

Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica I (de Fátima, Diaz Muñoz, Brondi Alves, 2009)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Modalidade: Ensino a Distância – Licenciatura em
Química

Química Orgânica I

Prof. Ângelo de Fátima
Prof. Gaspar Diaz Muñoz
Prof^a. Rosemeire Brondi Alves

2008

Este livro, organizado por Ângelo de Fátima, Gaspar Diaz Muñoz e Rosemeire Brondi Alves, foi adaptado para o curso em Química, modalidade Ensino a distância, – Licenciatura em Química da UFMG. Este material visa suprir o aluno com os principais aspectos de cada um dos assuntos apresentados, mas é recomendado que o livro texto adotado para esta disciplina seja sempre consultado para quaisquer dúvidas e informações adicionais.

Os autores

Sumário

Primeira aula: Aspectos Importantes dos Compostos de Carbono e das Ligações Químicas

Segunda aula: Introdução às Teorias de Ácidos e Bases

Terceira aula: Principais Aspectos da Análise Conformacional do Etano, do Butano e Ciclo-Hexanos

Quarta aula: Estereoquímica: Moléculas em Três Dimensões

Quinta aula: Aspectos Importantes das Reações de Substituição em Haletos de Alquila

Sexta aula: Aspectos Importantes das Reações de Eliminação em Haletos de Alquila

Sétima aula: Alcenos – Preparação e Reações dos Alcenos

Oitava aula: Alcinos – Preparação e Reações dos Alcinos

Bibliografia Adicional Recomendada

Sobre os autores

AULA 1

ASPECTOS IMPORTANTES DOS COMPOSTOS DE CARBONO E DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

1.1. INTRODUÇÃO

Para se entender a reatividade das moléculas orgânicas é necessário fazer algumas considerações a respeito dos átomos e dos pares de elétrons que servem como ligações para mantê-los unidos. Em geral, diferenças no ambiente eletrônico são os principais responsáveis pelas variações nas propriedades físicas e químicas das espécies químicas. A Química Orgânica se ocupa com compostos contendo em sua forma molecular átomos de carbono (C), hidrogênio (H) e, em menor proporção, alguns heteroátomos como oxigênio (O), nitrogênio (N), halogênios (F, Cl, Br e I), enxofre (S), fósforo (P), *etc.* Um aspecto inicial importante para ser considerado em Química Orgânica é a formação de cadeias estáveis de átomos de carbono. Para entendermos a facilidade com que essas cadeias carbônicas são formadas, é conveniente analisar a força da ligação, vista como energia de ligação (D) de uma ligação covalente homonuclear entre diferentes tipos de átomos. Alguns valores da força de ligação D são mostrados na Tabela 1.1:

TABELA 1.1 Energia de ligação (D) homonuclear para diferentes tipos de átomos

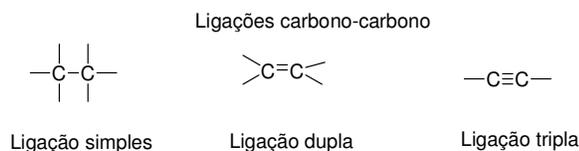
Energia de Ligação	C-C	Si-Si	N-N	O-O
D (Kcal.mol ⁻¹)	83	53	39	35

Pelos números dessa tabela, podemos observar o caráter excepcionalmente forte da ligação covalente entre dois átomos de carbono. Este é um parâmetro importante, mas não único, para se explicar o grande número de compostos orgânicos existentes. A valência do átomo de carbono é um outro fator importante que regula a formação e estabilidade das cadeias de átomos de carbono já conhecidas e muitas outras que virão a ser descobertas ou sintetizadas.

1.2 . A TEORIA ESTRUTURAL DA QUÍMICA ORGÂNICA

Estudos independentes de Kekulé, Couper e Butlerov feitos entre 1858 e 1861, foram a base para uma das teorias mais fundamentais na Química Orgânica: a teoria estrutural. Desta teoria duas premissas são fundamentais:

- 1) O carbono é tetravalente, isto é, em situações ordinárias de condições físicas e químicas, o átomo de carbono forma quatro ligações com outros átomos. Na mesma linha, o oxigênio é divalente e o hidrogênio e os halogênios são monovalentes. A(s) valência(s) dos outros átomos da Tabela Periódica pode(m) ser igualmente enunciada(s).
- 2) O átomo de carbono pode formar ligações simples, duplas ou triplas com outros átomos. Por exemplo, entre 2 átomos de carbono essas ligações são ilustradas a seguir:



Entre um único átomo de carbono e um átomo de oxigênio pode-se formar uma ligação simples ou dupla, um único átomo de carbono forma apenas uma ligação simples com um átomo de hidrogênio *etc.*

1.3. LIGAÇÕES QUÍMICAS: A REGRA DO OCTETO

As primeiras explicações bem sucedidas sobre a natureza das ligações químicas foram desenvolvidas por G. N. Lewis e W. Kössel, em 1916. Procurando explicar por que os átomos formam ligações químicas, Lewis propôs que, em um ambiente molecular, um átomo torna-se energeticamente mais estável se a sua última camada eletrônica (camada de valência) estiver completa. Uma camada atômica de valência estável deve conter oito elétrons, segundo Lewis. De acordo com essa teoria, um átomo pode doar, receber ou compartilhar elétrons para alcançar o estado de camada de valência completa. O resultado semi-qualitativo mais proeminente dessa teoria tornou-se conhecido como a **regra do octeto**.

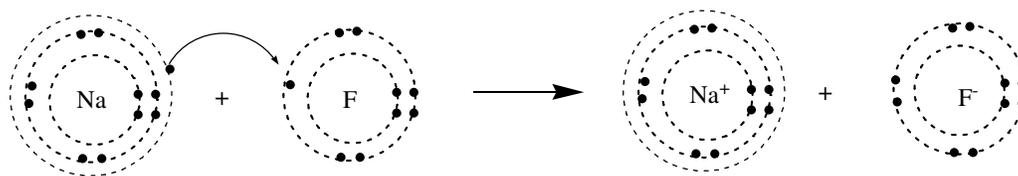
Um dos primeiros resultados celebrados da teoria de Lewis é a racionalização que os átomos com uma configuração eletrônica de camada fechada – os gases nobres (iniciando-se com o neônio; o átomo de hélio não tem elétrons suficientes para atender a regra do octeto) – devem ser espécies quimicamente estáveis. Por outro lado, os átomos sem a configuração de um gás nobre geralmente devem reagir quimicamente para alcançar tal configuração eletrônica. A regra do octeto aplica-se apenas aos elementos do segundo período, pois os elementos deste período possuem somente um orbital $2s$ e três orbitais $2p$ disponíveis para ligação. No entanto, nos compostos de berílio e boro, que também são elementos do segundo período, um valor menor que oito elétrons são possíveis nas suas estruturas eletrônicas de valência. Já os elementos do terceiro período da Tabela Periódica em diante podem acomodar mais que oito elétrons nas suas camadas de valência, pois a presença dos orbitais d (que podem ser utilizados para a formação de uma ou mais ligações químicas) permitem-lhes a acomodação de mais que oito elétrons. Tipicamente, os metais do bloco d têm suas estruturas de valência estabilizadas com 18 elétrons. Enxofre e fósforo são elementos que, em várias situações moleculares, têm suas valências estendidas para formar compostos hipervalentes estáveis, como o enxofre e fósforo nos ácidos sulfônicos, $R-SO_3H$ (12 elétrons) e fosfônicos, $R-PO_3H_2$ (10 elétrons), respectivamente.

Dos estudos feitos por Lewis e Kössel dois principais tipos de ligações químicas foram propostos: a ligação iônica e a ligação covalente.

1.3.A. Ligações Iônicas

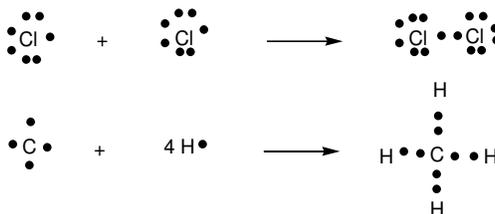
Uma ligação iônica é o resultado da interação eletrostática que une entre si íons de cargas opostas. Como uma regra simples, quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre dois elementos químicos, maior deverá ser o caráter iônico da ligação entre eles. Esta ligação é usualmente vista entre átomos em que um tem uma ótima tendência em receber elétrons e o outro em doar elétrons, para ter completa as

suas últimas camadas eletrônicas, isto é, a camada de valência. Vejamos por exemplo a formação de uma ligação iônica entre os átomos de sódio (eletronegatividade igual a 0,93 na escala de Pauling) e flúor (eletronegatividade igual a 3,98 na escala de Pauling). Quanto maior a eletronegatividade do elemento, maior será sua tendência em receber elétrons e, vice-versa, quanto menor a sua eletronegatividade, maior será a sua tendência em doar elétrons. Desta forma, pode-se esperar que o átomo de sódio (Na) entregue um elétron para o átomo de flúor (F). Assim o fazendo, ambos os átomos deverão se estabilizar eletronicamente: o sódio ficará com sua camada de valência completa, ou seja, oxidada, semelhante ao do gás nobre neônio. Uma estrutura análoga será obtida para o ânion fluoreto F^- (a forma reduzida do átomo de flúor) que também terá uma camada de valência semelhante ao gás nobre neônio.



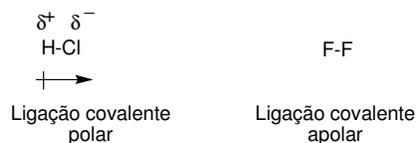
1.3.B. Ligações Covalentes

Enquanto as ligações iônicas são obtidas entre átomos de eletronegatividades muito diferentes entre si, as ligações covalentes são formadas entre átomos de mesma eletronegatividade ou eletronegatividades semelhantes. Na ligação covalente, uma ligação química se estabelece pelo compartilhamento entre os elétrons das camadas de valência dos dois átomos participantes da interação, e não por uma transferência simples de um ou mais elétrons entre estes átomos. Vejam os exemplos a seguir:



Observamos nestes exemplos que tanto na formação de Cl_2 (cloro molecular) quanto na formação do CH_4 (metano), há um compartilhamento de elétrons entre os átomos envolvidos nas ligações.

A diferença de eletronegatividade entre os átomos que participam de uma ligação química influencia decididamente no tipo de ligação covalente formada entre dois átomos. Dois tipos de ligações covalentes são possíveis: ligações polares e ligações apolares (ou não polares). Dois exemplos para esses casos são mostrados a seguir:

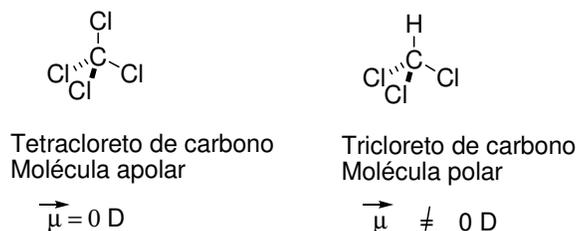


+→ Indica o sentido da polarização da ligação

Como vemos na molécula de H-Cl, o átomo de cloro, por ser mais eletronegativo que o hidrogênio, tem deslocado para si uma maior parte da densidade dos elétrons da ligação,

o que resulta em uma ligação covalente polar. Isto faz com que a molécula de H-Cl tenha uma carga parcial positiva δ^+ residindo nas imediações do átomo de hidrogênio e, reciprocamente, uma carga parcial negativa δ^- nas proximidades do átomo de cloro. A molécula como um todo permanece, naturalmente, como uma espécie neutra. Devido a essa característica elétrica, temos, assim, associados a esta molécula um momento de dipolo elétrico μ (vetor). O sentido do vetor momento de dipolo elétrico é definido da carga parcial positiva (correspondendo ao átomo menos eletronegativo) para a carga parcial negativa, localizada sobre o átomo mais eletronegativo. Veja a representação gráfica mostrada na figura que ilustra a molécula de H-Cl acima.

Em se tratando de moléculas poliatômicas, não só as características polares ou não polares de suas ligações químicas covalentes definem os seus momentos de dipolos moleculares. Devido à natureza vetorial do momento de dipolo de cada ligação química presente em uma molécula poliatômica, a geometria (ou estrutura espacial) de uma molécula será um elemento importante para definir o seu momento de dipolo total. Para antecipar ou compreender o valor observado de um momento de dipolo elétrico de uma molécula geral, basta utilizar as regras simples de composição (soma) de vetores ou, equivalentemente, forças concorrentes. Observe os exemplos mostrados a seguir. As moléculas do tetracloreto de carbono e tricloreto de carbono possuem ambas as ligações covalentes polares. Porém, apenas a molécula do tricloreto de carbono é polar. Isto se deve a soma vetorial dos momentos de dipolo individuais das ligações Cl-C e C-H nessa molécula ter uma resultante não nula. Por outro lado, no caso do tetracloreto de carbono a sua geometria tetraédrica regular confere uma soma nula das quatro contribuições individuais para o momento de dipolo elétrico total vindo das quatro ligações C-Cl. Devido a esse cancelamento absoluto, temos como resultante uma molécula apolar (ou não polar) para o tetracloreto de carbono.



Uma descrição qualitativa e/ou quantitativa da origem e natureza de uma ligação covalente pode ser feita segundo dois enfoques simples, as teorias de Ligação de Valência e dos Orbitais Moleculares. Vejamos alguns de seus aspectos mais básicos:

- 1) Teoria de Ligação de Valência (TLV): de acordo com esta teoria, ao participar de uma ligação química, um par de elétrons compartilha simultaneamente os orbitais primitivos dos centros atômicos envolvidos (orbitais *s*, *p*, *d*, etc.) ficando expostos a uma interação coulombiana atrativa, originada dos dois núcleos atômicos, e repulsivas devido ao sistema formado de muitos elétrons. Por exemplo, para a molécula de hidrogênio, H₂, estruturas eletrônicas como H_A(1s_A¹):H_B(1s_B¹), H_A(1s_A²):H_B(1s_B⁰) e H_A(1s_A⁰):H_B(1s_B²), entre outras, são possíveis. Neste exemplo, a primeira estrutura eletrônica, H_A(1s_A¹):H_B(1s_B¹), deve ser entendida como um elétron ocupando o orbital 1s_A de um dos átomos de hidrogênio (arbitrariamente denominado átomo A) e o outro ocupando o orbital 1s_B do segundo átomo de hidrogênio (átomo B). Os dois elétrons dinamicamente trocam de orbitais, estando, pois, dinamicamente deslocalizados na região espacial que compreende a distância interatômica H_A-H_B. Para as duas

Química Orgânica I (de Fátima, Diaz Muñoz, Brondi Alves, 2009) outras estruturas, $H_A(1s_A^2)H_B(1s_B^0)$ e $H_A(1s_A^0)H_B(1s_B^2)$, temos situações eletrônicas onde os dois elétrons estão localizados sobre um mesmo centro atômico. Essas estruturas correspondem a uma contribuição iônica (pequena) para a ligação química covalente que se quer descrever.

A TLV pode descrever uma superposição axial (ou longitudinal) de orbitais, que resulta nas conhecidas ligações sigma (σ), assim como nas superposições laterais (ou transversais) de orbitais que conduz às ligações pi (π). Também, previamente preparadas, as ligações com orbitais atômicos híbridos (sp^3 , sp^2 e sp , por exemplo) são facilmente incorporados na teoria.

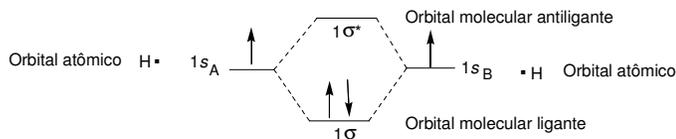
- 2) Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM): pela teoria dos orbitais moleculares, os orbitais atômicos primitivos (s , p , d , etc.) dos vários átomos que formam uma molécula poliatômica, são substituídos por um novo conjunto de orbitais, os chamados orbitais moleculares, que, matematicamente, podem ser obtidos por combinações lineares (somadas adequadas) de orbitais atômicos (o que não será abordado neste curso). Um aspecto importante deste método é que o número de orbitais moleculares gerados é exatamente igual ao número de orbitais atômicos primitivos utilizados. Veja o exemplo a seguir que descreve a composição orbital mínima da molécula de hidrogênio, H_2 .

Selecionando os orbitais $1s_A$ e $1s_B$ dos dois átomos de hidrogênio (arbitrariamente denominados H_A e H_B), dois orbitais moleculares (vamos chamá-los 1σ e $1\sigma^*$) podem ser formados:

$$1\sigma = 1s_A + 1s_B$$

$$1\sigma^* = 1s_A - 1s_B$$

O primeiro deles, 1σ , é obtido por uma combinação linear positiva enquanto que o segundo, $1\sigma^*$, de uma combinação linear negativa. Fisicamente, o sinal positivo para 1σ é interpretado como uma situação que favorece uma estabilização (energética) para a ligação química covalente e, portanto, será chamado de orbital ligante. O contrário ocorre com $1\sigma^*$, um orbital antiligante, que causa uma desestabilização (energética) para a ligação química que ele descreve. Um diagrama de energia, resumindo esses aspectos, é apresentado abaixo:



Uma vez obtidos, elétrons são distribuídos nesses orbitais moleculares, na ordem crescente de suas energias e obedecidos o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund.

Continuando com o caso da molécula de H_2 , os seus dois elétrons devem ocupar (emparelhados) o orbital molecular 1σ , resultando, portanto na configuração eletrônica de menor energia (estado fundamental) $H_2[(1\sigma^2)]$. Um estado eletrônico de maior energia (estado eletrônico excitado) pode ser

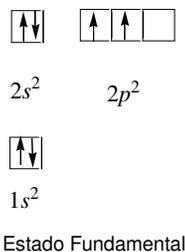
produzido com a configuração $H_2[(1\sigma)^1(1\sigma^*)^1]$. Um outro estado eletrônico muito mais instável energeticamente, pode ser gerado com configuração eletrônica $H_2[(1\sigma^*)^2]$. Pela interpretação antiligante do orbital molecular $1\sigma^*$, este último estado eletrônico não é capaz de estabilizar uma molécula de hidrogênio: o que ocorre é que uma fragmentação molecular homolítica em dois átomos de hidrogênio neutros segue imediatamente após a formação do estado excitado $(1\sigma^*)^2$ desta espécie instável do H_2 .

Para aplicações destas teorias nos casos de sistemas moleculares poliatômicos, temos que discutir um pouco mais sobre a escolha dos orbitais atômicos que devem ser utilizados para descrever os elétrons em um ambiente molecular segundo a TLV. Também devemos discutir como estes orbitais se combinam entre si para formar os orbitais moleculares necessários para uma correta descrição eletrônica de uma molécula, de acordo com a TOM. Para isto, precisamos avançar um pouco mais, incluindo o conceito de orbitais atômicos híbridos.

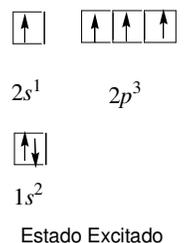
1.4. A HIBRIDAÇÃO DOS ORBITAIS ATÔMICOS

Consideremos a molécula de metano (CH_4), que se sabe, experimentalmente, ter a valência 4 para o átomo de carbono e quatro ligações equivalentes C-H.

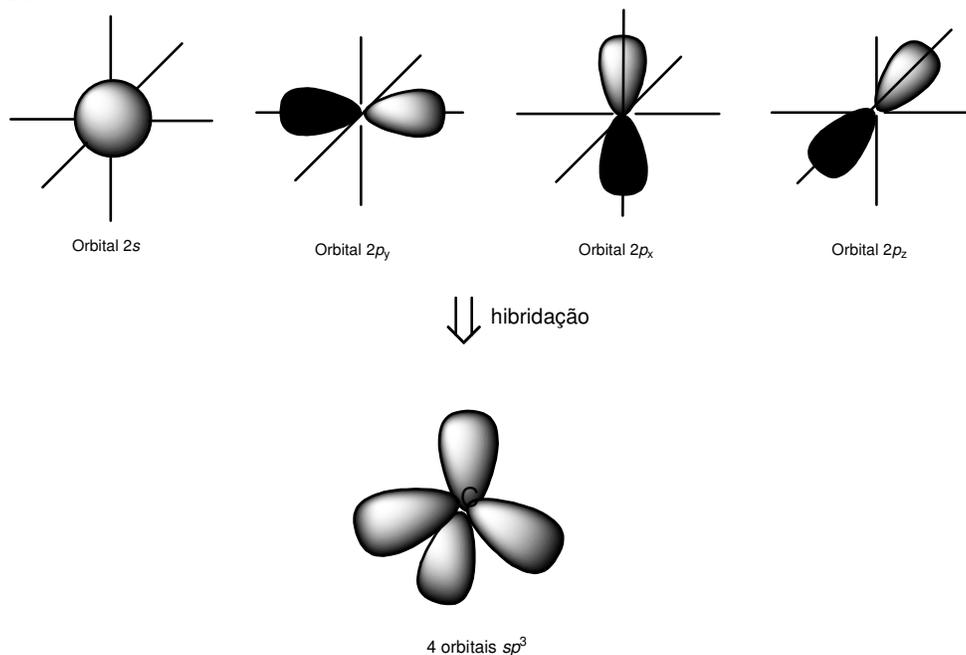
Para se explicar esses fatos, consideremos a distribuição eletrônica do carbono no seu estado eletrônico fundamental. O átomo de carbono possui o número atômico 6, e, portanto, seis elétrons. Diagramaticamente, a sua configuração eletrônica de menor energia é:



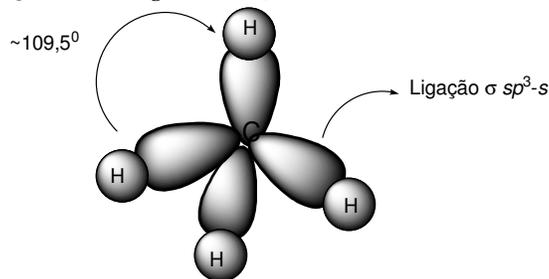
Assim, pelos orbitais atômicos preenchidos no estado fundamental do átomo de carbono não conseguimos explicar a sua valência 4. A expectativa é que ela seja 2, pois há dois elétrons desemparelhados no orbital $2p$ de sua camada de valência. Esta configuração eletrônica explica a formação da molécula de fórmula CH_2 , denominada carbeno, que é instável. Para explicar a valência 4 do carbono, lançamos mão da teoria do estado excitado, segundo a qual há uma promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p$, como mostrado a seguir:



Este novo estado eletrônico é capaz, agora, de explicar a valência 4 para os átomos de carbono, mas não justifica a equivalência das ligações C-H, uma vez que há ainda dois tipos de orbitais atômicos: s e p . Uma nova teoria surge, então, para explicar e preservar a equivalência das ligações C-H que estamos investigando: a teoria da hibridação de orbitais atômicos. Segundo esta teoria, um orbital atômico s mistura-se com os três orbitais atômicos p (p_x , p_y e p_z), dando origem a quatro novos orbitais híbridos denominados sp^3 . O grau de mistura entre os quatro orbitais atômicos s , p_x , p_y e p_z é completamente arbitrário. Porém, se escolhermos a proporção simétrica 1:1:1:1, os quatro orbitais híbrido sp^3 terão uma orientação espacial que, com uma origem comum no centro de um tetraedro regular, eles apontam para os vértices desta figura geométrica. Estabelecemos, assim, uma geometria tetraédrica regular para os quatro orbitais atômicos híbridos sp^3 no átomo de carbono, conforme ilustrado na figura abaixo.



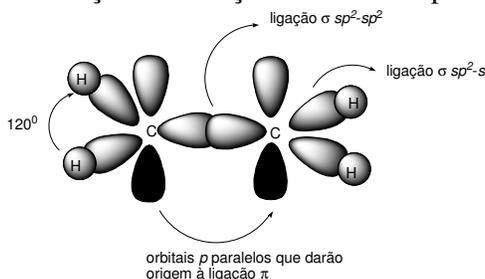
Para formar a molécula do metano, deixamos que quatro orbitais sp^3 interpenetrem individualmente com quatro orbitais $1s$ dos quatro átomos de hidrogênio exigidos, resultando, portanto, em quatro novos orbitais moleculares [$C(sp^3)$ - $H(s)$], que, tendo o carbono no centro, se orientam ao longo da linha que passa pelos vértices de um tetraedro regular. Os ângulos entre duas ligações C-H no metano (um ângulo tetraédrico) vale aproximadamente $109,5^\circ$, como previsto pela teoria dos orbitais híbridos e medidos experimentalmente por técnicas de absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho, entre outras técnicas. Assim, dizemos que, na molécula do metano, o átomo de carbono com uma hibridização sp^3 possui uma geometria tetraédrica, conforme podemos ver a seguir.



De forma análoga, podemos concluir que todos os outros alcanos saturados apresentam hibridação sp^3 para os átomos de carbono.

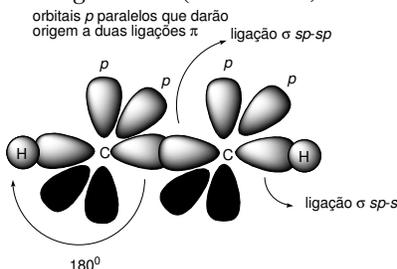
Seguindo a mesma análise apresentada acima, diferentes hibridações podem ser formadas para o conjunto de orbitais atômicos ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) do carbono. Hibridações adequadas para as descrições das ligações duplas e ligações triplas podem ser investigadas.

Na formação de uma ligação dupla no eteno, por exemplo, o átomo de carbono utiliza apenas dois orbitais atômicos p (digamos p_x e p_y) e um orbital s para formar três orbitais híbridos sp^2 . O orbital atômico p_z remanescente é utilizado para formar uma ligação π . Observe a representação da situação orbital dada para a molécula do eteno:



Com esta combinação orbital escolhida, os 3 (três) orbitais híbridos sp^2 necessariamente estão dispostos ao longo de um plano (no nosso caso, o plano molecular xy), definindo um ângulo de 120° entre si em uma geometria denominada trigonal plana. O quarto orbital atômico p_z , centrado sobre o núcleo do átomo de carbono que o contém, alinha-se perpendicular ao plano onde estão dispostos os orbitais híbridos sp^2 . No eteno, três tipos de ligações químicas estão presentes: duas ligações do tipo σ {uma ligação $\sigma[C(sp^2)-C(sp^2)]$ e quatro ligações $\sigma[C(sp^2)-H(s)]$ } e uma ligação do tipo $\pi[C(p_z)-C(p_z)]$.

Já nos alcinos, apenas um orbital p e um s são hibridizados, restando dois orbitais p puros. Estes serão utilizados para dar origem aos orbitais π . Os dois orbitais híbridos sp estão alinhados a um mesmo segmento de linha reta, formando, portanto, um ângulo de 180° entre si e, conferindo uma geometria linear local ao derivado molecular formado. Um exemplo deste caso é apresentado na figura abaixo para a molécula do etino. Aqui temos as ligações químicas do tipo σ (uma ligação $\sigma[C(sp)-C(sp)]$ e duas ligações $\sigma[C(sp)-H(s)]$) e duas ligações do tipo π , perpendiculares entre si: $\pi_x[(p_x)-C(p_x)]$ e $\pi_y[(p_y)-C(p_y)]$.



Resumindo, os átomos de carbono podem apresentar-se, em um ambiente molecular próprio, com os seus orbitais atômicos ajustados para uma das formas híbridas mais importantes sp^3 , sp^2 e sp , entre outras possíveis. Cada forma híbrida do orbital impõe características geométricas locais distintas às moléculas onde os átomos de carbono estão presentes. Assim, por exemplo, quanto maior for o caráter s , mais “eletronegativo” é o orbital híbrido formado. Essa propriedade tem um reflexo nos comprimentos das ligações químicas onde orbitais híbridos participam: a ligação C-H adjacentes à ligação tripla C-C em alcinos é mais curta que a ligação C-H adjacente à ligação dupla C-C em alcenos que, por sua vez, é mais curta que a ligação C-H adjacente à ligação simples C-C em alcanos, conforme está representado na Figura 1.1.

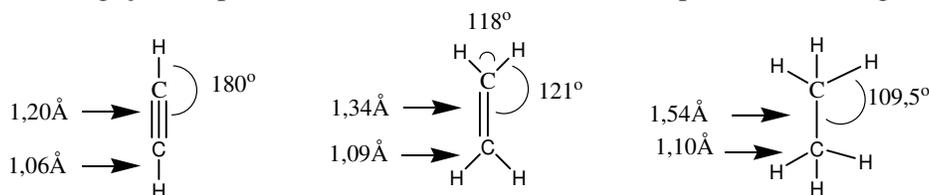


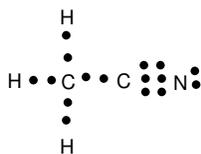
FIGURA 1.1. Ângulos de ligação C-C-H, e comprimentos de ligação C-H e C-C nas moléculas do etino, eteno e etano.

1.5. ESTRUTURAS DE LEWIS E CARGA FORMAL

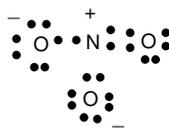
As estruturas de Lewis são representações onde a distribuição dos elétrons de valência em moléculas de interesse é indicada por pares de pontos em torno dos átomos que as constituem. As estruturas de Lewis são diagramas úteis na representação dos átomos que participam de uma ligação química específica, em relacionar o número de pares de elétrons livres ou pares de elétrons que participam de uma ligação química, a ordem de ligação (1 = simples, 2 = dupla ou 3 = tripla) de cada ligação química e a carga eletrônica formal sobre um determinado átomo presente na molécula. A carga formal é a diferença de elétrons de valência que um átomo tem quando não está ligado a nenhum outro átomo e o número de elétrons que possui quando está ligado. Um átomo possui todos os seus pares de elétrons livres e metade de seus elétrons compartilhados em suas ligações.

Os exemplos abaixo mostram as estruturas de Lewis para dois compostos: a acetonitrila e o ânion nitrato. Para o caso da acetonitrila, foram distribuídos quatro elétrons (de valência) para cada átomo de carbono, um elétron para cada átomo de hidrogênio e cinco elétrons para o átomo de nitrogênio, resultando em um total de 16 elétrons distribuídos. Por outro lado, para o ânion nitrato 24 elétrons de valência foram distribuídos. Consideradas apenas as camadas de valência dos átomos de oxigênio e nitrogênio, teríamos 23 elétrons para serem distribuídos; o elétron extra vem da forma aniônica (carga -1) do grupo nitrato.

a) Acetonitrila : CH₃CN



b) Ânion nitrato : NO₃⁻



Vejamos agora como fazemos o cálculo da carga formal destes dois compostos. Analisaremos passo a passo o caso da acetonitrila:

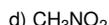
PASSO 1: Você deve fazer o cálculo da carga formal para cada elemento que constitui a acetonitrila. Por exemplo, para o átomo de nitrogênio, a carga formal é igual ao número de elétrons de valência do átomo de nitrogênio (ou seja, o número de elétrons da sua última camada, isto é 5) menos o número de elétrons que o átomo de nitrogênio possui ao seu redor, com a ressalva de que para os elétrons envolvidos nas ligações do nitrogênio, estes devem ser distribuídos igualmente para o nitrogênio e para o átomo diretamente ligado a ele. Neste caso, temos para o nitrogênio 2 elétrons não envolvidos em ligações mais 3 elétrons resultante da distribuição dos 6 elétrons envolvidos na ligação tripla entre os átomos de nitrogênio e de carbono. Portanto, a carga formal para o átomo de nitrogênio será $5 - 5 = 0$. De forma análoga, as cargas formais para os três átomos de hidrogênio e para o átomo de carbono é igual a zero.

PASSO 2: Uma vez determinada a carga formal de cada átomo da molécula, a carga formal desta será igual a soma das cargas formais calculadas para cada um destes átomos. Assim, concluí-se que a carga formal da acetonitrila é zero.

Utilizando os passos indicados acima, tem-se que a carga formal do íon nitrato (NO₃⁻) é -1. (Faça os cálculos para se certificar de sua resposta)

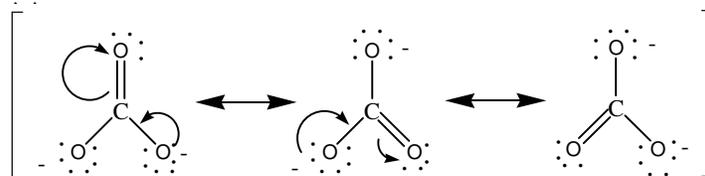


Represente a estrutura de Lewis e determine a carga formal para cada uma das espécies químicas representadas abaixo:

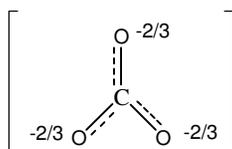


1.6. RESSONÂNCIA

A densidade eletrônica correspondente a um par de elétrons que participa de uma ligação química covalente se encontra deslocalizada ao longo do eixo que define a ligação entre dois átomos. Entretanto, esta deslocalização, em condições adequadas, pode estender-se além desta fronteira e alcançar regiões remotas da molécula. Este efeito é denominado **ressonância** do sistema eletrônico em moléculas que formam compostos orgânicos e inorgânicos. Uma visualização simples e eficiente do efeito de ressonância (eletrônica) é obtida pela representação dos movimentos clássicos possíveis de elétron ou pares de elétrons ao longo do esqueleto básico de uma estrutura molecular. Vejamos o exemplo do efeito da ressonância (eletrônica) presente no íon carbonato, representado no esquema a seguir:



Vemos que as três estruturas do íon carbonato são equivalentes (nenhum átomo mudou sua posição relativa na estrutura básica do esqueleto molecular): há apenas o “movimento” de um ou mais elétrons entre elas. Observe que há duas setas representadas neste esquema: uma indica o movimento de elétrons, o que é feito com a ponta da seta indo na direção da ligação para onde os elétrons estão se movendo; a outra seta (com pontas duplas) indica a deslocalização de elétrons. As três estruturas são formas canônicas de ressonância e o híbrido de ressonância (ou seja, uma mistura de todas as formas ressonantes) corresponde a uma descrição mais realística da estrutura eletrônica deste íon, que podemos representar como a seguir:



híbrido de ressonância

É importante ressaltar que as estruturas de ressonância não possuem uma existência real, elas são apenas representações didáticas úteis para se descrever as abstrações dos efeitos mais complexos da deslocalização dos elétrons em moléculas, realizados em uma folha de papel.

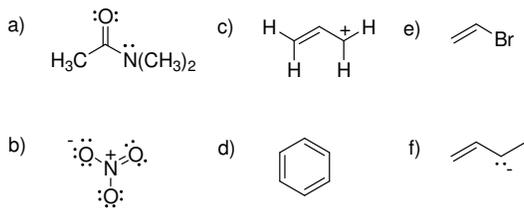
No caso do íon carbonato todas as três estruturas são equivalentes e, portanto contribuirão igualmente para a estrutura do híbrido de ressonância. No entanto, quando as estruturas não são equivalentes as contribuições serão, em geral, diferentes. Por meio de avaliações qualitativas podemos inferir qual ou quais estrutura(s) ressonante(s) contribuem em maior grau para um híbrido de ressonância. Vejamos algumas regras que nos ajudam a conhecer as estabilidades relativas de várias estruturas ressonantes:

- 1) Quanto maior forem os números de ligações covalentes presentes em uma estrutura de ressonância, mais estável ela é;
- 2) As estruturas de ressonância que têm todos os seus átomos com suas estruturas de valência completas (octeto completo) serão mais estáveis do que aquelas que não possuem esta característica eletrônica;
- 3) Em geral, a separação de cargas diminui a estabilidade de uma espécie molecular;
- 4) Em geral, as estruturas ressonantes com carga negativa em átomos mais eletronegativos são mais estáveis que aquelas com carga negativa em átomos menos eletronegativos.

A aplicação deste conjunto de regras será exemplificada na solução dos problemas propostos na atividade a seguir.

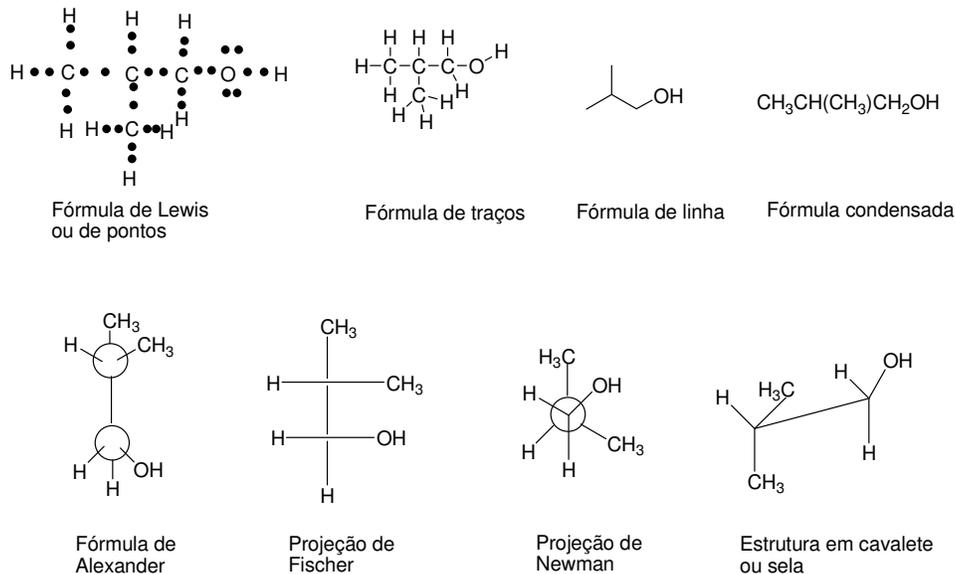


Represente todas as estruturas de ressonância para os seguintes compostos:



1.7. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE MOLÉCULAS

As estruturas moleculares das diferentes substâncias químicas podem ser representadas de várias maneiras. Consideremos, para exemplificar, o 2-metil-1-propanol, que está representado abaixo através das chamadas formas de Lewis, de traços, de linha, condensada, de Alexander, de Fischer, de Newman e de sela ou cavalete. Nesta primeira aula não iremos discutir cada uma destas representações, pois algumas serão vistas ao longo do texto e outras serão amplamente discutidas e utilizadas na quarta aula, onde trataremos da estereoquímica de moléculas. Aqui vamos somente apresentá-las.



