteres podem formar complexos com íons

Exemplo 1: Éter coroa

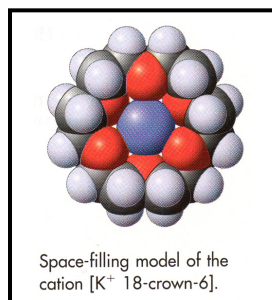
<http://www.youtube.com/watch?v=JsowvWBvz74>

Primeira preparação: 1967

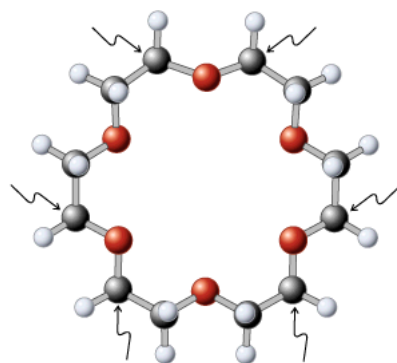


Na^+ : 1,80 Å
 Li^+ : 1,20 Å
 K^+ : 2,66 Å
Éter coroa [18]: 2,6-3,2 Å

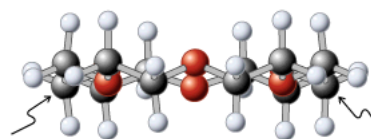
A natureza polar hidrofílica do íon é mascarada pela camada hidrofóbica, fazendo o íon muito mais solúvel em um solvente não polar.



Exemplo 1: Éter coroa



In this perspective, six of the H atoms are masked by the attached carbons (marked by arrows).

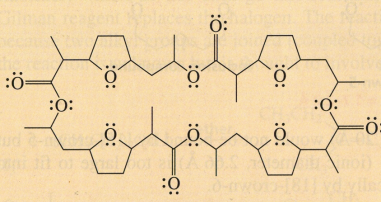


In this perspective, two of the O atoms are masked by the attached carbons (marked by arrows).

Exemplo 2 - Nonactina, um Antiobiotico Natural

AN IONOPHOROUS ANTIBIOTIC

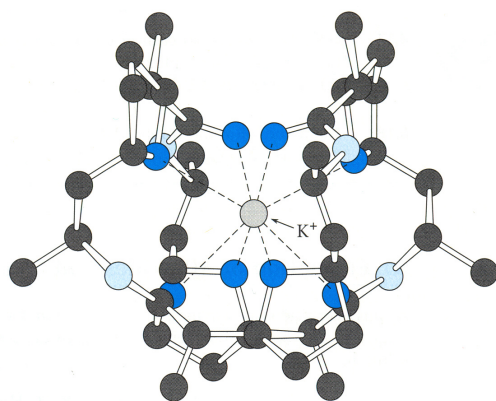
An **antibiotic** is a compound that interferes with the growth of microorganisms. Nonactin is a naturally occurring antibiotic that owes its biological activity to the fact that it is able to disrupt the carefully maintained electrolyte balance between the inside and outside of a cell. It does this by acting like a crown ether. Nonactin's diameter is such that it specifically binds potassium ions. It then transports the potassium ions out of the cell. For proper cell function, the cell must maintain a higher concentration of K^+ inside the cell and a higher concentration of Na^+ outside the cell. The decreased concentration of K^+ within the bacterial cell causes the bacterium to die. Nonactin is an example of an ionophorous antibiotic. An **ionophore** is a compound that transports metal ions by binding them tightly.



nonactin

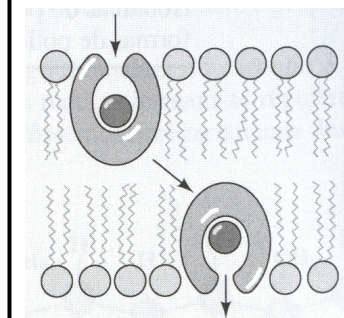
Organic Chemistry, P. Y. Bruice, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998, cap. 11, p. 460.

Exemplo 2 - Nonactina, um Antiobiotico Natural



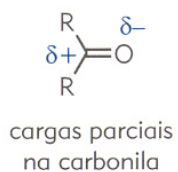
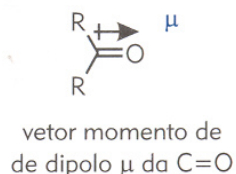
An antibiotic is a compound found in nature (or a synthetically prepared analog) that interferes with the growth or survival of one or more microorganisms.

