



Ano Lectivo 2014/2015

2º semestre

Licenciatura em Biotecnologia

Licenciatura em Engenharia Química

Química Orgânica

Marta Justino

&

Gonçalo Justino

[versão actualizada a 23 de Fevereiro de 2015]

DOI: 10.5281/zenodo.5979617

*Sebenta de apoio ao estudo da
Unidade Curricular de Química Orgânica da
Licenciatura em Biotecnologia e da
Licenciatura em Engenharia Química da
Escola Superior de Tecnologia do Barreiro do
Instituto Politécnico de Setúbal*

ÍNDICE

1	Introdução à Química Orgânica	1
1.1	Exemplos de compostos orgânicos	1
1.2	Perspectiva histórica da Química Orgânica.....	2
1.3	Conceitos Fundamentais em Química Orgânica.....	4
1.3.1	Teoria Estrutural Couper-Kekulé	4
1.3.2	Representação de estruturas de Lewis e de estruturas de Kekulé	6
1.4	Estrutura em Química Orgânica.....	8
1.4.1	Tipos de átomos de carbono.....	8
1.4.2	Tipos de cadeias de carbono	8
1.4.3	Carga formal.....	9
1.4.4	Teoria das orbitais moleculares	10
1.5	Exercícios	22
2	Representação de Compostos Orgânicos.....	26
2.1	Representação em Fórmula Condensada	26
2.2	Fórmula Estrutural Simplificada.....	27
2.3	Hidrocarbonetos – os compostos mais simples	29
2.3.1	Grupos funcionais.....	29
2.3.2	Nomenclatura de Hidrocarbonetos	30
2.4	Grupo Funcional Álcool	38
2.5	Grupo Funcional Éter	41
2.6	Grupo Funcional Amina.....	42
2.7	Grupo Funcional Carbonilo – Aldeídos e Cetonas	44
2.8	Grupo Funcional Carboxilo – Ácidos Carboxílicos.....	46
2.9	Ésteres e Amidas.....	47
2.10	Hidrocarbonetos Aromáticos Monocíclicos.....	49
2.11	Compostos de Enxofre e Fósforo	51
2.12	Compostos Organometálicos.....	52
2.13	Regras Fundamentais de Nomenclatura IUPAC	53
2.14	Prioridade dos Grupos Funcionais.....	53
2.15	Exercícios.....	55
3	Reacções Orgânicas – tipos de reacção, mecanismos e termodinâmica.	57
3.1	Mecanismos de Reacções Orgânicas.....	57
3.1.1	Clivagem homolítica.....	58
3.1.2	Clivagem heterolítica.....	58
3.1.3	Exemplos de reacções polares.....	59
3.1.4	Exemplos de reacções radiculares	60
3.1.5	Exemplos de reacções isopolares	61
3.2	Termodinâmica e cinética de reacções	61
3.2.1	Noções básicas de termodinâmica e cinética químicas	61
3.2.2	Condições para a ocorrência de uma reacção – entalpia das reacções 61	
3.2.3	Parâmetros termodinâmicos das reacções químicas	65
3.2.4	Parâmetros cinéticos das reacções químicas	68
3.2.5	Teoria das colisões, estado de transição e energia de activação	69
3.3	Exercícios	72

4	Reacções ácido-base.....	75
4.1	Definição de ácido-base segundo Arrhenius (1884).....	75
4.2	Definição de ácido-base segundo Brønsted-Lowry (1923).....	75
4.3	Definição de ácido-base segundo Lewis	76
4.4	Força de ácidos e bases.....	77
4.5	Factores que influenciam a força dos ácidos e das bases	79
4.5.1	Efeito de ressonância	81
4.5.2	Efeito indutivo.....	83
4.5.3	Efeito estereoquímico	87
4.5.4	Efeito de ligações de hidrogénio intramoleculares.....	87
4.6	Exercícios	88
5	Alcanos	91
5.1	Revisão das propriedades estruturais dos alcanos.....	91
5.1.1	Alcanos de cadeia linear e de cadeia ramificada; isomerismo constitucional 91	
5.1.2	Cicloalcanos	92
5.2	Propriedades físicas dos alcanos e cicloalcanos	94
5.2.1	Ponto de ebulição	94
5.2.2	Ponto de fusão	96
5.2.3	Densidade.....	96
5.2.4	Solubilidade.....	96
5.3	Análise conformacional de alcanos.....	97
5.4	Representação de moléculas orgânicas em projecção de Newman e em cavalete 97	
5.4.1	Análise conformacional do etano	98
5.4.2	Análise conformacional do butano.....	99
5.5	Estabilidade relativa dos cicloalcanos – efeito de tensão do anel.....	100
5.5.1	Origem da tensão no anel ciclopropano.....	101
5.5.2	Tensão no anel ciclobutano.....	102
5.5.3	Análise conformacional no ciclopentano.....	102
5.5.4	Análise conformacional no ciclohexano.....	103
5.6	Cicloalcanos dissubstituídos – isomerismo cis/trans	108
5.7	Reacções dos alcanos	108
5.7.1	Reacções de síntese dos alcanos	108
5.7.2	Halogenação	111
5.7.3	Combustão	115
5.8	Exercícios	117
6	Estereoquímica e quiralidade em compostos orgânicos.....	121
6.1	Introdução.....	121
6.2	Nomenclatura R e S - Sistema de Cahn, Ingold e Prelog.....	123
6.2.1	Determinação da ordem de prioridade.....	124
6.3	Projecção de Fischer.....	126
6.4	Actividade óptica de enantiómeros	130
6.4.1	Rotação específica e racemização	131
6.5	Exercícios	134
7	Halogenetos de Alquila. Substituição nucleofílica. Eliminação.....	139
7.1	Introdução.....	139
7.2	Propriedades físicas.....	139
7.2.1	Momento dipolar	139

7.2.2	Solubilidade.....	140
7.2.3	Ligação química	140
7.2.4	Densidade.....	140
7.2.5	Ponto de ebulição	140
7.3	Preparação e aplicação de haletos de alquilo.....	141
7.4	Substituição nucleofílica alifática	142
7.5	Substituição nucleofílica bimolecular (S_N2).....	144
7.5.1	Mecanismo	144
7.5.2	Efeito do grupo de saída	147
7.5.3	Efeito do nucleófilo – densidade de carga e basicidade	147
7.5.4	Efeito do nucleófilo e do solvente	148
7.6	Substituição nucleofílica unimolecular (S_N1).....	149
7.6.1	Estabilidade relativa de carbocatiões.....	150
7.6.2	Estereoquímica da reacção S_N1	151
7.6.3	Velocidade de reacções S_N1	152
7.7	Substituição nucleofílica unimolecular e biomolecular – comparação	153
7.7.1	Rearranjos	153
7.7.2	Diagramas reaccionais	154
7.7.3	Comparação entre reacções S_N1 e S_N2	154
7.7.4	Competição entre S_N1 e S_N2	155
7.8	Reacções de eliminação.....	155
7.8.1	Eliminação E1	156
7.8.2	Eliminação E2	157
7.8.3	Eliminação E1 e E2 – orientação da ligação dupla.	159
7.8.4	Estereoquímica das reacções E2	160
7.9	Competição entre eliminação e substituição nucleofílica	161
7.9.1	Halogenetos primários	161
7.9.2	Temperatura	161
7.9.3	Haletos primários e secundários.....	161
7.9.4	S_N1 vs E1	162
7.9.5	S_N2 vs E2	162
7.9.6	S_N1 vs. S_N2	162
7.9.7	Resumo de reacções S_N1 , S_N2 , E1 e E2.....	163
7.10	Exercícios.....	164
8	Compostos insaturados – alcenos e alcinos	169
8.1	Alcenos.....	169
8.1.1	Estrutura do eteno.....	169
8.1.2	Propriedades dos alcenos	170
8.1.3	Isomerização em alcenos – sistema Z/E	170
8.1.4	Estabilidade relativa de ligações duplas	171
8.2	Síntese de alcenos	173
8.2.1	Desidratação de álcoois	173
8.2.2	Redução de alcinos	174
8.3	Reacções de alcenos	175
8.3.1	Carácter nucleofílico da ligação π	175
8.3.2	Hidrohalogenação – adição iónica de HX a alcenos	175
8.3.3	Hidratação de álcoois.....	177
8.3.4	Hidrogenação catalítica.....	178
8.3.5	Adição electrofílica de halogéneos a alcenos.....	180
8.3.6	Oximercuração e desmercuração.....	180

8.3.7	Hidroboração / oxidação	181
8.3.8	Di-hidroxilação de alcenos – formação de dióis/glicóis	182
8.3.9	Clivagem oxidativa/ozonólise	183
8.3.10	Adição radicalar a alcenos na presença de peróxidos.....	183
8.4	Alcinos.....	184
8.4.1	Síntese de alcinos	185
8.4.2	Reacções de alcinos	186
8.5	Exercícios	189
9	O grupo carbonilo. Aldeídos e cetonas. Ácidos carboxílicos e derivados.	193
9.1	O grupo carbonilo.....	193
9.2	Síntese de aldeídos e cetonas	193
9.2.1	Oxidação de álcoois.....	193
9.2.2	Acilação de Friedel-Crafts	194
9.3	Reacções de aldeídos e cetonas.....	195
9.3.1	Redução de aldeídos e cetonas	195
9.3.2	Hidratação de aldeídos e cetonas.....	195
9.3.3	Adição nucleofílica ao carbonilo.....	196
9.3.4	Formação de hemiacetais e acetais - reacção com álcoois após catálise ácida	196
9.3.5	Enolização	197
9.3.6	Condensação/adicação aldólica	198
9.4	Ácidos carboxílicos e derivados – Ésteres, Amidas e Halogenetos de acilo.	199
9.4.1	Interacções intermolecular em ácidos carboxílicos	199
9.4.2	Acidez	199
9.4.3	Substituição nucleofílica de ácidos carboxílicos e derivados	199
9.5	Ésteres – preparação por esterificação	200
9.6	Síntese de amidas	201
9.7	Resumo das Reacções de Ácidos Carboxílicos	202
9.8	Exercícios	203
10	Compostos Aromáticos	205
10.1	Estrutura e estabilidade do benzeno e outros compostos aromáticos	205
10.2	Exemplo de compostos aromáticos	210
10.2.1	Ciclopentadieno	210
10.2.2	Cicloheptatrieno	211
10.2.3	Compostos aromáticos heterocíclicos.....	211
10.2.4	Compostos aromáticos benzenóides	211
10.2.5	Outros anulenos e compostos heterocíclicos.....	212
10.3	Reacções de substituição electrofílica aromática (S _E AR).....	213
10.3.1	Nitração.....	214
10.3.2	Sulfonação.....	215
10.3.3	Alquilação e acilação de Friedel-Crafts.....	215
10.4	Efeito de substituintes na reactividade de aromáticos – velocidade da reacção	216
10.5	Efeito de substituintes na reactividade de aromáticos – regiosselectividade da reacção.....	218
10.5.1	Substituintes com pares electrónicos isolados	219
10.5.2	Efeito doador por indução.....	219

10.5.3	Substituintes electroattractores por ressonância	221
10.5.4	Substituintes electroattractores por doação.....	221
10.5.5	Grupos halogéneo	222
10.5.6	Impedimento estereoquímico	223
10.5.7	Efeito orientador em benzenos dissubstituídos	224
10.6	Resumo dos efeitos dos principais grupos funcionais	225

1 INTRODUÇÃO À QUÍMICA ORGÂNICA

A Química Orgânica é um ramo da Química que estuda todos os compostos de carbono, os quais são chamados de moléculas ou compostos orgânicos.

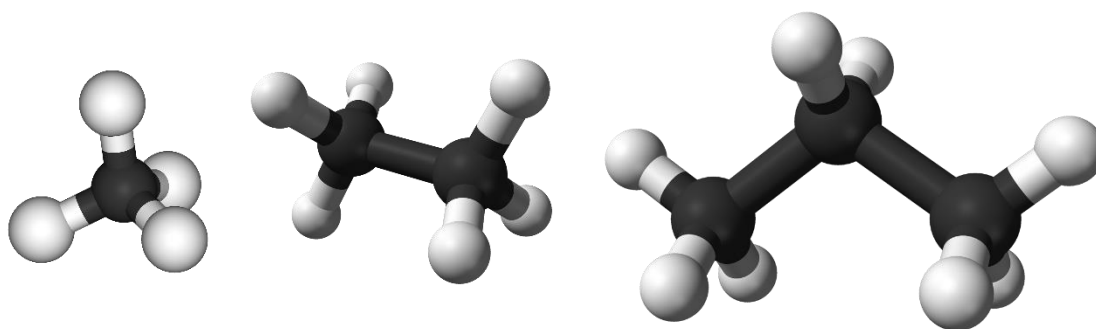
Os compostos orgânicos estão presentes em todos os seres vivos. No nosso organismo, retirando a água, há mais de 60% em massa de compostos orgânicos, na forma de proteínas, lípidos e glícidos. Outros compostos orgânicos, de origem biológica, de elevado interesse industrial e financeiro são os derivados do petróleo.

Para além dos compostos orgânicos naturais, o Homem conseguiu sintetizar um número muito grande de novos compostos orgânicos, que se tornaram responsáveis por modificações dos nossos hábitos de vida, e dos quais somos dependentes.

Um exemplo bem conhecido são os plásticos. Atualmente está-se a investir em outro tipo de polímeros sintéticos, mais semelhantes aos polímeros de origem biológica, e que são por isso biodegradáveis.

1.1 EXEMPLOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Os compostos orgânicos mais simples são os alcanos (hidrocarbonetos saturados)



Metano (CH₄)

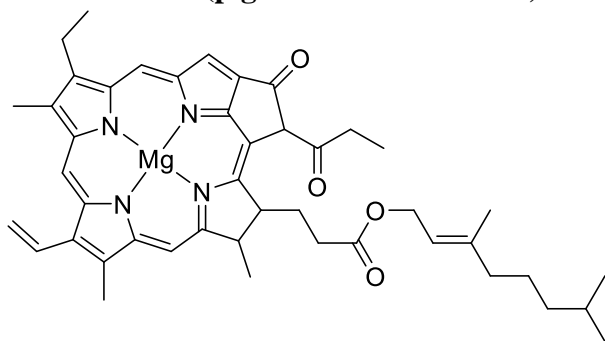
Etano (C₂H₆)

Propano (C₃H₈)

Figura 1-1 – Exemplo de compostos orgânicos simples.

Os compostos orgânicos mais complexos são os de origem biológica e os polímeros.

Clorofila (pigmento fotossintético)



Poliestireno, um polímero (sintético, plástico)

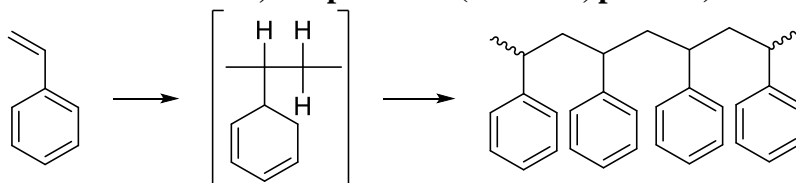


Figura 1-2 – Exemplos de compostos orgânicos complexos.

1.2 PERSPECTIVA HISTÓRICA DA QUÍMICA ORGÂNICA

O uso de compostos orgânicos remonta à pré-história, associada à descoberta do fogo: descoberta do fogo (quase tudo o que sofre combustão é um composto orgânico).

Exemplos de compostos orgânicos utilizados desde muito cedo pelo Homem são:

- álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) - obtido a partir da reação de fermentação do sumo de uva
- ácido acético (CH_3COOH) - obtido quando o vinho oxidava (azedava).

Nos séculos XVIII e XIX nasce o interesse em estudar e isolar compostos de origem biológica, encontradas em organismos vivos (compostos orgânicos). O cientista alemão Scheele teve sucesso e isolou o ácido láctico, obtido a partir do leite e responsável pelo seu azedamento.

A Teoria da Força Vital, ou Teoria do Vitalismo, foi um dos maiores obstáculos ao desenvolvimento da Química Orgânica. Como todas as substâncias orgânicas conhecidas eram extraídas de seres vivos, os químicos supunham que estes compostos não poderiam ser produzidos (sintetizados) em laboratório.

Durante algum tempo, a “crença” na Teoria da Força Vital desencorajou os químicos de tentarem sintetizar compostos orgânicos em laboratório; achavam que a ureia, sendo um produto de degradação de proteínas, só podia ser obtida da urina. Em

1828, Friedrich Wöhler, um discípulo de Berzelius, conseguiu produzir a ureia a partir de um composto inorgânico, o cianato de amónio:

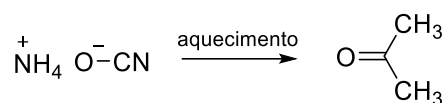


Figura 1-3 – Esquema de síntese da ureia por Wöhler a partir de cianato de amónio, um composto inorgânico.

A síntese da ureia mostrou ser possível produzir compostos orgânicos em laboratório sem a participação directa de um organismo vivo. Esse facto determinou o início da queda da Teoria da Força Vital e permitiu que muitos químicos se dedicassem à obtenção de novos compostos orgânicos, tendo-se assistido, desde então, a um boom no número de compostos orgânicos conhecidos, registando-se uma taxa de crescimento do número de compostos conhecidos de aproximadamente 500 000 por ano.

Tabela 1-1 – Evolução do número de compostos orgânicos conhecidos.

Ano	1880	1910	1940	1960	1980	1990
Nº	12 000	150 000	500 000	1 000 000	5 500 000	7 000 000

Para efeito comparativo, é interessante saber que o número de compostos inorgânicos conhecidos atualmente é inferior a 200 000.

Os compostos orgânicos podem ser obtidos directamente na natureza, como é o caso do petróleo, do carvão, e de compostos isolados de plantas e animais; destes compostos são frequentemente obtidas moléculas “simples” que são utilizadas como blocos de construção de moléculas maiores e/ou mais complexas.

Outra via de obtenção de compostos orgânicos é através da sua síntese, que pode ser feita a partir de compostos orgânicos e inorgânicos.

1.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM QUÍMICA ORGÂNICA

1.3.1 Teoria Estrutural Couper-Kekulé

A teoria estrutural do carbono, desenvolvida por Couper e por Kekulé, baseia-se em seis princípios gerais:

1. O átomo de carbono é sempre tetravalente, ou seja, sempre faz quatro ligações covalentes.

Devido à sua configuração electrónica, ${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$, o carbono apresenta quatro electrões de valência, podendo fazer quatro ligações covalentes estáveis (as ligações iónicas envolvendo átomos de carbono são geralmente instáveis).

2. As quatro valências são equivalentes.

As quatro ligações ou valências do carbono são totalmente iguais entre si. Isso ficou provado por meio da observação de que só existe um composto para cada fórmula, ou seja, se as ligações aos átomos de carbono fossem de natureza diferentes, os elementos ligados a ele poderiam trocar entre si as ligações e formarem compostos distintos, mas isso não ocorre, o que nos leva a concluir que todas as ligações do carbono são iguais. Por exemplo, o clorometano (CH_3Cl) pode ser representado por qualquer uma das quatro estruturas seguintes:

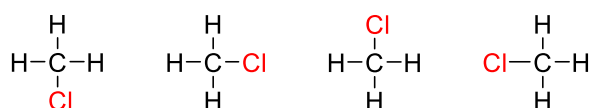


Figura 1-4 – Estruturas de Kekulé equivalentes do clorometano.

3. Os átomos de Carbono podem ligar-se entre si formando cadeias.

O carbono é um dos elementos químicos com capacidade de formar cadeias, ligando-se entre si e com outros elementos. Além do carbono, há outros elementos que também formam cadeias, porém, não tão longas e variadas quanto as formadas pelo elemento carbono

4. Nos compostos orgânicos, os átomos de cada elemento, podem formar um número fixo de ligações.

Por exemplo, o Hidrogénio e os Halogéneos são sempre monovalentes (fazem apenas uma ligação covalente), o Oxigénio é sempre divalente e o Azoto é sempre trivalente.

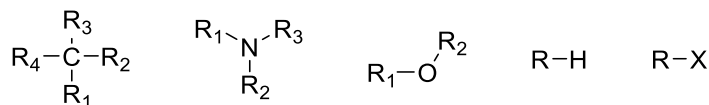
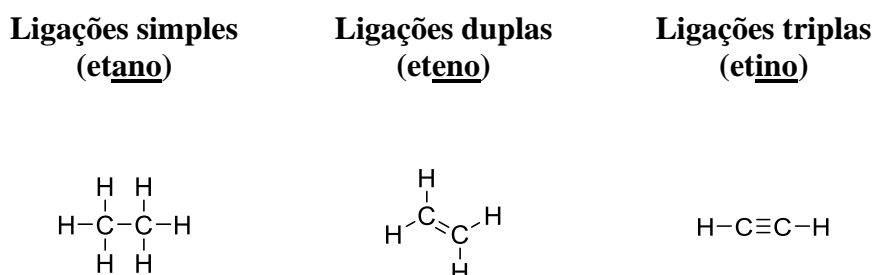


Figura 1-5 – Estruturas de Kekulé que evidenciam a valência de vários elementos.

5. Um átomo de carbono pode utilizar uma ou mais das suas valências para formar ligações com outros átomos de carbono.

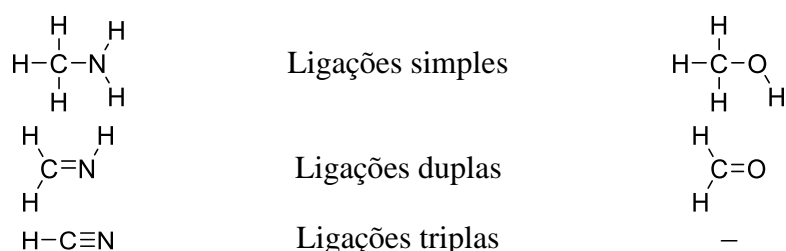
Assim, as quatro ligações covalentes não são obrigatoriamente ligações simples, podendo envolver ligações múltiplas (duplas ou triplas), sempre num total de quatro ligações covalentes.

Tabela 1-2 – Ligações múltiplas em compostos de carbono.



6. Não é só o carbono que pode fazer ligações duplas e triplas. O oxigénio pode fazer ligações simples e duplas. O azoto pode fazer ligações simples, duplas e triplas.

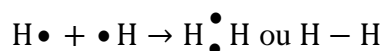
Tabela 1-3 – Ligações múltiplas envolvendo heteroátomos em compostos orgânicos.



1.3.2 Representação de estruturas de Lewis e de estruturas de Kekulé

A representação de Lewis de compostos químicos assenta no princípio que a cada bola ou cruz em torno de um átomo representa um electrão. Na representação de Kekulé, cada traço representa um par de electrões.

Por exemplo, no caso do hidrogénio molecular (H_2):



Os electrões envolvidos nas ligações são os electrões partilhados, que constituem os pares ligantes, enquanto que os electrões não partilhados formam os pares isolados ou não ligantes.

No caso das ligações múltiplas, uma ligação dupla é constituída por quatro (dois pares) de electrões partilhados e uma ligação tripla é constituída por seis (três pares) de electrões partilhados.

A escrita das estruturas de compostos orgânicos segue as regras gerais da escrita de estruturas de Lewis:

1. Escrever o esqueleto estrutural do composto. Em geral, o átomo menos electronegativo ocupa posição central. Tanto o H e halogenetos como o F ocupam sempre posições terminais.
2. Contar o número total de electrões de valência. Para aniões poliatómicos adicionar o número de cargas negativas. Para catiões subtrair.
3. Desenhar uma ligação covalente simples entre o átomo central e cada um dos átomos em redor. Completar o octeto dos átomos ligados ao átomo central.
4. Se a regra do octeto não for verificada para o átomo central experimentar ligações duplas ou triplas entre o átomo central e os átomos em redor.

Regra do octeto: Qualquer átomo, excepto o hidrogénio, tem tendência a formar ligações até ficar rodeado por oito electrões de valência (válido para elementos do 2º período).

Excepções à regra do octeto:

- a) octeto contraído: alguns elementos aceitam apenas 2, 4, ou 6 electrões, aplicando-se a regra dos dupletos (H e He), quartetos (Be) e sextetos (B e Al);
- b) octeto expandido: sempre que há orbitais d disponíveis (elementos do 3º período ou superiores) é possível formar moléculas estáveis em que alguns elementos aceitam mais do que 8 electrões de valência; na química orgânica são particularmente relevantes os casos dos átomos de P e S.
- c) moléculas com número ímpar de electrões, como é o caso do dióxido de azoto, nunca satisfazem a regra do octeto;

No caso de compostos com carga, é necessário colocar ou retirar os electrões dos átomos correspondentes; regra geral, os electrões a adicionar aos aniões são colocados nos átomos mais electronegativos e os electrões a retirar aos catiões são retirados do átomos menos electronegativos.

No caso de compostos radicalares, com electrões desemparelhados, estes são representados por pontos.

Para os elementos dos grupos 1 (metais alcalinos) e 2 (metais alcalino-terrosos) utiliza-se, por regra, o seu estado de ionização preferencial, M^+ e M^{2+} , respectivamente.

1.4 ESTRUTURA EM QUÍMICA ORGÂNICA

1.4.1 Tipos de átomos de carbono

Cada átomo de carbono pode ser classificados de acordo com o número de átomos de carbono a que se encontra ligado, independentemente de estar ligado a átomos de outros elementos; um átomo de carbono primário está ligado a um outro átomo de carbono, um átomo de carbono secundário está ligado a dois outros átomos de carbono e um átomo de carbono terciário está ligado a três outros átomos de carbono; os átomos de carbono quaternários estão ligados a quatro outros átomos de carbono.

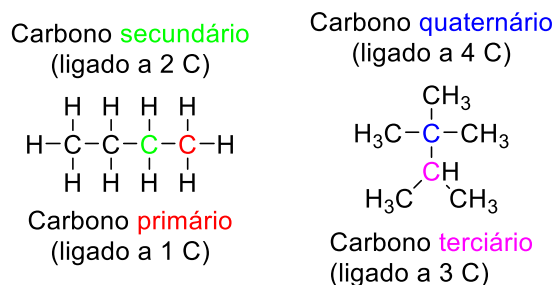


Figura 1-6 – Tipos de átomos de carbono.

1.4.2 Tipos de cadeias de carbono

Quando se organizam em cadeias, os átomos de carbono dão origem a cadeias lineares (também chamadas acíclicas ou abertas) ou a cadeias cíclicas (ou fechadas); quanto à disposição dos átomos, as cadeias podem ser simples ou ramificadas; quanto aos tipos de ligações estabelecidas entre os átomos de carbono, as cadeias podem ser saturadas, se só apresentam ligações simples, ou insaturadas, quando apresentam pelo menos uma ligação múltipla, dupla ou simples (havendo potencial para ligar mais substituintes, o que não acontece nas cadeias saturadas).

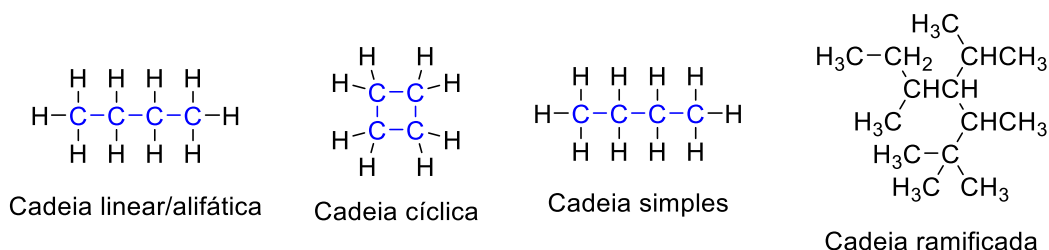


Figura 1-7 – Tipos de cadeia de carbono.

1.4.3 Carga formal

Chama-se carga formal de um átomo à diferença entre o número de electrões de valência num átomo isolado e o número de electrões atribuído a esse átomo numa estrutura de Lewis.

$$\text{carga formal} = e_{\text{valência}}^- - e_{\text{não ligantes}}^- - \frac{1}{2} e_{\text{ligantes}}^-$$

1. Para moléculas neutras a soma das cargas formais tem de ser zero
2. Para iões a soma tem de igualar a carga do ião.
3. Estruturas de Lewis com menores cargas formais são mais prováveis
4. Estruturas de Lewis mais prováveis quando as cargas negativas estão situadas nos átomos mais electronegativos.
5. Estruturas de Lewis mais favoráveis são as que têm menor separação de cargas.

Exemplo 1: Considere-se o ião amónia, NH_4^+ . O azoto contribui com 5 electrões de valência, cada hidrogénio com 1 electrão de valência; a carga + corresponde à remoção de um electrão; assim, a amónia tem no total $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ electrões de valência. A estrutura de Lewis da molécula indica que o azoto estabelece 4 ligações covalentes simples, uma para cada átomo de hidrogénio, e não há pares isolados na molécula. Assim, as cargas formais de cada átomo são:

$$\text{N: } 5 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = +1, \quad \text{H: } 1 - 0 - \frac{1}{2} \times 2 = 0$$

A carga total do ião corresponde à soma das cargas formais:

$$Q_{\text{tot}} = 1 + 4 \times 0 = +1$$

Exemplo 2: Considere-se o ião metóxido, CH_3O^- , formado por remoção do protão hidroxílico do metanol. A estrutura de Lewis indica que o carbono (4 electrões de valência) estabelece quatro ligações simples e não tem pares isolados e que o oxigénio (6 electrões de valência) estabelece uma ligação simples para o carbono e apresenta três pares isolados. Assim, tem-se:

$$\text{C: } 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0, \quad \text{H: } 1 - 0 - \frac{1}{2} \times 2 = 0, \quad \text{O: } 6 - 6 - \frac{1}{2} \times 2 = -1$$

1.4.4 Teoria das orbitais moleculares

1.4.4.1 Orbitais moleculares ligantes e antiligantes

A teoria das orbitais moleculares explica a formação de moléculas através da coalescência das orbitais atômicas para formar orbitais moleculares, que comportam os pares de electrões ligantes e os pares de electrões isolados. Cada par de orbitais atômicas, uma de cada um dos átomos que participam numa ligação, dá origem a um par de orbitais moleculares:

- Uma orbital de menor energia que as orbitais atômicas que coalesceram, chamada orbital molecular ligante, que corresponde a uma maior probabilidade de encontrar os electrões entre os núcleos; uma orbital molecular ligante resulta da combinação aditiva (interferência construtiva das funções de onda na região de sobreposição) das orbitais atômicas;
- Uma orbital de maior energia do que as orbitais atômicas originais, chamada orbital molecular antiligante, que corresponde a regiões nodais; uma orbital molecular antiligante resulta da combinação não aditiva (interferência destrutiva das funções de onda na região de sobreposição) das orbitais atômicas; as OM antiligantes são representadas com um asterisco (por exemplo, σ^* , π^*).

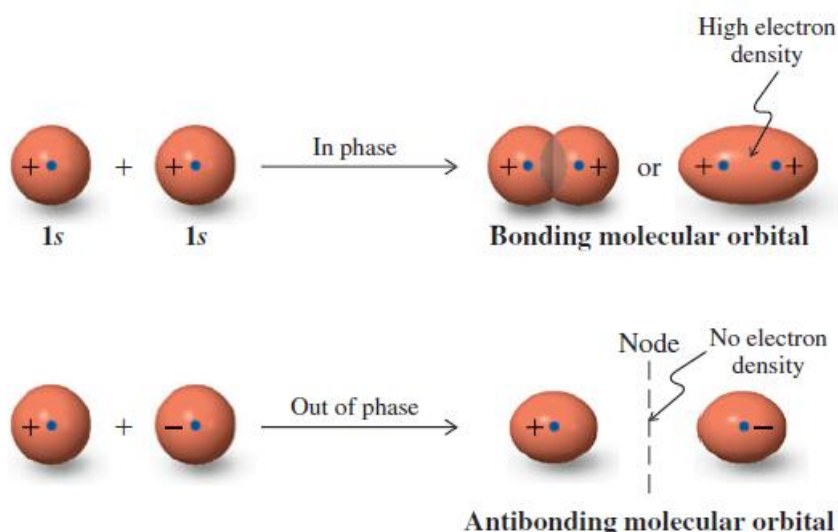


Figura 1-8 – Formação de orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes por sobreposição de orbitais atômicas. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

De um modo geral, podemos dizer que a combinação de n orbitais atômicas (OA) dá origem a n orbitais moleculares (OM), das quais $n/2$ são ligantes e $n/2$ são antiligantes.

Em termos energéticos, na figura seguinte apresenta-se o diagrama energético de orbitais para a molécula de H_2 .

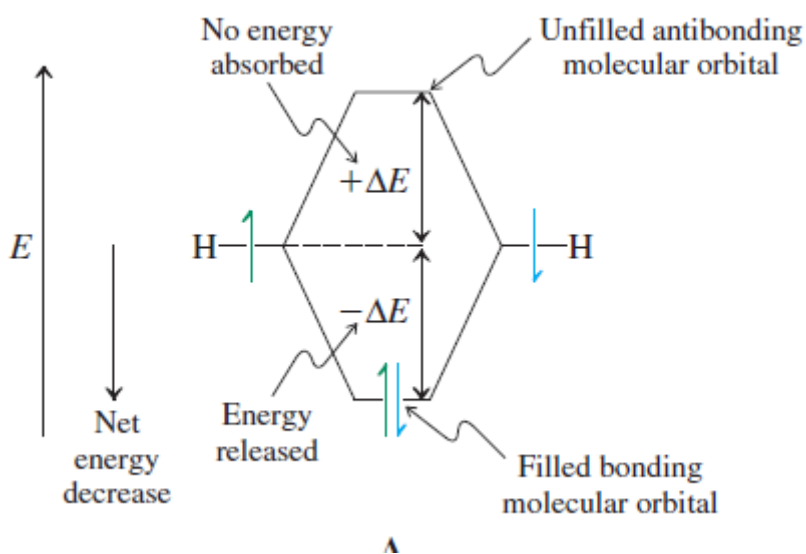


Figura 1-9 – Diagrama de energias das orbitais do hidrogénio molecular, H_2 . Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

O preenchimento das OM segue as regras de preenchimento de orbitais:

1. Os electrões ocuparão sempre as orbitais de menor energia que estiverem disponíveis;
2. Uma OM pode ser ocupada por apenas dois electrões;
3. O número de OM formadas numa molécula será igual ao número de UA que se combinaram para formar ligações, não importando se são orbitais s ou p.

1.4.4.2 Orbitais Moleculares e Hibridação sp^3

Em química orgânica existem dois tipos fundamentais de orbitais moleculares, as OM do tipo σ e as OM do tipo π . A distinção assenta na orientação relativa das OA que se combinam.

A coalescência de topo de duas OA do tipo s ou do tipo p, de simetria cilíndrica em relação ao eixo da ligação a ser estabelecida, dá origem a uma OM também ela simétrica em relação ao eixo internuclear, designando-se a OM assim formada por OM do tipo σ ; quando duas OA coalescem facialmente (como é o caso de OA p cujos lobos são perpendiculares ao eixo da ligação), originam uma OM do tipo π .

Note-se que enquanto duas OA s dão sempre origem a OM σ , duas OA p podem dar origem a OM σ ou π , conforme ilustrado na figura seguinte.

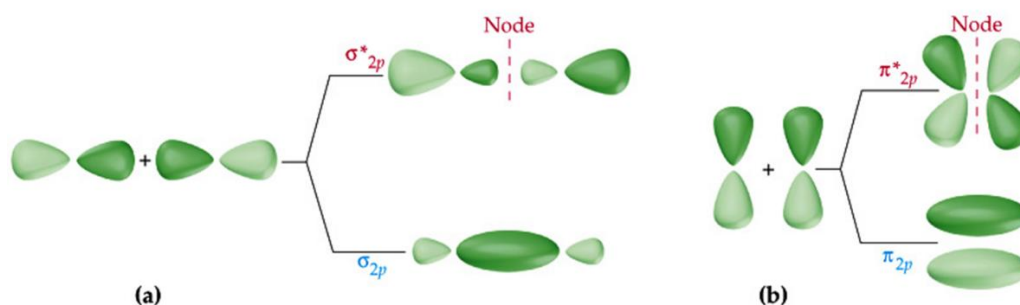
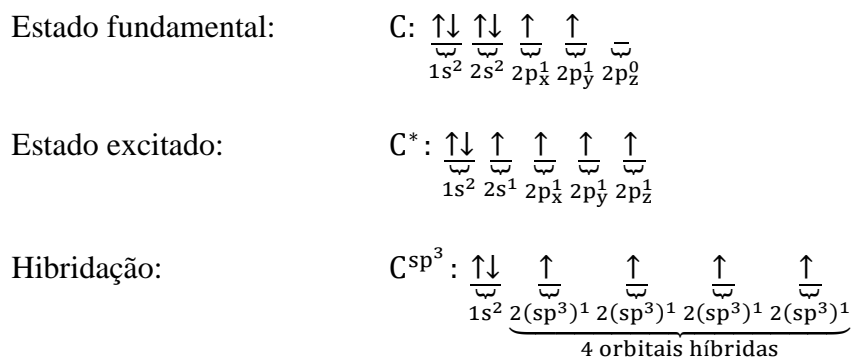


Figura 1-10. Coalescência de orbitais atômicas do tipo p. a) a coalescência de topo de orbitais atômicas de simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação dá origem a orbitais moleculares do tipo σ ; b) a coalescência de face de orbitais atômicas perpendiculares ao eixo da ligação dá origem a orbitais moleculares do tipo π . Imagem retirada de Bruice, Organic Chemistry, 4th edition, Prentice Hall.

No caso das moléculas orgânicas, o carbono, de configuração electrónica ${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$, com quatro electrões de valência, apresenta 2 OA p semi-preenchidas e 1 OA p vazia, o que não explica a tetravalência dos compostos de carbono. Para tal, é necessário recorrer ao conceito de hibridação, que explica as geometrias dos átomos em torno de cada átomo de carbono – lineares, trigonais planas e tetraédricas.

Considere-se o alcano mais simples, o metano, CH_4 . A estrutura correspondente ao mínimo de energia é um tetraedro em que o átomo de C está no centro do tetraedro e cada átomo de H ocupa um dos vértices do tetraedro; isto implica que o carbono seja capaz de fazer quatro ligações equivalentes. Tal só é possível se, a partir do estado fundamental, haja promoção de um electrão da orbital 2s para a orbital 2p vazia,

ocorrendo posteriormente hibridação para formar quatro orbitais híbridas do tipo sp^3 , equivalentes entre si em termos de energia e disposição espacial:



Esquema 1-1 – Hibridação do tipo sp^3 do átomo de carbono.

A energia requerida para a excitação é compensada pelo aumento de estabilidade obtido através da energia libertada pelo estabelecimento de duas ligações covalentes suplementares em relação ao que poderia estabelecer se não ocorresse hibridação.

Em termos de orientação espacial, enquanto que a OA 2s apresenta uma simetria esférica em torno do núcleo e as OA 2p estão direccionadas ao longo dos eixos coordenados, as orbitais híbridas (OH) estão dispostas em direcção aos eixos de um tetraedro, estabelecendo ângulos de $109,5^\circ$ entre si. Note-se que as OH são orbitais atómicas e não moleculares e só ocorrem para explicar a geometria molecular.

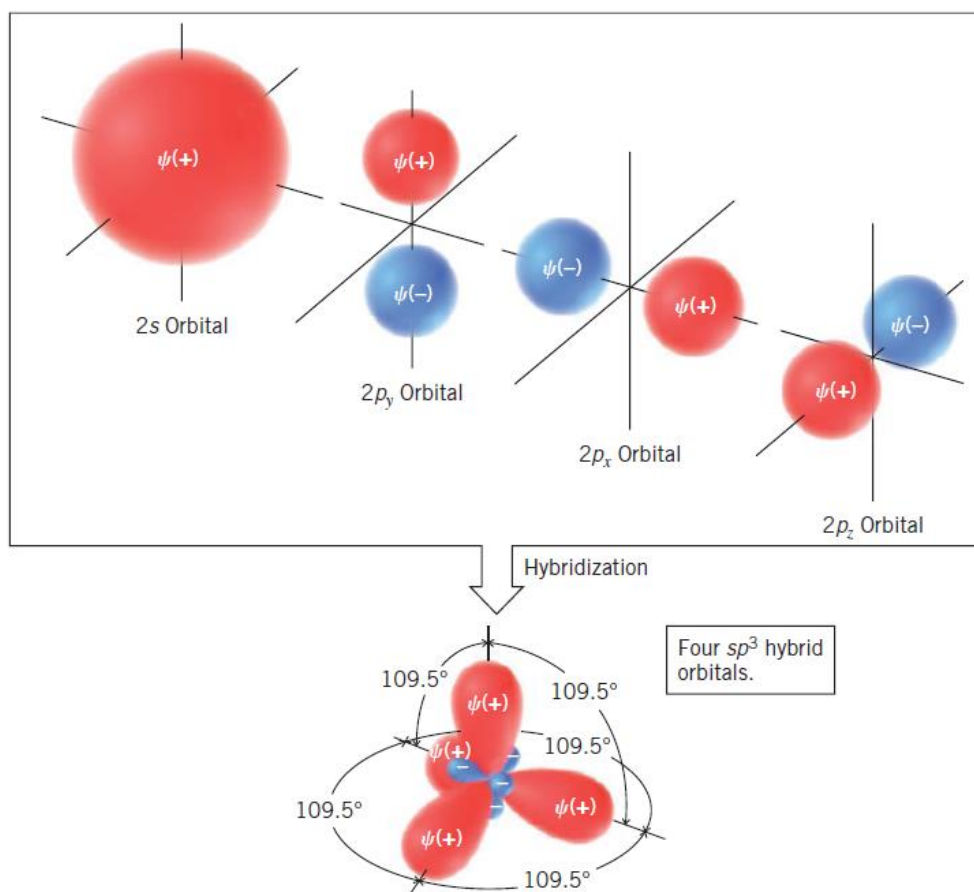


Figura 1-11 – Orientação espacial das orbitais híbridas sp^3 e das orbitais precursoras. Imagem retirada de Solomons e Fyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

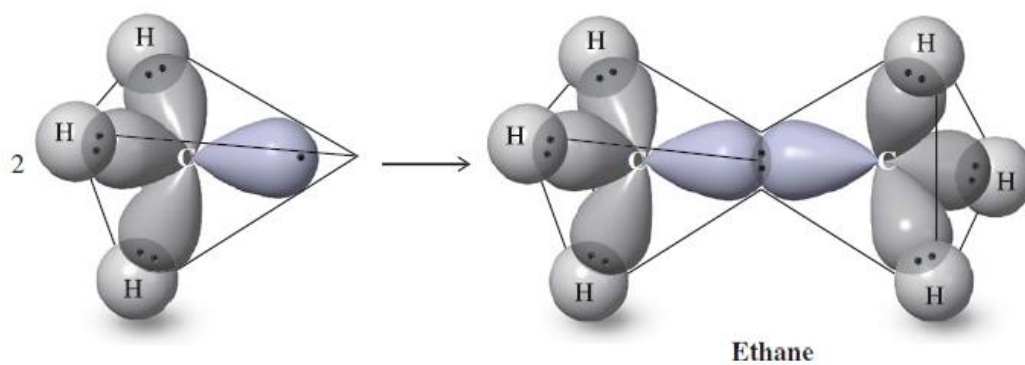


Figura 1-12 – Formação da ligação C-C no etano por sobreposição de orbitais híbridas sp^3 . Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

A coalescência de cada OH sp^3 do carbono com cada OA s de cada átomo de hidrogénio é feita de topo, pelo que as OM obtidas são do tipo σ , e as várias ligações simples são igualmente do tipo σ .

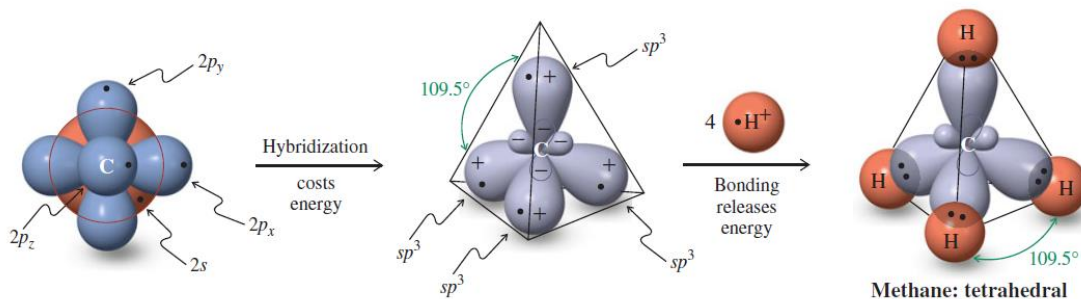


Figura 1-13 – Formação das ligações C-H na molécula de metano. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

No caso do etano, CH_3CH_3 , as ligações C-H são estabelecidas pela sobreposição de 1 OH sp^3 do C e 1 OA p do H, e a ligação C-C é estabelecida através da sobreposição de 2 OH sp^3 , uma de cada átomo de carbono. Assim, o etano apresenta uma geometria tetraédrica em cada átomo de carbono. Como a coalescência $sp^3 - sp^3$ também é feita de topo, a OM resultante é igualmente de tipo σ .

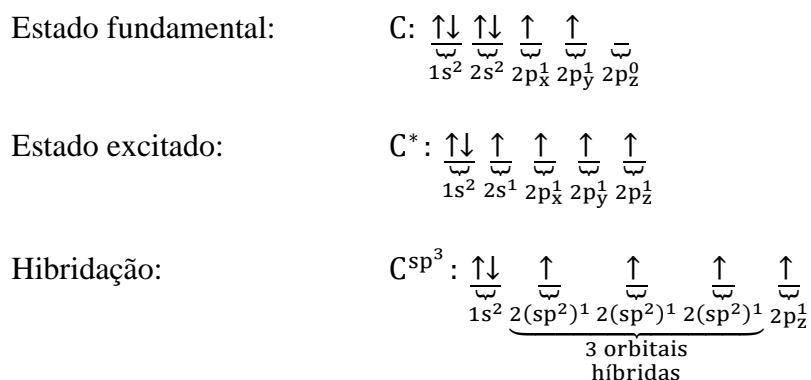
Em resumo, a tetravalência do carbono permite o estabelecimento de quatro ligações covalentes simples através da formação de 4 orbitais híbridas sp^3 por combinação das orbitais atómicas $2s$ e $2p$.

1.4.4.3 Ligações Duplas e Triplas – Hibridação sp^2 e sp

Nos hidrocarbonetos insaturados ocorrem ligações múltiplas, duplas ou triplas, que, devido à minimização energética alcançada através do arranjo espacial dos átomos e dos pares electrónicos, correspondem a geometrias trigonais planas e lineares, respectivamente.

Considere-se o caso do eteno, em que cada átomo de C faz duas ligações simples para átomos de H e uma ligação dupla para o outro átomo de C. Neste caso, existem três OH que correspondem a 3 ligações simples geometricamente equivalentes, e a ligação dupla é assegurada pela partilha de um segundo par de electrões entre as orbitais $2p_z$ dos dois átomos de C. A hibridação que ocorre após a promoção do electrão das orbitais $2s$

para as orbitais $2p_z$ não envolve estas últimas que, sendo perpendiculares ao eixo internuclear, dão origem, por coalescência facial, a uma OM do tipo π , sendo a ligação dupla C = C uma ligação múltipla do tipo $\sigma + \pi$.



Esquema 1-2 – Hibridação do tipo sp^2 do átomo de carbono.

Em termos geométricos, as 3 OH sp^2 são coplanares, estando dispostas segundo os vértices de um triângulo equilátero, e a OA $2p_z$ é perpendicular ao plano das OH e tem o seu nodo no centro do triângulo.

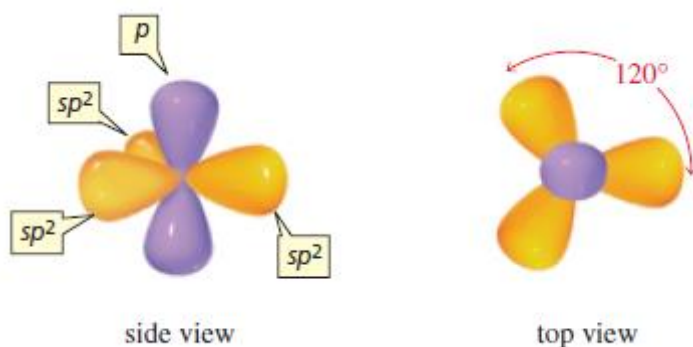


Figura 1-14 – Sobreposição das orbitais híbridas do tipo sp^2 no átomo de carbono. Imagem retirada de Bruice, Organic Chemistry, 4th edition, Prentice Hall.

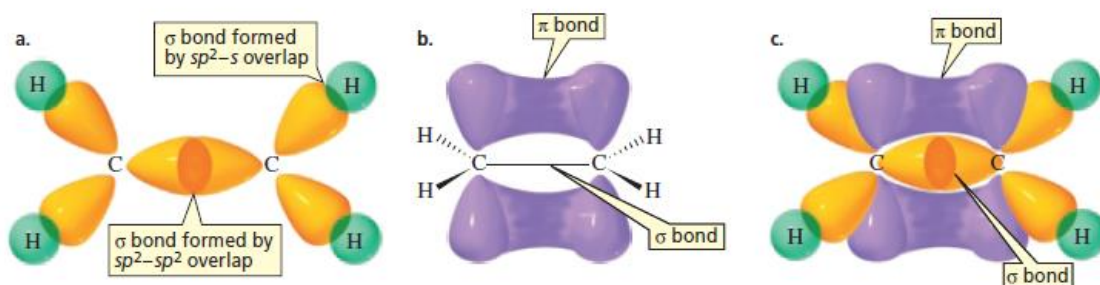
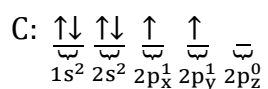


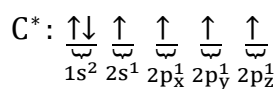
Figura 1-15. Ligações químicas no eteno. (a) A ligação σ entre os átomos de carbono é formada por sobreposição de orbitais sp^2 . (b) Disposição espacial da ligação π formada por sobreposição das orbitais p . (c) As ligações σ e π contribuem para a ligação química ao permitirem a acumulação de densidade electrónica na região entre os dois átomos de C. Imagem retirada de Bruice, Organic Chemistry, 4th edition, Prentice Hall.

No caso do etino, em que cada átomo de C estabelece uma ligação simples para um átomo de H e uma ligação tripla para o outro átomo de C, assumindo uma geometria linear. Cada ligação simples C – H é uma ligação do tipo σ , formada pela coalescência da OA 1s do átomo de H com uma OH sp do átomo de C, originando uma OM σ . A ligação tripla C \equiv C é formada por uma ligação σ , originada pela coalescência de duas OH sp, uma de cada átomo de C, e duas ligações π , cada uma formada pela coalescência de duas orbitais p equivalentes de cada carbono, p_y e p_y ou p_z e p_z .

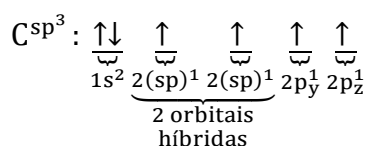
Estado fundamental:



Estado excitado:



Hibridação:



Esquema 1-3 – Hibridação do tipo sp do átomo de carbono.

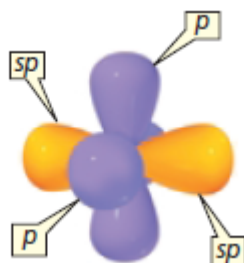


Figura 1-16. Orbitais do átomo de carbono com o estado de hibridação sp. Imagem retirada de Bruice, Organic Chemistry, 4th edition, Prentice Hall.

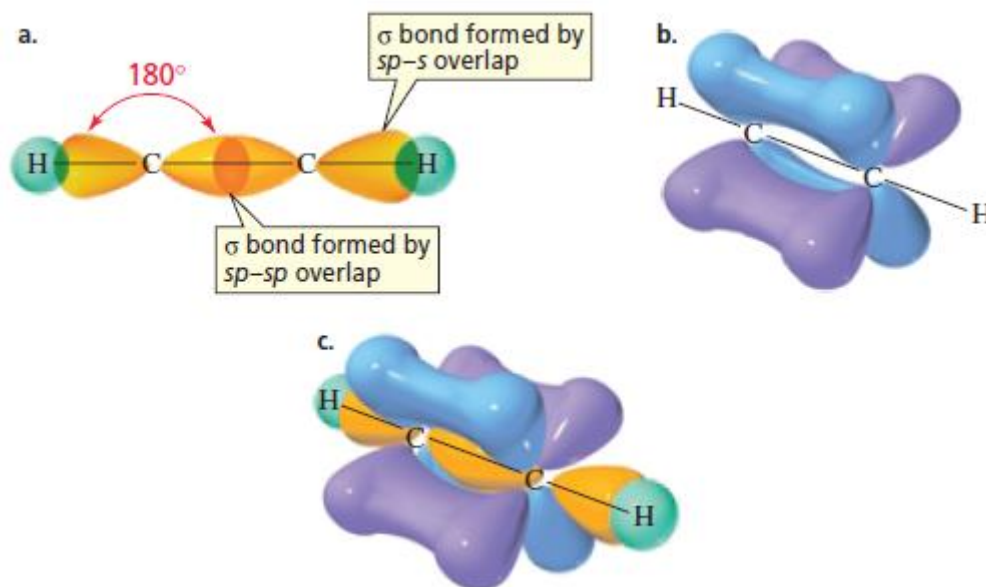


Figura 1-17 – Sobreposição das orbitais atômicas e híbridas na molécula de etino. (a) Formação de ligações σ por sobreposição de orbitais $sp - sp$ ou $sp - s$. (b) Formação das ligações π por sobreposição de orbitais $sp - sp$. (c) Disposição espacial das orbitais na molécula de etino. Imagem retirada de Bruice, Organic Chemistry, 4th edition, Prentice Hall.

No etino, as OM que correspondem às ligações σ apresentam simetria cilíndrica em torno do eixo internucleares, e as OM que correspondem às ligações π são, como de esperar, perpendiculares ao plano da ligação; assim, a ligação tripla corresponde a uma ligação do tipo $\sigma + 2\pi$.

1.4.4.4 Ressonância

Apesar da versatilidade do carbono formar ligações simples, duplas e triplas, a estrutura de muitos compostos não consegue ser explicada apenas recorrendo às hibridações apresentadas. É o caso dos compostos aromáticos, todos cíclicos, como o benzeno, C_6H_6 .

Experimentalmente, o benzeno apresenta ligações CC com um comprimento de 1,40 Å, enquanto que uma ligação simples C – C tem um comprimento típico de 1,54 Å e uma ligação dupla C = C tem um comprimento típico de 1,33 Å. Contudo, e de acordo com a teoria da ligação de valência, os átomos de C fazem entre si ângulos de 120 °, o que está de acordo com uma hibridação do tipo sp^2 .

Cada átomo de C apresenta 4 electrões de valência, e cada átomo de H apresenta 1 electrão de valência, pelo que no total existem no benzeno $6 \times 4 + 6 \times 1 = 30$ electrões de valência. Na construção da estrutura de Lewis, estabelecem-se 6 ligações simples C – H e 6 ligações simples C – C, o que corresponde a 12 pares de electrões, restando 6 electrões. Estes seis electrões são distribuídos pelas orbitais p_z dos átomos de C, criando-se uma cadeia alternada de ligações simples e duplas; contudo, existem duas estruturas possíveis para este caso:

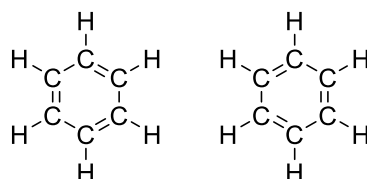


Figura 1-18 – Formas canónicas de Kekulé do benzeno.

Contudo, é possível escrever várias outras estruturas para o benzeno, todas elas com ligações simples e duplas.

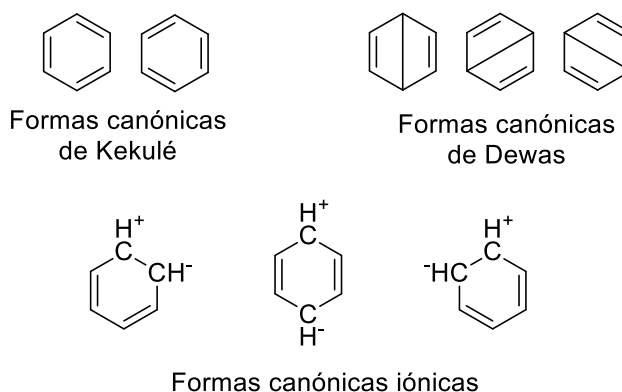


Figura 1-19 – Formas de ressonância do benzeno.

Na realidade, os 6 electrões estão deslocalizados por toda a molécula, não pertencendo a nenhum dos átomos de carbono. As ligações na molécula de benzeno tornam-se, assim, todas iguais, com uma ordem de ligação de 1,5 e um comprimento intermédio entre o das ligações simples e duplas.

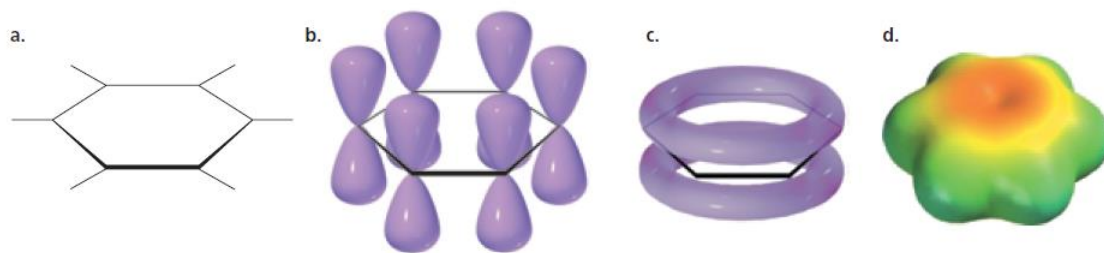


Figura 1-20 – Estrutura do benzeno. (a) Ligações σ no benzeno. (b) As orbitais p de cada átomo de C podem interagir com as orbitais p dos átomos de C adjacentes. (c) Nuvem eletrônica π acima e abaixo do plano da molécula. (d) Mapa de potencial electrostático do benzeno. Imagem retirada de Bruice, Organic Chemistry, 4th edition, Prentice Hall.

O benzeno, não podendo ser descrito por uma única estrutura de Lewis, é um exemplo de um híbrido de ressonância, que se representa através da interconversão das estruturas de Lewis mais prováveis ou de uma forma simplificada.

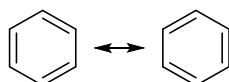


Figura 1-21. Representação do benzeno por estruturas de ressonância.



Figura 1-22. Representação simplificada do benzeno, evidenciando a aromaticidade da molécula.

As estruturas de ressonância representam-se entre parêntesis rectos, separados por setas com duas pontas; a carga individual de cada átomo é representada dentro de círculos e a carga global é localizada fora dos parêntesis rectos.

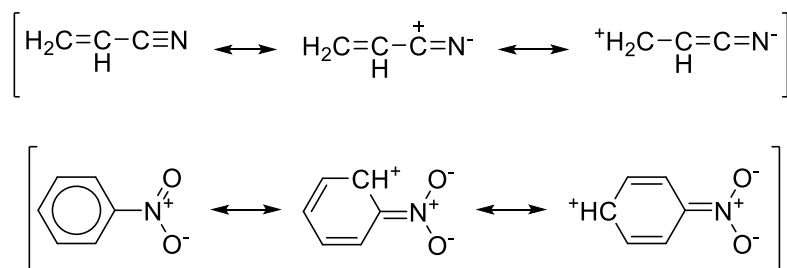


Figura 1-23 – Exemplos de representação de estruturas de ressonância.

A escrita de estruturas de ressonância obedece a regras, tendo em conta os seguintes princípios:

-
1. Qualquer composto susceptível de ser descrito por mais de uma estrutura não será exactamente descrito por nenhuma delas isoladamente e diz-se que é um híbrido de ressonância de todas elas.
 2. A energia de um híbrido de ressonância é menor do que a que seria de esperar com base na estrutura de qualquer dos contributores. A diferença entre a energia do contributor mais estável e a energia do híbrido designa-se por energia de ressonância.
 3. Quanto maior o número de estruturas contributoras e mais semelhante a sua contribuição, maior a energia de ressonância.
 4. Quanto maior for a estabilidade de uma estrutura contributora, maior a sua contribuição para a estrutura do híbrido.

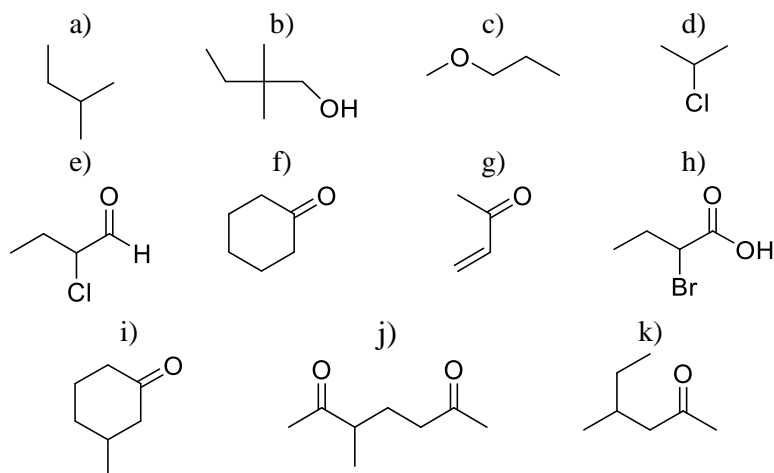
Para avaliar a estabilidade e conseqüentemente a contribuição relativa de uma determinada estrutura para um híbrido de ressonância, deve atender-se aos seguintes conceitos:

1. Quanto maior o número de ligações covalentes, maior a estabilidade.
2. Serão mais estáveis as estruturas com carga negativa no elemento mais electronegativo (e positivas no elemento mais electropositivo).
3. Quanto maior a semelhança entre a geometria da estrutura e a do híbrido, maior a estabilidade.
4. Quanto maior a separação de cargas de igual sinal e menor a separação de cargas de sinal contrário, maior a estabilidade.

1.5 EXERCÍCIOS

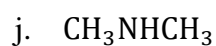
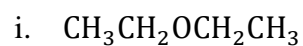
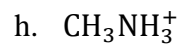
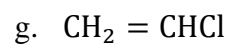
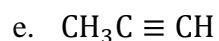
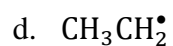
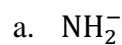
- Desenhe a estrutura de Lewis dos seguintes compostos.
 - HF
 - F₂
 - CH₃F
 - CH₃NH₂
 - CH₃OH
 - NF₃
 - CH₃CH₂CH₃
 - CH₃OCH₃
 - CH₃CH₂COOH
 - CH₃CH₂CH₂⁺
 - CH₃ONa
 - (CH₃)₃CLi
 - BeH₂
 - BH₃
- Desenhe a estrutura de Lewis dos seguintes compostos inorgânicos e orgânicos de enxofre.
 - H₂S
 - CH₃SH
 - SO₂
 - SO₄²⁻
 - CH₃SO₃⁻
- Escreva estruturas de Lewis para cada uma das moléculas representadas e estime se as ligações químicas indicadas são de natureza covalente ou iônica.
 - H₃C – H
 - H₃C – O – H
 - H₃C – Na
 - H₃CN – H₂
 - H₃C – Mg – Cl
 - H₃C – NH₂
 - H₃C – Br
 - H₃C – Li

-
4. Para cada um dos seguintes compostos, faça a representação em estrutura de Lewis e em estrutura condensada, e indique a sua fórmula química.

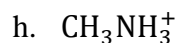
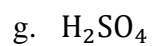
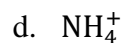
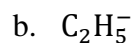


5. Identifique, entre os compostos da pergunta anterior:
- quais são de cadeia simples e quais de cadeia ramificada;
 - quais são insaturados;
 - os átomos de carbono secundários, terciários e quaternários.
6. Escreva duas estruturas de ressonância para o íon CH_3CO_2^- , a base conjugada do ácido etanóico.
7. Represente as estruturas de ressonância do benzeno, C_6H_6 .

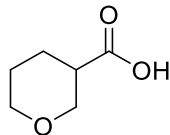
8. Escreva estruturas de Lewis para cada uma das espécies seguintes mostrando, quando aplicável, em que átomo se localiza a carga ou o electrão desemparelhado.



9. Determine a carga formal de cada átomo e confirme a carga total da molécula ou ião, para cada uma das espécies seguintes.



10. Considerando o seguinte composto, classifique as afirmações como verdadeiras ou falsas.



- a. O ciclo apresenta um heteroátomo.
- b. Existem 3 carbonos secundários.
- c. Não há carbono terciário.
- d. A cadeia do composto é heterocíclica ramificada.
- e. Existem 3 carbonos primários.
- f. É um composto aromático.

2 REPRESENTAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Em Química Orgânica podem ser utilizados diferentes tipos de representação, conforme a finalidade pretendida. Entre estas formas incluem-se as estruturas de Lewis, as estruturas condensadas, as estruturas *bond-line* e as representações tridimensionais.