COMPOSTOS DE CARBONO REPRESENTATIVOS

As tabelas mostradas a seguir contêm algumas das funções mais comuns da Química Orgânica, assim como aplicações importantes de algumas classes das substâncias apresentadas. Nesta aula serão apenas apresentados superficialmente alguns grupos funcionais de substâncias orgânicas; as características e propriedades químicas e físicas desses grupos serão abordados mais detalhadamente nos capítulos seguintes.

Universidade Federal de Minas Gerais
 Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica I (de Fátima, Diaz Muñoz, Brondi Alves, 2009)
HIDROCARBONETOS

	Alcanos ou parafinas	Alcenos ou olefinas	Alcinos ou acetilenos	Aromáticos benzenóides
Grupo Funcional			$\text{—C}\equiv\text{C—}$	
Fórmula Geral	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	variável
Exemplos	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Propano)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (Propeno)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (Propino)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (Tolueno)
Usos	Gás de cozinha (C ₃ e C ₄); gasolina (C ₇ e C ₈)	Variáveis, incluindo substratos para polímeros	Solda	Solventes

ÁLCOOIS E FUNÇÕES CORRELATAS

	Álcoois	Haletos de alquila	Éteres	Aminas
Grupo Funcional				
Fórmula Geral	R-OH	R-X	R-O-R	NR ₃
Exemplos	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Etanol)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1-Cloropropano)	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (Éter dimetílico)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (Etilamina)
Usos	Anticongelantes, solventes	Pesticidas, inseticidas	Solventes	Fármacos, fibras sintéticas

COMPOSTOS QUE CONTÊM O GRUPO CARBONILA

	Aldeídos	Cetonas	Ácidos Carboxílicos	Amidas	Ésteres
Grupo Funcional	-CHO	-CO	-COOH	-CONR ₂	-COOR
Fórmula Geral	RCHO	R ₂ CO	RCOOH	RCNR ₂	RCOOR
Exemplos	CH_3CHO (Etanal)	CH_3COCH_3 (Acetona)	CH_3COOH (Ácido acético)	CH_3CONH_2 (Acetamida)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (Acetato de etila)
Usos	Conservantes	Aromatizantes	Aromatizantes	Polímeros	Flavorizantes

1.9. FORÇAS INTERMOLECULARES

Nesta parte da aula iremos examinar os aspectos estruturais e interações intermoleculares que influenciam as propriedades físicas e químicas dos compostos orgânicos.

As forças que mantêm associado um grupo de moléculas são denominadas genericamente de forças intermoleculares. Estas forças podem ser divididas em quatro grandes tipos:

- forças de interação íon-íon
- forças de interação dipolo elétrico-dipolo elétrico permanente
- ligações de hidrogênio
- forças de van der Waals

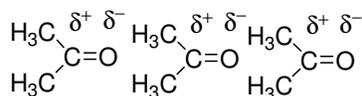
Vamos discutir brevemente a natureza de cada uma destas forças intermoleculares e suas manifestações moldando algumas propriedades físicas de uma amostra de uma substância química.

Forças de interação íon-íon

Como o próprio nome destas forças sugere, elas ocorrem entre íons, seja de natureza atômica ou molecular. As interações eletrostáticas íon-íon são as mais fortes entre todas as interações intermoleculares, e podem ser do tipo atrativo, se os íons contêm cargas opostas ou repulsiva, para íons possuindo cargas iguais. Por exemplo, interações íon-íon presentes em um sal, como o acetato de sódio, $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ tornam estas substâncias altamente estáveis e como consequência disso, o ponto de fusão desta substância é relativamente elevado, $324\text{ }^\circ\text{C}$, o que é uma característica dos compostos iônicos em geral. Os íons em compostos iônicos permanecem relativamente bem organizados em uma rede cristalina no estado sólido. Para que ocorra uma mudança de fase do estado sólido para o estado líquido (o processo de fusão), esta organização será desfeita pelo enfraquecimento das interações fortes íons-íons. Neste processo, uma alta energia deverá ser fornecida ao sistema para que os vários pares de íons sejam mantidos o mais afastados entre si (formando, portanto, o estado líquido). Este balanço energético acarreta em um alto ponto de fusão para substâncias iônicas.

Forças de interação dipolo elétrico-dipolo elétrico permanente

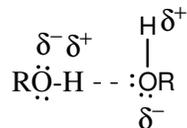
Como vimos anteriormente, quando discutimos a natureza das ligações covalentes polares, moléculas podem apresentar um momento de dipolo elétrico permanente diferente de zero. Substâncias que possuem tais características elétricas podem se agregar, estabilizadas por forças intermoleculares de orientação residuais denominadas forças dipolo elétrico-dipolo elétrico permanente, ou simplesmente forças do tipo dipolo-dipolo. Estas forças fazem com que as moléculas se orientem entre si de tal maneira a ter o pólo parcial positivo da separação de carga de uma molécula do sistema alinhado ao pólo parcial negativo de uma outra e vice-versa. As interações intermoleculares dipolo-dipolo apresentadas pela acetona estão representadas a seguir.



As forças intermoleculares dipolo-dipolo têm a característica de possuírem uma direção preferencial relativa e são muito mais fracas que as interações íon-íon das substâncias iônicas. Um reflexo disto, a acetona, do exemplo acima, é uma substância líquida razoavelmente volátil à temperatura ambiente (ponto de ebulição da acetona é $56,5\text{ }^\circ\text{C}$).

Ligações de hidrogênio

Um caso muito especial de interações elétricas dipolares é a ligação de hidrogênio. Esta ligação ocorre entre moléculas (e também na forma intramolecular) que possuem um átomo de hidrogênio ligado a átomos muito eletronegativos, basicamente flúor (F), oxigênio (O) e nitrogênio (N). Veja a seguir uma representação geral de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de um álcool genérico ROH:



As ligações de hidrogênio são em geral mais fortes que as interações dipolo-dipolo discutidas anteriormente e muito mais fracas que as interações íon-íon. No entanto, elas são mais fracas do que uma ligação covalente típica. Para um exemplo comparativo, os pontos de ebulição do etanol e do éter dimetílico, são apresentados na Tabela 1.2.

TABELA 1.2. Comparação dos pontos de ebulição do etanol e do éter dimetílico

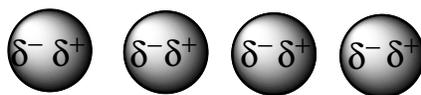
	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OCH ₃
Massa Molecular	46	46
Ponto de ebulição	78,3 °C	-25 °C
Interações intermoleculares	Ligações de hidrogênio	Dipolares fracas

Neste ponto, é importante ressaltar que algumas propriedades físicas de uma amostra de um composto molecular dependem também, entre outros fatores, da massa molar das moléculas que formam o composto. Assim, quando analisamos uma propriedade física, como ponto de fusão ou ponto de ebulição de duas substâncias diferentes devemos sempre levar em conta as diferenças entre suas massas molares. Desta forma, para isolarmos os efeitos (puramente) eletrostáticos nos pontos de ebulição no exemplo acima, foram escolhidas moléculas etanol e éter dimetílico que apresentam as mesmas massas molares.

Forças de van der Waals

As ligações químicas covalentes, como visto, podem ser categorizadas como polares ou apolares com relação às suas características elétricas. Para compostos que apresentam ligações covalentes apolares, o momento de dipolo permanente resultante da molécula é necessariamente igual a zero. Assim, as forças intermoleculares que unem estas moléculas deveriam ser nulas. Isto explica a observação que substâncias como o hidrogênio (H₂), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), entre muitas outras, serem todos gases, à temperatura e pressão ambientes. Porém, o benzeno (C₆H₆) é uma substância líquida nas mesmas condições de temperatura e pressão. Para explicar este fato, outra interação eletrostática muito fraca deve estar envolvida nas interações intermoleculares de moléculas apolares: são chamadas forças de van der Waals (ou forças de London ou forças de dispersão). As forças de van der Waals são oriundas da polarização momentânea da densidade eletrônica de uma molécula, em resposta a uma perturbação externa, que confere um momento de dipolo elétrico induzido não nulo e temporário a essa molécula. Este momento de dipolo gerado em uma molécula induz, por sua vez, a formação de dipolos

elétricos temporários com polaridade oposta nas moléculas vizinhas, conforme representado esquematicamente abaixo.



Na Tabela 1.3 estão apresentados alguns hidrocarbonetos de cadeia pequena, suas respectivas massas molares e ponto de ebulição. A diferença entre os valores de ponto de ebulição destes hidrocarbonetos é resultado, em parte, da influência das interações de van der Waals presentes nestes hidrocarbonetos.

TABELA 1.3. Massa molar (MM), ponto de ebulição (PE) de alguns hidrocarbonetos insaturados de baixo peso molecular.

	Substância	MM (g.mol ⁻¹)	PE (°C)
1	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42,1
2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58	-0,5
3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	36,0
4	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	72	27,9
5	C(CH ₃) ₄	72	9,5

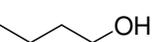
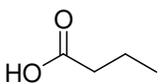
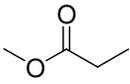
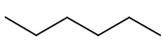
Pode-se observar, pelos dados da Tabela 1.3, que os pontos de ebulição dos primeiros hidrocarbonetos, 1 a 3, aumenta com a sua massa molar. No entanto, vemos que esse comportamento não se sustenta se compararmos os pontos de ebulição das substâncias 3, 4 e 5, todas elas com a mesma massa molar de 72 g.mol⁻¹. Ao observá-los mais atentamente, percebemos que suas estruturas moleculares diferem entre si pelo maior número de ramificação nas suas cadeias carbônicas. A presença de ramificações influencia na intensidade das interações intermoleculares sobremaneira em compostos orgânicos apolares, afetando algumas de suas propriedades físicas. Via de regra, observa-se que o ponto de ebulição de compostos orgânicos apolares decresce com o número de ramificações existentes nas suas estruturas moleculares.

Esse efeito pode ser compreendido com facilidade se, em lugar da massa molar, a área superficial de cada molécula for utilizada como o parâmetro de escolha para se descrever o ponto de ebulição (e outras propriedades físicas afins) das substâncias investigadas. Aparentemente, quanto maior a área superficial de uma molécula, maior será o momento de dipolo elétrico que nela (ou dela) pode ser induzido; quanto maior for a magnitude desses momentos de dipolo induzidos, maior será a força de atração intremolecular de van der Waals atuando em uma amostra desta substância. Quanto maior for a força de atração intermolecular (em uma amostra contendo um grande número de moléculas) maior será o seu ponto de ebulição.

Uma rápida inspeção nos indica que, para uma mesma massa molar, as moléculas com cadeias carbônicas mais estendidas (menos ramificadas) definem uma área superficial maior do que aquelas mais compactas (mais ramificadas). Portanto, para substâncias orgânicas apolares diferentes, mas tendo massas molares iguais (ou aproximadamente iguais), aquelas que possuem suas estruturas moleculares menos ramificadas devem apresentar o maior ponto de ebulição. Observando os dados da Tabela 1.3, vemos que exatamente este é o comportamento apresentado para os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos n-pentano (3), 1-metil-butano (4) e 2,2-dimetil-propano (5), que têm 0, 1 e 2 ramificações na sua cadeia carbônica principal.



1) Qual composto em cada um dos seguintes pares teria o ponto de ebulição mais alto? Justifique sua resposta.

- a)  ou 
- b)  ou 
- c)  ou 
- d)  ou 
- e)  ou 

2) Analise a seguinte afirmativa: Toda molécula que possui ligações polares é necessariamente polar.

AULA 2

INTRODUÇÃO ÀS TEORIAS DE ÁCIDOS E BASES

2.1. INTRODUÇÃO

Se provarmos um pedaço de limão ou um pedaço de banana verde, sentiremos um sabor azedo ou adstringente, respectivamente, característico de cada uma destas frutas. Isto acontece porque o limão e a banana verde possuem substâncias ácidas e básicas, respectivamente, em sua composição. De fato, na antiguidade as propriedades organolépticas eram importantes para a caracterização das substâncias e as palavras ácido e base têm suas origens nestas sensações. Por exemplo, a palavra ácido vem do latim *acere*, que significa azedo. Produtos que tinham um sabor azedo eram considerados ácidos. Já o termo álcalis é derivado do Árabe e foi inicialmente utilizado para caracterizar a propriedade das cinzas de certas plantas (em geral aquelas ricas em carbonato de potássio) de neutralizar os ácidos. Somente no século XVIII a palavra base foi introduzida, e praticamente substituiu a denominação álcalis.

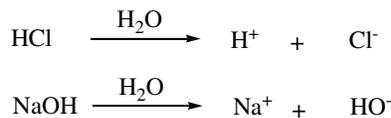
No final do século XIX surgiram as primeiras idéias bem-sucedidas que correlacionavam as propriedades ácidas e básicas das substâncias com as suas estruturas químicas. Nesta aula trataremos das três principais idéias sobre ácidos e bases desenvolvidas a partir daquela época: a teoria de ácidos e bases de Arrhenius, de Brønsted-Lowry e de Lewis.

2.2. AS TEORIAS ÁCIDOS E BASES

2.2.A. A Definição de Ácidos e Bases de Arrhenius

A primeira definição de ácidos e bases bem sucedida foi proposta em 1887 pelo físico-químico sueco Svante August Arrhenius (1859-1927). De acordo com Arrhenius, **ácidos** são substâncias que produzem íons hidrogênicos, também chamados prótons (H^+), quando dissolvida em água; **bases** são substâncias que quando, dissolvidas em água, produzem íons hidróxidos (HO^-).

De acordo com este conceito, o ácido clorídrico (HCl) é um ácido de Arrhenius e o hidróxido de sódio (NaOH) uma base de Arrhenius. De fato, em água, o primeiro leva à formação de íons H^+ e o segundo à formação de íons HO^- :



Apesar do grande avanço introduzido para o conceito de ácidos e bases, a teoria de Arrhenius é uma teoria limitada, uma vez que ela se restringe às propriedades físico-químicas das substâncias em soluções aquosas e, é importante ser notado que ela não trata de substâncias com caráter ácido ou básico que não geram íons H^+ ou HO^- , respectivamente.



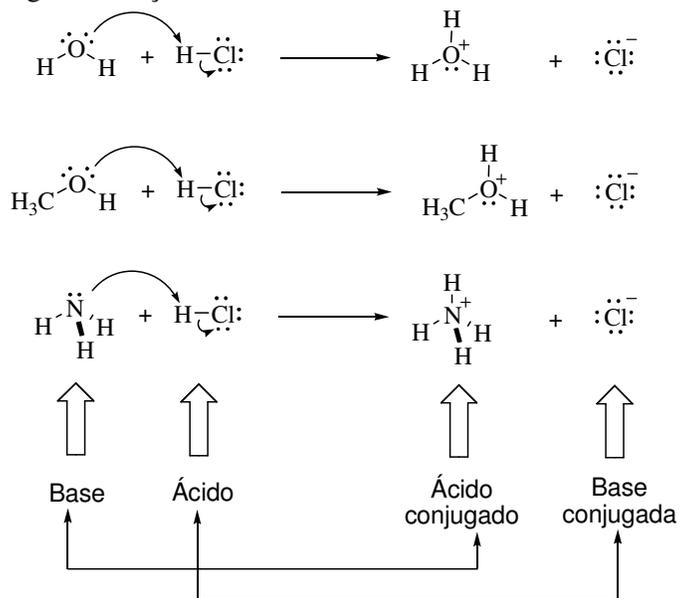
Assinale o item que contém apenas ácido(s) e/ou base(s) de Arrhenius. Escreva as equações de dissociação destes ácidos e/ou bases em água.

- (a) KCl, NaOH, HCl, Ca(OH)₂
- (b) H₂S, CO, HClO, Mg(OH)₂
- (c) H₂SO₄, KOH, NaCl, HCl
- (d) BaS, HBr, NaCl, LiOH
- (e) HNO₃, NH₄OH, H₂Se, Ba(OH)₂

2.2.B. A Definição de Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry

Em 1923, independentemente um do outro, os químicos Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1936) e Thomas Martin Lowry (1879-1949) definiram ácido como toda espécie química (uma molécula neutra ou um íon) capaz de doar um próton (H⁺) e base como toda espécie química capaz de receber um próton (H⁺). Observe que esta definição não é restrita às soluções aquosas e pode ser estendida para qualquer meio solvente.

Incorporada na definição de ácido e base de Brønsted-Lowry, está uma relação de reciprocidade que estabelece que uma substância não possa agir como um ácido (doar um próton) sem a presença de uma base para receber este próton, e vice-versa. Também, esta teoria propõe a descrever um mecanismo para a reação entre ácidos e bases. De fato, de acordo com Brønsted-Lowry, um ácido reage com uma base, levando à formação de um ácido conjugado à base e uma base conjugada ao ácido. Observe que nos exemplos mostrados abaixo são esquematizados, através de setas curvas, os mecanismos de algumas reações entre ácidos e bases:



Em Química Orgânica nós fazemos usos de mecanismos de reações para descrever as várias etapas envolvidadas numa transformação química. Porém, de forma a tornar universal esta descrição foi estabelecida uma simbologia própria para ser utilizada. Por exemplo, nos exemplos acima vemos que as direções das setas curvas sempre partem das espécies de maior densidade eletrônica (base) para as espécies de menor densidade eletrônica (ácido). Observe também que as setas curvas dos exemplos acima possuem as pontas duplas, indicando qual par de elétrons (da base) será utilizado na formação da nova ligação ou sobre qual elemento o par de elétrons será acomodado. Por exemplo, na primeira reação o par de elétron da água foi utilizado para formar a nova ligação do íon hidrônio (H_3O^+) e o par de elétrons da ligação da molécula de H-Cl ficou com o elemento cloro gerando o íon cloreto (Cl^-). Outras setas são utilizadas na representação dos mecanismos (algumas delas serão empregadas à medida que o curso de Química Orgânica for avançando), a citar:

A \longrightarrow B A seta descreve a conversão do reagente A ao produto B.

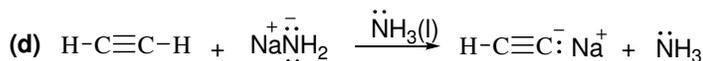
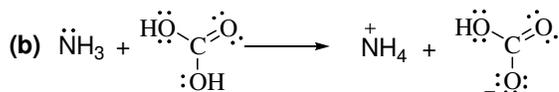
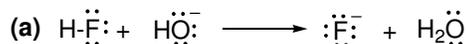
A \rightleftharpoons B A seta descreve um equilíbrio entre as espécies A e B.

 Esta seta indica que um par de elétrons está envolvido na descrição do mecanismo.

 Esta seta indica que um elétron está envolvido na descrição do mecanismo.



Identifiquem nas reações apresentadas abaixo os respectivos ácidos, as bases, os ácidos conjugados e as bases conjugadas. Também, indique a formação dos produtos nas reações através de setas curvas (mecanismo), como mostrado nos exemplos acima.



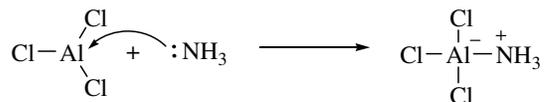
2.2.C. Definição de Ácidos e Bases de Lewis

Gilbert Newton Lewis foi um dos grandes químicos do século XX, e autor de uma teoria mais abrangente de ácidos e bases. O maior avanço da teoria de Lewis no conceito de ácidos e bases advém da universalidade de sua teoria ao reconhecer o papel central da participação de elétrons modelando as propriedades químicas de substâncias em geral.

De acordo com Lewis, um ácido é definido como uma espécie aceptora de pares de elétrons e uma base como uma espécie doadora de pares de elétrons. Totalmente compatível com esta definição, observamos que os ácidos e as bases de Arrhenius e de Brønsted-Lowry são casos especiais do conceito de ácidos e bases de Lewis, e que, nesta nova teoria estão também incluídos ácidos não-próticos. Por exemplo, o brometo de magnésio (MgBr_2), trifluoreto de boro (BF_3), tricloreto de alumínio (AlCl_3), entre outros são considerados ácidos de Lewis. De fato, qualquer átomo deficiente de pares de

elétrons na camada de valência pode agir como ácidos de Lewis e qualquer átomo com pares de elétrons ligantes (elétrons π) e/ou não ligantes pode agir com uma base de Lewis.

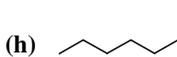
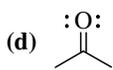
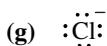
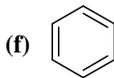
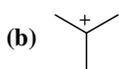
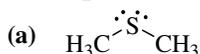
Para ilustrar estas propriedades gerais dos ácidos e bases de Lewis vamos considerar a reação entre o tricloreto de alumínio e a amônia. Como apresentado abaixo, as setas curvas mostram a doação de um par de elétrons da amônia (base de Lewis) para o átomo de alumínio no tricloreto de alumínio (ácido de Lewis):



Observe que neste exemplo, a camada de valência do átomo de alumínio no tricloreto de alumínio não está totalmente preenchida (há apenas seis elétrons de valência): portanto, ao receber um par de elétrons do nitrogênio da amônia, não há a necessidade de se ter quebra de qualquer uma das ligações entre o metal e os átomos de cloro. Adicionalmente, deve ser notado que, com a doação do par de elétrons da amônia o átomo de alumínio estabiliza-se com 8 elétrons na sua camada de valência, satisfazendo, portanto, a regra do octeto, porém ele adquire uma carga formal negativa. Vejamos um outro exemplo: a reação do ácido clorídrico com a amônia. Neste caso à medida que a nova ligação com o átomo de nitrogênio da amônia (produzindo o íon amônio NH_4^+) é formada ocorre a clivagem heterolítica da ligação H-Cl.



Quais das seguintes espécies podem agir como ácidos ou bases de Lewis? Justifique suas escolhas.



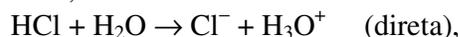
2.3. A FORÇA DOS ÁCIDOS E DAS BASES: K_a E $\text{p}K_a$

Retornando à teoria de Brønsted-Lowry, a acidez de uma substância pode ser medida por sua tendência em doar um próton e a basicidade medida por sua afinidade por receber um próton. Essas tendências nos levam a concluir que se um ácido é forte, então a sua base conjugada tem uma baixa afinidade protônica (isto é, habilidade de receber um próton) e vice-versa. Por exemplo, na ionização do ácido clorídrico em água,

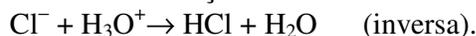


o ácido clorídrico é um ácido forte, um bom doador de prótons, e, portanto, sua base conjugada, o íon Cl^- , não tem uma grande afinidade de receber prótons. Podemos, assim, dizer que existe uma importante relação qualitativa entre um ácido e sua base conjugada: **quanto mais forte for um ácido de Brønsted-Lowry, mais fraca é a sua base conjugada e vice-versa**. Estabelecidas essas regras, torna-se interessante criar-se uma forma e uma escala quantitativa para se medir a força de um ácido ou de uma base. A resposta a essa questão está nos valores da constante de acidez e no valor de $\text{p}K_a$, ou seja, o valor negativo do logaritmo (na base 10) da constante de acidez.

Quando um ácido forte, como o ácido clorídrico, é dissolvido em água, quase todas as suas moléculas se encontram dissociadas nos íons H^+ (o qual está associado à H_2O) e Cl^- . Na realidade um equilíbrio é estabelecido: por um lado temos a reação direta de dissociação do ácido clorídrico,

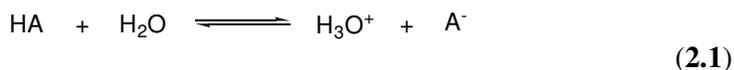


e, por outro lado, a reação inversa de associação neutralizando os íons Cl^- e H^+ ,



No exemplo acima, por ser HCl um ácido forte, a reação direta predomina no equilíbrio estabelecido, o que significa que a formação dos produtos da reação direta é favorecida em comparação com os produtos da reação inversa (reagentes na reação direta). Contrariamente, para um ácido fraco genérico HA sua dissolução em água produz poucos íons H^+ e A^- , e, portanto os reagentes são favorecidos no equilíbrio estabelecido. O ácido acético, CH_3COOH , é um bom exemplo deste caso: em água poucos íons H_3O^+ e CH_3CO_2^- são produzidos. Como regra geral, pode-se estabelecer que o equilíbrio é favoravelmente deslocado para a formação dos ácidos e bases fracos.

Em geral, os equilíbrios químicos podem ser expressos por suas constantes de equilíbrio. Para uma reação de dissociação de um ácido HA em água,



a sua constante de equilíbrio K_{eq} é definida como,

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad (2.2)$$

onde o símbolo [] é usado para se expressar uma concentração da espécie química em unidades de, por exemplo, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, *etc.* Normalmente, o grau de dissociação de um ácido é medido em soluções aquosas bem diluídas e, portanto, a concentração da água $[\text{H}_2\text{O}]$ torna-se um fator praticamente constante na equação 2.2. Desta forma, a expressão da constante de equilíbrio 2.2 pode ser reescrita, e uma nova constante K_a , denominada constante de dissociação ácida:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.3)$$

A concentração molar da água tem o valor de $55,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [que pode ser obtido ao se dividir o número de gramas de água em 1L (1.000g), pela massa molecular da água (18g/mol)].

Uma análise cuidadosa da constante de dissociação ácida K_a nos mostra que quanto maior for o seu valor, mais forte deve ser o ácido investigado. Lembre-se que, para ácidos fortes, o equilíbrio (2.1) favorece os produtos da reação de dissociação do

ácido. Por exemplo, o valor de K_a do ácido clorídrico (HCl) é 10^7 enquanto que para o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) K_a é apenas $1,75 \times 10^{-5}$. Estes valores claramente demonstram que o ácido clorídrico é um ácido muito mais forte do que o ácido acético.

As forças dos ácidos são mais convenientemente expressas pelo seu valor de $\text{p}K_a$ ao invés dos valores de K_a . Por definição o valor de $\text{p}K_a$ de um ácido é igual ao valor negativo do logaritmo (na base 10) da constante de dissociação ácida K_a :

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (2.4)$$

Observe que existe uma relação inversa entre a magnitude da quantidade $\text{p}K_a$ e a força do ácido K_a . Por exemplo, o valor de $\text{p}K_a$ do ácido clorídrico (forte) é -7 enquanto que o do ácido acético (fraco) é 4,75: fica claro, assim, que quanto maior é o valor de K_a de um ácido, menor é o seu $\text{p}K_a$, e, também, mais forte é esse ácido. Na Tabela 2.1 estão relacionados os valores de $\text{p}K_a$ para uma seleção de ácidos orgânicos e inorgânicos, todos eles tendo a água como uma base associada.

TABELA 2.1. Força relativa de alguns ácidos orgânicos e inorgânicos e suas bases conjugadas

Ácido mais forte	Ácido	$\text{p}K_a$	Base Conjugada	Base mais fraca
	HI	-10	I^-	
	H_2SO_4	-9	HSO_4^-	
	HBr	-9	Br^-	
	HCl	-7	Cl^-	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	-6,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$	-3,8	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	
	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}=\text{OH}$	-2,9	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	
	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}_2$	-2,5	CH_3OH	
	H_3O^+	-1,74	H_2O	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0,18	CF_3CO_2^-	
	HF	3,2	F^-	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,75	CH_3CO_2^-	
	H_2CO_3	6,35	HCO_3^-	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	9,0	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$	
	NH_4^+	9,2	NH_3	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	H_2O	15,7	HO^-	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	
	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	
H_2	35	H^-		
NH_3	38	NH_2^-		
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	44	$\text{H}_2\text{C}=\overset{-}{\text{C}}\text{H}$		
CH_3CH_3	50	$\text{CH}_3\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$		
Ácido mais fraco				Base mais forte



Responda às seguintes questões:

- a) O ácido trifluoroacético, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, tem um valor de $\text{p}K_a$ igual a 0,18.
i) Quais são as concentrações em quantidade de matéria do íon hidrônio H_3O^+ e do íon trifluoroacetato CF_3CO_2^- em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético?
ii) Qual a percentagem de ácido acético que está dissociada?
- b) Compare a acidez relativa das espécies químicas: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ e CH_3CH_3 . (Consulte a Tabela 2.1)

2.4. RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA QUÍMICA E ACIDEZ

2.4.A. O Efeito da Força da Ligação e da Eletronegatividade do Átomo Ligado ao Hidrogênio

A força de um ácido de Brønsted-Lowry é determinada pela extensão na qual um próton (H^+) pode ser separado dele e transferido para uma base. A facilidade com que um próton é removido de um ácido depende, entre outros fatores, de sua energia de ligação e da habilidade da base conjugada em estabilizar a carga negativa extra (ou a nova densidade eletrônica) do ânion formado resultante da saída do próton.

Quando comparamos os elementos de uma mesma família da Tabela Periódica, a energia de ligação com o próton é o efeito dominante. Essa energia está intimamente relacionada ao tamanho do átomo ligado ao próton. Por exemplo, entre os haletos de hidrogênio, o ácido fluorídrico (H-F) é o ácido mais fraco e o ácido iodídrico (H-I) o mais forte. Isso decorre do fato de que a ligação H-F é mais forte do que a do H-I (ver Tabela 2.2). Por que a energia de ligação H-I é mais fraca do que a do H-F? Se compararmos os átomos de halogênio envolvidos nestas ligações fica claro que os elétrons de valência do átomo de flúor estão em orbitais $2sp^3$ e os do átomo de iodo em orbitais $4sp^3$. São esses elétrons que irão formar uma ligação covalente com um elétron $1s$ do átomo de hidrogênio. Quanto maior a diferença entre o tamanho dos orbitais dos átomos de hidrogênio e halogênio, menor será a superposição destes orbitais e, portanto mais fraca será a ligação covalente entre eles. Daí a ordem crescente de acidez dos haletos de hidrogênio: $\text{HF}(\text{p}K_a = 3,2) < \text{HCl}(\text{p}K_a = -7) < \text{HBr}(\text{p}K_a = -9) < \text{HI}(\text{p}K_a = -10)$. Adicionalmente, nesta série, a base conjugada do ácido iodídrico (H-I), o íon iodeto (I^-), é a mais estável do conjunto (F^- , Cl^- , Br^- e I^-) e, portanto a mais fraca de todas. O iodeto é um íon bem estável devido ao fato de que o aumento da densidade eletrônica resultante da saída do próton (no ácido HI) pode ser otimamente redistribuída sobre um volume relativamente grande: o volume médio definido pelo orbital $4sp^3$ do íon iodeto é maior do que aquele definido pelo orbital $2sp^3$ do íon fluoreto. Finalmente, observando os íons haletos produzidos (as bases conjugadas) podemos concluir que a ordem crescente de basicidade é: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$.

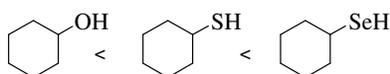
TABELA 2.2. Comprimentos e energias de ligação nos haletos de hidrogênio (H-X)

	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
Comprimento da ligação H-X (Å)	0,917	1,274	1,414	1,609
Energia de ligação H-X (kcal·mol ⁻¹)	136	103	87	71

Comparando-se, agora, os ácidos de Brønsted-Lowry formados por elementos químicos de um mesmo período, AH_n, a eletronegatividade destes elementos torna-se o parâmetro mais importante para a determinação de suas acidez. Isto ocorre para átomos com volumes atômicos relativamente próximos entre si e que apresentam pequenas variações nas energias de ligação A-H. Nos ácidos próticos, a eletronegatividade maior do átomo A torna a ligação A-H mais polarizada em direção a esse átomo e, portanto, o átomo de hidrogênio torna-se mais ácido. Por exemplo, com alguns elementos do segundo período da Tabela Periódica, observa-se que o metano (CH₄), amônia (NH₃), água (H₂O) e ácido fluorídrico (HF) mostram a ordem de acidez: CH₄ (pK_a = 48) < NH₃ (pK_a = 38) < H₂O (pK_a = 15,7) < HF (pK_a = 3,2). Esta ordem pode ser rapidamente entendida observando que as eletronegatividades (na escala de Pauling) para os átomos de C, N, O e F são 2,5, 3,0, 3,5 e 4,0, respectivamente. O ácido fluorídrico (H-F) é a substância com o maior caráter ácido uma vez que o flúor é o átomo mais eletronegativo do período; isto leva a uma ligação H-F mais polarizada e, conseqüentemente, um próton mais susceptível (mais lábil) a ser doado. Adicionalmente, deve ser notado que a eletronegatividade do átomo de flúor também contribui para uma melhor estabilidade da base conjugada F⁻ do ácido fluorídrico (HF). Finalmente, a ordem crescente da basicidade das bases conjugadas do metano, da amônia, da água e do ácido fluorídrico é: F⁻ < HO⁻ < H₂N⁻ < H₃C⁻.

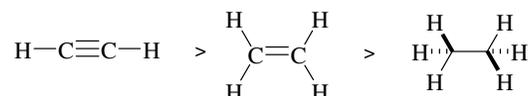


Explique a ordem de acidez observada para os derivados do ciclo-hexano com os elementos chalcogênicos O, S e Se:



2.4.B. O Efeito da Hibridação Orbital

A hidridação do orbital do átomo ligado ao hidrogênio é importante para a sua força ácida. De fato, ao compararmos os ácidos fracos etino (pK_a = 25), eteno (pK_a = 44) e etano (pK_a = 50) a ordem crescente de acidez observada é:

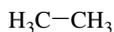


Esta ordem pode ser racionalizada com base no estado de hidridação do carbono em cada um desses compostos. As energias dos orbitais 2s são menores que as dos orbitais 2p (os elétrons 2s tendem, em média, a se encontrarem mais próximos do núcleo atômico do que os elétrons 2p). Nos orbitais híbridos, possuir um maior caráter s significa que os elétrons do ânion estarão, em média, mais estabilizados em energia e,

conseqüentemente, também o estará o ânion formado. No caso do etino, a sua base conjugada, o ânion acetileno $\text{HC}\equiv\text{C}^-$, tem a carga eletrônica distribuída em um orbital sp (50% de contribuição do orbital s) enquanto que nos ânions $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$, derivado do eteno, e $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^-$, derivado do etano, há a acomodação de um elétron nos orbitais híbridos sp^2 (33% de contribuição do orbital s) e sp^3 (25% de contribuição do orbital s), respectivamente. Isto significa, que os átomos de carbono sp do etino são mais eletronegativos que os átomos de carbono sp^2 no eteno que, por sua vez, são efetivamente mais eletronegativos que os carbonos sp^3 no etano. Analisando as bases conjugadas, observamos que a base do etino é uma base mais fraca do que os carbânions (nome dado aos ânions de carbono) derivados do eteno e do etano.

2.4.C. O Efeito Indutivo e o Efeito de Ressonância

A densidade eletrônica de uma ligação sigma entre dois átomos com diferentes eletronegatividades não é uniforme e tende a se deslocar em direção ao átomo mais eletronegativo. Esta deslocização eletrônica causa uma polarização da ligação covalente. Por exemplo, a ligação carbono-carbono do etano é apolar porque em cada uma das extremidades da ligação existem dois grupos metilas que são quimicamente equivalentes:



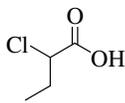
Ligação C-C não-polarizada

Diferentemente, a ligação carbono-carbono no fluoreto de etila é uma ligação polarizada. Isto porque a presença do átomo de flúor (que é mais eletronegativo do que o carbono) desloca a densidade eletrônica na direção da ligação C-F; esta deformação de cargas é transmitida (induzida) através do espaço e através das ligações químicas presentes na molécula. Este tipo de efeito eletrônico é conhecido como efeito indutivo. Deve ser notado que o efeito indutivo se enfraquece à medida que o centro de indução de cargas primário se encontra mais afastado do sítio da observação. Por exemplo, no fluoreto de etila, o efeito indutivo retirador de densidade de cargas eletrônicas causado pelo átomo de flúor é menor no grupo metila (CH_3^-) mais afastado que no grupo metilênico ($-\text{CH}_2^-$) diretamente ligado ao flúor:



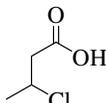
Ligação C-C polarizada

A influência do efeito indutivo nas características ácidas de substâncias orgânicas pode ser visto, pela consideração dos valores de $\text{p}K_a$ dos seguintes ácidos clorobutíricos:



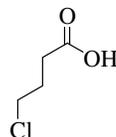
$\text{p}K_a = 2,9$

A



$\text{p}K_a = 4,0$

B

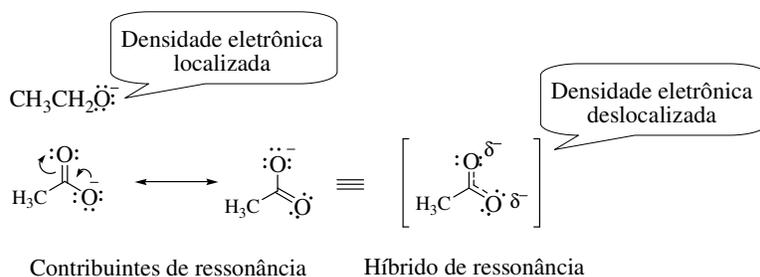


$\text{p}K_a = 4,5$

C

Nesta série, o átomo mais eletronegativo (cloro) atrai para si uma maior densidade eletrônica da ligação C-Cl que induz uma deslocalização de cargas positiva até a ligação O-H do grupo carboxílico, $-\text{CO}_2\text{H}$. Essa deslocalização de cargas facilita a clivagem heterolítica da ligação O-H e a saída do próton. Porém, à medida que o átomo de cloro se distancia do grupo carboxílico, este efeito perde sua habilidade de polarizar a ligação O-H do grupo carboxílico e, como consequência, a substância considerada tem sua acidez reduzida. Pelas mesmas razões apresentadas, o efeito indutivo pode, naturalmente, estabilizar as bases conjugadas destes ácidos. Por exemplo, a base conjugada do ácido α -clorobutírico (A) é mais estável do que as respectivas bases conjugadas dos ácidos β - (B) ou γ -clorobutírico (C) uma vez que o efeito indutivo do átomo de cloro, devido à sua proximidade, contribui mais para a acomodação e estabilidade da densidade eletrônica do ânion carboxilato ($-\text{CO}_2^-$).