Transporte de íons através membranas:



6.3.8. Aldeídos e Cetonas

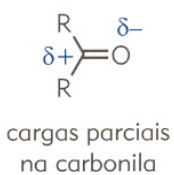
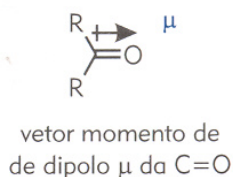
Aldeídos e cetonas são moléculas polares:



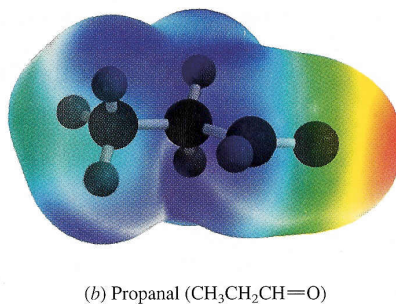
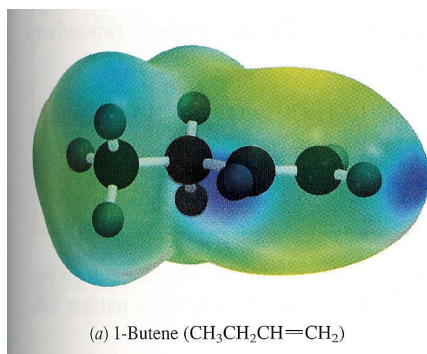
O grupo C=O é polar:
($\mu = 2,2-3,0$ D)

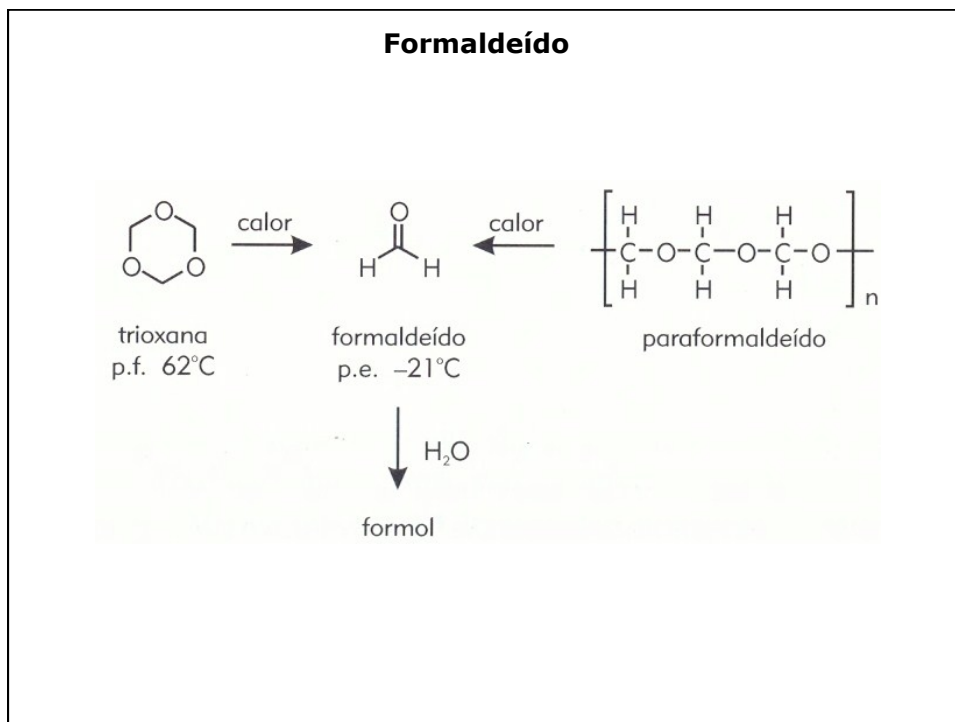
Aldeídos e cetonas são menos densos do que a água.

