



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

Modalidade: Ensino a Distância – Licenciatura em
Química

Química Orgânica II

Prof. Adão Aparecido Sabino
Prof^a. Rossimíriam Pereira de Freitas
Prof^a. Rosemeire Brondi Alves

2010

Este livro foi organizado por Adão Aparecido Sabino, Rosemeire Brondi Alves e Rossimiriam Pereira de Freitas, e foi adaptado para o curso em Química, modalidade Ensino a distância, – Licenciatura em Química da UFMG. Este material tem como objetivo 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: Compostos Insaturados Conjugados

Segunda aula: Compostos Aromáticos

Terceira aula: Reações dos Compostos Aromáticos

Quarta aula: Alcoóis e Éteres

Quinta aula: Alcoóis a Partir de Compostos Aromáticos

Sexta aula: Aldeídos e Cetonas: Reações de Adição Nucleofílica

Sétima aula: Aldeídos e Cetonas: Reações Via Enóis e Enolatos

Oitava aula: Ácidos Carboxílicos e Derivados: Reações de Substituição Nucleofílica

Nona aula: Aminas

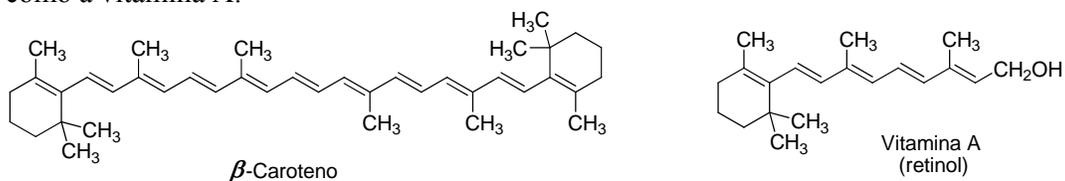
Sobre os autores

AULA 1

COMPOSTOS INSATURADOS CONJUGADOS

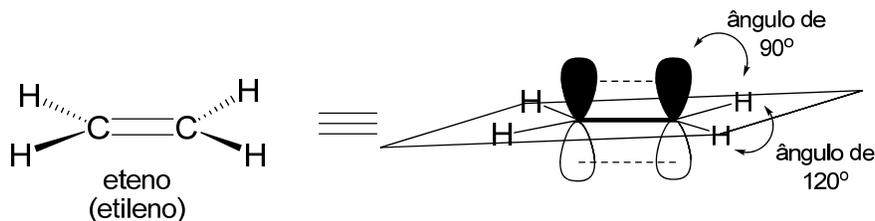
1.1. INTRODUÇÃO

Na aula sobre alcenos foi visto como uma ligação dupla carbono-carbono (C=C) confere propriedades físicas bem definidas e reatividades específicas a esse grupo de hidrocarbonetos, tornando-os compostos muito importantes para a química orgânica. O sistema π da ligação dupla, dos alcenos, pode sofrer vários tipos de reações de adição, e dessa forma os alcenos podem ser convertidos em outros compostos químicos muito importantes como, haletos de alquila, alcoóis, nitrilas e alguns outros. Através da clivagem da ligação dupla pode-se obter compostos com carbonila (C=O) como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Nesse capítulo iremos aprender a química dos compostos orgânicos que possuem mais de uma ligação dupla, e como isso afeta sua reatividade e estabilidade. Essa nova classe de compostos orgânicos apresenta uma grande importância, estando presente na composição de polímeros condutores e fotocromáticos, utilizados na fabricação de telas e monitores coloridos de vários aparelhos eletrônicos. Vários vegetais devem sua coloração à presença desses compostos e como exemplo podemos citar o β -caroteno, responsável pela pigmentação da cenoura. Para enfatizar sua importância basta citar que o processo que nos permite enxergar as cores está baseado na química dos compostos com várias ligações duplas como a vitamina A.



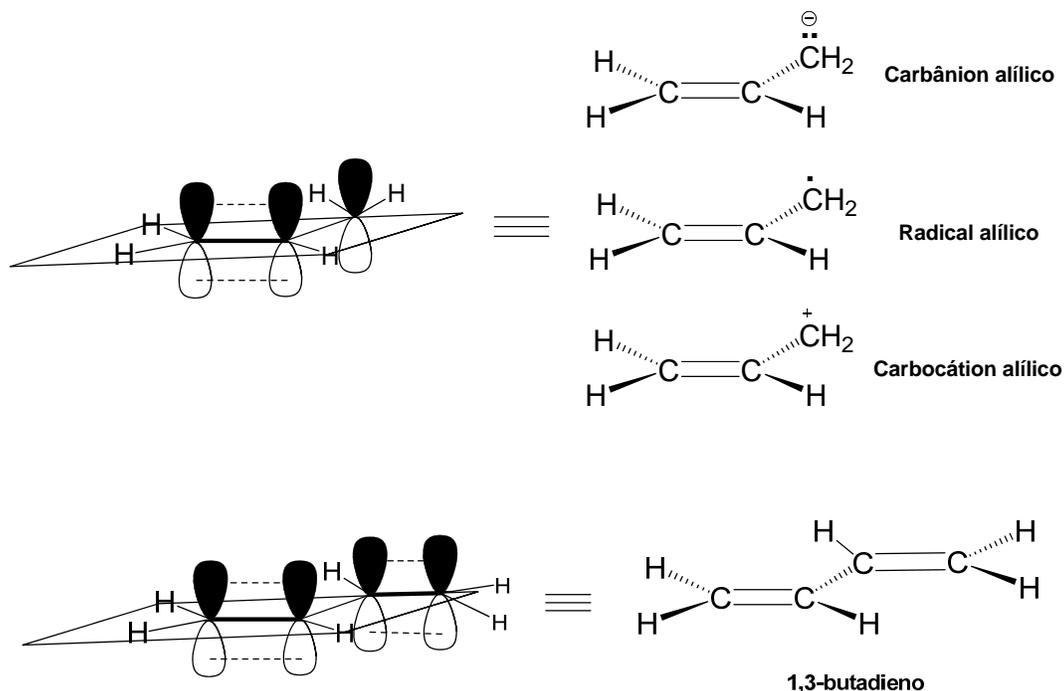
1.2. REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ALÍLICA

Quando nos deparamos com um alceno, devemos imaginar uma estrutura planar, onde os quatro substituintes ao redor da ligação dupla estão no mesmo plano e perpendicular a esse plano, estão os dois orbitais p não hibridizados, que compõem o sistema π .

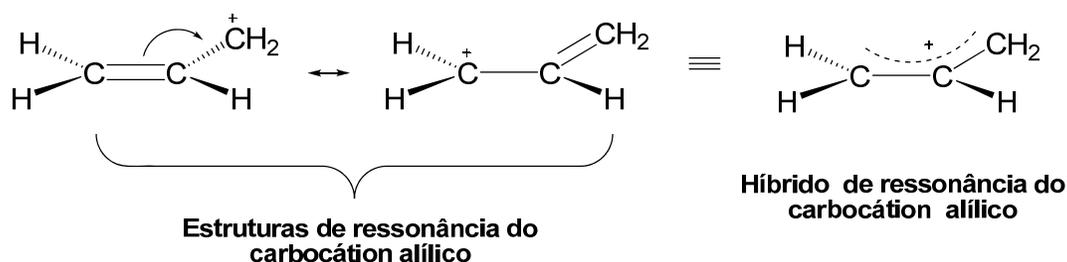


Suponha que na molécula do etileno, do exemplo acima, um dos hidrogênios fosse substituído por outro carbono, porém que também contivesse um orbital P não hibridizado. Nesta situação esse novo orbital P deverá estar paralelo aos orbitais P da ligação dupla, permitindo que os elétrons do sistema π possam se movimentar. Esse carbono vizinho poderia ser um CH_2 contendo um par de elétrons no orbital P ou um elétron desemparelhado ou simplesmente estar sem nenhum elétron no orbital P. Outra possibilidade seria que esse carbono vizinho fizesse parte de outro sistema π de uma segunda ligação dupla. Por definição toda vez que um alceno apresentar um orbital

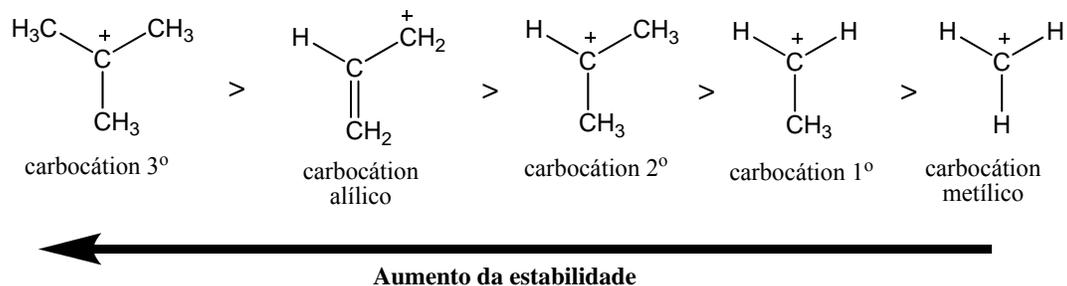
P vizinho a ligação dupla, esse composto será chamado de **composto insaturado conjugado** e o carbono vizinho a ligação dupla será chamado de **carbono alílico**.



O fato de todos os orbitais P estarem paralelos permite que os elétrons do sistema π possam ser deslocalizados sobre os outros carbonos e dessa forma a molécula pode ser descrita através de várias estruturas de ressonância, fazendo com que sua energia relativa abaixe, tornando-a mais estável. Um exemplo disso seria a análise do carbocátion alílico, que pode ser descrito através de duas estruturas de ressonância, onde a carga positiva pode se deslocalizada de um carbono terminal para o outro.



Essa deslocalização faz com que a carga positiva seja dissipada sobre mais de um átomo de carbono, estabilizando a molécula. De fato o carbocátion alílico apesar de ser primário é quase tão estável quando o carbocátion terciário, resultado que comprova a deslocalização dessa carga.



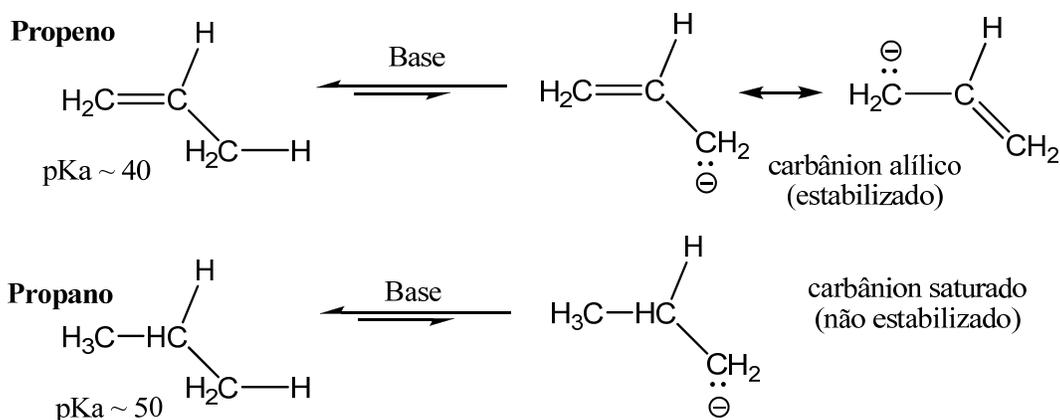


1. Desenhe os híbridos de ressonância para o carbânion alílico e para o radical alílico. 2. Considerando a ordem de reatividade dos carbocátions, comente o fato do seguinte carbocátion ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^+\text{CH}-\text{CH}_3$) ser mais estável do que o terciário.

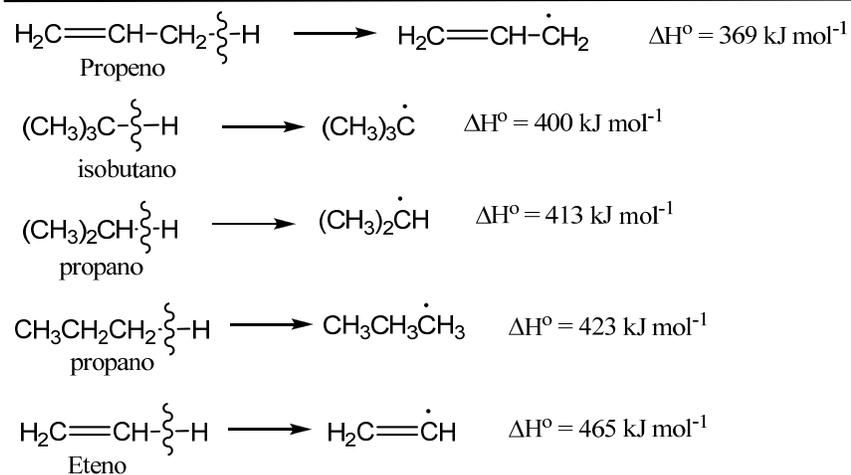
Até o momento foi possível constatar que a posição alílica pode estabilizar carga negativa, carga positiva e radical, através do processo de deslocalização (ressonância). No entanto será que um carbono alílico saturado sofreria algum tipo de influência?

Para responder essa pergunta vamos analisar alguns resultados encontrados na literatura química.

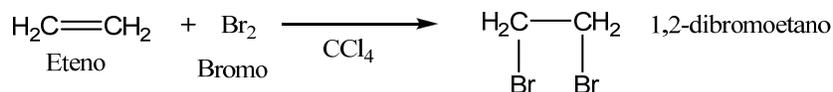
Quando analisamos o valor de pKa, parâmetro que mede a acidez relativa de um hidrogênio, para os hidrogênios alílicos do propeno, encontramos um valor de 40, que é menor do que o pKa encontrado para os hidrogênios do propano, em torno de 50. Isso significa que a desprotonação do propeno é mais favorável do que do propano. Aparentemente esse resultado pode ser explicado pelo fato da desprotonação do propeno levar a formação de um ânion alílico, que pode ser estabilizado por conjugação, enquanto que a desprotonação do propano leva a formação de um ânion não estabilizado.



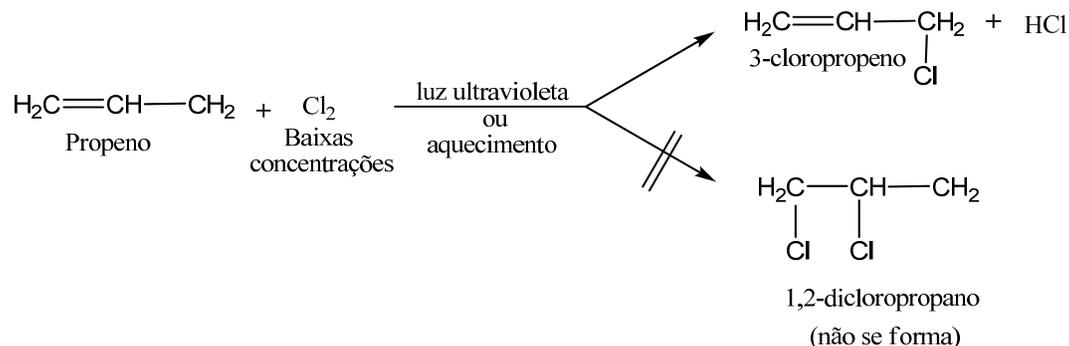
Outra observação importante é o fato da energia de dissociação homolítica da ligação carbono-hidrogênio (C-H) da posição alílica, ser menor do que a energia de dissociação da ligação carbono-hidrogênio de carbonos saturados, inclusive de carbonos terciários. Esse resultado obviamente está relacionado com a estabilidade do radical alílico formado.



Uma consequência desse resultado é que a posição alílica passa a ter uma reatividade diferenciada. Por exemplo na aula sobre alcenos foi visto que ligações duplas sofrem reações de adição na presença de cloro (Cl₂) ou bromo (Br₂), levando a formação de di-haletos vicinais.



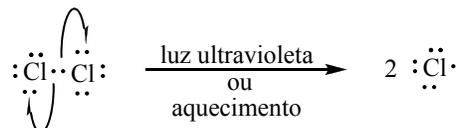
No entanto se o propeno for colocado na presença de baixas concentrações de halogênio, em condições apropriadas para a formação de radicais e/ou alta temperatura, o produto principal não será de adição, mas de substituição alílica.



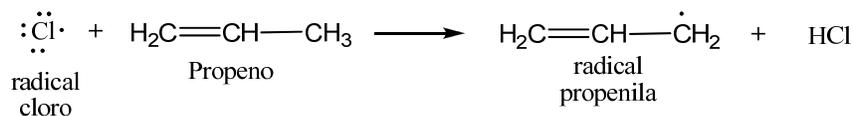
Para entender esse resultado, vamos dar uma olhada no mecanismo proposto para essa reação.

Mecanismo

1ª etapa: Algumas moléculas de cloro, quando na presença de luz ultravioleta ou aquecimento, sofrem uma dissociação homolítica, ou seja, cada átomo da molécula de cloro fica com um elétron da ligação, resultando na formação de cloro radicalar.

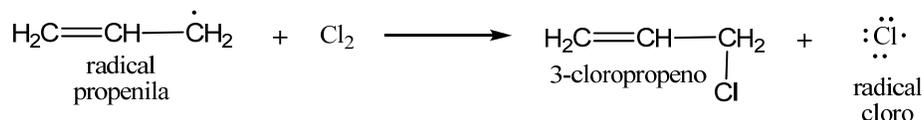


2ª etapa: A seguir os poucos átomos de cloro radicalar formados colidem com algumas moléculas de propeno, causando a dissociação da ligação carbono-hidrogênio alílica, e gerando o radical alílico propenila. É importante ressaltar nesse ponto do mecanismo que a dissociação dessa ligação é mais fácil (menos energética) que a ligação carbono-hidrogênio da dupla.



3ª etapa: À medida que o radical propenila vai sendo formado ele colide com uma molécula de cloro, levando a formação do 3-cloropropeno, produto de substituição alílica, e gerando mais um radical cloro. O radical cloro formado colide novamente com outra molécula de propeno, resultando em mais radical propenila. Notem que a terceira etapa permite que a reação se propague, pois à medida que o radical propenila é

convertido no produto, ele também gera mais cloro radicalar que gera mais radical propenila. Depois de certo tempo de reação a concentração de cloro molecular e de propeno diminui de tal forma que a probabilidade de formação de mais espécies radicalares se torna praticamente nula, resultando no término da reação.



Notem que a formação do radical alílico, que é estabilizado por ressonância, foi decisiva para que a reação de substituição ocorresse na posição alílica e não na posição vinílica.



O que você acha que aconteceria se na tentativa de obter o produto de substituição alílica, fosse utilizado uma quantidade grande de cloro gasoso? Justifique detalhadamente sua resposta.

1.3. POLIENOS

No início deste capítulo mostramos alguns compostos para ilustrar a definição de sistemas insaturados conjugados. Na ocasião apresentamos a vocês o 1,3-butadieno, que possui duas ligações duplas. Como o próprio nome diz esse composto faz parte da classe de hidrocarbonetos chamados de polienos, ou seja, apresentam múltiplas ligações duplas. Os polienos são divididos de acordo com o número de ligações duplas na cadeia principal, da seguinte forma:

2 ligações duplas	—————>	dienos
3 ligações duplas	—————>	trienos
4 ligações duplas	—————>	tetraenos
5 ligações duplas	—————>	pentaenos
6 "	—————>	hexa...
7 "	—————>	hepta...
n "	—————>	polienos

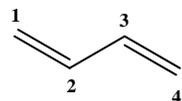
A nomenclatura IUPAC desses compostos é simples e está baseada nos mesmos conceitos para a nomenclatura de hidrocarbonetos saturados.

Em primeiro lugar devemos eleger a cadeia principal e numerá-la, depois localiza-se as ligações duplas de forma a indicar a menor numeração do carbono de cada ligação dupla. A nomenclatura então segue a regra geral:

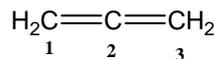
1 - numeração

2 - prefixo para o tamanho da cadeia (1 carbono = met, 2 carbonos = et, 3 carbonos = prop, etc). Se a cadeia principal for um ciclo, deve-se utilizar o prefixo ciclo após a numeração. De forma adicional a numeração também pode ser escrita após o prefixo para tamanho de anel.

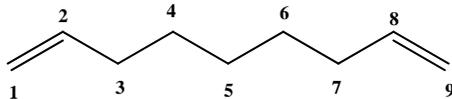
3 - o multiplicidade para o número de ligações duplas (2 ligações = dieno, 3 ligações = trieno, etc)



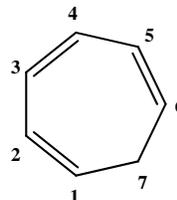
1,3-butadieno
ou
But-1,3-dieno



1,2-propadieno

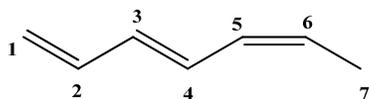


1,8-nonadieno

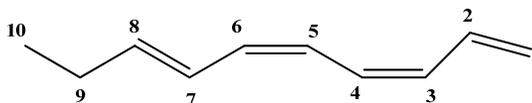


1,3,5-cicloheptatrieno

É importante ressaltar que se tivermos ligações duplas com configuração definida, devemos informar a configuração junto com numeração.



(3*E*,5*Z*)-hepta-1,3,5-trieno



(3*Z*,5*Z*,7*E*)-deca-1,3,5,7-tetraeno

Ao analisar os exemplos acima pode-se notar que no 1,8-nonadieno as ligações duplas não são vizinhas e, portanto esse composto não se enquadra na categoria de compostos insaturados conjugados, na verdade trata-se de um dieno isolado.

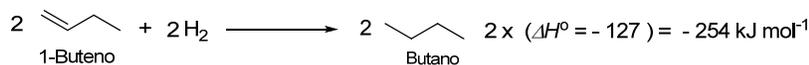


Baseado na definição de compostos insaturados conjugados, diga se o composto 1,2-propadieno se enquadra nessa categoria. Justifique sua resposta.

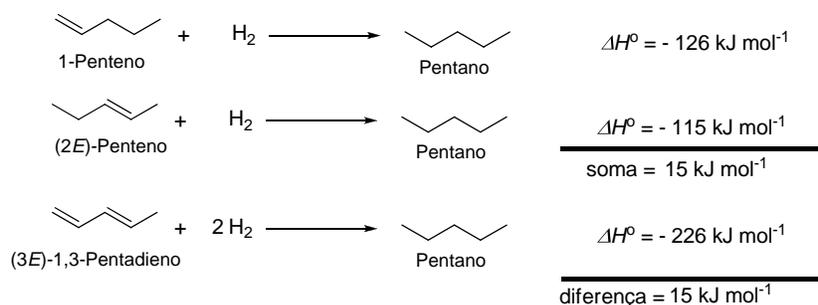
Até o momento nós vimos que um carbono contendo um orbital P vizinho a um sistema π apresenta uma reatividade diferenciada de um sistema π isolado. A questão é: será que os dois sistemas π vizinhos também irão apresentar uma reatividade diferenciada?

Para tentar responder a essa pergunta vamos avaliar se existe uma diferença de estabilidade relativa entre ligações duplas isoladas e ligações duplas conjugadas. Uma das formas de obter esse parâmetro é medir o calor de hidrogenação, uma vez que independentemente se as ligações são isoladas ou conjugadas, após serem hidrogenadas, fornecerão o mesmo hidrocarboneto.

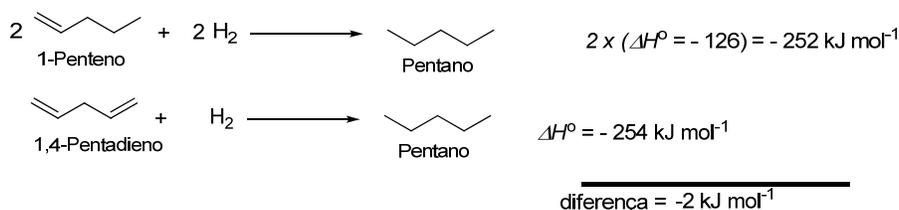
A análise de um dieno conjugado simples como o 1,3-butadieno pode ser feita através da comparação do seu calor de hidrogenação com o calor obtido pela hidrogenação do 1-buteno, considerando que o dieno deveria liberar duas vezes mais calor que o alceno simples, pois tem dois sistemas π que serão hidrogenados. Na prática quando esse experimento foi realizado descobriu-se que o calor de hidrogenação do 1,3-butadieno era um pouco menor do que o calor liberado pela hidrogenação de duas moléculas de 1-buteno. Esse resultado revelou que o dieno estava num nível energético menor do que deveria estar pela simples presença de duas ligações duplas e que a diferença de energia encontrada, em torno de 15 kJ mol^{-1} , seria a energia de estabilização alcançada pela conjugação de dois sistemas π .



Vamos analisar agora um dieno que apresenta duas ligações duplas conjugadas, porém com padrão de substituição diferente, como o (3*E*)-1,3-pentadieno, que possui uma ligação dupla terminal e uma ligação dupla interna, dissustituída e de configuração *E*. Nesse caso a comparação do calor de hidrogenação não pode ser feita apenas com o 1-penteno, ela deve ser feita com o 1-penteno e com o (2*E*)-penteno. Novamente após essa comparação observou-se que o (3*E*)-1,3-pentadieno liberou menos calor ao ser hidrogenado do que a soma dos calores de hidrogenação dos alcenos isolados, sendo que a diferença foi novamente de 15 kJ mol^{-1} .



Para assegurar que um dieno isolado não é tão estável quanto um dieno conjugado, basta comparar o calor de hidrogenação do 1,4-pentadieno com o dobro do calor liberado pela hidrogenação do 1-penteno. Esse experimento praticamente não mostrou diferença nos calores de hidrogenação, permitindo a conclusão de que a conjugação de dois ou mais sistemas π , estabiliza a molécula em torno de 15 kJ mol^{-1} , em relação às ligações duplas isoladas.

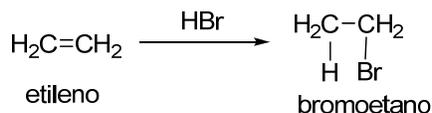


Quando comparamos o calor de hidrogenação do (3*E*)-1,3-pentadieno, utilizamos dois alcenos diferentes (1-penteno e 2-penteno). Por que não seria correto fazer essa comparação com o calor liberado pela hidrogenação de duas moléculas de 1-penteno? Justifique sua resposta.

1.3.1. ADIÇÃO ELETROFÍLICA A DIENOS CONJUGADOS. CONTROLE CINÉTICO *VERSUS* CONTROLE TERMODINÂMICO.

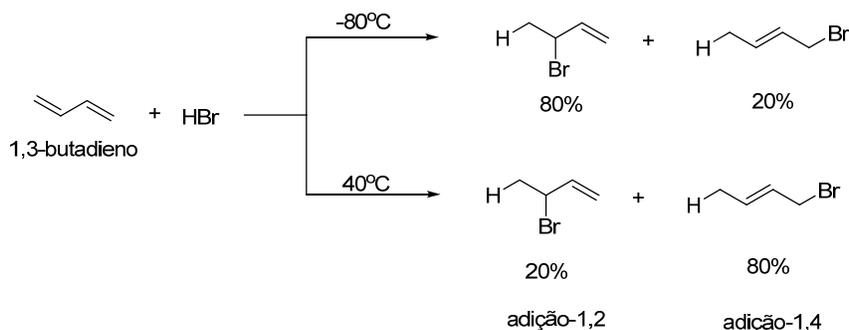
Acabamos de ver que a conjugação de duplas ligações estabiliza a molécula em aproximadamente 15 kJ mol^{-1} , no entanto será que a reatividade desses compostos também é diferente em relação aos alcenos isolados?

Para responder a essa pergunta vamos relembrar a adição de HBr sobre um alceno simples como o etileno. Nessa reação o produto obtido será o bromoetano, ou seja, durante a adição de HBr, um átomo de hidrogênio foi adicionado sobre um dos carbonos do etileno e o átomo de bromo sobre o carbono vizinho, sendo essa reação é conhecida como adição 1,2.

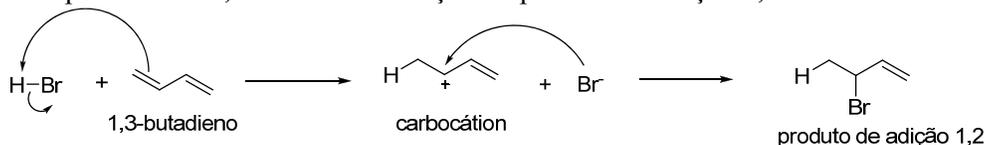


Será que o tratamento do 1,3-butadieno, sob as mesmas condições, utilizando-se 1 equivalente de HBr fornecerá o produto de adição em apenas uma das ligações duplas, como ocorreu no eteno?

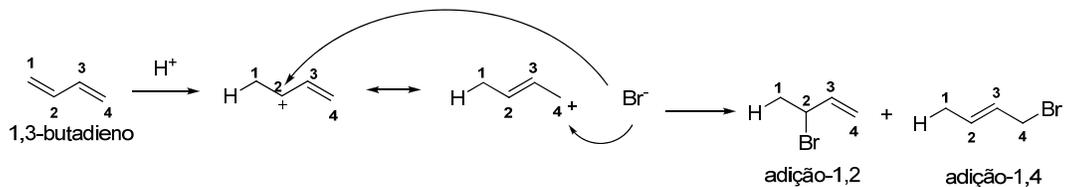
Quando o 1,3-butadieno é tratado com HBr a 40°C , de fato ocorre a formação do produto de adição 1,2 porém como produto minoritário. Nessa mesma reação ocorre também a formação de outro composto, chamado de produto de adição 1,4, que é formado majoritariamente. Surpreendentemente quando a mesma reação é submetida a uma temperatura mais baixa (-80°C), os mesmos dois produtos são obtidos mas num proporção invertida, ou seja, o produto de adição 1,2 é obtido em maior quantidade.



A explicação desse resultado pode ser obtida através da análise do mecanismo da reação de adição. Inicialmente quando o 1,3-butadieno é tratado com ácido bromídrico (HBr) a primeira coisa que acontece é a adição do próton sobre a nuvem π de uma das ligações duplas, formando o carbocátion secundário, que posteriormente é atacado pelo brometo, levando a formação do produto de adição 1,2.

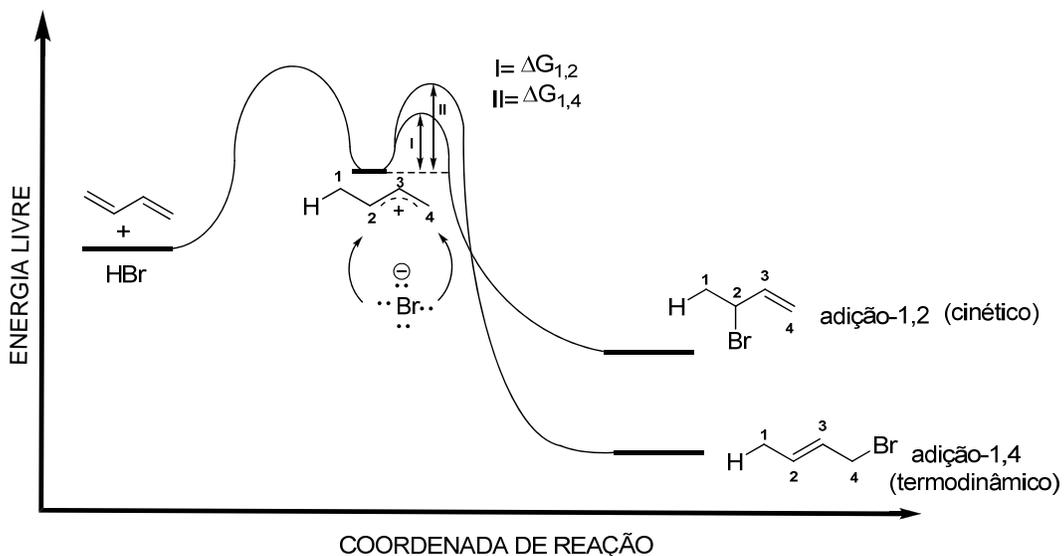


A formação do outro produto (adição 1,4) pode ser explicada através de uma análise detalhada do carbocátion formado durante a adição de H^+ ao sistema π . Esse carbocátion está vizinho a outra ligação dupla e, portanto é alílico, podendo ser representado através de duas estruturas de ressonância. Agora o brometo pode atacar também na posição 4, levando a formação do outro produto.



Até o momento fomos capazes de entender a formação dos dois produtos de adição eletrofílica ao dieno, mas como explicar a distribuição desses produtos com a alteração da temperatura? Por que quando essa reação é feita a baixas temperaturas ela favorece o produto de adição 1,2 enquanto que sob aquecimento ela favorece o produto de adição 1,4?

Para entendermos esses resultados vamos analisar a reação novamente, tentando imaginar cada etapa. Vamos começar com a reação de adição de HBr sendo feita a baixas temperaturas. Na primeira etapa ocorre a adição de H^+ sobre um dos sistemas π , levando a formação do carbocátion alílico. A partir desse carbocátion, a adição do brometo (Br^-) pode ser feita sobre a posição 2 ou posição 4. Como a reação está sendo feita a baixas temperaturas, a maioria dos intermediários irá transpor a menor barreira de ativação, que nesse caso levará ao produto de adição 1,2 que é considerado o produto cinético, ou seja, ele é formado primeiro, mesmo não sendo o mais estável. O produto de adição 1,4 também será formado em pequenas quantidades, pois algumas moléculas terão energia suficiente para transpor a maior barreira de ativação que leva ao produto de adição 1,4 que é mais estável. Nesse momento temos então uma mistura de produtos de adição 1,2 e 1,4 sendo que a maior parte formada é de produto 1,2 (produto cinético). Vamos imaginar agora a mesma reação sendo feita a temperaturas mais elevadas. A primeira etapa será a mesma, onde o carbocátion alílico será formado rapidamente. Nesse momento, no entanto, como estamos fornecendo mais energia para a reação a maioria das moléculas continuará indo pelo caminho de menor energia de ativação, que nesse caso levaria a formação do produto de adição 1,2. No entanto, uma quantidade grande de moléculas terá energia para transpor a barreira de ativação maior e formar o produto de adição mais estável, considerado o produto termodinâmico. Mas percebam que nesse momento ainda temos mais produto cinético sendo formado que produto termodinâmico. Porém, como estamos fornecendo muita energia ao sistema (condição de aquecimento) e essa reação de adição é reversível, o produto cinético (adição 1,2) consegue transpor a barreira de volta, formar novamente o carbocátion alílico e voltar a formar os dois produtos. No entanto, o produto termodinâmico não consegue transpor a barreira de volta, que é muito energética, e uma vez formado, não tem como voltar. Depois de algum tempo o efeito será um aumento do produto termodinâmico. Vamos tentar recapitular: inicialmente forma-se mais produto cinético e menos termodinâmico. O termodinâmico não volta, mas o cinético consegue voltar ao estado de carbocátion e leva novamente a formação de cinético e termodinâmico. Percebam que nesse processo de ida e volta sempre se forma o produto termodinâmico, que não volta e, irá se acumular ao final da reação, lembrando que isso acontece apenas em condições de aquecimento (termodinâmica), pois a baixas temperaturas o caminho de volta é desfavorecido (condição cinética).

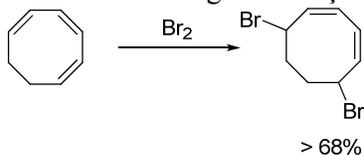


Uma análise na estrutura do produto termodinâmico nos permite verificar que ele possui uma ligação dupla dissubstituída que é mais estável que uma ligação dupla monossubstituída, encontrada no produto cinético, e isso é um dos fatores que explica a diferença energética entre os dois produtos. Esse controle na distribuição dos produtos de adição, simplesmente pelo controle da temperatura é chamado de **controle cinético versus controle termodinâmico**.



1. Baseado nos seus conhecimentos tente prever a formação dos produtos de adição de HBr no (3E)-1,3,5-hexatrieno, e diga qual produto deverá ser o termodinâmico. Justifique sua resposta.

2. Tente explicar a formação do Produto da seguinte reação:

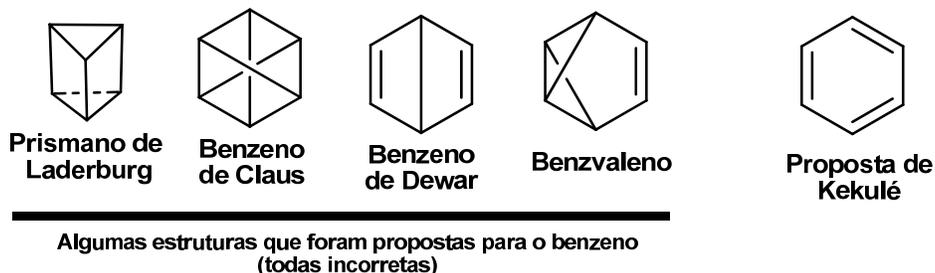


AULA 2

COMPOSTOS AROMÁTICOS

2.1. INTRODUÇÃO

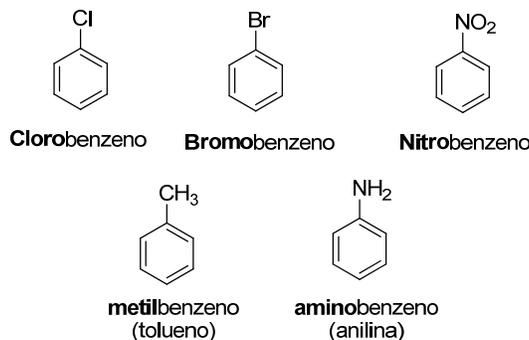
Quando ouvimos ou lemos que um composto é aromático a primeira idéia que nos vem à cabeça, é de que esse composto apresenta um cheiro ou um odor marcante, um aroma intenso, ou seja, esse composto é “aromático”. Apesar de muitas pessoas ainda hoje associarem, erroneamente, o termo *composto aromático* com uma substância que tenha cheiro agradável, essa associação era relativamente comum no início do século XIX. Essa idéia predominava na época uma vez que se sabia muito pouco sobre a estrutura molecular, sendo que a maioria dos compostos tidos como aromáticos, não eram bem conhecidos. De fato alguns nem mesmo apresentam elétrons π ou ligações duplas conjugadas. A história dos compostos aromáticos e da aromaticidade nasceu com a descoberta de um líquido aromático, obtido através da pirólise do óleo de baleia, muito utilizado na época para iluminação pública, no auge da indústria baleeira. Esse feito foi obtido por Michael Faraday por volta de 1825. Na época estudos mostraram uma relação de hidrogênios e carbonos de 1:1 para este composto e posteriormente chegaram a fórmula molecular de C_6H_6 , sendo o mesmo chamado de benzeno. Essa descoberta causou polêmica, pois um composto com uma relação de carbonos/hidrogênios tão baixa, deveria ser altamente insaturado, iniciando-se uma corrida para se chegar à estrutura do benzeno, porém sem muito sucesso.



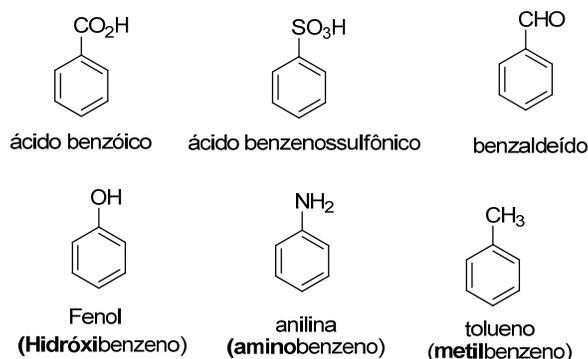
Coube a Kekulé a proposta de um anel de 6 membros, com três ligações duplas, que foi duramente questionada na época, mas aos poucos foi sendo aceita pela comunidade científica, culminando atualmente no modelo para compostos aromáticos. Cabe ressaltar que na época não se tinha nenhum modelo ou idéia de ressonância ou conjugação, conceitos desenvolvidos algum tempo depois.