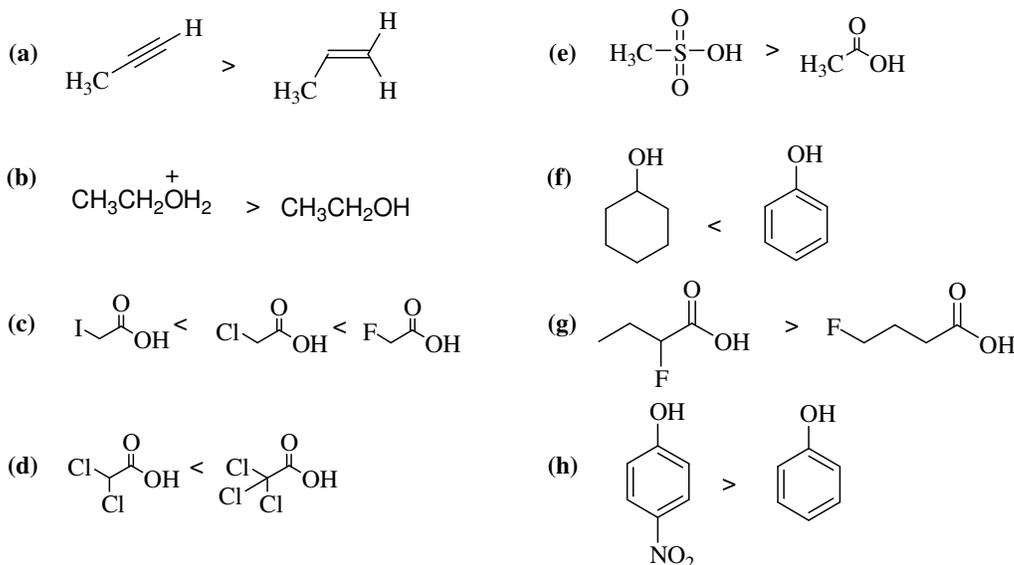
Outro efeito eletrônico, diferente do efeito indutivo, que também contribui para a estabilização das bases conjugadas de ácidos carboxílicos é o efeito de ressonância, ver seção 1.6. Pela Tabela 2.1 pode-se ver que o ácido acético tem um $\text{p}K_a$ igual a 4,75, enquanto que o valor de $\text{p}K_a$ do álcool etílico é 16. Dois fatores contribuem para tornar a base conjugada de um ácido carboxílico mais estável que a base conjugada do álcool etílico. Primeiro, um ânion carboxilato [$-\text{CO}_2^-$] possui dois átomos de oxigênios ligados a um átomo de carbono, enquanto que dois átomos hidrogênios e um único oxigênio estão presentes no íon alcóxido [$-\text{CH}_2\text{O}^-$]. O efeito indutivo produzido pelo segundo átomo de oxigênio auxilia para a melhor estabilização da base conjugada dos ácidos carboxílicos. Adicionalmente a esse efeito, temos a densidade eletrônica nos íons carboxilatos estabilizada pelo efeito de ressonância; isso não ocorre nos íons alcóxidos que têm uma densidade eletrônica localizada sobre o átomo de oxigênio.



Dessa forma, a combinação do efeito indutivo e do efeito da ressonância, ambos no sentido de deslocalizar a densidade eletrônica do grupo carboxilato, fazem com que a base conjugada do ácido carboxílico seja mais estável que a base conjugada do álcool.



Explique a ordem de acidez das substâncias a seguir:



2.4.D. O Efeito do Solvente na Acidez

A acidez da maioria dos ácidos é muito menor na fase gasosa do que na presença de um meio solvente, ou seja, suas características ácidas são aumentadas quando medidas em uma solução formada com um solvente adequado. Por exemplo, na fase gasosa estima-se que o valor de pK_a do ácido acético seja aproximadamente 130. Este valor é bem diferente do observado para esse ácido em água, $pK_a = 4,75$. Por que tamanha diferença é observada entre os valores de pK_a do ácido acético na fase gasosa e na água? A razão está na estabilização que a base conjugada de uma molécula de ácido acético ganha ao doar um próton para uma molécula do solvente, a água que funciona como uma base ao receber um próton. Os íons formados - hidrônio (H_3O^+), e acetato (CH_3CO_2^-) são espécies com cargas opostas e elas devem separar-se:

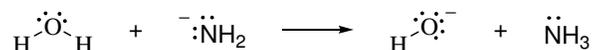


Na fase gasosa esta separação é dificultada pela razão de que uma separação de espécies com cargas opostas é desfavorecida eletrostaticamente. Entretanto, na fase aquosa as moléculas de água (solvente) solvatam (isto circundam) os íons formados, isolando-os e tornando-os, assim, mais fáceis de serem separados do que se estivessem na fase gasosa. Deve-se notar que a extensão desta separação de cargas é justamente um dos fatores determinantes para a acidez de uma substância, junto como todos os outros fatores já discutidos anteriormente (fatores estruturais – ver seções 2.4.A-C).

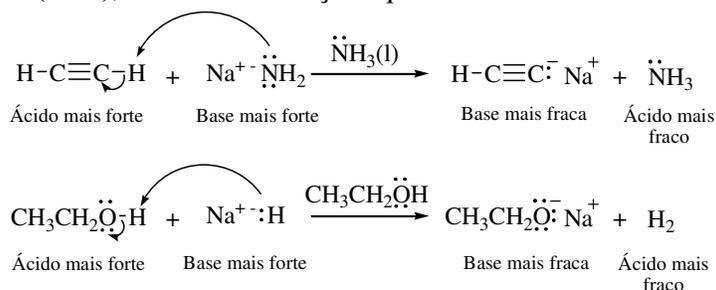
2.5. REAÇÕES E SEUS MECANISMOS

Até o presente momento nós discutimos as teorias de ácidos e bases e examinamos como, de uma estrutura química, pode-se antecipar ou compreender a sua influência na acidez e basicidade dos compostos orgânicos. Você deve estar se perguntando o porquê de se estudar tudo isso e no que esses conhecimentos irão lhe ajudar a compreender as reações químicas mais comuns dos compostos orgânicos. Bem, existem várias razões para isso e a principal delas se deve ao fato de que muitas reações orgânicas que ocorrem são reações que podem ser classificadas como reações do tipo ácido-base ou envolvem uma reação ácido-base em alguma etapa do processo global. De uma maneira geral, todas as reações orgânicas se encaixam em uma das quatro categorias a seguir: substituição, adição, eliminação ou rearranjo molecular. Exemplos destas reações serão tratados no seu devido tempo, à medida que os estudos da Química Orgânica forem evoluindo ao longo deste texto. No momento, porém, é oportuno tratarmos de alguns aspectos importantes das reações ácido-base.

Um dos mais importantes aspectos de uma reação ácido-base é o efeito nivelador do solvente. Por exemplo, em um solvente como a água, não é possível realizarmos uma reação química utilizando o amideto de sódio como uma base (NaNH_2 , uma base mais forte que o íon hidróxido). Isto por que, neste caso, a água deve funcionar como um doador de um próton para o amideto de sódio e a seguinte reação deveria ocorrer:



Diante deste quadro, aparentemente, não é possível utilizarmos, em água, bases mais fortes do que os íons hidróxidos (bases como o amideto de sódio), em reações orgânicas. Na verdade muitas bases orgânicas mais fortes do que os íons hidróxidos (HO^-) são empregadas, sendo necessário apenas o uso de solventes que sejam ácidos mais fracos do que a água. Por exemplo, o amideto de sódio pode ser empregado como uma base em solventes como o hexano, o éter dietílico ou a amônia líquida. Exemplos do uso do amideto de sódio em reações orgânicas incluem a obtenção do acetileno de sódio a partir do etino (também conhecido como acetileno) ou a preparação de alcóxidos de sódio (ânions derivados de álcoois) a partir dos respectivos álcoois com hidreto de sódio (NaH), conforme as reações químicas:



De uma maneira geral, se se pretende realizar uma reação ácido-base, não se pode desconsiderar as forças das espécies ácidas e básicas da reação planejada; em particular, deve-se considerar criteriosamente o tipo e características químicas e físicas do solvente a ser utilizado.



Escreva as equações para as reações ácido-base que ocorrem quando cada um dos seguintes compostos ou soluções são misturados. Em cada caso escreva quais espécies químicas correspondem a um ácido e uma base mais forte, e, reciprocamente, quais espécies devem ser associadas ao ácido e a base mais fraca. Informe se nenhuma reação ácido-base apreciável é possível ocorrer. Sugestão: tenha em mãos os valores de pK_a de cada um dos ácidos presentes nas alternativas abaixo.

- (a) NaH adicionado ao $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- (b) NaNH_2 adicionado ao CH_3OH .
- (c) NH_4Cl adicionado ao hidreto de sódio (NaH).
- (d) $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ adicionado à H_2O .
- (e) KOH adicionado ao $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.



ATIVIDADES ADICIONAIS

1) Explique o porquê das seguintes ordens de acidez:

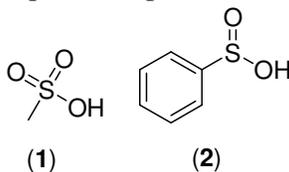
- a) Ácido nítrico (HNO_3) > ácido nitroso (HNO_2)
- b) $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se}$

2) Apresente uma explicação, baseada em aspectos estruturais, para cada uma das seguintes observações experimentais:

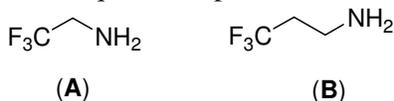
a) O composto **A** apresenta um hidrogênio menos ácido da série abaixo, e o composto **D** tem o hidrogênio mais ácido do grupo (Ph = C_6H_5^- , o grupo fenila).

	PhH	PhCH ₃	Ph ₂ CH ₂	Ph ₃ CH
$pK_a =$	43	41	33	31
Composto	A	B	C	D

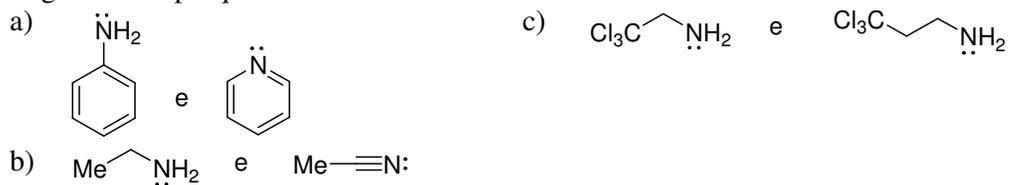
b) O composto **1** é mais ácido do que o composto **2**.



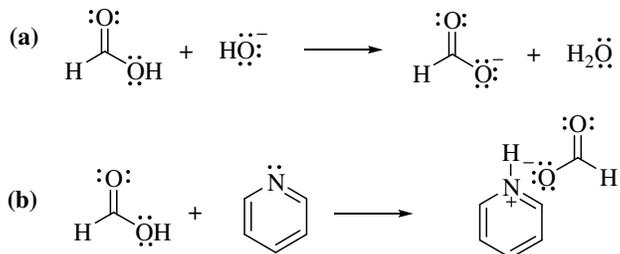
c) O composto **B** é mais básico do que o composto **A**.



3) Para cada par de bases abaixo indique aquela que possui um caráter mais básico. Argumente o porquê de sua escolha.



4) Coloque as setas curvas necessárias para representar as seguintes reações ácido-base:



AULA 3

PRINCIPAIS ASPECTOS DA ANÁLISE CONFORMACIONAL DO ETANO, BUTANO E CICLO-HEXANOS

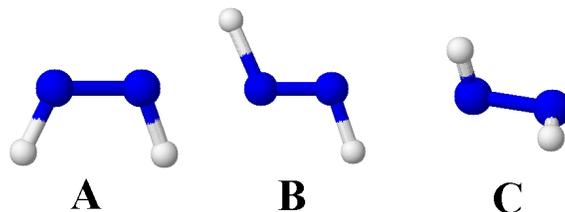
3.1. INTRODUÇÃO

Em Física, movimento é a variação de posição espacial de um objeto ou ponto material no decorrer do tempo. Esta definição de movimento é de fácil compreensão se nos concentrarmos nos fenômenos macroscópicos que acontecem ao nosso redor. Por exemplo, durante o dia nosso corpo está em constante movimento e se tirarmos algumas fotos, por exemplo, dos momentos que passamos em uma academia poderíamos entre elas obter as seguintes imagens:



Observe que cada uma destas imagens representa a mesma pessoa, porém o arranjo das partes do seu corpo difere nas três imagens. Cada um desses momentos mostra as diferentes conformações assumidas pelo corpo da pessoa. Porém, se direcionarmos nossa atenção para o mundo molecular a compreensão de que as moléculas estão em contínuo movimento, seja no estado sólido, líquido ou gasoso, pode nos parecer estranho. Uma substância no estado sólido é formada por átomos ou moléculas que estão em constante movimento. É claro que movimentos possuem alguns limites dado ao estado físico da matéria. No estado líquido, uma substância possui os seus átomos ou moléculas mais afastadas umas das outras e, portanto, os seus movimentos são menos restritos do que aqueles observados no estado sólido. Menores restrições serão observadas também no estado gasoso. Estes movimentos moleculares, em geral, se resumem às vibrações e transições conformacionais. Nós trataremos nesta aula da diversidade conformacional que moléculas podem exibir. Mas o que é uma conformação molecular? Consideremos a molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esta molécula possui duas ligações simples oxigênio-hidrogênio e uma ligação simples oxigênio-oxigênio. Estas ligações são cilíndricamente simétricas e portanto, a rotação em torno de uma ligação simples, por exemplo, oxigênio-oxigênio, pode ocorrer sem nenhuma mudança na quantidade de sobreposição dos orbitais envolvidos na ligação química. Os diferentes arranjos espaciais dos átomos do peróxido de hidrogênio resultantes da rotação em torno da ligação simples oxigênio-oxigênio são chamados de **conformações**. Abaixo estão representadas duas, das muitas outras conformações possíveis, do peróxido de hidrogênio. Em particular são representadas as conformações em que os quatro átomos estão em uma disposição coplanar; outras conformações onde um dos quatro átomos está fora do plano que contém os três outros átomos são possíveis. **A** e **B** são denominados de **confôrmeros**. O confôrmero **B** pode ser obtido pela rotação de 180° em torno da ligação oxigênio-oxigênio. A conformação **B** é

experimentalmente conhecida como a conformação (energeticamente) mais estável para o peróxido de hidrogênio. *O estudo dos vários estados de estabilidade termodinâmica que possuem os conformeros de uma dada molécula, e as conseqüentes diferenças de propriedades físicas e químicas a eles associados, é denominado de **análise conformacional**.* De fato, a conformação de uma molécula pode afetar muitas de suas propriedades físicas e químicas e a compreensão, mesmo que de moléculas simples como o peróxido de hidrogênio, requer estudos mais aprofundados. Nesta aula trataremos da análise conformacional do etano, butano e de ciclo-hexanos.

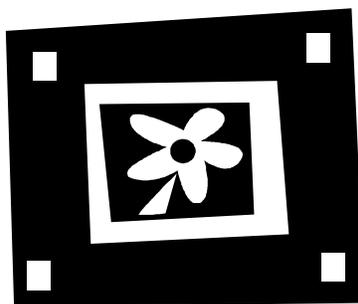


3.2. REPRESENTAÇÕES TRIDIMENSIONAIS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

Como vimos anteriormente, as moléculas podem assumir um número grande de conformações no espaço. Esses arranjos e distribuição espacial dos átomos que constituem uma molécula afetam as suas propriedades físicas e químicas. Se o arranjo espacial de uma molécula é tão importante, nós precisamos estabelecer projeções no papel que nos permitam descrever o arranjo espacial desejado em uma perspectiva bidimensional de forma a representá-lo tridimensionalmente de maneira inequívoca. É importante mencionarmos que uma representação inequívoca de uma molécula não implica em se ter uma representação com o máximo de detalhes possível. Deseja-se ter uma representação econômica, mas que não deixa de representar de maneira clara a informação que se quer destacar da molécula. Por exemplo, abaixo é representada a figura de um quadro. Veja:



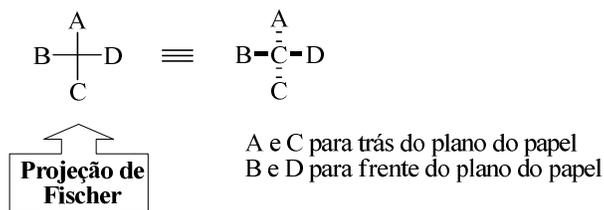
Como descrever este quadro? O que está sendo representado? Perceba que não é possível abstrair nenhuma, ou pouca informação sobre esta imagem. Vejamos agora o mesmo quadro, porém sob um novo ângulo:



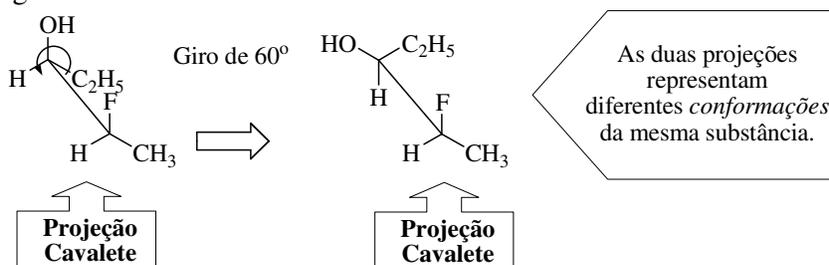
Torna-se mais fácil, agora, descrever a gravura representada no quadro. Observe que poderíamos apresentar um quadro onde a flor fosse colorida ou que ela estivesse em destaque e, ao fundo, fosse apresentado um campo ou um bosque com outras flores. Não seriam necessários, entretanto, tantos detalhes para que se percebesse que o quadro acima se trata de uma gravura de uma flor.

E porque seria diferente para as moléculas? Nesta aula é necessário que se conheça algumas projeções que lhes permitirão representar as substâncias com uma perspectiva tridimensional. Lembre-se que trataremos de projeções no papel e, portanto trabalharemos com representações bidimensionais aproximadas para a molécula real. As três projeções moleculares mais utilizadas em química orgânica, projeção de Fischer, cavalete e Newman, serão apresentadas a seguir.

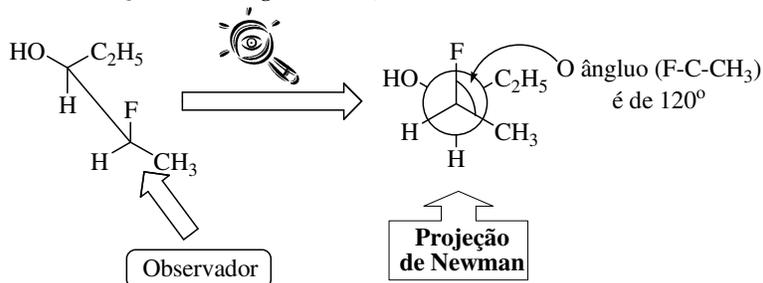
Projeção de Fischer: nesta projeção plana, a cadeia principal é localizada na posição vertical da figura e os outros grupos de átomos (ou átomos) são colocados nas extremidades dos segmentos de reta dispostos na vertical e na horizontal em forma de cruz.



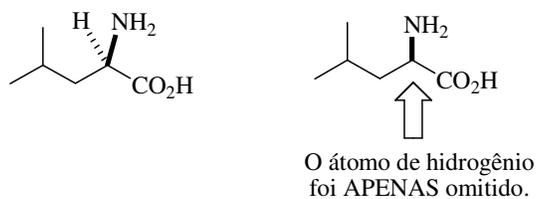
Projeção Cavalete: na projeção cavalete a substância é vista como se estivesse representada na forma tridimensional, fora do plano. A rotação em torno de uma ligação sigma (σ) entre dois átomos de carbono nos permite obter muitas informações sobre as interações (repulsivas ou atrativas) que podem operar entre os grupos de átomos (ou átomos) ligados aos carbonos vicinais.



Projeção de Newman: a projeção de Newman é uma representação de um arranjo espacial das ligações de dois átomos adjacentes em uma molécula. O observador visualiza a molécula ao longo do eixo que une esses dois átomos. O primeiro átomo é visualizado integralmente por esse observador, enquanto que a posição do segundo átomo é apenas inferida como estando atrás do primeiro átomo. Completando a projeção de Newman, como mostrado na figura abaixo, podemos ver, do átomo de carbono da frente, as suas três ligações químicas a partir de um centro comum e formando um ângulo de aproximadamente 120° ; também as três ligações químicas do carbono de trás são representadas por linhas formando um ângulo de aproximadamente 120° entre si. Perceba que a projeção de Newman é uma nova perspectiva do olhar da projeção de cavalete: um olhar longitudinal ao longo da ligação C-C.

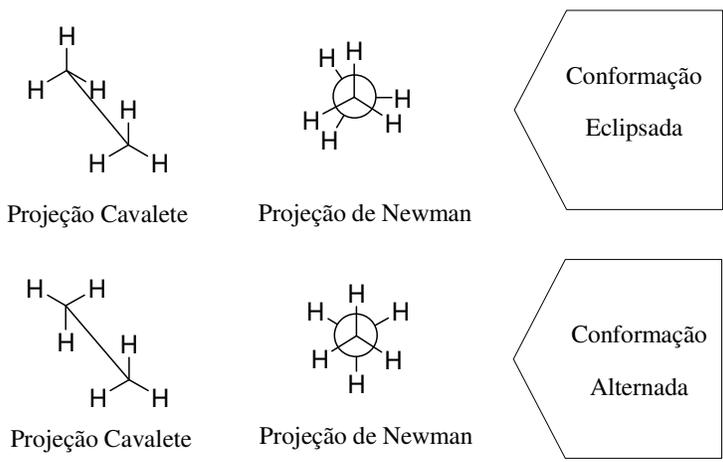


É claro que, mesmo não utilizando uma dessas projeções, ainda podemos descrever as moléculas de substâncias em alguma perspectiva tridimensional simples. Por exemplo, uma das maneiras mais usuais em Química Orgânica é o uso de uma linha mais grossa e totalmente preenchida para indicar que uma ligação está voltada para frente do plano do papel; equivalentemente, o uso de uma linha tracejada, indica que uma ligação química esta voltada para trás do plano do papel. Vejamos, por exemplo, a aplicação dessas regras simples para a representação do aminoácido leucina, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Na representação abaixo, à esquerda temos o grupo amino $-\text{NH}_2$ voltado para a frente e o átomo de hidrogênio para trás do plano do papel. Observe que, eventualmente, o átomo de hidrogênio é omitido na estrutura da substância, ver representação à direita na figura abaixo.



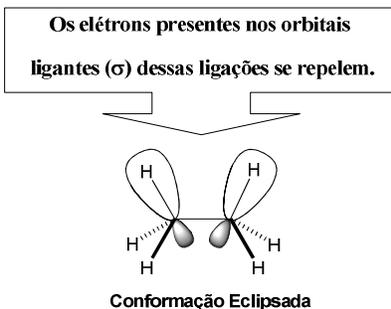
3.3. ANÁLISE CONFORMACIONAL DO ETANO

O etano é o hidrocarboneto mais simples no qual podemos reconhecer diferentes conformações moleculares. Entre as muitas conformações apresentadas pelo etano, por critérios energéticos, duas delas merecerem uma atenção especial, a *conformação eclipsada* e a *conformação alternada*.



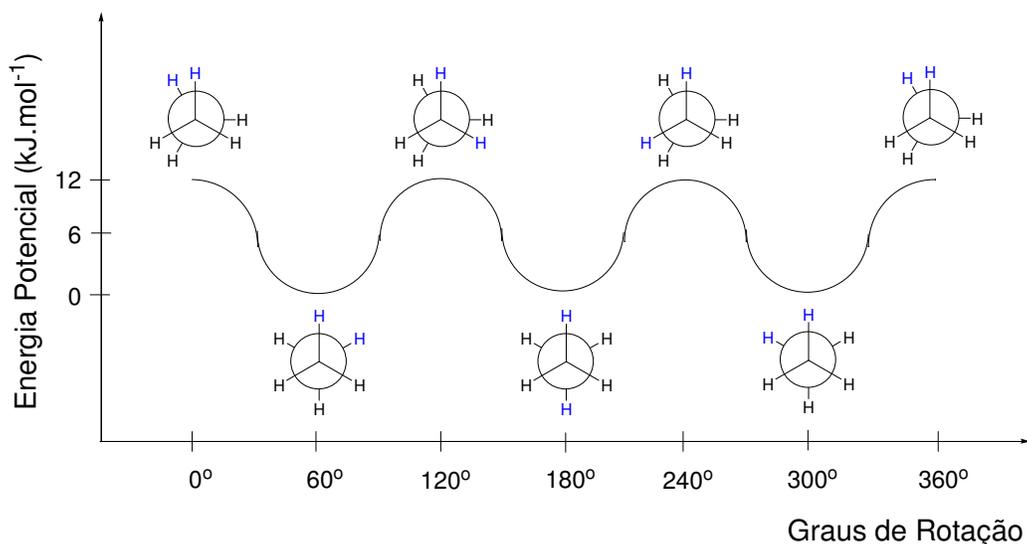
Analisando as duas conformações anteriormente apresentadas para o etano, torna-se evidente que a conformação alternada é a mais estável para essa molécula. Isto

porque, todos os pares de orbitais $\sigma(\text{C-H})$ vicinais estão o mais distante possível entre si. Esta conformação molecular minimiza então o conjunto das energias de repulsão eletrônica $\sigma(\text{C-H})$ - $\sigma(\text{C-H})$ vicinais, tornando-a, assim, a mais estável energeticamente. Por outro lado, a conformação eclipsada é energeticamente a menos estável entre todas as conformações possíveis para o etano, pois em nenhuma outra conformação, os orbitais $\sigma(\text{C-H})$ vicinais estão tão próximos uns dos outros. A diferença de energia entre as conformações eclipsada e alternada de moléculas, em geral, é denominada de tensão torcional. **Tensão torcional no etano é o nome dado à repulsão sentida pelos pares de elétrons das ligações $\sigma(\text{C-H})$ vicinais à medida em que os mesmos se alinharem.** Ela será máxima na conformação eclipsada.



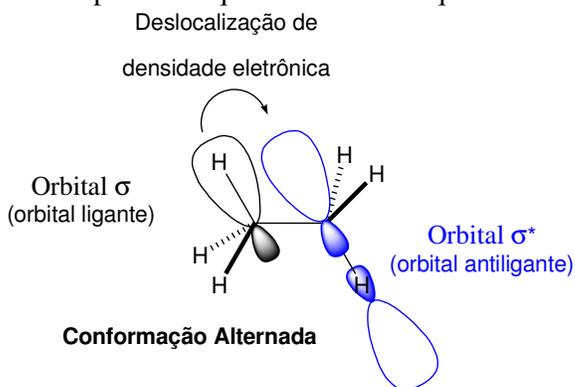
Estas repulsões fazem com que uma rotação em torno da ligação simples C-C no etano desenvolva uma barreira de energia torcional que, deve ser superada para que uma rotação interna efetivamente ocorra. Por exemplo, o confômero eclipsado do etano tem uma energia conformacional da ordem $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ com relação ao confômero alternado e, portanto, a rotação interna relativa entre os grupos metila deverá ocorrer se esta energia for fornecida à molécula. No caso do etano esta barreira de $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ é relativamente pequena o que permite ser superada por um bom número de moléculas de uma amostra mantida à temperatura ambiente.

Um gráfico do perfil da energia torcional, ou energia potencial de rotação interna, do etano, contemplando os principais confômeros obtidos por uma a rotação completa de 360° pode ser representada da seguinte forma:



Neste gráfico, todos os confôrmeros alternados, ângulos de rotação de 60° , 180° e 300° , estão posicionados em um patamar de energia mínima, enquanto os confôrmeros eclipsados, ângulos de rotação de 0° , 120° e 240° estão num patamar de energia máximo. A energia que os separa é de 12 kJ.mol^{-1} .

Apesar de indicar uma razão pela qual as conformações alternadas do etano são mais estáveis (menor energia) do que as conformações eclipsadas, a barreira de energia observada entre estas duas conformações (12 kJ.mol^{-1}) é muito alta considerando-se apenas repulsão sentida pelos elétrons das ligações $\sigma(\text{C-H})$. De fato, este efeito repulsivo entre as ligações $\sigma(\text{C-H})$ vicinais não é a única razão para o módulo observado experimentalmente da barreira de energia de rotação interna existente no etano. Existem outros fatores que contribuem para que a conformação alternada do etano tenha uma menor energia do que a conformação eclipsada. Um desses fatores é a interação estabilizante que existe entre um orbital ligante $\sigma(\text{C-H})$ e um orbital antiligante $\sigma^*(\text{C-H})$ de duas ligações C-H vicinais. Esta interação estabilizante ocorre em sua plenitude quando o etano adquire uma conformação alternada.

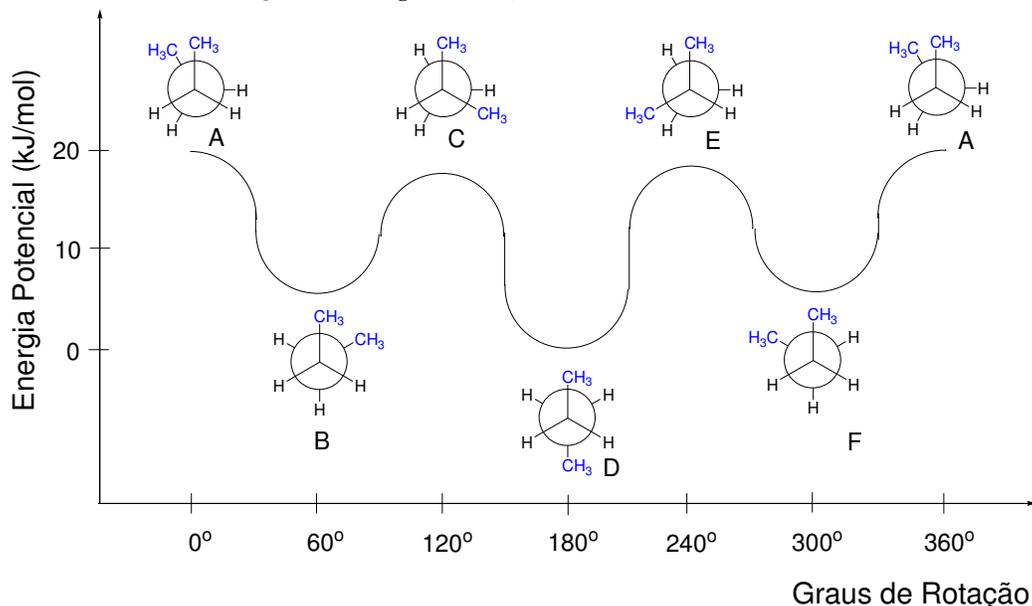


**Interação Estabilizante
entre o orbital σ e o
orbital σ^* permite
a deslocalização de
densidade eletrônica e
conseqüente estabilização
do cofôrmero.**

Finalmente, outro fator de menor importância é a repulsão estérica entre os átomos de hidrogênio que a conformação eclipsada pode apresentar; esta repulsão contribui, porém, com apenas $\sim 10\%$ para o valor total da barreira de energia de rotação entre as conformações alternadas e eclipsadas do etano. De fato o átomo de hidrogênio não é grande o suficiente para que ocorra um efeito estérico pronunciado entre dois átomos de hidrogênio adjacentes no etano.

3.4. ANÁLISE CONFORMACIONAL DO BUTANO

A análise conformacional na molécula do butano é um pouco mais complexa do que a que fizemos para a molécula do etano. No caso do butano podem-se estabelecer algumas considerações análogas àquelas apresentadas para o etano, porém há, adicionalmente no butano, duas substituições de átomos de hidrogênio por dois grupos metilas. Diferentemente do que foi visto para a molécula do etano, onde os efeitos estéricos entre os átomos de hidrogênio eram desprezíveis, os dois grupos metilas adjacentes no butano contribuem significativamente para um aumento no valor da barreira de rotação. Esta contribuição de energia é efetivamente maior devida aos efeitos estéricos destes grupos mais volumosos. Também, no presente caso, há uma quebra parcial da simetria no perfil da curva de energia potencial de rotação interna, devido à existência de diferentes conformações alternadas ou eclipsadas causadas pela presença dos dois grupos metilas adjacentes.



Como mostrado na figura acima o confôrmere **D**, que tem os dois grupos metilas o mais afastado possível entre si, é o mais estável energeticamente, e é designado de confôrmere *anti*. Os confôrmere **B** e **F** são chamado de confôrmere *gauche* e são menos estáveis que o confôrmere **D**, pois os dois grupos metilas não se encontram tão distantes. No confôrmere *anti*, os grupos metilas estão dispostos de forma oposta um em relação ao outro (um ângulo de 180°), enquanto que no confôrmere *gauche*, estes grupos estão em uma posição adjacente (um ângulo de 60°). A diferença de energia se deve ao fato que os confôrmere *gauche* possuem uma tensão estérica maior do que àquelas observadas para o confôrmere *anti*. Entende-se por **tensão estérica** como a energia extra em uma molécula quando os átomos ou grupos de átomos estão tão próximos um do outro que resultam em repulsão entre as nuvens eletrônicas destes átomos ou grupos de átomos. No caso dos confôrmere *gauche* esta tensão estérica é denominada **interação gauche**. Diferenças energéticas também são observadas para os confôrmere eclipsados **A**, **C** e **E**. O confôrmere eclipsado **A** que tem os dois grupos metilas próximos entre si é menos estável energeticamente que os dois outros confôrmere **C** e **E** em que esses grupos estão mais afastados espacialmente. Todos os confôrmere eclipsados do butano apresentam uma energia de tensão torcional (repulsão entre as ligações) tão grande quanto à energia de tensão estérica (repulsão entre os grupos metilas) e, portanto são menos estáveis do que os confôrmere alternados.



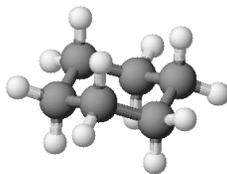
Faça a análise conformacional (mostre os confôrmere alternados e eclipsados) e desenhe um diagrama de energia potencial (inicie o diagrama pelo confôrmere mais estável) para a rotação em torno da ligação carbono-carbono (C3-C4) do hexano. Desenhe a projeção de Newman para o confôrmere mais estável desta molécula.

3.5. ANÁLISE CONFORMACIONAL DE CICLO-HEXANOS

Muitas substâncias orgânicas que existem na natureza apresentam em sua estrutura anéis de átomos de carbono contendo de cinco e seis membros; anéis de três e quatro membros são mais raros de serem encontrados. Esta observação levou ao químico alemão Adolf von Bayer a propor que a instabilidade de anéis de três e quatro membros deve-se a uma tensão angular introduzida sobre um ou mais átomos de carbono em uma estrutura cíclica. Mas o que seria esta tensão angular? A **tensão angular** é definida como a tensão introduzida em uma molécula como resultado da distorção de seus ângulos de ligação dos seus valores ideais. Como estaremos tratando de cicloalcanos, o ângulo ideal de ligação do átomo de carbono sp^3 é de $109,5^\circ$. Desta forma, temos uma maior tensão angular produzida no ciclopropano, seguido do ciclobutano, ciclo-hexano e, finalmente, o ciclopentano. É importante observar que mesmo possuindo uma menor tensão angular, a conformação média de um ciclopentano é menos estável do que a conformação média do ciclo-hexano. O motivo disto é que a tensão angular não é o único fator que contribui na estabilidade de uma estrutura molecular. De fato três diferentes tensões precisam ser mensuradas para se ter uma dimensão precisa da estabilidade de uma molécula cíclica: a tensão angular, a tensão torcional e a tensão estérica. Nos sub-itens abaixo consideraremos os detalhes dessas três tensões para analisarmos as estabilidades relativas de ciclo-hexanos.

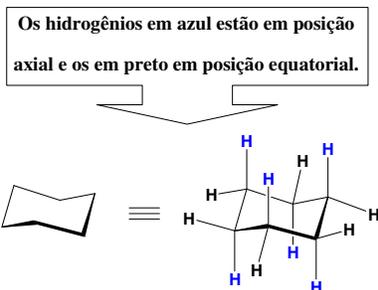
3.5.A. Posições axiais e equatoriais dos hidrogênios no ciclo-hexano

As substâncias cíclicas mais comumente encontradas na natureza contêm anéis de seis membros porque eles podem existir em conformações que são completamente livres de tensão. Tal conformação é denominada de conformação em cadeira. O nome de cadeira dado a esta conformação se deve ao fato evidente dela lembrar uma cadeira. Na conformação em cadeira do ciclo-hexano todos os ângulos de ligação estão bem próximos do ângulo de ligação tetraédrico ideal de $109,5^\circ$; também, nesta conformação todos os átomos de hidrogênios adjacentes estão dispostos em uma distribuição alternada.



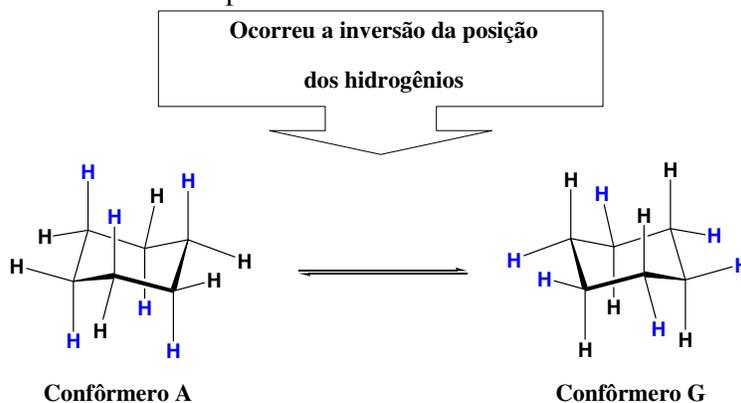
Conformação em Cadeira do Ciclo-hexano

Na conformação cadeira do ciclo-hexano, as posições dos átomos de hidrogênios presentes recebem denominações especiais. Por exemplo, cada átomo de carbono da cadeira tem uma ligação axial e outra equatorial. As ligações axiais, indicadas em azul na figura abaixo, são verticais e alternadas acima e abaixo do plano médio do anel. Já as ligações equatoriais, representadas em linhas pretas na figura abaixo, apontam para fora do anel formado.