Aldeídos e cetonas são moléculas polares:

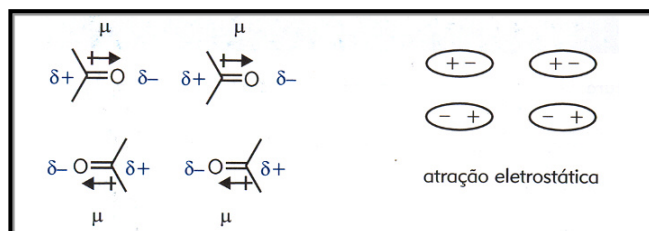
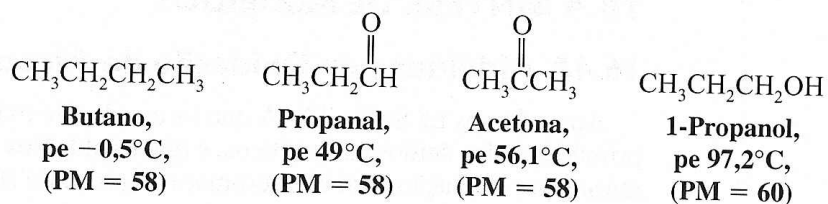


O grupo C=O é polar:
($\mu = 2,2-3,0$ D)





O p.e. de aldeídos e cetonas é intermediário entre hidrocarbonetos e os álcoois de peso molecular semelhantes. Para substâncias moleculares semelhantes, quanto mais intensa for a força intermolecular operante na molécula, maior será o seu ponto de ebulição.



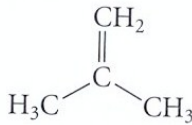
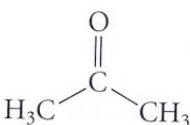
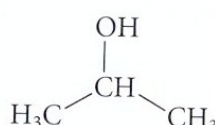
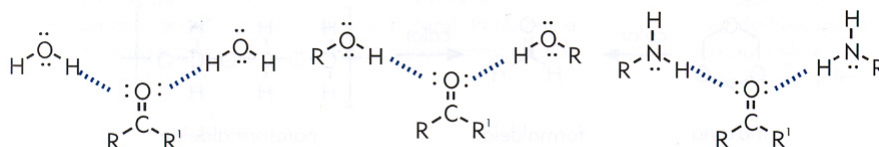
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
boiling point	$-47.4\text{ }^\circ\text{C}$	$20.8\text{ }^\circ\text{C}$	$78.3\text{ }^\circ\text{C}$
dipole moment	0.4 D	2.7 D	1.7 D
			
boiling point	$-6.9\text{ }^\circ\text{C}$	$56.5\text{ }^\circ\text{C}$	$82.3\text{ }^\circ\text{C}$
dipole moment	0.5 D	2.7 D	1.7 D

TABLE 17-1 Boiling Points of Aldehydes and Ketones		
Formula	Name	Boiling point ($^\circ\text{C}$)
HCHO	Formaldehyde	-21
CH_3CHO	Acetaldehyde	21
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	Propanal (propionaldehyde)	49
CH_3COCH_3	Propanone (acetone)	56
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Butanal (butyraldehyde)	76
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Butanone (ethyl methyl ketone)	80
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Pentanal	102
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2-Pentanone	102
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	3-Pentanone	102

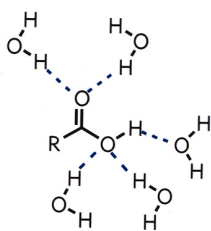
- ✓ Acetaldeído e acetona são completamente miscíveis com água.
- ✓ Compostos carbonílicos com mais do que seis carbonos são insolúveis em água.
- ✓ Até 4 carbonos considerável solubilidade em água.

Ligação de hidrogênio em aldeídos e cetonas:



6.3.9. Ácidos Carboxílicos e Derivados

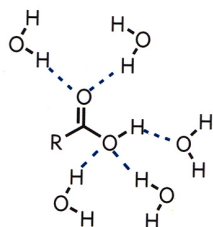
- i) Até quatro carbonos, completamente solúveis em água.



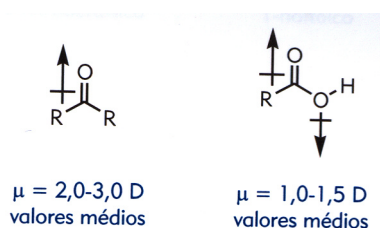
- ii) Ácidos carboxílicos são menos polares do que aldeídos e cetonas. Pq?

6.3.9. Ácidos Carboxílicos e Derivados

i) Até quatro carbonos, completamente solúveis em água.

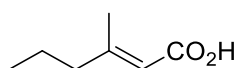


ii) Ácidos carboxílicos são menos polares do que aldeídos e cetonas. Pq?