2.2. NOMENCLATURA

A nomenclatura IUPAC dos compostos derivados do benzeno é relativamente simples. Primeiro deve-se identificar quantos grupos estão ligados ao anel do benzeno. Se houver apenas um grupo ou átomo ligado, diz-se que esse composto é um benzeno monossustituído. Para atribuir-lhe o nome, basta escrever o nome do grupo ligado ao anel do benzeno, seguido da palavra benzeno.

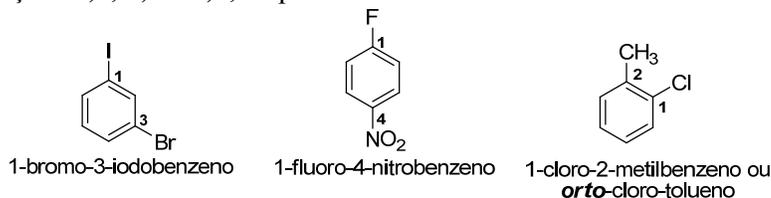


Alguns benzenos monossustituídos recebem nomes triviais, que também são aceitos pela IUPAC.

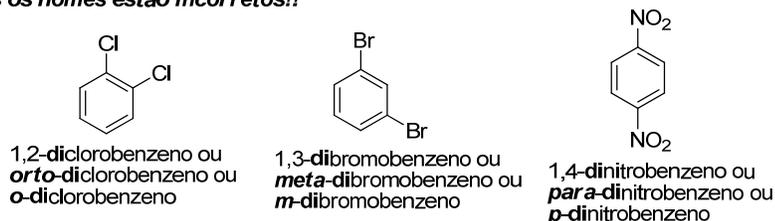


Se o benzeno possuir dois grupos ligados a ele, diz-se que o composto é dissustituído e a nomenclatura IUPAC será feita da seguinte forma:

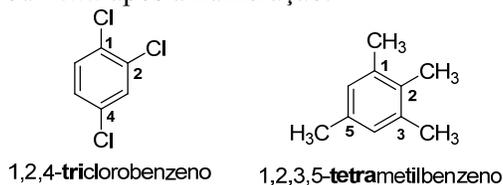
- 1- Devem-se localizar os dois grupos através da numeração do anel, obedecendo o critério de ordem alfabética entre grupos, ou seja, os grupos cujos nomes começam com as primeiras letras do alfabeto, devem receber a menor numeração. É importante destacar que os prefixos di, tri, tetra, etc, não devem ser considerados.
- 2- Escreve-se o nome do grupo ligado ao benzeno em ordem alfabética, mesmo que a numeração não seja em ordem crescente, a exemplo da nomenclatura dos alcanos. Ex.: 1-bromo-3-iodobenzeno.
- 3- Se os dois grupos forem iguais, devem-se indicar as posições separadas por vírgula, como 1,2 ou 1,3 ou 1,4 seguido do prefixo *di*, depois o nome do grupo e finalmente a palavra benzeno. Alternativamente a numeração, pode-se utilizar os prefixos *orto* (*o-*), *meta* (*m-*) ou *para* (*p-*), em substituição das numerações **1,2**, **1,3** e **1,4**, respectivamente.



cuidado!
1-iodo-3-bromobenzeno ou
5-bromo-1-iodobenzeno
ambos os nomes estão incorretos!!

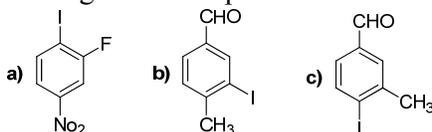


- 4- Se o benzeno possuir mais de dois grupos iguais, utiliza-se o prefixo *tri*, *tetra*, *penta* ou *hexa* após a numeração.



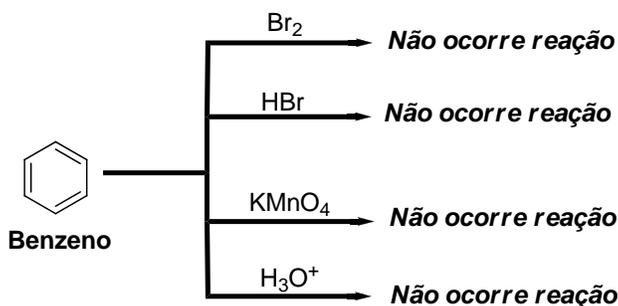
1. Desenhe a estrutura para: a) *orto*-difluorobenzeno b) 2,5-dimetil-1-nitrobenzeno c) ácido 3-hidróxibenzoico.

2. Dê a nomenclatura para os seguintes compostos:



2.3. AROMATICIDADE

Quando olhamos para a estrutura do benzeno, é natural que apliquemos os mesmos conhecimentos aprendidos na química de compostos insaturados conjugados, ou seja, o benzeno seria um 1,3,5-cicloexatrieno e conseqüentemente, deveria reagir da mesma forma. No entanto, quando o benzeno é colocado em contato com bromo (Br_2), cloro (Cl_2) ou um ácido halogenídrico como HBr , ao contrário dos compostos insaturados conjugados, não ocorre nenhuma reação de adição. Ele também não sofre nenhuma reação comum aos alcenos, como oxidação com permanganato de potássio (KMnO_4) ou hidratação em meio ácido.



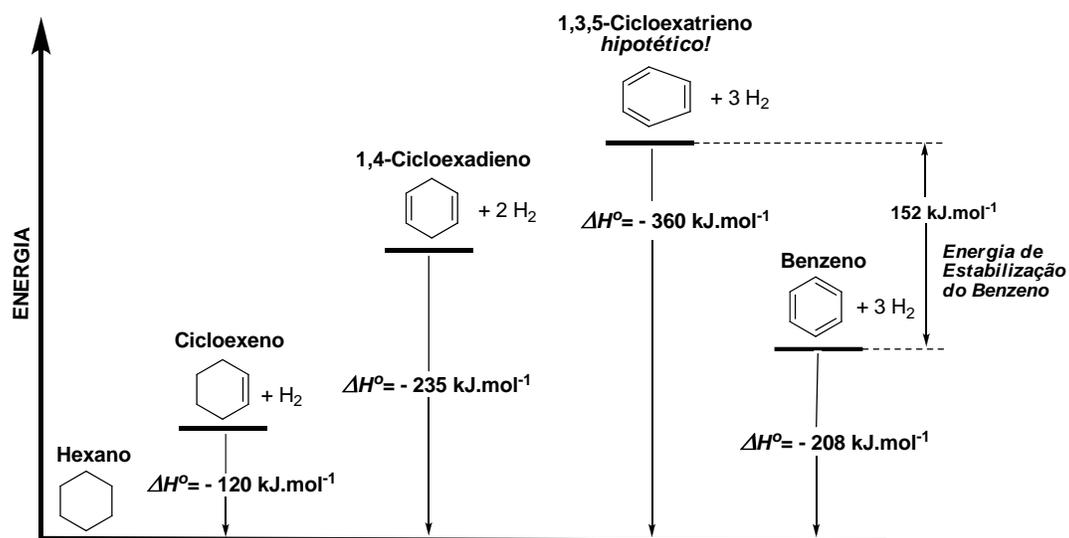
A resultados experimentais mostraram que a molécula de benzeno não era apenas um trieno cíclico conjugado, mas o primeiro exemplo de uma nova classe de compostos com uma reatividade bem particular.

Se a reatividade dessa nova classe de compostos é bem diferente, será que sua estabilidade relativa também é diferente ou é semelhante aos compostos insaturados conjugados?

Para responder a essa pergunta Pauling mediu o calor de hidrogenação do benzeno e comparou com o calor de hidrogenação do cicloexeno, experimento semelhante ao mostrado na aula de compostos insaturados conjugados. Naquela ocasião

vimos que ao conjugarmos uma ligação dupla, baixamos a energia do sistema em aproximadamente $-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A idéia aqui é a mesma, porém devemos utilizar para comparação um alceno cíclico de tamanho correspondente.

Quando o 1-cicloexeno é transformado no cicloexano, através de uma reação de hidrogenação, obtém-se uma liberação de $-120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Portanto seria de se esperar que se no anel do cicloexano tivéssemos duas ligações duplas, a energia liberada fosse duas vezes esse valor. De fato quando o 1,4-cicloexadieno é hidrogenado à cicloexano, obtém-se aproximadamente $-235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de energia liberada. Por fim se o benzeno, que possui três ligações duplas dentro do anel, fosse hidrogenado, ele deveria liberar três vezes esse valor de energia. No entanto, quando essa reação de hidrogenação foi realizada, obteve-se um calor de hidrogenação de aproximadamente $208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou seja, houve uma liberação de energia muito inferior ao esperado. Analisando essa diferença conclui-se que o benzeno está num patamar de energia muito inferior ao que deveria estar um trieno conjugado ou mesmo um composto com três ligações duplas isoladas. Esse resultado mostrou que o benzeno de alguma forma sofre uma estabilização de aproximadamente $152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e isso deve ser a resposta para diferença de reatividade encontrada.



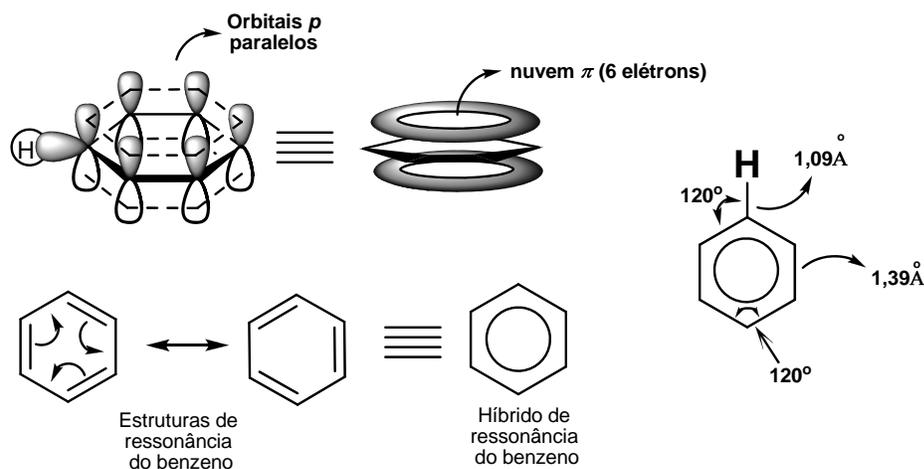
Os experimentos de hidrogenação mostrados acima utilizaram como alceno padrão o cicloexeno. Por que não poderia ser utilizado o 1-hexeno para essa comparação?

Essa estabilidade extra presente na molécula de benzeno foi chamada de aromaticidade e o termo **composto aromático** foi desvinculado de compostos que apresentam odor agradável, sendo considerado uma referência a **substâncias que apresentam uma estabilidade e reatividade semelhantes ao benzeno**.

Até esse ponto já vimos que a molécula de benzeno não reage com os alcenos, nem mesmo como os compostos insaturados conjugados. Vimos também que ela apresenta uma estabilidade acima do normal e a questão que nos vem à cabeça nesse momento é, como o benzeno consegue essa estabilização extra? Isso é possível para outros compostos diferentes do benzeno?

Para responder a essa pergunta vamos analisar a estrutura do benzeno. Essa molécula apresenta seis carbonos com hibridização sp^2 , formando um ciclo e a estrutura tridimensional revela um sistema totalmente planar, tornando todos os orbitais p do carbono, paralelos entre si. Isso permite uma total movimentação cíclica dos seis elétrons π do benzeno, através de uma conjugação ininterrupta, formando uma nuvem π

única e circular, acima e abaixo do plano do anel. Portanto, apesar do benzeno ser desenhado com três ligações duplas conjugadas, essa representação não mostra a realidade, tratando-se apenas uma das estruturas de ressonância para essa molécula. Hoje essa afirmação é sustentada não apenas através de técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, mas por análise de raios-x, que mostra todas as ligações carbono-carbono do anel com o mesmo comprimento (1,39Å).



Essa movimentação cíclica de elétrons π , no entanto, pode induzir a acharmos que qualquer sistema cíclico que apresente as ligações duplas todas conjugadas poderia apresentar as mesmas propriedades do benzeno. Em parte esse pensamento não está errado, mas existem vários exemplos de compostos cíclicos contendo ligações duplas conjugadas, que reagem como compostos insaturados conjugados e não como o benzeno. É o caso do 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, que apesar de ter quatro ligações duplas no anel, não apresenta as características do benzeno, ou seja, não é aromático. No capítulo anterior foi visto que esse composto sofre reação de adição, quando tratado com bromo molecular (Br_2) ou ácido bromídrico (HBr). A explicação para esse resultado pode ser visualizada na estrutura tridimensional do 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, que ao contrário do que imaginamos, não é planar, portanto não existe uma conjugação cíclica circular ininterrupta, uma vez que, nem todos dos orbitais p do carbono estão paralelos.



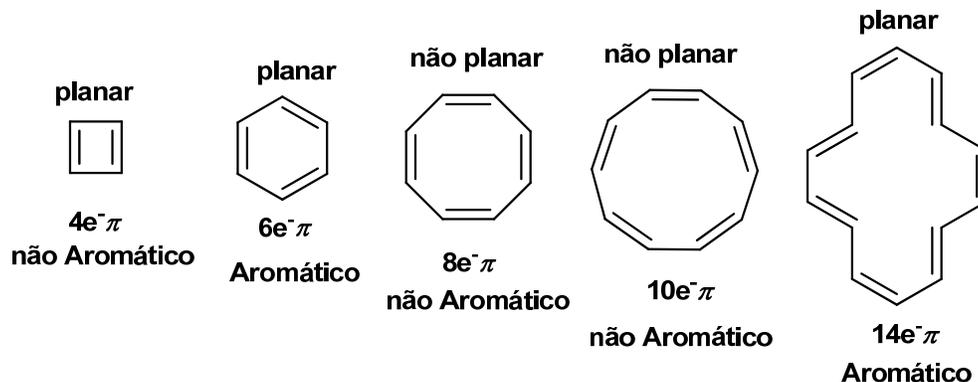
1,3,5,7-ciclooctatetraeno

Estruturas de raios-X também mostram que as ligações carbono-carbono desse composto, tem comprimentos diferentes, apoiando a argumentação de que todos os 8 elétrons π não devem estar totalmente conjugados num determinado momento sobre toda a molécula.

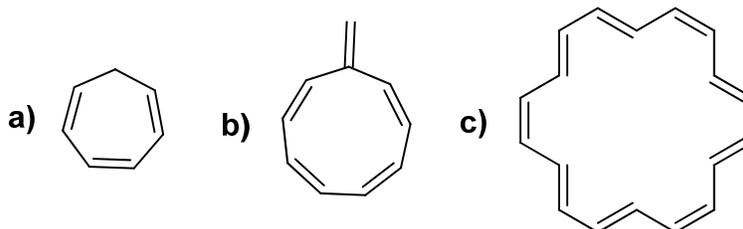
Posteriormente Hückel constatou que existiam vários sistemas cíclicos poliinsaturados que apresentavam as mesmas propriedades e reatividades do benzeno, sendo, portanto aromáticos. Ele percebeu também que todos esses compostos também apresentam um número de elétrons π iguais a $4n+2$, sendo n qualquer número inteiro e natural e que os compostos que satisfaziam esse número de elétrons, mas não possuíam as propriedades de compostos aromáticos, também não apresentavam uma estrutura tridimensional plana.

Baseado nessas observações e análises pode-se definir um composto como sendo aromático quando ele preencher os seguintes requisitos:

- 1- Ser um composto cíclico;
- 2- Todos os carbonos do ciclo devem apresentar uma hibridização sp^2 ;
- 3- O anel deverá possuir um número de elétrons π igual a $4n+2$, sendo n um número inteiro e natural (0,1,2,3,4...).
- 4- O anel deverá apresentar uma estrutura tridimensional plana, ou seja, todos os orbitais p , dos carbonos do anel, deverão estar paralelos entre si.



Prediga se os seguintes compostos podem ser aromáticos. Justifique sua resposta.

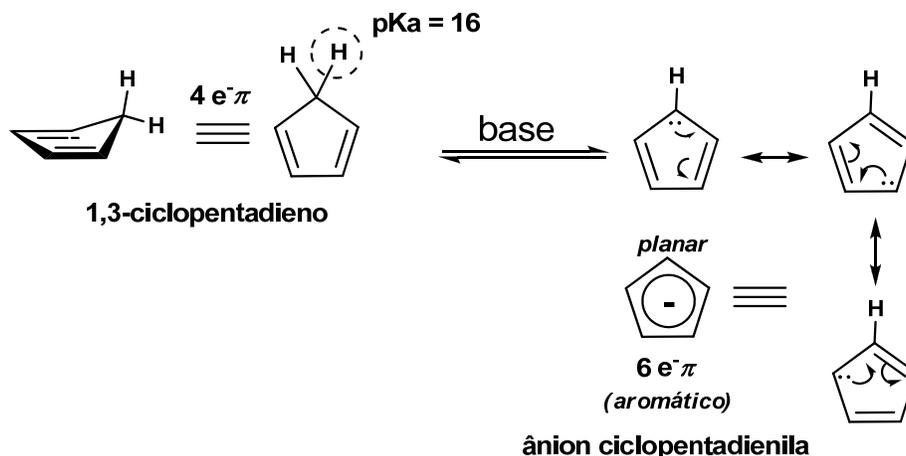


2.3.1. ÍONS AROMÁTICOS E COMPOSTOS AROMÁTICOS HETEROCÍCLICOS.

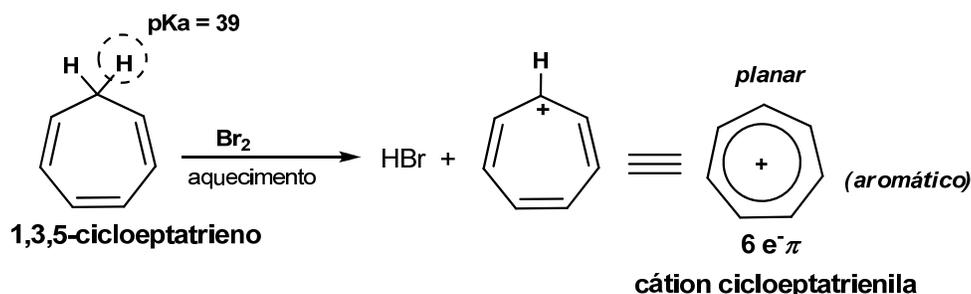
Por muito tempo acreditou-se que a aromaticidade fosse uma propriedade exclusiva de moléculas neutras, no entanto essa visão foi modificada através dos estudos de desprotonação do 1,3-ciclopentadieno. Quando analisamos essa moléculas verificamos que o pK_a dos hidrogênios alílicos são excepcionalmente mais baixos ($pK_a = 16$), que hidrogênios alílicos comuns ($pK_a \sim 40$), ou seja, esses hidrogênios apresentam uma acidez incomum. E de fato quando esse composto foi tratado com uma base, obteve-se um ânion de carbono, que se mostrou extremamente estável, permitindo sua caracterização como se fosse um sal iônico.

Para entendermos esse resultado vamos primeiramente analisar a estrutura tridimensional desse dieno. Pode-se perceber que as ligações duplas estão conjugadas e todo o sistema π , com 4 elétrons, está no plano. Quando o hidrogênio alílico é desprotonado, aquele carbono se torna sp^2 , vai para o mesmo plano do sistema π do dieno. Além disso, esse carbono apresenta-se na forma de um carbânion, ou seja, ele tem um par de elétrons livres e agora, todo o sistema além de ser cíclico e planar, possui

todos os carbonos com hibridização sp^2 , apresentando 6 elétrons no sistema π (número de Hückel), que adquirem uma conjugação cíclica e contínua. Portanto esse íon apresenta todos os requisitos para ser considerado aromático. E de fato o ânion ciclopentadienila foi o primeiro exemplo de um ânion aromático a ser descoberto.

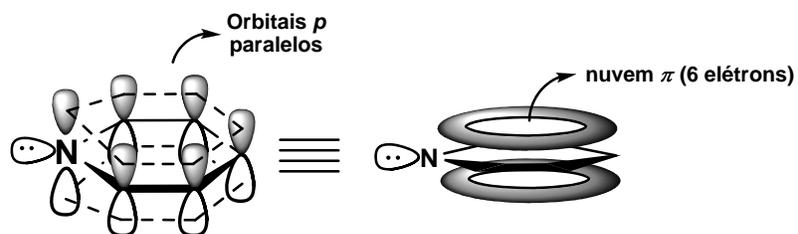
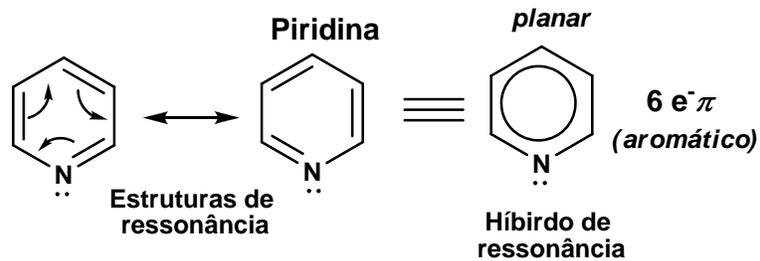


Atualmente outros íons aromáticos já foram isolados e/ou caracterizados como o cátion cicloheptatrienila, que foi o primeiro exemplo de um cátion aromático.

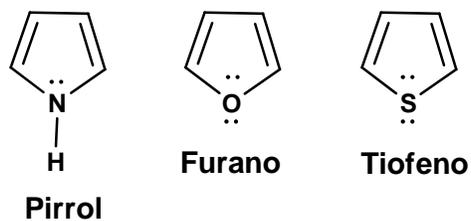


Forneça uma explicação para o fato do hidrogênio alílico do 1,3-ciclopentadieno apresentar um pK_a de 16 e o 1,3,5-cicloheptatrieno apresentar um pK_a de 39 para seus hidrogênios alílicos.

Além da existência de compostos aromáticos com carga, existem também anéis aromáticos que apresentam outros átomos além de carbono. Quando analisamos a piridina, que apresenta um nitrogênio em um anel de seis membros, contendo três ligações duplas, verifica-se que o sistema apresenta todos os átomos com hibridização sp^2 e que o total de elétrons nos orbitais p é igual a 6, ou seja, é um número de Hückel. Portanto, é razoável pensar que esses elétrons estão todos deslocalizados através de uma conjugação cíclica contínua, conferindo a piridina o caráter de composto aromático. De fato a piridina é aromática e faz parte do grupo de compostos conhecidos com compostos aromáticos heterocíclicos.



Hoje existe uma série enorme de compostos heterocíclicos conhecidos e de grande importância industrial, todos eles aromáticos, como os exemplos a seguir.

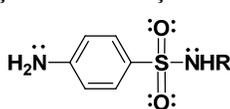


AULA 3

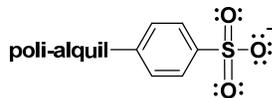
REAÇÕES DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS

3.1. INTRODUÇÃO

Nesse capítulo iremos ver algumas reações com compostos aromáticos, que são muito utilizadas na indústria para a preparação de substâncias importantes, presentes no nosso dia a dia. Entre esses compostos podemos destacar alguns fármacos que são utilizados no tratamento de infecções bacterianas, e que apresentam um anel de benzeno substituído com um nitrogênio e uma sulfonamida ($-\text{SO}_2\text{NR}_2$), sendo conhecidos como sulfas. Além de fármacos, outros compostos que também são obtidos através da química desse capítulo, são os surfactantes, como os detergentes, que são preparados através de reações de alquilação e sulfonação do anel aromático.



Estrutura geral de uma sulfas



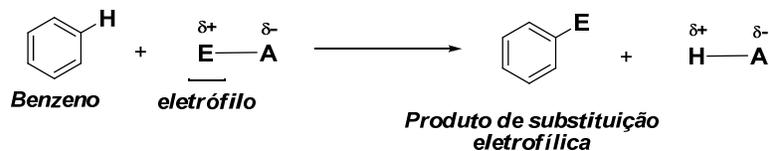
surfactante do tipo poli-alquil sulfonato

3.2. REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA AROMÁTICA

No capítulo sobre compostos aromáticos vimos que devido à grande estabilidade, esses compostos não reagem como os alcenos comuns ou os alcenos conjugados, sendo inertes em reações de adição, como hidratação em meio ácido, halogenação comum, oxidação com permanganato de potássio (KMnO_4), etc. Esse comportamento transmite a idéia que os compostos aromáticos não sofrem nenhum tipo de reação, comum a um sistema com ligação dupla carbono-carbono. No entanto, sob determinadas condições é possível que os sistemas aromáticos sofram reações de substituição, onde um dos hidrogênios é substituído por um grupo muito deficiente de elétrons, eletrófilo, e essas reações são chamadas de **substituição eletrofílica aromática**. Existe outro tipo de substituição no anel, onde um grupo rico em elétrons, nucleófilo, substitui um grupo já ligado ao anel aromático e nesse caso essa reação recebe o nome de **substituição nucleofílica aromática**. Nessa aula iremos aprender apenas as reações de substituição eletrofílica aromática, que ocorrem no anel de benzeno. Dentro desse contexto iremos ver em detalhes cinco reações, muito importantes na química de compostos aromáticos:

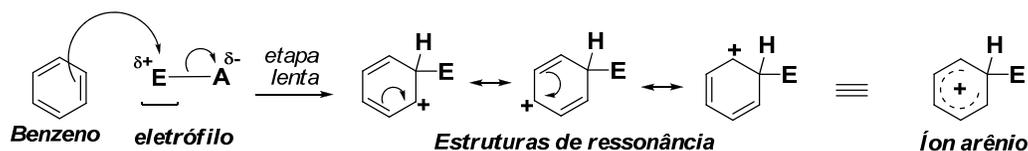
- Reação de halogenação
- Reação de nitração
- Reação de sulfonação
- Alquilação de Friedel-Crafts
- Acilação de Friedel-Crafts

Antes de entrarmos em detalhes nessas reações vamos entender como acontecem essas reações, como é possível a um sistema altamente estável como os compostos aromáticos sofrerem uma reação de substituição. Uma análise na equação dessa reação revela que uma espécie pobre em elétrons (eletrófilo), troca de posição com um dos hidrogênios do sistema aromático, portanto ocorreu uma substituição do hidrogênio pelo eletrófilo, daí o nome reação de **substituição eletrofílica aromática**.



Para entendermos essa reação vamos examinar o mecanismo geral desse tipo de transformação. Nesse processo um sistema aromático como o benzeno, que possui uma alta densidade eletrônica, com $4n+2$ elétrons π , pode atrair uma espécie deficiente de elétrons (eletrófilo), podendo ser um cátion ou mesmo um composto neutro, porém com uma ligação altamente polarizada. Essa aproximação permite que o eletrófilo se ligue ao anel aromático, formando um carbocátion, que pode ser descrito na forma de várias estruturas de ressonância, cujo híbrido é chamado de **íon arênio**. Essa espécie apesar de não ser aromática, apresenta certa estabilidade, devido à deslocalização da carga positiva sobre vários centros.

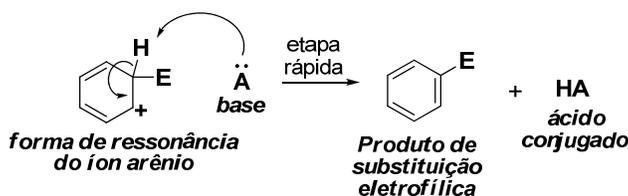
1ª etapa



Notem que na primeira etapa, o sistema aromático é interrompido e o íon arênio apesar de ser estabilizado por ressonância, está num patamar de energia superior ao benzeno e conseqüentemente essa será a etapa lenta da reação, uma vez que possui uma energia de ativação alta.

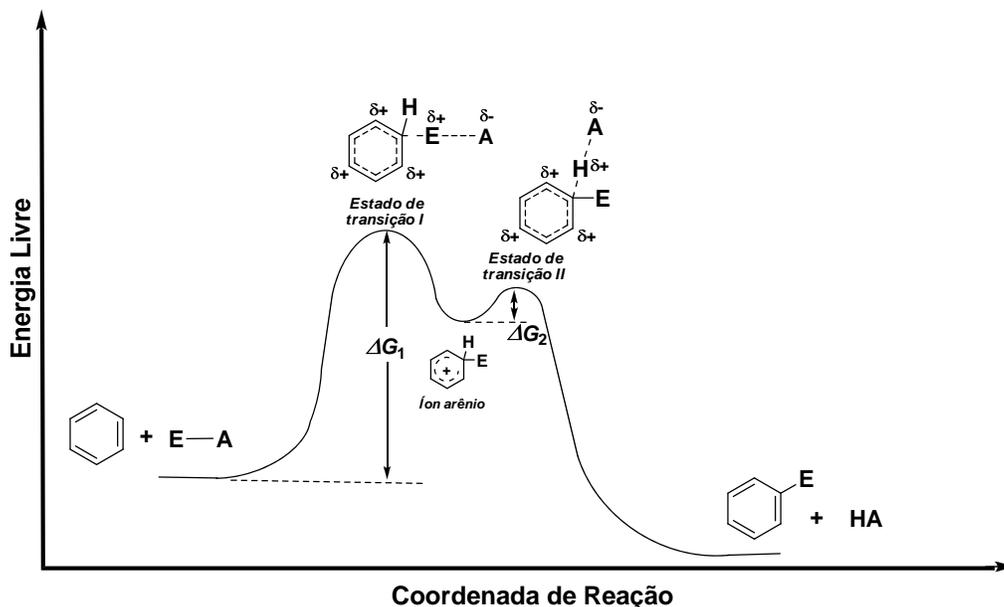
Na segunda etapa uma base, que pode ser o próprio contra íon do eletrófilo, abstrai um próton do íon arênio, restabelecendo a aromaticidade. Como o processo de aromatização traz grande estabilidade ao sistema, essa desprotonação é um processo favorável e conseqüentemente deve possuir uma energia de ativação baixa, sendo a etapa rápida da reação.

2ª etapa



Analisando essas duas etapas surge uma dúvida pertinente. Tanto o material de partida (benzeno) quanto o produto de substituição são aromáticos e, como essa reação se passa por um intermediário não aromático, a pergunta é: por que a reação acontece mesmo assim?

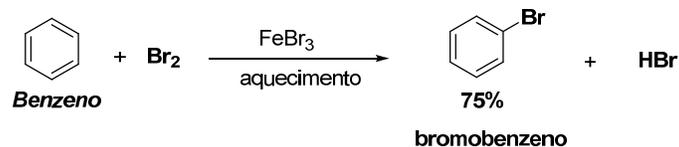
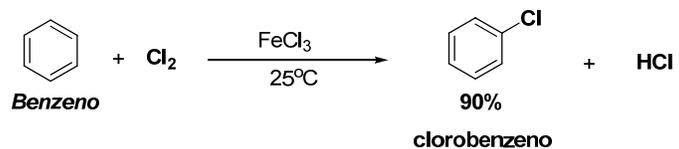
Uma análise do produto revela que a ligação carbono-eletrófilo formada será mais forte que a ligação carbono-hidrogênio do benzeno e, portanto essa deve ser a força motriz da reação, levando a formação de um produto que está num patamar de energia mais baixo.



1. Explique por que na reação de substituição eletrofílica aromática o íon arênio não é aromático.
2. Por que nessa reação o primeiro estado de transição é mais energético do que o segundo?

3.2.1 REAÇÃO DE HALOGENAÇÃO

No capítulo sobre compostos aromáticos, vimos que o benzeno não sofre reação com halogênios como cloro (Cl_2) ou bromo (Br_2), no entanto, quando o benzeno é tratado com esses mesmos halogênios, na presença de um ácido de Lewis como cloreto ou brometo férrico, obtêm-se o respectivo benzeno halogenado, em bons rendimentos.



A questão é: como um composto aparentemente inerte frente a um reagente, passa a reagir simplesmente pela adição de um ácido de Lewis?

Para responder a essa pergunta, vamos primeiro analisar o mecanismo proposto para a reação de bromação, na presença de brometo férrico (FeBr_3).

Quando esse halogênio é colocado na presença do ácido de Lewis, forma-se um complexo, que é uma fonte do halogênio catiônico, e conseqüentemente um bom eletrófilo.

1ª etapa



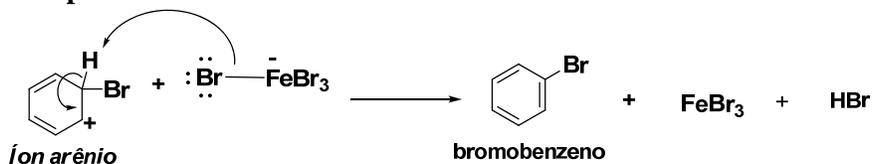
Esse halogênio positivo se aproxima da nuvem π do anel aromático, adiciona-se formando o íon arênio.

2ª etapa



Na etapa final a espécie FeBr_4^- atua como uma base, abstraindo o próton do íon arênio, regenerando a aromaticidade e resultando no bromobenzeno. Nessa etapa também é gerado uma molécula de ácido bromídrico (HBr) e do ácido de Lewis (FeBr_3) que é regenerado, voltando para a primeira etapa e dando continuidade ao ciclo da reação. Note que o ácido de Lewis participou da reação, fez com que a molécula de halogênio reagisse com o benzeno e no final foi regenerado, portanto ele participou da reação como um catalisador.

3ª etapa



À medida que a reação vai avançando, começa a aumentar a concentração do produto no meio, e a pergunta que surge agora é: por que esse halogênio não se adiciona uma segunda vez na molécula de benzeno? A resposta para essa questão é simples. Na reação de substituição eletrofílica, o eletrófilo formado se aproxima de uma espécie rica em elétrons, como o benzeno. No caso do bromobenzeno ou clorobenzeno, o átomo de halogênio retira parcialmente a densidade eletrônica do anel, através de efeito indutivo, e conseqüentemente esse anel agora é pobre em elétrons, e uma segunda adição de halogênio é desfavorável energeticamente.

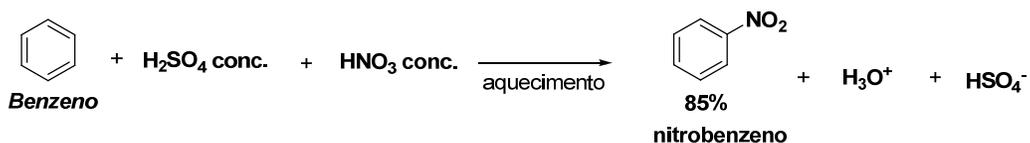
A reação de halogenação é uma ferramenta muito útil para a introdução de um halogênio no anel aromático, e na prática essa reação é utilizada apenas para cloração e bromação. A reação com o gás fluor (F_2) é muito violenta, chegando a ser explosiva e, portanto, não é utilizada para a fluoração do anel benzênico. O iodo (I_2), por outro lado, é muito pouco reativo e também não é introduzido no anel aromático através dessa reação.



1. Busque na literatura uma metodologia utilizada para introduzir o átomo de iodo no anel aromático. **2.** Ache uma explicação para o fato de se utilizar os catalisadores FeCl_3 e FeBr_3 para a reação de cloração e bromação, respectivamente.

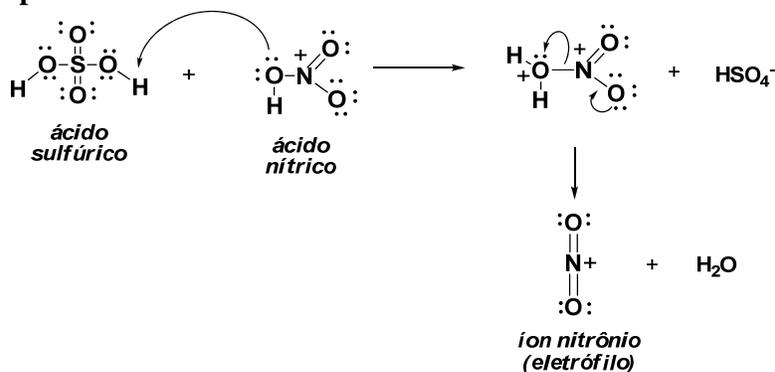
3.2.2. REAÇÃO DE NITRAÇÃO

Quando benzeno é tratado com uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), ambos concentrados, o resultado é um produto de nitração do anel aromático (nitrobenzeno), em bons rendimentos.



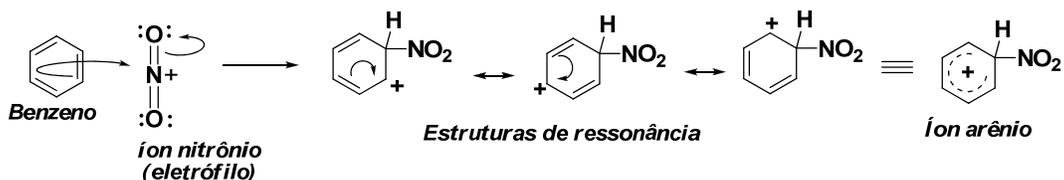
Para que ocorra uma reação de substituição eletrofílica no anel aromático, é necessária a presença de um bom eletrófilo, como já visto. Baseado nesse conhecimento e no resultado da reação acima, deve-se concluir que a mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, deve gerar algum tipo de eletrófilo. De fato quando as duas substâncias, ácido sulfúrico e ácido nítrico, ambos considerados ácidos extremamente fortes, são misturadas, ocorre uma protonação do ácido nítrico, que se decompõe, gerando água e o íon nitrônio, um eletrófilo forte.

1ª etapa

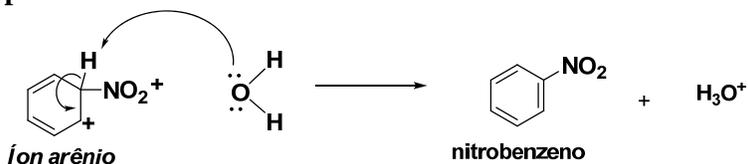


Esse eletrófilo a medida que é gerado, se aproxima do anel aromático, sendo capturado pela nuvem π do benzeno, resultando no íon arênio, que posteriormente é desprotonado pela água formada no meio, gerando o nitrobenzeno.

2ª etapa



3ª etapa



O produto formado apresenta um grupo nitro no anel aromático, e como esse grupo é um forte retirador de elétrons, esse anel benzênico está mais pobre em elétrons do que o benzeno não substituído e conseqüentemente uma segunda nitração ocorrerá mais lentamente do que a reação sobre o benzeno.

3.2.3 REAÇÃO DE SULFONAÇÃO

Outro tipo de reação de substituição eletrofílica aromática importante é a reação de sulfonação, através da qual se introduz um átomo de enxofre no anel aromático. Através dessa química é obtida uma série de insumos importantes como medicamentos a base de sulfas e surfactantes.

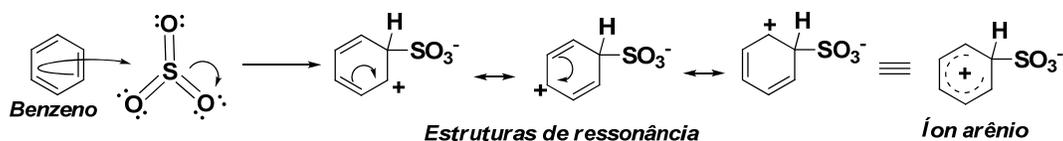
A reação ocorre com o trióxido de enxofre (SO_3) que apesar de ser neutro, comporta-se como um bom eletrófilo e é atraído pela nuvem π do sistema aromático. Essa espécie existe no equilíbrio de auto dissociação do ácido sulfúrico, no entanto, o equilíbrio está praticamente todo deslocado no sentido da não formação do SO_3 . Na prática, reações de sulfonação apenas com ácido sulfúrico concentrado, são lentas e com baixos rendimentos, sendo necessária a utilização de ácido sulfúrico fumegante, que durante sua preparação, recebe uma quantidade adicional de SO_3 (em torno de 8%).