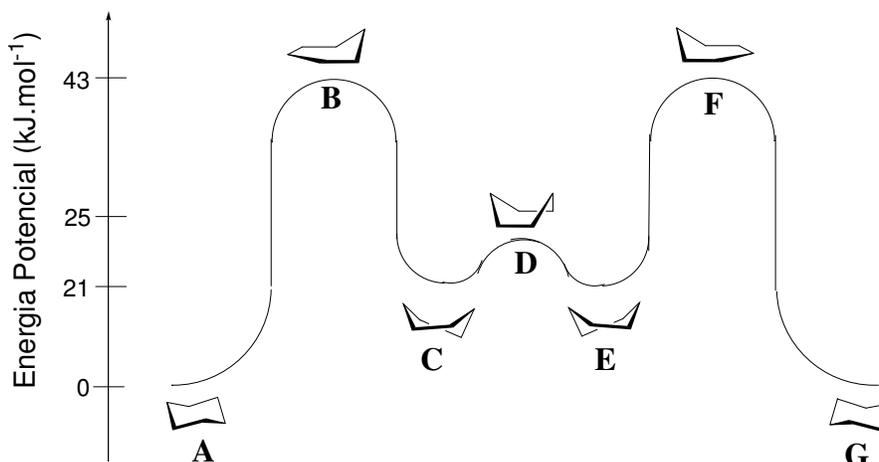


3.5.B. Inversão Conformacional no Ciclo-hexano

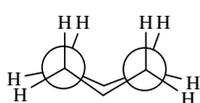
Os ciclo-hexanos podem assumir duas conformações em cadeira, formas **A** e **G**, que estão em equilíbrio dinâmico entre si. A interconversão entre essas duas estruturas impreterivelmente faz com que as ligações dos grupos substituintes que estejam na posição equatorial em uma cadeira, digamos **A**, se tornem ligações axiais no outro conformero em cadeira, **G**, no exemplo, e vice-versa. Quando visualizamos ao longo de qualquer ligação carbono-carbono as ligações C-H do ciclo-hexano, na conformação em cadeira, são vistas como sendo perfeitamente alternadas.



O ciclo-hexano também pode assumir outras conformações estruturais menos estáveis: as principais são as conformações em bote (**D**), bote torcido (**C** e **E**) e meia cadeira (**B** e **F**), ver figura abaixo.



A conformação em forma de bote (ou barco) **D**, assim como as conformações em cadeira **A** e **G**, são livres de tensão angular. Porém, a conformação em bote **D** não é livre de tensão torcional. Como mostrado pela projeção de Newman para essa conformação do ciclo-hexano, percebe-se que as ligações C-H estão todas eclipsadas. Adicionalmente, dois átomos de hidrogênio, os hidrogênios dos carbonos que compõem o “mastro” da conformação em bote, estão próximos o suficiente entre si para provocar uma considerável repulsão de van der Waals. Esta interação repulsiva é denominada interação de mastro. A tensão torcional e as interações de mastro fazem com que a conformação em bote seja intrinsecamente mais energética do que a conformação em cadeira.



Ligações eclipsadas



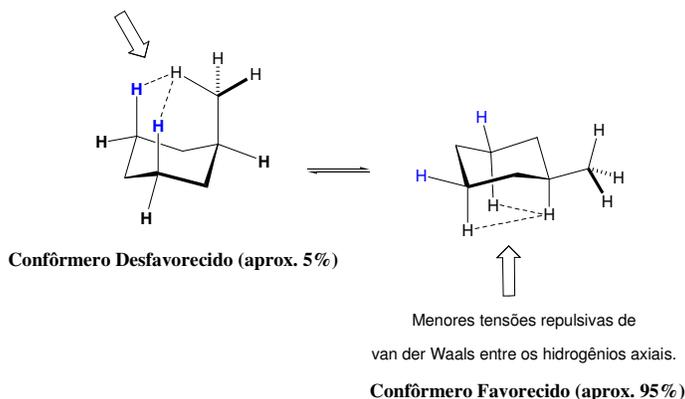
Interação de mastro

A conformação em bote (**D**) pode ser interconvertida na conformação de bote torcido (**C** e **E**) com a retirada dos quatro átomos de carbonos de sua base plano. Esta conformação torcida tem uma energia menor do que a conformação em bote, porém a estabilidade adquirida ainda não a torna mais estável do que a conformação em cadeira. As conformações em meia cadeira (**B** e **F**) são as menos estáveis de todas as conformações apresentadas para o ciclo-hexano. Os confôrmeros **B** e **F** mostram seis átomos de hidrogênio eclipsados que os fazem esses confôrmeros energeticamente menos estáveis do que o confôrmero em bote (**D**). Naturalmente, muitas outras conformações podem ser assumidas pelo ciclo-hexano, porém as principais são as apresentadas nesta sub-seção.

3.5.C. Ciclo-hexanos Substituídos

As duas conformações em cadeira do ciclo-hexano são equivalentes em termos de suas energias internas. Este panorama é bem diferente para os ciclo-hexanos substituídos. Por exemplo, o metilciclo-hexano pode ainda assumir duas conformações em cadeira, porém estas conformações não são mais equivalentes. Em uma delas, o grupo metila se encontra na posição axial e na outra na posição equatorial. À temperatura ambiente, aproximadamente 95% das moléculas do metilciclo-hexano estão na conformação em cadeira que tem o grupo metila na posição equatorial, os outros 5% das moléculas têm o grupo metila na posição axial. De fato, quando duas conformações de uma molécula estão em equilíbrio entre si, a conformação com menor energia predomina. Você deve estar se perguntando: por que a conformação em cadeira com o grupo metila na posição equatorial é energeticamente mais estável? A razão disto está no fato de que, com grupo metila ocupando a posição equatorial, há uma diminuição das repulsões estéricas presentes quando comparadas com aquelas em que o grupo metila está na posição axial. Como pode ser observado na figura abaixo, há o surgimento de uma grande repulsão estérica entre o grupo metila, na posição axial, e os hidrogênios 1,3-diaxiais (estes hidrogênios estão distantes do grupo metila de três átomos de carbono do ciclo). Esta repulsão estérica é denominada de *interação 1,3-diaxial*.

Tensões repulsivas de van der Waals entre
os hidrogênios e o grupo metila.

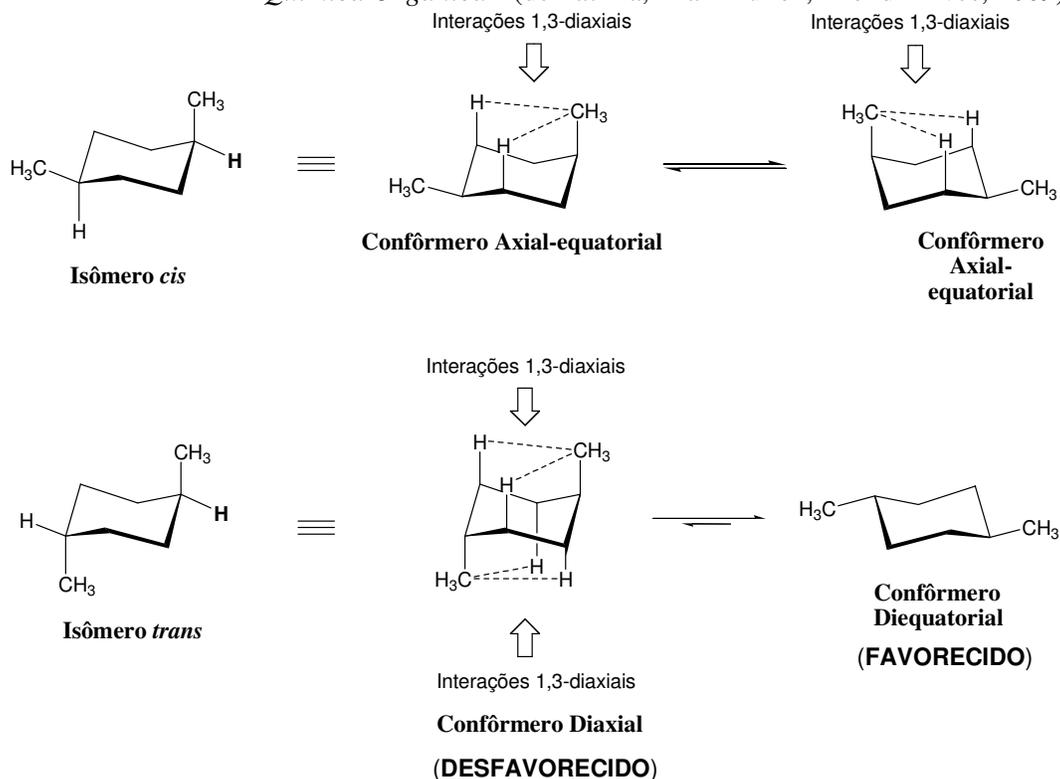


Para cada um dos ciclo-hexanos monossustituídos abaixo indicados, represente todas as conformações em cadeira possíveis. Indique aquela que é a energeticamente mais estável. Justifique a sua resposta.

- Bromociclo-hexano
- Etilciclo-hexano
- tert*-Butilciclo-hexano

Havendo dois ou mais substituintes no esqueleto básico do ciclo-hexano, todas as energias de repulsão de todos os substituintes presentes devem ser consideradas para a determinação do confômero em cadeira mais estável. Consideremos, por exemplo, o 1,4-dimetilciclo-hexano. Neste caso particular existem dois isômeros possíveis: o primeiro com os dois grupos metilas situados do mesmo lado do plano médio do anel ciclo-hexano, o isômero *cis* (do latim, com o significado de “neste lado”) e outro no qual os dois grupos metilas estão de lados opostos do plano médio do anel ciclo-hexano, o isômero *trans* (do latim, com o significado de “transversal”). Estes dois isômeros possuem a mesma fórmula molecular e a mesma conectividade entre os átomos, eles diferem apenas no arranjo espacial dos grupos metilas substituintes.

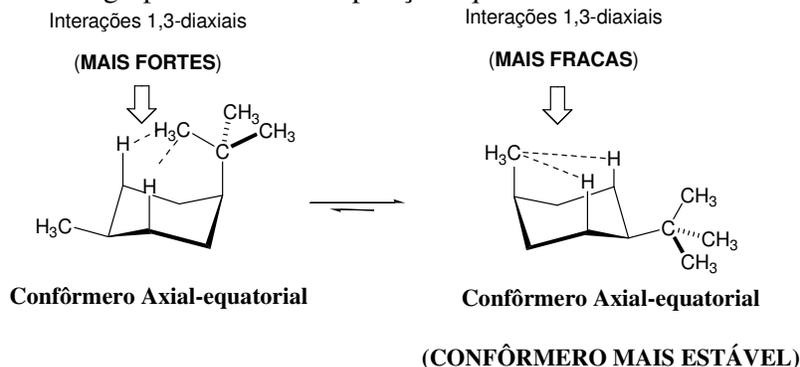
Retornando à questão inicial da busca do confômero mais estável para o 1,4-dimetilciclo-hexano, vamos considerar primeiramente o composto *cis*. Para esta molécula existem duas conformações possíveis em forma de cadeira. Para ambos os confômeros temos um grupo metila na posição equatorial e o outro na posição axial, ver Figura abaixo. Em outras palavras, ambos os confômeros possuem a mesma estabilidade relativa. Porém, no caso do *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano, os dois confômeros em cadeira têm estabilidades diferentes porque, em uma dessas conformações, os dois grupos metila estão dispostos em uma posição equatorial e na outra, ambos os grupos metila estão em posição axial. No confômero em que os dois grupos metila estão na posição axial (confômero diaxial), existem quatro interações 1,3-diaxiais, o que o torna muito menos estável do que a conformação diequatorial. Portanto, a forma diequatorial do *trans*-1,4-dimetilciclo-hexano é a mais estável deste ciclo-hexano dissustituído.



Para cada um dos ciclo-hexanos dissustituídos abaixo indicados, represente todas as conformações em cadeira possíveis. Indique aquela que é energeticamente a mais estável. Justifique sua resposta.

- 1,4-dimetilciclo-hexano
- 1,3-dietilciclo-hexano

Agora observemos os dois isômeros (*cis* e *trans*) do 1-*tert*-butil-4-metilciclo-hexano. Os dois confôrmeros do isômeros *trans* têm um substituinte na posição equatorial e outro na posição axial. Qual deles será o mais estável? Como o grupo *tert*-butila é maior do que o grupo metila, a presença do grupo *tert*-butila em axial resultará em interações mais fortes do que aquelas observadas para o grupo metila. Assim, o confôrmero com o grupo *tert*-butila em posição equatorial será o mais estável.





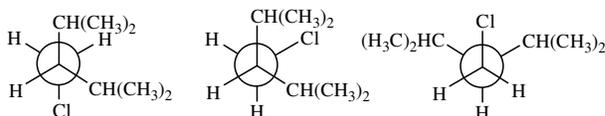
Para cada um dos ciclo-hexanos dissubstituídos abaixo represente todas as conformações em cadeira possíveis e indique aquela que é a mais estável. Justifique sua resposta.

- trans*-1-Isopropil-4-metilciclo-hexano
- cis*-1-Isopropil-3-metilciclo-hexano
- trans*-1-*tert*-Butil-3-metilciclo-hexano
- cis*-1-Isopropil-3-metilciclo-hexano



ATIVIDADES ADICIONAIS

1) Dentre as estruturas abaixo, identifique o confômero energeticamente mais estável e justifique a sua resposta.



2) Escreva a fórmula estrutural para a conformação mais estável de cada uma das seguintes moléculas. Justifique suas respostas.

- cis*-1-Etil-3-metilciclo-hexano
- trans*-1-Etil-3-metilciclo-hexano
- cis*-1-Isopropil-4-etilciclo-hexano
- cis*-1,1,3,4-Tetrametilciclo-hexano
- cis*-1-Metil-3-isopropilciclo-hexano
- cis*-1-Metil-4-isopropilciclo-hexano

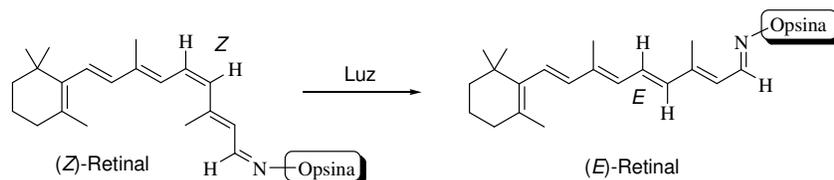
AULA 4

ESTEREOQUÍMICA: AS MOLÉCULAS EM TRÊS DIMENSÕES

4.1. INTRODUÇÃO

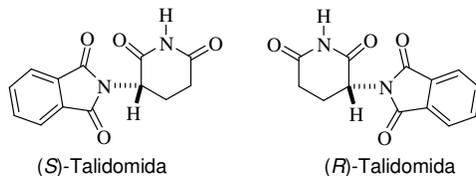
Olhe ao seu redor. Tudo o que você está vendo possui uma forma tridimensional, ou seja, os objetos para os quais você está olhando possui uma altura, uma largura e um comprimento (profundidade). O mesmo é verdade para as moléculas! As moléculas, apesar de não conseguirmos vê-las a olho nu, também se apresentam em uma forma tridimensional. Reconhecer que as moléculas possuem três dimensões, talvez, seja a parte mais fácil de assimilar, porém, que implicações em nossas vidas os diferentes arranjos dos átomos que constituem uma molécula podem ter? Para responder a esta questão vamos considerar dois exemplos interessantes da importância do arranjo espacial das moléculas: o primeiro deles se refere ao mecanismo da visão e o segundo a talidomida, um fármaco que no final da década de 50 foi largamente empregado no tratamento de enjôo de mulheres grávidas.

Como enxergamos? Responder a esta questão não é tarefa fácil, mas é um grande erro não reconhecer que o mecanismo da visão como um todo, desde a detecção, processamento e transmissão do sinal neural, é mediado por moléculas orgânicas. A absorção da luz incidente sobre nossos olhos é feita pela molécula (*Z*)-retinal. A absorção da energia da luz pelo (*Z*)-retinal promove uma alteração estrutural nessa molécula, transformando-a em seu isômero (*E*)-retinal. Esta mudança na forma do retinal causa alterações na conformação da opsina (uma proteína na qual o retinal está ligado) e conseqüentemente um envio de um sinal elétrico, através do nervo óptico, para o cérebro. Após o envio deste sinal o (*E*)-retinal volta à sua forma *Z* e a molécula está apta a receber novos estímulos, que no caso da visão, ocorrem milhões de vezes por segundo.



O nosso segundo exemplo trata-se da talidomida, um fármaco que foi introduzido no mercado pela primeira vez na Alemanha em outubro de 1957. No começo dos anos 60, bebês congenitamente deformados nasceram de mães que haviam tomado a talidomida durante os três primeiros meses de gravidez e a comercialização deste fármaco foi imediatamente suspensa. Os bebês nascidos desta tragédia são chamados de “bebês da talidomida” ou “geração talidomida”. Os dados oficiais registram que aproximadamente 10.000 crianças nasceram deformadas em mais de 28 países, incluindo o Brasil. Mas você deve estar se perguntando: que conexão existe entre os “bebês da talidomida” e o arranjo dos átomos que constituem a talidomida? A talidomida pode existir em duas formas isoméricas: uma delas denominada (*S*)-talidomida e a outra como (*R*)-talidomida. A (*S*)-talidomida possui efeito sedativo

enquanto a (R)-talidomida é a responsável pela má-formação dos bebês. Nos dias de hoje, um fármaco que possa existir como mais de um isômero só é comercializado como uma mistura de seus isômeros se forem conhecidos os efeitos biológicos de cada um de seus isômeros separadamente. E, em muitos desses casos o fármaco é comercializado como um dos isômeros apenas.

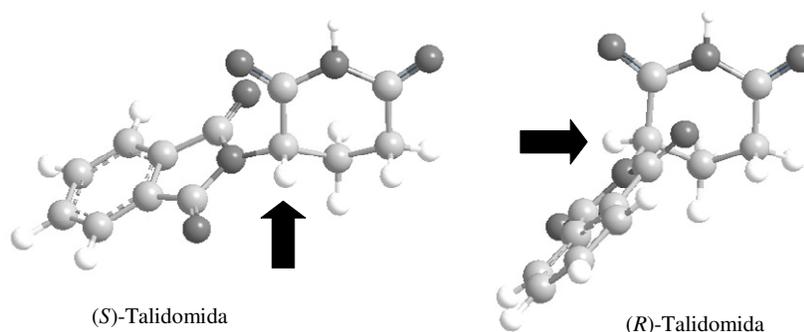


O que difere o (E)-retinal do (Z)-retinal e a (R)-talidomida da (S)-talidomida? Qual o significado das letras E e Z ou R e S nos nomes destas moléculas orgânicas? Que outras propriedades guardam os isômeros? Como reconhecer a possibilidade de se terem isômeros? E quantos isômeros uma molécula pode ter? Toda molécula possui algum isômero? Bem, todas estas perguntas serão devidamente tratadas nesta aula.

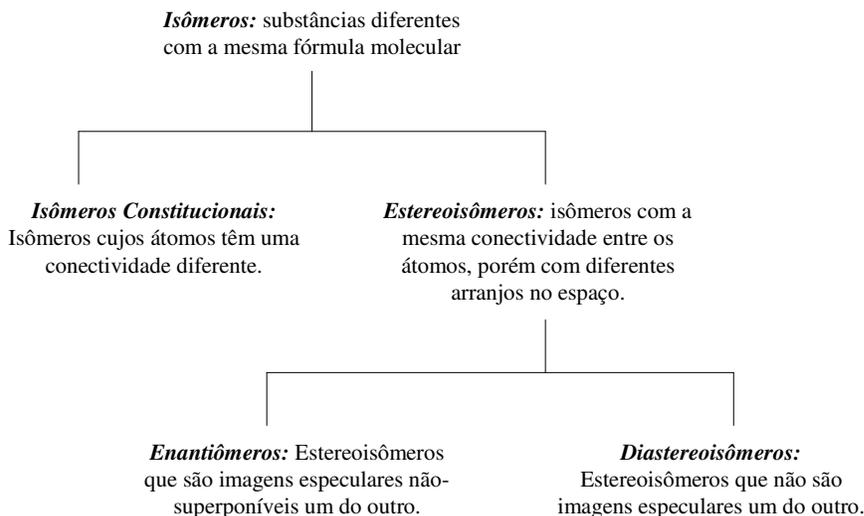
4.2. ISOMERISMO: ISÔMEROS CONSTITUCIONAIS E ESTEREOISÔMEROS

Os **isômeros** são definidos como substâncias diferentes que possuem a mesma fórmula molecular. Por exemplo, o 1-cloropropano e 2-cloropropano possuem a mesma fórmula molecular, porém são moléculas diferentes e, portanto, possuem propriedades físicas e químicas diferentes. No que diferem essas moléculas? A diferença está na conectividade dos átomos que as constituem. No 1-cloropropano o átomo de cloro está ligado no carbono primário enquanto que no 2-cloropropano o átomo de cloro está ligado a um carbono secundário. Estes dois compostos são ditos ser **isômeros constitucionais**, ou seja, *possuem a mesma fórmula molecular, mas diferentes conectividades, significando que seus átomos estão conectados em uma ordem diferente.*

Porém, você deve estar se perguntando: e no caso do retinal e da talidomida, onde a conectividade dos átomos é a mesma, que tipo de isomeria existe entre estas substâncias? Nestes casos, tratam-se de estereoisômeros. O (E)-retinal é um estereoisômero do (Z)-retinal e a (R)-talidomida é um estereoisômero da (S)-talidomida. **Estereoisômeros não são isômeros constitucionais, pois os átomos que os constituem estão ligados na mesma seqüência, mas eles diferem no arranjo de seus átomos no espaço.** No caso da talidomida, por exemplo, o átomo de hidrogênio do estereoisômero S está apontado na direção do observador (neste caso você é o observador) enquanto que no estereoisômero R o hidrogênio apontado na direção oposta ao observador.



Os estereoisômeros podem ser divididos em duas categorias gerais: enantiômeros e diastereoisômeros. Os **enantiômeros** são estereoisômeros cujas moléculas são imagens especulares não superponíveis. Os **diastereoisômeros** são estereoisômeros cujas moléculas não são imagens especulares uma da outra. De acordo com esta classificação, (*R*)- e (*S*)-talidomida são enantiômeros e (*E*)- e (*Z*)-retinal são diastereoisômeros. Um esquema geral para se determinar as diferentes categorias de isômeros pode ser seguido no diagrama abaixo:

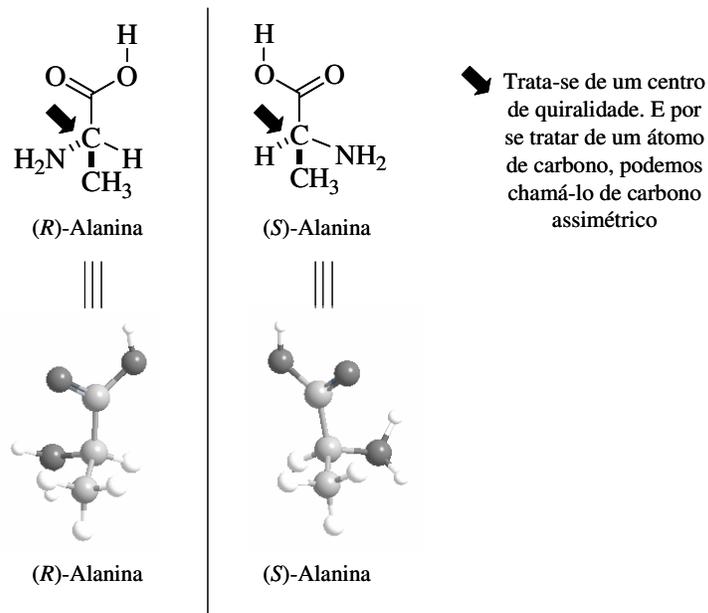


4.4. QUIRALIDADE, CENTROS DE QUIRALIDADE E MOLÉCULAS QUIRAIS

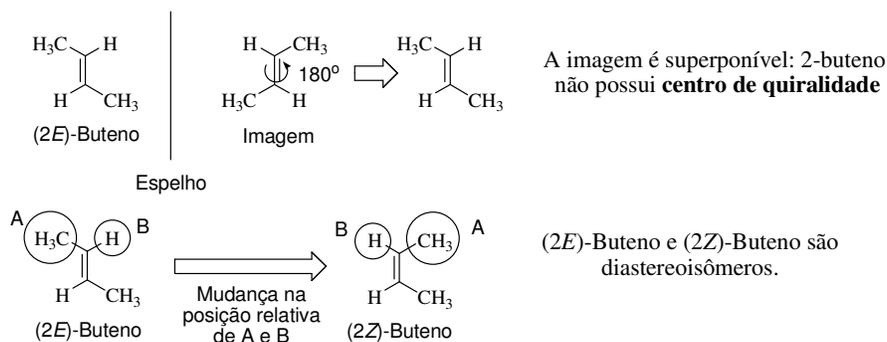
A **quiralidade** é uma propriedade puramente geométrica e ela sempre está presente em qualquer objeto que não for superponível à sua imagem especular. Estes objetos são denominados quirais. Na Natureza muitos objetos não são superponíveis à sua imagem especular. Para que essa propriedade se manifeste é necessário haver uma assimetria no objeto em estudo. Por exemplo, uma colher tem um plano de simetria (perpendicular à sua parte côncava), e, portanto, uma superposição é possível com a sua imagem especular. O mesmo não acontece com as nossas mãos: a mão esquerda é a imagem no espelho da mão direita; porém, se tentarmos superpô-las (a palma da mão esquerda sobre as costas da mão direita) é óbvio que não conseguiremos fazer a superposição desejada. Não é possível, para as duas mãos, direita e esquerda, ocupar exatamente os mesmos pontos no espaço; este é o motivo pelo qual não se consegue calçar uma luva direita na mão esquerda e vice-versa. Desta forma, dizemos que a colher é aquiral (imagem especular superponível) e que a luva é quiral (imagem especular não superponível).

Moléculas podem também apresentar a propriedade de ser (ou não) quiral. Uma **molécula quiral** tem uma imagem especular não superponível à sua estrutura original. Não satisfeita essa propriedade, ela será uma **molécula aquiral**. Uma das características responsável pela quiralidade de uma molécula é a presença de um centro de quiralidade na sua estrutura. Um **centro de quiralidade** em uma molécula é definido como qualquer átomo que contém três (ou mais) grupos químicos diferentes a ele ligados e que formam um arranjo espacial não superponível à sua imagem especular. Carbono, fósforo, enxofre, nitrogênio e silício são os principais átomos que podem gerar um centro de

quiralidade. No caso particular do átomo de carbono saturado, se os quatro átomos ou grupos de átomos a ele ligados forem diferentes entre si, então ele é um centro de quiralidade. Veja o exemplo abaixo do carbono α do aminoácido alanina.



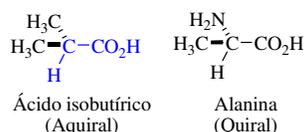
Vejamos, por exemplo, o caso do 2-buteno. O 2-buteno não possui nenhum centro de quiralidade mas, ele pode existir na forma de dois diastereoisômeros: o (2*E*)-buteno e o (2*Z*)-buteno. Outro exemplo é aquele observado para o (*E*)- e o (*Z*)-retinal que são diastereoisômeros.



4.4. IDENTIFICANDO MOLÉCULAS QUIRAIS: PLANOS DE SIMETRIA

Uma das formas mais eficientes de verificar se uma molécula é quiral ou aquiral é construir modelos da molécula e de sua imagem especular e então determinar se elas são superponíveis ou não. Se os dois modelos forem superponíveis, a molécula que eles representam é aquiral. Se os dois modelos não forem superponíveis, as moléculas que eles representam é quiral. Porém, é muito importante que você desenvolva a habilidade de “enxergar” se a representação no papel (ou seja, em duas dimensões) de uma molécula refere-se a uma molécula quiral ou aquiral. Um dos caminhos para isto é verificar se a molécula possui um único centro de quiralidade. Nestes casos teremos sempre uma molécula quiral. A presença de mais de um centro de quiralidade exigirá uma análise mais detalhada que trataremos mais adiante. Outro caminho é verificar se

existe algum elemento de simetria – plano ou centro de simetria – na molécula. Uma molécula não será quiral, por exemplo, se ela possui um plano de simetria. Se não há elemento algum de simetria a molécula é dita ser quiral (é o caso da alanina – veja estrutura química abaixo). Um **plano de simetria** é definido como um plano imaginário que divide uma molécula de tal forma que as duas metades da molécula são imagens especulares uma da outra. Este plano pode passar pelos átomos, entre os átomos ou por ambos. Veja a estrutura do ácido isobutírico; existe um plano de simetria passando pelos átomos em azul que divide a molécula em duas partes iguais, enquanto o mesmo não ocorre na alanina.



Algumas das moléculas listadas abaixo têm um centro de quiralidade e outras não. Esboce as fórmulas tridimensionais dos enantiômeros das moléculas que têm um centro de quiralidade.

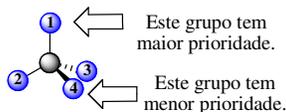
- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| a) 2-Iodopropano | b) 2-Etilbutano |
| c) 2-Clorobutano | d) 2-Penteno |
| e) 2-Etil-1-butanol | f) 1-Bromo-2-metilbutano |
| g) 1,1-Difluorobutano | h) 3-Etilpentano |
| i) 3-Etil-hexano | j) 2-Cloropentano |

4.5. COMO PODEMOS DESCREVER A ORIENTAÇÃO ESPACIAL CORRETA DE ESTEREOSIÔMEROS?

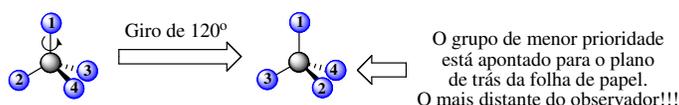
4.5.A. Denominação de Compostos que Apresentam Centro de Quiralidade: O Sistema de Nomenclatura *R,S*

Até o presente momento foi reconhecido que algumas moléculas podem existir como diferentes estereoisômeros. Por exemplo, a talidomida existe como dois compostos diferentes, a (*R*)- ou (*S*)-talidomida. Qual o significado dessas letras *R* e *S* no nome da talidomida? Estas letras fazem parte de um sistema de nomenclatura que indica a configuração (arranjo) dos átomos ou grupos de átomos do centro de quiralidade. Entende-se por **configuração** como sendo a disposição dos átomos ligados ao centro de quiralidade que permite distinguir os estereoisômeros. Em outras palavras, nós usamos as letras *R* e *S* para indicar a configuração de um centro de quiralidade. Para qualquer par de enantiômeros com um centro de quiralidade, um deles terá a configuração *R* e o outro terá a configuração *S*. A designação correta dos diferentes enantiômeros é altamente desejada uma vez que cada um deles terá o seu próprio nome, permitindo, assim, que um químico que esteja acostumado com as regras de nomenclatura, escreva a estrutura correta dos compostos a partir do seu nome. O sistema *R,S* ou sistema Cahn-Ingold-Prelog (em homenagem aos três químicos que desenvolveram o sistema – Robert Sidney Cahn, Sir Christopher Ingold e Vladimir Prelog) é largamente utilizado para designar moléculas que apresentam pelo menos um centro de quiralidade presente em sua estrutura e é atualmente parte das regras da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). As regras do sistema *R* e *S* para designar a configuração de uma substância são as seguintes:

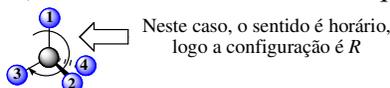
- ✓ Classifique os grupos (ou átomos) ligados ao centro de quiralidade em ordem de prioridade. O número atômico dos átomos diretamente ligados ao centro de quiralidade determina as prioridades relativas. O átomo de maior número atômico terá a maior prioridade, recebendo portanto o número 1 nas prioridades e o átomo de menor número atômico a menor prioridade (prioridade 4).



- ✓ Oriente a molécula de modo que o grupo (ou átomo) com menor prioridade, ou seja, o grupo de prioridade 4, esteja apontado o mais afastado do observador (que está posicionado à frente do papel).



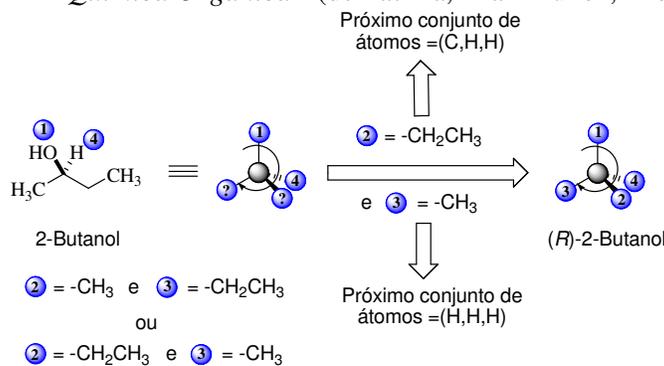
- ✓ Depois desenhe uma seta circular imaginária unindo os grupos de 1 a 3 em ordem crescente. Se a seta circular apontar para o sentido horário, o centro de quiralidade tem a configuração *R* (*R* vem de *rectus*, em latim, que significa “direito”). Se a seta apontar para o sentido anti-horário, o centro de quiralidade tem a configuração *S* (*S* vem de *sinistro*, em latim, que quer dizer “esquerdo”).



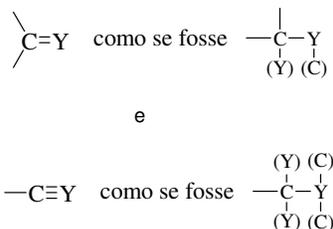
- ✓ Se a prioridade não puder ser atribuída com base no número atômico dos átomos que estão diretamente ligados ao centro de quiralidade, então o próximo conjunto de átomos nos grupos não atribuídos deve ser examinado.

Para exemplificarmos essa situação, vamos considerar o 2-butanol. Quando examinamos o grupo metila do enantiômero do 2-butanol representado abaixo, fica fácil verificar que o átomo de oxigênio terá a maior prioridade e o átomo de hidrogênio a menor prioridade. A dúvida reside entre o grupo etila e o grupo metila. Quem terá a maior prioridade? Em ambos os grupos nós temos um átomo de carbono ligado diretamente no centro de quiralidade. Nestes casos, a decisão envolverá a análise do próximo conjunto de átomos. No caso do grupo metila este conjunto de átomos consiste em três átomos de hidrogênio (H,H,H), enquanto que para o grupo etila o próximo conjunto de átomos consiste em um átomo de carbono e dois átomos de hidrogênio (C,H,H). O carbono tem um número atômico maior do que o hidrogênio, assim atribui ao grupo etila a maior prioridade relativa (prioridade 2) e ao grupo metila a menor (prioridade 3).

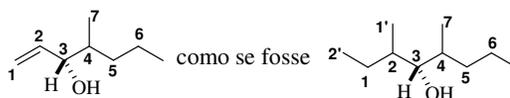
Universidade Federal de Minas Gerais
 Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica I (de Fátima, Diaz Muñoz, Brondi Alves, 2009)



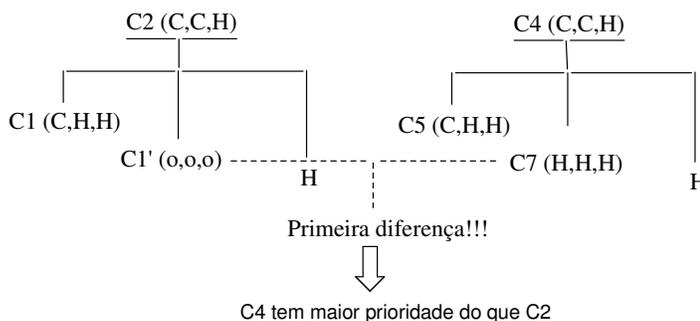
- ✓ Se algum(ns) dos grupos ligados ao centro de quiralidade possui ligações duplas ou triplas, as prioridades serão atribuídas como se ambos os átomos fossem duplicados ou triplicados, isto é:



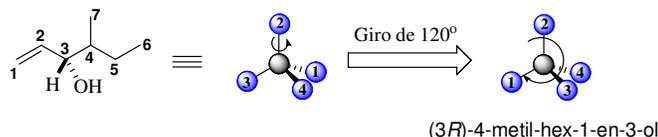
Os símbolos entre parênteses são representações duplicadas ou triplicadas dos átomos na outra ponta da ligação múltipla. Para avaliarmos melhor esta regra, vamos considerar o enantiômero abaixo representado do 4-metil-hex-1-en-3-ol. Neste caso o átomo de oxigênio tem prioridade 1 e o átomo de hidrogênio prioridade 4. O que precisamos fazer agora é determinar quem tem maior prioridade, o grupo vinila (-CH=CH₂) ou o grupo isopentila [-CH(CH₃)(CH₂)₂CH₃]. De acordo com a regra apresentada acima podemos considerar o seguinte:



Para os carbonos C2 e C4 teremos:

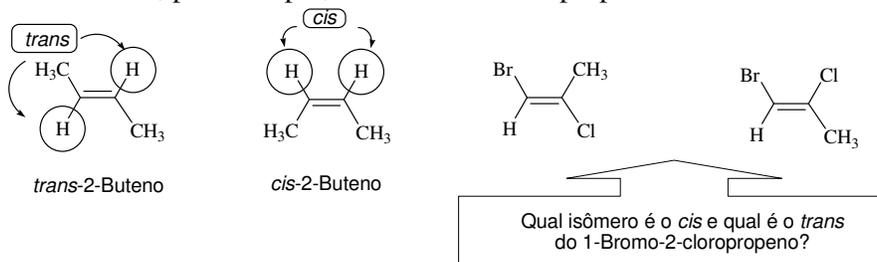


A partir desta análise, concluímos que a configuração em torno de C3 é *R*, e, portanto, o nome do enantiômero representado acima é (3*R*)-4-metil-hex-1-en-3-ol.