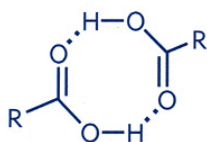
Ácidos Carboxílicos

iii) Ácidos Carboxílicos: Odor forte



Suor Humano

iv) Formam dímeros em líquido puro e soluções diluídas de solventes próticos:



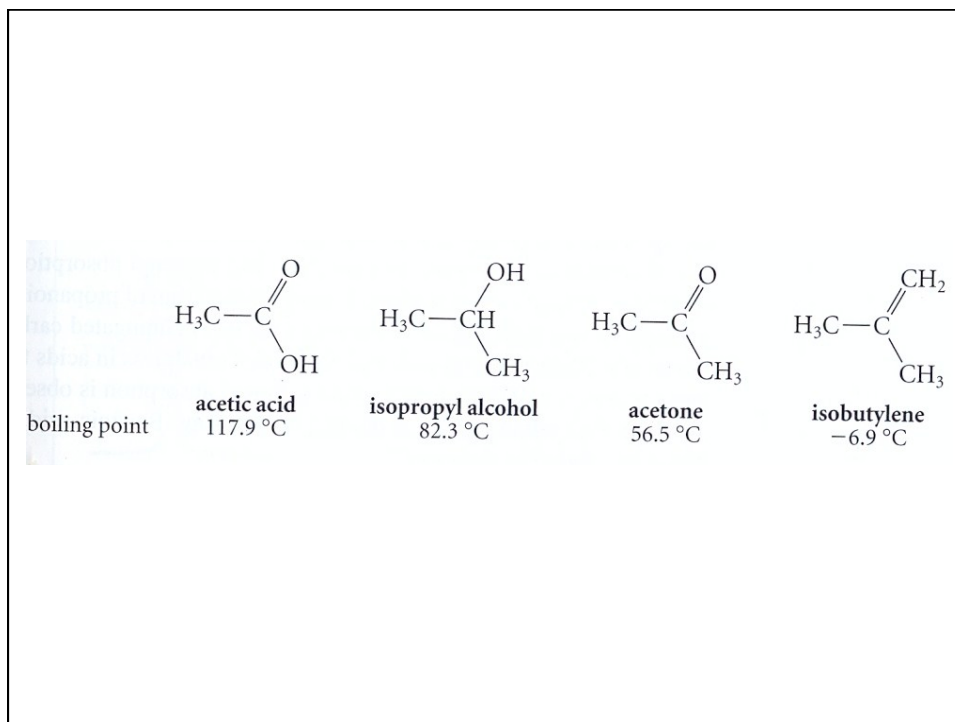
Dímeros de ácidos carboxílicos
associados por ligação hidrogênio

6 a 8 kcal mol⁻¹ cada ligação de hidrogênio

v) p.e. e p.f. são maiores do que álcoois, aldeídos e cetonas de massas moleculares equivalentes. Pq?

TABLE 19-2 Melting and Boiling Points of Functional Alkane Derivatives with Various Chain Lengths

Derivative	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
CH ₄	-182.5	-161.7
CH ₃ Cl	-97.7	-24.2
CH ₃ OH	-97.8	65.0
HCHO	-92.0	-21.0
HCOOH	8.4	100.6
CH ₃ CH ₃	-183.3	-88.6
CH ₃ CH ₂ Cl	-136.4	12.3
CH ₃ CH ₂ OH	-114.7	78.5
CH ₃ CHO	-121.0	20.8
CH ₃ COOH	16.7	118.2
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-187.7	-42.1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	-122.8	46.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-126.5	97.4
CH ₃ COCH ₃	-95.0	56.5
CH ₃ CH ₂ CHO	-81.0	48.8
CH ₃ CH ₂ COOH	-20.8	141.8



Ésteres

- ✓ Moléculas polares;
- ✓ Não ocorre ligação de hidrogênio intermolecular;
- ✓ Densidade menor do que da água;
- ✓ Insolúveis em água;

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
	propionic acid	2-butanone	methyl acetate	2-methyl-1-butene
boiling point	141 °C	80 °C	57 °C	31.2 °C

- ✓ Ésteres são voláteis e possuem normalmente aromas agradáveis.