1ª etapa

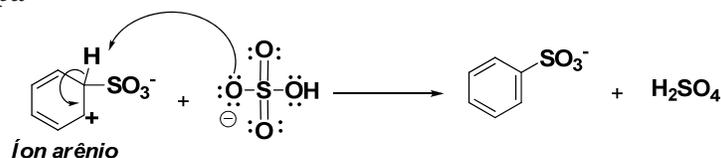


O eletrófilo SO_3 se adiciona no anel aromático, formando o íon arênio, que após desprotonação, resulta no sistema aromático, funcionalizado como ácido benzenossulfônico.

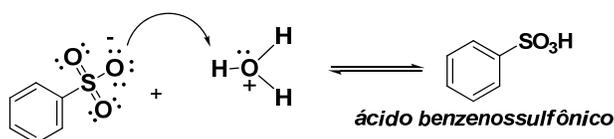
2ª etapa



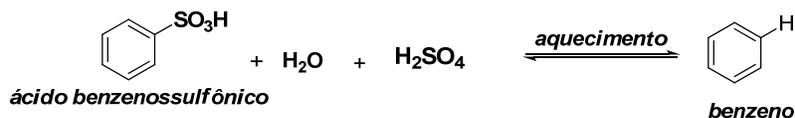
3ª etapa



4ª etapa



Outra vantagem dessa reação é o fato dela ser reversível, ou seja, em fase aquosa contendo traços de ácido sulfúrico, é possível reverter essa reação para o anel aromático não sulfonado.



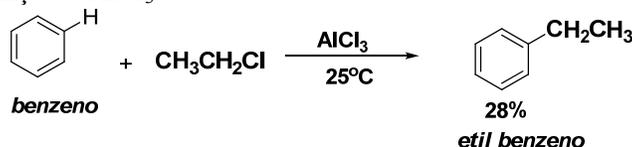
1. Baseado nos seus conhecimentos, prediga se o eletrófilo SO_3 se adiciona no ácido benzenossulfônico à medida que este é formado. Justifique a resposta.

3.2.4 ALQUILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

Até o momento foram vistas três reações de substituição eletrofilica aromática, no entanto, em nenhuma delas nós aprendemos a ligar uma cadeia orgânica ao anel aromático. A formação de ligação carbono-carbono é considerada uma reação nobre em química orgânica e dessa forma esse tipo de construção no sistema aromático é de grande valor agregado.

Com essa idéia em mente, no final do século XIX, os químicos Charles Friedel e James M. Crafts descobriram que haletos de alquila poderiam ser ligados aos anéis aromáticos através do uso de um ácido de Lewis adequado, como o cloreto de alumínio (AlCl_3). Essa descoberta levou a obtenção dos alquibenzenos e ampliou o leque de reações de substituição eletrofilica aromática.

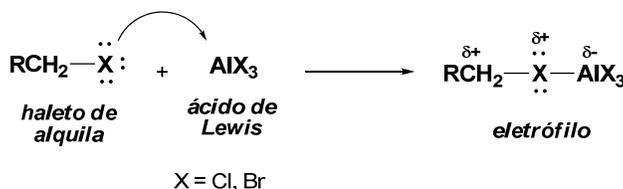
Um exemplo dessa reação é a obtenção do etil benzeno a partir de cloro etano e benzeno, na presença de AlCl_3 .



Para compreender como essa transformação ocorre, vamos dar uma olhada no mecanismo proposto para essa reação.

A exemplo do que ocorre na reação de halogenação, onde uma molécula de halogênio forma um complexo com o ácido de Lewis, aqui também é proposto que o haleto de alquila forme um complexo com o cloreto de alumínio, gerando no carbono primário uma deficiência de elétrons (eletrófilo), tipo carbocátion. Lembrem-se de que não se pode propor a formação de carbocátions para haletos primários. É como se o carbono do complexo estivesse na eminência de formar um carbocátion.

1ª etapa



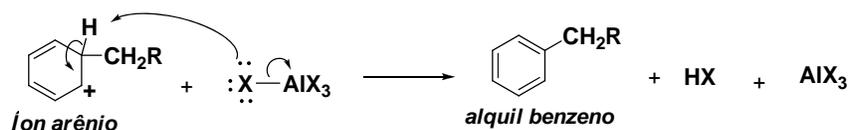
O complexo formado apresenta um caráter eletrofilico muito grande e é atraído para a nuvem π do sistema aromático, ocorrendo a adição ao anel e formação do íon arênio.

2ª etapa



Posteriormente a base conjugada AlX_4^- desprotona o íon arênio, restabelece a aromaticidade do sistema e leva à formação de um alquil benzeno. Nesse processo o ácido de Lewis também é regenerado e volta a primeira etapa, dando continuidade ao ciclo.

3ª etapa



Se o haleto de alquila utilizado for secundário ou terciário, a espécie eletrofílica envolvida deverá ser um carbocátion. Essa reação apesar de ter uma grande utilidade sintética, apresenta uma série de limitações como:

- baixo rendimento
- problemas de polialquilações, uma vez que a medida que o produto é formado, ele será mais rico em elétrons do que o benzeno
- como os eletrófilos formados são carbocátions ou tipo carbocátions, eles estarão sujeitos aos inconvenientes dessa química, como os problemas de rearranjo da cadeia carbônica.

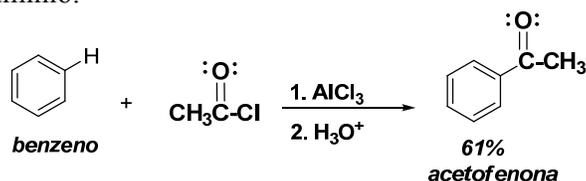


1. Na reação de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com 1-clorobutano, obtiveram-se dois produtos. Mostre esses produtos e justifique seus aparecimentos.
2. Procure na literatura um exemplo de reação de alquilação de Friedel-Crafts intramolecular.

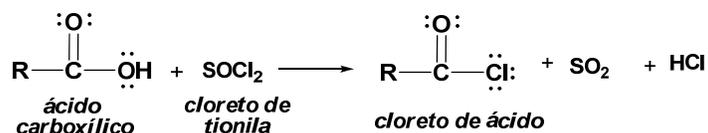
3.2.5 ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS

Outra substituição eletrofílica aromática, descoberta pelos dois pesquisadores Friedel e Crafts, foi a ligação de uma carbonila ao anel aromático. Como esses grupos carbonilas, como substituintes, são designados de acila, essa reação ficou conhecida como acilação de Friedel-Crafts.

A exemplo da reação de alquilação, eles verificaram que haleto de ácido também sofriam reações com sistemas aromáticos, na presença de um ácido de Lewis como cloreto de alumínio.

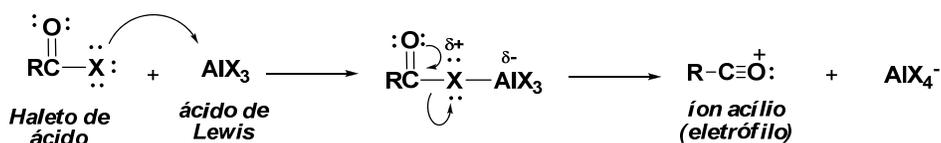


Haleto de ácidos são derivados de ácidos carboxílicos, onde a hidroxila é substituída por um halogênio. O mais comum é o cloreto de ácido, preparado através de uma reação de cloração do respectivo ácido carboxílico com cloreto de tionila (SOCl_2), por exemplo. Essa reação será discutida em detalhes na aula sobre ácidos carboxílicos e derivados.



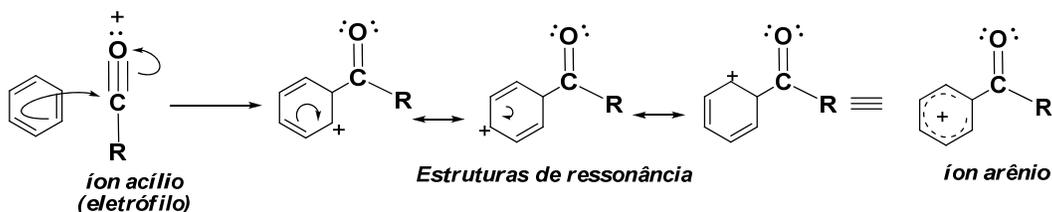
Assim como todas as outras reações de substituição eletrofílica aromática, essa reação também deve gerar primeiramente um eletrófilo e este irá se ligar ao anel aromático. De fato quanto o cloreto de ácido é posto na presença do cloreto de alumínio, ele forma um complexo com o ácido de Lewis, gerando um íon altamente deficiente de carga (eletrófilo), conhecido como íon acílio.

1ª etapa

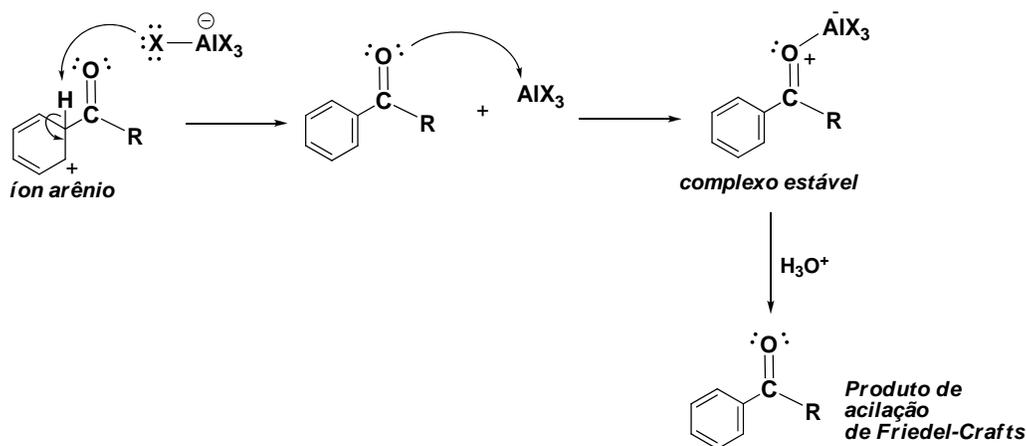


Na segunda etapa esse íon acílio se liga ao anel aromático, formando o íon arênio, que na etapa seguinte sofre uma desprotonação pela base conjugada, restabelecendo a aromaticidade e resultando no produto de acilação de Friedel-Crafts. Um fato importante que deve ser considerado é que o ácido de Lewis ao ser liberado coordena com a carbonila do produto, formando um complexo estável, tornando necessário o tratamento da reação com uma solução aquosa acidificada, para a liberação do produto. Isso mostra que nessa reação o ácido de Lewis deve ser utilizado numa quantidade igual ou superior ao produto a ser formado, caso contrário ele ficará complexado e a reação de acilação para. Cabe ressaltar também que uma vez que o produto possui uma carbonila ligada ao anel aromático, esse anel terá uma disponibilidade de elétrons menor do que o benzeno e conseqüentemente, o íon acílio irá reagir preferencialmente com o benzeno, garantindo a mono acilação.

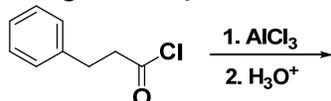
2ª etapa



3ª etapa



1. A reação de acilação de Friedel-Crafts também pode ser feita com um anidrido. Pesquise essa reação e mostre o mecanismo dessa substituição.
2. Qual produto será formado na seguinte reação:

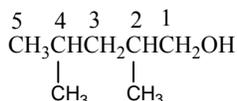


AULA 4

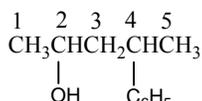
ÁLCOOIS E ÉTERES

4.1 ESTRUTURA E ALGUMAS NOÇÕES DE NOMENCLATURA

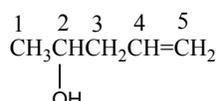
Os álcoois são compostos cujas moléculas têm um grupo hidroxila ligado a um átomo de carbono saturado (observe as substâncias abaixo). Ao se nomear um álcool, a cadeia mais longa à qual o grupo hidroxila está ligado nos fornece o nome base, isto é, o nome correspondente do hidrocarboneto. Então, numera-se a cadeia mais longa a partir da extremidade onde está ligado o grupo hidroxila (OH) e substitui-se a terminação *o* (do hidrocarboneto) por *ol*. Vejamos os exemplos dados a seguir:



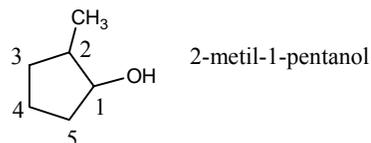
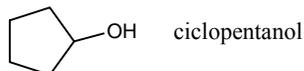
2,4-dimetil-1-pentanol
ou
(2,4-dimetilpentan-1-ol)



4-fenil-2-pentanol
ou
(4-fenilpentan-2-ol)



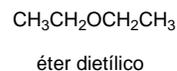
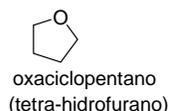
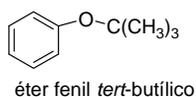
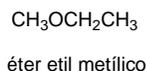
4-penten-2-ol
ou
(pent-4-en-2ol)



Informações adicionais:

1. Ao se dar o nome de um álcool insaturado, a hidroxila tem precedência sobre as ligações duplas e triplas (como podemos perceber no 4-penten-2-ol).
2. Quando o álcool é cíclico e só possui a hidroxila como substituinte não se numera o composto (como no caso do ciclopentanol acima). Caso contrário, numeram-se os substituintes com os menores números possíveis iniciando-se pelo grupo hidroxila (OH), como no caso do 2-metil-1-pentanol.

Os éteres são compostos cujas moléculas têm dois grupos (alquila e/ou arila) ligados ao oxigênio, podendo ser de cadeia aberta ou fechada. Os dois grupos que estão ligados ao átomo de oxigênio são listados em ordem alfabética, adicionando-se o sufixo *ico* ao último, precedidos pela palavra éter. Caso os grupos sejam iguais usa-se o mesmo sufixo. Vejamos os exemplos dados a seguir:

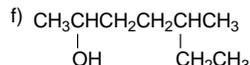
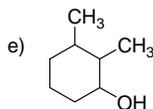
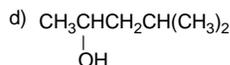
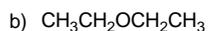


Informações adicionais:

1. Quando o éter for de cadeia fechada adiciona-se o prefixo *oxa*, indicando que um oxigênio substitui um grupo CH₂ (como podemos perceber para o oxaciclopentano). Caso sejam dois oxigênios adiciona-se o prefixo *dioxa* e assim por diante.
2. Como o grupo RO⁻ é um grupo alcoxila, os éteres também recebem nomes como alcoxialcanos. Exemplo: CH₃CH(OCH₃)CH₂CH₂CH₃ é o 2-metoxipentano.



Dê os nomes IUPAC para os seguintes compostos.



4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DE ÁLCOOIS E ÉTERES

Os álcoois e éteres de mesma massa molar são isômeros constitucionais e apresentam solubilidade semelhante em água, pois tanto os álcoois quanto os éteres possuem o átomo de oxigênio que formará ligações de hidrogênio intermoleculares com a água. No entanto, o ponto de ebulição destes é bem diferente. Esta diferença pode ser visualizada nos exemplos da Tabela dada a seguir:

TABELA 4.1. Comparação dos pontos de ebulição de álcoois e éteres de mesma massa molar

COMPOSTO	MM	PE ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	78,3
H_3COCH_3	46,07	-24,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74,12	117,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74,12	34,6

Como já foi visto na primeira aula de Química Orgânica I, as interações formadas entre as moléculas de álcoois (ligações de hidrogênio) são mais fortes do que as interações existentes entre as moléculas de éteres (interações de dipolo permanente-dipolo permanente), o que explica o fato de os álcoois possuírem pontos de ebulição superiores aos dos éteres de massas molares iguais ou similares.

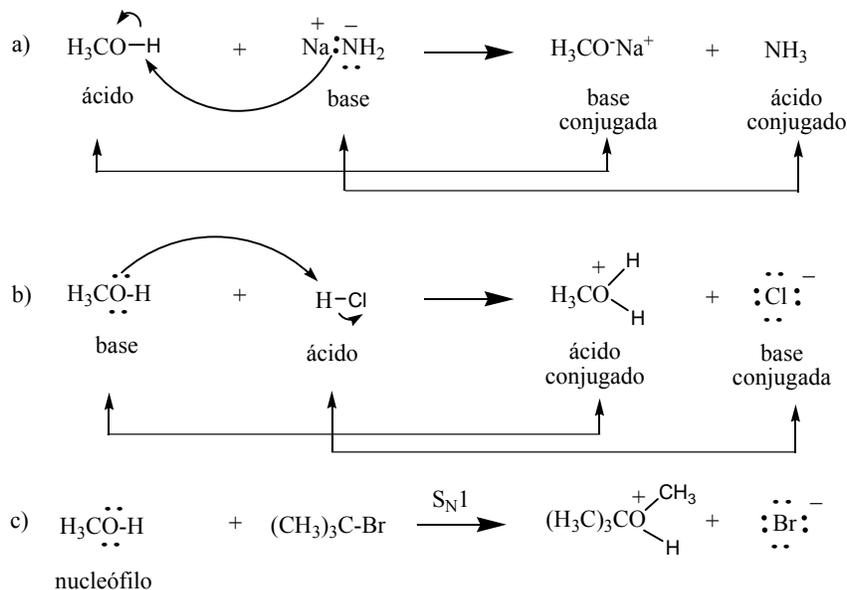
4.3 REAÇÕES DOS ÁLCOOIS

Não abordaremos nesta aula os métodos de preparação de alcoóis, tais como: hidratação, oximercuração-desmercuration e hidroboração, pois estes já foram vistos na aula de reações de adição de alcenos na Química Orgânica I. Nesta aula serão discutidas algumas reações nas quais os álcoois são envolvidos, tais como: ácido-base, nucleófilos e transformação do OH em bom grupo abandonador.

4.3.1 ÁLCOOIS FUNCIONANDO COMO ÁCIDO/BASE OU NUCLEÓFILOS

Naturalmente, a idéia de se ter um álcool funcionando como ácido/base ou nucleófilo não é novidade, pois vocês já estudaram na Química Orgânica I tais conceitos nas aulas de ácido/base e de Substituição Nucleofílica de Haletos Orgânicos. No entanto, faremos uma breve revisão destes conceitos aplicando-os aos álcoois.

Sabemos que os álcoois podem funcionar tanto como ácidos e como bases dependendo da espécie com que eles estejam reagindo. Vejamos as equações representadas a seguir para relembrarmos estes conceitos:



Ao analisarmos as duas primeiras equações (a e b) verificamos que o metanol agiu na primeira reação como um ácido [perdeu um próton (H^+)] e na segunda como uma base [ganhou um próton (H^+)]. Podemos entender estas reações analisando as espécies que estão reagindo com o metanol. Na primeira reação temos o amideto de sódio (NaNH_2), que é uma base mais forte que o metanol, fazendo com que o metanol atue como um ácido. Já na segunda reação temos o ácido clorídrico (HCl) que é um ácido mais forte que o metanol, fazendo com que este último atue como uma base.

Informações adicionais:

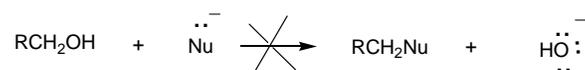
Para que possamos ter uma idéia da acidez dos álcoois em relação a algumas substâncias vejamos os valores de K_a fornecidos a seguir:

← A acidez aumenta neste sentido →

	H_2O	ROH	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$	H_2	NH_3	RH
K_a	10^{-16}	10^{-18}	10^{-25}	10^{-35}	10^{-36}	10^{-42}

Observação: lembre-se que quanto maior for o valor de K_a de um composto maior será sua acidez.

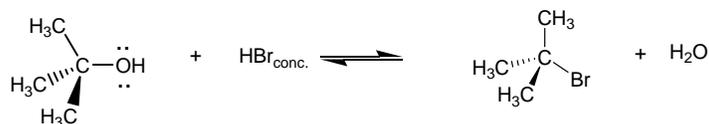
Finalmente, na terceira reação (c), o metanol, como possui elétrons livres (elétrons não ligantes), pode atuar também como um nucleófilo, a partir do momento que exista um substrato que possua um bom grupo abandonador. Desta forma, por meio de uma reação de substituição nucleofílica unimolecular ($\text{S}_{\text{N}}1$), o metanol reagirá com o brometo de *tert*-butila (qualquer dúvida sobre as reações aqui discutidas revise o conteúdo no material de Química Orgânica I). É bom ressaltar que o metanol jamais poderia ser atacado por um nucleófilo em uma reação de Substituição Nucleofílica, pois o íon hidróxido (HO^-) é uma base forte e, portanto um péssimo grupo abandonador:



Para que um álcool possa sofrer uma reação de Substituição Nucleofílica precisamos inicialmente transformar o grupo OH em um bom grupo abandonador.

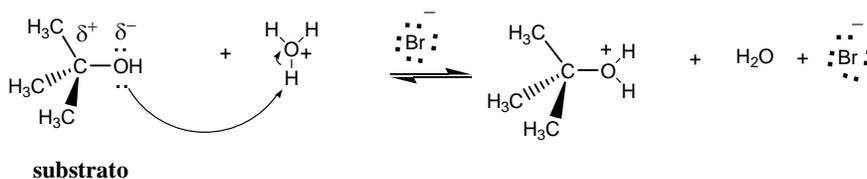
4.3.2 CONVERSÃO DO GRUPO HIDROXILA EM UM BOM GRUPO ABANDONADOR

A conversão do grupo hidroxila em um bom grupo abandonador é útil para que possamos utilizar tais compostos em reações de Substituição Nucleofílica (S_N1 ou S_N2) e com isto sintetizar vários outros compostos. Sabemos que um bom grupo abandonador é sinônimo de uma base fraca, isto é, uma base estável. Na aula de Substituição Nucleofílica (S_N1 ou S_N2) vimos que os haletos são bons grupos abandonadores. A conversão de um álcool em um haleto pode ser feita utilizando-se vários reagentes, entre eles os hidrácidos (HCl, HBr ou HI), o tribrometo de fósforo (PBr_3) e o cloreto de tionila ($SOCl_2$). Vejamos os dois exemplos apresentados a seguir, nos quais utilizaremos alguns destes reagentes. No primeiro exemplo, faremos uma reação do álcool *tert*-butílico e do ácido bromídrico concentrado:

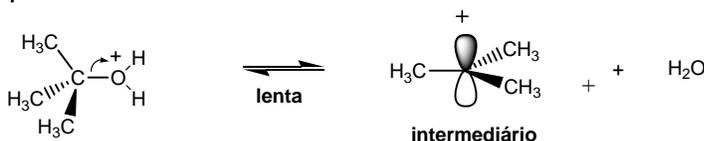


Vejamos os mecanismos envolvidos nesta transformação:

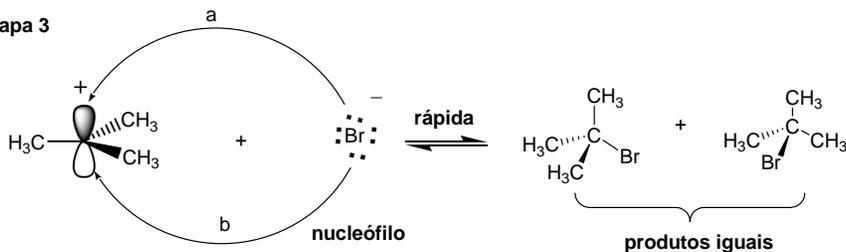
Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3

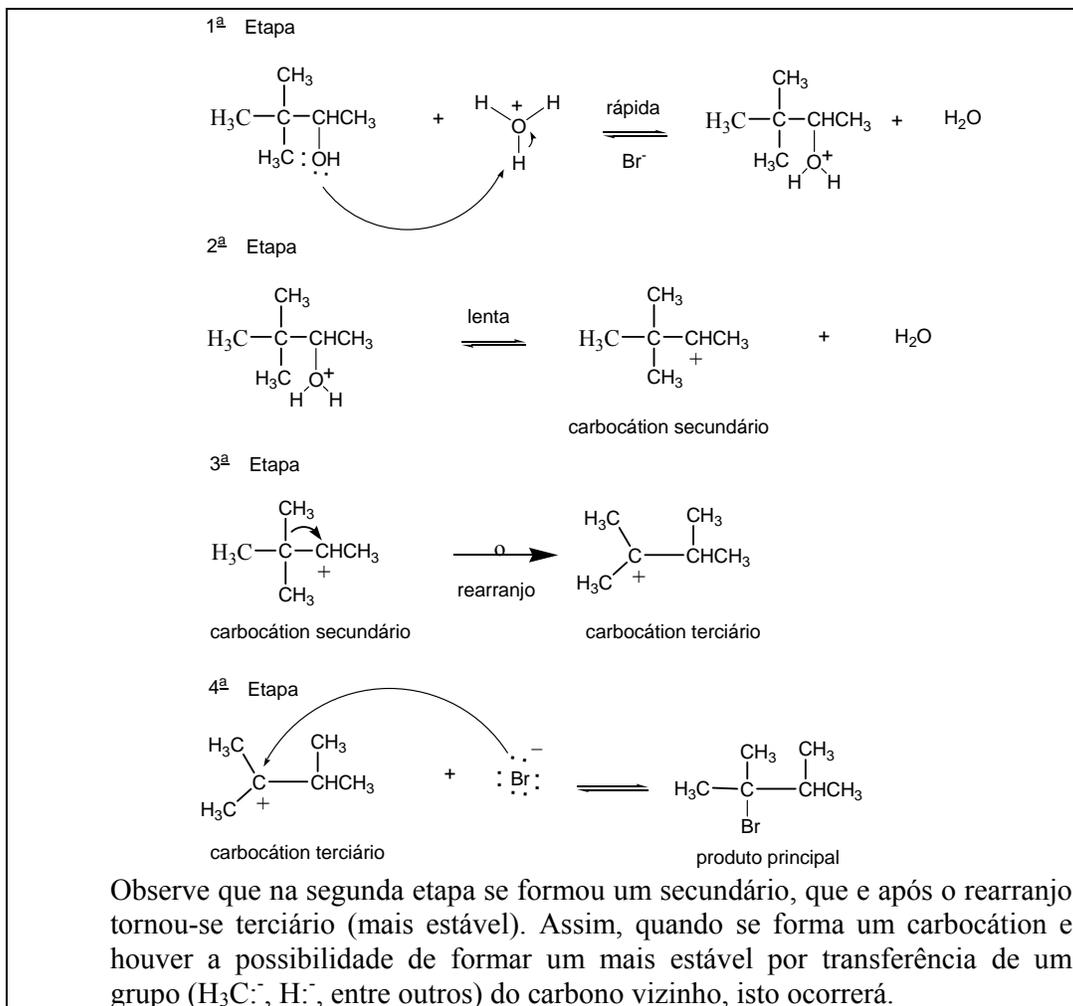


Analisando as três etapas envolvidas na formação do brometo de *tert*-butila vemos que a primeira se trata de uma reação ácido/base e, portanto é uma etapa rápida. Nesta etapa o álcool atuou como uma base [ganhou um próton (H^+)] e o íon hidrônio (H_3O^+) funcionou como um ácido [doou um próton (H^+)]. Observe que representamos no mecanismo o íon hidrônio (H_3O^+) ao invés de representar somente o ácido bromídrico (HBr) pois mesmo sendo o HBr um ácido concentrado, ele possui a concentração de 47% e portanto, há uma certa quantidade de água, assim a água estará na forma de hidrônio (isto porque HBr é um ácido mais forte que H_2O). Já a segunda etapa é lenta e assim é a etapa determinante do processo, onde se forma o intermediário carbocátion, que é plano (lembre-se: a hibridação do carbono do carbocátion é sp^2). Uma vez que o álcool foi protonado, isto é, recebeu um próton do íon hidrônio, a ligação entre o carbono e oxigênio carregado positivamente fica enfraquecida e tende a se romper gerando o carbocátion, principalmente quando o carbocátion formado tem sua carga

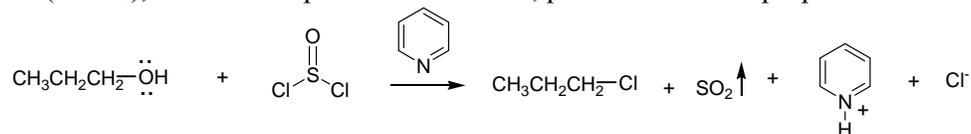
espalhada, isto é, é estabilizado. Vemos que se trata de uma reação de Substituição Nucleofílica Unimolecular (S_N1). E, finalmente, a última etapa desta transformação consiste do ataque do nucleófilo (Br^-) em ambas as faces (caminhos a e b) do carbocátion (lembre-se que sua geometria é trigonal plana) levando ao brometo de *tert*-butila. É interessante lembrar que como os três grupos ligados ao carbono do carbocátion são iguais, o ataque em ambas as faces (caminhos a e b) deste conduzirá ao mesmo composto. Somente se os três grupos ligados ao carbono do carbocátion fossem diferentes é que teríamos dois produtos distintos. Caso se tratasse de um álcool primário a reação ocorreria por uma Substituição Nucleofílica Bimolecular (S_N2), pois a formação de um carbocátion primário é muito difícil devido a sua baixa estabilidade (caso você ainda tenha dúvida pegue o material de Química Orgânica I e releia a aula de Substituição Nucleofílica em Haletos de Alquila).

Informações adicionais:

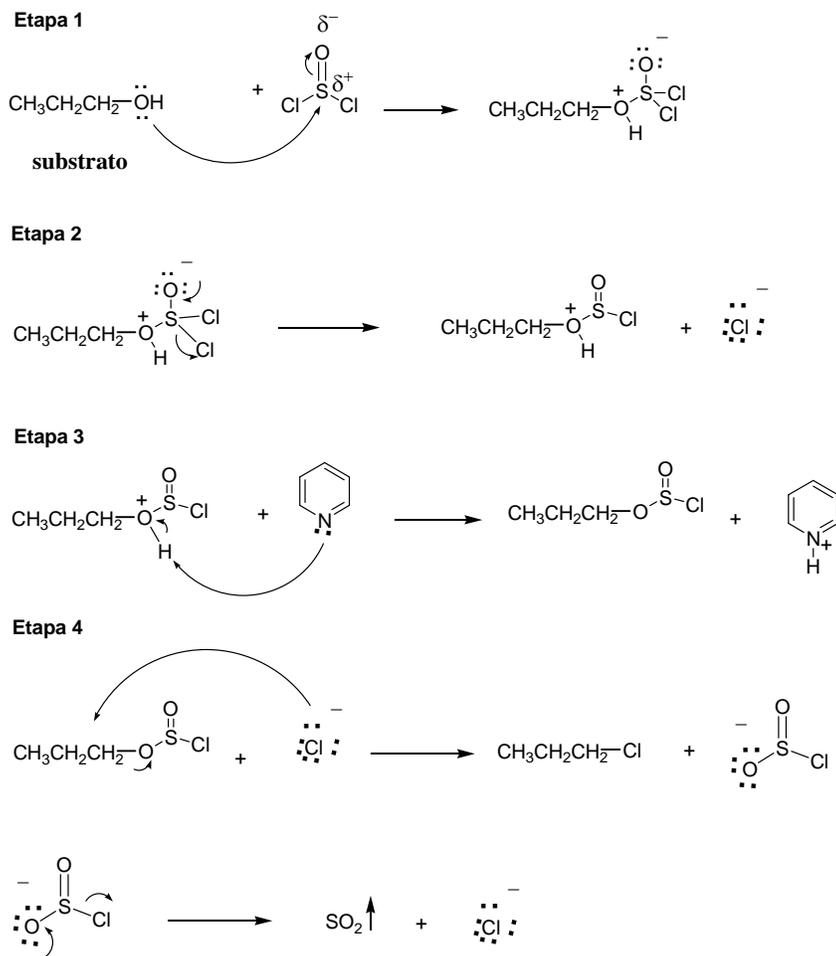
1. É interessante observar que as duas primeiras etapas de obtenção do haleto são as mesmas envolvidas na desidratação de um álcool (assunto já visto em Química Orgânica I na aula de reações de eliminação em haletos de alquila). Já na terceira etapa os dois mecanismos diferem, pois na desidratação uma base abstrairá um próton e conduzirá ao alceno, enquanto na formação do haleto ocorrerá um ataque nucleofílico ao carbocátion. A principal diferença em termos experimentais é que na desidratação utilizamos ácido sulfúrico concentrado. Assim, o nucleófilo presente no meio reagente é o HSO_4^- , que não é um bom nucleófilo. Já nas reações de formação de haletos a partir de álcoois, utilizamos hidrácidos concentrados. Assim, o nucleófilo presente no meio reagente é o X^- , e neste caso, X^- é um bom nucleófilo, além disto, está presente em alta concentração. Além destas diferenças, em geral, as reações de eliminação são realizadas em temperaturas mais altas.
2. Como vimos acima o mecanismo de formação de haletos a partir de álcoois secundários e terciários tem como intermediário um carbocátion. Esta espécie pode sofrer modificações em seu esqueleto carbônico para conduzir, em geral, a outro esqueleto carbônico gerando um carbocátion mais estável. Vejamos um exemplo, a seguir, que envolve rearranjo do esqueleto carbônico:



No segundo exemplo, faremos uma reação entre o 1-propanol e o cloreto de tionila (SOCl₂), utilizando a piridina como base, para obter 1-cloropropano:

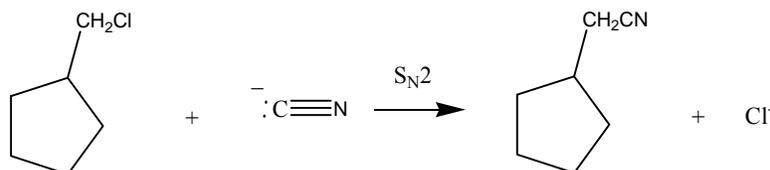


Enquanto no primeiro exemplo podíamos obter haletos primários, secundários e terciários, com o cloreto de tionila podem-se formar apenas haletos primários e secundários. Entenderemos a razão ao analisarmos os mecanismos envolvidos nesta transformação:



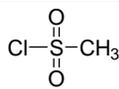
Analisando o álcool de partida e o produto final (1-cloropropano), percebemos que consiste de uma reação de Substituição Nucleofílica Bimolecular (S_N2), isto é, enquanto está se formando a nova ligação com o nucleófilo rompe-se a ligação do grupo abandonador. Sabendo-se que se trata de uma S_N2 (observe a etapa 4) entendemos por que só podem ser obtidos haletos primários e secundários (lembre-se as reações que se processam por um mecanismo S_N2 são governadas por fatores estéricos, qualquer dúvida volte à aula de Substituição Nucleofílica em Haletos Orgânicos). Além disso, como não temos um carbocátion como intermediário não há possibilidade de ocorrer rearranjo do esqueleto carbônico. Outro ponto importante a ser ressaltado é que se trata de um processo irreversível, uma vez que na reação ocorre a liberação do gás SO_2 .

Uma aplicação importante de haletos orgânicos, como material de partida, é na reação de Substituição Nucleofílica em carbono saturado. Vejamos o exemplo colocado a seguir.

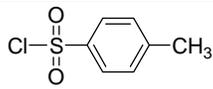


Informações adicionais:

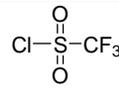
É bom ressaltar que não apenas os haletos funcionam como bons grupos abandonadores, mas podemos ter também os ésteres sulfonatos. Entre eles os mais comuns são o cloreto de mesila, o cloreto de tosila e o cloreto de triflila:



Cloreto de mesila
(MsCl)

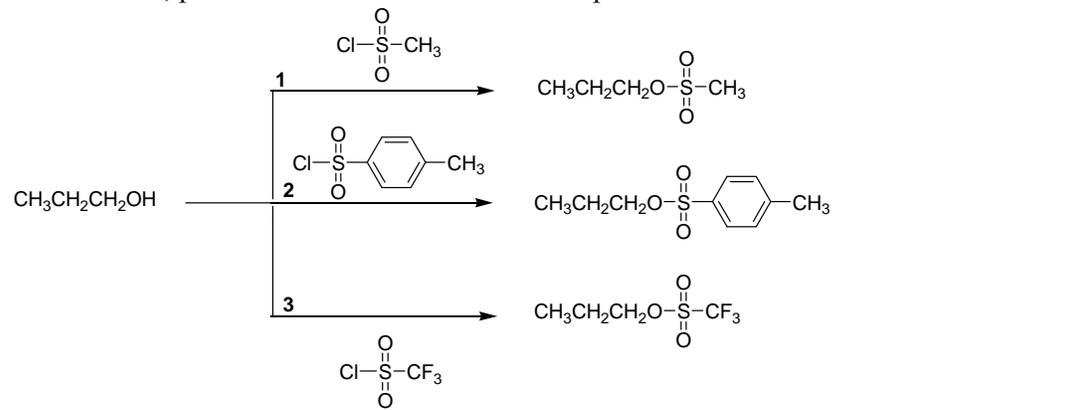


cloreto de tosila
(TsCl)

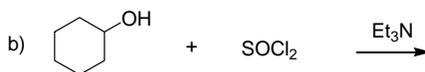
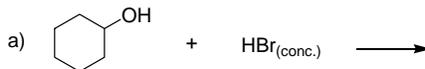


cloreto de triflila
(TfCl)

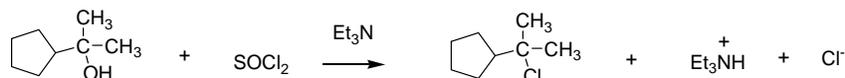
Assim, os álcoois podem ser transformados em mesilatos, tosilatos e triflatos, como nos exemplos dados a seguir. Nas reações representadas a seguir, o 1-propanol reagirá com o cloreto de mesila na 1ª reação, na 2ª com o cloreto de tosila e na última com o cloreto de triflila, conduzindo aos respectivos ésteres sulfonatos de alquila. Desta forma, quando qualquer um destes derivados for submetido a uma reação do tipo S_N2, o grupo abandonador será o ânion sulfonato (RSO₃⁻), que é um bom grupo abandonador, pois é uma base fraca estabilizada por ressonância.



Represente os mecanismos envolvidos nas seguintes reações.



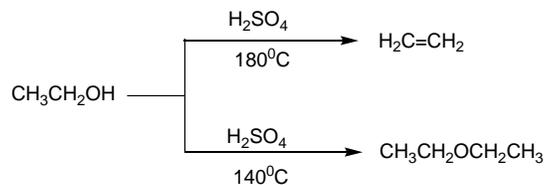
Observe a transformação representada a seguir e avalie se ela é viável ou não. Caso não seja viável proponha outra forma de obter o produto desejado.



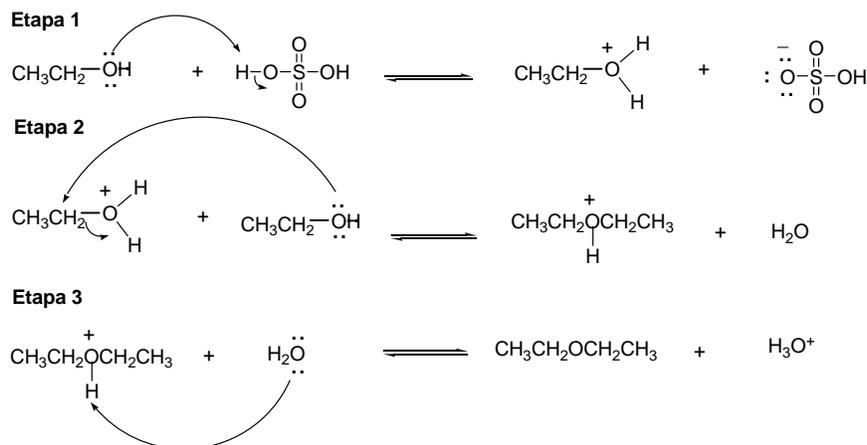
4.4 PREPARAÇÃO DE ÉTERES

Dentre os métodos de preparação de éteres discutiremos a desidratação intermolecular de álcoois e a síntese de Williamson.