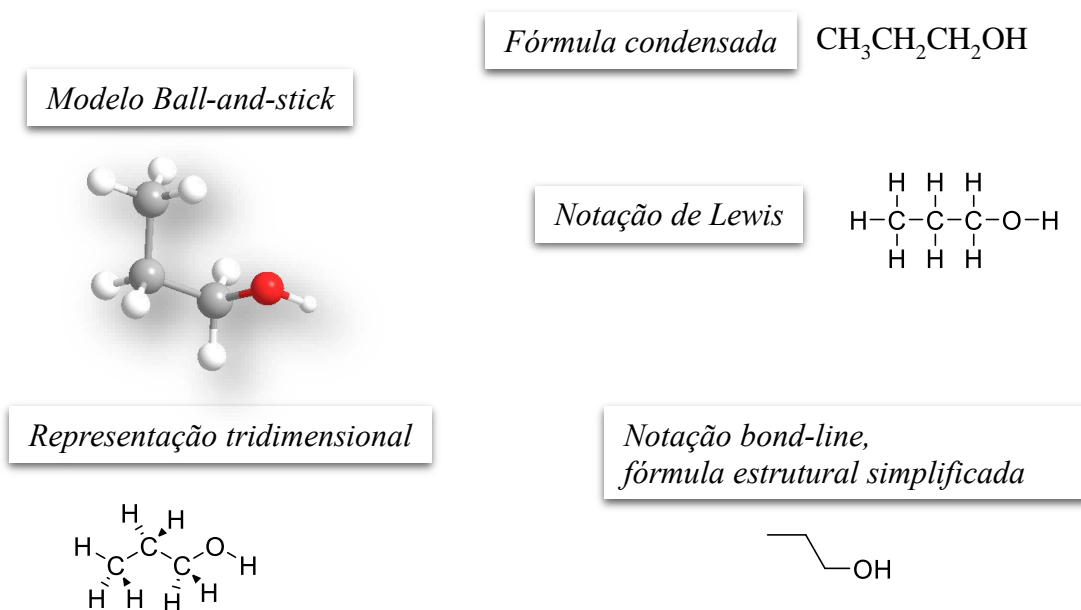


Figura 2-1. Formas de representação do propanol.

2.1 REPRESENTAÇÃO EM FÓRMULA CONDENSADA

As estruturas de Lewis, devido ao seu detalhe, são um modo de representação de compostos orgânicos que obriga a pormenorizar em todos os casos os átomos e as ligações que constituem os mesmos grupos; por outro lado, é uma representação que ocupa muito espaço impresso.

Em alternativa, utiliza-se mais frequentemente uma abordagem simplificada, em que os grupos mais frequentes são apresentados sempre numa forma condensada. A fórmula condensada é bastante mais identificativa do que a fórmula molecular, porque

esta última apenas lista o número de átomos de cada elemento presentes num composto e a fórmula condensada explicita a sua organização na molécula.

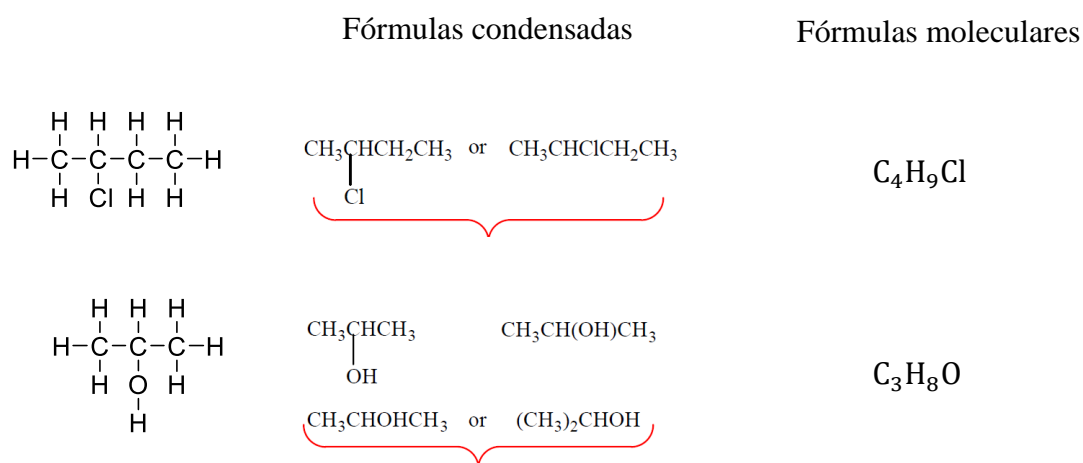


Figura 2-2. Exemplos de fórmulas condensadas e de fórmulas moleculares.

2.2 FÓRMULA ESTRUTURAL SIMPLIFICADA

A fórmula estrutural simplificada baseia-se na estrutura de Lewis das moléculas, mas obedecendo a duas regras simplificadoras:

- Os átomos de C e H são omitidos – uma intersecção ou um vértice representam um átomo de carbono com os respectivos átomos de hidrogénio ligados;
- Todos os restantes átomos são representados.

Esta é uma das notações mais utilizadas em Química Orgânica, porque apresenta toda a informação estrutural sobre a moléculas mas numa versão mais simplificada, mais fácil de escrever e de ler.

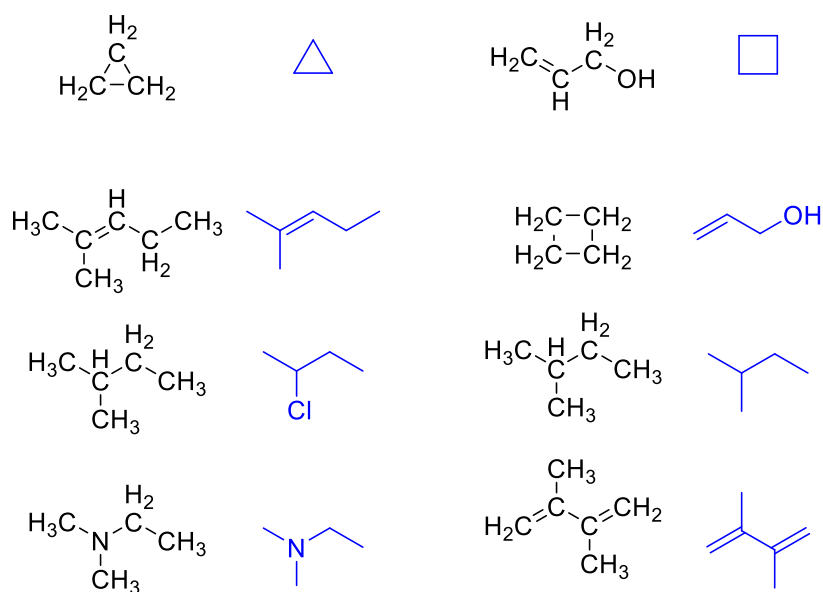


Figura 2-3. Exemplo de fórmulas estruturais simplificadas.

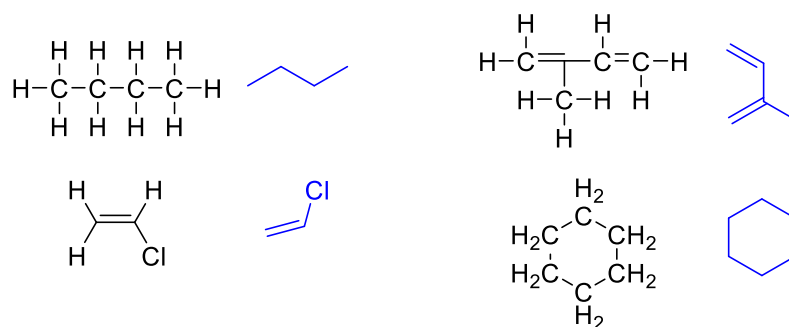


Figura 2-4. Exemplo de fórmulas estruturais simplificadas.

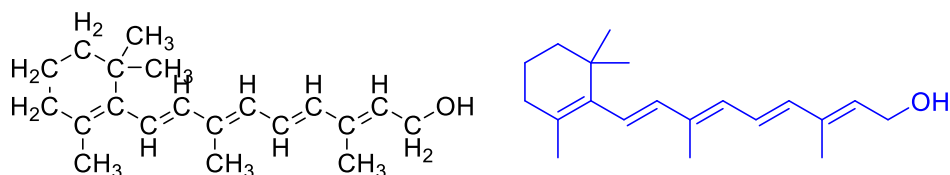


Figura 2-5. Exemplo da simplificação da leitura da estrutura de compostos orgânicos através da utilização de fórmulas estruturais simplificadas – vitamina A, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$.

No caso de moléculas simples, a representação tridimensional é a mais relevante em termos de análise da distribuição espacial dos átomos.

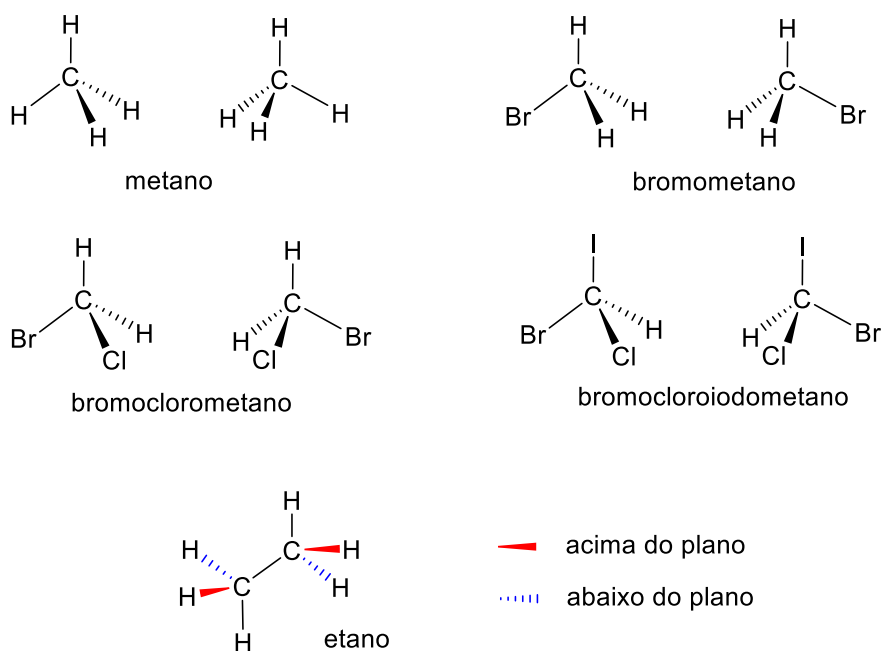


Figura 2-6. Representação tridimensional de moléculas simples.

2.3 HIDROCARBONETOS – OS COMPOSTOS MAIS SIMPLES

2.3.1 Grupos funcionais

De uma maneira geral, as características de uma determinada substância dependem da presença de determinados grupos funcionais na mesma.

Grupos funcionais são conjuntos de átomos organizados em estruturas submoleculares que alteram as propriedades das substâncias. São eles que determinam as interações que as moléculas estabelecem com elas próprias e com moléculas vizinhas. Além disso, são eles os responsáveis pela reatividade das moléculas. Ou seja, um determinado grupo funcional reage sempre da mesma forma com outro (por exemplo, um grupo carboxílico forma-se sempre um éster quando reage com um álcool...), independentemente da restante composição da molécula onde está inserido. Ao mesmo tempo, é a presença dos grupos funcionais que vai tornar uma molécula mais ou menos reativa. Portanto, pode dizer-se que são os grupos funcionais que determinam a reatividade e os tipos de reações químicas que as moléculas podem sofrer.

Tabela 2-1. Principais grupos funcionais em Química Orgânica.

Principais Grupos Funcionais:	
Hidrocarbonetos	
Haleto de Alquila	Aldeídos e Cetonas
Álcoois	Ácidos Carboxílicos
Éteres	Ésteres
Aminas	Amidas

2.3.2 Nomenclatura de Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos formado exclusivamente por carbono e hidrogénio e, consoante o tipo de cadeia que os constituem, são classificados como:

- Alifáticos, de cadeia linear; dividem-se em:
 - Alcanos – saturados, só com ligações simples;
 - Alcenos – com ligações duplas;
 - Alcinos – com ligações triplas;
- Aromáticos – quando apresentam estruturas de ressonância

Os **alcanos** são os principais constituintes do petróleo, e apresentam apenas ligações simples – são compostos saturados, que apresentam o número máximo possível de átomos de H. A sua fórmula geral é **R – H**, e a sua fórmula molecular geral é C_nH_{2n+2} .

Os **alcenos**, utilizados como matéria prima no fabrico de plásticos e têxteis, apresentam ligações duplas, e são compostos insaturados de fórmula geral **R₁C = CR₂**. A fórmula molecular geral dos alcenos depende do número de ligações duplas presentes – por cada ligação dupla retiram-se dois átomos de H ao alcano correspondente; para alcenos com uma ligação dupla tem-se C_2H_{2n} , para alcadienos tem-se C_2H_{2n} , para alcatrienos tem-se C_2H_{2n-2} , e assim sucessivamente.

Os **alcinos**, utilizados no fabrico de plásticos e de solventes, são hidrocarbonetos insaturados que apresentam ligações triplas de fórmula geral **RC ≡ CR**. A introdução de uma ligação tripla corresponde à remoção de quatro átomos de H do alcano correspondente, pelo que a fórmula geral de um alcino com uma ligação tripla é C_2H_{2n-2} , de um alcadi-ino é C_2H_{2n-6} e de um alcatri-ino C_2H_{2n-10} .

A nomenclatura dos hidrocarbonetos alifáticos assenta na utilização de prefixos que identificam o número de átomos de carbono da cadeia em questão e de sufixos que identificam o tipo de composto em questão.

Os **compostos aromáticos** são hidrocarbonetos insaturados que apresentam estruturas de ressonância e são utilizados como solventes e como matéria-prima na produção de plásticos, borrachas e tintas.

Tabela 2-2. Nomenclatura das diferentes classes de hidrocarbonetos aromáticos.

Nomenclatura	
Alc <u>ano</u>	– Prefixo + an +o
Alc <u>eno</u>	= Prefixo + en +o
Alc <u>ino</u>	≡ Prefixo + in +o

Tabela 2-3. Exemplos da aplicação dos sufixos das classes de hidrocarbonetos.

Nº de C	Prefixo	Alcano	Alceno	Alcino
1	met	metano		
2	et	etano	eteno	etino
3	prop	propano	propeno	propino

Tabela 2-4. Prefixos representativos do número de átomos de C em compostos orgânicos.

Nº C	Prefixo	Nº C	Prefixo	Nº C	Prefixo	Nº C	Prefixo
		10	Dec	20	Icos	30	Triacont
1	Met	11	Undec	21	Henicos	31	Hentriacont
2	Et	12	Dodec	22	Docos	32	Dotriacont
3	Prop	13	Tridec	23	Tricos	33	Tritriacont
4	But	14	Tetradec	24	Tetracos	34	Tetratriacont
5	Pent	15	Pentadec	25	Pentacos	35	Pentatriacont
6	Hex	16	Hexadec	26	Hexacos	36	Hexatriacont
7	Hept	17	Heptadec	27	Heptacos	37	Heptriacont
8	Oct	18	Octadec	28	Octacos	38	Octriacont
9	Non	19	Nonadec	29	Nonacos	39	Nonatriacont

Tabela 2-5. Prefixos representativos do número de átomos de C em compostos orgânicos – utilização de dezenas, centenas e milhares de átomos de C.

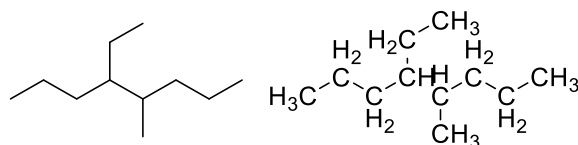
Nº C	Prefixo	Nº C	Prefixo	Nº C	Prefixo	Nº C	Prefixo
	Unidades		Dezenas - cont		Centenas - ct		Milhares – li
1	Met	10	Dec	100	Hect	1K	Kili
2	Et	20	Icos	200	dict	2K	Dili
3	Prop	30	Triacont	300	Triact	3K	Trili
4	But	40	Tetracont	400	Tetract	4K	Tetra
5	Pent	50	Pentacont	500	Pentact	5K	Penta
6	Hex	60	Hexacont	600	Hexact	6K	Hexa
7	Hept	70	Heptacont	700	Heptact	7K	Hepta
8	Oct	80	Octacont	800	Octact	8K	Octa
9	Non	90	Nonacont	900	Nonact	9K	Nona
468	Oct + Hexacont + Tetract = Octa-hexacontatetracta -						
	8	60	400				

2.3.2.1 Cadeia principal, ramificações e numeração

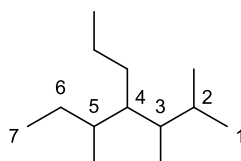
A nomenclatura de hidrocarbonetos parte da identificação da cadeia principal, sendo o nome do composto dado a partir do nome da cadeia por utilização dos vários afixos que descrevem a constituição de cada molécula.

A cadeia principal é, regra geral, a mais longa; quando duas cadeias tiverem o mesmo número de átomos de C, a cadeia principal é a que tiver o maior número de ramificações.

A numeração faz-se a partir da extremidade da cadeia principal mais próxima de uma ramificação ou substituição (quando um H é substituído por uma cadeia alquila ou um grupo funcional).



Exemplo de nomenclatura 2-1. A cadeia mais longa tem oito átomos de carbono, pelo que se trata de um derivado de octano.



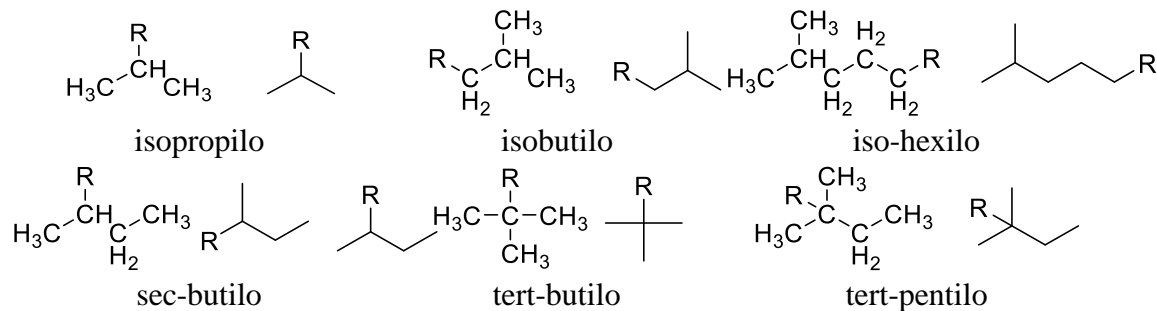
Exemplo de nomenclatura 2-2. Este composto apresenta duas cadeias de 7 átomos de carbono, sendo a mais ramificada (com quatro substituintes) a que se encontra numerada; a outra cadeia tem apenas três substituintes. Se a numeração começasse do outro extremo, o primeiro substituinte estaria na posição 3 e não na posição 2.

Os nomes dos substituintes (ramificações) são listados por ordem alfabética, substituindo o sufixo ano por il(o); o nome do composto termina com o nome da cadeia principal. Os radicais alquila, R –, são alcanos com menos um hidrogénio, o que lhes permite fazerem a ligação a uma cadeia principal.

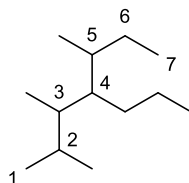
Tabela 2-6. Principais grupos substituintes derivados de hidrocarbonetos. A nomenclatura n-alkil permite distinguir a forma linear (alifática) dos substituintes das formas em que o substituinte está ligado à cadeia principal não por uma extremidade mas por um dos átomos interiores.

Cadeia	Nome	Cadeia	Nome
–CH ₃	Metil	–CH(CH ₃) ₂	iso-propil
–CH ₂ CH ₃	Etil	–CHCH ₂ (CH ₃) ₂	iso-butil
–CH ₂ CH ₂ CH ₃	Propil n-propil	–CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	sec-butil
–CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butil n-butil	–C(CH ₃) ₃	tert-butil

O prefixo “iso-” significa igual, ou seja, aplica-se a substituintes divididos em duas partes iguais. O prefixo “sec-“, ou “s”, aplica-se quando a ligação à cadeia principal é feita por carbonos secundários, e o prefixo “tert-“, ou “t”, quando a ligação à cadeia principal é feita por carbonos quaternários. Estes sufixos constituem a base de muitos nomes triviais aceites pela IUPAC.

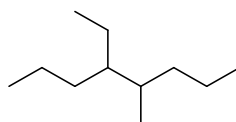


Exemplo de nomenclatura 2-3. Nomenclatura iso, tert e sec.

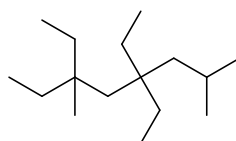


Exemplo de nomenclatura 2-4. A cadeia principal corresponde a um heptano. Os substituintes nas posições 2, 3, 4 e 5 são, respectivamente, metil, metil, propil e metil (derivados de metano e de propano). O nome deste composto é, portanto, 2,3,5-trimetil-4-propil-heptano (e não 2,3-dimetil-4-propil-5-metil-heptano, se fosse dado por ordem numérica).

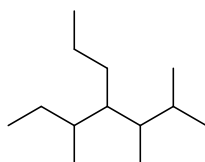
O nome da ramificação é precedido pelo número do carbono da cadeia principal ao qual se liga, seguido de hífen. Se na cadeia existem mais de uma ramificação igual, os nº são colocados sequencialmente separados por vírgulas e o nome da ramificação é precedido por di(2), tri (3), ..., cujas iniciais não contam para a ordem alfabética.



Exemplo de nomenclatura 2-5. 4-etil-5-metil-octano.



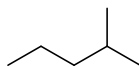
Exemplo de nomenclatura 2-6. 4,4,6-trietil-2,6-dimetil-octano.



Exemplo de nomenclatura 2-7. 2,3,5-trimetil-4-propil-heptano.

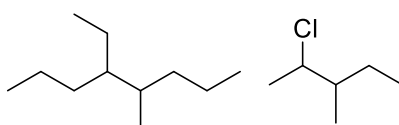
Quando há duas ramificações equidistantes das extremidades da cadeia principal:

-
1. Se as ramificações são iguais e não há mais substituintes, numera-se a partir de qualquer uma das extremidades;



Exemplo de nomenclatura 2-8. Neste caso, é indiferente começar por qualquer um dos grupos metilo.

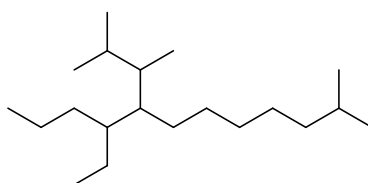
2. Se as ramificações são diferentes, inicia-se a numeração a partir da extremidade mais próxima da ramificação ou substituinte com precedência alfabética;



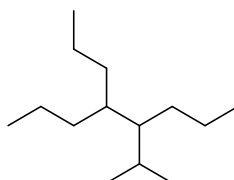
Exemplo de nomenclatura 2-9. No caso da esquerda, o grupo etilo tem precedência sobre o grupo metilo; no caso da direita, o cloro precede o grupo metilo.

3. Se houver ramificações ou substituintes intermédios, a soma dos números deverá ser a menor possível.

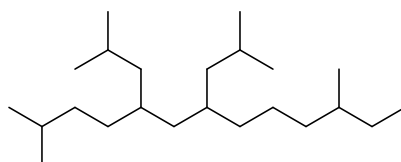
No caso de ramificações complexas, aparece a referência entre parêntesis e o termo multiplicativo também conta para a ordem alfabética. Ramificações complexas múltiplas são precedidas pelos prefixos multiplicativos: bis, tris, tetraquis, pentaquis, ...



Exemplo de nomenclatura 2-10. 8-(1,2-dimetilpropil)-9-etil-2-metildodecano.

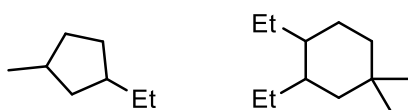


Exemplo de nomenclatura 2-11. 4-(1-metiletil)-5-propil-2-octano ou 4-isopropil-5-propil-2-octano.



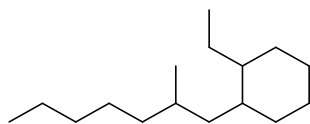
Exemplo de nomenclatura 2-12. 2,11-dimetil-5,7-bis(2-metilpropil)tridecano.

Os hidrocarbonetos monocíclicos saturados designam-se cicloalcanos. Isto é, **ciclo-prefixo-ano**. É o caso do ciclopropano e do ciclohexano. Por seu lado, as substituições seguem a mesma regra, considerando também a ordem alfabética; a numeração é feita para obter a soma mais baixa.



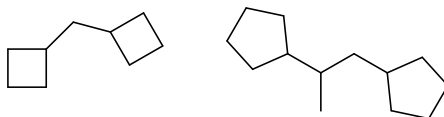
Exemplo de nomenclatura 2-13. Esquerda: 1-etil-3-metil-ciclopentano. Direita: 3,4-dietil-1,1-dimetilciclo-hexano.

No caso de uma cadeia acíclica ter mais átomos que a cadeia cíclica, a cadeia acíclica torna-se a cadeia principal.



Exemplo de nomenclatura 2-14. 1-(2-etilciclo-hexil)-3-metiloctano.

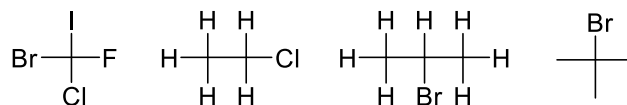
Se houver duas cadeias cíclicas ligadas a uma cadeia acíclica, mesmo que esta seja mais curta, são consideradas como substituintes os ciclos.



Exemplo de nomenclatura 2-15. Esquerda: dicitlobutilmetano. Direita: 1,2-diciclopentilpropano.

2.3.2.2 Halogenetos de alquilo

Os átomos de F, Cl, Br e I são considerados como substituintes e aplicam-se as regras anteriores dos alcanos. Em alternativa pode ser dado o nome de haleto de alquilo.



Exemplo de nomenclatura 2-16. Da esquerda para a direita: bromo-cloro-flúor-iodo-metano (e não 1-bromo-1-cloro-1-flúor-1-iodo-metano porque não há outra possibilidade de numeração); cloro-etano ou cloreto de etilo; 2-bromopropano ou brometo de isopropilo (exemplo de um brometo secundário); 2-bromo-2-metil-propano ou brometo de tert-butilo (exemplo de um brometo terciário).

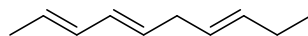
2.3.2.3 Alcenos e alcinos

Para a nomenclatura de alcenos e alcinos, em que ocorrem ligações múltiplas na cadeia principal, substitui-se a terminação ano por eno ou ino, respectivamente.

Se a cadeia tiver mais de uma ligação dupla coloca-se o prefixo multiplicativo: dieno, trieno, tetraeno... A numeração faz-se de forma a obter a soma de valor mais baixo.

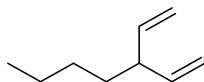


Exemplo de nomenclatura 2-17. Esquerda: Buta-1-eno, ou 1-buteno. Direita: Buta-2-eno ou 2-buteno.



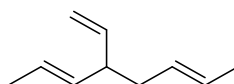
Exemplo de nomenclatura 2-18 .deca-2,4,7-trieno ou 2,4,7-decatrieno.

Num alceno com ramificações a cadeia principal é aquela que tem maior número de ligações duplas.



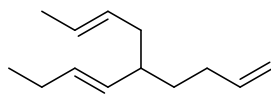
Exemplo de nomenclatura 2-19. 3-butil-penta-1,4-dieno.

No caso de haver igualdade de ligações duplas, escolhe-se a cadeia com maior nº de carbonos.



Exemplo de nomenclatura 2-20. 4-etenil-octa-2,6-dieno.

No caso de igualdade total, escolhe-se a cadeia com a soma de identificadores menor.



Exemplo de nomenclatura 2-21. 5-(2-butenil)-1,6-nonadieno.

Se ainda houver igualdade escolhe a cadeia com mais ramificações.

2.3.2.4 Nomenclatura IUPAC original (em inglês)

As diferenças entre os nomes IUPAC em inglês e em português dos compostos orgânicos são apenas as seguintes:

1. Relativamente aos prefixos só existem as seguintes diferenças:
 - 1.1. Meth (Met)
 - 1.2. Eth (Et)
2. O nome dos radicais termina em yl (ilo) Ex: Methyl, Ethyl, Propyl...
3. Os sufixos relativos ao tipo de ligação são os seguintes:
 - 3.1. ane (ano)
 - 3.2. ene (eno)
 - 3.3. yne (ino)

Ex: Methane, Ethene, Propyne
4. Ramificações complexas múltiplas: bis-, tris-, tetrakis-(tetraquis), pentakis-(pentaquis),...
5. Hidrocarbonetos cíclicos: cyclo (ciclo)
6. Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos: Benzene (Benzeno), Toluene (Tolueno), Styrene (Estireno), Xylene (Xileno), Mestylene (Mestileno),
7. Radicais aromáticos: Phenyl (fenilo), tolyl (tolilo), styryl (estirilo), Benzyl (benzilo)...

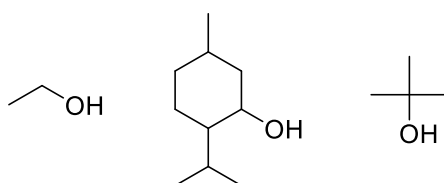
2.4 GRUPO FUNCIONAL ÁLCOOL

Um álcool é um composto orgânico que contém um grupo hidroxilo (-OH) ligado a um átomo de carbono de uma cadeia carbonada (substituindo um hidrogénio de um alcano, p.ex.) e pode ser genericamente representado por R-OH (R é um radical alquilo). O álcool mais simples é derivado do metano, e por isso possui o nome de metanol: meta

referente a um átomo de carbono e a terminação “ol”, indica tratar-se de um álcool. O álcool seguinte, derivado do etano, designa-se por etanol, e assim sucessivamente.

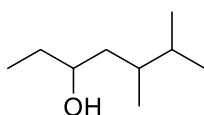
Conforme o tipo de carbono a que um grupo hidroxilo se encontra ligado, a classificação dos álcoois é a seguinte:

- um álcool diz-se primário se o grupo característico está ligado a um átomo de carbono primário;
- um álcool diz-se secundário se o grupo característico está ligado a um átomo de carbono secundário;
- um álcool terciário possui o grupo característico ligado a um carbono terciário.

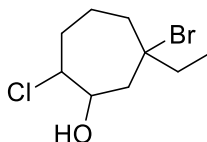


Exemplo de nomenclatura 2-22. Da esquerda para a direita: um álcool primário (etanol, 1-etanol), um álcool secundário (5-metil-2-isopropil-ciclohexanol) e um álcool terciário (tert-butanol, 2-metil-propan-2-ol).

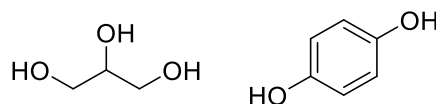
O nome de um álcool é sempre dado pela sequência prefixo + sufixo + ol. A numeração inicia-se pela extremidade mais próxima da função álcool. Para os compostos monocíclicos a numeração começa sempre na posição da função álcool. Para os polióis usa-se sempre os sufixos: diol, triol, tetraol,...



Exemplo de nomenclatura 2-23. 5,6-dimetil-heptan-3-ol ou 5,6-dimetil-3-heptanol.



Exemplo de nomenclatura 2-24. 6-bromo-2-cloro-6-etilciclo-heptanol.



Exemplo de nomenclatura 2-25. Esquerda: propano-1,2,3-triol (glicerol). Direita: benzeno-1,4-diol, o-benzenodiol, hidroquinona.

2.4.1.1 Situações difíceis na nomenclatura de álcoois

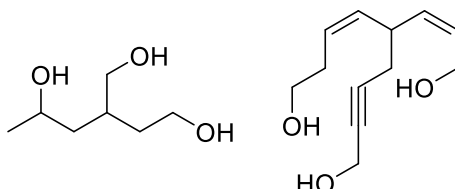
Para os polióis e os outros grupos funcionais a escolha da Cadeia Principal é feita de acordo com a seguinte ordem em caso de igualdade:

- cadeia com maior nº de grupos funcionais;
- cadeia com maior nº de ligações múltiplas;
- cadeia com maior nº de ligações duplas;
- cadeia com maior nº de substituintes.

A numeração da cadeia funcional inicia-se pela extremidade da cadeia cuja soma dos indentificadores seja mais baixa de acordo com os seguintes critérios em sequência:

- dos grupos funcionais;
- das ligações múltiplas;
- das ligações duplas;
- dos substituintes.

Quando as ramificações apresentam a função álcool, utiliza-se a nomenclatura hidroxi + nome do radical.



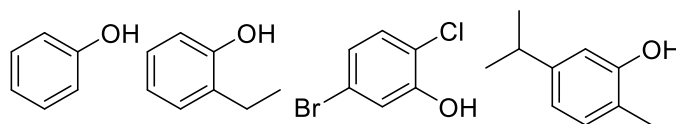
Exemplo de nomenclatura 2-26. Esquerda: 3-hidroxi metil-hexano-1,5-diol. Direita: 5-(3-hidroxi prop-1-en-1-il)non-3-en-6-in-1,9-diol.

A nomenclatura funcional, álcool + prefixo + ílico, é igualmente aceita pela IUPAC.

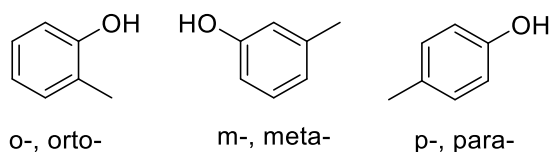
Tabela 2-7. Nomenclatura funcional de álcoois.

Fórmula	Português	Inglês
CH_3OH	Metílico	Methyl Alcohol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etílico	Ethyl Alcohol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propílico	Propyl Alcohol
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	Isopropílico	Isopropyl Alcohol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	Benzílico	Benzyl Alcohol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butílico	Butyl Alcohol

Quando a função álcool é substituinte de um anel benzênico, chama-se fenol, C_6H_5OH . O grupo fenol transforma-se na cadeia principal, e nomenclatura é feita com base nas regras normais. Quando há substituintes no fenol, usam-se prefixos para definir a sua posição relativa.



Exemplo de nomenclatura 2-27. Da esquerda para a direita: fenol; 2-etilfenol; 5-bromo-2-clorofenol; 5-isopropil-2-metilfenol.



Exemplo de nomenclatura 2-28. Prefixos orto, meta, para, como identificadores das posições relativas de substituintes no fenol.

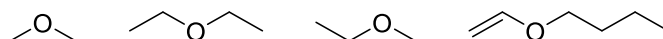
2.5 GRUPO FUNCIONAL ÉTER

Um éter é um composto no qual dois grupos alquilo (iguais ou diferentes) estão ligados a um átomo de oxigénio ($R-O-R'$). Têm a mesma fórmula química que os álcoois correspondentes, diferindo na conectividade entre os átomos. Os éteres também são designados por “óxidos orgânicos” e podem ser considerados como derivados da água ($H-O-H$), pela substituição dos dois átomos de hidrogénio por dois grupos alquilo.

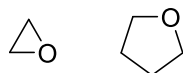
A nomenclatura substitutiva IUPAC dos éteres segue as seguintes regras:

1. Indica-se o nome do radical de cadeia mais curta com o sufixo oxi.
2. Indica-se de seguida o nome do radical de cadeia mais longa.

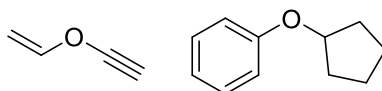
O éter de estrutura mais simples é o metoximetano (ou éter dimetílico). O etoxietano, ou éter etílico, é o éter corrente. Os nomes éter dimetílico e éter etílico são um exemplo da aplicação da nomenclatura funcional, em que os prefixos são adicionados por ordem alfabética (éter etilmetílico e não éter metiletílico) – éter + radical + prefixo + ílico.



Exemplo de nomenclatura 2-29. Exemplos de éteres. Da esquerda para a direita: metoximetano (éter dimetílico), etoxietano (éter dietílico), metoxietano (éter etilmetílico) e butoxieteno (a cadeia principal é a cadeia insaturada).

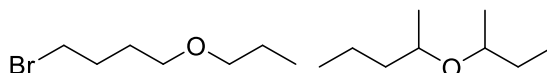


Exemplo de nomenclatura 2-30. Éteres cíclicos. Esquerda – óxido de etileno; direita – tetrahydrofurano (THF, óxido de butileno).



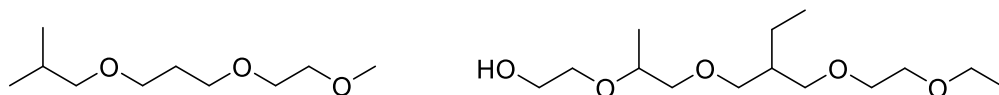
Exemplo de nomenclatura 2-31. Exemplos de nomenclatura funcional de éteres. Esquerda: Éter etinilvinílico (radicais etinilo e vinilo, ou etenilo); nomenclatura sistemática: etenooxietino. Direita: éter ciclopentilfenílico; nomenclatura IUPAC: ciclopentoxibenzeno.

No caso das cadeias terem substituintes numera-se a partir da extremidade oposta ligada ao oxigénio, tendo em atenção a necessidade de dar a menor numeração possível.



Exemplo de nomenclatura 2-32 – Esquerda: a cadeia principal é o butano halogenado, substituído na posição 4 com um grupo propoxi: 1-bromo-4-propoxibutano. Direita: a cadeia principal é um pentano substituído na posição 2 com um grupo 1-metil-propoxi: 2-(1-metilpropoxi)pentano.

Um poliéter apresenta duas ou mais funções éter, e o seu nome é dado pela numeração completa de todos os átomos utilizando o sufixo oxa para os átomos de O.

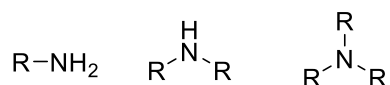


Exemplo de nomenclatura 2-33. Esquerda: 11-metil-2,5,9-trioxadodecano. Direita: 8-etil-4-metil-3,6,10,13-tetraoxapentadecan-1-ol.

2.6 GRUPO FUNCIONAL AMINA

As aminas são compostos que podem ser considerados derivados do amoníaco, NH_3 , pela substituição de um ou mais átomos de hidrogénio, designadamente por grupos alquilo (substituintes) e arilo, por exemplo, fenilo (C_6H_5). Considerando uma molécula de amoníaco, se substituir um átomo de hidrogénio por um grupo metilo obtém-se a amina mais simples: a metilamina.

A fórmula geral das aminas depende de se tratarem de aminas primárias, secundárias ou terciárias, em que o átomo de N está ligado a 1, 2 ou 3 átomos de carbono, respectivamente. O átomo central de N apresenta uma hibridação sp^3 .



Exemplo de nomenclatura 2-34. Classificação de aminas quanto ao número de radicais ligados ao átomo de N. Da esquerda para a direita: aminas primárias, secundárias e terciárias.

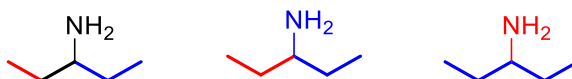
Note-se que quando um átomo de N está ligado a quatro substituintes não se trata de uma amina mas sim de um sal quaternário de amônio, derivado do ião amônio.



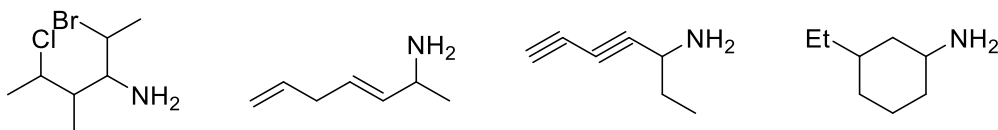
Exemplo de nomenclatura 2-35. Esquema de um sal quaternário de amônio.

As aminas primárias podem ter três nomes possíveis, de acordo com um dos seguintes esquemas:

1. Radical + amina (amine) (mais usado em aminas simples);
2. Radical + azano (azane) (mais usado em aminas simples);
3. Nome da cadeia + amina (mais usado nas cadeias cíclicas); o grupo amina é considerado um substituinte regular.



Exemplo de nomenclatura 2-36. Nomenclatura de aminas primárias. Da esquerda para a direita: 1-etilpropilamina; 1-etilpropilazano; pentan-3-amina.

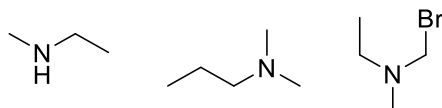


Exemplo de nomenclatura 2-37. Exemplo de aminas primárias. Da esquerda para a direita:

1. a) 1-(1-bromoetil)-3-cloro-2-metilbutilamina; b) 1-(1-bromoetil)-3-cloro-2-metilbutilazano; c) 2-bromo-5-cloro-4-metil-hexan-3-amina.
2. a) 1-metil-hexa-2,5-dien-1-ilamina; b) 1-metil-hexil-2,5-dien-1-ilazano; c) hepta-3,6-dien-2-amina.
3. a) 1-etil-penta-2,4-diin-1-ilamina; b) 1-etil-penta-2,4-diin-1-ilazano; c) hepta-4,6-diin-3-amina.
4. a) 3-etilciclo-hexilamina; b) 3-etilciclo-hexilazano; c) 3-etilciclo-hexanamina.

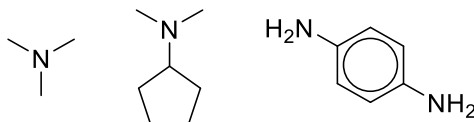
Para as aminas secundárias e terciárias utilizam-se esquemas semelhantes mas indicando explicitamente os grupos ligados ao heteroátomo:

1. N- + radical 1 (ord. alfab.) + N- + radical 2 (ord. alfab.) + radical mais complexo /cadeia principal + amina
2. radical + radical dentro de parêntesis + radical + amina /azano (ordem alfabética)



Exemplo de nomenclatura 2-38. Exemplo de aminas secundária e terciárias. Da esquerda para a direita:

1. N-metiletilamina ou N-metiletanamina (etil(metil)amina ou etil(metil)azano);
2. N,N-dimetilpropilamina ou N,N-dimetilpropan-1-amina (dimetil(propil)amina ou dimetil(propil)azano);
3. N-bromometil-N-metiletilamina ou N-bromometil-N-metiletanamina (bromometil(etil)metilamina ou bromometil(etil)metilazano).

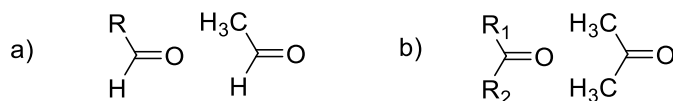


Exemplo de nomenclatura 2-39. Exemplo de aminas secundárias e terciárias. Da esquerda para a direita:

1. dimetilamina (substituintes simétricos);
2. N-etil-N-metilciclopentilamina ou N-etil-N-metilciclopentanamina (ciclopentil(etil)metilamina ou ciclopentil(etil)metilazano);
3. benzeno-1,4-diamina.

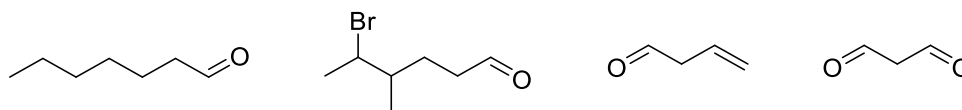
2.7 GRUPO FUNCIONAL CARBONILO – ALDEÍDOS E CETONAS

Os aldeídos e as cetonas possuem o mesmo grupo funcional, o grupo carbonilo (C = O), embora nos aldeídos o carbonilo seja sempre terminal – o carbono do carbonilo é um carbono primário – e nas cetonas o carbono do carbonilo é sempre um carbono secundário.

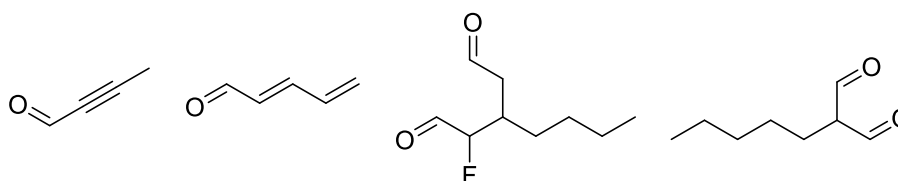


Exemplo de nomenclatura 2-40. Fórmula geral de aldeídos e cetonas. a) fórmula geral de um aldeído e exemplo do aldeído simples metanal (formaldeído); b) fórmula geral de uma cetona e exemplo da cetona simples propanona (propan-3-ona, cetona dimetílica, acetona corrente).

A nomenclatura IUPAC dos aldeídos obtém-se do nome do hidrocarboneto correspondente substituindo o sufixo o terminal pelo sufixo al, sendo o carbono número um aquele que está mais próximo da função aldeído: prefixo + sufixo + al. Quando a cadeia principal tem duas funções aldeído coloca-se o nome dial. Note-se que o aldeído é sempre um grupo terminal.

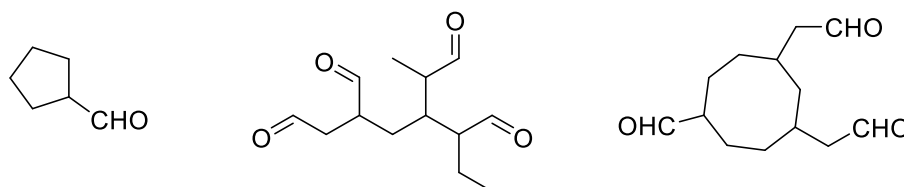


Exemplo de nomenclatura 2-41. Exemplo de aldeídos. Da esquerda para a direita: hexanal; 5-bromo-4-metil-hexanal; but-3-enal; propanodial.



Exemplo de nomenclatura 2-42. Exemplo de aldeídos. Da esquerda para a direita: but-2-inal; pent-2,4-dienal; 3-butil-2-fluoropentanal; pentilpropanodial.

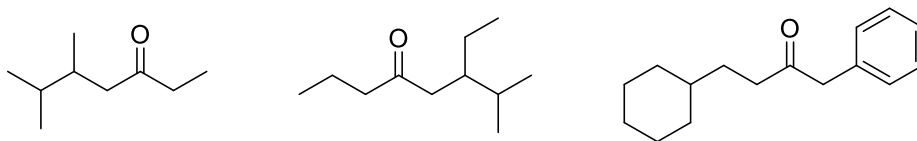
Quando a cadeia principal tem 3 ou mais funções aldeído o termo AL é substituído por carbaldeído (carbaldehyde), não se conta o carbono ligado ao carbonilo como pertencendo à cadeia principal. Esta nomenclatura também é válida para os hidrocarbonetos cíclicos com 1 ou mais funções aldeído.



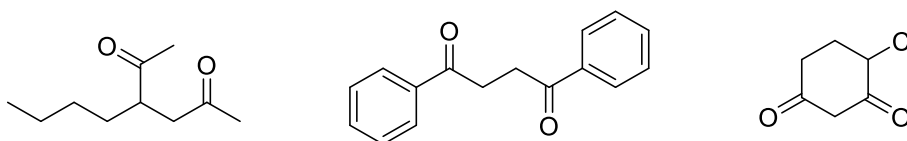
Exemplo de nomenclatura 2-43. Exemplo de aldeídos cíclicos ou com mais de duas funções aldeído. Da esquerda para a direita: ciclopentanocarbaldeído; 4-(formiletil)-heptano-1,2,5-tricarbaldeído; ciclocotano-1,3,6-tricarbaldeído.

A nomenclatura das cetonas é semelhante à dos aldeídos, seguindo o esquema geral prefixo + sufixo + posição + ona. A numeração tem início na extremidade mais próxima da função cetona. Por exemplo, butan-2-ona. Para múltiplas funções cetonas acrescenta-se di, tri, tetra,...

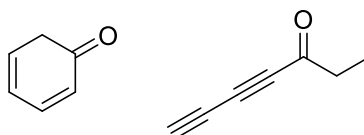
A nomenclatura funcional também é aceita pela IUPAC. Utiliza-se a ordem alfabética, ignorando o átomo de C carbonílico, originando o nome cetona + radical + prefixo + ílica; por exemplo, cetona etilmetílica.



Exemplo de nomenclatura 2-44. Exemplo de cetonas simples. Da esquerda para a direita: 5,6-dimetil-heptan-3-ona; 6-etil-7-metil-ocatan-4-ona; 4-ciclohexil-1-fenilbutan-2-ona.



Exemplo de nomenclatura 2-45. Exemplo de cetonas múltiplas. Da esquerda para a direita: 3-butil-hexano-2,5-diona; 1,4-difenil-butan-1,4-diona; 4-cloro-ciclo-hexan-1,3-diona.



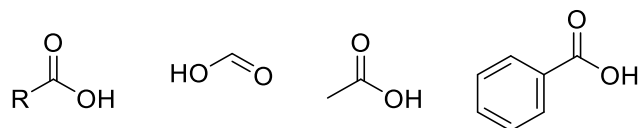
Exemplo de nomenclatura 2-46 – Exemplo de cetonas insaturadas e cíclicas. Esquerda: ciclohexa-2,4-dien-1-ona; direita: hepta-4,6-diin-3-ona.

2.8 GRUPO FUNCIONAL CARBOXILO – ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

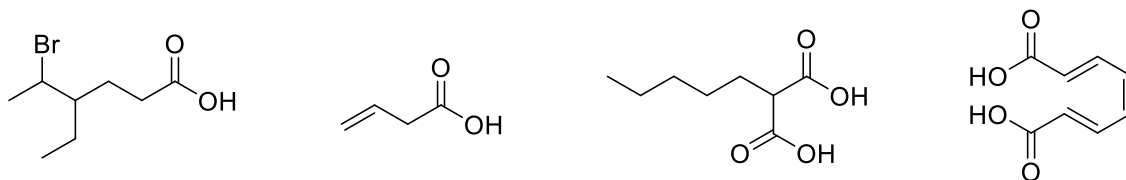
Os ácidos carboxílicos são caracterizados pela existência de um grupo carboxilo (COOH). Estes compostos são ácidos fracos, mas mesmo assim são os compostos orgânicos mais ácidos. O grupo carboxilo é constituído por um grupo hidroxilo (-OH) e por um grupo carbonilo (C=O).

O nome destes compostos é dado pela regra geral ácido prefixo + sufixo + óico. A numeração tem início pela extremidade mais próxima da função ácido.

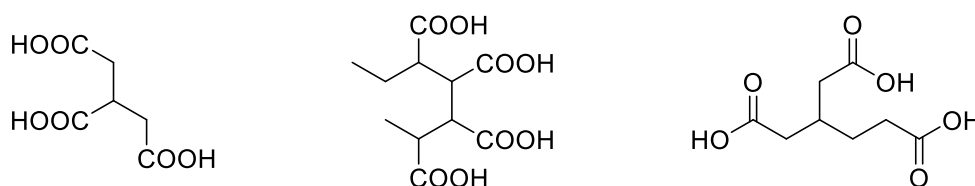
Quando a cadeia principal tem duas funções ácido coloca-se o nome dióico. Na presença de 3 ou mais funções ácido altera-se a terminação óico para carboxílico, precedido do multiplicativo tri, tetra,... A mesma nomenclatura (terminação carboxílico) é usada nos hidrocarbonetos cíclicos independentemente do número de funções ácido presentes. No caso da nomenclatura utilizando o nome carboxílico o átomo de C do grupo carboxilo não é incluído na numeração da cadeia principal, ao contrário do que acontece com a nomenclatura com o sufixo óico.



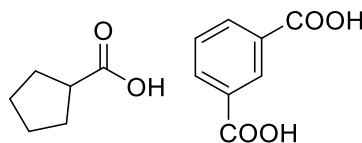
Exemplo de nomenclatura 2-47. Fórmula geral dos ácidos carboxílicos e exemplo de ácidos simples: ácido metanóico (ácido fórmico), ácido etanóico (ácido acético) e ácido benzóico.



Exemplo de nomenclatura 2-48. Exemplo de ácidos carboxílicos. Da direita para a esquerda: ácido 5-bromo-4-etil-hexanóico; ácido but-3-enóico; ácido pentilpropanodióico; ácido octa-2,4,6-trienodióico.



Exemplo de nomenclatura 2-49. Exemplo de ácidos com vários grupos carboxílicos. Da esquerda para a direita: ácido propano-1,2,3-tricarboxílico; ácido heptano-2,3,4,5-tetracarboxílico; ácido 3-(carboximetil)-hexanodióico.

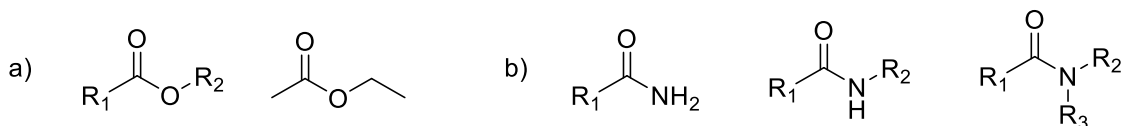


Exemplo de nomenclatura 2-50. Exemplo de ácidos com cadeias principais cíclicas. Da esquerda para a direita: ácido ciclopentanocarboxílico; ácido benzeno-1,3-dicarboxílico.

2.9 ÉSTERES E AMIDAS

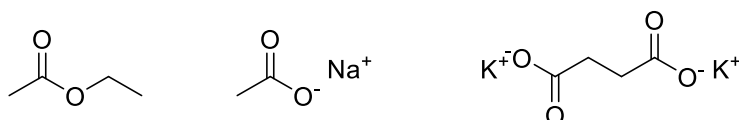
Os ésteres são compostos derivados dos ácidos carboxílicos em que o átomo de H hidroxílico é substituído por um grupo alquilo – ou, mais correctamente, o grupo hidroxilo é substituído por um grupo éter. Assim, os ésteres são compostos do tipo RCOOR' . Algumas gorduras, ceras e óleos também são ésteres, como é o caso da gordura animal triestearina, que é um éster de glicerol e ácido esteárico. As ceras são ésteres obtidos a partir da reacção entre um álcool superior e um ácido gordo. A cera pura das abelhas é constituída por ácido palmítico, cerótico e esteárico. A cera de abelha é constituída por ésteres, ácidos livres e hidrocarbonetos saturados.

Analogamente aos ésteres, as amidas são derivadas de ácidos carboxílicos em que o grupo hidroxilo é substituído por uma amina.

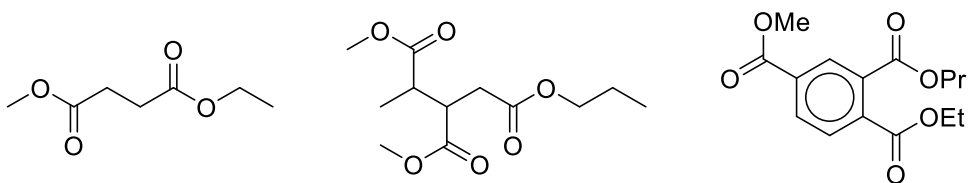


Exemplo de nomenclatura 2-51. Fórmula geral de ésteres e amidas. a) fórmula geral de um éster é exemplo de um éster simples, acetato de etilo; b) fórmula geral de amidas primárias, secundárias e terciárias (a classificação das amidas depende do número de átomos de C ligados ao átomo de N).

A nomenclatura dos ésteres $ROOR'$ é dada pela substituição do afixo ico por ato, seguido do nome do radical R' (alquilo ou arilo) ou do catião. No caso de haver mais de um radical ou catião estes são citados por ordem alfabética.



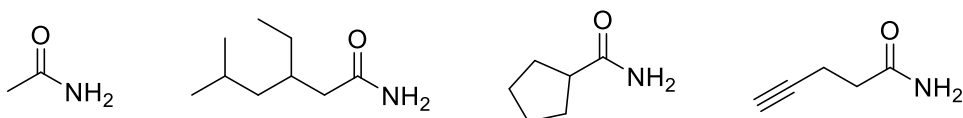
Exemplo de nomenclatura 2-52. Exemplo de ésteres simples. Da esquerda para a direita: etanoato de etilo (ácido etanóico → etanoato → etanoato de etilo); etanoato de sódio; butanodioato de dipotássio.



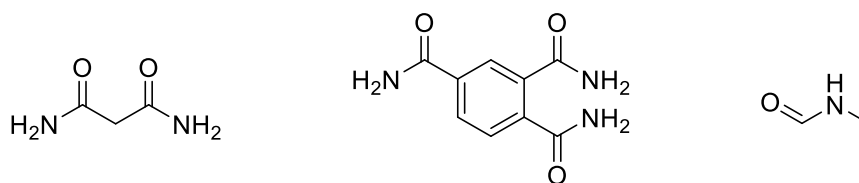
Exemplo de nomenclatura 2-53. Exemplo de ésteres complexos. Da esquerda para a direita: butanodioato de etilo e metilo; pentano-1,2,4-tricarboxilato de 2,4-dimetilo e 1-propilo; benzeno-1,2,4-tricarboxilado de 1-etilo, 4-metilo e 2-propilo.

Aa amidas primárias, de tipo $RC(=O)NH_2$, resultam da conjugação do ácido carboxílico com amoníaco, e o seu nome é dado pela substituição do sufixo óico ou ico por amida e do termo carboxílico por carboxamida.

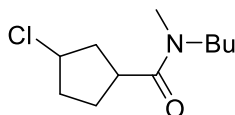
Nas amidas secundárias e terciárias ($RCONHR'$ e $RCONR'R''$, respectivamente), os substituintes são identificados como N-radical (R') -N-radical (R''), por ordem alfabética.



Exemplo de nomenclatura 2-54. Exemplos de amidas simples. Da esquerda para a direita: etanamida (ácido etanóico → etanamida); 3-etil-5-metil-hexanamida; ciclopentanocarboxamida; pent-4-inamida.



Exemplo de nomenclatura 2-55. Exemplo de amidas. Da esquerda para a direita: propanodiamida; benzeno-1,2,4-tricarboxamida; N-metil-etanamida.



Exemplo de nomenclatura 2-56. Exemplo de uma amida terciária. N-butil-N-metil-3-cloro-ciclopentocarboxamida.

2.10 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS MONOCÍCLICOS

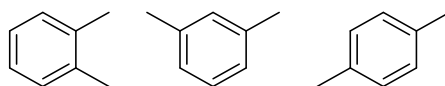
O benzeno é uma molécula cíclica (de cadeia fechada), constituída por seis átomos de carbono e possui três ligações duplas. O benzeno (C_6H_6) é um composto orgânico, líquido à temperatura ambiente, inflamável, incolor e tem um aroma agradável. Também é um composto tóxico e potencialmente cancerígeno. Era muito utilizado nas escolas, mas devido às suas características toxicológicas foi proibida a sua utilização em ambiente escolar.

Todos os compostos aromáticos são hidrocarbonetos insaturados. O grupo funcional mais frequente é um anel benzeno, mas existem vários outros anéis aromáticos.

Os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos substituídos designam-se como derivados do benzeno:

1. A numeração faz-se de modo a obter a soma de valor mais baixo;
2. No caso de igualdade numera-se por ordem alfabética;
3. Quando há apenas 2 substituintes no anel em vez da numeração pode-se os seguintes prefixos:
 - a. 1,2- ou o-, orto-
 - b. 1,3- ou m-, meta-
 - c. 1,4- ou p-, para-

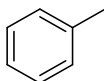
Esta nomenclatura aplica-se apenas a aromáticos.



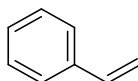
Exemplo de nomenclatura 2-57 – Estruturas do orto-dimetilbenzeno, meta-dimetilbenzeno e para-dimetilbenzeno (1,2-, 1,3- e 1,4-dimetilbenzeno, respectivamente).

A nomenclatura segue as regras gerais enunciadas para as cadeias de carbono e para os substituintes, mantendo-se contudo os nomes triviais de alguns aromáticos.

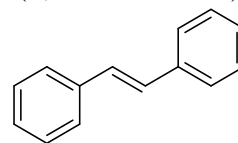
Tolueno
(metilbenzeno)



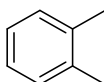
Estireno
(etenilbenzeno)



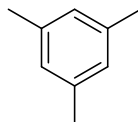
Estilbeno
(1,2-difenileteno)



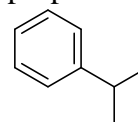
Xileno (orto-xileno)
o-dimetilbenzeno



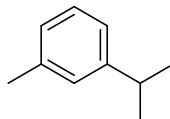
Mesitileno
(1,3,5-trimetilbenzeno)



Cumeno
(isopropilbenzeno)



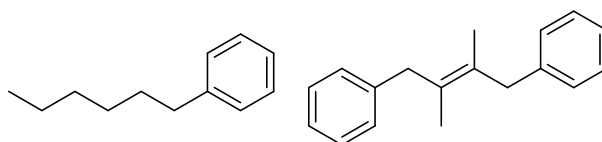
Cimeno (m-cimeno)
(1-isopropil-3-metilbenzeno)



Exemplo de nomenclatura 2-58. Derivados de benzeno com nomes triviais aceites para uso corrente.

O tolueno, o estireno e o estilbeno podem ser usados como nome base para os seus derivados. Por exemplo, o xileno poderia ser designado como 2-metiltolueno. O 4-aminotolueno é o nome trivial do para-aminometilbenzeno.

O radical benzeno designa-se por Arilo (Ar) mas chama-se fenil(o) e aplicam-se as regras válidas para os hidrocarbonetos cíclicos.



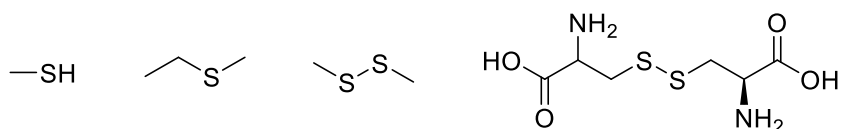
Exemplo de nomenclatura 2-59 – Exemplos de compostos orgânicos com substituintes aromáticos. Esquerda: 1-fenilhexano. Direita: 1,4-difenil-2,3-dimetil-but-2-eno

2.11 COMPOSTOS DE ENXOFRE E FÓSFORO

Os compostos orgânicos podem ter heteroátomos de outros elementos que não carbono e hidrogênio; entre estes heteroátomos incluem-se átomos de O e de N, como visto acima, mas também outros, como S e P.

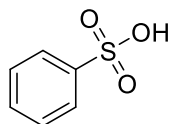
Os compostos sulfurados mais frequentes são os tióis, análogos de álcoois, com um grupo sulfidrilo, SH. Para além disso, o enxofre, pertencendo ao mesmo grupo da tabela periódica do oxigênio, dá origem a tioéteres, tioésteres, tiocetonas e tiofenóis, análogos sulfurados dos éteres, ésteres, cetonas e fenóis, respectivamente.

O análogo sulfurado do metanol é o metanotiol, vulgarmente conhecido com mercaptometanol. Os tióteres são frequentemente designados como sulfuretos, de fórmula geral RSR', e a nomenclatura utilizada é de base funcional, como é o caso do sulfureto etilmetílico. Os persulfuretos, de fórmula geral RSSR', são uma classe de compostos representada biologicamente através das ligações persulfureto que estabilizam as cadeias proteicas.



Exemplo de nomenclatura 2-60. Exemplos de compostos orgânicos sulfurados. Da esquerda para a direita: metanotiol, o tiol análogo do metanol; sulfureto etilmetílico, o tioéter (ou sulfureto) análogo do metoxietano (éter etilmetílico); persulfureto dimetílico; cistina, um persulfureto resultante da união de duas cisteínas (um aminoácido biológico constituinte das proteínas).

Os ácidos sulfônicos, que podem ser considerados como derivados do ácido sulfúrico, H₂SO₄, através da substituição de um grupo hidroxilo por um substituinte orgânico.



Exemplo de nomenclatura 2-61 – Exemplo de um ácido sulfônico, ácido benzenossulfônico.

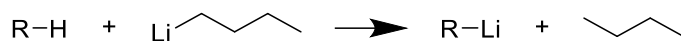
Entre os compostos orgânicos com átomos de fósforo, as fosfinas são dos mais frequentes, sendo derivados da fosfina (PH_3 , nome IUPAC: fosfano) por substituição de 1, 2 ou 3 átomos de H por grupos orgânicos.



Exemplo de nomenclatura 2-62 – Da esquerda para a direita: fosfina; trimetilfosfina, etilmetilpropilfosfina.

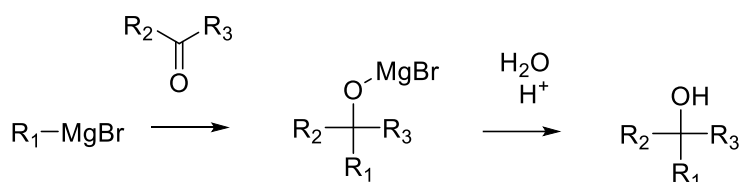
2.12 COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Quando os compostos orgânicos incluem heteroátomos metálicos, em particular de metais alcalinos e alcalino-terrosos, mas não exclusivamente, designam-se por organometálicos, sendo alguns particularmente importantes em reacções de síntese orgânica. É o caso do n-butil-lítio, uma base muito forte ($\text{pK}_b \approx 50$) capaz de remover um protão de um alcano e formar um alcano litiado, bastante mais reactivo.



Reacção 1. Abstracção de um protão de um alcano pelo nBuLi ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$).

O brometo de etilmagnésio é outro composto organometálico particularmente importante em síntese orgânica por ser capaz de promover a formação de ligações C-C por adição de um substituinte ao átomo de C carbonílico de uma cetona.

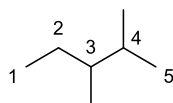


Reacção 2. Esquema da adição de grupos orgânicos ao átomo de C de uma cetona pelo reagente de Grignard, $\text{R}_1\text{-MgBr}$.

2.13 REGRAS FUNDAMENTAIS DE NOMENCLATURA IUPAC

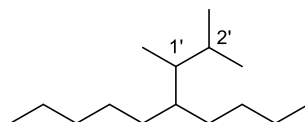
Todas as regras de nomenclatura de compostos orgânicos assentam em três princípios fundamentais:

1. Considerar, como cadeia principal, a cadeia mais longa; se há várias de mesmo comprimento, escolha como cadeia principal a mais ramificada;
2. Numerar a cadeia de modo que as ramificações recebam os menores números possíveis (regra dos menores números);



Exemplo de nomenclatura 2-63. Exemplo da numeração correcta de acordo com a regra dos menores números: 2,3-dimetilpentano e não 3,4-dimetilpentano.

3. Citar as ramificações, em ordem alfabética, precedidas pelos seus números de colocação na cadeia principal e finalizar com o nome correspondente à cadeia principal.
 - a. Caso haja substituintes ramificados, a numeração nos substituintes é feita nos mesmos moldes mas considerando como carbono 1 o átomo de C ligado à cadeia principal.

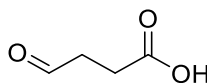


Exemplo de nomenclatura 2-64. Exemplo de numeração para substituintes ramificados: 5-(1,2-dimetil-propil)decano.