3-Methylbutyl pentanoate (Isopentyl valerate) (A component of apple flavor)	Methyl 2-aminobenzoate (Methyl anthranilate) (A component of grape flavor)



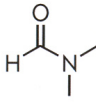
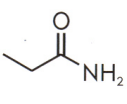
Anidridos e Cloretos de Ácido

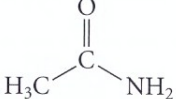
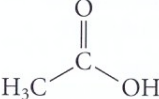
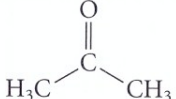
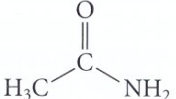
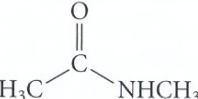
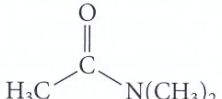
- ✓ Densidade pode ser maior do que da água;
- ✓ insolúveis em água;
- ✓ Anidrido fórmico e cloreto de formila são instáveis e não podem ser isolados em condições normais.

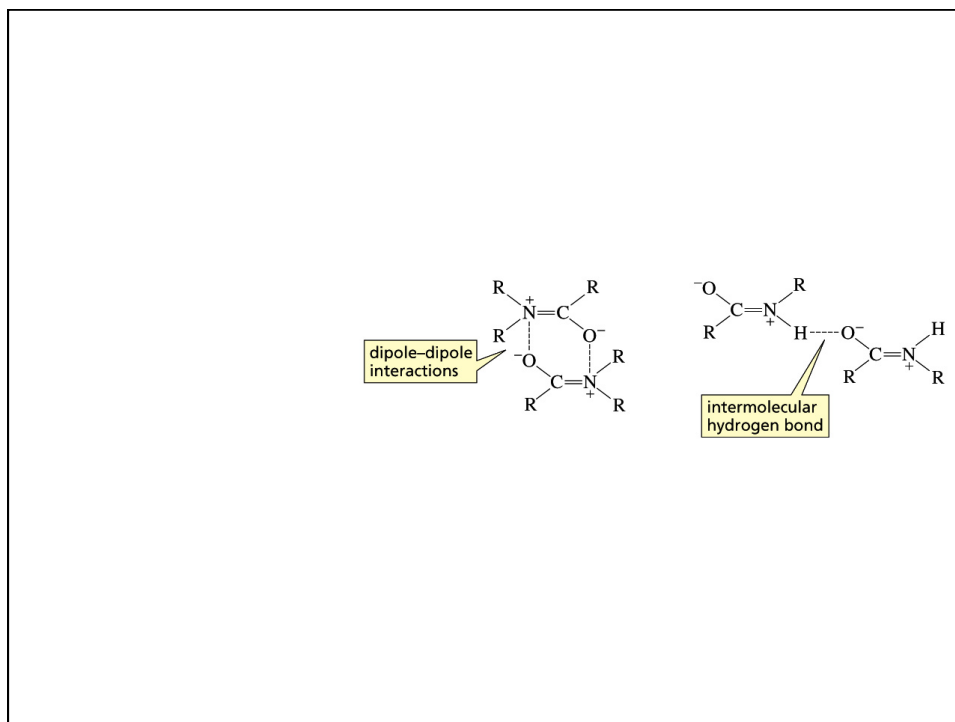
	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
	acetic anhydride	4-methyl-3-penten-2-one
boiling point	139.6 °C	129.8 °C
density	1.082	0.86

	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$
	acetyl chloride	methyl acetate	benzoyl chloride	methyl benzoate
boiling point	50.9 °C	57 °C	197.2 °C	213 °C
density	1.051	0.93	1.212	1.09

Amidas primárias e secundárias possuem pontos de ebulição mais altos do que ácidos carboxílicos como peso molecular equivalente. Pq?