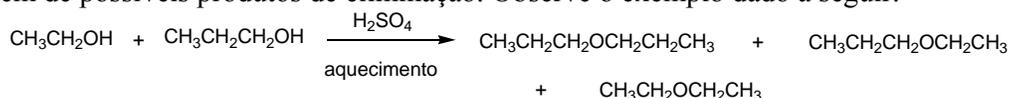
Inicialmente observemos o esquema dado a seguir onde temos a obtenção do éter dietílico via a desidratação intermolecular do etanol:



Como mostrado no esquema acima, álcoois em meio ácido, sob aquecimento, podem conduzir a alcenos ou éteres, dependendo da temperatura em que a reação é realizada. Nesta aula daremos ênfase à formação de éteres. Desta forma a pergunta que nos fazemos é: como isto ocorre? Para entendermos a formação deste éter devemos pensar no mecanismo envolvido, portanto vejamos:



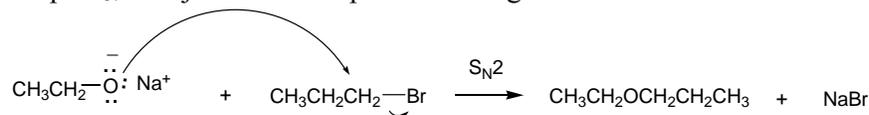
Ao analisarmos as etapas envolvidas na formação do éter dietílico percebemos que a primeira etapa consiste em uma reação ácido/base, onde o álcool atuou como uma base [ganhou um próton (H^+)] e o ácido sulfúrico funcionou como o ácido [doou um próton (H^+)]. Já a segunda etapa consiste de uma reação de Substituição Nucleofílica, neste caso, uma $\text{S}_{\text{N}}2$ e a última etapa, novamente, uma reação ácido/base. Ao observarmos atentamente todas as etapas dos mecanismos envolvidos, podemos inferir que este método é útil apenas na obtenção de éteres simétricos, pois quando se coloca uma mistura de dois álcoois diferentes em meio ácido teremos uma mistura de éteres, além de possíveis produtos de eliminação. Observe o exemplo dado a seguir:



Informações adicionais:

Na obtenção de éteres, via desidratação intermolecular de álcoois, a reação pode ocorrer por uma Substituição Nucleofílica Bimolecular (como foi mostrado para o éter dietílico) ou por Substituição Nucleofílica Unimolecular dependendo da estrutura do álcool de partida, isto é, caso se trate, por exemplo, de um álcool terciário.

O segundo método que veremos de obtenção de éteres é a síntese de Williamson. Diferentemente do primeiro método, este pode ser utilizado na síntese de éteres simétricos ou assimétricos. Ele consiste na reação de um alcóxido de sódio (RONa^+) com um haleto de alquila (RX) ou sulfonato de alquila (ROSO_2R) por meio de uma reação do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. Vejamos o exemplo dado a seguir:

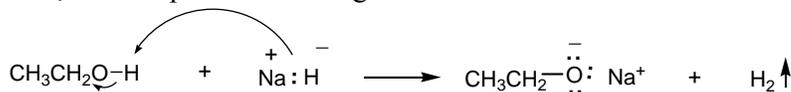


Limitações desta reação: como se trata de uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$, os substratos (haleto ou sulfonatos) que darão os melhores resultados são o primário e o de metila. Caso o

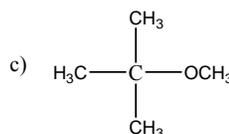
substrato (haleto de partida) seja secundário teremos uma mistura de produtos de S_N2 e eliminação. E se o substrato (haleto de partida) for terciário, será formado exclusivamente o produto de eliminação (E2) (quaisquer dúvidas revisem as aulas de substituição e eliminação no material de Química Orgânica I).

Informações adicionais:

O alcóxido de sódio (RO⁻Na⁺) pode ser preparado pela reação ácido/base entre um álcool e hidreto de sódio (NaH), onde o álcool atua como um ácido e o hidreto como base, como representado a seguir:



Represente os haleto e os alcóxidos que podem conduzir aos éteres listados a seguir.



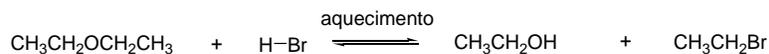
Represente os mecanismos envolvidos na obtenção dos éteres da questão anterior.



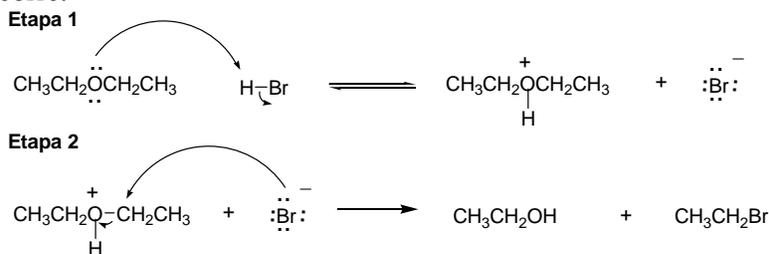
Represente dois métodos para a obtenção do éter dimetílico.

4.5 REAÇÃO DE ÉTERES

Os éteres são praticamente inertes na maioria de reagentes, exceto quando colocados em presença de ácido forte e sob aquecimento.



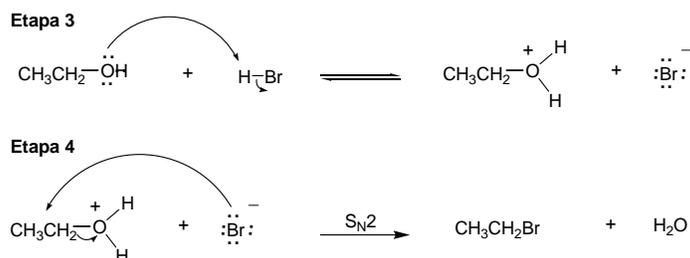
Neste caso, a ligação entre o carbono e o oxigênio pode se quebrar. Vejamos a seguir como isto ocorre:



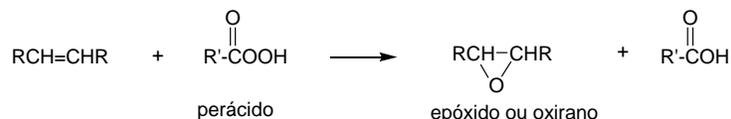
Caso não houvesse aquecimento, teríamos apenas uma reação ácido/base (Etapa 1) e não ocorreria a quebra do éter. Observando atentamente a ruptura do éter dietílico mostrado vemos que esta reação é o inverso da desidratação intermolecular de éteres e, portanto o mecanismo também depende da estrutura do éter de partida, podendo ser tipo S_N1 ou S_N2.

Informações adicionais:

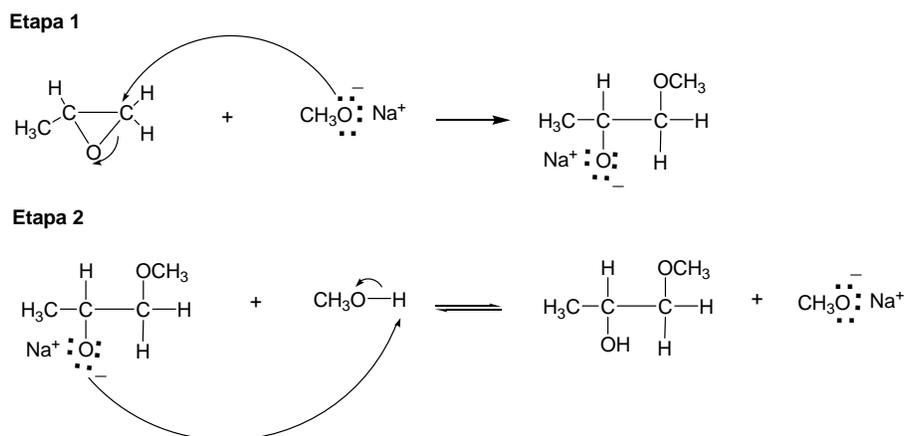
Na ruptura dos éteres em meio ácido para se obter apenas os haletos de alquila deve-se utilizar um excesso do ácido ou pelo menos dois mols do ácido. Assim, o álcool obtido na segunda etapa, representado anteriormente, continua a reação como mostrado a seguir.

**4.5.1 FORMAÇÃO E ABERTURA DE EPÓXIDOS**

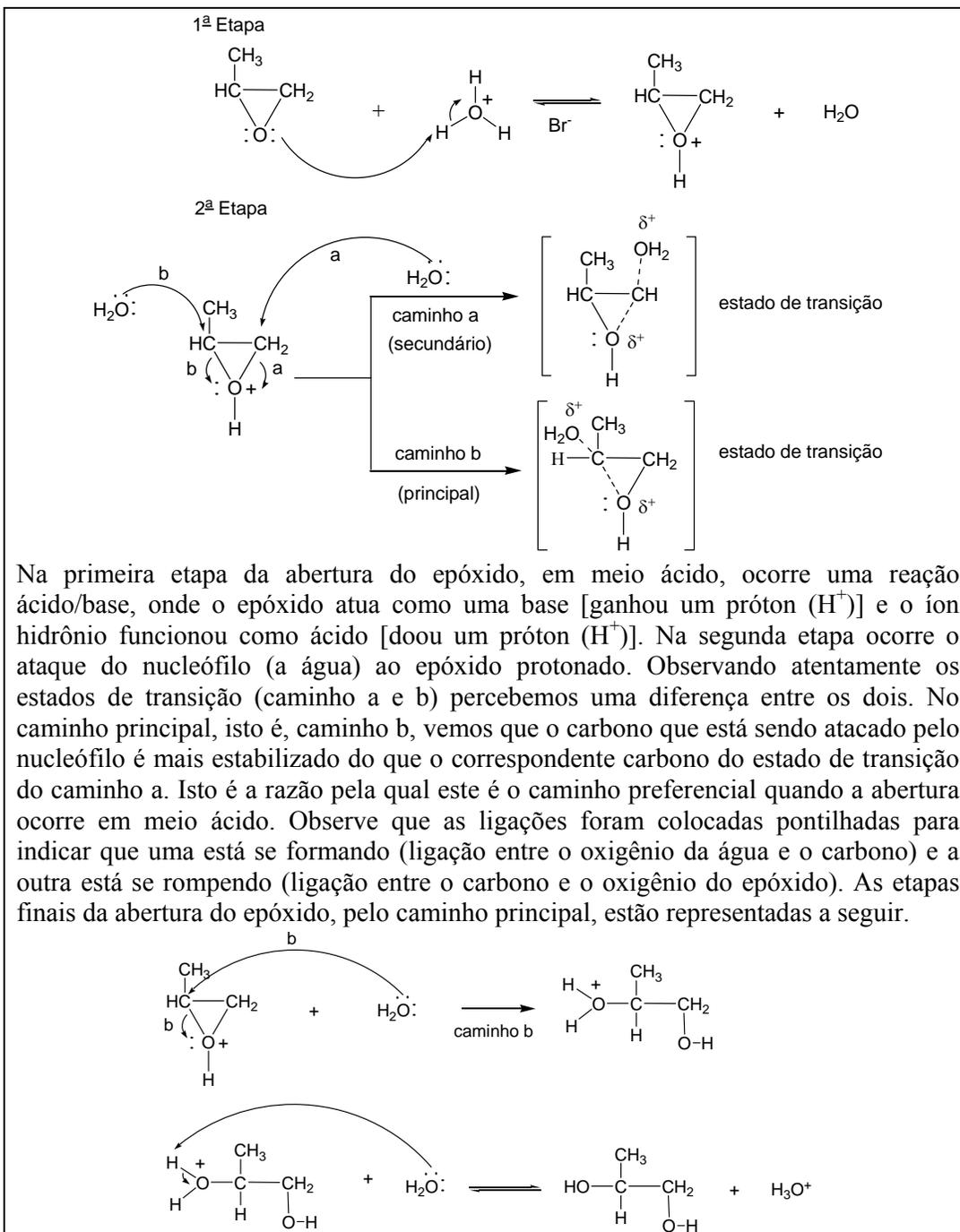
Os epóxidos são éteres cíclicos de três membros e por isso são tensionados, o que os torna bastante reativos. Eles são obtidos a partir de alcenos e perácidos, como mostrado a seguir.



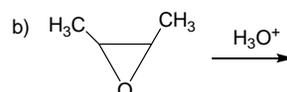
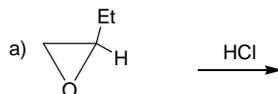
Nesta aula não nos preocuparemos com o mecanismo envolvido na obtenção dos epóxidos, mas sim nas reações de abertura do anel de três membros que estes compostos podem sofrer. A abertura do epóxido pode ocorrer tanto em meio básico como ácido. Vejamos inicialmente a abertura em meio básico. Em geral, o epóxido é atacado pelo nucleófilo (base) preferencialmente pelo lado menos impedido, pois isto é uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$, e como já vimos é governada por fatores estéricos.

**Informações adicionais:**

É importante ressaltar que a abertura de um epóxido pode ser realizada tanto em meio básico quanto ácido. E, como vimos no exemplo dado acima, em meio básico o produto principal é oriundo do ataque do nucleófilo do lado menos impedido do epóxido. Já se a mesma reação fosse processada em meio ácido o produto principal seria formado a partir da abertura do epóxido pelo lado mais impedido. Observe a seguir o estado de transição da abertura do epóxido em meio ácido, para que fique clara esta diferença no mecanismo.



Represente os mecanismos envolvidos nas seguintes reações de abertura dos epóxidos:



AULA 5

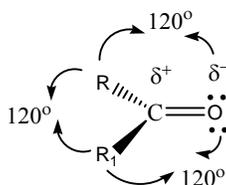
ÁLCOOIS A PARTIR DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

5.1 INTRODUÇÃO

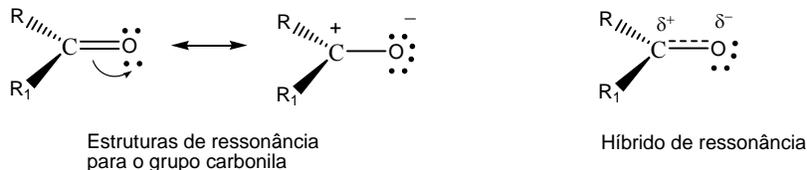
Os compostos carbonílicos representam uma vasta classe de compostos, dentre os quais incluem aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres:



Um estudo mais aprofundado dos compostos carbonílicos será feito nas aulas 6 e 7. Para trabalharmos com os compostos carbonílicos, devemos inicialmente entender a estrutura do grupo carbonila. O carbono da carbonila é hibridizado sp^2 , e possui, portanto uma estrutura plana e os três grupos ligados a este carbono (O, R e R_1) formam um ângulo de aproximadamente 120° , como representado a seguir:



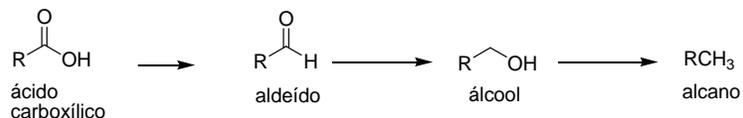
Observamos ainda que como existe uma diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio (a eletronegatividade do carbono é de 2,2 e do oxigênio é 3,4), a ligação $C=O$ é polarizada e desta forma podemos representá-la nas duas estruturas de ressonância:



Ao analisarmos as estruturas de ressonância do grupo carbonila ou o híbrido de ressonância vemos que o carbono fica com uma carga parcial positiva e o oxigênio com uma carga parcial negativa. Assim, isso faz com que o carbono carbonílico seja reativo frente a espécies ricas em elétrons (nucleófilos), e que o oxigênio seja reativo frente a espécies pobres em elétrons (eletrófilos). Seguindo esta linha de raciocínio veremos agora algumas transformações envolvendo compostos carbonílicos.

5.2 REDUÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

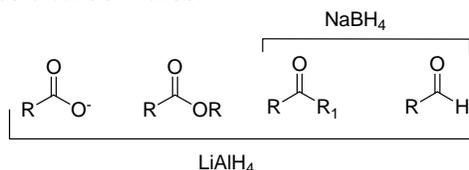
Vejam inicialmente uma seqüência de reações para transformar um ácido carboxílico em um alceno:



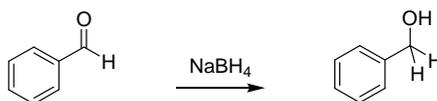
Quando observamos esta seqüência de reações notamos que a cada etapa ocorre um aumento do conteúdo de hidrogênio ou diminuição do conteúdo de oxigênio da molécula, ou seja, está ocorrendo um processo de redução. Analisando estas transformações percebemos que para que elas ocorram é necessário utilizar um reagente que seja capaz de fornecer hidreto (H^-). Há vários reagentes que podem doar hidretos, entre eles os mais comuns são o boridreto de sódio (NaBH_4) e o hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4):



Ao analisarmos estes dois reagentes considerando os valores de eletronegatividade do alumínio (1,5), boro (2,0) e hidrogênio (2,2), percebemos claramente que há uma maior diferença de eletronegatividade entre o Al-H do que entre o B-H. Isto faz com que a ligação Al-H seja mais polarizada (maior caráter iônico), o que torna o hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) melhor doador de hidreto, sendo portanto, mais reativo e conseqüentemente menos seletivo que o boridreto de sódio (NaBH_4). De uma forma geral, temos que o NaBH_4 reduz aldeídos e cetonas e LiAlH_4 reduz além destes, ésteres e carboxilatos:



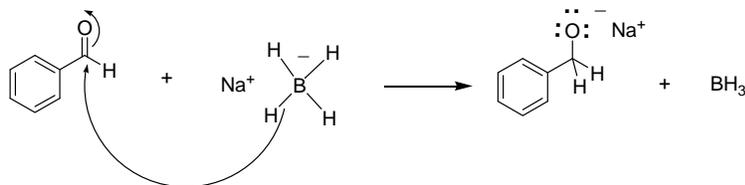
Agora veremos como estas transferências de hidreto ocorrem. Para tal vejamos os dois exemplos dados a seguir. No primeiro exemplo temos a redução do benzaldeído com boridreto de sódio:



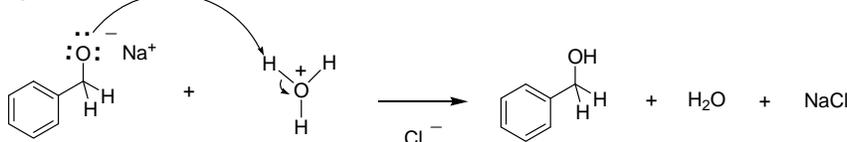
O mecanismo desta redução ocorre em duas etapas, sendo que na primeira ocorre a transferência do íon hidreto (H^-) do agente redutor (NaBH_4) para o carbono carbonílico e, na segunda etapa ocorre uma reação ácido/base entre o alcóxido (atuando como base) e o íon hidrônio (atuando como ácido), conduzindo ao álcool benzílico.

Redução do benzaldeído

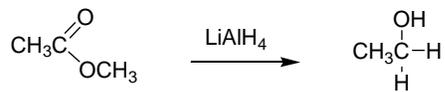
Etapa 1



Etapa 2



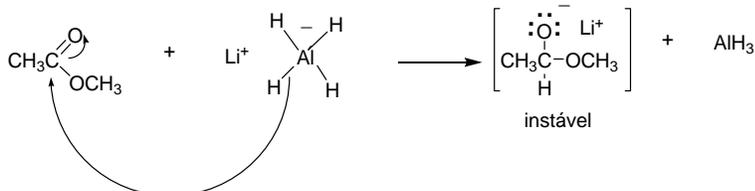
No segundo exemplo temos a redução do acetato de metila na presença de hidreto de alumínio e lítio (LiAlH₄):



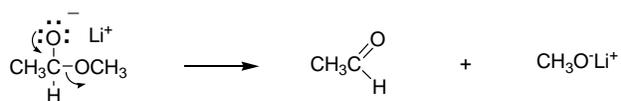
O mecanismo desta reação ocorre em quatro etapas, como está representado a seguir. Na primeira etapa ocorre a transferência do íon hidreto (H⁻) pelo agente redutor (LiAlH₄) para o carbono carbonílico, o que conduz a um intermediário instável. Este então sofre uma eliminação gerando o acetaldeído (Etapa 2). Este composto carbonílico é reduzido novamente, isto é, recebe mais um íon hidreto do LiAlH₄ (Etapa 3) e em seguida, via uma reação ácido/base entre o alcóxido (atuando como base) e o íon hidrônio (atuando como ácido), conduz ao etanol (Etapa 4). Comparando-se as duas reações percebemos que na redução do benzaldeído houve a transferência de apenas um íon hidreto e na redução do acetato de metila houve a transferência de dois íons hidretos por cada molécula do material de partida.

Redução do acetato de metila

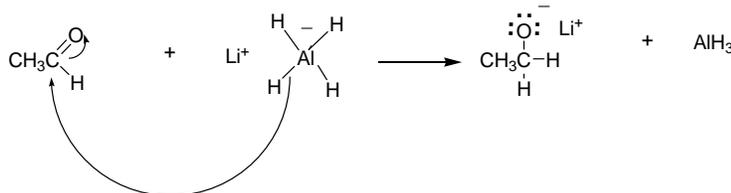
Etapa 1



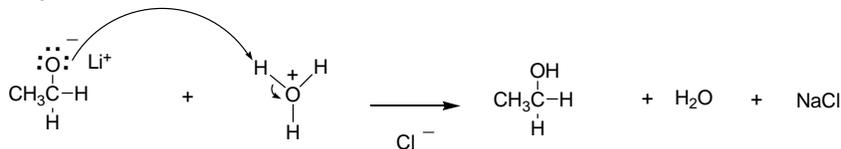
Etapa 2



Etapa 3



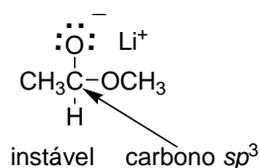
Etapa 4



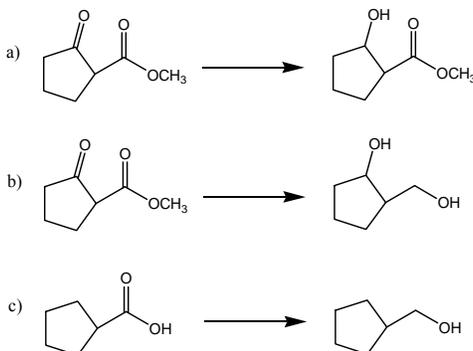
Informações adicionais:

1. O LiAlH₄ reage violentamente com a água enquanto o NaBH₄ reage lentamente. Assim, as reduções utilizando o LiAlH₄ devem ser realizadas em meio anidro e aquelas com NaBH₄ podem ser feitas em soluções de álcoois ou de água.
2. Embora o mecanismo de redução tenha sido representado de uma forma simplificada, é bom ressaltar que os dois agentes redutores LiAlH₄ e NaBH₄ podem doar quatro hidretos (H⁻).
3. A instabilidade do intermediário tetraédrico na reação de redução do éster (acetato de metila) pode ser entendida quando analisamos atentamente a

estrutura deste. Há certa repulsão dos elétrons não ligantes dos dois oxigênios, pois agora eles estão mais próximos no espaço que no material de partida, levando a eliminação do metóxido de lítio e formação do acetaldeído.

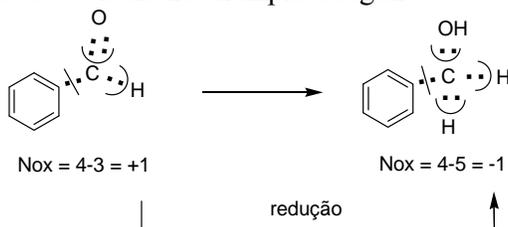


Qual agente redutor, LiAlH_4 ou NaBH_4 , você utilizaria para realizar as seguintes transformações?



Represente o mecanismo envolvido na reação da letra b da questão anterior.

Uma maneira que se tem para verificar se um composto foi reduzido ou não é por meio do cálculo do número de oxidação do carbono que sofreu a modificação, isto é, o carbono carbonílico do material de partida e carbono correspondente no produto final. Observe como fazemos este cálculo no exemplo a seguir:



Os passos para se fazer este cálculo são:

1^o) Considere apenas o carbono onde ocorreu a reação.

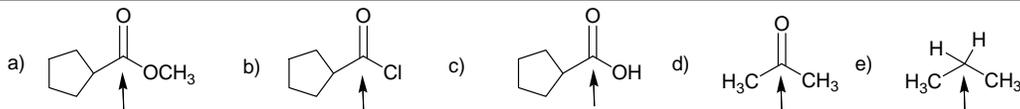
2^o) Considere as quatro ligações deste carbono e divida o número total de elétrons das ligações levando em conta a eletronegatividade, isto é, o par de elétrons da ligação apenas deve ser contado para o átomo mais eletronegativo. E, quando não houver diferença de eletronegatividade entre os átomos reparta o número de elétrons da ligação igualmente para os dois átomos. (Observem no exemplo acima as ligações C-C, C=O e C-H)

3^o) Em seguida, conte quantos elétrons ficaram com o carbono que sofreu a reação.

4^o) Finalmente, faça o cálculo utilizando a seguinte fórmula: $\text{Nox.} = \text{N}^\circ$ de elétrons da camada de valência do átomo em que se está calculando o Nox. $- \text{N}^\circ$ de elétrons que estão em volta do átomo que se está calculando o Nox.

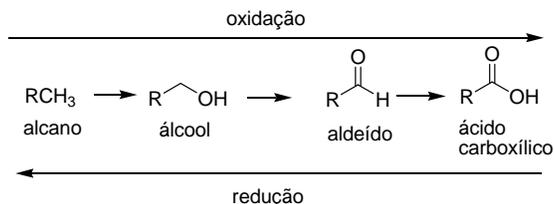


Calcule o número de oxidação dos carbonos assinalados dos seguintes compostos.

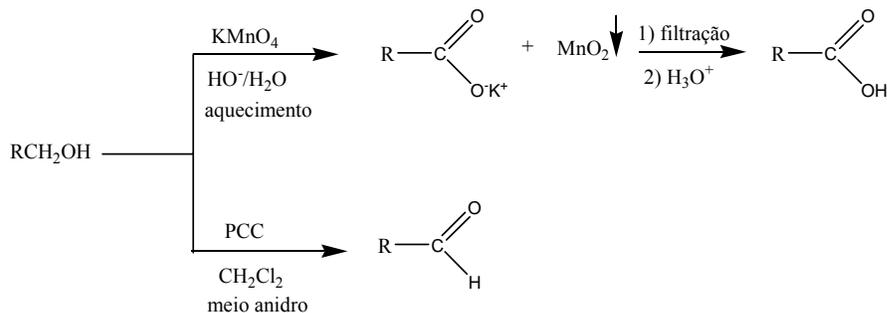


5.3 OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Anteriormente discutimos as reações de redução dos compostos carbonílicos e agora falaremos de reações de oxidação, isto é, o processo inverso. Quando observamos os compostos carbonílicos a seguir notamos que, partindo do alcano para o ácido carboxílico, a cada etapa ocorre um aumento do conteúdo de oxigênio ou diminuição do conteúdo de hidrogênio da molécula, ou seja, está ocorrendo um processo de oxidação. O processo inverso será, como visto anteriormente, um sequência de reações de redução.

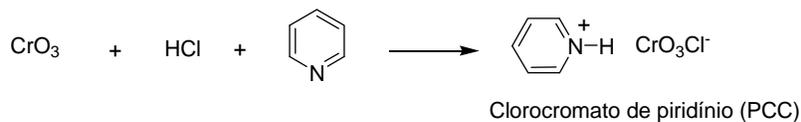


A oxidação de álcoois a compostos carbonílicos pode ser feita utilizando vários reagentes, entre eles o mais comum é o permanganato de potássio (KMnO_4), que é um forte agente oxidante. Um inconveniente desta reação é que não se consegue pará-la no estágio de aldeído, a oxidação ocorre até a formação do ácido carboxílico, quando se oxida um álcool primário. Assim, quando se quer obter um aldeído a partir de um álcool primário, uma forma que se tem é colocar o álcool para reagir com um reagente chamado de clorocromato de piridínio (PCC), em meio anidro. Vejamos o esquema a seguir.

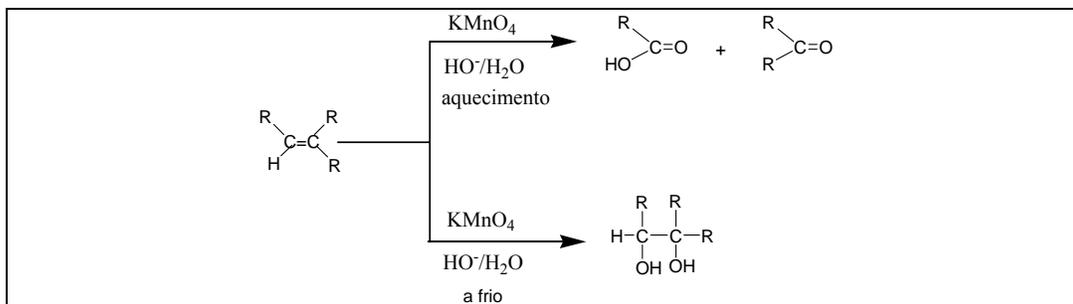


Informações adicionais:

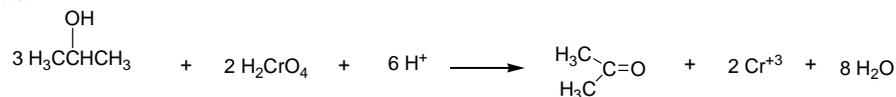
O clorocromato de piridínio (PCC) é obtido pela reação do óxido de cromo VI e piridina em meio ácido, conforme representado a seguir.



Este reagente não reage com ligações duplas. Já o permanganato de potássio (KMnO_4), como foi visto na aula de alcenos, pode reagir com ligações duplas, da forma como está representado a seguir.



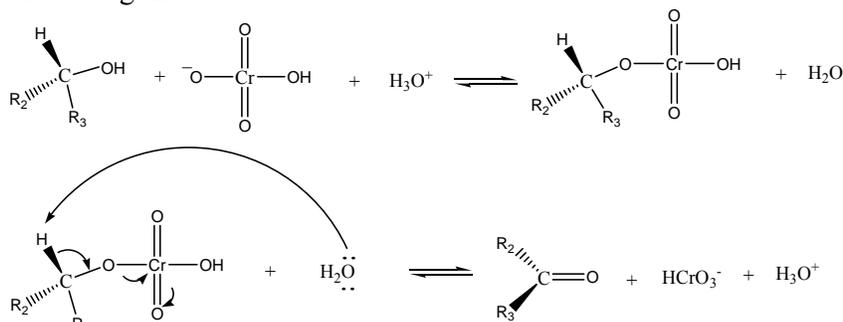
Os álcoois secundários também podem ser oxidados, no entanto, a reação não conduz a aldeídos e sim a cetonas. Em geral, utiliza-se ácido crômico para realizar esta oxidação.



Os mecanismos envolvidos nestas reações de oxidação não serão abordados.

Informações adicionais:

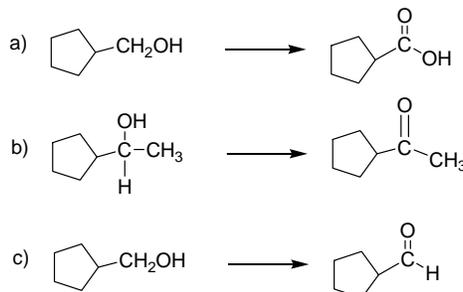
Nas estruturas dos álcoois primários e secundários há hidrogênio ligado ao carbono que será oxidado, e é esta ligação C-H que será rompida no processo de oxidação, como pode ser visto a seguir.



Isto explica porque os álcoois terciários não podem ser oxidados, pois para que estes fossem oxidados teriam que romper uma ligação carbono-carbono, o que é mais difícil.



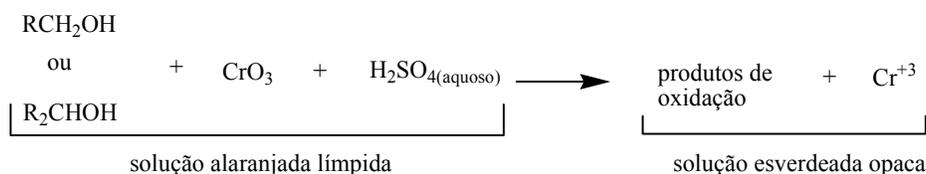
Qual é o reagente necessário para realizar cada uma das seguintes transformações. Diga se a transformação se refere a uma redução ou oxidação e explique.



Calcule o número de oxidação do carbono (no reagente e no produto) que está sendo modificado nas reações das letras a, b e c.

Informações adicionais:

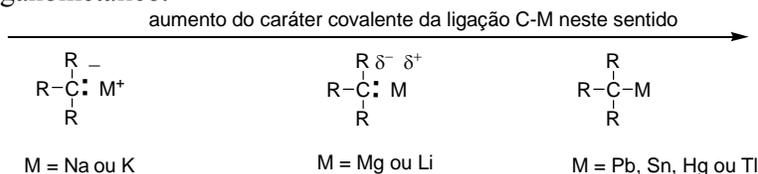
Os álcoois primários e secundários são rapidamente oxidados na presença de uma solução de CrO_3 em ácido sulfúrico aquoso. A facilidade com que os álcoois primários e secundários podem ser oxidados pode ser utilizada como um teste rápido para a distinção de álcoois primários e secundários dos terciários, como vemos no esquema representado a seguir. Quando se trata álcoois primários e secundários, separadamente, com óxido de cromo VI em meio ácido, a solução final torna-se esverdeada e para álcoois terciários não ocorre nenhuma modificação na solução.



Essa variação de cor formou a base para os bafômetros utilizados para detectar condutores que podem ter ingerido bebidas alcoólicas (o álcool constituinte das bebidas alcoólicas é o etanol, um álcool primário).

5.4 REAÇÕES DE ORGANOMETÁLICOS COM COMPOSTOS CARBÔNÍCOS E COMPOSTOS RELACIONADOS

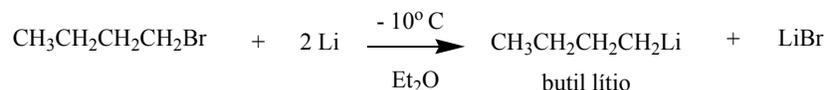
Os compostos carbonílicos podem conduzir a álcoois por meio de reações com compostos organometálicos. O que são compostos organometálicos? São compostos que possuem ligações carbono-metal. A natureza da ligação carbono-metal pode variar de iônica a covalente dependendo da diferença de eletronegatividade entre o carbono e o metal. Assim, quanto maior o caráter iônico da ligação, maior será a reatividade do composto organometálico.



Nesta aula daremos ênfase aos compostos organometálicos de magnésio e lítio.

5.4.1 PREPARAÇÃO DE ORGANOMAGNÉSIOS E ORGANOLÍTIOS

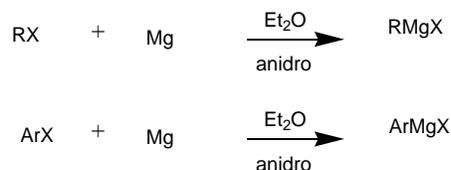
Os organolítios são obtidos a partir de haletos orgânicos com lítio metálico. Exemplo:

**Informações adicionais:**

Em geral, na obtenção de organolítios utilizam-se éteres como solventes, pois os organolítios são bases fortes. Assim, se o solvente fosse, por exemplo, o etanol, o organolítio formado reagiria com este em uma reação ácido/base, onde o etanol atua como ácido [doou o próton (H^+)] e o organolítio atua como uma base [recebeu o próton (H^+)], conforme vemos a seguir:



Os reagentes de organomagnésios são preparados a partir da reação entre um haleto orgânico e magnésio metálico, e são também designados de reagentes de Grignard. A seguir vemos a formação de dois organomagnésios, um a partir de um haleto de alquila e outro a partir de haleto de arila.



Ao observarmos atentamente a estrutura de um organomagnésio e compararmos com a de um organolítio, vemos que no organomagnésio o metal se insere entre o grupo alquila (ou arila) e o íon haleto (X^-). É interessante observar que antes da inserção do metal o grupo alquila (ou arila) ligado ao haleto, o grupo R possuía um caráter eletrofílico (δ^+) e após a inserção do metal passa a ter um caráter nucleofílico (δ^-), como vemos a seguir.



Da mesma forma que os organolítios, os organomagnésios também são bases fortes e desta forma utilizam-se também éteres como solventes.

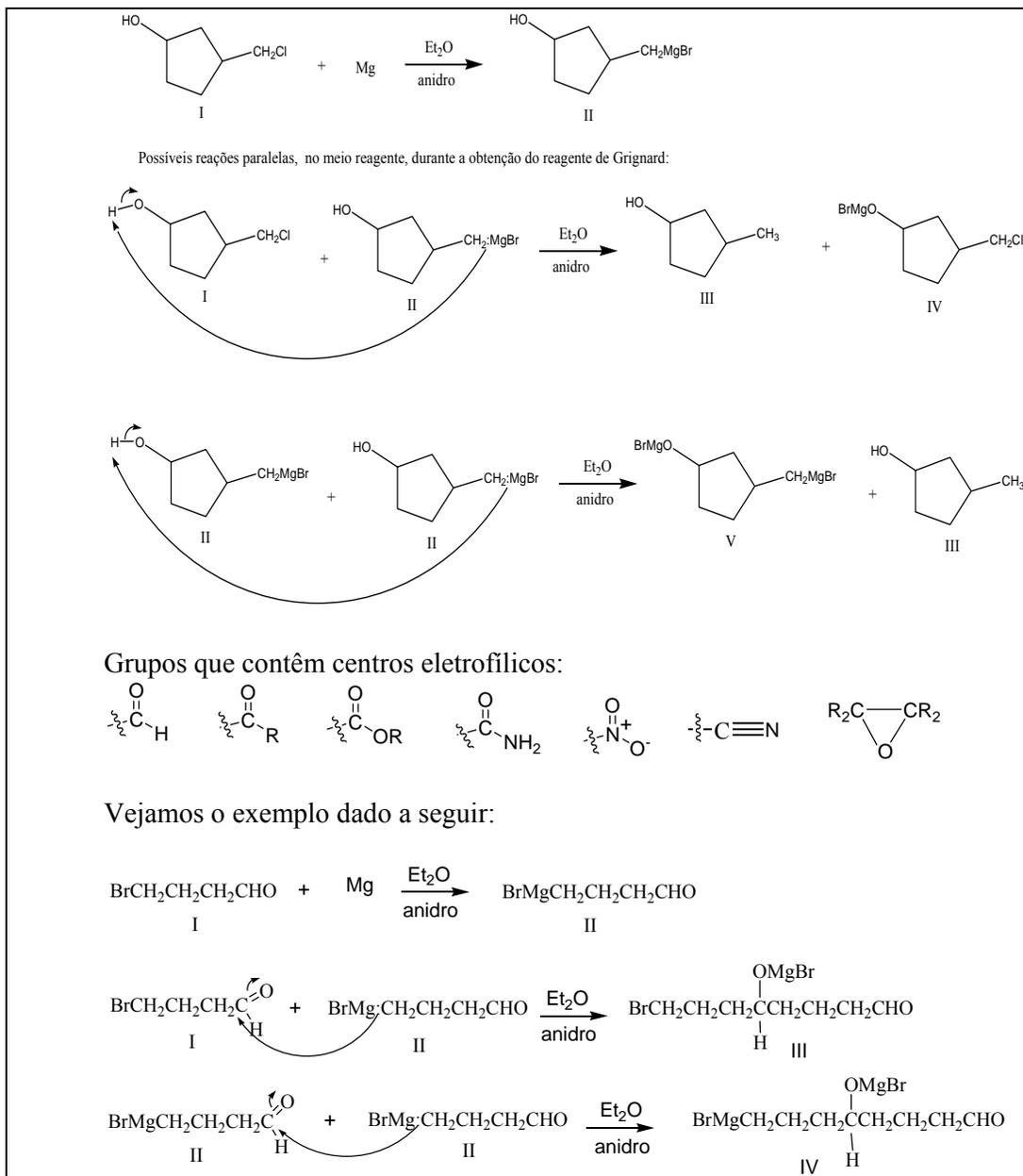
Informações adicionais:

- 1) Os haletos de organomagnésios foram descobertos pelo químico francês Victor Grignard em 1900 e isto lhe rendeu o prêmio Nobel em 1912.
- 2) É importante observar que os organomagnésios são menos reativos que os organolítios e, portanto, os organomagnésios são mais seletivos. Esta diferença de reatividade pode ser explicada pela maior diferença de eletronegatividade entre o átomo de carbono (2,5) e o lítio (1,0), o que aumenta o caráter iônico da ligação. A eletronegatividade do magnésio é 1,2.
- 3) Não se pode preparar um reagente de Grignard a partir de um haleto orgânico que contenha hidrogênios ácidos (hidrogênios ligados a átomos eletronegativos) ou que contenha centros eletrofílicos (δ^+) (estes podem ser atacados por um nucleófilo).