2.14 PRIORIDADE DOS GRUPOS FUNCIONAIS

No caso de compostos com vários grupos funcionais, como por exemplo o ácido 4-hidroxiбутanóico, seria possível imaginar uma nomenclatura inversa, em que o grupo hidroxil originasse o sufixo do nome da cadeia principal, o que daria origem ao 1-carboxibutanol, o que corresponderia a múltiplas possibilidades de nomes aceites para o mesmo composto. Para evitar isto, utilizam-se as regras de precedência estabelecidas pela IUPAC, em que os grupos mais importantes são os que dão origem ao sufixo da cadeia principal do composto. Assim, de acordo com a prioridade dos grupos funcionais

apresentada na tabela seguinte, um ácido carboxílico é mais importante que um aldeído, pelo que uma cadeia butil com os dois substituintes será o ácido 4-oxopropanóico.



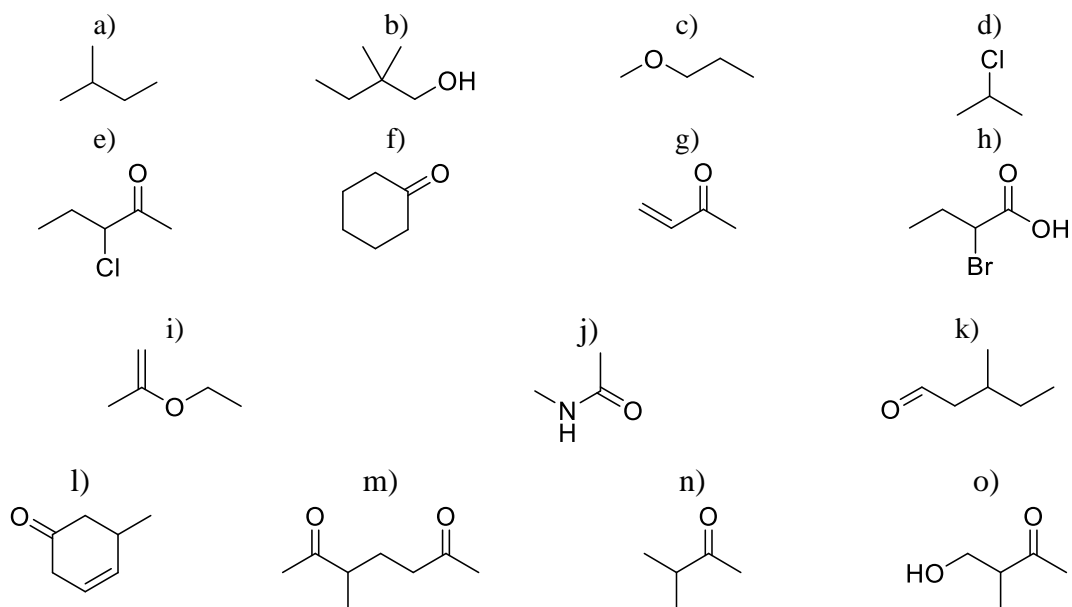
Exemplo de nomenclatura 2-65. Exemplo da aplicação da prioridade dos grupos funcionais à nomenclatura IUPAC de compostos orgânicos – sendo a função ácido mais importante que a função aldeído, este composto chama-se ácido 4-oxobutanóico e não 1-carboxibutanal.

Tabela 2-8 – Prioridade dos grupos funcionais na nomenclatura IUPAC. O grupo com maior prioridade é o que determina o sufixo do nome IUPAC de cada composto, e os grupos de prioridade inferior são referidos no nome na forma de prefixo.

Grupo/Classes
Radicais
Radicais aniões
Radicais catiões
Aniões
Zwiteriões (iões dipolares)
Catiões
Ácidos carboxílicos
Ácidos sulfónicos
Ésteres
Amidas
Aldeídos
Cetonas
Álcoois (e fenóis)
Tióis
Aminas
Alcenos
Alcinos
Alcanos
Éteres
Haletos de alquilo

2.15 EXERCÍCIOS

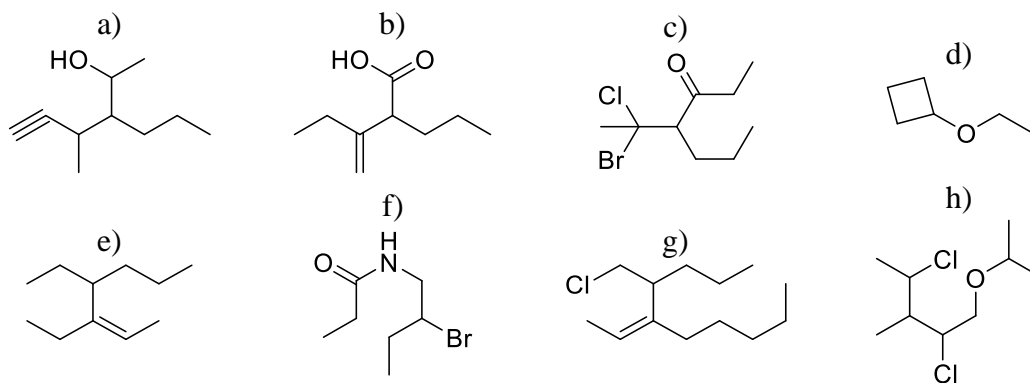
1. Identifique todos os grupos funcionais presentes nos seguintes compostos, bem como o grupo funcional mais importante e atribua uma designação aceitável a cada composto.



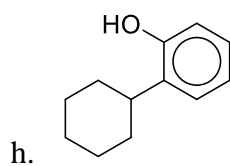
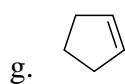
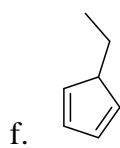
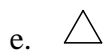
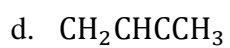
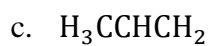
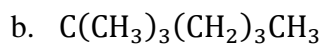
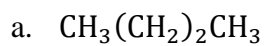
2. Escreva as fórmulas estruturais (estrutura de Lewis) dos seguintes compostos, e indique a família a que pertencem.

- Isobutano
- n-hexano
- etil-isopropil-cetona
- etilciclopentano
- 2-cloro3-metilpentan-1-ol
- (cis) -1,2-dicloroeteno
- 3-hexen-1-ol
- 2-bromo-5-metil-heptano
- 3-metilciclo-hexeno
- 2-ciclopropil-3-metilbutanal
- 3-ciclohexil-2-pentanona
- hexanoato de propilo

3. Identifique todos os grupos funcionais, a família, e atribua uma nomenclatura aceitável às seguintes moléculas.



4. Escreva o nome dos compostos indicados.



3 REACÇÕES ORGÂNICAS – TIPOS DE REACÇÃO, MECANISMOS E TERMODINÂMICA.

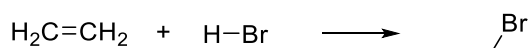
Uma reacção química acontece quando ocorre quebra ou formação de ligações químicas ou apenas a formação de novas ligações, ocorrendo devido à colisão construtiva das moléculas (ou outras espécies químicas) dos reagentes.

Uma reacção química pode ser analisada segundo três perspectivas diferentes:

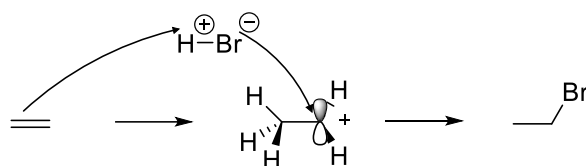
- mecanismo;
- termodinâmica
- cinética

3.1 MECANISMOS DE REACÇÕES ORGÂNICAS

O mecanismo de uma reacção descreve os eventos que ocorrem a nível molecular, quando os reagentes se transformam nos produtos. A reacção química descreve o que ocorre enquanto o mecanismo descreve como ocorre.



Reacção 3-1. Bromação do eteno.

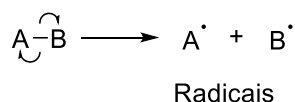


Esquema 3-1. Mecanismo da reacção de bromação do eteno.

De seguida serão apresentados alguns dos mecanismos fundamentais em reacções envolvendo compostos orgânicos.

3.1.1 Clivagem homolítica

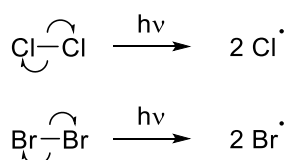
A clivagem homolítica, ou quebra de uma ligação covalente por homólise (quebra da ligação química na qual cada átomo participante na ligação retém um electrão do par ligante, dando origem a radicais – espécies com electrões desemparelhados) ocorre predominantemente em moléculas apolares ou com baixa diferença de electronegatividade entre os átomos das ligações. São cissões que exigem um valor elevado de energia.



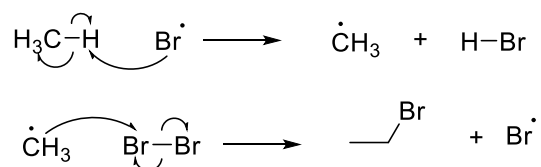
Esquema 3-2. Esquema geral de uma clivagem homolítica.

3.1.1.1 Reacções radicalares

A exposição de halogenetos moleculares, como Cl_2 ou Br_2 à radiação UV dá origem à clivagem homolítica das moléculas, gerando radicais muito reactivos, Cl^\cdot e Br^\cdot , que podem atacar alcanos originando radicais alquilo que são também muito reactivos. Uma vez que em cada passo destas reacções ocorre formação de radicais, com capacidade para iniciar novas reacções radicalares, tratam-se de reacções de propagação, sendo a cisão do halogeneto molecular uma reacção de iniciação. Note-se que a reacção entre duas espécies radicalares dá origem a produtos não-radicalares, tratando-se de uma reacção de terminação.



Esquema 3-3. Cisão homolítica de halogenetos moleculares por exposição a radiação ($h\nu$).

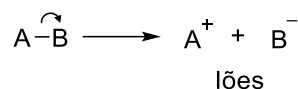


Esquema 3-4. Esquema das reacções de propagação radicalar por ataque do radical bromo ao metano.

3.1.2 Clivagem heterolítica

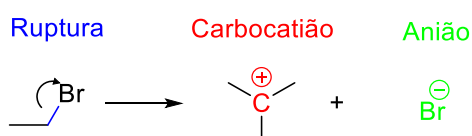
A clivagem heterolítica, ou quebra de uma ligação covalente por heterólise (quebra da ligação química em que o átomo mais electronegativo dos que participa na

ligação retém o par ligante) ocorre em ligações polarizadas, na presença de solventes polares, e requerem pouca energia. Nesta cisão ocorre a formação de iões.



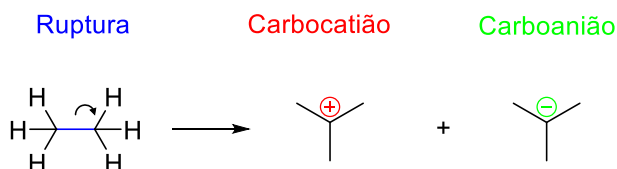
Esquema 3-5. Esquema geral de uma clivagem heterolítica.

A ruptura heterolítica de uma ligação entre um átomo de carbono e um elemento mais electronegativo, como é o caso da heterólise em alcanos halogenados, dá origem a um carbocatião (catião centrado em carbono) e um anião.



Esquema 3-6. Formação de carbocatiões a partir da heterólise de um alcano halogenado.

A heterólise também pode ocorrer numa cadeia de hidrocarbonetos, dando origem a um catião e um anião centrados em carbono – carbocatião e carboanião.

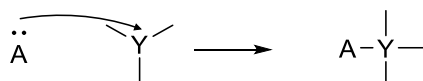


Esquema 3-7. Formação de carbocatiões e carboaniões por heterólise de uma ligação C-C.

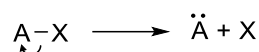
3.1.3 Exemplos de reacções polares

As reacções polares ocorrem quando há cisão de ligações em que um dos átomos fica com electrões do outro, tal como ocorre na heterólise. Exemplos de reacções polares são as reacções ácido-base de Lewis, as reacções de cisão simples (heterólise), as reacções de substituição nucleófila e electrófila, a adição a ligações múltiplas (que pode ser electrófila, nucleófila ou simultânea), reacções de eliminação, reacções de transposição ou rearranjo,

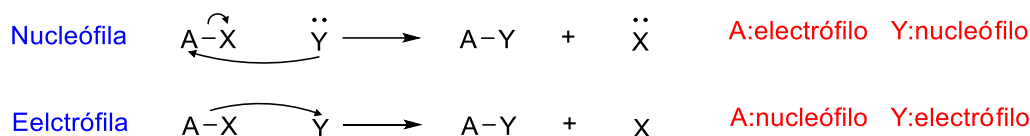
Um ácido de Lewis é uma espécie aceitadora de electrões e uma base de Lewis é uma espécie dadora de electrões.



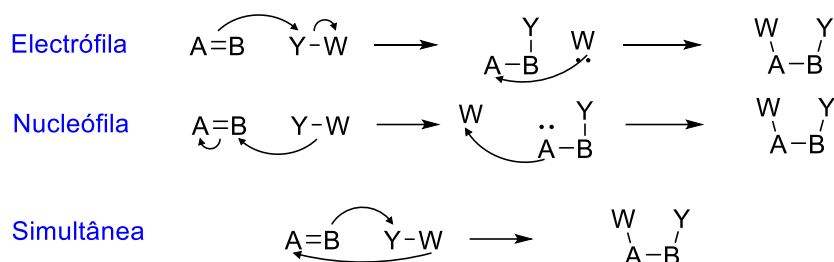
Esquema 3-8. Exemplo de uma reacção ácido-base de Lewis.



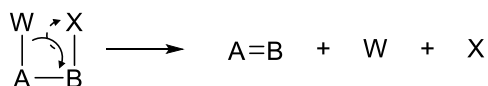
Esquema 3-9. Exemplo de uma reacção de cisão heterolítica.



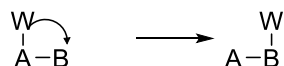
Esquema 3-10. Exemplo de reacções de substituição nucleófila e electrófila.



Esquema 3-11. Exemplo de reacções de adição electrófila, nucleófila e simultânea a ligações duplas.



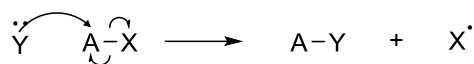
Esquema 3-12. Exemplo de reacções de eliminação.



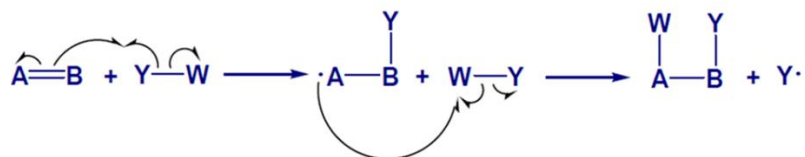
Esquema 3-13. Exemplo de reacções de rearranjo ou transposição.

3.1.4 Exemplos de reacções radiculares

Uma reacção radicalar envolve pelo menos uma espécie radicalar, com um electrão desemparelhado, que pode ser um reagente, um produto ou um intermediário da reacção. Entre os vários tipos de reacções radiculares incluem-se reacções de substituição, de adição a ligações múltiplas e de transposição.



Esquema 3-14. Exemplo de reacções radiculares de substituição.



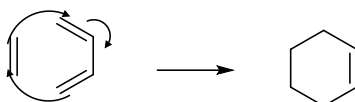
Esquema 3-15. Exemplo de reacções radiculares de adição a ligações múltiplas.



Esquema 3-16. Exemplo de reacções radiculares de transposição.

3.1.5 Exemplos de reacções isopolares

As reacções electrocíclicas (concertadas), como é o caso da reacção de Diels-Alder, é um exemplo de uma reacção isopolar.



Esquema 3-17. Exemplo de reacções isopolares.

3.2 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE REACÇÕES

3.2.1 Noções básicas de termodinâmica e cinética químicas

A termodinâmica química estuda um sistema do ponto de vista macroscópico (o “observador externo), estudando as condições em que uma reacção é realizável (energia livre de Gibbs, ΔG) e estudando se uma reacção atinge o grau máximo possível de avanço, ou, em caso contrário, calculando o avanço da reacção.

A cinética química estuda o sistema do ponto de vista microscópico – o que de facto está a decorrer no interior do sistema - focando-se na duração e na velocidade da reacção, no comportamento do meio reaccional ao longo do tempo e nos factores que permitem vencer a inércia química.

3.2.2 Condições para a ocorrência de uma reacção – entalpia das reacções

- Natureza dos reagentes, ou a sua “afinidade química”;
- Contacto entre os reagentes;
- Eficácia dos choques/colisões entre os reagentes:
 - Energia de activação;
 - Complexo activo.

Para que uma colisão seja eficaz é necessário que as moléculas colidam segundo uma orientação espacial adequada que aproxime os átomos das ligações que vão ser modificadas.

Para além do choque adequado, as moléculas devem ter uma energia mínima suficiente – energia de activação – que permita a quebra e formação de ligações químicas.

A **energia de activação**, um conceito introduzido por Sven Arrhenius em 1889, designa a energia mínima que é necessário fornecer a um sistema químico formado pelos potenciais reagentes para provocar uma reacção química.

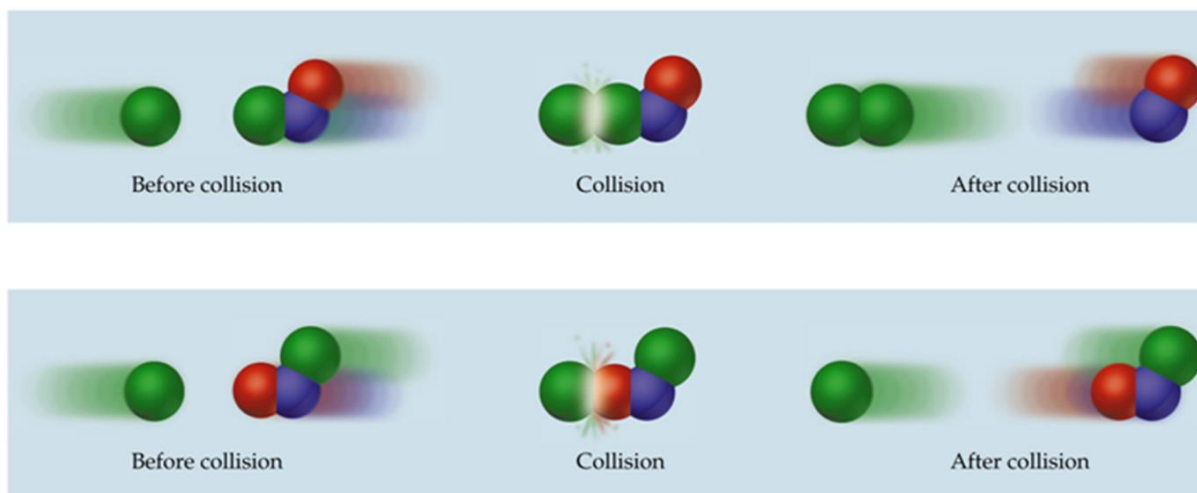


Figura 3-1. Exemplo de colisões eficazes. No painel superior está representada uma colisão eficaz entre reagentes, que ocorre aproximando os átomos que irão formar a nova ligação; no painel inferior, os mesmos reagentes colidem mas os átomos que irão formar a nova ligação não se aproximam, pelo que não ocorre reacção, tratando-se de uma colisão ineficaz.

Após a colisão dos reagentes forma-se um complexo activado – uma espécie ou conjunto de espécies formado pelas moléculas de reagentes, como resultado da colisão, na qual ocorre de facto a quebra e formação de novas ligações, e que precede a formação dos produtos.

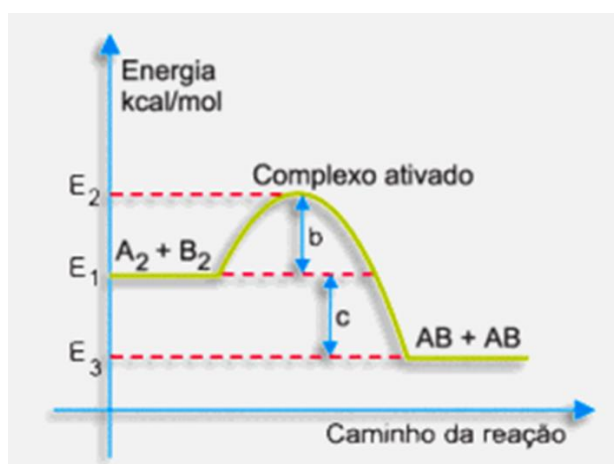


Figura 3-2. Exemplo de um diagrama de energia que descreve uma reacção. Os reagentes, A₂ e B₂, colidem para formar um complexo activado que dá por sua vez origem ao produto da reacção,

AB. Note-se que o complexo activado é sempre mais energético (E_2) que os produtos (E_1) e que os reagentes (E_3). A diferença de energias entre o nível energético dos reagentes e o nível energético do complexo activado ($b = E_2 - E_1$) corresponde à energia de activação.

Na figura anterior os produtos são menos energéticos que os reagentes, pelo que se trata de uma reacção exotérmica, em que há, globalmente, libertação de energia do sistema para o exterior; conseqüentemente, os produtos são energeticamente mais estáveis do que os reagentes.

Por outro lado, há reacções em que ocorre, globalmente, transferência de energia do exterior para o sistema, sendo os produtos mais energéticos do que os reagentes.

Note-se que o complexo activado é sempre mais energético do que quer os produtos quer os reagentes.

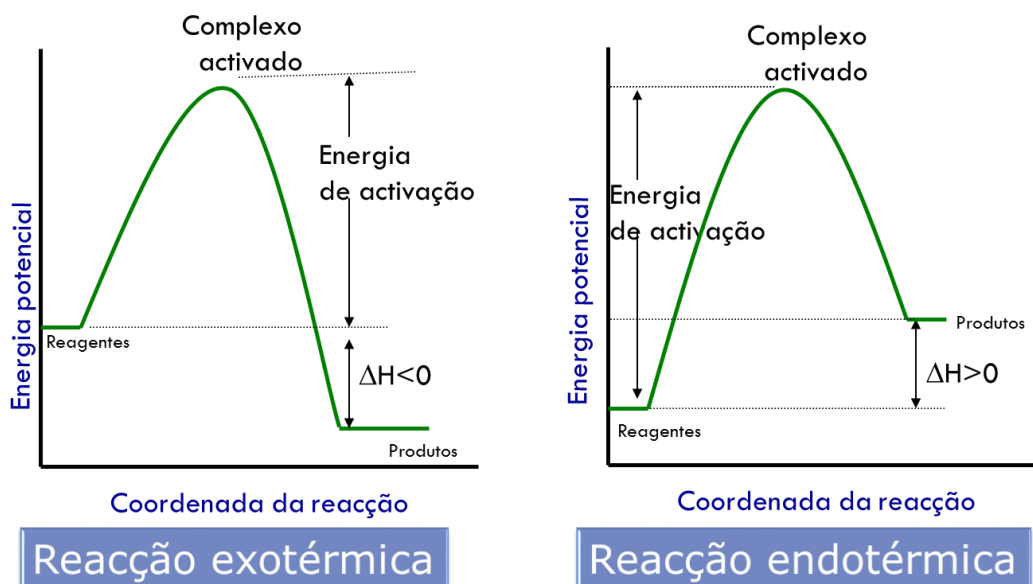


Figura 3-3. Diagramas energéticos de reacções exotérmicas e endotérmicas.

Para que uma reacção ocorra é, como foi referido, necessário fornecer energia ao sistema para que os reagentes formem o complexo activado – a energia de activação. A energia de activação corresponde a uma barreira energética à reacção – quanto maior a energia de activação mais difícil é a formação do complexo activado, e mais lenta será a reacção.

Um dos modos de aumentar a velocidade da reacção é, portanto, diminuir a energia de activação de uma determinada reacção, o que pode ser alcançado através do

uso de um catalisador. Biologicamente, os enzimas actuam como catalisadores, diminuindo a energia de activação necessária para que a reacção ocorra.

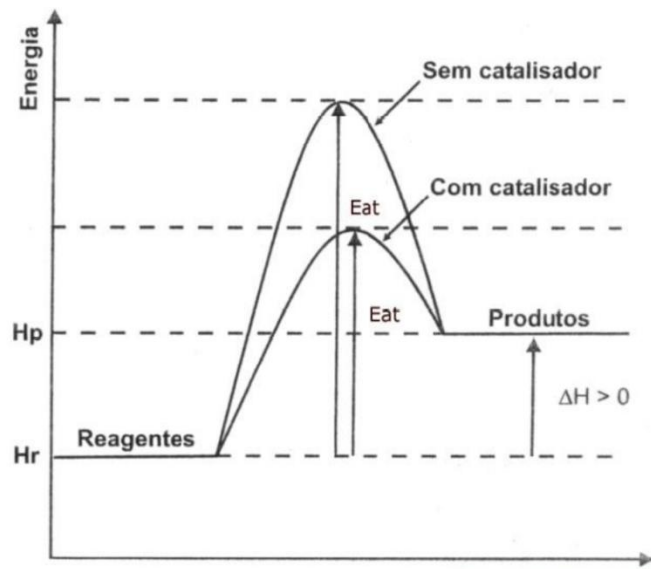


Figura 3-4. Efeito de um catalisador sobre a barreira de activação de uma reacção exotérmica.

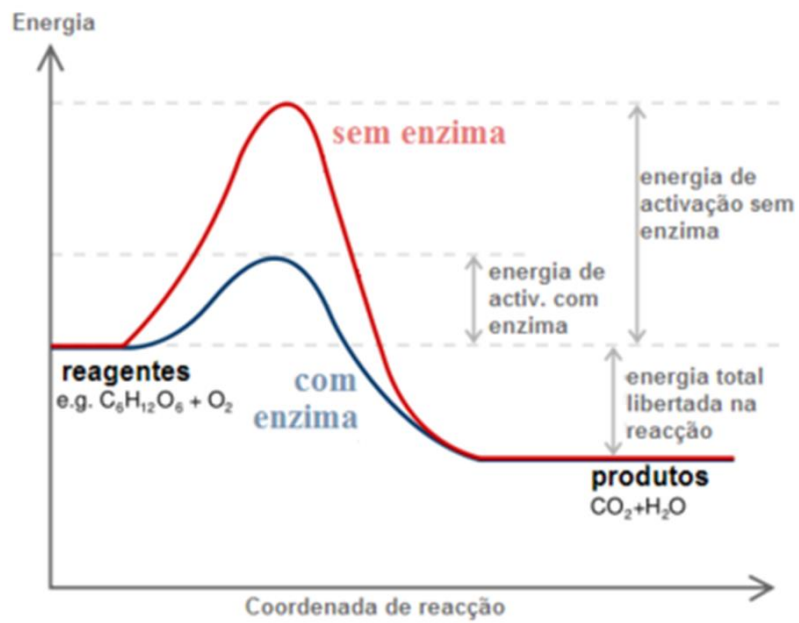


Figura 3-5. Efeito da utilização de enzimas sobre o perfil energético de uma reacção.

3.2.3 Parâmetros termodinâmicos das reacções químicas

A constante de equilíbrio, K_{eq} , indica o sentido em que uma reacção se processa – o sentido energeticamente favorecido da reacção. Para uma dada reacção em equilíbrio



a constante de equilíbrio é dada por

$$K_{eq} = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2)$$

Quando $K_{eq} > 1$, a reacção é energeticamente mais favorável no sentido direto (formação de produtos).

Quando $K_{eq} < 1$, a reacção é energeticamente mais favorável no sentido inverso (formação de reagentes).

Para que uma reacção directa seja favorável ($K_{eq} > 1$), é necessário que a energia dos produtos seja mais baixa do que a energia dos reagentes – o que corresponde a uma reacção exotérmica. Contudo, para avaliar se uma determinada reacção é favorável ou não é necessário analisar não só a constante de equilíbrio, K_{eq} , mas também a variação da energia de Gibbs, ΔG .

De um modo geral, define-se, para a reacção indicada anteriormente, (1), tem-se

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln(Q) \quad (3)$$

em que a partir da constante de equilíbrio K_{eq} se calcula a variação de energia de Gibbs ΔG_0 :

$$\Delta G_0 = -RT \ln(K_{eq}) \quad (4)$$

e o quociente de reacção, Q , é determinado com a mesma expressão utilizada para K_{eq} mas com a diferença que, enquanto a constante de equilíbrio apenas é válida para sistemas em equilíbrio, o quociente da reacção é aplicável em qualquer instante.

Quando o sistema se encontra em equilíbrio, tem-se $Q = K_{eq}$ e, consequentemente,

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln(K_{eq}) = \Delta G_0 - \Delta G_0 = 0 \quad (5)$$

Por outro lado, a variação da energia de Gibbs de uma reacção é também dada por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

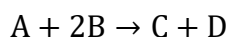
em que ΔG é a energia de Gibbs (ou energia livre de Gibbs), ΔH é a variação de entalpia (calor da reacção) e ΔS é a variação de entropia (grau de desordem); T é a temperatura, expressa em unidades SI (K).

A uma reacção endotérmica, endoenergética ou endergónica corresponde $\Delta H > 0$ e a uma reacção exotérmica, exoenergética ou exergónica corresponde $\Delta H < 0$.

A uma variação de entropia positiva (aumento) corresponde um aumento do grau de liberdade, traduzido pelo aumento do número de moléculas do sistema, enquanto que a uma variação negativa de entropia (diminuição) corresponde uma diminuição do grau de liberdade do sistema que traduz uma diminuição do número de moléculas do sistema.



Esquema 3-18. Exemplo genérico de uma reacção com $\Delta S > 0$, em que ocorre aumento do número de moléculas do sistema.



Esquema 3-19. Exemplo genérico de uma reacção com $\Delta S < 0$, em que ocorre diminuição do número de moléculas do sistema.

A variação da energia de Gibbs é determinante para a evolução da reacção – uma reacção espontânea caracteriza-se por um valor negativo de ΔG , uma reacção não espontânea caracteriza-se por um valor positivo de ΔG , e quando $\Delta G = 0$ diz-se que o sistema está em equilíbrio:

- $\Delta G < 0$: reacção espontânea
 - $\Delta H < 0, \Delta S > 0$
 - $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, com $\Delta S > \Delta H$

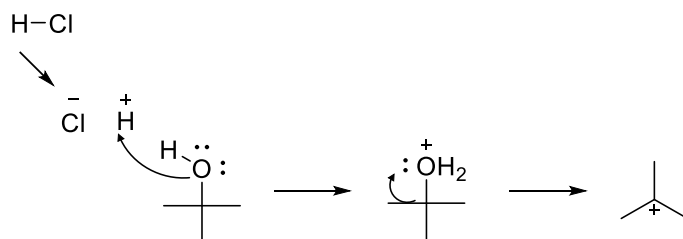
- $\Delta G > 0$: reacção não espontânea
 - $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
 - $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, com $\Delta S < \Delta H$ ($|\Delta S| > |\Delta H|$)
- $\Delta G = 0$: reacção em equilíbrio

Frequentemente, o termo entrópico é desprezável face ao termo entálpico ($|T\Delta S| \ll |\Delta H|$), pelo que se pode em muitos casos utilizar a aproximação $\Delta G \approx \Delta H$.

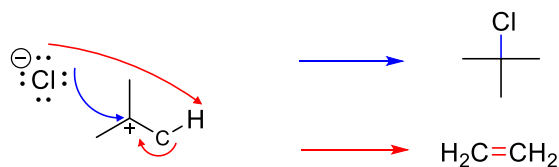
O rendimento de uma reacção orgânica é afectado por vários factores, sendo dois os mais determinantes:

- Escolha de solvente, que afecta a entropia do sistema, ao estabilizar ou impedir a presença de determinadas espécies químicas (sejam reagentes, intermediários ou produtos) devido à sua polaridade e à sua carga;
- Temperatura; a variação da temperatura dará maior ou menor importância ao factor entrópico e fornece a energia de activação necessária para formar o complexo activado.

Na reacção do tert-butanol com ácido clorídrico é possível analisar o efeito da temperatura sobre o mecanismo da reacção. No primeiro passo ocorre a desidratação do álcool, em meio ácido, seguida da adição do ião cloreto ao carbocatião **ou** da eliminação de H através da formação de HCl.



Reacção 3-2. O primeiro passo da reacção do t-butanol com ácido clorídrico corresponde à desidratação do álcool (em meio ácido, por protonação do grupo OH, dando origem a um carbocatião. Este é o passo limitante da reacção.



Reacção 3-3. O segundo passo da reacção do t-butanol com ácido clorídrico depende da temperatura. A baixas temperaturas, em que $T\Delta S$ diminui, preomina a substituição nucleófila, que

dá origem á formação de 2-cloro-2-metilpropano. A altas temperaturas, $\Delta S \gg 0$, e predomina a reacção de eliminação, dando origem a 2-metilprop-1-eno.

Na tabela seguinte resume-se o efeito da temperatura na espontaneidade das reacções.

Tabela 3-1. Efeito da temperatura na espontaneidade de reacções químicas.

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características da reacção
⊖	⊕	⊖	⊖	Sempre espontânea no sentido directo
⊕	⊖	⊕	⊕	Sempre espontânea no sentido inverso
⊖	⊖	⊕	$T_{baixa}: \ominus$ $T_{alta}: \oplus$	Espontânea a T baixa, não espontânea a T alta
⊕	⊕	⊖	$T_{baixa}: \oplus$ $T_{alta}: \ominus$	Espontânea a T alta, não espontânea a T baixa

3.2.4 Parâmetros cinéticos das reacções químicas

O estudo da velocidade de uma reacção (estudo cinético) permite responder à pergunta “a reacção é rápida ou lenta?”.

De uma forma geral, existem vários caminhos de reacção que podem competir entre si e a distribuição dos produtos de reacção pode não ser determinada por uma posição de equilíbrio ou pela grandeza da energia mas pela **reacção que ocorre mais rapidamente**.

Genericamente, a velocidade de uma reacção é definida como a variação temporal da concentração de um dado reagente. Por exemplo, para a reacção



a velocidade é dada por

$$v = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (8)$$

em que k é a constante de velocidade, ou velocidade específica, da reacção.

3.2.5 Teoria das colisões, estado de transição e energia de activação

De acordo com a teoria das colisões, a velocidade de uma reacção é determinada por três factores:

1. Frequência das colisões: a velocidade de reacção é directamente proporcional à frequência das colisões, que por sua vez depende da concentração dos reagentes e da temperatura:

$$v \propto [\text{reagentes}], \quad v \propto T$$

2. Probabilidade das colisões (orientação): a partir das orientações possíveis, a colisão efectiva será proveniente dos choques com orientação adequada.
3. Energia das colisões: está relacionada com a energia de activação, E_{act} , e com o estado de transição, \ddagger .

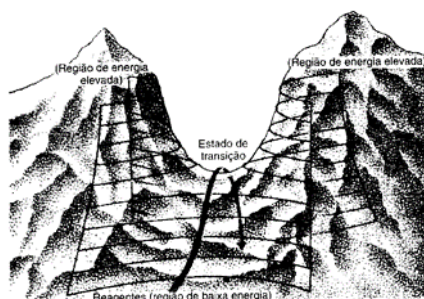


Figura 3-6. Gráfico tridimensional da variação tridimensional da energia.

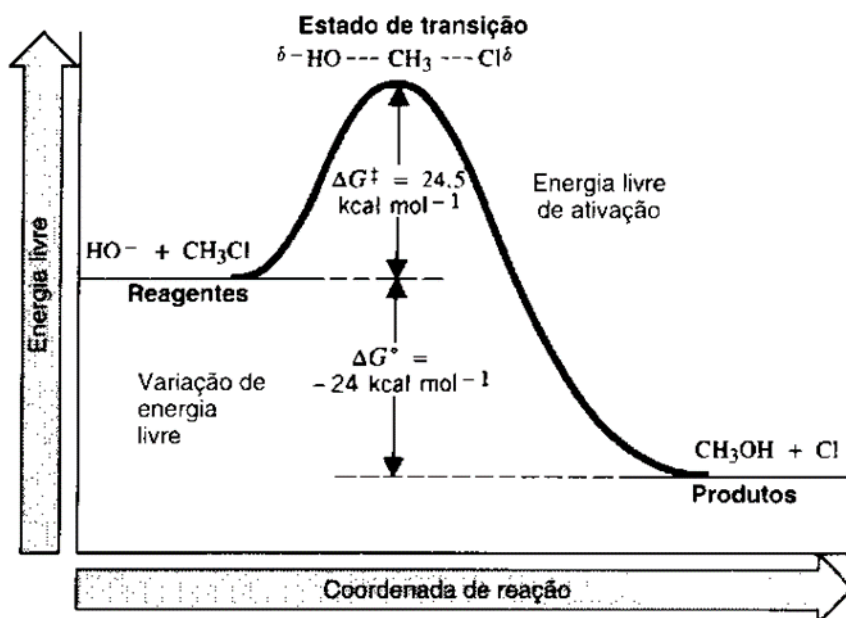


Figura 3-7. Perfil energético e energia de activação de uma reacção espontânea.

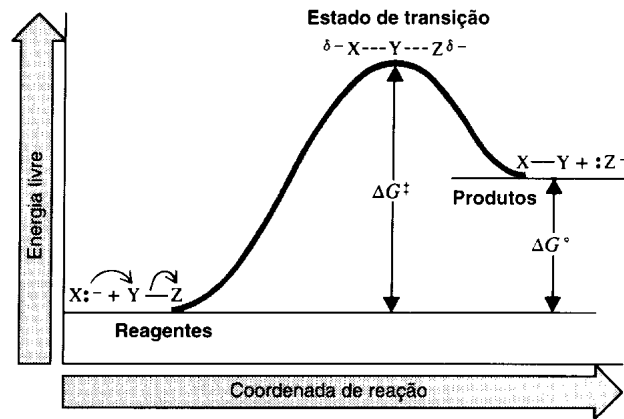


Figura 3-8. Perfil energético e energia de activação de uma reacção não espontânea.

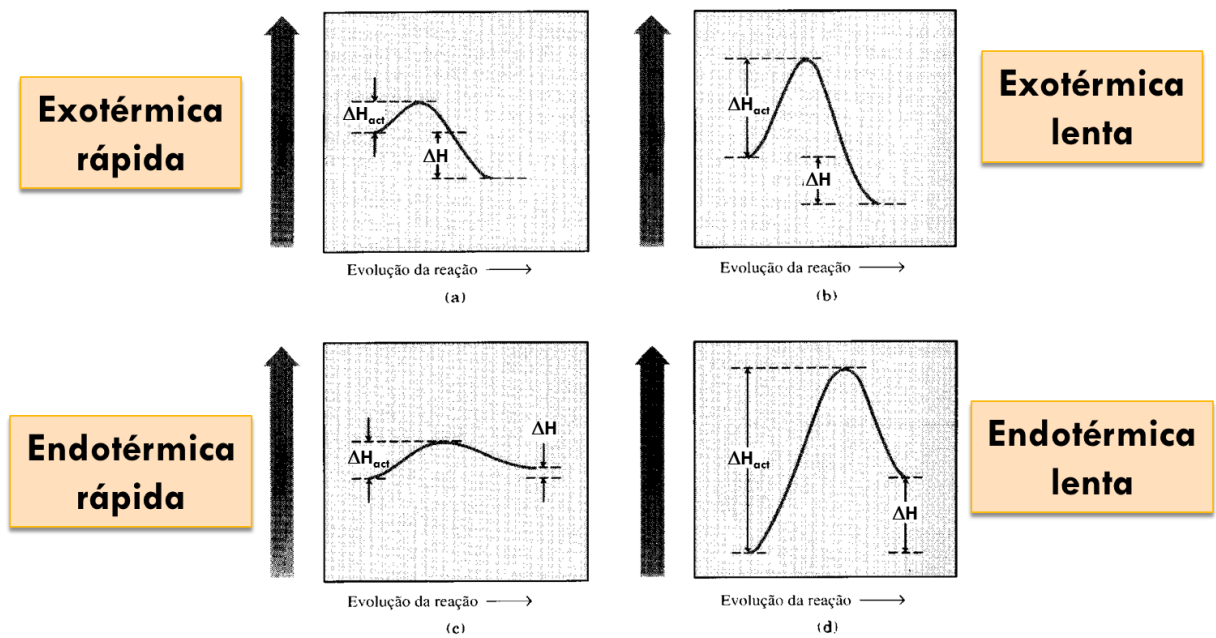


Figura 3-9. Diagramas hipotéticos de reacções endotérmicas e exotérmicas rápidas e lentas.

Efeito da temperatura na velocidade das reacções

O efeito da temperatura na velocidade de uma reacção é expressa quantitativamente pela lei de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (9)$$

em que k é a constante de velocidade de reacção, A é o factor de Arrhenius, relacionado com a frequência das colisões e com a probabilidade, E_{act} é a energia de activação, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura.

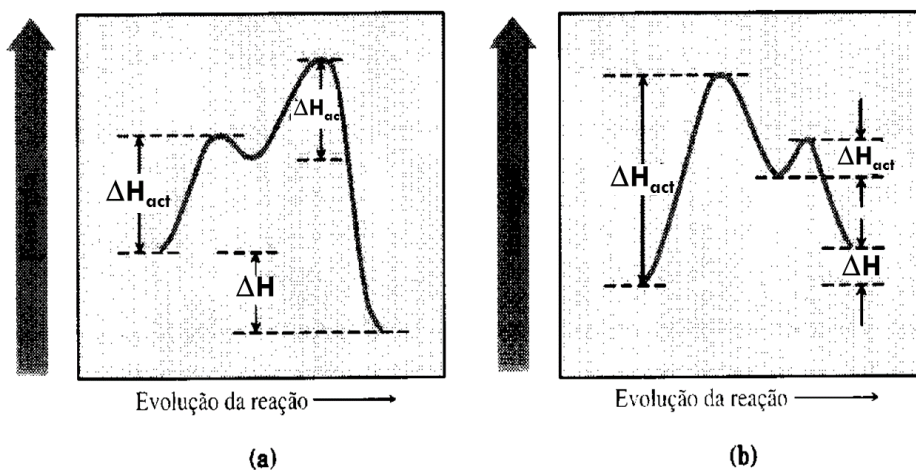


Figura 3-10. Reacções de várias etapas frequentes em Química Orgânica.

3.3 EXERCÍCIOS

1. Considere a ligação C–C no etano. Esquematize o mecanismo de a) cisão homolítica e de b) cisão heterolítica da ligação referida e classifique as espécies resultantes.
2. Classifique as seguintes reacções como substituição, adição, eliminação, rearranjo ou radicalar
 - a. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$
 - b. $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3 + \text{ZnCl}_2$
 - c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CH}$
 - d. ciclopropano + $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 - e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{HCl}$
 - f. $\cdot\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \cdot\text{Br}$
 - g. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - h. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCH}_3$
 - i. $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3 + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{Cl}^-$
 - j. etanol $\xrightarrow{\text{H}^+, \Delta}$ eteno + água
3. Faça a representação do mecanismo da reacção, usando setas para indicar o fluxo de electrões, para as reacções a), d), e), f), g), i), j).
4. Classifique as seguintes espécies como nucleófilas ou electrófilas
 - a. HO^-
 - b. CN^-
 - c. Br^+
 - d. BF_3
 - e. H_2O
 - f. AlCl_3
 - g. NH_3
 - h. H_3C^-
 - i. Ag^+
 - j. H_3C^+
 - k. I^-

-
5. A reacção $\text{CH}_3\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$ é uma reacção de substituição nucleófila. Justifique esta afirmação.
6. A escolha do solvente numa reacção orgânica é muito importante. Diga o efeito sobre a velocidade de reacção, que o aumento de temperatura da reacção e uma mudança no solvente que leva a:
- um aumento em ΔH^\ddagger e uma diminuição em ΔS^\ddagger ;
 - uma diminuição em ΔH^\ddagger e um aumento em ΔS^\ddagger ;
 - um aumento em ΔH^\ddagger e em ΔS^\ddagger ;
 - uma diminuição em ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

4 REACÇÕES ÁCIDO-BASE

4.1 DEFINIÇÃO DE ÁCIDO-BASE SEGUNDO ARRHENIUS (1884)

Segundo Arrhenius, um ácido é uma substância que ao se dissolver em água aumenta a concentração de H^+ , e uma base é uma substância que ao se dissolver em água aumenta a concentração de OH^- .

Contudo, em química orgânica, existem várias limitações a estes conceitos – a definição de ácido e base só se aplica a soluções aquosas, e uma parte significativa dos compostos orgânicos são pouco solúveis em água; por outro lado, esta definição de base restringe o conceito de base a hidróxidos.

4.2 DEFINIÇÃO DE ÁCIDO-BASE SEGUNDO BRØNSTED-LOWRY (1923)

Segundo Brønsted e Lowry, um ácido é uma espécie capaz de doar prótons (H^+) e uma base é uma espécie aceitadora de prótons.

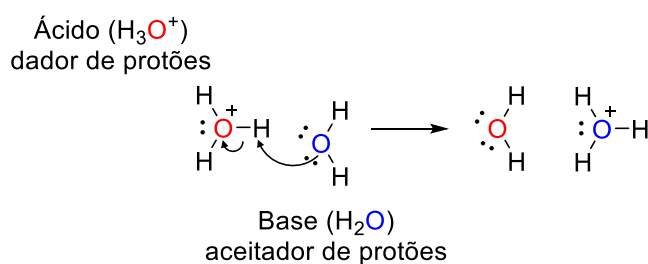


Figura 4-1. Conceito de ácido-base de Brønsted-Lowry aplicado à água.

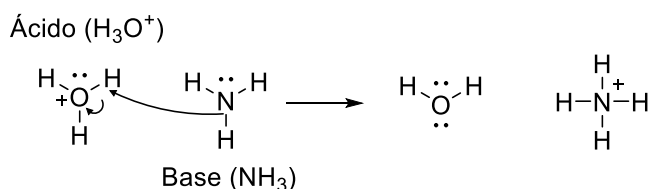


Figura 4-2. Conceito de ácido-base de Brønsted-Lowry envolvendo o amoníaco e a amónia.

Note-se que em reacções orgânicas as setas utilizadas no desenho de mecanismos são **setas curvas, que indicam o fluxo de electrões**.

De um modo geral:

- Quando um **ácido** transfere um protão para uma base, o ácido é convertido na sua **base conjugada**.
- Quando uma **base** recebe um protão, a base é convertida no seu **ácido conjugado**.

Assim, ao par H_3O^+/H_2O chama-se **par ácido-base conjugado**, tal como ao par NH_4^+/NH_3 .

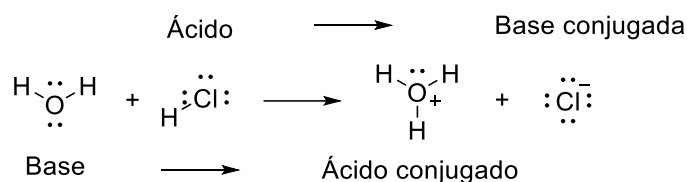


Figura 4-3. Pares ácidos-base conjugados.

4.3 DEFINIÇÃO DE ÁCIDO-BASE SEGUNDO LEWIS

Segundo Lewis, um ácido é um aceitador de pares de electrões (que partilhará com o dador) e uma base é dador de pares de electrões (que partilhará com o aceitador). Note-se que esta definição pressupõe uma partilha de pares de electrões, pelo que assenta no estabelecimento de ligações químicas e não apenas na transferência de protões, como sucede com a teoria de Brønsted-Lowry.

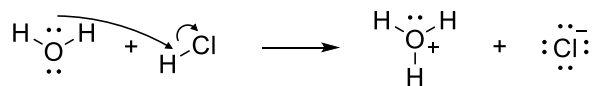


Figura 4-4. Conceito de ácido de Lewis como aceitador de pares de electrões.

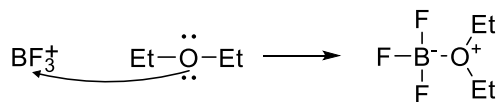


Figura 4-5. Conceito de base de Lewis como dador de pares de electrões. O trifluoreto de boro é um típico ácido de Lewis (note-se que o boro, elemento do grupo 13 da tabela periódica, só satisfaz a regra do octeto contraído (sexteto).

Um carbocatião é, por definição, um catião centrado em carbono, pelo que é uma espécie à qual faltam electrões para atingir um estado neutro – é electrodeficiente. Assim, é um bom aceitador de electrões – é um ácido de Lewis.

Um carboanião é uma espécie com excesso de electrões em relação ao estado neutro, pelo que é um nucleófilo. Assim, é um bom dador de electrões – é uma base de Lewis.

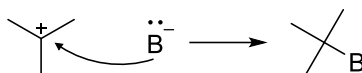


Figura 4-6. Carbocatiões como ácidos de Lewis.

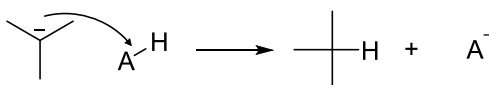


Figura 4-7. Carboaniões como bases de Lewis.

4.4 FORÇA DE ÁCIDOS E BASES

A força relativa de um ácido e de uma base pode ser quantificada numericamente através do conceito de pK_a .

Um **ácido forte** é um ácido que se ioniza (dissocia) completamente em solução aquosa. É o caso dos ácido clorídrico, bromídrico, iódrico, nítrico, perclórico e sulfúrico (primeiro equilíbrio), cuja dissociação em água é descrita não por um equilíbrio mas apenas por uma reacção unidireccional:



Uma **base forte** é uma base que se dissocia completamente (ioniza) em solução aquosa, como é o caso de todos os hidróxidos de metais alcalinos (grupo 1) e alcalino-terrosos (grupo 2). Tal como os ácidos fortes, não dão origem a equilíbrios:



Um ácido ou uma base fracas são ácidos ou bases que não se ionizam completamente em solução aquosa – a maior parte dos ácidos e das bases orgânicas são fracas. Em particular, os ácidos carboxílicos são os ácidos orgânicos mais comuns e mais fortes.

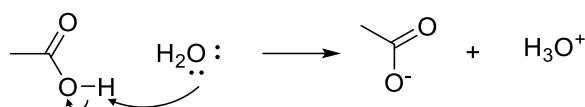
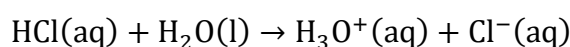


Figura 4-8. Comportamento ácido-base do ácido etanóico em água.

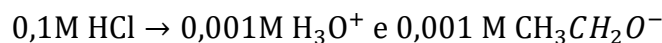
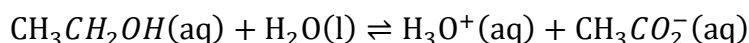
Note-se, contudo, que do ponto de vista da química orgânica se fala de ácidos fortes e de ácidos fracos mas, do ponto de vista da química geral, os ácidos orgânicos são ácidos fracos.

Quantitativamente, atendendo à dissociação completa dos ácidos fortes e à dissociação incompleta dos ácidos fracos, tem-se:

Ácido Forte:



Ácido Fraco:



Para quantificar a força de um ácido fraco recorre-se à constante de acidez do ácido, K_a , definida a partir da constante de equilíbrio da reacção de dissociação do ácido em água. Para a equação geral



tem-se

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K_a = K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (13)$$

$$pK_a = -\log K_a \quad (14)$$

O valor de pK_a define a força de um ácido – quanto maior o valor de pK_a mais fraco é o ácido em questão; o valor de pK_a corresponde ao valor de pH ao qual metade do ácido está desprotonado.

Para uma base define-se analogamente uma constante de basicidade, K_b :



$$K_{eq} = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B][H_2O]} \rightarrow K_b = K_{eq}[H_2O] = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \quad (16)$$

$$pK_b = -\log K_b \quad (17)$$

Note-se que, para um dado par ácido-base conjugado, tem-se

$$K_a \times K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

Quanto mais forte é um ácido, mais fraca é a sua base conjugada, e vice-versa.

TABLE 3.1 Relative Strength of Selected Acids and Their Conjugate Bases

	Acid	Approximate pK_a	Conjugate Base	
Strongest acid	HSbF ₆	< -12	SbF ₆ ⁻	Weakest base
	HI	-10	I ⁻	
	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	
	HBr	-9	Br ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	
	(CH ₃) ₂ OH ⁺	-3.8	(CH ₃) ₂ O	
	(CH ₃) ₂ C=OH ⁺	-2.9	(CH ₃) ₂ C=O	
	CH ₃ OH ₂ ⁺	-2.5	CH ₃ OH	
	H ₃ O ⁺	-1.74	H ₂ O	
	HNO ₃	-1.4	NO ₃ ⁻	
	CF ₃ CO ₂ H	0.18	CF ₃ CO ₂ ⁻	
	HF	3.2	F ⁻	
	CH ₃ CO ₂ H	4.75	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	6.35	HCO ₃ ⁻	
	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9.0	CH ₃ COCHCOCH ₃	
	NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃	
	C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	
	HCO ₃ ⁻	10.2	CO ₃ ²⁻	
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6	CH ₃ NH ₂	
	H ₂ O	15.7	OH ⁻	
	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	(CH ₃) ₃ COH	18	(CH ₃) ₃ CO ⁻	
	CH ₃ COCH ₃	19.2	⁻ CH ₂ COCH ₃	
	HC≡CH	25	HC≡C ⁻	
	H ₂	35	H ⁻	
	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =CH ⁻	
Weakest acid	CH ₃ CH ₃	50	CH ₃ CH ₂ ⁻	Strongest base

Increasing acid strength (indicated by an upward arrow on the left side of the table).
Increasing base strength (indicated by a downward arrow on the right side of the table).

Figura 4-9. Tabela da força relativa de ácidos e bases relevante em química orgânica.

4.5 FACTORES QUE INFLUENCIAM A FORÇA DOS ÁCIDOS E DAS BASES

Estabilidade diferencial da estrutura molecular do ácido e da base conjugada

Quando a estabilização na base conjugada é mais forte do que no ácido, o equilíbrio ácido-base desloca-se para a direita (sentido directo), formando-se mais base

conjugada e, concomitantemente, aumentando a acidez ($[H_3O^+]$) do meio, a que corresponde um valor de pK_a mais baixo.

Inversamente, quando o ácido se encontra mais estabilizado do que a respectiva base conjugada, diminui a percentagem de ionização do ácido, pelo que o meio se torna menos básico, correspondendo a um maior valor de pK_a .

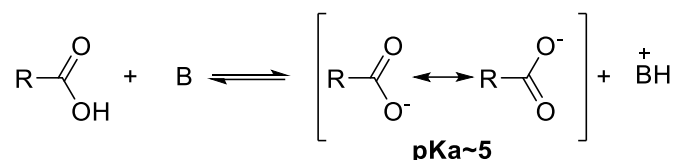


Figura 4-10. Estabilização por ressonância da base conjugada de um ácido.

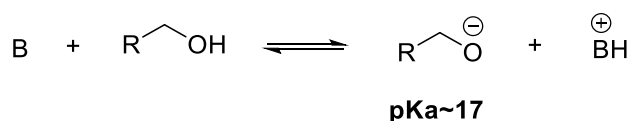


Figura 4-11. Ausência de estabilização da base conjugada.

Que factores contribuem para a relação entre a estrutura molecular e a acidez de compostos orgânicos?

- **Efeito de ressonância**

É o efeito mais importante para determinar o carácter ácido e básico de compostos orgânicos, correspondendo à estabilização da base por deslocamento de pares de electrões. Como exemplificado acima, a estabilização da base favorece a ionização do ácido, pelo que aumenta a acidez do meio, o que corresponde a um valor de pK_a mais baixo.

- **Efeito indutivo e electrostático**

Ocorre na estabilização do ácido ou da base, dependendo da polarização da densidade eletrónica transmitida através de ligações covalentes por um átomo de maior electronegatividade na vizinhança dos grupos com carácter ácido/básico.

- **Efeito estereoquímico**

A diminuição da estabilização da base devida a efeitos estereoquímicos leva à diminuição da força do ácido (aumento de pK_a).

- **Efeito de ligações de hidrogénio intramoleculares**

Quando a base conjugada apresenta ligações de hidrogénio intramoleculares que contribuem para a sua estabilização, o pK_a do ácido diminui (torna-se um ácido mais forte).

4.5.1 Efeito de ressonância

A ocorrência de estruturas de ressonância contribui, de modo geral, para o aumento da estabilização de um composto. No caso particular do comportamento ácido-base dos compostos orgânicos, verifica-se que nos ácidos carboxílicos a base se encontra mais estabilizada do que o ácido correspondente, pelo que o equilíbrio se desloca no sentido de formação da base.

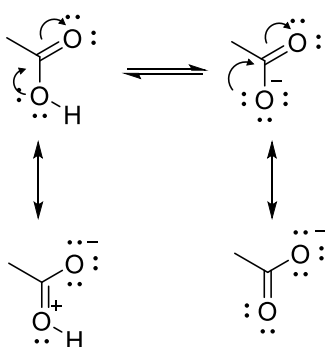


Figura 4-12. Aumento de acidez nos ácidos carboxílicos devida à estabilização por ressonância da base conjugada. É possível escrever duas estruturas de ressonância para o ácido acético, mas uma delas envolve separação de cargas, o que faz com que não seja uma estrutura favorável. No caso do íon acetato, as duas estruturas de ressonância são possíveis, o que confere um aumento de estabilidade a esta base, levando a um aumento do grau de dissociação do ácido, traduzido num aumento da sua força e numa diminuição do seu pK_a .

No caso dos álcoois, de modo geral não ocorre estabilização por ressonância, o que não favorece a dissociação do álcool, pelo que são compostos com valores de pK_a mais elevados (compostos menos ácidos).

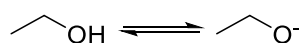


Figura 4-13. Ausência de estabilização por ressonância no etanol e na respectiva base conjugada, o anião etóxido.

Anilina

Devido ao efeito de ressonância, a anilina (aminobenzeno) é menos básica (mais ácida) do que as aminas alifáticas – a estabilização (por deslocalização) da forma básica leva a um aumento da acidez.

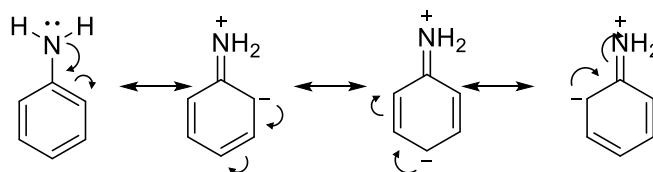


Figura 4-14. Estabilização por ressonância (deslocalização) na anilina.

Existência de carbonilos múltiplos

A existência de múltiplos grupos carbonilos num composto leva também a um aumento da estabilização por ressonância, que é observável quando se compara uma cetona com uma dicetona, como evidenciado de seguida – a estabilização adicional permitida pela existência de dois grupos carbonilo leva a um aumento marcado da acidez do composto.

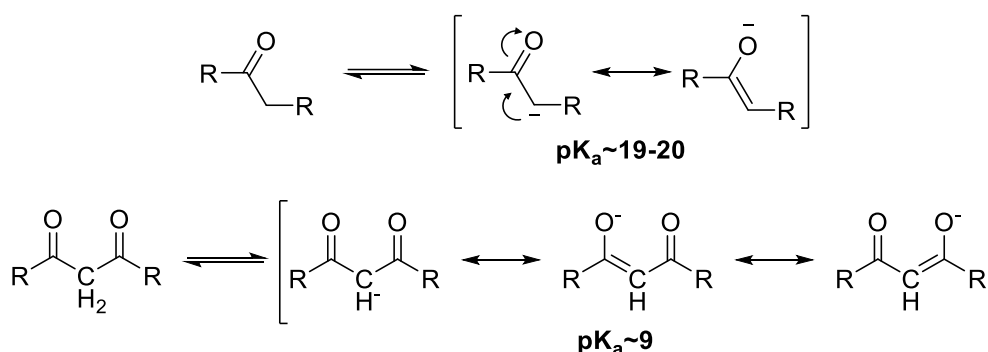


Figura 4-15. Aumento da acidez de um composto devido à estabilização adicional permitida pelo aumento do número de grupos carbonilo presentes.

Estabilização da forma ácida

Até agora foram analisados casos de aumento de acidez (diminuição de pK_a) por estabilização da forma básica. Conversamente, se a forma ácida de um composto for mais estabilizada por ressonância do que a forma básica, diminui o seu grau de dissociação, o que corresponde a uma diminuição da acidez desse composto.

Este efeito é particularmente evidente no caso da guanidina, uma base forte que dá origem a um ácido fraco estabilizado por ressonância.

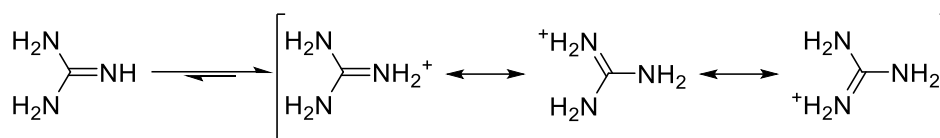


Figura 4-16. Estabilização por ressonância na guanidina.

4.5.2 Efeito indutivo

O efeito indutivo corresponde à polarização da densidade electrónica transmitida através de ligações covalentes por um átomo de maior electronegatividade próximo.

Por exemplo, na série apresentada na figura seguinte, o aumento da electronegatividade do átomo central leva a uma maior polarização das ligações X-H, com diminuição da densidade electrónica em torno de H, o que facilita a saída do protão, correspondendo assim a um composto mais ácido – o aumento da electronegatividade do átomo central leva a um aumento da acidez do composto ao tornar os protões ligados a esse átomo mais lábeis.

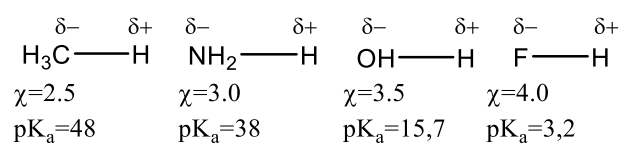


Figura 4-17. Contribuição do efeito indutivo da electronegatividade para a acidez de compostos simples.

Numa molécula orgânica o efeito indutivo decresce rapidamente com a distância, e é quase nulo para além de 3 ou 4 ligações.

Contudo, é necessário ter em atenção que o raio atómico também influencia a acidez de um protão, quando se comparam compostos no mesmo grupo. Por exemplo, comparando os ácidos HF, HCl, HBr e HI, verifica-se que a electronegatividade do átomo de halogéneo diminui ao longo do grupo e que o seu raio atómico aumenta. Devido a este aumento, o iodeto é o ião mais estável (como tem maior volume consegue acomodar mais facilmente o electrão extra) e o fluoreto é o menos estável; a este aumento de estabilidade do anião ao longo do grupo corresponde um aumento de acidez.

Contudo, para haletos de alquilo maiores prevalece o efeito indutivo do elemento X (efeito da electronegatividade).

	F	Cl	Br	I
χ	4.0	3.0	2.8	2.5
$r_{\text{iônico}}(\text{pm})$	119	167	182	206
Estabilidade	-	+	++	+++
$pK_a(\text{HX})$	3.14	-7	-8	-9

Tabela 4-1. Estabilidade e acidez dos iões halogeneto.

Este efeito indutivo, atractor de electrões para o átomo ligado ao protão, tem um efeito de aumento da acidez do ácido.



Figura 4-18. O aumento do efeito indutivo leva ao aumento da acidez do ácido etanóico face ao álcool correspondente, etanol.



Figura 4-19. O aumento do efeito indutivo leva a um aumento considerável da acidez quando se passa do ácido acético ($pK_a=4,75$) para o ácido 2-cloroacético ($pK_a=2,86$) devido à presença de uma carga parcial negativa adicional no átomo de cloro (que tem efeito indutivo/electroatractor).

De um modo geral, a presença de substituintes halogenetos leva ao aumento do efeito indutivo (electrostático) com concomitante aumento de acidez - há um efeito indutivo do Cl (electronegativo) que torna o C do grupo carbonilo mais positivo, originando um ácido mais forte:

- quanto mais próximo do protão está o átomo de Cl, maior o efeito - ácido mais forte;
- mais átomos de Cl dão um efeito maior - ácido mais forte;

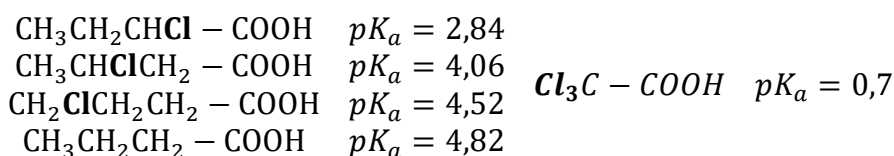


Tabela 4-2. Efeito da distância e do número de átomos sobre o efeito indutivo provocado pelos halogenetos.

Nos exemplos acima apresentaram-se casos em que há deslocalização de densidade electrónica para longe do protão ácido. Quando se verifica o oposto, isto é,

quando se aumenta a densidade electrónica no grupo carboxilo, mais negativo se torna esse grupo, e menos ácido (mais fraco) se torna o composto. É o que se verifica quando o átomo de C carboxílico está substituído – diminui o efeito indutivo, e diminui a força do ácido.



Figura 4-20. Diminuição do efeito indutivo por aumento da substituição do C carboxílico.

Resumo dos efeitos indutivos num ácido carboxílico

Se um ácido carboxílico que possui um grupo de indução ligado à cadeia. Esse grupo pode ser eletroatraente ou eletro-repelente:

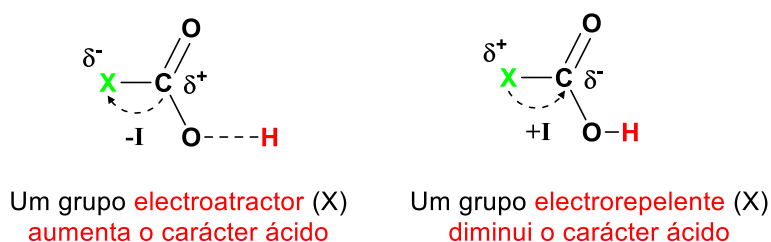


Figura 4-21. Resumo do efeito indutivo sobre a acidez de ácidos carboxílicos.