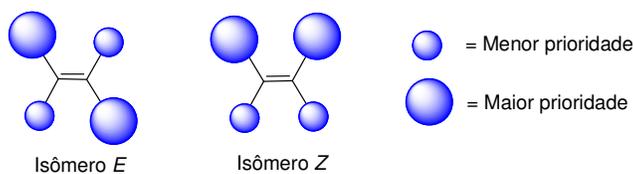


4.5.B. O Sistema de Nomenclatura *E,Z*

Os termos *cis* e *trans* são empregados muitas vezes para designar alcenos quando o carbono insaturado sp^2 está ligado a somente um substituinte. Esses termos perfeitamente distinguem o *cis*-2-buteno do *trans*-2-buteno. Mas o seu uso fica ambíguo para diferenciarmos, por exemplo, o 1-bromo-2-cloropropeno.

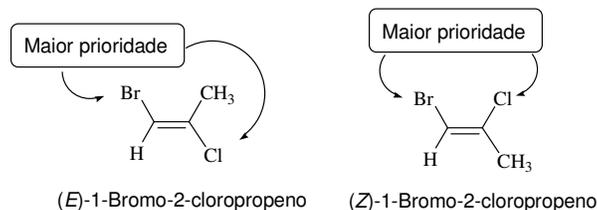


Para substâncias como o 1-bromo-2-cloropropeno, o sistema de nomenclatura *E,Z* é o mais apropriado. Neste sistema são estabelecidas prioridades relativas dos grupos (ou átomos) ligados a cada um dos carbonos sp^2 da ligação dupla. Se os grupos (ou átomos) de maior prioridade em cada um dos átomos de carbonos sp^2 estiverem no mesmo no mesmo lado da ligação dupla, o isômero tem a configuração *Z* (*Z* vem de *zusammen*, “junto” em alemão). Caso os grupos de maior prioridade em cada um dos átomos de carbonos sp^2 estejam em lados opostos da ligação dupla, o isômero tem configuração *E* (*E* é *entgegen*, “oposto” em alemão).

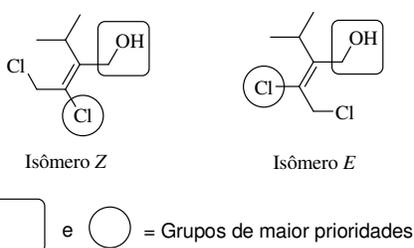


As prioridades relativas dos dois grupos (ou átomos) ligados aos carbonos sp^2 são determinadas de acordo com as seguintes regras:

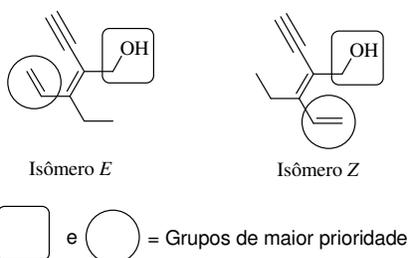
- ✓ As prioridades relativas dos dois grupos ligados a um carbono sp^2 dependem do número atômico dos grupos (átomos) que estão ligados diretamente ao carbono sp^2 . O átomo de maior número atômico é o de maior prioridade. No caso do 1-bromo-2-cloropropeno, um dos carbonos sp^2 está ligado ao átomo de bromo (Br) e ao átomo de hidrogênio (H). Como o Br tem maior número atômico do que o H, o Br tem maior prioridade. O outro carbono sp^2 está ligado ao átomo de cloro (Cl) e ao átomo de carbono da metila (C). Neste caso o Cl tem maior prioridade do que o C. Desta forma, podemos dizer que o isômero da direita é o isômero *Z* e o da esquerda o isômero *E*.



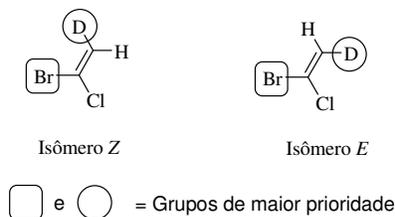
- ✓ Caso os dois substituintes ligados ao carbono sp^2 se iniciem com o mesmo átomo ligado ao carbono da dupla, deve-se continuar a análise no próximo conjunto de átomos (ou grupos) presentes considerando também o número atômico dos átomos. Esta regra é a mesma aplicada no sistema R,S . Aplicando-se esta regra concluiremos que o isômero da direita trata-se do isômero E e o da esquerda o isômero Z do 3,4-dicloro-2-isopropil-but-2-em-1-ol, no exemplo abaixo.



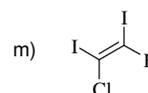
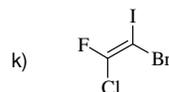
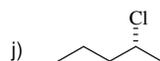
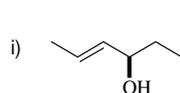
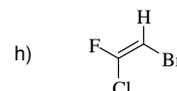
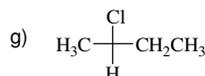
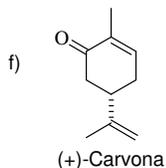
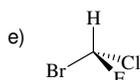
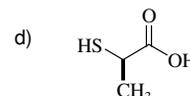
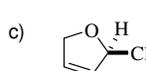
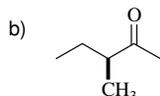
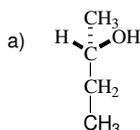
- ✓ Se algum(ns) dos grupos ligados ao carbono sp^2 possui ligações duplas ou triplas, as prioridades serão atribuídas como se ambos os átomos fossem duplicados ou triplicados. Lembre-se que esta regra é a mesma apresentada para o sistema R,S . Reveja estas regras na seção 4.5.A. e se convença que os isômeros E e Z do 3-etil-2-etinil-penta-2,4-dien-1-ol estão corretamente apresentadas abaixo.



- ✓ No caso de isótopos (átomos com o mesmo número atômico, mas diferem no número de massa atômica), o número de massa atômica é usado para determinar as prioridades relativas. Nas seguintes estruturas, por exemplo, um dos carbonos sp^2 está ligado a um átomo de deutério (D) e a um átomo de hidrogênio (H); D e H possuem o mesmo número atômico, mas D tem um número de massa maior, assim D tem maior prioridade do que H. Para o outro carbono sp^2 o átomo de bromo (Br) tem maior prioridade do que o átomo de cloro (Cl).



Atribua as designações *R,S* e/ou *E,Z* para cada um dos seguintes compostos:



4.6. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ENANTIÔMEROS: ATIVIDADE ÓPTICA, PUREZA ÓPTICA E EXCESSO ENANTIOMÉRICO

Pares de enantiômeros compartilham um mesmo valor de muitas de suas propriedades físico-químicas: por exemplo, eles têm o mesmo ponto de ebulição, o mesmo ponto de fusão e a mesma solubilidade em um solvente típico. Os enantiômeros apresentam, em geral, as mesmas propriedades físicas, exceto para aquelas que têm origem no modo como os grupos ligados ao centro de quiralidade estão organizados no espaço. Uma destas propriedades é a atividade óptica de uma substância, ou a maneira como moléculas interagem com um feixe de luz polarizada.

O que é uma luz polarizada? Uma onda de luz viaja no espaço com uma amplitude oscilando ao longo dos vários planos (infinitos) que passam pela linha que define o seu vetor de propagação. Um único desses planos de oscilação pode ser, porém, selecionado se um feixe de luz passar por um prisma de Nicol ou um polarizador em um dispositivo óptico denominado polarímetro (instrumento que mede a rotação do plano de polarização de uma luz polarizada). Um feixe de luz que propaga com oscilações ao longo de um único plano de orientação, é denominado luz plano polarizada e o plano de oscilação é chamado plano de polarização.

Quando um feixe de luz plano polarizada atravessa uma solução de uma substância quiral, a luz emerge com plano de polarização modificado, ou seja, a substância quiral induz um giro no plano de polarização da luz. Esse efeito não ocorre com amostras de substâncias aquirais. Dizemos então que substâncias aquirais não apresentam atividade óptica ou que são opticamente inativas. Se uma substância opticamente ativa (substância quiral) gira um plano de polarização de um feixe de luz

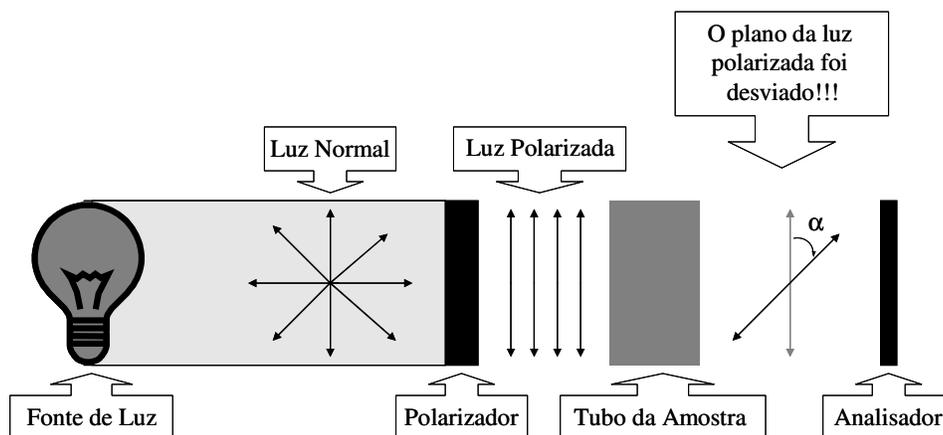
no sentido horário (veja figura abaixo), ela é denominada dextrorrotatória ou dextrógira e indicada por (+). Se a substância opticamente ativa gira o plano de polarização no sentido anti-horário, ela é denominada levorrotatória ou levógira e indicada por (-). Não se devem confundir as propriedades (+) e (-) de uma substância em girar um plano de luz plano polarizada com a notação *R* e *S* utilizada para a definição do arranjo espacial relativo de átomos (ou grupos de átomos) em torno de um centro quiral. Algumas moléculas de compostos químicos com a configuração *R* são (+) e outras são (-). O que é correto é afirmar que se um determinado enantiômero gira o plano de polarização da luz no sentido horário, (+), o outro certamente irá girar o plano de polarização na mesma intensidade, porém no sentido oposto, ou seja, no sentido anti-horário, (-).

O grau com que o plano da luz polarizada é girado é denominado de rotação observada (α). A rotação observada depende do número de moléculas opticamente ativas (ou seja, da concentração e do comprimento do tubo de amostra) que a luz encontra na amostra, além da temperatura e do comprimento de onda da fonte de luz. De forma a padronizar as rotações observadas, os químicos usualmente calculam a rotação específica de cada substância. A **rotação específica** é o número de graus de rotação causado por uma solução de 1,0 g da substância em análise por mL de solução adicionada em tubo de comprimento de 1,0 dm, a uma temperatura e a um comprimento de onda especificados. A rotação específica de uma substância pode ser calculada a partir da rotação observada usando a seguinte fórmula:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

onde $[\alpha]$ é a rotação específica, T é a temperatura em °C, λ é o comprimento de onda da luz incidente (quando a linha D de sódio é usada, λ é indicado como D), α é a rotação observada, l é o comprimento do tubo de amostra em decímetros, e c é a concentração da amostra em gramas por mililitros de solução.

Um aspecto importante para os valores de rotação óptica específica de uma amostra é que, se passarmos um feixe de luz polarizada em uma mistura de porções iguais (iguais em quantidade de matéria) de dois enantiômeros, a luz que emerge desta mistura não apresenta alterações, isto é α é igual à zero. De fato, nesta mistura teremos duas substâncias opticamente ativas, uma delas irá girar o plano de polarização da luz numa direção e a outra em direção oposta. Como as duas substâncias opticamente ativas estão presentes na mesma quantidade na mistura, o resultado é que a luz emerge da mistura com o seu plano de polarização inalterado. Estes tipos de misturas são denominados de **mistura racêmica**.



Como visto acima, misturas racêmicas não resultam em uma mudança na rotação da luz plano-polarizada. Porém, consideremos uma mistura de dois enantiômeros onde eles estão presentes em diferentes proporções, um dos enantiômeros esteja presente em excesso. Neste caso, o valor da rotação específica será diferente de zero. Por exemplo, para o (*S*)-2-bromobutano a rotação específica é +23,1° se a amostra contiver apenas este enantiômero (dizemos que a amostra é enantiomericamente pura) e -23,1 para o outro isômero, o (*R*)-2-bromobutano. No caso de uma mistura equimolar destes enantiômeros o valor de rotação específica será igual à zero (mistura racêmica). Se, no entanto, uma amostra de 2-bromobutano tiver rotação específica positiva, contudo menor do que +23,1, podemos dizer que temos uma mistura de enantiômeros e que a mistura contém mais o enantiômero com a configuração *S* que o enantiômero com a configuração *R*. Desta forma, pela rotação específica observada de uma mistura de enantiômeros, pode-se calcular a sua pureza óptica da seguinte forma:

$$\text{Excesso enantiomérico} = \frac{\text{Rotação específica observada}}{\text{Rotação específica do enantiômero}} \times 100$$

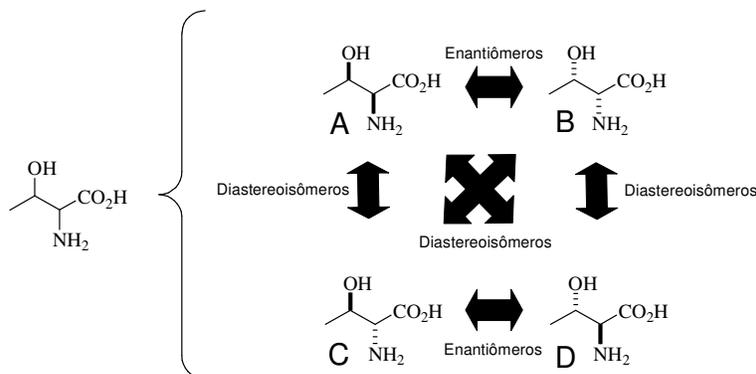
Desta forma se tivermos uma mistura não equimolar de 2-bromobutano com uma rotação específica medida de +9,2, a sua pureza ótica é 0,40. Em outras palavras, ela é 40% opticamente pura e que o enantiômero em excesso é o (*S*)-2-bromobutano, uma vez que o sinal da rotação óptica observada para a mistura é positivo.



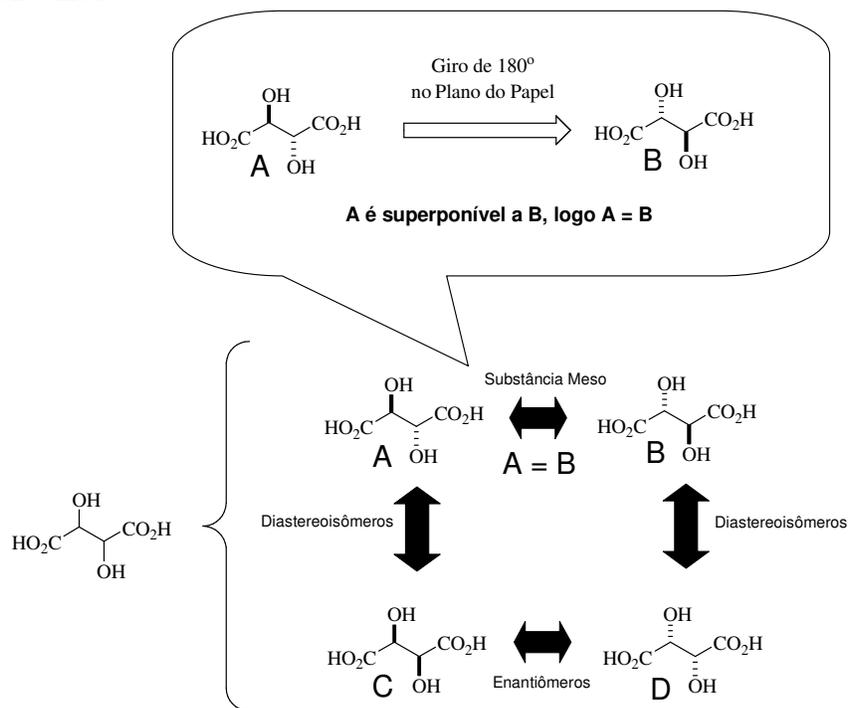
Uma solução contendo 100 mg de frutose opticamente pura em 50 mL de água foi acondicionada em um tubo de amostra de 20 cm de comprimento. A amostra foi analisada em um polarímetro e o valor da rotação observada foi +5,20°. Calcule o valor da rotação específica da frutose.

4.7. ESTEREOISÔMEROS COM MAIS DE UM CENTRO DE QUIRALIDADE

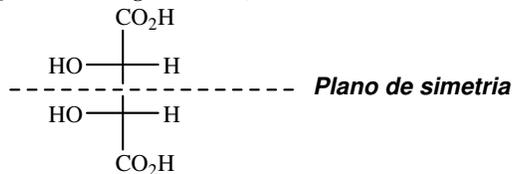
Até o presente momento, tratamos apenas de substâncias que contêm um centro quiral. Muitas substâncias, porém, possuem mais de um centro de quiralidade e portanto, podem ter mais do que dois estereoisômeros. De fato, quanto mais centros de quiralidade uma substância possuir, maior o número de estereoisômeros possíveis de serem encontrados. De maneira geral, uma substância pode ter o máximo de 2^n estereoisômeros (exceto quando há estereoisômeros *E* e *Z*), onde *n* é igual ao número de centros de quiralidade. Analisemos, por exemplo, o ácido 2-amino-3-hidroxi-butanóico, abaixo representado. O ácido 2-amino-3-hidroxi-butanóico possui dois centros de quiralidade e portanto quatro estereoisômeros: um par de enantiômeros (**A/B** e **C/D**) e quatro pares de diastereoisômeros (**A/C**, **B/D**, **A/D** e **B/C**). Como havíamos discutido anteriormente, com exceção da atividade óptica, os enantiômeros têm propriedades físico-químicas idênticas; os diastereoisômeros, por outro lado, mostram valores diferentes para essas propriedades. Por exemplo, os diastereoisômeros podem ser separados empregando-se cromatografia em coluna de sílica gel.



No exemplo apresentado acima, o ácido 2-amino-3-hidroxibutanóico possui quatro estereoisômeros e, de fato, o número de estereoisômeros é igual a 2^n , onde n é igual ao número de centros de quiralidade. Porém, nem sempre isso é verdadeiro. Vejamos, por exemplo, o ácido 2,3-diidroxisuccínico. Neste caso, **A** e **B** representam a mesma molécula, porém em uma perspectiva diferente. A substância **A** (ou **B**, pois se trata da mesma molécula) é denominada de substância *meso*. Embora uma substância *meso* tenha centros de quiralidade, ela é uma molécula aquiral porque sua imagem especular é superponível. Por ser aquiral, lembre-se, uma substância aquiral é sempre opticamente inativa.

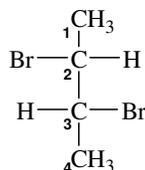


Como **A** e **B** representam a mesma substância teremos, então, que o número de estereoisômeros possível para o ácido 2,3-diidroxisuccínico é 3 e não 4 como no caso do ácido 2-amino-3-hidroxibutanóico. Assim, ao avaliar o número possível de estereoisômeros de uma substância esteja atento para a possibilidade da existência de compostos *meso*. Vamos analisar a projeção de Fischer do composto *meso* na figura abaixo:



Nesta figura é possível identificar uma característica sempre presente nos compostos *meso*, a presença de um plano de simetria.

Uma outra questão que devemos tratar para estereoisômeros com mais de um centro de quiralidade é como dar nomes a estes compostos. Neste caso, devemos analisar cada um dos centros de quiralidade separadamente e, após decidirmos se eles são de configuração *R* ou *S*, nós incorporamos estas configurações ao nome do composto. Para tal, usamos números para referirmos a designação a que se refere a cada átomo de carbono. Considere o seguinte estereoisômero do 2,3-dibromobutano:



Neste exemplo, um dos centros de quiralidade da substância, o carbono C2, tem a configuração *R* e o carbono C3 a configuração *R*. Assim, o nome correto para o estereoisômero apresentado é (2*R*,3*R*)-2,3-dibromobutano.

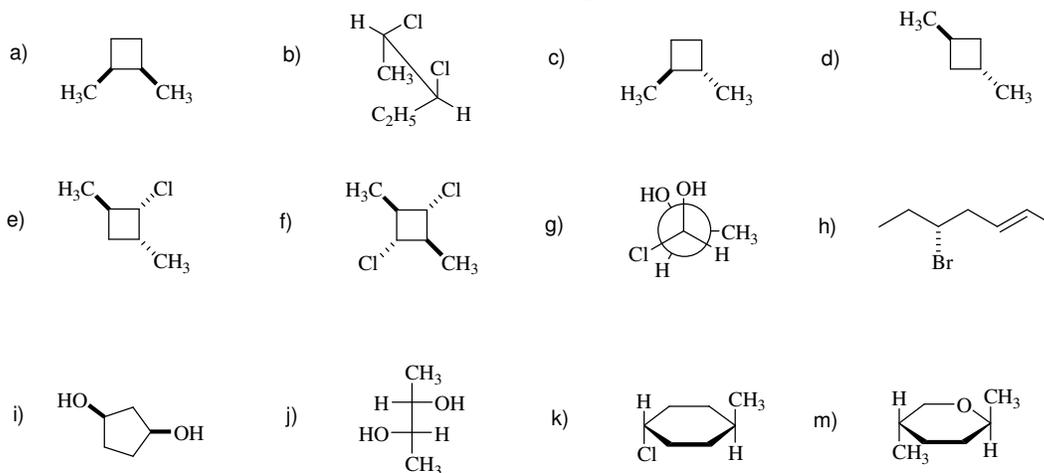


Quais das seguintes substâncias têm um estereoisômero *meso*?

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| a) 2,3-Etilbutano | b) 3,4-Dimetil-hexano |
| c) 2-Cloro-3-metilpentano | d) 1,3-Dimetilciclo-hexano |
| e) 1,4-Dimetilciclo-hexano | f) 1,2-Dimetilcilo-hexano |
| g) 3,4-Metil-hexano | h) 1-Iodo-2-metilciclo-hexano |
| i) 2,4-Cloropentano | j) 1,4-Dibromociclo-hexano |
| k) 1,3-Dibromociclo-hexano | m) 2,4-Dicloro-hexano |



Qual(is) das seguintes substâncias é(são) quiral(is)?



4.8. SEPARAÇÃO DE ENANTIÔMEROS

Nesta aula nós vimos que os enantiômeros apresentam as mesmas propriedades físico-químicas, com exceção da capacidade em desviar o plano de uma luz polarizada. Enantiômeros possuem o mesmo ponto de fusão, ebulição, polaridade, *etc.*, e, portanto, eles não podem ser separados por técnicas comuns de separação como destilação fracionada ou cromatografia em coluna de sílica gel. Como os enantiômeros são separados? Historicamente, o primeiro relato da separação de um par de enantiômeros foi feito por Louis Pasteur. Este químico e microbiologista francês enquanto trabalhava com tartarato de amônio e sódio, notou que os cristais deste sal não eram idênticos. Separando-os cuidadosamente com uma pinça, Pasteur descobriu que as soluções destes cristais desviavam a luz plano-polarizada em sentido opostos, porém na mesma razão. A *separação de enantiômeros é denominada de resolução*. Porém, a separação de enantiômeros manual não é um método universalmente utilizado porque nem sempre os enantiômeros formam cristais assimétricos.

O método mais usual para se separar enantiômeros consiste na sua conversão em uma mistura de diastereoisômeros que, agora, podem ser separados por métodos físico-químicos usuais, pois eles apresentam diferentes propriedades. Métodos cromatográficos são também utilizados para a separação de enantiômeros quando se utilizam suportes cromatográficos opticamente ativos (um único isômero). A formação de ligações fracas entre a mistura analisada e o suporte é de natureza diferente, como se houvesse a formação de diastereoisômeros; essas estruturas complexas têm

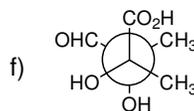
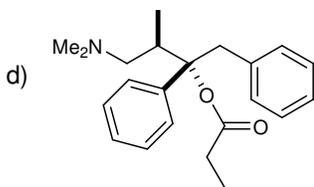
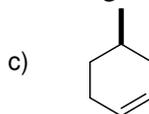
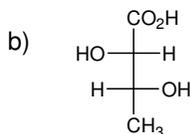
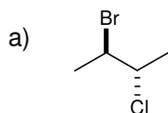
Universidade Federal de Minas Gerais
 Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica I (de Fátima, Diaz Muñoz, Brondi Alves, 2009)

propriedades físico-químicas diferentes e, conseqüentemente, permite uma separação química.

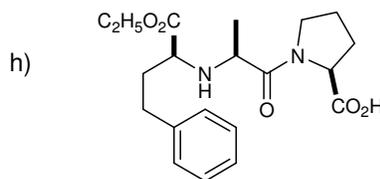
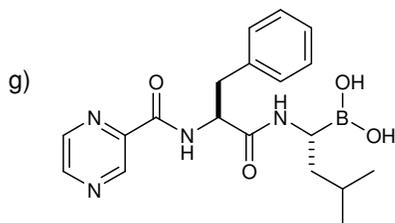


PROBLEMAS ADICIONAIS

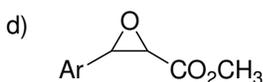
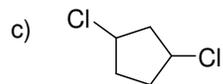
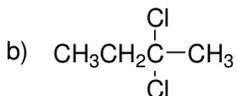
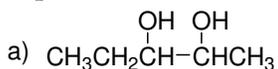
1) Especifique a(s) configuração(ões) *R* ou *S* do(s) centro(s) quiral(ais) presente nos compostos abaixo representados. Se você concluir que a molécula não possui centro(s) quiral(ais), apresente a argumentação que lhe permitiu chegar a esta conclusão.



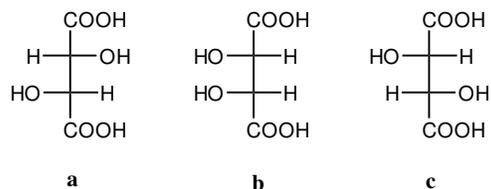
(Denomine o carbono da frente como C1)



2) Quantos estereoisômeros podem existir para cada um dos seguintes compostos? Represente suas estruturas moleculares.



3) O ácido tartárico apresenta três estereoisômeros: um composto meso e um par de enantiômeros representados a seguir por **a**, **b** e **c**, não necessariamente nesta ordem.



Comente, e justifique, a atividade ótica (ou não) a ser observada para soluções 0,1 mol/L de:

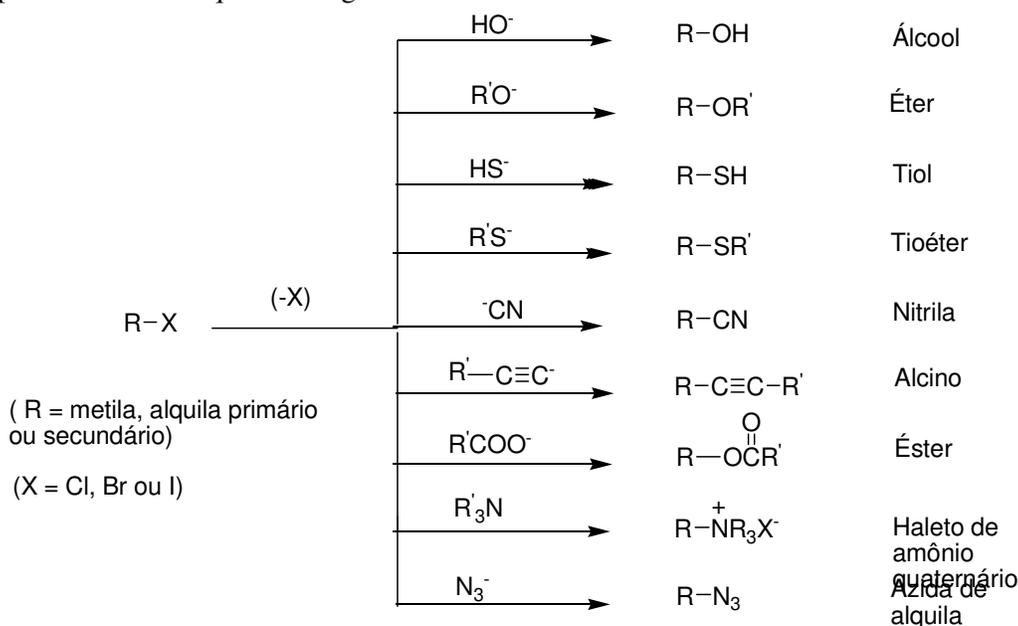
- 1) **a** puro
- 2) **b** puro
- 3) **c** puro
- 4) uma mistura de **a** + **b** (1:1)
- 5) uma mistura de **a** + **c** (1:1)
- 6) uma mistura de **a** + **b** + **c** (1:1:1)

AULA 5

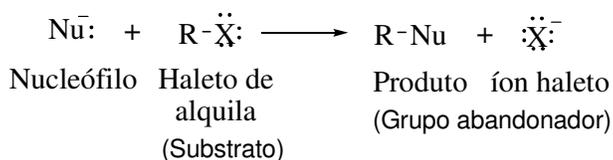
ASPECTOS IMPORTANTES DAS REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM HALETOS DE ALQUILA

5.1. INTRODUÇÃO: REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA

Uma das primeiras perguntas que nos vem à mente é: por que estudar reações de substituição nucleofílica em haletos de alquila? Entre várias, a resposta mais direta e objetiva é dizer que essas reações são extremamente úteis na área de Síntese Orgânica, pois elas nos possibilitam converter um grupo funcional em outro. Desta forma, a partir de um haleto de alquila podemos obter uma variedade de substâncias simplesmente por uma reação de substituição adequadamente escolhida. Veja alguns exemplos apresentados no esquema a seguir.



Existem muitas reações do tipo geral:



Como podemos perceber, esta reação consiste no rompimento (quebra) de uma ligação C-X e a formação de uma nova ligação C-Nu no substrato, o haleto de alquila, com a entrada de um novo grupo (nucleófilo) e a saída do íon haleto (grupo abandonador). A primeira dúvida que passa por nossa cabeça é por que esta ligação se

rompe? Qualquer ligação se romperia da mesma forma? Sabemos que a ligação carbono-halogênio é polarizada, pois estes elementos possuem diferença de eletronegatividade. Como os halogênios (valores de eletronegatividade: F 3,98; Cl 3,16; Br 2,96; I 2,66) são mais eletronegativos que o carbono (C 2,55), isto faz com que o carbono ligado ao halogênio tenha certa deficiência de elétrons, em outras palavras, ele possui um caráter eletrofílico. Desta forma este carbono pode sofrer um ataque de uma espécie rica em elétrons (um nucleófilo). Esta diferença de eletronegatividade entre o carbono e o halogênio faz com que o comprimento e a força da ligação entre estes elementos sejam diferentes, o que pode ser observado na Tabela 5.1. A diferença da força da ligação entre o carbono e o halogênio tem uma relação direta com a facilidade ou não do rompimento desta ligação. Assim, observando a Tabela 5.1 podemos dizer que entre os halogênios, o fluoreto é o mais difícil para ser retirado e o iodeto o mais fácil.

TABELA 5.1. Comprimento e Força das Ligações Carbono-Halogênio

				
Comprimento da ligação C-X (Å)	1,39	1,78	1,93	2,14
Força da ligação C-X (kJ.mol ⁻¹)	472	350	293	239

Consideremos agora que o substrato da reação seja um hidrocarboneto e não um haleto de alquila. Desta maneira, no lugar do íon haleto teremos como grupos abandonadores um hidreto ou um carbânion. A quebra das ligações C-H ou C-CH₃ seria muito difícil de ocorrer, pois estas ligações não são polarizadas e estes grupos abandonadores são espécies muito reativas ou, em outras palavras, são bases muito fortes, conforme visto na aula de ácidos e bases. A seguir estão representadas estas duas reações.



5.2. COMO AS REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO OCORREM?

Tendo entendido o porquê que as reações de substituição nucleofílica ocorrem, uma outra questão que nos vem à mente é: como é que a quebra e formação destas ligações químicas se processam? Observando atentamente a reação geral de uma reação de substituição nucleofílica, podemos concluir que há dois caminhos prováveis para que esse processo ocorra:

1^o) A ligação entre o nucleófilo e o haleto de alquila se forma simultaneamente com a quebra da ligação do grupo abandonador.

2º) A ligação do grupo abandonador se rompe antes da formação da ligação do nucleófilo com o haleto de alquila.

Uma das maneiras que se tem para responder estas questões é por meio do estudo experimental da cinética destas reações que é útil para se definir se a reação ocorre em uma única ou mais etapas. Se a reação ocorre em mais de um etapa, quais etapas são rápidas e quais são as mais lentas, se existem intermediários formados ao longo do caminho de reação, *etc.* Consideremos, a seguir, a reação que ocorre entre o clorometano CH_3Cl e o íon hidróxido HO^- , variando-se as concentrações dos reagentes.

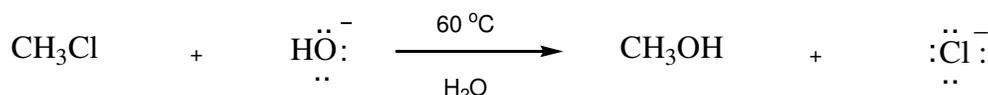


TABELA 5.2. Estudo da Velocidade da Reação CH_3Cl com HO^- à 60°C

Número do Experimento	$[\text{CH}_3\text{Cl}]$ inicial	$[\text{HO}^-]$ inicial	Velocidade inicial (mol.L.s^{-1})
1	0,0010	1,0	$4,9 \times 10^{-7}$
2	0,0020	1,0	$9,8 \times 10^{-7}$
3	0,0010	2,0	$9,8 \times 10^{-7}$
4	0,0020	2,0	$19,6 \times 10^{-7}$

A velocidade da reação pode ser determinada experimentalmente medindo-se a velocidade em que os reagentes (clorometano e o íon cloreto) desaparecem da solução ou as velocidades nas quais os produtos (metanol e o íon hidróxido) aparecem na solução. Estes experimentos são realizados variando-se as concentrações iniciais dos reagentes a mantendo-se a temperatura constante. São retiradas alíquotas da solução em tempos controlados, e essas são analisadas para as concentrações dos reagentes e/ou produtos presentes no tempo da coleta. Ao analisarmos atentamente os dados da Tabela 5.2 observamos que no experimento 2 ao dobrar-se a concentração do clorometano a velocidade da reação também foi dobrada. O mesmo foi observado no experimento 3 quando dobrou-se a concentração do íon hidróxido. Finalmente, quando são dobradas as concentrações de ambas as espécies reagentes, a velocidade da reação é quadruplicada. Isto nos leva a concluir que a velocidade desta reação depende linearmente de ambos os reagentes e, desta forma, podemos expressar os resultados como uma lei de velocidade expressa pela proporcionalidade:

$$\text{Velocidade} \propto [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-]$$

Essa proporcionalidade, por sua vez, pode ser expressa como uma igualdade por meio da introdução de uma constante de proporcionalidade k , denominada constante de velocidade:

$$\text{Velocidade} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-]$$

Esta reação então é dita ser de segunda ordem total e é denominada reação de Substituição Nucleofílica Bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$). Dizemos que a reação é bimolecular, pois duas espécies diferentes dos reagentes estão envolvidas na etapa cuja velocidade da reação está sendo medida.

Este estudo cinético está de acordo com a descrição da reação entre o clorometano e uma hidroxila seguindo por um caminho onde uma substituição nucleofílica se desenvolve com a formação de uma ligação química entre o nucleófilo e

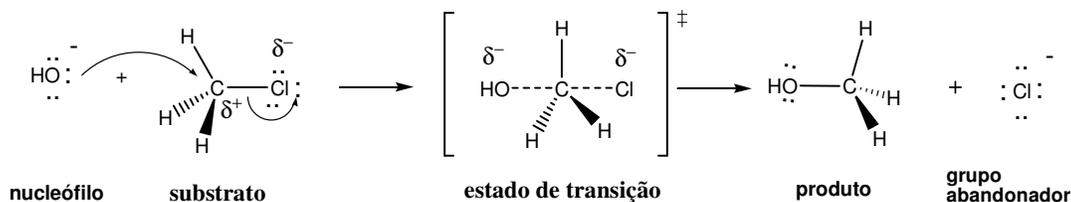
o haleto de alquila ocorrendo de forma simultânea à quebra da ligação do grupo abandonador. Isto por que a velocidade da reação depende da concentração inicial dos dois reagentes, o clorometano e o íon hidróxido.

A partir de estudos cinéticos, como exemplificados acima, pode-se estabelecer um mecanismo comum para uma reação do tipo S_N2 .

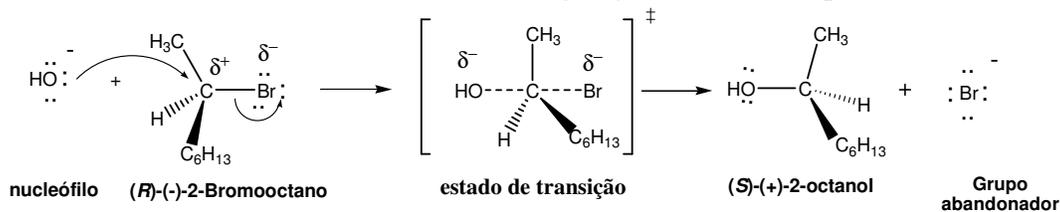
5.3. MECANISMO DA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA BIMOLECULAR (S_N2)

Pelo estudo da cinética da reação do clorometano com o íon hidróxido concluímos que a etapa determinante dessa reação envolve tanto o substrato como o nucleófilo. Também, abstraímos que a ligação química entre o nucleófilo e o haleto de alquila se forma simultaneamente com a quebra da ligação do grupo abandonador. Desta forma, a única possibilidade para que estas ligações se rompam e formem ao mesmo tempo é reconhecer que um estado de transição, seja formado ao longo do caminho da reação. Este estado de transição é formado pela participação tanto do nucleófilo quanto do substrato (haleto de alquila). Conceitualmente, podemos visualizar o nucleófilo se aproximando do átomo de carbono contendo o grupo abandonador por um lado diretamente oposto ao lado onde o grupo abandonador se encontra.