Grupos que contêm hidrogênio ácido:



Vejam o exemplo dado a seguir:

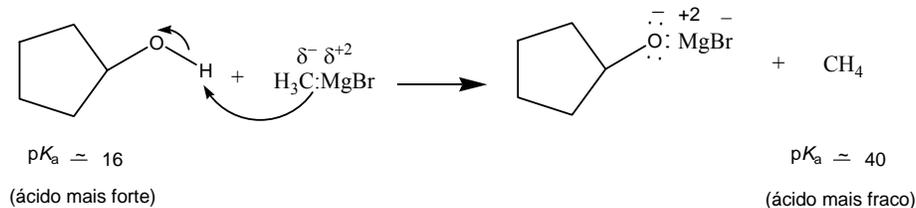


5.4.2 REAÇÕES DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Os compostos organomagnésios e os organolítios, por serem ricos em elétrons, podem funcionar não apenas como bases, mas também como nucleófilos.

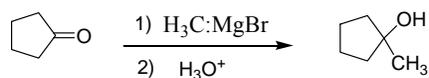
5.4.2.1 REAÇÕES ÁCIDO/BASE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Os organomagnésios e organolítios são bases muito fortes, assim eles reagem com compostos que possuem hidrogênios ácidos, tal como exemplo o dado a seguir:

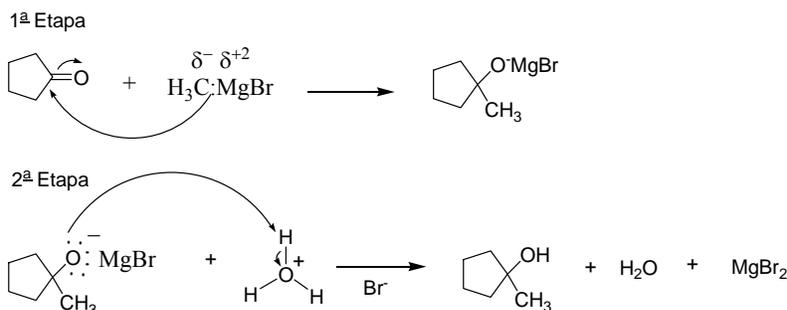


5.4.2.2 REAÇÕES DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS COMO NUCLEÓFIOS

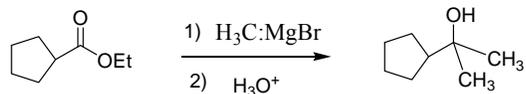
Como foi dito anteriormente os compostos organometálicos podem agir tanto como bases como nucleófilos. Assim, vejamos alguns exemplos de reações onde tais compostos atuam como nucleófilos. No primeiro exemplo mostraremos uma reação entre a ciclo-hexanona e o brometo de metilmagnésio.



Observamos pelo mecanismo representado neste primeiro exemplo que o nucleófilo (reagente de Grignard) ataca o carbono da carbonila que apresenta um caráter eletrofílico (δ^+) e na segunda etapa ocorre uma reação ácido/base, na qual o alcóxido atua como base [recebe o próton (H^+)] e o íon hidrônio (H_3O^+) atua como ácido [doa o próton (H^+)]. Caso o substrato fosse um aldeído a reação de processaria da mesma forma, apenas não obteríamos um álcool terciário, mas sim um secundário. É interessante ressaltar que o ácido (HBr) não pode ser adicionado no início da reação juntamente com o reagente de Grignard (o organomagnésio), pois se assim fosse teríamos uma reação ácido/base entre o organomagnésio e o ácido, e assim o organomagnésio não poderia mais reagir com o composto carbonílico.

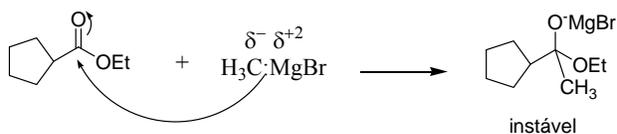


No segundo exemplo mostraremos uma reação entre um éster e o brometo de metilmagnésio.

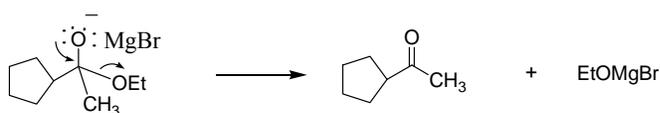


Ao analisarmos o material de partida (o éster) e o produto final (o álcool terciário) percebemos que foram necessários dois mols do organomagnésio para conduzir ao produto, pois dois grupos metila provenientes do organomagnésio fazem parte da estrutura do produto final. Vejamos agora como isto ocorre pelo mecanismo representado a seguir. Neste segundo exemplo, o nucleófilo (reagente de Grignard) ataca o carbono da carbonila que apresenta um caráter eletrofílico (δ^+) formando um intermediário tetraédrico instável (1ª Etapa). Na segunda etapa, este intermediário instável, elimina o etóxido conduzindo a uma cetona. Esta, por sua vez, reage novamente com o organomagnésio (3ª Etapa). Finalmente, na última etapa ocorre uma reação ácido/base, na qual o alcóxido atua como base [recebe o próton (H^+)] e o íon hidrônio (H_3O^+) atua como ácido [doa o próton (H^+)], formando o álcool terciário.

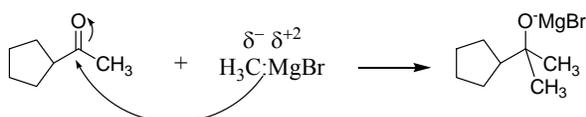
1ª Etapa



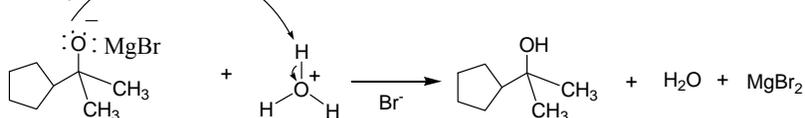
2ª Etapa



3ª Etapa



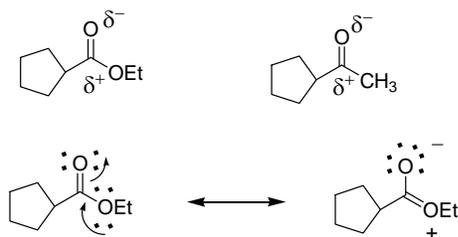
4ª Etapa



Quando comparamos o segundo exemplo com o primeiro vemos que a reação é um pouco diferente, pois se forma um intermediário instável que se decompõe e conduz a uma cetona que reage novamente com o organomagnésio levando a um álcool terciário. Caso utilizássemos um cloreto de ácido, cuja fórmula geral é RCOCl , a reação ocorreria de forma análoga.

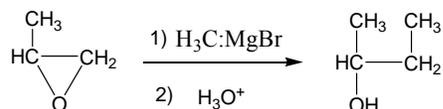
Informações adicionais:

Neste exemplo da reação entre o éster e o organomagnésio você poderia se perguntar por que a reação não pára na etapa de obtenção da cetona, isto é, na 2ª etapa? Para entender este fato, devemos analisar as estruturas do material de partida (o éster) e a estrutura da cetona, e comparar a reatividade de ambas frente a um nucleófilo. Vemos que os dois compostos são derivados carbonílicos e, portanto, possuem um centro eletrofílico (δ^+), que é o carbono da carbonila. No entanto, observando atentamente as estruturas de ressonância do éster, o que não é possível na cetona constata-se que o caráter eletrofílico (δ^+) do carbono carbonílico do éster é menor que o da cetona, isto o torna menos reativo frente a um nucleófilo. Isto explica então porque a reação não pára na etapa de formação da cetona.

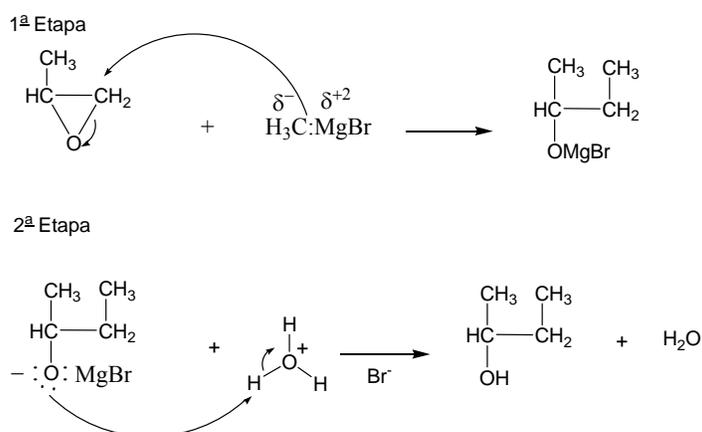


Dando continuidade as reações envolvendo organometálicos veremos agora um exemplo de uma reação entre um organometálico e um éter cíclico (epóxido). Como foi discutido na aula de álcoois e éteres, os éteres de cadeia aberta são pouco praticamente

inertes, seja em meio ácido ou básico sem aquecimento, no entanto, quando temos um éter cíclico de três membros, chamado oxirano ou epóxido, esta reatividade é aumentada devido à tensão angular presente no anel de três membros. Assim, vejamos a reação entre um epóxido e o brometo de metilmagnésio:



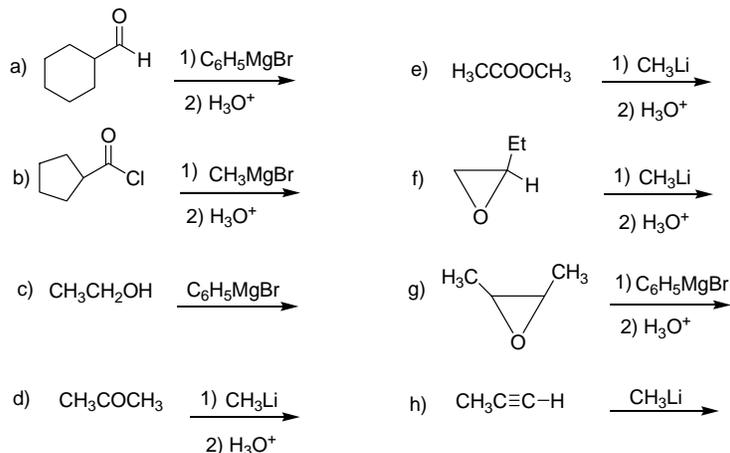
Observando atentamente o mecanismo de abertura do epóxido em meio básico vemos que o nucleófilo (reagente de Grignard) ataca o epóxido do lado oposto ao oxigênio e, além disto, do lado menos impedido, pois se trata de uma reação de Substituição Nucleofílica em carbono saturado, do tipo S_N2 (qualquer dúvida revise a aula de álcoois e éteres e também a aula de Substituição Nucleofílica em carbono saturado). A etapa seguinte consiste de uma reação ácido/base onde o alcóxido atuou como uma base [recebeu um próton (H⁺)] e o íon hidrônio atuou como um ácido [doou um próton (H⁺)], conduzindo a um álcool.



Finalmente, cabe ressaltar que embora tenhamos utilizado apenas reagentes de Grignard no primeiro e segundo exemplos, o mecanismo seria análogo se tivéssemos utilizado um organolítio.

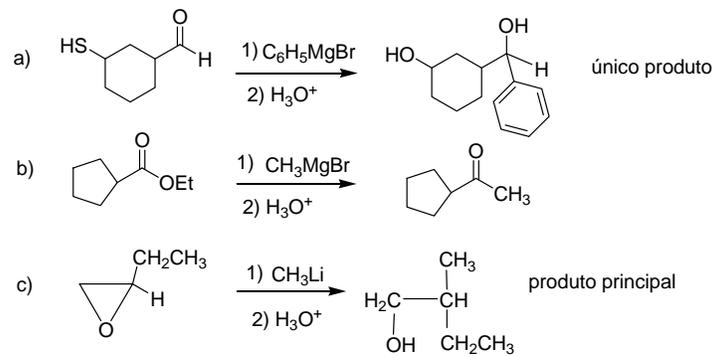


Represente os mecanismos por meio de setas curvas das reações representadas a seguir.





Analise as reações representadas a seguir e diga se elas ocorrerão formando tais produtos. Justifique.

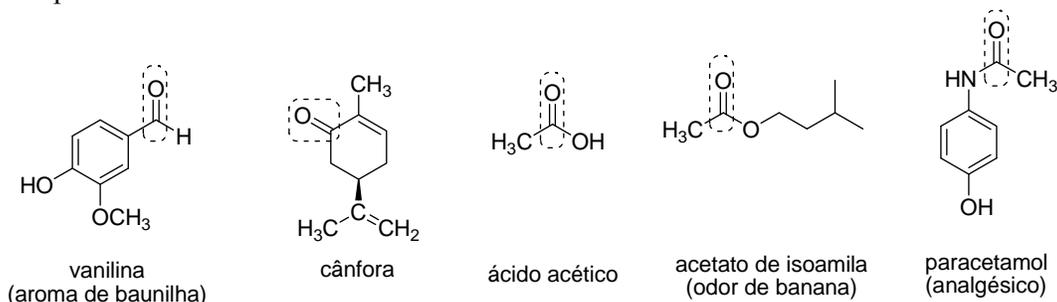


AULA 6

ALDEÍDOS E CETONAS: REAÇÕES DE ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA

6.1 INTRODUÇÃO

O grupo CARBONILA (C=O) é, sem dúvida, um dos mais importantes grupos funcionais da química orgânica. Ele está presente em várias classes de compostos amplamente encontrados na natureza, sendo o centro de inúmeros processos biológicos e industriais de grande importância. Na Figura 1 estão representadas as estruturas de vários compostos contendo o grupo carbonila. Esses compostos são chamados de compostos carbonílicos ou carbonilados.



Observe a Figura 1 e perceba que todos esses compostos apresentam obrigatoriamente a seguinte estrutura simplificada:



fórmula geral de
um composto carbonílico

O grupo aqui chamado de R e ligado ao carbono da carbonila pode ser um grupo alquila ou arila (anel aromático) e a parte da molécula formada por esse conjunto de átomos (R-C=O) é chamado de grupo acila:

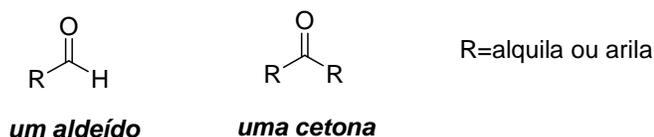


um grupo acila
R=alquila ou arila

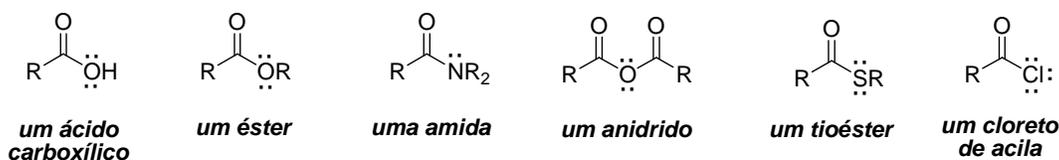
O outro grupo ou átomo ligado ao carbono da carbonila (representado na fórmula geral por X) pode ser H, R, Cl, OH, OR, NR₂, SR, etc e ele é que determina a que classe este composto pertencerá e como será a reatividade do composto. A reatividade do grupo carbonila é muito simples, como veremos no decorrer deste curso

e, em função desta reatividade, os compostos contendo o grupo carbonila se dividem em duas grandes classes:

Compostos carbonílicos do tipo I: compostos nos quais o átomo diretamente ligado ao carbono da carbonila (X) não possui par de elétrons não compartilhado. Pertencem a esta classe somente os ALDEÍDOS e CETONAS.



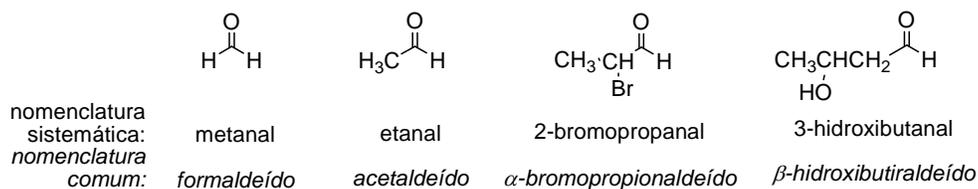
Compostos carbonílicos do tipo II: compostos nos quais o átomo diretamente ligado a carbonila (X) possui pelo menos um par de elétrons não compartilhado. Pertencem a esta classe os ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ÉSTERES, AMIDAS, ANIDRIDOS, TIOÉSTERES, HALETOS DE ACILA e muitos outros que fogem do escopo deste material.



Nesta aula estudaremos os compostos carbonílicos do tipo I representados pelos aldeídos e cetonas e na aula seguinte estudaremos os compostos do tipo II.

6.2 ALDEÍDOS E CETONAS: NOÇÕES DE NOMENCLATURA

O nome sistemático de um aldeído é obtido pela substituição da terminação “ano” do hidrocarboneto correspondente pela terminação “al”. Assim, um aldeído contendo apenas um átomo de carbono seria o metanal e aquele contendo dois átomos de carbono seria chamado de etanal. Na ausência de outro grupo funcional, o carbono da carbonila do aldeído recebe obviamente o número 1. O carbono vizinho à carbonila pode também ser chamado de carbono alfa (α), o imediatamente vizinho é o beta (β) e assim sucessivamente. Outra forma de se dar nome aos aldeídos é considerar o ácido carboxílico correspondente. Por exemplo, o ácido carboxílico que contém apenas um átomo de carbono se chama ácido fórmico. O aldeído correspondente se chama formaldeído. A generalização neste caso é que se retire o nome “ácido” e que a terminação “ico” do ácido seja trocada por “aldeído”. Veja alguns exemplos esclarecedores abaixo:



O nome sistemático de uma cetona é obtido adicionando-se à terminação “ano” do hidrocarboneto correspondente a terminação “na”. A cadeia deve ser numerada de

modo que o carbono da função cetona receba o menor número possível. Outra forma de se nomear cetonas é citar os substituintes ligados ao carbono carbonílico em ordem alfabética, seguidos da palavra “cetona”. Em alguns poucos casos as cetonas apresentam *nomenclaturas comuns* (nomes que, de tão usados, são considerados comuns) como é o caso da acetona e da acetofenona. Veja alguns exemplos esclarecedores abaixo:

nomenclatura sistemática:	propanona	3-hexanona	6-metil-2-heptanona	-
nomenclatura derivada:	dimetil cetona	etilpropil cetona	iso-hexilmetil cetona	fenilmetil cetona
nomenclatura comum:	acetona	-	-	acetofenona

É importante ressaltar que no caso de substâncias com mais de um grupo funcional, o de menor prioridade é indicado pelo prefixo correspondente e o de maior prioridade pelo sufixo correspondente. As prioridades em nomenclatura para grupos funcionais são dadas na tabela abaixo

Nomenclatura de grupo funcional

	<u>Classe</u>	<u>Sufixo</u>	<u>Prefixo</u>
aumento de prioridade 	Ácido carboxílico	óico(ácido no início)	carboxi
	Éster	oato	alcoxicarbonil
	Amida	amida	amido
	Aldeído	al	oxo
	Cetona	ona	oxo
	Álcool	ol	hidroxi
	Amina	amina	amino
	Alceno	eno	alcenila
	Alcino	ino	alcinila
	Alcano	ano	alquila
	Haleto de alquila		halo

O prefixo usado para designar o oxigênio de aldeídos e cetonas quando eles não são o grupo funcional prioritário é o mesmo, “oxo”. Observe o nome do composto abaixo:



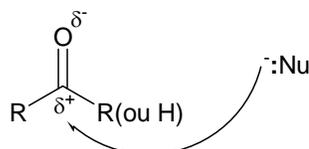
Grupo funcional de maior prioridade= aldeído, sufixo "al"
 Grupo funcional de menor prioridade= acetona, prefixo "oxo"
 Nome do composto: 4-oxopentanal



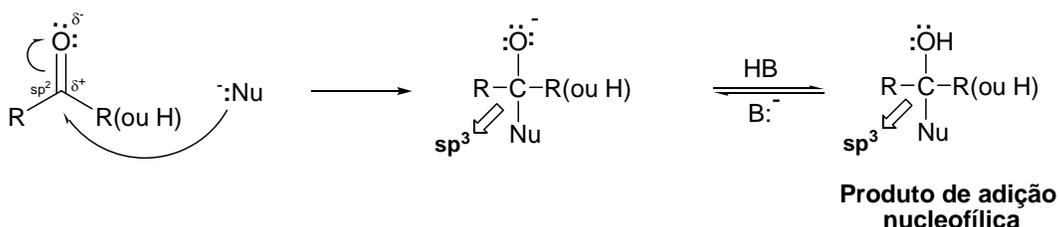
Forneça o nome IUPAC para os sete aldeídos e cetonas isoméricos de fórmula C₅H₁₀O.

6.3 REATIVIDADE DE ALDEÍDOS E CETONAS

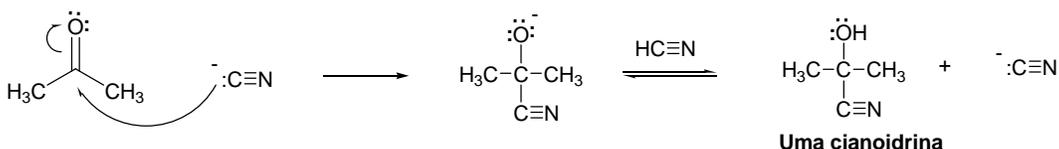
Como visto anteriormente o grupo carbonila é polar uma vez que, sendo o oxigênio mais eletronegativo que o carbono, ele “atrai” os elétrons da ligação dupla para ele, deixando uma considerável densidade de carga positiva sobre o carbono carbonílico. Essa densidade de carga positiva faz com que carbonos de carbonila sejam especialmente susceptíveis de serem atacados por nucleófilos (lembre-se: nucleófilos são espécies químicas- neutras ou carregadas negativamente- que procuram um centro positivo, sendo portanto espécies que tem pares de elétrons que podem ser doados em determinadas condições).



É claro que se o carbono da carbonila aceita um par de elétrons do nucleófilo, alguma coisa tem que acontecer, pois o carbono não pode expandir o octeto e ficar com dez elétrons! O que acontece? O oxigênio, eletronegativo, acomoda um par de elétrons da ligação dupla, gerando um intermediário tetraédrico (veja abaixo, o carbono agora é sp^3 !). Este intermediário tetraédrico, chamado alcóxido (oxigênio negativo) na maioria das vezes se neutraliza, recebendo um próton (H^+) que está presente no meio ou que é adicionado ao meio quando a reação está sendo realizada em laboratório. Ao produto que se forma nesta sequência de etapas se dá o nome de PRODUTO DE ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA à carbonila. Note que realmente um nucleófilo foi ADICIONADO ao composto original:

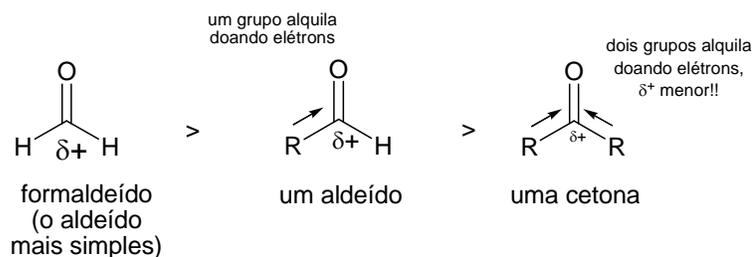


A reação abaixo representa um exemplo clássico de adição nucleofílica à carbonila e acontece quando se adiciona íons cianeto à propanona. Obtêm-se neste processo um composto chamado cianoidrina:



Agora que já vimos como um ataque nucleofílico acontece para formar um produto de adição podemos nos perguntar: mas quem seria mais reativo frente a um ataque nucleofílico, um aldeído ou uma cetona? Para responder a esta pergunta devemos analisar inicialmente a densidade de carga positiva sobre o carbono carbonílico. Grupos alquila normalmente doam elétrons por efeito indutivo a carbonos sp^2 , contribuindo assim para diminuir a densidade de carga positiva sobre este carbono. Os átomos de

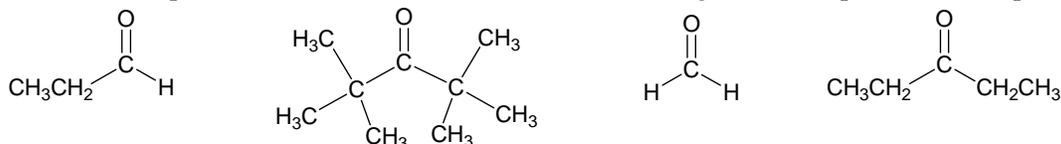
hidrogênio não têm essa propriedade (doar elétrons), sendo assim, a densidade de carga positiva sobre a carbonila de um aldeído será maior (não há grupos doando elétrons para diminuir esta carga!) do que sobre uma carbonila de cetona. Como aldeídos terão maior densidade de carga positiva, eles serão mais reativos frente a nucleófilos que procuram um centro positivo. Veja a ordem de reatividade abaixo:



Além do efeito eletrônico, os fatores estéricos também contribuem para a reatividade apresentada acima. Logicamente, uma carbonila tem geometria trigonal plana (lembre-se, o carbono está hibridizado sp^2 !), mas ao ser atacado por um nucleófilo, este carbono será transformado em um carbono tetraédrico (ligado a quatro grupos) e portanto sp^3 . No estado de transição que leva à esta transformação, se houver impedimento estérico dos grupos ligados ao carbono, este estado de transição terá energia mais alta e portanto, ocorre em menor velocidade. Hidrogênios (no caso de aldeídos), por serem menores, oferecem muito menos “tensão” associada a este estado de transição, ou seja, os fatores estéricos também contribuem para esta maior reatividade de aldeídos frente a cetonas.



Coloque em ordem crescente de reatividade os seguintes compostos. Justifique.



6.4 REAÇÕES DE ALDEÍDOS E CETONAS COM DIFERENTES NUCLEÓFILOS

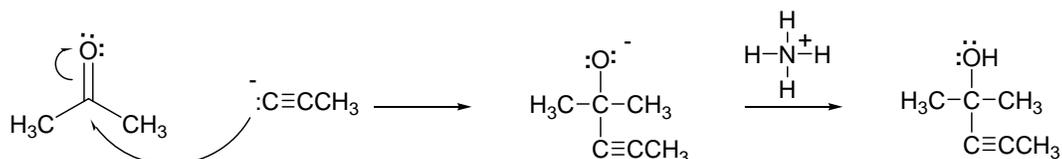
Aldeídos e cetonas, além de abundantes na natureza, podem ser convertidos, através de reações de adição nucleofílica, em uma série enorme de compostos de grande utilidade para o químico. Além disso, muitas destas reações ocorrem rotineiramente na natureza e no nosso próprio organismo. Assim sendo, é de extrema importância conhecer algumas das principais reações envolvidas na transformação de aldeídos e cetonas em álcoois, acetais, iminas, etc. Em todas estas transformações um tipo diferente de nucleófilo reagirá com a carbonila.

6.4.1 REAÇÕES DE ALDEÍDOS E CETONAS COM CARBONOS NUCLEOFÍLICOS

Além dos íons cianetos mostrados anteriormente, outros nucleófilos de carbono podem atacar a carbonila de aldeídos e cetonas, gerando novos compostos. Um dos exemplos mais simples é a adição de alcinetos metálicos à carbonila. Alcinetos são formados quando alcinos terminais são tratados com metais ou bases suficientemente fortes para retirar o próton (H^+) ligado ao carbono sp. Alcinos terminais podem ser vistos como acetilenos monossustituídos ou seja, a tripla ligação está em uma das extremidades da cadeia carbônica.



A reação de aldeídos com íons alcinetos leva à álcoois. Os compostos formados têm a cadeia de carbono aumentada, ou seja, uma substância mais simples é transformada em uma substância mais complexa. A escolha do alcineto depende do número de carbonos que se deseja introduzir na molécula. A reação de aldeídos com alcinetos produz álcoois secundários e a reação com cetonas produz álcoois terciários:

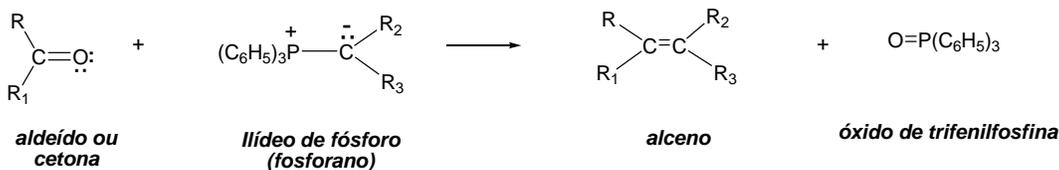


Nos exemplos vistos até agora, os nucleófilos de carbono eram carbânions (o carbono estava negativo). Existe uma série de compostos, chamados *organometálicos*, onde o carbono não é totalmente negativo, mas apresenta uma considerável densidade de carga negativa sobre ele. É o caso, por exemplo, dos compostos chamados organomagnésios. Estes compostos, preparados por reação de um haleto de alquila com magnésio metálico, receberam o nome de “reagentes de Grignard” em homenagem ao químico francês Victor Grignard que os descobriu, tendo recebido por isto o Nobel de química em 1912. A adição dos reagentes de Grignard ao formaldeído fornece um álcool primário. A adição de Grignard a aldeídos fornece álcoois secundários e a adição de Grignard a cetonas fornece álcoois terciários. O mecanismo para essas reações, bem como para a adição de organometálicos do tipo organolítios aldeídos e cetonas já foi discutido na aula 5.



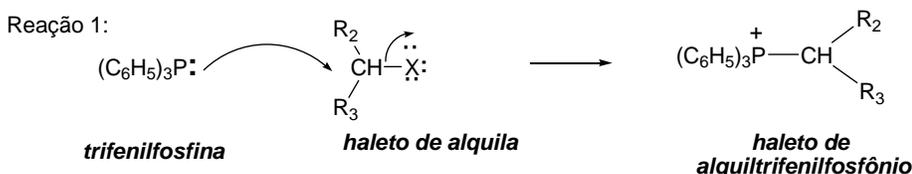
Escreva as fórmulas estruturais para os produtos formados quando o butanal e a 2-butanona reagem com a) cianeto de sódio; b) acetileto de potássio ($^+\text{K}^-\text{C}\equiv\text{CH}$) e depois H_2O ; c) CH_3MgBr e d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$.

Um outro nucleófilo de carbono muito importante é o chamado reagente de Wittig (ou ilídeo de fósforo). Os aldeídos e cetonas reagem com ilídeos de fósforo para produzir alcenos. A reação é chamada “Reação de Wittig”, sendo de extrema importância em química industrial. Um ilídeo é uma espécie química dipolar neutra com uma carga positiva e uma negativa em átomos adjacentes. A reação é mostrada abaixo:

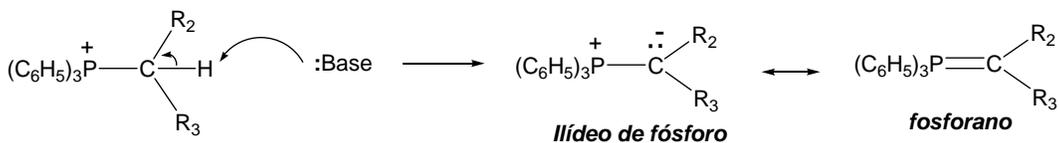


O reagente de Wittig (também chamado de ílideo de fósforo ou fosforano) pode ser preparado pelo tratamento de um haleto de alquila primário ou secundário com uma fosfina, usualmente a trifenilfosfina $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$. Fosfinas são nucleofílicas e atacam o carbono do haleto que contém o grupo abandonador formando um composto chamado sal de fosfônio. Este sal, ao ser tratado com uma base, forma o ílideo de fósforo cuja estrutura de ressonância neutra se chama fosforano:

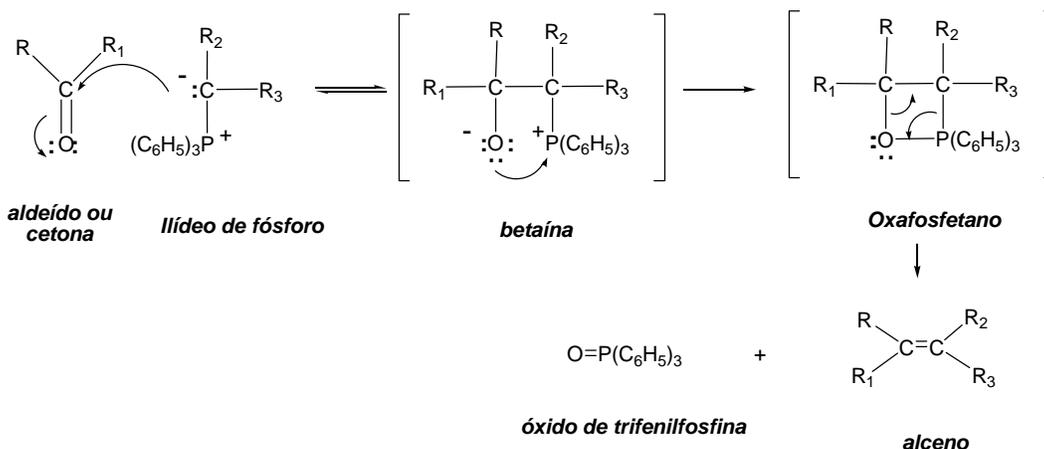
Preparação do reagente de Wittig



Reação 2:

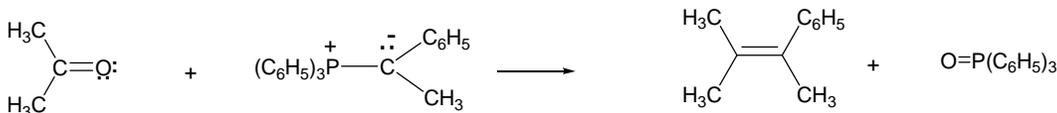
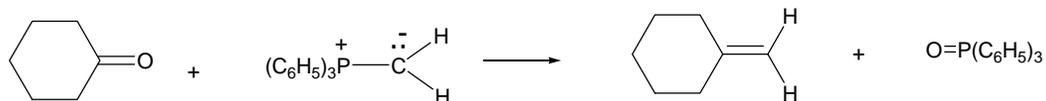


O mecanismo da reação de Wittig tem sido objeto de considerável estudo. Uma proposta é que o ílideo (carbono nucleofílico) ataque o carbono da carbonila formando um intermediário chamado “betaína”, que evolui rapidamente para um intermediário cíclico chamado oxafosfetano. Esse intermediário se decompõe rapidamente no alceno correspondente e no óxido de trifenilfosfina. A força motriz para a decomposição deste intermediário é a formação da ligação muito forte fósforo-oxigênio no óxido de trifenilfosfina.

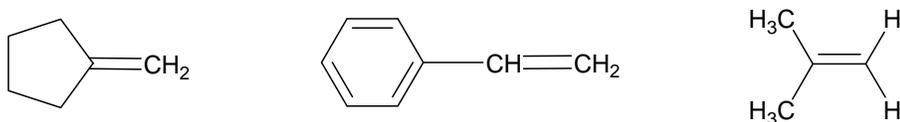


Embora possa parecer complicada, a reação de Wittig tem a vantagem de introduzir uma dupla ligação exatamente onde era o carbono do composto carbonílico.

Ao contrário de outros métodos de síntese de alcenos, não existe ambigüidade quanto à localização da dupla no produto final. A reação pode levar a uma mistura de isômeros E e Z, mas isso foge do escopo deste texto. Alguns exemplos abaixo podem esclarecer a aplicabilidade da reação de Wittig:



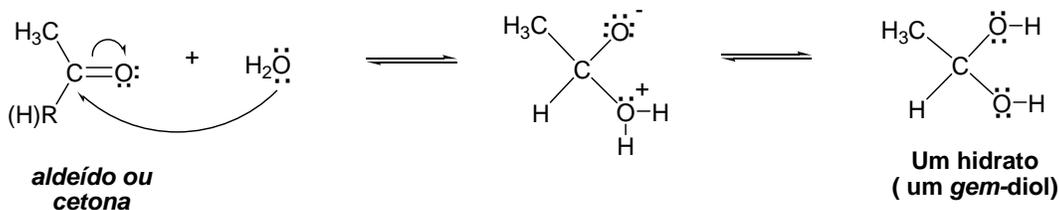
Mostre como você poderia sintetizar cada um dos seguintes alcenos utilizando a reação de Wittig:



Mostre também qual seria o haleto que você utilizaria como material de partida para preparar o ílide necessário.

6.4.2 REAÇÕES DE ALDEÍDOS E CETONAS COM OXIGÊNIO NUCLEOFÍLICO

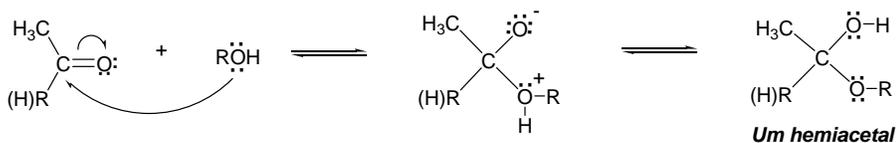
Além dos nucleófilos de carbono, nucleófilos oxigenados também podem atacar a carbonila de aldeídos e cetonas formando variados e importantes compostos. Por exemplo, a dissolução de um aldeído como o acetaldeído em água provoca o estabelecimento de um equilíbrio entre o aldeído e o seu **hidrato**. Um hidrato é um 1,1-diol, também chamado de *gem*-diol (*gem*, de geminal).



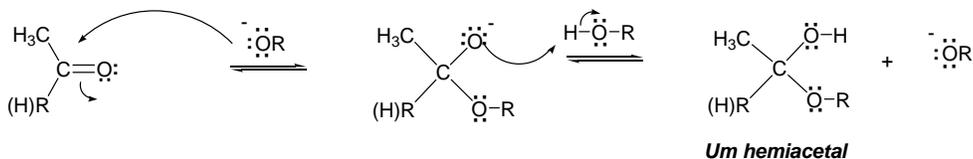
O equilíbrio não é favorecido no caso de cetonas, mas alguns aldeídos (como o formaldeído, por exemplo) existem basicamente como hidratos em solução aquosa. Entretanto, ao se tentar isolar o hidrato, o equilíbrio se desloca para a formação dos compostos carbonílicos correspondentes.