No primeiro caso (a) o grupo X é eletroatraente. O efeito indutivo é -I e, portanto, deixa o carbonilo com défice eletrónico, o que leva a um enfraquecimento da ligação com o hidrogénio ácido. Logo, será mais fácil a libertação do protão. Assim, o carácter ácido aumenta.

No segundo caso (b) o grupo X é eletrorepelente. O efeito indutivo é +I e, portanto, deixa o carbonilo com excesso eletrónico, o que leva a um aumento da força de ligação com o hidrogénio ácido. Logo, será mais difícil a libertação do protão. Assim, o carácter ácido diminui.

Efeito indutivo provocado pela insaturação

As ligações duplas e triplas são “zonas” de grande densidade electrónica. Tenderão a deslocalizar (puxar) os electrões para si.

Num ácido, isto corresponde a desproteger o protão, tornando o composto mais ácido (menor pK_a). Numa base, isto desfavorece a captação do protão, o que diminui a basicidade do composto (menor pK_a).

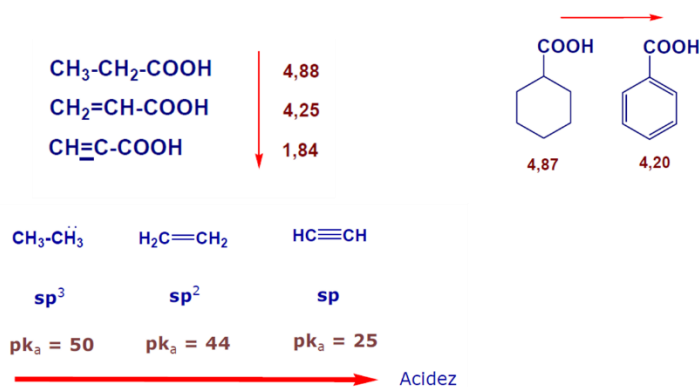


Figura 4-22. Efeito da insaturação na acidez dos compostos.

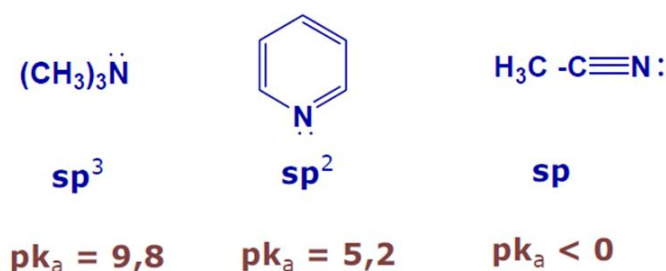


Figura 4-23. Efeito da insaturação na basicidade dos compostos.

Em resumo, podemos comparar a acidez dos ácidos carboxílicos com a de um álcool, concluindo-se que **um ácido carboxílico é mais ácido que um álcool por dois motivos:**

1. O efeito indutivo do grupo carbonilo adjacente enfraquece a ligação O-H, promovendo a sua ionização;
2. O efeito de ressonância estabiliza o anião carboxilato pela deslocalização da sua carga negativa.

4.5.3 Efeito estereoquímico

O aumento da substituição num átomo de C de um carboxilo, originando um maior impedimento estereoquímico de solvatação, origina ácidos mais fracos.

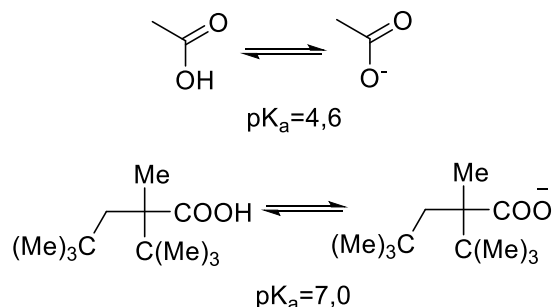


Figura 4-24. Efeito estereoquímico na acidez de compostos.

4.5.4 Efeito de ligações de hidrogénio intramoleculares

A estabilização das bases conjugadas devido ao estabelecimento de ligações de hidrogénio intramoleculares leva a um aumento acentuado de acidez.

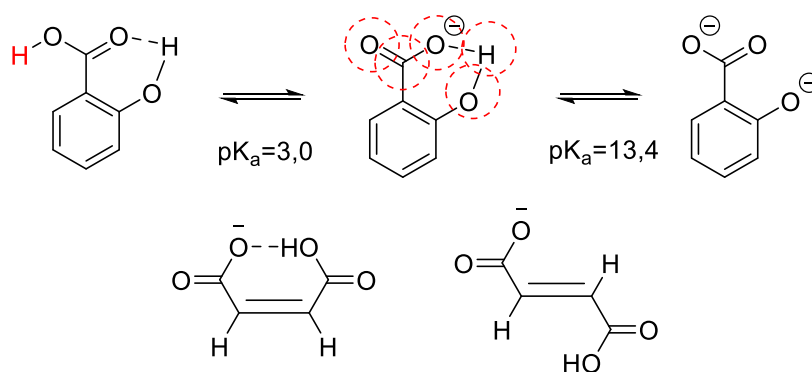
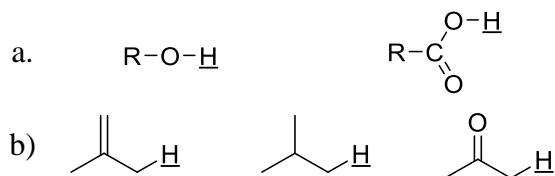


Figura 4-25. Aumento de acidez devido à estabilização por formação de ligações de hidrogénio intermoleculares.

4.6 EXERCÍCIOS

1. Compare e relacione a acidez do H sublinhado em:



2. Em termos de deslocalização electrónica explique porque HCCl_3 é mais ácido do que HCF_3 .

3. Indique o ácido conjugado de:

- H_2O
- Cl^-
- CH_3NH_2
- CH_3O^-
- HNO_3
- CH_3OH
- H^-
- CH_3^-
- $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

-
4. Qual a base mais forte em cada um dos seguintes pares?
- NH_3, PH_3
 - Cl^-, Br^-
5. Escreva equações que mostrem a reacção ácido-base (segundo Lewis) que ocorre quando:
- O metanol reage com trifluoreto de boro
 - O clorometano reage com tricloreto de alumínio(I)
 - O éter dimetílico reage com trifluoreto de boro
6. Use a notação de seta curva para escrever a reacção que ocorre entre a dimetilamina e o trifluoreto de boro. Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis e atribua as cargas formais apropriadas.
7. De entre os seguintes grupos de moléculas, qual o ácido mais forte?
- $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ ou $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$
 - $\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ ou $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$
 - $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ ou $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$
 - $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ ou $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
8. Complete as seguintes reacções ácido-base:
- $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{NaH} \rightarrow$
 - A solução obtida em a) + D_2O
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaH} \rightarrow$
 - A solução obtida em d) + T_2O
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow$
9. Organize os seguintes compostos em ordem decrescente de acidez: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$.
10. Organize as bases conjugadas dos ácidos anteriores em ordem crescente de basicidade.
11. Escreva as equações para a reacção ácido-base que ocorre quando cada um dos seguintes compostos ou soluções são misturados. Em cada caso rotule o ácido mais forte e a base mais forte e o ácido mais fraco e a base mais fraca, usando os valores apropriados de pK_a .
- NaH é adicionado ao CH_3OH
 - NaNH_2 é adicionado ao $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - NH_3 gasoso é adicionado ao etlítio em hexano

-
- d. O NH_4Cl é adicionado ao amideto de sódio em amónia líquida
- e. O $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$ é adicionado a H_2O
- f. O NaOH é adicionado ao $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
12. Reescreva cada uma das seguintes reacções usando setas curvas e mostre os pares de electrões não-ligantes.
- a. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{I}^-$
- b. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$
- c. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{C}^+\text{CH}_3 + \text{F}^-$
13. Quando o álcool metílico é tratado com NaH , o produto é o $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ (e H_2) e não $\text{Na}^+\text{C}^-\text{H}_2\text{OH}$ (e H_2). Explique porquê.
14. Ordene os seguintes compostos em ordem decrescente de acidez:
- a. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$;
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CHCHClCO}_2\text{H}$;
- c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$, CH_3OCH_3
15. Ordene os seguintes compostos em ordem crescente de basicidade:
- a. CH_3NH_2 , CH_3NH_3^+ , CH_3NH^-
- b. CH_3O^- , CH_3NH^- , CH_3CH_2^-
- c. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C}^-$

5 ALCANOS

5.1 REVISÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS ALCANOS

Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos de fórmula molecular geral C_nH_{2n+2} que se denotam pela fórmula geral R-H, em que R é um grupo **alquilo**. São compostos saturados, pouco reactivos, apolares e desprovidos de grupos funcionais.

Estruturalmente, todos os carbonos são tetraédricos (hibridação do tipo sp^3) e todas as ligações são do tipo σ ; todos os ângulos de ligação são de aproximadamente 109° (o ângulo de um composto tetraédrico perfeito).

A principal fonte de alcanos é o petróleo, e, no caso do metano, as principais fontes incluem o gás natural (uma mistura de metano, etano e propano) e as bactérias metanogénicas.

Tabela 5-1. Principais fracções de destilação do petróleo.

Fracção	n.º de átomos de C	$T_{eb}(p_{atm}, ^\circ C)$
Gás natural, petroquímicos	1 – 4	$< T_{amb}$
Éter de petróleo, solventes	5 – 6	20 – 60
Ligroína, solventes	6 – 7	60 – 100
Gasolina	5 – 10	40 – 200
Kerosene	12 – 18	175 – 325
Gasóleos	> 18	250 – 400
Óleos lubrificantes	16 – 24	Não destilam a p_{atm}
Ceras	> 24	
Asfaltos	> 30	Resíduos

5.1.1 Alcanos de cadeia linear e de cadeia ramificada; isomerismo constitucional

Os alcanos podem ser agrupados em dois grandes grupos – compostos de cadeia linear (ou não-ramificada) e compostos de cadeia ramificada.

Os alcanos de cadeia linear formam uma série homóloga, em que cada membro difere do seguinte por um grupo metileno ($-CH_2-$). A fórmula geral dos alcanos lineares pode ser escrita como $CH_3(CH_2)_xCH_3$.

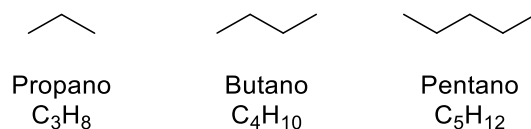


Figura 5-1. Exemplos de alcanos de cadeia linear.

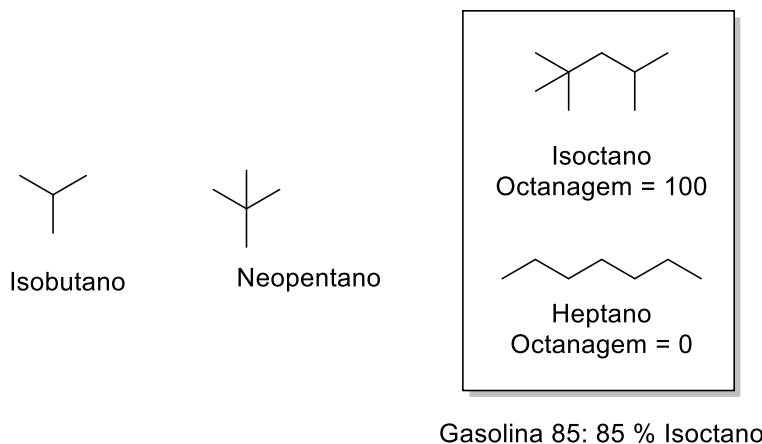


Figura 5-2. Exemplos de alcanos de cadeia ramificada.

Os alcanos lineares e ramificados formam o primeiro exemplo de isômeros constitucionais – moléculas com a mesma fórmula química que diferem entre si pelo arranjo espacial dos átomos. Por exemplo, a fórmula molecular C_4H_{10} pode corresponder ao butano (n-butano) ou ao metilpropano (isobutano). A fórmula molecular C_5H_{12} pode corresponder ao pentano (n-pentano), ao metilbutano (isopentano) ou ao dimetilpropano (neopentano).

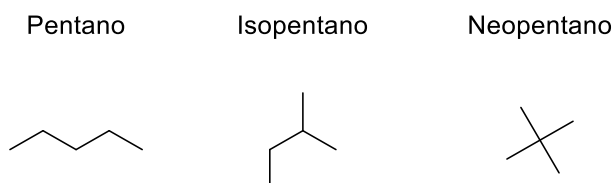


Figura 5-3. Isômeros constitucionais de fórmula molecular C_5H_{12} .

5.1.2 Cicloalcanos

Na natureza, a maioria dos compostos orgânicos contém anéis; para formar um anel é necessário retirar ao alcano linear correspondente os átomos de H necessários para permitir as novas ligações C – C.

Os cicloalcanos podem ser compostos monocíclicos, bicíclicos ou policíclicos, consoante apresentem 1, 2 ou mais anéis na sua estrutura.

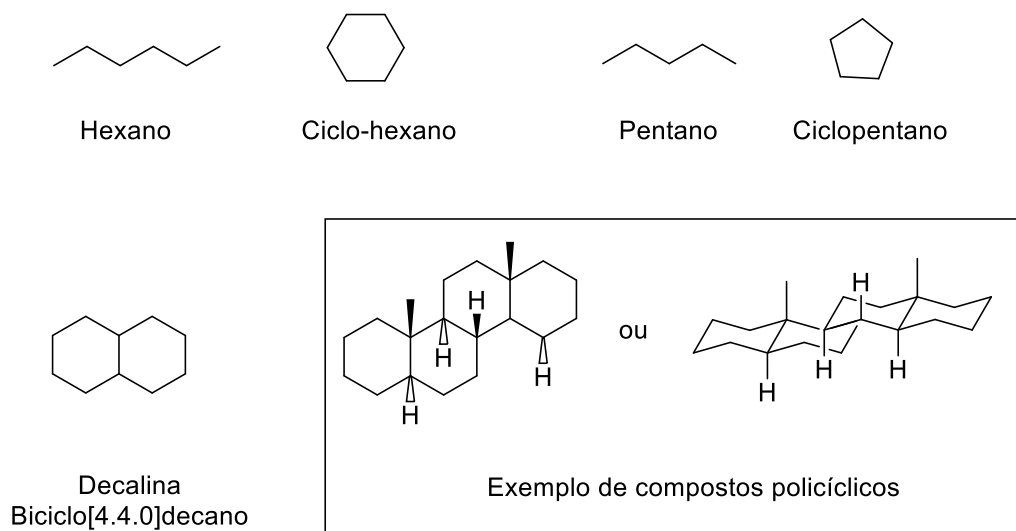


Figura 5-4. Exemplos de cicloalcanos.

O carbono é um elemento que exhibe alotropia – os compostos puros de carbono podem adotar diferentes estruturas, das quais resultam diferentes propriedades. As formas alotrópicas mais relevantes do carbono são:

- i. a grafite, em que os átomos de carbono se dispõem no plano em hexágonos apenas de C, ficando um elétron de cada átomo livre, o que torna a grafite uma boa condutora;
- ii. o diamante, em que os átomos de carbono se distribuem em vários tipos de cristais;
- iii. o buckminsterfulereno, ou futeboleno, C_{60} , em que 60 átomos de C se dispõem numa superfície esférica estabelecendo hexágonos e pentágonos;
- iv. nanotubos de diferente extensão, formados por arranjos hexagonais e pentagonais e átomos de C. os nanotubos de carbono apresentam a propriedade de serem várias vezes mais rígidos e resistentes que metais como o aço.

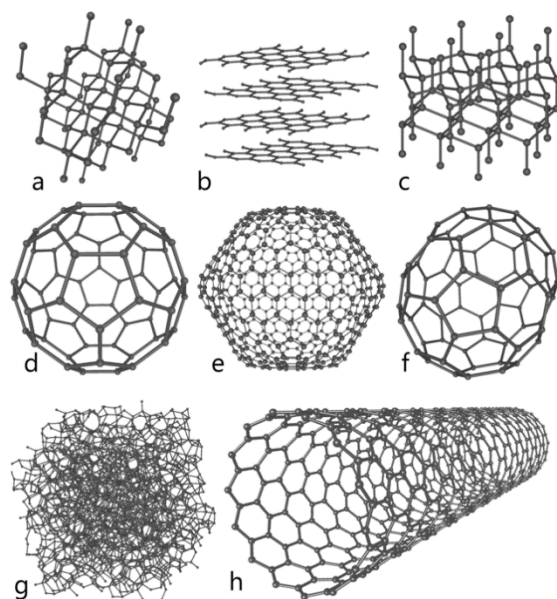


Figura 5-5. Formas alotrópicas do carbono: a) diamante; b) grafite; c) lonsdaleite; d) buckminsterfulereno; e) fullerite; f) C70; g) forma amórfica do carbono; h) nanotubo de parede simples. Imagem retirada de wikipedia.org.

5.2 PROPRIEADES FÍSICAS DOS ALCANOS E CICLOALCANOS

5.2.1 Ponto de ebulição

5.2.1.1 Aumento da cadeia

A tendência geral para a variação do ponto de ebulição dos alcanos é o aumento de 20 a 30 °C por átomo de carbono dentro de uma série – quanto maior a molécula, maior a superfície de nuvens eletrônicas que estão disponíveis para interações com outras moléculas. Esta tendência verifica-se, por exemplo, para os alcanos lineares (metano, etano, propano...) e para os cicloalcanos simples (ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano,...), bem como para todas as séries em que ocorra adição de um átomo de carbono (por exemplo, hexano, 2-metil-hexano, 2-etil-hexano,...).

Assim, percebe-se que, em condições PTN, os alcanos mais pequenos (C1 a C4) sejam gases, os seguintes (C5 a C17) sejam líquidos e a partir daí sejam sólidos.

Recorde-se que, tal como em todos os restantes compostos, nos alcanos os átomos mantêm-se unidos através de ligações covalentes (ligação intramolecular), e entre as moléculas (interacções intermoleculares), existem forças de Van der Waals que podem

ser forças dipolo-dipolo, entre moléculas polares, e forças de London, entre moléculas não polares:

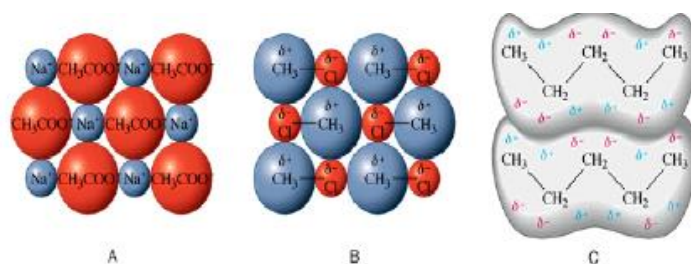


Figura 5-6. Tipos de interações intermoleculares. A – interações electrostáticas; B – forças dipolo-dipolo; C – forças de London. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.2.1.2 Ramificação da cadeia

Conversamente ao que ocorre quando aumenta a cadeia, o aumento da ramificação leva a uma diminuição da área superficial, pelo que diminui a intensidade das forças de Van der Waals, ocorrendo uma diminuição do ponto de ebulição. Por exemplo, para o pentano, o isopentano e o neopentano, os pontos de ebulição são, respectivamente, 36, 28 e 9 °C.

5.2.1.3 Ocorrência de interações intermoleculares mais fortes

A ocorrência de interações intermoleculares mais fortes que as forças de Van der Waals leva a um aumento do ponto de ebulição. É o caso dos compostos orgânicos com átomos de O em que possa ocorrer a formação de ligações de hidrogénio, ou o estabelecimento de interações dipolo-dipolo, como no caso das aminas terciárias.

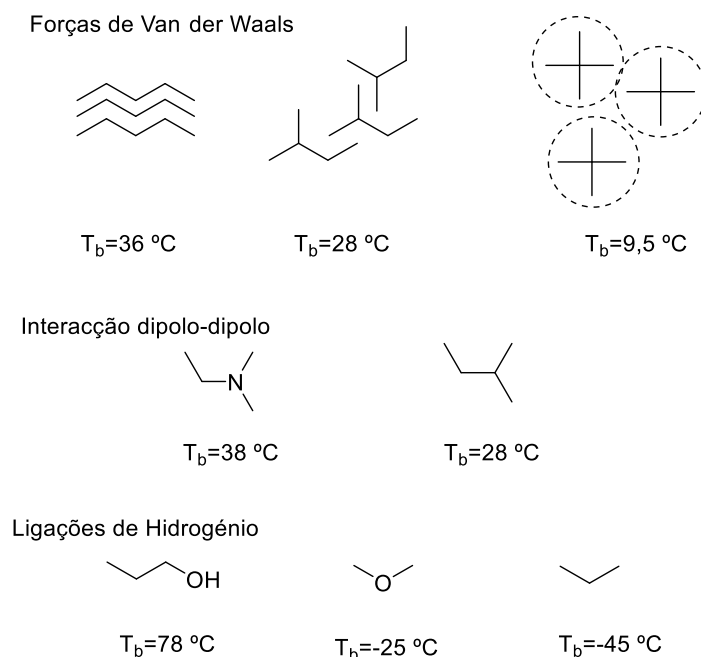


Figura 5-7. Importância relativa dos diferentes tipos de interações intermoleculares para a determinação da temperatura de ebulição dos compostos orgânicos.

5.2.2 Ponto de fusão

O ponto de fusão é muito importante na identificação e caracterização de compostos orgânicos; de um modo geral, nos alcanos lineares o ponto de fusão aumenta com a extensão da cadeia, e os cicloalcanos têm um ponto de fusão mais elevado do que os alcanos lineares correspondentes.

É de particular importância notar que estruturas simétricas têm pontos de fusão particularmente elevados, como é o caso do 2,2,3,3-tetrametilbutano ($100,7\text{ }^\circ\text{C}$).

5.2.3 Densidade

Os alcanos são os compostos orgânicos menos densos, com densidades entre 0,6 e 0,8 g/mL, sendo a sua densidade sempre inferior à da água (1,0 g/mL).

5.2.4 Solubilidade

Sendo compostos apolares, os alcanos são insolúveis em água e são solúveis em solventes de baixa polaridade, como benzeno, clorofórmio ou tetracloreto de carbono.

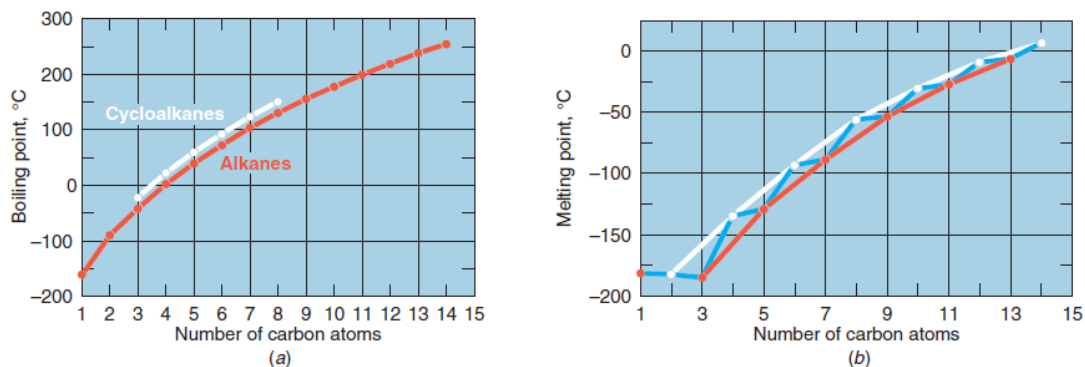


Figura 5-8. Resumo da variação das principais características físicas dos alcanos em função do número de átomos de carbono. a) Temperatura de ebulição de alcanos (a vermelho) e de cicloalcanos (a branco); b) temperatura de fusão de alcanos não ramificados. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.3 ANÁLISE CONFORMACIONAL DE ALCANOS

A existência de ligações simples C-C nos alcanos permite que os grupos de cada lado da ligação rodem em torno da mesma – rotação da ligação. Sucintamente:

- grupos ligados por apenas uma ligação sigma (ligação simples) podem sofrer rotações em torno daquela ligação.
- qualquer arranjo tridimensional de átomos que resulta da rotação em torno de uma ligação simples é chamado de conformação.
- uma análise da variação de energia que a molécula sofre com grupos girando sobre uma ligação simples é chamada de análise conformacional.

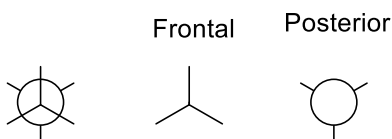
5.4 REPRESENTAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM PROJEÇÃO DE NEWMAN E EM CAVALETE

Na projecção de Newman, um composto é representado como se observado ao longo de uma ligação C-C:

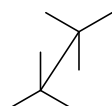
- as três linhas em formato de Y representam as três ligações do carbono mais próximo do observador, representado pela intersecção dessas linhas;
- o círculo desenhado corresponde ao segundo átomo de C, mais afastado do observador, e as três linhas que saem desse círculo representam as três ligações que esse carbono estabelece.

A projecção em cavalete é equivalente à projecção de Newman mas indica explicitamente todas as ligações.

Projecção de Newman



Projecção em cavalete



Projecção em cavalete eclipsada



Figura 5-9. Representação em projecção de Newman e em projecção em cavalete.

De acordo com o ângulo diedro, a posição relativa dos grupos dos dois átomos de C leva a conformações classificadas de: eclipsada, gauche e anti – quando os dois grupos em questão se sobrepõem-se, tem-se uma conformação eclipsada, quando fazem entre si um ângulo de 60° tem-se uma conformação gauche e quando fazem um ângulo de 180° tem-se uma conformação anti. Note-se que cada um dos grupos está ligado a um átomo de C diferente.

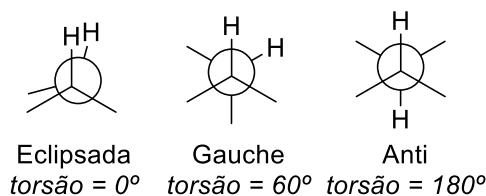


Figura 5-10. Esquema das conformações eclipsadas, gauche e anti em projecção de Newman.

5.4.1 Análise conformacional do etano

A diferente distribuição espacial dos átomos de H no etano leva á existência de conformações mais estáveis do que outras.

A conformação mais estável do etano é a conformação alternada, em que ocorre a máxima separação possível dos pares de electrões das seis ligações C-H. Neste caso, como todos os grupos ligados aos átomos de carbono são iguais, as conformações gauche e anti são equivalentes.

A conformação menos estável é a conformação eclipsada porque requer a interacção repulsiva máxima entre os electrões das seis ligações C-H.

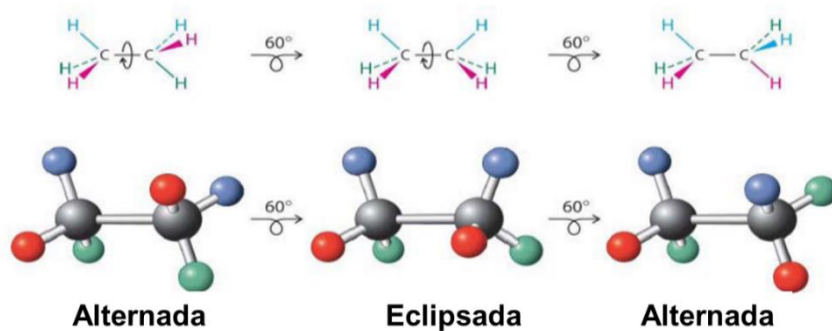


Figura 5-11. Conformações do etano.

A diferença de energia entre as duas conformações do etano é de 12 kJ/mol, e chama-se **energia torsional**.

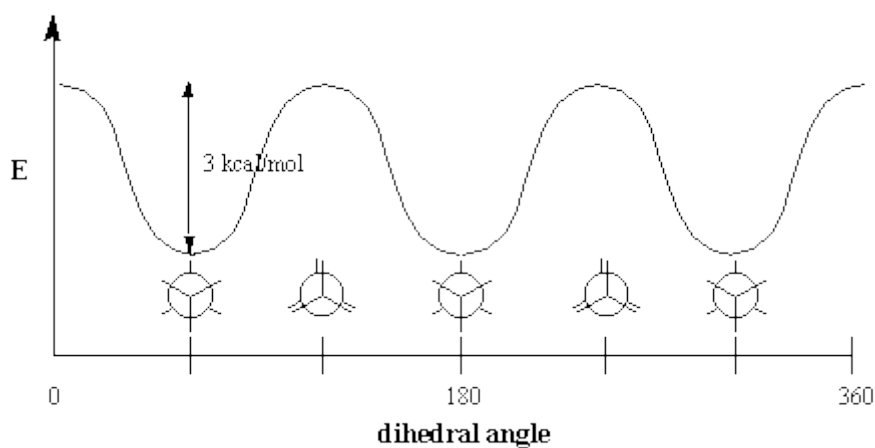


Figura 5-12. Diagrama de energias para as diferentes conformações do etano – perfil de energia torsional.

5.4.2 Análise conformacional do butano

No caso do butano, existem seis conformações relevantes – 1 anti, 3 eclipsadas e 2 gauche.

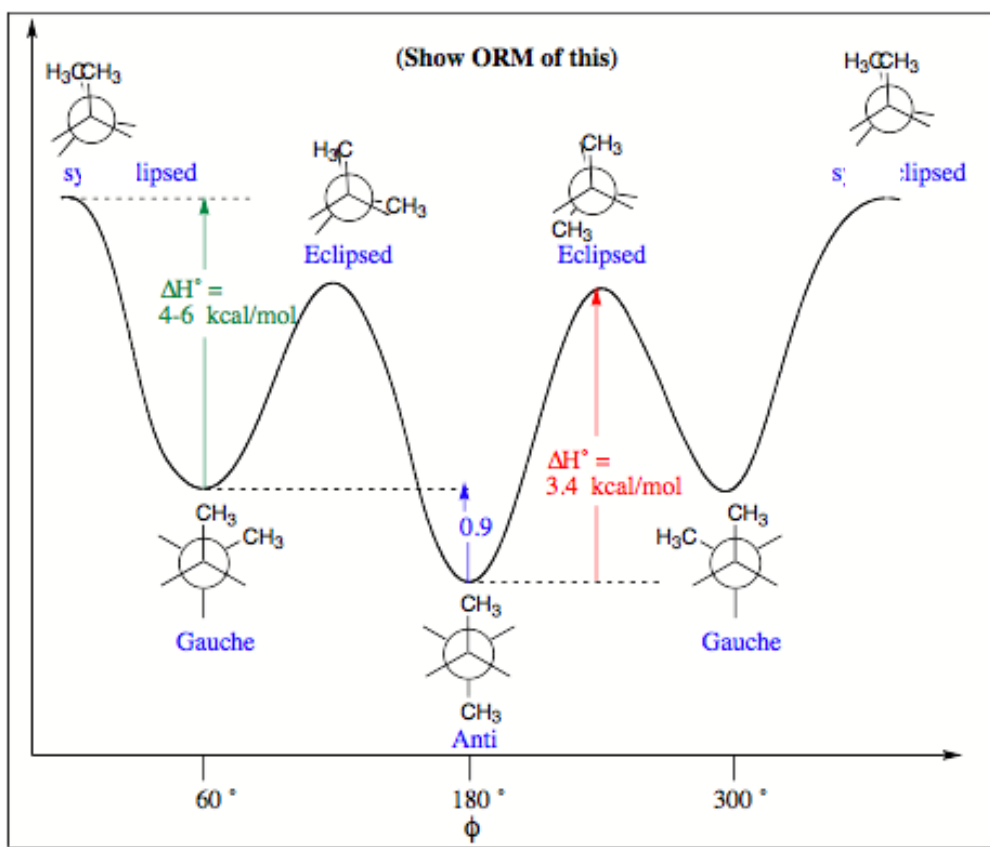


Figura 5-13. Análise conformacional do butano – perfil de energia torsional. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.5 ESTABILIDADE RELATIVA DOS CICLOALCANOS – EFEITO DE TENSÃO DO ANEL

Os cicloalcanos diferem nas suas estabilidades relativas, sendo o cicloalcano mais estável o ciclohexano.

Cicloalcano	Calor de combustão por grupo CH_2 (kJ)	Tensão do anel por grupo CH_2 (kJ)
Ciclopropano	697.1	38.5
Ciclobutano	686.1	27.5
Ciclopentano	664.0	5.4
Ciclo-hexano	658.6	0.0
Ciclo-heptano	662.4	3.8
Ciclo-octano	663.6	5.1

5.5.1 Origem da tensão no anel ciclopropano

A tensão nos cicloalcanos, neste caso no anel ciclopropano, tem duas origens:

- tensão angular, que corresponde à energia necessária para distorcer os carbonos tetraédricos de modo a permitir a sobreposição dos orbitais; note-se que não é possível uma sobreposição dos orbitais sp^3 dos átomos de carbono de maneira tão eficiente quanto em outros alcanos.
- Tensão torsional, devida à ocorrência de hidrogénios eclipsados.

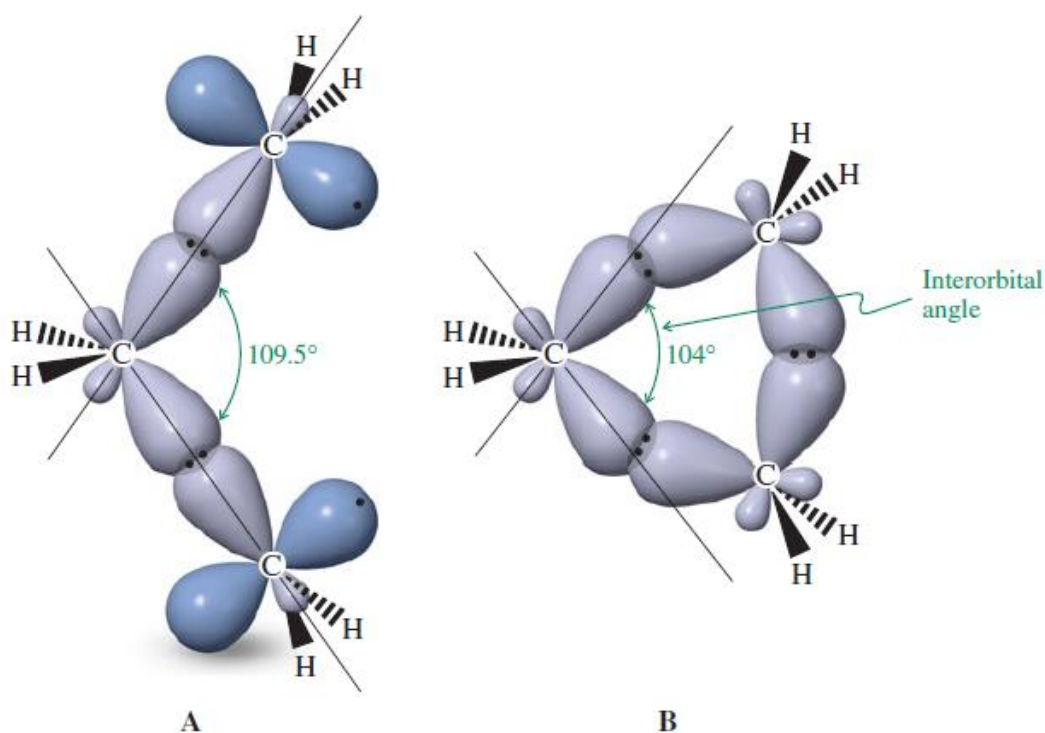


Figura 5-14. Origem da tensão do anel no ciclopropano. (A) Orbitais no diradical trimetileno. (B) Orbitais ligantes no ciclopropano. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

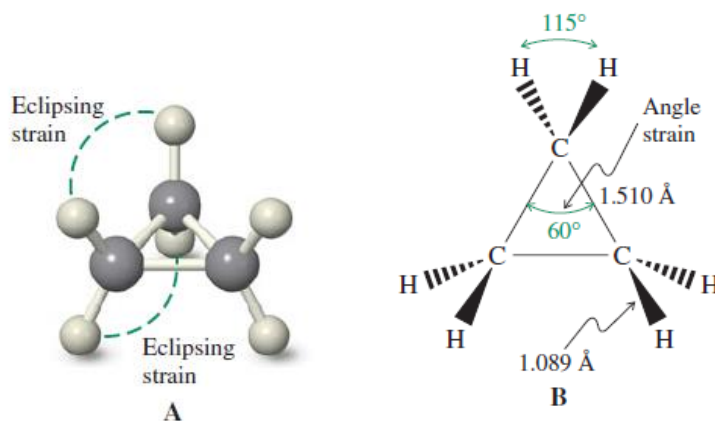


Figura 5-15. Modelo molecular (A) e dados de ligação (B) do ciclopropano. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.5.2 Tensão no anel ciclobutano

No caso do ciclobutano, tal como no ciclopropano, ocorre tensão no anel. Contudo, a distorção de planaridade que ocorre no ciclobutano (e que não pode ocorrer no ciclopropano) leva a uma diminuição da tensão torsional. Devido a essa distorção, a tensão angular também é muito menor do que no ciclopropano; se o ciclobutano fosse planar, o ângulo de ligação seria maior (aprox. 90°), levando a uma menor tensão angular, mas todos os hidrogénio estariam eclipsados, levando a uma muito maior tensão torsional.

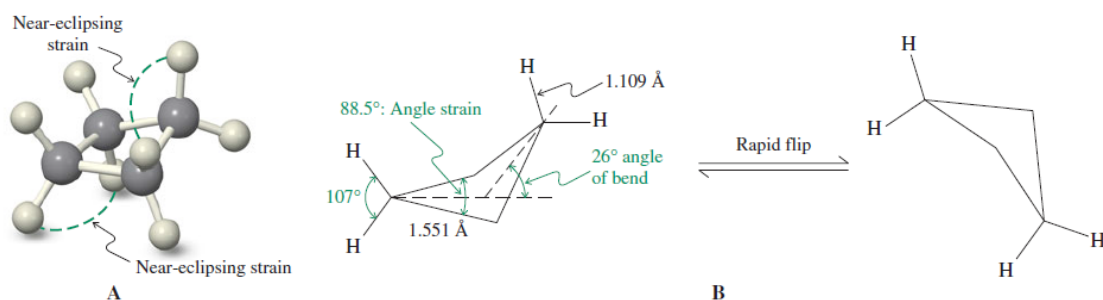


Figura 5-16. Tensão de anel no ciclobutano. (A) Modelo molecular. (B) Comprimentos e ângulos de ligação e origem da tensão do anel. A molécula, não planar, troca rapidamente de conformação. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.5.3 Análise conformacional no ciclopentano

No ciclopentano, a tensão no anel é menor do que nos dois casos anteriores, o ciclopropano e o ciclobutano; a conformação mais estável, tipo envelope, diminui a tensão torsional.

Uma conformação planar daria origem a ângulos próximos do tetraédrico, diminuindo ainda mais a tensão torsional, mas isso levaria à introdução de considerável tensão torsional devido à configuração eclipsada dos 10 átomos de hidrogénio.

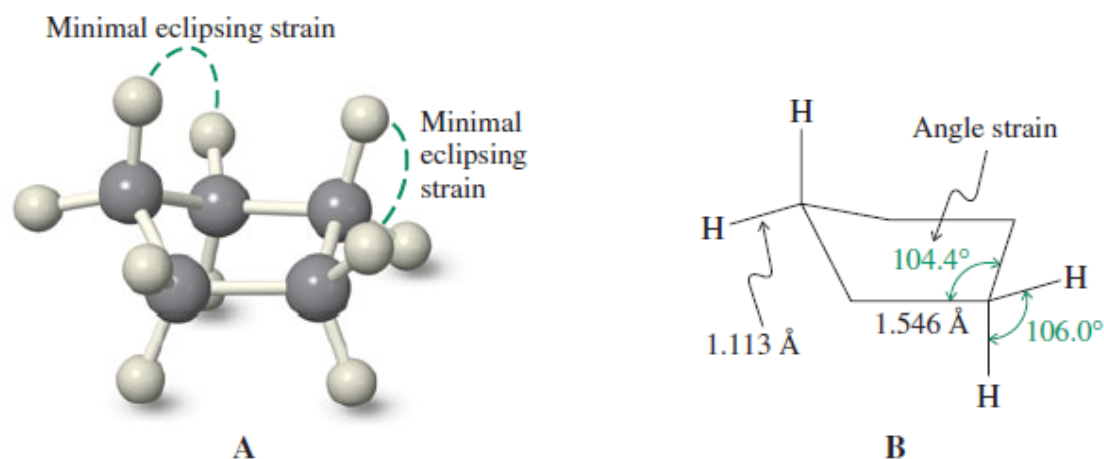


Figura 5-17. Conformação em envelope no ciclopentano. (A) Modelo molecular. (B) Comprimentos e ângulos de ligação e origem da tensão no anel. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.5.4 Análise conformacional no ciclohexano

O ciclohexano apresenta quatro conformações possíveis:

- conformação em cadeira, que não apresenta tensão angular nem torsional;
- conformação em barco, sem tensão angular mas que apresenta alguma tensão torsional devido à repulsão estereoquímica dos substituintes, sendo portanto uma conformação mais energética do que a conformação em cadeira;
- conformação em barco torcido, mais estável do que a conformação em barco porque retira parte da tensão torsional;
- conformação em semi-cadeira, a mais energética de todas.

Num dado instante, mais de 99% das moléculas estão na conformação em cadeira, a mais estável de todas.

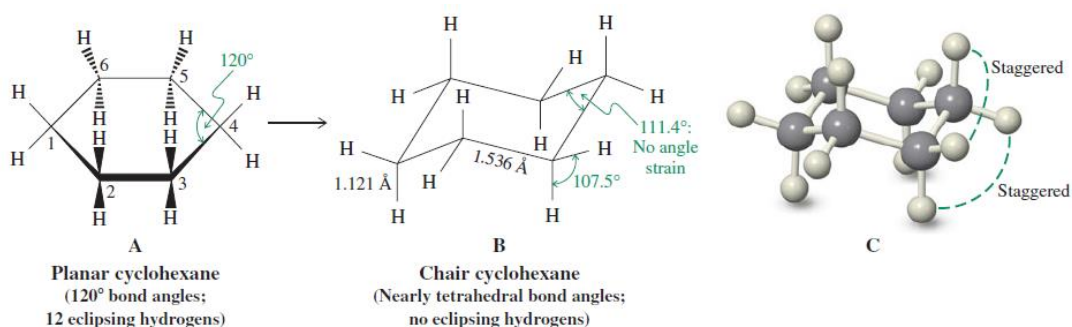


Figura 5-18. Representação em cadeira do ciclohexano. Enquanto na conformação planar os ângulos CCC são de 120° e todos os os hidrogénios estão eclipsados, na conformação em cadeira os ângulos CCC são aproximadamente $111,4^\circ$ e os ângulos HCH são aproximadamente $107,5^\circ$ e não existem átomos de H eclipsados. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

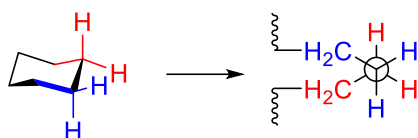


Figura 5-19. Arranjo alternado dos substituintes na conformação em cadeira.

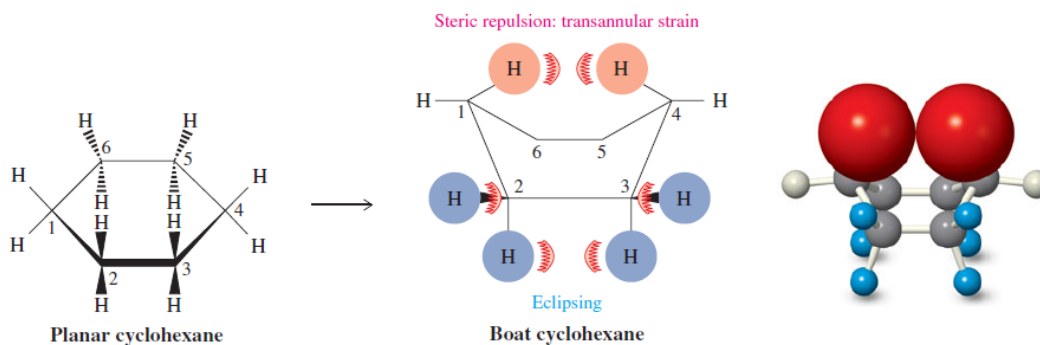


Figura 5-20. Conformação em barco do ciclohexano, evidenciando a repulsão entre os substituintes demasiado próximos. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

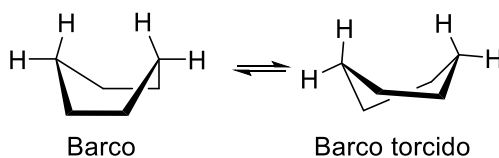


Figura 5-21. Conformação em barco e em barco torcido do ciclohexano.

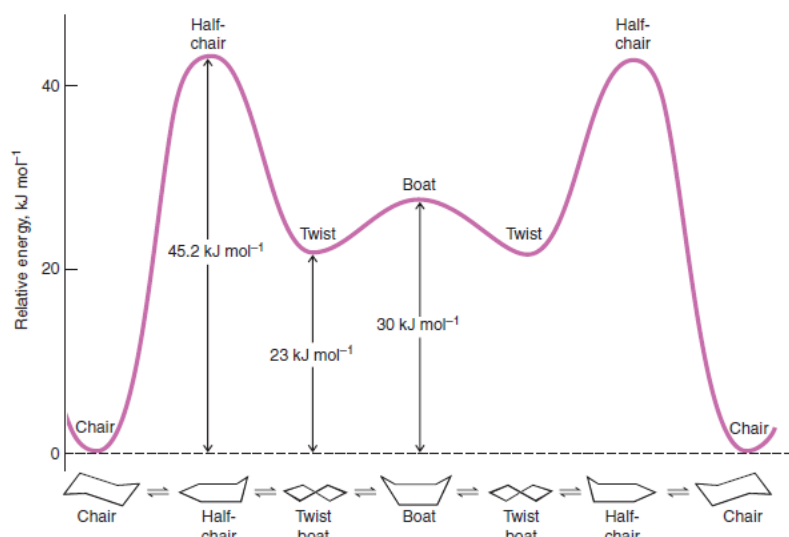


Figura 5-22. Perfil torsional do ciclohexano. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

No ciclohexano existem dois tipos de átomos de hidrogénio – 6 participam em ligações C-H axiais, paralelas ao eixo axial da molécula, e 6 participam em ligações C-H equatoriais, mais alinhadas com o plano equatorial da molécula.

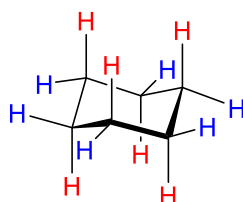


Figura 5-23. Átomos de hidrogénio axiais (a vermelho) e equatoriais (a azul) no ciclohexano.

Como representar correctamente um anel de ciclohexano em cadeia?

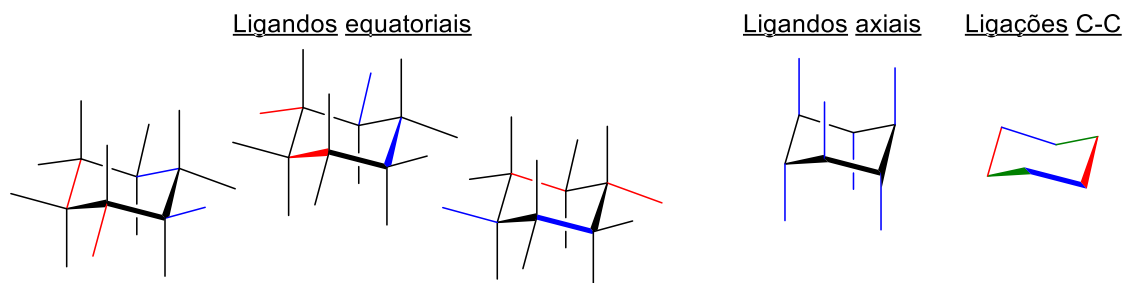


Figura 5-24. Representação de ciclohexanos na conformação em cadeia. As ligações paralelas em cada estrutura são indicadas pela mesma cor.

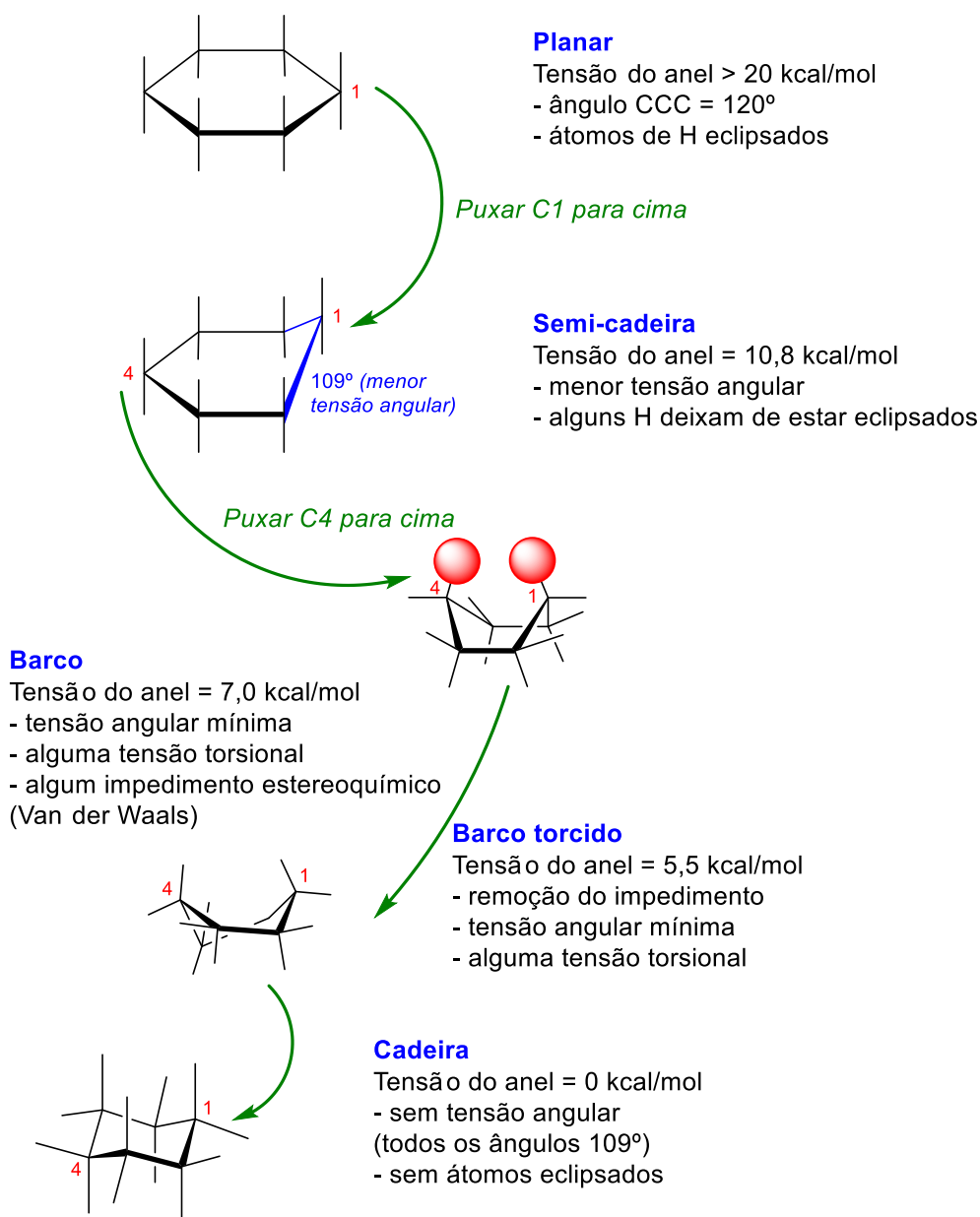


Figura 5-25. Interconversão das várias conformações do ciclohexano.

5.5.4.1 Análise conformacional do ciclohexano na presença de substituintes – efeito estereoquímico

Considerando o caso do metilciclohexano, e sabendo que as várias conformações são interconversíveis entre si, verifica-se que na conformação em cadeira com o metilo axial, este grupo metilo e os átomos de H dos carbonos 1 e 3 encontram-se muito próximos entre si, originando um aumento da repulsão estereoquímica, interação 1,3-diaxial. A conformação com o grupo metilo na posição equatorial é cerca de 1,7 kcal/mol

mais estável do que aquela com o metilo na posição axial, e assim, à temperatura ambiente, 95% das moléculas de metilciclohexano estão na conformação em que o metilo se apresenta numa posição equatorial.

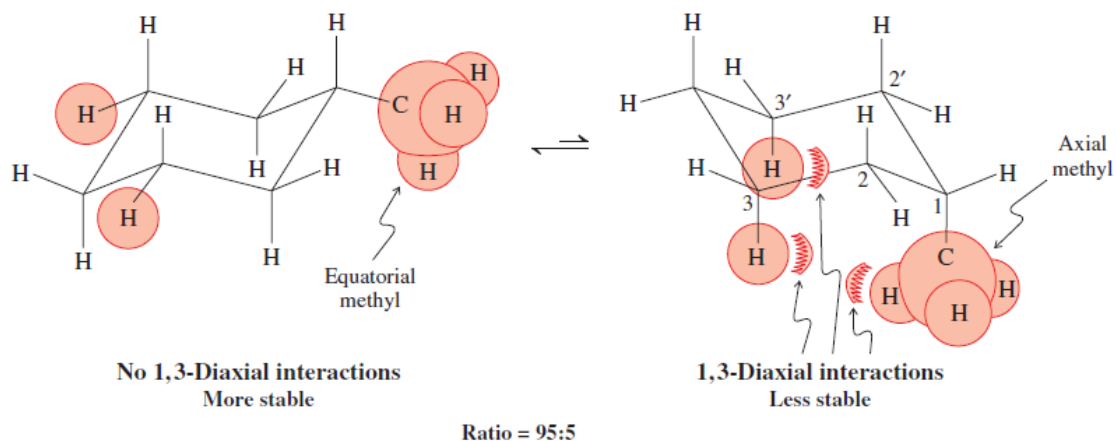


Figura 5-26. Efeito estereoquímico da presença de substituintes no ciclo hexano. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

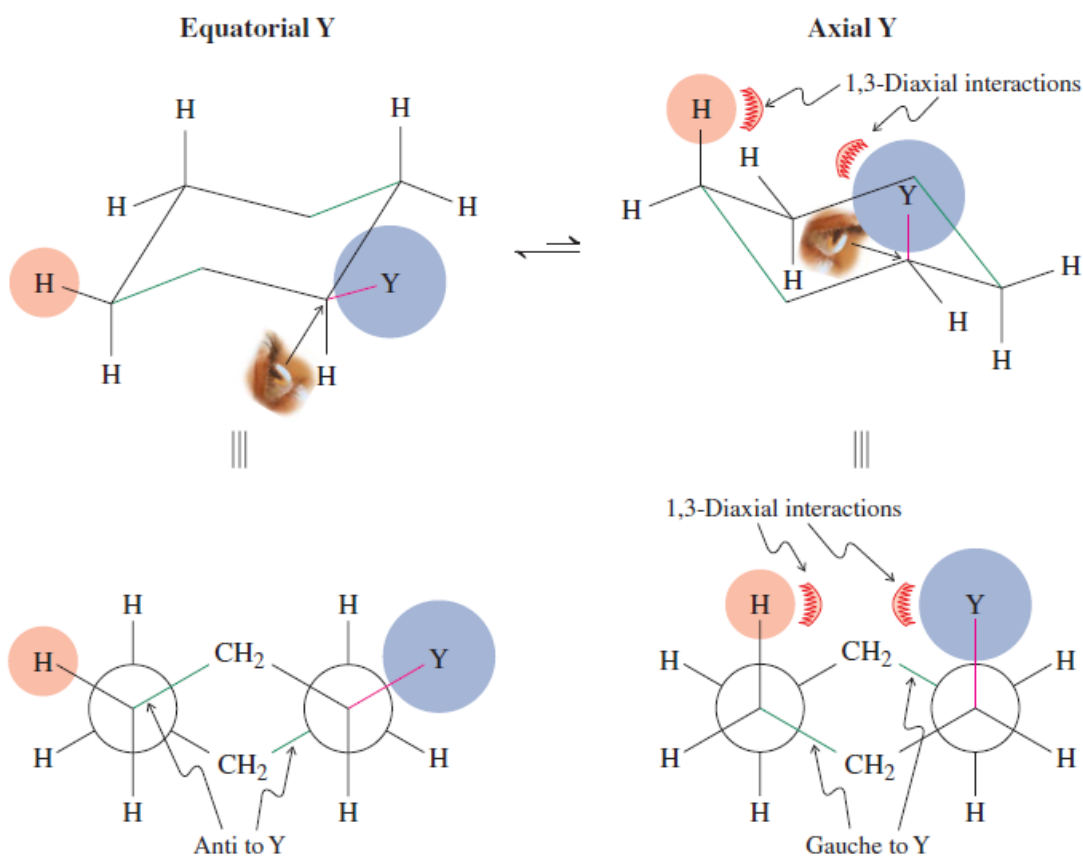


Figura 5-27. Efeito estereoquímico da presença de substituintes no ciclo hexano – representação em projecção de Newman. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

5.6 CICLOALCANOS DISSUBSTITUÍDOS – ISOMERISMO CIS/TRANS

Tal como outras moléculas, os cicloalcanos também podem apresentar isómeros cis/trans. Diz-se que quando os substituintes em questão estão do mesmo lado do plano do anel se trata de um isómero cis, e quando estão em lados opostos do plano do anel se trata de um isómero trans. Estes isómeros apresentam propriedades físicas diferentes.

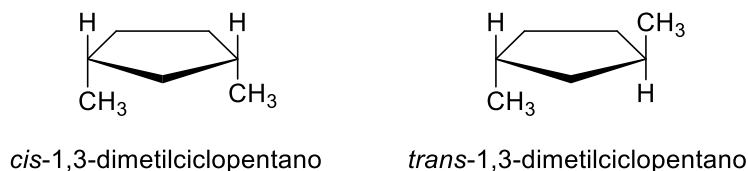


Figura 5-28. Isomerismo cis e trans no 1,3-dimetilciclopropano. Note-se que estes dois isómeros são estereoisómeros – são diastereoisómeros.

No caso de substituintes alquilo de diferente tamanho, a conformação mais estável será aquela em que o grupo mais volumoso se encontra na posição equatorial.

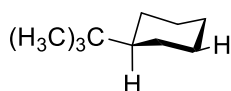


Figura 5-29. Conformação mais estável do 1-t-butil-3-metilciclohexano.

5.7 REACÇÕES DOS ALCANOS

As reacções mais importantes dos alcanos podem ser agrupadas em três classes principais:

- a. Síntese de alcanos;
- b. Halogenação de alcanos;
- c. Reacções radicalares de haletos de alquilo;
- d. Reacções de combustão.

5.7.1 Reações de síntese dos alcanos

De um modo sumário, os alcanos podem ser sintetizados por i) hidrogenação dos correspondentes hidrocarbonetos insaturados (alcenos e alcinos) com hidrogénio molecular; ii) pela redução de haletos de alquilo; iii) pela alquilação de alcinos terminais.

5.7.1.1 Hidrogenação de alcenos e alcinos

A hidrogenação de alcenos e alcinos com hidrogénio molecular requer a presença de um catalizador metálico para favorecer a quebra da ligação do hidrogénio, e envolve a formação de ligações transientes M-C e M-H.

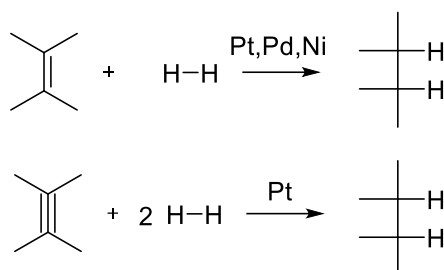


Figura 5-30. Reacção geral de redução de um alceno/alcino a alcano por adição de hidrogénio molecular.

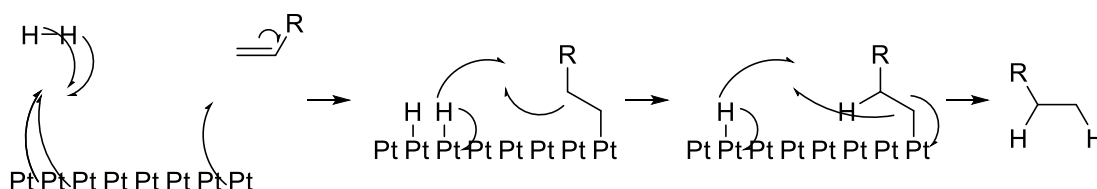


Figura 5-31. Mecanismo da reacção de hidrogenação. Os metais de transição são bons dadores e aceitadores de electrões, e em condições de pressão elevada o metal, neste caso a platina, cede electrões para formar ligações M-H e M-C. Contudo, essas ligações M-X são mais fracas do que as ligações C-H, pelo que quando as espécies de carbono se aproximam dos átomos de hidrogénio formam-se ligações C-H. a formação da segunda ligação C-H regenera o metal de transição à forma inicial, deixando-o inalterado – catalisador.

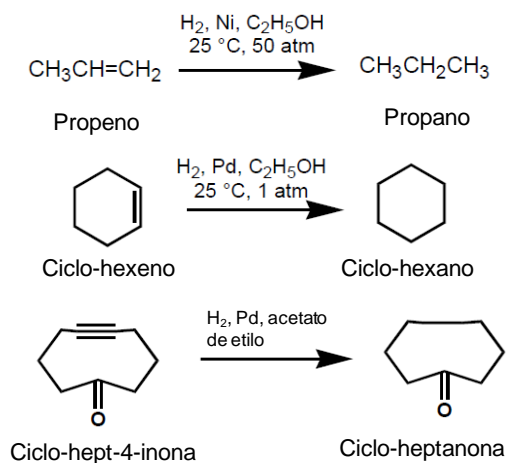


Figura 5-32. Exemplos de hidrogenação.

5.7.1.2 Redução de haletos de alquilo

Neste tipo de reacção, os átomos de um metal no seu estado elementar (carga neutra) cedem os seus electrões ao átomo de carbono, enquanto o haleto retém o par de electrões da ligação C-X. O metal perde os electrões e fica com carga positiva, enquanto que o grupo alquilo sofre redução (ganho de electrões).

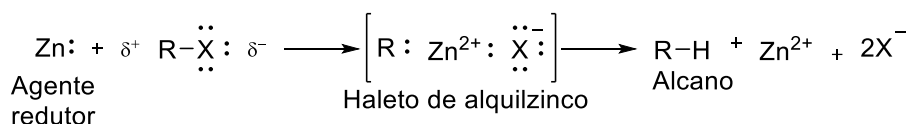
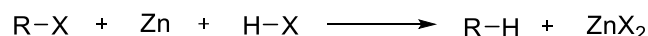


Figura 5-33. Mecanismo das reacções de redução de haletos de alquilo com recurso a zinco. Podem ser utilizados outros metais como redutores, como Mg, Li, etc.

5.7.1.3 Alquilação de alcinos terminais

A reacção de um alcino terminal com uma base na presença de um haleto de alquilo dá origem ao alcano correspondente à adição das duas cadeias de carbono.

Num primeiro passo, como os hidrogénios acetilénicos são fracamente básicos, podem ser retirados com bases fortes como o amideto de sódio, formando-se um carboanião alquineto.

Num segundo passo, o carboanião alquineto pode ser tratado com um haleto de alquilo para formar uma nova ligação C-C entre o carbono sp do acetileno e o carbono sp³ do haleto de alquilo.

Finalmente, o alcino sintetizado pode ser reduzido ao alcano correspondente por meio de uma hidrogenação da ligação tripla.

Resumidamente, a alquilação de alcinos terminais envolve:

- 1) Uma reacção ácido base de desprotonação do alcino;
- 2) Uma reacção de adição do grupo R de um R-X ao carboanião R'- (substituição nucleofílica do X- pelo R'-);
- 3) Uma reacção de redução da ligação tripla (hidrogenação) por um mecanismo de adição.

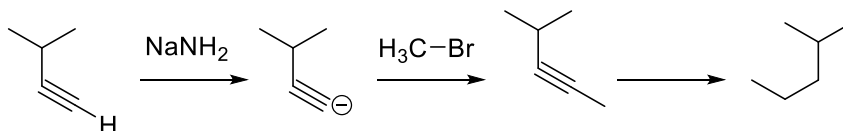
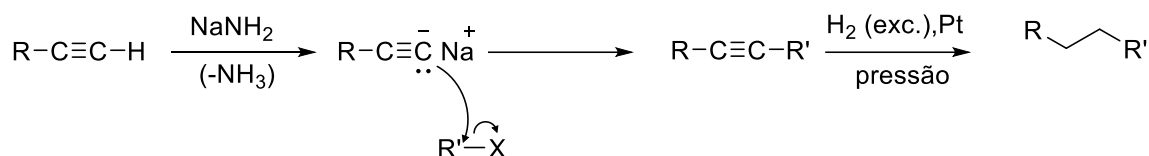
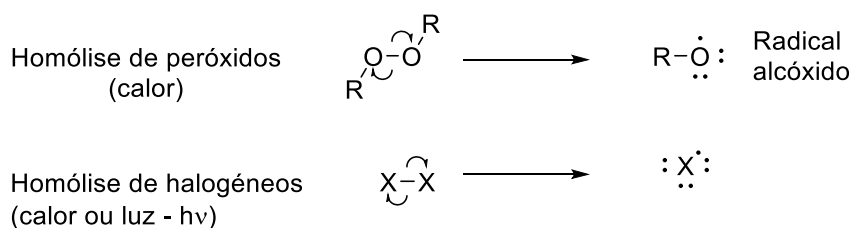


Figura 5-34. Mecanismo e exemplo da alquilação de alcinos terminais.

5.7.2 Halogenação

A halogenação de um alceno ocorre por um mecanismo radicalar que envolve a quebra homolítica de uma ligação. A formação inicial de radicais ocorre a partir da quebra homolítica de ligações relativamente fracas, como ligações peróxido, que são origem a radicais alcóxido por acção do calor, e as ligações dos halogéneos moleculares na presença de calor ou de luz.



De um modo geral, os radicais são altamente reactivos, não podendo ser isolados, e desempenham o papel de intermediários em diversas reacções orgânicas.