Em uma descrição envolvendo a noção de interação orbital, nas proximidades da conformação do estado de transição, a ligação entre o orbital que contém o par de elétrons do nucleófilo (HOMO) começa a se superpor com um orbital vazio (LUMO) do átomo de carbono contendo o grupo abandonador. À medida que essa superposição torna-se mais efetiva, o átomo de carbono tem a sua configuração invertida e o íon cloreto (grupo abandonador) é eliminado da estrutura do substrato, ver figura abaixo.



Como a molécula do clorometano não possui um centro de quiralidade fica difícil provar que o processo desenvolveu-se com uma inversão de configuração do átomo de carbono. Contudo, a reação do (*R*)-(-)-2-bromooctano, com o íon hidróxido representado a seguir, uma reação do tipo S_N2 ocorre sobre o centro quiral. Nesta reação, observa-se que um único produto, o (*S*)-(+)-2-octanol é obtido a partir do (*R*)-(-)-2-bromooctano com uma inversão de configuração do centro de quiralidade.



Essas reações fornecem uma prova experimental de que o mecanismo de um processo S_N2 envolve simultaneamente quebra e formação de ligações químicas, sem

Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Química, modalidade Ensino a Distância
Química Orgânica I (de Fátima, Diaz Muñoz, Brondi Alves, 2009)
formar, preliminarmente, produtos intermediários estáveis. Caso contrário, pelo exemplo acima, teríamos como produto uma mistura dos estereoisômeros *R* e *S* do 2-octanol.

5.4. MECANISMO DA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA UNIMOLECULAR (S_N1)

Da mesma forma que foi estudada a cinética da reação do clorometano em meio básico, foi também estudada a cinética da reação do cloreto de *tert*-butila [(CH₃)₃CCl] com uma mistura de acetona e água.



Desses estudos, concluiu-se que a etapa determinante da velocidade depende exclusivamente da quantidade de substrato presente na solução e não da concentração do nucleófilo (H₂O). Assim, esta reação é estabelecida como seguindo uma cinética total de primeira ordem,

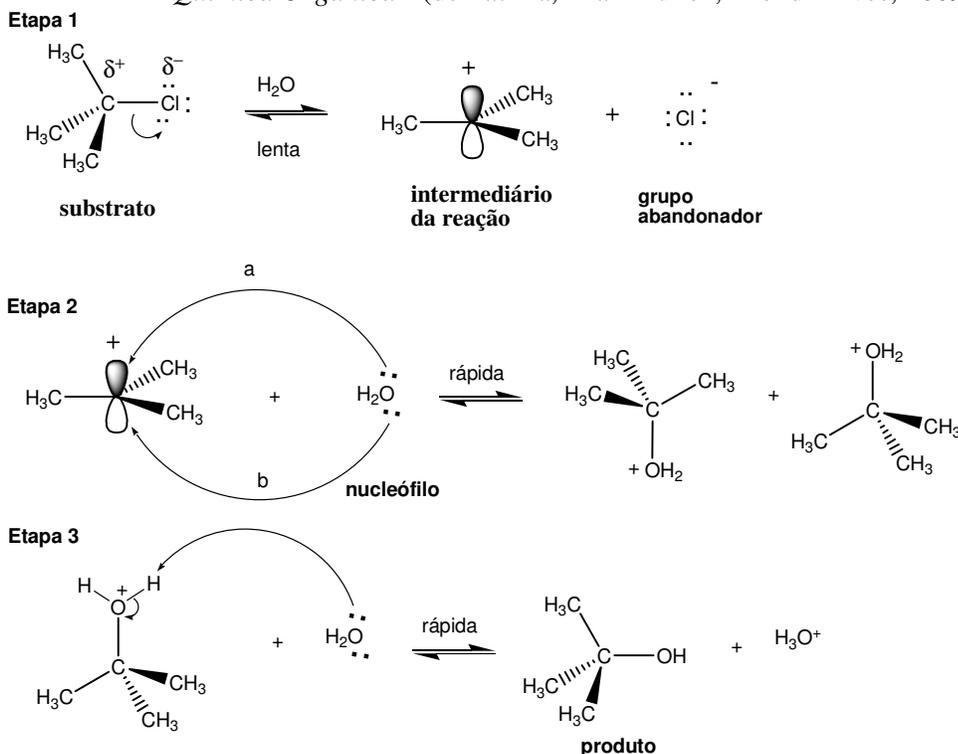
$$\text{Velocidade} \propto [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

e a ela é, então, dado o nome de reação de Substituição Nucleofílica Unimolecular, S_N1. A relação de proporcionalidade para essa reação pode ser expressa como uma equação igualdade, por meio da introdução de uma constante de proporcionalidade *k* denominada constante de velocidade:

$$\text{Velocidade} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

Os resultados desses estudos cinéticos demonstram o segundo caminho que uma reação de substituição nucleofílica pode adotar. Neste segundo caso, a ligação carbono-grupo abandonador se rompe antes da formação da ligação carbono-nucleófilo, levando a um caminho de formação, a princípio de espécies intermediárias, e, portanto, a velocidade da reação depende exclusivamente da quantidade de substrato (cloreto de *tert*-butila) presente em solução, conforme representado no esquema dado a seguir.

Decorrente desse mecanismo, conclui-se que a etapa determinante numa reação de substituição S_N1 ocorre com a formação de um carbocátion e, em seguida, há o ataque do nucleófilo que, eventualmente, pode ser o próprio solvente, como uma molécula de água. Numa segunda etapa da reação, deve-se notar, que o ataque do nucleófilo pode ocorrer alternativamente pelos dois lados do plano do carbocátion (caminhos a ou b). Finalmente, completando o processo, há uma reação do tipo ácido-base, que resulta na formação do álcool correspondente.



Quando a reação se processa com um substrato quiral via S_N1 em um centro de quiralidade, em geral, forma-se uma mistura racêmica.

Como discutido anteriormente, o mecanismo da reação de substituição nucleofílica unimolecular S_N1 inclui um intermediário carbocátion. O carbocátion é uma espécie onde o átomo de carbono central possui apenas seis elétrons em sua camada de valência mais externa e é, portanto, uma espécie naturalmente instável. Evidências experimentais indicam, entretanto, que uma pequena estabilidade relativa pode ser alcançada por carbocátions ligados a um maior número de grupos alquila. Desta forma, os carbocátions terciários são mais estáveis que os secundários e estes são mais estáveis que os primários, conforme esquematizado na Figura 5.1:

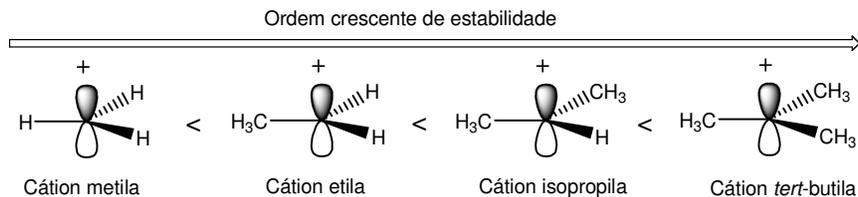


FIGURA 5.1. Representação da estabilidade relativa dos carbocátions metila, etila, isopropila e *tert*-butila.

Esta estabilidade relativa é explicada recorrendo à superposição orbitalar entre o orbital ligante $\sigma(s-sp^3)$ de uma ligação C-H do grupo metila que se orienta de forma coplanar com o orbital p vazio sobre o centro carbocátion, como ilustrado na Figura 5.2.

Ao planejarmos reações de substituição nucleofílica em carbono saturado é interessante poder prever o caminho pelo qual a reação ocorrerá, isto é, se a reação se processará via S_N1 ou via S_N2 . Para podermos fazer tal previsão é necessário conhecer quais os principais fatores que podem afetar tais reações. Desta forma, é preciso que façamos uma análise de todos os componentes envolvidos nestas reações, tais como: a estrutura do substrato; a concentração e a reatividade do nucleófilo; o efeito do solvente e a natureza do grupo abandonador.

5.5.A. O Efeito da Estrutura do Substrato

Para analisarmos o efeito da estrutura do substrato (material de partida) nas reações de substituição nucleofílicas devemos lembrar dos mecanismos envolvidos nessas reações. Vimos que reações do tipo S_N1 têm um carbocátion como espécie intermediária e as reações do tipo S_N2 passam por um estado de transição que adquire a forma bipirâmide trigonal, conforme representado na Figura 5.2.

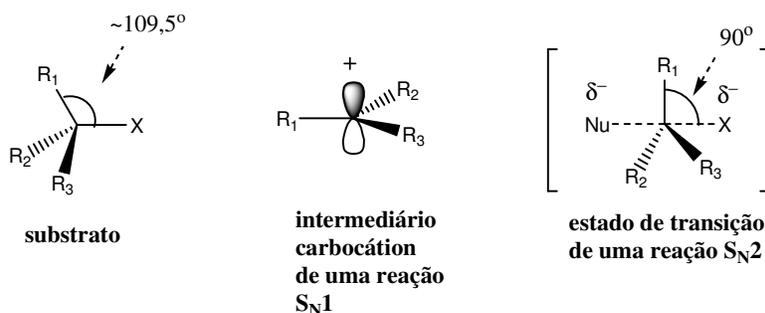


FIGURA 5.2. Representação geral das estruturas de um haleto, intermediário carbocátion de uma reação S_N1 e do estado de transição de uma reação S_N2 .

Quando o substrato é observado, em ambas as reações S_N1 e S_N2 , vemos que ele possui uma geometria tetraédrica e, portanto, o ângulo entre dois substituintes quaisquer é de aproximadamente $109,5^\circ$. Na reação S_N1 o carbocátion formado, possui uma geometria trigonal plana e, portanto, possui a hibridização sp^2 , com um ângulo de 120° entre dois substituintes. No estado de transição de uma reação S_N2 o carbono que sofre a substituição também se assemelha a um carbono sp^2 . No entanto, com relação aos ângulos entre os grupos presentes percebemos que no estado de transição da reação S_N2 o ângulo entre qualquer um desses três grupos (R_1 , R_2 , R_3) com o grupo abandonador ou com o nucleófilo é de 90° , ver Figura 5.2. Entretanto, o ângulo entre o nucleófilo e o grupo abandonador é de 180° . Assim, somente pela observação das diferenças entre os ângulos de ligação do substrato e do intermediário ou estado de transição podemos ter informações suficientes para inferirmos que na reação S_N1 há um afastamento dos substituintes no carbocátion enquanto que na reação S_N2 há uma aproximação dos substituintes no estado de transição. Isto faz com que o tamanho dos grupos seja um fator importante na reação S_N2 , e daí dizemos que esta reação é governada por fatores estéricos. Para melhor entendermos esses fatores, vamos analisar as velocidades relativas das reações de substituição de alguns haletos de alquila dados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3. Velocidades Relativas das Reações de Haletos de Alquila em Reações S_N2

Composto	Composto	Velocidade Relativa Aproximada
CH ₃ X	Haleto de metila	30
CH ₃ CH ₂ X	Haleto primário	1
(CH ₃) ₂ CHX	Haleto secundário	0,03
(CH ₃) ₃ CCH ₂ X	Haleto de neopentila	0,00001
(CH ₃) ₃ CX	Haleto terciário	~ 0

Observando as estruturas dos substratos e as suas velocidades relativas para reações S_N2, percebemos que, à medida que os átomos de hidrogênio são substituídos por grupos metila, o carbono que está ligado ao grupo abandonador vai se tornando mais impedido e isto faz com que a energia do estado de transição aumente e, conseqüentemente, a velocidade relativa da reação diminui.

A reação S_N1 por sua vez não é controlada por fatores estéricos e sim por fatores eletrônicos, pois passa por um intermediário carregado positivamente, o carbocátion. Assim, sempre que este intermediário for estabilizado energeticamente a velocidade relativa de reação aumentará. As estabilidades relativas dos carbocátions podem ser analisadas de acordo com os substituintes presentes. Observe, por exemplo, os carbocátions representados na Figura 5.1. Analisando a ordem de estabilidade relativa destes carbocátions percebemos que à medida que os hidrogênios são substituídos por grupos metila (no cátion etila) ocorre um aumento da estabilidade destes. Por que isto acontece? Vejamos a Figura 5.3, para que possamos entender o porquê desta estabilização.

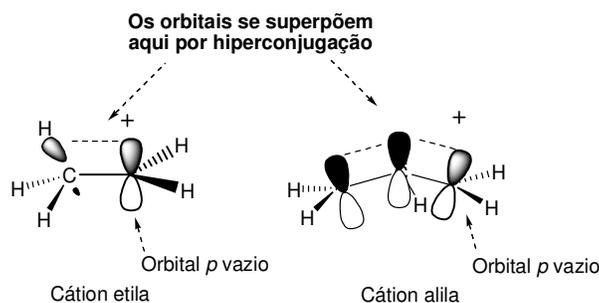
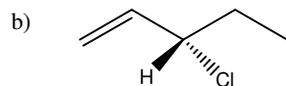
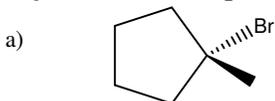


FIGURA 5.3. Representação das superposições dos orbitais presentes nos carbocátions etila e alila.

Na Figura 5.3 temos a representação do cátion etila e percebemos que uma estabilização eletrônica ocorre pela superposição do orbital *p* não ocupado do carbocátion com o orbital ocupado σ(C-H) do grupo metila, o que é denominado hiperconjugação. Desta forma, quanto maior o número de grupos metila presentes no carbocátion, maior será o número de interações do tipo hiperconjugativas, o que causa uma maior dispersão da carga positiva formada sobre o átomo de carbono e, conseqüentemente, mais estável será o carbocátion formado. Esta estabilização não ocorre somente quando se tem grupos alquila saturados ligados ao carbocátion; este carbocátion pode também estar ligado a um grupo alquila insaturado (como o grupo alila, representado na Figura 5.3) ou arila (como o grupo fenila). Este, de maneira análoga ao carbocátion etila também é estabilizado pela superposição de orbitais, no entanto, neste caso ocorre a superposição do orbital *p* não ocupado do carbocátion com um orbital ligante ocupado da ligação π(C=C).



Considerando apenas as estruturas dos substratos faça uma previsão de qual o provável caminho (S_N1 ou S_N2) que as reações de substituição nucleofílica ocorrerão. Faça a análise sempre considerando o intermediário ou o estado de transição.



5.5.B. O Efeito da Concentração e da Força do Nucleófilo

Este é o momento adequado para definirmos o significado de um nucleófilo. Um nucleófilo é uma espécie rica em elétrons. Assim, lembrando os conceitos de ácidos e bases, uma analogia simples poderia ser feita entre um nucleófilo e uma base. De fato, em geral, a nucleofilia e a basicidade caminham lado a lado.

As forças relativas dos nucleófilos podem ser relacionadas com duas características estruturais de uma molécula:

1) Um nucleófilo carregado negativamente é sempre um nucleófilo mais forte do que o seu ácido conjugado. Assim, o HO^- é um melhor nucleófilo do que H_2O e o RO^- é melhor nucleófilo do que o álcool correspondente, ROH . Isto pode ser explicado pela maior disponibilidade de elétrons das espécies carregadas negativamente em comparação com as espécies neutras;

2) Em um grupo de nucleófilos onde o átomo nucleofílico é o mesmo, as nucleofilias assemelham-se às basicidades. Os compostos de oxigênio, por exemplo, apresentam a seguinte ordem de reatividade: $\text{RO}^- > \text{HO}^- > \text{RCO}_2^- > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$. Para entender esta ordem basta observar o grupo ligado diretamente ao átomo nucleofílico. Assim, por exemplo, comparemos os três primeiros compostos da série. O grupo RO^- é um nucleófilo melhor do que o HO^- pois possui um grupo R alquila, doador de elétrons por efeito indutivo, que aumenta a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio. Por outro lado o HO^- é um melhor nucleófilo que o RCO_2^- pois no HO^- a carga está concentrada em apenas um átomo de oxigênio enquanto que na carboxila (CO_2^-) a carga está distribuída entre os dois átomos de oxigênios, uma espécie estabilizada pelo efeito de ressonância.

Uma outra característica estrutural que deve ser levada em conta para se analisar a força de um nucleófilo é o seu tamanho, pois a nucleofilia é afetada por efeitos estéricos. Consideremos, por exemplo, as duas espécies representadas a seguir:



íon etóxido

íon *tert*-butóxido

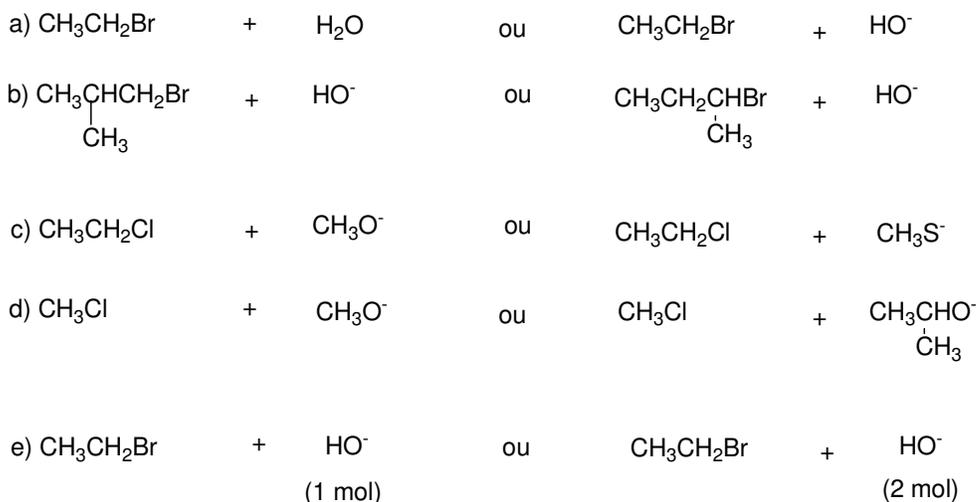
O íon etóxido, por ser menos volumoso (menor impedimento estérico), terá mais facilidade de se aproximar por uma das faces disponíveis do carbocátion do que o íon *tert*-butóxido. Portanto, o íon etóxido é um melhor nucleófilo do que o íon *tert*-butóxido. Este último, por sua vez, agirá melhor como uma base e não como um nucleófilo.

Como vimos anteriormente o nucleófilo não participa da etapa determinante da velocidade de uma reação S_N1 , portanto a velocidade destas reações não é afetada pela concentração ou pela força do nucleófilo. Por outro lado, como o nucleófilo participa da etapa determinante da velocidade de uma reação S_N2 , esta é afetada tanto pela concentração como pela força do nucleófilo.

Quando consideramos a concentração do nucleófilo em reações S_N2 é fácil de entender que com o aumento de sua concentração aumenta-se a rapidez (ou velocidade) da reação química. Isto se explica pela maior quantidade das espécies nucleofílicas no meio reagente e, portanto, uma maior probabilidade de colisões intermoleculares entre as moléculas do substrato e do nucleófilo.



Para os pares de reações S_N2 dados a seguir, indique que reação ocorre mais rapidamente. Justifique sua resposta:

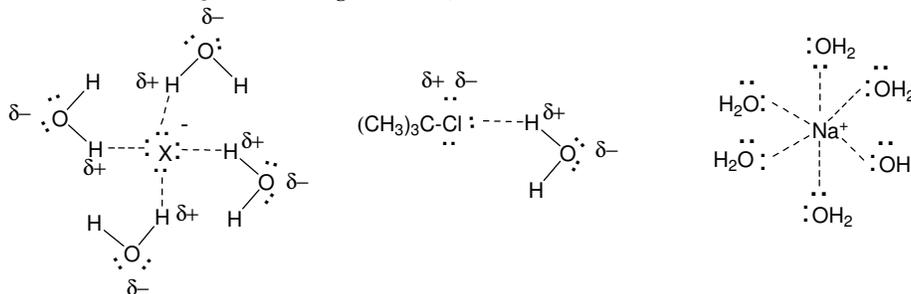


5.5.C. O Efeito do Solvente nas Reações de Substituição Nucleofílica S_N1 e S_N2

Uma reação de substituição nucleofílica é realizada, em geral, em solventes polares. Solventes polares podem ser divididos em duas classes: solventes próticos e apróticos.

5.5.C.1. Solventes Polares Próticos:

Os solventes polares próticos são aqueles que possuem um átomo de hidrogênio ligado a um elemento mais eletronegativo. Por exemplo, H_2O , ROH , RSH , e CH_3COOH , entre outros. Estas substâncias podem formar ligações de hidrogênio com os nucleófilos ou com os substratos, como nos exemplos representados a seguir:



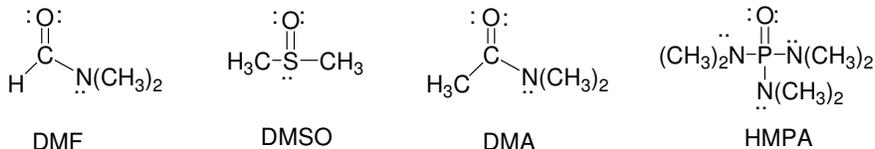
As ligações de hidrogênio formadas entre o solvente (a água, por exemplo) e o nucleófilo (X^- , por exemplo) estabilizam o nucleófilo e dizemos que o nucleófilo está solvatado. No entanto, esta solvatação dificulta o ataque do nucleófilo ao substrato e conseqüentemente diminui a rapidez (ou velocidade) de uma reação S_N2 . Assim, em geral, estes solventes não são ideais para este tipo de reação.

Cabe salientar que a solvatação é mais efetiva para nucleófilos carregados do que os neutros, pois as interações eletrostáticas são mais fortes e efetivas no primeiro caso. E a eficiência da solvatação também depende do tamanho do ânion a ser solvatado: quanto menor for este grupo, melhor será a solvatação. Assim, por exemplo, em um solvente polar prótico o ânion fluoreto é melhor solvatado que o ânion iodeto e, nestas condições, o íon iodeto será um melhor nucleófilo que o íon fluoreto.

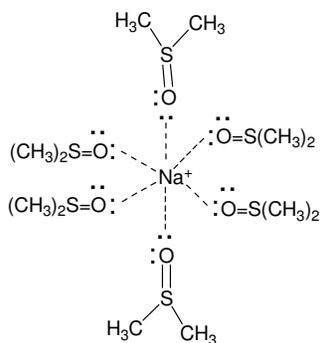
Já no caso das reações S_N1 , o uso de um solvente polar prótico é muito conveniente e importante, pois poderá auxiliar a saída do grupo abandonador ao se formar o carbocátion intermediário. Essa estabilização se faz por meio da formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e o grupo abandonador, como exemplificado anteriormente para o cloreto de *tert*-butila. Além disto, outra propriedade do solvente polar prótico que é de grande valia nestas reações de substituição é a sua habilidade ionizante. Esta capacidade do solvente aumenta a rapidez de ionização de um haleto de alquila e, conseqüentemente, aumenta a rapidez da reação. A habilidade ionizante do solvente está diretamente relacionada com a sua polaridade, e uma indicação simplificada desta polaridade é expressa por meio de uma grandeza chamada de constante dielétrica. A constante dielétrica de um solvente é a medida da facilidade com que o solvente pode estabilizar cargas opostas isoladas umas das outras. Assim, as moléculas do solvente isolam as espécies de cargas opostas e as estabilizam por meio do processo de solvatação. Estes solventes são úteis para estabilizar tanto os íons positivos quanto os negativos e são ideais, em geral, para as reações S_N1 . Entre os solventes polares próticos, aquele que possui a maior capacidade ionizante e, portanto, a maior constante dielétrica é a água.

5.5.C.1. Solventes Polares Apróticos:

Os solventes polares apróticos não possuem um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de um elemento eletronegativo. Como exemplo podem ser citados a *N,N*-dimetilformamida (DMF), o dimetilsulfóxido (DMSO), a *N,N*-dimetilacetamida (DMA) e a hexametilsfosforamida (HMPA).



Estes solventes, da mesma forma que os solventes próticos, solvatam bem os cátions, mas, por não formarem ligações de hidrogênio e seus centros de cargas positivas estarem bem protegidos de qualquer interação com os ânions devido a efeitos estéricos, eles não solvatam bem os ânions. Desta forma, nesses solventes, os ânions (que são os nucleófilos) ficam livres (“nus”) para atacar o haleto de alquila e, conseqüentemente, esses solventes são muito utilizados na maioria das reações S_N2 , onde o nucleófilo é um ânion. A rapidez (velocidade) das reações S_N2 é enormemente aumentada quando estes solventes são utilizados.



Classifique os seguintes solventes como sendo próticos ou apróticos.

- a) HCO_2H b) NH_3 c) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ d) CH_3CN



Qual é o melhor nucleófilo em metanol?

- a) H_2O ou HO^- b) HO^- ou HS^- c) I^- ou Br^- d) NH_3 ou NH_2^- e) H_2O ou H_2S

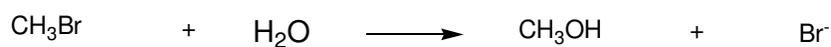
5.5.D. A Natureza do Grupo Abandonador

Como vimos pelos mecanismos das reações S_N1 e S_N2 em haletos de alquila, o grupo abandonador se dissocia do substrato levando consigo um par de elétrons, saindo, portanto, como uma espécie aniônica. Desta forma, qualquer fator que estabilize essas espécies carregadas tornará estes ânions um melhor grupo abandonador. Em outras palavras, o grupo abandonador comporta-se como uma base fraca. Esta característica do grupo abandonador é importante tanto em uma reação do tipo S_N1 quanto para uma reação S_N2 . A razão está em que, à medida que a ligação do grupo abandonador ao substrato começa a se polarizar, a estabilização da carga negativa contribui para a estabilização do estado de transição (tanto para uma reação S_N1 quanto para uma S_N2) e, por diminuir a energia de ativação, aumenta a velocidade da reação.

Finalmente, deve-se esclarecer que os grupos abandonadores de reações de substituição nucleofílica não são necessariamente ânions. Nesta aula, entretanto, abordamos exclusivamente as reações de substituição nucleofílicas que ocorrem em haletos de alquila, quando, os grupos abandonadores são sempre ânions. De uma forma geral, independente do grupo abandonador ser um íon haleto ou não, sendo esse grupo uma espécie aniônica, ele irá comportar-se tipicamente como uma base fraca.



1) Nos pares de reações esquematizadas abaixo, qual delas ocorrerá mais rapidamente?



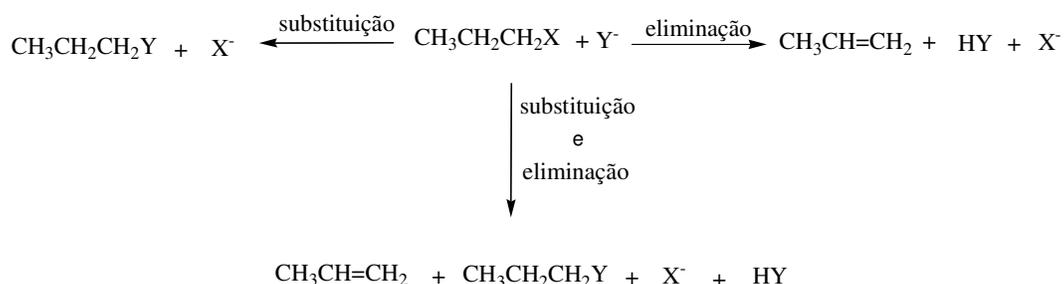
2. Compare a nucleofilia do íon metóxido (CH_3O^-) dissolvido em metanol (CH_3OH) ou em dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

AULA 6

ASPECTOS IMPORTANTES DAS REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO EM HALETOS DE ALQUILA

6.1. INTRODUÇÃO

Na aula anterior vimos que os haletos de alquila sofrem reações de substituição nucleofílica, mas eles também podem sofrer reações de eliminação. Na verdade, as reações de eliminação competem com as de substituição, pois nos dois casos é necessária a presença de uma espécie rica em elétrons. Nas reações de substituição nucleofílica essas espécies ricas em elétrons são designadas de nucleófilo enquanto que nas reações de eliminação elas são denominadas de base. Nesta aula discutiremos inicialmente a reação de eliminação de haletos de alquila e depois tentaremos entender os fatores que determinam se um haleto sofrerá uma reação de substituição ou uma reação de eliminação, ou mesmo ambas, em diferentes proporções.



6.2. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

As reações de eliminação podem ser representadas pela forma geral:



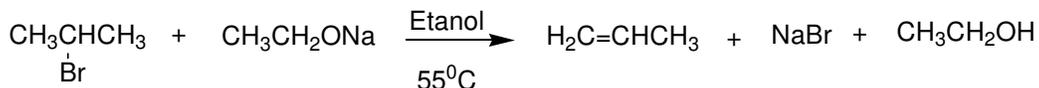
Observando a reação geral representada acima, vemos que, da mesma forma que ocorre nas reações de substituição, algumas ligações químicas são rompidas e outras são formadas. No entanto, percebemos que no caso de uma reação de eliminação, dois carbonos hibridizados sp^3 no substrato transformam-se em dois carbonos hibridizados sp^2 no produto final, um alceno. Da mesma forma que nas reações de substituição nucleofílica podemos questionar como estas ligações serão rompidas e formadas e, para responder a essas questões, precisamos considerar os aspectos cinéticos das mesmas. Desses dados pode-se concluir que, em solução, existem dois principais tipos de reações de eliminação, normalmente designados E1 e E2.

6.3. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO E2

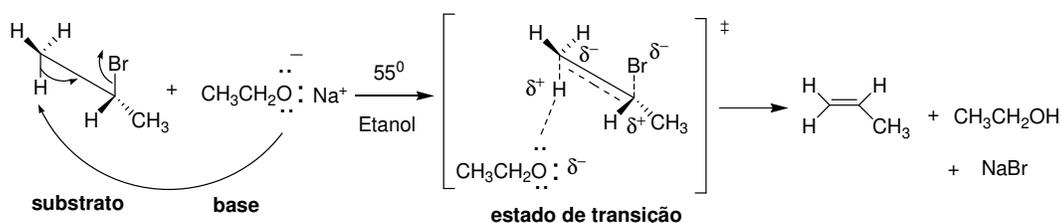
As reações de eliminação E2, como as reações de substituição do tipo S_N2 , são reações bimoleculares e de segunda ordem total. Desta forma, a velocidade de uma reação E2 depende tanto da concentração do substrato (haleto de alquila) quanto da

base. Isto significa que estas duas espécies estão envolvidas na etapa determinante da velocidade da reação.

Considere, por exemplo, a reação de eliminação do 2-bromo-propano, representada a seguir:

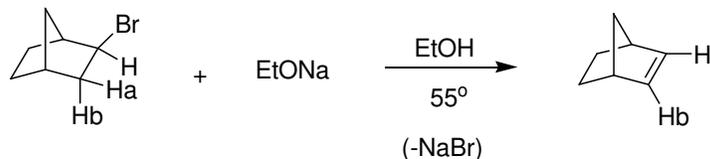


Nesta reação, o haleto de alquila (2-bromo-propano) e a base (etóxido de sódio) participam da etapa determinante do processo, com um mecanismo que transcorre de forma análoga ao de uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$: a base abstrai um próton ao mesmo tempo em que há a eliminação do grupo abandonador. Vejamos os detalhes do mecanismo dessa reação:



Como podemos observar pelo estado de transição, a base se aproxima do átomo de hidrogênio que se encontra ligado ao carbono 2 (ou carbono β) em relação ao carbono que sustenta o grupo abandonador (carbono 1 ou carbono α), por isso estas eliminações são denominadas eliminação 1,2 ou eliminação β . As novas ligações químicas $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{H}$ começam a se formar enquanto que as ligações $\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{Br}$ começam a se romper. É bom salientar que o próton é retirado pela base, portanto, a ligação entre a base (neste caso, o etóxido de sódio) é efetuada com a participação de um par de elétrons da base. A ligação dupla se completa com o par de elétrons que é deixado pelo próton que foi abstraído pela base.

Observando atentamente o estado de transição desta reação vemos que o próton (H^+) abstraído pela base e o grupo abandonador (Br^-) se encontram dispostos em um mesmo plano, porém posicionados de forma a se alinharem de lados opostos à linha passa pela ligação $(\text{H})\text{C}-\text{C}(\text{Br})$, ou seja, em um arranjo denominado anti-periplanar. A representação deste estado de transição do 2-bromo-propano como uma projeção de sela ou cavalete, permite visualizar claramente essa disposição anti-periplanar no espaço. Nas reações do tipo $\text{E}2$, os dois átomos (ou grupos: H^+ e Br^-) devem se alinhar ao longo de um mesmo plano, pois esta disposição propicia a melhor superposição dos orbitais $\sigma(\text{C}-\text{H})$ – orbital que participa o próton – e o orbital antiligante $\sigma^*(\text{C}-\text{Br})$ não ocupado. Assim, para compostos de cadeia aberta, exceto se houver fatores estéricos impedindo o giro da ligação entre os átomos de carbonos que serão re-hibridizados para o estado sp^2 , o próton e o grupo abandonador guardam uma relação anti-periplanar no estado de transição. Não sendo permitida essa disposição espacial, o próton abstraído e o grupo abandonador (X), em geral, se encontram ainda dispostos em um mesmo plano, porém em um arranjo sin-periplanar, isto é, de um mesmo lado relativo à linha que passa pela ligação $(\text{H})\text{C}-\text{C}(\text{X})$. Casos como esses ocorrem, por exemplo, em compostos cíclicos onde um giro em torno de uma ligação simples $\text{C}-\text{C}$ é impedida, conforme podemos ver na produção do norboneno por uma reação de eliminação do 1-brometo de norbonila:

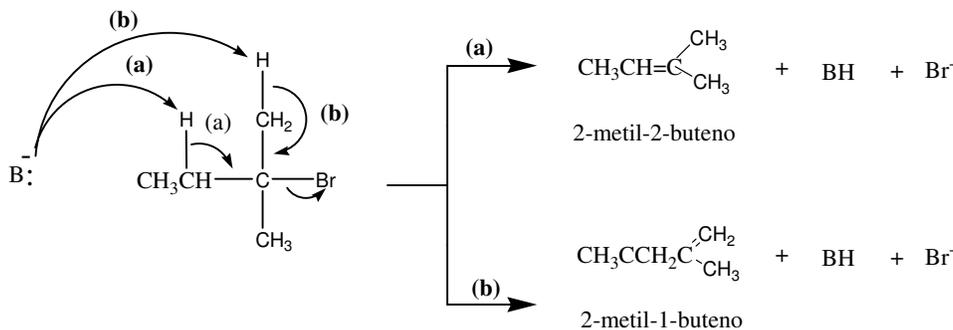


Neste substrato o ângulo diedro $H_a-C-C-Br$ é de 0° enquanto que o ângulo diedro $H_b-C-C-Br$ é de 120° . Assim, pela regra estabelecida acima, o hidrogênio H_a , coplanar ao fragmento $-C-C-Br$ contendo o grupo abandonador será eliminado em uma reação do tipo E2.



Considere o brometo de etila. Mostre por meio de fórmulas de projeção de Newman como o estado de transição anti-periplanar para uma reação de eliminação E2 é favorecido em relação ao arranjo sin-periplanar.

Quando observamos a estrutura do 2-bromo-propano, vemos que trata-se de um composto simétrico, e portanto, a eliminação do próton de qualquer um dos dois carbonos β conduz ao mesmo produto. No entanto, há substratos que podem conduzir a mais de um produto de eliminação. Neste caso, o produto principal dependerá da base que for utilizada. Observe a reação com o 2-bromo-2-metilbutano para entender os diferentes produtos que podem ser formados.



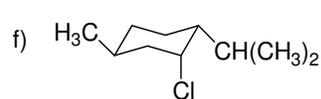
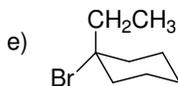
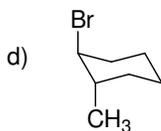
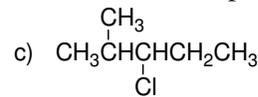
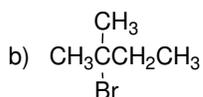
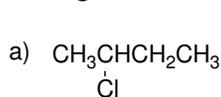
Neste exemplo vemos que há dois conjuntos de diferentes prótons β que podem ser eliminados conduzindo ao 2-metil-2-buteno (pelo caminho **a**) e ao 2-metil-1-buteno (pelo caminho **b**). Caso a base utilizada seja pouco volumosa como o hidróxido de sódio (NaOH), o alceno formado pelo caminho **a** será o produto principal e é o mais estável. Note que essa molécula apresenta o grupo olefínico $>C=C<$ com um padrão de substituição maior: três grupos metila estão ligados aos átomos de carbono da ligação dupla. Este produto é dito ser obtido segundo a regra de Zaitsev. Caso a base seja volumosa como, por exemplo, o *tert*-butóxido de potássio (*t*-BuOK), o alceno será formado pelo caminho **b** e é o menos estável, isto é, o menos substituído. E, neste caso, o alceno é chamado de produto de Hofmann. Observe atentamente as estruturas moleculares do reagente e dos produtos de reação obtidos para melhor entender qual a diferença entre os dois casos. Observando o caminho **a**, vemos que a base abstrai um próton que está ligado a um carbono secundário e, que portanto, está mais impedido que o próton abstraído pelo caminho **b**, que está ligado a um carbono primário. Na Tabela 6.1 é mostrado como o efeito de tamanho de uma base influencia na proporção dos produtos obtidos de uma reação de eliminação de um haleto de alquila.