A dissolução de um aldeído ou cetona em álcool leva à formação de um composto chamado **hemiacetal**. *O que caracteriza um hemiacetal é um átomo de carbono ligado a um grupo OH e a um grupo OR (R=alquila) ao mesmo tempo. A reação pode ser realizada em meio neutro, mas pode ser catalisada por base ou ácido. Os mecanismos para estas reações são mostrados abaixo:*

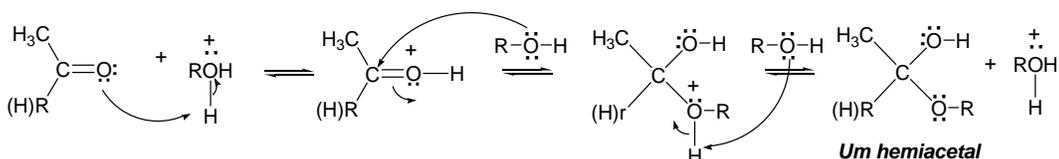
Em meio neutro:



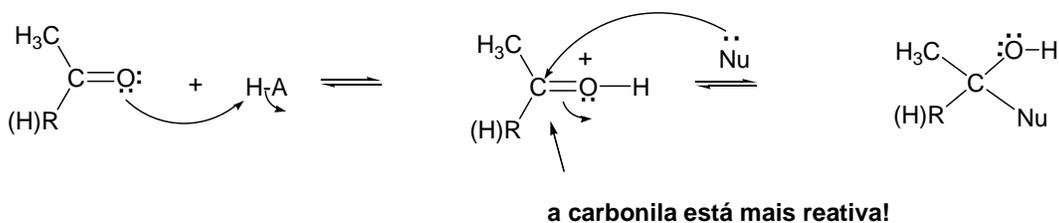
Em meio básico: (a reação é catalisada: RO⁻ é regenerado no final)



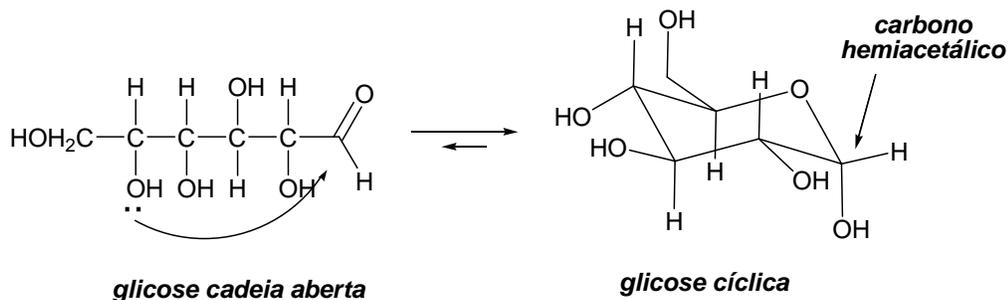
Em meio ácido: (a reação é catalisada: ROH₂⁺ é regenerado no final)



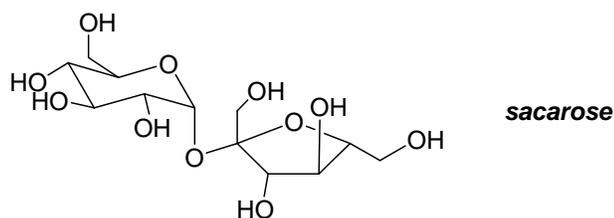
Um fato importante a ser ressaltado neste ponto é que todas as reações envolvendo compostos carbonílicos, quando realizadas em meio ácido (último exemplo do esquema anterior), iniciam-se com a protonação do oxigênio da carbonila. Esta protonação **ativa** o carbono para o ataque do nucleófilo pois o carbono torna-se ainda mais deficiente de elétrons ou seja, mais eletropositivo!



Hemiacetais cíclicos são compostos muito comuns tanto em laboratório quanto na natureza. A própria glicose, um carboidrato muito abundante, existe em equilíbrio entre a sua forma aberta e o seu hemiacetal cíclico formado por ataque nucleófilico intramolecular da hidroxila marcada ao carbono do aldeído. No equilíbrio, a forma cíclica da glicose predomina.

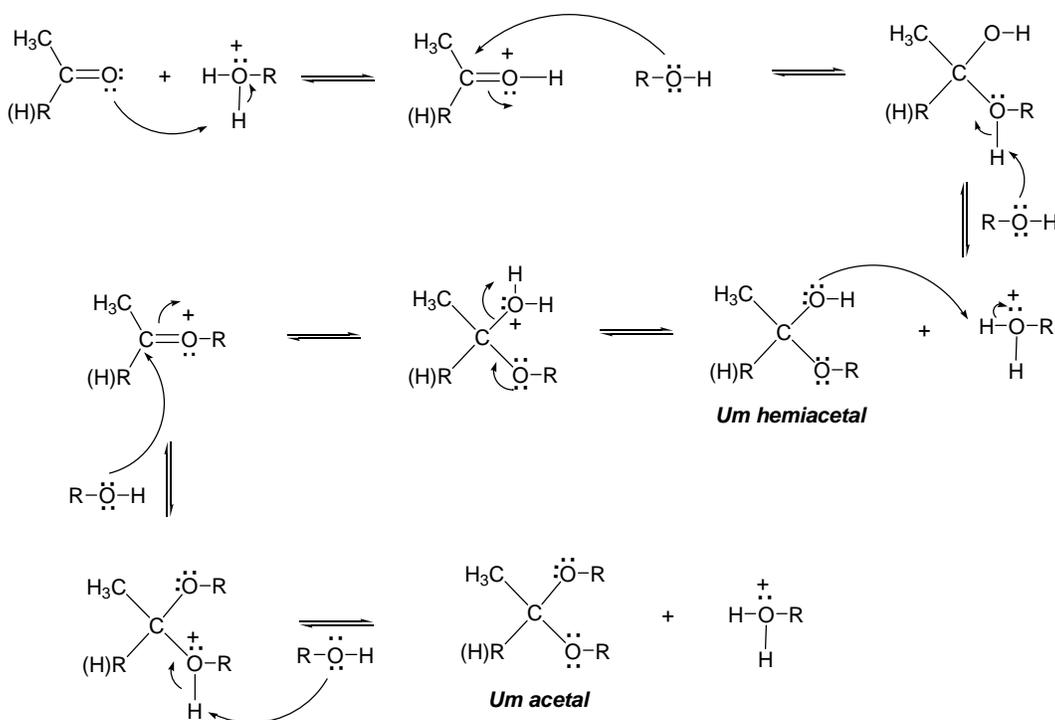


A dissolução de um aldeído ou cetona em álcool em meio ácido pode não parar no estágio de hemiacetal. A reação pode continuar e levar a formação de um **acetal**. *O que caracteriza um acetal é um átomo de carbono ligado a dois grupos OR (R=alquila) ao mesmo tempo.* A seguir é mostrada a estrutura da sacarose (o açúcar comum). A sacarose tem dois grupos acetais e dois grupos hemiacetais.

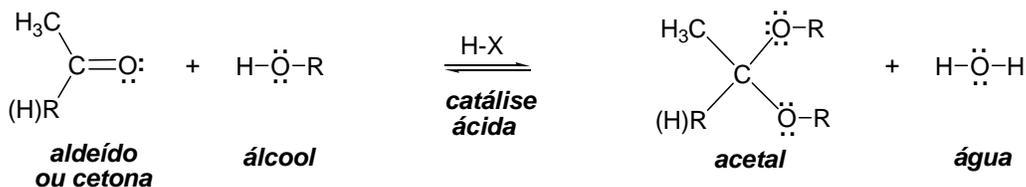


Localize os carbonos acetálicos e os hemiacetálicos da molécula de sacarose.

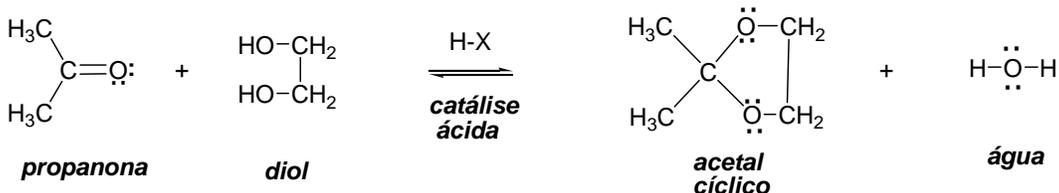
O mecanismo para a reação de formação de um acetal catalisada por ácido é mostrado abaixo. Note que as primeiras etapas são idênticas ao mecanismo para formação de hemiacetal visto anteriormente. Entretanto como o meio está ácido e existe um excesso de álcool no meio, o álcool continua a atacar a molécula.



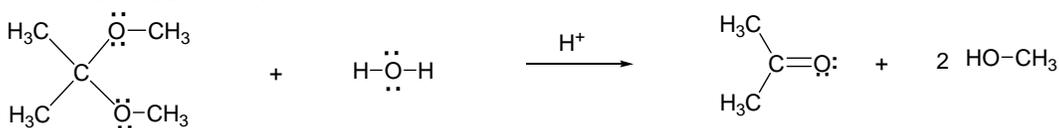
Observe que todas as etapas da reação de formação de acetal são reversíveis. A reação geral é mostrada abaixo. Se removermos água do sistema (uso de agente desidratante, remoção da água formada por destilação, etc) a reação tende a formar o acetal. Se adicionarmos muita água em meio ácido sobre um acetal já formado, esse acetal sofre “hidrólise” (quebra pela água) regenerando o composto carbonílico.



Acetais cíclicos são muito comuns. Eles são formados pela reação de um composto carbonílico com um diol (as duas hidroxilas que atacam a carbonila estão na mesma molécula).

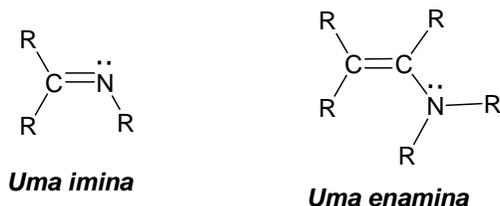


Mostre todas as etapas envolvidas no mecanismo de hidrólise do acetal abaixo em meio ácido diluído.

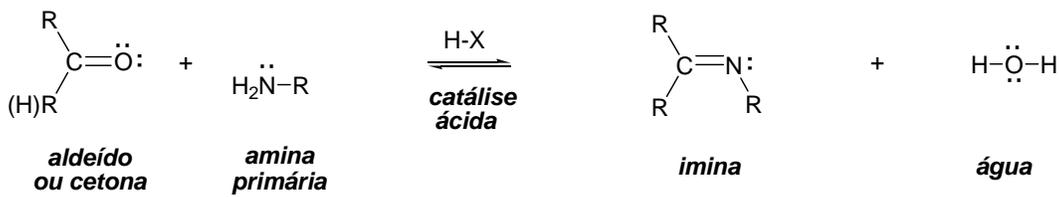


6.4.3 REAÇÕES DE ALDEÍDOS E CETONAS COM NITROGÊNIO NUCLEOFÍLICO

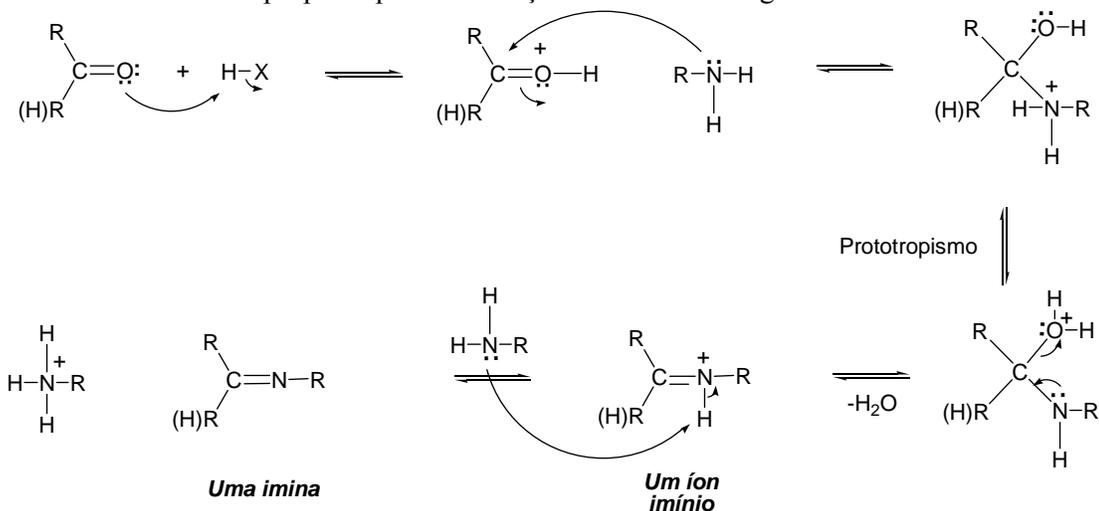
A adição de compostos nitrogenados a aldeídos e cetonas é uma reação bastante comum. Compostos nitrogenados são excelentes nucleófilos. A adição de amônia ou aminas primárias (RNH_2) a aldeídos e cetonas produz compostos chamados iminas (uma imina contém uma ligação dupla entre o carbono e o nitrogênio, $\text{C}=\text{N}$). A adição de aminas secundárias (R_2NH) a aldeídos e cetonas produz enaminas. Enaminas tem um **nitrogênio vizinho a um carbono de ligação dupla** carbono-carbono (eles são alceno-aminas).



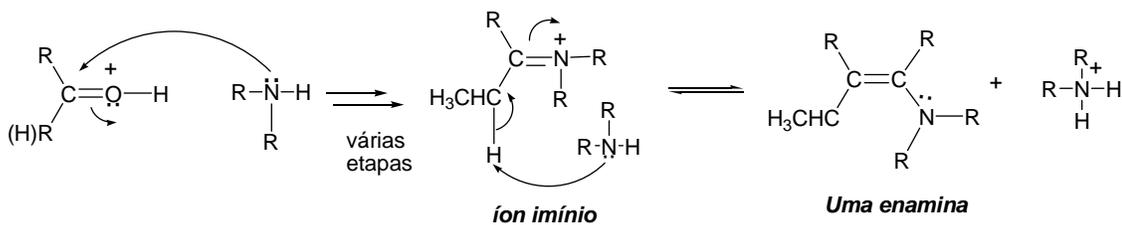
Uma equação geral para formação de uma imina é dada abaixo. A formação de uma imina é catalisada por ácido e a reação geralmente ocorre mais rapidamente entre pH 4 e 5 (em valores de pH menores a amina está protonada e não pode funcionar como nucleófilo e em valores de pH maiores o composto carbonílico não está “ativado” por protonação).



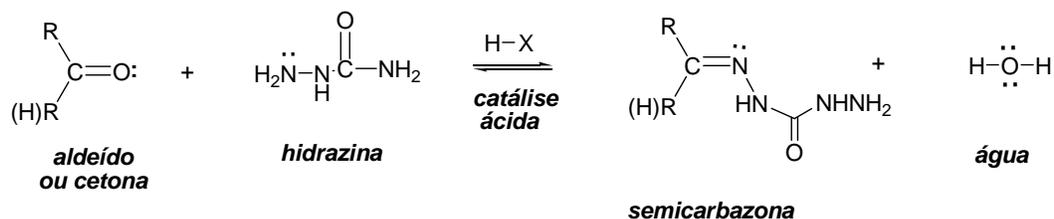
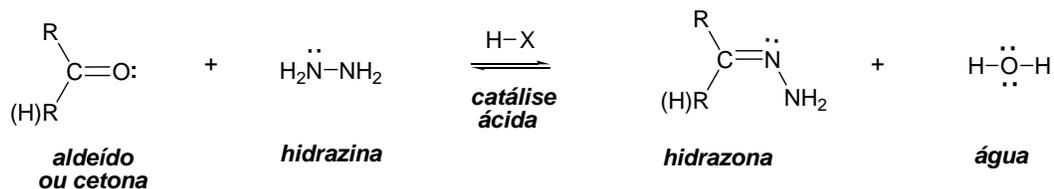
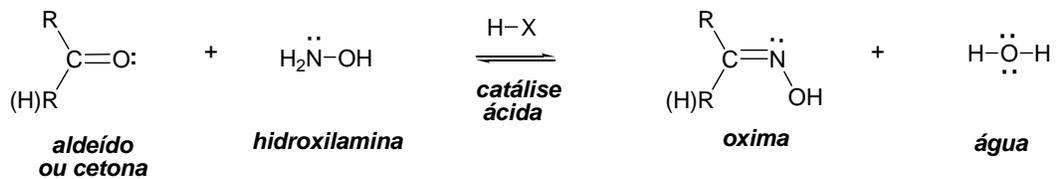
O mecanismo proposto para esta reação é mostrado a seguir:



Observe abaixo que se o ataque inicial for feito por uma amina secundária (uma amina onde o nitrogênio está ligado a dois carbonos), na etapa final do mecanismo o íon ímínio para se neutralizar tem que perder um próton vizinho à ligação dupla, formando então uma enamina.



Além de aminas e amônia, outros compostos nitrogenados se adicionam a aldeídos e cetonas. A adição de hidroxilamina (NH_2OH) fornece oximas. A adição de hidrazinas (NH_2NH_2 ou RNHNH_2) fornece hidrazonas e a adição de semicarbazidas ($\text{NH}_2\text{NHC}=\text{ONH}_2$) fornece semicarbazonas. O mecanismo é muito similar ao de adição de amina e sempre há remoção de uma molécula de água.



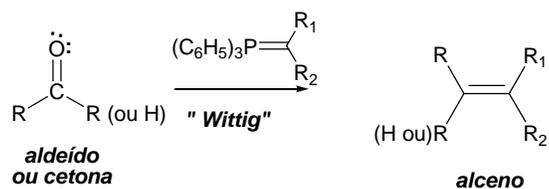
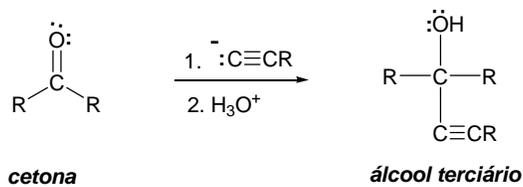
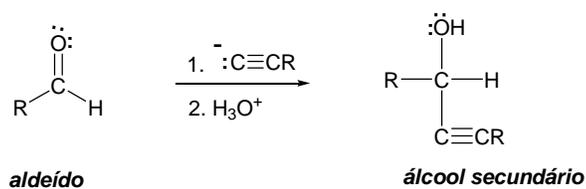
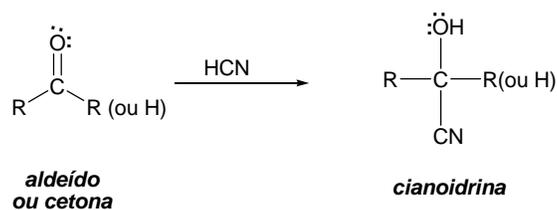
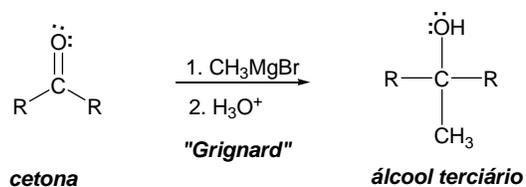
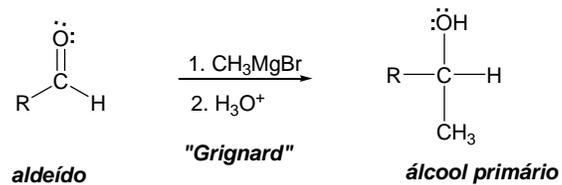
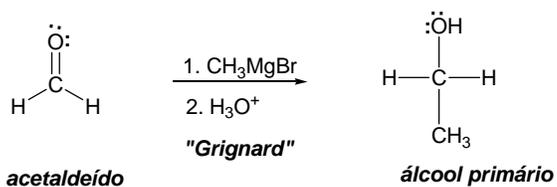
6.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Além dos nucleófilos de carbono, oxigênio e nitrogênio mostrados nesta aula, outros nucleófilos, como, por exemplo, de enxofre, podem atacar a carbonila de aldeídos e cetonas. Estas reações fogem do escopo deste texto. Outro tipo de nucleófilo que já havia sido citado anteriormente e que não foi discutido neste capítulo são os íons hidretos, doados a partir de reagentes como NaBH_4 e LiAlH_4 . Estas adições nucleofílicas já foram detalhadas na aula 5, quando tratou-se da redução de compostos carbonílicos.

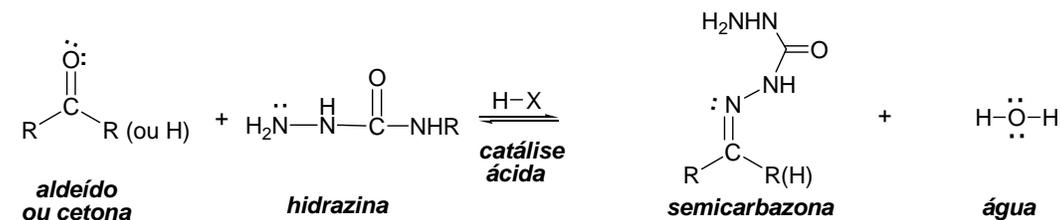
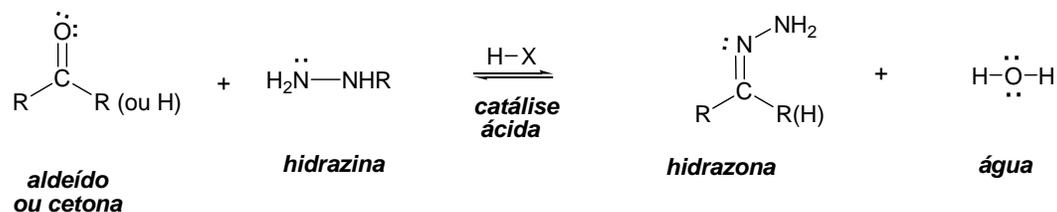
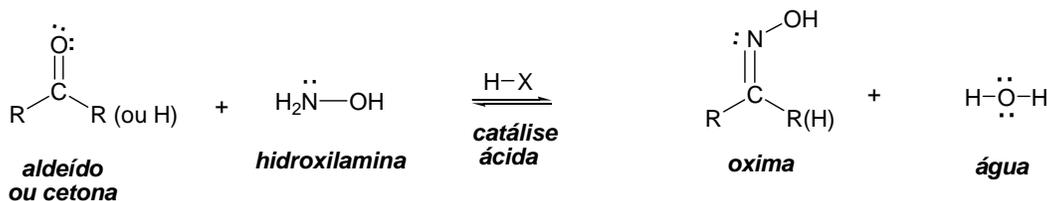
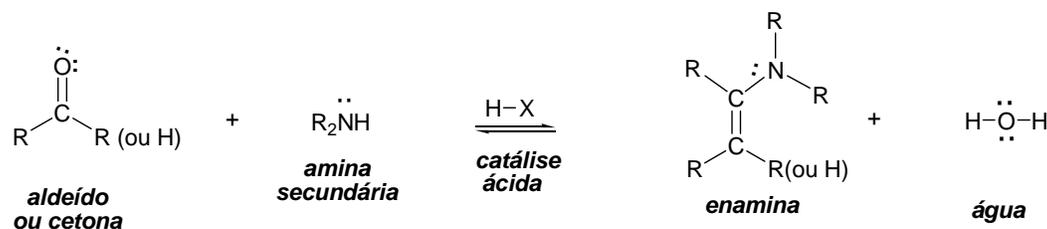
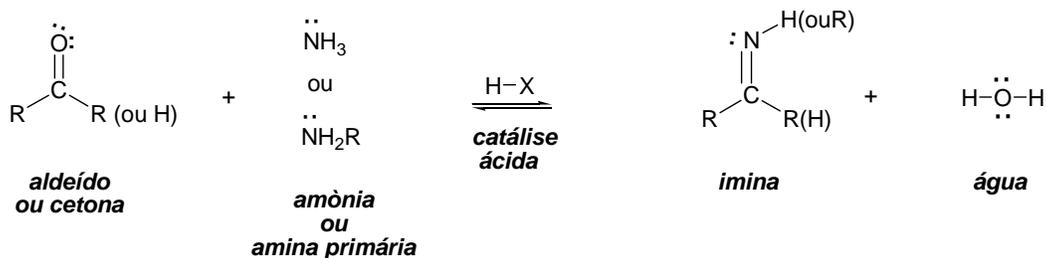


Escreva as fórmulas estruturais para os produtos formados quando acetaldeído e propanona reagem com cada um dos seguintes reagentes: a) NaBH_4 em meio aquoso; b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, então H_3O^+ ; c) LiAlH_4 , então H_2O ; d) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$; e) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ em meio ácido HA; f) Hidroxilamina; g) Semicarbazida; h) 2,4-dinitrofenil-hidrazina; i) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ em meio ácido HA (raciocínio semelhante a letra e).

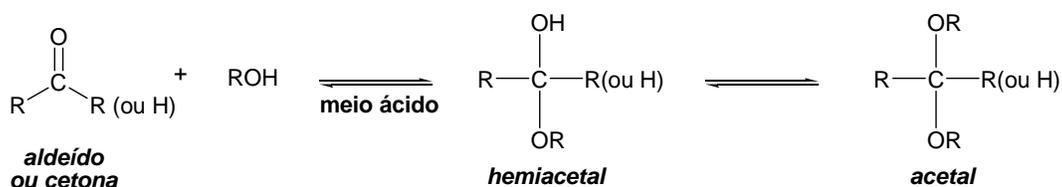
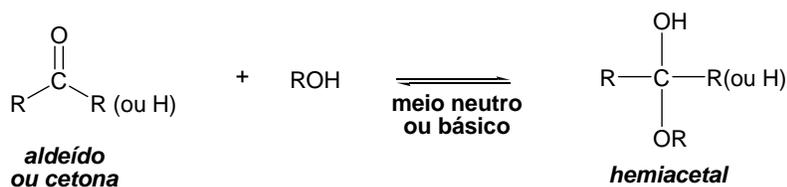
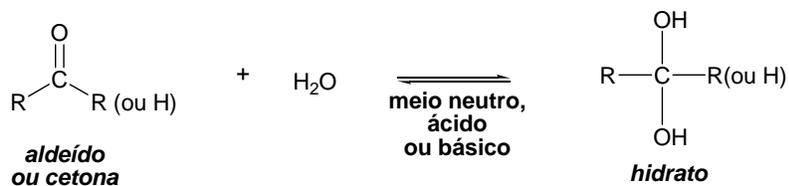
NUCLEÓFIOS DE CARBONO:



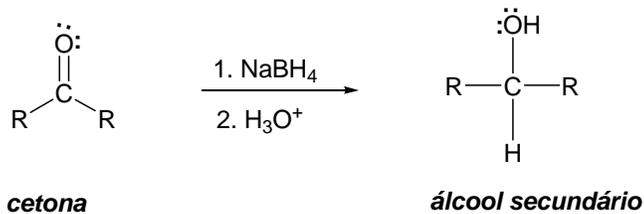
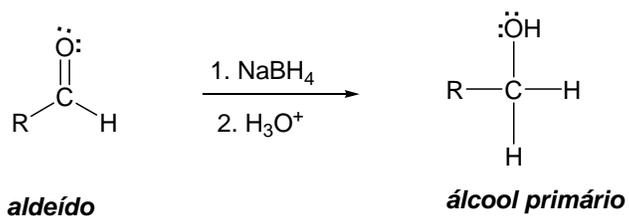
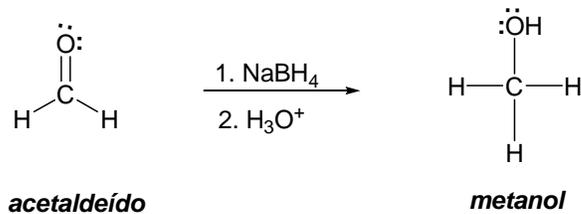
NUCLEÓFILOS NITROGENADOS



NUCLEÓFILOS OXIGENADOS



HIDRETOS NUCLEOFÍLICOS

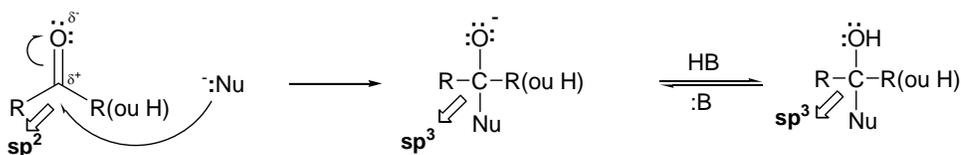


AULA 7

ALDEÍDOS E CETONAS: REAÇÕES VIA ENÓIS E ENOLATOS

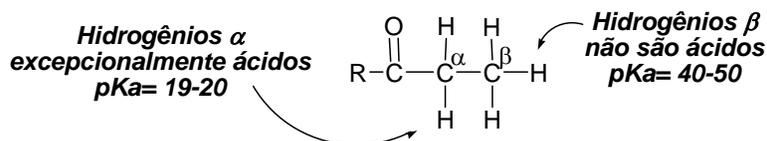
7.1. INTRODUÇÃO

Até agora vimos apenas reações de aldeídos e cetonas onde a carbonila foi atacada por um nucleófilo. Estas reações são baseadas no fato do carbono de uma carbonila ser eletropositivo. Os produtos formados por este ataque são produtos de adição.

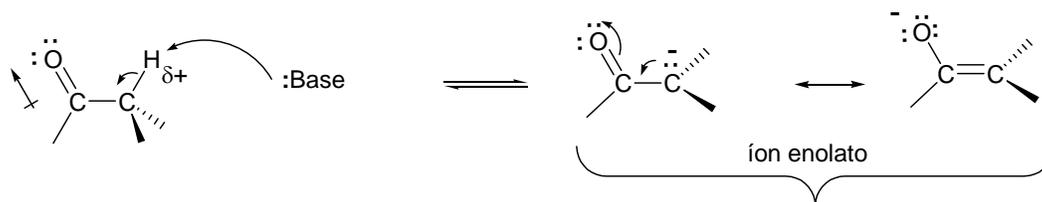


Produto de adição nucleofílica

Outras reações muito importantes envolvendo estes compostos carbonílicos são resultantes do fato dos hidrogênios ligados ao carbono α serem anormalmente ácidos. O carbono α é aquele vizinho à carbonila e os hidrogênios ligados a este tipo de carbono também são chamados hidrogênios α .

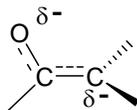


Dizer que este hidrogênio é ácido significa que ele é removido (como H^+) com facilidade na presença de uma base, formando um íon (ânion) que se chama enolato. Veja o esquema abaixo:



Por que este próton ligado a um carbono α é retirado com tanta facilidade? Veja bem: ao perder o próton, o carbono fica com os pares de elétrons da ligação, ou seja, a carga deste carbono agora é negativa. Esta carga pode ser deslocalizada através das ligações formando uma nova estrutura onde a carga está no oxigênio. As duas estruturas representadas acima são chamadas estruturas de ressonância (só diferem uma da outra pela localização dos elétrons) e estas estruturas nos ajudam a ver como a carga está deslocalizada no sistema real. Um sistema com carga deslocalizada é sempre mais estável que um sistema onde a carga está concentrada, sendo assim o íon (base) que se forma é muito estável. Lembre-se de que qualquer fator que estabilize a base conjugada

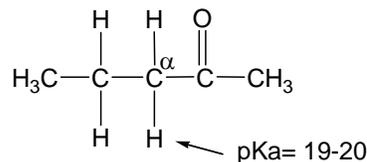
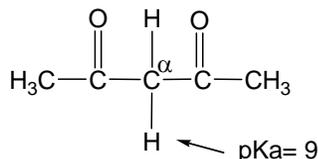
aumenta a força do ácido conjugado, por isso podemos dizer que uma das razões pela qual o hidrogênio α é ácido é o fato da base conjugada formada a partir de sua remoção ser estável (estabilizada por ressonância). Outra razão pela qual o hidrogênio α é ácido é o fato da carbonila adjacente exercer um efeito (indutivo) retirador de elétrons, deixando o hidrogênio mais “positivo”. O íon enolato é representado pelas duas estruturas de ressonância mostradas acima e a molécula real de um enolato é um híbrido das duas estruturas.



A estrutura real de um enolato se parece com essa



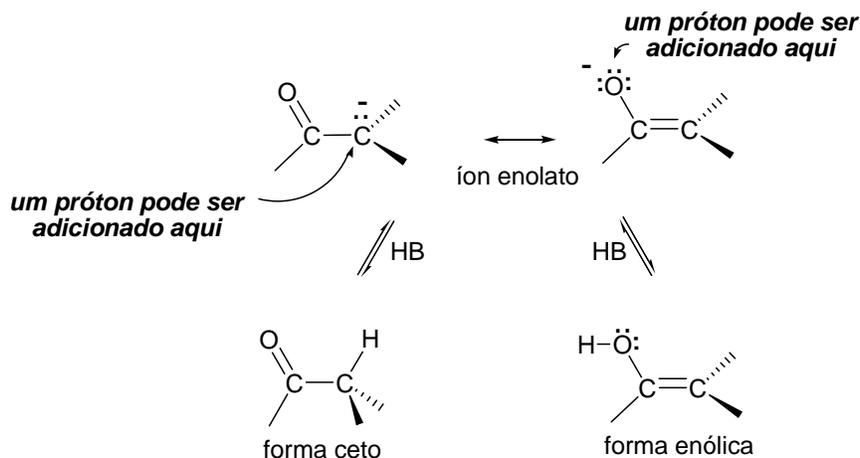
O hidrogênio α de compostos chamados β -dicarbonílicos é muito mais ácido que os hidrogênios α de aldeídos e cetonas simples. Explique a maior acidez deste tipo de hidrogênio usando os conceitos de ressonância e efeito indutivo discutidos acima.



Um composto β -dicarbonílico

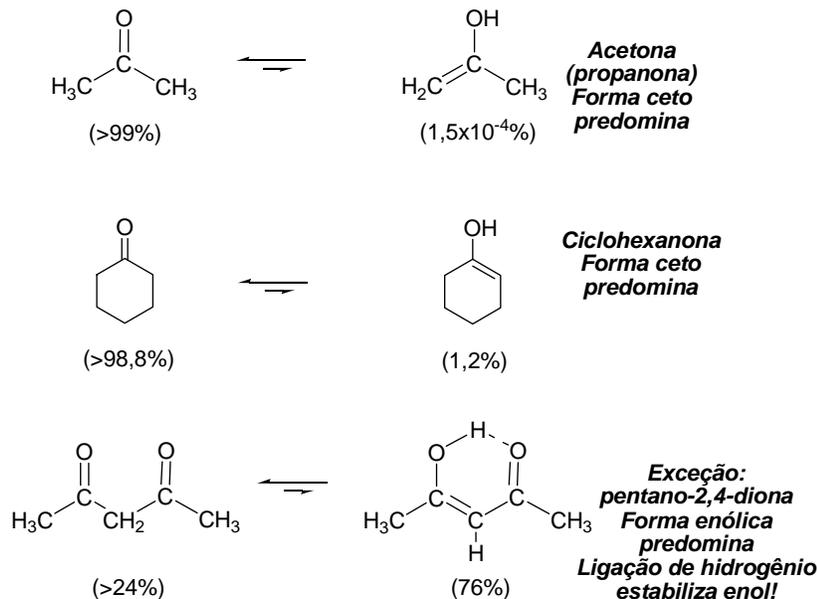
7.2- TAUTOMERISMO CETO-ENÓLICO

Quando um íon enolato recebe um próton, ele pode recebê-lo de duas formas: ou no carbono negativo ou no oxigênio negativo dando origem a um composto chamado ceto ou a um composto chamado enol, respectivamente:

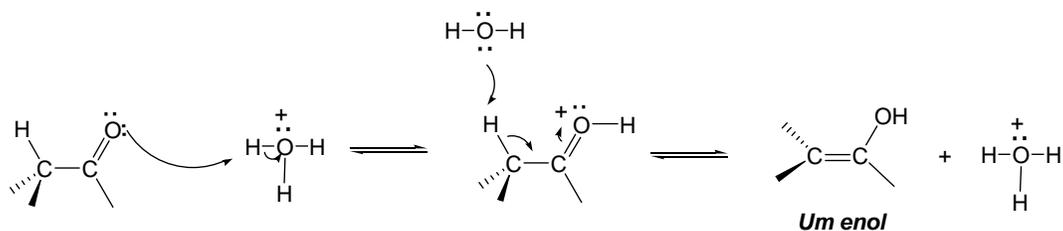


As formas ceto e enólica de compostos carbonílicos são isômeros constitucionais. Uma vez que estas formas podem ser interconvertidas na presença de traços de base ou ácido, os químicos utilizam um nome especial para este tipo de isomerismo. As formas ceto-enólica são chamadas de **tautômeros** e sua interconversão é chamada de **tautomerismo**. Observe que tautômeros diferem entre si pela localização de um átomo de hidrogênio. Observe também que um enol tem uma hidroxila ligado a um carbono insaturado, não sendo portanto classificado com álcool (um álcool tem obrigatoriamente uma hidroxila ligada a um carbono saturado).

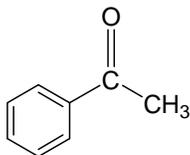
Na maioria das vezes encontramos os tautômeros ceto-enólico em equilíbrio estável. A forma ceto é predominante na maioria dos casos por ser a forma mais estável (a ligação π carbono-oxigênio é mais forte que a ligação π carbono-carbono, ~ 340 versus 240 kJ mol^{-1}). Em poucos casos a forma enólica predomina no equilíbrio. Nestes casos, a forma enólica deve possuir um fator excepcional de estabilização como por exemplo, uma ligação de hidrogênio intramolecular. Observe alguns exemplos esclarecedores abaixo:



A forma enólica de um composto carbonílico pode ser obtida em laboratório tanto por catálise básica (já descrita quando mostramos a formação do enolato e a captura de um próton pelo mesmo) quanto por catálise ácida. Em meio ácido, como já vimos, a carbonila pode ser protonada. No composto carbonílico protonado, o hidrogênio α fica ainda mais ácido e a própria água ou outra base fraca presente no meio é capaz de abstrair este próton. Os elétrons da ligação que “ficam” com o carbono vão formar uma dupla, fazendo com que os elétrons da carbonila fiquem com o oxigênio, neutralizando sua carga. A formação de um enol em meio ácido é mostrada abaixo:



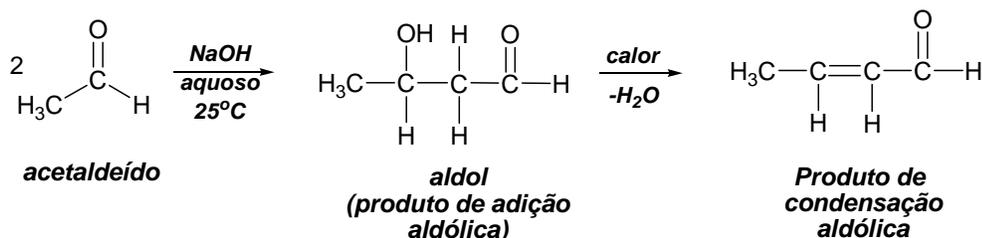
Mostre o mecanismo para conversão da fenil-metil-cetona em sua forma enólica tanto em meio básico quanto em meio ácido:



fenil-metil-cetona

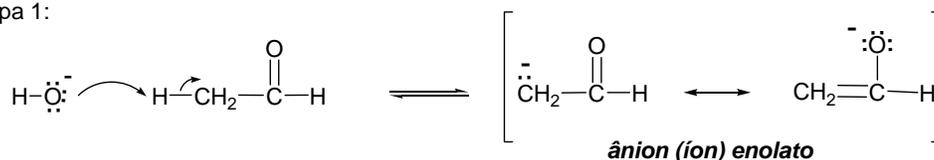
7.3. REAÇÕES VIA ENOLATOS: ADIÇÃO E CONDENSAÇÃO ALDÓLICAS

Quando o acetaldeído reage com hidróxido de sódio diluído a temperatura ambiente (ou a frio) ocorre a formação de um produto dimérico (o acetaldeído tem dois carbonos e o composto formado, quatro), o 3-hidroxiбутanal. Como este produto é tanto um **aldeído** como um **álcool**, ele é chamado de **aldol**. Esta reação recebe o nome de **adição aldólica** (ou reação aldólica). Se o produto de adição aldólica é aquecido, ele pode perder uma molécula de água, formando um alceno. Esse produto é chamado de **produto de condensação aldólica** (as reações de condensação normalmente envolvem a junção de duas moléculas com saída de uma outra, neste caso, água). Veja a equação destas transformações abaixo:

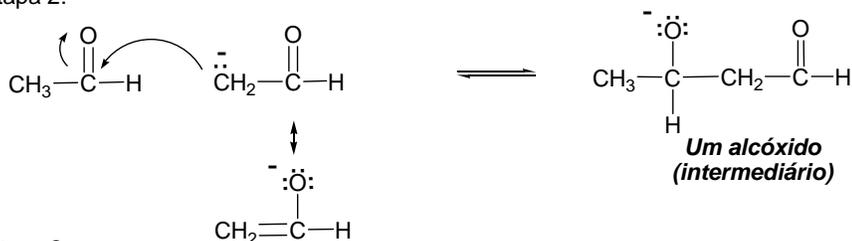


O mecanismo da reação é mostrado abaixo. Observe que a reação ocorre por causa da relativa acidez dos hidrogênios α , tanto discutida anteriormente. Em meio básico (NaOH) algumas moléculas de aldeído poderão perder este próton. O ânion que se forma (enolato) é nucleofílico e portanto pode atacar a carbonila de uma outra molécula de aldeído presente no meio. Observe que este ataque gera um alcóxido que pode ser protonado pela água regenerando assim a base HO⁻, ou seja, o mecanismo é **catalisado** por íons hidróxido.