Os radicais centrados em carbono são tanto mais estáveis quando mais substituído estiver o átomo de C com o electrão desemparelhado – o radical metilo é mais instável do que um radical centrado num átomo de C primário, sendo um radical centrado num átomo de C terciário o tipo mais estável de radical centrado em C. Quanto maior a estabilidade de um radical, maior a reactividade do átomo de C do alceno correspondente – como dá origem a um radical estável, o alceno cede “facilmente” esse átomo de H:



Esquema 5-1. Reactividade e estabilidade na formação de radicais centrados em carbono. Os átomos de C quaternários são mais reactivos e dão origem a radicais mais estáveis.

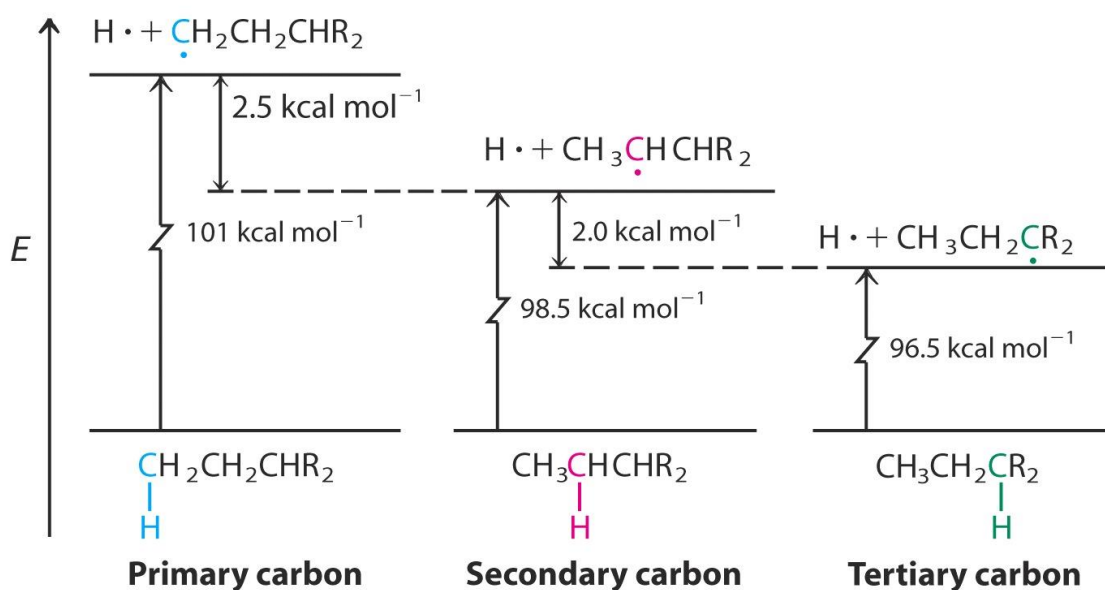


Figura 5-35. Energética da formação de radicais centrados em átomos de C primários, secundários e terciários. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

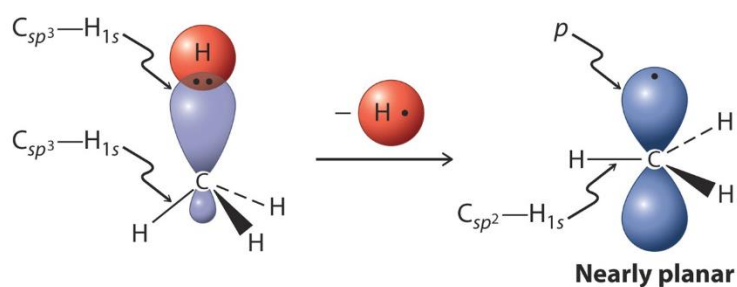


Figura 5-36. Estrutura dos radicais derivados de alcanos. O radical metilo apresenta um átomo de carbono na hibridação sp^2 , sendo um radical quase planar, por oposição ao metano, em que o átomo de C, na hibridação sp^3 , é tetraédrico. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

A reacção de halogéneos com alcanos apresenta um mecanismo radicalar que decorre em três etapas; no caso da cloração do metano:

1. Iniciação, correspondente à dissociação homolítica do halogéneo Cl_2 induzida por calor ou radiação;
2. Ataque de um radical Cl^\bullet ao alcano, levando à quebra homolítica de uma ligação C – H;
3. Ataque do radical metilo, CH_3^\bullet , a outra molécula de halogéneo, levando à formação de CH_3Cl e de outro radical Cl^\bullet .

As etapas 2 e 3 consistem numa etapa de propagação, em que há regeneração do radical Cl^\bullet , que origina uma nova etapa 2. Assim, estas reacções são denominadas de reacções em cadeia.

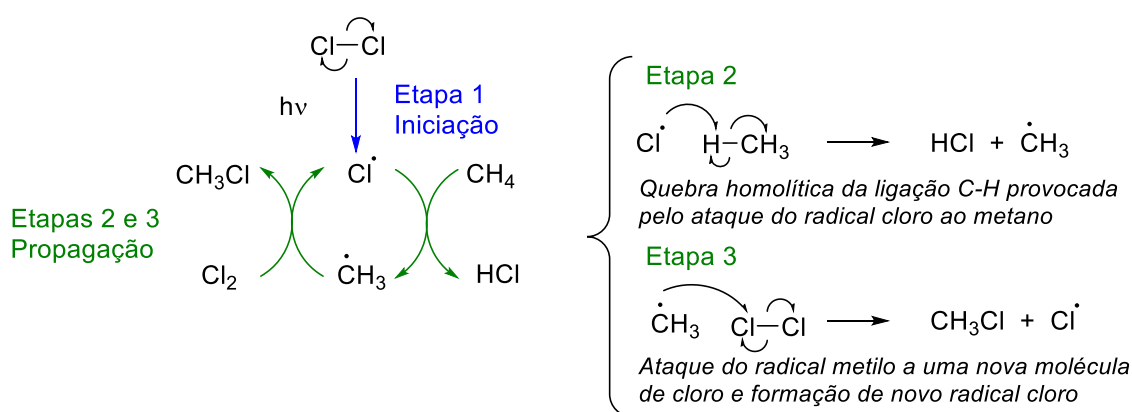


Figura 5-37. Mecanismo da reacção radicalar da halogenação de alcanos.

Em termos energéticos, a primeira etapa da propagação tem uma entalpia de reacção de $\Delta_r H^\circ = +2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e a segunda etapa da propagação tem uma entalpia de reacção de $\Delta_r H^\circ = -27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Globalmente, tem-se um processo exotérmico, com $\Delta_r H^\circ = -25 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. A primeira etapa é igualmente a mais lenta das duas, mas como a segunda é muito favorável desloca o primeiro equilíbrio no sentido directo.

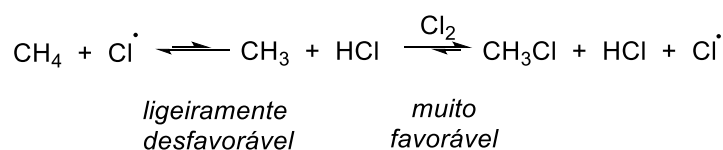


Figura 5-38. Equilíbrios envolvidos na cloração radicalar do metano.

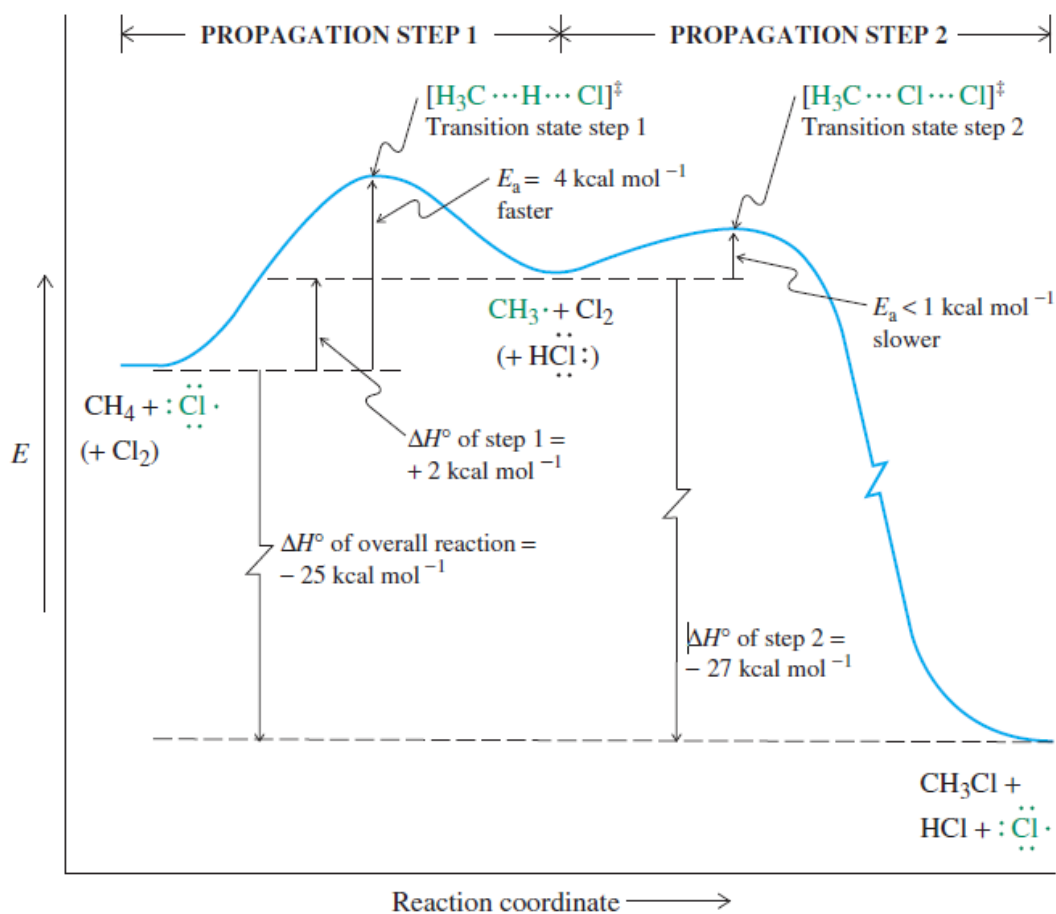


Figura 5-39. Perfil reaccional da cloração radical do metano. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

As reacções em cadeia são reacções auto-sustentáveis, devido à regeneração das espécies radiculares, e apenas terminam quando dois radicais reagem, esgotando os intermediários reactivos; estas reacções de terminação ocorrem, contudo, com pouca frequência, e tipicamente podem ocorrer milhares de ciclos de propagação antes de a reacção terminar.

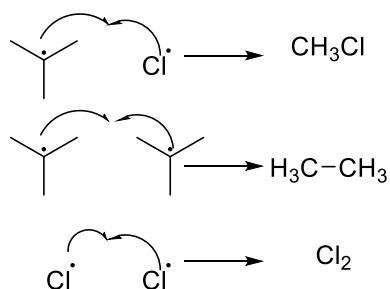
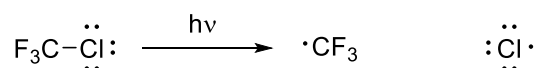


Figura 5-40. Reacções de terminação no caso da cloração do metano.

A elevada capacidade de propagação verificada nestas reacções é responsável pela acentuada destruição da camada de ozono por clorofluorcarbonetos, (CFCs, dos quais o mais simples é o cloro-trifluormetano, CF₃Cl) – uma pequena concentração de CFCs é capaz de destruir uma grande quantidade de moléculas de ozono. Para além disso, os CFCs, utilizados em sistemas de refrigeração, apresentam uma elevada capacidade de absorver calor, pelo que dão muito facilmente origem aos radicais CF₃[•] e Cl[•], que dão origem às reacções de propagação.

O ozono, O₃, um alótropo do oxigénio, serve como um filtro natural da radiação solar ao ser capaz de absorver radiação UV na gama dos 200 a 300 nm, capaz de destruir moléculas complexas dos sistemas biológicos.

Passo de iniciação



Passos de propagação

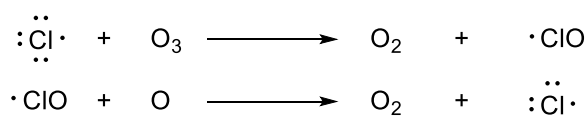


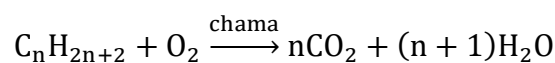
Figura 5-41. Esquema de degradação do ozono pelos clorofluorcarbonetos.

5.7.2.1 Selectividade da halogenação de alcanos

As reacções de halogenação de alcanos são tipicamente pouco selectivas, dando origem a vários produtos com rendimentos apreciáveis, e difíceis de controlar – um pequeno excesso do halogéneo dá origem a produtos de multihalogenação do alcano.

5.7.3 Combustão

A combustão no seio do oxigénio dos alcanos (e de qualquer composto) corresponde à reacção dos alcanos com o oxigénio molecular, despoletada por uma chama, e que origina dióxido de carbono e água. A combustão, cujo produto principal não é um composto mas sim a energia libertada durante as reacções, decorre segundo um mecanismo radicalar, de acordo com a equação geral



Reacção 5-1. Equação geral de combustão de alcanos.

Em termos energéticos, apesar de um alcano de cadeia mais longa libertar mais energia, a energia libertada por unidade CH₂ é praticamente constante no caso dos alcanos de cadeia linear. No caso dos cicloalcanos, a tensão do anel para anéis com menos de 6 membros origina um maior calor de combustão.

Tabela 5-2. Entalpias de combustão de alcanos de cadeia linear.

n-alcanos	C_nH_{2n+2} + O₂ ^{chama} → nCO₂ + (n + 1)H₂O	
Comprimento da cadeia	ΔH ^o _{comb}	Δ(ΔH ^o _{comb})/C
2	-373,0	-
3	-530,4	157,4
4	-87,7	157,3
5	-845,0	157,3
6	-1002,4	157,4
7	-1159,9	157,5
8	-1317,2	157,3
9	-1474,9	157,7
10	-1632,1	157,2
11	-1789,4	157,3
12	-1947,3	157,9
16	-2576,2	157,2

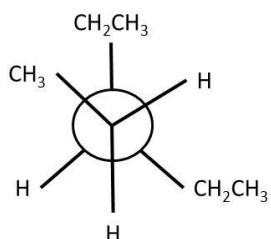
Tabela 5-3. Entalpias de combustão de cicloalcanos.

Cicloalcanos	C_nH_{2n} + O₂ ^{chama} → nCO₂ + nH₂O	
Comprimento da cadeia	ΔH ^o _{comb}	Δ(ΔH ^o _{comb})/C
3	-499,8	166,6
4	-656,0	164,0
5	-793,5	158,7
6	-944,6	157,4
7	-1108,3	158,3
8	-1269,1	158,6
9	-1429,4	158,8
10	-1586,6	158,7
11	-1743,0	158,5
12	-1893,1	157,8

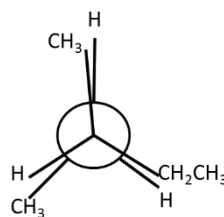
5.8 EXERCÍCIOS

- Ordene por ordem crescente dos pontos de ebulição dos seguintes isômeros: 2,2-dimetilbutano, 3-metilpentano e n-hexano.
- Considere a molécula de etano:
 - Esquematize as várias conformações possíveis desta molécula.
 - As conformações estreladas e eclipsadas do etano são únicas? Justifique.
 - Indique a conformação preferida do etano à temperatura ambiente.
 - Que alterações conformacionais ocorrem com o aumento da temperatura?
- Desenhe em estruturas de Newman a ligação do C₂ e C₃ dos seguintes alcanos:
 - Propano alternado
 - Propano eclipsado
 - Anti*-butano
 - Gauche*-pentano
- Desenhe em representação de cavalete os seguintes alcanos:
 - Propano eclipsado

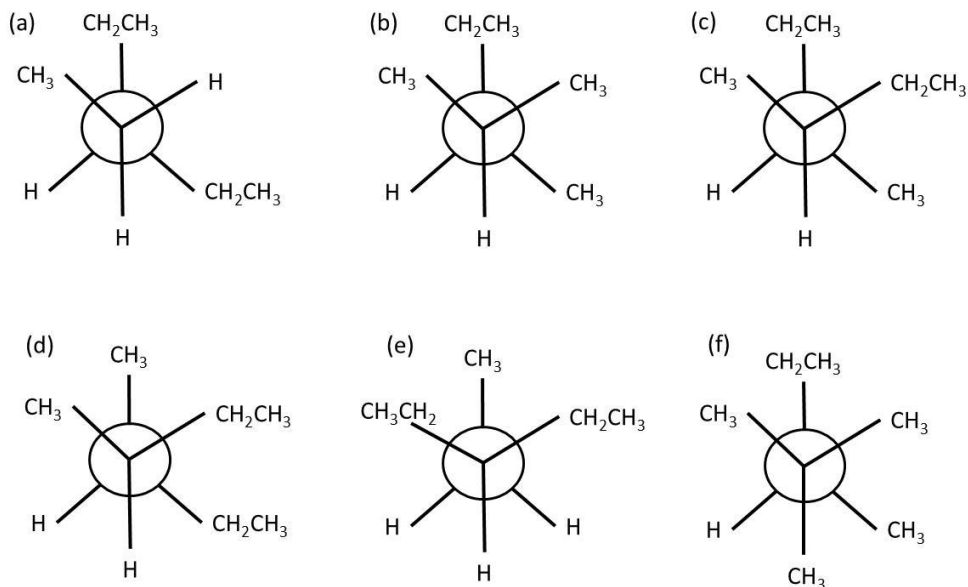
b.



c.



5. Considere os seguintes alcanos. Agrupe aqueles que são conformações alternativas de uma mesma molécula.



6. Represente a conformação mais estável da molécula (e) da pergunta anterior.

7. Da combustão dos seguintes compostos, indique qual daria maior energia por kg e mais energia por mol de composto. Justifique.

- Ciclopropano
- propano
- Octano

8. Indique o(s) produto(s) das seguintes reacções. Poderá indicar o nome do composto ou a sua fórmula estrutural (de Lewis ou condensada)

- 2-bromo-2-metilpropano + Mg em éter seco
- Produto de a. + H₂O
- Produto de a. + D₂O

9. Escreva as fórmulas estruturais e dê os nomes IUPAC dos alcanos formados quando uma mistural de 1 mol tanto de 1-bromopropano como de 2-bromopropano reage com 2 mol de sódio.

10. Sintetize:

- a. 2-metilpentano a partir de $\text{CH}_3\text{C} = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$
- b. isobutano a partir de cloreto de isobutilo
- c. 2-metil-2-deuterobutano a partir de 2-cloro-2-metilbutano

11. Sintetize os seguintes compostos deuterados:

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$
- b. $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{D}$

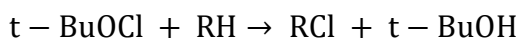
12. Indique as fórmulas de todos os compostos possíveis formados da cloração do metano. Que condições experimentais assegurariam um bom rendimento do derivado monoclorado?

13. Quais dos seguintes cloretos podem ser obtidos com bom rendimento através da monocloração do hidrocarboneto correspondente na presença de luz?

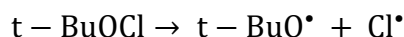
- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- c. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$
- d. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
- e. clorociclopropano
- f. $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$

14. Indique o produto maioritário da monohalogenação de $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$, quando usa Cl_2 e quando usa Br_2 na presença de luz. Justifique.

15. Os hidrocarbonetos são monoclorados com hipoclorito de tert-butilo, $t\text{-BuOCl}$:



Escreva as etapas de propagação desta reação se a etapa inicial for



6 ESTEREOQUÍMICA E QUIRALIDADE EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

6.1 INTRODUÇÃO

Isômeros são compostos diferentes, mas com a mesma fórmula química, como é o caso dos diferentes alcanos lineares e ramificados de fórmula geral C_6H_{14} . Os **isômeros constitucionais** são isômeros cujos átomos apresentam uma conectividade diferente, isto é, estão ligados entre si de modo diferente.

Isômeros de fórmula molecular C_6H_{14}

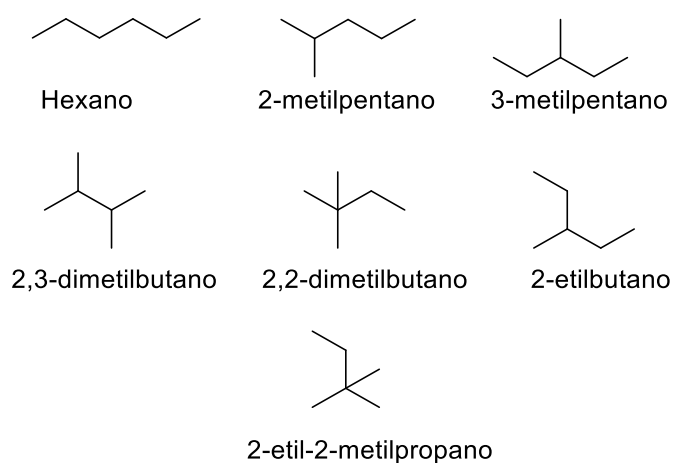


Figura 6-1. Isômeros de fórmula molecular C_6H_{12} . Todos os isômeros apresentados são isômeros constitucionais.

Os **estereoisômeros** são isômeros que apresentam a mesma conectividade mas um arranjo espacial diferente, como pode ocorrer no caso do bromoclorofluormetano.

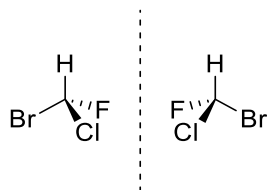


Figura 6-2. Exemplo de estereoisomerismo – bromoclorofluormetano.

Dentro do grupo dos estereoisómeros, é possível definir dois tipos diferentes de isómeros:

- os enantiómeros, estereoisómeros que não são sobreponíveis com a sua imagem num espelho plano;
- os diastereoisómeros, estereoisómeros que não são a imagem um do outro num espelho plano.

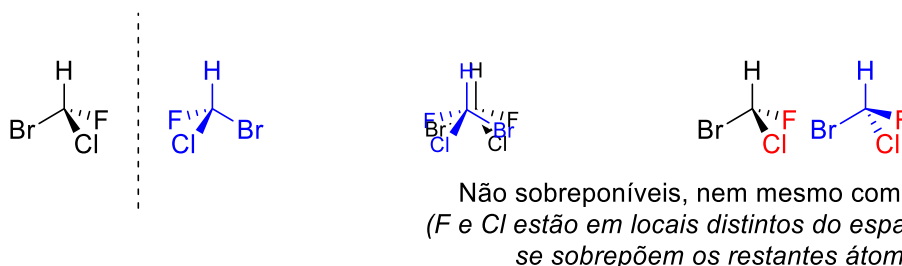


Figura 6-3. Exemplo de enantiomerismo – os enantiómeros não são sobreponíveis com a sua imagem no espelho, mesmo que se apliquem rotações num dos isómeros.

Moléculas quirais são aquelas com pelo menos um **átomo/centro quiral**, ou seja, com ligandos todos diferentes, como é o caso do bromoclorofluormetano. Podem existir em conformações diferentes (quando sobrepostas) que são a imagem espelhada.

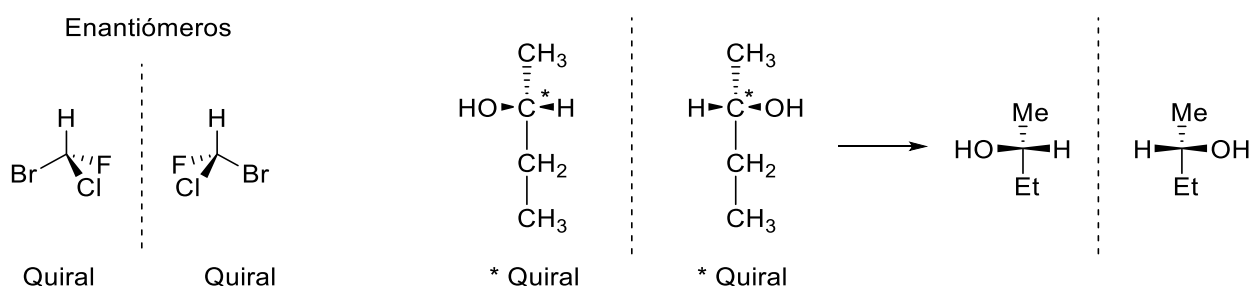


Figura 6-4. Exemplos de quiralidade.

Plano de simetria é um plano imaginário que corta uma molécula de maneira que as duas metades da molécula sejam uma imagem no espelho uma da outra.

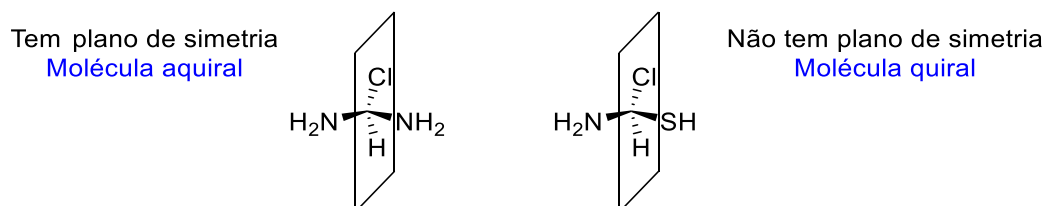


Figura 6-5. Planos de simetria e quiralidade.

Como se pode determinar se uma molécula é quiral ou não ?

- 1) Construindo modelos moleculares;
- 2) Verificando a presença de planos de simetria na molécula: moléculas quirais não têm um plano de simetria. Por exemplo, o metano, o clorometano, o diclorometano e o bromoclorometano têm pelo menos um plano de simetria, portanto não são quirais.

Biologicamente, a quiralidade dá origem a propriedades diferentes a cada um dos isômeros; por exemplo, muitos aromas distintos têm origem em compostos quirais. Note-se também que nos organismos vivos todos os aminoácidos têm a configuração L (um sistema de nomenclatura de quiralidade).

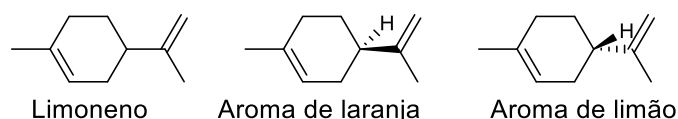


Figura 6-6. Exemplo do papel da quiralidade nas propriedades dos compostos.

Os diastereoisômeros são estereoisômeros que não são a imagem refletida uma da outra, isto é, não se obtêm um do outro por reflexão. Têm quase sempre propriedades químicas muito distintas.



Figura 6-7. Dois diastereoisômeros do 1,4-dimetilciclohexano.

6.2 NOMENCLATURA R E S - SISTEMA DE CAHN, INGOLD E PRELOG

O sistema de regras de Chan, Ingold e Prelog é utilizado para atribuir aos centros quirais uma designação R ou S, de modo a identificá-los inequivocamente. Estas regras são utilizadas para atribuir uma prioridade aos substituintes do centro quiral, são baseadas na massa atômica dos átomos ligados ao centro quiral e ao primeiro ponto de diferença entre os ligandos do centro quiral. Sumariamente, para atribuir a designação R/S a um centro quiral:

- i) Ordenam-se os substituintes segundo uma ordem de prioridade;
- ii) Posiciona-se a molécula de modo a que o substituinte com a menor prioridade seja colocado o mais distante do observador;
- iii) Lêem-se os grupos em ordem decrescente de prioridade: $a > b > c > d$; se a leitura for na direção horária, o centro quiral é R, se for na direção anti-horária, o centro quiral é S. A regra simples de prioridade é o decréscimo da massa atômica, pelo que o substituinte menos prioritário (d) será sempre H, caso exista.

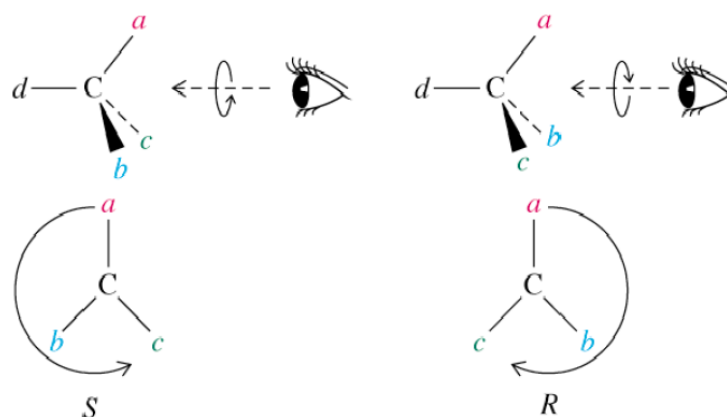


Figura 6-8. Atribuição da classificação R ou S a centros quirais. R e S são baseados nos termos latinos rectus e sinister, respectivamente direita e esquerda.

6.2.1 Determinação da ordem de prioridade

Para determinar a prioridade de cada grupo ligado a um centro quiral, segue-se um conjunto de regras definidas:

1. Verificar o número atômico de cada átomo ligado ao centro de quiralidade: quanto maior o número atômico, maior a prioridade.

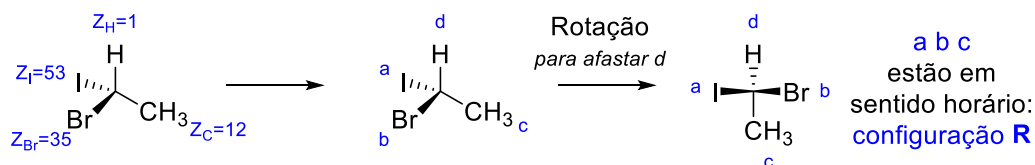


Figura 6-9. Determinação das prioridades no sistema Cahn-Ingold-Prelog com base no número atômico.

2. Se dois (ou mais) substituintes ligados directamente ao centro de quiralidade têm o mesmo número atómico, percorremos as cadeias até encontrar o primeiro ponto de diferença. Isto corresponde a que cadeias maiores tenham maior prioridade e substituintes de maior número atómico nas cadeias tenham maior prioridade.

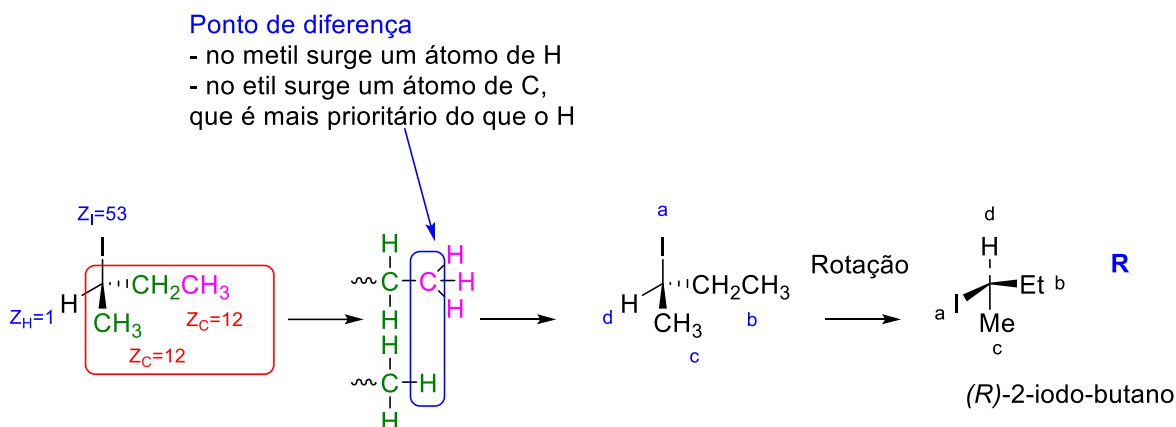


Figura 6-10. Utilização da regra do ponto de diferença na determinação da configuração R/S de um centro quiral segundo o sistema Cahn-Ingold-Prelog.

3. Ligações duplas (e triplas) são tratadas como se fossem simples e os átomos são duplicados (ou triplicados), seguindo as restantes regras de atribuição de prioridades.

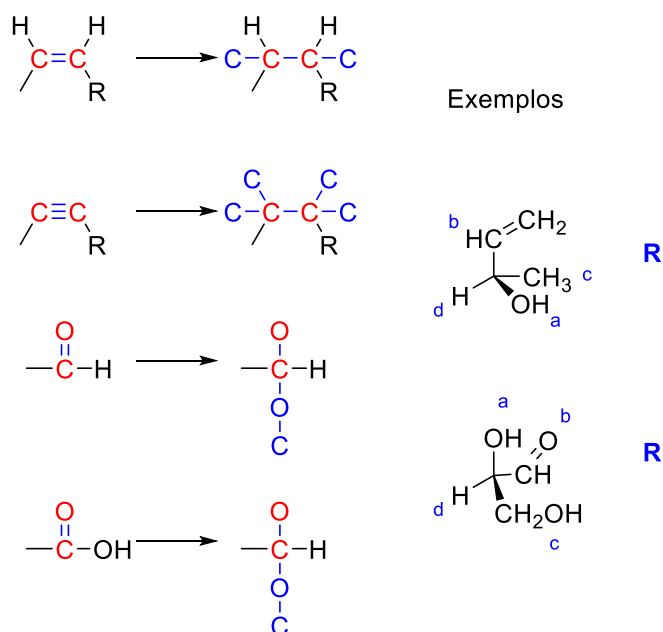
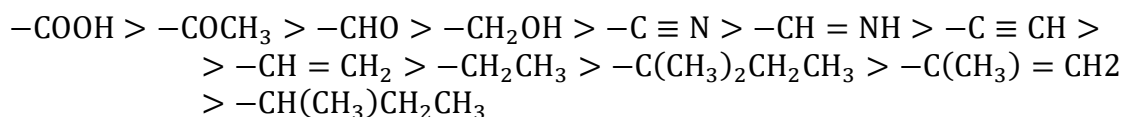


Figura 6-11. Avaliação da prioridade de substituintes insaturados de acordo com o sistema Cahn-Ingold-Prelog.

A aplicação destas regras leva à seguinte ordem de prioridades de grupos:



6.3 PROJECCÃO DE FISCHER

A projecção de Fischer é um modo simplificado de representar um átomo de carbono tetraédrico e os seus substituintes. Por norma a cadeia principal é representada na vertical, de cima para baixo.

Por definição, numa **linha vertical** as ligações estão direccionadas **para trás do plano** do papel e numa **linha horizontal** as ligações estão direccionadas **para a frente do plano** do papel.

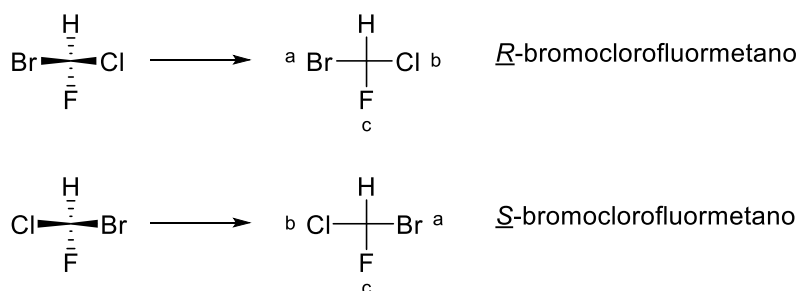


Figura 6-12. Representação dos isómeros do bromoclorofluorometano em projecção de Fischer.

Note-se que quando se aplica uma rotação de 90° , quer no sentido horário quer no sentido anti-horário, a uma representação de Fischer se muda a configuração do centro quiral; conseqüentemente, uma rotação de 180° não altera a configuração do centro quiral. *Estas rotações apenas fazem sentido quando ocorrem no próprio plano de representação da molécula e não noutra plano.*

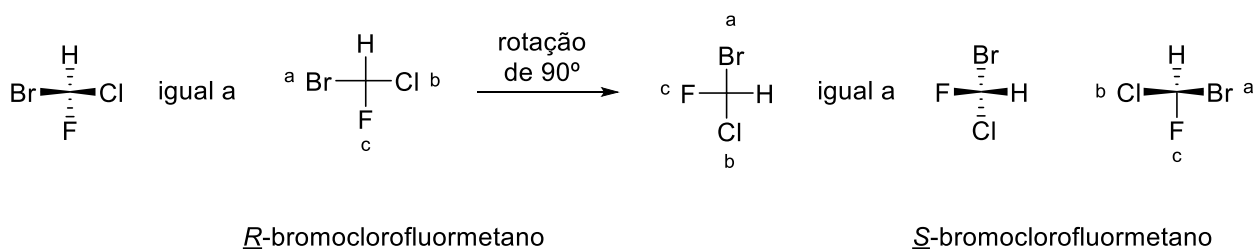


Figura 6-13. Efeito de uma rotação de 90° na configuração de um centro quiral.

Pela mesma razão, quando dois grupos – e apenas dois – trocam de lugar entre si numa projecção de Fischer ocorre alteração da configuração do centro quiral; conseqüentemente, quando se fazem duas trocas sucessivas não ocorre alteração da configuração. Como regra, um número par de mudanças de grupos leva a estruturas idênticas, e um número ímpar de mudanças de grupos dá origem a enantiômeros.

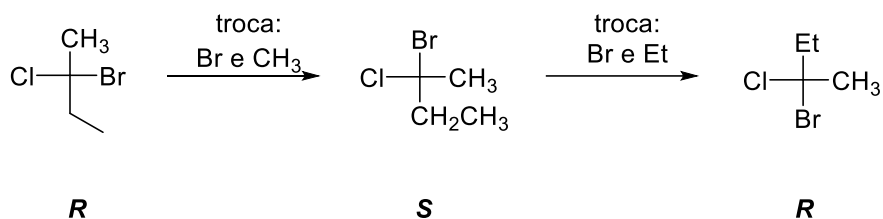
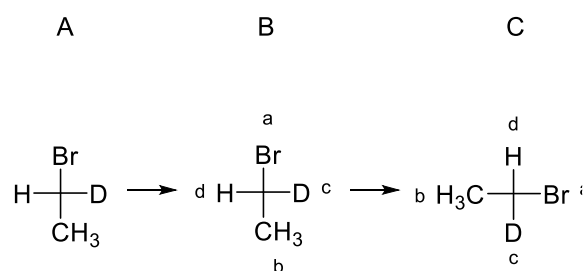


Figura 6-14. Efeito da troca de grupos sobre a configuração de um centro quiral.

A partir da representação de uma molécula em projecção de Fischer é possível determinar a configuração absoluta de cada centro quiral aplicando três regras sucessivamente:

1. Aplicar as regras de prioridade para ordenar os substituintes.
2. Trocar dois grupos de modo a que o de menor prioridade fique na posição de topo (que corresponde a ficar afastado do observador, como requerido pelo sistema Cahn-Ingold-Prelog de atribuição de configuração R/S).

Por exemplo:



A representação C apresenta uma configuração S, o que significa que a representação B tem uma configuração R (B e C convertem-se por uma rotação de 90°), e portanto a representação A tem uma configuração R.

Quando uma molécula apresenta mais de um centro quiral, é necessário analisar cada centro quiral em separado. No caso de uma molécula com dois centros quirais, existem quatro isómeros possíveis - R/R, R/S, S/R e S/S.

Considere-se o caso do 2,3-dibromobutano, como apresentado na figura seguinte, em que os átomos de carbono 2 e 3 são quirais. Dos quatro isómeros possíveis, dois deles apresentam um plano de simetria entre os dois centros quirais, e, para além disso, são interconvertíveis entre si através de uma rotação de 180° (ou seja, mantém-se a configuração dos centros quirais). Na verdade, não se trata de dois isómeros, mas sim do mesmo composto, representado de modo diferente – a esta forma chama-se forma meso.

No caso do 2,3-dibromopentano, não se encontra nenhum plano de simetria porque os substituintes terminais da representação de Fischer são diferentes.

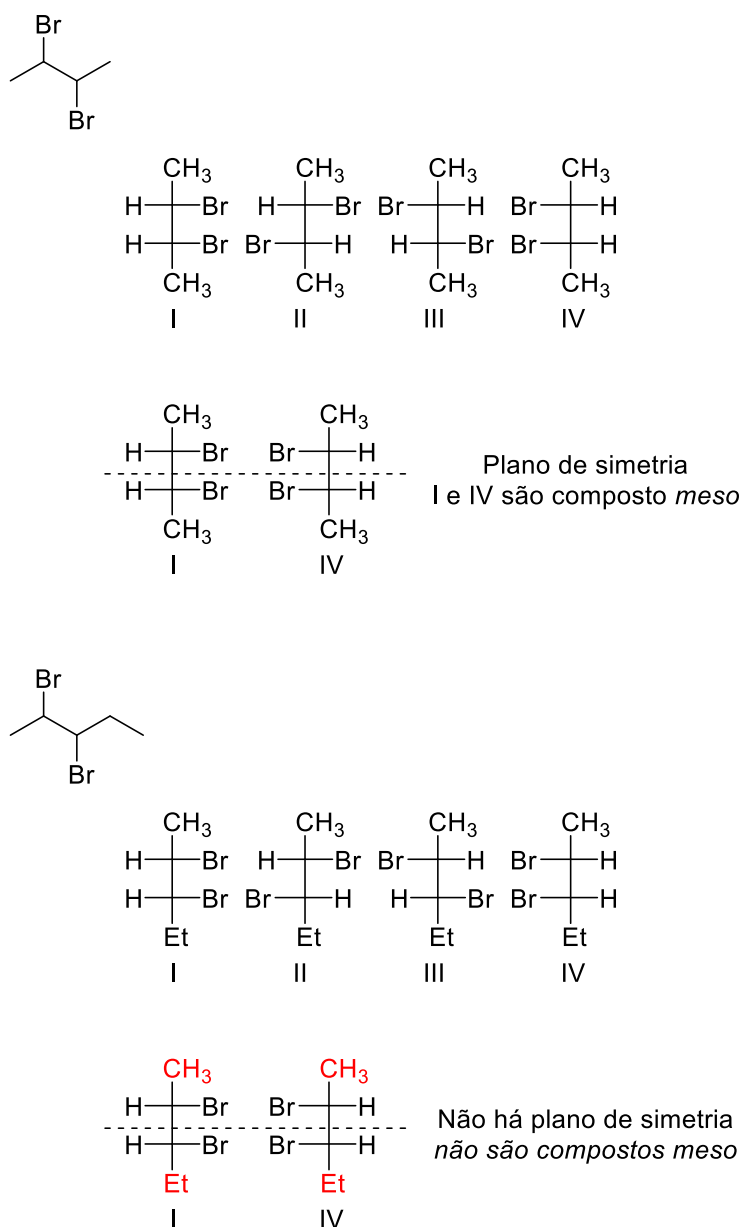


Figura 6-15. Identificação de compostos meso a partir da existência de planos de simetria.

Como referido, para atribuir uma designação R ou S a cada um dos centros quirais de um composto com mais de um centro quiral, procede-se como habitualmente, considerando cada centro individualmente, como exemplificado de seguida para uma das configurações do 2,3-dibromobutano.

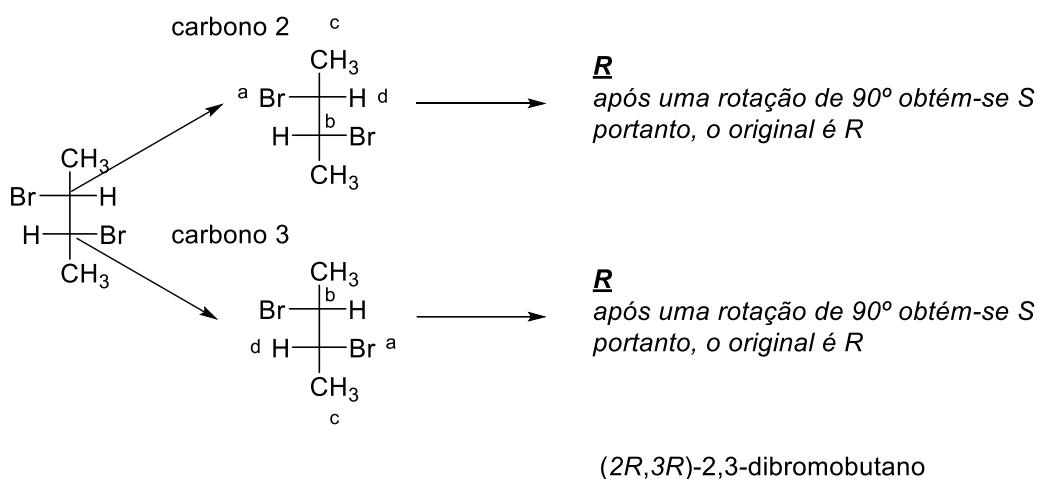


Figura 6-16. Determinação da configuração absoluta de um isômero do 2,3-dibromobutano.

6.4 ACTIVIDADE ÓPTICA DE ENANTIÓMEROS

Os enantiómeros possuem propriedades físicas idênticas, exceptuando a sua interacção com a luz polarizada - actividade óptica, que pode ser medida com um polarímetro.

Um composto aquiral não roda o plano de polarização, pelo que é opticamente inactivo. Por seu lado, um composto quiral pode rodar o plano de polarização. Pode ser opticamente activo.

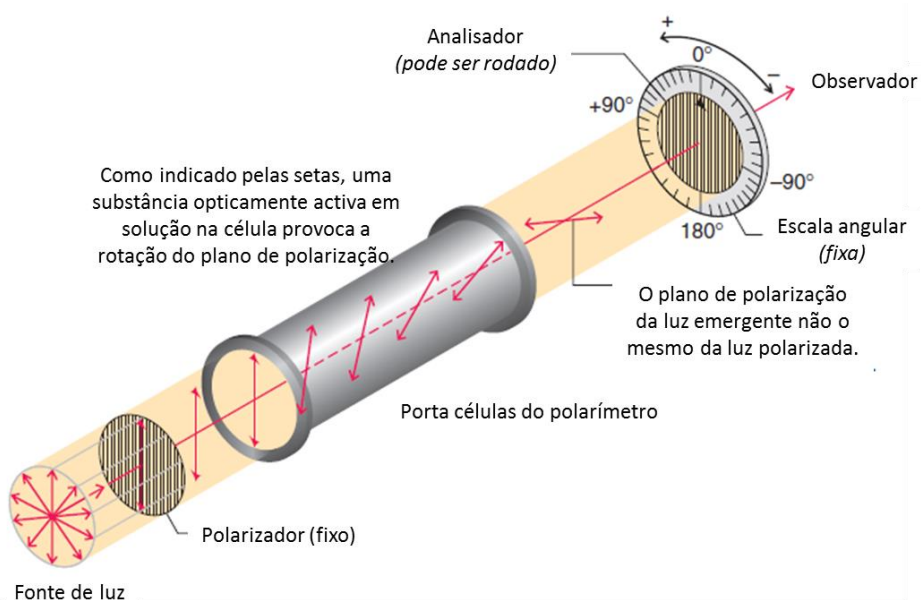


Figura 6-17. Esquema de funcionamento de um polarímetro. Imagem adaptada de Solomons e Fyhlle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

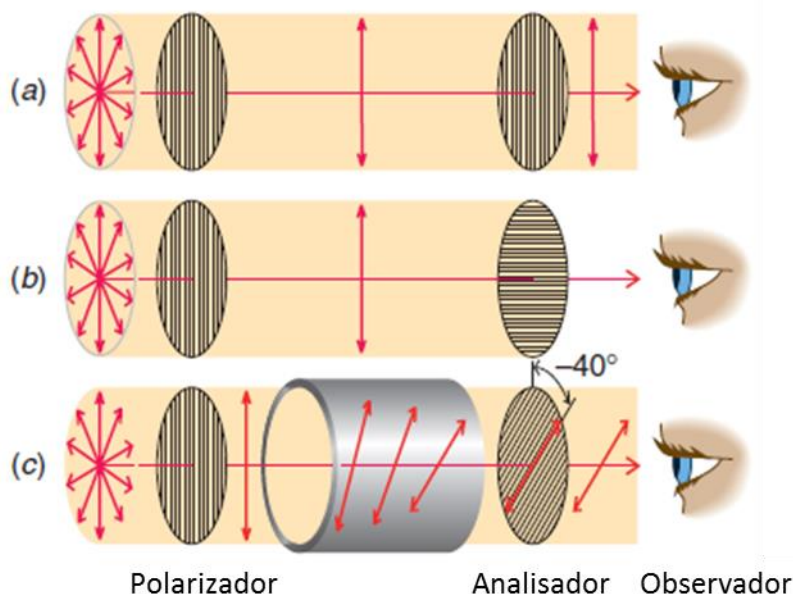


Figura 6-18. Medição da rotação óptica. Em (a), o polarizador e o analisador estão em paralelo, e a radiação atravessa ambos. Em (b), a radiação que atravessa o polarizador não consegue atravessar o analisador que se encontra na perpendicular. Em (c), a radiação emitida pelo polarizador é desviada pela amostra, pelo que é necessário rodar o analisador de modo a permitir a passagem da radiação – o ângulo de rotação do analisador é igual ao ângulo de rotação da radiação provocado pela amostra. Imagem adaptada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

Num par de enantiómeros, diz-se que quando a rotação do plano de polarização da luz ocorre no sentido horário o composto é dextrorrotatório, ou (+)-enantiómero, e quando a rotação ocorre no sentido anti-horário o composto é levorotatório, ou (-)-enantiómero. Devido ao seu efeito sobre a luz plano-polarizada, enantiómeros separados são ditos compostos opticamente activos.

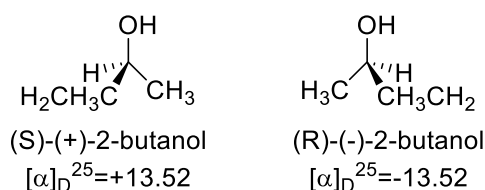


Figura 6-19. Enantiómeros com centro quiral em diferente configuração (R e S) apresentam actividades ópticas simétricas (+ e -). Note-se que não há nenhuma correspondência entre a configuração do centro quiral e o sinal da polarização devida ao composto.

6.4.1 Rotação específica e racemização

A rotação específica é uma constante física característica de uma molécula, definida apenas para compostos com centros quirais, e que relaciona a rotação determinada experimentalmente com a quantidade de amostra presente durante a

medição. A rotação específica, $[\alpha]$, determina-se a partir da medição da rotação α num polarímetro com um tubo porta células de comprimento ℓ , medido em dm, onde se coloca uma amostra de concentração c , expressa em gramas por mililitro de solução:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot \ell}$$

A rotação óptica observada é afectada (i) pela concentração da amostra, (ii) pela estrutura da molécula, (iii) pelo comprimento do tubo, (iv) pelo comprimento de onda da luz, (v) pelo solvente e (vi) pela temperatura. A rotação específica permite eliminar algumas dessas dependências, e é sempre expressa a uma determinada temperatura; por exemplo, $[\alpha]^{25}$ significa que as medições foram efectuadas a 25 °C.

Durante a síntese, ocorre por vezes formação de quantidades equivalentes de cada um dos enantiómeros, obtendo-se uma mistura opticamente inactiva. Esta mistura na proporção 1:1 de cada um dos enantiómeros de um composto denomina-se **mistura racémica**, e é frequentemente designada como (\pm) . Uma mistura racémica tem quase sempre propriedades diferentes das dos enantiómeros puros. Por exemplo, o (+)-ácido tartárico e o (-)-ácido tartárico apresentam um ponto de fusão de aprox. 170 °C e uma solubilidade em água de 1390 g/L, e o racemato (\pm) -ácido tartárico apresenta um ponto de fusão de 204 – 206 °C e uma solubilidade de 206 g/L.

À equilibração de um enantiómero com a sua imagem no espelho dá-se o nome de **racemização**.

Quando os dois enantiómeros não estão presentes na proporção 1:1, a mistura tem uma actividade óptica que é dada pela média ponderada pelas concentrações da actividade óptica de cada um dos enantiómeros – diz-se que há **excesso enantiomérico**.

Por exemplo, a (+)-alanina opticamente pura tem uma actividade óptica de +8,5, e uma mistura dos dois enantiómeros de alanina tem uma actividade óptica de +4,25. A pureza óptica da amostra pode ser calculada como:

$$\text{excesso enantiomérico} = \frac{\alpha_{\text{observado}}}{[\alpha]_{\text{puro}}} \times 100 = \frac{4,25}{8,5} \times 100 = 50\%$$

dizendo-se que há um excesso enantiomérico de 50% - 50% da mistura é (+)-alanina e o restante é uma mistura racémica 1:1 de (+)-alanina e (-)-alanina. Assim, a mistura é composta por 75% de (+)-alanina e 25% de (-)-alanina.

Note-se que:

1. Não existe correlação entre o sinal da rotação óptica e o arranjo espacial dos grupos substituintes.
2. Não é possível determinar a estrutura de um enantiómero determinando $[\alpha]$.
3. Não existe correlação entre a designação (R) e (S) e a direcção da rotação da luz polarizada.

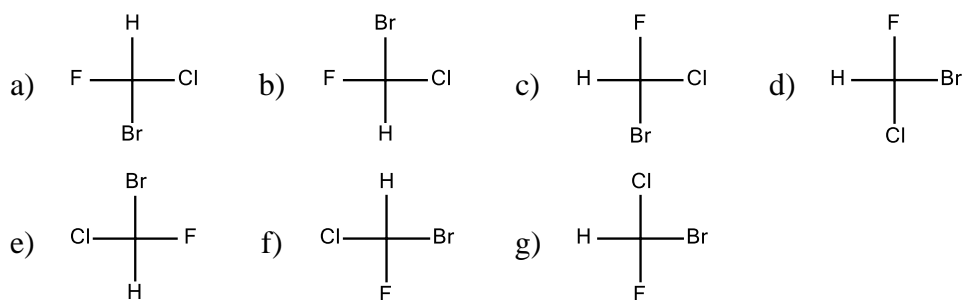
Para determinar a configuração absoluta podem-se usar-se métodos directos, como a difracção de raios-X, ou métodos indirectos, como correlação com um composto cuja configuração absoluta já foi determinada.

6.5 EXERCÍCIOS

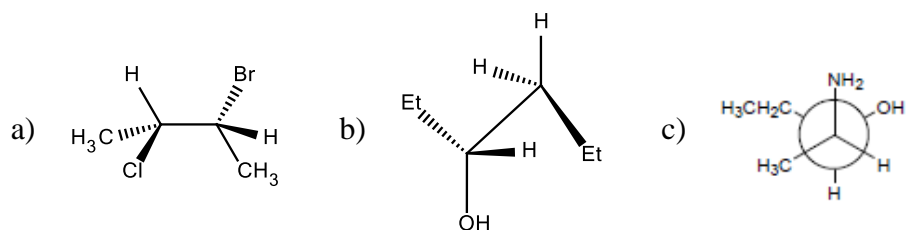
1. Verifique se são quirais as seguintes moléculas:

- 1,2-dicloropropano
- 2-butanol
- 2-pentilamina
- cloro-bromo-metano
- 1-cloro-1-bromo-etano
- 1-bromo-2-cloro-etano

2. Considerando a molécula apresentada na alínea a., indique a sua relação com as moléculas das restantes alíneas, sabendo que estão todas representadas em projecção de Fischer.



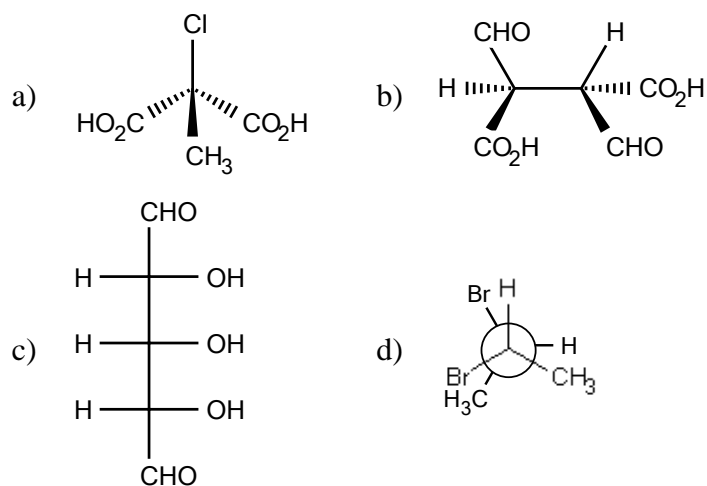
3. Apresente os compostos abaixo em projecção de Fischer, com a cadeia carbonada na vertical.



4. Ordene os grupos abaixo por ordem decrescente de prioridade para fins de atribuição dos descritores R/S.

- a) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 b) $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ $-\text{CH}=\text{CHOH}$ $-\text{CHOHCH}_3$
 c) $-\text{CH}_2\text{I}$ $-\text{CHCl}_2$ $-\text{CH}=\text{NH}$
 d) $-\text{C}\equiv\text{CH}$ $-\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{CH}=\text{NH}$
 e) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $-\text{CH}=\text{O}$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$

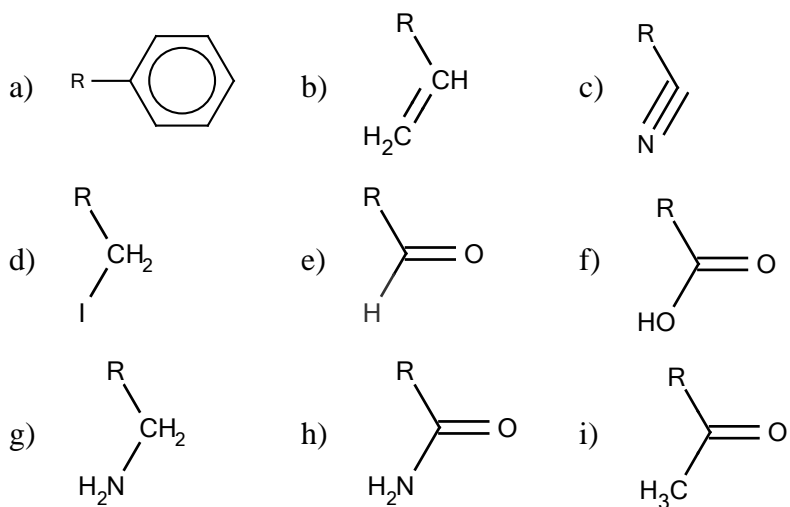
5. Verifique se as seguintes moléculas são quirais.



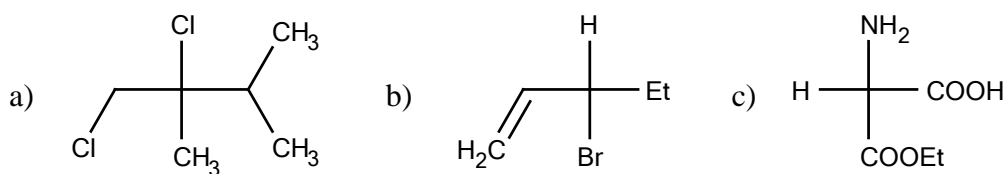
6. Verifique se as moléculas abaixo possuem centro(s) quiral(is). Para as que possuírem, faça a projecção de Fischer e indique a sua configuração relativa.

- a. 2-cloro-1-penteno
 b. 3-cloropent-1-eno
 c. $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CHOHCO}_2\text{H}$
 d. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$

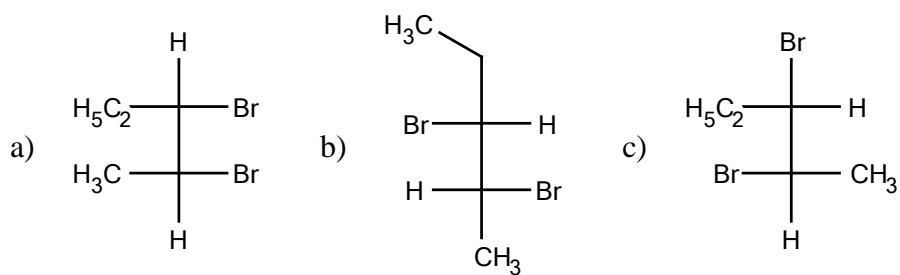
7. Disponha os seguintes grupos por ordem decrescente de prioridade.



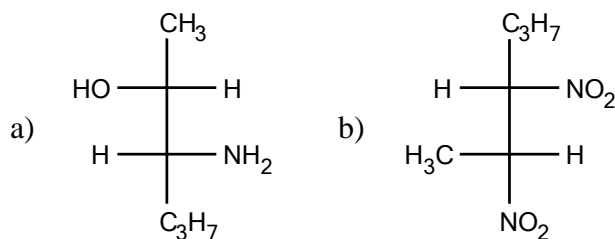
8. Designe por R ou S a configuração de:



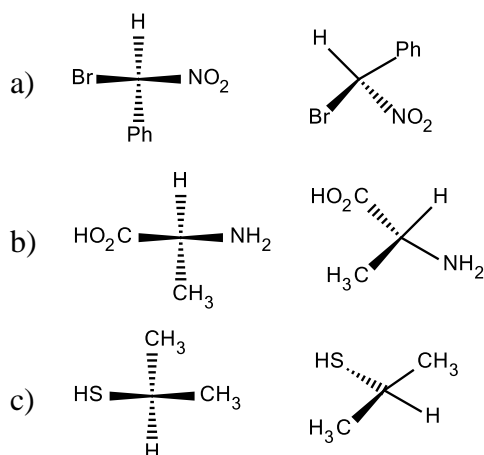
9. Mostre a correspondente projecção de Newman dos compostos seguintes:



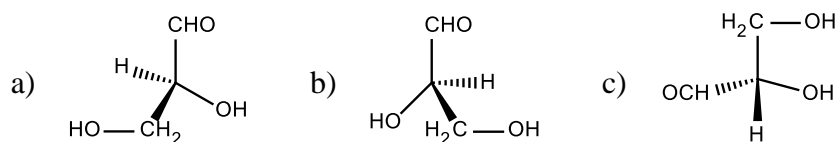
10. Apresente os compostos seguintes na respectiva projecção cavalete.



11. Classifique as seguintes estruturas como idênticas ou enantioméricas.

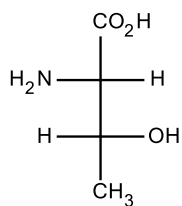


12. Indique a relação entre A, B e C.



13. Desenhe, em projecção de Fisher, todos os estereoisómeros do 2,4-dicloropentano. Indique as hipóteses de actividade óptica.

14. A L-treonina, abaixo representada, é um dos aminoácidos essenciais aos humanos. Apresente todas as suas conformações (alternadas ou em estrela) possíveis.



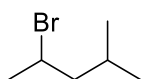
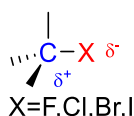
-
15. Apresente os compostos abaixo indicados em projecção de Fisher. Caso existam compostos quirais, indique-os e atribua a designação R/S correspondente.
- Ácido 2-metilbutanóico
 - 2-ciclo-hexil-heptano
 - 2,4-hexadieno
 - 3-clorobut-1-in-3-ol
16. A rotação específica do (*R*)-(-)-2-bromo-octano é -36° . Qual a composição percentual de uma mistura de enantiómeros de 2-bromo-octano cuja rotação :
- $+18^\circ$
 - 0°
 - -30°
17. Considerando que a interação $\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{CH}_3$ é mais energética do que a interação $\text{NH}_2/\text{CH}_2\text{CH}_3$, escreva, a partir da ligação C2-C3, a molécula do ácido (*S*)-2-aminopentanóico:
- Em projecção de Fischer
 - Em cunha, na conformação menos estável
 - Em cavalete, na conformação mais estável

7 HALOGENETOS DE ALQUILO. SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA. ELIMINAÇÃO.

7.1 INTRODUÇÃO

Os halogenetos de alquilo, ou haletos de alquilo, são compostos em que um átomo de halogéneo (elementos do grupo 17 da tabela periódica) está ligado directamente a um átomo de carbono, como apresentado na figura seguinte, em que se apresentam também a nomenclatura corrente para alguns grupos destes compostos.

Haletos de alquilo

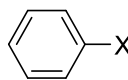


2-bromo-4-metilpentano

CH ₃ Cl	clorometano	cloreto de metilo (-CH ₃)
CH ₂ Cl ₂	diclorometano	cloreto de metileno (-CH ₂ -)
CHCl ₃	triclorometano	clorofórmio
CCl ₄	tetraclorometano	tetracloroeto de carbono



haletos vinílicos



haletos fenílicos

Tabela 7-1. Estrutura dos haletos de alquilo e exemplos dos principais tipos de nomenclatura.

7.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

7.2.1 Momento dipolar

A ligação $C - X$ dos haletos de alquilo é uma ligação polarizada em que há formação de uma carga parcial negativa do átomo de halogéneo. Assim, o momento dipolar dessa ligação tem o sentido $C \rightarrow X$; no caso do fluormetano, $\mu = 1,82 D$, e no caso do clorometano, $\mu = 1,94 D$; a partir daqui, o momento dipolar diminui, para $1,79 D$ no caso do bromometano e para $1,64 D$ no caso do iodometano (note-se que no caso do metano o momento dipolar de cada ligação $C - H$ é nulo). Esta variação, que está

associada a um aumento de polarizabilidade da ligação $C - X$, traduz-se num aumento do ponto de ebulição destes compostos.

Por outro lado, o aumento da ramificação da cadeia, por exemplo na sequência $CH_3(CH_2)_3Br \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2Br \rightarrow (CH_3)_3CBr$, leva a uma diminuição marcada do ponto de ebulição devido à diminuição das interacções intermoleculares (101,3 °C, 91,5 °C e 73,3 °C), respectivamente.

7.2.2 Solubilidade

Os haletos de alquilo não são solúveis em água, sendo solúveis em solventes apolares, à excepção de CH_3F , CH_3Cl e CH_3CH_2F , que são solúveis em água.

7.2.3 Ligação química

Como acontece para as restantes ligações, a ligação $C - X$ torna-se mais fraca com o aumento do tamanho de X: na sequência CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I a força de ligação tem os valores 110, 85, 71 e 57 kcal · mol⁻¹, respectivamente, e o comprimento da ligação é de 1,385, 1,784, 1,929 e 2,139 Å, respectivamente.