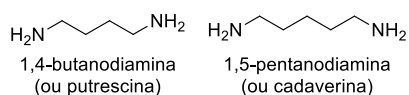
Exemplo:		Exemplo:	
			
ácido acético	acetamida	<i>N,N</i> -dimetil-formamida	propanamida
M.M. (g/mol)	60	59	
p.e.(°C)	118	222	
p.f.(°C)	17	82	
		p.e.(°C)	-61
			80
		p.e.:	153
			213
		Valores acima são do ponto de fusão.	

		
acetamide	acetic acid	acetone
boiling point	221.2 °C	117.9 °C
melting point	82.3 °C	56.5 °C
		-94 °C
		
acetamide	<i>N</i>-methylacetamide	<i>N,N</i>-dimethylacetamide
boiling point	221.2 °C	204–206 °C
melting point	82.3 °C	28 °C
		166.1 °C
		-20 °C



6.3.10. Aminas

Muitas aminas possuem um odor desagradável. Exemplos:



Aminas primárias e secundárias possuem pontos de ebulição maiores do que as terciárias. Exemplo:

	<chem>CH3CH2CH2CH2NH2</chem>	<chem>(CH3CH2)2NH</chem>	<chem>CH3CH2N(CH3)2</chem>	<chem>CC(C)CC</chem>
	butylamine	diethylamine	ethyl dimethylamine	isopentane
boiling point:	77.8°	56.3°	37.5°	27.8°
dipole moment:	1.4 D	1.2–1.3 D	0.6 D	0 D

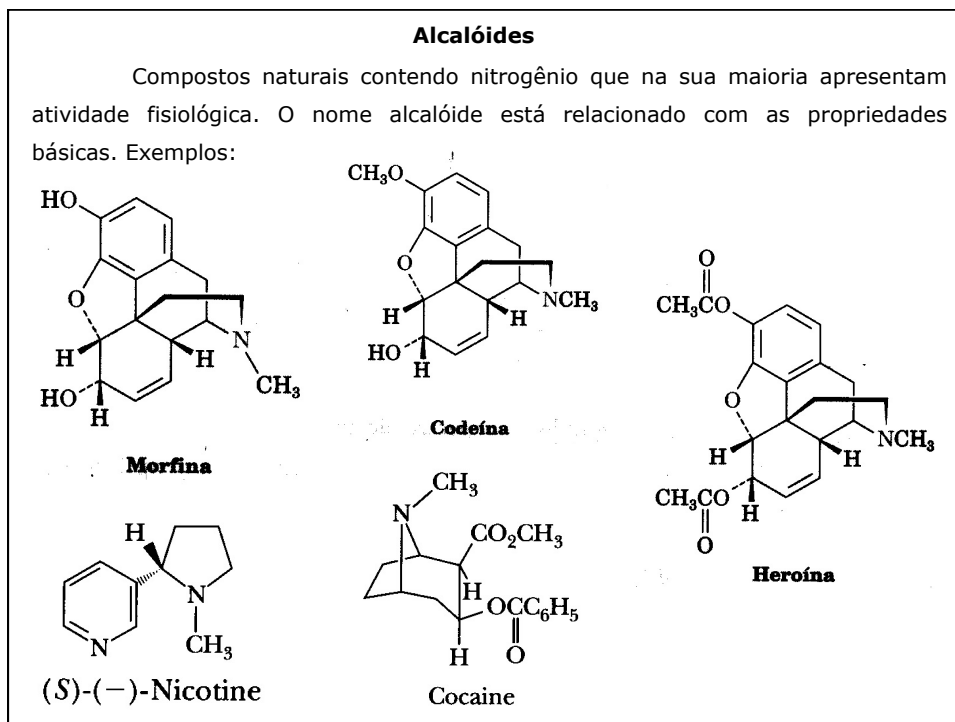


TABLE 21-1 Physical Properties of Amines, Alcohols, and Alkanes

Compound	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Compound	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
CH ₄	-182.5	-161.7	(CH ₃) ₂ NH	-93	7.4
CH ₃ NH ₂	-93.5	-6.3	(CH ₃) ₃ N	-117.2	2.9
CH ₃ OH	-97.5	65.0	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-48	56.3
CH ₃ CH ₃	-183.3	-88.6	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114.7	89.3
CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	16.6	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	-40	110
CH ₃ CH ₂ OH	-114.1	78.5	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N	-94	155
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-187.7	-42.1	NH ₃	-77.7	-33.4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83	47.8	H ₂ O	0	100
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-126.2	97.4			

O ponto de ebulição de aminas é maior do que o de éteres e de alcanos, mas é menor do que o dos álcoois. Pq? Exemplos:

Table 2.5 Comparative Boiling Points (°C)

Alkanes	Ethers	Alcohols	Amines
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ -42.1	CH_3OCH_3 -23.7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 78	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 16.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ -0.5	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 10.8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 97.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 47.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 36.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 34.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 117.3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 77.8