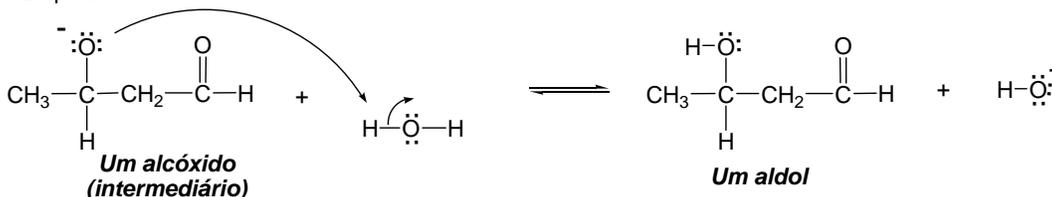
Etapa 1:



Etapa 2:

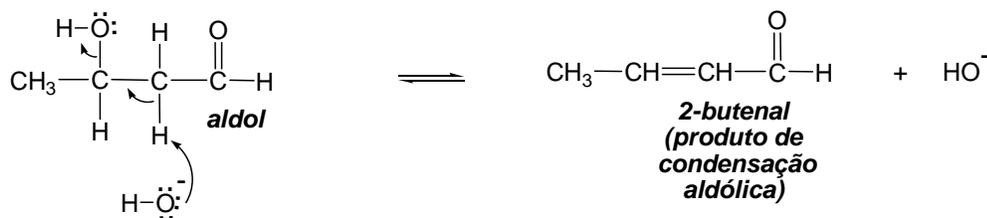


Etapa 3:

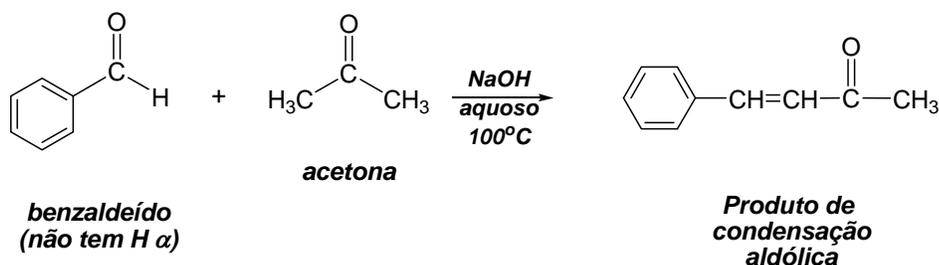


Como citado anteriormente, se a reação ocorre sob aquecimento, muitas vezes o aldol sofre desidratação. Este processo ocorre facilmente por causa da acidez dos hidrogênios α restantes e porque o produto formado é estabilizado por possuir ligações duplas conjugadas (alternadas). Em algumas reações aldólicas a desidratação ocorre tão

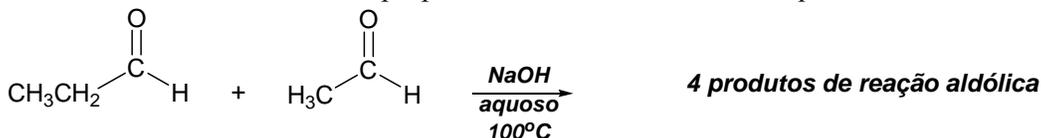
rapidamente que o produto de adição nem chega a ser isolado, mesmo sem aquecimento. O mecanismo da desidratação é mostrado abaixo:



A reação aldólica é uma reação geral de aldeídos que possuem hidrogênio α . Ela é importante em laboratório pois nos permite reunir moléculas menores para construir moléculas maiores através da formação de uma ligação carbono-carbono. As cetonas também sofrem reações aldólicas mas o equilíbrio normalmente não é favorecido para a formação do produto dimérico. Entretanto, uma cetona pode facilmente reagir com um aldeído que não tenha hidrogênio α , em um processo que se chama reação de Claisen-Schmidt. Nestas condições apenas a cetona pode formar enolato, uma vez que o aldeído não tem hidrogênio α para ser removido.

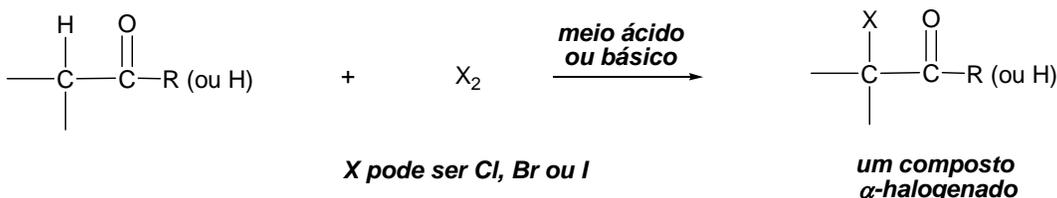


As adições aldólicas que ocorrem entre dois aldeídos que tenham hidrogênio α não tem valor sintético pois produzem uma mistura de quatro compostos diferentes. Forneça as estruturas dos quatro produtos resultantes da tentativa de condensação aldólica entre o acetaldeído e o propanalaldeído em meio básico e aquecimento:



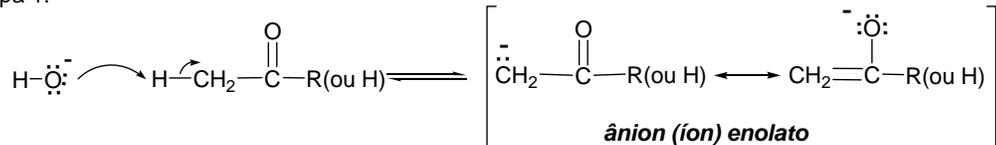
7.4. REAÇÕES VIA ENÓIS E ENOLATOS: HALOGENAÇÃO α

Aldeídos e cetonas que tem hidrogênio α podem reagir rapidamente em meio básico ou ácido para produzir compostos α -halogenados (nesta reação um ou mais halogênios entram na posição α).

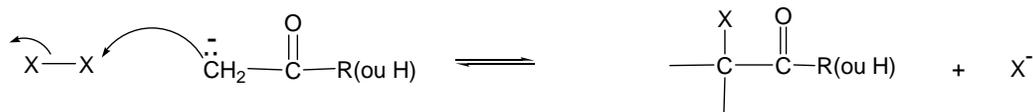


A forma como isso ocorre em meio básico é fácil de ser mostrada com base no que já foi discutido anteriormente na adição aldólica. Em meio básico, forma-se o enolato que, por ser nucleofílico, ataca uma molécula de halogênio, deslocando um íon haleto:

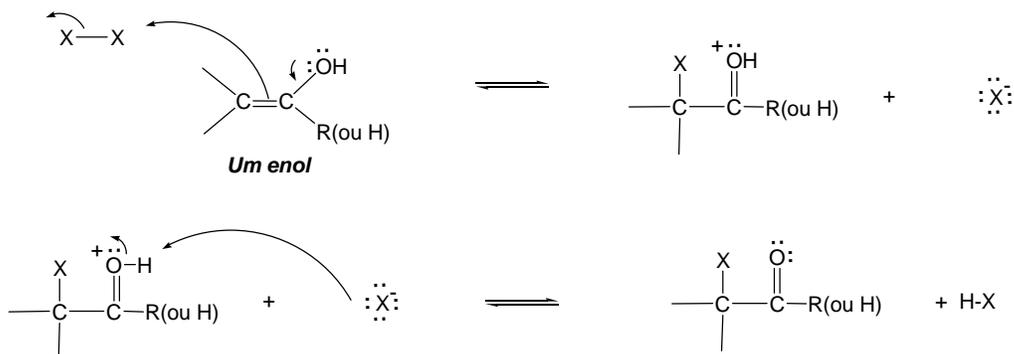
Etapa 1:



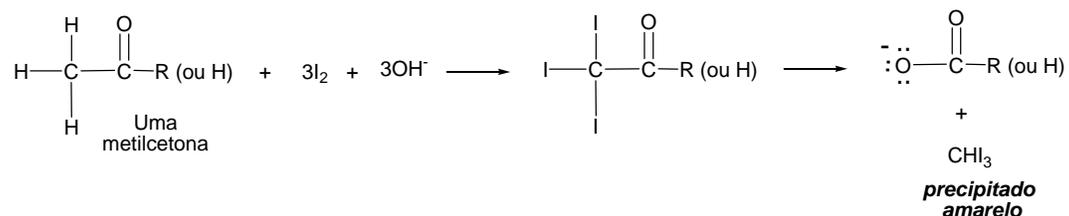
Etapa 2:



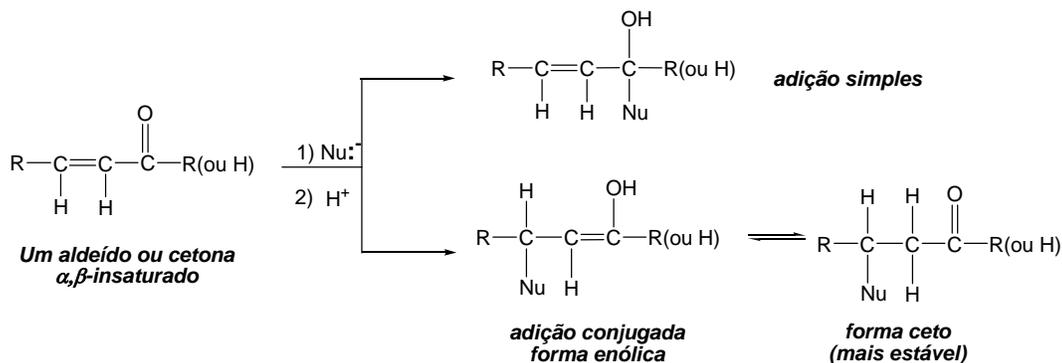
Em meio ácido não pode existir enolato. Mas, como citado anteriormente, em meio ácido um composto carbonílico pode existir na forma de enol. Um enol pode ser nucleofílico (como um alceno). Assim, a halogenação de aldeídos ou cetonas em meio ácido ocorre pelo ataque do enol à molécula de halogênio. Veja o exemplo abaixo:



Um teste fácil realizado em laboratório para a identificação de metilcetonas é o chamado **teste do iodoformio**. Neste teste, coloca-se o composto desconhecido em uma solução básica na presença de iodo. Se o composto for uma metilcetona, a mesma reage fornecendo um composto tri-iodado que em meio básico se decompõe, formando um carboxilato e CHI_3 . Este último é um sólido amarelo de fácil visualização, chamado **iodoformio**. Mostre através de mecanismo adequado, como o composto tri-iodado é formado:

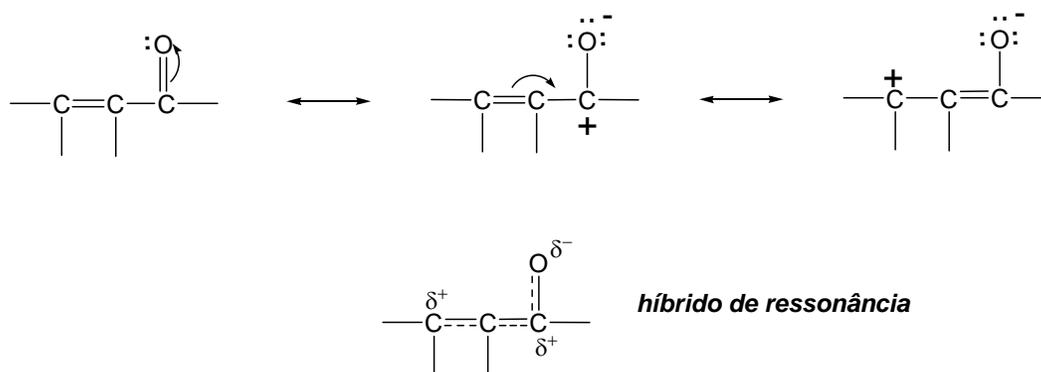


Nas reações de condensação aldólicas vistas anteriormente foram obtidos compostos carbonílicos insaturados. Os compostos obtidos por condensação aldólica são do tipo α,β -insaturados. Estes compostos possuem uma ligação dupla entre os carbonos α (vizinho à carbonila) e o carbono β (vizinho ao carbono α). Quando aldeídos e cetonas α,β -insaturados reagem com nucleófilos, eles podem fazê-lo de duas formas distintas: o nucleófilo pode atacar o carbono da carbonila (resultando em um produto de adição simples) ou atacar o carbono β , em um processo conhecido como “adição conjugada”:

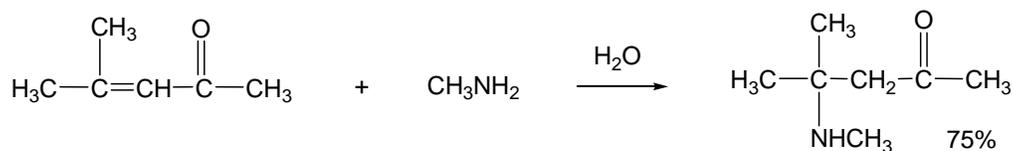


Por que o carbono β também pode ser atacado??? Se examinarmos as estruturas de ressonância que contribuem para a estrutura de um composto α,β -insaturado podemos verificar que no híbrido (o híbrido de ressonância é o que melhor representa a molécula real) o carbono β possui uma certa densidade de carga positiva sobre ele:

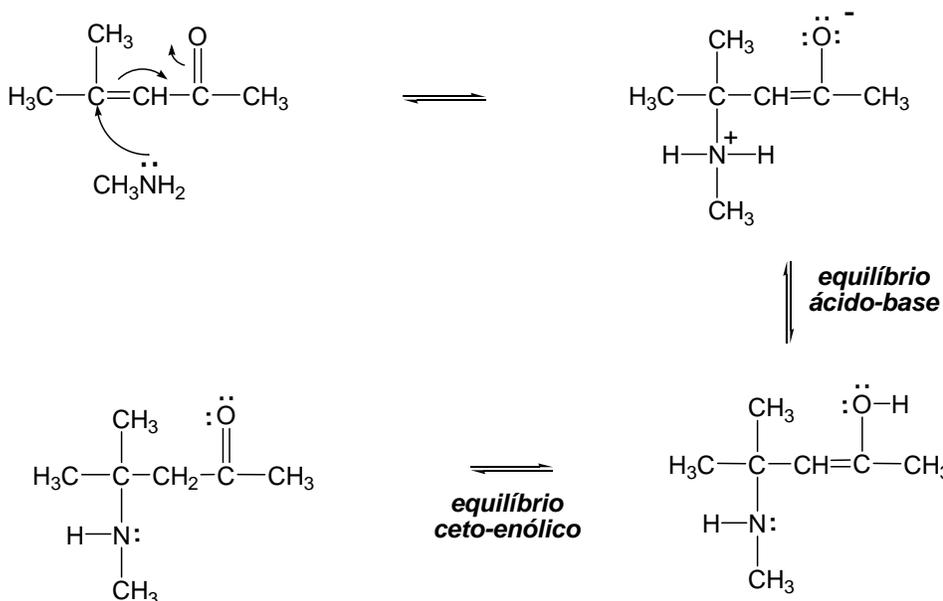
Estruturas de ressonância para um composto carbonílico α,β -insaturado:



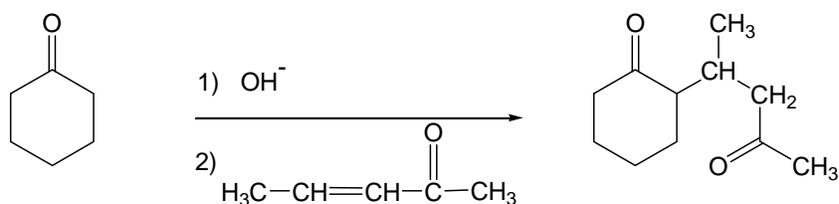
Sendo um carbono eletrofílico (deficiente de elétrons) o carbono β também pode ser atacado por um nucleófilo. Veja o exemplo mostrado abaixo:



Como pode ser observado neste exemplo, o principal produto obtido na reação da cetona α,β insaturada com a metilamina (CH_3NH_2) foi o produto de adição conjugada. O mecanismo para esta adição é mostrado abaixo:



Normalmente, nucleófilos como álcoois, cianetos, aminas e enolatos adicionam-se preferencialmente de forma conjugada. A adição de enolatos a um carbono β é conhecida como reação de Michael. Veja abaixo um exemplo de adição de Michael:



Represente todas as etapas de formação do produto da adição de Michael mostrado acima. Primeiramente, desenhe a estrutura do enolato resultante do tratamento da ciclo-hexanona com base. Em seguida represente o ataque conjugado deste enolato ao composto α,β -insaturado, a formação do enol e finalmente a conversão da forma enólica em forma ceto.

AULA 8

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS: REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA

8.1. INTRODUÇÃO

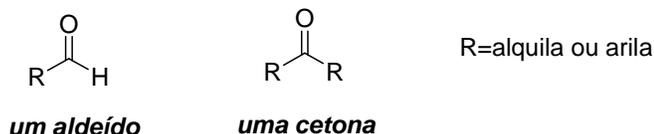
Como citado no início da aula 7, os compostos carbonílicos são aqueles contendo uma ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de oxigênio, o chamado grupo carbonila (C=O):



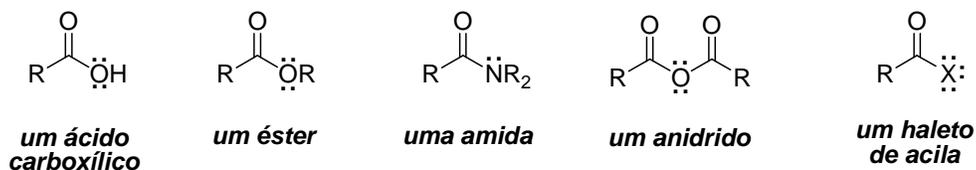
fórmula geral de
um composto carbonílico

Como também já foi citado, os compostos carbonílicos podem ser divididos em duas grandes classes em função da sua estrutura e reatividade:

Compostos de classe I: são aqueles nos quais o átomo diretamente ligado ao carbono da carbonila (X) não possui par de elétrons não compartilhado. Pertencem a esta classe somente os ALDEÍDOS e CETONAS.



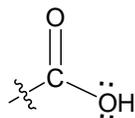
Compostos carbonílicos do tipo II: são aqueles nos quais o átomo diretamente ligado a carbonila (X) possui pelo menos um par de elétrons não compartilhado. Pertencem a esta classe os ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, ÉSTERES, AMIDAS, ANIDRIDOS e HALETOS DE ACILA, dentre outros.



Os ácidos carboxílicos possuem o grupo carboxila (abreviado $-\text{CO}_2\text{H}$ ou $-\text{COOH}$). Este grupo funcional é um dos mais largamente encontrados na química e na bioquímica. Os ésteres, amidas, anidridos e haletos de acila são todos chamados de derivados de ácidos carboxílicos porque diferem do ácido somente na natureza do grupo que substitui o grupo OH. Neste capítulo estudaremos os compostos carbonílicos do tipo II representados pelos ácidos carboxílicos e os seus principais derivados.

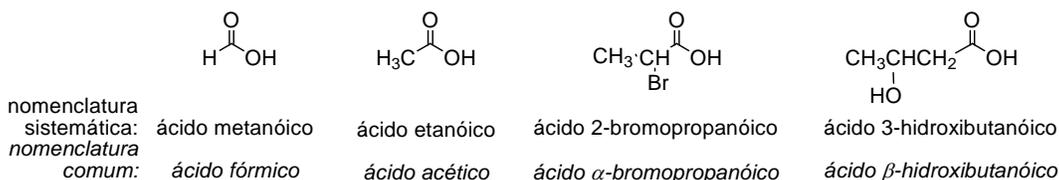
Ácidos carboxílicos

O grupo funcional do ácido carboxílico é chamado grupo carboxila:



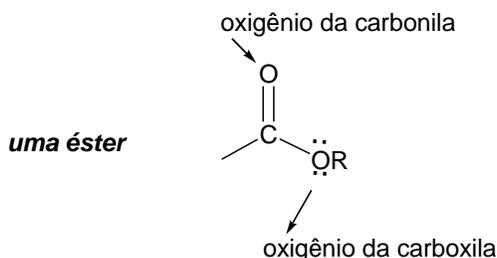
Grupo carboxila

O nome sistemático (IUPAC) de um ácido carboxílico é obtido pela substituição da terminação “o” do hidrocarboneto correspondente pela terminação “óico”, colocando-se ainda a palavra “ácido” no início do nome. Assim, um ácido carboxílico contendo apenas um átomo de carbono seria derivado do metano e, portanto, seria chamado de “ácido metanóico” e o com dois carbonos seria o “ácido etanóico”. Os ácidos carboxílicos com menos de seis carbonos possuem nomes comuns, escolhidos pelos químicos antigos para descrever alguma característica da substância. Por exemplo, o ácido metanóico é encontrado nas formigas e outros insetos que picam, sendo, portanto, também chamado de ácido fórmico (do latim “formica” que significa “formiga”). O ácido etanóico tem nome comum ácido acético, pois é encontrado no vinagre (do latim “acetum” que significa “vinagre”). O ácido butanóico também é conhecido como ácido butírico pois é encontrado em manteigas rançosas (do latim “butyrum” que significa “manteiga”). Pela IUPAC, na ausência de outro grupo funcional, o carbono da carbonila do ácido carboxílico recebe obviamente o número 1. Na nomenclatura comum, o carbono vizinho à carbonila pode também ser chamado de carbono alfa (α), o imediatamente vizinho é o beta (β) e assim sucessivamente.

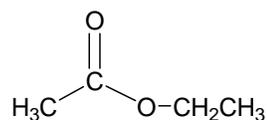


Ésteres

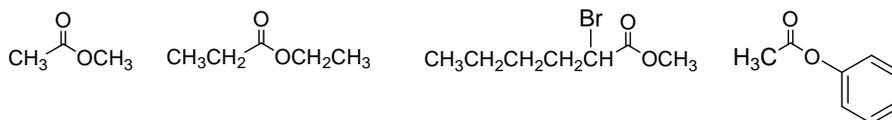
Um éster é uma substância que tem um grupo OR no lugar do grupo OH do ácido carboxílico.



O nome sistemático de um éster é obtido por comparação com o ácido carboxílico correspondente retirando-se a palavra “ácido” e substituindo a terminação “íco” do ácido por “ato”, acrescentando-se ainda a palavra “de” e finalmente colocando-se o nome do grupo R ligado ao oxigênio da carboxila como um grupo alquila. Veja o exemplo abaixo:

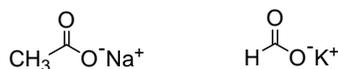


O composto vem do ácido com dois carbonos, ou seja, do ácido etanóico. Então ele deve se chamar etanoato. Mas etanoato de que? O grupo alquila ligado ao oxigênio da carboxila é o grupo etila. Assim, a nomenclatura sistemática diz que ele deverá se chamar etanoato de etila. Veja alguns exemplos abaixo:



nomenclatura sistemática:	etanoato de metila	propanoato de etila	2-bromo-hexanoato de metila	etanoato de fenila
nomenclatura comum:	acetato de metila	propionato de etila	α -bromo-hexanoato de metila	acetato de fenila

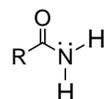
Os sais de ácido carboxílico recebem tratamento muito similar ao usado para dar nomes aos ésteres. Um sal de ácido carboxílico é formado quando o ácido perde um próton (H^+). Observe os exemplos abaixo:



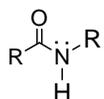
nomenclatura sistemática:	etanoato de sódio	metanoato de potássio
nomenclatura comum:	acetato de sódio	formato de potássio

Amidas

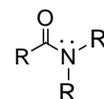
Uma amida tem um grupo NH_2 , NHR ou NR_2 no lugar do grupo OH de um ácido carboxílico. No primeiro caso, temos uma amida chamada de primária (o nitrogênio está ligado a apenas um carbono), no segundo trata-se de uma amida secundária (nitrogênio ligado a dois carbonos) e no terceiro caso, uma amida terciária (nitrogênio ligado a três carbonos). Uma amida pode também ser vista como um derivado da amônia (NH_3) onde os hidrogênios foram substituídos.



uma amida primária

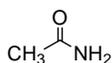


uma amida secundária



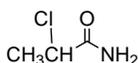
uma amida terciária

O nome sistemático de uma amida também é obtido por comparação com o ácido carboxílico correspondente retirando-se a palavra “ácido” e substituindo a terminação “óico” do ácido por “amida”. Se houver um grupo substituinte no nitrogênio, o nome do substituinte é descrito primeiro (se houver mais de um, ambos são descritos primeiro em ordem alfabética). O nome de cada substituinte é precedido da letra *N* (em itálico e maiúsculo) para mostrar que esses substituintes estão ligados ao nitrogênio. Veja alguns exemplos abaixo:

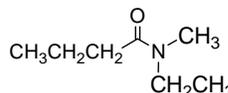


nomenclatura sistemática:

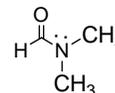
etanamida



2-cloropropanamida



N-etil-*N*-metil-butanamida



N,N-dimetil-metanamida

nomenclatura comum:

acetamida

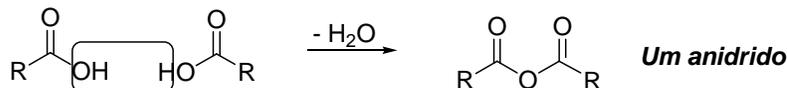
α -cloropropanamida

N-etil-*N*-metil-butiramida

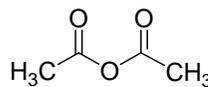
N,N-dimetilformamida

Anidridos

A reação entre duas moléculas de ácido carboxílico com perda de uma molécula de água dá origem a um composto carbonílico que é chamado anidrido de ácido.



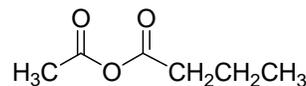
Se as duas moléculas de ácido forem iguais forma-se o que chamamos de anidrido simétrico. Se as duas moléculas de ácido forem diferentes obteremos um anidrido misto. A nomenclatura do anidrido é baseada no nome do(s) ácido(s) que deu(deram) origem aos mesmos. Veja os exemplos de nomenclatura abaixo:



nomenclatura sistemática:
nomenclatura comum:

anidrido etanóico
anidrido acético

Um anidrido simétrico



anidrido etanóico butanóico
anidrido acético butírico

Um anidrido misto

Haletos de acila

Os haletos de acila têm um átomo de halogênio no lugar do OH de um ácido carboxílico. Os haletos de acila mais comuns são os cloretos e brometos. Os cloretos são nomeados substituindo-se a palavra “ácido” do ácido correspondente por “cloreto de” e a terminação “óico” por “oila”. Os brometos são nomeados substituindo-se a palavra “ácido” do ácido correspondente por “brometo de” e a terminação “óico” por “oila”.

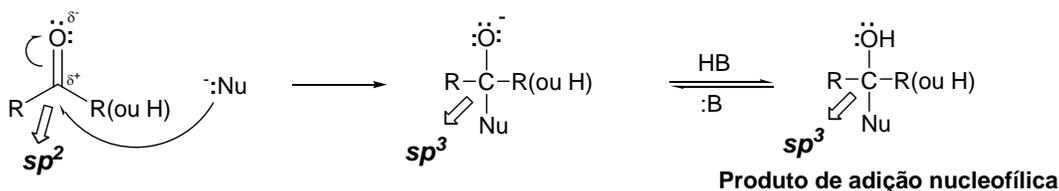
nomenclatura sistemática:	cloreto de etanoíla	brometo de 2-metil-propanoíla	cloreto de butanoíla	brometo de benzoíla (vem do ácido benzóico)
nomenclatura comum:	cloreto de acetila	brometo de α -metil-propionila	cloreto de butiroíla	



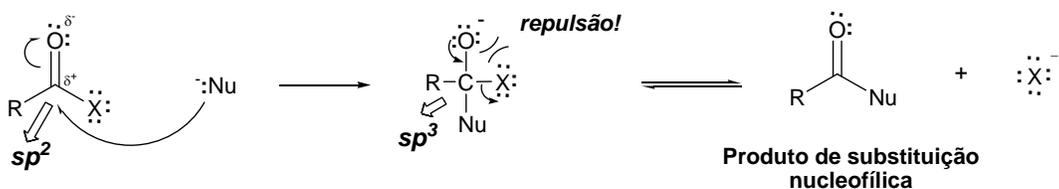
Escreva as estruturas para as seguintes substâncias: a) ácido 3-metil-hexanóico; b) butanoato de propila; c) acetato de sódio; d) brometo de 3-etil-heptanoíla; e) 3,3-dimetil-hexanamida; f) anidrido benzóico.

8.3. REATIVIDADE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS

Como visto anteriormente, nos aldeídos e cetonas o grupo carbonila pode ser atacado por nucleófilos uma vez que, devido a polaridade da ligação C=O, existe uma considerável densidade de carga positiva sobre o carbono carbonílico. O intermediário tetraédrico resultante do ataque do nucleófilo pode receber um próton (H^+) formando o que chamamos de PRODUTO DE ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA.

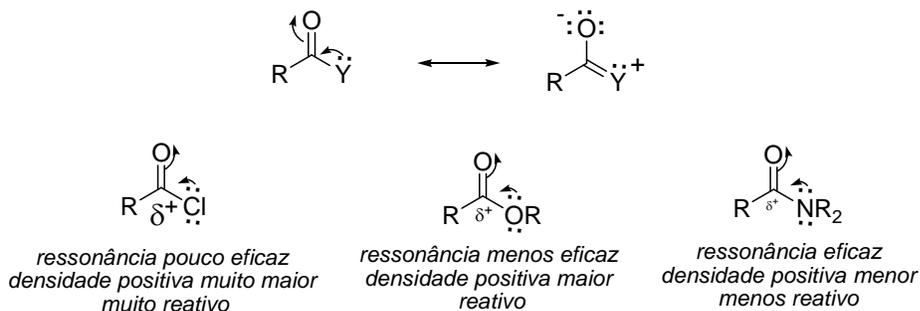


O que acontece quando um nucleófilo ataca uma carbonila de um ácido carboxílico ou de um derivado? Será que o processo é o mesmo que acontece com aldeídos e cetonas? Vamos ver neste capítulo que não. A reatividade é bem diferente. Quando ocorre o primeiro ataque nucleofílico forma-se o mesmo intermediário tetraédrico acima representado. Entretanto, como nos ácidos carboxílicos e derivados existe um átomo ligado ao carbono que possui pelo menos um par de elétrons não compartilhado, este intermediário apresenta forte repulsão eletrônica e tende a retornar a hibridação sp^2 , para “aliviar” essa repulsão eletrônica. O intermediário consegue retornar a um carbono sp^2 se conseguir “expulsar” algum grupo ligado a ele. Veja o esquema abaixo:



Ora, por que isto não acontecia com aldeídos e cetonas e agora acontece com ácidos e derivados? Primeiro, aldeídos e cetonas, não tinham grupos ligados à carbonila com pares de elétrons não compartilhados então não havia repulsão no intermediário tetraédrico. Segundo, em aldeídos e cetonas, se um grupo fosse expulso teria que ser um R^- (chamado alcaneto) ou um H^- (um hidreto). Estas espécies são espécies muito básicas e, portanto, péssimos grupos abandonadores. Lembre-se que um bom grupo abandonador é uma espécie estável, normalmente uma base fraca.

Formas de ressonância de ácidos carboxílicos e derivados:



Resumindo, haletos de alquila são os mais reativos dos derivados de ácido carboxílico por duas razões: além de possuírem o melhor grupo abandonador (haleto, X^- que são bases fracas e, portanto, ótimos grupos abandonadores) possuem também uma maior densidade de carga positiva sobre o carbono carbonílico.

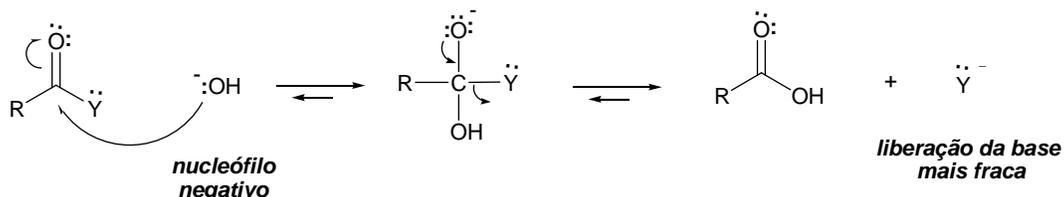


O cloreto de acetila pode ser transformado em acetato de metila por reação com metóxido de sódio (nucleófilo CH_3O^-). Entretanto o acetato de metila não pode ser transformado no cloreto de acetila por tratamento com NaCl (nucleófilo Cl^-). Represente o mecanismo das reações e explique a razão desta observação experimental.

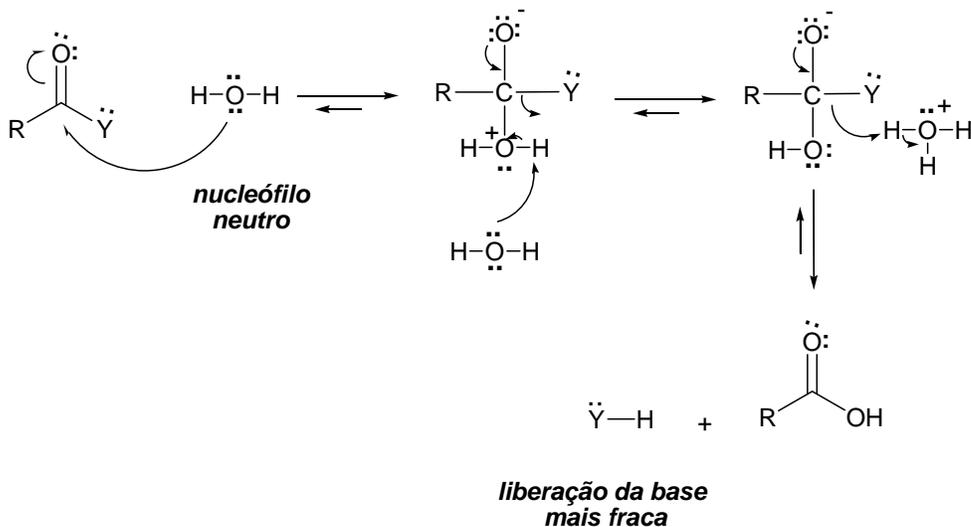
8.4. MECANISMO GERAL PARA REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM CARBONILA

Todos os derivados de ácido carboxílico sofrem reações de substituição nucleofílica de acordo com um dos mecanismos gerais representados abaixo:

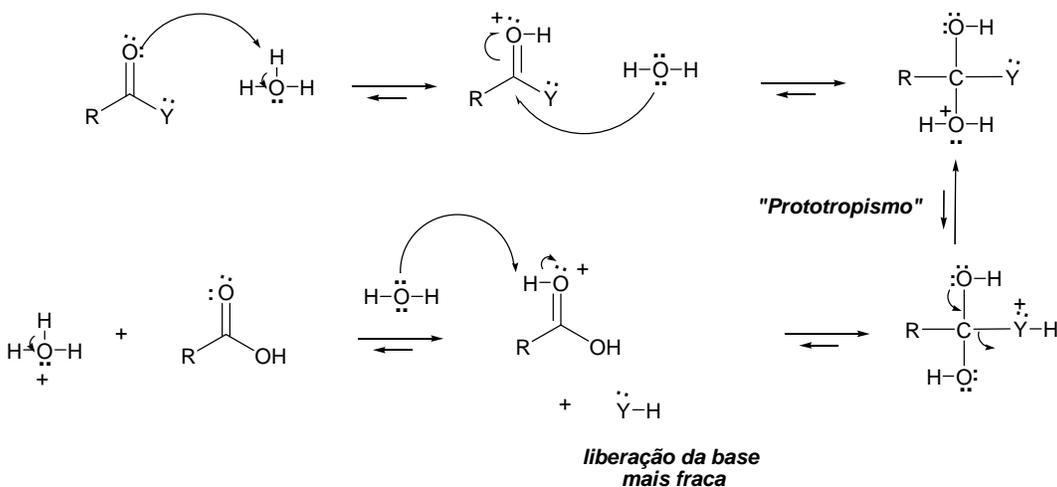
Caso 1: **O nucleófilo é negativo.** Neste caso, ocorre o ataque à carbonila com formação de um intermediário tetraédrico que se “colapsa”, liberando a base mais fraca e fazendo o carbono retornar à hibridação sp^2 . Veja o exemplo abaixo:



Caso 2: **O nucleófilo é neutro.** Neste caso, uma etapa adicional ocorre que é a captura do próton por qualquer espécie que possa funcionar como base no meio (normalmente uma espécie neutra com um par de elétrons livre. Pode ser o solvente ou o próprio reagente nucleofílico). Veja o exemplo abaixo:



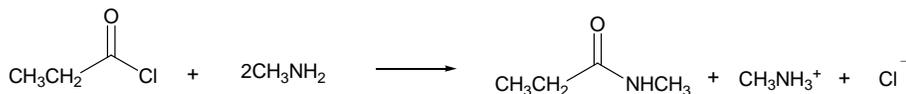
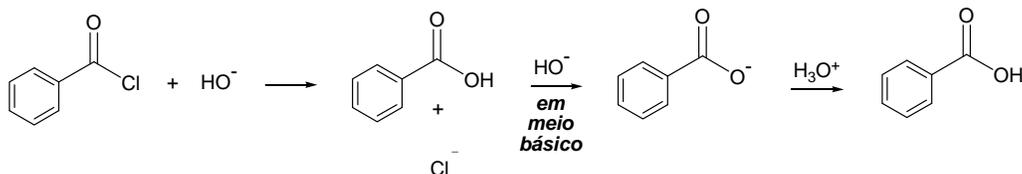
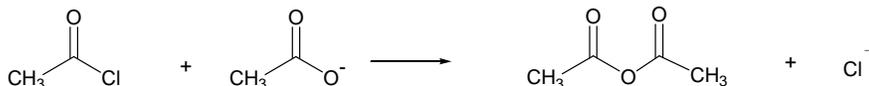
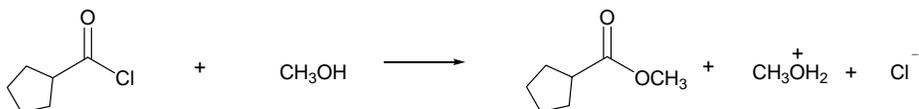
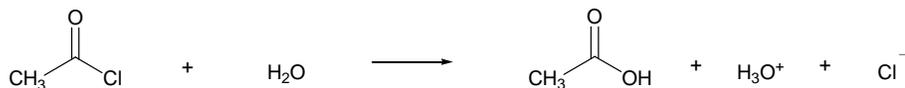
Caso 3: *A reação é catalisada por ácido.* Neste caso, ocorre primeiro a protonação da carbonila. Esta etapa aumenta a reatividade do carbono carbonílico para ataques nucleofílicos (Por quê?). O ataque do nucleófilo (neutro, pois não existem nucleófilos negativos em meio ácido) gera um intermediário tetraédrico instável que deve se colapsar para regenerar um carbono sp^2 com liberação da base mais fraca. Como não podemos liberar uma espécie negativa em meio ácido, neste tipo de mecanismo representamos uma reação ácido-base que é chamada de “prototropismo” (neste fenômeno, o próton pode ser “trocado” entre todos os sítios básicos da molécula e normalmente representamos a espécie com o próton no sítio básico que nos interessa). O intermediário tetraédrico se colapsa liberando a base mais fraca. Como última etapa ocorre a desprotonação da carbonila regenerando assim o catalisador que deu origem ao processo inicialmente. Veja o exemplo abaixo:



As seções seguintes deste capítulo abordam exemplos específicos destes três princípios gerais citados aqui. TODAS as reações seguem um dos três mecanismos exemplificados acima e não vamos nos preocupar em detalhar o mecanismo de todas elas. Portanto, você sempre determinará o resultado da reação decidindo quem é o produto tetraédrico resultante do ataque nucleofílico e qual a espécie que sairá como base mais fraca para formar o produto de substituição nucleofílica.