7.2.4 Densidade

Os haletos de alquilo mais pequenos apresentam tipicamente densidades superiores à da água, por exemplo: $d(CH_3I) = 2,28$; $d(CH_3CH_2Br) = 1,46$; contudo, os haletos de alquilo maiores são menos densos do que a água, como é o caso do 1-clorobutano, com uma densidade de 0,886.

7.2.5 Ponto de ebulição

A temperatura de ebulição dos haloalcanos é maior do que a dos alcanos correspondentes, e aumenta com a massa do halogeneto.

Tabela 7-2. Temperatura de ebulição de alguns haloalcanos.

$X =$	$T_{eb}(^{\circ}C)$				
	H	F	Cl	Br	I
CH_3X	-161,7	-78,4	-24,2	3,6	42,0
CH_3CH_2X	-88,6	-37,7	12,3	38,4	72,3
$CH_3(CH_2)_2X$	-42,1	-2,5	46,6	71,0	102,5
$CH_3(CH_2)_3X$	-0,5	32,5	78,4	101,6	130,5

A polarizabilidade de um átomo é o grau com que a sua nuvem electrónica é deformada sobre a influência de um campo eléctrico externo, como a presença de outro

átomo. Quanto mais polarizável é um átomo, mais efectivamente ocorrem interacções de London, e por isso mais elevada será a temperatura de ebulição.

Na série F, Cl, Br, I ocorre aumento da polarizabilidade da ligação C – X, devido ao aumento do volume atómico do halogeneto, e por isso as interacções de London tornam-se mais fortes.

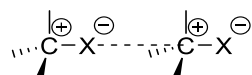


Tabela 7-3. Interacções atractivas do tipo dipolo-dipolo em haloalcanos.

7.3 PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE HALETOS DE ALQUILO

Como já referido em capítulos anteriores, os haletos de alquilo podem ser preparados através de:

1. Halogenação de alcanos (com o inconveniente da polihalogenação e da formação de isómeros)
2. Adição de halogénio ou halogenetos de hidrogénio a alcenos.
3. Halogenação de álcoois, através do mecanismo de substituição nucleófila.

As principais aplicações dos haletos de alquilo são como solventes, como o tetracloreto de carbono, como anestésicos, como o triclorometano, como fluidos de refrigeração e de propulsão, como os CFCs, e como inseticidas, como o DDT.

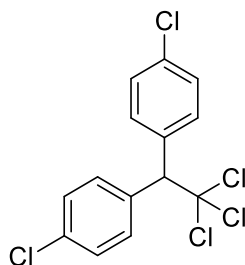


Tabela 7-4. DDT, 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano.

7.4 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA

Uma **substituição nucleofílica** é uma reacção de substituição em que um **nucleófilo** (um composto rico em electrões que procura um centro positivo, literalmente, *amigo de núcleos*) substitui numa posição **electrófila** (uma posição electrodeficiente, literalmente, *amigo de electrões*), um átomo ou um grupo de uma molécula, chamado de grupo lábil ou grupo de saída. Note-se que neste mecanismo, como em todos os outros, a espécie atacante é sempre a que tem electrões disponíveis.

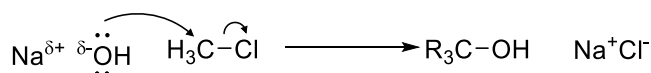
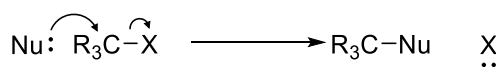
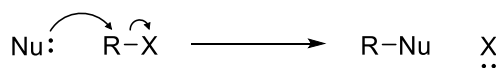
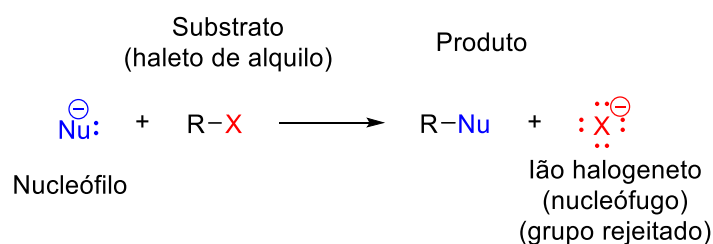
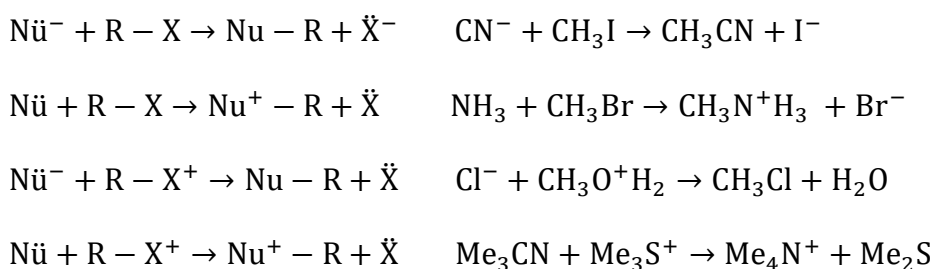


Tabela 7-5. Mecanismo das reacções de substituição nucleófila.



Esquema 7-1. Principais tipos de reacções de substituição nucleófila.

Em teoria, qualquer espécie química com um par de electrões disponível por de ser um nucleófilo, mas na prática apenas alguns desses têm capacidade de reagir como nucleófilos, sendo os nucleófilos mais importantes os que se encontram marcados na figura seguinte.

Cl ⁻	R-Cl (alkyl chlorides)	NH ₃	R-NH ₂ (primary amines)
Br ⁻	R-Br (alkyl bromides)	R'NH ₂	R-NHR' (secondary amines)
I ⁻	R-I (alkyl iodides)	R ₂ NH	R-NR ₂ (tertiary amines)
H ₂ O	R-OH (alcohols)	R ₃ N	R-NR ₃ ⁺ (quarternary ammonium ions)
OH ⁻		NH ₂ NH ₂	R-NHNNH ₂ (alkyl hydrazines)
R'OH	R-OR' (ethers)	NO ₂ ⁻	R-NO ₂ (nitroalkanes)
R'O ⁻		N ₃ ⁻	R-N=N=N (alkyl azides)
R'COOH	R-O-C(=O)-R' (esters)	R ₃ P:	R-PR ₃ (alkyl phosphonium ions)
R'COO ⁻		R ₃ C ⁻	R-CR ₃ (hydrocarbons)
		R'C≡C ⁻	R-C≡C-R (alkynes)
		CN ⁻	R-C≡N (nitriles)
HONO ₂	R-O-NO ₂ (alkyl nitrates)		
NO ₃ ⁻			
H ₂ S	R-SH (thiols, mercaptans)	LiAlH ₄ (H ⁻)	R-H (hydrocarbons)
SH ⁻		R-SR' (thioethers, sulfides)	
R'SH	R-SR' (thioethers, sulfides)		
R'S ⁻		R-SR ₂ ⁺ (sulfonium ions)	
R' ₂ S			

Tabela 7-6. Principais nucleófilos e produtos derivados.

Os principais grupos rejeitados, ou grupos de saída, são apresentados na figura seguinte.

Leaving group (:L)	Substrate (R-L)			
Cl ⁻	Alkyl chloride, R-Cl	$\bar{\text{O}}\text{SO}_3\text{H}$	Alkyl hydrogen sulfate, R-OSO ₃ H	<p>Tosilato</p>
Br ⁻	Alkyl bromide, R-Br	$\bar{\text{O}}\text{SO}_2\text{R}'$	Alkyl alkanesulfonate, R-OSO ₂ R'	
I ⁻	Alkyl iodide, R-I	$\bar{\text{O}}\text{SO}_3\text{R}'$	Alkyl sulfate, R-OSO ₃ R'	
H ₂ O	Alcohol, conjugate acid, R-OH ₂ ⁺	$\bar{\text{O}}\text{SOCl}$	Alkyl chlorosulfite, R-OSOCl	
ROH	Ether, conjugate acid, R-O ⁺ R-H	$\bar{\text{O}}\text{PCl}_2$	Alkyl chlorophosphite, R-OPCl ₂	
	Ester, R-O-C(=O)-R'	$\bar{\text{O}}\text{PBr}_2$	Alkyl bromophosphite, R-OPBr ₂	
	Ester, conjugate acid, R-O ⁺ -C(=O)-R'	$\text{N}\equiv\text{N}$	Alkanediazonium ion, R-N ₂ ⁺	
	R-SR ₂ ⁺	SR ₂	Trialkylsulfonium ion, R-SR ₂ ⁺	

Tabela 7-7. Principais grupos de saída e respectivos substratos mais frequentes.

As reacções de substituição nucleofílica podem ocorrer, em teoria, por um de três modos:

1. Reacção em dois passos, em que ocorre primeiro a quebra de uma ligação e depois a formação da nova ligação; a este mecanismo chama-se mecanismo unimolecular, que dá origem a **substituição nucleofílica unimolecular, S_N1**.
2. Reacção em dois passos, em que ocorre primeiro a formação da nova ligação e depois a quebra da ligação antiga – este mecanismo não existe;
3. Reacção concertada, num só passo, em que ocorre simultaneamente a quebra da ligação antiga e a formação da nova ligação. A este mecanismo chama-se mecanismo bimolecular concertado, que dá origem à substituição **nucleofílica bimolecular, S_N2**.

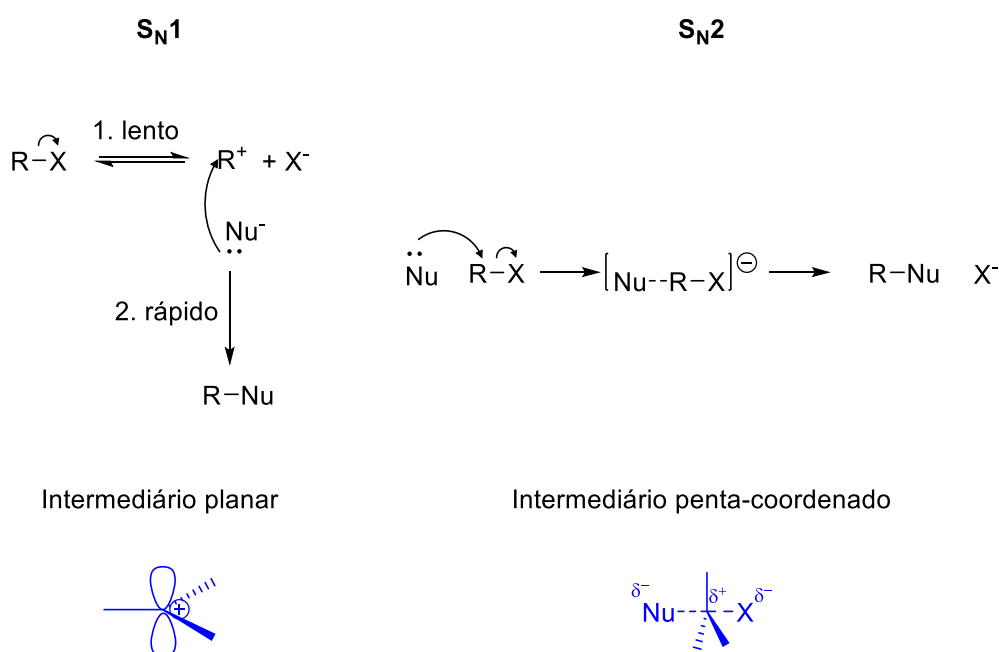


Tabela 7-8. Mecanismos das substituições nucleofílicas unimoleculares e bimoleculares.

7.5 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA BIMOLECULAR (S_N2)

7.5.1 Mecanismo

A substituição nucleofílica bimolecular é um processo de segunda ordem, em que a velocidade é proporcional às concentrações do substrato e do nucleófilo. A lei de velocidades mostra quais as moléculas envolvidas no estado de transição da etapa determinante da velocidade, sendo o mecanismo bimolecular consistente com uma

cinética de segunda ordem, em que **duas moléculas estão envolvidas no estado de transição**.

Por exemplo, para a formação de metanol por reacção de clorometano com hidróxido a 60 °C em água, verifica-se que

$$v \propto [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

e que, mais especificamene,

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

em que k é a constante de velocidade. Assim, como v depende da concentração de duas espécies químicas, está-se perante uma reacção de substituição nucleófila bimolecular, $\text{S}_{\text{N}}2$.

Esta reacção decorre segundo um mecanismo concertado, com apenas um estado de transição, em que ocorre ataque do nucleófilo à orbital não ligante do substrato. No caso de compostos quirais, ocorre sempre inversão de configuração.

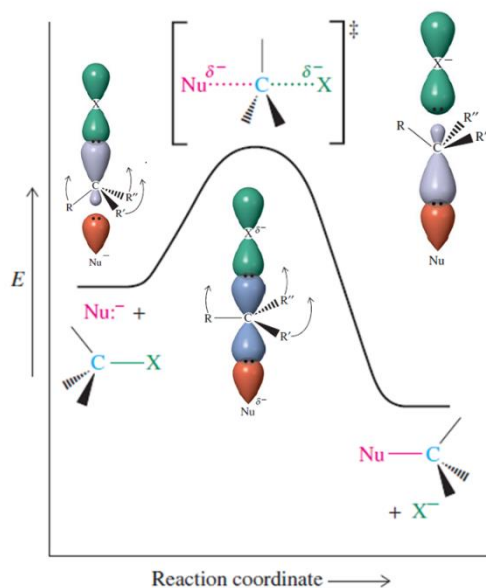


Tabela 7-9. Perfil energético de uma reacção de substituição nucleofílica bimolecular exergónica, em que são apresentadas as orbitais das espécies químicas envolvidas. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

Tal como em todas as reacções, a energia de activação é dada pela diferença entre a energia do estado de transição e a energia dos reagentes, e a energia livre da reacção é dada pela diferença entre a energia dos produtos e a energia dos reagentes.

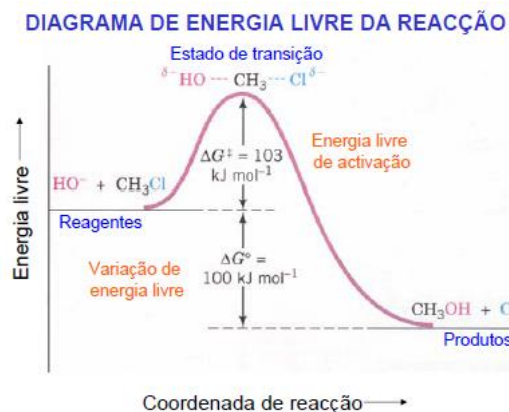


Tabela 7-10. Diagrama de energia livre da reacção do clorometano com hidróxido em água.

O grupo nucleófilo ataca o substrato do lado da orbital não ligante disponível, e vai ficar ligado desse lado, empurrando as orbitais do C que estabelecem as ligações aos outros grupos para o outro lado do átomo de C, o que corresponde a uma inversão de configuração dos centros quirais, originando produtos enantiomericamente puros.

Esta inversão de configuração, denominada inversão de Walden, transforma centros quirais R em S e vice-versa, e transforma também isómeros *cis* em isómeros *trans*.

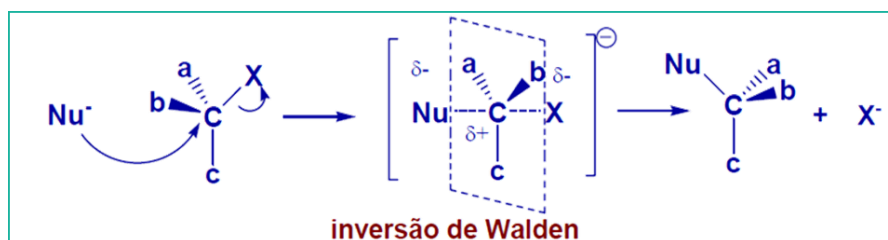


Tabela 7-11. Inversão de Walden.

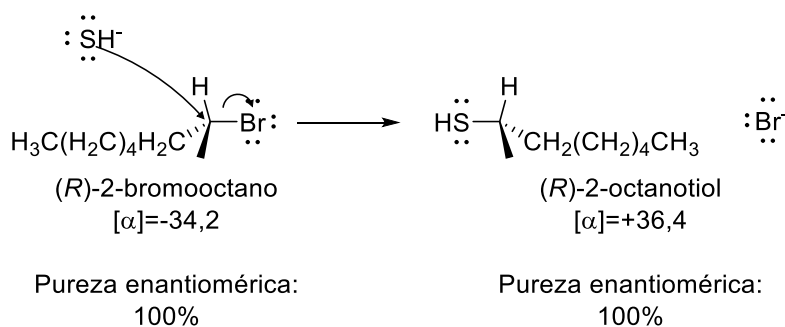


Tabela 7-12. Inversão de configuração numa reacção $\text{S}_{\text{N}}2$.

7.5.2 Efeito do grupo de saída

Uma base fraca acomoda, regra geral, melhor a respectiva carga negativa, e por isso dá origem a um melhor grupo de saída – o cloreto é uma base forte que o iodeto, e o iodeto é um melhor grupo de saída; de facto, Br e I são melhores grupos de saída do que F e Cl. Assim, **bons grupos de saída são bases conjugadas de ácidos fortes**.

Conjugate acid		Leaving group	Conjugate acid		Leaving group		
<i>Strong</i>	↑ Stronger acid	↑ Better leaving group	<i>Good</i>	↑ Stronger acid	<i>Poor</i>		
HI (strongest)			pK_a		HF	pK_a	
HBr			-10.0		I^- (best)	3.2	F^-
HCl			-9.0		Br^-	4.7	$CH_3CO_2^-$
H_2SO_4			-8.0		Cl^-	9.2	NC^-
H_3O^+			-3.0		HSO_4^-	10.0	CH_3S^-
CH_3SO_3H			-1.7		H_2O	15.5	CH_3O^-
	-1.2	$CH_3SO_3^-$	15.7	HO^-			
			35	H_2N^-			
			38	H^- (worst)			
					↑ Better leaving group		

Tabela 7-13. Relação entre força das bases e capacidade de saída do grupo rejeitado. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

7.5.3 Efeito do nucleófilo – densidade de carga e basicidade

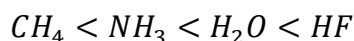
Como o nucleófilo é a espécie atacante, quanto mais carga negativa este apresentar maior o seu poder nucleófilo - entre um par de nucleófilos contendo o mesmo átomo reactivo, a espécie com uma carga negativa será o melhor nucleófilo.

Tabela 7-14. Poder relativo de nucleófilos fortes e fracos.

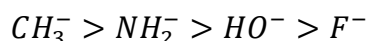
Base forte, bom nucleófilo	Base fraca, mau nucleófilo
	$HO^- > H_2O$
	$CH_3O^- > CH_3OH$
	$-NH_2 > NH_3$
	$CH_3CH_2N^-H > EtNH_2$

Assim, a reacção do clorometano com o ião hidróxido é uma reacção rápida, mas a reacção do clorometano com a água é muito lenta.

Analogamente, para nucleófilos com tamanhos semelhantes, quanto mais básica a espécie maior a reactividade do nucleófilo. Por exemplo, ao aumento da acidez na série



corresponde um aumento da basicidade e da nucleofilicidade da base conjugada correspondente:



Assim, a reacção do bromoetano com amoníaco é rápida mas a reacção com água é muito lenta.

7.5.3.1 Impedimento estereoquímico do nucleófilo

Um nucleófilo estericamente impedido reage mais lentamente, devido à menor capacidade em atacar a orbital não ligante do substrato.

Por exemplo, o ataque do ião metóxido (CH_3O^-) ao iodoetano é muito mais rápido do que o ataque do anião alcóxido derivado do 2-metil-propan-2-ol ($(CH_3)_3CO^-$) ao mesmo substrato.

7.5.4 Efeito do nucleófilo e do solvente

O efeito do solvente sobre as reacções S_N2 depende de se tratar de um solvente prótico, como é o caso da água, que apresenta protões (ou, mais correctamente, átomos de hidrogénio com carga parcial positiva) na sua estrutura, ou aprótico, como é o caso do benzeno, que não apresenta protões na sua estrutura (atente-se na diferença de momento dipolar das ligações O – H e C – H nos dois casos):

Para reacções em fase gasosa e em solventes apróticos , uma espécie mais básica apresenta um maior poder nucleófilo .

Para reacções em solventes próticos , uma espécie mais básica apresenta um menor poder nucleófilo .

De um modo geral, a solvatação dos nucleófilos diminui a sua reactividade: em solução, as moléculas ou os iões estão circundados por moléculas de solventes, ou seja, estão solvatadas.

Geralmente, a solvatação enfraquece o nucleófilo pela formação de uma camada de moléculas de solvente à volta do nucleófilo, diminuindo a sua capacidade de atacar um electrófilo.

Um anião menor apresenta uma maior densidade de carga, pelo que é mais fortemente solvatado do que um ião maior, pelo que são nucleófilos mais fracos.

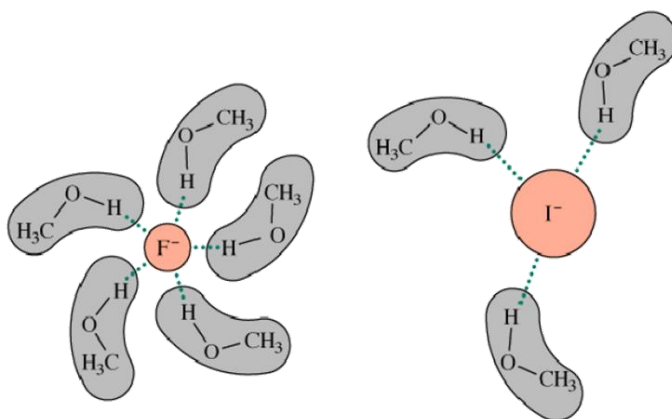


Tabela 7-15. Efeito do tamanho do ião na solvatação.

7.6 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA UNIMOLECULAR (S_N1)

Numa reacção de substituição nucleofílica unimolecular (S_N1) o nucleófilo não participa na formação do estado de transição, observando-se que

$$v \propto [\text{substrato}] \rightarrow v = k[\text{substrato}]$$

Um exemplo deste tipo de mecanismo é a produção de t-butanol a partir da reacção com água do 2-bromo-2-metilpropano, que ocorre em três etapas, todas reversíveis, **das** quais a primeira, por ser endotérmica, é lenta e corresponde à **etapa determinante da velocidade**. Note-se que aqui a água actua não só como nucleófilo mas também como base para desprotonar o produto da segunda etapa.

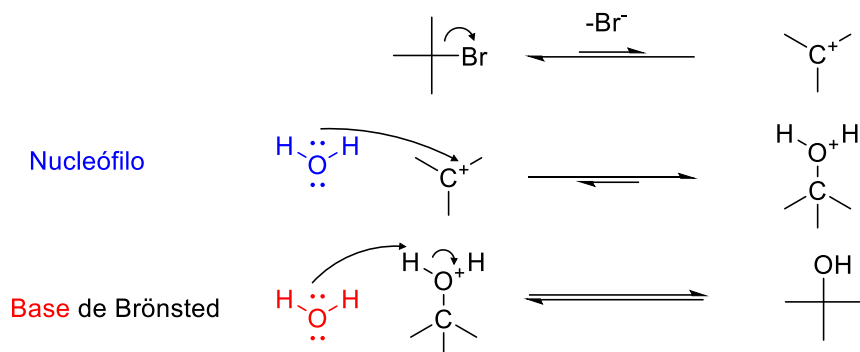


Tabela 7-16. Mecanismo da reação $\text{S}_{\text{N}}1$ de formação de *t*-butanol a partir de *t*-bromobutano.

A etapa determinante de velocidade, a primeira, corresponde à formação de um carbocátion com hibridação sp^2 no átomo central a partir do substrato com hibridação sp^3 no átomo de C que reage.

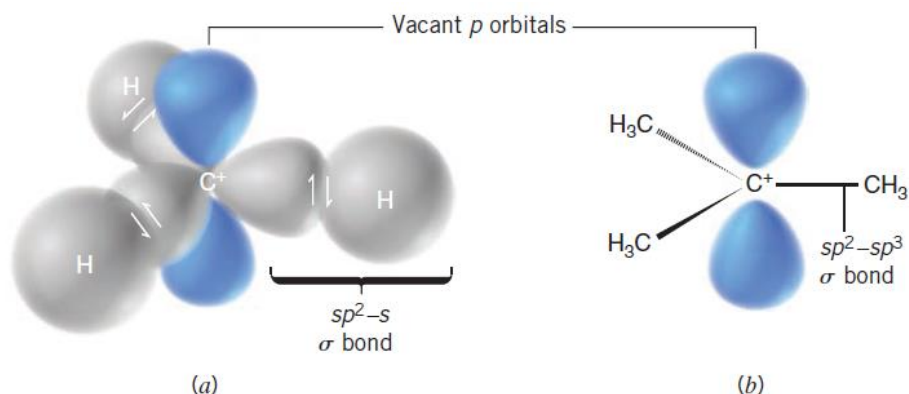


Tabela 7-17. (a) Representação das orbitais moleculares do cátion metilo, em que as ligações σ são formadas por sobreposição das orbitais híbridas sp^2 do carbono e das orbitais atômicas s dos átomos de H; uma orbital p do átomo de C encontra-se vazia. (b) Representação das orbitais moleculares do cátion *tert*-butilo, em que as ligações entre os átomos de C, do tipo σ , ocorre por coalescência das orbitais híbridas sp^2 do átomo central com as orbitais híbridas sp^3 dos átomos de C dos grupos metilo; uma orbital p do átomo de C encontra-se vazia. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

7.6.1 Estabilidade relativa de carbocátions

A estabilidade de um carbocátion depende da capacidade de este deslocalizar/dispersar a carga por toda a molécula. No caso do cátion metilo, não há possibilidade de deslocalizar a carga formada, mas no caso do cátion *t*-butilo é possível deslocalizar a carga formada pelos outros átomos de C – um carbocátion primário é sempre muito menos estável do que um carbocátion terciário, e a estabilidade relativa aumenta na sequência

terciário > secundário > primário > metilo

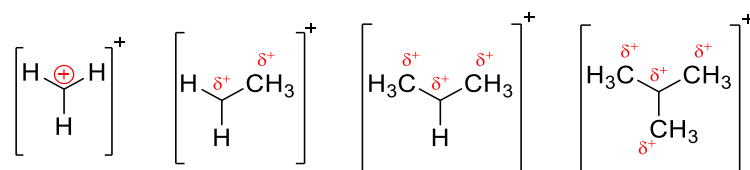


Tabela 7-18. Deslocalização de carga em vários carbocátions. Note-se que a carga total do carbocátion mantém-se constante, mas da esquerda para a direita aumenta a possibilidade de deslocalização de carga.

Esta estabilização deve-se à sobreposição lateral parcial das de uma orbital sp^3 do átomo de C de cada grupo metilo com a orbital p vazia do átomo central. Esta interação de uma orbital ligante com uma orbital p denomina-se **hiperconjugação**.

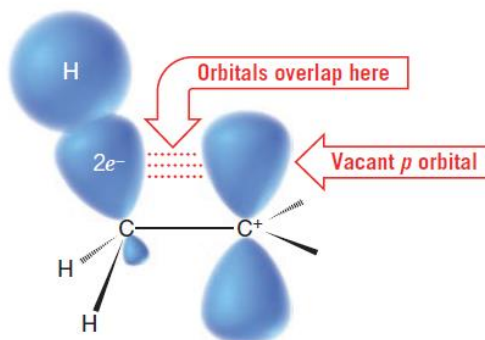


Tabela 7-19. Efeito de estabilização de carbocátions pela presença de grupos metilo. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

A formação de um carbocátion mais estável permite que a primeira etapa de uma reacção S_N1 decorra mais rapidamente.

7.6.2 Estereoquímica da reacção S_N1

O facto de no primeiro passo ocorrer saída de um grupo e formação do carbocátion leva a que o nucleófilo possa atacar o átomo de C electropositivo pelos dois lados do plano dos substituintes, ao contrário do que ocorre nas reacções S_N2 em que o nucleófilo apenas pode atacar pelo lado oposto ao do grupo de saída.

Assim, um substrato quiral dá origem, em simultâneo, ao par de enantiómeros R e S possíveis, em iguais proporções – ocorre racemização.

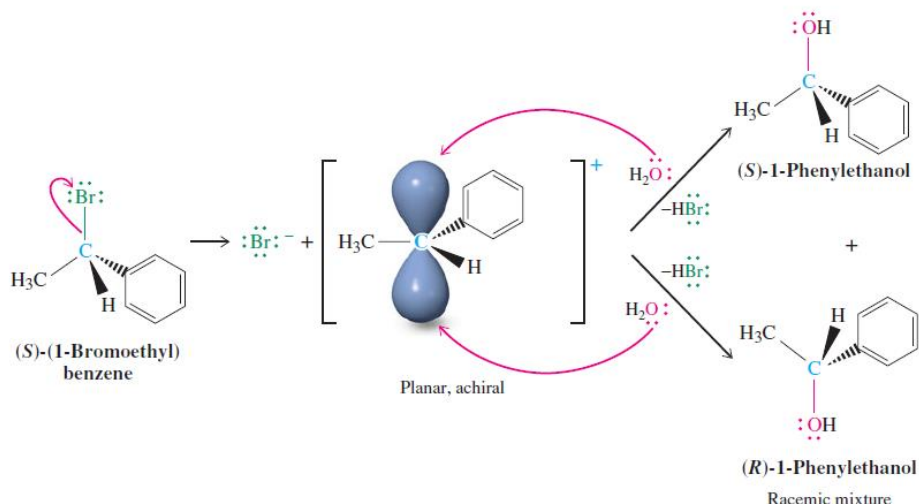


Tabela 7-20. Racemização na reacção S_N1 do (*S*)-1-bromometil-benzeno com brometo. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

7.6.3 Velocidade de reacções S_N1

A velocidade de reacções S_N1 depende essencialmente de dois factores:

- da facilidade do grupo rejeitado sair; quanto melhor sair o grupo, mais reactivo é o substrato;

- da estabilidade do carbocatião formado; quanto mais estável é o carbocatião, mais reactivo é o substrato. Assim, os haletos de alquilo primário não sofrem solvólise (reacção S_N1 em que o nucleófilo é o solvente) porque o carbocatião correspondente é muito pouco estável.

7.6.3.1 Efeito de solventes polares

A dissociação do halogeneto de alquilo numa solvólise ocorre apenas em **solventes polares**, onde os iões formados (o ião halogeneto e o carbocatião) podem ser estabilizados por solvatação,

Os **solvente próticos** são mais eficientes pois são capazes de estabilizar o estado de transição através de ligações de Hidrogénio com o grupo de saída.

7.6.3.1.1 Solvólises como exemplos de reacções S_N1

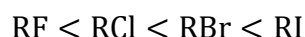
Uma solvólise é, como referido, uma reacção do tipo S_N1 em que o solvente actua como nucleófilo. No caso do solvente ser água, tem-se uma hidrólise. Quando o solvente é um álcool, tem-se uma alcoólise.

Questão – mostre que a hidrólise do brometo de *tert*-butilo origina um álcool.

Questão – mostre que a metanólise do 2-cloro-2-metilpropano origina um éter.

7.6.3.2 Efeito do grupo de saída

A saída do grupo de partida ocorre na etapa determinante da velocidade. Assim, quanto melhor o grupo de partida, mais rápida será a reacção S_N1. Os melhores grupos de saída são as bases mais fracas, porque conseguem acomodar mais facilmente a carga. Assim, a reactividade dos haletos de alquilo em reacções S_N1 aumenta na sequência



7.7 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA UNIMOLECULAR E BIOMOLECULAR – COMPARAÇÃO

7.7.1 Rearranjos

Numa reacção S_N1 o carbocatião pode sofrer rearranjos, de modo a estabilizar mais eficazmente a carga formada, formando um carbocatião mais estável, o que dá origem a diferentes produtos. Este rearranjo não ocorre no mecanismo S_N2.

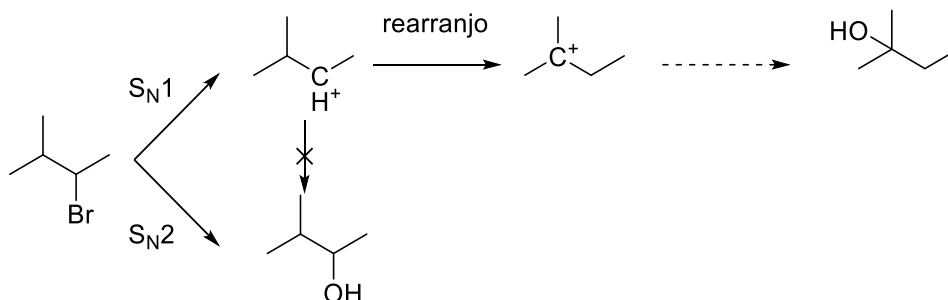


Tabela 7-21. Efeito do rearranjo do carbocatião sobre os produtos das reacções S_N1.

7.7.2 Diagramas reaccionais

No caso da reacção S_N1 ocorre formação de um intermediário relativamente estável, o carbocátion, enquanto que na reacção S_N2 ocorre apenas formação de um estado de transição com um tempo de vida muito curto.

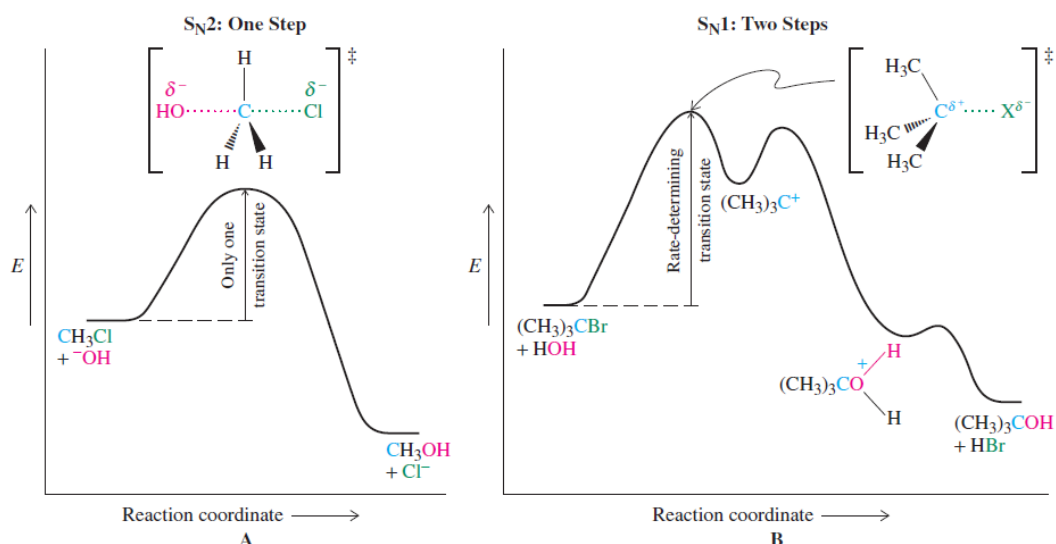


Tabela 7-22. Diagrama reaccional de (A) reacções S_N2 e de (B) reacção S_N1 . Note-se que no segundo caso existem dois estados de transição, um para formar o carbocátion e outro após a formação do mesmo. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

7.7.3 Comparação entre reacções S_N1 e S_N2

Tabela 7-23. Principais diferenças entre reacções do tipo S_N1 e S_N2 .

	S_N1	S_N2
Cinética	Primeira ordem	Segunda ordem
Estereoquímica	Racemização	Inversão
Rearranjo	Pode ocorrer	Não ocorre
Reactividade	3° > 2° > 1° > CH ₃ X	3° < 2° < 1° < CH ₃ X
Aplicação em síntese	Pouco útil	Muito útil
Nucleófilo	Não altera a reactividade	Altera a reactividade
Solvente	Sensível à polaridade do solvente	Baixa sensibilidade à polaridade do solvente
Efeitos estereoquímicos	Não sensível	Sensível

7.7.4 Competição entre S_N1 e S_N2

Quando o átomo de C no centro de reacção é um carbono secundário, a substituição nucleofílica pode ocorrer por S_N1 ou por S_N2:

- a reacção S_N1 é facilitada em solventes polares próticos, enquanto que a S_N2 é facilitada em solventes polares;

- como a força do nucleófilo não afecta a reacção S_N1, um nucleófilo forte favorece o rendimento relativo da reacção S_N2 e um nucleófilo fraco favorece o rendimento relativo da reacção S_N1;

- as reacção S_N1 são mais facilitadas por bons grupos de saída do que as S_N2;

- as reacção S_N2 são dificultadas por nucleófilos com impedimento estérico.

Note-se que em casos de substratos cujo átomo de C que vai reagir é secundário pode ocorrer racemização total ou parcial: um bom grupo de saída favorece o mecanismo S_N1, com racemização total, mas um grupo de saída mais fraco possibilita a ocorrência de S_N2, que dá origem a produtos com inversão de configuração, pelo que no final existirá uma mistura racémica em que predomina a configuração inversa do reagente original.

7.8 REACÇÕES DE ELIMINAÇÃO

O tratamento de haletos de alquilo com uma base permite também a obtenção de alcenos por eliminação. Este tipo de eliminação pode ocorrer por um de dois mecanismos diferentes – um mecanismo unimolecular, que corresponde à eliminação E1, e um mecanismo biomolecular, que corresponde à eliminação E2.

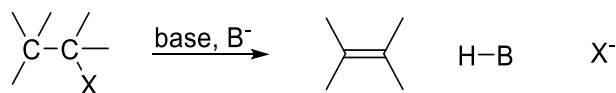


Tabela 7-24. Esquema global de uma eliminação.

7.8.1 Eliminação E1

Uma reacção E1 decorre com um mecanismo que envolve a formação de um carbocátion, tal como a reacção S_N1, sendo igualmente este o passo determinante. Contudo, no caso da E1, o carbocátion pode perder um protão de um carbono adjacente ao átomo de C com carga positiva. Assim, E1 e S_N1 ocorrem sempre em competição.

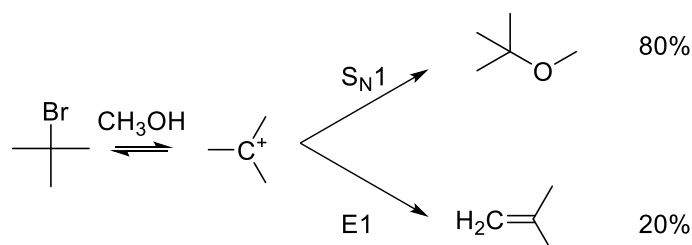


Tabela 7-25. Competição entre E1 e S_N1 na reacção do 2-bromo-2-metilpropano com o metanol.

Uma eliminação do tipo E1 decorre em duas etapas, sendo que na primeira ocorre formação de um carbocátion que, na segunda etapa, sofre desprotonação por acção de uma base. Tal com as reacções S_N1, o primeiro passo é o mais lento e corresponde à etapa determinante de velocidade.

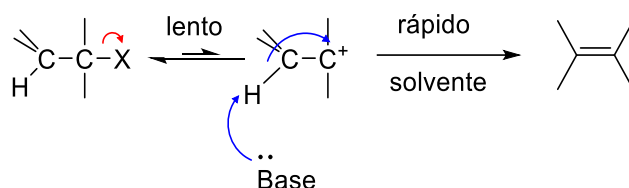


Tabela 7-26. Mecanismo de eliminação unimolecular (E1).

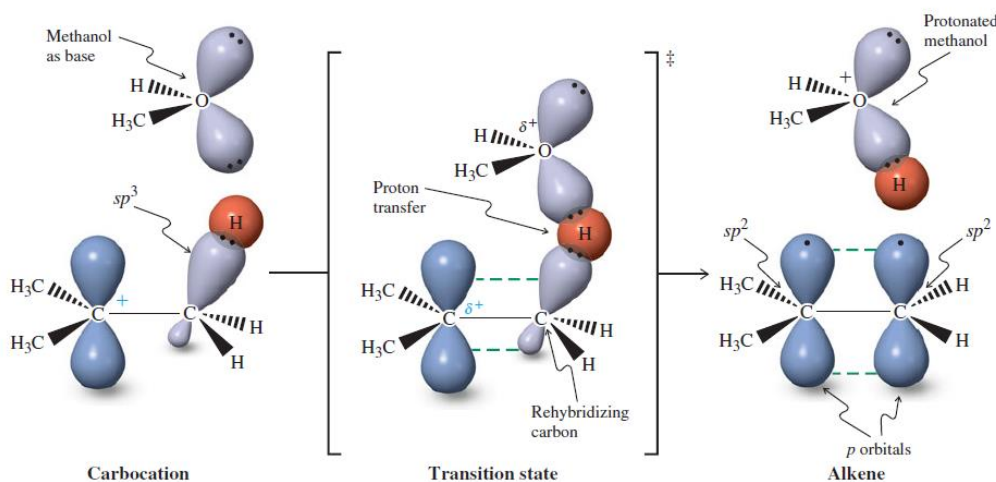


Tabela 7-27. Visão orbital do mecanismo da eliminação unimolecular (E1). Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

Numa reacção E1 também podem ocorrer rearranjos no carbocatião, dando origem a produtos diferentes, de modo análogo ao que ocorre numa reacção S_N1.

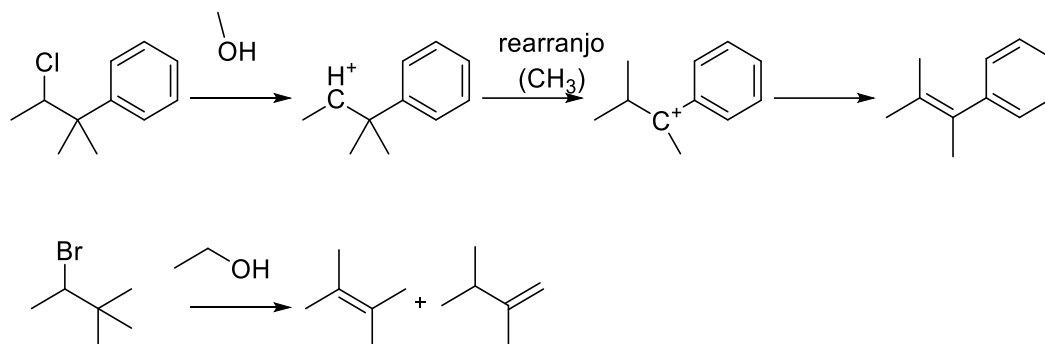


Tabela 7-28. Exemplos de rearranjos de carbocatiões em reacções do tipo E1.

7.8.2 Eliminação E2

Tal como a eliminação E1 e a substituição S_N1 têm mecanismos parcialmente idênticos, uma eliminação biomolecular, dita E2, corresponde ao ataque concertado de um substrato por uma base e saída simultânea do grupo rejeitado, envolvendo a formação de um estado de transição em que todas as espécies químicas estão envolvidas.

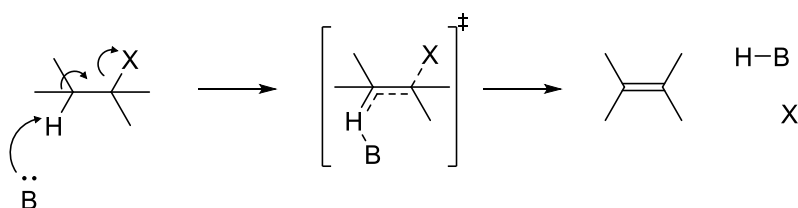


Tabela 7-29. Mecanismo de reacções de eliminação biomolecular, E2.

Como discutido anteriormente, um bom nucleófilo é uma base forte, pelo que a eliminação E2 ocorre sempre em competição com a substituição S_N2.

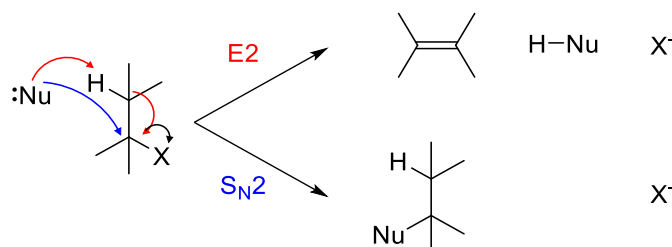


Tabela 7-30. Competição entre E2 e S_N2 no mesmo substrato.

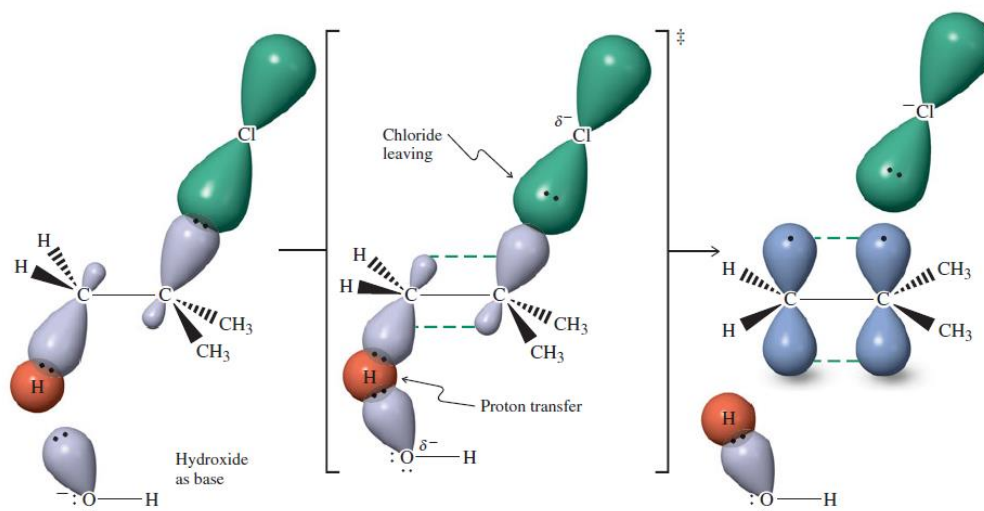


Tabela 7-31. Descrição orbital do mecanismo de eliminação E2 no 2-cloro-2-metilpropano com ião hidróxido. Note-se que entra em competição a reação S_N2 para produzir *tert*-butanol. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

A eliminação biomolecular é um método eficiente de preparar alcenos, que apresenta uma cinética de segunda ordem, uma estereoquímica anti e uma regioselectividade que origina o alceno mais estável.

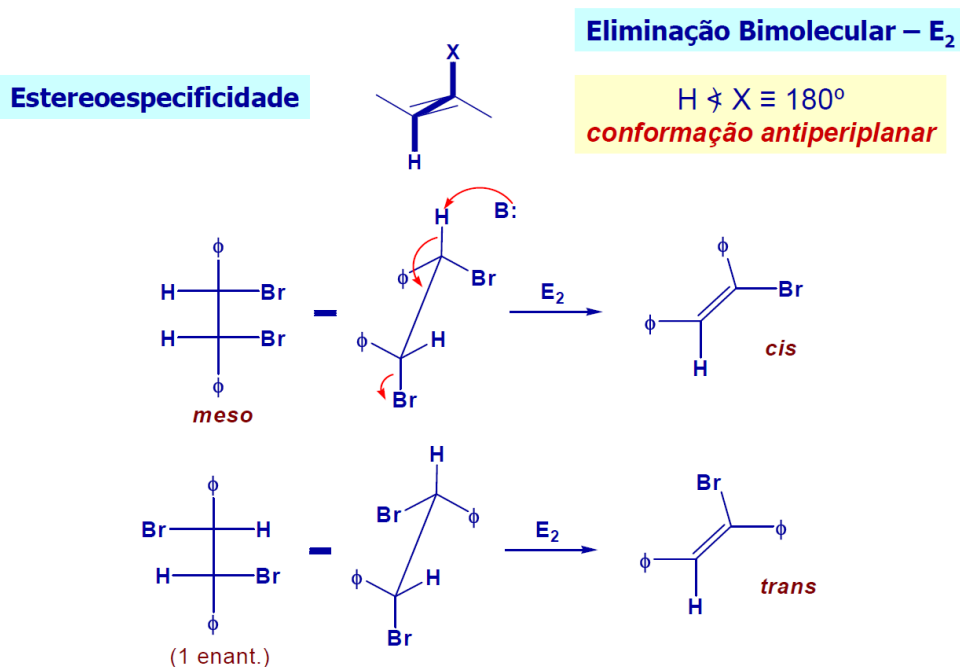


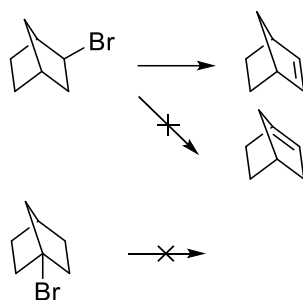
Tabela 7-32 Estereoespecificidade na eliminação biomolecular E2.

7.8.3 Eliminação E1 e E2 – orientação da ligação dupla.

É possível prever a orientação da ligação dupla aplicando um conjunto de regras que se baseiam em vários pressupostos estruturais.

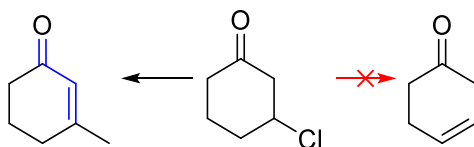
1. Regra de Bredt (válida para E1 e E2)

Regra empírica: a ligação dupla não pode ser colocada na cabeça de ponte de um anel com ponte, a não ser que o anel seja suficientemente grande para não haver instabilidade - geometria sp_2 .



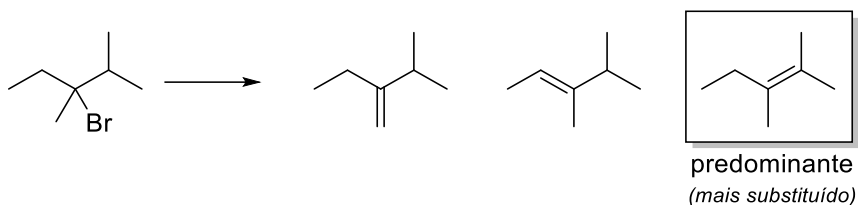
2. Conjugação (válida para E1 e E2)

Produtos em que ocorra conjugação de ligações duplas, isto é, em que haja estabilização por ressonância, são preferidos.



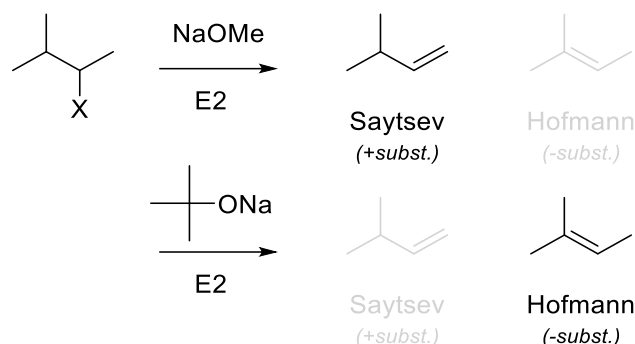
3. Regra de Saytsev (válida para E1)

A ligação dupla é formada preferencialmente entre o carbono que contém o grupo de partida e o átomo de carbono adjacente mais substituído que possui um hidrogénio.



4. Regra de Hofmann e Saytsev (válida para E2)

Utilizando uma base mais impedida forma-se o alceno menos estável.



7.8.4 Estereoquímica das reacção E2

Uma reacção de eliminação pode ser syn ou anti conforme a orientação relativa da entrada da base e da saída do grupo rejeitado. As reacções E2 são preferencialmente anti.



Tabela 7-33. Estados de transição das eliminação bimoleculares anti e syn. À esquerda, a eliminação anti é a preferencial para a maior parte das moléculas. À direita, a eliminação syn é a preferencial para determinadas moléculas rígidas. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

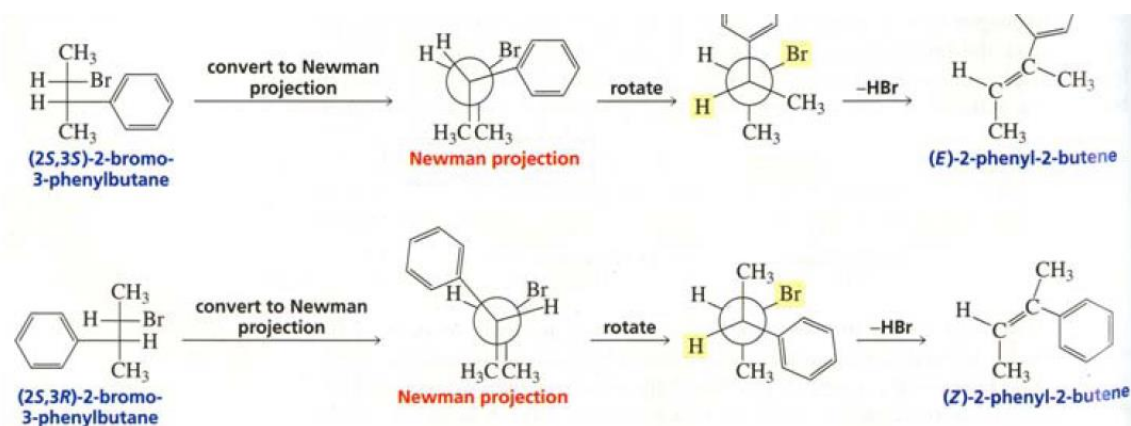


Tabela 7-34. Exemplos da preferência das reacções de eliminação E2 pela orientação anti.

7.9.4 S_N1 vs E1

7.9.4.1 Características das Reacções E1 e S_N1:

- Ocorrem com halogenetos terciários
- Etapa determinante da velocidade: formação do carbocatião
- Cinética: primeira ordem
- Podem ocorrer rearranjos

7.9.4.2 Reactividade das Reacções S_N1 e E1:

- Haleto de alquilo: Terciário > Secundário > Primário
- Grupo de saída: Fluoretos << Cloretos < Brometos < Iodetos
- Favorecida em solventes polares próticos
- Mais substituintes no alceno, favorece E1 em relação a S_N1.

7.9.5 S_N2 vs E2

- Estrutura do haleto de alquilo - haletos de alquilo com maior quantidade de ramificações no carbono α ou no carbono β levam a uma maior quantidade do produto de eliminação (terciário > secundário > primário).
- Estrutura da base – uma base mais ramificada favorece a eliminação.

7.9.6 S_N1 vs. S_N2

Tabela 7-36. Comparação das principais características das reacções S_N1 e S_N2.

Características	S _N 1	S _N 2
Substrato	Carbono: 3°	Carbono: Metilo > 1° > 2°
Nucleófilo	Base de Lewis Fraca Molécula Neutra Pode ser o solvente Não afecta a velocidade	Base de Lewis forte Velocidade proporcional à concentração de nucleófilo
Solvente	Polar e prótico	Polar aprótico (ex: DMF e DMSO)
Grupo de partida	I > Br > Cl > F Base mais fraca após saída => melhor grupo de partida	

7.9.7 Resumo de reacções S_N1, S_N2, E1 e E2

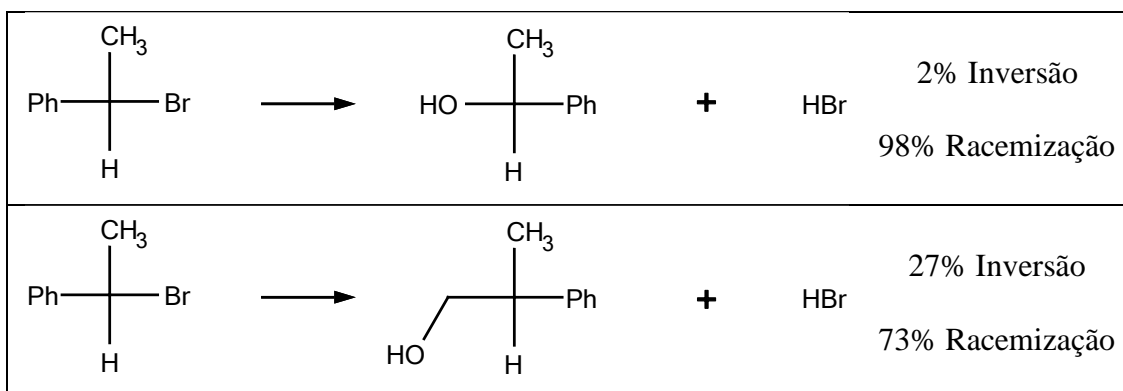
Tabela 7-37. Resumo comparativo das reacções S_N1, S_N2, E1 e E2.

CH₃X	RCH₂X	R₂CHX	R₃CX
Apenas reacções bimoleculares			S _N 1/E1 ou E2
S _N 2	S _N 2	S _N 2 com bases fracas	E1/S _N 1 em solvólise
	E2 com bases fortes impedidas		S _N 1 preferencial a T _{baixa}
		E2 com bases fortes	

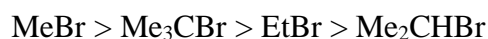
7.10 EXERCÍCIOS

1. Considere o haleto de alquilo RCHDX como reagente.
 - a. Represente o estado de transição numa reacção S_N2 com o nucleófilo :Nu, e evidencie que o C onde ocorre a substituição usa orbitais híbridos sp_2 .
 - b. Como é que essa representação explica:
 - i. a inversão enantiomérica
 - ii. a ordem de reactividade 1.º > 2.º > 3.º
2. Considere o seguinte haleto de alquilo $R_1R_2R_3C-X$, em que R pode ser um H ou uma cadeia alquilo.
 - a. Represente o mecanismo de reacção S_N1 , indicando também um papel para as moléculas dos solvente nucleofílicos próticos (use HS^- como representação do solvente para solvatação do ião).
 - b. Com base nessa representação, explique porque o R_3C^+ reage mais com o solvente do que com nucleófilos fortes que podem estar presentes.
 - c. Sabendo que os iões X^- reagem com Ag^+ dando sais (AgX) muito insolúveis, explique porque o Ag^+ promove a catálise de solvólise.
 - d. Quanto mais estável for R^+ menor a inversão e maior a ocorrência de racemização.
3. Indique as diferenças entre os estados de transição de S_N1 e de S_N2 .
4. Durante a substituição nucleofílica de $RX + :Nu^- \rightarrow RNu + X^-$, explique porque quanto mais estável for R^+ menor o grau de inversão e maior a ocorrência de racemização enantiomérica.
5. Quais os produtos de solvólise da reacção de Me_3CCl com
 - a. CH_3OH
 - b. CH_3COOH
6. Compare a reactividade (velocidade da reacção S_N2) dos seguintes de nucleófilos: H_2O , HO^- , H_3CO^- , $CH_3C(=O)O^-$.

7. Explique porque é que um álcool ROH só reage com NaBr, para formar brometos de alquilo RBr, se for adicionado à reação um ácido forte como o ácido sulfúrico. (lembre-se que $AH + ROH \rightarrow A^- + R-OH_2^+$)
8. Explique porque é que o cloreto de neopentilo, Me_3CCH_2Cl , não participa em reacções típicas de SN_2 .
9. Explique os seguintes resultados:



10. O (*S*)-(+)- $\text{CH}_3\text{CHBr}-n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ opticamente puro tem $[\alpha]_D^{25} = +36,0^\circ$. Uma amostra parcialmente racemizada, com uma rotação específica de $+30,0^\circ$, reage com NaOH diluído, para formar (*R*)-(-)- $\text{CH}_3\text{CHOH}-n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ($[\alpha]_D^{25} = -5,97^\circ$), cuja rotação específica é $-10,3^\circ$ quando opticamente puro.
- Escreva uma equação para a reacção usando projeções de Fischer.
 - Calcule a percentagem de pureza óptica dos reagente e produtos.
 - Calcule a percentagem de racemização e inversão.
 - Calcule as percentagens de ataque frontal e dorsal.
 - Descreva uma conclusão relativa ao mecanismo das reacções de substituições nucleofílicas de halogenetos de alquilo secundários.
 - Que mudanças de condições aumentariam a inversão?
11. Explique a diminuição das velocidades relativas para a formação de álcoois a partir dos halogenetos de alquilo

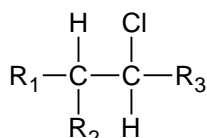


2140 1010 171 4.99

12. Compare a eficiência dos aniões acetato (CH_3COO^-), fenóxido (PhO^-) e benzenosulfonato (PhSO_3^-) como grupos de saída se as forças ácidas dos seus ácidos conjugados são dadas por pK_a 4,5, 10,0 e 2,6, respectivamente.

13. Descreva a estabilidade decrescente de R^+ em termos de efeito indutivo.

14. Considere o seguinte haleto de alquilo a reagir com uma base B^- :



- Represente o mecanismo de reação de eliminação E1
- Represente o mecanismo de reação de eliminação E2

15. Supondo que a eliminação anti é favorecida, ilustre a estereoespecificidade da eliminação E2, indicando os produtos formados a partir de **a)** meso- e **b)** um dos enantiômeros do 2,3-dibromobutano. Use projecções em cavalete ou Newman.

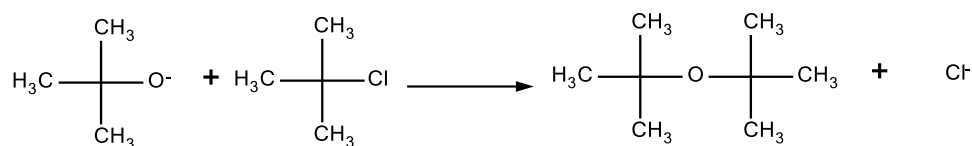
16. Dê as estruturas de todos os alcenos formados e sublinhe o produto principal aguardado para a eliminação E2 de:

- 1-cloropentano
- 2-cloropentano

17. Como é empregue a análise conformacional para explicar a relação 6:1 entre o trans- e o cis-2-buteno obtidos na desidrocloração do 2-clorobutano?

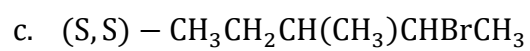
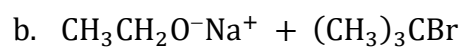
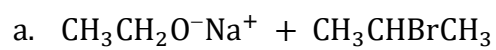
18. Indique se as seguintes reacções podem ou não ser utilizadas como reacções de síntese, e explique porquê.

- Seguindo um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$



- $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHClCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (a 100°C)

19. Indique os produtos das seguintes reacções do tipo E2:



8 COMPOSTOS INSATURADOS – ALCENOS E ALCINOS

8.1 ALCENOS

Os alcenos, também chamados de olefinas, são hidrocarbonetos que contêm uma ligação dupla carbono-carbono, de fórmula geral $R_2C = CR_2$, obtidos essencialmente a partir do *cracking* do petróleo na forma de etileno, propileno e butilenos. Por apresentarem menos do que o número máximo de átomos de hidrogênio, são compostos insaturados.

O etileno é o composto orgânico mais consumido do mundo.

8.1.1 Estrutura do eteno

O eteno apresenta uma estrutura planar, com os dois átomos de carbono em conformação trigonal planar (hibridação sp^2) e ângulos de ligação de aproximadamente 120° . Note-se que, em condições normais, uma ligação dupla, do tipo $\sigma + \pi$, não roda, como ocorre com as ligações simples (σ).

De um modo geral, as ligações σ são mais fortes (108 kcal/mol no etano) do que as ligações π (65 kcal/mol no etano): a sobreposição das orbitais é maior no primeiro caso do que no último, levando a que a ligação π seja mais fraca. A química relacionada com a ligação dupla é caracterizada pela reactividade da ligação mais fraca – a ligação π .

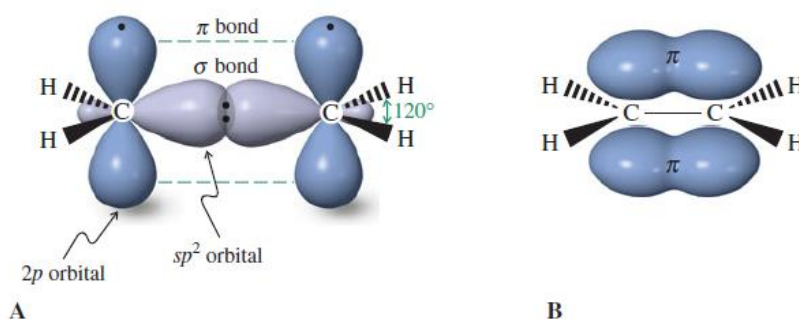


Figura 8-1. Estrutura do eteno (etileno). A ligação dupla, do tipo $\sigma + \pi$, é feita pela sobreposição de orbitais sp^2 para formar a ligação σ e pela sobreposição de orbitais p para formar a ligação π . Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

Para além dos nomes IUPAC, alguns alcenos são designados por nomes correntes muito utilizados – o eteno é designado como etileno; o propeno como propileno, e o 2-metilpropeno como isobutileno.

8.1.2 Propriedades dos alcenos

- Os alcenos até quatro carbonos são gases à temperatura ambiente.
- São moléculas apolares que se dissolvem em solventes apolares ou em solventes de baixa polaridade.
- Têm densidade menor do que a da água.
- Têm pontos de ebulição e fusão similares aos alcanos. Aumento de 20-30°C por cada carbono adicionado.
- São mais ácidos que alcanos: o etano tem um pKa de 50 e o eteno de 44.
- Nalgumas moléculas observa-se um pequeno momento dipolar.

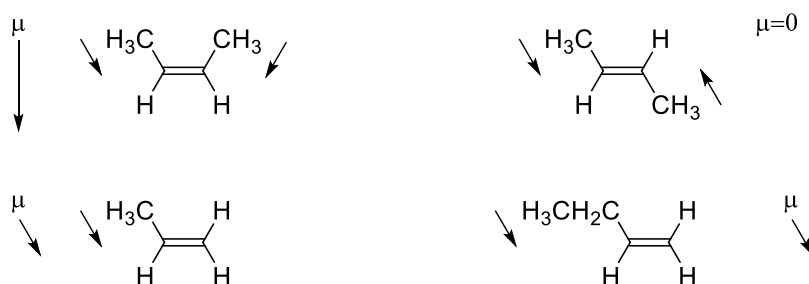


Figura 8-2. Momentos dipolares de alguns alcenos.

8.1.3 Isomerização em alcenos – sistema Z/E

Para classificar alcenos isoméricos, podem usar-se dois sistemas complementares:

1. Isómeros cis/trans, para alcenos dissustituídos ou para alcenos em que dois dos substituintes são grupos idênticos.
2. Isómeros Z/E, para alcenos com mais do que duas substituições.