TABELA 6.1. Efeito das propriedades estéricas da base em uma reação E2

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Br} \end{array}$	+	RO^-	\longrightarrow		
2-bromo-2,3-dimetil-butano				2,3-dimetil-2-buteno	2,3-dimetil-1-buteno
Base				Produto mais substituído	Produto menos substituído
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$				79%	21%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$				27%	73%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$				19%	81%
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$				8%	92%

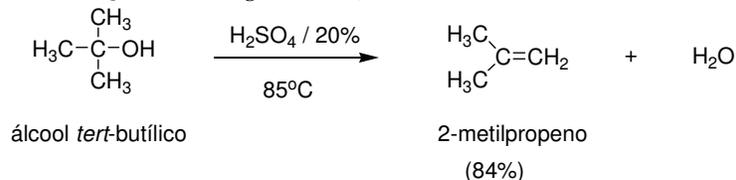


Forneça o produto de eliminação principal obtido de uma reação E2 de cada um dos seguintes haletos de alquila com: 1) hidróxido de sódio 2) *tert*-butóxido de potássio.

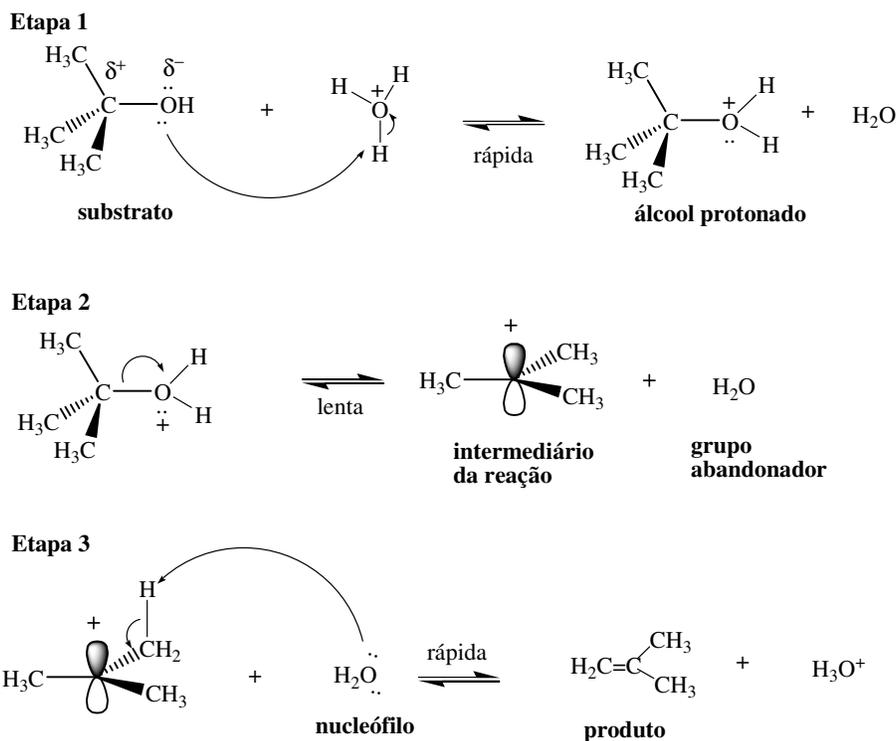


6.4. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO E1

Como discutido no início da aula as reações de eliminação podem ocorrer também via E1. Neste caso, como nas reações $\text{S}_{\text{N}}1$ a velocidade da reação depende somente da concentração do substrato e é, portanto, uma reação de eliminação de primeira ordem e é também unimolecular. O aquecimento de muitos álcoois com um ácido forte faz com que eles percam uma molécula de água (desidratem) e formem um alceno. As reações de eliminação de álcoois são geralmente realizadas com ácidos de Brønsted, tais como o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico. Vejamos, por exemplo, a reação de eliminação do álcool *tert*-butílico, representada a seguir:



Como nestas reações somente o substrato (álcool *tert*-butílico) participa da etapa determinante do processo, o mecanismo envolvido ocorrerá de forma análoga ao de uma reação S_N1, isto é, haverá a formação de um carbocátion na etapa lenta do processo, a etapa determinante da reação. Vejamos, portanto, o mecanismo da reação de formação do 2-metilpropeno, representado a seguir:



Como podemos observar pelo esquema representado acima, o mecanismo da reação de desidratação envolve três etapas. A primeira etapa consiste em uma reação ácido-base, na qual o álcool é protonado e é rápida. Esta protonação faz com que a ligação C-OH fique mais enfraquecida o que facilita a sua quebra. Na segunda etapa tem-se a saída da água e formação do carbocátion, a etapa determinante da reação (etapa lenta). Finalmente, na última etapa ocorre a formação do alceno com a abstração de um próton pela água, o que também corresponde a uma reação ácido-base. Como o intermediário carbocátion tem um estrutura plana, tanto as reações de eliminações *syn*- quanto *anti*- podem ocorrer, o que conduz aos estereoisômeros *E* e *Z*, conforme a estrutura do álcool que será desidratado.

Dois fatores devem ser considerados nestas reações de desidratação de alcoóis: a temperatura da reação e a concentração do ácido utilizado. Como vimos, a etapa determinante destas reações envolve a formação de um carbocátion. Portanto, quanto mais estável for o carbocátion formado mais rápida será a desidratação do álcool e, desta forma, a reação poderá ser realizada a temperaturas mais baixas e poderá ser

Nestes exemplos observamos que quanto mais volumosa é a espécie rica em elétrons, mais ela se comportará como uma base e não como um nucleófilo.

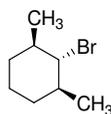
Outro fator que afeta as velocidades relativas das reações S_N2 e $E2$ é a basicidade e polarizabilidade relativas da base/nucleófilo. Como já discutimos nas reações de S_N2 , o melhor nucleófilo é aquele que possui uma densidade de elétrons mais maleável, mais polarizável, e portanto, este será uma base mais fraca, no caso de solventes polares apróticos.



Que mudança você espera observar na razão do produto de substituição para o produto de eliminação quando tratamos o brometo de propila com H_3CO^- , ou com o H_3CS^- ?



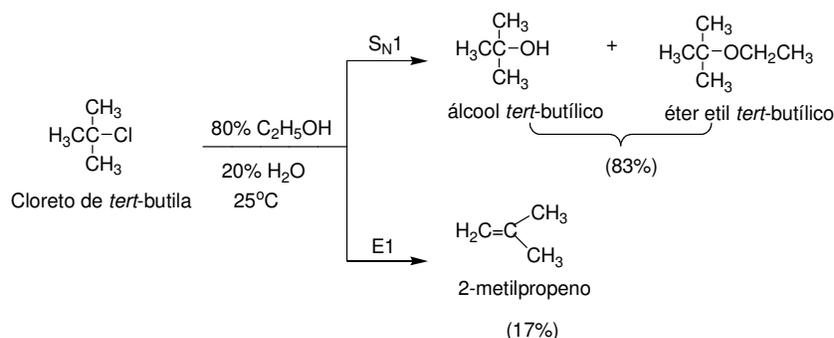
Somente um produto de substituição é obtido quando a substância 1, mostrada abaixo, é tratada com metóxido de sódio. Explique por que um produto de eliminação não é obtido. (Desenhe o ciclo-hexano na conformação cadeira)



substância 1

6.5.B. A reação S_N1 versus $E1$

Agora vejamos a competição que ocorre entre as reações S_N1 e $E1$. Esta competição também deveria ser esperada, pois as duas reações são unimoleculares e portanto, são favorecidas por um nucleófilo fraco ou base fraca. Vejamos a reação do cloreto de *tert*-butila na presença de etanol aquoso 80% a $25^\circ C$, representada a seguir:



É fácil entender o porquê de estas reações competirem entre si, ao analisarmos detalhadamente o mecanismo de reação de ambas. Esses processos possuem a mesma etapa determinante de reação, que é a formação do carbocátion. Uma vez formado o carbocátion o caminho em que a reação seguirá dependerá da força da base/nucleófilo e da temperatura em que a reação ocorrer. Assim, ao observar o exemplo da reação com o cloreto de *tert*-butila em etanol/água a $25^\circ C$, vemos que os produtos de substituição são majoritários em relação aos produtos de eliminação. Isto pode ser facilmente entendido

quando analisamos dois pontos: a força da base (o etanol e a água são bases fracas) e a temperatura (25°C é uma temperatura baixa para que ocorra esta reação de eliminação).



O 1-bromo-2,2-dimetilpropano tem dificuldade para reagir tanto em reação S_N2 quanto em reação S_N1. a) Explique o por que deste comportamento? b) Esse haleto de alquila pode sofrer reações do tipo E2 ou E1?

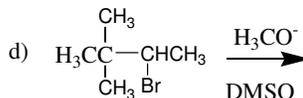
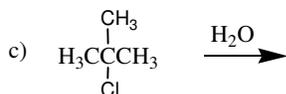
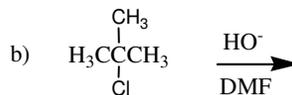
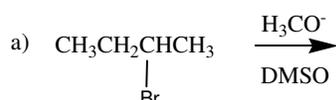
Finalmente, cabe ressaltar que um haleto de alquila terciário, em presença de uma base forte (como um alcóxido), levará majoritariamente a uma reação de eliminação E2 e não a uma reação de substituição do tipo S_N1 ou de eliminação E1.

6.5.C. A reação E1 versus E2

Os haletos de alquila secundários e terciários podem sofrer ambas as reações E1 e E2. No entanto, os haletos primários sofrem apenas as reações de eliminação E2. Assim, uma vez que você tenha entendido as diferenças e similaridades entre as reações de substituição e de eliminação, agora vamos colocar em prática esses conhecimentos para resolver os exercícios que estão listados a seguir.



Para cada uma das reações a seguir, indique se a reação principal é uma eliminação E1 ou E2 e forneça o produto majoritário da mesma, ignorando os estereoisômeros.



Para cada uma das seguintes substâncias, dê os produtos que seriam formados em uma reação E2 e indique a configuração do produto formado:

- a) (1*S*,2*S*)-1-bromo-1,2-difenilpropano b) (1*S*,2*R*)-1-bromo-1,2-difenilpropano



O *cis*-1-bromo-4-*terc*-butilciclo-hexano e o *trans*-1-bromo-4-*terc*-butilciclo-hexano reagem com etóxido de sódio e etanol para fornecer o 4-*terc*-butilciclo-hexeno. No entanto, a velocidade da reação para o isômero *cis* é diferente do isômero *trans*. Represente o mecanismo envolvido para a formação do 4-*terc*-butilciclo-hexeno e explique qual o isômero reagirá mais rapidamente.

AULA 7

PREPARAÇÃO E REAÇÕES DE ALCENOS

7.1. INTRODUÇÃO

Vimos, na aula 6, que os haletos de alquila e alcoóis, podem, em condições apropriadas, sofrer eliminação de um grupo de átomos para formar alcenos. Alcenos são materiais úteis e economicamente valiosos para a obtenção de plásticos, fibras sintéticas, materiais de construção e muitas outras substâncias de importância industrial.

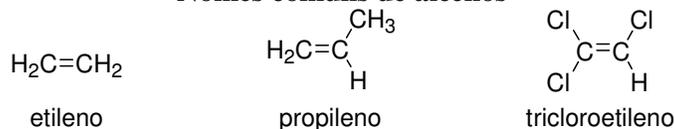
As reações de adição de muitos alcenos em fase gasosa levam a óleos, processo que deu o nome vulgar *olefina* a esta classe de substâncias (do latim, *oleum facere*, produzir óleo).

O estudo desta aula dará uma visão geral das possibilidades de interconversão e da versatilidade desta classe de compostos.

7.2. NOMENCLATURA DOS ALCENOS

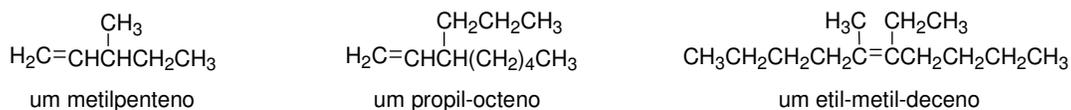
Assim como outros compostos orgânicos, alguns alcenos ainda são conhecidos pelos nomes vulgares. Neles, a terminação *-ano* do respectivo alcano é trocada por **-ileno**. Os nomes dos substituintes são adicionados como prefixos.

Nomes comuns de alcenos



Na nomenclatura IUPAC, usa-se a terminação **-eno** no lugar de **-ileno**, como em eteno e propeno, por exemplo. Sistemas mais gerais requerem adaptações e extensões das regras de nomenclatura dos alcanos. São elas:

REGRA 1. Para achar o nome principal, o nome da raiz, encontre a cadeia de carbonos mais longa que *inclua ambos* os carbonos da ligação dupla.

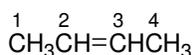


REGRA 2. Numere a cadeia principal a partir da extremidade *mais próxima* da ligação dupla, isto é, um dos carbonos da ligação dupla deve ter o menor número possível. No caso dos cicloalcanos, os carbonos da ligação dupla recebem os números 1 e 2 e o prefixo numérico é dispensado. Os alcenos que têm a mesma fórmula molecular e a ligação dupla em posições diferentes (como em 1-buteno e 2-buteno) são chamados de **isômeros constitucionais**. Os 1-alcenos são chamados de **alcenos terminais**; os outros, de **alcenos internos**. Observe como é fácil representar os alcenos, em especial utilizando a notação de linhas, como feito para o 2-penteno e ciclo-hexeno. Nesta

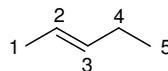
notação cada vértice ou extremidade representa um carbono. Os átomos de hidrogênio necessários para completar a valência do carbono (valência quatro) são omitidos e se houver heteroátomos, estes precisam ser indicados.



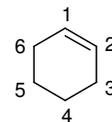
1-buteno
(não 3-buteno)



2-buteno

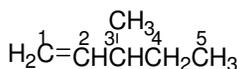


2-penteno
(não 3-penteno)

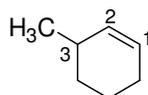


ciclo-hexeno

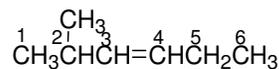
REGRA 3. Localize os substituintes, adicionando-os ao nome do alceno como prefixos. Se houver duas possibilidades de numeração da cadeia principal do alceno, comece a numeração pela extremidade que atribui aos substituintes os menores números possíveis.



3-metil-1-penteno

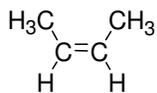


3-metil-ciclo-hexeno
(não 6-metil-ciclo-hexeno)

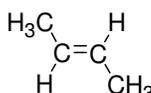


2-metil-3-hexeno
(não 5-metil-3-hexeno)

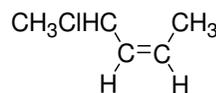
REGRA 4. Identifique os estereoisômeros, se for o caso. Em um eteno 1,2-dissubstituído, os substituintes podem estar no mesmo lado da ligação dupla ou em lados opostos. O primeiro arranjo estereoquímico é chamado de *cis* e o segundo, de *trans*, como discutidos na seção 4.5.B.



cis-2-buteno

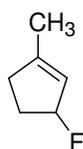


trans-2-buteno

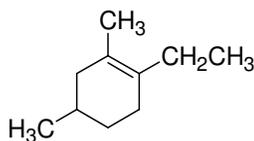


4-cloro-*cis*-2-penteno

Nos cicloalcenos pequenos, a ligação dupla só pode existir na configuração *cis*. O arranjo *trans* é proibido devido a uma grande tensão na estrutura (como pode ser melhor observada utilizando modelos moleculares). Todavia, em sistemas cíclicos maiores, o isômero *trans* é estável.



3-fluoro-1-metil-ciclo-penteno



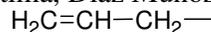
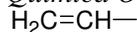
1-etil-2,4-dimetil-ciclo-hexeno



trans-ciclo-deceno

REGRA 5. O sistema *E,Z* pode ser usado de forma geral, para a nomenclatura de todos os alcenos, sendo obrigatório nos casos em que existe ambigüidade, ver seção 4.5.B.

REGRA 6. Um substituinte que tem uma ligação dupla é chamado de **alquenila**. Quando usado como prefixo em um nome, o *a* final é omitido, como, o exemplo, em etenil- (nome vulgar, vinil), 2-propenil- (alil).

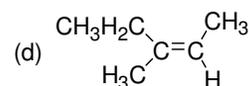
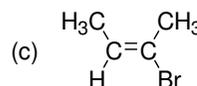
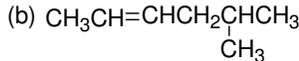
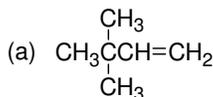


etenila
(vinila)

2-propenila
(alila)



Nomear segundo o sistema IUPAC os seguintes alcenos mostrados abaixo:



7.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ALCENOS

A ligação dupla carbono-carbono faz com que muitas propriedades físicas dos alcenos sejam diferentes em relação aos alcanos. Para moléculas com pesos moleculares equivalentes, os pontos de ebulição dessas duas classes de compostos orgânicos são muito parecidos entre si. Por exemplo, como nos alcanos correspondentes, o eteno, o propeno e o buteno são gases à temperatura ambiente. Entretanto, os pontos de fusão dependem do empacotamento das moléculas na estrutura cristalina. A ligação dupla dos alcenos dissustituídos *cis* impõe a forma de U à molécula, o que dificulta o empacotamento e reduz o ponto de fusão, em geral até valores menores do que os dos alcanos e alcenos *trans* correspondentes (Tabela 7.1). A ligação dupla *cis* é responsável pelas temperaturas de fusão dos óleos vegetais serem inferiores à temperatura ambiente.

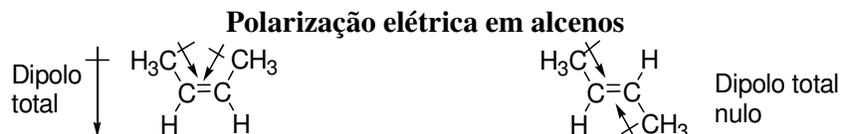
TABELA 7.1 Comparação dos pontos de fusão de alcenos e alcanos

Composto	Ponto de fusão (°C)
butano	-138
<i>trans</i> -2-buteno	-106
<i>cis</i> -2-buteno	-139
pentano	-130
<i>trans</i> -2-penteno	-135
<i>cis</i> -2-penteno	-180
hexano	-95
<i>trans</i> -2-hexeno	-133
<i>cis</i> -2-hexeno	-115
<i>trans</i> -3-hexeno	-115
<i>cis</i> -3-hexeno	-138

Dependendo da estrutura molecular, os alcenos podem exibir um caráter dipolar. Devido ao maior caráter *s* dos orbitais híbridos sp^2 em comparação aos dos orbitais sp^3 , as ligações entre grupos alquila e um carbono da dupla ligação são polarizadas no sentido do átomo hibridizado sp^2 . Como os elétrons em orbitais que têm maior caráter *s* estão mais próximos do núcleo atômico (ver seção 2.4.B), os carbonos são sp^2 relativamente mais eletronegativos que os carbonos sp^3 (embora muito menos do que os átomos de O e Cl) e criam um momento de dipolo pequeno ao longo da ligação entre o substituinte e o carbono de alquênica.

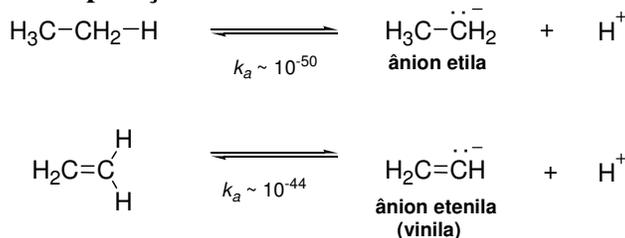
Muitas vezes, em particular no caso dos alcenos *cis*, observa-se um momento de dipolo elétrico que resulta da soma dos dois dipolos individuais. Nos alcenos *trans*, o

momento de dipolo elétrico em torno do centro etilênico é pequeno, porque os momentos de dipolos individuais se opõem e tendem a se cancelar.

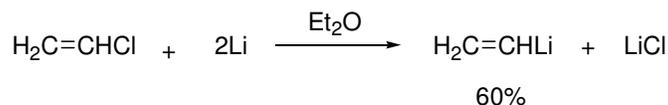


Outra consequência do caráter retirador de elétrons dos orbitais sp^2 do carbono é o aumento da acidez dos hidrogênios de alquênica. Enquanto o pK_a do etano é aproximadamente 50, o do eteno é 44, ver seção 2.4.B e 2.4.D. Ainda assim, o eteno é um doador de prótons muito ruim, quando comparado a compostos como os ácidos carboxílicos e os alcoóis.

Comparação da acidez entre alcanos e alcenos



Por isso, o etenil-lítio (vinil-lítio) normalmente não é preparado pela desprotonação de eteno, e sim pela metalação do cloro-eteno (cloreto de vinila).



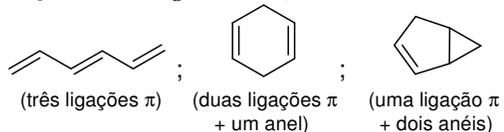
7.4. O ÍNDICE DE DEFICIÊNCIA DE HIDROGÊNIO COMO AUXÍLIO NA IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR

O índice de deficiência de hidrogênio (IDH) de um composto orgânico é definido como a soma do número de anéis (estruturas cíclicas) e ligações π presentes em uma molécula. A Tabela 7.2 mostra a relação entre a fórmula molecular, a estrutura e o IDH de vários hidrocarbonetos.

TABELA 7.2. Índice de deficiência de hidrogênio de algumas moléculas orgânicas

Fórmula	Estruturas representativas	IDH
C_6H_{14}		0
C_6H_{12}	; (uma ligação π) ; (um anel)	1
C_6H_{10}	; (duas ligações π) ; (uma ligação π + um anel) ; (dois anéis)	2

C₆H₈



3

Como é mostrado na Tabela 7.2, o aumento do IDH de uma molécula corresponde a uma redução de dois átomos de hidrogênios na fórmula molecular. Portanto, começando com a fórmula molecular geral de alcanos acíclicos saturados (IDH = 0), C_nH_{2n+2}, o IDH de qualquer hidrocarboneto pode ser determinado pela comparação do número de átomos de hidrogênios do hidrocarboneto em questão com o número de átomos de hidrogênios da molécula saturada, 2n + 2, em que n é o número de átomos de carbono.

A presença de heteroátomos pode afetar o cálculo. O número de átomos de hidrogênio necessários para a saturação diminui na presença de halogênios, aumenta na presença de nitrogênio e se mantém na presença de oxigênio. Podemos generalizar o procedimento de determinação do IDH seguindo as etapas abaixo:

ETAPA 1. Determine o número de hidrogênios da molécula saturada, H_{sat}, a partir do número de carbonos (n_C), halogênios (n_X), e nitrogênio (n_N), da fórmula molecular.

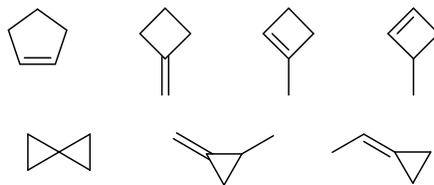
$$n_{\text{Hsat}} = 2n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{X}} + n_{\text{N}}$$

(Oxigênio e enxofre não precisam ser considerados)

ETAPA 2. Compare o número de átomos de hidrogênio n_{Hsat} em hidrocarboneto saturado com o número de hidrogênios da fórmula molecular, n_{Hreal}, para determinar o IDH.

$$\text{IDH} = (n_{\text{Hsat}} - n_{\text{Hreal}})/2$$

Vejamos um exemplo: qual é o IDH de um hidrocarboneto de fórmula C₅H₈? Um hidrocarboneto saturado de cinco carbonos tem fórmula C₅H₁₂ (C_nH_{2n+2}, com n = 5); como na fórmula C₅H₈ estão indicados quatro átomos de hidrogênios a menos do que no composto saturado equivalente, o IDH é 4/2 = 2. (divide-se por 2 porque dois átomos de hidrogênio são retirados para cada insaturação formada). Todas as moléculas com esta fórmula têm uma combinação de anéis e ligações π até um número total de 2. Várias moléculas podem ser formuladas: CH₂=C=CHCH₂CH₃ (um aleno), CH₂=CHCH=CH₂CH₃, (*cis* e *trans*), CH₂=CHCH₂CH=CH₂,

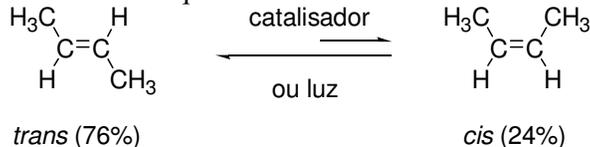


Calcule o IDH dos compostos com fórmulas moleculares dadas a seguir:

(a) C₅H₁₀; (b) C₉H₁₂O; (c) C₈H₇ClO; (d) C₈H₁₅N; (e) C₄H₈Br₂

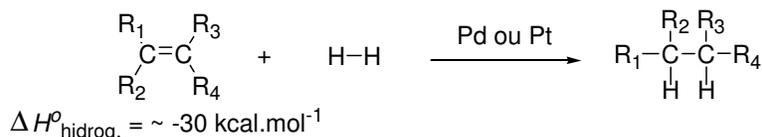
7.5.. ESTABILIDADE RELATIVA DOS ALCENOS

A interconversão *Z-E* (*cis-trans*) nos isômeros de alcenos não ocorre espontaneamente. Essa interconversão pode, porém, ocorrer pelo tratamento do alceno com um catalisador ou pela irradiação solar ou com luz ultravioleta. Por exemplo, na interconversão do *cis*-2-buteno no *trans*-2-buteno ou vice-versa, observa-se que os mesmos não possuem a mesma estabilidade. O isômero *trans* é energeticamente mais estável, portanto mais favorecido que o isômero *cis*.



Como medir a estabilidade de um alceno em laboratório? Existem vários métodos como as medidas do calor de combustão e do calor de hidrogenação. Neste último, os alcenos sofrem uma *hidrogenação* pelo tratamento em uma atmosfera rica de hidrogênio na presença de um catalisador, como paládio ou platina.

Hidrogenação de alcenos



Os calores de hidrogenação podem ser medidos com muita precisão e usados na determinação da energia relativa e, portanto, da estabilidade termodinâmica dos alcenos.

Comparando os calores de hidrogenação dos isômeros do butadieno, a maior quantidade de calor de reação deste processo é liberada pela hidrogenação da ligação dupla terminal, em seguida pelo *cis*-2-buteno e, finalmente, pelo isômero *trans*. Portanto, a estabilidade termodinâmica dos butenos é observada aumentar na ordem $\Delta H^\circ_{\text{hidrogenação}}(\text{1-buteno}) < \Delta H^\circ_{\text{hidrogenação}}(\textit{cis}\text{-2-buteno}) < \Delta H^\circ_{\text{hidrogenação}}(\textit{trans}\text{-2-buteno})$, ver Figura 3.

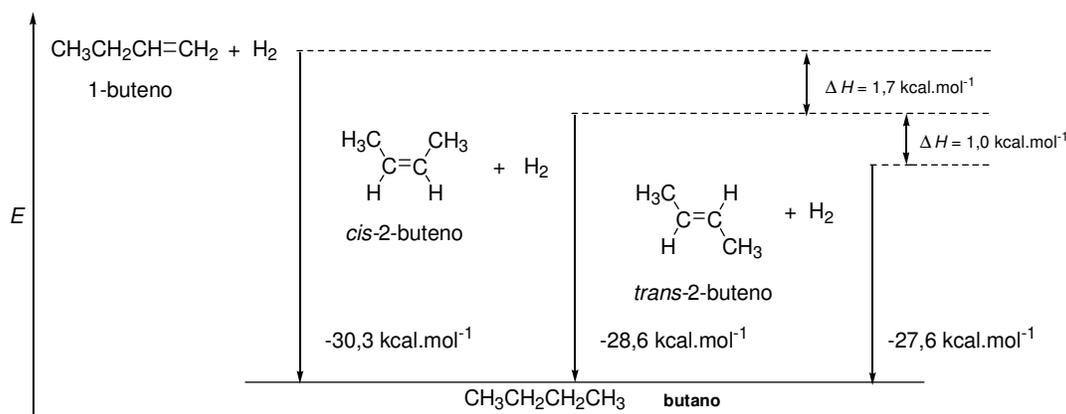
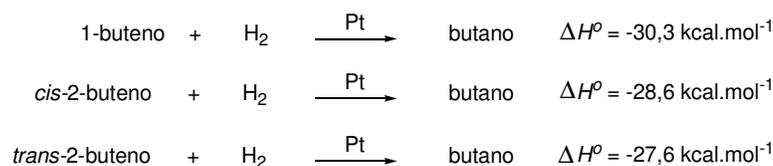
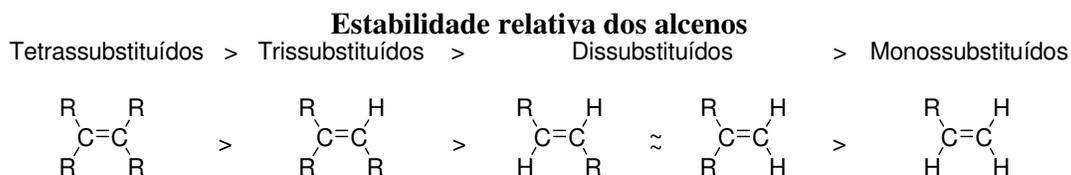


Figura 3. Energia relativa de hidrogenação e estabilidades relativas dos isômeros *cis* e *trans* do buteno.

Em geral observa-se que os alcenos mais substituídos são os mais estáveis energeticamente e que os isômeros *trans* são mais estáveis do que os seus isômeros *cis*. A ordem de estabilidade relativa dos alcenos é mostrada abaixo.



Os alcenos *cis* são menos estáveis (isto é, possuem maior energia intrínseca) que seu isômero *trans* por causa do impedimento estérico (espacial) entre os dois substituintes volumosos presentes do mesmo lado da ligação dupla.



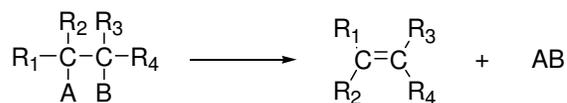
Classifique os seguintes alcenos em ordem de estabilidade da ligação dupla com relação à reação de hidrogenação:

2,3-Dimetil-2-buteno; *cis*-3-hexeno; *trans*-4-octeno; 1-hexeno.

7.6. PREPARAÇÃO DE ALCENOS

Agora que já conhecemos alguns aspectos estruturais e de estabilidade de alcenos, vamos rever as diversas maneiras de preparar estes compostos. A mais geral é por *eliminação*, em que dois grupos adjacentes de uma cadeia carbônica são removidos. As principais reações utilizadas na obtenção de alcenos, por eliminação, são a desidrohalogenação de haletos de alquila e a desidratação de alcoóis.

Reação geral de eliminação



7.6.1. PREPARAÇÃO DE ALCENOS A PARTIR DE HALETOS DE ALQUILA

Vimos na aula 6 que os haletos de alquila sofrem eliminação de HX (X=halogênio) na presença de base forte, com formação simultânea da ligação dupla entre os carbonos.

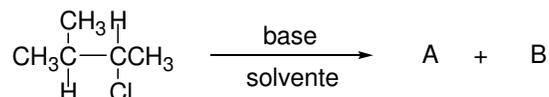
A remoção do átomo de hidrogênio pode ocorrer, em mais de um átomo da cadeia de carbonos com formação de isômeros. Um exemplo interessante é discutido na

Seção 6.3, onde o produto mais estável é formado mais rapidamente, e se diz que segue a regra de Saytzeff quando se utiliza uma base forte e pouco volumosa. Nesse exemplo, a ligação dupla do produto principal é trissubstituída, isto é, o alceno é termodinamicamente mais estável do que o subproduto. De fato, muitas eliminações são regioseletivas e dão o produto mais estável.

Por outro lado, no mesmo exemplo, observa-se também que existe outra distribuição de produtos quando se utiliza uma base mais volumosa. Aqui, forma-se principalmente o alceno terminal, o produto termodinamicamente menos estável. Isso acontece pelo fato de um hidrogênio secundário ser estericamente mais difícil de ser removido do que a abstração de um hidrogênio do grupo metila. Assim, o produto menos substituído se torna o produto principal e se diz que segue a regra de Hoffmann.



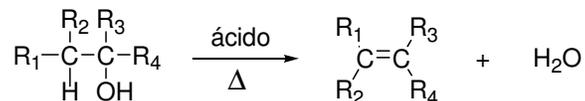
Na reação abaixo, feita com *tert*-butóxido em 2-metil-2-propanol (álcool *tert*-butílico), formam-se os produtos A e B na razão 23:77. Quando se usa etóxido em etanol, a razão muda para 82:18. Quais são os produtos A e B e como você explica a diferença observada nas razões obtidas nos dois experimentos?



7.6.2. PREPARAÇÃO DE ALCENOS POR DESIDRATAÇÃO DE ALCOÓIS

Vimos que o tratamento de alcoóis com ácidos minerais, em temperatura elevada, leva a alcenos por eliminação de água, um processo chamado desidratação. Esta reação ocorre por meio de um mecanismo de eliminação tipo E1 ou E2 (Seção 6.4).

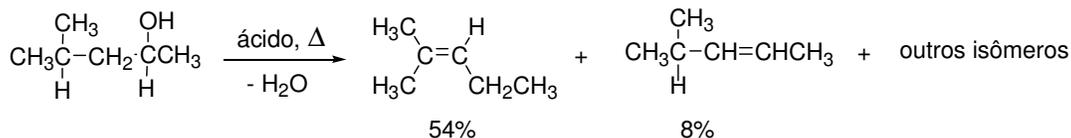
A maneira usual de desidratar um álcool é aquecê-lo em presença de ácido sulfúrico ou fosfórico, em temperatura aproximadamente entre 120 - 170 °C.



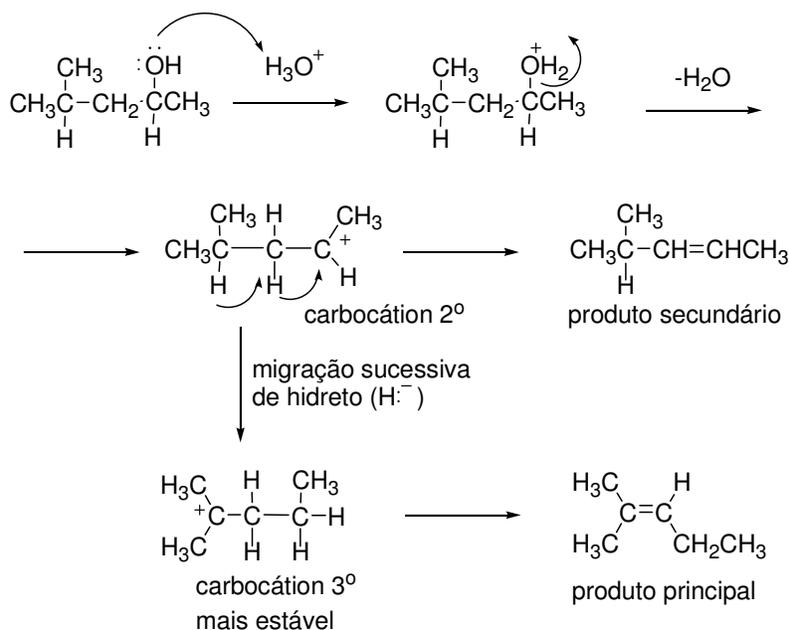
A facilidade de eliminação de água cresce com o aumento da substituição no carbono ligado à hidroxila.

Os alcoóis secundários e terciários sofrem desidratação pelo mecanismo de eliminação E1 (Seção 6.4). A reação pode sofrer competição com outras reações envolvendo carbocátions. Uma competição comum é a ocorrência de rearranjos moleculares. Neste processo ocorre uma reorganização do esqueleto carbônico, como mostrado a seguir:

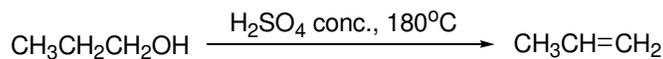
Desidratação com rearranjo



Mecanismo dessa desidratação com rearranjo



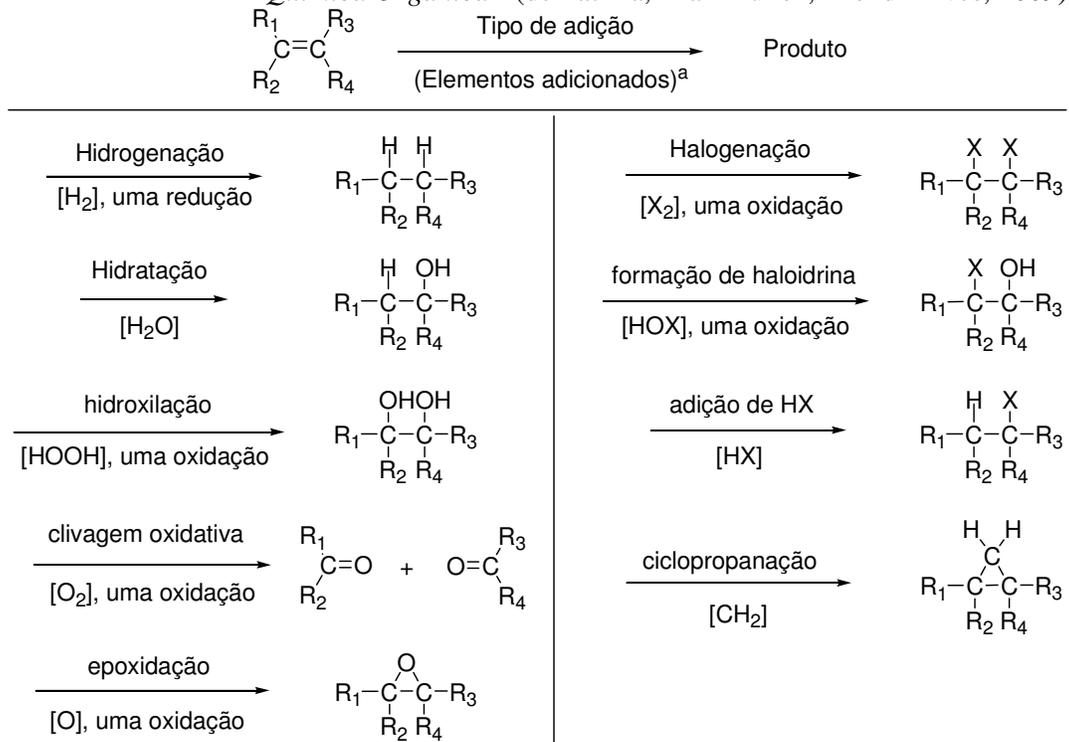
Na presença de ácidos, a desidratação unimolecular (E1) produz, em geral, o alceno ou mistura de alcenos termodinamicamente mais estáveis. Assim, sempre que possível, obtém-se o composto com a ligação dupla carbono-carbono mais substituída. O tratamento de alcoóis primários com ácidos fortes à temperatura elevada também leva a formação dos alcenos. O etanol, por exemplo, produz o eteno, e o propanol, o propeno, como na reação abaixo.