8.4.1- REAÇÕES DE HALETOS DE ACILA

Como visto anteriormente, os haletos de acila são os derivados de ácidos carboxílicos mais reativos. Eles podem reagir com água formando ácidos carboxílicos, com alcoóis ou alcóxidos formando ésteres, com sais de ácido carboxílico formando anidridos e com aminas formando amidas. Todas as reações seguem o mecanismo geral representado no *caso 2* acima com nucleófilo neutro. No caso do íon hidróxido, uma etapa adicional final de neutralização é necessária uma vez que em meio fortemente básico os ácidos carboxílicos que se formam são imediatamente desprotonados. Observe os diversos exemplos abaixo de reações de cloretos de acila com vários nucleófilos:



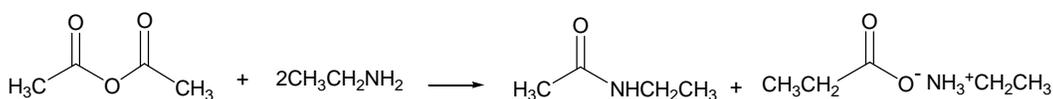
Represente o mecanismo usando setas duplas para a reação do cloreto de acetila com hidróxido de sódio seguido por adição de água e para a reação do cloreto de propanoila com metil amina (CH_3NH_2).

8.4.2- REAÇÕES DE ANIDRIDOS DE ÁCIDO

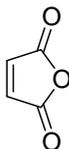
Os anidridos de ácido são o segundo grupo de derivados de ácido carboxílico mais reativo. Eles não reagem com íons cloretos ou brometos para formar o cloreto de acila correspondente uma vez que o íon haleto que entra é base mais fraca que o íon carboxilato que poderia sair como grupo abandonador quando o intermediário tetraédrico colapsa. Veja o exemplo a seguir:



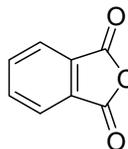
Entretanto, anidridos de ácido reagem com vários outros nucleófilos para produzir diversos derivados carbonílicos. Eles podem, por exemplo, reagir com água formando ácidos carboxílicos, com alcoóis ou alcóxidos formando ésteres e com aminas formando amidas. Podem também reagir com íons hidróxidos formando carboxilatos (uma vez que o meio é básico) que podem ser protonados no final da reação gerando ácidos carboxílicos. Veja os exemplos abaixo:



O anidrido ftálico e o anidrido maleico são anidridos chamados “cíclicos”. Mostre qual seria o produto da reação destes anidridos por tratamento a) com etanol; b) com água.



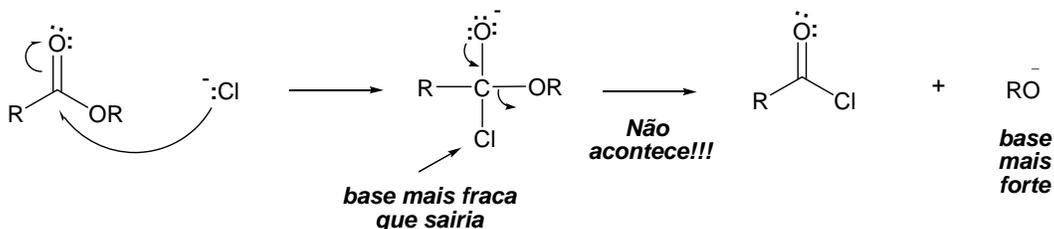
anidrido maleico



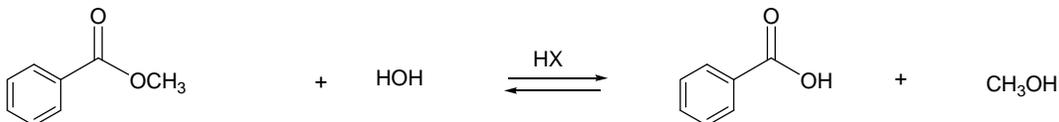
anidrido ftálico

8.4.3- REAÇÕES DE ÉSTERES CARBOXÍLICOS

Os ésteres carboxílicos estão entre os compostos carbonílicos mais importantes. Eles não reagem com haletos ou carboxilatos uma vez que esses nucleófilos são bases muito mais fracas do que o grupo de saída RO^- . Veja abaixo:

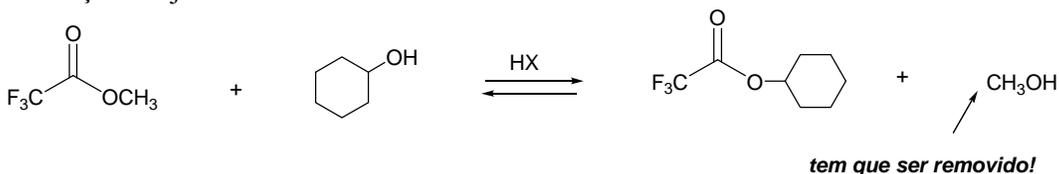


Os ésteres reagem com água formando um ácido carboxílico e um álcool. A reação se chama **hidrólise** (quebra **pela** água de uma substância com formação de duas novas substâncias). A reação é muito lenta, mas pode ser catalisada por ácido. Neste caso a reação é rápida e muito comum em laboratório.

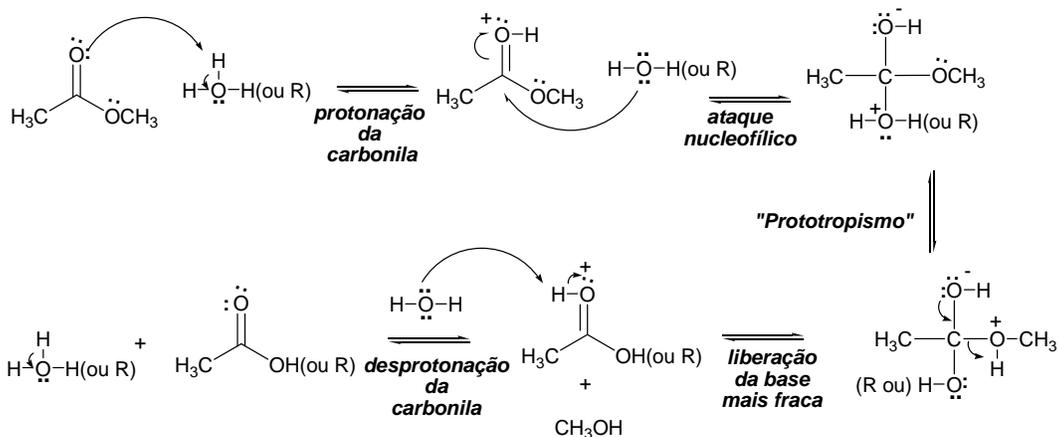


É importante ressaltar que a reação acima é um equilíbrio reversível. Como veremos adiante no item 9.4.5, a reação de um ácido carboxílico com um álcool, catalisada por ácido, produz um éster.

A reação de um éster com um álcool, catalisada por ácido, também é uma reação importante e se chama **transesterificação** uma vez que um éster é convertido em outro. Para que o equilíbrio se desloque para a direita normalmente o álcool de menor peso molecular (e, portanto, mais volátil) deve ser removido do sistema, geralmente por destilação. Veja abaixo:

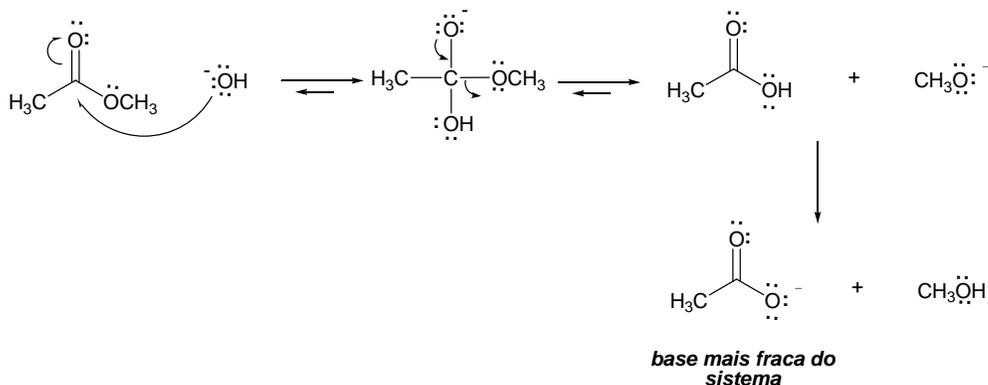


Tanto o mecanismo de hidrólise quanto o de transesterificação seguem os princípios gerais descritos para reações de derivados carboxílicos em meio ácido como descrito anteriormente. **TODAS AS ETAPAS SÃO REVERSÍVEIS.** Veja abaixo:



Por que o metanol tem que ser removido no exemplo de transesterificação mostrado? Forneça o mecanismo da reação de transesterificação exemplificado acima (baseie-se no mecanismo mostrado para hidrólise, substituindo a água pelo álcool).

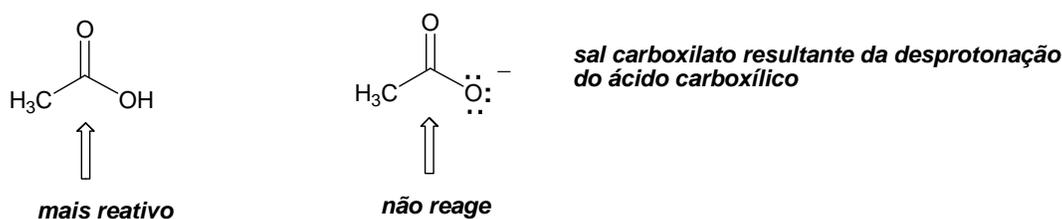
Além da hidrólise em meio ácido, ésteres também podem ser hidrolisados em meio básico. Neste caso, a reação não é catalisada, pois um mol de base é consumido no final da reação (veja exemplo abaixo). Ao contrário da hidrólise ácida, a hidrólise básica é irreversível uma vez que o equilíbrio está deslocado para a formação da base mais fraca do sistema, o íon carboxilato. A hidrólise de ésteres em meio básico recebe o nome de saponificação:



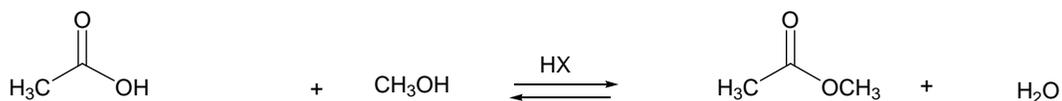
A saponificação de ésteres é um processo muito comum na fabricação do sabão. Neste caso, ésteres do glicerol (um tri-álcool) são tratados com base fornecendo glicerina e os ácidos correspondentes.

8.4.4. REAÇÕES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos carboxílicos sofrem reações de substituição na carbonila apenas na sua forma ácida. Os íons resultantes da desprotonação dos ácidos carboxílicos, os chamados íons (ou sais) carboxilatos, não sofrem reações de substituição (por terem um péssimo grupo abandonador e por terem pouca densidade positiva de carga sobre o carbono, uma vez que a ressonância é muito eficiente no sistema):

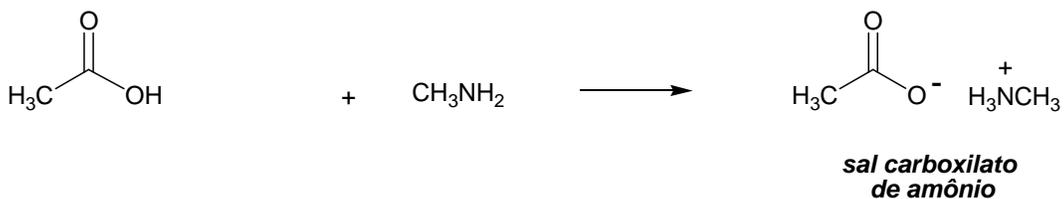


Os ácidos carboxílicos têm quase a mesma reatividade dos ésteres e portanto, não reagem com íons haletos ou carboxilatos. Mas, como já citado anteriormente, os ácidos carboxílicos reagem com alcoóis para formar ésteres em um processo catalisado por ácido, conhecido como **esterificação de Fischer** (nome dado em homenagem ao químico Emil Fischer, prêmio Nobel de química de 1902, que foi o primeiro a relatar este tipo de reação) :



A reação segue o mecanismo mostrado no item 9.4, *caso 3*. Como o intermediário tetraédrico formado na reação tem dois potenciais grupos de saída com basicidades aproximadas, a reação deve ser realizada com excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos.

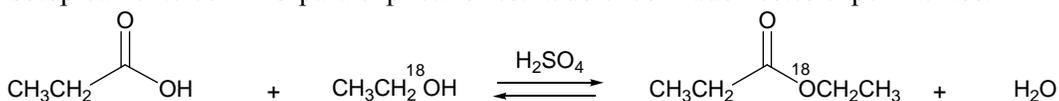
Os ácidos carboxílicos não sofrem reações de substituição na carbonila com nucleófilos do tipo amina. Neste caso, a reação que predomina é uma reação ácido base ou seja, o ácido doa imediatamente um próton para a amina quando as duas substâncias são misturadas, formando um sal de amônio.



É importante ressaltar que existem métodos para converter ácidos carboxílicos em amidas em laboratório. Esses métodos envolvem o uso dos chamados “reagentes de acoplamento”, que têm a função de transformar a hidroxila do ácido em um bom grupo abandonador não ácido, permitindo a reação com aminas. Embora muito usadas na síntese de peptídeos e de outras amidas de interesse, este tipo de reação foge do escopo do nosso curso.



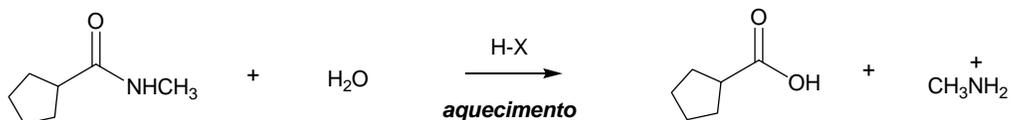
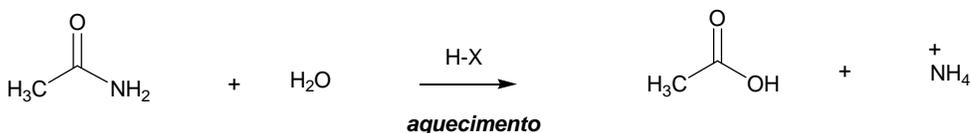
Os químicos antigos podiam prever vários mecanismos possíveis tanto para a hidrólise de ésteres quanto para a preparação de ésteres a partir de um ácido carboxílico. Entretanto, estudos de marcação isotópica (com ^{18}O por exemplo) provaram que, na preparação de um éster a partir de um ácido carboxílico, o oxigênio que se encontra no produto final (éster) vem do álcool usado como material de partida e não do ácido de partida. Faça o mecanismo da reação entre o ácido propanóico e etanol marcado isotopicamente com ^{18}O para explicar o resultado encontrado nestes experimentos.



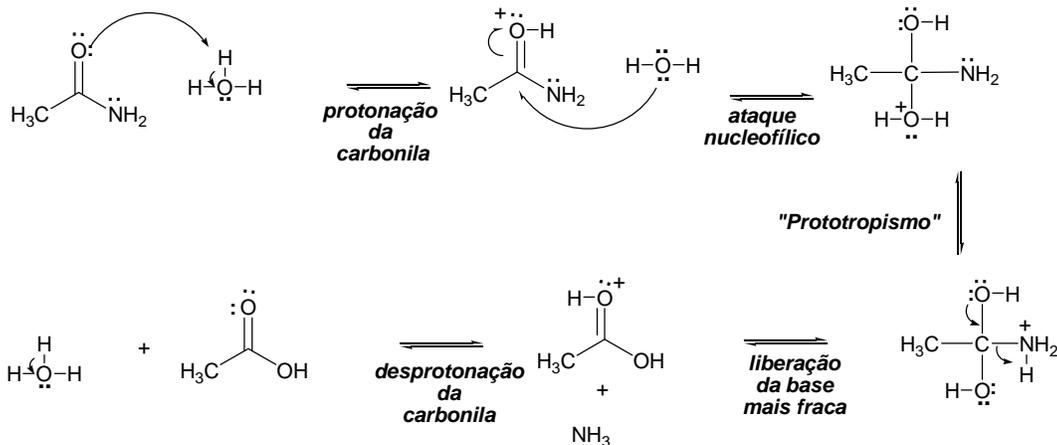
Se o oxigênio marcado fosse encontrado na água obtida como produto da reação, qual poderia ter sido o mecanismo proposto??

8.4.5. REAÇÕES DE AMIDAS

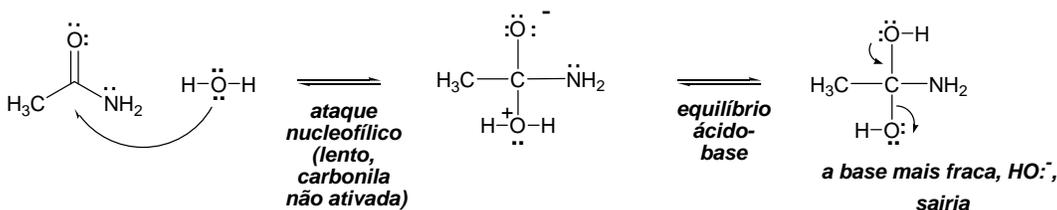
Como visto e explicado no item 9.3, as amidas estão dentre os compostos menos reativos da família dos ácidos carboxílicos (na verdade o ânion carboxilato é o menos reativo de todos). Amidas não reagem com íons haleto, carboxilatos, alcoóis ou água porque em todos os casos, o grupo de saída seria base mais forte que o nucleófilo que se aproxima. Entretanto, amidas reagem com água e alcoóis se a mistura reagente for aquecida na presença de ácidos ou mesmo sob forte aquecimento em meio básico.



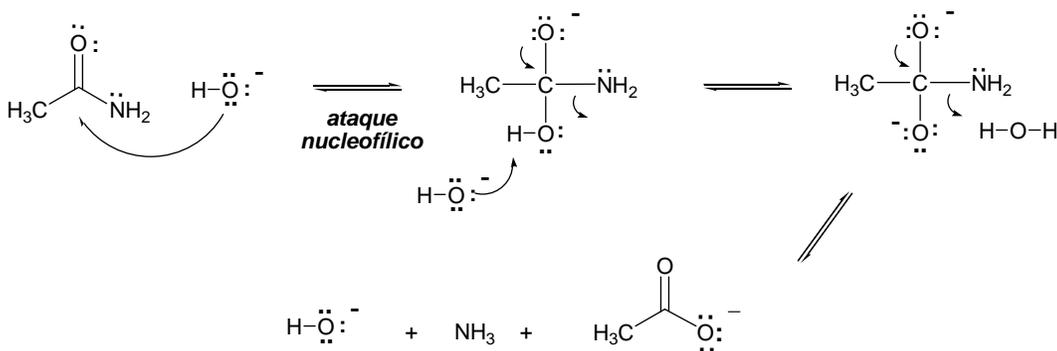
A hidrólise de amida em meio ácido segue o mesmo mecanismo descrito no item 9.4 caso 3. O grupo abandonador da hidrólise ácida de uma amida é a amônia (ou uma amina).



É fácil entender porque em meio neutro a amida não reage: em meio neutro, no intermediário tetraédrico formado no mecanismo da reação, HO^- é que sairia como grupo abandonador e não H_2N^- uma vez que HO^- é base mais fraca. A saída de HO^- restauraria a amida e não teríamos a formação do produto de hidrólise.



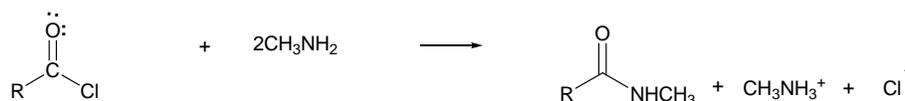
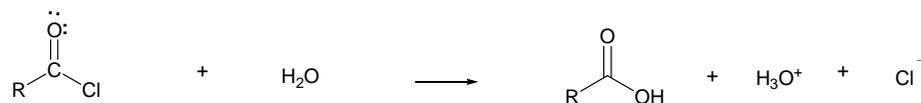
Amidas podem também ser hidrolisadas sob forte aquecimento em meio básico. Existem evidências que sugerem que os íons hidróxidos nestas reações funcionam tanto como nucleófilos quanto como bases, como mostrado no mecanismo abaixo:



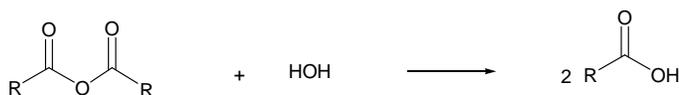
Mostre como preparar a acetamida a partir do ácido acético. Dica: como você não consegue preparar diretamente uma amida a partir de um ácido carboxílico, provavelmente você terá que converter o ácido carboxílico em um derivado que possa reagir com uma outra substância para formar amida.

RESUMO DAS REAÇÕES DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS DA FAMÍLIA DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

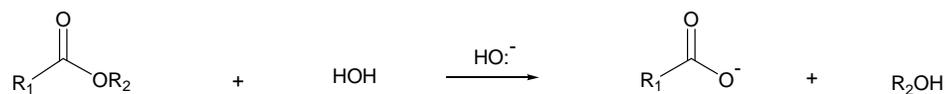
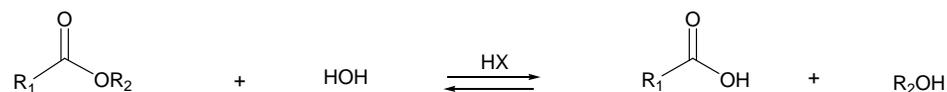
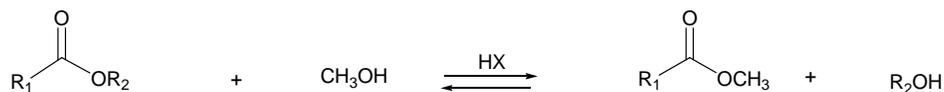
a) Reações dos haletos de acila



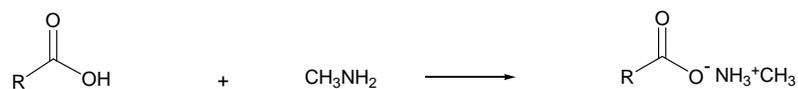
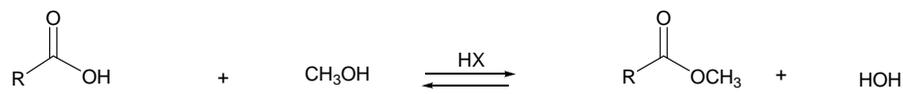
b) Reações dos anidridos de ácido



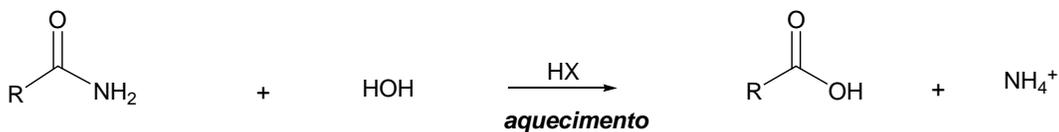
c) Reações dos ésteres



d) Reações dos ácidos carboxílicos



e) Reações das amidas



Baseado em todas as reações vistas nesta aula, escolha um método para preparar em laboratório:

- a) ácido acético a partir de um cloreto de acila; b) ácido heptanóico a partir de um anidrido; c) ácido propanóico a partir de um éster; d) anidrido acético a partir de um ácido carboxílico; e) butanoato de propila a partir de um brometo de acila; f) ácido butanóico a partir de uma amida; g) benzoato de metila a partir de um anidrido. h) *N*-metil-propanamida a partir de um éster; i) acetato de sódio a partir de uma amida.
-

AULA 9

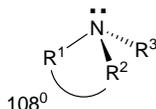
AMINAS

9.1 ESTRUTURA E ALGUMAS NOÇÕES DE NOMENCLATURA

As aminas são substâncias derivadas da amônia (NH_3), nas quais os átomos de hidrogênio são substituídos por grupos alquila ou arila. As aminas podem ser classificadas em primárias (quando apenas um grupo R está ligado ao nitrogênio), secundárias (quando dois grupos R estão ligados ao nitrogênio) ou terciárias (quando três grupos R estão ligados ao nitrogênio), conforme os exemplos representados a seguir:

NH_3	RNH_2	R_2NH	R_3N
amônia	amina primária (apenas um grupo R)	amina secundária (dois grupos R)	amina terciária (três grupos R)

Na maioria das aminas o nitrogênio está hibridizado sp^3 , e os três grupos substituintes (hidrogênios ou não) e o par de elétrons não ligantes ocupam os vértices de um tetraedro. Desta forma, tenderíamos a pensar que uma amina possui uma geometria tetraédrica. No entanto, uma amina possui uma geometria piramidal trigonal, pois o par de elétrons livres (não ligantes) “empurra” os três grupos substituintes para baixo, fazendo com que os ângulos entre estes sejam de aproximadamente 108° , conforme está representado a seguir:

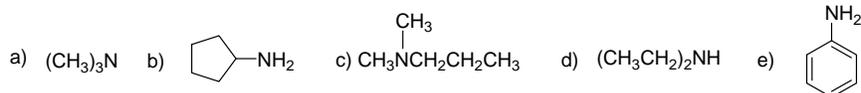


A nomenclatura de aminas é bem simples. Na nomenclatura comum as aminas são designadas por alquilaminas. E, na nomenclatura sistemática, isto é, segundo as normas da IUPAC, damos o nome da cadeia na qual o grupo NH_2 está ligado e adicionamos o sufixo amina. Vejamos os exemplos representados a seguir:

	CH_3NH_2	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$		$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
Nomenclatura comum	Metilamina	Etilmetilamina	Ciclo-hexilamina	Trietilamina
Nomenclatura IUPAC	(metamina)	(N-etilmetanamina)	(ciclo-hexanamina)	(N,N-dietilanamina)



Dê os nomes IUPAC para os seguintes compostos.



9.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMINAS

Algumas aminas são líquidas e apresentam um odor desagradável. As aminas primárias e secundárias, por terem hidrogênio em suas estruturas, podem formar ligações de hidrogênio umas com as outras e também com qualquer outra substância

que possua um hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio, nitrogênio e flúor, como por exemplo, a água. Esta característica estrutural faz com que as aminas primárias e secundárias possuam pontos de ebulição mais elevados do que as terciárias e que sejam, em geral, também mais solúveis em água. Quando comparamos aminas (primárias e secundárias) e alcoóis de massa molar próxima, observamos que os alcoóis possuem pontos de ebulição mais elevados, o que pode ser explicado pela maior eficiência das ligações de hidrogênio entre as moléculas de alcoóis, devido à maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao nitrogênio.

9.2 BASICIDADE DAS AMINAS

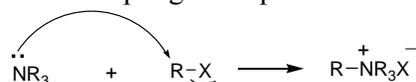
Como as aminas possuem um par de elétrons não ligantes elas podem atuar como bases ou como nucleófilos. Com relação à basicidade das aminas podemos dizer que apesar de serem bases relativamente fracas, elas são mais fortes do que a água. Isto pode ser explicado pela diferença de eletronegatividade entre o átomo de nitrogênio e o átomo de oxigênio, o átomo mais eletronegativo (o oxigênio) “segura” mais os elétrons para si e, portanto é menos básico. As aminas neutras são bases mais fracas que as respectivas espécies carregadas negativamente, isto é, por exemplo, a amônia (NH₃) é uma base mais fraca que íon amideto (NH₂⁻), o que pode ser facilmente explicado pela maior disponibilidade de elétrons da espécie carregada negativamente

9.2 PREPARAÇÃO DAS AMINAS

Dentre os métodos de preparação de aminas podemos citar: reações de substituição nucleofílica, redução de nitrocompostos e aaminação redutiva.

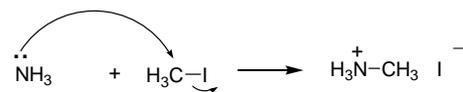
9.2.1 OBTENÇÃO DE AMINAS VIA REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA BIMOLECULAR (S_N2)

As aminas podem ser obtidas via reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), conforme o exemplo geral representado a seguir:



Caso a amina utilizada como material de partida seja a amônia (NH₃), a reação de alquilação do nitrogênio ocorrerá enquanto houver átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, conduzindo ao sal de amônio quaternário. Assim, você pode estar se perguntando: por que a reação não para na primeira etapa de substituição nucleofílica? Para entendermos o que ocorre nesta reação analisemos todas as etapas envolvidas e que estão representadas a seguir. Ao analisar a primeira etapa percebemos que à medida que ocorre a reação de substituição nucleofílica o novo produto formado é um sal, que por sua vez na próxima etapa (2^a), reagirá com a amônia (NH₃) em uma reação ácido/base, conduzindo à metilamina (CH₃NH₂). Desta forma, agora no meio reagente teremos duas aminas, a amônia (NH₃) e a metilamina (CH₃NH₂), e então haverá uma competição entre as duas, e como a metilamina (CH₃NH₂) é mais nucleofílica que a amônia (NH₃), ela atacará preferencialmente o haleto (CH₃I) e a amônia funcionará como base. Assim, quando analisamos atentamente as demais etapas envolvidas até a formação do sal de amônio quaternário, vemos que este processo se repete em reações de substituição nucleofílica e reações ácido/base. Você ainda pode estar se perguntando se há alguma forma de evitar que esta reação chegue até ao sal de amônio quaternário. E a resposta para esta questão é sim. Este controle pode ser feito se, por exemplo, adicionarmos um excesso da amina de partida, neste caso a amônia. No entanto, é bom ressaltar que mesmo assim teremos mistura de produtos no final da reação. Por esta razão, este processo de obtenção de aminas é sinteticamente limitado.

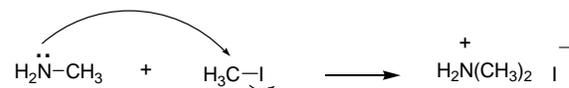
1ª Etapa



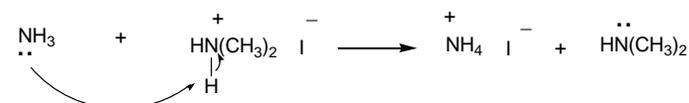
2ª Etapa



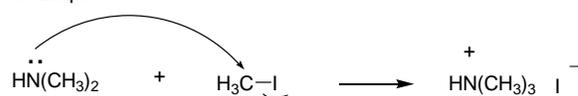
3ª Etapa



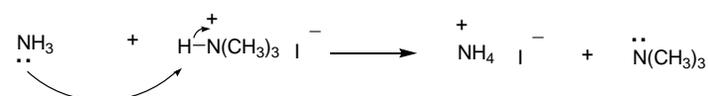
4ª Etapa



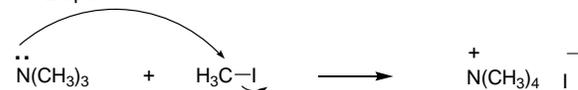
5ª Etapa



6ª Etapa



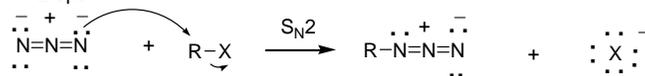
7ª Etapa



sal de amônio quaternário

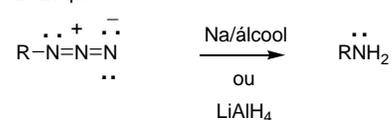
Uma forma mais eficiente que se tem de evitar as várias reações de substituição, ou seja, a poliaquilação do nitrogênio é converter primeiramente o haleto de alquila (R-X) em uma azida de alquila (R-N₃), por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) e em seguida transformar a azida em uma amina via uma reação de redução, conforme as reações gerais representadas a seguir:

1ª Etapa



íon azida

2ª Etapa

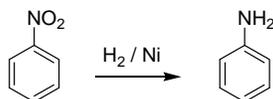


Naturalmente, este método também possui limitações, pois como se trata da transformação de haleto de alquila (R-X) em uma azida de alquila (R-N₃), por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), o haleto de alquila que será

utilizado não pode ser qualquer um, pois o impedimento estérico é um fator crucial neste tipo de reação, conforme vimos na química orgânica I na aula de substituição nucleofílica bimolecular.

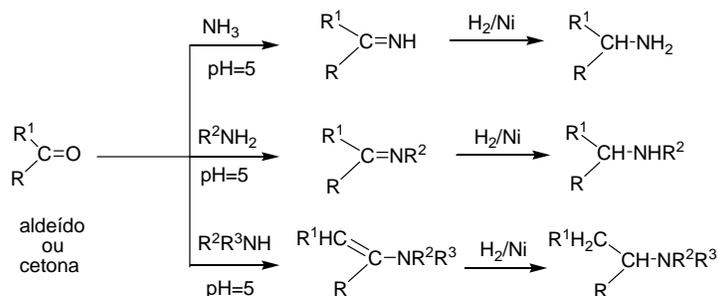
9.2.2 OBTENÇÃO DE AMINAS VIA REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROCOMPOSTOS

As reações envolvendo a redução de nitrocompostos já foram vistas na aula de reações dos compostos aromáticos e, portanto aqui só daremos um exemplo para recordarmos. Em geral, na redução de nitrocompostos pode ser utilizada uma variedade de métodos, no entanto, aqui só abordaremos a hidrogenação catalítica. Ao se realizar a hidrogenação catalítica utiliza-se hidrogênio (H₂) na presença de um catalisador, frequentemente, um metal, por exemplo, o níquel, como representado a seguir:

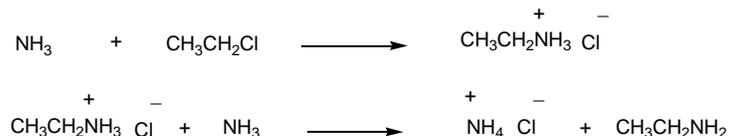


9.2.3 OBTENÇÃO DE AMINAS VIA REAÇÕES DE AMINAÇÃO REDUTIVA

Na aula de aldeídos e cetonas foi visto que a reação destes com aminas primárias conduzem a iminas (RCH=NR) e com aminas secundárias levam a enaminas (RCH=CH-NR₂). Estas iminas e as enaminas podem ser transformadas em aminas por meio de uma reação de redução, por exemplo, utilizando hidrogênio na presença de níquel, conforme está representado a seguir:



Um estudante precisava da etilamina (CH₃CH₂NH₂) para utilizar em uma rota de síntese e não havia disponível no laboratório. Assim, ele propôs a rota de síntese que está representada a seguir para obtê-la. Analise a rota de síntese apresentada e diga se esta é a melhor opção que ele teria para obter a etilamina. (Justifique)

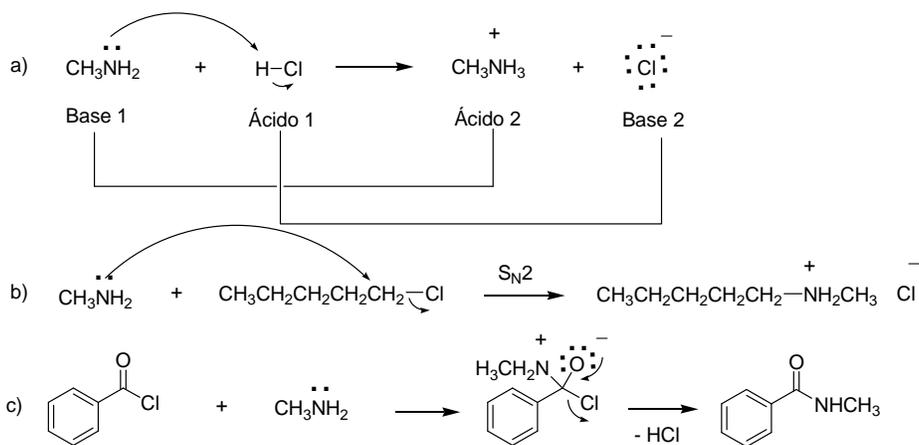


Caso você não concorde com o estudante proponha uma rota alternativa.

9.2 REAÇÕES DAS AMINAS

Durante todo o curso de química orgânica você trabalhou com aminas em quase todos os assuntos abordados, pois como as aminas possuem um par de elétrons não ligantes elas podem atuar tanto como bases como nucleófilos e também são frequentemente utilizadas como solventes em reações químicas. Desta forma, iremos

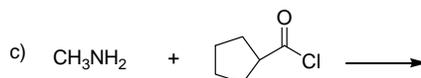
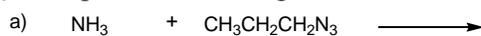
apenas recordar assuntos já estudados por vocês durante o curso. Vejamos alguns exemplos de reações onde as aminas podem atuar como bases ou como nucleófilos:



Nos exemplos representados anteriormente vemos que na primeira reação a amina está agindo como uma base enquanto na segunda e terceira reações a mesma amina está atuando como um nucleófilo.



Complete as reações representadas a seguir:



SOBRE OS AUTORES

Adão Aparecido Sabino é Bacharel em Química e Mestre em Química Orgânica pela Universidade Federal de São Carlos, Doutor em Química Orgânica pela Universidade Estadual de Campinas. Atualmente é professor no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. (E-mail: sabino@qui.ufmg.br).

Rosemeire Brondi Alves é Bacharel, Licenciada e Mestre em Química Orgânica pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutora em Ciências pela Université Paris XI – Orsay – França. Professora do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. (E-mail: brondi@netuno.lcc.ufmg.br).

Rosimiriam Pereira de Freitas é Bacharel em farmácia com habilitação em indústria e doutora em Ciências- Química Orgânica pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professora Associada do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. (E- mail: rossi@netuno.lcc.ufmg.br)