A nomenclatura cis/trans não pode ser aplicada para alcenos tri- ou tetrassustituídos. Por isso existe a nomenclatura do Sistema E/Z, que se aplica de acordo com três regras:

1. utilizar as regras de prioridade da nomenclatura R/S para classificar os substituintes da cada carbono da ligação dupla.

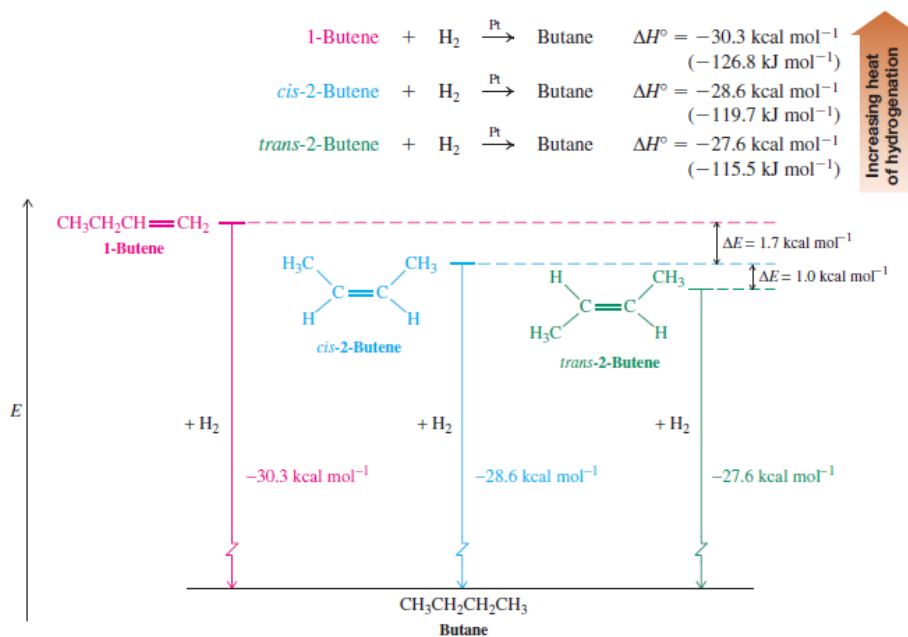


Figura 8-5. Estabilidade relativa dos isómeros de buteno, medidos através das suas entalpias de hidrogenação. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

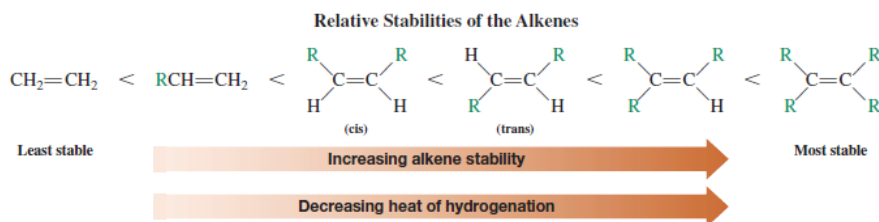


Figura 8-6. O aumento da estabilidade dos alcenos está relacionado com o aumento da substituição em torno da ligação dupla. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

De um **modo geral**,

1. A estabilidade relativa dos alcenos aumenta com o aumento da substituição.
Motivo: Os orbitais p de uma ligação π podem ser estabilizados por grupos alquilo através da doação de electrões dos grupos alquilo.
2. Isómeros *trans* são normalmente mais estáveis do que os correspondentes *cis*.
Excepção: cicloalcenos

8.2 SÍNTESE DE ALCENOS

O tipo de reacção mais utilizado na preparação de alcenos é a eliminação, onde dois grupos vizinhos são removidos. É o caso da desidro-halogenação de haletos de alquilo (eliminação), já estudada noutro capítulo, e da desidratação de álcoois (eliminação). Para além disso, é também possível preparar alcenos por redução (adição) de alcinos.

8.2.1 Desidratação de álcoois

A desidratação de álcoois ocorre por acção de um ácido forte que protona o grupo hidroxilo, que é posteriormente libertado sob a forma de água, com remoção simultânea de um átomo de H de um carbono adjacente.

Tal como as eliminações, é favorecida por temperaturas altas; os ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico, ácidos impedidos que não favorecem a substituição; quando possível, forma-se preferencialmente o produto mais substituído.

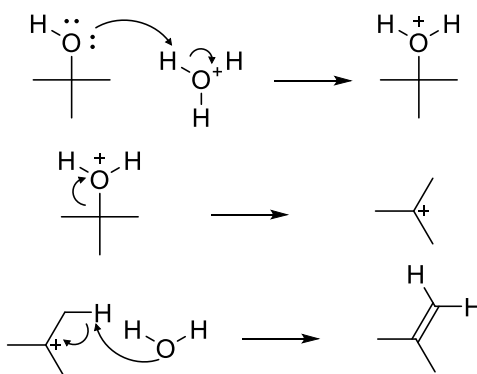


Figura 8-7. Mecanismo geral da desidratação de álcoois.

A facilidade de eliminação da água aumenta com o aumento da substituição do átomo de C que contém o grupo hidroxilo – como é produzido um carbocátion, quanto mais estável o carbocátion mais fácil é sair a molécula de água. Assim, um álcool terciário desidrata mais facilmente que um álcool secundário, e este mais facilmente que um álcool primário.

Tal como nas reacções descritas anteriormente que envolviam a formação de carbocátions, a desidratação de um álcool pode também dar origem a vários produtos, e pode ocorrer rearranjo no carbocátion para formar um carbocátion mais estável.

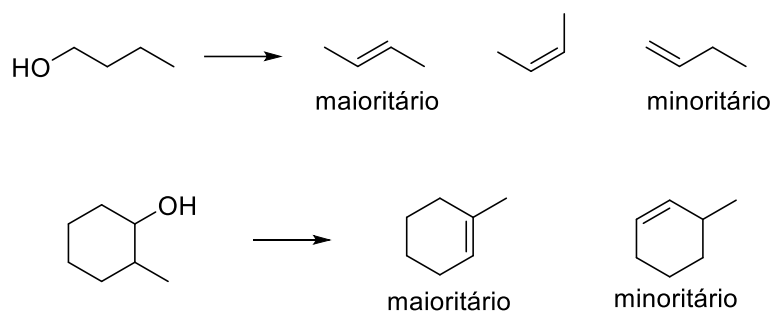


Figura 8-8. Exemplos de desidratações de álcoois que dão origem a vários produtos.

Os rearranjos de carbocatiões podem inclusivamente envolver a abertura de anéis para produzir anéis com menor tensão torsional – por exemplo, passagem de um anel de 5 membros a um anel de 6 membros.

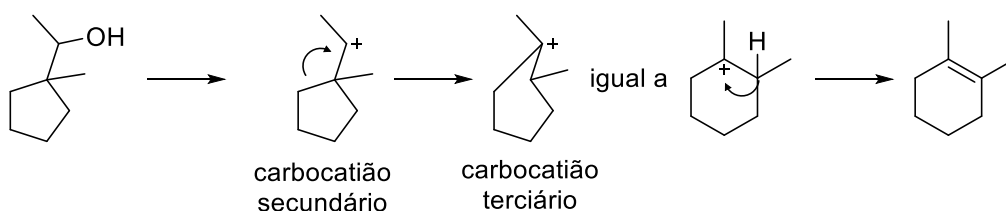


Figura 8-9 Exemplo de rearranjo de carbocatiões durante a desidratação de álcoois para dar origem a anéis com menor tensão.

8.2.2 Redução de alcinos

A redução de alcinos, por hidrogenação catalítica, permite produzir alcenos ed maneira selectiva – a utilização de diferentes condições dá origem a diferentes isómeros dos produtos. Nestes casos, não se pode utilizar platina como catalisador porque isso daria origem à redução total do alcino a alcano.

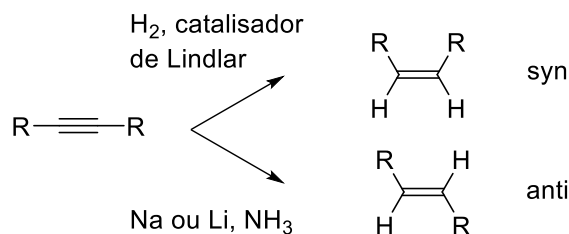


Figura 8-10. Redução de alcinos a alcenos.

8.3 REACÇÕES DE ALCENOS

Uma reacção na qual duas moléculas se combinam para produzir uma única molécula como produto é chamada de reacção de adição. As reacções de adição, que levam a compostos saturados, são as reacções mais importantes dos alcenos. Nestas reacções, ocorre quebra de uma ligação dupla e formação de duas ligações simples. Muitas destas reacções são exotérmicas.

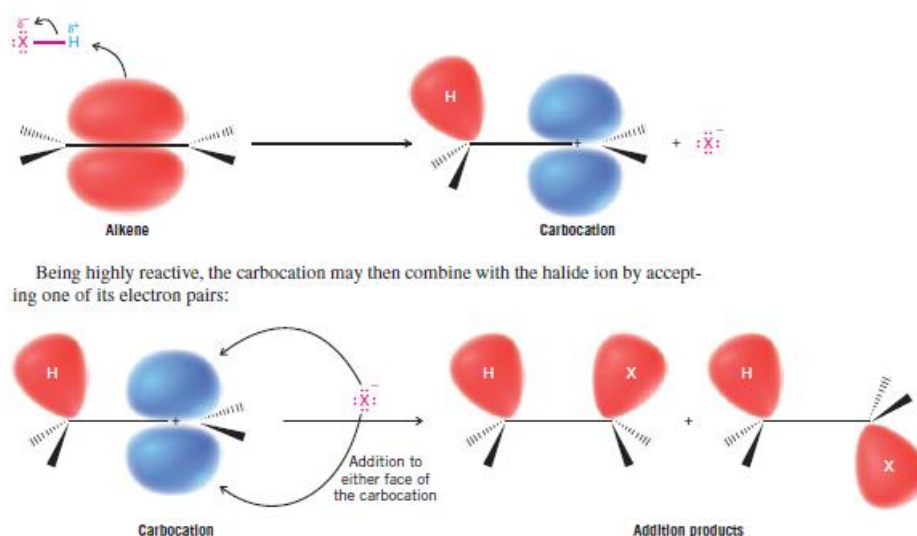


Figura 8-11. Mecanismo geral da adição a alcenos. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

8.3.1 Carácter nucleofílico da ligação π

A nuvem electrónica acima e abaixo do plano molecular é polarizável e sujeita ao ataque por espécies deficientes de electrões, de maneira análoga a um par de electrões não compartilhado em bases de Lewis comuns. Tais reagentes são electrofílicos (ávidos por electrões) e são chamados de electrofílos. Assim, a ligação dupla tem um carácter nucleófilo, e serve como fonte de electrões, isto é, como base.

8.3.2 Hidrohalogenação – adição iónica de HX a alcenos

A hidrohalogenação, ou adição iónica de HX, consiste na reacção de um alceno com um ácido halídrico, dando origem ao correspondente haleto de alquilo. Esta reacção

tem início com um ataque electrofílico da ligação dupla ao protão, segundo do ataque do nucleófilo ao carbocatião formado.

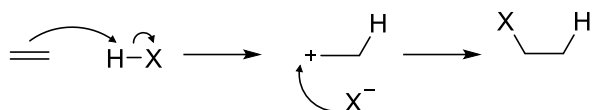


Figura 8-12. Mecanismo da adição iónica de HX a alkenos.

8.3.2.1 Regra de Markovnikov

Na adição de HX a um alceno, o átomo de hidrogénio adiciona-se ao átomo de carbono da ligação dupla que já possui o maior número de átomos de hidrogénio.

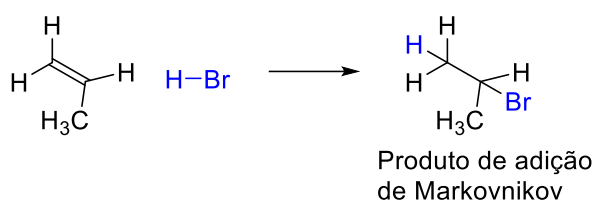


Figura 8-13. Regra de Markovnikov - o átomo de hidrogénio adiciona-se ao átomo de carbono da ligação dupla que já possui o maior número de átomos de hidrogénio

Esta regra prende-se com a estabilidade do carbocatião intermediário que dita qual o produto maioritário – ao adicionar o átomo de H ao carbono que já tem mais átomos de H obtém-se o carbocatião mais estável.

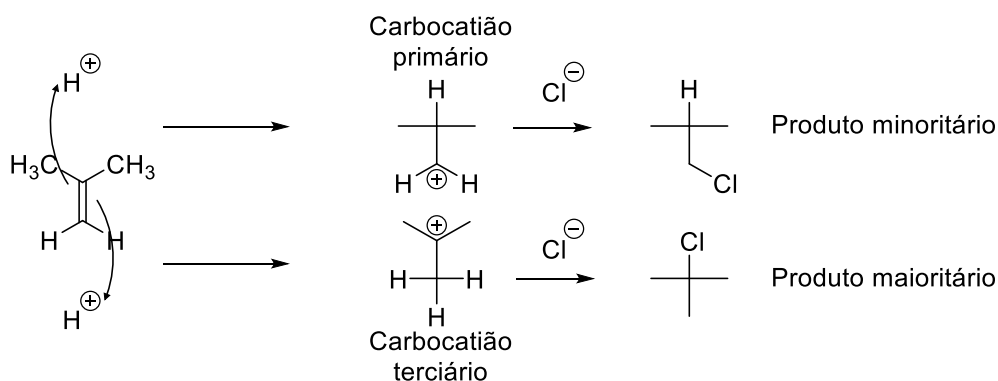


Figura 8-14. Aplicação da regra de Markovnikov à adição iónica de halogenetos a alkenos.

Para alkenos que são substituídos semelhantemente em ambos os carbonos sp^2 , a reacção de adição deverá levar a uma mistura de produtos, **já que são formados carbocátions de estabilidade comparável.**

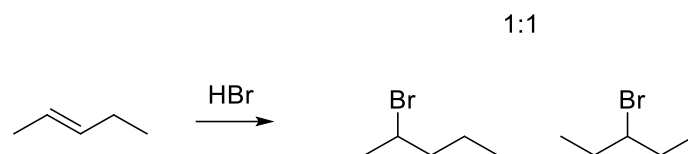


Figura 8-15. Formação de diferentes produtos durante a adição iónica de HBr ao 2-penteno devido à formação de carbocatiões secundários alternativos.

Tal como em todas as outras reacções que envolvem a formação de carbocatiões, na adição iónica a alcenos a formação do carbocatião é a etapa determinante de velocidade.

Os carbocatiões podem igualmente sofrer rearranjos antes do ataque do nucleófilo, o que dá origem a produtos diferentes em proporções que dependem dos carbocatiões formados.

Em termos estereoquímicos, o ataque do ião halogeneto ao carbocatião pode se frontal ou dorsal, dando origem, quando possível, a misturas racémicas.

8.3.3 Hidratação de álcoois

A hidratação de álcoois, ou adição iónica da água a um alceno, na presença de um catalisador ácido, ocorre segundo a regra de Markovnikov.

O mecanismo é igual ao descrito para a hidrohalogenação:

1. Na primeira etapa ocorre adição electrófila do protão à dupla ligação, formando-se o carbocatião (passo limitante);
2. Na segunda etapa ocorre ataque do nucleófilo da água ao carbocatião;
3. Na etapa final o álcool é desprotonado e o ácido regenerado.

Como esta adição decorre em condições ácidas, no primeiro passo o protão é transferido do H_3O^+ para o alceno, no segundo passo ocorre adição da água ao carbocatião e no terceiro passo outra molécula de água desprotona o álcool, regenerando o ião H_3O^+ .

8.3.4 Hidrogenação catalítica

A hidrogenação catalítica dos alcenos corresponde à redução do alceno ao alcano pelo hidrogénio molecular na presença de um catalisador, geralmente Pt, Pd ou Ni, em solvente. Os solventes mais utilizados em hidrogenações são o metanol, o etanol, o ácido acético e o acetato de etilo.

A principal função do catalisador é a activação do hidrogénio para gerar uma ligação metal-hidrogénio na superfície do catalisador. Sem o metal, a clivagem da ligação H-H seria energeticamente proibitiva.

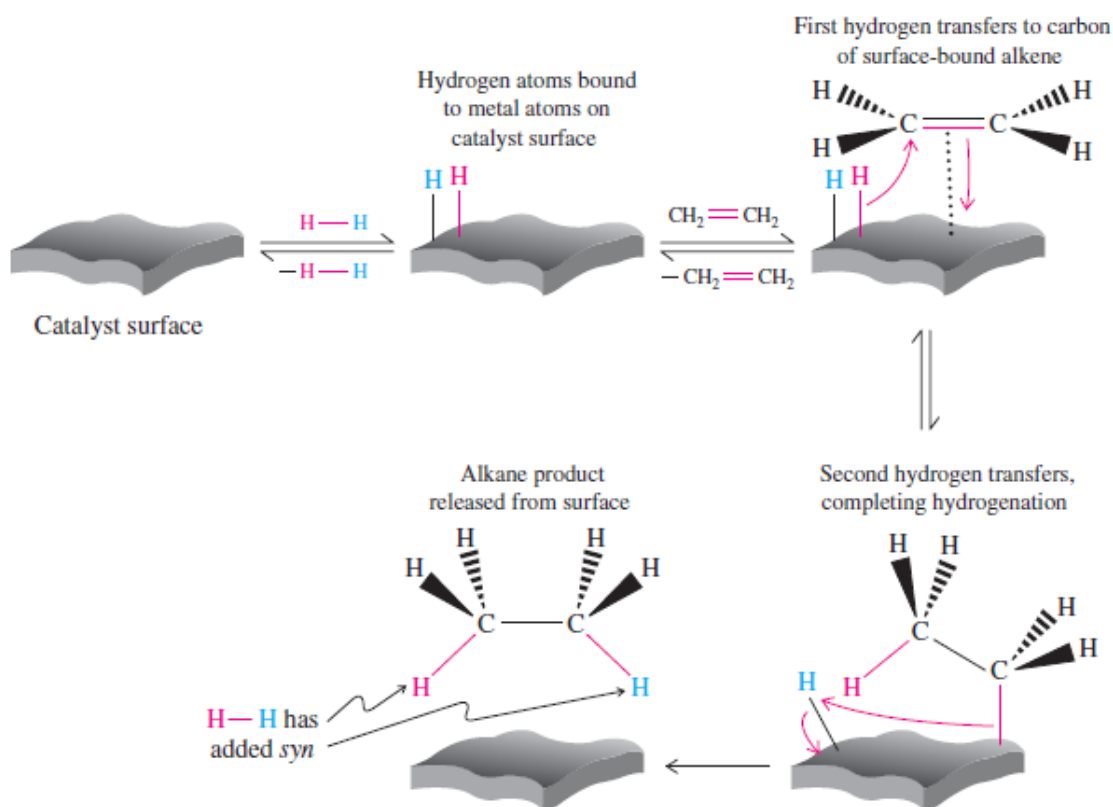


Figura 8-16. Hidrogenação catalítica do eteno a etano. Os átomos de H ligam-se à superfície do metal e são posteriormente transferidos para os átomos de carbono adsorvidos à superfície. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

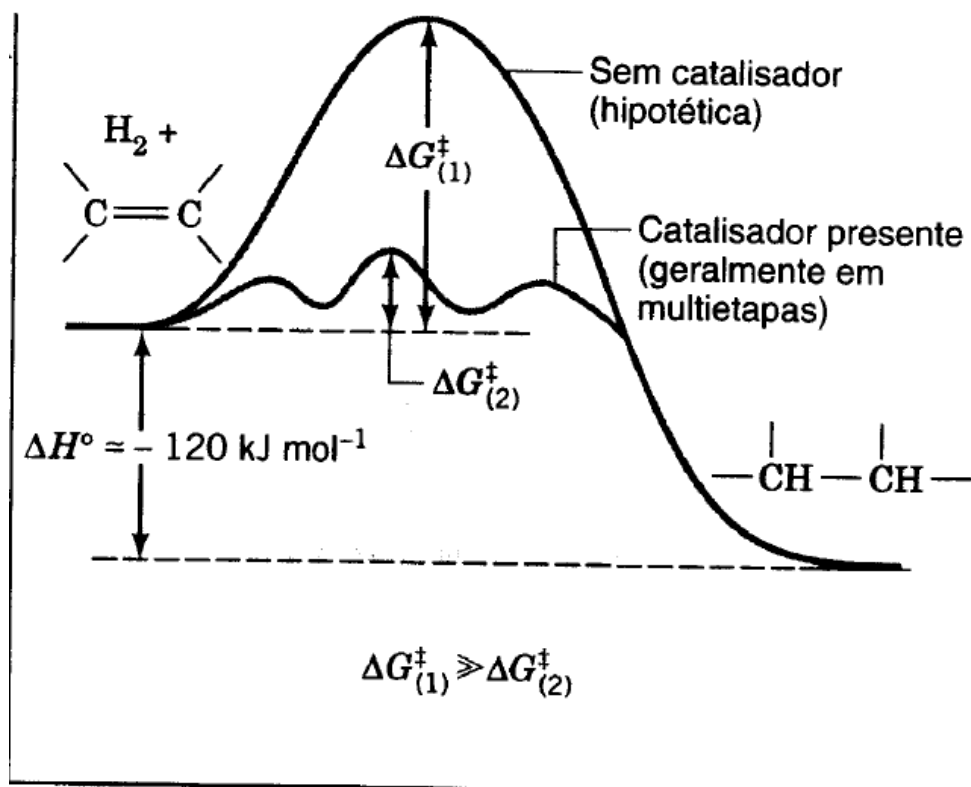


Figura 8-17. Diminuição da energia de activação devida à utilização de catalisadores na hidrogenação de alcenos.

Em termos estereoquímicos, a hidrogenação catalítica é uma adição *sin* - os dois átomos de hidrogénio são adicionados na mesma face da ligação dupla.

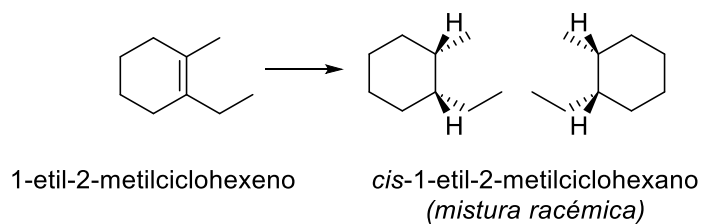


Figura 8-18. A hidrogenação catalítica é uma adição *sin*.

Para além de ser uma adição *sin*, a hidrogenação catalítica é particular sensível ao impedimento estérico do alceno uma vez que é necessário que o alceno adsorva ao catalisador.

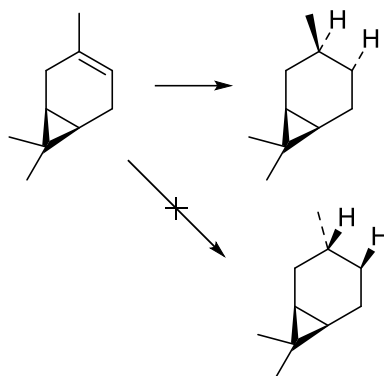


Figura 8-19. Impedimento estereoquímico na hidrogenação catalítica.

8.3.5 Adição electrofílica de halogéneos a alcenos

A adição electrofílica de halogéneos a alcenos consiste na adição de dois halogéneos aos carbonos de uma ligação dupla, formando-se um di-haleto vicinal. Esta reacção é particularmente importante no caso do cloro e do bromo; o flúor é muito reactivo e o iodo não reage.

A adição de bromo é particularmente fácil de reconhecer pois as soluções de Br_2 mudam de vermelho para incolor quando expostas a um alceno. Esta reacção pode ser utilizada como um teste para insaturações.

O mecanismo destas reacções assenta na polarizabilidade da ligação $\text{X}-\text{X}$, que forma um dipolo positivo e outro dipolo negativo, e envolve a formação de um intermediário com um anel de três membros.

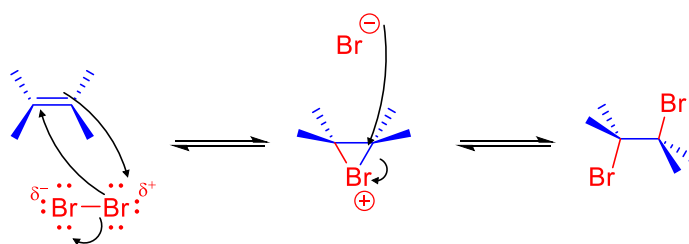


Figura 8-20. Mecanismo da adição electrofílica de Br_2 ao 2,3-dimetil-2-buteno.

8.3.6 Oximercuração e desmercuração

A oximercuração/desmercuração é uma alternativa útil para a preparação de álcoois a partir de alcenos que envolve a reacção do alceno com acetato de mercúrio e água em THF e usando borohidreto de sódio. Este processo não envolve a formação de carbocátions, pelo que não são observados rearranjos que podem ocorrer nas reacção de

hidratação em condições ácidas. Para além disso, as condições de reacção são mais suaves do que as da hidratação ácida de alcenos. Este mecanismo segue igualmente a regra de Markovnikov.

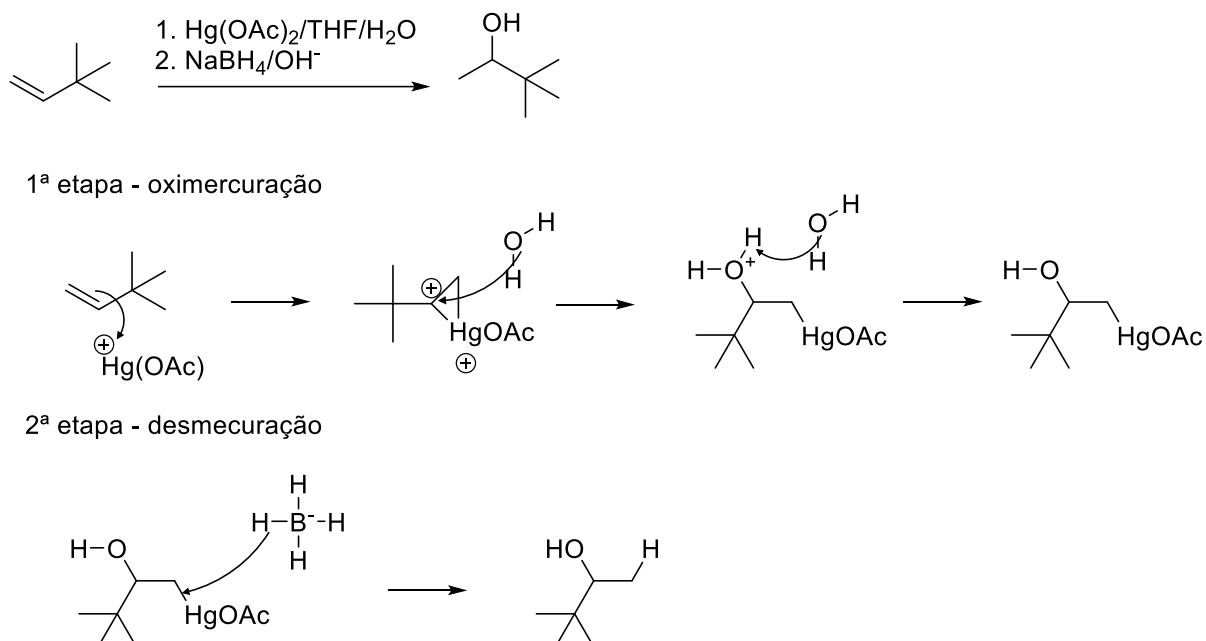


Figura 8-21. Mecanismo da reacção de oximercuração/desmercuração para conversão do 3,3-dimetil-1-buteno em 3,3-dimetil-2-butanol.

8.3.7 Hidroboração / oxidação

A hidroboração/oxidação é uma hidratação anti-Markovnikov, em que o boro se liga ao átomo de carbono menos substituído/impedido, e não ao mais impedido, como nas adições de Markovnikov.

A hidroboração/oxidação permite a síntese de álcoois primários, praticamente impossível utilizando o mecanismo de hidratação previamente descrito (à excepção da síntese de etanol a partir de eteno).

A hidroboração consiste na formação de um trialkilborano a partir do alceno e do borano, BH₃. O trialkilborano é posteriormente oxidado ao álcool correspondente ao alceno original.

Durante a hidroboração a adição é feita em *syn*, e durante a oxidação o ião hidróxido substitui na mesma posição o grupo de saída (retenção de configuração).

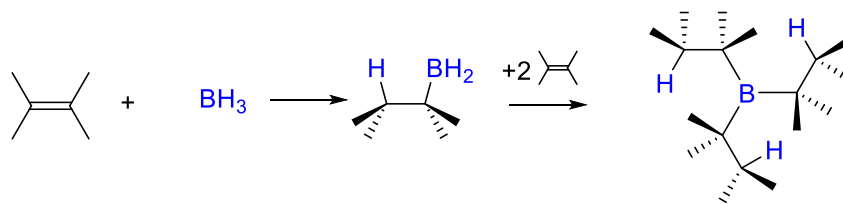


Figura 8-22. Mecanismo da reacção de hidroboração.

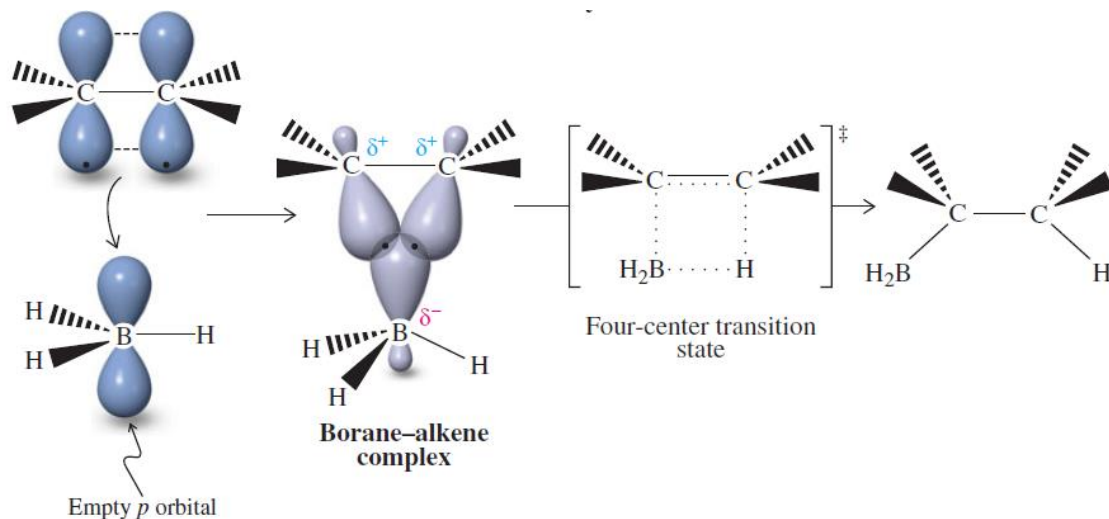


Figura 8-23. Estado de transição da reacção de hidroboração. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

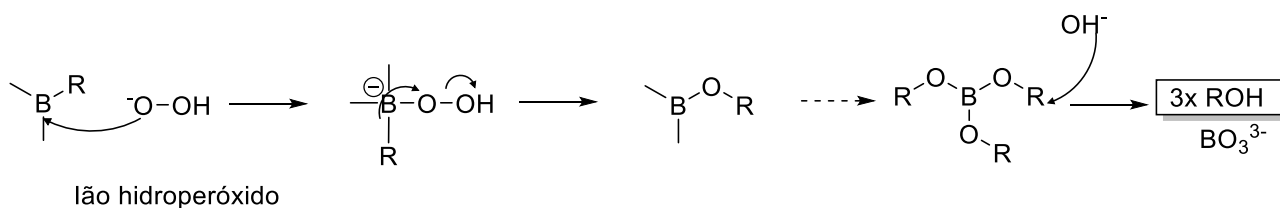


Figura 8-24. Mecanismo da reacção de oxidação.

8.3.8 Di-hidroxilação de alcenos – formação de dióis/glicóis

A di-hidroxilação de alcenos é feita através da reacção do alceno com permanganato de potássio, a frio, na presença de hidróxido e água, ou com osmato, na presença de uma base impedida e de água, e corresponde à inserção de dois grupos hidroxilo no alceno em posições vicinais.

É uma hidroxilação *syn*, que, no caso da oxidação do ciclopentano, origina o *cis*-1,2-ciclopentanodiol, um composto meso.

A adição radicalar a alenos pode também ser utilizada na polimerização radicalar e na ramificação de cadeias poliméricas.

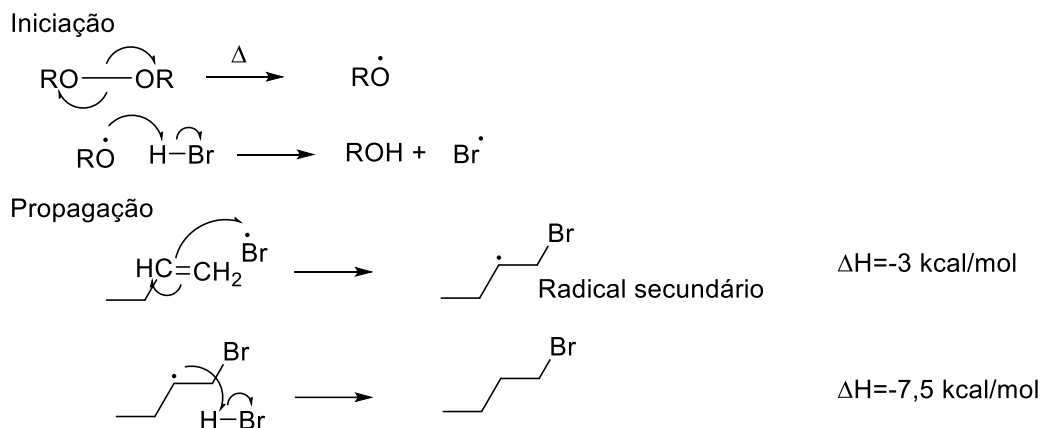


Figura 8-27. Mecanismo da adição radicalar a alenos.

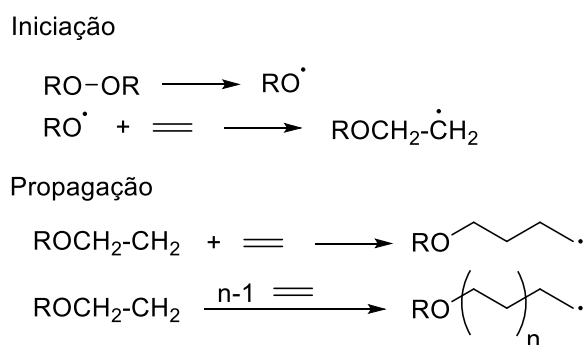


Figura 8-28. Mecanismo da polimerização radicalar de alenos.

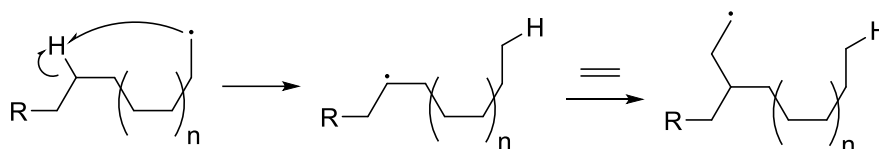


Figura 8-29. Mecanismo de ramificação durante a polimerização radicalar de alenos.

8.4 ALCINOS

Os alcinos são hidrocarbonetos insaturados com uma ligação tripla carbono-carbono. o alcino mais simples é o etino, ou acetileno, uma molécula totalmente linear, em que os átomos de carbono estão em hibridação sp^3 e as duas ligações π da ligação tripa são ligações entre as orbitais p dos átomos de C.

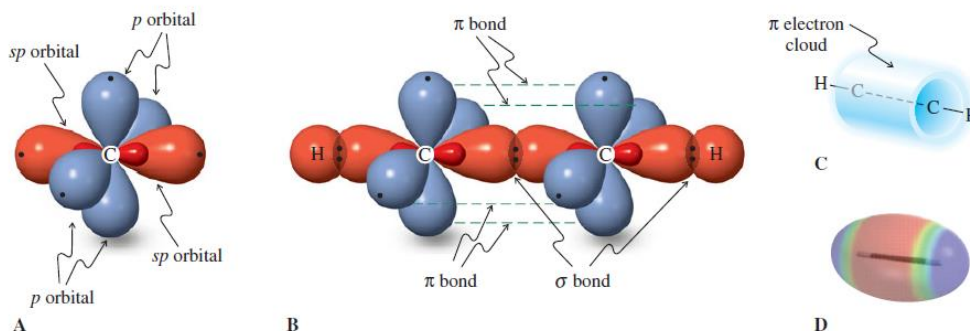
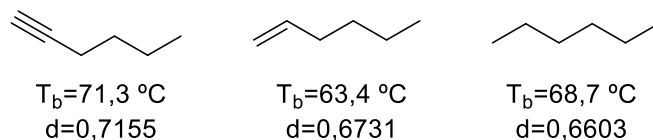


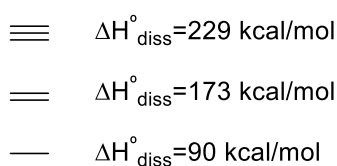
Figura 8-30. Estrutura do etino. (A) Átomo de C em hibridação sp , onde se observam as orbitais p perpendiculares ao plano das orbitais sp . (B) Coalescência das orbitais para a formação da ligação tripla. (C) Simetria cilíndrica das ligações π em torno do eixo internuclear. (D) Mapa electrostático do etino evidenciando a elevada densidade electrónica em torno do eixo internuclear CC. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

Os alcinos apresentam propriedades físicas semelhantes às dos alcanos e dos alcenos correspondentes:

1. O ponto de fusão e a densidade apresentam valores semelhantes quando apenas varia a insaturação de uma ligação.



2. O aumento do grau de insaturação traduz-se num aumento da energia de dissociação da ligação CC (ligação mais forte).



3. Tal como no caso dos alcenos, o aumento do grau de substituição dos alcinos leva a um aumento da sua estabilidade.
4. Tal como os alcenos, os alcinos são tendencialmente apolares.

8.4.1 Síntese de alcinos

Os alcinos podem ser sintetizados por duas vias principais:

- eliminação a partir de um *vic*-di-halogeneto
- eliminação do alceno

8.4.1.1 Eliminação de um vic-di-halogeneto

A eliminação de um vic-di-halogeneto assenta na sua reacção com 2 equivalentes de uma base forte, como o ião amideto, originando numa primeira fase o halo-alceno e numa segunda fase o alcino.

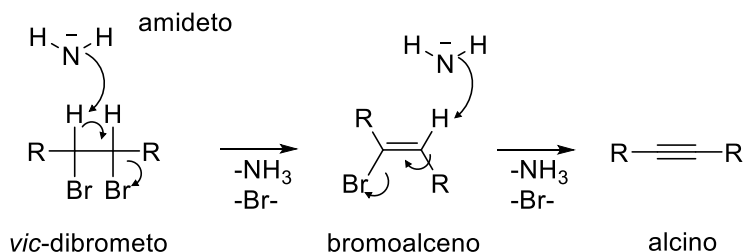


Figura 8-31. Mecanismo de síntese de alcinos por eliminação de vic-di-halogenetos.

8.4.1.2 Eliminação de alcenos

A síntese de alcinos por eliminação de alcenos ocorre em dois passos: num primeiro passo, o alceno é convertido num di-halogeneto vicinal, como já analisado noutra secção, e num segundo passo ocorre eliminação do di-halogeneto vicinal, originando o alcino.

8.4.2 Reacções de alcinos

As principais reacções dos alcinos incluem:

1. Alquilação de alcinos terminais;
2. Adição de HX (síntese de di-halogenetos geminais, ou *gem* di-halogenetos);
3. Hidratação (síntese de aldeídos e cetonas);
4. Redução de alcinos a alcanos ou alcinos (dependente do catalisador).

8.4.2.1 Alquilação de alcinos terminais

De um modo geral, um sal de um alcino reage com um haleto de alquilo primário e dá origem a um alcino mono- ou di-substituído. O sal de um alcino é um carboanião formado pela reacção ácido-base do alcino com amideto de sódio, como analisado noutra capítulo.

Esta reacção apenas ocorre com haletos de alquilo primários. Com haletos de alquilo secundários e terciários, a reacção predominante é a de eliminação no haleto de

alquilo, regenerando o sal de alcineto ao alcino e convertendo o haleto de alquilo em haleto de alquênilo.

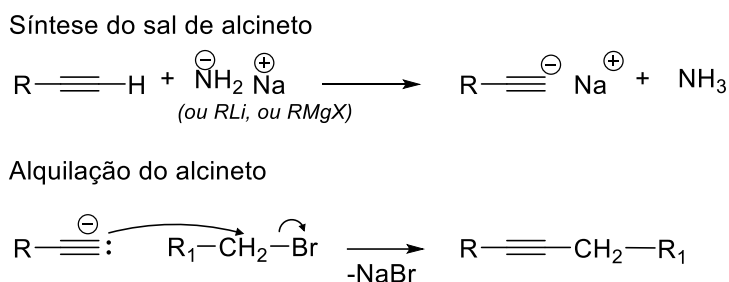


Figura 8-32. Mecanismo de alquilação de alcinos terminais.

8.4.2.2 Adição de HX

A adição de HX é uma adição electrofílica regioselectiva que obedece geralmente à regra de Markovnikov, originando o di-halogeneto geminal (os dois átomos de halogéneo ligam ao mesmo átomo de C) – o 1º átomo de H entra para o átomo de C mais hidrogenado, e o 2º átomo de H entra para o mesmo átomo.

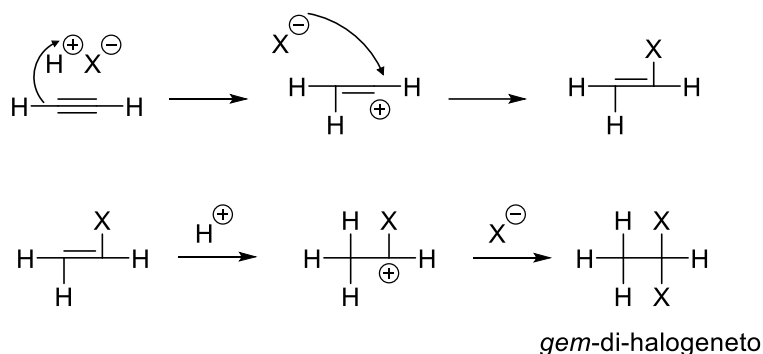


Figura 8-33. Mecanismo da adição de HX a um alcino originando um di-halogeneto geminal.

8.4.2.3 Reacção de hidratação

A adição de água a alcinos é, de modo análogo à adição de HX, uma adição electrofílica regioselectiva que segue a regra de Markovnikov. Não dá origem a álcoois mas a aldeídos e cetonas, conforme se trate de um grupo alcino terminal ou não, respectivamente.

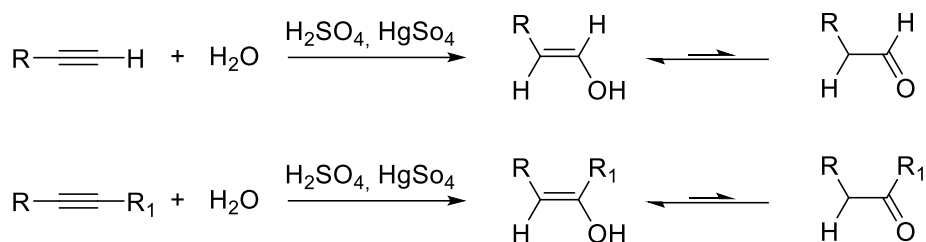


Figura 8-34. Vias de formação dos produtos de hidratação de alcinos.

8.4.2.4 Redução de alcinos

A hidrogenação de alcinos pode ser controlada pela escolha do catalisador de modo a fornecer um alcano ou um alceno:

1. A hidrogenação na presença de platina dá origem ao alcano correspondente na presença de excesso de hidrogénio (se não estiver em excesso obtém-se uma mistura de alcano e alceno).
2. A hidrogenação com o catalisador de Lindlar permite obter apenas o alceno.

8.5 EXERCÍCIOS

1. Escreva as fórmulas estruturais de:
 - a. (E)-2-metil-3-hexeno
 - b. (S)-3-cloro-1-penteno
 - c. (R),(Z)-2-cloro-3-hepteno.
2. Sugira um mecanismo para a desidratação do $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ que se processe através de um carbocátion intermediário. (Mecanismo de Eliminação E1).
3. Utilize estados de transição para explicar a sequência de reatividade de desidratação de ROH: 3ário > 2ário > 1ário.
4. Interprete o facto de que a desidratação de:
 - a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ produz principalmente $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ mais que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 - b. $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOHCH}_3$ produz principalmente $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
5. Forneça as fórmulas estruturais dos compostos formados pela desidratação dos seguintes álcoois e sublinhe o produto principal.
 - a. 2,3- dimetil-2-butanol
 - b. 2,2-dimetil-1-propanol
6. Atribua números desde 1 à menor a 3 à maior para indicar a facilidade relativa de desidratação e justifique a sua sequência
 - a. 3-metil-1-butanol
 - b. 2-metil-2-butanol
 - c. 3-metil-2-butanol

-
7. Dê as fórmulas estruturais dos reagentes que formam o 2-buteno, quando tratados com os seguintes reagentes:
- aquecimento com H_2SO_4 conc.
 - solução alcoólica de KOH,
 - hidrogénio e um catalisador de platina.
8. Que produtos se formam com a adição catalítica heterogénea de H_2 a cada um dos isómeros trans e cis do $\text{CH}_3\text{CBr} = \text{CBrCH}_3$.
9. Descreva a estereoquímica da formação do glicol com KMnO_4 aquoso alcalino a frio, se o cis-2-buteno formar o meso glicol e o trans-2-buteno formar a mistura racémica.
10. Os reagentes polares assimétricos, como HX, adicionam-se a alcenos assimétricos, tal como o propeno, de acordo com a regra de Markovnikov: a porção positiva, por exemplo H do HX, adiciona-se ao C com mais H (“o rico recebe o mais rico”). Explique através da estabilidade do catião intermediário.
11. Disponha os seguintes alcenos por ordem crescente de reactividade diante da adição de ácidos HX, sendo X um halogénio
- $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$
 - $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$
 - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$
12. Dê a forma estrutural do principal produto orgânico formado pela reacção do $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ com
- Br_2 ,
 - HI,
 - BrOH,
 - H_2O em ácido,
 - por hidroboração/oxidação.

-
13. O que pode concluir de cada uma das seguintes observações sobre o mecanismo da adição de Br₂ a alcenos?
- Em presença de um sal de Cl⁻, além do vic-dibrometo, isola-se algum vic-bromocloroalcano, mas não se obtém o alcano diclorado.
 - Com o cis-2-buteno forma-se somente a mistura racémica 2,3-dibromobutano
 - Com o trans-2-buteno forma-se apenas o meso-2,3-dibromobutano
14. Sugira um mecanismo de propagação de cadeia por radicais livres para adição do HBr, na qual o Br· ataca o alceno para formar o carbono radical mais estável.
15. Dê os produtos formados na ozonólise de:
- 1-buteno
 - 2-buteno
 - 2 metil-2-penteno
 - 1,4-hexadieno.
16. Indique os produtos da reacção do propino com:
- HBr,
 - H₂O em ácido
 - H₂, Pt
 - H₂, catalizador de Lindlar
17. Complete as seguintes reacções de modo a conseguir sintetizar CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃.
- CH₃CH = CH₂ + (1) → (2)
 - (2) + NaNH₂ → (3)
 - CH₃CH = CH₂ + (4) $\xrightarrow{\text{peróxidos}}$ (5)
 - (3) + (5) → n - hexano
18. Qual o produto que esperaria se fizesse a reacção c) da pergunta anterior na ausência de peróxidos. Indique qual das reacções decorre por um mecanismo de adição iónica e por adição radicalar.

9 O GRUPO CARBONILO. ALDEÍDOS E CETONAS. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS.

9.1 O GRUPO CARBONILO

O grupo carbonilo é um grupo de elevada polaridade que pode reagir quer com electrófilos quer com nucleófilos – os nucleófilos atacam o átomo de C, que tem deficiência de electrões, e os electrófilos atacam o átomo de O, que apresenta uma elevada densidade electrónica. Os átomos do grupo carbonilo e os dois átomos aos quais o C se encontra ligado são coplanares. A ligação dupla CO é uma ligação mais curta e mais forte do que a ligação dupla CC.

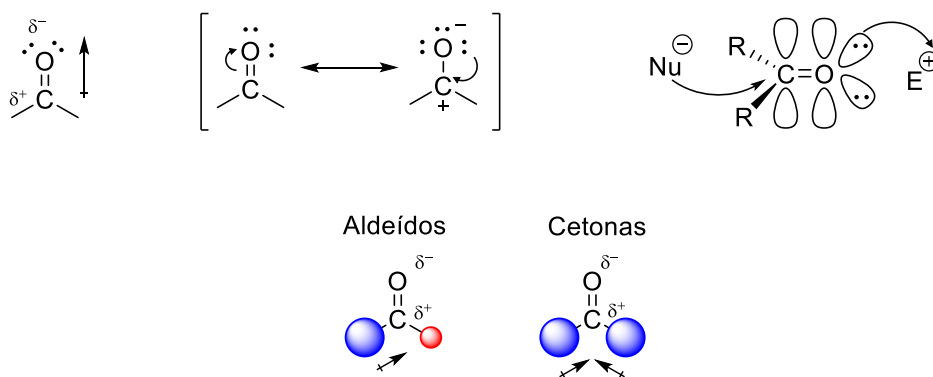


Figura 9-1. Estrutura e reactividade no grupo carbonilo.

9.2 SÍNTESE DE ALDEÍDOS E CETONAS

A síntese de aldeídos e cetonas é feita essencialmente por três vias:

1. Oxidação de álcoois;
2. Acilação de Friedel-Crafts;
3. Ozonólise – já analisada como uma reacção típica de alcenos que leva à sua clivagem.

9.2.1 Oxidação de álcoois

A oxidação de álcoois ocorre por acção de agentes oxidantes, como dicromato de piridínio, PDC; ou clorocromato de piridínio, PCC, e leva à abstracção conjunta do hidrogénio hidroxílico e de um hidrogénio vicinal. Só pode ocorrer em álcoois primários

e secundários uma vez que num álcool terciário o átomo de C vicinal não apresenta nenhum hidrogénio disponível.

No caso dos álcoois primários, o aldeído produzido pode continuar a ser oxidado até ocorrer conversão total no correspondente ácido carboxílico.

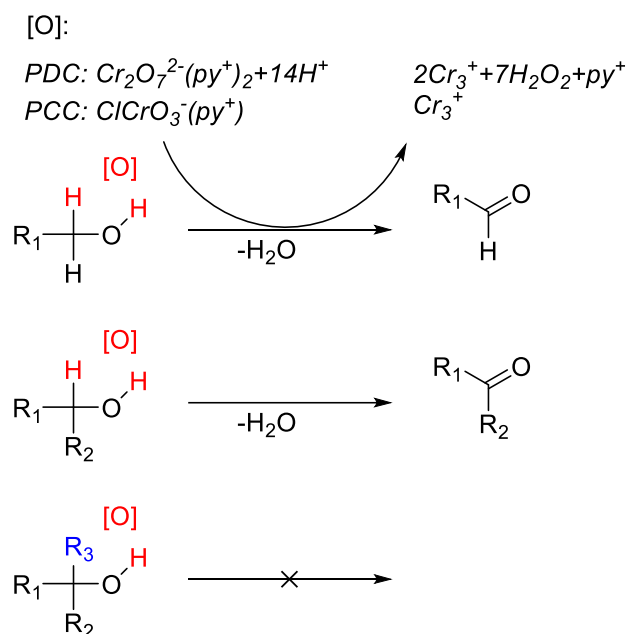


Figura 9-2. Oxidação de álcoois a aldeídos e cetonas.

9.2.2 Acilação de Friedel-Crafts

A acilação de Friedel-Crafts baseia-se na substituição electrofílica do benzeno por um cloreto de acilo na presença de cloreto de alumínio(III), dando origem à cetona correspondente.

Note-se que o benzeno, bem como os restantes aromáticos, só efectua reacções de substituição electrofílica e não nucleófila devido à densidade electrónica das ligações aromáticas.

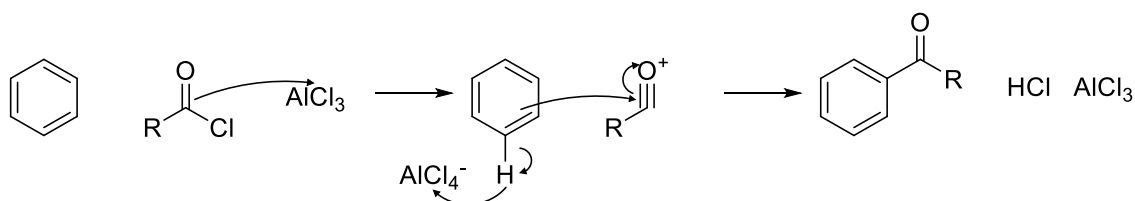


Figura 9-3. Via de acilação de Friedel-Crafts.

9.3 REACÇÕES DE ALDEÍDOS E CETONAS

9.3.1 Redução de aldeídos e cetonas

Os aldeídos e as cetonas podem ser reduzidos respectivamente a álcoois primários e a álcoois secundários. A redução pode ser realizada (tal como a redução de alcenos) por hidrogenação na presença de Pt, Pd, Rh ou Ni.

Para a maior parte das aplicações laboratoriais, este método foi substituído por métodos baseados em hidretos metálicos. Os reagentes mais comuns são o borohidreto de sódio, NaBH_4 , e o hidreto de alumínio lítio, LiAlH_4 .

A redução leva à adição de um átomo de H ao oxigénio e outro átomo de H ao carbono carbonílico; o formaldeído dá origem a metanol, os aldeídos dão origem ao correspondente álcool primário e as cetonas dão origem ao correspondente álcool secundário.

9.3.2 Hidratação de aldeídos e cetonas

Os aldeídos e cetonas reagem com a água em meio ácido ou básico num equilíbrio rápido que origina dióis.

Quando a acetona é dissolvida em água pesada (com o isótopo ^{18}O) observa-se - após algum tempo - a existência da cetona com o isótopo ^{18}O no carbonilo. Esta é uma evidência de equilíbrio de hidrólise ácida do carbonilo.

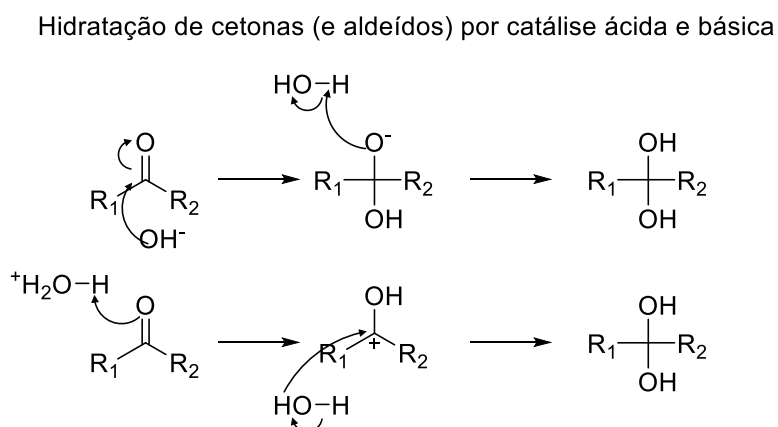
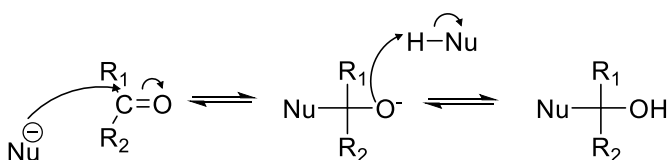


Figura 9-4. Mecanismo da hidratação de aldeídos e cetonas.

9.3.3 Adição nucleofílica ao carbonilo

A adição nucleofílica ao carbonilo corresponde ao ataque de um nucleófilo ao carbono com conseqüente redução do carbonilo ao álcool.

Adição nucleofílica ao carbonilo



Adição nucleofílica ao carbonilo com catálise ácida

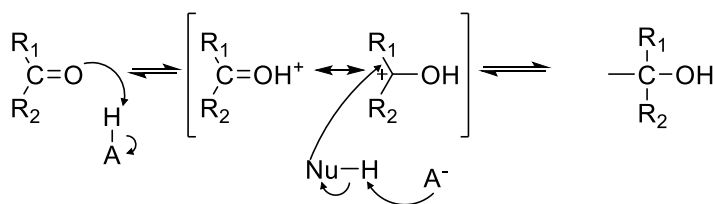


Figura 9-5. Mecanismos de adição nucleofílica ao carbonilo.

9.3.4 Formação de hemiacetais e acetais - reacção com álcoois após catálise ácida

Sob condições de catálise ácida, os aldeídos reagem com álcoois formando diéteres denominados acetais. O primeiro passo é o ataque (catalizado por ácido) do aldeído por uma molécula de álcool, num processo bastante semelhante ao ocorrido na hidratação:

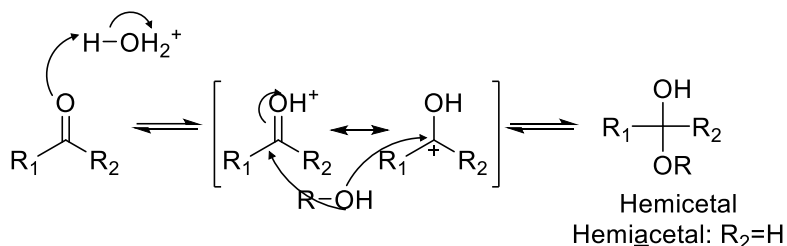


Figura 9-6. Formação de hemiacetais (e hemiacetais) por reacção com álcoois.

Nas condições ácidas da sua formação, o hemi(a)cetal é convertido num carbocátion por desidratação:

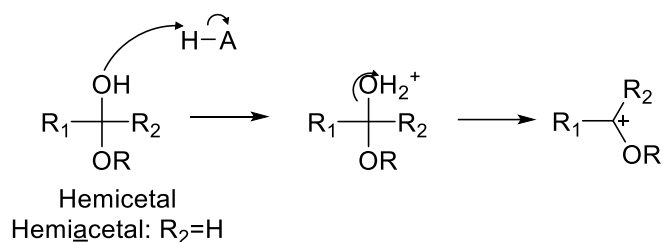


Figura 9-7. Conversão ácida de hemi(a)cetais a carbocátions.

Este carbocátion é estabilizado por ressonância, devido à presença dos pares de electrões não-ligantes do oxigénio. O (a)cetal é formado por reacção do carbocátion com outra molécula de álcool:

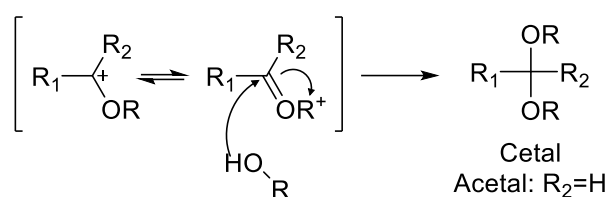


Figura 9-8. Formação de (a)cetais.

9.3.5 Enolização

Aldeídos e cetonas com pelo menos um hidrogénio α (hidrogénio ligado ao carbono imediatamente adjacente ao carbonilo) encontram-se em equilíbrio com um isómero denominado enol. Este equilíbrio chama-se **tautomerismo ceto-enol**.

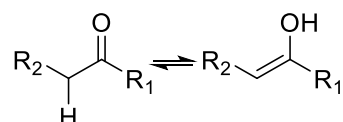


Figura 9-9. Tautomerismo ceto-enólico.

Para cetonas e aldeídos simples, o equilíbrio encontra-se fortemente deslocado no sentido do composto carbonilo. Isto permite sintetizar aldeídos a partir de alcinos: a hidratação de um alcino dá origem a um enol, que está em equilíbrio com o composto carbonilo correspondente:

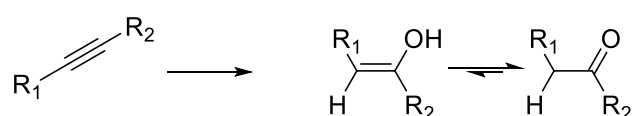


Figura 9-10. Síntese de compostos carbonílicos por hidratação de alcinos.

A enolização pode ser catalizada por uma **base forte**, como o anião hidróxido. A base retira um **hidrogénio α** , dando origem ao enolato correspondente. O enolato é uma espécie estabilizada por ressonância. Esta ressonância é a razão da elevada acidez dos hidrogénios α dos aldeídos e cetonas, uma vez que o anião enolato é mais estabilizado do que o composto carbonilo original.

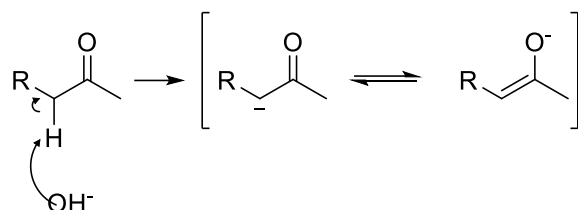


Figura 9-11. Formação de enolato por catálise básica.

9.3.6 Condensação/adicação aldólica

O aldeído pode ser parcialmente convertido em enolato por catálise alcalina. O enolato assim formado pode atacar outra molécula de aldeído dando origem a um aldol (uma molécula com um grupo aldeído e um grupo álcool) – reacção de condensação/adicação aldólica.

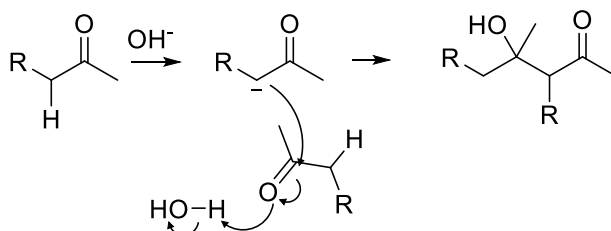


Figura 9-12. Mecanismo de condensação aldólica.

9.4 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS – ÉSTERES, AMIDAS E HALOGENETOS DE ACILO.

9.4.1 Interações intermolecular em ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos estabelecem entre si ligações de hidrogénio, formando dímeros, o que justifica a elevada dissolução dos ácidos em solventes polares próticos, em que cada molécula individual estabelece pontes de hidrogénio com o solvente, e em solventes apolares, uma vez que o dímero é apolar.

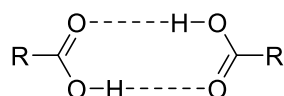


Figura 9-13. Hydrogen bonded acid dímer.

9.4.2 Acidez

Os ácidos carboxílicos são ácidos fracos, mas mesmo assim, estão entre os compostos orgânicos mais ácidos.

Apresentam tipicamente pKa entre 4 e 6 (comparado com 16-20 para alcoois, aldeídos e cetonas e 25 para os protões acetilénicos).

A razão desta elevada acidez encontra-se parcialmente na ressonância da base. O ácido terá portanto grande tendência a perder o protão, a fim de originar esta espécie muito estável:

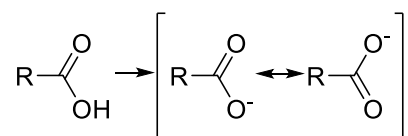


Figura 9-14. Estabilização por ressonância da base conjugada dos ácidos carboxílicos.

9.4.3 Substituição nucleófila de ácidos carboxílicos e derivados

Devido à presença do grupo carbonilo, os ácidos carboxílicos e seus derivados estão sujeitos a ataque nucleofílico, tal como os aldeídos e cetonas. Entre os derivados dos ácidos carboxílicos, os cloretos de acilo serão os mais susceptíveis de ataque nucleofílico, uma vez que a grande electronegatividade do cloro retira bastante densidade electrónica ao carbono do grupo carbonilo, aumentando bastante a sua electrofilicidade.

Um exemplo é a hidrólise dos cloretos de acilo:

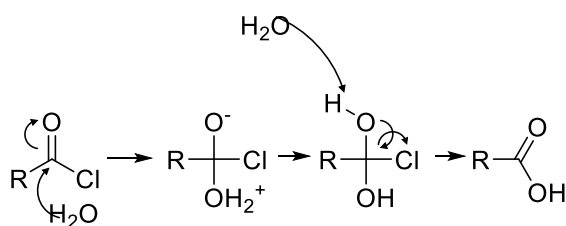


Figura 9-15. Síntese de ácido por hidrólise do correspondente cloreto de acilo.

9.5 ÉSTERES – PREPARAÇÃO POR ESTERIFICAÇÃO

Os ésteres podem ser facilmente preparados por condensação de um ácido carboxílico com um álcool em condições de catálise ácida.

Os ésteres podem ser hidrolisados por catálise ácida. Neste caso, o mecanismo é exactamente o oposto da esterificação.

A reacção esterificação/hidrólise de ácido é reversível.

Quando se pretende sintetizar o éster, remove-se a água da mistura reaccional a fim de deslocar o equilíbrio no sentido da formação do éster.

Pelo contrário, quando se pretende hidrolizar o éster, realiza-se a reacção na presença de um grande excesso de água.

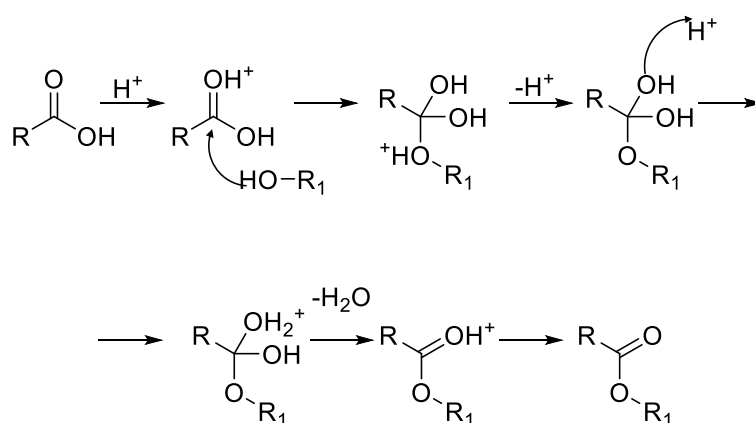


Figura 9-16. Mecanismo de esterificação de ácidos.