7.7. REAÇÕES DE ALCENOS. ADIÇÕES À LIGAÇÃO DUPLA CARBONO-CARBONO

As reações de adição são as mais comuns em alcenos, existindo vários tipos, os quais podemos visualizar na tabela 7.3.

TABELA 7.3. Reações usuais de adição a alcenos

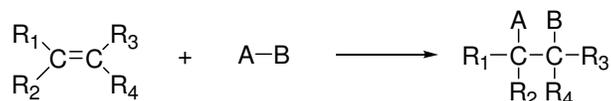


^aEstes não são os reagentes usados, mas simplesmente o grupo que aparece no produto.

Dentre as reações de adição destacadas na Tabela 7.3, abordaremos nesta aula a hidro-halogenação, a hidratação e a halogenação.

7.7.1. Por Que as Reações de Adição Acontecem: Viabilidade Termodinâmica

Nas adições, um composto A-B se adiciona aos átomos de carbono da ligação dupla formando um composto saturado. Neste processo ocorre a ruptura de uma ligação π (do alceno) e de uma ligação sigma (do composto A-B), formando duas novas ligações sigmas no composto de adição. Por isso a viabilidade termodinâmica do processo depende da energia da ligação π , da energia de dissociação DH°_{A-B} , e da energia das novas ligações que envolvem A e B.

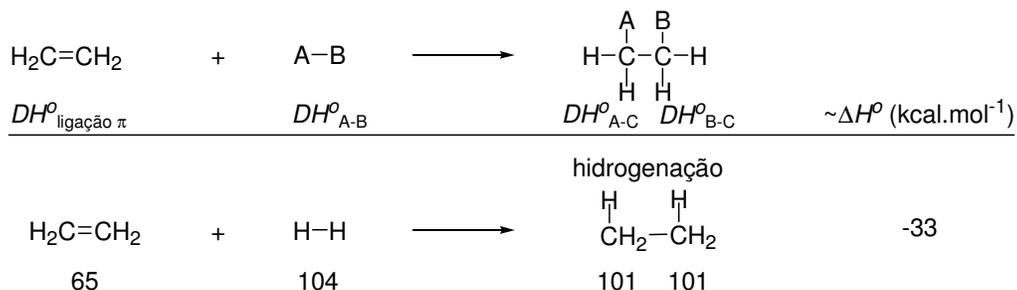


Podemos estimar o valor de ΔH° das reações pela subtração da energia das ligações formadas pela energia das ligações quebradas, conforme Equação 7.1.

$$\Delta H^\circ = (DH^\circ_{\text{ligação } \pi} + DH^\circ_{A-B}) + (DH^\circ_{C-A} + DH^\circ_{C-B}) \quad (7.1)$$

Veja no exemplo de hidrogenação do eteno na figura abaixo. Utilizando-se os valores de DH° na Equação 7.1 encontramos o valor estimado de ΔH° como sendo igual $-33 \text{ kcal.mol}^{-1}$. No exemplo, a soma das energias das ligações formadas excede, significativamente, a soma das energias das ligações quebradas. Em termos gerais, isso

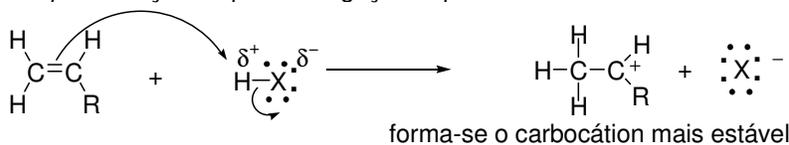
significa que, do ponto de vista termodinâmico, as adições a alcenos são exotérmicas e, portanto, favoráveis.



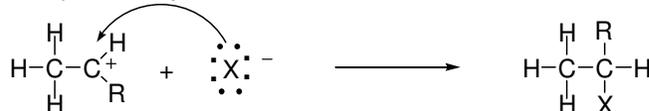
7.7.2. HIDRO-HALOGENAÇÃO DE ALCENOS (ADIÇÃO DE H-X)

A nuvem eletrônica π , localizada acima e abaixo do plano da molécula, é polarizável e capaz de agir como nucleófilo, de forma semelhante aos pares de elétrons não-ligantes de uma base de Lewis. Quando um alceno é colocado na presença de um haleto de hidrogênio (HX), os elétrons da nuvem π capturam o próton do H-X por meio de uma reação ácido-base, levando a formação de carbocátion mais estável, etapa determinante da reação. Posteriormente, o haleto (X^-) formado na primeira etapa (nucleófilo) adiciona-se ao carbocátion, conduzindo ao produto de adição, conforme representado no esquema a seguir. A esse tipo de reação dá-se o nome de **adição eletrofílica**.

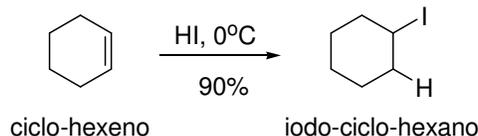
Etapa 1: Adição do próton a ligação dupla do alceno



Etapa 2: Ataque do nucleófilo ao carbocátion



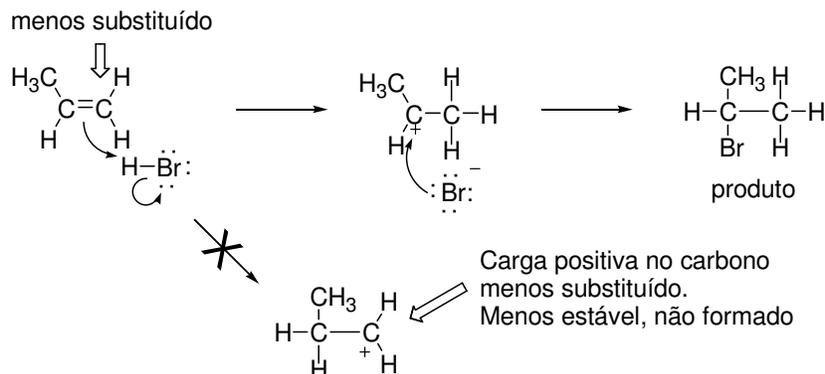
Como exemplo de hidro-halogenação, pode-se observar a adição do HI ao ciclo-hexeno, formando o iodo-ciclo-hexano.



Regra de Markovnikov

Markovnikov formulou em 1868 uma regra empírica para a determinação da orientação preferencial de substituintes em reações de adição de haletos de hidrogênio a alcenos não simétricos. A *regra de Markovnikov* estabelece que o átomo de hidrogênio (o eletrófilo) de um haleto de hidrogênio adicionar-se-á à dupla ligação de modo a

formar o carbocátion mais estável. Os ácidos próticos HBr, HCl e HI adicionam a um alceno formando produtos Markovnikov.



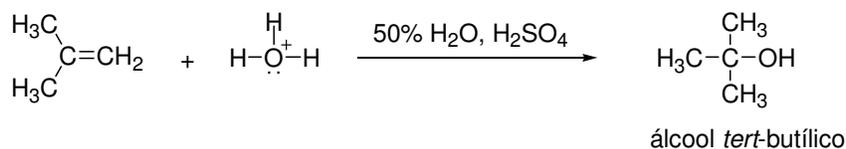
Prever o resultado da adição de HBr a (a) 1-hexeno, (b) *trans*-2-penteno, (c) 2-metil-2-buteno, (d) 4-metil-ciclo-hexeno. Quantos isômeros podem se formar em cada caso?

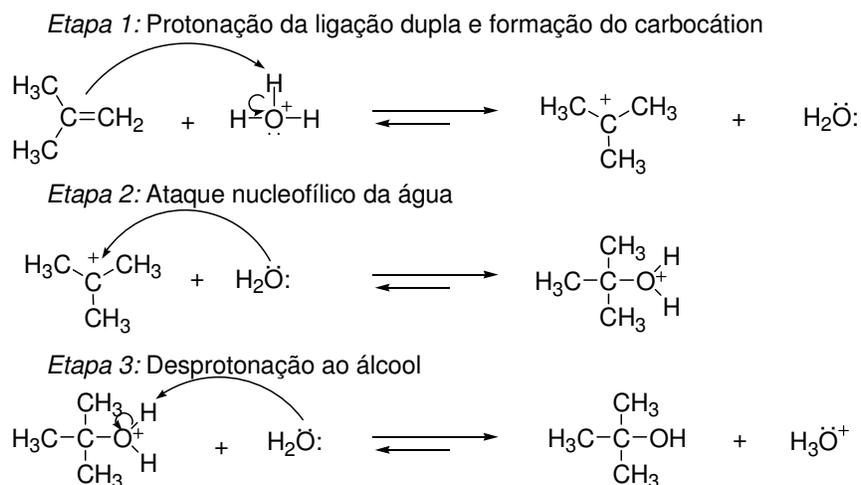
7.7.3. HIDRATAÇÃO DE ALCENOS (ADIÇÃO DE ÁGUA)

Vimos a adição de um próton (H^+) à ligação dupla, seguida pela adição de um nucleofílico ao carbocátion intermediário. Será que outros nucleófilos podem participar da reação? Na exposição de um alceno a uma solução diluída de ácido sulfúrico em água, como o contra-íon HSO_4^- é um nucleófilo muito fraco, a água age como o nucleófilo, atacando o carbocátion formado na protonação inicial. O resultado é a adição de água à ligação dupla, uma **adição eletrofílica**, segundo a regra de Markovnikov.

A hidratação de alcenos é o inverso da eliminação de água dos alcoóis (Seção 6.4). O mecanismo da reação também é o inverso como ilustrado abaixo na hidratação do 2-metil-propeno, uma reação de importância industrial que leva ao 2-metil-2-propanol (álcool *tert*-butílico).

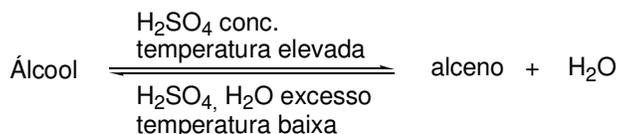
Hidratação do 2-metil-propeno





A hidratação de alcenos e a desidratação de alcoóis são processos em equilíbrio

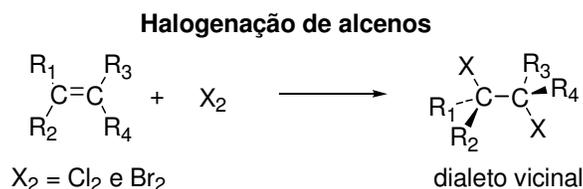
No mecanismo de hidratação de alcenos, *todas as etapas são reversíveis*. O próton age como catalisador e não é consumido no processo total. De fato, sem o ácido, a hidratação não ocorre. Em outras palavras, os alcenos são estáveis em água neutra. A presença de ácido, porém, leva a um equilíbrio entre o alceno e o álcool, que pode ser deslocado no sentido da produção de álcool a temperaturas baixas e em excesso de água. Como já vimos (Seção 6.4), o tratamento de um álcool com ácidos concentrados favorece a desidratação, especialmente em temperaturas elevadas.



Quando o 2-metil-2-buteno for colocado em uma solução aquosa de ácido sulfúrico, qual será o produto principal formado? Indique os mecanismos envolvidos.

7.7.4. HALOGENAÇÃO DE ALCENOS (ADIÇÃO DE X₂)

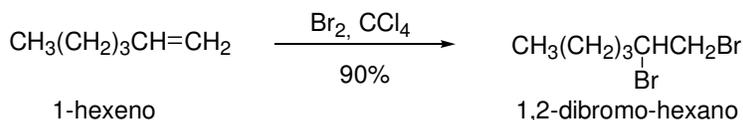
Dentre as adições envolvendo halogênios, o cloro e o bromo são os mais comumente utilizados. A reação com flúor é muito violenta e com o iodo não é termodinamicamente favorável. Os produtos formados na adição de halogênios são comumente conhecidos como di-haletos vicinais, compostos usados como solventes em lavagens a seco e como aditivos antidetonantes em gasolinas.



A adição de bromo é particularmente fácil de ser observada porque a cor da solução de bromo muda imediatamente de vermelho a incolor quando exposta a um alceno. Este fenômeno é usado frequentemente como teste para verificar se o composto é insaturado ou não.

As halogenações normalmente são feitas à temperatura ambiente ou abaixo dela, em solventes inertes como o tetracloreto de carbono (CCl_4).

Adição eletrofílica de Br_2 a 1-hexeno

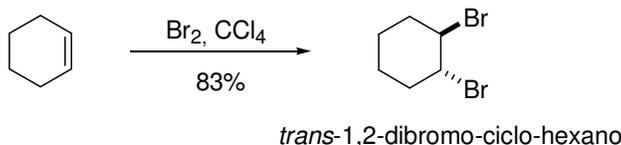


As adições de halogênios às ligações duplas podem parecer semelhantes às hidrogenações, mas os mecanismos são bem diferentes, como se pode ver pela estereoquímica da bromação. O mesmo acontece com os outros halogênios.

A bromação ocorre por meio da adição *anti*

Qual é a estereosseletividade da bromação? Os dois átomos de bromo adicionam-se do mesmo lado da ligação dupla (como na hidrogenação catalítica) ou de lados opostos? Veja a bromação do ciclo-hexeno, por exemplo. A adição pelo mesmo lado levaria ao *cis*-1,2-dibromo-ciclo-hexano. A outra alternativa levaria ao *trans*-1,2-dibromo-ciclo-hexano. Somente esta última é observada experimentalmente, isto é, a **adição é *anti***.

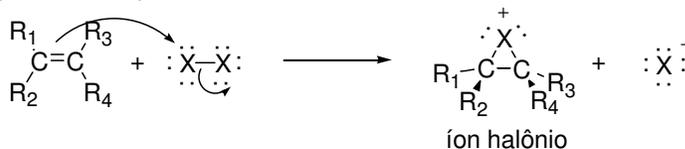
Bromação do ciclo-hexeno



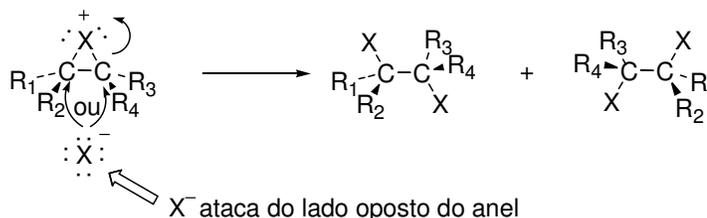
Os íons halônio cíclicos explicam a estereoquímica

A estereosseletividade da halogenação é clara se considerarmos que o ataque inicial da ligação dupla carbono-carbono do alceno ao halogênio leva a um intermediário cíclico, o chamado **íon halônio**, em que um átomo de halogênio se liga aos dois átomos da ligação dupla para formar um anel de três membros (Esquema abaixo). A estrutura deste íon é rígida e o ataque do íon haleto só pode ocorrer pelo lado oposto ao halônio formado inicialmente (devido ao impedimento estérico causado pelo anel de três membros), conforme representado no esquema a seguir.

Etapa 1: Formação do íon halônio



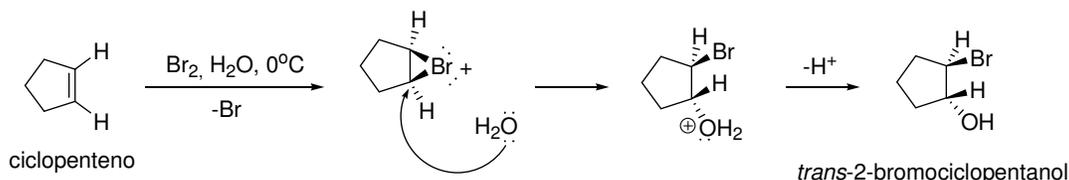
Etapa 2: Abertura do íon halônio



7.7.5. INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE AS ADIÇÕES ELETROFÍLICAS

Um cuidado que temos de ter nas adições eletrofílicas é utilizar solventes anidros e que não sejam nucleofílicos, pois, caso contrário, ocorrerá a competição entre o nucleófilo presente na reação e o solvente nucleofílico. Como exemplo deste caso tem-se a bromação do ciclopenteno em água, que leva ao bromo-álcool vicinal (comumente chamado de bromoidrina). Neste caso, o íon bromônio (íon halônio) é atacado pelo solvente, a água, presente em excesso. O resultado da transformação é a adição *anti* de Br e OH à ligação dupla. O outro produto formado é o HBr. Os cloroalcoóis (cloroidrinas) podem ser preparados com cloro em água por intermédio de um íon clorônio intermediário.

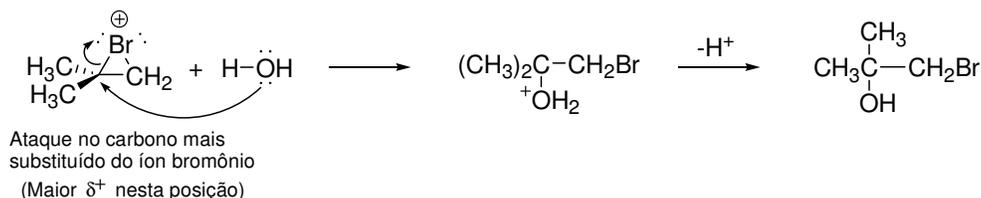
Síntese de bromo-alcoóis (bromoidrina)



A abertura do íon halônio pode ser regioseletiva

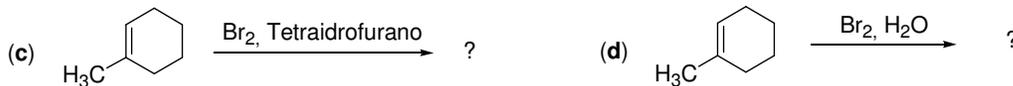
Uma regra simples diz que as adições eletrofílicas de reagentes assimétricos são semelhantes às reações de Markovnikov, ou seja, o produto majoritário tem o eletrófilo (Br⁺) ligado ao átomo de carbono menos substituído da ligação dupla. O nucleófilo (o grupo hidroxila) está ligado ao carbono mais substituído. Isto é explicado pelo fato de o nucleófilo atacar o carbono mais substituído do anel, porque nele a carga parcial positiva é maior do que no outro, ver o exemplo abaixo.

Abertura regioseletiva do íon bromônio formado a partir do 2-metilpropeno





1) Quais são os produtos das seguintes reações?



2) Escreva os mecanismos para cada uma das reações anteriores.



ATIVIDADES ADICIONAIS

1. Quais alcenos abaixo possuem isomeria *cis-trans*? Para aqueles que possuem tal isomeria, desenhe o isômero *trans*.

a) 2-Penteno; b) 2-Metil-2-penteno; c) 3-Metil-2-penteno

2. Quantos isômeros são possíveis para o 2,4-heptadieno? Desenhe a estrutura de todos eles.

3. a) O *cis*-2,3-dicloro-2-buteno possui um momento de dipolo maior ou menor do que o *cis*-1,2-dicloroeteno?

b) Indique a direção do momento de dipolo do *cis*-1,2-dibromo-1,2-dicloroeteno. Este composto terá momento de dipolo maior ou menor do que o *cis*-1,2-dicloroeteno?

4. Mostre o produto da adição de HBr em: a) 1-Hexeno; b) *trans*-2-Penteno; c) 2-Metil-2-buteno; d) 4-Metil-ciclo-hexeno. Quantos isômeros podem ser formados em cada caso?

5. Mostre o produto esperado da reação de a) *trans*-2-Buteno e b) *cis*-2-Penteno com Cl_2 aquoso. Mostre a estereoquímica dos produtos.

6. Desenhe as fórmulas estruturais para os produtos de hidratação catalisada por ácido do 1-metil-ciclo-hexeno. Predizer qual é o produto majoritário.

AULA 8

PREPARAÇÃO E REAÇÕES DE ALCINOS

8.1. INTRODUÇÃO

Os alcinos são hidrocarbonetos insaturados com uma fórmula geral C_nH_{2n-2} . Alcinos contêm uma proporção menor de hidrogênio (são mais insaturados) do que os alcenos.

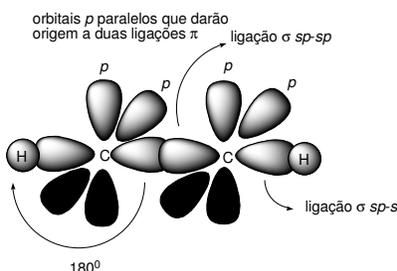
O composto mais simples da série dos alcinos é o gás incolor acetileno, C_2H_2 . O acetileno (também conhecido como etino) é usado em grande escala na fabricação de borrachas sintéticas, plásticos, como o PVC e PVA, e ainda de fios têxteis para a produção de tecidos. Também, o acetileno é usado como o combustível na indústria de soldagens devido às altas temperaturas alcançadas.

O único modo razoável de construir uma estrutura de valência adequada para o acetileno é unir os átomos de carbono por uma *ligação tripla*.



Acetileno

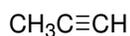
A ligação tripla carbono-carbono é o grupo funcional que caracteriza os alcinos e essa ligação tripla é composta por uma ligação σ forte e duas ligações π , perpendiculares entre si, mais fracas.



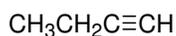
As propriedades físicas dos alcenos e alcinos são muito semelhantes às dos alcanos. Alcinos contendo cinco ou menos átomos de carbono são gases incolores, e aqueles com cinco ou mais átomos de carbono são líquidos incolores. Alcinos com massas moleculares elevadas podem ser sólidos.

8.2. NOMENCLATURA DOS ALCINOS

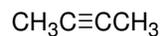
Nomear alcinos torna-se fácil depois que dominamos a nomenclatura dos alcenos. As regras IUPAC determinam o uso da terminação *-ino* que designa a posição da ligação tripla por um número. O acetileno tem o nome sistemático de etino. O próximo composto da série é o propino. Há dois *butinos*,



propino



1-butino

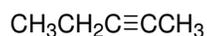


2-butino

e três pentinos,



1-pentino



2-pentino

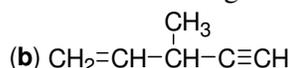


3-metil-1-butino

Devido à geometria linear da ligação tripla a isomeria cis-trans (*Z-E*) não existe para os alcinos. O menor tamanho do anel de um ciclo-alcino que acomoda uma ligação tripla razoavelmente estável é o de oito membros, o ciclo-octino.



Nomear segundo o sistema IUPAC: (a) todos os alcinos de composição C_6H_{10} ,



8.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS ALCINOS

Os pontos de ebulição e de fusão, bem como as densidades de alcinos simples são, normalmente, um pouco mais altos do que os alcanos e alcenos de pesos moleculares equivalentes. Isto resulta, provavelmente, do fato destes compostos possuírem uma ligação tripla, sendo compactos, semelhantes a um bastão. Assim, eles podem ficar mais próximos uns dos outros nas fases líquida e sólida, permitindo, assim, atrações de van de Waals mais fortes. Os alcinos têm baixa polaridade e são, portanto, insolúveis em água, embora sejam bastante solúveis em solventes de baixa polaridade, tais como éter, benzeno e tetracloreto de carbono.

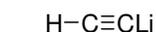
O acetileno é menos ácido do que a água, porém mais ácido do que a amônia. Na tabela 8.1 pode ser vista uma comparação da acidez de alcinos terminais com outros ácidos próticos, a partir dos dados de $\text{p}K_a$ s apresentados.

TABELA 8.1. Acidez relativa de algumas moléculas simples

Composto	$\text{p}K_a$ aproximado
CH_4	50
NH_3	38
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	25
CH_3OH	16
H_2O	15,7

A explicação para a maior acidez do acetileno e outros alcinos terminais, em relação a outros hidrocarbonetos, é baseada na teoria de hibridação, ver seção 2.4.B.

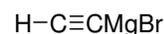
As reações ácido-base entre alcinos e bases levam a sais. Os compostos organometálicos (compostos que contêm ligações carbono-metal) a partir dos 1-alcinos são reagentes químicos importantes como precursores nucleofílicos utilizados na síntese de moléculas mais complexas.



Acetileto de lítio

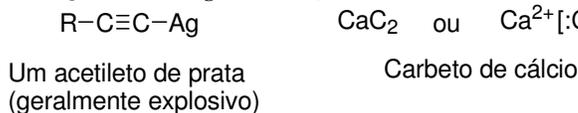


Acetileto de sódio



Brometo de etinil-magnésio

Os 1-alcinos reagem com íons de metais pesados (Ag^+ , Cu^+) formando sais insolúveis (e geralmente instáveis) que precipitam em solventes orgânicos apolares. A formação de tais precipitados é um teste qualitativo para 1-alcinos.



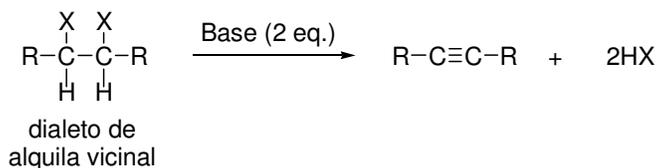
8.4. PREPARAÇÃO DE ALCINOS

A preparação de alcinos pode ser feita a partir de dois métodos principais: a eliminação dupla de 1,2-dihaletos de alquila e a alquilação de ânions alquinila.

8.4.A. PREPARAÇÃO DE ALCINOS POR ELIMINAÇÃO (E2) A PARTIR DE DI-HALETOS DE ALQUILA

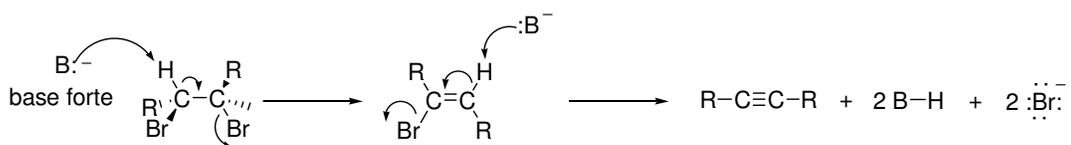
Como vimos na Seção 7.6.1, os alcenos podem ser preparados por reações de eliminação do tipo E2 de haletos de alquila. A aplicação deste princípio à síntese de alcinos sugere que o tratamento de di-haletos de alquila vicinais com dois equivalentes de base forte leve a uma ligação tripla por uma eliminação dupla.

Síntese de alcinos a partir de dialetos de alquila

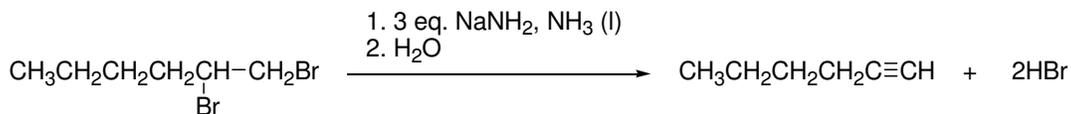


Essa previsão se confirma observando o mecanismo da reação na figura abaixo. A adição de 1 mol de uma solução de base forte a 1,2-di-haletos de alquila vicinais fornece a princípio um intermediário halo-alceno por eliminação de 1 mol de HX. A adição de um segundo mol de base fornece o alcino correspondente por eliminação de um segundo mol de HX.

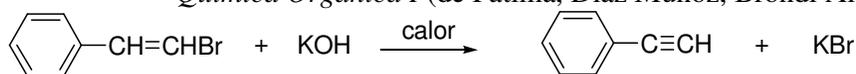
Mecanismo



No exemplo deste tipo de reação, mostrada a seguir, a adição de 1,2-dibromohexano a uma solução de uma base forte (amideto de sódio em amônia líquida) fornece o alcino terminal correspondente.



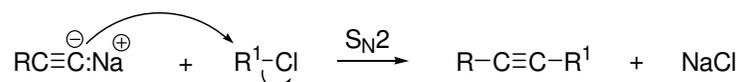
Por outro lado, quando haletos de vinila (compostos contendo um halogênio ligado diretamente a um carbono de uma ligação dupla) são tratados com bases fortes, obtêm-se também alcinos como esquematizado na figura abaixo.



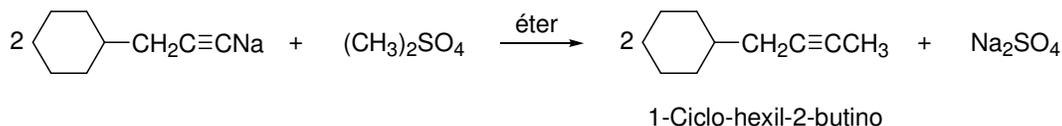
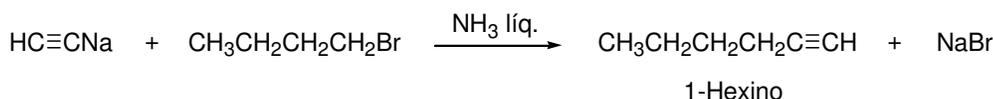
8.4.B. PREPARAÇÃO DE ALCINOS DE CADEIAS LONGAS A PARTIR DE ÂNIOS ALQUINILA

Um método para se preparar alcinos de cadeias longas consiste na formação de alcinos a partir de outros alcinos. Exemplos desta estratégia é a reação que usa ânions alquinila terminais com agentes alquilantes como os haletos de alquila primários, os oxa-ciclopropanos, os aldeídos e as cetonas. Esta reação leva à formação de uma ligação carbono-carbono. Os ânions alquinila (alcinetos) são facilmente preparados a partir de alcinos terminais pela desprotonação com bases fortes (Seção 2.4b), os quais podem reagir por alquilação com haletos de alquila primários e são geralmente feitas em amônia líquida ou em éteres.

Diversos alcinetos são disponíveis comercialmente, por exemplo, propinil-sódio ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}$) e propinil-lítio ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$). Os alcinetos são reagentes nucleofílicos e participam de reações de substituição do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, atacando o átomo de carbono de um reagente alquilante e deslocando o grupo abandonador como visto na seção 5.4.



O resultado final desta reação é a alquilação do alcinete para produzir um novo alcino e conseqüente expansão da cadeia carbônica do alcino usado como material de partida. Em geral, esta reação é limitada às situações em que o agente alquilante (haleto de alquila ou sulfonato de alquila) é primário e não tem ramificações no átomo de carbono β , em relação ao carbono que sustenta o halogênio. Apesar dessa limitação, o método é útil na produção de muitos alcinos, como ilustram os exemplos abaixo:



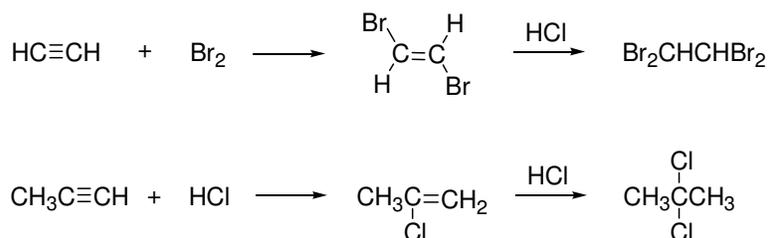
8.5. REAÇÕES DE ALCINOS

8.5.A. ADIÇÕES A ALCINOS: REDUÇÕES DE ALCINOS

Os alcinos são compostos insaturados que, como os alcenos, sofrem reações de adições, como a hidrogenação e ataques eletrofílicos. A ligação tripla carbono-carbono determina a química dos alcinos. A ligação tripla comporta-se de maneira semelhante à ligação dupla com relação às reações de adição, exceto, obviamente, pelo fato que haverá a adição de 2 equivalentes de um reagente adequadamente escolhido à ligação tripla.

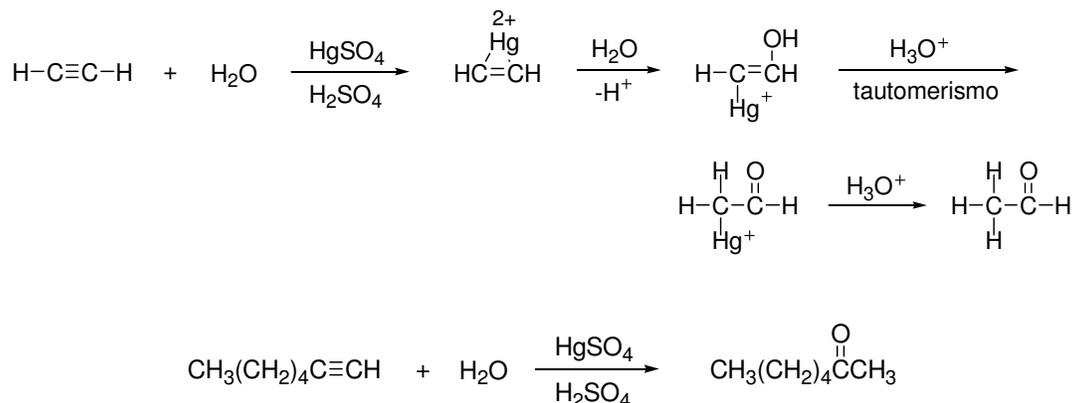
8.5.B. OUTRAS REAÇÕES DE ADIÇÃO À ALCINOS

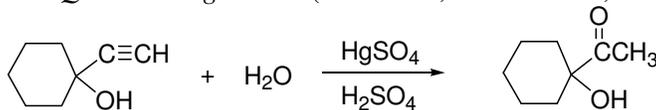
a) Reagentes eletrofílicos adicionam-se lentamente à alcinos. Em geral, os alcinos são menos reativos do que os alcenos correspondentes com relação a esse tipo de reação de adição eletrofílica. Essas adições eletrofílicas ocorrem em duas etapas. A reação pode geralmente ser interrompida após a adição de 1 mol do reagente, caso o alceno produzido contenha substituintes com grupos eletronegativos fortes (desativantes). O etileno substituído pode então ser isolado, caso seja necessário ou requerido. Adições de reagentes não simétricos à 1-alcinos têm uma orientação estérica prevista com base nos possíveis intermediários catiônicos formados, nas chamadas adições Markovnikov (Seção 7.7.2.8), como no exemplo abaixo.



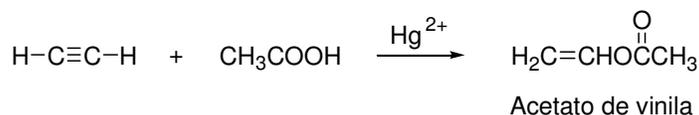
Como se pode preparar o 2-bromo-2-cloro-propano, a partir do metilacetileno, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$? Mostre, elaborando um mecanismo de reação adequado, por que este produto e não outro isômero possível deve ser obtido.

b) A adição de água a alcinos é catalisada pelo sulfato mercúrico e ácido sulfúrico produzindo aldeídos ou cetonas. A água pode se adicionar a alcinos no sentido Markovnikov, em um processo análogo a hidratação de alcenos produzindo os **enóis**. Enóis são substâncias que possuem um grupo hidroxila ligado a um carbono de uma ligação dupla. Os enóis formados rearranjam-se espontaneamente aos seus isômeros carbonilados. Este processo, chamado de **tautomeria**, interconverte dois isômeros pelo deslocamento simultâneo de um próton e da ligação dupla. Diz-se que o enol se **tautomeriza** no composto carbonilado, e as duas espécies são chamadas de **tautômeros** (do grego, *tauto*, o mesmo, e *meros*, parte). A reação ocorre via um processo de oximercuração. As α -mercúrio-cetonas reagem rapidamente com ácidos para dar cetonas, ver exemplos na figura abaixo.

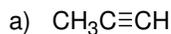




c) As adições de compostos contendo grupos hidroxila (OH), como alcoóis, ácidos carboxílicos ou água, à acetilenos são freqüentemente catalisadas por sais mercúricos, cuprosos ou níquelosos. Um exemplo da importância comercial desta reação é a preparação do acetato de vinila. A polimerização desse éster e de seus derivados produz materiais de muita utilidade. Os ésteres poliméricos (**poliacrilatos**) são polímeros fortes, resistentes e flexíveis que substituem a borracha natural em muitas aplicações industriais. O poliacrilato de etila é usado na produção de “O-rings”, selos de válvulas e, com objetivos semelhantes, em automóveis. Outros poliacrilatos são usados nas áreas biomédicas e de odontologia, por exemplo.

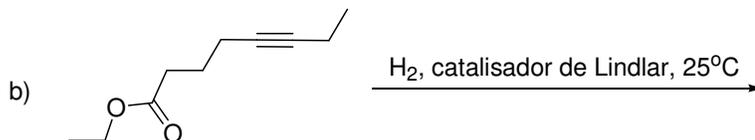
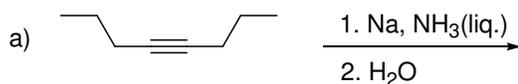


Sugira métodos de preparação dos seguintes compostos abaixo por reações de desidroalogenação.



ATIVIDADES ADICIONAIS

1. Dê a estrutura dos produtos esperados nas seguintes reações:



2. Escreva um mecanismo para a hidratação do isobutileno com H_2SO_4 10%. Mostre como o mecanismo explica a formação exclusiva do álcool *t*-butílico.

3. Qual é o produto da hidratação do propino em presença de $\text{HgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$? Escreva o mecanismo detalhado da reação.

4. Sugira um método de síntese eficiente para cada um dos compostos abaixo, usando os nucleófilos e haletos de alquila adequados.