A hidrólise do éster em solução básica é, no entanto, irreversível. Neste caso, a hidrólise não é realizada pela água, mas pelo anião hidróxido. O último passo da reacção é irreversível: o carboxilato (uma base fraca) não tem nenhuma tendência a retirar o protão do álcool (um ácido muito fraco).

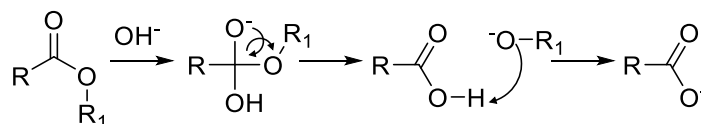


Figura 9-17., Hidrólise básica de um éster ao carboxilato.

9.6 SÍNTESE DE AMIDAS

A síntese de amidas é feita por condensação de um ácido carboxílico com uma amina, num processo semelhante à síntese de ésteres.

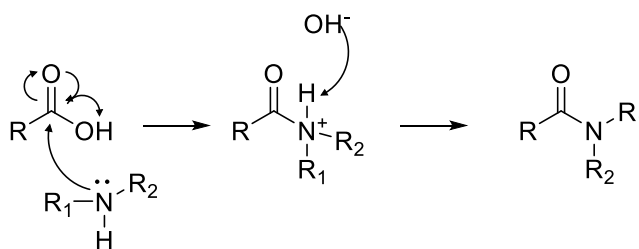


Figura 9-18. Síntese de amidas por condensação de ácidos com aminas.

9.7 RESUMO DAS REACÇÕES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Na figura seguinte estão resumidas as principais reacções em que os ácidos carboxílicos participam.

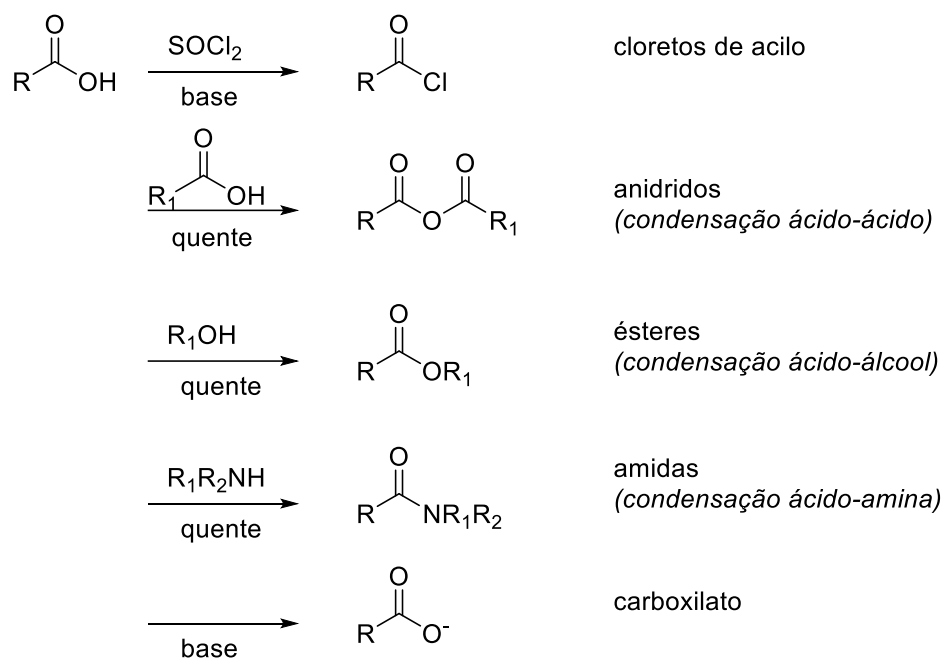


Figura 9-19. Reacções dos ácidos carboxílicos.

9.8 EXERCÍCIOS

1. Qual a reacção de C₆H₆ (benzeno) com RCOCl em AlCl₃?
2. Que produtos são formados nas seguintes reacções?
 - a. CH₃CH₂OH, Cr₂O₇²⁻, H⁺
 - b. CH₃CHOHCH₃, Cr₂O₇²⁻, H⁺ 60°C
 - c. CH₃COCl, AlCl₃, benzeno
3. Dê os produtos de reacção de redução com H₂ em catalizador de Ni dos seguintes compostos:
 - a. Ciclopentatona
 - b. CH₃CH = CHCHO
4. Dê os produtos de reacção de redução com LiAlH₄ dos seguintes compostos, e classifique-os:
 - a. CH₃CH₂CHO
 - b. Ciclopentatona
5. Dê os produtos das seguintes reacções de adição nucleofílica
 - a. R₂C = O + HCN
 - b. R₂C = O + H₂O em meio básico
 - c. R₂C = O + H₂O em meio ácido
 - d. RCH = O + H₂O em meio básico
 - e. RCH = O + H₂O em meio ácido
6. Dê os produtos das seguintes reacções:
 - a. R'CHO + ROH em meio ácido
 - b. R₁COR₂ + ROH em meio ácido
 - c. Benzaldeído + álcool etílico em meio ácido

-
7. Dê as reacções de enolização para as seguintes substâncias (a forma + estável):
- CH_3CHO
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
8. Quais são os dois enóis em equilíbrio com a metiletilcetona? Diga qual é o mais estável.
9. O $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, um enol, é muito mais estável do que o seu isómero ceto, ciclohex-2,4-dieno-1-ona. Explique esta excepção.
10. Sugira um mecanismo para a condensação aldólica do acetaldeído catalisada pelo ião hidróxido.
11. Escreva o mecanismo de condensação aldólica dos seguintes compostos:
- Butanal
 - Fenilacetaldeído
 - Dietilcetona
 - Ciclohexanona

10 COMPOSTOS AROMÁTICOS

10.1 ESTRUTURA E ESTABILIDADE DO BENZENO E OUTROS COMPOSTOS AROMÁTICOS

Como visto anteriormente, o benzeno é um composto aromático cuja estrutura é descrita essencialmente por duas estruturas de ressonância.

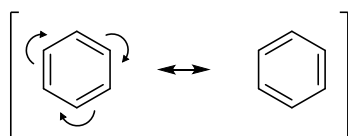


Figura 10-1. Estruturas de ressonância de Kekulé do benzeno.

O benzeno é um composto muito estável, mais do que o esperado por comparação com outros compostos semelhantes, o que se torna evidente quando se comparam as energias de reacção de hidrogenação do ciclohexeno, do 1,3-ciclohexadieno e do benzeno, e em particular o valor experimental para o benzeno e o valor estimado para o “1,3,5-ciclohexatrieno”. A diferença entre estes dois últimos valores corresponde à energia de ressonância – a quantidade de energia que é necessária para converter um sistema deslocalizado no sistema correspondente à estrutura contributora mais estável.

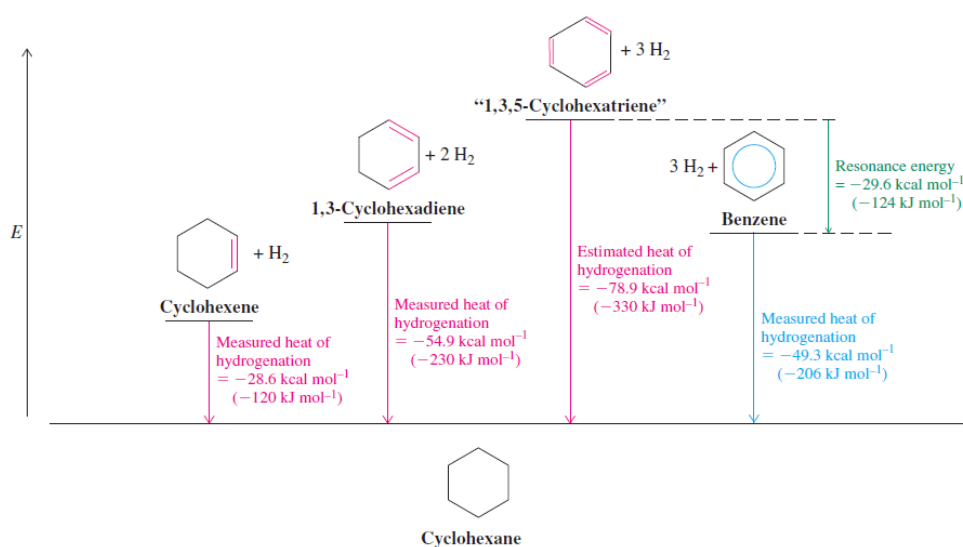


Figura 10-2. Explicação da estabilidade do benzeno através das entalpias de hidrogenação. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

A estabilidade do benzeno torna-o inerte em muitas das reacções típicas de alcenos e cicloalcanos, e leva a que condições experimentais que tipicamente levam a um determinado tipo de reacção levem a outro tipo de reacção.

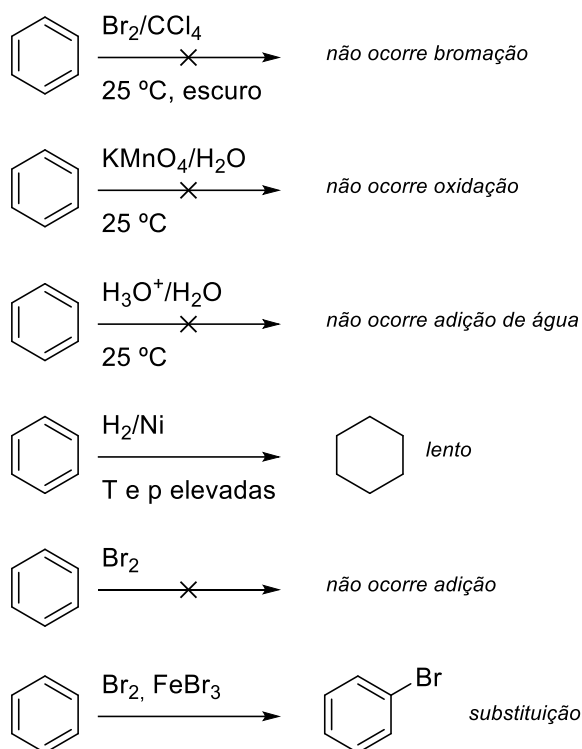


Figura 10-3. Reactividade do benzeno.

As ligações C-C no benzeno apresentam todas o mesmo comprimento de ligação de 1,39 Å, e a ligação C-H apresenta um comprimento de 1,09 Å, característico de uma ligação $C(sp^2) - H(s)$; todos os ângulos de ligação no benzeno são de 120° , e o benzeno é um composto planar.

Estes dados experimentais são explicados por uma hibridação do tipo sp^2 em todos os átomos de carbono, sendo cada ligação σ entre dois átomos de C formada pela sobreposição de duas orbitais híbridas e cada ligação σ entre um C e um H formada pela sobreposição de uma orbital híbrida do C e a orbital s do H. As orbitais p do carbono, perpendiculares ao plano da molécula, permitem a circulação dos restantes electrões por toda a molécula, formando uma nuvem de electrões deslocalizados, especialmente análoga à nuvem de electrões π em torno eixo internuclear da ligação insaturada em

alcenos e alcinos. Note-se que neste caso os electrões π deslocalizados não residem em torno das ligações químicas mas sim num plano paralelo ao plano da molécula.

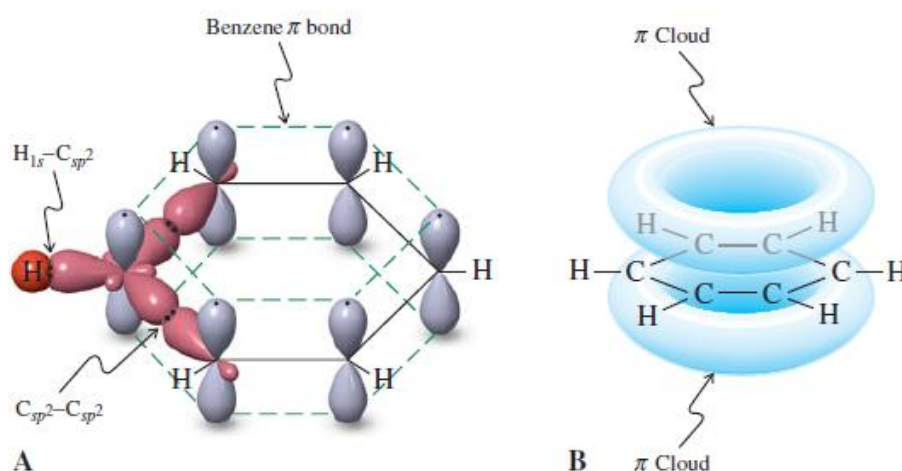


Figura 10-4. Papel das orbitais nas ligações na molécula de benzeno. (A) formação das ligações por sobreposição das várias orbitais. (B) Nuvem de electrões π no benzeno. Imagem retirada de Vollhardt e Schore, Organic Chemistry, 6th edition, W. H. Freeman.

A teoria das orbitais moleculares explica a estrutura do benzeno (e dos restantes compostos aromáticos) com base na distribuição por orbitais molecular ligantes e antiligantes das seis orbitais p não hibridadas do carbono, em que todas as orbitais ligantes estão ocupadas com um par de electrões e todas as orbitais anti-ligantes estão desocupadas.

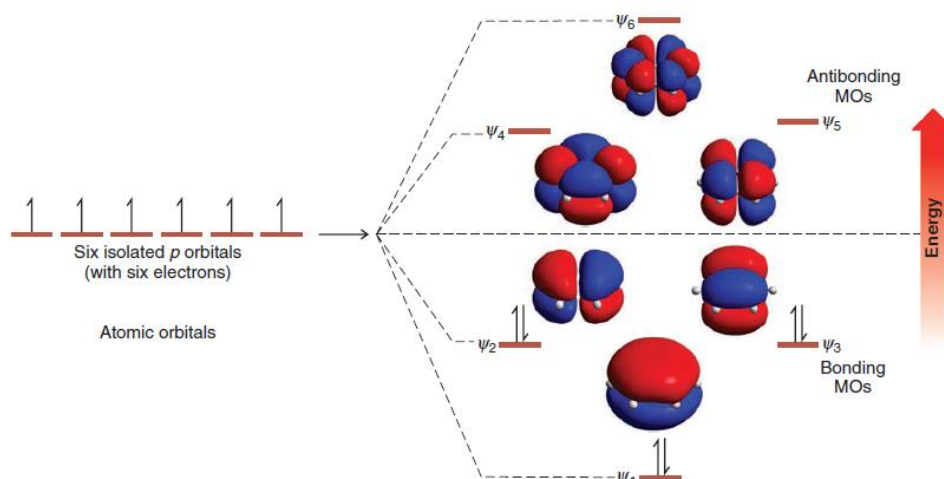


Figura 10-5. Diagrama de energia das orbitais do benzeno. Note-se que três das orbitais têm energias inferiores às orbitais p – orbitais ligantes – e três têm energias superiores às orbitais p – orbitais anti-ligantes. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

Os diagramas de energias para os anulenos (compostos monocíclicos conjugados) obtêm-se pela regra do polígono – representando o composto, com um vértice a apontar para baixo, as orbitais estão localizadas nos vértices do polígono obtido.

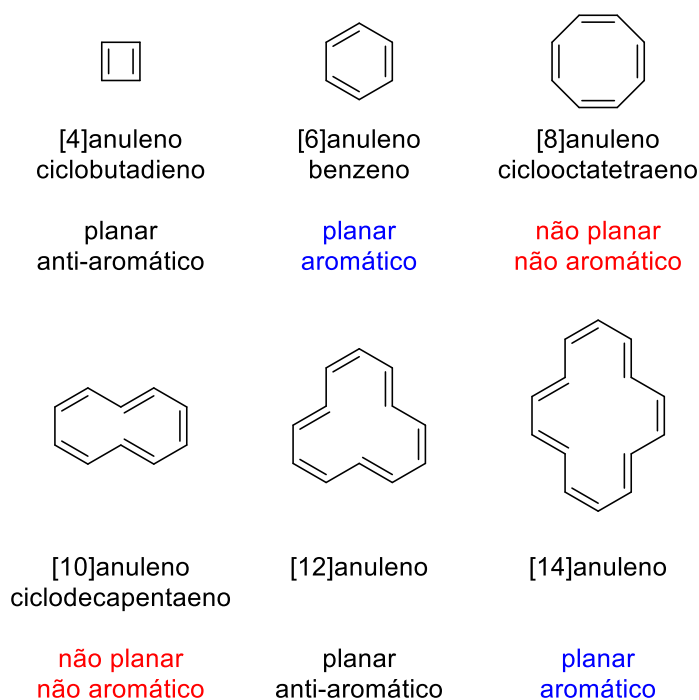


Figura 10-6. Estruturas dos primeiros compostos da série dos anulenos. Note-se que apenas os compostos planares podem ser aromáticos.

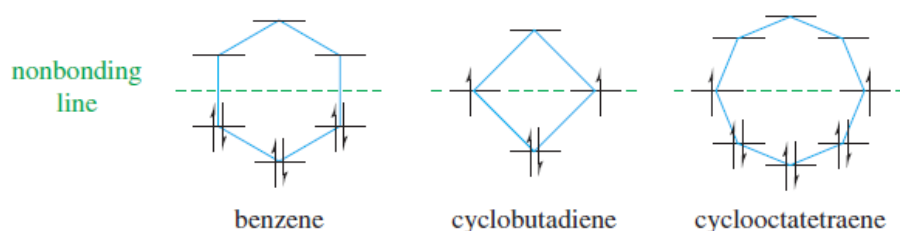


Figura 10-7. Aplicação da regra do polígono aos anulenos. No caso do benzeno ([6]anuleno), obtêm-se três orbitais ligantes e três orbitais antiligantes. No caso do ciclobutadieno ([4]anuleno) obtêm-se uma orbital ligante ocupada e uma orbital anti-ligante vazia bem como duas orbitais não ligantes (porque apresentam apenas um electrão) semi-ocupadas. No caso do ciclooctatetraeno ([8]anuleno), existem três orbitais ligantes ocupadas, três orbitais anti-ligantes não ocupadas e duas orbitais não ligantes semi-ocupadas. Imagem retirada de Wade, Organic Chemistry, 8th edition, Pearson Prentice Hall.

No ciclobutadieno as orbitais ψ_2 e ψ_3 são degeneradas de forma que este composto é paramagnético. Moléculas com estados fundamentais degenerados serão instáveis.

O ciclooctatetraeno é não aromático mas é estável porque não é planar (é um simples polieno).

Um **composto aromático**, como é o caso do benzeno, obedece aos seguintes critérios:

1. A estrutura é cíclica, apresentando ligações π conjugadas.
2. Cada átomo que constitui o anel apresenta uma orbital p não híbrida (os átomos do anel apresentam tipicamente a hibridação sp^2 mas ocasionalmente podem ser sp).
3. Deve haver sobreposição contínua dos orbitais p ao longo do anel. A estrutura deve ser planar (ou ocasionalmente quasi-planar) para permitir a sobreposição construtiva destas orbitais.
4. O composto deve ser mais estável do que o seu análogo cíclico, isto é, a deslocalização dos electrões π ao longo do anel deve levar à diminuição da energia electrónica total.

Um **composto anti-aromático** é um composto como o ciclobutadieno que obedece às três primeiras condições mas cuja energia electrónica é superior à do seu análogo cíclico não deslocalizado.

Um **composto não aromático** é um composto onde não se observa uma sobreposição contínua dos orbitais p ao longo do anel, e diz-se alifático.

Assim, para poder classificar um composto como aromático ou anti-aromático, é condição indispensável que seja um composto cíclico (quasi-)planar com um sistema contínuo de orbitais p sobreponíveis ao longo dos átomos do anel.

Se esta condição se verifica, pode aplicar-se a **regra de Hückel**:

Um sistema cíclico diz-se aromático se apresenta $4N + 2$ electrões π e anti-aromático se apresenta $4N$ electrões π , em que N é um inteiro (0,1,2...).

10.2 EXEMPLO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

De seguida apresentam-se diversos exemplos de compostos aromáticos e outros compostos relacionados.

10.2.1 Ciclopentadieno

O ciclopentadieno é um composto não aromático. É um composto orgânico ácido, que dá origem facilmente ao anião ciclopentadienilo, aromático. Não dá origem ao catião ciclopentadienilo, que seria anti-aromático (e por isso menos estável que o ciclopentadieno).

As estruturas de ressonância explicam a estabilidade do anião, e erradamente também permitiriam explicar a estabilidade do catião. Para estruturas deste tipo, a regra de Hückel é um melhor método de previsão de estabilidade do que o método da estabilização por estruturas de ressonância.

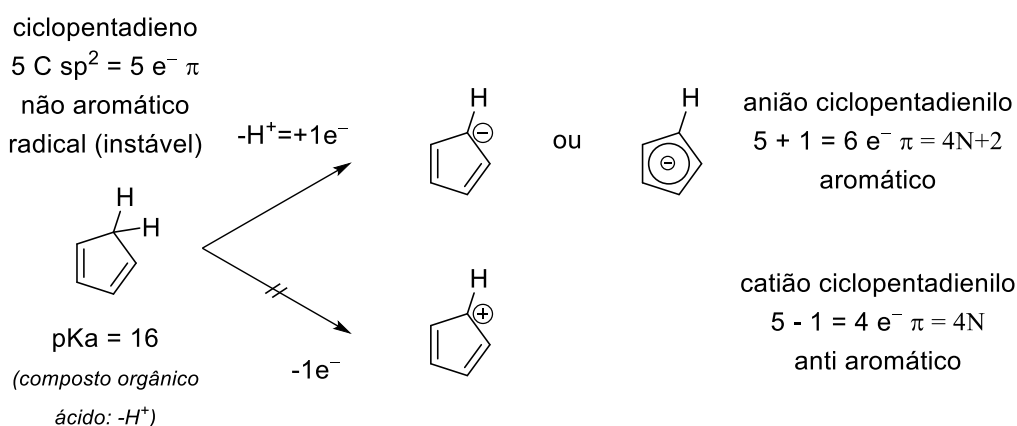


Figura 10-8. Aromaticidade dos iões de ciclopentadieno.

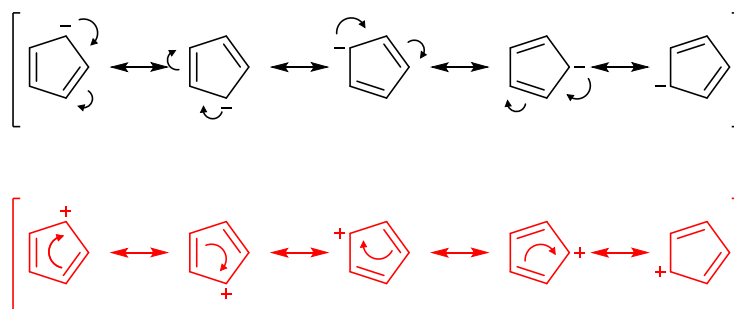


Figura 10-9. Estruturas de ressonância dos iões ciclopentadienilo.

10.2.2 Cicloheptatrieno

No caso do cicloheptatrieno, o catião cicloheptatrienilo (catião tropílio) é aromático, com 6 electrões π , e o anião é anti-aromático, com 8 electrões π .

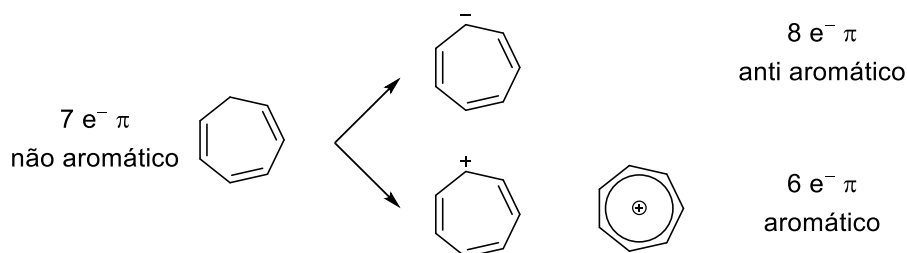


Figura 10-10. Aromaticidade do cicloheptatrieno e iões derivados.

10.2.3 Compostos aromáticos heterocíclicos

Um composto heterocíclico é um derivado de um cicloalcano em que pelo menos um átomo de C do anel foi substituído por um átomo de outro elemento.

Os casos mais frequentes incluem a piridina, o pirrole, o furano e o tiofeno, que são aromáticos.

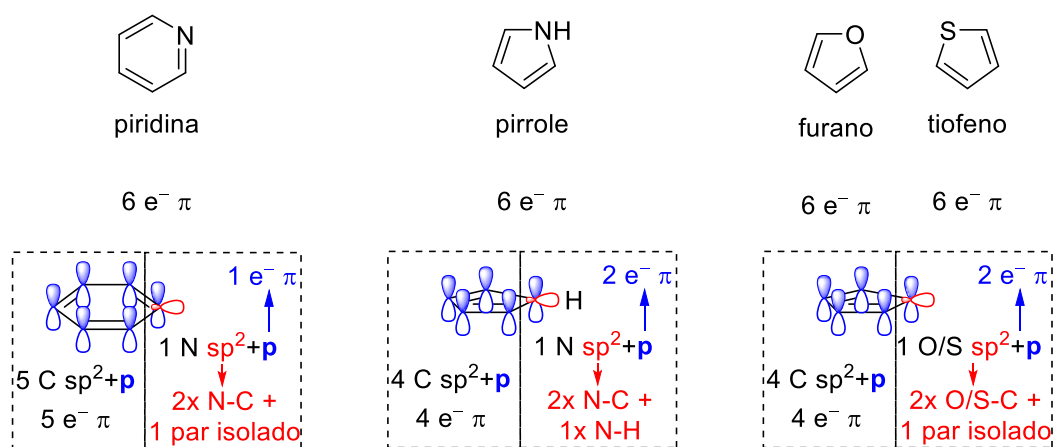


Figura 10-11. Aromaticidade em compostos heterocíclicos.

10.2.4 Compostos aromáticos benzenóides

Outra classe de compostos aromáticos são os benzenóides, ou hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, obtidos pela fusão de anéis de benzeno. Os mais comuns são o naftaleno, o antraceno, o fenantreno, o pireno e o benzo[a]pireno. Todos estes compostos têm elevado potencial carcinogénico.

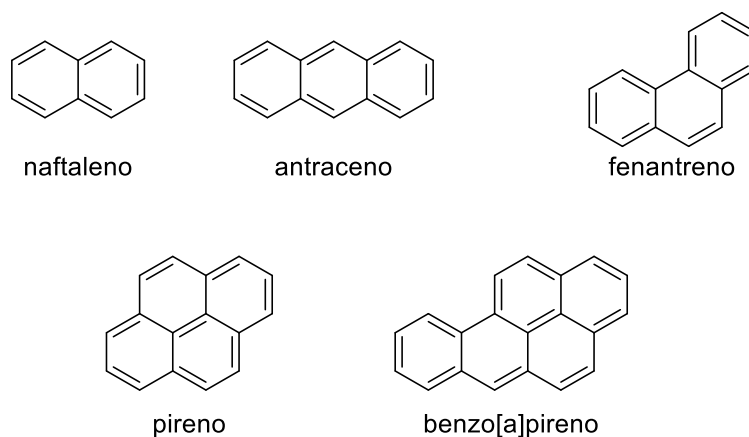


Figura 10-12. Compostos aromáticos benzenóides.

10.2.5 Outros anulenos e compostos heterocíclicos

De seguida apresentam-se resumidamente vários sistemas cíclicos classificados de acordo com a sua aromaticidade.

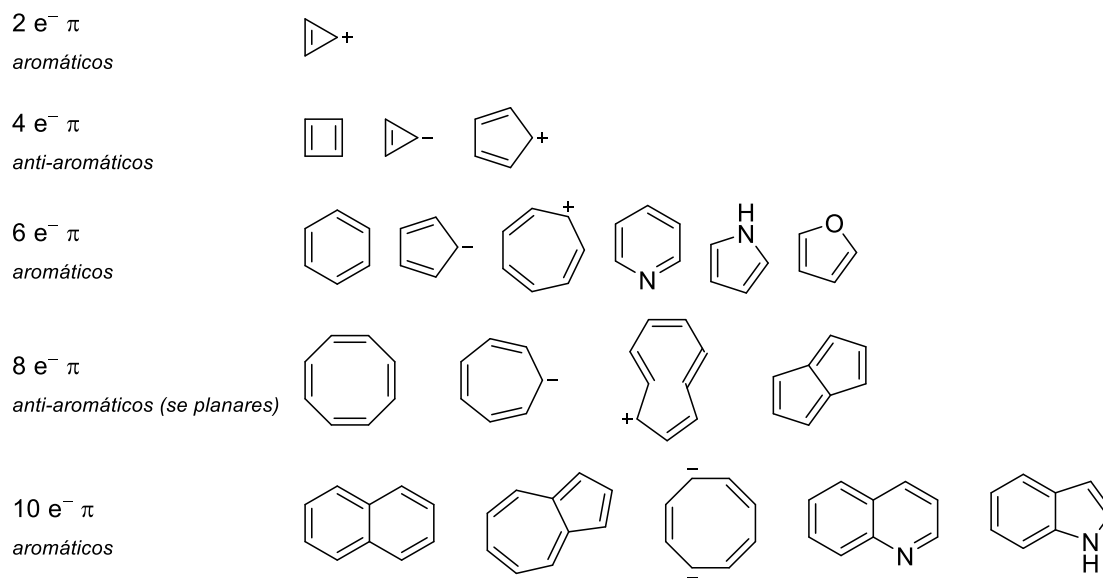


Figura 10-13. Resumo da aromaticidade dos principais compostos cíclicos.

10.3 REACÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (S_EAR)

A reactividade dos compostos aromáticos caracteriza-se pela predominância das reacções de substituição. Devido à elevada densidade electrónica em redor do anel devida à presença dos electrões π deslocalizados, os aromáticos são nucleófilos nos quais é fácil substituir um átomo de H por um electrófilo.

A substituição electrofílica aromática ocorre em duas etapas: uma primeira, lenta, em que o aromático ataca o electrófilo, gerando-se um catião cíclico não aromático (o carbono ao qual o electrófilo se ligou encontra-se hibridizado sp^3); durante esta primeira etapa desaparece a aromaticidade, e a segunda etapa, rápida, consiste na eliminação do átomo de H para restaurar a aromaticidade – a recuperação do sistema aromático, mais estável, é a principal razão para o benzeno sofrer **substituição e não adição**.

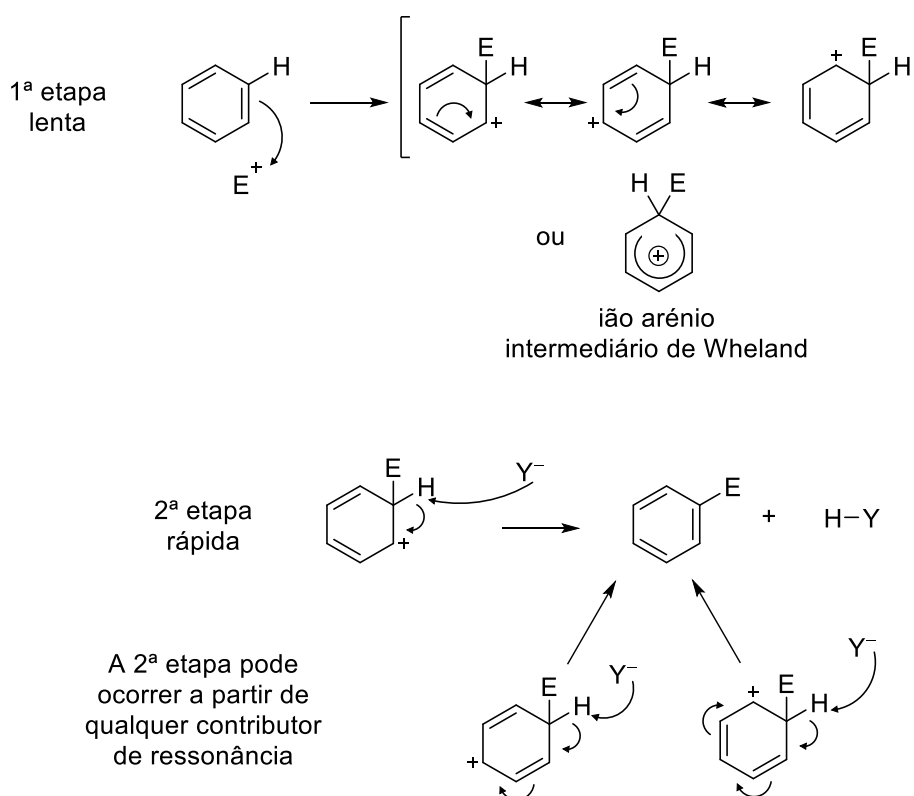


Figura 10-14. Mecanismo da reacção de substituição electrofílica aromática.

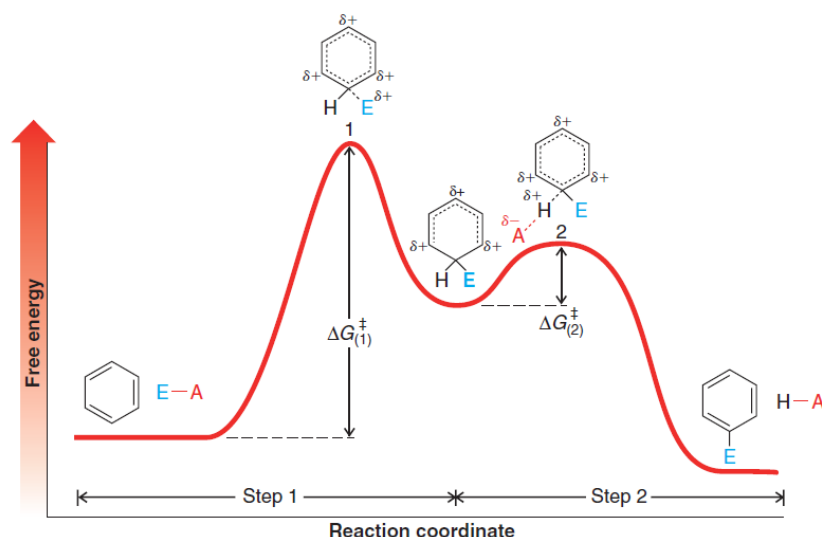


Figura 10-15. Perfil reaccional das reacções $S_{E}AR$. No primeiro estado de transição (1) a ligação C-E está apenas parcialmente formada, e no segundo estado de transição (2) a ligação C-H está apenas parcialmente quebrada. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

10.3.1 Nitração

Os compostos aromáticos podem ser nitrados por reacção com o catião nitrónio, NO_2^+ , um bom electrófilo produzido *in situ* a partir do ácido nítrico por reacção com o ácido sulfúrico.

A nitração é portanto efectuada em “ácido misto” – mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico.

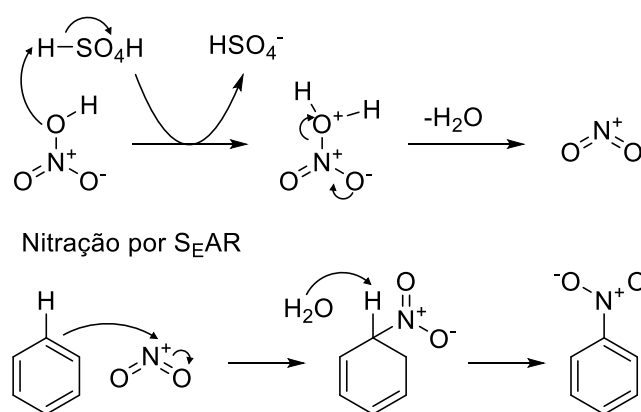


Figura 10-16. Mecanismo da reacção de nitração por $S_{E}AR$.

10.3.2 Sulfonação

O aquecimento de ácido sulfúrico leva à libertação de trióxido de enxofre, SO_3 , que é um bom electrófilo e reage com o benzeno para produzir ácido benzenossulfónico. Esta reacção é particularmente importante na produção de detergentes.

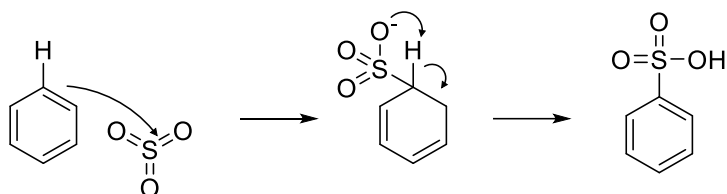


Figura 10-17. Mecanismo da reacção de sulfonação por S_{EAR} .

10.3.3 Alquilação e acilação de Friedel-Crafts

O electrófilo na alquilação de um anel benzénico é um carbocatião formado pela reacção de um haleto de alquilo com o cloreto de alumínio, que actua como catalisador. O carbocatião assim formado reage com o benzeno da mesma forma que os outros electrófilos.

Na acilação, um cloreto de acilo é igualmente transformado num carbocatião por reacção com cloreto de alumínio.

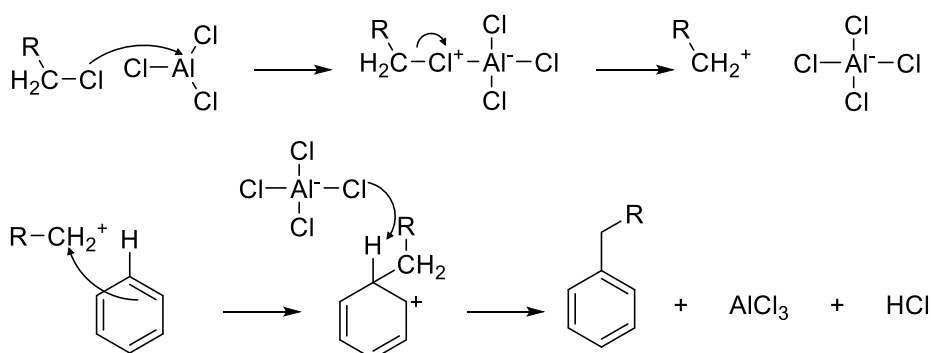


Figura 10-18. Mecanismo da reacção de alquilação de Friedel-Crafts.

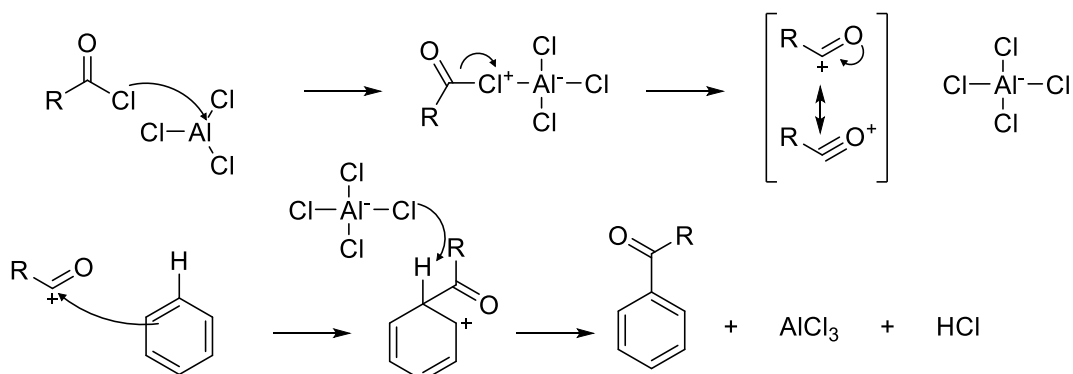


Figura 10-19. Mecanismo da reacção de acilação de Friedel-Crafts.

10.4 EFEITO DE SUBSTITUINTES NA REACTIVIDADE DE AROMÁTICOS – VELOCIDADE DA REACÇÃO

Uma vez que a reactividade dos aromáticos assenta na nucleofilicidade do anel aromático e na electrofilicidade do grupo que irá substituir o anel, é sensível a alterações na densidade electrónica do anel.

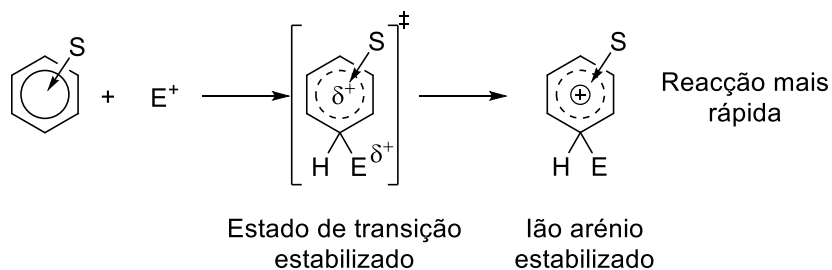
Numa primeira abordagem, é necessário considerar se os substituintes já presentes no anel são electrodoadores ou electroatractores.

Considere-se o caso da anilina (aminobenzeno). O grupo amina é um grupo electrodoador, o que leva ao aumento da densidade electrónica do ião arénio formado durante a reacção de $S_{E}AR$ a partir do nitrobenzeno. Tornando este ião mais estável (o que corresponde à estabilização do estado de transição) desloca-se a primeira etapa da $S_{E}AR$ na direcção da produção do intermediário, o que torna a reacção mais rápida. A estabilização do ião estado de transição e do ião arénio pode ser explicada numa abordagem de contagem de electrões – ao fornecer densidade electrónica a um sistema parcialmente positivo anula-se o *deficit* electrónico, o que estabiliza estas espécies químicas.

Por outro lado, no caso do nitrobenzeno, o grupo nitro é um grupo electroatractor, o que leva à diminuição da densidade electrónica do anel no intermediário de Wheland formado durante a reacção de $S_{E}AR$ a partir do nitrobenzeno, diminuindo assim a estabilidade do estado de transição, e por isso a reacção torna-se mais lenta. Analogamente ao que verificou no caso anterior, ao retirar electrões (densidade electrónica) de um anel já parcialmente positivo desestabiliza-se ainda mais o anel.

Assim, conclui-se que a reacção de $S_{E}AR$ do aminobenzeno é mais rápida do que a do benzeno e esta é mais rápida do que a do nitrobenzeno.

Substituintes electrodoadores



Substituintes electroattractores

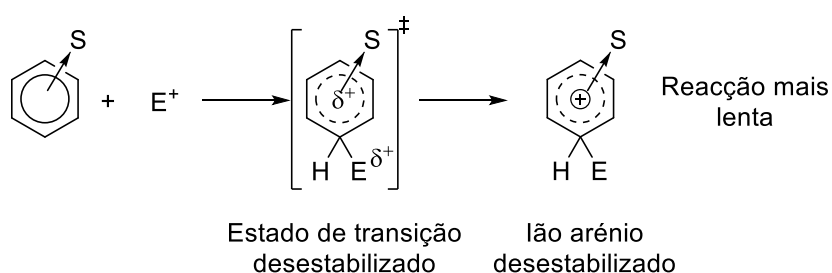


Figura 10-20. Efeito dos substituintes electrodoadores e electroattractores na estabilização do estado de transição e do intermediário nas reacções de $S_{E}AR$.

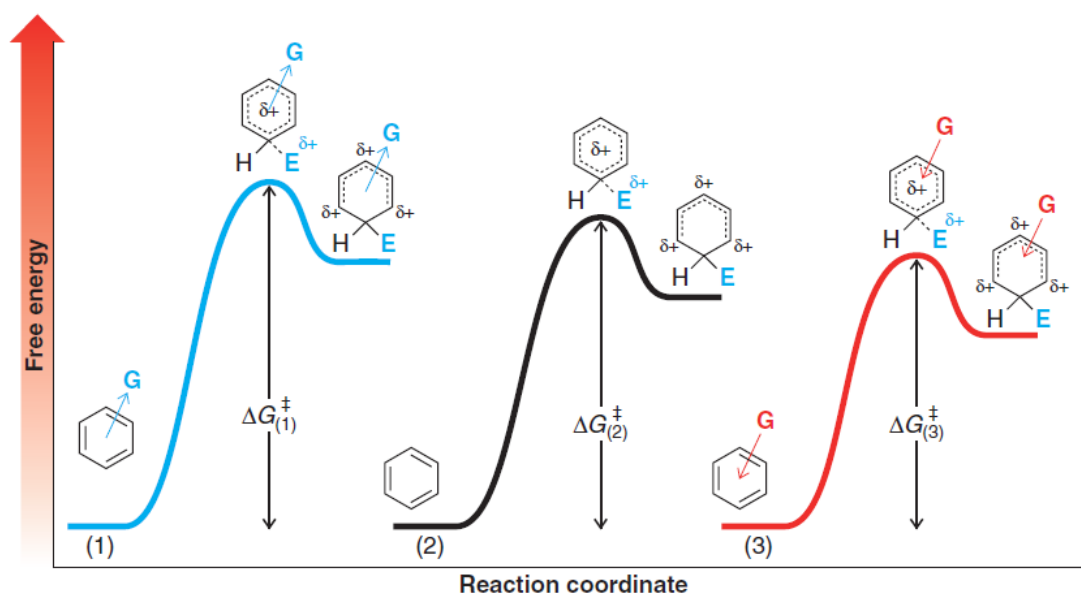


Figura 10-21. Comparação dos perfis reaccionais de reacções $S_{E}AR$ de aromáticos com (1) grupos electroattractores, (2) sem substituintes e (3) grupos electrodoadores. Um grupo electrotractor leva a um aumento da energia de activação da reacção (é necessário mais energia para desestabilizar o estado de transição), pelo que esta se torna mais lenta. Um grupo electrodoador estabiliza o estado de transição, pelo que é necessário menos energia para o atingir, tornando-se a reacção mais rápida. Imagem retirada de Solomons e Fhyhle, Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.

10.5 EFEITO DE SUBSTITUINTES NA REACTIVIDADE DE AROMÁTICOS – REGIOSSELECTIVIDADE DA REACÇÃO

Numa segunda abordagem ao estudo do efeito dos substituintes do anel aromático na reactividade dos compostos torna-se necessário ter em conta o efeito indutivo e o efeito de ressonância dos substituintes.

O **efeito indutivo** corresponde à polarização da nuvem electrónica em torno de uma ligação (ou, mais correntemente, à polarização da ligação) devido a uma elevada diferença de electronegatividades entre os átomos que estabelecem a ligação. Considerando, por exemplo, a ligação $C - Cl$ no clorometano. A elevada electronegatividade do Cl, quando comparada com a do C, leva à formação de uma carga parcial positiva no átomo de C. Se em vez do clorometano considerarmos a série cloroetano, 1-cloropropano, 1-clorobutano,..., a carga parcial positiva é transmitida ao longo da cadeia de átomos de C. Isto corresponde ao efeito indutivo electroattractor, representado por $-I$. Os halogéneos são bons exemplos de substituintes do tipo $-I$ (diz-se que são electroattractores por indução). Conversamente, um grupo alquilo (que não é electroattractor) é considerado um electrodoador, e dá origem a um efeito de electrodoação por indução, representado por $+I$.

O **efeito de ressonância** diz respeito ao efeito de substituintes electroattractores e electrodoadores sobre a estabilização do intermediário por ressonância. Por exemplo, um substituinte pode levar a que um dos três contributores de ressonância para o ião arénio seja mais ou menos importante/provável do que os outros, o que pode contribuir para uma diferente distribuição de produtos. Para além disso, quando o substituinte é um átomo que apresenta pares de electrões não ligantes, poderá conferir uma maior estabilidade ao ião arénio ao permitir um quarto contributor de ressonância em que a carga positiva está preferencialmente localizada no substituinte.

No caso das reacções de SEAR em aromáticos com um substituinte é necessário ter em consideração a orientação relativa do átomo de H que vai ser substituído e a do substituinte já presente no anel – a reacção pode ocorrer em duas posições *orto*, em duas posições *meta* ou na posição *para* em relação ao substituinte original.

10.5.1 Substituintes com pares electrónicos isolados

Os substituintes que apresentam pares isolados de electrões (por exemplo, amina, metoxilo,...) nos átomos adjacentes ao sistema π são grupos electrodoadores – activam o anel aromático através do aumento da densidade electrónica do anel devido ao efeito de doação por ressonância. O efeito de ressonância apenas permite que o aumento de densidade electrónica ocorra nas posições orto- e para-, pelo que estes três átomos se tornam mais nucleofílicos, e o sistema tenderá a reagir com electrófilos nestes centros orto- e para-. Assim, a presença de um átomo com pares isolados ligado ao sistema π leva à orientação meta/para (em relação ao substituinte) da reactividade dos aromáticos por $S_{E}AR$.

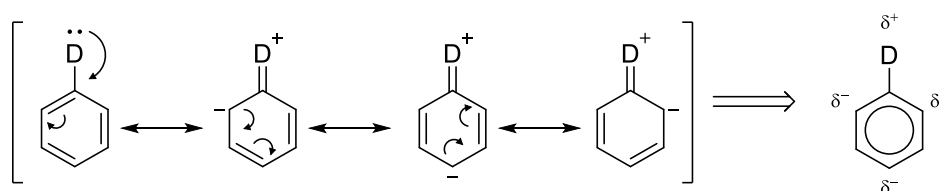


Figura 10-22. Orientação meta/para ($S_{E}AR$) devido ao efeito electrodoador por ressonância dos substituintes; D – grupo doador.

No caso do aminobenzeno, o ataque pelas posições orto- e para- é favorecido pelo aparecimento de dois contributores particularmente estáveis nas estruturas de ressonância dos intermediários destas reacções; este aumento de estabilidade deve-se essencialmente à remoção da carga positiva do anel para o substituinte (Figura 10-23).

10.5.2 Efeito doador por indução

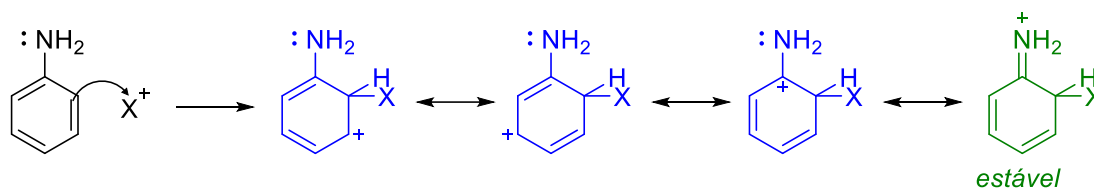
Os substituintes alquilo (grupos metilo, etilo,...) também são grupos electrodoadores, como visto acima – activam o anel aromático através do aumento da densidade electrónica do anel devido ao efeito indutivo de doação (+I). Este efeito é o mesmo que explica a estabilização de carbocatiões por grupos alquilo.

O efeito global destes grupos é semelhante ao descrito na secção anterior para átomos com pares isolados de electrões.

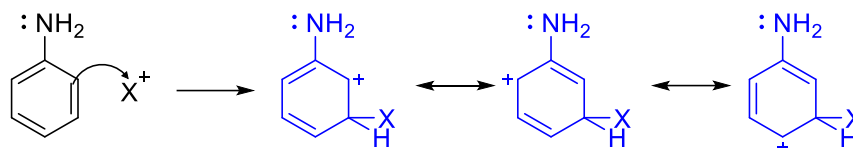
No caso da substituição no metilbenzeno, o efeito electrodoador por indução leva a que os contributores de ressonância com carga parcial positiva localizada no átomo

substituído sejam particularmente estáveis devido à compensação de cargas (Figura 10-24).

Reacção em orto



Reacção em meta



Reacção em para

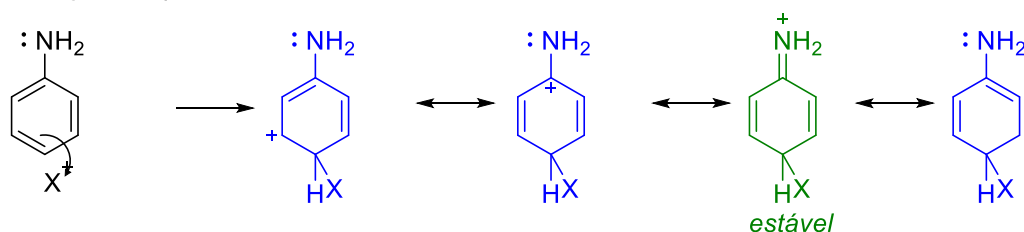
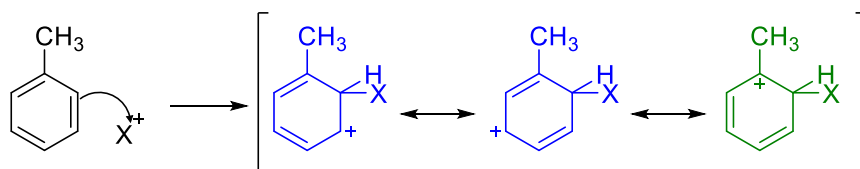
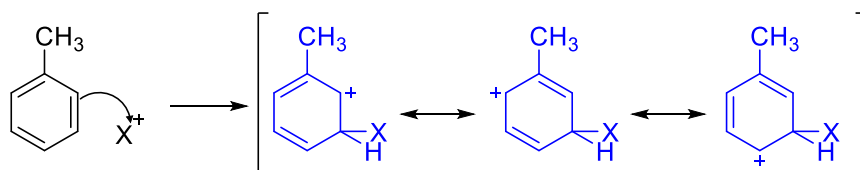


Figura 10-23. Efeito do grupo amina sobre a reactividade por S_EAR . Devido ao aparecimento de dois contributores de ressonância particularmente estáveis, a presença do grupo NH_2 leva ao favorecimento da reacção nas posição orto e para.

Reacção em orto



Reacção em meta



Reacção em para

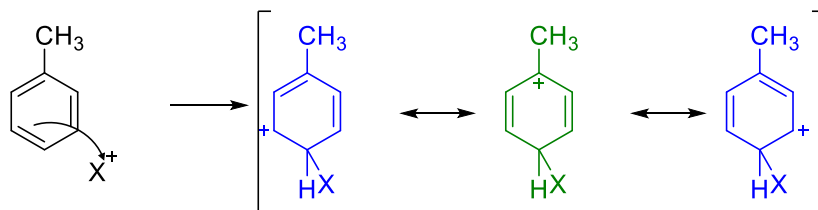


Figura 10-24. Efeito do grupo metilo sobre a reactividade por S_EAR . Devido ao aparecimento de dois contributores de ressonância particularmente estáveis, a presença do grupo metilo leva ao favorecimento da reacção nas posição orto e para.

10.5.3 Substituintes electroattractores por ressonância

Os substituintes com ligações π a átomos electronegativos, como é o caso do grupo carbonilo ou do grupo nitro, adjacentes ao anel são grupos electroattractores que desactivam o anel aromático através da diminuição da sua densidade electrónica devida ao efeito de remoção de electrões por ressonância; esta ressonância leva à diminuição da densidade electrónica nas posições orto- e para-, pelo que as posições meta- se tornam mais nucleofílicas, e portanto mais reactivas para electrófilos. Este é um efeito de orientação meta-.

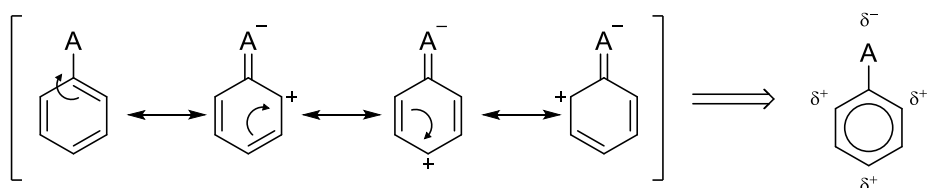


Figura 10-25. Orientação meta/para ($S_{E}AR$) devido ao efeito electrotractor por ressonância dos substituintes; A – grupo atrator.

10.5.4 Substituintes electroattractores por doação

Os substituintes com várias ligações para átomos electronegativos, como é o caso do grupo trifluometilo, são grupos electroattractores por indução que desactivam o anel aromático através da diminuição da densidade electrónica do anel. O efeito global é equivalente ao descrito para os grupos electroattractores por ressonância.

Considere-se o caso do trifluormetilo, um electrotractor forte (devido à presença dos três átomos electronegativos). Quando se consideram as estruturas de ressonância dos vários locais possíveis de reacção $S_{E}AR$ conclui-se que em dois casos, na reacção em orto- e em para-, existem dois contributores muito instáveis, onde a carga positiva se localizar no átomo de C que liga o grupo electrotractor. Assim, a reacção em meta- é favorecida, pelo que estes grupos são desactivadores e orientadores meta.

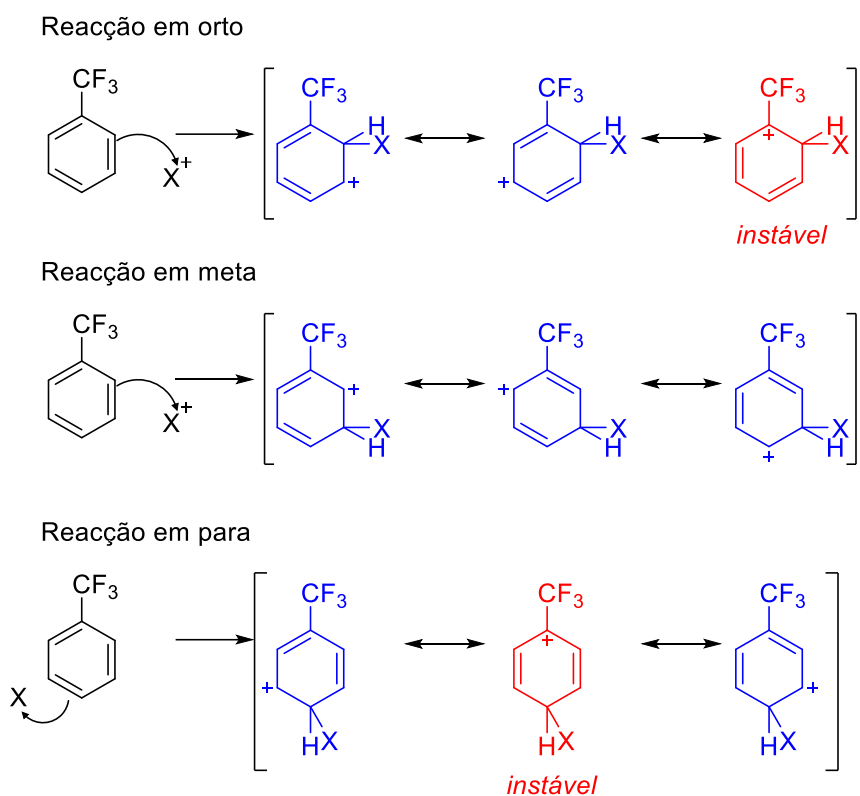
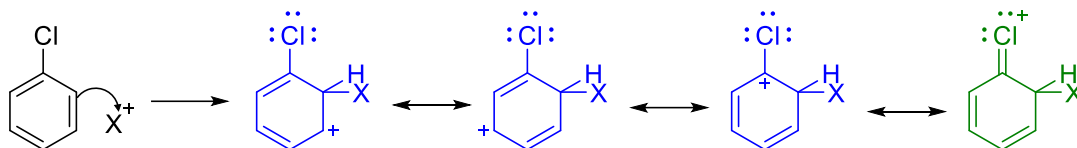


Figura 10-26. Efeito do grupo trifluormetilo sobre a reactividade por S_EAR . Devido ao aparecimento de dois contributores de ressonância muito instáveis, a presença do grupo CF_3 leva ao desfavorecimento da reacção nas posição orto e para.

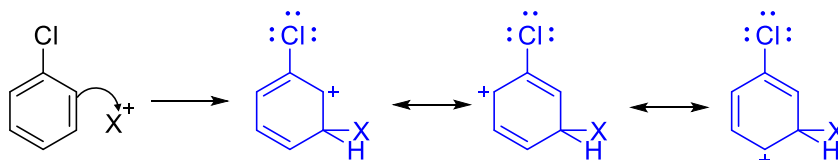
10.5.5 Grupos halogéneo

Os grupos halogéneo têm um comportamento diferente do esperado – são desactivadores mas são activadores orto-/para-. A razão deste comportamento deve-se ao facto de serem electroattractores por indução, devido à sua electronegatividade, mas electrodoadores por ressonância, devido à doação de pares isolados. O efeito indutivo leva à diminuição da reactividade do anel e o efeito de ressonância controla a regioselectividade devido à estabilização dos carbocatiões intermediários.

Reacção em orto



Reacção em meta



Reacção em para

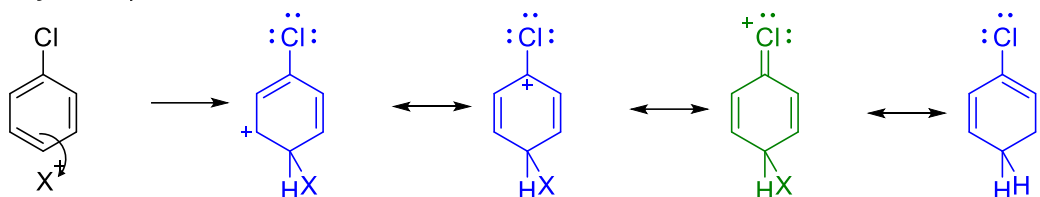
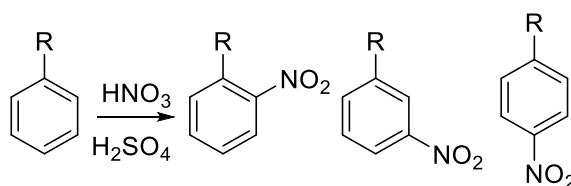


Figura 10-27. Efeito do grupo cloreto sobre a reactividade por S_EAR . Devido ao aparecimento de dois contributores de ressonância particularmente estáveis, a presença do grupo Cl leva ao favorecimento da reacção nas posição orto e para.

10.5.6 Impedimento estereoquímico

Para além do efeito indutivo e do efeito de ressonância, é necessário não esquecer que, tal como em todas as reacções, o impedimento estereoquímico também pode alterar a regioselectividade das reacções de S_EAR . Considerando o efeito dos grupos metilo, etilo, sec-propilo e tert-butilo, todos fracos electrodoadores, verifica-se que o aumento do tamanho do grupo leva à diminuição do rendimento da reacção em orto- e ao aumento em para-.



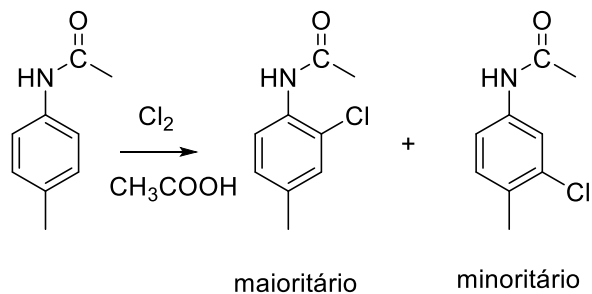
-R	<i>ortho</i> -%	<i>meta</i> -%	<i>para</i> -%
-CH₃	58	4	37
-CH₂CH₃	45	6	49
-CH(CH₃)₂	30	8	62
-C(CH₃)₃	16	11	73

Figura 10-28. Efeito estereoquímico do substituinte sobre o rendimento da reacção de nitração de aromáticos substituídos.

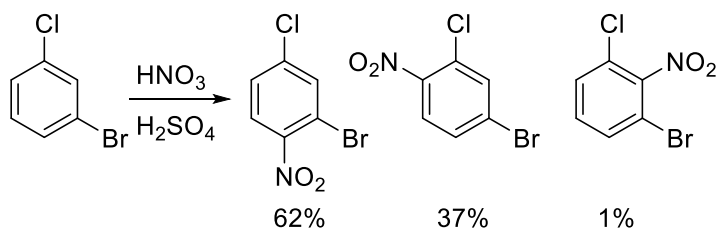
10.5.7 Efeito orientador em benzenos dissustituídos

Quando existem dois substituintes, consideram-se os efeitos de cada um dos substituintes:

1. O grupo activador mais potente determina, geralmente, o destino da reacção;



2. Os grupos directores orto-para determinam a orientação do grupo que entra (são mais activadores que os meta);

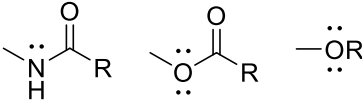
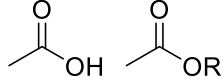
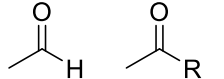



3. Efeito de impedimento estereoquímico.

10.6 RESUMO DOS EFEITOS DOS PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS

Na tabela seguinte resumem-se os efeitos de diferentes substituintes na substituição electrofílica aromática.

Figura 10-29. Efeitos directores dos principais grupos substituintes nas reacções S_EAR.

Directores orto/para	Directores meta
Activadores fortes	Desactivadores fortes
$\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HR}$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}$	—NO_2 —NR_3^+ —CF_3 —CCl_3
Activadores moderados	Desactivadores moderados
	$\text{—C}\equiv\text{N}$ $\text{—SO}_3\text{H}$  
Activadores fracos	Desactivadores fracos
—R 	$\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}$ $\text{—}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ $\text{—}\ddot{\text{Br}}\text{:}$ $\text{—}\ddot{\text{I}}\text{:}$

De um modo geral:

- i) O átomo de hidrogénio é um padrão e não tem qualquer efeito.
- ii) Um grupo electrodoador pode ser reconhecido pela presença de pares isolados no átomo adjacente ao sistema π , como no OMe, excepto alquilos, arilos ou vinis.
- iii) Um grupo electrotractor apresenta ligações a átomos electronegativos a partir do átomo ligado ao sistema π ou tem uma carga parcial positiva nesse átomo, como é o caso do grupo nitro.
- iv) Os grupos electrodoadores/activadores são directores orto/para.
- v) Os grupos electrotractores/desactivadores são directores meta, excepto os halogéneos que são desactivadores orto/para.
- vi) Os grupos electrodoadores aumentam a densidade electrónica do sistema π tornando-o mais nucleofílico, sendo activadores (aumentam a velocidade da reacção).
- vii) Os grupos electrotractores retiram densidade electrónica ao sistema π tornando-o menos nucleofílico, sendo desactivadores (diminuem a velocidade da reacção).
